T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİMİKROBİYAL VE BİYOBOZUNUR AMBALAJ FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Ayşe Tuğçe ÇOKKUVVETLİ

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Sennur DENİZ

Haziran, 2025

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTİMİKROBİYAL VE BİYOBOZUNUR AMBALAJ FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Ayşe Tuğçe ÇOKKUVVETLİ tarafından hazırlanan tez çalışması 30.06.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Sennur DENİZ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Sennur DENİZ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Doç. Dr. Seyfullah KEYF, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Serkan EMİK, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Danışmanım Doç. Dr. Sennur DENİZ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Antimikrobiyal ve Biyobozunur Ambalaj Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ayşe Tuğçe ÇOKKUVVETLİ

İmza

Bu çalışma, “Tübitak 2244 – Sanayi Doktora Programı’nın 118C076 ve 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı 1059B142300398” numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme,

ve

Tüm Sevdiklerime,

TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışmasıyla beraber bilimsel öğrenim sürecimin resmi olarak son dönüm noktasındayım. Geçen süre içerisinde bilimsel olarak kişisel gelişim yolculuğumda önemli bir noktaya ulaştım. Bu başarı, etrafımdaki beni destekleyen, çabalarımı takdir eden, hata yaptığımda hatalarımdan yeni öğrenimler elde etmemi sağlayan, tökezlediğimde yardım eli uzatan, bazen de sabırla yanımda olmaktan vazgeçmeyenler sayesinde gerçekleşti. Bilimsel çalışmalar bir yana tezimin bu bölümünde tüm samimiyetimle doktora tezimin hazırlanmasında ve tamamlanmasında katkısı olan birçok kişi ve kuruma minnettarlığımı belirtmek isterim.

Öncelikle doktora tez çalışmalarımın her aşamasında bana rehberlik eden, bilgi ve deneyimlerini paylaşan, beni sabırla destekleyen danışman hocam Doç. Dr. Sennur DENİZ'e içten teşekkürlerimi sunarım. Tez jürimde yer alan ve çalışmalarıma değerli geri bildirimleriyle katkı sağlayan Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN ve Prof. Dr. Tülin Banu İYİM hocalarıma sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmamın gerçekleştirilmesinde ve kariyer gelişimimde önemli katkıları bulunan 118C076 no'lu Tübitak 2244-Sanayi Doktora Programı ve 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs programı kapsamında TÜBİTAK'a desteğinden dolayı en içten sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Bu destekler olmasaydı, çalışmamı tamamlamak mümkün olmayabilirdi.

2244 Tübitak-Sanayi Doktora Programı'na beni dahil ederek farklı bir kariyer yolculuğuna başlamamı sağlayan Dr. Ceren ALPASLAN GÜLER'e ve çalışmalarımda bana destek olan yol arkadaşım Dr. Öznur YOLÇAN'a teşekkür ederim. Araştırmam sırasında analizlerimde bana yardımcı olan Huhtamaki Flexibles-Elif Plastik Ambalaj San. ve Tic. A.Ş. arge laboratuvarı çalışanlarından Buket YALÇIN ŞAHİN, Eyüp Akarpınar, Tayfun GÜNDOĞAN'a ve bana destek olan diğer çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim. Üflemeli film ekstrüzyonu çalışmalarımda bana sabrı ve özverisiyle destek olan Zeki BİLSİN'e çokça teşekkür ederim. Analizlerim konusunda bana teknik ve manevi desteklerinden dolayı Salih

ASKER ve Kibar ARAS'a teşekkürü bir borç bilirim. Makale çalışmalarım sırasında MiniTab programı konusunda her zaman destek olan sayın Tümer ARITÜRK'e teşekkürlerimi sunmak isterim. Ayrıca, yaptığımız çalışmaları değerli bulan, motive eden ve her koşulda desteklerini esirgemeyen saygıdeğer Ayhan YÜKSEL'e ve Hakan KARAKOÇ'a minnetlerimi sunmak isterim.

2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs programı sayesinde çalışmalarımı gerçekleştirmek için beni kabul eden ve çalışmalarımın her aşamasında desteğini esirgemeyen Eindhoven University of Technology'deki sevgili danışman hocam Prof. Dr. Ruth CARDINAELS, çok değerli yorumları sayesinde bana yol gösteren değerli arkadaşım Dr. Hamid AHMEDI ve çalışmamın her aşamasında teknik ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim arkadaşlarım Yağmur BUĞDAY, Ekrem BAHÇECİ, Oya KORKUT, Rosa A.M. GEVELING, Sujith Diwakar NAMNIDI ve Thijs EGELMEERS'e teşekkür ederim. Hollanda'da bulunduğum sürede manevi destek olan sevgili arkadaşım Çağla ÖZGÜN'e de çokça teşekkür ederim. Ayrıca, çalışmalarım sırasında bana teknik ve manevi desteğini hiç esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Levent BALLİCE'ye ve bu süreçte bana sabırla yol gösteren çok sevdiğim arkadaşlarım Mahmut ATEŞ, Dr. Öğr. Üyesi Nihal CENGİZ ve Dr. Özlem KARAHAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemen, bana yol gösteren, düştüğümde yeniden kalkma azmini bana aşılayan aileme, özellikle anneciğim, babacığım ve abiciğime, manevi destekleri ve sabırları için onlara minnettarım. Ayrıca ailemize gelişiyle bize bambaşka bir manevi duygu katan biricik yeğenim Gökçem'e ve onun güzel annesi Dilan ÇOKKUVVETLİ'ye sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım. Biricik canım ailemin sevgisi ve desteği olmadan bu noktaya ulaşamazdım.

Son olarak, bu süreçte değerli dostluğuyla ve sevgisiyle her zaman benim yanımda olan, hayatımın en büyük şansı sevgili nişanlım Atakan KALFA ve onun güzel ailesine teşekkürlerimi sunarım. Onun anlayışı ve teşviki, bu çalışmayı tamamlamamda büyük bir motivasyon kaynağı olmuştur.

Sevgilerimle,

Ayşe Tuğçe ÇOKKUVVETLİ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ xi
KISALTMA LİSTESİ xiii
ŞEKİL LİSTESİ xviii
TABLO LİSTESİ xxv
ÖZET xxix
ABSTRACT xxxi
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.1.1 Çözelti-Döküm Yöntemi ile Hazırlanan TPS Esaslı Biyobozunur Ambalaj Filmleri 4
1.1.2 Üflemeli Film Ekstrüzyonu Yöntemi ile Hazırlanan Biyobozunur Ambalaj Filmleri 6
1.1.3 Mikro Ekstrüzyon Yöntemi ile Hazırlanan TPS Esaslı Biyobozunur Ambalaj Filmlerinin Reolojik Özellikleri 9
1.2 Tezin Amacı 13
1.3 Hipotez 14
2 ESNEK AMBALAJ FİLM TEKNOLOJİSİ VE SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK 15
2.1 Ambalajın Rolü ve Önemi 15
2.2 Esnek Ambalaj Film İşleme Yöntemleri 18
2.2.1 Üflemeli Film Ekstrüzyonu 18
2.2.2 Döküm Film Ekstrüzyonu 23
2.3 Esnek Ambalaj Sektöründe Yeşil Dönüşüm ve Sürdürülebilirlik 30
2.3.1 Atık Yönetimi ve Geri Dönüşüm Yöntemleri 30
2.3.2 Biyoplastikler için Atık Yönetimi ve Geri Kazanım 32
2.3.3 Karbon Ayak İzi ve Çevresel Etki Değerlendirmesi 37
2.3.4 Biyoplastiklerin Biyolojik Bozunma Mekanizması ve İlgili Standartlar 40
2.4 Esnek Ambalaj Film Endüstrisinde Pazar Analizi ve Tüketici Eğilimleri 45
2.4.1 Küresel ve Bölgesel Pazar Eğilimleri 45
2.4.2 Biyobozunur Ambalaj Pazarı 48

3 ESNEK AMBALAJ FİLMLERİNDE KULLANILAN POLİMERLER VE ÖZELLİKLERİ 52
3.1 Esnek Ambalaj Filmlerindeki Polimerlerin Yapısal Özellikleri 53
3.1.1 Moleküler Ağırlık (Mw) ve Dağılımı (MWD) 53
3.1.2 Kristalinite ve Amorf Yapı 53
3.1.3 Zincir Yapısı ve Konfigürasyonu 53
3.1.4 Kimyasal Bileşim ve Fonksiyonel Gruplar 54
3.1.5 Morfoloji ve Faz Ayrımı 54
3.1.6 Yüzey ve Ara Yüzey Özellikleri 54
3.2 Polimerlerin Performans Özellikleri 54
3.2.1 Mekanik Özellikler 54
3.2.2 Termal Özellikler 55
3.2.3 Reolojik Özellikler 55
3.2.4 Bariyer Özellikleri 55
3.2.5 Optik Özellikler 56
3.2.6 Antimikrobiyal Özellikler 56
3.2.7 Biyobozunurluk 56
3.3 Esnek Ambalaj Filmlerinde Kullanılan Polimerler 56
3.3.1 Petrol Esaslı Polimerler 59
3.3.2 Biyobozunur Polimerler 63
3.4 Biyobozunur Polimerlerden Esnek Ambalaj Filmlerinin Hazırlanması 73
3.4.1 Nişasta Esaslı Biyobozunur Filmlerin Hazırlama Yöntemleri 73
4 BİYOBOZUNUR ve BİYONANOKOMPOZİT AMBALAJ FİLMLERİ ve ÖZELLİKLERİ 76
4.1 Biyoaktif Filmler 77
4.2 Yenilebilir Filmler 78
4.3 Biyonanokompozit Filmler ve Kullanılan Nanopartiküller 79
4.3.1 Gümüş Nanopartiküller (AgNPs) 79
4.3.2 Çinko Oksit (ZnO) Nanopartiküller 80
4.3.3 Titanyum Dioksit (TiO2) Nanopartiküller 81
4.3.4 Silika (SiO_2) Nanopartiküller 82
4.3.5 Bakır (Cu) ve Bakır Oksit (CuO) Nanopartiküller 83
4.3.6 Metal Organik Çerçeveler 84
4.3.7 Diğer Nanopartiküller 86
4.4 Biyobozunur Filmlerde Kullanılan Antioksidanlar ve Antimikrobiyaller 86
4.4.1 Esansiyel yağlar (EO'lar) 88

4.4.2 Vitaminler 89
4.4.3 Karotonoidler 90
4.4.4 Polifenoller 92
5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR **95**
5.1 Kullanılan Malzemeler 98
5.2 Yöntem 106
5.2.1 Çözelti-Döküm Yöntemi ile Hazırlanan TPS Esaslı Biyobozunur Ambalaj Filmleri 106
5.2.2 Üflemeli Film Ekstrüzyonu Yöntemi ile Hazırlanan TPS Esaslı Biyobozunur Ambalaj Filmleri 122
5.2.3 Mikro Ekstrüzyon Yöntemi ile TPS Esaslı Biyobozunur Ambalaj Filmlerinin Hazırlanması ve Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi 126
5.3 Karakterizasyon Testleri 130
5.3.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi 130
5.3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi 130
5.3.3 X-Ray Kırınım Difraktometresi 131
5.3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi 131
5.3.5 Yüzey Alanı Ölçümü Analizleri 131
5.3.6 Kalınlık Ölçümleri 131
5.3.7 Mekanik Testler 132
5.3.8 Optik Testler 132
5.3.9 Gaz Bariyeri Geçirgenliği Testleri 132
5.3.10 Reolojik Özelliklerin Karakterizasyonu 133
5.3.11 Işık Mikroskobu Ölçümleri 133
5.3.12 Antimikrobiyal Analizler 134
5.3.13 Deneysel Tasarım ve İstatiksel Analiz 134
6 BULGULAR **135**
6.1 Çözelti-Döküm Yöntemi ile Hazırlanan TPS Esaslı Biyobozunur Ambalaj Filmleri 135
6.1.1 Antibakteriyel TPS/Sepiyolit Biyonanokompozit Filmler: Plastikleştirici Türü ve Nişasta Kaynağının Etkileri 135
6.1.2 CuMOF Esaslı Antibakteriyel TPS/Sepiyolit Biyonanokompozit Filmler: Plastikleştirici Türü ve Nişasta Kaynağının Etkileri 153
6.1.3 Tapyoka ve Pirinç Nişastası Esaslı Antimikrobiyal TPS Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu 164

6.1.4 Antimikrobiyal TPS/PBAT Esaslı Biyobozunur Ambalaj Filmlerinin Farklı Biyopolimer Matrisleri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu 173
6.2 Üflemeli Film Ekstrüzyonu Yöntemi ile Hazırlanan Biyobozunur Ambalaj Filmleri 184
6.2.1 Tek ve Çok Katlı Biyobozunur Esnek Ambalaj Filmlerinin Bariyer ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi 184
6.2.2 Üflemeli Film Ekstrüzyonu Yöntemi ile Hazırlanan PHBH/PBAT Biyobozunur Harman Filmleri 198
6.3 Mikro Ekstrüzyon Yöntemi ile TPS Esaslı Biyobozunur Ambalaj Filmlerinin Hazırlanması ve Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi 209
6.3.1 Mikro Ekstrüzyon Yöntemi ile TPS Üretimi 209
6.3.2 TPS/PBAT ve PHBH/PBAT İkili Biyopolimer Matris Yapısının İncelenmesi 209
6.3.3 TPS/PHBH/PBAT Üçlü Biyopolimer Matris Yapısının İncelenmesi 221
6.2.4 TPS/PHBH İkili Biyopolimer Matris Yapısının İncelenmesi 224
7 SONUÇ **228**
KAYNAKÇA **232**
A EK 1 **246**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **253**

SİMGE LİSTESİ

nm	nanometre
kGy	Kilogray
%	Yüzde
MPa	Mega Pascal
mm	Milimetre
°C	Santigrat derece
≈	Yaklaşık
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
kN	Kilo Newton
cm	Santimetre
M_w	Moleküler ağırlık
T_m	Erime sıcaklığı
α	Alfa
l	Litre
g	Gram
dk	Dakika
µm	Mikro metre
RH	Bağıl nem
x_1	Sıcaklık
x_2	Zaman
x_3	Plastikleştirici
-1	Düşük (deneysel tasarım seviyeleri)
0	Orta (deneysel tasarım seviyeleri)
1	Yüksek (deneysel tasarım seviyeleri)
ε	Farklılaşmayı karakterize eden hata
f	Biçimi bilinmeyen gerçek yanıt fonksiyonu
β_0	Ofset terimi
β_i	Giriş faktörü x_i'nin eğimi veya doğrusal etkisi

β_{ii}	Giriş faktörü x_i'nin ikinci dereceden etkisi
β_{ij}	Giriş faktörü x_i'nin x_j ile doğrusal-doğrusal etkileşim etkisi
wt. %	Ağırlıkça oran
d_{001}	XRD spektrumlarına dayanarak hesaplanan aralık değeri
mPa.s	Vizkozite ölçüm birimi
cps	Centipoise
kg	Kilogram
d	Yoğunluk
ml	Mililitre
Y	Deneysel çalışmanın performans tepkisi
Σ	Toplam sembolü
h	Saat
gsm	Metrekare başına gram
cc	Santimetre küp
rpm	Dönme hızı
phr	Yüzde parça
kV	Kilovolt
mA	Miliamper
Kα	K-alfa
°	Derece
Θ	Teta

KISALTMA LİSTESİ

SC	Çözelti döküm
SSE	Üflemeli film ekstrüzyonu
TSE	Çift vidalı ekstrüder
ME	Mikro ekstrüzyon
HC	Isıl sıkıştırma
TPS	Termoplastik nişasta
PLA	Poli(laktik asit)
PBAT	Poli(bütilen adipat-co-tereftalat)
PCL	Polikaprolakton
PBS	Poli(bütilen süksinat)
PBSA	Poli(bütilen adipat-co-tereftalat)
PHA	Polihidroksialkanoat
PHBH	Poli(3-hidroksibütirat-co-3-hidroksiheksanoat)
PHBHHx	Poli(3-hidroksibütirat-co-3-hidroksiheksanoat)
CNCs	Selüloz nano kristalleri
PE	Polietilen
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PET	Polietilen teraftalat
PVC	Polivinil klorür
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
GC-MS	Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi
NMR	Nükleer manyetik rezonans
XRD	X-ışını kırınımı
CO_2	Karbondioksit
CMR	Kümülatif ölçüm respirometrik
DMR	Doğrudan ölçüm respirometrik

PVA	Polivinil asetat
CS	Mısır nişastası
CNP	Kitosan nanoparçacıkları
Thy	Timol
WVP	Su buharı geçirgenliği
TS	Çekme mukavemeti
EAB	Kopma uzaması
YM	Young modülü
EO	Esansiyel yağ
MMT	Montmorillonit
FT-IR	Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi
FT-Raman	Fourier dönüşümü Raman spektroskopisi
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
RSM	Yanıt yüzeyi metodolojisi
CCD	Merkezi kompozit tasarımı
ZnO	Çinko oksit
NFC	Nanofibrile selüloz
BC	Bakteriyel selüloz
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu
EM	Elastik modül
GAB	Guggenheim–Anderson–de Boer
BET	Brunauer–Emmett–Teller
PDI	Fenilen diizosiyanat
CA	Sitrik asit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
PBCE	Poli(bütilen trans-1,4-siklohekzandikarboksilat)
MA	Maleik anhidrit
PBAT-g-MA	Maleatlanmış PBAT
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
DMA	Dinamik mekanik analiz
MD	Makine yönü
TD	Makine yönüne dik oryantasyon
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
BUR	Şişirme oranı

DDR	Çekme oranı
LCA	Yaşam döngüsü analizi
AB	Avrupa Birliği
PEF	Polietilen furan-2,5-dikarboksilat
NIR	Kızılötesi
EUBP	European Bioplastics
CE	Küresel ekonomi
3R	Azalt, geri dönüştür, yeniden kullan
SDGs	Sürdürülebilir kalkınma hedefleri
H_2O	Su
CH_4	Metan
N_2	Azot
Pb	Kurşun
F	Florin
BPI	Biodegradable Products Institute
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
PHB	Polihidroksibutirat
P3HB	Poli 3-hidroksibutirat
P4HB	Poli 4-hidroksibutirat
P3HB4HB	Polihidroksialkonoat
P3HB3HV4HV	Poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat-ko-4-hidroksivalerat)
P3HB3HV	Poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat)
MWD	Moleküler ağırlık dağılımı
-OH	Hidroksil
-COOH	Karboksil
MFI	Eriyik akış indeksi
LLDPE	Doğrusal düşük yoğunluklu polietilen
EVOH	Etilen vinil alkol
BOPP	Çift ekseli yönlendirilmiş polipropilen
OPP	Yönlendirilmiş polipropilen
PVDC	Poliviniliden klorür
EVA	Etilen vinil asetat

PVOH	Polivinil alkol
CNF	Selüloz nanofiber
HV	Hidroksivalerat
3HB	3-hidroksibutirat
3HHx	3-hidroksiheksanoat
PHBV	Poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat)
PTA	Tereftalik asit
BDO	Bütandiol
AA	Adipik asit
Zn	Çinko
Ti	Titanyum
Sn	Kalay
CAGR	Bileşik yıllık büyüme
HPS	Yüksek saflıkta sepiyolit
OE	Türk Kekiği ekstraktı
CuMOF	Bakır esaslı metal-organik kafes nanokristal
TEC	Trietil sitrat
PEG 4000	Polietilen glikol 4000
PEG 8000	Polietilen glikol 8000
TEC-2	Trietil Sitrat-2
ATEC	Trietil O-asetilsitrat
TBC	Tribütil sitrat
ATBC	Tributil O-asetilsitrat
BTC	1,3,5-Benzentrikarboksilik asit
DMF	N,N-Dimetilformamid
TEA	Trietilamin
CS	Mısır nişastası
CSS	Mısır nişastası/yüksek saflıkta sepiyolit
CSS-OE	Mısır nişastası/yüksek saflıkta sepiyolit/Türk kekiği ekstraktı
PS	Patates nişastası
PSS	Patates nişastası/yüksek saflıkta sepiyolit
PSS-OE	Patates nişastası/yüksek saflıkta sepiyolit/Türk kekiği ekstraktı

CSS*-CuMOF	Mısır nişastası/yüksek saflıkta sepiyolit/bakır esaslı metal organik kafes nano kristalleri
PSS*-CuMOF	Patates nişastası/yüksek saflıkta sepiyolit/ bakır esaslı metal organik kafes nano kristalleri
PR	Plastikleştirici oranı
TSM-R	Tapyoka/sorbitol/süt proteini
TSML3-R	Tapyoka/sorbitol/süt proteini/lignin
TSML3-5P	Tapyoka/sorbitol/süt proteini/lignin/ε-polilisin
TSML3-10N	Tapyoka/sorbitol/süt proteini/lignin/nisin
RSC-R	Pirinç/sorbitol/kappa karagenan
RSCL3-R	Pirinç/sorbitol/kappa karagenan/lignin
RSCL3-5P	Pirinç/sorbitol/kappa karagenan/lignin/ε-polilisin
RSCL3-10N	Pirinç/sorbitol/kappa karagenan/lignin/nisin
RSCL3-5P-10N	Pirinç/sorbitol/kappa karagenan/lignin/ε-polilisin
L	Lignin
P1	Plastikleştirici 1
P2	Plastikleştirici 2
K1	Katkı 1
K2	Katkı 2
A1	Antimikrobiyal 1
A2	Antimikrobiyal 2
G	Gliserol
W	Su
OTR	Oksijen iletim hızı
WVTR	Su buharı iletim hızı
R	TPS/PBAT

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Üflemeli film işleme hattının şematik gösterimi **18**

Şekil 2.2 Üflemeli film işleme yöntemi için seçilmiş terminoloji **19**

Şekil 2.3 Örümcek ve spiral üflemeli film kalıplarının şeması **20**

Şekil 2.4 HDPE ve LDPE üflemeli balonun tipik şekli **21**

Şekil 2.5 Su ile söndürülmüş PP film üfleme için teknolojik çözüm **22**

Şekil 2.6 Döküm, kaplama ve laminasyon üretim prosesinin şematik gösterimi **23**

Şekil 2.7 Döküm filmin su banyosu soğutma sisteminin şematik görünümü **25**

Şekil 2.8 Ekstrüzyon vidalı karıştırma elemanları; Maddock karıştırıcı, Saxton karıştırıcılar **26**

Şekil 2.9 Askılık, T ve balık kuyruğu şekilli ekstrüzyon kalıp geometrisi **27**

Şekil 2.10 Ağ boyun içeri yapısının şematik gösterimi **28**

Şekil 2.11 Mevcut geri dönüşüm teknolojilerinin temel çalışma prensiplerine göre kapsamlı incelemesi **31**

Şekil 2.12 Yaygın termoplastik atık yönetimi seçenekleri ve bunların dezavantajları **31**

Şekil 2.13 AB Atık Çerçeve Direktifine göre atık hiyerarşisi **32**

Şekil 2.14 Biyoplastikler için farklı kullanım ömrü alternatiflerine göre malzeme döngüsü modeli **33**

Şekil 2.15 Mekanik geri dönüşüm **34**

Şekil 2.16 Biyokütlenin daha değerli kompost malzemeye dönüştürülmesi **35**

Şekil 2.17 Organik geri dönüşüm **35**

Şekil 2.18 İleri geri dönüşüm **36**

Şekil 2.19 Polimerlerin biyolojik bozunma sürecinde yer alan adımlar **40**

Şekil 2.20 2020-2030 yılları arasındaki malzeme tipine göre global esnek ambalaj pazarına ait veriler **45**

Şekil 2.21 Küresel biyoplastik üretim kapasitesine ait veriler **49**

Şekil 2.22 2024 yılındaki plastik türüne göre küresel üretim kapasitesine ait veriler **50**

Şekil 2.23 2029 yılı için öngörülen plastik türüne göre küresel üretim kapasitesine ait veriler **50**

Şekil 2.24 2024 yılı için pazar segmentlerine göre küresel üretim kapasitesine ait veriler **51**

Şekil 3.1 Belirli polimerlere ait örnekleri içeren biyoplastiklerle ilgili şema **58**

Şekil 3.2 ABD'deki esnek ambalaj sektöründe kullanılan polimerlerin türlerine göre dağılımı **59**

Şekil 3.3 Geleneksel plastik ile biyoplastik kıyaslaması **64**

Şekil 3.4 Plastiklerin kaynağı ve biyobozunurluk özelliklerine göre sınıflandırılması **64**

Şekil 3.5 Nişastanın çok ölçekli yapısı (A) Nişasta granülleri (kaynak: mısır); (B) Büyüme halkaları; (C) Lamallalar; (D) Blokletler; (E) Amilopektinin çift sarmal yapıları; (F) Nanokristaller; Amilopektinin (G) ve amilozun (H) moleküler yapısı **66**

Şekil 3.6 Poli(laktik asit)'in hidrolizi **67**

Şekil 3.7 R = alkil grubu olan PHA'ların genel yapısı **68**

Şekil 3.8 PHA'ların bazı türevlerinin kimyasal yapıları **70**

Şekil 3.9 PBAT'ın yapısı ve sentez yöntemi **71**

Şekil 3.10 Sürdürülebilir biyo esaslı ve petrokimyasal hammaddelerden PBS sentezi için akış şeması **72**

Şekil 3.11 Nişasta esaslı biyolojik olarak parçalanabilir malzemelerin işlenmesinde geleneksel yöntemlerin şematik diyagramı **75**

Şekil 4.1 Nanokompozitlerin hazırlanması ve bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi için genel prosedürün şematik gösterimi **77**

Şekil 4.2 Bitkilerden, meyvelerden ve sebzelerden elde edilen doğal antioksidan bileşikler **87**

Şekil 5.1 Türk kekiği ekstraktı esaslı antibakteriyel TPS/sepiyolit biyo-nanokompozit film üretimi şematik diagramı **107**

Şekil 5.2 CuMOF esaslı antibakteriyel TPS/sepiyolit biyonanokompozit film üretimi şematik diagramı **112**

Şekil 5.3 ε-polilisin ve/veya nisin esaslı antibakteriyel TPS/lignin biyokompozit film üretimi şematik diagramı **116**

Şekil 5.4 Antimikrobiyal TPS/PBAT esaslı harman filmleri ile farklı biyopolimer matrislerinin şematik diagramı **119**

Şekil 5.5 Çift vidalı eş yönlü laboratuvar ölçekli ekstrüder **122**

Şekil 5.6 Tek vidalı üflemeli film ekstrüderi **123**

Şekil 5.7 Tek vidalı üflemeli film ekstrüderinin PCL kontrol ekranı **123**

Şekil 5.8 Çok katlı biyobozunur film üretimi proses akış şeması **125**

Şekil 5.9 a) 5 cc kapasiteli mikro ekstrüder, b) 15 cc kapasiteli mikro ekstrüder **127**

Şekil 5.10 a) Isıl sıkıştırma cihazı, b) Isıl sıkıştırma cihazının çalışma mekanizması **128**

Şekil 6.1 TPS filmlerinin FT-IR spektrumları; a) mısır nişastası esaslı TPS filmleri (CS, CSS ve CSS-OE); b) patates nişastası esaslı TPS filmleri (PS, PSS ve PSS-OE)..... **136**

Şekil 6.2 Nişasta esaslı filmlerin DSC termogramları; a) mısır nişastası esaslı TPS filmleri (CS, CSS ve CSS-OE); b) patates nişastası esaslı TPS filmleri (PS, PSS ve PSS-OE)..... **137**

Şekil 6.3 Yüksek saflıkta sepiyolitin (HPS), a) mısır nişastası esaslı TPS filmlerinin (CS, CSS ve CSS-OE) ve b) patates nişastası esaslı TPS filmlerinin (PS, PSS ve PSS-OE) X-ışını kırınım difraktogramları **.139**

Şekil 6.4 Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin SEM görüntüleri; a) katkı maddesi olmadan (CS ve PS); b) HPS ile (CSS ve PSS); c) hem HPS hem de OE ile (CSS-OE ve PSS-OE)..... **140**

Şekil 6.5 a) Gliserol ve b) sorbitol ile hazırlanan mısır nişastası esaslı TPS filmlerinin mekanik özellikleri **143**

Şekil 6.6 a) Gliserol ve b) sorbitol ile hazırlanan patates nişastası esaslı TPS filmlerinin mekanik özellikleri **144**

Şekil 6.7 a-f) sorbitol ile hazırlanan mısır nişastası esaslı TPS filmlerin ve g-l) sorbitol ile hazırlanan patates nişastası esaslı TPS filmlerin 2D kontur ve 3D yüzey grafikleri (kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülü, soldan sağa sırayla)..... **149**

Şekil 6.8 Gliserol veya sorbitol ile plastikleştirilmiş mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin (CG, CS, PG ve PS) parlaklık ve pusluluk özellikleri **150**

Şekil 6.9 CSS-OE ve PSS-OE filmlerinin S. aureus ve E. coli'ye karşı 24 saat sonraki antibakteriyel aktiviteleri **153**

Şekil 6.10 TPS filmlerinin FT-IR spektrumları (mısır nişastası esaslı TPS filmler: CSS-R ve CSS-CuMOF; patates nişastası esaslı TPS filmler: PSS ve PSS-CuMOF)..... **154**

Şekil 6.11 TPS filmlerinin DSC termogramları; a) mısır nişastası esaslı TPS filmleri (CSS-R ve CSS-CuMOF); b) patates nişastası esaslı TPS filmleri (PSS ve PSS-CuMOF) **155**

Şekil 6.12 CuMOF ve HPS içeren mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin (CSS-R, CSS-CuMOF, PSS-R ve PSS-CuMOF) XRD difraktogramları **156**

Şekil 6.13 Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin (CSS-R, CSS-CuMOF, PSS-R ve PSS-CuMOF) SEM görüntüleri..... **157**

Şekil 6.14 a) Gliserol ve b) sorbitol ile plastikleştirilmiş mısır nişastası esaslı TPS filmlerinin mekanik özellikleri..... **159**

Şekil 6.15 a) Gliserol ve b) sorbitol ile plastikleştirilmiş patates nişastası esaslı TPS filmlerinin mekanik özellikleri..... **160**

Şekil 6.16 CSS-CuMOF ve PSS- CuMOF'nin S. aureus ve E. coli'ye karşı 24 saat sonraki antibakteriyel aktivitesi **163**

Şekil 6.17 Tapyoka nişastası esaslı TPS filmlerinin (TSM-R, TSML3-R, TSML3-5P, TSML3-10N ve TSML3-5P-10N) FT-IR spektrumları **165**

Şekil 6.18 Pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin (RSC-R, RSCL3-R, RSCL3-5P, RSCL3-10N ve RSC3-5P-10N) FT-IR spektrumları **165**

Şekil 6.19 Tapyoka nişastası esaslı TPS filmlerinin (TSM-R, TSML3-R, TSML3-5P, TSML3-10N ve TSML3-5P-10N) DSC termogramları **166**

Şekil 6.20 Pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin (RSC-R, RSCL3-R, RSCL3-5P, RSCL3-10N ve RSC3-5P-10N) DSC termogramları **167**

Şekil 6.21 a) Tapyoka ve b) pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin mekanik özellikleri **170**

Şekil 6.22 Tapyoka ve pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin optik özellikleri **171**

Şekil 6.23 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R, R/PCL/P1/K1/A1, R/PLA/P1/K1/A1, R/BioPBS/P2/K2/A2, R/PHBV/P1/K1/A1) FT-IR spektrumları **175**

Şekil 6.24 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R, R/PCL/P2/K2/A2, R/PLA/P2/K2/A2, R/BioPBS/P2/K2/A2, R/PHBV/P2/K2/A2) FT-IR spektrumları **175**

Şekil 6.25 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R/PCL/P1/K1/A1) DSC termogramları **176**

Şekil 6.26 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R/PLA/P1/K1/A1) DSC termogramları **177**

Şekil 6.27 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R/BioPBS/P1/K1/A1) DSC termogramları **177**

Şekil 6.28 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R/PHBV/P1/K1/A1) DSC termogramları **177**

Şekil 6.29 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R/PCL/P2/K2/A2) DSC termogramları **178**

Şekil 6.30 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R/PLA/P2/K2/A2) DSC termogramları **178**

Şekil 6.31 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R/BioPBS/P2/K2/A2) DSC termogramları **178**

Şekil 6.32 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R/PHBV/P2/K2/A2) DSC termogramları **179**

Şekil 6.33 a) TEC ve b) PEG plastikleştiricisi varlığında TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin mekanik özellikleri **180**

Şekil 6.34 a) TEC ve b) PEG plastikleştiricisi varlığında TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin optik özellikleri **181**

Şekil 6.35 PLA/PBAT ikili biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrumları **186**

Şekil 6.36 PCL/PLA/PBAT üçlü biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrumları **187**

Şekil 6.37 BioPBS/PBAT ikili biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrumları **187**

Şekil 6.38 BioPBS/PLA/PBAT üçlü biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrumları **188**

Şekil 6.39 BioPBSA/PLA/PBAT üçlü biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrumları **189**

Şekil 6.40 PHA/BioPBS ikili biyopolimer harman filmlerinin FT-IR spektrumları **190**

Şekil 6.41 PLA/PBAT ikili biyopolimer harman filmlerinin DSC termogramları **190**

Şekil 6.42 PCL/PLA/PBAT üçlü biyopolimer harman filmlerinin DSC termogramları **191**

Şekil 6.43 BioPBS/PBAT ikili biyopolimer harman filmlerinin DSC termogramları **192**

Şekil 6.44 BioPBS/PLA/PBAT üçlü biyopolimer harman filmlerinin DSC termogramları **193**

Şekil 6.45 BioPBSA/PLA/PBAT üçlü biyopolimer harman filmlerinin DSC termogramları **193**

Şekil 6.46 PHA/BioPBS ikili biyobozunur harman filmlerinin DSC termogramları **194**

Şekil 6.47 Referans PE ve diğer biyobozunur filmlerin ısıl yapışma mukavemeti **196**

Şekil 6.48 PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrumları **200**

Şekil 6.49 Farklı plastikleştiricilerin PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrumları **200**

Şekil 6.50 Farklı oranlarda CNCs ile hazırlanan PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrumları **201**

Şekil 6.51 PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin DSC termogramları **202**

Şekil 6.52 Farklı plastikleştiriciler ve CNCs ile hazırlanan 20PHBH/80PBAT biyobozunur harman filmlerinin DSC termogramları **203**

Şekil 6.53 Referans PE ve PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin ısıl yapışma mukavemeti **205**

Şekil 6.54 Referans PE ve plastikleştiricilerin PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin ısıl yapışma mukavemetine etkisi **206**

Şekil 6.55 Referans PE ve CNCs oranın PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin ısıl yapışma mukavemetine etkisi **206**

Şekil 6.56 Mikro ekstrüzyonla hazırlanan TPS/PBAT harman filmlerinin FT-IR spektrumları **212**

Şekil 6.57 Mikro ekstrüzyonla hazırlanan PHBH/PBAT biyopolimer harman filmlerinin FT-IR spektrumları **213**

Şekil 6.58 Mekanik testler için ısıl sıkıştırma (HC) yöntemiyle hazırlanan filmlerin dijital fotoğraf görselleri (Film kalınlığı: ≈0.5 mm) **214**

Şekil 6.59 Mekanik testler sonrası PHBH, sentez TPS ve PBAT biyopolimerlerinin test numunesi görselleri **214**

Şekil 6.60 TPS filmi için gerilim-gerinim grafiği **214**

Şekil 6.61 PHBH filmi için gerilim-gerinim grafiği **215**

Şekil 6.62 PBAT filmi için gerilim-gerinim grafiği **215**

Şekil 6.63 Farklı oranlarda hazırlanan TPS/PBAT filmlerinin gerilim-gerinim grafikleri **216**

Şekil 6.64 Farklı oranlarda hazırlanan PHBH/PBAT filmlerinin gerilim-gerinim grafikleri **216**

Şekil 6.65 TPS, PBAT ve TPS/PBAT biyobozunur harman filmleri için depolama modülü (G') @150°C **217**

Şekil 6.66 TPS, PBAT ve TPS/PBAT biyobozunur harman filmleri için kayıp modülü (G") @150°C **217**

Şekil 6.67 TPS, PBAT ve TPS/PBAT biyobozunur harman filmleri için kompleks viskozitesi (η*) @150°C **218**

Şekil 6.68 PHBH, PBAT ve PHBH/PBAT biyobozunur harman filmleri için depolama modülü (G') @150°C **218**

Şekil 6.69 PHBH, PBAT ve PHBH/PBAT biyobozunur harman filmleri için kayıp modülü (G") @150°C **219**

Şekil 6.70 PHBH, PBAT ve PHBH/PBAT biyobozunur harman filmleri için kompleks viskozitesi (η*) @150°C **219**

Şekil 6.71 PHBH, PBAT ve TPS/PBAT, PHBH/PBAT biyobozunur harman filmleri için ekstansiyonel viskozite ölçümleri @140°C **220**

Şekil 6.72 TPS, PHBH ve PBAT polimerlerine ait optik mikroskop görselleri **221**

Şekil 6.73 TPS/PBAT polimerlerine ait optik mikroskop görselleri **2211**

Şekil 6.74 PHBH/PBAT polimerlerine ait optik mikroskop görselleri **221**

Şekil 6.75 Polimer-polimer eriyik karışımıyla üretilebilecek faydalı morfolojiler **222**

Şekil 6.76 Polimer harmanları için yayılma katsayılarının farklı kombinasyonları kullanılarak elde edilen morfolojiler: (a) TPS ve PBAT arasında bulunan SG'nin tamamen ıslanması, (b) TPS içinde bulunan SG'nin tamamen ıslanması, (c) PBAT içinde bulunan SG'nin tamamen ıslanması ve (d) kısmi ıslanma **222**

Şekil 6.77 50TPS/50PHBH ikili harman yapısına ait SEM görüntüleri **225**

Şekil 6.78 40TPS/60PHBH ikili harman yapısına ait SEM görüntüleri **225**

Şekil 6.79 30TPS/70PHBH ikili harman yapısına ait SEM görüntüleri **2266**

Şekil 6.80 20TPS/80PHBH ikili harman yapısına ait SEM görüntüleri **226**

Şekil 6.81 CNC, TPS, PHBH, TPS esaslı filmlerin (30TPS/70PHBH ve 30TPS/70PHBH/5CNC) XRD difraktogramları..... **227**

Şekil Ek 1.1 2D kontur ve 3D yüzey grafikleri; a-f) gliserol ile plastikleştirilmiş mısır nişastası esaslı TPS filmleri (kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülü sırasına göre); g-l) gliserol ile plastikleştirilmiş patates nişastası esaslı TPS filmleri (kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülü sırasına göre soldan sağa doğru sıralanmıştır.) **252**

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Farklı biyolojik olarak parçalanabilir polimerlerin kimyasal yapıları ve endüstriyel uygulamaları **3**

Tablo 2.1 Esnek ambalaj film yapıları, üretim teknolojileri, film türü ve uygulama alanları **17**

Tablo 2.2 Döngüsel ekonomiyle ilgili SDG örnekleri **38**

Tablo 2.3 TUV Austria biyolojik olarak parçalanabilirlik sertifikaları ve ilgili kriterler **43**

Tablo 2.4 Çeşitli ortamlarda biyolojik olarak parçalanabilen polimerler (Nova-Institut) **44**

Tablo 3.1 Polimerlerin yenilenebilirlik ve biyolojik olarak parçalanabilirlik açısından sınıflandırılması **58**

Tablo 5.1 Nişasta türleri ve özellikleri **98**

Tablo 5.2 Plastikleştirici/uyumlaştırıcı/polimerik zincir uzatıcı ajanlar ve özellikleri **99**

Tablo 5.3 Güçlendirici ajanlar ve özellikleri **100**

Tablo 5.4 Ticari biyopolimerler ve özellikleri **101**

Tablo 5.5 Ticari biyopolimer harmanlar ve özellikleri **102**

Tablo 5.6 Proses işleme yardımcıları ve özellikleri **103**

Tablo 5.7 Bariyer kaplama solüsyonları, tutkal, kâğıt ve özellikleri **103**

Tablo 5.8 Antimikrobiyal ajanlar ve özellikleri **104**

Tablo 5.9 CuMOF sentezinde kullanılan malzemeler ve özellikleri **105**

Tablo 5.10 Referans PE film üretiminde kullanılan malzemeler ve özellikleri **105**

Tablo 5.11 Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin bileşimi **107**

Tablo 5.12 Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmleri için deneysel tasarım değişkenleri (faktörleri) ve seviyeleri **108**

Tablo 5.13 Mısır ve patates nişastası esaslı TPS/HPS/OE filmlerinin kodları **108**

Tablo 5.14 CuMOF sentez formülasyonu **110**

Tablo 5.15 Mısır nişastası esaslı TPS filmleri için deneysel tasarım değişkenleri (faktörleri) ve seviyeleri **113**

Tablo 5.16 Patates nişastası esaslı TPS filmleri için deneysel tasarım değişkenleri (faktörleri) ve seviyeleri **113**

Tablo 5.17 Mısır ve patates nişastası esaslı TPS/HPS/CuMOF filmlerinin kodları **113**

Tablo 5.18 Tapyoka ve pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin bileşimi **116**

Tablo 5.19 Tapyoka ve pirinç nişastası esaslı TPS filmleri için deneysel tasarım değişkenleri (faktörleri) ve seviyeleri **117**

Tablo 5.20 Tapyoka ve pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin kodları **118**

Tablo 5.21 Antimikrobiyal TPS/PBAT esaslı harman filmleri ve bileşimleri . **120**

Tablo 5.22 Eş yönlü çift vidalı ekstrüder ile tek vidalı üflemeli film ekstrüderi teknik bilgileri **123**

Tablo 5.23 Çok katkı biyobozunur filmleri ve biyopolimer matris bileşimleri **125**

Tablo 5.24 PHBH/PBAT biyopolimer harman formülasyonu **126**

Tablo 5.25 TPS sentez formülasyonu ve çalışma koşulları **128**

Tablo 5.26 TPS/PBAT ve PHBH/PBAT biyopolimer harman formülasyonu ve çalışma koşulları **129**

Tablo 5.27 TPS/PHBH/PBAT biyopolimer harman formülasyonu ve çalışma koşulları **129**

Tablo 5.28 TPS/PHBH/PBAT biyopolimer harman formülasyonu ve çalışma koşulları **130**

Tablo 6.1 CS, CSS, CSS-OE, PS, PSS ve PSS-OE filmlerinin DSC sonuçları ve kristalinite yüzdeleri **138**

Tablo 6.2 Box-Behnken deneysel tasarım matrisi **141**

Tablo 6.3 Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmleri için Box-Behnken tepki optimizasyonu tasarım sonuçları **145**

Tablo 6.4 Seçilen optimum deneysel parametreler kullanılarak mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmleri için deneysel mekanik sonuçları **145**

Tablo 6.5 Optimum deneysel parametrelerle geliştirilen mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin optik test sonuçları **151**

Tablo 6.6 Optimum deney koşullarında hazırlanan mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin oksijen geçirgenlik hızı değerleri..... **151**

Tablo 6.7 Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinde S. aureus ve E. Coli bakterileri ile 24 saat sonunda koloni sayım sonuçları..... **152**

Tablo 6.8 Mısır nişastası esaslı TPS filmleri için deneysel tasarım matrisi ... **157**

Tablo 6.9 Patates nişastası esaslı TPS filmleri için deneysel tasarım matrisi. **158**

Tablo 6.10 Gliserol veya sorbitol ile plastikleştirilmiş mısır nişastası esaslı TPS filmlerinin optik özellikleri..... **161**

Tablo 6.11 Gliserol veya sorbitol ile plastikleştirilmiş patates nişastası esaslı TPS filmlerinin parlaklık ve pusluluk özellikleri **162**

Tablo 6.12 Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filimlerinin 24 saat sonra S. aureus ve E. coli'ye karşı canlı hücre sayısı (CFU/ml), azalma yüzdesi (%) ve logaritmik azalması-R..... **163**

Tablo 6.13 CuMOF nano parçaçıklarının BET analizi..... **164**

Tablo 6.14 Tapyoka ve pirinç nişastası esaslı filmler için deneysel tasarım matrisi **168**

Tablo 6.15 Tapyoka nişastası esaslı filmler için Box Behnken tepki optimizasyonu tasarımı **169**

Tablo 6.16 Pirinç nişastası esaslı filmler için Box Behnken tepki optimizasyonu tasarımı **169**

Tablo 6.17 Tapyoka nişastası esaslı filmler için yanıt optimizasyonu **169**

Tablo 6.18 Pirinç nişastası esaslı filmler için yanıt optimizasyonu **169**

Tablo 6.19 Optimum deneysel parametrelerde hazırlanan tapyoka ve pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin oksijen geçirgenlik hızı değerleri . **172**

Tablo 6.20 Tapyoka ve pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin 24 saat sonra S. aureus ve E. coli'ye karşı koloni sayım sonuçları **173**

Tablo 6.21 TPS/PBAT esaslı TPS filmlerinin oksijen geçirgenlik hızları **182**

Tablo 6.22 TPS/PBAT esaslı filmlerin (R/PCL/P1/K1/A1, R/PLA/P1/K1/A1, R/BioPBS/P1/K1/A1 ve R/PHBV/P1/K1/A1) 24 saat sonunda S. aureus ve E. coli'ye karşı koloni sayım sonuçları **183**

Tablo 6.23 TPS/PBAT esaslı filmlerin (R/PCL/P2/K2/A2, R/PLA/P2/K2/A2, R/BioPBS/P2/K2/A2 ve R/PHBV/P2/K2/A2) 24 saat sonunda S. aureus ve E. coli'ye karşı koloni sayım sonuçları **184**

Tablo 6.24 Referans PE ve diğer biyobozunur filmlerin mekanik özellikleri (MD yönü) **195**

Tablo 6.25 Referans PE ve diğer biyobozunur filmlerin mekanik özellikleri (CD yönü) **195**

Tablo 6.26 Referans PE ve diğer biyobozunur filmlerinin optik özellikleri **197**

Tablo 6.27 Referans PE ve diğer biyobozunur filmlerin oksijen ve su buharı geçirgenlik hızı ölçüm sonuçları **198**

Tablo 6.28 Referans PE ve PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin mekanik özellikleri (MD yönü) **204**

Tablo 6.29 Referans PE ve PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin mekanik özellikleri (CD yönü) **205**

Tablo 6.30 Referans PE ve PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin optik özellikleri **207**

Tablo 6.31 Referans PE ve PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin oksijen geçirgenliği test sonuçları **208**

Tablo 6.32 TPS, PBAT ve PHBH polimerlerinin yüzey enerjileri **223**

Tablo 6.33 İkili harman yapıları arasındaki yüzey gerilimleri **224**

Tablo 6.34 Harman bileşenlerinin dağılım katsayısı @25°C **224**

Tablo Ek 1.1 GC-MS analizi ile değerlendirilen Türk Kekiği ekstratının (Origanum vulgare) bileşimi* **246**

Tablo Ek 1.2 Kopma dayanımı, kopma uzaması ve E-modülü için CG modelinin ANOVA'sı **247**

Tablo Ek 1.3 Kopma dayanımı, kopma uzaması ve E-modülü için türetilen CS modelinin ANOVA'sı **247**

Tablo Ek 1.4 Kopma dayanımı, kopma uzaması ve E-modülü için türetilen PG modelinin ANOVA'sı **247**

Tablo Ek 1.5 Kopma dayanımı, kopma uzaması ve E-modülü için türetilen PS modelinin ANOVA'sı **247**

Tablo Ek 1.6 Gliserol varlığında mısır nişastası esaslı TPS film deneyleri için deneysel ve öngörülen yanıtlarla kodlanmamış ve doğal birimlerde ifade edilen üç deneysel tasarım değişkenine (faktör) sahip Box-Behnken tasarım matrisi **248**

Tablo Ek 1.7 Sorbiol varlığında mısır nişastası esaslı TPS film deneyleri için deneysel ve öngörülen yanıtlarla kodlanmamış ve doğal birimlerde ifade edilen üç deneysel tasarım değişkenine (faktör) sahip Box-Behnken tasarım matrisi **249**

Tablo Ek 1.8 Gliserol varlığında patates nişastası esaslı TPS film deneyleri için deneysel ve öngörülen yanıtlarla kodlanmamış ve doğal birimlerde ifade edilen üç deneysel tasarım değişkenine (faktör) sahip Box-Behnken tasarım matrisi **250**

Tablo Ek 1.9 Sorbitol varlığında patates nişastası esaslı TPS film deneyleri için deneysel ve öngörülen yanıtlarla kodlanmamış ve doğal birimlerde ifade edilen üç deneysel tasarım değişkenine (faktör) sahip Box-Behnken tasarım matrisi **251**

ÖZET

Antimikrobiyal ve Biyobozunur Ambalaj Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Ayşe Tuğçe ÇOKKUVVETLİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya Mühendisliği Programı
Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Sennur DENİZ

Bu tez çalışması, doğada uzun süre bozunmadan kalan petrol esaslı polimerlerin yol açtığı çevresel sorunlara çözüm olarak biyobozunur esnek ambalaj filmleri geliştirmeyi amaçlamaktadır. Filmler, çözelti döküm (SC), üflemeli film ekstrüzyonu (SSE) ve mikro ekstrüzyon (ME) yöntemleriyle hazırlanmıştır. SC yöntemiyle yapılan çalışmalarda termoplastik nişasta (TPS) esaslı filmlerin yanıt yüzey metodolojisiyle mekanik özelliklerinin optimizasyonu yapılmıştır. Farklı antimikrobiyal katkılarla geliştirilen filmlerin, yenilikçi biyoaktif ambalaj malzemesi olarak kullanım potansiyelleri incelenmiştir. SSE yöntemiyle yapılan çalışmalarda mekanik ve bariyer özelliği geliştirilmiş biyobozunur çok katlı ve biyonanokompozit filmler geliştirilmiştir. Öncelikle poli(laktik asit) (PLA), poli(bütilen adipat-co-tereftalat) (PBAT), polikaprolakton (PCL), poli(bütilen süksinat) (PBS), poli(bütilen süksinat-co-adipat) (PBSA) ve polihidroksi alkanoat (PHA) biyopolimerlerinin ikili ve üçlü harmanları çift vidalı ekstrüderle (TSE) hazırlanmış, sonrasında bu harmanlar ile ticari TPS/PLA harmanlarından SSE

yöntemiyle biyobozunur filmler üretilmiştir. Son aşamada; selüloz nano kristalleriyle (CNCs) kaplanmış kâğıt film ile laminasyonu yapılarak çok katlı filmler geliştirilmiştir. İkinci bölümde; PHA kopolimeri olan poli(3-hidroksibütirat-co-3-hidroksiheksanoat) (PHBH) ile PBAT farklı oranlarda TSE yöntemiyle önce ikili harmanları sonrasında SSE yöntemiyle filmleri elde edilmiştir. Biyonanokompozit filmlere optimum mekanik özelliklerde farklı oranlarda CNC'ler eklenerek kimyasal, termal, mekanik, optik ve bariyer özellikleri test edildi. ME yöntemiyle yapılan çalışmalarda, sentezlenen TPS'nin PBAT ve PHBH ile ikili ve üçlü harmanları hazırlanarak ısıl sıkıştırma (HC) yöntemiyle biyobozunur filmler geliştirilmiştir. Öncelikle, TPS'nin PBAT ve PHBH ile farklı oranlardaki ikili harmanları, sonrasında TPS/PHBH/PBAT üçlü harmanları ve son aşamada, farklı oranlarda TPS/PHBH ikili harmanlarına CNCs eklenerek geliştirilen filmlerin kimyasal, termal, mekanik, reolojik, optik ve morfolojik testleriyle karakterizasyonu yapılmıştır. Tez çalışmasındaki bulgular, biyobozunur filmlerin yeni nesil esnek ambalaj malzemesi olarak ticari uygulamalara uygun bir alternatif olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyonanokompozit, termoplastik nişasta, çözelti döküm, ekstrüzyon, reoloji

ABSTRACT

Preparation and Characterization of Antimicrobial and Biodegradable Packaging Films

Ayşe Tuğçe ÇOKKUVVETLİ

Department of Chemical Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Doç. Dr. Sennur DENİZ

This thesis aims to develop biodegradable flexible packaging films as a solution to the environmental problems caused by petroleum-based polymers that remain in nature for a long time without decomposing. The films were prepared by solution casting (SC), blown film extrusion (SSE), and micro extrusion (ME). In the studies conducted with the SC, the mechanical properties of thermoplastic starch (TPS)-based films were optimized by response surface methodology. The potential of films developed with different antimicrobial additives as innovative bioactive packaging materials was investigated. In the studies conducted with the SSE, biodegradable multilayer and bionanocomposite films with improved mechanical and barrier properties were developed. Firstly, binary and ternary blends of poly(lactic acid) (PLA), poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), polycaprolactone (PCL), poly(butylene succinate) (PBS), poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA), and polyhydroxyalkanoate (PHA) were prepared by twin screw extruder (TSE) and then the films were produced from the blends and commercial TPS/PLA compounds by the SSE. Lastly, multilayer films were developed by lamination with paper film coated with cellulose nanocrystals

(CNCs). In the second part, PHA copolymer poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBH) and PBAT were first binary blended with the TSE, and then their films were obtained by the SSE. Bionanocomposite films were tested for chemical, thermal, mechanical, optical and barrier properties by adding CNCs at optimum mechanical properties. In the studies conducted with the ME, biodegradable films were developed by preparing binary and ternary blends of the synthesized TPS with PBAT and PHBH by the heat compression (HC). Firstly, the binary blends of TPS with PBAT and PHBH at different ratios, then the ternary blends of TPS/PHBH/PBAT and finally the films developed by adding CNCs to the binary blends of TPS/PHBH were characterized by chemical, thermal, mechanical, rheological, optical and morphological tests. The findings in this thesis study showed that biodegradable films are a viable new flexible packaging for commercial use.

Keywords: Bionanocomposite, thermoplastic starch, solution casting, extrusion, rheology

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda polimerlerden elde edilen plastikler, toplumumuzda önemli bir rol oynamaktadır. Çoğu petrol esaslı olan bu plastikler, polietilen, polipropilen ve polistiren gibi biyolojik olarak parçalanamayan polimerlerden elde edilmektedir. Bu plastikler, mikroorganizmalar tarafından parçalanamadıkları için çevrede birikerek atık bertarafı sorunlarına neden olmaktadır. Plastiklerin şekillendirme esnekliği, dayanıklılıkları ve kullanım kolaylıkları, üretimde yaygın olarak kullanılmalarına neden olmuştur. Bu da plastik üretim ve atık miktarının artmasına yol açmıştır. 1970'lerde plastik atık üretimi yönetilebilir seviyelerdeyken, 1990'ların başında üç katından fazla artmış ve günümüzde 400 milyon tonun üzerine çıkmıştır. Bu nedenle plastik atıkların çevrede birikmesi ciddi bir sorun haline gelmiştir. Bu atıkların büyük kısmını da plastik ambalajlar oluşturmaktadır. [1]

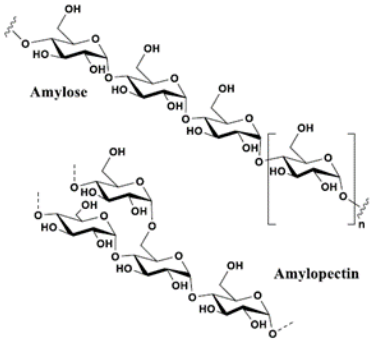
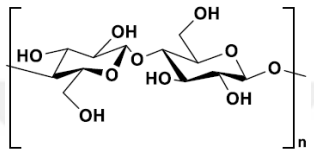
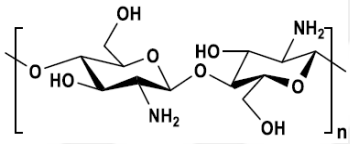
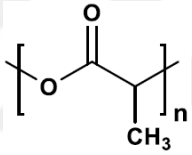
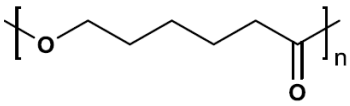
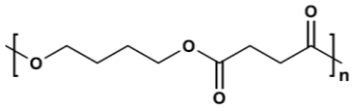
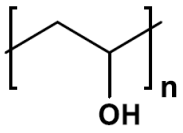
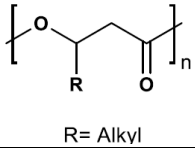
Esnek ambalaj, 1970'lerden bu yana ambalaj sektörünün en hızlı büyüyen segmentlerinden biri olmuştur. Kâğıt, plastik ve alüminyum folyo gibi malzemelerden veya bunların kombinasyonlarından yapılabilirler. Plastik ambalajlar; bariyer, dayanıklılık ve ısıyla kapatılabilirlik sağlarken, kâğıt; baskı yapılabilirlik ve sertlik sunar, alüminyum folyo ise düşük bariyer özelliği göstermektedir. Esnek ambalajlar, ince, hafif ve kompakt yapıları ile dikkat çekmektedir. Yetersiz mekanik koruma durumunda, delinme ve yırtılmaya karşı koruma sağlamak için sert veya yarı sert ambalajlarla birleştirilebilirler. Esnek ambalajlar tekstil, gıda, ilaç, deterjan, ıslak mendil, bebek bezi, bakliyat ambalajları ve şekerlemeler gibi gıda ambalajlarında olmak üzere çeşitli endüstriyel ürün gruplarında torbalar, poşetler, sargılar (wraps), kılıf, ayakta duran torbalar (pouches) gibi çeşitli biçimlerde bulunabilirler. Esnek ambalaj sektöründe

polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), polietilen teraftalat (PET) ve polivinil klorür (PVC) en çok kullanılan petrol esaslı malzemeler arasındadır. [1]

Polietilen gibi biyolojik olarak parçalanmayan plastiklerin doğada yok olması yüzlerce yıl sürebilir. Yakıldıklarında sera gazları üreterek küresel ısınmaya ve solunum problemlerine yol açarlar. Çevrede mikroskobik plastik formunda kalarak toprak ve su kirliliğine neden olurlar. Okyanuslarda da 75-200 milyon ton plastik atık bulunmaktadır ve bu durum su ekosistemini bozarak besin zincirini kesintiye uğratmaktadır. Plastik atıkların %79'u çöplüklere atılmaktadır. Petrol kaynaklarının sınırlı olması ve plastik atıkların büyük bir çevresel problem oluşturması nedeniyle, biyolojik olarak parçalanmayan polimerlerin geri dönüştürülebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir alternatiflerle değiştirilmesi giderek daha önemli hale gelmektedir. [1]

Biyobozunur polimerler, yenilenebilir kaynaklardan elde edilir ve çevrede kolayca parçalanabilir. Raf ve kullanım ömürleri biyolojik olarak parçalanamayan polimerlerden daha kısa olsa da sürekli gelişen polimer teknolojiyle bu özellikler geliştirilebilir. Yaygın olarak kullanılan biyobozunur polimerler arasında nişasta, selüloz, jelatin ve çeşitli sentetik polimerler bulunur. Bu polimerlerin kimyasal yapısı ve endüstriyel uygulamaları Tablo 1.1'de gösterilmektedir. Bu polimerlerin parçalanabilirlikleri, kimyasal yapılarında bulunan heteroatomlar ve C-X bağlarının düşük bağ enerjileri sayesinde çevresel faktörler tarafından kolayca koparılabilmeleri temeline dayanmaktadır. Bozunma süreçleri kimyasal, fiziko-kimyasal ve enzimatik yollarla gerçekleşebilir. Bozunma oranını etkileyen faktörler arasında moleküler ağırlık ve polimerin fiziksel özellikleri bulunur. Biyobozunur polimerlerin bozunmasını değerlendirmek için görsel gözlem (çatlak oluşumu veya zamanla renk değişimi), GPC (jel geçirgenlik kromatografisi), HPLC (yüksek performanslı sıvı kromatografisi), GC-MS (gaz kromatografisi-kütle spektrometresi), temiz bölge oluşumu NMR (nükleer manyetik rezonans) ve XRD (X-ışını kırınımı) ile ağırlık kaybı ölçümleri gibi çeşitli analiz yöntemleri kullanılır. En etkili yöntemlerden biri, belirli referans malzemelere göre polimerin bozunması sırasında salınan karbondioksit (CO_2) miktarını ölçen CMR (kümülatif ölçüm respirometrik) veya DMR (doğrudan ölçüm respirometrik) respirometrik yöntemlerdir. [1]

Tablo 1.1 Farklı biyolojik olarak parçalanabilir polimerlerin kimyasal yapıları ve endüstriyel uygulamaları [1]

Polimer	**Kimyasal Yapısı**	**Endüstriyel Uygulamaları**
Nişasta		• Gıda ve ilaç ambalajı endüstrileri • Su arıtımı • Emülsiyon stabilizasyonu
Selüloz		• Kâğıt teknolojisi • Doku mühendisliği • Tarım alanları
Kitosan		• Yara örtüsü • Kan hemostazı ve terapötik ilaç/aşı salım uygulamaları
PLA		• Mutfak aletleri (tek kullanımlık torbalar, çatal bıçak takımı, mikrodalga kapları) • Elektronik aletler (dizüstü bilgisayarlar, mobil cihazlar) • Kadın hijyen ürünleri ve bebek bezleri • Döşeme ve otomotiv parçaları (paspaslar, paneller ve kaplamalar) • Biyomedikal alanda implantlar (dikiş, ankrajlar, vidalar, sabitleme pimleri) ve ilaç taşıyıcısı
PCL		• Ortopedik dikişler, • Dermal dolgu maddeleri ve ilaç taşıyıcıları
PBS		• Gıda ambalaj malzemesi • Malç filmi, saksı, balık ağı • Hijyen ürünleri
Polivinil asetat (PVA)		• Yapıştırıcı • Yüzey aktif madde • Film malzemesi
PHA		• Biyomedikal implantlar (vidalar, dikişler ve pimler)

1.1.1 Çözelti-Döküm Yöntemi ile Hazırlanan TPS Esaslı Biyobozunur Ambalaj Filmleri

Othman, S. H., Othman, N. F. L. ve arkadaşlarının (2021) yaptıkları çalışmada, gıdaların raf ömrünü uzatabilecek potansiyel gıda ambalaj malzemeleri olarak mısır nişastası/kitosan nanoparçacıkları/timol (CS/CNP/Thy) biyo-nanokompozit filmlerinin geliştirilmesini amaçlanmıştır. CS/CNP/Thy biyo-nanokompozit filmleri, farklı konsantrasyonlarda timol (0, 1.5, 3.0, 4.5 w/w%) eklenerek çözelti döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Elde edilen filmler, optik, mekanik ve su buharı geçirgenliği (WVP) özellikleri açısından karakterize edilmiştir. Timol ilavesinin filmlerin çekme mukavemeti (TS), kopma uzaması (EB) ve Young modülünü (YM) azalttığı bulunmuştur. Genel olarak, timol konsantrasyonunun artması TS, EB ve YM değerlerini önemli ölçüde etkilememiştir. %1.5 w/w timol ilavesi filmlerin WVP'sini artırmış, ancak daha yüksek timol konsantrasyonunda WVP azalmıştır. %3 timol içeren CS/CNP/Thy biyo-nanokompozit filmler, ambalajlanan kiraz domateslerinin (cherry tomatoes) raf ömrünü uzatma potansiyeli göstermiştir; bu filmlerle paketlenen kiraz domateslerin sertliğinde önemli bir değişiklik gözlenmemiş ve en düşük ağırlık kaybı tespit edilmiştir. Ayrıca, 7 günlük depolama süresi boyunca filmlerle doğrudan temas eden dilimlenmiş kiraz domateslerde küf büyümesi gözlenmemiştir, bu da filmlerin aktif gıda ambalaj malzemesi olarak umut verici bir uygulamaya sahip olduğunu kanıtlamaktadır. [2]

de Souza, A. G., Dos Santos ve arkadaşlarının (2020) çalışmasında ise, termoplastik nişasta (TPS) filmlerine farklı oranlarda (%4.5, %9 ve %15 ağırlıkça) eklenen karvakrol esansiyel yağı (EO) ve montmorillonit (MMT) (hibrit bileşik olarak adlandırılan) arasındaki sinerjik etki değerlendirilmiştir. TPS filmleri Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), Fourier dönüşümü Raman spektroskopisi (FT-Raman), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), XRD ve antimikrobiyal testlerle karakterize edilmiştir. FT-IR ve FT-Raman analizleri, hibrit bileşik ve nişasta arasında yeni hidrojen bağları oluştuğunu, bu durumun termal özellikleri değiştirdiğini ve TPS-hibrit bağlarını kırmak için daha fazla enerji gerektiğini göstermiştir. XRD analizi hafif kristallik değişikliklerini göstermiştir ve TPS-15 hibrit örneği, filmler boyunca EO'nun difüzyonuna izin veren amorf bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymuştur. TPS-hibrit filmler, MMT ve EO'nun sinerjik etkisi sayesinde E. coli'ye karşı antimikrobiyal davranış sergilemiştir; bu

durum, bakteri hücre zarının destabilizasyonu ve kısmi yıkımı nedeniyle güçlü antimikrobiyal etkilere yol açmıştır. Hibrit bileşik E. coli hücre geçirgenliğini, solunumunu ve elektron taşınımını değiştirmiştir. TPS-15 hibrit örneği, en düşük kristalliği sunarak filmin yağ difüzyonunu kolaylaştırmış, bakteriyel inhibisyon etkisini maksimize etmiş ve biyosit ajan olarak hareket etmiştir. Sonuçlar, hibrit bileşiğin, meyve ve sebzeler gibi taze gıdalar için nişasta esaslı antimikrobiyal filmler için iyi bir seçenek olduğunu göstermiştir. [3]

Heydari, A., Alemzadeh ve arkadaşlarının (2013) araştırmasında, mısır nişastası filmlerinin bazı fonksiyonel özellikleri üzerine Na-Montmorillonit (Na-MMT) ve gliserolün etkilerini incelemek için yanıt yüzeyi metodolojisi (RSM) uygulanmıştır. Filmler, merkezi kompozit tasarıma (CCD) göre çözelti döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Orijinal görüntü işleme yöntemi, filmlerin şeffaflığını tahmin etmek için kullanılmıştır. Na-MMT'nin 216 ila 266 nm aralığında UV ışığını emdiği bulunmuştur. Escherichia coli ve Staphylococcus aureus'a karşı antimikrobiyal aktivite gözlenmemiştir. Temas açısı analizi, nişasta filmlerinin hidrofilikliğinin nanoparçacıklar kullanıldığında azaldığını ve plastikleştirici içeriği arttıkça arttığını ortaya koymuştur. Gliserol içeriğinin artması, çekme mukavemetini keskin bir şekilde azaltırken, Na-MMT'nin kullanımı ise biraz artırmıştır. Hidrofilikliğin minimum ve çekme mukavemetinin maksimum olduğu durum, kilin maksimum ve plastikleştiricinin minimum olduğu aralıkta elde edilmiştir, bu da minimum şeffaflık ile sonuçlanmıştır. [4]

Thakur, R., Pristijono, P ve arkadaşlarının (2019) derleme araştırmasında nişasta, bol miktarda bulunması, maliyet etkinliği ve mükemmel film oluşturma yetenekleri sayesinde yenilebilir kaplama filmlerinin geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılan en popüler bitki polisakkaritidir. Nişasta esaslı filmler iyi optik, organoleptik ve gaz bariyeri özelliklerine sahipken, mekanik özellikleri zayıftır. Bu sınırlamaları aşmak için, filmlerin mekanik ve çekme mukavemetini iyileştirmek amacıyla birlikte biyopolimerler veya diğer ikincil katkı maddeleri eklenmiştir. Nişasta esaslı filmlerin özellikleri, nişasta türleri, film oluşumu sırasında sıcaklık ve süre, plastikleştiricilerle birlikte kullanılan diğer biyopolimerler ve depolama koşulları gibi birçok faktörden etkilenebilir. Bu faktörlerin mekanizmalarını anlamak, nişasta esaslı filmlerin geliştirilmesi üzerine gelecekte yapılacak çalışmalar için çok önemlidir. Bu derlemede, nişastayı bir film ya da kaplama malzemesi olarak ele

almakta ve nişasta esaslı filmlerin özellikleri üzerinde önemli faktörlerin etkilerini kapsamlı bir şekilde tartışmaktadır. [5]

Rhowell Jr, N. T., Bonto, ve arkadaşlarının (2021) derleme çalışmasında, pirinç nişastası, hipoalerjenik özellikleri nedeniyle çeşitli tarım-gıda ürünlerinde kullanılmaktadır. Ancak, pirinç nişastası düşük çözünürlük, düşük dirençli nişasta içeriği, azalmış retrogradasyon ve zayıf fonksiyonel özelliklere sahiptir. Bu nedenle, endüstriyel uygulamaları oldukça sınırlıdır. Pirinç nişastası ve iç/dış bileşenler arasındaki etkileşimi iyileştirmek için kapsamlı bilgi ve bütünsel bir anlayış eksikliği, geliştirilmiş fonksiyonel özelliklere sahip endüstriyel ürünlerin tasarımında bir ön koşuldur. Bu kapsamlı incelemede, biyopolimerlerin fiziksel olarak karıştırılmasının pirinç nişastasının fonksiyonel özelliklerini endüstriyel uygulamalar için bir hammadde olarak kullanılabilir potansiyeline dikkat çekilmiştir. Özellikle, bu inceleme, sürdürülebilir ambalaj malzemeleri, ilaç ve nutrasötik ürünler geliştirmede fonksiyonel karışımlar veya kompozitler oluşturmak için doğal/sentetik polimerler ve plastikleştiriciler ekleyerek pirinç nişastası modifikasyonlarını ele almaktadır. Ayrıca, pirinç nişastasının endüstriyel uygulamalarda kullanılabilmesi için nişasta kalitesini değiştirmeye yönelik kimyasal ve genetik modifikasyonlar hakkında yapılan kısa bir çalışma da vurgulanmaktadır. [6]

1.1.2 Üflemeli Film Ekstrüzyonu Yöntemi ile Hazırlanan Biyobozunur Ambalaj Filmleri

Phothisarattana, D., Wongphan ve arkadaşlarının (2022) çalışmasında, biyobozunur polimerler genellikle petrol esaslı biyobozunur olmayan plastiklere kıyasla daha düşük bariyer özelliklerine sahip olduğu için çinko oksit (ZnO) nanoparçacıklarının eklenmesi, biyobozunur ambalajların fonksiyonel özelliklerini geliştirerek paketlenmiş gıdaların raf ömrünün uzamasını sağlamıştır. Bu çalışmada, fonksiyonel aktif et ambalajı için üflemeli (blown) ekstrüzyon yöntemi ile ZnO (%1-5) nanoparçacıkları ile karıştırılmış PBAT ve TPS nanokompozit filmleri geliştirilmiştir. Nanokompozit filmlerin morfolojisi incelendiğinde nanoparçacıkların topaklandığını (aglomerasyonunu) göstermiş, bu durum filmin mekanik özelliklerinin zayıflamasına neden olmuştur. Polimer ve nanoparçacıklar arasındaki arayüzde oluşan nano boşluklar, geçirgenliği artırmıştır. ZnO nano dolgularının dağılımı, PBAT'de C=O ve C-O ester bağlanmasını modifiye etmiş ve

TPS ile hidrojen bağlanmasını artırmıştır. ZnO ve polimerler arasındaki etkileşim, dağılımı artırmış ve nanoparçacıkların topaklanmasını azaltmıştır. %5 oranındaki en yüksek ZnO içeriği, artan amorf nişasta nedeniyle ZnO ve TPS arasında daha güçlü bir etkileşim sağlayarak matris içinde homojen dağılımı iyileştirmiş ve nanoparçacık boyutunu küçültmüştür. ZnO nanokompozit filmler, paketlenmiş domuz etinde lipid oksidasyonunu azaltarak mikrobiyal büyümeyi geciktirmiştir. Böylelikle laktik asit bakterileri, maya ve küfler gibi toplam canlı hücre sayısını azaltmıştır. %3'ten itibaren ZnO konsantrasyonunun daha yüksek oranlardaki kullanımı mikrobiyal inhibitör etkisi göstermiştir. Mikroorganizmaların büyümesi, kalan oksijen, filmlerin morfolojisi ve nanoparçacık özelliklerine göre kontrol edilmiştir. Nanokompozit filmler, soğutulmuş koşullar altında raf ömrünü üç günden fazla uzatmayı başarmıştır. [7]

Zhang, M., Diao, X. ve arkadaşlarının (2015) yaptıkları çalışmada PHBH ve PBAT ile farklı oranlarda (ağırlıkça PHBH/PBAT oranları: 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 ve 0:100) ekstrüzyon yöntemiyle harmanlanmıştır. Harmanlardan filmler hazırlanmış ve morfolojik, reolojik, mekanik ve termal özellikler açısından karakterize edilmiştir. Morfolojik ve reolojik sonuçlar, PHBH/PBAT harmanlarının karışmaz olduğunu ancak olası moleküler etkileşimler sergilediğini göstermiştir. Harmanlarda PHBH'nin kristalleşme sıcaklığı düşmüş, bu da PBAT'nin PHBH'nin kristalleşmesini engellediğini göstermiştir. PBAT'nin PHBH ile harmanlanması, saf polimerlere kıyasla işlenebilirliği iyileştirmiştir. Çekme mukavemeti, kopma uzaması ve yırtılma mukavemeti gibi mekanik özellikler, PBAT içeriği arttıkça iyileşmiştir. PHBH/PBAT 20:80 harmanı, iyi dağılmış PHBH fazının güçlendirme ve sertleştirme etkisi nedeniyle filmin önemli ölçüde geliştirilmiş mekanik özellikler sergilemiştir. [8]

Petrol esaslı bazı polimerik ambalaj malzemeleri ve kaplamalarının kullanımıyla ilgili çevresel endişelerin artması ve tüketicilerin besleyici değere sahip ve raf ömrü uzun ürünlere olan taleplerinin artması sonucunda alternatif ambalaj malzemelerine yönelik araştırmalar giderek daha popüler hale gelmiştir. Doğal olarak yenilenebilir biyopolimerlerden yapılan bariyer kaplamalar, kâğıt ambalaj malzemelerine uygulanabilir. Bu biyopolimer kaplamalar, mevcut sentetik kâğıt ve karton kaplamalarının yerini alabilir, güçlü oksijen ve yağ bariyerleri oluşturabilir ve gıda ürünlerinde istenmeyen su buharı transferini önleyebilir. Antimikrobiyal ajanların

kaplamalara entegre edilerek aktif/fonksiyonel kâğıt esaslı ambalaj malzemelerinde, gıda ambalajlarında mikroorganizmaların büyümesini ve yayılmasını kontrol etme yöntemlerinden en çok tercih edilenlerinden biridir. Kunam, P. K., Ramakanth, D., ve arkadaşlarının (2022) bu çalışmasında, biyo esaslı malzemelerle kaplanmış kâğıdın oksijen/su buharı geçirgenliği bariyeri, mekanik ve diğer özellikleri ele alınmıştır. Ayrıca, kâğıt ambalaj malzemelerinde bariyer performansını iyileştirmek için biyo esaslı malzeme kaplamalarının mevcut ve gelecekteki kullanımları çeşitli örneklerle tartışılmaktadır. [9]

Hubbe, M. A., Ferrer, A., ve arkadaşlarının (2017) bu derleme makalesi, yeni nesil ambalaj ürünlerinin bariyer özelliklerini ve diğer performans niteliklerini artırmak için nanoselülozun (özellikle nanofibrile selüloz (NFC), CNCs ve bakteriyel selüloz (BC)) kullanımını ele alan bilimsel yayınların sayısındaki dikkate değer artışından dolayı yazılmıştır. Son araştırmalar, oksijen ve su buharı geçiş performansı, mukavemet özellikleri ve nanoselüloz esaslı film ve kaplamaların oksijen ve nem varlığına karşı duyarlılığı hakkında bilinenleri doğrulamış ve genişletilmiştir. Ayrıca, nanoselüloz esaslı malzemelerin kullanımı ekolojik olarak çevre dostu ambalaj filmleri geliştirmek için umut verici stratejilere işaret etmektedir. Böylece uzun süredir sentetik plastiklerin hâkim olduğu bir arenada rekabet etme potansiyelini oluşturmuştur. Bazı umut verici yaklaşımlar içerisinde, nanoselüloz malzemesinin yanı sıra diğer katkı maddelerinin, örneğin mumlar, yüksek boyut oranlı nano-killer ve yüzey aktif bileşiklerin kullanımını içeren çok katlı yapılar da bulunmaktadır. Çeşitli üst düzey uygulamalarla nanoselülozun kimyasal türevlendirilmesi veya aşılanması ile elde edilebilse de araştırmalardaki eğilimler, yüksek hacimli uygulamaların, son kullanım amacına bağlı olarak su esaslı dağıtıcılar (dispersiyonlar) veya emülsiyonlar içerebilecek su esaslı formülasyonları önermektedir. [10]

Petrol esaslı polimerler, gıda, hijyen, tıbbi ve diğer endüstrilerde ambalaj sektörüne çeşitli şekillerde hizmet ederken, çevresel etkiler, sera gazı emisyonları, artan petrol fiyatları ve atık sorunları sürdürülebilir ambalajların geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Biyo esaslı malzemeler, bu sürdürülebilirlik gereksinimlerini karşılamak için ideal bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Kâğıt gibi biyo esaslı malzemeler yaygın olarak kullanılsa da daha yüksek işlevsellik ve performansa sahip ambalajlara ihtiyaç duyulmaktadır. Sürdürülebilir ambalaj eğilimi, mevcut

biyo esaslı ambalajların iyileştirilmesi ve biyopolimerler gibi yeni malzemelerin geliştirilmesini kapsamaktadır. Stark, N. M., ve Matuana, L. M.'nın (2021) bu mini incelemesi, biyo esaslı ambalajların mevcut durumunu ve ambalaj endüstrisindeki sürdürülebilir kâğıt ve biyoplastik esaslı malzemelerin eğilimlerini özetlemektedir. [11]

1.1.3 Mikro Ekstrüzyon Yöntemi ile Hazırlanan TPS Esaslı Biyobozunur Ambalaj Filmlerinin Reolojik Özellikleri

Polimer karışımları ile geliştirilmiş özelliklere sahip polimer malzemeler elde edilebilir. Bir polimer karışımı genellikle birbiri içinde karışmaz ve uyumsuz olduğundan, arayüzey adezyonunu iyileştirmek için yeni yöntemler geliştirmek gerekir. Vignon, A., Ayoub, A. ve arkadaşlarının (2013) yaptıkları bu çalışmada, yapı-özellik korelasyonlarına dayalı kapsamlı proses mühendisliği kullanılarak polikarbonat ve TPS karıştırılarak polikarbonat esaslı ekstrüde termoplastik geliştirildi. Birinci aşamada nişastanın gliserol eşliğinde plastikleştirilmesinin ardından polikarbonat ile eriyikte karıştırma yöntemi kullanılarak harmanlandı. Termoplastik harmanlarının oluşturulması için optimum koşulların 230°C, 2 dakikalık işleme süresi ve ağırlıkça %3-6 oranında gliserol kullanıldı. Polimer harmanının üretimi sırasında ɣ-ışınlamasına maruz bırakılarak ɣ-ışınlarının etkisi incelendi. 0-150 kGy aralığında ɣ-ışını maruziyetinden kaynaklanan yapının morfolojik özelliklerindeki değişiklikler araştırıldı. Elektro eğirme rezonans sonuçları, ɣ-ışınlarının nişasta ve polikarbonat arasında reaksiyon oluşumuna olanak sağlayarak uzun bir süre sonra bile ışınlamadan sonra malzemelerde çok sayıda radikalin hapsolduğunu ortaya koydu. Çekme testi, diferansiyel tarama kalorimetrisi ve dinamik mekanik analizden (DMA) elde edilen sonuçlara göre mikro ekstrüderde harmanlandıktan sonra polimerler arasında nispeten daha iyi bir afinite olduğunu ortaya koymuştur. Işınlanmış karışımlar, ışınlanmamış olanlardan termal olarak daha kararlı olduğu gözlemlendi. Mekanik testler ayrıca ışınlamanın verimliliğinin büyük ölçüde ilk malzemelere uygulanan doza bağlı olduğunu göstermiştir. [12]

Zhang, Y., Liu, Q. ve arkadaşlarının (2013) yaptıkları bu çalışmanın amacı, montmorillonit (MMT) nanokilinin, geleneksel ekstrüzyon prosedürüyle üretilen termoplastik nişastanın (TPS) fiziksel ve mekanik özelliklerini nasıl etkilediğini anlatmaktadır. MMT nanokil %0, %4 ve %8 (ağr. %) konsantrasyonlarında

eklenmiştir. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM), çoğu MMT galerilerinin nişasta matrisinde taktoid yapıda bulunduğunu göstermiştir. Ayrıca, FT-IR spektrumları TPS/MMT nanokompozitlerinin ekstrüzyondan sonra kimyasal olarak daha kararlı kaldığını göstermiştir. Çekme dayanımı yaklaşık 7,0 MPa iken, kopma anındaki uzama ve elastik modül (EM) sırasıyla yaklaşık %52 ve 32-41 MPa olarak bulunmuştur. Polimerik filmlerin nem tutma davranışı Guggenheim–Anderson–de Boer (GAB) ve Brunauer–Emmett–Teller (BET) modelleri ile iyi bir şekilde tanımlanmıştır. Termal özellikleri, nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığının (T_g) MMT'nin %0'dan %8'e artmasıyla azaldığını, bunun da MMT nanokilinin plastikleştirici bir etkiye sahip olduğunu gösterdiğini ortaya koymuştur. [13]

Karagoz, S. ve Guralp, O.'nun (2013) yaptıkları çalışmada, literatürde ilk kez fenilen diizosiyanat (PDI) esaslı uyumlaştırıcının sitrik asit (CA) ile modifiye edilmiş TPS/PLA harmanlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkileri PDI ve CA içeriği ve karışım bileşimi açısından araştırılmıştır. Harmanlar laboratuvar ölçekli mikro ekstrüder kullanılarak eriyikte karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. FT-IR sonuçları, CA'nın nişasta ile etkileşime girdiğini ve PDI'nın hem nişasta hem de PLA ile hidroksil grupları aracılığıyla etkileşime girdiğini göstermiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikrograflarından, CA ve PDI'nin birlikte kullanımının PLA matrisinde TPS'nin daha iyi, daha ince bir şekilde dağılmasına yol açtığı ortaya çıkmıştır. Bu sayede harman yapısının mekanik özelliklerini, özellikle darbe dayanımı ve kopma uzaması gibi toklukla ilgili özelliklerini etkilemiştir. DSC analizinden ortaya çıkan T_g ve T_m gibi termal özellikler, PDI ve CA'nın birlikte kullanımı sebebiyle harmanların morfolojik yapısıyla da uyumlu olduğunu göstermiştir. Ayrıca, termogravimetrik analiz (TGA), iki fazın uyumluluğunun harmanların termal kararlılığını iyileştirmiştir. Sonuç olarak, PDI ve CA'nın birlikte kullanılarak PLA/TPS harmanlarına dayalı malzemelerin kırılganlık sorununu iyileştirmiş, daha dayanıklı malzemeler elde edilmesini sağlamıştır. [14]

Genovese, L., Dominici, F. (2018) ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, TPS ve poli(bütilen trans-1,4-siklohekzandikarboksilat) (PBCE) ikili harmanları mikro ekstrüder kullanılarak hazırlanmıştır. Farklı miktarlarda PBCE'nin etkisi ve uyumlaştırıcı olarak CA'nın varlığı harman yapısının davranışı açısından incelenmiştir. Özellikle, morfolojik ve termal çalışmalar karışım bileşenleri

arasındaki uyumluluğun ve karakteristik termal geçişlerinin ve termal kararlılıklarının belirlenmesine olanak sağlamıştır. Potansiyel esnek gıda ambalajı uygulamaları öngörülerek, yüzey ıslanabilirliği, nem emilimi ve gıdayla temas eden ambalajlardaki migrasyon özelliği araştırılmıştır. Ayrıca, filmler kuru ve nemli ortamda şartlandırıldıktan sonra mekanik özellikler ve gaz geçirgenliği değerlendirilmiştir. [15]

Fourati, Y., Tarrés, Q. (2018) ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, maleik anhidrit (MA), CA ve maleatlanmış PBAT (PBATg-MA) uyumlaştırıcılarının ağırlıkça 60/40 oranında TPS/PBAT harmanları üzerindeki etkisi reoloji ve çekme testleri, SEM analizleri ve dinamik mekanik analizler kullanılarak araştırılmıştır. Kullanılan uyumlaştırıcılar biyopolimer harmanların mekanik, morfolojik ve reolojik özelliklerinde güçlü bir değişime yol açmıştır. Uyumlaştırıcı türünün ağırlıkça %60/40 oranındaki TPS/PBAT harman yapısının morfolojisini ve sürekli fazın değişimine olan etkisi gösterilmiştir. Uyumlaştırıcı kullanılmadığında ve PBATg-MA uyumlaştırıcısı varken TPS/PBAT harman yapısında sürekli faz PBAT iken, MA ve CA uyumlaştırıcıları kullanılırken TPS/PBAT harman yapısındaki sürekli faz TPS olmuştur. Bu durum, uyumlaştırıcı türünün biyopolimer harman yapısı içindeki TPS'nin eriyik fazında reolojik özelliklerindeki değişim ve TPS ile PBAT fazları arasındaki arayüz adezyonunu destekleme yeteneği ile açıklanmıştır. Uyumlaştırıcının yapısına göre çekme mukavemetinde ve kopma gerilmesinde de büyük bir farklılık gözlemlenmiştir. [16]

PBAT, düşük yoğunluklu polietilenden (LDPE) yaklaşık üç kat daha pahalı olmasına rağmen, ambalaj sektöründe yaygın kullanılan polimerlere kıyasla rekabetçi mekanik özelliklere sahip tamamen biyolojik olarak parçalanabilir bir alifatik-aromatik kopolimerdir. PBAT'ın TPS ile harmanlanması, ambalajlamada geniş uygulama için daha elverişli PBAT esaslı biyoplastikler geliştirmenin etkili bir yoludur, ancak uygun bir uyumlulaştırıcının eklenmesi önerilir. Dammak, M., Fourati, Y., ve arkadaşlarının (2020) çalışmasında, PBATg-MA ve MA bağlayıcı ajanlarının (coupling agents), PBAT/TPS harmanlarının mekanik özellikleri, morfolojisi, eriyik reolojisi ve biyolojik olarak parçalanabilirliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. PBATg-MA'nın, çekme mukavemeti ve kopma uzaması üzerinde faydalı bir etkiye sahip olan TPS ve PBAT fazları arasındaki arayüz adezyonunu geliştiren etkili bir reaktif uyumlaştırıcı olduğu tespit edilmiştir. Morfoloji ve

süreklilik endeksi, uyumlaştırıcıya göre önemli ölçüde değişmektedir. Biyolojik bozunma kinetiği, uyumlaştırıcıların varlığından etkilendiğinden uyumlaştırıcı olarak PBATg-MA kullanıldığında bozunma oranında bir azalma gözlenmiştir. [17]

Yeni ortaya çıkan biyolojik olarak parçalanabilir bir polimer olan poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksiheksanoat) (PHBHHx), doğada, özellikle deniz suyunda mükemmel biyolojik parçalanabilirlik özelliğine sahiptir. Ancak, PHBHHx'in üflemeli film ekstrüzyonu prosesindeki, geniş ölçekli uygulamasını sınırlandırır. Daha genel olarak, biyolojik olarak parçalanabilir polimerlerin (PHBHHx gibi) üflemeli film ekstrüzyonu prosesi için nadiren uygunluğu bulunmaktadır ve çoğu biyolojik olarak parçalanabilir polimerin düşük erime viskozitesi nedeniyle uygulanabilir olmaması yaygın olarak kullanılan ekstansiyonel viskozite (extensional viscosity) test yöntemleri ile tespit edilmektedir. Bu zorlukların üstesinden gelmek için, Tian, J., Cheng, X., ve arkadaşlarının (2023) yaptıkları çalışmada, az miktarda hammadde kullanılarak biyolojik olarak parçalanabilir malzemelerin üflemeli film üfleme işlenebilirliğini değerlendirmek için bir laboratuvar test yöntemi oluşturulmuştur. Kılcal reolojideki giriş basıncının düşüşü ve DMA testinde eriyiğin kopma anındaki çekme gerilimi ve gerinimi dahil olmak üzere film üfleme işlenebilirliği için temel göstergeler kullanılmıştır. Temel göstergelerin genelleştirilebilirliği, biyolojik olarak parçalanabilir ve biyolojik olarak parçalanmayan polimerler de dahil olmak üzere ticari olarak temin edilen üflemeli film malzemeleri kullanılarak doğrulanmıştır. Temel göstergelere dayanarak, üflemeli film ekstrüzyonu için PHBHHx'in optimum formülasyonu tasarlanarak pilot ekipmanda başarıyla doğrulaması yapılmıştır. Son olarak, üflemeli film ekstrüzyonu ve formülasyon tasarımına rehberlik etmek için malzeme formülasyonu, temel göstergeler ve film üfleme işlenebilirliği arasında nicel bir ilişki geliştirilmiştir. Biyolojik olarak parçalanabilir polimerlerle sınırlı olmamak üzere, yöntem diğer polimer malzemelerin film üfleme işlenebilirliğini değerlendirmek için de uygulanabilir olduğu tespit edilmiştir. [18]

Wang, X. Y., Pan, H. W., ve arkadaşlarının (2020) yaptıkları çalışmada, PLA, PHBH ve PBAT üçlü harmanları ekstrüzyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Biyobozunur PLA/PHBH/PBAT harman filmleri, üflemeli film ekstrüzyonu

yöntemi kullanılarak başarıyla elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda ağırlıkça %55/10/35 oranındaki PLA/PHBH/PBAT filminde mükemmel bir sertlik-dayanıklılık dengesi sağlanmıştır. Çekme mukavemeti makine yönünde (MD) 33,0 MPa'ya ve enine yönde (TD) 23,5 MPa'ya ulaşmış, kopma uzaması %130'u aşmış ve yırtılma mukavemeti ise 110 kN/m'yi geçmiştir. Yaklaşık 1800 MPa kadar düşük bir Young modülü de ambalaj uygulamaları için uygun bulunmuştur. SEM incelemelerinde, yırtık numunelerinin esnek bir şekilde kırıldığına işaret eden, engebeli ve uzun bağlar oluşturduğunu ortaya çıkarmıştır. PBAT elastomerlerinin eklenmesinin temel sebebi, filmin dayanıklılığının artmasını sağlamaktır. DMA ve SEM analizlerinden, PLA, PHBH ve PBAT'nin kısmen uyumlu olduğu gösterilmiştir. PHBH içeriği arttıkça, PLA'nın eriyik ve soğuk kristalleşmesine teşvik edilmiştir. Enzimatik bozunma deneylerinin sonucunda, filmlerin iyi biyobozunurluğa sahip olduğunu göstermiştir. Tüm bu bulgular, yüksek biyolojik karbon içeriğine sahip biyobozunur ambalajların tasarımı ve üretimi için önemli çıkarımlar sunmaktadır. [19]

1.2 Tezin Amacı

Atık azaltma, atık bertaraf yöntemleri ve atık yönetim prensipleri konusunda dünya çapında standartlar oluşturulmakta ve çevreye daha az zarar verecek ileri teknolojik malzemeler geliştirilmektedir. Polimer malzemelerin bir kısmı geri dönüştürülebilir olsa da yaşam döngülerinin sonunda kesinlikle atık haline gelmektedir. Bu nedenle kullanılan polimerlerin doğaya zarar vermeyecek bir şekilde geliştirilmesi gerekmektedir. Biyoplastikler, biyolojik olarak parçalanabilir veya kompostlanabilir özellikleri nedeniyle mevcut plastiklerin yerini almaya başlamıştır. Ayrıca, plastik atıkların minimize edilmesi ve sürdürülebilir ambalaj çözümleri sunmak için petrol esaslı polimerlere alternatif olarak biyo esaslı polimer kullanımı üzerine son zamanlarda pek çok araştırmacının ve endüstriyel olarak da üretilebilirliği noktasında pek çok firmanın büyük ilgisini çekmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı, çevre dostu ve sürdürülebilir bir çözüm sunarak gıda/hijyen güvenliğini artırmak üzere antimikrobiyal özellikli biyobozunur esnek ambalaj filmlerinin geliştirilmesi ve detaylı karakterizasyonunun yapılmasıdır. Çalışmada, biyobozunur polimerler, doğal veya bakır esaslı metal organik kafesler gibi antimikrobiyal ajanlar kullanılarak hazırlanan ambalaj filmlerinin fiziksel,

kimyasal, mekanik, termal, optik, bariyer, morfolojik ve reolojik özellikleri incelenmiş olup, aynı zamanda bu filmlerin antimikrobiyal etkinlikleri değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, hijyen veya gıda endüstrisinde kullanılabilecek, çevresel etkileri minimize eden ve gıda ambalajları için gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatan inovatif esnek ambalaj çözümlerinin geliştirilmesine katkı sağlamaktır.

1.3 Hipotez

Antimikrobiyal ve/veya biyobozunur ambalaj filmleri, geleneksel poliolefin esaslı plastik ambalaj malzemelerine sürdürülebilir ve çevre dostu bir alternatif olarak geliştirilerek, esnek ambalaj endüstrisinde yaygın olarak kullanılabilir. Bu yeni nesil ambalaj malzemeleri, uygun üretim yöntemleri (çözelti döküm, üflemeli film ekstrüzyonu ve mikro ekstrüzyon) kullanılarak üretildiklerinde, geleneksel plastik ambalajların özellikle mekanik, optik ve bariyer özelliklerini karşılayacak veya aşacak nitelikte olabilir.

Belirtilen hipoteze uygun olarak yapılan çalışmaları film üretim yöntemine göre çözelti döküm, üflemeli film ekstrüzyonu ve mikro ekstrüzyon ile harman biyopolimerler elde edilip ısıyla sıkıştırma yöntemiyle elde edilen esnek ambalaj filmlerin fiziksel, kimyasal, termal, mekanik, optik, morfolojik, oksijen/su buharı geçirgenliği ve reolojik özellikleri açısından incelenmiştir.

2
ESNEK AMBALAJ FİLM TEKNOLOJİSİ VE SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK

2.1 Ambalajın Rolü ve Önemi

Ambalajın temel amacı, ürünleri korumaktır ve bu işlevi sayesinde toplum birçok fayda elde eder. Ambalaj, gıda ve diğer atıkları önlemeye yardımcı olur, malların üretim ve dağıtımında ölçek ekonomileri (bir işletmenin üretim hacminin artırmasıyla birlikte birim başına düşen maliyetlerin azalması) sağlar ve dünyanın her yerinde sağlık hizmetlerine erişimi kolaylaştırır. Zamanla evrimleşen ambalaj, günümüzde değişen değer zinciri ihtiyaçlarını karşılamak için daha geniş bir rol üstlenmiştir. Modern ambalajlar, ürün içeriği bilgileri, kullanım talimatları ve pazarlama mesajları gibi iletişim platformu işlevi görmektedir. Esnek ambalaj, bu dinamik pazarın zorluklarını en iyi karşılayan ve en hızlı büyüyen ambalaj türüdür. Bu büyümenin arkasındaki itici güç, sızdırmazlık, bariyer koruması veya kötüye kullanıma karşı direnç gibi spesifik ihtiyaçları maliyet etkin bir şekilde karşılayan tek ya da çok katlı film teknolojisidir. Bu teknoloji, farklı katların özel amaçlarla birleştirilmesine olanak tanır ve çeşitli üretim süreçleri ile desteklenir. Ayrıca, küresel ölçekte orta sınıfın genişlemesi, yaşlanan nüfus, doğrudan tüketiciye yönelik yeni dağıtım kanalları ve ambalajın çevresel etkisini azaltma ihtiyacı gibi makro eğilimler, esnek ambalaj teknolojileri hakkında daha derin bir anlayış gerektirmektedir. Bu bağlamda, esnek ambalaj, sürdürülebilirlik ve verimlilik açısından bilimsel veya endüstriyel olarak ambalaj geliştirenler için önemli bir odak noktası haline gelmektedir. [20]

Ambalaj, malların güvenli bir şekilde dağıtımına yardımcı olarak topluma önemli faydalar sağlar. En basit haliyle, bir kâğıt torba, ürünlerin taşınması veya depolanması için kullanılabilir. Ancak, modern ambalaj teknolojileri, ürünleri

sadece taşımakla kalmayıp, aynı zamanda onları koruma, tüketiciye bilgi sağlama ve pazarlama gibi çeşitli işlevlerle donatılmıştır. Bu gelişmiş özellikler, küresel ekonomiyi destekleyen kitlesel pazarlama faaliyetlerine olanak tanır.

Mühendislik perspektifinden bakıldığında, ambalaj, tüketici ürünü kullanmadan önce onun koruyucu kalkanı olarak işlev görür. Ambalajlamanın iki temel mühendislik hususu bariyer koruması ve kötüye kullanıma karşı dirençtir. Bariyer teknolojisi, paketin içeriğini dış etkenlerden koruyarak sızıntıyı önlemek, ışığı engellemek veya oksijen/su buharı gibi gazların geçişini sınırlamak için hermetik ambalajlar oluşturur. Ayrıca, gıda bileşenlerinin pakete geçmesini önlemek veya paketin bileşenlerinin gıdaya geçmesini engellemek de bu teknolojinin bir parçasıdır. Ambalaj, retort, radyasyon veya yüksek basınçlı pastörizasyon gibi yöntemlerle ambalajlama sonrası sterilizasyonu mümkün kılarak zararlı mikroorganizmaların büyümesini önlemeye yardımcı olur.

