T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOUYUMLU POLİMER FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Selin ARICAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ

Mayıs, 2019

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOUYUMLU POLİMER FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Selin ARICAN tarafından hazırlanan tez çalışması 21.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

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

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

Prof. Dr. Saadet Kevser PABUCCUOĞLU, Üye
İstanbul Üniversitesi _____

Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Biyouyumlu Polimer Filmlerin 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.

Selin ARICAN

İmza

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca yakın ilgisini eksik etmeyen, yardımlarıyla, samimi ve destekleyici sözleriyle çalışma isteğimi arttıran saygıdeğer tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ 'e sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında hazırlanan filmlerin testlerinin yapılmasında yardımcı olan ELİF PLASTİK AMBALAJ San. Tic. A.Ş. AR-GE Müdürü Bekir AYGÜN 'e, AR-GE Şefi Ceren ALPASLAN GÜLER 'e ve AR-GE ekibine teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Hayatım boyunca maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve sonuna kadar benim arkamda olan annem Nurcan ARICAN, babam Muhammet ARICAN ve kardeşim Kuzey Oğuz ARICAN 'a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Selin ARICAN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ 7
KISALTMA LİSTESİ 8
ŞEKİL LİSTESİ 9
TABLO LİSTESİ 11
ÖZET 12
ABSTRACT 14
1 Giriş 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 4
2 Gıda Ambalajları 5
2.1 Gıda Ambalajları 5
3 Biyouyumlu ve Biyobozunur Polimerler 8
3.1 Biyobozunur film üretim yöntemleri 11
3.2 Polilaktik asit 12
3.3 Polikaprolakton 15
3.4 Nişasta 16
3.5 Metal Organik Kafesler 18
3.5.1 CuMOF 19
3.5.2 ZIF-8 20
4 Materyal ve Yöntem 22
4.1 Kullanılan kimyasal maddeler 22
4.2 Kullanılan cihazlar 24
4.3 Deneysel çalışma yöntemi 27

4.3.1 CuMOF Sentezi 28
4.3.2 ZIF-8 Sentezi 29
5 Bulgular ve Tartışma 31
5.1 Mekanik test sonuçları 31
5.2 BET analizi sonuçları 42
5.3 FTIR analiz sonuçları 44
5.4 DSC analiz sonuçları 53
5.5 SEM analiz sonuçları 56
5.6 Antibakteriyel test sonuçları 64
6 Sonuçlar ve Öneriler 67
Kaynakça 71
Tezden Üretilmiş Yayınlar 75

SİMGE LİSTESİ

Å	Angstrom
°C	Derece Celcius
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_e	Erime sıcaklığı

KISALTMA LİSTESİ

ASTM	American Society for the Testing of Materials
BDP	Biyobozunur biyopolimerler
BET	Brunauer, Emmett ve Teller
BTC	1,3,5-benzenetrikarboksilat
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EO	Kekik esansiyel yağı
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Infrared Işıması
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
MDI	Metilen Difenil Diizosiyanat
MOF	Metal organik kafesler
OMMT	Modifiye edilmiş kil
PCL	Polikaprolakton
PLA	Polilaktik asit
PLLA	Poli(L-laktik asit)
PDLA	Poli(D-laktik asit)
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
TPS	Termoplastik nişasta
ZIF	Zeolitik imidazolat kafesler

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Biyoplastiklerin yaşam döngüsü 6

Şekil 3.1 Polimerlerin sınıflandırılması 9

Şekil 3.2 D-laktik asit ve L-laktik asit izomerlerinin yapısı 12

Şekil 3.3 PLA 'nın yapısal gösterimi 13

Şekil 3.4 Laktik asitten halka açılma polimerizasyonu ile polilaktik asit üretimi 13

Şekil 3.5 Polikaprolakton üretim aşamaları 15

Şekil 3.6 Amiloz ve amilopektin yapısal gösterimleri 16

Şekil 3.7 Nişastanın kullanım alanları 17

Şekil 3.8 Metal organik kafeslerin yapısal gösterimleri 19

Şekil 3.9 ZIF-8 'in kristal yapısı (Zn: Polihedral, N: küre, ve C: düz çizgi) 21

Şekil 4.1 Hassas terazi 24

Şekil 4.2 Manyetik karıştırıcı 24

Şekil 4.3 Vakumlu etüv 25

Şekil 4.4 Etüv 25

Şekil 4.5 Santrifüj cihazı 26

Şekil 4.6 Cam levha ve baget görüntüsü 26

Şekil 4.7 Çözelti döküm yöntemiyle film hazırlama aşamaları 28

Şekil 4.8 CuMOF hazırlama aşamaları 29

Şekil 4.9 ZIF-8 hazırlama aşamaları 30

Şekil 5.1 30/70 PLA/PCL ve nanokompozitlerinin e-modülü ve çekme mukavemetleri 37

Şekil 5.2 30/70 PLA/PCL ve nanokompozitlerinin parlaklık(60°C) ve pusluluk(%) değerleri 38

Şekil 5.3 50/50 PLA/PCL ve nanokompozitlerinin E-modülü ve çekme mukavemet değerleri 39

Şekil 5.4 50/50 PLA/PCL ve nanokompozitlerinin parlaklık(60°C) ve pusluluk(%) değerleri 39

Şekil 5.5 70/30 PLA/PCL ve nanokompozitlerinin e-modülü ve çekme mukavemetleri 40

Şekil 5.6 70/30 PLA/PCL ve nanokompozitlerinin parlaklık(60°C) ve pusluluk(%) değerleri 41

Şekil 5.7 CuMOF ve ZIF-8 nanokristallerinin N_2 adsorpsiyon izotermleri 42

Şekil 5.8 PLA, PLA/CuMOF ve PLA/ZIF-8 filmlerinin FTIR görüntüsü 44
Şekil 5.9 PCL, PCL/CuMOF ve PCL/ZIF-8 filmlerinin FTIR görüntüsü 46
Şekil 5.10 PLA/PCL/Nişasta/CuMOF nanokompozitlerinin FTIR görüntüsü..... 47
Şekil 5.11 PLA/Nişasta karışımlarının FTIR görüntüsü 48
Şekil 5.12 PLA/PCL karışımlarının FTIR görüntüsü 49
Şekil 5.13 PLA/PCL/Nişasta karışımlarının FTIR görüntüsü 50
Şekil 5.14 PLA/PCL/CuMOF kompozitlerinin FTIR görüntüsü 51
Şekil 5.15 PLA/PCL/ Nişasta/ CuMOF kompozitlerinin FTIR görüntüsü 52
Şekil 5.16 Saf PLA, PLA/ZIF8-2, PLA/CuMOF-0.5 ve PLA/CuMOF-2 filmlerinin DSC grafikleri.....53
Şekil 5.17 Saf PCL ve PCL/MN-30 filmlerinin DSC grafikleri..... 54
Şekil 5.18 PLA/PN20, PLA/MN20 ve PLA/BN20 filmlerinin DSC grafikleri..... 54
Şekil 5.19 Saf PLA ve PCL, farklı oranlarda PLA/PCL karışımlarının DSC grafikleri 55
Şekil 5.20 Saf PCL, PCL/CuMOF-0.5, PCL/CuMOF-2 ve PCL/ZIF-8-2 filmlerinin DSC grafikleri..... 55
Şekil 5.21 Filmlerin x2000, x20000, x100000 büyütme oranlarında SEM görüntüleri a) Saf PLA, b) Saf PCL, c) PCL/MN-30 57
Şekil 5.22 Filmlerin x2000, x20000, x100000 büyütme oranlarında SEM görüntüleri a) 70/30 PLA/PCL, b) 70/30/40 PLA/PCL/MN..... 58
Şekil 5.23 Filmlerin x2000, x20000, x100000 büyütme oranlarında SEM görüntüleri a) c) 50/50 PLA/PCL, b) 50/50/40 PLA/PCL/MN..... 59
Şekil 5.24 Filmlerin x2000, x20000, x100000 büyütme oranlarında SEM görüntüleri a) 30/70 PLA/PCL, b) 30/70/40 PLA/PCL/MN..... 60
Şekil 5.25 Filmlerin x2000, x20000, x100000 büyütme oranlarında SEM görüntüleri a) PLA /CuMOF- 2, b) 30/70/0.5 PLA/PCL/CuMOF, c) 30/70/40/0.5 PLA/PCL/MN/CuMOF..... 61
Şekil 5.26 Filmlerin x2000, x50000, x100000 büyütme oranlarında SEM görüntüleri a)PCL /CuMOF- 2, b) PCL /MN-30/CuMOF-0.5, c)Materbi, d)CuMOF kristalleri 63
Şekil 5.27 Antibakteriyel testin başlangıç görüntüleri..... 64
Şekil 5.28 Kontrol numunesi ve diğer filmlerde 24 saat sonunda üreyen bakterilerin görüntüleri 66

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Kullanılan polimerlerin mekanik özellikleri 14
Tablo 3.2 Kullanılan nişasta çeşitlerinin amiloz ve amilopektin oranları 18
Tablo 4.1 Kullanılan kimyasallar ve özellikleri 22
Tablo 5.1 Saf PLA ve PLA/CuMOF nanokompozit filmlerin mekanik test sonuçları 32
Tablo 5.2 Saf PCL ve PCL / CuMOF nanokompozit filmlerin mekanik test sonuçları 33
Tablo 5.3 Saf PLA ve PLA / ZIF-8 nanokompozit filmlerin mekanik test sonuçları 34
Tablo 5.4 Saf PCL ve PCL / ZIF-8 nanokompozit filmlerin mekanik test sonuçları 34
Tablo 5.5 PLA/nişasta ve PCL / nişasta filmlerin mekanik test sonuçları 35
Tablo 5.6 PLA/MN/CuMOF ve PCL/MN/CuMOF filmlerin mekanik test sonuçları 36
Tablo 5.7 BET analizi sonuçları 43
Tablo 5.8 Antibakteriyel test sonuçları 65

ÖZET

Biyouyumlu Polimer Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Selin ARICAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ

Ülkemizde ve diğer ülkelerde, son yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda ambalaj atıkları kontrolü yönetmelikleri ve buna benzer yönetmelikler onaylanmıştır. Doğrudan veya dolaylı olarak çevremize zararlı olan maddelerin geri dönüşümü önemli hale gelmiştir. Bu açıdan, biyobozunur polimerler kullanımı artmakta olup, aynı zamanda petrol kaynaklı malzemelerin fiyatlarının artması ve bu kaynakların azalması sebebiyle büyük bir gelişme kaydetmektedir. Bunların haricinde yüksek mekanik özelliklere, düşük üretim maliyetlerine, kolay işlenebilir özelliklere ve doğamıza nerdeyse zararsız olmaları sebebiyle ambalaj sektörü, ilaç sanayi ve tarımsal faaliyetlerde kullanım imkanı sağlamaktadır. Biyobozunur polimerlerin geliştirilmesi alanında yüksek gözenekliliğe sahip, gaz bariyer özellikleri gelişmiş olan ve çeşitli kullanım alanlarına göre özellikleri değiştirilebilen yapılar olan nanoparçacıklar eklenerek nanokompozit malzemeler üretilmektedir. Bu amaçla, bu çalışmada polilaktik asit (PLA), polikaprolakton (PCL), nişasta çeşitleri (mısır, buğday ve patates) ve metal organik kafes (MOF) yapılı nanokristallerden CuMOF ve ZIF-8 farklı oranlarda (%0.5; 1; 1.5; 2) eklenerek biyobozunur nanokompozit filmler çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Elde edilen filmlerin karakterizasyonu; FTIR, DSC, SEM, BET, mekanik dayanım testleri ve

antibakteriyel test ile yapılmıştır. Yapılan testler saf PLA ve saf PCL filmleriyle karşılaştırılıp optimum karışım oranları belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyobozunur film, nanokompozit, PLA, PCL, MOF, Antibakteriyel

ABSTRACT

Preparation and Characterization of Biocompatible Polymer Films

Selin ARICAN

Department of Chemical Engineering

Master's Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr.Sennur DENİZ

In our country and in other countries, packaging waste control regulations and similar regulations have been approved as a result of the studies carried out in recent years. The recycling of substances that are directly or indirectly harmful to our environment has become important. In this respect, the use of biodegradable polymers is on the rise and has also been greatly improved due to the increase in prices of petroleum-based materials and the reduction of these resources. In addition to these, due to their high mechanical properties, low production costs and easy processability, they can be used in packaging industry, pharmaceutical industry and agricultural activities. In the field of development of biodegradable polymers, nanocomposite materials are produced by adding nanoparticles which have high porosity, improved gas barrier properties and which can be changed according to various application areas. For this purpose, in this study biodegradable nanocomposite films were prepared by solution casting method using polylactic acid (PLA), polycaprolactone (PCL), starch types (corn, wheat and patato), CuMOF and ZIF-8 nanocrystals from metal organic frameworks (MOF) with different ratios (%0.5; 1; 1.5; 2). Characterization studies of films; FTIR, DSC, SEM, BET, mechanical strength tests and antibacterial tests were performed.

The tests were compared with pure PLA and pure PCL films and the optimum mixing ratios were determined.

Key words: Biodegradable film, nanocomposite, PLA, PCL, MOF, Antibacterial

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Biyobozunur nanokompozit film üretme amacıyla başlanan bu çalışmada öncelikle daha önce yapılmış araştırmalar incelenmiş ve bunlar sonucunda çalışmalar şekillendirilmiştir. Bu araştırmalardan bazıları sırasıyla polikaprolakton (PCL), polilaktik asit (PLA) ve bunların karışımlarıyla yapılanlar bu bölümde açıklanmıştır.

İlk olarak Pagno ve arkadaşları, manyok nişastası esaslı biyobozunur aktif ambalaj çalışmasında farklı konsantrasyonlarda biksin nanokapsülleri içeren ambalajlar geliştirmişlerdir. Elde edilen aktif ambalajın mekanik, fiziksel ve bariyer özelliklerinin yanı sıra antioksidan aktivitesi de incelenmiştir. Biksin nanokapsülleriyle oluşturulan filmlerin homojen ve ısıl (termal) olarak kararlı olduğu sonucuna varılmıştır. Biksin nanokapsüllerinin konsantrasyonu arttıkça çekme mukavemeti düşmüştür. UV ışınlarına karşı bir koruma göstermiştir. Üretilen filmler, ayçiçeği yağını paketlemek için hızlandırılmış oksidasyon koşullarında (% 65RH / 35°C) kullanılmıştır. Biksinli filmlerde paketlenmiş ayçiçeği yağı düşük oksidasyon hızları sergilemiştir. Biksin nanokapsülleri içeren filmler, raf ömrünü uzatmak ve gıda güvenliğini sağlamak için aynı zamanda antioksidan özelliklere sahip ambalaj olarak kullanım için uygun malzemelerdir [1].

Daha sonra Rosa ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada, PCL 'in mekanik, morfolojik ve termal özelliklerine üç farklı çeşit nişastanın etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada, ağırlıkça %0/100, 75/25, 50/50, 25/75 oranlarında olacak şekilde PCL/nişasta karışımları hazırlanmıştır. Nişasta miktarının artması, PCL 'nin elastisite modülünü, çekme mukavemetini ve kopmada uzamasını düşürmüştür. Işık mikroskobisi bu iki malzemenin karışmadığını göstermiştir. Termal analiz sonucunda ağırlıkça %75/25, 50/50 ve 25/75 lineer nişastaları içeren PCL/nişasta karışımlarının dallanmış nişastalardan daha fazla kristalin yapıda olduğunu ortaya koymuştur [2].

Guarás ve arkadaşları, PCL/PCL-gAM/TPS harmanlarını eriyik karıştırma ve basınçla kalıplama yöntemleri ile elde etmişlerdir ve özelliklerini araştırmışlardır. Ağırlıkça %25 etilen glikol kullanılarak elde edilen filmlerin, en düşük su buharı absorpsiyonu ve en güçlü mekanik özelliklere sahip olduğuna karar verilmiştir. Ağırlıkça %5 uyumlaştırıcı içeren film en yüksek Young modülüne sahiptir. Aynı zamanda uyumlaştırıcı miktarı arttıkça su absorpsiyonunun arttığı gözlenmiştir. Sonuç olarak uyumlaştırıcı eklenmesi mekanik özellikleri geliştirirken bozunma hızını azaltmıştır[3].

Then ve arkadaşları, PCL/tapyoka nişastası ile oktadesilamin ile modifiye edilmiş kil (OMMT) nanokompozitlerini, eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlamıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında birbiri içinde homojen dağılmış bir yapı olduğunu tespit etmişlerdir. 1 php OMMT eklendiğinde, polimerlerin karışımlardaki uyumlulukları artmıştır. Gerilme mukavemetini ve kopmada uzama miktarını arttırmıştır[4].

Salmieri ve arkadaşları, kekik esansiyel yağı (EO) içeren antimikrobiyal nanokompozit filmleri çözücü dökümü yöntemi kullanarak hazırlanmıştır. Biyoaktif PLA-CNC (selüloz nanokristalleri)-kekik filmlerine antibakteriyel ajan olarak kekik esansiyel yağı katılmıştır. Çeşitli sebzelere ambalaj olması amacıyla bu çalışma yapılmıştır. EO eklendiğinde, çekme mukavetinin ve Young modülüsünün düştüğü, kopmadaki uzamasının arttığı ve su buharı geçirgenliğinin değişmediği ortaya çıkmıştır. 14 gün boyunca 4 derecede muhafaza edilen filmlere mikrobiyolojik analiz yapılarak güçlü bir antimikrobiyal özellik kazandığını tespit etmişlerdir [5].

Wawro ve Kazimierczak, patates nişasta ile sudaki minerallerin nişasta çözeltisinin viskozitesine etkilerini ve hazırlanan filmin mekanik özellikleri araştırmışlardır. Sulu nişasta çözeltilerinin dinamik viskozitesi, 89°C 'de 2.15 ila 28.1 Pas aralığında bulunmuştur. Yüksek mineral içeren suyun düşük viskoziteli nişasta çözeltileri için uygun olduğu görülmüştür. Havadaki nem miktarı arttıkça nişasta filmlerinin çekme mukavemeti düşmüş fakat kopmadaki uzama miktarı artmıştır. Yapılan karakterizasyon sonucunda 20-149 nm kalınlıklarında, 24.8-51.8 MPa değerinde mekanik mukavemete ve maksimum %3.7-7.4 'lük gerilmede uzamaya sahip filmler elde edildiği tespit edilmiştir [6].

Martin ve Averous, ilk önce termoplastik nişasta (TPS)/PLA karışımlarının reolojik ve mekanik özelliklerini araştırmıştır. Gliserol içeriğinin, erimiş fazda bulunan TPS viskozitesini ve katı durumdaki sertliğini kontrol ettiği tespit edilmiş ve en az plastikleştirilmiş TPS 'nin sert ve kırılgan olduğu, en çok plastikleşmiş olanın esnek ve sünekli olduğu ortaya konulmuştur. TPS ile PLA arasındaki bazı uyumlaştırma yöntemlerine ihtiyaç duyulduğuna karar verilmiştir.

Wang ve arkadaşları, gliserol, su ve formamid gibi farklı plastikleştiricilerin PLA/TPS harmanının özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Plastikleştiriciler hem tek başlarına hem de birleştirilip eklenmiştir. Nişasta için en uygun plastikleştirici formamit olduğuna, suyun ekstrüzyon işlemi sırasında PLA 'yı depolimerize ettiğine ve karışımlarının özelliklerini bozduğu sonucuna ulaşılmıştır. Son olarak, gliserol ise, TPS oluşturmak için uygun bir plastikleştirici olmadığı ve gliserol kullanılarak plastikleştirilmiş nişasta ile PLA arasındaki dağılımın ve uyumluluğun çok zayıf olduğu kanısına varılmıştır.

Sarazin ve arkadaşları ekstrüzyon işlemi kullanarak PLA, PCL ve TPS 'nin ikili ve üçlü karışımlarını incelemişlerdir. Gliserol konsantrasyonu arttıkça, TPS/PLA karışımlarının esnekliği artmıştır. PCL ilavesinin, TPS / PLA karışımlarının sünekliğini büyük oranda arttırdığı bulunmuştur [7].

Schwach ve arkadaşları, kısa süreli ambalajlama ve tek kullanımlık uygulamalar için plastik üretimine duyulan ilgiye karşılık buğday nişasta ve PLA ile farklı tekniklerde plastikleştirici kullanarak çalışma yapmışlardır. Analiz sonuçlarına göre, bir kopolimer bağdaştırıcısının (PLA aşılı amiloz) ilavesinin ve peroksit retikülasyonunun en iyi sonuçları verdiği görülmüştür. Kopolimer (A-g-PLA) ile kopmada uzamasında azalış görülmeden çekme mukavemetinin %60'a kadar önemli artışı tespit edilip en iyi uyumluluk etkisi olduğu sonucu çıkmıştır. Diğer yandan, MDI esaslı malzemelerde mekanik özelliklerde belirli bir gelişim gözlenmemiştir [8].

1.2 Tezin Amacı

Ambalaj sektörünün her geçen gün teknoloji ile gelişmesi ve bu gelişmelerin çevreye vermiş olduğu önceden hesaplanamayan olumsuz yönler sebebiyle ambalajların geri dönüşümü büyük önem kazanmıştır. Bu konuda yasal düzenlemeler getirilmekte olup çevreye duyarlılık arttırılmaya çalışılmaktadır. Bu nedenle, doğaya zarar vermeyen biyobozunur polimerler ambalaj sektöründe popüler hale gelmiştir.

Biyobozunur polimerlerin özelliklerini geliştirmek amacıyla nano boyutta malzemeler kullanılmaktadır. Malzemenin boyutu küçüldükçe çeşitli özellikler kazanmakta ve polimerlere eklendiğinde bu özellikler şekillenerek gelişmektedir.

Bu tez çalışmasında, polilaktik asit, polikaprolakton, nişasta polimerleriyle metal organik kafeslerden CuMOF ve ZIF-8 kullanılarak yeni biyobozunur gıda ambalajı filmlerinin çözelti döküm yöntemiyle elde edilmesi ve karakterizasyon çalışmalarının yapılması amaçlanmıştır. Elde edilecek filmler ile hem imalatçılara hem son kullanıcıya faydalı olması düşünülmektedir. Yeni ürünlerin sanayide kullanılan hammaddelerin özelliklerine yakın olması veya rakip olabilmesi için tasarlamalar yapılmıştır.

1.3 Hipotez

Petrol esaslı polimerlere alternatif olarak biyobozunur polimerler kullanılmaktadır. Bu polimerlerin termal dayanıklılıkları sayesinde büyük değişiklikler yapmadan sanayideki proseslerde kullanılma imkanına sahiptirler. Ekonomik açıdan düşük maliyet ve üretim kolaylıkları biyobozunur polimerleri daha çok tercih edilir hale getirmektedir. Biyobozunur polimerlerin geliştirilmesi, sanayide daha çok kullanılması bu konuda araştırmaların artmasına neden olmaktadır.

Polilaktik asit, laktik asit monomerinin polimerizasyonu ile elde edilen çok eski yıllarda keşfedilmiş bir polimerdir. Yüksek dayanımı, biyouyumlu olması ve biyobozunur olması birçok sektörde olduğu gibi ambalaj sektöründe de cazip hale gelmesini sağlamıştır. Bu çalışmada kullanılan diğer bir biyobozunur polimer ise polikaprolaktondur. Gıdalarla temas edebilirliği, erime noktasının düşük olması ve düşük sıcaklıklarda mükemmel karışım özelliklerinin olması gıda ambalajı için kullanılmasını sağlamaktadır. Nişasta doğal bir polimerdir ve sentetik polimerlere maliyet fiyatlarını düşürmek ve biyobozunurluğu arttırmak amacıyla eklenir. Nano boyutlara geçildikçe malzemelerin özelliklerinde değişmeler gözlenmektedir. Bu çalışmada CuMOF ve ZIF-8 eklenerek PLA/PCL/nişasta polimerlerinin mekanik, termal ve optik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Çözelti döküm yöntemi, laboratuar ortamında ekonomik, pratik ve hızlı olmasından dolayı tercih edilmiştir. Literatürde, PLA, PCL ve nişasta karışımlarının ekstrüzyon yöntemiyle film üretilmesi bulunmaktadır. Bu çalışma, çözelti döküm yöntemi ve bu karışımlara CuMOF ve ZIF-8 nanokristalleri eklenmiş halinin araştırılmamış olmasından dolayı bu alan üzerine yapılmıştır.

2
GIDA AMBALAJLARI

2.1 Gıda Ambalajları

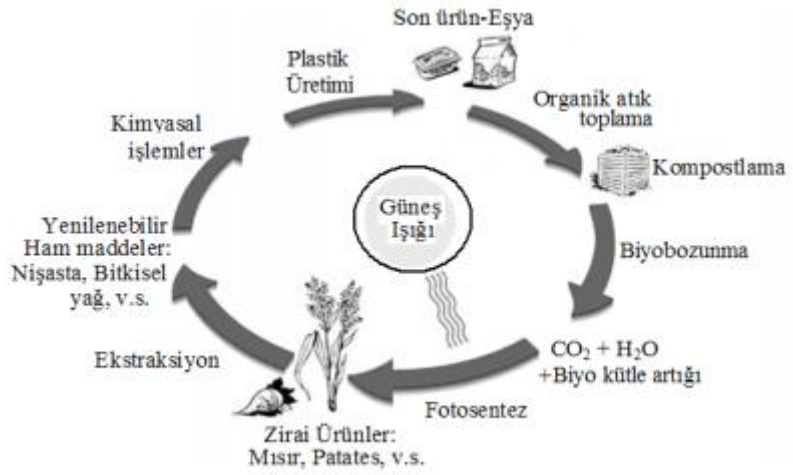
ABD gıda tedarik zincirinde dünyanın en güvenli ürünlerine sahip olma konusunda birincil rol oynamaktadır. Gıda işleme ve gıda paketleme alanındaki gelişmeler, büyük öneme sahiptir. Açıkça ifade etmek gerekirse, paketleme işlemi gıda imalat süreci tamamlandıktan sonra yiyeceklerin üretim noktalarından uzun mesafelerde dahi güvenli bir şekilde seyahat etmelerini ve tüketim sırasında hala sağlıklı olmalarını sağlar. Diğer yandan, ambalaj teknolojisi, gıda korumasında enerji ve malzeme maliyetlerinin düşürülmesi, sosyal ve çevre bilincinin artması ve atık geri dönüşümü ile ilgili diğer konularla bir uyum içerisinde gelişmelidir [9].

Günümüzde, evrensel plastik tüketimi yaklaşık 200 milyon tonun üzerindedir ve ham petrol için yıllık yaklaşık %5 'lik bir büyüme ile en önemli uygulama alanlarından biridir. Plastik endüstrisi petrole oldukça bağımlı durumda ve bu yüzden ham petrol ve doğal gaz fiyatlarındaki görülen artışın plastik piyasasında doğrudan bir ekonomik etkisi olabileceği vurgulanmaktadır. Alternatif hammaddelerden yaralanmak ve bunların aktif olarak kullanılması giderek önem kazanmaktadır. Polietilen (PE), polietilen tereftalat (PET), ve polipropilen (PP), gibi petrokimya esaslı plastikler, ambalaj sektöründe diğer polimerlere göre daha düşük maliyetli, oksijen geçirgenliğine karşı iyi bariyer özellikleri olan ve iyi mekanik özellikler gösteren malzemeler olmalarından dolayı giderek daha fazla tercih edilir hale gelmektedir.

Avrupa Biyoplastiklerine göre, yenilenebilir kaynaklardan üretilen biyopolimerler gübre ve toprak düzenleyici olarak davranabilmeleri açısından biyobozunur ve özellikle kompostlanabilir olmak zorundadırlar. Özellikle, kimyasal bağın türü mikropların malzemeyi ne zaman ve hangi derecelerde biyolojik olarak çözünebileceğini tanımlar. Nişasta, selüloz, lignin gibi doğal olarak karbon esaslı polimerler olan bir takım sentetik polimerler, biyobozunur ve kompostlaştırılabilir. Bunun aksine, aynı biyoplastikler polimerizasyon gibi kimyasal modifikasyonlarla biyobozunur özelliklerini kaybedebilirler [10].

Ambalaj, ürünü korumak, dağıtmak ve depolamak için ve ürünü tüketiciye sunmak için kullanılan bir bilim, sanat ve teknolojidir. Hindistan Marka Eşitliği Vakfı'na göre, gıda ambalajı olarak yapılan tüketim gıda dışı ve ya tütün ürünlerindeki tüketimden daha fazladır [11].

