T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOPOLİMERLER İLE BİYOKOMPOZİT AMBALAJLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Ceren ALPASLAN GÜLER

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ

MART, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOPOLİMERLER İLE BİYOKOMPOZİT AMBALAJLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Ceren ALPASLAN GÜLER tarafından hazırlanan tez çalışması 07.03.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

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

Prof. Dr. Saadet KEVSER PABUCCUOĞLU, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

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

Doç. Dr. Osman İSMAİL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Biyopolimerler ile Biyokompozit Ambalajların 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.

Ceren ALPASLAN GÜLER

İmza

Bu çalışma, “Tübitak 2244 - Sanayi Doktora Programı’nın 118C076” numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Eşime, oğluma

ve

Aileme

TEŞEKKÜR

Doktora sürecim boyunca beni destekleyen, tüm zorluklara rağmen beni motive edip güçlendiren ve bu çalışmayı tamamlamamda önemli bir rol oynayan değerli Tez Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ'e sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim süresince tüm maddi ve manevi imkânı sağlayan ve deneylerimi gerçekleştirebilmem için firma bünyesine pilot ölçekteki ekstrüder makinaların alımına destek olan Hakan KARAKOÇ ve Selçuk K. YARANGÜMELİOĞLU başta olmak üzere, Elif Plastik ailesine sonsuz minnettarlığımı sunarım.

Bu tez çalışmasını 118C076 no'lu Tübitak 2244-Sanayi Doktora Programı araştırma projesi kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Projeye birlikte baş koyduğumuz Öznur YOLAÇAN ve Tuğçe ÇOKKUVVETLİ arkadaşlarıma, deneysel sürecimdeki sonsuz emeklerinden, manevi desteklerinden ve sabırlarından dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Deneysel süreçlerimin tamamlanmasına destek olan ARGE Laboratuvarı çalışanlarına ve ARGE merkezinde yer alan tüm çalışma arkadaşlarıma ayrı ayrı sonsuz teşekkürler. Hepiniz ayrı ayrı bu sürecin birer parçası oldunuz.

Tüm yaşamım ve okul hayatım boyunca maddi manevi her konuda beni sonuna kadar destekleyen, varlıklarıyla güç bulduğum canım ailem; annem, babam, abime sonsuz minnettarım. Hakkınız ödenemez…

Bu süreçteki en büyük destekçilerim ise şüphesiz ki eşim Alican GÜLER ve oğlum Can Aras GÜLER. Kıymetli eşim, sonsuz sabrın, anlayışın, desteğin, dostluğun için minnettarım. 2 yaşındaki canım oğlum, sen farkında olmasan da çalışmamı tamamlayabilmemdeki en büyük motivasyonum sen oldun. Hayatımın iyi kilerisiniz.

Bu tez çalışmasını eşim Alican GÜLER, oğlum Can Aras GÜLER ve aileme ithaf ediyorum…

Ceren ALPASLAN GÜLER

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR v
SİMGE LİSTESİ ix
KISALTMA LİSTESİ x
ŞEKİL LİSTESİ xii
TABLO LİSTESİ xiv
ÖZET xvi
ABSTRACT xviii
1 GİRİŞ 1
2 PLASTİKLER VE PLASTİK ATIKLAR 6
2.1 Dünya'daki Plastik Tüketimi 6
2.2 Plastik ve Çevre 10
2.3 Plastik Atıkların Yönetimi 11
2.3.1 "Azalt, Yeniden Kullan, Geri Dönüştür ve Geri Kazan" Prensipleri 11
2.3.1.1 Atıkların Azaltılması 12
2.3.1.2 Yeniden Kullanım 13
2.3.1.3 Geri Dönüşüm ve Geri Kazanma 13
2.3.2 Foto-, Oksidatif ve Hidrolitik Degradasyon 16
2.3.3 Biyobozunma 17
2.3.3.1 Kompostlama 19
3 POLİMER AMBALAJ FİLMLERİ VE TEKNOLOJİSİ 22
3.1 Ambalaj Filmlerinin İşlevi ve Önemi 22
3.1.1 Son Kullanıcıların Esnek Ambalajdan Beklentileri 23
3.1.2 Ambalaj Film Dönüştürücülerin Gereksinimleri 24
3.2 Ambalaj Film Üretim Yöntemleri 30
3.2.1 Üflemeli Ekstrüzyon ile Film Üretimi (Blown Film Extrusion) 30
3.2.2 Dökme Film Üretimi (Cast) 32
3.3 Esnek Ambalaj Endüstrisindeki Değişimler ve Trendler 33
3.4 Biyobozunur Plastiklerin Küresel Pazarı 34
4 AMBALAJ FİLMLERİNDE KULLANILAN BİYOBOZUNUR POLİMERLER VE BİYOKOMPOZİTLER 37
4.1 Biyobozunur Polimerler 37
4.1.1 Nişasta 38
4.1.2 Polilaktik Asit 42

4.1.3 Polikaprolakton 45
4.1.4 Poli(bütilen süksinat) 46
4.1.5 Poli(bütilen adipat tereftalat) 48
4.2 Biyopolimer Karışımlarını Özelliklerini Belirleyen Faktörler 51
4.2.1 Karışabilirlik ve Uyumluluk 52
4.2.1.1 Düşük Molekül Ağırlıklı Bileşenler ile Uyumlaştırma 53
5 PBAT ESASLI BİYOPOLİMER KOMPOZİTLERİ 58
5.1 PBAT Esaslı Biyopolimer Karışımlarından Hazırlanan Filmler 58
5.2. Biyonanokompozitler Hakkında Genel Bilgi 62
5.2.1 Polimer Nanokompozitler ve Bileşenleri 62
5.2.2 Kil Minerali 64
5.2.2.1 Smektit Grubu Kil Mineralleri 65
5.2.2.2 Sepiyolit Grubu Kil Mineralleri 66
5.2.3 Biyonanokompozit Filmleri Hazırlama Yöntemleri 68
5.2.3.1 Çözelti-Döküm Yöntemi 68
5.2.3.2 Yerinde (In-situ) Polimerizasyon Yöntemi 68
5.2.3.3 Eriyikte Birleştirme Yöntemi 69
5.3 Ekstrüzyon Yöntemiyle Biyonanokompozit Film Üretimi 70
6 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 77
6.1 Kullanılan Malzemeler 78
6.2 Yöntem 81
6.2.1 Biyobozunur Film Karışımlarının Hazırlanması 82
6.2.2 Biyobozunur Filmlerin Üretimi 82
6.2.3 Referans PE ve Ticari Biyopolimerlerden Film Hazırlanması 83
6.2.4 Film Üretim Kompozisyonlarının Belirlenmesi 84
6.2.5 Karakterizasyon 87
6.2.5.1 Kalınlık Ölçümü 87
6.2.5.2 Mekanik Ölçümleri 87
6.2.5.3 Isıl Kaynak Testi 88
6.2.5.4 Optik Testler 88
6.2.5.5 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) 90
6.2.5.6 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi 90
6.2.5.7 Gaz Geçirgenlik Analizleri 91
6.2.5.8 X-Ray Kırınım Difraktometresi (XRD) 92

7 BULGULAR VE TARTIŞMA **93**

7.1 Referans PE Filmin ve Ticari Biyopolimerlerden Üretilen Filmlerin Özellikleri....93

7.2 PLA/PCL Film Kompozisyonlarının Sonuçları....95

7.3 PLA/PBS Film Kompozisyonlarının Sonuçları....97

7.4 PLA/TPS Film Kompozisyonlarının Sonuçları....99

7.5 PBAT/PBS Film Kompozisyonlarının Sonuçları....99

7.6 PLA/PBAT Film Kompozisyonlarının Sonuçları....101

7.6.1 Optimum Karışım Oranının Proses Optimizasyonu....103

7.6.2 Uyumlaştırıcı Türü ve Oranının Biyofilmlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi....105

7.6.3 Farklı Kil Türlerinin Matrise Sabit Oranda Eklenmesinin Etkileri. 108

7.6.4 Farklı Kil Türlerinin Değişken Oranda Matrise Eklenmesinin Etkileri....116

7.7 Yumurta Kabuğu ilavesinin sonuçları....117

8 SONUÇLAR **120**

KAYNAKÇA **126**

A EK **143**

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **144**

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
Å	Angstrom
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
λ	Dalga Boyu
T_m	Erime Sıcaklığı
ΔH_m	Erime Entalpisi
X_c	Kristallik Derecesi
ΔH_{cc}	Kristalizasyon Entalpisi
W_{PLA}	Polimerin Karışımdaki Kütle Kesri

KISALTMA LİSTESİ

AlOx	Alüminyum Oksit
ASTM	American Society for Testing and Materials
$CaCO_3$	Kalsiyum Karbonat
DCP	Dikümil Peroksit
DMT	Dimetil Tereftalat
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EAA	Etilen Akrilik Asit
EMAA	Etilen Metakrilat Asit
EVA	Etilen Vinil Asetat
EVOH	Etilen Vinil Alkol
FDA	Food and Drug Administration
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopi
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietine
HPS	Yüksek saflıkta Sepiyolit
KL	Kraft Lignin
LDPE	Alçak Yoğunluklu Polietilen
LLDPE	Lineer alçak Yoğunluklu Polietilen
MA	Maleik Anhidrit
MD	Makine Yönünde Oryantasyon
MFI	Erime Akış İndeksi
MMT	Montmorillonite
mPE	Metalosenli Polietilen
OMLS	Modifiye Edilmiş Katmanlı Silikat
OMMT	Organo Modifiye Edilmiş Montmorillonit
OTR	Oksijen İletim Hızı
PA	Poliamid
PBAT	Poli(Bütilen adipat co-tereftalat
PBS	Poli(Bütilen Süksinat)
PCL	Polikaprolakton
PDLLA	Poli-(DL-laktit)
PE	Polietilen
PEG	Polietilen Glikol

PGA	Poliglikolik Asit
PHA	Polihidroksial Kananoat
PHB	Poli(3-hidroksibutirat)
PHBV	Poli (3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat)
PLA	Polilaktik Asit
PLLA	Poli-(L-laktik asit)
PLS	Polimer Tabakalı Silikatlar
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PU	Poliüretan
PVA	Poli(vinil alkol)
PVC	Poli(vinil) Klorür
PVDC	Polivinilden Klorür
SiOx	Silisyum Oksit
TBOT	Tetrabütil- Ortotitanat
TD	Makine Yönüne Dik Oryantasyon
TPC	Termoplastik Kitosan
TPS	Termoplastik Nişasta
WVTR	Su Buharı İletim Hızı
XRD	X-Işını Kırınım Deseni

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Dünya plastik üretiminin yıllara göre değişimi **7**

Şekil 2.2 Bölgelere göre plastik tüketiminin kırılımı ve 2060 yılı için büyüme simülasyonu **7**

Şekil 2.3 Plastik türlerine göre petrol esaslı ve döngüsel hammadde üretiminin dağılımı **8**

Şekil 2.4 Dünya'daki plastik kullanımın uygulama alanlarına göre dağılımı..... **9**

Şekil 2.5 Atık hiyerarşisi..... 12

Şekil 2.6 Kompostlanabilir plastiklerin biyobozunma adımları **20**

Şekil 3.1 Tek katmanlı üfleme film prosesi **31**

Şekil 3.2 Üç katmanlı/vidalı üfleme film prosesi..... **32**

Şekil 3.3 Dökme film prosesi..... **33**

Şekil 3.4 Uygulama ve biyoplastik temelinde küresel üretim kapasitesi..... **36**

Şekil 4.1 Biyobozunur polimerlerin sentezlerine bağlı olarak sınıflandırılması **38**

Şekil 4.2 Nişasta molekülünün amiloz ve amilopektin yapısının şematik gösterimi **39**

Şekil 4.3 Laktik asitin PLA'ya dönüşümü ve kimyasal yapısı **44**

Şekil 4.4 (a) Polikaprolakton sentezi, (b) Polikaprolaktonun yapısı..... **45**

Şekil 4.5 Süksinik asitin PBS'ye dönüşümü ve kimyasal yapısı **47**

Şekil 4.6 PBAT'ın sentezi ve kimyasal yapısı..... **49**

Şekil 4.7 Joncryl®-ADR'nin PLA/PBAT yapısı üzerindeki çalışma mekanizması **54**

Şekil 5.1 Montmorillonit'in yapısı..... **66**

Şekil 5.2 Sepiyolit'in yapısı **67**

Şekil 5.3 Çözeltide nanokompozit üretiminin gösterimi..... **68**

Şekil 5.4 Nanokompozit üretimi için yerinde polimerizasyon yöntemi **69**

Şekil 5.5 Polimer ve dolgunun eriyik karışımı/Reaktif ekstrüzyonun şematik gösterimi **70**

Şekil 6.1 Çalışmalarda kullanılan çift vidalı, eş yönlü (co-rotate), ekstrüder bölgeleri **82**

Şekil 6.2 Film üretiminde kullanılan tek vidalı, şişirme ekstrüzyonun bölgeleri **83**

Şekil 6.3 Biyobozunur kompozit film üretiminin aşamalarının şematik özeti... **83**

Şekil 6.4 Biyobozunur filmlerin bileşimleri..... **85**

Şekil 6.5 Universal Zwick Roell Z0500 üniversal test cihazı..... **87**

Şekil 6.6 Brugger kaynak test cihazı **88**
Şekil 6.7 BYK micro-TRI-gloss parlaklık ölçüm cihazı **89**
Şekil 6.8 BYK Gardner- Haze Gard-Plus pusluluk test cihazı **89**
Şekil 6.9 Exact X-rite spektrofotometre test cihazı **89**
Şekil 6.10 Perkin Elmer Spektrum FT-IR cihazı **90**
Şekil 6.11 Perkin Elmer DSC 4000 cihazı **91**
Şekil 6.12 Mocon marka, (a)Ox-Tran OTR, (b)Permatran-W WVTR ölçüm cihazı **92**
Şekil 7.1 Ticari biyopolimer filmlerin ve referans PE filmin ısıl yapışma mukavemeti **94**
Şekil 7.2 PLA/PCL biyopolimer filmlerinin ısıl yapışma mukavemeti **97**
Şekil 7.3 PLA/PBS biyopolimer filmlerinin ısıl yapışma mukavemeti **98**
Şekil 7.4 PBAT/PBS biyopolimer filmlerinin ısıl yapışma mukavemeti **100**
Şekil 7.5 PLA/PBAT biyopolimer filmlerinin ısıl yapışma mukavemeti **102**
Şekil 7.6 Uyumlaştırıcı oranının (%0.5 ve 1) PLA%25/PBAT%75 filmlerinin ısıl yapışma mukavemetine etkisi **107**
Şekil 7.7 %1 Uyumlaştırıcı ile hazırlanan PLA%25/PBAT%75 filmlerin FTIR spektrumu **108**
Şekil 7.8 %1 ADR ilavesiyle hazırlanan PLA/PBAT biyonanokompozit filmlerin DSC grafikleri **112**
Şekil 7.9 Killerin (a) 850-3000 cm^{-1}, (b) 800-1500 cm^{-1} dalga boylarında çekilen FTIR spektrumları **113**
Şekil 7.10 PLA/PBAT biyokompozit filmin XRD deseni **114**
Şekil 7.11 Çeşitli kil içeriğine sahip PLA/PBAT/Kil biyo-nanokompozit filmlerin XRD desenleri **116**
Şekil 7.12 Yumurta kabuğu ilavesinin ısıl yapışma mukavemetlerine etkisi **118**

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 İki katmanlı esnek ambalaj yapılarına örnekler **26**
Tablo 3.2 Üç katmanlı esnek ambalaj yapılarına örnekler **26**
Tablo 3.3 Beş katmanlı koekstrüzyon esnek ambalaj yapılarına örnekler (b*: bağlayıcı) **27**
Tablo 3.4 Esnek ambalajlarda yaygın olarak kullanılan polimerlerin işlevi **28**
Tablo 3.5 Esnek ambalajda yaygın olarak kullanılan polimerlerin özellikleri **29**
Tablo 4.1 Nişasta türlerinin içerdiği amiloz ve amilopektin % oranları **39**
Tablo 5.1 PBAT esaslı karışımlardan hazırlanan biyopolimer filmlerin literatür incelemeleri **61**
Tablo 5.2 Polimer matrikse eklenen nanoparçacıkların özellikleri **62**
Tablo 5.3 Kil türlerinin sınıflandırılması **65**
Tablo 5.4 Biyo-nanokompozit ambalaj çalışmaları ve uygulama alanları **71**
Tablo 5.5 Farklı biyo-nanokompozitlerin bariyer özelliklerinin literatür çalışmaları **74**
Tablo 6.1 Referans film üretiminde kullanılan PE polimer özellikleri **78**
Tablo 6.2 Kullanılan biyobozunur polimerler ve özellikleri **79**
Tablo 6.3 Kullanılan kil türleri ve özellikleri **80**
Tablo 6.4 Ticari biyopolimerlerin özellikleri **81**
Tablo 6.5 Biyobozunur ve biyo-nanokompozit filmlerin bileşimleri **86**
Tablo 7.1 Referans PE ve ticari biyopolimerlerin mekanik özellikleri **93**
Tablo 7.2 Referans PE ve ticari biyopolimerlerin optik özellikleri **95**
Tablo 7.3 Referans PE ve ticari biyopolimerlerin bariyer özellikleri **95**
Tablo 7.4 PLA/PCL biyopolimer filmlerinin mekanik özellikleri **96**
Tablo 7.5 PLA/PCL biyopolimer filmlerinin mekanik özellikleri **97**
Tablo 7.6 PLA/PBS biyopolimer filmlerinin mekanik özelikleri **98**
Tablo 7.7 PLA/PBS biyopolimer filmlerinin optik özellikleri **99**
Tablo 7.8 PBAT/PBS biyopolimer filmlerinin mekanik özellikleri **100**
Tablo 7.9 PBAT/PBS biyopolimer filmlerinin optik özellikleri **101**
Tablo 7.10 PBAT/PBS biyopolimer filmlerinin bariyer özellikleri **101**
Tablo 7.11 PLA/PBAT biyopolimer filmlerinin bileşimleri ve mekanik özellikleri **102**
Tablo 7.12 PLA/PBAT biyopolimer filmlerinin optik özellikleri **103**
Tablo 7.13 Referans PE film ve %25 PLA/ %75 PBAT biyopolimer karışımının bariyer geçirgenlik ölçümleri **103**

Tablo 7.14 Optimum vida çalışma sıcaklığının belirlenmesi.....**104**

Tablo 7.15 Vida dönüş hızının mekanik özelliklerine etkisi.....**105**

Tablo 7.16 Farklı uyumlaştırıcı türü ve oranında hazırlanan filmlerin mekanik özellikleri **106**

Tablo 7.17 Farklı kil türleri ve %0.5 ile %1 oranında uyumlaştırıcı (ADR) ile hazırlanan PLA/PBAT biyo-nanokompozit filmlerinin mekanik özellikleri **109**

Tablo 7.18 Farklı kil türleri (%3) ve %0.5 ile 1 oranında uyumlaştırıcı (ADR) ile hazırlanan PLA/PBAT biyo-nanokompozit filmlerin ısıl yapışma mukavemetleri.....**110**

Tablo 7.19 Farklı kil türleri ve uyumlaştırıcı varlığında hazırlanan PLA/PBAT biyo-nanokompozit filmlerinin bariyer özellikleri.....**111**

Tablo 7.20 Farklı kil türleri (%3) ve %0.5 ile 1 oranında uyumlaştırıcı (ADR) ile hazırlanan PLA/PBAT biyo-nanokompozit filmlerin termal özellikleri **112**

Tablo 7.21 %1 uyumlaştırıcı varlığında Montmorillonit ve Sepiyolit killeri ile hazırlanan PLA/PBAT filmlerinin bariyer özellikleri **117**

Tablo 7.22 Yumurta kabuğu ile hazırlanan biyokompozit filmlerin mekanik özellikleri **118**

Tablo 7.23 Yumurta kabuğu ile hazırlanan biyokompozit filmlerin optik özellikleri **119**

Tablo 7.24 Yumurta kabuğu ile hazırlanan biyokompozit filmlerin bariyer özellikleri **119**

ÖZET

Biyopolimerler ile Biyokompozit Ambalajların Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Ceren ALPASLAN GÜLER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Doktora Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ

Bu çalışmanın amacı, polietilen (PE) esnek ambalaj filmlerinin yerine kullanılmak üzere PLA, PCL, PBAT, PBS, TPS biyopolimer karışımları kullanılarak, oksijen ve su buharı geçirgenliği gibi bariyer özellikleri iyileştirilmiş, biyobozunur özelliğe sahip çevre dostu alternatif esnek biyopolimer ve biyokompozit filmlerin ekstrüzyon yöntemiyle geliştirilmesidir. Bu hedef doğrultusunda hazırlanan biyopolimer karışımlarına tabakalı ve iğne uçlu yapıya sahip beş farklı nano boyutlu kil yapısı ve yumurta kabuğu partikülleri eklenerek çift vidalı ekstrüder ile harmanlanmıştır ve biyokompozit filmler üflemeli film ekstrüzyonu ile hazırlanmıştır. Biyopolimer ve biyokompozit filmlerin hazırlanmasında farklı uyumlaştırıcılar kullanılmıştır. Uyumlaştırıcı türlerinin, kil ve dolgu çeşitlerinin, biyopolimerlerin karışım oranlarının ve ekstrüzyon parametrelerinin filmlerin fiziko-mekanik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda filmlerin hedeflenen mekanik, ısıl mukavemet, optik ve yüksek dispersiyon özellikleri için biyopolimer karışımlarının hazırlanması aşamasında uygun uyumlaştırıcı türünün belirlenmesi ve optimum oranda kullanılması gerektiği ortaya çıkmıştır. Hazırlanan biyopolimer karışımlarına, uyumlaştırıcılar ile montmorillonit (MMT), sepiyolit ve

bentonit gibi farklı kil türleri, ağırlıkça farklı yükleme oranlarında çift vidalı ekstrüzyon kullanılarak eklenmiştir ve üflemeli film ekstrüzyonu ile biyokompozit filmler hazırlanmıştır. Biyopolimer ve biyokompozit filmlerin; kimyasal, fiziksel, ısıl, optik, mekanik, ısıl mukavemet ve oksijen/su buharı geçirgenlik özelliklerini belirlemek için karakterizasyon testleri yapılmıştır. Sonuç olarak, polimerik epoksi esaslı zincir uzatıcının (Joncryl® ADR4468) %1 oranında kullanılmasıyla hazırlanan %25 PLA / %75 PBAT biyopolimer karışımı en iyi uyumu göstermiştir. Farklı kil tiplerinin eklenmesi ile elde edilen PLA/PBAT/kil biyopolimer karışımlarından, doğası gereği düşük geçirgenliğe sahip PE film yapısına kıyasla çevre dostu, bariyer özelliği geliştirilmiş düşük oksijen geçirgenliğine sahip filmler elde edilmiştir. Hazırlanan biyokompozit filmlerin karakterizasyon analizleri sonucunda, geliştirilmiş bariyer özelliklere sahip biyobozunur film yapısı olarak ağırlıkça %25 PLA, %75 PBAT, %1 epoksi esaslı uyumlaştırıcı (Joncryl® ADR4468) ve %3 yüksek saflıkta sepiyolit kili ile hazırlanan PLA-25/PBAT-75/sepiyolit-3 biyokompozit filminin PE film yapısına en yakın alternatif olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyopolimerler, uyumlaştırıcılar, biyonanokompozit, montmorillonit, sepiyolit, yumurta kabuğu

ABSTRACT

Preparation and Characterization of Biocomposite Packaging with Biopolymers

Ceren ALPASLAN GÜLER

Department of Chemical Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Sennur DENİZ

Various compatibilizers are used in the preparation of biopolymer and biocomposite films, and the effects of compatibilizer types, clay and filler varieties, biopolymer blend ratios, and extrusion parameters on the physico-mechanical properties of the films are investigated. The studies indicate that the determination of the appropriate compatibilizer type and its optimal use is crucial in achieving the targeted mechanical, thermal resistance, optical, and high dispersion properties of biopolymer blends. Different clay types, such as montmorillonite (MMT), sepiolite, and bentonite, are added to the prepared biopolymer blends at varying weight loading rates using twin-screw extrusion, and biocomposite films are prepared by blown film extrusion. Characterization tests are conducted to determine the chemical, physical, thermal, optical, mechanical, thermal resistance, and oxygen/water vapor permeability properties of biopolymer and biocomposite films. As a result, the biopolymer blend of %25 PLA / %75 PBAT, prepared using 1% of the polymeric epoxy-based chain extender (Joncryl® ADR4468), demonstrated the best compatibility. Biocomposite films obtained by adding different clay types to PLA/PBAT/clay biopolymer blends showed environmentally friendly films with improved barrier properties, especially low oxygen permeability compared to the inherently low permeability of PE film structure. Based on the characterization

analyses of the prepared biocomposite films, the PLA-25/PBAT-75/sepiolite-3 biocomposite film, prepared with 25% PLA, 75% PBAT, 1% epoxy-based compatibilizer (Joncryl® ADR4468), and 3% high-purity sepiolite clay by weight, is identified as the closest alternative to the PE film structure with improved barrier properties.

Keywords: Biopolymers, compatibilizers, bionanocomposites, montmorillonite, sepiolite, eggshell

1
GİRİŞ

21. yüzyılın başlarında, petrol kaynaklarının hızla tükenmesi, büyük çapta fosil yakıt rezervlerine olan gereksinimi artırmıştır. Dünya genelindeki enerji talebi, mevcut fosil yakıt kaynaklarıyla karşılanamadığından, bu durum dünya çapında jeopolitik risklerin artma olasılığını beraberinde getirmiştir. Yakın zamanlarda, çevresel etkilere duyulan endişeler, küresel enerji stratejilerini alternatif teknolojilere ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönlendirmiştir. Bu değişim, daha değerli ve çevre dostu ürünlerin geliştirilmesine yol açmıştır. Ayrıca, yenilenebilir kaynaklara dayalı bir ekonominin oluşturulma gerekliliği, hükümetler tarafından kabul edilmiş ve bu hedefe ulaşmak amacıyla çeşitli Ar-Ge faaliyetleri finanse edilmeye başlanmıştır. Mevcut çözümlerin çoğu, Ellen Mac Arthur'un [1] öncülüğünü yaptığı yeni döngüsel plastik ekonomisini içerir. Plastik kullanımı döngüsel ekonomi içerisinde, ürün ve süreçlerin yeni tasarımı ve malzeme ikamesi şeklinde çözümlere dahil edilmiştir. Bu çözümlerin arasında biyo-esaslı ve biyolojik olarak parçalanabilen plastiklerin kullanımı, yenilenebilir olması, atık sonrası bitkilerin gelişimi için karbon ve besinleri geri döndürebilen kompostlama olması nedeniyle bariz seçeneklerdendir [2].

Termoplastik polimerler, mükemmel bariyer özellikleri, büyük ölçekte işleme kolaylığı, esneklik, şeffaflık, parlaklık, baskı yapılabilirlik, yüksek adezyon vb. nedeniyle son on yılda ambalaj endüstrisine hâkim olmuştur. Ambalaj filmleri, son kullanım uygulamasına bağlı olarak tek veya çok katmanlı, şeffaf veya metalize, sert, esnek ve hatta tek veya çift yönde gerdirilebilir olabilmektedir [3,4]. Bu ambalaj filmleri; gıda taze meyve ve sebzeler (ıslak veya kuru), tuvalet kağıtları, hijyen ürünleri, elektronik bileşenler, tel ve kablolar, otomotiv parçaları, makine parçaları, tıbbi cihazlar gibi çok çeşitli ürünlerin ambalajlanmasında uygulama bulmaktadır. Bu uygulamaların her birinin özel gereksinimleri ve geliştirilmesi istenen özellikleri vardır. Örneğin, kuru gıda ambalajı, nem ve oksijen için yüksek bariyer özelliklerine, iyi sızdırmazlık gücüne ve film yüzeyine baskı yapılabilirliğe ihtiyaç duyarken, meyve ve sebze ambalajı için daha fazla nefes alabilirlik, yani

optimum oksijen (OTR) ve su buharı iletim hızı (WVTR) ve ayrıca paketleme için esneklik gerekir [5].

Ambalaj sektörünün büyümesi, yüksek düzeyde plastik kirliliğine yol açmıştır [6]. Günümüzde çoğu plastik ambalaj, yenilenemeyen ham petrol ve doğal gaz kaynaklarından elde edilmektedir. Bazı plastikler geri dönüştürülüp yeniden kullanılırken, büyük çoğunluğu ise tüketicinin nihai kullanımın tamamlanması nedeniyle katı atık sahasına atılmaktadır. Atıklar sebebiyle oluşan çevre probleminin önüne geçebilmek için, polilaktik asit (PLA) ve kompozitleri, poli(bütilen adipat co-tereftalat) (PBAT), poli(bütilen süksinat) (PBS) vb. gibi kompostlanabilir polimerlerin ambalaj sektöründe kullanılması, mevcutta yaygın olarak kullanılan geleneksel polimerlerin yerini alacaktır [7].

Bununla birlikte, bu biyokompostlanabilir polimerler, su buharı geçirgenliğinin (WVTR) uygun olmaması, uzamanın yeterli olmaması ve şeffaflığın yeterince iyi olmaması nedeniyle, özellikle ambalaj için kullanımında sınırlamalara sahiptir [8]. Bu biyopolimerlerin kompozitlerinin, saf polimerlere göre mekanik, optik ve bariyer açısından daha iyi özellikler sergilemesi beklenmektedir. Son yıllarda PLA ve PBAT kompozitlerinin yanı sıra uyumlaştırıcı, dolgu maddeleri ve nanopartiküllerin eklenmesiyle ilgili birçok çalışmalar rapor edilmiştir [9-11].

Doğal biyolojik olarak parçalanabilen polimerler arasında, çeşitli botanik kaynaklardan elde edilen nişasta en bol bulunan, yenilenebilir ve ucuz olan biyopolimerdir. Nişasta, yeşil bitkiler tarafından granüller halinde biriktirilen doğal bir karbonhidrat depolama maddesidir. Doğrusal polisakkarit moleküllerinden (amiloz) ve dallanmış moleküllerden (amilopektin) oluşur ve nihai ürünün maliyetini düşürmek için sentetik polimerlere eklenebilir. Bununla birlikte, nişasta neme duyarlılığı, kırılganlığı ve işleme zorlukları nedeniyle tek başına malzeme üretimi için uygun değildir. Bu nedenle, işlenebilirlik özelliklerini iyileştirmek için genellikle harman halinde kullanılırlar [12].

Polilaktik asit (PLA), ticari açıdan en önemli biyolojik olarak parçalanabilen ve biyouyumlu polimerlerden biridir. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilir, çevre dostudur ve özellikle ambalaj filmleri olmak üzere birçok uygulama için gereklilikleri karşılayan fiziksel özelliklerin bir kombinasyonunu sergiler. PLA'nın

mekanik ve termal özelliklerini iyileştirmek, kırılganlığını ve biyobozulmasını sınırlamak için farklı polimer nanokompozitleri araştırılmıştır [13].

Polikaprolakton (PCL) termoplastik, alifatik bir poliesterdir. PCL, düşük erime noktasına, iyi esnekliğe ve kolay işlenebilirliğe sahiptir [14]. Aynı zamanda, bu polimer, özellikle plastikleştiriciler veya dolgu maddeleri eklenerek özellikleri kolayca değiştirilebilir. Yavaş yavaş biyolojik olarak parçalanabilen bu polimer, tıbbi uygulamalarından dolayı uzun süredir popüler olmuştur. Ancak son yıllarda, PCL'nin ambalaj sektöründeki potansiyeli de büyüyen bir ilgi görmektedir. PCL'nin ambalaj uygulamalarındaki sınırlamalarını aşmak için çeşitli polimer karışımları ve kompozitleri araştırılmaktadır [15].

Poli(bütilen adipat-ko-tereftalat) (PBAT), olağanüstü kimyasal ve hidrofobik özelliklere sahip esnek, sentezlenmiş alifatik aromatik bir kopoliesterdir. Materyal biyolojik olarak parçalanabilir ve toprakta bulunan doğal enzim kaynaklarının yardımıyla birkaç hafta içinde tamamen ayrışabilir [16-18]. Bu özellikler onu, çöp torbalarında, taşıma torbalarında, streç filmlerde ve malç filmlerinde biyolojik olarak parçalanamayan polimerlerin gıda paketleme endüstrisinde kullanılabilecek özel bir çevre dostu polimer haline getirmektedir [19,20].

PBAT biyolojik olarak parçalanabilir olmasına rağmen, düşük performansı nedeniyle uygulamalarda tek başına kullanımı sınırlıdır. PBAT, özellikle esnekliği ve mekanik özelliklerinden dolayı ambalaj sektöründe kullanılma potansiyeli en yüksek olan ve en çok araştırılan biyopolimerler arasındadır. Öte yandan, PBAT'ın yavaş kristalleşme hızı [21] ve zayıf bariyer özelliği [22] gibi gıda ambalajlarında kullanımını kısıtlayan bazı dezavantajları vardır. PBAT'ın zayıf bariyer özelliklerini iyileştirmek için gıda ambalajlarında nanopartiküllerin kullanımı artmıştır.

Poli (bütilen süksinat) (PBS), biyolojik olarak parçalanabilirlik, eriyik halde işlenebilirlik, termal ve kimyasal direnç dahil olmak üzere birçok ilginç özelliğe sahip, ticari olarak temin edilebilen alifatik bir poliesterdir [23]. PBS, mükemmel işlenebilirliğe sahiptir. Bu özelliği sayesinde ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi işlemlerle çeşitli ürünlere dönüştürülebilir. Bu nedenle, çeşitli potansiyel uygulamalar için umut vaat eden bir polimerdir [24].

Son yıllarda, polimer/tabakalı silikat (PLS) nanokompozitler ve farklı nanoparçacıklarla güçlendirilmiş nanomalzemeler, endüstri ve akademi çevrelerinde birçok araştırmacının odak noktası olmuştur. Geleneksel katkı maddelerine kıyasla bu tür nano-güçlendiriciler, birim hacimde çok yüksek ara yüzey alanı, partikül-partikül ilişkisinin yüksek olması gibi avantajlar sunmaktadır. Özellikle tabakalı silikatlar, yalnızca ağırlıkça %1-5 eklenmeleriyle materyal niteliklerine önemli katkılar sağlayan ve sıkça incelenen nano katkı maddelerindendir. Bu kapsamda, modifiye nanoparçacıklar, organokiller, modifiye karbon nanotüpler ile güçlendirilmiş polimer nanokompozitler matris içerisindeki etkisinin incelenmesi makromoleküler nanoteknolojide nispeten yeni ve hedeflenen araştırma alanlarıdır [13].

Montmorillonit en yaygın olarak araştırılan organofilik tabakalı kil türlerinden biridir [25]. Son yıllarda, montmorillonitin biyopolimerlere eklenmesinin, termal kararlılıkta, bariyer özelliklerinde ve mekanik mukavemeti artırabileceği üzerine pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu tür kompozitler genellikle biyobozunabilir ambalaj malzemeleri, biyomedikal uygulamalar ve otomotiv sektörü gibi çeşitli endüstriyel uygulamalar için potansiyel sunmaktadır. Zhao ve ekibi , polilaktik asit (PLA) bazlı MMT nanokompozitlerin mekanik ve termal özelliklerini incelemiş ve MMT'nin PLA'nın kristal yapısını ve termal stabilitesini geliştirdiğini ispatlamıştır [26]. Sorrentino ve ekibi, MMT'nin polikaprolakton (PCL) ve PLA esaslı biyopolimerlere eklenmesinin gaz bariyeri özelliklerini önemli ölçüde geliştirdiğini ve biyobozunurluğu etkilemediğini belirtmiştir [27].

Bir diğer kil yapısı olan sepiyolit, doğal olarak meydana gelen, iğne benzeri yapıda bir kil türüdür ve bu özelliği sayesinde polimer matriks içerisinde yüksek çerçeve oranına (aspect ratio) sahip nanodolgu malzemesi olarak görebilir. Polimer/sepiyolit nanokompozitler, mekanik, termal ve bariyer özelliklerinde iyileştirmeler sağlama potansiyeline sahiptir. Lizundia, E. ve ekibi, sepiyolitin polilaktik asit (PLA) matriks içerisindeki dağılımını ve bu dağılımın nanokompozitin mekanik ve termal özelliklerini nasıl etkilediğini incelemiştir [28]. Rodríguez-González, F. J. ve ekibi sepiyolit içeren nişasta esaslı biyopolimer filmlerin bariyer özelliklerini araştırmış ve sepiyolitin su buharı geçirgenliği üzerindeki olumlu etkisini ortaya koymuştur [29].

Yumurta kabukları, kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) bakımından zengindir ve bu nedenle atık olarak düşünülmesine rağmen potansiyel bir biyo-esaslı sürdürülebilir dolgu maddesi kaynağıdır. Yumurta kabuğunun mikro ve nano boyutlarda öğütülmesi ve polimer matris içerisinde kullanılması, kompozit malzemelerdeki özellikleri modifiye etmek için bir yol olarak değerlendirilmiştir. Liu, Y. ve ekibi yumurta kabuğu esaslı kalsiyum karbonatın biyopolimerlere eklenmesinin mekanik özelliklere etkilerini araştırmıştır [30]. Wang, L. ve ekibi (2016) yumurta kabuğu nanopartiküllerinin termal stabiliteye olan etkisini incelemiş ve belirli konsantrasyonlarda termal stabilite artışı gözlemlemiştir [31].

Bu tez kapsamında, esnek ambalaj sektöründe yaygın olarak kullanılan polietilen filmin yerine alternatif olabilecek optimum mekanik, termal özelliklere sahip biyobozunur polimer matrisleri ve oranları üzerine çalışılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında çift vidalı ekstrüderde granül formunda biyobozunur polimer karışımları elde edilmiştir ve üflemeli ekstrüzyon yöntemiyle sabit kalınlıkta biyokompozit filmler üretilmiştir. İkinci aşamada ise hazırlanan biyobozunur polimerlerin mekanik ve bariyer özelliklerini iyileştirmek amacıyla farklı uyumlaştırıcılar, kil türleri ve yumurta kabuğu ilave edilerek biyokompozit filmler hazırlanarak optik, termal, mekanik ve bariyer özellikleri incelenmiştir.

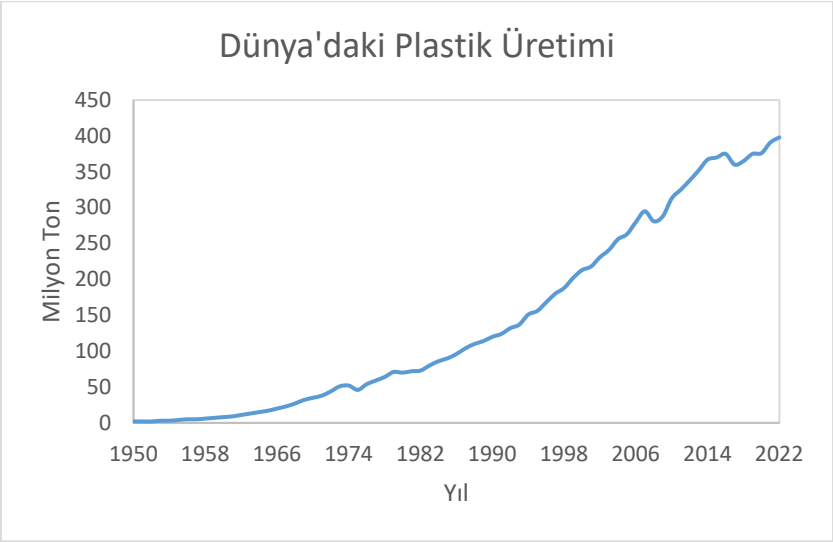
2
PLASTİKLER VE PLASTİK ATIKLAR

2.1 Dünya’daki Plastik Tüketimi

Plastik, günümüzde günlük yaşantımızın vazgeçilmez bir unsuru olmuştur ve birçok amaç için tercih edilmektedir. Metal, cam ve kâğıt gibi diğer ambalaj materyalleriyle kıyasla birçok avantajı bulunmaktadır. Maliyet açısından daha avantajlı olmaları ve üstün performans özellikleri nedeniyle otomobillerden ilaç sektörüne kadar birçok alanda tercih edilmektedirler.

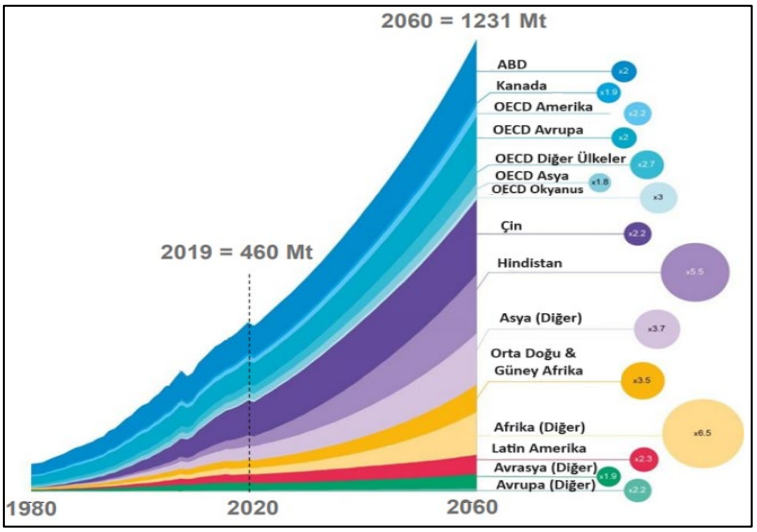
Plastik üretimi, 1907'de Belçikalı-Amerikalı kimyager Leo Hendrik Baekeland'ın bakaliti icat etmesiyle başlamıştır. Bakalit, ilk tamamen sentetik plastik olarak kabul edilir ve elektrik yalıtımı ve radyo ve telefon muhafazaları gibi birçok uygulamada kullanılmıştır. Bakaliti takiben yapay ipek ve selofan gibi öncü sentetik polimerler geliştirildi. 1939'da ortaya çıkan naylon, petrol ürünlerinden üretilen en eski sentetik polimerlerden biridir. Naylon, elyafa dönüştürülüp kumaş haline getirilebilmekteydi ve ipeğin birçok özelliğini taşıyan naylon, II. Dünya Savaşı'nda paraşüt yapımında kullanıldı. Naylon ürünlerin başarısı suni ipek, dakron, orion ve poliesterin icadına zemin hazırladı [32].

II. Dünya Savaşı'ndan sonra, plastik üretimi ve tüketimi hızla artmıştır. 1950'de dünya genelinde 1.5 milyon ton plastik üretildi. Bu miktar 1979'da 71 milyon tona, 1989'da 120 milyon tona ulaştı [33]. Şekil 2.1’de Dünya genelinde plastik üretiminin yıllara göre değişimi verilmiştir. OECD verilerine göre, 2022 yılında 398 milyon ton plastik üretimi olmuştur [34].



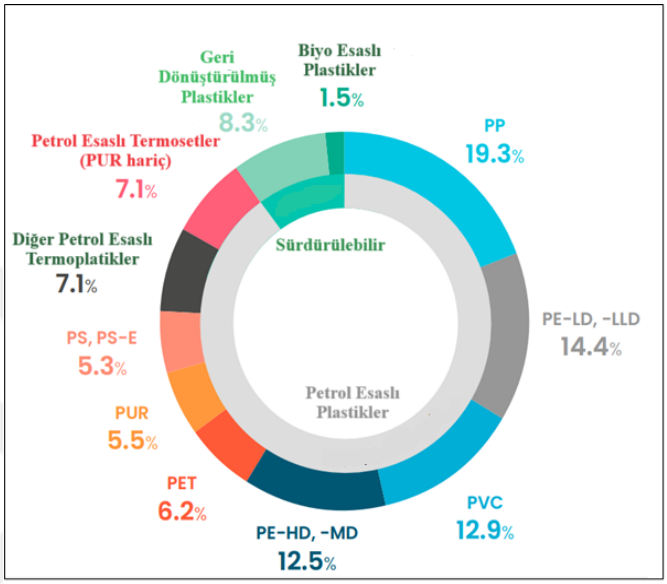
Şekil 2.1 Dünya plastik üretiminin yıllara göre değişimi [34]

Son yıllarda, plastik tüketimi daha da hızlanmıştır. 1950'lerde dünya genelinde yıllık plastik tüketimi yaklaşık 5 milyon ton seviyelerinde iken bu miktar 1990 yılında 86 milyon tona ve 2005'te ortalama kişi başı 28 kg ile toplam 176 milyon tona ulaşmıştır. 2010 yılında bu rakam 250 milyon ton (kişi başına 37 kg) seviyesinde iken 2020 yılında plastik kullanımı 470 milyon tona ulaşmıştır. OECD kurumu tarafından yapılan simülasyona göre, 2060 yılında plastik kullanımı 3 katına çıkarak 1231 milyon ton seviyesine ulaşacağı öngörülmektedir [34]. Yapılan simülasyonda, ülkelere göre değerlendirme yapılmış olup Şekil 2.2'de bölgesel olarak gösterilmiştir. Plastik tüketiminin en yüksek olduğu bölgeler arasında Amerika, Batı Avrupa ve Güney Asya bulunmaktadır [34].



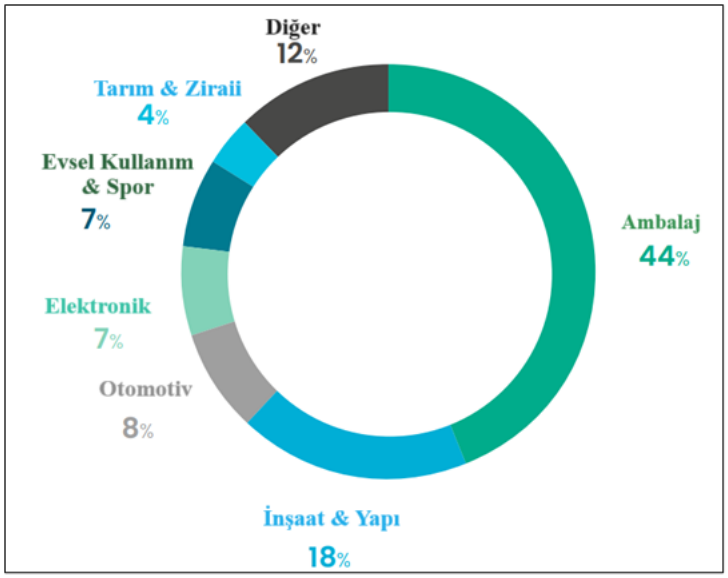
Şekil 2.2 Bölgelere göre plastik tüketiminin kırılımı ve 2060 yılı için büyüme simülasyonu [34]

Yüzlerce farklı çeşidi olan yaklaşık 50 farklı plastik grubu vardır. En yaygın kullanılan plastikler arasında polietilen, polipropilen, poli(vinil klorür), polistiren, poli(etilen tereftalat) ve poliüretan bulunur. Global plastik üretiminin polimer türüne göre dağılımı Şekil 2.3'te verilmiştir. Döngüsel/Sürdürülebilir plastikler ise 2022 verilerine göre dünya plastik üretiminin yaklaşık %9,8'ini oluşturmaktadır [35].



Şekil 2.3 Plastik türlerine göre petrol esaslı ve döngüsel hammadde üretiminin dağılımı [34]

Dünya çapındaki plastik tüketimin yaklaşık %80'i polietilen, polipropilen, polivinil klorür ve polistirenden oluşmaktadır. Şekil 2.4'te dünyadaki kullanımın uygulama alanlarına göre dağılımı verilmiştir. Dağılıma göre ambalaj ve yapı-inşaat uygulamalarının dünyanın en büyük iki plastik pazarı olduğu görülmektedir. Ambalaj, tek başına en büyük plastik sektörünü temsil etmektedir. Sektör, toplam plastik tüketiminin %44'ünü oluşturmaktadır. Plastik sektöründe ikinci büyük pazar ise %18 ile yapı ve inşaat malzemeleridir.



Şekil 2.4 Dünya'daki plastik kullanımın uygulama alanlarına göre dağılımı [34]

Alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) gıda ambalajı, market poşeti, çöp poşeti, zirai örtü, şişe ve boru yapımında kullanılmaktadır. Süt kapları, çamaşır deterjanı kapları ve kapaklar yapmak için yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) kullanılmaktadır. Spor malzemeleri, borular, elektrik yalıtımı ve oyuncaklar gibi ambalajsız ürünlerde de kullanılmaktadır. Polipropilen film, şişe, tel kaplama, otomobillerin kalıplanmış parçaları, ev eşyaları, borular, çocuk oto koltukları vb. ambalajlamada kullanılmaktadır. Poli(vinil klorür) hem sert hem de esnek formlarda üretilmektedir. Rijit PVC pencere çerçeveleri, borular, kredi kartları vb. yapı malzemelerinin üretiminde kullanılmaktadır. Esnek olan ise yer ve duvar kaplamalarında, yağmurluklarda, elektrik yalıtımında ve ambalaj uygulamalarında şeffaf film yapımında kullanılmaktadır. Polistiren ambalaj endüstrisinde de geniş bir uygulama alanına sahiptir. Poliüretan (PU), yumuşak elastomerlerden sert köpüğe kadar farklı mukavemetlere sahip ürünlere manipüle edilebilen kimyasal yapıları nedeniyle geniş bir uygulama alanına sahiptir. Kaplamalarda, izolasyonda, şiltelerde, otomobil koltuklarında ve yapıştırıcılarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çeşitli ürünler için üretilen, ancak yukarıda bahsedilen plastiklerden daha küçük ölçeklerde üretilen birçok başka sentetik polimer vardır. Bunlar, mükemmel mekanik veya optik özelliklere, yüksek sıcaklık stabilitesine veya mükemmel kimyasal dirence sahip bir mühendislik plastikleri olarak karakterize edilir. Genellikle otomotiv ve elektronik endüstrisinde kullanılırlar. Akrilonitril-bütadien-

stiren (ABS), polikarbonat (PC) ve poliamid (PA), yaygın mühendislik plastiklerine örnektir [35].

2.2 Plastik ve Çevre

Plastik üretiminde büyük miktarda polimer tüketimi ile ilgili en önemli sorun, üretildikleri hammaddelerdir. Neredeyse tüm plastikler petrol (ham petrol), doğal gaz ve kömürden yapılır. Oluşması milyonlarca yıl sürmüş, yenilenemeyen doğal kaynaklardır. Büyük ölçekli plastik üretimi için sınırlı ve yenilenemez fosil kaynaklarının kullanımı tüm dünyada önemli bir çevresel sorun haline gelmektedir. Tamamen antropojenik bir ürün olan plastik, sürekli birikim sonucunda çevresel atıkların büyük bir kısmını oluşturmaktadır. 2020 yılından itibaren istatistiksel veriler incelendiğinde yıllık olarak üretilen yaklaşık 400 milyon ton plastikten yalnızca %10'u geri dönüştürülebilmektedir [36]. Her yıl okyanus ve denizlere 19-23 milyon ton arasında plastik atılmaktadır. Yapılan araştırmalara göre, deniz kuşlarının %90'ı, deniz kaplumbağalarının ise %50'sinin plastik yediği tespit edilmiştir. Bu trendin devam etmesi durumunda, 2050 yılında denizlerdeki plastik ağırlığının, balık popülasyonunun toplam ağırlığını aşacağı tahmin edilmektedir [37].

İkinci çevresel endişe, polimerlerin üretim sürecinde yan ürünlerin oluşmasından kaynaklanan kirliliktir. Yeni üretim prosedürlerinin (örneğin, yeni katalizör sistemlerinin kullanılması) ve geri dönüşüm teknolojisinin geliştirilmesiyle, kirletici atık ürünlerin miktarı önemli ölçüde azaltılmakta ancak tamamen ortadan kaldırılamamaktadır. Polimer materyallerinin üretiminden kaynaklanan çevresel etki veya kirlilik, ham madde çıkarımından polimer işlemesine kadar birçok yönü içerir. Polimer hammaddelerin, rafine edilmesi ve polimerlerin işlenmesi sırasında sera gazları salar. Salınan sera gazı miktarı değişkenlik gösterebilir, ancak araştırmalara göre polietilen üretimi, her ton polietilen üretildiğinde yaklaşık 1,5 ila 3 ton CO_2 salar. Polimerler yakma yoluyla bertaraf edilir ve yakma süreci iyi yönetilemezse CO_2 ve potansiyel olarak diğer zararlı kirleticileri çevreye salarlar. Bir diğer faktör su tüketimidir polimerlerin üretimi, soğutma ve diğer işleme ihtiyaçları için önemli miktarda su gerektirir. Atıkların oluşumu, kaynakların tüketimi ise çevresel endişeleri oluşturan diğer faktörlerdir [38].

Bu materyallerin çevresel etkisini azaltmak için geri dönüşüm, üretim verimliliğini artırma, yenilenebilir hammadde kullanma ve biyolojik olarak parçalanabilir polimerlerin alternatiflerini geliştirme gibi hafifletme önlemleri aktif olarak araştırma ve geliştirme altındadır.

2.3 Plastik Atıkların Yönetimi

2.3.1 "Azalt, Yeniden Kullan, Geri Dönüştür ve Geri Kazan" Prensipleri

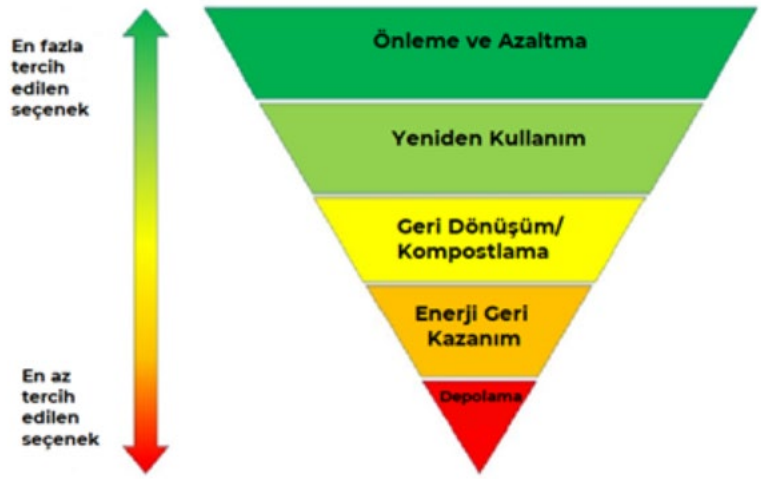
Plastiklerden kaynaklanan çevresel kirliliği azaltmaya yönelik bazı stratejik yaklaşımlar mevcuttur. Plastik kullanımını minimize etmek adına, alternatif konvansiyonel malzemelere yönelme en ilkel çözüm vektörü olarak algılansa da, plastiklerin pratiklik, maliyet-etkinlik ve çok işlevselliği göz önüne alındığında, bu maddeye olan bağımlılığın sınırlandırılması kompleks bir konudur.