Ambalajın kötüye kullanımı, çeşitli şekillerde gerçekleşebilir. Ambalaj, içerdiği keskin ürünler tarafından yavaşça delinmeye maruz kalabilir. Dolum, elleçleme ve dağıtım süreçlerinde yüksek hızlı darbelere karşı dayanıklı olmalıdır. Nakliye sırasında meydana gelen titreşim, paketin tekrar tekrar esnemesine ve potansiyel olarak hasar görmesine neden olabilir. Ayrıca, soğuk veya sıcak depolama koşulları da paket üzerinde etkili olabilir. Paket, nakliye sırasında meydana gelen yükseklik değişikliklerinden kaynaklanan iç basınca da dayanabilmelidir. Tüm bu zorluklara karşı koyabilme yeteneği, paketin tasarımına entegre edilmelidir. Bu mühendislik çözümleri, ürünlerin hasarsız bir şekilde tüketiciye ulaşmasını sağlarken, üreticiye de maliyet etkin bir koruma sunar. [20]

Çeşitli plastik ambalaj film uygulamaları bulunmaktadır, ancak ambalaj ve ambalaj dışı olmak üzere genellikle iki kategoriye ayrılabilir. Ambalaj ürünleri ise tüketici ve tüketici dışı (ticari ve endüstriyel) ambalaj olarak ayrılır. Tüketici ambalajı birincil ambalaj olarak da adlandırılır ve ana işlevi ürünü korumaktır. Ticari ve endüstriyel ambalajlar ambalaj sisteminin bir sonraki seviyesindedir. Yaygın olarak kullanılan diğer terimler ikincil ve üçüncül ambalajdır. Ana amaçları kolay ve güvenli taşıma için birkaç birincil ambalajı bir araya getirmektir. Ambalaj dışı sektör tarım, inşaat, çöp torbaları, etiketler vb. filmleri içerir. Plastik malzemeye gelince, PE öncelikle hem ambalaj hem de ambalaj dışı uygulamalar için kullanılır. Tüketici ambalaj sektöründe, LDPE ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) en

yaygın kullanılanlardır, ardından PP ve PET gelir. Tarımsal uygulamalar ve tüketici dışı ambalajlar için LDPE en çok kullanılan malzemedir. Tüm tarımsal plastiğin üretiminin yaklaşık %60'ını, yaklaşık 502.000 tonunu oluşturur. [21]

Nihai ambalaj film yapısını tek katlı veya çok katlı olmak üzere iki ana gruba ayırarak incelenebilir. Tek katlı film, kalınlığı normalde 20 ila 200 mm aralığında olan PE, PP veya PET'ten yapılmış bir termoplastik polimer katından oluşur. Bu filmler genellikle üçüncül ve ikincil ambalaj üretimi (örneğin, streç film) ve daha az ölçüde tarım ve inşaat uygulamaları için kullanılır. Çok katlı filmlere gelince, yapıları polimerik (termoplastikler) ve polimerik olmayan malzemeler (kâğıt veya alüminyum folyolar) olabilen farklı sayıdaki katlarından oluşur. Modern teknolojiler kullanılarak 2 ila 17 katlı filmler yapmak mümkündür ve en önemli uygulaması birincil ambalaj üretimidir.

Şu anda dünya film üretiminin yaklaşık %17'si çok katlı filmlerdir. Dönüştürme işleminin amacı, polimer peletler veya film alt tabakaları biçimindeki ham maddeleri ürünün nihai yapısına dönüştürmektir. Hepsinin ortak bir bileşeni ekstrüzyondur. Bu, katı plastiğin bir kalıp vasıtasıyla bir film veya kaplamayla şekillendirilebilen bir eriyiğe dönüştürüldüğü ilk adımdır. Farklı esnek ambalaj film yapılarına ait kullanılan üretim teknolojileri ve uygulama alanları Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1 Esnek ambalaj film yapıları, üretim teknolojileri, film türü ve uygulama alanları [21]

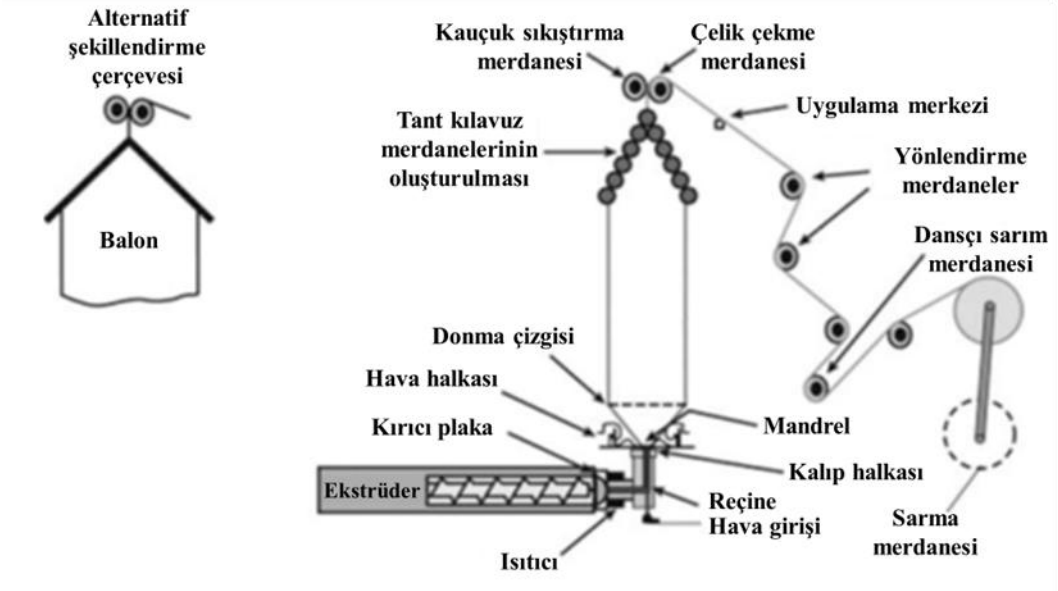
Film Yapısı	**Üretim Teknolojisi**	**Film Türü**	**Uygulama Alanı**
Tek katlı	Ekstrüzyon	Üflemeli Film	Çantalar, tarım ve inşaat filmleri, streç filmler, kutu astarları
		Döküm film	Tekstil ambalajı, çiçek sarma, kaplama substratları
Çok katlı	Ko-ekstrüzyon	Üflemeli Film	Gıda ve kimyasal ambalajlama
		Döküm film	Ambalajlama
		Kaplama	Şeker ambalajları, atıştırmalık poşetleri
		Laminasyon	Tıbbi ambalajlar, sos paketleri, çorba poşetleri, kablo sargıları
	Laminasyon	Tutkal	Gıda ambalajı, kapak folyosu, kimyasal depolama, dış mekân pozlama filmi

2.2 Esnek Ambalaj Film İşleme Yöntemleri

Esnek ambalaj film işleme yöntemlerini temel olarak üflemeli film ekstrüzyonu ve döküm film ekstrüzyonu olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

2.2.1 Üflemeli Film Ekstrüzyonu

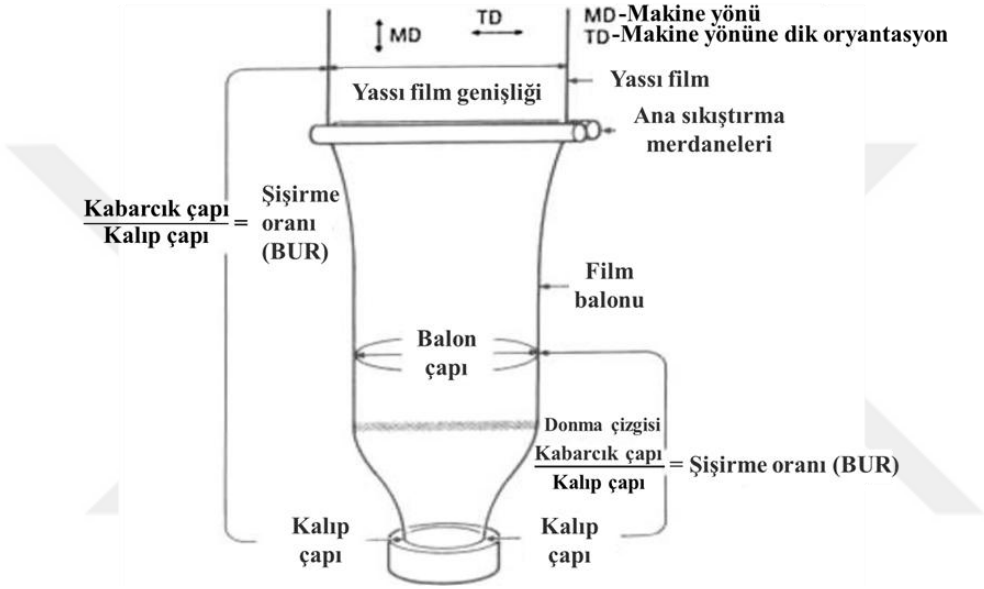
Ambalajlama, Avrupa'daki toplam plastik talebinin neredeyse %40'ı [22] ile dünyanın en yaygın polimer uygulaması olduğundan, Şekil 2.1'de taslağı çizilen üflemeli film işlemi, özellikle poliolefinlerin rol oynadığı en önemli film işleme yöntemlerinden biridir.



Şekil 2.1 Üflemeli film işleme hattının şematik gösterimi [22]

Genel olarak, üflemeli filmlerden talep edilen farklı gereksinimler bulunmaktadır. Örneğin, gıda ve perakende ambalaj uygulamalarında daha yüksek berraklığa ihtiyaç duyulurken, diğer endüstriyel uygulamalarda gerekli olamayabilir. Gıda ambalajlarından bazıları mukavemete ihtiyaç duyarken, diğerleri yırtılabilirlik, oksijen bariyeri, belirli gaz veya aromaya karşı nefes alabilirlik gibi özelliklere gereksinim duyabilir. Gıda ambalajı dışı uygulamalarda ise tarımsal ve hijyen filmleri gibi uygulamalarda, çok farklı optik, bariyer ve mekanik özelliklere ihtiyaç bulunabilir. Ambalaj filmlerinden beklenen özellikler sadece poliolefin filmlerin kalınlık değişimleri ile değil, kullanılan polimerin makromolekül zincir yapısı, polimer moleküler ağırlık dağılımı ve/veya film yapısı ile sağlanabilir.

Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilen üflemeli film işlemiyle ilgili terminolojik olarak (1) balon ve kalıp çaplarının oranı veya düzleştirme genişliğinin ve kalıp çapının 0,637 katının oranı ile verilen şişirme oranı (BUR); (2) ekstrüde edilmiş borunun üflemeli filmin son kalınlığına göre ölçüsel olarak azaltılmasıyla verilen çekme oranı (DDR) (üfleme işlemi sırasında eriyiğin kalınlık azaltılmasıyla bağlantılı olarak kafa boşluğunun genişliği ve bitmiş film kalınlığı oranı) BUR'a bölünür; çekme yönünde (makine yönü, MD) veya üfleme yönünde (enine yön, TD) ayırt edilebilen filmin yönelimi gibi terimler kullanılmaktadır.



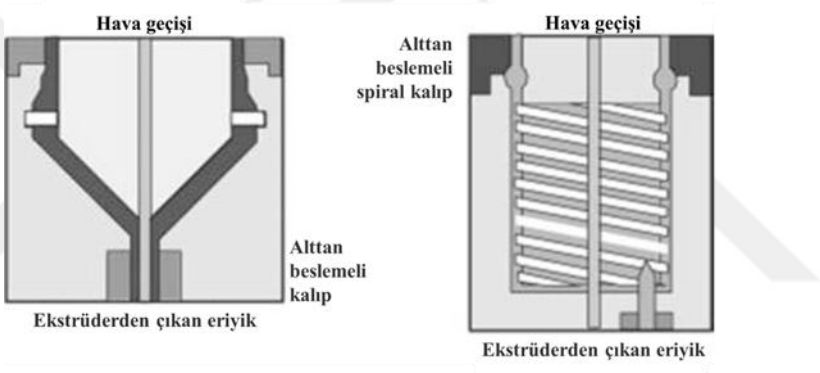
Şekil 2.2 Üflemeli film işleme yöntemi için seçilmiş terminoloji [22]

Üflemeli film ekstrüzyonu işleme yönteminde, polimer granüller eritilerek bir (tek katlı film) veya birkaç ekstrüder (çok katlı film) yardımıyla halka veya halka şeklindeki bir kalıptan geçirilir. Üfleme dikey olarak yukarı doğru gerçekleştirilir. Tek katlı filmlerin sınırlı özellikleri nedeniyle sınırlı uygulamalar için tercih edilmektedir. Diğer taraftan, çok katlı ko-ekstrüzyon teknolojileri, çeşitli uygulama taleplerine yanıt verirken bunların işlenmesi genellikle karmaşıktır ve özel olarak yapılmış bir hat gerektirir.

Kullanılan ekstrüderler genellikle düz delikli, yivli beslemeli olup, polimer ile namlu yüzeyi arasındaki sürtünmeyi artırır, ayrıca üretim hızlarının artırılmasıyla proses optimizasyonu için de kullanılabilir, özellikle yüksek viskoziteli poliolefinlerin, örneğin yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin proses kararlılığı artırıldığında, sıcaklığın düşürülmesi prosesin iyileştirilmesi için kullanılabilir.

Eriyik kalitesini veya malzeme kararlılığını sağlamak için, eriyik pompaları olarak da adlandırılan dişli pompalar, ekstrüder ucu ile kalıp kafası arasına yerleştirilebilir. Pompalar sayesinde daha kararlı, dalgalanmasız bir eriyik çıkışı sağlanır. Bu durum özellikle sürekli çok katlı ekstrüzyon prosesleri için hayati önem taşıyan mükemmel katman düzgünlüğünü garanti eder. Ayrıca, örneğin bariyer veya yapışkan bağlama katı (adhesive tie layer) hazırlama durumunda olduğu gibi, çok ince katlı ekstrüzyon prosesi için de önemlidir.

İnce film, ekstrüde edilmiş tüpten kalıp çıkışına doğru şişirilir. Üfleme film kalıpları, Şekil 2.3'te sunulduğu gibi genel olarak örümcek ve spiral tiplerde olabilir. Spiral kalıplar daha düzgün eriyik dağılımı sağladığı ve örümceğin mandreli tutması nedeniyle oluşan kaynak veya örgü çizgilerini ortadan kaldırdığı için, neredeyse eski kalıpların yerini almıştır. [22]



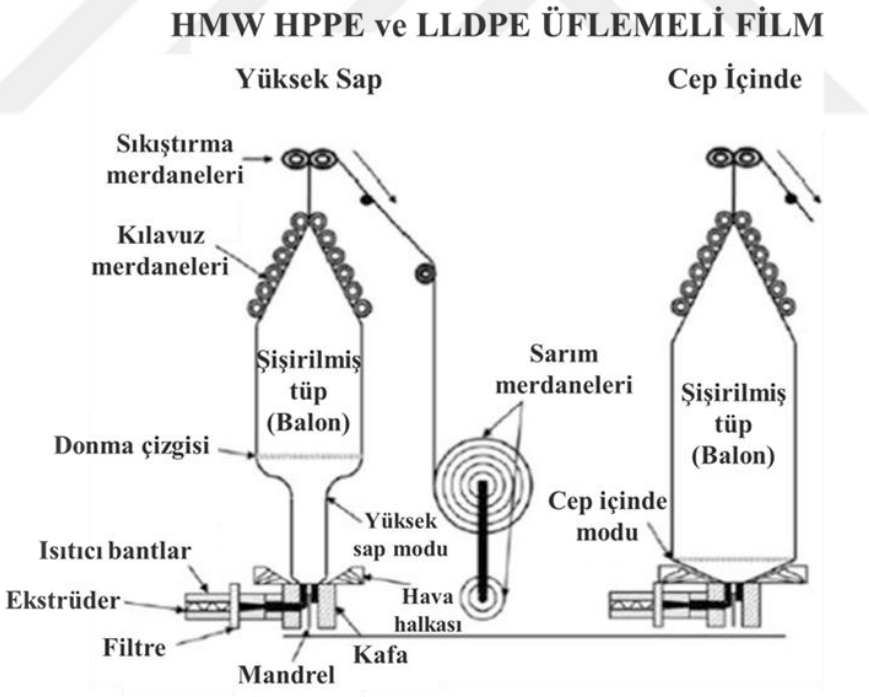
Şekil 2.3 Örümcek ve spiral üflemeli film kalıplarının şeması [22]

Ekstrüde edilen balon çapı iç hava yoluyla üflemeyle artarken (daha yüksek ürün verimliliği için sıcaklığı kontrol edilebilir), bu zamanda kalıptan çekilir ve balonun dışı da aynı anda soğutulur. Böylece kalıp ile donma çizgisi arasında nihai film oluşur ve bu, kalıptan ekstrüde edilen sıcak eriyik tüpünün aynı anda üflenmesi ve çekilmesiyle filmin eriyikten katı hale geçtiği nokta (***donma noktası***) olarak tanımlanır.

Ürün verimliliği, balonun soğutulmasıyla belirlenir. Yani, daha yüksek üretim hızı için daha yoğun soğutmaya ihtiyaç vardır. Polietilen filmlerin çoğu hava ile soğutulurken, polipropilen üflemeli filmler genellikle boru şeklindeki su söndürme (water quencing) yoluyla soğutulur. Hava soğutma verimliliği, genellikle iç basıncı korurken balonun içindeki havanın değiştirilmesiyle desteklenen çift hava halkası veya iç soğutma kullanılarak yoğunlaştırılır. Soğutma halkası hava akışını artırarak

soğutma oranı arttırılabilir ama bu durum genellikle balonun titreşimine ve balonu deforme eden kararsızlıklara neden olur. İşlenebilirliği ve film özelliklerini etkileyen balon kararlılığının yanı sıra donma çizgisi yüksekliği, balon hava sıcaklığı ve balon boyutlandırma kafesi gibi diğer faktörler bulunmaktadır. [22]

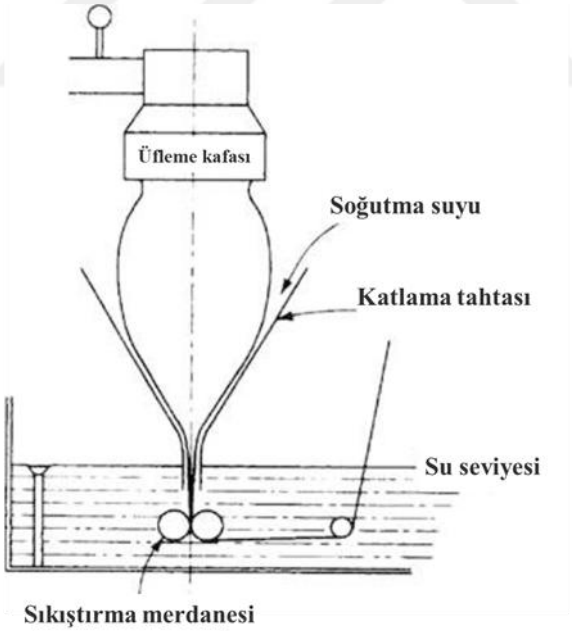
Şekil 2.4'te gösterildiği gibi, HDPE gibi doğrusal makromoleküllerin üflenmesi, film hatlarının tipik bir "***yüksek saplı***" balon şekline sahip olmasına neden olurken, diğer yandan dallı polimerler "***cep***" şekline üflenme eğilimindedir. HDPE üflemeli film hatları için önerilen sap yüksekliği, kalıp çapının 7 ila 9 katıdır. [22] Dahası, HDPE üflemeli film hatları, normalde 2-3'lük çok daha düşük BUR'larda çalışan LDPE ve doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) hatlarının aksine, optimum film özelliklerini elde etmek için gereken nispeten yüksek BUR oranlarına ulaşmak için genellikle küçük çaplı kalıplara sahiptir. Benzer şekilde, HDPE üflemeli film hatları için tipik kalıp boşlukları, LDPE ve LLDPE'yi dönüştüren geleneksel üflemeli film hatları için kullanılan kalıp boşluklarından (1,5-3 mm) daha dar olan 1,0-1,5 mm bölgesindedir.



Şekil 2.4 HDPE ve LDPE üflemeli balonun tipik şekli [22]

Balon yeterince soğuduğunda, sıkıştırma ve yönlendirme merdanelerinden geçirilerek sarıcıya çekilen katlama tahtaları tarafından düzleştirilir ve böylece katlama tahtasının tipi, sarıcının parametreleri ve nihai filmin gerilim kontrolü gibi

daha fazla işlem kararlılığı faktörü eklenir. Örneğin, PP durumunda, üfleme işlemi aşağı doğru gerçekleştirildiğinde, Şekil 2.5'te gösterildiği gibi, sıkıştırma merdaneleri soğutma suyu seviyesinin altına yerleştirilir. Sabit kalınlıkta şişirilmiş film üretmek neredeyse imkânsız olduğundan, özellikle endüstriyel uygulamada, sürekli üst üste geldikleri için ölçü değişiminin bir yerde birikmesini önlemek önemlidir ve bu da nihai silindirin kabul edilemez geometrisiyle sonuçlanır. Düzensizlikleri rastgele hale getirmek için farklı yollar kullanılarak, ekstrüderin salınımı, dönen veya salınımlı kalıp veya sıkıştırma sistemi, sarıcı ile dönen kule gibi daha yüksek veya daha düşük verimliliğe sahip birkaç temel yolla yerelleştirme sağlanabilir. Sonuç olarak, üretilen filmin daha fazla uygulanmasına dayanarak, son olarak ya düzleştirilmiş bir tüp olarak sarılır (dikişsiz torbalar gibi ürünler için), tek bir düz film oluşturmak için kesilir veya son rulo sarımı sırasında iki ayrı kata ayrılır. Ancak, daha önce filmi daha fazla kullanım ve dağıtım için ruloya sararken, poliolefinlerin polar olmayan yüzeyi genellikle korona, plazma veya diğer yüzey işlemlerinin yardımıyla değiştirilir. Bu da baskı, laminasyon, kaplama veya diğer bitirme işlemleri için çok önemlidir. [22]



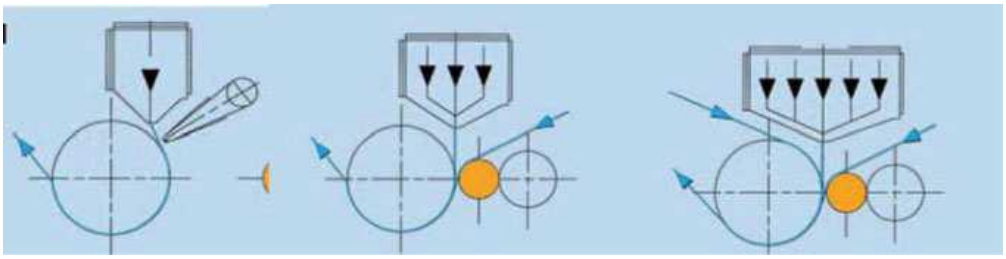
Şekil 2.5 Su ile söndürülmüş PP film üfleme için teknolojik çözüm [22]

İşleme sırasında uygulanan yüksek BUR oranları ile bağlantılı makromoleküllerin çift eksenli oryantasyonu durumunda, üflemeli filmin fiziksel özelliklerinin uygun bir şekilde dengede tutulmalıdır. Katı haldeki makromoleküllerin yüksek oryantasyon seviyesi, daha uzun gevşeme süresi nedeniyle işlenmiş eriyiğin düşük

sıcaklığı ile de garanti edilir. Polimer yapılarındaki farklılıklar (uzun yan zincirlerin olmaması) nedeniyle, HDPE filmlerin dengeli çift eksenli oryantasyonuna ulaşmak, LDPE veya LLDPE filmlerine kıyasla çok daha zordur. HDPE üflemeli film, uzun sap oluşturan kalıp çıkışından sonra makine yönünde yönlendirilirken, makromoleküllerin oryantasyonunun hala yeterli ısı eriyiğinde gevşemesi meydana gelir. Diğer taraftan, gerilmiş makromoleküllerin enine yönde oryantasyonu, son balon çapı korunarak üflemeden önce HDPE filminin önemli ölçüde soğuması nedeniyledir. Polimer eriyiği sapın tepesine ne kadar soğuk ulaşırsa, bitmiş üflemeli filmde o kadar yüksek miktarda TD oryantasyonu üretilir. Ayrıca, film daha yüksek sıcaklıkta işlenirse (makromoleküllerin gevşeme süresi daha kısadır), nihai ürünün TD yönelimi önemli ölçüde azalır. [22]

2.2.2 Döküm Film Ekstrüzyonu

Ambalaj filmleri üretmenin diğer bir yolu ise bunları soğutma merdaneleri kullanarak dökmektir. Bu üretim yönteminde Şekil 2.6'da gösterildiği gibi üretilen film ayrı bir film (tek katlı veya çok katlı) şeklinde ekstrüde edilebilir veya ekstrüzyon kaplama veya laminasyon işlemi sırasında bir örtü veya bağlayıcı katman olarak bir alt tabakaya bağlanabilir. Döküm film işleminin ilk prosedürü, ekstrüzyon kaplama ve laminasyon, film üfleme ile aynı şekilde çalışır. İlk adımda, kullanılan plastik malzemeler polimer eriyiğine aktarılır ve kullanılan ekstrüderlerin ve sonunda eriyik pompalarının yardımıyla şekil oluşturma kalıbına doğru iletilir.

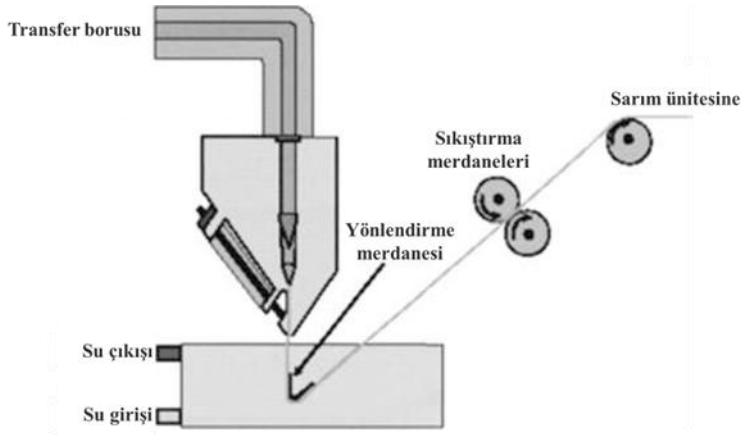


Şekil 2.6 Döküm, kaplama ve laminasyon üretim prosesinin şematik gösterimi [22]

Bununla birlikte, sonraki adımda polimer eriyiğinin akışı, sabit kesit profili, sabit basınç profili, işlenmiş malzemenin aşırı ısınma olasılığı ve maksimum sıcaklık homojenliği ile düzgün eriyik akışı sağlamak için dar açıklıklı düz geniş kalıp kullanır- son form olan ince sıcak filme dönüştürülür. Kullanılan düz kalıp genellikle kalıp gövdesi, ısıtıcılar, besleme bloğu, mandrel, kalıp açıklığını

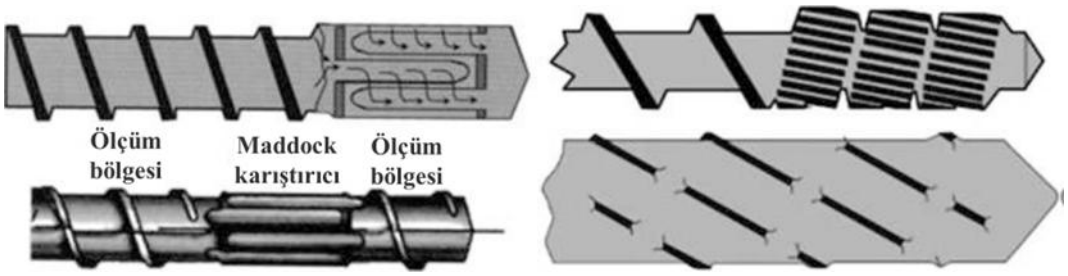
ayarlamak için kalıp dudakları veya çenelerinden oluşur, böylece film kalınlığı homojenliğini kontrol eder ve akışa karşı optimum direnç oluşturur. Modern besleme bloğu teknolojisi, bir ekstrüderden gelen akışın son ko-ekstrüderde iki veya daha fazla kata bölünmesine izin verdiğinden, kullanılan ekstrüder sayısı, gerekli kat sayısından ziyade ekstrüde edilen farklı malzemelerin sayısına göre belirlenir. Örneğin, yüksek bir oksijen bariyeri elde etmek için poliolefin film yapısının etilen vinil alkol (EVOH) gibi ko-ekstrüde edilmiş bir polimer katını içermesi gerekir. Ko-ekstrüde edilmiş filmler tipik olarak yedi katlıya kadar içerse bile, son zamanlarda daha fazla katlı yapılar yaygınlaşmaktadır. [22]

Ekstrüde edilmiş film, bir ağ olarak bilinir ve kalıptan çıktıktan hemen sonra söndürülür, çünkü genellikle hava bıçağı yardımıyla temperlenmiş soğutma silindirine preslenir ve potansiyel olarak soğutma silindiri kısmen su banyosuna daldırılır veya Şekil 2.6'da şematik olarak gösterildiği gibi örneğin gıda ve perakende ambalaj uygulamalarında mükemmel delinme direnci ve şaşırtıcı optik özelliklere sahip ısıyla sızdırmazlık filmi sağlayabilen daha yüksek amorf seviyesi nedeniyle önemli avantaj yönleri olarak bilinir. Ayrıca, üretilen filmin kalitesi, eriyik kalınlığının homojenliği, kalıp çıkışındaki eriyik hızı profili ve yüzeyinde çukurlaşma veya düzensizlikler olmadan çok pürüzsüz olması gereken soğutma silindirinin kalitesiyle doğrudan bağlantılıdır. Filmin bir tarafının soğutma silindiriyle teması nedeniyle, üretilen filmin her iki tarafında farklı yüzey özellikleri beklenebilir. Şekil 2.7'de gösterildiği gibi, soğutma silindiri yerine su banyosu kullanılırsa, eriyiğin her iki tarafında aynı anda söndürülmesi, filmin her iki tarafında da çok benzer yüzey özelliklerine sahip olacak şekilde işlenmesini sağlar.



Şekil 2.7 Döküm filmin su banyosu soğutma sisteminin şematik görünümü [22]

Bu teknolojiler için ayarlanan sıcaklık, film üflemenin aksine oldukça yüksek olabileceğinden (özellikle ekstrüzyon kaplama ve laminasyon sırasında 300 °C'ye kadar), maksimum sıcaklık kontrolü ve homojenliği (genellikle en az 20 cm'de bir ısı bölgesi) sağlamak gerekir. Özellikle yüksek işleme hızı altında ince film üretimi için, örneğin polipropilenin gıda veya yeterli optik özellik gereksinimleri olan diğer uygulamalar için işlenmesi durumunda, polimer eriyiğinin verimli homojenizasyonu çok önemlidir. Ekstrüderden veya ekstrüderlerden düz kalıba çıkan polimer eriyiğinin sıcaklık homojenliğini artırmak için çeşitli tipte karıştırma elemanları kullanılabilir ve bazı örnekler Şekil 2.8'de gösterilmiştir. Genel olarak, iki temel tipte karıştırma bölümü vardır, biri genellikle bariyer vidalarına benzer şekilde yüksek basınç değişimlerinin yanı sıra, erimiş malzemeler dar aralıklardan akarken yüksek kayma gerilmeleri nedeniyle ekstrüzyon işlemi sırasında moleküler ağırlıkta önemli bir azalmaya neden olan dağıtıcı karıştırmalı (ör. Maddock karıştırıcı) ve diğeri genellikle daha fazla işlenmiş malzeme seçimi göz önünde bulundurulduğunda akışın bölünmesi ve yeniden yönlendirilmesi için gereken uzama karıştırma elemanlarına dayanmaktadır. [22] Bir diğer kritik husus, hacim akışındaki küçük değişimlerin bile (%1 kadar düşük) genellikle kararsız titreşimli akışa neden olması nedeniyle ekstrüderde eriyiğin sabit akışının sağlanmasını kapsar. Akış kararlılığı doğrudan ekstrüderlerin geometrisi ve işleme koşullarının yerleşmesiyle yönlendirilir.

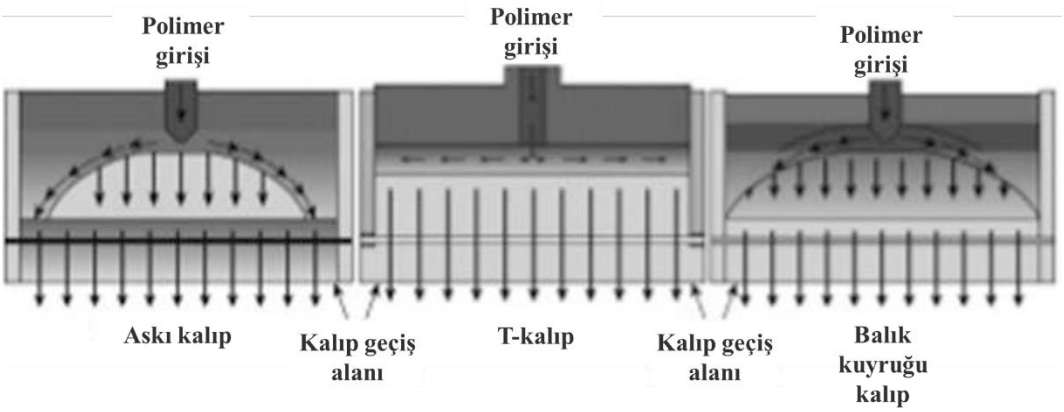


Şekil 2.8 Ekstrüzyon vidalı karıştırma elemanları; Maddock karıştırıcı, Saxton karıştırıcılar [22]

Ekstrüder tasarımının yanı sıra, uygun ağ kalınlığının homojenitesi ve hız profili, sorunsuz ve etkili üretimi garanti eden bir diğer önemli faktör olan kalıp tarafından yönlendirilmesidir. İlk olarak, filtrasyon sistemi, örneğin yetersiz dolgu karışımı ve/veya ekstrüzyon işlemi sırasında jel oluşumu nedeniyle eriyik kirliliklerinin aşağı akışa geçmesini önlemek için kullanılır. Eriyik kontaminasyonunu önlemek için bu aşamada kontrol zorunludur. En yaygın filtreler, metalik ağlar içerenlerdir. Filtre gövdesini barındıran kasa, ekstrüzyon işlemi tarafından ortaya çıkan maksimum basınç koşulu altında polimer akışının uyguladığı kuvvetleri taşıma kapasitesine sahiptir. Ekran paketinin değiştirilme süresini en aza indiren sürekli yenilenen ekran değiştiriciler avantajlı bir şekilde entegre edilebilir. [22]

Besleme bloğu sistemi kullanılıyorsa, genellikle eriyik transfer adaptörleri vasıtasıyla bağlı ekstrüderlerden beslenir. Bu ısıtılmış ve genellikle yalıtılmış bağlantılar, yalnızca ısıtma elemanlarının optimum boyutu değil, aynı zamanda boruların çapı ve uzunluğu açısından da aktarılan malzeme miktarı açısından önerilmelidir. Burada, artan çapın bile basınç tüketimini olumlu etkileyebileceği, uzun kalan sürenin bozulma eğilimini artırabileceği olasılığı bulunmaktadır. Besleme bloğu önerisiyle ilgili olarak, seçici tapa veya makara ile donatılmış değişken besleme bloklarının daha fazla üretim verimliliği sağlayabileceği, yani daha geniş bir malzeme portföyünün kalıp kullanılarak işlendiği veya hazırlanan filmin son özelliklerini değiştiren çeşitli katkı maddelerinin eklendiği durumda, sabit besleme bloğu geometrisinin proses açısından daha güvenilir ve kararlı olduğu, hatta ekstrüde edilmiş profil parametreleri değiştirildiğinde mekanik olarak değiştirilmeleri gerekebileceği vurgulanmalıdır. Bununla birlikte, optimum ko-ekstrüde film üretiminin, besleme bloğunun düzgün tasarlanmış bir kalıbın geri kalanıyla birleşmesine bağlıdır. Askı, balık kuyruğu veya T (genellikle kaplama ve laminasyon için kullanılır) şekilli manifolda sahip uygun şekilde tasarlanmış düz

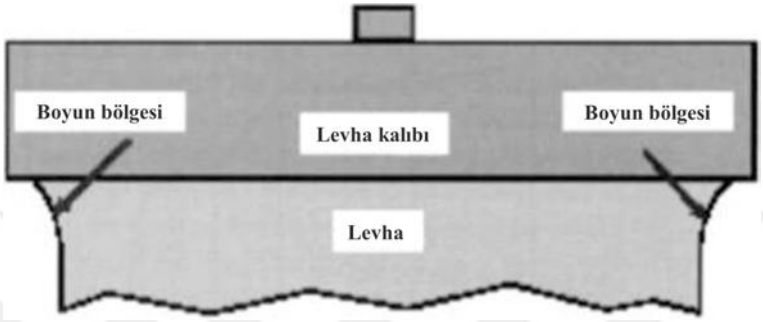
bir kalıp (Şekil 2.9), her bir katmanın eriyik akış dengesizlikleri olmadan, besleme bloğu oranında birlikte ekstrüde edilmiş malzeme katmanlarının lamine yayılmasını sağlamalı, kalıp dudak genişliği tarafından yönetilen uzantıya veya ek olarak bir güverte sistemiyle sınırlandırılmalıdır. Ayrıca, eriyik kalma süresi boş yere uzatılmamalı, böylece bozulma sorunları veya bazı durumlarda katmanlar arasında istenmeyen ısı transferi önlenmelidir. Ve son olarak, takip edilen bir diğer husus, sadece eriyik sıcaklığındaki herhangi bir değişiklik değil, aynı zamanda basınç dengesizliği de kalıptan çok az veya hiç sönümleme olmadan ve potansiyel ağ işleme sorunlarına neden olarak geçirildiğinden, bir basınç düşüşünü sabit ve ekstrüzyon standart seviyesinin altında tutulmalıdır. Üretilen filmlerin kalitesini artırmak için akıştaki kaçınılmaz değişikliklerin ve kalıp işleme sınırlamalarının üstesinden gelmek için çeşitli ayarlamalar kullanılabilir. Bu nedenle, kalıplar genellikle manifold bölümünde eriyik akış korelasyonu (basınç düşüşü ve kesme hızı) için ayarlanabilir boğaz veya kısıtlama çubukları ve terminal bölümünde ayarlanabilir dudaklarla donatılmıştır. Kontrolü ayarlamak için çeşitli tipte cıvatalar mevcuttur. Bunlar yalnızca itme/itme-çekme cıvatalarının yardımıyla manuel olarak ayarlanabilir veya otomatik ayarlama sistemleri ısıtılmış/soğutulmuş cıvataları (yalnızca itme/itme-çekme) kullanır. [22]



Şekil 2.9 Askılık, T ve balık kuyruğu şekilli ekstrüzyon kalıp geometrisi [22]

Ağ kalıp aralığından çıktığında, kalıp dudaklarındaki soğutma silindiri sarım hızı ve ekstrüzyon ürünü oranı nedeniyle hava aralığında gerilir, bu sadece soğutma silindiri üzerindeki filmin kalınlığını belirlemekle kalmaz, aynı zamanda "boyun içeri" nedeniyle erimiş ağın daralmasını da belirler (Şekil 2.10). Kenar profili homojensizliği mevcut olduğundan, genellikle kenarların merkeze kıyasla kalınlaşması bahsedilen boyun içeriden dolayıdır ve/veya ko-ekstrüzyon

durumunda katların düzensiz oluşumu, işlenmiş malzemelerin viskozitesindeki çeşitlilikten kaynaklanan kapsülleme olgusuyla bağlantılıdır [22], bunları filmin geri kalanından ayırmak önemlidir. Modern düz kalıp teknolojisi film kenarlarının kesilmesiyle ilgili sorunları en aza indirmiş olsa da özellikle ko-ekstrüzyon işlemi kullanılarak yapılan çok katlı film üretiminde, kesilen malzemenin geri dönüştürülüp aynı film üretiminde tekrar kullanılamaması nedeniyle oluşan israfa bağlı dezavantajlar hala mevcuttur.



Şekil 2.10 Ağ boyun içeri yapısının şematik gösterimi [22]

Döküm poliolefin filmler genellikle yüksek parlaklık, parlak optik, mükemmel ısı sızdırmazlık performansı ve iyi boyutsal kararlılık ile karakterize edilir. Bununla birlikte, daha önce de belirtildiği gibi, işlem, normalde yönlendirilmemiş veya hafif tek yönlü yönlendirilmiş yapı ile gerçekleştirilen üretilen filmin elde edilen yönelimi nedeniyle film üflemeden önemli ölçüde farklıdır. Döküm işlemi, üfleme işlemine kıyasla çok daha uygun düzgün film kalınlığı dağılımını garanti ederken, azaltılmış yönelim seviyesi nedeniyle elde edilen mekanik özellikler daha düşüktür. Bu nedenle, örneğin selofan ikamesi gibi daha yüksek çekme mukavemeti ve sertliğe, daha iyi optik ve bariyer özelliklerine sahip filmler talep edilmektedir, tek eksenli ve çift eksenli yönlendirilmiş filmlerin üretimi, tenter çerçeve fırınından oluşan modifiye edilmiş işlem ve özelleştirilmiş üretim hattı kullanılarak mümkündür. Tenter-çerçeve sürecinde, ekstrüde edilmiş söndürülmüş ekstrüder ürünü, MD'de yeniden ısıtıldıktan sonra gerilir ve bu, TD'de ardışık germe ile bir dizi temperlenmiş yönlendirme silindiri veya klipsli ray kılavuzlu bir zincir yardımıyla hava ısıtmalı tenter-çerçeve ünitesinde tek adımlı iki eksenli germe kullanılarak gerçekleştirilir. [22] Tenter-çerçeve sürecine dayanan iki eksenli yönlendirilmiş film hatları bile çok büyük ve karmaşık olma eğilimindedir; PP film üretimi için çoğunlukla çift balonlu işleme tipi hatlarda kullanılırlar.

Poliolefin filmlerin tipik uygulamalarından biri, bunları, eşit aralıklı bıçak sırası ile film kesilerek eriyik söndürme işleminden sonra hazırlanan bantlar biçiminde kullanmaktır. Bantlar, hazırlanmalarından sonra genellikle, yüzey hızı bantların hızından daha yüksek olan ince taneli zımpara kâğıdı ile bir dizi rulodan geçirilerek parlaklık kaybı için aşındırılır. Ortaya çıkan aşınma hem parlaklığı azaltır hem de iplikten ipliğe sürtünme katsayılarını artırır. Bantlar daha sonra ısıtılır ve nihai ürün için gerekli çekme özelliklerine bağlı olarak 5:1 ile 18:1 oranlarında çekilir ve genellikle iplik eksenine paralel birden fazla kısa kesim veya bölme yoluyla fibrile edilir, bu da çekilen bandı keskinleştirilmiş pim sıraları olan bir silindir üzerinden geçirerek gerçekleştirilir, bant penetrasyonundan sonra onu fibrilatör silindirinin hız oranı ve ipliğin hareketi tarafından verilen bir uzunlukta keser ve bir "balık ağı" deseniyle sonuçlanır. Çekmeden sonra, bantlar son olarak çekme gerilimlerini nihai ürünün talep edilen özelliklerine göre gevşetmek için yeniden ısıtılır. [22]

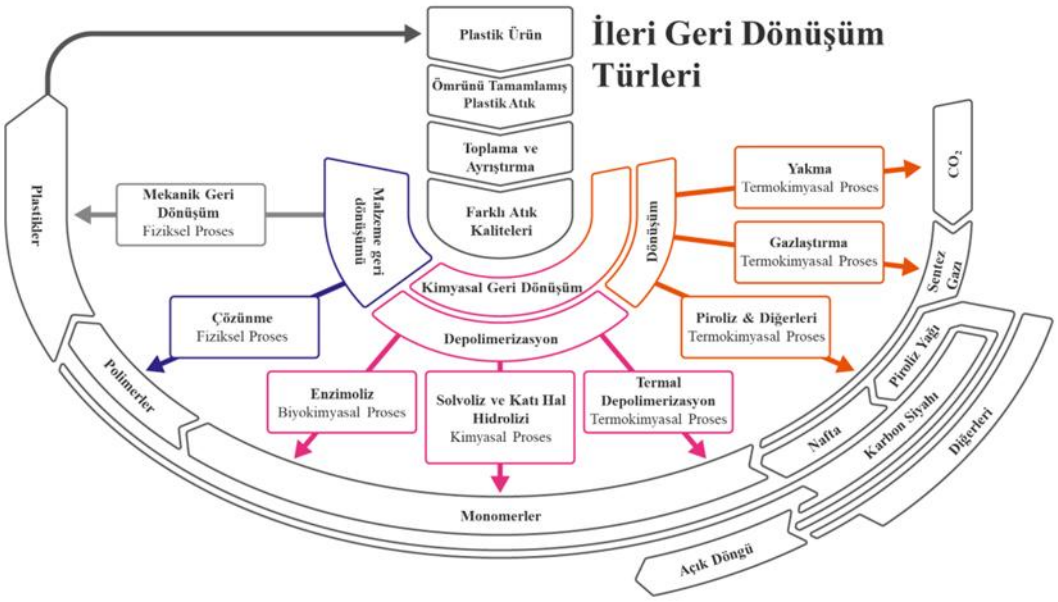
Döküm filmlerin bir diğer kullanımı da bunları ardışık laminasyon amaçları için kullanmaktır. Ekstrüde polimer eriyiğinin ince bir tabakasının bir alt tabakaya (genellikle kâğıt, alüminyum folyo veya plastik film) kaplandığı ekstrüzyon kaplama işleminin aksine, laminasyon işleminde, erimiş ekstrüde polimer tabakası, alt tabakanın önceden ısıtılmış ve önceden hazırlanmış örtü döküm filmine yapışması için kullanılır. Ekstrüzyon laminasyonu ve kaplamanın işleme koşulları çok benzerdir ve döküm film ekstrüzyonuyla karşılaştırıldığında birkaç fark tespit edilebilir. Laminasyon genellikle daha yüksek üretim hızında ve düz kalıp ile soğutma silindiri arasındaki daha uzun mesafeyle gerçekleştirilir. Daha önce de belirtildiği gibi, polimer eriyiğinin sıcaklığı oldukça yüksektir (≈300 °C). Polimer kararlılığının korunması bile işleme açısından önemlidir ve olası orta düzeyde malzeme oksidasyonu, alt tabakaya yapışmasını olumlu yönde destekler. [22] Bununla birlikte, daha yoğun gerilme ile polimer eriyik indirgemesinin viskozitesi, daha büyük hava boşluğu nedeniyle polimer eriyik mukavemeti üzerinde artan gereksinimle bağlantılıdır. Eriyik mukavemetinin artışı, genellikle belirgin gerinim sertleştirme davranışı olarak ifade edilir ve üflemeli film işleminde olduğu gibi çok arzu edilir, örneğin otoklav LDPE durumunda olduğu gibi daha yüksek uzun zincirli dallanma seviyesine sahip malzemelerin eklenmesiyle, yüksek enerjili radyasyon kullanılarak polimer işlenmesiyle veya örneğin az miktarda peroksit gibi işleme çapraz bağlama maddesinin kullanılmasıyla elde edilebilir.

2.3 Esnek Ambalaj Sektöründe Yeşil Dönüşüm ve Sürdürülebilirlik

2.3.1 Atık Yönetimi ve Geri Dönüşüm Yöntemleri

Termoplastik pazarı, 1950'lerden beri özellikle ambalaj sektörüne yönelik (bu pazarın ≈ %40'ı oluşturan) çok yönlülüğü ve benzersiz özellikleri nedeniyle sürekli büyümeye devam ediyor. Yüksek mekanik performans, düşük maliyetle gaz bariyeri özellikleri gibi temel gereksinimlerini karşılamaktadırlar. Modern toplum, diğer alternatiflerine kıyasla olağanüstü ve eşsiz özellikler ve avantajlı işleme yöntemleri sundukları için fosil esaslı polimerlerin gelişimiyle şekillenmiştir. Ancak, sera gazı emisyonlarının ve deniz kirliliği gibi çevresel sorunlar nedeniyle termoplastik atıkların azaltılması gerekliliği gibi yeni zorlukları meydana getirmiştir. Evsel atıklardaki termoplastik oranının yaklaşık %14 olduğu tahmin edilmekte [23, 24] ve bunun küçük bir kısmı geri dönüştürüldüğü için önemli bir kısmı yine dünya genelinde çöplüklere gitmektedir. [25] Bu durum çok miktarda polimerin ömrünün sonunda değerlendirilmediği için çevreye dağıldığı ve nano/mikro plastik oluşumunu arttırdığı anlamına gelir. Fakat, polimer esaslı bir ambalajı örneğin kâğıt esaslı bir malzeme ile değiştirmek, göreceli negatif yaşam döngüsü analizi (LCA) sonuçlarına göre genellikle çevresel olarak daha kötü sonuçlar doğurur.

Ancak, polimer bazlı ambalajı başka bir malzemeyle değiştirmek, örneğin kâğıt bazlı ambalajın nispeten olumsuz LCA ile gösterildiği gibi, genellikle çevresel olarak daha kötü sonuçlar doğurur. [26-28] Bu nedenle, termoplastik atık yönetiminde atıkların toplanması, ayrılması ve geri dönüşüm teknolojilerini geliştirme yönündeki araştırmalar giderek daha fazla ilgi çekmektedir. Geri dönüşüm teknolojilerinin temel çalışma prensiplerine göre kapsamlı incelenmesi Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11 Mevcut geri dönüşüm teknolojilerinin temel çalışma prensiplerine göre kapsamlı incelemesi [29]

Yine de her atık yönetimi seçeneğinin, Şekil 2.12'de gösterildiği gibi, henüz hafifletilmemiş veya en azından azaltılmamış bazı dezavantajları vardır. Bu bağlamda, biyolojik olarak parçalanabilir ambalajın geliştirilmesi, termoplastik atıkla başa çıkmanın alternatif bir yolu olarak ortaya çıkmıştır. [30]



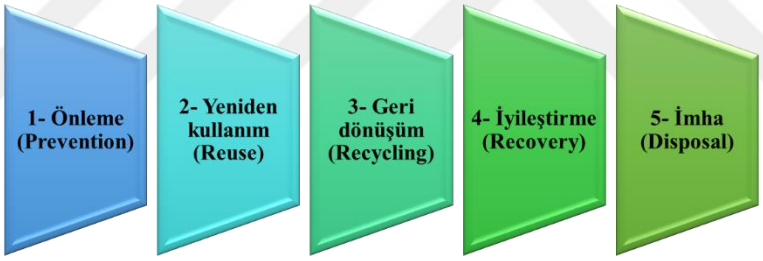
Şekil 2.12 Yaygın termoplastik atık yönetimi seçenekleri ve bunların dezavantajları

Biyolojik bozunma, doğru ve akıllıca yönetildiği takdirde bir yaşam sonu seçeneği olabilir. Yeni ürünler üretmek için malzemelerin yeniden kullanımına izin vermese de biyolojik bozunma sonucunda tarım için kompost ve anaerobik sindirim durumunda biyogaz gibi değerli yan ürünler sağlar. Ayrıca, fosil esaslı kaynakların tükeneceği tehdidine karşı yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyo esaslı polimerlere olan ilgili önemli ölçüde arttırmıştır. Bu kapsamda, farklı makromoleküler yapıya sahip çok çeşitli biyolojik olarak parçalanabilir ve biyo

esaslı polimerler bulunmaktadır. [31-34] İlgili pazarlar büyümeye devam etmesine rağmen ambalaj pazarında gerçek bir devrim yaratmadan önce üstesinden gelinmesi gereken birkaç sorun bulunmaktadır. Mevcuttaki biyolojik olarak parçalanmayan ve biyolojik esaslı olmayan polimerlerin güçlü teknik performansına ulaşmak ve ötesine geçmek, uygun kullanım ömrü tesislerine (örneğin, kontrollü kompostlama tesisleri) erişim sağlamak, en düşük çevresel etki ve düşük maliyet biyolojik olarak parçalanabilir ve biyolojik esaslı ambalajların geliştirilmesindeki en büyük zorluklardan birkaçıdır.

2.3.2 Biyoplastikler için Atık Yönetimi ve Geri Kazanım

Verimli atık yönetimi, Avrupa Komisyonu'nun kaynak açısından verimli bir Avrupa ve onun döngüsel ekonomi vizyonu olan amiral gemisi politika hedefi için bir anahtardır. Avrupa Birliği (AB) Atık Çerçeve Direktifi (2008/98/EC, WFD), kaynakları koruma yeteneklerine göre farklı atık işlemlerini sıralayan beş adımlı bir atık hiyerarşisi tanımlar (Şekil 2.13). Bu hiyerarşi, biyoplastik atıklar da dahil olmak üzere her türlü atık için geçerlidir. [35]



Şekil 2.13 AB Atık Çerçeve Direktifine göre atık hiyerarşisi [35]

Biyoplastik, sürdürülebilir ve yenilenebilir biyokütlenin verimli bir şekilde kullanılmasını sağlar ve yeniden kullanım ve geri dönüşüm için birçok seçenek sunarak, Avrupa Komisyonu'nun kaynak açısından verimli bir Avrupa'ya yönelik politika hedefine ve döngüsel ekonomi vizyonuna katkıda bulunur.

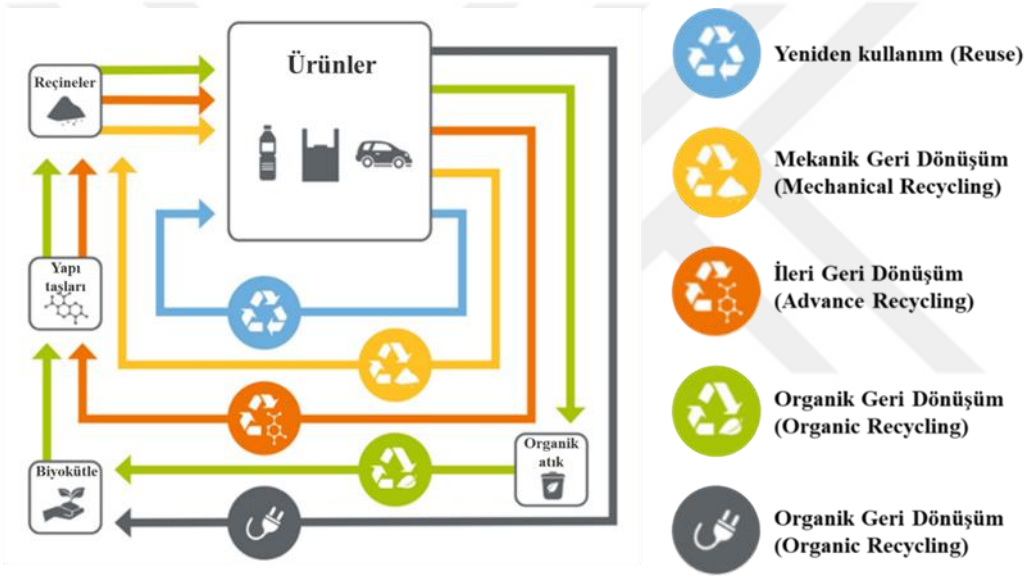
Biyoplastik malzemelerin özellikleri geniş bir aralığa sahip olduğu için onları çok farklı uygulamalarda kullanılmaya uygun hale getirir. Biyoplastikler, fosil esaslı plastiklere kıyasla daha düşük karbon ayak izi ürünleri ve ek kullanım ömrü seçenekleri sağlamak gibi çevresel hedeflere ulaşmada önemli bir rol oynar.

1- Önleme

Atık hiyerarşisinin bu adımında ve kaynak kullanımını en aza indiren üretim süreçlerini içerir. Tıpkı geleneksel plastikler gibi, biyoplastikler de bu gereksinimleri karşılamak için sürekli olarak geliştirilmeye devam etmektedir. Ayrıca, biyoplastikler örneğin taze ürünlerin raf ömrünü uzatmak ve dolayısıyla gıda israfını azaltmaya yönelik ambalajlar gibi farklı alanlarda yenilikçi çözümler sunmaktadır.

2- Yeniden Kullanım

Biyoplastikler için yiyecek kapları, yeniden kullanılabilir kahve kupaları ve taşıma çantaları gibi birçok yeniden kullanım senaryosu bulunmaktadır (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Biyoplastikler için farklı kullanım ömrü alternatiflerine göre malzeme döngüsü modeli [35]

3- Geri dönüşüm

Bir ürün için çevresel etkisini en aza indirdiği bilimsel olarak kanıtlanmış, etkili ve uygun bir kullanım ömrü sonu çözümü düşünülerek tasarlanmalıdır. Herkese uyan tek bir çözüm yöntemi yoktur. Bu nedenle, tüm geri dönüşüm yöntemleri birbirini tamamlar. Bu yöntemlerden birinin tercihi belirli uygulamaya, coğrafi konumuna, mevcut atık yönetimi sistemlerine (toplama ve ayırma sistemleri), geriş dönüşüm teknolojisine ve geri dönüştürülmüş ürünün piyasa değerine bağlıdır.

Kaliteli bir ürün elde etmek için geri dönüşüm için ürün tasarımı, toplama, ayırma ve en etkili geri dönüşüm akışlarının tanımlanması gerekmektedir. Geri

dönüştürülmüş ürünlerin istenmeyen kirlenmesi malzeme türünden bağımsız olarak kötü ayırma işleminin bir sonucudur. Yüksek seviyede kaliteli geri dönüşüm akışı elde etmek için geri dönüşümün tasarım, toplama ve ayırmada iyileştirme yapmaya ihtiyacı bulunmaktadır. Biyoplastikler için mekanik geri dönüşüm, organik geri dönüşüm ve ileri ya da kimyasal geri dönüşüm olmak üzere farklı geri dönüşüm yöntemleri bulunmaktadır.

a. Mekanik geri dönüşüm:

Günümüzde üretilen biyoplastiklerin önemli bir bölümü mekanik olarak geri dönüştürülebilir özelliktedir. Fosil esaslı muadilleriyle kimyasal ve fiziksel olarak aynı olan ancak fosil esaslı kaynaklar yerine biyo esaslı kaynaklardan üretilen biyo esaslı plastiklere, biyo-PE veya biyo-PET gibi "***drop-in malzemeler***" denir. Fosil esaslı muadillerine göre farkı, polimerlerin kısmen veya tamamen biyokütleden türetilmesi ve fosil esaslı alternatiflerine göre önemli ölçüde daha düşük karbon ayak izine sahiptir. Bu malzemelerden üretilen ürünler fosil esaslı muadilleriyle beraber geri dönüşüm akışına dahil edilebilirler (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 Mekanik geri dönüşüm [35]

Biyo-PE veya biyo-PET gibi drop-in malzemelerin yanı sıra, PLA veya polietilen furan-2,5-dikarboksilat (PEF) gibi mekanik olarak geri dönüştürülebilen diğer biyobazlı plastikler de bulunmaktadır. Bu tip malzemeleri atık akışında diğer plastiklerden bugün AB genelinde de uygulanan NIR (yakın kızılötesi) teknolojisiyle de yapılması mümkündür.

b. Organik geri dönüşüm

Plastik atıklar biyolojik atıklarla karıştırıldığında mekanik geri dönüşüm ne plastikler ne de biyolojik atıklar için mümkün değildir. Kompostlanabilir plastiklerin kullanımıyla karışık atık organik geri dönüşüm için uygun hale gelir. Böylelikle, biyolojik atık diğer geri dönüşümden ve çöplüklerden uzaklaştırılarak ayrı toplanmasını kolaylaştırır. Bu durum daha değerli kompostun oluşturulmasını sağlar (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 Biyokütlenin daha değerli kompost malzemeye dönüştürülmesi [35]

Organik geri dönüşüme uygun olabilmek için, ürün ve malzemelerin endüstriyel kompostlanabilirlik konusunda Avrupa normu EN 13432'nin katı kriterlerini karşılaması gerekir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 Organik geri dönüşüm [35]

c. İleri geri dönüşüm

Kimyasal geri dönüşüm genellikle ileri geri dönüşüm olarak adlandırılan depolimerizasyon, piroliz, gazlaştırma ve diğerlerini içermektedir. Teknik veya ekonomik sebeplerle mekanik geri dönüşümün mümkün olmadığı durumlarda polimerler için tamamlayıcı bir seçenektir.

Hidroliz gibi depolimerizasyon teknolojileri bir polimerin yapıldığı yapı taşlarını veya monomerlerini geri kazanıldığı proseslerdir. Elde edilen bu monomerler, daha sonraki üretim süreçleri için mevcut polimerizasyon proseslerinde saflaştırılarak yeniden kullanılabilir hale getirilir. Bu teknoloji biyopolimerler içinde geçerli olup, PBAT ve PBS gibi biyoplastiklere uygulanması mümkündür (Şekil 2.18).

Biyo esaslı plastiklerin ileri geri dönüşümü sayesinde biyojenik karbonu daha uzun süre döngüde tutarak küresel biyo ekonomiye katkıda bulunur ve daha az fosil kaynağı kullanımı değil, aynı zamanda daha kaliteli biyo esaslı plastik üretmek için daha az yenilenebilir kaynak gerektirir.



Şekil 2.18 İleri geri dönüşüm [35]

4- Geri kazanım

Enerji geri kazanımı

Mekanik, ileri veya organik geri dönüşümün uygun olmadığı koşullarda AB atık hiyerarşisine göre biyo esaslı plastikler için en iyi seçenek enerji geri kazanımlı yanmadır. Bu şekilde yenilenebilir enerji üretilir. Biyo esaslı malzemeler fosil esaslı malzemelere kıyasla bitkiler tarafından başlangıçta tutulan karbondioksiti serbest bıraktığı için kullanım ömrü sonunda atmosfere ek karbon salınımı yapmaz. Dahası, net sıfır CO_2 ekonomisine katkı sağlar. Bu durum, fosil esaslı plastik yakma prosesine göre daha avantajlıdır. European Bioplastics (EUBP), karbon nötrlüğü ve Avrupa enerji ve iklim hedeflerine uygun yenilenebilir enerji üretimi sebebiyle biyoplastikler için enerji geri kazanımlı yakma prosesini uygulanabilir bir kullanım ömrü seçeneği olarak bulmaktadır.

5- İmha

Çöp sahası

Plastik Avrupa'ya (Plastics Europe) göre, 2022'de plastik atıkların yaklaşık %25'i hala çöp sahalarına gönderilmektedir. Pek çok Avrupa ülkesi, Çöp Sahası Direktifi (AB) 2028/850'de belirtildiği gibi, 2035 için çöp sahalarını %10'dan daha az olması hedefine yaklaşmış durumda bulunmamaktadır. EUBP, Avrupa'da herhangi bir plastik ürün için çöp sahalarının aşamalı olarak kaldırılarak Çöp Sahası Direktifinde belirtildiği gibi her türlü plastik atığın geri dönüşümünü destekliyor.

2.3.3 Karbon Ayak İzi ve Çevresel Etki Değerlendirmesi

Dünya değişti ve pandemi öncesi yaşam koşullarına bağlı olarak insanların sürdürülebilirliğine ilişkin alışkanlıkları da değişti. Bu nedenle küresel ekonomi, kaynakları nasıl tükettiğimizi değiştiren sürdürülebilir bir kalkınma modeliyle müdahale eder. [36] Doğal kaynakların tükenebileceğini düşünmeden üret-kullan-at yaklaşımı kullanılmıştır. [37] Bu ekonomik model, geleneksel üretim sürecinin çevresel etkisini dikkate almadığı için yenilenemeyen doğal kaynakların azalmasına neden olmuştur. [38] Dahası, ambalaj gibi atılan malzemeler için etkili atık yönetiminin olmaması gezegeni istikrarsızlaştırmış ve ekosistemin bozulmasına neden olmuştur. Bu iş modelinin arkasındaki kapalı döngü stratejisi, doğal kaynakların kıtlığını varsayarak yeniden kullanılabilen ambalaj gibi çıktıların üretimini tasarlar. [37] Böylece, üret-kullan-at modeli yerine al-yap-tüket-yeniden kullan yaklaşımına dönüştürür. Yeni çıkan model uygulanabilir gibi görünse de ülkelerin, şirketlerin ve tüketicilerin ne kadar iyi performans gösterdiğine ilişkin performans ölçütleriyle ilgili başka bir endişenin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Çevresel, ekonomik ve toplumsal iyileştirmeyi sağlamak, Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri (SDG'ler) için kıstas haline gelmiştir. [36] Sonuç olarak, çevresel ayak izini en aza indirmeye çalışırken ekonomik büyümeyi sağlamak, değeri en üst düzeye çıkarmak için yeni bir iş modelini gerekli kılmıştır. [36, 39]

Küresel ekonomi (CE), üretim, dağıtım ve tüketim aşamalarında sürdürülebilir büyümeyi hedefleyen bir sistemdir ve atığı azaltmak için "sürdürülebilir" ve "yeşil" yaklaşımları entegre eder. CE, yalnızca teknolojilerde değil, düzenlemeler, yasalar, altyapılar ve tüketim kültürlerinde de değişiklikler gerektirir. [40-42] Şirketler, 3R (azalt, geri dönüştür, yeniden kullan) yaklaşımı ile süreçlerini yeniden düzenlerler.

CE, ekonomik ve ekolojik kaynak akış döngülerini kapatarak hem ham madde girdilerini hem de atık çıktısını azaltmayı amaçlar. Ancak, malzeme özellikleri ve üretim teknolojilerindeki sınırlamalar, daha yüksek düzeyde kaynak geri kazanımı elde etmeyi zorlaştırabilir. Ayrıca, CE'nin büyük ölçekli üretim ve endüstriyel süreçlere odaklanması, pratiklik ve potansiyel dairesel faaliyetlerin belirlenmesinde sınırlamalar yaratabilir. [42]

Döngüsel ekonomi ilkeleri ve stratejileri, Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri'nin (SDGs) bir parçası olarak sürdürülebilir üretimi ve kaynakların yeniden kullanımını teşvik eder. [45] Ayrıca, çeşitli göstergeler yardımıyla ülkelerin performansının bir dönem boyunca sürekli izlenmesine ve değerlendirilmesine olanak sağlar (Tablo 2.2). [46]

Tablo 2.2 Döngüsel ekonomiyle ilgili SDG örnekleri

Sürdürülebilir Kalkınma Hedefi	**Alt Hedef Örnekleri**	**Sürdürülebilir Kalkınma Hedefi**	**Alt Hedef Örnekleri**
	• Su kalitesini iyileştirme • Atık su arıtımı ve güvenli yeniden kullanım • Su kullanım verimliliğini artırma ve tatlı su kaynaklarını sağlama • Suyla ilgili ekosistemleri koruma ve onarma		• Sürdürülebilir yönetim ve doğal kaynakların kullanımı • Atık üretimini önemli ölçüde azaltma • Kimyasalların ve atıkların sorumlu yönetimi • Sürdürülebilir yaşam tarzlarına ilişkin evrensel anlayışı teşvik etme • Şirketleri sürdürülebilir uygulamaları benimsemeye teşvik etme

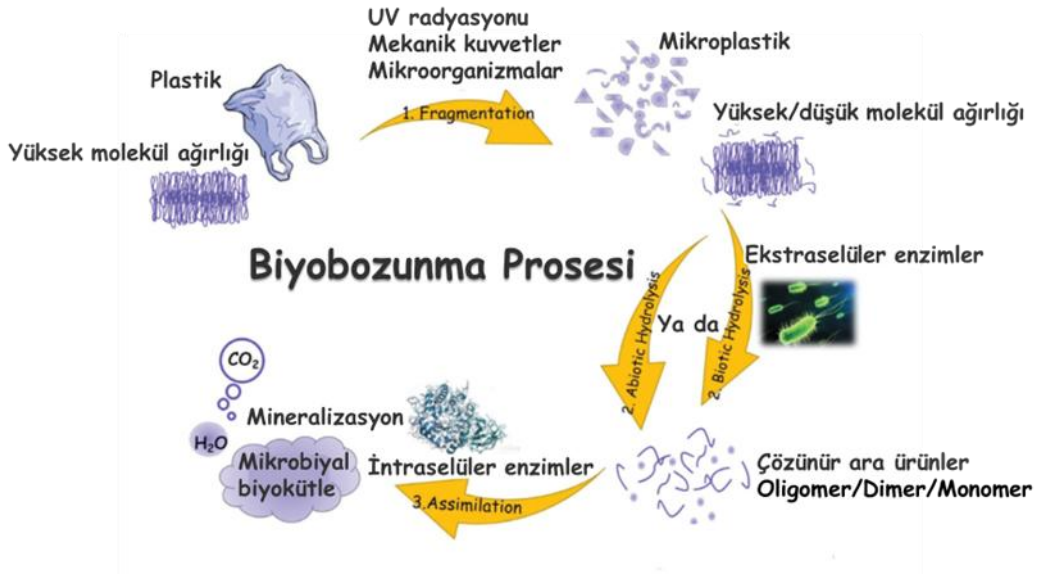
Tablo 2.2 Döngüsel ekonomiyle ilgili SDG örnekleri (devamı)

Sürdürülebilir Kalkınma Hedefi	Alt Hedef Örnekleri	Sürdürülebilir Kalkınma Hedefi	Alt Hedef Örnekleri
	• Küresel yenilenebilir enerji yüzdesini artırma • Enerji verimliliğindeki iyileşmeyi iki katına çıkarma		• İklim değişikliğiyle başa çıkmak için bilgi ve kapasite oluşturma
	• Sürdürülebilir ekonomik büyüme • Tüketim ve üretimde kaynak verimliliğini iyileştirme		• Deniz Kirliliğini Azaltma • Ekosistemleri Koruma ve Onarma
	• Kapsayıcı ve sürdürülebilir sanayileşmeyi teşvik etme • Sürdürülebilirlik için tüm sanayileri ve altyapıları geliştirme • Araştırmayı geliştirme ve endüstriyel teknolojileri yükseltme		• Ormanların yok edilmesine son verme ve bozulmuş ormanları onarma • Biyolojik Çeşitliliği ve Doğal Habitatları Koruma • Karasal ve tatlı su ekosistemlerini koruma ve onarma • Ekosistemleri ve biyoçeşitliliği korumak ve sürdürülebilir şekilde kullanmak için finansal kaynakları artırma
	• Dünyanın kültürel ve doğal mirasını koruma • Şehirlerin çevresel etkisini azaltma		• Sürdürülebilir kalkınma için küresel ortaklığı geliştirme • Gelişmekte olan ülkelere sürdürülebilir teknolojileri tanıtma

Döngüsel ekonominin amacı, çevresel ve sosyal refahı sağlamanın yanında ulusların uzun vadeli ekonomik ve sürdürülebilir büyümesini teşvik etmektir. [47] Dahası, geri dönüşüm ve yeniden kullanım fikriyle beraber atıkların değerli bir varlığa dönüştürülmesine olanak sağlamıştır. [48]

2.3.4 Biyoplastiklerin Biyolojik Bozunma Mekanizması ve İlgili Standartlar

Polimerin biyolojik olarak parçalanabilirliği, karbondioksite (aerobik) ve/veya metan (anaerobik), suya, inorganik bileşiklere ve yeni bir biyokütleye ayrışma yeteneğine sahip olması demektir. Polimerlerin biyolojik olarak parçalanması birkaç adımda gerçekleşen bir prosestir. Birincil olarak, malzeme ortamdaki fiziksel kuvvetler, foto ve biyokimyasal prosesler nedeniyle parçalanabilir ve bu da mikroplastiklerin oluşumuna yol açar. İkinci adımda, hidroliz abiyotik (yani mekanik kuvvetler, ışık, sıcaklık, ortam pH'ı) ve biyotik (yani bakteri, mantar ve algler) olarak gerçekleşir ve bu adımda polimer oligomere dönüşür. Mineralizasyon olarak adlandırılan üçüncü adımda küçük moleküller mikroorganizmalar tarafından enzimatik etkiyle asimile edilerek CO_2, su (H_2O), metan (CH_4) ve azot (N_2)'ye dönüşür. Nihai oluşan moleküller bir süre sonra çevreye yeniden entegre olur. [49] Bu mekanizmanın şematik gösterimi Şekil 2.19 sunulmuştur.



Şekil 2.19 Polimerlerin biyolojik bozunma sürecinde yer alan adımlar [50]

Biyolojik parçalanma prosesindeki baskın mekanizma, bakteriler ve mantarlar gibi mikroorganizmaların enzimatik eyleminin bir sonucudur. Bu mekanizma belirli bir zaman dilimi boyunca standart testlerle ölçülebilir. Biyolojik parçalanabilirliği analiz etmek için su, kompost ve toprak kullanılabilir. Kompostlanabilirlik,

kompost ortam kullanılarak malzemenin biyolojik olarak parçalanmasıdır. Termoplastik malzemelerin biyolojik olarak parçalanabilirliği, Avrupa'da EN 13432, ASTM D6400 (ABD) veya ISO 17088:2012 ve ISO 18606 gibi uluslararası normlara ve hedeflenen uygulamalara göre değişen çeşitli standartlar aracılığıyla tanımlanır.

Polimerlerin biyolojik olarak parçalanmasını etkileyen iki önemli faktör bulunmaktadır:

i. Polimerin kimyasal yapısıyla ilgili özellikleri
ii. Maruz kalma koşulları [51-53]

Biyolojik olarak parçalanmayı polimer özelliklerini aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- Doğal olarak oluşan mikroorganizmaların mevcut enzimleriyle parçalanabilen biyolojik olarak parçalanmaya karşı hassas yapılar veya kimyasal gruplar,
- Hidrolize karşı hassas ester bağları gibi zayıf/parçalanabilir kimyasal bağlar,
- Polimerin zincir konformasyonuna ve yan gruplarının oluşumuna bağlı olarak polimer zincirlerinin enzimlere ve suya erişilebilirliği,
- Polimer zincirlerinin mikroorganizmalar tarafından parçalanmasına izin verecek kadar düşük olması gereken molar kütle,
- Su difüzyonunu yani hidrolizi ve zincir hareketini engelleyen kristallik.

Maruz kalınan koşullar biyotik ve abiyotik faktörlerdir. Biyotik faktörler polimeri parçalayan mikroorganizmaların aktivitesiyle ilgilidir. Abiyotik faktörler, hidroliz reaksiyonlarını hızlandıran ve mikroorganizmaların aktivitesini, mikroorganizmaların aktivitesinin azaldığı maksimum sıcaklığa kadar arttıran sıcaklık ve nem gibi fiziksel parametrelerdir.

Ayrıca, zincir hareketliliği kauçuksu fazda arttırıldığından, ortam sıcaklığı polimerin T_g'sinden daha büyük olduğunda biyolojik bozunma kolaylaşır. Diğer önemli abiyotik faktörler ise, özellikle asit ve baz katalizli hidroliz için pH ve zincir kopmasıyla biyolojik bozunmayı arttırabilen veya çapraz bağlanma nedeniyle biyolojik bozunmayı engelleyebilen UV radyasyonudur.

Biyolojik bozunma farklı ortamlarda gerçekleşebilir ve ambalaj malzemelerinin kompostlanabilirliğinin belirlenmesi için gerekli koşulları ve prosedürleri içeren en iyi bilinen Avrupa Standardı EN 13432'dir. Bu standardın 4 kriteri bulunmaktadır:

1. **Kimyasal özellikler:** Malzeme en az %50 uçucu katı madde içermeli ve Zn, kurşun (Pb) ve florin (F) gibi toksik ve tehlikeli element içeriği belirtilen konsantrasyonun altında olmalı
2. **Biyolojik bozunabilirlik:** Test malzemesinin 6 ay içinde biyolojik bozunma seviyesi en az %90 olmalı
3. **Parçalanma:** 12 hafta sonra 2mm'lik bir elekte kalan kalıntıların kütle kesri orijinal kuru ağırlığın %10'dan düşük olmalıdır. (Pilot ölçekli testler için ISO 16929:2013 standardında ve laboratuvar ölçekli testler için ISO 20200:2015 standardında açıklanmıştır.)
4. **Ekotoksisite:** Örnek kompost ile elde edilen çimlenme oranı ve bitki biyokütlesi, karşılık gelen boş komposttan elde edilenin %90'ından fazla olmalı

Her normalizasyon kurumu biyolojik olarak parçalanabilirlik veya kompostlanabilirliğin değerlendirilmesi için kendi kriterlerini belirlemiştir. [54] Bunun anlamı bir malzemenin biyolojik olarak parçalanabilir veya kompostlanabilir olarak tanınması gereken ülke veya bölgeye göre her standardın özel koşullarıyla test edilmesidir.

Daha önce bahsedilen standartlara uygun olarak, TUV Austria veya Biodegradable Products Institute (BPI, ABD) gibi sertifikasyon kuruluşları biyolojik olarak parçalanabilirlik veya kompostlanabilirlik sertifikaları sunmaktadır. TUV Austria "***biyolojik olarak parçalanabilir***" veya "***kompostlanabilir***" etiketinden çok daha alakalı olan biyolojik olan parçalanmanın gerçekleştiği her ortama göre ayrı bir etiketleme sistemi sunar (Tablo 2.3). Her duruma göre sunulan ürünler aşağıdaki adımlardan geçmesi gerekmektedir:

1. Malzemenin, özellikle metaller ve flor gibi tehlikeli maddelerin miktarının tam olarak tanımlanması ve karakterizasyonu
2. Daha önce belirlenen uluslararası standartlara göre biyolojik olarak parçalanabilirlik değerlendirmesi,
3. Parçalanma derecesinin değerlendirilmesi.

Tablo 2.3 TUV Austria biyolojik olarak parçalanabilirlik sertifikaları ve ilgili kriterler

Biyobozunma Ortamı	TUV Avusturya Sertifika Adı	%90 Biyolojik Bozunmaya Kadar Maksimum Süre	Etiket
Endüstriyel kompost	OK kompost endüstriyel	6 ay	
Ev kompostu	OK kompost ev	12 ay	
Toprak	OK biyolojik olarak parçalanabilir toprak	2 yıl	
Tatlı su	OK biyolojik olarak parçalanabilir tatlı su	56 gün	
Deniz suyu	OK biyolojik olarak parçalanabilir deniz suyu	6 ay	

Son olarak kompostlama aşamasında sertifikasyon süreci, özellikle "Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) 208 karasal bitki testi: fide çıkışı ve fide büyüme testi" olmak üzere OECD yönergeleriyle uyumlu bir kompost kalite çalışmasıyla desteklenmiş olmalıdır. Bu yönergeye göre, kompostlanmış malzemenin kompost kalitesi de olumsuz veya çimlenme üzerinde toksik etkisi olmamalıdır. Daha net bir şekilde açıklamak gerekirse, çimlenme ve büyüme hızı referans kompostla elde edilen büyüme hızının en az %90'ına gelmiş olmalıdır. Buna benzer sertifikasyonlar saf polimerlere değil, katkı maddeleri de içeren nihai satılabilir plastiklere verilmektedir. Sonuç olarak, saf polimer için gereken biyolojik olarak parçalanabilirliği, bir plastik formülasyonunun biyolojik olarak parçalanabilirliğini sağlamak için yeterli değildir ve tamamen gösterge niteliğindedir. [54] Nova-Institut yakın zamanda, çeşitli polimerlerin biyolojik olarak parçalanabildiği ortamları özetlemiştir (Tablo 2.4). [56]

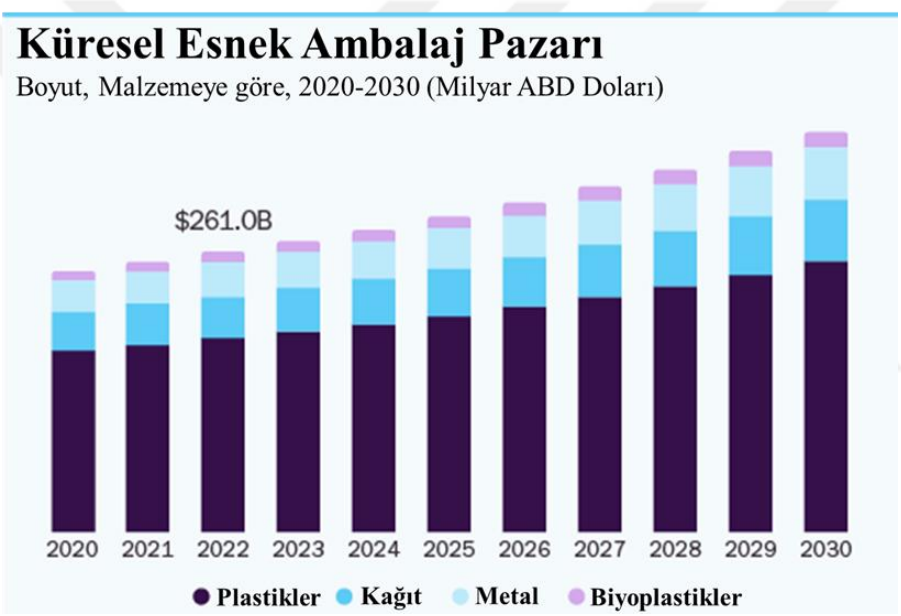
Tablo 2.4 Çeşitli ortamlarda biyolojik olarak parçalanabilen polimerler (Nova-Institut)

Polimer	**Kanıtlanmış Biyolojik Olarak Parçalanabilirlik**	**Sadece Belirli Sınıflar İçin Kanıtlanmış Biyolojik Olarak Parçalanabilirlik**
PBS	• Endüstriyel kompostlama	-
PBSA	• Endüstriyel kompostlama • Ev kompostlama • Toprak	-
PBAT	• Endüstriyel kompostlama	• Ev kompostlama • Toprak
PLA	• Endüstriyel kompostlama • Anaerobik sindirim	-
Polihidroksi bütirat (PHB) ve kopolimerleri: • P3HB, • P4HB, • P3HB4HB, • P3HB3HV4HV • P3HB3HV, P3HB3Hx, P3HB3HO, P3HB3HD	• Endüstriyel kompostlama • Ev kompostlama • Toprak • Anaerobik sindirim • Tatlı su • Deniz suyu	-
Selüloz	• Endüstriyel kompostlama • Ev kompostlama • Toprak • Anaerobik sindirim • Tatlı su • Deniz suyu	-
Selüloz asetat ve diğer türevleri		• Endüstriyel kompostlama • Ev kompostlama • Toprak • Anaerobik sindirim • Tatlı su • Deniz suyu
Nişasta ve diğer doğal polimerler	• Endüstriyel kompostlama • Ev kompostlama • Toprak • Anaerobik sindirim • Tatlı su • Deniz suyu	-

2.4 Esnek Ambalaj Film Endüstrisinde Pazar Analizi ve Tüketici Eğilimleri

2.4.1 Küresel ve Bölgesel Pazar Eğilimleri

Küresel esnek ambalaj pazarı 2023'te yaklaşık 270,96 milyar ABD doları ve 2024'ten 2030'a kadar %4,8'lik bir bileşik yıllık büyüme oranıyla genişlemesi bekleniyor (Şekil 2.20). Medikal ve farmasötik alanlarda esnek ambalaj ürünlerinin artan kullanımı, bu ürünlere olan talebi artırmaya devam etmektedir. Bu ürünler için daha az ham maddeye ihtiyaç duyulması, kolay imha ve hafif yapıya sahip olması gibi avantajlar sunması bunların öngörülen dönemdeki taleplerinin artırmasını sağlamaktadır. [57]



Şekil 2.20 2020-2030 yılları arasındaki malzeme tipine göre global esnek ambalaj pazarına ait veriler [57]

Esnek Ambalaj Derneği'ne göre üretilen gıdanın yaklaşık 34,7 milyon tonu her yıl çöplüklere gittiği için gıda atıklarından kaynaklı 27,0 milyon ton karbondioksit salınımı gerçekleşmektedir. Dahası, gıda üretiminin çevre üzerinde sığır yetiştiriciliğinden, çiftlik makinelerinden, gıdayı taşıyan araçlardan kaynaklanan sera gazları ve genellikle su kirliliğine yol açan gübrelerden kaynaklanan besin akışı gibi dolaylı etkileri bulunmaktadır. Bu nedenle, gıda raf ömrünü uzatmak, çöplüklere atılan gıda atığı miktarını azaltmak için önem arz etmektedir.

Oksijen ve nem küf oluşumuna ve dolayısıyla gıda ürünlerinin bozulmasına sebep olmaktadır. Gıda ürünlerinin raf ömrünü; depolama koşulları, ambalaj malzemesi,

mikroorganizmalara, oksijene, ışığa ve neme maruz kalma gibi faktörler etkilemektedir. Esnek ambalaj malzemesinin yüksek bariyer özelliğine sahip olması sayesinde hassas gıdalarla temas eden nem, ışık ve oksijenin geçişini engellemektedir. Ayrıca yeniden kapatabilir özelliğindeki esnek ambalaj çeşitleri sayesinde kullanıcıların poşetleri ve torbaları güvenli bir şekilde kapatmalarına olanak tanıyarak, paketlenmiş gıda ürünlerinin tazeliğini birkaç kullanım boyunca korumasını sağlamaktadır.

Esnek ambalaj uygulamaları arasında gıda, içecek, ilaç, sağlık hizmetleri, kişisel bakım ve kozmetik ürünleri yer almaktadır. Bu uygulamalar içinde gıda segmenti 2023'te en büyük gelir payıyla pazara hâkim olmuştur. Hazır yemekler, dondurulmuş gıdalar, atıştırmalıklar ve kek karışımları dahil olmak üzere paketlenmiş gıdalara olan talebin artmasıyla esnek ambalaj üreticilerini üretim kapasitesini arttırmaya zorlamıştır. [57]

2.4.1.1 Bölgesel Pazar Eğilimleri

Örneğin; Kuzey Amerika'da Amcor plc, ProAmpac, Mondi, American Packaging Corporation, Cheer Pack North America ve Eagle Flexible Packaging gibi çeşitli esnek ambalaj üreticileri bulunmaktadır. Bu firmalar, Kuzey Amerika'da esnek ambalaj çözümlerinin tüm kıtaya penetrasyonunu artırmak için çeşitli son kullanım endüstrilerine sürdürülebilir esnek ambalaj seçenekleri geliştirmeye çalışmaktadır. [57]

2.4.1.2 Bölgesel Pazar Eğilimleri

ABD'deki esnek ambalaj pazarının, gıda, içecek ve sağlık ürünleri ambalajına yönelik artan talebi nedeniyle gelecek dönemde önemli ölçüde büyümesi beklenmektedir. Esnek ambalajın çok sayıda uygulamada kullanılabilir olması, sert plastik ambalaj üreticilerini de esnek ambalaja doğru kaymaya teşvik etmektedir. Daha az enerji tüketimi ve atık miktarındaki kayda değer düşüş bu değişimi teşvik etmiştir. [57]

- **Asya Pasifik Esnek Ambalaj Pazarı Eğilimleri**

Asya Pasifik, 2023'teki yaklaşık %43,0'lık en büyük gelir payıyla küresel esnek ambalaj pazarına sahip oldu. Bölge, tüketiciler arasındaki gelirdeki artış sayesinde önemli sayıda perakende satış noktasından ürün satın alabildiler. Bölgedeki

üreticiler, ürün bütünlüğünü korumak adına üretim süreçleri iyileştirmek için yatırım yapmaya başladılar. Örneğin, Seal Air Eylül 2023'te ambalaj ürünleri operasyonlarını iyileştirmek için Sparck Technologies'in otomatik ambalaj sistemleriyle iş birliği yapmıştır. Avusturalya, Yeni Zelanda, Japonya ve Güney Kore'de 3D otomatik ambalaj çözümleri sağlayıcısı olmuştur.

Çin'de gıda, içecek, ilaç, tıbbi, kozmetik ve ev bakımı gibi son kullanım endüstrilerinden gelen talepte hızlı bir gelişme gösterdiği için Çin esnek ambalaj pazarında büyük bir ihtiyaç yaratmasına neden olmuştur. Ayrıca, hükümetin ambalaj atıklarını azaltmak ve sürdürülebilirliği teşvik etmek için getirdiği katı düzenlemeler sayesinde Çin'deki esnek ambalaj pazarının büyümesini desteklemiştir.

Hindistan'da ise esnek ambalaj pazarında yaklaşık %6,5'lik bir bileşik yıllık büyüme (CAGR) beklenmektedir. Ülkedeki hızla değişen gıda alışkanlıkları nedeniyle dik duran poşetler ve düz poşetler gibi esnek ambalaj ürünlerinin tüketimine olan talebi artırmıştır. [57]

- **Avrupa Esnek Ambalaj Pazarı Eğilimleri**

Gıda ve içecek sektöründeki talebin büyümesiyle birlikte Avrupa bölgesinin esnek ambalaj ürünlerine olan talebin artması beklenmektedir. Gıda sektöründeki tüketimin artmasıyla bu ürünler için ambalaj gereksinimleri cam ve metal yerine esnek ambalaj almıştır.

2023 yılında Avrupa pazarının %25'inden fazlasını Almanya elinde tutmaktadır. Çünkü Almanya, hem Avrupa'nın en büyük gıda üreticisi hem de ülkedeki tüketicileri hedefleyerek esnek ambalaj üreticilerini desteklemektedir.

İngiltere'deki esnek ambalaj pazarı, ambalaj formları ve malzemelerindeki artan inovasyona göre yönlendirilmektedir. Çok sayıdaki endüstrinin varlığı, bu ülkedeki pazarın büyümesine katkı sağlamıştır. Ayrıca, kaliteli sağlık hizmetlerine artan değer, tıbbi cihazlara ve ilaçlara olan talebi etkileyeceği için ambalaj ürünlerindeki ihtiyacı doğrudan etkilemesi beklenmektedir. [57]

- **Orta ve Güney Amerika Esnek Ambalaj Pazarı Eğilimleri**

Brezilya, Arjantin ve Şili gibi Orta ve Güney Amerika ülkelerinde köklü bir domates püresi işleme endüstrisi yer almaktadır. Brezilya meyve suyu pazarında

güçlü bir varlığa ve önde gelen meyve ihracatçılarından biridir. Orta ve Güney Amerika ülkeleri de gıda ve içecek ürünleri ihraç ve ithal etmektedir. Domates püresi ve meyve suyu konsantrelerinin bozulmasını engellemek için oksijen ve neme karşı yeterli bir bariyer seviyesinde olması gerekmektedir. Bu nedenle gıda ve içecek ürünlerinin iç tarafı EVOH kaplaması bulunan astarlarla paketlenir.

Brezilya esnek ambalaj pazarı, gıda, içecek, ilaç ve diğerleri gibi son kullanım endüstrileri için esnek ambalaj üretimini ölçeklendirmeye çalışmaktadır. Örneğin, Mart 2023'te Heineken, ülke genelinde alkollü içecekler için %30 geri dönüştürülmüş reçineler içeren shrink filmler geliştirmek için Valgroup ile iş birliği yapmıştır. [57]

- **Orta Doğu ve Afrika Esnek Ambalaj Pazarı Eğilimleri**

Orta Doğu ve Afrika'daki esnek ambalaj pazarı, artan tüketici bilinci ve içecek segmentindeki artış sebebiyle büyük bir dönüşümden geçmektedir. Doğal ve daha temiz diyetlere yönelik artan eğilimle esnek ambalaj çözümlerine yönelik talebi arttırmıştır.

Suudi Arabistan'da ise et, meyve suyu, süt ve süt ürünlerine olan talebin artması bu segmentlerdeki esnek ambalaj pazarını büyümesi yönünde etkilemiştir. Sert plastik kullanımı sebebiyle daha fazla miktardaki atık oluşumu ve atığı azaltmaya yönelik hükümetin sürdürülebilir ambalaj malzemelerine olan teşvikleri Suudi Arabistan'da esnek ambalajın önemli seviyede büyümesini sağlamıştır. [57]

- **Türkiye Esnek Ambalaj Pazarı Eğilimleri**

2018 yılında Türkiye ambalaj sektöründe 62,7 milyar adetten 2023'te %1,5'lik bir bileşik yıllık büyüme oranıyla 67,5 milyar adete yükselmiştir. 2028'de ise %2'lik bir bileşik yıllık büyüme oranıyla 74,6 milyar adete ulaşması tahmin edilmektedir.

2023 yılında esnek ambalaj en çok kullanılan ambalaj malzemesi olmuştur. %30,8'lik bir hacim payıyla 20,8 milyar adet seviyelerine ulaşmıştır. Bunu %28,7'lik bir hacim payıyla sert plastikler izlemiştir. [58]

2.4.2 Biyobozunur Ambalaj Pazarı

2024 verilerine göre şu anda yıllık üretilen 414 milyon ton plastiğin yarısını biyoplastikler oluşturmaktadır.

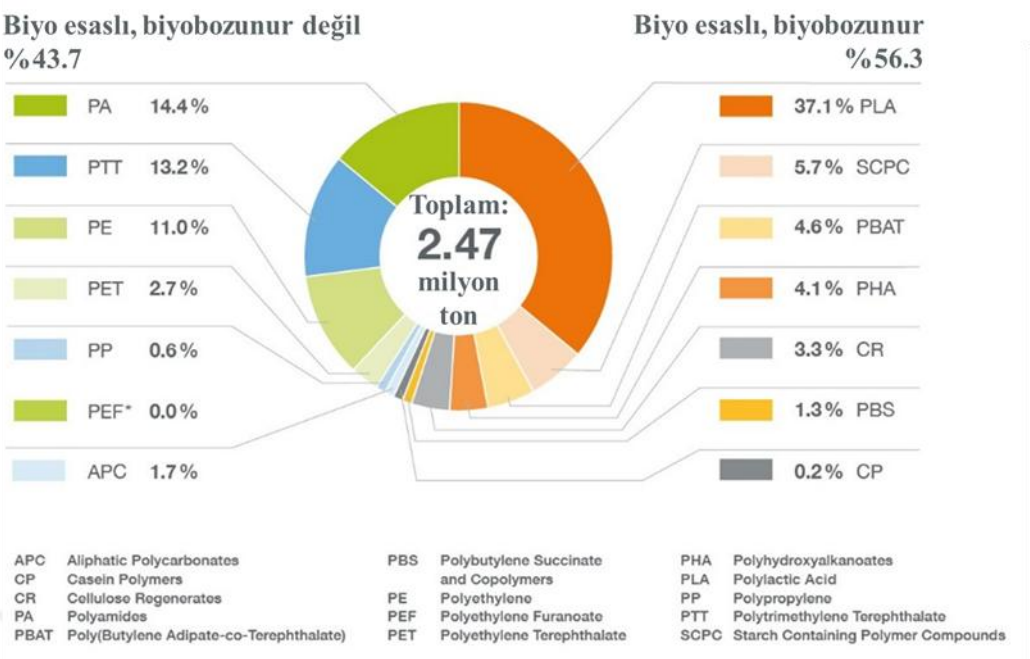
Genel olarak küresel plastik üretimindeki istikrarlı artış devam etmektedir (Şekil 2.21). Bu durum daha sofistike uygulamaların ve ürünlerin ortaya çıkmasıyla beraber artan talebe göre yönlendirilmektedir. 2024 yılında yaklaşık olarak 2,47 milyon tondan 2029 yılında yaklaşık olarak 5,73 milyon tona önemli ölçüde artması bekleniyor. [58]



Şekil 2.21 Küresel biyoplastik üretim kapasitesine ait veriler [58]

2.4.2.1 Biyobozunur Malzeme Geliştirme ve Çeşitlendirme

Günümüzde neredeyse her geleneksel plastik türü ve uygulamaya yönelik biyoplastik alternatifi bulunmaktadır. Polilaktik asit ve polihidroksialkanoatlar, biyo esaslı polietilen ve polipropilenin gibi biyo esaslı ve biyolojik olarak parçalanabilir polimerlerin güçlü bir şekilde geliştirilmesiyle üretim kapasiteleri önümüzdeki 5 yıl içinde önemli ölçüde artmaya devam edecektir (Şekil 2.22 ve 2.23).



Şekil 2.22 2024 yılındaki plastik türüne göre küresel üretim kapasitesine ait veriler [59]

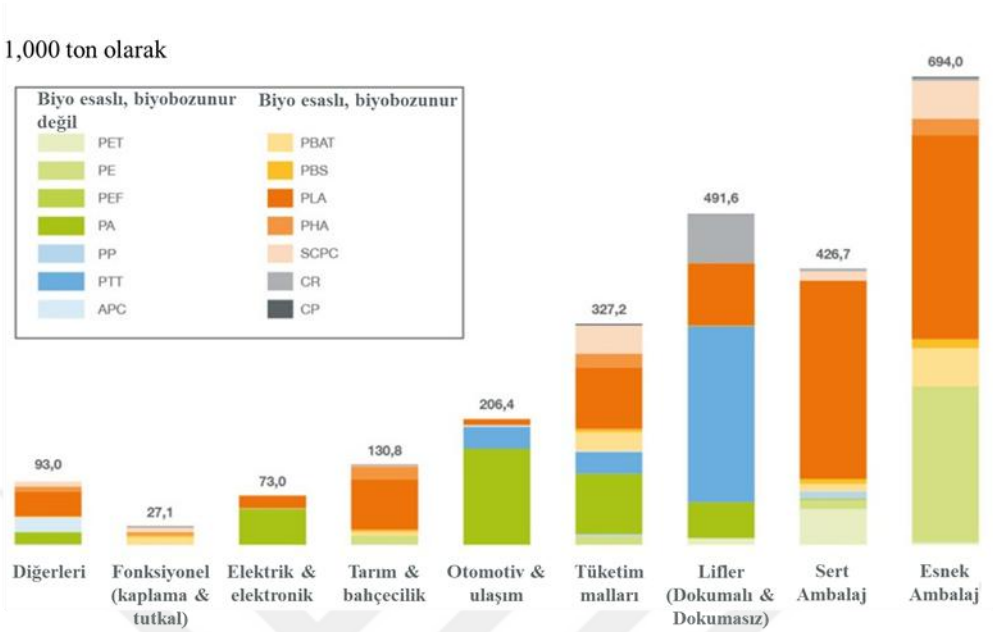


Şekil 2.23 2029 yılı için öngörülen plastik türüne göre küresel üretim kapasitesine ait veriler [59]

2.4.2.2 Biyoplastik Uygulama Alanları ve Pazar Segmentleri

Biyoplastiklerin kullanımı için ambalaj ve elyaftan tüketici mallarına, otomotiv ve tarım ürünlerine kadar oldukça geniş ürün yelpazesine sahiptir. Ambalaj ise 2024'te

toplam biyoplastik pazarının yüzde 45'ini (1,12 milyon ton) oluşturarak biyoplastikler için en büyük pazar segmenti oluşturmaktadır (Şekil 2.24).