Plastikler, polimerlere ve stabilizatörler, katkı maddeleri, süreç yardımcıları, renklendiriciler, vb. gibi diğer birçok kimyasal maddeye dayanan, bir polimerden diğer polimere göre değişen miktar ve tipe sahip bileşiklerdir. Her son ürün optimizasyona ve gelecekte uygulanması öngörülen sisteme göre şekillendirilmek zorundadır [12].



Şekil 2.1 Biyoplastiklerin yaşam döngüsü [13]

Biyoplastiklerin amacı, Şekil 2.1 'de gösterildiği gibi fosil kaynaklarının, su ve CO_2 üretiminin korunmasını içeren biyokütlenin yaşam döngüsünü taklit etmektir.

Gıda ambalajlarının çeşitli işlevleri bulunmaktadır. Bunlardan bazılarına örnek vermek gerekirse, ilk olarak ürünün daha geç zamanda bozulmasına yardımcı olabilirler, üretim sürecinin faydalı etkilerini koruyabilirler, nihai ürünün raf ömrünü uzatabilirler, gıdaların kalitesini ve güvenliğini koruyabilir veya artırabilirler. Kimyasal, biyolojik ve fiziksel olmak üzere, 3 ana etken ile ambalaj ürüne koruma sağlar.

İlk olarak kimyasal koruma, nem, ışık, gazlar gibi çevresel etkilerin tetiklediği değişiklikleri en aza indirir. Çoğu ambalaj malzemesi kimyasal bir bariyer sağlama özelliğine sahip olabilir. Kimyasal ve diğer çevresel etkenlere hemen hemen tam bir engel oluşturabilen malzemelere örnek olarak cam ve metaller verilebilir. Plastik ambalajlar genellikle cam veya metal malzemelerden daha geçirgendir. Kendilerine özgü gaz bariyer özelliği taşıyabilirler.

İkinci olarak biyolojik koruma, böceklere, mikroorganizmalara, kemirgenlere ve diğer hayvanlara engel oluşturur, dolayısıyla hastalık ve bozulmayı önlemiş olur. Ayrıca, biyolojik koruma ürünün yaşlanma sürecini kontrol etmek için koşulları sabit tutar. Bu koruma sayesinde, ürünün muhafaza edilmesi, çevreye koku salınımının önlenmesi, ve ambalajın iç ortam şartlarının muhafaza edilmesi dahil olmak üzere bir çok işlev aynı anda sağlanmış olur.

Son olarak fiziksel koruma, gıdaları mekanik hasarlara karşı koruma ve dağıtımları esnasında oluşabilecek şok ve titreşime karşı desteklemek anlamına gelir. Örneğin, günlük yaşantımızda kullanılan ürünlerde plastik ambalajın kullanılması, cam ambalajlarda görülen kırılma tehlikesinin yaşanmasına engel olmuştur [9].

3

Biyouyumlu ve Biyobozunur Polimerler

Çevre kirliliği ve atık birikiminin artmasına neden olan sebepler arasında hızla artan küresel nüfus ve tüketim gibi etkenler bulunmaktadır. Plastik atıklar sadece çevremiz için değil, deniz ekosistemi için de büyük bir sorun teşkil ediyor. Bu tür sorunlar genellikle ambalaj ve tek kullanımlık ürünler gibi hızlı tüketim uygulamalarında kullanılan plastiklerden kaynaklanmaktadır. Biyobozunur malzemeler kullanılarak, bu sorunların büyük bir kısmı çözülebileceği düşünülmekte ve bu nedenle son yıllarda biyobozunur polimerlere büyük ilgi gösterilmektedir [14].

Biyobozunur malzemeler ambalaj, ilaç, tarım ve diğer birçok sektörde kullanılmak üzere yoğun olarak araştırma konusu olmuştur. Fakat yüksek maliyetli olmaları ve düşük mekaniksel özellikler nedeniyle kullanım alanları kısıtlıdır [15].

Biyopolimerler, genellikle biyobozunur ve toksik olmayan polimerlerdir ve yenilenebilir doğal kaynaklardan üretilirler. Bu polimerler biyolojik sistemler tarafından üretilebilirler veya nişasta, şeker veya doğal yağlar gibi biyolojik malzemelerden kimyasal olarak sentezlenebilirler.

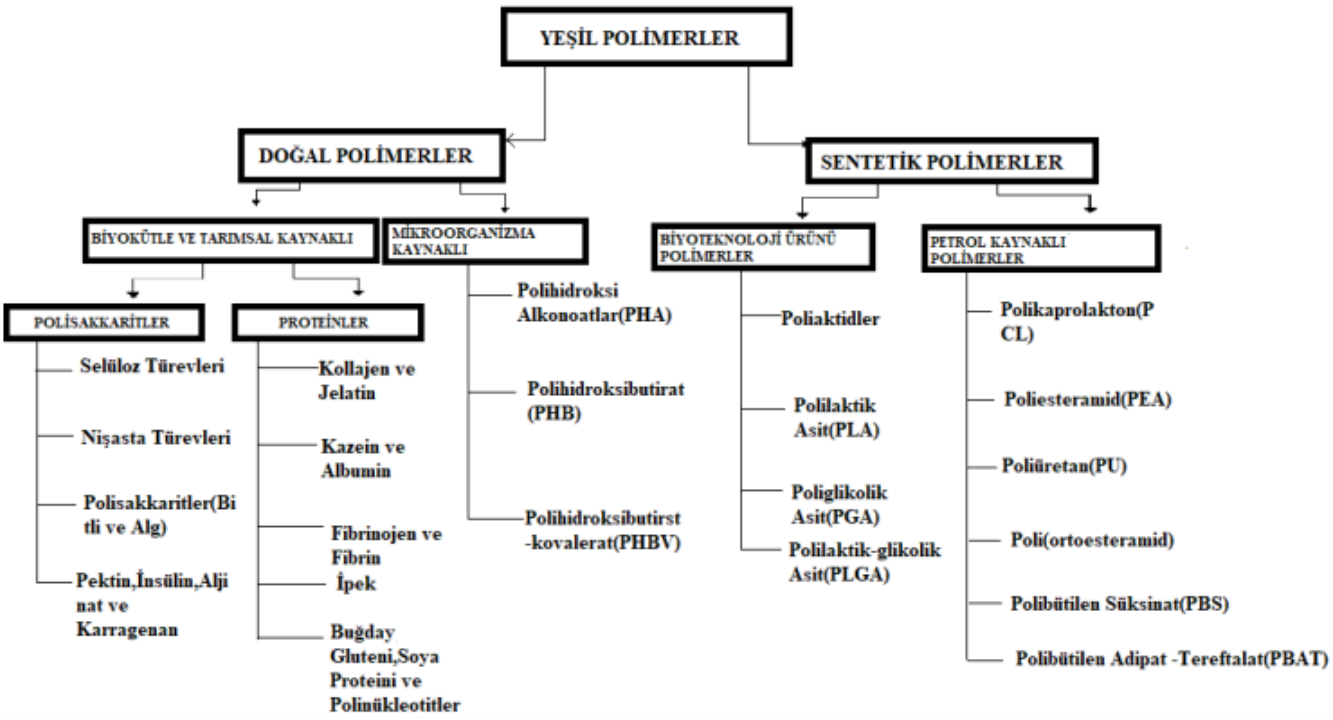
Petrol esaslı polimerlere (geleneksel plastikler) bir alternatif olarak biyobozunur biyopolimerler (BDP) gösterilebilir. Diğer polimerlerin bozunma süresi birkaç ay sürerken bazı BDP'ler sadece birkaç hafta içinde bozunurlar. Biyopolimerlerin bozunmasının kaynakları olarak bakteri, mantar ve alg gibi doğal mikroorganizmalar gösterilmektedir. Biyopolimerlerin biyobozunur olmasının yanında üretim sürecindeki kolaylıkları da dikkat çekmektedir. Eski teknoloji ve makinelerin büyük değişimlere gerek duymadan kullanılmasına olanak sağlamaktadırlar. Bu nedenle, sanayide bu polimerlerin kullanımı günden güne artmakta ve bu konuda araştırma geliştirme çalışmaları hızla devam etmektedir [16].

Son on yıldır, sentetik polimerler insan faaliyetinin hemen hemen her alanında yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu yapay makro moleküler maddeler çoğunlukla petrol kaynaklıdır.

Petrol kaynaklarının sınırlı olması ve biyobozunur olmayan polimerlerin kullanılmasından dolayı önemli derecede çevresel sorunlar ortaya çıkmıştır. İnsanlar günlük hayatta tükettikleri gıdalar için ambalajlar kullanmaktadır.

Gıda ambalaj sektörü biyobozunur polimerlerin kullanıldığı önemli bir alandır. Bu sektör, petrol fiyatlarının artışı, biyoplastiklerin üretim kolaylığı, tüketicilerin artan talepleri, düşen maliyet fiyatları gibi etkenlerden dolayı ekonomik olarak gelişme göstermektedir. Bununla beraber insanların çevresel bilincinin artması, daha güvenli ve doğaya zarar vermeyen, toksik olmayan ürünlere yönelmeleri biyobozunur gıda ambalajlarının daha da popüler olacağını açık bir şekilde göstermektedir.

Biyobozunur polimerler atık oluşumunu azaltmak için kullanılırlar. Nişasta, PLA, PCL, nişasta, kitosan, PHB vb. gibi birkaç biyopolimer ambalaj amacıyla kullanılır. Gıda ambalajlarında nişasta-PLA karışımları, nişasta-PCL karışımları vb. gibi farklı biyopolimerlerin karışımlarının kullanılması yönünde bir gelişme vardır. Her türlü paketleme ürünleri şişeler, ambalaj filmler, tek kullanımlık bardaklar, kutular gibi ürünler biyobozunur polimerlerden meydana gelmektedir. Dünyada Novamont, BASF, DuPont gibi şirketler biyopolimer üretiminde öncü konumdadır [17].



Şekil3.1 Polimerlerin sınıflandırılması[18]

Doğal ve sentetik olmak üzere biyopolimerler ikiye ayrılır. Şekil 3.1 ‘de polimerlerin sınıflandırılması ve bunlara örnekler gösterilmektedir. Doğal polimerlere örnek olarak, polisakkaritlerden selüloz ve nişasta türleri, proteinler, PHA, PHB ve PHBV gibi doğal malzeme esaslı polimerler verilebilir.

Sentetik biyopolimerler ise istenilen amaca uygun olarak özellikleri belirlenen ve belli koşullarda üretimi yapılan malzemelerdir. Mukavemeti, bozunma hızı, termal stabilitesi gibi özellikleri kullanılacak uygulamalara göre şekillendirilen yapılardır. PCL, PLA ve PBAT sentetik polimerlere verilebilecek başlıca örneklerdir [19].

Plastik kullanımı geri dönüşüm tesislerinin veya altyapının olmayışı, sürdürülemez kullanımı, yenilenemezlik, biyolojik olarak parçalanamayanlık ve toksik katkıların dahil edilmesi nedeniyle tartışmalı olmuştur.

Polimerler, uzun zincirler ve ya daha karmaşık yapılar oluşturmak için bir araya getirilmiş birçok monomerden oluşan malzemelerdir. Polimerler, çeşitli kriterlere göre; termosetler, termoplastikler, elastomerler, hidrojeller, polielektrolitler, doğal polimerler, sentetik polimerler ve son olarak biyobozunur polimerler olarak sınıflandırılabilirler.

Biyobozunur polimerler, doku mühendisliği, yara yönetimi, ilaç dağıtımı ve ortopedik cihazlar dahil tıbbi uygulamalardan paketleme ve film uygulamalarına kadar değişen uygulamaları bulan bir polimer malzemeleri ailesine aittir.

Çevre kirliliği ve atık birikiminin artmasına neden olan sebepler arasında hızla artan küresel nüfus ve tüketim gibi etkenler bulunmaktadır.

Plastik atıklar sadece çevremiz için değil, deniz ekosistemi için de büyük bir sorun teşkil ediyor. Bu tür sorunlar genellikle ambalaj ve tek kullanımlık ürünler gibi hızlı tüketim uygulamalarında kullanılan plastiklerden kaynaklanmaktadır.

Biyobozunur malzemeler kullanılarak, bu sorunların büyük bir kısmı çözülebileceği düşünülmekte ve bu nedenle son yıllarda biyobozunur polimerlere büyük ilgi gösterilmektedir [14].

Biyobozunur malzemeler ambalaj, ilaç, tarım ve diğer birçok sektörde kullanılmak üzere yoğun olarak araştırma konusu olmuştur. Fakat yüksek maliyetli olmaları ve düşük mekaniksel özellikler nedeniyle kullanım alanları kısıtlıdır [15].

3.1 Biyobozunur Polimer Film Üretim Yöntemleri

Plastik filmlerin büyük yüzey alanı-hacim oranına sahip olmaları ambalaj olarak kullanılması konusunda elverişli hale getirmektedir. Filmlerin üretilmesi için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Her bir yöntemde farklı parametreler vardır; yüksek mekanik özellikler, şeffaflık, gaz bariyer özellikleri vb. Elde edilecek filmlerin kullanım alanlarına göre bu özellikler belirlenip üretim yöntemi seçilmektedir. Örneğin gıda sanayinde kullanım durumunda, polimer esaslı filmler, oksijen, karbondioksit gibi gazlara karşı iyi bariyer özellikleri sergilemeleri ve gıda ile temas edebilme özelliklerine sahip olmaları beklenmektedir. Diğer yandan, bazı ambalajlama uygulamalarında yüksek mekanik dayanım, ucuz maliyet fiyatları, üretim kolaylığı gibi spesifik özelliklere ulaşmak amaçlanmaktadır.

Bu özelliklerde plastik film üretmek için dökme film ekstrüzyonu(cast film extrusion), üflemeli kalıplama (blown molding), çift kabarcıklı işleme, çözelti dökümü (solution casting), sıkıştırma kalıplama (basınç termoformu) ve vakumlu termoform gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Ekstrüzyon, genellikle toz, boncuk veya topaklar şeklindeki termoplastiklerin ısıtılması işlemi olarak tanımlanabilir. İlk olarak, kullanılan plastik, ekstrüderin haznesine girer ve ekstrüder, bir plastikatör veya vida yardımıyla plastiği farklı sıcaklık bölmeleriyle eritir. Daha sonra erimiş plastiğe istenen son ürün şeklini alması için bir kalıp içinde güç uygulanarak işlem tamamlanmış olur.

Üflemeli kalıplama, dünya çapında kullanılmakta olan plastik işleme teknikleri içinde baştan üçüncü sıradadır. Bu teknik, termoplastikleri basit formlarından içi boş olan daha karmaşık formlarına dönüştüren bir üretim yöntemidir. Bu yöntem tek bir üründe mümkün olan birçok işlevi birleştirme seçeneği sunar. Üretim işlemi süreksiz ya da yığın halindedir ve bir kalıplama işlemi ile biten birden fazla işlem içerir. Hemen hemen çoğu üründe ikincil işleme gerek yoktur [20].

Sıkıştırma kalıplama, ambalajlama, spor, elektronik ve otomotiv ürünleri için tercih edildiği gibi araba iç döşeme parçaları, asansör gibi büyük parça üretimi içinde ideal bir plastik işleme yöntemidir. Bu yöntemin birkaç tane aşaması vardır. İlk olarak, polimer ısıtılarak bir tabaka oluşturulur, bu sıcak tabaka kalıplama bölgesine transfer edilir.

Daha sonra, istenilen şekil elde edilir ve kullanılan parçaların soğutulması ve plastiğin kesilmesiyle süreç bitmiş olur.

Bu teknik için en çok kullanılan polimerlere, polimetilmetakrilat, polistiren (PS), polipropilen (PP), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) örnek verilebilir [20].

Çözelti döküm yöntemi, pratik olarak bir sıvı plastiğin açık bir kalıba veya yüzeye dökülerek katılaşmasını tamamladığı ve bu şekilde film üretildiği bir tekniktir. Bu yöntemde sıvı termoplastik veya termoset plastik kullanımı olanağı vardır. Döküm yöntemiyle, çubuk, tüp gibi farklı şekilli ürünler elde edilebilir. Ayrıca, film üretiminde doğrudan açık bir kalıba döküm veya dönerek hareket eden bir tekerleğin üzerine döküm şekli kullanılabilir. Döküm yönteminin kalıplama yönteminden daha ekonomik olmasının haricinde basınca ihtiyaç duymaması gibi avantajı vardır. İkinci bir fark ise başlangıç plastiğinin sıvı fazda olabilmesidir. Bu yöntem ile monomerler kullanılarak polimere dönüştürülmesi ve bunun sonucunda çözelti döküm tekniği uygulanabilir [20].

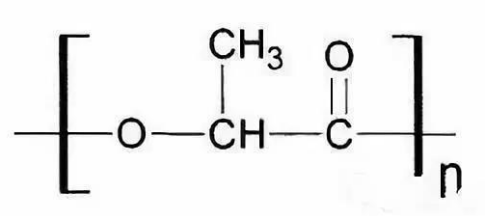
3.2 Polilaktik Asit

Laktik asit (kimyasal olarak 2-hidroksipropanoik asit, LA), süt asidi olarak bilinir ve doğal olarak bulunan karboksilik asit çeşididir. İlk kez İsveçli bir kimyager Carl Wilhelm Scheele tarafından 1780 yılında izole edilmiştir. Daha sonra, 1881'de ABD'de Charles E. Avery tarafından üretilmeye başladı.



Şekil 3.2 D-laktik asit ve L-laktik asit izomerlerinin yapısı [21]

Laktik asit, üç karbon atomundan meydana gelen bir organik asittir: bir karbon atomuna bağlı bir asit veya karboksil grubuna, diğer karbon atomuna bağlı bir metil veya hidrokarbon grubuna ve son olarak merkezi karbon atomuna bağlı bir alkol karbon grubuna sahiptir. Biri L-laktik asit ve D-laktik asit olmak üzere iki adet optik olarak aktif izomerik formda meydana çıkabilir. L-Laktik asit, biyolojik olarak önemli olan izomerdir.

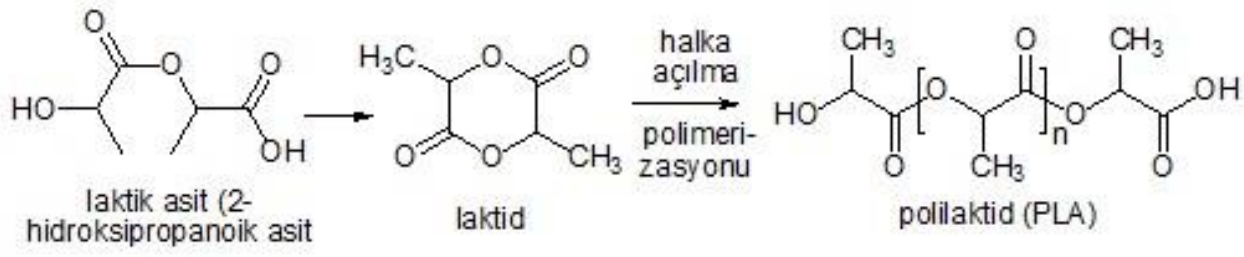


Şekil 3.3 PLA'nın yapısal gösterimi [21]

Kimyasal sentez ya da karbonhidrat fermantasyonu ile laktik asit üretimi yapılabilir. Laktikasit çözeltisi, bir fermantasyon ortamından ya da başka bir kaynaktan elde edilse bile konsantre edilip saflaştırılmadan doğrudan kullanılması mümkün değildir.

Siklik bir lakton olan laktit oluşturmak için iki laktik asit molekülü dehidre edilebilir. Son yıllarda, çok ilgi çeken biyobozunur polilaktik asit üretmek için çeşitli katalizörler kullanılarak laktik asitler polilaktik aside dönüştürülebilir. Geniş uygulama alanına sahip olan polilaktik asidin üretilmesi için laktik asit monomer olarak kullanılır. Bu tür polimerler, küresel ısınmaya katkıya neden olan karbon dioksit emisyonunu azaltması sebebiyle petrol kaynaklı diğer polimerlere göre daha tercih edilir hale gelmiştir.

Genellikle, laktik asit fermantasyon işlemiyle sentezlendikten sonra, polilaktik asit üretimi için polimerizasyon işlemi ile devam edilir. Ticari olarak kullanılan PLA, L-laktik asit ve D, L-laktik asitten üretilen poli (L-laktik asit) (PLLA) homopolimeri veya poli (D, L-laktik asit) (PDLLA) kopolimeridir.



Şekil 3.4 Laktik asitten halka açılma polimerizasyonu ile polilaktik asit üretimi [22]

Poli (laktik asit) (PLA), alifatik polyester ailesine aittir. PLA, yenilenebilir kaynaklardan üretilebilen termoplastik, yüksek dayanımlı, yüksek modüllü bir polimerdir ve endüstriyel ambalajlama sektöründe veya biyouyumlu / biyolojik olarak emilebilir tıbbi cihaz pazarında kullanılmak üzere ürünler üretmek için tercih edilir.

Kalıplanmış parçalar, film veya elyaflar elde etmek için standart plastik ekipmanlar üzerinde kolayca işlenir. PLA, ester bağının basit hidrolizi ile parçalanır ve bu hidrolizi katalize etmek için enzimlerin varlığını gerektirmez. Bozunma hızı, maddenin boyutuna ve şekline, izomer oranına ve hidroliz sıcaklığına bağlıdır. PLA 'nın enjeksiyonlu kalıplama, üflemeli kalıplama, ısıl şekillendirme ve ekstrüzyon gibi uygulamalarda büyük ölçekli üretim hatlarında işlenebilmesi için polimerin bozulmayı önlemek ve moleküler ağırlığı ve diğer özelliklerini korumak için yeterli termal stabiliteye sahip olması gerekir. 200°C ve üzerindeki sıcaklıklarda ısıl bozulmaya başlar. PLA 'nın bozulması zamana, sıcaklığa, düşük molekül ağırlıklı safsızlıklara ve katalizör konsantrasyonuna bağlıdır [23].

Tablo 3.1 Kullanılan polimerlerin mekanik özellikleri[24]

Polimer	**Erime sıcaklığı, T_e(°C)**	**Camsı Geçiş Sıcaklığı, T_g(°C)**	**Kopmada uzama (%)**	**Çekme Mukavemeti (MPa)**	**Young Modülü (GPa)**
PLA	150-162	45-60	2.5-6	21-60	0.35-3.5
PLLA	170-200	55-65	3-10	15.5-150	2.7-4.14
PDLLA	Sulu çözelti (amorf)	50-60	2-10	27.6-50	1-3.45
PCL	58-60	(-60)-(-65)	300-1000	50.7-42	0.21-0.44

3.3 Polikaprolakton

Polikaprolakton (PCL), biyobozunur ve yarı kristalli yapıda olan bir termoplastik polyesterdir. Erime noktası yaklaşık 60 °C 'dir ve bu sebepten dolayı oda sıcaklığında oldukça yumuşaktır. Sertlik, esneklik, ve kopma mukavemeti gibi son ürün kullanım özellikleri ve proses işlem özelliklerini geliştirmek amacıyla reçinelere katkı maddesi olarak eklenir. Poliüretanların üretiminde polikaprolakton (polioller) büyük önem taşır. PCL de tıpkı diğer birçok alifatik polyester gibi çoğu termoplastik polimerle uyumludur. Örnek olarak, PVC 'ye polimerik bir plastikleştirici olarak esneklik sağlamak için eklenebilir. Aynı zamanda yeniden katlanabilir plastik olarak kullanım alanında çok düşük yumuşama noktası nedeniyle kullanılabilir. Yaklaşık 60°C 'de macun benzeri bir kıvama geçer ve kolayca şekillendirilebilir, böylece modelleme ve hızlı prototipleme için bir hammadde olarak kullanılabilir.



Şekil 3.5 Polikaprolakton üretim aşamaları [18]

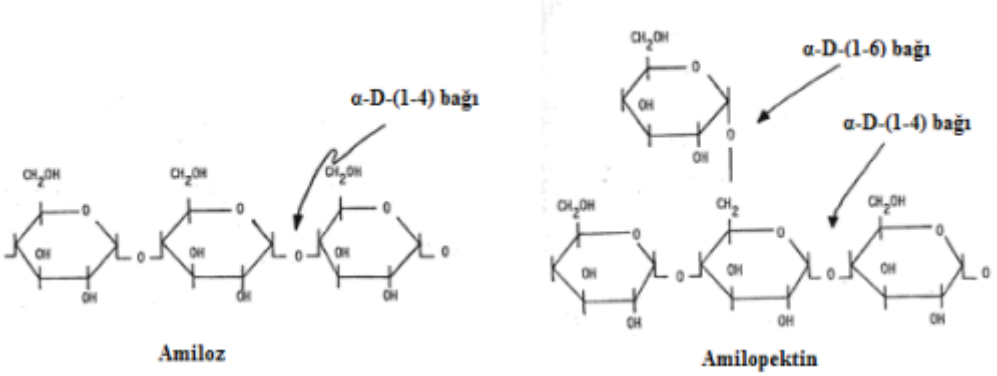
Polikaprolakton (PCL), heksanoat tekrar birimlerinden oluşan bir polimerdir ve alifatik polyesterler sınıfına dahil edilir. Son zamanlarda, PCL kendine özgü mekanik özellikleri, diğer polimerlerle karışabilirliği ve biyobozunurluğu açısından kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve araştırılmaya devam edilmektedir. PCL 'nin fiziksel, termal ve mekanik özellikleri temel olarak fizyolojik koşullar altında ester bağlantılarının hidrolizi ile parçalanma kabiliyetine de katkıda bulunan moleküler ağırlığına ve kristallik derecesine bağlıdır.

PCL güçlü hidrofobik ve yarı kristalli yapıya, oda sıcaklığında yüksek oranda çözünme özelliğine ve düşük erime sıcaklığına sahiptir. Ender görülen karışım uyumluluğu nedeniyle kolayca işlenebilir, özellikle biyomedikal alanındaki potansiyel uygulamalarda kullanımını ve geliştirilmesini araştırmak için olanak sağlar [25].

Fiziksel özellikleri ve ticari kullanılabilirliği, yalnızca hazır ürünler için biyobozunur olmayan polimerlerin yerine geçmesi değil, aynı zamanda biyomedikal ve tarımsal alanlardaki farklı uygulamalar için de onu cazip kılmaktadır [26].

3.4 Nişasta

Nişasta, insan beslenmesinde önemli bir yere sahip bir malzeme ve insan sağlığında önemli bir rol oynamaktadır. Bununla birlikte gıda ve gıda dışı uygulamaları olan önemli bir endüstriyel yapıdır. Nişasta, glikozun depolandığı bir formudur. İki bileşenden oluşur. İlk bileşen, glikoz ünitelerinin düz zincirlerde birbirine 1,4- α -D bağlandığı amiloz ve içindeki glikoz zincirlerinin oldukça dallanmış olduğu amilopektin bileşeni ikinci bileşendir [16]. Nişasta, amiloz ve amilopektin olarak adlandırılan iki büyük glikoz polimerinden oluşur. Amiloz daha azdır, normal nişastanın kuru ağırlığının % 20 ila 30'unu oluşturur, amilopektin ise amilozdan 100 kat daha büyük olabilir ve % 60 ila 70 nişastayı oluşturur. Her iki polimer de α-1-6-bağlantıları ile dallanmış glukan zincirleri yaratan α -1-4 bağları ile bağlanmış glikoz moleküllerinden oluşur [27].

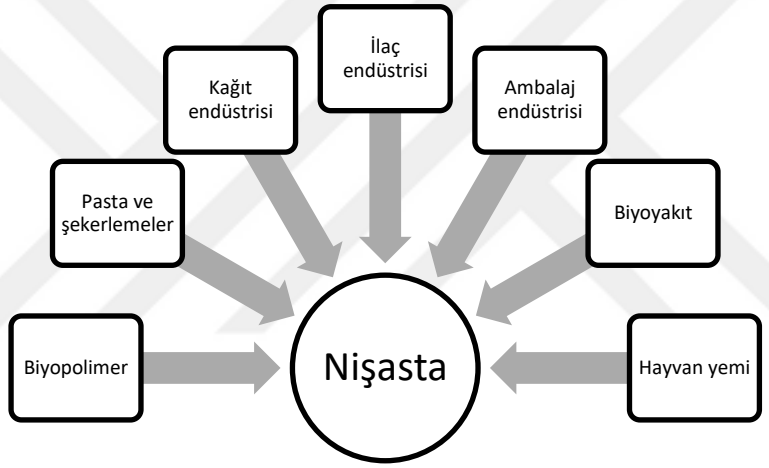


Şekil 3.6 Amiloz ve amilopektin yapısal gösterimleri [28]

Prensip olarak, biyobozunur biyopolimerin üretimi için nişastanın nasıl kullanılabileceğinin üç yöntem bulunmaktadır. İlk yöntem, geleneksel yağ esaslı polimer malzemelerin biyozonurluğunu arttırmak için düşük miktarda nişasta içeren diğer polimerlerle nişasta kompozitlerinin hazırlanmasıdır.