Plastikler, günlük yaşantımızın ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir. Ancak bu kullanışlılık, doğal çevreye ve okyanus ekosistemlerine zarar verme potansiyeline sahip olan atıklarla sonuçlanmaktadır. Bu nedenle plastiklerin sürdürülebilir kullanımını teşvik eden stratejilerin benimsenmesi büyük önem taşımaktadır. Bu stratejilerin en bilinenleri "Azalt, Yeniden Kullan, Geri Dönüştür ve Geri Kazan" yöntemleriyle açığa çıkan plastik atıkların yönetimini sağlamaktır.

Atık yönetimi, çevrenin ve ekolojik dengenin korunmasında en önemli kriterlerden biridir. Yenilenemeyen ham maddelerin geri kazanımı, iklim değişikliği ve toprak/su üretim kaynakları dahil birçok parametreyi büyük ölçüde etkiler [39]. Uygun şekilde yönetildiğinde, atıklar dönüşebilir potansiyel bir kaynağa dönüşür. Doğrudan doğaya atılan atıklar, kaynak kayıplarına ve buna bağlı olarak ekonomik kayıplara neden olmaktadır [40]. Bu kapsamda, Avrupa Birliği Atık Yönergesi (2008/98/EC) dünya genelinde benimsenen atık politikası yaklaşımının mihenk taşıdır.

Avrupa Birliği Atık yönergesinde tanımlanan atık yönetimi hiyerarşisine göre, atık yönetimi stratejileri öncelikli olarak atık oluşumunun "önlenmesine" ve "azaltılmasına" odaklanmalıdır. Bu mümkün değilse, atık malzemeler "yeniden kullanılmalı", "geri dönüştürülmeli" ve "geri kazanılmalıdır".

Şekil 2.5'te gösterilen atık hiyerarşisi en son ve en az tercih edilen imha seçenekleriyle, en iyi çevresel sonucu veren yöntemlerin entegre edilmesine ihtiyaç vardır.



Şekil 2.5 Atık hiyerarşisi [41]

Temel olarak 3R ilkesi (Önle & Azalt-Yeniden Kullan-Geri Dönüştür) olarak adlandırılan bu hiyerarşik yaklaşım, büyük miktarda atık üretiminin başlangıçta azaltılması ve ilgili diğer tercihlerin azalan bir öncelik ile seçilmesi gerektiği anlamına gelmektedir. Bu kural, daha az atık üretmeyi, karbon ayak izini azaltmayı, daha sorumlu bir tüketici olmayı ve tasarruf etmeyi desteklemektedir.

Son yıllarda terminolojiye giren yeni bir "R" olan "Geri Kazanım", bir takım endüstriyel işlemler sonucunda hammadde olarak kullanılan atıklardan farklı ürünler elde edilmesi olarak tanımlanmaktadır.

2.3.1.1 Atıkların Azaltılması

Atık yönetiminin en etkin metodu, atık oluşumunu minimize edici stratejilerin uygulanmasıdır. Dönüşen tüketim alışkanlıklarının sonucu olarak atık üretiminin azalması, çevresel kirliliğin azaltılmasında(mitigation) kritik bir rol oynayacaktır. Bu durum enerji ve hammadde kaynak tüketiminde de bir azalmaya sebep olacaktır. Tek kullanımlık plastik ürünlerin kullanımının kısıtlanması, büyük ambalajlı ya da konsantre formundaki ürün tercihlerinin artırılmasıyla, atık üretiminin azaltılmasına katkıda bulunacaktır. Çok katmanlı ve farklı materyallerle, örneğin plastik ve folyo, lamine edilmiş ambalajlar kullanılmamalıdır. Laminasyon işlemi görmüş ambalaj materyallerinin geri dönüşüm süreçleri daha karmaşık olup, maliyetleri artırabilir. Örneğin bir plastik ambalajın mekanik performansı daha iyi

olan başka bir yapıdan oluşan plastik ambalaj ile değiştirilmesi ile istenilen özellikleri kaybetmeden çok daha ince ürünler üretmek mümkündür. Ürün tasarımındaki değişiklikler de boyut küçülmesine yol açabilmekte ve tek kullanımlık malzeme miktarı kullanımını azaltmaktadır

2.3.1.2 Yeniden Kullanım

Plastik atıkları azaltmanın en kolay ve basit yollarından biri, farklı alanlarda plastik kullanımını azaltmaktır. Yeniden kullanılan plastikler, yeni plastik üretimi için gereken hammadde, enerji ve su tüketimini azaltır, kaynak tasarrufu sağlar. Yeni plastik üretimine kıyasla plastiklerin yeniden kullanılması, enerji tüketimini önemli ölçüde azaltarak enerji tasarrufu sağlar. Bir diğer önemli sebep ise çöplüklerde ve doğada plastik atığın birikmesini azaltmaya katkı sağlar.

Yeniden kullanıma yönelik stratejiler başlıca Refill sistemler, çok amaçlı kullanım ve yeniden işlemedir. Refill sistemler yaygınlaştırılarak sıvı ürünler için kullanılan plastik şişelerin dolumu ile tekrar kullanılmasının sağlanması yeniden kullanım stratejilerin başında gelmektedir. Tek kullanımlık plastik ürünlerin yerine çok amaçlı ve yeniden kullanılabilir ürünlerin tercih edilmesi veya eski plastik ürünlerin işlenerek farklı uygulamalar için uygun hale getirilmesi diğer izlenebilir stratejilerdendir.

Örneğin, market poşetleri ve içecek şişeleri alanında en fazla plastik kullanımı ABD'dedir. ABD'de insanların kendi alışveriş çantalarını getirmeleri nadirdir ve neredeyse tüm içecek ve yiyecekler plastik kaplarda paketlenir. Avrupa ülkelerinin çoğunda, plastik poşetler bedava dağıtılmadığından ve plastik şişe yerine cam şişe tercih edildiğinden, insanlar genellikle kendi bez çantalarını mağazalara getirerek alışverişlerini yapmaktadır. Hindistan ve Çin gibi gelişmekte olan ülkelerde insanlar ekonomik kaygılar nedeniyle malzemeleri yeniden kullanma eğilimindeler ve genellikle şişelenmiş su almayarak bunun yerine kaynamış musluk suyu içmektedirler [42].

2.3.1.3 Geri Dönüşüm ve Geri Kazanma

Plastiklerin geri dönüşümü, atık plastiğin geri kazanılması, taşınması, tasnif edilmesi ve işlenmesi ile ikincil ham maddeden yeni ürünlerin üretilmesini içeren çok aşamalı bir süreçtir. Geri dönüşüm prosesinin seçimi, plastik atığın oluştuğu yere, cinsine, hacmine ve üretilecek yeni ürünler için gerekliliklere bağlıdır.

Plastik atıkları işlemek için birincil mekanik geri dönüşüm, ikincil mekanik geri dönüşüm, kimyasal işlem yoluyla gerçekleştirilen üçüncül geri dönüşüm ve enerjinin geri kazanımı gibi çeşitli geri dönüşüm modları vardır.

Birincil geri dönüşüm, hurda malzemelerin doğrudan dönüştürücü tesisi tarafından yeniden kullanılması anlamına gelir. Bununla birlikte, geri dönüştürülmüş plastikler, proses sırasında kontaminasyon veya termal özelliklerinin kaybı gibi nedenlerle orijinal plastiklere göre daha düşük performans gösterebilir ve koku ya da renk gibi sorunlara neden olabilirler. Bu nedenle, genellikle yeniden kırılırlar ve belirli oranda işlenmemiş, saf hammaddeye karışım olarak eklenirler [43].

İkincil geri dönüşüm, tüketim sonrası kullanılmış plastiklerin toplanması, temizlenmesi, türlerine göre ayrıştırılması ve son olarak öğütülmesi prosesi ile, ayrı türler veya karışım halinde yeniden kullanılması anlamına gelir. İlk adım, evsel atıkların plastik, metal, cam, kağıt ve organikler gibi çeşitli gruplara ayrılmasıdır. Sonraki adımlar, özelleştirme amacıyla modern ayırma ve temizleme ekipmanı kullanılarak endüstriyel toplama ve ayırmayı içermektedir. Her türün çeşitli metallere, farklı renkteki camlara, farklı sınıf ve erime derecelerindeki plastiklere ayrışması gerektiği için bu proses karmaşık ve pahalı bir işlemdir. Günümüzde en çok geri dönüştürülen ve yeniden işlenen plastikler PET, HDPE ve LDPE'dir [43].

Üçüncül geri dönüşüm kimyasal işleme yöntemi olup monomerler, oligomerler, kimyasallar veya yakıtlar gibi bazı faydalı malzemeleri elde etmek için hurda plastiklerin kimyasal olarak geri dönüştürülerek işlenmesidir. Kimyasal geri dönüşüm üç ana teknoloji içermektedir. Plastik atıkların depolimerizasyonu, geri dönüştürülmüş plastikler üretmek için tekrar polimerleştirilebilen monomerlere yol açmaktadır. Piroliz ve gazlaştırma, hammadde olarak kullanılacak piroliz yağı veya sentez gazı gibi geri dönüştürülmüş ara maddeleri oluşturmaktadır. Her üç durumda da geri dönüştürülmüş plastiklerin üretimi, üretim tesislerinde polimerizasyon yoluyla gerçekleşmektedir. Bu teknolojik yaklaşımlar, geri dönüştürülmesi güç plastikleri ya da kontamine olan plastik atıkları işleme kabiliyetine sahiptir. Üçüncül kimyasal geri dönüşüm prosesi, atık plastikten veya yakıttan yeni kimyasallar ve plastik hammaddeler için kaynak malzeme üretebilmekte ve zararlı maddelerin tamamının yok edilmesini sağlamaktadır. Üçüncül geri dönüşümün ikincil olana göre ana avantajı, birinci kalite reçinelere dönüştürülebilen saf monomer elde etmektir. Örneğin PET'in depolimerizasyonundan elde edilen

monomer, ikincil geri dönüşüm işlemi ürünü için izin verilmeyen gıda ambalajlarında güvenle kullanılabilmektedir [44].

Tüm geri dönüşüm ve geri kazanım çözümlerinde, zararlı maddelerin yönetimine ve ikincil ham madde ve ürünlerin güvenliğine dikkat etmek önemlidir. Yeni biyoteknolojik yöntemler, plastiklerin geri dönüştürülmesine yönelik fırsatları daha da genişletebilir.

Gelecekteki çözümlerin giderek farklı teknolojilerin kombinasyonuna dayanması muhtemeldir. Yeni geri dönüşüm çözümlerinin ortaya çıkarılabilmesi için, üretici ve tüketicilerde döngüsel ekonominin benimsenmesi ve son kullanıcıların farkındalığın artırılması gerekmektedir. En önemli gereksinim ise, geleneksel tek yönlü değer zincirlerinin bir döngüsel ekonomi modeline etkili bir şekilde dahil edilebilmesi için üreticiler, belediyeler ve hükümetler arasında kapsamlı iş birliği gerektirir.

Avrupa'da plastik geri dönüşümünün çoğunluğu mekanik geri dönüşüm olurken, kimyasal süreçlerin payı hala %2'nin altındadır. Bununla birlikte, plastik atıkların kimyasal olarak arıtılması, plastik geri dönüşüm çözümlerinin ve değer ağlarının geliştirilmesinde uygulanabilir bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır. İsviçre, Almanya, Finlandiya gibi birçok ülkede pilot tesislerde kimyasal üretimler yapılmaya başlandı ve tam ölçekli tesislerin planlaması yapıldı. Kimyasal geri dönüşümün artırılmasının önemi gıda ambalajlarında geri dönüşüm malzemenin kullanılabilmesi için önemlidir. Halihazırda yaygın olarak kullanılan mekanik geri dönüşüm yöntemi gıda ambalajlarında zararlı madde kalıntıları nedeniyle kullanılamamaktadır. Plastik atıkların yakılarak enerji olarak kullanılması geri dönüşüm metodu olarak sayılmaz ve bu yöntemle çevre kirliliğinin önüne geçilemez [44].

Plastik Europe 2020 rapor verilerine göre, plastik geri dönüşüm oranının yaklaşık %35'e çıktığı, bununla birlikte, tüketici sonrası plastik atıkların (post-consumer) %65'i enerji geri kazanımı veya depolama (landfill) için gönderildiği ortaya konmuştur. Ayrıca yapılan çalışmada, geri dönüştürülmüş plastik alımının 2018 yılına göre %15 artarak 4.6 milyon tona ulaştığı paylaşılmıştır. Bu olumlu gelişmelere karşın, kaydedilen ilerleme, bazı endüstriyel hedeflere ulaşmak için

yeterli değildir. Dolayısıyla, plastiklerin döngüselliğini artırmak adına daha kapsamlı adımların atılması zorunludur [44].

2.3.2 Foto-, Oksidatif ve Hidrolitik Degradasyon

Plastik atık yönetimi ile ilgili temel sorun, mevcut plastiklerin bozulmaya karşı kararlı olmasıdır. Bu nedenle, plastiklerin parçalanabilir hale getirilmesi konusu, plastik atıkların depolama alanlarına atılmasını azaltmak için zorlu bir fikirdir. Güneş ışığına maruz kalma, yüksek sıcaklık, yüksek enerjili radyasyon gibi birçok çevresel faktörün polimerik malzemelerin bozulmasını etkilediği bilinmektedir. Çeşitli faktörler içinde ultraviyole (UV) ışık, polimerlerin bozunmasında önemli bir rol oynar. Foto degradasyon plastiklerin maruz kaldığı ultraviyole ışınlarının etkisiyle parçalanmasıdır. Çalışma prensibi, foto degradasyonu başlatmak için polimer zincirine bir ışığa duyarlılaştırıcı grup eklemektir. Özellikle polimer yapısındaki kırılgan bağların, UV ışınları tarafından kırılmasıyla bu yıkım meydana gelir. Bu süreç sonucunda plastik malzeme renk değiştirir, yüzey özellikleri değişir ve mekanik özellikleri zayıflar. Öte yandan, foto degradasyon mekanizmasının plastik degradasyonundaki başarısının önünde bazı engeller bulunmaktadır. Örneğin plastiğin kalınlığı, UV ışığının plastik malzemenin derinliklerine ulaşmasında önemli bir rol oynar. Bu yönüyle şişe, kap, ev eşyası gibi yaygın olarak kullanılan plastik eşyalar çok yavaş bozulmakta olup toprağa gömülen plastikler için foto degradasyon mekanizması başlatılamayacaktır [35].

Oksidatif degradasyon, plastiğin oksijenle etkileşime girerek bozulmasıdır. Oksidatif stres, polimer zincirlerinin kırılmasına yol açarak, yüksek sıcaklık ve UV ışınlarının varlığı oksidatif bozunmayı hızlandırır.

Güneş ışığına direkt maruziyetin zorunlu olmadığı anlamına gelen, foto-degradasyon temelli olmayan ileri teknolojik yöntemler geliştirilmiştir. Bu tip malzemeler bir poliolefinle birleştirildiğinde oksidatif ve hidrolitik süreçleri aracılığıyla çevresel bozulmayı hızlandıran katkılar mevcuttur. Oksidasyon, bir atom veya molekülün elektron kaybettiği kimyasal bir süreçtir. Oksidasyon, ya doğrudan oksijenle birleşerek ya da oksitleyici ajanlarla etkileşimle meydana gelebilir. Organik moleküllerde oksidasyon, genellikle bir moleküle oksijen atomlarının eklenmesi veya hidrojen atomlarının çıkarılmasıyla gerçekleşir. Örneğin, etanolün asetaldehite ve ardından asetik aside oksidasyonu, alkollerin

insan vücudunda yok edilmesini sağlar, bu reaksiyonlar eşitlik (2.1) ve (2.2)'de gösterilmiştir.

$$CH_3CH_2OH + \text{oksitleyici ajan} \longrightarrow CH_3CHO \quad (2.1)$$

$$CH_3CHO + \text{oksitleyici ajan} \longrightarrow CH_3COOH \quad (2.2)$$

Bu poliolefin katkı formülasyonları, oksidatif bozulmanın doğal gün ışığı, ısı ya da mekanik stresle tetiklenmesini mümkün kılar. Oksidatif bozulma sonucunda oluşan parçacıklar hidrofiliktir; bu, suyla artmış etkileşimlere sebep olur ve hidroliz sürecini teşvik eder. Hidroliz, bir bileşiğin su molekülleri tarafından parçalanarak farklı bileşiklere dönüştüğü kimyasal bir süreçtir. Örneğin, esterler hidroliz edildiğinde ilgili karboksilik asitleri ve alkolleri meydana getirir. Bu reaksiyon ise (2.3) eşitliğinde gösterilmiştir.

$$RCO_2R' + H_2O \longrightarrow RCO_2H + R'OH \quad (2.3)$$

Oksidatif ve hidrolitik bozunma mekanizmaları aracılığıyla poliolefin zincirleri kademeli olarak parçalanır. Zaman içinde bu malzeme kırılganlaşır ve sonuç olarak mikroskobik bir toz formuna dönüşürler. Bu yöntemin olası kullanım alanları, market poşetleri ve tarımsal malç örtüleri gibi, doğada bertaraf edilebilir mikroplastik ürünleri içerir [43].

Bu yöntemlerle üretilen plastiklerin kullanımıyla ilgili üç önemli risk bulunmaktadır: birincisi, plastik materyalinin kullanım süresi boyunca istenmeyen bir bozulma hızı göstermesi; ikincisi, bu tür materyallerin geri dönüştürüldüğünde kalitesinin azalmış olması; üçüncüsü ve en önemlisi ise bozulmanın başladığı plastiklerin tamamen bertaraf edilemediği, mikro plastik boyutuna indirilerek toprağa karışmaları sebebiyle, toprak altı canlılar için besin değeri(humus) oluşturmayacak olup ekolojik dengeyi bozacaktır. Bu durum, sürdürülebilir plastik atık yönetiminin, sadece bozunabilirlik özelliğine odaklanmak yerine, ekolojik etkilerini de dikkate alarak kapsamlı bir yaklaşım gerektirdiğini göstermektedir.

2.3.3 Biyobozunma

Atıkların biyolojik olarak parçalanabilmesi, çevresel kirliliği azaltma yöntemi olarak en etkili yaklaşım olarak görülmektedir. Dolayısıyla, küresel ölçekte, malzeme bilimcileri, ekolojistler ve mühendisler, kullanım süreçleri boyunca

verimli özelliklere sahip biyolojik olarak parçalanabilen materyallerin geliştirilmesine yönelik yoğun araştırmalar yapmaktadırlar [43].

Biyobozunma ya da biyotik bozunma, bakteri, mantar ve algler gibi mikroorganizmaların etkileşimi sonucu gerçekleşen kimyasal bir parçalanma sürecidir. Biyobozunma sürecinin gerçekleşmesiyle karbondioksit ya da metan gazı oluşmaktadır. Eğer bu bozunma oksijen varlığında gerçekleşiyorsa, buna aerobik bozunma denir ve sonucunda karbondioksit oluşmaktadır. Oksijensiz bir ortamda gerçekleşen bozunma ise anaerobik bozunma olarak adlandırılır ve bu reaksiyon sonucunda ise metan üretilmektedir.

Toprak altındaki plastiklerin biyolojik bozunma hızı, sıcaklık, nem, oksijen seviyesi, pH değeri ve mikroorganizma yoğunluğu gibi birçok faktör tarafından belirlenmektedir. Özellikle düşük sıcaklıklar, bozunma sürecini belirgin şekilde yavaşlatır; bu sebeple soğuk iklimlerde organik bu malzemeler binlerce yıl boyunca bozunmadan kalabilir. Nem, hidrolitik bozunmanın gerçekleşmesi için kritik bir role sahiptir. Oksijen seviyesi, bozunmanın aerobik mi yoksa anaerobik mi olacağını belirler; oksijensiz koşullarda yaşayabilen bakteriler olmasına karşın, oksijenle yaşayan bakteri türlerinin sayısı daha fazladır. Mikrobiyal aktivite, bozunma sürecinin gerçekleşebilmesi için zorunludur; bu nedenle steril bir toprakta bozunma oranı neredeyse sıfırdır.

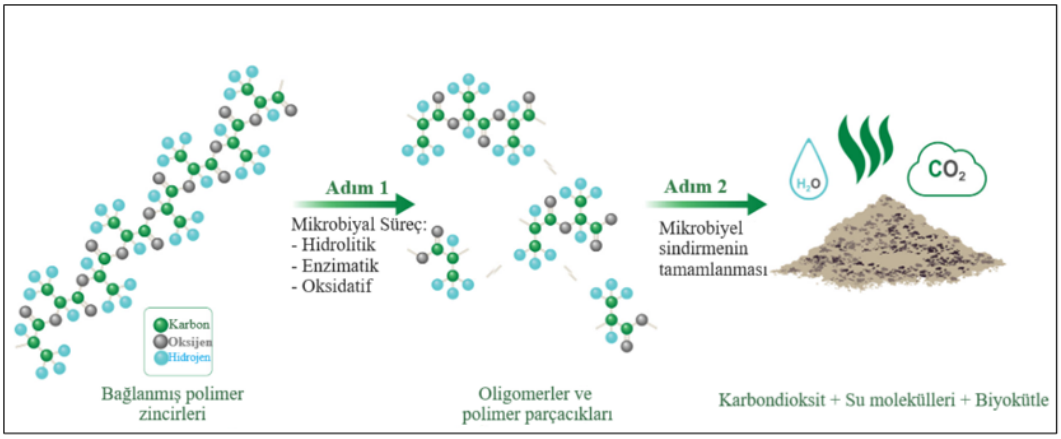
Plastiğin bozunma hızı, çevresel faktörlerin yanı sıra plastiğin kimyasal yapısına da büyük ölçüde bağlıdır. En yaygın ticari plastiklerden olan polietilen, polipropilen, poli(vinil klorür) ve polistiren, ana yapısında C-C tekli bağlar taşır. Bu yapı, bu plastikleri hidrolitik bozunmaya karşı daha dirençli hale getirir. Bu tür plastikler oksidatif bozunma yoluyla parçalanabilir, ancak bu süreç oldukça yavaştır. Oksidatif bozunma genellikle ısı veya ışığın etkisiyle tetiklenir. Bu bozunma sürecindeki peroksidasyon adımı, reaksiyonun en yavaş bölümüdür ve bu yavaşlık, polietilen gibi bazı polimerler için bozunmanın 200 yıla kadar sürebileceği anlamına gelir. Polimerin oksidasyon hızı, malzemenin morfolojisine de bağlıdır. Kristal yapıya sahip bölgeler oksijene karşı geçirimsizdir, bu nedenle bu plastiklerin oksidasyonu genellikle amorf bölgelerde gerçekleşir. Oksidatif bozunma süreci başladığında, polimer zincirleri, karboksilik asitler, alkoller ve hidroksil karboksilik asitler gibi daha küçük ve biyolojik olarak parçalanabilir bileşiklere dönüşmeye başlamaktadır [43].

Poli(vinil alkol), C-C tekli bağlardan oluşan bir omurgaya sahip olmasına rağmen biyolojik olarak parçalanabilen ender polimerlerden biridir. Hidroksil yan gruplarının varlığı onu suda çözünebilir ve hidrofilik yapar. Bu da hidrolizle bozunma sürecini kolaylaştırır.

Sentetik polimer malzemelerin çoğu, neme maruz kaldığında ester, amid, karbonat veya üretan gibi hidrolize edilebilir grupları yan grupları oluşturur. Bu durum polimerlerin kristal yapısı, hidrolitik bozunmaya olan dirençlerinde belirleyici bir rol oynar. Kristal yapıda olan kısımlar, amorf kısımlara göre su geçirgenliği daha düşük olduğundan, yüksek kristallilikteki polimerler hidrolize daha dirençlidir. Hidroliz süreci, karboksilik asitler, alkoller ve karbonhidratlar gibi biyolojik olarak parçalanabilir bileşiklerin oluşumuna neden olur. Bu organik maddeler, topraktaki mikroorganizmalar tarafından humusa dönüştürülür. Bakteriler bu parçalanma sürecini başlatırken, mantarlar ve protozoalar da sürece dahil olur. Toprak ekosisteminde, böcekler ve bazı omurgasızlar, humus oluşturmak için mikroorganizmaları ve bitki kalıntılarını tüketirler. Bu doğal parçalanma süreci sonucunda, karbon atomları ekosisteme geri kazandırılır ve bitkiler tarafından fotosentez ile tekrar kullanılır.

2.3.3.1 Kompostlama

Günümüzde plastik atıkların çok büyük miktarı, sera gazı salınımı ve sızıntı sularının oluşmasına neden olan depolama alanlarına (landfill) yönlendirilmektedir. Bu nedenle, plastik atıkların yönetimi için kompostlama veya geri dönüşüm gibi alternatif yöntemlerin daha çevreci yaklaşımlar olduğunu göstermektedir. Kompostlama, çeşitli mikroorganizmaların faaliyetleri sonucunda organik maddenin CO_2, su ve humus gibi toprak benzeri bir malzemeye dönüştürüldüğü bir süreçtir [45]. Kompostlanabilir plastiklerin biyolojik olarak parçalanması sürecinde gerçekleşen adımlar ve açığa çıkan bileşenler Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6 Kompostlanabilir plastiklerin biyobozunma adımları [46]

American Society for Testing and Materials (ASTM) tanımına göre kompostlanabilir plastik, kompostlama esnasında biyolojik olarak bozunup, diğer kompostlanabilir maddelerle uyumlu karbondioksit, su, inorganik bileşenler ve biyokütle üreten bir plastiktir. Aynı zamanda, görsel olarak ayırt edilebilir değildir ve üründe toksik kalıntı bırakmaz (ASTM D6400) [47]. Her biyolojik olarak parçalanabilen plastik, kompostlanabilir değildir fakat her kompostlanabilir malzeme biyolojik olarak parçalanabilir özelliktedir. Çeşitli biyoplastiklerin biyodegradasyonu, kompostun mikrobiyal etkisiyle son on yılda detaylı olarak araştırılmıştır. PLA, PHA, nişasta esaslı, PBS, PES ve PCL dahil olmak üzere hem biyo esaslı hem de petrol esaslı biyoplastikler, belirli çevresel koşullar (sıcaklık, pH ve nem içeriği gibi) altında kompost yoluyla biyolojik bozunma gösterirler [45].

ASTM D6400 standardına göre, kompost işleminde plastik malzemelerin 180 gün içinde minimum yüzde 90 oranında biyolojik bozunması gerektirir veya plastik malzemelerin en az yüzde 90'ı, 12 hafta içinde 2 mm'den daha küçük parçalara ayrılmalıdır.

- **Evde Kompostlama**

Atığın yerel olarak yönetilmesini özendirdiği ve toplama-taşıma maliyetlerini azalttığı için popüler bir yöntemdir. Ancak, bu yöntemde sıcaklık, nem ve oksijen seviyelerinin kontrolü zorlaşır. Endüstriyel kompostlama sistemlerine kıyasla, evdeki sıcaklık ve nem seviyeleri daha düşüktür ve daha değişkendir. Daha az atık ve ısı kaybı nedeniyle, evdeki mikroorganizma aktivitesi dengesiz olabilmektedir.

- **Endüstriyel Kompostlama**

Diğer tarafta, endüstriyel kompostlama, özel kompostlama tesislerinde sıkı kontrol altında gerçekleşir. Bu tesislerde sıcaklıklar 65 ^{o}C'ye kadar çıkar ve sürekli oksijen ve uygun nem sağlamak için düzenli havalandırma yapılır. Bu kontrollü ortam sayesinde, termofilik mikroorganizmalar da dahil olmak üzere, kompostlama sürecini hızlandıran ve çeşitlendiren daha yüksek mikroorganizma yoğunluğuna sahip olunur.

Ev ve endüstriyel kompostlama (home ve industrial composting) şartları arasındaki farklar, biyoplastiklerin ne kadar kısa bir sürede bozunduğu üzerinde belirleyicidir. Örneğin, Rudnik ve arkadaşının ev kompostlama şartlarında yaptığı çalışmada, PLA biyoplastiğin 11 aylık bozunma süreci oldukça yavaş ilerlemiştir. Bunun nedeni, endüstriyel ölçekli kompostlamada elde edilebilen yüksek sıcaklıkların (Termofilik) aksine, evdeki ortam sıcaklığının daha düşük olmasından kaynaklandığı ortaya konmuştur [48].

3
POLİMER AMBALAJ FİLMLERİ VE TEKNOLOJİSİ

3.1 Ambalaj Filmlerinin İşlevi ve Önemi

Ambalajın işlevi, toplumun yararına olacak şekilde malzemelerin dağıtımına yardımcı olmaktır [49]. Mühendislik açısından bakıldığında, ambalaj ürünü korur. Bir gıda ürünü için, ambalaj tasarımı doğru yapıldığında, ürünün tüketicinin kullanmadan önce bozulmasını önler, raf ömrünü uzatır. Ambalaj en temelde bariyer ve dayanıklılık olmak üzere iki ana incelemeyi içermektedir. Bariyer olarak ifade edilen terim, ışığı engellemeyi, nem ve oksijen gibi gazlara düşük geçirgenlik sağlamayı içermektedir. Ayrıca bir ambalajın bariyer olması, gıda bileşenlerinin ambalaja veya ambalaj bileşenlerinin gıdaya geçişini önlemeyi ifade etmektedir. Ambalaj, retort, radyasyon veya yüksek basınçlı pastörizasyon gibi tekniklerin sterilizasyon amacıyla kullanımı sonrasında zararlı mikroorganizma büyümesini önlemede yardımcı olur.

Ambalaj tasarımı paketlenecek ürün içeriğine ve taşıma şartlarına göre, darbe mukavemeti, patlama, yırtılma ve kopma mukavemeti, kaynak (mühür) ve delinme direnci gibi dayanıklılık açısından doğru tasarlanmalıdır. Örneğin kemik gibi içerisine keskin bir ürünün ambalajı delinmeye karşı dirençli olmalıdır. Ambalaj tasarımı yapılırken, taşıma ve dağıtım sırasında meydana gelebilecek ani darbe olayları dikkate alınmalıdır.

Operasyonlar açısından ideal bir ambalaj, taşımanın kolaylığına olanak tanıyan bir form faktörüne sahiptir. Ambalajın şekli, bir palet üzerine ve bir kamyon üzerine kaç paketin sığabileceğini etkiler. Ambalajın ayakta durabilirliği veya bir askıya ihtiyaç duyulması, istiflenir olup olmadığı gibi faktörler ürünlerin mağazada nerede sergilenebileceğini doğrudan etkilemektedir.

Hukuki açıdan değerlendirildiğinde, ambalaj ürünün içeriğini görüntüleme için bir ortam sağlayarak bir hizmet gerçekleştirir. Birçok ülkede, ürünün içeriği, net ağırlığı, üreticinin bilgileri vb. detayların ambalajın baskısında veya etiketinde yer alması zorunludur.

Ambalaj, dünya nüfusunun açlığını azaltmaya, ekonomik kalkınmayı teşvik etmeye, sağlık hizmetlerinde hayat kurtaran önlemleri mümkün kılmaya ve sürdürülebilirliğe katkıda bulunmaya yardımcı olur. Birleşmiş Milletler, dünya nüfusunun 2043 yılına kadar 9 milyar kişiye ulaşacağını tahmin etmektedir [50], bu rakam, 2023'ten 1 milyar daha fazla demektir. Dünya nüfusunu beslemek için gıda üretimini artırmak ve atığı azaltmak esastır. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü, her yıl yaklaşık 1.3 milyar ton gıdanın israf edildiğini tahmin etmektedir [51]. Gıda israfının nedeni ülkelere göre değişmektedir. Örneğin gelişmekte olan ülkelerde, kötü dağıtım ve taşıma, altyapı, önemli ölçüde gıda kaybına neden olmaktadır. Ambalaj, gıdanın zincir boyunca korunmasında önemli bir rol oynayabilir, bu da gelişmiş dünyada gösterilmiştir. Gelişmiş ülkelerde gıda tüketicisine daha fazla ulaşırken, israf da daha fazla yapılmaktadır. Bu durumun bir kısmı, tüketicinin aşırı alışveriş yapmasından kaynaklanmakta olup, ambalajlar da bu duruma ana etken olmaktadır. Tek kullanımlık ambalajlar israf gibi değerlendirilse de porsiyon kontrol ambalajı kullanılmayan gıda miktarını azalttığı için toplu ambalajdan daha sürdürülebilir olmaktadır.

Doğru malzeme seçimi, ambalaj dönüştürme süreçlerinin optimize edilmesi ve ambalajın inceltilmesi yoluyla çevresel etkiyi azaltmak mümkündür.

3.1.1 Son Kullanıcıların Esnek Ambalajdan Beklentileri

Son kullanıcı, ambalaj değer ve tedarik zincirindeki oyuncuları tanımlamak için kullanılan bir terimdir ve ürünü paketlemek için filmi kullanan marka sahibi veya paketleyicileri ifade etmektedir. Son kullanıcıların, tüketici ihtiyaçlarını fonksiyonlu ambalaja çevirme konusunda beklentileri yüksektir [52]:

- Ürünün taze kalmasını sağlamak, ürünün amaçlanan raf ömrü boyunca ambalajın içine nüfuz edebilecek oksijen miktarını sınırlama gibi belirli bariyer gereksinimlerine ulaşmayı gerektirmektedir. Işık bariyer gereksinimi olduğunda alüminyum folyo veya metalize filmler gibi opak katmanlar eklenerek, bir katmana titanyum dioksit (TiO_2) gibi dolgu eklenmesi veya baskı yapılması ile elde edilebilir. Örneğin, meyve, sebze gibi taze ürünler, ürünün "solunum" yapmasına izin vermek için yüksek gaz geçişine sahip filmlerle paketlenmekten faydalanır. Bu tür geçirgenliği sağlamak için genellikle bir filme küçük delikler ekleyen mikro perforasyon adı verilen bir süreç sıkça

kullanılır. Tazelik aynı zamanda, kötü tatların ambalajdan ürüne göç etmesini veya üründeki tatların veya aktif bileşenlerin dışarıya göç etmesini önlemeyi içerir.

- Ürünün kontaminasyonunu önlemek için iyi ısıl kaynak malzemesine ihtiyaç vardır. Ürünün, kahve gibi toz veya tütün gibi yağlı olduğu durumda, ürün mühürleme/kaynak bölgesini kontamine edebilir ve bu da mühür/kaynak yapılabilirliğin daha da zorlu hale gelmesine neden olabilir.
- Kaynağın aynı zamanda taşıma sırasında maruz kalabileceği ortamlara dayanabilmesi gereklidir. Aşırı soğuk veya dolum, sterilizasyon veya nakliye sırasında yüksek sıcaklıklar, kaynağın dayanıklılığını etkileyebilir.
- Seçilen ambalajın malzeme yapısı, içerdiği ürünün taşıma kapasitesini belirlemek, doğru ağırlığı korumak ve sızma gibi mühür problemlerini önlemeyi içermektedir, bu da mühür ve bariyer performansı ile delinme direnci ve mukavemeti ile ilgilidir. Ayrıca, tüketicinin ürünü görmesi bazı marka sahipleri için tercih nedeni olabilir, bu tür durumlarda ambalajda şeffaflık veya pencere sağlamak gerekebilir.
- Son kullanıcı tarafında en önemli kriterlerden biri, ambalaj filminin dolum ekipmanında işlenebilir olmasıdır. Bu durum, filmin kolaylıkla işlenebilmesi için doğru rijitlik ve sürtünme özelliklerine sahip olmasını gerektirir. Mühür performansı, ambalaj hattı hızına dolayısıyla verimliliğe katkı sağlamaktadır. Ayrıca, kolayca kesilebilme ve dolum işlemi sırasındaki ambalajın sıcaklığa dayanabilme kabiliyeti, dolum işlemi sonrasında yapılan sterilizasyon, pastörizasyon veya dondurma gibi işlemlere dayanabilme yeteneği, Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) veya Avrupa gıda yasaları gibi gıda ambalajı düzenlemelerine uygunluğun olması oldukça kritiktir.

3.1.2 Ambalaj Film Dönüştürücülerin Gereksinimleri

Esnek ambalaj dönüştürücüleri, film rulolarını üretmek için yarı mamul filmleri ve ekstrüzyonda işlenecek reçineleri satın alarak sürece başlamaktadır. Zincirin bu aşamasındaki odak, en düşük maliyetle ambalajın işlevini sağlamaktır. Bu genellikle çoklu katmanlı bir filmde birden fazla malzemenin birleştirilmesini içerir. Belirlenmiş bir uygulama için bir ambalaj yapısı oluşturmanın birkaç yolu vardır. Dönüştürücüler, işlevsel gereksinimleri, sahip olunan ekipman ve maliyeti dikkate alarak seçenekleri değerlendirir ve karar verir.

Çok katmanlı bir yapı oluşturmak için laminasyon işlemi veya koekstrüzyon kullanılmalıdır. Laminasyon, bir yapıştırıcı yardımıyla veya polimer akıtma (ekstrüzyon kaplama) ile iki veya daha fazla filmin birleştirme işlemidir. Koekstrüzyon, katmanların film dönüştürme süreci sırasında eriyik olarak birleştirildiği bir işlemdir. Koekstrüzyonun birkaç özelliği vardır, bunlar arasında [52]:

- Farklı malzemelerin istenen özelliklerini tek bir yapı içerisinde birleştirme
- Solventli tutkal kullanılması durumunda laminasyon süreçlerinden kaynaklanan emisyonları azaltma
- Birden fazla malzemeyi tek bir proseste işleyebilmeyi sağlar böylelikle süreç adımlarından, maliyetten ve zamandan tasarruf edilir.

Koekstrüzyon, mono katmanlı ekstrüzyona göre esnek bir süreç olmasına rağmen daha karmaşıktır: daha fazla vida ve ekstrüder kullanımıyla daha karmaşık akış geometrilerine ve akış sorunlarıyla yüzleşilebilmektedir. Mono katmanlı ekstrüzyona kıyasla daha yüksek sermaye yatırım maliyeti gerektirir ve süreç sırasında üretilen atığın geri dönüştürülemediği durumda daha yüksek atık maliyetlerini ortaya çıkarır. Dönüştürücü, hangi sürecin kullanılacağını belirlerken tüm bu faktörleri değerlendirmelidir.

İki katmanlı bir yapı, iç katman (ürün tarafı) ve dış katmandan oluşur. Geleneksek bir iki katmanlı esnek ambalaj yapısında iç katman kaynak/mühürlenme yeteneği sağlarken, dış katman dış ortam şartlarına karşı direnci, baskı yapılabilirliği veya bariyer özelliklerini sağlar. Tablo 3.1'de örnekler gösterilmiş olup yaygın olarak kullanılan mühürleme katmanları arasında EVA, LDPE, LLDPE, PE plastomerleri ve iyonomerler bulunmaktadır [52]. Bu hammaddeler hızlı ambalaj hattı hızları için düşük sıcaklıkta mühürlenme özelliği ve yüksek verimlilik sağlamaktadır. Örneğin, iyonomerler olağanüstü yağ direncine sahip olmalarına rağmen, tek başlarına uygulama için gerekli rijitlik, yapısal bütünlük direncine sahip değildirler.

Tablo 3.1 İki katmanlı esnek ambalaj yapılarına örnekler

İç Kat Fonksiyonu	**Dış Kat Fonksiyonu**	**Film Yapıları (Dış/İç)**	**Ürün Uygulaması**
Düşük Sıcaklıkta Yapışma, Kolay açılma	Sertlik, Nem Bariyeri	(HDPE-EVA) (HDPE-iyonomer)	Mısır Gevreği
Kaynak Kabiliyeti	Sertlik, Düşük Maliyet	Kağıt/LDPE	Hazır Çorba, Baharat Ambalajı

Üç katmanlı yapı, ambalaj tasarımında esneklikler sağlamaktadır. EVA veya LDPE gibi iç katmanın temel işlevi mühürlenme performansı sağlamaktır. Dış katman dış ortam direnci, ısı direnci (mühürleme sırasında), rijitlik, yapısal bütünlük, baskı yüzeyi ve bazı durumlarda nem bariyeri sağlayabilmektedir. Merkez/orta katman çeşitli işlevleri sağlayabilir. PVDC veya metalizasyon katmanları oksijen bariyeri sağlamak için kullanılabilmektedir. Titanyum dioksit gibi pigmentler çekirdek katmanına eklenerek ışık bariyeri sağlar. Bu tür yapıların örnekleri Tablo 3.2'de gösterilmektedir [52].

Tablo 3.2 Üç katmanlı esnek ambalaj yapılarına örnekler

İç Kat Fonksiyonu	**Orta Kat Fonksiyonu**	**Dış Kat Fonksiyonu**	**Film Yapıları (Dış/Orta/İç)**	**Ürün Uygulaması**
Kaynak	Baskı	Isıya ve dış ortama dayanım, baskı kabiliyeti	OPET/baskı/EVA	Peynir Ambalajı
Kaynak	O_2 Bariyeri ve Adezyon	Isıya ve dış ortama dayanım	PVDC OPET/tutkal/EVA	Et Ambalajı
Kaynak	Adezyon	Isıya ve dış ortama dayanım	PA/tutkal/mPE OPET/tutkal/EVA	Peynir Ambalajı
Kaynak	Geri Dönüşüm	Isıya ve dış ortama dayanım	(HDPE-recycle-LLDPE)	Torba
Kaynak	Yağ Bariyeri	Isıya ve dış ortama dayanım, Nem bariyeri	(HDPE-HDPE + TiO_2 - EVA)	Atıştırma Ambalajı
Kaynak	Patlama Direnci	Kaynak	(EVA-Surlyn-EVA)	Medikal Ambalaj
Kaynak	Adezyon	Termoformlama ve patlama direnci	(PA6-bağlayıcı-PE)	Medikal Ambalaj

Tablo 3.3'te çok katmanlı yapı kavramını beş katmana genişletilmiş film yapılarının örnekleri gösterilmektedir. En iç katman PE, EVA veya iyonomer gibi bir mühürleme katmanıdır. 2. katman genellikle bir yapıştırıcı katmanı olup bu katmanı bir bariyer katmanı, başka bir yapıştırıcı katmanı ve dış ortama karşı direnci yüksek katmanlar takip etmektedir. Tablo 3.3'te gösterilen örneklerin hepsi koekstrüzyonla üretilebilmektedir [52]. PA6 ve EVOH gibi bariyer polimerleri, PE gibi mühürleme polimerine uyumsuz olması nedeniyle bağlanamamaktadır. Bu nedenle endüstri, bu malzemeleri koekstrüzyon sırasında birbirine bağlamak için bağlayıcı reçineler geliştirmiştir.

Tablo 3.3 Beş katmanlı koekstrüzyon esnek ambalaj yapılarına örnekler (b*: bağlayıcı)

Katman 1	**Katman 2**	**Katman 3**	**Katman 4**	**Katman 5**	**Örnek Film Yapıları**	**Ürün Uygulaması**
Kaynak	Adezyon	Bariyer	Adezyon	Dış ortam direnci, Nem bariyeri	(HDPE-b*-PA6-b-EVA) (HDPE-b-EVOH-b-iyonomer)	Bariyer atıştırma ambalajı
Kaynak	Adezyon	Bariyer	Adezyon	Dış ortam direnci, Termoform-lama	(PA6-EVOH-b-iyonomer)	Salam ambalajı
Kaynak	Adezyon	Termoform-lama	Bariyer	Dış ortam direnci, Termoform-lama	PA6-EVOH-PA6-b-iyonomer	Et ambalajı (termoform)
Kaynak	Adezyon	Nem Bariyer	Nem bariyer	Nem bariyer	(HDPE-HDPE-HDPE-HDPE-EVA)	Atıştırma ambalajı

Tablo 3.4'te esnek ambalajda yaygın olarak kullanılan bazı polimerler ve ambalaj içerisinde sağladıkları fonksiyonlar verilmiştir.

Tablo 3.4 Esnek ambalajlarda yaygın olarak kullanılan polimerlerin işlevi

Polimer	Kaynak Katmanı	Bağlayıcı Katman	Bariyer	Yapısal Katman
LDPE	X	X		X
LLDPE	X			X
HDPE			X	X
PP	X		X	X
PS				X
PET	x			X
PVC				X
EVA	X	X		X
İyonomer	X	X		
ACR (EAA, EMAA)	X	X		
Bağlayıcı reçine		X		
PA			X	X
EVOH			X	
PVDC			X	
PLA				X

Tablo 3.5 esnek ambalajda yaygın olarak kullanılan birçok polimerin makalelerden toparlanan yaygın özelliklerini sunmaktadır. Bu veriler bir dizi kaynaktan alınmış olup test yöntemlerindeki farklılıkların ve örneklerin üretim yöntemlerindeki farklılıkların ölçülen değerler üzerinde önemli bir etkisi olabileceğidir [53-68]. Örneğin, dökme (cast) ve üfleme (blown) film işlemleriyle üretilen filmlerin makine (MD) ve çapraz yönde (TD) fiziksel özelliklerinde farklılıklar olacaktır. Aynı tür üretim süreci üzerinde hazırlanan örneklerde bile, işleme koşullarındaki farklılıklar özellikleri etkileyebilmektedir.

Tablo 3.5 Esnek ambalajda yaygın olarak kullanılan polimerlerin özellikleri

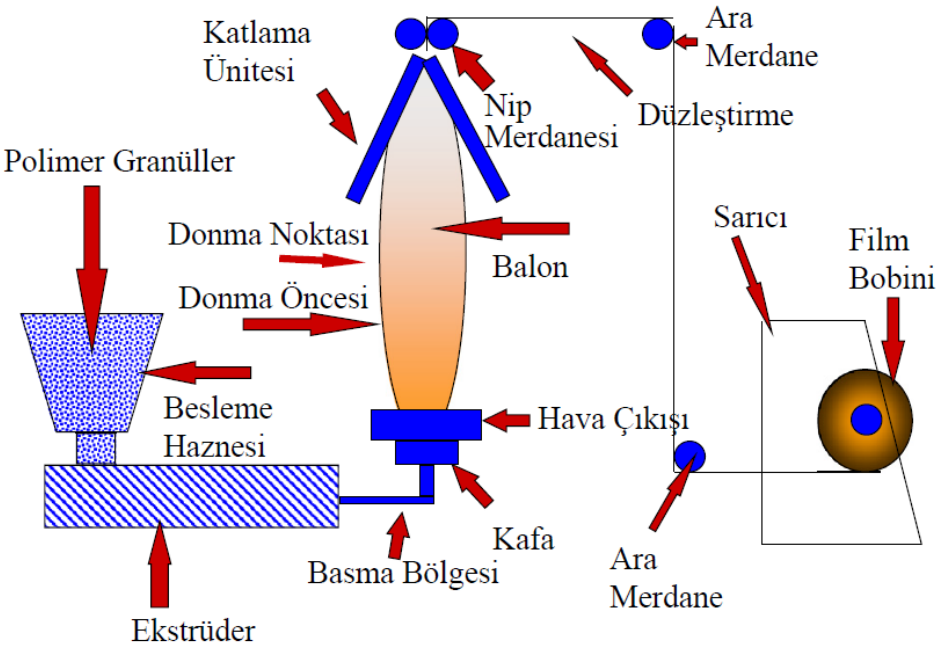
Özellikler	Metod	Birim	LDPE	LLDPE	mLLDPE	mPE Plastomer	EVA (%18)	İyonomer	HDPE	CPP	BOPP	PET	PA6	EVOH (%32 etilen)
Yoğunluk	ASTM D1505	g/cc	0.92-0.93	0.91-0.93	0.91-0.93	0.9-0.91	0.93	0.94	0.96	0.9	0.91	1.4	1.15	1.17
Kopma Mukavemeti (MD/TD)	ASTM D882	MPa	27/23	40/25	43/31	50/40	31	24-37/ 23-41	70/37	45/38	140/240	200/235	95-130	70
Kopmadaki uzama (MD/TD	ASTM D882	%	131/541	572/855	510/710	570/765	545	310-510/310-460	430/6	660/710	190/70	126/95	410-860	260
Sekant modülü	ASTM D882	MPa	250/300	200/230	195/205	75/79	49	155-470	1210/ 1550	490/460	1750/ 3000	4800/ 5000	700-1100	2500-3100
Yırtılma direnci (MD/TD)	ASTM F1923	g/mm	10/2.7	3/16	11/17	4/7	8	0.2-1.4	1.3	0.8/3.5		1.2/1.2	3/6	0.6/0.7
Darbe dayanımı mukavemeti	ASTM D1709A	g/mm	3.2	5	21	20		7-15	<1.4	6				
Erime Noktası	DSC	°C	110-113	121	119	92	90	93-101	133	145-161	159	255	222	185
Vikat noktası	ASTM D1525	°C	95	93	101	85	70	66-80	126-130					
WVTR, 38 °C, 90% RH	ASTM F1249	g-mil/ m^2-gün	16-22	13-19	13-19	19-24	115	19-25	7-13	12.4	6	20	70	75.6
OTR 23 °C, 45% RH	ASTM 3985	cc-mil/ m^2-gün	8100	8600	8600	8000-12000	14000	5300-8300	3100	2800	2400	80	290	0.6
Referanslar			[55,59]	[60,68]	[57,68]	[58,68]	[62]	[63]	[61,68]	[64]	[65,66]	[53-55]	[56]	[67]

3.2 Ambalaj Film Üretim Yöntemleri

Esnek ambalaj film üretiminde kullanılan iki temel üretim prosesi vardır. Bu yöntemler: üfleme (blown) yöntemi ile film işlemi ve dökme (cast) film işlemidir.

3.2.1 Üflemeli Ekstrüzyon ile Film Üretimi (Blown Film Extrusion)

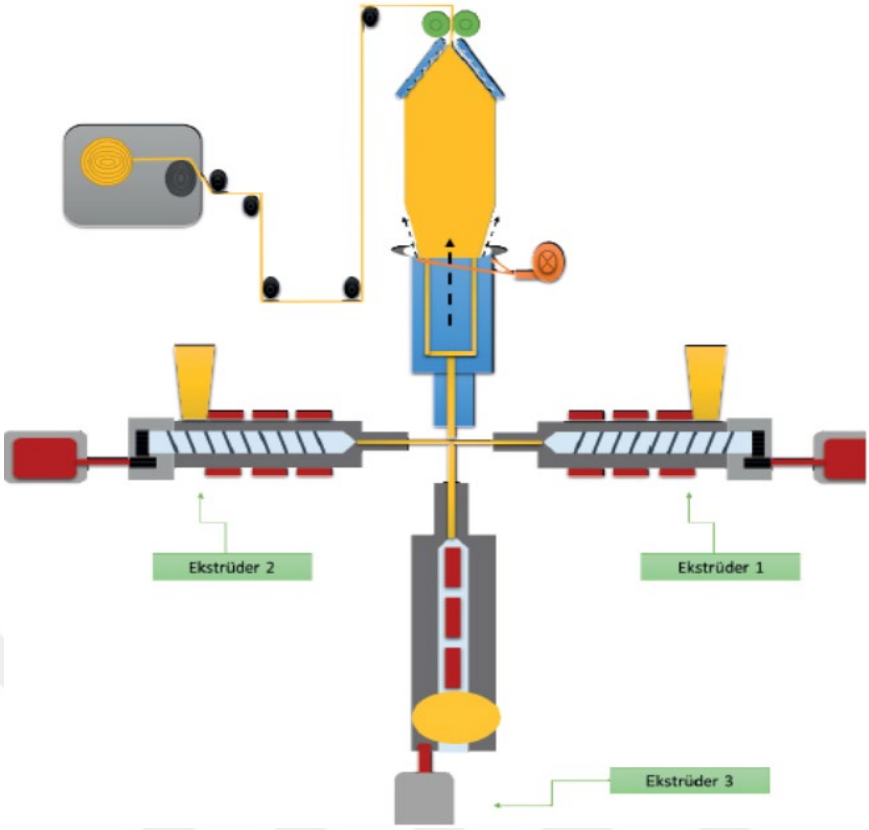
Üfleme yöntemiyle film üretiminde, polimer reçineler işlenerek esnek plastik film formuna dönüşür. Polimer granülleri bir ekstrüdere beslenir, eritilir ve bir tüp balon şeklindeki kalıptan dışarı pompalanır (Şekil 3.1). Polimer eriyiği, istenilen ürüne bağlı olarak homopolimer, karışım, blend veya kompozit formda olabilir. Besleme yapılan ekstrüder tek vidalı (mono) veya üç, beş, yedi, dokuz veya on bir vidadan oluşan çok katmanlı bir vida yapısına sahip olabilmektedir. Tek katmanlı (mono) filmler, şeffaf ve özel gereksinimleri olmayan ambalajlar yapılarında kullanılırken, çok katmanlı filmler bariyer özellikleri geliştirilmiş 3.1.1 bölümünde detaylı paylaşılan, özel gereksinime ihtiyaç duyulan ambalajlar yapılarında tercih edilmektedir. Şekil 3.1'de mono yapılı tek katlı ekstrüder vidası ve üfleme film hattı gösterilmiştir [69]. Geleneksel hava soğutmalı süreçte, tüp balon bir kule boyunca yukarı doğru dönerek hareket eder ve en üstte bir nip makarası yardımı ile katlanır. Tüp balonun içerisine iç hava belirli bir hızda verilirken, tüp balonu dairesel yönde genişler ve aynı zamanda nip makarası tarafından makine yönünde yukarı doğru hızlandırılır. Genişleme, balonun dışına verilen havanın üflenerek soğutulurken meydana gelmektedir. Sonuç olarak, elde edilen film hem makine yönde hem de çapraz yönde yönlendirilmiş bir yapıya sahip olmaktadır [52].



Şekil 3.1 Tek katmanlı üfleme film prosesi [69]

Üfleme yöntemiyle film üretimi ambalajdan beklenen gereksinimlere göre birden fazla ekstrüder ve özel bir kafa kullanılarak Şekil 3.2'de gösterildiği gibi katmanlı filmler elde edilebilmektedir [70]. Çok katmanlı koekstrüzyon film üfleme makinesinin amacı, tek bir malzemenin veya tek katmanlı üflemeli film makinelerinin eksik yönlerini giderebilmek için çeşitli polimerlerin artı yönlerini kombine etmek içindir.