Şekil 2.24 2024 yılı için pazar segmentlerine göre küresel üretim kapasitesine ait veriler [59]

3
ESNEK AMBALAJ FİLMLERİNDE KULLANILAN POLİMERLER VE ÖZELLİKLERİ

Esnek ambalaj filmleri, günümüzün hızla gelişen tüketici pazarında, ürünlerin korunması, taşınması ve pazarlanmasında kritik bir rol oynayan yenilikçi çözümler sunar. Bu ambalaj türü, hafifliği, uyarlanabilirliği ve maliyet etkinliği ile öne çıkarken, çeşitli endüstriyel ihtiyaçlara cevap verebilmek için geniş bir polimer yelpazesi kullanır. PE, esnek ambalajların yapısal temelini oluştururken, her biri farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sunarak ambalajın performansını ve işlevselliğini artırır. Polietilen, yüksek esneklik ve kimyasal direnç sağlarken, PP mükemmel nem bariyeri özellikleri ile gıda ürünlerinin tazeliğini korur. PET, yüksek sıcaklık dayanımı ve şeffaflığı ile özellikle içecek ambalajlarında tercih edilirken, PVC sağlamlığı ve dayanıklılığı ile endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Bu polimerlerin birbirinden farklı özellikleri, ambalajların belirli ürün gereksinimlerine göre özelleştirilmesine olanak tanır. Esnek ambalaj filmlerinin başarısı, kullanılan polimerlerin seçimi ve bu polimerlerin çevresel sürdürülebilirlik, geri dönüşüm ve tüketici güvenliği gibi kriterlere uygunluğu ile doğrudan ilişkilidir. Ayrıca, esnek ambalaj filmlerinde kullanılan polimerlerin genel başarısı ve verimliliği açısından polimerlerin performans ve yapısal özelliklerinin detaylı bir şekilde incelenmesi kritik öneme sahiptir. Bu özellikler, ürünlerin dış etkenlerden korunmasını sağlayarak raf ömrünü uzatır ve tüketici güvenliğini artırır. Polimerlerin mekanik dayanıklılığı, ambalajın taşınma ve depolama sırasında fiziksel zarar görmesini önlerken, esneklik ve uyarlanabilirlik çeşitli ürün şekil ve boyutlarına uygun hale gelmesine olanak tanır. Estetik ve şeffaflık, tüketici çekiciliği ve marka tanıtımı açısından önem taşırken, çevresel sürdürülebilirlik geri dönüştürülebilir ve biyobozunur polimerlerle sağlanır. Ayrıca,

yüksek performanslı polimerler maliyet etkinliği sunarak üretim maliyetlerini düşürür. Bu özellikler, esnek ambalaj filmlerinin işlevselliğini, ekonomik değerini ve çevresel uyumunu artırarak sektördeki başarısını belirler. Bu nedenle bölüm 3.1'de polimerlerin yapısal ve performans özelliklerini etkiyen özellikleri detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

3.1 Esnek Ambalaj Filmlerindeki Polimerlerin Yapısal Özellikleri

Esnek ambalaj film teknolojisi için polimer biliminin temel kavramlarını, polimerlerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini anlamak ve polimerlerin yapısal özelliklerini bilmek oldukça önemlidir.

3.1.1 Moleküler Ağırlık (M_w) ve Dağılımı (MWD)

- ***Moleküler ağırlık (M_w):*** Bir polimer zincirinin ortalama kütlesini ifade eder. Polimerlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini büyük ölçüde etkiler.
- ***Moleküler ağırlık dağılımı (MWD):*** Polimer zincirlerinin farklı moleküler ağırlıklara sahip olma derecesini gösterir. Dar bir MWD, daha homojen özelliklere sahip polimerler üretirken, geniş bir MWD, geniş bir özellik yelpazesi sunar.

3.1.2 Kristalinite ve Amorf Yapı

- ***Kristalin bölgeler:*** Polimer zincirlerinin düzenli, düzenli bir şekilde paketlendiği bölgelerdir. Genellikle yüksek mekanik dayanıklılık ve düşük gaz geçirgenliği sağlar.
- ***Amorf bölgeler:*** Polimer zincirlerinin düzensiz ve rastgele düzenlendiği bölgelerdir. Genellikle daha esnek ve şeffaf olurlar.
- ***Kristalinite derecesi:*** Bir polimerin kristalin ve amorf bölgelerinin oranını gösterir. Bu oran, polimerin özelliklerini büyük ölçüde etkiler.

3.1.3 Zincir Yapısı ve Konfigürasyonu

- ***Lineer polimerler:*** Düz ve doğrusal zincir yapısına sahip polimerlerdir. Genellikle yüksek yoğunluk ve mekanik dayanıklılığa sahiptirler.
- ***Dallanmış polimerler:*** Ana zincirden yan dalların çıktığı polimerlerdir. Daha düşük yoğunluk ve viskoziteye sahiptirler.

- ***Ağ (cross-linked) polimerler:*** Polimer zincirlerinin kimyasal bağlarla birbirine bağlandığı yapılardır. Yüksek sıcaklık ve kimyasal dirence sahiptirler.

3.1.4 Kimyasal Bileşim ve Fonksiyonel Gruplar

- ***Monomer birimleri:*** Polimer zincirlerini oluşturan temel yapı taşlarıdır.
- ***Fonksiyonel gruplar:*** Polimerin kimyasal reaktivitesini ve özelliklerini belirleyen özel atom grupları (örneğin, hidroksil (-OH), karboksil (-COOH)).

3.1.5 Morfoloji ve Faz Ayrımı

- ***Mikrofaz Ayrımı:*** Polimer karışımlarında veya kopolimerlerde farklı fazların mikroskobik ölçekte ayrılmasıdır.
- ***Nanoskopik Yapılar:*** Polimerlerin nanometre ölçeğinde düzenlenmesidir. Bu yapılar, polimerlerin optik, mekanik ve termal özelliklerini etkileyebilir.

3.1.6 Yüzey ve Ara Yüzey Özellikleri

- ***Yüzey Enerjisi ve Islanma:*** Polimer yüzeyinin sıvıları çekme veya itme yeteneğidir. Yüksek yüzey enerjisi, iyi ıslanma ve yapışma sağlar.
- ***Ara Yüzey Bağlanması:*** İki farklı polimer veya bir polimer ve bir başka malzeme arasındaki bağlanma kuvvetidir. Bu, kompozit malzemelerin performansını etkiler.

3.2 Polimerlerin Performans Özellikleri

Polimerlerin performans özellikleri, belirli uygulamalarda ne kadar iyi performans gösterdiklerini belirleyen fiziksel, kimyasal, mekanik, termal, reolojik, bariyer, optik ve antimikrobiyal vb. gibi özelliklerinden oluşmaktadır. Bu özellikler, polimerlerin esnek ambalaj film endüstrisi gibi çeşitli endüstriyel ve tüketici ürünlerinde kullanılabilirliğini ve işlevselliğini etkiler.

3.2.1 Mekanik Özellikler

- ***Çekme mukavemeti:*** Polimerin bir çekme kuvveti altında kırılmadan dayanabileceği maksimum kuvvettir. Bu özellik, polimerin dayanıklılığını ve yapısal bütünlüğünü belirler.

- ***Elastik modül:*** Polimerin elastik deformasyona karşı direncidir. Yüksek elastik modül, polimerin sertliğini ve yapısal dayanıklılığını artırır.
- ***Kopma uzaması:*** Polimerin kopmadan önce ne kadar uzayabileceğidir. Yüksek kopma uzaması, polimerin esnekliğini ve darbe dayanımını artırır.
- ***Yırtılma mukavemeti:*** Polimerin yırtılmaya karşı gösterdiği dirençtir. Yüksek yırtılma mukavemeti, polimerin uzun ömürlülüğünü ve dayanıklılığını artırır.

3.2.2 Termal Özellikler

- ***Camsı geçiş sıcaklığı:*** Polimerin camsı yapıdan kauçuk benzeri bir yapıya geçtiği sıcaklıktır. T_g, polimerin esnekliğini ve termal dayanıklılığını belirler.
- ***Erime sıcaklığı (T_m):*** Kristalin polimerlerin eridiği sıcaklıktır. Bu sıcaklık, polimerin işlenebilirliğini ve termal dayanıklılığını belirler.
- ***Termal iletkenlik:*** Polimerin ısıyı iletme yeteneğidir. Düşük termal iletkenlik, polimerin yalıtım malzemesi olarak kullanılabilirliğini artırır.
- ***Termal kararlılık:*** Polimerin yüksek sıcaklıklarda bozunmadan kalma yeteneği. Bu özellik, polimerlerin yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilirliğini artırır.

3.2.3 Reolojik Özellikler

- ***Viskozite:*** Polimerin akışa karşı gösterdiği dirençtir. Yüksek viskozite, polimerin işlenebilirliğini ve uygulama yöntemlerini etkiler.
- ***Akış davranışı:*** Polimerin sıcaklık ve kesme hızı değişikliklerine karşı nasıl davrandığı. Newtonian ve non-Newtonian akış davranışları, polimerin işleme ve uygulama süreçlerini etkiler.
- ***Erime akış indeksi (MFI):*** Polimerin belirli bir sıcaklık ve basınç altında ne kadar akabileceğidir. MFI, polimerin işlenebilirliğini ve üretim hızını belirler.

3.2.4 Bariyer Özellikleri

- ***Gaz bariyeri:*** Polimerin oksijen, karbondioksit ve diğer gazlara karşı geçirgenliğidir. Yüksek gaz bariyeri, gıda ambalajlarında raf ömrünü uzatır.
- ***Nem bariyeri:*** Polimerin su buharına karşı geçirgenliğidir. Yüksek nem bariyeri, ürünlerin nemden korunmasını sağlar.

- ***Kimyasal bariyer:*** Polimerin kimyasallara karşı direnç gösterme yeteneğidir. Yüksek kimyasal bariyer, polimerin koruyucu kaplama ve ambalaj malzemesi olarak kullanılabilirliğini artırır.

3.2.5 Optik Özellikler

- ***Şeffaflık:*** Polimerin ışığa karşı ne kadar geçirgen olduğudur. Yüksek şeffaflık, polimerin optik malzeme olarak kullanılabilirliğini artırır.
- ***Parlaklık:*** Polimer yüzeyinin ışığı yansıtma yeteneğidir. Yüksek parlaklık, polimerin estetik ve dekoratif uygulamalarda kullanılabilirliğini artırır.
- ***Renk:*** Polimerin rengi ve renklendirilebilirliğidir. Renk, polimerin görünümünü ve uygulama alanlarını etkiler.

3.2.6 Antimikrobiyal Özellikler

- ***Antimikrobiyal aktivite:*** Polimerin mikroorganizmaların büyümesini ve çoğalmasını engelleme yeteneğidir. Antimikrobiyal polimerler, gıda ambalajları, tıbbi cihazlar ve hijyen ürünlerinde kullanılır.
- ***Antibakteriyel ve antifungal etkiler:*** Polimerin bakterilere ve mantarlara karşı etkili olma yeteneğidir. Bu etkiler, polimerin belirli mikroorganizmalara karşı nasıl etki gösterdiğini belirler.

3.2.7 Biyobozunurluk

Polimerin biyolojik süreçler sonucunda doğada bozunma yeteneğidir. Biyobozunur polimerler, çevre dostu uygulamalar için önemlidir.

3.3 Esnek Ambalaj Filmlerinde Kullanılan Polimerler

Esnek ambalaj, özellikle 1970'li yıllardan bu yana çeşitli formlarıyla ambalaj sektörünün en hızlı büyüyen segmenti olmuştur. Kâğıt, plastik, alüminyum folyo veya bu malzemelerin kombinasyonlarından oluşabilir. Esnek ambalaj endüstrisi tüm plastik poşetler ve astarlar (taşıma poşetleri ve ekmek, tahıl, meyve, sebze, salata, çiçek, dondurulmuş, soğutulmuş ve kurutulmuş gıda poşetleri dahil); çikolata, şekerleme, bisküvi, kek, dondurma ambalajları; folyo kaplı cips, atıştırmalık veya kahve poşetleri; çoklu paket dış poşetler ve ambalajlar; mikrodalga veya hazır yemek poşetleri; peynir, balık ve et ambalajları; bebek maması, evcil hayvan maması, deterjan ve temizlik poşetleri, tuvalet kağıdı ve mutfak rulosu ambalajı; kabarcıklı ambalaj ve streç film; meyve ve sebze file

poşetleri vb. gibi çok geniş bir yelpazeye sahiptir. Bu nedenle her ambalaj malzemesi her ürün grubuna tek başına uygun olmayabilir. Plastikler, dış etkenlere karşı etkili bir bariyer, darbelere, aşınmaya ve çevresel faktörlere karşı dayanıklılık ve paketleme sektöründe sıkça kullanılan ısıyla kapatılabilirlik sağlar. Kâğıt, baskı yapılabilirlik, hacim ve sertlik için tercih edilir; alüminyum folyo ise daha güçlü bir bariyer özelliği sağlamak için eklenir. [60]

Esnek ambalajın en önemli özelliği daha ince, daha hafif ve birden fazla özelliğe aynı anda sahip olabildiği için daha kompakt bir ambalaj oluşturma yeteneğine sahiptir. Bu nedenle, polimerler son yıllarda ambalaj endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan malzemelerden biridir. Esneklik, üretim, işleme ve taşıma kolaylığı, düşük sermaye ve hafif olması gibi avantaja sahip olması nedeniyle bu polimerler metaller, ahşap, cam, kâğıt ve seramik gibi diğer geleneksel ambalaj malzemelerinin yerine tercih edilmektedir.

Ambalajın farklı uygulama alanlarına göre örneğin gıda ambalajı için en büyük sınırlayıcı faktör, gaz geçirgenlik özellikleridir. Ticari boyuttaki üstün özelliklere sahip ambalaj malzemesi geliştirme isteği bu sektördeki ambalaj uygulamalarında nanoteknoloji kavramının ön plana çıkmasına yol açmıştır. Ek olarak, çevreye zararlı polimerik ambalaj malzemelerine alternatif arayışı ve biyo esaslı polimerlerin mekanik, termal ve bariyer gibi düşük özellikleri, nanokompozitlere olan ilgiyi arttırmıştır. Polimer karışımları, çok katlı ambalaj yaklaşımları ve çeşitli bileşenlerle kaplama gibi yöntemler, polimerlerin özelliklerini geliştirmeye yönelik uygulanan yöntemlerdir. [61, 62]

Genel olarak polimerler Tablo 3.1'deki gibi doğal, yapay veya sentetik yollarla elde edilebilir. Kâğıt veya pamuklu bir kumaşta bulunan selüloz doğal polimer olarak örnek verilebilir; örneğin PHA'lar gibi mikroorganizmalar tarafından üretilen polimerler de doğal polimerlerden biridir. Doğal polimerlerin kimyasal modifikasyonuyla elde edilen selüloz asetat yapay polimerlerdendir. [63]

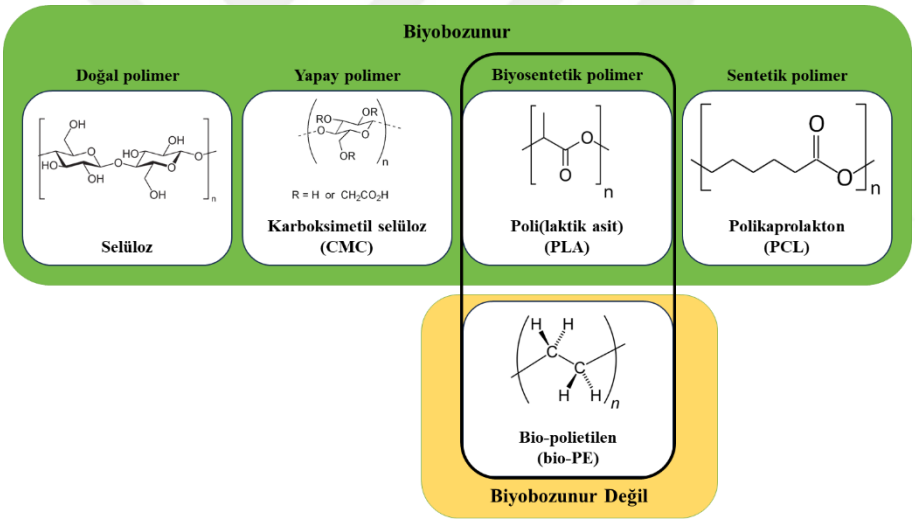
Doğal ve yapay polimerler doğal kaynaklardan elde edildiği için yenilenebilir olma avantajına sahiptir. Fosil kaynaklardan elde edilen PE, PP, PET veya PS gibi polimerler sentetik polimerlere örnek gösterilebilir. Geleneksel polimerizasyon yöntemiyle endüstriyel olarak üretilen biyosentetik polimerler doğal kaynaklardan elde edilebilen monomerlerden elde edildikleri için sentetik polimerlerden ayrılır.

[64] Bu nedenle biyosentetik polimerin bir örneği olan PLA yenilenebilir bir polimerdir. Biyosentetik polimerler polimerin birincil yapısını ve dolayısıyla işlenebilirlik özelliklerini kontrol etme olanağına sahip olduğu için doğal ve yapay polimerlere göre daha avantajlıdır.

Tablo 3.1 Polimerlerin yenilenebilirlik ve biyolojik olarak parçalanabilirlik açısından sınıflandırılması

Sınıf	Yenilenebilirlik	Biyobozunurluk
Doğal	Evet	Evet[1]
Yapay	Evet[2]	Olabilir
Sentetik	Hayır	Hayır[3]
Bio-sentetik	Evet	Evet/Hayır

[1] Bununla ilgili bazı değerlendirmeler yapılmış olsa da, [65] doğal kauçuk biyolojik olarak parçalanabilir olarak kabul edilemez; [2] modifikasyon için kullanılan kimyasalların yenilenebilirliği de dikkate alınmalıdır; [3] bazı petrokimyasal bazlı polimerler biyolojik olarak parçalanabilir.



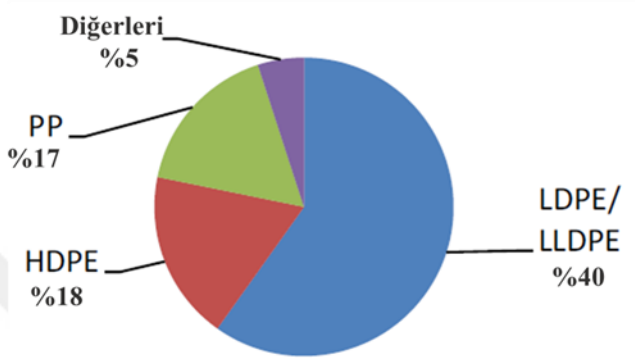
Şekil 3.1 Belirli polimerlere ait örnekleri içeren biyoplastiklerle ilgili şema

Biyolojik olarak parçalanabilirlik, ortama CH_4, CO_2 ve diğer basit bileşikleri veren genellikle doğal polimerlerin biyolojik açıdan parçalanmasıyla oluşabilmesi yeteneğidir (Şekil 3.1). [66, 67] Bu tüm polimerler için tipik bir kavramdır. Ancak, sentetik polimerler için bu süre yüzyıllar gerekir. Yapay polimerler ise biyolojik olarak parçalanabilir olmakla beraber ulaşılan kimyasal modifikasyon derecesine çok bağlıdır. Örneğin, selüloz asetat 0 ile 3 arasında bir asetilasyon derecesine sahiptir. Biyolojik olarak parçalanabilir olması için 2,5'in altında olması gerekir. [63] PLA gibi biyosentetik polimerler hem biyo esaslı hem de biyolojik olarak

parçalanabilirdir, ancak geleneksel yolla elde edilen PE artık doğal kaynaklardan da üretilebilir. Fakat, bu polimerler biyolojik olarak parçalanabilir değildir.

3.3.1 Petrol Esaslı Polimerler

LDPE ve LLDPE, esnek ambalajlarda en yaygın kullanılan plastiklerdir (Şekil 3.2). Diğer önemli reçineler arasında HDPE, PP ve daha az miktarda PS, PVC ve PET kullanılır.



Şekil 3.2 ABD'deki esnek ambalaj sektöründe kullanılan polimerlerin türlerine göre dağılımı [60]

3.3.1.1 Düşük Yoğunluklu Polietilen ve Doğrusal Düşük Yoğunluklu Polietilen

1940'ların sonlarında ambalajlamada ticari kullanıma giren ilk plastiklerden biridir. Etilenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen LDPE'nin HDPE'den farklı olarak kristalleşmesini engelleyen hem uzun hem de kısa olmak üzere oldukça dallı bir yapıya sahiptir. Daha düşük kristalinite oranı, LDPE'nin yoğunluğunu HDPE'ye kıyasla daha düşük yapar, bu da LDPE'yi daha yumuşak ve esnek hale getirir ve aynı zamanda bariyer özelliklerini bir miktar düşürür. LDPE'nin kimyasallara ve yağa karşı iyi direnç göstermesi ve düşük maliyetli olması, onu birçok esnek ambalaj uygulaması için ideal kılar. HDPE'den daha berrak olmasına rağmen, LDPE bulanık bir görünüme sahiptir. LDPE, HDPE'ye göre daha düşük bir sıcaklıkta erir, bu durum ısı stabilitesinin önemli olduğu durumlarda bir dezavantaj olabilir, ancak genellikle esnek ambalajlarda ısıyla kapatma tabakası olarak kullanıldığında bu durum bir avantaj sağlar.

LLDPE, LDPE'nin HDPE'ye göre zayıf olduğu bazı özelliklerini geliştirmek ve üstün olduğu özelliklerini muhafaza etmek amacıyla üretilmiş bir polietilen türüdür. Etilen monomerleri, 1-büten, 1-heksen veya 1-okten ko-monomerleriyle HDPE koşullarında polimerize edilerek doğrusal bir kopolimer elde edilir. Polimer

zincirine ko-monomer eklendiğinde, çift sayıda karbon atomuna sahip (büten için iki, heksen için dört ve okten için altı) bir yan grup oluşur ve bu yan grup dalların LDPE'deki gibi kristalleşmesini azaltır. Fakat, iki farklı ko-monomer kullanılmadığı sürece tüm yan gruplar aynı boyutta ve ko-monomer miktarıyla orantılı olarak ortalama sayıları kolayca kontrol edilebilir. Bu yöntemle, çekme ve darbe dayanımında LDPE'den daha üstün, yoğunluğu ve kalınlığı eşit olan bir polimer üretilir. LLDPE, esnek ambalajların önemli ölçüde küçültülmesine olanak tanıyarak, kilogram başına maliyeti LDPE'den daha yüksek olmasına rağmen genellikle maliyet tasarrufu sağlar. En büyük dezavantajı ise, LLDPE'nin ısıyla sızdırmazlık özelliklerinin LDPE'den daha düşük seviyede olmasıdır. LDPE ve LLDPE karışımları, her iki malzemenin avantajlarından yararlanmayı mümkün kılar.

Genellikle Ziegler-Natta katalizörleri LLDPE ve HDPE üretiminde kullanılır ve üç tip aktif bölgeye sahiptir. Birinci tip, zincire etilen eklemekte oldukça başarılıdır ve ortalamadan daha fazla etilen grubu içeren çok yüksek moleküler ağırlıklı moleküller üretir. İkinci tip, zincire kopolimer eklemekte başarılıdır ancak daha düşük reaktiviteye sahiptir, bu nedenle ortalamadan daha fazla kopolimer grubu içeren nispeten düşük moleküler ağırlıklı moleküller üretir. Üçüncü tip bölge ise daha ortalama polimer moleküllerini üretir. Ziegler-Natta katalizörleri dışında 1990'larda metalosen veya tek bölgeli katalizörler geliştirildi. Bu ve diğer katalizörler tek reaktif bölge geometrisine sahip olduğu için hepsi eşit derecede reaktiftir ve moleküler ağırlık ve kimyasal bileşim açısından daha homojen moleküller üretir. Ayrıca, metalosen katalizörleri, büyüyen polimer zincirine oktenden daha büyük alfa-olefinler ekleyebildiği için metalosen polimerize poliolefinler, polimer bileşimini ve özelliklerini belirli son kullanıcı ihtiyaçlarına göre önemli ölçüde uyarlama kapasitesine sahiptir. Yüksek maliyetler nedeniyle pazara girişi gecikmiş olsa da 1990'ların sonlarına doğru metalosen polimerleri HDPE, PP, PS ve diğer vinil polimerlerin yanı sıra LLDPE üzerinde de ilgi görmeye başlamıştır. [60]

3.3.1.2 Yüksek Yoğunluklu Polietilen

HDPE, LDPE'ye kıyasla daha yüksek yoğunluğa ve sertliğe sahiptir ve daha az şeffaftır. Esnek ambalaj uygulamalarında, HDPE'nin en büyük avantajı, artan

kristalliği sayesinde mukavemetinin ve sertliğinin daha fazla küçültülmesine olanak tanımasıdır. Perakende market poşetleri ve ürün çantaları, HDPE filminin başlıca kullanım alanlarıdır. Diğer kullanım alanları ise tahıllar, atıştırmalık yiyecekler ve nakliye poşetlerinde de bulunur. [60]

3.3.1.3 Polipropilen

PP, LDPE'den daha düşük yoğunluğa sahip olup hem LDPE hem de HDPE'den daha serttir. Film uygulamaları için ince döküm PP çoğunlukla iyi berraklık sunar ve sert olduğu için de birçok uygulamada selofanın yerini tercih edilmektedir. Ambalaj filmlerinin %80'ni çift eksenli yönlendirilmiş polipropilen (BOPP) oluşturur ve geliştirilmiş mekanik özelliklere sahiptir. Berraklaştırılmış türleri ise mükemmel şeffaflık sunar. Homopolimer BOPP'nin ısıyla kapatılması zor olduğundan, genellikle daha iyi sızdırmazlık sağlamak için kaplanır. Ayrıca, tek başına veya diğer malzemelerle lamine edilerek kullanılabilen ko-ekstrüde yönlendirilmiş polipropilen (OPP) filmler de bulunmaktadır. Beyaz opak PP film elde edebilmek için homopolimer reçineye titanyum dioksit gibi parçacıklar ilave edilerek üretilir. Eklenen az miktardaki parçacıklar PP yönlendirilirken hava dolu boşluklar oluşturur, bu da PP'nin tipik 0,9 g/cm³ yoğunluğundan çok daha düşük yoğunlukta bir film elde edilir. [60]

3.3.1.4 Polivinil Klorür

PVC, çok yumuşak, esnek ve şeffaf filmler gerektiğinde tercih edilen bir malzemedir. PVC'nin çok sert-kırılgan olmasından çok yumuşak-esneğe kadar farklı şekillerde mevcut olması ambalaj plastikleri arasında onu benzersiz kılar. Bu farklılıkların oluşmasındaki sebep yüksek kaynama noktasına sahip organik sıvılar ve büyük polimer moleküllerin arasında yağlama işlevi olan küçük moleküllü plastikleştiricilerin olmasıdır. PVC'nin güçlü polar bağları, plastikleştiricilere karşı yüksek afinite sağlar ve büyük miktarda plastikleştirici eklenmesine olanak sağlar. Örneğin, esnek bir PVC et sargısında ağırlıkça %50 oranına kadar plastikleştirici içerebilir. Gıda ambalaj filmlerinde çoğunlukla adipat plastikleştiriciler kullanılırken, gıda dışı uygulamalarda ise ftalat ve adipat esterleri kullanılır. Pek çok PVC formülasyonunda ikincil bir plastikleştirici olarak, soya fasulyesi esaslı bir yağ epoksi kullanarak esnekliği arttırmanın yanı sıra ısı stabilitesini de sağlamış olur.

Kullanılan plastikleştiriciler polimerin bariyer özelliğini azalttığı gibi diğer özelliklerini de etkiler. ABD'de PVC iyi bir su ve oksijen bariyeri dengesi sağladığı için et ambalajında yaygın olarak tercih edilir. Su ve oksijen bariyeri dengesi etin hızla kurumasını önlerken, müşterilerin arzu ettiği parlak kırmızı rengi korur ve erken kahverengileşmesini önler. Daha düşük oksijen konsantrasyonları, etin raf ömrünü önemli ölçüde uzatabilir, ancak bu, ABD tüketicilerinin çekici bulmadığı koyu mor renkli oksijensiz kan görünümüne neden olur. Dünyanın diğer bölgelerinde de bu tür paketleme teknikleri mevcuttur. Ayrıca, plastikleştiriciler PVC'nin işleme sıcaklıklarını düşürdüğü için malzemenin bozunmasını önler ve mukavemet gibi özellikleri üzerinde de etkilidir.

Plastikleştirilmiş PVC filmler, kendiliğinden yapışan streç ambalaj olarak özellikle sebze, meyve ve et ambalajlarında sıkça kullanılır. Palet ambalajı gibi uygulamalarda LLDPE yerini PVC almıştır. Oyuncaklar gibi kutuları olan gıda dışı ürünlerin ambalajlarında da yönlendirilmiş PVC büzülebilir (shrink) filmler sıkça kullanılır. PVC, en çok sert kap veye esnek ambalaj kategorisine girmeyen termoformlu blisterler ve benzeri ürünlerde tercih edilir. PVC, üst düzey şeffaflığı, geniş sıcaklık aralığında ve düşük basınçta işlenebilir olması, düşük maliyeti nedeniyle kozmetikten hırdavata kadar çeşitli ürün gruplarında, yarı ser blisterlerde paketlenir, ısıyla kapatılarak kaplanmış mukavvaya dönüştürülür.

PVC çevre dostu olmaması algısı sebebiyle tıbbi uygulamadaki intravenöz sıvı torbalarındaki kullanımı son zamanlarda eleştirilmektedir. Ayrıca, PVC'nin ftalat gibi plastikleştiricileri içermesi bu maddelerin paket içerisine geçmesi olasılığıyla endişelere sebep olmuştur. [60]

3.3.1.5 Ambalaj Filmlerinde Kullanılan Diğer Polimerler

Ambalaj filmlerinde özel avantajlar sunan çeşitli plastikler kullanılır. PET ve naylon filmleri, koku ve tat bariyerinin yanı sıra mükemmel termal ve mekanik özellikler sunar. En iyi bariyer malzemeleri arasında poliviniliden klorür (PVDC) ve EVOH kopolimer filmleri yer alır. Yüksek bağıl nem koşullarında EVOH kopolimerlerinin bariyer özellikleri, PVDC kopolimerlerinden farklı olarak azalır. Plastik filmlerin bariyer özelliklerini iyileştirmek için PVDC veya metalizasyon kaplaması yapılabilir.

Asetat grubunun polar yapısı sayesinde PVA ve etilen vinil asetat (EVA) kopolimerleri komşu moleküllerle güçlü bağlar oluşturarak sert filmler ile ısıyla mükemmel sızdırmazlık katmanları sağladığı için yapıştırıcı uygulamalarında kullanılır.

Etilen/metakrilik asit veya etilen/akrilik asit kopolimerlerinin sodyum veya çinko tuzları olan iyonomerler, mükemmel ısı yalıtımı, mukavemet ve yapışma özellikleri sunar. İyonik ve hidrojen bağları sayesinde güçlü moleküller arası bağlanma sağlarlar, bu da yüksek çekme mukavemeti, modül, tokluk, berraklık, eriyik mukavemeti ve yağ direnci oluşturur. İyonomerler, darbe ve delinme direncinin önemli olduğu ve gresle kirlenmiş alanlarda yüksek kaliteli contalar gerektiğinde tercih edilir. Dezavantajları arasında zayıf gaz bariyeri, yüksek maliyet ve nem emme eğilimi yer alır.

Suda çözünebilmesi nedeniyle polivinil alkol (PVOH) bazı niş ambalaj uygulamalarında kullanılır. Örneğin, paket içeriğinde insan maruziyetinin sınırlandırılmasının istendiği tarım kimyasalları gibi tehlikeli maddeler içeren ürün gruplarında birincil ambalaj olarak kullanılması uygundur. Kimyasal içeren PVOH poşetleri seyreltme tankına yerleştirildiğinde ürün eridikçe içindeki kimyasal serbest kalır. PVOH, püskürtme uçlarını tıkamaz, toksik değildir ve çözündüğünde biyolojik olarak parçalanır. Ancak, yüksek maliyeti ve yüksek neme veya suya maruz kalması muhtemel uygulamalarda ek bir ambalaj olmadan kullanılamaması nedeniyle endüstride sınırlı kullanıma sahiptir. [60]

3.3.2 Biyobozunur Polimerler

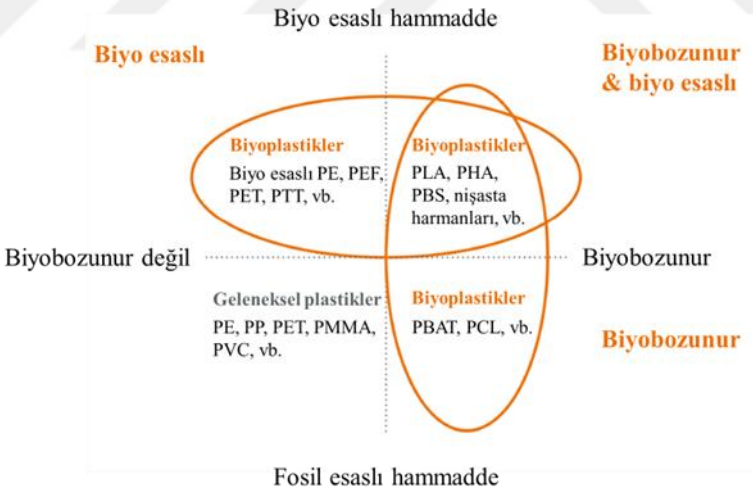
Biyoplastikler tek tip malzeme olmayıp, çeşitli özelliklere ve kullanım alanlarına sahip bir malzeme grubudur. European Bioplastics'e göre, bir plastik malzeme biyolojik kaynaklı, biyolojik olarak parçalanabilir veya her iki özelliği birden taşıyorsa biyoplastik olarak kabul edilir. Geleneksel plastik ile biyoplastik kıyaslaması Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

- ***Biyo esaslı:*** "Biyo esaslı" ifadesi, bir malzemenin veya ürünün (kısmen de olsa) biyolojik kaynaklardan (bitkilerden) elde edildiğini belirtir. Biyoplastiklerin üretiminde kullanılan biyokütle, örneğin mısır, şeker kamışı veya selüloz gibi kaynaklardan gelir.



Şekil 3.3 Geleneksel plastik ile biyoplastik kıyaslaması [59]

- ***Biyolojik olarak parçalanabilir (biyobozunur):*** Biyolojik olarak parçalanma, çevrede bulunan mikroorganizmaların malzemeleri su, karbondioksit ve kompost gibi doğal maddelere dönüştürdüğü kimyasal bir işlemdir (yapay katkı maddelerine gerek yoktur). Biyolojik olarak parçalanma süreci, ortamın çevresel koşullarına (örneğin konum veya sıcaklık), malzemeye ve uygulamaya bağlıdır. [59] Plastiklerin kaynağı ve biyobozunurluk özelliklerine göre sınıflandırılmasının bir örneği Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Plastiklerin kaynağı ve biyobozunurluk özelliklerine göre sınıflandırılması [59]

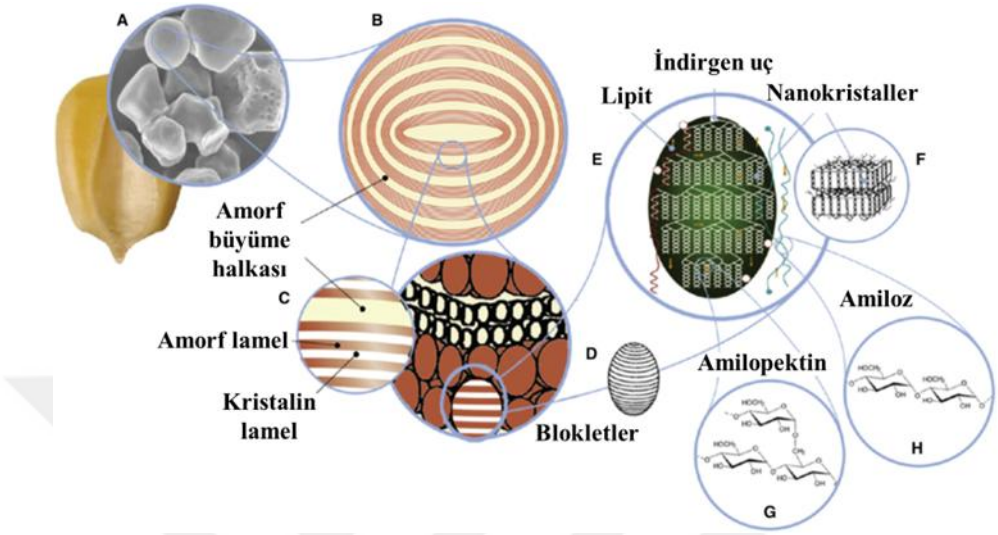
Sentetik polimerlerin parçalanmaması, bertaraf edilmesindeki güçlükler, yeniden kullanılamaz ve geri dönüştürülemez olması, karada ve okyanuslardaki birikiminin tüm canlı yaşamına olan olumsuz etkileri sebebiyle biyopolimer esaslı nanokompozitler ambalaj sektöründeki uygulamaları için daha çok araştırılmaktadır. Biyopolimerler su, karbondioksit ve bazı inorganik bileşiklere

ayrışabildiği için çevreye daha az olumsuz etki bırakır ve organik atıklarla birlikte atılabilir. Ancak, biyopolimerlerin nem ve gaz geçirgenliği, düşük termal özellikleri, hidrofilik yapısı, işleme zorlukları ve kısa ömürlü olması gibi kısıtları uygulama alanlarını sınırlandırmıştır. Bu nedenle, sürdürülebilir ambalajlama çözümleri geliştirmek ve biyopolimerlerin özelliklerini iyileştirmek için araştırmalar artmaktadır. Biyopolimerlerin ticari kullanımı, petrol esaslı polimerlerin üretimini ve tüketimini azaltarak sera gazı emisyonlarını düşürebilir. [68] Şu anda piyasada ticari olarak temin edilebilen çeşitli biyolojik olarak parçalanabilir polimerler bulunmaktadır. Örneğin, nişasta, PLA ve PHA'lar en yaygın kullanılan biyolojik esaslı biyolojik olarak parçalanabilir polimerlerdir.

3.3.2.1 Nişasta

Mısır, pirinç, patates, buğday, tapyoka (manyok) gibi farklı bitkisel kaynaklardan elde edilen nişasta, benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle kıymetlidir. [69] düşük maliyetli, yenilenebilir ve kolayca elde edilebilen bir biyopolimerdir. [70] Nişastanın parçacık boyutu ve şekli kaynağa bağlı olarak değişiklik gösterse de temel yapısı 0,1–1 nm boyutlarında doğrusal zincirli %20-25 oranında amiloz (glikoz ünitelerinin α-1,4 glikozidik bağ ile bağlandığı) ve dallı zincirli %75-80 oranında amilopektinden (glikoz ünitelerinin α-1,4 ve α-1,6 glikozidik bağ ile bağlandığı) oluşur. [71] Bu zincirler, 9 nm boyutlarındaki amorf ve kristalin lamellerdedir. 20-50 nm boyutunda bloklar oluşturmak üzere bu lameller birleşir ve sonra 120-500 nm boyutunda bloklar birleşerek büyüme halkalarını oluşturur. Sonuç olarak, bu yapıların birleşmesiyle 2-100 mm boyutundaki granülleri oluşturur. [72] Şekil 3.5'te bir nişasta granülünün çok ölçekli yapısı gösterilmiştir. Nişasta özellikleri, kristaliniteye, T_g'ye ve amiloz ile amilopektin oranına bağlı olarak türler arasında önemli ölçüde değişir [73]. Yüksek T_g (240°C), güçlü iç ve dış hidrojen bağları, suya duyarlılık, saf nişasta granüllerinin düşük akışkanlığı ve nişastanın işlenebilirliğini etkileyerek kullanım alanını sınırlandırır. [74, 75] Bu nedenle, kimyasal olarak değiştirilebilir (modifikasyon) ve özelliklerini geliştirmek amacıyla diğer biyopolimerlerle karıştırılabilir. Nişastanın elde edildiği botanik kaynak, reaksiyon koşulları (reaktan konsantrasyonu, reaksiyon süresi, pH ve bir katalizörün varlığı), ikame edici türü, derecesi ve dağılımı gibi parametreler nişastanın kimyasal modifikasyonunu etkiler. [76] Kimyasal modifikasyon genellikle asetilasyon, katyonizasyon, asit hidrolizi, oksidasyon ve çapraz bağlama

gibi türevleştirme yoluyla gerçekleştirilir. [77] Bunun dışında ekstrüzyon, radyasyon ve mikrodalga gibi çeşitli fiziksel modifikasyon yöntemleri ile kimyasal modifikasyonu birleştirilerek belirli işlevsel özelliklere sahip nişasta elde edilmiştir. [78, 79]

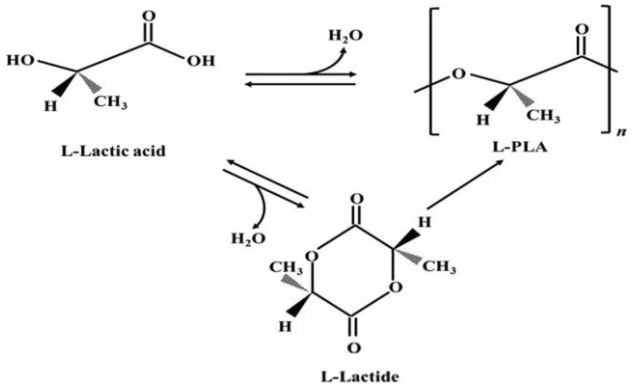


Şekil 3.5 Nişastanın çok ölçekli yapısı [72] (A) Nişasta granülleri (kaynak: mısır); (B) Büyüme halkaları; (C) Lamallalar; (D) Blokletler; (E) Amilopektinin çift sarmal yapıları; (F) Nanokristaller; Amilopektinin (G) ve amilozun (H) moleküler yapısı

Nişasta malzemeleri, termal ve/veya mekanik enerji kaynakları yardımıyla plastikleştirilerek termoplastik nişasta üretilir. [80] Bu termoplastik nişasta esaslı biyoplastikler, ürünleri paketlemek, yumurta tepsileri, kaseler, tabaklar, bardaklar, çatal bıçak takımları ve pipet gibi gıda kaplarının hazırlanmasında kullanılır. [81] Olgunlaşmamış muz gibi doğal kaynaklardan elde edilen nişasta, selüloz nanofiberler (CNF) ile güçlendirildiğinde üstün mekanik, optik ve suya dayanıklı özelliklere sahip nanokompozitler üretmek için matris malzemesi olarak kullanılmıştır. [82] Ali ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada selüloz kristalleri ile birleştirilmiş nişasta kompozitlerinin termal kararlılıkları sayesinde işlenebilirlik ve mekanik performans açısından gelişmiş özelliklere sahip olduğu; içerisindeki kristaller nedeniyle kompozit malzemenin daha iyi UV koruma gösterdiğini açıklamıştır. [83] Bir başka çalışmada ise bambu nanofibrilleri ve montmorillonit gibi dolgu maddeleriyle hazırlanmış nişasta esaslı nanokompozitler daha kaliteli ambalaj malzemesi elde etmek için araştırılmıştır. [84, 85]

3.3.2.2 Poli(laktik asit)

Poli(laktik asit) (PLA), petrokimyasal esaslı polimerlere alternatif olarak hizmet edebilecek mısır, şeker kamışı, nişasta, kök, cips ve manyok gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen laktik asidin polimerizasyonuyla sentezlenen biyolojik olarak parçalanabilir bir termoplastik polyesterdir. [86, 87] T_g ve T_m yaklaşık olarak sırasıyla 55-65 ve 170-180°C'dir. Çekme mukavemeti ise 45-70 MPa aralığında değişmektedir. Polikondenzasyon ve halka açılması reaksiyonu gibi farklı yöntemlerle yüksek moleküler ağırlıklı PLA elde edilebilir. PLA üretiminin avantajları, saf bir monomer elde etmenin düşük maliyeti, yüksek moleküler ağırlıklı polimerlere yol açan sentetik yaklaşımlar ve biyolojik olarak parçalanabilir bir polimer olmasıdır. [88] Gıda sektöründe bardaklar, çatal bıçak takımları, tepsiler, yemek tabakları ve ambalajlar gibi tek kullanımlık ürünler için yaygın olarak kullanılır. [89] Ancak, PLA'nın kırılganlığı nedeniyle dayanıklılığını artırmak için katkı maddelerine ihtiyaç duyulur. [90] PLA, hidroliz yoluyla biyolojik olarak parçalanabilir (Şekil 3.6) ve çeşitli endüstriyel işlemler için özel olarak tasarlanmış ticari tipleri bulunur. Örneğin, tarımsal filmler, çöp poşetleri ve tek kullanımlık giysiler gibi geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılabilir. [91, 92] Ayrıca, ambalaj ve tarım sektörlerindeki uygulamaların yanı sıra hücresel iskeleler, ilaç verme sistemleri ve adsorbe edilebilir cerrahi dikişler gibi biyomedikal uygulamalarda kullanımına izin veren iyi bir biyouyumluluğa sahip bir malzemedir. [88]

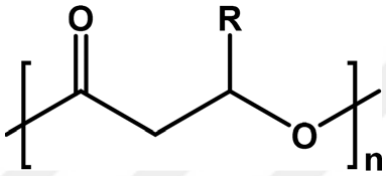


Şekil 3.6 Poli(laktik asit)'in hidrolizi [77]

3.3.2.3 Polihidroksialkanoatlar

Polihidroksialkanoatlar (PHA), 3-, 4-, 5- ve 6-hidroksi alkanoik asitlerin polihidroksiester ailesine aittir. [93] PLA ve PBS gibi, PP ve düşük yoğunluklu PE

gibi petrokimyasal esaslı polimerlere potansiyel alternatifler olan biyolojik olarak parçalanabilir, yenilenebilir ve biyouyumlu polimerlerdir. Diğer polimerlerle karşılaştırıldığında temel fark, PHA'ların belirli koşullar altında bakteri veya arkeler (arkeas) gibi belirli mikroorganizmalardan, sentezlenebilmesidir. Bunun için en yaygın yaklaşım, substrat olarak şekerler veya lipitler kullanılabildiği halde, verilen bazı besin öğelerinin sınırlandırılmasıdır. [94, 95] Ayrıca, uygulanan koşullara ve kullanılan mikroorganizmalara bağlı olarak polimerin yapısında farklılıklar olabilir; bu durum PHA'ya geniş bir sentetik üretim yelpazesi sunar. [96-98] Endüstride en çok kullanılan monomerlerin genel kimyasal yapısı Şekil 3.7'de gösterildiği gibi poli(3-hidroksi asit)'ler ve poli(3-hidroksibutirat)'tır. [99]



Şekil 3.7 R = alkil grubu olan PHA'ların genel yapısı

Kimyasal yapısındaki çok yönlülüğe rağmen kırılgan eğilimdedir ve üretimi sırasındaki yüksek bozunma oranı nedeniyle de maliyetlidir. Ticari pazarda yüksek maliyeti genişlemesindeki en önemli etkenlerden biridir. [99, 100] Bu sebeple maliyeti düşürmek için fermentasyon verimliliğini arttırmaya yönelik bazı çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalardan biri olarak Lee ve arkadaşları [100] tarafından PHA üretimi için karbon kaynağı olarak oleik asitle beslenen Pseudomonas putida kullanılmıştır. Besin sınırlaması yapılmadan optimum koşullar altında 32,3 g/L konsantrasyonunda ve ağırlıkça %18,7 içeriğine sahip PHA elde edilmiştir. Kültür ortamındaki fosfor miktarını sınırlamasıyla PHA konsantrasyonunda ve içerisinde sırasıyla 141 g/l ve ağırlıkça %51,4 oranında artış sağlanmıştır. Yüksek maliyetine rağmen endüstriyel olarak Bio-On (İtalya), TianAn Biologic Materials (Çin), PHB Industrial (Brazilya) ve PolyFerm (Kanada)'da başarılı bir şekilde üretilmeye devam etmektedir.

Bununla birlikte PHA'ların özellikleri daha da optimize edilerek biyouyumluluk ve biyolojik olarak parçalanabilirlik özelliği sayesinde PHA'lar ilaç salınım sistemleri, doku mühendisliği ve biyolojik olarak parçalanabilir implantlarla ilgili biyomedikal uygulamalarda ve aynı şekilde tarım sektöründe de kullanılabilir hale gelmiştir. Ayrıca, PHA'ların nem ve gaz geçişleri için iyi bariyer özelliği gıda ambalajlarında

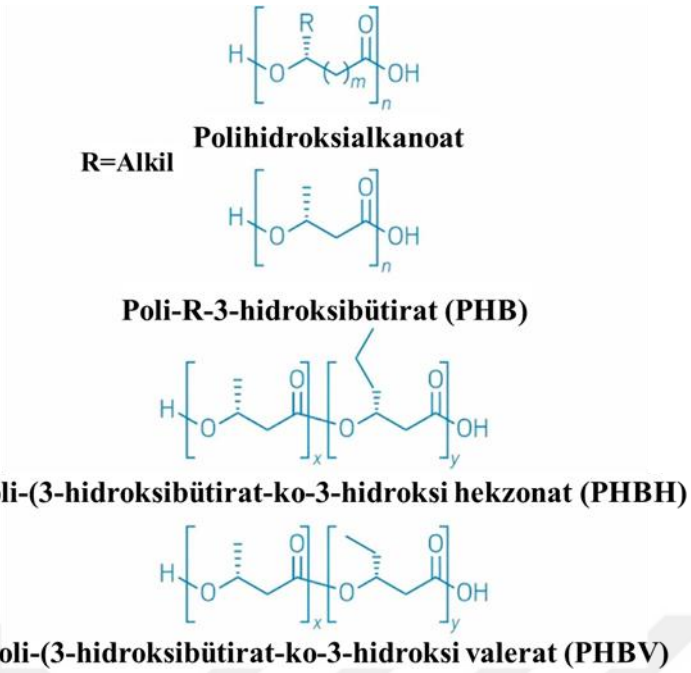
ve kozmetik alanında da kullanılmasını sağlar. Nispeten düşük T_g'si ve kolay işlenebilirliği ile 3D baskılarda da tercih edilmektedir. Bunlara ilave olarak, istenilen özellikleri sağlayabilmek için PHA'lar diğer polimerlerle harman yapılarak kompozitleri de elde edilmektedir.

3.3.2.4 Poli(3-hidroksibutirat-co-hidroksiheksanoat)

Yenilenebilir kaynaklardan belirli bakteriler ve bitkiler tarafından üretilen biyouyumlu, biyolojik olarak parçalanabilir ve toksik olmayan polyesterlerden biri olan PHA'nin endüstriyel ölçekte üretilen farklı türleri bulunmaktadır. (Şekil 3.8) [101, 102] P3HB, PHBV, P3HB4HB ve PHBH bunlara dahildir. [103-105] En çok araştırılan kısa zincir uzunluğundaki PHA polimerlerinden biri PHB'dir. [106] PHB'nin zayıf özelliklerinden bazıları; kırılganlık, yavaş kristalleşme, zayıf termal kararlılık ve zayıf eriyik işlenebilirliğidir. PHB işlenebilirliği hidroksivalerat (HV) ile kopolimerize edilerek ayarlanabilir. PHB'nin HV ile kopolimerizasyonu sunucunda PHBV olarak bilinen polimer oluşur. Yüksek HV içeriğine sahip PHBV polimeri, PHB'den çok daha iyi süneklik ve tokluk göstermiştir. [71, 90]

PHB'nin kırılganlığının üstesinden gelmek için farklı PHA kopolimerleri geliştirilmiştir. PHBH, 3-hidroksibutirat (3HB) birimleri ve 3-hidroksiheksanoat (3HHx) birimleri içeren bir PHA kopolimeridir. [107-109] Bu polimer, bitkisel yağlar ve şekerler gibi yenilenebilir karbon kaynaklarından bakteriler tarafından üretilir. [110, 111] PHBH'nin fiziksel özellikleri, 3HB/3HHx kopolimerizasyon oranını değiştirerek kontrol edilebilir. Bazı çalışmalar, PHBH'nin kopma geriliminin ve tokluğunun, 3HHx birimlerinin sayısı arttıkça arttığını bildirmiştir. [108, 109] 3HHx birimlerinin sayısının artırılması PHB'nin tokluğunu iyileştirse de kristalinitenin azalması nedeniyle PHBH'nin Young modülü ve çekme dayanımı önemli ölçüde azalır. [108] Bu nedenle, PHBH'nin karakteristik esnekliğini ve tokluğunu korurken, elastik modülünü ve mekanik dayanımını güçlendirmek gerekir.

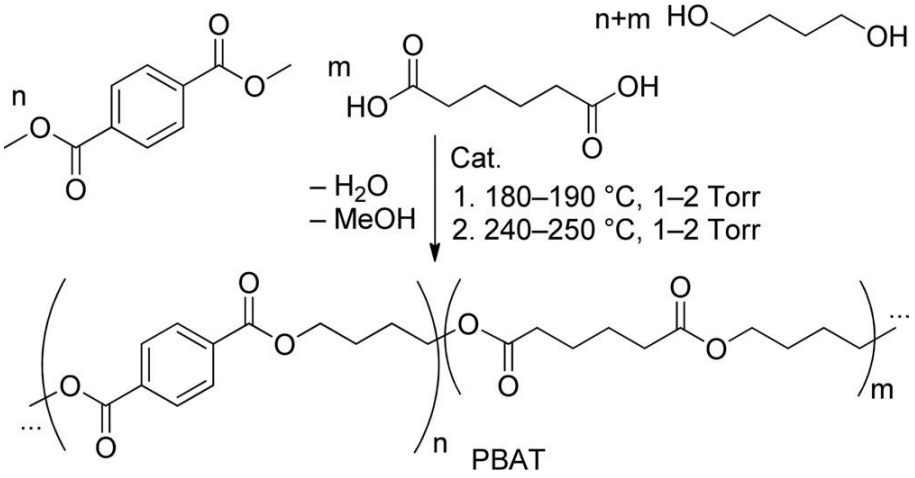
PHBH, toprak ve okyanusta karbon ve enerji kaynağı olarak çeşitli mikroorganizmalar tarafından parçalanır. [108] Bu nedenle, PHBH'nin tarımsal malzemeler, kompost torbaları, kâğıt kaplama, deniz malzemeleri vb. olarak kullanılabilir.



Şekil 3.8 PHA'ların bazı türevlerinin kimyasal yapıları [111]

3.3.2.5 Poli(bütilen adipat-co-tereftalat)

Poli(bütilen adipat-co-tereftalat) (PBAT), tereftalik asit (PTA), bütandiol (BDO) ve adipik asitin (AA) polikondenzasyonu yöntemiyle sentezlenen, vakum altında 190°C'deki sıcaklıklarda, su veya metanol gibi istenmeyen yan ürünleri uzaklaştırmak için çinko (Zn), titanyum (Ti) veya kalay (Sn) esaslı organometalik bileşikler tarafından katalize edilerek biyolojik olarak parçalanabilir bir alifatik-aromatik polyesterdir. Şekil 3.9'da PBAT'nın sentezine ait bir örnek gösterilmiştir. Yapısında aromatik grupları π–π etkileşimi sağlayarak polimerin tokluğunun ve sıcaklık direncinin artmasında katkıda bulunmuştur. [112]

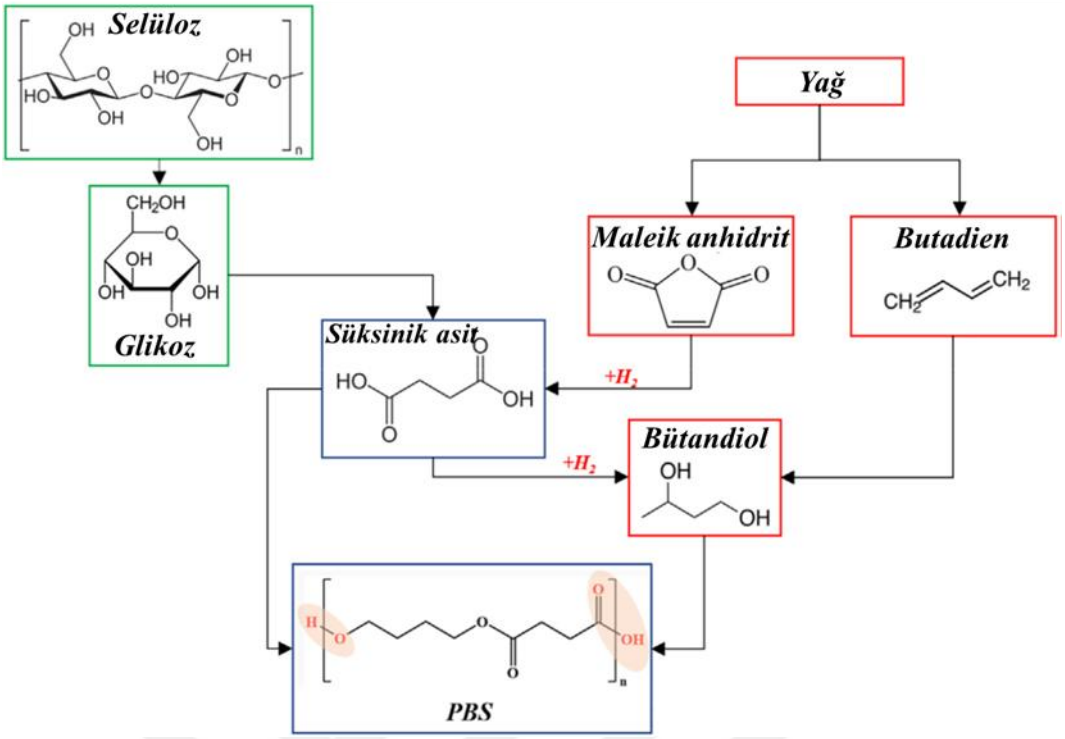


Şekil 3.9 PBAT'ın yapısı ve sentez yöntemi

PBAT ekstrüzyon, üfleme ve enjeksiyon kalıplama gibi bilinen yöntemler kullanılarak işlenmektedir. Ayrıca, Esnek yapısı, 27 MPa'la kadar çekme mukavemeti, 3-4 g/10 dk (190°C ve 2,16 kg'da) MFI, 1260-1300 g/cm^3 yoğunluğu ve 110-120°C aralığında erime sıcaklığı gibi özelliklere sahiptir. [112] Görsel olarak şeffaf ve parlaktır. Bu nedenle, esneklik ve yumuşaklık kazandırmak için elyaflarla karıştırılabilen ambalaj endüstrisinde, tek kullanımlık ürünlerde, tarım alanlarında ve tekstil ürünlerinde kullanılmaktadır. Pek çok kullanım alanına sahip olduğundan BASF (Almanya), KINGFA (Çin), NOVAMONT (İtalya), TUNHE (Çin), XINFU (Çin) ve JINHUI (Çin) olmak üzere çeşitli şirketler tarafından üretimi endüstriyel olarak çekici hale gelmiştir.

3.3.2.6 Poli(bütilen süksinat)

Biyolojik olarak parçalanabilen alifatik bir polyester olan poli(bütilen süksinat) (BioPBS) üretimi için en yaygın yöntem, süksinik asit veya dimetil süksinat ile 1,4-bütandiolün polikondenzasyonudur. Bu monomerlerin her ikisi de biyolojik veya fosil kaynaklarından elde edilebilir. PBS üretim sürecinin akış şeması Şekil 3.10'da gösterilmektedir. [113]



Şekil 3.10 Sürdürülebilir biyo esaslı ve petrokimyasal hammaddelerden PBS sentezi için akış şeması [114]

Organometalik bileşikler tarafından katalize edilen poliesterifikasyon yönteminde ≈190°C'lik nispeten daha yüksek sıcaklıklarda ester bağı gruplarıyla etkileşime giren katalizörden metalik grupların uzaklaştırılması için ekstra bir adıma ihtiyaç vardır. Dahası, sentez sonrasında daha düşük molekül ağırlıklı PBS elde edilir. [115] PBS sentezi için daha güvenli bir süreç, daha yüksek verim ve daha kısa reaksiyon süreleri sağlama avantajıyla mikrodalga radyasyon yöntemleri de kullanılmıştır. [116] Fakat, bu yönteme yönelik üretim hala sınırlı aşamadadır. Bu durum diğer biyolojik olarak parçalanabilir polimerlerle kıyaslandığında daha düşük PBS üretimi olarak yansımaktadır. Ayrıca, PSB eriyik işleme sırasında bozunmaya karşı hassas olduğu için diğer polimerler veya dolgu maddeleriyle harmanlanır. Yine de PBS mekanik, termal ve kimyasal direnç gibi özellikler açısından iyidir. Yaklaşık 1,26 g/cm^3 yoğunluk, 109-115°C erime sıcaklığı ve 30-707 MPa'ya kadar çıkabilen çekme modülü açısından geniş bir aralığa sahiptir. PBS'nin 44,3-78°C arasında değişen T_g değeri bulunmaktadır. [117-121] Diğer biyolojik olarak parçalanabilir polimerler gibi, geniş bir ayarlanabilir özellik yelpazesi sunmanın yanı sıra benzer alanlarda da uygulamaları bulmaktadır.

3.3.2.7 Poli(kaprolakton)

PCL, biyomalzemelerde ve çevre dostu sürdürülebilir ambalajlarda sık olarak kullanılan yavaş bozunma davranışı olan bir alifatik polyesterdir. PCL'nin T_g ve T_m sıcaklıkları sırasıyla -60 ve 60°C'dir. Ayrıca yüksek tokluk ve esnekliğe sahip yarı kristalin bir polimerdir. [122] Tıbbi dikiş malzemelerinde, ilaç salınım sistemlerinde ve doku mühendisliği iskeletleri gibi medikal uygulamalarda sıkça kullanılan hidrofobik ve biyouyumlu bir polimerdir. [123, 124] Biyolojik olarak parçalanabilir petrol türevli polimerler ve nişasta, PLA, PHA ve PBS gibi biyo esaslı polimerler ile harmanlanarak da kullanılabilir. [125, 126]

3.4 Biyobozunur Polimerlerden Esnek Ambalaj Filmlerinin Hazırlanması

3.4.1 Nişasta Esaslı Biyobozunur Filmlerin Hazırlama Yöntemleri

Nişasta esaslı biyolojik olarak parçalanabilir polimerleri işlemek için kullanılan yöntemler, çözelti döküm ve ekstrüzyon işleme yöntemleri olmak üzere iki grupta ele alınabilmektedir.

Çözelti Döküm Yöntemi

Çözelti döküm yöntemi ambalaj filmi hazırlamak için basit ve iyi bilinen bir yöntemdir. Şekil 3.9'da çözelti döküm yönteminde kullanılan genel genel prosedürün şematik diyagramı gösterilmiştir. Öncelikle film oluşumunu sağlayan nişastanın bir süspansiyonu olan malzemeler ile çözücü karşımı ısıtılıp çözelti hazırlanır. Daha sonra bu çözelti cam veya plastik gibi pürüzsüz bir yüzeye dökülür. Elde edilen çözeltideki çözücüyü buharlaştırmak için bir fırına veya oda sıcaklığında kurutulur. Son aşamada ise hazırlanan filmler yüzeyden soyularak çıkarılır. Elde edilen nihai filmde hava kabarcıklarının bulunmasını önlemek için, jelatinize nişastanın levhaya dökülmeden önce gazının alınması önerilir. Mısır [127], manyok [128], ve tatlı patates [129] gibi farklı nişasta türleri biyolojik olarak parçalanabilir filmlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Çözelti döküm yöntemi basit ve ucuzdur, ancak büyük ölçekli ticari uygulamaları için film kalınlığının ve homojenliğinin kontrol edilmesi oldukça zordur. Yüksek su içeriği, uzun kurutma süresi ve üretim maliyetini artıran yüksek enerji tüketimi nedeniyle ticari boyutta çözelti döküm yöntemiyle film üretimi gerçekleştirmek zordur. [130] Bu nedenle

nişasta esaslı film endüstrisinde çözelti döküm yönteminin uygulanması oldukça sınırlı düzeydedir.

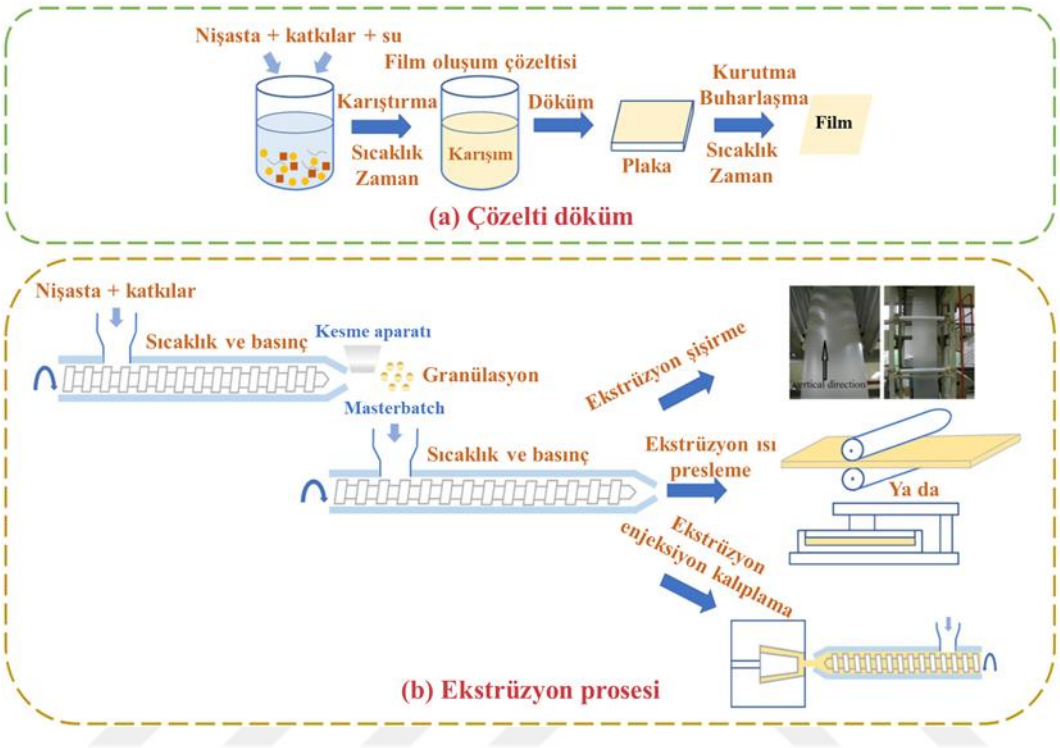
Ekstrüzyon İşleme Yöntemi

Ekstrüzyon işleme yöntemiyle ekstrüzyon üfleme, ekstrüzyon sıkıştırma kalıplama ve ekstrüzyon enjeksiyon kalıplama olmak üzere genellikle üç ana türü içeren film hazırlama için kullanılan yaygın bir yöntemdir (Şekil 3.9). Ekstrüzyon işleminin ilk adımında, vidalı ekstrüdere film oluşturma malzemeleri karışımı eklenir. Ancak, endüstriyel üretimde film oluşturma karışımı ekstrüde edildikten sonra ham madde masterbatch'i hazırlamak üzere kesilir. Gerekli olması halinde farklı masterbatch'ler sonraki üretim için ekstrüdere karıştırılır. Bir vidalı ekstrüderde, film oluşturma malzemelerinin sıcaklığı, ısıtma ve kayma etkileri altında erime sıcaklığına yükselir. Erimiş film oluşturma malzemesi malzeme daha sonra vidanın dönüşüyle kalıp kafasına itilerek burada farklı şekilli kalıp kafalarından ekstrüde edilir. Ekstrüde edilen ürün daha sonra gerekli filmleri oluşturmak için farklı şekillerde işlenir.

Ekstrüzyon üfleme, filmler üretmek için ekstrüde edilmiş film oluşturan malzemenin üflenmesini, preslenmesini ve soğutulmasını içerir. Ekstrüzyon sıkıştırma kalıplama, filmleri sıcak presleme ve ekstrüde edilmiş film oluşturan malzemenin soğutulması yoluyla oluşturur. Ekstrüzyon enjeksiyon kalıplama, her iki yöntem de işleme sırasında ekstrüzyon ve kalıplamayı içerdiğinden ekstrüzyon sıkıştırma kalıplamaya benzer. Ancak ekstrüzyon enjeksiyon kalıplama, ürünü elde etmek için soğutma gibi erimiş ham maddelerin kalıba enjekte edilmesidir. Ekstrüzyon enjeksiyon kalıplama, düşük maliyetle çok sayıda karmaşık plastik ürün üretebildiği için polimer işlemede yaygın olarak kullanılır. [131]

Ekstrüzyon işlemi, hidroksipropil nişasta esaslı filmlerin [132], mısır nişastası esaslı filmlerin [133] ve manyok nişastası esaslı filmlerin [134] hazırlanmasında kullanılmıştır. Film ekstrüzyon işlemi yüksek bir üretim verimliliğine sahiptir [132] ve üretilen filmler döküm yöntemi kullanılarak üretilenlere benzer morfolojilere sahiptir. [135] Sonuç olarak, biyolojik olarak parçalanabilir nişasta esaslı filmlerin endüstriyel üretimi için uygun olabilir. Ancak ekstrüzyon işleminde kullanılan mekanik ve termal işlemler nişastanın kristalliğinde bir azalmaya yol açabilir. [136] Ayrıca, ticari üretimde, saf nişasta formülü malzeme özelliği gereksinimlerini

karşılamaya yeterli olmadığından, gereksinimleri karşılayan nişasta esaslı biyolojik olarak parçalanabilir malzemeler üretmek için genellikle hammadde olarak nişasta ile çeşitli plastikleştiriciler ve biyopolimerler (PLA, PVA, PCL, PBAT, PBSA vb.) karıştırılır.



Şekil 3.11 Nişasta esaslı biyolojik olarak parçalanabilir malzemelerin işlenmesinde geleneksel yöntemlerin şematik diyagramı [137]

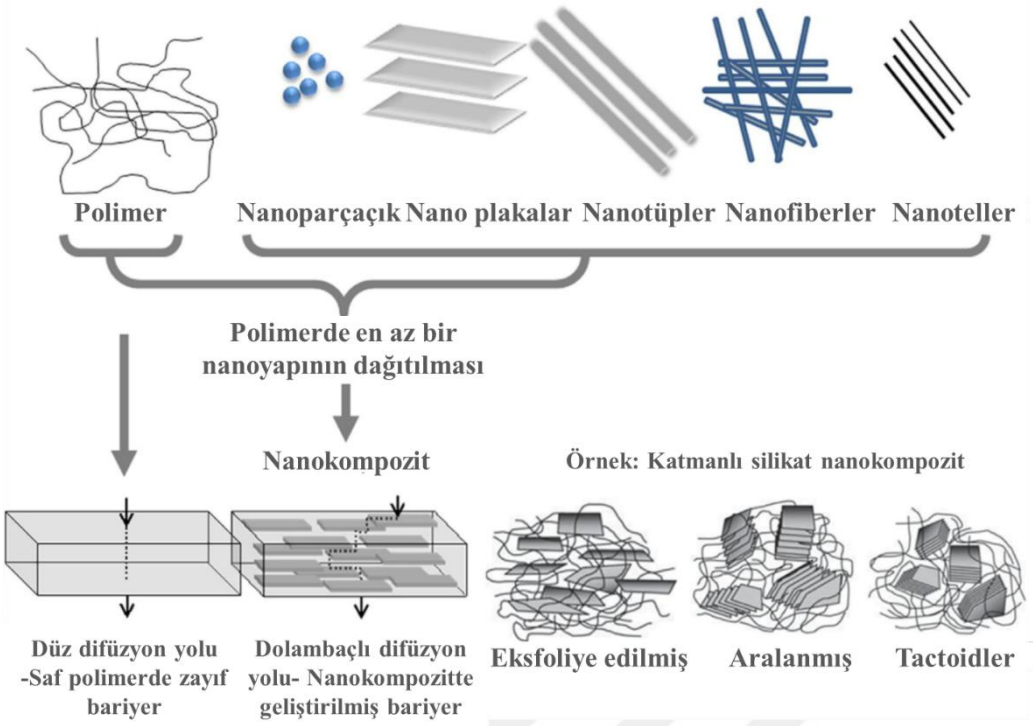
4
BİYOBOZUNUR ve BİYONANOKOMPOZİT AMBALAJ FİLMLERİ ve ÖZELLİKLERİ

Biyobozunur ve biyonanokompozit esnek ambalaj filmleri, doğal veya biyobozunur polimer matrisine nano boyutlu dolgu maddelerinin entegre edilmesiyle elde edilen ileri malzemelerdir. Bu filmler, geleneksel plastik ambalajlara çevre dostu ve sürdürülebilir alternatif sunarken, nanoteknolojinin sağladığı üstün mekanik, termal ve bariyer özelliklerle performanslarını artırır.

Biyobozunur esnek ambalaj filmlerinin performansını artırmak ve fonksiyonel özellikler kazandırmak amacıyla çeşitli katkılar kullanılmaktadır. Bu katkılar arasında plastikleştiriciler, biyoaktif maddeler, antimikrobiyal ajanlar ve nanomalzemeler yer almaktadır.

Biyonanokompozitler, biyobozunur veya biyolojik kaynaklı polimer matrisine nano boyutlu dolgu maddelerinin eklenmesiyle oluşturulan kompozit malzemelerdir. Bu nano katkılar, polimerin mekanik dayanıklılığını, termal stabilitesini, gaz ve nem bariyer özelliklerini önemli ölçüde iyileştirir. Ayrıca, biyonanokompozitler çevre dostu ve sürdürülebilir malzemeler olarak öne çıkarlar, çünkü hem matris hem de nano dolgu biyolojik kaynaklı ve biyobozunur özellik gösterir. Şekil 4.1'de nanokompozitlerin hazırlanması ve bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi için genel prosedürün şematik diyagramı gösterilmiştir.

Bu malzemeler genellikle gıda ambalajı, biyomedikal uygulamalar ve çevreci malzeme ihtiyaçlarında tercih edilir. Nanokiller, nanokristalin selüloz, kitosan nanopartikülleri, metal oksit nanopartiküller (örneğin ZnO, TiO_2) biyonanokompozitlerde yaygın olarak kullanılan nano dolgu maddelerindendir.



Şekil 4.1 Nanokompozitlerin hazırlanması ve bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi için genel prosedürün şematik gösterimi [138]

4.1 Biyoaktif Filmler

Biyobozunur biyoaktif esnek ambalajlar, çevre dostu ve fonksiyonel özelliklere sahip yeni nesil ambalaj materyalleridir. Bu ambalajlar, doğada kolayca parçalanabilen biyopolimerlerden üretilirken, aynı zamanda gıdaların tazeliğini ve kalitesini koruyarak raf ömrünü uzatan biyoaktif bileşenler içerir. Esnek yapıları sayesinde farklı şekil ve boyutlarda üretilebilen bu ambalajlar, geleneksel plastik ambalajlara çevresel sürdürülebilir bir alternatif sunar.

Biyobozunur polimer matrisi içerisinde bulunan antioksidan, antibakteriyel, antifungal gibi biyoaktif maddeler (örneğin polifenoller, flavonoidler, esansiyel yağlar) gıda yüzeyinde mikroorganizma gelişimini engeller, oksidatif bozulmayı yavaşlatır ve böylece gıdanın güvenliğini artırır. Ayrıca, bu biyoaktif esnek ambalajlar ışık, oksijen, nem ve sıcaklık gibi dış etkenlere karşı koruyucu bariyer görevi görür.

Gıda sektöründe kullanım alanı giderek artan biyobozunur biyoaktif esnek ambalajlar hem tüketici sağlığını hem de çevreyi koruma hedefiyle sürdürülebilir ambalaj çözümleri sunmaktadır. Ancak, bu ambalajların mekanik dayanıklılık, biyoaktif madde salınımı kontrolü, depolama stabilitesi ve gıdayla etkileşim gibi

teknik özelliklerinin optimize edilmesi, araştırma ve geliştirme süreçlerinde önemli bir odak noktasıdır.

4.2 Yenilebilir Filmler

Yenilebilir filmler ve kaplamalar, gıda ürünlerini çevre dostu bir şekilde korumak için kullanılan bir biyo koruyucu teknik olarak kabul edilir ve son yıllarda, mevcut benzersiz özellikler nedeniyle çeşitli gıda ürünleri için birincil ambalaj sistemi olarak yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Meyve ve sebzeler, balık, et ve süt ürünleri gibi son derece çabuk bozulan ürünlerin kolayca bozulabilen yapısı, mikrobiyal saldırı ve çevresel bozucu faktörler nedeniyle ortaya çıkar. Ayrıca, meyve ve sebzeler yüksek besinsel yapıya sahiptir ve gelecekteki kullanılabilirlik için depolanmaya yönlendirilir, hasat sonrası kayıp en aza indirilir ve son kullanıcılara korunan kaliteyle güvenli bir şekilde ulaştırılması hedeflenir. Et ve et ürünleri, balık ve balık ürünleri gibi diğer besleyici gıda ürünleri, mikrobiyal saldırı nedeniyle kolayca bozulur ve bu da besin değerini, dokuyu ve genel kabul edilebilirliği değiştirir. Bu bağlamda, yenilebilir filmler ve kaplamalar, gıda ürünlerini elleçleme, işleme ve taşıma sırasında bozulmadan korumak için gereklidir. Bu bağlamda, karbonhidratlar, proteinler, lipitler ve bunların kombinasyonları gibi yenilenebilir kaynaklardan doğal olarak elde edilen biyopolimerler, yenilebilir filmlerin ve kaplamaların üretiminde kullanılır. Yenilebilir filmler ve kaplamalar, fiziksel ve mekanik hasara karşı koruyucu bir tabaka oluşturarak, uygun kontrollü atmosfer sağlayarak ve ayrıca nem, gazlar ve buhar için yarı geçirgen bir bariyer görevi görerek depolanan gıda ürünlerinin kalitesini ve raf ömrünü iyileştirir. Ayrıca, bu filmler antioksidan, nutrasötikler, antimikrobiyaller, tatlandırıcı ve renklendirici maddeler dahil olmak üzere çeşitli biyoaktif maddeler ekleyerek tüketiciye fayda sağlar. Ayrıca, fırıncılık ve kızarmış gıda ürünlerinin kalite özellikleri de gevreklik ve yağ alım oranı gibi yenilebilir filmler ve kaplamalar kullanılarak korunur. [139]

4.3 Biyonanokompozit Filmler ve Kullanılan Nanopartiküller

Son birkaç yılda, nanoteknoloji, gıdaların değerini artırmak ve depolama ile dağıtım sırasında raf ömrünü uzatmak için antimikrobiyal ajanlar kullanarak tüketicilerin taleplerini karşılamak amacıyla kullanılabilmektedir. Gıda üreticileri, ürünlerine uygun ambalaj malzemelerini seçmelidir. Ayrıca, modern nanoteknoloji, belirli boyut, şekil ve yüzey yapı özelliklerindeki farklılıkları uyumlu bir şekilde kullanarak çeşitli hassas nanopartiküllerin tekrar tekrar üretimini sağlamaktadır. [138]

İnorganik maddeler, gıda ambalajı için aktif filmler geliştirmek amacıyla biyobozunur polimer matrislerine başlıca antibakteriyel ajanlar olarak dahil edilmiştir. Antimikrobiyal ajanlar olarak en yaygın kullanılan inorganik nanomalzemeler, metal nanopartiküller (örneğin, Ag, Au veya Cu), metal oksitler (örneğin, ZnO, TiO_2, SiO_2, CuO, Cu_2O, MgO, Al_2O_3) ve diğerleri (örneğin, Fe_3O_4, α-Fe_2O_3 hematit, γ-Fe_2O_3 maghemit, nanokarbon) olarak sıralanabilir. Bu malzemeler, Bacillus subtilis, Campylobacter, Escherichia coli, Listeria monocytogenes, Pseudomonas spp., Salmonella ve Staphylococcus aureus gibi çeşitli bakteri türlerine karşı potansiyel antibakteriyel etki göstermiştir. Ayrıca, bazı metalik nanopartiküller antioksidan özellikler de sergilemekte olup, bu özellikler bitki özleri ve esansiyel yağlar gibi doğal antioksidan bileşiklerle birlikte aktif gıda ambalajlarında güçlendirilebilmektedir. [140]

4.3.1 Gümüş Nanopartiküller (AgNPs)

Son birkaç yılda, AgNP'ler (gümüş nanopartiküller), geniş bakteri, mantar ve maya spektrumuna karşı etkinlikleri ile benzersiz fizikokimyasal özellikleri nedeniyle antimikrobiyal gıda ambalajlarında en çok kullanılan inorganik nanomalzemelerden biri olarak kabul edilmiştir. AgNP'lerin antibakteriyel etkisi, büyük ölçüde bakteriyel duvara yapışmaları ile ilişkilendirilmektedir; bu yapışma, hücre zarının bileşenleri (lipitler ve proteinler) ile etkileşime girer ve ardından hücre içine nüfuz ederek DNA ve proteinlere zarar verir. Ayrıca, AgNP'ler bakteriyel hücrelerdeki fosfor ve kükürt bileşikleriyle etkileşime girerek hücre canlılığını etkileyebilir. AgNP'lerden salınan Ag^+ iyonları, bakteriyel hücre içinde reaktif oksijen türleri (ROS) konsantrasyonunu artırabilir ve solunum proteinleri ile etkileşime girdikten sonra hücre ölümüne yol açabilir.

Bu nanopartiküllerin antibakteriyel özellikleri iyi bilinmesine rağmen, yüksek maliyetleri ve toksik yapıları nedeniyle gıda endüstrisinde kullanımları sınırlı olabilir. Günümüzde, AgNP'lerin ve Ag^+ iyonlarının gıdaya göçü, gıda ambalaj endüstrisinin en büyük endişesi olmaya devam etmektedir. Çalışmalar, Ag^+ iyonlarının insan hücre hatlarına karşı AgNP'lere kıyasla daha yüksek genotoksisite gösterebileceğini ortaya koymaktadır. Ancak, AgNP'lerin polimer nanokompozit matrislerine eklenmesi, Ag^+ iyonlarının paketleme sistemi içinde immobilizasyonu ve kontrollü salınımı sayesinde sitotoksik etkilerini minimize edebilir. [140]

4.3.2 Çinko Oksit (ZnO) Nanopartiküller

ZnO nanopartiküller (ZnO NPs), inorganik dolgu maddeleri olarak gıda ambalajlarında antibakteriyel aktif madde olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. AgNP'ler veya AuNP'ler gibi diğer inorganik antimikrobiyal nanomalzemelerle karşılaştırıldığında, ZnO nanopartiküllerin birkaç avantajı bulunmaktadır: Düşük maliyet, kolay sentez, toksik olmaması ve biyouyumluluk. Ayrıca, ZnO, Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından tamamlayıcı bir bileşen ve gıda katkı maddesi olarak onaylanmış olup, genel olarak güvenli kabul edilen (GRAS) maddeler sınıfına dahildir.

ZnO nanopartiküllerin antibakteriyel aktivitesi genellikle Zn^{2+} iyonlarının salınımı yoluyla bakteriyel hücre duvarının bozulması ve nanopartiküllerin olası elektrostatik etkileşimleri ile ilişkilidir. Bazı çalışmalar, nem varlığında ZnO nanopartiküllerin yüzeyinde aktif H_2O_2 türleri oluşturarak bakteriyel hücre duvarında oksidatif stres oluşturabileceğini de rapor etmiştir. Ancak ZnO nanopartiküllerin antibakteriyel özellikleri sadece parçacık boyutuna değil, aynı zamanda konsantrasyon, morfoloji, özgül yüzey alanı gibi faktörlere de bağlıdır. ZnO nanopartiküller, Bacillus cereus, B. subtilis, E. coli, Listeria monocytogenes, Pseudomonas fluorescens, Salmonella Typhimurium, Staphylococcus aureus ve Vibrio parahaemolyticus gibi geniş bir mikroorganizma yelpazesine karşı antibakteriyel etkinlik göstermiştir.

ZnO nanopartiküller ayrıca nanokompozit filmlerin mekanik özelliklerini, ısıl direncini ve bariyer özelliklerini geliştirebilir. Yu ve ark. (2021), asetillenmiş selüloz nanokristalleri (ACNC) (ağr. %1) ile güçlendirilmiş PLA matrislerine farklı ZnO içerikleri (ağr. %1, 3, 5 ve 7) ekleyerek S. aureus ve E. coli'ye karşı

antibakteriyel nanokompozitler üretmiştir. Nanokompozit filmler, mekanik dayanımda, oksijen bariyerinde ve su buharı geçirgenliğinde artışın yanı sıra daha iyi UV engelleme özellikleri göstermiştir. Gıda simülanları için yapılan Zn^{2+} iyon salınım testleri, aktif antibakteriyel ambalaj kaplaması uygulamaları için ideal olan 5 mg/kg altında spesifik bir iyon göç hızı ortaya koymuştur. [141]

El Fawal ve ark. (2020) çalışmasında ise farklı ZnO içerikleri (ağr. %0.05, 0.1 ve 0.2) hidroksietil selüloz (HEC) matrislerine ve çapraz bağlayıcı ajan olarak sitrik asite eklenmiştir; amaç sentetik polimerlerin çevresel etkilerini azaltmaktır. Mekanik testler, ZnO içeriğinin artmasının nanopartiküller ile polimer ağı arasındaki zayıf ara yüzey etkileşimi nedeniyle filmlerin mekanik dayanımını azalttığını göstermiştir. Öte yandan, filmler iyi antibakteriyel ajanlar olarak işlev görmüş ve S. aureus (ağr. %91,4) ile E. coli (ağr. %61,7) bakterilerinin büyümesini engellemiştir. [140]

4.3.3 Titanyum Dioksit (TiO_2) Nanopartiküller

TiO_2 nanopartiküller (TiO_2 NPs), mükemmel stabiliteleri ve antibakteriyel özellikleri nedeniyle özellikle Gram-pozitif (L. monocytogenes ve S. aureus) ve Gram-negatif (Salmonella Typhimurium ve E. coli) bakterilere karşı aktif gıda ambalajlarında polimer nanokompozitlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. TiO_2 nanopartiküllerin gıdalarda kullanımıyla ilgili toksikolojik potansiyel açısından hâlâ birçok şüphe ve çelişki bulunmakla birlikte, bazı güncel çalışmalar titanyum iyonlarının düşük göç hızının insan sağlığına zarar vermek için yetersiz olduğunu rapor etmiştir. Bu nedenle, TiO_2 nanopartiküller gıda uygulamaları için güvenli bir katkı maddesi olarak kabul edilebilir.

Son zamanlarda, biyobozunur polimer bazlı nanokompozitler ve TiO_2 nanopartiküller gıdaların korunmasında kullanılmaktadır. Farklı oranlarda TiO_2 nanopartiküller içeren soya polisakkarit (SSPS) filmi, gıda ambalajı uygulamaları için uygun biyobozunur özellikler göstermiştir. SSPS/TiO_2 nanokompozitleri, S. aureus PTCC 1431 (ATCC 25923) bakterisine karşı mükemmel antibakteriyel aktivite sergilemiştir. Ayrıca, SSPS/TiO_2 filmlerinin ambalaj malzemesi olarak güvenliğini sağlamak amacıyla, SSPS/TiO_2 filmlerinde paketlenen ekmek örnekleri 6 aylık depolama sonrası analiz edilmiş ve TiO_2 kalıntısına rastlanmamıştır.

Tang ve ark. (2018), biyobozunur PVA polimerine farklı oranlarda (ağr. %0,5–7,0) TiO_2 nanopartiküllerinin eklenmesinin Macrobrachium rosenbergii karidesinin antibakteriyel korunması üzerindeki etkisini değerlendirmiştir. Daha yüksek TiO_2 nanopartikül içeriğine sahip filmler, S. aureus ve E. coli'ye karşı daha belirgin antibakteriyel aktivite göstermiştir. M. rosenbergii depolama çalışması, Shewanella spp., Pseudomonas putida ve Aeromonas hydrophila bakterilerinin PVA/TiO_2 filmleri ile 1–2 gün boyunca engellenebileceğini ortaya koymuştur. Böylece, PVA/TiO_2 filmleri, gıda ambalajlarının antibakteriyel koruması için potansiyel göstermiştir. [140]

4.3.4 Silika (SiO_2) Nanopartiküller

Genel olarak, SiO_2 nanopartiküllerinin (SiO_2 NPs) ambalaj filmlerine eklenmesinin, çeşitli gıda matrislerinde antibakteriyel ve antioksidan aktiviteleri artırdığı bildirilmiştir. Bazı çalışmalar, SiO_2 nanopartiküllerinin diğer inorganik nanomalzemeler ve biyobozunur polimerlerle kendi kendine montaj yapabilme yeteneğini rapor etmiş ve bu durumun birçok özellikte artan bir etkiye yol açtığını göstermiştir. Sharifi ve Pirsa (2021) çalışmasında, böğürtlen posasından ekstrakte edilen klorofil ve kapsüllenmiş SiO_2 nanopartikülleri, CMC filmlerinde E. coli ve S. aureus'a karşı antioksidan ve antibakteriyel aktiviteleri artırmıştır.

Daha ekolojik bir biyosentez alternatifi olarak, yer fıstığı kabuklarından Wickerhamomyces anomalus mayası kullanılarak sentezlenen biyojenik silika nanopartikülleri (bSNP'ler), polihidroksibutirat-ko-hidroksivalerat (PHBV) esaslı biyobozunur mikrobiyal polimer filmlerinde E. coli ve S. aureus'a karşı antibakteriyel etkinliği artırmıştır. bSNP'lerin her iki bakteri üzerindeki etki mekanizması, dış zarlarında ciddi hasar ve bSNP'lerle temas sırasında hücresel güvenilirlik kaybına bağlanmıştır.

SiO_2 nanopartikülleri, çeşitli gıda örneklerinin korunması amacıyla ambalaj filmlerinde kullanılmıştır. SiO_2/TiO_2 nanopartikülleri içeren PVA filmleriyle paketlenen Agaricus bisporus mantarları, PVA veya PE filmleriyle paketlenenlere kıyasla mezofilik ve psikrofilik bakterilere, ayrıca mantar ve mayalara karşı daha iyi antimikrobiyal aktivite göstermiştir. Bu etkiler, başlıca ambalaj içerisindeki O_2 ve CO_2 kontrolünün etkili olmasına bağlanmaktadır. Başka bir çalışmada, A. bisporus, nisin ve silika nanopartikülleri içeren CS filmlerinde depolama sırasında

oksidasyondan korunmuştur (Sami ve ark., 2021). Bu sistemler, DPPH• ve 2,2′-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit) (ABTS) radikallerine karşı yüksek radikal temizleme aktivitesi göstererek mantar kalitesinin kontrolünde oldukça etkili olmuştur.

0,3% SiO_2/β-asit içeren CS filmleriyle mühürlenmiş şişelerde saklanan soya yağı örnekleri oksidasyondan ve sıcaklık etkilerinden korunmuştur. SiO_2/β-asit sinerjisi, artan antioksidan aktivite ve E. coli, S. aureus ve B. subtilis bakterilerinin büyümesinin daha fazla engellenmesini sağlamıştır. β-asitler, yağlarda çözünürlüğü nedeniyle bakteriyel hücre zarlarıyla etkileşime girebilirken, SiO_2 bakteriyel proteinlerle etkileşerek bakterilerin biyolojik aktivitelerini engeller. [140]

4.3.5 Bakır (Cu) ve Bakır Oksit (CuO) Nanopartiküller

CuO nanopartikülleri (CuO NPs), başta gıdaların raf ömrünü uzatan antibakteriyel etkileri nedeniyle aktif ambalaj geliştirmede yaygın olarak kullanılmaktadır. CuO nanopartiküllerin antibakteriyel aktivitesinin, esas olarak parçacık boyutu, stabilite ve ambalaj sistemlerindeki konsantrasyona bağlı olduğu bildirilmektedir. CuO'nun antimikrobiyal etkisi için üç mekanizma öne sürülmüştür: (i) Cu birikimi ile bakteri zar geçirgenliğinin değişmesi; (ii) Fenton reaksiyonları sonucu oluşan oksijenin sebep olduğu hücre hasarı; (iii) CuO'dan salınan Cu^{2+} iyonlarının enzimleri devre dışı bırakması ve hücre içi enerjiyi azaltması.

Whey protein izolatı (WPI) esaslı nanokompozit filmler, hindistancevizi esansiyel yağı (CEO) ve paprika ekstresi içeren CuO nanopartiküllerle birlikte E. coli ve S. aureus'a karşı yüksek antioksidan ve antibakteriyel potansiyel göstermiştir; bu nedenle gıda ambalajı uygulamaları için idealdir. Nanokompozit filmlerin antibakteriyel özellikleri, ağırlıklı olarak CEO'nun fenolik bileşenleri ve CuO nanopartiküllerden salınabilecek Cu^{2+} iyonlarının bakteriyel duvar bileşenleriyle etkileşerek hücre ölümüne yol açmasıyla ilişkilendirilmiştir.

Almasi ve ark. (2018) çalışmasında, kitosan nanofiberler (CSNF) ve CuO nanopartiküllü filmler, patojen mikroorganizmalar (E. coli, P. aeruginosa ve L. monocytogenes) karşı bakteri selülozu nanofiber (BCNF) filmlerinden daha belirgin antibakteriyel aktivite göstermiştir. Kitosanın amin gruplarının pozitif yükleri, mikroorganizmaların DNA hasarını etkileyebilir. CuO nanopartiküllerden oluşabilecek reaktif oksijen türleri (ROS), bakteri zarına ulaşarak hücre ölümüne

neden olabilir. Buna karşılık, BCNF filmler antibakteriyel etki göstermemiştir. [140]

4.3.6 Metal Organik Çerçeveler

Gıda ürünlerinin güvenliği, özellikle tüketici düzeyinde, dünya çapındaki insanlar için önemli bir endişe kaynağıdır. Ürün güvenliği, metal-organik çerçeveler (MOF'ler) gibi fonksiyonel bileşenlerin gıda ambalaj malzemelerine dahil edilmesiyle sağlanabilir. Son zamanlarda, bir fonksiyonel malzeme sınıfı olan MOF'ler, yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı nedeniyle gıda güvenliğine benzersiz bir şekilde uygundur. MOF'ler, dikkat çekici biyouyumlulukları, antibakteriyel, antioksidan özellikleri, kapsülleme yetenekleri ve paketlenmiş ürünle temas halindeyken reaktif olmayan yapıları nedeniyle gıda ambalajında önemli bir rol oynar. MOF'ler ayrıca çevresel ipuçlarına yanıt olarak kolorimetrik değişikliklere uğrama gibi benzersiz bir yeteneğe sahiptir, gıda ambalajına yenilikçi bir boyut katar ve tüketicilere ürünün tazeliği ve bütünlüğü hakkında görsel bir gösterge sağlar.

Selüloz asetat (CA) esaslı filmlerde, %1–7 oranında Cu-MOF eklenmesi filmlerin su temas açısını (WCA) 78,1°'ye yükseltmiştir (Xue ve ark., 2021). Benzer şekilde, ZIF67 oranı %0,5'ten %2,0'ye çıkarıldığında, CA bazlı filmlerde WCA daha yüksek ZIF67 seviyesi (%2) ile artmıştır (Zhang ve ark., 2023a). Bu çalışmalar, MOF'ların yüzey ıslaklığı üzerindeki etkisinin, MOF'ların hidrofobik doğasına bağlı olduğunu doğrulamıştır. Xu ve ark. (2023b) tarafından karvakrol ve timol yüklü MOF'lar hazırlanırken benzer sonuçlar bildirilmiştir. WCA'daki artışın nedeni, timol ve karvakrolun hidrofobik özellikleri ve serbest aktif (NH_2 ve OH) grupların bulunmamasıdır. Buna karşılık, MOF-545'in polikaprolakton (PCL) filmlerine eklenmesi, MOF-545'te bulunan hidrofilik karboksil grupları nedeniyle WCA'yı 107,4°'den 73,0°'ye düşürmüştür. Çapraz bağlayıcı ajan içermeyen Ch-PEO-%3 ZIF-8 nanolifleri, diğer nanolif filmlerine kıyasla daha yüksek WCA göstermiş ve bu da bu nanoliflerin su ile etkileşim veya su emme eğiliminin düşük olduğunu ortaya koymuştur (Kohsari ve ark., 2016). Ancak, ZIF-8 eklendikten sonra ortalama WCA azalmış, bu da ZIF-8'in lifler arasında dağılması nedeniyle hidrofiliğin arttığını ve suyla daha güçlü etkileşimlerin oluştuğunu göstermiştir.