İkinci yöntem ise, nişasta içeriği ağırlıkça yarıdan fazla olan nişasta kompozitlerinin hazırlanmasıdır. Bu hazırlanan nişasta plastikleştirilmiş nişasta olarak adlandırılır ve geleneksel polimerlerle yakın mekanik özelliklere sahip fakat daha ucuz bir maliyet ücretine sahiptir. Nişasta biyobozunur biyopolimerin hazırlanmasının üçüncü yolu ise, plastikleştirici olarak gliserol, sorbitol, üre, aljinat, lignin vs. kullanarak granül haldeki nişastanın ekstrüzyon ile hazırlanmasıdır.

Genellikle, nişasta sentetik polimerlerle homojen bir karışım oluşturmaz ve bu karışım yönünden uyumsuzdur. Bu problemi çözmek amacıyla nişastanın sentetik polimerler ile kimyasal olarak karıştırılıp hazırlanması gerekmektedir. Bu yöntem ile sentetik polimer maliyetini düşürüp aynı zamanda biyobozunur özelliğini arttırmış olmaktadır [16].



Şekil 3.7 Nişastanın kullanım alanları

Genellikle ticari olarak mısır nişastası tercih edilir fakat buğday, patates ve tapyoka nişastası gibi nişasta çeşitleri de vardır. Nişasta tohumlarının toplanıp öğütülme işlemlerinden sonra elde edilen posanın su ile karıştırılması ve safsızlıklardan arındırılıp kurutulması ticari nişasta üretim aşamalarıdır.

Temel gıda olarak kullanımı dışında bira yapımında, fırıncılık malzemelerinde ve şekerleme üretiminde kullanılır. Ayrıca, kağıdın yüzey boyutlandırılması ve mukavemetinin arttırılmasında üretim sürecinde eklenir. Bununla birlikte, oluklu mukavva, yapışkanlı kağıt ve bant üretimlerinde, tekstil endüstrisinde ipliğe güç vermek amacıyla kullanım imkanına sahiptir.

Mısırın düşük ve sabit fiyatlarda olması, her mevsimde depolanabilirliği, taşıma kolaylığı ve yüksek nişasta içeriği gibi özellikleri, ticari anlamda doğal olarak mısır nişastasının geri kazanımının gelişmesine ve bu konuda araştırmalar yapılıp yenilikler elde edilmesine yol açmıştır. 19. Yüzyılın başlarında mısır nişastasının ıslatılarak öğütülmesi gibi bir basit yöntem tercih edilirken bu günler çok daha gelişmiş ve teknolojik açıdan ileri düzeyde üretim prosesleri bulunmaktadır.

Mısır nişastası (MN), son zamanlarda doğada bulunan ve çok yararlı olarak görülen, ticari uygulamalarda çeşitli formları bulunan bir biyozunur polimer ve karbonhidrattır. Genellikle, glikozun tekrar eden birimleriyle oluşan lineer zincirlere sahip, ağırlıkça yaklaşık %25 amiloz ve %75 amilopektinden olan ve yarı kristal yapıda olan bir polimerdir [29].

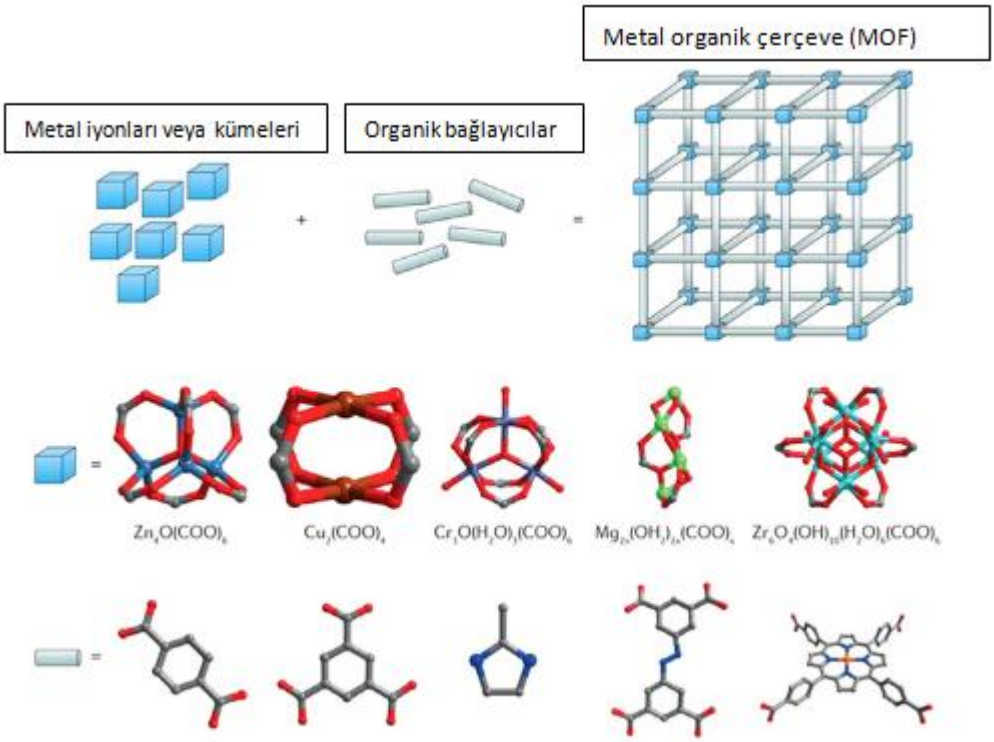
Tablo 3.2 Kullanılan nişasta çeşitlerinin amiloz ve amilopektin oranları [30]

	Amiloz(%)	**Amilopektin(%)**
Mısır nişastası	17-25	75-83
Buğday nişastası	20-25	75-80
Patates nişastası	17-24	76-83

3.5 Metal Organik Kafesler

Metal-organik çerçevelerin (MOF) tasarımı ve sentezi, çok çeşitli topolojik ağlara sahip olmaları ve büyüleyici özellikleri nedeniyle son zamanlar büyük ilgi görmektedir. Genellikle MOF'ler, metal tuzları ve organik ligandların hidro / solvo-termal reaksiyonlarda karıştırılmasıyla sentezlenir. Tepkimeye giren maddeler; su, benzen, etanol, DMSO ve DMF vb. gibi çözücüler içinde karıştırılmaktadır. Bu yaygın sentez yöntemi haricinde literatür çalışmalarında yüzey aktif madde-termal yöntem, kimyasal buhar biriktirme yöntemi, elektrokimyasal yöntem, ve mikrodalga ışınlama yöntemi gibi çeşitli başka sentez yöntemleri kullanılmış ve rapor edilmiştir. Sıcaklık, çözeltinin pH'ı, metal tuzları ve ligandların konsantrasyonları, ligandın özellikleri (bağ açıları ve kirallik vb.) ve reaktiflerin çözücü içindeki çözünürlüğü MOF sentezinin en temel belirleyici parametreleridir. MOF'ler, depolama, optik, ayırma, kataliz ve manyetik gibi birçok alanda kullanılmak üzere tercih edilmektedir. Bu kullanım alanlarındaki farklılar,

MOF'lerin gözenek büyüklüğüne ve şekline, uygun metal iyonları ve organik ligandların seçimine dayanır. Diğer yandan, biyomedikal uygulamalar, sensörler ve cihazlar da kullanımda söz konusudur [31].



Şekil 3.8 Metal organik kafeslerin yapısal gösterimleri [31]

Yoğun araştırmaların odağında, MOF 'lerin sentezlerine, kataliz için gaz adsorpsiyon özelliklerine, gaz ayırmalarına, hidrojen / metan depolamasına, karbondioksit gazını tutmasına ve özellikle MOF 'lerin kimyasal modifikasyonun araştırılması gibi konular bulunmaktadır. MOF 'lerin sentezi, fiziksel özellikleri ve kimyasal özelliklerinin araştırılması bu uygulamalar için nasıl kullanılacağını hakkında yardımcı olmaktadır[32].

3.5.1 CuMOF

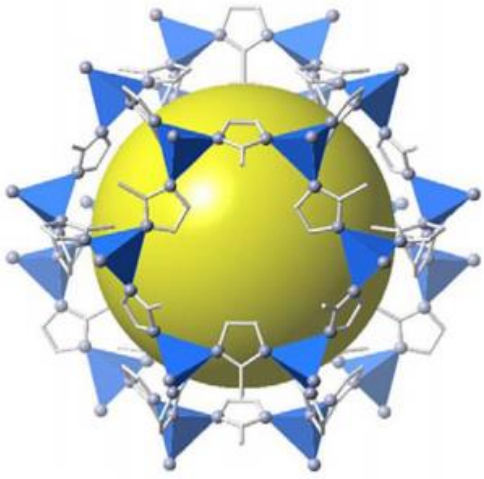
HKUST-1 (veya MOF-199) olarak da bilinen $[Cu_3(BTC)_2]$ MOF (BTC = 1,3,5-benzenetrikarboksilat), yüksek kimyasal stabilite, gözenek hacmi, diğer moleküller arasında doymamış Cu (II) bölgelerini koordine ederek suyu bağlama kabiliyeti ve geniş bir yüzey alanına sahip olduğu için en çok belirtilen MOF 'lerden biridir. Ayrıca, CuMOF su adsorpsiyonu/desorpsiyonu üzerine yüksek yapısal stabilite göstermekte olduğu yapılan çalışmalardan çok iyi bilinmektedir.

Bu sebeple, bu özelliklerinden dolayı CuMOF, kataliz, gaz depolama ve sensör uygulamalarında kullanım alanına sahiptir. CuMOF 'un ana yapısal özelliği, bakır-bakır mesafesi 2.63Å olan bir dibakır kümesi içeren monomerik bir ünite olmasıdır. Dört BTC ligandının karboksilat gruplarından on iki oksijen atomu, üç Cu^{2+} iyonunun her birinin dört koordinasyon bölgesine bağlanır. $[Cu_3(BTC)_2]$ 'nin sentezi rapor edildiğinden beri, bu malzemenin, ürünün saflığını arttırmak ve hazırlama koşullarını optimize etmek için birçok defa geleneksel hidrotermal yöntemler veya elektrokimyasal yöntemler ile sentezleme çalışmaları devam etmiştir. Kullanılan sentetik prosedürlerdeki farklılıklar nedeniyle ve numunelerin çeşitli gözenek hacmi ve yüzey alanı gibi nedenlerden dolayı elde edilecek malzemenin özellikleri kullanım alanına göre şekillendirilebilme özelliğine sahiptir. Malzemeler, fizyokimyasal ve hatta yarı iletken özellikleri ayarlanabilir ve optimize edilerek kullanıma sunulabilirler [33].

3.5.2 ZIF-8

Yüksek yüzey alanı ve eşsiz mikro gözenek yapılarıyla hem zeolitler hem MOF 'lar benzersiz özelliklere sahip kristal yapılardır.

Zeolitik imidazolat çerçeveleri (ZIF) Zn veya Co atomlarının, çeşitli nötrkafes yapıları oluşturmak için, ditopik imidazolatların azot(N) atomları ile bağlandığı mikro gözenekli malzemelerdir. ZIF-8, metal organik çerçeveler (MOF) ailesine aittir. Zeolitik imidazolat çerçeveleri arasında, ZIF-8, yüksek kimyasal ve termal kararlığı nedeniyle en çok araştırılan yapıdır.



Şekil 3.9 ZIF-8 'in kristal yapısı (Zn: Polihedral, N: küre, ve C: düz çizgi) [34]

ZIF-8'in kristalizasyonunun aşamaları zeolitinkine benzer ve bu aşamalar sırasıyla; tamamlanmış ve stabil ZIF-8 kristalleri oluşturmak için doymuş sıvı, çekirdeklenme ve büyüme oluşumdur. Bu süreci takiben, kristalleşmenin ilk ve son aşamalarında, jel içindeki sıvı, kararlı bir şekilden metastabil bir yapıya ve son aşamada stabil olmayan ve dengesiz bir hale dönüşür. Zayıf bağlanma enerjileriyle kararsız yapılar, kristal içindeki bir birliğe birleşme eğilimindedir. Bir sonraki aşama olan çekirdeklenme aşaması, heterojen bir bölümün doymuş çözeltiden ayrılmasıdır.

Bu aşama, ürünün son halinin özelliklerini ve yapısını belirleyen kısımdır. Bunların ardından, çözeltideki moleküller, var olan çekirdeklenme bölgelerinde kristalleri oluşturmak için çökelmeye devam eder. Kristaller, farklı doğal jel öncülerine göre özgül bir yönde gelişirler. ZIF-8'in sentezinde farklı partikül büyüklüğü ve kristal morfolojileri kullanarak, gaz adsorpsiyon, katalizör ve ayırma alanlarında kullanımını sağlamaktadır.

4

MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasallar ve bunların özellikleriyle birlikte hangi firmadan tedarik edildikleri Tablo 4.1 'de kimyasalların formülleriyle birlikte verilmiştir.

Tablo 4.1 Kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Malzemenin Adı	**Malzemenin Formülü**	**Malzemenin özellikleri**	**Tedarik Edilen Firma**
Polilaktik asit (4043D)	$(C_3H_4O_2)n$	Erime noktası: 145-160°C Yoğunluk: 1.25g/cm^3	NatureWorks
Polikaprolakton (CAPA™6500)	$(C_6H_{10}O_2)n$	Erime noktası: 58-60°C Yoğunluk:1.145g/cm^3	Perstop
Mısır nişastası	$(C_6H_{10}O_5)n$		Erdinç nişasta
Buğday nişastası	$(C_6H_{10}O_5)n$		Erdinç nişasta
Soluble (Patates) nişastası	$(C_6H_{10}O_5)n$		JT Baker
Kloroform	$CHCl_3$	Kaynama noktası: 61.2°C Yoğunluk: 1.489g/cm^3	LAB-SCAN
Metanol	CH_3OH	Kaynama noktası: 64.5°C Yoğunluk: 0.791g/cm^3	LAB-SCAN

Etanol	C_2H_5OH	Kaynama noktası: 78.4°C Yoğunluk: 0.789g/cm^3	MERCK
Dimetilformamid	$HCON(CH_3)_2$	Kaynama noktası: 153°C Yoğunluk: 0.949g/cm^3	VWR Chemicals
Dimetilklorometan	CH_2Cl_2	Kaynama noktası: 39.6°C Yoğunluk: 1.33g/cm^3	LAB-SCAN
1,3,5 benzentrikarboksilik asit	$C_9H_6O_6$	Yoğunluk: 210.14g/mol	SİGMA-Aldrich
Bakır (II) asetat monohidrat	$C_4H_6CuO_4.H_2O$	Yoğunluk: 199.65g/mol	ACROS ORGANICS
Çinko nitrat hegzahidrat	$(Zn(NO3)_2.6H_2O)$	Yoğunluk: 297.47g/mol	SİGMA-Aldrich
2-metilimidazol	$(C_4H_6N_2)$	Kaynama noktası: 270°C Yoğunluk: 82.1 g/mol	ACROS ORGANICS

4.2 Kullanılan Cihazlar

Biyobozunur nanokompozitleri hazırlamak için Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Burada kullanılan cihazlar aşağıda açıklanmaktadır.

Hassas terazi: Polimer karışımlarının hazırlanmasında Mettler Toledo markaAL104 model0.01-101g aralığında çalışan terazi kullanıldı.



Şekil 4.1 Hassas terazi

Manyetik karıştırıcı: Mısır, buğday, patates nişasta ile PLA ve PCL polimerlerden ve bunların CuMOF ve ZIF-8 ile oluşturulan çözeltilerden homojen karışım elde etmek amacıyla Heidolph MR Hei-Standard marka manyetik karıştırıcı kullanıldı.



Şekil 4.2 Manyetik karıştırıcı

Vakumlu etüv: Hazırlanan filmlerin içinde kalan çözücünün giderilmesi için 60°C de 48 saat yaklaşık 200 mbar altında bekletilmişlerdir.



Şekil 4.3 Vakumlu etüv

Etüv: Filmlerin camlardan ayrılması için saf su banyoları kullanıldı. Islanan filmlerin suyunun uzaklaştırma işlemlerinde 10-300°C aralığında çalışan Binder marka etüv kullanıldı.



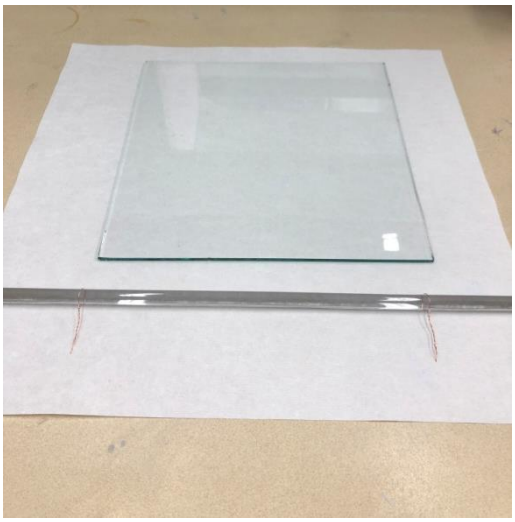
Şekil 4.4 Etüv

Santrifüj: CuMOF ve ZIF-8 nanokristallerini elde etmek için Hettich EBA 20 marka santrifüj cihazı kullanılıp ayırma işlemi yapıldı. Cihaz 0-8000 rpm aralığında çalışmaktadır. Bu çalışmada 5000 rpm hızında işlem yapılmıştır.



Şekil 4.5 Santrifüj cihazı

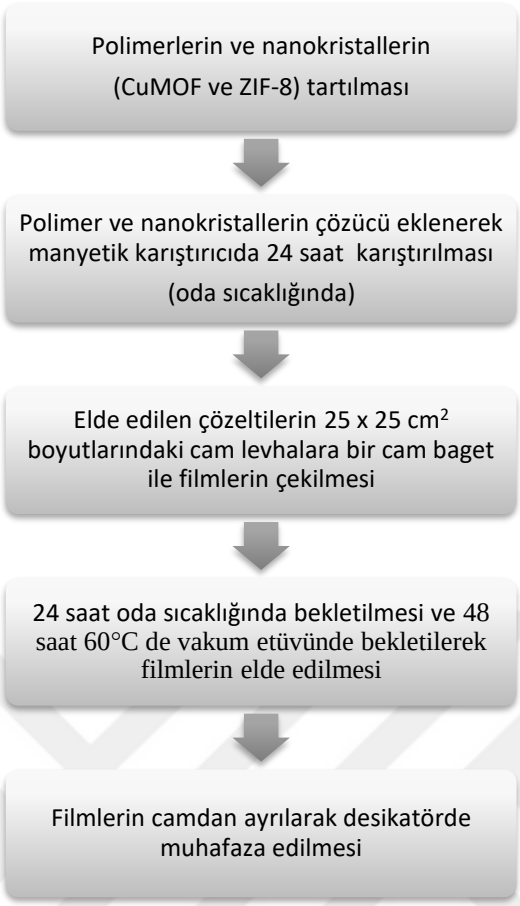
Film dökümü için kullanılan cam levha ve baget: Eşit film kalınlığı elde edebilmek için 25x 25 cm^2 boyutlarında cam levha üzerine çözeltiler dökülerek cam baget yardımı ile filmler elde edilmiştir.



Şekil 4.6 Cam levha ve baget görüntüsü

4.3 Deneysel çalışma yöntemi

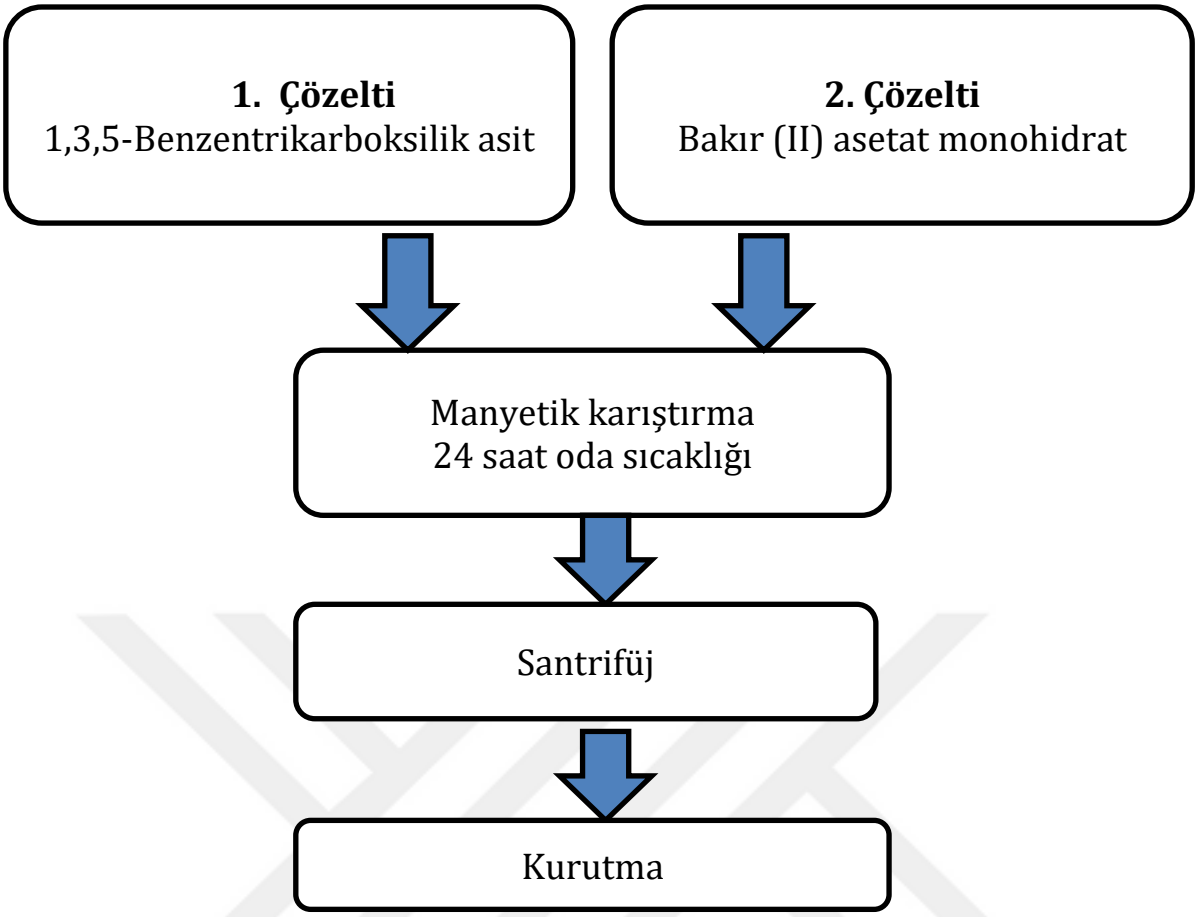
PLA/PCL/Nişasta karışımlarını hazırlamak için çözücü döküm yöntemi kullanılmıştır. Film yapımına başlamadan önce polimerler 24 saat vakumlu etüvde kurutulup daha sonra desikatörde bekletilmiştir. Çözücü olarak PLA için en iyi çözücülerden olan kloroform tercih edilmiştir. İlk adım olarak hazırlanmak istenen karışıma göre kullanılacak olan polimer ve nişastalar hassas terazide tartılıp daha sonra yeterli miktar kloroform eklenerek homojen karışım elde etmek için manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırılmıştır. Literatür araştırması sonucunda nişasta oranları %20, %30 ve %40'lık olarak belirlenmiştir. Bütün karışımlarda polimer oranı ağırlıkça % 8'lik olacak şekilde hesaplanıp kloroform eklenmiştir. Homojen bir karışım elde edildiğinde çözeltiden beher yardımı ile 15 mL alınıp 25 x 25 cm^2 boyutlarında cam levhalara bir cam baget kullanılarak eşit şekilde filmler çekilmiştir. Dökülen filmlerden çözücünün uzaklaşması için camların üzeri kapalı olacak şekilde 12 saat oda koşullarında bekletilmiştir. Filmlerin içerisinde çözücü kalmaması amacıyla vakumlu etüvde 60 derecede 48 saat süreyle kurutma işlemi uygulanmıştır. Son olarak etüvden çıkarılan filmleri camdan ayırdıktan sonra filmlerin kalınlıkları mikrometre ile ölçülüp karakterizasyon aşamalarına geçene kadar desikatörde bekletilmiştir. Eşit kalınlığı sağlamak karakterizasyon aşamalarının sonuçlarında büyük önem taşımakta olup çıkan değerlerin karşılaştırılabilmesi için göz önünde bulundurulması gereken bir kriterdir. Şekil 4.7 'de deneysel çalışmanın akım şeması verilmektedir.



Şekil 4.7 Çözelti döküm yöntemiyle film hazırlama aşamaları

4.3.1 CuMOF sentezi

Öncelikle, Bakır (II) asetat monohidrat (1.612 g), 1: 1: 1 oranında dimetilformamid (DMF), etanol ve damıtılmış su (her biri 8 mL) içinde çözüldü. Benzenetrikarboksilik asit (1 g), aynı anda ikinci bir çözelti olarak, bakır için hazırlanan ölçeklerde çözücü karışımı hazırlanıp çözüldü. Birinci çözelti ikinci çözelti içine eklenip homojen bir çözelti elde etmek için manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Solüsyon karıştırılırken aynı anda yaklaşık 0.5 mL trietilamin yavaşça ilave edildi. Hazırlanan çözelti 23 saat karıştırıcıda bekletildi. Daha sonra numune süzüldü ve iki kez DMF ile yıkandı ve daha sonra kullanılmak için kurutularak muhafaza edildi[32].



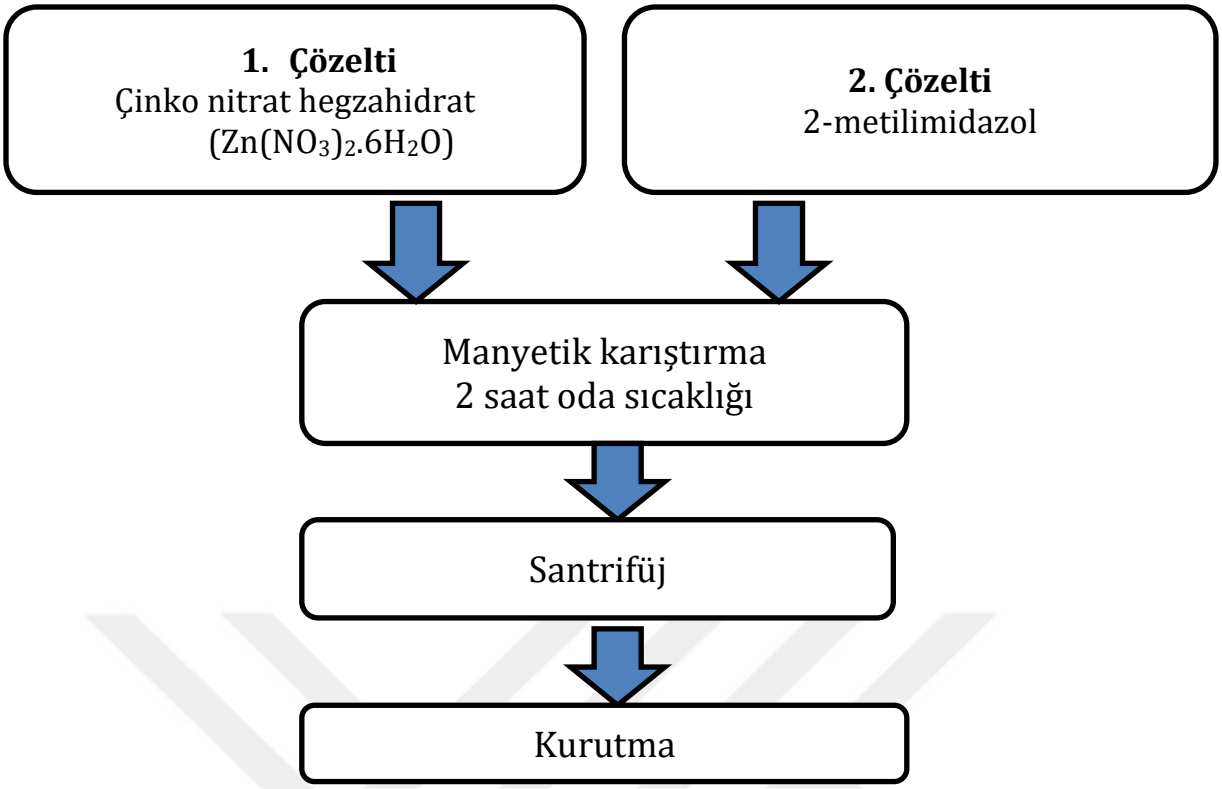
Şekil 4.8 CuMOF hazırlama aşamaları

4.3.2 ZIF-8 sentezi

Sentez aşamasında önce iki tane çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin içerikleri aşağıda gösterildiği gibidir:

1. Çözelti: 3,65g $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ ile 247mL metanol karıştırıldı.