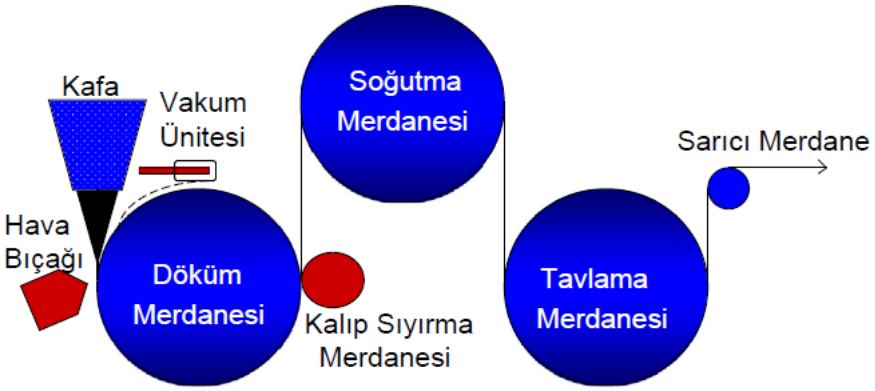
Çok katmanlı koekstrüzyon üflemeli üretim hattı, soğutma ünitesinin kontrolü, çekiş sistemi, fotoelektrik otomatik düzeltme cihazı, otomatik sarma ve film gerilim kontrolü gibi diğer ileri teknolojilere sahiptir. Bu durum mono ekstrüzyonlara kıyasla, daha yüksek verim, performansı yüksek ürünler, düşük güç tüketimi gibi kullanım avantajları sağlayarak elde edilen ürünün kalitesini yeni bir seviyeye çıkartmaktadır. Bu yöntem filmin yüksek şeffaflık, delinme direnci, yüksek tokluk gibi özelliklerde üretme olanağı sağlamaktadır. Bu film türleri bariyer koruması gerektiren (nem, oksijeni yağ bariyeri) ambalajlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Çeşitli taze meyve, et, turşu, taze süt, içecek, ilaç ve diğer malzemelerin ambalajlanmasında kullanılabilmektedir.



Şekil 3.2 Üç katmanlı/vidalı üfleme film prosesi [70]

3.2.2 Dökme Film Üretimi (Cast)

Dökme yöntemiyle film üretme işlemi, polimerin düz bir kalıptan geçirilerek, eritilerek ekstrüderin kafasından çıkan malzemeyi bir döner soğutma merdanesinden (chill roll) geçirilmesi ve ardından istenen son kalınlığa tavlama/ütüleme işlemiyle (annealing) çekilmesi aşamalarını içermektedir (Şekil 3.3). Dökme film işleminde, eriyik polimerin, makine yönünde yönlendirilmesiyle oryante edilerek uzatılır ve ardından çok hızlı bir şekilde soğutularak donması sağlanır. Üfleme film işleminde ise, soğutma işlemi, makine ve çapraz yönde gerçekleşen oryantasyonlarda donma noktasına yakın bir şekilde uzatılırken daha yavaş bir şekilde soğutulur. Sonuç olarak, benzer bir kompozisyonla üretilen dökme film yöntemiyle üretilen aynı film reçetesi, üfleme film işlemi ile üretildiğinde film özelliklerinde farklılık gösterir [69].



Şekil 3.3 Dökme film prosesi [69]

3.3 Esnek Ambalaj Endüstrisindeki Değişimler ve Trendler

Tüketimdeki gereksinim ve eğilimler esnek ambalaj endüstrisindeki değişimi hızla tetiklemektedir. Esnek ambalaj endüstrisinde gerçekleşen değişim ve güncel eğilimleri içeren öne çıkan başlıklar özetlenmiştir:

- Büyük perakendeciler ve marka sahipleri, sürdürülebilirliği sürdürmek adına azaltma, yeniden kullanma ve geri dönüşümü benimseyen çalışmalar yapmaya devam etmektedir. Esnek ambalaj, sert ambalaj formlarına kıyasla daha zor geri dönüştürülebilirdir. Esnek ambalaj sektörü, sert ambalajla rekabet etmek adına ambalaj atığını ve hafifliği azaltmaya yönelik çalışmalara devam etmektedir; sert ambalajlar da hafifletilebilmekte ve geri dönüştürmesi daha kolay hale getirilmektedir [71].
- Avrupa Birliği tarafından, esnek ambalaj için "döngüsel" bir ekonomiye doğru yönlendiren düzenlemeler devreye alınmıştır [72]. Bu, mevcut malzemelerin ve ürünlerin daha odaklı bir şekilde yeniden kullanılması, yeniden düzenlenmesi ve geri dönüştürülmesi anlamına gelmektedir. Bu durum, ambalajda tek yapıdan oluşan mono malzeme yaklaşımlarını teşvik etmektedir.
- Yürürlüğe giren yasalar, petrol esaslı olmayan biyopolimerlerin benimsenmesini zorlamaktadır [71], ancak biyokaynaklı malzemeler, ana ürün üretimi yerine kullanım için hala fazla maliyetlidir. Yüksek hammadde maliyetleri ve zayıf bariyer özellikleri, biyolojik olarak parçalanabilir ve kompostlanabilir ürünleri bir niş ürün haline getirmiştir [71].

- Atık yağlardan enerjiye ve pirolize yönelik kimyasal geri dönüşüm ile ilgili ilerlemelerin, çok katmanlı ambalaj atığını "geri dönüştürmeye" yardımcı olması beklenmektedir.
- BOPET, PA, EVOH, Kaplamalı filmler (AlOx, SiOx vb.) gibi yüksek bariyerli ambalajın pazar payının büyümesi beklenmektedir [71]. Piyasaya yeni çıkarılan parlak ve şeffaf yüksek bariyerli filmler, metalize filmlere karşı rekabet etmektedir [73].
- Torbalar, esnek ambalajın en büyük formunu oluşturmaya devam etmektedir. Sürdürülebilirlik çalışmaları kapsamında, rijit ambalajdan ayakta dik durabilen (stand-up) poşetlere dönüşüm devam etmektedir [73-74].
- Koekstrüzyondaki katman sayısı, devam eden bir büyüme trendine sahiptir [73]. 9 ve 11 katmanlı ekstrüzyonlar, standart 3 veya 5 katmanlı ekstrüzyon hatlardan daha fazla esneklik sağlayarak, dönüştürücüye (convertor) geleneksel 5 katmanlı filmlerin kalınlığı üzerinde daha hassas kontrol imkânı tanımaktadır.

3.4 Biyobozunur Plastiklerin Küresel Pazarı

European Bioplastics kurumunun hazırladığı rapora göre, 2022 yılında biyoplastikler, toplamda üretilen yaklaşık 400 milyon ton plastiğin sadece %1'inden daha az bir kısmını oluşturmaktadır. 2020 yılında, özellikle Covid-19'un etkisiyle düşüş gösteren global plastik üretimi, 2021'den itibaren tekrar yükselişe geçmiştir. Bu artış, hem talepteki artışa hem de daha ileri teknoloji gerektiren uygulama ve ürünlerin geliştirilmesi ile ilişkilendirilmektedir [75].

European Bioplastics ve Nova-Institute'nin birlikte hazırladığı en güncel pazar verilerine bakıldığında, 2022'de biyoplastik üretim kapasitesi yaklaşık 2.2 milyon ton seviyesindeyken, bu rakamın 2027'de 6.3 milyon tona ulaşacağı öngörülmektedir [75,76].

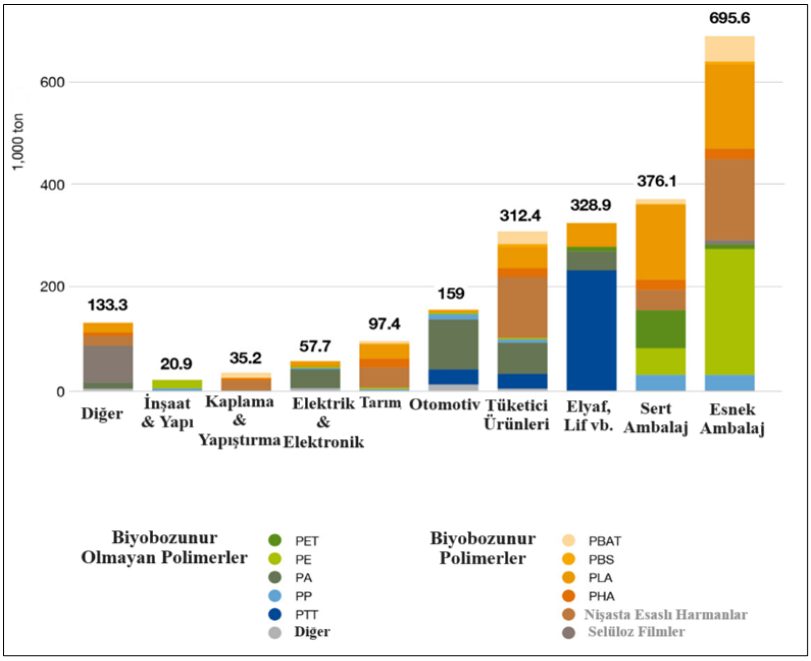
Geleneksel plastik malzemelerin ve ilgili uygulamalarının neredeyse tamamı için biyoplastik seçenekleri bulunmaktadır. PLA, PHA ve PA gibi polimerlerin hızla gelişmesi ve buna keza biyozunur olmayan Polipropilenin (PP) sürekli büyümesiyle, biyoplastik üretim kapasiteleri gelecek 5 yıl içerisinde alternatif arayışıyla büyük bir artış ve çeşitlenme göstereceği tahmin edilmektedir.

2022 yılı itibariyle, biyolojik olarak parçalanabilen plastik türleri (PLA, PHA, nişasta esaslı karışımlarını ve diğerlerini içerir) global biyoplastik üretim

kapasitesinin %51’inden daha fazlasını temsil ettiği, bu oranın 1.1 milyon tonun üzerine karşılık geldiği European Bioplastics raporunda paylaşılmıştır. PLA ve PHA gibi biyopolimerlerde gözlenen bu hızlı gelişmeyle birlikte biyolojik olarak parçalanabilen plastik üretiminin 2027 yılında 3.5 milyon tonun üzerine çıkacağı öngörülmektedir [75].

Biyo-esaslı fakat biyolojik olarak parçalanamayan plastikler ise 2022 yılında küresel biyoplastik üretim kapasitesinin %48'inden fazlasını oluşturmakta ve bu rakam yaklaşık 1.1 milyon tona karşılık gelmektedir. Bu kategori, biyo-esaslı PE, biyo-esaslı PET ve biyo-esaslı PA gibi çözümleri kapsamaktadır. 2027'de bu plastik türlerinin küresel biyoplastik üretim kapasitesi içindeki payının %44’e gerileyeceği tahmin edilmektedir.

Şekil 3.4’te yer verilen 2022 datalarına göre biyoplastiklerin kullanıldığı alanlar ambalaj, catering malzemeleri, elektronik, otomobil, tarım, bahçecilik, oyuncak ve tekstil gibi pek çok sektörü kapsamaktadır [75]. 2022'de ambalaj sektörü, toplam biyoplastik pazarının %48'ini temsil ederek yaklaşık 1.1 milyon ton ile biyoplastiklerin en büyük kullanıcısı olmuştur. Ancak biyoplastiklerin kullanım alanları sürekli genişlemekte ve çeşitlenmektedir. Otomotiv, taşımacılık, inşaat gibi sektörlerde biyoplastik kullanımı, fonksiyonel polimerlerin kapasitelerinin artmasıyla paralel olarak artış göstermektedir.



Şekil 3.4 Uygulama ve biyoplastik temelinde küresel üretim kapasitesi [75]

2022 yılı biyoplastik üretimi verilerine göre, bölgesel üretim kapasitesi bakımından Asya kıtası, biyoplastik üretiminin %41'inden daha fazlasını elinde bulundurarak ana üretim merkezi olma konumundadır. Toplam biyoplastik üretim kapasitesinin yaklaşık dörtte biri Avrupa'da yer almaktadır. Ancak, önümüzdeki beş yıl içerisinde Avrupa'nın ve diğer bölgelerin biyoplastik üretimindeki payının düşeceği beklenmektedir. Öte yandan, Asya'nın 2027 yılında üretim kapasitesinin %63'e ulaşacağı öngörülmektedir [75].

4
AMBALAJ FİLMLERİNDE KULLANILAN BİYOBOZUNUR POLİMERLER VE BİYOKOMPOZİTLER

4.1 Biyobozunur Polimerler

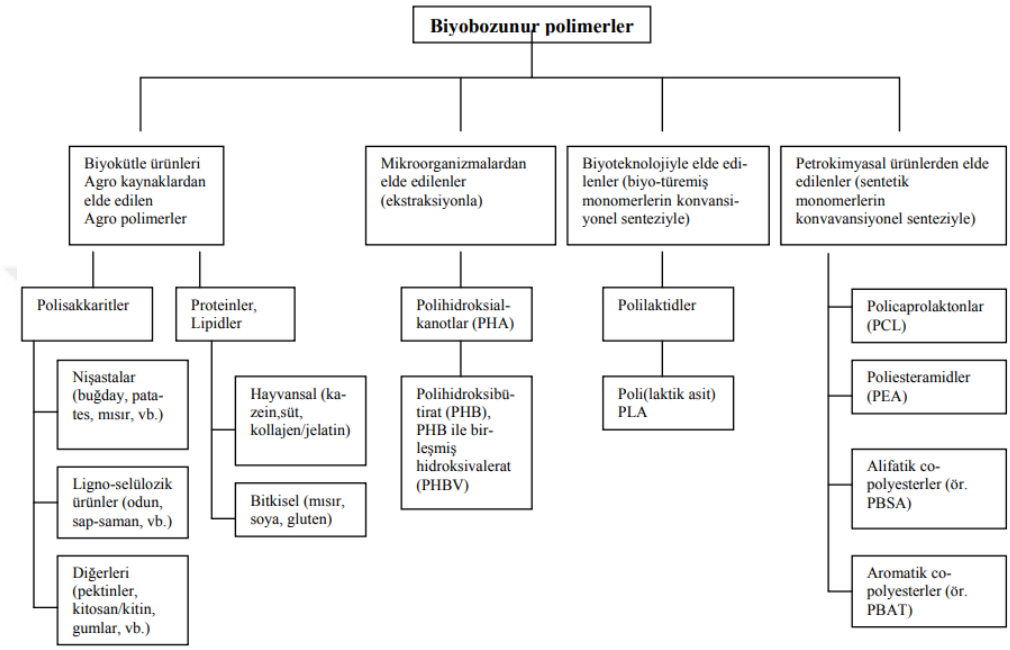
Biyopolimer malzemeler, biyolojik kökenli olan ve biyolojik olarak parçalanabilir veya her iki özelliği birden taşıyabilen çeşitli özelliklere ve uygulamalara sahip bir malzeme grubunu ifade eder. Biyobozunur plastikler, çevrede termokimyasal bir süreç yoluyla CO_2, metan, su, biyokütle ve mikroorganizmaların kolayca mineralize edebileceği inorganik bileşiklere tamamen ayrışabilen plastik türlerini içerir [76,77]. Bu plastikler hem yenilenebilir hem de yenilenemeyen kaynaklardan elde edilebilir. Diğer yandan, biyo-esaslı polimerler, yenilenebilir ham maddelerden üretilir ve organik karbon içerir. Ancak, her zaman biyolojik olarak parçalanabilme özelliğine sahip değildirler. Bunun yanı sıra, biyo-esaslı polimerler, doğal malzemelerin yanı sıra kimyasal veya biyolojik yöntemlerle sentezlenmiş yüksek moleküler ağırlıklı malzemelerden oluşabilirler [78]. Biyo-esaslı malzemeler, petrokimyasal polimerlere benzer bir moleküler yapıya sahiptir. Plastik malzemelerin biyolojik olarak parçalanabilirliği, polimerin karbon kaynağına değil, kimyasal yapısına bağlıdır [78].

Biyobozunur polimerler biyo-esaslı veya petrokimyasal esaslı olarak iki ana sınıfa ayrılır. Bu malzemeler genellikle doğal olarak biyolojik olarak parçalanabilir olup polisakkaritler (örneğin nişasta, selüloz, lignin ve kitin), proteinler (örneğin jelatin, kazein, buğday glüteni, ipek ve yün) ve biyokütle kaynaklı lipitler (örneğin bitkisel yağlar ve hayvansal yağlar) gibi bileşenlerden üretilir [79,80].

Başlıca doğal polimerler arasında nişasta, selüloz ve soya proteini yer alır. Mikroorganizmalar veya bitkiler tarafından üretilen polihidroksialkanoatlar (PHA) ve poli-3-hidroksibütirat (PHB), ya da biyolojik kaynaklı monomerlerden türetilen polilaktik asit (PLA) gibi doğal kauçuk ve bazı poliesterler de bu kategoriye girer [79,80].

Petrokimyasal esaslı biyolojik olarak parçalanabilir polimerler arasında alifatik poliesterler (örneğin poliglikolik asit (PGA), polibütilen süksinat (PBS) ve

polikaprolakton (PCL)) bulunur. Ayrıca aromatik kopoliesterler (örneğin polibütilen adipat-ko-tereftalat (PBAT)) ve poli(vinil alkol) (PVA), belirli bir biyolojik parçalanabilirlik derecesine sahip olacak şekilde petrokimyasal rafinasyon ürünleri kullanılarak sentezlenebilir (Şekil 4.1) [81]. Özellikle PBS, PTT MCC Biochem Co. tarafından endüstriyel olarak yenilenebilir kaynaklardan üretilir ve ticari adı BioPBS® olarak adlandırılır.



Şekil 4.1 Biyobozunur polimerlerin sentezlerine bağlı olarak sınıflandırılması [81]

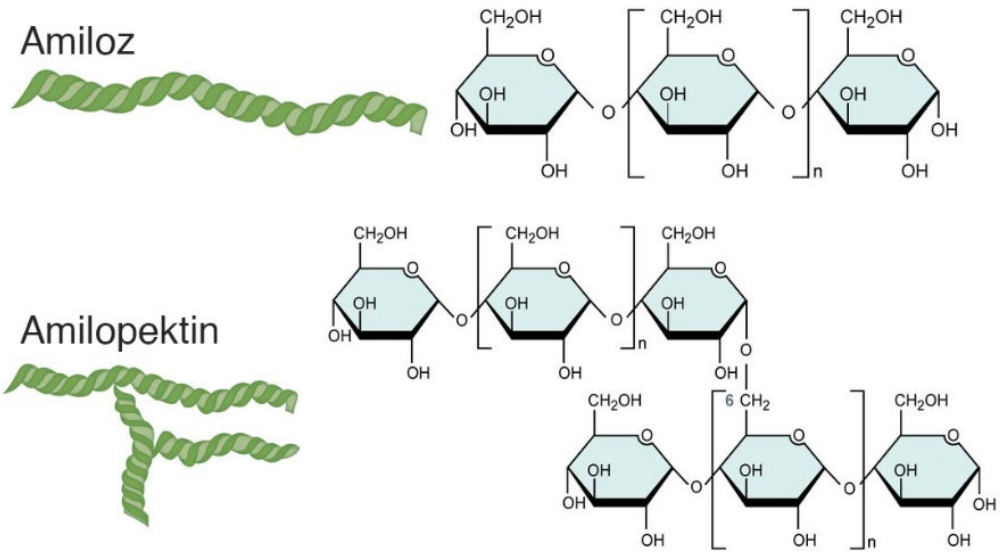
Bu tez çalışmasında; nişasta, PLA, PCL, PBS ve PBAT biyobozunur polimerleri ve biyokompozitleri üzerinde çalışılmıştır.

4.1.1 Nişasta

Nişasta, temel bir karbonhidrat depolama biçimi olup yeşil bitkilerde bulunur ve dünya genelinde en büyük ikinci biyokütle kaynağı olarak kabul edilir [56].

Nişasta, dünyada en yaygın bulunan yenilenebilir biyopolimerdir ve ekonomik bir malzemedir. Patates, mısır, pirinç ve buğday gibi önemli gıda kaynaklarında bol miktarda bulunur. Nişasta, doğal halinde eritilemeyen, termoplastik olarak işlenemeyen bir yapıya sahiptir ve iki ana bileşenin karışımından oluşur: amiloz (esas olarak doğrusal (1→4)-α-D-glukopiran birimleri) ve amilopektin (yüksek derecede düzenli ve yarı kristalin) birimleri içerir. Nişasta, moleküler ağırlığı 2 - 6 x 10^5 g/mol olan lineer yapıdaki amiloz ile amilopektin (moleküler ağırlık ~10^6 g/mol) adı verilen yüksek dallı bir polimerin kombinasyonudur. Bu

varyasyonlar, nişasta malzemesinin özelliklerini doğal bir mekanizma ile düzenlemek için sağlanır. Her iki nişasta formu da a- D-Glukozun polimerleridir. Doğal nişastaların %10-20'si amiloz içerir ve %80-90'ı amilopektin içermektedir. Amiloz molekülleri genellikle 200 ila 20,000 glukoz ünitesinden oluşur ve glukoz üniteleri arasındaki bağ açıları sonucunda bir heliks yapı oluşturmaktadırlar. Diğer taraftan, amilopektin molekülü ise yüksek dallı bir yapıya sahiptir (Şekil 4.2). Her 20-30 glukoz ünitesi boyunca yaklaşık 30 glukoz ünitesi uzunluğunda yan zincirler yapı içerisinde bulunmaktadır.



Şekil 4.2 Nişasta molekülünün amiloz ve amilopektin yapısının şematik gösterimi [82]

Nişastanın içerdiği amiloz ve amilopektin % oranları nişastanın türüne bağlı olarak değişmektedir ve Tablo 4.1'de literatürde yer alan amiloz ve amilopektin oranları verilmiştir [83].

Tablo 4.1 Nişasta türlerinin içerdiği amiloz ve amilopektin % oranları [83]

Nişasta Türü	Amiloz (%)	Amilopektin (%)
Buğday nişastası	24	76
Mısır nişastası	24-27	73-76
Patates nişastası	20-23	77-80
Kurubaklagil	33-36	64-67
Vaxy mısır nişastası	0.8	99.2
Pirinç nişastası	16-18	82-84
Darı nişastası	17	83
Muz nişastası	21	79
Elma nişastası	25	75
Bezelye nişastası	30	70

Nişastalar düşük maliyetli, bol bulunan ve tamamen biyobozunur polimerler olmalarının yanında, nem duyarlılığı, kırılganlık ve proses işleme zorlukları nedeniyle doğal formuyla kullanmak malzeme üretimi için uygun olmamaktadır. Nişastadan yapılan ürünler, nemle temas ettiğinde şişer ve deformasyona uğrar. Ayrıca, uzun menzilli H-bağları nedeniyle erime sıcaklığı bozunma sıcaklığından yüksektir, bu nedenle kalıplanması, şekil verilmesi en zor malzemedir. Bu sorunu aşmanın yollarından biri nişastanın modifikasyonudur. Doğal nişasta granülleri, düzenlerini ve kristalliliği koruyarak serbest hidroksil grupları ile suyu emerek hidrojen bağları aracılığıyla şişmektedir. Ancak, bu şişmiş nişasta granülleri ısıtıldığında, komşu glikoz üniteleri arasındaki hidrojen bağları bozulur ve kristallilik aşamalı olarak yok olmaktadır. Bu süreç "jelatinizasyon" olarak adlandırılmaktadır. Nişasta granülleri, jelatinizasyon süreciyle su, gliserol, sorbitol gibi plastikleştiricilerin varlığında belirli sıcaklık aralıklarında (90-180 °C) kesme, enjeksiyon, ekstrüzyon ve şişirme gibi işlemlerle sentetik bir plastik gibi kullanılabilmektedir [84,85]. Bu düzenli kristal yapısı, plastikleştirme, kesme ve ısı etkisiyle kaybolur. Bu sürecin sonucunda elde edilen, eritilip şekillendirilebilen nişasta türüne ise termoplastik nişasta (TPS) denmektedir [86].

Nişasta ürünlerinin biyolojik olarak parçalanması, atmosferdeki CO_2'yi geri dönüştüren nişasta üreten bitkiler tarafından sağlanır. Nişasta esaslı biyoplastikler, sentetik polimerlerle uyumlu hale getirilerek veya karıştırılarak sentezlenebilir ve bu sayede malzemenin morfolojisi ve dolayısıyla özellikleri verimli bir şekilde ayarlanabilir [84,87].

Termoplastik nişasta içeren karışımlar, esnekliği ve nem direncini artırmak için biyolojik olarak parçalanabilir poliesterler [örneğin polikaprolakton (PCL), polilaktik asit (PLA), vb.] ve vinil monomerler (örneğin metil akrilat) ile aşılanabilir. Ancak, bu malzemeler genellikle köpükleme ve enjeksiyonlu kalıplama gibi işlemlerle film ve levhalara dönüştürülür.

Nişasta esaslı biyoplastikler, medikal ve kozmetik sektörde, tarım alanlarında ambalaj üretimi gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere uygundur [88-91]. Nişastanın düşük maliyeti ve kolay bulunabilirliği nedeniyle küresel çapta araştırmacıların ve endüstrilerin artan ilgisini çekmektedir [92]. Xie ve arkadaşları [93], biyolojik olarak kolayca parçalanabilen tamamen yeni bir sisal elyafı-nişasta dolgu kompoziti üzerinde çalışmışlardır. Bu kompozit, özellikle yüksek sıkıştırma

yükleri altında, genleşebilen polistirenin (EPS) yerine geçebilecek vaat edici bir alternatif olarak görülmektedir [93]. Sisal elyafı gibi en yaygın doğal elyafa kıyasla, manyok nişastası da sıkça matris malzemesi olarak tercih edilmektedir. Ayrıca, Medina-Jaramillo ve arkadaşları [94], manyok nişastasını gliserol ile birleştirerek yeşil çay ve fesleğen gibi farklı doğal ekstraktlarla aktif ve akıllı biyobozunur filmler üretmişlerdir. Yüksek fenolik bileşik içeriği, filmlerin etkili bir antioksidan aktiviteye sahip olmasını sağlamıştır. Bu filmler 240 °C'ye kadar termal olarak stabil kalmış ve toprakta iki hafta içinde parçalanmıştır [94]. Diğer bir çalışmada, araştırmacılar manyok nişastasını mikroalg Heterochlorella luteoviridis ve Dunaliella tertiolecta'nın biyokütlesi veya biyokütle ekstraktı ile birleştirmişlerdir [90]. Mikroalg biyokütlesinin eklenmesi, biyolojik olarak parçalanabilir ve yüksek oranda çözünebilen filmler üretmiştir. Bu durum, nem içeriği yüksek gıdalara uygulama zorluğu yaratırken, %2,0 H. luteoviridis ekstraktı içeren filmler yüksek su içeriğine sahip gıdalarda uygulanabilirliği artırmıştır. Antioksidan özellikleri olan bu biyobozunur filmler, özellikle somon ambalajlamada lipid oksidasyonuna karşı koruma sağlama potansiyeline sahiptir [90,95].

Ayrıca, araştırmacılar termoplastik mısır nişastası (TPS) ve kitosan (TPC) karışımlarını ekstrüzyon yoluyla başarıyla hazırlamış ve ambalaj endüstrisinde potansiyel uygulamalara yönelik daha termal olarak kararlı filmler üretmişlerdir [95-97]. Pirinç ve mısır gibi maddeler, biyolojik olarak parçalanabilen filmlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan diğer hammaddelerdir [98]. Lopez ve arkadaşları [99], termo-sıkıştırılmış TPS filmlerine talk nanopartikülleri eklenerek kompozit filmlerin mekanik özellikleri, oksijen geçirgenliği, su buharı geçirgenliği ve termo-sızdırmazlık kapasitesini incelemiş, TPC'ye (%3) talk eklenmesiyle su buharı ve oksijen geçirgenliğini azalttığını ortaya koymuştur [99].

Kotnis ve arkadaşları, biyobozunur plastik alternatifleri hazırlamak için nişastanın %25'ini biyopolimer türü olan PHBV ile karıştırarak bir çalışma gerçekleştirmişlerdir [76]. Elde edilen ürünün maliyeti, PHBV oranının ve hammaddenin birim fiyatının yüksek olmasının yanında, karışımın mekanik dayanım özellikleri açısından incelendiğinde nişasta ilavesiyle büyük ölçüde azaldığı görülmüştür. Krishnan ve Narayan, polikaprolakton (PCL) ile %45'e kadar nişasta karıştırılarak yeni bir bozunabilir biyopolimer çalışmışlardor [77]. Ancak, bu yeni malzeme proseste işlenebilirliğinin kötü olması ve mekanik

mukavemetlerinin düşük olması açısından istenilen performansta elde edilememiştir. Bu sonucun nedeni olarak, PCL'nin erime sıcaklığının 60°C olması ve PCL'nin sıcaklığın 40°C'nin üzerine çıktığında yumuşaması başlıca sorunun sebebi olarak tartışılmıştır.

Son yapılan çalışmalar, nişastanın son derece etkili bir doğal kaynak olduğunu ve nişasta kaynağına ve işleme koşullarına bağlı olarak, çeşitli uygulamalara ve endüstrilere uygun, farklı özelliklere sahip termoplastik malzemelerin üretilebileceğini ortaya koymuştur [88-99].

Erime noktasındaki farklılardan kaynaklanan dezavantajlar, nişasta-biyopolimer karışımlarının uygulama alanlarını büyük ölçüde sınırlamıştır. Film işleme sırasında atmosferik hava koşulları altında yeterince soğuyamaması nedeniyle kristallenme sıcaklığı çok düşük olan biyopolimerler ile nişasta içeren harmanların film şişirme yöntemiyle işlenmesi oldukça zordur. Suyun nişasta temelli malzemelerin stabilitesi üzerindeki etkisi, kullanımlarını sınırlayan başka bir faktördür. Bu durum doğası gereği hidrofilik özelliklere sahip olan biyolojik temelli tüm polimerlerin en büyük sorunudur.

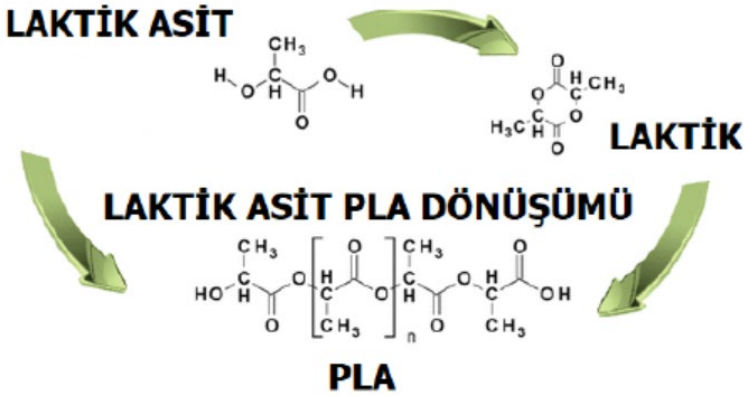
4.1.2 Polilaktik Asit

Polilaktik asit (PLA), son yıllarda doğal biyobozunur özelliği nedeniyle araştırmacıların odak noktası olmuştur. PLA, insan vücudunda hızla hidrolize olabilen bir malzeme olduğundan, 1970'lerden bu yana biyomedikal ve ilaç uygulamalarında kullanılmaktadır. Başlangıçta yüksek maliyetinden dolayı PLA'nın yüksek değerli ürün uygulamaları üzerine odaklanılmıştır. Ancak, yeni üretim teknolojileri sayesinde PLA'nın üretim maliyetinin düşmesi, ambalaj uygulamaları için araştırılmasına yol açmıştır. PLA, özellikleri daha iyi anlaşıldıkça, ambalaj malzemesi olarak yeni fırsatlar açabilecek niteliktedir [100].

Polilaktik Asit (PLA), doğal bir polimer değil, ancak basit şekerlerin fermentasyonu ile üretilebilen laktik asit temelli bir polimerdir. Laktik asit ($CH_3CHOHCOOH$) birçok doğal gıda ve fermente gıdalarda örneğin; yoğurt, ayran, ekşi mayalı ekmekler gibi ürünlerde bulunur. Ticari olarak kimyasal sentez veya fermentasyon yoluyla üretilebilir; ancak günümüzde fermentasyon, ana üretim yöntemi haline gelmiştir. Fermentasyon sürecinde, şeker hammaddeleri, dekstroz (glikoz) gibi kaynaklardan elde edilebileceği gibi, şeker pancarı veya şeker kamışı gibi

kaynaklardan da elde edilebilir. Ayrıca, mısır, mısır likörü, patates kabukları, buğday, pirinç gibi nişastaların fermentasyon yoluyla dönüştürülmesiyle de üretilebilir. Fermentasyon sonucunda elde edilen laktik asit, saflaştırma işlemiyle ayrılır ve bu işlem üretim maliyetinin önemli bir bölümünü oluşturur.

PLA, doğal kaynaklardan elde edilen bir monomer olan laktik asit (LA) içeren sentetik, biyolojik olarak parçalanabilen bir poliesterdir, Şekil 4.3'te kimyasal yapısı gösterilmiştir [101]. PLA, suya karşı dirençlidir, aynı zamanda iyi nem ve yağ direncine sahiptir. 60°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda veya deniz suyundaki mikroorganizmalarla kompostlama yapıldığında tamamen biyolojik olarak parçalanabilir. Hidroliz yoluyla bozunabilir ve bu nedenle laktik asit monomerine geri dönüştürülebilir. Bakteriyel sentezin son ürünü, sonraki polikondenzasyon reaksiyonlarında düşük molekül ağırlıklı poli-(L-laktik asit)'in (PLLA) polimerik formuna dönüştürülebilen laktik asit L-(+)'nin optik bir izomeridir. PLA'nın özellikleri moleküler yapısına, kristalliğine, küresel kristallerin boyutuna, morfolojisine ve polimer zincirlerinin düzenlenme seviyesine bağlıdır. PLA'nın stereokimyasal yapısı onun kristal düzenini belirler. Seçilen senteze, polimerizasyon prosesine bağlı olarak PLA'nın nihai formu tamamen amorf (%50-93 L-laktik asit içeriği ile) veya yarı kristalin (>%93 L-laktik asit içeriği ile) olabilir. PLA homopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı 55°C, erime sıcaklığı ise yaklaşık 175°C'dir. Kontrollü gübreleme koşulları altında malzeme tamamen biyolojik olarak parçalanabilir ve standart plastik işleme teknikleri kullanılarak işlenebilmektedir. Proses özelliklerini geliştirmek için laktit genellikle zıt konfigürasyondaki bir bileşenle kopolimerleştirilir. Bu, poli-(DL-laktit) (PDLLA) olarak adlandırılan, PLA'nın kopolimerize edilmiş bir formunu temsil eder [102,103].



Şekil 4.3 Laktik asitin PLA'ya dönüşümü ve kimyasal yapısı [101]

PLA, polistiren (PS) gibi benzer mekanik özelliklere sahiptir. PLA'dan üretilen filmler doğal olarak sert bir yapıya sahiptirler. Bu, oda sıcaklığında daha yüksek bir cam geçiş sıcaklığına (Tg) sahip olduğundan kaynaklanır ve bu nedenle olefin malzemeleriyle karşılaştırıldığında sert ve camsı bir yapısı vardır. Ayrıca, PLA filminin uzaması sert olduğundan, LDPE gibi malzemelere göre çok daha azdır (%200-300 uzama oranı). Bu iki özellik, bir PLA film balonunu düzeltmeyi zorlaştırır ve filmde kırışıklıkların kalmasına neden olabilir. Bununla birlikte, PLA'nın mekanik özellikleri, moleküler ağırlık, kristallik, kopolimerizasyon ve diğer modifikasyonlar gibi faktörlere bağlı olarak değiştirilebilir. Bu modifikasyonlar, PLA'nın PE, PP veya PVC gibi malzemeleri taklit etmesine olanak tanır.

PLA'nın kullanım alanları arasında yemek servis kapları, alışveriş torbaları, kompost torbaları ve tarım filmleri bulunmaktadır. Ayrıca, berraklığı, yüksek parlaklığı ve sertliği nedeniyle şişeler, yoğurt kapları ve şeker ambalajları gibi geri dönüştürülebilir ve biyolojik olarak parçalanabilen ambalajlar için de uygundur [104]. Ancak, PLA'nın bazı zayıf yönleri vardır. Bu, sertliği, içsel kırılganlığı, düşük kristalleşme oranı ve yüksek maliyeti içerir, bu da büyük ölçekli uygulamalar için bir sınırlama olabilir [105]. Ancak, bu sorunların üstesinden gelmek için yeni yöntemler geliştirilmektedir.

Örneğin, PLA'ya takviye edici inorganik bir malzeme olan bor nitrür (BN) eklemek, PLA'nın özelliklerini önemli ölçüde iyileştirerek elektronik ürünlerin paketlenmesi için daha uygun hale getirebilir. BN, üstün termal iletkenlik ve mekanik özelliklere sahip bir malzemedir. Hazırlanan PLA/BN kompozit malzemesi geliştirilmiş mekanik özelliklere sahiptir ve endüstriyel paketleme için uygundur [106].

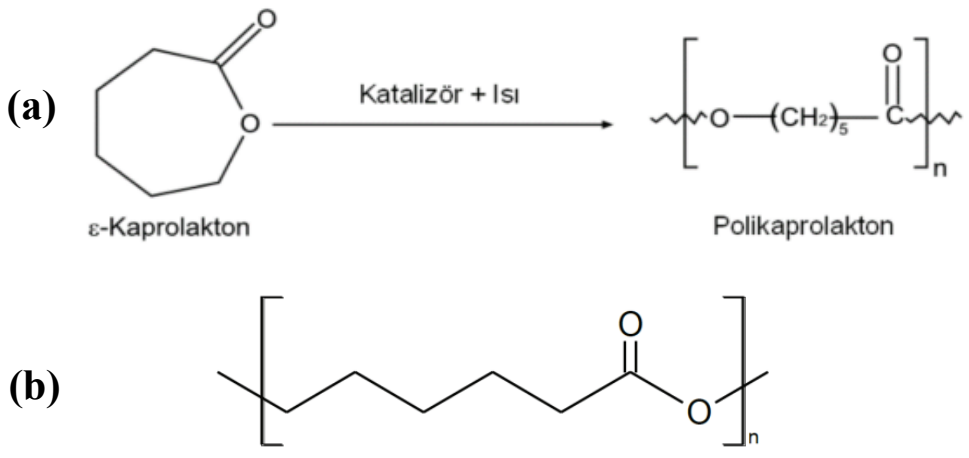
D'Amico ve ekibi, eriyik karıştırma yöntemiyle poli(3-hidroksibutirat) (PHB) ve PLA temelli biyolojik olarak parçalanabilir polimer karışımları hazırladılar. Plastikleştirilmiş PHB/PLA (30/70) ve PHB/PLA (40/60) karışımları, gıda ambalaj filmleri gibi mevcut doğal olmayan ve biyolojik olarak parçalanamayan malzemelere sürdürülebilir alternatifler olma potansiyeline sahiptir [107].

Ayrıca, Fathima ve meslektaşları, polietilen glikol (PEG) gibi bir çapraz bağlayıcı madde ve polivinil alkol (PVA) gibi bir plastikleştirici kullanarak nanokitosanın bir PLA matrisine gömülmesiyle kompozit film geliştirdi. PLA/NCS filmlerinin çekme mukavemeti ve ısıya dayanıklılık özelliklerini etkileyen PLA/NCS ve PEG arasındaki etkileşimler vardı. PLA/NCS kompozit filmleri, taze karideslerin paketlenmesi için kullanılabilir ve bu sayede ürünlerin raf ömrünü uzatabileceğini ortaya koydular [108].

Son olarak, Arrieta ve arkadaşları, kitosan veya kateşin içeren esnek elektrospun PLA-PHB biyokompozitleri geliştirdi. Bu biyokompozitler, tarımsal malç filmleri, gıda ambalajı filmleri gibi biyolojik olarak parçalanabilir film uygulamaları için umut verici malzemelerdir [109].

4.1.3 Polikaprolakton

Poli(ε-kaprolakton) (PCL) tekrarlanan birimi ε-kaprolakton olan nispeten düşük bir erime sıcaklığına (60 °C) ve Tg'ye (-60 °C) sahip olan bir termoplastik alifatik poliesterdir. Şekil 4.4(a)'da ε-kaprolakton'dan polikaprolakton sentezi, Şekil 4.4(b)'de ise polikaprolakton'un yapısı gösterilmiştir [110].



Şekil 4.4 (a) Polikaprolakton sentezi, (b) Polikaprolaktonun yapısı [110]

PCL, yarı kristalin bir alifatik poliester türüdür ve yavaş biyolojik bozunma hızı ile yüksek biyolojik uyumluluğa sahiptir. PCL, ε-kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu ile çeşitli anyonik ve katyonik katalizörlerin varlığında üretilir [111]. Bu özellikleri nedeniyle uzun süreli ilaç salım sistemleri gibi uygulamalar için idealdir. PCL'nin biyolojik bozunma süreci iki aşamada gerçekleşir. İlk olarak, ester bağının hidrolitik bölünmesi gerçekleşir ve ikinci aşamada, hücre içi bozunma sonucunda yapı tarafından atılabilen toksik olmayan metabolitlere dönüşür.

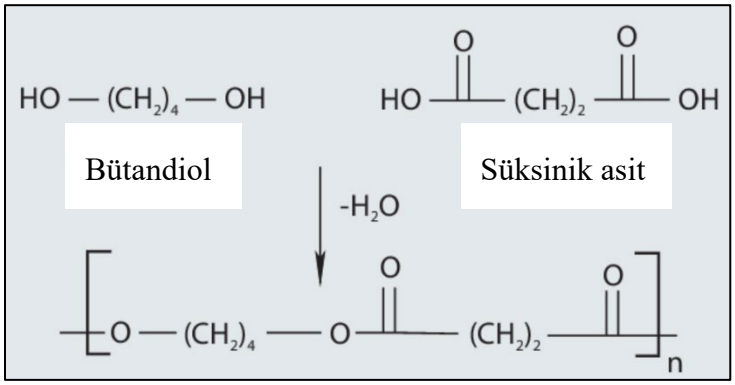
PCL kullanımının ana zorluğu, hidrofobikliği nedeniyle mekanik özelliklerini ve biyouyumluluğunu artırmak amacıyla diğer doğal veya sentetik polimerlerle birleştirilmesi gereken bir özelliğe sahip olmasıdır [111]. Ayrıca, PCL, düşük cam geçiş sıcaklığı (-60 °C) ve düşük erime noktasına (60 °C) sahiptir, bu nedenle doğal antimikrobiyal maddeler için biyolojik olarak parçalanabilir bir matris sunar. Ancak, PCL'nin düşük modülü ve sertliği bazı uygulamalarını sınırlar [112]. Ayrıca, yüksek moleküler ağırlıklı PCL, oksijen bariyeri malzemesi olarak uygun değildir ve maliyet açısından da bazı sınırlamaları bulunmaktadır [113,114].

Ancak, PCL hala gıda ambalajı üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır ve doku mühendisliği alanında yapısal bir malzeme olarak araştırılmaktadır. Örneğin, mikrostatik PCL köpükleri doku rejenerasyonu ve kök hücre nakli için kullanılmaktadır [115]. PCL ayrıca nanoliflerin üretiminde de başarıyla kullanılmıştır [116]. Choi ve ekibi, iskelet kaslarının hücre yenilenmesi için PCL/kollajen nanolifler üreten ilk kişiler arasında yer almıştır [117]. Ayrıca, PCL nanofiberlere periodontal hastalıkların tedavisi için metronidazol benzoatı (MET) dahil edilmiştir [118]. Potrč ve arkadaşları, suda az çözünen maddeleri içeren PCL nanofiberleri geliştirmişlerdir, bu nanofiberlerin uzun süreli ilaç salımını sağladığı sonucuna varılmıştır [119]. Sessini ve arkadaşları, poliester aşılanmış selüloz nanokristallerin eklenmesinin biyolojik olarak parçalanabilen PLA/PCL nanokompozit ambalajların şekil hafızası özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır [120].

4.1.4 Poli(bütilen süksinat)

Poli(bütilen süksinat) (PBS), süksinik asit ile bütandiol arasındaki polikondenzasyon reaksiyonuyla üretilir. Şekil 4.5'te gösterilen bu reaksiyon iki aşamada gerçekleşir. İlk aşamada, diasitler ve dioller arasında esterleşme meydana

gelir. Ardından, yüksek sıcaklık koşulları altında polikondenzasyon gerçekleşerek yüksek molekül ağırlıklı PBS oluşturulur [121].



Şekil 4.5 Süksinik asitin PBS'ye dönüşümü ve kimyasal yapısı [121]

PBS, yüksek kristalleşme oranı ve bu nedenle yüksek kristalin yapısı sayesinde biyolojik bozunma hızı bakımından düşük bir özelliğe sahiptir. Ayrıca, PBS iyi termal stabiliteye ve mükemmel mekanik özelliklere sahiptir. PBS, doğası gereği su ve CO_2 gibi toksik olmayan bileşenlere ayrışır [122].

PBS'nin fiziksel özelliklerini iyileştirmek, uygulama alanlarını genişletmek ve biyolojik olarak parçalanabilirliğini artırmak amacıyla fiziksel karıştırma, kopolimerizasyon veya kompozit oluşturma gibi birçok yaklaşım kullanılmıştır. PBS, mükemmel işlenebilirliğe sahiptir ve geleneksel poliolefin ekipmanları kullanılarak 160-200 °C arasında işlenebilir. Bu nedenle enjeksiyon, ekstrüzyon veya üflemeli kalıplama gibi işlemler için uygundur [123].

PBS'nin uygulama alanları hala birçok alanda genişlemektedir. Ambalaj endüstrisinde PBS, folyolar, torbalar ve gıda ile kozmetik ambalajları gibi ürünlere dönüştürülebilir. Tarım sektöründe, pestisitler ve gübreler için malç folyoları veya kontrollü salınım malzemeleri üretmek için kullanılır. PBS aynı zamanda balıkçılık malzemeleri, ormancılık, inşaat ve malzeme işleme gibi alanlarda da giderek daha fazla kullanılmaktadır. Tıp alanında PBS, biyolojik olarak parçalanabilir ilaç kapsülleri için kullanılabileceği gibi implantlar için de potansiyel sunmaktadır [124].

PTT Public Company Limited (PTT) ve Mitsubishi Chemical Corporation (MCC), yalnızca petrol esaslı PBS değil aynı zamanda biyo esaslı PBS (BioPBS^{TM}) ürünü de üretmektedir. İki plastik türü de aynı özelliklere ve işlenebilirliğe sahiptir; tek farkları kaynak malzemeleridir. BioPBS^{TM}, doğal kaynaklardan (örneğin şeker

kamışı, manyok ve mısır) elde edilen süksinik asit ve 1,4-butandiol kullanılarak üretilir. BioPBS^{TM} ürünleri, yüksek ısıl sıcaklık noktasına ve ısıl yapıştırmada yüksek sızdırmazlık mukavemetine sahiptir. Biyo esaslı PBSA, standart PBS'den daha yüksek oranda amorf bir yapı içerir, daha yapışkandır ve yapışma mukavemeti daha yüksektir. BioPBS^{TM}'nin özellikleri, LDPE'nin özelliklerine benzer niteliktedir.

BioPBS^{TM} için olası ticari uygulamalar arasında kâğıt laminasyonu, çok katmanlı torbalar ve filmler (plastik torbalar, malç filmleri) bulunmaktadır. BioPBS, elma posası (AP) ve üzüm posası (GP) gibi değişik yan ürünlerle birleştirilmiş ve bu karışım eriyik ekstrüzyon-enjeksiyon yoluyla üretilmiştir. Her iki yan ürün de dolgu malzemesi olarak kullanılabilir ve biyo-esaslı kompozit karışımındaki polimer miktarını azaltmak için kullanılabilir. Sonuçlar, GP ve AP'nin yüksek konsantrasyonlarda bir polimer matrisine başarılı bir şekilde dahil edilebileceğini ve mekanik ile termo-mekanik özelliklerini geliştirebileceğini göstermiştir. Bu sayede hazırlanan BioPBS esaslı kompozitler, tek kullanımlık veya sürdürülebilir biyolojik olarak parçalanabilir uygulamaların üretiminde kullanılabilecek potansiyele sahiptir [125,126].

Kumar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada PBS'nin ambalaj uygulamalarındaki rolü incelenmiştir. PBS'nin PLA ve PBAT gibi farklı polimerlerle karıştırılarak ambalaj malzemelerinin özelliklerinin nasıl geliştirilebileceği tartışılmıştır [127]. Muller ve arkadaşları PBS nanokompozitlerinin ambalaj endüstrisindeki potansiyelini incelemiş ve Nanomalzemelerin PBS ile birleştirilmesinin ambalaj malzemelerinin mekanik özelliklerini ve bariyer performansını artırılabileceğini ortaya koymuştur [128]. Nofar ve arkadaşları, gıda ambalajları için PBS nanokompozitlerinin farklı nanomalzemelerin (örneğin, nanokil, nanoselüloz) PBS ile birleştirilmesinin ambalaj malzemelerinin bariyer özelliklerini ve dayanıklılığını artırdığını ispatlamıştır [129].

4.1.5 Poli(bütilen adipat tereftalat)

Poli(bütilen adipat-co-tereftalat) (PBAT), tamamen parçalanabilen bir alifatik-aromatik kopoliester olup [130] 1,4-bütandiol, dimetil tereftalat (DMT) (veya tereftalik asit) ve adipik asidin eriyik polikondenzasyonu ile hazırlanan ve

tetrabütil- ortotitanat (TBOT) ile katalizlenen, bütilen adipat ve tereftalatın rastgele bir kopolimeridir [131]. Sentezi aşağıda sıralanan adımları takip eder ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir [132]:

1. Adipik asit ve 1,4-bütandiol, polimerize olarak bütilen adipat (ve su) oluştururlar.
2. DMT ve 1,4-bütandiol ayrıca reaksiyona girerek bütilen tereftalat (ve metanol) oluştururlar.
3. Bu iki poliester daha sonra TBOT katalizörlüğünde trans esterifikasyon reaksiyonuna girerek PBAT'ı oluştururlar.



Şekil 4.6 PBAT'ın sentezi ve kimyasal yapısı [132]

PBAT'ın alifatik ve aromatik gruplarının blok dağılımında ve zincir uzunluklarında bir kontrol olmadığı için oluşan kopolimer rastgele bir kopolimerdir [131].

PBAT, yüksek elastikiyet, aşınma ve kırılma direnci, su ve yağa karşı dayanıklılık ve kompostlama koşullarında tam biyobozunabilme gibi önemli özelliklere sahiptir, ancak su buharı, oksijen ve karbondioksit gibi gazlara karşı düşük bariyer özellikleri sergiler [130].

PBAT biyopolimerinin en temel kimyasal özelliklerinden biri biyolojik parçalanabilirliğidir. PBAT, kompost ortamında veya toprakta birkaç hafta içinde

herhangi bir kalıntı bırakmadan kolayca ayrışabilmektedir [133]. Uluslararası Organic Waster System (OWS) örgütü, PBAT için EN 13432 ve ASTM D6400 standartlarına göre bir kompostlanabilirlik test programı yürütmüştür. Sonuçlar, PBAT'ın malzeme özellikleri, biyolojik parçalanma, bozunma ve bu spesifikasyonda açıklanan kompost kalitesini değerlendirme kriterlerini karşıladığını göstermiştir, bu da özellikle gıda ambalaj endüstrisinde çeşitli uygulamalar için alternatif çalışmalarını artırmıştır.

Biyobozunabilirlik özelliği, alifatik olan bütilen adipat grubunun özelliğine dayanırken, stabilite ve mekanik özellikler, aromatik olan tereftalat grubuna bağlıdır. PBAT'ın bozunması, doğal ortamda bulunan bakteri, mantar ve algler tarafından enzimatik veya enzimatik olmayan (örneğin, termal bozunma, kimyasal hidroliz) iki ana yol üzerinden gerçekleşebilir. Belirli enzimlerin olmadığı durumlarda, PBAT'ın bozunması rastgele gerçekleşir ve öncelikle mikroorganizmalar tarafından kolayca hidrolize edilen ester bağlarının polimer zincirlerinde odaklanır, polimeri mikroorganizmaların enerji kaynağı olarak kullanabileceği daha küçük moleküllere parçalar. PBAT'ın biyolojik parçalanma hızı sıcaklık, nem ve mikroorganizma türü gibi çeşitli faktörlerden etkilenir. Ayrıca, PBAT'ın kimyasal özellikleri de doğrudan biyolojik parçalanma hızını etkiler; moleküler ağırlık ve kristalinlik derecesi, bozunma hızıyla ters orantılıdır.

Alifatik-aromatik poliesterlerde, zincirdeki aromatik asit genellikle %49'un altındadır. Bu nedenle, poliesterlerin biyobozunma yüzdesi, aromatik grupların miktarına bağlı olarak önemli ölçüde değişir. Örneğin, PBAT gibi aromatik grupların molar yüzdesi %42 ise, kompost ortamında aerobik koşullarda sadece 12 hafta gibi kısa bir sürede tamamen biyobozunabilir. Ancak aromatik grupların molar yüzdesi %51'e çıktığında, biyobozunma miktarı %40 oranında azalmaktadır [134].

PBAT'ın bir diğer önemli özelliği termal stabilite ve kristalliliğidir. Diferansiyel taramalı kalorimetri sonuçlarına göre, PBAT, yaklaşık 125 °C civarında geniş bir tepeye (erime sıcaklığı) sahip olup dar bir tepe noktasında kristallenme piki görülmektedir. Ek olarak, TGA termogramından elde edilen %5 ağırlık kaybı sıcaklığı, PBAT'ın 350°C'nin üzerine kadar dayanabildiğine olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, PBAT iyi işleme stabilitesine sahiptir ve enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon ve şişirme gibi çeşitli tekniklerle işlenebilmektedir. PBAT

aynı zamanda yüksek kimyasal dirence sahiptir ve su, alkol ve hidrokarbonlar gibi birçok yaygın çözücüye dayanıklıdır. Ancak, asitler ve bazlar tarafından kolayca bozunabilmektedir. Saf PBAT'ın fiziksel özellikleri bu malzeme için tüketicilerin kabul kriterlerini karşılamadığından ve geleneksel plastiklere kıyasla üretim maliyetleri yüksek ve mekanik özellikleri düşük olduğundan, PBAT pazarının büyümesi fiziksel özellikleri iyileştirerek ve maliyeti düşürerek ancak mümkün olabilmektedir. Bu nedenle, nişasta vb. takviye gibi düşük maliyetli malzemelerin kullanımı, sınırlamaları iyileştirmek için proaktif bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir. PBAT, mekanik ve termal özellikleri iyileştirmek için PLA ve polihidroksi alkanoatlar (PHA) gibi diğer biyolojik olarak parçalanabilir polimerlerle karıştırılabilmektedir.