Gıda ambalaj malzemelerinin su buharı ve gazlara karşı etkili bir bariyere sahip olması büyük önem taşır. Ambalaj malzemesi, çevredeki atmosferden gıdaya geçen su buharı ve oksijen miktarını azaltarak gıdaların bozulmasını ve kalite kaybını önlemek için su buharı ve oksijene karşı iyi bir bariyer olmalıdır (Jafarzadeh & Jafari, 2021). Paketlenen gıdanın bütünlüğünü korumak ve raf ömrünü uzatmak için, filmlerin nem içeriği (MC) ve su buharı geçiş hızı (WVTR) mümkün olduğunca düşük tutulmalıdır (Huang ve ark., 2021). Su buharı geçirgenliğini (WVP) azaltmanın iki yolu vardır: (1) filme hidrofobik dolgu maddelerinin eklenmesi ve (2) filmin iç yapısında yoğun mikro yapılar oluşturarak serbest hacmin azaltılması, böylece su buharının geçişinin zorlaştırılması (Bi ve ark., 2021).

Son olarak, yapılan çalışmalar metal-organik kafeslerin (MOF'lerin) biyopolimer filmlerin WVP ve oksijen geçirgenliğini (OP) azaltabileceğini göstermiştir. Örneğin, kitosan/jelatin filmlerin yüksek WVP (7.51×10^{-11} g/m.s.Pa) ve OP (2.92×10^{-3} g/m².s) değerleri varken, Cu-MOF ilavesi bu değerleri WVP için 6.07×10^{-11} g/m.s.Pa ve OP için 2.26×10^{-3} g/m².s'ye düşürmüştür (Li ve ark., 2025). Xu ve ark. (2024), sitrik asit/PVA filmlere SA-Ag@MOF eklenmesinin WVP'yi 0.305'ten 0.231 $g.mm.m^{-2}.h^{-1}.kPa^{-1}$'e azalttığını bildirmiştir. CA filmlere %2,0 ZIF67 eklendiğinde, OP 2.73×10^{-3}'ten 2.58×10^{-3} g/m²·s'ye ve WVP 4.5×10^{-7}'den 1.4×10^{-7} g/m·h'ye gerilemiştir (Zhang ve ark., 2023a). Benzer şekilde, SA bazlı filmlerde MOF'a graftlanmış bromotimol mavisi (BTB) eklenmesi filmlerin WVP ve OP değerlerini düşürmüştür (Wang ve ark., 2022). %7,0 Cu-MOF katkısı CA filmlerin WVP'sini 8.86×10^{-7}'den 5.82×10^{-7} g/m·h·Pa'ya indirmiştir (Tian ve ark., 2021).

Bu etkiler, esas olarak MOF'ların polimer makromolekülleri arasındaki boşlukları doldurarak su buharı (H_2O) ve oksijenin (O_2) geçişini zorlaştırmasından kaynaklanmaktadır (Lee ve ark., 2021). WVP'nin azalmasında bir diğer neden ise MOF'ların hidrofobik yapısıdır. Örneğin, sodyum aljinat (SA) bazlı filmler yüksek su buharı geçiş hızı (WVTR) olan 765.17 g/d.m değerine sahipken, %0,2 IRMOF-3/karvakrol katkısı bu değeri 695.83 g/d.m'ye düşürmüştür (Ning ve ark., 2022). Ancak yüksek seviyede IRMOF-3/karvakrol eklenmesi filmlerin WVTR değerini önemli ölçüde artırmıştır; bu durum genellikle IRMOF-3/karvakrol partiküllerinin büyüklüğüne bağlanmaktadır. Daha büyük partiküller, polimer

zincirleri arasındaki alanı daha fazla kaplayarak su moleküllerinin daha kolay geçebileceği geniş yollar oluşturur (Priyadarshi & Negi, 2017).

Jelatin/kitosan filmlere FeIII-HMOF-5 eklendiğinde su buharı geçirgenliği (WVP) 1,236'dan 1,243 × 10^{10} g/(s·m·Pa) değerine yükselmiştir; buna karşın, farklı seviyelerde Cap-FeIII-HMOF-5'in ilavesi WVP üzerinde anlamlı bir etki göstermemiştir (Zhao ve ark., 2020). Bunun nedeni, FeIII-HMOF-5'in hidrofilik yapısının, kapsaisin varlığına rağmen su moleküllerini çekme eğiliminde olması olabilir. Ayrıca, Cap-FeIII-HMOF-5'in gözenekli nano kafesi, su buharının geçişi için kanallar sağlamaktadır. [142]

4.3.7 Diğer Nanopartiküller

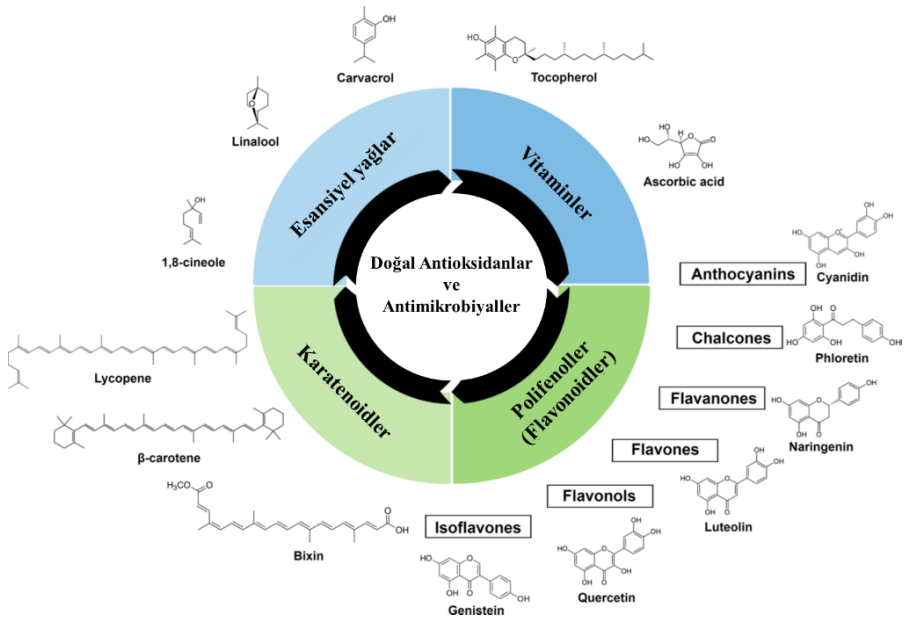
Diğer metal ve metal oksit nanopartikül bileşikleri, gıda ambalajında antimikrobiyal ajan olarak kullanım potansiyelini artırmıştır. Bunlar arasında altın (Au) nanopartiküller, selenyum (Se), NiO, Cu_2O, Al_2O_3, Fe_3O_4, α-Fe_2O_3 (hematit), γ-Fe_2O_3 (maghemit) ve FeMnO3 yer almaktadır. Ayrıca, grafen oksit (GO), karbon nanotüpler (CNT), fullerene, saf detone nanodiamond (DND) ve modifiye nanodiamond nanopartiküller gibi karbon bazlı nanomalzemeler, çeşitli gıda uygulamaları için güçlendirilmiş nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu bileşiklerin antibakteriyel özellikleri, büyük ölçüde şekillerine ve küçük boyutlarına bağlıdır ve bu özellikler farklı sentez yöntemleriyle kontrol edilebilir. Bu malzemeler, mikrobiyolojik kontrol için antibakteriyel aktif maddelerin kontrollü salımı ve gıdaların raf ömrünün uzatılması amacıyla yaygın olarak uygulanmaktadır. [140]

4.4 Biyobozunur Filmlerde Kullanılan Antioksidanlar ve Antimikrobiyaller

Gıdalardaki oksidasyon süreci, başlıca oksijen ile temasla ilişkilidir ve bu temas serbest radikallerin oluşmasına yol açarak enzimatik kararmayı hızlandırır ve mikrobiyal çoğalmayı tetikler; bu durum gıdanın bozulmasına neden olur. Bu değişiklikler, gıdanın renk, tat, aroma, doku ve besin değerini etkileyerek tüketim için uygun olmaktan çıkarır. Gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatmak amacıyla gıda veya gıda ambalajlarına koruyucu maddeler veya sentetik antioksidanlar eklenmesi sektörde yaygın bir uygulamadır (Bouarab-Chibane ve ark., 2019; Lima ve ark.,

2021). Ancak, bütillenmiş hidroksitoluen (BHT), bütillenmiş hidroksianisol (BHA) veya tert-bütil hidrokinon (TBHQ) gibi sentetik antioksidanların kullanımı, insan sağlığı üzerindeki potansiyel riskleri nedeniyle endişe kaynağı olmuştur. Bu nedenle, bazı sağlık düzenlemeleri bu bileşiklerin gıda amaçlı kullanımını (vücut ağırlığı başına 200 mg/kg'nin altında) sınırlandırmıştır.

Son zamanlarda, başta bitki, meyve ve sebze özlerinden elde edilen doğal antioksidanlar, sentetik antioksidanların tüketimini azaltmak ve gıda güvenliğini sağlamak için alternatif olarak öne çıkmıştır. Bu doğal moleküller biyouyumlu, biyobozunur, antimikrobiyal özelliklere sahip olup çevrede kolayca bulunabilir ve gıdada birçok uygulama alanına sahiptir. Gıda ve ambalaj malzemelerinde en yaygın kullanılan doğal antioksidan bileşikler arasında esansiyel yağlar (EO), vitaminler, karotenoidler ve polifenoller yer almaktadır (Şekil 4.2). Bu bileşikler genellikle fenolik maddeler bakımından zengindir (örneğin, fenolik asitler, flavonoidler, tokoferoller, ligninler ve tanenler) ve çeşitli gıda sistemlerinde başlıca antioksidan, antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri sağlar. Öte yandan, bu bileşiklerin stabilitesinin kontrolü, paketleme malzemelerinin işleme sıcaklığına yüksek maruziyetinin aktif bileşenleri bozarak endüstriyel uygulamalarını sınırlaması nedeniyle bilim insanları ve gıda sektörü için halen bir zorluk teşkil etmektedir. [140]



Şekil 4.2 Bitkilerden, meyvelerden ve sebzelerden elde edilen doğal antioksidan bileşikler [140]

4.4.1 Esansiyel yağlar (EO'lar)

Esansiyel yağlar (EO'lar), yaygın olarak antioksidan ve antimikrobiyal aktif maddeler olarak kullanılan, bitkiler ve baharatların ikincil metabolitleri olarak elde edilen uçucu bileşiklerdir. Gıda ambalaj sistemlerinde antibakteriyel ve antifungal aktiviteler sergilerler. Bu bileşikler, FDA tarafından GRAS (Genel Olarak Güvenli Kabul Edilen) olarak onaylanmıştır. EO'lar genellikle hidrodistilasyon, organik çözücü ekstraksiyonu, buhar distilasyonu, süperkritik sıvı ekstraksiyonu, çiçekten toplama ve soğuk sıkma yöntemleriyle elde edilir. EO'ların biyosit ve antioksidan özellikleri, bu yağların bileşiminde bulunan fenolik veya terpenoid bileşiklerle ilişkilidir. Örneğin, kekik ve mercanköşk yağlarındaki karvakrol, biberiye yağındaki 1,8-sineol, fesleğen yağındaki linalool ve karanfil yağındaki öjenol (Şekil 4.2). Bu nedenle, EO'lar gıdalarda mikrobiyal büyümeyi engellemek ve oksidatif süreci kontrol etmek amacıyla ambalaj sistemlerine yaygın şekilde entegre edilerek kalite, tazelik ve gıda güvenliğinin korunmasına yardımcı olur.

Ancak, hidrofilik polimerlerde düşük çözünürlüğü ve hızlı uçuculuğu nedeniyle bazı ambalaj sistemlerinde EO kullanımının dezavantajları bildirilmiştir. Nanoemülsifikasyon, EO'ların çeşitli hidrofilik polimer matrislerinde dağılımını artırmak için etkili bir alternatif olmuştur. Ayrıca, EO bazlı ambalaj filmlerinin mekanik, termal, bariyer ve su buharı geçirgenliği (WVP) özelliklerini artırdığı rapor edilmiştir.

Son zamanlarda, biyobozunur polimer matrisleri ve EO'lardan oluşan çevre dostu sistemler hazırlanmıştır. Limon otu (Cymbopogon citratus) EO'su, tavuk burgerleri için aktif ambalaj olarak kitosan (CS) filmlerine eklenmiştir. Kompozit film, FRAP ve ORAC yöntemleriyle belirlenen yüksek antioksidan kapasite göstermiştir. Ayrıca, film E. coli ve S. aureus'a karşı iyi antibakteriyel aktivite sergilemiş ve soğutmalı depolama süresince tavuk burgerlerinin raf ömrünü uzatarak lipid oksidasyonunu azaltmıştır.

Aktif gıda ambalaj uygulaması için, Angelica sinensis (Oliv.) yağı içeren jelatin nanofiberler hazırlanmıştır. DPPH• radikal eliminasyon yöntemi, %9 EO içeren nanofiberlerin, önemli bileşik E-3-bütilidendiftalid sayesinde %90'ın üzerinde antioksidan aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, nanofiberler E. coli ve S. aureus'a karşı antibakteriyel potansiyel göstermiş ve 3-(4,5-dimetil-2-tiazolil)-

2,5-difenil-2-H-tetrazolyum bromür (MTT) testi ile doğrulandığı üzere sitotoksisite göstermemiştir.

Farklı EO'lar (karvakrol, sitral ve α-terpineol EO), PBAT ve PLA'nın biyobozunur kompozitlerine dahil edilerek karides örneklerinin korunmasında potansiyel göstermiştir. Tiobarbitürik asit reaktif maddeler (TBARS) ile yapılan lipid oksidasyon testi, karvakrolün kompozit filmlerle paketlenen karideste lipid oksidasyonunu önlemede en etkili bileşik olduğunu ortaya koymuştur. Sitral ve karvakrol içeren filmler, paketlenen karidesin kalitesinin korunmasında en belirgin etkiyi göstermiştir.

Son olarak, Fiore ve ark. (2021), taze tavuk raf ömrünü korumak için aktif PLA ambalajına ve kitosan kazeinatına biberiye EO'su eklemiştir. %2 EO içeren kaplama, DPPH• radikalini yakalamada daha yüksek antioksidan kapasite göstermiştir. Ayrıca, kompozit filmler, anaerobik modifiye atmosfer koşullarında depolanan tavuk etinin oksidasyonunu azaltabilmiştir. [140]

4.4.2 Vitaminler

Vitaminler, çeşitli meyve ve sebzelerde bulunan temel doğal antioksidan bileşiklerdir. Genellikle, bu bileşikler gıdalardaki istenmeyen reaksiyonları önlemek amacıyla serbest radikalleri temizleme yetenekleri nedeniyle gıda uygulamalarında kullanılmıştır. Gıda matrislerinde en çok kullanılan vitaminler arasında tokoferoller (E vitamini), askorbik asit (C vitamini) ve karotenoidler yer almaktadır (Şekil 4.2). Tokoferoller, bitkiler tarafından sentezlenen fenolik bileşikler olup, bir kroman başlığı ve fitil zincirinden oluşur. Bu bileşikler, gıdalardaki oksidatif reaksiyonlarda singlet oksijeni temizleyici olarak görev yapabilir. Buna karşılık, askorbik asit süperoksit anyon radikalleri, hidroksil radikalleri, hidrojen peroksit, reaktif azot oksit türleri (RNOS) ve singlet oksijeni doğrudan temizler. Son zamanlarda, bu bileşikler biyobozunur polimer matrislerine eklenerek aktif gıda ambalaj filmlerinin antioksidan ve antibakteriyel aktivitelerinin artırılması sağlanmıştır.

Papaya (Carica papaya L.) esaslı yenilebilir filmler, Moringa oleifera ve askorbik asit ile birleştirilerek taze armutu korunması için potansiyel göstermiştir. DPPH• testi, askorbik asidin yüksek serbest radikal temizleme kapasitesi nedeniyle ambalaj filmlerinde daha belirgin bir antioksidan etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Ayrıca askorbik asit, ZnO nanopartiküller ve tragakan sakızı içeren PLA filmlerine eklenerek antibakteriyel ve antioksidan ambalajlar hazırlanmıştır. Bu filmler, S. enterica, L. monocytogenes, Y. enterocolitica, P. aeruginosa, E. coli, S. aureus ve E. faecalis gibi geniş bir gıda kaynaklı bakteri grubuna karşı antibakteriyel aktivite göstermiştir. DPPH• radikal temizleme testi, askorbik asit ve tragakanın sinerjik etkisinin ambalaj filmlerinin antioksidan kapasitesini artırdığını ortaya koymuş; bu da lipid oksidasyonunu önlemek ve gıda kalitesini korumak için uygulanabilir.

α-Tokoferol içeren biyoaktif filmler, gıda ambalaj uygulamaları için iyi antioksidan ve antibakteriyel özellikler göstermiştir. Son zamanlarda, bu bileşik potansiyel bir gıda ambalaj malzemesi olarak PCL elektro eğirme liflerine kapsüllenmiştir. PCL lifleri, α-tokoferolün 13 gün boyunca kontrollü salımını sağlamış ve DPPH• ile ABTS radikallerini temizlemede yüksek kapasite göstermiştir. α-Tokoferolün antioksidan potansiyeli, -OH grubundan aromatik halkaya hidrojen atomu bağışlama yeteneğine ve tokoferoksil radikallerinin oluşumuna bağlıdır. Ayrıca, filmler gıda depolamanın erken aşamalarında mikrobiyal büyümeyi ve lipid oksidasyonunu engelleyebilmiştir.

Zhang ve ark. (2020b) tarafından yapılan çalışmada, α-tokoferol içeren kitosan (CS)/zein filmleri, mantarların (Agaricus bisporus) raf ömrünü uzatmak amacıyla araştırılmıştır. Aktif filmle işlenen mantarlar daha yüksek sertlik, katalaz ve süperoksit dismutaz aktiviteleri, toplam fenolik içerik ve DPPH• temizleme aktivitesi göstermiştir. Böylece, CS/zein/α-tokoferol bazlı ambalaj filmleri antioksidan özellikleri artırarak gıda kalitesinin korunmasına yardımcı olabilir. [140]

4.4.3 Karotenoidler

Karotenoidler, insan sağlığı ve gıda uygulamalarında geniş ilgi gören antioksidan özelliklere sahip biyoaktif bileşikler grubudur. Sadece karbon ve hidrojen içeren karotenoidlere karotenler (örneğin likopen ve β-karoten) denirken, oksitlenmiş karotenoidler olan ksantofiller (örneğin lutein), hidroksil, keto grupları ve epoksi gibi oksijen içeren yan gruplara sahiptir. Bu bileşikler, polien zincirinde birçok konjuge çift bağ oluşturarak radikal temizleme, singlet oksijen ve peroksil radikallerinin fiziksel olarak sönümlenmesini sağlar. Karotenoidler yüksek antioksidan potansiyele sahip olsa da lutein gibi bazı bileşikler gıda katkı maddesi

olarak serbest bırakılmaz. Özellikle β-karoten, gıda ambalajları için güçlendirilmiş nanokompozitler elde etmek amacıyla biyobozunur polimer matrislerine dahil edilmiştir. Ancak, yüksek maliyeti, düşük suda çözünürlüğü ve gıda işleme ile depolama sırasında kimyasal bozunmaya yatkınlığı nedeniyle pratik kullanımı oldukça sınırlıdır.

Karotenoid bazlı polimer nanokompozitlerin geliştirilmesi, biyoaktif bileşiklerin stabilitesini artırmak ve ambalajdan kontrollü salınımlarını sağlamak amacıyla bir strateji olmuştur; çünkü karotenoidlerin doğrudan gıdalara eklenmesi etkin olmayabilir ve antioksidan kapasitelerini azaltabilir. β-karoten yüklü nişasta nanokristalleri içeren kitosan-jelatin film, mükemmel bir gıda ambalaj malzemesi olarak geliştirilmiştir. Bu aktif film, %90'ın üzerinde yüksek DPPH• radikal temizleme kapasitesi ve 12 gün boyunca β-karotenin kontrollü salınımını göstermiştir. Başka bir çalışmada, β-karoten, soya proteini izolatı (SPI)/PVA içinde kapsüllenmiş ve mikrobiyal biyobozunur PHBV polimeri üzerine elektro eğirme yöntemiyle doğrudan kaplama olarak uygulanmıştır. Soya yağı içinde yapılan β-karoten salınım testi (yağlı gıdaları simüle eder), ısıl işlemin biyoaktif maddenin daha yavaş ve kontrollü salınımına katkı sağladığını göstermiştir. Böylece elektro eğirme kaplama, gıda ambalajı uygulamalarında ilgi çekici antioksidan maddelerin entegrasyonu için mükemmel bir platform olabilir.

Son çalışmalarda, meyve ve sebzelerden karotenoidlerin ekstraksiyonu yapılarak ambalaj filmlerine entegre edilmiştir. Havuçtan (β-karoten), domatesten (likopen) ve annatto tohumlarından (biksin) ekstrakte edilen karotenoidler içeren PLA filmleri, gıda ambalajında kullanım amacıyla incelenmiştir. Karotenoid bileşikleri yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile doğrulanmıştır. Likopen ve β-karoten içeren filmler, UV koruması ve oksijen bariyeri gibi daha iyi bariyer özellikleri göstermiştir. Buna karşılık, biksin bazlı film, ayçiçeği yağının depolanmasında daha iyi antioksidan özellikler sergileyerek peroksit oluşumunu geciktirme potansiyeline sahip olmuştur. Başka bir çalışmada, annatto biksininden ekstrakte edilip norbiksine dönüştürülen madde, domatesten ekstrakte edilen likopen ve goji berry'den (Lycium barbarum L.) ekstrakte edilen zeaksantin kullanılarak gıda ambalajında kullanılmak üzere selüloz asetat filmleri hazırlanmıştır. Norbiksin içeren filmler, UV–Vis ışınlarının geçişine karşı en yüksek bariyeri göstererek fotooksidatif ortamda depolanan riboflavinin (%72)

korunmasını sağlamıştır. Aynı zamanda, likopen, norbiksin ve zeaksantinden daha yüksek bir salınım hızı göstermiştir. Böylece, doğal kaynaklardan elde edilen karotenoidler, gıda ambalaj sistemlerinde mükemmel antioksidan ajanlar olabilir.

Karotenoidlerin ambalajlarda kullanılması gıda korunması açısından birçok fayda sağlasa da biyoaktif maddelerin varlığı gıdaların duyusal kalitesini değiştirebilir ve bu durum teknolojinin laboratuvar ölçeğinde aktarımını zorlaştırabilir. Ancak, doğal antioksidan bileşiklerin araştırılması, bunların insan sağlığı ve gıda uygulamalarındaki biyoaktivitesini anlamak için temel öneme sahiptir. [140]

4.4.4 Polifenoller

Polifenoller, bitkilerin çeşitli kısımlarından (örneğin, gövde, yaprak ve kök), meyveler, sebzeler ve tahıl tanelerinden elde edilen geniş bir doğal bileşik grubunu bir araya getirir. Kimyasal yapısına bağlı olarak, polifenoller farklı sınıflara ayrılabilir: Fenolik asitler (örneğin, hidroksibenzoik asitler ve hidroksisinamik asitler), kumarinler, flavonoidler, lignanlar, ligninler ve stilbenler (Rangaraj ve ark., 2021). Ayrıca, polifenollerin antioksidan, kanser karşıtı, antibakteriyel, antidiabetik kapasitesi ve kardiyovasküler hastalıkların önlenmesi gibi etkileri vardır. Son zamanlarda, polifenoller ve polifenollerden zengin bitki özleri, farklı gıda matrislerinde oksidasyon süreçlerini kontrol etmek amacıyla gıda uygulamalarında kullanılmaktadır.

Genel olarak, polifenollerin antioksidan aktivitesi, serbest radikallerle doğrudan reaksiyona girme (birincil antioksidanlar) veya serbest metallerle şelatlama reaksiyonu yoluyla (ikincil antioksidanlar) gerçekleşir. Polifenollerin başlıca antioksidan etkileri, serbest radikalleri (R•) bir hidrojen atomu veya tekli bir elektron transferi yoluyla etkisiz hale getirme yetenekleriyle ilişkilidir (Gutiérrez-Del-río ve ark., 2021). Fenolik bileşikler arasında, flavonoidler muhtemelen gıda uygulamalarında en çok çalışılan bileşik grubudur. Flavonoidler, yenilebilir ve yenilemez bitkilerde bol miktarda bulunur; aglikozit (aglikon) ve glikozit (şeker bağlı) formlarda bulunur, bunlardan glikozit formu daha sık rastlanır. Bazı alt grupları antosiyaninler, halkonlar, flavanonlar, flavonlar, flavonoller ve izoflavonlardır; bunlar farklı döngüsel yapılar olarak görülebilir (Şekil 4.2). Son zamanlarda, polifenollerden zengin bitki özleri doğal koruyucu olarak gıda uygulamalarında kullanılmaktadır. Örneğin, fenolik bileşiklerce zengin dut yaprağı

ekstresi, taze kavunlarda oksidasyonu önlemek için antioksidan potansiyel göstermiştir. Fenolik bileşim analizleri, isoquercitrin'in doğal ekstrenin antioksidan özelliklerinden sorumlu başlıca flavonoid olduğunu ortaya koymuştur.

Meyvelerden ve bitki özlerinden elde edilen polifenoller, antioksidan ve antibakteriyel ambalaj malzemeleri olarak uygulanan biyobozunur polimer matrislerinde kapsülleme potansiyeli göstermiştir. Polifenollerin uygun bir taşıyıcı içinde kapsüllenmesi, ışık, oksijen, sıcaklık ve nem gibi faktörlerin tetiklediği bozulmaya karşı biyoaktif maddelerin stabilitesini ve saklama süresini artırmak için alternatif bir teknolojidir. Polifenoller ve flavonoidlerce zengin mango kabuğu özleri, çileklerin raf ömrünü korumak amacıyla PLA/AgNPs filmlerine eklenmiştir. Kompozit film, mükemmel UV koruma özellikleri, yüksek DPPH• radikal temizleme kapasitesi ve E. coli ile S. aureus'a karşı antibakteriyel aktivite sergilemiştir. Ayrıca, gümüş iyonu göçü ve filmin sitotoksisitesi ilgili güvenlik standartlarına uygun bulunmuş ve çileklerin raf ömrü önemli ölçüde uzatılmıştır. Jridi ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada, jelle (jelatin) filmine entegre edilen kan portakalı kabuğu (Citrus sinensis) özü iyi antioksidan özellikler göstermiştir; bu özellikler ferrik (Fe3+) indirgeme gücü, β-karoten beyazlatma testi ve DPPH• radikal temizleme kapasitesi yöntemleriyle araştırılmıştır. Doğal ekstraktın antioksidan potansiyeli, esas olarak kininik asit, rutin, trans-ferulik asit, naringenin ve 4,5-di-O-kafeoilkinat'tan oluşan polifenol bileşimiyle ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, portakal kabuğu özü, B. cereus, Enterobacter sp., L. monocytogenes, M. luteus, P. aeruginosa, S. aureus ve S. enterica gibi çeşitli bakteri suşlarına karşı antibakteriyel etki göstermiştir.

Çay polifenolleri, aktif gıda filmlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Çay polifenolleri içeren PVA/etil selüloz nanofiber filmler, antibakteriyel ve antioksidan gıda ambalajı olarak geliştirilmiştir. Bu filmler iyi termal ve mekanik özellikler göstermiş ve gıda patojenleri (E. coli ve S. aureus) büyümesini engellemiştir. DPPH• ve ABTS radikal temizleme testleri, çay polifenollerinin yoğun antioksidan aktivitesini ortaya koymuş ve reaktif oksijen türlerini (ROS) yakalama ile metal iyonlarını şelatlama konusunda mükemmel bir yetenek sergilemiştir. Başka bir çalışmada, çay polifenolleri içeren nişasta bazlı nanofiber filmler, ABTS serbest radikallerini temizlemede mükemmel bir yetenek göstermiş ve antioksidan gıda ambalajlarında kullanım için ideal bulunmuştur.

Karotenoidlerde olduğu gibi, gıda ambalajlarında polifenollerden zengin doğal ekstraktların kullanımı, gelişme potansiyeline sahip yeni bir teknolojidir. Bu bileşikler bitkilerde ve doğal kaynaklarda yaygın olarak bulunmasına rağmen, gıda endüstrisi için keşfi ve geliştirilmesi hâlâ bir zorluktur. Uygulanabilirliği, gıdalardaki sentetik aktif bileşiklere doğal alternatifler geliştirmek açısından özellikle ilgi çekicidir. Ancak, stabilite, saklama ve gıda bileşenleriyle (örneğin karbonhidratlar, lipitler ve proteinler) etkileşim gibi birçok konu hâlâ dikkate alınması gereken önemli hususlardır; bu durumlar polifenollerin gıdalardaki biyoyararlanımı ve biyolojik aktivitelerini etkileyebilir. [140]

5
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışması kapsamında esnek ambalaj sektörüne yönelik biyobozunur özelliğe sahip filmler elde edilmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmalar kullanılan üretim yöntemine göre çözelti döküm yöntemi ile TPS esaslı biyobozunur filmlerin hazırlanması, üflemeli film ekstrüzyonu yöntemi ile biyobozunur polimer filmlerinin hazırlanması ve mikro ekstrüzyon yöntemi ile TPS esaslı biyobozunur polimerlerin reolojik özelliklerinin incelenmesi olmak üzere üç bölümde araştırılmıştır.

Birinci bölümün ilk çalışmasında, mısır ve patates nişastası türlerinin gliserol ve sorbitol gibi farklı plastikleştiriciler kullanılarak çözelti döküm yöntemi ile TPS proses parametrelerinin çalışma aralığı tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalara başlamadan önce çözelti döküm yöntemiyle ilgili literatürden elde edilen bilgiler değerlendirilerek film oluşumunu etkileyen; sıcaklık, zaman, plastikleştirici türü ve oranı gibi parametreler belirlenmiştir. Sonrasında elde edilen nişasta esaslı filmlerin mekanik özellikleri üzerine dört deneysel değişkenin (sıcaklık, süre, plastikleştirici tipi ve oranı) etkileşimli etkileri, Box-Behnken yanıt yüzeyi metodolojisi kullanılarak analiz edilmiştir. Kopma mukavemeti, kopma uzaması ve elastik modül değerlerinin en iyi olduğu koşullara göre optimize edilen deneysel parametrelerde nişastanın yapısal özelliklerini ve mekanik performansını artırmak amacıyla yüksek saflıkta sepiyolit (HPS) kullanılmıştır. Filmlere antimikrobiyal özellik kazandırmak amacıyla Türk Kekiği ekstraktı (OE) kullanılmıştır.

Çözelti döküm yöntemi kullanılarak yapılan ikinci çalışmada bir önceki çalışmada elde edilen sonuçlar değerlendirilerek mısır ve patates nişastası için TPS proses sıcaklıkları değiştirilerek dört deneysel değişkenin (sıcaklık, süre, plastikleştirici tipi ve oranı) etkileşimli etkileri tepki yüzey metodolojine dayanan Central Composite Design (Merkezi Birleşik Tasarım) deneysel tasarım programı

kullanılarak analiz edilmiştir. Kopma mukavemeti, kopma uzaması ve elastik modül değerlerinin en iyi olduğu koşullarda nişastanın yapısal özelliklerini, mekanik ve bariyer performansını artırmak amacıyla HPS kullanılmıştır. Filmlere antimikrobiyal özellik kazandırmak için sentez yoluyla üretilen bakır esaslı metal-organik kafes nano kristalleri (CuMOF) entegre edilmiştir.

Çözelti döküm yöntemiyle yapılan üçüncü çalışmada tapyoka ve pirinç olmak üzere farklı nişasta kaynağı ile süt proteini ve kappa karagenan ko-biyopolimerleri sorbitol varlığında üç deneysel değişkenin (sıcaklık, süre ve plastikleştirici oranı) etkileşimli etkileri tepki yüzey metodolojisine dayanan Box-Behnken deneysel tasarım programı kullanılarak analiz edilmiştir. Filmlerin özellikle mekanik özelliklerini geliştirmek için kopma mukavemeti, kopma uzaması ve elastik modül değerlerinin en iyi olduğu koşullarda ligninin farklı partikül boyutundaki üç çeşidi kullanılarak optik açısından da en iyi olan lignin katkısı tespit edilmiştir. Literatürdeki bir çalışmadan esinlenilerek nisin ve ε-polilisin antimikrobiyal ajanların ayrı ayrı ve birlikte kullanımı sonucundaki bireysel ve sinerjitik etkisi incelenmiştir.

İlk bölümün son çalışmasında ise, ticari TPS/PBAT esaslı biyopolimer harmanı, PLA, BioPBS ve PHBV gibi çeşitli ticari biyopolimerlerle, kloroform çözücüsü ortamında aynı harman oranlarında filmleri üretilmiştir. Çalışmanın devamında filmlerin biyopolimer matrisi içindeki değişimini incelemek adına trietil sitrat (TEC) ve polietilen glikol 4000 (PEG 4000) plastikleştircileri eklenmiştir. Filmlerin mekanik dayanımını ve oksijen/su buharı geçişi özelliklerini geliştirmek için CNCs ve talk kullanılmıştır. En son aşamada ise antimikrobiyal özelliğine sahip biyobozunur film elde edebilmek için 2-fenoksi etanol ve bromheksin hidroklorür antimikrobiyal ajanları filmlerin içerisine entegre edilmiştir.

Çözelti döküm yöntemiyle elde edilen 50 µm kalınlığındaki tüm filmlerin fiziksel, kimyasal, mekanik, optik, oksijen/su buharı geçişi ve antimikrobiyal özellikleri analiz edilerek kullanılan nişasta kaynağının, plastikleştirici tipi ve oranının, ko-biyopolimer çeşidinin, özellikle filmlerin mekanik dayanımının arttırılması hedeflenen güçlendirici ve antimikrobiyal ajanların antimikrobiyal özellikli biyobozunur filmler elde edilmesi üzerine inceleme yapılmıştır.

İkinci bölümün ilk çalışmasında, üflemeli film ekstrüzyonu yöntemi kullanılarak, geleneksel petrol esaslı malzemelerle üretilen doypack (ayakta duran esnek ambalaj) ürün grubundaki EVOH veya bariyer tutkal kullanımına alternatif oluşturabilecek özellikte bariyer özelliği geliştirilmiş, çevre dostu, çok katlı biyobozunur polimer filmlerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu çerçevede, referans olarak kedi/köpek mamalarında kullanılan 100 µm kalınlığındaki PE esaslı film yapısı seçilmiştir. TPS ve PLA esaslı ticari biyobozunur harmanları kullanılmıştır. Ayrıca biyopolimerlere uygun plastikleştirici/uyumlaştırıcı katkılar ve proses yardımcıları varlığında PLA, PBAT, PCL, BioPBS, BioPBSA, PHA'lar gibi biyopolimerlerin ikili veya üçlü kombinasyonlarının harman yapılmasıyla biyobozunur filmler elde edilmiştir. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında, oksijen ve nem bariyeri özelliklerine sahip CNCs esaslı iki farklı solüsyon, kâğıt malzeme üzerine kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Çalışmanın son aşamasında, ticari harman reçinelerden üretilen filmler ve çeşitli biyopolimerlerin farklı kombinasyonlarıyla üretilen harman filmler, CNCs esaslı solüsyonla kaplamalı kâğıt ile lamine edilmiştir. Elde edilen tek katlı biyopolimer filmler, fiziksel, kimyasal, mekanik, optik ve oksijen/nem geçirgenliği özellikleri bakımından PE referans filmi ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca, laminasyon işlemi gerçekleştirilen çok katlı filmlerin oksijen/su buharı geçirgenliği özellikleri değerlendirilerek kaplama işleminde kullanılan solüsyonun bariyer etkisi test edilmiştir.

İkinci bölümün son çalışmasında, geleceğin umut vaat eden PHA biyopolimer ailesinin bir kopolimeri olan PHBH'nın PBAT ile farklı harman oranlarında çift vidalı ekstrüder yöntemi kullanılarak önce biyopolimer harmanı sonrasında ise tek vidalı ekstrüder yöntemi kullanılarak 100 µm kalınlığında film üretilmiştir. Filmlerin mekanik dayanımının en iyi olduğu harman oranına daha önce yapılan deneysel çalışmalar ve literatür araştırmasına göre polimerik zincir uzatıcısı Joncryl® ADR 4468, plastikleştiriciler ise adipik asit ve polietilen glikol 8000 (PEG 8000) kullanılması planlanmıştır. Son aşamada filmlerin özellikle oksijen/su buharı geçişini iyileştirmek için CNCs üç farklı oranda kullanılmıştır.

Üflemeli film ekstrüzyonu yöntemi kullanılarak elde edilen 100 µm kalınlığındaki filmlerin fiziksel, kimyasal, mekanik, optik, oksijen/su buharı geçişi özellikleri analiz edilerek biyopolimer matris yapısına göre kullanılan polimer türü, zincir uzatıcısı/plastikleştirici/uyumlaştırıcı gibi katkılar ile nano boyutlu partiküllerin

kaplama veya harmanlama (compounding) yoluyla özellikle bariyer üzerine etkisi araştırılmıştır.

Üçüncü bölümde ise laboratuvar ölçekli mikro ekstrüder kullanılarak önce TPS sentezi için optimum proses koşulları belirlenmiştir. Sonraki aşamada, TPS'nin PBAT ve PHBH biyopolimerleriyle farklı oranlarda oluşturduğu ikili ve üçlü harman yapıları, ısıl sıkıştırma yöntemiyle 400-600 µm kalınlığındaki kompozit/nanokompozit filmlerine dönüştürülmüştür. Bu filmlerin katı faz ve eriyik faz reolojisi incelenmiştir. Son aşamada ise sentez TPS'nin PHBH ile ikili harman yapısı ve CNCs nano kristalleri ilavesiyle oluşturulan biyobozunur nanokompozit filmlerin yapısal, termal, morfolojik, mekanik, optik ve reolojik özellikleri incelenmiştir.

5.1 Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan tüm malzemelere ait bilgiler Tablo 5.1-10'da verilmiştir.

Tablo 5.1 Nişasta türleri ve özellikleri

Malzemenin Adı	**Marka Adı**	**Özellikleri**	**Firma**
Mısır Nişastası-1	Mısır Nişastası	Kimyasal formülü: $C_{27}H_{48}O_{20}$ M_w: 692,7 g/mol	Smart Kimya
Mısır Nişastası-2	Cargill C0010	Kimyasal formülü: $C_{27}H_{48}O_{20}$ M_w: 692,7 g/mol	Cargill
Patates Nişastası	Patates Nişastası	Kimyasal formülü: $C_{12}H_{22}O_{11}$ M_w: 342,30 g/mol	Smart Kimya
Tapyoka Nişastası	Tapyoka Nişastası	Kimyasal formülü: $C_{27}H_{48}O_{20}$ M_w: 692,70 g/mol	Smart Kimya
Pirinç Nişastası	Pirinç Nişastası	Kimyasal formülü: $C_{27}H_{48}O_{20}$ M_w: 692,70 g/mol	Smart Kimya

Tablo 5.2 Plastikleştirici/uyumlaştırıcı/polimerik zincir uzatıcı ajanlar ve özellikleri

Malzemenin Adı	Marka Adı	Özellikleri	Firma
Gliserol	Gliserol	Kimyasal formülü: $C_3H_8O_3$ M_w: 92,09 g/mol	Dalan Kimya
Sorbitol	Sorbitol	Kimyasal formülü: $C_6H_{14}O_6$ M_w: 182,17 g/mol	Yiğitoğlu Kimya
Sitrik asit	Citric acid monohydrate	Kimyasal formülü: $C_6H_8O_7.H_2O$ M_w: 210,14 g/mol Saflık: ≥99	Ataman Kimya
Trietil sitrat-1 (TEC-1)	Trietil sitrat (TEC)	Kimyasal formülü: $C_{12}H_{20}O_7$ M_w: 276,28 g/mol Saflık: ≥99	Nishant Organics Private Limited
Polietilen glikol 4000	PEG 4000	Kimyasal formülü: $(C_2H_4O)_nH_2O$ M_w: 3500-4500 g/mol	Ataman Kimya
Adipik asit	Adipik asit	Kimyasal formülü: $(CH_2)_4(COOH)_2$ M_w: 146,14 g/mol	Karex polimer
Polymerik zincir uzatıcısı	Joncryl® ADR 4468	M_w: 7250 g/mol Özgül ağırlık (25°C): 1,08 Epoksi eşdeğer ağırlığı: 310 g/mol T_g: 59 °C; T_m: -	BASF
PLA zincir uzatıcı	EcoForte®CE	Aktif içerik: %25 Polyester: %20 Modifiye stiren akrilat polimeri	The Compound Company (Transmare Compounding B.V.)
Polietilen glikol 8000 (PEG 8000)	Pluriol® E8000	Kimyasal formülü: $HO(CH_2CH_2O)_nH$ M_w: 8000 g/mol d: 1,09 g/cm^3 T_g: -; T_m: 63 °C	BASF
Trietil sitrat-2 (TEC-2)	CITROFOL® AI Regular	Kimyasal formülü: $C_{12}H_{20}O_7$ M_w: 276,3 g/mol	Jungbunzlauer
Trietil O-asetilsitrat (ATEC)	CITROFOL® AII	Kimyasal formülü: $C_{14}H_{22}O_8$ M_w: 318,32 g/mol	Jungbunzlauer
Tribütil sitrat (TBC)	CITROFOL® BI	Kimyasal formülü: $C_{18}H_{32}O_7$ M_w: 360,4 g/mol	Jungbunzlauer
Tributil O-asetilsitrat (ATBC)	CITROFOL® BII	Kimyasal formülü: $C_{20}H_{34}O_8$ M_w: 402,5 g/mol	Jungbunzlauer

Tablo 5.3 Güçlendirici ajanlar ve özellikleri

Malzemenin Adı	**Marka Adı**	**Özellikleri**	**Firma**
Yüksek saflıkta sepiyolit (HPS)	508-15	Kimyasal formülü: $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ d: 0,125 g/cm^3 Modifikasyon konsantrasyonu: %10-15 Modifikasyon türü: 3-aminopropiltrietoksi silan d_{001}: 1,4 nm	Tolsa
Talk	Talc	Kimyasal formülü: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ M_w: 379,263 g/mol	As Kimya
Selüloz nano kristalleri (CNCs)	CelluRodsTM 100P	Kimyasal formülü: $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$ Parçacık boyutu: 1-50µm Parçacık boyutu (aq): <150 nm Viskozite: >5 mPa.s	CelluForce
Kappa karragenan	MP-2035	Form: Toz Görünüş: Krem-kahverengi Su viskozitesi: 15 cps	NFC Gıda
Süt proteini	Milei MC 80	Form: Toz Görünüş: Beyazımtrak pH: 7	MILEI GmbH
Lignin	UPM BioPiva^{TM}395	M_w: 6000 g/mol Dış görünüş: Koyu kahverengi Katı içerik: %95 ± 3	UPM

Tablo 5.4 Ticari biyopolimerler ve özellikleri

Malzemenin Adı	Marka Adı	Özellikleri	Firma
Polilaktik asit (PLA)	Luminy® LX175	M_w: ≈250.000 g/mol d: 1,24 g/cm^3 Stereokimyasal saflık: %96 L-izomer, %4 D-izomer T_g: 60 °C; T_m: 155 °C MFI (190°C/2,16kg): 3 g/10 dk	Total Corbion
Poli(bütilen adipat-co-tereftalat) (PBAT)	Ecoworld® PBAT 1908	d: 1,24 g/cm^3 Bileşim: alifatik-aromatik kopolimerler ≥99 T_g: -; T_m: 95-135 °C MFI (190°C/2,16kg): ≤ 5 g/10 dk	Jinhui Zhaolong High Technology Co.
Polikaprolakton (PCL)	Capa® 6800D	M_w: ≈80.000 g/mol d: 1,145 g/cm^3 T_g: -60°C; T_m: 58-60 °C MFI (160°C/2,16kg): 2,01-4,03 g/10 dk	Ingevity
Biyo-polibütilen süksinat (BioPBS)	BioPBS FZ91PM	$[OC_4H_8O]$-&-$[COC_2H_4CO]$- d: 1.26 g/cm^3 T_g: -22; T_m: 115 °C MFI (190°C/2,16kg): 5 g/10 dk	Mitsubishi Chemicals
Biyo-poli(bütilen süksinat-co-adipat) (BioPBSA)	BioPBSA FD92PM	$[OC_4H_8O]$-, -$[COC_2H_4CO]$- & -$[COC_4H_8CO]$ d: 1.24 g/cm3 T_g: -36; T_m: 84 °C MFI (190°C/2,16kg): 4 g/10 dk	Mitsubishi Chemicals
Polihidroksi alkanoat (PHA)	PHACT A1000P	$(C_4H_5O_2)_m(C_4H_6O_2)_n$ d: 1,23 g/cm^3 T_g: -15°C; T_m: 165 °C MFI (190°C/2,16kg): 5 g/10 dk	CJ CheilJedang Corp.

Tablo 5.4 Ticari biyopolimerler ve özellikleri (devamı)

Malzemenin Adı	Marka Adı	Özellikleri	Firma
Poli(3-hidroksibutirat-co-3-hidroksivalerat (PHBV)	PHBV	$(C_5H_{103}.C_4H_8O_3)_n$ d: 1,25 g/cm^3 Tg: -; Tm: 170-180 °C MFI (190°C/2,16kg): 1-18 g/10 dk	Dayang Chem Co.
Poli(3-hidroksibutirat-co-3-hidroksiheksanoat (PHBH)	Bluepha® PHA reçine BP350-15	$(C_5H_{103}.C_4H_8O_3)_n$ d: 1.19 g/cm3 T_g: -2°C; T_m: 133 °C MFI (190°C/2,16kg): 10-15 g/10 dk	Helian Polymers

Tablo 5.5 Ticari biyopolimer harmanlar ve özellikleri

Malzemenin Adı	Marka Adı	Özellikleri	Firma
TPS esaslı ticari harman-1	Sunar® CP101	d: 1,29-1,4 g/cm^3 T_g: -; T_m: 110-120 °C MFI (190°C/2.16kg): 2-5 g/10 dk	Sunar
TPS esaslı ticari harman-2	Ceroflex® FB 3416	d: 1,28 g/cm^3 T_g: -; T_m: 120-155 °C MFI (190°C/2.16kg): 1,3 g/10 dk Biyoesaslı karbon içeriği: > %60	FKUR
TPS esaslı ticari harman-3	Bioplast 110	d: 1,3 g/cm^3 T_g: -; T_m: 120-155 °C MFI (190°C/5kg): 6,3 g/10 dk Biyoesaslı karbon içeriği: %29	BIOTEC
PLA esaslı ticari harman	Bio-Flex® F 2100	d: 1,25- 1,27 g/cm^3 T_g: -; T_m: >155 °C MFI (190°C/2,16kg): 4 g/10 dk Biyoesaslı karbon içeriği: %29	FKUR

Tablo 5.6 Proses işleme yardımcıları ve özellikleri

Malzemenin Adı	Marka Adı	Özellikleri	Firma
Erucamide	Crodamide™ ER	T_g: -; T_m: 78-81 °C Biyoesaslı karbon içeriği: %100 Yüksek kayma (Slip)	Croda
Behenamide	Crodamide™ BR	T_g: -; T_m: 102-112 °C Biyoesaslı karbon içeriği: %100 Anti blok (Bloklaşmayı önleme)	Croda

Tablo 5.7 Bariyer kaplama solüsyonları, tutkal, kâğıt ve özellikleri

Malzemenin Adı	Marka Adı	Özellikleri	Firma
Oksijen bariyeri kaplama çözeltisi	Melodea MelOx	Türü: Su süspansiyonu Katı içerik: 21 ± 2 Köpük önleyici madde: İçerir. pH: 3-7 Viskozite: 800 ± 400cP	Melodea
Nem bariyeri kaplama çözeltisi	Melodea Vbcoat	Türü: Su süspansiyonu Katı içerik: 43 ± 3 Köpük önleyici madde: İçerir. pH: 5-10 Viskozite: 100-800 cP	Melodea
Kompost tutkal	Flextra® Evolution™ WB-1200CP/ XR-2200CP	Su bazlı İki bileşenli sistem Katı içerik: %40 Özgül ağırlık: 1,05 Vizkozite (25°C): 50 cPs Renk: Süt beyazı pH: 8	HB Fuller
Kâğıt	Sappi Seal Silk 3-01	Kalınlık: 88-104 µm (100gsm) Isıl yapışmalı	Sappi

Tablo 5.8 Antimikrobiyal ajanlar ve özellikleri

Malzemenin Adı	**Marka Adı**	**Özellikleri**	**Firma**
Su/etanol esaslı Türk kekiği ekstratı	Turkish Oregano Extract	Özgül ağırlık (20°C): 1,00-1,10 (g/mL) Aktif İçerik: %10 Uçucu yağ içeren kısmın ana bileşenleri: ≈%76 karvakrol, ≈%0,99 timol	Into Biyoteknoloji
ε-polilisin	ε-Polylysine	Bileşim: %50 ε-Polilisin, %50 Maltodekstrin M_w: 4700 g/mol T_m: 172,8°C	JNC Co.
Nisin	Nisin	$C_{143}H_{228}N_{41}O_{38}S_7$ Suş: Lactococcus lactis subsp lactis (non-GMO)	Smart Kimya
Bakır esaslı metal organik kafesler (CuMOF)	-	$C_{15}H_{30}O_3$ M_w: 258.399 g/mol BET yüzey alanı: 1031,1045 m^2/g	Yıldız Teknik Üniversitesi Polimer ve Membran Teknolojileri Laboratuvarı
2-Fenoksietanol	2-Phenoxyethanol	$C_6H_5OCH_2CH_2OH$ M_w: 138.16 g/mol d: 1,105-1,125 g/ml Saflık: ≥99	Yujiang Chemical (Shandong) Co
Bromheksin HCl	Bromhexine HCl	$C_{14}H_{20}Br_2N_2.HCl$ M_w: 412.59 g/mol Saflık: ≥98	Sigma Aldrich

Tablo 5.9 CuMOF sentezinde kullanılan malzemeler ve özellikleri

Malzemenin Adı	Marka Adı	Özellikleri	Firma
1,3,5-Benzentrikarboksilik asit (BTC)	1,3,5-Benzentrikarboksilik asit	$C_6H_3(CO_2H)_3$ M_w: 210,14 g/mol Saflık: %98,6	Alfa Aesar
Bakır (II) Asetat Monohidrat	Bakır (II) Asetat Monohidrat	$Cu(CO_2CH_3)_2.H_2O$ Mw: 199,65 g/mol Saflık: ≥ %98,6	Acros Organics
N,N-Dimetilformamid (DMF)	N,N-Dimetilformamid (DMF)	$HCON(CH_3)_2$ Mw: 73,09 g/mol Saflık: ≥ %99,8	Lab-Scan
Trietilamin (TEA)	Trietilamin (TEA)	$(C_2H_5)_3N$ Mw: 101,19 g/mol Saflık: ≥ %99,9	Acros Organics
Etanol	Etanol	C_2H_5OH Mw: 46,07 g/mol Saflık: ≥ %99,9	J.T.Baker

Tablo 5.10 Referans PE film üretiminde kullanılan malzemeler ve özellikleri

Malzemenin Adı	Marka Adı	Özellikleri	Firma
LDPE	DOW™ LDPE310E	d: 0,923 g/cm3 T_g:-; T_m: 160-195 °C MFI (190°C/2,16kg): 0,75 g/10 dk	Dow Chemical
LLDPE	ANTEO™ FK1820	d: 0,918 g/cm3 T_g:-; T_m: 122 °C MFI (190°C/2,16kg): 1,5 g/10 dk	Borealis
LDPE	AB 3628 PE (Antiblok Masterbatch)	d: 1,06 g/cm3 T_g:-; T_m: 122 °C MFI (190°C/2,16kg): 2 g/10 dk	Tosaf
LLDPE	ANTEO™ FK 1828	d: 0,918 g/cm3 T_g:-; T_m: 122 °C MFI (190°C/2,16kg): 1,5 g/10 dk	Borealis
HDPE	Marlex® HHM 5502BN	d: 0,955 g/cm3 T_g:-; T_m: 90-140 °C MFI (190°C/2,16kg): 0,35 g/10 dk	Chevron Phillips Chemical Company

5.2 Yöntem

5.2.1 Çözelti-Döküm Yöntemi ile Hazırlanan TPS Esaslı Biyobozunur Ambalaj Filmleri

Tez çalışmasının birinci bölümünde çözelti döküm yöntemi ile farklı nişasta türleri kullanılarak yapılan dört farklı çalışmaya ait tüm detaylar Bölüm 5.2.1'de anlatılmıştır.

5.2.1.1 Antibakteriyel TPS/Sepiyolit Biyonanokompozit Filmler: Plastikleştirici Türü ve Nişasta Kaynağının Etkileri

Bu çalışmada Türk Kekiği ekstraktı kullanılarak antibakteriyel ve biyobozunur TPS filmleri elde edilmiştir. En iyi mekanik özelliklere sahip TPS filmi elde edebilmek için nişastanın termoplastikleştirme işlemi sırasındaki optimum proses şartları tespit edilmiştir.

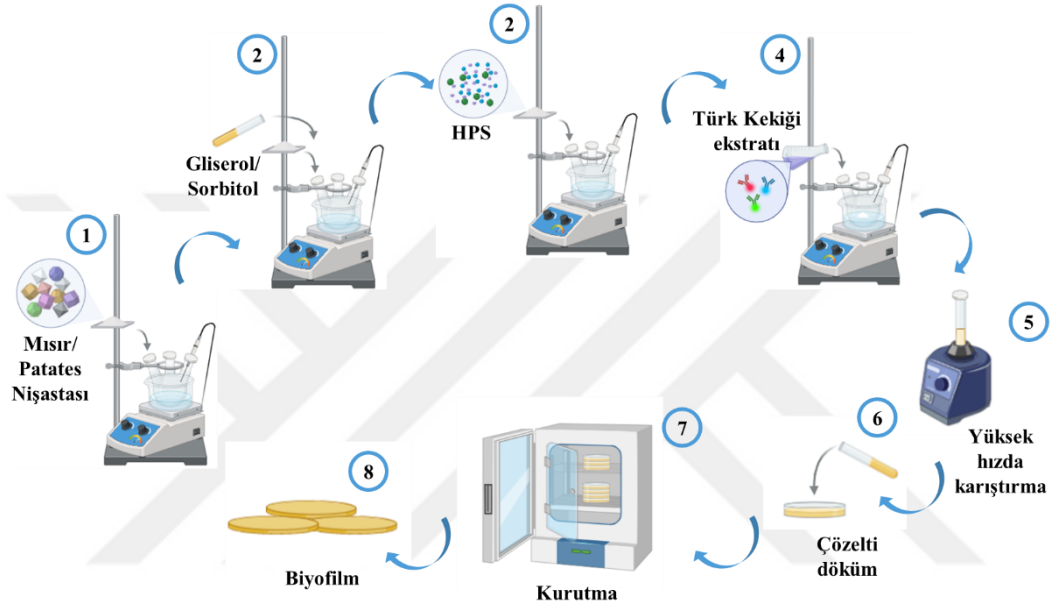
- **TPS Filmlerinin Hazırlanması**

Mısır ve patates nişastasından termoplastik nişasta (TPS) hazırlanması, çözelti döküm yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda, toz halindeki ağırlıkça %3 mısır veya patates nişastası distile suya konularak üç boyunlu balon jojede oda koşullarında 10 dakika karıştırılmıştır. Çözelti, manyetik karıştırıcı kullanılarak nişastanın tam jelatinleştirilmesini sağlamak için üç jelatinleşme sıcaklığında (65, 72.5 ve 80 °C) ve üç farklı jelatinleşme süresinde (30, 45 ve 60 dakika) tutulmuştur. Jelatinleşme süresinin sonunda, nişastaya bağlı olarak üç farklı plastikleştirici içeriğinde (ağırlıkça %25, 32.5 ve 40) iki farklı plastikleştirici türü (gliserol veya sorbitol) eklenerek çözelti sabit bir karıştırma hızında 30 dakika boyunca manyetik olarak karıştırılmıştır. Nişasta çözeltisi daha sonra 50 μm'lik nihai film kalınlığında olacak için polistiren petri kaplarına (çap: ≈90 mm) dökülmüştür ve 24 saat boyunca iklimlendirme kabininde (50 °C- %60 RH) kurutulmuştur. Testten önce filmler soyulup, bir hafta boyunca desikatörde bekletilmiştir. Şekil 5.1'de gösterildiği gibi HPS ve HPS/OE içeren TPS filmleri, Box-Behnken deneysel tasarımı programı kullanılarak belirlenen optimum termoplastikleştirme koşulları altında hazırlanmıştır. Tablo 5.11, katkı maddeleri olmadan TPS filmlerinin bileşimini göstermektedir.

Tüm kompozisyonlar nişasta miktarına göre hesaplanmıştır.

Nişasta esaslı TPS filmlerinin isimlendirmesi aşağıdaki gibidir:

- **CS:** Mısır nişastası
- **CSS:** Mısır nişastası/yüksek saflıkta sepiyolit
- **CSS-OE:** Mısır nişastası/yüksek saflıkta sepiyolit/Türk kekiği ekstraktı
- **PS:** Patates nişastası
- **PSS:** Patates nişastası/yüksek saflıkta sepiyolit
- **PSS-OE:** Patates nişastası/yüksek saflıkta sepiyolit/Türk kekiği ekstraktı



Şekil 5.1 Türk kekiği ekstraktı esaslı antibakteriyel TPS/sepiyolit biyo-nanokompozit film üretimi şematik diagramı

Tablo 5.11 Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin bileşimi

Nişasta türü	Plastikleştirici türü	Nişasta [ağr. %]	Su [ağr. %]	Plastikleştirici [1] [ağr. %]
Mısır/ Patates	Gliserol/ Sorbitol	3	97	25
				32,5
				40

[1] Plastikleştirici miktarı nişasta temelinde ağırlıkça yüzde olarak hesaplanmıştır.

- **Deneysel Tasarım**

Deneysel tasarım, Box-Behnken tepki yüzeyi metodolojisine dayanmaktadır. Bu, birden fazla parametre olduğunda işlem koşullarını optimize etmek için kullanılan istatistiksel bir yöntemdir. Deneysel tasarım, birden fazla değişken arasında optimum koşulların belirlenmesini sağlamıştır. Daha spesifik olarak, mısır ve

patates nişastası esaslı TPS filmlerinin mekanik özellikleri üzerindeki değişkenlerin etkilerini araştırmak için üç seviyeli Box-Behnken tepki yüzeyi tasarımına sahip üç faktör oluşturulmuştur.

Deneysel parametreler ve çalışma aralığı önceki çalışmalara göre belirlenmiştir. [3, 143-145] Her bağımsız değişken için üç seviye belirlenmiştir, yani jelatinleşme sıcaklığı (65–80 °C), jelatinleşme süresi (30–60 dk) ve plastikleştirici konsantrasyonu (PR) (%25–40 ağırlıkça) (Tablo 5.12). Sıcaklık (x_1), zaman (x_2) ve plastikleştirici (x_3) şeklinde bağımsız faktörler olarak tanımlanmıştır.

Tablo 5.12 Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmleri için deneysel tasarım değişkenleri (faktörleri) ve seviyeleri

Değişkenler	**Faktörler**	**Seviyeler**		
		-1 (Düşük)	0 (Orta)	1 (Yüksek)
Sıcaklık [°C]	x_1	65	72,5	80
Zaman [dk.]	x_2	30	45	60
Plastikleştirici [ağr. %]	x_3	25	32,5	40

Mısır veya patates nişastası ile yapılan nişasta esaslı filmler oluşturmak için ideal çalışma parametreleri deneysel tepki yüzeyi tasarımı kullanılarak belirlenmiştir. Tablo 5.13'te optimize edilmiş termoplastikleştirme koşulları altında geliştirilen mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmleri için numune kodları bulunmaktadır.

Tablo 5.13 Mısır ve patates nişastası esaslı TPS/HPS/OE filmlerinin kodları

	Mısır Nişastası	Patates Nişastası
Sorbitol	CS	PS
+ 3% HPS	CSS	PSS
+10% OE (nişasta temelinde)	CSS-OE	PSS-OE

Box-Behnken tepki yüzeyi yöntemine dayanarak on beş deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Her deneysel çalışmanın performans tepkileri (Y) değerlendirerek belirlenmiştir. Tepkiler giriş değişkenleri x_1, x_2, …, x_k'ya bağlıdır. Çıkış ve giriş değişkenleri arasındaki matematiksel bağlantı şu şekilde tanımlanır:

$$Y = f(x_1, x_2, x_3 \dots k) + \varepsilon \quad (5.1)$$

Burada

ε = Farklılaşmayı karakterize eden hata

f = Biçimi bilinmeyen gerçek yanıt fonksiyonu

İkinci dereceden polinom (kuadratik) denklemi, sistemdeki üç önemli bağımsız değişkene (T=x_1, t=x_2 ve PR=x_3) verilen yanıtların matematiksel ilişkisini yaklaşık olarak belirlemek için kullanılmıştır:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_{ii}^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5.2)$$

Burada

β_0 = Ofset terimi

β_i = Giriş faktörü x_i'nin eğimi veya doğrusal etkisi

β_{ii} = Giriş faktörü x_i'nin ikinci dereceden etkisi

β_{ij} = Giriş faktörü x_i'nin x_j ile doğrusal-doğrusal etkileşim etkisi. [146]

5.2.1.2 CuMOF Esaslı Antibakteriyel TPS/Sepiyolit Biyonanokompozit Filmler: Plastikleştirici Türü ve Nişasta Kaynağının Etkileri

Bu çalışmada CuMOF nanokristalleri kullanılarak antibakteriyel ve biyobozunur TPS filmleri elde edilmiştir. En iyi mekanik özelliklere sahip TPS filmi elde edebilmek için nişastanın termoplastikleştirme işlemi sırasındaki optimum proses şartları belirlenmiştir. Bu çalışmanın öncekinden en önemli farkı sentez CuMOF nano kristallerinin TPS filmleri üzerindeki antibakteriyal etkisinin gözlenmesidir.

- **CuMOF Sentezi**

CuMOF antimikrobiyal etkili nano kristallerinin sentezinde Tablo 5.14'te gösterildiği gibi iki farklı çözelti hazırlanmıştır.

Tablo 5.14 CuMOF sentez formülasyonu

Birinci Çözelti		**İkinci Çözelti**	
Malzemeler	**Miktar**	**Malzemeler**	**Miktar**
1,3,5- Benzentrikarboksilik asit (BTC)	0.987 g	Bakır (II) asetat monohidrit	1.611 g
N,N- Dimetilmetanamid (DMF)	8 ml	N,N- Dimetilmetanamid (DMF)	8 ml
Etanol	8 ml	Etanol	8 ml
Su	8 ml	Su	8 ml

CuMOF sentez aşamaları ise aşağıdaki gibidir:

- ***İkinci Çözelti Hazırlama***

İlk olarak ikinci çözelti hazırlanır. İkinci çözelti için 8.07 mmol bakır asetat monohidrit [$Cu(CH_3COO)_2.H_2O$], 24 ml DMF/etanol/saf su (1:1:1) çözeltisine eklenir. Hazırlanan çözelti en az 1 saat ultrasonik banyoda karıştırılır.

- ***Birinci Çözelti Hazırlama***

Birinci çözelti 4.7 mmol 1,3.5-BTC (benzentrikarboksilik asit), 24 ml DMF/etanol/saf su (1:1:1) çözeltisine eklenir. Hazırlanan çözelti 5 dakika ultrasonik banyoda karıştırılır.

- ***Reaksiyon Aşaması***

İkinci çözelti birinci çözeltiye eklenerek oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. İki çözelti birleştirilip karıştırılmaya başlandıktan yaklaşık 20 dk. sonra karışıma modülatör olarak 1 ml TEA eklenir. Karışım ağzı kapalı, cam bir kapta karıştırılır.

- ***Çözelti Yıkama***

15 dakika santrifüj yapılır. Birinci santrifüjden sonra tüplerde üste çıkan sıvı dökülür ve DMF eklenerek ultrasonik banyoda 10 dakika karıştırılır. Ardından tekrar santrifüjlenir. Bu işlem iki kere DMF, 2 kere kloroform eklenerek tekrarlanır. Son santrifüj sonrası taze kloroform eklenerek kullanıma kadar saklanır.

- **TPS Filmlerinin Hazırlanması**

Antimikrobiyal etkiye sahip CuMOF nano kristalleri esaslı mısır ve patates nişastasının termoplastikleştirilmesi, çözelti döküm yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda, toz halindeki ağırlıkça %1 CuMOF nano kristalleri distile suya konularak 3 boyunlu balon jojede oda koşullarında nano partiküllerinin tam olarak dağılımını sağlamak amacıyla 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Aynı koşullar altında toz halindeki ağırlıkça %3 HPS nano katkısı ilave edilerek 1 saat daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Karışımın içerisine toz halindeki ağırlıkça %3 mısır veya patates nişastası eklenerek 10 dakika daha oda koşullarında karıştırılmıştır.

Çözelti, manyetik karıştırıcı yardımıyla mısır nişastası için üç farklı jelatinleşme sıcaklığı (80, 87,5 ve 95 °C) ve patates nişastası için üç farklı jelatinleşme sıcaklığı (65, 75 ve 85 °C) ile üç farklı jelatinleşme süresi (30, 45 ve 60 dakika) uygulanarak tam jelatinizasyon işlemi sağlanmıştır. Jelatinleşme süresinin sonunda, nişastaya bağlı olarak üç farklı plastikleştirici içeriğinde (ağırlıkça %25, 32.5 ve 40) iki farklı plastikleştirici türü (gliserol veya sorbitol) eklenerek çözelti sabit bir karıştırma hızında 30 dakika boyunca manyetik olarak karıştırılmıştır. Nişasta çözeltisi daha sonra 50 µm'lik nihai film kalınlığı oluşturacak şekilde polistiren petri kaplarına (çap: ≈90 mm) dökülerek 24 saat boyunca iklimlendirme kabininde (50 °C- %60 RH) kurutulmuştur.

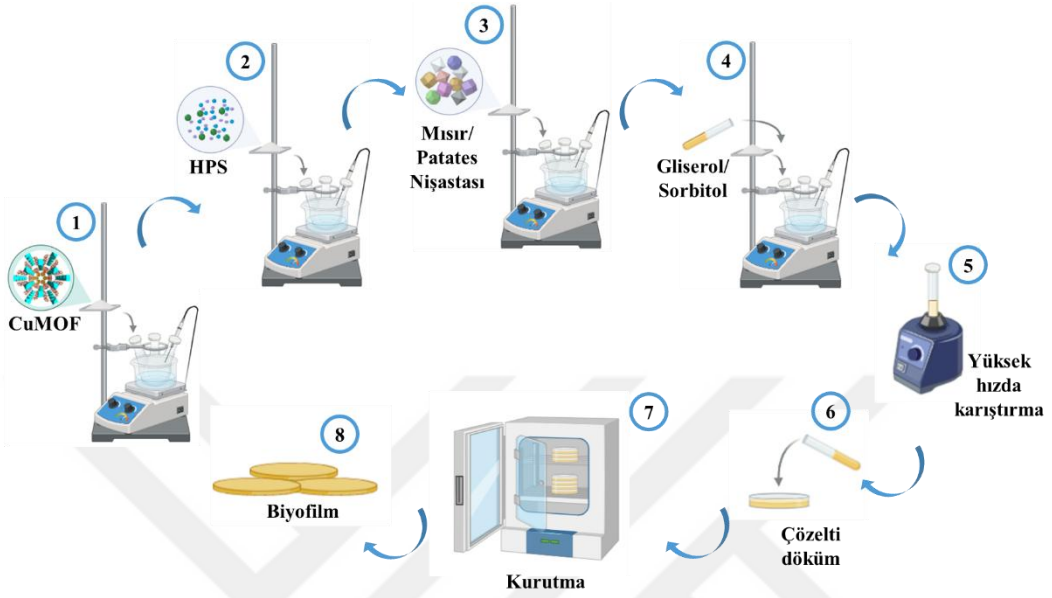
Testten önce filmler soyularak bir hafta boyunca desikatörde bekletilmiştir. Şekil 5.2'de gösterildiği gibi HPS ve HPS/CuMOF içeren TPS filmleri, Central Composite Design (Merkezi Birleşik Tasarım) deneysel tasarım yöntemi kullanılarak belirlenen optimum termoplastikleştirme koşulları altında hazırlanmıştır. Tablo 5.11, katkı maddeleri olmadan TPS filmlerinin bileşimini göstermektedir.

Tüm kompozisyonlar nişasta miktarına göre hesaplanmıştır.

Nişasta esaslı TPS filmlerinin isimlendirmesi aşağıdaki gibidir:

- **CS*:** Mısır nişastası
- **CSS*:** Mısır nişastası/yüksek saflıkta sepiyolit
- **CSS*-CuMOF:** Mısır nişastası/yüksek saflıkta sepiyolit/bakır esaslı metal organik kafes nano kristalleri

- **PS*:** Patates nişastası
- **PSS*:** Patates nişastası/yüksek saflıkta sepiyolit
- **PSS*-CuMOF:** Patates nişastası/yüksek saflıkta sepiyolit/ bakır esaslı metal organik kafes nano kristalleri



Şekil 5.2 CuMOF esaslı antibakteriyel TPS/sepiyolit biyo-nanokompozit film üretimi şematik diagramı

- **Deneysel Tasarım**

Bir önceki çalışmadaki gibi tepki yüzeyi metodolojine dayanan Merkezi Birleşik Tasarım yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem, Box-Behnken deneysel tasarım programındaki gibi birden fazla parametre olduğunda işlem koşullarını optimize etmek için kullanılan istatistiksel yöntemlerden biridir.

Deneysel tasarım, birden fazla değişken arasında optimum koşulların belirlenmesini sağlamıştır. Daha spesifik olarak, mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin mekanik özellikleri üzerindeki değişkenlerin etkilerini araştırmak için üç seviyeli Merkezi Birleşik Tasarım tepki yüzeyi tasarımına sahip üç faktör oluşturulmuştur.

Deneysel parametreler ve çalışma aralığı önceki çalışmalara göre tespit edilmiştir. Her bağımsız değişken için üç seviye belirlenmiştir, yani mısır ve patates için farklı jelatinleşme sıcaklığı (mısır: 80-95 °C ve patates: 65-85 °C), jelatinleşme süresi (30-60 dk) ve plastikleştirici oranı (PR) (ağırlıkça %25-40) belirlenmiştir. (Tablo

5.15-16). Sıcaklık (x_1), zaman (x_2) ve plastikleştirici (x_3) şeklinde bağımsız faktörler olarak tanımlanmıştır.

Tablo 5.15 Mısır nişastası esaslı TPS filmleri için deneysel tasarım değişkenleri (faktörleri) ve seviyeleri

Değişkenler	**Faktörler**	**Seviyeler**		
		-1 (Düşük)	0 (Orta)	1 (Yüksek)
Sıcaklık [°C]	x_1	80	87,5	95
Süre [dk.]	x_2	30	45	60
Plastikleştirici [ağr. %]	x_3	25	32,5	40

Tablo 5.16 Patates nişastası esaslı TPS filmleri için deneysel tasarım değişkenleri (faktörleri) ve seviyeleri

Değişkenler	**Faktörler**	**Seviyeler**		
		-1 (Düşük)	0 (Orta)	1 (Yüksek)
Sıcaklık [°C]	x_1	65	75	85
Süre [dk.]	x_2	30	45	60
Plastikleştirici [ağr. %]	x_3	25	32,5	40

Mısır veya patates nişastası ile yapılan nişasta esaslı filmler oluşturmak için ideal çalışma parametreleri deneysel tepki yüzeyi tasarımı kullanılarak belirlenmiştir. Tablo 5.17'de optimize edilmiş termoplastikleştirme koşulları altında gerçekleştirilen mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmleri için numune kodları bulunmaktadır.

Tablo 5.17 Mısır ve patates nişastası esaslı TPS/HPS/CuMOF filmlerinin kodları

	Mısır Nişastası	Patates Nişastası
Sorbitol	CS*	PS*
+ 3% HPS	CSS*	PSS*
+1% CuMOF (nişasta temelinde)	CSS*-CuMOF	PSS*-CuMOF

Merkezi Birleşik Tasarımı yüzey tepki yöntemine dayanarak yirmi deneysel çalışma planlanmıştır. Her deneysel çalışmanın performans tepkileri (Y)

değerlendirerek belirlenmiştir. Tepkiler giriş değişkenleri x_1, x_2, …, x_k'ya bağlıdır. Çıkış ve giriş değişkenleri arasındaki matematiksel bağlantı şu şekilde tanımlanır:

$$Y = f(x_1, x_2, x_3 \dots k) + \varepsilon \quad (5.3)$$

Burada

ε = Farklılaşmayı karakterize eden hata

f = Biçimi bilinmeyen gerçek yanıt fonksiyonu

İkinci dereceden polinom (kuadratik) denklemi, sistemdeki üç önemli bağımsız değişkene (T=x_1, t=x_2 ve PR=x_3) verilen yanıtların matematiksel ilişkisini yaklaşık olarak belirlemek için kullanılabilir:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_{ii}^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5.4)$$

Burada

β_0 = Ofset terimi

β_i = Giriş faktörü x_i'nin eğimi veya doğrusal etkisi

β_{ii} = Giriş faktörü x_i'nin ikinci dereceden etkisi

β_{ij} = Giriş faktörü x_i'nin x_j ile doğrusal-doğrusal etkileşim etkisi. [146]

5.2.1.3 Tapyoka ve Pirinç Nişastası Esaslı Antimikrobiyal TPS Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada literatürdeki bir çalışma temel alınarak ε-polilisin ve nisin ayrı ayrı ve aynı anda kullanılarak antibakteriyel ve biyobozunur TPS filmleri elde edilmiştir. En iyi mekanik özelliklere sahip TPS filmi elde edebilmek için nişastanın termoplastikleştirme işlemi sırasındaki optimum proses şartları çözelti döküm yöntemi ile tespit edilmiştir. Bu deneysel çalışma üç aşamada gerçekleştirilmiştir.

I. Box Behnken tepki yüzeyi metodolojisi kullanılarak tapyoka ve pirinç nişastası esaslı filmler için optimum film oluşum parametrelerinin belirlenmesi. (Sıcaklık: T, [°C]; karıştırma süresi: t, [dk.]; plastikleştirici oranı: PR, [%]).

II. Optimizasyon sonuçlarına göre filmlerin mukavemetini ve bariyer özelliklerini iyileştirmek için %1 oranında takviye edici maddelerin eklenmesi (Lignin: UPM BioPiva 395)

III. Tapyoka ve pirinç nişastası esaslı filmlere antimikrobiyal ajanların (ağr. %5 ε-polilisin ve %10 nisin) entegre edilmesinin ayrı ayrı ve sinerjik etkilerinin gözlenmesi

Tüm kompozisyonlar nişasta miktarına göre hesaplanmıştır.

Nişasta esaslı TPS filmlerinin isimlendirmesi aşağıdaki gibidir:

- **TSM-R:** Tapyoka/sorbitol/süt proteini
- **TSML3-R:** Tapyoka/sorbitol/süt proteini/lignin
- **TSML3-5P:** Tapyoka/sorbitol/süt proteini/lignin/ε-polilisin
- **TSML3-10N:** Tapyoka/sorbitol/süt proteini/lignin/nisin
- **TSML3-5P-10N:** Tapyoka/sorbitol/süt proteini/lignin/ε-polilisin/nisin
- **RSC-R:** Pirinç/sorbitol/kappa karagenan
- **RSCL3-R:** Pirinç/sorbitol/kappa karagenan/lignin
- **RSCL3-5P:** Pirinç/sorbitol/kappa karagenan/lignin/ε-polilisin
- **RSCL3-10N:** Pirinç/sorbitol/kappa karagenan/lignin/nisin
- **RSCL3-5P-10N:** Pirinç/sorbitol/kappa karagenan/lignin/ε-polilisin

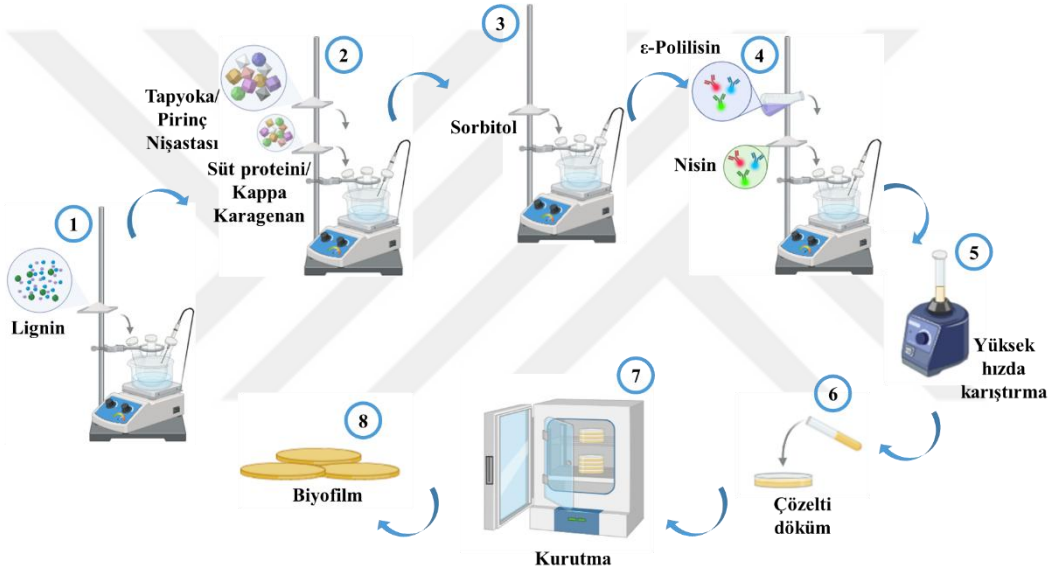
Deneysel çalışmalarda, toz halindeki ağırlıkça %1 lignin katkısı distile suya konularak 3 boyunlu balon jojede oda koşullarında mikro partiküllerinin tam olarak dağılımını sağlamak amacıyla 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Aynı koşullar altında tapyoka nişastası esaslı filmler için karışımın içerisine toz halindeki ağırlıkça %3 tapyoka nişastası ile nişasta bazında ağırlıkça %25 oranında süt proteini eklenerek 10 dakika daha oda koşullarında karıştırılmıştır.

Pirinç nişastası esaslı filmler için ise karışımın içerisine toz halindeki ağırlıkça %3 pirinç nişastası ile nişasta bazında ağırlıkça %25 oranında kappa karagenan eklenerek 10 dakika daha oda koşullarında karıştırılmıştır.

Çözelti, manyetik karıştırıcı yardımıyla tapyoka ve pirinç nişastası esaslı TPS filmleri için üç farklı jelatinleşme sıcaklığı (65, 75 ve 85 °C) ile üç farklı jelatinleşme süresi (20, 30 ve 60 dk.) uygulanarak tam jelatinleşme sağlanmıştır. Jelatinleşme süresinin sonunda, nişastaya bağlı olarak üç farklı plastikleştirici içeriğinde (ağırlıkça %25, 32,5 ve 40) plastikleştirici (sorbitol) eklenmiştir ve

çözelti sabit bir karıştırma hızında 30 dakika boyunca manyetik olarak karıştırılmıştır. Nişasta çözeltisi daha sonra 50 µm'lik nihai film kalınlığı oluşturacak şekilde polistiren petri kaplarına (çap: ≈90 mm) dökülerek 24 saat boyunca iklimlendirme kabininde (50 °C- %60 RH) kurutuldu.

Testten önce filmler soyularak bir hafta boyunca desikatörde bekletilmiştir. Şekil 5.3'te gösterildiği gibi lignin (L) ve L/ ε-polilisin ve/veya nisin içeren TPS filmleri, Box-Behnken tasarımı kullanılarak belirlenen optimum termoplastikleştirme koşulları altında hazırlanmıştır. Tablo 5.18, lignin ve antimikrobiyal ajanlar (ε-polilisin ve nisin) olmadan TPS filmlerinin bileşimini göstermektedir.



Şekil 5.3 ε-polilisin ve/veya nisin esaslı antibakteriyel TPS/lignin biyokompozit film üretimi şematik diagramı

Tablo 5.18 Tapyoka ve pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin bileşimi

Nişasta türü ve oranı [ağr. %]	**Plastikleştirici türü ve oranı[1] [ağr. %]**	**Kobiyopolimer türü ve oranı[1] [ağr. %]**	**Su [ağr. %]**
Tapyoka (3)	Sorbitol (25; 32,5; 40)	Süt proteini (25)	97
Pirinç (3)	Sorbitol (25; 32,5; 40)	Kappa karagenan (25)	97

[1] Plastikleştirici ve kobiyopolimer miktarı nişasta temelinde ağırlıkça yüzde olarak hesaplanmıştır.

- **Deneysel Tasarım**

Bu çalışmadaki deneysel tasarım daha önceki Türk Kekiği ekstraktı içeren çalışmadaki gibi, Box-Behnken tepki yüzeyi metodolojisine dayanmaktadır. Deneysel tasarım, birden fazla değişken arasında optimum koşulların belirlenmesini sağlamıştır. Daha spesifik olarak, tapyoka ve pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin mekanik özellikleri üzerindeki değişkenlerin etkilerini araştırmak için üç seviyeli Box-Behnken tepki yüzeyi tasarımına sahip üç faktör oluşturulmuştur.

Deneysel parametreler ve çalışma aralığı önceki çalışmalara göre belirlenmiştir. [147-150] Her bağımsız değişken için üç seviye belirlenmiştir, yani jelatinleşme sıcaklığı (65–85 °C), jelleşme süresi (30–60 dk) ve plastikleştirici konsantrasyonu (PR) (%25–40 ağırlıkça) (Tablo 5.19). Sıcaklık (x_1), süre (x_2) ve plastikleştirici oranı (x_3) şeklide bağımsız faktörler olarak tanımlanmıştır.

Tablo 5.19 Tapyoka ve pirinç nişastası esaslı TPS filmleri için deneysel tasarım değişkenleri (faktörleri) ve seviyeleri

Değişkenler	**Faktörler**	**Seviyeler**		
		-1 (Düşük)	0 (Orta)	1 (Yüksek)
Sıcaklık [°C]	x_1	65	75	85
Süre [dk.]	x_2	30	45	60
Plastikleştirici [ağr. %]	x_3	25	32,5	40

Tapyoka veya pirinç nişastası ile yapılan nişasta esaslı TPS filmleri oluşturmak için ideal çalışma parametreleri deneysel tepki yüzeyi tasarımı kullanılarak belirlenmiştir. Tablo 5.20'de optimize edilmiş termoplastikleştirme koşulları altında geliştirilen tapyoka ve pirinç nişastası esaslı TPS filmleri için numune kodları bulunmaktadır.

Tablo 5.20 Tapyoka ve pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin kodları

TPS Film bileşimi	Tapyoka Nişastası	Pirinç Nişastası
Sorbitol+süt proteini (Nişasta temelinde)	TSM-R	-
Sorbitol+kappa karagenan (Nişasta temelinde)	-	RSC-R
+ %1 lignin (Nişasta temelinde)	TSML3-R	RSCL3-R
+ %5 ε-polilisin (Nişasta temelinde)	TSML3-5P	RSCL3-5P
+ %10 nisin (Nişasta temelinde)	TSML3-10N	RSCL3-10N
%5 ε-polilisin + %10 nisin (Nişasta temelinde)	TSML3-5P-10N	RSCL3-5P-10N

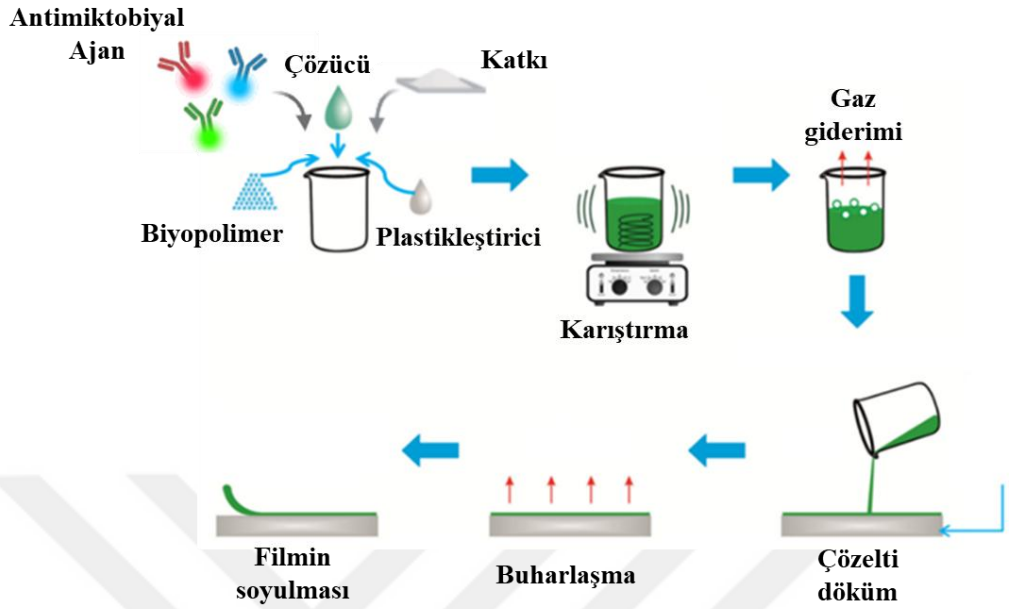
Box-Behnken tepki yüzeyi yöntemine dayanarak on beş deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Her deneysel çalışmanın performans tepkileri (Y) değerlendirilerek belirlenmiştir. Tepkiler giriş değişkenleri x_1, x_2, …, x_k'ya bağlıdır. Çıkış ve giriş değişkenleri arasındaki matematiksel bağlantı Bölüm 5.2.1.1'de anlatılmıştır.

5.2.1.4 Antimikrobiyal TPS/PBAT Esaslı Biyobozunur Ambalaj Filmlerinin Farklı Biyopolimer Matrisleri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada ticari TPS/PBAT esaslı harman biyopolimerine ağırlıkça aynı oranda PCL, PLA, BioPBS ve PHBV kullanılarak çözelti döküm yöntemine göre filmler hazırlanmıştır. Çalışmalar sırasında kullanılan biyopolimer, katkı, plastikleştirici ve antimikrobiyal maddelerin bilgisi Tablo 5.3, 5.4, 5.5 ve 5.8'de gösterilmiştir. TPS/PBAT esaslı biyopolimer (R) matris yapısı ve bileşimleri Tablo 5.21'de gösterilmiştir.

Çözelti, manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında homojen film yapısı oluşuncaya kadar karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti daha sonra 50 µm'lik nihai film kalınlığı oluşturacak şekilde cam petri kaplarına (çap: ≈90 mm) dökülerek 24

saat boyunca oda koşullarında kurutulmuştur. Elde edilen filmler şematik olarak Şekil 5.4'te gösterilmiştir.



Şekil 5.4 Antimikrobiyal TPS/PBAT esaslı harman filmleri ile farklı biyopolimer matrislerinin şematik diagramı

Tablo 5.21 Antimikrobiyal TPS/PBAT esaslı harman filmleri ve bileşimleri

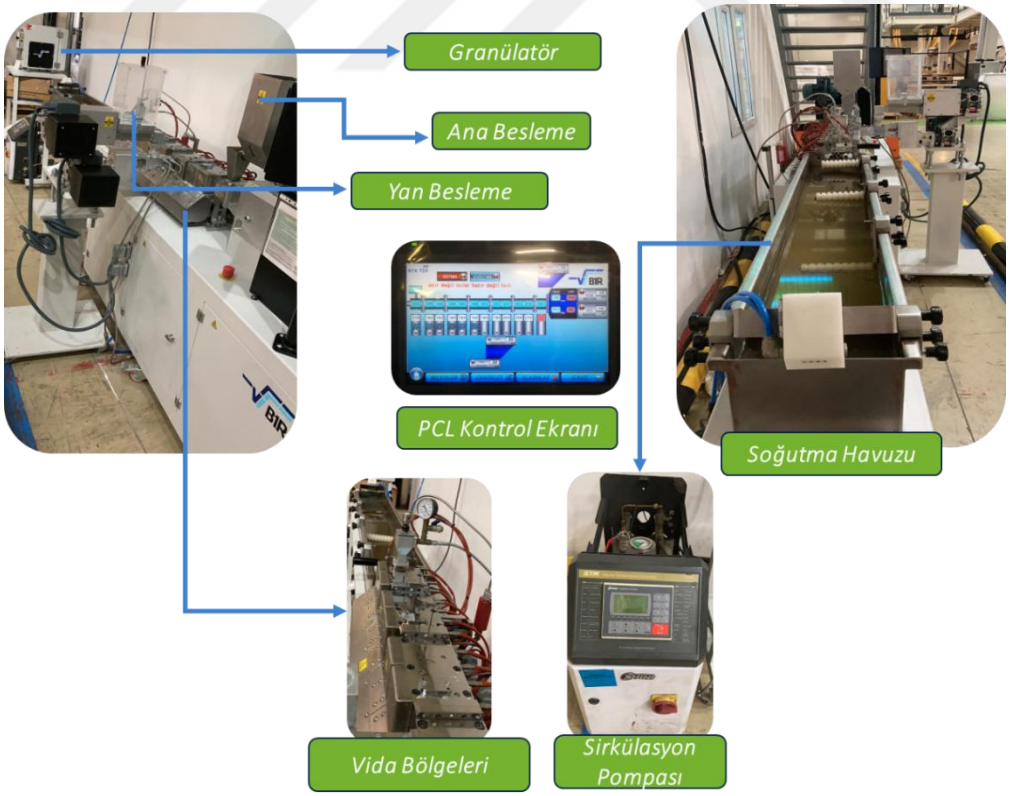
Biyopolimer Matrisi	R [%]	PCL [phr]	PLA [phr]	BioPBS [phr]	PHBV [phr]	TEC [phr]	PEG 4000 [phr]	CNC [phr]	Talk [phr]	2-Fenoksietanol [phr]	Bromheksin HCl [phr]	Kloroform [mL]
TPS/PBAT (R)	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
R/PCL	3	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
R/PLA	3	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	50
R /BioPBS	3	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	50
R /PHBV	3	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	50
R /PCL/P1	3	10	-	-	-	1	-	-	-	-	-	50
R /PLA/P1	3	-	10	-	-	1	-	-	-	-	-	50
R /BioPBS/P1	3	-	-	10	-	1	-	-	-	-	-	50
R /PHBV/P1	3	-	-	-	10	1	-	-	-	-	-	50
R /PCL/P2	3	10	-	-	-	-	1	-	-	-	-	50
R /PLA/P2	3	-	10	-	-	-	1	-	-	-	-	50
R /BioPBS/P2	3	-	-	10	-	-	1	-	-	-	-	50
R /PHBV/P2	3	-	-	-	10	-	1	-	-	-	-	50
R /PCL/P1/K1	3	10	-	-	-	1	-	3	-	-	-	50
R /PLA/P1/K1	3	-	10	-	-	1	-	3	-	-	-	50
R /BioPBS/P1/K1	3	-	-	10	-	1	-	3	-	-	-	50
R /PHBV/P1/K1	3	-	-	-	10	1	-	3	-	-	-	50

Tablo 5.21 Antimikrobiyal TPS/PBAT esaslı harman filmleri ve bileşimleri (devamı)

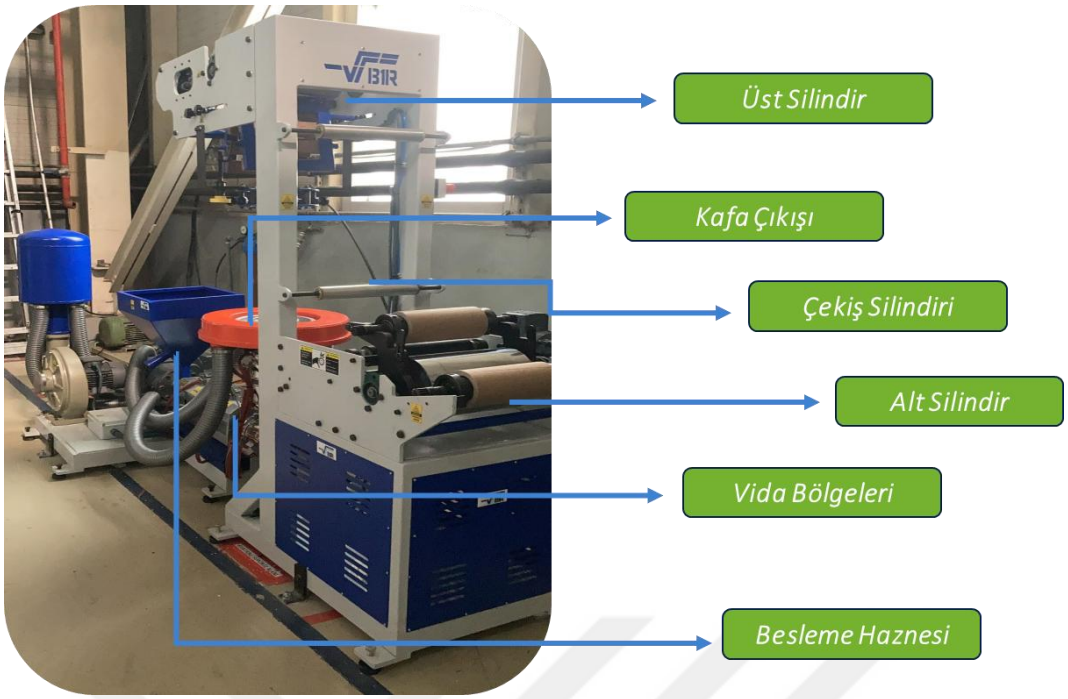
Biyopolimer Matrisi	R [%]	PCL [phr]	PLA [phr]	BioPBS [phr]	PHBV [phr]	TEC [phr]	PEG 4000 [phr]	CNC [phr]	Talk [phr]	2-Fenoksietanol [phr]	Bromheksin HCl [phr]	Kloroform [mL]
R /PCL/P2/K2	3	10	-	-	-	-	1	-	3	-	-	50
R /PLA/P2/K2	3	-	10	-	-	-	1	-	3	-	-	50
R /BioPBS/P2/K2	3	-	-	10	-	-	1	-	3	-	-	50
R /PHBV/P2/K2	3	-	-	-	10	-	1	-	3	-	-	50
R /PCL/P1/K1/A1	3	10	-	-	-	1	-	3	-	1	-	50
R /PLA/P1/K1/A1	3	-	10	-	-	1	-	3	-	1	-	50
R /BioPBS/K1/A1	3	-	-	10	-	1	-	3	-	1	-	50
R /PHBV/P1/K1/A1	3	-	-	-	10	1	-	3	-	1	-	50
R /PCL/P2/K2/A2	3	10	-	-	-	-	1	-	3	-	1	50
R /PLA/P2/K2/A2	3	-	10	-	-	-	1	-	3	-	1	50
R /BioPBS/P2/K2/A2	3	-	-	10	-	-	1	-	3	-	1	50
R /PHBV/P2/K2/A2	3	-	-	-	10	-	1	-	3	-	1	50

5.2.2 Üflemeli Film Ekstrüzyonu Yöntemi ile Hazırlanan TPS Esaslı Biyobozunur Ambalaj Filmleri

Tez çalışmasının ikinci bölümünde biyobozunur polimer filmlerin hazırlanması için iki farklı ekstrüzyon yöntemi kullanılmıştır. İlk olarak, biyopolimer harman yapısını oluşturmak için eş yönlü çift vidalı ekstrüder kullanılarak granülatör yardımıyla bu harmanlar pelet formuna getirilmiştir. Bu adım farklı biyopolimerler, plastikleştirici/uyumlaştırıcı ajanlar, proses işleme yardımcıları, güçlendirici ajanlar gibi mikro/nano boyutlu katkıların homojen bir şekilde karıştırılmasını ve pelet formuna dönüştürülmesi için kullanılmıştır. Sonrasında, elde edilen peletler tek vidalı üflemeli film ekstrüderi kullanılarak film haline getirilmiştir. Bu yöntem, biyobozunur polimerlerin belirli özelliklerini koruyarak ince ve dayanıklı film yapılarının oluşturulmasını sağlar. Yapılan tüm çalışmalarda kullanılan malzemenin özelliğine göre vida devri, vida bölgelerinin sıcaklıkları, dozajlama miktarı gibi proses parametrelerine dikkat edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan eş yönlü çift vidalı ekstrüder ile tek vidalı üflemeli film ekstrüderine ait görsel Şekil 5.5, 5.6, 5.7 ve ekstrüderlerle ilgili teknik bilgi Tablo 5.22'de gösterilmiştir.



