T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİLAKTİK ASİT VE POLİKAPROLAKTON ESASLI BİYOBOZUNUR ESNEK AMBALAJ FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI

Nudem KAHRAMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Dr. Öğr. Üye. Sennur DENİZ

Haziran, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİLAKTİK ASİT VE POLİKAPROLAKTON ESASLI BİYOBOZUNUR ESNEK AMBALAJ FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI

Nudem KAHRAMAN tarafından hazırlanan tez çalışması 30.06.2022 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. Üye. Sennur DENİZ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

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

Doç. Dr. Halit Eren FİGEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

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

Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Polilaktik Asit ve Polikaprolakton Esaslı Biyobozunur Esnek Ambalaj Filmlerinin Hazırlanması" 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.

Nudem KAHRAMAN

İmza

Ailem'e

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenim dönemim boyunca, bilgi ve tecrübesini aktararak bana yol gösteren tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmamı makale ile taçlandırma şansı bulduğum ve birlikte çalışmaktan keyif aldığım, yakın ilgisi ve desteği için saygıdeğer danışmanım Doktor Öğretim Üyesi Sennur DENİZ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam için ürettiğim tüm numunelerin testlerinin yapılması konusunda bana destekte bulunan Elif Plastik Ambalaj San. Tic. A.Ş. AR-GE ekibinden ve aynı zamanda okulumuz doktora öğrencileri olan Öznur YOLAÇAN, Ayşe Tuğçe ÇOKKUVVETLİ ve Ceren ALPASLAN GÜLER'e, yakın desteği için okulumuz yüksek lisans öğrencisi Çağla KIVRAK ve Nagehan ŞAŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Enerjisi, neşesi ve çalışma azmi ile bana her zaman örnek olan, yüksek lisans yapmam konusunda bana yol gösteren ve büyük destek veren canım dostum ve meslektaşım Kimya Yüksek Mühendisi Berna TOPRAK'a çok teşekkür ederim.

Kimya Mühendisi olmam konusunda bana yol gösteren canım babam Abdullah DENİZ'e, emeğini hiç eksik etmeyen canım annem Hatice GÜRSOY'a ve canım kardeşlerime tüm öğrenim hayatım boyunca verdikleri maddi ve manevi destek için sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans dönemimde başardığım ve tökezlediğim her konuda bana sonsuz destekte bulunan ve yanımda olduğu için kendimi çok şanslı hissettiğim sevgili eşim ve aynı zamanda meslektaşım Kimya Yüksek Mühendisi Özgür KAHRAMAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Nudem KAHRAMAN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ x
TABLO LİSTESİ xiii
ÖZET xiv
ABSTRACT xvi
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.1.1 PLA-PCL Karışımları ile Yapılan Çalışmalar 2
1.1.2 α-Tofokerol Katkısının Film Yapısına Etkisi 8
1.1.3 Natamisin Katkısının Film Yapısına Etkisi 13
1.1.4 Nanoselüloz Katkısının Film Yapısına Etkisi 15
1.2 Tezin Amacı 18
1.3 Hipotez 18
2 GIDA AMBALAJ UYGULAMALARI 20
2.1 Aktif Ambalaj (AP) 23
2.2 Akıllı Ambalaj (IP) 25
2.3 Polimerik Ambalaj Malzemelerinin İmalatı 27
3 AMBALAJ SEKTÖRÜNDE KULLANILAN POLİMERLER 31
3.1 Ambalaj Uygulamaları için Kullanılan Biyo Esaslı Polimerler 36
4 BİYOBOZUNUR POLİMERLER 42
4.1 Biyobozunur Polimer Karışımları 50
4.2 Polilaktik asit (PLA) 52
4.2.1 PLA Yapısı ve Özellikleri 54
4.2.2 PLA Sentezi 58
4.2.3 PLA'nın Ayrışması ve Bozunması 69
4.2.4 PLA Film Üretim Yöntemleri 76
4.2.5 PLA Kullanım Alanları 80
4.3 Poli (ε-kaprolakton) (PCL) 85
4.3.1 PCL Yapısı ve Özellikleri 85
4.3.2 ε-(Kaprolakton) ile PCL Eldesi 87
4.3.3 PCL'nin Bozunması 88

4.3.4 Poli (ε-kaprolakton) Karışımları 90
4.3.5 Poli (ε-kaprolakton) Kullanım Alanları 91
5 MATERYAL VE YÖNTEM **94**
5.1 Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri 94
5.2 Kullanılan Cihazlar 97
5.3 Deneysel Yöntem 98
5.3.1 PLA/PCL Film Döküm Çözeltilerinin Hazırlanması 98
5.3.2 PLA/PCL Filmlerinin Hazırlanması 99
5.3.3 PLA/PCL Filmlerinin Karakterizasyonu 99
6 BULGULAR VE TARTIŞMA **101**
6.1 Mekanik Test Sonuçları 101
6.2 Oksijen Geçirgenlik Test Sonuçları 112
6.3 DSC Analiz Sonuçları.....114
6.4 FTIR Analiz Sonuçları 117
7 SONUÇ VE ÖNERİLER **119**
KAYNAKÇA **122**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **141**

SİMGE LİSTESİ

M_w	Ağırlık ortalama molekül ağırlığı
R	Alkil ve aril grubu
>	Büyüktür
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
°C	Derece
H_2O	Dihidrojen oksit
ε	Epsilon
$\Delta H°_m$	Erime noktasındaki entalpi değeri
T_m	Erime sıcaklığı
P	Fosfat
σ	Gerilme direnci
H	Hidrojen
OH^-	Hidroksit iyonu
Sn	Kalay
C	Karbon
CO_2	Karbon dioksit
ΔH°c	Kristalleşme noktasındaki entalpi değeri
T_c	Kristalleşme sıcaklığı
<	Küçüktür
O	Oksijen
Oct	Oktoat
M_n	Sayı ortalama molekül ağırlığı
S^{2-}	Sülfür anyonu
η	Viskozite
~	Yaklaşık
ρ	Yoğunluk
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AMP	Antimikrobiyal paketleme
AOP	Antioksidan paketleme
ATBC	Asetil tribütil sitrat
CDG	Karbondioksit üretici
CDS	Karbondioksit süpürücü
cm^2	Santimetrekare
CRP	Kontrollü salımlı ambalaj
dk.	Dakika
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
E-modülü	Elastisite modülü
ES	Etilen süpürücü
FDA	Gıda ve İlaç İdaresi
FTIR	Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi
g	Gram
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
J	Joule
LA	Laktik asit
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
m	Metre
MCC	Mikrokristalin selüloz
MMT	Nanokil-Montmorillonit
MPa	Megapaskal
MR	Nem düzenleyici
MSU-X	Mezo gözenekli silika
OS	Oksijen süpürücü
OTR	Oksijen iletim hızı
Pa	Pascal
PAAG-12	Poli (α-dodesil γ-glutamat)
PBAT	Poli(bütilen adipat-co-tereftalat)
PBS	Poli(bütilen süksinat)
PCL	Poli(kaprolakton)
PDI	1,4-fenilen diizosiyanat
PDLA	Poli(D-laktid)
PDLLA	Poli(D, L-laktid)
PET	Polietilen tereftalat
PGA	Poli(glikolik asit)
pH	Hidrojen gücü
PHA	Poli(hidroksialkonat)
PHB	Poli(hidroksibutirat)
PHBV	Poli(3-hidroksibutirat-co-3-hidroksivalerat)
PLA	Poli(laktik) asit
PLGA	Poli(laktid-ko-glikolid)
PLLA	Poli(L-laktid)

POSS	Polihedral oligomerik silseskioksan
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVA	Poli(vinil alkol)
PVAc	Poli(vinil asetat)
PVC	Poli(vinil klorür)
ROP	Halka açılma polimerizasyonu
s	Saniye
sa.	Saat
TBC	Tribütil sitrat
TEC	Asetil trietil sitrat
TGA	Termogravimetrik analiz
THF	Tetrahidrofuran
TPS	Termoplastik nişasta
UV	Ultraviyole
vb.	ve benzeri
vd.	ve diğerleri
wt	Ağırlıkça
WVTR	Su buharı iletim hızı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Tokoferol'lerin kimyasal yapısı: a) α-tokoferol, b) β- tokoferol, c) γ-tokoferol, d) δ- tokoferol [40] 9

Şekil 1.2 Natamisin kimyasal yapısı [67] 14

Şekil 2.1 Geleneksel ambalaj malzemesinin temsili oksijen iletim oranları (OTR)[86] ..... ……21

Şekil 2.2 Geleneksel ambalaj malzemelerinin temsili CO_2 iletim oranları (CTR) [86] 21

Şekil 2.3 Geleneksel ambalaj malzemelerinin temsili su buharı iletim oranları (WVTR) [86] 22

Şekil 3.1 Ambalaj uygulamalarında yaygın kullanılan polimerler [86]……..33

Şekil 4.1 Biyobozunur polimerlerin yaşam döngüsü [141]. 42

Şekil 4.2 Okyanus yüzeyinde biriken atıkların görüntüsü [142]. 43

Şekil 4.3 Plastik bir şişenin zamanla parçalanarak mikro plastiğe dönüşümü [116]. 44

Şekil 4.4 Deniz altından toplanan mikro plastik liflerin mikroskopik görüntüsü [144]. 45

Şekil 4.5 Bozunabilir polimerler için bozunma modları: Yüzey erozyonu (a). Yığın bozunma (b). Otokataliz ile yığın degradasyon (c)[146]. 46

Şekil 4.6 Biyobozunur polimerlerin menşei ve üretim yöntemine göre şematik gösterimi..... 48

Şekil 4.7 Mısır ve şeker pancarı ile başlayan PLA yaşam döngüsü [164]..... 52

Şekil 4.8 Çeşitli polimerlerin üretimi için sera gazı emisyonları (kg/ton) [166] 54

Şekil 4.9 PLA'nın molekül yapısı [167] 54

Şekil 4.10 PLA'nın camsı geçiş ve erime sıcaklıklarının diğer termoplastiklerle karşılaştırılması [171]..... 56

Şekil 4.11 Laktik asit izomerleri [167]..... 58

Şekil 4.12 Laktid'in kimyasal yapısı [175] 58

Şekil 4.13 PLA'nın L- ve D-laktik asitlerden sentezi [171]..... 59

Şekil 4.14 Laktid izomerleri (D,D-laktid, L,L-laktid, D,L-laktid) [176]..... 60

Şekil 4.15 Halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile PLA sentez reaksiyonu [177]. 60

Şekil 4.16 Laktid ön polimerinden PLA üretim şeması [175]. 61

Şekil 4.17 Laktid'in ROH ve $Sn(Oct)_2$ ile halka açılması polimerizasyonu [176]. 62

Şekil 4.18 Aquirre ve ark. uyarladığı yüksek molekül ağırlıklı PLA üretmek için NatureWorks LLC ticari işlemi [197]. 66

Şekil 4.19 PLA'nın bozunma reaksiyon mekanizması [166] 71

Şekil 4.20 PLA'nın otokatalitik hidroliz reaksiyonu [166] 71

Şekil 4.21 Hacimli PLA malzemelerinin hidrolitik bozunma mekanizmaları [201] 72

Şekil 4.22 Hidrolitik bozunma sırasında PLLA kristal kalıntılarının Mn değişimi (a) pH 7,4 ve farklı sıcaklıklarda, b) 37 °C ve farklı pH'larda) [201] 73

Şekil 4.23 Fosfat tamponlu bir çözeltide hidrolitik bozunma sırasında farklı başlangıç kristallik (X_c) değerlerine sahip PLLA filmlerinin M_n değişimi [204] 74

Şekil 4.24 Sn-katalizli PLA termal bozunma mekanizmaları [207]. 75

Şekil 4.25 Enzimatik bozunma ve mikrobiyal metabolizma [199]. 76

Şekil 4.26 Farklı üretilmiş PLA filmlerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması [211]. 78

Şekil 4.27 PLA'dan üretilen malzemeler (a) Enjeksiyon üflemeli kalıplanmış şişeler. (b) Filmler. (c) Ekstrüzyonla ısıyla şekillendirilmiş kaplar. (d) Fiber dolgu ürünleri. (e) Halı ve kaplamalar [166]..... 80

Şekil 4.28 PLA'nın dünya çapındaki üretim kapasitelerinin gelişimi (2011–2020) [164] 81

Şekil 4.29 PLLA vidaları, çubukları ve mini plakalar [215]. 82

Şekil 4.30 PLA köpük et kapları 83

Şekil 4.31 PLA'nın gıda ambalaj uygulamalarına örnekler (a) Ahlastrom şirketi, (b) InnoWare Plastics şirketi, (c) Carrefour Belçika 84

Şekil 4.32 PLA'nın gıda ambalaj uygulamalarına örnekler (a) Frito-Lay şirketi (b) Naturally Iowa şirketi 84

Şekil 4.33 PCL yapısı [145] 86

Şekil 4.34 Biyomalzeme ve Doku Mühendisliği alanında PCL'nin kullanıldığı yayın sayısı (1988-2010)[146] 87

Şekil 4.35 PCL'nin halka açılması (ROP) polimerizasyonu [145] 88

Şekil 4.36 Zaman içinde 40 °C, 50 °C ve 60 °C kompostlamada PCL bozunma yüzdesindeki değişimler [230] 89

Şekil 4.37 PCL'nin hidroliz ara maddeleri 6-hidroksil aproik asit ve asetil koenzim A yoluyla bozunması ve daha sonra sitrik asit döngüsü yoluyla atılması [146] 90

Şekil 4.38 PCL ile 3D basımla elde edilen medikal malzemeler 92

Şekil 4.39 PCL'nin medikal uygulamaları 92

Şekil 4.40 PCL'den elde edilen malzemeler: Nanoküreler (a, b). Nanofiber (c, d). Köpükler (e, f). Örme tekstiller (g, h, i) [146]. 93

Şekil 5.1 Deneysel çalışmada kullanılan biyopolimerler ve kimyasal maddeler…..……..….94

Şekil 5.2 PLA/PCL film çözeltilerinin hazırlanması 98

Şekil 5.3 Biyobozunur polimer filmlerin hazırlanması 99

Şekil 6.1 PLA/PCL65 filmlerinin mekanik özellikleri a)Çekme mukavemeti (N), b) Elastisite modülü (MPa), c) Kopmada uzama (%)……...103

Şekil 6.2 PLA/PCL68 filmlerinin mekanik özellikleri a)Çekme mukavemeti (N), b) Elastisite modülü (MPa), c) Kopmada uzama (%) 105

Şekil 6.3 α-Tokoferol ilaveli ve ilavesiz 20PLA/80PCL68 filmlerinin esnekliklerinin karşılaştırılması 108

Şekil 6.4 Ağırlıkça %1,5 oranında α-tokoferol, natamisin ve nanoselüloz ile hazırlanan 20PLA/80PCL68 filmlerinin mekanik özellikleri..... 111

Şekil 6.5 20PLA/80PCL68 filmine eklenen katkı maddelerinin oksijen geçirgenliğine etkisi 113

Şekil 6.6 Natamisin, nanoselüloz ve α-tokoferol ilaveli 20PLA/80PCL68 filmlerinin Tg ve Tm değerleri 115

Şekil 6.7 Natamisin ile hazırlanan 20PLA/80PCL68-N filmlerin DSC analizi .. 116

Şekil 6.8 Nanoselüloz ile hazırlanan 20PLA/80PCL68-NS filmlerin DSC analizi 116

Şekil 6.9 Ağırlıkça %1,5 Natamisin, nanoselüloz ve α-tokoferol ile hazırlanan 20PLA/80PCL68 filmlerinin FTIR spektrumları..... 118

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 PLA/PCL karışımlarının farklı katkı malzemeleri ile yapılan çalışmaları ……7

Tablo 2.1 Gıda ambalajının gelişim süreci [85]……..……22

Tablo 3.1 Polimerlerin ambalaj uygulamaları [114]…… ……32

Tablo 3.2 Çeşitli ambalaj malzemelerinin biyolojik bozunma süreleri [125]….. 37

Tablo 3.3 Mikroorganizma tarafından üretilen biyo-esaslı plastiklerin mekanik özellikleri [126]…..... 37

Tablo 3.4 Biyo-esaslı polimerlerden bazılarının mekanik ve termal özellikleri [127] 38

Tablo 4.1 Bazı biyobozunur polimer uygulamaları [148]……..47

Tablo 4.2 Biyobozunur polimerlerin ticari isimleri [150]……..……49

Tablo 4.3 PLA kopolimerlerinin birincil geçiş sıcaklıkları [172]……...57

Tablo 4.4 Farklı molekül ağırlıklarına sahip PLLA örneklerinin mekanik özellikleri [174]…… ……57

Tablo 4.5 Literatürde L-laktid'in halka açılması polimerizasyonu ile PLA sentezi çalışmaları (1994-2017)…… ……65

Tablo 4.6 NatureWorks PLA'nın özellikleri……..……79

Tablo 4.7 PCL özellikleri……86

Tablo 5.1 PLA'nın (NatureWorks, Ingeo 4043D) özellikleri……..…..……..95

Tablo 5.2 Perstorp CAPA® 6500, CAPA® 6800 (PCL) özellikleri…….……96

Tablo 5.3 α-Tokoferol'ün özellikleri…….……97

Tablo 6.1 PLA/PCL65 filmlerinin mekanik özellikleri……..…102

Tablo 6.2 PLA/PCL68 filmlerinin mekanik özellikleri……...104

Tablo 6.3 α-Tokoferol ilaveli PLA/PCL65 ve PLA/PCL68 karışım filmlerinin mekanik özellikleri……..106

Tablo 6.4 20PLA/80PCL68 polimer karışımına farklı oranlarda α-tokoferol'ün eklenmesiyle oluşan filmin mekanik özellikleri……..…107

Tablo 6.5 30PLA/70PCL68 karışımına farklı oranlarda α-tokoferol'ün eklenmesiyle oluşan filmlerin mekanik özellikleri……..108

Tablo 6.6 Ağırlıkça farklı oranlarda tokoferol, natamisin ve nanoselüloz eklenen 20PLA/80PCL68 filmlerinin mekanik özellikleri……....110

Tablo 6.7 Natamisin, nanoselüloz ve α-tokoferol ilaveleri ile hazırlanmış olan 20PLA/80PCL68 filmlerinin oksijen geçirgenlik değerleri……112

Tablo 6.8 Farklı oranlarda α-tokoferol, natamisin, nanaoselüloz ilaveli hazırlanan 20PLA/80PCL68 filmlerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve erime sıcaklığı (Tm) değerleri……..……114

ÖZET

Polilaktik Asit ve Polikaprolakton Esaslı Biyobozunur Esnek Ambalaj Filmlerinin Hazırlanması

Nudem KAHRAMAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Sennur DENİZ

Petrol türevli polimerler, üstün özellikli ambalaj filmlerinin üretiminde kullanımları vazgeçilemeyen hammaddelerdir. Bu polimerler ile üretilen ambalajların insan hayatını kolaylaştırması nedeniyle de yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat yaygın kullanım ve hızlı tüketim sonucunda petrol türevli bu polimerler büyük ölçüde atık oluşturarak çevre kirliliğine yol açmaktadır. Çevre dostu, doğada parçalanabilen ve özellikle yenilebilir kaynaklardan üretilebilen biyopolimerlerin kullanımı, çevreye verilen zararı önleyebileceği gibi sürdürülebilirliği de sağlamak adına büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla, biyopolimerlerin sentezi ile petrol esaslı polimerlerden elde edilen ambalajların özelliklerine sahip ambalajların üretimine yönelik büyük ölçüde bilimsel çalışmalar yapılmaktadır.

Polilaktik asit (PLA), mısır nişastası gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilen yarı kristalin yapıda termoplastik biyobozunur bir polimerdir. PLA, yüksek çekme mukavemeti ve elastisite modül değerleri nedeniyle farklı alanlarda çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Bununla birlikte, PLA'nın sert ve kırılgan özelliği bazı uygulamalarda kullanımını sınırlamaktadır. Bu

sınırlı kullanım, PLA'yı farklı kompozisyonlarda kullanarak yeni özellikler kazandırma ihtiyacını da beraberinde getirmektedir.

Bu tez çalışmasında, PLA'nın, istenen özelliklerde esnek ambalaj hazırlamada kullanılabilmesi için Polikaprolakton (PCL) gibi yüksek esneklik, düşük erime noktası ve diğer polimerlerle iyi uyumluluk gösteren bir polimer ile harmanlanması ve aynı zamanda filme esneklik katabilecek bunun yanında da mukavemeti azaltmayacak farklı katkı maddelerinin (α-tokoferol, natamisin, nanoselüloz) eklenerek mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla PLA/PCL karışım filmleri, her bileşenin farklı kütle oranı kullanılarak hazırlanmıştır ve karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre; 20PLA/80PCL68-T2 filmi farklı bileşim ve ilavelerle hazırlanan filmlere göre en iyi ambalaj özelliğine sahip film olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polilaktik asit (PLA), Polikaprolakton (PCL), α-tokoferol, natamisin, nanoselüloz.

ABSTRACT

Preparation of Polylactic Acid and Polycaprolactone Based Biodegradable Flexible Packaging Films

Nudem KAHRAMAN

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Dr. Sennur DENİZ

Petroleum-based polymers are indispensable raw materials for the production of packaging films with superior properties. Packages produced in this way make human life easier and are therefore widely used. However, as a result of widespread use and rapid consumption, these petroleum-based polymers cause environmental pollution by creating waste to a large extent. The use of environmentally friendly, biodegradable biopolymers, which can be produced especially from renewable resources, is of great importance in terms of ensuring sustainability as well as preventing damage to the environment. For this purpose, scientific studies have been carried out on the synthesis of biopolymers and the production of packages with the characteristics of packages obtained from petroleum-based polymers.

Polylactic acid (PLA) is a semi-crystalline thermoplastic biodegradable polymer that can be obtained from renewable resources such as corn starch. PLA is used in a wide variety of applications in different fields due to its high tensile strength and elasticity modulus values. However, the rigid and brittle structure of PLA

limits its use in some applications. This limited use brings with it the need to gain new properties by using PLA in different compositions.

In this thesis, In order to be used in the preparation of flexible packaging with the desired properties, PLA is blended with a polymer wihch has high flexibility, low melting point and good compatibility with other polymers, such as Polycaprolactone (PCL). At the same time, different additives (α-tocopherol, natamycin, nanocellulose) that can add flexibility to the film and not reduce the strength are investigated was added to improve mechanical properties of the films.

For this purpose, PLA/PCL blend films were prepared using different mass ratios of each component and characterization analyzes were performed. According to the analysis results; The 20PLA/80PCL68-T2 film was determined as the film with the best packaging feature compared to the films prepared with different compositions and additives.

Keywords: Polylactic acid (PLA), Polycaprolactone (PCL), α-tocopherol, natamycin, nanocellulose.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Polipropilen (PP) gibi poliolefinler ve doğrusal düşük yoğunluklu polietilen ve düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE/LDPE) karışımları uzun yıllardır gıda paketleme uygulamalarında esnek ambalaj malzemesi olarak kullanılmaktadır. Fakat biyobozunur özellikte olmamaları ve atık oluşturmaları nedeniyle yeni araştırmalar biyobozunur polimerler üzerinde yoğunlaşmıştır. Biyobozunur polimer olan Polilaktik asit (PLA)'in ısıya dayanıklı ve şeffaf özellikte olmasına rağmen, mekanik olarak kırılgan olması esnek film elde etmek için bir sorun oluşturmaktadır. Örnek olarak, PLA filmi katlandığında kırışır, dokunulduğunda hışırtıya sebep olur, bu nedenle de kullanımı sınırlanır. PLA'nın esneklik özelliğini artırmak amacıyla plastikleştirici malzemeler ve diğer esnek biyobozunur polimerlerle harmanlama gibi yöntemler üzerine çalışılmıştır [1].

PLA'nın maliyetinin, yaygın kullanılan ve rakip olan petrol esaslı polimerlerden daha yüksek olması sebebiyle, PLA'nın farklı polimerler ile harmanlanması maliyetini de düşürerek bu konuyu avantaja çevirir. Günümüzde, maliyeti düşürmek için termoplastik nişasta (TPS) eklenerek PLA/TPS karışımları hazırlama öncelikle tercih edilen yöntemdir ve günümüzde bu konuda büyük ölçüde çalışmalar yapılmaktadır [2]. PLA ve nişasta, ticari olarak temin edilebildiğinden, biyolojik olarak parçalanabilir polimer karışımları için iki ümit verici aday olmasına rağmen, ağırlıkça %40 nişasta konsantrasyonunda, kopmadaki uzama PLA/nişasta filmi için %5'in altında sonuç vererek çok düşük olduğu gösterilmiştir [3]. Bu nedenle PLA/nişasta karışımının esnek film üretmek için sınırlı olduğu düşünülmektedir. Nişastaya ek olarak, PLA'nın özelliklerini iyileştirmek için poliolefinler, vinil polimerler, elastomerler, kauçuklar; polianhidritler, alifatik polyesterler, alifatik-aromatik kopolyesterler

gibi biyolojik olarak parçalanamayan ve parçalanabilen polimerlerde kullanılmıştır [4].

PLA'ya plastikleştiricileri olarak ilk triasetin ve asetil tribütil sitrat (ATBC) kullanılmıştır [5]. PLA için endüstriyel olarak gelişmiş plastikleştiricileri; Daihachi Chemicals, Arakawa Chemicals ve Riken Vitamin firmaları geliştirmiştir, fakat kırılganlık ve kristallenme sorunlarına kesin bir çözüm bulunmamıştır. PLA'dan esnek film elde etmek için PE veya PP gibi şeffaf esnek petrol esaslı hammaddelerden laminasyon kullanılmıştır. Günümüzde, PLA filmi elde etmek için PLA'nın biyobozunur gruptaki diğer polimerlerle (PCL, PHA, PHB vb.) karışımları üzerine mekanik ve termal özelliklerini geliştirmek üzere çalışmaları yapılmaktadır. Bu amaçla kullanılan polimerler içerisinde en çok tercih edilen polimer ise, kopma uzaması %300-800 arası değere sahip olan PCL'dir [6], [7].

Bu tez çalışmasında, biyobozunur esnek ambalaj PLA ve PCL polimerleri ağırlıkça farklı oranlarda birleştirilerek çözelti döküm yöntemiyle ambalaj filmler elde edilmiştir. En uygun PLA/PCL oranında belirlenen karışım filmleri içerisine, filmin mekanik özelliklerini iyileştirmesi amaçlanarak; E vitamini katkısı olarak kullanılan ve antioksidan özellik kazandırdığı bilinen α-tokoferol, antimikrobiyal özelliğe sahip natamisin ve polimerlerin mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla kullanılan nanoselüloz ilaveleri yapılmıştır. Bu amaçla elde edilen biyobozunur karışım filmlerin; mekanik, termal ve oksijen geçirgenlik özellikleri karakterize edilmiştir.

1.1.1 PLA-PCL Karışımları ile Yapılan Çalışmalar

Literatür araştırmalarında genel olarak, PLA/PCL karışımlarından oluşan ürünlerin mekanik, termal, fiziksel ve biyobozunur özelliklerine etkileri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu bağlamda, farklı polimer oranlarıyla oluşturulan polimer karışımlar araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Tablo 1.1).

Literatürde, PCL'nin PLA ile karıştırılmasının, PLA'nın kopmada uzamasını ve dayanıklılığını arttırdığını, gerilme mukavemetini ve sertliğini azalttığını doğrulayan birçok çalışma bulunmaktadır. [8]–[10].

Tsuji ve ark. (1998), PLLA/PCL karışımlarının mekanik ve biyobozunur özelliklerini incelemişlerdir. PLLA ve PCL çok yavaş bir şekilde hidrolize edilmiş ve parçalanmış olmasına rağmen, filmlere ağırlıkça %25 PCL ilave edilmesinin, karışımların hidrolizini önemli ölçüde hızlandırdığını ve bu durumun bozulma oranını arttırdığını gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte, ağırlıkça %75 PCL kullanıldığında hidroliz önemli ölçüde gecikmiştir. Bunun nedeninin, sürekli hidrofobik PCL içindeki dağınık PLLA fazındaki su difüzyonu olduğu kanıtlanmıştır [7].

Sivalingham ve ark (2004), PCL'nin PLA'dan daha iyi bir termal stabiliteye sahip olduğunu ve PLA ilavesinin PCL'nin termal veya enzimatik bozulmasını etkilemediğini göstermiştir [11].

PLA/PCL esaslı kopolimer filmlerin peynir ambalaj malzemesi olarak kullanımının uygunluğu üzerine yapılan bir çalışmada; 25 °C'deki polimerin molekül ağırlığında zamanla bir azalma olduğunu ve üretilen filmin normal peynir depolama sıcaklıklarında (~4°C) kullanılabileceği öngörüsünde bulunmuşlardır [12].

Del Nobile ve ark. (2009), LDPE esaslı sentetik geri dönüştürülebilir sistemlerin performanslarını biyolojik olarak bozunabilen PLA ve PCL ile karşılaştırmışlardır. Özellikle, PLA ve LDPE esaslı sistemler hafif antimikrobiyal aktivite sürdürürken, PCL ile olanlar çok daha düşük işlem sıcaklıkları nedeniyle antimikrobiyal aktivitenin daha az bozulmasına izin verdiği gözlemlenmiştir [13].

PLA/PCL matrisi içerisine mineral ilavesinin filmin oksijen ve su buharı bariyer özelliklerine olan etkisinin incelendiği bir makalede, ilave edilen mineralin PLA damlacık boyutunu azaltarak oksijen ve su buharı bariyer özelliklerini geliştirdiği bildirilmiştir [14].

Bozunma sırasında PLA/PCL elyaflarının mekanik özelliklerinin ölçüldüğü bir çalışmada; PLA/PCL liflerinin gerilme mukavemetindeki azalmanın molekül ağırlığındaki azalma ile orantılı olduğu gözlemlenmiştir [15].

Yuan ve ark. (2013), poli(l-laktid-ko-ε-kaprolakton) PLA/PCL kopolimerini çözelti polimerizasyonuyla L-laktid'in ve ε-(kaprolakton)'un farklı oranlarda eklenmesiyle sentezlemişlerdir. Hazırlanan kopolimer, çözelti yardımıyla film

haline getirilmiştir. Yapılan mekanik ve ısıl testler sonucunda, kopolimer içerisindeki PCL oranın artmasıyla gerilme mukavemeti azalırken kopma uzamasında artış gözlemlenmiştir ve bu kopolimerin gıda ambalaj yapımında kullanılabileceğini söylemişlerdir [16].

PDLLA/PCL için; polimer fazlarının kristalliği ve karışabilirliği, kimyasal yapısı, polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, bozunma ortamının sıcaklığı ve enzimlerin varlığı veya yokluğunun biyotik ve abiyotik bozunmayı etkilediği yapılan araştırmalarla görülmüştür [17].

Wu ve ark. (2014); Poli(ε-kaprolakton), PLA ve farklı oranlarda timol ile antimikrobiyal özellikte aktif ambalaj film hazırlamışlardır. Timol, polimer zincirlerinin moleküller arası kuvvetlerini azaltan, böylece filmlerin esnekliğini ve uzatılabilirliğini arttıran plastikleştirici bir malzeme olduğu için tercih edilmiştir ve oranı arttıkça, filmlerin su buharı bariyer özelliklerinde biraz azalma görülmüştür. PLA/PCL/Timol (70/30/9) karışımı için kopma uzaması %182,48, E-modülü 1056 MPa olarak sonuç vermiştir [18].

Carmona ve ark. (2015), ekstrüzyon ile hazırladıkları PLA/PCL (50/50) karışımı için kopma uzamasında %100 PLA'ya göre küçük bir artış; %100 PCL'ye göre güçlü bir azalma bulmuşlardır [19].

Ferri ve ark. (2016), PLA/PCL karışımlarının mekanik ve termal özelliklerini ambalaj kullanımı için incelemişlerdir ve PCL'nin plastikleştirici etkisi olduğunu savunmuşlardır. PLA-PCL ambalaj filminin yapımının ekstrüder kullanımı ile zor olduğunu, camsı geçiş sıcaklığının farklı oranlardaki karışımlarda çok değişmediğini söylemişlerdir. En iyi mekanik özelliklere sahip PLA/PCL karışımının; %77,5/22,5 oranında olduğu, PCL oranının %22,5'ten büyük olduğu durumlarda gerilme modülünün 3.000 MPa'nın altına indiğini gözlemlemişlerdir [6].

Navarro-Baena ve ark. (2016), 30PLA/70PCL oranında karışım için %400 kopma uzaması; 70PLA/30PCL karışımı için ise %199 kopma uzamasına ulaşmışlardır. Kullanılan polimerlerin molekül ağırlıkları PCL için 80.000 g/mol, PLA için 90.000 g/mol'dür [20].

PLA/PCL filmlerine mekanik özellik kazandırmak amacıyla tribütil sitrat (TBC) ilavelerinin yapıldığı deneysel çalışmalarda, TBC ilavesinin PLA/PCL filminin mekanik özelliğini geliştirdiği bildirilmiştir [21], [22]. TBC ilvesiyle PLA/PCL filminin termal özelliklerini inceleyen başka bir çalışmada ise TBC'nin filmlerin termal stabilitesinde azalmaya sebep olarak Tg'yi düşürdüğü ve PLA'nın kristalleşmesini çok daha fazla arttırdığı gösterilmiştir [5].

Rytlewski ve ark. (2018), PLA/PCL karışımına eklenen keten liflerinin, ekstrüzyon işlemi sırasında lif uzunluklarında bir azalma meydana geldiği ve elastik modülünde ve biyolojik bozunma oranında bir artışa neden olduğunu tespit etmişlerdir [23].

Literatürdeki bir çalışmaya göre; PLA matrisi içinde eşit olarak dağılmış PCL partikülleri PLA'nın kristalleşme hızı katsayısını arttırmış ve PLA bakımından zengin karışımlar için termal stabilite göstermiştir[24].

Rao ve ark. (2019), PLA/PCL (80/20) içerisine modifiye nanokil-Montmorillonit (MMT) ekleyerek karışımın mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Kil ilavesinin, PLA/PCL karışımlarının mukavemetini ve sertliğini önemli ölçüde artırdığını, ağırlıkça %4'lük ilavenin ise, karışım için en homojen sonucu verdiğini söylemişlerdir [25].

Fortelyny ve ark. göre (2019), PCL parçacıklarının boyutu, PLA/PCL filmlerinin sertliğini etkilemektedir ve bu karışımlar için optimum bileşim, ağırlıkça yaklaşık 80/20 (PCL/PLA)'dir [26].

Kassos ve ark. (2019), PLA içerisine eklenen PCL ve PBS (poli-butilen süksinat)'nin sinerjik sertleştirme ve uyumlaştırma etkisini incelemişlerdir. PBS ve PCL'nin ayrı ayrı eklenmesinin; eriyik viskozitesinde, elastik modülünde ve gerilme mukavemetinde bir azalmaya ancak darbe mukavemetinde ve kopmada gerilmede bir artışa neden olduğunu göstermişlerdir. PLA/PBS/PCL (90/5/5) formülasyonunda; PCL eklenmesiyle PLA'da mukavemetinin azaldığı, PBS'nin daha homojenize bir karışmaya yardımcı olduğu ve PLA içerisinde, PCL'nin PBS'den daha doğrusal bir plastikleştirici etkiye sahip olduğu sonucuna varmışlardır [27].

Delgado-Aguilar ve ark. (2020), ağırlıkça %20'den fazla PCL içeren PLA/PCL karışımının, darbe testi sırasında kırılmadığını ve esnekliği arttırdığını söylemişlerdir [28].

Moeinifar ve ark. (2020), çözelti döküm yöntemiyle hazırladıkları PLA/PCL karışımı içerisine polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) ekleyerek karışımların uyumluluğu, kristalleşme davranışı ve termal stabilitesi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Sonuçlar; karışım içerisindeki POSS'un, kristallenme derecesini arttırmakla birlikte, düşük POSS içeriklerinin (ağırlıkça %1-2) karışımın termal stabilitesini büyük ölçüde iyileştirdiğini göstermiştir [29].

Gıda ambalaj çalışmaları için PLA/PCL karışımlarının kullanıldığı bir çalışmada; PLA/PCL (70/30) karışımına %1 oranında ipek kozasından sentezledikleri nanopartiküller kullanılmıştır. PLA/PCL karışımına bu nanopartiküllerin eklenmesiyle gözeneklerin küçülerek su-buhar geçirgenliğini azalttığı ve yüksek sıcaklıklarda malzemenin termal stabilitesinin arttığı görülmüştür. Bu sonuçlar, geliştirilen biyo-nanokompozitlerin gıda paketleme gibi zorlu uygulamalar üzerinde çalışılabilir malzemeler olduğunu göstermektedir [30].

Bulatović ve ark. (2020), PLA/PCL (70/30) karışımına, termoplastik nişasta (ağırlıkça %30) ilavesi yaptıklarında su emilimini %6,3 olarak bulmuşlardır. Termoplastik nişasta, karışımın gerilme direncini düşürürken, kopma uzamasını da ciddi anlamda düşürmüştür [2].

Kalita ve ark. (2020) yaptıkları çalışmaya göre, PLA/PCL (80/20) karışımı içerisine eklenen mikrokristalin selüloz (MCC) (ağırlıkça %3) biyolojik bozunmayı hızlandırmaktadır [31].

Yang ve ark. (2020), hazırladıkları PLA/PCL/nanolignin (74/20/6) kompozit filmi, %250-300 gibi yüksek bir kopmada uzama değeri vermiştir. Ayrıca yaptıkları çalışmanın sonucuna göre, nanolignin'in çok iyi bir UV emici özellikte olması sebebiyle koruyucu gıda paketleme uygulamalarında kullanılabileceği sonucuna varmışlardır [32].

Doğancı (2021), PLA/PCL karışımını ekstrüderde eritmek için uyumlaştırıcı olarak 1,4-fenilen diizosiyanat (PDI) (ağırlıkça %1) kullanmıştır [33].

Wei ve ark. (2021), PLA/PCL karışımları için, bir polimerin daha az oranda eklenmesiyle oluşturulan filmlerin (90PLA/10PCL) homojen karışabilirliğinin daha yüksek olduğunu söylemişlerdir [34].

Tablo 1.1 PLA/PCL karışımlarının farklı katkı malzemeleri ile yapılan çalışmaları

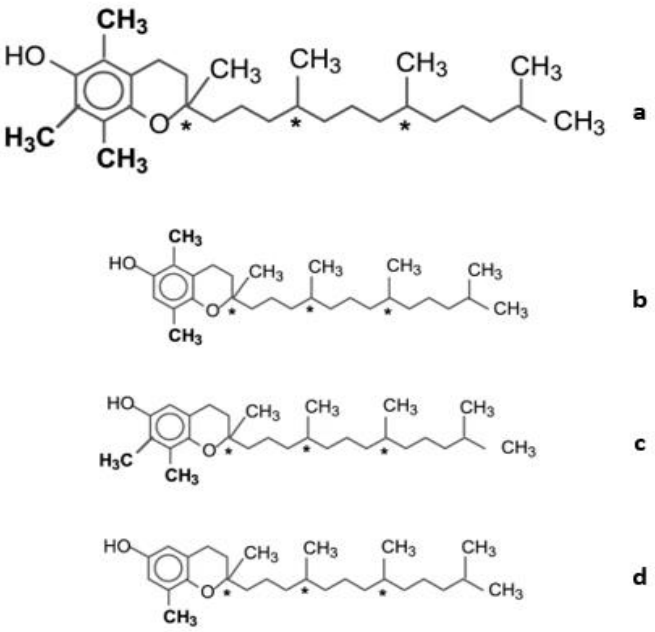
PLA Oranı %	PCL Oranı %	Katkı Malzemesi	Yöntem	Referans
93	7	%3 Tribütil sitrat (TBC)	Çözelti-Döküm	Jeong ve ark., (2018)
80	20	%4 Modifiye nanokil-Montmorillonit (MMT)	Ekstrüzyon	Rao ve ark., (2019)
80	20	%3 Mikrokristalin selüloz (MCC)	Ekstrüzyon	Kalita ve ark., (2020)
70	30	%30 Termoplastik nişasta	Ekstrüzyon	Bulatović ve ark. (2020)
70	30	%1 İpek kozası	Ekstrüzyon	Chomachayi ve ark., (2020)
70	30	%2 Selüloz nanokristal	Ekstrüzyon	Motloung ve ark., (2020)
74	20	%6 Nanolignin	Çözelti-Döküm	Yang ve ark. (2020)
79,2	19,8	%1 Kil	Çözelti-Döküm	Ujcic ve ark. (2022)

1.1.2 α-Tofokerol Katkısının Film Yapısına Etkisi

Doğal fenolik antioksidanlar, gıda endüstrisinde önemli bir endişe olan lipidlerin peroksidasyonunu inhibe etme özelliğine sahiptir [35]. Aktif ambalaj üretiminde polimerlere dahil edilebilen bu antioksidanlar, gıdalarda istenmeyen tatların ve istenmeyen dokuların oluşumunu önleyerek gıdaların raf ömrünü uzatır [36]. Bu sebeple gıda ambalajlarına antioksidan katkısını eklemek, üretilen ambalajın kullanılacak ürün için daha tercih edilebilir olmasına fayda sağlar. Bir ürünü ambalajlarken ürünün raf ömrünü uzatmak ve ürün kalitesini arttırmak gibi parametreler ürün fonksiyonunu arttırmaktadır.

Gıda ambalaj uygulamaları için antioksidan olarak farklı malzemeler üzerine araştırmalar yapılmıştır. Örneğin; Moreno-Vásquez ve ark. (2017), çay içerisinde fazlaca bulunan ve kanser tedavilerinde kullanılan, kateşin türü olan 'epigallocatechin gallate (EGCG)' doğal antioksidanını, PLA içerisine eklemişler ve gıda ambalajlama uygulamaları için, PLA filmlerinde aktif katkı maddeleri olarak kullanılma potansiyeli olduğunu söylemişlerdir [37].

E Vitamini, lipitleri koruyan, yağda çözünen önemli bir antioksidandır. Tokol olarak da adlandırılan E vitamini türevleri, tokoferol ve tokotrienol ailesine aittir. Tokollerin temel yapısı bir 6-hidroksi-2-metil-fitilkromandır. Tokol esterlerin oksidasyona karşı daha kararlı olduğu bulunmuştur. α-Tokoferol, E vitamini ailesinden en yüksek biyolojik aktiviteye ve antioksidana sahip, yağda çözünen vitaminlerden biridir ve sekiz tokoferol ve tokotrienollerden (alfa (α), beta (β), gama (γ) ve delta (δ) izomerleri her iki durum için) oluşur (Şekil 1.1) [38]. α-Tokoferol'ün, altı karbon atomu uzunluğundaki fitil kısmı, maddenin fosfolipid biyomembranlarda çözünürlüğünü sağlar [39].



Şekil 1.1 Tokoferol'lerin kimyasal yapısı: a) α-tokoferol, b) β- tokoferol, c) γ-tokoferol, d) δ- tokoferol [40]

α-Tokoferol; kozmetik, ilaç salımı, ambalajlama gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Literatürde bildirilen çalışmalar genellikle α-tokoferol'ün kapsüllenmesine odaklanır çünkü E vitamini, Alzheimer hastalığı gibi birçok kronik ve yaşla ilgili hastalığı önleyebilir ve tedavi edebilir [41]. α-Tokoferol'ün temel sınırlaması sudaki zayıf çözünürlüğüdür ve ayrıca oksijene, ışığa, alkali pH'a ve geçiş metali iyonlarının izlerine karşı hassastır [42]. Bileşik α-tokoferol, gıdalardan emilen insan vücudu için temel bir besin olan E vitamini aktivitesine sahip olmanın yanı sıra, doğrudan gıdaya veya aktif ambalaja dahil edilmesiyle eklenen bir antioksidan olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [43].

α-Tokoferol'ün ambalaj filmi için kullanıldığı bir çalışmada, α-tokoferol eklenerek oluşturulan PLA ambalaj filminin çiğ et ambalajlamasında kullanılması sonucu, tokoferol'ün etin raf ömrünü uzattığı tespit edilmiştir [44].

α-Tokoferol olarak adlandırılan, özellikle esansiyel yağlar içerisinde bulunan vitaminin literatürde PLA/PCL bileşimi ile direk kullanımı bulunmamaktadır. Ayrı ayrı saf PLA ve saf PCL ile denemeleri olmakla birlikte, farklı polimerler içerisine de ilave edildiği çalışmalar mevcuttur [45]–[47]. Genellikle α-tokoferol ilavesinin, hazırlanan filmlerin mekanik, termal ve antioksidan özelliklerine etkisi üzerine çalışmalar yapılmıştır [36], [48].

Gıda maddesinin bir polimerik ambalaj malzemesi ile temas halinde saklanması sırasında, α-tokoferol ambalaj malzemesinden salınarak gıdaya aktarılabilir. Antioksidan özellikli bir maddenin ambalaj malzemesinden gıdaya aktarılması ile aktif bir ambalaj uygulaması, gıdanın raf ömrünü uzatmaya yardımcı olabilir. Kontrollü salımlı ambalaj (CRP), depolama sırasında çok çeşitli gıda ürünleri için güvenliği ve kaliteyi artırmak amacıyla aktif bileşikleri kontrollü bir şekilde salmak için paketi kullanan yenilikçi bir teknolojidir. Kalite kaybı ve mikrobiyal güvenlik, gıda endüstrisinin en büyük kaygılarıdır. Kaliteyi korumak ve güvenliği sağlamak için geleneksel yaklaşım, antioksidanlar ve antimikrobiyaller gibi aktif bileşiklerin gıda formülasyonunu ani etkileri olması yönündedir. Belli bir dereceye kadar etkili olmasına rağmen bu yaklaşımın aynı zamanda antimikrobiyal direncin gelişimi lipit gıdalarda pro-oksidasyonun geliştirilmesi ve düzenleyici maksimum izin verilen konsantrasyonun uyumu nedeniyle sınırlamaları vardır.

Wessling ve ark. (1999), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve polipropilen'de (PP) farklı gıdalara ve gıda simülantlarına, α-tokoferol'ün salımını incelemişlerdir. Sadece polimerin işlenmesi sırasında PP'yi oksidatif bozulmaya karşı korumak için kullanmayı önermişlerdir [49].

Byun ve ark. (2010), Bir diğer çalışmada, PLA filmlerin özelliklerini iyileştirmek için α-tokoferol ile birlikte butillenmiş hidroksitoluen (BHT) ve polietilen glikol kullanımının etkisini incelemiştir ve α-tokoferol'ün, filmin oksijen geçirgenliğini ve kopma sırasındaki uzamayı arttırdığını gözlemlemişlerdir [50].

Lopez ve ark. (2011), PLA filmlerinden α-tokoferol salımı ve soya fasulyesi yağının, filmlerin oksidatif stabilitesine etkisini araştırmışlardır. α-Tokoferol eklenen PLA ambalaj filminin oda sıcaklığında saklanan yağlı gıdaların korunması için kullanılabileceği sonucuna varmışlardır [51].

Valdez ve ark. (2012), yayımladıkları patentte ambalaj malzemesi içerisindeki tokoferol oranının %3,5 ile %10 arasında değişebileceği söylemiştir. Örneğin, bu filmler 3 ile 6 °C arasındaki sıcaklıklarda sergilendiğinde işlenmiş peynirlerin tadını ve kokusunu ticari filmlerden daha uzun süre korur. Kullanılan tokoferol yüksek saflıkta (>%97) ve gıdaya uygun olmalıdır [52].

Hwang ve ark. (2012), antioksidan olan α-tokoferol ve resveratrol eklenmiş PLA filminin optik, fiziksel, termal ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. α-tokoferol ve resveratrol eklenmiş PLLA filmleri sarımsı kahverengi bir renk göstermiştir. Camsı geçiş ve erime sıcaklıkları, antioksidanların ilave edilmesiyle önemli ölçüde azalırken, PLLA filmlerinin eriyik viskozitesi, saf PLLA'da olduğundan önemli ölçüde daha yüksek olarak gözlenmiştir. Ayrıca bu ilavelerle birlikte filmin E-modülü artmıştır [53].

Jamshidian ve ark. (2013), PLA filmine ilave ettikleri α-tokoferol'ün, PLA'nın kimyasal bileşimini etkilediği, Young modülünü ve gerilme mukavemetini azalttığı görülmüştür. Su buharı geçirgenliği ise önemli bir ölçüde etkilenmemiştir [54].

Tokoferol'ün linoleik asit'in oksidasyonunu inhibe etme üzerindeki etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada, difüzyon kontrollü salımının, sabit oranlı salımından ve anında eklemeden daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır [55]. Bu çıkarım, ambalaj malzemesi içerisine antioksidanın üretim aşamasında eklenmesinin daha verimli bir yöntem olduğunu gösterir.

Sun ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada, MCM-41 mezogözenekli silika ile yüklenmiş α-tokoferol'ü LDPE yüzeyine adsorbe etmişlerdir. Bunun sonucunda, LDPE'de α-tokoferol salım süresinin yaklaşık %36 uzadığını ve antioksidanın yayılma gücünün %53 oranında azaldığını söylemişlerdir [56].

α-Tokoferol, mezogözenekli bir silika malzemesiyle birleştirilmiş ve bu karışım, LDPE granülatları ile birlikte ekstrüde edilmiştir. Bunun sonucunda, tokoferol'ün gereksinimlere göre farklı yağlı gıda türlerine koruma sağlamak için kullanılma potansiyeline sahip olduğu sonucuna varılmıştır [57]. Aynı şekilde Li ve ark. (2019)'da aktif ambalaj uygulaması için LDPE α-tokoferol eklemişlerdir [58].

α-Tokoferol katı lipid nanopartiküllerinin, poli (vinil alkol) (PVA) ile birleştirilmesiyle film elde edilen bir çalışmada, α-tokoferol'lü filmin saf PVA filmlerinden daha yüksek termal stabilite gösterdiğini ve PVA filminin kristallik derecesini düşürdüğü gözlemlenmiştir. α-Tokoferol'ün kontrollü salımın, gıda koruma uygulamasına yönelik aktif ambalaj olarak kullanımı doğrulanmıştır [36].

Ağırlıkça %5 α-tokoferol'ün PLA ve Poli (α-dodesil γ-glutamat) (PAAG-12) polimerlerine eklenerek oluşturulan filmlerde, tokoferol'ün, filmin termal stabilitesini iyileştirdiği belirlenmiştir. Ayrıca gıda ortamında, PLA'nın PAAG-12'ye göre daha yüksek antioksidan salımı olduğu ortaya çıkmıştır [59].

Mirzaei-Mohkam ve ark. (2019), PCL içerisine α-tokoferol yüklemesi yaparak bu kapsülü, karboksimetil selüloz (CMC) film içine optimize etmişlerdir. Filmlerde kapsüllerden ilk α-tokoferol artışı, başlangıçtan 2 saat sonra meydana gelmiş ve sonraki günlerde sabit bir eğilim izlemiştir [60]. Aynı şekilde başka bir çalışmada da α-tokoferol salım profili, bir başlangıç patlaması ardından, hazırlanan kapsül içine hapsolarak α-tokoferol'ün daha yavaş bir salım göstermiştir [41].