2.Çözelti: 8,11g 2-metilimidazol ile 247 mL metanol karıştırıldı.



Şekil 4.9 ZIF-8 hazırlama aşamaları

Oda sıcaklığında, bu iki çözelti birbiri içine eklenerek manyetik karıştıcı ile 1 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen beyaz renkli ZIF-8 nano kristalleri santrifüj yöntemiyle ayrılmıştır. Son olarak, hazırlanan ZIF-8 nano kristalleri metanol ile 3 kez yıkanmıştır. Daha sonra kullanılacağı zamana kadar metanol içerisinde muhafaza edilmiştir.

5

Bulgular ve Tartışma

5.1 Mekanik test sonuçları

Üretilen biyobozunur filmlere karakterizasyon yapabilmek için mekanik testler uygulanmıştır. Bunlar çekme mukavemeti, çekmede uzama miktarı, kopma mukavemeti, kopmada uzama miktarı, E-modülü, parlaklık, pusluluk, geçirgenlik ve berraklık testleridir. Aynı zamanda bütün filmlerin kalınlık ölçümleri yapılmıştır. Çekme testi, malzemenin son ürün özelliklerinden kalite kontrol kısmında kullanılır. Bununla birlikte, yeni bir malzemenin tasarım ve geliştirme aşamalarında veri olarak sıkça kullanılır.

Kalınlık Ölçümü

Biyobozunur nanokompozit filmlerinin kalınlığının değişmesi durumunda mekanik özelliklerini doğrudan değişmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada elde edilen tüm filmlerin mikrometre cihazı ile kalınlık ölçümü yapılmıştır. Bu yapılan ölçümlerde 60µm ±%10 tolerans aralığında sonuçlar alınıp diğer karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Nanokompozit filmlerin ölçümleri dijital mikrometre (Digimatic Micrometer QuantuMike-IP65, Mitutoyo, Japonya) cihazında 0.001 mm hassasiyetinde yapılmıştır. Filmlerden 5 x 5 cm boyutlarında numuneler kesilip daha sonra 10 farklı bölgede kalınlık ölçümü yapılmıştır.

Biyobozunur Filmlerin Çekme Mukavemetlerinin, % Uzama Miktarlarının ve Elastikiyet Modüllerinin Ölçülmesi

Elde edilen biyobozunur filmlerin çekme mukavemetleri, % uzama miktarları ve elastikiyet modülleri, ASTM-D882 standart metoduna uygun olarak tespit edilmiştir. Bu ölçümler Zwick Z0500 Üniversal Mekanik Test Cihazında (Germany) ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Bütün filmlerden 1in ebatlarında örnekler kesilip daha sonra 100 mm/dakika çekme kuvveti altında ölçümler tamamlanmıştır.

Optik Testler

Parlaklık: Üretilen biyobozunur filmlerin parlaklık ölçümleri BYK Gardner (USA) markasının micro-TRI-gloss modelinde yapılmıştır. Yapılan ölçümler ASTM D2457 standartlarına göre 60° 'lik yansıtma açısında, her bir film örneğinden 20 ölçüm alınarak parlaklıkları belirlenmiştir.

Pusluluk: Pusluluk test ölçümleri ASTM D1003 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. BYK Gardner (USA) markasının Haze Gard Plus modeliyle uygulanmıştır. Üretilen biyobozunur filmlerin her bir örneğinden 5 ölçüm alınarak yapılmıştır.

Elde edilen test sonuçları tablolar ve şekiller ile bu bölümde açıklanmıştır. Tablo 5.1 'de PLA ve PLA/CuMOF nanokompozitlerinin mekanik sonuçları yer almaktadır. Saf PLA polimerine %0.5 CuMOF eklendiğinde çekme mukavemetinde yaklaşık %25 'lik bir azalma görülerek 41.52 N' dan 31.31 N 'a inmiştir. Diğer yandan elastisite modülü değerlerinde en çok artış %1.5 CuMOF eklenen filmde gözlenmiş ve daha esnek filmler elde edilmiştir. Yapılan kalınlık ölçümleri sonucunda filmlerin kalınlıkları yaklaşık 30 mikron olarak ölçülmüştür.

Tablo 5.1 Saf PLA ve PLA/CuMOF nanokompozit filmlerin mekanik test sonuçları

Film	**Çekme Mukavemeti**	**Çekme Uzaması**	**Kopma Mukavemeti**	**Kopma Uzaması**	**E-Modülü**
	N	**%**	**N**	**%**	**N/mm^2**
Saf PLA	41.52	2.19	41.52	2.19	2081.10
PLA/CuMOF-0.5	31.31	1.62	31.31	1.61	2095.75
PLA/CuMOF-1	31.03	1.70	31.03	1.70	2028.95
PLA/CuMOF-1.5	41.98	2.03	41.69	2.19	2178.29
PLA/CuMOF-2	38.12	2.04	37.72	2.13	2045.54

Tablo 5.2 'de saf PCL ve PCL/CuMOF nanokompozitlerinin mekanik testleri bulunmaktadır. Bu filmlerin kalınlığı yaklaşık olarak 40 mikron civarındadır.

Çekme mukavemetinde, saf PCL filmine göre PLA/CuMOF nanokompozit filmlerin değeri yaklaşık %50 civarında azalmıştır. Daha yumuşak ve esnek filmler elde edilmiş olup CuMOF miktarı arttıkça kopmada uzama miktarı %732.80 'den %228.71 'e doğru bir azalış göstermiştir.

Tablo 5.2 Saf PCL ve PCL / CuMOF nanokompozit filmlerin mekanik test sonuçları

Film	**Çekme Mukavemeti**	**Çekme Uzaması**	**Kopma Mukavemeti**	**Kopma Uzaması**	**E-Modülü**
	N	**%**	**N**	**%**	**N/mm^2**
Saf PCL	31.84	726.54	31.78	732.80	433.14
PCL/CuMOF-0.5	14.43	153.40	11.61	330.73	372.57
PCL/CuMOF-1	16.67	90.94	6.17	125.73	390.20
PCL/CuMOF-1.5	13.97	120.70	10.59	303.04	325.08
PCL/CuMOF-2	13.43	127.67	9.40	228.71	319.85

Tablo 5.3 ise saf PLA ve onun ZIF-8 eklenerek elde edilen filmlerin mekanik sonuçlarının değerleri bulunmaktadır. Kopmada uzama miktarlarında belirgin bir değişiklik görülmemiş olup %1 ve %1.5 ZIF-8 içeren filmlerin elastisite modülünde yaklaşık %20 oranında bir artış gözlenmiştir. Buda filmlerin saf PLA 'ya göre daha az esnek olduğunu belirtmektedir.

Tablo 5.3 Saf PLA ve PLA / ZIF-8 nanokompozit filmlerin mekanik test sonuçları

Film	Çekme Mukavemeti	Çekme Uzaması	Kopma Mukavemeti	Kopma Uzaması	E-Modülü
	N	%	N	%	N/mm^2
Saf PLA	41.52	2.19	41.52	2.19	2081.10
PLA / ZIF-8 - 0.5	37.12	2.15	36.78	2.24	1911.95
PLA / ZIF-8 - 1	47.29	2.20	47.11	2.28	2434.70
PLA / ZIF-8 - 1.5	42.75	2.08	42.75	2.08	2300.77
PLA / ZIF-8 - 2	35.52	2.11	35.52	2.11	1906.27

Tablo 5.4 saf PCL ve PCL / ZIF-8 nanokompozit filmlerin sonuçlarını vermektedir. Burada, CuMOF eklendiğinde elde edilen sonuçlar ZIF-8 eklenmiş halindeki sonuçlarla paralellik göstermektedir.

Tablo 5.4 Saf PCL ve PCL / ZIF-8 nanokompozit filmlerin mekanik test sonuçları

Film	Çekme Mukavemeti	Çekme Uzaması	Kopma Mukavemeti	Kopma Uzaması	E-Modülü
	N	%	N	%	N/mm^2
Saf PCL	31.84	726.54	31.78	732.80	433.14
PCL / ZIF-8 - 0.5	14.91	90.05	12.66	230.18	380.09
PCL / ZIF-8 - 1	13.09	226.07	10.22	264.45	342.38
PCL / ZIF-8 - 1.5	15.34	524.72	15.22	526.45	303.87
PCL / ZIF-8 - 2	19.09	379.44	18.38	403.21	391.90

Tablo 5.5 PLA/nişasta ve PCL/nişasta filmlerin mekanik test sonuçları

Film	Çekme Mukavemeti	Çekme Uzaması	Kopma Mukavemeti	Kopma Uzaması	E-Modülü
	N	%	N	%	N/mm^2
PLA	42	2	42	2	2081
PLA/B-20	41.10	1.95	41.10	1.95	2624.51
PLA/B-40	22.80	1.08	22.80	1.08	2386.10
PLA/M-20	42.37	1.75	41.71	1.86	2923.86
PLA/M-40	34.34	2.87	34.08	2.98	2326.12
PLA/P-20	35.14	1.60	35.14	1.60	2469.72
PLA/P-40	36.46	2.53	36.46	2.53	2387.04
PCL	31.84	726.54	31.78	732.80	433.14
PCL/M-30	13.18	259.21	12.86	268.24	725.69
PCL/M-40	11.34	148.42	11.12	155.38	866.33

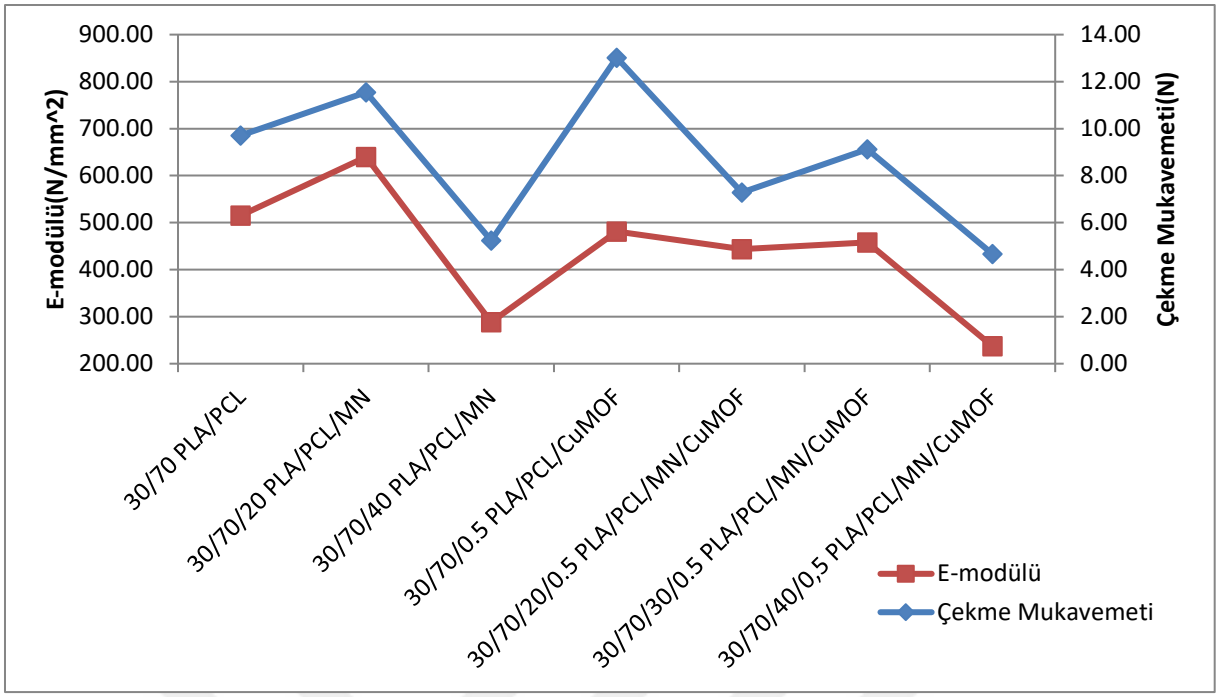
Tablo 5.5 de verilen sonuçlara göre, nişastanın çeşidinin önemi olmaksızın çekme ve kopma mukavemetlerini düşürdüğü gözlenmiştir. PCL ve PCL/nişasta filmlerinin kopmada uzama değerlerinin PLA ve PLA/nişasta filmlerine göre çok daha büyük olduğu görülmüştür. Elastisite değerlerinde ise en yüksek değeri PLA/M-20 filmi vermiştir. Bu değer filmin dayanaklı olduğunu göstermektedir.

PCL filmleriyle daha esnek filmler elde edilmiştir. Bu tablodaki sonuçlara göre en dayanıklı nişasta türünün mısır nişastası olduğu anlaşılmış ve PLA/PCL karışımlarına sadece mısır nişastası eklenerek deneylere devam edilmiştir.

Tablo 5.6 PLA/MN/CuMOF ve PCL/MN/CuMOF filmlerin mekanik test sonuçları

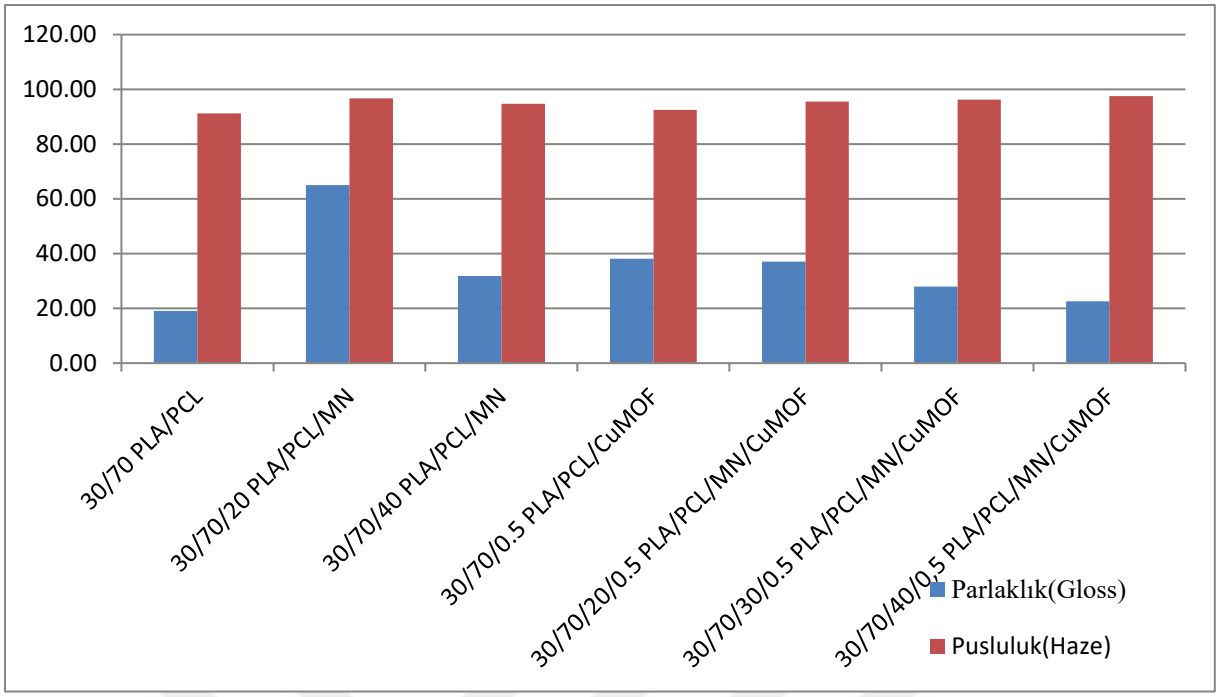
Film	Kalınlık	Çekme Muka-vemeti	Çekme Uzama-sı	Kopma Muka-vemeti	Kopma Uzaması	E-Modülü
	(mikron)	N	%	N	%	N/mm^2
PLA60/MN40/CuMOF0.5	70	14.29	0.62	14.29	0.62	2339.87
PLA70/MN30/CuMOF0.5	80	24.16	1.12	24.16	1.12	2366.61
80PLA/20MN/CuMOF0.5	50	34.83	1.61	34.83	1.61	2470.70
PCL60/MN40/CuMOF0.5	60	12.51	245.11	12.07	249.42	767.40
PCL70/MN30/CuMOF0.5	55	11.03	113.59	10.94	117.99	611.04
PCL80/MN20/CuMOF0.5	50	9.80	21.81	7.00	48.62	401.39

Bu çalışmada PLA ve PCL polimerleri ile nişasta ile karışımları hazırlandıktan sonra bu karışımlara %0.5 oranında CuMOF kristalleri eklenerek mekanik testleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo5.6 da gösterilmektedir. Buradaki sonuçlar, PLA oranının artmasıyla çekme mukavemetlerinin 14.29 N dan 34.83 N a kadar, kopmada uzama miktarlarının %0.62 den %1.61 değerlerine kadar arttığını göstermektedir. E-modülü değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Diğer yandan PCL/MN/CuMOF filmlerinde PCL polimeri miktarı artarken, çekme mukavemetleri 12.51 N dan 9.80 N değerlerine inmiştir. Kopmada uzama miktarları %80 oranında azalmıştır. Aynı şekilde E-modülü sonuçlarında azalma görülmüş ve nişasta miktarı artması bu değerin düşmesine sebep olmuştur.



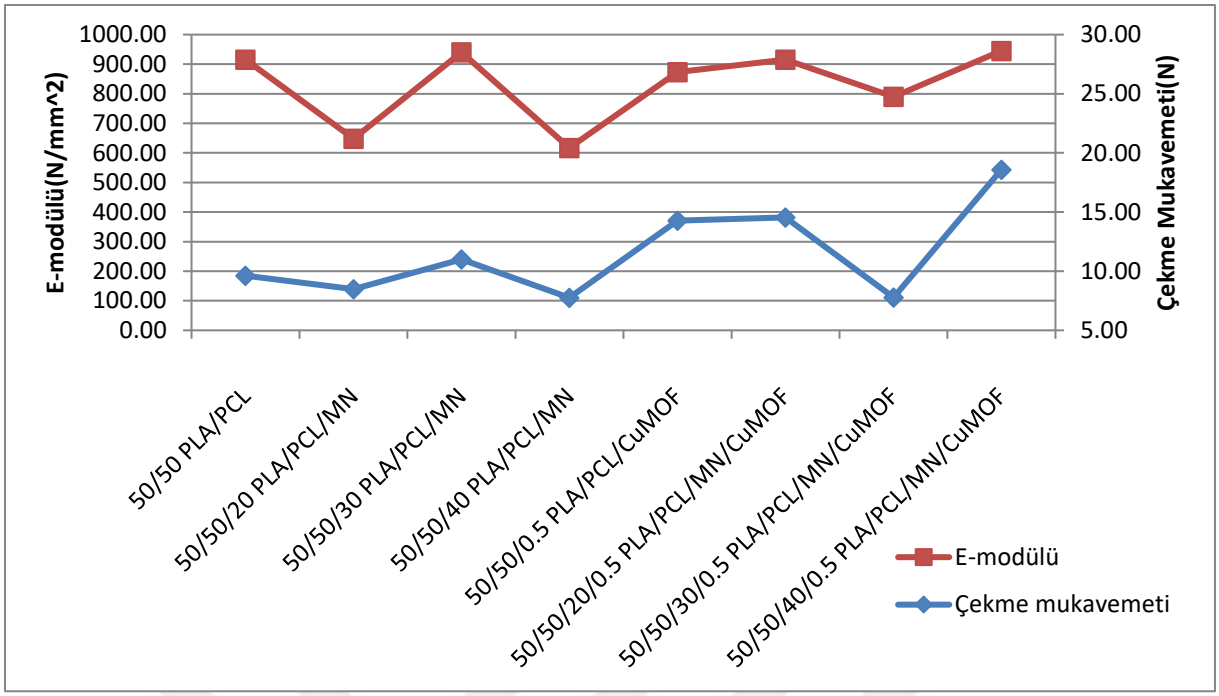
Şekil 5.1 30/70 PLA/PCL ve nanokompozitlerinin e-modülü ve çekme mukavemetleri

Şekil 5.1'de 30/70 PLA/ PCL oranlarında çalışılan nanokompozit filmlerin E-modülü ve çekme mukavemet değerleri gösterilmektedir. 30/70 PLA/PCL filmine CuMOF veya farklı oranlarda mısır nişastası eklendiğinde elasitisite modülünde bir azalış olduğu tespit edilmiştir. 30/70/0.5 PLA/PCL/CuMOF filmi en yüksek çekme mukavemeti değeri gösterirken, mısır nişastası eklendiğinde saf PLA/PCL filmine göre azalan bir grafik oluşmuştur.



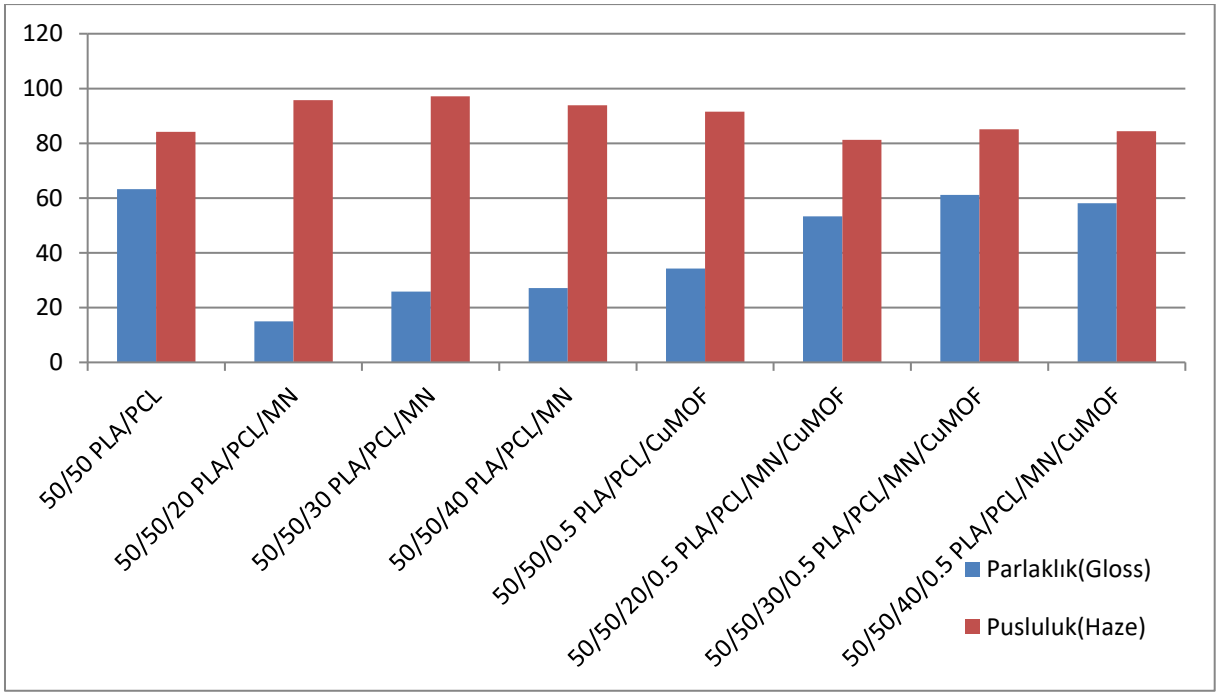
Şekil 5.2 30/70 PLA/PCL ve nanokompozitlerinin parlaklık(60°C) ve pusluluk(%) değerleri

Yapılan optik testlerde filmlerin parlaklık(60°C) ve pusluluk(%) değerleri bulunmuştur. Referans film olan 30/70 PLA/PCL ile karşılaştırma yapıldığında, nişastanın ve CuMOF nanokristalinin parlaklığı arttırdığı, pusluluk değerlerinde önemli bir değişikliğe sebep olmadıkları sonucuna varılmıştır.



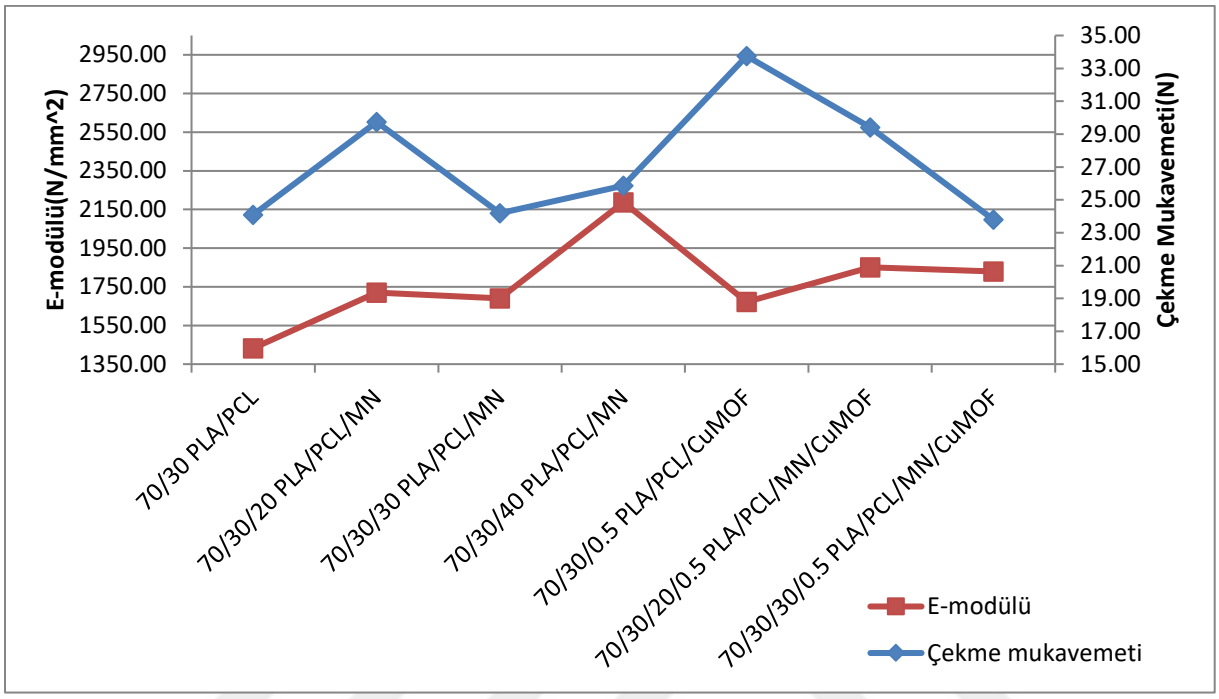
Şekil 5.3 50/50 PLA/PCL ve nanokompozitlerinin E-modülü ve çekme mukavemet değerleri

Şekil 5.3 'te 50/50 PLA ve PCL karışımlarına çeşitli oranlarda mısır nişastası ve %0.5 oranda CuMOF eklenerek çekme mukavemetleri ve elastisite modüllerindeki değişimler gösterilmektedir.