4.2 Biyopolimer Karışımları ve Özelliklerini Belirleyen Faktörler

Mevcut malzemelerin biyobozunurluğunu artırmak veya yeni biyobozunur malzemeler geliştirmek amacıyla, bir veya daha fazla biyobozunur malzemenin diğer malzemelerle karıştırılması en yaygın strateji olarak kullanılmaktadır. Genellikle, eriyik oluşturarak karıştırma, değiştirilmiş performanslara sahip yeni malzemeler oluşturmanın ekonomik ve uygun bir yoludur bu nedenle endüstriler tarafından tercih edilen yöntemdir. Biyopolimer karışımlarının fiziksel ve mekanik özelliklerini daha iyi anlama çabaları yeni prensipler geliştirmiş ve araştırma için yeni fırsatlar ortaya koymuştur. Biyopolimer karışımlarının performansını büyük ölçüde belirleyen üç ana faktör, morfoloji, karışabilirlik ve uyumluluktur. Biyopolimer karışımlarının performansı, genellikle morfoloji, karışabilirlik ve uyumluluk gibi faktörlere büyük ölçüde bağımlı olduğundan, bu üç faktörü polimer karışım sistemlerinde anlama yönelik birçok çaba sarf edilmiştir. Genellikle, biyopolimerlerin birbirleriyle karıştırılması, film şişirme veya döküm filmleme tekniği kullanılarak gerçekleştirilir ve bu işlem, bir çift vida ekstrüder makinesi ile ekstrüzyon öncesinde yapılır. Bu teknikte karıştırma yapılırken, karıştırılan elementlerin dışında, öncüler arasındaki uyumluluğu artırmak için kullanılan bir üçüncü element olan uyumlaştırıcı da kullanılır [135].

Ticari ve mühendislik polimerleri gibi, çoğu biyopolimer çifti sadece kısmen karışabilir, bu nedenle heterojen bir yapıya sahip karışımlar oluşturur. Partikül dolgulu polimerler, lif takviyeli kompozitler ve karışımlar dahil tüm heterojen

polimer sistemlerinin özellikleri dört faktör tarafından belirlenir: bileşen özellikleri, kompozisyon, yapı ve etkileşimler. Biyopolimerler arasındaki etkileşimler, diğer heterojen polimer malzemelerine göre karışımlarda daha önemlidir, çünkü bu etkileşimler fazların birbirine karışabilirliğini, karıştırma sırasında oluşan ara yüzeyin kalınlığını ve özelliklerini, karışımın yapısını belirler. Bu nedenle, etkileşimlerin nicel karakterizasyonu, karışım özelliklerinin tahmininde olduğu kadar uyumlaştırmada da son derece önemlidir.

4.2.1 Karışabilirlik ve Uyumluluk

Polimer karışımlarının birçoğunun termodinamik olarak karışabilir olmadığı bulunmuştur. Bu nedenle, polimer karışımlarının karışabilirliğine odaklanan ve yapısını anlamak üzere çok fazla araştırma yapılmıştır. Karışabilirlik (miscibility), polimer karışımlarında fazların sayısını tanımlayan termodinamik bir terimdir. Karışabilirlik derecesine göre, polimer karışımları tamamen karışabilir karışım, kısmen karışabilir karışım ve tamamen karışmaz karışım olarak sınıflandırılabilir. Camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve morfoloji (örneğin homojen ve heterojen) karışım bileşenlerinin karışabilirlik seviyesini ayırt etmek için kullanılabilir. Örneğin, tamamen karışabilir olan iki bileşenin karıştırılmasıyla oluşturulan karışımlar, homojen morfolojiye sahip tek bir Tg'ye sahiptir. Kısmen karışabilir karışımlar, bir bileşenin Tg değerini diğerine doğru kaydırma eğilimindedir. Bu karışımlar, her bir fazın/bileşenin bir kısmının tamamen diğerinde çözünmüş olduğu ince/homojen bir faz morfolojisine sahiptir. Diğer yandan, termodinamik olarak karışmayan karışımlar, büyük boyutlu içerme fazı, bileşenler arasındaki zayıf arayüz reaksiyonları/yapışma ve karıştırılan bileşenlere bakılmaksızın iki ayırt edilebilir Tg'ye sahip heterojen bir morfoloji sergiler [136].

Uyumlaştırma (compatibility), tamamen karışma sağlanamayan karışımlarda farklı yapılarının karışabilirlik özelliklerini artırmak için özellikle polimer karışımlarında yaygın kullanılan ve bileşenler arasındaki arayüzey gerilimini düzenlemek için tercih edilen bir yöntemdir. Uyumlaştırma sonrasında, tam karışma sağlanamayan karışımda küçük faz bölgelerinden oluşan morfolojiye dönüşmesi sağlanır ve polimer karışımının mekanik, ısıl ve kimyasal özellikleri temelinde performansını artırmaya yardımcı olur. Uyumlaştırıcı, karıştırılan bileşenler arasındaki adezyonu iyileştirerek bir fazdan diğerine daha iyi stres iletimini kolaylaştırabilir. Karıştırılan bileşenler arasındaki etkili stres iletimi olduğunda, elde edilen karışımların

performansı artar. Termodinamik olarak karışmaz polimerlerin karışımları, genellikle ex-situ/reaktif olmayan ve in-situ/reaktif uyumlaştırma metotları ile uyumlaştırılır.

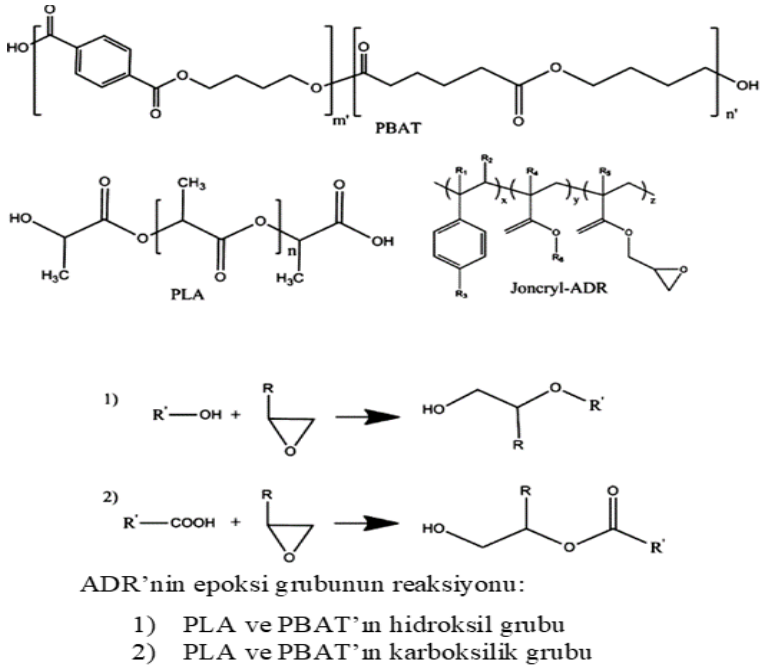
4.2.1.1 Düşük Molekül Ağırlıklı Bileşenler ile Uyumlaştırma

Düşük molekül ağırlıklı bileşenler ile uyumlaştırma stratejisi, polimer karışımlarını uyumlu hale getirmek için tek bir adımdan oluşan bir süreci içerir. Bu uyumlaştırma stratejisi, eklenen reaktif kimyasalların konsantrasyonunun (genellikle %0.1 ile %3 arasında) görece düşük olması nedeniyle ekonomik ve çevresel avantajlara sahiptir. Düşük moleküler ağırlıklı uyumlaştırıcılar, erimiş polimer içinde ve kısa bir işleme süresi içinde eritme karıştırma sırasında homojen bir şekilde dağıtılabilmektedir. Bu nedenle, düşük moleküler ağırlıklı reaktif bileşenler, erimiş karışımlara eklenerek karışım bileşenleri ile reaksiyona girerek yerinde kopolimerler oluşturmak üzere eklenmektedir. Aynı zamanda, oluşturulan kopolimerler, birbiri ile uyumlu olmayan karışımdaki bileşen fazlarını birleştirebilir. Bu tür bir uyumlaştırma yöntemi, izosiyanatlar, peroksit, zincir uzatıcılar, glikidil metakrilat, trans-esterleşme katalisti, polietilen glikol (PEG) ve maleik anhidrit (MA) gibi düşük moleküler ağırlıklı bileşenler içermesi nedeniyle birçok araştırmacı tarafından yaygın bir şekilde incelenmiştir [136-140]. Bu stratejinin başlıca dezavantajı, polimer karışımlarıyla, eklenen düşük moleküler ağırlıklı reaktif kimyasallar arasındaki viskozite farklılığıdır. Bu işlemdeki zorluk, yüksek viskoziteli polimerlere düşük viskoziteli reaktif kimyasalın az bir miktarını homojen bir şekilde karıştırmaktır. Bu reaktif süreç sırasında, bazı kimyasallar, operatör için güvenli olmayan zararlı uçucu maddeleri üretmek üzere reaksiyona girebilir. Biyobozunur polimer karışımlarının yerinde uyumlaştırılmasında(in-situ) zincir uzatıcı, peroksit ve polietilen glikol (PEG) reaktif ajanların etkisi, bu tez çalışmasında incelenmiştir.

- **Zincir Uzatıcının Uyumlaştırıcı Olarak Eklenmesi**

Genellikle, zincir uzatıcılar (chain extender) düşük molekül ağırlıklı çok fonksiyonlu bileşiklerdir. Zincir uzatıcıların genellikle çok fonksiyonlu olmaları ve termal stabiliteye sahip olmaları avantajlıdır. Zincir uzatma reaksiyonu genellikle, zincir uzatıcının reaktif fonksiyonel grupları ile polimer zincir uçları arasında gerçekleşir. Normal eritme işleme süresi, zincir uzatma reaksiyonunu tamamlamak

için yeterli olduğundan, bu yöntem polimer karışımlarının endüstriyel ölçekte reaktif uyumlulaştırılması için daha tercih edilebilirdir. Zincir uzatıcılarla polimerlerin eritme işlemi sırasında, zincir uzatıcılar işleme sırasında kırılan polimer zincirlerini yeniden bağlayarak polimerlerin moleküler ağırlığını koruyabilir veya artırabilir. Zincir uzatma sonrasında artan moleküler ağırlık, elde edilen polimerlerin mekanik performansını ve termal stabilitesini artırabilir. MFI değeri, enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon gibi belirli işlemler için özellikle önemlidir. Zincir uzatıcı reaksiyonuna ek olarak, zincir uzatıcı polimer içinde çapraz bağ oluşturabilir ve eritme işlemi sırasında polimerde zincir dallanması meydana getirebilir. Joncryl®, termodinamik olarak karışmayan biyobozunur polimer karışımlarını uyumlaştırmak için başarıyla kullanılan bir zincir uzatıcı ajandır. Joncryl®, polimerlerin hidroksil ve/veya karboksil grupları ile reaksiyon verebilen çoklu epoksi gruplarından oluşur. Poliester karışım sistemlerinde, Joncryl, poliester yapılı polimerlerin karboksil grubunda hidrojen yerine bağlanarak doğrusal olmayan kopolimerler oluşturabilir. Joncryl® eklenmesi sonucunda oluşturulan kopolimer, karışmayan karışımlarda uyumlaştırıcı olarak işlev görebilir ve zincir dallanması yaparak çapraz bağ oluşturma potansiyeline sahiptir [137]. PLA/PBAT karışımında, Joncryl®'in reaksiyon mekanizması Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 Joncryl®-ADR'nin PLA/PBAT yapısı üzerindeki çalışma mekanizması [137]

Farklı Joncryl® konsantrasyonlarına sahip PLA/PBAT karışımı biyopolimerler, zincir uzatıcı varlığında PLA-*b*-PBAT kopolimer oluşumuna bağlı olarak geliştirilmiş uyumluluk göstermektedir.

Arruda ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [137], şişirme yöntemiyle elde edilmiş PLA/PBAT film karışımının performansı üzerinde %0,3 ve %0,6 ağırlık oranlarındaki zincir uzatıcı/uyumlaştırıcı (Joncryl®-ADR 4368-C) ekleyerek yapı üzerindeki etkileri incelendi. Bu ilave ile değişen morfolojisinin karışımın performansını büyük ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Çalışmada, zincir uzatıcı olmadan ve zincir uzatıcı ile PLA/PBAT karışım morfolojisi, makine yönünde (MD) ölçümler yapılarak incelenmiş olup, zincir uzatıcı olmadan PLA/PBAT (%60 PLA) filminde, iyi dağılmamış morfolojinin oluştuğu gözlendi. Joncryl®'in PLA/PBAT karışımına eklenmesinden sonra, morfolojide belirgin iyileşme olup mekanik ölçümlerle ispatlanmıştır. Fazlar arasındaki iyileştirilmiş uyumluluk, düşük viskozite oranı (<1) ve morfolojik değişiklikler, zincir uzatıcı ile PLA/PBAT karışımlarının mekanik özelliklerinin iyileşmesini sağlamıştır.

Ojijo ve diğerleri [138] tarafından yapılan çalışmaya göre, Joncryl zincir uzatıcı ile PLA/PBS karışımının uyumluluğunun arttığı ortaya konmuştur. Polimer ile Joncryl® arasındaki reaksiyon, Joncryl® epoksi grup bantlarının 843 ve 907 cm^{-1}'de FT-IR (Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopi) analizinde kaybolması ile doğrulanmıştır. Joncryl varlığında, PLA/PBS (%60 PBS) karışımlarının darbe dayanımını (9.8'den 34.7 kJ/m^2'ye) ve kopma uzaması da (yaklaşık %100'den %200'e) artırılarak yapı uyumlaştırılmıştır.

- **Peroksit Gruplarının Uyumlaştırıcı Olarak Eklenmesi**

Düşük moleküler ağırlıklı uyumlaştırıcılar arasında, peroksitler biyobozunur polimer karışımlarının özelliklerini iyileştirmek için kullanılan uyumlaştırıcılardan biridir. Polimerler peroksitlerle eritildiğinde karmaşık reaksiyonlara dayanarak, kopolimer oluşumu, çapraz bağlanma ve hidrojen soyutlama reaksiyonlarıyla dallanma meydana getirebilirler. Oluşan kopolimer, karışık polimerlerin yüzey enerji değeri arasında bir değere sahip olur. Bu nedenle, kopolimer, erimiş polimerin birleşmesini önleyerek daha küçük boyutlu bir faz oluşturabilir ve karışık polimerlerin arayüzeyinde lokalize olabilmektedir. Peroksitlerin polimerde antioksidan/stabilizatör olarak FDA tarafından onaylandığından dolayı, Peroxide

varlığında uyumlaştırılmış karışım, endirekt gıda temas uygulamalarında kullanılabilir [135]. Yapılan çalışmalarda, Dikümil peroksit (DCP), 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperoksi)hekzan ve benzoil peroksit gibi başlatıcılar, biyobozunur polimer karışımlarını uyumlaştırmak için kullanılmıştır. Örneğin, Ma ve arkadaşları [139] tarafından yapılan çalışmada, değişen DCP konsantrasyonları ile PHBV/PBS ve PHB/PBS karışımları reaktif olarak uyumlaştırılmıştır. Çapraz bağlanmanın yanı sıra, harman bileşenlerin arayüzeyinde oluşan PHBV-*b*-PBS kopolimer, PHBV ve PBS arasındaki uyumluluğun artmasını sağlamıştır. Peroksit ile in situ uyumlaştırma öncesi ve sonrası morfolojik değişiklikleri gözlemlemek için bir dizi analiz yapılmıştır.

Uyumlaştırıcı kullanılan PHBV/PBS ve PHB/PBS karışımları, saf karışımlarına kıyasla mekanik performansta iyileşme göstermiştir. %80/20 (ağırlıkça) PHBV/PBS karışımının kırılma uzaması, ağırlıkça %0.5 DCP'nin eklenmesinden sonra %8'den %400'e çıkarılabilmiştir. Ancak, uyumlaştırıcı ihtiva edilmiş PHBV/PBS karışımlarının darbe dayanımında belirgin bir iyileşme olmadığı tespit edilmiştir. Bu durum, bu uyumlaştırıcının her yapı için etkili olmadığı sonucunu ortaya koymuştur.

Ma ve ekibi [140], bir başka çalışmada PLA'nın dayanıklılığı artırmak için %20 ağırlık oranında PBAT ile karıştırmayı denemiştir. Bu karışımın kopma uzaması yaklaşık %200 seviyesindeyken, darbe dayanımında belirgin bir iyileşme olmadığı gözlemlenmiştir (60 J/m). Bu düşüş, optimal miktarda DCP konsantrasyonu (%0.5 ağırlıkça) ihtivası ile düzeltilebilmiştir.

- **Uyumlaştırıcı Olarak Polietilen Glikol (PEG) Eklenmesi**

Polietilen Glikol (PEG), biyolojik uyumluluğa sahip, hidrofil ve kontaminasyona karşı direnç gösteren bir bileşiktir. PEG'in eklenmesi, uyumluluğu, mekanik özellikleri (çekme ve uzama dayanımı) ve termal stabiliteyi artırmak gibi işlevlere sahiptir. Ayrıca, PEG'in hidrofil yapısından dolayı biyoplastikleri hızlı bir şekilde parçalayabilme özelliği de vardır. Gliserol gibi diğer plastikleştiricilerle karşılaştırıldığında, PEG 400, elastik ve güçlü biyoplastikler üretme avantajına sahiptir ve biyoplastikler üzerindeki gerilme değerini artırabilmektedir [141].

PLA esaslı kompozitlerin plastisitesini ve karışabilirliğini geliştirmek için PEG genellikle plastikleştirici olarak uygulanmaktadır [141]. PEG'in plastikleştirme

etkisi moleküler ağırlığına bağlıdır [142–145]. Baiardo ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [144], düşük moleküler ağırlığa sahip PEG'in uygulanmasının, PLA matrix'in uyumluluğunun ve plastisitesinin geliştirilmesini büyük ölçüde teşvik ettiği görülmektedir. Kim ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [146], molekül ağırlığı 8000'in altında olan PEG kullanıldığında polimer zincirlerinin konformasyonunun değiştiği tespit edilmiştir.

5
PBAT ESASLI BİYOPOLİMER KOMPOZİTLERİ

5.1 PBAT Esaslı Biyopolimer Karışımlarından Hazırlanan Filmler

PBAT, Bölüm 4 içerisinde detayları verilen çeşitli poliester esaslı biyopolimerler arasında, yüksek esneklik, biyolojik uyumluluk ve iyi işlenebilirlik gibi öne çıkan özellikleriyle fosil esaslı ambalaj filmlerine alternatif geliştirilebilmek amacıyla birçok araştırmacı tarafından çalışılmaktadır.

PBAT diğer biyopolimerlere göre, yüksek esnekliği sayesinde aktif gıda ambalajı uygulamaları için uygundur. PBAT esaslı ambalaj filmlerinin performansı, LDPE ambalaj filmleri gibi yaygın olarak kullanılan plastik filmlerle benzerdir. PBAT esaslı filmlerin mekanik dayanıklılığı, diğer biyopolimerlere kıyasla düşük, bariyer özellikleri ise geleneksel plastiklere göre zayıftır. Ayrıca, PBAT filmleri ambalaj sırasında gıda raf ömrünü artırmak için gerekli olan işlevsel özelliklere sahip olmaması nedeniyle, filmin fiziksel özelliklerini iyileştirmek için dolgu maddeleri eklenmesi sıklıkla üzerine çalışılan konulardandır. PBAT esaslı filmlerin fiziksel ve fonksiyonel özelliklerini, termoplastik nişasta, selüloz nanofiber veya polilaktik asit, PHA gibi diğer polimerlerle karıştırılarak veya bazı biyoaktif bileşenler eklenerek iyileştirilebilir.

PBAT esaslı filmler, çözelti döküm, kalıplama, film şişirme ekstrüzyonu ve sıcak presleme yöntemleriyle üretilmektedir. PBAT biyopolimerinin öne çıkan özellikleri nedeniyle film yapıları üzerine yapılan araştırmalara örnekler olarak: Sangroniz ve ekibi, paketleme uygulamaları için PBAT/PHAE karışımlarını inceledi ve bu karışımların birbirleriyle iyi uyumlu, karışmayan karışımlar olduğunu bulmuşlardır. Bu karışımların ambalaj uygulamalarında nasıl performans gösterdiğini değerlendirmek için mekanik özellikler, su buharı ve karbon dioksit geçirgenliği gibi faktörler ölçülmüştür [130]. Karışımların kısmi karışabilirliği göz önüne alındığında, matrise uyumlu davranış sergilediği gösterilmiştir. Su buharı ve karbon dioksit geçirgenliği incelenmiş, özellikle karbondioksit için PHAE eklenmesiyle %30 oranında azalma olduğu ortaya konmuştur.

Tavares ve arkadaşları, ekstrüzyon yöntemiyle üretilen PBAT-kraft lignin (KL) karışım filmleri üzerine çalıştılar. PBAT-KL karışım filmleri daha sonra polietilen katmanlarla lamine edilerek çok katmanlı kompozitler elde edildi [18]. PBAT-KL, endüstriyel atıkların geri dönüşümü, mekanik özelliklerin artırılması, esneklik ve soyulma direnci gibi avantajları bir araya getirerek gıda ambalajlarında kullanılabilecek potansiyel bir çözüm sunmaktadır.

Pal ve arkadaşları tarafından PHBV/PBAT (40/60) karışımının oksijen geçirgenliği kil ilavesi yapılarak incelenmiştir. %1.2 ağırlıkça nanokil ilavesi ile ~570'ten ~120 cc.mil/m^2-gün-atm'ye düşerek (%78.9 azalma) ve su geçirgenliği, 338'den 103 g.mil/m^2-gün-kPa değerine düşerek (%69.5 azalma) iyileşme gözlemlenmiştir [147].

Hongdilokkul ve ekibi PBAT/PLA (20/80) harmanı oluşturarak çift vidalı ekstrüder yöntemiyle film üretmiştir. Film harmanının içerisine ağırlıkça 0.002 ve 0.02 % oranında uyumlaştırıcı olarak Perkadox ilavesi yapılmıştır. Test sonuçlarına göre, 0.02% Perkadox kullanımında daha yüksek kopma uzaması sağlandığı raporlanmıştır [148].

Gu ve arkadaşları ise PLA/PBAT eriyiklerinin lineer ve lineer olmayan kayma reolojik davranışları, gelişmiş bir reoloji genişletilmiş sistemi ile incelemiştir. %100 PLA filminden başlayarak %70 PLA ve %30 PBAT karışım oranlarında çift vidalı filmler üretmiştir. Sonuçlar, PLA/PBAT eriyiklerinin lineer viskoelastik sınırlarının saf PLA eriyiğine göre daha küçük olduğunu ortaya koymuştur [149].

Klinmalai ve ekibi ise PLA/PBAT (70/30) harmanında plastikleştirici olarak carvacrol kullanmıştır. Carvacrol kullanımı, PLA'nın işleme sıcaklığında düşüş sağlayarak PBAT içerisinde daha iyi dağılım sağlamış olup polimer-polimer ve polimer-carvacrol karbonil (C=O) etkileşimini sağlayarak daha homojen mikro yapı oluşumu raporlanmıştır. Carvacrol ilavesiyle PLA kristalinite derecesi arttırdığı için oksijen ve su buharı geçirgenliği düşmüş ve ambalaj filmine carvacrol ilavesi fungal büyümeyi azalttığı için ekmek ve tereyağlı kek ambalajının raf ömrü 2 ve 3 kat arttığı raporlanmıştır [150].

Su ve arkadaşları %10 başlangıç oranından %90 yükleme seviyesine kadar PBAT/PLA karışımlarını hazırlamışlar ve film yapıları üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. PLA içeriği (10-40 ağırlık%), blown filmlerin çekme dayanımında

TD yönünde azalma eğilimindeyken MD yönünde artma eğiliminde olduğu raporlanmıştır, ancak kopma uzamasında %30 oranında belirgin bir artış gözlemlenmiştir [151].

Phattarateera ve arkadaşları bir farklı çalışmada ise PBAT esaslı biyopolimeri 2 farklı biyopolimerle daha karıştırarak PBAT/TPS/PLA harmanlarını çift vidalı ekstrüderde oluşturmuştur. Karışım oranları %50 PBAT / %50 TPS ile başlayarak %5, 10, 15 oranlarında PLA ilave edilerek hazırlanmıştır. Elde edilen ölçümlere göre, çekme dayanımı ve elastikiyet modülü PLA bileşeninin eklenmesiyle artarken, kopma uzamasında düşüş görülmüştür [152].

Tablo 5.1'de PBAT esaslı karışımlardan hazırlanan biyopolimer filmlerin diğer literatür incelemeleri bulunmaktadır.

Tablo 5.1 PBAT esaslı karışımlardan hazırlanan biyopolimer filmlerin literatür incelemeleri

Biyopolimer	Dolgu Malzemesi	Özellikler	Referans
PBAT	Çinko oksit (1, 3, 5, 10%)	Filmin mekanik dayanıklılığı (%10), oksijen geçirgenliği (%30), yüksek şeffaflık ve daha iyi termal stabilite (~20 °C) elde edildi, ayrıca güçlü antimikrobiyal aktivite raporlanmıştır.	[153]
PBAT/Nişasta	Selüloz	Filmin mekanik özelliklerinde önemli bir iyileşme (%30-40), su direncinde, hidrofobisitede (%20), su buharı bariyerinde (%20) ve oksijen bariyer özelliklerinde (%90) artış görülmüştür.	[154]
PBAT/PLA	Üzüm çekirdeği özü (3, 5, 7 %)	Geliştirilmiş UV ışığı bariyeri (2 kat), mekanik dayanıklılık (25 %) ve L. monocytogenes'e karşı güçlü antibakteriyel aktivite elde edilmiştir.	[155]
PBAT/PLA	Kil	Filmin mekanik dayanıklılığı, rijitliği ve esnekliğindeki iyileşme, daha iyi bozunma elde edilmiştir.	[156]
PBAT/ PLA	Cardanol yağı (1, 3, 5 %)	Su buharı bariyer özellikler iyileşmiş ve oksijen bariyer özelliği düşmüştür. Mekanik dayanıklılık 2 kat düşerken, esneklik %30 artırılmıştır. E. coli ve S. aureus'a karşı güçlü antibakteriyel aktivite elde edilmiştir.	[157]
PBAT/ PLA	Zincir uzatıcı	Filmin ısıl kaynak dayanımı ve esnekliği artarken, çekme mukavemeti ve sertlikte düşüş görülmüştür.	[158]
PBAT/PBS	-	Sertlik artmış, esneklik azalmıştır. Nem ve gaz bariyer performansında 2.5 kat ve 4.5 kat iyileşme görülmüştür.	[159]
PBAT/PHBV	Babassu (1, 3 %)	Filmin termal özelliklerinde iyileşme, ancak mekanik özelliklerde azalma görülmüştür.	[160]
PBAT/PHBV	Kil (0.6, 1.2, 1.8 %)	Su buharı ve oksijen bariyer özelliklerinde sırasıyla ~70 ve ~80 % iyileşme. Ayrıca, filmin mekanik dayanıklılığında ve esnekliğinde iyileşme görülmüştür.	[147]

5.2. Biyonanokompozitler Hakkında Genel Bilgi

5.2.1 Polimer Nanokompozitler ve Bileşenleri

Polimer nanokompozitler, polimerik bir malzeme ile güçlendirici nanometre ölçeğinde malzemelerden (nanoparçacıklar) oluşur. Nanoparçacığın en az bir boyutu nanometre ölçeğindedir. Literatürde en yaygın kullanılan nanoparçacıklar arasında nanokil (katmanlı silikatlar), karbon nanofiberler, nanosilika, nanotitanyum oksit ve karbon nanotüpler bulunmaktadır. Tablo 5.2, nanoparçacıkların polimer matrise eklenmesi durumunda ortaya çıkan çeşitli avantajları ve dezavantajları göstermektedir. Genel olarak, polimer nanokompozitler mekanik özelliklerde, gaz bariyer özelliklerinde, termal stabilitede, yangın direncinde, aşınma direncinde ve yapısal stabilitede dikkate değer iyileştirmeler sergiler. Tüm bu avantajlar, malzemenin yoğunluğunu artırmadan elde edilir. Dağılım zorlukları ve optik etkiler, nanokompozit sistemlerde en yaygın dezavantajlardır.

Tablo 5.2 Polimer matrikse eklenen nanoparçacıkların özellikleri

Geliştirilen Özellikler	Dezavantajlar
Mekanik özellikler (kopma mukavemeti, E-modulus, %uzama) Gaz bariyer (Oksijen,Su buharı vb) Yanma geciktirici etki Boyutsal ve termal stabilite Kimyasal dayanım	Viskozite artışı (Proses edilebilirliği sınırlar) Dispersiyon zorlukları Optik problemler Sedimentasyon

Polimer nanokompozitler, 1980'lerin sonlarında ticari araştırma kuruluşları ve akademik laboratuvarlar tarafından geliştirilmiştir. Toyota, bu nanokompozitleri ticarileştiren ilk şirket olmuştur ve birkaç yıl boyunca popüler modellerinden birinde nanokompozit parçaları kullanmıştır. Toyota'nın öncülüğünü takiben birçok başka şirket de nanokompozitleri araştırmaya başlamıştır. 1980'lerden bu yana, patent ve literatür faaliyeti de etkileyici bir şekilde artmıştır. 1992'den 2004'e kadar polimer nanokompozitlere yapılan atıflar her iki yılda bir iki katına çıkmıştır. 2001'den bu yana polimer nanokompozitler, metal, seramik ve filmleri içeren geniş nanokompozit alanının yaklaşık %43'ünü oluşturmaktadır. Katmanlı silikatlar ve karbon nanotüpler içeren nanokompozitler, devam eden araştırmaların yarısını temsil etmektedir [162]. Çalışmalarda polimerlerin termal, kristalizasyon, mekanik, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve erime reolojik davranışlarını iyileştirmek

amacıyla yaygın olarak kullanılan nano güçlendirici takviyeler; tabakalı silikatlı kil, silika, selüloz nanofiberler, nano titanyum dioksit (TiO_2), nano elmas, nanotüpler, nano grafit ve nano kalsiyum karbonatlardır ($CaCO_3$). Kil nanokompozitleri üzerindeki çoğu çalışma, montmorillonit gibi tabakalı silikatlara odaklanmıştır. Sepiyolit kili, tabakalı yapıya sahip olmayan hidratlı bir magnezyum silikatıdır ($Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2.6H_2O$). Lifli yapısı, paralel kanallarla ayrılan bir talk tipi katmanların bir parçası olarak tanımlanabilir ve bu, sepiyolitin nispeten yüksek yüzey alanına sahip olmasına yol açar. Tabakalı silikatlara kıyasla, sepiyolitin polimer matrislerinde dağılımı, daha küçük yüzey alanına (benzer en-boy oranına sahip) ve buna bağlı olarak daha düşük bir aglomera eğilimine sahip olması nedeniyle daha kolaydır [163]. Yapılan çalışmalarda, Sepiyolitin polimer matrislerinin mekanik özelliklerini artırmakla kalmayıp aynı zamanda reolojik özelliklerini ve termal stabilitesini de etkilediği gösterilmiştir [145,164-167].

Nano kalsiyum karbonat (nano-$CaCO_3$) partiküllerinin neredeyse 1 olan bir en-boy oranı vardır. Düşük üretim maliyeti, plastikler, boyalar, mürekkepler endüstrilerinde geniş ölçekli uygulamalara yol açmıştır. Bu partiküller, PLA polimerinin hem dayanıklılığını hem de sertliğini önemli ölçüde artırabilirken, çekme dayanıklılığı üzerinde küçük bir etki göstermiştir. Ayrıca, PLA'nın dayanıklılığını artırmada etkili olduğu da gösterilmiştir [168-170]. Yumurta kabuğu (eggshell), polimer nanokompozitlerde biyo-esaslı kalsiyum karbonat olarak etkili bir şekilde kullanılabilen büyük bir biyo-esaslı kaynağı temsil eder. Bu doğal biyoseramik kompozit, bol miktarda bulunur ve yüksek oranda inorganik içeriğe sahip (~%95 kalsiyum karbonat) ve yaklaşık %4 organik bileşen içeren bir kimyasal bileşime sahiptir. Yumurta kabuklarının mekanik özellikleri, bu organik ve inorganik bileşenler arasındaki etkileşimden etkilenir, bu da yapı içerisinde dolgu olarak kullanmak için uygun kılar [171,172]. Takamine ve arkadaşları, yumurta kabuğunun mısır nişastası ekstrudatlarının özellikleri üzerindeki etkisini inceledi. Ekledikleri yumurta kabuğunun %10'a kadar olan miktarının ekstrudatların kayma dayanıklılığını artırdığını bildirdiler [173]. Xu ve Hanna, mısır nişastasından türetilmiş bir gıda ambalaj uygulaması için kullanılan bir kompozit köpük malzemede nükleasyon ajanı olarak mikrometre boyutlu yumurta kabuğu partiküllerinin kullanımını incelemiştir [174]. Bootklad ve Kaewtatip, yumurta kabuklarının biyobozunur termoplastik nişasta kompozitlerinde dolgu

olarak kullanımını incelemiş ve mikrometre boyutlu yumurta kabuğu tozunun termoplastik nişasta özellikleri üzerindeki etkisi, ticari kalsiyum karbonat partiküllerinin etkisiyle karşılaştırmıştır. Yumurta kabukları/termoplastik nişasta kompoziti, dolgu tozu ile matris arasında daha iyi yapışma sağlamış ve ticari kalsiyum karbonat/termoplastik nişasta kompozitlerine kıyasla termal stabiliteyi iyileştirmiştir [175].

5.2.2 Kil Minerali

Nano ölçekteki yapıya sahip olan kil, su ile etkileşime girdiğinde şişebilen ve plastik özellikler kazanabilen bir malzemenin genel adıdır [176]. Kil minerallerinin hacimleri, su moleküllerini adsorpladıkça veya diğer polar iyonları yapısına aldıkça değişiklik gösterir. Bu özellik, kilin şişme kapasitesi olarak tanımlanır [177].

Kil minerallerinin yapısı, 2 mikronun altındaki parçacık boyutlarına, belirli bir kristal yapıya, yaprağımsı veya pul şeklinde bir görünüme sahip olabilir. Ana kil mineralleri, kaolonit, smektit, sepiyolit gibi başlıklar altında sıralanabilir [176]. Kil minerallerinin amorf olduğu düşünülse de Hendricks'in 1930'daki ve Kelly'nin 1931'deki X-ışınları cihazındaki çalışmaları, kil minerallerinin aslında kristal yapıda olduğunu göstermiştir [178].

Killerin yapılarında, silika, alümina ve suya ek olarak alkali, toprak alkali metaller ve demir bulunmaktadır. Kil mineralleri kristal yapıya sahiptir, plastik özellik gösterir ve kurutulup fırınlandığında katılaşır [176].

Kil üzerine yapılan çalışmalara genel bir bakışta, mineralojik yapı, iç yapının tanımlanması, kimyasal analiz, farklı killerin sınıflandırılması ve şişme özelliğinin belirlenmesi gibi konuların ilk sıralarda yer aldığı görülmektedir [176]. Ana yapıların kombinasyonlarıyla oluşan örgü tabakaları, kil minerallerinin kristal yapılarını oluşturur. Bu oluşumlara göre, kil mineralleri 1:1 tabakalı, 2:1 tabakalı veya 2:1+1 tabakalı olarak adlandırılır [177]. 1:1 tabakalı kaolinit grubu kil mineralleri, Si-Tetrahedral ve Al-Oktahedral tabakaların bire bir üst üste dizilmeleri ile meydana gelen kafes yapısındaki kil mineralleridir. 2:1 tabakalı kil mineralleri ise, 2 Si-Tetrahedral tabaka arasında 1 Al-Oktahedral tabakanın istiflenmesiyle meydana gelen kafes yapısındaki kil mineralleridir. Kil türlerinin sınıflandırılması Tablo 5.3'te gösterilmiştir.

Tablo 5.3 Kil türlerinin sınıflandırılması [177]

Tabaka Yapısı	Kil Grubu	Tür
1:1 Tabakalı	Kaolinit Grubu; Eş boyutlu olanlar Bir yönde uzamış olanlar	Dikit Halloysit Kaolinit
2:1 Tabakalı	Vermikülit Grubu İllit Grubu Smektit Grubu	Vermikülit Bediellit, İllit Montmorillonit
2:1+1 Tabakalı	Klorit Grubu	Klorit
Zincir Yapılı	Sepiyolit Grubu	Atapulgit Sepiyolit Poligorskit

Kil, doğada bol miktarda bulunmasına rağmen saf olarak nadir bulunan ve kristal yapıları birbirinden farklı olan birkaç mineralin bir araya gelerek oluşturduğu yapı olarak tanımlanabilir. Killer içerisinde bulunan mineraller nedeniyle sarımtırak, kırmızımtırak, esmer gibi farklı renklerde bulunabilirler. Kilin her zaman nemli olmasının nedeni hidrofobik özellik göstermesidir. Bu nedenle kil nemin uzaklaştırılmasının kontrollü bir şekilde ve titizlikle yapılması gerekir [177].

5.2.2.1 Smektit Grubu Kil Mineralleri

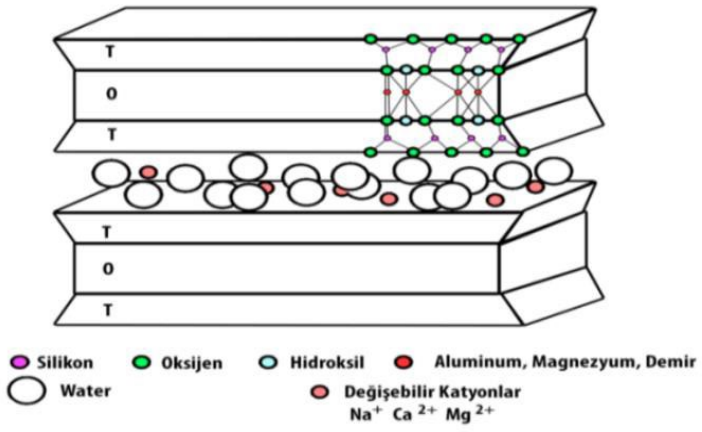
Smektit kil mineralleri dioktaedra ve trioktaedra olarak iki alt gruba ayrılmaktadır.

Bentonit dioktaedra smektit grubunda en yaygın kil minerallerdendir ve genel formülü $[(Al_{3.5-2}.8Mg_{0.5-1.2})(Si_8)O_{20}(OH)_4]Ex_{0.5-1.2}$ şeklindedir. Al^{3+} katyonları tetraedradaki Si^{4+} izomorf değişim sonucu bentonit tabakaları negatif yük kazanmakta, bunun yanında dioktaedradaki Al^{3+} yerine Mg^{2+} veya Fe^{2+} izomorf değişim sonucu tabaka pozitif yük kazanmaktadır ve negatif yükün bir kısmı da bu şekilde dengelenmektedir. Negatif tabaka yükünü dengelemek için ise tabakalar arasında H^+, Li^+, Na^+, Ba^+, K^+, Ca^{2+} ve Mg^{2+} katyonlar yer almaktadır. Tabakalar arasında yer alan katyona göre bentonit ismi ve özellikleri değişmektedir. Na katyonu yer alıyorsa Na-bentonit, Ca ise Ca-bentonit gibi isimler almaktadır. Bentonitlerin tabaka kalınlığı 1 nm'dir. Bazal boşluk ise tabaka arasındaki katyona göre değişmektedir. Ba, Na ve Li gibi tek değerlikli katyonlar varsa bazal boşluk 12,2 Å'dur. Ca ve Mg gibi çift değerlikli katyonlar var ise bazal boşluk 14,2 Å'dur. Ca bentonit tabakalar arasında iken çift su tabakası, Na-bentonitlerde ise tek su tabakası vardır. Li ve Na bentonitler çok iyi şişme özelliğine sahiptir, çünkü Na

katyonu 5 tane su molekülü tarafından çevrelenmiştir. Na-bentonit kendi hacminin 15–20 katı kadar şişme özelliğine sahipken, Ca-bentonitler ise sadece 0–5 katı kadar şişmektedir [179].

Smektit grubunun bir türü olan montmorillonit tipi killer, endüstride en çok uygulama alanı bulan killerdir ve ticari ismi bentonittir. Montmorillonit minerallerinin kullanımını artıran avantajlar arasında kolloidal özellik göstermeleri, partiküllerinin yüklü olması, boyutlarının küçük ve yüzey alanlarının büyük olması gibi faktörler sıralanabilir [180].

İki tetrahedral (T) tabakanın arasına bir oktahedral (O) tabakanın girmesi sonucu, birim hücre (TOT) yapıları oluşmakta ve bu yapıların yüzlercesinin birleşmesiyle oluşan montmorillonitler, smektit grubu bir kil türlerini oluştururlar. Kuvvetli iyonik bağlar silika ve alümina tabakaları arasında bulunurken, birim tabakalar birbirine zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmışlardır. Tabakalar arasında su molekülü ve pozitif yük eksikliğini gideren değişebilir katyonlar bulunmaktadır ve tabakalar arasına yerleşen su ve organik moleküller yapının şişmesini sağlarlar. Montmorillonitin yapısı Şekil 5.1'de gösterilmiştir [180].

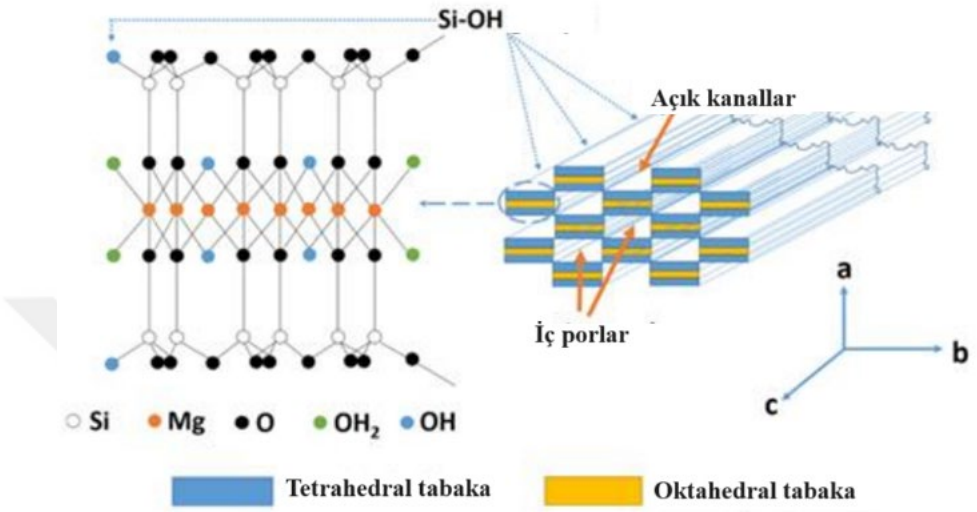


Şekil 5.1 Montmorillonit'in yapısı [180]

5.2.2.2 Sepiyolit Grubu Kil Mineralleri

Sepiyolit ($Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(OH_2)_4.8H_2O$), lifli bir morfolojiye sahip doğal bir hidratlanmış magnezyum silikattır [180]. Sepiyolitin genel yapısı, c-ekseni yönünde (fiber eksen) blok ve tünellerin birbiri ardına dizilmesinden oluşmaktadır.

Adsorpsiyon özelliğini arttıran tüneller zeolitik su içermektedir. Sepiyolit 2:1 tabakalı bir yapıya sahiptir. Her bir blok, iki tetrahedral silika tabakadan ve Mg içeren merkezi bir oktahedral tabakadan oluşur. Silika tabakalarının süreksizliğinden dolayı silikat tanelerinin dış yüzeylerinde silanol grupları (Si-OH) yer almıştır. Sepiyolitin yapısı Şekil 5.2'de verilmiştir [180].



Şekil 5.2 Sepiyolit'in yapısı [136]

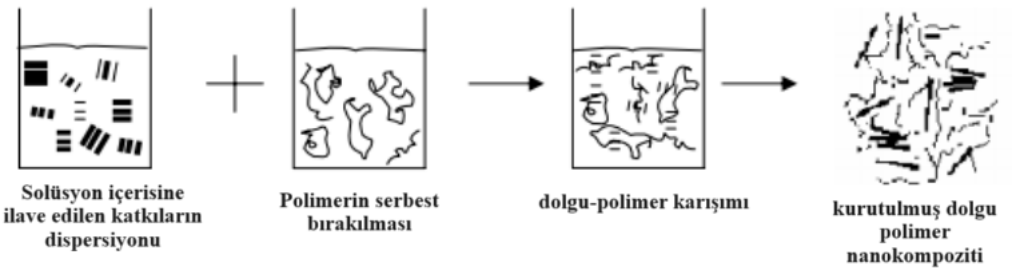
İki boyutlu tetrahedral katman boyutunun sabit olmamasının yanında bir katmandan diğer katmana göre de değişiklik göstermektedir. Sepiyolit kili 2:1 tabakalı silikat yapısında olan şeritlerden oluşur ve her bir şerit birbirine ters yönde yönelmiş Si tetrahedrallerindeki oksijenle bağlanmaktadır. Diğer bir deyişle, iki şerit, Si-O-Si bağı ile birbirine bağlıdır ve şeritlerin köşeleri birbirine bağlanarak tüneller veya kanallar oluşturur.

Sepiyolit, ince partikül boyutundan kaynaklanan yüksek yüzey alanına (~200-300 m^2/g) sahiptir. Nano seviyedeki partikül boyutu, iğne şeklinde lifli yapısı ve yüksek en-boy oranı sayesinde sepiyolit, karbon siyahı veya silika için potansiyel bir yeni nesil alternatif malzeme olabilir. Bu, hafiflik avantajları (nano doldurucu takviyesi) sağlaması yanı sıra geliştirilmiş fiziksel ve dinamik özellikleri (daha iyi işlenebilirlik, düşük yuvarlanma direnci, daha iyi kavrama ve daha hafif ağırlık) beraberinde getirebilir. Elektrikli araçlar ve diğer ultra performans lastik uygulamalarında kullanım potansiyeli bulunabilir [180].

5.2.3 Biyonanokompozit Filmleri Hazırlama Yöntemleri

5.2.3.1 Çözelti-Döküm Yöntemi

Çözüm tabanlı sistemler, katkı maddelerinin polimerle çözelti ortamında karıştırılmasıyla oluşturulmuştur. Organokil tipi katkı maddesi, etanol, toluen, su vb. gibi bir çözelti içinde çözülür ve emilecek şekilde dağılır. Polimer de aynı tip çözelti içinde çözülür ve dağılır, ardından çözeltilerin karıştırılmasıyla reaksiyon başlatılır. Kimyasal olarak, polimer zincirleri kristal tabakalar arasındaki boşlukları doldurmaya başlar. Son olarak, çözelti kurutulur ve çözücü buharlaştırılır. Geriye kalan kısım, polimer matrisinde iyi dağılmış dolgu içeren nanokompozit kısmıdır. Şekil 5.3 çözelti döküm yöntemi ile polimer ve dolgu maddeleriyle karıştırmanın aşamalarını göstermektedir [181].



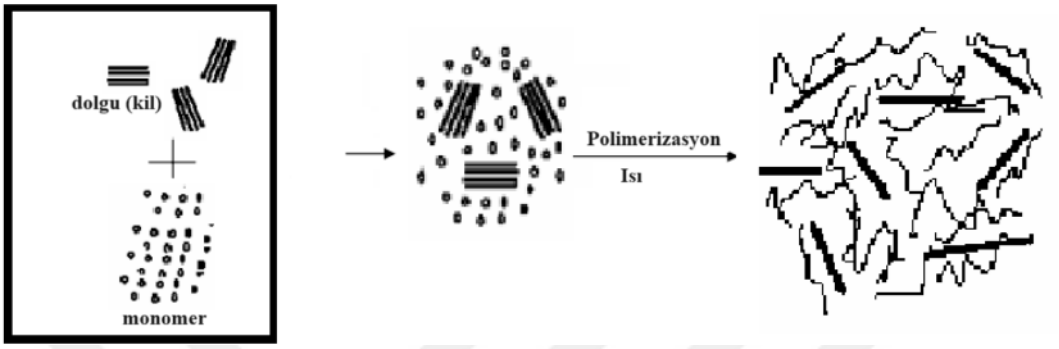
Şekil 5.3 Çözeltide nanokompozit üretiminin gösterimi [181]

Bu yöntemle nanokompozit oluşturulması, polimer ve dolgu maddelerinin farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmaları nedeniyle oldukça seçicidir. Ayrıca, çözücü de bu yöntemde önemli bir faktördür, çünkü polimeri ve dolgu maddelerini çözmek için gereklidir. Çözücünün kullanımı yüksek sermaye harcamalarını gerektirir ve genellikle büyük ölçekli üretimin çoğu durumunda çevre dostu olmayabilir. Aynı zamanda, üretilecek her nanokompozitin belirli özelliklere sahip olması da istenir. Bu nedenle, yöntem, malzeme ve nihai ürün üzerindeki parametrelerin deneysel koşullarla uyumlu olduğu durumlarda uygundur.

5.2.3.2 Yerinde (In-situ) Polimerizasyon Yöntemi

Monomerler bir çözelti içine yerleştirilecek ve bir çözücüde dağıtılacaktır. Dolgu maddeleri de çözeltiye eklenir ve iyi bir şekilde dağıtılması sağlanır. Polimerizasyon, belirli bir sıcaklıkta ve radikal bir ajanın yardımıyla başlatılır, bu sayede polimerin zincirlerine gömülmüş dolgular nedeniyle en iyi dağılmış sistem matrisi elde edilir. Bu, dolgu katmanları arasında yüksek intermoleküler mesafe

elde etmenin en iyi yöntemidir. Polimerizasyonun sona ermesinden sonra çözücü buharlaştırılır ve nanokompozit kullanım için hazır hale gelir. Sentezin görseli Şekil 5.4'te görülmektedir. Nihai ürünün iyi dağılmış olması beklenir, ancak bu yöntem, çözücü gereksinimi, büyük ölçekli ekonomik zorluklar ve çevresel düşünceler nedeniyle çözelti tabanlı yöntemle aynı zorlukları içermektedir [181].



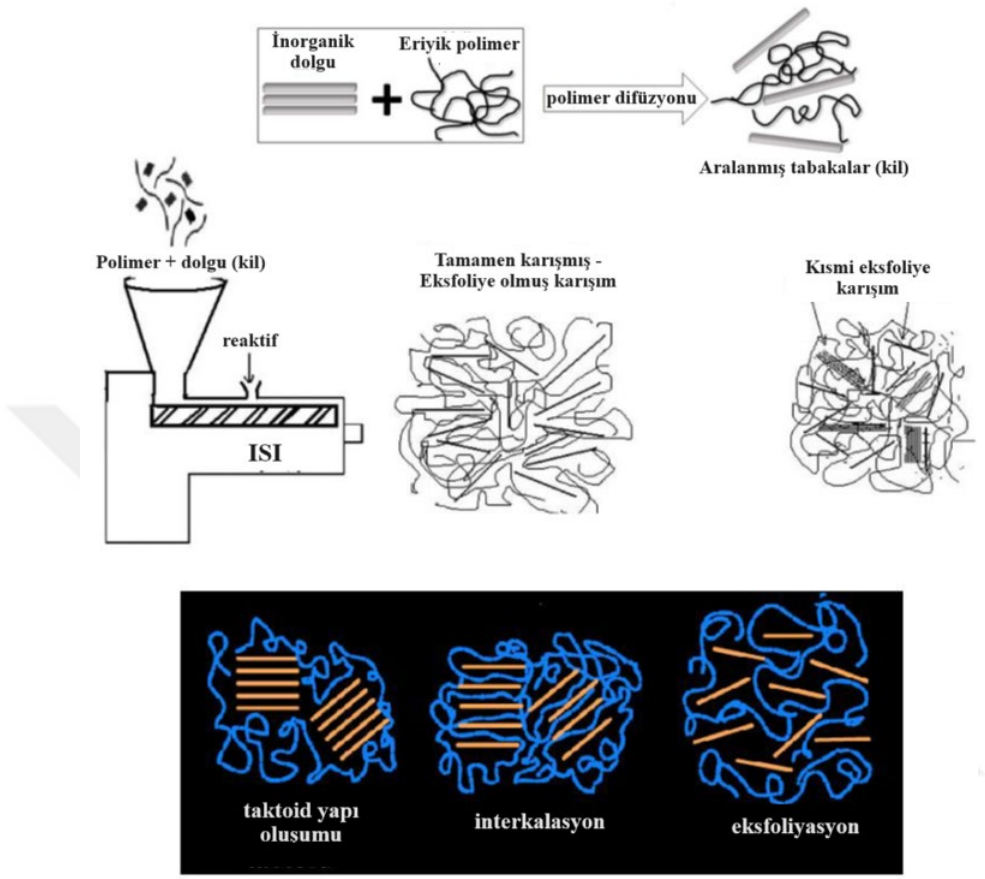
Şekil 5.4 Nanokompozit üretimi için yerinde polimerizasyon yöntemi [181]

5.2.3.3 Eriyikte Birleştirme Yöntemi

Bu yöntem, polimerin erime koşulları altında katkı maddeleriyle (dolgu, uyumlaştırıcı, reaktif ajanlar) karıştırılmasına dayanmaktadır. Erime, polimerin yumuşama noktasının üzerinde uygun bir şekilde gerçekleşir. Bu yaygın olarak kullanılan süreç, genellikle çözülemeyen polimerler ve polimerizasyonun mümkün olmadığı durumlar için faydalıdır. Son zamanlarda, birçok araştırmada katı dolgu (kil vb.) ile polimer, erime koşulları altında karıştırılmıştır. Bu yöntem, dispersiyon sorunlarından kaçınılması bakımından uygun olmasına rağmen iyi bir eksfoliye nano yapı elde etmede bazı zorluklar ortaya çıkabilmektedir. Yöntemin en verimli performansını sağlamak için, bir optimum katmanlı, aktif yüzey zincir ajanı seçimi ve aralarında yüksek polar etkileşim bulunan bir polimer-katı katkı/dolgu (kil vb.) sistemi gibi iki faktör göz önünde bulundurulmalıdır.