Şekil 5.5 Çift vidalı eş yönlü laboratuvar ölçekli ekstrüder



Şekil 5.6 Tek vidalı üflemeli film ekstrüderi



Şekil 5.7 Tek vidalı üflemeli film ekstrüderinin PCL kontrol ekranı

Tablo 5.22 Eş yönlü çift vidalı ekstrüder ile tek vidalı üflemeli film ekstrüderi teknik bilgileri

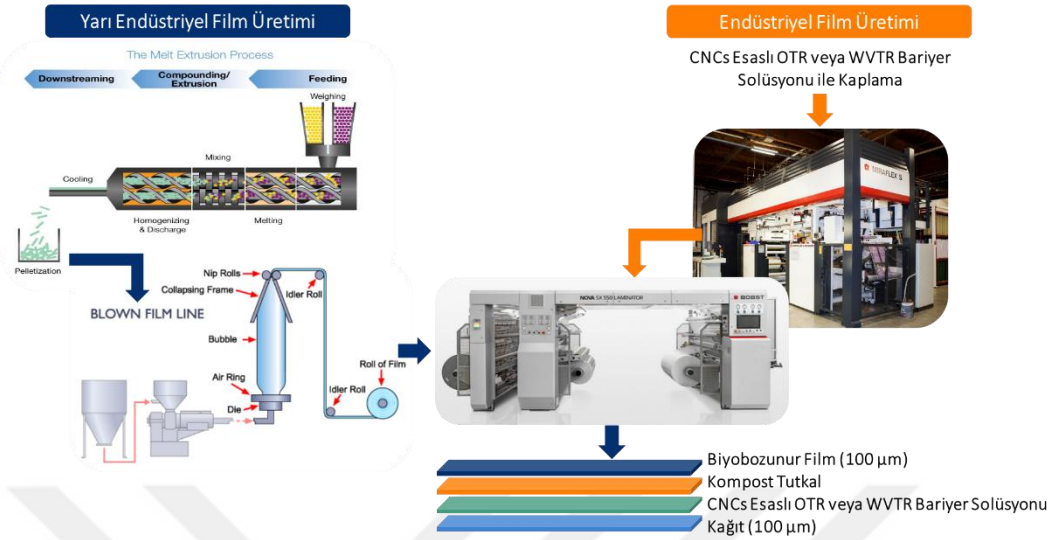
Laboratuvar Ölçekli Ekstrüderler	**Kapasite [kg/h]**	**Vida Çapı [mm]**	**L/D Oranı [mm]**	**Ana Motor Hızı [rpm]**	**Dönme Şekli**	**Vida Sıcaklık Bölgeleri**	**Max Sıcaklık [°C]**	**Film Eni [mm]**	**Film Kalınlığı Aralığı [mm]**	**Granülatör Çekiş Hızı [rpm]**	**Üretici Firma**
Rootex T25 çift vidalı eş yönlü laboratuvar ekstrüderi	5-20	25	44/1	300	Eş yönlü	11	350	-	-	-	Kökbir
Rootex T24 Tek Vidalı Üflemeli Film Ekstrüderi	-	24	42/1	81	-	4	350	150-200	HDPE: 0,008-0,100 LDPE: 0,020-0,100	-	Kökbir
Granülatör	-	-	-	-	-		-	-	-	53-530	Kökbir
Soğutma Havuzu	-	-	-	-	-		-	-	-	-	Kökbir

5.2.2.1 Tek ve Çok Katlı Biyobozunur Esnek Ambalaj Filmlerinin Bariyer ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Bu çalışmanın amacı kedi/köpek maması ürün grubunda kullanılan petrol kaynaklı PE ambalaj film malzemesi yerine alternatif olarak bariyer ve mekanik özellikleri geliştirilmiş %100 biyobozunur film yapısının geliştirilmesi planlanmıştır. Bu kapsamda tek vidalı üflemeli film ekstrüderinde referans alınan 100 µm PE film üretimi yapılmıştır. Sunar® CP101, Ceroflex® FB 3416 ve Bioplast 110 olmak üzere TPS esaslı ticari biyopolimer harmanlar ile PLA esaslı ticari biyopolimer harman (Bio-Flex® F 2100) kullanılarak tek vidalı üflemeli film ekstrüderinde üretimi gerçekleştirilmiştir. Literatürdeki bilgiler ve daha önceki yapılan çalışmalar ışığında Tablo 5.23'te formülasyonu gösterilen biyopolimer matrisleri belirlenmiştir. Malzemelerin özelliklerine bağlı olarak vida devri, vida bölgelerinin sıcaklıkları, dozajlama miktarı gibi proses parametreleri ayarlanıp, önce biyopolimer harmanları oluşturulmuştur. Daha sonra granülatör yardımıyla pelet formuna getirilmiş olan biyopolimer harmanaları tek vidalı üflemeli film ekstrüderinde yine malzeme özelliklerine bağlı olarak 100 µm kalınlığında film üretilmiştir. Elde edilen filmlerin bariyer özelliğini geliştirmek için Melodea firmasından tedarik edilen oksijen ve su buharı geçirgenliğine karşı bariyer özelliği olan oksijen bariyeri kaplama çözeltisi (MelOx) ve su buharı bariyeri kaplama çözeltisi (VbCoat) olmak üzere iki farklı bariyer çözeltisi destek kâğıt tabaka (100 gsm kalınlığında Sappi Seal Silk 3-01) yüzeyine kaplanmıştır. Çalışmanın son aşamasında ise elde edilen tüm filmler oksijen ve su buharı (MelOx ve VbCoat) bariyer çözeltileri ile kaplanmış kâğıt filmlerle laminasyon işlemine tabi tutulmuştur. %100 biyobozunur film yapısı oluşturmak için laminasyon prosesinde kompost özelliği olan su esaslı tutkal (Flextra® EvolutionTM WB-1200CP/ XR-2200CP) kullanılmıştır. Çok katlı film proses aşamaları aşağıdaki gibi gösterilmiştir (Şekil 5.8):

I. Çift vidalı ekstrüder kullanılarak biyopolimer harmanların eldesi
II. Referans PE ile ticari TPS ve PLA esaslı biyopolimer harmanlar kullanılarak tek vidalı üflemeli film ekstrüderinde 100 µm kalınlığında film üretimi
III. Kâğıt filmin CNCs esaslı OTR veya WVTR solüsyonuyla kaplanması

IV. Biyobozunur filmler ile bariyer solüsyonuyla kaplanmış kâğıt filmin kompost özelliğindeki tutkal yardımıyla laminasyonu



Şekil 5.8 Çok katlı biyobozunur film üretimi proses akış şeması

Tablo 5.23 Çok katkı biyobozunur filmleri ve biyopolimer matris bileşimleri

Biyopolimer Matrisi	PLA [%]	PBAT [%]	PCL [%]	BioPBS [%]	BioPBSA [%]	PHA [%]	Slip [phr]	Antiblok [phr]	Ecoforte [phr]	Adipik Asit [phr]
PLA/PBAT	25	75	-	-	-	-	0,5	0,5	1	-
PCL/PLA/PBAT	25	50	25	-	-	-	0,5	0,5	1	-
BioPBS/PBAT	25	75	-	-	-	-	0,5	0,5	-	1,25
BioPBS/PLA/PBAT	25	50	-	25	-	-	0,5	0,5	-	1,25
BioPBSA/PLA/PBAT	25	50	-	-	25	-	0,5	0,5	1	-
PHA/BioPBS	-	-	-	55	-	45	0,5	0,5	-	1,25

5.2.2.2 Üflemeli Film Ekstrüzyonu Yöntemi ile PHBH/PBAT Biyopolimer Harman Filmleri

PHA'lar, bakteriyel fermantasyonla üretilen ve geleneksel polimerlerin yerini alma potansiyeline sahip bir poliester ailesidir. PHBH, PHA biyopolimer ailesine ait bir kopolimer türüdür. Son zamanlarda, mikrobiyal olarak sentezlenen (PHBHHx) kopolimerler, deniz suyunda mükemmel biyobozunurluk ve biyouyumluluk özellikleri nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. Ancak, PHBHHx'in film üfleme işlemi zorluğu, bu yeni gelişen malzemelerin uygulama alanlarını önemli ölçüde sınırlamıştır. Bu nedenle PHBH biyopolimerini farklı biyopolimerlerle uygun plastikleştirici/uyumlaştırıcı/polimerik zincir uzatıcı katkılarıyla yeni biyobozunur film yapısının geliştirilmesi hedeflenmiştir. Yapılan literatür araştırması sonucunda

PBAT biyopolimeri ile harman yapılarının oluşturulması planlanmıştır. Çünkü PBAT, yüksek tokluk, yüksek sıcaklık direnci, iyi süneklik ve % kopma uzaması oldukça yüksek olmakla birlikte, zayıf bariyer özellikleri ve düşük biyobozunma oranına sahiptir. Ayrıca yapılan bu çalışma 2214-A Doktora Sırası Burs Programı kapsamında Eindhoven University of Technology'de yapılması planlanan TPS esaslı biyobozunur harman film yapının geliştirilmesine yönelik hazırlanan öncü bir çalışma niteliğindedir. Tablo 5.24'te biyopolimer matris yapısı, kullanılan plastikleştirici/uyumlaştırıcı/polimerik zincir uzatıcı özelliği olan katkılar ile mekanik ve bariyer özelliklerini geliştirmesi beklenen diğer katkılara ait formülasyon gösterilmiştir.

Tablo 5.24 PHBH/PBAT biyopolimer harman formülasyonu

Biyopolimer Matrisi	**PHBH [%]**	**PBAT [%]**	**Slip [phr]**	**Antiblok [phr]**	**AA [phr]**	**PEG 8000 [phr]**	**Johncryl ADR® 4468 [phr]**	**CNCs [phr]**
20PHBH/80PBAT	20	80	0,5	0,5	-	-	-	-
40PHBH/60PBAT	40	60	0,5	0,5	-	-	-	-
50PHBH/50PBAT	50	50	0,5	0,5	-	-	-	-
60PHBH/40PBAT	60	40	0,5	0,5	-	-	-	-
80PHBH/20PBAT	80	20	0,5	0,5	-	-	-	-
20PHBH/80PBAT/1AA	20	80	0,5	0,5	1	-	-	-
20PHBH/80PBAT/1P	20	80	0,5	0,5	-	1	-	-
20PHBH/80PBAT/1J	20	80	0,5	0,5	-	-	1	-
20PHBH/80PBAT/1AA/1CNC	20	80	0,5	0,5	1	-	-	1
20PHBH/80PBAT/1AA/3CNC	20	80	0,5	0,5	1	-	-	3
20PHBH/80PBAT/1AA/5CNC	20	80	0,5	0,5	1	-	-	5

5.2.3 Mikro Ekstrüzyon Yöntemi ile TPS Esaslı Biyobozunur Ambalaj Filmlerinin Hazırlanması ve Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi

Çalışmanın üçüncü bölümünde Tübitak 2214-A Doktora Sırası Araştırma Programı kapsamında Eindhoven University of Technology'de Mechanical Engineering Bölümü'ne bağlı The Processing and Performance of Materials grubunda Prof. Ruth Cardinaels ve Dr. Hamid Ahmedi ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmaların aşamaları şu şekilde özetlenebilir:

I. TPS sentezi için optimum çalışma parametrelerinin belirlenmesi
II. TPS/PBAT ve PHBH/PBAT ikili biyopolimer matris yapısının incelenmesi
III. TPS/PHBH/PBAT üçlü biyopolimer matris yapısının incelenmesi
IV. TPS/PHBH ikili biyopolimer matris yapısının incelenmesi

5.2.3.1 Mikro Ekstrüzyon Yöntemi ile TPS Üretimi

Bu aşamada laboratuvar ölçekli çift vidalı 5 cc ve 15 cc kapasiteli Xplore marka mikro ekstrüder kullanılarak termoplastik nişasta sentezi için optimum proses koşulları belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda kullanılan ekipman Şekil 5.9 ve biyopolimer matrisine ait bilgi ise Tablo 5.25'te gösterilmiştir. Elde edilen şeritlerin film haline getirilmesi için Şekil 5.10'da gösterilen Fontijne Holland marka ısıl sıkıştırma cihazı kullanılmıştır.

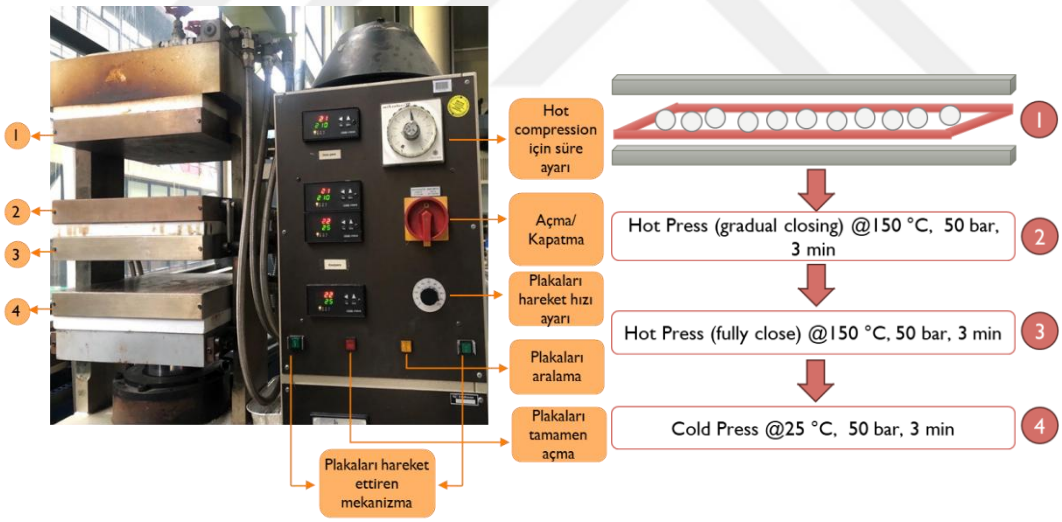


a **b**

Şekil 5.9 a) 5 cc kapasiteli mikro ekstrüder, **b)** 15 cc kapasiteli mikro ekstrüder

Tablo 5.25 TPS sentez formülasyonu ve çalışma koşulları

Biyopolimer Matrisi	Mısır Nişastası (CS) [ağr. %]	Gliserol (G) [ağr. %]	Sorbitol (S) [ağr.%]	Sitrik Asit (CA) [phr]	Su (W) [phr]	Süre [dk]	T [°C]	Vida Hızı [rpm]
70CS/30G	70	30	-	-	-	4	150	50
60CS/40G	60	40	-	-	-	4	150	50
60CS/40G	70	40	-	-	-	4,5	150	50
70CS/30G	70	30	-	-	-	4,5	130	50
70CS/30G/10W	70	30	-	-	10	4,5	130	100
70CS/30G/10W	70	30	-	-	10	4,5	130	50
70CS/30S/10W	70	-	30	-	10	4,5	130	100
60CS/40S/10W	60	-	40	-	10	4,5	130	100
65CS/35G/10W	65	35	-	-	10	4,5	130	100
60CS/40G/10W	60	40	-	-	10	4,5	130	100
55CS/45G/10W	55	45	-	-	10	4,5	130	100
70CS/30G/10W/5CA	70	30	-	5	10	5	130	100



Şekil 5.10 a) Isıl sıkıştırma cihazı, **b)** Isıl sıkıştırma cihazının çalışma mekanizması

5.2.3.2 TPS/PBAT ve PHBH/PBAT İkili Biyopolimer Matris Yapısının İncelenmesi

Sentez TPS/PBAT ile PHBH/PBAT biyopolimerleri Şekil 5.9 b'deki mikro ekstrüder kullanılarak farklı oranlarda oluşturulan ikili harman yapıları Şekil 5.10'daki gibi ısıl sıkıştırma yöntemiyle 400-600 µm kalınlığındaki

kompozit/nanokompozit filmlerine dönüştürülmüştür. Tablo 5.26'da biyopolimer matrisini oluşturan formülasyon gösterilmiştir.

Tablo 5.26 TPS/PBAT ve PHBH/PBAT biyopolimer harman formülasyonu ve çalışma koşulları

Biyopolimer Matrisi	**TPS [ağr. %]**	**PHBH [ağr. %]**	**PBAT [ağr. %]**	**Süre [dk]**	**T [°C]**	**Vida Hızı [rpm]**
20TPS/80PBAT	20	-	80	5	150	100
30TPS/70PBAT	30	-	70	5	150	100
40TPS/60PBAT	40	-	60	5	150	100
50TPS/50PBAT	50	-	50	5	150	100
20PHBH/80PBAT	-	20	80	5	150	100
30PHBH/70PBAT	-	30	70	5	150	100
40PHBH/60PBAT	-	40	60	5	150	100
50PHBH/50PBAT	-	50	50	5	150	100

5.2.3.3 TPS/PHBH/PBAT Üçlü Biyopolimer Matris Yapısının İncelenmesi

Sentez TPS/PHBH/PBAT biyopolimerleri Şekil 5.9 b'deki mikro ekstrüder kullanılarak farklı oranlarda oluşturulan üçlü harman yapıları Şekil 5.10'daki gibi ısıl sıkıştırma yöntemiyle 400-600 µm kalınlığındaki kompozit/nanokompozit filmleri elde edilmiştir. Tablo 5.27'de biyopolimer matrisini oluşturan formülasyon gösterilmiştir. Üçlü harman yapısı oluşturulurken biyopolimerlerin mikro ekstrüdere aynı anda beslenmesi (A) ve önce TPS/PHBH karışımını besledikten sonra PBAT eklenmesi (B) olmak üzere iki farklı metot uygulanmıştır.

Tablo 5.27 TPS/PHBH/PBAT biyopolimer harman formülasyonu ve çalışma koşulları

Biyopolimer Matrisi	**TPS [ağr.%]**	**PHBH [ağr.%]**	**PBAT [ağr.%]**	**Süre [dk.]**	**T [°C]**	**Vida Hızı [rpm]**	**Metot**
6TPS/24PHBH/70PBAT	6	24	70	5	150	100	A
15TPS/15PHBH/70PBAT	15	15	70	5	150	100	A
15TPS/15PHBH+70PBAT	15	15	70	5	150	100	B
24TPS/6PHBH/70PBAT	24	6	70	5	150	100	A

5.2.3.4 TPS/PHBH İkili Biyopolimer Matris Yapısının İncelenmesi

Sentez TPS/PHBH biyopolimerleri Şekil 5.9 b'deki mikro ekstrüder kullanılarak farklı oranlarda oluşturulan ikili harman yapıları Şekil 5.10'daki gibi ısıl sıkıştırma yöntemiyle 400-600 μm kalınlığındaki kompozit/nanokompozit filmleri elde edilmiştir. Tablo 5.28'deki biyopolimer matrisini oluşturan formülasyon gösterilmiştir. Ayrıca farklı oranlardaki TPS/PHBH ikili harman yapısına CNCs nano kristalleri eklenerek biyopolimer matris yapısındaki değişim incelenmiştir.

Tablo 5.28 TPS/PHBH/PBAT biyopolimer harman formülasyonu ve çalışma koşulları

Biyopolimer Matrisi	TPS [ağr.%]	PHBH [ağr.%]	CNCs [phr]	Süre [dk]	T [°C]	Vida Hızı [rpm]
20TPS/80PHBH	20	80	-	5	150	100
30TPS/70PHBH	30	70	-	5	150	100
40TPS/60PHBH	40	60	-	5	150	100
50TPS/50PHBH	50	50	-	5	150	100
20TPS/80PHBH/5CNC	20	80	5	5	150	100
30TPS/70PHBH/5CNC	30	70	5	5	150	100
40TPS/60PHBH/5CNC	40	60	5	5	150	100
50TPS/50PHBH/5CNC	50	50	5	5	150	100

5.3 Karakterizasyon Testleri

Deneysel çalışmaların ilerleyişi için yapılan gerekli tüm testler Bölüm 5.3'te detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

5.3.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Biyobozunur filmlerin kimyasal yapısı, ARGE laboratuvarının iç metodu kullanılarak 4000–500 cm^{-1} dalga boylarında Perkin Elmer UATR Two Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ile araştırılmıştır.

5.3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi

ASTM D 3417 standardına göre N_2 atmosferinde biyobozunur filmlerin termofiziksel özelliklerini analiz etmek için Perkin Elmer DSC 4000 cihazı kullanılmıştır. Analizler için 2,5-3 mg film numunesi 30 °C'den 200 °C'ye 10 °C/dk

hızında ısıtıldı. 200 °C'de malzemelerin önceki termal geçmişlerini ortadan kaldırmak için 1-2 dakika tutulduktan sonra 200 °C'den 30°C'ye 20 °C/dk hızında soğutulmuştur.

Ayrıca, bazı filmlerin daha düşük derecelerdeki camsı geçiş sıcaklıklarını gözlemleyebilmek için aynı cihazın bir üst modeli olan Perkin Elmer DSC 6000 cihazında aynı koşullarda analiz dış hizmet alınarak gerçekleştirilmiştir.

5.3.3 X-Ray Kırınım Difraktometresi

ASTM D3906 standardına uygun olarak, X-ışını toz kırınımı desenleri, bakır Kα radyasyon X-ışını kaynağı, 40 kV voltaj ve 30 mA akıma sahip bir Shimadzu XRD-6100 X-ışını difraktometresi kullanılarak elde edilmiştir. Toz HPS ve CNCs numuneleri için örnek kırınım desenleri, 0,5 °/dk tarama hızı, 0,02 adım boyutu ve 2Θ açıyla, 2° ila 10° arasında toplandı. Optimum deneysel koşullar altında elde edilen biyobozunur filmler, 1 °/dk tarama hızı, 0,02 adım boyutu ve 2Θ açıyla, 2° ila 36° arasında ölçülmüştür.

5.3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi

Biyobozunur filmlerin morfolojisi, 15 kV'luk hızlandırılmış voltaj ve spot 3 kullanılarak SEM cihazı (FEI Quanta 450 FEG) ile incelenmiştir. Film numune görüntüleri yüzeyinden incelenerek 5.000 X büyütmede elde edildi. Daha iyi gözlem için, film numuneleri magnetron püskürtme ile 120 saniye boyunca 3 kez altınla kaplanmıştır.

5.3.5 Yüzey Alanı Ölçümü Analizleri

Yüzey alanı ölçümü analizi Quantachrome markası ve Quadrasorb SI modeli kullanılarak Brunauer, Emmett and Teller (BET) yöntemiyle MOF parçacıklarının gözenek hacmini ve yüzey alanını analiz etmek için 77 K'de azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

5.3.6 Kalınlık Ölçümleri

Pilot ölçekli üflemeli film ekstrüzyonu prosesi sırasında tüm filmlerin kalınlıkları kontrol edilerek 100 µm kalınlığında olacak şekilde üretilmiştir. ISO 4593 standardına uygun olacak şekilde üretilen biyobozunur filmlerin kalınlık ölçümleri, Mitutoyo markasına ait Digimatic QuantuMike-IP65 model dijital mikrometre ile

gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, 5x5 cm boyutlarında kesilmiş film numunelerinde rastgele seçilen 10 farklı noktanın ortalaması alınmıştır.

5.3.7 Mekanik Testler

Her biyobozunur film numunesinin mekanik dayanıklılığı, ASTM D882'ye uygun olarak bir Zwick Roell Universal cihazı kullanılarak test edildi. Film numunesi boyutları 50x25,4x0,05 mm (uzunluk, genişlik ve kalınlık) olacak şekilde hazırlandı. Tüm mekanik testler 23°C'de, 500 mm/dk'de 5 kez tekrar edilerek gerçekleştirildi ve sonuçlar testlerin ortalaması üzerinden değerlendirilmiştir.

Tüm mikro ekstrüder yöntemi ile TPS esaslı biyobozunur polimer filmler ISO 527-1'e uygun olarak Universal Zwick Roell Z5.0 üniversal test cihazı ile çekme hızı 0.01 [1/s] olacak şekilde en az 3'er tekrarlı olarak gerçekleştirildi ve sonuçlar testlerin ortalaması üzerinden değerlendirilmiştir.

5.3.8 Optik Testler

Optik ölçümler, ASTM D1003'e uygun bir BYK haze-gard Transparency Transmission Haze Meter ve ASTM D2457'ye uygun bir BYK micro-TRI-gloss meter kullanılarak 60°'de analiz edilmiştir. Her filmin fiziksel görünümü, bir eXact Pantone Spectrophotometer kullanılarak 5 test sonucunun ortalaması alınarak ölçülmüştür. Sonrasında her filmin Delta E'si (toplam renk farkı) ölçülmüştür.

5.3.9 Gaz Bariyeri Geçirgenliği Testleri

Biyobozunur film numuneleri oksijen ve su buharı geçirgenlik testleri (OTR/WVTR) yapılarak filmlerin bariyer özelliği incelenmiştir.

5.3.9.1 Oksijen Geçirgenliği Testleri

Tüm çözelti döküm yöntemi ile elde edilen biyobozunur film numunelerinin oksijen geçirgenliği, ASTM D3985'e uygun olarak Labthink Instruments firmasına ait otomatik oksijen iletim test cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Testler 23 °C ve %0 RH'de gerçekleştirilmiştir.

Tüm çift ve/veya tek vidalı ekstrüzyonu yöntemi ile elde edilen biyobozunur harman film numuneleri Mocon marka, Ox-Tran otomatik test cihazı kullanılarak ASTM D3985 standardına göre 23 °C sıcaklıkta, %0 RH nem ortamında analiz

edilmiştir. Her numune en az iki kez analiz edildi ve sonuçlar testlerin ortalaması üzerinden değerlendirilmiştir.

5.3.9.2 Su Buharı Geçirgenliği Testleri

Tüm çift ve/veya tek vidalı ekstrüzyonu yöntemi ile elde edilen biyobozunur harman film numuneleri ASTM F1249 standardına uygun olarak Mocon marka, Permatran-W otomatik su buharı geçirgenlik test cihazı kullanılarak 38 °C ve %90 RH koşullarında analiz edilmiştir. Her numune en az iki kez analiz edildi ve sonuçlar testlerin ortalaması üzerinden değerlendirilmiştir.

5.3.10 Reolojik Özelliklerin Karakterizasyonu

Sıcak preslenmiş 1 mm kalınlığındaki numuneler, 25 mm çapında bir diskte kesildi ve karışımın doğrusal reolojik davranışı, 140 ve 150 °C'de plaka-plaka geometrisinde dönen plaka reometresi (AR2000EX, TA, ABD) ile elde edildi. Frekans aralığı 0,1 Hz ile 100 Hz arasındaydı ve gerinim %0,1'di.

Karışımların lineer viskoelastik davranışı, konveksiyonlu bir fırın ve paralel plaka geometrisi (25 mm çapında ve yaklaşık 1 mm boşluk boyutunda) ile donatılmış Anton Paar döner reometre (MCR 502) kullanılarak incelenmiştir. Gerinim tarama testleri, 140 ve 150°C'de 1 rad/s frekansında (γ =0,01 %- 1000%) gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıkta, küçük genlikli osilatör frekans taramaları γ=1% ile, 0.05 ila 600 rad/s arasında değişen açısal frekansları kapsayacak şekilde yapılmıştır. Stereo kompleksleşmenin ölçümler üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla, örnekler 140 ve 150°C'de eritildikten sonra prosedür tekrarlanmıştır. Bu durumda, başlangıç aşamasında, örnekler 140 ve 150°C'de plakalar arasına yerleştirilmiş, ardından olası kalan stereo kompleks kristalleri gidermek için 140 ve 150°C'de 2 dakika süreyle termal tavlama yapılmıştır. Boşluk boyutu daha sonra yaklaşık 1 mm boşluk yüksekliği elde etmek için ayarlanmış ve ölçüm sıcaklığına (140 ve 150°C) ulaşana kadar örnek -10 °C/dk hızında soğutulmuştur. Oksidasyon etkilerini azaltmak için, her deney taze hazırlanmış örneklerle ve nitrojen kontrollü atmosferde gerçekleştirilmiştir.

5.3.11 Işık Mikroskobu Ölçümleri

Tüm mikro ekstrüzyon yöntemiyle üretilen biyobozunur polimer filmler CCD dijital kamera ile donatılmış Olympus marka, BX51 model polarize ışık

mikroskobu ile kristalin morfolojilerini gözlemlemek için 10x ve 20x objektifi ile kullanılmıştır. Mikroskop, örnek hazırlama aşaması olarak Linkam THMS600 sıcaklık kontrol cihazı (Linkam Scientific Instrument, Surrey, UK) ile donatılmıştır. Biyobozunur polimer karışımlarından oluşan filmlerin küresel morfolojisini incelemek için 50 µm kalınlığındaki iki cam levha arasına sıkıştırılmış numuneler, termal geçmişi silmek için 2 dakika boyunca 150 °C'ye ısıtılmış ve ardından 10 dakika kristalleşme için 30 °C/dk hızında oda sıcaklığına soğutulmuştur ve ardından 10 °C/dk hızında 150 °C'ye yeniden ısıtılmıştır. Kristalin morfolojisi, kristalleşme ve yeniden ısıtma işlemleri sırasında görüntüleri alınmıştır.

5.3.12 Antimikrobiyal Analizler

Plastikler ve diğer gözeneksiz yüzeyler üzerindeki antibakteriyel aktiviteye ilişkin ISO 22196'ya uygun olarak Gram pozitif S. aureus ATCC 6538P ve Gram negatif E. coli ATCC 8739 kullanılarak antimikrobiyal testler gerçekleştirilmiştir.

Bu ölçüm standardına göre, test 3 işlenmiş numune ve 6 işlenmemiş numune ile 10 mm'den fazla olmayan bir kalınlıkta 50x50 mm'ye kesilerek çalıştırılmıştır. Mevcut çalışmada, her numune için 40x40 mm filmler kesilmiş, 3 işlenmiş ve 6 işlenmemiş numune test yüzeyleri üstte olacak şekilde steril bir petri kabına yerleştirilmiştir. Her test yüzeyine pipet ile 0,4 ml'lik bir bakteri süspansiyonu bırakılmıştır. Numune üzerinde hazırlanan 40x40 mm filmlerden kapatılmış ve taşmayı önlemek için hafifçe bastırılmıştır. Petri kabı kapakları, 3 işlenmiş ve 3 işlenmemiş numune bir inkübatöre yerleştirilmeden önce kapatılmış ve 24 ± 1 saat boyunca 35 ± 1 °C ve %90 nemde inkübe edilmiştir. Bu numuneler 24 saatlik temastan sonra değerlendirilmiştir. 3 işlenmiş numune 0 saatlik temas süresi olarak değerlendirildiyse, geri kazanım işlemi gerçekleştirilmiştir. Testler her numune için üç kez gerçekleştirilmiştir.

5.3.13 Deneysel Tasarım ve İstatiksel Analiz

İstatistiksel analiz, Box-Behnken ve Merkezi Bileşik tasarımı için Minitab® 20 istatistiksel yazılımı kullanılarak gerçekleştirildi. Sonuç, dört ölçümün ortalama değeri ± standart sapmasıydı. İki veya daha fazla grubun ortalamaları arasındaki farkların istatistiksel önemi, varyans analizi (ANOVA) kullanılarak değerlendirilmiştir. İstatistiksel önemi göstermek için alınan $p<0,05$'lik ANOVA sonuçları daha sonra dikkatlice analiz edilmiştir.

6
BULGULAR

6.1 Çözelti-Döküm Yöntemi ile Hazırlanan TPS Esaslı Biyobozunur Ambalaj Filmleri

Tez çalışmasının birinci bölümünde çözelti döküm yöntemi ile farklı nişasta türleri kullanılarak yapılan dört farklı çalışmayla elde edilen sonuçlar Bölüm 6.1'de tartışılmıştır.

6.1.1 Antibakteriyel TPS/Sepiyolit Biyonanokompozit Filmler: Plastikleştirici Türü ve Nişasta Kaynağının Etkileri

Yapılan çalışmanın amacı farklı nişasta ve plastikleştirici türleri kullanarak antimikrobiyal TPS filmlerinin geliştirilmesidir.

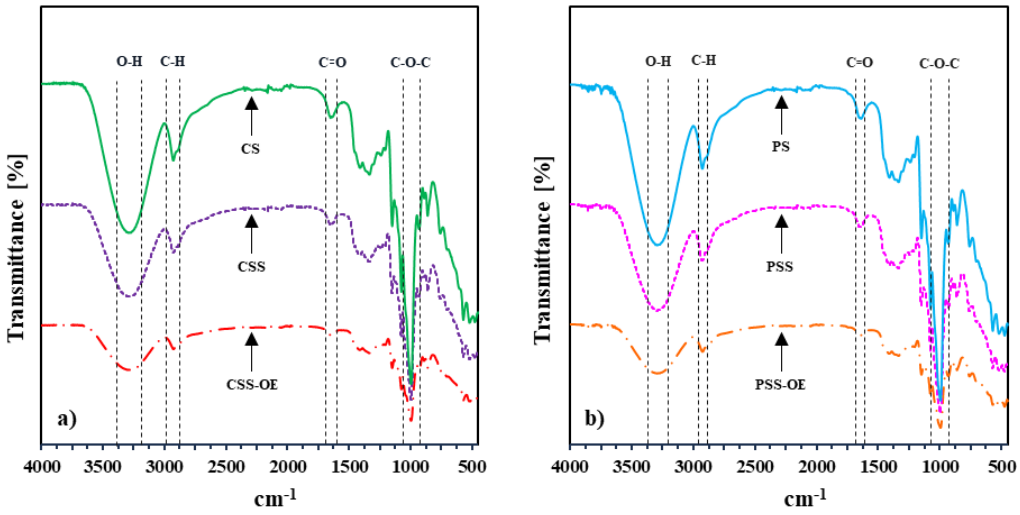
Materyal:

- ***Nişasta Kaynağı:*** Mısır nişastası-1, patates nişastası
- ***Plastikleştirici Türleri:*** Gliserol, sorbitol
- ***Güçlendirici Ajanlar:*** HPS
- ***Antimikrobiyal Ajanlar:*** Türk Kekiği ekstraktı

Metot: Çözelti döküm

6.1.1.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Sonuçları

Mısır ve patates nişastası granüllerinin plastikleştirici, yüksek saflıkta sepiyolit (HPS) ve etanol/su esaslı OE ile elde edilen termoplastik nişasta (TPS) esaslı filmlerin yapısal dönüşümleri FT-IR spektroskopisi ile araştırılmıştır. Şekil 6.1 a-b, TPS/HPS filmlerinin ve TPS/HPS/OE hibrit filmlerinin karakteristik piklerini göstermektedir.



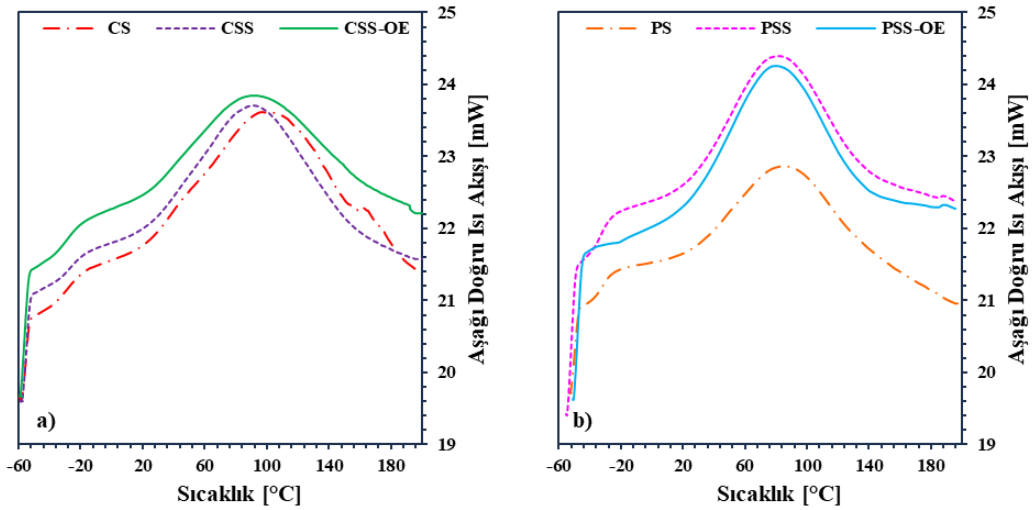
Şekil 6.1 TPS filmlerinin FT-IR spektrumları; a) mısır nişastası esaslı TPS filmleri (CS, CSS ve CSS-OE); b) patates nişastası esaslı TPS filmleri (PS, PSS ve PSS-OE)

Eklenen HPS ve OE yeni piklerin oluşumu veya kayması gerçekleşmemiştir, ancak bant yoğunluğu değişiklikleri meydana gelmiştir. Hem mısır hem de patates nişastası esaslı filmler, O–H gerilme titreşimine eşdeğer olan 3200–3400 cm^{-1} aralığında geniş bantlara sahiptir. Biyonanokompozit filmlerin O−H piklerinin neredeyse tamamı 3293 cm^{-1}'de iken, OE içeren filmler antimikrobiyal madde (OE) nedeniyle daha yoğun piklere sahiptir. [151] Bu bant ayrıca nişasta ile su, OE ve sorbitol olan diğer film bileşenleri arasındaki moleküller arası hidrojen etkileşimleriyle de ilişkilidir. C−H metil grubunun asimetrik gerilmesi ve titreşimi 2926 ile 2930 cm^{-1} arasında gözlemlenmiştir. [152,153] 1635 ile 1651 cm^{-1} arasındaki sinyal, nişastadaki bağlı sudan kaynaklanmaktadır. [154] 900 ile 1100 cm^{-1} arasındaki diğer fonksiyonel gruplar 1075 cm^{-1} ve 927 cm^{-1}'deki C−O−C ve C−O−(H) bantlarına aittir. [151] Yaklaşık 1378 cm^{-1}'deki bantlar −C−O− açısal deformasyonlarına atanabilir. [155] Ek olarak, kızılötesi spektrumda 800 cm^{-1}'nin altındaki daha büyük organik yapıların iskelet titreşimleriyle ilişkili genellikle karmaşık titreşim modları bulunmaktadır. Nişasta esaslı filmler için, glikoz piranoz halkaları bu bölgede belirli titreşim modlarına yol açmıştır. [156]

6.1.1.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi Sonuçları

Filmlerin moleküller arası yapısını ve ambalaj malzemeleri olarak termal dirençlerini belirlemek için DSC analizi yapılmıştır. Şekil 6.2 a-b, mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin DSC termogramlarını göstermektedir. Tüm TPS

filmleri, DSC termogramlarında tek bir endotermik pik bulunmaktadır, bu da filmler içinde ayrılmış fazların olmadığını kanıtlamaktadır. Tek endotermik pik, retrogradasyon sırasında yeniden düzenlenen kristalin nişasta alanlarının erimesini gösterir. Tablo 6.1, mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin T_g, T_{onset} ve T_m değerlerini listelemektedir. OE varlığında T_{onset} ve T_m, OE buharlaşması nedeniyle CS ve PS filmlerinden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. OE içeriği nişastadan daha erken buharlaşıp ayrıştığı için, OE içeriği film örneklerinin T_{onset} ve T_m sıcaklıklarını biraz düşürmüştür. HPS, nişasta ayrışmasını geciktiren termal bariyer özellikleri nedeniyle TPS/HPS biyo-nanokompozit filmlerin termal stabilitesini artıran özel bir kildir. Ekstra hidrojen bağları tarafından oluşturulan çapraz bağlı ağ, nişasta zincirlerinin HPS silikat galerilerine daha iyi interkalasyonunu kolaylaştırmıştır. HPS termal bariyer olarak işlev gördüğü için TPS hibrit filmlerinde artan termal stabilite beklenmektedir. Tablo 6.1, HPS içeren CSS ve PSS filmlerindeki ΔH değerlerinin en yüksek olduğunu göstermektedir, bu da HPS ile nişasta esaslı filmler arasında güçlü hidrojen bağlarının oluştuğunu ve film yapısı içindeki bağların kırılmasını daha zor hale getirdiğini gösterir. Antimikrobiyal ajan (OE), nişasta esaslı filmin termal stabilitesini bozduğu için HPS ve OE içeren hibrit filmlerin ΔH değerleri diğerlerinden daha düşük çıkmıştır.



Şekil 6.2 Nişasta esaslı filmlerin DSC termogramları; a) mısır nişastası esaslı TPS filmleri (CS, CSS ve CSS-OE); b) patates nişastası esaslı TPS filmleri (PS, PSS ve PSS-OE)

Tablo 6.1 CS, CSS, CSS-OE, PS, PSS ve PSS-OE filmlerinin DSC sonuçları ve kristalinite yüzdeleri

Fimler	T_g [°C]	T_{onset} [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	Kristalinite [%]
CS[1]	-51,2	28,3	96,0	131,8	1,64
CSS[2]	-50,9	29,1	91,7	167,4	2,08
CSS-OE[3]	-51,6	24,9	89,2	92,4	1,15
PS[4]	-45,7	32,1	84,4	79,1	0,45
PSS[5]	-46,9	29,2	80,4	138,4	0,79
PSS-OE[6]	-41,1	25,8	77,9	95,4	0,54

[1] Mısır nişastası, [2] Mısır nişastası/HPS, [3] Mısır nişastası/HPS/OE, [4] Patates nişastası, [5] Patates nişastası/HPS, [6] Patates nişastası/HPS/OE

6.1.1.3 X-Ray Kırınım Difraktometresi Sonuçları

Nişasta filmlerinin kristal yapısını belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Bu, nişasta moleküllerinin düzenli, tekrarlayan bir düzende ne kadar düzenlendiğini göstermektedir. Nişasta hem kristal hem de amorf bölgelere sahiptir. Kristal bölge daha düzenlidir ve suda daha az çözünürken, amorf bölge daha az düzenlidir ve daha çözünürdür. Nişastanın botanik kökeni, kristal yapısını etkileyebilir ve bu da özelliklerini ve uygulamalarını etkiler. Mısır, buğday ve pirinç nişastası gibi tahıl nişastaları A tipi kristal yapılara sahipken, patates nişastası yumru nişastalarına özgü B tipi kristal yapıya sahiptir. [157]

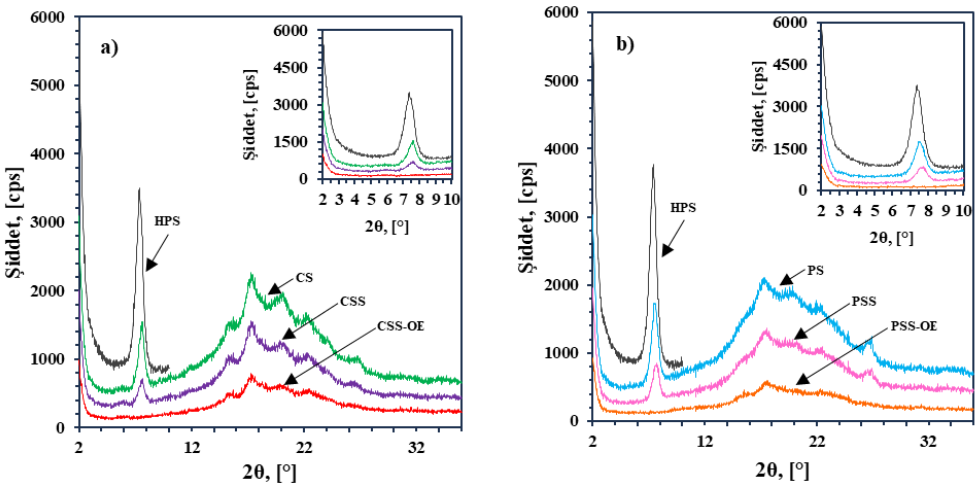
Tahıllarda, nişasta tipleri neredeyse aynı desenlere sahiptir ve XRD 2θ pikleri 12.2°, 15.1°, 17°, 18.1°, 20°, 23.1° ve 26.6°'dedir. Yumru nişastaları XRD 2θ piklerini 5.5°, 11.1°, 15.1°, 17.1°, 19.7°, 22.3°, 24.1° ve 26.3°'te göstermiştir. [137] Mısır nişastasının en yüksek pik yoğunluğu 3500 ve patates nişastasının en yüksek pik yoğunluğu 4000 au'dur. Termoplastikleştirmeden sonra hem mısır hem de patates bazlı TPS filmleri için XRD yoğunluğu, belirli XRD 2θ piklerindeki kristalinite kaybı nedeniyle azalmıştır.

Şekil 6.3 a-b, HPS, CS, CSS, CSS-OE, PS, PSS ve PSS-OE nişastası esaslı filmler için XRD desenlerini göstermektedir. Mısır nişastası esaslı film XRD deseni (yani CS, CSS ve CSS-OE) A tipi kristal yapılara atfedilen 2θ=16 ile 2θ =22° arasında karakteristik pik noktalarına sahiptir. [158, 159] Patates nişastası esaslı film XRD spektrumları (yani PS, PSS ve PSS-OE) B tipi kristal yapılara atfedilen 2θ=16 ile

2θ =26° arasında karakteristik pik noktalarına sahiptir. [157] Mısır ve patates nişastası esaslı filmlerin XRD desenleri küçük, geniş pik noktalarına sahiptir ve bu, tahmin edildiği gibi, orijinal kristal yapının çoğunun çözeltinin karıştırılması sırasında kaybolduğunu göstermektedir. Mısır ve patates nişastası esaslı filmler arasında en geniş pik noktaları, aynı zamanda en amorf olan CS ve PS içindir. [137] XRD desenlerinden, OE içeren TPS filmlerinin (CSS-OE ve PSS-OE) pik yoğunlukları, filmin kristalliğinin mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerine (CS ve PS) kıyasla azaldığını göstermiştir. [3]

XRD analiziyle, karakteristik HPS pikinin 2θ=7.34'te olduğu tespit edilmiştir. Chivrac F ve diğerleri (2010), karakteristik HPS pikinin ise 2θ=7.29'da olduğunu göstermiştir. [145] HPS içeren filmlerde karakteristik pikin daha düşük yoğunluğuyla tezat oluşturan toz HPS'de keskin bir pikin gözlemlenmesi, HPS'nin büyük, belirgin kristal yapılar oluşturmak yerine film içinde dağıldığını göstermektedir.

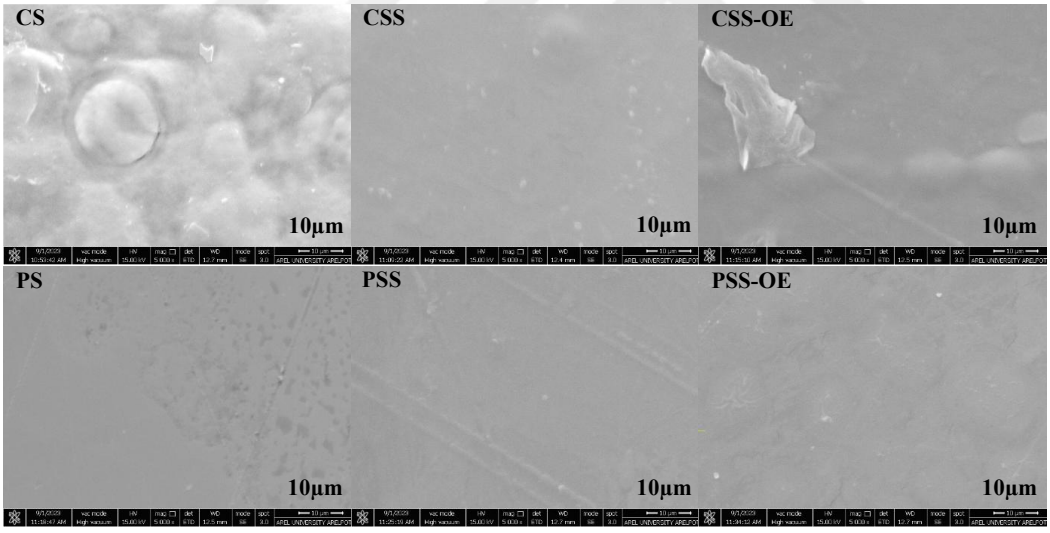
XRD desenlerinden kristal yapıların varlığı, DSC analizinden elde edilen kristalliği (%) desteklemektedir. Tablo 6.1, TPS ve OE içeren TPS filmleri için elde edilen kristalliği göstermektedir. Nişasta yapılarına OE eklenmesi, TPS filmlerinin kristalliğini azaltmıştır. Çünkü OE içeren TPS filmlerinin XRD profilleri düşük kristallik sergilemiştir.



Şekil 6.3 Yüksek saflıkta sepiyolitin (HPS), a) mısır nişastası esaslı TPS filmlerinin (CS, CSS ve CSS-OE) ve b) patates nişastası esaslı TPS filmlerinin (PS, PSS ve PSS-OE) X-ışını kırınım difraktogramları

6.1.1.4 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi Sonuçları

SEM matris görüntüleri yüzey düzgünlüğü, gözenekler ve çatlaklar, katman yapısı ve homojenlik dahil olmak üzere filmin mikro yapısı hakkında temel bilgiler sağlamaktadır. [137] Şekil 6.4 optimum deneysel koşullar altında elde edilen SEM görüntülerini göstermektedir. SEM analizi, film örneklerinin yüzey özelliklerini 10 µm'de (5000x büyütme) değerlendirmek için gerçekleştirilmiştir. Nişasta esaslı filmlerin hiçbirinin film yüzeyinde gözenek bulunmamıştır ve bu da nişastanın iyi jelatinleştiğini göstermiştir. [137] Yüksek amiloz içerikleri nedeniyle, CS kodlu mısır nişastası esaslı filmler, diğer nişasta esaslı filmlerin (CSS, CSS-OE, PS, PSS ve PSS-OE) aksine yüzeylerine dağılmış dairesel şekillerle heterojen bir görünüme sahiptir (Şekil 6.4a). [160] Önceki çalışmalarda da benzer bir görünüm bulunmaktadır. [209, 210] Hem mısır hem de patates nişastası esaslı filmlerin SEM görüntüleri bazı jelatinleşmemiş granüllerin varlığını göstermiştir. Çözünmüş jelatinletinize nişastadan kaynaklanan bu yapılar, kısmen jelatinleşmiş nişasta granülleriyle birleşmiştir. Çoğu filmin pürüzsüz bir yüzeyi bulunmaktadır.



Şekil 6.4 Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin SEM görüntüleri; a) katkı maddesi olmadan (CS ve PS); b) HPS ile (CSS ve PSS); c) hem HPS hem de OE ile (CSS-OE ve PSS-OE)

6.1.1.5 Box-Behnken Tasarımı ile Mekanik Özelliklerin Analizi

Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin mekanik mukavemeti, kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülü açısından ölçülmüştür. Seçilen deneysel parametreler (sıcaklık, zaman, plastikleştirici oranı ve nişasta türü) mısır ve patates

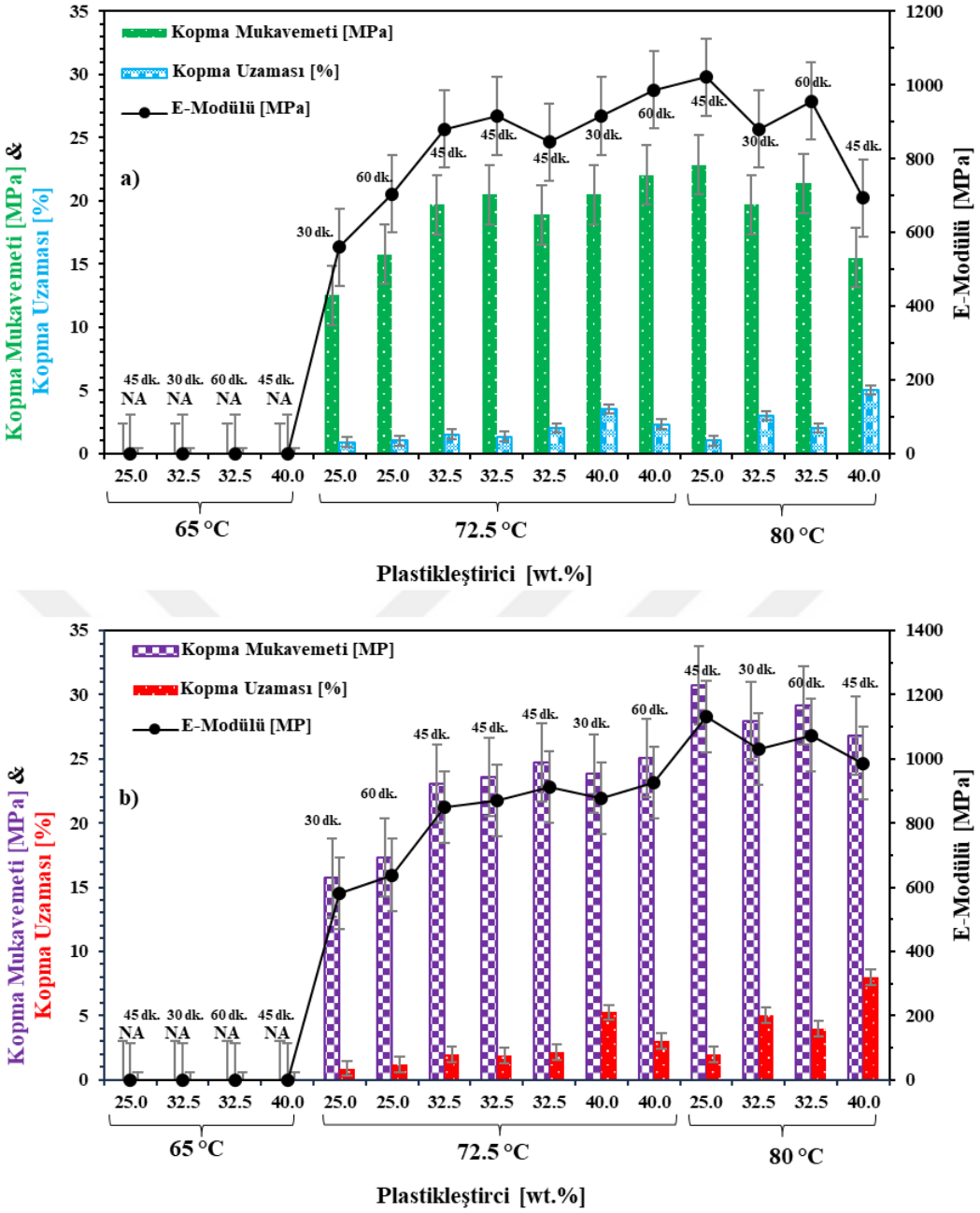
nişastası esaslı filmler üzerine yapılan önceki araştırmalara dayanmaktadır (Tablo 5.11 ve 5.12). [137, 161-169] Tasarım değişkenlerini kullanarak deney setlerini oluşturmak için Box-Behnken yüzey optimizasyon metodolojisi kullanılmıştır. Box-Behnken deneysel tasarımları, her nişasta ve plastikleştirici türü için üç merkez noktasıyla her biri 15 deney şeklinde oluşturulmuştur. Güvenilirliği artırmak, değişkenliği ve olası doğrusallıktan sapmayı kontrol etmek için tasarıma üç merkez noktası dahil edilmiştir. Tablo 6.2, Box-Behnken deneysel tasarım matrisini standart sırayla göstermektedir. Üç bağımsız değişken ve üç seviye olduğundan, 3 merkez noktasına sahip 33 tam faktöriyel tasarım 30 işlem kombinasyonu gerektirmiştir ve dört film formülüyle toplam 120 işlem kombinasyonuna ihtiyacımız bulunmaktaydı. Üç merkez noktalı Box-Behnken tasarımının kullanılmasıyla toplam kombinasyon sayısı 60'a düşürülmüştür. Deneysel sonuçlar Minitab® 20 İstatistiksel Yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir.

Tablo 6.2 Box-Behnken deneysel tasarım matrisi

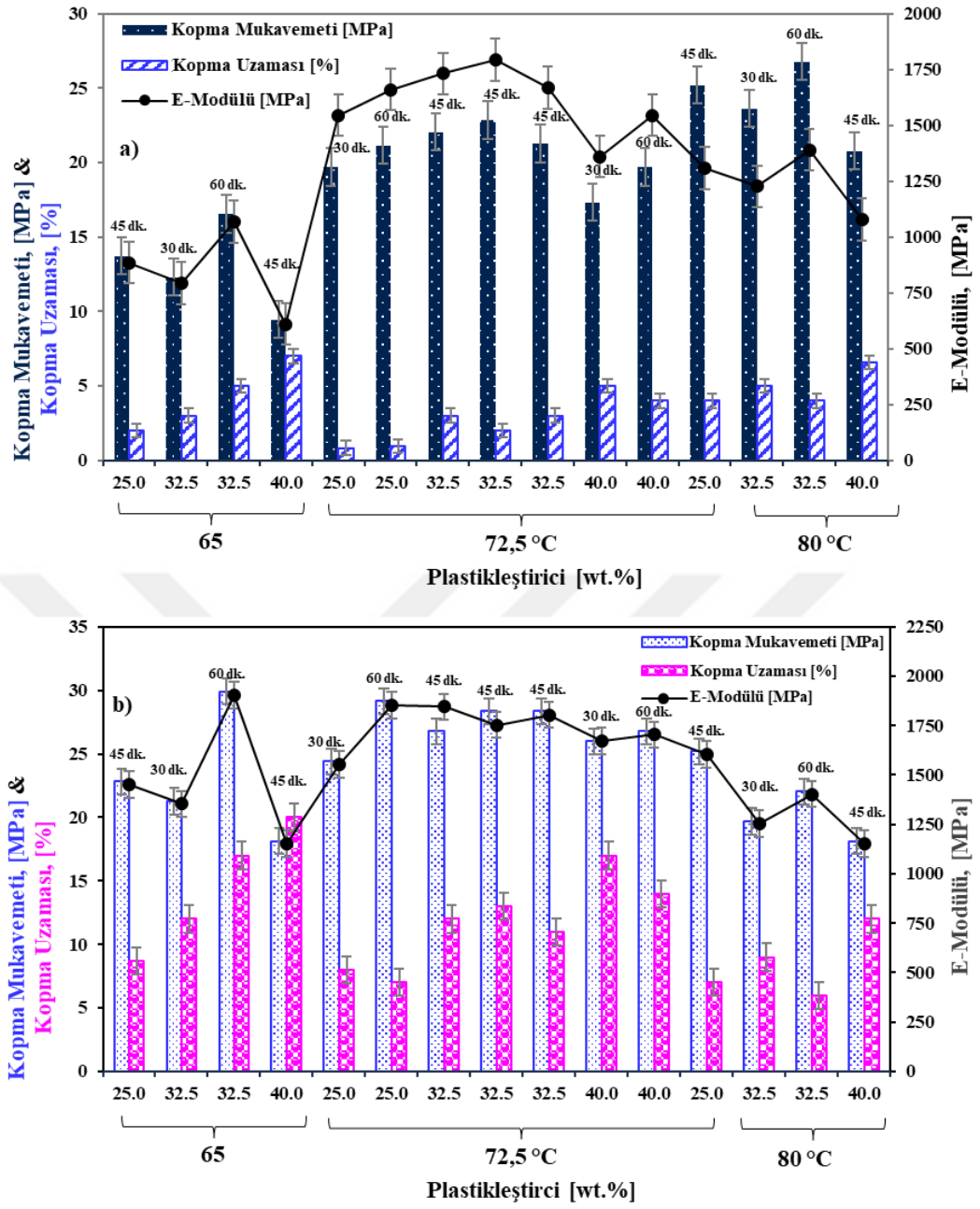
Deneme Sayısı	**Sıcaklık [°C]**	**Süre [dk.]**	**Plastikleştirici [ağr. %]**
1	65	45	25
2	65	30	32,5
3	65	60	32,5
4	65	45	40
5	72,5	30	25
6	72,5	60	25
7	72,5	45	32,5
8	72,5	45	32,5
9	72,5	45	32,5
10	72,5	30	40
11	72,5	60	40
12	80	45	25
13	80	30	32,5
14	80	60	32,5
15	80	45	40

Nişasta esaslı filmlerin esnekliğini ve işlenebilirliğini artırmak için gliserol ve sorbitol kullanılmıştır. Bu plastikleştiriciler polimer zincirleri arasındaki mesafeyi artırarak kompozitlerin biyolojik olarak parçalanabilirliğini sağlamaktadır. Polimer zincirleri arasındaki bu artan serbest hacim, bunların daha serbestçe hareket etmesini sağlayarak filmlere daha düşük T_g ve eriyik viskozitesi kazandırmıştır. Nişasta esaslı filmlerin işlevsel özellikleri, hidroksil grupları gibi bu plastikleştiricilerin moleküler yapısından etkilenmektedir. Çalışmamızda kullanılan gliserol, küçük moleküler yapısı nedeniyle filmi daha esnek hale getirirken, sorbitol nişasta ile daha fazla OH bağı kurma yeteneği nedeniyle daha yüksek bir kopma mukavemeti sağlamıştır. [6] Şekil 6.5 ve 6.6, nişasta esaslı filmler için mekanik test sonuçlarını göstermektedir. Film oluşumunun olmaması nedeniyle mısır nişastası esaslı filmler üzerinde 65°C jelatinleşme sıcaklığında mekanik testler gerçekleştirilememiştir. Sorbitol ile plastikleştirilen filmler için, patates nişastası esaslı filmler mısır nişastasındaki yapılanlardan daha iyi mekanik özellikler göstermiştir. Deneyler sonucunda tasarım matrisi merkez noktasında (x_1: 72,5 [°C], x_2: 45 [dk.] ve x_3: 32,5 [%]) hemen hemen aynı sonuçlar elde edilmiştir (Tablo Ek 1.6-9'a bakınız). Bu, verilerin tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir.

Kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülünün deneysel sonuçları kullanılarak, CG, CS, PG ve PS filmleri için öngörülen optimum çalışma parametrelerini belirlemek amacıyla yanıt optimizasyonu gerçekleştirildi. Elde edilen tüm nişasta esaslı filmlerde kopma uzamasının deneysel sonuçları çok düşük ve E-modülü deneysel sonuçları yeterince yüksek olduğundan, kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülünün önem değeri sırasıyla 2, 3 ve 1 olarak seçilmiştir. Ayrıca, kopma mukavemeti ve kopma uzaması hedefi maksimum, E-modülü hedefi ise 750 MPa'da tutulmuştur. Tablo 6.3, yüzey yanıt optimizasyonu sonucunda kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülünün öngördüğü optimum çalışma koşullarını göstermektedir. Tepki yüzeyi optimizasyonu sayesinde, mısır nişastası esaslı TPS filmleri için sorbitol varlığında optimum çalışma parametreleri x_1: 80 [°C], x_2: 30 [dk.] ve x_3: 40 [%] ve patates nişastası esaslı TPS filmleri için x_1: 70 [°C], x_2: 60 [dk.] ve x_3: 40 [%] olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.5 a) Gliserol ve b) sorbitol ile hazırlanan mısır nişastası esaslı TPS filmlerinin mekanik özellikleri



Şekil 6.6 a) Gliserol ve b) sorbitol ile hazırlanan patates nişastası esaslı TPS filmlerinin mekanik özellikleri

Çoklu yanıt değişkenlerinin optimizasyonunda kullanılan güçlü bir istatistiksel yöntem olan bileşik uygunluk (composite desirability) fonksiyonu, Box-Behnken tasarım yönteminin tanımlanmış hedefleri ne kadar etkili bir şekilde karşıladığını gösterir. Ayrıca, genel olarak bir dizi yanıtın nasıl optimize edileceğini de gösterir. Uygunluk sıfır ile bir arasında değişmiştir; "1" ideal durumu, "0" ise bir veya daha fazla yanıtın kabul edilebilir sınırların dışında kaldığını gösterir. Optimizasyon 0,6'nın üzerinde değerler gerektirirken, bileşik uygunluk "1"e ne kadar yakınsa tüm

yanıtlar için kabul edilebilir sonuçlar sağlar. Mevcut deneysel çalışmada, bileşik uygunluk 1'den yüksekti ve çoğu yanıt için kabul edilebilir sonuçlar verdi.

Tablo 6.3 Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmleri için Box-Behnken tepki optimizasyonu tasarım sonuçları

Numune Kodu	T [°C]	t [dk]	PR	Kopma Mukavemeti [MPa]	Kopma Uzaması [%]	E-Modülü [MPa]	Bileşik Uygunluk
CG	77,20	30,00	40,00	16,89	4,89	755,44	0,74
CS	79,62	35,01	39,85	25,73	8,49	948,13	0,77
PG	80,00	30,00	39,39	20,38	6,99	1013,21	0,82
PS	65,88	60,00	39,55	25,16	20,01	1588,45	0,68

Kopma mukavemeti [25,2 MPa], kopma uzaması [%16,3] ve E-modülü [1744 MPa] değerleri seçilen optimum deneysel parametrelere göre elde edilmiştir. Nişasta esaslı TPS filmleri (CS, CSS, CSS-OE, PSS, PSS-OE) için mekanik test sonuçlarının geri kalanı seçili optimum deneysel parametrelerin altındadır.

Tablo 6.4, %3 HPS eklemenin nişasta esaslı filmler için mekanik mukavemeti ve oksijen geçirgenliğini biraz iyileştirdiğini, %10 OE'nin ise filmlere etkili antimikrobiyal özellikler sağladığını göstermektedir. Nişastadaki molekül içi ve moleküller arası bağları değiştirdiği için, nişasta esaslı filmlere antibakteriyel katkı maddesi olarak OE eklemek filmin mekanik davranışını da etkilemiştir. Yani, nişastadaki makromoleküler ayrışma, çekme mukavemetinde ve E-modülünde genel bir düşüşe yol açmıştır; tersine, plastikleştirme kopma uzamasını artırmıştır. [144]

Tablo 6.4 Seçilen optimum deneysel parametreler kullanılarak mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmleri için deneysel mekanik sonuçları

Numune Kodu	Deneysel Parametreler			Kopma Mukavemeti[1] [MPa]	Kopma Uzaması[1] [%]	E-Modülü[1] [MPa]
	T [°C]	t [dk.]	PR			
CS	80	30	40	29,1 ± 1,1	9,2 ± 1,6	1123 ± 4.1
CSS	80	30	40	39,2 ± 2,0	6,2 ± 1,6	1319 ± 5.2
CSS-OE	80	30	40	12,9 ± 1,1	15,1 ± 1,9	558 ± 5.1
PS	70	60	40	25,2 ± 1,6	16,3 ± 2,1	1744 ± 4.7
PSS	70	60	40	26,0 ± 2,0	11,3 ± 1,8	1817 ± 5.0
PSS-OE	70	60	40	14,7 ± 2,1	26,9 ± 2.0	890 ± 4.6

[1]Her veri 5 test sonucunun aritmetik ortalaması alınarak hesaplanmış olup, hata çubukları terimi ortalamaların standart sapmasını ifade etmektedir.

Deneysel çalışmalar tamamlandıktan sonra, öngörülen sonuçlar da Box-Behnken istatistiksel yaklaşımıyla belirlenmiştir. Gözlenen ve öngörülen sonuçlar arasındaki korelasyon katsayısı, Box-Behnken yönteminin uygulanabilirliğini anlamak için çok önemlidir. Bu çalışmada, bağımsız değişkenlerin kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülü mekanik testlerine göre korelasyon katsayılarını bulmak için Minitab® 20 İstatistiksel Yazılımı kullanılmıştır.

Box-Behnken tasarımında, seçilen üç faktörün seviyeleri (x_1, x_2, x_3) bu kodlanmamış birimlere karşılık gelmektedir. Modeldeki doğrusal, 2 yönlü etkileşimler ve ikinci dereceden gibi tüm terimlerin ilişkilerini anlamak için hiyerarşik model seçilmiştir. Gliserol (CG) veya sorbitol (CS) ile plastikleştirilmiş mısır nişastası esaslı TPS filmlerinin mekanik mukavemeti ve gliserol (PG) veya sorbitol (PS) ile plastikleştirilmiş patates nişastası esaslı TPS filmlerinin mukavemeti için model denklemleri (6.1-6.12), kodlanmamış birimler açısından aşağıdaki gibi türetilmiştir. Mısır nişastası esaslı TPS filmleri 65°C'de oluşmadığından, model denklemlerindeki (6.1-6.6) x_1^2 terimi Minitab® 20 İstatistiksel Yazılımı tarafından otomatik olarak çıkarılmıştır.

i. <u>Gliserol varlığında mısır nişastası model denklemleri:</u>

$$Kopma\ mukavemeti, [MPa] = -363.8 + 4.478x_1 + 0.554x_2 + 11.91x_3 - 0.00138{x_2}^2 - 0.02987{x_3}^2 - 0.00317x_1x_2 - 0.1287x_1x_3 - 0.00370x_2x_3 \quad (6.1)$$

$$Kopma\ uzaması, [\%] = 27.2 - 0.367x_1 + 0.265x_2 - 1.525x_3 - 0.000428{x_2}^2 + 0.00718{x_3}^2 - 0.00207x_1x_2 + 0.01819x_1x_3 - 0.00290x_2x_3 \quad (6.2)$$

$$E - modülü, [MPa] = -16274 + 200.3x_1 + 24.8x_2 + 532.8x_3 - 0.0617{x_2}^2 - 1.336{x_3}^2 - 0.142x_1x_2 - 5.756x_1x_3 - 0.165x_2x_3 \quad (6.3)$$

ii. <u>Sorbitol varlığında mısır nişastası model denklemleri:</u>

$$Kopma\ mukavemeti, [MPa] = -356.8 + 4.350x_1 + 0.855x_2 + 10.00x_3 - 0.00773{x_2}^2 - 0.02771{x_3}^2 - 0.00125x_1x_2 - 0.1055x_1x_3 - 0.00063x_2x_3 \quad (6.4)$$

$$Kopma\ uzaması, [\%] = 35.72 - 0.5091x_1 + 0.1501x_2 - 2.036x_3 + 0.000155{x_2}^2 + 0.0951{x_3}^2 - 0.000152x_1x_2 + 0.02593x_1x_3 - 0.005699x_2x_3 \quad (6.5)$$

$$E - mod\ddot{u}l\ddot{u}, [MPa] = -13150 + 160.3x_1 + 31.5x_2 + 368.7x_3 - 0.2850{x_2}^2 - 1.021{x_3}^2 - 0.046x_1x_2 - 3.887x_1x_3 - 0.023x_2x_3 \quad (6.6)$$

iii. <u>Gliserol varlığında patates nişastası model denklemleri:</u>

$$Kopma\ mukavemeti, [MPa] = -290.5 + 6.57x_1 + 0.218x_2 + 2.707x_3 - 0.0393{x_1}^2 - 0.00014{x_2}^2 - 0.0454{x_3}^2 - 0.00243x_1x_2 - 0.00073x_1x_3 + 0.00201x_2x_3 \quad (6.7)$$

$$Kopma\ uzaması, [\%] = 120.9 - 4.183x_1 + 0.689x_2 + 0.758x_3 + 0.03363{x_1}^2 - 0.00137{x_2}^2 + 0.00593{x_3}^2 - 0.00667x_1x_2 - 0.01081x_1x_3 - 0.00251x_2x_3 \quad (6.8)$$

$$E - mod\ddot{u}l\ddot{u}, [MPa] = -58346 + 1538.2x_1 + 29.7x_2 + 168.3x_3 - 10.388{x_1}^2 - 0.120{x_2}^2 - 3.130{x_3}^2 - 0.246x_1x_2 + 0.202x_1x_3 + 0.157x_2x_3 \quad (6.9)$$

iv. Sorbitol varlığında patates nişastası model denklemleri:

$$Kopma\ mukavemeti, [MPa] = -546 + 13.88.x_1 + 1.25x_2 + 2.92x_3 - 0.0898{x_1}^2 + 0.00204{x_2}^2 - 0.0303{x_3}^2 - 0.0140x_1x_2 - 0.0105x_1x_3 - 0.0087x_2x_3 \quad (6.10)$$

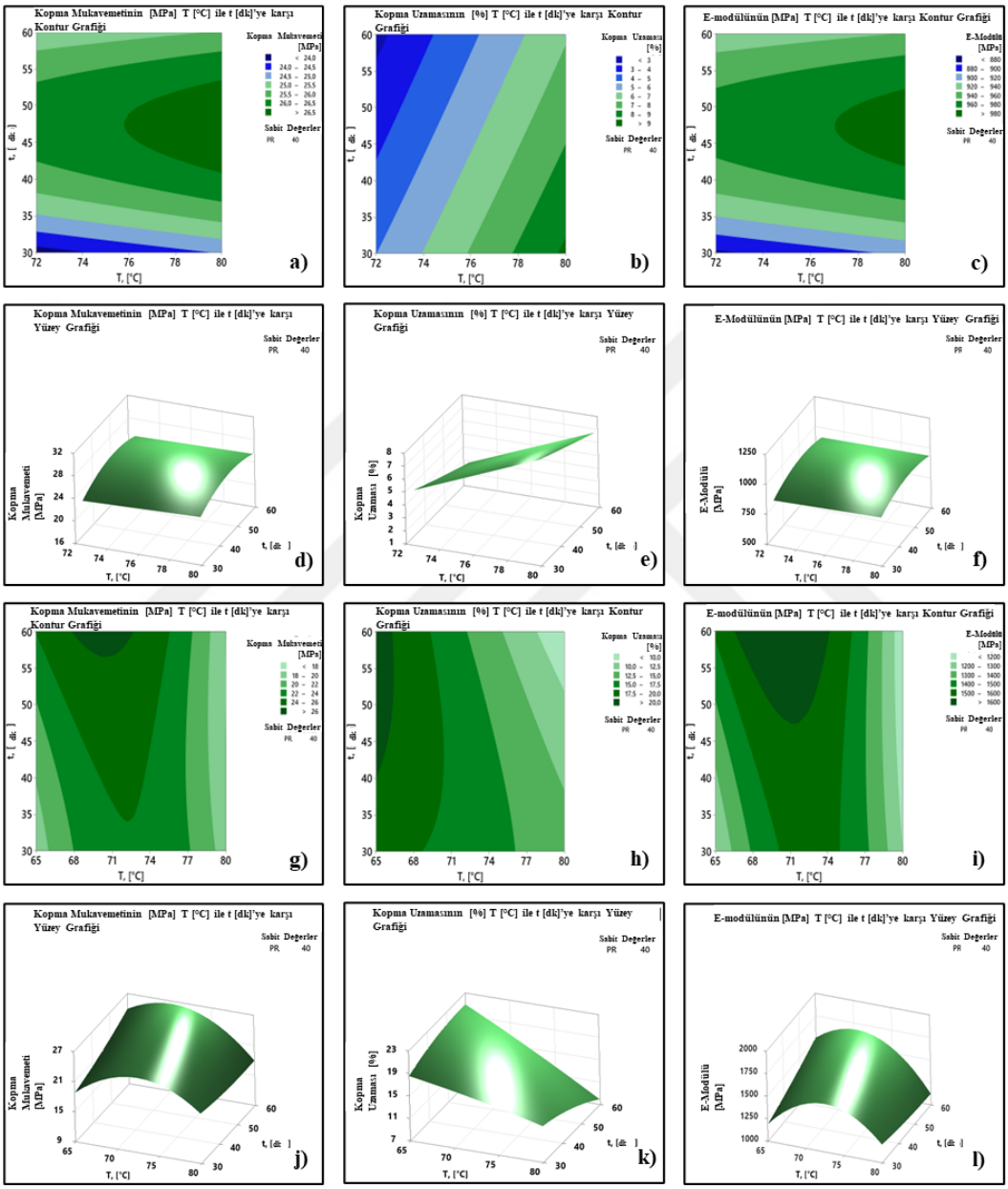
$$Kopma\ uzaması, [\%] = -135.8 + 2.06x_1 + 1.702x_2 + 2.52x_3 - 0.0051{x_1}^2 - 0.00317{x_2}^2 + 0.0038{x_3}^2 - 0.01778x_1x_2 - 0.0280x_1x_3 - 0.00444x_2x_3 \quad (6.11)$$

$$E - modülü, [MPa] = -36786 + 928\ x_1 + 86.0x_2 + 202x_3 - 6.03{x_1}^2 + 0.073{x_2}^2 - 2.17{x_3}^2 - 0.890x_1x_2 - 0.66x_1x_3 - 0.596x_2x_3 \quad (6.12)$$

ANOVA, deneysel tasarım faktörlerinin ana ve etkileşim etkilerini test ederken, regresyon analizi model katsayılarını belirler ve bunların anlamlılığını değerlendirir. Tablo Ek 1.2-1.5, her ikisi de 0,05'ten küçük olan ayarlanmış modelin p değerini ve ANOVA sonuçlarını göstermektedir. Modelin R^2 değerlerinin, ayarlanmış R^2 değerlerine karşılık gelen 1'e daha yakın olması beklenmiştir. Modelin ayarlanmış R^2 değerleri, tahmin edilen ve deneysel verilerin ne kadar iyi eşleştiğini gösteren Tablo Ek 1.2-1.5'te gösterilmiştir. [170-174] Nişasta esaslı TPS filmleri için tasarım matrisinin hiyerarşik modele göre tüm deneysel ve tahmin edilen tepkileri Tablo Ek 1.6-1.9'da gösterilmiştir.

İki faktörün birincil ve etkileşim etkileri, 2D kontur ve 3D tepki yüzey grafiklerinin jelleşme süresi (t) ve jelleşme sıcaklığının (T) plastikleştirici oranı (PR) %40'ta fonksiyonu olarak kullanılmasıyla belirlenmiştir. 2D kontur ve 3D tepki yüzey grafikleri, çeşitli işlem değişkenlerinin (kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülü) sorbitol ile plastikleştirilmiş mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmleri için tepki faktörlerinden nasıl etkilendiğini göstermektedir (bkz. Şekil 6.7). Gliserol ile plastikleştirilmiş mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin 2D kontur ve 3D tepki yüzey grafikleri Şekil Ek 1.1'dedir. 2D ve 3D yüzey tepki grafiklerine göre, kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülündeki değişimler, yeşil ve

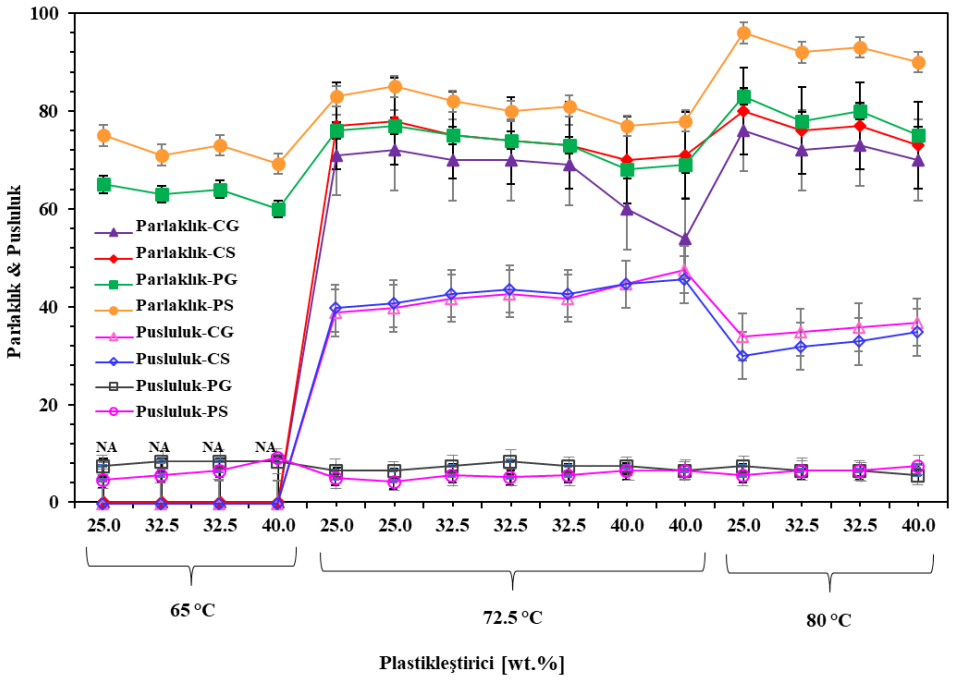
mavi tonlarının açıklığı ve koyuluğuna göre sıcaklık ve zamanın bölgesel etkileri olarak gösterilmiştir. En koyu mavi ton en düşük kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülü mekanik ölçüm sonuçlarını gösterirken, en koyu yeşil tonlar Şekil 6.7 ve Şekil Ek 1.1'de en yüksek kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülünü göstermektedir.



Şekil 6.7 a-f) sorbitol ile hazırlanan mısır nişastası esaslı TPS filmlerin ve g-l) sorbitol ile hazırlanan patates nişastası esaslı TPS filmlerin 2D kontur ve 3D yüzey grafikleri (kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülü, soldan sağa sırayla)

6.1.1.6 Optik Test Sonuçları

Box-Behnken deneysel matrisine dahil edilen hem mısır hem de patates nişastası esaslı TPS filmleri için şeffaflık ve pusluluğu Şekil 6.8'de gösterilmektedir. Tüm filmler şeffaf ve homojen bir görünüme sahiptir. Ancak, 65 °C jelatinleşme sıcaklığında bazı mısır nişastası esaslı filmler elde edilemediğinden pusluluğu ve parlaklığı ölçülememiştir. Patates nişastası esaslı filmler, mısır nişastası esaslı filmlerden çok daha şeffaf ve parlaktır. Genel olarak, nişasta kaynağı ne olursa olsun, film pusluluğu artan işleme sıcaklığıyla beklenen değerlere ulaşmıştır ve artan plastikleştirici oranıyla paralel olarak artmıştır. Film işleme sıcaklığının artmasıyla film parlaklığı artarken, kullanılan plastikleştirici oranının artması film parlaklığında azalmaya neden olmuştur. Mısır ve patates nişastası esaslı filmler için pusluluk değerleri sırasıyla şu şekilde sıralanmıştır: PS>PG>CS>CG ve CG>CS>PG>PS. Genel olarak, sorbitol ile plastikleştirilen filmler, gliserol kullanılanlardan daha parlak ve daha az pusludur (Şekil 6.8). Tablo 6.5, optimum koşullar altında HPS ve OE kullanılarak yapılan mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmleri için optik test sonuçlarını listelemektedir. HPS eklendikten sonra üretilen filmler daha düşük parlaklık ve daha yüksek pusluluk değerlerine sahiptir. Antimikrobiyal ajanların eklenmesi filmlerin optik özelliklerini, özellikle delta E değerlerini büyük ölçüde artırmıştır.



Şekil 6.8 Gliserol veya sorbitol ile plastikleştirilmiş mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin (CG, CS, PG ve PS) parlaklık ve pusluluk özellikleri

Tablo 6.5 Optimum deneysel parametrelerle geliştirilen mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin optik test sonuçları

Numune Kodu	Deneysel Parametreler			Parlaklık[1]	Pusluluk[1]	ΔE[1]
	T [°C]	t [dk]	PR [ağr. %]			
CS	80	30	40	70 ± 1,1	37 ± 2,1	0,45 ± 0,2
CSS	80	30	40	63 ± 2,0	62 ± 1,5	0,55 ± 0,1
CSS-OE	80	30	40	54 ± 1,5	67 ± 1,5	19,47 ± 0,6
PS	70	60	40	78 ± 1,8	8 ± 0,9	0,66 ± 0,2
PSS	70	60	40	65 ± 1,8	21 ± 1,1	0,93 ± 0,2
PSS-OE	70	60	40	60 ± 1,7	34 ± 1,1	21,41 ± 0,4

[1]Her veri 5 test sonucunun aritmetik ortalaması alınarak hesaplanmış olup, hata çubukları terimi ortalamaların standart sapmasını ifade etmektedir.

6.1.1.7 Oksijen Geçirgenliği Testleri

Optimum deney koşullarında, HPS ve OE katkı maddeleriyle hazırlanan mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin oksijen geçirgenlik hızı değerleri (OTR) Tablo 6.6'da gösterilmiştir. Öngörüldüğü gibi, HPS eklenmesi her iki filmin de OTR özelliklerini iyileştirmiştir. Ancak, OE antibakteriyel maddesinin eklenmesi oksijen geçirgenliklerini azaltmıştır.

Tablo 6.6 Optimum deney koşullarında hazırlanan mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin oksijen geçirgenlik hızı değerleri

Numune Kodu	Nişasta Kaynağı	Deneysel Parametreler			OTR[1] [cc/m^2.day]
		T [°C]	t [dk.]	PR [ağr. %]	
CS	Mısır	80	30	40	18 ± 0.9
CSS					23 ± 0.6
CSS-OE					20 ± 0.6
PS	Patates	70	60	40	20 ± 0.9
PSS					25 ± 0.9
PSS-OE					22 ± 1.5

[1] Her veri 3 test sonucunun aritmetik ortalaması alınarak hesaplanmış olup, hata çubukları terimi ortalamaların standart sapmasını ifade etmektedir.

6.1.1.8 Antimikrobiyal Analizler

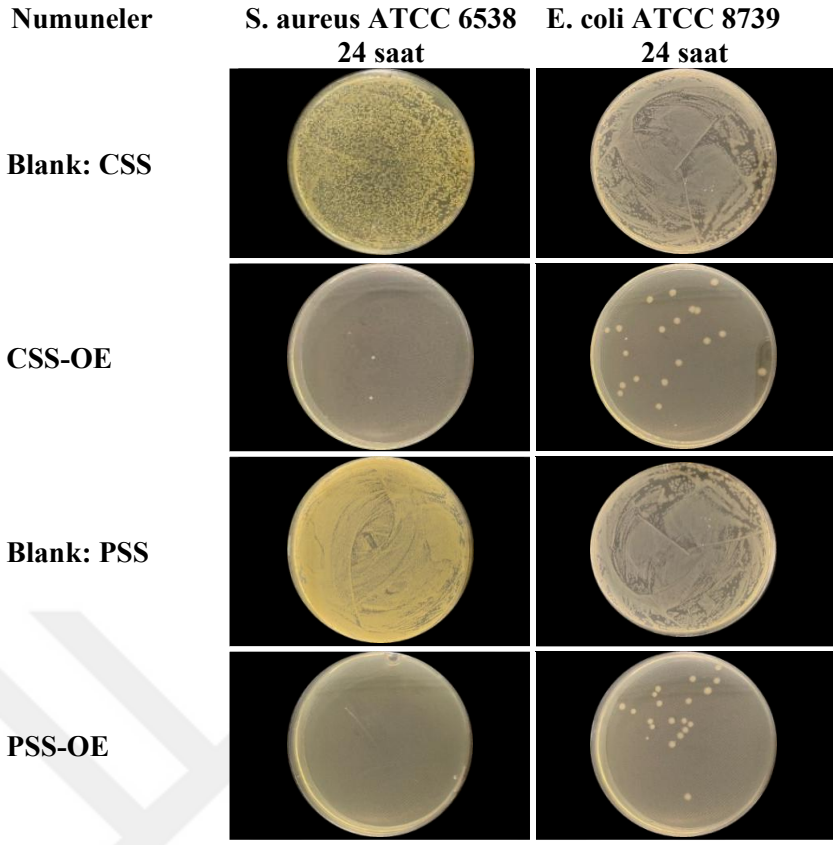
Antimikrobiyal katkı maddesi olarak 10 phr su/etanol esaslı OE içeren patates ve mısır nişastası esaslı TPS filmlerin antimikrobiyal aktivite sonuçları Şekil 6.9'da,

gösterilmiştir. Filmlerin S. aureus ve E. coli'ye karşı yapılan testlerinde, 24 saat sonunda canlı hücre sayısı (CFU/ml), azalma yüzdesi (%) ve logaritmik azalma-R değerlerini içeren koloni sayım sonuçları Tablo 6.7'de listelenmiştir. CSS-OE ve PSS-OE filmlerinde sırasıyla S. aureus seviyelerinde %99,99 ve E. coli seviyelerinde %99,74 ve %99,87 oranında azalma gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar, OE'nin S. aureus ve E. coli patojenik bakterilerine karşı önemli bir etkiye sahip olabileceğini göstermektedir. Buna karşılık, bir literatür çalışmasında, yüksek konsantrasyon kullanılmasına rağmen antimikrobiyal uçucu yağlar kullanıldığında buharlaşma ve oksidasyon nedeniyle daha düşük mikrobiyal inhibisyon bildirilmiştir. [3] En güçlü antibakteriyel davranış, EO ve MMT'nin birlikte kullanılmasının sinerjik etkisi sayesinde montmorillonit (MMT) içeren hibrit filmler kullanılarak bulunmuştur.

HPS'nin benzersiz yapısal özellikleri, olağanüstü emilim ve adsorpsiyon özelliklerine katkıda bulunarak onu çeşitli uygulamalarda kullanışlı hale getirmektedir. Özellikle HPS, silikat katmanlarının ve su moleküllerinin düzenlenmesiyle oluşan yapısı içinde küçük kanallar veya tüneller içermektedir ve birbirine bağlı boşluklar oluşturmaktadır. Bu kanallar, moleküllerin mineral yapıya difüzyonu için yollar görevi görür ve böylece emilimi ve adsorpsiyonu kolaylaştırır. [175] HPS, güçlü emilim ve adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle su/etanol esaslı OE'yi hapsederek, OE'nin filmler içinde buharlaşmasını önlemektedir. Bu da filmin antibakteriyel etkisini en üst düzeye çıkarmaya yardımcı olur. Dolayısıyla bulgularımız, su/etanol esaslı OE'yi HPS ile birleştirmenin sinerjik etkisini göstermiştir.

Tablo 6.7 Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinde S. aureus ve E. Coli bakterileri ile 24 saat sonunda koloni sayım sonuçları

Test Organizması	**Numune**	**24 saat sonra koloni sayımı**		
		Canlı Bakteri Sayısı [CFU/ml]	**Azalma Yüzdesi [%]**	**Logaritmik Azalma-R**
S. aureus ATCC 6538	Blank: CSS	9.81×10^5	-	-
	CSS-OE	3.8×10^1	99.99	4.41
	Blank: PSS	1.36×10^6	-	-
	PSS-OE	0.62×10^1	99.99	5.34
E. coli ATCC 8739	Blank: CSS	4.81×10^5	-	-
	CSS-OE	1.25×10^3	99.74	2.59
	Blank: PSS	1.0×10^6	-	-
	PSS-OE	1.31×10^3	99.87	2.88



Şekil 6.9 CSS-OE ve PSS-OE filmlerinin S. aureus ve E. coli'ye karşı 24 saat sonraki antibakteriyel aktiviteleri

6.1.2 CuMOF Esaslı Antibakteriyel TPS/Sepiyolit Biyonanokompozit Filmler: Plastikleştirici Türü ve Nişasta Kaynağının Etkileri

Bu çalışmanın amacı, farklı nişasta ve plastikleştirici türleri kullanarak antimikrobiyal TPS filmlerinin geliştirilmesidir. Çalışmanın diğer benzer çalışmalardan en önemli farkı, antimikrobiyal ajanların sentezine odaklanmasıdır. Bu yenilikçi yaklaşım, TPS filmlerinin mikroorganizmalarla mücadelede etkinliğini artırmayı hedeflemektedir.

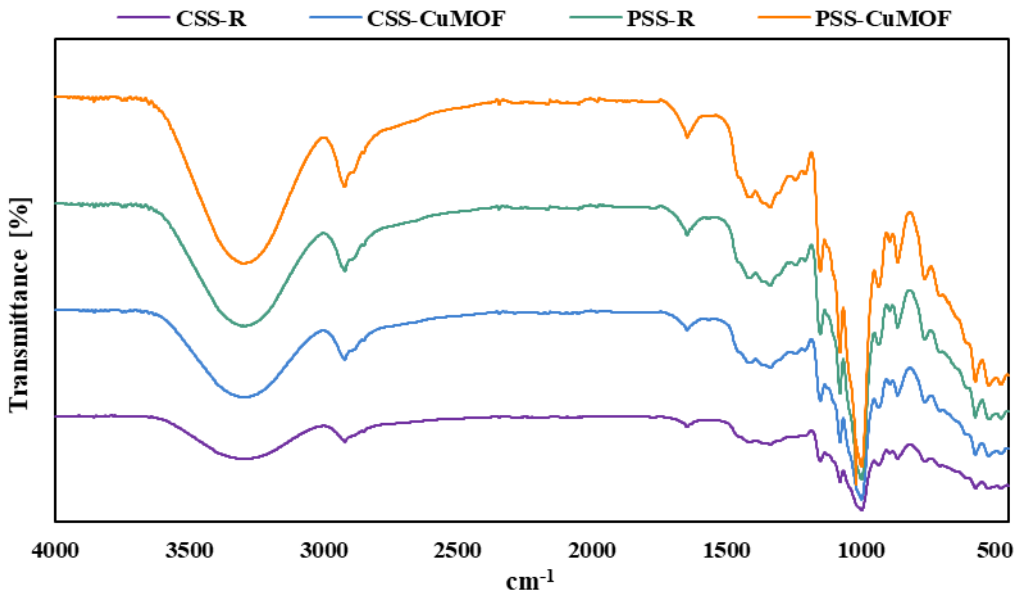
Materyal:

- ***Nişasta Kaynağı:*** Mısır nişastası-1, patates nişastası
- ***Plastikleştirici Türleri:*** Gliserol, sorbitol
- ***Güçlendirici Ajanlar:*** HPS
- ***Antimikrobiyal Ajanlar:*** Bakır esaslı metal organik kafes (CuMOF) nanokristalleri
- ***Çözücü:*** Su

Metot: Çözelti döküm

6.1.2.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Sonuçları

Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerin FT-IR spektrumunda nişastaya özgü karakteristik bantlar Şekil 6.10'da gösterilmiştir. 3280 cm^{-1} dalga boyunda nişastadaki hidroksil grupları (-OH) geniş bantlı gerilimi gözlenmiştir. 2922 cm^{-1} dalga boyunda nişastanın glikoz birimlerine ait alifatik C-H gerilme titreşimleri meydana gelmiştir. 1645 ve 1150 cm^{-1} dalga boylarında sırasıyla filmlerdeki bağlı veya adsorbe suyun (H-O-H) bükülme vibrasyonu ve nişasta moleküllerindeki glikoz birimleri arasındaki bağların karakteristik gerilme pikleri (C-O-C ve C-O) oluşmuştur. 995 cm^{-1} dalga boyunda nişastanın yapısal düzenine bağlı (C-O ve C-C) karbon iskeleti titreşimleri gözlenmiştir. Mısır ve patates nişasta esaslı TPS filmlerine CuMOF nanokristallerinin eklenmesiyle FT-IR spektrumunda belirgin bir değişiklik oluşmamıştır.



Şekil 6.10 TPS filmlerinin FT-IR spektrumları
(mısır nişastası esaslı TPS filmler: CSS-R ve CSS-CuMOF;
patates nişastası esaslı TPS filmler: PSS ve PSS-CuMOF)

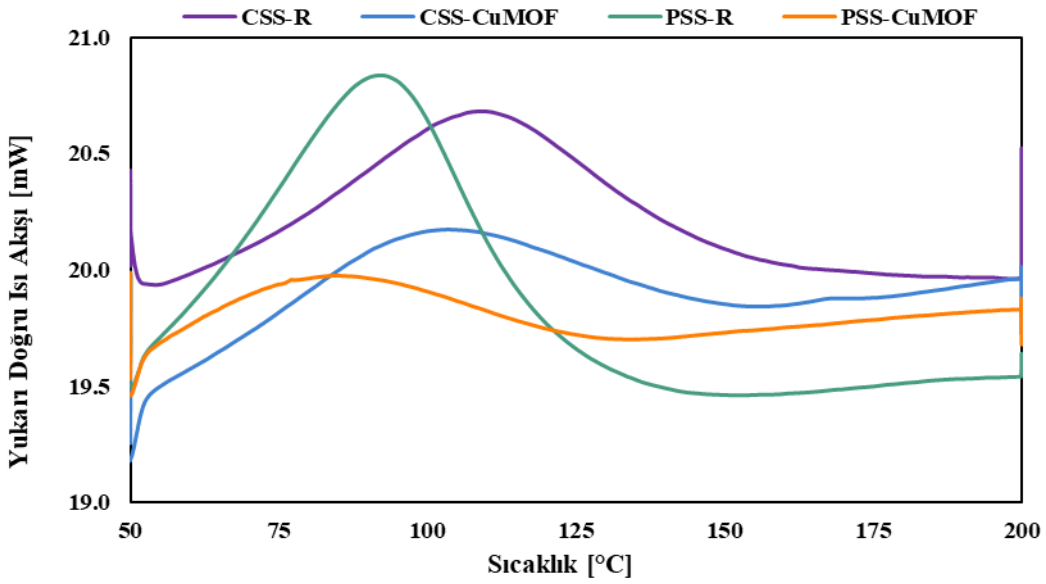
6.1.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi Sonuçları

Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin DSC termogramı Şekil 6.11'de gösterilmiştir. Mısır nişastası A tipi kristal yapısına sahiptir. Bu yapı sebebiyle patates nişastası esaslı TPS filmine göre daha yüksek erime sıcaklığıyla karakterize edilir. Patates nişastası ise B tipi kristal yapısına sahiptir. Bu nedenle daha düşük erime aralığı ile kendini gösterir. CSS-R, CSS-CuMOF, PSS-R ve PSS-CuMOF

olmak üzere tüm mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin erime pikleri sırasıyla 110, 105, 93 ve 82 °C'dir.

Her iki nişasta türünün de T_g değeri benzer olmakla birlikte patatesin daha yüksek su tutma kapasitesi nedeniyle biraz daha düşük T_g gösterebilir. Bu çalışma için kullanılan DSC cihazının soğutma aparatı olmadığı için DSC termogramında T_g değerleri gösterilememiştir. Patates nişastası daha yüksek su tutma kapasitesine sahip olduğundan, DSC'de su buharlaşmasına bağlı endotermik pikler (~93 °C civarı) daha belirgin olarak gözlenmiştir.

Mısır ve patates nişastası esaslı filmlere CuMOF nano kristallerinin eklenmesiyle kristalleşme düştüğü için daha geniş ve düşük sıcaklıkta T_m piki meydana gelmiştir. MOF katkıları genellikle filmin termal stabilitesini artırır. DSC eğrisinde genişleyen pikin varlığı, katkının ısıya dayanıklılığını artırdığını göstermiştir.