α-Tokoferol (%15)-Montmorillonit'in (%1) eklendiği kitosan esaslı gıda ambalaj filmleri sekiz gün boyunca taze somon üzerine uygulanmış ve depolama süresi boyunca yüksek buhar geçirgenliği bariyeri ve kontrollü tokoferol salımı gerçekleşmiştir [43].

Gliserol ile plastikleştirilen, yarı rafine İrlanda yosunu esaslı gıda ambalaj filmi içerisine antioksidan olarak α-tokoferol eklenmiş ve bunun sonucunda, antioksidan film ile sarılmış et köftelerinde, depolamanın ilk dokuz gününde, %50'den daha az kahverengi renk gelişimi gözlenmiştir [61].

Hapsari ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada, kitosan ve pektin'den elde edilen polielektrolit kompleksi, ambalaj malzemesi olarak kullanılmış ve bir antioksidan aktif ambalaj geliştirmek için a-tokoferol eklenmiştir. Kompleks filmlerin %90,6'ya kadar yüksek antioksidan aktivite sergilediği ve salım profilinde, bir ilk patlama etkisi ardından 10 günden fazla sürekli salım gerçekleştiği görülmüştür [62].

Aktif paketleme sisteminde kullanıma yönelik, polietilen tereftalat (PET)/polipropilen (PP) filmler üzerine doğal bir antioksidan olan α-tokoferol adsorbe etmek için süper kritik karbondioksit tekniğinin kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur [47].

α-Tokoferol, E vitamini aktivitesine sahip olduğu için, ilaç salımında kullanılmak üzere PLA ve poli (laktit-ko-glikolid) (PLGA) taşıyıcılarına kapsüllendiği çalışmalar mevcuttur [63].

Mellinas ve ark. (2020), yaptıkları çalışmada, PCL esaslı filmlerin geliştirilmesi için α-tokoferol ilavesinin MSU-X (mezo gözenekli silika) üzerine etkisini araştırmışlardır. MSU-X'in varlığının α-tokoferol içeren PCL filmlerinin antioksidan ve antimikrobiyal aktivitesi üzerinde büyük bir etkisi olduğu kanıtlanmıştır. Fakat TGA sonuçlarına göre; iyi termal stabilite göstermesine rağmen, oksijen ve su buharı bariyer özelliklerinde önemli bir değişiklik göstermemiştir [64].

Audelo-Cuartas ve ark. (2020) yaptıkları çalışmada, peynir altı suyu proteini esaslı filmlere eklenen nanoemülsiyonlu α-tokoferol'ün (%2) filmlerin nem içeriğini değiştirmediği, kopmada uzamada artışa sebep olurken, gerilme mukavemetinde ve E-modülü'nde önemli bir azalmaya sebep olduğu görülmüştür [65].

Şeftali meyvesinin raf ömrünü uzatmak için hazırlanan ambalaj film çalışması için, α-tokoferol, poli (laktik) asit (PLA)/poli (3-hidroksibütirat-ko-4-hidroksibutirat) (PHB) filmi içerisine eklenmiştir. Su buharı geçirgenliği, gaz geçirgenliği ve kopmada uzamanın önemli ölçüde geliştirildiği söylenen çalışmada, α-tokoferol'ün daha az oksidatif bozulma ortaya çıkardığı ve şeftalinin raf ömrünü etkili bir şekilde uzattığı gözlemlenmiştir [66].

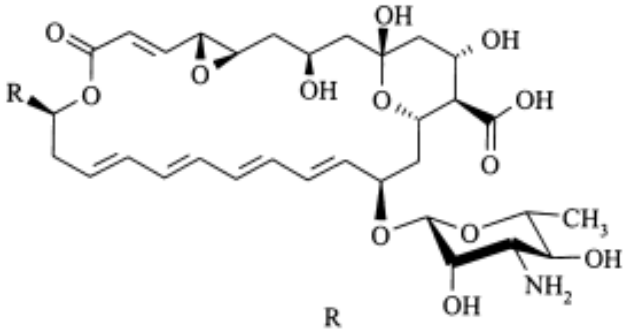
1.1.3 Natamisin Katkısının Film Yapısına Etkisi

Gıda endüstrisinde önemli konuların başında küf oluşumunun önlenmesi gelmektedir, bunun sebebi gıdaların mantar tarafından bozulmasından kaynaklanan ekonomik kayıplardır. Bazı fermente edilmiş gıdaların dışında, görünür küfler veya mayalar içeren ürünler tüketici tarafından kabul edilen bir şey olmadığı ve sağlık açısından da gıda ürünlerinde mantar oluşumunun önlenmesi gerektiği için küf ve mantar önleyici ajanlar kullanılmaktadır. Mantarların büyümesini kontrol etmedeki etkinliği nedeniyle, natamisin gıda endüstrisinde koruyucu olarak bilinen antimikrobiyal bir maddedir. Düşük konsantrasyonlarda bu mantar ilacı neredeyse tüm küf ve mayalara karşı aktiftir ve gıdaların yüzey işlemlerinde kullanılmaktadır.

Pimarisin olarak da bilinen natamisin, polien makrolid antimikotik grubuna aittir. Streptomyces natalensis kullanılarak fermantasyon yoluyla endüstriyel

ölçekte üretilir. Şimdiye kadar, natamisin, gıda koruyucu olarak kullanılan mikrobiyal olarak türetilmiş tek mantar önleyici bileşiktir [67].

Natamisin, kokusu veya tadı çok az veya olmayan beyaz renkli toz formunda bir madde olduğu için yiyecek veya içeceklere uygulandığında tat ve görünüm üzerinde hiçbir etkisi olmamaktadır.



Şekil 1.2 Natamisin kimyasal yapısı [67]

Natamisin, küf ve maya kontaminasyonunu önlemek için gıda endüstrisinde kullanılan, mantar öldürücü aktiviteye sahip Streptomyces natalensis bakterisi tarafından fermantasyon sırasında üretilen doğal bir poliendir ve 665,75 molekül ağırlığına sahiptir. Kimyasal formülü; $C_{33}H_{47}NO_{13}$'tür. Trihidrat olarak natamisin, ışık ve nemden korunduğunda stabil bir bileşiktir (Şekil 1.2). Oda sıcaklığında, birkaç yıl boyunca depolamadan sonra aktivite kaybı sadece yüzde birkaç olmuştur. Nötr sulu süspansiyonlar neredeyse kuru toz kadar stabildir [67].

Natamisin (E235), Dünya Sağlık Örgütü tarafından onaylanan jenerik isimdir ve pimarisin ile eş anlamlıdır. Dünya çapında çok sayıda ülkede özellikle peynirler için bozunmayı önleyici olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır.

Natamisin, 40'tan fazla ülkede bir gıda katkı maddesi olarak onaylanmıştır ve Avrupa Birliği tarafından doğal bir koruyucu ve Gıda İlaç İdaresi tarafından onay kullanımı kabul edilmiştir [68]. Püskürtme, daldırma, fırçalama gibi teknikler kullanılarak veya natamisin'in tutulduğu yerlerde aktive edilen filmlerin kullanılmasıyla gıda yüzeylerine uygulanabilmektedir [69].

Natamisin, ambalajlı gıda maddelerinin yüzeyindeki hassas mikroorganizma formlarını, polimer ambalaj filmi üzerindeki kaplamalardan salınarak engelleyebilmektedir [70].

Moreira ve ark. (2007), selüloz esaslı bir filme natamisin ekleyerek Gorgonzola peyniri üretim sürecinde natamisin içeren filmin antimikrobiyal etkinliğini değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak, %2 ve %4 natamisin içeren filmlerin mantar inhibisyonu için tatmin edici sonuçlar verdiğini bulmuşlardır [71].

dos Santos Pires ve ark. (2008), nisin (NI), natamisin (NA) ve her ikisinin (NI+NA) bir kombinasyonunu Rhodia Co (Fransa) tarafından sağlanan bir selüloz türevi polimere dahil ederek antimikrobiyal filmler geliştirmişlerdir. Filmlerin antimikrobiyal aktivitesi, küf ve mayalara, Staphylococcus sp. ve psikrotrofik bakterilere karşı dilimlenmiş mozzarella peyniri üzerinde değerlendirilmiştir. 9 günden fazla depolama, NA ve NI + NA içeren filmler, dilimlenmiş mozzarella peynirinde maya ve küf gelişiminin inhibisyonunu göstermiştir. Bu filmler, peynirin raf ömrünü 6 gün arttırmıştır [227].

Balaguer ve ark. (2014), sinnamaldehit (%5) ve natamisin (%0,5) ile çapraz bağlanmış gliadin filmler hazırlamışlardır. Çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlanan filmler, peynir dilimlerinin (yumuşak ve yarı sert peynirler) paketlenmesinde kullanılmıştır. Bu antimikrobiyal paketleme sistemi, yumuşak peynir yüzeyinde mantar gelişimini tamamen engellerken yarı sert peynir için sadece sınırlı inhibisyon gözlemlenmiştir. Yazarlar, çapraz bağlamadan sonra geliştirilen matrisin biyolojik olarak bozunabilirliği ile ilgili olarak ise değerlendirmede bulunmamışlardır [72].

Bir çalışmada, aktif ajan olarak natamisin içeren aljinat ve pektin esaslı tekli ve kompozit filmler hazırlanmıştır. Natamisin ilavesi, anti-mikrobiyal madde ilave edilmemiş filmlerle karşılaştırıldığında, sudaki çözünür maddede, su buharı geçirgenliğinde ve opaklıkta bir artışa ve gerilme mukavemetinde bir azalmaya neden olmuştur [73].

Romero ve ark. (2016), yaptıkları çalışmada biyobozunur olarak elde edilen ambalaj film içerisine natamisin ilave etmiş ve peynir bozulmasını geciktiren bir ambalaj malzemesi olduğu sonucuna varmışlardır [74].

1.1.4 Nanoselüloz Katkısının Film Yapısına Etkisi

Son yıllarda ambalajdaki nano teknolojik uygulamalara yönelik artan bir ilgi görülmüştür. Nanofiller, boyutları 100 nm aralığında olan dolgu maddeleri veya

katkı maddeleridir. Bu nano doldurucular, istenen uygulamalar için bir kompozitte polimerik malzemenin özelliklerini iyileştirmede kullanılır. Nanodolgu maddeleri kullanılarak üretilen farklı ince kompozit filmler, neme, oksijen, karbondioksit ve aromalar gibi gazlara karşı geçirimsizlik sağladıkları ve aynı zamanda iyi antibakteriyel özelliklere sahip oldukları için kaplamada, paketlemede geniş uygulamalara sahiptir. Filmlerin bu özellikleri, paketlenmiş gıdaların uzun süre dayanmasını sağlar. Selüloz liflerinin parçalanmasıyla hazırlanan nanoselüloz (NS), düşük karbon ayak izi üreten biyolojik olarak parçalanabilen, yenilenebilir nanodolgu maddelerinden (biyopolimer) biridir.

Selüloz esaslı malzemeler, kağıt esaslı ambalaj ve hem esnek hem de sert kaplar gibi çeşitli ambalajlarda kullanılmaktadır. Daha spesifik olarak, esnek film gıda ambalajları için rejenere selüloz (selofan) ve selüloz asetat kullanılır. Odunsu biyokütleden selüloz nanokristalleri ve selüloz nanofibrilleri içeren nanoselüloz üretimi, son yıllarda yoğun araştırmalara konu olmuştur. Toksik olmama, biyolojik olarak parçalanabilirlik, yenilenebilirlik, biyouyumluluk, yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek mekanik performans ve kimyasal olarak modifiye edilebilme gibi benzersiz özellikleri, çeşitli alanlarda yeni uygulama fırsatları açmaktadır. Selüloz nanokristalleri, 5-70 nm çapları ve 100-250 nanometre uzunlukları (bitki selülozundan) yüksek kristalli ve sert nanoparçacıklara yol açan güçlü asit hidrolizi ile üretilir [75].

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen NC, biyolojik olarak parçalanabilen, hacimce kullanılabilir ve sürdürülebilir, yeniden işlenebilir ve geri dönüştürülebilir ambalaj malzemesidir. Bununla birlikte, su buharına karşı zayıf direnç gösterdiğinden, tek başına NS kullanılması istenmez, bu nedenle yüksek nem seviyelerinde kullanım için uygun değildir. Filmde dolgu veya kaplama olarak NS'nin varlığı, gazlar ve su buharı dahil olmak üzere bariyer özelliklerini geliştirmekle kalmaz, aynı zamanda filme gerekli mekanik özellikleri de kazandırır. Ayrıca NC konsantrasyonunun artmasıyla kompozit filmin kopma uzamasının ve termal stabilitesinin azaldığı gözlemlendi. Selülozun doğal özelliklerini etkilemeyecek şekilde kimyasal yüzey modifikasyonu gereklidir. Ayrıca, bu tür antimikrobiyal ajanların migrasyon davranışına odaklanmak gerekir, çünkü gıdalardaki daha yüksek miktarı standartlara göre çok sınırlıdır

(Örneğin, AgNP'ler için üst sınır, Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesine göre 0,05 mg/kg gıdadır).

Bakteriyel nanoselülozun gıda ambalajında ilginç uygulamaları vardır, ancak yüksek üretim maliyeti büyük bir engel olduğundan ve ambalaj pazarı için ticarileştirilmesi hala bir zorluk olarak görülmektedir [76].

Bitkiler her yıl yaklaşık 75 milyar ton selüloz oluştururlar. Selülozdan türetilen ambalaj için, selüloz nano-kristalleri, selüloz nanofibrilleri ve bakteriyel nanoselüloz olmak üzere üç tip selüloz kullanılır.

Nanoselüloz katkısı biyobozunur PLA karışımlarında tercih edilen bir katkı malzemesi olmakla birlikte, nanoselüloz katkısının PLA'nın mekanik özelliklerini iyileştirdiğini bildiren çalışmalar bulunmaktadır [77]–[79].

PCL'nin kitosan film üzerine kaplandığında, PCL ikinci katmanının filmlerin fiziksel, antioksidan ve antimikrobiyal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bunun için ağırlıkça %5 D-limonen ve %2 nanoselüloz film çözeltilerine ilave edilerek gıda ambalaj uygulamaları açısından değerlendirilmiştir [80].

Kumar ve ark., yaptıkları çalışmada, çözelti döküm yöntemi kullanarak PLA matrisine selüloz nanofiberler (ağırlıkça %1, 3, 5) eklemişlerdir. Selüloz nanofiberlerin, hazırlanan nanokompozit filmlerin mekanik ve bariyer özelliklerini iyileştirdiğini gözlemlemişlerdir [81].

Yapılan başka bir çalışmada, kloroform içerisine PLA ekleyerek 70-80 °C'de 30 dk. karıştırıldıktan sonra nanoselüloz (%1, 2 ,3 ,4) eklenmiştir. Analiz sonuçlarına göre, nanoselüloz'un esnekliği azaltıp mukavemeti arttırdığı görülmüştür [78].

Literatürde bildirilen başka bir çalışmada, PLA/nanoselüloz nanokompozit filmlerin bozunma sıcaklıklarının saf PLA filminden daha yüksek olduğu bildirilmiştir [82].

1.2 Tezin Amacı

Tüketim sektöründe büyük bir payı olan ambalaj uygulamalarının atık kontrolü ve sürdürülebilirlik çerçevesinde 'yeşil kimya' teknolojilerine yönelimi söz konusudur. Küresel üreticiler, geri dönüştürülemeyen ve doğada bozunmayan hammaddelerin kullanımı yerine; biyouyumlu, biyobozunur ve doğa dostu olarak tanımlanan hammaddelerin kullanımını sektöre entegre etmektedirler. Bu sebeple, uzun yıllardır istenilen özelliklere göre üretilen ve şekillendirilen petrokimyasal kaynaklı polimerlerin yerine alternatifleri üretilmek ve geliştirilmek istenmektedir.

Ambalaj sektörü; kullanılan alana göre oldukça çeşitlilik gösteren bir sektör olmakla birlikte, özellikle gıda ambalaj film uygulamaları için biyobozunur polimerler tercih edilmektedir. Ambalaj sektöründe en çok tercih edilen biyobozunur polimerlerin başında polilaktik asit (PLA) gelmektedir. Üretim yöntemi ve molekül ağırlığına göre farklı özellikler gösteren PLA; genellikle esnek olmayan, yüksek mukavemete sahip bir yapıda olduğu için, esnek ambalaj uygulamalarında 'karışım' halinde kullanılır. Bunun için genellikle esneklik özelliği %300-800 aralığında olan ε-poli kaprolakton (PCL) polimeri tercih edilmektedir.

Yapılan bu çalışmadaki ana amaç; biyobozunur esnek ambalaj film elde etmek için, PLA ve PCL polimerlerinden çözelti döküm yöntemiyle ağırlıkça optimum oranlarda ambalaj filmler hazırlamaktır. Bu çalışmayı özgün yapan asıl nokta ise; biyobozunur ambalaj filmi içerisine düşük oranda α-tokoferol olarak bilinen E vitamini eklenmesiyle hazırlanan ambalaj filminin mekanik özelliklerine olan etkisini incelemek ve nanoselüloz, natamisin gibi doğal eklentiler ile ambalaj filmin mekanik ve fiziksel özelliklerini karşılaştırmaktır.

1.3 Hipotez

Sürdürülebilirliği sağlamak ve doğaya verilen zararı en aza indirgemek için petrol esaslı polimerlere alternatif olarak biyobozunur polimerler üretilmektedir. Üretilen bu polimerlerin, üretim yöntemlerinin ekonomik olarak yüksek maliyetli olmaması, hammaddelerinin kolay bulunabilir olması gibi temel avantajları bulunmalıdır ve bu özellikleri karşıladıkları takdirde sektörde yer edinebilirler.

PLA; hammadde kaynağı kolay ve fazla miktarda bulunabilen hammaddesi doğal bir kaynak olan nişastadan üretilen bir polimerdir. Düşük erime sıcaklığına sahip olan bu polimerin, gıda ambalaj uygulamaları için güvenli olduğu Amerika Gıda ve İlaç Dairesi tarafından onaylanmıştır [83].

PLA, gıda ambalaj uygulamalarında en çok tercih edilen biyobozunur malzemelerden bir tanesidir. Fakat düşük ergime sıcaklığı ve bariyer özelliklerinin düşük olması nedeniyle tek başına kullanımı ambalaj film üretimi için zordur. Bundan dolayı içerisine farklı malzemeler eklenerek bu özelliklerinin gelişmesi amaçlanır. Bunlardan bir tanesi de PCL'dir. PCL yumuşak, biyouyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilir yarı kristal bir polyesterdir. PCL'nin PLA ile kullanımındaki en temel amaç, PCL'nin esnekliği ile PLA'nın sertliğini gidererek esnek film üretmektir.

Doğal antioksidanlar, aktif ambalaj üretiminde polimerlere dahil edilebilir, gıdalarda istenmeyen tatların ve istenmeyen dokuların oluşumunu önleyerek gıdaların raf ömrünü uzatır [36]. Bu sebeple hazırlanan ambalaj filmin gıdaya uyumlu olması için, içerisine az miktarda bile eklenecek olan antioksidan malzeme, filmden salınarak gıdanın raf ömrünü uzattığı gibi, hazırlanan filmin mekanik özelliklerini geliştirmeye de yardımcı olabilir.

Bir E vitamini olan, α-tokoferol, gıda ambalaj uygulamalarında en çok tercih edilen antioksidanlardan biridir. Özellikle yağlı gıdaların raf ömrünü uzattığı kanıtlanan bu antioksidanın film içerisinde kullanılması, PLA/PCL karışımına, antioksidan özellik katmakla birlikte mekanik özelliklerine pozitif anlamda katkı da sağlayabilir.

Bir gıda koruyucusu olan ve kimyasal olmayan natamisin, filme eklendiğinde gıda raf ömrünü uzatmasının yanında filme mekanik dayanım özelliği verebilir. Aynı şekilde, mekanik dayanımı yüksek olan nanoselüloz, ambalaj filmin mekanik özelliklerini iyileştirebilir. Filmlerin hazırlanmasında; laboratuvar koşullarında pratik olması, ekonomik açıdan daha az maliyeti olması, PLA/PCL polimerlerine herhangi bir ısıl işlem uygulanmadan çözelti içerisinde kolayca karışması gibi avantajları sebebiyle çözeltiden döküm yöntemi tercih edilmiştir.

2
GIDA AMBALAJ UYGULAMALARI

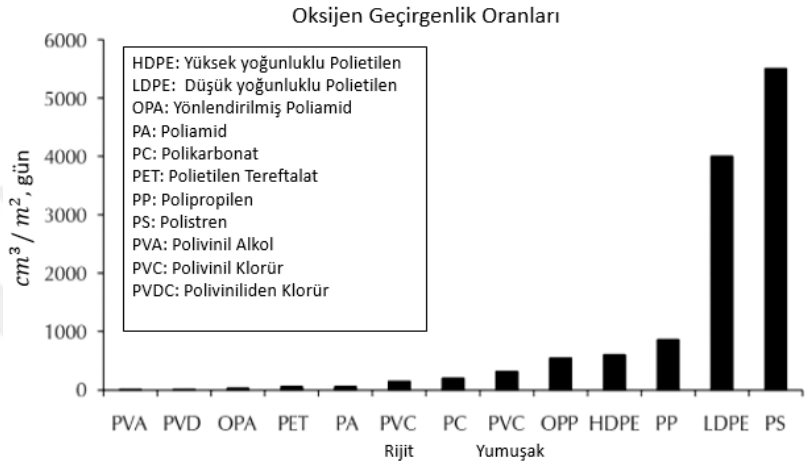
Paketlenmiş gıda maddesinin kalitesi ve dolayısıyla ortaya çıkan gıda atığı hem gıda hem de ambalaj malzemesi özellikleriyle doğrudan ilişkilidir. Gıda paketleme alanındaki bariyer gelişmelerinin, gıda israfını azaltmaya büyük ölçüde yardımcı olması beklenmektedir. Gaz iletimi, belirli bir paketleme uygulaması için bir polimer malzemenin seçiminde anahtar bir parametredir. Çoğu gıda ürününün kalitesi, nem absorpsiyonu, oksijen yoğunluğu, tat kaybı, istenmeyen koku absorpsiyonu ve ambalaj bileşenlerinin gıdaya salımı gibi nedenlerle bozulur. Bu nedenle, ambalaj bileşenlerinin ve gıda bileşenlerinin taşınması, uçucu bileşenlerin, aromaların ve nemin emilimi ve desorpsiyonu, gaz geçirgenliği ve oksidasyon reaksiyonu kinetiği ve bileşen bozunması üzerine kütle transferi çalışmaları, doğru tasarım için temel parametrelerdir [84].

Genel olarak plastikler, oksijen, su buharı, organik buharlar (örneğin; aroma) ve belirli sıvılar gibi küçük moleküller için nispeten geçirgendir. Bariyer özellikleri arasında, su buharı iletim hızı (WVTR) ve oksijen iletim hızı (OTR), ambalaj uygulamalarında incelenen iki ana parametredir. Çünkü bu gazlar ürün kalitesindeki ve raf ömründeki değişikliklere sebep olurlar [85].

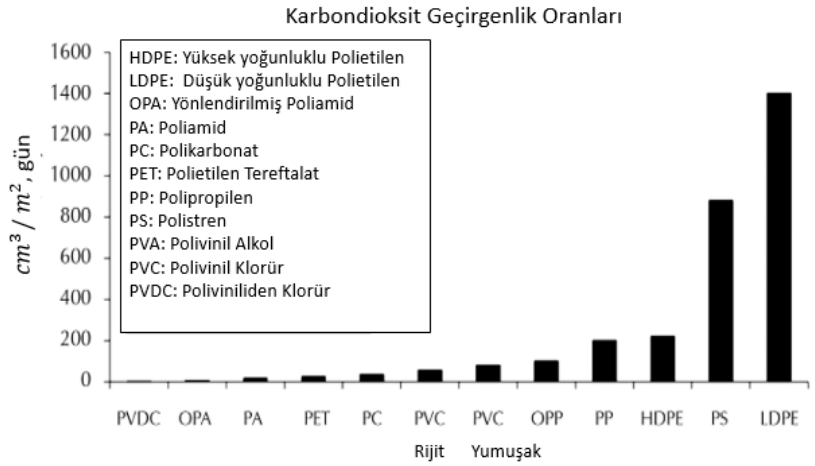
Gıdanın oksijene maruz kalmasıyla oksidasyon gerçekleşir ve bu da gıda kalitesinde istenmeyen değişikliklere neden olur. Değişiklikler; koku, renk, tat ve besinlerin bozulmasını içerebildiği için kaliteyi sağlamak ve uzun raf ömrünü sürdürmek için oksijen geçişine yüksek dirençli gıda ambalaj filmleri kullanmak gerekir. Oksijen geçirgenlik hızı, doğrudan oksijen geçirgenliği ile ilgilidir ve ambalaj filminin bariyer özelliklerinin önemli bir ölçüsüdür [86].

Bilindiği gibi soda ve gazlı içecekler gibi ürünlerde CO_2'in gıdadan uzaklaşması, ürünün raf ömrü için zararlıdır ve düşük CO_2 iletim oranına sahip bir ambalaj malzemesi gerektirir. Bundan dolayı ambalajlarda CO_2 geçirgenliği test edilir.

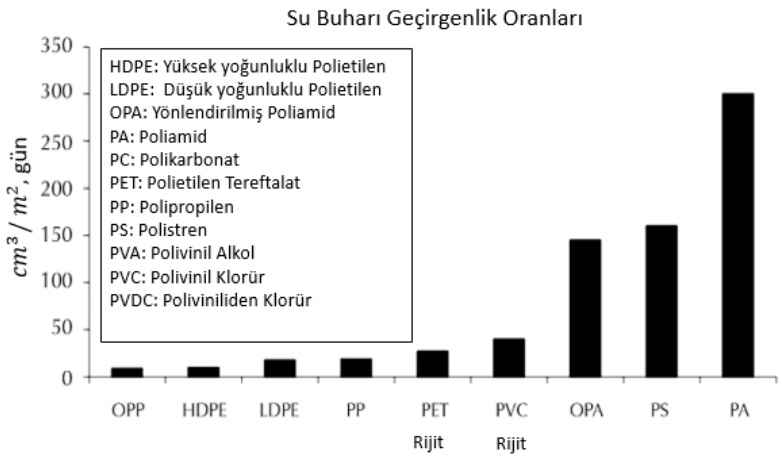
Su buharı ile gıdanın teması, bazı gıda maddelerinin dokusunu kaybetmesine neden olabilir. Polimerin hidrofilik ya da hidrofobik olması WVP'yi etkileyen önemli faktörlerden biridir. Fakat, artan hidrofobiklik, nem iletimine karşı daha yüksek bir direnci garanti etmez. Örneğin, PS için su buharı iletim hızı (WVTR), PVC'den çok daha yüksektir ancak PS, PVC'den daha hidrofobiktir. Yapılan bir çalışmada, birkaç polimer için temsili oksijen, su buharı ve karbondioksit geçirgenlik oranları grafiklerde (Şekil 2.1-3) gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Geleneksel ambalaj malzemesinin temsili oksijen iletim oranları (OTR) [86]



Şekil 2.2 Geleneksel ambalaj malzemelerinin temsili CO_2 iletim oranları (CTR) [86]



Şekil 2.3 Geleneksel ambalaj malzemelerinin temsili su buharı iletim oranları (WVTR) [86]

Yiyecek ve içecek ambalajları, ambalaj kullanımlarının %55'ini oluşturan ve ambalaj pazarında 550 milyar dolarlık bir değeri temsil eden en büyük sektörü oluşturmaktadır. Plastik pazarında bulunan çeşitli polimerler, paketleme alanında, tipik olarak gıda maddeleriyle doğrudan temas halinde kullanılırlar. Geçmişten günümüze ambalajlamada öne çıkan ve geliştirilen özellikler artan teknolojiyle birlikte değişmektedir (Tablo 2.1).

Yeni nesil ambalaj malzemeleri, akıllı işlevler ve biyoaktif özellikler, yani insan sağlığı üzerinde tam bir yararlı etki sağlayabilen ve gelişmiş beslenme performansıyla paketleme sistemleri sağlamaya odaklanır [87].

Tablo 2.1 Gıda ambalajının gelişim süreci [84]

Dönem (0-10 yıl)	**Ambalajlama Fonksiyonları**
1960	Kolaylık
1970	Hafifletme, kaynak azaltma, enerji tasarrufu
1980	Güvenlik
1990	Çevresel etki
2000	Emniyet ve güvenlik
2010	Aktif özellikler ve raf ömrünün uzatılması
2020	Akıllı işlevler ve biyoaktif özellikler

Aktif paketleme (AP) ve akıllı paketleme (IP) dahil olmak üzere gıda ambalajındaki belirli eğilimler, gıdaların kalitesini ve güvenliğini artıran faktörlerin artan anlayışını yansıtmaktadır.

2.1 Aktif Ambalaj (AP)

Aktif ambalaj, taze ve uzun raf ömürlü gıda ambalajlarında büyük önem taşıyan, ilk olarak Labuza ve Breene tarafından tanımlanan bir sistemdir. Labuza ve Breene [88], AP'yi "ambalaj bileşenleri ile gıda veya iç gaz atmosferi arasındaki etkileşimleri içeren ve yüksek kaliteli, taze ve güvenli ürünler için tüketici taleplerine uyan akıllı bir sistem" olarak tanımlamışladır [89].

Aktif paketleme sistemi; nem düzenleyici (MR), oksijen süpürme (OS), karbondioksit üretici (CDG), karbondioksit süpürücü (CDS), etilen süpürücü (ES), etilen engelleyici (EB), böcek kovucu (IR), aroma salıcı (AR), antimikrobiyal paketleme (AMP) ve antioksidan paketleme (AOP) olmak üzere birden farklı sınıflandırmalardan oluşur.

Nem Düzenleyici

Gıda ambalajlama sırasında ambalaj içerisinde kalan hava, sıcaklık dalgalanmalarında kaynaklı oluşan nem, kesilmiş et ürünlerden sıvı damlaması gibi meydana gelen aksaklıklar, ambalaj içerisindeki mikroorganizmaların büyümesini sağlar ve gıdanın raf ömrünü kısaltır. Bu durumun oluşmaması veya en aza indirgenmesi için, ürünün su aktivitesini düşürme işlemi yapılır. Paket içindeki bağıl nemi yani gıdanın yüzey suyunu absorplayarak, buhar fazındaki nemi azaltma işlemidir [89].

Oksijen Temizleme

Gıda paketlerinde var olan veya sonradan oluşan oksijen; bakterileri büyümesi, küf oluşumu, oksidasyon oluşumu, besin değerinin kaybolması gibi problemlere yol açarak gıdanın raf ömrünü önemli seviyede azaltır. Bu sebeple, gıda ambalajları içerisindeki oksijen seviyesinin kontrolü oldukça önemlidir. Ambalaj malzemesine, en iyi oksijen tutucu olan demir esaslı oksijen tutucular konularak oksidasyonun önlenmesi amaçlanır. Bu yöntem etkili olmasına ve yaygın olarak kullanılmasına rağmen, ambalajın yanlışlıkla yutulması, demir bileşeninin

yiyeceğe salınması gibi dezavantajları bulunduğu için alternatif bir enzim esaslı oksijen temizleme sistemi geliştirilmesi önerilir [89], [90].

Etilen Temizleyici

Etilen (C_2H_4), taze meyve ve sebzelerin hasat sonrası da büyümeye devam etmesine sebep olan bir bitki büyüme hormonu görevi görür. Bazı etkileri olumlu olsa da, büyüme hormonundan dolayı ürünlerin raf ömrünü kısalttığı için, ambalaj içerisinde etilen birikmesi istenmez [89].

Antimikrobiyal Ambalaj

Gıda ambalajlarında, gıda bozucu mikroorganizma büyümesinin önlenmesi için genellikle antimikrobiyal özellikte kimyasal koruyucular kullanılır. Kullanılan kimyasal koruyucuların potansiyel toksisite ve kanserojen olma durumlarından dolayı araştırmacılar, doğal antimikrobiyalleri araştırmaya yönelmişlerdir [89], [91].

Antioksidan Ambalaj

Gıda ürünlerinde bulunan lipid bileşenlerinin oksidatif bozulması, istenmeyen tatlara ve acılaşmaya sebep olur. Ambalaj malzemesine uygulanan antioksidan ilavesi, oksijenin doymamış yağ asitleri ile oksidatif zincir reaksiyonlarını bloke ederek ürün kalitesinin korunmasına yardımcı olur. Gıda endüstrisinde daha çok sentetik antioksidanlar kullanılmasıyla birlikte, toksikolojik ve kanserojen olma potansiyellerinden dolayı ambalaj üreticileri doğal antioksidan kullanmaya yönelmişlerdir [89], [92]. Lipid oksidasyonu, gıda ürünü kalitesindeki düşüşün önde gelen nedenlerinden biridir. Bununla birlikte, antioksidanların ambalaj malzemesine dahil edilmesine dayanan aktif antioksidan paketleme teknolojileri ile aşılabilir [62]. Audelo-Cuartas ve ark. (2020) yaptıkları çalışmada, peynir altı suyu proteini esaslı filmlere antioksidan olarak natamisin kullanmışlardır [65].

Aroma Salımı

Aromalar, insanları bir ürünü almaya yöneltecek önemli parametrelerden biridir. Bu durum bir yiyecek için geçerli olduğunda, o ürünü yemeden önce ondan salınan koku daha dikkat çekici olmaktadır. Aromaların polimer malzemeye

dahil edilmesi, ambalaj açıldığında aroma salımı, tüketicinin dikkatini çekmek ve ayrıca aroma kaybının zararlı etkilerini dengelemek için kullanılabilir [89], [93].

Böcek Kovucu

Dünya çapındaki üretimin %10-25'inin böcek hasarından kaynaklanan sebeplerden dolayı telef olduğu tahmin edilmektedir. Böcek sorunu, üretim zamanı gerçekleştiği gibi, ürünün depolanması sırasında da, ürün miktarının azalmasına ve kalitesinin düşmesine sebep olur. Bu yüzden ambalaj malzemeleri, tahılları böceklerden koruyan en önemli savunma mekanizmasıdır [94]. Böcek kontrolü sırasında da ambalaj malzemelerine uygulanan sentetik böcek öldürücülerin, kullanım sonrası çevrenin kirlenmesine, uygulama maliyetlerinin artmasına ve böcek ilaçlarına karşı haşere direnci gibi birçok soruna yol açar. Bu nedenle, doğal kaynaklı kovucular, fumigantlar ve böcek öldürücüler, sentetik böcek öldürücülere rasyonel alternatiflerdir [89].

2.2 Akıllı Ambalaj (IP)

Akıllı ambalaj, "çevresel değişiklikleri algılayabilen ve dolayısıyla değişiklikleri kullanıcılara bildiren bir paket" anlamına gelmektedir ve paketin akıllı bir haberci veya bilgi bağlantısı olarak rolünü vurgulamak için kullanılır. Avrupa'da bilinen ve en sık karşılaşılan tanımı ise; "nakliye ve depolama sırasında paketlenmiş gıdanın kalitesi hakkında bilgi vermek için paketlenmiş gıdaların durumunu izleyen sistemler"dir. Akıllı ambalajlama iki kategoride tanımlanır: basit akıllı ambalajlama ve etkileşimli veya duyarlı akıllı ambalajlama [89].

Akıllı ambalajlama; gaz algılama (GS), tazelik algılama (FS) (yani, metabolit algılama (MS) ve meyve olgunluğu algılama (FRS)), zaman-sıcaklık algılama (TTS) ve radyo frekansı tanımlama etiketleme dahil olmak üzere farklı başlıklar altında toplanır.

Zaman-Sıcaklık Algılama

Ürünlerin depolamadan dağıtım aşamasına kadar maruz kaldığı sıcaklık, ürünün kalitesi için oldukça önemlidir. Ürün için belirlenen sıcaklık aralığı dışında tutulması halinde, üründe koku ve tat değişiklikleri olduğu gibi zehirleyici bozulmalara kadar sebep olabilir. Bu yüzden bir gıda ürününün tüm yaşam

döngüsü boyunca sıcaklık gibi kritik parametrelerin izlenmesi, kaydedilmesi ve kontrol edilmesi oldukça önemlidir [89], [95].

Metabolit Algılama

Gıda ürününün bozulması, ambalaj sızıntısı veya istenmeyen sıcaklığa maruz kalması gibi durumları gösteren bir göstergenin soğutulmuş gıda ürünlerinin kalite güvencesi için ideal olduğu kanısı mevcuttur fakat 'ambalaj gösterge' çalışmaları oldukça sınırlıdır. Yapılan çalışmalarda; tazelik durumunun izlenmesi için metabolitlere duyarlı görünür göstergeler önerilmiştir [96] ve karbonhidrat ve protein esaslı ürünler için geliştirilmiştir [89], [97].

Meyve Olgunluğunu Algılama

Meyve olgunlaşması, meyvelerin daha lezzetli hale gelmesine neden olan bir süreçken fazla olgunlaşması da bozulma süresinin kısaldığı gösterir. Klorofil kaybı, karotenoid ve antosiyanin üretimi, nişastaların şekere dönüşmesi, organik asitler, proteinler ve yağlarda değişiklikler, aroma gelişimi, etilen üretimi ve tanenlerde ve fungistatik bileşiklerde azalma ile sonuçlanır. Bazı meyveler, kendi doğal sürecinde renk değişiklikleri ile tüketicilerin meyvenin ne zaman olgunlaşıp yemeye hazır olduğu ile ilgili net belirtiler gösterebilirken; bazı meyveler, bu görsel belirtileri göstermezler. Bu nedenle meyve büyümesi ile ilgili etilen, aroma ester gibi kimyasallara bakılarak, olgunluklarını algılamak için kullanılabilir [89], [98].

Radyo Frekansı Tanımlama Etiketleme (RFID)

Ürünleri tanımlamak için radyo frekansı tanımlama (RFID) kullanılabilir. Zorlu ortamlarlarda (örn. Kir, toz ve nem koşullarında) bile tarayıcıya doğrudan görüş hattı gerektirmeden okunabilir ve çalışabilir. Ayrıca, birden fazla etiket aynı anda okunabilir ve etiketler de kolayca programlanabilir [99]. Son zamanlarda üreticilerin dikkatini çeken bu uygulama, bir belleğe sahip, esasen bir mikroişlemci çipi olan küçük bir aktarıcı ve hem yanlarda hem de önünde bir okuma aralığı olan bir antenden oluşur. Anten tasarımı ve yerleşimi, bir etiketin kapsama alanı, menzili ve iletişim doğruluğunun belirlenmesinde önemli rol oynar, çünkü anten hem etikete enerji vermek için okuyucunun sinyalinden enerji çeker hem de okuyucudan alınan verileri gönderir [89], [100].

Basılı Elektronik Görüntüleme (printed electronics) (PE)

Akıllı nesnelerin ortamla etkileşimli olması, kablosuz bağlantılar yoluyla bir ağ oluşturması ve bunları mevcut bilgi ve iletişim teknolojisi altyapılarına köprülemesi gerekir [101]. Geleneksel grafik baskı teknolojilerinin, elektroniklerin ve malzemelerin başarılarını birleştiren üçüncü baskı devrimi, medyada (örneğin, plastikler, tekstil ürünleri ve kağıtlar) baskı devreleri anlamına gelen basılı elektronik (PE) olarak anılmaktadır.

İletkenler, yarı iletkenler, dielektrikler ve elektrokromik dahil olmak üzere basılabilir işlevsel mürekkeplerin geliştirilmesiyle, PE üretimine gravür, fleksografik, ofset, şablon ve mürekkep püskürtmeli baskı gibi birkaç geleneksel baskı tekniği benimsenmiştir. Örneğin, bir organik ışık yayan diyot (OLED), elektrik akımına tepki olarak ışık yayan bir organik bileşik filminin yayıcı elektrolüminesan tabakası olduğu ışık yayan bir diyottur. Bu organik yarı iletken tabakası iki elektrot arasında yer alır; tipik olarak, bu elektrotlardan en az biri şeffaftır. OLED'ler, görsel alım için bilgi sunmak için ışık yayan diyot tabanlı çıktı cihazı olan basılı elektronik ekranlar (PED'ler) oluşturmak için kullanılır [89], [102].

Gaz Algılama

Oksijen, aerobik mikroorganizmalar veya fakültatif [1] anaerobik mikroorganizmalar için temel bir faktördür ve lipid oksidasyonunda rol oynar. Oksijene maruz kalmaktan korunma, önemli paketleme işlevlerinden biridir. Sonuç olarak, kötü lezzet oluşumunu önlemek için paketleme daha iyi bir oksijen bariyeri sağlamalıdır. Bununla birlikte, esnek plastik ambalajlarda bütünlük hasarının en yaygın nedeni sızdıran contalarla ilişkilidir [96].

2.3 Polimerik Ambalaj Malzemelerinin İmalatı

Aktif bileşiklerin polimerik malzemelere dahil edildiğini bildirilen başlıca işleme teknikleri ekstrüzyon, karıştırma ve çözelti dökümü olmakla birlikte, Polimer

[1] Hem oksijenli hem de oksijensiz ortamda yaşayan geçici aerob ve gecici anaerob bakteri türleride olan bir bakteri çeşidi.

Uygulamaları Ansiklopedisi kitabında, alternatif tekniklerde bu tekniklere dahil edilerek kategorize edilmiştir [89].

Çözelti Dökümü Yöntemi

Çözelti döküm yöntemi, ambalajlanması amaçlanan polimerin ve aktif bileşenlerin uygun bir çözücü içinde çözülmesi, ardından çözücünün buharlaşmasına izin vermek için çözünmüş polimer ve aktif maddenin düz bir yüzeye dökülmesiyle polimerik film oluşumunu sağlayan bir yöntemdir. Laboratuvar ölçeğinde en yaygın kullanılan yöntemlerden biri olan çözelti döküm yöntemi, ticari ve büyük uygulamalar için daha sınırlıdır. Çünkü kullanılan bazı polimerler, yüksek ısılarda ve organik çözücü içerisinde çözündüğü için ambalaj malzemesi içerisindeki aktif bileşenlerin stabilitesini etkiler [89]. Bu yüzden aktif bileşiklerin çözelti dökümü yöntemiyle dahil edildiği uygulamalar, genellikle oda sıcaklığında çözünen polimer ve aktif bileşenler için geçerlidir [103].

Döküm Kaplama Yöntemi

Döküm ve sertleştirme (curing) işlemleri, dökme filmin ıslak bir kaplamaya lamine edilmesi ve ardından bir kurutma veya sertleştirme aşamasıyla gerçekleştirilir. Dökme sıvı kaplama ıslak olduğu için çok hızlı katılaşmalıdır. Bu nedenle, buharlaşacak çözücünün seçimi veya kaplama sıvısının yapısı katılaşma süreci için oldukça önemlidir. Katılaştırma, havayla kurutmayla gerçekleştirilebilir. Kaplama çözeltisinin konsantrasyonu, kurutulmuş veya kürlenmiş kaplamanın nihai kalınlığını belirler [89].

Ekstrüzyon Karışım Yöntemi

Ekstrüzyon yöntemi, endüstriyel olarak ölçeklendirilebilen ve en çok kullanılan yöntemlerdendir. Fakat ekstrüzyon için kullanılan yüksek sıcaklık (150 °C–240 °C) bazı polimerlerin birleşimi için kolaylık sağlasa da, özellikle gıda ambalaj malzemesi içerisine eklenen birçok aktif bileşikte buharlaşma yoluyla aktif bileşiklerin kaybına neden olmaktadır [89], [104].

Akıllı Karışım Yöntemi

Akıllı harmanlama sistemi, iki ekstrüder, bir varil ve motorla çalışan dahili karıştırma çubuklarından oluşan bir akıllı karıştırıcıdan oluşmaktadır. Ekstrüderlerden iki ayrı polimer eriyik akışı, akıllı karıştırıcıda düzensiz bir şekilde birleştirilir ve çeşitli film morfolojilerinin bazı örnekleri olan, çok katmanlı morfolojiyi, seçici geçirgen morfolojiyi, iç içe geçen (sünger) morfolojiyi, lifli morfolojiyi ve ağ morfolojisini içerir. Polimerik ambalaj malzemesi içindeki aktif maddelerin hareketliliği, malzemesinin mikro yapısı veya morfolojisinden etkilenebildiği için, akıllı karışım yöntemi, bu araştırma boşluğunu kapatmak için umut veren bir teknoloji olmuştur [105].

Buradaki asıl amaç, ambalaj malzemelerine eklenen aktif ajanların salımının kontrollü gerçekleşmesi eksikliğinden dolayı, kontrollü salım ambalaj için, aktif polimerik ambalaj malzemeleri üretmektir. Bu da gıda kalitesini ve güvenliğini artırmanın ve dolayısıyla gıdaların raf ömrünü uzatmanın bir yolu olabilir [106].

Katman-Katman Montajlama Yöntemi

Katman-katman montajlama yöntemi, çoklu daldırma işlemlerini içeren çok ince veya ultra ince bir kaplama üretim tekniğidir. Karşıt net yüklere sahip alternatif polielektrolitlerin katı bir destek üzerine biriktirilmesine ve karşılıklı çekilmesine dayanır ve çoklu-nanol tabakaların oluşumuna izin verir. Bu işlemde, destek filmlerinin daldırıldığı farklı bileşimlerde kaplama solüsyonlarını içeren ardışık banyolar bulunmaktadır. Hem daldırma hem de püskürtme teknikleri, yüksek verimli kaplama teknolojileri olarak ölçeklenebilirlik potansiyeline sahiptir [89], [107].

Elektrospinning ve Elektrosprey Yöntemi

Elektrohidrodinamik prosesler olarak, elektrospinning ve elektrospreyleme, bir polimer solüsyonunun sırasıyla fiber veya partikül elde etmek için yüksek potansiyelli elektrik alanı uygulamasıyla döndürülebildiği veya püskürtülebildiği uygulamalardır. Hem elektrospinning hem de elektrospreyleme için tipik bir laboratuvar ölçekli kurulum, dört ana bileşenden oluşur:

(i) genellikle doğru akım modunda çalıştırılan bir yüksek voltaj kaynağı (1-30kV), ancak alternatif akım modu da mümkündür,

(ii) kör bir paslanmaz çelik iğne veya kapiler,

(iii) bir şırınga pompası ve

(iv) düz plaka veya döner tambur topraklanmış bir toplayıcı [108], [109].

3
AMBALAJ SEKTÖRÜNDE KULLANILAN POLİMERLER

Avrupa plastik sektörü; 2017'de 348 milyar Euro, 2018'de 360 milyar Euro, 2019'da 350 milyar Euro'nun üzerinde ciro elde etmiştir. 2018 yılında Dünya'da 359 milyon ton, 2019 yılında ise 368 milyon ton plastik üretilmiş ve bu üretimin %30'unu Çin gerçekleşmiştir. Avrupa'da 50,7 milyon ton plastik atık dönüşümü talebi mevcutken bunun %39,6'sı en çok atık çıkmasına sebep olan ambalaj sektöründen gelmektedir. Avrupa'da plastik ambalaj atıklarının geri dönüşüm oranları ile %26 ile %52 arasında değişmektedir. Örneğin İngiltere'de 2006 yılında 1461 kilo ton plastik ambalaj atık çöp sahalarına giderken, 2018 yılında bu sayı 329 kilo tona kadar düşmüştür. İtalya'da 883 'ten 287'ye, Fransa'da 796'dan 723'a, İspanya'da 1032'dan 560' a düşen bu sayının Belçika'da 2016'dan beri sıfırlandığı rapor edilmektedir [110], [111].

Raporlardan elde edinilen bilgilerden yola çıkarak, ambalaj plastiklerinin, Dünya genelindeki üretim ve tüketim oranlarının oldukça yüksek olduğu sonucuna varılır. Avrupa'da yapılan çalışmalar ve uygulanan kanunlar sonucu, tüketilen bu polimerlerin geri dönüşümü her ne kadar azaltılmaya çalışılsa da kullanılan polimerler toksik madde içeriyorsa veya tamamen biyobozunmuyor ise, bir süre sonra hem çevresel hem de sağlık sorunlarına yol açması kaçınılmaz olacaktır. Petrokimyasal kaynaklı ve biyobozunur olmayan ve ambalaj sektöründe kullanılan polimerler, doğaya fazlasıyla zarar vermektedir. Literatürde, bu şekilde kullanılan ambalaj malzemelerinin içerisindeki olası kirletici maddelerin listelendiği çalışmalar mevcuttur [112].

Polimerler, her sektörde kullanıma uygun çok yönlü malzemeler oldukları için, kullanım alanları da oldukça geniştir.

Bu polimerler;

- Tarım sektöründe; bitkisel üretimde malç ve gübre yapımında, tarım ilaçlarında, bitki koruma malzemeleri olarak,

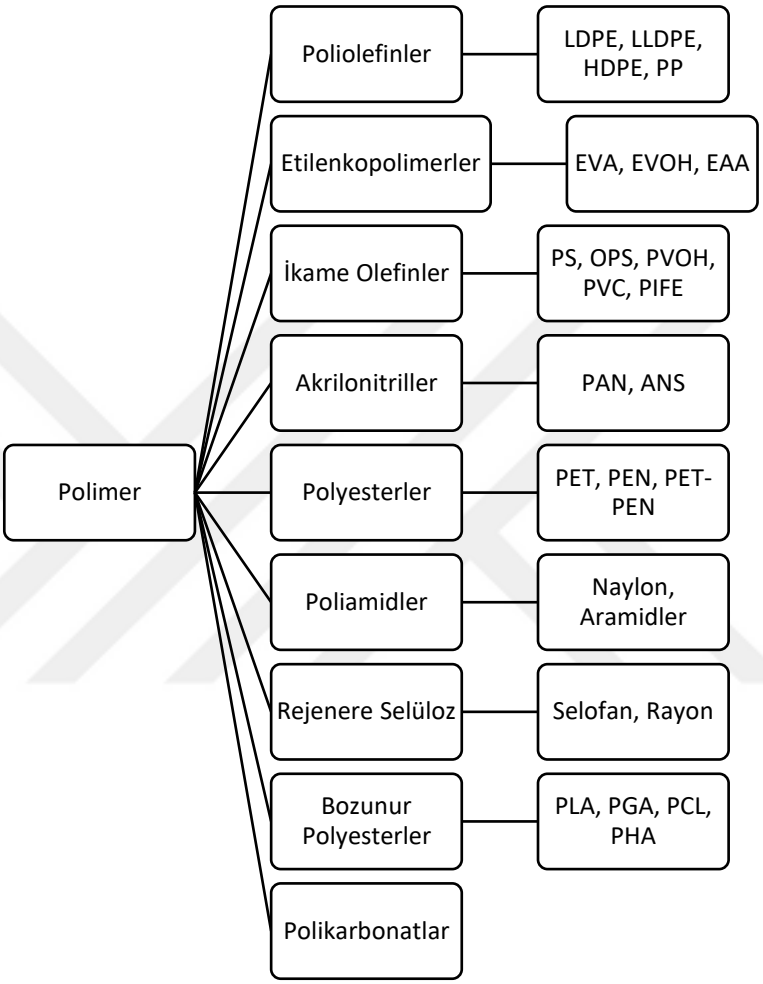
- Otomotiv sektöründe; takviye edici malzeme bileşeni olarak, biyokompozit parça yapımında,
- Havacılık sektöründe; termoplastik termoset olan polimerler çeşitleri kullanımı,
- Tıp alanında; kemoterapi uygulamalarında, biyotıp alanlarında,
- Kozmetik sektöründe; temizleme ajanları içerisinde
- İlaç sektöründe; ilaç taşınması ve salımında,
- Enerji sektöründe; iletken malzeme yapımında, lityum iyon pilleri için elektrot yapımında, yakıt hücresi çalışmalarında,
- Yangın koruma için; alev geciktirici katkı ve dolgu maddeleri yapımında,
- Tekstil sektöründe; yüzey modifikasyonu uygulamalarında, su kirliliğinin önlenmesinde,
- Ambalaj sektöründe; gıda korunması ve taşınması, gıda atık azaltılması

gibi konularda ve örnek verilebilecek daha fazla uygulamalarda kullanıldığı bilinmektedir. Gelişen teknoloji ile, polimerlerin kullanım alanları, her sektörün içerisinde daha da özelleşerek yeni uygulamaları beraberinde getirmektedir (Tablo 3.1).