Eksfoliyasyon (pul-pul dökülme), polimer-kil sistemlerinin dispersiyon biçimini tanımlamak için kullanılır. Polimer/kil nanokompozit geliştirilirken, başlangıçta polimer, organokil aglomeralarını taktoid oluşturarak çevreler. İkinci adım, polimerin organokil ayrılmalarının tabakaları arasındaki boşluğa, yaklaşık 2-3 nm civarındaki aralıklara nüfuz ettiği interkalasyonu içerir. Son adım, tüm katmanların polimerle karıştırılması olan eksfoliyasyon/kısmi eksfoliyasyonu içerir.

Tüm bu süreçler, polimerin kolay erimesini sağlamak amacıyla ağırlıkla çift vidalı ekstrüder işlenerek gerçekleştirilir. Polimer nanokompozit oluşturmanın eriyik birleştirme yöntemindeki tüm aşamaları Şekil 5.5'te gösterilmiştir [181].



Şekil 5.5 Polimer ve dolgunun eriyik karışımı/Reaktif ekstrüzyonun şematik gösterimi [181]

5.3 Ekstrüzyon Yöntemiyle Biyonanokompozit Film Üretimi

Ambalaj sektörünün geri dönüştürülebilir ve sürdürülebilir yapı çalışmalarına yönelik yaşanılan zorlukları aşabilmek üzere, çok sayıda araştırmacı, çeşitli dolgu ve biyopolimerleri kullanarak biyonanokompozit malzemeler üzerinde yaygın çalışmalar yaparak kompozitlerin ambalaj üzerindeki etkilerini incelediler. Araştırmacılar tarafından incelenen birkaç nanokompozit yapı ve bunların uygulama alanları Tablo 5.4'te listelenmiştir.

Tablo 5.4 Biyonanokompozit ambalaj çalışmaları ve uygulama alanları

Biyopolimer	**Dolgu Malzemesi**	**Özellikler**	**Uygulama alanı**	**Referans**
PLA	Nano boyutta $CaCO_3$	Geliştirilmiş mekanik ve bariyer özellikler, biyolojik çözünürlük gözlemlenmiştir	Rijit şişe ambalajı	[182]
PVA	Kitosan hidrojel- lignin	Geliştirilmiş antioksidan ve antibakteriyel özellikler, arttırılmış termal ve mekanik özellikler gözlemlenmiştir	Biyomedikal ve ambalaj	[183]
PHBV	Sepiyolit	Daha iyi su buharı bariyeri ve iyileştirilmiş termal özellikler gözlenmiştir	Gıda ambalajı filmi	[184]
PLA/PBAT (40/60)	Joncryl® ADR-4368C	Daha iyi mekanik ve optik özellikler elde edilerek elastik modülü 2.5 kat artmıştır	Gıda ambalajı filmi	[185]
PLA/PBAT (20/80)	Joncryl® ADR-4368C	%0.5 oranında ilave edilmesiyle daha esnek ve stabil termal özellikler gözlenmiştir	Ambalaj filmi	[186]
PLA/PBAT (80/20)	Kolofon reçine (Gum Rosin)	%20 kolofon reçine eklenmesiyle proses edilebilirliği, oksijen bariyeri ve hidrofobiklik özelliği iyileştirilmiştir.	Ambalaj filmi	[187]
PLA/PCL (80/20)	Joncryl® ADR-4368C	80/20 oranında en yüksek kopma uzaması ve darbe direnci değerine ulaşılmıştır.	Genel kullanım film ambalaj	[188]
PLA-PCL (%95)	Kil- Cloisite 30B ve Sepiyolit	%5 Sepiyolit varlığında yapılan SEM ölçümlerinde daha iyi dağılım yaptığı görülmüştür. Belirli bir oranın üzerinde kil parçacıkları aglomere olmaktadır.	Ambalaj filmi	[119]
PLA/PCL (80/20)	TEC ve PEG3000	PLA'nın plastikleştirilmesi ile amorf fazın esnekliğini ve hareketliliği sağladığı için depolama modülünde düşüş gözlemlenmiştir.	Gıda ambalajı filmi	[189]
PLA/PBS (60/40)	PEG4000	PEG eklenmesi, PLA fazının Tg'sinde önemli bir azalmaya neden olmuştur. %2 oranında faz uyumu ve yüksek darbe dayanımı elde edilmiştir.	Rijit Ambalaj	[190]

Tablo 5.4 Biyonanokompozit ambalaj çalışmaları ve uygulama alanları (devamı)

Biyopolimer	Dolgu Malzemesi	Özellikler	Uygulama alanı	Referans
PLA/PBS (80/20)	Tavuk ve ördek yumurta kabuğu	Yumurta kabukların organik bileşimlerindeki farklar, gözenekliliği veya kompozit fiziksel özelliklerini etkilememiş, film tokluğunu düşürmüştür. Optimum eklenecek miktar %0.1-0.3 aralığında tespit edilmiştir.	Baharat ambalajı filmi	[191]
PLA/PBS (60/40 & 40/60)	Sodyum benzoat ve nano kalsiyum karbonat	%1 oranında SB katkısının kullanımıyla PLA/PBS (40/60) harman oranında iyi dağılım gerçekleşmiştir.	Genel kullanım film ambalaj	[192]
Patates Nişastası	TiO_2	Filmlerin kopma uzaması, çekme dayanımı, erime noktası ve camsı geçiş sıcaklığı iyileştirilmiştir	Gıda ambalajı filmi	[193]
Mısır Nişastası	Kil- Cloisite 30B	İyileştirilmiş bariyer ve mekanik özellikler gözlemlenmiştir.	Gıda ambalajı filmi	[194]

Aframehr ve arkadaşları [182] tarafından Polilaktik asit (PLA) ile kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) nanoparçacıkları kullanılan çalışmada, $CaCO_3$ nanoparçacıklarının yüklenmesiyle bariyer özelliklerinin %5'e kadar iyileştirildiği tespit edilmiştir ve CO_2, O_2 ve N_2 gaz geçirgenliği sırasıyla 1.4, 0.31 ve 0.07 seviyesinden, 0.48, 0.095 ve 0.019 seviyesine düşürülmüştür. İlave olarak, PLA'nın termal özellikleri ve biyolojik çözünürlüğü, içine $CaCO_3$ nanoparçacıkları eklenerek artırılmıştır.

Yang ve arkadaşları [183] PVA ve kitosan hidrojel kompozitine ilave edilen lignin nanopartikülleriyle film yapısında mekanik ve antioksidan özelliğinin gelişerek antibakteriyel özellik gösterdiğini ortaya koymuştur.

Shakil ve arkadaşları [184] tarafından PHBV biyopolimerine Sepiyolit kilinin ilave edilmesiyle ambalajın biyobozunma özelliği geliştirilmiş olup, oksijen geçirgenlik değerleri değişmezken su buharı geçirgenlik değerlerinde düşüş olduğu tespit edilmiştir. Pietrosanto ve arkadaşları [20] tarafından yürütülen çalışmada PLA/PBAT biyopolimerleri 40/60 oranında harmanlanmıştır. Yapı içerisine %1 oranında Joncryl® ADR-4368C uyumlaştırıcı olarak eklendiğinde zincir uzatıcının varlığında daha iyi mekanik ve optik özellikler elde edilmiştir. Zincir uzatıcının eklenmesiyle, PLA/PBAT karışımları daha iyi faz uyumu sağlayarak elastik

modülü 2.5 kat artmıştır. Yine benzer bir çalışmada 20/80 oranında PLA/PBAT biyopolimerleri harmanlanmış olup çeşitli oranlarda Joncryl® ADR-4368C kullanılmıştır (0.1-0.5%). Çift vidalı ekstrüzyon yöntemiyle elde edilen ambalaj filmleri için hedeflenen esneklik ve termal özelliklere %0.5 oranında sağlanabilmiştir. Aldas ve ark. tarafından yapılan bir diğer çalışmada [21] %20 PLA / %80 PBAT yapısı çift vidalı ekstrüder yardımıyla hazırlanmıştır. Film yapısına sırasıyla % 5, 10, 15, 20 oranlarında kolofon reçine eklenmiştir. Kolofon reçine ilavesiyle PLA/PBAT harmanlarındaki PLA'nın süneklik ve kırılma tokluğu geliştirilmiştir. PLA/PBAT %20 kolofon (gum rosin) varlığında proses edilebilirliliği, oksijen bariyeri ve hidrofobiklik özelliği iyileştirilmiştir.

Fukushima ve ark. [119] PLA ve PCL biyopolimerlerine %5 oranında MMT esaslı Cloisite®30B ve Sepiyolit kili ilave etmişlerdir. Cloisite®30B ve Sepiyolitin etkileşimi PLA ve PCL matrislerinde iyi dispersiyon ve yüksek polimer/dolgu etkileşimi nedeniyle yüksek bulunmuştur. Çalışmada bulunan sonuçlar MMT kil için yüksek organik modifikatör -OH gruplarının bulunmasına bağlanırken, Sepiyolitin olduğu durumunda, polimer/dolgu etkileşimlerini tetikleyen yüksek yüzey hidroksil grup konsantrasyonuna bağlı olabileceği yorumlanmıştır. %5 Sepiyolit varlığında gerçekleştirilen SEM ölçümlerinde kilin matris içerisinde daha iyi dağılım gösterdiği belirlenmiştir.

Tarnlert ve ark.[191] tarafından yürütülen çalışmada PLA/PBS (80/20) matrisleri çift vidalı ekstrüderle üretilmiş olup, tavuk ve ördek yumurta kabukları matrise %0.1-0.3-0.5-0.75 oranlarında eklenmiştir. PLA/PBS/tavuk yumurta kabuğun kompozitleri tarafından üretilen mikroporöz yapılar ile aktif bileşen salınımı yapan sachetlerde kullanılan ticari PE/PET filmlerin sahip olduğu oksijen ve su buharı iletimine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Tavuk ve ördek yumurta kabuğunun organik bileşimlerindeki hafif farklar, gözenekliliği veya ilgili PLA/PBS/tavuk yumurta kabuğun kompozit fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemedi. Film tokluğunu artırmak için optimum tavuk yumurta kabuğu miktarının, %0.1-0.3 aralığında olması gerektiği tespit edilmiştir.

Farklı matris ve nanopartiküllere sahip biyonanokompozitlerin bariyer geçirgenlik değişimine ait incelenen çalışmalar Tablo 5.5'te verilmiştir.

Tablo 5.5 Farklı biyo-nanokompozitlerin bariyer özelliklerinin literatür çalışmaları

Biyo polimer	Dolgu Malzemesi	O_2 Geçirgenliği (cc.mil/m^2-gün-atm)	% İyileşme	Su buharı Geçirgenliği (g.mil/m^2-gün-kPa)	% İyileşme	Referans
PLA	Cloisite 30B Kili	-	-	98 (38 °C/ 90%)	%6 yüklemede 45%	[195]
PLA	Sentetik Florin Mika	160 (20 °C/ 90%)	%10 yüklemede %80	-	-	[196]
PLA	Organik Modifiye Smektit	485 (20 °C/ 90%)	%4 yüklemede %40	-	-	[197]
PLA	Kurutulmamış Cloisite 30B	~128 (23 °C/ 0%)	%15 yüklemede %74	19 (25 °C)	%15 yüklemede %95	[198]
PLA	Halloysit	62 (23 °C/ 0%)	%5 yüklemede %30	-	-	[199]
PLA	Silan aşılı Halloysite	-	-	70 (23 °C/ 48%)	%12 yüklemede %42	[200]
PLA	Montmorillonit-Grafen karışımı	-	-	40 (23 °C/ 48%)	%7 yüklemede %38	[201]
PLA	Grafen	24 (40 °C/ 50%)	%1 yüklemede %85	-	-	[202]
PBS	Modifiye Tabakalı Silikat	160 (20 °C/ 90%)	%1.4 yüklemede %54	-	-	[203]
PBS	Modifiye Montmorillonit	257 (25 °C)	%5 yüklemede 54%	300 (25 °C)	%5 yüklemede 45%	[204]
PCL	Modifiye Montmorillonit	-	-	70 (23 °C/ 48%)	%3 yüklemede %56	[205]
PCL	Modifiye Montmorillonit	-	-	41 (23 °C/ 68%)	%5 yüklemede 40%	[206]
PBAT	Montmorillonit	1358 (25 °C)	%5 yüklemede 56%	-	-	[207]
PBAT	Selüloz Nanokristal	-	-	313 (20 °C/ 22%)	%2.5 yüklemede %63	[208]
PHBV	Cloisite 30B Kili	72 (23 °C/ 0%)	%2.5 yüklemede %9.6	33 (25 °C)	%2.5 yüklemede - %11	[209]
PHBH	Modifiye Montmorillonit	200 (23 °C/ 0%)	%10 yüklemede %35	37 (25 °C)	%10 yüklemede %29	[210]
PHBV/ PBAT (40/60)	Cloisite 30B Kili	~170 (23 °C/ 0%)	%1.2 yüklemede %79	~100 (37.8 °C/ 100%)	%1.2 yüklemede %70	[147]
PLA/PCL (64/36)	Kaolin	625 (25 °C/ 0%)	%4 yüklemede %27	-	-	[211]
PLA/PBS (80/20)	Cloisite 30B Kili	590 (23 °C/ 0%)	%3 yüklemede %26	-	-	[212]
PLA/PCL 70/30	Montmorillonit-Grafen karışımı	-	-	59 (23 °C/ 48%)	%3 yüklemede %26	[213]

Sinha Ray ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, organik olarak modifiye edilmiş sentetik florür mikası kullanılarak, PLA/organik olarak modifiye edilmiş katmanlı silikat (OMLS) nanokompozitlerin oksijen bariyeri incelenmiştir [196]. Araştırma, %10 ağırlıkça katmanlı silikat nanopartiküllerinin PLA'nın OTR'sini 800'den ~160 cc.mil/m^2-gün-atm'ye düşürdüğünü göstermiştir, bu da %80'lik bir azalmayı temsil etmektedir. TEM gözlemleri ve teorik model tahmin sonuçları, eksfoliye olmuş ancak düzensiz nanopartikül yapılarını ortaya koymuştur.

Tenn ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, nano kil minerallerinin oksijen/su buharı bariyeri üzerindeki hidrasyon durumu incelenmiştir [198]. Kurutulmamış nano-kilin (su molekülleri içeren) PLA polimerine daha yüksek oksijen/su buharı bariyeri sağladığı bulunmuştur. Kurutulmamış kil içeren nanokompozitler, %15 nano-kil içeren tüm PLA içeren nanokompozit araştırmalarında 19.5 g.mil/m2-gün-kPa değeri ile en düşük su buharı geçirgenliği değeri elde edilmiştir, bu durumun başlıca nedenleri şunlar olabileceği tartışılmıştır: (1) hidratlı nano-kilin daha iyi dispersiyonu ve yönlendirmesi ve (2) kil yüzeyinde su kümelerinin bulunması su buharı difüzyonunu azaltır. Oksijen ve su buharı bariyerleri aynı zamanda nanokompozitlerdeki nem ve su durumu ile doğrudan etkilenmektedir. Bu nedenle, sadece nano-kil dispersiyonu ve polimer zincirleri ile etkileşimi değil, aynı zamanda su-nano kil etkileşimi de nanokompozitlerin bariyer performansını etkilediği söylenebilir.

Li ve ark. tarafından yüksek oksijen bariyerli biyobozunur PLA filmleri, çok katmanlı koekstrüzyon teknolojisi kullanılarak hazırlandı [202]. Yüksek bariyerli örnek elde etmek için PLA, araştırmacılar tarafından grafen ve nükleasyon ajanı TMC-300 ile modifiye edilmiş, ardından PLA/TMC-300 (PT) ve PLA/TMC-300/grafen (PTG) alternatif katmanlarının koekstrüzyonu gerçekleştirilmiştir. PT/PTG çok katmanlı filmler farklı katman sayılarıyla başarıyla koekstrüde edilmiştir. Grafen nanopartiküllerinin ve nükleasyon ajanının varlığında PLA kristallerinin kendi kendine düzenlenmesinin sinerjisi, PLA'nın oksijen bariyerini büyük ölçüde artırmıştır; çalışmada rapor edilen değer 24 g.mil/m^2-gün-atm'dir [202]. Ray ve ark. tarafından yapılan çalışmada PLA ile benzer bir oksijen/su buharı bariyer aralığı sergileyen PBS biyopolimeri incelenmiştir. Çalışmada, yarı kristalin PBS'nin, kristalinitesi yaklaşık ~35% civarında olan, oksijen bariyer özellikleri 300

cc.mil/m^2-gün-atm olarak rapor edilmiştir [203]. PLA biyopolimerine kıyasla, PBS kırılma noktasında daha yüksek elastikiyete sahip olup, daha esnek bir malzemedir, bu da yumuşak ambalaj için avantajlıdır. PBS esaslı kil nanokompozitlerin oksijen bariyeri, saf PBS'nin Cloisite 18-montmorillonit kil ile birleştirilmesiyle incelenmiş olup. %1.45 nano-kil eklenmesi, oksijen geçirgenliğinde %55'lik bir azalmaya neden olmuştur. Crétois R. ve ark. tarafından organik-modifiye Cloisite 30B'nin PHBV ile eriyik ekstrüzyon karıştırma yöntemi incelenmiştir. En düşük oksijen geçirgenliği 73.6 cc.mil/m^2-gün-atm ile %7.5 yükleme miktarında gerçekleşmiş olup, bu sonuç saf PHBV'nin 81.5 cc.mil/m^2-gün-atm değerinden %9.6'lık bir azalmayı temsil etmektedir. Ancak, çalışmada yer alana sonuçlara göre, %2.5 Cloisite 30B eklenmesiyle zayıf bir su buharı bariyeri sergilemiştir. PHBV'nin Su buharı geçirgenliği %2.5 Cloisite 30B eklenmesiyle %10 artmış ve %10 Cloisite 30B eklenmesiyle %26 artmıştır. Nanokil ile üretilen malzemenin difüzyon katsayısı ve çözünürlüğünü hesaplanarak, PHBV/Closite 30B'nin su çözünürlüğünün nano-kilin saf PHBV'ye kıyasla daha hidrofil olması nedeniyle arttığı bulunmuştur. Nanokil eklenmesiyle difüzyon katsayısı azalsa da nano-kilin neden olduğu su buharı çözünürlüğü, PHBV/C30B nanokompozitlerinde kıvrılma etkilerine karşı üstün gelerek artan su geçirgenliğine yol açmıştır [209].

Cabedo ve ark. tarafından yapılan çalışmada amorf polilaktik asit (aPLA) ve polikaprolakton (PCL) biyobozunur karışımlar (64/36) ile bu karışımların kaolin eklenmiş nanokompozitlerinin sonuçları ekstrüzyon eriyik karıştırma yöntemiyle incelenmiştir. Düşük oranda PCL ve %4 kaolin içeren karışımın, saf aPLA polimerine kıyasla daha iyi işlenebilirlik, termal stabilite ve %27 oranında oksijen bariyeri özelliklerinde iyileşme olduğu belirlenmiştir [211].

Bhatia ve ark. polilaktik asit (PLA) ve polibütilen süksinat (PBS) karışımları ile katmanlı silikat nanokompozitleri, eriyik ekstrüzyon karışım yöntemiyle PLA/PBS/Cloisite 30B (organik modifiyeli MMT kil) kilin kullanımıyla hazırlamıştır. %80 PLA ve %20 PBS içeren ekstrüde edilmiş ve pres kalıplanmış örnekler, 1, 3, 5, 7 ve 10 ağırlıkça % kil içeren nanokompozitlerin morfolojik, termal, mekanik ve su bariyer özelliklerini incelenmiş olup optimum oran %3 kil yüklemesiyle üretilen nanokompozitte elde edilmiştir. Çalışma sonucunda %3 kil yüklemesiyle %26 oranında su buharı geçirgenliğinde iyileşme elde edildiği raporlanmıştır [212].

6
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalar, dört bölümde açıklanmıştır.

İlk bölümde, PE filme alternatif olarak üretilmesi hedeflenen biyobozunur film özelliklerini belirleyebilmek amacıyla, esnek ambalaj sektöründe yaygın olarak kullanılan PE reçetesi temel alınarak 50 mikron kalınlığında referans PE film üretilmiştir ve mekanik, ısıl ve optik özellikleri incelenmiştir. Kullanılan biyobozunur polimerler (PLA, PBAT, PCL, PBS, TPS) ticari olarak temin edilen malzemelerdir ve granül formunda tedarik edilmiştir. Biyobozunur polimerlerden üflemeli film ekstrüzyonu yöntemiyle 50 mikron kalınlığında filmler üretilmiştir ve karakterizasyon testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, biyobozunur film karışımlarının oranlarını belirlemede ışık tutmuştur.

İkinci bölümde, farklı tür biyopolimerler çeşitli oranlarda kullanılarak çift vidalı ekstrüder ile farklı bileşim oranlarında iki bileşenli biyopolimer harmanları hazırlanmıştır ve takiben bu harmanlardan tek vidalı ekstrüderde üflemeli ekstrüzyon ile biyobozunur filmler üretilmiştir. Referans PE filmin mekanik ve optik değerleri ile farklı tür ve bileşimlerde hazırlanan biyopolimer harmanları karşılaştırılarak biyopolimer harmanı türü ve optimum bileşim oranı belirlenmiştir. Belirlenen optimum oranla birlikte ekstrüzyon çalışma şartlarının etkisini incelemek amacıyla üç farklı ekstrüzyon hızında (vida dönme hızı, rpm) denemeler tekrar edilmiş ve mekanik dayanımları testler yapılarak belirlenmiştir.

Üçüncü bölümde ise, biyobozunur harman filmlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla optimum çalışma şartları ve bileşimleri belirlenen biyobozunur film harmanlarına üç farklı yapıda uyumlaştırıcı (epoksi esaslı zincir uzatıcı, Peroksit ve PEG) eklenerek filmler hazırlanmıştır. Karakterizasyon testleri yapılarak en iyi sonuç veren uyumlaştırıcı yapısı belirlenmiştir. Belirlenen uyumlaştırıcı iki farklı oranda eklenerek harman ve film üretimi yapılarak uyumlaştırıcının film yapısı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Son bölümde ise biyopolimerlerin zayıf olan oksijen ve su buharı geçirgenlikleri gibi bariyer özelliklerini geliştirmek ve biyopolimer harman yapılarının üzerindeki etkilerini incelemek için farklı nano boyutlu katkı maddeleri (4 farklı kil yapısı)

eklenerek biyonanokompozit harmanlar hazırlanmıştır. Nano boyutlu katkı maddeleri içeren biyonanokompozit harmanlarından üflemeli ekstrüzyon yöntemiyle biyobozunur filmler elde edilmiş ve karakterizasyon testleri tamamlanmıştır.

6.1 Kullanılan Malzemeler

Referans esnek ambalaj filminin üretiminde, polimer kompozisyonu olarak düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) harmanı kullanılmıştır. Malzeme özellikleri ve tedarik edilen firmalar Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1 Referans film üretiminde kullanılan PE polimer özellikleri

Malzemenin Adı	**Malzemenin Kodu**	**Malzemenin Özellikleri**	**Tedarik Edilen Firma**
LDPE	ESCORENE® 100AC	Yoğunluk : 0.923 g/cm^3 Erime noktası (T_m) : 110 ºC Eriyik Akış İndeksi (MFI*) : 2	EXXON MOBIL
LLDPE	CEFOR®1211P	Yoğunluk : 0.918 g/cm^3 Erime noktası (T_m) : 116 ºC Eriyik Akış İndeksi (MFI) : 1	DOW CHEMICAL

**MFI ölçümleri g/10 dk birimine sahip olup, 190ºC, 2.16 kg ağırlığında akan akışkan miktarını göstermektedir.*

Tez çalışması kapsamında kullanılan biyopolimer çeşitleri, özellikleri ve üretici bilgileri Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2 Kullanılan biyobozunur polimerler ve özellikleri

Malzemenin Adı	Malzemenin Kodu	Malzemenin Özellikleri	Tedarik Edilen Firma
PLA	Luminy® LX175	%96 L-izomer Yoğunluk: 1.24 g/cm^3 Erime noktası (T_m) : 155 ºC Eriyik Akış İndeksi (MFI*): 3	Total Corbion
PBAT	Ecoworld®	Yoğunluk: 1.26 g/cm^3 Erime noktası (T_m) : 115 ºC Eriyik Akış İndeksi (MFI) : 3	Jinhui Zhaolong High Technology Co., Ltd
PCL	Capa® 6800	Yoğunluk: 1.15 g/cm^3 Erime noktası (T_m) : 60 ºC Eriyik Akış İndeksi (MFI) : 3	Perstorp
PBS	BioPBS® FZ91PM	Yoğunluk: 1.26 g/cm^3 Erime noktası (T_m) : 115 ºC Eriyik Akış İndeksi (MFI) : 5	PTT Mitsubishi Chemical Co.,Ltd
TPS	Sunar® TP101	Yoğunluk: 1.35 g/cm^3 Erime noktası (T_m) : 100 ºC Eriyik Akış İndeksi (MFI) : 4	Sunar Grup

**MFI ölçümleri g/10 dk birimine sahip olup, 190ºC, 2.16 kg ağırlığında akan akışkan miktarını göstermektedir.*

Hazırlanan tüm harman çalışmalarında, film üretimi sırasında ekstrüzyon çeperlerinde bloklaşmayı önlemek ve termal stabiliteyi sağlamak amacıyla Croda firmasından tedarik edilen, Behenamide içerikli Crodamide® BR katkı malzemeleri ağırlıkça %0.5 oranında kullanılmıştır (Erime sıcaklığı T_m: 102 ºC).

Biyopolimerler harmanların dispersiyonunu artırmak ve özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile 3 farklı uyumlaştırıcı türü denenmiştir. Polimerik epoksi esaslı zincir genişletici olarak BASF firmasından temin edilen Joncryl® ADR 4468 kullanılmıştır. Joncryl® ADR 4468'in molekül ağırlığı 7.250 g mol^{-1} olup molekül başına 5 ila 10 arasında epoksi reaktif fonksiyonel grup içermektedir. Akzo Nobel firmasından Perkadox® 14-40B-PD peroksit ürünü temin edilmiş olup %10 aktif oksijen peroksit içeren Di(tert-bütilperoksiizopropil) benzen esaslı bir uyumlaştırıcı türü kullanılmıştır. Bir başka uyumlaştırıcı türü olarak Polietilen Glikol (PEG) kullanılmıştır. Pluriol® E 8000 ürünü BASF firmasından temin edilmiş olup molekül ağırlığı 8.000 g mol^{-1}'dür.

Biyopolimer harmanlarına hazırlanmasında kullanılan nanopartiküllerin özellikleri ve firma bilgileri Tablo 6.3'te verilmiştir.

Tablo 6.3 Kullanılan kil türleri ve özellikleri

Kil Türü	**Ürün Kodu**	**Kil Özellikleri**	**Kil Modifikasyon Türü**	**Tedarik Edilen Firma**
Montmorillonit	Cloisite 20A®	Yüzey Modifiye Konsantrasyonu: %28-32 d001: 2.7 nm	di-hidrojen, dimetil kuarterner tallow amin modifiye	BYK
Bentonit	579	Yüzey Modifiye Konsantrasyonu: - d001: 1.24 nm	Doğal sodyum bentonit	Tolsa
Sepiyolit	559-16	Yüzey Modifiye Konsantrasyonu: - d001: 1.2 nm	Doğal sepiyolit (doğal silan grupları içerir)	Tolsa
Yüksek Saflıkta Sepiyolit (High Purity Sepiolit)	508-15	Yüzey Modifiye Konsantrasyonu: %10-15 d001: 1.4 nm	3-aminopropiltrietok-sisilan	Tolsa
Montmorillonit	Nanoline® HFGEL-120G	Yüzey Modifiye Konsantrasyonu: %20 d001: 1.55 nm	dioktadesil kuaterner amonyum modifiye	Zhejiang F. Clay Chemicals

Çalışmada biyo dolgu malzemesi olarak kullanılan yumurta kabuğu (Eggshell) Ovocet® EGGNOVA firmasından temin edilmiştir. Ovocet®, organik ve sürdürülebilir kökenli biyo-esaslı kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) kaynağı olup içeriğinde %95.27 oranında kalsit bulunmaktadır ve partikül boyutu 20 µm'dir.

Deneysel çalışmanın başlangıcında, biyopolimer oranlarını belirlemek ve karşılaştırmak amacıyla film hazırlama denemelerinin yapıldığı biyopolimer pazarında yer alan ve ticari olarak temin edilen biyopolimer karışımlarının özellikleri Tablo 6.4'te gösterilmiştir.

Tablo 6.4 Ticari biyopolimerlerin özellikleri

Üretici firma	Ürün Kodu	Ürün Özelliği	Ürün Tanımı
FKuR	Bio-Flex® FX 1130	Yoğunluk: 1.39 g/cm^3 Erime noktası (T_m) : 155 ºC Eriyik Akış İndisi(MFI*) : 2-5.5 g/10dk (2.16 kg/190 ºC)	PLA ve alifatik-aromatik kopoliester karışımı
BASF	ecovio® F 2332	Yoğunluk: 1.24 g/cm^3 Erime noktası (T_m) : 110 & 140 ºC Eriyik Akış İndisi(MFI) : 7-11 g/10dk	PLA ve alifatik-aromatik kopoliester karışımı
SUNAR	W-Natural ® CP	Yoğunluk: 1.35 g/cm^3 Erime noktası (T_m) : 115 ºC Eriyik Akış İndisi(MFI) : 2-5 g/10dk	Termoplastik Mısır nişastası, PLA ve poliester karışımı
BIOTEC	Bioplast 107	Yoğunluk: 1.25 g/cm^3 Erime noktası (T_m) : 115 ºC Eriyik Akış İndisi(MFI) : 3.5 g/10dk	Termoplastik Patates nişastası, PLA ve poliester karışımı
Novamont S.p.A	Mater-Bi EF04V0	Yoğunluk: 1.27 g/cm^3 Erime noktası (T_m) : 115 ºC Eriyik Akış İndisi(MFI) : 4.5 g/10dk	Termoplastik Mısır nişastası, PLA ve poliester karışımı

**MFI ölçümleri g/10 dk birimine sahip olup, 190ºC, 2.16 kg ağırlığında akan akışkan miktarını göstermektedir.*

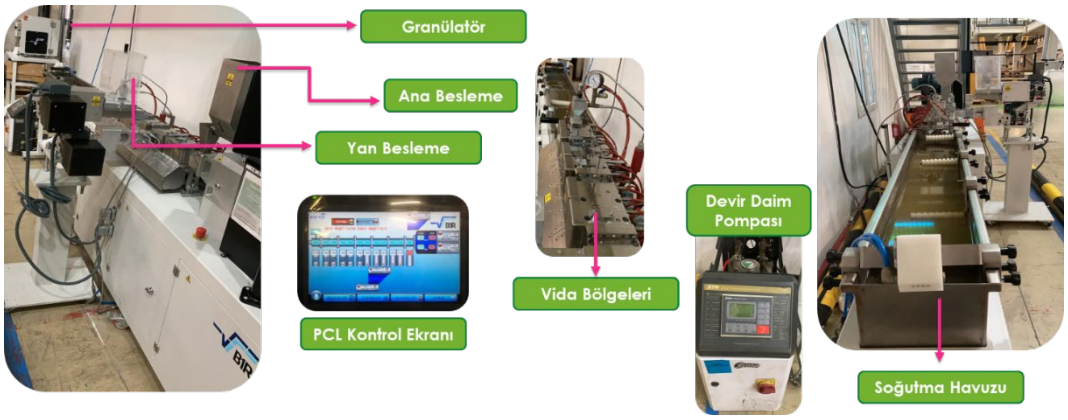
6.2 Yöntem

Doktora çalışmasında, biyobozunur özelliğe sahip PLA, PCL, PBAT, PBS, TPS biyobozunur polimerlerinden oluşan biyokompozitlerde, fazlar arası uyumu sağlamak amacıyla uyumlaştırıcı türleri ve biyonanokompozit film eldesi için beş çeşit kil ve yumurta kabuğu dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Tüm biyopolimer karışımlarını hazırlamak için, karışım varyasyonları belirlenerek Kökbir firmasının ürettiği, Rootex T25 eş yönlü (co-rotate) çift vidalı ekstrüder ile (L/D: 44/1, Vida çapı: 25mm) granülatör vasıtasıyla pelet formunda harmanlar elde edilip, Rootex T24 tek vidalı üflemeli (blown) film ekstrüderi (L/D: 42/1 , Vida çapı : 24mm) kullanılarak ekstrüzyon şişirme yöntemiyle film çekimleri gerçekleştirilmiştir. Şişirme yöntemiyle film elde edilmesi aşamasında; vida deviri,

vida bölgelerinin sıcaklıkları gibi ekstrüzyon parametreleri değiştirilerek, karışımın dispersiyonun en iyi şekilde gerçekleşmesi sağlanmıştır. Filmin kalınlık değişkenliğinin sürekli kontrol edilerek çekme hızının ayarlanması ve optimum proses parametreleri belirlenmesiyle film üzerindeki kalınlık değişkenliğinin minimum olması sağlanmıştır (±%10 µm). Ekstrüzyon çekimi sırasında üretilen biyopolimer filmlerin kalınlık dağılımı, 50µm ±%10 tolerans içerisinde çalışılmıştır.

6.2.1 Biyobozunur Film Harmanlarının Hazırlanması

Biyobozunur film harmanlarının hazırlanma aşamasında; hidrolitik bozunmayı ve film çekimi sırasında görsel kusurların oluşmasını önlemek amacıyla, harmanlama işleminden önce biyobozunur polimer granülleri, içerisindeki nemin giderilmesi için 70 °C sıcaklıkta ve 24 saat boyunca endüstri tipi mikserde karıştırılarak kurutuldu. Tüm biyobozunur harman numuneleri, Şekil 6.1'de gösterilen çift vidalı ekstrüder kullanılarak gerçekleştirildi. Kullanılan çift vidalı ekstrüder 10 farklı sıcaklık bölgesine sahiptir. Maksimum vida hızı 300 devir/dakika olarak eş yönlü dönen çift vidalı ekstrüderin eriyik çıkış verimi 5-10 kg/saat arasındadır. Eriyiklerin çalışma sıcaklığı bölgesi her bir biyopolimer karışımı için bağımsız olarak kontrol edilmiştir. Eriyik halde ekstrüder kafasından çıkan şeritler soğutma suyu yardımıyla soğutulmuştur ve kurutulduktan sonra harman şeritleri granülatör ile pelet formuna getirilmiştir.

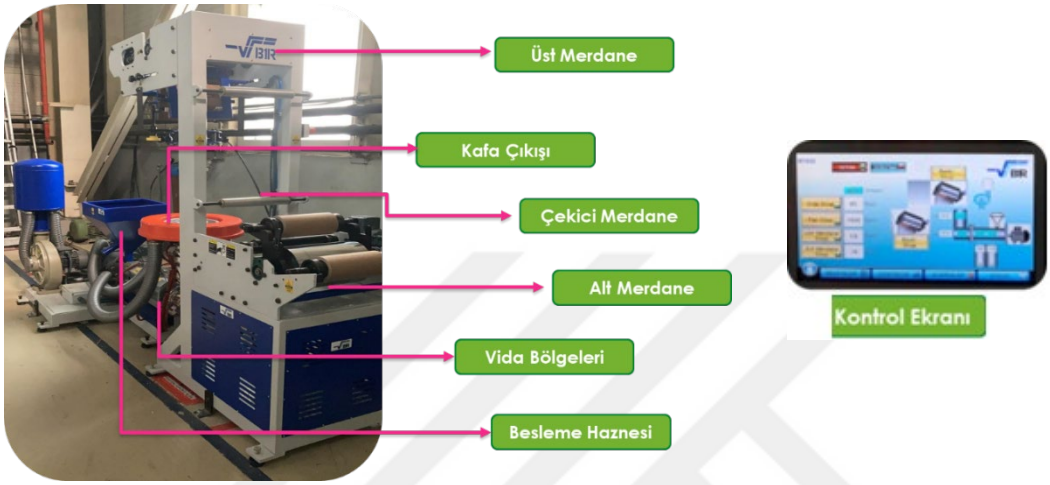


Şekil 6.1 Biyopolimer harmanların hazırlanmasında kullanılan eş yönlü (co-rotate) çift vidalı ekstrüder

6.2.2 Biyobozunur Filmlerin Üretimi

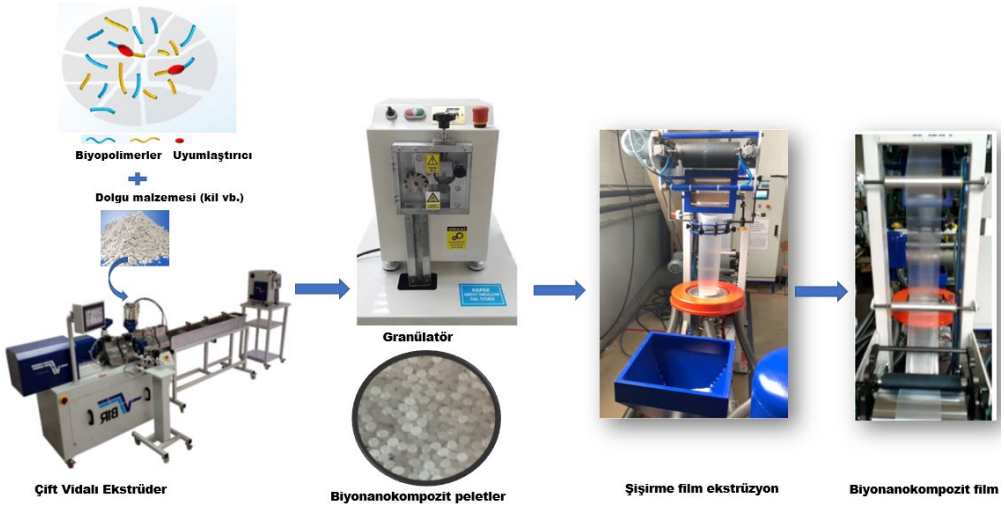
Biyobozunur film harmanları tek vidalı ekstrüder kullanılarak üretilmiştir. Tek vidalı ekstrüder bağımsız olarak kontrol edilebilen 4 sıcaklık bölgesine sahiptir.

Biyobozunur harmanlardan elde edilen filmler katkı maddesi içermeyen varyasyonlarda 165-175°C sıcaklık aralığında üretilirken, uyumlaştırıcı ve kil gibi katkı maddelerini içeren biyobozunur film yapıları 175-190°C sıcaklık aralığında üretilebilmiştir. Biyobozunur filmlerin kalınlığı, ekstrüzyon şişirme sırasında 50 µm'de sabit tutulmuştur. Şekil 6.2'de çalışmalar sırasında kullanılan tek vidalı şişirme yapılan ekstrüderin görseli bulunmaktadır.



Şekil 6.2 Film üretiminde kullanılan tek vidalı, şişirme ekstrüzyonun bölgeleri

Şekil 6.3'te çalışmanın film üretimi aşamalarını gösteren şematik bir özet verilmiştir.



Şekil 6.3 Biyobozunur kompozit film üretiminin aşamalarının şematik özeti

6.2.3 Referans PE ve Ticari Biyopolimerlerden Film Hazırlanması

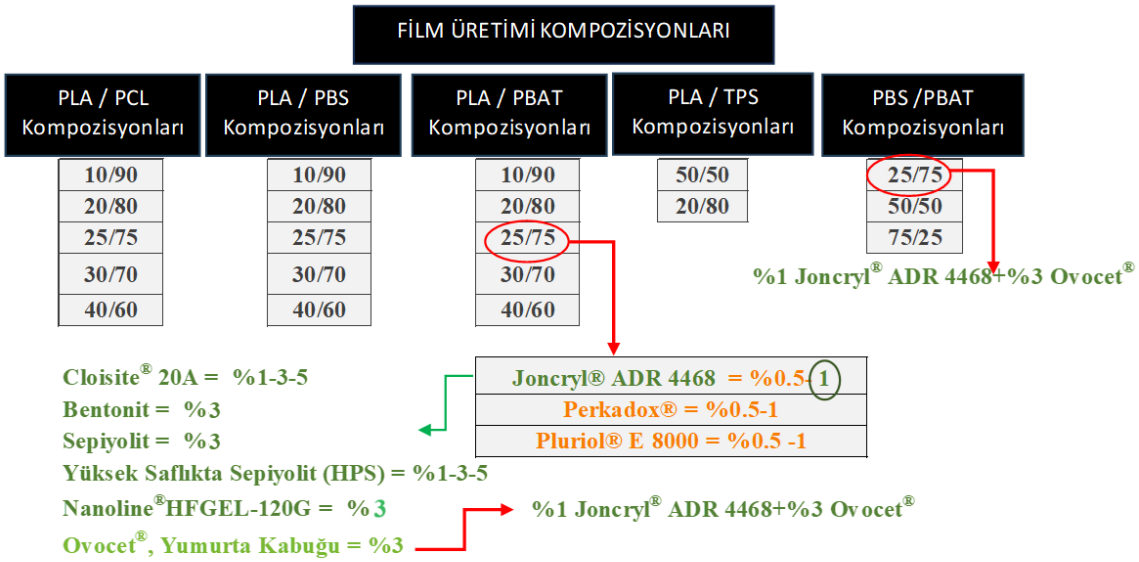
Çalışmanın amacı doğrultusunda, PE filme alternatif olarak üretilecek biyobozunur filmin, hedeflenen mekanik parametrelerini belirleyebilmek ve karşılaştırma

yapabilmek için pilot ekstrüderde 50 µm %25 LDPE + %75 LLDPE karışımından oluşan referans film üretimi yapılmıştır. Referans PE film için karışım oranı, PE film üretiminde, sektörde yaygın olarak kullanılan formülasyon türü baz alınarak belirlenmiştir. Biyopolimer harmanlarının türüne ve çalışılacak oranlara ışık tutması amacıyla, ticari olarak esnek ambalaj sektöründe kullanılan ve %100 biyopolimer olarak ekstrüde edilen piyasadaki malzemelerin analizi yapılmıştır. Bu kısım çalışmanın ön aşaması olup biyopolimer karışım oranlarını belirleme öncesinde denemesi yapılan malzemelerdir. Tablo 6.4'te tedarik edilen biyopolimerlerin özellikleri gösterilmiş olup bu ürünler ile ön kurutma işleminden sonra (70 °C sıcaklıkta ve 24 saat) 50µm film olarak üretimi yapılmıştır.

6.2.4 Film Üretim Kompozisyonlarının Belirlenmesi

Çalışmanın amacı esnek ambalaj sektöründe yaygın olarak kullanılan Polietilen (PE) filme, bariyer özelliği (O_2, WVTR geçirgenliği) iyileştirilmiş biyobozunur yapıda alternatif yaratmaktır. Bu amaçla, denemelerin başlangıcında referans film olarak, esnek ambalaj sektöründe yaygın olarak kullanılan formülasyon belirlenerek %25 LDPE + %75 LLDPE film üretimi 50µm olarak çekilmiştir.

Bir sonraki aşamada, ticari olarak üretilen ve üreticiler tarafından yaygın olarak kullanılan biyobozunur malzemeler tedarik edilerek şişirme yöntemiyle aynı kalınlıkta filmler üretilmiştir. Ticari biyopolimerler ile esnek film çekimleri yapılarak karakterizasyon testleriyle referans PE filme göre ölçümleri kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlarla hazırlanacak biyopolimer karışımları ve oranları belirlenmiştir. Optimum sonuçların elde edildiği yapılar ve oranlar ile uyumlaştırıcı ve kil türleri eklenerek ileri denemeler yapılmıştır. Çalışılan kompozisyon ve bileşimler Şekil 6.4'te gösterilmiştir.



Şekil 6.4 Biyobozunur filmlerin bileşimleri

Tezin bu kısmından sonra, çalışmada kullanılan uyumlaştırıcılar; Joncryl® ADR 4468 "ADR" olarak, Perkadox® "P", Pluriol® E 8000 "PEG" olarak kısaltılacaktır.

Kullanılan yumurta kabuğu ve kil türleri ise sırasıyla Ovocet® "E", Cloisite® 20A "C", Bentonit "B", Sepiyolit "S", Yüksek Saflıkta Sepiyolit "HPS", Nanoline®HFGEL-120G "N" kodlarıyla ifade edilecektir.

Hazırlanan biyobozunur ve biyonanokompozit filmlerin bileşimleri Tablo 6.5'te verilmiştir.

Tablo 6.5 Biyobozunur ve biyonanokompozit filmlerin bileşimleri

Bileşenler	***% ağırlıkça***										***phr***					
	Ana Bileşenler							**Uyumlaştırıcılar**			**Kil türleri**					**Yumurta kabuğu**
Deneme Matrisi	LDPE	LLDPE	PLA	PBAT	PBS	PCL	TPS	ADR	P	PEG	C	B	S	HPS	N	E
Ref. PE	25	75														
PLA/PCL			10			90										
PLA/PCL			20			80										
PLA/PCL			25			75										
PLA/PCL			30			70										
PLA/PCL			40			60										
PLA/PBS			10		90											
PLA/PBS			20		80											
PLA/PBS			25		75											
PLA/PBS			30		70											
PLA/PBS			40		60											
PLA/TPS			50				50									
PLA/TPS			20				80									
PLA/PBAT			10	90												
PLA/PBAT			20	80												
PLA/PBAT			25	75												
PLA/PBAT			30	70												
PLA/PBAT			40	60												
PLA/PBAT			25	74.5				0.5								
PLA/PBAT			25	74				1			1					
PLA/PBAT			25	74				1			3					
PLA/PBAT			25	74				1			5					
PLA/PBAT			25	74				1								
PLA/PBAT			25	74				1				3				
PLA/PBAT			25	74				1								
PLA/PBAT			25	74				1					3			
PLA/PBAT			25	74				1						1		
PLA/PBAT			25	74				1						3		
PLA/PBAT			25	74				1						5		
PLA/PBAT			25	74				1							3	
PLA/PBAT			25	74				1								3
PLA/PBAT			25	74.5					0.5							
PLA/PBAT			25	74					1							
PLA/PBAT			25	74.5						0.5						
PLA/PBAT			25	74						1						

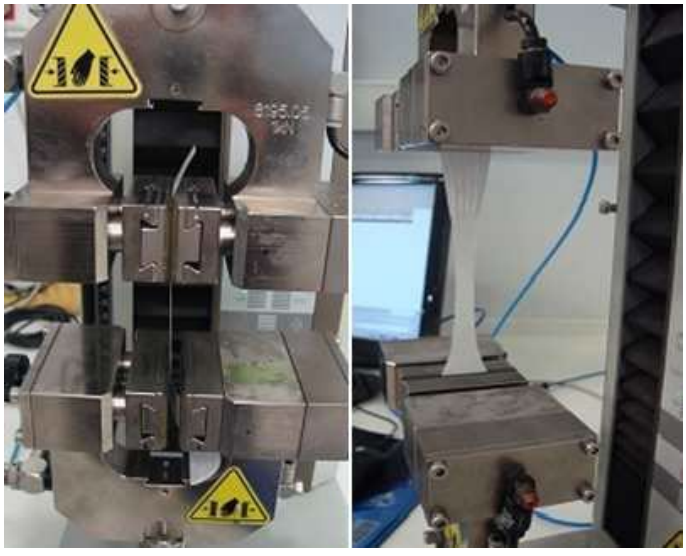
6.2.5 Karakterizasyon

6.2.5.1 Kalınlık Ölçümü

Film üfleme yapılırken düzenli aralıklarla proses sırasında kalınlık kontrolü sağlanmış olup tüm filmler 50 µm kalınlığında çekilmiştir. Üretilen filmlerin kalınlıkları dijital mikrometre (Digimatic QuantuMike-IP65, Japonya, Mitutoyo,) cihazı ile ölçümlenmiştir. Ölçümler 5x5 cm ebatlarında kesilen film numunelerinde rastgele 10 bölgeden yapılmıştır.

6.2.5.2 Mekanik Ölçümleri

Elde edilen filmlerin kopma/çekme mukavemetleri, kopma anındaki % uzamaları ve elastikiyet modülleri (E-modül) ASTM-D882 standardı kullanılarak Şekil 6.4'te gösterilen Zwick Roell Z0500 Üniversal Test Cihazı ile ölçümlenmiştir. Numune boyutları, sırasıyla numunelerin uzunluğunu, genişliğini ve kalınlığını ifade eden 50 x 25,4 x 0,05 (mm) ölçülerinde hazırlanmıştır. Her bir film numunesi 1 inç genişliğinde, 5 cm uzunluğunda kesildikten sonra 500 mm/dakika çekme kuvveti altında, oda sıcaklığında (23°C) ölçülmüştür. Her bir film örneğinden boyuna, diğer bir deyişle makine yönünde (MD) numune kesimleri yapılarak 10'ar tekrarlı ölçüm yapılmıştır.



Şekil 6.5 Universal Zwick Roell Z0500 üniversal test cihazı

6.2.5.3 Isıl Kaynak Testi

Esnek ambalajlarda ısıl kaynak mukavemeti, ambalajın dayanıklılığı ve ürünün güvenli bir şekilde muhafaza edilmesi açısından kritik bir öneme sahiptir. Hazırlanan biyopolimer kompozisyonlarının ısıl sıcaklık ve basınç altında kaynak olabilme kabiliyetleri araştırılmış olup, Brugger ısıl yapışma test cihazı ve Zwick Roell Universal test cihazları kullanılmıştır. Film numuneleri üzerinde ısıl yapıştırma testi, ASTM F88'e göre 3 bar basınç ve 0.5 saniyelik kaynak süresi altında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Isıl yapıştırma işlemi tamamlandıktan sonra numuneler, ASTM D882'ye göre oda sıcaklığında (23°C) 500 mm/dk hızla Zwick Roell Universal Test cihazı kullanılarak iç-iç mühürlenerek ısıl kaynak mukavemeti ölçülmüştür. Numuneler, sırasıyla numunelerin uzunluğunu, genişliğini ve kalınlığını ifade eden 50 x 25,4 x 0,05 (mm) boyutlarında hazırlanmıştır. Isıl yapıştırma kabiliyeti, sızdırmazlık eğrileri ile karakterize edilmiştir.



Şekil 6.6 Brugger kaynak test cihazı

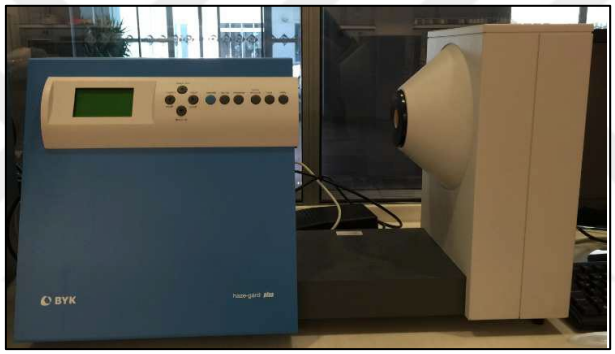
6.2.5.4 Optik Testler

Üretilen biyopolimer film kompozisyonlarının parlaklık ölçümleri Şekil 6.7'de gösterilen BYK firmasının micro-TRI-gloss modeliyle ölçümlenmiştir. Ölçümler 60º'lik yansıtma açısında, ASTM D2457 standardına göre, her bir numune filminden 10 tekrarlı ölçüm alınarak yapılmıştır.



Şekil 6.7 BYK micro-TRI-gloss parlaklık ölçüm cihazı

Pusluluk ölçümleri ise, ASTM D1003 test metoduna göre Şekil 6.8'de gösterilen BYK firmasının Haze Gard-Plus modelinde ölçümlenmiş olup 5 ölçümün ortalaması alınmıştır.



Şekil 6.8 BYK Gardner- Haze Gard-Plus pusluluk test cihazı

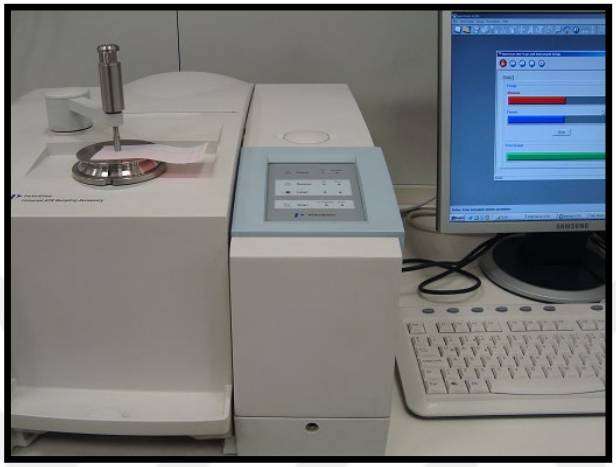
Opasite (opaklık) ölçümleri ise, Şekil 6.9'da gösterilen Exact X-Rite marka cihaz yardımıyla ASTM 1003 metoduna göre, filmin doğrudan kontrast oranı belirlenerek ölçülmüştür. Opaklık ölçümün formülü, kalibre edilmiş siyah ve beyaz zemin üzerinde ayrı ayrı film üzerinde ölçüm alınarak siyah/beyaz oranlamasıyla elde edilmektedir.



Şekil 6.9 Exact X-rite spektrofotometre test cihazı

6.2.5.5 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Biyobozunur harmanları ile katkı maddeleri arasında oluşan etkileşim durumunu saptayabilmek amacı ile FT-IR ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) spektrumları, ASTM D5477 standardına göre Şekil 6.10'da gösterilen Perkin Elmer Spektrum FT-IR kullanılarak analiz edilmiştir. Analiz 650-4000 cm^{-1} dalga boylarında yapılmıştır.



Şekil 6.10 Perkin Elmer Spektrum FT-IR cihazı

6.2.5.6 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Film şişirme yöntemiyle elde edilen biyobozunur film numunelerinin termal (erime & kristallenme) davranışları diferansiyel taramalı kalorimetre test cihazında ASTM D 3418'e göre N_2 atmosferi altında Şekil 6.11'de gösterilen Perkin Elmer DSC 4000 cihazı ile analiz edilmiştir. Numune ağırlıkları sabit tutulmuş olup, 2.5-3 mg arasında değişmektedir. Numuneler önce 10 °C/dk ısıtma hızıyla 50 °C'den 200 °C'ye ısıtılmış ve önceki termal hafızalarını ortadan kaldırmak için 200 °C'de 1 dakika tutulmuştur, ardından 10 °C/dk hızla soğutulmuştur.

DSC grafiklerinden elde edilen kristallik derecesi (%X_c) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı.

$$x_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m{}^*} * \frac{1}{W_{PLA}} * 100 \qquad (6.1)$$

ΔH_m: Erime entalpisi

ΔH_{cc}: Kristalizasyon entalpisi

$\Delta H_m{}^*$: %100 kristalin PLA'ya ait erime entalpisi (93 J/g) [214].

W_{PLA}: Polimerin karışımdaki kütle kesri

Bu denklemde (6.1) ; erime entalpisi ΔH_m (J/g) ile, kristalizasyon entalpisi, ΔH_{cc} (J/g) ile, %100 kristalin PLA'ya ait erime entalpisi, ΔH_m^*, 93 J/g ile ve W_{PLA} polimerin karışımdaki kütle kesrini temsil etmektedir.



Şekil 6.11 Perkin Elmer DSC 4000 cihazı

6.2.5.7 Gaz Geçirgenlik Analizleri

Oksijen Geçirgenlik Ölçüm Analizi (OTR): Üretilen film kompozisyonların oksijen geçirgenlik değeri, Şekil 6.12 (a) 'de görülen Mocon marka, Ox-Tran otomatik test cihazı kullanılarak ASTM D3985 standardına göre 23°C sıcaklıkta, %0 rH nem ortamında analiz edilmiştir. Ölçümü yapılan film numunesinden 3 farklı örnek analiz edilerek ve sonuçların ortalama değerleri hesaplanmıştır.

Su Buharı Geçirgenlik Ölçüm Analizi (WVTR): Üretilen film kompozisyonların su buharı geçirgenlik değerleri, Şekil 6.12 (b)'de görülen Mocon marka, Permatran-W otomatik su buharı geçirgenlik test cihazı kullanılarak ASTM F1249 test yöntemine göre, 38°C sıcaklıkta ve %90 nem ortamında analiz edilmiştir. Ölçümü yapılan film numunesinden 3 farklı örnek analiz edilerek ve sonuçların ortalama değerleri rapor edilmiştir.



(a) (b

Şekil 6.12 Mocon marka, (a)Ox-Tran OTR, b)Permatran-W WVTR ölçüm cihazı

6.2.5.8 X-Ray Kırınım Difraktometresi (XRD)

Film numunelerinin yapısal karakterizasyonu için XRD çekimleri yapılmış, bu çekimlerde kil tabakalarının biyopolimer içindeki dağılımları belirlenmiş ve organokil tabakaları arasındaki mesafe hesaplanmıştır. Çalışmada, Cu Kα (λ:1,5404 Å) radyasyon kaynaklı Shimadzu, XRD-6100 difraktometre kullanılmıştır ve ölçüm değerleri 2θ:2-10° tarama alanında, 0.5°'lik adımlarla, 2Θ /dakika'lık tarama hızında, ASTM D3906 standardına göre elde edilmiştir.

7
BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1 Referans PE Filmin ve Ticari Biyopolimerlerden Üretilen Filmlerin Özellikleri

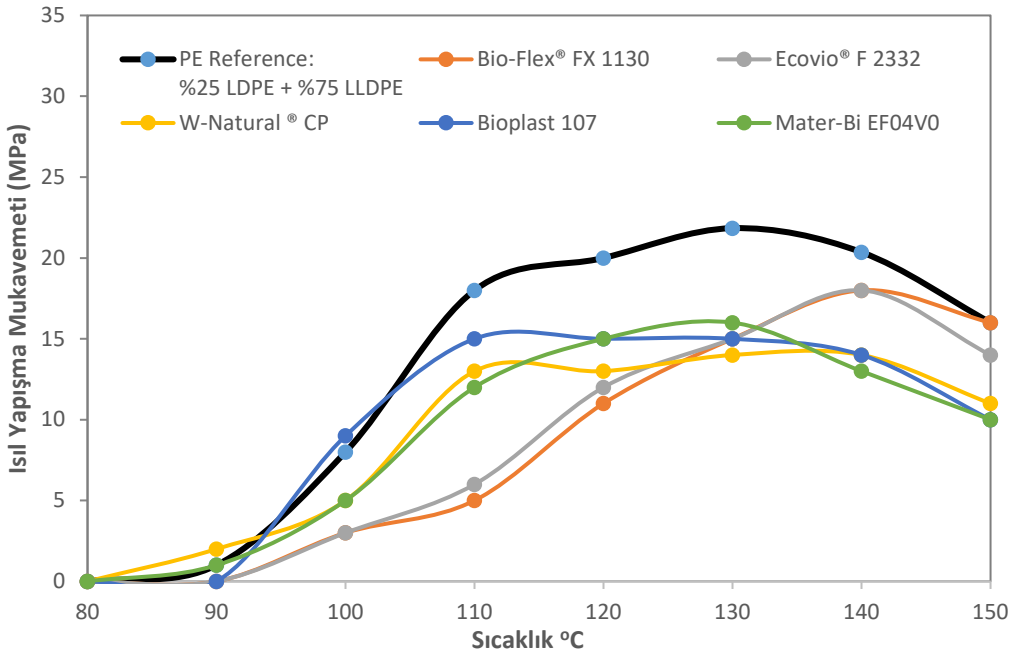
50 µm kalınlığında üretilen PE referans filmin (%25 LDPE + %75 LLDPE) ve Tablo 6.4'te özellikleri paylaşılan ticari biyopolimer malzemeleri ile 50 µm film üretimi yapılmış olup, makine yönünde (MD) ölçümlenen mekanik test sonuçları Tablo 7.1'de verilmiştir. Test sonuçlarına göre, PE referans filme en yakın sonuçlar poliester esaslı Bio-Flex® FX 1130, Ecovio® F 2332 biyopolimer ürünlerinin filmleri ile elde edilmiştir. Nişasta esaslı olarak piyasada var olan W-Natural ® CP, Bioplast 107, Mater-Bi EF04V0 biyopolimer ürünleri ile çekilen filmlerin kopma mukavemetleri ve elastikiyet modülü, poliester esaslı Bio-Flex® FX 1130, Ecovio® F 2332 ürünlerine göre düşük sonuç vermiştir. Nişasta esaslı ürünlerin uzama değerleri poliester grubu biyopolimer ürünlere kıyasla daha yüksek ölçümlenmiştir, bu durum nişasta esaslı ürünlerin daha esnek olduğunu ifade etmektedir. Düşük elastikiyet modülü ise, malzemenin gerilme altında üründe daha büyük şekil değiştirmelerin olacağını göstermektedir. Bu ölçümler, nişasta esaslı biyopolimerler gruplarından üretilen biyobozunur filmlerin, yüksek ağırlık taşıma gerektiren veya mukavemete ihtiyaç duyulan ambalaj gruplarında kullanılmaması gerektiğini ortaya koymaktadır.

Tablo 7.1 Referans PE ve ticari biyopolimerlerin mekanik özellikleri

Ürün Kodu	Mekanik Özellikler[a], (MD)		
	Kopma Mukavemeti, [MPa]	**Kopma Anındaki Uzama, [%]**	**E-Modülü, [MPa]**
PE Referans: %25 LDPE + %75 LLDPE	24.41 ± 1.1	322 ± 30.2	283 ± 28.1
Bio-Flex® FX 1130	25.34 ± 1.3	300 ± 30.1	250 ± 29.1
Ecovio® F 2332	28.11 ± 2.3	192 ± 29.4	325 ± 30.8
W-Natural ® CP	19.21 ± 2.1	328 ± 25.6	196 ± 32.2
Bioplast 107	15.36 ± 1.3	285 ± 20.4	135 ± 34.7
Mater-Bi EF04V0	17.23 ± 1.4	333 ± 31.3	148 ± 30.3

a. Tablodaki veriler, 10 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir ve hata çubukları, ortalamanın standart sapmasını ifade etmektedir.

Ticari biyopolimerler ile üretilen filmlerin ısıl davranışı belirlenmiş olup, 3 bar basınç altında kaynak kabiliyetleri incelenmiştir. Ölçümler, referans PE filmin ısıl davranışı ile kıyaslanmış olup Şekil 7.1'de gösterilmiştir. PE filmin ilk yapışma mukavemeti 90°C sıcaklıkta elde edilmiş olup, 90-150 °C sıcaklıkta çalışma aralığına sahiptir. 140 °C ve üzeri sıcaklıkta PE filmde deformasyonlar olup yanma eğilimi görülmeye başlamıştır. Biyopolimer filmlerin kaynak kabiliyetinin, PE filme kıyasla zayıf ve çalışma sıcaklık aralığının daha dar olduğu gözlemlenmiştir. PE filme en yakın değerler ise poliester esaslı biyopolimer malzemeler ile elde edilmiştir. Poliester esaslı biyopolimer gruplarının yüksek erime sıcaklığına sahip olmaları nedeniyle daha yüksek sıcaklıkta yapışmaya başlayarak 18 MPa değerlere erişebildiği grafikten görülmektedir. Nişasta esaslı biyopolimerlerin ısıya direnci zayıf olması nedeniyle yapışmaya başladığı sıcaklık değerleri oldukça düşük olup 15 MPa değerlerinin üzerinde yapışma mukavemeti elde edilememiştir.



Şekil 7.1 Ticari biyopolimer filmlerin ve referans PE filmin ısıl yapışma mukavemeti

Ticari biyopolimerler ile üretilen filmlerin ve referans PE filmin optik özellikleri incelenmiş olup, Tablo 7.2'de parlaklık, pusluluk, opasite ölçümlerinin ortalama sonuçları verilmiştir.

Sonuçlara bakıldığında, PE referans film için hedeflenen optik özelliklerin üretilen ticari filmlerle karşılanamamış olduğu, poliester esaslı filmlerde opaklık

değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Yüksek opasite sonucu, poliester esaslı Bio-Flex® FX 1130, Ecovio® F 2332 biyopolimerlerin reçete içeriğinde opaklık veren $CaCO_3$, talk gibi katkı malzemelerinin belirli bir oranda kullanıldığını göstermektedir. Nişasta esaslı ürünlerde ise opaklık gözlenmemiş olup, nişastanın doğal yapısı gereği filmlerde yoğun sarılık ve koku problemi gözlemlenmiştir.

Tablo 7.2 Referans PE ve ticari biyopolimerlerin optik özellikleri

Biyopolimer	**Optik Özellikler**[a]		
	Parlaklık 60°	**Pusluluk %**	**Opasite %**
PE Referans: %25 LDPE + %75 LLDPE	70	25	-
Bio-Flex® FX 1130	5	90	32
Ecovio® F 2332	19	68	15
W-Natural ® CP	15	55	-
Bioplast 107	18	62	-
Mater-Bi EF04V0	22	58	-

a. Tablodaki veriler, 3 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir.

Ticari biyopolimerlerin ve referans PE filmin oksijen (OTR) ve su buharı geçirgenlik (WVTR) ölçümleri yapılmış olup, sonuçlar Tablo 7.3'te verilmiştir. Tüm ticari biyopolimer türlerinin referans PE filme kıyasla oldukça yüksek O_2 ve su buharı geçirgenliğine sahip olduğu görülmüştür.

Tablo 7.3 Referans PE ve ticari biyopolimerlerin bariyer özellikleri

Biyopolimer	**Bariyer Özellikleri**[a]	
	OTR, [cc/m².24sa] (23°C, 0 RH)	**WVTR, [g/m².24sa] (38°C, 90% RH)**
PE Referans: %25 LDPE + %75 LLDPE	2251 ± 120	8 ± 1
Bio-Flex® FX 1130	3051 ± 135	41± 5
Ecovio® F 2332	3817 ± 101	55 ± 3
W-Natural ® CP	3221 ± 109	52 ± 4
Bioplast 107	3105 ± 88	42 ± 2
Mater-Bi EF04V0	3255 ± 111	48 ± 2

a. Tablodaki veriler, 3 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir ve hata çubukları, ortalamanın standart sapmasını ifade etmektedir.

7.2 PLA/PCL Film Kompozisyonlarının Sonuçları

50 µm kalınlığında film çekimi yapılan PLA ve PCL biyopolimerlerinin farklı oranlarda karıştırılması sonucu makine yönünde (MD) ölçümlenen mekanik özellikler, referans PE ile kıyaslamalı olarak Tablo 7.4'te verilmiştir.

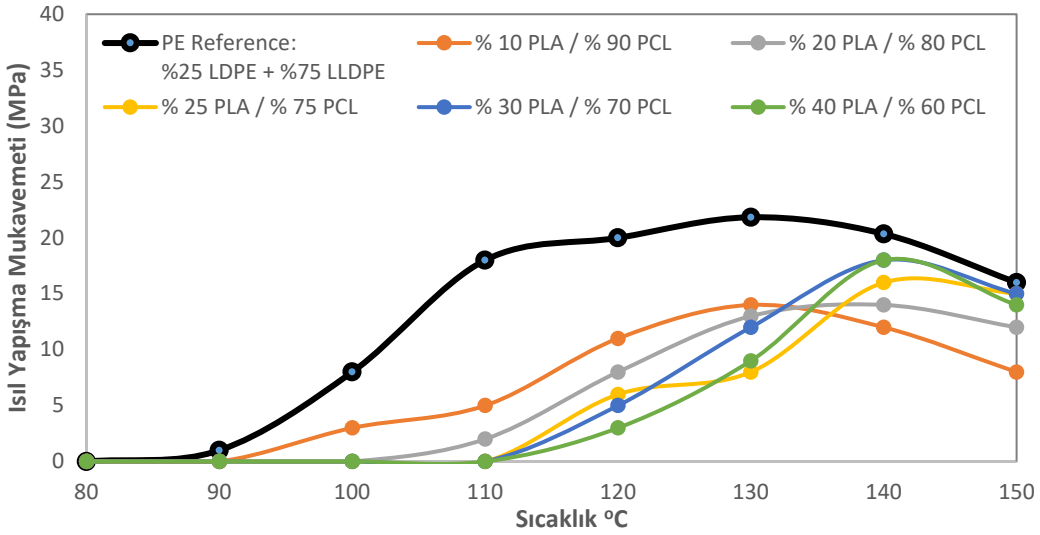
Mekanik performans sonuçlarına göre, kompozisyondaki PLA oranı arttığında malzemenin rijitleştiği, elastikiyet modülünün arttığı, uzama değerlerinin düşerek daha mukavim bir yapı elde edildiği görünmektedir. Deneme kompozisyonları esneklik, uzama ve elastikiyet modülü açısından referans PE film yapısı ile kıyaslandığında %10 PLA içerikli film yapısı optimum oran olarak görülmektedir.

Tablo 7.4 PLA/PCL biyopolimer filmlerinin mekanik özellikleri

Deneme Matrisi	**Mekanik Özellikler[a], (MD)**		
	Kopma Mukavemeti, [MPa]	**Kopma Anındaki Uzama, [%]**	**E-Modülü, [MPa]**
PE Referans: %25 LDPE + %75 LLDPE	24.41 ± 1.1	322 ± 30.2	283 ± 28.1
% 10 PLA / % 90 PCL	24.34 ± 1.8	408 ± 30.5	265 ± 29.5
% 20 PLA / % 80 PCL	30.11 ± 3.3	325 ± 39.1	384 ± 30.9
% 25 PLA / % 75 PCL	35.08 ± 2.1	300 ± 25.6	506 ± 31.2
% 30 PLA / % 70 PCL	37.11 ± 1.6	205 ± 20.5	535 ± 34.8
% 40 PLA / % 60 PCL	39.32 ± 1.1	175 ± 30.3	558 ± 30.4

a. Tablodaki veriler, 10 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir ve hata çubukları, ortalamanın standart sapmasını ifade etmektedir.

Şekil 7.2'de farklı karışım oranlarında üretilen PLA/PCL kompozisyonlarının ısıl davranışları incelenmiştir. Referans PE filmin değerlerine en yakın karışım oranı 140 ^{o}C sıcaklıkta ölçülen 18 MPa değer ile %30 ve %40 PLA karışımları olmuştur. Grafik incelendiğinde, PLA oranı arttıkça elde edilen yapışma mukavemetlerinin arttığı ve ilk yapışma sıcaklığının yükseldiği görülmektedir. Tablo 4.2'te yer verilen mekanik sonuçlara bakıldığında elde edilen sonuçlar ısıl yapışma mukavemet ölçümleriyle paralel olup, %30 ve %40 PLA içerikli film yapıları PE film için hedeflenen esneklik ve uzama değerlerinden oldukça uzaktır. Yüksek PLA oranında yüksek yapışma mukavemetleri elde edilmesine rağmen, %30 ve %40 PLA içerikli film yapıları PE filme alternatif olarak kabul edilememektedir.



Şekil 7.2 PLA/PCL biyopolimer filmlerinin ısıl yapışma mukavemeti

Çalışılan PLA/PCL kompozisyonlarının optik özellikleri incelenmiş olup, Tablo 7.5'te sonuçlar verilmiştir. PLA/PCL biyopolimer karışımlarında opaklık gözlenmediği için opasite ölçümü değer vermemiştir. Deneme film çekimlerinin parlaklık ölçümleri referans PE filmin sonuçlarına yakın ölçümlenmesine rağmen pusluluk değerleri oldukça yüksek sonuç vermiştir. Ambalaj sektöründe kabul kriteri olarak değerlendirilen ±%5 oranı göz önüne alındığında, artan PLA oranı ile pusluluk ve parlaklık değişiminin arasında ilişki kurulamamıştır.

Tablo 7.5 PLA/PCL biyopolimer filmlerinin optik özellikleri

Deneme Matrisi	**Optik Özellikler**[a]		
	Parlaklık 60°	**Pusluluk %**	**Opasite %**
PE Referans: %25 LDPE + %75 LLDPE	70	25	-
% 10 PLA / % 90 PCL	65	52	-
% 20 PLA / % 80 PCL	58	47	-
% 25 PLA / % 75 PCL	67	51	-
% 30 PLA / % 70 PCL	60	55	-
% 40 PLA / % 60 PCL	60	45	-

a. Tablodaki veriler, 3 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir.

7.3 PLA/PBS Film Kompozisyonlarının Sonuçları

PLA ve PBS biyopolimerleri ile kullanılarak üretilen film kompozisyonlarının makine yönünde (MD) ölçülen mekanik sonuçları Tablo 7.6'da verilmiştir. Mekanik sonuçlara bakıldığında film içeriğindeki PLA oranı arttıkça filmin kopma mukavemetinin arttığı belirgin olarak görülmektedir. Referans PE film ile kıyaslandığında, PLA/PBS yapısıyla daha yüksek mukavemetler elde edilmesine

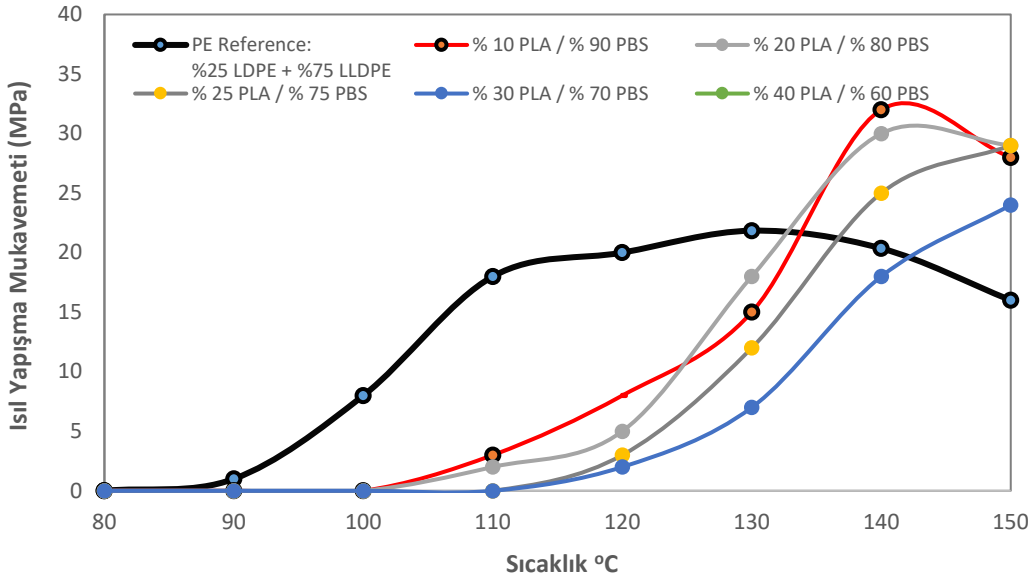
rağmen elastikiyet modülü ölçümlerinin yüksek oluşu filmin esnek olmadığı rijit bir yapı elde edildiğini göstermektedir.

Tablo 7.6 PLA/PBS biyopolimer filmlerinin mekanik özellikleri

Deneme Matrisi	Mekanik Özellikler[a], (MD)		
	Kopma Mukavemeti, [MPa]	Kopma Anındaki Uzama, [%]	E-Modülü, [MPa]
PE Referans: %25 LDPE + %75 LLDPE	24.41 ± 1.1	322 ± 30.2	283 ± 28.1
% 10 PLA / % 90 PBS	29.34 ± 2.2	250 ± 33.3	447 ± 29.3
% 20 PLA / % 80 PBS	35.12 ± 3.5	258 ± 38.1	598 ± 32.8
% 25 PLA / % 75 PBS	40.20 ± 1.2	298 ± 25.3	608 ± 33.9
% 30 PLA / % 70 PBS	42.35 ± 1.9	229 ± 20.4	567 ± 33.7
% 40 PLA / % 60 PBS	40.39 ± 3.1	186 ± 30.3	600 ± 31.4

a. *Tablodaki veriler, 10 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir ve hata çubukları, ortalamanın standart sapmasını ifade etmektedir.*

PLA/PBS film kompozisyonlarının sıcaklık ve basınç altında yapışma mukavemetleri incelenmiş olup sonuçlar Şekil 7.3'te paylaşılmıştır. PLA/PBS film yapılarının yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet verdiği kaynak çalışma aralığının dar olduğu görülmektedir. PE referans film, 90 ºC'de yapışmaya başlarken, PLA/PBS yapıları ile ilk yapışma mukavemetleri 110 ºC'de elde edilmiştir.



Şekil 7.3 PLA/PBS biyopolimer filmlerinin ısıl yapışma mukavemeti

Film kompozisyonların optik incelemeleri yapılmış olup, Tablo 7.7'de verilmiştir. Parlaklık ölçümleri PE referans filminin sonuçları ile benzer elde edilmesine rağmen pusluluk değerleri oldukça uzaktır.

Tablo 7.7 PLA/PBS biyopolimer filmlerinin optik özellikleri

Deneme Matrisi	Optik Özellikler[a]		
	Parlaklık 60º	**Pusluluk %**	**Opasite %**
PE Referans: %25 LDPE + %75 LLDPE	70	25	-
% 10 PLA / % 90 PBS	70	62	-
% 20 PLA / % 80 PBS	72	65	-
% 25 PLA / % 75 PBS	70	60	-
% 30 PLA / % 70 PBS	68	67	-
% 40 PLA / % 60 PBS	70	63	-

a. Tablodaki veriler, 3 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir.

7.4 PLA/TPS Film Kompozisyonlarının Sonuçları

PLA ve TPS biyopolimerleri ile karışım oranları %50 PLA / %50 TPS ve %20 PLA / %80 TPS olarak hazırlanan ve çift vidalı ekstrüzyonda granül elde edilmek üzere yapılan deneysel çalışmada vida etrafında duman oluşumu gözlenmiştir. Makinanın sıcaklık parametrelerine her türlü müdahale yapılmasına rağmen duman oluşumu nedeniyle çift vidalı ekstrüderden harman malzeme alınamamıştır. PLA ve TPS biyopolimerlerinin karışımının ekstrüzyon sürecinde uyumsuz davranış sergilemesi, muhtemelen bu biyopolimerlerin farklı erime sıcaklıklarına sahip olmasından kaynaklanmış olabilir. Ayrıca, kullanılan ekstrüzyonun vida konfigürasyonu veya biyopolimer kalitesi gibi faktörler de bu uyumsuzluğa etki edebilir.

7.5 PBAT/PBS Film Kompozisyonlarının Sonuçları

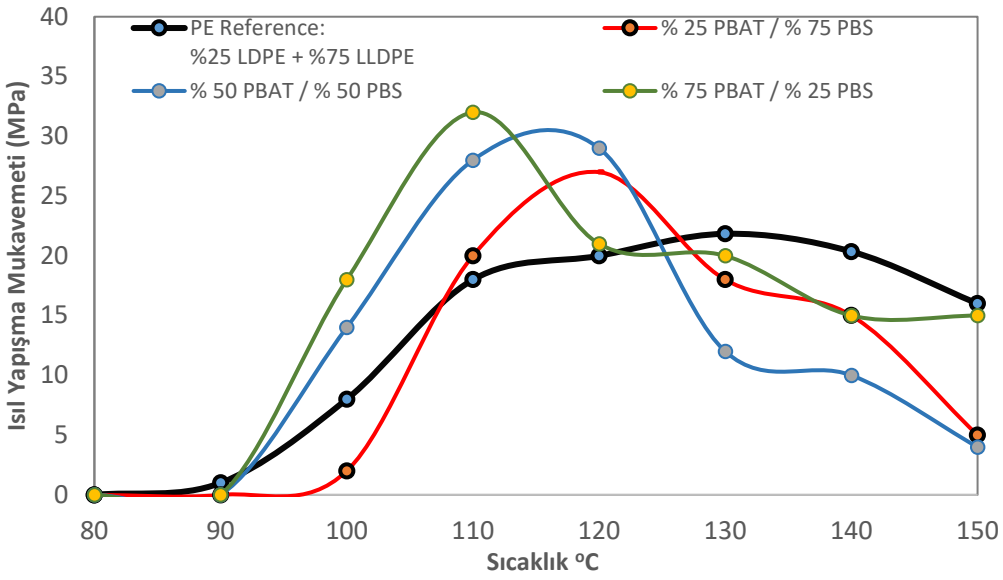
PBAT/PBS biyokompozit film matrislerinin makine yönünde (MD) mekanik ölçümleri Tablo 7.8'de verilmiştir. Elde edilen çıktılar incelendiğinde PBS'nin eklenmesi film mukavemetini ve sertliğini artırarak rijit bir yapı oluşmasına neden olmuştur. PBS oranı artırıldıkça filmin kopma mukavemetlerinde ve elastikiyet modülü ölçümlerinde doğru orantılı yükseliş görülürken, uzama ölçümlerinde düşüş görülmüştür. Uzama ölçümleri referans PE filme yakın ölçümlenmiş olsa da E-modülü ölçümleriyle doğrulandığı gibi film hedeflenen esnek yapısından uzaklaşmıştır.

Tablo 7.8 PBAT/PBS filmlerinin mekanik özellikleri

Deneme Matrisi	Mekanik Özellikler[a], (MD)		
	Kopma Mukavemeti, [MPa]	Kopma Anındaki Uzama, [%]	E-Modülü, [MPa]
PE Referans: *%25 LDPE + %75 LLDPE*	24.41 ± 1.1	322 ± 30.2	283 ± 28.1
%25 PBAT / %75 PBS	49.41 ± 3.2	280 ± 33.9	988± 40.4
%50 PBAT / %50 PBS	45.22 ± 3.0	350 ± 41.0	901 ± 34.2
%75 PBAT / %25 PBS	44.0 ± 1.9	390 ± 45.8	851 ± 23.5

a. Tablodaki veriler, 10 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir ve hata çubukları, ortalamanın standart sapmasını ifade etmektedir.

PBAT/PBS film matrislerinin ısıl yapışma mukavemet performansı Şekil 4.4'te incelenmiştir. Sonuçlar PE referans film ile kıyaslandığında, PBAT/PBS film matrislerinin dar aralıkta çalışma sıcaklığına sahip olup, oldukça yüksek mukavemetler elde edilmiştir. PE referans film 120°C ve üzeri sıcaklıklarda da stabil ısıl mukavemetine sahip iken, PBAT/PBS film matris 130°C ve sonrasında ani düşüşler göstermiştir. Bu durum film konvertörü tarafından işlenirken proses çalışma aralığının sınırlayıcı olacağını göstermektedir.



Şekil 7.4 PBAT/PBS filmlerinin ısıl yapışma mukavemeti

PBAT/PBS film matrislerinin optik özellikleri Tablo 7.9'da verilmiştir. Ölçüm sonuçları incelendiğinde filmlerin parlaklığı düşük, pusluluğu yüksek ve opaklık değeri yüksek sonuçlar elde edilmiştir. PBS eklenerek oluşturulan film matrislerinde, proses sırasında filmin beyazlama yaptığı görülmüştür. Bu gözlem sonucu opasite ölçümleriyle de doğrulanmıştır.

Tablo 7.9 PBAT/PBS filmlerinin optik özellikleri

Deneme Matrisi	Optik Özellikler[a]		
	Parlaklık 60°	**Pusluluk %**	**Opasite %**
PE Referans: %25 LDPE + %75 LLDPE	70	25	-
%25 PBAT / %75 PBS	15	67	22
%50 PBAT / %50 PBS	12	69	18
%75 PBAT / %25 PBS	12	71	14

a. Tablodaki veriler, 3 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir.

PBAT/PBS film matrislerinin bariyer ölçüm sonuçları Tablo 7.10'da verilmiştir. Film matrisleri arasında PBS oranına bağlı olarak değişen ölçüm sonuçları birbirlerine yakın olup anlamlı bir farklılık tespit edilmemiştir.

Tablo 7.10 PBAT/PBS film matrislerinin bariyer ölçüm sonuçları

Deneme Matrisi	Bariyer Özellikleri[a]	
	OTR, [cc/m².24sa] (23°C, 0 RH)	**WVTR, [g/m².24sa] (38°C, 90% RH)**
PE Referans: %25 LDPE + %75 LLDPE	2251 ± 120	8 ± 1
%25 PBAT / %75 PBS	2425 ± 125	18 ± 2
%50 PBAT / %50 PBS	2580 ± 122	17 ± 2
%75 PBAT / %25 PBS	2490 ± 125	18 ± 3

a. Tablodaki veriler, 3 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir ve hata çubukları, ortalamanın standart sapmasını ifade etmektedir.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde bu film matrisi, proses kabiliyeti, kaynak sıcaklık çalışma aralığı, optik özellik ve yüksek sertlik değerleri nedeniyle, 50µ şeffaf, parlak referans PE film yapısına direkt alternatif olamamaktadır, ancak %75 PBAT / %25 PBS matrisi stabil ölçümlerden dolayı laminasyon işleminde üst katman olarak kullanılabilen üst film olarak değerlendirilebilir.

7.6 PLA/PBAT Film Kompozisyonlarının Sonuçları

PLA/PBAT biyopolimerleri ile çekilen film kompozisyonları makine yönünde (MD) mekanik sonuçları incelenmiş olup Tablo 7.11'de verilmiştir. Kopma mukavemeti açısından incelendiğinde PLA/PBAT yapısı PE ölçümleri ile benzer sonuçlar vermiştir. Bu yapıyı alternatif olarak değerlendirebilmek için, tek başına mukavemet ölçümü yeterli olmamakla birlikte, esnek film yapısında kritik olan kopma anında uzama ve elastikiyet modülü gibi parametreler de incelenmiştir.

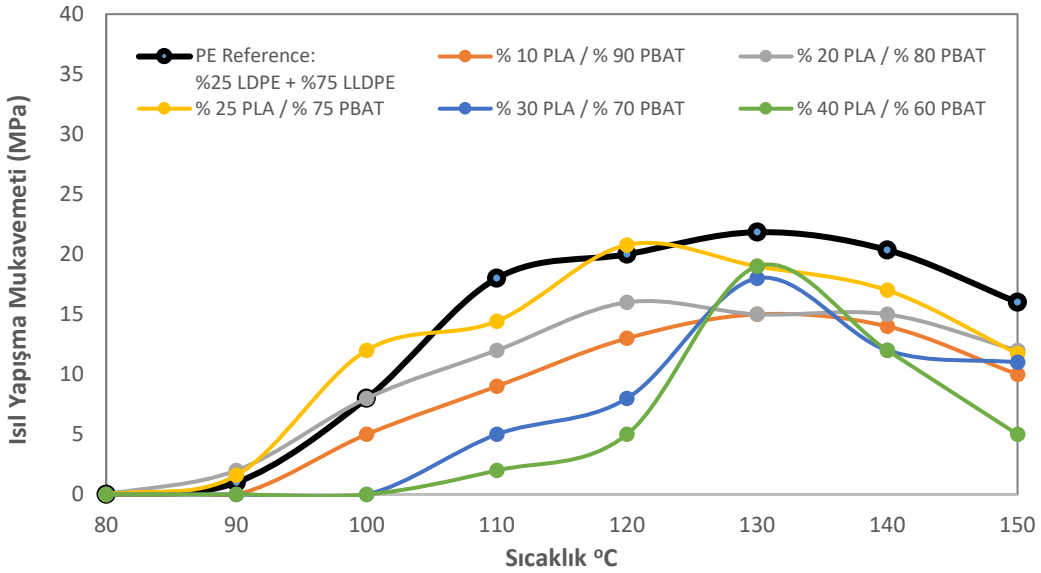
Referans PE filmin esnekliği, sertliği ve uzama gibi tüm parametreleri hedef yapı olarak alındığında %25 PLA / %75 PBAT yapısı optimum görünmektedir.

Tablo 7.11 PLA/PBAT biyopolimer filmlerinin bileşimleri ve mekanik özellikleri

Deneme Matrisi	Mekanik Özellikler[a], (MD)		
	Kopma Mukavemeti, [MPa]	Kopma Anındaki Uzama, [%]	E-Modülü, [MPa]
PE Referans: %25 LDPE + %75 LDPE	24.41 ± 1.1	322 ± 30.2	283 ± 28.1
% 10 PLA / % 90 PBAT	23.34 ± 1.1	600 ± 30.8	165 ± 19.1
% 20 PLA / % 80 PBAT	25.11 ± 3.0	558 ± 37.1	188 ± 40.1
% 25 PLA / % 75 PBAT	26.77 ± 1.8	435 ± 28.1	306 ± 25.0
% 30 PLA / % 70 PBAT	33.11 ± 2.6	305 ± 21.1	535 ± 54.8
% 40 PLA / % 60 PBAT	37.32 ± 1.9	299 ± 30.5	553 ± 50.1

a. *Tablodaki veriler, 10 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir ve hata çubukları, ortalamanın standart sapmasını ifade etmektedir.*

Şekil 7.5'te PLA/PBAT film kompozisyonlarının ısıl davranışı incelenmiş olup, çalışma sıcaklık aralığı ve ısı maruziyetinde elde edilen kaynak yapışma mukavemeti yönünden, PE referans filme en yakın karışım oranı %25 PLA / %75 PBAT ile elde edilmiştir.



Şekil 7.5 PLA/PBAT biyopolimer filmlerin ısıl yapışma mukavemeti

Film kompozisyonlarının referans PE film yapısıyla karşılaştırmalı optik ölçümleri Tablo 7.12'de incelenmiştir. PLA/PBAT film yapılarının parlaklıkları PE filme kıyasla oldukça düşük ve pusluluk ölçümleri yüksek ölçümlenmiştir.

Tablo 7.12 PLA/PBAT biyopolimer filmlerinin optik özellikleri

Biyokompozit bileşimi	Optik Özellikler[a]		
	Parlaklık 60°	Pusluluk %	Opasite %
PE Referans: %25 LDPE + %75 LLDPE	70	25	-
% 10 PLA / % 90 PBAT	15	68	-
% 20 PLA / % 80 PBAT	13	67	-
% 25 PLA / % 75 PBAT	10	68	-
% 30 PLA / % 70 PBAT	12	65	-
% 40 PLA / % 60 PBAT	13	70	-

a. Tablodaki veriler, 3 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir.

Optimum olarak belirlenen film yapısı ve karışım oranı için bariyer geçirgenlik değerlerinin kıyaslamalı ölçümü yapılmış olup, sonuçları Tablo 7.13'te verilmiştir. PLA/PBAT birleşiminde, biyopolimerlerin doğası gereği elde edilen oksijen geçirgenlik değeri PE film ile benzer değer vermiş olup, su buharı geçirgenlik değeri ise yaklaşık 2 kat daha yüksek ölçümleniştir.

Tablo 7.13 Referans PE film ve %25 PLA/ %75 PBAT biyopolimer karışımının bariyer geçirgenlik ölçümleri

Deneme Matrisi	Bariyer Özellikleri[a]	
	OTR, [cc/m^2.24sa] (23°C, 0 RH)	WVTR, [g/m^2.24sa] (38°C, 90% RH)
PE Referans: %25 LDPE + %75 LLDPE	2251 ± 120	8 ± 1
% 25 PLA / % 75 PBAT	2200 ± 115	15 ± 3

a. Tablodaki veriler, 3 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir ve hata çubukları, ortalamanın standart sapmasını ifade etmektedir.

7.6.1 Optimum Karışım Oranının Proses Optimizasyonu

Optimum karışım oranı olarak belirlenen %25 PLA / %75 PBAT harmanı için, çift vidalı ekstrüderde vida çalışma sıcaklığı ve vida dönüş hızı optimizasyonu yapılmış ve prosese, mekanik sonuçlara etkisi incelenmiştir.

Makine çalışma aralığı 24-36 rpm olan vida dönüş hızı parametresi, makine üreticisi tarafından biyopolimerler için önerilen 31 rpm sabit hızda çalışılmış olup, sıcaklık profilleri besleme bölgesi sıcaklığından başlayarak, sıkıştırma, dozajlama bölgesinin sıcaklıkları değiştirilerek proses değerlendirmesi yapılmıştır. Tablo 7.14'te sabit dönüş hızında değiştirilen vida sıcaklıklarının prosese etkisi incelenerek proses yorumu eklenmiştir. Sonuçlara göre, işlenebilir granül peletler

için 65ºC besleme sıcaklığından başlayarak vida bölgelerinin sıcaklığı 200-205 ºC ve kafa çıkış sıcaklığı ise 205 ºC sıcaklıkta olan proses şartları belirlenerek sabitlenmiştir.

Tablo 7.14 Optimum vida çalışma sıcaklığının belirlenmesi

Vida dönüş hızı, (rpm)	Besleme Sıcaklığı (°C)	Vida Bölgelerinin Sıcaklıkları (°C)	Kafa Çıkış Sıcaklığı (°C)	Proses Yorumu
31	55	170-170-170-175-175-175-175-175-175-175	175	Erimemiş partiküller gözlemlendi.
31	65	200-200-200-200-205-205-205-205-205-205	205	Çapaksız granül elde edildi.
31	75	215-215-215-215-220-220-220-220-220-220	220	Sıcaklık yüksek geldiği için, granül elde edilemedi.

Vida dönüş hızı, mekanik enerjinin oluşumunu etkileyen temel parametrelerden biridir. %25 PLA / %75 PBAT yapısı için belirlenen optimum vida sıcaklık değerleri sabit tutularak farklı vida dönüş hızlarında (24-26-31-36 rpm) denemeler yapılmış olup Tablo 7.15'te mekanik değerlere etkisi incelenmiştir. Kullanılan biyopolimerlerin sahip olduğu viskozite nedeniyle vida dönüşü ile birlikte kafa çıkışı ve vida çeperi ile yaptıkları sürtünmeler ve kendi içlerinde meydana gelen kaymalar nedeniyle yüksek ısılar açığa çıkarmaktadır. Teorik olarak, vida dönme hızının artması ile özgül mekanik enerjinin artması, küçük moleküllü ekstrüdat elde edilmesini sağlayacağı bilinmektedir. 3 tekrarlı denemelerin Tablo 7.15'te yer alan ortalama sonuçlarına bakıldığında 31 ve 36 rpm vida hızlarında yapılan deneme filmlerinin mukavemetlerinde ihmal edilebilir bir farklılık gözlenmiştir. Bu nedenle makine üreticisinin kullanılan biyopolimerler türü için önerdiği vida dönüş hızı olan 31 rpm ile çalışmalara devam edilmiştir. Vida dönüş hızı düştükçe, vida çeperleriyle malzemenin sürtünmesi ve ısıya maruziyeti arttığından ekstrüde edilen granüllerde aşınma olmuş olabileceği söylenebilir.

Tablo 7.15 Vida dönüş hızının mekanik özelliklerine etkisi

Vida Dönüş Hızı, Rpm	Mekanik Özellikler[a], (MD)		
	Kopma Mukavemeti, [MPa]	Kopma Anındaki Uzama, [%]	E-Modülü, [MPa]
24	23.34 ± 1.0	444 ± 30.8	279 ± 13.1
26	25.39 ± 1.5	445 ± 30.8	280 ± 15.1
31	27.75 ± 1.5	431 ± 21.4	302 ± 24.0
36	28.15 ± 1.8	455 ± 15.1	332 ± 29.0
Sıcaklık profili: 65- 200-200-200-200-205-205-205-205			

a. Tablodaki veriler, 3 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir ve hata çubukları, ortalamanın standart sapmasını ifade etmektedir.

Film üfleme hattında üretilen tüm filmler 50µ kalınlığında, 50 rpm'lik dönen bir vida hızında üretilmiş olup, pelet besleme hızı, 65 g/dk olarak gerçekleşmiştir.

7.6.2 Uyumlaştırıcı Türü ve Oranının Biyofilmlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi

Belirlenen optimum PLA/PBAT harmanların karışabilirliğini artırmak ve özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile 3 farklı özellikte denenen uyumlaştırıcıların sonuçları Tablo 7.16'da verilmiştir.

Peroksit esaslı Perkadox® 14-40B-PD ürünü uyumlaştırıcı olarak %1 oranında kullanıldığında her türlü ısı müdahalelerine rağmen çift vidalı ekstrüderden çıkan yüksek viskoziteli ürün nedeniyle şerit elde edilememiştir. Perkadox® 14-40B-PD %0.5 oranına düşürülerek tekrar deneme yapılmıştır fakat yine düzgün şerit çıkışı elde edilememiş ve vida çeperlerine yapışma olduğu gözlenmiştir. Denenen bu uyumlaştırıcının PLA/PBAT biyopolimerleriyle uyumsuz olduğu söylenebilir.

PLA/PBAT yapı içerisinde polimerik epoksi tabanlı bir zincir uzatıcı olan Joncryl® ADR 4468 kullanıldığında kopma mukavemetlerinde belirgin bir artış gözlemlenirken, uzama değerleri olumsuz etkilenmeden ürünün elastikiyet modülü ölçümlerinde de bir miktar artış gözlenmiştir. Bunun nedeni, PBAT ve PLA fazları arasındaki uyumluluk ve arayüzey adezyonunun gelişmesiyle, zincir uzatıcının eklenmesinden sonra çekme ve gerinim özelliklerinin PBAT matrisinden PLA alanlarına daha verimli bir şekilde aktarılabilmesidir [215]. Tablo 7.16'da ölçümlenen sonuçlara göre, zincir uzatıcının varlığında PLA ve PBAT arasındaki etkileşimin mukavemeti arttığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlardaki en önemli nokta, saf PLA/PBAT biyo-harmanına eklenen plastikleştirici oranının artmasıyla oluşan biyokompozit yapının esnekliğinin artmasıdır. PLA/PBAT karışımında

uyumlaştırıcı olarak denenen Joncryl® ADR 4468'in yükleme seviyesi %0.5'ten %1'e çıkarıldığında filmin mekanik mukavemetinin arttığı görülmektedir.

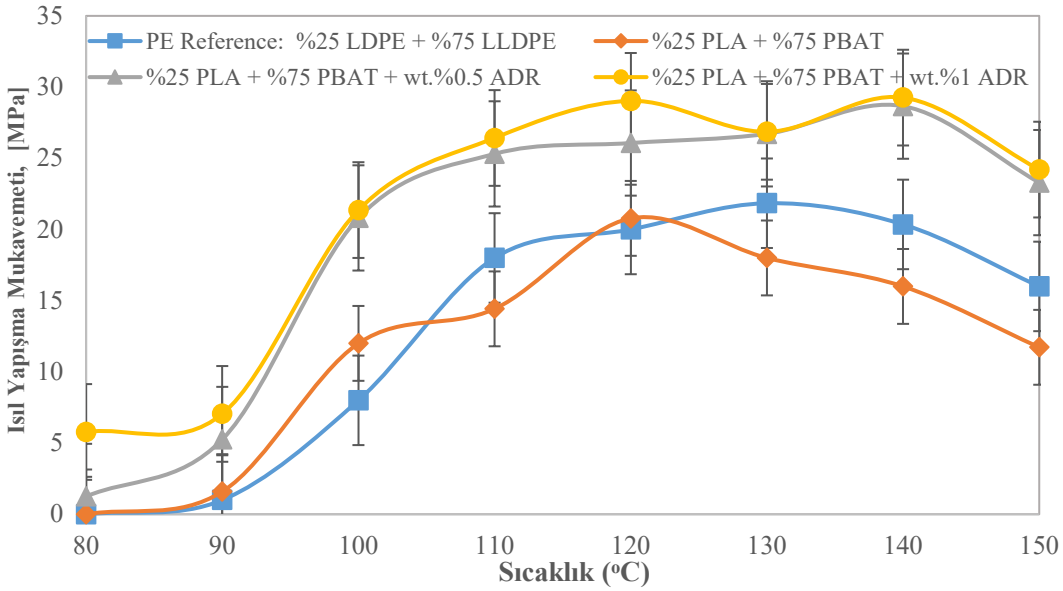
Uyumlaştırıcı olarak PEG kullanımı ile sonuçlara bakıldığında, kopma mukavemetlerinde değişim gözlenmezken, uzama ölçümlerinde belirgin bir düşüş olduğu görülmektedir. Bu uyumlaştırıcı kullanımı ile yapının esnekliği kaybedilmiş, elastikiyet modülünde artış gözlemlenmiştir. Ortalamadan sapan standart sapmalar ise oldukça yüksek elde edilmiştir, bu durum fazlar arasındaki uyumluluğun ve arayüzey adezyonunun yeteri kadar gelişmediğini ortaya koymaktadır.

Tablo 7.16 Farklı uyumlaştırıcı türü ve oranında hazırlanan filmlerin mekanik özellikleri

Biyokompozit bileşimi	**Mekanik Özellikler[a], (MD)**		
	Kopma Mukavemeti, [MPa]	**Kopma Anındaki Uzama, [%]**	**E-Modülü, [MPa]**
PLA%25 / PBAT%75	27.75 ± 1.5	431 ± 21.4	302 ± 24.0
%0.5 oranında uyumlaştırıcı ilavesi			
0.5 ADR	32.35 ± 1.8	456 ± 15.1	383 ± 21.5
0.5 P	granül ve film elde edilemedi		
0.5 PEG	25.20 ± 2.5	301 ± 35.7	402 ± 50.5
%1 oranında uyumlaştırıcı ilavesi			
1 ADR	35.33 ± 2.3	465 ± 22.3	425 ± 24.4
1 P	granül ve film elde edilemedi		
1 PEG	26.58 ± 1.5	324 ± 25.9	498 ± 45.1

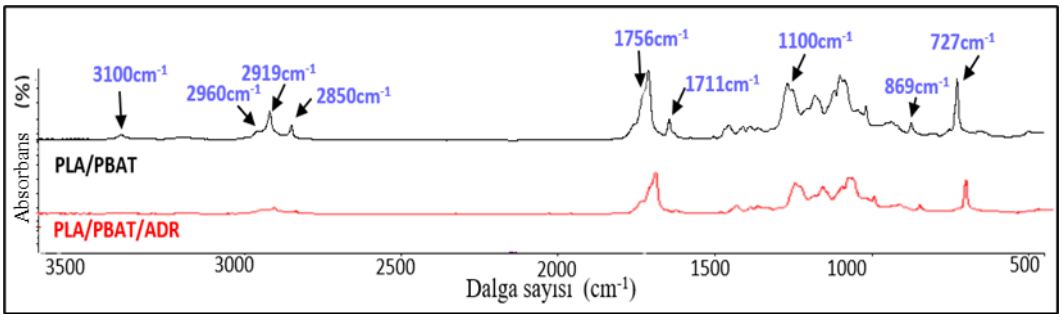
a. Tablodaki veriler, 10 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir ve hata çubukları, ortalamanın standart sapmasını ifade etmektedir.

Tablo 7.16'da elde edilen sonuçlara göre uyumlaştırıcı türü olarak ADR seçilerek incelemelere devam edilmiştir. FFS (Form-Fill-Seal) paketleme sistemlerinin kritik ihtiyaçlarından biri olan biyo-harmanların ısıl yapışma mukavemeti özellikleri üzerine inceleme gerçekleştirilmiş olup, Şekil 7.6'da grafik gösterilmiştir. Yapılan testler, biyopolimer karışımına eklenen ADR miktarının ısıl kaynak mukavemetini artırdığını ve 120 ^{o}C sıcaklıkta faz uyumluluğunu sağladığını göstermiştir. Grafiğe göre, ADR oranının ağırlıkça %0.5'ten, %1'e çıkarılmasıyla ısıl yapışma mukavemetlerinde sınırlı bir iyileşme gözlemlenmiştir.



Şekil 7.6 Uyumlaştırıcı oranının (%0.5 ve %1) PLA%25/PBAT%75 filmlerinin ısıl yapışma mukavemetine etkisi

PLA/PBAT matrisinin ADR varlığında FT-IR spektroskopisi, Şekil 7.7'de analiz edildi. Saf PLA biyopolimeri, 1150 cm^{-1} ve 1710-1750 cm^{-1} dalga boyu seviyelerinde karakteristik piklere sahiptir; bu, fonksiyonel gruplar sırasıyla C-O-C ve C=O gerilmesini ifade etmektedir. 2960 cm^{-1} dalga boyunda CH_3 titreşimlerine karşılık gelen, $OCHCH_3$ ester grubunun gerilme titreşimini 869 cm^{-1} ve sallanma titreşimlerini 727 cm^{-1} pikleri temsil etmektedir [216]. PLA/PBAT olarak harmanlanmış film numunesi, 2900 cm^{-1}'de ilave bir titreşim sergilemektedir. Bunun nedeni PBAT Polimerindeki aromatik halkada C-H yapısının bulunmasıdır. PBAT'ın yapıya matris olarak eklenmesi durumunda, 2919 cm^{-1}'de gözlemlenen gerilme titreşimine karşılık gelen, ester grubunu temsil eden 869 cm^{-1} ve benzol halkasının bükülme titreşimi olan 727 cm^{-1} pikleri gözlendi. 727 cm^{-1} piki %25 PLA/%75 PBAT karışım filmde de gözlemlenmiştir, PLA/PBAT karışımı sonrasında değişmeyen bu pik PLA ve PBAT arasında kimyasal etkileşim olmadığını göstermektedir. PLA/PBAT matrisine uyumlaştırıcı ilave edildiğinde, 1711 cm^{-1}'de görünen C=O karbonil pikinin kaybolduğu ve 1756 cm^{-1}'de boyun veren pikin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Epoksi esaslı ADR uyumlaştırıcının yapı içerisindeki etkisi reaktif grupların karbonil gruplarının hidrojen bağları arasındaki etkileşimi nedeniyle 2919 cm^{-1} dalga boyundaki pik yoğunluğunda azalmasına neden olduğu görülmektedir.



Şekil 7.7 %1 uyumlaştırıcı ile hazırlanan PLA%25/PBAT%75 filmlerin FTIR spektrumu

7.6.3 Farklı Kil Türlerinin Matrise Sabit Oranda Eklenmesinin Etkileri

PLA/PBAT/ADR yapısına eklenen farklı montmorillonit (MMT), sepiyolit ve bentonit kil türlerinin %3 sabit yükleme oranında çift vidalı ekstrüzyon ve üfleme film ekstrüzyonunda işlenme sonrası elde edilen film numunelerin mekanik sonuçları Tablo 7.17'de verilmiştir. Biyo-karışımlara kil eklendikçe biyo-nanokompozit film örneklerinin daha sert hale geldiği, polietilen referans (PE referans) filme göre mukavemet ve uzamaların azaldığı gözlemlenmiştir. Kil içeren numunelerin test sonuçlarına göre, tüm numunelerin PE esaslı esnek ambalajın gereksinimlerini karşıladığı dikkate alındığında, tüm biyo-nanokompozit film numuneleri PE esaslı filmler yerine alternatif filmler tartışmasına dahil edilebilir.

Sonuçlara göre, yüksek saflıkta sepiyolit kil (HPS) içeren biyo-nanokompozit film yapısı ile en iyi mekanik test sonuçları elde edilmiştir. Tablo 7.17'de gösterilen tüm mekanik test sonuçları, her bir numunenin 10 ölçümünün ortalaması ve standart sapma değeridir.

Tablo 7.17 Farklı kil türleri ve %0.5 ile %1 oranında uyumlaştırıcı (ADR) ile hazırlanan PLA/PBAT biyo-nanokompozit filmlerinin mekanik özellikleri

Biyo-nanokompozit bileşimi	Mekanik Özellikler[a], (MD)		
	Kopma Mukavemeti, [MPa]	Kopma Anındaki Uzama [%]	E-Modülü, [MPa]
PE Referans: %25 LDPE + %75 LLDPE	24.41 ± 1.1	322 ± 30.2	283 ± 28.1
PLA/PBAT: %25 PLA + %75 PBAT	27.75 ± 1.5	431 ± 21.4	302 ± 24.0
%0.5 oranında uyumlaştırıcı (ADR)			
%0.5 ADR	32.35 ± 1.8	456 ± 15.1	383 ± 21.5
%3 N + ADR	24.41 ± 2.2	274 ± 20.0	387 ± 30.8
%3 C + ADR	25.20 ± 1.8	301 ± 44.4	402 ± 32.2
%3 B + ADR	22.05 ± 1.5	285 ± 33.3	364 ± 34.7
%3 Sep + ADR	27.56 ± 0.9	333 ± 40.0	427 ± 35.2
%3 HPS + ADR	28.35 ± 1.0	345 ± 35.0	511 ± 32.5
%1 oranında uyumlaştırıcı (ADR)			
%1 ADR	35.33 ± 2.3	465 ± 22.3	425 ± 24.4
%3 N + ADR	29.79 ± 1.5	243 ± 34.1	445 ± 22.0
%3 C + ADR	28.58 ± 0.8	324 ± 27.7	498 ± 35.2
%3 B + ADR	23.08 ± 1.0	291 ± 29.2	433 ± 35.2
%3 Sep + ADR	30.15 ± 0.8	329 ± 30.9	533 ± 37.1
%3 HPS + ADR	32.15 ± 1.1	358 ± 31.1	590 ± 40.9

a. Tablodaki veriler, 10 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir ve hata çubukları, ortalamanın standart sapmasını ifade etmektedir.