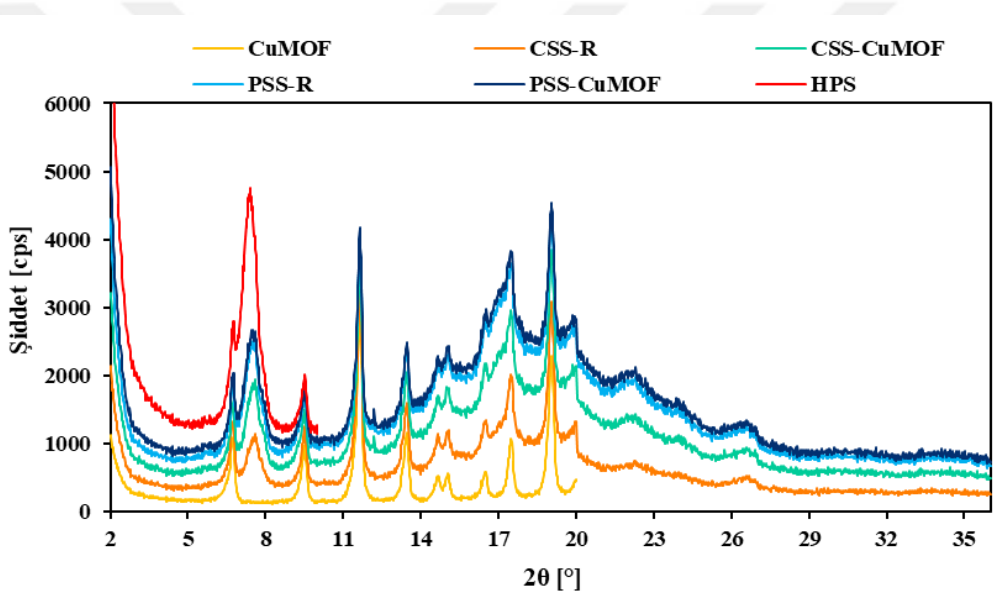


Şekil 6.11 TPS filmlerinin DSC termogramları; a) mısır nişastası esaslı TPS filmleri (CSS-R ve CSS-CuMOF); b) patates nişastası esaslı TPS filmleri (PSS ve PSS-CuMOF)

6.1.2.3 X-Ray Kırınım Difraktometresi

Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin XRD (X-ışını kırınımı difraktometresi) analizi Şekil 6.12'de gösterildiği gibi bu filmlerin kristalin yapısını ve amorf (düzensiz) bölgelerinin oranını belirlemek için kullanılan önemli analiz yöntemlerinden biridir.

Mısır nişastası genellikle A tipi kristalin yapıya sahiptir. Bu yapı, 7.9°, 17.1°, 20.1°, 22.3° ve 26.7° 2θ açılarda karakteristik kırınım pikleri vermiştir. Patates nişastası ise B tipi kristalin yapı gösterir. Bu tip kristalin yapı, 7.6°, 17.3°, 19.8°, 22.4° ve 26.6° 2θ kırınım açılarında pikler oluşturmuştur. CuMOF nanokristallerinin 2θ açılarda karakteristik kırınım pikleri ise 6.7°, 9.5°, 11.6°, 13.5°, 17.5° ve 19.0°'de gözlenmiştir. XRD analizinde, karakteristik HPS pikinin 2θ=7.34'te olduğu tespit edilmiştir. Mısır nişastası esaslı TPS filmlerine CuMOF nano kristallerinin eklenmesiyle 7.5°, 17.1°, 19.9° ve 22.1° 2θ kırınım açılarında daha geniş yapılı pikler oluşmuştur. Patates nişastası esaslı TPS filmlerine CuMOF nano kristallerinin eklenmesiyle ise 7.5°, 17.0°, 20.0° ve 22.0° 2θ kırınım açılarında pikler meydana gelmiştir.



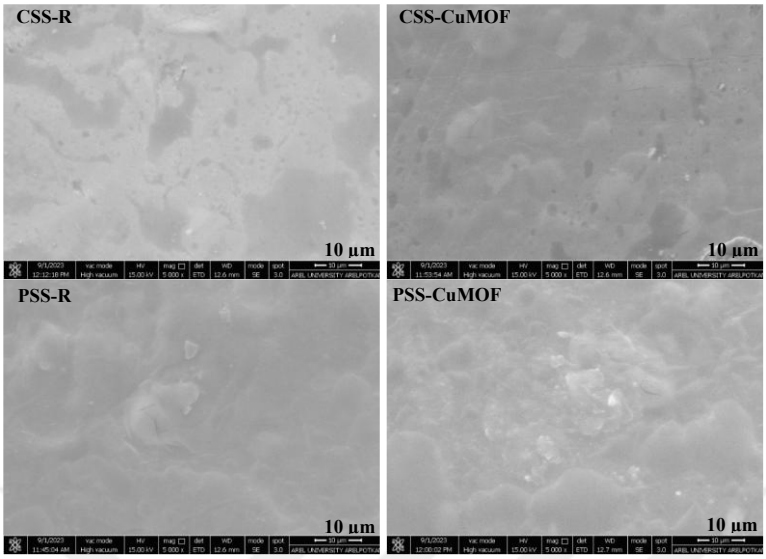
Şekil 6.12 CuMOF ve HPS içeren mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin (CSS-R, CSS-CuMOF, PSS-R ve PSS-CuMOF) XRD difraktogramları

6.1.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi Sonuçları

Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerin, yüzey morfolojisi, mikro yapısı ve dolgu maddelerinin dağılımı SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizi ile incelenmiştir.

Şekil 6.13'te, optimum deneysel koşullar altında CuMOF ve HPS ile elde edilen mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerin SEM görüntüleri gösterilmektedir. SEM analizi, film örneklerinin yüzey özelliklerini 10 µm'de (5000x büyütme) değerlendirmek için gerçekleştirilmiştir. Tüm nişasta esaslı TPS filmlerin

yüzeylerinde gözenek bulunmadığı anlaşılmaktadır. Bu durum, nişastanın daha iyi jelatinize yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.13 Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin (CSS-R, CSS-CuMOF, PSS-R ve PSS-CuMOF) SEM görüntüleri

6.1.2.5 Merkezi Kompozit Tasarım ile Mekanik Özelliklerin Analizi

Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerine ait Merkezi Kompozit Tasarım metodolojisine göre hazırlanan deneysel tasarım matrisleri Tablo 6.8 ve 6.9'da gösterilmiştir.

Tablo 6.8 Mısır nişastası esaslı TPS filmleri için deneysel tasarım matrisi

Deneme Sayısı	Sıcaklık [°C]	Süre [dk.]	Plastikleştirici [ağr. %]
1	80	30	25
2	80	60	25
3	80	45	32,5
4	80	30	40
5	80	60	40
6	87,5	45	25
7	87,5	30	32,5
8	87,5	45	32,5
9	87,5	45	32,5
10	87,5	45	32,5
11	87,5	45	32,5
12	87,5	45	32,5
13	87,5	45	32,5
14	87,5	60	32,5
15	87,5	45	40
16	95	30	25
17	95	60	25

Tablo 6.8 Mısır nişastası esaslı TPS filmleri için deneysel tasarım matrisi (devamı)

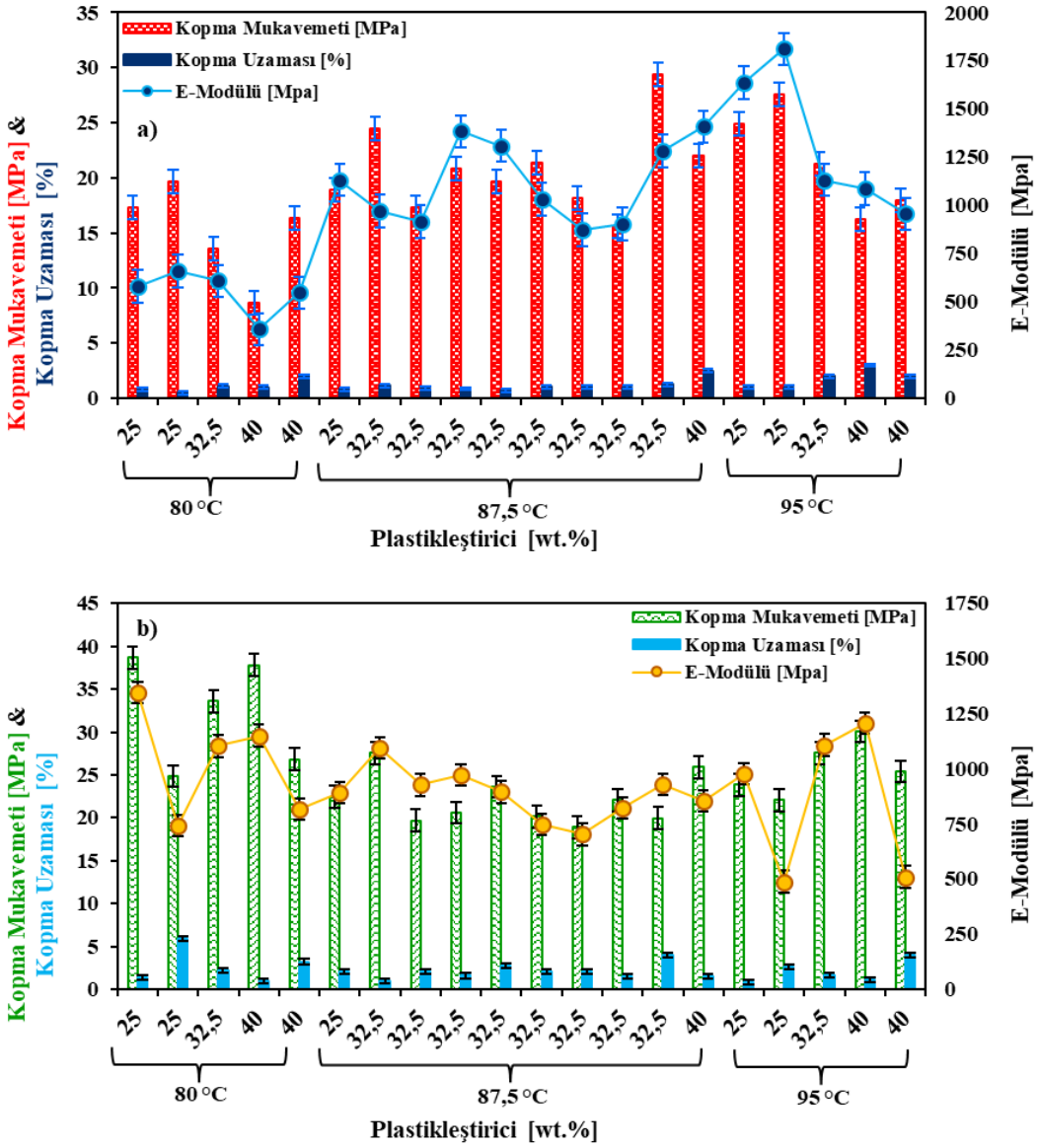
Deneme Sayısı	Sıcaklık [°C]	Süre [dk.]	Plastikleştirici [ağr. %]
18	95	45	32,5
19	95	30	40
20	95	60	40

Tablo 6.9 Patates nişastası esaslı TPS filmleri için deneysel tasarım matrisi

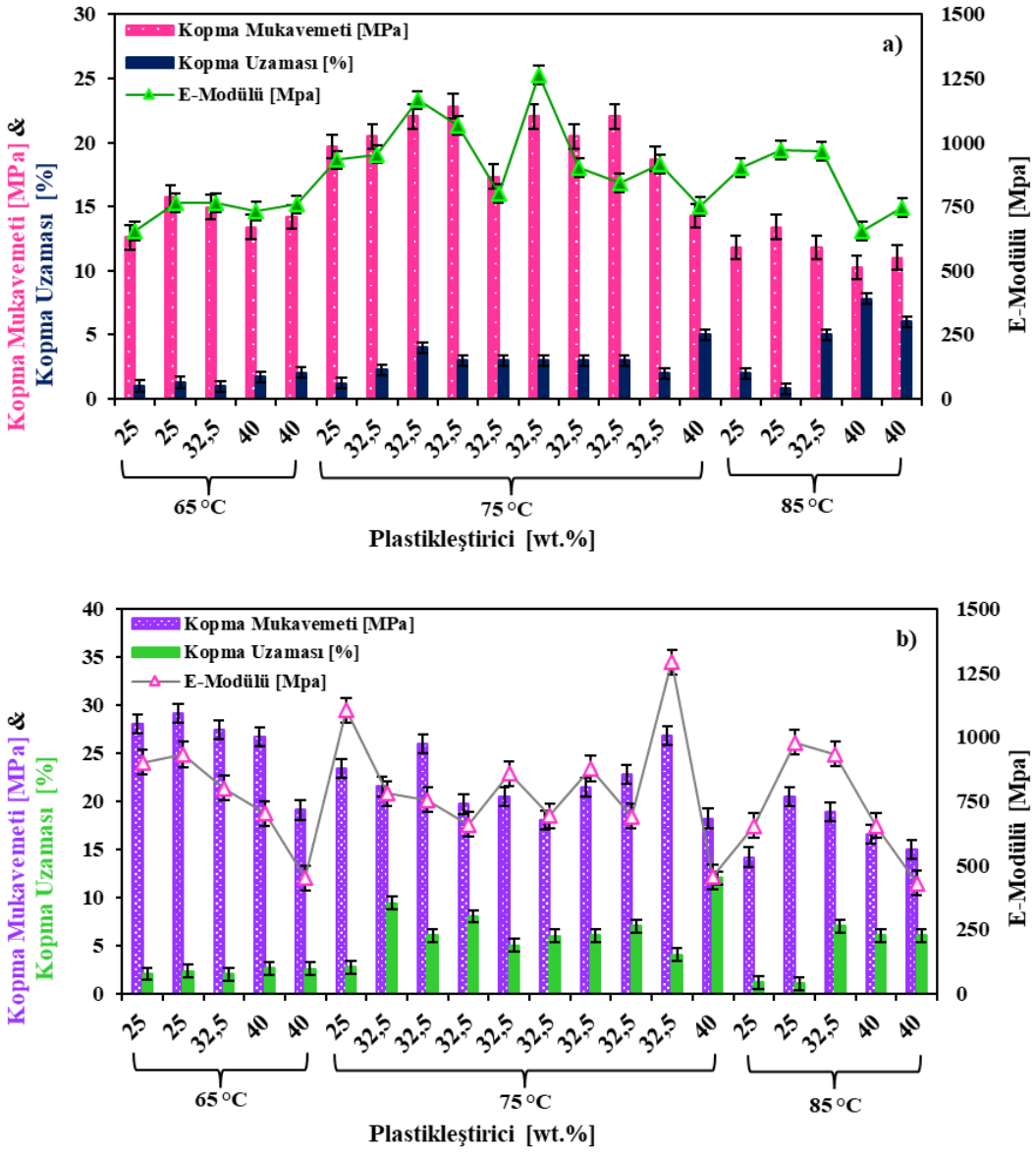
Deneme Sayısı	Sıcaklık [°C]	Süre [dk.]	Plastikleştirici [ağr. %]
1	65	30	25
2	65	60	25
3	65	45	32,5
4	65	30	40
5	65	60	40
6	75	45	25
7	75	30	32,5
8	75	45	32,5
9	75	45	32,5
10	75	45	32,5
11	75	45	32,5
12	75	45	32,5
13	75	45	32,5
14	75	60	32,5
15	75	45	40
16	85	30	25
17	85	60	25
18	85	45	32,5
19	85	30	40
20	85	60	40

Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin gliserol veya sorbitol plastikleştiricileri varlığındaki mekanik ölçüm sonuçları Şekil 6.14 ve 6.15'te gösterilmiştir. Elde edilen kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülü test sonuçlarına göre plastikleştici olarak sorbitol kullanıldığında film mukavemetini iyileştiği sonucuna varılmıştır. Nişasta kaynağına göre filmlerin mekanik özellikleri mısır nişastası esaslı TPS filmlerinin patates nişastası esaslı TPS filmlerine göre daha iyi olduğunu göstermiştir. Merkezi Kompozit Tasarım metodolojisine göre optimum deneysel çalışma koşulları mısır ve patates esaslı TPS filmleri için sırasıyla

(T=80 °C, t=51 dk, PR=40) ve (T=70 °C, t=30 dk, PR=40) olarak bulunmuştur.



Şekil 6.14 a) Gliserol ve b) sorbitol ile plastikleştirilmiş mısır nişastası esaslı TPS filmlerinin mekanik özellikleri



Şekil 6.15 a) Gliserol ve b) sorbitol ile plastikleştirilmiş patates nişastası esaslı TPS filmlerinin mekanik özellikleri

6.1.2.6 Optik Test Sonuçları

Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin parlaklık ve pusluluk açısından yapılan optik ölçüm sonuçları Tablo 6.10 ve Tablo 6.11'de gösterilmiştir. Elde edilen filmlerin sorbitol plastikleştirici kullanıldığında daha parlak ve biraz daha puslu olduğu tespit edilmiştir. Nişasta kaynağına göre mısır nişastası esaslı TPS filmleri patates nişastası esaslı filmlere göre daha parlak ve daha puslu olduğu gözlenmiştir.

Tablo 6.10 Gliserol veya sorbitol ile plastikleştirilmiş mısır nişastası esaslı TPS filmlerinin optik özellikleri

Deney Koşulu	T [°C]	Süre [dk.]	Plastikleştirici [ağr. %]	Gliserol		Sorbitol	
				Parlaklık	Pusluluk	Parlaklık	Pusluluk
1	80	30	25	17	39	79	40
2	80	60	25	24	38	62	38
3	80	45	32,5	20	42	84	36
4	80	30	40	31	38	39	62
5	80	60	40	35	38	73	37
6	87,5	45	25	47	24	50	28
7	87,5	30	32,5	18	31	40	32
8	87,5	45	32,5	40	38	43	27
9	87,5	45	32,5	17	38	31	31
10	87,5	45	32,5	34	28	87	24
11	87,5	45	32,5	21	33	24	30
12	87,5	45	32,5	29	29	80	25
13	87,5	45	32,5	43	34	34	33
14	87,5	60	32,5	49	37	48	21
15	87,5	45	40	73	42	17	35
16	95	30	25	28	36	53	27
17	95	60	25	25	32	36	29
18	95	45	32,5	31	28	54	29
19	95	30	40	27	26	74	24
20	95	60	40	36	31	48	26

Tablo 6.11 Gliserol veya sorbitol ile plastikleştirilmiş patates nişastası esaslı TPS filmlerinin parlaklık ve pusluluk özellikleri

Deney Koşulu	Sıcaklık [°C]	Süre [dk.]	Plastikleştirici [ağr. %]	Gliserol		Sorbitol	
				Parlaklık	Pusluluk	Parlaklık	Pusluluk
1	65	30	25	16	24	35	25
2	65	60	25	21	17	23	17
3	65	45	32,5	22	20	31	14
4	65	30	40	29	22	23	46
5	65	60	40	28	2	17	20
6	75	45	25	21	20	42	24
7	75	30	32,5	32	18	45	19
8	75	45	32,5	22	20	47	9
9	75	45	32,5	24	19	45	12
10	75	45	32,5	29	18	33	13
11	75	45	32,5	46	23	32	20
12	75	45	32,5	23	23	34	18
13	75	45	32,5	17	21	46	21
14	75	60	32,5	21	13	36	5
15	75	45	40	27	19	34	11
16	85	30	25	19	20	33	11
17	85	60	25	21	22	34	19
18	85	45	32,5	21	12	51	12
19	85	30	40	17	20	48	18
20	85	60	40	24	16	38	11

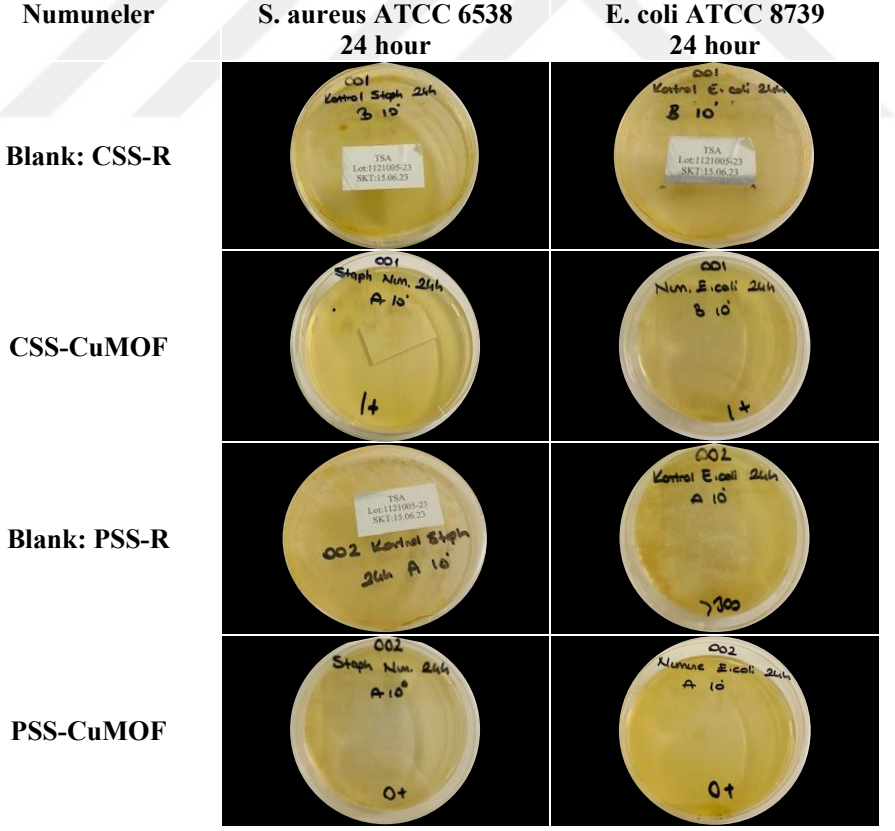
6.1.2.7 Antimikrobiyal Analizler

Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filmlerinin 24 saat sonra S. aureus ve E. coli'ye karşı canlı hücre sayısı (CFU/ml), azalma yüzdesi (%) ve logaritmik azalması-R Tablo 6.12'de, CSS-CuMOF ve PSS- CuMOF'nin S. aureus ve E. coli'ye karşı 24 saat sonraki antibakteriyel aktivite görüntüleri Şekil 6.16'da gösterilmiştir. Mısır nişastası esaslı TPS filmlerinin CuMOF nanokristallerinin kullanımı sonrasında antimikrobiyal etkisi S. aureus ve E. coli için sırasıyla %100 ve %100 azalma gözlenirken, benzer şekilde patates nişastası esaslı TPS filmlerinin CuMOF nanokristallerinin kullanımı sonrasında antimikrobiyal etkisi S. aureus ve E. coli

için sırasıyla %100 ve %99,91 azalma meydana gelmiştir. Elde edilen sonuçlara göre CuMOF nanokristallerinin S. aureus ve E. coli için yüksek oranda antimikrobiyal etkiye sahip olduğu ortaya çıkmıştır.

Tablo 6.12 Mısır ve patates nişastası esaslı TPS filimlerinin 24 saat sonra S. aureus ve E. coli'ye karşı canlı hücre sayısı (CFU/ml), azalma yüzdesi (%) ve logaritmik azalması-R

Test Organizması	Numune	24 saat sonra koloni sayısı		
		Canlı Bakteri Sayısı [CFU/ml]	Azalma Yüzdesi [%]	Logaritmik Azalma-R
S. aureus ATCC 6538	Blank: CSS-R	$4,5x10^5$	-	-
	CSS-CuMOF	$1,25x10^1$	100	4,56
	Blank: PSS-R	$3,19x10^5$	-	-
	PSS-CuMOF	6,25	100	4,71
E. coli ATCC 8739	Blank: CSS-R	$5x10^5$	-	-
	CSS-CuMOF	$1,88x10^1$	100	4,43
	Blank: PSS-R	$4,88x10^4$	-	-
	PSS-CuMOF	$4,38x10^1$	99,91	3,05



Şekil 6.16 CSS-CuMOF ve PSS- CuMOF'nin S. aureus ve E. coli'ye karşı 24 saat sonraki antibakteriyel aktivitesi

6.1.2.8 CuMOF Nanokristallerinin BET Yüzey Alanı Analizi Sonuçları

Tablo 6.13'te Cu-MOF nanokristalinin BET analizi sonucuna göre 1322,96 m^2/g olarak BET yüzey alanına sahip olduğu ortaya çıkmıştır.

Tablo 6.13 CuMOF nano parçaçıklarının BET analizi

MOF Tipi	BET Yüzey Alanı [m^2/g]	Gözenek Hacmi [cm^3/g]	Ortalama Gözenek Çapı [nm]
CuMOF	1322,96	0,41	3,16

6.1.3 Tapyoka ve Pirinç Nişastası Esaslı Antimikrobiyal TPS Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Bu çalışmanın amacı, çözücü döküm yöntemi kullanarak tapyoka ve pirinç nişastası esaslı yenilebilir antimikrobiyal ambalaj filmleri üretmek ve bu filmlerin mekanik, optik ve bariyer özelliklerini optimize etmektir. Çalışma, farklı nişasta türleri ve plastikleştirici oranlarının süt proteini ve kappa karagenan gibi yardımcı biyopolimerlerle (ko-biyopolimer) birlikte kullanımının filmlerin mekanik dayanımına etkisini incelemektir. Ayrıca, antimikrobiyal etkinliği artırmak amacıyla nisin ve ε-polilisin ajanlarının ayrı ayrı ve birlikte kullanımı ile bu filmlerin antimikrobiyal etkisi değerlendirilmektedir.

Materyal:

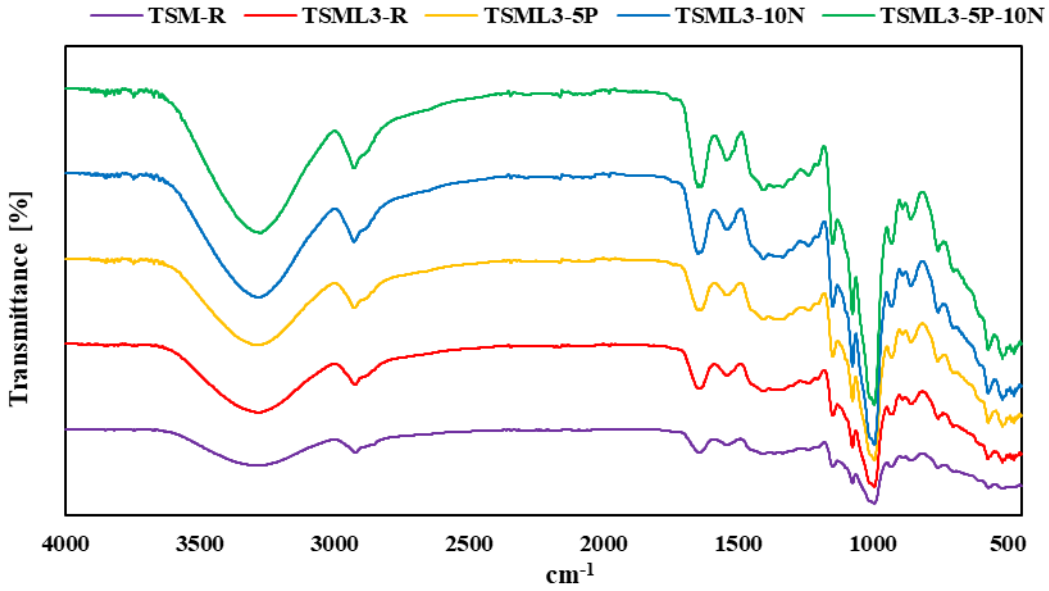
- ***Nişasta Kaynağı:*** Tapyoka nişastası, pirinç nişastası
- ***Plastikleştirici Türleri:*** Sorbitol
- ***Yardımcı biyopolimerler (Ko-biyopolimerler):*** Süt proteini, kappa karagenan
- ***Güçlendirici Ajanlar:*** Lignin
- ***Antimikrobiyaller:*** ε-Polilisin, nisin
- ***Çözücü:*** Su

Metot: Çözelti döküm

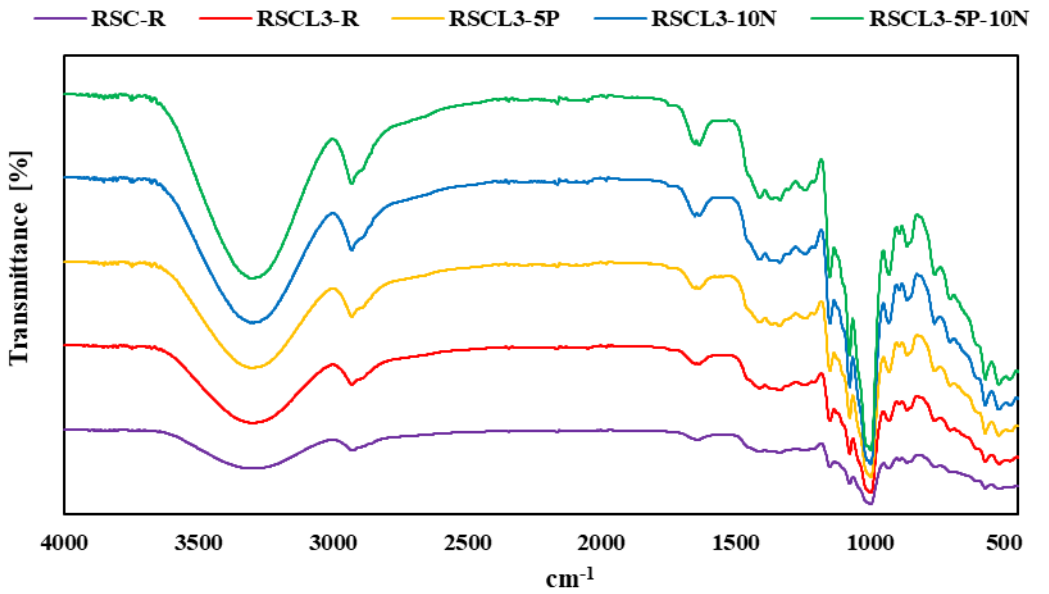
6.1.3.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Sonuçları

Şekil 6.17 ve 6.18'de sunulan tapyoka ve pirinç nişastası esaslı filmlerin FT-IR spektrumunda karakteristik bantlar gözlemlenmiştir. Karakteristik bantlar, nişastanın C-O bağı gerilmesine atfedilen 1000 ile 1200 cm^{-1} arasında gözlenmiştir.

3424 ve 2932 cm^{-1}'deki dalga boyları sırasıyla O-H bağlarının gerilmesine ve titreşimine ve C-H bağlarının asimetrik gerilmesine ve titreşimine karşılık gelmektedir. Ayrıca 1640 cm^{-1}'de bulunan sinyalin nişastadaki bağlı suyun varlığından kaynaklandığı da görülmektedir. [176]



Şekil 6.17 Tapyoka nişastası esaslı TPS filmlerinin (TSM-R, TSML3-R, TSML3-5P, TSML3-10N ve TSML3-5P-10N) FT-IR spektrumları

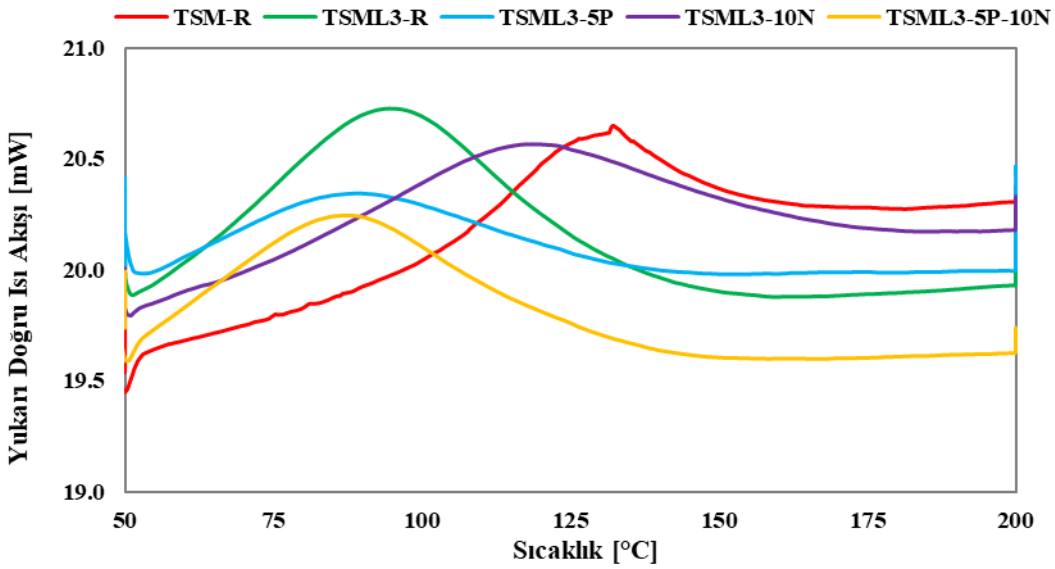


Şekil 6.18 Pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin (RSC-R, RSCL3-R, RSCL3-5P, RSCL3-10N ve RSC3-5P-10N) FT-IR spektrumları

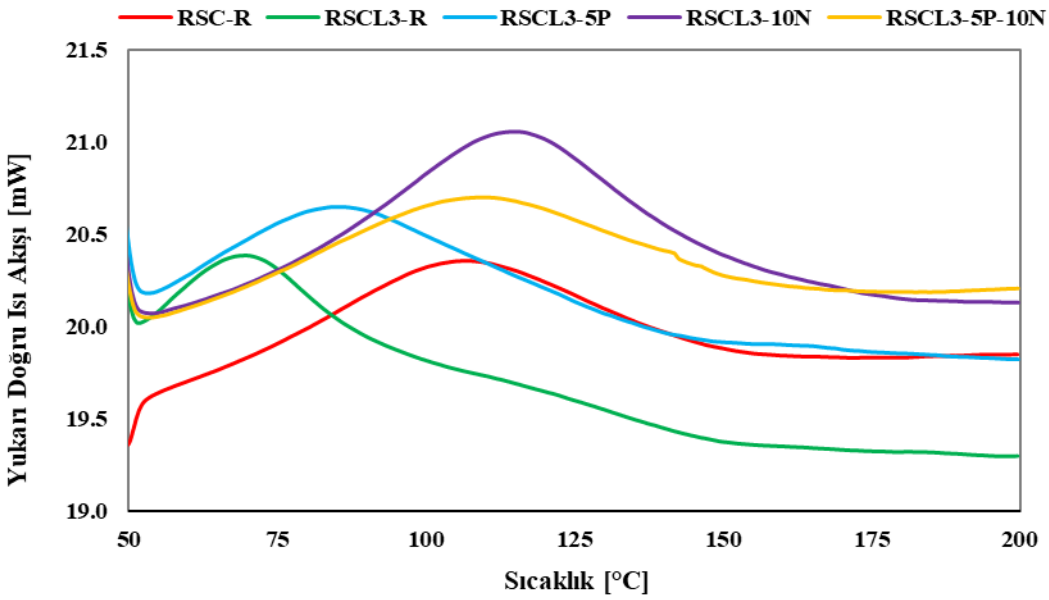
6.1.3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi Sonuçları

Şekil 6.19'da gösterilen tapyoka nişastası esaslı filmlerin DSC spektrumu sonuçlarına göre TSM-R, TSML3-R, TSML3-5P, TSML3-10N ve TSML3-5P-10N filmlerine ait erime pikleri sırasıyla 132, 94, 88, 118 ve 87°C olarak bulunmuştur. Tapyoka/sorbitol/süt protein ile hazırlanan referans TSM-R filmine ait erime sıcaklığı, tapyoka nişastası ile hazırlanan diğer filmlerin erime sıcaklıklarından daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durum, kullanılan diğer katkıların ve antimikrobiyal ajanların varlığında elde edilen filmlerin daha esnek bir film yapısı oluşturduğu sonucunu doğurmuştur.

Şekil 6.20'de sunulan pirinç nişastası esaslı filmlerin DSC spektrumu sonuçlarına göre RSC-R, RSCL3-R, RSCL3-5P, RSCL3-10N ve RSCL3-5P-10N filmlerine ait erime pikleri sırasıyla 106, 69, 84, 114 ve 100°C olarak bulunmuştur. Pirinç/sorbitol/kappa karagenan ile hazırlanan referans RSC-R filmine ait erime sıcaklığı, lignin ve polilisin varlığında pirinç nişastası ile hazırlanan diğer filmlerin erime sıcaklığından daha düşük olduğu için daha esnek bir film yapısına sahip olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.19 Tapyoka nişastası esaslı TPS filmlerinin (TSM-R, TSML3-R, TSML3-5P, TSML3-10N ve TSML3-5P-10N) DSC termogramları



Şekil 6.20 Pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin (RSC-R, RSCL3-R, RSCL3-5P, RSCL3-10N ve RSC3-5P-10N) DSC termogramları

6.1.3.3 Box-Behnken Tasarımı ile Mekanik Özelliklerin Analizi

Tapyoka ve pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin mekanik mukavemeti, kopma mukavemeti (TS), kopma uzaması (EB) ve E-modülü (EM) açısından ölçülmüştür. Seçilen deneysel parametreler (sıcaklık, süre, plastikleştirici oranı ve nişasta türü) tapyoka ve pirinç nişastası esaslı filmler üzerine yapılan önceki araştırmalara dayanmaktadır (Tablo 5.12 ve 5.16). [147-150] Tasarım değişkenlerini kullanarak deney setlerini oluşturmak için Box-Behnken tepki yüzeyi metodolojisi kullanılmıştır. Box-Behnken deneysel tasarımı kullanılarak, her nişasta ve plastikleştirici türü için üç merkez noktasıyla toplamda 15 deney seti belirlenmiştir. Deney seti oluşturulurken Box-Behnken metodolojisine göre değişkenliği ve olası doğrusal olmayanlığı kontrol etmek için tasarıma üç merkez noktası dahil edilmiştir.

Tablo 6.14, Box-Behnken deneysel tasarım matrisini standart sırayla göstermektedir. Üç bağımsız değişken ve üç seviye olduğundan, 3 merkez noktasına sahip 3^3 tam faktöriyel tasarım, 30 işlem kombinasyonu ve iki film formülüne göre toplam 54 işlem kombinasyonu gerekmektedir. Üç merkez noktalı Box-Behnken tasarımının kullanılmasıyla toplam kombinasyon sayısı 30'a düşürülmüştür. Deneysel sonuçlar Minitab® 20 İstatistiksel Yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir.

Tablo 6.14 Tapyoka ve pirinç nişastası esaslı filmler için deneysel tasarım matrisi

Deney Sayısı	Sıcaklık [°C]	Süre [dk.]	Plastikleştirici [ağr. %]
1	65	45	25
2	65	30	32,5
3	65	60	32,5
4	65	45	40
5	75	30	25
6	75	60	25
7	75	45	32,5
8	75	45	32,5
9	75	45	32,5
10	75	30	40
11	75	60	40
12	85	45	25
13	85	30	32,5
14	85	60	32,5
15	85	45	40

Nişasta esaslı filmlerin esnekliğini ve işlenebilirliğini artırmak için daha önce yapılan çalışma baz alınarak sorbitol kullanılmıştır. Kullanılan plastikleştirici polimer zincirleri arasındaki mesafeyi artırarak kompozitlerin biyolojik olarak parçalanabilirliğini sağlamıştır. Polimer zincirleri arasındaki artan serbest hacim sayesinde polimer zincirlerinin serbestçe hareket etmesine yardımcı olmuştur. Böylelikle filmlere daha düşük T_g ve eriyik viskozitesi kazandırmıştır. Nişasta esaslı filmlerin işlevsel özellikleri, hidroksil grupları gibi bu plastikleştiricilerin moleküler yapısından etkilenmektedir. Çalışmamızda kullanılan sorbitol, daha büyük moleküler yapısı nedeniyle daha fazla OH bağı kurma yeteneği kazandırmıştır. Bu durum, filme daha yüksek bir kopma mukavemeti kazanmasını sağlamıştır. [6] Şekil 6.21 a-b'de, nişasta esaslı TPS filmleri için mekanik test sonuçlarını göstermektedir. Pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin mekanik ölçüm sonuçlarının tapyoka nişastası esaslı filmlerden daha iyi olduğu bulunmuştur. Güçlendirici ajan olarak kullanılan lignin, biyokompozit filmlerin mekanik özelliklerini beklendiği gibi iyileştirmemiştir. Deneyler sonucunda tasarım matrisi merkez noktasında (x_1: 75 [°C], x_2: 45 [dk.] ve x_3: 32,5 [%]) hemen hemen aynı sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 6.21 a-b). Bu, verilerin tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir.

Kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülü'nün deneysel sonuçları kullanılarak, TSM-R ve PSC-R filmleri için öngörülen optimum çalışma parametrelerini belirlemek amacıyla tepki optimizasyonu tasarımı gerçekleştirilmiştir. Tüm nişasta esaslı TPS filmlerinin mekanik sonuçları göz önünde bulundurularak kopma mukavemeti ve kopma uzaması sonuçları çok düşük olduğundan optimizasyon yaparken hedef değeri olarak en üst limit seçilmiştir. EM değeri için ise esnek ambalaj hedefleri doğrultusunda 500 MPa olarak hedef değeri seçilmiştir. Tapyoka ve pirinç nişastası için Box Behnken tepki yüzeyi tasarımı değerleri Tablo 6.15 ve 6.16'da gösterilmiştir. Yapılan optimizasyon sonucuna göre tapyoka ve pirinç nişastası için esaslı TPS filmleri için optimum deneysel çalışma koşullarındaki mekanik mukavemet sonuçları Tablo 6.17 ve 6.18'de gösterilmiştir.

Tablo 6.15 Tapyoka nişastası esaslı filmler için Box Behnken tepki optimizasyonu tasarımı

Yanıt	Hedef	Düşük	Hedef	Yüksek
E-modülü [MPa]	Hedef Değer	112	500	1123
Kopma uzaması [%]	Maksimum	1	4	-
Kopma mukavemeti [MPa]	Maksimum	1	11	-

Tablo 6.16 Pirinç nişastası esaslı filmler için Box Behnken tepki optimizasyonu tasarımı

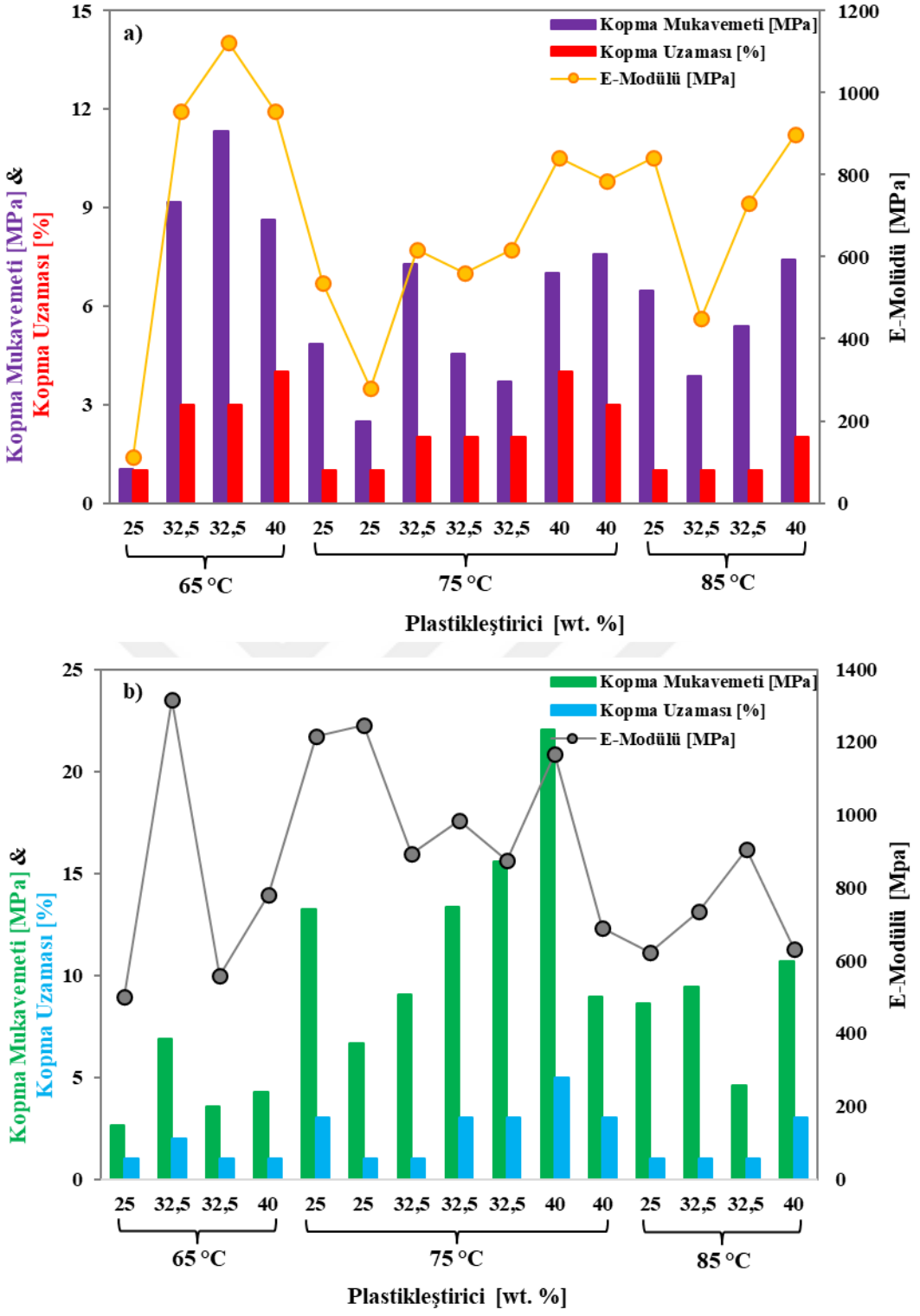
Yanıt	Hedef	Düşük	Hedef	Yüksek
E-modülü [MPa]	Hedef Değer	450	500	1316
Kopma uzaması [%]	Maksimum	1	5	-
Kopma mukavemeti [MPa]	Maksimum	3	22	-

Tablo 6.17 Tapyoka nişastası esaslı filmler için yanıt optimizasyonu

Sıcaklık [°C]	Süre [dk.]	Plastikleştirici [ağr. %]	E-Modülü [MPa]	Kopma Uzaması [%]	Kopma Mukavemeti [MPa]	Bileşik Arzu Edilebilirlik
65	45	40	842	4	8	0,66

Tablo 6.18 Pirinç nişastası esaslı filmler için yanıt optimizasyonu

Sıcaklık [°C]	Süre [dk.]	Plastikleştirici [ağr. %]	E-Modülü [MPa]	Kopma Uzaması [%]	Kopma Mukavemeti [MPa]	Bileşik Arzu Edilebilirlik
75	45	40	897	3	13	0,55

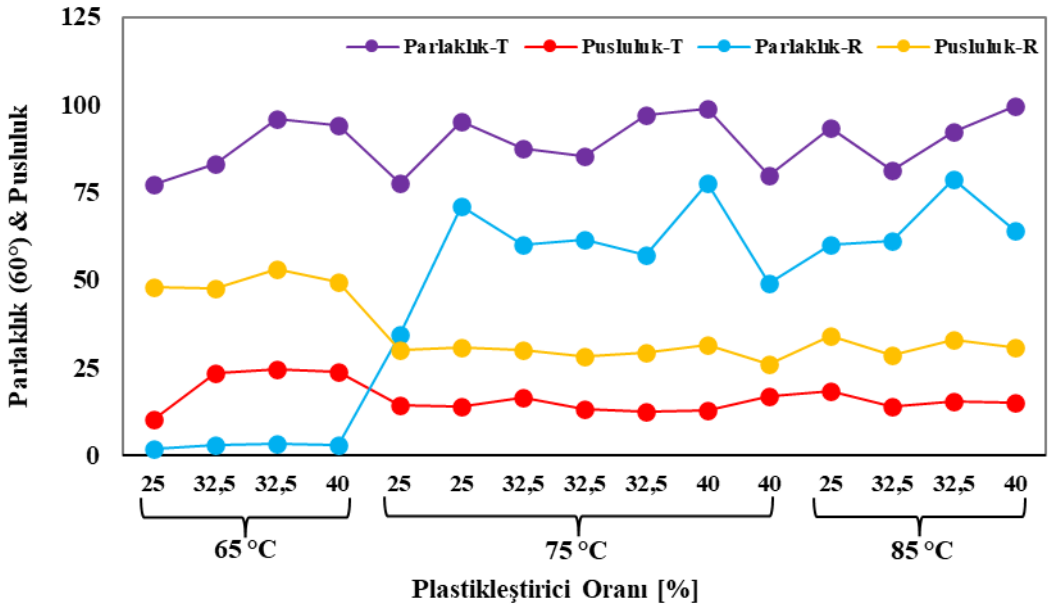


Şekil 6.21 a) Tapyoka ve b) pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin mekanik özellikleri

6.1.3.4 Optik Test Sonuçları

Box-Behnken deneysel matrisine dahil edilen tapyoka ve pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin şeffaflık ve pusluluğunu içeren optik özellikleri Şekil 6.22'de

gösterilmektedir. Tüm filmler şeffaf ve homojen bir görünüme sahiptir. Yapılan çalışmalara göre, tapyoka nişastası esaslı filmlerin pusluluğu daha düşük ve daha parlakken, pirinç nişastası esaslı filmlerin ise 65°C üzeri sıcaklıklarda daha düşük pusluluk ve daha parlak filmler elde edilmiştir. Genel olarak, nişasta kaynağı ne olursa olsun film pusluluğu artan proses sıcaklığı ile istenilen daha düşük seviyelere ulaşmıştır. Elde edilen optik özelliklere göre tapyoka nişastası esaslı filmlerin pirinç nişastasına göre yenilenebilir film özellikleri açısından daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.22 Tapyoka ve pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin optik özellikleri

6.1.3.5 Oksijen Geçirgenlik Testleri

Tapyoka ve pirinç nişastası esaslı yenilenebilir filmlerin su buharı bariyeri özelliği bulunamamıştır. Oksijen geçirgenlik hızı (OTR) testleri sonucunda, takviye edici ajan olarak kullanılan lignin, beklendiği gibi biyokompozit filmlerin oksijen bariyeri özelliklerini iyileştirmemiştir (Tablo 6.19).

Tablo 6.19 Optimum deneysel parametrelerde hazırlanan tapyoka ve pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin oksijen geçirgenlik hızı değerleri

Numune Kodu	Nişasta Türü	Deneysel Parametreler			OTR [cc/m^2.day] @ (23 °C, 0RH)
		T [°C]	Süre [dk.]	Plastikleştirici Oranı [ağr. %]	
TSM-R	Tapyoka	65 °C	45 dk.	%40	362
TSML-R					331
TSML-5P					312
TSML-10N					325
TSML-5P-10N					301
RSC-R	Pirinç	75 °C	45 dk.	%40	376
RSCL3-R					350
RSCL3-5P					311
RSCL3-10N					330
RSCL3-5P-10N					295

6.1.3.6 Antimikrobiyal Analizler

Tablo 6.20'de, tapyoka ve pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin 24 saat sonra S. aureus ve E. coli'ye karşı canlı hücre sayısı (CFU/ml), azalma yüzdesi (%) ve logaritmik azalması-R gibi koloni sayım sonuçları gösterilmiştir. Tapyoka ile yapılan çalışmalarda, ε-polilisinin E. coli ve S.aureus mikroorganizmalarına karşı antibakteriyel etkisinin olduğu, nisinin ise sadece S.aureus'a karşı etkili olduğu belirlenmiştir. ε-polilisinin ve nisinin birlikte kullanılması durumunda, sadece S.aureus'a karşı sinerjik antibakteriyel etki göstermiştir. Pirinç ile yapılan çalışmalarda ise, ε-polilisinin ve nisinin ayrı ayrı kullanıldığında yeterli antibakteriyel etkiye sahip olmadığı bulunmuştur. ε-polilisin ve nisin birlikte kullanıldığında, S.aureus'a karşı antibakteriyel etkisi artmış ve E. coli üzerinde ise sinerjik antibakteriyel etkisi olduğu ortaya çıkmıştır.

Tablo 6.20 Tapyoka ve pirinç nişastası esaslı TPS filmlerinin 24 saat sonra S. aureus ve E. coli'ye karşı koloni sayım sonuçları

Test Organizması	Numune Kodu	24 saat sonra koloni sayısı		
		Canlı Bakteri Sayısı [CFU/ml]	Azalma Yüzdesi [%]	Logaritmik Azalma-R
S. aureus ATCC 6538	Blank: TSML-R	$3,44x10^5$	-	-
	TSML-5P	$4,13x10^4$	88,00	0,92
	TSML-10N	$9,38x10^2$	99,73	2,56
	TSML-5P-10N	$1,88x10^2$	99,95	3,26
	Blank: RSCL-R	$1,09x10^5$	-	-
	RSCL-5P	$6,19x10^4$	43,43	0,25
	RSCL-10N	$1,01x10^5$	7,43	0,03
	RSCL-5P-10N	$5,25x10^4$	52,00	0,32
E. coli ATCC 8739	Blank: TSML-R	$9,25x10^5$	-	-
	TSML-5P	$2,94x10^2$	99,97	3,50
	TSML-10N	$5,38x10^5$	41,89	0,24
	TSML-5P-10N	$3,25x10^5$	64,86	0,45
	Blank: RSCL-R	$1,28x10^2$	-	-
	RSCL-5P	$6,13x10^4$	52,20	0,32
	RSCL-10N	$1,09x10^5$	14,63	0,07
	RSCL-5P-10N	$1,31x10^3$	98,98	1,99

6.1.4 Antimikrobiyal TPS/PBAT Esaslı Biyobozunur Ambalaj Filmlerinin Farklı Biyopolimer Matrisleri ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Bu çalışmanın amacı, çözelti döküm yöntemi kullanarak ticari TPS/PBAT esaslı biyopolimer harmanı, diğer ticari biyopolimerlerle aynı harman oranlarında birleştirerek biyobozunur ambalaj filmleri üretmek ve bu filmlerin mekanik, bariyer ve antimikrobiyal özelliklerini iyileştirmektir. Çalışma kapsamında, filmlerin biyopolimer matrisi içindeki değişimini incelemek amacıyla trietil sitrat (TEC) ve polietilen glikol 4000 (PEG 4000) plastikleştiricileri eklenmiştir. Mekanik dayanım ve oksijen/su buharı geçişi özelliklerini geliştirmek için selüloz nano kristalleri (CNCs) ve talk kullanılmıştır. Ayrıca, antimikrobiyal özellik kazandırmak amacıyla 2-fenoksi etanol ve bromheksin hidroklorür (HCl) antimikrobiyal ajanları filmlere entegre edilmiştir.

Materyal:

- ***Biyopolimer:*** TPS/PBAT esaslı ticari harman, TPS esaslı ticari harman-1, TPS esaslı harman-2, PLA esaslı ticari harman, PCL, PLA, BioPBS, PHBV
- ***Plastikleştirici Türleri:*** Trietilen sitrat-1 (TEC-1), polietilen glikol (PEG 4000)
- ***Güçlendirici Ajanlar:*** Selüloz nano kristalleri (CNCs), talk
- ***Antimikrobiyaller:*** 2-Fenoksi etanol, bromheksin HCl
- ***Çözücü:*** Kloroform

Metot: Çözelti döküm

6.1.4.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Sonuçları

Şekil 6.23 ve 6.24'te TPS/PBAT (R) esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin kullanılan plastikleştirici, katkı ve antimikrobiyal türlerine göre film yapısının özelliği FT-IR spektroskopisi ile araştırılmıştır.

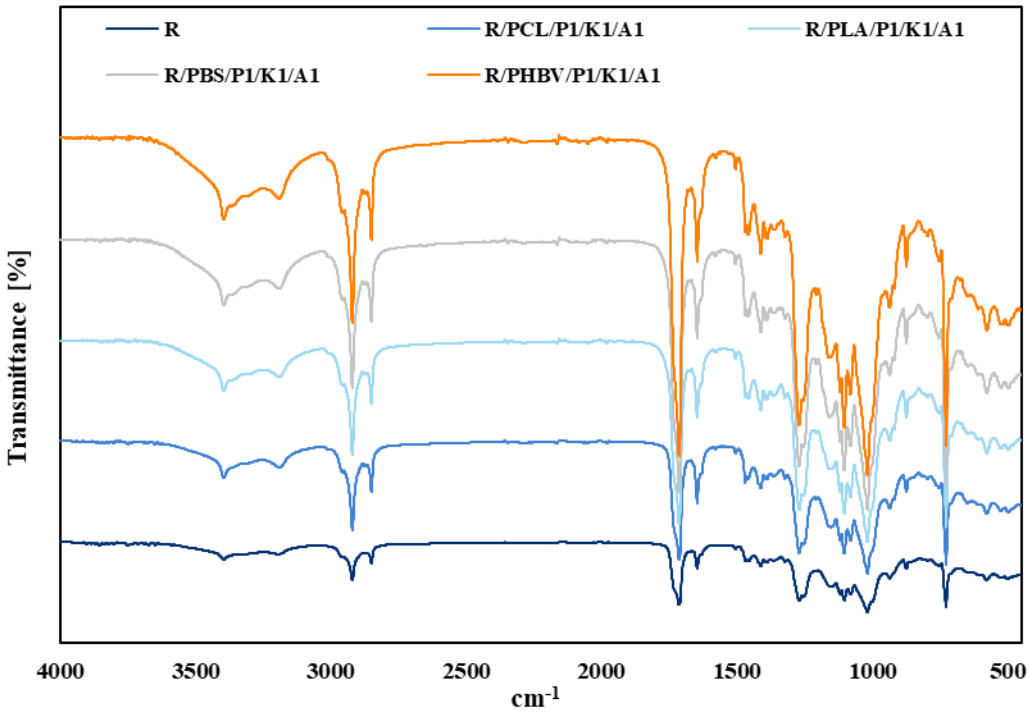
PCL'nin C–H hidroksil gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilmeleri sırasıyla 2940 ve 1860 cm^{-1}'tir. PCL'nin –C=O– ester karbonil grubunun gerilme titreşimleri ve –C–O–C– simetrik gerilmeleri sırasıyla 1722 ve 1160 cm^{-1}'tir.

BioPBS'nin C–H bağının gerilmesi ve C=O gerilme titreşimi sırasıyla 2947 ve 1716 cm^{-1}'tir. BioPBS'nin –COO– bağının gerilme titreşimi ve C–O–C gerilme titreşimi sırasıyla 1341 ve 1158 cm^{-1}'tir.

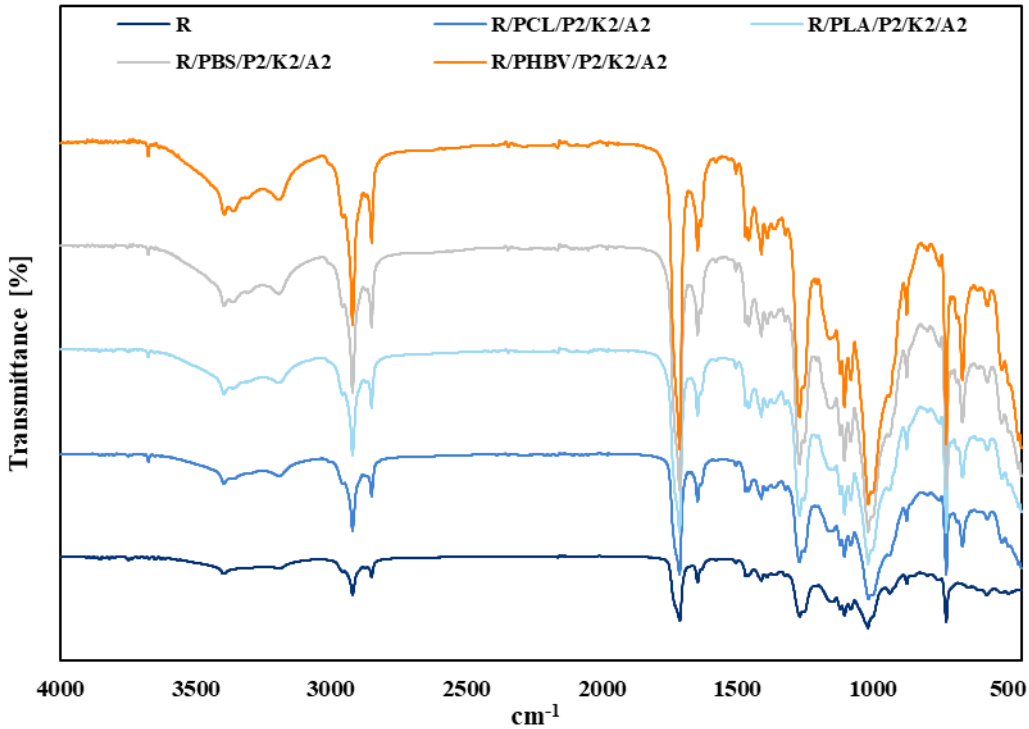
PLA'nın ester karbonil grubunun gerilme titreşimleri, $–CH_3$ asimetrik titreşimleri, $–CH_3$ simetrik titreşimleri ve C–O bağ titreşimleri sırasıyla 1746, 2995, 2946 ve 1080 cm^{-1}'tir.

PHBV'nin C–O gruplarının doymuş ester bağı ve ($–CH_3$) grubunun titreşiminin gerilme ve bükülme modu sırasıyla 1283, 1383 ve 1449 cm^{-1}'tir. PHBV'nin –CH,

C=O ve –OH bağı titreşimleri sırasıyla 2930, 1727 ve 3429 cm^{-1}'tir.



Şekil 6.23 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R, R/PCL/P1/K1/A1, R/PLA/P1/K1/A1, R/BioPBS/P2/K2/A2, R/PHBV/P1/K1/A1) FT-IR spektrumları



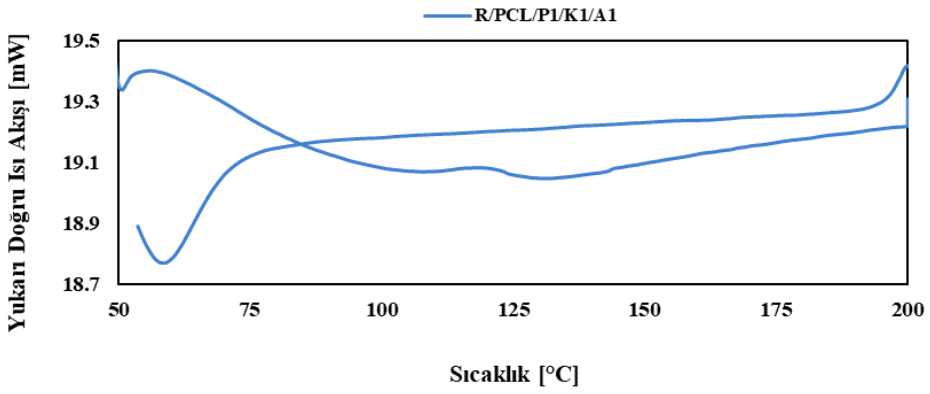
Şekil 6.24 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R, R/PCL/P2/K2/A2, R/PLA/P2/K2/A2, R/BioPBS/P2/K2/A2, R/PHBV/P2/K2/A2) FT-IR spektrumları

6.1.4.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi Sonuçları

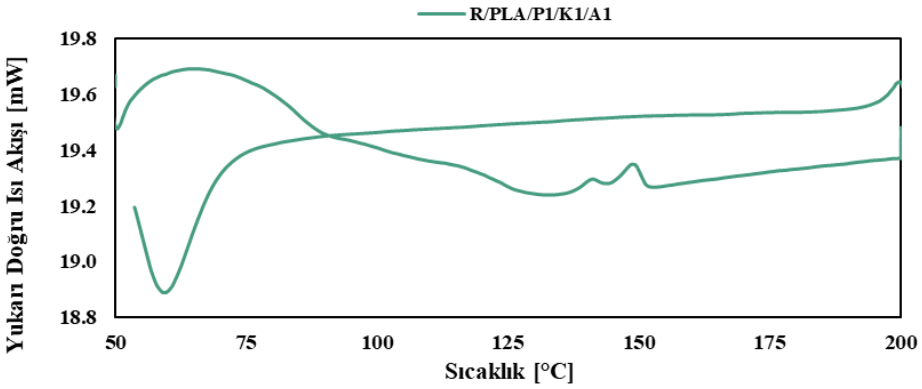
Film yapılarında kullanılan polimerlere ait camsı geçiş sıcaklıkları ilgili firmaların TDS dokümanındaki değerler literatürle eşleştirme yapılarak aşağıdaki gibi verilmiştir. [177-182] Polimerlerin DSC analizi Perkin Elmer 4000 cihazı kullanılarak 50-200°C aralığında 5 °C/dk ısıtma ve 10 °C/dk soğutma hızında yapılmıştır. Cihazın soğutma aparatı bulunmadığı için sıfırın altındaki sıcaklıklarda ölçüm yapılamamıştır. PLA ve BioPBS hariç diğer biyopolimerlere ait camsı geçiş sıcaklığı ölçüm aralığı dışında kaldığı için Şekil 6.25-6.32'deki DSC grafiklerinde gösterilememiştir.

Tüm biyopolimerlere ait erime ve kristalizasyon pikleri Şekil 6.25-32'de gösterilmiştir. Abderrahim, B. ve arkadaşlarının 2015 yılındaki yaptıkları çalışmada ön erime bükülmesi 100 °C'de gerçekleşmiştir. Yaptığımız DSC analizinde aynı pik 98 °C olarak gözlemlenmiştir (Şekil 6.27).

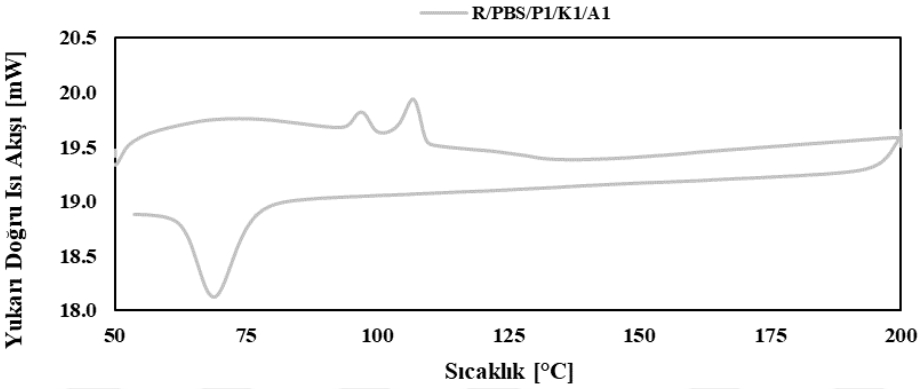
- TPS T_g:>-50°C T_m: 110-120°C
- PBAT T_g: -33°C T_m: 125-130°C
- PCL T_g: -60°C T_m: 58-60°C
- PLA T_g: 60°C T_m: 155°C
- BioPBS T_g: 62.5°C T_m: 115°C
- PHBV T_g: >-5°C T_m: 170-180°C



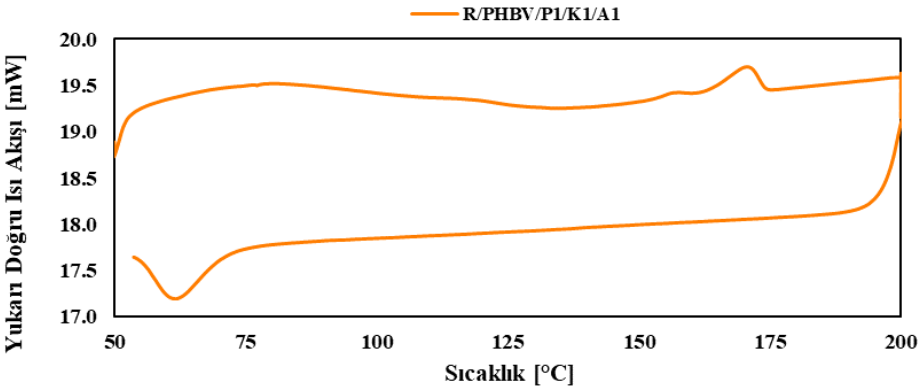
Şekil 6.25 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R/PCL/P1/K1/A1) DSC termogramları



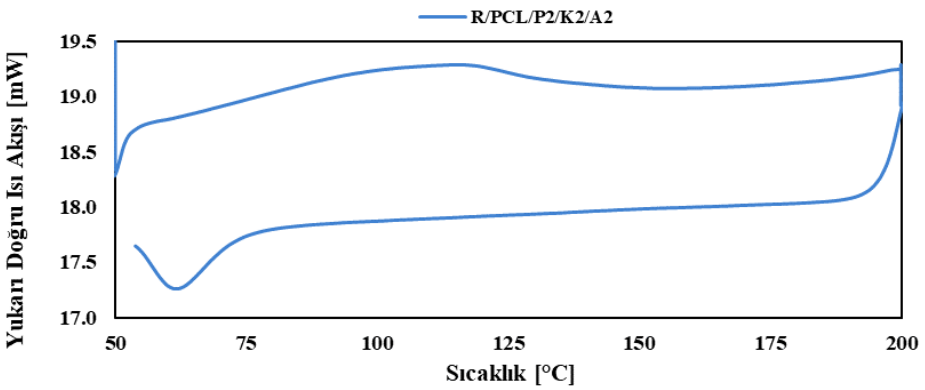
Şekil 6.26 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R/PLA/P1/K1/A1) DSC termogramları



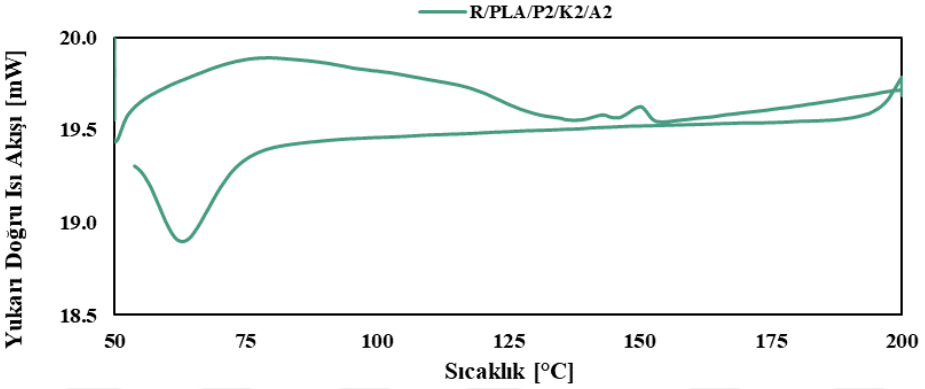
Şekil 6.27 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R/BioPBS/P1/K1/A1) DSC termogramları



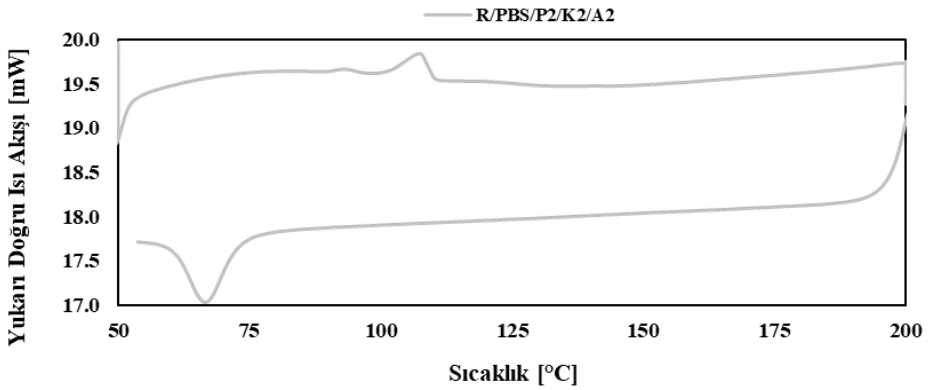
Şekil 6.28 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R/PHBV/P1/K1/A1) DSC termogramları



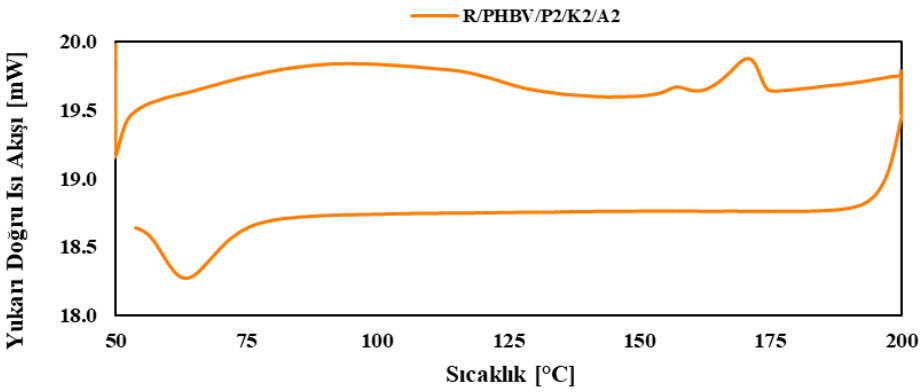
Şekil 6.29 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R/PCL/P2/K2/A2) DSC termogramları



Şekil 6.30 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R/PLA/P2/K2/A2) DSC termogramları



Şekil 6.31 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R/BioPBS/P2/K2/A2) DSC termogramları



Şekil 6.32 TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin (R/PHBV/P2/K2/A2) DSC termogramları

6.1.4.3 Mekanik Test Sonuçları

TPS/PBAT esaslı ticari biyopolimer harmanlarının PCL, PLA, BioPBS ve PHBV ile aynı harman oranlarındaki TEC ve PEG 4000 plastikleştiricisi ile oluşturulan biyopolimer harman filmlerinin mekanik sonuçları Şekil 6.33 a-b'de gösterilmiştir. Çalışmalar sırasında kullanılan biyopolimer, katkı, plastikleştirici ve antimikrobiyal bilgisini içeren biyopolimer matrisi Tablo 5.21'de gösterilmiştir.

TEC plastikleştiricisiyle yapılan TPS/PBAT esaslı ticari biyopolimer harmanlarının PCL, PLA, BioPBS ve PHBV ile aynı harman oranlarındaki filmlerinin mekanik sonuçları için:

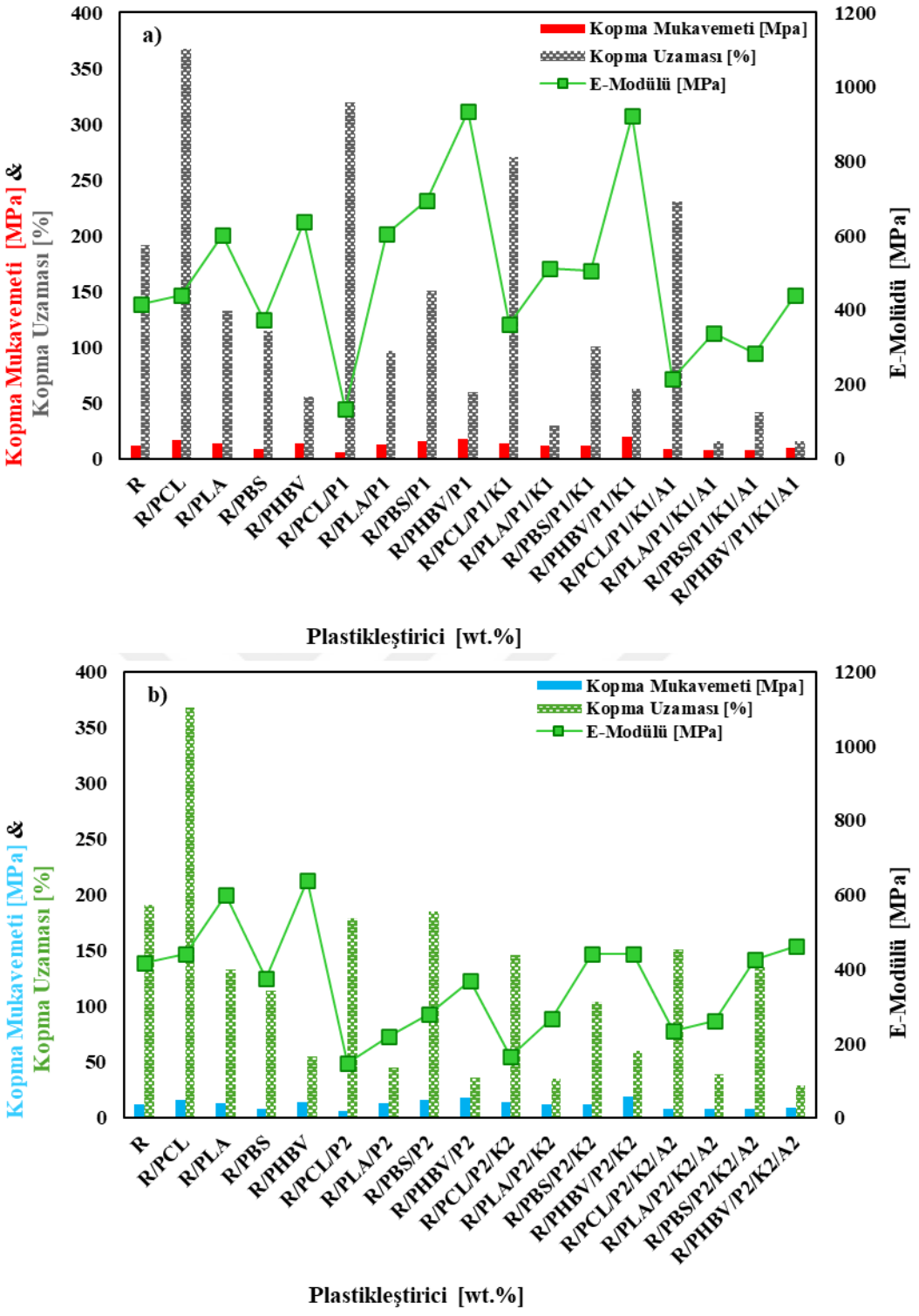
- En yüksek çekme mukavemeti PHBV'nin varlığında
- Kopma anındaki en yüksek uzama PCL'de varlığında
- En yüksek E-modülü PHBV varlığında

bulunmuştur.

PEG 4000 plastikleştiricisiyle yapılan TPS/PBAT esaslı ticari biyopolimer harmanlarının PCL, PLA, BioPBS ve PHBV ile aynı harman oranlarındaki filmlerinin mekanik sonuçları için:

- En yüksek çekme mukavemeti PHBV'nin varlığında
- Kopma anındaki en yüksek uzama PCL'de varlığında
- En yüksek E-modülü PHBV varlığında

bulunmuştur.

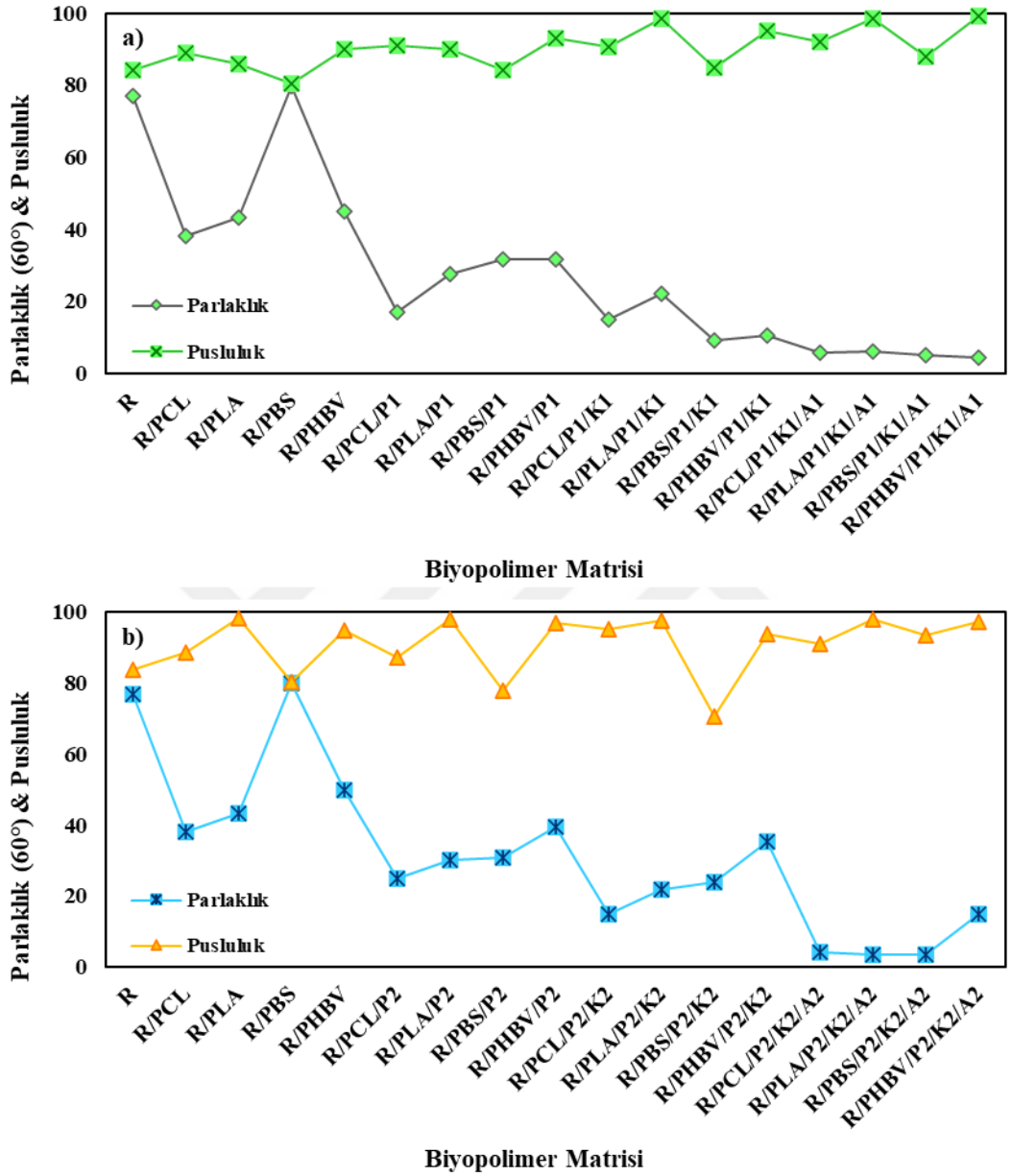


Şekil 6.33 a) TEC ve b) PEG plastikleştiricisi varlığında TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin mekanik özellikleri

6.1.4.4 Optik Test Sonuçları

Yapılan test sonuçlara göre tüm filmlerin pusluluk değeri %100'e yakın gelmiştir (Şekil 6.34 a-b). Bu değerler filmlerin şeffaf değil opak olduğunu göstermektedir. Tüm filmlerin parlaklık değerleri TPS/PBAT referans filmi hariç %65'in altında

çıkmıştır. Esnek ambalaj sektöründe film özelliklerine göre parlak bir ambalajın min. 65 ve üzerinde olması gerekmektedir. Parlaklık beklentisi olmayan filmler için bu değer 65'in altında olabilmektedir.



Şekil 6.34 a) TEC ve b) PEG plastikleştiricisi varlığında TPS/PBAT esaslı biyobozunur ambalaj filmlerinin optik özellikleri

6.1.4.5 Oksijen Geçirgenliği Test Sonuçları

TPS esaslı filmlerde nem bariyeri çok yüksek olduğu için su buharı geçirgenliği testi (water vapour trasmission rate: WVTR) yapılmamıştır. Bu nedenle, TPS/PBAT esaslı filmlerin oksijen bariyer özelliklerini belirlemek amacıyla oksijen geçirgenlik hızı (oxygen transmisson rate: OTR) testleri yapılmıştır.

Yapılan OTR test sonuçlarına göre TPS/PBAT esaslı filmlere PCL, BioPBS ve PHBV biyopolimerleri; TEC ve PEG 4000 plastikleştiricileri; selüloz nano kristal ve talk katkıları özelinde yapılan kıyaslama aşağıdaki gibidir:

Biyopolimer özelinde kıyaslama:

- BioPBS>PHBV>PLA>PCL

Plastikleştiriciler özelinde kıyaslama:

- TEC>PEG

Katkılar özelinde kıyaslama:

- CNC>T

Elde edilen tüm oksijen bariyerine ait sonuçlar Tablo 6.21'de verilmiştir.

Tablo 6.21 TPS/PBAT esaslı TPS filmlerinin oksijen geçirgenlik hızları

Polimer Matrisi	Plastikleştirici Türü	Güçlendirici Ajan	OTR [cc/m^2.day] [23 °C, 0RH]
R/PCL/P1	TEC-1	CNCs	537
R/PLA/P1			182
R/BioPBS/P1			92
R/PHBV/P1			353
R/PCL/P1/K1			431
R/PLA/P1/K1			126
R/BioPBS/P1/K1			72
R/PHBV/P1/K1			332
R/PCL/P2	PEG 4000	Talk	663
R/PLA/P2			558
R/BioPBS/P2			178
R/PHBV/P2			202
R/PCL/P2/K2			456
R/PLA/P2/K2			348
R/BioPBS/P2/K2			124
R/PHBV/P2/K2			181

6.1.4.6 Antimikrobiyal Analizler

Antimikrobiyal testleri ISO 22196 standardına göre yapılmış olup, en etkili antimikrobiyal ajan 2-fenoksi etanol ve antimikrobiyal ajanın en etkili olduğu mikroorganizma ise S. aureus olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen tüm filmlerin antimikrobiyal sonuçları Tablo 6.22 ve 6.23'te gösterilmiştir.

Tablo 6.22 TPS/PBAT esaslı filmlerin (R/PCL/P1/K1/A1, R/PLA/P1/K1/A1, R/BioPBS/P1/K1/A1 ve R/PHBV/P1/K1/A1) 24 saat sonunda S. aureus ve E. coli'ye karşı koloni sayım sonuçları

Test Organizması	Numune Kodu	24 saat sonra koloni sayısı		
		Canlı Bakteri Sayısı [CFU/ml]	Azalma Yüzdesi [%]	Logaritmik Azalma-R
S. aureus ATCC 6538	Blank: R/PCL/P1/K1	$2,69x10^4$	-	-
	R/PCL/P1/K1/A1	$1,2x10^4$	55,35	0,35
	Blank: R/PLA/P1/K1	$1,18x10^4$	-	-
	R/PLA/P1/K1/A1	$6,63x10^3$	43,62	0,25
	Blank: R/BioPBS/P1/K1	$7,44x10^4$	-	-
	R/BioPBS/P1/K1/A1	$3,69x10^3$	95,04	1,30
	Blank: R/PHBV/P1/K1	$1,12x10^4$	-	-
	R/PHBV/P1/K1/A1	$6,13x10^3$	45,25	0,26
E. coli ATCC 8739	Blank: R/PCL/P1/K1	$4,88x10^4$	-	-
	R/PCL/P1/K1/A1	$1,13x10^4$	76,92	0,64
	Blank: R/PLA/P1/K1	$6,06x10^4$	-	-
	R/PLA/P1/K1/A1	$3,5x10^4$	42,27	0,24
	Blank: R/BioPBS/P1/K1	$7,8x10^4$	-	-
	R/BioPBS/P1/K1/A1	$1,69x10^4$	78,57	0,67
	Blank: R/PHBV/P1/K1	$8,44x10^4$	-	-
	R/PHBV/P1/K1/A1	$4,94x10^4$	41,48	0,23

Tablo 6.23 TPS/PBAT esaslı filmlerin (R/PCL/P2/K2/A2, R/PLA/P2/K2/A2, R/BioPBS/P2/K2/A2 ve R/PHBV/P2/K2/A2) 24 saat sonunda S. aureus ve E. coli'ye karşı koloni sayım sonuçları

Test Organizması	Numune Kodu	24 saat sonra koloni sayısı		
		Canlı Bakteri Sayısı [CFU/ml]	Azalma Yüzdesi [%]	Logaritmik Azalma-R
S. aureus ATCC 6538	***Blank:*** R/PCL/P2/K2	$8{,}88x10^3$	-	-
	R/PCL/P2/K2/A2	$7{,}69x10^3$	13,38	0,06
	Blank: R/PLA/P2/K2	$2{,}00x10^4$	-	-
	R/PLA/P2/K2/A2	$1{,}63x10^4$	18,75	0,09
	Blank: R/BioPBS/P2/K2	$4{,}06x10^4$		
	R/PBS/P2/K2/A2	$1{,}75x10^4$	56,92	0,37
	Blank: R/PHBV/P2/K2	$5{,}06x10^4$		
	R/PHBV/P2/K2/A2	$7{,}56x10^4$	85,06	0,83
E. coli	***Blank:*** R/PCL/P2/K2	$5{,}25x10^4$	-	-
	R/PCL/P2/K2/A2	$4{,}31x10^4$	17,86	0,09
	Blank: R/PLA/P2/K2	$1{,}25x10^4$	-	-
	R/PLA/P2/K2/A2	$7{,}44x10^4$	40,50	0,23
	Blank: R/BioPBS/P2/K2	$1{,}38x10^4$	-	-
	R/BioPBS/P2/K2/A2	$1{,}12x10^4$	18,64	0,09
	Blank: R/PHBV/P2/K2	$4{,}25x10^4$	-	-
	R/PHBV/P2/K2/A2	$3{,}31x10^4$	22,06	0,11

6.2 Üflemeli Film Ekstrüzyonu Yöntemi ile Hazırlanan Biyobozunur Ambalaj Filmleri

Tez çalışmasının ikinci bölümünde çift vidalı ekstrüder ve/veya tek vidalı ekstrüder yöntemleri kullanılarak tek ve çok katlı biyobozunur filmler ile PHBH/PBAT biyopolimer matrisi mekanik ve bariyer özellikleri açısından incelenmiştir.

6.2.1 Tek ve Çok Katlı Biyobozunur Esnek Ambalaj Filmlerinin Bariyer ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Bu çalışmanın amacı, çift vidalı ekstrüder ve/veya çift vidalı ekstrüder yöntemlerini kullanarak, geleneksel petrol esaslı malzemelerle üretilen kedi/köpek maması ürün grubuna alternatif oluşturabilecek, özellikle bariyer özellikleri geliştirilmiş çevre dostu, çok katlı biyobozunur polimer filmleri geliştirmektir. Bu kapsamda tek vidalı üflemeli film ekstrüderinde referans alınan 100 µm PE film üretimi yapılmıştır.

Sunar® CP101, Ceroflex® FB 3416 ve Bioplast 110 olmak üzere TPS esaslı ticari biyobozunur harmanlar ile Bio-Flex® F 2100 PLA esaslı ticari biyobozunur harman kullanılarak tek vidalı üflemeli film ekstrüderinde üretimi gerçekleştirilmiştir. Uygun plastikleştirici/uyumlaştırıcı katkılar ve proses yardımcıları varlığında biyopolimerlerin ikili veya üçlü harmanları kullanarak biyobozunur film yapıları oluşturulması hedeflemektedir. Böylece filmlerin mekanik ve bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi düşünülmüştür. Ayrıca, oksijen ve nem bariyeri özelliklerine sahip CNCs esaslı solüsyonların kâğıt malzeme üzerine kaplanması ve bu kaplamalı kâğıt ile biyobozunur filmlerin lamine edilmesiyle, elde edilen çok katlı filmlerin bariyer etkisinin değerlendirilmesi planlanmıştır. Çalışma sonunda elde edilen filmler, fiziksel, kimyasal, mekanik, optik ve oksijen/nem geçirgenliği açısından PE referans filmi ile karşılaştırılmıştır.

Materyal:

- ***Biyopolimer:*** TPS esaslı ticari harman-1, TPS esaslı ticari harman-2, TPS esaslı ticari harman-3, PLA esaslı ticari harman, PCL, PLA, PBAT, BioPBS, BioPBSA, PHA
- ***Plastikleştirici/uyumlaştırıcı/polimerik zincir uzatıcı katkılar:*** PLA zincir uzatıcısı, adipik asit
- ***Proses İşleme Yardımcıları:*** Erucamide, behenamide
- ***Bariyer Kaplama Solüsyonları:*** Oksijen bariyeri kaplama solüsyonu, nem bariyeri kaplama solüsyonu
- ***Tutkal:*** Kompost tutkal
- ***Kâğıt:*** Kâğıt

Metot: Çift vidalı ve/veya tek vidalı ekstrüzyon

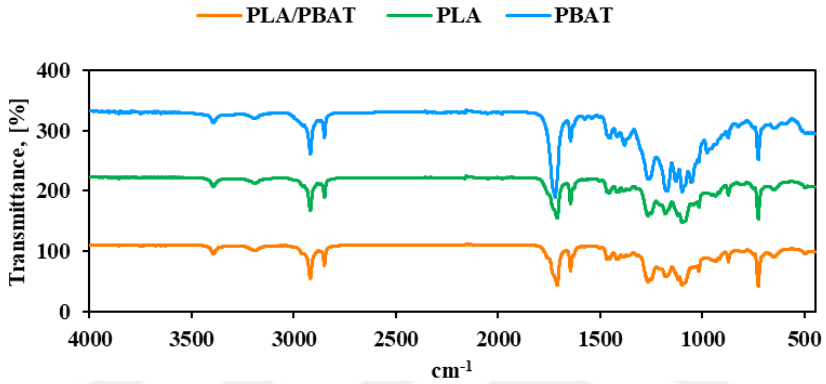
6.2.1.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizleri

PLA'nın FT-IR spektrumunda belirgin şekilde ~1750 cm^{-1} ester karbonil gerilme piki ve 1180-1080 cm^{-1} arası ester C–O–C gerilme piki bulunmaktadır (Şekil 6.35).

PBAT'ın FT-IR spektrumunda ise hem ester karbonil (1710-1730 cm^{-1}), hem aromatik halka (1500-1600 cm^{-1}) ve aromatik halka C–H bükülme (720 cm^{-1}) pikleri belirgindir. Bu aromatik pikler, PBAT'ın tereftalat ünitesine özgüdür ve PLA spektrumundan ayırt edilmesini sağlar (Şekil 6.35).

PLA/PBAT harman filmlerinde ise her iki polimerin karakteristik pikleri bir arada görülür. Harmanın bileşim oranına bağlı olarak ester karbonil piki (1750 cm^{-1} PLA'ya, 1710-1730 cm^{-1} PBAT'a ait) ve aromatik halka piklerinin yoğunlukları değişmektedir. FT-IR spektrumu, harmandaki her iki polimerin varlığını ve oranını analiz etmek için kullanılır (Şekil 6.35).

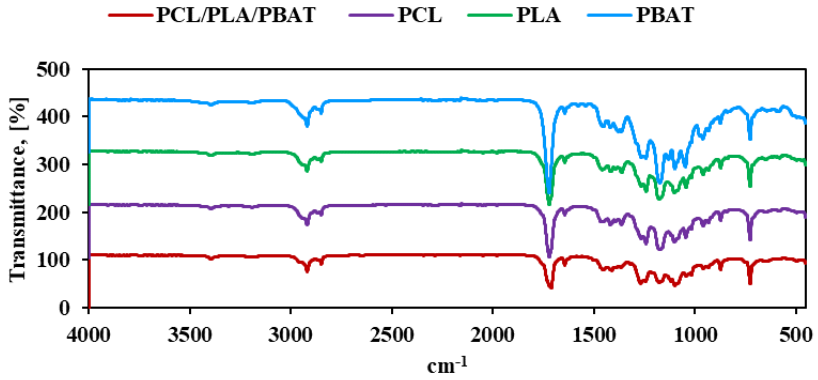
Ayrıca, harman filmlerde pik yoğunluklarında veya pik pozisyonlarında hafif kaymalar veya yeni etkileşimlere bağlı pik değişimleri görülebilir. Bu durum, polimerler arası fizikokimyasal etkileşimlerin göstergesidir.



Şekil 6.35 PLA/PBAT ikili biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrumları

Şekil 6.36'da gösterilen PCL/PLA/PBAT biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrum pikleri;

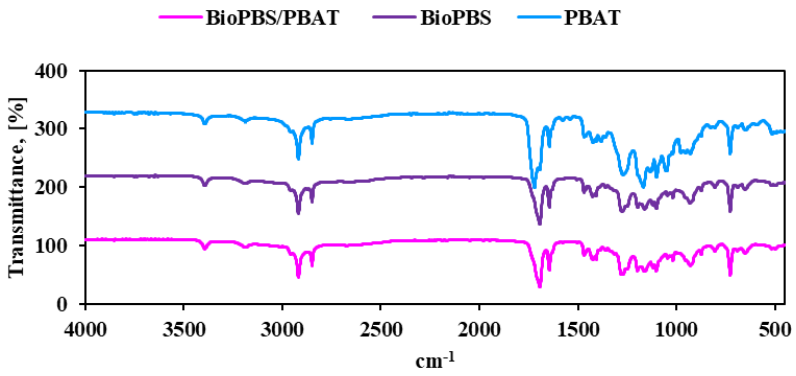
- **Ester karbonil pikleri:** PCL (1725 cm^{-1}), PLA (1750 cm^{-1}) ve PBAT (1710-1730 cm^{-1}) bölgelerinde birbirine yakın frekansta ester C=O gerilme pikleri bulunur. Bu pikler genellikle geniş veya çoklu pikler şeklinde gözlenir.
- **Ester C–O ve C–O–C gerilme pikleri:** 1080-1260 cm^{-1} arasında, her üç polimerin ester bağlarından kaynaklanan pikler birlikte görülmektedir.
- **Aromatik halkaya ait pikler:** PBAT'ın tereftalat ünitesine ait 1500-1600 cm^{-1} arası aromatik C=C ve 720 cm^{-1} civarında aromatik C–H bükülme pikleri harman spektrumunda ayırt edilebilmektedir.
- **Alifatik C–H pikleri:** 2945 cm^{-1} ve 2865 cm^{-1}'de PCL ve PBAT'ın metilen gruplarına ait C–H gerilme pikleri; 1450 ve 1380 cm^{-1}'de ise PLA'nın metil gruplarının bükülme pikleri bulunmaktadır.