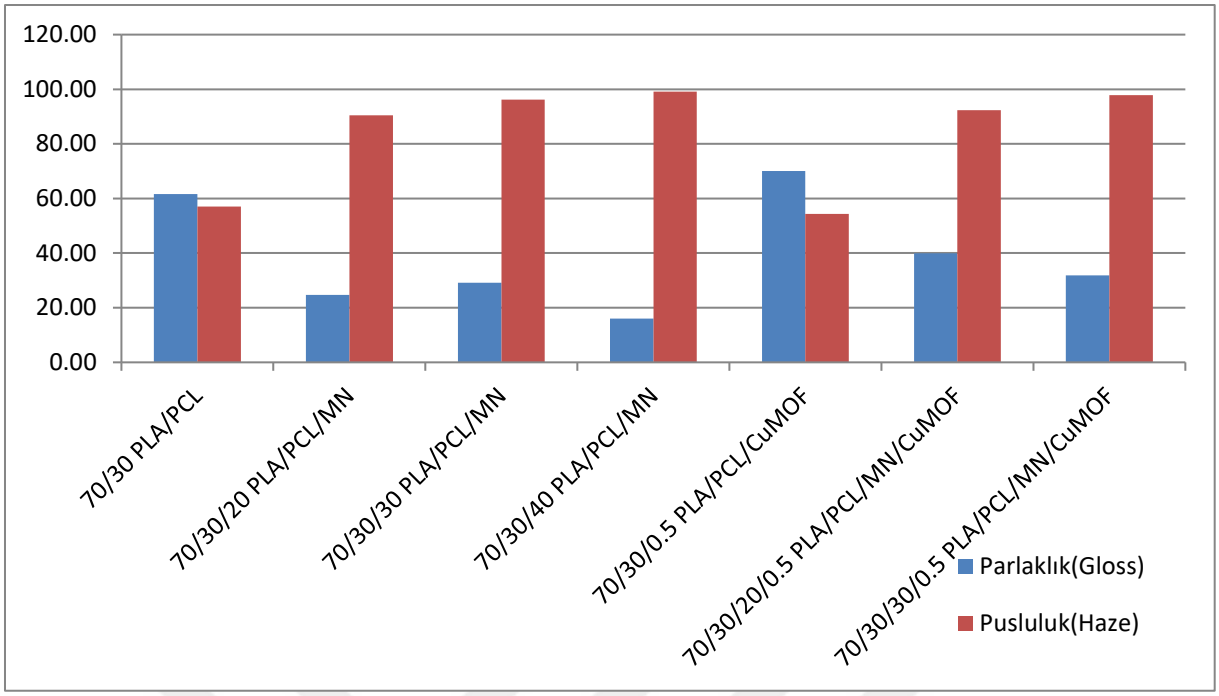
Şekil 5.4 50/50 PLA/PCL ve nanokompozitlerinin parlaklık ve pusluluk değerleri

Parlaklık değerleri Saf 50/50 PLA/PCL filmine göre sadece mısır nişastası eklendiğinde yaklaşık %75 olarak bir düşüş gözlenmiş olup, CuMOF eklendiğinde %50 oranında azalma göstermiştir. Mısır nişastası arttıkça bu değerler artmış olsa bile 50/50PLA/PCL filminin parlaklığına ulaşamamışlardır.



Şekil 5.5 70/30 PLA/PCL ve nanokompozitlerinin E-modülü ve çekme mukavemet değerleri

Şekil 5.5 'te son olarak 70/30 PLA/PCL oranlarında çalışılmıştır. Burada elastisite modülünün 50/50 ve 30/70 oranlarındakilere göre daha yüksek çıktığı tespit edilmiştir. Karışım içindeki PLA oranı arttıkça filmlerin dayanıklılığı artmakta olduğu anlaşılmıştır. 70/30 PLA/PCL filmlerinde çekme mukavemetleri ise mısır nişastası oranı arttıkça artma göstermiş en yüksek değeri 70/30/40 PLA/PCL/MN filminde elde edilmiştir.



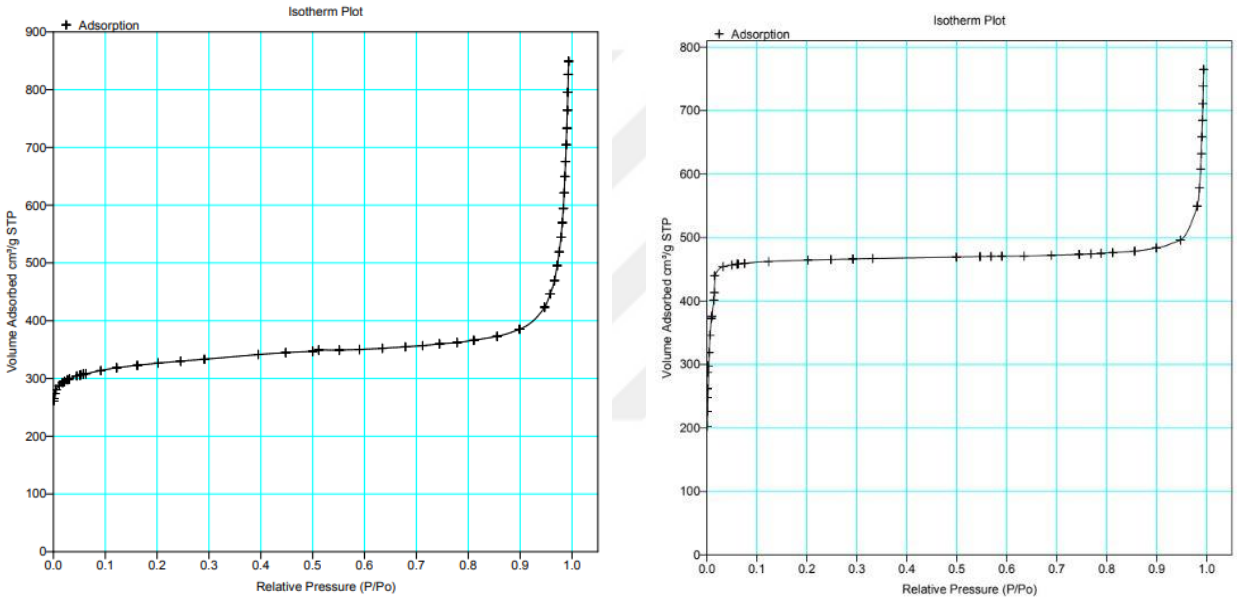
Şekil 5.6 70/30 PLA/PCL ve nanokompozitlerinin parlaklık ve pusluluk değerleri

Şekil 5.6 'da bulunan sonuçlara göre, 50/50 PLA/PCL filmlerinde olduğu gibi 70/30 PLA/PCL filmlerinde de parlaklık değerleri nişasta oranının artmasıyla azalmıştır. Pusluluk oranları saf PLA/PCL filmine göre artış göstermektedir. CuMOF ve mısır nişastalı filmler sadece mısır nişastalı filmlere göre daha parlak ve daha az puslu yorumu yapılabilmektedir.

5.2 BET analizi sonuçları

BET (Brunauer, Emmett ve Teller) analizi ile numunenin gözenek boyut dağılımları ve spesifik yüzey alanı ölçülür. Spesifik yüzey alanıyla orantılı olan çözünme hızını tahmin etmek için kullanılır. Ayrıca analiz edilen ürünün performansının ve üretim tutarlılığının değerlendirilmesinde kullanılmak için gereklidir.

BET analizi takviye dolgu maddelerinin yüzey alanı karakterizasyonu için azot adsorpsiyonu ve yüzey alanı tayininde kullanılan en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu yöntem güvenilir ve çok hassastır. Ayrıca yüzey kimyasından hemen hemen hiç etkilenmediği için tüm takviye dolgu maddelerine uygulanabilir[35].



Şekil 5.7 CuMOF ve ZIF-8 nanokristallerinin N_2 adsorpsiyon izotermleri

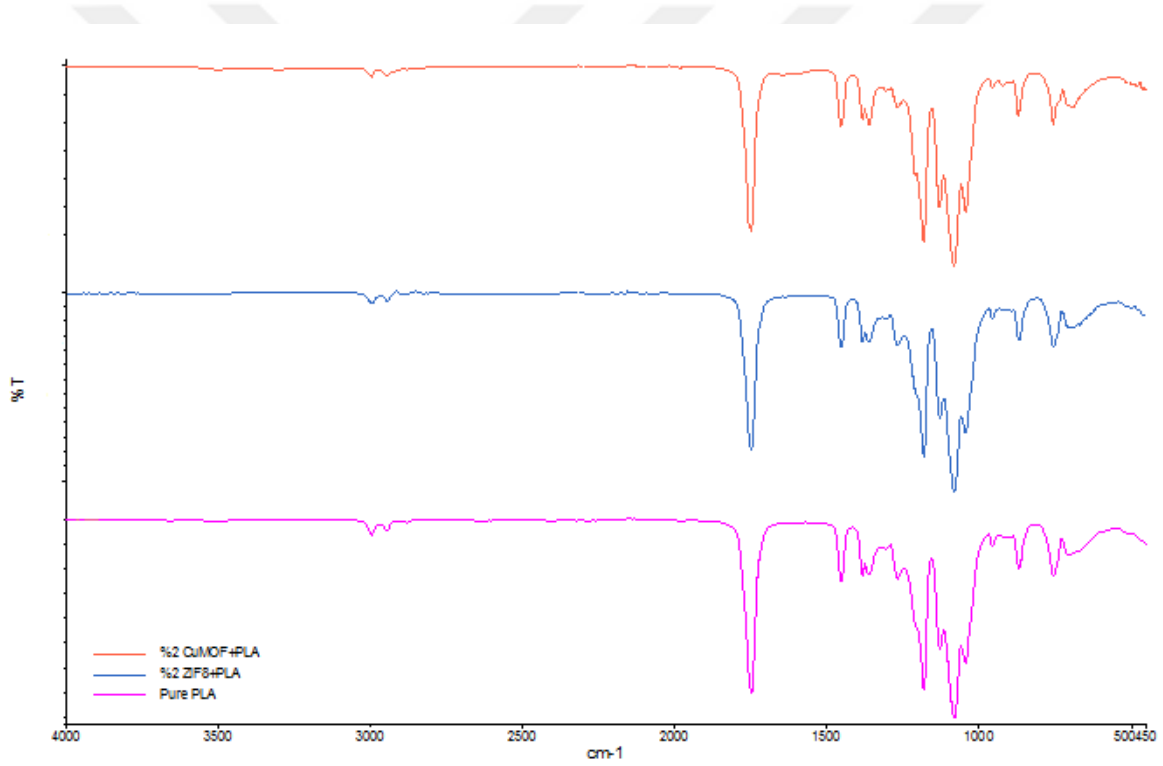
Tablo 5.7 BET analizi sonuçları

	BET yüzey alanı	**Maksimum gözenek hacmi (Horvath-Kawazoe)**	**Mikro gözenek yüzey alanı (Dubinin-Astakhov)**
	(m^2/g)	**(cm^3/g)**	**(m^2/g)**
CuMOF	1031.10	1.313	1718.43
ZIF-8	1412.79	1.18	1865.61

Yapılan BET analizi sonucuna göre, ZIF-8 yüzey alanının CuMOF yüzey alanına göre daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Diğer yandan Horvath-Kawazoe denklemine göre maksimum gözenek hacmi hesaplanmıştır. CuMOF kristallerinin maksimum gözenek hacmi ZIF-8 kristallerine daha fazladır. Son olarak Dubinin-Astakhov denklemi kullanılarak mikro gözenek yüzey alanları tespit edilmiştir. Bu değerler Tablo 5.7 de gösterilmektedir. Gözenekli yapılar, kullanılacak alana göre büyük faydalar katmaktadır. İstenen özellikte kompozitler elde etmek için bu değerler önemlidir.

5.3 FTIR analizi sonuçları

Bir malzemedeki özellikle katılar ve ince filmlerdeki kimyasal bağ hakkında bilgi veren birkaç teknik bulunmaktadır. Kimyasal bağlar duyarlılık özellikleri nedeniyle değişken gösterirler ve genişçe kızılötesi teknikleriyle araştırılmaktadırlar. Numuneye gelen ışığın şiddeti I_o olarak tanımlanırken, I ise numuneyle etkileşime girdikten sonra ışının şiddeti olarak tanımlanır. FTIR analizinin amacı, ışık frekansının (w) bir fonksiyonu olarak I / I_o yoğunluk oranını tespit etmektir. Frekansa karşı bu oranın çizildiği grafik kızılötesi spektrum olarak adlandırılır. Üç farklı biçimde bu spektrum çizilebilir. Bunlar; geçirgenlik, yansıtma veya absorbans şeklinde olabilir [36].



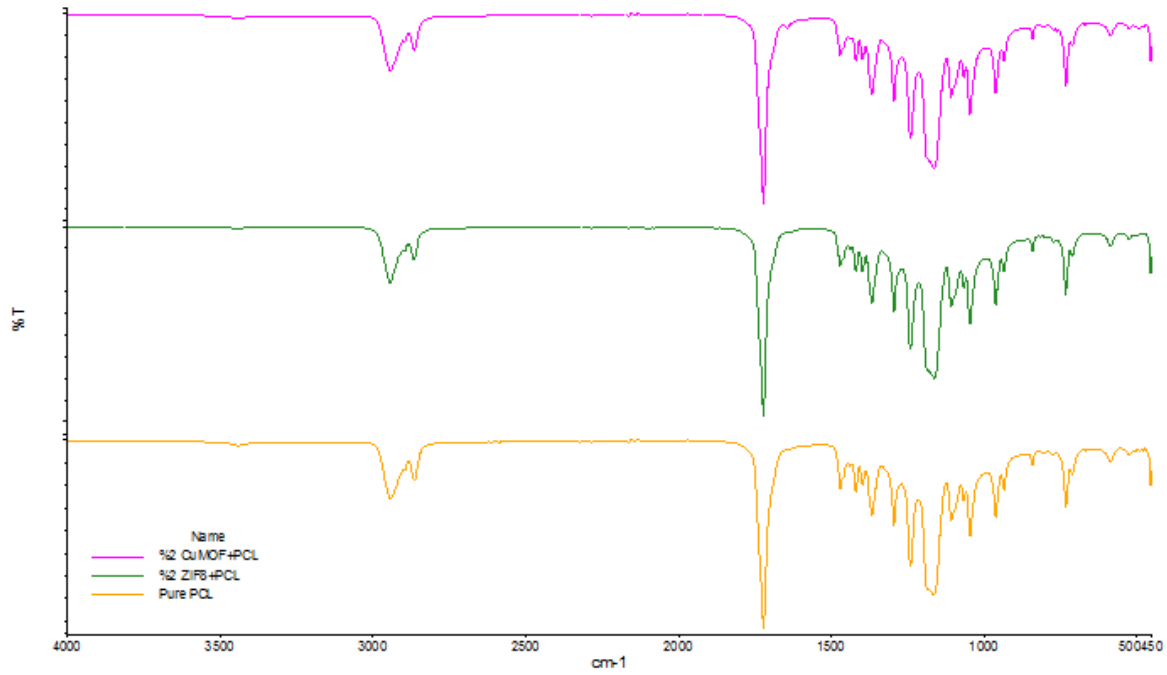
Şekil 5.8 PLA, PLA/CuMOF ve PLA/ZIF-8 filmlerinin FTIR görüntüsü

FTIR analizleri elde edilen filmlerin kimyasal bağları hakkında tespitler yapmak için uygulanmıştır. İlk olarak saf PLA, PLA / ZIF-8-%2 ve PLA/CuMOF-%2 filmlerinin FTIR spektrumları Şekil 5.8 de gösterilmiştir. 450-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında analiz yapılmıştır.

Saf PLA için FTIR spektrumunda bazı tepe noktaları tespit edilmiştir. Bunlar, 3580 cm^{-1} (OH) hidroksil grubu germe titreşimleri, 2996-2942 cm^{-1} sırasıyla asimetrik ve simetrik C-H gerilmeleri olarak tanımlanabilir [37]. PLA için C=O karboksil grubu 1760cm^{-1} pikinde ortaya çıkmıştır. 1452, 1372 ve 1362 cm^{-1} noktalarında görülen pikler sırasıyla CH_3, simetrik ve asimetrik C-H deformasyonlarını temsil etmektedir. C-O gerilmeleri ise 1186, 1129 ve 1092 cm^{-1} noktalarında ortaya çıkmıştır [38].

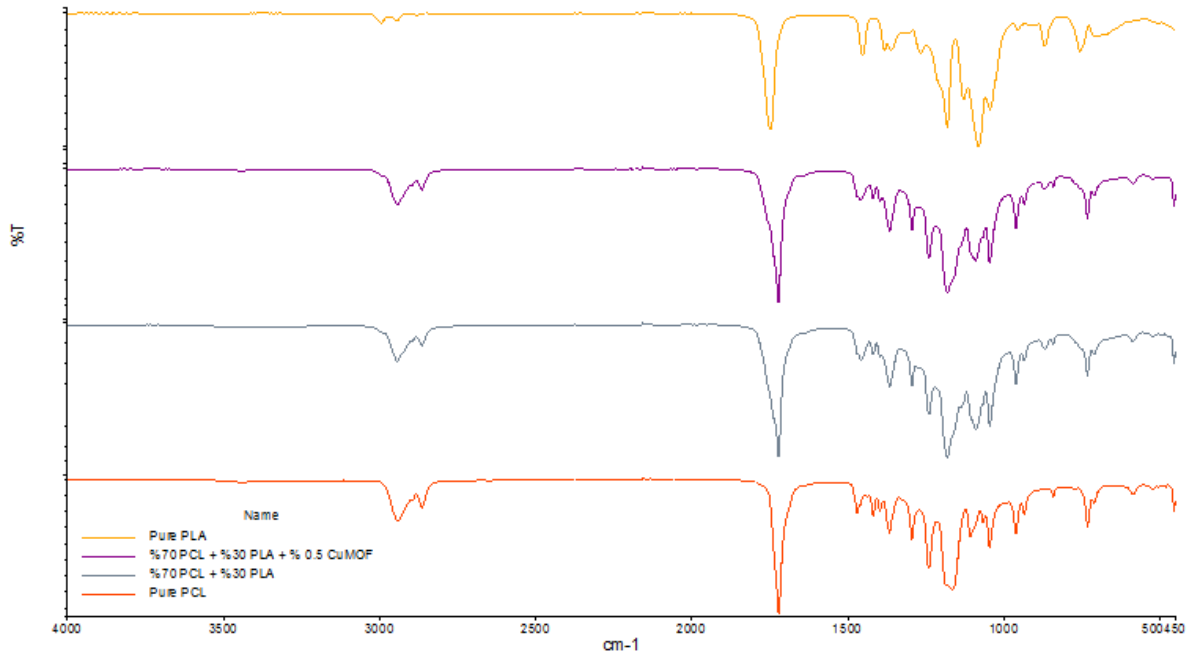
ZIF-8 'in kızılötesi spektrumundaki karakteristik tepeler metilimidazol yapısından meydana gelmektedir. Bunları belirtmek gerekirse şu şekilde sıralanabilir: 3134 cm^{-1} aromatik C-H germe titreşiminden, 2931 cm^{-1} alifatik C-H germe titreşiminden ve 1582cm^{-1} C-N germe titreşiminden oluşmuştur. Ayrıca, 1250-1500 cm^{-1} aralığındaki pikler imidazol halka germe işleminden meydana gelmiştir. 450cm^{-1} 'deki pik Zn-N gerilme titreşiminden kaynaklanmıştır. Bu veriler diğer literatür çalışmalarıyla paralellik göstermiş olup, ZIF-8 nanokristalinin başarıyla PLA polimerine eklendiğini göstermektedir [39][40].

CuMOF nanokristali için FTIR spektrumunda gözlenen bazı spesifik pikler vardır. Bunlardan 759 cm^{-1} noktasındaki pik Cu-O koordinasyon bağlarına aittir [41]. 1653 ve 1430 cm^{-1} aralığındaki bölgede çıkan pikler karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik germe titreşimlerine karşılık gelmektedir [42].



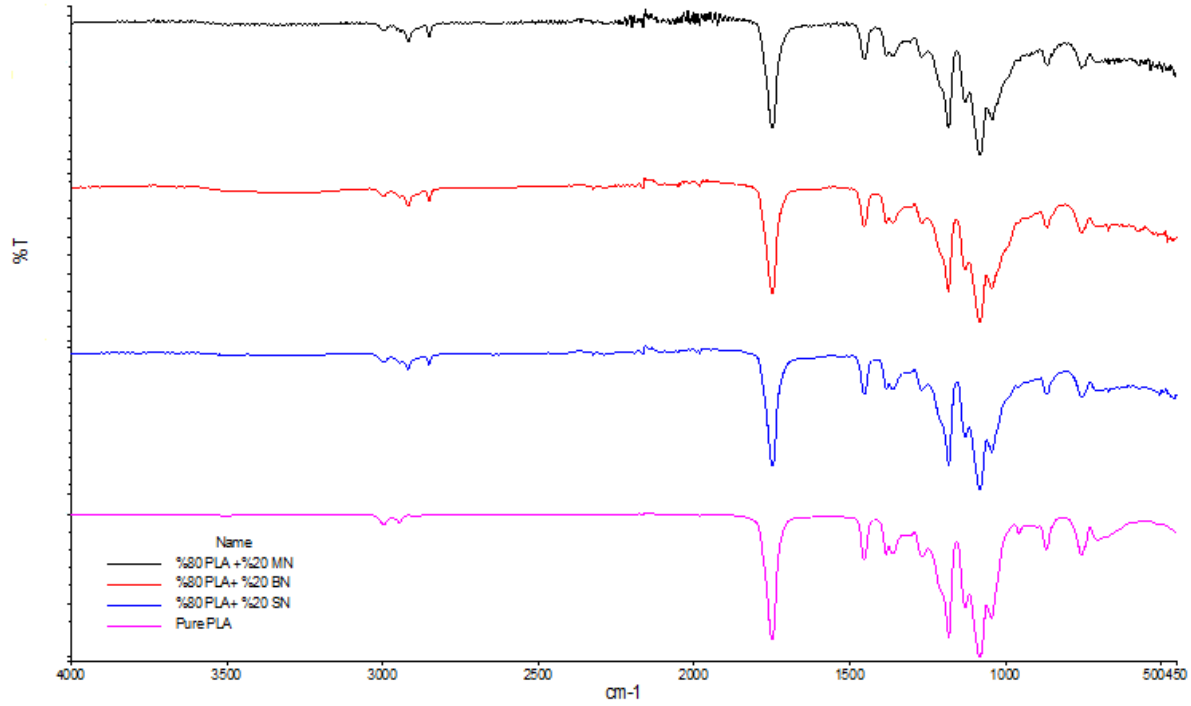
Şekil 5.9 PCL, PCL/CuMOF ve PCL/ZIF-8 FTIR filmlerinin görüntüsü

Şekil 5.9 'da, saf PCL, PCL/CuMOF-2 ve PCL/ZIF-8-2 nanokompozitlerinin FTIR spektrumu gösterilmektedir. CuMOF ve ZIF-8 için yukarıda açıklanan karakteristik pikler tespit edilmiş olup, saf PCL için spesifik tepe noktaları gösterilmektedir[43]. Saf PCL için pikler, 1720cm^{-1} noktasındaki pik karbonil gruplarının (C = O) germe bantlarını ifade etmektedir [44]. 2944 ve 2863 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bantları, PCL 'nin hidrokarbonunun C-H titreşimi ile ilişkilidir [45]. 1241 ve 1187 cm^{-1} 'deki asimetrik ve simetrik C-O-C gerilmelerini ifade etmektedir [46].



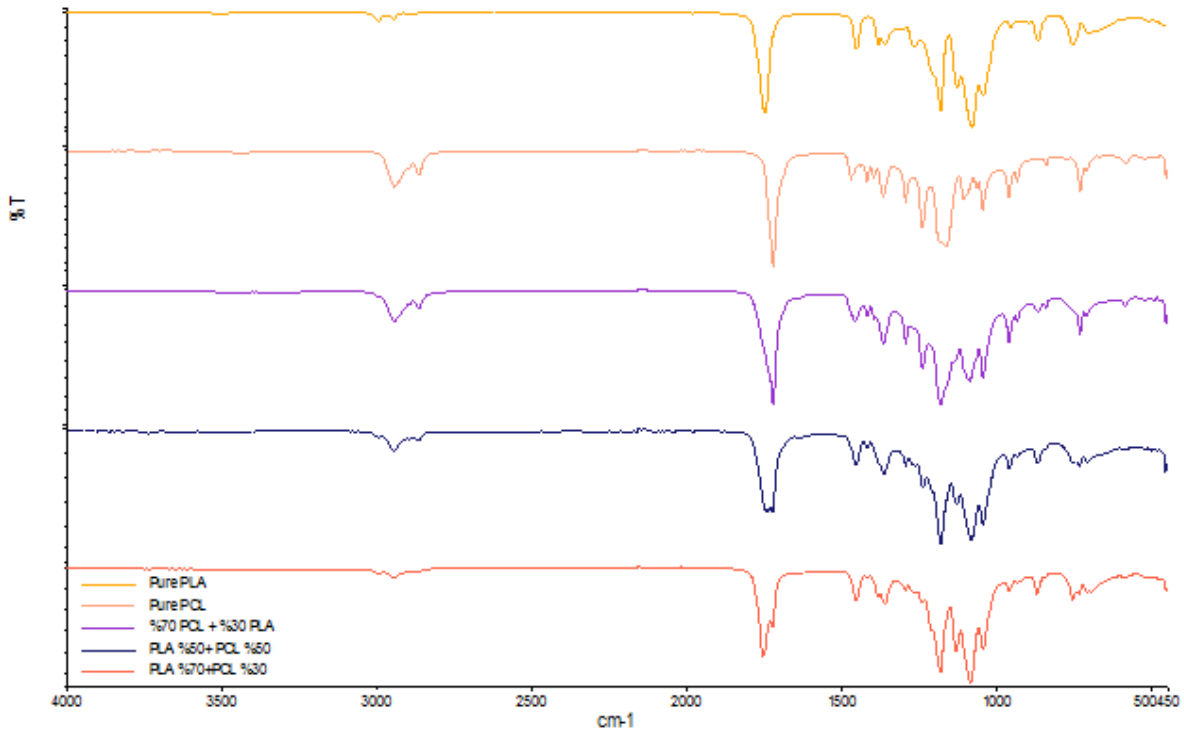
Şekil 5.10 PLA/PCL/Nişasta/CuMOF nanokompozitlerinin FTIR görüntüsü

Şekil 5.10' da görüldüğü gibi saf PLA ile saf PCL birbiri içinde 30/70 PLA/PCL oranında eklendiğinde 2944 cm^{-1} civarlarında görülen C-H gerilmeleri sağa kaymıştır. C=O germe bantları PLA için 1720 cm^{-1}, PCL için 1760 cm^{-1} noktalarındayken 30/70 oranında ikili karışım ve CuMOF ile nanokompozit hali için 1740 cm^{-1} dalga boyuna kaymıştır. Bu sonuç PLA/PCL/CuMOF nanokompozitlerinin başarılı bir şekilde oluşturulduğunu kanıtlamaktadır.



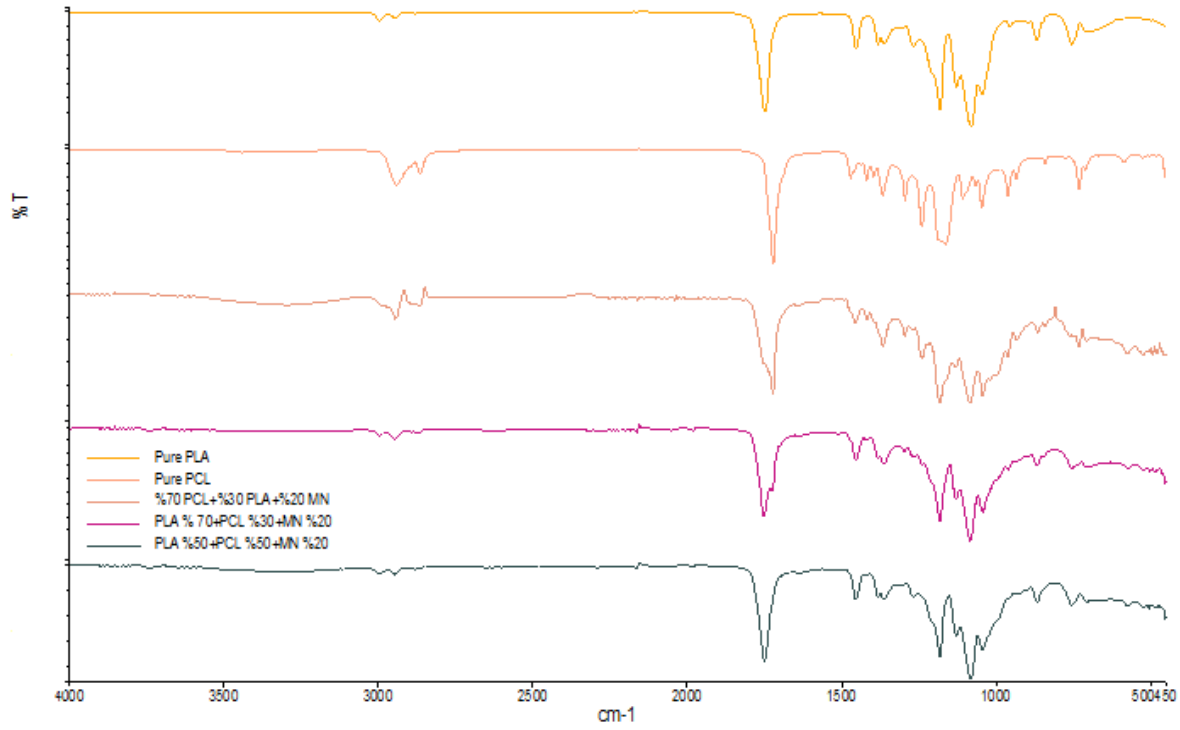
Şekil 5.11 PLA/Nişasta karışımlarının FTIR görüntüsü

Üç çeşit (mısır, buğday ve patates) nişasta ve PLA karışımları ile saf PLA filminin FTIR görüntüsü Şekil 5.11 'de gösterilmektedir. Nişastalı FTIR spektrumları karbonhidratlar için belirgin tepe noktalarını ve pikleri göstermektedir. 3200-3500 cm^{-1} bandı geniş aralıkta hidroksil (O-H) bağlarını temsil etmektedir [47]. 2800-3000 cm^{-1} daki aralıkta görülen pikler nişastada mevcut olan C-H bağlarının gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 2350-2650 cm^{-1} arasındaki beliren piklerin sebebi C=O grubunun gerginliğiyle ilişkilidir. 1200-900 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki bölgede, C-O, C-C ve C-O-H titreşimlerinden kaynaklı pikler görülmektedir [48]. PLA ile nişasta karışımlarında görülen piklerin daha düşük dalga boylarına kayması PLA ve nişastanın iyi etkileşiminden dolayıdır [38][45].