Tablo 3.1 Polimerlerin ambalaj uygulamaları [113]

Termoplastik Malzeme	Kısaltma	Ambalaj Uygulaması
Polietilen tereftalat	PET	Su/meyve suyu şişeleri, yemek saklama kapları, plastik filmler, mikrodalgaya uygun kaplar
Polipropilen	PP	Süt şişeleri, plastik poşetler, yemek kapları
Poli vinil klorür	PVC	Donmuş et streç filmleri, konteyner kapakları,
Polistren	PS	Et saklama kapları, pipet, şişe kapakları, tek kullanımlık bardaklar
Düşük yoğunluklu polietilen	LDPE	Ekmek poşetleri, özel ambalaj, alışveriş poşeti
Yüksek yoğunluklu polietilen	HDPE	Su/meyve suyu/süt konteynırları,

Ambalaj sektöründe kullanımı tercih edilen polimerler Şekil 3.1'de yapılarına göre gösterilmiştir. Üretilecek olan ambalajın, tercih edilen özelliklerine göre seçilen polimerlerden, ambalaj için en fazla kullanılanlar; PE, PP, PET, Naylon ve PS'dir. Biyobozunur olarak kullanılanlar ise, PLA başta olmak üzere, PGA, PCL, PHA, PHB'dir.



Şekil 3.1 Ambalaj uygulamalarında yaygın kullanılan polimerler [86]

Polietilen (PE)

PE, en yaygın kullanılan, etilenin polimerizasyonundan üretilen petrokimyasal bir ambalaj plastiğidir. Sert ve esnek bir malzeme olabilen PE'nin işlenmesi kolaydır, nem ve su buharı bariyer özellikleri oldukça iyidir. Elektriksel yalıtıma sahip olduğu gibi, toksiklik ve koku da içermez. PE, paketlemede kullanılan diğer plastiklere göre daha düşük termal stabiliteye sahiptir. Değişken derecelerde yarı kristalin bir polimerdir. PE; yoğunluk, moleküler ağırlık, dallanma derecesi ve

türü ve kristalleşme derecesine göre farklı türlere ayrılır, bunlar; HDPE, MDPE, LDPE, LLDPE, VLDPE ve ULDPE'dir.

LDPE, fazlaca dallanmış bir polimerdir ve dolayısıyla düşük kristalliğe sahiptir. Diğer PE türlerine göre daha yüksek esnekliğe ve şeffaflığa sahiptir ve bu nedenle çoğunlukla levha ve film imalatında kullanılır. HDPE, LDPE'den daha yüksek kristalliğe ve erime sıcaklığına sahiptir çünkü HDPE zincirleri nispeten dalsızdır [86], [114]. LLDPE, LDPE ile benzer yoğunluk aralığına sahiptir, ancak daha kısa ve farklı biçimlerde yan zincirleri bulunur. LDPE'ye kıyasla daha iyi mekanik özelliklere, daha yüksek erime noktasına ve daha düşük şeffaflığa sahiptir. LLDPE'nin mekanik ve termal özellikleri, kil, silika ve titanya nanopartiküller gibi nanofillerin eklenmesiyle daha da geliştirilebilir [86], [115]. LDPE ve LLDPE, yüksek kırılma-uzama değerleri, iyi sızdırmazlık ve kolay işlenebilirlik özellikleri nedeniyle esas olarak esnek filmlerin temeli olarak seçilmektedirler [84].

PE'nin, ambalaj uygulamaları arasında, giysi ve market poşetleri, çöp poşetleri, süt ürünleri için ambalajlar, dondurulmuş gıda ambalajları, farmasötik ve kozmetik ürünleri ambalajları, pestisitler ve böcek öldürücü ambalajları bulunmaktadır [116].

Polipropilen (PP)

PP, ambalaj uygulamalarında en yaygın kullanılan diğer polimerlerden biridir. LDPE ve HDPE arasında bir yoğunluğa sahiptir ancak ana zincirdeki bir metil grubunun varlığından dolayı daha yüksek termal, daha zayıf oksidatif dirence sahip, düşük maliyetli bir plastiktir. Bu nedenle, oksidatif ortamları içeren uygulamalarda stabilite için antioksidanların eklenmesi gereklidir PP; çok hafif, yüksek berraklıkta olan, toksik olmayan, kolayca işlenebilen ve iyi yalıtım özelliklerine sahip bir polimerdir. Yüksek termal kararlılığı ve yüksek sertliğe sahip olduğu için, birçok uygulamada PE'nin yerini almıştır [86], [117].

PP, PE'ye benzer özelliklere sahip olduğu için, genellikle ambalaj uygulamalarında birbirleriyle rekabet içindedirler. Örneğin; ürünün oksidatif bir ortamda kullanılacağı uygulamalarda, PP daha oksidatif bir polimer olduğu için,

PE kullanımı tercih edilir. Bununla birlikte, PP'nin oksidatif stabilitesi, antioksidanlar eklenerek iyileştirilebilir [118].

Polivinil klorür (PVC)

PVC, esnek malzemelerin üretiminde ve çeşitli uygulamalarda metal, cam, ahşap, deri ve kauçukların yerini alan ticari olarak önemli bir termoplastiktir. Polimer zincirinde klor varlığı nedeniyle iyi yanma direncine sahip olan PVC, saf haliyle düşük termal stabiliteye sahiptir ve işlenemez. PVC'nin çok çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler göstermesi ve çok sayıda bileşik ürüne sahip olması nedeniyle PVC'nin sentezinde çeşitli katkı maddeleri kullanılmaktadır. PVC sentezinde kullanılan farklı katkı maddeleri, plastikleştiriciler, darbe değiştiriciler, stabilizatörler, yağlayıcılar, alev geciktiriciler, şişirici maddeler, dolgular ve viskozite değiştiricilerdir [119].

PVC'ye plastikleştiricilerin eklenmesiyle, esnekliği, tokluğu ve darbe direnci arttığından çeşitli ambalaj uygulamaları için de uygun hale gelmektedir. Çok yönlü kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olan PVC'nin, uygulamalar alanları oldukça fazladır. Uygulamalar arasında boru tesisatı, bina yapımı, giyim, tel yalıtımı, kalıplanmış otomobil gövdeleri ve oyuncaklar bulunur [86], [115].

Polistiren (PS)

PS, hidrojenin fenil grubu ile değiştirildiği bir vinil polimerdir. Kopolimerleri; bütadien, akrilonitril, etilenoksit ve divinilbenzen gibi farklı monomerler kullanılarak üretilebilir. Özelikleri, her polimer gibi çoğunlukla moleküler ağırlığına bağlı olan PS; sertlik, iyi kimyasal direnç, koku ve toksisitenin olmaması, düşük su emilimi, yüksek şeffaflık ve iyi elektriksel yalıtım özelliklerine sahiptir. PS'nin ısıtılması ve uçucu sıvı ile karıştırılmasıyla elde edilen köpüklü veya genleşmiş PS, iyi ısı yalıtım özelliklerine sahip olmakla birlikte, saf PS doğası gereği kırılgandır. PS'nin bu kırılganlık özelliği kopolimerlerle harmanlanarak azaltılmaktadır, harmanlanmış PS, yüksek etkili polistiren (HIPS) olarak bilinir [120].

PS, çoğunlukla gıda ve gıda olmayan maddelerin paketlenmesinde kullanılmaktadır. Gıda ambalajlama uygulamaları arasında et ve balık ambalajları, yumurta kartonları, hazır yiyecek ambalajları, süt ürünleri

ambalajları, meyve ambalajları ve tek kullanımlık gıda kapları yer alır. Gıda dışı ambalaj uygulamalarında ise, elektronik aletler, ses kasetleri ve kompakt diskler, kozmetikler, ilaçlar, kırtasiye, çeşitli makine aletleri ve aksesuarları için paketler ve hassas ekipmanlar için nakliye paketleri gibi çok yönlü kullanım alanı mevcuttur [86], [121].

Polietilen Tereftalat (PET)

PET, CO_2'yi tutan, mükemmel gaz bariyeri özellikleri sebebiyle, ilk olarak gazlı alkolsüz içecekleri paketlemek için ticarileştirilmiş doğrusal zincirli bir termoplastik polimerdir. Amorf veya kristal formda bulunabildiği gibi yüksek camsı geçiş sıcaklığına ve erime noktasına sahip olduğu için kolaylıkla geri dönüştürülebilir bir malzemedir. Bu sebeple çok çeşitli paketleme uygulamalarında kullanılmaktadır. Amorf PET yüksek şeffaflığa sahiptir, ancak ısı bozulmasına karşı savunmasızdır. Kristalin PET ise, iyi bir mukavemete, sertliğe, boyutsal stabiliteye, su direncine ve termal dirence, kimyasal dirence sahiptir. Fakat PE veya PP ile aynı seviyede olmadığı söylenmektedir [122], [123].

Kalın PET tabakalardan üretilen şişeler; öncelikle gazlı içecekler, meyve suyu, alkollü içecekler, maden suyu, parfümler vb. PET filmler, gıda ve ilaç ambalajlarında kullanılmaktadır [86].

3.1 Ambalaj Uygulamaları için Kullanılan Biyo Esaslı Polimerler

Günümüzde, ambalaj uygulamalarında çoğunlukla geri dönüştürülebilen polimerler, bir kısmı çözünürken diğer kısmı çözünmeyen okso-biyobozunur polimerler kullanılmaktadır. Fakat kullanılan bu polimerler, günün sonunda doğal kaynaklara karışarak yaşamı tehdit ederler. Çünkü geri dönüştürülen polimer ambalaj malzemesinin daha sonra atık kontrolünün eksiksiz yapılması, hiçbirinin çöp sahalarına gitmeden, atık dönüşüm tesislerinde yer almaları gerekmektedir. Fakat Dünya genelinde bu çalışmalara bakıldığı zaman çöpe giden atık sayısının, toplanandan fazla olduğu görülebilir. Bu sebeple, kullanılacak ürünün biyobozunur özellikte olması, o ürünü kullanım sonrası doğa için bir tehdit unsuru halinden alıp, biyolojik olarak parçalanabilme

özelliğinden dolayı, doğa döngüsüne gübre ve toprak düzenleyici olarak katkı sağlayacaktır.

Yapılan bir çalışmada biyoplastik için biyolojik bozunma periyodunu listelenmiştir (Tablo 3.2). Buna göre, geleneksel plastik ambalaj filmlerin hiçbir zaman biyolojik olarak bozunmadığı, en uzun bozunma süresine sahip ambalaj malzemelerinin ise; selüloz ve PLA esaslı filmler olduğu görülmüştür.

Tablo 3.2 Çeşitli ambalaj malzemelerinin biyolojik bozunma süreleri [124]

Ambalaj Malzemesi	**Bozulma (Gün)**
Plastik film	Asla bozunmaz
Selüloz esaslı film	>365
PLA esaslı film	150-240 (@60 °C)
Kitosan esaslı film	90-150
Nişasta esaslı biyoplastik	40-60

Yapılan birkaç çalışmada ise; mikroorganizma tarafından üretilen birkaç biyo-esaslı polimerin termal ve mekanik özellikleri tablo haline getirilmiştir (Tablo 3.3-3.4).

Tablo 3.3 Mikroorganizma tarafından üretilen biyo-esaslı plastiklerin mekanik özellikleri [125]

Molekül Ağırlığı (M_w x 10^{-4})	**Young Modülü (MPa)**	**Kopmada Uzama (%)**
10-1000	Esnek	2-1000
5-50	2000-3000	5,2-2,4
3-20	268,0	175,2
5-36 (M_n)	993-6900	3-5
3-8	727,8	159,5

Nişasta, selüloz, yağ asitleri, şekerler ve proteinler gibi biyolojik olarak üretilen malzemeler, mikroorganizmalar tarafından çeşitli monomerlere dönüştürülmekte ve biyo esaslı polimer üretimi için kullanılmaktadır ve aşağıda temel başlıklar altında genel olarak bahsedilmiştir.

Tablo 3.4 Biyo-esaslı polimerlerden bazılarının mekanik ve termal özellikleri [126]

	PLLA	**sc-PLA**	**PGA**	**PHB**
Tm °C	170-190	220-240	225-230	188-197
Tg °C	50-65	65-72	40	5
ΔH_m (J/g)	93-203	142-155	180-207	146
Yoğunluk (g/cm^3)	1,25-1,30	1,21-1,342	1,50-1,69	1,18-1,26
Çekme mukavemeti (MPa)	120-2260	880	80-980	180-200
Young modülü (GPa)	6,9-9,8	8,6	3,9-14	4,9-5,9
Kopmadaki uzama (%)	12-26	30	30-40	50-70
PGA, poli (glikolik asit); PHB, poli (3-hidroksibütrat)				

Nişasta ve Türevleri

Nişasta, film ve kaplama formunda genellikle gıda ambalajları için kullanılan, ucuz ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen bir polisakkarittir. Nişasta molekülleri, amiloz ve amilopektin olmak üzere iki makromolekülden oluşur. Amiloz, mükemmel film oluşturma özelliğine sahip olan, kokusuz, tatsız ve renksiz filmler oluşturur. Amiloz ve amilopektin miktarı bitki kaynağına bağlı olmakla birlikte nişastanın özelliklerinin belirlenmesinde en önemli faktördür. Genellikle nişasta %20–25 amiloz ve %75–80 amilopektin içerir [127].

Nişasta, bir ekstrüderde termal ve mekanik enerji uygulanmasıyla termoplastik bir malzemeye dönüştürülebilir, aynı zamanda, yarı kristal bir biyopolimer olduğu için, termomekanik ve gaz bariyer özellikleri hem amorf hem de kristal bölgelerden etkilenmektedir. Nişasta filmleri, nişasta olmayan filmlere göre düşük oksijen geçirgenliğine ve düşük maliyete sahip olmalarına rağmen,

hidrofilik ve zayıf mekanik özellikler gibi dezavantajlar barındırır [127]. Nişasta filmlerinin mekanik mukavemetinin, kil veya selülozik lifler gibi takviye maddelerinin dahil edilmesiyle de geliştirilebileceği söylenmiştir [128]. Ayrıca lipofilik malzemelerin eklenmesi, nişasta filmlerinin hidrofobikliğini arttırdığı için, su-buhar bariyer özelliklerini de önemli ölçüde iyileştirebilir [86], [129].

Selüloz ve Türevleri

Selüloz, bitki hücre duvarlarında bulunan yapısal bir bileşendir. Doğada bulunması en kolay olan polimerlerden olan selüloz, lineer bir polisakkarittir [130]. Suda erimeyen ve çözünmeyen selülozun çözündüğü çoğu organik çözücü, film üretimi için uygun değildir. Bu nedenle selüloz, iyi mekanik mukavemete, üstün yağ bariyer özelliğine ve düşük bağıl nemde iyi gaz bariyeri özelliklerine sahip olan selofan'a dönüştürülür [131]. Neme duyarlı olan selofan, bu özelliğin geliştirilmesi için genellikle nitroselüloz balmumu veya PVDC ile kaplanır

Selüloz türevlerinden dökülen filmler sert, esnektir, tamamen şeffaftır ve su varlığına karşı oldukça hassastır, ancak katı ve sıvı yağlara karşı direnç gösterirler [132].

Kitin ve Kitosan

Kitin, böceklerin ve kabukluların (yengeç, karides, kerevit vb.) dış iskeletlerinde veya kabuklarında bir bileşen olarak meydana gelen (selülozun arkasında) en bol bulunan ikinci doğal biyopolimerdir. Mantar hücre duvarlarında da doğal olarak bulunabilen kitin, aynı zamanda, mantarların kültivasyonu [2] ile de üretilebilir [133].

Kitinin bir türevi olan kitosan, kitinin deasetilasyonuyla elde edilir. Sert ve kristal yapısı ve güçlü molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı nedeniyle, kitosan suda ve alkali ortamda çözünmez. Kitosan biyolojik olarak parçalanabilir, biyolojik olarak uyumludur ve toksik değildir ve basit demineralizasyon ve deproteinizasyon işleme adımları ile kabuklu atıklarından geri kazanılabilir [134].

[2] Tarlalardaki yabancı otlarla mücadele etmek ve tahılları korumak amacıyla yapılan toprak işleme işlemi.

Kitosan saf halde, iyi oksijen bariyeri özelliklerine sahip berrak, sert, esnek filmler oluşturur. Buna ek olarak, bakterilere, mayalara ve küfe karşı antimikrobiyal aktivite gösterdiği için, kitosan, gıda ambalajı için geliştirilebilir ve tercih edilebilir bir polimer haline gelir. Kitosan filmlerin başlıca dezavantajları ise, düşük stabilite ve zayıf su buharı bariyeri özelliğidir [131].

Proteinler

Proteinler, uzun amino asit zincirlerinden oluşan biyopolimerlerdir. Protein filmleri, su gibi polar maddelere karşı yüksek geçirgenliğe; oksijen, yağlar ve çeşitli aroma bileşikleri gibi polar olmayan maddelere karşı düşük geçirgenliğe sahiptir, bu yüzden bariyer özellikleri filmin polar özelliğine göre değişir. Protein filmlerinin esnekliği ve uzayabilirliği, plastikleştiriciler kullanılarak geliştirilebilir [135].

Kazein ve glüten, gıda ambalajlaması için uygun özellikler sergileyen iki ana protein esaslı materyaldir. Mükemmel mekanik ve bariyer özellikleri nedeniyle kazein, gıda paketleme uygulamalarında kullanılmıştır. Genellikle buğday ve mısırda bulunan glütenin, mükemmel bir film oluşturucu madde olduğu bilinir ve neme bağlı su buharı ve gaz geçirgenliği gösterir, bu nedenle gaz ve su buharı bileşimi, paketlerdeki nem seviyesi kontrol edilerek optimize edilebilir [86], [136].

Süt içerisinde bulunan laktoz'un film yapımı için kullanılan bir protein kaynağı olduğu bilinmektedir. Peynir altı suyundaki proteinlerle biyobozunur gıda ambalajları elde edilmiştir [137].

Poli (laktik asit) (PLA)

PLA, şeker hammaddesi, buğday, mısır gibi yenilenebilir kaynaklardan ve gıda veya tarım endüstrisinden gelen atık ürünlerden fermantasyon yoluyla elde edilen laktik asit monomerlerinin kontrollü polimerizasyonu ile elde edilen biyobozunur bir polimerdir. PLA'nın özellikleri, sahip olduğu izomer (D,L) oranına göre değişir.

PLA, iyi mekanik özelliklere, yüksek termal plastisiteye ve biyouyumluluğa sahiptir. PLA, ticari olarak temin edilebilen diğer polimerlerle karşılaştırılarak

özellikleri geliştirilebilen bir polimerdir. PLA, biyolojik olarak parçalanabilen diğer plastiklere kıyasla daha yüksek erime sıcaklığına (Tm) ve orta derecede camsı geçiş sıcaklığına (Tg) sahiptir. Nanofillerlerin PLA matrisine dahil edilmesinin PLA'nın termo-mekanik ve bariyer özelliklerini iyileştirdiği gözlemlenmiştir. PLA esaslı nanokompozitler, ambalaj endüstrisindeki uygulama için biyolojik olarak parçalanabilir malzemeler ortaya çıkararak, günümüzde gıda ambalaj sektöründe kullanılmaktadır [86], [138].

Polihidroksialkanoatlar (PHAS)

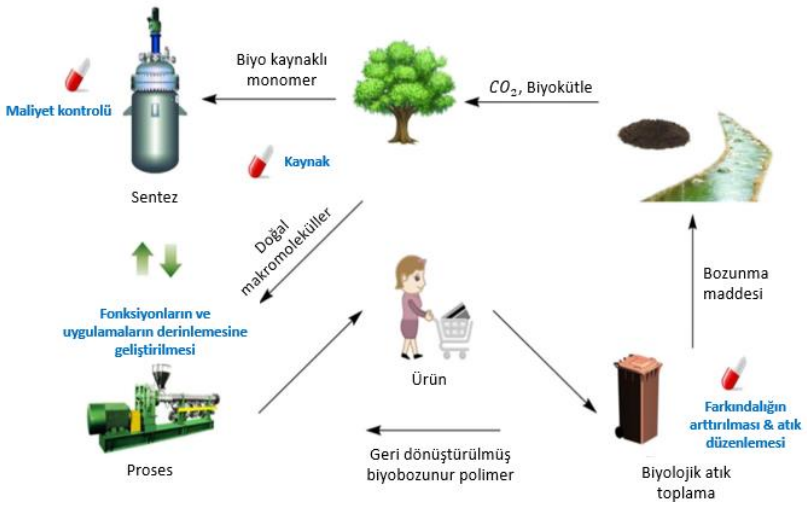
PHA ailesindeki polimerler 150 farklı monomer tarafından üretilebilir, bu nedenle çok çeşitli PHA'lar çok çeşitli özelliklerle sentezlenebilir. PHA, şeker veya lipidlerin bakteriyel fermantasyonu ile üretilir. Polihidroksibutirat (PHB), PHA ailesinde en yaygın biyopolimerdir, suda çözünmez ve hidrolitik bozunmaya karşı iyi bir dirence sahiptir.

Tm ve Tg'si sırasıyla yaklaşık 175 °C ve 15 °C olan PHB, LDPE'ye kıyasla düşük su geçirgenliği sergiler ve izotaktik PP ile benzer termal ve mekanik özelliklere sahiptir [86].

4
BİYOBOZUNUR POLİMERLER

Biyolojik olarak parçalanabilir yani, 'biyobozunur polimerler', termokimyasal bir işlemle çevrede tamamen CO_2, metan, su, biyokütle ve mikroorganizmaların kolayca mineralleştirebileceği inorganik bileşiklere dönüştürülen yenilenebilir veya yenilenemeyen kaynaklardan elde edilir [139]. Japon Biyobozunur Polimerler Derneği, biyolojik olarak parçalanabilen plastikleri geleneksel olarak kullanılabilen plastikler olarak tanımlarken, bertaraf edildiklerinde doğal ortamda yaygın olarak bulunan mikroorganizmaların etkisiyle su ve karbondioksite ayrışan plastikler olduğunu belirtmişlerdir (Şekil 4.1).

Biyo-esaslı polimerler ise, yenilenebilir hammaddelerin organik karbonunu içerir ve tamamen biyolojik olarak parçalanabilir değildir. Dahası, biyo-esaslı polimer, doğal olarak oluşan malzemelerden olduğu kadar kimyasal veya biyolojik yöntemlerle yüksek molekül ağırlıklı malzemelere polimerize edilmiş doğal maddelerden de sentezlenebilmektedir. Plastik bir materyalin biyolojik olarak parçalanması, polimerin karbon kaynağına değil kimyasal yapılarına bağlıdır [140].



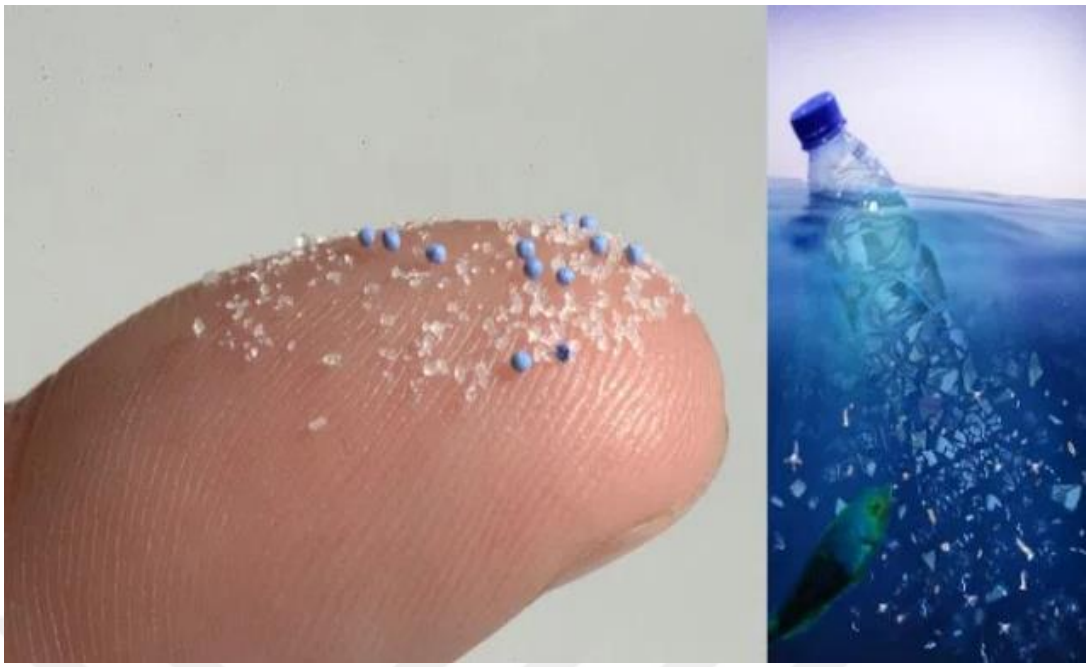
Şekil 4.1 Biyobozunur polimerlerin yaşam döngüsü [141]

2018 yılında biyoplastiklerin, yılda üretilen 335 milyon ton plastiğin yaklaşık %1'ini temsil ettiği bildirilmiştir. [1]. Biyoplastiklerin, biyobozunur malzemelerin literatüre girmesinin temel nedeni, parçalanamayan, dönüştürülemeyen veya atık kontrolü yapılmasına rağmen çöp yığınları oluşturan plastiklerin (Şekil 4.2) çevreye verdiği zararın önüne geçmektir. Günümüzde plastiklerin doğaya bırakılması sonucu, ekosistemi bozulan hayvanlar, göç yolu plastik yığını olan balıklar, kıyıya vuran deniz canlıları gibi görselleri fazlasıyla görmekle birlikte, bu soruna temel bir çözüm oluşturması adına 'biyobozunur' kavramı oldukça önemlidir.



Şekil 4.2 Okyanus yüzeyinde biriken atıkların görüntüsü [142]

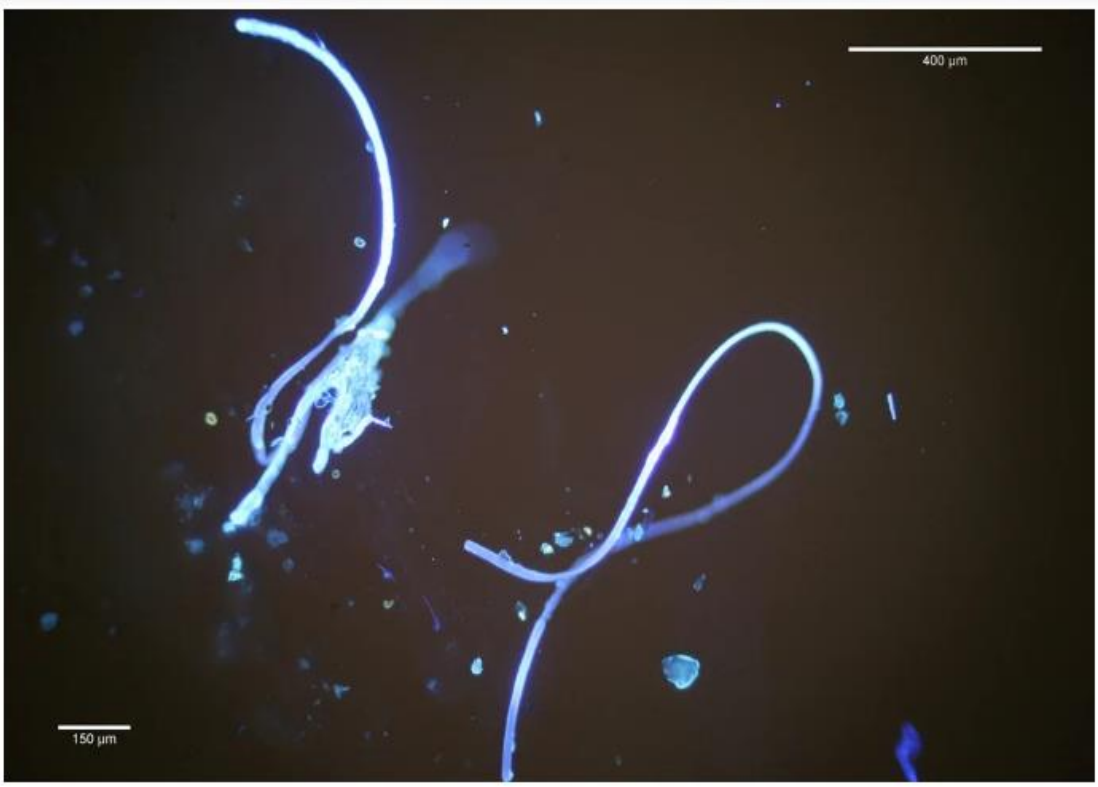
Bir plastik parçalanarak toz haline getirilebilir hatta gözle görülmeyecek şekilde mikro seviyelere kadar ayrıştırılabilir (Şekil 4.3). Fakat bu parçalanma, biyolojik olarak mikroorganizmalar tarafından gerçekleşmeyen fiziksel bir parçalanma ise, o plastik döngüyü devam ettiremez ve atık olarak bulunduğu yerde kalır. Gözle görülmüyor olması, onu zararsız yapmadığı gibi aksine küçük canlılar tarafından yutulmaya çalışılarak ekosisteme ciddi zararlar verir. Günümüzde, okyanuslardaki mikroplastik olarak adlandırılan çöp yığınlarının birikerek ekosisteme zarar vermesi, bu duruma en büyük örnektir.



Şekil 4.3 Plastik bir şişenin zamanla parçalanarak mikro plastiğe dönüşümü [116]

Her yıl 12,2 milyon ton plastiğin okyanus sularına girdiği tahmin edilmektedir ve bunun yaklaşık 1 milyon tonu "birincil mikroplastikler" yani boyutları 5 mm'den küçük olan plastiklerdir. Aslında bu tahminlerin ucu oldukça açıktır, çünkü mikroplastik atıkların boyutları nedeniyle analiz edilebilirlikleri de oldukça düşüktür. Independent tarafından hazırlanan bir rapora göre, mikroplastikler, daha büyük parçalardan ayrıldıkları ve kolayca görülmedikleri için okyanus suları analiz edilirken genellikle dışarıda bırakılırlar. Bu, okyanustaki tüm plastiklerin %99'unun gerçekte hesaba katılmadığı anlamına gelmektedir. 2020 yılında Büyük Avusturalya Körfezi'nde yapılan araştırmada, ortalama 14 milyon ton plastik atığın deniz yüzeyinde ve içinde, mikro ve makro şekillerde bulunduğu tespit edilmiştir [143]. Şekil 4.4'te deniz altından toplanan mikro plastik liflerin mikroskopik görüntüsü verilmiştir.

Bu ve benzeri yapılan birçok araştırma, doğa içerisinde çözünmeyen veya geri dönüştürülmeyen bu atıkların tehlikesini ortaya koymaktadır. Bu sebeple, endüstrinin biyobozunur hammaddeye yönelmesi ve geliştirmesi oldukça önem arz etmektedir.

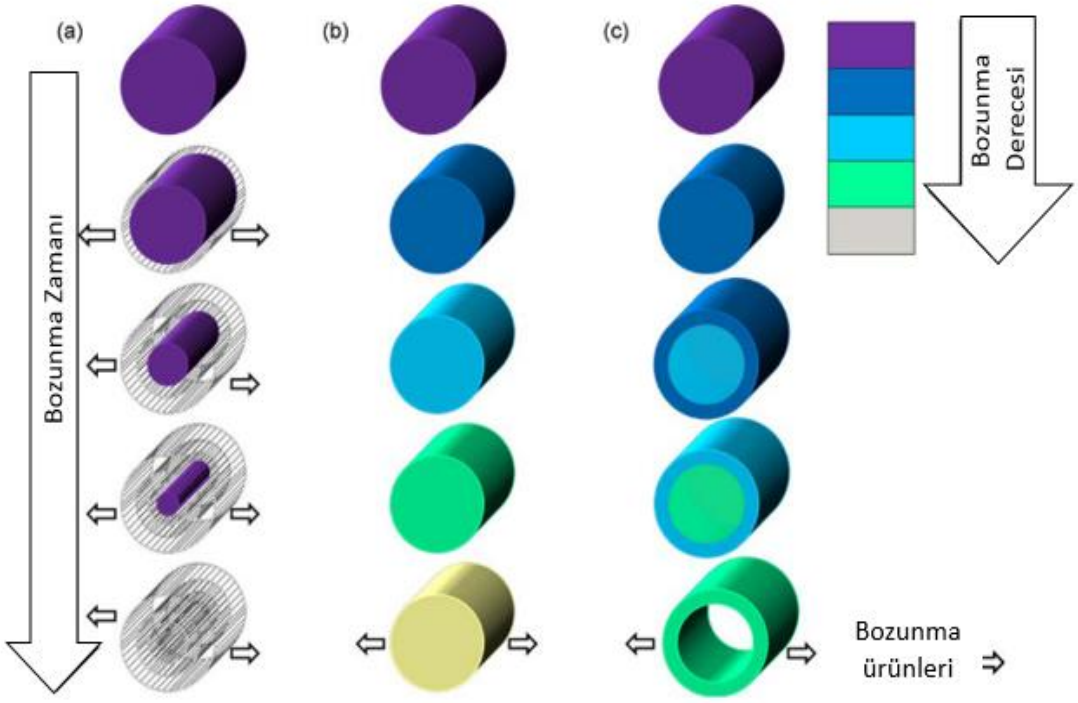


Şekil 4.4 Deniz altından toplanan mikro plastik liflerin mikroskopik görüntüsü [144]

Biyolojik bozunmadaki temel süreç aynıdır; mikroorganizmalar zamanla malzemede ayrışarak karbondioksit, metan veya suya dönüşür. Bozunma süreci ise, polimerin kimyasal yapısı ve dış etkenlere göre değişiklik gösterir. Bir polimer 5 günde bozunurken, başka bir polimer 5 yılda bozunabilir.

Ewa Rudnik'e göre [145], çok geniş kullanımına (ve kötüye kullanımına) rağmen, "biyolojik olarak parçalanabilir" terimi yararlı değildir çünkü bilgilendirici değildir. Terim, biyolojik bozunmanın gerçekleşmesi beklenen belirli ortam, süreci düzenleyecek oran (hızlı, yavaş) ve biyolojik bozunmanın boyutu (CO_2'ye kısmi veya toplam dönüşüm) hakkında herhangi bir bilgi vermez. Biyolojik olarak parçalanabilen ve gübrelenebilen polimerler arasındaki fark, ikincisi ile ilgili ek gerekliliklerde yatmaktadır. Kompostlanabilir polimerler, karbondioksit, su, inorganik bileşikler ve biyokütleye biyolojik olarak bozunmanın yanı sıra, kompostlama süreciyle uyumluluk, kompost kalitesi üzerinde olumsuz bir etki olmaması ve bilinen diğer kompostlama malzemeleriyle tutarlı bir bozunma oranı gibi diğer kriterleri de karşılamalıdır.

Poli (y-hidroksi) esterlerin hidrolitik bozunmasının, Şekil 4.5'te şematik olarak gösterilen yüzey veya yığın bozunma yoluyla ilerleyebileceği yaygın olarak kabul edilmektedir. Difüzyon-reaksiyon fenomeni, bu yolun hangi yollarla ilerlediğini belirler. Erozyon, polimer yapısının sadece yüzeyde hidrolitik bölünmesini içermektedir.



Şekil 4.5 Bozunabilir polimerler için bozunma modları: Yüzey erozyonu (a). Yığın bozunma (b). Otokataliz ile yığın degradasyon (c)[146].

Biyobozunur polimerler, çevrenin korunması ve fiziksel sağlığın sürdürülmesi ile ilgili alanlardaki potansiyel uygulamaları nedeniyle son yıllarda çok daha fazla ilgi görmüştür. Şu anda biyopolimerler için rekabet çok fazla olmadığı için üreticisi azdır. Her biyopolimerin geleceği yalnızca rekabet gücüne değil, aynı zamanda toplumun bunu ödeme gücüne de bağlı olmakla birlikte, bu malzemelerin kullanımının gelecek yıllar için daha fazla olması umulmaktadır.

Biyobozunur polimerlerin özelliklerini iyileştirmek için rastgele ve blok kopolimerizasyon veya aşılama gibi birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler, son ürünün hem biyolojik bozunma oranını hem de mekanik özelliklerini iyileştirir. Fiziksel karışım, farklı morfolojilere ve fiziksel özelliklere sahip biyolojik olarak parçalanabilir malzemeler hazırlamak için başka bir yoldur. Aktif

paketleme teknolojisi ve doğal elyaf takviyeleri içerikleri ile biyobozunur polimerler çeşitlendirilmektedir.

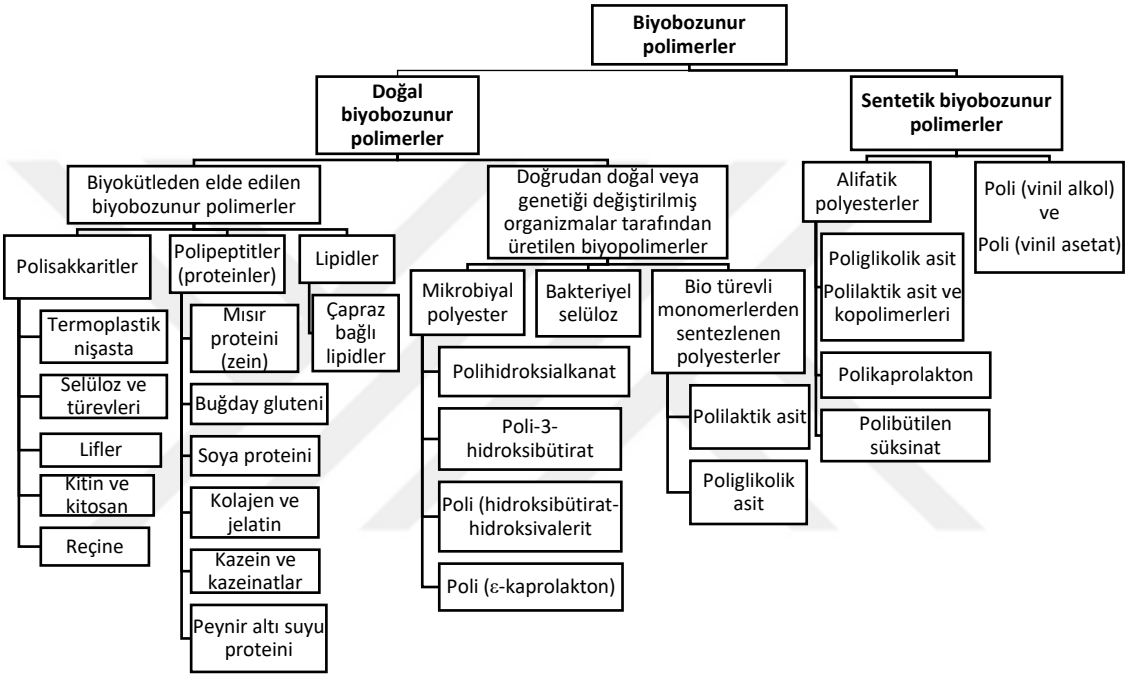
Günümüzde farklı kullanım alanları için biyobozunur polimerlerin üretimini gerçekleştiren şirketler bulunmaktadır. Genellikle, tek kullanımlık ürünler, plastik ambalaj, medikal ürün, tarımsal film, market poşetleri, atık toplama torbaları gibi uygulama alanlarına sahiplerdir (Tablo 4.1).

Tablo 4.1 Bazı biyobozunur polimer uygulamaları [147]

Ürün	**Firma**	**Kompozisyon**	**Uygulama Alanı**
Mater- Bi	Novamont (İtalya)	Nişasta ve polyester	Yeşil atık toplama torbaları, tarımsal filmler, tek kullanımlık ürünler
Polynat	Roverc'h (Fransa)	Çavdar unu	Tek kullanımlık ürünler, çiçek kapları
Ecofoam	American Excelsior Company (ABD)	Nişasta	Plastik ambalaj
Biopol	Goodfellow (Büyük Britanya)	PHB/PHV	Ustura, şişe
Eco-pla	Cargill DOW (ABD)	PLA	Medikal ürünler, spor kıyafetleri, ambalajlama
Bio-D	Cirad (Fransa)	Pamuk çekirdeklerinden ayrıştırılan proteinler	Tarımsal filmler
Ecoflex	BASF (Almanya)	Ko-polyester	Tarımsal filmler
Eastar Bio	Eastman (Büyük Britanya)	Ko-polyester	Tarımsal filmler
BAK 1095	Bayer (Almanya)	Polyester amid	Tek kullanımlık ürünler

Biyobozunur polimerler doğal ve sentetik olmak üzere iki ana başlık altında toplanır. Doğal biyobozunur polimerler, polisakkarit, lipid, protein gibi doğal kaynaklardan üretilirken; sentetik biyobozunur polimerler, alifatik polyesterlerden elde edilen polimerler, polivinil alkol ve polivinil asetat gibi malzemelerdir (Şekil 4.6). Sonuç olarak hepsi biyobozunur özellik gösterir, tek fark hammaddelerinin farklılığıdır. Biyobozunur polyesterler alifatik ve aromatik

gruplara ayrılabilir ve her grubun üyeleri yenilenebilir ve yenilenemez kaynaklardan türetilir. PLA ve PHA, yenilenebilir tarımsal kaynaklardan elde edilen alifatik polyesterler iken, PCL ve PBS/PBSA, yenilenemeyen hammaddelerden üretilen alifatik polyesterlerdir. PLLA ve PBS, yavaşça parçalanan plastikler olarak seçilirken, PCL ve poli (butilen süksinat-ko-adipat) (PBSA), kolayca parçalanabilen plastikler olarak seçilmiştir [148].



Şekil 4.6 Biyobozunur polimerlerin menşei ve üretim yöntemine göre şematik gösterimi

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerlere, doğal biyobozunur polimerler denir. Bunlar; selüloz, kitosan, proteinler, termoplastik nişasta, PLA ve PHB'dir. Yenilenebilir kaynaklardan polimer üretmenin üç ana yolu vardır:

1. Modifiye edilebilen ancak büyük ölçüde bozulmadan kalan doğal polimerlerin (örneğin, nişasta polimerleri) kullanılması,

2. Daha sonra polimerize edilecek olan fermentasyon yoluyla biyo-esaslı monomerler üretmek için (örneğin, polilaktik asit, PLA),

3. Biyo-esaslı polimerleri doğrudan mikroorganizmalarda veya genetiği değiştirilmiş mahsullerde (polihidroksialkanoatlar) üretmek.

Genel olarak, hazırlama yöntemleri temelinde, gübrelenebilir (kompost) polimer malzemeler; geleneksel sentez, biyoteknolojik yöntem (ekstraksiyon, fermantasyon), doğrudan biyokütleden hazırlama (örneğin; bitki nişastasından), harmanlama (örneğin; PLA-PCL karışımı) gibi yöntemlerle üretilirler.

Temelde kompostlanabilir polimerler, yenilenebilir ve petrokimya kaynaklarından elde edilir. Alifatik polyesterler ve kopolyesterler (örneğin; PBS, PBSA), aromatik kopolyesterler (örneğin, poli (butilen adipat tereftalat)-PBAT), PCL, polyesteramidler, poli (vinil alkol) gibi polimerler petrol kaynaklarından elde edilen sentetik biyobozunur polimerlere örneklerdir.

Doğal ve sentetik olarak üretilen biyobozunur polimerler farklı şirketler için farklı ticari isimlerde üretilmektedir. Bunlara örnek olarak (Tablo 4.2) aşağıda gösterilmiştir.

Tablo 4.2 Biyobozunur polimerlerin ticari isimleri [149]

Polimer	Ticari İsimi	Firma
Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyobozunur polimerler		
PLA	NatureWorks	Cargill Dow
PHBV	Biopol D400G, HV 5 7%	Monsanto
Petrokimyasal kaynaklardan elde edilen biyobozunur polimerler		
PCL	CAPA 6800	Solvay
PEA	BAK 1095	Bayer
PBSA	Bionelle 3000	Showa
PBAT	Eastar Bio	Eastman

4.1 Biyobozunur Polimer Karışımları

Ekosistemin ve doğa dengesinin gerek petrol kaynaklı malzemeler gerekse bunların üretiminde harcanan enerji sebebiyle bozulması neticesi sonucu biyobozunur malzemelere artan ilgi çoğalmıştır. Her biyobozunur olmayan ve endüstride önemli bir yeri olan malzemelere karşı aynı işlevi gören biyobozunur bir malzeme bulmak ve yerine kullanmak kolay bir süreç değildir. Üretilecek ürünün ve kullanılacak sektörün ihtiyacına göre belirlenen bu malzemeler tek başlarına özellik olarak yetersiz kalabilmekte veya endüstride kullanmak için fazla maliyete sebep olabilmektedir. Bu gibi durumlarda, malzemenin özelliğini geliştirmek için öncelikle yine biyobozunur olan farklı malzemeler tercih edilerek karışımlar hazırlanır ve istenen özelliklere göre incelemeler yapılır.

Nişasta, tamamen biyolojik olarak parçalanabilen çevre dostu olan bir malzeme olmakla birlikte maliyeti de düşüktür. Nişasta suya karşı duyarlı bir malzemedir ve petrokimyasal polimerlere kıyasla zayıf mekanik özellikler gösterir, bu durum kullanımını sınırlandırır. Bu sebeple nişasta genellikle farklı biyobozunur polimerler ile veya sentetik polimerlerle karışım şeklinde kullanılır ve literatürde birçok araştırma çalışması bulunmaktadır. Bunlardan birkaç tanesinden genel olarak bahsedilecek olursa; nişasta-polivinil alkol karışımının mükemmel uyumluluğa sahip olduğu ve polivinil alkol içeriği arttıkça nişasta bozunma hızı arttığı bildirilmiştir [150], [151].

Geleneksel işlemler kullanılarak hazırlanan PLA ve nişasta karışımlarının mekanik özellikleri, birbirleri arasındaki uyumsuzluk nedeniyle zayıftır. Bu sebeple, ekstrüzyon işlemi sırasında uzama artışı elde edebilmek için izosiyanatlar gibi birleştirme ajanları kullanılır. Nişastanın hidroksil grupları, izosiyanat grubu ile reaksiyona girerek üretan bağlantılarına ve bu sistemlerin uyumluluğuna neden olabilir.

Nişasta/PCL karışımları genellikle film hazırlamak için kullanılır ve kullanılan nişasta önceden farklı işlemlerden geçirilerek karışımın daha az sünek olabilmesi için modifiye edilir [152], [153]. Nişasta, PCL'nin bozunma hızını arttırırken; PCL ise, filmin esnekliğini arttırır [154]. Yüksek amilozlu mısır nişastası (ağırlıkça %25) ve PCL karışımında granüllerin daha homojen dağılması

sebebiyle diğer karışımlara kıyasla iyi mekanik özellikler elde edilir. Daha yüksek nişasta seviyelerinde ise, mekanik özelliklerde çok önemli bir azalma fark edilir [155]. Nişasta/PCL karışımının mekanik özelliklerini artırmak için LDPE kullanılmış ve termal özelliklerinin geliştirilebileceği gösterilmiştir [156].

PLA'nın çeşitli polimerlerle karışımları üzerine birçok çalışma yapılmış ve çoğunlukla PLA ile karışımlarının homojen olmadığı görülmüştür. Bu tür karışımların iyi özelliklere sahip olması için uyumlaştırıcı ajanlar eklenir. PLA ve nişasta kırılgan malzemeler oldukları için karışımlarından elde edilen malzemede esneklik gibi özellikler meydana gelmez. Bu sebeple nişasta modifiye edilir, son dönemlerde ham nişastadan ziyade termoplastik nişasta karışımları üzerine çalışılmaktadır. PLA/PCL karışımlarının, PCL'nin açık bir esneklik özelliğine sahip olması nedeniyle, genellikle esnek malzeme üretilmek istenildiğinde incelendiği literatürde görülmektedir.

PBS, nişasta ile karıştırılan diğer biyobozunur malzemelerden biridir. Nişasta içeriği arttığında kopmada uzamanın ve gerilme mukavemetinin azaldığı gösterilmiştir [157].

Poli (hidroksialkanoat)'ların uygun bir fonksiyonel grup içeren, yani hidrojen bağı veya verici-alıcı etkileşimleri yapabilen polimerlerle karışabilir karışımlar oluşturabildiği gösterilmiştir. PHB veya PHBV kırılgan polimerlerdir ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için biyobozunur diğer malzemelerle karıştırılırlar. Çekirdekleştirici ajanlar eklendiğinde, daha küçük sferülitler[3] oluşur, böylece mekanik özellikler geliştirilir. Ek olarak bu özellikler; işleme koşullarına, morfolojiye, kristalliğe ve camsı geçiş sıcaklığına bağlıdır [158].

Nişasta/PHB karışımı için çeşitli nişasta oranlarına sahip filmlerin özelliklerinin aynı olduğu, yarı kristal olan tüm numuneler için tek bir cam geçiş sıcaklığı elde edildiği bildirilmiştir. Bu karışımın, maliyette azalma ve saf PHB'ye kıyasla mekanik özelliklerde gelişmeye sebep olduğu sonucuna varılmıştır [159]. Mısır nişastası ile PHBV karışımları, nişasta granülleri ile polimer matrisi arasındaki zayıf yapışma nedeniyle zayıf mekanik davranış sergilemiştir [160]. Buğday

[3] Eriyik halden kristalize olan polimerler genellikle küresel kristaller oluşturarak büyürler ve bunlara **sferülit** (spherulite) adı verilir.