Bileşimi ağırlıkça %25 PLA ve %75 PBAT olan eriyik karışımı sırasında sıcaklık profili, uyumlaştırıcılar ve kil gibi katkı maddeleri olmadan 200-205°C sıcaklık arasında gerçekleşmiştir. Uyumlaştırıcı ve kil ilave edilerek harmanların oluşturulması sırasında, sıcaklık profili bu karışımlar için 210-215°C sıcaklık seviyelerine çıkarak çalışılabilmiştir.

Uyumlaştırıcının matris üzerinde sıcaklığa karşı elde edilen ısıl kaynak mukavemetleri Şekil 7.6'da incelenmişti. Faz uyumunun gerçekleştiği ve en stabil tam yapışmanın elde edildiği 120 ^{o}C sıcaklıkta, kil içeren tüm biyo-nanokompozit matrislerin ısıl davranışları makine yönünde (MD) incelenmiş olup, Tablo 7.18'de verilmiştir.

Test sonuçlarına göre, biyo-karışımlara ADR eklenmesiyle birlikte filmlerin ısıl yapışma mukavemeti ve ısıl direncinde artış gözlemlenmiştir. Ancak, kil eklenmesiyle birlikte ısıl yapışma mukavemetleri, kilin olmadığı ve ADR'nin bulunduğu karışıma göre daha düşük olmuştur. Montmorillonit esaslı Nanoline® HFGEL-120G ve Bentonit içeren biyo-harmanlar, kil türleri arasında en düşük mukavemeti sağlamış olmasına rağmen, yine de referans filmlerin mukavemetinden

yüksektir. Isıl yapışma performansı, 80°C ila 150°C arasındaki mühürleme aralığında incelendiğinde, HPS ve Sepiyolit içeren killerin biyo-karışımlarından elde edilen en iyi sonuçlar görülmüştür (EK A). Isıl kaynak sıcaklığı 150°C'ye ayarlandıktan sonra, tüm biyo-harman film numuneleri kötü bir şekilde kaynaklanarak, referans filmler de dahil olmak üzere yüksek ısı nedeniyle deformasyon ve yanma etkilerine maruz kalındığı görülmüştür.

Tablo 7.18 Farklı kil türleri (%3) ve %0.5 ile 1 oranında uyumlaştırıcı (ADR) ile hazırlanan PLA/PBAT biyo-nanokompozit filmlerin ısıl yapışma mukavemetleri

Biyo-nanokompozit bileşimi	**Isıl Yapışma Mukavemeti[a], MD (@120°C) [MPa]**
PE Referans: %25 LDPE + %75 LLDPE	20.18 ± 2.1
PLA/PBAT: %25 PLA + %75 PBAT	20.78 ± 2.2
%0.5 oranında uyumlaştırıcı (ADR)	
%0.5 ADR	26.07 ± 3.4
%3 N + ADR	20.20 ± 2.1
%3 C + ADR	24.27 ± 2.7
%3 B + ADR	21.17 ± 1.8
%3 Sep + ADR	22.75 ± 2.3
%3 HPS + ADR	24.85 ± 1.9
%1 oranında uyumlaştırıcı (ADR)	
%1 ADR	29.03 ± 1.0
%3 N + ADR	22.54 ± 2.0
%3 C + ADR	24.78 ± 2.1
%3 B + ADR	22.00 ± 2.7
%3 Sep + ADR	25.82 ± 1.5
%3 HPS + ADR	24.41 ± 1.3

a. Tablodaki veriler, 3 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir ve hata çubukları, ortalamanın standart sapmasını ifade etmektedir.

PLA/PBAT/ADR matrisine %3 oranında eklenen kil türlerinin filmlerine yönelik oksijen ve su buharı geçirgenlik testleri gerçekleştirilmiş olup, elde edilen sonuçlar Tablo 7.19'da gösterilmiştir.

Sonuçlara göre, PLA/PBAT içerisine HPS eklenmesi durumunda filmin oksijen geçirgenliği, saf PLA/PBAT yapısına göre %40 oranında azalarak bariyer özelliğinde iyileşme sağlanmıştır. PE referans filmin OTR sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, HPS içeren PLA/PBAT yapısının OTR değeri yaklaşık %45 daha düşük elde edilmiştir. Bu sonuç, HPS kilinin aralanmış (intercalated) ve iyi dağılmış (exfoliated) olduğunu göstermektedir.

Su buharı iletim hızı sonuçları incelendiğinde, killerin hidrofilik yapısından dolayı su buharı geçirgenlik değerlerinde önemli bir iyileşme görülmezken, PE referansa

göre polimer-kil afinitesinin düşük olması nedeniyle WVTR değerlerinde artış gözlenmiştir.

Tablo 7.19 Farklı kil türleri ve uyumlaştırıcı varlığında hazırlanan PLA/PBAT biyo-nanokompozit filmlerinin bariyer özellikleri

Biyo-nanokompozit bileşimi	Bariyer Özellikleri[a]	
	OTR[b], [cc/m².24sa] (23°C, 0 RH)	WVTR[c], [g/m².24sa] (38°C, 90% RH)
PE Referans: %25 LDPE + %75 LLDPE	2251 ± 120	8 ± 1
PLA/PBAT: %25 PLA + %75 PBAT	2200 ± 115	15 ± 3
%0.5 oranında uyumlaştırıcı (ADR)		
%0.5 ADR	2237 ± 145	13 ± 1
%3 N + ADR	2332 ± 255	20 ± 3
%3 C + ADR	1889 ± 185	15 ± 1
%3 B + ADR	2291 ± 233	18 ± 3
%3 Sep + ADR	1694 ± 143	15 ± 1
%3 HPS + ADR	1534 ± 177	15 ± 1
%1 oranında uyumlaştırıcı (ADR)		
%1 ADR	2266 ± 120	14 ± 2
%3 N + ADR	2339 ± 119	19 ± 2
%3 C + ADR	1880 ± 174	14 ± 3
%3 B + ADR	2301 ± 111	18 ± 2
%3 Sep + ADR	1688 ± 128	15 ± 1
%3 HPS + ADR	1550 ± 133	14 ± 2

a. Tablodaki veriler, 3 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir ve hata çubukları, ortalamanın standart sapmasını ifade etmektedir.
b. Oksijen geçirgenlik hızı.
c. Su buharı geçirgenlik hızı.

PLA/PBAT biyokompozit karışım matrisinin termal davranışına ilişkin olarak, farklı oranlarda Joncryl® ADR-4468 ve sabit oranda kil türleri ilavesiyle elde edilen filmlere DSC analizleri yapıldı. Tablo 7.20'de entalpi, kristallanme ve erime sıcaklıkları gibi termal parametreler gösterilmiştir. Tek ısıtma olarak analizi yapılan numunelerin DSC grafiklerinden elde edilen verilere göre kristallik derecesi ($\%X_c$) denklem (1) kullanılarak hesaplanmıştır.

Sonuçlara bakıldığında, PLA/PBAT matrisine ilave edilen uyumlaştırıcı ve kil nedeniyle kristallik derecesinin düştüğü görülmektedir. Literatürdeki çalışmalarda, PBAT/PLA/ADR4368 biyo-karışımları üzerinde yapılan araştırmalar, zincir uzatıcının eklenmesinin PLA'nın kristallenme yeteneğini azalttığını ve aynı zamanda PLA ile PBAT arasındaki uyumluluk özelliklerini artırdığını göstermiştir [217]. Bu çalışmada, Joncryl® ADR4468'in PLA/PBAT biyo-karışımlarına eritme ekstrüzyon işlemi sırasında %0.5 ve %1 ağırlıkça eklenmesi sonucunda elde edilen sonuçlar, literatürdeki çalışmalarla örtüşen daha düşük kristallenme değerlerini

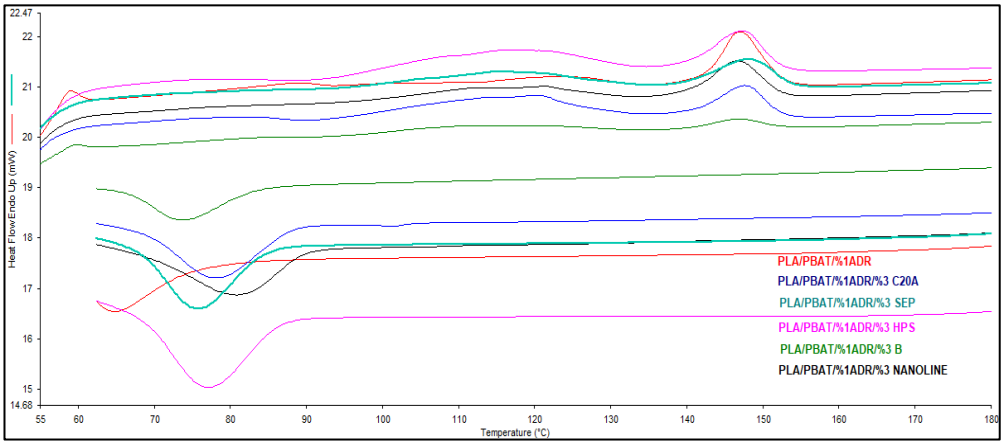
göstermiştir. PLA/PBAT saf biyo-karışımın kristallenme değeri %20.3 iken, %0.5 ve %1 ADR4468 plastikleştiricinin eklenmesiyle sırasıyla %14.7 ve %12.5 oranında kristallenme değerinde azalma bulundu.

Tablo 7.20 Farklı kil türleri (%3) ve %0.5 ile 1 oranında uyumlaştırıcı (ADR) ile hazırlanan PLA/PBAT biyo-nanokompozit filmlerin termal özellikleri

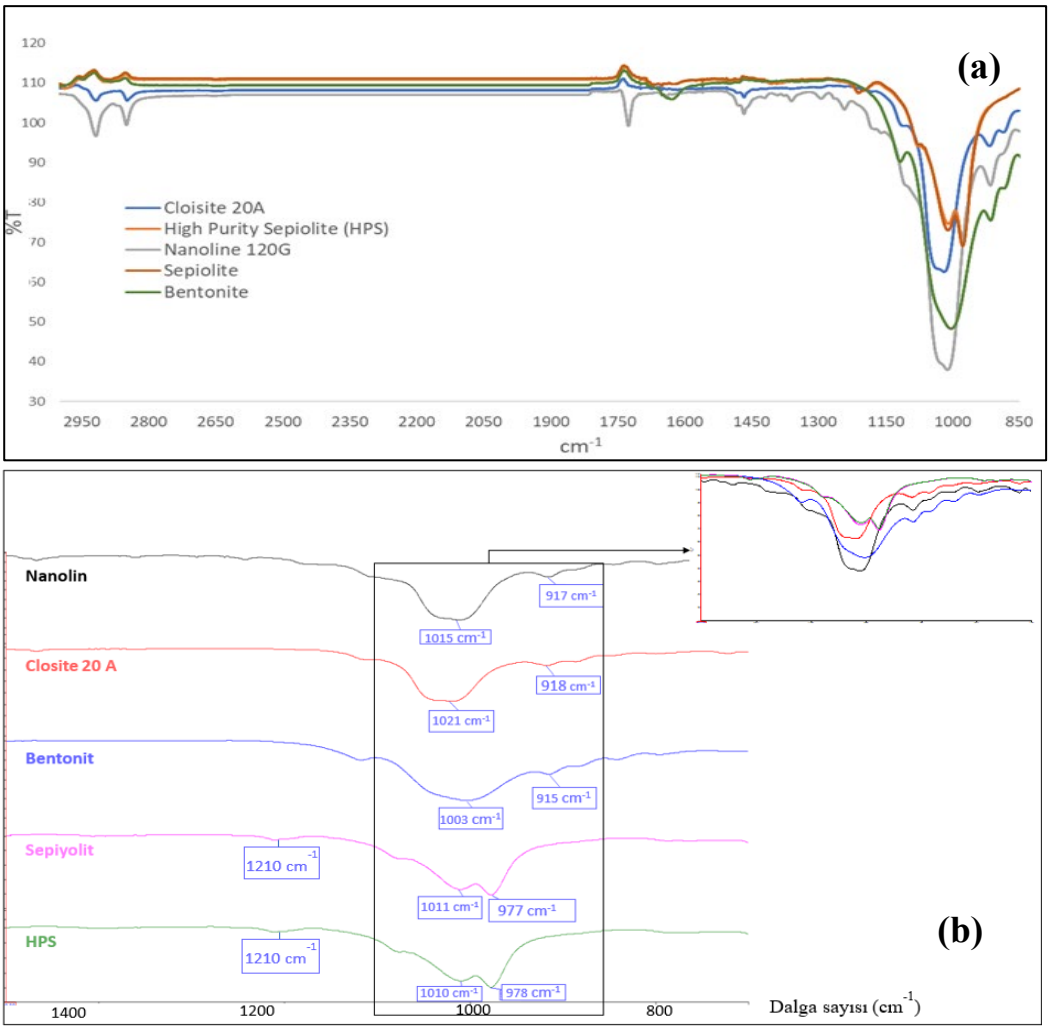
Biyo-nanokompozit bileşimi	**T_c [°C]**	**ΔH_{cc} [J/g]**	**T_m [°C]**	**ΔH_m [J/g]**	**X_c [%]**
PLA/PBAT (% 25/75)	107.0	0.0205	150.3	4.74	20.30
%0.5 ADR	111.3	0.0187	149.0	3.44	14.70
%0.5 ADR-N	100.6	0.0982	147.9	3.37	14.10
%0.5 ADR-C	110.3	0.0034	149.2	4.08	17.60
%0.5 ADR-B	101.0	0.3645	150.5	3.57	13.80
%0.5 ADR-Sep	99.3	0.0994	150.5	3.41	14.20
%0.5 ADR-HPS	107.0	0.0478	151.4	2.89	12.20
%1 ADR	111.8	0.7725	154.3	3.68	12.50
%1 ADR-N	108.9	0.0433	150.9	3.29	14.00
%1 ADR-C	98.7	0.4593	148.3	3.13	11.50
%1 ADR-B	104.5	0.0518	153.4	3.49	14.80
%1 ADR-Sep	103.0	0.0138	150.7	3.24	13.90
%1 ADR-HPS	108.9	0.0604	149.9	2.94	12.40

a. Tm, ΔHm, Tc ve ΔHcc değerleri hesaplanırken biyo matris içerisindeki PLA temel alınmıştır.

%1 ADR içeren PLA/PBAT/Kil biyo-nanokompozit yapıların DSC grafikleri Şekil 7.8'de gösterilmiştir. DSC verileri, kilin eklenmesinin PLA/PBAT biyokompozit filmin erime ve kristallenme davranışını önemli ölçüde etkilemediğini göstermektedir.



Şekil 7.8 %1 ADR ile hazırlanan PLA/PBAT biyonanokompozit filmlerin DSC grafikleri

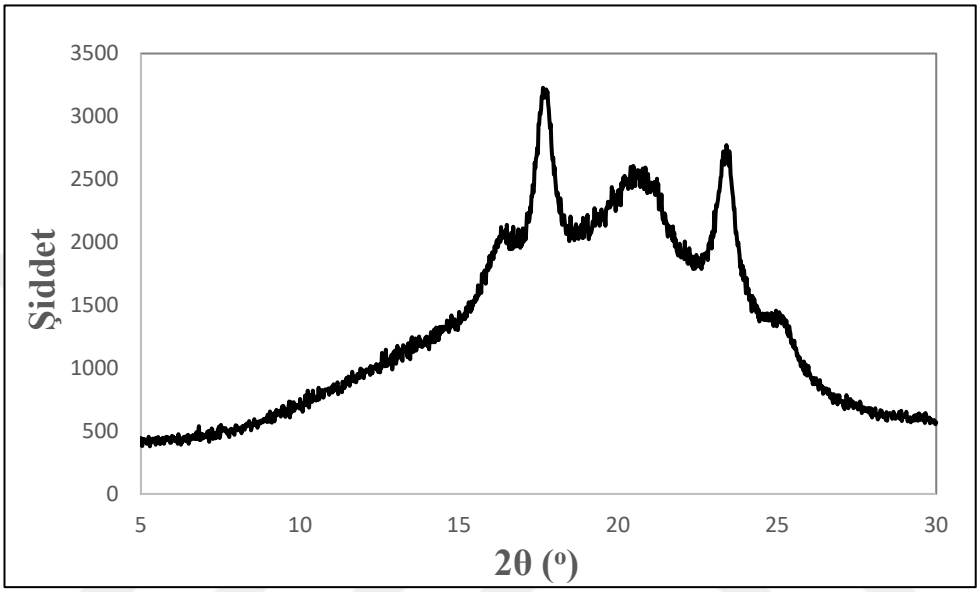


Şekil 7.9 Killerin (a) 850-3000 cm^{-1}, (b) 800-1500 cm^{-1} dalga boylarında çekilen FTIR spektrumları

Matrise ilave dilen kil türlerinin FTIR spektrumları incelenmiş olup Şekil 7.9 (a) ve (b) olarak gösterilmiştir. Cloisite® 20A'nın karakteristik pikleri literatüre paralel olarak 2918, 2848 ve 1467 cm^{-1} dalga boylarında tespit edilmiştir [218]. Sepiyolit ve Yüksek Saflıkta Sepiyolit silikat grubunun pikleri 1210 cm^{-1}'de elde edilmiştir. Nanoline® HFGEL-120-G kilin organik zincirindeki CH_2 gruplarının FT-IR spektrumu 2910, 2850, 1720 ve 1467 cm^{-1} dalga boyunda görülmüştür [219].

%3 Kil ve %1 ADR katkısıyla üretilen biyonanokompozit matrislerin XRD desenleri incelenmiştir. Numune matrisleri kristal ve amorf fazlardan oluşmaktadır; keskin pikler kristal difraksiyonunu temsil ederken, daha geniş pikler amorf fazlarla ilişkilendirilmektedir. Literatürde, PLA'nın XRD deseni 2θ=17° civarında geniş bir pik ile analiz edilir ve bunun tamamen amorf bir yapıyı yansıttığı belirtilmektedir [145]. Öte yandan, PBAT deseni literatürde kristalin bir yapıyı gösteren 2θ=16.4°,

17.5°, 20.5°, 23.5°, 24.6° civarında 5 difraksiyon pik ile karakterize edilmektedir [145]. Şekil 7.10'da, PLA/PBAT (25/75) biyokarışım matrisin XRD deseni 16.6, 17.7, 20.46, 23.44 ve 25.12°'de karakteristik pikleri göstermiştir; en belirgin olanı ise 17.7°=2θ pikidir. PLA/PBAT karışım matrisinin XRD desenine bakıldığında, PLA'nın biyokompozit matris içerisinde amorf olduğunu ve kristallin piklerinin PBAT'ın kristalin fazına karşılık geldiği görünmektedir [220].



Şekil 7.10 PLA/PBAT biyokompozit filmin XRD deseni

Biyonanokompozit film yapısı içinde kil minerallerinin dağılımını analiz etmek için, 5 farklı kil ile üretilen örneklerin XRD desenleri toz kil örnekleri ile karşılaştırmalı olarak değerlendirildi. Biyonanokompozit örneklerinin XRD sonuçları Şekil 7.11'de paylaşılmıştır.

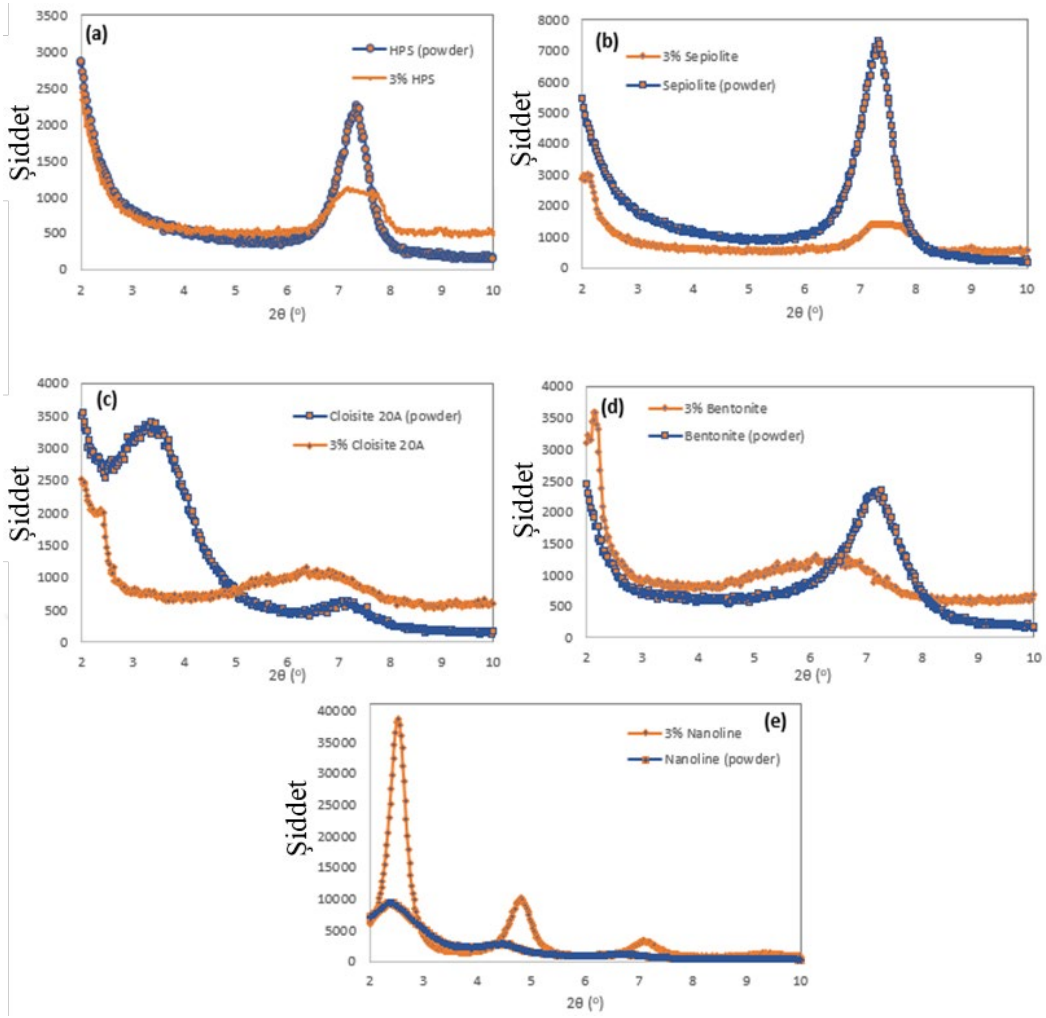
Şekil 7.11(a)'da HPS'nin en güçlü difraksiyon piklerinin 2θ=6.20° ve 7.29°'da görüldüğü, bunların sırasıyla 1.4 nm ve 1.2 nm'ye karşılık geldiği gözlemlenmektedir. Şekil 7.10(b)'de Sepiyolit kilinin en güçlü difraksiyon pikinin 2θ=7.27°'de görüldüğü, bu da 1.2 nm'ye karşılık geldiği ancak seyreltme etkisi ve ekstrüzyon etkileri nedeniyle saf kil sinyaline göre daha düşük yoğunluğa sahip olduğu gözlenmektedir. Bu durum, nanoparçacık demetlerinin ayrılması ve iğnelerin ekseni boyunca kırılması sonucunda ve aynı zamanda ekstrüzyon sürecinde iğne uzunluğu dağılımında değişiklik ile ilgili olabilir [221]. Matris içinde iğne şeklinde bir yapıya sahip, şişmeyen bir kil olan Sepiyolit kil türünün dağılımını belirlemek/yorumlamak için XRD uygun bir yöntem değildir [145].

Şekil 7.11(c), (d), (e), Cloisite® 20A, Bentonit ve Nanoline® ile elde edilen PLA/PBAT/Kil biyonanokompozitlerinin XRD desenlerini göstermektedir. Tabakalı yapıya sahip killerin düşük 2θ açılarında elde edilen keskin ve difraksiyon ana pikleri, biyonanokompozit filmlerin XRD pikleriyle uyumlu olan değerlere sahiptir [222].

Şekil 7.11(c), Cloisite® 20A'nın ana güçlü zirvesi, 2θ=3.51°'de elde edilmiş olup, buna karşılık gelen d = 2.51 nm'dir ve diğer bir difraksiyon zirvesi, 2θ=7.13°'de elde edilmiştir, buna karşılık gelen d=1.24 nm, bazal yansımalar olarak değerlendirilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, d=2.51 nm'ye karşılık gelen 2θ=3.51°'deki en kuvvetli pik, üretilen biyonanokompozit üretiminden sonra çekilen film XRD deseninde kaybolmaktadır. İlave olarak, d=1.24 nm seviyesine karşılık gelen diğer difraksiyon zirvesi olan 2θ=7.13°, 2θ=6.13° civarında daha düşük bir açıya kayar, buna karşılık gelen seviye ise d=1.76 nm'dir. Cloisite® 20A içeren biyonanokompozit film yapısının dağılımı incelendiğinde (Şekil 7.11(c)), XRD sinyalinin yoğunluğunun azaldığı ve daha düşük bir difraksiyon açısına kaydığını gözlemlenmektedir ($2\theta \approx 2.4°$), bu da biyopolimerin organokil yapılarına interkale edilebildiğini göstermektedir.

Bentonit, 2θ=7.26° civarında tek bir keskin zirve ile analiz edilmiştir, bu sonuç d= 1.24 nm'lik bir ara katman mesafesine karşılık gelmektedir (Şekil 7.11(d)). Üretilen biyo nanokompozit filmin XRD deseninde 2θ=6.08° olarak karakterize edilmiştir, bu sonuç, biynanokompozit sonrası bentonit difraksiyon zirvesinin daha düşük bir açıya kaydığını göstermektedir. Bu değer ise, d=1.68 nm'lik ara katman mesafesinin artışına karşılık gelmektedir.

Şekil 7.11(e)'de, Nanoline® HFGEL-120G kil ile üretilen biyonanokompozit film XRD sonucu değerlendirilmiştir. Tabakalar arası mesafenin azaldığı ve Nanoline kilin karakteristik zirvelerinin Cloisite® 20A ve Bentonit sonuçlarına tersine, üretilen biyonanokompozitlerden sonra keskin bir şekilde kaydığı gözlemlenmiştir. Bu beklenmeyen sonuç, Nanoline® HFGEL-120G kilin düşük bazal alan ve düşük polimer-kil etkileşimine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.11 Farklı kil türleri ile hazırlanan PLA/PBAT/Kil biyo-nanokompozit filmlerin XRD desenleri

7.6.4 Farklı Kil Türlerinin Değişken Oranda Matrise Eklenmesinin Etkileri

PLA/PBAT matrisi için en uygun uyumlaştırıcı olarak seçilen ADR katkısı, mekanik ve ısıl kaynak performansının %0.5'e göre daha yüksek olmasından dolayı ağırlıkça %1 oranında sabit tutulmuştur. Tablo 7.19'da sabit %3 olarak eklenen kil türlerinin bariyer sonuçları incelendiğinde, en iyi oksijen bariyeri performansı elde edilen, Montmorillonit türünden Cloisite 20A® ve Sepiyolit kil türünden yüksek saflıkta sepiyolit (HPS) seçilerek %1 ve %5 oranında denenmiştir.

Tablo 7.21'de paylaşılan sonuçlara göre, her iki kil türü de %1 eklendiğinde su buharı geçirgenlik ölçümlerinde yükleme oranına göre değişiklik olmazken, oksijen bariyerinde sınırlı iyileşme sağlanmıştır. Her iki kil türünde de yükleme oranı %5'e artırıldığında, film üretimi sırasında kopma ve yüzey bozukluk problemi yaşanmış

olup faz uyuşmazlığı gözlemlenmiştir. Proses gözlemlerine ve ölçüm sonuçlarına göre matrise %3 kil ilavesi optimum oran olarak bulunmuştur.

Tablo 7.21 %1 uyumlaştırıcı varlığında Montmorillonit ve Sepiyolit killeri ile hazırlanan PLA/PBAT filmlerinin bariyer özellikleri

Biyo-nanokompozit bileşimi	**Bariyer Özellikleri**[a]	
	OTR[b]**, [cc/m².24sa] (23°C, 0 RH)**	**WVTR**[c]**, [g/m².24sa] (38°C, 90% RH)**
PE Referans: %25 LDPE + %75 LLDPE	2251 ± 120	8 ± 1
PLA/PBAT: %25 PLA + %75 PBAT	2200 ± 115	15 ± 3
%1 ADR	2266 ± 120	14 ± 2
%1 C + %1 ADR	2175 ± 184	13 ± 3
%5 C + %1 ADR	ölçüm alınamamıştır.	
%1 HPS + %1 ADR	1889 ± 195	15 ± 1
%5 HPS + %1 ADR	ölçüm alınamamıştır.	

a. Tablodaki veriler, 3 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir ve hata çubukları, ortalamanın standart sapmasını ifade etmektedir.
b. Oksijen geçirgenlik hızı.
c. Su buharı geçirgenlik hızı.

7.7 Yumurta Kabuğu ile Hazırlanan Biyokompozit Filmlerin Özellikleri

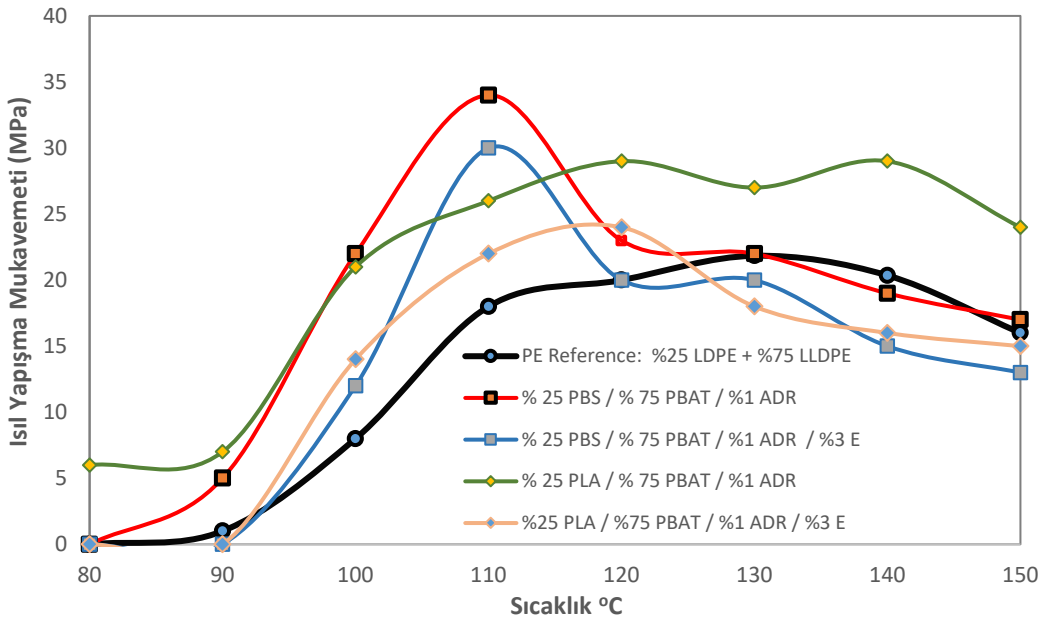
%25PLA/%75PBAT ve %25PBS/%75PBAT biyokompozit film matris yapılarında, sürdürülebilir kaynak olarak sabit oranda (%3) eklenen yumurta kabuğunun etkileri incelenmiştir. Tablo 7.22'de film matrislerinin, referans PE ve %1 ADR ilaveli film kompozisyonlarının kıyaslamalı mekanik sonuçları gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, %95,27 $CaCO_3$ içerikli yumurta kabuğunun %3 ilavesiyle kopma mukavemetleri ve elastikiyet modülü değerleri artmıştır, esnekliğin göstergesi olan kopma anındaki uzama değerleri ise düşüş göstermiştir. Özellikle PBS/PBAT film yapısı, esnek PE referans filmin E-modülü ölçümleri ile kıyaslandığında PE filme alternatif olmaktan oldukça uzak sonuçlar verdiği görülmektedir.

Tablo 7.22 Yumurta kabuğu ile hazırlanan biyokompozit filmlerin mekanik özellikleri

Biyo-nanokompozit bileşimi	Mekanik Özellikler[a], (MD)		
	Kopma Mukavemeti, [MPa]	Kopma Anındaki Uzama, [%]	E-Modülü, [MPa]
PE Referans: %25 LDPE + %75 LLDPE	24.41 ± 1.1	322 ± 30.2	283 ± 28.1
%25 PBS / %75 PBAT / %1 ADR	45.25 ± 2.2	425 ± 55.8	801 ± 21.3
%25 PBS / %75 PBAT / %1 ADR / %3 E	55.22 ± 3.0	297 ± 38.5	1201± 65.2
%25 PLA / %75 PBAT / %1 ADR	35.33 ± 2.3	465 ± 22.3	425 ± 24.4
%25 PLA / %75 PBAT / %1 ADR / %3 E	38.55 ± 3.9	255 ± 45.8	576 ± 24.5

a. Tablodaki veriler, 10 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir ve hata çubukları, ortalamanın standart sapmasını ifade etmektedir.

Isıl yapışma performansları ise Şekil 7.12'de incelenmiş olup, her iki matris yapısında da yumurta kabuğu ilavesiyle birlikte kaynak kabiliyeti ve kaynak mukavemetlerinin düştüğü görülmektedir.



Şekil 7.12 Yumurta Kabuğu ilavesinin ısıl yapışma mukavemetlerine etkisi

Yumurta kabuğu eklenen film matrislerinin optik özellikleri değerlendirilmiş olup, sonuçlar Tablo 7.23'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde yumurta kabuğu ilavesiyle film yapısında opaklığın arttığı buna bağlı olarak yüksek opasite değerlerinin ölçümlendiği görülmektedir.

Tablo 7.23 Yumurta kabuğu ile hazırlanan biyokompozit filmlerin optik özellikleri

Biyo-nanokompozit bileşimi	Optik Özellikler		
	Parlaklık 60°	**Pusluluk %**	**Opasite %**
PE Referans: %25 LDPE + %75 LLDPE	70	25	-
%25 PBS / %75 PBAT / %1 ADR	12	71	14
%25 PBS / %75 PBAT / %1 ADR / %3 E	10	75	31
%25 PLA / %75 PBAT / %1 ADR	10	68	-
%25 PLA / %75 PBAT / %1 ADR / %3 E	12	70	18

a. Tablodaki veriler, 10 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir.

Film matris yapılarına sabit oranda yumurta kabuğu ilavesinden sonra bariyer ölçümlerine etkisi incelenmiş olup, sonuçlar Tablo 7.24'te gösterilmiştir.

Yumurta kabuğunun içerisindeki yüksek orandaki $CaCO_3$ ihtivasının oksijen geçirgenliğinde sınırlı düşüş ölçümlenirken, su buharı geçirgenlik ölçümlerinde artış görülmüştür. Bunun nedeni, oksijen gazının matris içerisindeki difüzyonun $CaCO_3$ taneciklerinin varlığıyla zorlaşması olarak yorumlanabilir. Filmlerin su buharı geçirgenlik değerlerinin belirgin şekilde artması, polimer-kalsit ara yüzeylerinde boşluk ve yüzey bozukluğu oluştuğunu göstermektedir. Yumurta kabuğu ilave edilerek üretilen sürdürülebilir özellikteki biyokompozit ambalajlar, nefes alabilen film yapılarında (Su buharını geçiren ancak suyu geçirmeyen yapılar) PE filme alternatif olarak değerlendirilebilir. Bu ambalajlar, çocuk bezi, yetişkin bezi, kadın bağı, hasta bezleri gibi hijyen gruplarında ve izolasyon film olmak üzere birçok endüstri dalında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Tablo 7.24 Yumurta kabuğu ile hazırlanan biyokompozit filmlerin bariyer özellikleri

Biyo-nanokompozit bileşimi	Bariyer Özellikleri[a]	
	OTR[b], [cc/m².24sa] (23°C, 0 RH)	**WVTR[c], [g/m².24sa] (38°C, 90% RH)**
PE Referans: %25 LDPE + %75 LLDPE	2251 ± 120	8 ± 1
%25 PBS / %75 PBAT / %1 ADR	2490 ± 125	18 ± 3
%25 PBS / %75 PBAT / %1 ADR / %3 E	2475 ± 105	25 ± 2
%25 PLA / %75 PBAT / %1 ADR	2266 ± 120	14 ± 2
%25 PLA / %75 PBAT / %1 ADR / %3 E	2186 ± 101	23 ± 1

a. Tablodaki veriler, 3 farklı örnek ölçümün aritmetik ortalama değerlerini temsil etmektedir ve hata çubukları, ortalamanın standart sapmasını ifade etmektedir.
b. Oksijen geçirgenlik hızı.
c. Su buharı geçirgenlik hızı.

8
SONUÇLAR

Günümüzde kullanılan plastik ambalaj malzemelerinin petrol esaslı olması ve doğada uzun süre bozunmamaları, giderek artan çevre kirliliği sorunlarına neden olmaktadır. Bu nedenle, biyobozunur özelliklere sahip olan ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyopolimerlerin, ambalajlamada alternatif malzemeler olarak geliştirilmesi, son yıllarda üzerinde en çok çalışılan konulardan biridir. Endüstride, özellikle ambalaj sektöründe yaygın olarak kullanılan en yüksek tonajlı polimer türü olan petrol esaslı PE'nin optimum olan mekanik, termal, ısıl ve optik özelliklerini koruyarak, sürdürülebilir yaklaşımlarla alternatif biyo-esaslı film yapısını oluşturmak oldukça zorlayıcı bir araştırma konusudur. Çevresel döngüyü bozmadan doğada çözünebilen biyopolimerlerin kullanımı özellikle film uygulamalarında çekme mukavemeti, esneklik, yırtılma ve ısıl yapışma mukavemeti ile nem ve oksijen bariyeri özelliklerinde ortaya çıkan zafiyetler nedeniyle ambalaj sektöründe kullanımını sınırlamaktadır.

Bu çalışma, uygun biyopolimer malzeme kombinasyonları, takviye edici uyumlaştırıcı ajanların kullanılmasıyla, belirlenen optimum işleme koşullarında PE'nin hedeflenen mekanik, ısıl kaynak performansının optimum bir kombinasyonunu içeren biyopolimer karışımlarıyla üretilebileceğini göstermektedir. Bu yaklaşımla, çift vidalı ekstrüder kullanılarak hazırlanan biyopolimer karışımları, kil, yumurta kabuğu ve uyumlaştırıcı takviyeli olarak film üfleme tekniği kullanılarak 50µ kalınlıkta filmler elde edilmiştir. Karışım bileşenlerinin uygun kombinasyonunu bulmak amacıyla, çeşitli biyopolimerler, uyumlaştırıcı, kil/dolgu türleri ve çeşitli oranları ile proses işleme koşullarının karışımın fiziko-mekanik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Esnek ambalaj sektöründe kullanılan PE filme alternatif sürdürülebilir yapıda biyobozunabilir film elde edebilmek amacıyla PLA/PCL, PLA/PBS, PLA/TPS, PBAT/PBS ve PLA/PBAT yapıları denenmiştir. Tüm film matrisleri mekanik, ısıl yapışma mukavemeti ve optik özellikleri açısından ayrı ayrı incelenerek referans PE film sonuçlarıyla kıyaslanmıştır.

PLA/PCL matrisinin, şişirme yöntemiyle stabil film elde edilebilirliği proses açısından değerlendirildiğinde üretilebilir bulunmuştur. Mekanik özellikleri açısından referans PE filmin uzama ve mekanik mukavemet ölçümleriyle değerlendirildiğinde %10 PLA / %90 PCL yapısı uygun görünürken ısıl yapışma özellikleri incelendiğinde bu oran ile üretilen matrisin oldukça dar sıcaklıkta çalışma aralığı olduğu ve düşük ısıl kaynak mukavemetine sahip olduğu tespit edilmiştir. Optik açıdan incelendiğinde, film matrisinin PE referansına kıyasla, oldukça puslu ve parlaklığının düşük olduğu bulunmuştur.

PLA/PBS matrisinin proses edilebilirliği uygun bulunmuştur fakat bu matris yapısıyla PE filme kıyasla daha yüksek mukavemetler elde edilmesine rağmen elastikiyet modülü ölçümlerinin yüksek oluşu nedeniyle, esnek yapıda film elde edilemediği ortaya konmuştur. Isıl yapışma mukavemetleri 80-150^{o}C sıcaklıkları arasında incelendiğinde film matrisinin PE filme kıyasla 20^{o}C daha yüksek sıcaklıkta yapışmaya başlaması (110 ^{o}C) ve 140 ^{o}C sıcaklıkta daha yüksek ısıl yapışma mukavemeti elde edilmiştir (%10 PLA / %90 PBS). Bu durum ambalajın konvertör tarafında ısıl kaynak için işlenirken, kullanıcı tarafından ısıl profilini yükseltmesine dolayısıyla daha fazla enerji sarfiyatına sebep olacaktır. Optik özellikleri incelendiğinde de PE filmin parlaklık ve pusluluk değerlerine erişilemediği görülmüştür.

PLA/TPS matrisi için karışım oranları %50 PLA / %50 TPS ve %20 PLA / %80 TPS olarak hazırlanan ve çift vidalı ekstrüzyonda granül elde edilmek üzere yapılan deneysel çalışmada vida etrafında duman oluşumu gözlenmiştir. Makinanın sıcaklık parametrelerine müdahalede bulunulmasına rağmen, duman oluşumu nedeniyle çift vidalı ekstrüderden kompozit granül malzeme elde edilemedi. PLA ve TPS biyopolimerlerinin ekstrüzyon sürecinde uyumsuz davranış sergilemesi, muhtemelen bu biyopolimerlerin farklı erime sıcaklıklarına sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, kullanılan ekstrüzyonun vida konfigürasyonu veya biyopolimer kalitesi gibi faktörler de bu uyumsuzluğa etki edebilir.

PBAT/PBS matrisinin proses edilebilirliği açısından problem yaşanmamış olup mekanik özellikleri incelendiğinde, PE filme kıyasla uzama ölçümleri yakın ölçümlenirken mekanik mukavemeti yaklaşık 2 kat, E-modülü değeri yaklaşık 3 kat daha yüksek elde edilmiştir. PBAT/PBS film matrislerinin ısıl kaynak kabiliyeti incelendiğinde, dar aralıkta çalışma sıcaklığına sahip olduğu daha yüksek

mukavemetler elde edilmiştir (Şekil 7.4). PE referans film 120ºC ve üzeri sıcaklıklarda da stabil ısıl mukavemetine sahip iken, PBAT/PBS film matris 130ºC ve sonrasında ani düşüşler göstermiştir. Bu durum film konvertörü tarafından işlenirken proses çalışma aralığının sınırlayıcı olacağını göstermektedir. Optik ölçüm sonuçları incelendiğinde, film matrisinin parlaklığı düşük, pusluluğu yüksek ve opaklık değeri yüksek sonuçlar elde edilmiştir. PBS eklendiğinde film yapısının beyazladığı görülmüştür. Bu film matrisi, kaynak sıcaklık çalışma aralığı, optik özellik ve yüksek sertlik değerleri nedeniyle, 50µ şeffaf, parlak referans PE film yapısına direkt alternatif olamamaktadır, ancak %75 PBAT / %25 PBS matrisi standart sapması düşük stabil ölçümleri ve proses işlenebilirliği açısından laminasyon işleminde üst katman olarak kullanılabilecek üst film olarak değerlendirilebilir. Veya uzama performansını kaybetmeden elde edilen yüksek mukavemeti ve sertliği nedeniyle, 50µ PE film ile aynı özelliklere sahip daha ince film üretimi ile kalınlık inceltme çalışması yapılabilir. Böylelikle, daha az malzeme kullanılarak, çevre dostu, karbon ayak izi düşürülmüş biyobozunur ürün üzerine çalışılabilir.

Üretilen PLA/PBAT matrislerinin mekanik sonuçları incelendiğinde, kopma mukavemetleri referans PE film ile benzer ölçümlenmiştir (Tablo 7.11). Kopma anındaki uzama değeri, elastikiyet modülü ve ısıl kaynak performansı ölçümleriyle bir arada değerlendirildiğinde %25 PLA / %75 PBAT yapısı PE filme alternatif olabilecek niteliktedir. Optik özellikleri tüm biyopolimer matrislerde olduğu gibi PE filmin ölçümlerine kıyasla daha mat ve parlaklığı düşüktür. Bariyer özellikleri incelendiğinde ise oksijen geçirgenlik değeri PE film ile benzer değer vermiş olup, su buharı geçirgenlik değeri ise yaklaşık 2 kat daha yüksek ölçümleniştir (Tablo 7.13).

- Belirlenen optimum %25 PLA / %75 PBAT harmanı için çift vidalı ekstrüderde kritik proses değişkenleri değerlendirilerek optimum vida dönüşü ve çalışma sıcaklığı incelenmiştir. Vida dönüş hızı düştükçe, vida çeperleriyle malzemenin sürtünmesi ve ısıya maruziyeti arttığından ekstrüde edilen granüllerde aşınma olduğu gözlemlenmiştir. Tablo 7.14 ve Tablo 7.15'te elde edilen sonuçlara göre, optimum proses parametreleri 31 rpm vida dönüş hızında, 65ºC besleme sıcaklığından başlayarak vida bölgelerinin sıcaklığı 200-205 ºC ve kafa çıkış sıcaklığı ise 205 ºC sıcaklıkta olan proses şartları belirlenerek sabitlenmiştir.

- %25 PLA/ %75 PBAT matrisinin karışabilirliğini artırmak ve özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile 3 farklı özellikte uyumlaştırıcı eklenmiştir. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde en uygun uyumlaştırıcının Joncryl® ADR 4468 olduğu tespit edilmiştir. Polimerik epoksi tabanlı bir zincir uzatıcı olan Joncryl® ADR 4468 %0.5 oranında kullanıldığında kopma mukavemetlerinde %27 oranında bir artış gözlemlenirken, uzama değerleri olumsuz etkilenmeden ürünün elastikiyet modülü ölçümlerinde de bir miktar artış gözlenmiştir (Tablo 7.16). PBAT ve PLA fazları arasındaki uyumluluk ve arayüzey adezyonunu gelişerek, zincir uzatıcının eklenmesinden sonra çekme ve gerinim özellikleri iyileşmiştir.
- Matris içerisinde Joncryl® ADR 4468'in yükleme seviyesi %0.5'ten %1'e çıkarıldığında, filmin kopma mukavemetinin arttığı görülmüştür. Yapılan testler, matrise eklenen ADR miktarının %0.5'ten %1'e çıkarılmasının ısıl kaynak mukavemetini sınırlı ölçüde artırdığını ve 120 ºC sıcaklıkta faz uyumluluğunu sağladığını göstermiştir (Şekil 7.6).
- %25 PLA/ %75 PBAT matrisinin %1 ADR varlığında FT-IR spektroskopisi incelendiğinde, saf PLA/PBAT matrisinde 1711 cm^{-1}'de görünen C=O karbonil pikinin ADR ilavesiyle kaybolduğu ve 1756 cm^{-1}'de boyun veren pikin şiddetinin azaldığı görülmektedir (Şekil 7.7). Epoksi esaslı ADR uyumlaştırıcının yapı içerisindeki etkisi, reaktif grupların karbonil gruplarının hidrojen bağları arasındaki etkileşimi nedeniyle 2919 cm^{-1} dalga boyundaki pik yoğunluğunda azalmasına neden olduğu görülmüştür.
- Zayıf bariyer özelliklerini iyileştirmek amacıyla PLA/PBAT/ADR yapısına ihtiva eden 5 farklı montmorillonit (MMT), sepiyolit ve bentonit kil türlerinin %3 sabit yükleme oranında eklenmesi sonucunda, biyo-karışımlara kil eklendikçe biyo-nanokompozit film örneklerinin daha sert hale geldiği, PE referans filme göre mukavemet ve uzamaların sınırlı ölçüde azaldığı tespit edilmiştir. Sonuçlara göre, PE referans filme en yakın mekanik test ölçümleri, yüksek saflıkta sepiyolit kil (HPS) içeren biyo-nanokompozit film yapısı ile elde edilmiştir (Tablo 7.17). Isıl yapışma performansı, 80°C ila 150°C arasındaki mühürleme aralığında incelendiğinde, %3 HPS ve Sepiyolit içeren killerin biyo-karışımlarından elde edilen en iyi sonuçlar olduğu, tam yapışmanın 120 ºC sıcaklıkta gerçekleştiği görülmüştür.

- PLA/PBAT/ADR matrisine %3 oranında eklenen kil türlerinin filmlerine yönelik oksijen ve su buharı geçirgenlik testleri gerçekleştirilmiş olup, film yapısına HPS eklenmesi durumunda filmin oksijen geçirgenliği, saf PLA/PBAT yapısına göre %40 oranında azalarak bariyer özelliğinde iyileşme sağlanmıştır. 50µ PE referans filmin OTR sonuçlarıyla kıyaslandığında, HPS içeren PLA/PBAT yapısının OTR değeri yaklaşık %45 daha düşük ölçümlenmiştir (Tablo 7.19). Bu iyileşme, HPS kilinin interkale ve iyi dağılmış olduğunu göstermektedir. Su buharı geçirgenlik sonuçları biyo-esaslı filmlerle incelendiğinde, killerin hidrofilik yapısından dolayı kil ilavesiyle su buharı geçirgenlik değerlerinde önemli bir iyileşme gözlemlenmemiştir. PE referansa göre polimer-kil afinitesinin düşük olması nedeniyle WVTR değerlerinde artış gözlenmiştir.
- DSC sonuçlarına bakıldığında, PLA/PBAT matrisine ilave edilen uyumlaştırıcı ve kil nedeniyle kristallik derecesinin düştüğü görülmektedir (Tablo 7.20). PLA/PBAT saf biyo-karışımın kristallenme değeri %20.3 iken, %0.5 ve %1 ADR eklenmesiyle sırasıyla %14.7 ve %12.5 oranında kristallenme değerinde azalma gözlemlenmiştir. %1 ADR içeren PLA/PBAT/Kil biyo-nanokompozit yapıların DSC verilerine göre kil ilavesinin PLA/PBAT biyokompozit filmin erime ve kristallenme davranışını önemli ölçüde değiştirmediği söylenebilmektedir.
- PLA/PBAT/ADR Matrisine %3 sabit oranda ilave edilen kil türlerinin FTIR sonuçları incelendiğinde, killerin karakteristik pikleri literatüre paralel dalga boylarında tespit edilmiştir. Sepiyolit kil türleri (Sepiyolit ve HPS) iğneli yapısından dolayı montmorillonit yapısındaki kil türlerinden ayrışarak 1210 cm^{-1} dalga boyunda pik göstermiştir (Şekil 7.9).
- PLA/PBAT/ADR Matrisine %3 sabit oranda ilave edilen kil türlerinin XRD desenleri incelendiğinde, HPS ve Cloisite® 20A ile üretilen film sinyallerinin, saf kil sinyallerine göre daha düşük yoğunluğa sahip olduğu, ana piklerin kompozit sonrası kaybolduğu, ikincil piklerin ise daha düşük difraksiyon açısına kaydığını gözlemlenmiştir (Şekil 7.11a ve c). Bu sonuç, Cloisite® 20A organokili yapı içerisine interkale olduğunu göstermektedir. Matris içinde iğne şeklinde yapıya sahip, şişmeyen bir kil olan Sepiyolit kil türünün dağılımı ile yorum yapabilmek için XRD uygun bir yöntem değildir.

- PLA/PBAT/ADR matrisi içerisine %3 olarak eklenen kil türlerinin bariyer sonuçları incelendiğinde, en iyi oksijen bariyeri performansına erişilebilen, Cloisite 20A® ve yüksek saflıkta sepiyolit (HPS) killeri ile %1 ve %5 oranında da ilave denemeler yapılmıştır. Saf PLA/PBAT/ADR yapısına kıyasla, matris içerisine %1 kil eklendiğinde su buharı geçirgenlik ölçümlerinde değişiklik olmamıştır, oksijen bariyerinde ise sınırlı iyileşme gözlemlenmiştir. Kil yükleme oranı %5'e artırıldığında ise, film üretimi sırasında kopma ve yüzey bozukluk problemi yaşanmış olup faz uyuşmazlığı gözlemlenmiştir. Proses gözlemleri ve ölçüm sonuçları dikkate alındığında %3 oranında kil ilavesi optimum oran olarak elde edilmiştir.

Çalışmalara ilave olarak, %25 PLA / %75 PBAT ve %25 PBS / %75 PBAT film yapılarına, 20µ partikül büyüklüğüne sahip sürdürülebilir bir kaynak olan yumurta kabuğu %3 oranında eklenmiştir. Yumurta kabuğu ilavesiyle, kopma mukavemetleri ve elastikiyet modülü değerleri artmıştır, kopma anındaki uzama değerleri ise düşüş göstermiştir. Isıl yapışma performansları incelendiğinde, %3 yumurta kabuğu ilavesiyle birlikte kaynak kabiliyeti ve kaynak mukavemetleri düşmüştür. Optik ölçümler sonucunda, yumurta kabuğu ilavesiyle film yapısında opaklığın arttığı gözlemlenmiştir. Yumurta kabuğunun ilavesiyle, film yapılarının oksijen geçirgenliğinde sınırlı değişim ölçümlenirken, su buharı geçirgenlik ölçümlerinde artış tespit edilmiştir. Filmlerin su buharı geçirgenliklerinin artması polimer-kalsit ara yüzeylerinde boşluk ve yüzey bozukluğu oluştuğunu göstermektedir. Yüksek su buharı geçirgenliğine sahip ambalaj yapısı, çocuk bezi, yetişkin bezi, kadın bağı, hasta bezleri gibi hijyen gruplarında ve izolasyon film yapılarında kullanılan nefes alabilen film ambalajlarına uygun özelliktedir.

Tüm yapılan değerlendirmeler sonucunda PE filme alternatif olabilecek, OTR özellikleri iyileştirilmiş optimum şartlardaki yapı %25 PLA / %75 PBAT / %1 ADR yapısıyla 3 phr yüksek saflıkta sepiyolit (HPS) kili ile elde edilmiştir. Avrupa'da 2025 yılında yürürlüğe girecek olan, tüm dünyanın çeşitli çözümler üzerine özveriyle çalıştığı sürdürülebilir ambalaj yapıları kapsamında "biyobozunur, çevre dostu ambalaj" malzemeleri olarak Polietilene ikame ve PE'nin OTR özelliklerinin iyileştirildiği potansiyel bir ürün yapısı elde edilmiştir.

KAYNAKÇA

[1] Ellen MacArthur Foundation, "Designing out plastic pollution." 2022. https://ellenmacarthurfoundation.org/topics/plastics/overview (Erişim 14 Ağustos 2023).

[2] S. Chuakhao, M. Seadan ve S. Suttiruengwong, "Properties of ternary blends of compostable PLA/PBAT/PBS," *Suan Sunandha Science and Technology Journal,* cilt 9, ss. 31-32, 2022.

[3] O. G. Piringer ve A. L. Baner, *Plastic Packaging: Interactions with Food and Pharmaceuticals,* 2. baskı. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2008.

[4] Plastic-Packaging-Report, https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/plasticpackaging-market

[5] M. Oliviera, M. Abadias, J. Usall, R. M. Torres, N. Teixido ve I. Vinas, "Application of modified atmosphere packaging as a safety approach to fresh-cut fruits and vegetables - A review," *J. Food. Sci. Technol,* cilt 46, ss. 13-26, 2015.

[6] B. Stijn ve R. T Scott. "100th anniversary macromolecular science viewpoint: Needs for plastics packaging circularity," *ACS Macro Lett,* cilt 9, ss. 1376-1290, 2020.

[7] K. Petersen, N. P. Vaeggemose, G. Bertelsen, M. Lawther, M. B. Olsen, N. H. Nilsson ve G. Mortensen, "Potential of biobased materials for food packaging," *Trends Food Sci. Technol,* cilt 10, sayı 2, ss. 52-68, 1999.

[8] V. Jost, "Packaging related properties of commercially available biopolymers – An overview of the status quo," *eXPRESS Polymer Letter*, sayı 12, ss. 429–435, 2018.

[9] P. Hongdilokkul, K. Keeratipinit, S. Chawthai, B. Hararak, M. Seadan ve Suttiruengwong, "A study on properties of PLA/PBAT from blown film process," *Mater. Sci. Eng.,* sayı 87, ss. 012112, 2015.

[10] C. C. Chen, J. Y. Chueh, H. Tseng, H. M. Huang ve S. Y. Lee, "Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends," *Biomaterials,* cilt 24, sayı 7, ss. 1167-1173, 2003.

[11] O. Martin ve L. Averous, "Poly (Lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems," *Polymer,* sayı 42, ss. 6209-6219, 2001.

[12] F. H. Otey ve R. P. Westhoff, "Biodegradable starch-based blown films," Google Patents, 1982.

[13] S. Kouroush, "Biobased/biodegradable/compostable/antibacterial polymeric mulching and food packaging films," Yayımlanmamış doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye, 2015.

[14] L. S. Nair ve C. T. Laurencin, "Biodegradable polymers as biomaterials," *Progress in Polymer Science,* cilt 32, sayı 8-9, ss. 762-798, 2007.

[15] G. Gorrasi ve A. Sorrentino, "Multifunctional PCL-based films for food packaging applications: Antioxidant activity and biodegradability," *Journal of Applied Polymer Science,* cilt 132, sayı 28, 2015.

[16] C. Tsutsumi, N. Hayase, K. Nakagawa, S. Tanaka ve Y. Miyahara, "The enzymatic degradation of commercial biodegradable polymers by some lipases and chemical degradation of them," *Macromol. Symp.,* sayı 197, ss. 431-442, 2003.

[17] R. Scaffaro, A. Maio, F. Sutera, E. F. Gulino, M. Morreale, "Degradation and recycling of films based on biodegradable polymers: A short review," *Polymers,* sayı 11, s. 651, 2019.

[18] L. B. Tavares, N. M. Ito, M. C. Salvadori, D. J. dos Santos ve D. S. Rosa, "PBAT/kraft lignin blend inflexible laminated food pack-aging: Peeling resistance and thermal degradability," *Polym. Test.,* sayı 67, ss. 169-176, 2018.

[19] H. Moustafa, C. Guizani, C. Dupont, V. Martin, M. Jeguirim ve A. Dufresne, "Utilization of torrefied coffee grounds as reinforcing agent to produce high-quality biodegradable PBAT composites for food packaging applications," *ACS Sustain. Chem. Eng.,* sayı 5, ss. 1906-1916, 2017.

[20] X. Cai, X. Yang, H. Zhang ve G. Wang, "Aliphatic-aromatic poly (carbonate-co-ester)'s containing biobased furan monomer: Synthesis and thermo-mechanical properties," *Polymer,* sayı 134, ss. 63-70, 2018.

[21] J. Li, L. Lai, L. Wu, S. J. Severtson ve W. J. Wang, "Enhancement of water vapor barrier properties of biodegradable poly (Butylene adipate-co-terephthalate) films with highly oriented organomontmorillonite," *ACS Sustain. Chem. Eng.,* sayı 6, ss. 6654-6662, 2018.

[22] R. Venkatesan ve N. Rajeswari, "TiO_2 nanoparticles/poly (Butylene adipate-co- terephthalate) bionanocomposite films for packaging applications," *Polym. Adv. Technol.,* sayı 28, ss. 1699-1706, 2017.

[23] K. Zhang, A. K. Mohanty ve M. Misra, "Fully biodegradable and biorenewable ternary blends from polylactide, poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly (Butylene succinate) with balanced properties," *ACS Appl. Mater. Interfaces,* cilt 4, sayı 2, ss. 3091-3101, 2012.

[24] W. Pivsa-Art, K. Fujii, K. Nomura, Y. Aso, H. Ohara ve H. Yamane, "The effect of poly (Ethylene glycol) as plasticizer in blends of poly (Lactic acid) and poly (Butylene succinate)," *Journal of Applied Polymer Science,* cilt 133, sayı 8, 2016.

[25] M. Alexandre ve P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials," *Materials Science and Engineering: R: Reports,* cilt 28, sayı 1, ss. 1-63, 2000.

[26] Q. Zhao, Q. Zhang, D. Chen ve W. Zhang, "Morphology and mechanical properties of exfoliated montmorillonite/polylactic acid nanocomposites prepared by solution mixing," *Applied Clay Science,* cilt 52, sayı 1-2, ss. 14-19, 2011.

[27] A. Sorrentino, G. Gorrasi ve V. Vittoria, "Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications," *Trends in Food Science & Technology,* cilt 18, sayı 2, ss. 84-95, 2007.

[28] E. Lizundia, J. L. Vilas ve L. M. León, "PLA/sepiolite nanocomposites: Influence of processing method," *Polymer Degradation and Stability,* sayı136, ss. 1-8, 2007.

[29] F. J. Rodríguez-González, B. A. Ramsay ve B. D. Favis, "Water vapor barrier properties of polycaprolactone/sepiolite nanocomposites," *Macromolecules,* cilt 38, sayı 10, ss. 4196-4203, 2005.

[30] Y. Liu, L. Shen ve L. Zhang, "Preparation and characterization of poly (Butylene succinate)/Eggshell powder nanocomposites," *Polymer Composites,* cilt 36, sayı 10, ss. 1849-1854, 2015.

[31] L. Wang, S. Lee ve T. Wang, "Characterization of eggshell membrane hydrogel and eggshell membrane powder/PLA composite," *Composites Part B: Engineering,* sayı 96, ss. 411-418, 2016.

[32] J. L. Meikle, *American Plastic: A Cultural History.* Rutgers University Press., 1995.

[33] Türkiye Plastik Sektör Raporu 2004, "Plastik Araştırma ve Geliştirme Vakfı (PAGEV)." http://www.pagev.org.tr/Turkiye Plastik Sektör Raporu 2004.pdf

[34] OECD, "Global plastics outlook: Policy scenarios to 2060," *OECD Publishing,* doi: 10.1787/aa1edf33-en, 2022.

[35] E. S. Stevens, *Green Plastics: An Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics.* Princeton: Princeton University Press, 2002.

[36] Global, https://www.worldenvironmentday.global/ (Erişim 10 Mayıs 2023).

[37] WWF, https://www.wwf.org.uk/myfootprint/challenges/will-there-be-more-plastic-fissea#:~:text=The%20amount%20of%20plastic%20in,rubbish%20even%20in%20the%20Arctic (Erişim 10 Mayıs 2023).

[38] G. W. Ehrenstein, *Polymeric Materials: Structure, Properties, Applications.* Munich: Hanser Publishers, Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner Publications, 2001.

[39] A. Treanor, L. Connolly ve B. McEvoy, "Urban environment good practice and benchmarking report, European green capital award 2016," *Luxemburg: Publications Office of the European Union,* ss. 21-50.

[40] M. Berrini ve L. Bono, "Measuring urban sustainability: Analysis of the European Green Capital Award 2010 and 2011 application round," *Ambiente Italia,* ss. 17-34, 2010.

[41] EPA, "Best practices for solid waste management: A guide for decision-makers in developing countries," *US Environmental Protection Agency,* 2020.

[42] L. Ningwei, M. Dilasha ve P. Seonhee, "Reduce, reuse, and replace, a study on solutions to plastic wastes," *An Interactive Qualifying Project Submitted to the faculty of Worcester Polytechnic Institute,* 2009.

[43] F. İnceoğlu, "High performance biodegradable starch/ldpe nanocomposites prepared via twin screw extruder," Yayımlanmamış doktora tezi, 2007.

[44] PlasticsEurope-CircularityReport-2022_2804-Light -page 35

[45] G. Kale, T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S. E. Selke ve S. P. Singh, "Compostability of bioplastic packaging materials: An overview," *Macromol Biosci,* cilt 7, ss. 255-277, 2007b.

[46] Naturbag, https://naturbag.com/composting/ (Erişim 10 Mayıs 2023).

[47] ASTM D6400-04, Compostable Plastics 1. Annu. B. ASTM Stand. 2004. i, 4-6.

[48] E. Rudnik, *Compostable Polymer Materials.* New York: Elsevier, 2019, ss. 239-254.

[49] S. Büsser, R. Steiner, N. Jungbluth, LCA of packed food products: The function of flexible packaging. Düsseldorf, DE and Uster, CH: ESU-Services Ltd. Commissioned by Flexible Packaging Europe, 2008.

[50] United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, Population Estimates and Projections Section, UN world population prospects, the 2010 revision. 2010. http://esa.un.org/unpd/wpp/index.htm (Erişim 18 Mayıs 2013).

[51] J. Gustavavsson, C. Cederberg, U. Sonesson, van R. Otterdijk, A. Meybreck, Global food loses and food waste: Extent, causes and prevention. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations; 2011. Study conducted for the International Congress, SAVE FOOD! at Interpack2011, Düsseldorf, Germany.

[52] B. A. Morris, 2022, *The Science and Technology of Flexible Packaging: Multilayer Films from Resin and Process to End Use,* 2. Baskı. William Andrew Yayınevi.

[53] C. Scarre, *Smithsonian Timelines of the Ancient World,* 1. baskı. London: Dorling Kindersley, 1993.

[54] De E. Guire, "History of ceramics," *Americal Ceramic Society*, 2014. http://ceramics.org/learn-about-ceramics/history-of-ceramics (Erişim 15 Haziran 2016).

[55] National Geographic News, "Ancient greek wreck found in Black Sea." 2010. http://news.nationalgeographic. com/news/2003/01/0110_030113_blacksea_2. html (Erişim 18 Mayıs 2013).

[56] G. L. Miller, C. Sullivan, "Machine- made glass containers and the end of production for mouthblown bottles," *Historical Archeology,* sayı 18, ss. 83-96, 1984. http://www.sha.org/bottle/pdffiles/MillerSullivan 1984.pdf (Erişim 15 Haziran 2016).

[57] S. J. Risch, "Food packaging history and innovations," *J Agric Food Chem,* ss. 8089-92, 2009.

[58] K. R. Berger, "A brief history of packaging," *University of Florida IFAS Extension,* ABE321, 2002. http://edis.ifas.ufl. edu/pdffiles/AE/AE20600.pdf. (Erişim 18 Mayıs 2013).

[59] Aluminumfoils.com. History of aluminum foil; 2005. viewed May 18, 2013, from: http://www.aluminumfoils.com/aluminum-foil/aluminumfoil-history.html.

[60] P. Hook ve J. E. Heimlich, "A History of Packaging." Ohio State University Extension Fact Sheet, Community Development, 700 Ackerman Road, Suite 235, Columbus, OH43202e51578, CDFS- 133, http://ohioline.osu.edu/cd-fact/0133.html (Erişim 18 Mayıs 2013).

[61] D. Twede, "The origins of paper based packaging," içinde *The Future of Marketing's Past, Proceedings of the 12th Conference on Historical Analysis and Research in Marketing, CHARM 2005,* Long Beach, California, April 28eMarch 1, 2005, ss. 288-300.

[62] A. Kinnane, *DuPont: From the Banks of the Brandywine to Miracles of Science.* E. I. Du Pont de Nemours and Co, 2002.

[63] C. Bernat, "Supermarket packaging: The shift from glass to aluminum to plastic." The Atlantic, 2012. http://www.theatlantic.com/health/archive/2012/01/ supermarket-packaging-the-shift-from-glass-toaluminum- to-plastic/251875/?single_page=true (Erişim 18 Mayıs 2013).

[64] E. I. du Pont de Nemours and Company, Advertising Department. Modern shoppers prefer food in cellophane: Shows what it protects! Protects what it shows! Dpads-1803e00308.tif. Hagley Museum and Library, 1948.

[65] E. I. du Pont de Nemours and Company, Advertising Department. Newself-service meats make shopping quicker, easier: DuPont Cellophane. Dpads-1803e00320.tif. Hagley Museum and Library; 1949.

[66] Wikipedia. "BoPET." http://en.wikipedia.org/wiki/BoPET#History (Erişim 16 Haziran 2016).

[67] Wikipedia. "Innovia Films." Ltd, http://en.wikipedia.org/wiki/ Innovia_Films_Ltd (Erişim 16 Haziran 2016).

[68] J. F. Hanlon, R. J. Kelsey, H. E. Forcinio, *Handbook of Package Engineering,* 3. baskı. CRC Press., 1998, s. 117.

[69] F. Wu, M. Misra ve A. K. Mohanty, "Challenges and new opportunities on barrier performance of biodegradable polymers for sustainable packaging," *Progress in Polymer Science,* cilt 117, ss. 101395. 2021. doi: 10.1016/j.progpolymsci.

[70] https://www.plastik-ambalaj.com/tr/plastik-ambalaj-makale/3454-doypack-ambalajlarda-kullan-lan-filmlerin-malzemeleri-ve-ueretimi (Erişim 1 Ocak 2024).

[71] M. A. Spalding, "A global flexible-packaging market SWOT statement to 2016," içinde *The Converting Curmudgeon,* 2013. [Çevrimiçi]. http://converting curmudgeon.com/2013/04/21/a-global-flexiblepackaging-market-swot-statement-to-2016/ (Erişim 18 Mayıs 2013).

[72] European Commission. "Moving towards a circular economy." 2015. http://ec.europa.eu/environment/circulareconomy/ index_en.htm (Erişim 29 Kasım 2015).

[73] R. Romanik, "Eleven trends shaping flexible packaging." Içinde *Packaging World,* 2013, [Çevrimiçi]. http://www. packworld.com/print/54859 (Erişim 21 Mayıs 2013).

[74] Freedonia, "Description of converted flexible packaging to 2015; 2013." http://www.freedoniagroup.com/ Converted-Flexible-Packaging.html (Erişim 18 Mayıs 2013).

[75] Bioplastics, https://www.european-bioplastics.org/market/# (Erişim 10 Mayıs 2023).

[76] P. Skoczinski, M. Carus, G. Tweddle, P. Ruiz, D. de Guzman, J. Ravenstijn, H. Käb, N. Hark, L. Dammer ve A. Raschka, "Bio-based building blocks and polymers – Global capacities, production and trends," 2022-2027, 2023, https://renewable-carbon.eu/publications/product/bio-based-building-blocks-and-polymers-global-capacities-production-and-trends-2022-2027/

[77] J. P. Greene, *Sustainable Plastics: Environmental Assessments of Biobased, Biodegradable, and Recycled Plastics.* New York: John Wiley & Sons, 2014, s. 336

[78] K. Sudesh ve T. Iwata, "Sustainability of biobased and biodegradable plastics," *Clean – Soil Air Water,* cilt 36, sayı 5-6, ss. 433–442, 2008.

[79] R. Smith, *Biodegradable Polymers for Industrial Applications*. Sawston: Woodhead Publishing, 2005, s. 552.

[80] M. A. Elsawy, K. H. Kim, J. W. Park ve A. Deep, "Renew. Sustain," *Energy Rev.,* sayı 79, ss. 1346-1352, 2017.

[81] S. Dursun, N. Erkan ve M. Yesiltas, "Doğal biyopolimer bazlı (Biyobozunur) nanokompozit filmler ve su ürünlerindeki uygulamaları," *Journal of Fisheries Sciences,* cilt 4, sayı 1, ss. 50-77., 2010.

[82] https://bilimgenc.tubitak.gov.tr/makale/doga-dostu-biyoplastik-yapalim (Erişim 3 Ocak 2024).

[83] Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme Ve Diyetetik Bölümü, Beslenme Ve Diyetetik Anabilim Dalı, Prof. Dr. Aslı Uçar, Ders notu, Karbonhidratlar, 2018.

[84] W. Xie, Y. Zhang ve Y. Liu, "Homogenous carboxymethylation of starch using 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid medium as a solvent," *Carbohydrate Polymers,* sayı 85, ss.792-7, 2011.

[85] P. Lescher, K. Jayaraman ve D. Bhattacharyya, "Water-free blending of thermoplastic starch and polyethylene for rotomoulding", *Starch-Stärke,* cilt 61, sayı 1, ss. 43-45, 2009.

[86] J. Rydz, M. Musioł, B. Zawidlak-Węgrzyńska ve W. Sikorska, in *Biopolymers for Food Design*, A. M. Grumezescu, A. M. Holban, Ed., Amsterdam: Elservier, 2018, s. 431.

[87] O. S. Lawal, M. D. Lechner, B. Hartmann ve W. M. Kulicke, "Carboxymethyl cocoyam starch: Synthesis, characterisation and influence of reaction parameters," *Starch-Stärke,* sayı 59, ss. 224-33, 2007.

[88] J. Jane, "Starch properties, modifications, and applications," *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry,* cilt 32, sayı 4, ss. 751-757, 1995.

[89] A. J. Gunorubon, "Production of cassava starch-based adhesive," *Research Journal in Engineering and Applied Sciences,* cilt 1, sayı 4, ss. 219-214, 2012.

[90] M. Carissimi, S. Flôres ve R. Rech, "Effect of microalgae addition on active biodegradable starch film," *Algal Research,* sayı 32, ss. 201-209, 2018.

[91] R. V. Gadhave, A. Das, P. A. Mahanwar ve P. T. Gadekar, "Open J. polym," *Chem,* sayı 8, ss. 21-33, 2008.

[92] K. Petersen, P. Nielsen, G. Bertelsen, M. Lawther, M. B. Olsen, N. Nilsson ve G. Mortensen, "Trends food sci.," *Technol,* sayı 10, ss. 52-68, 1999.

[93] Q. Xie, F. Li, J. Li, L. Wang, Y. Li, C. Zhang, J. Xu ve S. Chen, *Carbohydr Polym,* sayı 189, ss. 56-64, 2018.

[94] C. Medina-Jaramillo, O. Ochoa-Yepes, C. Bernal ve L. Fama, "Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts," *Carbohydrate Polymers,* sayı 176, ss. 187-194, 2017.

[95] J. F. Mendes, R. T. Paschoalin, V. B. Carmona, A. R. Sena Neto, A. C. P. Marques, J. M. Marconcini, L. H. C. Mattoso, E. S. Medeiros ve J. E. Oliveira, "Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion," *Carbohydr. Polym.,* sayı 137, ss. 452-458, 2016.

[96] S. Kumar, A. Mukherjee ve J. Dutta, "Chitosan based nanocomposite films and coatings: Emerging antimicrobial food packaging alternatives," *Trends in Food Science & Technology,* sayı 97, ss. 196-209, 2020.

[97] H. Honarkar ve M. Barikani, "Applications of biopolymers I: Chitosan," *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly,* sayı 140, ss. 1403-1420, 2009.

[98] T. Woggum, P. Sirivongpaisal ve T. Wittaya, "Characteristics and properties of hydroxypropylated rice starch based biodegradable films," *Food Hydrocolloids,* sayı 50, ss. 54-64, 2015.

[99] O. V. López, L. A. Castillo, M. A. García, M. A. Villar ve S. E. Barbosa, "Food packaging bags based on thermoplastic corn starch reinforced with talc nanoparticles," *Food Hydrocolloids,* sayı 43, ss. 18-24, 2015.

[100] O. Yılmaz, C. N. Cheaburu, D. Durraccio, G. Gulumser ve C. Vasile, "Preparation of stable acrylate/montmorillonite nanocomposite latex via in situ batch emulsion polymerization: Effect of clay types," *Applied Clay Science,* sayı 49, ss. 288-297, 2010.

[101] D. Garlotta, "A litarature Review of Poly(lacticacid)," *Journal of Environmental Polymer Degradation,* 2001. doi: 10.1023/A:1020200822435.

[102] M. B. Kannan, *Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications,* T.S.N.S. Narayanan, I. S. Park, M. H. Lee, Ed., Sawston: Woodhead Publishing, 2015, s. 355.

[103] K. Madhavan Nampoothiri, N. R. Nair ve R. P. John, "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research," *Bioresource Technology,* cilt 101, sayı 22, ss. 8493-8501, 2010.

[104] Production of natureworks polylactide (pla) film on blown film equipment designed for producing low density polyethylene (ldpe) film, http://www.natureworksllc.com/media/files/natureworks pla on ldpe film line.pdf (Erişim 10 Mayıs 2023).

[105] A. K. Abay, M. B. Gebeyehu, H. K. Lin, P. C. Lin, J. Y. Lee, C. M. Wu, R. I. Murakami ve T. C. Chiang, *J. Polym. Res.,* sayı 23, ss. 1-12, 2016.

[106] B. Bindhu, R. Renisha, L. Roberts ve T. O. Varghese, "Boron nitride reinforced polylactic acid composites film for packaging: Preparation and properties," *Polymer Testing,* sayı 66, ss. 172-177, 2018.

[107] D. A. D'Amico, M. L. Iglesias Montes, L. B. Manfredi ve V. P. Cyras, "Fully bio-based and biodegradable polylactic acid/poly (3-hydroxybutirate) blends: Use of a common plasticizer as performance improvement strategy," *Polymer Testing,* sayı 49, ss. 22-28, 2016.

[108] P. E. Fathima, S. K. Panda, P. M. Ashraf, T. O. Varghese ve J. Bindu, "Polylactic acid/chitosan films for packaging of Indian white prawn (Fenneropenaeus indicus)," *International Journal of Biological Macromolecules,* sayı 117, ss. 1002-1010, 2018.

[109] M. P. Arrieta, J. López, D. López, J. M. Kenny ve L. Peponi, "Effect of chitosan and catechin addition on the structural, thermal, mechanical and disintegration properties of plasticized electrospun PLA-PHB biocomposites," *Polymer Degradation and Stability,* sayı 132, ss. 145-156, 2016.

[110] İ. Karagöz ve M. Çelebi, "Biyobozunur polimerler ve özellikleri; Nişasta, poli (Glikolik asit), poli (Laktik asit) ve poli (Ɛkaprolakton)," *Yalova Üniversitesi,* ss.273-292, 2019.

[111] M. Abedalwafa, F. Wang, L. Wang ve C. Li, "Biodegradable poly-epsilon-caprolactone (PCL) for tissue engineering applications: A review," *Rev. Adv. Mater. Sci,* cilt 34, sayı 2, ss. 123-140, 2013.

[112] S. Khalid, L. Yu, M. Feng, L. Meng, Y. Bai, A. Ali, H. Liu ve L. Chen, "Development and characterization of biodegradable antimicrobial packaging films based on polycaprolactone, starch and pomegranate rind hybrids," *Food Packag, Shelf Life,* sayı 18, ss. 71-79, 2018.

[113] K. K. Sadasivuni, J. J. Cabibihan, D. Ponzama, M. A. AlMaadeed ve J. Kim, *Biopolymer Composites in Electronics,* Amsterdam: Elsevier, 2016, s. 544.

[114] V. Sessini, I. Navarro-Baena, M.P. Arrieta, F. Dominici, D. López, L. Torre, J. M. Kenny, P. Dubois, J. M. Raquez ve L. Peponi, "Effect of the addition of polyester-grafted-cellulose nanocrystals on the shape memory properties of biodegradable PLA/PCL nanocomposites," *Polymer Degradation and Stability,* sayı 152, ss. 126-138, 2018.

[115] B. Dariš, *Acta Medico-Biotech,* sayı 9, ss. 42-48, 2016.

[116] Z. McEachin ve K. Lozano, "Production and characterization of polycaprolactone nanofibers via forcespinning™ technology," *Journal of Applied Polymer Science,* sayı 126, ss. 473-479, 2012.

[117] J. S. Choi, S. J. Lee, G. J. Christ, A. Atala ve J. J. Yoo, "The influence of electrospun aligned poly (Ɛ-caprolactone)/Collagen nanofiber meshes on the formation of self-aligned skeletal muscle myotubes," *Biomaterials,* sayı 29 ss. 2899-2906, 2008.

[118] M. Zamani, M. Morshed, J. Varshosaz ve M. Jannesari, "Eur. J. Pharm," *Biopharm,* sayı 75, ss. 179-185, 2010.

[119] T. Potrč, S. Baumgartner, R. Roškar, O. Planinšek, Z. Lavrič, J. Kristl ve P. Kocbek, *Eur. J. Pharm. Sci.,* sayı 75, ss. 101-113, 2015.

[120] V. Sessini, I. Navarro-Baena, M. . Arrieta, F. Dominici D. López, L. Torre, J. M. Kenny, P. Dubois, J. M. Raquez ve L. Peponi, "Effect of the addition of polyester-grafted-cellulose nanocrystals on the shape memory properties of biodegradable PLA/PCL nanocomposites," *Polymer Degradation and Stability,* sayı 152, ss. 126-138, 2018.

[121] L. Jiang ve J. Zhang, *Applied Plastics Engineering Handbook,* 2. baskı.

[122] J. Xu ve B. H. Guo, *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications,* G. G. Q. Chen (Ed.), Berlin: Springer, 2010, s. 347.

[123] Y. Tokiwa, B. Calabia, C. Ugwu, S. Aiba, Y. Tokiwa, B. P. Calabia, C. U. Ugwu ve S. Aiba, "Biodegradability of plastics," *Int. J. Mol. Sci.,* sayı 10, ss. 3722-3742, 2009.

[124] C. Brunner, E. Baran, E. Duarte Pinho, R. L. Reis ve N. Neves, *Colloids Surfaces,* sayı 84, ss. 498-507, 2011.

[125] M. C. Picard, A. Rodriguez-Uribe, M. Thimmanagari, M. Misra ve A. K. Mohanty, "Sustainable biocomposites from poly (butylene succinate) and apple pomace: A study on compatibilization performance," *Waste Biomass Valor,* ss. 1-13, 2019.

[126] A. Gowman, T. Wang, A. Rodriguez-Uribe, A. K. Mohanty ve M. Misra, "Bio-poly (Butylene succinate) and its composites with grape pomace: Mechanical performance and thermal properties," *ACS Omega 3,* ss. 15205-15216, 2018.

[127] N. Kumar, V. Pruthi ve P. A. Pruthi, "Polybutylene succinate (PBS) and its blends in packaging: A review," 2017.

[128] J. Muller, A. Masek, L. Mazzocchetti ve P. Kucharczyk, "Polybutylene Succinate (PBS)-Based nanocomposites for packaging applications: A review," 2019.

[129] M. Nofar, M. Zaman ve C. B. Park, "Polybutylene succinate (PBS) nanocomposites for food packaging applications: A Review," 2019.

[130] A. Sangroniz, L. Sangroniz, N. Aranburu, M. Fernández, A. Santamaria, M. Iriarte ve A. Etxeberria, Blends of biodegradable poly (Butylene adipate-co-terephthalate) with poly (Hydroxi amino ether) for packaging applications: Miscibility, rheology and transport properties," *Eur. Polym. J.,* sayı 105, ss. 348-358, 2018.

[131] M. B. Coltelli, I. D. Maggiore, M. Bertoldo, F. Signori, S. Bronco ve F.J.J.o.A.P.S. Ciardelli, "Poly (lactic acid) properties as a consequence of poly (Butylene adipate-co-terephthalate) blending and acetyl tributyl citrate plasticization," *Journal of Applied Polymer Science,* cilt 110, sayı 2, ss. 1250-1262, 2008.

[132] A. Kanwal, M. Zhang, FSharaf F., Li C., "Polymer pollution and its solutions with special emphasis on poly (Butylene Adipate Terephthalate (PBAT)," *2023 Polymer Bulletin,* doi: 10.1007/s00289-021-04065-2.

[133] L. Bastarrachea, S. Dhawan, S. S. Sablani, J. H. Mah, D. H. Kang, J. Zhang ve J. Tang, "Biodegradable poly (butylene adipate-co-terephthalate) films incorporated with nisin: Characterization and effectiveness against listeria innocua," *J. Food Sci.,* sayı 75, ss. 215-224, 2010.

[134] U. Witt, M. Yamamoto, U. Seeliger, R. J. Müller ve V. J. A. C. I. E. Warzelhan, "Biodegradable polymeric materials—Not the origin but the chemical structure determines biodegradability," *Chemie International Edition,* cilt 38, sayı 10, ss. 1438-1442, 1999.

[135] R. Muthuraj, M. Misra ve A. K. Mohant, "Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review," 2017.

[136] B. Imre ve B. Pukánszky, "Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends," 2013.

[137] L. C. Arruda, M. Magaton, R. E. S. Bretas ve M. M. Ueki, "Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBTA blends," *Polymer Testing,* 43, 27-37, 2015.

[138] V. Ojijo, S. S. Ray, R. Sadiku, "Toughening of biodegradable polylactide/Poly (Butylene succinate-co-adipate) blends via in situ reactive compatibilization," *ACS Appl. Mater. Interfaces,* sayı 5, ss. 4266–4276, 2013.

[139] P. Ma, D. G. Hristova-Bogaerds, P. J. Lemstra, Y. Zhang ve S. Wang, "Toughening of PHBV/PBS and PHB/PBS blends via in situ compatibilization using dicumyl peroxide as a free-radical grafting initiator," *M. Macromol Eng.,* sayı 297, s. 402-410, 2012.

[140] P. Ma, X. Cai, Y. Zhang, S. Wang, W. Dong, M. Chen ve P. Lemstra, "In-situ compatibilization of poly (lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends by using dicumyl peroxide as a free-radical initiator," *Polym. Degrad. Stab.,* sayı 102, s. 145, 2014.

[141] M. R. Utami Latifah ve W. Nuni, "The concentration of Polyethylen Glycol (PeG) 400 on bioplastic cellulose based carrageenan waste on biodegradability and mechanical properties bioplastic," *Indo J Chem Sci.,* sayı 3, ss. 163-167, 2014.

[142] I. Pillin, N. Montrelay ve Y. Grohones, "Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor," *Polymer,* cilt 47, sayı 13, s. 4676, 2006.

[143] Y. Hu, M. Pogunova, V. Topolrkaraev, A. Hiltner ve E. Baer, "Aging of poly (Lactide)/Poly (Ethylene glycol) blends. Part 1. Poly (Lactide) with low stereo regularity," *Polymer*, sayı 44, s. 5701, 2003.

[144] M. Baiardo, G. Frisoni, M. Scandola, M. Rimelen, D. Lips, K. Ruffieux ve E. Wintermantel, "Thermal and mechanical properties of plasticized poly (L-lactic acid)," *J Appl. Polym. Sci.,* sayı 90, s. 1731, 2003.

[145] K. Fukushima, D. Tabuani ve G. Camino, "Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite," *Mater. Sci. Eng. C.,* sayı 29, ss. 1433-1441, 2009, doi: 10.1016/j.msec.2008.11.005.

[146] C. H. Kim, D. W. Kim ve K. Y. Cho, "The influence of PEG molecular weight on the structural changes of corn starch in a starch/PEG blend," *Polym. Bull.,* sayı 63, s. 91, 2009.

[147] A. K. Pal, F. Wu, M. Misra, A. K. Mohanty, "Reactive extrusion of sustainable PHBV/PBAT-based nanocomposite films with organically modified nanoclay for packaging applications: Compression moulding vs. cast film extrusion," *Compos Part B,* cilt 198, s. 108141, 2020.

[148] P. Hongdilokkul, K. Keeratipinit, S. Chawthai, B. Hararak, M. Seadan ve S. Suttiruengwong, "A study on properties of PLA/PBAT from blown film process," içinde *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, cilt 87, sayı 1, Hazian 2015, s. 012112,

[149] S. Y. Gu, K. Zhang, J. Ren ve H. Zhan, "Melt rheology of polylactide/Poly (Butylene adipate-co-terephthalate) blends," *Carbohydrate Polymers,* cilt 74, sayı 1, ss. 79-85, 2008.

[150] P. Klinmalai, A. Srisa, Y. Laorenza, W. Katekhong ve N. Harnkarnsujarit, "Antifungal and plasticization effects of carvacrol in biodegradable poly (Lactic acid) and poly (Butylene adipate terephthalate) blend films for bakery packaging," *LWT,* sayı 152, s.112356, 2021.

[151] S. Su, M. Duhme ve R. Kopitzky, "Uncompatibilized PBAT/PLA blends: Manufacturability, miscibility and properties," *Materials,* cilt 13, sayı 21, s. 4897, 2020.

[152] S. Phattarateera, N. Junsook, P. Kumsang, A. Aontee ve N. Kerddonfag, "The ternary blends of tps/pbat/pla films: A study on the morphological and mechanical properties," içinde *Key Engineering Materials,* Trans Tech Publications Ltd., cilt 861, 2020, ss. 170-175.

[153] R. Venkatesan ve N. Rajeswari, "ZnO/PBAT nanocomposite films: Investigation on the mechanical and biological activity for food packaging," *Polymers for Advanced Technologies,* cilt 28, sayı 1, ss. 20–27, 2017.

[154] J. Jiang, X. Zhang, S. Gao, M. Li ve H. Hou, "Effects of adding methods and modification types of cellulose on the physicochemical properties of starch/PBAT blown films," *International Journal of Biological Macromolecules,* sayı 223, ss. 1335-1343, 2022.

[155] S. Shankar ve J. W. Rhim, "Preparation of antibacterial poly(lactide)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) composite films incorporated with grapefruit seed extract," *International Journal of Biological Macromolecules,* sayı 120, ss. 846-852, 2018.

[156] R. Scaffaro, A. Maio, E. F. Gulino, M. Morreale ve F. P. La Mantia, "The effects of nanoclay on the mechanical properties, carvacrol release and degradation of a PLA/PBAT blend," *Materials,* cilt 13, sayı 4, s. 983, 2020.

[157] T. T. Thiyagu, S. P. K., P, G. Sai Prasanna, V., T, M. Sathiyamoorthy ve A. P. Vr, "Effect of cashew shell biomass synthesized cardanol oil green compatibilizer on flexibility, barrier, thermal, and wettability of PLA/PBAT biocomposite films," *Biomass Conversion and Biorefinery,* 2021.

[158] X. Li, X. Ai, H. Pan, J. Yang, G. Gao, H. Zhang, H. Yang ve L. Dong, "The morphological, mechanical, rheological, and thermal properties of PLA/PBAT blown films with chain extender," *Polymers for Advanced Technologies,* cilt 29, sayı 6, ss. 1706-1717, 2018.

[159] A. R. de Matos Costa, A. Crocitti, L. H. de Carvalho, S. C.,Carroccio, P. Cerruti ve G. Santagata, "Properties of biodegradable films based on poly (Butylene succinate) (PBS) and poly (Butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blends," *Polymers,* cilt 12, sayı 10, s. 2317, 2020.

[160] R. Hoffmann, D. D. S. Morais, C. J. F. Braz, K. Haag, R. M. R. Wellen, E. L. Canedo, L. H. de Carvalho ve K. Koschek, "Impact of the natural filler babassu on the processing and properties of PBAT/PHB films," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,* cilt124, Art. sayı 105472, 2019.

[161] A. K. Pal, F. Wu, M. Misra ve A. K. Mohanty, "Reactive extrusion of sustainable PHBV/PBAT-based nanocomposite films with organically modified nanoclay for .packaging applications: Compression molding vs. cast film extrusion," *Composites Part B: Engineering,* 198, Art. sayı 108141, 2020.

[162] K. I. Winey ve R. A. Vaia, "Polymer nanocomposites," *MRS Bulletin,* sayı 32, ss. 314-322, 2007.

[163] M. Sabzi, L. Jiang, M. Atai ve I. Ghasemi, "PLA/sepiolite and PLA/calcium carbonate nanocomposites: A comparison study," *J. Appl. Polym. Sci.,* sayı 129, ss. 1734-1744, 2013.

[164] E. Bilotti, H. Fischer, ve T. J. Peijs, "Polymer nanocomposites based on needle-like sepiolite clays: Effect of functionalized polymers on the dispersion of nanofiller, crystallinity, and mechanical properties," *J Appl. Polym. Sci.,* sayı 107, s. 1116, 2008.

[165] J. Ma, E. Bilotti, T. Peijs ve J. Darr, "Preparation of polypropylene/Sepiolite nanocomposites using supercritical CO_2 assisted mixing," *Eur. Polym. J.*, sayı 43, s. 4931, 2007.

[166] E. Bilotti, H. Deng, R. Zhang, D. Lu, W. Bras, HR. Fischer ve T. Peijs, "Synergistic reinforcement of highly oriented poly (Propylene) tapes by sepiolite nanoclay," *Macromol. Mater. Eng.,* sayı 295, s. 37, 2010.

[167] A. F. Vargas, V. H. Orozco, F. Rault, S. Giraud, E. Devaux ve B. Lopez, "Influence of fiber-like nanofillers on the rheological, mechanical, thermal and fire properties of polypropylene: An application to multifilament yarn," *Comp. Part A: Appl.Sci. Manufact,* sayı 41, s. 1797, 2010.

[168] I. Kemal, A. Whittle, R. Burford, T. Vodenitcharova ve M. Hoffman, "Toughening of unmodified polyvinylchloride through the addition of nanoparticulate calcium carbonate," *Polymer,* sayı 50, s. 4066, 2009.

[169] L. Zhang, M. Luo, S. Sun, J. Ma ve C. J. Li, *Macromol.Sci.,* sayı 49, s. 970, 2010.

[170] S. Gu, C. Y. Zou ve K. Zhou, "Structure-rheology responses of polylactide/calcium carbonate composites," *J. J. Ren. Appl. Polym.Sci.,* sayı 114, s. 1648, 2010.

[171] D. Lammie, M. Baina ve T. Wess, "Microfocus X-ray scattering investigations of eggshell nanotexture," *J. Synchrotron Radiat,* sayı 12, ss. 721-726, 2005.

[172] T. Hassan, V. Rangari ve S. Jeelani, "Mechanical and thermal properties of bio-based CaCO3/soybean-based hybrid unsaturated polyester nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.,* sayı 130, ss. 1442-1452, 2013.

[173] K. Takamine, S. Bhatnagar ve M. Hanna, "Effect of eggshell on properties of corn starch extrudates," *Cereal Chem.,* cilt 72, sayı 4, ss. 385-388, 1995.

[174] Y. Xu ve M. Hanna, "Effect of eggshell powder as nucleating agent on the structure, morphology and functional properties of normal corn starch foams," *Packag. Technol. Sci.,* sayı 20, ss. 165-172, 2007.

[175] M. Bootklad ve K. Kaewtatip, "Biodegradation of thermoplastic starch/Eggshell powder composites," *Carbohydr. Polym.,* sayı 97, ss. 315-320, 2013.

[176] M. Gülpınar, "Gıda ambalaj uygulamaları için biyopolimer-kil nanokompozit malzeme sentezi ve karakterizasyonu", Yayımlanmamış yüksek lisans tezi, Burdur M. Akif Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Burdur, Türkiye, 2021.

[177] R. E. Grim, *Clay Mineralogy.* McGraw-Hill, USA, 1968, s. 596.

[178] N. Güngör, "Bentonitik kil minerallerinin yapi ve özellikleri üzerine değişebilen katyonlarin etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi," Yayımlanmamış doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Temel Bilimler Fakültesi, İstanbul, Türkiye, 1981.

[179] H. A. Karabulut ve Y. Kalpaklı, "Sepiyolit cevherinin genel özellikleri ve isil davranışı," Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

[180] F. Tezcan, "Aljinat/ Kil biyopolimer nanokompozit filmlerin eldesi ve karakterizasyonu," Yayımlanmamış yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 2008.

[181] P. Liu, D. Mingyong, C. Peta, vd. "Surface chemisty, microstructure, and rheology of thixotropic 1-d sepiolite gels," *Clays and Clay Minerals,* cilt 68, sayı 1, ss. 9-22, 2020.

[182] A. Bayram, "Göçmen fabrication and characterization of novel polymer/Organo-mmt (Organo-silica)/ Biopolymer nanocomposite blends by reactive extrusion."

[183] W. M. Aframehr, B. Molki, P. Heidarian, vd. "Effect of calcium carbonate nanoparticles on barrier properties and biodegradability of polylactic acid," *Fibers Polym,* cilt 18, sayı 11, ss. 2041-2048, 2017. doi: 10.1007/s12221-017-6853-0.

[184] W. Yang, vd. "Polyvinyl alcohol/chitosan hydrogels with enhanced antioxidant and antibacterial properties induced by lignin nanoparticles,"

Carbohydr. Polym., sayı 181, ss. 275-284, 2018. doi: 10.1016/j.carbpol.2017.10.084.

[185] O. Shakil, F. Masood ve T. Yasin, "Characterization of physical and biodegradation properties of poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate/sepiolite nanocomposites," *Mater. Sci. Eng.,* cilt 77, ss. 173-183, 2017. doi: 10.1016/j.msec.2017.03.193.

[186] A. Pietrosanto, P. Scarfato, L. Di Maio ve L. Incarnato, "Development of eco-sustainable PBAT-Based blown films and performance analysis for food packaging applications," *Materials,* cilt 13, sayı 23, s. 5395, 2020.

[187] D. D. Wu, Y. Guo, A. P. Huang, R. W. Xu ve P. Liu, "Effect of the multi-functional epoxides on the thermal, mechanical and rheological properties of poly (Butylene adipate-co-terephthalate)/polylactide blends," *Polymer Bulletin,* cilt 78, sayı 10, ss. 5567-5591, 2021.

[188] M. Aldas, J. M. Ferri, D. L. Motoc, L. Peponi, M. P. Arrieta ve J. López-Martínez, "Gum rosin as a size control agent of poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate)(PBAT) domains to increase the toughness of packaging formulations based on Polylactic Acid (PLA)," *Polymers,* cilt 13, sayı 12, s. 1913, 2021.

[189] A. K. Matta, R. U. Rao, K. N. S. Suman ve V. Rambabu, "Preparation and characterization of biodegradable PLA/PCL polymeric blends," *Procedia Materials Science,* sayı 6, ss.1266-1270, 2014.

[190] M. Maiza ve A. Hamam, "Toughened poly (Lactic acid)/Poly (ε-caprolactone) blend with Triethyl Citrate (TEC) and polyethylene glycol (PEG3)," *Polymer-Plastics Technology and Materials,* ss.1-7, 2021.

[191] W. Pivsa-Art, K. Fujii, K. Nomura, Y. Aso, H. Ohara ve H. Yamane, "The effect of poly (Ethylene glycol) as plasticizer in blends of poly (Lactic acid) and poly (butylene succinate)," *Journal of Applied Polymer Science,* cilt 133, sayı 8, 2016.

[192] W. Tarnlert, K. Tansin ve P. Jariyasakoolroj, "Poultry eggshell effects on microporous poly (Lactic acid)-Based film fabrication for active compound-Releasing sachets," *Polymer Bulletin,* cilt 79, sayı 2, ss.1217-1238, 2022.

[193] R. Homklin ve N. Hongsriphan, "Mechanical and thermal properties of PLA/PBS co-continuous blends adding nucleating agent," *Energy Procedia,* sayı 34, ss. 871-879, 2013.

[194] S. A. Oleyaei, Y. Zahedi, B. Ghanbarzadeh ve A. A. Moayedi, "Modification of physicochemical and thermal properties of starch films by incorporation of TiO2 nanoparticles," *Int. J. Biol. Macromol,* sayı 89, ss. 256-264, 2016. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.04.078.

[195] A. Arora ve G. W. Padua, "Review: Nanocomposites in food packaging," *J. Food Sci.,* cilt 75, sayı 1, ss. 43-49, 2010. doi: 10.1111/j.1750-3841.2009.01456.x.

[196] Z. Duan, N. L. Thomas ve W. Huang "Water vapour permeability of poly (Lactic acid) nanocomposites," 2013, doi: 10.1016/j.memsci.2013.06.008.

[197] S. Sinha Ray, K. Yamada, M. Okamoto, A. Ogami ve K. Ueda, "New polylactide/Layered silicate nanocomposites. 3. High-performance biodegradable materials," *Chem Mater,* sayı 15, ss. 1456–65, 2003.

[198] P. Maiti, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda ve K. Okamoto, "New polylactide/Layered silicate nanocomposites: Role of organoclays," *Chem Mater,* sayı 14, ss. 4654–61, 2002.

[199] N. Tenn, N. Follain, J. Soulestin, R. Crétois, S. Bourbigot ve S. Marais, "Effect of nanoclay hydration on barrier properties of PLA/montmorillonitebased nanocomposites," *J Phys Chem,* cilt 117, ss. 12117–35, 2013.

[200] G. Gorrasi, R. Pantani, M. Murariu ve P. Dubois, "PLA/Halloysite nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific key characteristics," *Macromol Mater Eng,* sayı 299, ss. 104-15, 2014.

[201] B. S. Bouakaz, I. Pillin, A. Habi ve Y. Grohens, "Synergy between fillers in organomontmorillonite/Graphene–PLA nanocomposites," *Appl Clay Sci.,* cilt 116, sayı 117, ss. 69-77, 2015.

[202] C. Li, T. Jiang, J. Wang, S. Peng, H. Wu, J. Shen, vd. "Enhancing the oxygen-barrier properties of polylactide by tailoring the arrangement of crystalline lamellae," *ACS Sustain Chem Eng.,* sayı 6, ss. 6247–55, 2018.

[203] S. Sinha Ray, K. Okamoto ve M. Okamoto, "Structure− Property relationship in biodegradable poly (Butylene succinate)/Layered silicate nanocomposites," *Macromolecules,* sayı 36, ss. 2355–67, 2003.

[204] S. Charlon, S. Marais, E. Dargent, J. Soulestin, M. Sclavons ve N. Follain, "Structure–Barrier property relationship of biodegradable poly (Butylene succinate) and poly [(Butylene succinate)-co-(Butylene adipate)] nanocomposites: Influence of the rigid amorphous fraction," *Phys Chem Chem Phys.,* sayı 17, ss. 29918–34, 2015.

[205] F. Yahiaoui, F. Benhacine, H. Ferfera-Harrar, A. Habi, A. S. Hadj-Hamou ve Y. Grohens, "Development of antimicrobial PCL/Nanoclay nanocomposite films with enhanced mechanical and water vapor barrier properties for packaging applications," *Polym Bull.,* sayı 72, ss. 235–54, 2015.

[206] L. N. Ludueña, A. Vázquez ve V. A. Alvarez, "Effect of the type of clay organo-modifier on the morphology, thermal/mechanical/impact/barrier properties and biodegradation in soil of polycaprolactone/clay nanocomposites," *J Appl PolymSci.,* sayı 128, ss. 2648–57, 2013.

[207] G. A. M. Falcão, M. B. C. Vitorino, T. G. Almeida, M. A. G. Bardi, L. H. Carvalho ve E. L. Canedo, "PBAT/Organoclay composite films: Preparation and properties," *Polym Bull.,* sayı 74, ss. 4423-36, 2017.

[208] C. L. Morelli, N. Belgacem, R. E. S. Bretas ve J. Bras, "Melt extruded nanocomposites of polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT) with phenylbutyl isocyanate modified cellulose nanocrystals," *J Appl Polym Sci.,* sayı 133, s. 43678, 2016.

[209] R. Crétois, N. Follain, E. Dargent, J. Soulestin, S. Bourbigot, S. Marais vd. "Microstructure and barrier properties of PHBV/organoclays bionanocomposites," *J Memb Sci.,* sayı 467, ss. 56–66, 2014.

[210] J. Vandewijngaarden, R. Wauters, M. Murariu, P. Dubois, R. Carleer, J. Yperman vd. "Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)/Organomodified montmorillonite nanocomposites for potential food packaging applications," *J Polym Environ,* sayı 24, ss. 104–18, 2016.

[211] L. Cabedo, J. Luis Feijoo, M. Pilar Villanueva, J. M. Lagarón ve E. Giménez, "Optimization of biodegradable nanocomposites based on aPLA/PCL blends for food packaging applications," *Macromol Symp.,* sayı 233, ss. 191-7, 2006.

[212] A. Bhatia, R. Gupta, S. Bhattacharya ve H. Choi, "Effect of clay on thermal, mechanical and gas barrier properties of biodegradable poly (lactic acid)/Poly (Butylene succinate) (PLA/PBS) nanocomposites," *Int Polym Proc.,* sayı 25, ss. 5-14, 2010.

[213] B. S. Bouakaz, A. Habi, Y. Grohens ve I. Pillin, "Organomontmorillonite/Graphene-PLA/PCL nanofilled blends: New strategy to enhance the functional properties of PLA/PCL blend," *Appl Clay Sci.,* sayı 139, ss. 81-91, 2017.

[214] J. F. I. I. Turner, A. Riga, A. O'Connor, J. Zhang ve J. Collis, "Characterization of drawn and undrawn poly-L-lactide films by differential scanning calorimetry," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* cilt 75, sayı 1, ss. 257-268, 2004, doi: 10.1023/B:JTAN.0000017347.08469.b1.

[215] E. de C. D. Nunes, A. G. de Souza ve D. dos S. Rosa, "Effect of the joncryl® adr compatibilizing agent in blends of poly (Butylene adipate-co-terephthalate)/Poly(Lactic acid)," *Macromolecular Symposia,* 2019, doi: 10.1002/masy.201800035.

[216] S. Chotiradsirikun, B. Thanardna, R. Guo, A., S. Bhalla ve H. Manuspiya "Improvement of compatibility, mechanical, thermal anddielectric properties of poly (Lactic acid) and poly (Butyleneadipate-co-terephthalate) blends and their composites with porous clay heterostructures from mixed surfactant systems," *Polymers Advanced Technologies,* cilt 34, sayı 2i, ss. 702-716, 2022, doi: 10.1002/pat.5921.

[217] A. Pietrosanto, P. Scarfato, L. Di Maio ve L. Incarnato, "Development of eco-sustainable pbat-based blown films and performance analysis for food packaging applications," *Materials,* cilt 13, sayı 23, s. 5395, 2020, doi: 10.3390/ma13235395.

[218] M. M. Zagho ve M. M. Khader, "The impact of clay loading on the relative intercalation of poly (Vinyl alcohol)-Clay composites," *Journal of Materials Science and Chemical Engineering,* cilt 4, sayı 10, ss. 20-31, 2016, doi: 10.4236/msce.2016.410003.

[219] J. C. T. Rezende, V. H. S. Ramos, H. A. Oliveira, R. M. P. B. Oliveira ve E. Jesus, "Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using clay from Calumbi geological formation, N. Sra. Socorro, SE State, Brazil," *Materials Science Forum,* cilt 912, ss. 1-6, 2018, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.912.1.

[220] L. C. Arruda, M. Magaton, R. E. S. Bretas ve M. M. Ueki, "Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends," *J. Polymer Testing,* cilt 43, sayı 2, 2015, doi: 10.1016/j.polymertesting.2015.02.005.

[221] M. Eriksson, M. Meuwisse, T. Peijs ve H. Goessens, “The influence of melt-mixing conditions and state of dispersion on crystallisation, rheology and mechanical properties of PCL/sepiolite nanocomposites,” *International Polymer Processing,* 2020, doi: 10.3139/217.3890.

[222] S. Özgümüş, M. K. Gök, A. Bal ve G. Güçlü, “Study on novel exfoliated polyampholyte nanocomposite hydrogels based on acrylic monomers and Mg–Al–Cl layered double hydroxide: Synthesis and characterization,” *Chemical Engineering J.,* sayı 223, ss. 277–286, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.02.098.

A
EK

T (ºC)	Isıl Kaynak Mühür Özellikleri (MPa)													
	PE Referans : %25 LDPE + %75 LLDPE	*%25 PLA + %75 PBAT*	**%0.5 ADR ve %3 Kil türleri ilavesi**						**%1 ADR ve %3 Kil türleri ilavesi**					
			ADR	***ADR-N***	***ADR-C***	***ADR-B***	***ADR-Sep***	***ADR-HPS***	***ADR***	***ADR-N***	***ADR-C***	***ADR-B***	***ADR-Sep***	***ADR-HPS***
80	0	0	1	0	2	2	4	5	6	0	0	2	8	1
90	0	2	5	2	4	8	12	14	7	5	4	12	13	10
100	8	12	21	17	18	14	13	18	21	19	18	14	17	17
110	18	14	25	20	21	20	26	27	26	21	22	21	24	25
120	20	21	26	20	24	21	23	25	29	23	25	22	26	24
130	22	18	27	23	23	16	24	23	27	26	23	17	24	23
140	20	16	29	18	21	14	20	23	29	27	22	16	21	22
150	16	12	23	16	13	12	18	17	24	17	16	15	19	21

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Alpaslan Güler C., "The effect of different clay types on the barrier properties of PLA/PBAT biocomposite packaging films," International Clay Conferences, 25-29 Temmuz 2022, İstanbul/Türkiye.

Makaleler

1. C. Alpaslan Güler, S. Deniz, "The effect of different clay types on the barrier properties of PLA/PBAT/clay bio-nanocomposite packaging films." *Journal of Dispersion Science and Technology*, cilt 44, sayı 13, ss. 2367-2378, 2023.

Projeler

1. Tübitak 2244 tarafından Sanayi - Doktora Programı kapsamında 118C076 numaralı Biyokompozit Ambalajların Hazırlanması ve Karakterizasyonu projesi desteklenmiştir (Elif Plastik & Yıldız Teknik Üniversitesi).