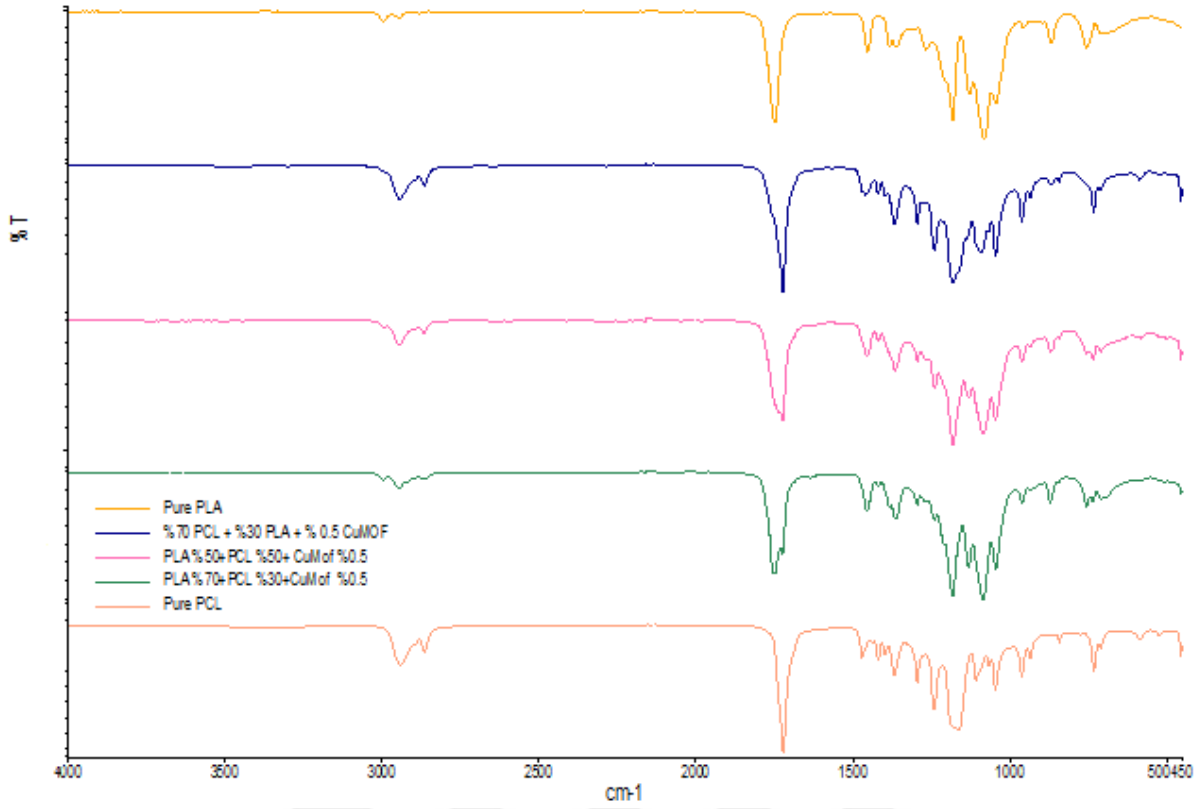
Şekil 5.12 PLA/PCL karışımlarının FTIR görüntüsü

PLA/PCL karışımlarının ağırlıkça %70/30, 50/50 ve 30/70 oranlarında hazırlanan filmlerinin FTIR görüntüleri Şekil 5.12 de verilmiştir. 2800-3000 cm^{-1} bandında PLA ve PCL polimerlerinin piklerinin saf PLA 'nın piklerine göre sağ tarafa kaydığı net bir şekilde görülmektedir.



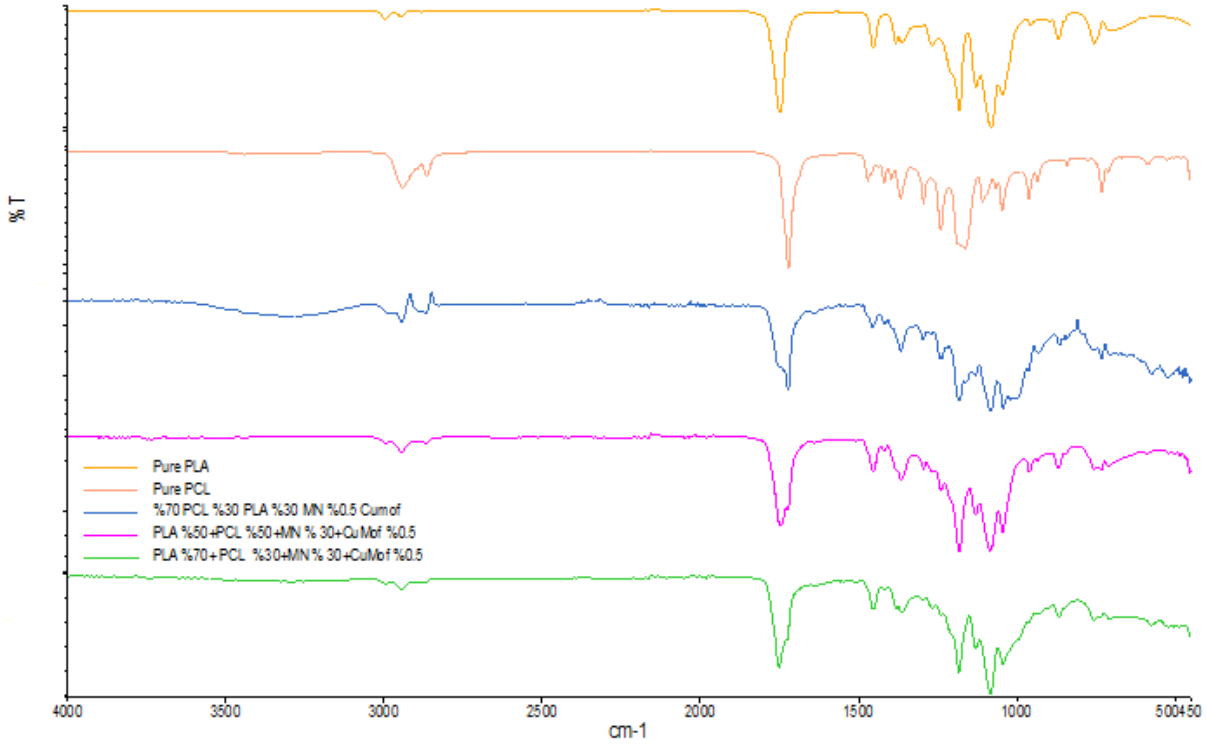
Şekil 5.13 PLA/PCL/Nişasta karışımlarının FTIR görüntüsü

PLA/PCL karışımlarına nişasta eklenmesiyle oluşan farklılıkları gözlemlemek için Şekil 5.13 'de PLA/PCL/Nişasta filmlerinin FTIR görüntüleri bulunmaktadır. Ağırlıkça %20 oranında nişasta eklenen PLA/PCL filmlerinin 1600-1700 cm^{-1} aralında kaymalar meydana gelmiştir. Polimerler ve nişasta arasında oluşan reaksiyonlar ve bunların sonucu olarak FTIR spektrumlarında meydana gelen pikler net olarak görülmektedir.



Şekil 5.14 PLA/PCL/ CuMOF kompozitlerinin FTIR görüntüsü

Şekil 5.14 'de ise PLA/PCL karışımlarının hepsine %0.5 oran olacak şekilde CuMOF eklenmiş filmlerin FTIR spektrumları gösterilmektedir. 750-750 cm^{-1} aralığında görülen pik benzen gruplarındaki bakır (Cu) metaline aittir [41]. Karışımlara CuMOF kristalinin başarılı bir şekilde eklendiğini kanıtlamaktadır.

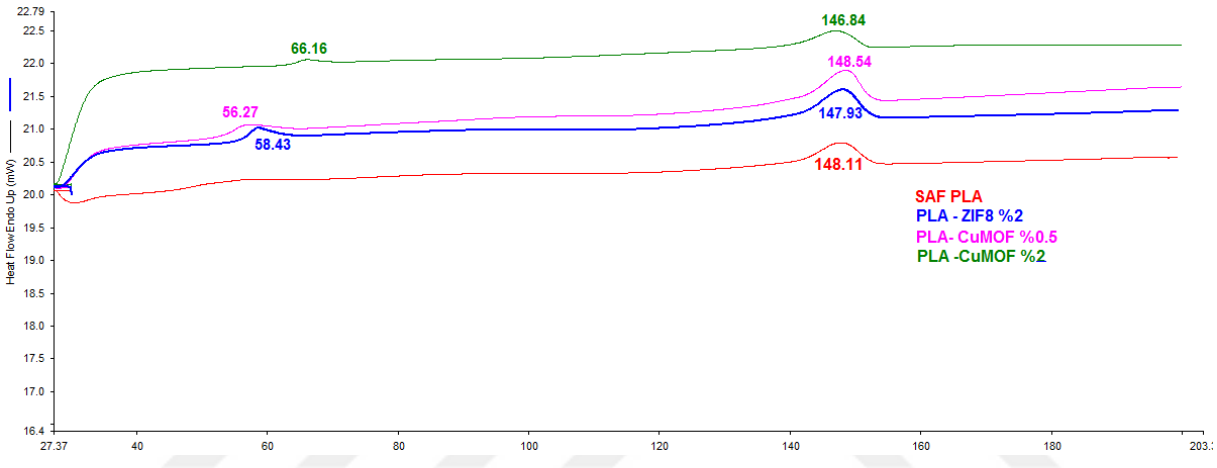


Şekil 5.15 PLA/PCL/ Nişasta/ CuMOF kompozitlerinin FTIR görüntüsü

Son olarak PLA/PCL karışımlarına hem nişasta hem CuMOF eklenerek kompozitlerin FTIR spektrumları Şekil 5.15 'de verilmiştir. Yaklaşık 2950 cm^{-1} dalga boyunca görülen PLA 'nın C-H gerilmeleri hem PCL hem de nişasta eklenmesiyle daha küçük dalga boylarında ortaya çıkmıştır. Saf PLA ve PCL için 1720-1800 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülen C=O karboksil grubu gerilmeleri, ağırlıkça %30 nişasta eklenmesiyle değişimler göstermiş olup buda polimerler ile nişasta ve CuMOF kristallerinin varlığını açıklamaktadır.

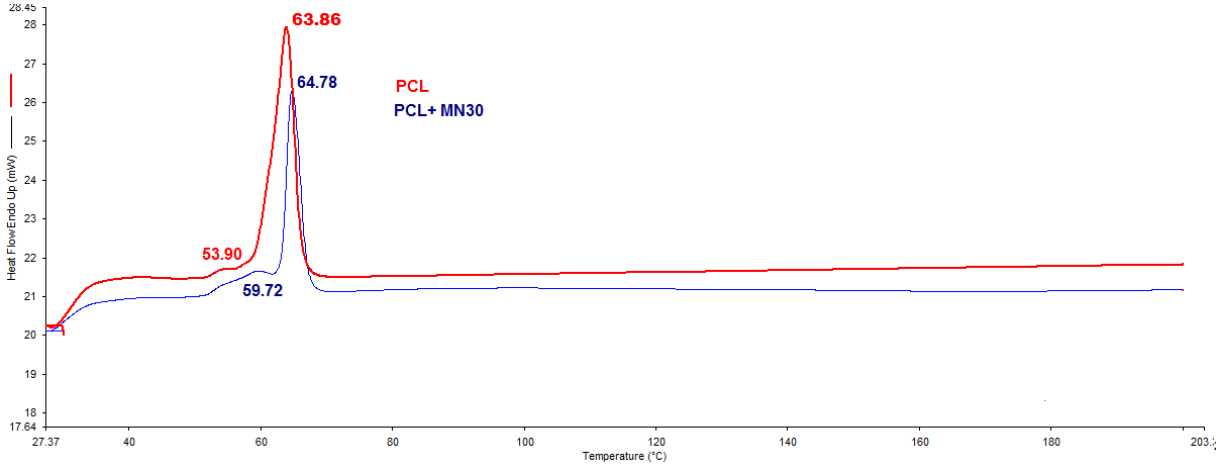
5.4 DSC

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülen ve analiz edilecek numunenin ve referansın sıcaklığını artırmak için gereken ısı miktarları arasındaki farkın belirlendiği bir tekniktir. Analiz boyunca örnek ve referans, hemen hemen aynı sıcaklıkta tutulur. Genellikle, DSC analizi için sıcaklık programları, numune haznesinin sıcaklığının zamana bağlı bir fonksiyon olarak doğrusal bir şekilde artacağı beklenerek tasarlanmıştır. Referans numune, tarama yapılacak sıcaklık aralığında etkili bir ısı kapasitesine sahip olmalıdır [49].



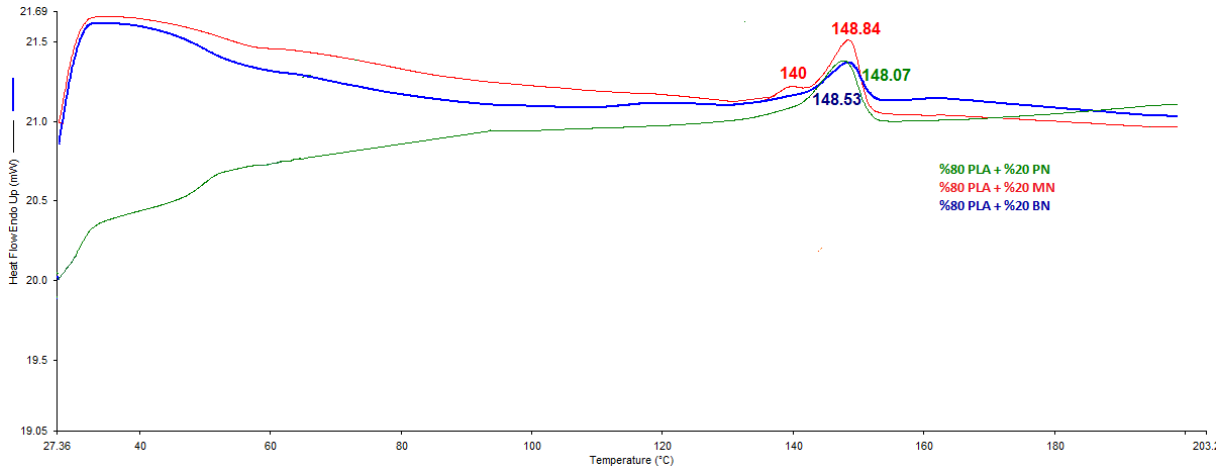
Şekil 5.16 Saf PLA, PLA/ZIF-8-2, PLA/CuMOF-0.5 ve PLA/CuMOF-2 filmlerinin DSC grafikleri

Yapılan DSC analizine göre, Şekil 5.16 'da saf PLA, PLA/ZIF-8-2, PLA/CuMOF-0.5 ve PLA/CuMOF-2 filmlerinin DSC grafikleri çizilmiştir. Saf PLA filminin erime sıcaklığı(T_e) 148.11°C bulunmuştur. Ağırlıkça %2 oranında ZIF-8 ve CuMOF eklenmesiyle saf PLA'nın erime sıcaklığında yaklaşık 1-2°C azalış gözlenmektedir. PLA/CuMOF-0.5 ve PLA/CuMOF-2 karşılaştırıldığında, CuMOF miktarının artmasıyla camsı geçiş sıcaklığının (Tg) 56.27°C den 66.16°C ye arttığı tespit edilmiştir. Buda CuMOF miktarındaki artışla, yarı kristalin yapıdaki PLA polimerinin daha yüksek sıcaklıkta elastiki yapıya geçmesi anlamına gelmektedir [50].



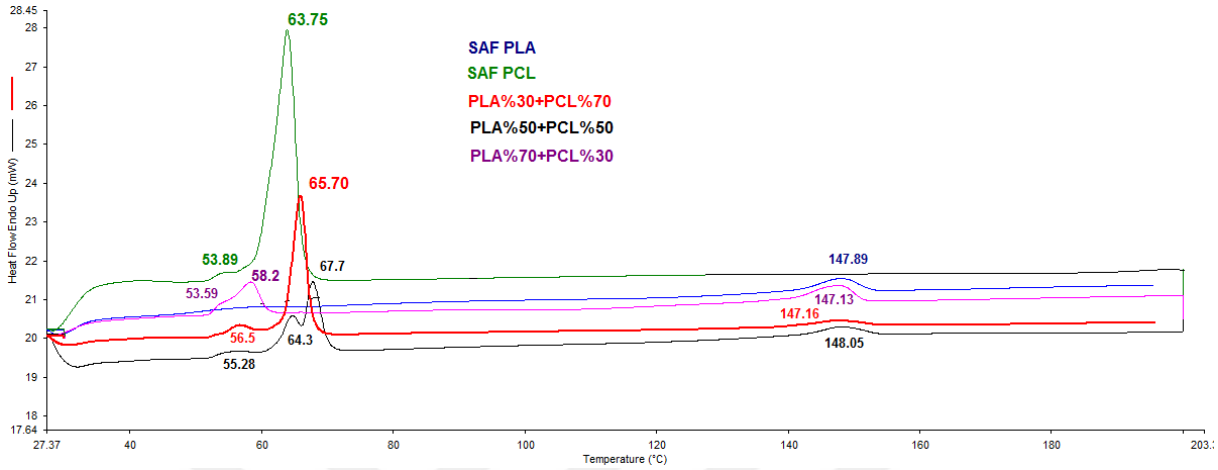
Şekil 5.17 Saf PCL ve PCL/MN-30 filmlerinin DSC grafikleri

Şekil 5.17 'de Saf PCL ve PCL/MN-30 filminin DSC termogramları gösterilmektedir. Literatürde PCL polimeri için T_g sıcaklığı -60°C olarak bildirilmiştir. Burada çalışılan sıcaklık aralığında olmadığı için T_g piki gözlenememektedir. Saf PCL filminin erime sıcaklığı 63.86°C bulunurken, PCL/MN-30 karışımının T_e değeri 64.78°C olarak tespit edilmiştir. Bu değerin artışı PCL ve mısır nişastası arasındaki iyi etkileşim olduğunun kanıtıdır. Nişasta eklenmesiyle yarı kristal yapıda olan polimer matris daha kristalin bir yapı oluşturmuştur. Kristal yapıların bozulması için daha yüksek sıcaklık gerekmektedir[51].



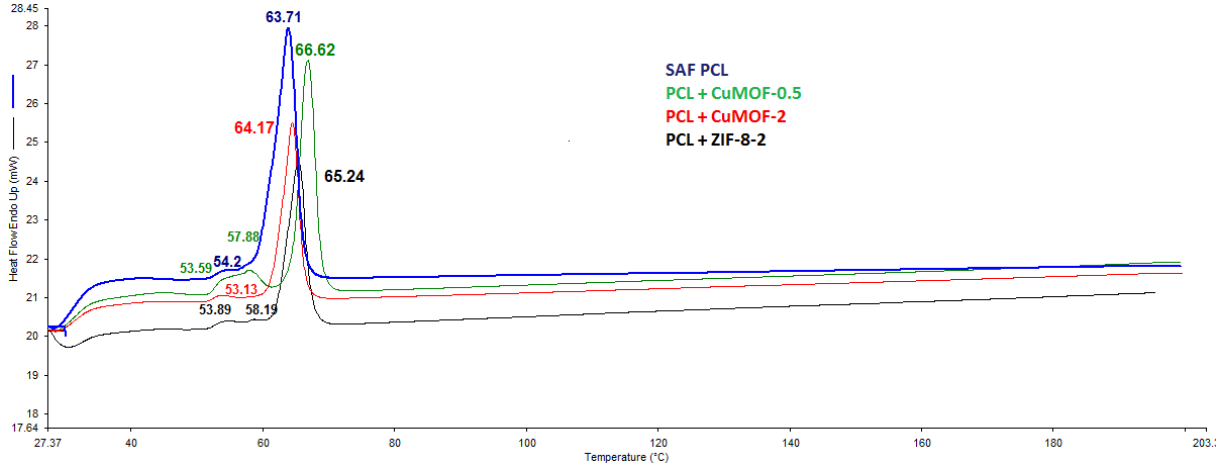
Şekil 5.18 PLA/PN20, PLA/MN20 ve PLA/BN20 filmlerinin DSC grafikleri

Üç farklı nişasta türünün ağırlıkça %20 oranında PLA polimerine eklenmesiyle hazırlanan filmlerin DSC termogramları Şekil 5.18 'de verilmektedir. Burada çok büyük farklılık gözlenmemektedir. Patates, buğday ve mısır nişastasının erime sıcaklıkları sırasıyla 148.07, 148.53 ve 148.84°C olarak grafiklerden okunmaktadır.



Şekil 5.19 Saf PLA ve PCL, farklı oranlarda PLA/PCL karışımlarının DSC grafikleri

PLA ve PCL polimerlerinin farklı oranlarda (30/70, 50/50 ve 70/30) ikili karışımlar halinde hazırlanan filmlerin DSC termogramları Şekil 5.19 'da gösterilmektedir. Erime sıcaklıkları 30/70 karışımında saf PLA 'nın erime noktasına göre yaklaşık 1.5°C azalış göstermektedir. 30/70 ve 70/30 karışımlarının erime sıcakları hemen hemen aynıdır. Fakat 50/50 PLA/PCL karışımının erime sıcaklığı saf PLA 'nın erime sıcaklığına göre 1°C artmış ve en yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahiptir.



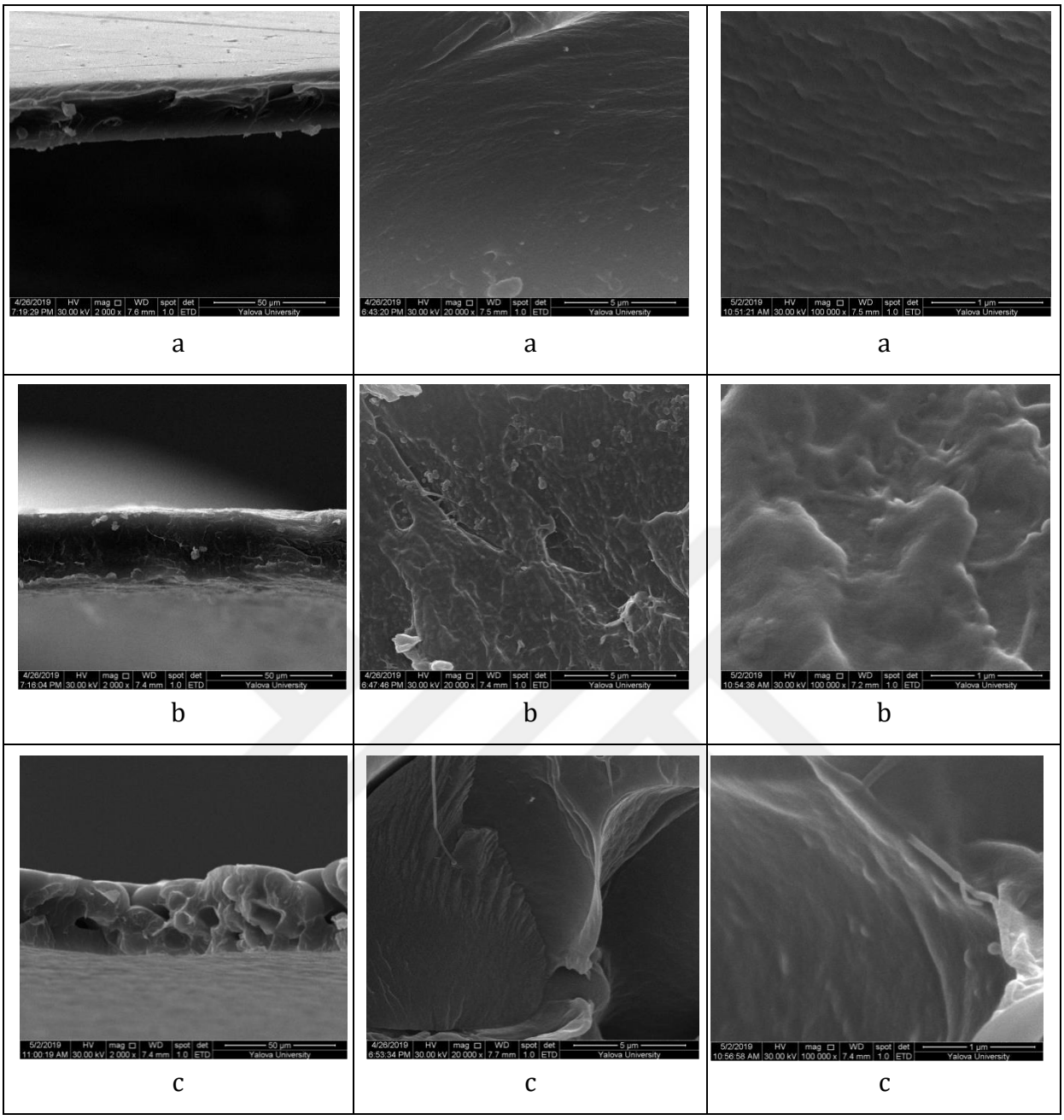
Şekil 5.20 Saf PCL, PCL/CuMOF-0.5, PCL/CuMOF-2 ve PCL/ZIF-8-2 filmlerinin DSC grafikleri

Saf PCL filminin erime sıcaklığı CuMOF eklenmesiyle artış göstermiştir. PCL/CuMOF-0.5, PCL/CuMOF-2 ve PCL/ZIF-8-2 kompozitlerinin erime sıcaklıkları sırasıyla 66.62, 64.17 ve 65.24°C olarak bulunmuştur. Erime sıcaklıklarındaki artış polimerin karışabilirlik ve uyum özelliğiyle doğrudan ilişkilidir. MOF eklenmesiyle erime sıcaklıklarının artışı polimer zincirleriyle MOF kristallerinin iyi etkileşim göstermesine bağlanmaktadır.