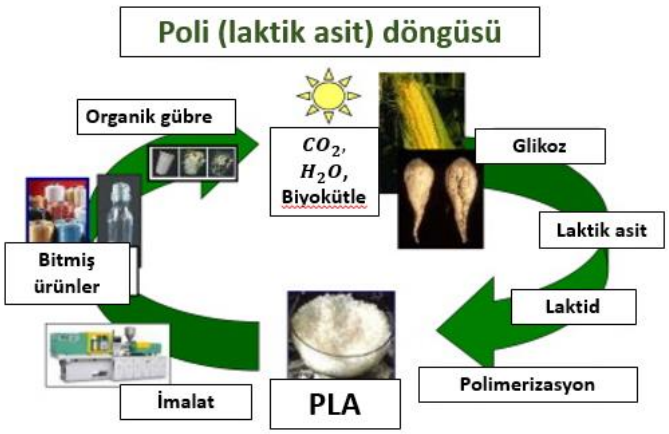
nişastası, 160 °C'de PHBV ile karıştırıldığında, %50 nişasta eklenmesinin PHBV'nin mekanik özelliklerinde yarı yarıya bir azalmaya yol açtığını ve esnekliği de azalttığı, bozunma hızının ise çok arttığı görülmüştür [161]. Genel olarak, nişastanın alifatik polyesterlerle (PCL, PBS, PHBV) karıştırılması ile yapılan çalışmalar bize, nişasta seviyesinin az tutulması gerektiğini göstermiştir.

Kitin/PCL karışımında, PCL'nin kristallik derecesinin, kitin ile karıştırıldıktan sonra azaldığı ve Kitosan/PCL karışımları ile aynı sonuçlar elde edildiği görülmüştür [162].

Biyobozunur polimer karışımları ile ilgili yapılan çalışmalar farklı kompozisyonlarda ve her biri içinde farklı oranlarda çalışılan çok geniş bir konudur. Genel olarak bakıldığı zaman karışım için en çok tercih edilen biyobozunur polimerlerin; nişasta, PLA ve PCL olduğu görülmektedir.

4.2 Polilaktik asit (PLA)

Polilaktik asit; şeker kamışı, buğday ve mısır gibi nişasta bakımından zengin olan gıdasal maddelerin içerisindeki şekerlerin fermantasyonuyla elde edilen laktik asit monomerinin farklı polimerizasyon yöntemleriyle elde edildiği biyobozunur, doğal ve güvenli bir polimerdir (Şekil 4.7) [163]. Optik özelliklerinin şeffaf olması, suda çözünme direncine sahip olması ve doğal bir malzeme olması sebebiyle ambalaj sektöründe, petrol türevli malzemelere alternatif olarak kullanılmak istenmektedir.

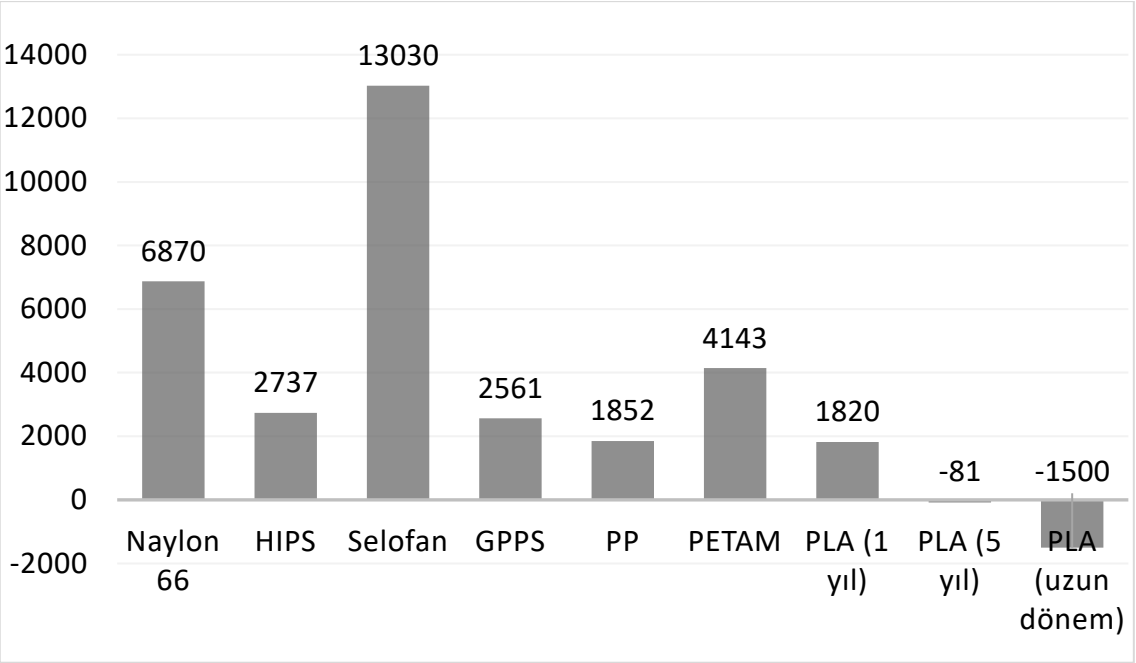


Şekil 4.7 Mısır ve şeker pancarı ile başlayan PLA yaşam döngüsü [164].

Her polimer gibi, PLA'nın da üretim yöntemine göre fiziksel ve kimyasal özellikleri değişim gösterir. Kullanım alanına göre düşük ya da yüksek molekül ağırlığına, farklı mekanik özelliklerine sahip olabilen PLA'nın ambalaj sektörü kullanımında en çok yüksek molekül ağırlıklı yapısı tercih edilmektedir. Fakat bu yapıda iyileştirilmek istenen en önemli parametreler, bariyer özellikleri, içerisine eklenen malzemelerin şeffaflığı çok etkilememesi, darbe dayanımı ve esneklik parametrelerinin istenen düzeyde belirlenmesidir [165]. Çünkü yüksek molekül ağırlığına sahip PLA, yarı kristal yapıya sahip olup, rijit özellik gösterir. Avantajlarına ve dezavantajlarına bakıldığı zaman PLA, avantajları yüksek olan ve dezavantajları iyileştirilebilir özellikte olan bir polimerdir. Bu temel özellikleri maddelenecek olursa;

- Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, geri dönüştürülebilen, üretimi sırasında CO_2 tüketimi oluşturmayan çevre dostu bir polimerdir.
- İşlenebilirliği diğer biyopolimerler ile karşılaştırıldığında PLA daha iyi özelliğe sahiptir.
- PLA üretiminde, petrol esaslı polimerlere göre %25 ile %55 oranında değişen daha az enerji kullanımı söz konusudur [4].
- PLA'nın biyobozunurluğu Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından onaylanmıştır.

Biyolojik bozunma sırasında oluşan CO_2, bitki hammaddelerinin büyümesi sırasında atmosferden alınan eşit miktarda dengelendiği için PLA, düşük etkili bir sera gazı polimeridir. Buna karşılık, petrokimyasal esaslı polimerler, yakıldığında uçucu organik bileşik emisyonlarına ve CO_2 oluşumuna sebep olurlar (Şekil 4.7). Yapılan hesaplamalar, PLA'nın, yaklaşık 1600 kg CO_2/metrik ton sera gazı emisyon oranına sahip olduğunu, PP, PS, PET ve naylonun sırasıyla 1850, 2740, 4140 ve 7150 kg CO_2/metrik ton sera gazı değerlerine sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.8'de, yaygın plastik ürünler için sera gazının çevreye katkısının nispi karşılaştırmasını göstermektedir.



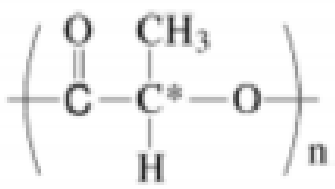
Şekil 4.8 Çeşitli polimerlerin üretimi için sera gazı emisyonları (kg/ton) [166]

Uzun vadede PLA, saha atıklarından veya diğer biyokütlelerden üretildiği için, CO_2 absorbanı görevi görebilir ve sera gazlarında net bir azalmaya katkıda bulunabilir.

4.2.1 PLA Yapısı ve Özellikleri

PLA Yapısı

PLA, D ve L izomerlere sahip olan laktik asit'in asit (2-hidroksi propanoik asit) fermantasyonu ile sentezlenir. İzomer oranları sentez yöntemine göre değişiklik gösterir. PLA'nın yapısı Şekil 4.9'de gösterilmiştir.



Şekil 4.9 PLA'nın molekül yapısı [167]

PLA, alifatik poliesterler grubuna giren bir polimerdir. En önemli özelliklerinden biri bitkisel kaynaklardan üretilen biyoçözünür ve gübrelenebilir bir termoplastik polimer olmasıdır. Ester bağlarının basit hidrolizi ile parçalanan PLA'nın parçalanan ürünleri toksik özellik içermez [168].

Ticari olarak kullanılan PLA doğrusal bir homopolimer olmaktan çok, poli (L-laktik asit) (PLLA) ve poli (D-laktik asit)ten (PDLA) oluşan bir kopolimerdir. PLA'nın yenilenebilir kaynaklardan üretilen kısmını L-izomerini oluşturur, çünkü doğal kaynaklardan elde edilen laktik asit, L-laktik asit formunda bulunur. Polimer omurgası çoğunlukla L-laktid monomerini ve mezo-laktid monomerini içerir. PLA'nın erime noktasının mezo-izomerinin oranına bağlı olarak değişimi polimerin ticari üretiminde çok önemlidir. Çünkü erime noktası düşen PLA'nın üretim sıcaklığı da azalacağı için, proses penceresi genişleyecek, sıcaklığa bağlı bozunması ve hidrolitik bozunması da azalacaktır. L-enantiyomerinden oluşan PLLA polimeri %37 civarında kristal yapıya sahiptir ve zincirler 173-178°C arasında erime sıcaklığı gösterirler. Ayrıca, PLLA'nın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ise 50 ile 80°C arasındadır. PLA zincirindeki L-izomerinin oranı azaldıkça T_g değeri de azalma eğilimi gösterir. PLA, petrol türevli polimerlere göre daha düşük gaz bariyer özelliği gösterir.

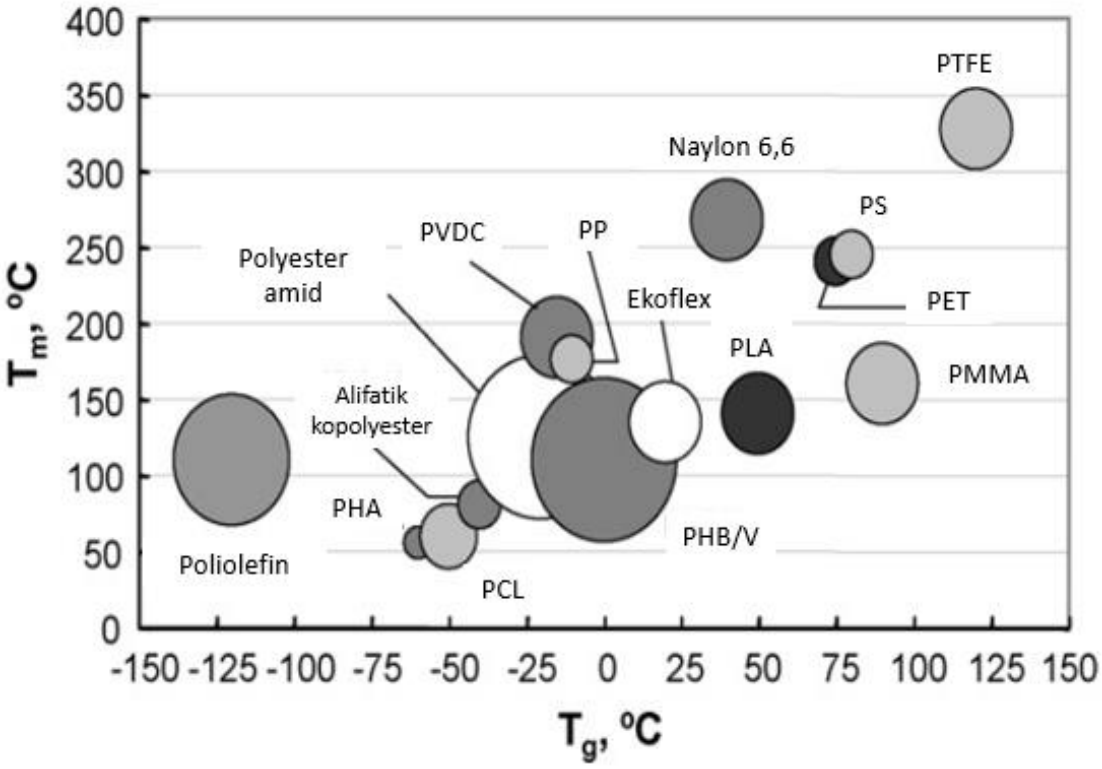
PLA gibi kopolimer yapılar için kloroform en iyi çözücülerden biridir. Diğer çözücüler ise, dioksan, dioksalan, furan, klorlu veya florlu organik bileşiklerdir.

PLA'nın geçirgenlik özellikleri, yapısının kristalinitesi ile ters orantılıdır. Kristalinite arttıkça gaz geçirgenliği düşer. Sıcaklık arttığında ise oksijen geçirgenlik katsayısı ciddi bir şekilde artar.

Polilaktik Asit'in Fiziksel, Kimyasal ve Mekanik Özellikleri

PLA, kimyasal olarak inert bir madde olup hiçbir tepkimeye girmeyen yan zincir gruplarına sahiptir. Bu sebeple daha çok fiziksel özelliklerini iyileştirmeye yönelik çalışmalar yapılmaktadır. PLA'nın fiziksel özelliklerine etki eden parametreler; kristalinite, yüzey enerjisi, çözünürlük, bariyer özellikleri, mekanik özellikler ve parçalanma gibi ana temaları içerir. PLA'nın fiziksel özellikleri laktik asidin kopolimerlerinin enantiyomerik saflığına bağlıdır. Polimere uygulanan ısıl işlemlere, polimerin stereo-kimyasına ve polimerin molekül ağırlığına göre PLA amorf olabileceği gibi kristal bir yapıya da sahip olabilir. PLA'nın içinde bulunan D-izomerinin oranı %8′den fazla olursa polimer amorf durumda kalmayı tercih ederken; bu oran %1,5 seviyelerine indiğinde PLA kristalleşme eğilimi gösterir. PLA,'nın kristalinite oranı içerisindeki laktik asit'in izomerine

bağlıdır. PLA %93 ve üzerinde L-laktik asit içerdiğinde yarı kristalin bir malzeme haline gelir; L-laktik asit içeriği %50-93 arasında ise PLA amorf özellik gösterir. Kristallik, mekanik özellikler ve bariyer özellikleri jelatinleştirme ve kurutma tekniklerine bağlıdır. Daha düşük jelatinleşme ve kuruma oranları, yüksek gerilme gerilimi, elastik modülü ve kristalliği olan filmleri oluşturur. Öte yandan, daha hızlı jelatinleşme ve kurutma, zayıf mekanik ve su buharı bariyer özelliklerine yol açar [169]. Artan kristalliğin dezavantajları, darbe direncinde ve geçirgenlikte azalmadır [115].



Şekil 4.10 PLA'nın camsı geçiş ve erime sıcaklıklarının diğer termoplastiklerle karşılaştırılması [170]

PLA'nın Tg'si, polimerin hem moleküler ağırlığına hem de optik saflığına bağlıdır ve diğer termoplastiklere kıyasla nispeten yüksek Tg'ye ve düşük Tm'ye sahiptir (Şekil 4.10). Ayrıca, daha yüksek L-laktid içeriğine sahip PLA, aynı miktarda D-laktid içeren aynı polimerden daha yüksek Tg değerlerine sahiptir (Tablo 4.3) [170].

Tablo 4.3 PLA kopolimerlerinin birincil geçiş sıcaklıkları [170]

Kopolimer oranı	Camsı geçiş sıcaklığı °C (T_g)	Erime sıcaklığı °C (T_m)
100/0 (L/D,L)-PLA	63	178
95/5 (L/D,L)-PLA	59	164
90/10 (L/D,L)-PLA	56	150
85/15 (L/D,L)-PLA	56	140
80/20 (L/D,L)-PLA	56	125

PLA'nın fiziksel özelliklerine bakıldığı zaman bazı petrol kaynaklı polimerlerle karşılaştırıldığında iyi sonuçlar verdiği gözlemlenir. Örneğin; PLA'nın su, oksijen, karbondioksit ve azot geçirgenliği polistren'den düşük, poli(etilen teraftalat)'tan (PET) yüksektir. Aynı şekilde etil asetat gibi organik geçirgenlere karşı bariyer özelliği PET'e çok yakındır.

Yarı kristal PLA, yaklaşık 50-70 MPa gerilme mukavemetine, 3000-4000 MPa gerilme modülüne, %2-10 kopmada uzamaya, 100 MPa eğilme mukavemetine ve 4000-5000 MPa eğilme modülüne sahiptir [171]. Farklı molekül ağırlıklarına sahip PLLA örneklerinin mekanik özellikleri Tablo 4.4'te gösterilmiştir.

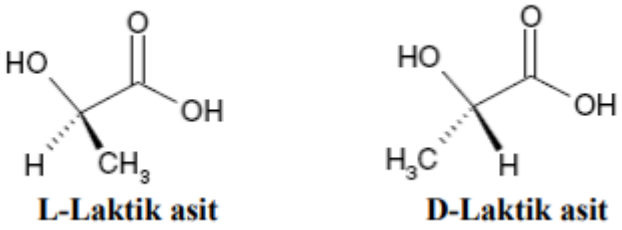
Tablo 4.4 Farklı molekül ağırlıklarına sahip PLLA örneklerinin mekanik özellikleri [172]

	PLLA (23,000 M_w, Da)	PLLA (58,000 M_w, Da)	PLLA (67,000 M_w, Da)
T_m °C	178	179	181
Kristalinite (%)	9,0	9,0	3,0
Akma mukavemeti (MPa)	-	68	70
Kopma mukavemeti (MPa)	59	58	59
Akma uzaması (%)	-	2,3	2,2
Kopmadaki uzama (%)	1,5	5,0	7,0
Elastisite modülü (MPa)	3550	3750	3750
Eğilme mukavemeti (MPa)	64	100	106
Maksimum gerilme (%)	2,0	4,1	4,7

4.2.2 PLA Sentezi

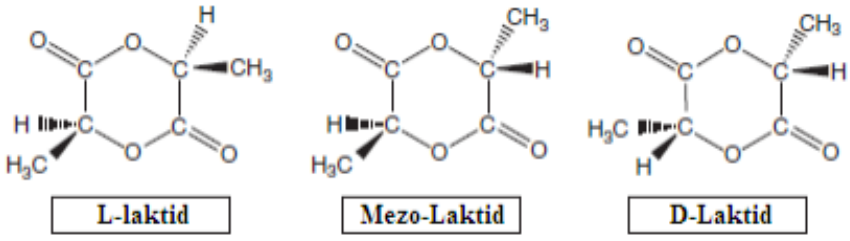
Poli (laktik asit)'i oluşturan laktid monomeri, karbonhidrat fermentasyonu ya da kimyasal sentez yollarıyla üretilebilmektedir. Günümüzde üretilen laktik asitlerin birçoğu genel olarak fermantasyon yoluyla üretilmektedir.

Laktik asit: Laktik asit PLA'nın temel monomeridir ve asimetrik karbon atoma sahip bir hidroksi asittir [173]. Kiral yapıya sahip olduğu için D-enantiyomer, L-enantiyomer ve mezo-izomer formlarında bulunabilir. Mezo-laktid izomeri, monomerin üretildiği çözeltiden kolayca çıkarılabilir ve geriye sadece D- ve L-izomerleri kalır (Şekil 4.11).



Şekil 4.11 Laktik asit izomerleri [167]

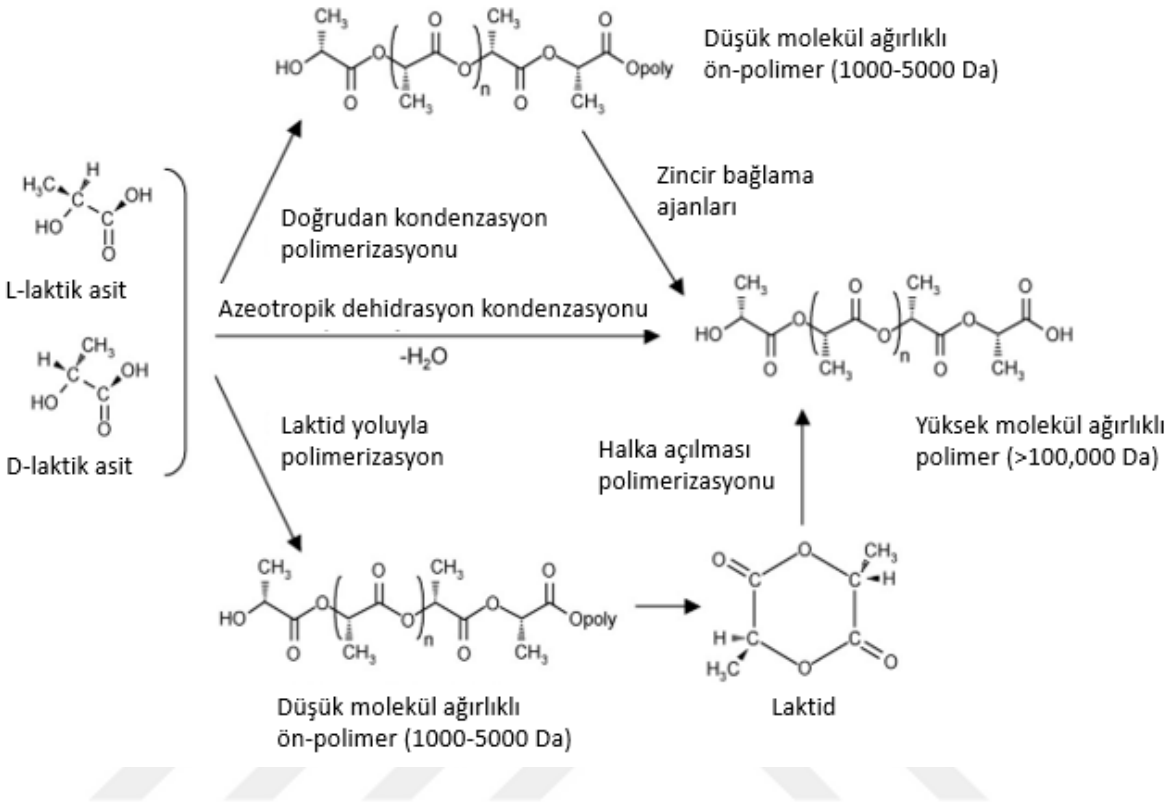
Laktid: Laktid, laktik asit'in siklik dimerinin iki molekülü birleştirmesiyle oluşur. Genellikle düşük molekül ağırlıklı PLA'nın indirgenmiş basınçta depolimerizasyonuyla oluşmaktadır (Şekil 4.12) [174]. Değişen D- ve L-enantiyomerlerinin oranı sayesinde PLA, farklı fiziksel özellikler gösterir.



Şekil 4.12 Laktid'in kimyasal yapısı [174]

Sentezdeki ilk aşama, laktik asit elde etmektir, ikinci olarak ise istenilen türde polimerizasyon gerçekleştirilir. PLA polimeri, azeotropik dehidratif kondenzasyon, doğrudan kondenzasyon ya da laktidin halka açılması polimerizasyonu gibi yöntemlerde sentezlenebilir (Şekil 4.13). Kondenzasyon polimerizasyonu en ucuz polimerizasyon yöntemidir fakat laktik asit'in

kondenzasyon polimerizasyonu sonrası elde edilen polimerin molekül ağırlıklı oldukça düşüktür, bu sebeple de kırılgan bir polimer özelliği gösterir.

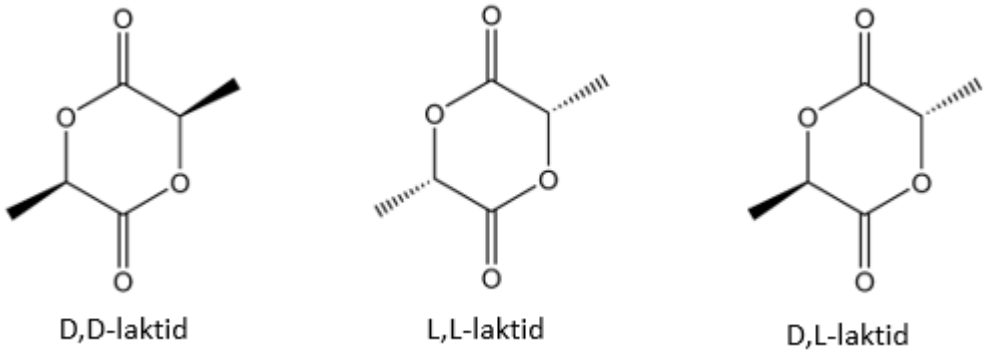


Şekil 4.13 PLA'nın L- ve D-laktik asitlerden sentezi [170].

Azeotropik kondenzasyon polimerizasyonu, farklı ajanların kullanımıyla PLA'nın zincir uzunluğu arttırılabilmekte ve bu sayede de molekül ağırlığı yükseltebilen bir polimerizasyon bir yöntemidir.

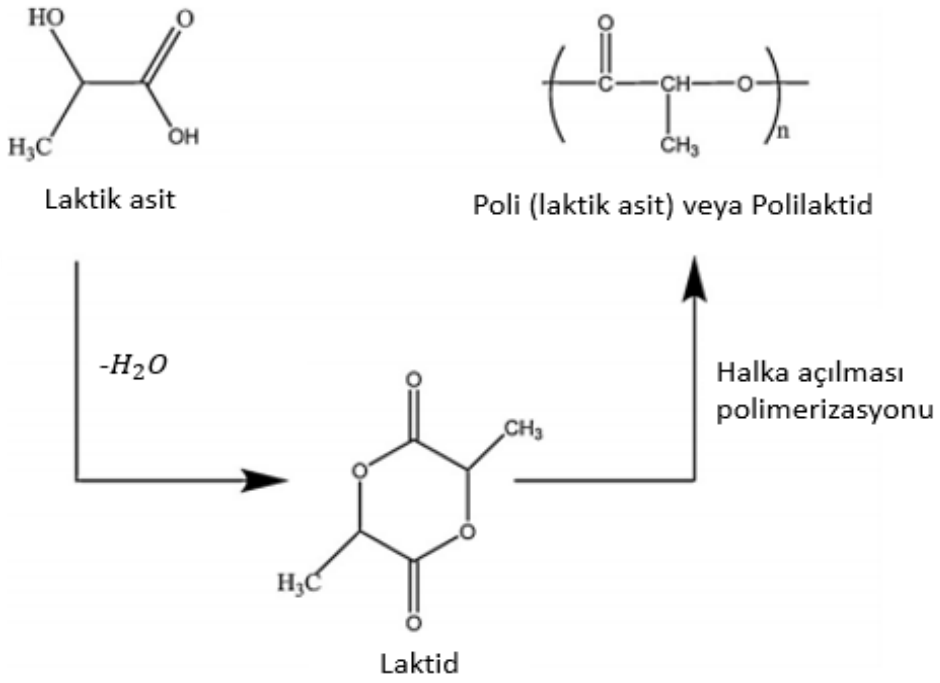
Laktid'in Halka Açılması Polimerizasyonu ile PLA Eldesi

L-laktid'in halka açılma polimerizasyonu, istenilen ürün özelliklerine göre polimerin kimyasının kontrol edilebilmesi sağlanan, yüksek molekül ağırlıklı PLA hazırlamak için en çok tercih edilen yoldur. Farklı izomerlerde oluşturulan laktid monomerleri (Şekil 4.14), bir benzen halkasına sahiptir, bu halka, katalizör, başlatıcı, sıcaklık gibi parametreler yardımıyla açılarak polimerizasyon gerçekleştirir (Şekil 4.15).



Şekil 4.14 Laktid izomerleri (D,D-laktid, L,L-laktid, D,L-laktid) [175].

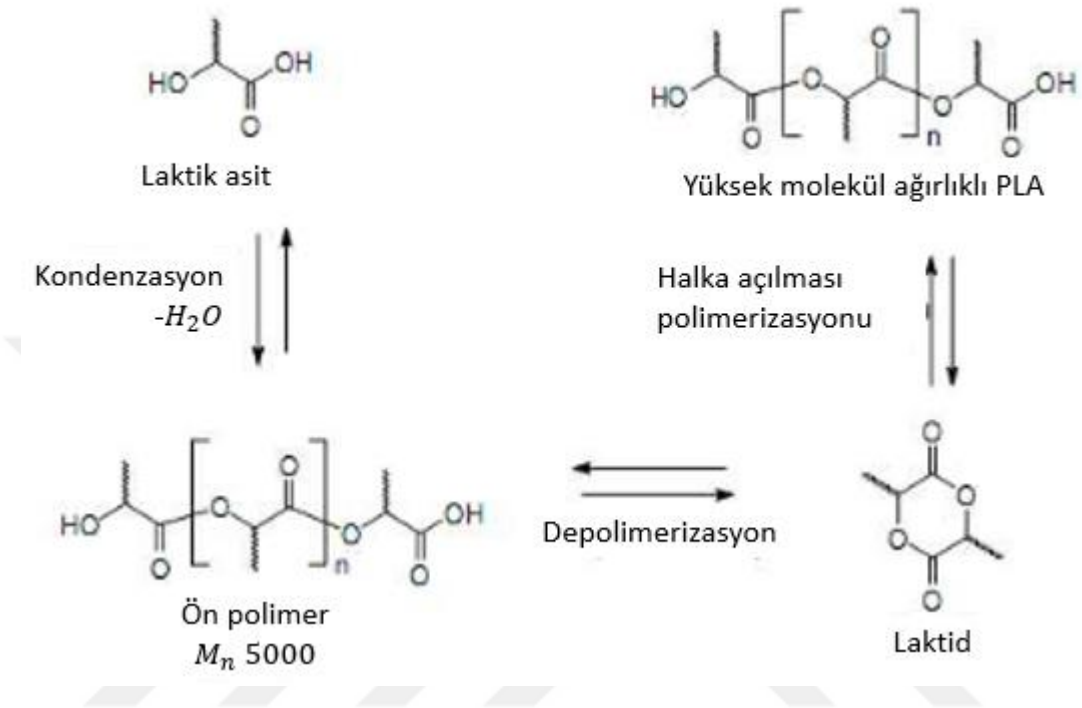
Bu yöntem büyük çaplı bir işlem için en uygun olan yöntemdir ve yüksek molekül ağırlıklı saf PLA üretmek amacıyla ticari olarak da bu yöntem kullanılmaktadır.



Şekil 4.15 Halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile PLA sentez reaksiyonu [176].

Laktik asit'ten suyun uzaklaştırılmasıyla PLA oligomerleri oluşur ve bu oligomerlerin depolimerizasyonu, laktid vermek için gerçekleştirilir. Oluşan laktid monomeri, vakumlu damıtma ile kolayca polimerleştirilir ve halka açılması polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı PLA üretmek için kullanılır. Yüksek molekül ağırlıklı PLA, su varlığında laktik asit'e indirgenebilir. Harttman'ın

oluşturduğu modele göre; önce laktik asitten laktid adı verilen siklik yapıda bir dimer elde edilir. Daha sonra bu yapının halka açılması polimerizasyonu gerçekleştirilir ve 100 kDa'nın üzerinde molekül ağırlığına sahip PLA elde edilir [177].

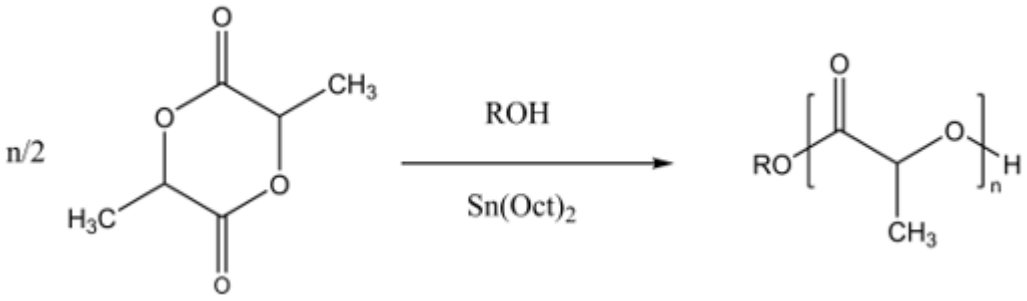


Şekil 4.16 Laktid ön polimerinden PLA üretim şeması [175].

Halkalı esterlerin $Sn(Oct)_2$ katalizörlü halka açılması polimerizasyonunun teorik açıklaması birçok yazar tarafından çalışılmıştır, ancak polimerizasyonunun tüm deney sonuçlarının bir araya geldiğinde tutarlı bir şekilde açıklayan bir teori olduğu görülmemiştir [126]. Polimerizasyon koşullarına, katalizör ve başlatıcı konsantrasyonuna ve bir çözücünün varlığına bağlı olarak farklı polimerizasyon mekanizmaları olabilir. Burada, laktid'in, bir Lewis asidi olan $Sn(Oct)_2$ ile toplu olarak polimerize edildiği ve mekanizmanın Kowalski tarafından önerilen modeli takip ettiği varsayılmaktadır. Laktid, siklik bir ester olduğundan, halkası, polimerizasyona başlamak için ester bağı üzerindeki nükleofilik saldırı ile açılabilir. Gerçekleştirilen polimerizasyon öncesi başlatıcı kullanımının polimerizasyon süresine ve molekül ağırlığına etki ettiği görülmüştür. Uygun başlatıcılar (nükleofiller), laktik asit'in hidroksil grubu dahil olmak üzere su ve alkollerdir [167]. Literatüre göre, PLA'nın depolimerizasyon sıcaklığı kontrollü olarak 200-290 °C aralığında, katalizör ve yardımcı katalizör varlığında

azaltılmış bir basınç kullanılmasıyla başlar [178]. Bu sebeple PLA sentezinde 200 °C'nin üzerine çıkmamak gerekir, eğer çıkılırsa oluşan PLA depolimerize olabilir ve verim düşebilir. Ayrıca PLA molekül ağırlığının her zaman zamanla artış göstermediği yapılan çalışmalarla desteklenmiştir [179].

Laktid'in halka açılma polimerizasyonunun (Şekil 4.17) metaller, metal halojenitler, oksitler, ariller ve karboksilatlar gibi Lewis asidi tipi katalizörler tarafından desteklendiği bilinmektedir. En çok kullanılan katalizör çeşitleri, Sn ve Al'nin karboksilatları ve alkoksitleridir. Bunlardan kalaylı 2-etilheksanoat ($Sn(Oct)_2$) en yoğun şekilde ve ticari olarak çalışılan katalizördür. Kalay tuzları ağır metal bileşikleri olduğu için, malzemelerin bozunma sürecinde ayrılırlar ve belli bir sitotoksisite derecesine neden olacak şekilde birikmeye başlarlar. Bu nedenle PLA için toksik olmayan, yüksek derecede katalitik ve etkili bir katalizör bulunması üzerine çalışmalar sürmektedir. Bununla birlikte, son zamanlarda, potasyum esaslı bir katalizörün laktidin halka açılması polimerizasyonunda yüksek molekül ağırlıklı sonuç verdiği ve daha etkili olduğu bildirilmiştir [180].



Şekil 4.17 Laktid'in ROH ve $Sn(Oct)_2$ ile halka açılması polimerizasyonu [176].

Literatürde Laktid'in Halka Açılması Polimerizasyonu ile PLA Sentezi

Literatürde laktid'in halka açılması polimerizasyonu yoluyla birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Farklı amaçlara göre şekillenen çalışmalarda farklı büyüklüklerde molekül ağırlığı sonuçlarına ulaşılmıştır. Sentez adımlarında molekül ağırlığına etki eden faktörlerin; sıcaklık, zaman, başlatıcı oranı, monomer katalizör olduğu görülmektedir. Bu parametreler arasında, molekül ağırlığına en fazla etki eden parametrenin monomer/başlatıcı, monomer/katalizör oranı olduğu, sıcaklık ve zamanın etkisinin ise daha az olduğu yapılan çalışmalarda da açıkça görülmektedir. Yapılan çoğu çalışmada

araştırmacılar, alınan laktid'i etil asetat veya aseton ile ön yıkama yapmış bazıları ise laktid'i alındığı gibi ön işlemsiz kullanmışlardır [181]. Çinko laktat'ın kullanılığı bir tepkimede, hız sabiti k'nın 0,045 L/mol.saat'e eşit olduğunu bulunmuştur [182].

İstatistiksel bir varyans analizine göre, polimerin molekül ağırlığının, sadece safsızlık seviyesine göre kontrol edildiğini, sıcaklığın ise etkisiz kaldığını göstermiştir. Bu nedenle, tercih edilen bir düzenlemede, hidroksil safsızlıkları, elde edilen polimer ürününün fiziksel özelliklerini kontrol etmek için istenen seviyelere göre kontrol edilir [183].

Halka açılması tepkimesinde, çözücüler veya az miktarda su gibi başlatıcıların, halka açılması polimerizasyonunun başlatmak için katalizörle birlikte kullanılması gerekmektedir [179]. Yapılan bir çalışmada, alkollerle başlatılan halka açılmasıyla tam bir polimerizasyonun gerçekleştiğini ve PLLA'nın mükemmel bir yapıya ulaştığı söylenmiştir [184].

Yayımlanan bir patentte laktid'in halka açılması yöntemi ile PLA sentezlemek için örnek anlatımlar mevcuttur. Örnek olarak, yeniden kristalleştirme ile saflaştırılan ve dikkatlice kurutulan L-laktid, cam reaktörde erimiş bir duruma getirilir. Belirtilen sıcaklığa ulaşıldığında, tolüen içinde %0,1'lik bir çözelti halinde katalizör olarak kalay oktoat, karıştırılmış monomer eriyiğine ilave edilir. Ekstraksiyon, Soxhlet aparatında metanol ile gerçekleştirilir; desorpsiyon için, numune dimetil formamit içerisinde çözündürülür ve polimer metanol içinde çökeltilir [185].

Dubois ve ark. (1991), L-laktid monomerine ilave olarak çözücü olarak tolüen, başlatıcı olarak ise alüminyum izopropoksit kullanılmışlardır.

Kricheldorf ve ark (1994), PLA sentezi için monomer olarak L-Laktid, rasemik-D,L-laktid ve mezo-D,L-laktid kullanmışlardır. Katalizör olarak bütilmagnezyum kullanılmış, 25 °C'de 4-8 gün arası yapılan reaksiyonda 300.000 g/mol molekül ağırlıklı PLA elde etmişlerdir.

Han ve ark. (1996), monomer olarak L-Laktid, başlatıcı olarak toksik olmayan gliserol ve katalizör olarak kalay oktoat kullanarak laktid'in halka açılması polimerizasyonunun gerçekleştirmişlerdir [186].

Hyon ve ark. (1997), katalizör olarak kalay oktoat kullanarak laktid'in halka açılması polimerizasyonunu 130 °C'de, 72 saat süreyle gerçekleştirilmiştir ve ortalama molekül ağırlığı 20.000-680.000 arası olan PLA elde etmişlerdir [187].

Drumright ve ark. (2000), göre polimerizasyon hem katalizörde hem de laktid'te birinci derecedendir ve 1-oktanol gibi sıklıkla hidroksil içeren başlatıcılar hem moleküler ağırlığı kontrol etmek hem de reaksiyonu hızlandırmak için kullanılır [188].

Jacobsen ve ark. (2000), $Sn(Oct)_2$'ye eşdeğer olarak trifenilfosfin'in eklenmesinin, ekstrüderde polimerizasyon işlemi için sürekli tek bir aşamalı işlemle gerçekleştirilecek kadar hızlı olduğunu söylemişlerdir [189].

Umare ve ark. (2007), laktidin halka açılması polimerizasyonu için katalizör olarak bifenoksi-titanyum alkoksit komplekslerini, standart bir alkol değişim metodu izleyerek sentezlemişlerdir ve $Sn(Oct)_2$ katalizörünün sentezlenen titanyum bileşikli katalizörlerden daha etkili olduğu sonucuna varmışlardır [190].

Katiyar ve ark. (2010), L-laktid ile başlatıcı mol oranını, 50 ile 500 arasında olacak şekilde eklenmişlerdir. Polimerizasyon, benzil alkol gibi yardımcı başlatıcı ile 100-180 °C sıcaklıkta yağ banyosunda gerçekleştirilirmiştir. (Katiyar & Nanavati, 2010).

Singla ve ark. (2012), PLLA sentezinde farklı başlatıcılar olarak çinko stearat kullanmışlardır [191].

Khodabakhshi ve ark. (2014), ortalama molekül ağırlığı 200 kg/mol'den fazla olan PLA polimerlerini %97'nin üzerinde monomer dönüşümü ile elde etmişlerdir [192].

Pholharn ve ark. (2019), makro başlatıcıların etkileri inceleyerek başlatıcı olarak polibütilen süksinat (PBS), katalizör olarak $Sn(Oct)_2$ kullanılmışlar ve düşük molekül ağırlıklı PLA elde etmişlerdir [193].

Aşağıdaki tabloda (Tablo 4.5) L-laktid'in halka açılması polimerizasyonu ile PLA sentezi çalışmalarının yapıldığı literatür çalışmalarının bazılarından bahsedilmiştir.

Tablo 4.5 Literatürde L-laktid'in halka açılması polimerizasyonu ile PLA sentezi çalışmaları (1994-2017).

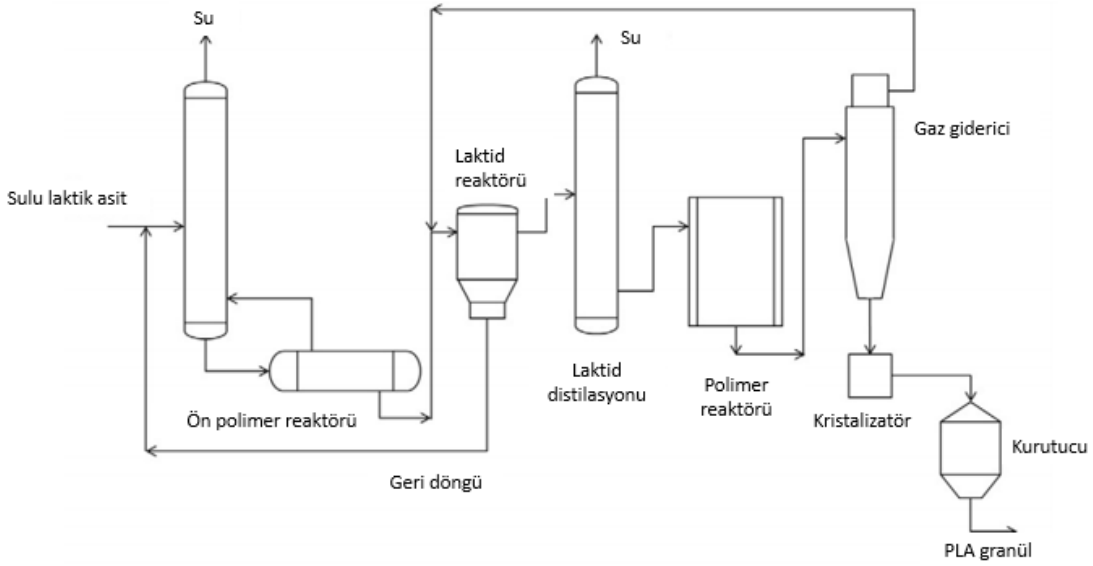
No	Polimer Türü	Katalizör	Çözücü	T (^{0}C)	t	Molekül Ağırlığı	Referans	Yıl
1	L-laktid	Kalay oktoat	Alkol, karboksilik asit	130	2-72 saat	Mn< 250,000 g/mol	Zhang ve ark.	1994
2	L-laktid	Kalay oktoat	Çözücü yok	130	72 saat	Mv= 200,000-680,000 g/mol	Hyon ve ark.	1997
3	L-laktid	Kalay oktoat	Çözücü yok	180-185	7 dk	Mn= 91,000 g/mol	Jacobsen ve ark.	2000
4	L-laktid	Kalay oktoat	Alkol	200	60-75 dk	Mw< 350,000 g/mol	Korhonn ve ark.	2001
5	L-laktid	Kalay oktoat	-	170	2 st	Mw= 119,269 g/mol	Singla ve ark.	2012
6	L-laktid	Kalay oktoat	Kloroform	160	2 st	Mw= 220,000 g/mol	Khodabakhshi ve ark.	2014
7	L-laktid	Kalay oktoat	-	160	2 st	239 kDa	Gupta ve ark.	2017

Ticari PLA Sentezi

1988 yılında Cargill tarafından PLA geliştirme projesi başlatılmıştır. Projenin amacı, şirketin işlediği nişasta için yeni ürün ve değer fırsatları oluşturmaktır.

1994 yılında şirket, Savage, Minnesota'da PLA alanında ticari bir pazarın geliştirilmesi için yılda 5000 metrik ton PLA tesisi kurmuştur. 1995'in başlarında Cargill, polimer piyasasında güçlü bir varlığı olan bir ortağa ihtiyaç duyduğunu fark ederek Dow ile birleşmiştir. 1997'de Cargill Dow LLC, NatureWorks markası altında PLA polimerlerinin ticarileşmesini sürdürmek amacıyla Cargill ile The Dow Chemical Company arasında 50/50 ortak girişim olarak kurulmuştur. 2002 yılında, PLA üretiminin ticarileşmesinde dünya lideri olan Cargill Dow, PLA esasına dayalı Nature çalışması adı altında seri plastik üretimine başlamak için 300 milyon dolarlık bir yatırım başlatmıştır [194].

Orijinal Cargill-Dow patentli prosesi temel alan yüksek M_w PLA üreticisi olan NatureWorks LLC, çözücüsüz bir prosesi ve çok adımlı bir proseste kontrollü molekül ağırlıkları ile PLA üretmek için bir damıtma prosesini birleştirir [195]. Laktik asit, ilk önce düşük M_w ön-polimer PLA'yı oluşturmak için yoğunlaştırılır. Kontrollü depolimerizasyon ile laktid olarak da adlandırılan siklik dimer, düşük M_w ön polimer PLA'dan üretilir. Sıvı formdaki laktid damıtma ile arıtılır. Kontrollü molekül ağırlıklı PLA, laktidin halka açılması ve ardından katalizörle polimerizasyon ile üretilir. Aşağıdaki şekil (Şekil 4.18) yüksek M_w PLA üretmek için temel işlem tasarımını gösterir.



Şekil 4.18 Aquirre ve ark. uyarladığı yüksek molekül ağırlıklı PLA üretmek için NatureWorks LLC ticari işlemi [196]

Bu işlemden üretilen PLA, farklı miktarlarda L ve D-laktid'ten elde edilebilir. Laktid reaktörü, laktik asit, laktik asit oligomerleri, su, mezo-laktid ve safsızlıkların bir kombinasyonunu üretir [197]. Karışım, bu durumda bir dizi kolondan vakumla damıtma yoluyla arıtılmalıdır. Kaynama noktalarındaki laktid ve mezo-laktid farkları nedeniyle, en yüksek M_w PLA, L-laktid ve az miktarda mezo-laktid türetilmiştir. Laktik karışımın stereokimyasal saflığı ne kadar yüksek olursa, PLA'nın stereokimyasal saflığı o kadar yüksektir. NatureWorks LLC işlemi büyük miktarda mezo-laktid'e yol açar, bu nedenle bu işlemle elde edilen PLA reçinesinin özellikleri karışımdaki mezo-laktid miktarına göre değişebilir. Büyük miktarda %93 L-laktik asit içeren PLA kristalleşebilir.

PLA monomerindeki daha yüksek miktarda mezo-laktid, amorf PLA'nın daha kolay işlenmesi ve üretilmesi gibi bazı avantajlara katkıda bulunmasına rağmen varlığı, çok çeşitli uygulamalar için PLA'nın termal stabilitesini tehlikeye atar [197].

Galactic ve Total Petrochemicals arasında bir ortak girişim şirketi olan Futerro S.A, PLA'nın geri depolimerizasyonuyla mezo-laktid, D-laktid ve L-laktid üretme yöntemini de patent altına almıştır. Proses, PLA'yı dimerik siklik esterler halinde depolimerize etmek için kontrollü bir sıcaklık (200-290 °C), katalizör ve yardımcı katalizör varlığında azaltılmış bir basınç kullanılmasıyla başlar.

Gruber ve ark. 1992'de aldıkları patente göre [183]; Ham bir laktik asit beslemesinin sulu bir ortamda PLA'ya sürekli dönüştürülmesi işlemi aşağıdaki adımları içerir:

a) sulu ortamda bir laktik asit kaynağı sağlamak;

b) konsantre bir laktik asit çözeltisi oluşturmak için sulu ortamın önemli bir bölümünü buharlaştırmak suretiyle laktik asidi sulu ortamda konsantre etmek;

c) (b) aşamasındaki konsantre laktik asit çözeltisinde laktik asidin polimerize edilmesi, sulu ortamın ayrıca yaklaşık 100 ila yaklaşık 5000 arasında bir ortalama molekül ağırlığa sahip polilaktik asit molekülleri oluşturmak üzere buharlaştırılması;

d) laktid molekülleri oluşturmak üzere polilaktik asit moleküllerinin depolimerizasyonunu katalize etmek için katalizör araçları ekleyerek sınırlı bir alanda ham laktid buhar üretmek;

e) ham laktid buharının bir kısmını (d) basamağındaki alandan çıkarmak;

f) ham laktid buharını damıtmak suretiyle esas olarak saflaştırılmış bir sıvı laktid oluşturmak için, mevcut alandan çıkarılan ham laktid buharının saflaştırılması;

g) esas olarak saflaştırılmış sıvı laktidin bir reaktöre beslenmesi; ve

h) PLA oluşturmak için esas olarak saflaştırılmış sıvı laktid'in reaksiyona sokulması.

Özellikle, yüksek optik saflıkta bir laktid isteniyorsa, işlem düşük molekül ağırlıklı bir besleme ile çalıştırılmalıdır.