Şekil 6.36 PCL/PLA/PBAT üçlü biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrumları

Şekil 6.37'de gösterilen BioPBS/PBAT harman filmlerinin FT-IR spektrum pikleri;

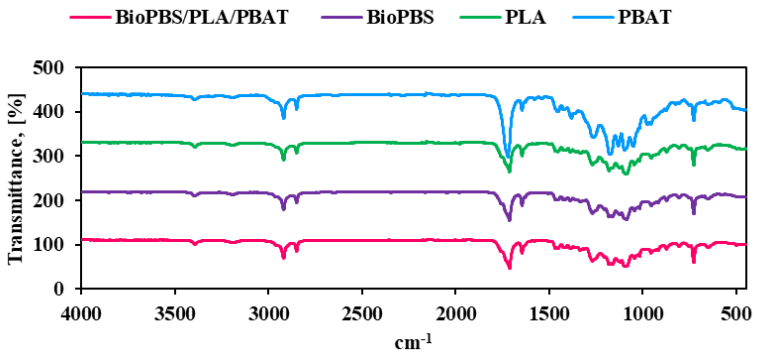
- **Ester karbonil pikleri:** Her iki polimer de ester yapısına sahip olduğu için FT-IR spektrumunda ester karbonil gerilme piki (~1710-1730 cm^{-1}) yoğun ve geniş bir bant olarak gözlenmektedir.
- **Ester C–O gerilme pikleri:** 1240-1260 cm^{-1} aralığında hem BioPBS hem de PBAT'ın ester gruplarına ait C–O gerilme titreşimleri birlikte görülmektedir.
- **Aromatik halkaya ait pikler:** PBAT'a özgü aromatik C=C gerilme (1500-1600 cm^{-1}) ve aromatik C–H bükülme (720 cm^{-1}) pikleri harman spektrumunda belirgin şekilde bulunmaktadır. BioPBS'de aromatik yapı olmadığı için bu pikler sadece PBAT varlığını göstermektedir.
- **Alifatik C–H gerilme ve bükülme pikleri:** 2940-2860 cm^{-1} (gerilme) ve 1450-1380 cm^{-1} (bükülme) bölgelerinde her iki polimerin alifatik zincirlerine ait pikler gözlemlenmiştir.



Şekil 6.37 BioPBS/PBAT ikili biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrumları

Şekil 6.38'de gösterilen BioPBS/PLA/PBAT biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrum pikleri;

- **Ester karbonil piki:** BioPBS ve PBAT'ın C=O gerilme pikleri yaklaşık 1710–1730 cm^{-1}'de, PLA ise biraz daha yüksek dalga numarası olan ~1750 cm^{-1}'de bulunur. Bu bölgede geniş veya çoklu pikler halinde gözlenmiştir.
- **Ester C–O ve C–O–C pikleri:** 1080–1260 cm^{-1} aralığında üç polimerin ester gruplarına bağlı C–O gerilme titreşimleri birlikte görülmektedir.
- **Aromatik halkalar:** PBAT'ın aromatik tereftalat birimine ait 1500–1600 cm^{-1} arası aromatik C=C ve 720 cm^{-1} civarındaki aromatik C–H bükülme pikleri harman spektrumunda belirgin şekilde ayırt edilmektedir.
- **Alifatik C–H pikleri:** 2940–2860 cm^{-1} arası metilen C–H gerilme ve 1450–1380 cm^{-1} arası bükülme titreşimleri, harmandaki tüm polimerlerin alifatik zincirlerine işaret etmektedir.

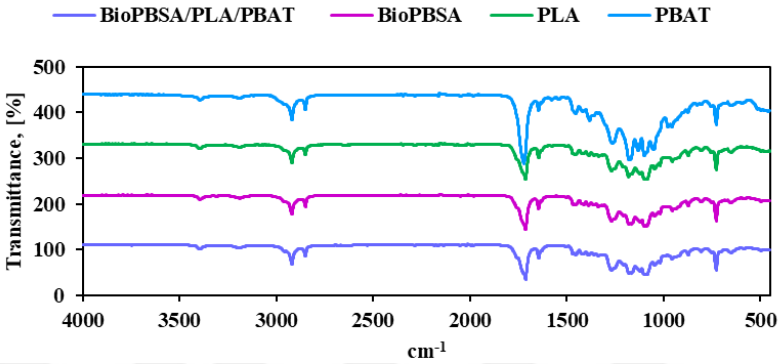


Şekil 6.38 BioPBS/PLA/PBAT üçlü biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrumları

Şekil 6.39'da gösterilen BioPBSA/PLA/PBAT biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrum pikleri;

- **Ester karbonil pikleri:** BioPBSA ve PBAT için 1710–1730 cm^{-1}, PLA için ise yaklaşık 1750 cm^{-1}'de ester karbonil gerilme pikleri bulunmaktadır. Harman filmlerde bu bölgede geniş veya çoklu pikler şeklinde gözlemlenmiştir.
- **Ester C–O ve C–O–C pikleri:** 1080–1260 cm^{-1} aralığında üç polimerin ester bağlarına ait C–O gerilme titreşimleri birlikte yer almaktadır.

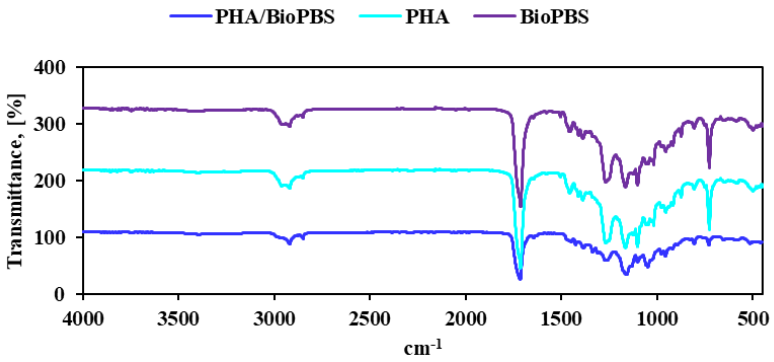
- **Aromatik halkalar:** PBAT'a özgü aromatik C=C (1500–1600 cm^{-1}) ve aromatik C–H bükülme (720 cm^{-1}) pikleri harman spektrumunda belirgin şekilde görülmektedir.
- **Alifatik C–H gerilme ve bükülme pikleri:** 2940–2860 cm^{-1} (gerilme) ve 1450–1380 cm^{-1} (bükülme) bölgelerinde, harmandaki tüm polimerlerin alifatik zincirlerine ait titreşimler bulunmaktadır.



Şekil 6.39 BioPBSA/PLA/PBAT üçlü biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrumları

Şekil 6.40'ta gösterilen PHA/BioPBS biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrum pikleri;

- **Ester karbonil piki:** Her iki polimerde ortak olan ester karbonil piki 1710–1740 cm^{-1} arasında geniş bir bant şeklinde gözlenmektedir.
- **Ester C–O ve C–O–C pikleri:** 1180–1300 cm^{-1} arasında, her iki polimerin ester gruplarına bağlı C–O gerilme titreşimleri birlikte yer almaktadır.
- **Alifatik C–H gerilme ve bükülme pikleri:** 2950–2850 cm^{-1} (gerilme) ve 1450–1380 cm^{-1} (bükülme) bölgelerinde, harmandaki polimerlerin alifatik zincirlerine ait titreşimler bulunmaktadır.
- **PHA'ya özgü pikler:** 870 cm^{-1} civarında, PHA'nın stereokimyasal yapısına bağlı zayıf bir pik görülmektedir.

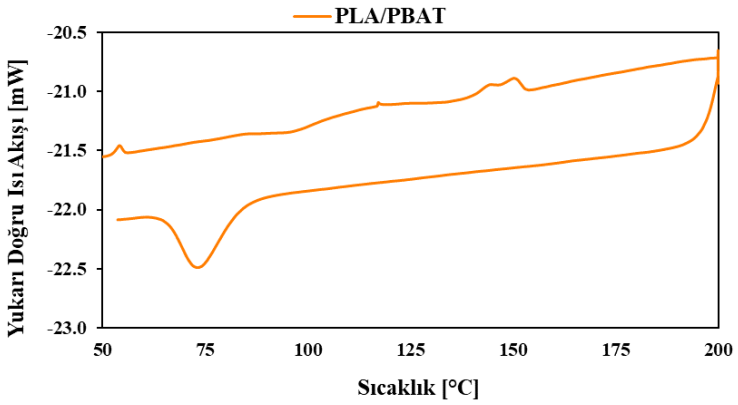


Şekil 6.40 PHA/BioPBS ikili biyopolimer harman filmlerinin FT-IR spektrumları

6.2.1.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi Sonuçları

Şekil 6.41'te gösterilen PLA/PBAT harman filmlerinin DSC termogramında;

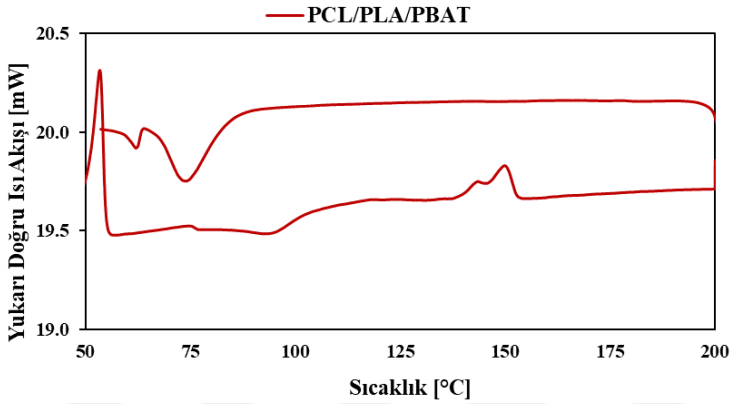
- PLA'ya ait T_g'si 54 °C'dir. PBAT biyopolimerinin T_g'si -30 ile -40 °C arasında olduğu için gözlemlenememiştir.
- PLA ve PBAT biyopolimerlerine ait T_m değerleri sırasıyla 151 ve 144 °C olarak gözlemlenmiştir.
- PBAT'ın kristalleşme sıcaklığı (T_c) genellikle 70–90 °C arasında görülmektedir ve harman yapısında bu pikin T_c değeri 74 °C'dir.
- PLA'nın kristalleşme piki ise genellikle zayıftır veya gözlemlenmeyebilir, çünkü düşük PLA oranında ve PBAT fazında kristalleşme engellenebilir.
- Ayrıca, PBAT'ın kristalleşme davranışı harmanın mekanik ve termal özelliklerini belirleyen önemli bir faktördür.



Şekil 6.41 PLA/PBAT ikili biyopolimer harman filmlerinin DSC termogramları

Şekil 6.42'de gösterilen PCL/PLA/PBAT harman filmlerinin DSC termogramında;

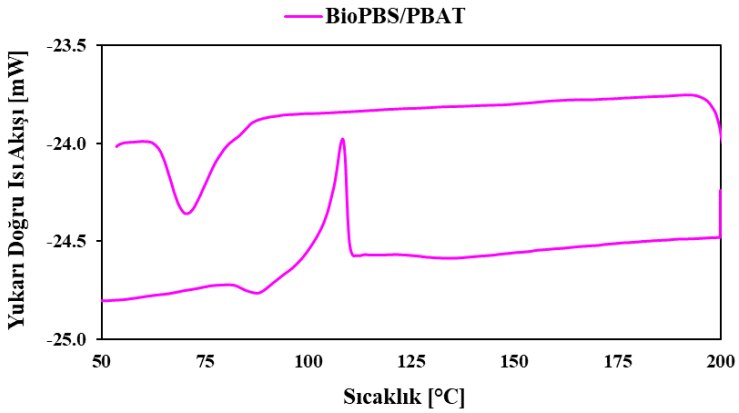
- PLA'nın T_g'si belirgin şekilde daha yüksek olduğu için harmanda ayrı bir T_g olarak 54 °C'de tespit edilmiştir.
- PBAT'ın erime piki (~143 °C) ve PLA'nın yüksek sıcaklıktaki erime piki (~150 °C)'dir.
- PCL'ın kristalleşme piki yaklaşık 62 °C civarında ve PBAT'ın kristalleşme piki ise 74 °C olarak bulunmuştur.



Şekil 6.42 PCL/PLA/PBAT üçlü biyopolimer harman filmlerinin DSC termogramları

Şekil 6.43'te gösterilen BioPBS/PBAT harman filmlerinin DSC termogramında;

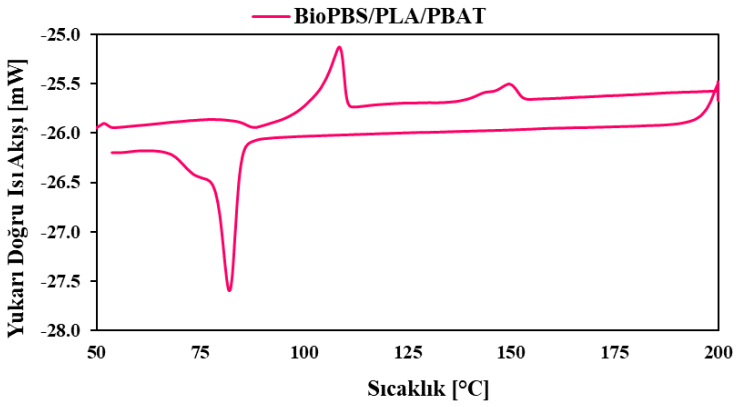
- BioPBS ve PBAT biyopolimerlerinin T_g'si -30 ile -40 arasında olduğu için DCS ölçümünde görülememiştir.
- BioPBS'nin erime piki 108 °C'de keskin bir pik şeklinde gözlenmiştir.
- Kristalleşme piki genellikle 71 °C'de görülmüştür. Biyobozunur harman filmde bu kristalleşme piki belirgin şekilde bulunmaktadır.
- PBAT oranının yüksek olması nedeniyle kristalleşme davranışı PBAT'a özgü daha fazla özellik gösterir.



Şekil 6.43 BioPBS/PBAT ikili biyopolimer harman filmlerinin DSC termogramları

Şekil 6.44'te gösterilen BioPBS/PLA/PBAT harman filmlerinin DSC termogramında;

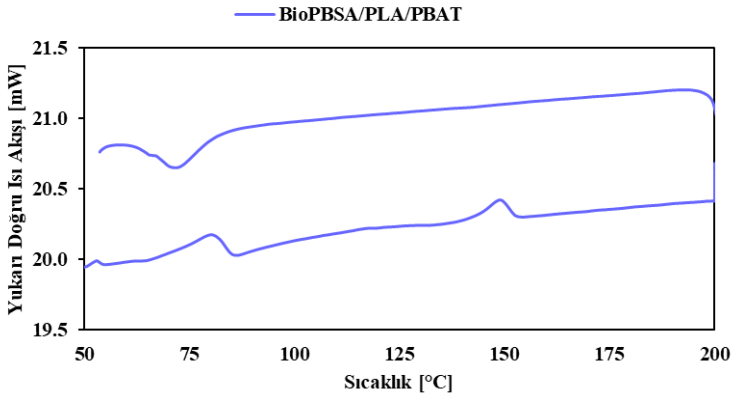
- PLA'nın T_g'si küçük bir pik şekilde 52 °C olarak tespit edilmiştir.
- BioPBS'nin erime piki 108 °C'de keskin bir pik şeklinde gözlenmiştir.
- PBAT ve PLA pikleri birbirne yakın sıcaklıklarda sırasıyla 143 ve 150 °C olarak bulunmuştur. PLA'nın erime piki harman yapısı içindeyken düştüğü gözlenmiştir.
- BioPBS ve PBAT kristalleşebilir polimerlerdir; BioPBS'ın kristalleşme piki genellikle 82°C civarında, PBAT'ın kristalleşme piki ise 74 °C'de küçük bir pik olarak gözlenmiştir.
- PLA'nın kristalleşme davranışı ise genellikle yavaştır; DSC'de belirgin bir kristalleşme piki olmayabilir veya zayıf olduğu için bu harman yapısında kristalleşme sıcaklığı gözlemlenmemiştir.



Şekil 6.44 BioPBS/PLA/PBAT üçlü biyopolimer harman filmlerinin DSC termogramları

Şekil 6.45'te gösterilen BioPBSA/PLA/PBAT harman filmlerinin DSC termogramında;

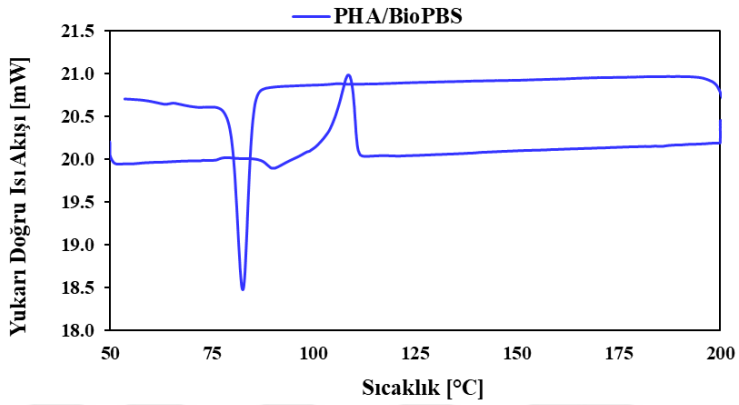
- PLA'nın T_g'si küçük bir pik şekilde 52 °C olarak tespit edilmiştir.
- BioPBSA ve PBAT'nin T_g'si −30 ile −40 °C civarında olduğu için DSC analizinde görülememiştir.
- BioPBSA ve PLA'nın erime sıcaklığı belirgin bir şekilde görülerek sırasıyla 80 ve 149 °C'dir.
- BioPBSA ve PBAT kristalleşebilir polimerlerdir; Kristalleşme pikleri sırasıyla 65 ve 72 °C olarak bulunmuştur.
- PLA'nın kristalleşme davranışı ise genellikle yavaş olduğu için DSC'de gözlemlenememiştir.



Şekil 6.45 BioPBSA/PLA/PBAT üçlü biyopolimer harman filmlerinin DSC termogramları

Şekil 6.46'da gösterilen PHA/BioPBS biyobozunur harman filmlerinin DSC termogramında;

- PHA ve BioPBS'nin T_g'si sırasıyla -2 ve yaklaşık -40 ile -50 °C arasında olduğu için DSC analizinde görülememiştir.
- BioPBS ve PHA'nın erime sıcaklıkları sırasıyla 84 ve 109 °C'dir.
- BioPBS'nin kristalleşme piki ise 83 °C olarak gözlenmiştir.



Şekil 6.46 PHA/BioPBS ikili biyobozunur harman filmlerinin DSC termogramları

6.2.1.3 Mekanik Test Sonuçları

Referans PE, TPS esaslı ticari harman-1 (Sunar® CP101), TPS esaslı ticari harman-2 (Ceroflex® FB 3416), TPS esaslı ticari harman-3 (Bioplast 110), PLA esaslı ticari biyobozunur harman (Bio-Flex® F 2100) filmleri ile PCL, PLA, PBAT, BioPBS, BioPBSA, PHA biyopolimerlerin harmanlanmasıyla oluşturulan film yapılarına ait kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülü mekanik ölçüm sonuçları Tablo 6.24 ve 6.25'te gösterilmiştir. Ticari biyopolimer harman filmleri arasında kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülü açısından en iyi mekanik özellikleri PLA esaslı ticari biyobozunur harman (Bio-Flex® F 2100) ile gözlenmiştir. Biyobozunur harman film yapıları PE ile kıyaslandığında en yakın mekanik özelliklere sahip hem MD hem de CD yönündeki ölçüm sonuçlarına göre PLA/PBAT, PCL/PLA/PBAT ve BioPBS/PBAT olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 6.24 Referans PE ve diğer biyobozunur filmlerin mekanik özellikleri (MD yönü)

Polimer Matrisi	Kopma Mukavemeti MD [MPa]	Kopma Uzaması MD [%]	E-Modülü MD [MPa]
Referans PE (%1,2 AB + %13 LDPE + %70 LLDPE + %16 HDPE)	35	503	498
Sunar® CP101	20	787	189
Ceroflex® FB 3416	10	163	213
Bioplast 110	16	766	255
Bio-Flex® F 2100	25	732	136
PLA/PBAT	34	584	409
PCL/PLA/PBAT	34	566	613
BioPBS/PBAT	37	537	343
BioPBS/PLA/PBAT	37	352	1172
BioPBSA/PLA/PBAT	37	342	2531
PHA/BioPBS	16	559	170

Tablo 6.25 Referans PE ve diğer biyobozunur filmlerin mekanik özellikleri (CD yönü)

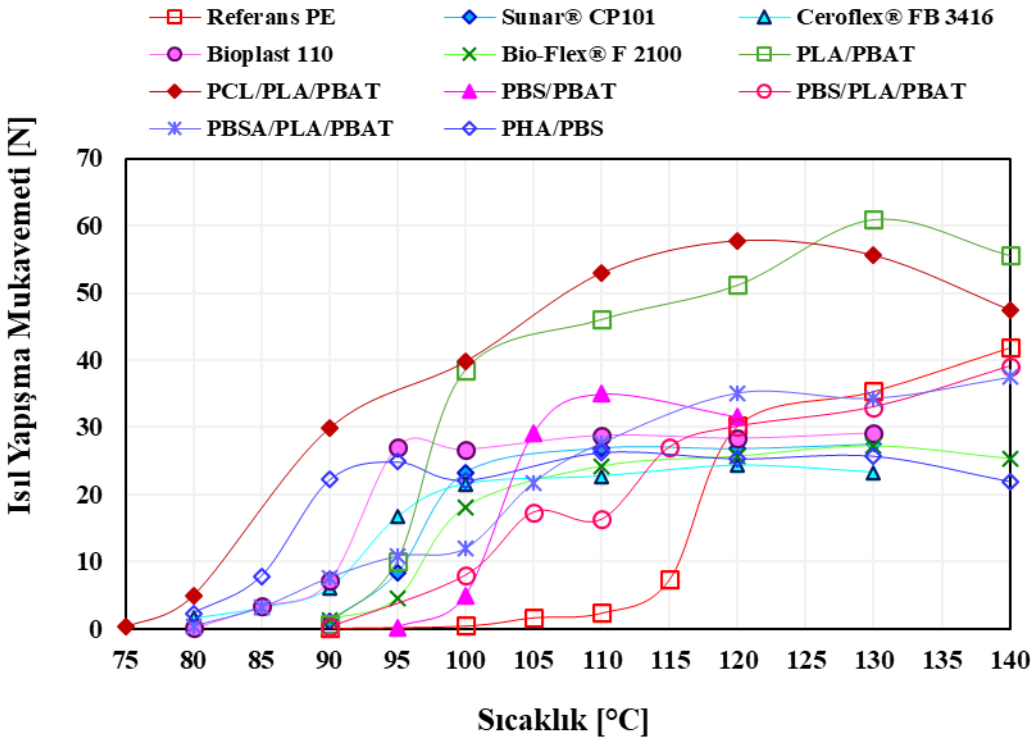
Polimer Matrisi	Kopma Mukavemeti MD [MPa]	Kopma Uzaması MD [%]	E-Modülü MD [MPa]
Referans PE (%1,2 AB + %13 LDPE + %70 LLDPE + %16 HDPE)	34	546	568
Sunar® CP101	17	758	203
Ceroflex® FB 3416	8	552	196
Bioplast 110	14	778	210
Bio-Flex® F 2100	20	846	153
PLA/PBAT	25	852	217
PCL/PLA/PBAT	29	783	306
BioPBS/PBAT	29	483	261
BioPBS/PLA/PBAT	31	447	657
BioPBSA/PLA/PBAT	58	353	1140
PHA/BioPBS	8	148	167

Referans PE, ticari biyobozunur harman filmleri ile PCL, PLA, PBAT, BioPBS, BioPBSA ve PHA biyopolimerlerin harmanlanmasıyla oluşturulan film yapılarına ait ısıl yapılma mukavemeti ölçümleri Şekil 6.47'de gösterilmiştir.

Ticari biyobozunur harman filmleri kendi içerisinde değerlendirdiğimizde TPS esaslı ticari harman-1 (Sunar® CP101), TPS esaslı ticari harman-2 (Ceroflex® FB 3416) ve TPS esaslı ticari harman-3 (Bioplast 110) filmleri referans PE'den daha düşük sıcaklıkta (130°C) ve PLA esaslı ticari harman (Bio-Flex® F 2100) filmi ise

PE ile benzer şekilde 140 °C'ye kadar ısıl yapılma mukavemeti göstermiştir. Tüm ticari biyobozunur harman filmlerin düşük sıcaklıktaki ısıl yapışma mukavemeti referans PE'ye göre daha yüksek, yüksek sıcaklıklardaki ise daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun sebebi PE'nin erime sıcaklığının daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Biyobozunur harman filmlerini kendi içerisinde değerlendirdiğimizde tüm filmler referans PE ile benzer şekilde 140 °C'ye kadar ısıl yapılma mukavemetine sahip olup, PCL/PLA/PBAT ile PLA/PBAT referans PE filmine göre daha yüksek, BioPBS/PBAT, BioPBS/PLA/PBAT ve BioPBSA/PLA/PBAT referans PE filmiyle benzer, PHA/BioPBS ise referans PE filmine göre daha düşük ısıl yapılma mukavemeti göstermiştir. Tüm biyobozunur harman filmlerinin düşük sıcaklıktaki ısıl yapışma mukavemeti referans PE'ye göre daha yüksek, yüksek sıcaklıklardaki ise daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun sebebi PE'nin erime sıcaklığının daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.47 Referans PE ve diğer biyobozunur filmlerin ısıl yapışma mukavemeti

6.2.1.4 Optik Test Sonuçları

Tablo 6.26'de gösterildiği gibi elde edilen referans PE, ticari biyobozunur harman filmler ile PCL, PLA, PBAT, BioPBS, BioPBSA, PHA biyopolimerlerin

harmanlanmasıyla oluşturulan film yapılarına ait optik özelliklerini değerlendirmek amacıyla parlaklık, pusluluk ve opasite ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen tüm filmlerin opak ve şeffaf oluşuna göre ölçümleri değerlendirilmiştir. Tüm biyobozunur harman filmlerin parlaklık değerleri referans PE ile kıyasladığımızda PHA/BioPBS harman yapısı hariç oldukça düşük çıkmıştır. Pusluluğu en düşük seviyede referans PE, opaklığı ise TPS esaslı ticari harman-1 (Sunar® CP101) film yapısı olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 6.26 Referans PE ve diğer biyobozunur filmlerinin optik özellikleri

Polimer Matrisi	**Parlaklık (@ 60°)**	**Pusluluk**	**Opaklık**
Referans PE (%1,2 AB + %13 LDPE + %70 LLDPE + %16 HDPE)	59	32	-
Sunar® CP101	4	-	70
Ceroflex® FB 3416	3	-	35
Bioplast 110	5	96	-
Bio-Flex® F 2100	12	-	40
PLA/PBAT	4	-	49
PCL/PLA/PBAT	18	-	48
BioPBS/PBAT	6	-	36
BioPBS/PLA/PBAT	6	-	-
BioPBSA/PLA/PBAT	10	-	41
PHA/BioPBS	39	66	-

6.2.1.5 Gaz Bariyeri Özelliği için Geçirgenlik Test Sonuçları

Gaz bariyer özelliğini belirlemek amacıyla oksijen ve su buharı geçirgenliği testleri esnek ambalaj filmlerinin ürün koruma kapasitesi açısından oldukça önemlidir. Ürün gruplarına ve kullanım amacına göre farklı bariyer özelliklerine sahip olması beklenmektedir. Elde edilen filmlerin tek katlı, bariyer kaplaması öncesinde çok katlı ve bariyer kaplamalı olarak çok katlı film yapısı açısından oksijen ve su buharı geçirgenliği testlerine tabi tutulmuştur. Tüm filmlerin bariyer ölçümleri Tablo 6.27'de gösterilmiştir.

Tek katlı filmleri ticari biyoharman filmleri açısından değerlendirdiğimizde TPS esaslı ticari harman-3 (Bioplast 110) film yapısının oksijen ve su buharı açısından en iyi olduğu görülmüştür. TPS esaslı olmasına rağmen su buharı bariyerine sahiptir. Biyoharman filmlerini bariyer özellikleri açısından kendi içerisinde

değerlendirdiğimizde ise PLA/PBAT, BioPBS/PLA/PBAT, PHA/BioPBS film yapıların en iyi özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir.

Bariyer kaplaması öncesinde çok katlı film yapıları incelendiğinde genel olarak bariyer özelliklerinde belirgin ölçüde iyileşme gözlenmiştir. Bariyer kaplaması sonrasındaki çok katlı filmler incelendiğinde az miktarda bir düşüş gerçekleşmiştir (Tablo 6.27).

Tablo 6.27 Referans PE ve diğer biyobozunur filmlerin oksijen ve su buharı geçirgenlik hızı ölçüm sonuçları

Polimer Yapısı	Tek Katlı		Çok Katlı (Bariyer Kaplama Öncesi)		Çok Katlı (Bariyer Kaplama Sonrası)	
	OTR [cc/m^2.day]	WVTR [g/m^2.day]	OTR [cc/m^2.day]	WVTR [g/m^2.day]	OTR [cc/m^2.day]	WVTR [g/m^2.day]
Referans PE (%1,2 AB+%13 LDPE+ %70 LLDPE+%16 HDPE)	711	2,59	407,90	2,21	<408	2.41
Sunar® CP101	237	ND	145,40	63	<145	50,13
Ceroflex® FB 3416	636	ND	170,98	73	72.8	<73
Bioplast 110	330	53	48	48,57	<48	30,70
Bio-Flex® F 2100	408	119	136	63	35,62	51,34
PLA/PBAT	49	71	35	56	<35	35,10
PCL/PLA/PBAT	245	41	73	29	<73	33,93
BioPBS/PBAT	233	49,95	151	42	<151	41,14
BioPBS/PLA/PBAT	153	65	35	31,81	<35	31,04
BioPBSA/PLA/PBAT	298	65	52,74	51,63	<53	<52
PHA/BioPBS	151	94,33	21,98	49,44	<22	50,24

6.2.2 Üflemeli Film Ekstrüzyonu Yöntemi ile Hazırlanan PHBH/PBAT Biyobozunur Harman Filmleri

Bu çalışmanın amacı, PHA biyopolimer ailesinin umut vaat eden bir kopolimeri olan PHBH ile PBAT'ı farklı harman oranlarında birleştirilerek çift vidalı ekstrüder yöntemi kullanarak biyopolimer harmanlarının ve ardından SSE yöntemi ile 100 µm kalınlığında filmler üretmektir. Çalışmada, filmlerin mekanik dayanımını optimize etmek amacıyla, daha önceki deneysel çalışmalar ve literatür araştırmaları doğrultusunda polimerik zincir uzatıcısı Joncryl® ADR 4468, adipik asit ve polietilen glikol (PEG 8000) gibi plastikleştiricilerin kullanılması planlanmıştır. Ayrıca, filmlerin oksijen ve su buharı geçişini iyileştirmek amacıyla CNCs üç farklı

oranda kullanılarak bariyer özelliklerinin geliştirilmesi istenmiştir. Bu çalışmanın hedefi, biyobozunur filmlerin mekanik ve bariyer özelliklerini geliştirerek çevre dostu ve fonksiyonel yeni ambalaj yapıları elde etmektir.

Materyal:

- ***Biyopolimer:*** PBAT, PHBH
- ***Plastikleştirici/uyumlaştırıcı/polimerik zincir uzatıcı katkılar:*** Adipik asit, polimerik zincir uzatıcısı (Johncryl® ADR 4468), polietilen glikol 8000 (PEG 8000)
- ***Proses İşleme Yardımcıları:*** Erucamide, behenamide
- ***Güçlendirici Ajanlar:*** Selüloz nano kristalleri (CNCs)

Metot: Çift vidalı ekstrüder ve/veya tek vidalı ekstrüder

6.2.2.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizleri

PHBH, PBAT ve PHBH/PBAT (20:80, 40:60, 50:50, 60:40 ve 80:20) oranlarına ait biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrumları, farklı plastikleştiriciler varlığındaki PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrumları ve adipik asit varlığında farklı CNCs oranlarıyla PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrumları Şekil 6.48-6.50'de gösterilmiştir.

PHBH biyobozunur filmine ait karakteristik spektrum pikleri aşağıdaki gibidir:

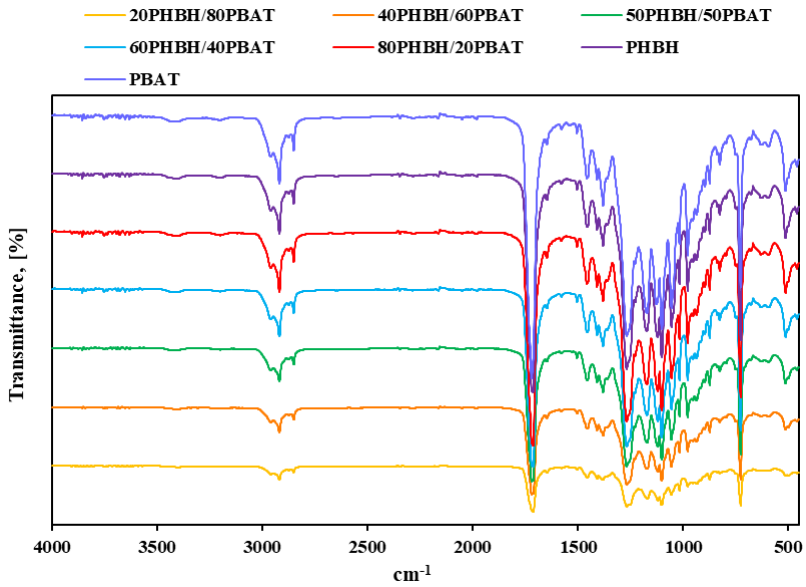
- **C=O (karbonil) gerilme bandı:** Genellikle 1720-1740 cm^{-1} aralığında görülmektedir. PHBH'nin ester gruplarına ait bu bant, polihidroksialkanoatların karakteristik özelliğini göstermektedir.
- **CH_3 ve CH_2 gerilme bantları:** Yaklaşık 2850-2950 cm^{-1} aralığında bulunmaktadır.
- **C–O ve C–O–C bağlarının titreşimleri:** 1000-1300 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir.
- **OH gruplarına ait bantlar:** Yaklaşık 3400 cm^{-1} civarında geniş bir bant olarak görülebilmektedir, ancak PHBH'nin yapısında serbest OH grupları sınırlı olabilir.

PBAT biyobozunur filmine ait karakteristik spektrum pikleri aşağıdaki gibidir:

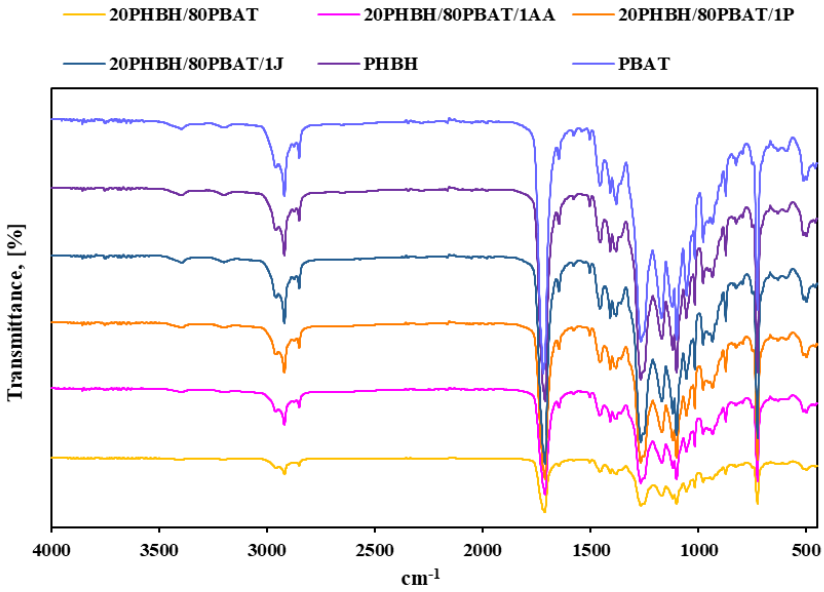
- **Karbonil (C=O) gerilme bandı:** Yaklaşık 1710-1730 cm^{-1}'de belirgin bir bant bulunmaktadır.

- **Aromatik halkaya ait bantlar:** 1500-1600 cm^{-1} arasında aromatik C=C gerilmeleri görülmektedir.
- **Ester C–O gerilmeleri:** 1100-1300 cm^{-1} bölgesinde görülmüştür.
- **CH gerilme bantları:** 2850-2950 cm^{-1} aralığında bulunmaktadır.

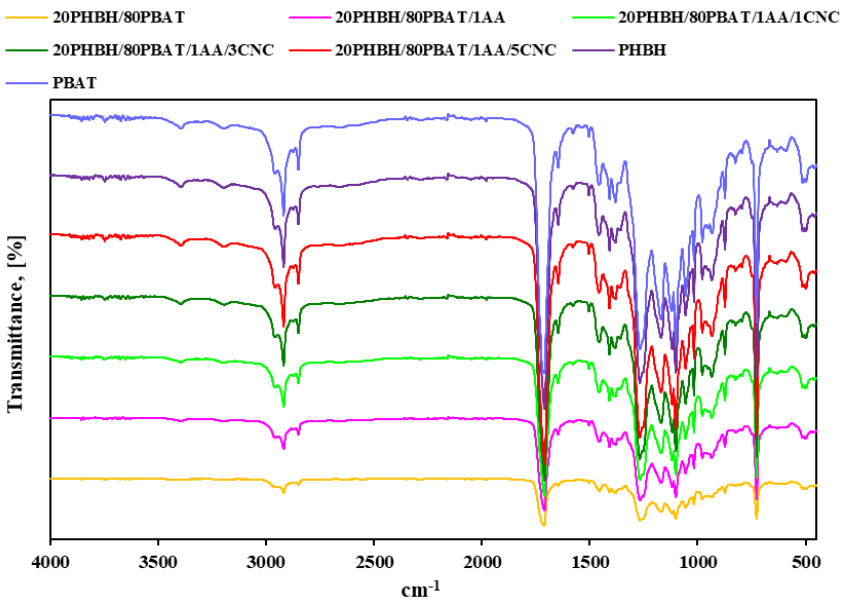
Elde edilen PHBH/PBAT harman filmlerde, her iki polimerin karakteristik bantları gözlemlenmiştir. Karbonil (C=O) bandındaki yoğunluk artışı polimerler arası etkileşim sebebiyle olduğu düşünülmektedir. PHBH/PBAT harman yapısı içerisinde PHBH oranı arttıkça OH bölgesindeki bantların şiddetinde artış gözlenmiştir.



Şekil 6.48 PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrumları



Şekil 6.49 Farklı plastikleştiriciler ile hazırlanan PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrumları



Şekil 6.50 Farklı oranlarda CNCs ile hazırlanan PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin FT-IR spektrumları

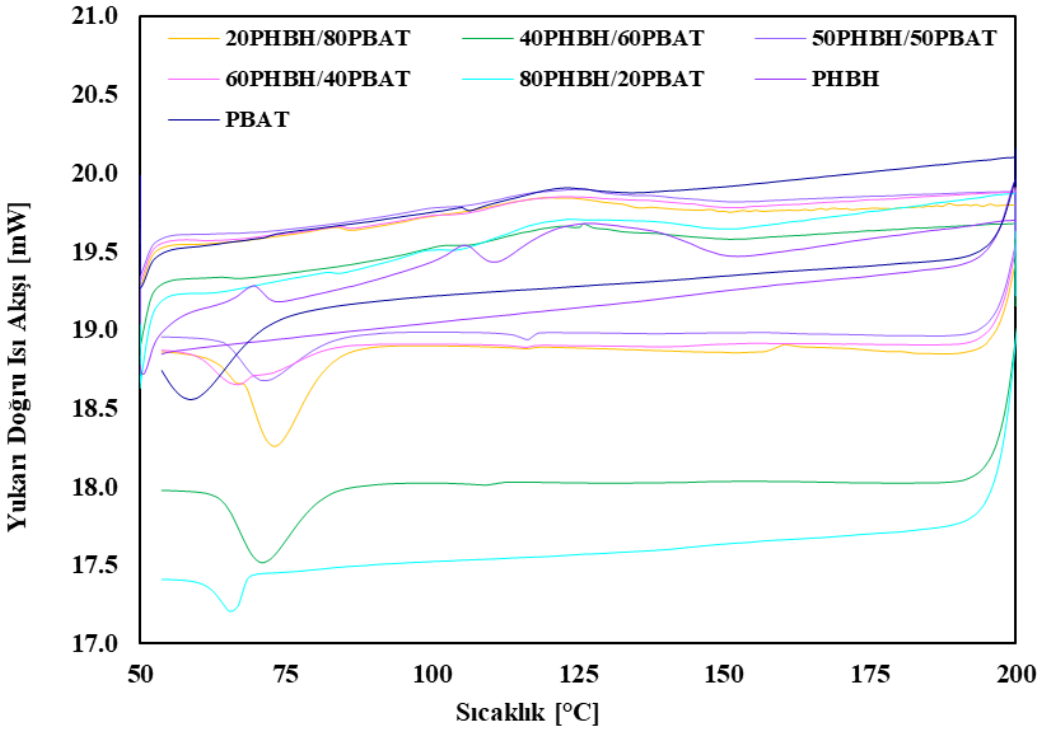
6.2.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi Sonuçları

Yapılan DSC ölçümlerinde Perkin Elmer DSC cihazımızın soğutma kısmı bulunmadığı için PBAT biyopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı gözlemlenememiştir. Test sonuçlarına göre PBAT erime sıcaklığı T_m: 123 °C olarak tespit edilmiştir.

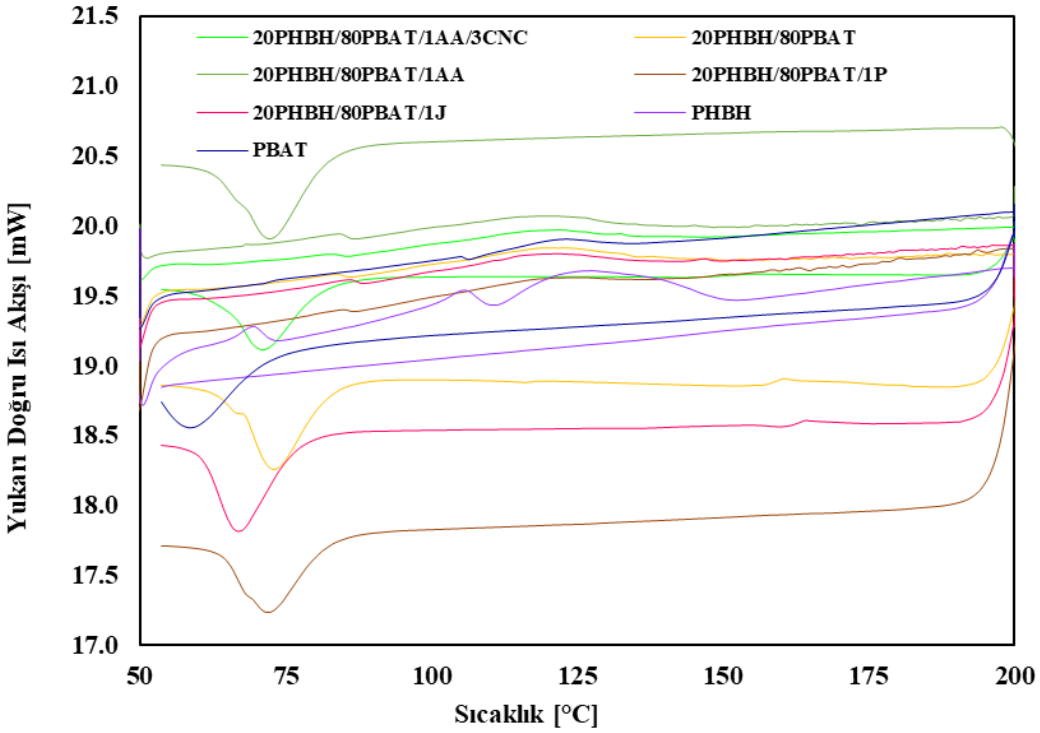
Tüm DSC ölçüm sonuçları ısıtma ve soğutma pikleri saf PHBH, PBAT, ile PHBH/PBAT (ağırlıkça %80:20, 60:40, 50:50, 40:60 ve 80:20 oranları için) biyobozunur harman filmleri Şekil 6.51 ve 6.52'de verilmiştir. PBAT yarı kristalin bir yapıya sahip olduğu için soğutma grafiğinde 59°C kristalizasyon piki vermiştir. Zhang, M. (2014) ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada benzer pik 52 °C'de gözlenmiştir. Yine aynı çalışmada 20:80 oranındaki PHBH/PBAT biyopolimer harman oranı dışındaki tüm PHBH/PBAT karışımlarında ikişer tane kristalizasyon piki gözlenmiştir. Kendi çalışmalarımızda 50:50 oranı hariç tek kristalizasyon piki tespit edilmemiştir. PHBH/PBAT (ağırlıkça %80:20, 60:40 ve 50:50) harman oranları için daha yüksek kristalizasyon pikleri bulunmuştur. Bizim yaptığımız ölçümlerdeki kristalizasyon sıcaklıkları PHBH/PBAT (ağırlıkça %80:20, 60:40, 50:50, 40:60 ve 80:20) harman oranlarında sırasıyla 66, 67, 72, 72 ve 74 °C olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.51-52). DSC ısıtma grafiğindeki erime pikleri PHBH/PBAT (ağırlıkça %80:20, 60:40, 50:50, 40:60 ve 80:20) harman oranlarına göre 126, 123, 127, 126, 122 °C olarak bulunmuştur (Şekil 6.51-52).

Zhang, M. (2014) ve arkadaşlarının çalışmasında PHBH/PBAT 20:80 dışındaki tüm PHBH/PBAT karışımları, soğutma işlemi sırasında iki kristalizasyon piki göstermiştir. Bu durumda, karışımlarda hem PHBH hem de PBAT mevcut olduğu anlaşılmıştır. [8]

Tüm PHBH/PBAT karışımlarındaki her bir bileşenin T_g değerleri daha düşük bir sıcaklığa kayma eğilimindedir. Bu azalmanın olası nedeni, eriterek karıştırma sırasında PHBH ve PBAT arasında moleküller arası bir etkileşimin meydana gelmesi ve bunun sonucunda moleküler zincir düzenliliğinin bozulmasıdır. Karışımlardaki PBAT içeriğinin artmasıyla iki bileşenin T_g değerlerindeki fark azalmıştır.



Şekil 6.51 PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin DSC termogramları



Şekil 6.52 Farklı plastikleştiriciler ve CNCs ile hazırlanan 20PHBH/80PBAT biyobozunur harman filmlerinin DSC termogramları

6.2.2.3 Mekanik Test Sonuçları

40/60, 50/50 ve 60/40 ara oranlarında mekanik ölçüm sonuçları 80/20 ve 20/80 göre daha düşük olmasının nedeni PHBH/PBAT biyopolimer harmanın sürekli yapı gösterdiği düşünülmektedir. Çalışmaların devamında yapılacak SEM testleri sayesinde yapı analizi ve biyopolimerlerin birbiri içindeki dağımı daha iyi anlaşılabilir. 5 farklı saf biyopolimer oran çalışmasında en iyi sonucu 20/80 PHBH/PBAT harmanında tespit edilmiştir. Saf biyopolimer harman yapısına üç farklı plastikleştirici eklenerek plastikleştirici etkisi incelenmiş olup, en iyi adipik asit olduğu çıkan test sonuçlarından anlaşılmaktadır (Tablo 6.28 ve 6.29). Optimum selüloz nano kristal katkısının optimum oranını belirlemek için 1, 3 ve 5 phr oranında biyopolimer harman yapısına katılarak sonuçlar kıyaslanmıştır. 1 phr oranında kullanılan CNCs katkısının diğerlerine göre daha iyi olduğu bulunmuştur. Isıl yapışma mukavemeti açısından en iyi ısıl yapışma özelliği gösteren yapı referans PE filmi ile kıyas edildiğinde PHBH/PBAT saf harman yapısı içinde (20:80) oranı olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.53). Farklı plastikleştiricilerin PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin ısıl yapışma mukavemetine etkisi incelendiğinde, kullanılan adipik asit ve Joncryl® ADR 4468 plastikleştiricileri

varlığında 130°C'deyken saf biyobozunur harman film yapısına (20PHBH/80PBAT) göre ısıl yapışma mukavemeti özelinde daha iyi sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 6.54).

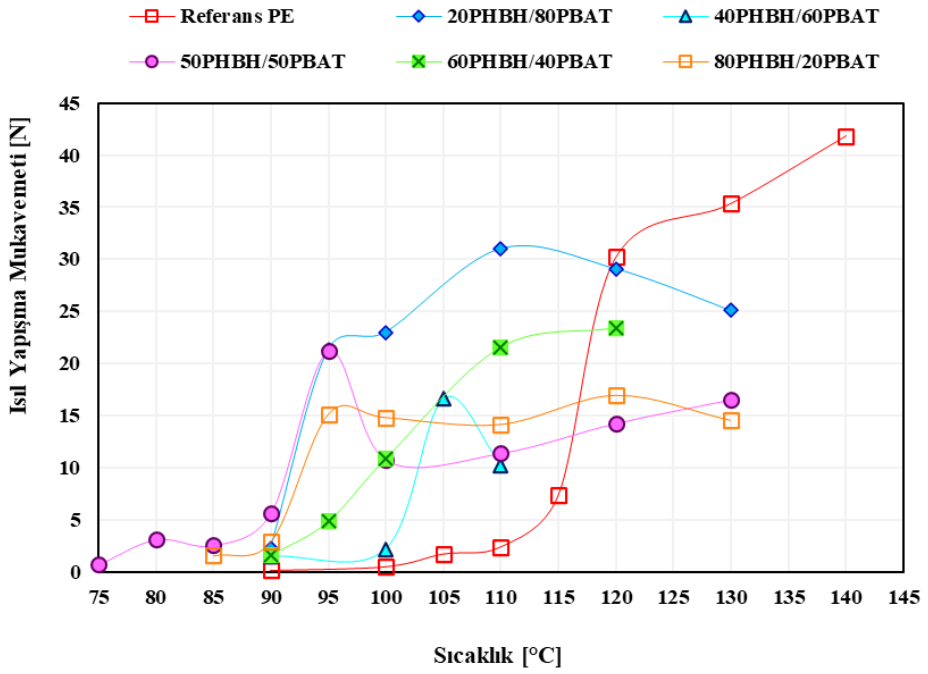
CNCs oranın PHBH/PBAT biyopolimer harman filmlerine ısıl yapışma mukavemetine etkisi incelendiğinde ısıl yapışma mukavemeti 130'dan 120°C'ye gerilemiştir. Farklı CNCs oranının kullanılmasının ısıl yapışma mukavemetinde önemli bir değişiklik yapmadığı ve en yüksek ısıl yapışma sıralamasına göre 5 phr CNC> 1 phr CNC> 3 phr CNC şeklinde olduğu gözlenmiştir (Şekil 6.55).

Tablo 6.28 Referans PE ve PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin mekanik özellikleri (MD yönü)

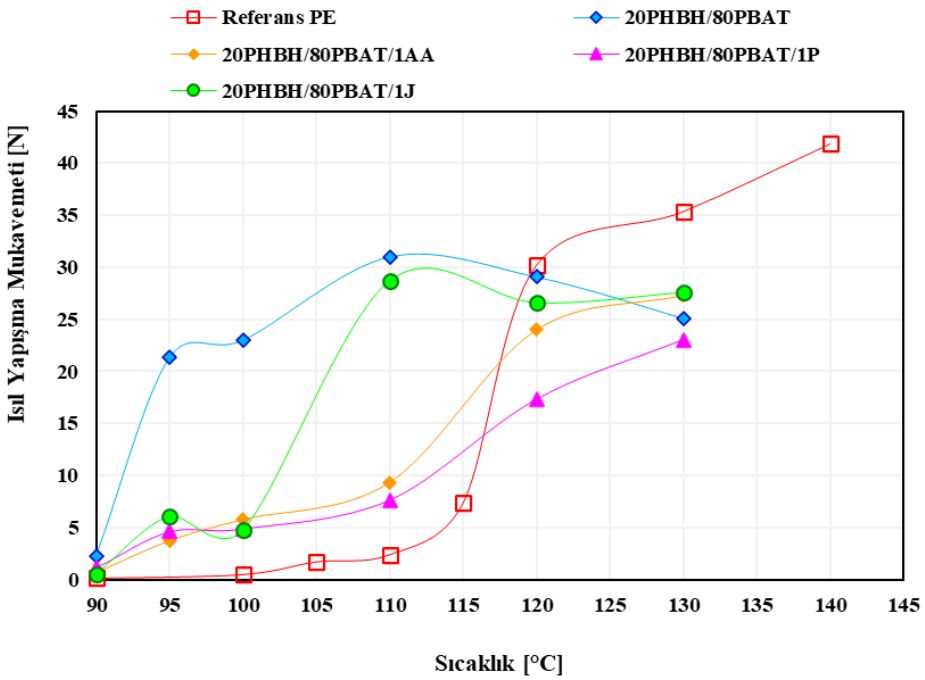
Polimer Matrisi	**Kopma Mukavemeti MD [MPa]**	**Kopma Uzaması MD [%]**	**E-Modülü MD [Mpa]**
Referans PE (%1,2 AB + %13 LDPE + %70 LLDPE + %16 HDPE)	41	902	657
20PHBH/80PBAT	29	1059	189
40PHBH/60PBAT	25	782	298
50PHBH/50PBAT	24	704	287
60PHBH/40PBAT	20	858	346
80PHBH/20PBAT	24	18	711
20PHBH/80PBAT/1AA	40	1089	219
20PHBH/80PBAT/1P	35	1099	175
20PHBH/80PBAT/1J	36	1073	234
20PHBH/80PBAT/1AA/1CNC	30	848	178
20PHBH/80PBAT/1AA/3CNC	28	599	170
20PHBH/80PBAT/1AA/5CNC	28	776	178

Tablo 6.29 Referans PE ve PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin mekanik özellikleri (CD yönü)

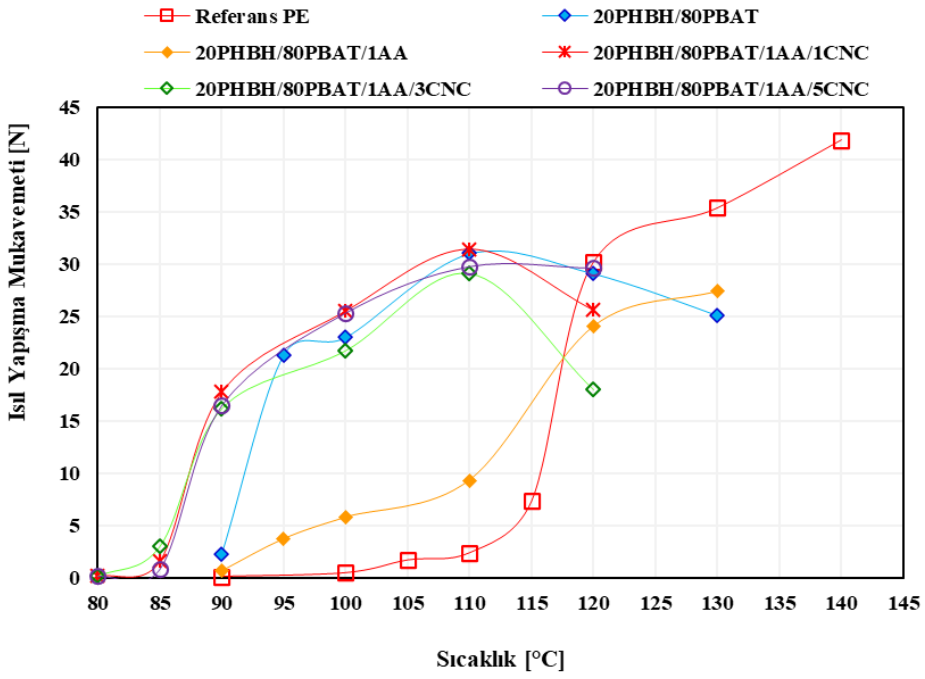
Biyopolimer Matrisi	Kopma Mukavemeti MD [MPa]	Kopma Uzaması MD [%]	E-Modülü MD [Mpa]
Referans PE (%1,2 AB + %13 LDPE + %70 LLDPE + %16 HDPE)	33	891	683
20PHBH/80PBAT	19	891	129
40PHBH/60PBAT	13	607	172
50PHBH/50PBAT	14	746	247
60PHBH/40PBAT	12	11	354
80PHBH/20PBAT	21	8	614
20PHBH/80PBAT/1AA	30	1027	135
20PHBH/80PBAT/1P	26	1004	123
20PHBH/80PBAT/1J	25	1022	144
20PHBH/80PBAT/1AA/1CNC	23	948	105
20PHBH/80PBAT/1AA/3CNC	13	844	95
20PHBH/80PBAT/1AA/5CNC	19	910	126



Şekil 6.53 Referans PE ve PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin ısıl yapışma mukavemeti



Şekil 6.54 Referans PE ve plastikleştiricilerin PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin ısıl yapışma mukavemetine etkisi



Şekil 6.55 Referans PE ve CNCs oranın PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin ısıl yapışma mukavemetine etkisi

6.2.2.4 Optik Test Sonuçları

Ambalaj film yüzeyinin parlaklık seviyesini belirlemek ve algısal kaliteyi değerlendirmek için önemli bir parametredir. Aynı zamanda ambalaj filmlerinin opaklığı ürünün ışık kaynaklı bozunmasını önlemek için diğer önemli bir unsurdur.

Tablo 6.30'da gösterildiği gibi elde edilen PHBH/PBAT harman filmlerinin optik özelliklerini değerlendirmek amacıyla parlaklık ve opasite ölçümleri yapılmıştır. PHBH/PBAT saf biyoharman filmlerinin kendi içerisinde en yüksek parlaklığa sahip harman 20PHBH/80PBAT oranıyla yapılan çalışmada elde edilmiştir. Seçilen referans PE film ile kıyasladığımızda oldukça benzer sonuçlar elde edilmiştir. Mekanik test sonuçlarına göre en iyi oran çalışması için 20PHBH/80PBAT harman film yapısına 3 plastikleştirici ile yapılan çalışmada adipik asit ve Johncryl® ADR 4468 varlığında parlaklık seviyesinde artış gerçekleşmiştir. 20PHBH/80PBAT harman film yapısına adipik asit varlığında CNC nano kristallerinin eklenmesiyle parlaklık seviyesinde önemli derecede bir düşüş yaşanırken opaklık seviyesinde ciddi bir değişikliğe uğramamıştır. Elde edilen PHBH/PBAT harman filmlerinin genelinde opaklık seviyesi benzer düzeyde kalmıştır.

Tablo 6.30 Referans PE ve PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin optik özellikleri

Biyopolimer Matrisi	Parlaklık (@ 60°)	Opasite	Pusluluk
Referans PE (%1,2 AB + %13 LDPE + %70 LLDPE + %16 HDPE)	59	-	32
20PHBH/80PBAT	57	37	-
40PHBH/60PBAT	9	40	-
50PHBH/50PBAT	14	37	-
60PHBH/40PBAT	24	36	-
80PHBH/20PBAT	29	35	-
20PHBH/80PBAT/1AA	61	41	-
20PHBH/80PBAT/1P	24	39	-
20PHBH/80PBAT/1J	61	42	-
20PHBH/80PBAT/1AA/1CNC	16	40	-
20PHBH/80PBAT/1AA/3CNC	14	33	-
20PHBH/80PBAT/1AA/5CNC	11	38	-

6.2.2.5 Oksijen Geçirgenliği Test Sonuçları

Oksijen geçirgenliği testleri, biyobozunur esnek ambalaj filmlerinin ürün koruma kapasitesini değerlendirmek için kritik önemdedir. Elde edilen sonuçlar, ambalaj malzemesinin kullanım amacına uygunluğunu belirler ve gerekirse geliştirme çalışmalarına yön verir. Biyobozunur polimerlerin doğal yapısı gereği oksijen bariyeri, geleneksel petrol esaslı filmlere göre genellikle daha düşüktür. Bu çalışmada oksijen bariyerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Tablo 6.31'de

gösterildiği gibi elde edilen PHBH/PBAT harman filmlerinin oksijen geçirgenliği özelliklerini değerlendirmek amacıyla bariyer testleri yapılmıştır. PHBH/PBAT saf biyoharman filmlerinin kendi içerisinde en düşük oksijen geçirgenliği PHBH oranının en yüksek oranda kullanıldığı 80PHBH/20PBAT harman oranıyla yapılan çalışmada elde edilmiştir. Seçilen referans PE film ile kıyasladığımızda oldukça düşük oksijen bariyeri PHBH biyopolimerinin yüksek bariyer özelliği sayesinde en yüksek oranda kullanımında elde edilmiştir. Mekanik test sonuçlarına göre en iyi oran çalışması için 20PHBH/80PBAT harman film yapısına üç farklı plastikleştirici ile yapılan çalışmada adipik asit varlığında oksijen geçirgenliğinde en iyi gelişim göstermiştir. 20PHBH/80PBAT harman film yapısına adipik asit varlığında ağırlıkça 1 phr, 3 phr ve 5 phr CNC nano kristallerinin eklenmesiyle oksijen geçirgenliği kıyaslandığında 3 phr CNC oranında en düşük OTR değeri elde edilmiştir.

Tablo 6.31 Referans PE ve PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin oksijen geçirgenliği test sonuçları

Biyopolimer Matrisi	**OTR [cc/m^2.day] [23 °C, 0RH]**
Referans PE	711
20PHBH/80PBAT	367
40PHBH/60PBAT	323
50PHBH/50PBAT	295
60PHBH/40PBAT	152
80PHBH/20PBAT	91
20PHBH/80PBAT/1AA	387
20PHBH/80PBAT/1P	422
20PHBH/80PBAT/1J	393
20PHBH/80PBAT/1AA/1CNC	240
20PHBH/80PBAT/1AA/3CNC	215
20PHBH/80PBAT/1AA/5CNC	269

6.3 Mikro Ekstrüzyon Yöntemi ile TPS Esaslı Biyobozunur Ambalaj Filmlerinin Hazırlanması ve Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi

Tez çalışmasının üçüncü bölümünde mikro ekstrüzyon yöntemi kullanarak birinci aşamada TPS sentezini gerçekleştirmek, ikinci aşamada TPS/PBAT ve PHBH/PBAT ikili biyopolimer matris yapısının incelenmesi, üçüncü aşamada TPS/PHBH/PBAT üçlü biyopolimer matris yapısının incelenmesi ve son aşamada ise TPS/PHBH ikili biyopolimer matris yapısı ve CNCs nano kristalleri ilavesiyle oluşturulan biyobozunur nanokompozit filmlerin yapısal, termal, morfolojik, mekanik, optik ve reolojik özellikleri açıcından incelenmesi hedeflenmiştir. Bu araştırma, biyopolimerlerin işlenmesi ve performansı üzerine detaylı bilgiler sağlayarak daha verimli ve çevre dostu malzemelerin geliştirilmesine katkıda bulunmayı amaçlamaktadır.

6.3.1 Mikro Ekstrüzyon Yöntemi ile TPS Üretimi

Çalışmanın ilk aşamasında termoplastik nişasta sentezi için optimum çalışma parametreleri belirlenmiştir.

Materyal:

- ***Nişasta Kaynağı:*** Mısır nişastası-2
- ***Plastikleştirici/uyumlaştırıcı/çapraz bağlayıcı katkılar:*** Su, sorbitol, sitrik asit

Metot: Mikro ekstrüzyon

6.3.2 TPS/PBAT ve PHBH/PBAT İkili Biyopolimer Matris Yapısının İncelenmesi

Çalışmanın ikinci aşamasında sentez TPS/PBAT ve PHBH/PBAT ikili biyopolimer matris yapısı incelenmiştir

Materyal:

- ***Biyopolimer:*** Sentez TPS, PBAT, PHBH
- ***Plastikleştirici/uyumlaştırıcı/çapraz bağlayıcı katkılar:*** Adipik asit
- ***Güçlendirici Ajanlar:*** Selüloz nano kristalleri (CNCs)

Metot: Mikro ekstrüzyon

6.3.2.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Sonuçları

Şekil 6.56 ve 6.57'de mikro ekstrüzyon ile sentezlenen TPS ile PBAT, PHBH, TPS/PBAT ve PHBH/PBAT (20:80, 30:70, 40:60 ve 50:50) oranlarına ait harman filmlerinin FT-IR spektrumları gösterilmiştir.

Mikro ekstrüzyon ile sentezlenen TPS filmine ait karakteristik FT-IR spektrum pikleri aşağıdaki gibidir:

- **O-H gerilme bandı:** 3295 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen TPS'nin en belirgin piklerinden biridir. Nişastadaki bol miktarda bulunan hidroksil (–OH) gruplarının gerilme titreşiminden kaynaklanır. Bu bant geniş ve yoğundur çünkü hidrojen bağları ile oluşan çok sayıda moleküller arası etkileşim vardır.
- **C–H gerilme bantları:** Alifatik hidrokarbon zincirindeki $–CH_2–$ ve $–CH_3$ gruplarının gerilme titreşimleri 2926 cm^{-1} dalga boyunda gerçekleşmiştir. Sentez TPS'deki glikoz birimleri, plastikleştirici/çapraz bağlayıcı katkılar bu bantları oluşturmaktadır.
- **H_2O molekülüne ait O–H bükülme bandı:** 1723 ve 1643 cm^{-1} dalga boylarında sentez TPS filmlerindeki su kalıntıları veya bağlanmış su moleküllerinin O–H bükülme titreşimleri bu bölgede görülmüştür. TPS suyu kolayca tutabildiği için bu pik belirgin bir şekilde tespit edilmiştir.
- **C–O ve C–O–C bantları:** 1106 ve 1020 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler TPS'nin glikozidik bağları (C–O–C) ve alkol gruplarının C–O titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu pikler nişastanın polisakkarit yapısına özgüdür.
- **Şeker halkası deformasyonları:** 927 cm^{-1} dalga boyunda TPS molekülündeki şeker halkalarının karakteristik titreşimleri bölgede zayıf pikler olarak oluşmuştur.

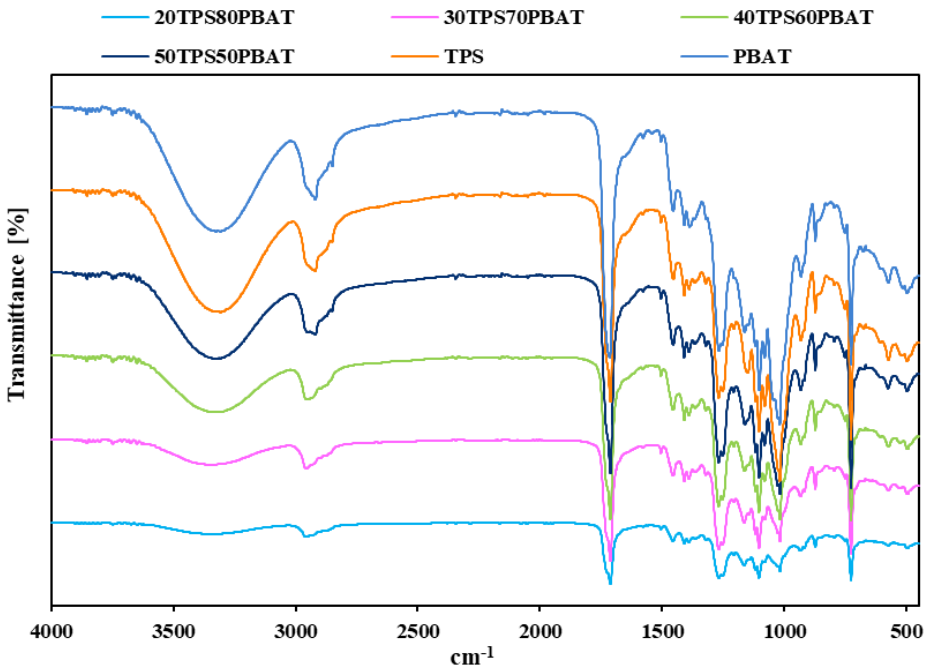
PBAT filmine ait karakteristik FT-IR spektrum pikleri aşağıdaki gibidir:

- **Ester karbonil C=O gerilme bandı:** 1722 cm^{-1} dalga boyunda bulunan PBAT'nin en belirgin ve karakteristik piklerinden biridir. Polyester yapısındaki ester gruplarının karbonil (C=O) gerilme titreşimini temsil etmektedir. Bu bant oldukça güçlü ve keskin bir şekilde gözlenmiştir.

- **C–O–C ester bağları asimetrik ve simetrik titreşimler:** 1260 ve 1380 cm^{-1} dalga boylarında bulunan ester grubunun oksijen atomları arasındaki C–O–C bağlarının esneme titreşimleri bu bölgede görülmüştür. Bu bantlar PBAT polyester zincirinin varlığına işaret etmiştir.
- **C–O bandı:** 1055 ve 1171 cm^{-1} dalga boylarında bulunan polyester zincirindeki C–O bağlarının esneme titreşimlerinden kaynaklanmıştır ve PBAT spektrumunda orta şiddette bir bant olarak gözlenmiştir.
- **Alifatik C–H gerilme bantları:** 2978, 2919 ve 2851 cm^{-1} dalga boylarında bulunan PBAT'ın bütirat ve adipat segmentlerindeki metilen ($–CH_2–$) ve metil ($–CH_3$) gruplarına ait alifatik C–H gerilme titreşimlerini göstermektedir.

TPS/PBAT harman filmlerine ait karakteristik FT-IR spektrum pikleri aşağıdaki gibidir:

- **O-H gerilme bandı:** 3324 cm^{-1} dalga boyunda olan bu bant TPS'de bulunan nişastanın hidroksil (–OH) gruplarından kaynaklanmaktadır. Geniş ve güçlü olması, hidrojen bağlarının yoğunluğunu ve nişastanın hidrofilik yapısını göstermektedir. TPS/PBAT harman filmlerindeki TPS oranı arttıkça pikin şiddetinin arttığı gözlenmiştir.
- **C–H gerilme bantları:** 2918 ve 2850 cm^{-1} dalga boylarında olan hem TPS hem de PBAT'ın alifatik hidrokarbon zincirlerine ait olan $–CH_2–$ ve $–CH_3$ gruplarının gerilme titreşimlerini yansıtmaktadır.
- **C=O karbonil gerilme bandı:** 1713 cm^{-1} dalga boyunda bulunan PBAT'ın ester yapısına özgü güçlü bir pik olup, polyester karbonil gruplarının varlığını göstermektedir. Bu bant, PBAT'ın karakteristik piklerinden biridir.
- **C–O ve C–O–C esneme bantları:** 1252 ve 1156 cm^{-1} dalga boylarında olan TPS'nin glikozidik bağları ve PBAT polyester zincirlerindeki ester oksijenlerine aittir.
- **Şeker halkası deformasyonları:** 727 cm^{-1} dalga boyunda TPS'ye özgü halkasal yapıların titreşimlerinden kaynaklanan zayıf piklerdir.



Şekil 6.56 Mikro ekstrüzyonla hazırlanan TPS/PBAT harman filmlerinin FT-IR spektrumları

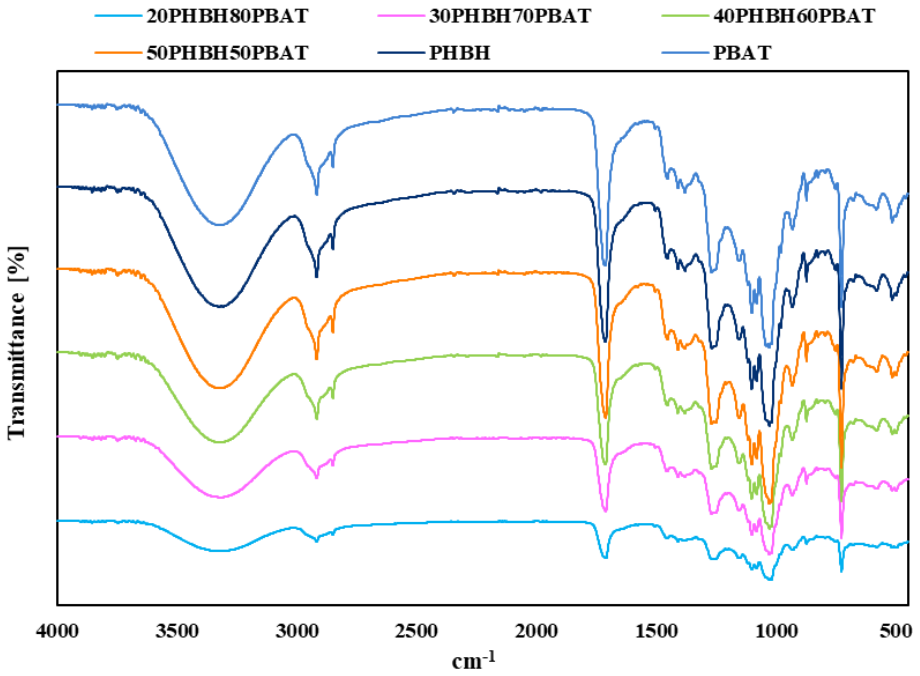
PHBH filmine ait karakteristik FT-IR spektrum pikleri aşağıdaki gibidir:

- **Ester karbonil C=O gerilme bandı:** 1720 cm^{-1} dalga boyunda bulunan PHBH'ın en belirgin piklerinden biridir. Polyester yapısındaki ester gruplarının karbonil (C=O) gerilme titreşimini göstermektedir. Bu bant, PHBH'ın yapısal karakteristiğini doğrular ve oldukça keskin ve güçlü bir piktir.
- **C–O–C ester bağlarının esneme bandı:** 1276 cm^{-1} dalga boyunda bulunan polimer zincirindeki ester oksijen atomları arasındaki C–O–C bağlarının esneme titreşimlerini temsil etmektedir.
- **Halkasal C–O ve C–C esneme bantları:** 1054 ve 978 cm^{-1} dalga boylarında olan polimerin kristalin yapısına ve yan zincirlerine bağlı olarak bu bölgede yer almaktadır.

PHBH/PBAT harman filmlerine ait karakteristik FT-IR spektrum pikleri aşağıdaki gibidir:

- **Ester karbonil C=O gerilme bandı:** 1715 cm^{-1} dalga boyunda hem PHBH hem de PBAT polyester yapılarında bulunan ester karbonil gruplarına ait bir pik bulunmaktadır.

- **C–O–C ester bağlarının asimetrik ve simetrik esneme bantları:** 1256 cm^{-1} dalga boyunda her iki polimerde de ester gruplarına ait C–O–C bağlarının esneme titreşimleri bu bölgede yer almaktadır.
- **C–O esneme bantları:** 1055 ve 1029 cm^{-1} dalga boylarında bulunan pikler PHBH ve PBAT zincirlerindeki C–O bağlarının esneme titreşimlerine karşılık gelmektedir.
- **Alifatik C–H gerilme bantları:** 2919 ve 2851 cm^{-1} dalga boyları her iki polimerin metil ($–CH_3$) ve metilen ($–CH_2–$) gruplarına ait alifatik C–H gerilme titreşimlerini göstermektedir.
- **Halkasal titreşimler veya yan zincir deformasyonları:** 727 cm^{-1} dalga boyunda bulunan PHBH'nin yapısına bağlı olarak, bu bölgedeki yan zincir veya halkasal titreşimleri temsil etmektedir.

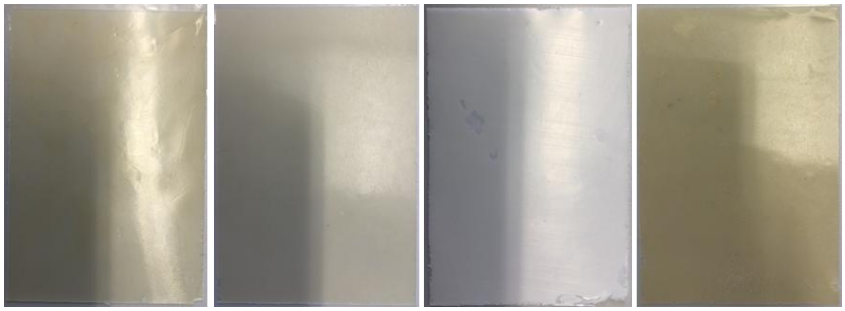


Şekil 6.57 Mikro ekstrüzyonla hazırlanan PHBH/PBAT biyopolimer harman filmlerinin FT-IR spektrumları

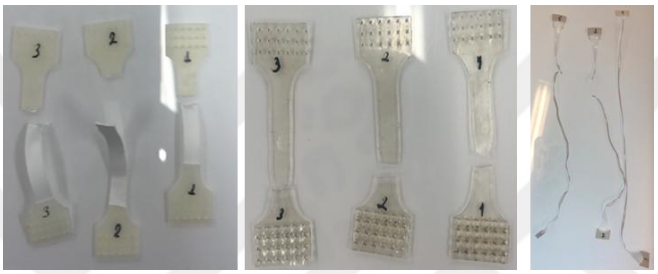
6.3.2.2 Mikro Ekstrüzyonla Hazırlanan Biyopolimer Harman Filmlerinin Mekanik Test Sonuçları

Mikro ekstrüzyonla hazırlanan TPS ile 20:80, 30:70, 40:60 ve 50:50 oranlarında elde edilen PBAT, PHBH, TPS/PBAT ve PHBH/PBAT harman filmlerinin mekanik testleri Zwick roell cihazında ASTM 527 standardına göre 0.01 [1/s] hızında ölçümler ile yapılmıştır. Isıl sıkıştırma (HC) yöntemiyle film haline

getirilen ve mekanik ölçümler sonrası numunelere ait görseller Şekil 6.58 ve 6.59'da gösterilmiştir.

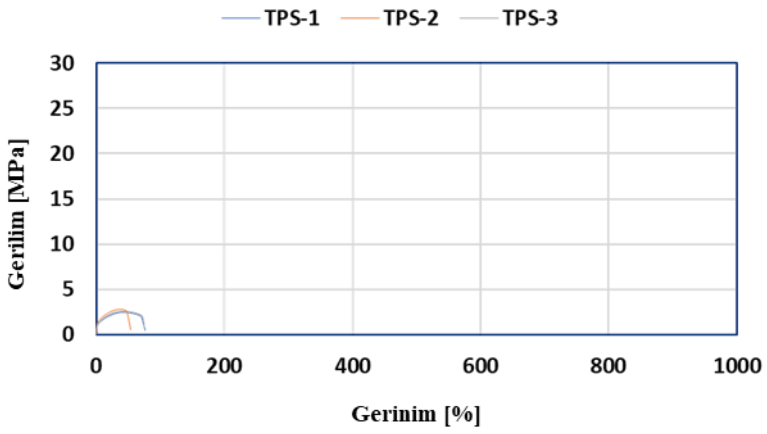


Şekil 6.58 Mekanik testler için ısıl sıkıştırma (HC) yöntemiyle hazırlanan filmlerin dijital fotoğraf görselleri (Film kalınlığı: ≈0.5 mm)

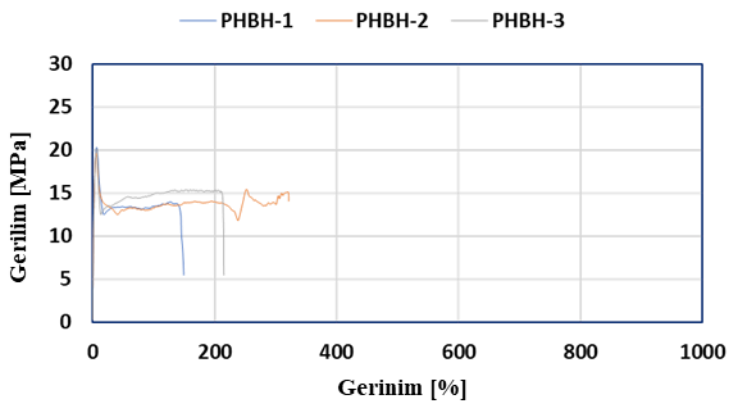


Şekil 6.59 Mekanik testler sonrası PHBH, sentez TPS ve PBAT biyopolimerlerinin test numunesi görselleri

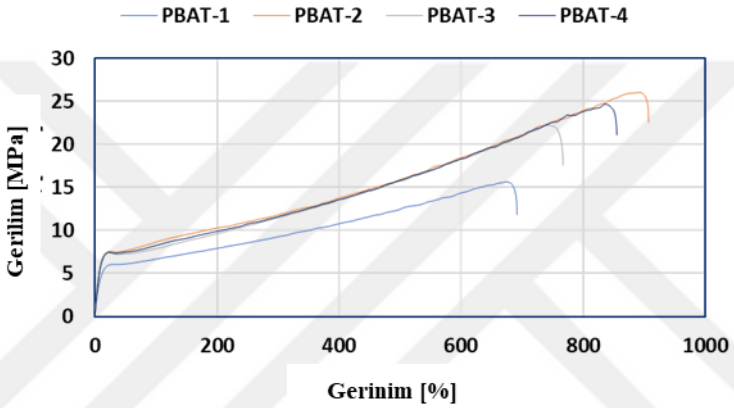
Mikro ekstrüzyonla sentezlenen TPS, PBAT ve PHBH filmlerine ait mekanik ölçüm sonuçlarına göre sentezlenen TPS, PHBH ve PBAT filmlerini kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülü açısından değerlendirdiğimizde hem mekanik dayanım hem de kopma uzaması en iyi biyopolimer sıralaması olarak PBAT>PHBH>TPS olduğu gözlenmiştir (Şekil 6.60-62).



Şekil 6.60 TPS filmi için gerilim-gerinim grafiği

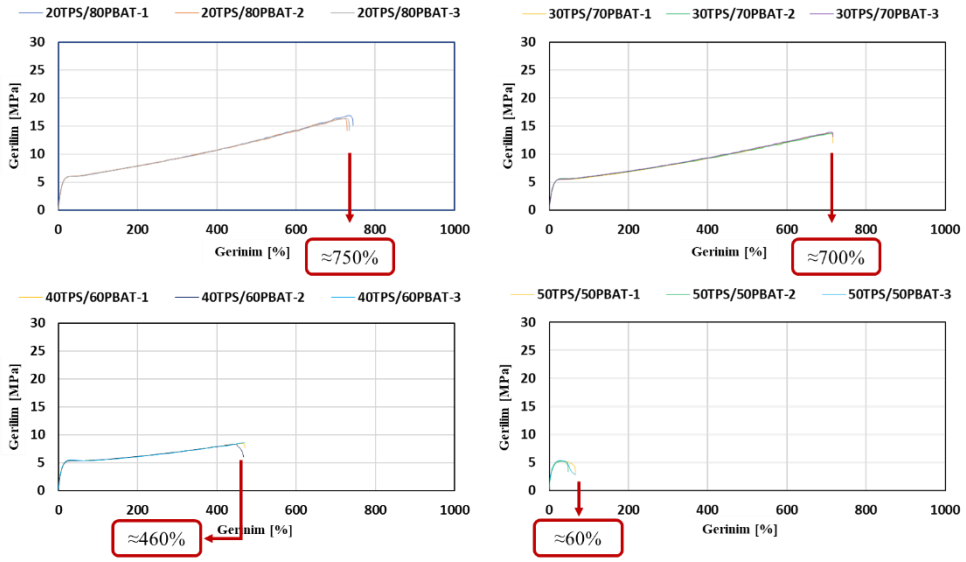


Şekil 6.61 PHBH filmi için gerilim-gerinim grafiği

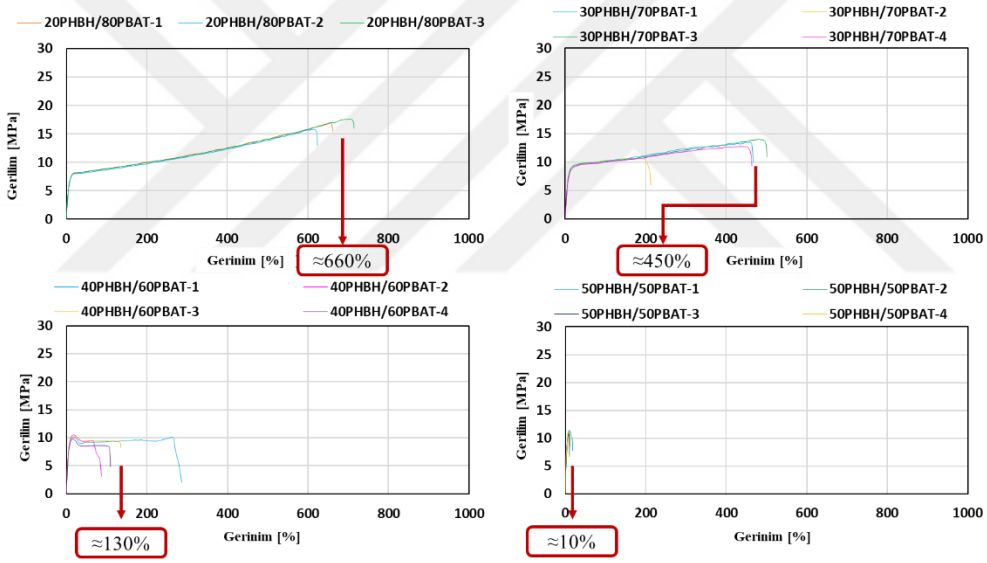


Şekil 6.62 PBAT filmi için gerilim-gerinim grafiği

TPS/PBAT ve PHBH/PBAT harman filmlerinin mekanik ölçüm sonuçları Şekil 6.63 ve 6.64'te gösterilmiştir. Hazırlanan ikili karışımların TPS/PBAT ve PHBH/PBAT oran çalışmalarında çekme dayanımı ve reolojik test sonuçları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, katı fazda 30TPS/70PBAT ve eriyik fazda 30PHBH /70PBAT oranlarının en iyi yapılar olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle %70 PBAT biyopolimeri ana matris olarak seçilmiş ve farklı oranlarda TPS ile PHBH'nin üçlü yapıya etkisinin incelenmesi planlanmıştır.



Şekil 6.63 Farklı oranlarda hazırlanan TPS/PBAT filmlerinin gerilim-gerinim grafikleri



Şekil 6.64 Farklı oranlarda hazırlanan PHBH/PBAT filmlerinin gerilim-gerinim grafikleri

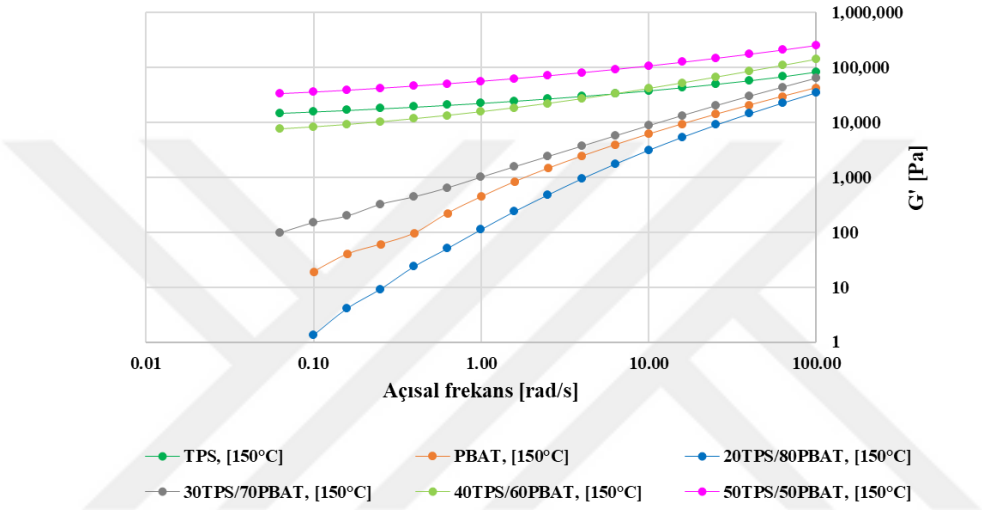
6.3.2.3 Reolojik Özelliklerin Karakterizasyon Sonuçları

Nişasta esaslı termoplastik (TPS) ve poli(bütilen adipat tereftalat) (PBAT) polimerlerinin harmanlanmasıyla elde edilen filmlerin reolojik karakterizasyonu, malzemenin işlenebilirliği, mekanik performansı ve mikro yapısal özellikleri hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır.

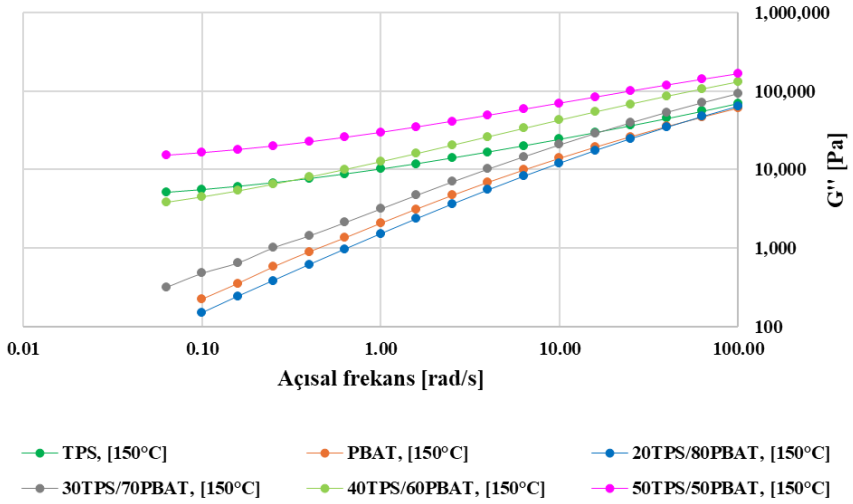
Şekil 6.67'de görüldüğü gibi PBAT oranının artması harmanın eriyik viskozitesini artırırken, TPS oranının yükselmesi viskozitede azalmaya yol açmaktadır. Ayrıca,

TPS ve PBAT arasındaki uyum ve faz dispersiyonu, reolojik davranışı doğrudan etkiler; iyi bir faz dağılımı ve etkileşimi, harmanın mekanik dayanıklılığını ve işlem stabilitesini artırır.

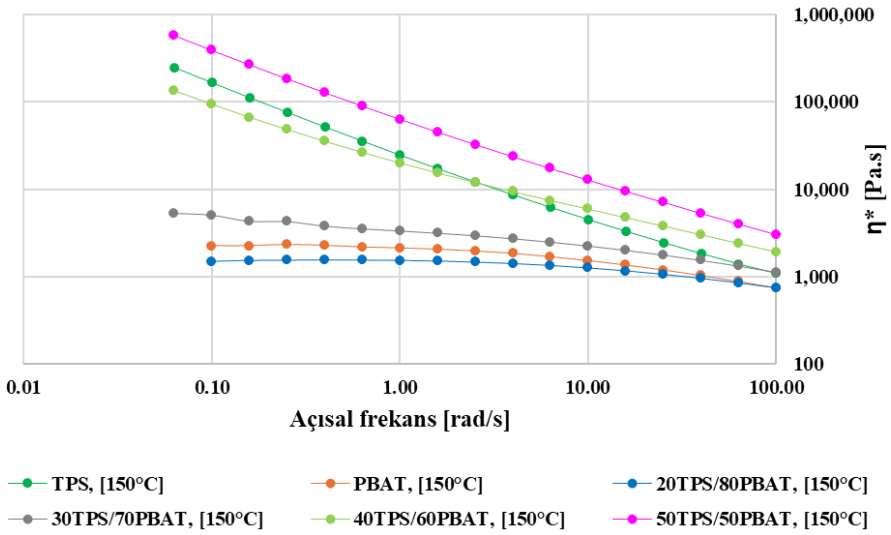
Reolojik analizler, TPS/PBAT harmanlarının ekstrüzyon, film şişirme ve kalıplama gibi işleme tekniklerine uygunluğunu değerlendirmek için kritik öneme sahiptir. Ayrıca, bu analizler malzemenin viskoelastik modüllerini, akış davranışını ve sıcaklık, frekans gibi değişkenlere verdiği tepkiyi belirleyerek ambalaj uygulamalarında performans tahminini kolaylaştırır.



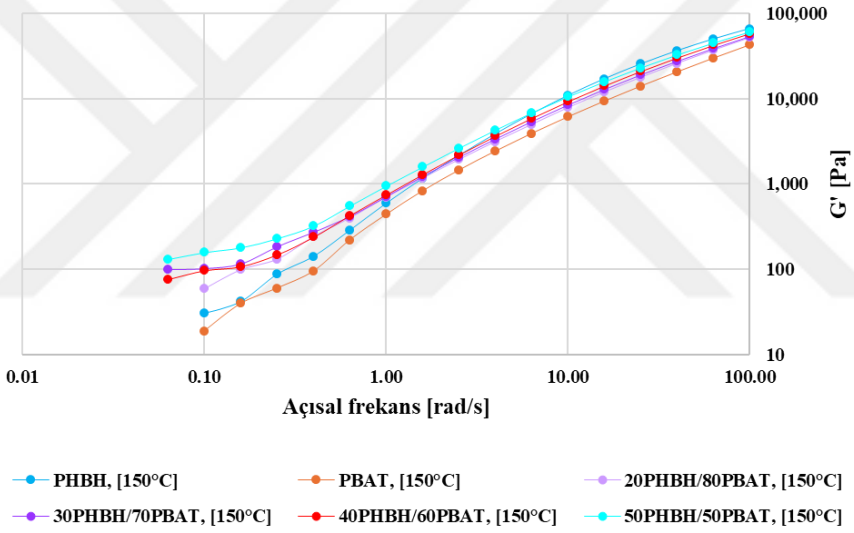
Şekil 6.65 TPS, PBAT ve TPS/PBAT biyobozunur harman filmleri için depolama modülü (G') @150°C



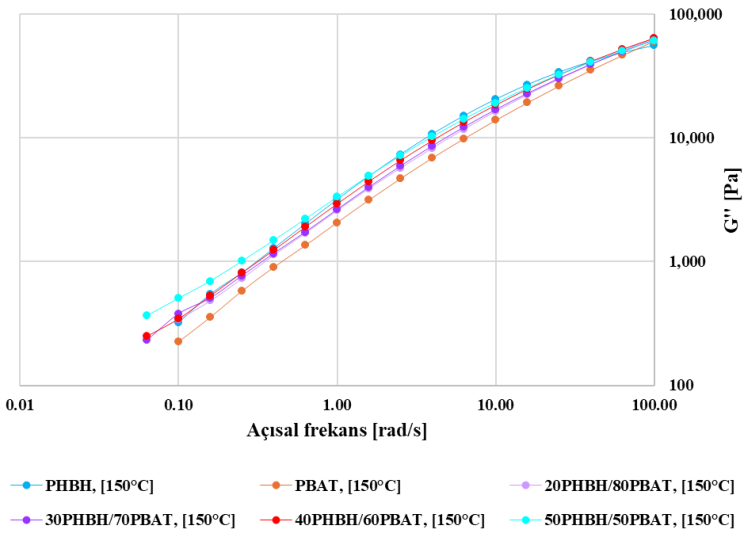
Şekil 6.66 TPS, PBAT ve TPS/PBAT biyobozunur harman filmleri için kayıp modülü (G'') @150°C



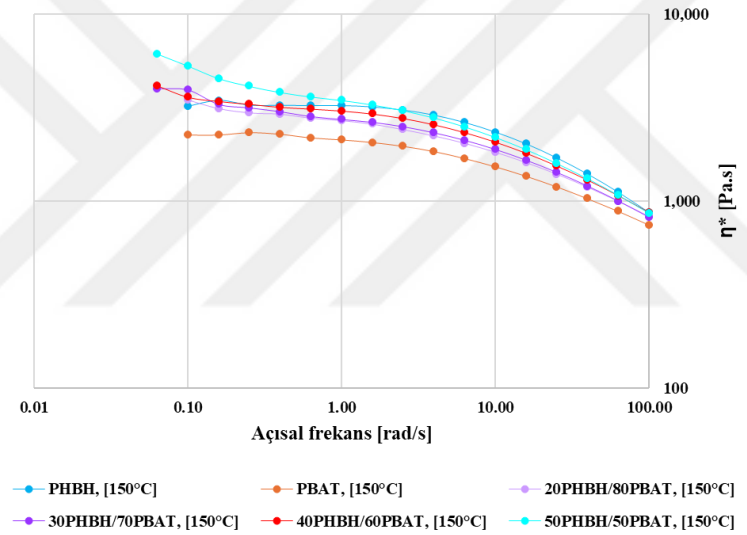
Şekil 6.67 TPS, PBAT ve TPS/PBAT biyobozunur harman filmleri için kompleks viskozitesi (η*) @150°C



Şekil 6.68 PHBH, PBAT ve PHBH/PBAT biyobozunur harman filmleri için depolama modülü (G') @150°C



Şekil 6.69 PHBH, PBAT ve PHBH/PBAT biyobozunur harman filmleri için kayıp modülü (G'') @150°C

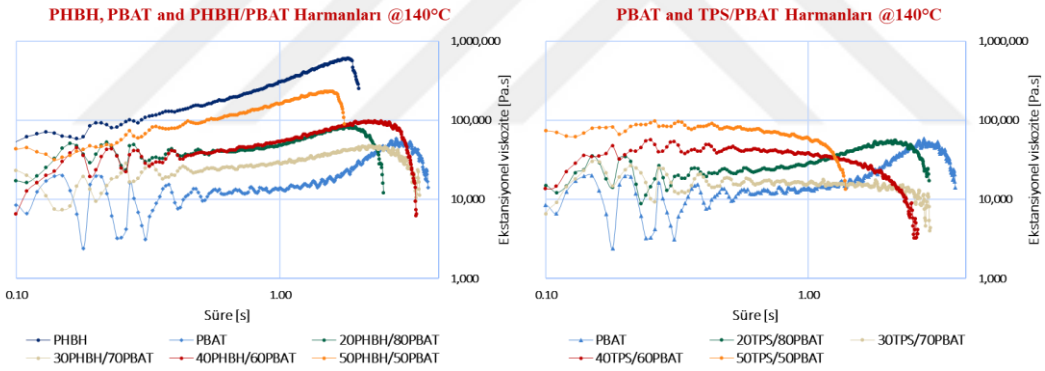


Şekil 6.70 PHBH, PBAT ve PHBH/PBAT biyobozunur harman filmleri için kompleks viskozitesi (η*) @150°C

Ekstansiyonel/uzama viskozitesi ölçümleri (erime mukavemeti), plastik herhangi bir plastik germe işleminde (örneğin üfleme kalıplama, döküm ekstrüzyonu, üflemeli film ekstrüzyonu, elyaf eğirme, vb.) sürekli olarak gerildiği veya genişletildiği için reolojik açıdan önemlidir. İki polimer aynı kayma viskozitesine sahip olabilir ancak moleküler yapılarına, dallanmalarına, vb. bağlı olarak farklı uzatma viskozitesi davranışı gösterebilir.