5.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçları

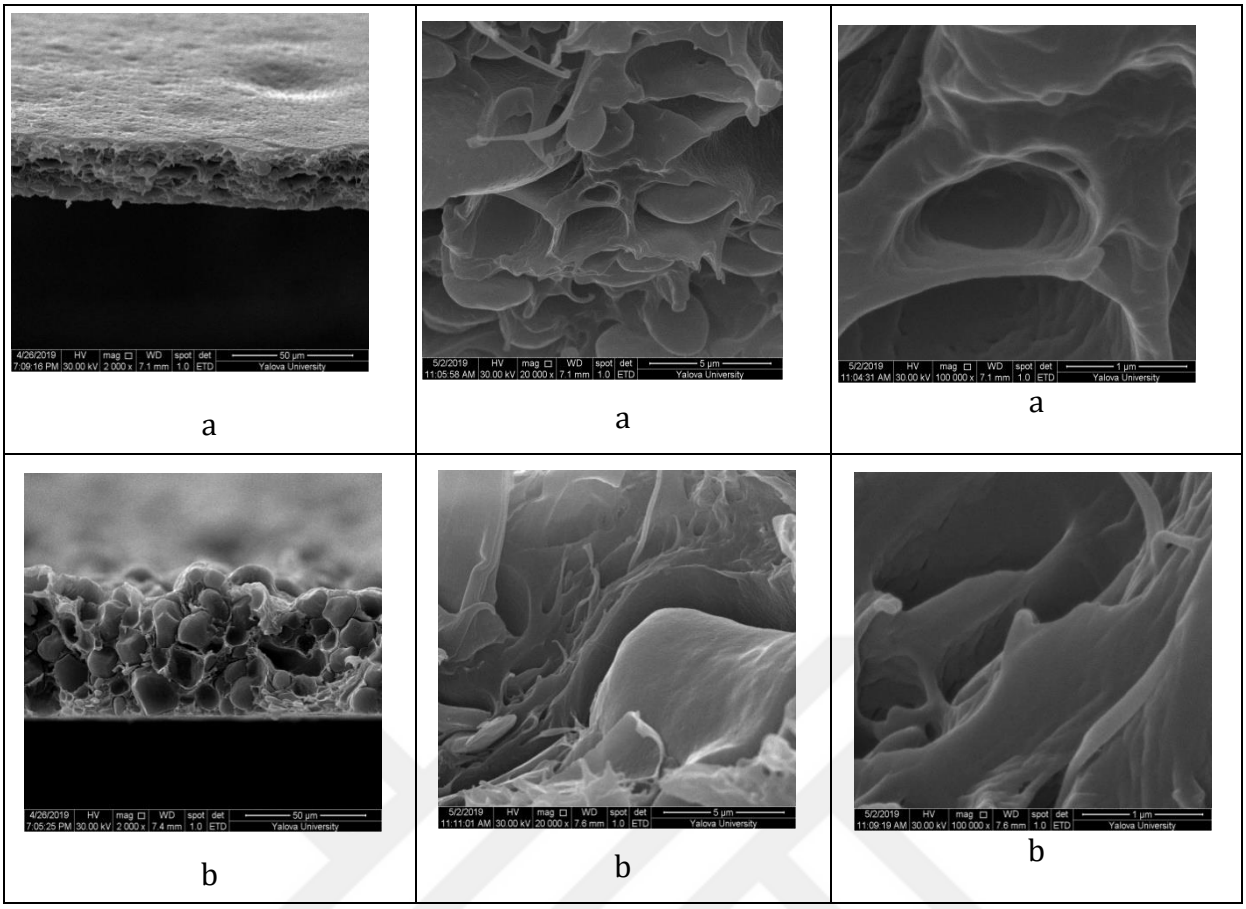
SEM analizi ile numunelerin yüzey topografyalarını ve bileşimleri hakkında bilgi veren görüntüler elde edilmiştir. Bu görüntüler sayesinde filmlerin morfolojik incelemeleri yapılmıştır. Saf PLA ve PCL filmlerinin, PLA/PCL ve PLA/PCL/Nişasta karışımlarının ve CuMOF ile hazırlanan nanokompozitlerinin SEM görüntüleri aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir. Son olarak CuMOF kristalinin toz halinin ve endüstriyel olarak kullanımda olan Materbi ürünüyle hazırlanan filmin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, saf PLA yarı kristalin yapıya sahip olmasıyla birlikte düz ve pürüzsüz bir yüzey gözlenmiştir. Saf PCL filminin x20000 büyütme oranındaki görüntüsü daha net bir şekilde fibril yapıları ortaya çıkarmıştır.

Şekil 5.21 ‘de ise PCL ve %30 oranında mısır nişastası karışımının SEM görüntüleri verilmiştir. PCL ‘nin hidrofobik yapısıve nişastanın hidrofilik yapısı nedeniyle karışmaları zordur. Buda görüntülerde matris üzerinde birçok küçük gözenek görülmesiyle kanıtlanmıştır [52].



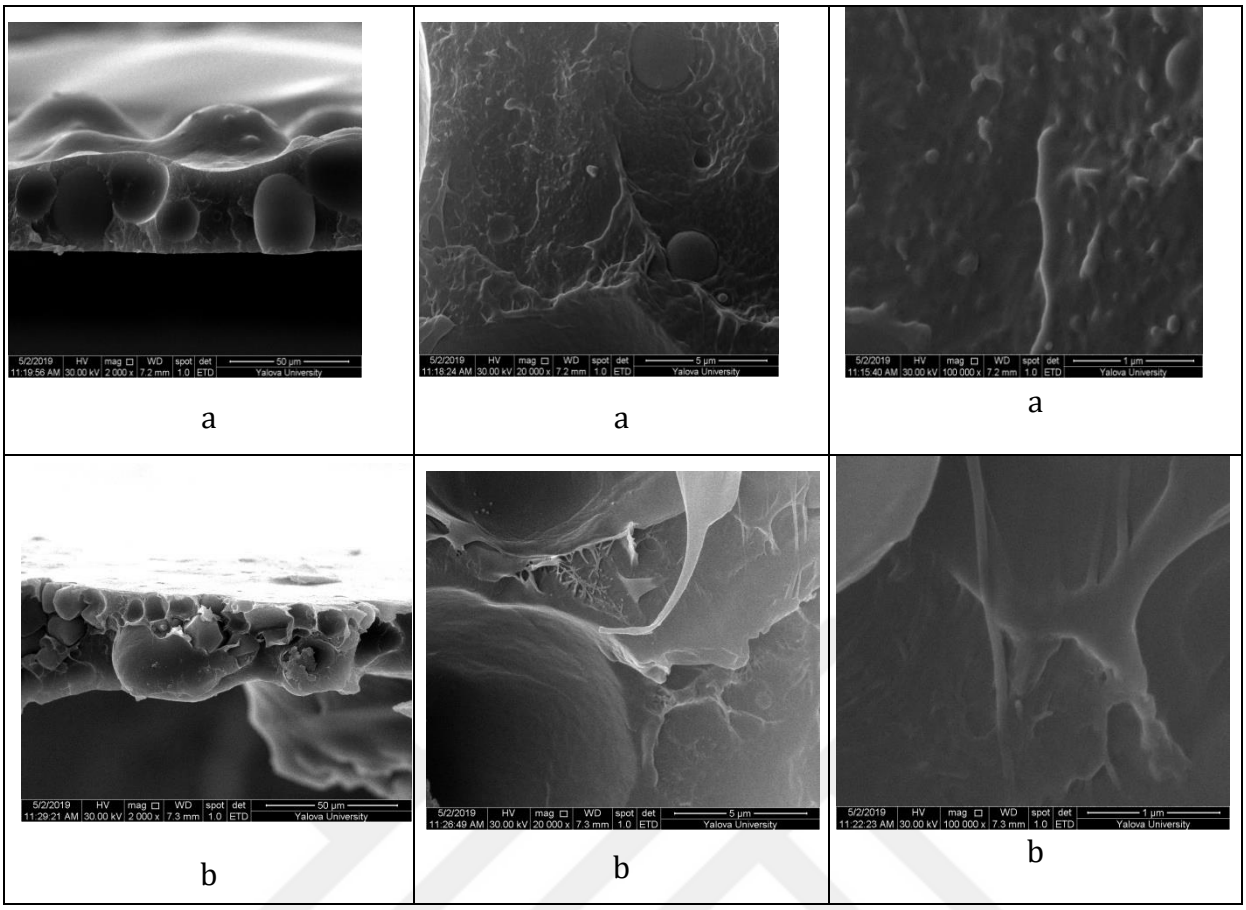
Şekil 5.21 Filmlerin x2000, x20000, x100000 büyütme oranlarında SEM görüntüleri

a)Saf PLA, b) Saf PCL, c) PCL/MN-30



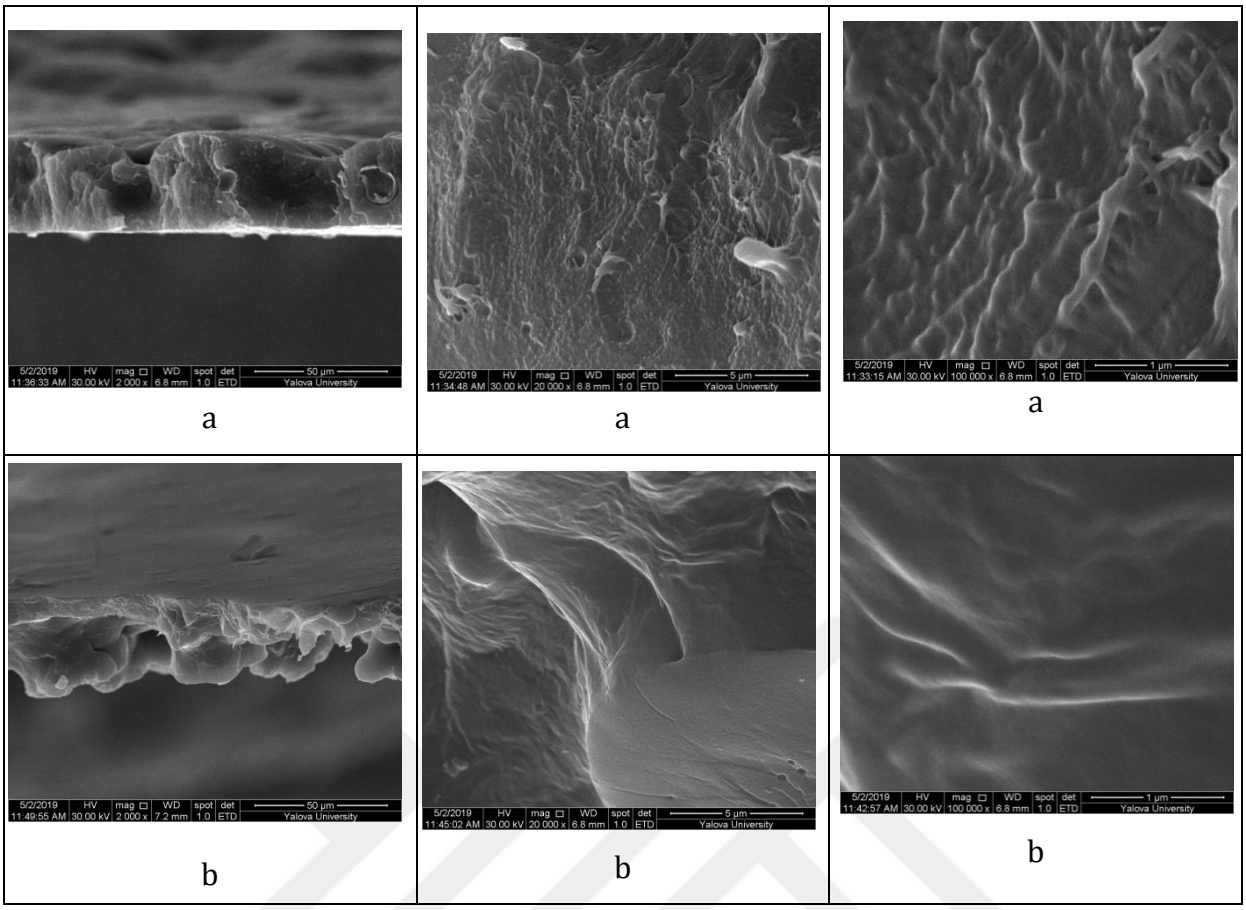
Şekil 5.22 Filmlerin x2000, x20000, x100000 büyütme oranlarında SEM görüntüleri a) 70/30 PLA/PCL, b) 70/30/40 PLA/PCL/MN

70/30 PLA/PCL karışımının SEM görüntülerinde küresel şekillerin sürekli bir faz üzerinde dağıldığı gözlenmektedir. Şekil 5.22 deki görüntüler biyobozunur olan iki polimerin homojen bir şekilde karışım göstermediğini belirtmektedir. Yapılan pek çok çalışmada da bu şekilde sonuçlar bildirilmiştir [53]. 70/30/40 PLA/PCL/MN filminin SEM görüntüleri Şekil 5.22 'de gösterilmektedir. Fazlar arası etkileşimin düşük olduğu gözlenmektedir. PLA/PCL karışımlarına nişasta eklenmesi zayıf bir ara yüzey bağlantısına neden olmuştur. Polimer matriste mikropor ve çatlaklar bulunmaktadır[54].



Şekil 5.23 Filmlerin x2000, x20000, x100000 büyütme oranlarında SEM görüntüleri a) 50/50 PLA/PCL, b) 50/50/40 PLA/PCL/MN

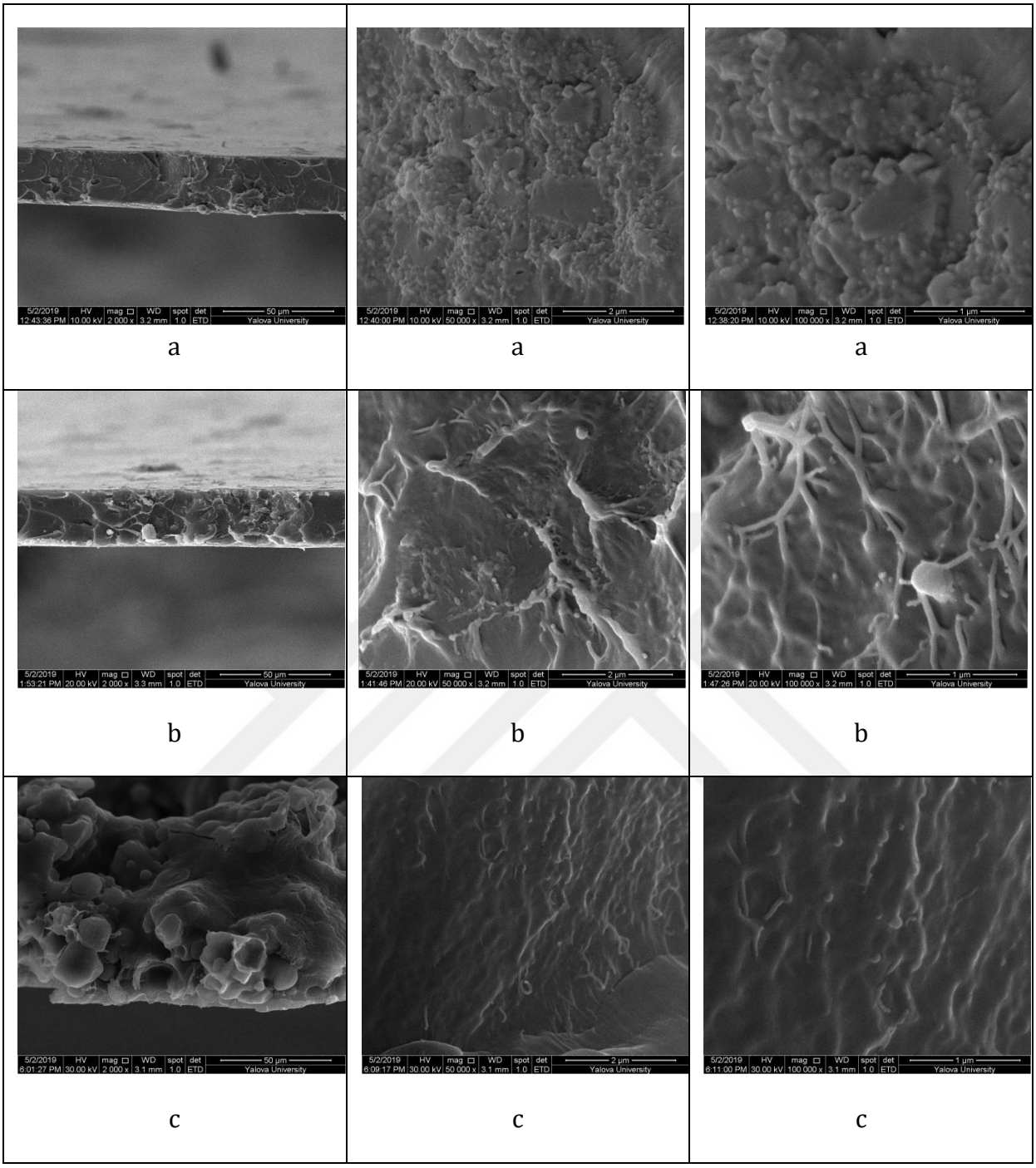
Şekil 5.23 'de 50/50 PLA/PCL filmin SEM görüntüleri bulunmaktadır. 70/30 PLA/PCL filmine göre daha iyi bir karışım gözlenmektedir. Küresel mikroporların sayısında azalma fark edilmektedir. 50/50/40 PLA/PCL/MN filminin SEM görüntülerinde ise nişasta eklenmesiyle küresel yapıların daha çok çizgiler halini aldığı görülmektedir. 70/30/40 PLA/PCL/MN filmine göre daha homojen dağılımlı bir film elde edildiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.24 Filmlerin x2000, x20000, x100000 büyütme oranlarında SEM görüntüleri

a) 30/70 PLA/PCL, b) 30/70/40 PLA/PCL/MN

30/70 PLA/PCL ve 30/70/40 PLA/PCL/MN karışımlarının SEM görüntüleri Şekil 5.24 'te verilmektedir. PLA miktarının azalması ve PCL miktarının artması filmlerin fazlar arası etkileşimin arttığı boşluk sayılarının azaldığı tespit edilmiştir. Nişasta eklenmesi ile polimer arasında etkileşimin arttığı görülmektedir. SEM görüntülerine göre, en iyi sonuç 30/70/40 PLA/PCL/MN filmiyle elde edilmiştir. Filmlerin morfolojik yapıları aynı zamanda mekanik özellikleriyle doğrudan ilişkili olduğu için büyük önem taşımaktadır.



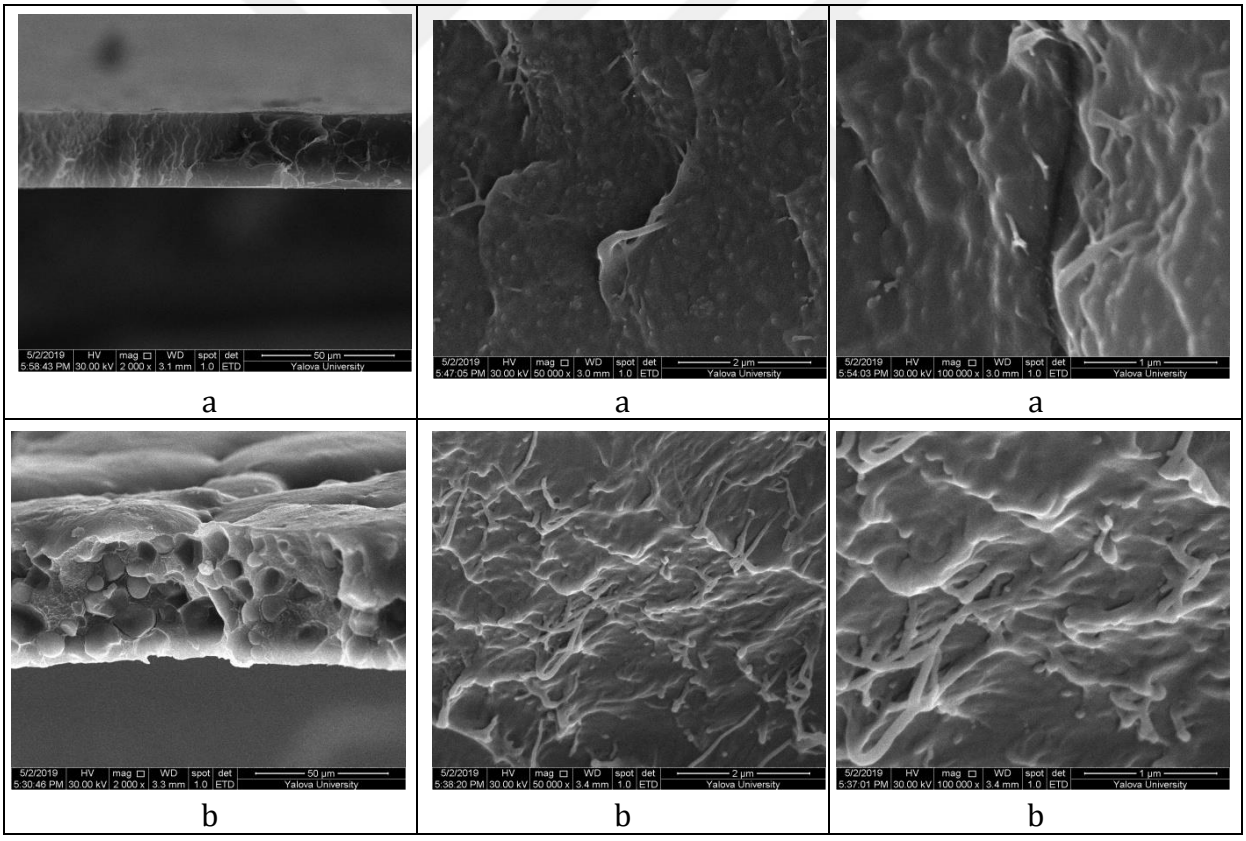
Şekil 5.25 Filmlerin x2000, x20000, x100000 büyütme oranlarında SEM görüntüleri

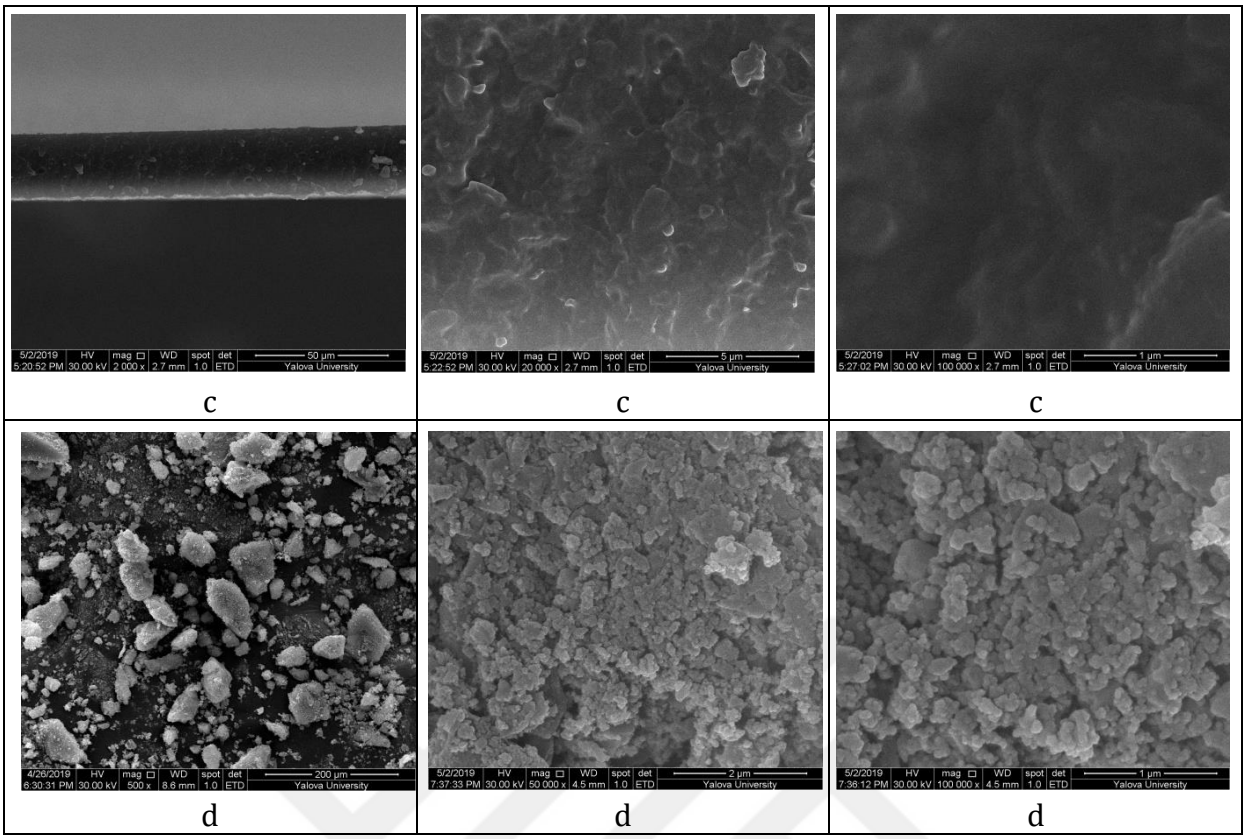
a)PLA /CuMOF- 2, b) 30/70/0.5 PLA/PCL/CuMOF, c) 30/70/40/0.5 PLA/PCL/MN/CuMOF

Şekil 5.25 ‘de PLA/CuMOF-2 filminin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Dolgu maddesinin geometrisi, oryantasyonu ve en boy oranı, kompozitlerin son halinin özelliklerinin belirlenmesinde önemlidir. MOF'ler izotropik partiküllerdir.

Mikro gözenekli yapı ve düşük en boy oranı sayesinde elastikiyet modülünde küçük değişikliklere neden olmaktadırlar. %2 oranında eklenen CuMOF ile aralanmış yapıda bir nanokompozit elde edildiği gözlenmektedir. CuMOF farklı kenarlara sahip piramidal şekli net bir biçimde gözlenmektedir.

30/70/0.5 PLA/PCL/CuMOF filminin SEM görüntülerinde beyaz küresel tepe oluşumları CuMOF kristalini simgelemektedir. Bu topaklanmaların sebebi polimer ve MOF arasındaki zayıf etkileşim olduğu düşünülmektedir. Şekil 5.25 ‘de görüldüğü gibi, nişasta eklenmesiyle daha homojen bir görüntü elde edilmiştir. Nişastanın içerisinde CuMOF kristalleri daha iyi bir dağılım göstermiştir.





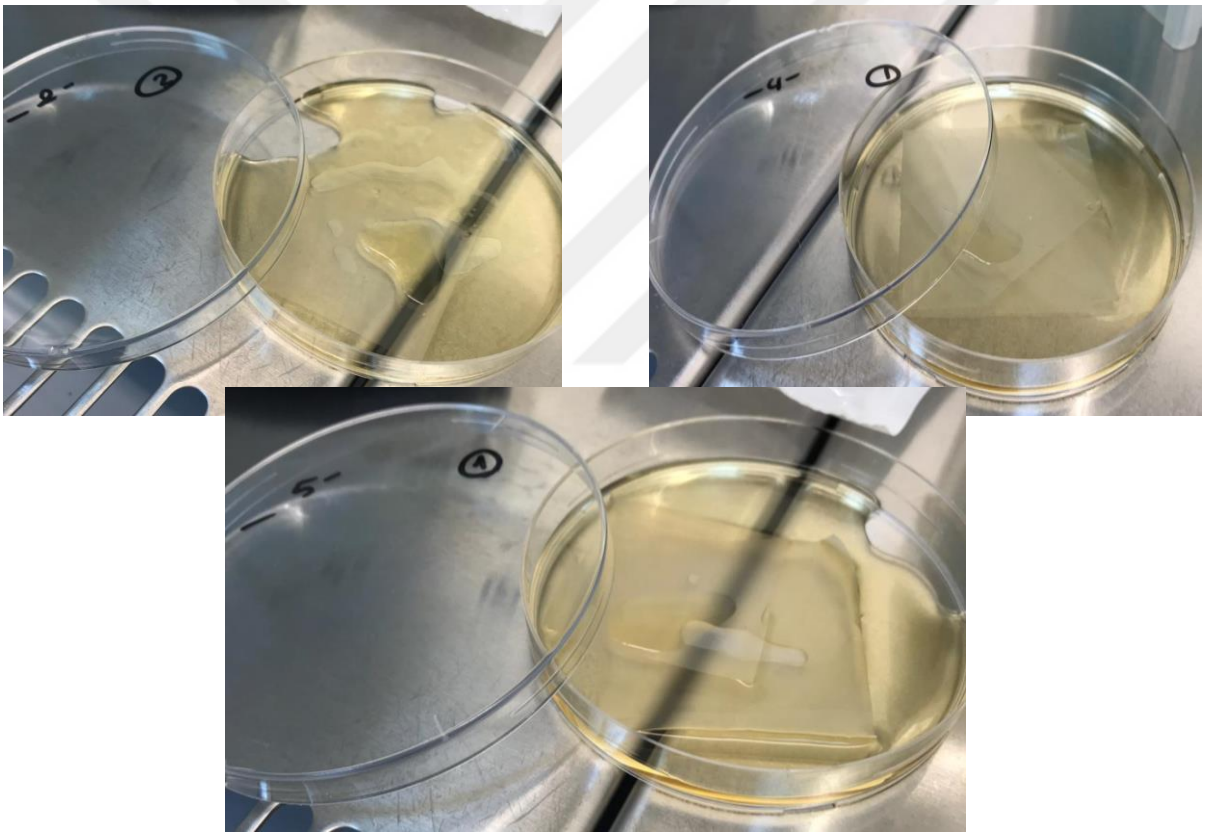
Şekil 5.26 Filmlerin x2000, x50000, x100000 büyütme oranlarında SEM görüntüleri a)PCL /CuMOF- 2, b) PCL /MN-30/CuMOF-0.5, c)Materbi, d)CuMOF kristalleri

Şekil 5.26 'da PCL/CuMOF-2 filminin SEM görüntüleri verilmektedir. Saf PCL filmindeki fibril yapılarına ek olarak CuMOF kristalleri aralanmış bir yapı oluşturmuşlardır. PCL/MN-30/CuMOF-0.5 nanokompozitlerinde hem nişasta eklenmesi hem de CuMOF miktarının azalmasından kaynaklı bir değişim meydana gelmiştir. PCL/MN-30 filmine göre CuMOF eklendiğinde beyaz kısımlar ile görülen topaklanmalar gözlenmiştir.