- Laktid, %80 L ve %20 D,L-laktid karışımıdır ve yüksek saflıkta tekrar kristallendirilir. Manyetik karıştırmalı bir şişeye 40 gram laktid doldurulur. L-laktik asit, su veya her ikisini içeren bir THF (Tetrahidrofuran, Burdick ve Jackson, yüksek saflıkta, spektrumlu olmayan) çözeltisi laktide eklenir.
- Şişe, monomeri eritmek ve karıştırmak için 140-160 ° C'de bir yağ banyosuna konulur. Monomer tamamen eridikten sonra beş dakika tutulur (toplamda yaklaşık 15 dakika). GC analizi için bir başlangıç numunesi alınır.
- Tolüen içine ağırlıkça %10 $Sn(Oct)_2$ katalizör çözeltisi eklenir ve 1 dakika reaksiyona girmesine izin verilir.
- Silanize edilmiş ve azotla yıkanmış 20 ml'lik şişelere beş gram numune pipetlenir. Bunlar hızla sıcaklık kontrollü bir yağ banyosuna yerleştirilir.
- Şişeler, 4 saate kadar çeşitli zaman aralıklarında çekilir ve dondurulur.
- Numuneler, polimeri şişelerden ayırarak ve THF içinde oda sıcaklığında bir orbital çalkalayıcıda eritilerek (125 ml THF içindeki 5 gram polimer için yaklaşık 1-6 saat) analiz için hazırlanır.

- Karışım daha sonra THF içinde %1'e seyreltilir ve molekül ağırlık ve yüzde dönüşümünü belirlemek için GPC analizi kullanılarak analiz edilir.

Fransa'da çinko metal, laktidler için polimerizasyon katalizörü olarak uzun yıllardır endüstriyel olarak kullanılmaktadır [48].

4.2.3 PLA'nın Ayrışması ve Bozunması

Biyolojik bozunma testleri; çevresel bozunma, mikrobiyal bozunma ve enzimatik bozunma olmak üzere üç farklı gruba ayrılmaktadır. Çevresel bozulma; toprak, tuzlu su ve tatlı su gibi farklı çevresel koşullar altında ağırlık kaybı, gerilme mukavemeti, yüzey morfolojisi ve benzerlerindeki değişiklikler ölçülerek genel biyolojik bozunmaya dayalı olarak değerlendirilir. Buna göre bu test, toprak ve su özelliklerine, sıcaklığa, neme, yağışa, doğal güneş ışığı miktarına, güneş ışığına vb. Bağlıdır. Mikrobiyal bozunma için ana değerlendirme testleri, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOD) ve kilo kaybı ölçümleridir. Ancak bu yöntem aynı zamanda mikroorganizmaların miktarı ve türü, mikroorganizmalar tarafından salgılanan enzimlerin miktarı ve türü vb. İle de kontrol edilir. Buna göre, polimerik malzemelerin bozunma mekanizmasının moleküler düzeyde anlaşılması oldukça zordur [198].

PLA'nın kullanımına yönelik önemli olan bir diğer parametre bozunma oranıdır ve termal, hidrolitik ve enzimatik olmak üzere üç farklı parçalanma türü mevcuttur. PLA'nın parçalanma sıcaklığı 230-260 °C'dir. Sıcaklık, hidrolitik parçalanma için önemli bir parametredir. Biyotik parçalanmada ise PLA'nın fiziksel ve morfolojik özellikleri etkilenir. Bu parçalanmadaki ürünler; karbondioksit, su ve küftür [167].

Tipik kullanım koşulları altında, PLA çok kararlıdır ve moleküler ağırlığını ve fiziksel özelliklerini yıllarca korur. Bu özelliği, tekstil sektöründeki uygulamalarını doğrular niteliktedir. Yüksek molekül ağırlıklı PLA, doğal olarak bakteri ve mantar büyümesini desteklemeye karşı dirençlidir, bu da gıda ambalajlama gibi uygulamalarda güvenle kullanılmasına yol açar.

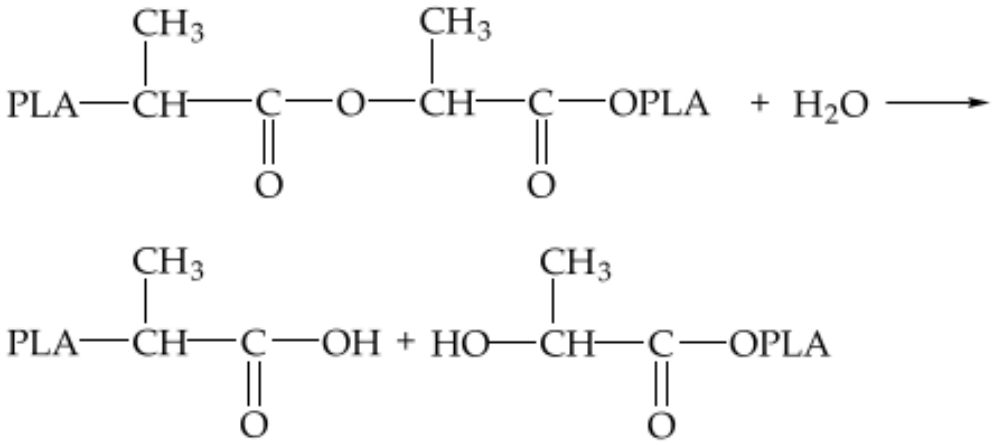
Hidrolitik Bozunma

Alifatik polyesterlerden biri olan PLA, poli (etilen tereftalat) (PET) gibi aromatik polyesterlerin aksine hidrolitik bozunmaya karşı hassastır. Ayrıca, PLA'nın hidrolitik bozunması, mekanik performansın azalması nedeniyle, petrol esaslı ürünlere alternatif olarak endüstriyel kullanımlarda elverişsiz kalır.

Henton ve ark. (2005) göre, PLA'nın hidrolitik bozunmasına dört temel özellik işaret eder [166]:

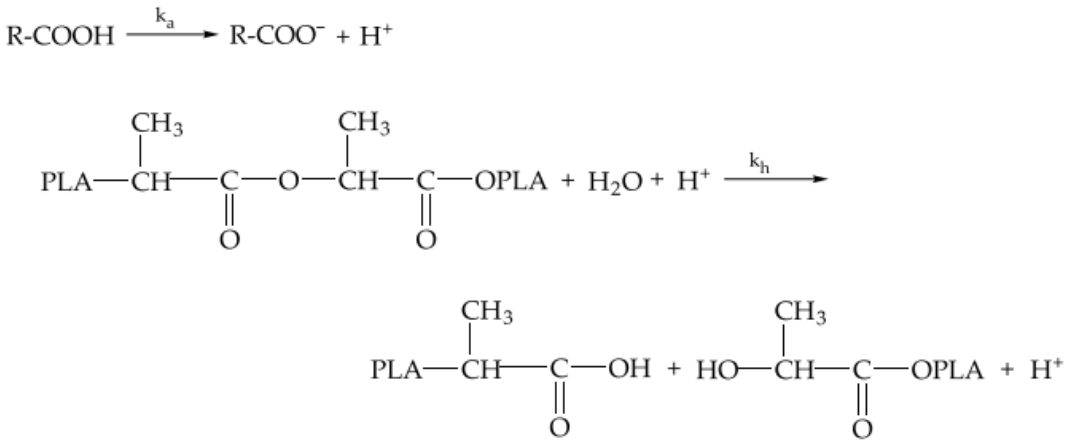
1. PLA'nın karboksilik asit uç grubunun ve oligomerlerinin pKa'sı, çoğu karboksilik asit grubuna (4,5-5) kıyasla oldukça düşüktür (~3). PLA'nın karboksilik asit uç grupları, ester hidrolizini katalize eder, bu da genellikle polimer bozundukça daha hızlı bir bozunma hızına yol açar (otokataliz).
2. İki reaksiyon mekanizması oluşur; birincisi rastgele bir zincir ayrılması, ikincisi zincir ucu hidrolizidir. Zincir ucu ayrılması, düşük pH değerlerinde rastgele bölünme reaksiyonundan yaklaşık 10 kat daha hızlıdır, ancak nötr ve bazik pH değerlerinde ihmal edilebilir düzeydedir. Zincir boyunca ester gruplarının sayısı, zincir uçlarınınkinden çok daha fazladır.
3. Kristal bölgeler, amorf bölgelerden çok daha yavaş hidrolize olurlar.
4. Hidroliz oranı (eğim), camsı geçiş sıcaklığının (Tg) altında olduğundan çok daha yüksektir.

Parçalanmanın birincil mekanizması hidrolizdir, ardından parçalanmış kalıntılara bakteriyel saldırı gelir. PLA'nın çevresel bozulması iki aşamalı bir süreçle gerçekleşir. Bozulmanın ilk aşamasında, yüksek molekül ağırlıklı polyester zincirleri, daha düşük molekül ağırlıklı oligomerlere hidrolize olur. Hidroliz hızı, asitler veya bazlar tarafından nem içeriğine ve sıcaklığa bağlı olarak hızlandırılır. Ayrıca parçalanacak ürünün boyutları bozulma oranını etkiler. PLA ürünleri hem aerobik hem de anaerobik kompostlama koşullarında hızla bozunur (Şekil 4.19)[166]:



Şekil 4.19 PLA'nın bozunma reaksiyon mekanizması [166]

Hidroliz hızı; içsel hız sabiti, su konsantrasyonu, asit veya baz katalizörü, sıcaklığı ve morfolojisi ile belirlenir. Hidroliz ile ilgili olarak PLA'nın stabilizasyonu için ana zorluklardan biri hidroliz reaksiyonunun otokatalitik olmasıdır. Örneğin, polietilen tereftalat da hidrolize olan bir polyesterdir, ancak doğal hidroliz hızı PLA'dan daha yavaştır ve otokatalitik değildir. Otokatalitik hidroliz reaksiyonu Şekil 4.20'deki gibidir;

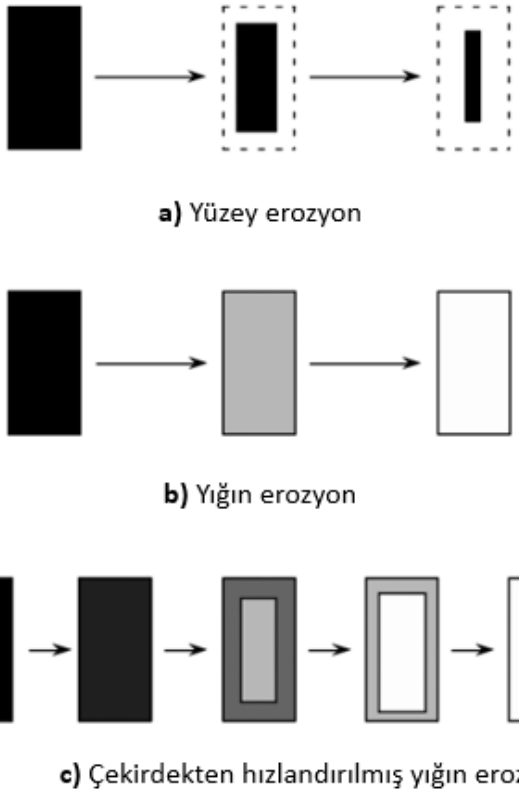


Şekil 4.20 PLA'nın otokatalitik hidroliz reaksiyonu [166]

Hidrolitik bozunma sırasında, zincirlerin bölünmesiyle, düşük molekül ağırlıklı suda çözünen oligomerler ve monomerler oluşur ve ana zincirden serbest bırakılarak ağırlık kaybına neden olurlar. Bu tür suda çözünür laktik asit oligomerlerinin ve oluşan monomerlerin polimerizasyon derecesi, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile belirlenebilir. Tsuji (2010), PLA

esaslı malzemelerin hidrolitik bozunması hakkında gerçekleştirilen tüm makaleleri ve koşulları derlemiştir [199].

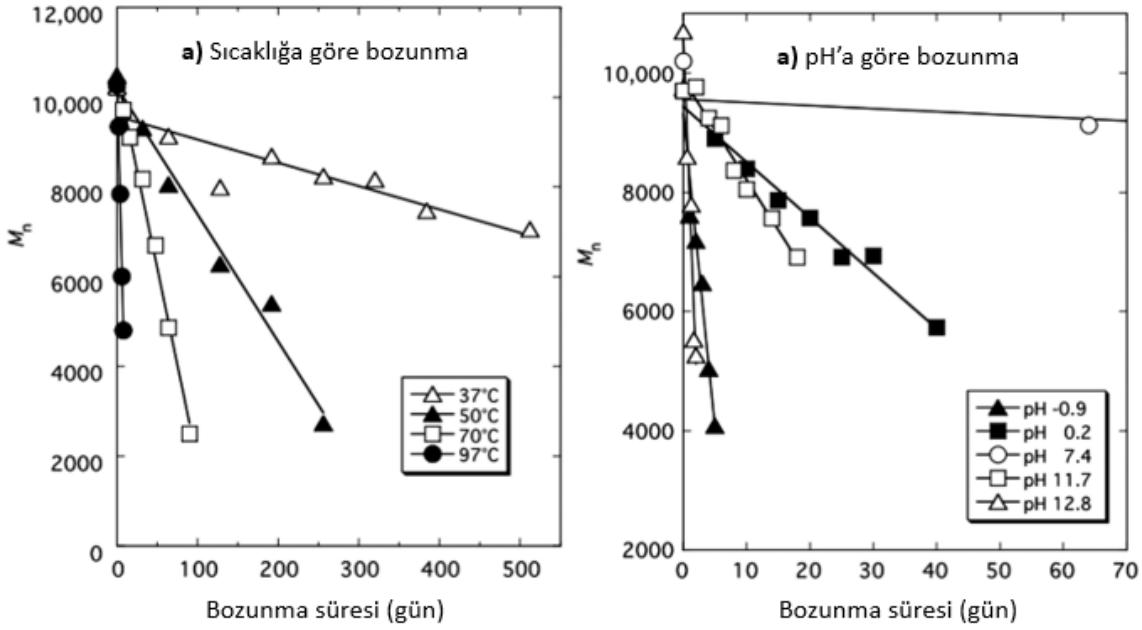
PLA malzemelerinin hidrolitik bozunma mekanizmaları; yüzey erozyonu, yığın erozyon ve çekirdekten hızlandırılmış yığın erozyon şeklindedir (Şekil 4.21).



Şekil 4.21 Hacimli PLA malzemelerinin hidrolitik bozunma mekanizmaları [201]

Su ile temas halindeki malzeme yüzeyinin hidrolitik bozunma hızı (alkaliler ve enzimler gibi katalitik maddeler içeren), malzeme içindeki su moleküllerinin veya katalitik maddelerin difüzyon hızından çok daha yüksek olduğunda bir yüzey erozyon mekanizması meydana gelir. Böyle bir durumda, hidrolitik bozunma görünüşte sadece malzeme yüzeyinde meydana gelir çünkü hidrolitik bozunma hızı yüzeyde çekirdekten çok daha yüksektir. Malzeme yüzeyinin hidrolitik bozunma hızı, suyun difüzyon hızına kıyasla çok yüksek olmadığı zaman hidrolitik bozunma malzeme yüzeyinden derinliğe bakılmaksızın homojen bir şekilde gerçekleşir ve yığın bir erozyon mekanizması oluşur. Hidrolizle oluşturulmuş oligomerler ve yüksek katalitik etkiye sahip monomerler, malzemelerin çekirdek kısmında tutulup biriktiğinde, çekirdek kısımda

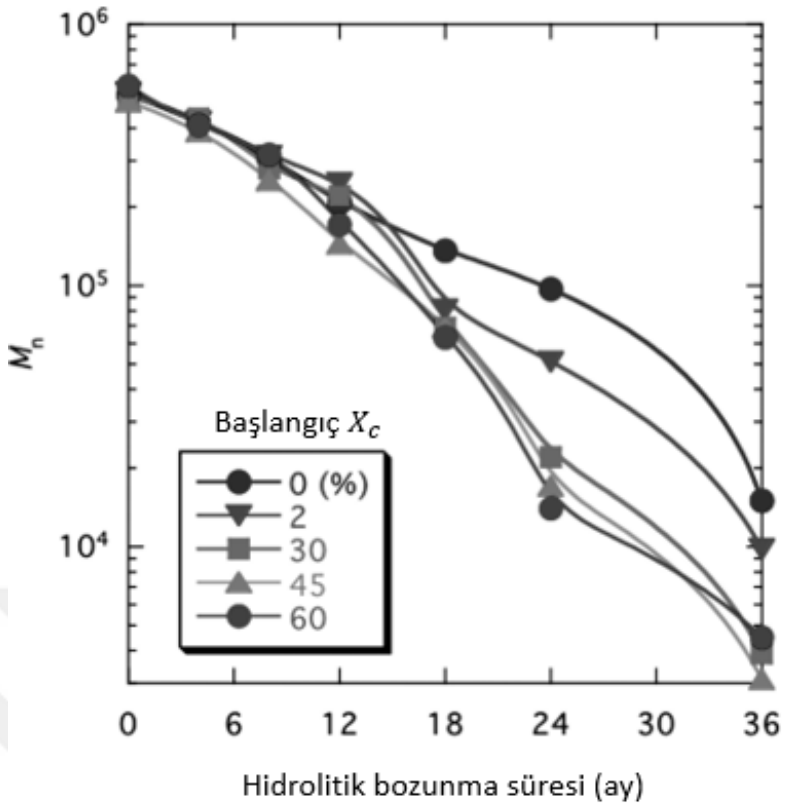
hızlandırılmış hidrolitik bozunmaya (çekirdek hızlandırmalı toplu erozyon) sebep olur [199].



Şekil 4.22 Hidrolitik bozunma sırasında PLLA kristal kalıntılarının Mn değişimi (a) pH 7,4 ve farklı sıcaklıklarda, b) 37 °C ve farklı pH'larda) [199]

PLLA'nın kristalin kalıntılarının sayısal ortalama molekül ağırlığı (Mn) bozunma süresi ile doğru orantılı olarak azaldığı görülür (Şekil 4.22). Düşük sıcaklıklarda bozunma süresi uzarken, yüksek sıcaklıklarda bu süre kısalır. Fakat sabit sıcaklık ve farklı pH oranlarına bakıldığı zaman, pH oranının düşmesi veya artmasının Mn ve bozunma süresiyle doğru orantıda ilerlemediği görülmektedir. Literatürde, bu grafikleri de destekleyen, PDLLA'nın bozunmasının düşük ve yüksek pH'ta arttığını ve yüksek pH'ta önemli bir uç sınır etkisinin gözlenmediğini bildiren çalışmalar [200], [201] mevcuttur .

Kristal bölgelerdeki zincirler, amorf bölgelerdekilere kıyasla hidrolize dirençlidir. Hidrolitik bozunma oranı kristalinite (X_c)'deki artış ile daha yüksek hale gelir. PLLA filmleri için bozunma süresi boyunca Mn değişiminin gösterildiği Şekil 4.23'te bu varsayım daha net gözükmektedir.

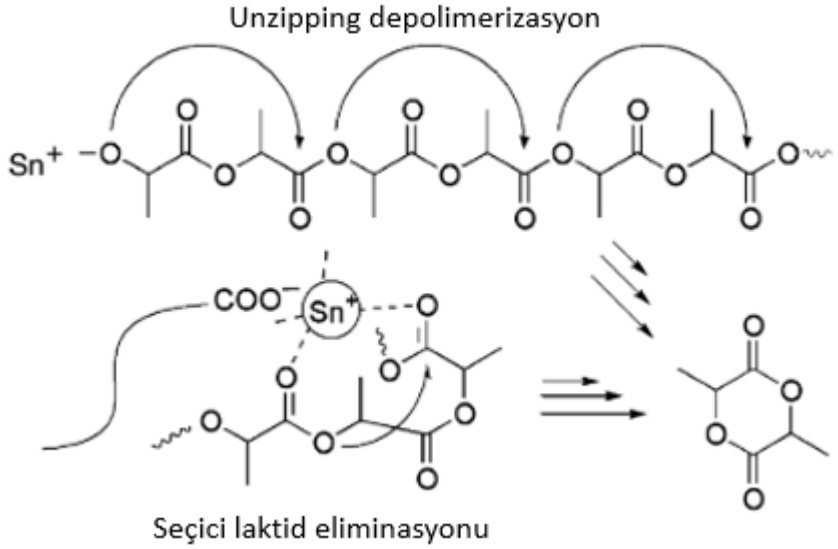


Şekil 4.23 Fosfat tamponlu bir çözeltide hidrolitik bozunma sırasında farklı başlangıç kristallik (X_c) değerlerine sahip PLLA filmlerinin M_n değişimi [202]

Termal Bozunma

PLA'nın termal bozunmasının, genellikle rastgele ana zincir kopmasından ve depolimerizasyon reaksiyonlarından oluştuğu bildirilmiştir. PLLA'nın gerçek termal bozunması, L-laktid veren basit reaksiyondan daha karmaşıktır. PLLA'nın pirolizi sırasında birçok çeşit bozunma ürünü, özellikle siklik oligomerler ve bunların diastereoizomerleri tespit edilmiştir [203], [204]. Hemen hemen tüm aktif zincir ucu grupları, artık katalizörler, artık monomerler ve diğer safsızlıklar, PLA'nın termal bozunmasını arttırır. Bu reaksiyonların bir sonucu olarak, PLA yüksek sıcaklıklarda endüstriyel ürünlerin imalatı sırasında eritilerek işlendiğinde, istenmeyen moleküler ağırlık azalması ve ağırlık kaybı meydana gelir.

PLA sentezinde en çok tercih edilen katalizör, kalaylı katalizörlerdir. Bu katalizörlerin termal bozunmadaki mekanizması aşağıdaki şekilde (Şekil 4.24) gösterilmiştir.



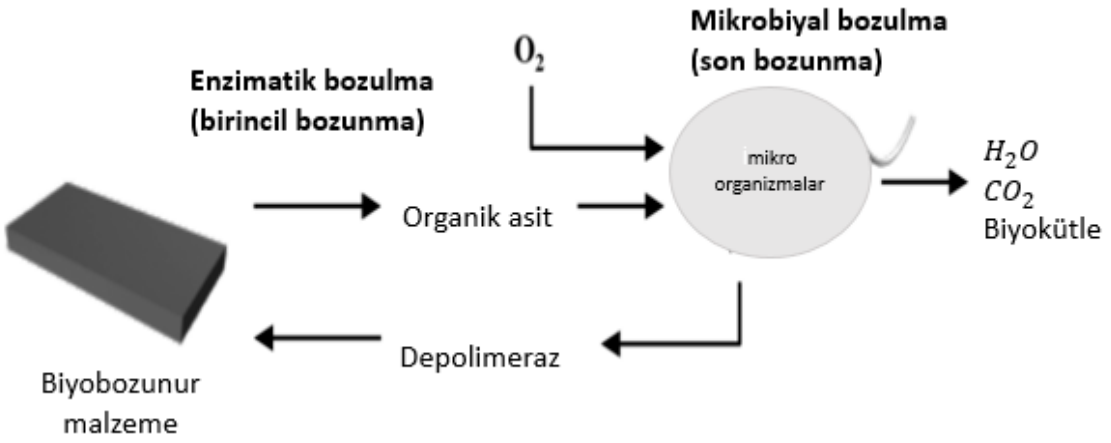
Şekil 4.24 Sn-katalizli PLA termal bozunma mekanizmaları [205].

PLA, daha yüksek sıcaklıklarda bozunabilen bir malzeme olarak bilindiği gibi, termal bozulmanın mekanizmaları karmaşık olan bir polimerdir. PLA yenilenebilir kaynaklardan sentezlense de polimerik formun üretimi çok fazla işlem, enerji ve yakıt gerektirir. PLA'nın döngüsel monomeri olan laktid'e depolimerizasyonu etkin bir şekilde başarılabilirse, en kısa, en enerji verimli yoldan PLA'nın yenilenmesi mümkün olur. Bu yüzden, yüksek optik saflıkta bir laktid elde etmek için PLLA'nın kontrollü depolimerizasyonunun elde edilmesine izin veren, bozunma kinetiğinin hassas analizleri ile birlikte yüksek derecede aktif ve seçici depolimerizasyon katalizörler geliştirilmelidir [205].

Enzimatik bozunma

Günümüz teknolojisinden yola çıkarak, gelecekte, PE ve PET gibi biyolojik olarak parçalanamayan plastikler için aktiviteye sahip yapay bir enzimi sentezlemek amaçlanmaktadır. Ayrıca, biyobozunur plastiklerin bozunma işlemini başlatmak için bir mekanizmanın eklenmesi gerektiği ve enzimatik bozunabilirliğin plastik malzemeler için en önemli işlev haline geleceği düşünülmektedir.

Suda çözünmeyen biyobozunur plastikler, mikroorganizma enzimlerinin etkisiyle suda çözünür malzemelere (organik asitler veya oligomerler) indirgenirler. Bu suda çözünür malzemeler, Şekil 4.25'te gösterildiği gibi mikroorganizmalarda CO_2, H_2O ve biyokütleye metabolize edilir [198].



Şekil 4.25 Enzimatik bozunma ve mikrobiyal metabolizma [199].

Enzimatik bozunma; polimer malzemelerin ağırlık kaybı, suda çözünür malzemelerin titrasyonu, moleküler ağırlık ölçümü, süspansiyonların optik yoğunluğu, fiziksel özellik değişiklikleri, yüzey morfolojisi gibi etmenler yoluyla değerlendirilir.

PLLA'nın enzimatik bozunma reaksiyonu malzemelerin yüzeyinde ilerlediğinden, yüzey özelliklerinin modifikasyonunun enzimatik bozunabilirlikte bir değişiklikle sonuçlanacağı tahmin edilebilir. Alkalin işleminin, PLLA malzemelerinin yüzeyinde hidrofilikliğin artmasına yol açtığı bulunmuştur [206].

PLA materyallerinin çeşitli enzimler (pronaz, proteinaz K, bromelain) tarafından parçalanabilir olduğu çeşitli çalışmalarda bildirilmiştir [207]. *T. album* tarafından salgılanan proteinaz K enzimi ile enzimatik erozyon oranının PLLA molekül ağırlığındaki artışla azaldığı bulunmuştur [208]. Bu sonuç, proteinaz K ile katalize edilen PLLA moleküllerinin hidroliz reaksiyonunun ekzo- ve endo-zincir kopması yoluyla ilerlediğini göstermektedir.

4.2.4 PLA Film Üretim Yöntemleri

Çok yönlü, biyolojik olarak parçalanabilen ve geniş ürün yelpazesinde işlenmek üzere özel olarak yapılabilen PLA esaslı ürünler farklı birçok teknikle üretilebilmektedir (enjeksiyon kalıplama, termoform, baskı kalıplama, ekstrüzyon ve hava üflemeli döküm, çözelti döküm vb.) Kullanılan teknik genellikle üretilen parçanın kullanım alanına bağlı olduğu için, prosesteki

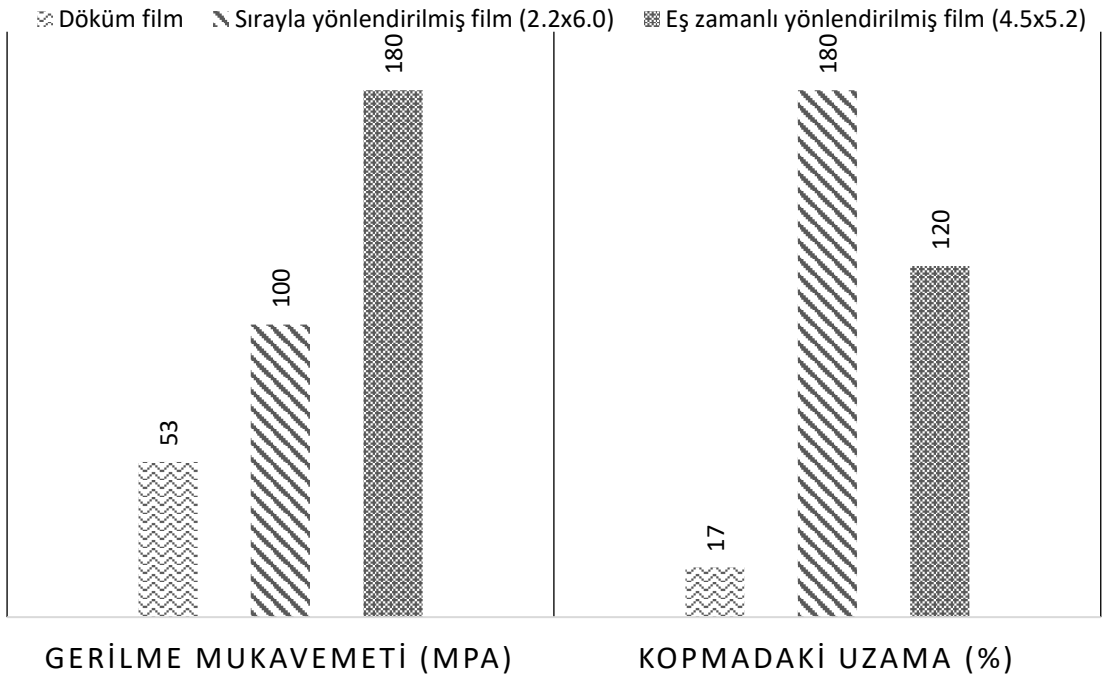
PLA’nın D- ve L-izomerlerinin oranı ciddi önem taşır. PLA’yı film formunda işlemek için tercih edilen en yaygın yöntemler ise aşağıda sıralanmıştır.

Eriyik işleme

Eriyik işleme yöntemi, polimerin erime noktasının üzerinde ısıtılması, erimiş polimerin istenen şekillere getirilmesi ve ardından boyutlarının stabilize edilmesi için soğutulmasıyla gerçekleşir. Eriyik işlenmiş PLA örnekleri arasında; enjeksiyonla kalıplama yöntemi ile üretilmiş tek kullanımlık çatal bıçak takımları, ısıyla şekillendirilmiş kaplar ve bardaklar, enjeksiyonla şişirilmiş şişeler, ekstrüde döküm ve yönlendirilmiş filmler ve halılar için eritilerek bükülmüş lifler bulunur [209]. Çözelti dökümünde istenilen kalınlığa göre film elde edilerek PLA filmleri oluşturulabilmektedir, fakat bu yöntem daha çok laboratuvar ölçeklidir.

Ekstrüzyon

%92-98 L-laktid içerikli PLA polimerleri, geleneksel ekstrüderler kullanılarak başarıyla ekstrüde edilir. Dökme film ekstrüzyonunda, erimiş PLA bir kalıptan ekstrüde edilir ve sirküle eden su ile soğutulan yüksek derecede cilalı krom silindirler üzerinde söndürülür. PLA film ve tabakasının üretimi pratik olarak aynıdır; aralarındaki temel fark, kalınlıklarındaki farklılıklar nedeniyle sertlikleri ve esnekliklerdir. Tipik olarak, filmler 0,076 mm'dir. Genellikle, kalıp boşluğu kalınlık olarak %10 veya 25–50 mm olarak ayarlanırken, tabakalar tipik olarak hedef tabaka kalınlığından 0,25 mm daha büyüktür [209]. Ekstrüde edilmiş PLA'nın bir dezavantajı, kırılganlığıdır. PLA'nın elastik modülü ve gerilme mukavemeti PET ile karşılaştırılabilirken kopma uzaması oldukça düşüktür [210]. Bu nedenle, söndürülmüş PLA, tokluk, yüksek darbe dayanımı ve yüksek uzamanın gerekli olduğu uygulamalar için uygun değildir. Mekanik oryantasyonun, PLA filmlerinin tokluğunu iyileştirmek için çok etkili olduğu kanıtlanmıştır. Şekil 4.26’da farklı şekillerde üretilen PLA filmlerinin mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.26 Farklı üretilmiş PLA filmlerin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması [209].

Üflemeli film ekstrüzyonu, yüksek verim sağlayan bir işlem olduğundan oldukça verimli bir işlemdir. Ayrıca gelişmiş mekanik özelliklere sahip çift eksenli yönlendirilmiş film üretir. Ekstrüzyon ile şişirilmiş film işleminde, erimiş PLA, dairesel bir kalıp kullanılarak bir tüp oluşturmak için ekstrüde edilir. Kalıp kafasından hava üflenerek, tüp ince bir boru şeklindeki baloncuğa şişirilir ve soğutulur.

PLA filmi hazırlamaya uygun olan, ticari olarak üretilen, Cargill Dow LLC'nin çift eksenli yönlendirilmiş olarak ürettiği 4040D ürünü örnek olarak gösterilebilir. Örnek olarak bu üründen hazırlanan PLA film özellikleri Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6 NatureWorks PLA'nın özellikleri

Film Özellikleri		**PLA 4040-D**	**ASTM Metot**
Spesifik yer çekimi (g/cc)		1,25	D1505
Gerilme Mukavemeti	MD*	16	D882
	TD	21	D882
Gerilme Modülü	MD	480	D882
	TD	560	D882
Kopmadaki Uzama (%)	MD	160	D882
	TD	100	D882
Geçirgenlik Oranları	O2, cc-mil/m^2/24 st atm	550	D1434
	CO2, cc-mil/m^2/24 st atm	3000	D1434
	H2O, g-mil/m^2/24 st atm	325	E96
Bulanıklık (%)		2,1	D1003
Parlaklık, 20°		90	D1003
Tg °C		52	D3418
Tm °C		135	D1003
*MD makine yönünü, TD enine yönü belirtir. MD: 3,5x TD: 5 x			

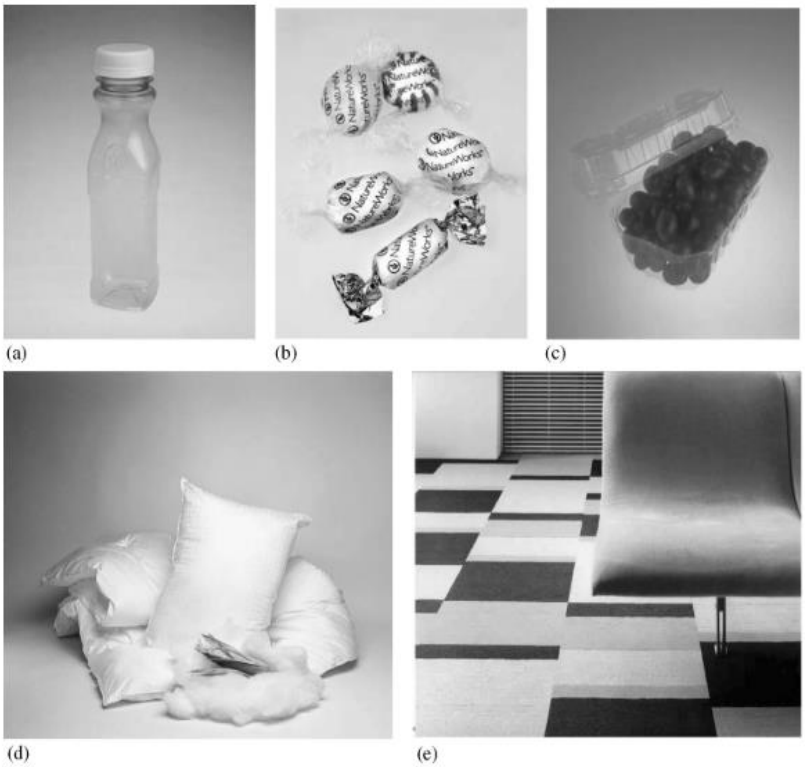
Elektrospining

Elektrospining, geleneksel eriyik işleme yöntemleri kullanılarak üretilenlerden çok daha küçük çaplı lifler üretmek için kullanılan bir tekniktir. Elektrospin fiberleri tipik olarak yüzlerce mikrometreden onlarca nanometreye kadar değişen çaplara sahiptir (Şekil 14.19). Mekanik ekstrüzyona dayanan geleneksel işlemin aksine, elektrospinning işlemi, polimer çözeltisini liflere döndürmek için

elektrostatik kuvvetleri kullanır. Elektrospin elyaflar küçük çaplara sahip oldukları için; tıbbi doku iskeleleri, yara sargısı, ilaç taşıyıcıları, koruyucu kumaşlar, yüksek performanslı filtre ortamı, nanokompozit malzemeler için dolgu maddeleri gibi uygulamalar için ideal bir malzeme haline gelmiştir [211].

4.2.5 PLA Kullanım Alanları

PLA, üretildiği yönteme göre birçok farklı alanda kullanılabilir. Bunlara; hijyen ürünleri, medikal malzeme, giyim eşyaları, ambalajlama, mutfak eşyaları, taşıma boruları, kontrollü ilaç salımı gibi sayısız örnek verilebilir (Şekil 4.27). PLA'nın biyobozunur olması ve insan vücuduna uyumlu olması sebebiyle medikal uygulamaları da oldukça fazladır [168]. Bu uygulamalar arasında en çok yaygınlaşan ise kontrollü ilaç salımıdır [212]. Biyobozunur olmasından dolayı PLA bahçe uygulamalarında da kullanılır. Kum torbaları, bitki ağları, saksı gibi materyallerin PLA ile yapılmasındaki hedef, kullanılan malzemenin bir süre sonra çözünmesi ve bitkinin toprakla bütünleşmesidir [209].



Şekil 4.27 PLA'dan üretilen malzemeler (a) Enjeksiyon üflemeli kalıplanmış şişeler. (b) Filmler. (c) Ekstrüzyonla ısıyla şekillendirilmiş kaplar. (d) Fiber dolgu ürünleri. (e) Halı ve kaplamalar [166].

Petrokimyasal hammaddelerden uzaklaşan üreticiler, biyobozunur özellikteki polimerlere yönelmişlerdir. Bu yönelimi Şekil 4.28'te çok daha net görüntülemektedir. 2011 yılında PLA'nın üretim kapasitesi, 2020 yılına bakıldığında neredeyse dört kat artmıştır. Bu da PLA'nın arzının gelecek yıllar için çok daha açık olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.28 PLA'nın dünya çapındaki üretim kapasitelerinin gelişimi (2011–2020) [164]

PLA'nın tıp sektöründeki ilk uygulama çalışmasında, PLLA tozunun deri dokusu için toksik olmadığı bulunmuştur. Yavaş bozunma oranı sebebiyle PLA'nın tıbbi uygulamaları kemik fiksasyonu ile sınırlı kalmıştır. Ayrıca enjekte edilebilir mikroküre şeklindeki PLLA'nın, yüz cerrahisinde geçici dolgu olarak kullanılmaktadır. PLLA'dan elde edilen vidalar, pimler ve çubuklar şeklinde kemik fiksasyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelerin farklı boyutları ve şekilleri şu anda piyasada mevcuttur. PLLA plakaları, yük taşıma uygulamaları için yeterince güçlü olmadıklarından, esas olarak maksillofasiyal cerrahi için kullanılır (Şekil 4.29) [213].



Şekil 4.29 PLLA vidaları, çubukları ve mini plakalar [213].

Fiber, PLA için en büyük potansiyel uygulama alanlarından biridir. Mevcut elyaf kullanımlarından bazıları, yastıklar ve yorganlar için içi boş elyaf dolgusu, filament iplikleri ve giyim için eğrilmiş iplikler, bağlayıcılardır. Filmler ise, PLA için ikinci en büyük uygulama alanıdır. Kristalizasyon kinetiğini ve fiziksel özelliklerini D- veya mezo-monomer birleştirme, dallanma ve molekül ağırlığı değişikliği yoluyla geniş bir uygulama aralığı için modifiye etme yeteneği, PLA'yı son derece çok yönlü hale getirir. Filmler şeffaf özellikte oldukları için gıda için tercih edilmesi uygundur. PLA filmleri döküm yöntemiyle hazırlandığında, tüketici gıda ambalajları için arzu edilen çok düşük bulanıklığa, mükemmel parlaklığa ve gaz (O_2, CO_2 ve H_2O) iletim hızlarına sahiptir [166].

PLA her alanda olduğu gibi otomotiv alanında da kendisine yer bulmuştur. PLA elyafından oluşan bir yer paspası, Toyota şirketi tarafından Raum ve Prius modellerinde 2003 yılında tanıtılmıştır. Ayrıca darbe direncinin iyileştirildiği Raum modelinde de kenaf[4] fiber-PLA kompozitinden oluşan bir yedek lastik kapağı tanıtılmıştır.

Mazuda şirketi, bir PLA türevi kullanarak yeni bir çekirdeklendirme ajanı ve bir uyumlulaştırma ajanı geliştirmiştir. 2007 yılında, Mitsubishi tarafından özel baskı bir araç için Naylon 6 ve PLA liflerinin katlı ipliklerinden oluşan bir yer paspası kullanılmıştır.

[4] Jüt benzeri bir lif veren ebegümeci ailesinden tropikal bir bitki.

Polilaktik asit'in Gıda Ambalaj Uygulamaları

PLA'nın biyobozunur özelliği sebebiyle en çok tercih edildiği kullanım alanlardan biri ambalaj sektörüdür. Bu sebeple PLA daha çok gıda ambalaj malzemeleri yapımında kullanılır. Fakat PLA'nın ısıl dayanımı iyi olmadığı için kullanımı, genellikle ısıya maruz kalınmayacak kısa ömürlü ambalajlarda tercih edilir ve gelecek yıllarda üretim ve tüketiminin de oldukça artması beklenmektedir [214].

PLA izormerleri arasında L-PLA olarak adlandırılan grup daha yüksek molekül ağırlığı verdiği için daha çok tercih edilmektedir. Çünkü PLLA, yüksek erime ve camsı geçiş sıcaklığı (Tg) olan bir yarı kristaldir ve bu yüzden mükemmel mekanik özelliklere, iyi biyouyumluluk ve düşük toksisiteye sahip olan çok yönlü, yarı kristalli, parçalanabilir bir özellik gösterir. %12 D-laktid enantiyomer içererek amorf olan PLA'nın, gıda ambalaj sektöründeki gerçek teknoloji olan termoform ile işlenmesi kolaydır ve polistiren gibi özellikler gösterir. Bu malzeme, örneğin NatureWorks LLC. tarafından üretilen NatureWorks PLA gibi farklı ticari isimlerdeki farklı şirketler tarafından ticarileştirilmiştir ve gıda ambalaj uygulamasında sadece kısa raf ömrüne sahip ürünler için kullanılmaktadır [165].

Ekonomik uygunluğu sebebiyle pazarda yer edinen PLA'nın ambalaj malzemesi olarak ik kullanımı Danone Şirketi ile olmuştur. Günümüzde ise kısa raf ömürlü gıdaların ambalajlanmasında özellikle Japonya ve Avrupa'da kullanımı yaygınlaşmıştır [174].



Şekil 4.30 PLA köpük et kapları

PLA'nın ambalaj sektöründeki uygulamaları son 10 yıl içerisinde oldukça artmıştır. Üretim yöntemine göre farklı gıda paketlemesinde kullanılan PLA'yı

şirketler biyobozunur ambalaj olarak tanıtmışlardır. Örnek olarak, PLA'dan üretilen köpük kapları Bodin ve CDS srl şirketleri tarafından kullanılmaktadır (Şekil 4.30).



Şekil 4.31 PLA'nın gıda ambalaj uygulamalarına örnekler (a) Ahlastrom şirketi, (b) InnoWare Plastics şirketi, (c) Carrefour Belçika

Aynı şekilde, PLA'dan çay poşetleri, kapaklı derin kaplar, sebze ve meyve muhafaza etmek için şeffaf ambalaj filmleri bazı şirketler tarafından kullanılmaktadır (Şekil 4.31-4.32). Şimdilik PLA uygulamalarını gerçekleştiren şirketlerin sayısı az olsa da önümüzdeki yıllarda bu sayının daha çok artacağı, günümüz PLA talebinden yola çıkarak anlaşılmaktadır.



Şekil 4.32 PLA'nın gıda ambalaj uygulamalarına örnekler (a) Frito-Lay şirketi (b) Naturally Iowa şirketi

Yapılan bir araştırmada [215]; arpa çayı, tuzlu somon, köri, arpacık turşusu, ketçap, sarımsak gibi gıda malzemeleri PLA, PS, Polibütilen süksinat (PBS), PP, Poliakrilonitril (PAN) ve PE esaslı ambalajlarla kaplanarak koku ve renk testleri yapılmıştır. Buna göre bu gıdalarla temas sonucu koku ve renk vermeyen tek polimer PLA ve PAN olmuştur.

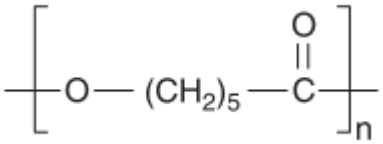
Yapılan bir diğer araştırmada ise [216], organik asitler, bakteriyosinler (örneğin; nisin), bitki özleri (örneğin; limon özü), uçucu yağlar ve özler (örneğin; timol), enzimler (örneğin; lizozim), şelatlama ajanları (örneğin; EDTA), metallerin (örneğin; gümüş) PLA'ya dahil edildiğinde antimikrobiyal aktiviteyi iyileştirdiği söylenmiştir. Bu malzemeler; gıda ambalaj uygulamaları için iyileştirici ajanlar olarak kullanım sağlamaktadır.

PLA filmine antioksidan olarak timol eklemesinin yapıldığı ve raf ömrünü uzattığı sonucuna varılan çalışmalar mevcuttur [217]. PLA filmine antioksidan özellik katması için askorbil palmitat (AP) eklenmiş ve AP'nin, ışığa ve sıcaklığa yüksek duyarlılığı nedeniyle aktif gıda ambalajı için uygun bir antioksidan olmadığı kanısına varılmıştır [218].

4.3 Poli (ε-kaprolakton) (PCL)

4.3.1 PCL Yapısı ve Özellikleri

PLA, gıda ambalaj uygulamalarında en çok tercih edilen biyobozunur malzemelerden bir tanesidir. Fakat düşük ergime sıcaklığı ve bariyer özelliklerinin düşük olması nedeniyle tek başına kullanımı ambalaj film üretimi için zordur. Bundan dolayı içerisine farklı malzemeler eklenerek bu özelliklerinin gelişmesi amaçlanır. Bunlardan bir tanesi de Poli (ε-kaprolakton) (PCL)'dur. PCL yumuşak, biyouyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilir yarı kristal ve yenilenemeyen hammaddelerden üretilen alifatik bir polyesterlerdir. PCL'nin kimyasal yapısı Şekil 4.33'de gösterilmiştir.



Şekil 4.33 PCL yapısı [145]

Poli (ε-kaprolakton), ε-kaprolakton'dan üretilen doğrusal bir polyesterdir. Polimerizasyonu katalizlemek için en yaygın kullanılan katalizör kalay oktoat'tır. Ayrıca polimerin moleküler ağırlığını kontrol etmek için düşük molekül ağırlıklı alkol eklemeleri de yapılabilmektedir. PCL numunelerinin ortalama sayısal moleküler ağırlığı genellikle 3.000-80.000 g/mol arasında değişebilmekte ve molekül ağırlığına göre derecelendirilebilmektedir [219].

PCL, geniş bir çözücü yelpazesinde çözünür. PCL, oda sıcaklığında kloroform, diklorometan, karbon tetraklorür, benzen, toluen, sikloheksanon ve 2-nitropropan içinde çözünür. Aseton, 2-butanon, etil asetat, dimetilformamid ve asetonitril içinde düşük çözünürlüğe sahiptir ve alkol, petrol eteri ve dietil eterde çözünmez [220]. PCL'nin genel özellikleri Tablo 4.7'de verilmiştir.

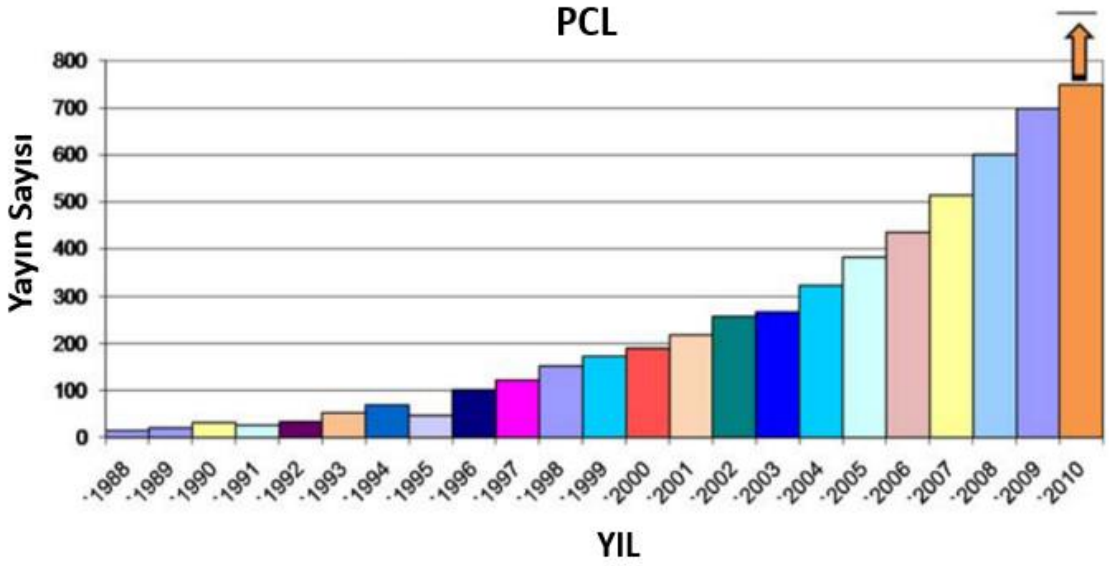
Tablo 4.7 PCL özellikleri

Yoğunluk (60 °C), (g/cm^3)	1,1
Viskozite (100 °C), (MPa.s)	1.500.000
Erime Sıcaklığı °C (Tm)	60-65
Camsı Geçiş Sıcaklığı °C (Tg)	-60
Parlama Noktası (°C)	275
Bozunma Sıcaklığı (°C)	200
Gerilme Mukavemeti (MPa)	23
Kopmadaki Uzama (%)	300-800
Yaygın Kullanılan Çözücüsü	Kloroform

Camsı geçiş sıcaklığı Tg, yaklaşık -60 °C ve erime noktası 60–65 °C'dir. PCL, oda sıcaklığında yarı sert bir malzemedir, düşük yoğunluklu polietilen ve yüksek yoğunluklu polietilen aralığında bir modüle, 23 MPa'lık düşük bir gerilme mukavemetine ve kopma için yüksek bir uzamaya (%300-800>) sahiptir. PCL, toplam PCL içeriğine bağlı olarak esneklik ve uzama kabiliyeti sağlayabilir ve çok çeşitli termoplastiklerle uyumludur.

PCL, mikrokapsüllerden ilaç salım hızının manipüle edilmesi için selüloz propiyonat, selüloz asetat bütirat, polilaktik asit ve polilaktik asidikoglikolik asit gibi polimerlerle karıştırılmıştır [221].

Ticari olarak CAPA® (Solvay, Belçika), Tone® (Union Carbide, ABD), Celgreen® (Daicel, Japonya) gibi ticari isimlerde satılmaktadır.



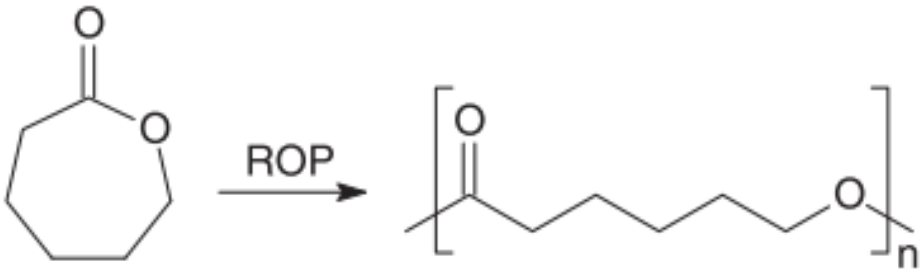
Şekil 4.34 Biyomalzeme ve Doku Mühendisliği alanında PCL'nin kullanıldığı yayın sayısı (1988-2010)[146]

PCL, yaygın olarak biyomalzeme ve doku mühendisliği alanlarındaki çalışmalarda kullanılmaktadır (Şekil 4.34). Son dönemlerde, elastik yapısı ve biyobozunur özelliği dolayısıyla ambalaj sektörü için de alternatif bir polimer haline gelmiştir.

4.3.2 ε-(Kaprolakton) ile PCL Eldesi

ε-Kaprolakton nispeten ucuz bir siklik monomerdir. Yarı kristalin doğrusal bir polimer, kalay oktoat katalizör varlığında ε-kaprolakton'un halka açma

polimerizasyonundan elde edilir (Şekil 4.35). PCL, ilk olarak 1930 yıllarında Carothers grubu tarafından sentezlenmiştir [222].



Şekil 4.35 PCL'nin halka açılması (ROP) polimerizasyonu [145]

4.3.3 PCL'nin Bozunması

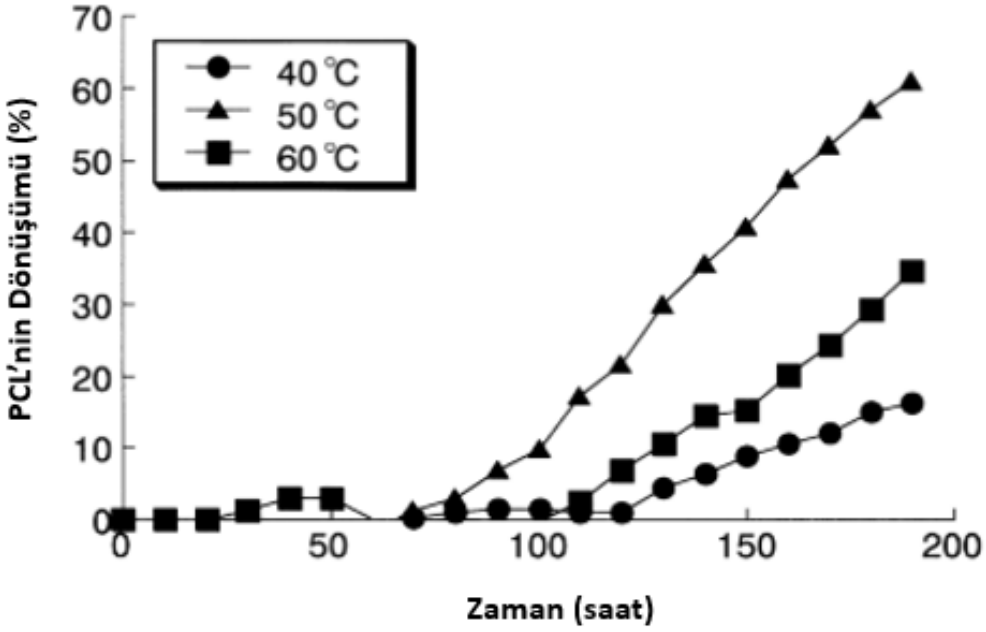
PCL, açık havada yaşayan organizmalar (bakteri ve mantarlar) tarafından biyolojik olarak parçalanabilir, ancak uygun enzimlerin bulunmaması nedeniyle hayvan ve insan vücudunda biyolojik olarak parçalanamazlar [223]. Bu, biyolojik olarak yeniden emilebilir olmadıkları anlamına gelmemekle birlikte, bozunma işlemi çok daha uzun sürer ve önce hidrolitik bozunma gerçekleşir. Homopolimer PCL, 2–4 yıllık bir toplam degradasyona sahiptir (cihazın veya implantın başlangıç moleküler ağırlığına bağlı olarak). Hidroliz hızı, diğer laktonlar veya glikolitler/laktitler ile kopolimerizasyon yoluyla değiştirilebilir.

PCL'nin iki aşamada bozunmaktadır; ilk olarak ester gruplarının enzimatik olmayan hidrolitik bölünmesi gerçekleşir, daha sonra polimerin hücre içi bozunması gerçekleşir. Ayrıca, ilk aşamada PCL'nin bozunma oranının aslında 40 °C'de hidroliz ile özdeş olduğu ve birinci dereceden kinetiğe uyduğu kaydedilmiştir. PCL bozunma mekanizmasının, ester bağlantılarının rastgele hidrolitik zincir kesilmesine atfedilebileceği ve bunun moleküler ağırlıkta bir azalmaya neden olabileceği sonucuna varılmıştır [224].

Genel olarak, PCL'nin biyolojik olarak parçalanmasının, moleküler ağırlıkta küçük bir azalma ile yüzey erozyonu yoluyla hızlı ağırlık kaybı ile ilerlediği gösterilmiştir. Bunun tersine, PCL'nin abiyotik hidrolizi, küçük ağırlık kaybı ile birlikte moleküler ağırlıkta bir azalma ile ilerler. PCL'nin birçok farklı ortamda, örneğin saf mantar kültürlerinde, kompostta, aktif çamurda, enzimler tarafından

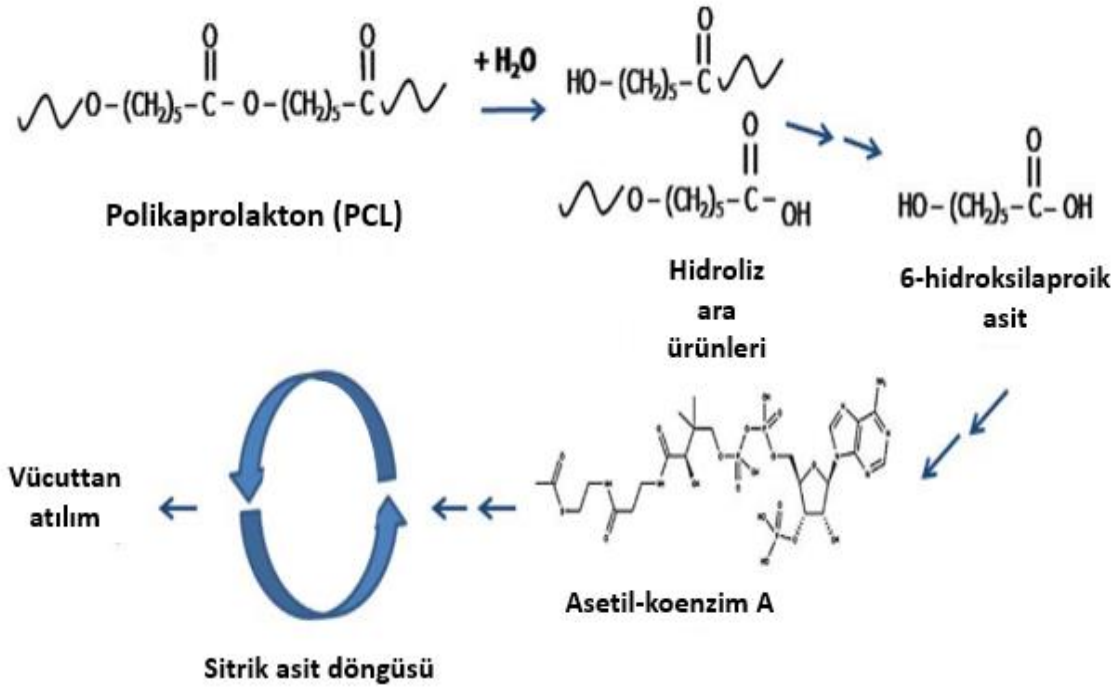
ve toprakta biyolojik olarak parçalandığı gösterilmiştir [225]. Doğal bir kompost ve deniz suyu ortamında PCL'nin bozunmasının, enzimatik hidrolizin ve PCL'nin ester bağlarının kimyasal hidrolizinin bir sonucu olduğu, bu süreçte enzimatik hidrolizin oynadığı baskın rol olduğu bildirilmiştir [226].

PCL, kompostlandığında tamamen biyolojik olarak parçalanabilir. PCL'nin düşük erime noktası (60 °C) nedeniyle kompost yapmaya uygundur ve PCL için optimum kompostlama sıcaklığının yaklaşık 50 °C olduğu bulunmuştur. Bu sıcaklıkta PCL'nin yaklaşık %62'si 8 günde ayrıştırılmıştır (Şekil 4.36)[227].



Şekil 4.36 Zaman içinde 40 °C, 50 °C ve 60 °C kompostlamada PCL bozunma yüzdesindeki değişimler [227]

PCL'nin bozunması, omurga ester bağlarının hidrolizi ve enzimatik saldırı yoluyla ilerlediği için PCL, çeşitli koşullar altında, biyotik olarak toprakta, göl sularında, kanalizasyon çamurunda, kompostta; abiyotik olarak, fosfat tampon çözeltisinde bozulur. PCL'nin hidrolizi, sitrik asit döngüsüne giren ve tamamen metabolize olan ω-oksidasyonun bir ara ürünü olan 6-hidroksikaproik asidi verir ve daha sonra atılır (Şekil 4.37)[148].



Şekil 4.37 PCL'nin hidroliz ara maddeleri 6-hidroksil aproik asit ve asetil koenzim A yoluyla bozunması ve daha sonra sitrik asit döngüsü yoluyla atılması [146].

4.3.4 Poli (ε-kaprolakton) Karışımları

PCL, glikolid, laktid, d-valerolakton, 3-dekalakton, poli (etilen oksit) gibi diğer birçok laktonla kopolimerize edilebilir. PCL'nin PHB, PLA ve nişasta gibi diğer biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerle karışımları ile farklı uygulama alanları için çalışmaları mevcuttur [145].

Düşük Tg'si sayesinde, PCL genellikle bir uyumlaştırıcı olarak veya poliüretan formülasyonlarda yumuşak bir blok olarak kullanılmaktadır. Piyasadaki PCL'nin çoğu biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Enzimler ve mantarlar PCL'yi kolayca biyolojik olarak parçalayabilir [221]. Bozunma oranını iyileştirmek için laktid veya glikolid içeren kopolimerler geliştirilmiştir [228]. Buradan yola çıkarak monomeri laktid olan PLA ile PCL'nin bir uyum sağlaması beklenir. Film hazırlanmasında PCL'nin PLA ile kullanımının en temel amacı PCL'nin esnekliği ile PLA'nın tokluğunu gidererek esnek film üretmektir. PLA/PCL çalışmalarında önemli olan faktörler; karışım oranı, PCL parçacık boyutu ve PLA kristalliğidir.

Mevcut literatür verileri PLA/PCL karışımları ekstrüderde homojen şekilde ve kolayca işlemek için optimal bileşimin ağırlıkça yaklaşık 80/20 olduğunu

göstermektedir. Fakat kullanılacak ambalaj çeşidine ve istenilen özelliğe göre bu oranın farklılaşması oldukça normaldir. PLA ve PLA/PCL karışımlarının birçok teknik uygulaması için bir başka problem, yüksek sıcaklıktaki mekanik performanslarıdır. Genelde PLA karışımları %10 civarında düşük kristaliniteye sahiplerdir [229]. PLA/PCL karışımları ile ilgili yapılan çalışmalarda ortak görülen şey; saf PLA'ya göre mukavemetin azaldığıdır. PLA oranı azalıp PCL oranı arttıkça, esneklik artar ve şeffaflık azalır.

Nişasta da PCL ile karıştırılan malzemelerden biridir. PCL-nişasta karışımının aerobik koşullar altında 44 günde %88 biyolojik olarak parçalandığı bildirilmiştir [230]. Yapılan başka bir çalışmada, PCL'nin ısı stabilitesini iyileştirmek için PBS (PCL/PBS) (30/70) karışımı filmi oluşturulmuştur. Toprak bozunma testi sonucunda, toprağa gömülü karışım filminin, 2 ay sonra %97 bozulduğunu; toprak yüzeyine yerleştirilen örneklerin ise, 4 ay sonra sadece %3,5 oranında bozulduğunu bildirmişlerdir. Bu sonuçlardan yola çıkarak PCL'nin bozunmasında mikroorganizmaların topraktaki bozulmaya katkıda bulunduğu doğrulanmıştır [231].

4.3.5 Poli (ε-kaprolakton) Kullanım Alanları

PCL, biyolojik olarak parçalanabilen ve toksik olmayan bir materyal olarak kabul edildikten sonra kontrollü ilaç salım uygulamaları için kullanılmıştır. Daha sonra PCL'nin yerini daha hızlı emilebilir polimerler almıştır. Fakat daha sonraki yıllarda, FDA onayını alması ve üretim yollarının ucuz olması nedeniyle PCL, uzun vadeli bozunabilir implantların tasarımı ve üretimi için çalışmalara konu olmuştur.

PCL, daha uzun bozunma süresine sahip, umut verici bir biyobozunur polimerdir olduğu için özellikle diğer biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerle karşılaştırıldığında üstün mekanik özelliklere, yani molekül ağırlığına bağlı olarak çok yüksek mukavemet ve elastikiyete sahiptir. Bu özelliğinden dolayı PCL, dikişlerde, tendonlarda, kıkırdakta, kemikte ve mekanik gücün gerekli olduğu diğer biyomedikal uygulamalarda kullanım için uygundur. PCL, Doku Mühendisliği uygulamaları için en kullanılan termoplastik malzemelerden

biridir. Az termal bozulma ile büyük, zaman alan parçalar için mükemmel bir malzemedir ve 3D baskıda da kullanılır (Şekil 4.38).



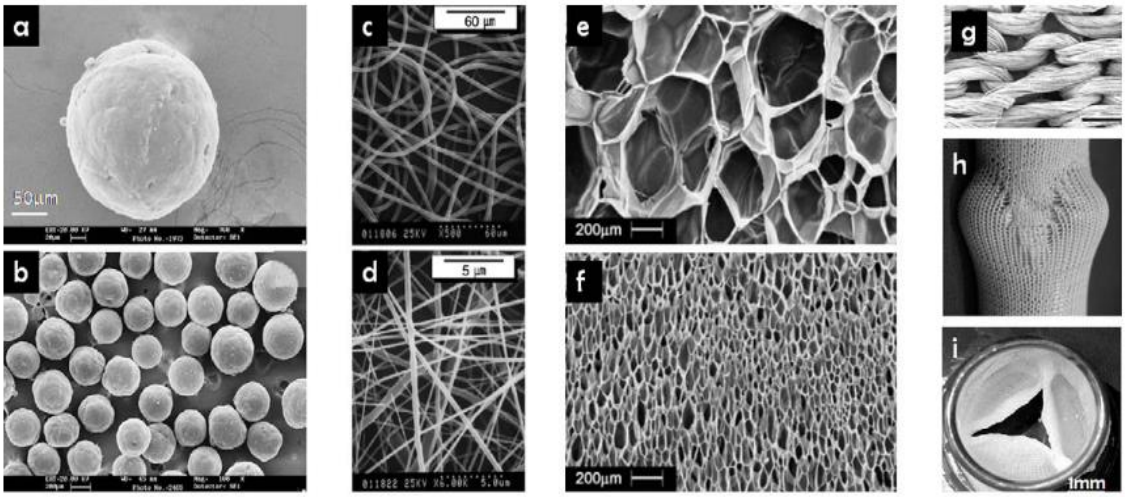
Şekil 4.38 PCL ile 3D basımla elde edilen medikal malzemeler

Alifatik polyesterlerin çoğuna göre üstün reolojik ve viskoelastik özellikler, PCL'nin çok çeşitli implant ve cihazlarda üretilmesine sebep olmuştur. PCL, radyasyon tedavisi, kırıklar, ortopedi, rehabilitasyon ve yanık bakımı gibi birçok tıbbi alanda da yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 4.39 PCL'nin medikal uygulamaları

PCL son yirmi yılda tıbbi cihazlar, ilaç salımı ve doku mühendisliği gibi daha çok medikal uygulamalarda kullanılmaktadır (Şekil 4.39). Çok sayıda araştırma makalesi, farklı doğal ve sentetik polimerlere odaklanmıştır ancak PCL, elektrospining literatüründe en yaygın kullanılan polimerdir. Çeşitli doku mühendisliği uygulamalarında elektrospinning ile yapılan PCL iskeletlerinin özel uygulamaları mevcuttur [146].



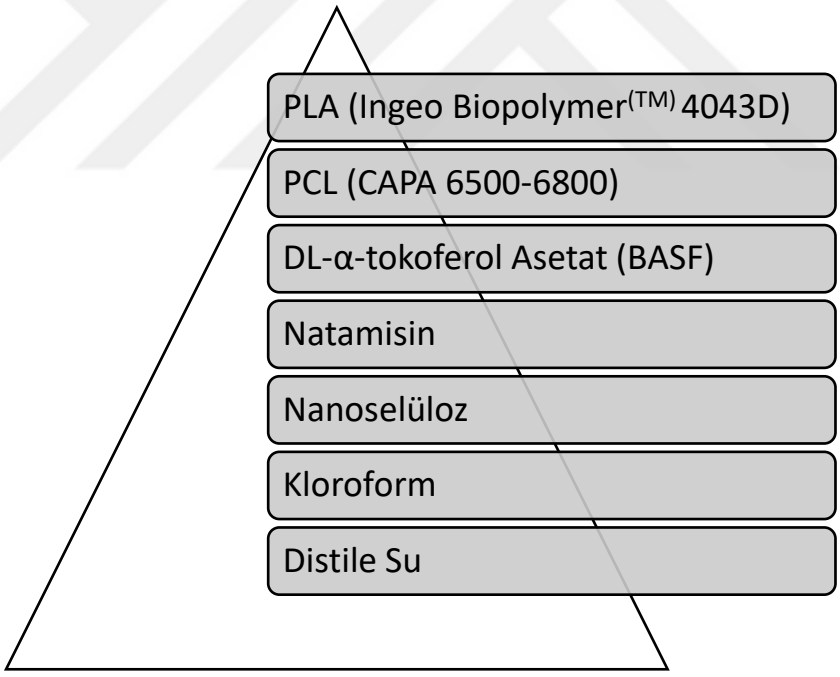
Şekil 4.40 PCL'den elde edilen malzemeler: Nanoküreler (a, b). Nanofiber (c, d). Köpükler (e, f). Örme tekstiller (g, h, i) [146].

PCL, reçineleri işlemede, tokluk, esneklik, kopma mukavemeti gibi son kullanım özelliklerini iyileştirmek için bir katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır (Şekil 4.40). PCL'nin en önemli kullanımı poliüretan imalatındadır.

5
MATERYAL VE YÖNTEM

5.1 Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri

Biyobozunur esnek filmlerin hazırlanmasında, biyobozunur polimerler olarak PLA ve PCL kullanılmıştır. PLA/PCL filmlerin antioksidan özellik kazandırmak amacıyla DL-alfa-tokoferol ve gıda koruyucu olarak natamisin eklenmiştir. Filmlerin bariyer özelliğinin geliştirmek için nanoselüloz eklenerek PLA/PCL/nanoselüloz nanokompozit filmleri hazırlanmıştır. Çözelti-döküm yöntemi ile filmlerin oluşumunu sağlamak için hazırlanan polimer çözeltilerinde çözücü olarak kloroform kullanılmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 Deneysel çalışmada kullanılan biyopolimerler ve kimyasal maddeler

Biyobozunur filmelerin hazırlanmasında kullanılan PLA, NatureWorks firmasının Ingeo 4043D ticari isimli granül formundaki biyopolimeridir ve özellikleri Tablo 5.1'de listelenmiştir. Film çözeltileri hazırlama işlemine başlamadan önce PLA vakum etüvünde 50 °C'de 24 saat kurutulmuştur.

Tablo 5.1 PLA'nın (NatureWorks, Ingeo 4043D) özellikleri

Spesifik gravite, g/cc	1,24
Bağıl viskozite (30 °C kloroform içinde 1,0 g/dL)	4
Berraklık	Transparan
Tepe erime noktası, °C	145-160
Camsı geçiş sıcaklığı, °C	55-60
Gerilme mukavemeti, MPa	60
Kopmadaki çekme mukavemeti, MPa	53
Gerilme modülü, MPa	3,6
Çekme uzaması, %	6
Isıl Bozunma Sıcaklığı, °C (@0,45 MPa)	55

Polikaprolakton (PCL) olarak Perstorp firmasından temin edilen CAPA® 6500 (Mw: 50.000 g/mol) ve CAPA® 6800 (Mw: 6500 80.000 g/mol) isimli farklı molekül ağırlığına sahip iki türü kullanılmıştır (Tablo 5.2). CAPA® 6500, doğrusal termoplastik bir polimerdir ve en yaygın kullanım alanları yapıştırıcı uygulamaları ile ortopedik uygulamalardır.

CAPA® 6800 en düşük eriyik akış indeksine, en yüksek eriyik viskozitesine sahiptir, ayrıca CAPA® 6800, kaprolakton monomerinden türetilen yüksek moleküler ağırlıklı doğrusal bir poliesterdir. Erime sıcaklık aralığı 58-60 °C olan opak katı bir pelet şeklinde tedarik edilmektedir. Eriyik haldeyken berrak hale gelir ve soğutulduğunda opaklaşır.

Tablo 5.2 Perstorp CAPA® 6500, CAPA® 6800 (PCL) özellikleri

Özellikler	**CAPA® 6500**	**CAPA® 6800**
Molekül ağırlığı (g/mol)	50.000	80.000
Kopmadaki uzama, %	800	
Erime noktası, °C	58-60	
Flaş noktası, °C	275	
Bozunma sıcaklığı, °C	200	
Otomatik ateşleme sıcaklığı	Kendiliğinden tutuşmaz	
Form	Granül	
Renk	Beyaz	
Koku	Kokusuz	
Patlama tehlikesi	Patlama tehlikesi yoktur	
Sudaki çözülebilirlik	Suda çözünmez	
Yoğunluk, g/cm^3 (@60 °C)	1,1	
Viskozite, mPa.s (@100 °C)	1.500.000	8.000.000

Kullanılan α-tokoferol türü, %99,9 saflıkta vitamin E-asetat (DL-alfa-tokoferol asetat) olarak BASF firması tarafından üretilmiştir ve gıda veya gıdasal ürün takviyesi olarak sıvı formda satılmaktadır. α-Tokoferol'ün özellikleri Tablo 5.3'te listelenmiştir.

Tablo 5.3 α-Tokoferol'ün özellikleri

Form	Yağlı
Renk	Şeffaftan amber rengine doğru
Koku	Hemen hemen kokusuz
Donma noktası	<-20 °C
Kaynama noktası	>300 °C
Parlama noktası	257 °C
Yoğunluk, (@20 °C)	0,98 g/cm^3
Sudaki çözülebilirlik	Çok az
Termal bozunma	430 °C

Cellulose Lab marka nanoselüloz kristalleri toz formundadır ve %70'in üzerinde kristallik indeksine sahiptir.

Natamisin, toz formundadır ve Tito Gıda Ticaret Şirket'inden satın alınmıştır. Sudaki çözünürlüğü 20 °C'de 50 mg/kg'dır, yağlarda çözünmez ve geniş bir pH aralığında aktivitesini korur. Sorbik asit'ten daha düşük konsantrasyon seviyelerinde maya ve küf oluşumunu önler.

5.2 Kullanılan Cihazlar

Hassas terazi: Polimer tartımları için Mettler Toledo marka AL104 model 0,01-101 g aralığında çalışan terazi kullanılmıştır.

Manyetik karıştırıcı: PLA ve PCL polimerlerinin kloroform içerisinde çözünmesi için Heidolph MR Hei-Standard marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır ve homojen çözeltiler elde edilmiştir.

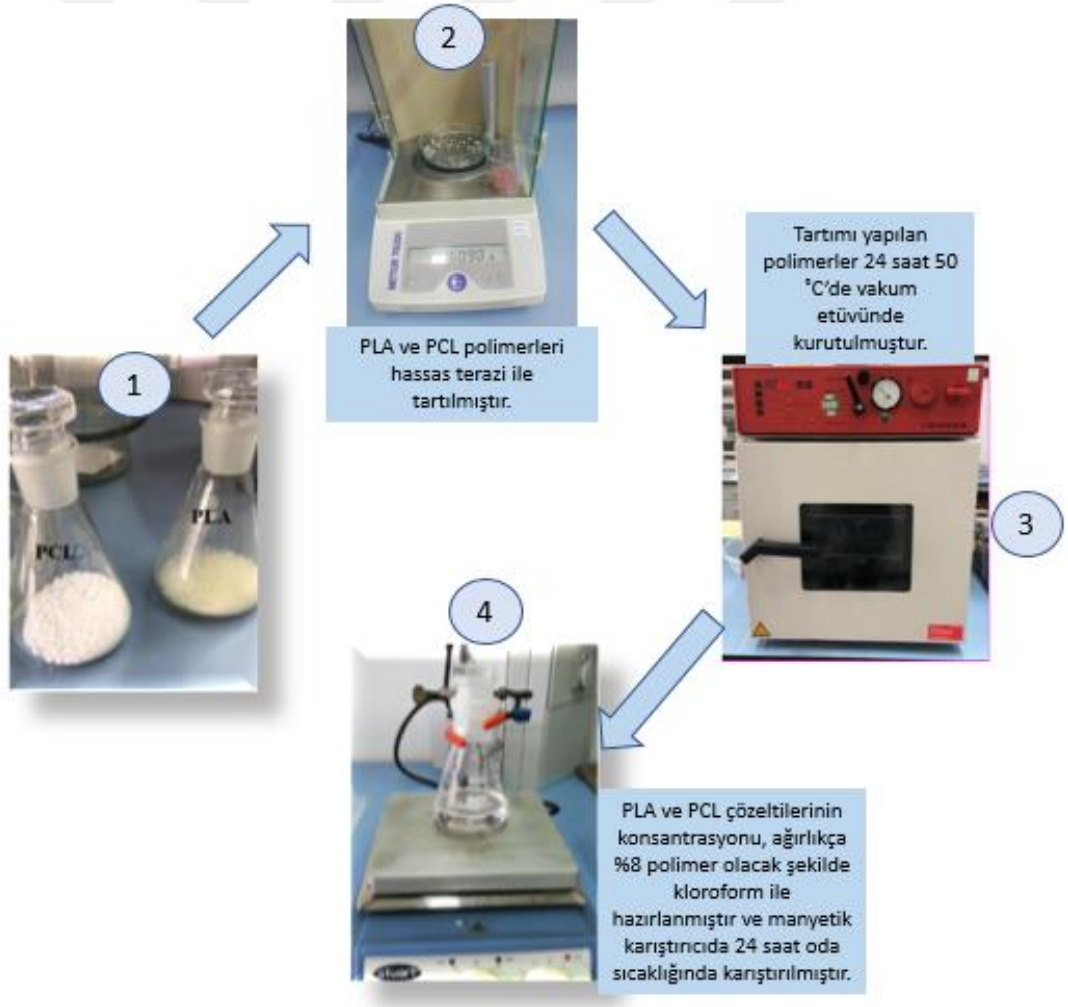
Vakum Etüvü: Polimer çözeltilerinden cam plakalara döküm yapılarak hazırlanan filmlerden çözücünün uzaklaştırılması ve kurutulması için 10-300 °C aralığında alışan Binder marka vakum etüv kullanılmıştır.

5.3 Deneysel Yöntem

5.3.1 PLA/PCL Film Döküm Çözeltilerinin Hazırlanması

PLA/PCL biyobozunur film karışımlarını hazırlamak için çözelti-döküm yöntemi kullanılmıştır. Ağırlıkça %100, 80, 50 ve 20 PLA içeren bileşimlerde filmler için PLA ve PCL polimerleri hassas terazi ile tartıldıktan sonra 24 saat 50 °C'de vakum etüvünde kurutulmuştur.

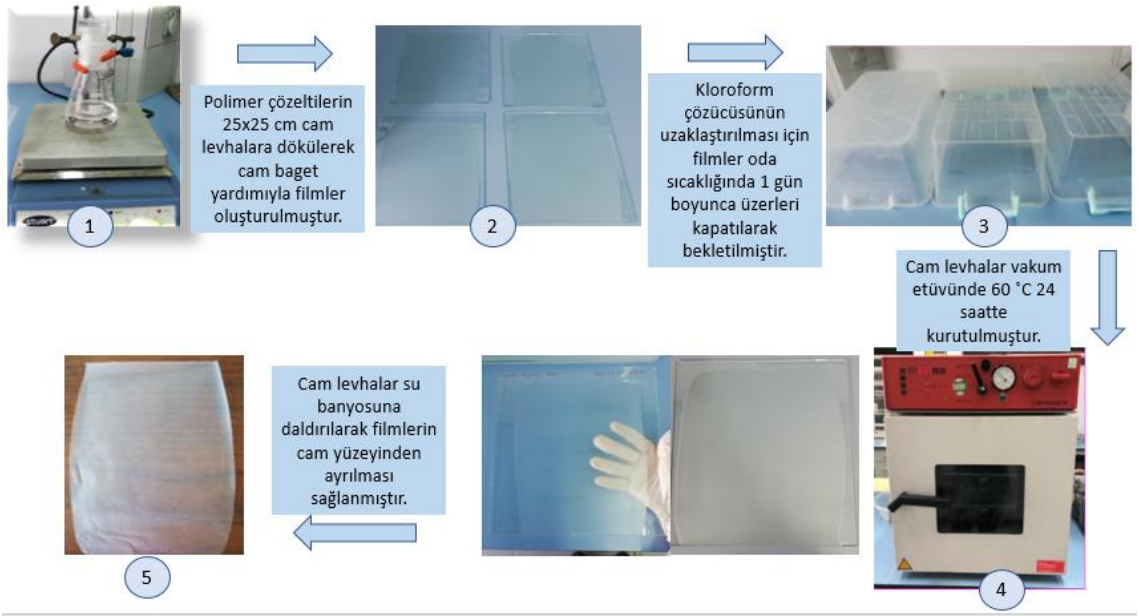
Filmlerin hazırlanacağı PLA ve PCL çözeltilerinin konsantrasyonu, ağırlıkça %8 polimer olacak şekilde kloroform ile hazırlanmıştır. Polimer çözeltisine eklenen nanoselüloz ve natamisin oranları polimer miktarına göre belirlenmiştir (%0,5-3,5). PLA/PCL film döküm çözeltileri oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 PLA/PCL film çözeltilerinin hazırlanması

5.3.2 PLA/PCL Filmlerinin Hazırlanması

PLA/PCL film çözeltileri, 25x25 cm boyutlarındaki cam levhalara döküm yapılarak cam bir baget yardımıyla film halinde yayılması sağlanmıştır. Filmlerden kloroform çözücüsünün kontrollü şekilde uzaklaşması için cam levhaların üzeri plastik bir muhafaza ile kapatılmıştır ve 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Oda sıcaklığında çözücü uzaklaştırma işleminin ardından cam levhalar, 60 ˚C vakum etüvünde 24 saat bekletildikten sonra distile su banyosuna daldırılarak filmler cam levhadan ayrılmıştır (Şekil 5.3).



Şekil 5.3 Biyobozunur polimer filmlerin hazırlanması

5.3.3 PLA/PCL Filmlerinin Karakterizasyonu

Biyobozunur esnek ambalaj film eldesi amacıyla hazırlanan PLA esaslı biyobozunur filmlerin mekanik, termal ve fiziksel özelliklerini tayin edebilmek adına çeşitli karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir.

Film Kalınlık Ölçümü

Kalınlık, filmlerin mekanik özelliklerinde önemli bir parametredir. Bir filmin kalınlığı değiştikçe mekanik dayanım özellikleri de değişir, bu nedenle yapılan çalışmada hazırlanmış olan biyobozunur nanokompozit PLA/PCL filmlerinin kalınlık ölçümleri mikrometre cihazı yapılmıştır. Nanokompozit filmler 5 x 5 cm boyutunda kesildikten sonra 10 farklı noktada kalınlık ölçümü yapılmıştır.

Kalınlık ölçümleri, dijital mikrometre (Digimatic Micrometer QuantuMike-IP65, Mitutoyo, Japonya) cihazında 0.001 mm hassasiyetinde yapılmıştır.

Mekanik Dayanım Testi

Ağırlıkça farklı oranlarda hazırlanan PLA/PCL filmlerinin esneklik ve mukavemet özelliklerini detaylı analiz edebilmek ve tespitlerde bulunabilmek için filmlere çekme kopma mekanik testleri uygulanmıştır.

Hazırlanan biyobozunur filmlerin % kopma uzaması miktarları, elastisite modülleri ve çekme mukavemetleri ASTM-D882 standartına uygun olarak Zwick Z0500 Universal Mekanik Test Cihazı'nda (Almanya) analiz edilmiştir. Film örnekleri 2.54x50 cm boyutlarında şeritler halinde kesilmiş ve testten önce 23°C ve %50 bağıl nemde 24 saat muhafaza edilmiştir. Numuneler, 500 mm/dk. çekme hızında test edilmiştir.

Oksijen Geçirgenlik Analizi

Hazırlanan biyobozunur kompozit polimer filmlerinin bariyer özelliklerinden biri olan oksijen geçirgenlik analizi için Labthink marka cihaz kullanılmış ve analizler ASTM D 3985 standartına uygun şekilde yapılmıştır.

DSC Analizi

Sıcaklığın fonksiyonu olarak analiz edilen numunenin camsı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklığı gibi termal özellik tespitlerinde bulunabilmeyi sağlayan Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) analizi, hazırlanan biyobozunur kompozit filmlere uygulanmıştır ve biyobozunur film çözeltisine eklenen ilave malzemelerin (natamisin, nanoselüloz, α-tokoferol) filmin termal yapısına olan etkisi incelenmiştir. Analiz için Mettler DSC 30 (İsviçre) marka cihaz kullanılmıştır.

FTIR Analizi

Biyobozunur kompozit filmlerin kimyasal bağ yapıları hakkında tespitte bulunabilmek amacıyla hazırlanan filmlere kızılötesi spektrum ile kimyasal bağları gösteren Fourier Dönüşümü Kızılötesi (FTIR) analizleri yapılmıştır. Analizler, Perkin Elmer-16 PC Marka FTIR Cihazı'nda 450-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında yapılmıştır.

6
BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 Mekanik Test Sonuçları

Biyobozunur esnek ambalaj filmleri hazırlamak amacıyla bu tez çalışması kapsamında PLA ve iki farklı molekül ağırlığına sahip PCL biyobozunur polimerleri farklı bileşimlerde harmanlanmıştır ve çözelti-döküm yöntemiyle PLA/PCL filmleri elde edilmiştir. Düşük molekül ağırlıklı PCL (PCL65; CAPA® 6500, Mw: 50 000 g/mol) ile PLA/PCL65 filmleri ve yüksek molekül ağırlıklı PCL (PCL68; CAPA® 6800, Mw: 80 000 g/mol) ile PLA/PCL68 filmleri, %100, 80, 50 ve 20 oranında PLA içerecek şekilde hazırlanmıştır. Filmlere uygulanan mekanik çekme testleri ile kopmada uzama, çekme mukavemeti ve elastisite (Young) modülü değerleri ölçülerek mekanik özellikleri belirlenmiştir.

Kullanılan PCL'nin molekül ağırlığının hazırlanan PLA/PCL filmlerinin mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Literatür araştırması sonucunda esnek ambalaj filmlerinin kopmada uzama (%) değerinin %200-700 aralığında olduğu anlaşılmıştır [5], [171]. Mekanik test sonuçlarına göre hazırlanan filmlerden en uygun özellikteki PLA/PCL film bileşimi belirlenmeye çalışılmıştır.

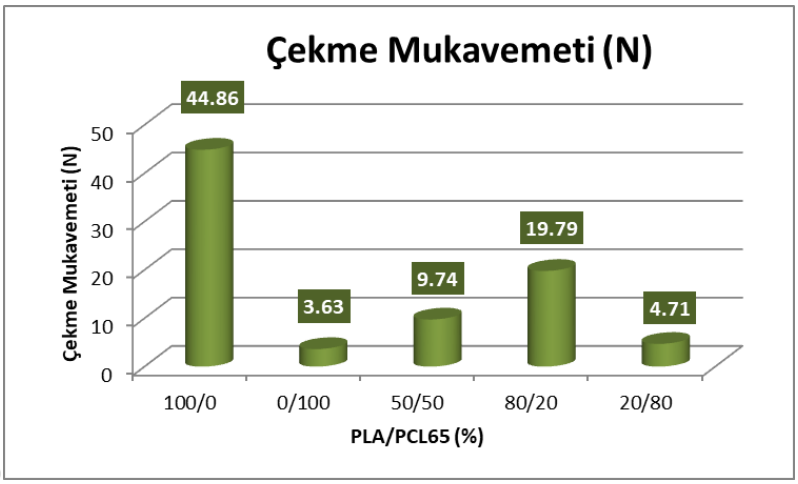
Tablo 6.1'de listelenen PLA/PCL65 filmlerinin mekanik test sonuçlarına göre; %100 PCL65 filminin kopmada uzama değeri %232,9 ölçülürken 50/50, 80/20 ve 20/80 bileşimlerinde hazırlanan PLA/PCL65 filmlerinde çok düşük uzama değerleri gözlemlenmiştir.

Tablo 6.1 PLA/PCL65 filmlerinin mekanik özellikleri

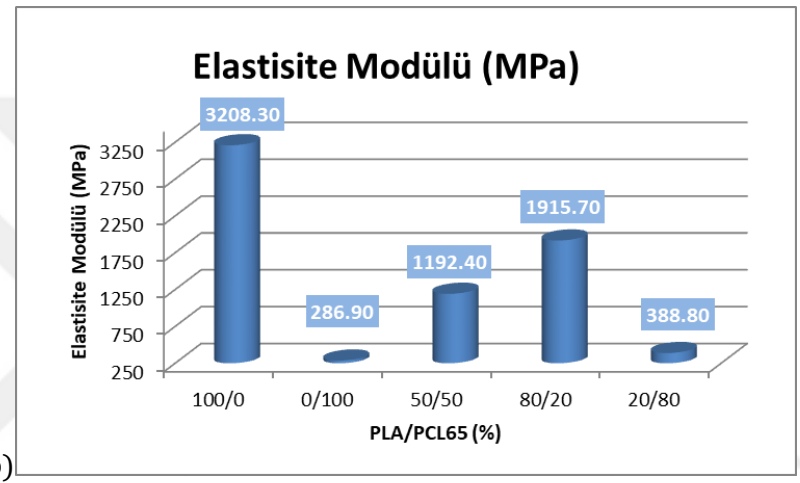
No	PLA/PCL65	Çekme Mukavemeti (N)	Kopmada Uzama (%)	Elastisite Modülü (MPa)	Kalınlık (mikron)
1	100/0	44,86	2,62	3208,3	23,1
2	0/100	3,63	232,9	286,9	9,4
3	50/50	9,74	1,4	1192,4	20,3
4	80/20	19,79	2,9	1915,7	16,1
5	20/80	4,71	8,2	388,8	12,5

Aynı deneyler PLA ve PCL68 için de gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarına göre; esneklik konusunda, PCL68'in PLA ile karışımında PCL65'e göre daha yüksek sonuç verdiği gözlemlenmiştir (Şekil 6.1).

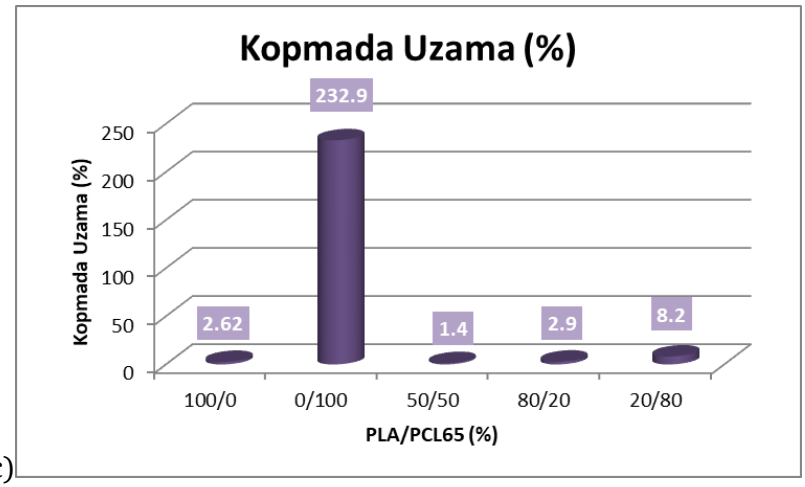
a)



b)



c)



Şekil 6.1 PLA/PCL65 filmlerinin mekanik özellikleri a)Çekme mukavemeti (N), b) Elastisite modülü (MPa), c) Kopmada uzama (%)

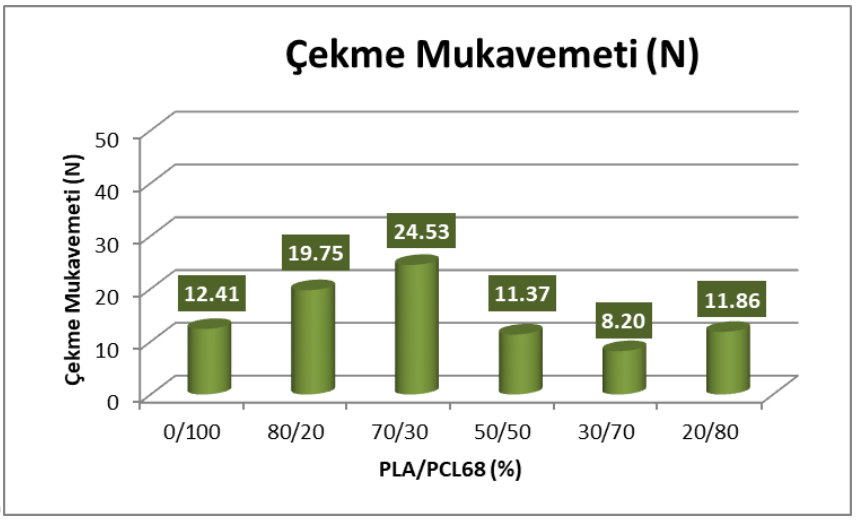
20PLA/80PCL65 filminde kopmada uzama değeri %8,2 iken; 20PLA/80PCL68 filminde kopmada uzama %422,5 gibi yüksek bir değer vermiştir (Tablo 6.2). Bu sonuçtan yola çıkarak bundan sonraki aşamalar için, PLA ile oluşturulan

kompozisyonlarda, daha esnek sonuçlar verdiği için PCL68'in kullanımı tercih edilmiştir.

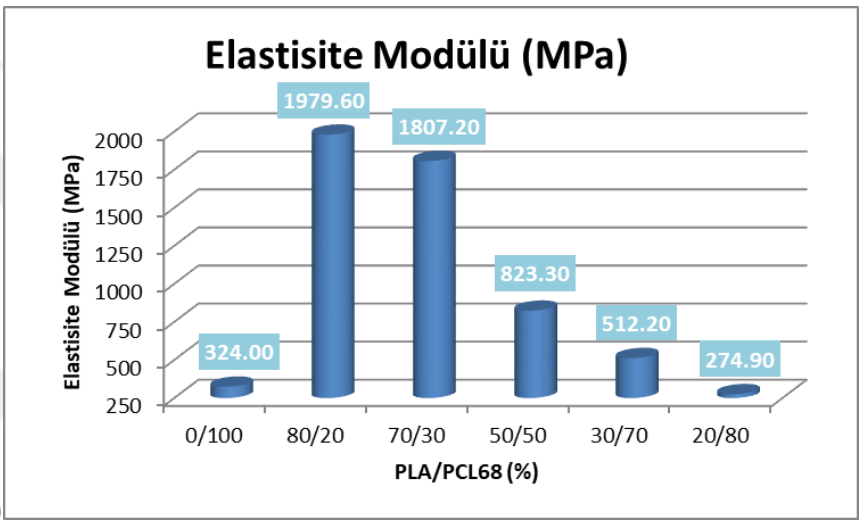
Tablo 6.2 PLA/PCL68 filmlerinin mekanik özellikleri

No	PLA/PCL68 (Ağırlıkça %)	Çekme Mukavemeti (N)	Kopmada Uzama (%)	Elastisite Modülü (MPa)	Kalınlık (mikron)
1	0/100	12,41	562,0	324,0	18
2	80/20	19,75	5,9	1979,6	16
3	70/30	24,53	6,1	1807,2	22
4	50/50	11,37	4,3	823,3	23
5	30/70	8,20	115,3	512,2	18
6	20/80	11,86	422,5	274,9	32

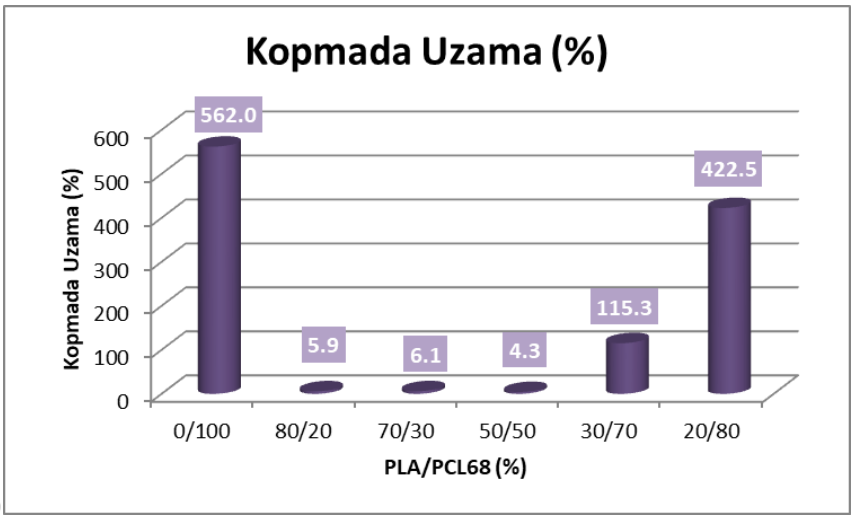
a)



b)



c)



Şekil 6.2 PLA/PCL68 filmlerinin mekanik özellikleri a)Çekme mukavemeti (N), b) Elastisite modülü (MPa), c) Kopmada uzama (%)

Literatürde yapılan çalışmalarda PCL/PLA karışım denemelerinin çokça yapıldığı görülmektedir [6], [26], [232], [233]. Buna ek olarak, yapılan çalışmaya farklı bir bakış açısı kazandırmak amacıyla, gıda ambalaj malzemeleri içerisine konulduğu zaman kullanım süresi içerisinde gıdaya salım gerçekleştirerek bozunmayı geciktiren ve raf ömrünü uzatan ve antioksidan özellikte olduğu bilinen α-tokoferol bileşeni olan α-tokoferol kullanılmıştır. Yapılan çalışmayı, diğer çalışmalardan ayırarak özgünlük kazandırabileceği durum ise, gıda ambalaj için salımı ile gıda ömrünü uzatarak antioksidan etkisi gösterdiği bilinen α-tokoferol'ün PLA/PCL karışımlı ambalaj filmine entegrasyonunun sağlanmasıdır. Daha önce bu bileşimin gerçekleştiği bir çalışma olmaması, elde edilecek sonucun olumlu ve olumsuz olarak değerlendirilmesi açısından da avantajdır. Aktif ambalaj uygulamalarında sıklıkla kullanılan antioksidanlardan biri olan α-tokoferol'ün, hazırlanan ambalaj malzemesine antioksidan özellik kazandırırken, mekanik özelliklerini de geliştirmesi hedeflenmiştir.

Ağırlıkça %3 α-tokoferol (T) kullanılarak hazırlanan filmler PLA/PCL65 ve PLA/PCL68 için ayrı ayrı denenmiştir. Önceki karışım çalışmalarında, esneklik için en iyi sonuç veren bileşim 20PLA/80PCL olduğu için tokoferol, bu polimer oranı üzerine ilave edilmiştir. Bunun sonucunda, 20PLA/80PCL65-T bileşiminin esneklik açısından uyumlu bir karışım olmadığı sonucuna varılmıştır (Tablo 6.3). 20PLA/80PCL68-T karışımına bakıldığı zaman ise, elde edilen esneklik ve mukavemet değerlerinin çok düşük olmaması ve ambalaj film olabilecek standartta olması nedeniyle, bu konuda daha fazla bilgi sahibi olabilmek için, polimer film içerisine eklenen α-tokoferol miktarı değiştirilerek polimer çözeltileri oluşturulmuş ve mekanik özellikleri analiz edilmiştir.

Tablo 6.3 α-Tokoferol ilaveli PLA/PCL65 ve PLA/PCL68 karışım filmlerinin mekanik özellikleri

Film Karışımı	Bileşim (%)	Kopmada Uzama %	Elastisite Modülü (MPa)
PLA/PCL65-T	20/80/3	4,3	521,4
PLA/PCL68-T	20/80/3	315,2	389,33
PLA/PCL68	20/80/0	422,5	274,9

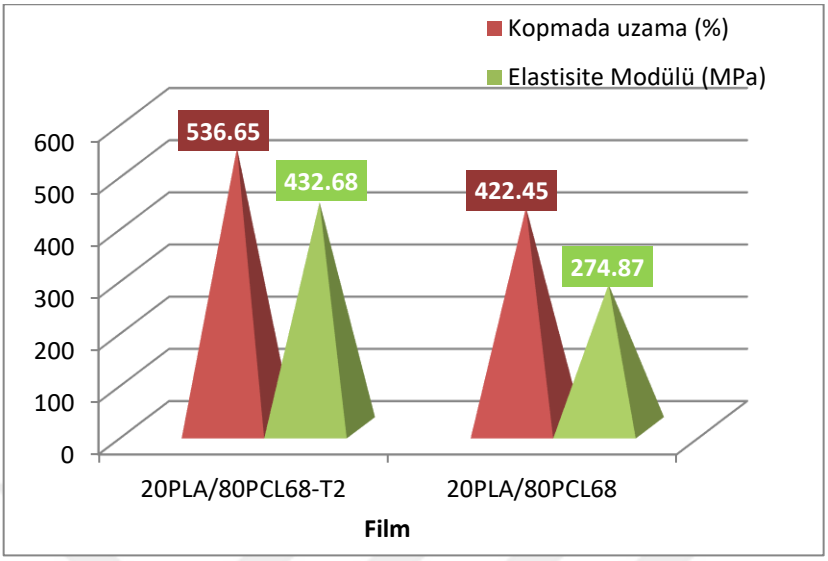
PLA'nın %20, PCL'nin %80 oranında oluşturulduğu filmdeki esneklik ve elastisite modülü değerleri optimum sonuçlar verdiği için, eklenecek olan α-tokoferol oranlarının yine bu kompozisyona göre eklenmesi tercih edilmiştir. α-Tokoferol ile yapılan tek deneyde, tokoferol oranı %3'tür. Literatüre göre, α-tokoferol'ün esnekliği azalttığı göz önünde bulundurularak %3'ten 0,5 bandında azalarak polimer karışımı içerisine %2,5-2,0-1,5-1,0-0,5 oranlarında eklenmesiyle oluşturulan filmlerin mekanik sonuçları incelenmiştir. Ayrıca tokoferol'ün film içerisinde %3'ten daha fazla eklenmesi durumundaki etkisini görmek için, tokoferol oranının ağırlıkça %3,5 olduğu PLA/PCL polimer çözeltileri hazırlanarak filmler elde edilmiştir (Tablo 6.4).

Tablo 6.4 20PLA/80PCL68 polimer karışımına farklı oranlarda α-tokoferol'ün eklenmesiyle oluşan filmin mekanik özellikleri

Film	Tokoferol (%)	Çekme Mukavemeti (N)	Kopmada Uzama (%)	Elastisite Modülü (N/mm^2)	Kalınlık (mikron)
20PLA/80PCL68	0	11,86	422,5	274,9	32
20PLA/80PCL68-T1	0,5	11,32	278,88	387,13	24
20PLA/80PCL68-T2	1,5	13,47	553,51	473,23	21
20PLA/80PCL68-T3	2,0	11,07	422,31	284,39	28
20PLA/80PCL68-T4	2,5	12,70	467,06	442,86	19
20PLA/80PCL68-T5	3,0	11,49	315,15	389,33	22
20PLA/80PCL68-T6	3,5	12,76	328,51	469,94	22

α-Tokoferol'ün eklendiği biyobozunur film sonuçlarına bakıldığı zaman, kopmada uzama için en yüksek değeri veren filmin %1,5 α-tokoferol eklenen 20PLA/80PCL-T2 filmi olduğu görülmektedir. En düşük değerin ise, %0,5 oranıyla α-tokoferol eklenen 20PLA/80PCL-T1 filmi olduğu görülmektedir. Mekanik test sonuçları, eklenen tokoferol miktarına göre doğrusal bir sonuç

vermemekle birlikte, α-tokoferol'süz filmlere göre daha esnek bir yapı sergilemiştir (Şekil 6.3).



Şekil 6.3 α-Tokoferol ilaveli ve ilavesiz 20PLA/80PCL68 filmlerinin esnekliklerinin karşılaştırılması

α-Tokoferol'ün filmin yapısına esneklik kazandırması ve bu oranın %553,51 gibi yüksek bir değer vermesi ümit vericidir. Bu sebeple, daha önce denenmemiş olan 30PLA/70PCL68 bileşimi içine α-tokoferol eklenerek mekanik sonuçları incelenmiştir. Sonuçlara göre, esnek ambalaj filmi elde etmek için; 20PLA/80PCL68 filminin 30PLA/70PCL68 filminden daha iyi mekanik sonuç verdiği ve optimum oran olduğu sonucuna varılmıştır (Tablo 6.5).

Tablo 6.5 30PLA/70PCL68 karışımına farklı oranlarda α-tokoferol'ün eklenmesiyle oluşan filmlerin mekanik özellikleri.

No	α-Tokoferol (%)	Çekme Mukavemeti (N)	Kopmada Uzama (%)	Elastisite Modülü (MPa)	Kalınlık (mikron)
1	1,5	11,50	168,59	453,44	17
2	2,5	16,62	202,26	530,84	16
3	3,5	10,31	221,43	419,62	10

α-Tokoferol'ün az oranda eklenmesiyle PLA/PCL filminin mekanik özelliklerine olumlu etkisini gözlemledikten sonra hem bu etkiyi doğrulamak hem de film içerisine mekanik özellikleri iyileştirebilecek malzemelerin ilave edilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda PLA/PCL polimer film içerisine natamisin ve nanoselüloz ekleyerek ayrı ayrı filmler hazırlanmıştır. Natamisin ve nanoselüloz'un eklenme oranı, α-tokoferol'ün mekanik sonuçları ile kıyaslayabilmek amacıyla aynı değerlerde belirlenmiştir.

20PLA/80PCL68 film çözeltileri içerisine, nanoselüloz ve natamisin malzemeleri; %0,5, %1, %1,5 oranlarında eklenerek ambalaj filmler oluşturulmuştur. Bunun yanında, önceki çalışmalarda eklenen tokoferol için optimum sonuç veren %1,5 eklenti oranı ile tekrar deney çalışması yapılarak, bir önceki çalışma sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

Yapılan mekanik test sonuçlarına göre; α-tokoferol'lü filmlerin mekanik değerleri, yapılan önceki çalışmaların doğruluğunu teyit ederek yakın sonuçlar vermiştir. Ayrıca α-tokoferol'ün PLA/PCL68 filmine, natamisin ve nanoselüloz'a göre daha esnek bir yapı kazandırdığı kopma uzaması değerlerinde görülmektedir (Tablo 6.6). PLA/PCL68 filmine eklenen %1,5 oranındaki α-tokoferol, filme %535,65'lik bir kopma uzaması değeri kazandırırken, natamisin için bu değer, %253,15; nanoselüloz için ise, %522,35'tir.

Nanoselüloz ve α-tokoferol eklentisiyle filmdeki esneklik için optimum oran %1,5 olarak bulunurken, natamisin için bu değer, %1'lik ilave ile %325,82'dir.

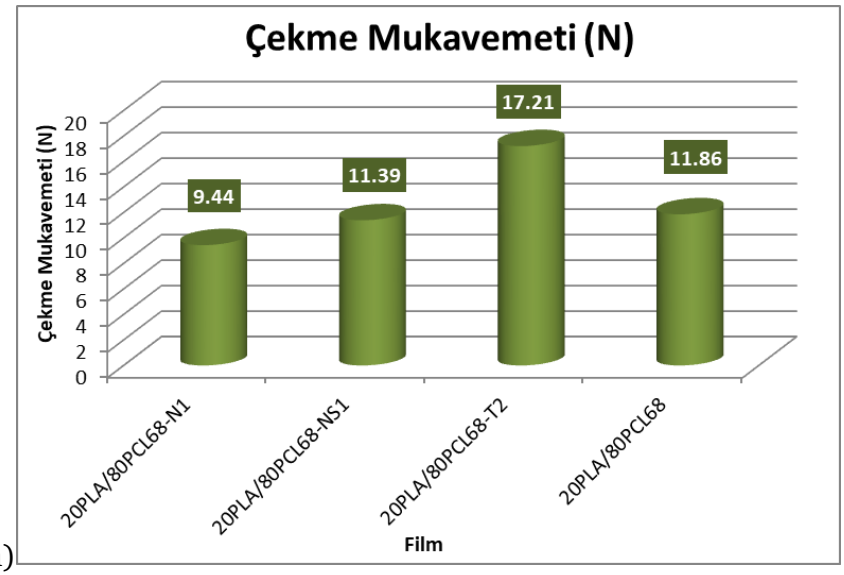
Tablo 6.6 Ağırlıkça farklı oranlarda tokoferol, natamisin ve nanoselüloz eklenen 20PLA/80PCL68 filmlerinin mekanik özellikleri

Film	İlave Oranı (%)	Çekme Mukavemeti (N)	Kopmada Uzama (%)	Elastisite Modülü (MPa)	Film Kalınlık (mikron)
20PLA/80PCL68-T2	1,5	17,21	536,65	432,68	21
20PLA/80PCL68-N1	1,5	9,44	200,29	253,15	38
20PLA/80PCL68-N2	1,0	13,55	325,82	468,98	22
20PLA/80PCL68-N3	0,5	15,28	233,20	451,85	30
20PLA/80PCL68-NS1	1,5	11,39	356,32	522,35	23
20PLA/80PCL68-NS2	1,0	17,86	312,55	492,70	30
20PLA/80PCL68-NS3	0,5	15,53	340,38	432,56	26

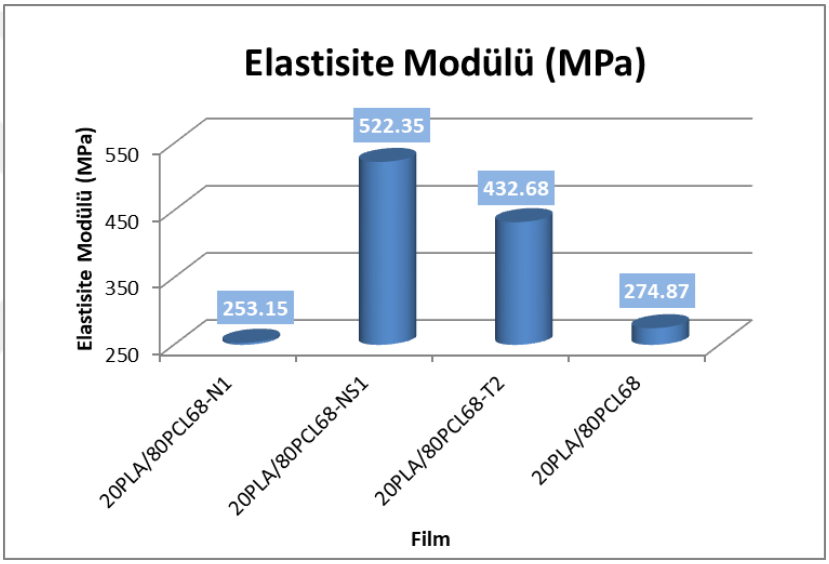
T: α-tokoferol; N: Natamisin; NS: Nanoselüloz

20PLA/80PCL68 karışım filmi içerisine eklenen bu malzemelerin aynı orandaki mekanik özeliklerini incelemek için α-tokoferol ve nanoselüloz için en iyi mekanik özellikleri veren %1,5 oranı baz alınarak test sonuçları karşılaştırılmıştır (Şekil 6.4). Buna göre; α-tokoferol'ün 20PLA/80PCL68 filminin kopmada uzamasını %422,45'ten %536,65'e; elastisite modülünü 274,87'den 432,68 MPa'ya arttırdığı görülmüştür. Nanoselüloz'un kopmada uzama değerini %356,32'ye düşürdüğü fakat elastisite modülünü 522,35 MPa'ya çıkardığı görülmüştür. Natamisin için ise her iki parametre için de düşüş görülmüştür.

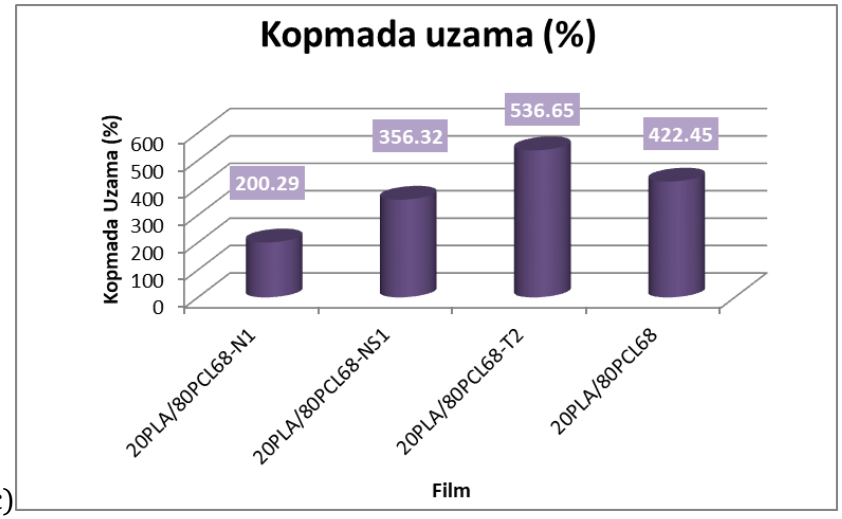
a)



b)



c)



Şekil 6.4 Ağırlıkça %1,5 oranında α-tokoferol, natamisin ve nanoselüloz ile hazırlanan 20PLA/80PCL68 filmlerinin mekanik özellikleri

Yapılan tüm mekanik test sonuçlarına göre, PLA/PCL birleşiminde esnek ambalaj film elde etmek için PCL68 kullanımının daha doğru bir tercih olduğu, küçük oranda eklenen α-tokoferol'ün filmdeki esnekliği arttırıp mukavemet özelliğini de iyileştiren en etkili malzeme olduğu sonucuna varılmıştır.

6.2 Oksijen Geçirgenlik Test Sonuçları

Gıda ambalaj uygulamalarında ambalajın, gıdanın raf ömrü süresini arttırarak bozunma süresini geciktirmesi temel hedeflerin başında gelmektedir. Bu sebeple ambalaj film hazırlanırken kullanılan malzemelerin düşük oksijen geçirgenlik oranı sağlaması amaçlanır. Hazırlanan biyobozunur PLA/PCL filmlerinde mekanik analizlere göre en esnek orana sahip 80PLA/20PCL68 filmi esas film olarak kabul edilmiştir. Bu film içerisine farklı oranlarda eklenmiş olan nanoselüloz, natamisin ve α-tokoferol bileşenleri ile elde edilen filmlerin oksijen geçirgenlik testleri yapılmıştır. Natamisin, nanoselüloz ve α-tokoferol ilaveleri ile hazırlanmış olan 20PLA/80PCL68 filmlerinin oksijen geçirgenlik sonuçları Tablo 6.7'de gösterilmektedir.

Tablo 6.7 Natamisin, nanoselüloz ve α-tokoferol ilaveleri ile hazırlanmış olan 20PLA/80PCL68 filmlerinin oksijen geçirgenlik değerleri

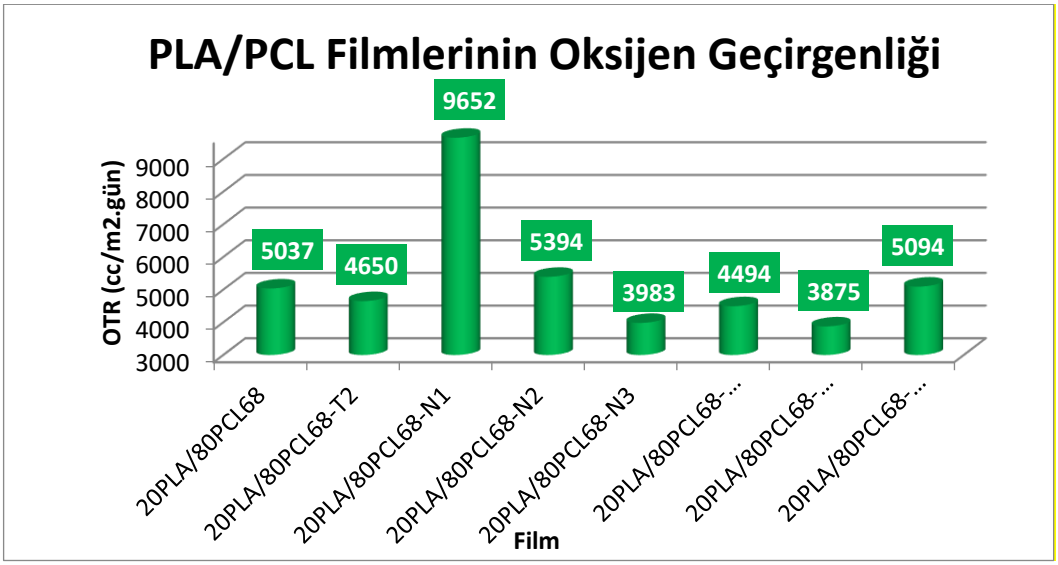
Film	İlave Oranı (%)	OTR (cc/m^2.gün)
20PLA/80PCL68	-	5037
20PLA/80PCL68-T2	1,5	4650
20PLA/80PCL68-N1	1,5	9652
20PLA/80PCL68-N2	1,0	5394
20PLA/80PCL68-N3	0,5	3983
20PLA/80PCL68-NS1	1,5	4494
20PLA/80PCL68-NS2	1,0	3875
20PLA/80PCL68-NS3	0,5	5094

T: α-tokoferol ; N: Natamisin ; NS: Nanoselüloz

Saf biyobozunur 20PLA/80PCL68 filminin oksijen geçirgenlik oranı 5037 cc/m^2.gün iken; %1,5 oranında eklenen α-tokoferol, natamisin ve nanoselüloz ilaveli filmlerin oksijen geçirgenlik oranları sırasıyla 4650, 9652, 4494 cc/m^2.gün'dür.

Oksijen geçirgenlik oranları incelendiğinde, biyobozunur 20PLA/80PCL68 filmi içerisine eklenen natamisin'in ilave oranı arttıkça, filmin oksijen geçirgenlik oranın da arttığı görülmüştür. 20PLA/80PCL68-N1 OTR değerleri, 20PLA/80PCL68 filmine kıyasla %91,6 oranında artmıştır. Fakat 20PLA/80PCL68-N3 filminin, analiz edilen filmler arasındaki en düşük oksijen geçirgenliğine sahip filmlerden biri olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak film içerisinde az miktarlarda ilave edilen natamisin'in %0,5 ve %1,5 ilavesi arasında gözle görülür bir fark olması, ambalaj film için natamisin kullanımında ilave oranının düşük tutulması gerektiği sonucunu vermektedir.

Nanoselüloz ilavesinde ise bu durum, natamisin ilavesi gibi doğrusal bir sonuç vermeyerek filmin oksijen geçirgenliği %1,5 ilavesine göre; %1,0 oranında ilave edilmesiyle düşerken, %0,5 oranında ilave edilmesiyle artmıştır. %1,0 oranında natamisin ve nanoselüloz ilaveli 20PLA/80PCL68 filmlerinin oksijen geçirgenlik oranları ise sırasıyla 5394 ve 3875 cc/m^2.gün'dür (Şekil 6.5).



T: α-tokoferol; N: Natamisin; NS: Nanoselüloz

Şekil 6.5 20PLA/80PCL68 filmine eklenen katkı maddelerinin oksijen geçirgenliğine etkisi

Hazırlanan tüm filmlerin oksijen geçirgenlik sonuçları analiz edildiğinde, en düşük oksijen geçirgenlik oranına sahip filmin 20PLA/80PCL68-NS2 biyobozunur polimer filmi olduğu görülmüştür. 20PLA/80PCL68-T2 filminin oksijen geçirgenlik değeri ise 4650 cc/m^2.gün'dür. 20PLA/80PCL68-N1 filmi hariç, diğer filmlerin oksijen geçirgenlik oranları birbirine yakın sonuçlar vermiştir. Hazırlanan filmlerdeki ilave maddelerin genel değerlendirmesi yapıldığında ise, natamisin'in α-tokoferol ve nanoselüloz'a göre oksijen geçirgenlik oranı daha yüksek bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır.

6.3 DSC Analiz Sonuçları

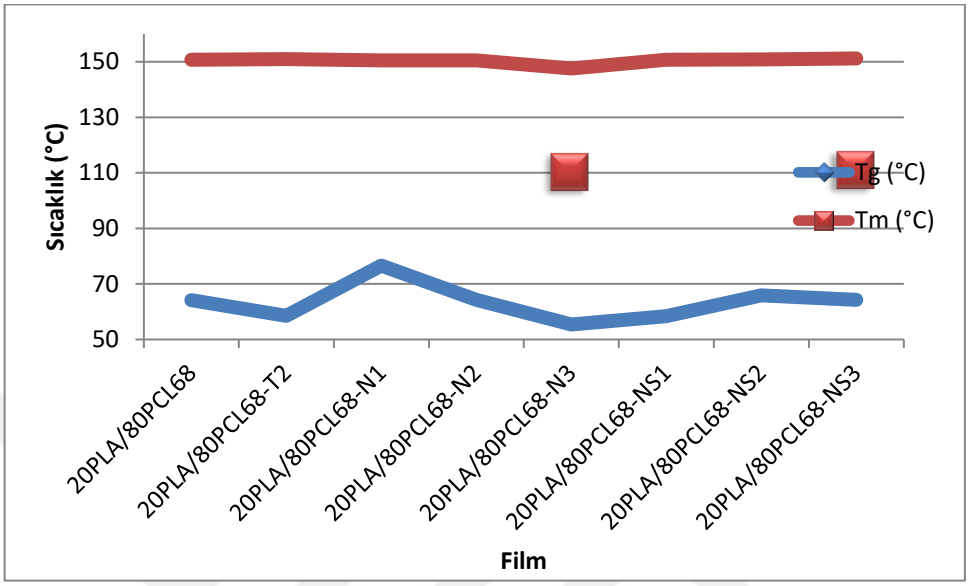
Mekanik test sonuçlarına göre, en esnek özellik gösteren 20PLA/80PCL68 polimer film çözeltisine α-tokoferol, natamisin ve nanoselüloz eklenmesiyle elde edilen filmlerin DSC analizleri yapılmıştır. Film içerisine belli oranlarla eklenen bu malzemelerin filmin termal özelliğine olan etkisi incelenmiştir.

Tablo 6.8 Farklı oranlarda α-tokoferol, natamisin, nanaoselüloz ilaveli hazırlanan 20PLA/80PCL68 filmlerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve erime sıcaklığı (Tm) değerleri

Film	İlave Oranı (%)	Tg (°C)	Tm (°C)
20PLA/80PCL68	-	64,19	150,78
20PLA/80PCL68-T2	1,5	58,49	150,94
20PLA/80PCL68-N1	1,5	76,61	150,46
20PLA/80PCL68-N2	1,0	64,27	150,54
20PLA/80PCL68-N3	0,5	55,40	147,58
20PLA/80PCL68-NS1	1,5	58,38	150,78
20PLA/80PCL68-NS2	1,0	65,88	150,80
20PLA/80PCL68-NS3	0,5	64,27	151,20

T: α-tokoferol; N: Natamisin; NS: Nanoselüloz

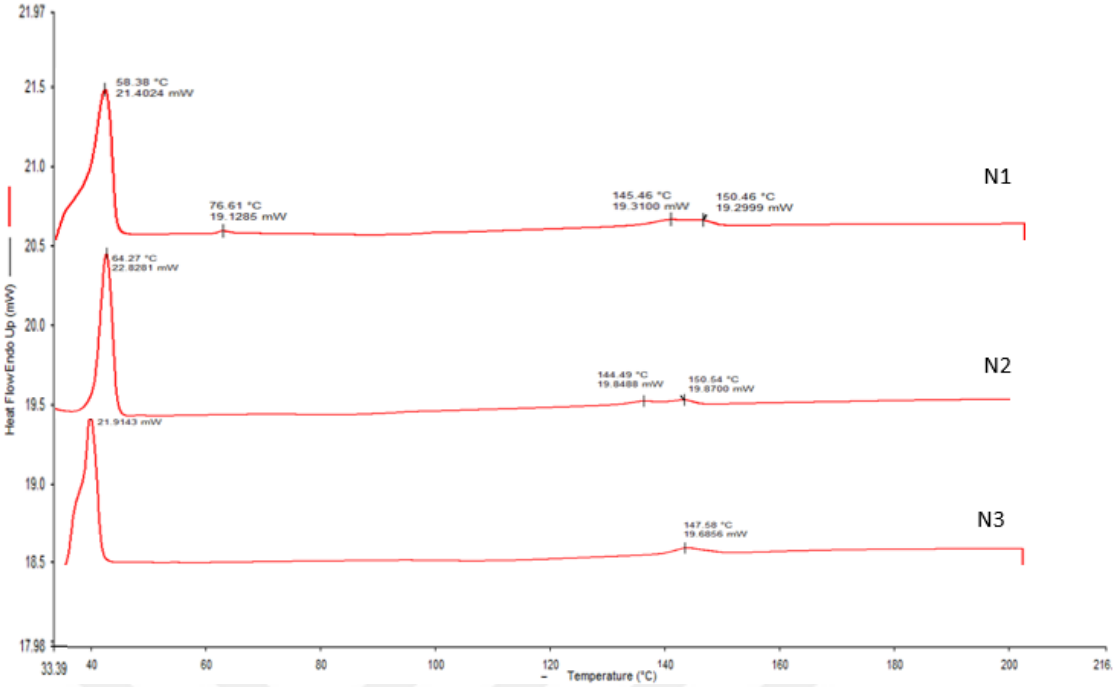
Tüm oranlarda hazırlanan farklı filmler için erime sıcaklıkları (Tm) hemen hemen aynıdır (Tablo 6.8, Şekil 6.6). 20PLA/PCL68-N3 filminin erime sıcaklığı diğer filmlerin erime sıcaklığından 3 °C düşük gelerek 147, 58 °C olarak sonuç vermiştir.



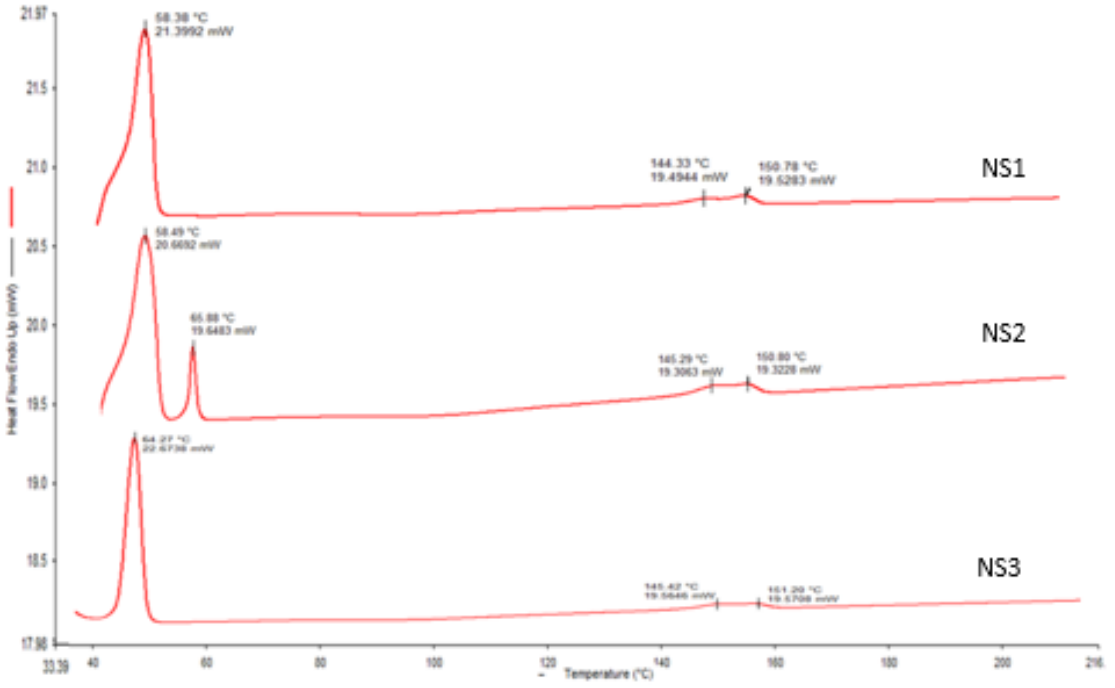
Şekil 6.6 Natamisin, nanoselüloz ve α-tokoferol ilaveli 20PLA/80PCL68 filmlerinin Tg ve Tm değerleri

20PLA/80PCL68 filminin camsı geçiş sıcaklığı 64,19 °C olarak bulunmuştur. İçerisine %1,5 oranında eklenen α-tokoferol ve nanoselüloz ile oluşturulan filmlerdeki camsı geçiş sıcaklığının yaklaşık 6 °C düştüğü gözlemlenmiştir. %1 oranında natamisin ve %0,5 oranında nanoselüloz eklenen PLA/PCL filmlerinin camsı geçiş sıcaklıklarında bir fark oluşmazken, %0,5 oranında natamisin eklenerek oluşturulan filmin camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık 9 °C birden düşmüştür. Camsı geçiş sıcaklığının düşmesi demek; yarı kristalin yapıdaki PLA/PCL filminin daha düşük sıcaklıkta elastiki yapıya geçmesi anlamına gelmektedir. %1,5 oranında natamisin eklenerek oluşturulan 20PLA/80PCL68-N1 filminin camsı geçiş sıcaklığı ise 76,61°C olarak sonuç vererek 20PLA/80PCL68 filminin camsı geçiş sıcaklığını yaklaşık 8 °C arttırmış ve en yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip film olarak sonuç vermiştir.

Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de natamisin ve nanoselüloz ilaveli filmlerin DSC grafik görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.7 Natamisin ile hazırlanan 20PLA/80PCL68-N filmlerin DSC analizi



Şekil 6.8 Nanoselüloz ile hazırlanan 20PLA/80PCL68-NS filmlerin DSC analizi

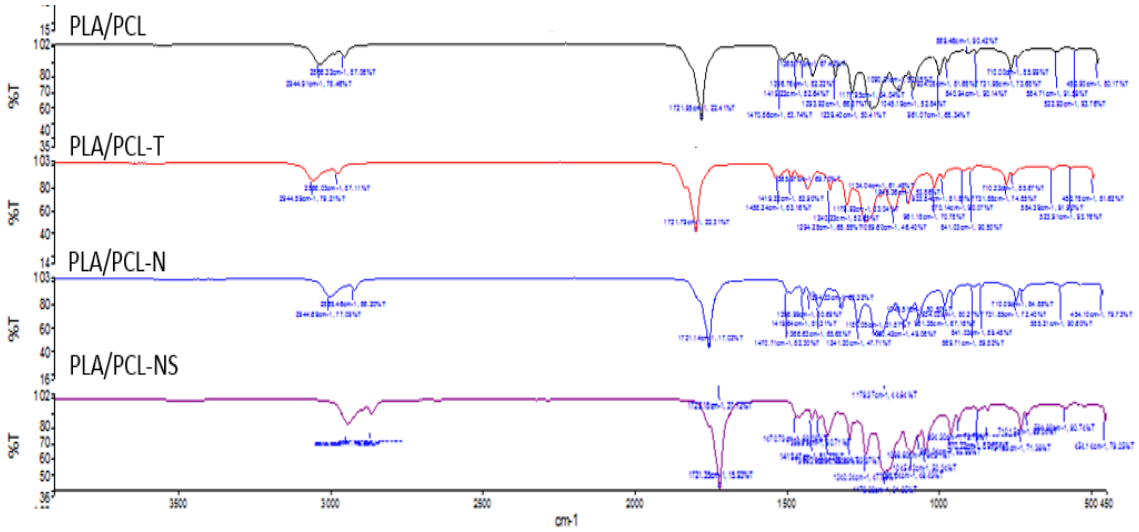
Her malzemenin DSC analizleri ayrı ayrı incelendiğinde;

- Tokoferol'ün 20PLA/80PCL68 filminin camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü,
- Natamisin'in 20PLA/80PCL68 filminin camsı geçiş sıcaklığının arttığı ve natamisin oranı azaldıkça camsı geçiş sıcaklığının düştüğü,
- Nanoselüloz'un 20PLA/80PCL68 filminin camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü ve bu oranın azalmasıyla doğru orantılı olmayarak camsı geçiş sıcaklığının düştüğü gözlemlenmiştir.

6.4 FTIR Analiz Sonuçları

Hazırlanan filmlerin kimyasal bağları ve moleküler yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla 20PLA/80PCL68 filmlerine FTIR analizi yapılmıştır. Ağırlıkça %1,5 eklenen natamisin, nanoselüloz ve α-tokoferol ile hazırlanan 20PLA/80PCL68 filmlerinin FTIR spektrumları Şekil 6.1'de verilmiştir. Spektrumlardan, PLA, PCL ve eklenen katkı maddelerinin karakteristik piklerinin oluştuğu gözlemlenmiştir.

PLA ve PCL polimerlerinin 2800-3000 cm^{-1} bandında C-H bağı karakteristik piklerinin oluştuğu anlaşılmaktadır. PLA'nın hidroksil grubu (OH) gerilme titreşimleri 3580 cm^{-1} dalga boyunda belirirken, asimetrik ve simetrik C-H gerilmeleri ise; 2996-2942 cm^{-1} piklerinde tanımlanabilir. 1419, 1396 ve 1365 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikler sırasıyla CH_3, simetrik ve asimetrik C-H deformasyonlarını temsil etmektedir. C-O gerilmeleri ise 1177, 1090 ve 1045 cm^{-1} noktalarında ortaya çıkmıştır. PLA ve PCL yapısında olan C=O karboksil grubu 1721 cm^{-1}'de belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır.



Şekil 6.9 Ağırlıkça %1,5 Natamisin, nanoselüloz ve α-tokoferol ile hazırlanan 20PLA/80PCL68 filmlerinin FTIR spektrumları

α-Tokoferol'ün kızılötesi spektrumları, 1500-1000 cm^{-1} bölge boyunca güçlü absorpsiyon içermektedir. 1800 cm^{-1} bandında karakteristik bir pik bulunmaktadır.

Nanoselüloz kristallerinin FTIR spektrumları, nem emiliminden kaynaklanan belirgin hidroksil tepe noktalarına sahiptir. Nanoselüloz ilaveli filmin hidroksil gruplarının 3311 cm^{-1} noktasında oluşturduğu dalgalanma ve ester (-COO-) gruplarının 1736 cm^{-1} noktalarında pik vermesi FTIR spektrumunda açıkça görülmektedir. Nanoselüloz için 3000 ve 3600 cm^{-1} frekans aralığında O–H bağı; 2900 cm^{-1} 'de ise C–H bağı belirlenmiştir. FTIR pikleri detaylı incelendiğinde 1470 cm^{-1} 'de O−H bağı, 1385 C−H bağı, 1066 cm^{-1}'de C−O−C bağı ve 1043 cm^{-1} 'de C−O bağı bulunmaktadır.

Natamisin'in karakteristik pikleri 1002.69, 1064.97 ve 1105,15 cm^{-1} oluşmuştur fakat her film PLA/PCL esaslı hazırlandığı ve benzer kimyasal bağ yapıları içerdiği için oluşan piklerde sadece bir miktar uzama görülmüştür.

7
SONUÇ VE ÖNERİLER

Biyobozunur PLA/PCL esnek ambalaj filmlerinin hazırlanması amacıyla gerçekleştirilen tez çalışmasında, biyobozunur PLA/PCL filmleri hem sert PLA hem de sünek PCL arasındaki tamamlayıcı mekanik özelliklere dayalı olarak çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. PLA/PCL karışım filmleri, her bileşenin farklı kütle oranı kullanılarak hazırlanmış ve karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir.

Düşük molekül ağırlıklı PCL (PCL65; CAPA® 6500, Mw: 50 000 g/mol) ile PLA/PCL65 filmleri ve yüksek molekül ağırlıklı PCL (PCL68; CAPA® 6800, Mw: 80 000 g/mol) ile PLA/PCL68 filmleri, %100, 80, 50 ve 20 oranında PLA içerecek şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan biyobozunur ambalaj filmlerinin mekanik test analizlerine göre; PLA/PCL karışımlarında PCL oranının artmasıyla elastisite modülü azalmış ve kopmada uzama değeri artmıştır ve optimum bileşimin 20/80 (PLA/PCL) olduğu görülmüştür. Ayrıca, PLA/PCL65 ve PLA/PCL68 filmlerinin mekanik özellikleri arasındaki farkın oldukça büyük olduğu görülmüştür. Her iki filmde ağırlıkça 20/80 (PLA/PCL) oranında kıyaslandığında, PLA/PCL65'in kopmada uzaması %8,2 iken, PLA/PCL68 filmindeki bu değer %422,5 olarak bulunmuştur. Elde edilen mekanik veriler, film hazırlamak için seçilen polimerin molekül ağırlığının malzemenin esneklik özelliğine etkisinin büyük olduğunu göstermektedir.

Esas film olarak kabul edilen biyobozunur 20PLA/80PCL68 kompozit filmlerinin mekanik ve bariyer özelliklerini geliştirmek için film çözeltisine farklı kütle oranlarında; kullanım süresi içerisinde gıdaya salım gerçekleştirerek bozunmayı geciktiren ve raf ömrünü uzatan antioksidan özellikli α-tokoferol, gıdaların raf ömrünü uzatmak için kullanılan natamisin ve odun, şeker pancarı, patates, kenevir ve ketenden elde edilen odun hamurunun mekanik olarak

ayrıştırılmasıyla elde edilen mukavemeti yüksek nanoselüloz ilaveleri (%1,5-3,5) yapılmıştır.

20PLA/80PCL68 kompozit film içerisine eklenen bu malzemelerin aynı orandaki mekanik özeliklerini incelemek için α-tokoferol ve nanoselüloz için en iyi mekanik özellikleri veren %1,5 oranı esas alınarak incelenen mekanik test sonuçlarına göre; α-tokoferol'ün 20PLA/80PCL68 filminin kopmada uzamasını %422,45'ten %536,65'e; elastisite modülünü 274,87'den 432,68 MPa'ya arttırdığı görülmüştür. Nanoselüloz'un kopmada uzama değerini %356,32'ye düşürdüğü fakat elastisite modülünü 522,35 MPa'ya çıkardığı görülmüştür. Natamisin için ise her iki mekanik özellik için de düşüş görülmüştür.

Yapılan tüm mekanik test sonuçlarına göre, PLA/PCL karışımında esnek ambalaj film elde etmek için PCL68 kullanımının daha doğru bir tercih olduğu, %1,5 oranında eklenen α-tokoferol'ün filmdeki esnekliği arttırıp mukavemet özelliğini de iyileştiren en etkili malzeme olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sebeple en iyi mekanik özeliğe sahip film 20PLA/80PCL68-T2 olarak belirlenmiştir.

Hazırlanan filmlerin başarılı bir sonuca sahip olup olmadığını belirlemek için ticari olarak satılan esnek ambalaj filmlerin özellikleri incelenmiştir. Ticari olarak kullanılan biyobozunur esnek ambalaj filmlerinin kopmada uzama değerleri %300-700 ve film kalınlıkları 10-30 mikron arasındadır. Hazırlanan biyobozunur filmler ticari ürünlerle karşılaştırıldığında, kopmada uzama değerlerinin ve film kalınlıklarının ticari ürünlerle aynı aralıkta bulunması, üretilen filmlerin esnek ambalaj film kullanımı için potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

DSC analizine göre; tokoferol'ün PLA/PCL filminin camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü, natamisin'in PLA/PCL filminin camsı geçiş sıcaklığının arttığı ve natamisin oranı azaldıkça camsı geçiş sıcaklığının düştüğü, nanoselüloz'un PLA/PCL filminin camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü ve bu oranın azalmasıyla doğru orantılı olmayarak camsı geçiş sıcaklığının düştüğü gözlemlenmiştir.

Mekanik analizlere göre en iyi mekanik sonucu veren 20PLA/80PCL68-T2 filminin oksijen geçirgenlik değeri ise 4650 cc/m^2.gün'dür. Bu değer, diğer film sonuçları ile yakın değerleri verdiği için hem mekanik özelliklerinin iyi olması hem de oksijen geçirgenlik özelliği olarak diğer ilavelere göre daha olumsuz

yönde bir sonuç vermediği için, 20PLA/80PCL68-T2 filmi farklı bileşim ve ilavelerle hazırlanan filmlere göre, mekanik, termal ve oksijen bariyer özelliği açısından en iyi ambalaj özelliğe sahip film olduğu yorumu yapılabilir.

Yapılan çalışma ile birlikte, rijit özellikteki biyobozunur PLA ile daha esnek özellikteki biyobozunur PCL polimerleri ile ticari ürünlere benzer esnek mekanik özelliklere sahip biyobozunur film edilmiş ve aynı zamanda literatürde daha önce olmayan PLA/PCL-α-Tokoferol ve PLA/PCL-Natamisin 3'lü matris filmlerinin mekanik, ısıl ve oksijen geçirgenlik özellikleri literatüre kazandırılmıştır.

KAYNAKÇA

[1] M. Čolnik, M. K. Hrnčič, M. Škerget, ve Ž. Knez, "Biodegradable polymers, current trends of research and their applications, a review," *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, sayı 26, no. 4, sayfa 401–418, 2020, doi: 10.2298/CICEQ191210018C.

[2] V. O. Bulatović, V. Mandić, D. Kučić Grgić, ve A. Ivančić, "Biodegradable Polymer Blends Based on Thermoplastic Starch," *J. Polym. Environ.*, sayı 29, no. 2, sayfa 492–508, 2020, doi: 10.1007/s10924-020-01874-w.

[3] T. Ke, S. X. Sun, ve P. Seib, "Blending of poly(lactic acid) and starches containing varying amylose content," *J. Appl. Polym. Sci.*, sayı 89, no. 13, Eylül, 2003, doi: 10.1002/app.12617.

[4] R. M. Rasal, A. V. Janorkar, ve D. E. Hirt, "Poly(lactic acid) modifications," *Prog. Polym. Sci.*, sayı 35, no. 3, sayfa 338–356, 2010, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003.

[5] N. Khitas, K. Aouachria, ve M. T. Benaniba, "Blending and plasticising effects on the behaviour of poly(lactic acid)/poly(ϵ-caprolactone)," *Polym. Polym. Compos.*, sayı 26, no. 5–6, sayfa 337–345, 2018, doi: 10.1177/0967391118795970.

[6] J. M. Ferri, O. Fenollar, A. Jorda-vilaplana, D. García-sanoguera, ve R. Balart, "Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly (lactic acid)/ polycaprolactone blends," no. Ocak, 2016, doi: 10.1002/pi.5079.

[7] H. Tsuji ve Y. Ikada, "Blends of Aliphatic Polyesters . II . Hydrolysis of Solution-Cast Blends from Poly (L-lactide) and Poly(e-caprolactone) in Phosphate-Buffered Solution," *Appl. Polym. Sciemce*, sayı 67, no. 3, sayfa 405–415, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19980118)67:3<405::AID-APP3>3.0.CO;2-Q.

[8] C. Chen, J. Chueh, H. Tseng, H. Huang, ve S. Lee, "Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends," *Biomaterials*, sayı 24, no. 7, sayfa 1167–1173, 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(02)00466-0.

[9] N. Lopez-Rodriguez, A. Lopez-Arraiza, E. Meaurio, ve J. R. Sarasua, "Crystallization, Morphology, and Mechanical Behavior of Polylactide/ Poly (e-caprolactone) Blends," *Polym. Eng. Sci.*, sayı 46, no. 9, sayfa 1299–1308, 2006, doi: 10.1002/pen.20609.

[10] P. Taylor, J. Yeh, J. Yeh, C. Wu, C. Tsou, ve W. Chai, "Polymer-Plastics Technology and Engineering Study on the Crystallization , Miscibility , Morphology , Properties of Poly (lactic acid)/Poly(ε-caprolactone) Blends Study on the Crystallization, Miscibility, Morphology, Properties of Poly(lactic," no. Aralık 2014, sayfa 37–41, 2009, doi: 10.1080/03602550902824390.

[11] G. Sivalingam, S. P. Vijayalakshmi, ve G. Madras, “Enzymatic and Thermal Degradation of Poly (E-caprolactone), Poly(D,L-lactide), and Their Blends,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, sayı 43, no. 24, sayfa 7702–7709, 2004, doi: 10.1021/ie049589r.

[12] B. D. V Plackett *vd.*, “Characterization of L-Polylactide and L-Polylactide–Polycaprolactone Co-Polymer Films for Use in Cheese-Packaging Applications and Science,” *Packag. Technol. Sci.*, sayı 19, no. 1, sayfa 1–24, 2006, doi: 10.1002/pts.704.

[13] M. A. Del Nobile, A. Conte, G. G. Buonocore, A. L. Incoronato, A. Massaro, ve O. Panza, “Active packaging by extrusion processing of recyclable and biodegradable polymers,” *J. Food Eng.*, sayı 93, no. 1, sayfa 1–6, 2009, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2008.12.022.

[14] S. Jain, M. M. Reddy, A. K. Mohanty, M. Misra, ve A. K. Ghosh, “A New Biodegradable Flexible Composite Sheet from Poly(lactic acid)/Poly(e-caprolactone) Blends and Micro-Talc,” *Macromol. Mater. Eng.*, sayı 295, no. 8, sayfa 750–762, 2010, doi: 10.1002/mame.201000063.

[15] A. C. Vieira, J. C. Vieira, J. M. Ferra, F. D. Magalhães, R. M. Guedes, ve A. T. Marques, “Mechanical study of PLA–PCL fibers during in vitro degradation,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, sayı 4, no. 3, sayfa 451–460, 2011, doi: 10.1016/j.jmbbm.2010.12.006.

[16] M. W. Yuan, Y. Y. Qin, J. Y. Yang, Y. Wu, M. L. Yuan, ve H. L. Li, “Preparation and Characterization of Poly(L-Lactide-Co-ε-Caprolactone) Copolymer for Food Packaging Application,” *Adv. Mater. Res.*, sayı 779–780, Eylül, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.779-780.231.

[17] K. Fukushima, J. Luis, ve M. Yang, “Comparison of abiotic and biotic degradation of PDLLA, PCL and partially miscible PDLLA/PCL blend,” *Eur. Polym. J.*, sayı 49, no. 3, sayfa 706–717, 2013, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2012.12.011.

[18] Y. Wu, Y. Qin, M. Yuan, L. Li, H. Chen, ve J. Cao, “Characterization of an antimicrobial poly (lactic acid) film prepared with poly (ε -caprolactone) and thymol for active packaging,” no. Nisan, 2014, doi: 10.1002/pat.3332.

[19] A. C. Carmona, V. B., Corrêa ve L. H. C. Marconcini, J. M., & Mattoso, “Properties of a Biodegradable Ternary Blend of Thermoplastic Starch (TPS), Poly (e-Caprolactone) (PCL) and Poly (Lactic Acid) (PLA),” *J. Polym. Environ.*, sayı 23, no. 1, sayfa 83–89, 2015, doi: 10.1007/s10924-014-0666-7.

[20] I. Navarro-baena, V. Sessini, F. Dominici, L. Torre, J. M. Kenny, ve L. Peponi, “Abstract,” *Polym. Degrad. Stab.*, 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.037.

[21] H. Sun, A. Xiao, B. Yu, G. Bhat, ve F. Zhu, “Effect of PCL and Compatibilizer on the Tensile and Barrier Properties of PLA/PCL Films,” *Polym. Korea*, sayı 41, no. 2, 2017, doi: 10.7317/pk.2017.41.2.181.

[22] H. Jeong, J. Rho, J. Y. Shin, D. Y. Lee, T. Hwang, ve K. J. Kim, “Mechanical

properties and cytotoxicity of PLA/PCL films," *Biomed. Eng. Lett.*, sayı 8, no. 3, sayfa 267–272, 2018, doi: 10.1007/s13534-018-0065-4.

[23] P. Rytlewski, M. Stepczyńska, K. Moraczewski, R. Malinowski, B. Jagodziński, ve M. Żenkiewicz, "Mechanical properties and biodegradability of flax fiber-reinforced composite of polylactide and polycaprolactone," *Polimery/Polymers*, sayı 63, no. 9, sayfa 603–610, 2018, doi: 10.14314/polimery.2018.9.4.

[24] O. J. Botlhoko, J. Ramontja, ve S. S. Ray, "A new insight into morphological, thermal, and mechanical properties of melt-processed polylactide/poly(ε-caprolactone) blends," *Polym. Degrad. Stab.*, sayı 154, sayfa 84–95, 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.05.025.

[25] R. U. Rao, B. Venkatanarayana, ve K. N. S. Suman, "Enhancement of mechanical properties of PLA/PCL (80/20) blend by reinforcing with MMT nanoclay," *Mater. Today Proc.*, sayı 18, sayfa 85–97, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.06.280.

[26] I. Fortelny, A. Ujcic, L. Fambri, ve M. Slouf, "Phase Structure, Compatibility, and Toughness of PLA/PCL Blends: A Review," *Front. Mater.*, sayı 6, sayfa 206, 2019, doi: 10.3389/fmats.2019.00206.

[27] N. Kassos, A. L. Kelly, T. Gough, ve A. A. Gill, "Synergistic toughening and compatibilisation effect of poly(butylene succinate) in PLA/poly-caprolactone blends," *Mater. Res. Express*, sayı 6, no. 3, sayfa 035313, 2019, doi: 10.1088/2053-1591/aaf7c1.

[28] M. Delgado-Aguilar, R. Puig, I. Sazdovski, ve P. Fullana-i-Palmer, "Polylactic acid/polycaprolactone blends: On the path to circular economy, substituting single-use commodity plastic products," *Materials (Basel).*, sayı 13, no. 11, sayfa 1–18, 2020, doi: 10.3390/ma13112655.

[29] E. Moeinifar, M. Otadi, J. Seyfi, ve H. A. Khonakdar, "Study on the effects of polyhedral oligomeric silsesquioxane on compatibility, crystallization behavior and thermal stability of polylactic acid/polycaprolactone blends," *Polym. Bull.*, sayı 77, no. 2, sayfa 585–598, 2020, doi: 10.1007/s00289-019-02766-3.

[30] M. Dadras Chomachayi, A. Jalali-arani, ve J. M. Urreaga, "The effect of silk fibroin nanoparticles on the morphology, rheology, dynamic mechanical properties, and toughness of poly(lactic acid)/poly(ε-caprolactone) nanocomposite," *J. Appl. Polym. Sci.*, sayı 137, no. 40, sayfa 1–13, 2020, doi: 10.1002/app.49232.

[31] N. K. Kalita, S. M. Bhasney, C. Mudenur, A. Kalamdhad, ve V. Katiyar, "End-of-life evaluation and biodegradation of Poly(lactic acid) (PLA)/Polycaprolactone (PCL)/Microcrystalline cellulose (MCC) polyblends under composting conditions," *Chemosphere*, sayı 247-125875, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.125875.

[32] W. Yang *vd.*, "Biodegradable poly (lactic acid)-poly (ε-caprolactone)-nanolignin composite films with excellent flexibility ve UV barrier performance," *Compos. Commun.*, sayı 22-100497, 2020, doi:

10.1016/j.coco.2020.100497.

[33] M. D. Doganci, “Effects of star-shaped PCL having different numbers of arms on the mechanical, morphological, ve thermal properties of PLA/PCL blends,” *J. Polym. Res.*, sayı 28, no. 1, sayfa 1–13, 2021, doi: 10.1007/s10965-020-02380-2.

[34] Q. Wei, D. Sun, K. Zhang, Y. Wang, Y. Guo, ve Y. Wang, “Research on the miscibility, mechanical properties and printability of polylactic acid/poly (ε-caprolactone) blends: insights from molecular dynamics simulation and experiments,” *J. Mater. Sci.*, sayı 56, no. 16, sayfa 9754–9768, 2021, doi: 10.1007/s10853-021-05918-x.

[35] J. Alamed, W. Chaiyasit, D. J. McClements, ve E. A. Decker, “Relationships between Free Radical Scavenging and Antioxidant Activity in Foods,” *J. Agric. Food Chem.*, sayı 57, no. 7, Nisan 2009, doi: 10.1021/jf803436c.

[36] S. M. de Carvalho *vd.*, “PVA antioxidant nanocomposite films functionalized with alpha-tocopherol loaded solid lipid nanoparticles,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, sayı 581-123793, 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.123793.

[37] M. J. Moreno-Vásquez *vd.*, “Preparation and characterization of films made of poly(l-lactic acid)/poly(l-lactic acid) grafted maleic anhydride/epigallocatechin gallate blends for antibacterial food packaging,” *J. Plast. Film Sheeting*, sayı 33, no. 1, sayfa 10–34, 2017, doi: 10.1177/8756087916631602.

[38] N. Duhem, F. Danhier, ve V. Préat, “Vitamin E-based nanomedicines for anti-cancer drug delivery,” *J. Control. Release*, sayı 182, no. 1, sayfa 33–44, 2014, doi: 10.1016/j.jconrel.2014.03.009.

[39] B. Maggio, A. T. Diplock, ve J. A. Lucy, “Interactions of tocopherols and ubiquinones with monolayers of phospholipids,” *Biochem. J.*, sayı 161, no. 1, Ocak 1977, doi: 10.1042/bj1610111.

[40] P. P. Constantinides, J. Han, ve S. S. Davis, “Advances in the Use of Tocols as Drug Delivery Vehicles,” *Pharm. Res.*, sayı 23, no. 2, Şubat, 2006, doi: 10.1007/s11095-005-9262-9.

[41] I. G. Zigoneanu, C. E. Astete, ve C. M. Sabliov, “Nanoparticles with entrapped α-tocopherol: Synthesis, characterization, and controlled release,” *Nanotechnology*, sayı 19, no. 10, sayfa 220–227, 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/10/105606.

[42] P. M. Bramley *vd.*, “Vitamin E,” *J. Sci. Food Agric.*, sayı 80, no. 7, sayfa 913–938, 2000, doi: 10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7<913::AID-JSFA600>3.0.CO;2-3.

[43] M. V. Dias *vd.*, “Effect of active films incorporated with montmorillonite clay and α-tocopherol: Potential of nanoparticle migration and reduction of lipid oxidation in salmon,” *Packag. Technol. Sci.*, sayı 32, no. 1, sayfa 39–47, 2019, doi: 10.1002/pts.2415.

[44] Z. Aytac, N. O. S. Keskin, T. Tekinay, ve T. Uyar, “Antioxidant α-

tocopherol/γ-cyclodextrin–inclusion complex encapsulated poly(lactic acid) electrospun nanofibrous web for food packaging," *J. Appl. Polym. Sci.*, sayı 134, no. 21, sayfa 1–9, 2017, doi: 10.1002/app.44858.

[45] K. Husna Abd Hamid *vd.*, "Semirefined carrageenan (Src) film incorporated with α-tocopherol and persicaria minor for meat patties application," *Indones. J. Chem.*, sayı 19, no. 4, sayfa 1008–1018, 2019, doi: 10.22146/ijc.40884.

[46] L. nan Sun, L. xin Lu, L. Pan, L. jing Lu, ve X. lin Qiu, "Development of active low-density polyethylene (LDPE) antioxidant packaging films: Controlled release effect of modified mesoporous silicas," *Food Packag. Shelf Life*, sayı 27, no. Mart, 2021, doi: 10.1016/j.fpsl.2020.100616.

[47] P. Franco, L. Incarnato, ve I. De Marco, "Supercritical CO2 impregnation of α-tocopherol into PET/PP films for active packaging applications," *J. CO2 Util.*, sayı 34, no. Aralık, sayfa 266–273, 2019, doi: 10.1016/j.jcou.2019.06.012.

[48] M. J. Fabra, A. Hambleton, P. Talens, F. Debeaufort, ve A. Chiralt, "Effect of ferulic acid and a-tocopherol antioxidants on properties of sodium caseinate edible films," *Food Hydrocoll.*, sayı 25, no. 6, sayfa 1441–1447, 2011, doi: 10.1016/j.foodhyd.2011.01.012.

[49] M. Ja, C. Wessling, T. Nielsen, ve A. Leufve, "Retention of a -tocopherol in low-density polyethylene (LDPE) and polypropylene (PP) in contact with foodstuffs and food-simulating liquids," sayı 1641, no. Mayıs, sayfa 1635–1641, 1999.

[50] Y. Byun, Y. T. Kim, ve S. Whiteside, "Characterization of an antioxidant polylactic acid (PLA) film prepared with a-tocopherol, BHT and polyethylene glycol using film cast extruder," *J. Food Eng.*, sayı 100, no. 2, sayfa 239–244, 2010, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2010.04.005.

[51] F. Manzanarez-lópez, H. Soto-valdez, R. Auras, ve E. Peralta, "Release of a -Tocopherol from Poly (lactic acid) films , and its effect on the oxidative stability of soybean oil," sayı 104, sayfa 508–517, 2011, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2010.12.029.

[52] C. D. E. Investigacion, "(12) Patent Application Publication (10) Pub. No.: US 2012/0276357 A1," sayı 1, no. 19, 2012.

[53] S. W. Hwang, K. Shim, E. M. Selke, H. Soto-valdez, L. Matuana, ve R. Auras, "Poly (L-lactic acid) with added α-tocopherol and resveratrol: optical, physical, thermal and mechanical properties," *Polym. Int.*, sayı 61, no. 3, sayfa 418–425, 2012, doi: 10.1002/pi.3232.

[54] M. Jamshidian, E. Arab, M. Imran, M. Javeed, F. Cleymand, ve S. Desobry, "Structural , mechanical and barrier properties of active PLA – antioxidant films," *J. Food Eng.*, sayı 110, no. 3, sayfa 380–389, 2012, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.12.034.

[55] L. Shen, X. Chen, D. S. Lee, X. Zhu, M. Chen, ve K. L. Yam, "Effects of diffusion controlled release of tocopherol on lipid oxidation," *Food Packag. Shelf Life*, sayı 17, sayfa 129–133, 2018, doi: 10.1016/j.fpsl.2018.06.010.

[56] L. nan Sun, L. xin Lu, X. lin Qiu, ve Y. li Tang, "Development of low-density polyethylene antioxidant active films containing α-tocopherol loaded with MCM-41(Mobil Composition of Matter No. 41) mesoporous silica," *Food Control*, sayı 71, sayfa 193–199, 2017, doi: 10.1016/j.foodcont.2016.06.025.

[57] L. N. Sun, L. X. Lu, L. Q. Wang, X. L. Qiu, ve C. Ge, "Influence of α-tocopherol/MCM-41 assembly on physical and antioxidant release properties of low-density polyethylene antioxidant active films," *Polym. Eng. Sci.*, sayı 58, no. 10, sayfa 1710–1716, 2018, doi: 10.1002/pen.24768.

[58] C. Li, X. L. Qiu, L. X. Lu, Y. L. Tang, Q. Long, ve J. G. Dang, "Preparation of low-density polyethylene film with quercetin and α-tocopherol loaded with mesoporous silica for synergetic-release antioxidant active packaging," *J. Food Process Eng.*, sayı 42, no. 5-e13088, 2019, doi: 10.1111/jfpe.13088.

[59] J. Villasante, E. Codina, G. I. Hidalgo, A. M. de Ilarduya, S. Muñoz-Guerra, ve M. P. Almajano, "Poly (α-dodecyl γ-glutamate) (PAAG-12) and polylactic acid films charged with α-tocopherol and their antioxidant capacity in food models," *Antioxidants*, sayı 8, no. 8, sayfa 1–11, 2019, doi: 10.3390/antiox8080284.

[60] A. Mirzaei-Mohkam, F. Garavand, D. Dehnad, J. Keramat, ve A. Nasirpour, "Optimisation, antioxidant attributes, stability and release behaviour of carboxymethyl cellulose films incorporated with nanoencapsulated vitamin E," *Prog. Org. Coatings*, sayı 134, sayfa 333–341, 2019, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.05.026.

[61] K. H. Abd Hamid, W. A. Wan Yahaya, N. 'Alia Z. Mohd Saupy, M. P. Almajano, ve N. A. Mohd Azman, "Semi-refined carrageenan film incorporated with α-tocopherol: Application in food model," *J. Food Process. Preserv.*, sayı 43, no. 5, sayfa e13937, 2019, doi: 10.1111/jfpp.13937.

[62] A. R. Hapsari, Roto, ve D. Siswanta, "Release of α-tocopherol from chitosan/pectin polyelectrolyte complex film into fatty food simulant for the design of antioxidant active food package," *J. Teknol.*, sayı 82, no. 2, sayfa 43–49, 2020, doi: 10.11113/jt.v82.13930.

[63] N. Varga, Á. Turcsányi, V. Hornok, ve E. Csapó, "Vitamin E-Loaded PLA- and PLGA-Based Core-Shell Nanoparticles: Synthesis,Structure Optimization and Controlled Drug Release," *Pharmaceutics*, sayı 11, no. 7, sayfa 0357, 2019, doi: 10.3390/pharmaceutics11070357.

[64] C. Mellinas *vd.*, "Biodegradable Poly (ε-Caprolactone) Active Films Loaded with MSU-X Mesoporous Silica for the Release of α-Tocopherol," *Polymers (Basel).*, sayı 12, no. 1, sayfa 137, 2020, doi: 10.3390/polym12010137.

[65] C. Agudelo-Cuartas, D. Granda-Restrepo, SAYFA J. A. Sobral, H. Hernandez, ve W. Castro, "Characterization of whey protein-based films incorporated with natamycin and nanoemulsion of α-tocopherol," *Heliyon*, sayı 6, no. 4, sayfa e03809, 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03809.

[66] J. Jiang, Q. Dong, H. Gao, Y. Han, ve L. Li, “Enhanced mechanical and antioxidant properties of biodegradable poly (lactic) acid-poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) film utilizing α-tocopherol for peach storage,” *Packag. Technol. Sci.*, sayı 34, no. 3, sayfa 187–199, 2021, doi: 10.1002/pts.2553.

[67] J. Stark ve H. S. Tan, “Natamycin,” in *Food Preservatives*, Boston, MA: Springer US, 2003, sayfa 179–195.

[68] J. L. Koontz, J. E. Marcy, W. E. Barbeau, ve S. E. Duncan, “Stability of Natamycin and Its Cyclodextrin Inclusion Complexes in Aqueous Solution,” *J. Agric. Food Chem.*, sayı 51, no. 24, sayfa 7111–7114, 2003, doi: 10.1021/jf030333q.

[69] C. P. Ollé Resa, R. J. Jagus, ve L. N. Gerschenson, “Effect of natamycin, nisin and glycerol on the physicochemical properties, roughness and hydrophobicity of tapioca starch edible films,” *Mater. Sci. Eng. C*, sayı 40, sayfa 281–287, Temmuz 2014, doi: 10.1016/J.MSEC.2014.04.005.

[70] K. Hanušová *vd.*, “Polymer films releasing nisin and/or natamycin from polyvinyldichloride lacquer coating: Nisin and natamycin migration, efficiency in cheese packaging,” *J. Food Eng.*, sayı 99, no. 4, sayfa 491–496, 2010, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2010.01.034.

[71] T. M. De Oliveira, N. De Fátima Ferreira Soares, R. M. Pereira, ve K. De Freitas Fraga, “Development and evaluation of antimicrobial natamycin-incorporated film in gorgonzola cheese conservation,” *Packag. Technol. Sci.*, sayı 20, no. 2, sayfa 147–153, 2007, doi: 10.1002/pts.756.

[72] M. P. Balaguer *vd.*, “Functional properties and antifungal activity of films based on gliadins containing cinnamaldehyde and natamycin,” *Int. J. Food Microbiol.*, sayı 173, Mart, 2014, doi: 10.1016/j.ijfoodmicro.2013.12.013.

[73] A. C. K. Bierhalz, M. A. Da Silva, ve T. G. Kieckbusch, “Natamycin release from alginate/pectin films for food packaging applications,” *J. Food Eng.*, sayı 110, no. 1, sayfa 18–25, 2012, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.12.016.

[74] V. Romero, R. Borneo, N. Passalacqua, ve A. Aguirre, “Biodegradable films obtained from triticale (x Triticosecale Wittmack) flour activated with natamycin for cheese packaging,” *Food Packag. Shelf Life*, sayı 10, sayfa 54–59, 2016, doi: 10.1016/j.fpsl.2016.09.003.

[75] G. Cirillo, M. A. Kozlowski, ve U. G. Spizzirri, *Composites Materials for Food Packaging*. 2017.

[76] S. S. Ahankari, A. R. Subhedar, S. S. Bhadauria, ve A. Dufresne, “Nanocellulose in food packaging: A review,” *Carbohydr. Polym.*, sayı 255, no. Kasım, 2020, sayfa 117479, 2021, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.117479.

[77] G. Yang, M. W. Ullah, ve Z. Shi, *Nanocellulose*, no. Nisan. 2021.

[78] R. K. Gond ve M. K. Gupta, “Development of PLA Based Nanocellulose Film for Packaging Applications,” *J. Indian Chem. Soc.*, sayı 97, no. CHEM-CONFLUX-Special Issue, sayfa 1–6, 2020.

[79] A. Nazrin, S. M. Sapuan, M. Y. M. Zuhri, R. A. Ilyas, R. Syafiq, ve S. F. K. Sherwani, "Nanocellulose Reinforced Thermoplastic Starch (TPS), Polylactic Acid (PLA), and Polybutylene Succinate (PBS) for Food Packaging Applications," *Front. Chem.*, sayı 8, no. Nisan, sayfa 1–12, 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00213.

[80] E. Söğüt ve A. C. Seydim, "D-Limonen ve Nanoselüloz İçeren Aktif Kitosan/Polikaprolakton İki Katmanlı Filmler," *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Derg.*, sayı 24, no. 3, sayfa 618–625, 2020, doi: 10.19113/sdufenbed.817932.

[81] R. Kumar, S. Kumari, B. Rai, R. Das, ve G. Kumar, "Effect of nano-cellulosic fiber on mechanical and barrier properties of polylactic acid (PLA) green nanocomposite film," *Mater. Res. Express*, sayı 6, no. 12, 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab5755.

[82] R. Z. Khoo, H. Ismail, ve W. S. Chow, "Thermal and Morphological Properties of Poly (Lactic Acid)/Nanocellulose Nanocomposites," *Procedia Chem.*, sayı 19, sayfa 788–794, 2016, doi: 10.1016/j.proche.2016.03.086.

[83] I. Armentano *vd.*, "Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering," *Prog. Polym. Sci.*, sayı 38, no. 10–11, Ekim, 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.010.

[84] S. Torres-Giner, L. Gil, L. Pascual-Ramírez, ve J. A. Garde-Belza, "Packaging: Food Waste Reduction," in *Encyclopedia of Polymer Applications*, sayı 3, M. Mıshra, Ed. CRC Press, 2018, sayfa 1990–2009.

[85] S. Mrkić, K. Galić, M. Ivanković, S. Hamin, ve N. Ciković, "Gas transport and thermal characterization of mono- and di-polyethylene films used for food packaging," *J. Appl. Polym. Sci.*, sayı 99, no. 4, Şubat 2006, doi: 10.1002/app.22513.

[86] V. Katıyar, S. S. Gaur, A. Pal, ve A. Kumar, "Properites of Plastics for Packaging Applications," *Polymers For Packaging Applications*. sayfa 3–38, 2015.

[87] S. Torres-Giner, R. Pérez-Masiá, ve J. M. Lagaron, "A review on electrospun polymer nanostructures as advanced bioactive platforms," *Polym. Eng. Sci.*, sayı 56, no. 5, Mayıs 2016, doi: 10.1002/pen.24274.

[88] T. P. Labuza ve W. M. Breene, "Applications of active packaging for improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods," *J. Food Process. Preserv.*, sayı 13, no. 1, sayfa 1–69, 1989.

[89] P. Suppakul, "Packaging, Active, and Intelligent: Polymer Applications," in *Encyclopedia of Polymer Applications*, 1st ed., sayı 3, M. Mishra, Ed. Boca Raton: CRC Press, 2018, sayfa 1958–1989.

[90] T. Janjarasskul ve P. Suppakul, "Active and intelligent packaging: The indication of quality and safety," *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, sayı 58, no. 5, Mart, 2018, doi: 10.1080/10408398.2016.1225278.

[91] K. M. Schuenzel ve M. A. Harrison, "Microbial Antagonists of Foodborne Pathogens on Fresh, Minimally Processed Vegetables," *J. Food Prot.*, sayı

65, no. 12, Aralık, 2002, doi: 10.4315/0362-028X-65.12.1909.

[92] N. Ito, M. Hirose, S. Fukushima, H. Tsuda, T. Shirai, ve M. Tatematsu, "Studies on antioxidants: Their carcinogenic and modifying effects on chemical carcinogenesis," *Food Chem. Toxicol.*, sayı 24, no. 10–11, Ekim, 1986, doi: 10.1016/0278-6915(86)90291-7.

[93] J. L. Koontz, "Controlled release of active ingredients from food and beverage packaging," *Ital. Packag. Technol. Award Compet.*, 2006.

[94] F. J. Madrid, N. D. G. White, ve S. R. Loschiavo, "Incests in Stored Cereals, and Their Association with Farming Practices in Southern Manitoba," *Can. Entomol.*, sayı 122, no. 3, Haziran 1990, doi: 10.4039/Ent122515-5.

[95] K. Koutsoumanis, P. Taoukis, ve G. NYCHAS, "Development of a Safety Monitoring and Assurance System for chilled food products," *Int. J. Food Microbiol.*, sayı 100, no. 1–3, Nisan 2005, doi: 10.1016/j.ijfoodmicro.2004.10.024.

[96] M. Smolander, E. Hurme, K. Latva-Kala, T. Luoma, H.-L. Alakomi, ve R. Ahvenainen, "Myoglobin-based indicators for the evaluation of freshness of unmarinated broiler cuts," *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, sayı 3, no. 3, Eylül 2002, doi: 10.1016/S1466-8564(02)00043-7.

[97] A. Nopwinyuwong, S. Trevanich, ve P. Suppakul, "Development of a novel colorimetric indicator label for monitoring freshness of intermediate-moisture dessert spoilage," *Talanta*, sayı 81, no. 3, Mayıs 2010, doi: 10.1016/j.talanta.2010.02.008.

[98] P. Suppakul, "Intelligent packaging," in *Handbook of Frozen Food Processing and Packaging*, 2nd ed., D. W. Sun, Ed. Boca Raton: CRC Press, 2012, sayfa 837–860.

[99] S. Li, J. K. Visich, B. M. Khumawala, ve C. Zhang, "Radio frequency identification technology: applications, technical challenges and strategies," *Sens. Rev.*, sayı 26, no. 3, Temmuz 2006, doi: 10.1108/02602280610675474.

[100] E. W. T. Ngai, K. K. L. Moon, F. J. Riggins, ve C. Y. Yi, "RFID research: An academic literature review (1995–2005) and future research directions," *Int. J. Prod. Econ.*, sayı 112, no. 2, Nisan 2008, doi: 10.1016/j.ijpe.2007.05.004.

[101] Z. Zou *vd.*, "A Low-Power and Flexible Energy Detection IR-UWB Receiver for RFID and Wireless Sensor Networks," *IEEE Trans. Circuits Syst. I Regul. Pap.*, sayı 58, no. 7, Temmuz 2011, doi: 10.1109/TCSI.2011.2142930.

[102] K. T. Kamtekar, A. P. Monkman, ve M. R. Bryce, "Recent Advances in White Organic Light-Emitting Materials and Devices (WOLEDs)," *Adv. Mater.*, sayı 22, no. 5, Şubat 2010, doi: 10.1002/adma.200902148.

[103] L. Bastarrachea, D. Wong, M. Roman, Z. Lin, ve J. Goddard, "Active Packaging Coatings," *Coatings*, sayı 5, no. 4, Kasım, 2015, doi: 10.3390/coatings5040771.

[104] L. Bastarrachea, S. Dhawan, ve S. S. Sablani, “Engineering Properties of Polymeric-Based Antimicrobial Films for Food Packaging,” *Food Eng. Rev.*, sayı 3, no. 2, sayfa 79–93, 2011, doi: 10.1007/s12393-011-9034-8.

[105] A. LaCoste, K. M. Schaich, D. Zumbrunnen, ve K. L. Yam, “Advancing controlled release packaging through smart blending,” *Packag. Technol. Sci.*, sayı 18, no. 2, Mart, 2005, doi: 10.1002/pts.675.

[106] K. L. Yam ve X. Zhu, “Controlled release food and beverage packaging,” in *Emerging Food Packaging Technologies: Principles and Practice*, K. L. Yam and D. S. Lee, Eds. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Ltd., 2010, sayfa 13–26.

[107] G. Decher, “Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites,” *Science (80-.).*, sayı 277, no. 5330, Ağustos, 1997, doi: 10.1126/science.277.5330.1232.

[108] R. Kessick, J. Fenn, ve G. Tepper, “The use of AC potentials in electrospraying and electrospinning processes,” *Polymer (Guildf).*, sayı 45, no. 9, Nisan 2004, doi: 10.1016/j.polymer.2004.02.056.

[109] J. Anu Bhushani ve C. Anandharamakrishnan, “Electrospinning and electrospraying techniques: Potential food based applications,” *Trends Food Sci. Technol.*, sayı 38, no. 1, Temmuz 2014, doi: 10.1016/j.tifs.2014.03.004.

[110] PlasticsEurope, “Plastics – the Facts 2020. An analysis of European plasticsproduction, demand and waste data,” *PlasticEurope*, sayfa 16, 2020.

[111] PlasticsEurope, “Plastics – the Facts 2019. An analysis of European plasticsproduction, demand and waste data,” Brüksel, 2019.

[112] A. Dey, C. V. Dhumal, P. Sengupta, A. Kumar, N. K. Pramanik, ve T. Alam, “Challenges and possible solutions to mitigate the problems of single-use plastics used for packaging food items: a review,” *J. Food Sci. Technol.*, sayfa 1–19, 2020, doi: 10.1007/s13197-020-04885-6.

[113] L. K. Ncube, A. U. Ude, E. N. Ogunmuyiwa, R. Zulkifli, ve I. N. Beas, “An Overview of Plastic Waste Generation and Management in Food Packaging Industries,” *Recycling*, sayı 6, no. 1, Şubat 2021, doi: 10.3390/recycling6010012.

[114] J. Brydson, *Plastics Materials*, 7th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann Linacre House, 1999.

[115] M. Chanda ve S. K. Roy, *Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications*. 2008.

[116] C. Vasile ve M. Pascu, *Practical Guide to Polyethylene*. Shropshire: Rapra Technology Ltd, 2005.

[117] J. Brandsch ve O. G. Piringer, “Characteristics of Plastic Materials,” in *Plastic Packaging: Interactions with Food and Pharmaceuticals*, O. G. Piringer and A. L. Baner, Eds. Weinheim: John Wiley & Sons, 2008, sayfa 15–60.

[118] R. C. Miller, “Polypropylene,” in *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technolog*, 3rd ed., K. L. Yam, Ed. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2009, sayfa 1005–1009.

[119] E. J. Wickson ve R. F. Grossman, “Formulation Development,” in *Handbook of Vinyl Formulating*, R. F. Grossman, Ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2008, sayfa 1–12.

[120] M. J. Kirwan ve J. W. Strawbridge, “Plastics in Food Packaging,” in *Food Packaging Technology*, R. Coles, D. McDowell, ve M. J. Kirwan, Eds. Boca Raton: Blackwell Publishing, CRC Press, 2003, sayfa 174–240.

[121] J. R. Wunsch, *Polystyrene - Synthesis, Production and Applications*, sayı 10,4. Shropshire: Rapra Technology Ltd., 2000.

[122] M. Hough ve R. Dolbey, “Key Properties and Sources,” in *The Plastics Compendium*, sayı 2, S. Allan ve R. Dolbey, Eds. Shropshire: Rapra Technology Ltd., 1995.

[123] F. La Mantia, *Handbook of Plastics Recycling*. Shropshire: Rapra Technology Ltd., 2002.

[124] P. C. Srinivasa ve R. N. Tharanathan, “Chitin/Chitosan — Safe, Ecofriendly Packaging Materials with Multiple Potential Uses,” *Food Rev. Int.*, sayı 23, no. 1, Ocak 2007, doi: 10.1080/87559120600998163.

[125] G.-Q. Chen ve M. K. Patel, “Plastics Derived from Biological Sources: Present and Future: A Technical and Environmental Review,” *Chem. Rev.*, sayı 112, no. 4, Nisan 2012, doi: 10.1021/cr200162d.

[126] M. Hirata ve Y. Kimura, “Structure and Properties of Stereocomplex-Type Poly(Lactic Acid),” in *Poly (Lactic Acid):Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, R. L. L.-T. S. S. E. M. T. H. Auras, Ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010, sayfa 59–65.

[127] A. Jiménez, M. J. Fabra, P. Talens, ve A. Chiralt, “Edible and Biodegradable Starch Films: A Review,” *Food Bioprocess Technol.*, sayı 5, no. 6, Ağustos, 2012, doi: 10.1007/s11947-012-0835-4.

[128] C. M. O. Müller, J. B. Laurindo, ve F. Yamashita, “Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films,” *Food Hydrocoll.*, sayı 23, no. 5, Temmuz 2009, doi: 10.1016/j.foodhyd.2008.09.002.

[129] M. A. Garcia, M. N. Martino, ve N. E. Zaritzky, “Lipid Addition to Improve Barrier Properties of Edible Starch-based Films and Coatings,” *J. Food Sci.*, sayı 65, no. 6, Eylül 2000, doi: 10.1111/j.1365-2621.2000.tb09397.x.

[130] D. S. Cha ve M. S. Chinnan, “Biopolymer-Based Antimicrobial Packaging: A Review,” *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, sayı 44, no. 4, Temmuz 2004, doi: 10.1080/10408690490464276.

[131] X. Z. Tang, P. Kumar, S. Alavi, ve K. P. Sandeep, “Recent Advances in Biopolymers and Biopolymer-Based Nanocomposites for Food Packaging Materials,” *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, sayı 52, no. 5, Mayıs 2012, doi: 10.1080/10408398.2010.500508.

[132] C. A. Campos, L. N. Gerschenson, ve S. K. Flores, “Development of Edible Films and Coatings with Antimicrobial Activity,” *Food Bioprocess Technol.*, sayı 4, no. 6, Ağustos, 2011, doi: 10.1007/s11947-010-0434-1.

[133] W. L. Teng, E. Khor, T. K. Tan, L. Y. Lim, ve S. C. Tan, “Concurrent production of chitin from shrimp shells and fungi,” *Carbohydr. Res.*, sayı 332, no. 3, Haziran 2001, doi: 10.1016/S0008-6215(01)00084-2.

[134] I. Vroman ve L. Tighzert, “Biodegradable polymers,” *Materials (Basel).*, sayı 2, no. 2, sayfa 307–344, 2009, doi: 10.3390/ma2020307.

[135] C. Gao *vd.*, “Plasticization of a Protein-Based Film by Glycerol: A Spectroscopic, Mechanical, and Thermal Study,” *J. Agric. Food Chem.*, sayı 54, no. 13, Haziran 2006, doi: 10.1021/jf060611w.

[136] N. Gontard, R. Thibault, B. Cuq, ve S. Guilbert, “Influence of Relative Humidity and Film Composition on Oxygen and Carbon Dioxide Permeabilities of Edible Films,” *J. Agric. Food Chem.*, sayı 44, no. 4, Ocak 1996, doi: 10.1021/jf9504327.

[137] B. Eldeleklioğlu, “Peyniraltı Suyundan Laktik Asit Üretimi,” Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009.

[138] M. N. S. Kumar ve Z. S. Yaakob, “Biobased Materials in Food Packaging Applications,” in *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications*, S. Pilla, Ed. Salem, Massachusetts: Scrivener Publishing LLC., 2011, sayfa 121–159.

[139] S. Lambert ve M. Wagner, “Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: the road ahead,” *Chem. Soc. Rev.*, sayı 46, no. 22, 2017, doi: 10.1039/C7CS00149E.

[140] K. Sudesh ve T. Iwata, “Sustainability of Biobased and Biodegradable Plastics,” *CLEAN - Soil, Air, Water*, sayı 36, no. 5–6, Haziran 2008, doi: 10.1002/clen.200700183.

[141] G. Z. Yin ve X. M. Yang, “Biodegradable polymers: a cure for the planet, but a long way to go,” *J. Polym. Res.*, sayı 27, no. 2, 2020, doi: 10.1007/s10965-020-2004-1.

[142] “The ‘Lost 99%’ of Microplastic Ocean Pollutants Can Now Be Identified,” *https://www.wisb-uow.co.uk/the-lost-99-of-microplastic-ocean-pollutants-can-now-be-identified/*, Kasım, 30, 2017. .

[143] J. Barrett *vd.*, “Microplastic Pollution in Deep-Sea Sediments From the Great Australian Bight,” *Front. Mart, Sci.*, sayı 7, no. Ekim, sayfa 1–10, 2020, doi: 10.3389/fmars.2020.576170.

[144] A. Alfaro-Núñez *vd.*, “Microplastic pollution in seawater and marine organisms across the Tropical Eastern Pacific and Galápagos,” *Sci. Rep.*, sayı 11, no. 1, Aralık, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-85939-3.

[145] E. Rudnik, “Compostable Polymer Materials: Definitions, Structures, and Methods of Preparation,” in *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*, S. Ebnesajjad, Ed. Elsevier Inc., 2013, sayfa 189–211.

[146] M. A. Woodruff ve D. W. Hutmacher, “The return of a forgotten polymer - Polycaprolactone in the 21st century,” *Prog. Polym. Sci.*, sayı 35, no. 10, sayfa 1217–1256, 2010, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002.

[147] J. C. Middleton ve A. I. Tipton, “Synthetic biodegradable polymers as medical devices,” *Med. Plast. Biomater.*, sayı 5, sayfa 30–30, 1998.

[148] S. Ebnesajjad, *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*. 2012.

[149] L. Avérous, “Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review,” *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, sayı 44, no. 3, Aralık, 2004, doi: 10.1081/MC-200029326.

[150] L. Mao, S. Imam, S. Gordon, P. Cinelli, ve E. Chiellini, “Extruded Cornstarch-Glycerol-Polyvinyl Alcohol Blends: Mechanical Properties, Morphology, and Biodegradability,” *J. Polym. Environ.*, sayı 8, no. 4, 2000, doi: 10.1023/A:1015201928153.

[151] M. L. Fishman, D. R. Coffin, C. I. Onwulata, ve J. L. Willett, “Two stage extrusion of plasticized pectin/poly(vinyl alcohol) blends,” *Carbohydr. Polym.*, sayı 65, no. 4, Eylül 2006, doi: 10.1016/j.carbpol.2006.01.032.

[152] P. Matzinos, V. Tserki, A. Kontoyiannis, ve C. Panayiotou, “Processing and characterization of starch/polycaprolactone products,” *Polym. Degrad. Stab.*, sayı 77, no. 1, Ocak 2002, doi: 10.1016/S0141-3910(02)00072-1.

[153] B.-Y. Shin, S.-I. Lee, Y.-S. Shin, S. Balakrishnan, ve R. Narayan, “Rheological, mechanical and biodegradation studies on blends of thermoplastic starch and polycaprolactone,” *Polym. Eng. Sci.*, sayı 44, no. 8, Ağustos, 2004, doi: 10.1002/pen.20139.

[154] H. Yavuz ve C. Babaç, “Preparation and biodegradation of starch/polycaprolactone films,” *J. Polym. Environ.*, sayı 11, no. 3, 2003, doi: 10.1023/A:1024635130991.

[155] M. F. Koenig ve S. J. Huang, “Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives,” *Polymer (Guildf).*, sayı 36, no. 9, Nisan 1995, doi: 10.1016/0032-3861(95)90934-T.

[156] C. Bastioli, A. Cerutti, I. Guanella, G. . Romano, ve M. Tosin, “Physical state and biodegradation behavior of starch-polycaprolactone systems,” *J. Environ. Polym. Degrad.*, sayı 3, no. 2, sayfa 81–95, 1995.

[157] J. A. Ratto, P. J. Stenhouse, M. Auerbach, J. Mitchell, ve R. Farrell, “Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system,” *Polymer (Guildf).*, sayı 40, no. 24, Kasım, 1999, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00014-2.

[158] A. El-Hadi, R. Schnabel, E. Straube, G. Müller, ve S. Henning, “Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends,” *Polym. Test.*, sayı 21, no. 6, 2002, doi: 10.1016/S0142-9418(01)00142-8.

[159] M. A. Kotnis, G. S. O’Brien, ve J. L. Willett, “Processing and mechanical

properties of biodegradable Poly(hydroxybutyrate-co-valerate)-starch compositions," *J. Environ. Polym. Degrad.*, sayı 3, no. 2, Nisan 1995, doi: 10.1007/BF02067485.

[160] S. H. Gordon, S. H. Imam, R. L. Shogren, N. S. Govind, ve R. V. Greene, "A semiempirical model for predicting biodegradation profiles of individual polymers in starch-poly- (?-hydroxybutyrate-co-?-hydroxyvalerate) bioplastic," *J. Appl. Polym. Sci.*, sayı 76, no. 12, Haziran 2000, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(20000620)76:12<1767::AID-APP6>3.0.CO;2-D.

[161] B. A. Ramsay, V. Langlade, P. J. Carreau, ve J. A. Ramsay, "Biodegradability and Mechanical Properties of Poly-(f3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)-Starch Blends," *Appl. Enviromental Microbiol.*, sayı 59, no. 4, sayfa 1242–1246, 1993.

[162] T. Senda, Y. He, ve Y. Inoue, "Biodegradable blends of poly(?-caprolactone) with?-chitin and chitosan: specific interactions, thermal properties and crystallization behavior," *Polym. Int.*, sayı 51, no. 1, Ocak 2002, doi: 10.1002/pi.793.

[163] R. A. Auras, B. Harte, S. Selke, ve R. Hernandez, "Mechanical,Physical, and Barrier Properties of Poly(lactide) Films," *J. Plast. Film sheeting*, sayı 19, no. 2, sayfa 123–135, 2003, doi: 10.1177/8756087903039702.

[164] M. Murariu ve P. Dubois, "PLA composites: From production to properties," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, sayı 107, sayfa 17–46, 2016, doi: 10.1016/j.addr.2016.04.003.

[165] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, ve M. D. Rosa, "Biodegradable polymers for food packaging: a review," *Trends Food Sci. Technol.*, sayı 19, no. 12, Aralık, 2008, doi: 10.1016/j.tifs.2008.07.003.

[166] D. E. Henton, P. Gruber, J. Lunt, ve J. Randall, "Polylactic Acid Technology," *Nat. Fibers, Biopolym. Biocomposites*, sayı 16, sayfa 527–578, 2005.

[167] L. Averous, "Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications," in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, 2008, sayfa 433–450.

[168] A. P. Gupta ve V. Kumar, "New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique," *Eur. Polym. J.*, sayı 43, no. 10, Ekim, 2007, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045.

[169] S. Flores, L. Famá, A. M. Rojas, S. Goyanes, ve L. Gerschenson, "Physical properties of tapioca-starch edible films: Influence of filmmaking and potassium sorbate," *Food Res. Int.*, sayı 40, no. 2, Mart, 2007, doi: 10.1016/j.foodres.2006.02.004.

[170] L. T. Lim, R. Auras, ve M. Rubino, "Processing technologies for poly(lactic acid)," *Prog. Polym. Sci.*, sayı 33, no. 8, sayfa 820–852, 2008, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.

[171] S. Jacobsen ve H. G. Fritz, "Plasticizing polylactide-the effect of different

plasticizers on the mechanical properties," *Polym. Eng. Sci.*, sayı 39, no. 7, Temmuz 1999, doi: 10.1002/pen.11517.

[172] G. Perego, G. D. Cella, ve C. Bastioli, "Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, sayı 59, no. 1, Ocak 1996, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19960103)59:1<37::AID-APP6>3.0.CO;2-N.

[173] R. Auras, B. Harte, ve S. Selke, "An Overview of Polylactides as Packaging Materials," *Macromol. Biosci.*, sayı 4, no. 9, Eylül, 2004, doi: 10.1002/mabi.200400043.

[174] L. Averous, "Synthesis, properties, environmental and biomedical applications of polylactic acid," in *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*, S. Ebnesajjad, Ed. Elsevier Inc., 2012, sayfa 171–188.

[175] J.-M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, ve P. Dubois, "Polylactide (PLA)-based nanocomposites," *Prog. Polym. Sci.*, sayı 38, no. 10–11, Ekim, 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.014.

[176] B. Linnemann, M. S. Harwoko, ve T. Gries, "Polylactide fibres (PLA)," *Tinctoria*, sayı 101, no. 9, sayfa 32–41, 2004.

[177] M. H. Hartmann, "High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers," in *Biopolymers from Renewable Resources*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998.

[178] C. Penu ve Benjamine Belloncle, "Production of meso-lactide, D-lactide, and L-lactide by back biting of polylactide," U.S. Patent No. 9,850,224, Aralık, 26, 2017.

[179] Y. Hu, W. Daoud, K. Cheuk, ve C. Lin, "Newly Developed Techniques on Polycondensation, Ring-Opening Polymerization and Polymer Modification: Focus on Poly(Lactic Acid)," *Materials (Basel).*, sayı 9, no. 3, Şubat 2016, doi: 10.3390/ma9030133.

[180] Y. Lemmouchi, M. C. Perry, A. J. Amass, K. Chakraborty, ve E. Schacht, "A novel and versatile potassium-based catalyst for the ring opening polymerization of cyclic esters," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, sayı 46, no. 16, Ağustos, 2008, doi: 10.1002/pola.22830.

[181] W. M. Stevels, M. J. K. Ankoné, P. J. Dijkstra, ve J. Feijen, "Well defined block copolymers of ε-caprolactone and L-lactide using Y5(μ-O)(OiPr)13 as an initiator," *Macromol. Chem. Phys.*, sayı 196, no. 4, Nisan 1995, doi: 10.1002/macp.1995.021960415.

[182] G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, ve M. Vert, "Zn lactate as initiator of dl-lactide ring opening polymerization and comparison with Sn octoate," *Polym. Bull.*, sayı 37, no. 6, Aralık, 1996, doi: 10.1007/BF00295776.

[183] P. R. Gruber, E. S. Hall, J. J. Kolstad, M. L. Iwen, R. D. Benson, ve R. . Borchardt, "Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity," U.S. Patent 5,142,023, Ocak 24, 1992.

[184] D. Pholharn, Y. Srithep, ve J. Morris, "Effect of initiators on synthesis of

poly(L-lactide) by ring opening polymerization," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, sayı 213, Haziran 2017, doi: 10.1088/1757-899X/213/1/012022.

[185] G. Rafier, J. Lang, M. Jobmann, ve I. Bechthold, "Process for manufacturing homo-and copolyesters of Lactic acid," U.S. Patent No. 6,657,042., Aralık, 02, 2003.

[186] D. K. Han ve J. A. Hubbell, "Lactide-Based Poly(ethylene glycol) Polymer Networks for Scaffolds in Tissue Engineering," *Macromolecules*, sayı 29, no. 15, Ocak 1996, doi: 10.1021/ma9601070.

[187] S.-H. Hyon, K. Jamshidi, ve Y. Ikada, "Synthesis of polylactides with different molecular weights," *Biomaterials*, sayı 18, no. 22, Ocak 1997, doi: 10.1016/S0142-9612(97)00076-8.

[188] R. E. Drumright, P. R. Gruber, ve D. E. Henton, "Polylactic Acid Technology," *Adv. Mater.*, sayı 12, no. 23, Aralık, 2000, doi: 10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E.

[189] S. Jacobsen, H.-G. Fritz, P. Degée, P. Dubois, ve R. Jérôme, "New developments on the ring opening polymerisation of polylactide," *Ind. Crops Prod.*, sayı 11, no. 2–3, Mart, 2000, doi: 10.1016/S0926-6690(99)00053-9.

[190] P. S. Umare, G. L. Tembe, K. V. Rao, U. S. Satpathy, ve B. Trivedi, "Catalytic ring-opening polymerization of l-lactide by titanium biphenoxy-alkoxide initiators," *J. Mol. Catal. A Chem.*, sayı 268, no. 1–2, Mayıs 2007, doi: 10.1016/j.molcata.2006.12.028.

[191] P. Singla, P. Kaur, R. Mehta, D. Berek, ve S. N. Upadhyay, "Ring-Opening Polymerization of Lactide Using Microwave and Conventional Heating," *Procedia Chem.*, sayı 4, 2012, doi: 10.1016/j.proche.2012.06.025.

[192] K. Khodabakhshi, M. H. H. A. Ghaeni, ve S. Ahmadi, "In depth investigation of the accelerated ring opening polymerization of L-lactide," *Polym. Sci. Ser. B*, sayı 56, no. 6, Kasım, 2014, doi: 10.1134/S156009041501008X.

[193] D. Pholharn, Y. Srithep, ve J. Morris, "Ring opening polymerization of poly(L-lactide) by macroinitiator," 2019, doi: 10.1063/1.5088274.

[194] E. T. H. Vink, K. R. Rábago, D. A. Glassner, ve P. R. Gruber, "Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production," *Polym. Degrad. Stab.*, sayı 80, no. 3, sayfa 403–419, 2003, doi: 10.1016/S0141-3910(02)00372-5.

[195] P. Gruber ve M. O'Brien, "Polylactides 'NatureWorks® PLA,'" in *Biopolymers Online*, Wiley, 2002.

[196] E. Castro-Aguirre, F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, ve R. Auras, "Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, sayı 107, Aralık, 2016, doi: 10.1016/j.addr.2016.03.010.

[197] W. Groot, J. van Krieken, O. Sliekersl, ve S. de Vos, "Production and Purification of Lactic Acid and Lactide," in *Poly(Lactic Acid)*, Hoboken, NJ,

USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010.

[198] T. Iwata, Y. Kıkkawa, ve H. Abe, “Enzymatic Degradation ,” in *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, ve H. Tsuji, Eds. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2010, sayfa 383–399.

[199] H. Tsuji, “Hydrolytic Degradation,” in *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, ve H. Tsuji, Eds. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2010, sayfa 345–381.

[200] A. Kulkarni, J. Reiche, ve A. Lendlein, “Hydrolytic degradation of poly(rac-lactide) and poly[(rac-lactide)-co-glycolide] at the air–water interface,” *Surf. Interface Anal.*, sayı 39, no. 9, Eylül, 2007, doi: 10.1002/sia.2580.

[201] P. N. Thanki, E. Dellacherie, ve J.-L. Six, “Prevailing mechanisms of the hydrolytic degradation of oligo(d,l-lactide)-grafted dextrans,” *Eur. Polym. J.*, sayı 41, no. 7, Temmuz 2005, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.01.026.

[202] H. Tsuji, A. Mizuno, ve Y. Ikada, “Properties and morphology of poly(L-lactide). III. Effects of initial crystallinity on long-termin vitro hydrolysis of high molecular weight poly(L-lactide) film in phosphate-buffered solution,” *J. Appl. Polym. Sci.*, sayı 77, no. 7, Ağustos, 2000, doi: 10.1002/1097-4628(20000815)77:7<1452::AID-APP7>3.0.CO;2-S.

[203] F.-D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder, ve O. Wachsen, “Thermal decomposition of biodegradable polyesters—II. Poly(lactic acid),” *Polym. Degrad. Stab.*, sayı 53, no. 3, Eylül, 1996, doi: 10.1016/0141-3910(96)00102-4.

[204] I. C. McNeill ve H. A. Leiper, “Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—2. Polylactide: Degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer,” *Polym. Degrad. Stab.*, sayı 11, no. 4, Ocak 1985, doi: 10.1016/0141-3910(85)90035-7.

[205] H. Nishida, “Thermal Degradation,” in *Poly (Lactic Acid):Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, ve H. Tsuji, Eds. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2010, sayfa 401–412.

[206] H. Tsuji, T. Ishida, ve N. Fukuda, “Surface hydrophilicity and enzymatic hydrolyzability of biodegradable polyesters: 1. effects of alkaline treatment,” *Polym. Int.*, sayı 52, no. 5, Mayıs 2003, doi: 10.1002/pi.1199.

[207] D. F. Williams, “Enzymic Hydrolysis of Polylactic Acid,” *Eng. Med.*, sayı 10, no. 1, Ocak 1981, doi: 10.1243/EMED_JOUR_1981_010_004_02.

[208] H. Tsuji ve S. Miyauchi, “Enzymatic Hydrolysis of Poly(lactide)s: Effects of Molecular Weight, Lactide Content, and Enantiomeric and Diastereoisomeric Polymer Blending,” *Biomacromolecules*, sayı 2, no. 2, Haziran 2001, doi: 10.1021/bm010048k.

[209] L.-T. Lim, T. Vanyo, ve K. Cink, “Processing of Poly(Lactic Acid),” in

Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, ve H. Tsuji, Eds. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2010, sayfa 191–215.

[210] K. S. Anderson, K. M. Schreck, ve M. A. Hillmyer, "Toughening Polylactide," *Polym. Rev.*, sayı 48, no. 1, sayfa 85–108, 2008.

[211] Y. Z. Zhang, J. Venugopal, Z.-M. Huang, C. T. Lim, ve S. Ramakrishna, "Crosslinking of the electrospun gelatin nanofibers," *Polymer (Guildf).*, sayı 47, no. 8, Nisan 2006, doi: 10.1016/j.polymer.2006.02.046.

[212] D. A. Wood, "Biodegradable drug delivery systems," *Int. J. Pharm.*, sayı 7, no. 1, Kasım, 1980, doi: 10.1016/0378-5173(80)90094-0.

[213] S. Suzuki ve Y. Ikada, "Medical Applications," in *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2010, sayfa 445–456.

[214] R. A. Auras, S. P. Singh, ve J. J. Singh, "Evaluation of oriented poly(lactide) polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food service containers," *Packag. Technol. Sci.*, sayı 18, no. 4, Temmuz 2005, doi: 10.1002/pts.692.

[215] S. Obuchi ve S. Ogawa, "Packaging and Other Commercial Applications," in *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, ve H. Tsuji, Eds. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2010, sayfa 457–467.

[216] A. Öz, Y. Ç. Sezer, ve Ö. Süfer, "Poly (Lactic Acid) Films in Food Packaging Systems," *Food Sci. Nutr. Technol.*, sayı 2, no. 4, 2017.

[217] M. Ramos *vd.*, "Controlled release of thymol from poly(Lactic acid)-based silver nanocomposite films with antibacterial and antioxidant activity," *Antioxidants*, sayı 9, no. 5, sayfa 1–19, 2020, doi: 10.3390/antiox9050395.

[218] M. Jamshidian ve E. A. Tehrany, "Antioxidants Release from Solvent-Cast PLA Film: Investigation of PLA Antioxidant-Active Packaging," *Food Bioprocess Technol.*, sayı 6, no. 6, sayfa 1450–1463, 2013, doi: 10.1007/s11947-012-0830-9.

[219] T. Hayashi, "Biodegradable polymers for biomedical uses," *Prog. Polym. Sci.*, sayı 19, no. 4, Ocak 1994, doi: 10.1016/0079-6700(94)90030-2.

[220] O. Coulembier, P. Degée, J. L. Hedrick, ve P. Dubois, "From controlled ring-opening polymerization to biodegradable aliphatic polyester: Especially poly(β-malic acid) derivatives," *Prog. Polym. Sci.*, sayı 31, no. 8, Ağustos, 2006, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2006.08.004.

[221] R. Chandra ve R. Rustgi, "Biodegradable Polymers," *Prog. Polym. Sci.*, sayı 23, no. 7, sayfa 1273–1335, 1998.

[222] F. J. Van Natta, W. H. Julian, ve W. H. Carruthers, "Polymerization and ring formation, ε-caprolactone and its polymers," *J. Am. Chem. Soc.*, sayı 56, sayfa 455–457, 1934.

[223] M. Vert, “Degradable and bioresorbable polymers in surgery and in pharmacology: beliefs and facts,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, sayı 20, no. 2, Şubat 2009, doi: 10.1007/s10856-008-3581-4.

[224] S. C. Woodward, P. S. Brewer, F. Moatamed, A. Schindler, ve C. G. Pitt, “The intracellular degradation of poly(e-caprolactone),” *J. Biomed. Mater. Res.*, sayı 19, no. 4, Nisan 1985, doi: 10.1002/jbm.820190408.

[225] M. Hakkarainen, “Aliphatic Polyesters: Abiotic and Biotic Degradation and Degradation Products,” 2002.

[226] K. Krasowska, A. Heimowska, ve M. Rutkowska, “Enzymatic and Hydrolytic Degradation of Poly(∈-caprolactone) in Natural Conditions,” *Int. Polym. Sci. Technol.*, sayı 33, no. 5, Mayıs 2006, doi: 10.1177/0307174X0603300513.

[227] A. Ohtaki, N. Akakura, ve K. Nakasaki, “Effects of temperature and inoculum on the degradability of poly-ε-caprolactone during composting,” *Polym. Degrad. Stab.*, sayı 62, no. 2, sayfa 279–284, 1998, doi: 10.1016/S0141-3910(98)00008-1.

[228] L. S. Nair ve C. T. Laurencin, “Biodegradable polymers as biomaterials,” *Prog. Polym. Sci.*, sayı 32, no. 8–9, Ağustos, 2007, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017.

[229] A. Ostafinska, I. Fortelny, M. Nevoralova, J. Hodan, J. Kredatusova, ve M. Slouf, “Synergistic effects in mechanical properties of PLA/PCL blends with optimized composition, processing, and morphology,” *RSC Adv.*, sayı 5, no. 120, 2015, doi: 10.1039/C5RA21178F.

[230] H. S. Cho, H. S. Moon, M. Kim, K. Nam, ve J. Y. Kim, “Biodegradability and biodegradation rate of poly(caprolactone)-starch blend and poly(butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment,” *Waste Manag.*, sayı 31, no. 3, Mart, 2011, doi: 10.1016/j.wasman.2010.10.029.

[231] P. Nugroho, H. Mitomo, F. Yoshii, T. Kume, ve K. Nishimura, “Improvement of Processability of PCL and PBS Blend by Irradiation and its Biodegradability,” *Macromol. Mater. Eng.*, sayı 286, no. 5, Mayıs 2001, doi:10.1002/1439-2054(20010501)286:5<316::AID MAME316>3.0.CO;2-N.

[232] K. M. Van De Voorde, J. K. Pokorski, ve L. T. J. Korley, “Exploring Morphological Effects on the Mechanics of Blended Poly(lactic acid)/Poly(ϵ-caprolactone) Extruded Fibers Fabricated Using Multilayer Coextrusion,” *Macromolecules*, sayı 53, no. 13, sayfa 5047–5055, 2020, doi: 10.1021/acs.macromol.0c00289.

[233] C. Zhang, T. Zhai, L. Turng, ve Y. Dan, “Morphological, Mechanical, and Crystallization Behavior of Polylactide/Polycaprolactone Blends Compatibilized by L-Lactide/Caprolactone Copolymer,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, sayı 54, no. 38, sayfa 9505–9511, 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b02134.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Sözlü Sunum ve Yazılı Bildiri

1. N. Deniz, S. Deniz, “Mechanical properties of biodegradable PLA/PCL blend films prepared with α-tocopherol”, 6.th International E-Conference on New Trends in Chemistry, Kasım 17-18, 2020.
2. N. Kahraman, S. Deniz, “Biodegradable flexible PLA/PCL films with natamycin and nanocellulose”, 7.th International E-Conference on New Trends in Chemistry, Ekim 25-26, 2021.

Makaleler

1. N. Deniz, S. Deniz, “Mechanical properties of biodegradable PLA/PCL blend films prepared with α-tocopherol”, J. Indian Chem. Soc., Sayı 97, No. 10c, Sayfa No. 1-4.