Ekstansiyonel viskozite seviyesi ve gerinimlerle birlikte artışı (gerinim sertleşmesi) veya azalması (gerinim incelmesi) kabarcık stabilitesinde çok önemli roller oynar. Ayrıca kendi çalışmamızda elde ettiğimiz TPS/PBAT ve PHBH/PBAT

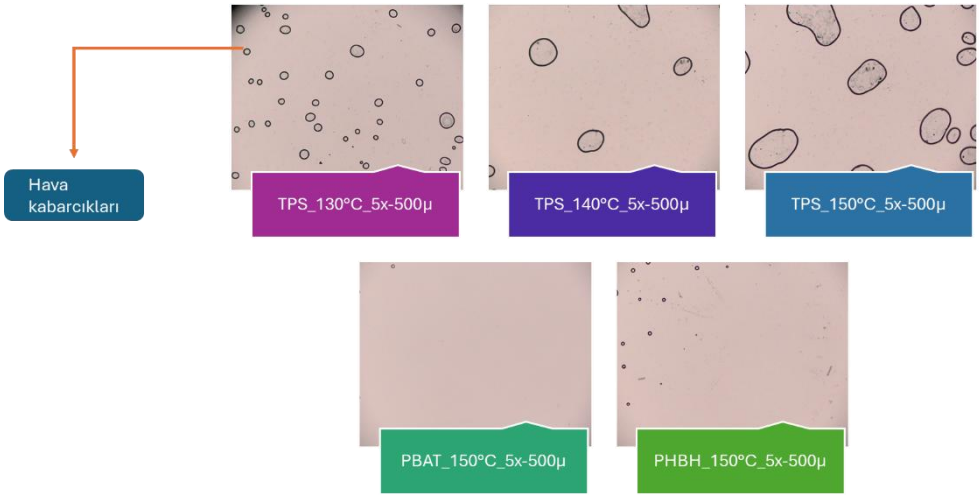
tabakalarının ekstansiyonel viskozite değerlerini Anton Paar Modüler Kompakt Reometre MCR 502 cihazını kullanarak ölçülmüştür. TPS, PBAT, TPS/PBAT ve PHBH/PBAT ikili biyobozunur harman filmleri en az 1x1,5 cm (genişlikxuzunluk) uzunluğunda olacak şekilde hazırlanmıştır. Doğru ölçümler yapabilmek için cihaz sıcaklığını 120, 130, 140 ve 150°C'ye ayarlayarak TPS/PBAT ve PHBH/PBAT biyobozunur harman filmleri için 140°C'nin en uygun sıcaklık olduğuna karar verilmiştir. Çünkü biyobozunur filmlerin eriyik fazda çalışılabilen belirli bir çalışma aralığı bulunmaktadır. Ekstansiyonel viskozite ölçümlerinin doğru yapılabilmesi için testi yapılacak film numunesinin eriyik fazdayken filmde sarkma olmadan testlerin yapılması gerekmektedir. Diğer bir nokta ise film numunesinin cihazın tamburlarına yapışması gerekmektedir. Aksi taktirde yapılan ölçümler yanlış sonuçlara sebep olabilir. Özetle, üflemeli film teknolojisi için hem kayma hem de ekstansiyonel viskozite ölçümleri sayesinde, proses çalışma koşullarının ve polimerlerin eriyik haldeyken uygulanan kuvvetin farklı yönlerindeki davranışları incelenmiştir (Şekil 6.71).



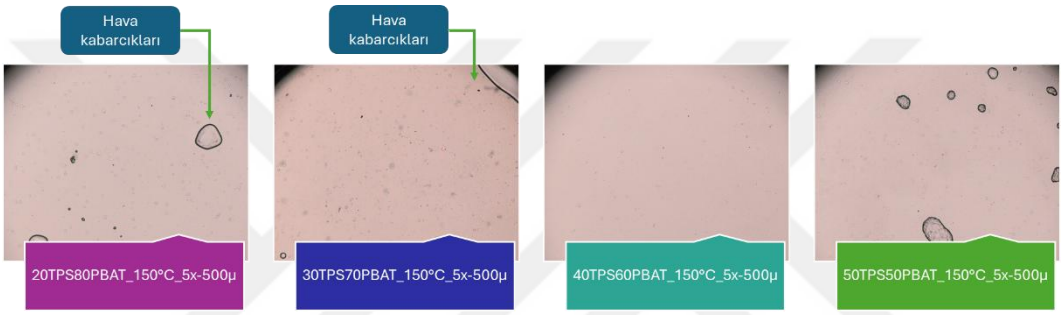
Şekil 6.71 PHBH, PBAT ve TPS/PBAT, PHBH/PBAT biyobozunur harman filmleri için ekstansiyonel viskozite ölçümleri @140°C

6.3.2.4 Optik Mikroskop Test Sonuçları

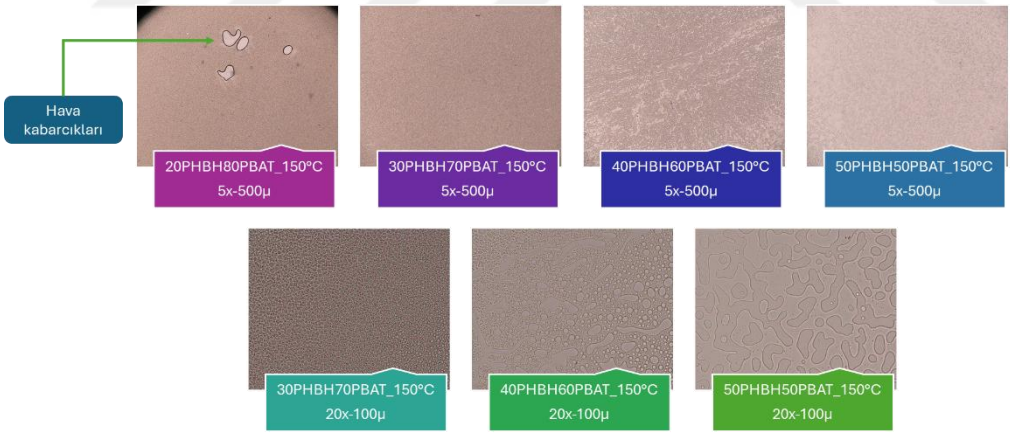
Mikro ekstrüzyon yöntemiyle hazırlanan TPS, PHBH, PBAT, TPS/PBAT ve PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinin proses sıcaklığındaki optik mikroskop görüntüleri Şekil 6.72-6.74'te gösterilmiştir.



Şekil 6.72 TPS, PHBH ve PBAT polimerlerine ait optik mikroskop görselleri



Şekil 6.73 TPS/PBAT polimerlerine ait optik mikroskop görselleri



Şekil 6.74 PHBH/PBAT polimerlerine ait optik mikroskop görselleri

6.3.3 TPS/PHBH/PBAT Üçlü Biyopolimer Matris Yapısının İncelenmesi

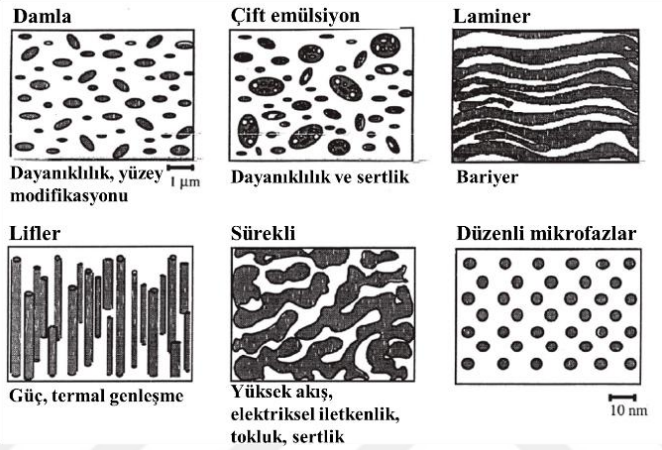
Çalışmanın üçüncü aşamasında, mikro ekstrüzyon yöntemiyle sentezlenen TPS ile hazırlanan TPS/PHBH/PBAT üçlü biyopolimer harman matris yapısı incelenmiştir.

Materyal:

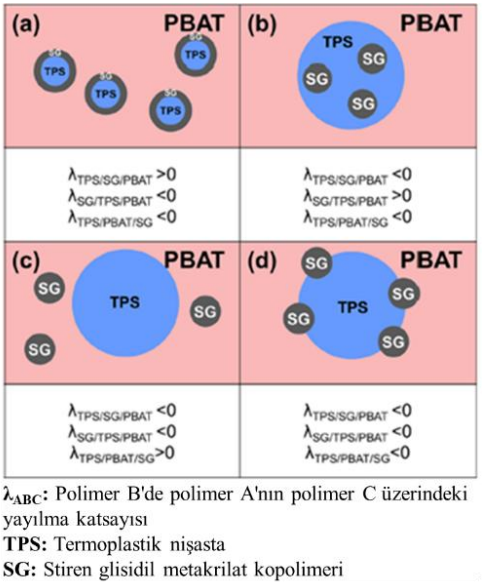
- ***Biyopolimer:*** Sentez TPS, PBAT, PHBH

Metot: Mikro ekstrüzyon

TPS/PBAT ve PHBH/PBAT biyobozunur harman filmlerinde elde edilen sonuçlara göre katı fazda 30TPS/70PBAT ve eriyik fazda 30PHBH/70PBAT oranlarının en iyi yapılar olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle %70 PBAT ana matrisi sabit tutularak edilerek TPS/PHBH/PBAT üçlü harman yapısı oluşturulmuştur. Ana matris belirlenmesinden sonra TPS/PHBH/PBAT üçlü biyobozunur harman filmleri oluşturulmadan önce polimer morfolojinin teorik olarak oluşturabilmek için polimer dağılımı aşağıdaki ilgili denklemlerden yararlanılarak hesaplanılmıştır. [183-186]



Şekil 6.75 Polimer-polimer eriyik karışımıyla üretilebilecek faydalı morfolojiler



λ_{ABC}: Polimer B'de polimer A'nın polimer C üzerindeki yayılma katsayısı
TPS: Termoplastik nişasta
SG: Stiren glisidil metakrilat kopolimeri

Şekil 6.76 Polimer harmanları için yayılma katsayılarının farklı kombinasyonları kullanılarak elde edilen morfolojiler: (a) TPS ve PBAT arasında bulunan SG'nin tamamen ıslanması, (b) TPS içinde bulunan SG'nin tamamen ıslanması, (c) PBAT içinde bulunan SG'nin tamamen ıslanması ve (d) kısmi ıslanma.

Her bir karışım bileşeni arasındaki arayüz gerilimi daha sonra harmonik ortalama (denklem 6.13) ve geometrik ortalama denklemleri (denklem 6.14) kullanılarak hesaplanmıştır.

Burada γ_{AB}, A ve B bileşenleri arasındaki arayüz gerilimini, γ_A ve γ_B ise sırasıyla A ve B bileşenlerinin yüzey gerilimini ifade etmektedir. Eriyik karıştırma 160 °C'de işlendiğinden, işlem sıcaklığında arayüz gerilimini hesaplamak için sıcaklık katsayısı kullanılmıştır. Üçlü karışımdaki her bir bileşenin konumu daha sonra yayılma katsayısı teorisi ve daha önce hesaplanan arayüz gerilimi kullanılarak tahmin edilebilir. Hobbs ve arkadaşları, Harkin denklemini (denklem 6.15-6.17) yeniden yazarak üçlü karışımların morfolojisini tahmin etmiş ve açıklamıştır.

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \left(\frac{4\gamma^d{}_A \gamma^d{}_B}{\gamma^d{}_A + \gamma^d{}_B} + \frac{4\gamma^p{}_A \gamma^p{}_B}{\gamma^p{}_A + \gamma^p{}_B} \right) \quad (6.13)$$

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - [2(\gamma^d{}_A \gamma^d{}_B)^{0.5} + 2(\gamma^p{}_A \gamma^p{}_B)^{0.5}] \quad (6.14)$$

$$\lambda_{ABC} = \gamma_{AC} - \gamma_{AB} - \gamma_{BC} \quad (6.15)$$

$$\lambda_{ACB} = \gamma_{AB} - \gamma_{AC} - \gamma_{BC} \quad (6.16)$$

$$\lambda_{BAC} = \gamma_{BC} - \gamma_{AB} - \gamma_{AC} \quad (6.17)$$

Her bir polimer için yüzey enerjilerine göre, 2'li yüzey gerilimleri ve 3'lü harman içindeki dağılım katsayısı (Tablo 6.32) hesaplanarak Tablo 6.33'te gösterilmiştir.

Tablo 6.32 TPS, PBAT ve PHBH polimerlerinin yüzey enerjileri

Polimer Türü	**Yüzey Gerilimi [mN/m]**		
	Toplam (γ)	**Dağılım Bileşeni (γ^d)**	**Polar Bileşeni (γ^p)**
TPS	47,4	24,7	22,7
PBAT	60,6	47,23	13,37
PHBH	36,21	4,16	40,38

2'li harman yapıları için ara yüzey gerilimlerinin hesaplaması denkleme 6.18'e göre yapılmıştır.

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2\sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} - 2\sqrt{\gamma_i^p \gamma_j^p} \quad (6.18)$$

Tablo 6.33 İkili harman yapıları arasındaki yüzey gerilimleri

Polimer Çiftleri	γ
TPS-PBAT	4,85
PHBH-PBAT	22,31
TPS-PHBH	2,79

İkili harmanların ara yüzey gerilimlerinin hesaplaması aşağıdaki denkleme göre yapılmıştır. Üçlü harman yapısındaki bileşenlerin dağılım katsayısı (λ) denklem 6.19'a göre hesaplanmıştır. (Tablo 6.34)

$$\lambda_{ikj} = \gamma_{ij} - \gamma_{ik} - \gamma_{jk} \tag{6.19}$$

Tablo 6.34 Harman bileşenlerinin dağılım katsayısı @25°C

Üçlü Sistem	γ
(λ_{ABC}): TPS-PHBH-PBAT	-20,24
(λ_{ACB}): PHBH-PBAT-PHBH	-24,37
(λ_{BAC}): PHBH-TPS-PBAT	14,67

6.3.4 TPS/PHBH İkili Biyopolimer Matris Yapısının İncelenmesi

Çalışmanın son aşamasında sentez TPS/PHBH ikili biyopolimer matris yapısı incelenmiştir

Materyal:

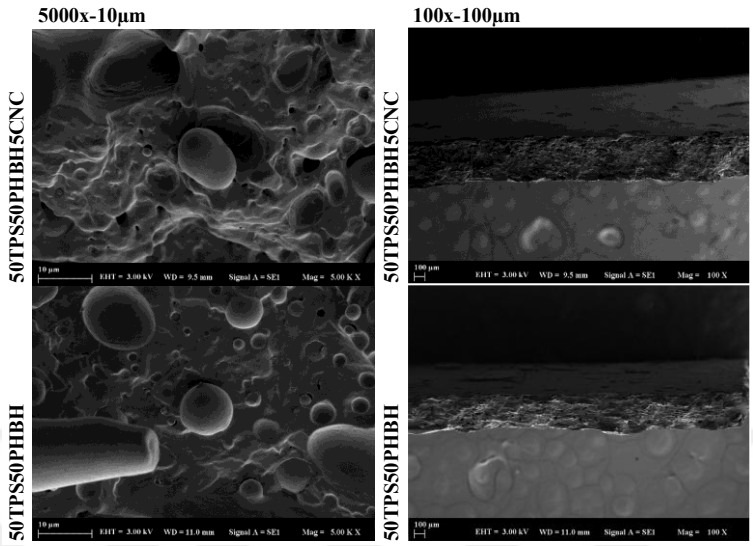
- ***Biyopolimer:*** Sentez TPS, PHBH
- ***Plastikleştirici/uyumlaştırıcı/çapraz bağlayıcı katkılar:*** Trietil sitrat-2 (TEC-2), trietil o-asetilsitrat (ATEC), tribütil sitrat (TBC), tributil o-asetilsitrat (ATBC)
- ***Güçlendirici Ajanlar:*** Selüloz nano kristalleri (CNCs)

Metot: Mikro ekstrüzyon

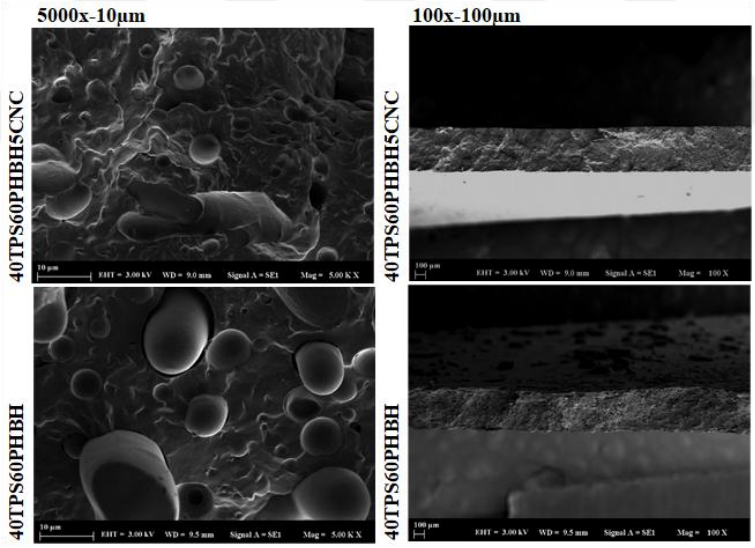
6.3.4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi Sonuçları

TPS/PHBH biyobozunur harman filmleri için TPS oranı arttıkça (örneğin 50TPS/50PHBH) daha fazla faz ayrışmaları, kümelenmeler veya aglomerasyonlar ortaya çıkmıştır. İyi uyumlu fazlar arası geçiş bölgeleri daha düzgün ve kesintisiz olurken, uyumsuzlukta boşluklar oluşmaktadır. Yapılan SEM analizinde 20TPS/80PHBH oranının faz uyumunun diğer oranlara göre daha iyi olduğu görülmektedir. Yüksek TPS içeriğinde (örneğin 40TPS/60PHBH ve

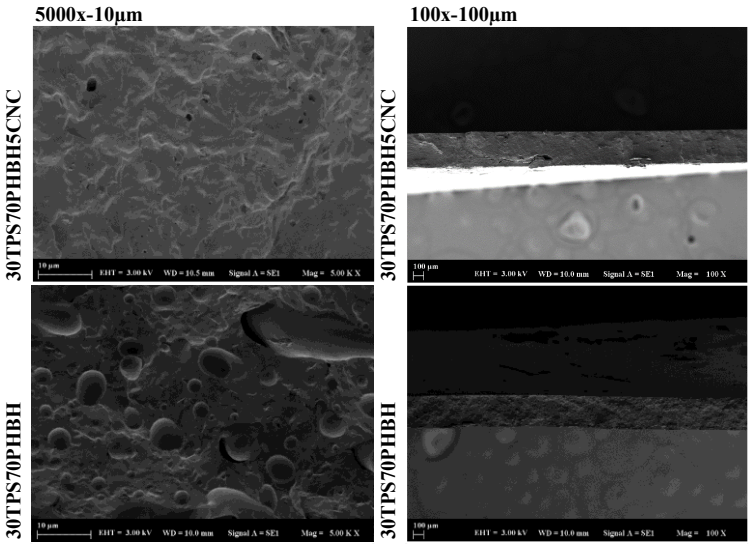
50TPS/50PHBH) TPS fazının kümelenmesi veya faz ayrışması belirginleşmiştir. Bu durum, harmanın mekanik ve bariyer özelliklerini olumsuz etkilemiştir (Şekil 6.77-80).



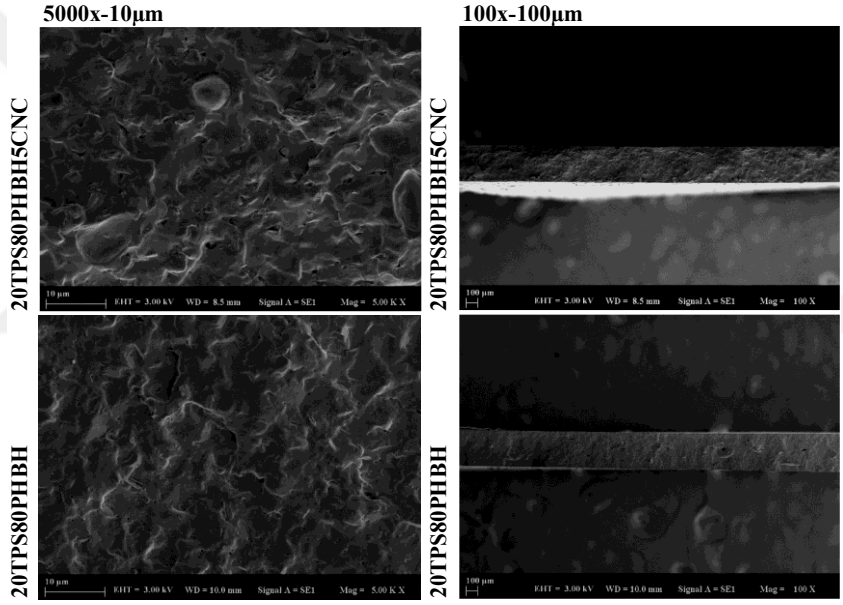
Şekil 6.77 50TPS/50PHBH ikili harman yapısına ait SEM görüntüleri



Şekil 6.78 40TPS/60PHBH ikili harman yapısına ait SEM görüntüleri



Şekil 6.79 30TPS/70PHBH ikili harman yapısına ait SEM görüntüleri



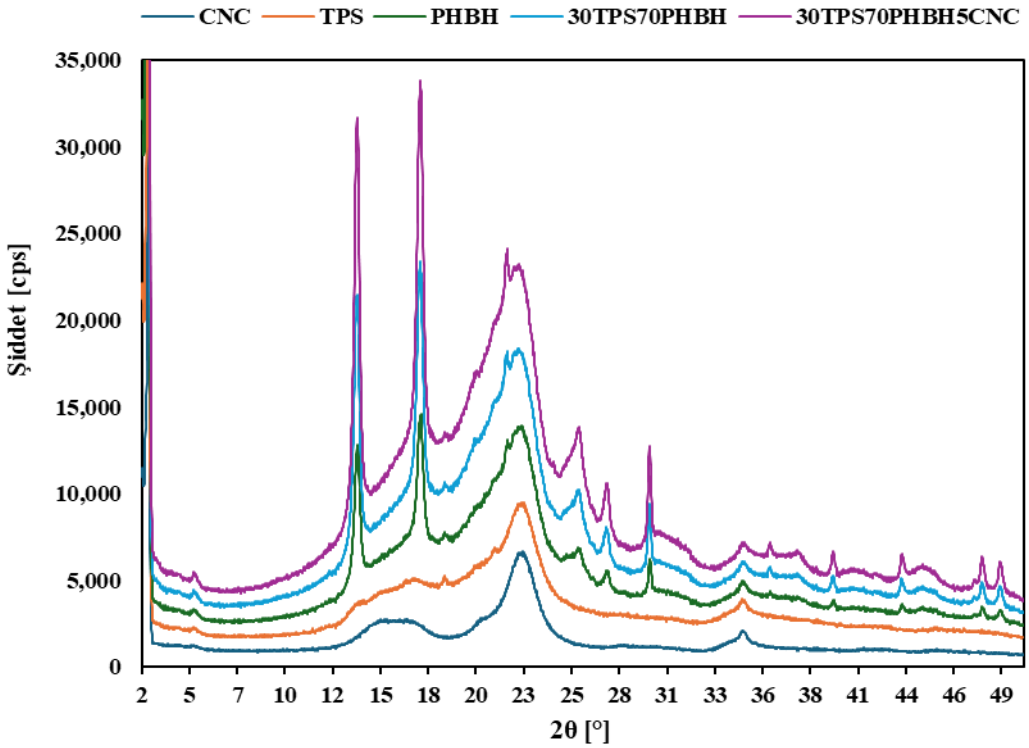
Şekil 6.80 20TPS/80PHBH ikili harman yapısına ait SEM görüntüleri

6.3.4.2 X-Ray Kırınım Difraktometresi Sonuçları

TPS, PHBH ve CNC, ile hazırlanan 30TPS/70PHBH ve 30TPS/70PHBH/5CNC harman filmlerinin XRD difraktogramları Şekil 6.81'de gösterilmiştir. Saf PHBH yüksek kristalin yapıya sahip olup belirgin kristal pikleri göstermiştir. TPS ilavesiyle (30TPS/70PHBH) kristallik azalmıştır. Çünkü TPS amorf yapılıdır ve PHBH'nin kristalin düzenini kısmen bozmuştur.

CNC ilavesi (30TPS/70PHBH/5CNC) ile kristalinite yeniden artmıştır. CNC, yüksek oranda kristal yapıya sahip güçlendirici ajan olarak PHBH matrisi içinde

kristal çekirdeklenmesini artırdığı düşünülmektedir ve böylece XRD difraktogramında kristal piklerin yoğunluğu ve keskinliği artmıştır.



Şekil 6.81 CNC, TPS, PHBH, TPS esaslı filmlerin (30TPS/70PHBH ve 30TPS/70PHBH/5CNC) XRD difraktogramları

7
SONUÇ

Polimerler hafifliği, esnek ve dayanıklılığı, bariyer özellikleri, şeffaflığı, kolay işlenebilirliği, kimyasal dayanımı ve maliyet avantajı sebebiyle diğer ambalaj malzemelerine (kâğıt, karton, cam, metal, ahşap ve türevleri, tekstil ve dokuma malzemeleri vb.) göre daha çok tercih edilmektedir. Polimerlerin ambalaj malzemesi dışında pek çok kullanım alanının bulunması zaman içinde doğada bu malzemelerin katı atık oranının artmasına yol açmıştır. Özellikle fosil kaynaklı olan poliolefin gibi malzemelerin yüzyıllar boyunca bozunmadan kalmaları önemli bir çevresel probleme sebep olmuştur. Ayrıca, çevresel farkındalık, tüketici talepleri, kurumsal sosyal sorumluluk, teknolojik gelişmeler ve Avrupa regülasyonları (Ambalaj ve Ambalaj Atıkları Direktifi, Tek Kullanımlık Plastik Ürünler Direktifi, Avrupa Yeşil Mutabakatı, Döngüsel Ekonomi Eylem Planı, Gıdayla Temas Eden Malzemeler Yönetmeliği vb.) gibi zorunluluklar sebebiyle sürdürülebilir ambalaja geçiş kaçınılmaz hale gelmiştir. Bu kapsamda literatürdeki çalışmalarda sürdürülebilir ambalaj teknolojilerinin mevcut durumunu ve gelecekteki potansiyel gelişmeleri üzerine pek çok araştırma bulunmaktadır. Farklı ambalajlama sistemlerinin yaşam döngülerini (LCA) karşılaştırarak çevresel etki analizleri yapılmıştır. Sürdürülebilir ambalaj çözümleriyle karbon ayak izi ve kaynak tüketimini azaltma potansiyeli incelenmiştir. Endüstriyel olarak, dünya çapındaki pek çok büyük şirket, plastik atıklarını azaltmak için çeşitli sürdürülebilir ambalaj çözümleri geliştirmektedir. Bu doğrultuda geri dönüştürülebilir ve biyobozunur ambalaj malzemeleri kullanarak atık miktarını minimize etmeye çalışmaktadır. Ayrıca, daha çevre dostu ambalajlar üretmek için biyoplastikler ve diğer yenilikçi malzemelere yönelik AR-GE yatırımlarını arttırmaktadır.

Biyobozunur yenilikçi ambalaj malzemelerini inceleyen bu çalışmada, esnek ambalaj endüstrisinde sıkça kullanılan poliolefin gibi geleneksel plastik ambalaj malzemelerine sürdürülebilir ve çevre dostu alternatif ambalaj filmlerinin

geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda kullanılan üretim yöntemine göre çözelti döküm, pilot ölçekli çift ve/veya tek vidalı ekstrüderlerle film ekstrüzyonu ve mikro ekstrüder ile harman biyopolimerlerin reolojik özelliklerinin incelenmesi olmak üzere yapılan çalışmalar üç ana gruba ayrılmıştır.

Çalışmaların birinci bölümünde, çözelti döküm yöntemi kullanılarak farklı nişasta ve plastikleştirici türleri ile nişastanın termoplastikleştirilmesi için gerekli olan çalışma aralıkları belirlendi. Bu aşamada, film oluşum parametreleri olarak sıcaklık, süre, plastikleştirici türü ve oranı dikkate alındı. Nişasta esaslı filmlerin mekanik özellikleri üzerine dört deneysel değişkenin (sıcaklık, süre, plastikleştirici tipi ve oran) etkileşimli etkileri, Box-Behnken yanıt yüzeyi metodolojisi kullanılarak değerlendirildi. Kopma mukavemeti, kopma uzaması ve elastik modülü değerlerinin en iyi olduğu koşullara göre optimizasyonu yapılan nişastanın yapısal özelliklerini ve mekanik performansını iyileştirmek için ko-biyopolimer gibi diğer katkı maddeleri eklenmiştir. Filmlere antimikrobiyal özellik kazandırmak için su/etanol esaslı Türk kekiği ekstraktı (OE), bakır esaslı metal organik kafes nanokristalleri, nisin, ε-polinisin, 2-fenoksi etanol ve bromheksin hidroklorür gibi antimikrobiyal ajanlar kullanılmıştır. Ayrıca termoplastik nişasta (TPS)/ poli(bütilen adipat-co-tereftalat) (PBAT) esaslı biyoharman, poli(laktik asit) (PLA), biyo-poli(bütilen süksinat) (BioPBS) ve poli(3-hidroksibutirat-co-3-hidroksivalerat) (PHBV) gibi farklı ticari biyopolimerler aynı yöntemle kloroform gibi uygun çözücü ortamında farklı harman oranlarında kullanılarak elde edilen filmlerin fiziksel, kimyasal, mekanik, optik, oksijen/su buharı geçişi özellikleri incelenmiştir.

Çalışmaların ikinci bölümünde, çift ve tek vidalı ekstrüder yöntemi kullanılarak PE esaslı esnek ambalaj film yapısına benzer özelliklere sahip, geleneksel petrol türevli malzemelere alternatif biyoesaslı polimerik matrislerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, kedi/köpek mamalarında kullanılan PE esaslı film yapısı referans olarak alınmıştır. TPS ve PLA esaslı ticari biyobozunur harmanlar ile proses yardımcıları ve uygun plastikleştirici/uyumlaştırıcı katkıların varlığında PLA, poli(bütilen adipat-co-tereftalat) (PBAT), polikaprolakton (PCL), BioPBS, poli(bütilen süksinat-co-adipat) (BioPBSA), polihidroksi alkanoatlar (PHA) gibi biyopolimerlerin ikili ya da üçlü harmanlar oluşturularak biyobozunur filmler elde edilmiştir. Çalışmanın devamında oksijen/nem bariyeri özelliğine sahip selüloz

nano kristalleri (CNCs) esaslı oksijen ve nem bariyeri özelliğine sahip iki farklı solüsyon kâğıt malzeme üzerine kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Çalışmanın son aşamasında ise elde edilen ticari harman filmler ve farklı biyopolimerlerin farklı kombinasyonları ile elde edilen harman filmler kaplama işlemine tabi tutulmuş kâğıtla lamine edilmiştir. Elde edilen biyopolimer filmlerin fiziksel, kimyasal, mekanik, optik ve oksijen/nem geçirgenliği özellikleri açısından PE referans alınan filmle kıyaslaması yapılmıştır. Ayrıca son aşamada yapılan laminasyon prosesi sonrasında oksijen/nem geçirgenliği özellikleri incelenerek kaplama yapılan solüsyonun bariyer özelliği açısında etkinliği test edilmiştir. Elde edilen bu çalışmada kedi/köpek mamaları ürün grubuna yönelik geleneksel PE malzemesi yerine bariyer özellikleri iyileştirilmiş çevre dostu alternatif bir yapı geliştirilmek istenmiştir.

Geleceğin umut vaat eden yeni teknolojilerinden biri olan bakteri kökenli doğal polimerlerden biri olan poli(3-hidroksibütirat-co-3-hidroksiheksanoat) (PHBH), PHA ailesinin bir tür kopolimeridir. Mikrobiyal olarak sentezlenen 3-hidroksibutirat/3-hidroksi-heksanoat kopolimerleri (PHBHHx), deniz suyunda mükemmel biyolojik parçalanmaları ve biyouyumlulukları nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Ayrıca, diğer biyopolimerlere göre daha iyi bariyer özelliğine sahip olmasıyla beraber PHA ailesi içerisinde en iyi proses edilebilirlik özellikleri açısından en geniş aralığa sahiptir. Yine de PHBHHx'in üflemeli film ekstrüzyonu prosesindeki zorluk, ortaya çıkan bu malzemelerin uygulamasını önemli ölçüde sınırlandırmıştır. Tüm bu sebeplerden dolayı farklı biyopolimer ve katkılarla beraber harman edilmesi gereklidir. Bu çalışmada PHBH/PBAT farklı oranlarda önce çift vidalı ekstrüderde harman yapılmış, daha sonra üflemeli film ektrüzyonu prosesiyle film elde edilmiştir. Filmlerin özellikle mekanik özellikleri kıyas edilerek en iyi harman oranı tespit edilmiştir. Biyopolimer matrisini iyileştirmek için literatürdeki çalışmalardan da yararlanarak Johncryl® ADR 4468, Adipik asit ve PEG 8000 olmak üzere 3 farklı plastikleştirici türü denemesi yapılmıştır. Plastikleştirici kıyaslamasına göre adipik asitin molekül ağırlığı düşük olduğu için PHBH/PBAT harman yapısında farklı biyopolimeri birbiri içinde daha iyi dağılım oluşturduğu düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre adipik asit varlığında 1, 3 ve 5 phr olmak üzere üç farklı CNC oranı denenerek mekanik dayanım

özellikleri incelenmiş olup 1 phr içeren CNC oranın en iyi film özelliği gösterdiği test sonuçları doğrultusunda tespit edilmiştir.

Çalışmanın üçüncü bölümünde PHBH/PBAT yapısına TPS ilave edilerek üçlü harman yapısı oluşturulması planlanmıştır. Bu çalışmada, biyoplastiklerin mekanik ve bariyer özelliklerini iyileştirmek için çeşitli malzeme kombinasyonlarını ve katkı maddelerini kullanarak kapsamlı bir inceleme yapılmıştır. Amaç, sürdürülebilir ve çevre dostu malzemeler geliştirerek geleneksel plastiklere alternatif olabilecek yüksek performanslı biyopolimerler üretmektir. Bunun için öncelikle TPS sentezi için mikro ekstrüder kullanılarak en iyi formülasyon geliştirilmiştir. Üçlü harman yapısına geçmeden önce literatürdeki bilgiler ışında TPS/PBAT ve PHBH/PBAT ikili harman çalışması yapılarak biyopolimer matris yapıları, reolojik, mekanik ve optik özellikleri açısından incelenmiştir. Sonraki aşamada TPS/PHBH/PBAT üçlü yapı denemesinden önce farklı oranlarda TPS/PBAT ve PHBH/PBAT ikili karışım yapısı üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Mekanik ve reoloji testlerine göre katı fazda ve eriyik fazda TPS/PBAT ile PHBH/PBAT ikili harman yapısındaki en iyi oranı belirlenmiştir. Son aşamada sentez TPS biyopolimerini üçlü harman yapısına dahil edilmiştir. Mekanik, optik ve reolojik test sonuçlarına göre üçlü harman yapısıyla elde edilen filmlerde iyileşme gözlenmemiştir. Bu sebeple farklı oranlarda TPS/PHBH ikili harman yapısı CNC nano katkısı varlığında ve yokluğunda mekanik, reolojik, optik ve oksijen/nem geçirgenliği özellikleri incelenmiştir.

Tüm yapılan çalışmalar sonucunda antimikrobiyal ve biyobozunur ambalaj filmlerinin, gıdaların raf ömrünü uzatmada etkili olduğunu ve çevresel sürdürülebilirliğe önemli katkılar sağladığını göstermiştir. Bu filmler, gıda güvenliğini artırırken aynı zamanda plastik atık sorununa çözüm sunabilecek potansiyele sahiptir. Gelecekte yapılacak çalışmalar için bu yeni nesil ambalaj malzemelerinin endüstriyel ölçekli üretimi ve ticari uygulamaları üzerine odaklanılabilir.

KAYNAKÇA

[1] Saha, S., & Sarkar, C. (Eds.). (2023). Biodegradable Polymers and Their Emerging Applications. Springer.

[2] Othman, S. H., Othman, N. F. L., Shapi'i, R. A., Ariffin, S. H., & Yunos, K. F. M. (2021). Corn starch/chitosan nanoparticles/thymol bio-nanocomposite films for potential food packaging applications. Polymers, 13(3), 390.

[3] de Souza, A. G., Dos Santos, N. M. A., da Silva Torin, R. F., & dos Santos Rosa, D. (2020). Synergic antimicrobial properties of Carvacrol essential oil and montmorillonite in biodegradable starch films. International Journal of Biological Macromolecules, 164, 1737-1747.

[4] Heydari, A., Alemzadeh, I., & Vossoughi, M. (2013). Functional properties of biodegradable corn starch nanocomposites for food packaging applications. Materials & Design, 50, 954-961.

[5] Thakur, R., Pristijono, P., Scarlett, C. J., Bowyer, M., Singh, S. P., & Vuong, Q. V. (2019). Starch-based films: Major factors affecting their properties. International journal of biological macromolecules, 132, 1079-1089.

[6] Rhowell Jr, N. T., Bonto, A. P., & Sreenivasulu, N. (2021). Enhancing the functional properties of rice starch through biopolymer blending for industrial applications: A review. International Journal of Biological Macromolecules, 192, 100-117.

[7] Phothisarattana, D., Wongphan, P., Promhuad, K., Promsorn, J., & Harnkarnsujarit, N. (2022). Blown film extrusion of PBAT/TPS/ZnO nanocomposites for shelf-life extension of meat packaging. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 214, 112472.

[8] Zhang, M., Diao, X., Jin, Y., & Weng, Y. (2016). Preparation and characterization of biodegradable blends of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) and poly (butylene adipate-co-terephthalate). Journal of Polymer Engineering, 36(5), 473-480.

[9] Kunam, P. K., Ramakanth, D., Akhila, K., & Gaikwad, K. K. (2022). Bio-based materials for barrier coatings on paper packaging. Biomass Convers Biorefin.

[10] Hubbe, M. A., Ferrer, A., Tyagi, P., Yin, Y., Salas, C., Pal, L., & Rojas, O. J. (2017). Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: A review. BioResources, 12(1), 2143-2233.

[11] Stark, N. M., & Matuana, L. M. (2021). Trends in sustainable biobased packaging materials: A mini review. Materials today sustainability, 15, 100084.

[12] Vignon, A., Ayoub, A., & Massardier, V. (2013). The effect of γ-Irradiation and reactive extrusion on the structure and properties of polycarbonate and starch blends: A work oriented to the recycling of thermoplastic wastes. Journal of applied polymer science, 127(5), 4168-4176.

[13] Zhang, Y., Liu, Q., Hrymak, A., & Han, J. H. (2013). Characterization of extruded thermoplastic starch reinforced by montmorillonite nanoclay. Journal of Polymers and the Environment, 21(1), 122-131.

[14] Karagoz, S., & Ozkoc, G. (2013). Effects of a diisocyanate compatibilizer on the properties of citric acid modified thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. Polymer Engineering & Science, 53(10), 2183-2193.

[15] Genovese, L., Dominici, F., Gigli, M., Armentano, I., Lotti, N., Fortunati, E., ... & Munari, A. (2018). Processing, thermo-mechanical characterization and gas permeability of thermoplastic starch/poly (butylene trans-1, 4-cyclohexanedicarboxylate) blends. Polymer Degradation and Stability, 157, 100-107.

[16] Fourati, Y., Tarrés, Q., Mutjé, P., & Boufi, S. (2018). PBAT/thermoplastic starch blends: Effect of compatibilizers on the rheological, mechanical and morphological properties. Carbohydrate polymers, 199, 51-57.

[17] Dammak, M., Fourati, Y., Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., Mutjé, P., & Boufi, S. (2020). Blends of PBAT with plasticized starch for packaging applications: Mechanical properties, rheological behaviour and biodegradability. Industrial Crops and Products, 144, 112061.

[18] Tian, J., Cheng, X., Guo, B., & Xu, J. (2023). A Method for Evaluating the Film-Blowing Processability of Biodegradable Materials. ACS Applied Polymer Materials, 5(10), 8774-8785.

[19] Wang, X. Y., Pan, H. W., Jia, S. L., Cao, Z. W., Han, L. J., Zhang, H. L., & Dong, L. S. (2020). Mechanical properties, crystallization and biodegradation behavior of the polylactide/poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blown films. Chinese Journal of Polymer Science, 38, 1072-1081.

[20] Morris, B. A. (2022). The science and technology of flexible packaging: multilayer films from resin and process to end use. William Andrew.

[21] Horodytska, O., Valdés, F. J., & Fullana, A. (2018). Plastic flexible films waste management–A state of art review. Waste management, 77, 413-425.

[22] Sedláček, T. (2015). Processing techniques for polyolefins. In Polyolefin Compounds and Materials: Fundamentals and Industrial Applications (pp. 79-105). Cham: Springer International Publishing.

[23] Eriksen, M. K., Damgaard, A., Boldrin, A., & Astrup, T. F. (2019). Quality assessment and circularity potential of recovery systems for household plastic waste. Journal of Industrial Ecology, 23(1), 156-168.

[24] Edjabou, M. E., Jensen, M. B., Götze, R., Pivnenko, K., Petersen, C., Scheutz, C., & Astrup, T. F. (2015). Municipal solid waste composition: Sampling methodology, statistical analyses, and case study evaluation. Waste Management, 36, 12-23.

[25] Garcia, J. M., & Robertson, M. L. (2017). The future of plastics recycling. Science, 358(6365), 870-872.

[26] Singh, S. P., Chonhenchob, V., & Singh, J. (2006). Life cycle inventory and analysis of re-usable plastic containers and display-ready corrugated containers used for packaging fresh fruits and vegetables. Packaging Technology and Science: An International Journal, 19(5), 279-293.

[27] Abejón, R., Bala, A., Vazquez-Rowe, I., Aldaco, R., & Fullana-i-Palmer, P. (2020). When plastic packaging should be preferred: Life cycle analysis of packages for fruit and vegetable distribution in the Spanish peninsular market. Resources, Conservation and Recycling, 155, 104666.

[28] Zanghelini, G. M., Cherubini, E., Dias, R., Kabe, Y. H. O., & Delgado, J. J. S. (2020). Comparative life cycle assessment of drinking straws in Brazil. Journal of cleaner production, 276, 123070.

[29] nova-Institut, https://renewable-carbon.eu/publications/product/mapping-of-advanced-plastic-waste-recycling-technologies-and-their-global-capacities-short-version-pdf/, 28.01.2025.

[30] Agarwal, S. (2020). Biodegradable polymers: Present opportunities and challenges in providing a microplastic-free environment. Macromolecular Chemistry and Physics, 221(6), 2000017.

[31] Furtwengler, P., & Avérous, L. (2018). Renewable polyols for advanced polyurethane foams from diverse biomass resources. Polymer Chemistry, 9(32), 4258-4287.

[32] Chinthapalli, R., Skoczinski, P., Carus, M., Baltus, W., De Guzman, D., Käb, H., ... & Ravenstijn, J. (2019). Biobased building blocks and polymers—global capacities, production and trends, 2018–2023. Industrial Biotechnology, 15(4), 237-241.

[33] Peyrton, J., & Avérous, L. (2021). Structure-properties relationships of cellular materials from biobased polyurethane foams. Materials Science and Engineering: R: Reports, 145, 100608.

[34] Ramesh Kumar, S., Shaiju, P., & O'Connor, K. E. (2020). Bio-based and biodegradable polymers-State-of-the-art, challenges and emerging trends. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 21, 75-81.

[35] European Bioplastics e.V., https://www.european-bioplastics.org/, 17.01.2025.

[36] Shpak, N., Kuzmin, O., Melnyk, O., Ruda, M., & Sroka, W. (2020). Implementation of a circular economy in Ukraine: The context of European integration. Resources, 9(8), 96.

[37] Stahel, W. R. (2016). The circular economy. Nature, 531(7595), 435-438.

[38] Mazur-Wierzbicka, E. (2021). Towards circular economy—A comparative analysis of the countries of the European Union. Resources, 10(5), 49.

[39] Ghosh, S. K. (2020). Introduction to circular economy and summary analysis of chapters. Circular economy: Global perspective, 1-23.

[40] Larsson, M. (2018). Circular business models: Developing a sustainable future. Springer.

[41] Liu, J. Y. S. (2012). Circular economy and environmental efficiency–the case of traditional Hakka Living system. Procedia-Social and Behavioral Sciences, 57, 255-260.

[42] Manniche, J., Larsen, K. T., Broegaard, R. B., & Holland, E. (2017). Destination: A circular tourism economy. A Handbook for Transitioning toward a Circular Economy within the Tourism and Hospitality Sectors in the South Baltic Region. Centre for Regional & Tourism Research (CRT).

[43] Castillo-Benancio, S., Alvarez-Risco, A., Esquerre-Botton, S., Leclercq-Machado, L., Calle-Nole, M., Morales-Ríos, F., ... & Del-Aguila-Arcentales, S. (2022). Circular economy for packaging and carbon footprint. In Circular economy: Impact on carbon and water footprint (pp. 115-138). Singapore: Springer Singapore.

[44] Mazur-Wierzbicka, E. (2021). Towards circular economy—A comparative analysis of the countries of the European Union. Resources, 10(5), 49.

[45] Castillo-Benancio, S., Alvarez-Risco, A., Esquerre-Botton, S., Leclercq-Machado, L., Calle-Nole, M., Morales-Ríos, F., ... & Del-Aguila-Arcentales, S. (2022). Circular economy for packaging and carbon footprint. In Circular economy: Impact on carbon and water footprint (pp. 115-138). Singapore: Springer Singapore.

[46] Mazur-Wierzbicka, E. (2021). Towards circular economy—A comparative analysis of the countries of the European Union. Resources, 10(5), 49.

[47] Sverko Grdic, Z., Krstinic Nizic, M., & Rudan, E. (2020). Circular economy concept in the context of economic development in EU countries. Sustainability, 12(7), 3060.

[48] Jawahir, I. S., & Bradley, R. (2016). Technological elements of circular economy and the principles of 6R-based closed-loop material flow in sustainable manufacturing. Procedia Cirp, 40, 103-108.

[49] Bhovi, V. K., Melinmath, S. P., & Gowda, R. (2022). Biodegradable polymers and their applications: a review. Mini Reviews in Medicinal Chemistry, 22(16), 2081-2101.

[50] Wang, G. X., Huang, D., Ji, J. H., Völker, C., & Wurm, F. R. (2021). Seawater-degradable polymers—fighting the marine plastic pollution. Advanced science, 8(1), 2001121.

[51] Chandra, R. (Ed.). (2016). Environmental waste management. CRC Press.

[52] Kale, G., Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Selke, S. E., & Singh, S. P. (2007). Compostability of bioplastic packaging materials: an overview. Macromolecular bioscience, 7(3), 255-277.

[53] Kijchavengkul, T., & Auras, R. (2008). Compostability of polymers. Polymer International, 57(6), 793-804.

[54] Briassoulis, D., Dejean, C., & Picuno, P. (2010). Critical review of norms and standards for biodegradable agricultural plastics part II: composting. Journal of Polymers and the Environment, 18, 364-383.

[55] Skoczinski, P., Krause, L., Raschka, A., Dammer, L., & Carus, M. (2021). Current status and future development of plastics: Solutions for a circular

economy and limitations of environmental degradation. In Methods in enzymology (Vol. 648, pp. 1-26). Academic Press.

[56] nova-Institut; IKT Stuttgart; OWS; HYDRA Marine Sciences. Biodegradable Polymers in Various Environments According to Established Standards and Certification Schemes https://renewable-carbon.eu/publications/product/biodegradable-polymers-in-various-environments-according-to-established-standards-and-certification-schemes-graphic-png/, 21.05.2021.

[57] https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/global-flexible-packaging-market#, 31.01.2025.

[58] https://www.globenewswire.com/news-release/2024/12/19/2999595/28124/en/Opportunit ies%20-and-Growth-Forecasts-in-the-Turkish-Packaging-Industry-Turkey-s-Packaging-Industry-Set-to-Reach-74-6-billion-Units-in-2028-Recording-a-CAGR-of-2.html, 31.01.2025.

[59] European Bioplastics e.V., https://www.european-bioplastics.org/, 17.01.2025.

[60] Selke, S. E., & Hernandez, R. J. (2001). Packaging: polymers in flexible packaging. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 6652-6656.

[61] Arora, A., & Padua, G. W. (2010). Nanocomposites in food packaging. Journal of Food science, 75(1), R43-R49.

[62] Bharathi, S. K. V., Leena, M. M., Moses, J. A., & Anandharamakrishnan, C. (2020). Nanofibre-based bilayer biopolymer films: enhancement of antioxidant activity and potential for food packaging application. International Journal of Food Science & Technology, 55(4), 1477-1484.

[63] García-Ruiz, C. (2012). Nitrocellulose in propellants: characteristics and thermal properties. Advances in Materials Science Research. Nova Science Publishers: New York, USA, 202-220.

[64] Harmsen, P. F., Hackmann, M. M., & Bos, H. L. (2014). Green building blocks for bio-based plastics. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 8(3), 306-324.

[65] Linos, A., & Steinbüchel, A. (2005). Biodegradation of natural and synthetic rubbers. Biopolymers Online: Biology• Chemistry• Biotechnology• Applications, 2.

[66] Babu, R. P., O'connor, K., & Seeram, R. (2013). Current progress on bio-based polymers and their future trends. Progress in biomaterials, 2, 1-16.

[67] Tokiwa, Y., Calabia, B. P., Ugwu, C. U., & Aiba, S. (2009). Biodegradability of plastics. International journal of molecular sciences, 10(9), 3722-3742.

[68] Bharathi, S. V., Murugesan, P., Moses, J. A., & Anandharamakrishnan, C. (2021). Recent trends in nanocomposite packaging materials.

[69] Madhumitha, G., Fowsiya, J., Mohana Roopan, S., & Thakur, V. K. (2018). Recent advances in starch–clay nanocomposites. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 23(4), 331-345.

[70] Li, Y. T., Yu, H. Y., Li, W. B., Liu, Y., & Lu, X. B. (2021). Recyclable polyhydroxyalkanoates via a regioselective ring-opening polymerization of α, β-disubstituted β-lactone monomers. Macromolecules, 54(10), 4641-4648.

[71] Hubbe, M. A., Lavoine, N., Lucia, L. A., & Dou, C. (2021). Formulating Bioplastic Composites for Biodegradability, Recycling, and Performance: A Review. BioResources, 16(1).

[72] Le Corre, D., Bras, J., & Dufresne, A. (2010). Starch nanoparticles: a review. Biomacromolecules, 11(5), 1139-1153.

[73] Mottiar, Y., & Altosaar, I. (2011). Iodine sequestration by amylose to combat iodine deficiency disorders. Trends in Food Science & Technology, 22(6), 335-340.

[74] Cornejo-Ramírez, Y. I., Martínez-Cruz, O., Del Toro-Sánchez, C. L., Wong-Corral, F. J., Borboa-Flores, J., & Cinco-Moroyoqui, F. J. (2018). The structural characteristics of starches and their functional properties. CyTA-Journal of Food, 16(1), 1003-1017.

[75] Biliaderis, C. G. (1998). Structures and phase transitions of starch polymers. Food Science and Technology-New York-Marcel Dekker-, 57-168.

[76] Liu, C., Yan, H., Liu, S., & Chang, X. (2022). Influence of phosphorylation and acetylation on structural, physicochemical and functional properties of chestnut starch. Polymers, 14(1), 172.

[77] Zia-ud-Din, Xiong, H., & Fei, P. (2017). Physical and chemical modification of starches: A review. Critical reviews in food science and nutrition, 57(12), 2691-2705.

[78] Bensaad, D. E., Saleh, M., Ismail, K., Lee, Y., & Ondier, G. (2022). Chemical modifications of starch; a prospective for sweet potato starch. Jordan Journal of Agricultural Sciences, 18(4), 293-308.

[79] Wang, Z., Mhaske, P., Farahnaky, A., Kasapis, S., & Majzoobi, M. (2022). Cassava starch: Chemical modification and its impact on functional properties and digestibility, a review. Food Hydrocolloids, 129, 107542.

[80] Peelman, N., Ragaert, P., De Meulenaer, B., Adons, D., Peeters, R., Cardon, L., ... & Devlieghere, F. (2013). Application of bioplastics for food packaging. Trends in Food Science & Technology, 32(2), 128-141.

[81] Elsawy, M. A., Kim, K. H., Park, J. W., & Deep, A. (2017). Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 79, 1346-1352.

[82] Pelissari, F. M., Andrade-Mahecha, M. M., do Amaral Sobral, P. J., & Menegalli, F. C. (2017). Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. Journal of colloid and interface science, 505, 154-167.

[83] Ali, A., Xie, F., Yu, L., Liu, H., Meng, L., Khalid, S., & Chen, L. (2018). Preparation and characterization of starch-based composite films reinfoced by polysaccharide-based crystals. Composites Part B: Engineering, 133, 122-128.

[84] Issa, A. T., Schimmel, K. A., Worku, M., Shahbazi, A., Ibrahim, S. A., & Tahergorabi, R. (2018). Sweet potato starch-based nanocomposites: Development, characterization, and biodegradability. Starch-Stärke, 70(7-8), 1700273.

[85] Guimarães Jr, M., Botaro, V. R., Novack, K. M., Teixeira, F. G., & Tonoli, G. H. D. (2015). Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. Industrial Crops and Products, 70, 72-83.

[86] Muthuraj, R., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2018). Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. Journal of Applied Polymer Science, 135(24), 45726.

[87] Scaffaro, R., Maio, A., Gulino, E. F., Alaimo, G., & Morreale, M. (2021). Green composites based on PLA and agricultural or marine waste prepared by FDM. Polymers, 13(9), 1361.

[88] Maurya, A. K., de Souza, F. M., Dawsey, T., & Gupta, R. K. (2024). Biodegradable polymers and composites: recent development and challenges. Polymer Composites, 45(4), 2896-2918.

[89] Swetha, T. A., Bora, A., Mohanrasu, K., Balaji, P., Raja, R., Ponnuchamy, K., ... & Arun, A. (2023). A comprehensive review on polylactic acid (PLA)–Synthesis, processing and application in food packaging. International Journal of Biological Macromolecules, 234, 123715.

[90] Reddy, V. U. N., Ramanaiah, S. V., Reddy, M. V., & Chang, Y. C. (2022). Review of the developments of bacterial medium-chain-length polyhydroxyalkanoates (mcl-PHAs). Bioengineering, 9(5), 225.

[91] Nagarajan, V., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2016). Perspective on polylactic acid (PLA) based sustainable materials for durable applications: Focus on toughness and heat resistance. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 4(6), 2899-2916.

[92] Elsawy, M. A., Kim, K. H., Park, J. W., & Deep, A. (2017). Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 79, 1346-1352.

[93] Chen, X. Y. (2013). An optimized design of injection molding process parameters for supporting-foot plastic part based on CAE. Advanced Materials Research, 721, 648-651.

[94] Ahmed, T., Shahid, M., Azeem, F., Rasul, I., Shah, A. A., Noman, M., ... & Muhammad, S. (2018). Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety. Environmental science and pollution research, 25, 7287-7298.

[95] Nitschke, M., Costa, S. G., & Contiero, J. (2011). Rhamnolipids and PHAs: Recent reports on Pseudomonas-derived molecules of increasing industrial interest. Process Biochemistry, 46(3), 621-630.

[96] Thanaphorn, R., Netnapa, C., Nion, C., Kittichon, U. T., & Kanokphorn, S. (2022). Screening and Identification of Newly Isolated Basic Red 9-Degrading Bacteria from Textile Wastewater and Their Ability to Produce Medium-Co-Long-Chain-Length Polyhydroxyalkanoates. Journal of Polymers and the Environment, 30(1), 415-423.

[97] Choonut, A., Prasertsan, P., Klomklao, S., & Sangkharak, K. (2022). A novel green process for synthesis of 3-hydroxyalkanoate methyl ester using lipase and novel mcl-co-lcl PHA as catalyst and substrate. Journal of Polymers and the Environment, 1-12.

[98] Hiroto, M., Nishimura, H., Kodera, Y., Kawai, F., Rusin, P., Ehrlich, H. L., ... & Nam Chang, H. (1995). Production of poly (hydroxyalkanoic acid). Microbial and eznymatic bioproducts, 27-58.

[99] Kourmentza, C., Plácido, J., Venetsaneas, N., Burniol-Figols, A., Varrone, C., Gavala, H. N., & Reis, M. A. (2017). Recent advances and challenges towards sustainable polyhydroxyalkanoate (PHA) production. Bioengineering, 4(2), 55.

[100] Lee, S. Y., Wong, H. H., Choi, J. I., Lee, S. H., Lee, S. C., & Han, C. S. (2000). Production of medium-chain-length polyhydroxyalkanoates by high-cell-density cultivation of Pseudomonas putida under phosphorus limitation. Biotechnology and Bioengineering, 68(4), 466-470.

[101] Atiwesh, G., Mikhael, A., Parrish, C. C., Banoub, J., & Le, T. A. T. (2021). Environmental impact of bioplastic use: A review. Heliyon, 7(9).

[102] Chan, C. M., Vandi, L. J., Pratt, S., Halley, P., Richardson, D., Werker, A., & Laycock, B. (2020). Mechanical stability of polyhydroxyalkanoate (PHA)-based wood plastic composites (WPCs). Journal of Polymers and the Environment, 28, 1571-1577.

[103] Anderson, A. J., & Dawes, E. (1990). Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. Microbiological reviews, 54(4), 450-472.

[104] Zhao, W., & Chen, G. Q. (2007). Production and characterization of terpolyester poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate-co-3-hydroxyhexanoate) by recombinant Aeromonas hydrophila 4AK4 harboring genes phaAB. Process Biochemistry, 42(9), 1342-1347.

[105] Tan, D., Yin, J., & Chen, G. Q. (2017). Production of polyhydroxyalkanoates. In Current developments in biotechnology and bioengineering (pp. 655-692). Elsevier.

[106] Meereboer, K. W., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2020). Review of recent advances in the biodegradability of polyhydroxyalkanoate (PHA) bioplastics and their composites. Green Chemistry, 22(17), 5519-5558.

[107] Doi, Y., Kitamura, S., & Abe, H. (1995). Microbial synthesis and characterization of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). Macromolecules, 28(14), 4822-4828.

[108] Alata, H., Aoyama, T., & Inoue, Y. (2007). Effect of aging on the mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). Macromolecules, 40(13), 4546-4551.

[109] Xie, W. P., & Chen, G. Q. (2008). Production and characterization of terpolyester poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) by recombinant Aeromonas hydrophila 4AK4 harboring genes phaPCJ. Biochemical engineering journal, 38(3), 384-389.

[110] Sato S., et al. J. Biosci. Bioeng., 120(3), 241-251 (2015).

[111] Carlozzi, P., Touloupakis, E., Filippi, S., Cinelli, P., Mezzetta, A., & Seggiani, M. (2022). Purple non-sulfur bacteria as cell factories to produce a copolymer as PHBV under light/dark cycle in a 4-L photobioreactor. Journal of Biotechnology, 356, 51-59.

[112] Yang, K., Liu, W., Zhang, S., Yu, W., Shi, J., Lin, Z., & Zheng, Q. (2022). Influence of the aggregated structures of layered double hydroxide nanoparticles on the degradation behavior of poly (butyleneadipate-co-terephthalate) composites. Applied Clay Science, 230, 106713.

[113] Barletta, M., Aversa, C., Ayyoob, M., Gisario, A., Hamad, K., Mehrpouya, M., & Vahabi, H. (2022). Poly (butylene succinate)(PBS): Materials, processing, and industrial applications. Progress in Polymer Science, 132, 101579.

[114] Xu, J., & Guo, B. H. (2010). Poly (butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. Biotechnology journal, 5(11), 1149-1163.

[115] Velmathi, S., Nagahata, R., Sugiyama, J. I., & Takeuchi, K. (2005). A rapid eco-friendly synthesis of poly (butylene succinate) by a direct polyesterification under microwave irradiation. Macromolecular rapid communications, 26(14), 1163-1167.

[116] Zeng, Z., Wang, S., & Yang, S. (1999). Synthesis and characterization of PbS nanocrystallites in random copolymer ionomers. Chemistry of materials, 11(11), 3365-3369.

[117] Zhang, Y., Yu, C., Chu, P. K., Lv, F., Zhang, C., Ji, J., ... & Wang, H. (2012). Mechanical and thermal properties of basalt fiber reinforced poly (butylene succinate) composites. Materials Chemistry and Physics, 133(2-3), 845-849.

[118] de Moraes Crizel, T., Costa, T. M. H., de Oliveira Rios, A., & Flôres, S. H. (2016). Valorization of food-grade industrial waste in the obtaining active biodegradable films for packaging. Industrial Crops and Products, 87, 218-228.

[119] Someya, Y., Nakazato, T., Teramoto, N., & Shibata, M. (2004). Thermal and mechanical properties of poly (butylene succinate) nanocomposites with various organo-modified montmorillonites. Journal of applied polymer science, 91(3), 1463-1475.

[120] Ayu, R. S., Khalina, A., Harmaen, A. S., Zaman, K., Isma, T., Liu, Q., ... & Lee, C. H. (2020). Characterization study of empty fruit bunch (EFB) fibers reinforcement in poly (butylene) succinate (PBS)/starch/glycerol composite sheet. Polymers, 12(7), 1571.

[121] Ren, X. (2003). Biodegradable plastics: a solution or a challenge?. Journal of cleaner Production, 11(1), 27-40.

[122] Lule, Z. C., & Kim, J. (2021). Compatibilization effect of silanized SiC particles on polybutylene adipate terephthalate/polycarbonate blends. Materials Chemistry and Physics, 258, 123879.

[123] Lee, Y. F., & Wu, T. M. (2022). Synthesis and physical properties of biodegradable nanocomposites fabricated using acrylic acid-grafted poly (butylene carbonate-co-terephthalate) and organically-modified layered zinc phenylphosphonate. Journal of Polymers and the Environment, 30(3), 896-906.

[124] Meng, Q. Y., Pepper, K., Cheng, R. H., Howdle, S. M., & Liu, B. P. (2016). Effect of supercritical CO2 on the copolymerization behavior of cyclohexene oxide/CO2 and copolymer properties with DMC/Salen-Co (III) catalyst system. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 54(17), 2785-2793.

[125] Letcher, T. (Ed.). (2020). Plastic waste and recycling: Environmental impact, societal issues, prevention, and solutions. Academic Press.

[126] Ogunsona, E. O., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2017). Sustainable biocomposites from biobased polyamide 6, 10 and biocarbon from pyrolyzed miscanthus fibers. Journal of Applied Polymer Science, 134(4).

[127] Gao, W., Wu, W., Liu, P., Hou, H., Li, X., & Cui, B. (2020). Preparation and evaluation of hydrophobic biodegradable films made from corn/octenylsuccinated starch incorporated with different concentrations of soybean oil. International journal of biological macromolecules, 142, 376-383.

[128] Junlapong, K., Boonsuk, P., Chaibundit, C., & Chantarak, S. (2019). Highly water resistant cassava starch/poly (vinyl alcohol) films. International journal of biological macromolecules, 137, 521-527.

[129] Liu, P., Wang, R., Kang, X., Cui, B., & Yu, B. (2018). Effects of ultrasonic treatment on amylose-lipid complex formation and properties of sweet potato starch-based films. Ultrasonics Sonochemistry, 44, 215-222.

[130] Liu, P., Wang, R., Kang, X., Cui, B., & Yu, B. (2018). Effects of ultrasonic treatment on amylose-lipid complex formation and properties of sweet potato starch-based films. Ultrasonics Sonochemistry, 44, 215-222.

[131] do Val Siqueira, L., Arias, C. I. L. F., Maniglia, B. C., & Tadini, C. C. (2021). Starch-based biodegradable plastics: Methods of production, challenges and future perspectives. Current Opinion in Food Science, 38, 122-130.

[132] Gao, W., Liu, P., Li, X., Qiu, L., Hou, H., & Cui, B. (2019). The co-plasticization effects of glycerol and small molecular sugars on starch-based nanocomposite films prepared by extrusion blowing. International journal of biological macromolecules, 133, 1175-1181.

[133] Herniou, C., Mendieta, J. R., & Gutiérrez, T. J. (2019). Characterization of biodegradable/non-compostable films made from cellulose acetate/corn starch blends processed under reactive extrusion conditions. Food Hydrocolloids, 89, 67-79.

[134] Palai, B., Biswal, M., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2019). In situ reactive compatibilization of polylactic acid (PLA) and thermoplastic starch (TPS) blends; synthesis and evaluation of extrusion blown films thereof. Industrial Crops and Products, 141, 111748.

[135] Rodrigues, A., & Emeje, M. (2012). Recent applications of starch derivatives in nanodrug delivery. Carbohydrate polymers, 87(2), 987-994.

[136] Saiah, R., Sreekumar, P. A., Leblanc, N., Castandet, M., & Saiter, J. M. (2007). Study of wheat-flour-based agropolymers: influence of plasticizers on structure and aging behavior. Cereal chemistry, 84(3), 276-281.

[137] Domene-López, D., García-Quesada, J. C., Martin-Gullon, I., & Montalbán, M. G. (2019). Influence of starch composition and molecular weight on physicochemical properties of biodegradable films. Polymers, 11(7), 1084.

[138] Youssef, A. M., & El-Sayed, S. M. (2018). Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook. Carbohydrate polymers, 193, 19-27.

[139] Katiyar, V., Ghosh, T., Mondal, K., Ghosh, T., & Katiyar, V. (2021). Edible food packaging in targeted food preservation. Nanotechnology in Edible Food Packaging: Food Preservation Practices for a Sustainable Future, 371-409.

[140] Vieira, I. R. S., de Carvalho, A. P. A. D., & Conte-Junior, C. A. (2022). Recent advances in biobased and biodegradable polymer nanocomposites, nanoparticles, and natural antioxidants for antibacterial and antioxidant food packaging applications. Comprehensive reviews in food science and food safety, 21(4), 3673-3716.

[141] Yu, F., Fei, X., He, Y., & Li, H. (2021). Poly (lactic acid)-based composite film reinforced with acetylated cellulose nanocrystals and ZnO nanoparticles for active food packaging. International Journal of Biological Macromolecules, 186, 770-779.

[142] Khezerlou, A., Tavassoli, M., Abedi-Firoozjah, R., Mcclements, D. J., Ehsani, A., Bangar, S. P., & Sani, M. A. (2025). Metal–Organic Frameworks (MOFs): Innovative Materials for Food Packaging Applications. Food and Bioprocess Technology, 1-22.

[143] Thakur R, Pristijono P, Scarlett CJ, et al. Starch-based films: Major factors affecting their properties. International journal of biological macromolecules. 2019; 132: 1079-89.

[144] Vianna TC, Marinho CO, Júnior LM, et al. Essential oils as additives in active starch-based food packaging films: A review. International Journal of Biological Macromolecules. 2021; 182: 1803-19.

[145] Chivrac F, Pollet E, Schmutz M, et al. Starch nano-biocomposites based on needle-like sepiolite clays. Carbohydrate Polymers. 2010; 80(1): 145-53.

[146] Evans M. Optimisation of manufacturing processes: a response surface approach. USA, CRC Press; 2022.

[147] Ünalan, İ. U., Ucar, K. D. A., Arcan, I., Korel, F., & Yemenicioğlu, A. (2011). Antimicrobial potential of polylysine in edible films. Food Science and Technology Research, 17(4), 375-380.

[148] Zhang, L., Li, R., Dong, F., Tian, A., Li, Z., & Dai, Y. (2015). Physical, mechanical and antimicrobial properties of starch films incorporated with ε-poly-l-lysine. Food Chemistry, 166, 107-114.

[149] Gao, S., Zhai, X., Cheng, Y., Zhang, R., Wang, W., & Hou, H. (2022). Starch/PBAT blown antimicrobial films based on the synergistic effects of two commercial antimicrobial peptides. International journal of biological macromolecules, 204, 457-465.

[150] Çokkuvvetli, A. T., Yolaçan, Ö., & Deniz, S. (2024, May). Mechanical, optical, and barrier characteristics of tapioca and rice starch-based edible thermoplastic antimicrobial packaging films. In AIP Conference Proceedings (Vol. 3158, No. 1). AIP Publishing.

[151] Nordin N, Othman SH, Rashid SA, et al. Effects of glycerol and thymol on physical, mechanical, and thermal properties of corn starch films. Food Hydrocolloids. 2020; 106: 105884.

[152] Keawchaoon L, Yoksan R. Preparation, characterization and in vitro release study of carvacrol-loaded chitosan nanoparticles. Colloids and surfaces B: Biointerfaces. 2011; 84(1): 163-71.

[153] Shivaraju VK, Vallayil Appukuttan S. The influence of bound water on the FTIR characteristics of starch and starch nanocrystals obtained from selected natural sources. Starch-Stärke. 2019; 71(5-6): 1700026.

[154] Fitaroni LB, Venâncio T, Tanaka FH, et al. Organically modified sepiolite: thermal treatment and chemical and morphological properties. Applied Clay Science. 2019; 179: 105149.

[155] Gutiérrez TJ, Alvarez VA. Properties of native and oxidized corn starch/polystyrene blends under conditions of reactive extrusion using zinc octanoate as a catalyst. Reactive and Functional Polymers. 2017; 112: 33-44.

[156] Soto D, Urdaneta J, Pernia K, et al. Itaconic acid grafted starch hydrogels as metal remover: Capacity, selectivity and adsorption kinetics. Journal of Polymers and the Environment. 2016; 24: 343-55.

[157] H. A. Pushpadass, Extrusion of starch-based films and characterization of physico-mechanical, thermal and microstructural properties., PhD Thesis, The University of Nebraska, U.S., 2009.

[158] Kumar, R, Ghoshal, G, & Goyal, M. Moth bean starch (Vigna aconitifolia): isolation, characterization, and development of edible/biodegradable films. Journal of food science and technology. 2019; 56, 4891-4900.

[159] Perotti, G. F, Tronto, J, Bizeto, M. A, et al. Biopolymer-clay nanocomposites: Cassava starch and synthetic clay cast films. Journal of the Brazilian Chemical Society. 2014; 25, 320-330.

[160] Gómez-Aldapa CA, Velazquez G, Gutierrez MC, et al. Characterization of functional properties of biodegradable films based on starches from different botanical sources. Starch-Stärke. 2020; 72(11-12): 1900282.

[161] Tabasum S, Younas M, Zaeem MA, et al. A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with

mathematical modeling. International journal of biological macromolecules. 2019; 122: 969-96.

[162] Borges JA, Romani VP, Cortez-Vega WR, et al. Influence of different starch sources and plasticizers on properties of biodegradable films. International Food Research Journal. 2015; 22(6).

[163] Basiak E, Lenart A, Debeaufort F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. International journal of biological macromolecules. 2017; 98: 348-56.

[164] Jha P, Dharmalingam K, Nishizu T, et al. Effect of amylose–amylopectin ratios on physical, mechanical, and thermal properties of starch-based bionanocomposite films incorporated with CMC and nanoclay. Starch-Stärke. 2020; 72(1-2): 1900121.

[165] Oleyaei SA, Almasi H, Ghanbarzadeh B, et al. Synergistic reinforcing effect of TiO2 and montmorillonite on potato starch nanocomposite films: thermal, mechanical and barrier properties. Carbohydrate polymers. 2016; 152: 253-62.

[166] Abdullah ZW, Dong Y. Biodegradable and water resistant poly (vinyl) alcohol (PVA)/starch (ST)/glycerol (GL)/halloysite nanotube (HNT) nanocomposite films for sustainable food packaging. Frontiers in materials. 2019; 6: 58.

[167] Othman SH, Nordin N, Azman NA, Effects of nanocellulose fiber and thymol on mechanical, thermal, and barrier properties of corn starch films. International Journal of Biological Macromolecules. 2021; 183: 1352-61.

[168] Bertuzzi MA, Gottifredi JC, Armada M. Mechanical properties of a high amylose content corn starch based film, gelatinized at low temperature. Brazilian Journal of Food Technology. 2012; 15: 219-27.

[169] Lumdubwong N. Applications of starch-based films in food packaging. Reference Module in Food Science, 2019.

[170] Ding Y, Zheng J, Xia X, et al. Box–Behnken design for the optimization of nanoscale retrograded starch formation by high-power ultrasonication. LWT-Food Science and Technology. 2016; 67: 206-13.

[171] Maran JP, Sivakumar V, Thirugnanasambandham K, et al. Degradation behavior of biocomposites based on cassava starch buried under indoor soil conditions. Carbohydrate polymers. 2014; 101: 20-8.

[172] Maran JP, Sivakumar V, Sridhar R, et al. Development of model for barrier and optical properties of tapioca starch based edible films. Carbohydrate polymers. 2013; 92(2): 1335-47.

[173] Maran JP, Sivakumar V, Sridhar R, et al. Development of model for mechanical properties of tapioca starch based edible films. Industrial crops and products. 2013; 42: 159-68.

[174] Maran JP, Sivakumar V, Thirugnanasambandham K, et al. Response surface modeling and analysis of barrier and optical properties of maize starch edible films. International journal of biological macromolecules. 2013; 60: 412-21.

[175] Alvarez A. Sepiolite: properties and uses. In Developments in sedimentology 1984; 37; 253-287.

[176] Ojogbo, E., Jardin, J., & Mekonnen, T. H. (2021). Robust and sustainable starch ester nanocomposite films for packaging applications. Industrial Crops and Products, 160, 113153.

[177] Maiza, M., Benaniba, M. T., & Massardier-Nageotte, V. (2016). Plasticizing effects of citrate esters on properties of poly (lactic acid). Journal of Polymer Engineering, 36(4), 371-380.

[178] Abderrahim, B., Abderrahman, E., Mohamed, A., Fatima, T., Abdesselam, T., & Krim, O. (2015). Kinetic thermal degradation of cellulose, polybutylene succinate and a green composite: comparative study. World J. Environ. Eng, 3(4), 95-110.

[179] Pramanik, N., Das, R., Rath, T., & Kundu, P. P. (2014). Microbial degradation of linseed oil-based elastomer and subsequent accumulation of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) copolymer. Applied biochemistry and biotechnology, 174, 1613-1630.

[180] McKeen, L. W. (2021). The effect of long term thermal exposure on plastics and elastomers. William Andrew.

[181] Deng, Y., Yu, C., Wongwiwattana, P., & Thomas, N. L. (2018). Optimising ductility of poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends through co-continuous phase morphology. Journal of Polymers and the Environment, 26, 3802-3816.

[182] Abbott, A. P., Abolibda, T. Z., Qu, W., Wise, W. R., & Wright, L. A. (2017). Thermoplastic starch–polyethylene blends homogenised using deep eutectic solvents. RSC advances, 7(12), 7268-7273.

[183] Kim, S. K., Jung, H. W., Son, D., Han, J. H., Kang, D., Kang, S. I., ... & Shim, J. K. (2023). In Situ Reactive Compatibilization of Thermoplastic Starch/Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Blends with Robust Water Resistance Performance. ACS Applied Polymer Materials, 5(7), 5445-5453.

[184] Bulatović, Vesna Ocelić, et al. "Biodegradable polymer blends based on thermoplastic starch." Journal of Polymers and the Environment 29.2 (2021): 492-508.

[185] Tavares, L. B., Ito, N. M., Salvadori, M. C., Dos Santos, D. J., & Rosa, D. S. (2018). PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability. Polymer Testing, 67, 169-176.

[186] Luo, L., Wei, X., & Chen, G. Q. (2009). Physical properties and biocompatibility of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) blended with poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 20(11), 1537-1553.

A
EK 1

Tablo Ek 1.1 GC-MS analizi ile değerlendirilen Türk Kekiği ekstratının (Origanum vulgare) bileşimi*

The Total Phenolic Compound	Results [ağr. %]
(+) Aromadendren	0.26
(+) Borneol	1.28
(+) Carvon	0.12
1,8 Cineol	0.42
1-Octen-3-Ol	0.18
Alpha humulene	0.08
Alpha Phellandrene	0.10
Alpha Pinen	0.57
Alpha Terpinen	0.62
Alpha Terpineol	0.43
Alpha Terpinolen	0.12
Beta Bisabolene	1.05
Beta Myrcene	0.57
Beta Pinen	0.06
Camphene	0.29
Carvacrol	76.49
Carvacryl Acetate	0.08
Caryophyliene Oxide	0.49
Cis Sabinen Hydrate	0.16
Cis-Dihydrocarvone	0.05
Delta 3 Caren	0.05
Delta Cadinen	0.08
Eugenol Metyl Ether	0.08
Gamma Terpinen	1.35
Germacren D	0.08
Limonen	0.15
Linalool	5.93
Linalool Oxide	0.06
Para Cymen	4.62
Para Cymen-8-ol	0.06
Spathulenol	0.22
Undefined	0.39
Terpinen-4-ol	0.98
Thymol	0.99
Trans Caryophyllene	1.40
Trans Sabinen Hydrate	0.14

*Bu Türk Kekik Ekstraktına ait veriler Into Biyoteknoloji A.Ş. tarafından sağlanmıştır.

Tablo Ek 1.2 Kopma dayanımı, kopma uzaması ve E-modülü için CG modelinin ANOVA'sı

Model	P-Değeri	R^2_{adj}
Kopma dayanımı modeli	0.049	0.9380
Kopma uzaması modeli	0.059	0.9244
E-modülü modeli	0.049	0.9380

Kısaltmalar: R^2_{adj} = ayarlanmış R-kare.

Tablo Ek 1.3 Kopma dayanımı, kopma uzaması ve E-modülü için türetilen CS modelinin ANOVA'sı

Model	P-Değeri	R^2_{adj}
Kopma dayanımı modeli	0.029	0.9637
Kopma uzaması modeli	0.003	0.9967
E-modülü modeli	0.029	0.9637

Kısaltmalar: R^2_{adj} = ayarlanmış R-kare.

Tablo Ek 1.4 Kopma dayanımı, kopma uzaması ve E-modülü için türetilen PG modelinin ANOVA'sı

Model	P-Değeri	R^2_{adj}
Kopma dayanımı modeli	0.001	0.9489
Kopma uzaması modeli	0.002	0.9318
E-modülü modeli	<0.0001	0.9732

Kısaltmalar: R^2_{adj} = ayarlanmış R-kare.

Tablo Ek 1.5 Kopma dayanımı, kopma uzaması ve E-modülü için türetilen PS modelinin ANOVA'sı

Model	P-Değeri	R^2_{adj}
Kopma dayanımı modeli	0.151	0.5100
Kopma uzaması modeli	0.004	0.8968
E-modülü modeli	0.142	0.5248

Kısaltmalar: R^2_{adj} = ayarlanmış R-kare.

Tablo Ek 1.6 Gliserol varlığında mısır nişastası esaslı TPS film deneyleri için deneysel ve öngörülen yanıtlarla kodlanmamış ve doğal birimlerde ifade edilen üç deneysel tasarım değişkenine (faktör) sahip Box-Behnken tasarım matrisi

Denemeler	T [°C]		t [dk]		PR [%]		Deneysel Sonuçlar			Tahmini Yanıtlar		
	Kodlanmış	Kodlanmamış	Kodlanmış	Kodlanmamış	Kodlanmış	Kodlanmamış	Kopma Mukavemeti [MPa]	Kopma Uzaması [%]	E-Modülü [MPa]	Kopma Mukavemeti [MPa]	Kopma Uzaması [%]	E-Modülü [MPa]
1	-1	65	0	45	-1	25	na	na	na	6.0	1.1	270
2	-1	65	-1	30	0	32.5	na	na	na	17	0.6	745
3	-1	65	1	60	0	32.5	na	na	na	19.8	0.5	885
4	-1	65	0	45	1	40	na	na	na	27.7	1.0	1237
5	0	72.5	-1	30	-1	25	13	0.9	560	13	0.9	560
6	0	72.5	1	60	-1	25	16	1.0	704	16	1.0	704
7	0	72.5	0	45	0	32.5	20	1.5	881	20	1.6	881
8	0	72.5	0	45	0	32.5	20	1.3	916	20	1.6	881
9	0	72.5	0	45	0	32.5	19	2.0	845	20	1.6	881
10	0	72.5	-1	30	1	40	20	3.5	916	20	3.5	916
11	0	72.5	1	60	1	40	22	2.3	986	22	2.3	986
12	1	80	0	45	-1	25	23	1.0	1021	23	1.0	1021
13	1	80	-1	30	0	32.5	20	3.0	881	20	3.0	881
14	1	80	1	60	0	32.5	21	2.0	956	21	2.0	956
15	1	80	0	45	1	40	15	5.0	693	15	5.0	693

Tablo Ek 1.7 Sorbiol varlığında mısır nişastası esaslı TPS film deneyleri için deneysel ve öngörülen yanıtlarla kodlanmamış ve doğal birimlerde ifade edilen üç deneysel tasarım değişkenine (faktör) sahip Box-Behnken tasarım matrisi

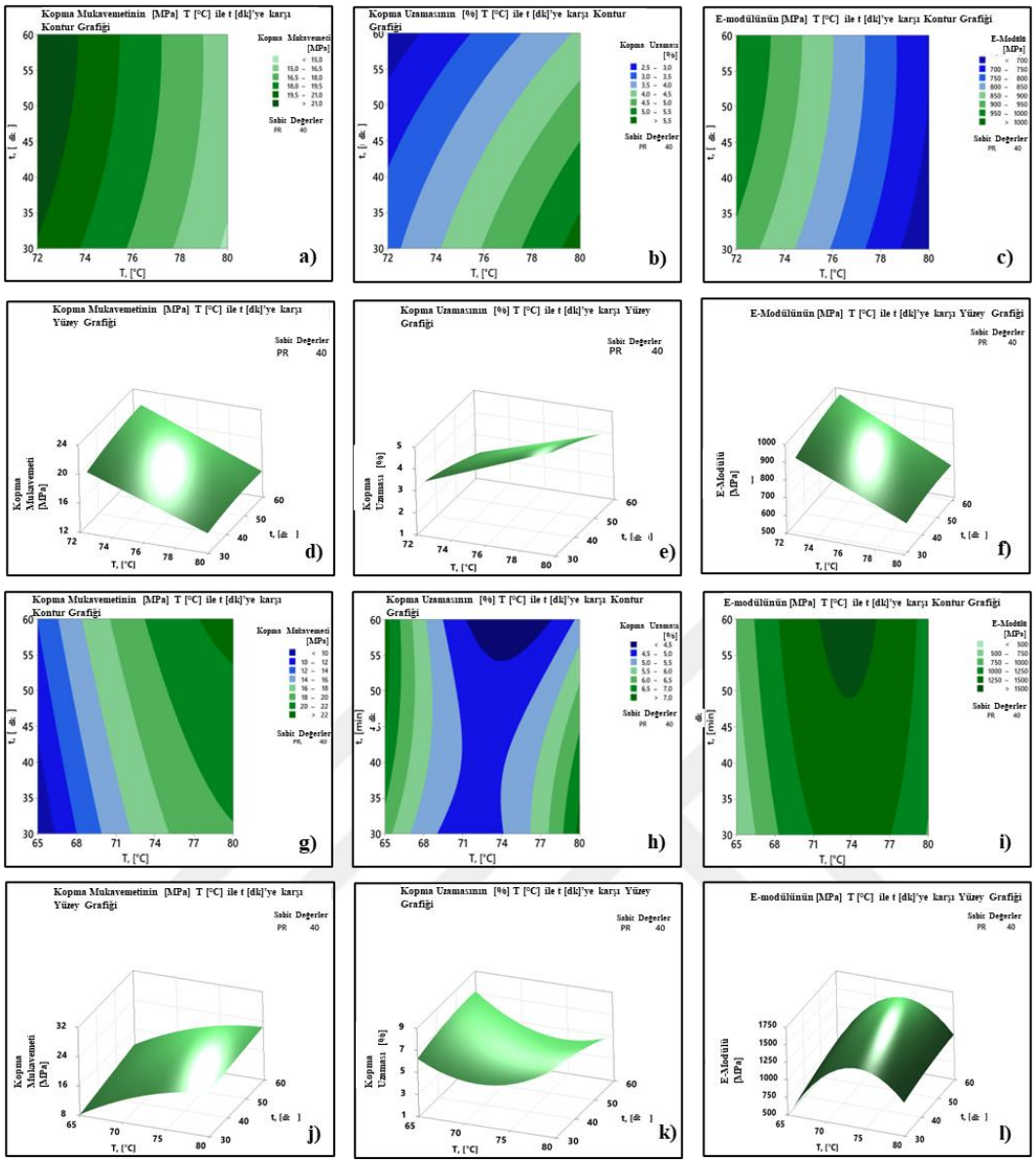
Denemeler	T [°C]		t [dk]		PR [%]		Deneysel Sonuçlar			Tahmini Yanıtlar		
	Kodlanmış	Kodlanmamış	Kodlanmış	Kodlanmamış	Kodlanmış	Kodlanmamış	Kopma Mukavemeti [MPa]	Kopma Uzaması [%]	E-Modülü [MPa]	Kopma Mukavemeti [MPa]	Kopma Uzaması [%]	E-Modülü [MPa]
1	-1	65	0	45	-1	25	na	na	na	5.8	0.0	215
2	-1	65	-1	30	0	32.5	na	na	na	15	0.1	542
3	-1	65	1	60	0	32.5	na	na	na	16	-0.9	605
4	-1	65	0	45	1	40	na	na	na	26	0.2	945
5	0	72.5	-1	30	-1	25	16	0.9	580	16	0.9	580
6	0	72.5	1	60	-1	25	17	1.2	638	17	1.2	638
7	0	72.5	0	45	0	32.5	23	2.0	849	24	2.0	877
8	0	72.5	0	45	0	32.5	24	1.9	871	24	2.0	877
9	0	72.5	0	45	0	32.5	25	2.1	912	24	2.0	877
10	0	72.5	-1	30	1	40	24	5.2	878	24	5.2	878
11	0	72.5	1	60	1	40	25	3.0	925	25	3.0	925
12	1	80	0	45	-1	25	31	2.0	1132	31	2.0	1132
13	1	80	-1	30	0	32.5	28	5.0	1031	28	5.0	1031
14	1	80	1	60	0	32.5	29	4.0	1074	29	4.0	1074
15	1	80	0	45	1	40	27	8.0	987	27	8.0	987

Tablo Ek 1.8 Gliserol varlığında patates nişastası esaslı TPS film deneyleri için deneysel ve öngörülen yanıtlarla kodlanmamış ve doğal birimlerde ifade edilen üç deneysel tasarım değişkenine (faktör) sahip Box-Behnken tasarım matrisi

Denemeler	T [°C]		t [dk]		PR [%]		Deneysel Sonuçlar			Tahmini Yanıtlar		
	Kodlanmış	Kodlanmamış	Kodlanmış	Kodlanmamış	Kodlanmış	Kodlanmamış	Kopma Mukavemeti [MPa]	Kopma Uzaması [%]	E-Modülü [MPa]	Kopma Mukavemeti [MPa]	Kopma Uzaması [%]	E-Modülü [MPa]
1	-1	65	0	45	-1	25	14	2.0	885	13	2.1	877
2	-1	65	-1	30	0	32.5	12	3.0	794	13	3.2	794
3	-1	65	1	60	0	32.5	17	5.0	1068	16	4.7	1034
4	-1	65	0	45	1	40	9.4	7.0	610	10	7.0	653
5	0	72.5	-1	30	-1	25	20	0.8	1545	20	0.5	1554
6	0	72.5	1	60	-1	25	21	0.9	1660	22	1.1	1703
7	0	72.5	0	45	0	32.5	22	3.0	1731	22	2.7	1731
8	0	72.5	0	45	0	32.5	23	2.0	1793	22	2.7	1731
9	0	72.5	0	45	0	32.5	21	3.0	1669	22	2.7	1731
10	0	72.5	-1	30	1	40	17	5.0	1360	16	4.8	1317
11	0	72.5	1	60	1	40	20	4.0	1545	20	4.3	1537
12	1	80	0	45	-1	25	25	4.0	1308	24	4.0	1265
13	1	80	-1	30	0	32.5	24	5.0	1226	24	5.3	1260
14	1	80	1	60	0	32.5	27	4.0	1389	26	3.8	1389
15	1	80	0	45	1	40	21	6.6	1078	21	6.5	1087

Tablo Ek 1.9 Sorbitol varlığında patates nişastası esaslı TPS film deneyleri için deneysel ve öngörülen yanıtlarla kodlanmamış ve doğal birimlerde ifade edilen üç deneysel tasarım değişkenine (faktör) sahip Box-Behnken tasarım matrisi

Denemeler	T [°C]		t [dk]		PR [%]		Deneysel Sonuçlar			Tahmini Yanıtlar		
	Kodlanmış	Kodlanmamış	Kodlanmış	Kodlanmamış	Kodlanmış	Kodlanmamış	Kopma Mukavemeti [MPa]	Kopma Uzaması [%]	E-Modülü [MPa]	Kopma Mukavemeti [MPa]	Kopma Uzaması [%]	E-Modülü [MPa]
1	-1	65	0	45	-1	25	23	8.7	1453	23	9.3	1457
2	-1	65	-1	30	0	32.5	21	12	1353	20	12	1305
3	-1	65	1	60	0	32.5	30	17	1904	28	16	1764
4	-1	65	0	45	1	40	18	20	1151	21	21	1335
5	0	72.5	-1	30	-1	25	24	8.0	1553	25	7.2	1597
6	0	72.5	1	60	-1	25	29	7.0	1854	31	7.7	1990
7	0	72.5	0	45	0	32.5	27	12	1845	28	12	1801
8	0	72.5	0	45	0	32.5	28	13	1754	28	12	1801
9	0	72.5	0	45	0	32.5	28	11	1804	28	12	1801
10	0	72.5	-1	30	1	40	26	17	1671	24	16	1535
11	0	72.5	1	60	1	40	27	14	1704	26	15	1660
12	1	80	0	45	-1	25	25	7.0	1604	22	6.5	1419
13	1	80	-1	30	0	32.5	20	9.0	1253	22	10	1393
14	1	80	1	60	0	32.5	22	6.0	1403	23	5.8	1451
15	1	80	0	45	1	40	18	12	1153	18	11	1148



Şekil Ek 1.1 2D kontur ve 3D yüzey grafikleri; a-f) gliserol ile plastikleştirilmiş mısır nişastası esaslı TPS filmleri (kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülü sırasına göre); g-l) gliserol ile plastikleştirilmiş patates nişastası esaslı TPS filmleri (kopma mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülü sırasına göre soldan sağa doğru sıralanmıştır.)

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. **Çokkuvvetli, A. T.***, Ahmadi, H., Deniz, S., & Cardinaels, R. Rheological, Mechanical and Barrier Properties of Thermoplastic Starch/Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)(PHBH) Blends for Flexible Packaging Applications. The European Regional Meeting of the Polymer Processing Society, PPS-2024, Polymer Processing 2024, Sept. 30 - Oct. 03, 2024, Ferrol, A Coruña, Spain (Sözlü sunum)

2. **Çokkuvvetli, A. T.***, Yolaçan, Ö., Deniz, Assist. Prof. Dr. S. Preparation and Characterization of Commercial Thermoplastic Starch/PBAT Based Blends Using Different Biopolymer Types by Solution Casting Method", 19th Asian Chemical Congress, July 9-14, 2023, Istanbul Technical University (Sözlü sunum)

3. **Çokkuvvetli, A.T.***, Yolaçan, Ö., Karaca, S., Karabayır, B., Erbay, B. T. Investigation of Barrier Properties of Cellulose Nanocrystals (CNCs) Coating on PE and Paper Based Films as Potential Food Packaging Application. 19th Asian Chemical Congress, July 9-14, 2023, Istanbul Technical University (Poster)

4. **Yolaçan, Ö.***, Çokkuvvetli, A.T., Deniz, S. Investigation of Mechanical, Thermal, Barrier and Antimicrobial Effects of Sepiolite and TiO2 Additives on PHA Based Biocomposite", 19th Asian Chemical Congress, July 9-14, 2023, Istanbul Technical University (Sözlü sunum)

5. **Çokkuvvetli, A.T.***, Yolaçan, Ö., Deniz, S. Investigation of Barrier and Mechanical Properties of Thermoplastic Starch Based Flexible Laminated Packaging Films. 38th International Conference of Polymer Processing Society, May 2023, St-Gallen, Switzerland (Sözlü Sunum)

6. **Çokkuvvetli, A.T.***, Yolaçan, Ö., Deniz, S. Mechanical and Barrier Properties of Thermoplastic Starch Based Edible Antimicrobial Packaging Films Prepared with Solvent Casting. 38th International Conference of Polymer Processing Society, May 2023, St-Gallen, Switzerland (Poster)

7. **Yolaçan, Ö.***, Çokkuvvetli, A.T., Deniz, S. Oxygen Barrier Properties of PHA-Based Bioblend Flexible Packaging Films Prepared by Blown Extrusion. 38th International Conference of Polymer Processing Society, May 2023, St-Gallen, Switzerland (Sözlü Sunum)

8. **Yolaçan, Ö.***, Çokkuvvetli, A.T., Deniz, S. Effects of Different Biopolymers and Additives on Mechanical and Barrier Properties of Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) Blend Films. 38th International Conference of Polymer Processing Society, May 2023, St-Gallen, Switzerland (Poster)

9. **Çokkuvvetli, A.T.***, Yolaçan, Ö., Alpaslan, Güler, C., Deniz, S. Preparation of Antimicrobial Thermoplastic Starch/Clay Films by Using Different Starch Sources. 17th International Clay Congress (XVII ICC), 25-29 July 2022, Istanbul, Turkey. (Sözlü Sunum)

10. **Alpaslan, Güler, C.***, Yolaçan, Ö., Çokkuvvetli, A.T., Deniz, S., The Effect of Different Clay Types on The Barrier Properties of PLA/PBAT Biocomposite Packaging Films, 17th International Clay Congress (XVII ICC), 25-29 July 2022, Istanbul, Turkey. (Sözlü Sunum)

11. **Çokkuvvetli, A.T.***, Yolaçan, Ö., Alpaslan, Güler, C., Deniz, S., Investigation of Optimum Temperatures for Formation of Potato/Corn Starch Films and Effects of Different Plasticizers on Thermoplastic Starch Production, International Participation VIII. Polymer Science and Technology Congress, 20-23 June 2022, Malatya, Turkey. (Sözlü Sunum)

12. **Yolaçan, Ö.***, Çokkuvvetli, A.T., Alpaslan, Güler, C., Deniz, S.. Investigation of Synthesis Conditions and Mechanical Properties of Polylactic Acid Films, International Participation VIII. Polymer Science and Technology Congress, 20-23 June 2022, Malatya, Turkey. (Sözlü Sunum)

Makaleler

1. **Çokkuvvetli, A. T.,** & Deniz, S. (2025). Antibacterial thermoplastic starch/sepiolite bio-nanocomposite films: Effects of plasticizer type and starch source. Journal of Plastic Film & Sheeting, 87560879241310194.

2. **Çokkuvvetli, A. T.,** Yolaçan, Ö., & Deniz, S. (2024, May). Mechanical, optical, and barrier characteristics of tapioca and rice starch-based edible thermoplastic antimicrobial packaging films. In AIP Conference Proceedings (Vol. 3158, No. 1). AIP Publishing.

Projeler

1. Bu çalışma, "Tübitak 2244 – Sanayi Doktora Programı'nın "118C076" numaralı projesi ile desteklenmiştir

2. Bu çalışma, "2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı "1059B142300398" başvuru numaralı projesi ile desteklenmiştir.