Son olarak Materbi adlı ambalaj sektöründe kullanılan bir endüstriyel ürünün SEM analizleri yapılmış ve düz pürüzsüz saf PLA filminin yapısına benzer bir görüntü elde edilmiştir. Toz haldeki CuMOF kristallerinin görüntüleri Şekil 5.26 'da verilmektedir. Kristal yapı net bir şekilde görülmektedir.

5.6 Antibakteriyel test sonuçları

Antibakteriyel test, ISO 22196 standardına göre Stap. Aureus bakterisi ile yapılmıştır. Bu bakteri gıda zehirlenmesine neden olan bakterilerin başında gelmektedir. Yapılan bu çalışmadaki biyobozunur filmler gıda ambalajı olarak kullanılması amacıyla üretildiği için antibakteriyel özellik kazanmaları büyük önem taşımaktadır. CuMOF ve ZIF-8 ile hazırlanan nanokompozit filmler ile saf PLA ve saf PCL için test uygulanmıştır. 2 numara ile PLA/CuMOF-0.5, 4 numara ile PCL/CuMOF-0.5, 5 numara ile saf PCL filmi temsil edilmiştir. Şekil 5.27 'de numunelerin bakteri ortamına konulmuş halleri gösterilmektedir. Numuneler 24 saat boyunca bekletilmiş ve üreyen bakteri sayıları analiz edilmiştir.

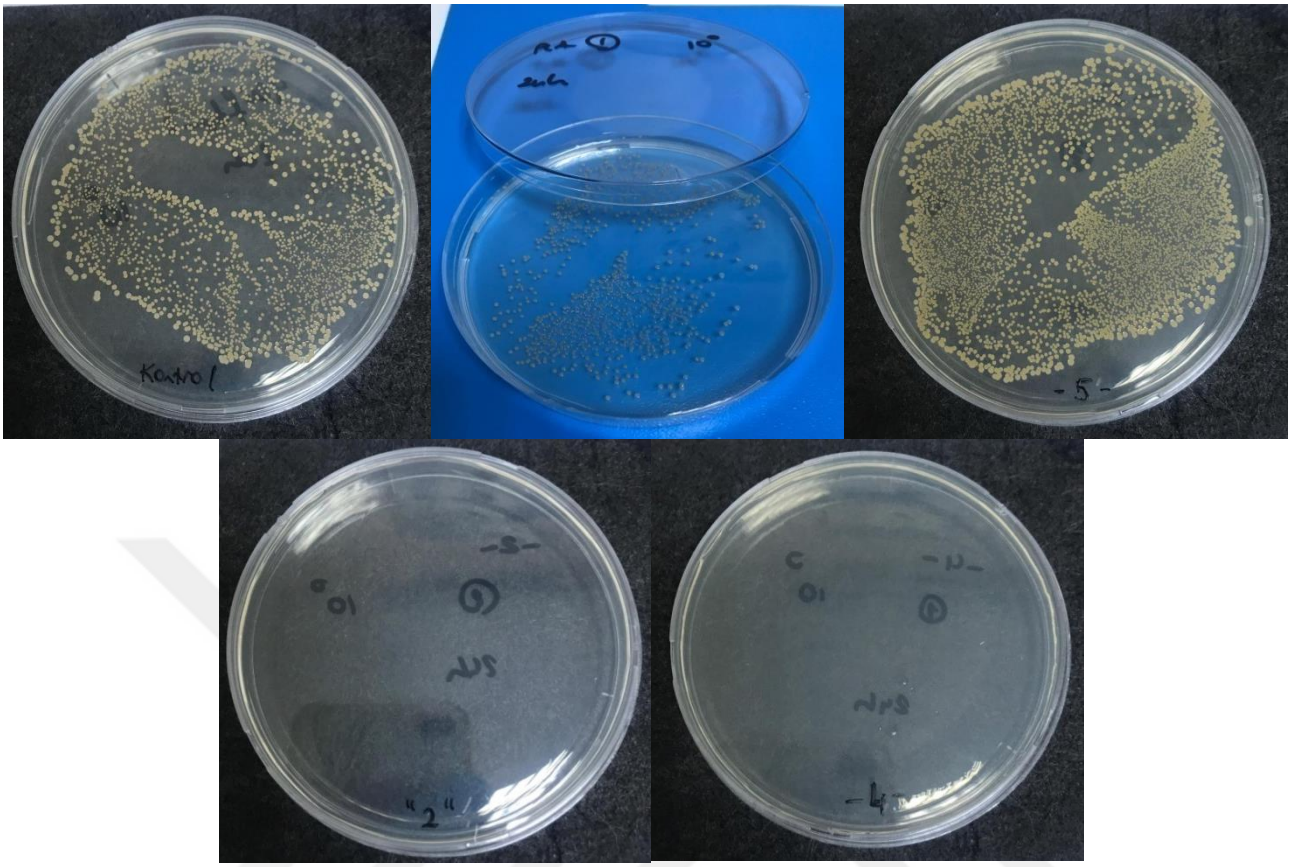


Şekil 5.27 Antibakteriyel testin başlangıç görüntüleri

Tablo 5.8 Antibakteriyel test sonuçları

Staphlococcus aureus ATCC 6538p	**Bakteri sayısı (N)**	**Antibakteriyel aktivite değeri; R: Ut-At**
İşlem görmemiş numune (Kontrol) 0 saat	$9.4x10^3$ kob/ml	
İşlem görmemiş numune (Kontrol) (24 saat sonrası) (Ut)	$2.56x10^4$ kob/ml	
PLA/CuMOF-0.5 (24 saat sonrası) (At)	$1.25x10^1$ kob/ml	R: 2.34 %99.85 antibakteriyel etki
PCL/CuMOF-0.5 (24 saat sonrası) (At)	6.25 kob/ml	R: >3.61 >%99.97 antibakteriyel etki
PLA/ZIF-8 (24 saat sonrası) (At)	$3x10^3$ kob/ml	R:0.46
Saf PCL (24 saat sonrası) (At)	$5.88x10^4$ kob/ml	R: -0.36 antibakteriyel etki yok
Saf PLA (24 saat sonrası) (At)	$9.75x10^3$ kob/ml	R: - antibakteriyel etki yok
	KOB: koloni oluşturan birim	R>2 olmalı %R: ((Nut)-(Nat)/(Nut))x100

Şekil 5.28 ‘de 24 saat sonunda numunelerde üreyen bakteriler gösterilmektedir. Analiz sonuçları Tablo 5.8 ‘de verilmiştir. Bu tabloya göre hem ZIF-8 hemde CuMOF nanokompozit filmlerin saf PLA ve saf PCL filmlere göre antibakteriyel özellik kazandıkları anlaşılmaktadır. Fakat %0.5 oranında CuMOF ile hazırlanan filmlerin ZIF-8 nanokompozitlerine göre daha hijyenik sonuçlar vermiştir.



Şekil 5.28 Kontrol numunesi ve diğer filmlerde 24 saat sonunda üreyen bakterilerin görüntüleri

6

Sonuçlar ve Öneriler

Ambalajlar günümüzde her alanda kullanılmaktadır. Gelişen teknoloji ve sistemler sayesinde bu ambalajların dayanıklılık, görünüm ve çeşitlilik gibi özellikleri günden güne gelişmektedir. Fakat bu gelişmelerin olumlu yanları olduğu gibi olumsuz yanları da bulunmaktadır. Bu açıdan bilinçli bir şekilde ambalaj kullanımı günümüzde önemli bir mesele haline gelmiştir. Çünkü bilinçsiz kullanım hem doğamıza hem de ekonomik olarak kötü sonuçlara neden olmaktadır. Bunların önüne geçmek için devletler yasal olarak düzenlemelere başvurmaktadırlar. Çeşitli yasalar çıkartılarak çevre kirliliğinin ve gereksiz kullanımın önüne geçmeyi amaçlanmaktadır. Bu sebeplerden dolayı son yıllarda biyobozunur polimer kullanarak ambalaj hazırlamak popüler hale gelmiştir. Bu konuda çok kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır.

Biyobozunur polimerlerin kısa sürede toprağa karışması ve orada yaşayan mikroorganizmalara zarar vermemesi gibi avantajları vardır. Biyobozunur polimerlerden en çok dikkat çekenleri arasında polilaktik asit ve polikaprolakton vardır. Kolay işlenebilir özellikte olmaları, düşük maliyetler ve iyi mekanik özellikler göstermeleri onları çekici kılmaktadır. Bu polimerlerin özelliklerini amaca uygun hale getirip geliştirmek amacıyla metal organik kafesler tercih edilmektedir. Nano boyutta yapılan çalışmalarda daha yenilikçi sonuçlar elde edilmektedir.

Bu çalışmada, PLA (4043D) ve PCL (CAPA™6500) polimerleri ile mısır, buğday ve soluble(patates) nişastaları kullanılmıştır. Bu polimerlere ek olarak CuMOF ve ZIF-8 nano parçacıklar sentezlenip eklenerek biyobozunur polimer nanokompozit filmler elde edilmiştir. Çözelti döküm yöntemi yardımıyla ağırlıkça %8 'lik polimer kullanılarak filmler oluşturulmuştur. İlk olarak saf PLA, PLA/CuMOF ve PLA/ZIF-8 nanokompozit filmler oluşturulmuştur. Daha sonra PCL, PCL/CuMOF ve PCL/ZIF-8 nanokompozitleri yapılarak karşılaştırmalar yapılmıştır. CuMOF ve ZIF-8 nanokristalleri %0.5, 1, 1.5 ve 2 oranında eklenmiştir.

PCL ile yapılan filmlerde CuMOF ve ZIF-8 hemen hemen aynı mekanik özellikleri göstermişlerdir. PLA ile karşılaştırmalarda, CuMOF ve ZIF-8 nanokompozitleri saf PLA'ya göre çekme mukavemetlerinde daha düşük değerler ortaya koymuştur. Fakat elastisite modülü sonuçlarında CuMOF ve ZIF-8 eklendiğinde artış gözlenmiştir.

Bir sonraki aşama üç çeşit nişasta ile devam etmiştir. %20 ve 40 oranlarında nişatalı filmler elde edilmiştir. Bunların sonucunda %20 oranında mısır ve buğday nişastası, saf PLA ile hemen hemen aynı sonuçlar vermiş ama patetes nişastası bu değerlerin altında kalmıştır. Nişasta oranı %40 olduğunda çekme mukavemetleri düşmektedir. Diğer yandan elastisite modül değerlerine bakıldığında bütün nişasta çeşitlerinin artışa sebep olduğu yani daha dayanıklı filmler elde edildiğini sonucuna ulaşılmıştır. Saf PLA 'ya göre Saf PCL 'de nişasta eklenince çekme mukavemetlerinde daha fazla azalış yaşanmıştır.

Daha sonra 30/70, 50/50 ve 70/30 PLA/PCL karışımlarında % 20, 30, 40 oranlarında nişasta eklenerek devam edilmiştir. 30/70, 50/50 ve 70/30 PLA/PCL filmlerinin çekme mukavemetleri sırasıyla 9.71, 9.63 ve 24.10 N'dur. PLA miktarı arttıkça filmler daha dayanıklı hale gelmiştir. E-modülleri ise şu şekildedir: 515.46, 915.68 ve 1432.63N/mm^2 olarak belirlenmiştir.

Parlaklık ve pusluluk testleri yapıldığında, PLA miktarı arttıkça parlaklığın arttığı, pusluluk değerlerinin düştüğü gözlenmektedir. PCL filmlere daha matlık verirken PLA daha şeffaf bir görüntü sağlamıştır. Bu bilgi hangi gıda maddesi için ambalaj isteniyorsa orada tasarım yaparken önemli bir bilgi olmaktadır. CuMOF miktarı arttıkça saf PLA/PCL filmlere göre parlaklık değerleri üç karışım çeşidinde artış göstermiştir. Fakat nişastanın eklenmesiyle parlaklık azalmış pusluluk sonuçları artmıştır.

Karakterizasyon çalışmalarına BET analiziyle devam edilmiştir. BET analizi ile numunenin gözenek boyut dağılımları ve spesifik yüzey alanı ölçülmüştür. CuMOF için BET yüzey alanı 1031.10 ve ZIF-8 için 1412.79 m^2/g olarak bulunmuştur. Maksimum gözenek hacimleri ise sırasıyla 1.313 ve 1.18 cm^3/g olarak tespit edilmiştir.

FTIR analizleri yapılarak hazırlanan nanokompozit filmlerin kimyasal bağları hakkında bilgi edinilmiştir. 450-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında çalışılmıştır. Filmlerin içerisinde karboksilat gruplarının simetrik ve asimetrik germe titreşimlerini, C-H, O-H C=O gerilmelerini tespit ederek literatür ile paralel sonuçlar alındığı belirlenmiştir. Polimerlere nişasta eklendiğinde ve PLA/PCL karışımları oluşturulduğunda piklerdeki kaymalar net bir şekilde gözlenmiş ve aralarındaki farklar verilmiştir.

DSC analizi yapılarak filmlerin termal analiziyle karakterizasyon çalışmalarına devam edilmiştir. Saf PLA ve PCL polimer matrislerine nişasta ve CuMOF ve ZIF-8 nanokristalleri eklendiğinde camsı geçiş sıcaklıklarında ve erime sıcaklıklarındaki değişimler tespit edilmiştir. Camsı geçiş sıcaklığının altında amorf ve kırılgan yapıda olan polimerler bu sıcaklığı aştıklarında kristalin yapıya geçme eğilimi gösterirler. PLA için camsı geçiş sıcaklığı 60°C ve PCL için -60°C olduğu literatürden bilinmektedir. Ayrı ayrı CuMOF ve ZIF-8 eklendiğinde hem PLA hem PCL 'nin erime sıcaklıkları artış göstermiştir. Üç farklı nişastanın PLA erime sıcaklığına etkisi incelendiğinde hepsinin çok yakın sonuç verdiği tespit edilmiştir. 30/70 PLA/PCL karışımın saf PLA 'nın erime sıcaklığına göre 1.5°C azalış göstermiş, 50/50 karışımında fark olmadığı ve 70/30 karışımdan 1°C lik bir artış olduğu belirlenmiştir.

Filmlere SEM analizi yapılarak yüzey morfolojileri incelenmiştir. Çeşitli büyütme oranlarında (x2000, x20000 ve x100000) çalışılarak elde edilen filmlerin görüntüleri çekilmiştir. PLA için düz ve pürüzsüz yüzey SEM görüntüleri elde edilmiştir. Saf PCL için fibril yapılardan oluşan bir görüntü meydana çıkmıştır. Hidrofobik polimerler ile hidrofilik nişastanın karışmasının zorluğu bilinmektedir. SEM analizleri sonucunda, polimer matrislere nişasta eklenmesi halince oluşan küresel boşluklar bu bilgiyi doğrulamaktadır. Daha sonra CuMOF eklenerek hazırlanan kompozitlerde incelemeler yapılmış ve CuMOF kristallerinin dağılımı belirlenmiştir. Ayrıca, endüstride kullanılan bir ürün olan Materbi içinde analiz yapılmış ve homojen dağılım gösteren bir görüntü elde edilmiştir. Son olarak kompozit filmler elde etmek için bu çalışmada kullanılan CuMOF kristallerinin SEM analizi yapılmıştır. Pirimidal görüntürüsü net bir şekilde tespit edilmiştir.

Son olarak, biyobozunur polimer filmlere antibakteriyel test uygulanmıştır. Bu test gıda ambalaj sektöründe önem bir yere sahiptir. Gıda ile temas eden ambalajın çok tehlikeli sonuçları olabilmektedir. 24 saat süren testin sonuçlarına göre, saf PLA ve saf PCL filmine göre %0.5 oranında eklenen CuMOF ve ZIF-8 bakteri oluşumunu engellemiştir. Fakat CuMOF, ZIF-8 'e göre daha iyi sonuç vermiş olduğu gözlenmiştir.

Biyobozunur nanokompozit polimerler ile her geçen gün daha fazla araştırma yapılmaktadır. Polilaktik asit ve polikaprolakton polimerleri gıda ambalajları için en elverişli polimerlerden olduğu kanıtlanmıştır. Antibakteriyellik ve dayanım gücü yüksek ambalajlar sektörde şuan kullanılan malzemelere alternatif oluşturabileceği düşünülmektedir. Ambalaj üretiminde yüksek tonajların kullanılmasından dolayı, bu çalışmada çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan filmler daha sonra farklı üretim yöntemleriyle denenip filmlerin geliştirilmesi düşünülebilir.

Kaynakça

[1] C. H. Pagno, Y. B. de Farias, T. M. H. Costa, A. de O. Rios, and S. H. Flôres, "Synthesis of biodegradable films with antioxidant properties based on cassava starch containing bixin nanocapsules," J. Food Sci. Technol., vol. 53, no. 8, pp. 3197–3205, 2016.

[2] D. S. Rosa, D. R. Lopes, and M. R. Calil, "The influence of the structure of starch on the mechanical, morphological and thermal properties of poly (ε-caprolactone) in starch blends," J. Mater. Sci., vol. 42, no. 7, pp. 2323–2328, 2007.

[3] M. P. Guarás, V. A. Alvarez, and L. N. Ludueña, "Processing and characterization of thermoplastic starch/polycaprolactone/compatibilizer ternary blends for packaging applications," J. Polym. Res., vol. 22, no. 9, pp. 1–12, 2015.

[4] Y. Y. Then, N. A. Ibrahim, and M. Z. W. Yunus, "Enhancement of Tensile Strength and Flexibility of Polycaprolactone/Tapioca Starch Blends by Octadecylamine Modified Clay," J. Polym. Environ., vol. 19, no. 2, pp. 535–539, 2011.

[5] F. M. Hossain et al., "Antimicrobial nanocomposite films made of poly(lactic acid)–cellulose nanocrystals (PLA–CNC) in food applications—part B: effect of oregano essential oil release on the inactivation of Listeria monocytogenes in mixed vegetables," Cellulose, vol. 21, no. 6, pp. 4271–4285, 2014.

[6] D. Wawro and J. Kazimierczak, "Forming Conditions and Mechanical Properties of Potato Starch Films," Fibres Text., vol. 16, no. 6, pp. 106–112, 2008.

[7] M. Kaseem, K. Hamad, and F. Deri, "Thermoplastic starch blends: A review of recent works," Polym. Sci. Ser. A, vol. 54, no. 2, pp. 165–176, 2012.

[8] E. Schwach, J. L. Six, and L. Avérous, "Biodegradable blends based on starch and poly(lactic acid): Comparison of different strategies and estimate of compatibilization," J. Polym. Environ., vol. 16, no. 4, pp. 286–297, 2008.

[9] K. Marsh and B. Bugusu, "Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary," J. Food Sci., vol. 72, no. 3, 2007.

[10] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, and M. D. Rosa, "Biodegradable polymers for food packaging: a review," Trends Food Sci. Technol., vol. 19, no. 12, pp. 634–643, 2008.

[11] P. L. Meena et al., "Packaging material and need of biodegradable polymers: A review," vol. 3, no. 7, pp. 886–896, 2017.

[12] V. European Federation of Food Science and Technology., P. International Union of Food Science and Technology., S. Romani, and M. D. Rosa, Trends in food science & technology., vol. 19, no. 12. Elsevier Science.

[13] B. Hazer, "Biyobozunur Plastik Ambalaj Malzemeleri, 'Çerçeve Çalışması,'" pp. 3–4, 2011.

[14] J. J. Koh, X. Zhang, and C. He, "Fully biodegradable Poly(lactic acid)/Starch blends: A review of toughening strategies," Int. J. Biol. Macromol., vol. 109, pp. 99–113, 2018.

[15] I. Hejazi, H. A. Khonakdar, J. Seyfi, S. Yavarpanah, and S. M. Davachi, "Evaluating the effect of hydroxyapatite nanoparticles on morphology, thermal stability and dynamic mechanical properties of multicomponent blend systems based on polylactic acid/Starch/Polycaprolactone," J. Vinyl Addit. Technol., vol. 25, no. S1, pp. E83–E90, 2018.

[16] M. F. Lieger, M. K. Antorová, A. P. Rell, T. Ř. Ezanka, and J. V Otruba, "Biodegradable Plastics from Renewable Sources," vol. 48, no. 1, pp. 27–44, 2005.

[17] P. A. Pawar and A. H. Purwar, "Bioderadable Polymers in Food Packaging," Am. J. Eng. Res., vol. 02, no. 05, pp. 151–164, 2013.

[18] A. B. Hazar Yoruç and V. Uğraşkan, "Green Polymers and Applications," Afyon Kocatepe Univ. J. Sci. Eng., vol. 17, no. 1, pp. 318–337, 2017.

[19] K. Fen, B. Dergisi, and A. P. Source, "Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi The Black Sea Journal of Sciences," vol. 7, no. 1, pp. 117–125, 2017.

[20] D. V. Rosato, D. V. Rosato, and M. V. Rosato, Plastic Product Material and Process Selection Handbook, no. September. 2004.

[21] "PLA formül," http://tr.dxcutlery-ar.com/info/polylactic-acid-pl., 2018.

[22]B. Beşergil, http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blogpage_88.html.

[23] D. Garlotta, "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)," vol. 9, no. 2, 2002.

[24] K. Van de Velde and P. Kiekens, "Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications," Polym. Test., pp. 433–442, 2001.

[25] V. Guarino, G. Gentile, L. Sorrentino, and L. Ambrosio, Polycaprolactone: Synthesis, Properties, and Applications. 2017.

[26] B. Youssef, A. Agoulon, A. Mahieu, C. Terrié, and N. Leblanc, "Thermoplastic starch and poly(ε-caprolactone) blends: morphology and mechanical properties as a function of relative humidity," J. Polym. Res., vol. 20, no. 9, 2013.

[27] D. M. Beckles and M. Thitisaksakul, "Use of Biotechnology to Engineer Starch in Cereals," Encycl. Biotechnol. Agric. Food, no. October 2014, pp. 1–8, 2016.

[28] E. Endüstriyel and U. Yeri, "G İ R İŞ 1.1. Enzimlerin Endüstriyel Uygulamadaki Yeri," Adnan Menderes Üniversitesi, 2004.

[29] A. Salam, L. Lucia, and H. Jameel, "Starch Derivatives that Contribute Significantly to the Bonding and Antibacterial Character of Recycled Fibers," ACS Omega, vol. 3, no. 5, pp. 5260–5265, 2018.

[30] Z. W. Abdullah and Y. Dong, "Recent advances and perspectives on starch nanocomposites for packaging applications," J. Mater. Sci., vol. 53, no. 22, pp. 15319–15339, 2018.

[31] Z. G. Gu and J. Zhang, "Epitaxial growth and applications of oriented metal–organic framework thin films," Coord. Chem. Rev., vol. 378, pp. 513–532, 2019.

[32] D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, and O. M. Yaghi, “Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0,” Tetrahedron, vol. 64, no. 36, pp. 8553–8557, 2008.

[33] S. Loera-Serna et al., “Electrochemical behavior of [Cu 3(BTC) 2] metal-organic framework: The effect of the method of synthesis,” J. Alloys Compd., vol. 540, pp. 113–120, 2012.

[34] X. Dai, X. Li, and X. Wang, “Morphology controlled porous poly(lactic acid)/zeolitic imidazolate framework-8 fibrous membranes with superior PM2.5 capture capacity,” Chem. Eng. J., vol. 338, no. November 2017, pp. 82–91, 2018.

[35] C. Atom, S. Area, S. S. Area, P. S. Distribution, R. B. Watson, and U. S. Ozkan, “Learn more about BET Method Natural Gas Conversion VI Fischer-Tropsch Synthesis , Catalyst and Catalysis 2 . Why is the Bet Method also Limited in Case of Microporous,” 2006.

[36] C. R. Brundle and and S. W. Charles k Evans, Jr., “Materials Characterization,” ENCYCLOPEDIA OF MLATERIALS CHARACTERIZATION. 1992.

[37] K. Yuniarto, Y. A. Purwanto, S. Purwanto, B. A. Welt, H. K. Purwadaria, and T. C. Sunarti, “Infrared and Raman studies on polylactide acid and polyethylene glycol-400 blend,” AIP Conf. Proc., vol. 1725, no. April, 2016.

[38] V. H. Orozco, W. Brostow, W. Chonkaew, and B. L. López, “Preparation and characterization of poly(Lactic Acid)- G-maleic anhydride + starch blends,” Macromol. Symp., vol. 277, no. 1, pp. 69–80, 2009.

[39] J. J. Beh, J. K. Lim, E. P. Ng, and B. S. Ooi, “Synthesis and size control of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8): From the perspective of reaction kinetics and thermodynamics of nucleation,” Mater. Chem. Phys., vol. 216, no. September, pp. 393–401, 2018.

[40] N. A. H. Md Nordin et al., “ Facile modification of ZIF-8 mixed matrix membrane for CO 2 /CH 4 separation: synthesis and preparation ,” RSC Adv., vol. 5, no. 54, pp. 43110–43120, 2015.

[41] N. M. Mahmoodi and J. Abdi, “Nanoporous metal-organic framework (MOF-199): Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of Basic Blue 41,” Microchem. J., vol. 144, no. October 2018, pp. 436–442, 2019.

[42] S. Nigar and S. Deniz, “Preparation and Properties of PU / MOF-199 Nanocomposite Coated Polyester Fabric.”

[43] M. Shoja, K. Shameli, M. B. Ahmad, and Z. Zakaria, “Preparation and characterization of poly (ε- caprolactone)/Tio<inf>2</inf> micro-composites,” Dig. J. Nanomater. Biostructures, vol. 10, no. 2, pp. 471–477, 2015.

[44] J. E. Oliveira, L. H. C. Mattoso, W. J. Orts, and E. S. Medeiros, “Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: A comparative study,” Adv. Mater. Sci. Eng., vol. 2013, no. December 2015, 2013.

[45] A. de Campos et al., “TPS/PCL Composite Reinforced with Treated Sisal Fibers: Property, Biodegradation and Water-Absorption,” J. Polym. Environ., vol. 21, no. 1, pp. 1–7, 2013.

[46] H. Y. Mi, X. Jing, J. Peng, M. R. Salick, X. F. Peng, and L. S. Turng, "Poly(ε-caprolactone) (PCL)/cellulose nano-crystal (CNC) nanocomposites and foams," Cellulose, vol. 21, no. 4, pp. 2727–2741, 2014.

[47] T. J. Gutiérrez and V. A. Alvarez, "Films Made by Blending Poly(ε-Caprolactone) with Starch and Flour from Sagu Rhizome Grown at the Venezuelan Amazons," J. Polym. Environ., vol. 25, no. 3, pp. 701–716, 2017.

[48] P. Bergo, P. J. A. Sobral, and J. M. Prison, "Effect of glycerol on physical properties of cassava starch films," J. Food Process. Preserv., vol. 34, no. SUPPL. 2, pp. 401–410, 2010.

[49] T. Pirot, "Polymer characterization (II)," no. July, pp. 397–403, 2016.

[50] A. Kathuria, M. G. Abiad, and R. Auras, "Toughening of poly(l-lactic acid) with Cu3BTC2 metal organic framework crystals," Polymer (Guildf)., vol. 54, no. 26, pp. 6979–6986, 2013.

[51] S. D. M.Jamshidian, E.A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, "Poly-Lactic Acid: Production, Application, Nanocomposites, and Release Studies," Compr. Rev. Food Sci. Food Saf., vol. 9, no. 5, pp. 552–571, 2010.

[52] C. C. Eng et al., "Enhancement of Mechanical and Thermal Properties of Polylactic Acid/Polycaprolactone Blends by Hydrophilic Nanoclay," Indian J. Mater. Sci., vol. 2013, no. August 2014, pp. 1–11, 2013.

[53] B. S. Bouakaz, A. Habi, Y. Grohens, and I. Pillin, "Organomontmorillonite/graphene-PLA/PCL nanofilled blends: New strategy to enhance the functional properties of PLA/PCL blend," Appl. Clay Sci., vol. 139, no. April, pp. 81–91, 2017.

[54] V. B. Carmona, A. C. Corrêa, J. M. Marconcini, and L. H. C. Mattoso, "Properties of a Biodegradable Ternary Blend of Thermoplastic Starch (TPS), Poly(ε-Caprolactone) (PCL) and Poly(Lactic Acid) (PLA)," J. Polym. Environ., vol. 23, no. 1, pp. 83–89, 2015.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgisi: selinarican93@gmail.com

Konferans Bildirileri

1. 4. MAS ULUSLARARASI AVRUPA FEN-MATEMATİK-MÜHENDİSLİK ve SAĞLIK BİLİMLERİ KONGRESİ, Antalya 2019 – Metal Organik Kafes İçeren Biyobozunur Polimer Nanokompozit Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu