

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SICAKLIĞA DUYARLI POLİÜRETAN BAZLI AMBALAJ FİLMİ
GELİŞTİRİLMESİ VE TAZE ÇİLEKTE UYGULANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İlknur İLHAN

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Gıda Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SICAKLIĞA DUYARLI POLİÜRETAN BAZLI AMBALAJ FİLMİ
GELİŞTİRİLMESİ VE TAZE ÇİLEKTE UYGULANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İlknur İLHAN
(506161517)**

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Gıda Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gürbüz GÜNEŞ

TEMMUZ 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506161517 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi İlknur İLHAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SICAKLIĞA DUYARLI POLİÜRETAN BAZLI AMBALAJ FİLMİ GELİŞTİRİLMESİ VE TAZE ÇİLEKTE UYGULANMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Gürbüz GÜNEŞ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Gürbüz GÜNEŞ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doc. Dr. Ali KILIÇ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Celale KIRKIN
Özyeğin Üniversitesi

Teslim Tarihi : 8 Temmuz 2019
Savunma Tarihi : 22 Temmuz 2019





Aileme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamda fikirleriyle bana destek ve rehber olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Gürbüz GÜNEŞ'e, ayrıca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve çalışmamda çeşitli laboratuvar imkanlarını kullanmama olanak sağlayan hocalarım Prof. Dr. Seniha GÜNER ve Doc. Dr. Ali Kılıç'a, ayrıca her konuda desteğini esirgemeyen Dr. Deniz Kunter'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Proje boyunca birlikte yol aldığım Merve KAYA başta olmak üzere, çalışmalarım boyunca her daim yanımda olan arkadaşlarım Büşra ÇİÇEK, Ezgi KOÇER, Atefeh KARIMIDASTJERD ve Deryanur KALKAVAN'a; dahası, polimer karakterizasyon çalışmalarına destek olan Serap GÜL DURAKOĞLU, Melike GÜNGÖR ve Bora ÇAĞLAR'a teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans tez çalışmamı 115O559 nolu Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında burs vererek ve çeşitli masrafları karşılayarak destekleyen TÜBİTAK'a verdikleri maddi destektenden dolayı teşekkür ederim.

Eğitimim boyunca sevgi ve desteklerinden dolayı aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2019

İlknur İLHAN
Gıda Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Taze Meyve ve Sebzelerde Modifiye Atmosferde Ambalajlama	3
2.2 TMS'ler için Modifiye Atmosferde Ambalajlama Tasarımı.....	5
2.3 Çilekte Modifiye Atmosfer Uygulamaları	6
2.4 Ambalaj Malzemeleri	8
2.5 Şekil Hafızalı Poliüretan	9
3. MATERYAL METOT	11
3.1 Materyal	11
3.2 Poliüretan Sentezi.....	11
3.3 Sıcak Press Yöntemi ile PU Film Oluşturma	13
3.4 PU Karakterizasyonu.....	14
3.4.1 FT-IR.....	14
3.4.2 DSC	14
3.4.3 Şekil hafıza özellikleri	15
3.4.4 SEM analizi.....	16
3.4.5 Temas açısı ölçümü.....	16
3.5 Çilek için MAA Uygulaması.....	16
3.5.1 Çilekte solunum hızı ölçümü	16
3.5.2 MAA dizaynı.....	18
3.5.3 Ambalajların hazırlanması	18
3.5.4 Çilek örneklerinin hazırlanması	19
3.5.5 Çileklerin uygun MA koşulunda ambalajlanması ve depolanması.....	19
3.5.6 Tepe boşluğu analizi	20
3.5.7 Ağırlık değişimi	20
3.5.8 Tekstür analizi.....	20
3.5.9 Renk ölçümü	20
3.5.10 Brix ölçümü.....	21
3.5.11 pH ölçümü.....	21
3.5.12 Titre edilebilir asitlik ölçümü.....	21
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	23

4.1 Sıcak Press Yöntemi ile PU Film Oluşturma	23
4.2 PU Karakterizasyonu.....	24
4.2.1 FTIR	24
4.2.2 DSC	25
4.2.3 Şekil hafıza.....	27
4.2.4 SEM.....	29
4.2.5 Temas açısı ölçümü.....	30
4.3 Çilekte MAA Uygulaması.....	31
4.3.1 Solunum hızı ölçümü	31
4.3.2 Çileklerin uygun MAA koşullarında ambalajlanması ve depolanması.....	32
4.3.3 Tepe boşluğu analizi.....	33
4.3.4 Ağırlık değişimi.....	36
4.3.5 Tekstür analizi	36
4.3.6 Renk ölçümü	37
4.3.7 Brix.....	40
4.3.8 pH.....	41
4.3.9 Titre edilebilir asitlik.....	42
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	45
KAYNAKLAR.....	47
EKLER	51
ÖZGEÇMİŞ.....	57

KISALTMALAR

BDO	: 1,4 Bütandiol
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
GTR	: Gaz Geçiş Hızı ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)
HDI	: Hegzametilen diizosiyanat
HY	: Hint Yağı
MAA	: Modifiye Atmosferde Ambalajlama
MAP	: Modified Atmosphere Packaging
PEG	: Polietilen glikol
PU	: Poliüretan
RRO₂	: Oksijen tüketim hızı ($\text{ml O}_2 / \text{kg s}$)
RRCO₂	: Karbondioksit üretim hızı ($\text{ml CO}_2 / \text{kg s}$)
RQ	: CO ₂ üretim hızının O ₂ tüketim hızına oranı
TMS	: Taze Meyve ve Sebze
WVTR	: Su Buharı Geçiş Hızı ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$)



SEMBOLLER

ΔH	: Polimerin erime entalpisi
ΔH°	: %100 kristalin polimerin erime entalpisi
R_f	: Şekil Kararlılığı
R_r	: Şekil Hatırlama
P	: Basınç
Q_{10}	: Sıcaklık değişimine karşı duyarlılık
T_g	: Camı Geçiş Sıcaklığı (°C)
T_m	: Kristal Erime Sıcaklığı (°C)
X_c	: Kristalinite Oranı (%)
t	: Zaman
x	: Kalınlık
w	: Ağırlık
ρ	: Yoğunluk



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Farklı TMS’lerde optimum MA koşulları (Kahramanoğlu, 2019); (Oliveira, ve diğerleri, 2015).	6
Çizelge 2.2 : Şekil hafızalı kompozit malzemeler (Zhao, Liu, Zhang, Leng, & Liu, 2019).	9
Çizelge 3.1 : Monomerlerin bazı temel özellikleri.	11
Çizelge 3.2 : Sentezlenen farklı formülasyonda PU’lar.	12
Çizelge 3.3 : Çileklere solunum ölçümü için 4°C’de uygulanan gaz kompozisyonları.....	17
Çizelge 3.4 : MAA uygulanmış çilek için belirlenen depolama koşulları.....	19
Çizelge 3.5 : Depolama koşuluna göre tepe boşluğu ölçümü yapılan günler.....	20
Çizelge 4.1 : Setezlenen PU malzemelere uygulanan sıcak presleme koşulları (süre 5-8 dk)	23
Çizelge 4.2 : Sentezlenen PU’ların DSC sonuçları ve sert segment içeriği	25
Çizelge 4.3 : PU filmlerinin şeki hafıza özellikleri	28
Çizelge 4.4 : PU filmlerin temas açısı ölçümleri	30
Çizelge 4.5 : Çileklerin 5°C’de ölçülen O ₂ tüketim ve CO ₂ üretim ve RQ değerleri	31
Çizelge 4.6 : PU ve LDPE filmler ile ambalajlanmış çileklerin 4°C ’deki süreye bağlı tepe boşluğu analizi	33
Çizelge 4.7 : LDPE, PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 filmler ile ambalajlanmış çileklerin Simülasyon 1’deki* süreye bağlı tepe boşluğu analizi.....	35
Çizelge 4.8 : LDPE, PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 filmler ile ambalajlanmış çileklerin Simülasyon 2’deki* süreye bağlı tepe boşluğu analizi.....	35
Çizelge 4.9 : Renk ölçüm sonuçları, L*, a* ve b* değerleri.....	38
Çizelge 4.10 : Renk ölçüm sonuçları, C*, ΔE ve h° değerleri	39



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 2.1 :** PU sentez denklemi (diizosiyanatlar + dioller $\rightarrow$ PU). 10
- Şekil 3.1 :** Tek adımlı PU sentezi için üç ağızlı reaksiyon balonu düzeneği. 13
- Şekil 3.2 :** Şekil hafıza testinde ölçülen açılar (Kunter, 2018)'den uyarlanmıştır. 15
- Şekil 3.3 :** TMS için geliştirilen solunum hızı ölçme sistemi..... 17
- Şekil 3.4 :** Hazırlanan a:PU 1500-50-40, b:PU 1000-30-40 ve c:LDPE ambalajları. 19
- Şekil 4.1 :** Sıcak presleme yöntemiyle hazırlanan PU filmler; a:1500-70-40, b:1500-70-50, c:1500-50-40, d:1500-30-40, e:1000-50-40, f:1000-30-40, g:400-50-40, h:400-30-40. 24
- Şekil 4.2 :** PU 1000-30-40 reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası FTIR grafiği. 25
- Şekil 4.3 :** PEG ve HY oranlarının sert segment ve Tg ve sert segment değerlerine etkisi..... 26
- Şekil 4.4 :** PU 1000-30-40 formülasyonuna ait DSC grafiği Tm ve Tg aralıkları. 27
- Şekil 4.5 :** PEG molekül ağırlığı ve HY oranlarının Rr ve Rf üzerindeki etkisi 28
- Şekil 4.6 :** PU filmlerin yüzey SEM görüntüleri; a:1500-70-40, b:1500-70-50, c:1500-50-40, d:1500-30-40, e:1000-50-40, f:1000-30-40, g:400-50-40, h:400-30-40. 29
- Şekil 4.7 :** PU filmlerin kesit SEM görüntüleri; a:1500-70-40, b:1500-70-50, c:1500-50-40, d:1500-30-40, e:1000-50-40, f:1000-30-40, g:400-50-40, h:400-30-40. 30
- Şekil 4.8 :** Çilekte MA uygulaması için belirlenen farklı depolama koşulları. 32
- Şekil 4.9 :** Farklı depolama koşulu ve filmlere göre çilekteki % ağırlık kaybı (soğuk depolama; 4°C-7 gün; Simülasyon 1; 4°C-3gün + 20°C- 1 gün +4°C-3 gün ; Simülasyon 2; 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde p<0,05 güven aralığında harflendirilmiştir.). 36
- Şekil 4.10 :** Farklı depolama koşulu ve filmlere göre çileğin sertliği (N) (soğuk depolama; 4°C-7 gün; Simülasyon 1; 4°C-3gün + 20°C- 1 gün +4°C-3 gün ; Simülasyon 2; 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde p<0,05 güven aralığında harflendirilmiştir.). 37
- Şekil 4.11 :** Farklı ambalajlarda simülasyon 2 koşulunda depolanan çileklerin görüntüleri (Simülasyon 2; 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün) 40
- Şekil 4.12 :** Farklı depolama koşulu ve filmlere göre çilekteki brix değişimi (soğuk depolama; 4°C-7 gün; Simülasyon 1; 4°C-3gün + 20°C- 1 gün +4°C-3 gün ; Simülasyon 2; 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde p<0,05 güven aralığında harflendirilmiştir.). 41
- Şekil 4.13 :** Farklı depolama koşulu ve filmlere göre çilekteki brix değişimi (soğuk depolama; 4°C-7 gün; Simülasyon 1; 4°C-3gün + 20°C-1 gün +4°C-3 gün ; Simülasyon 2; 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde p<0,05 güven aralığında harflendirilmiştir.). 42
- Şekil 4.14 :** Farklı depolama koşulu ve filmlere göre çilekteki titre edilebilir asitlik % (soğuk depolama; 4°C-7 gün; Simülasyon 1; 4°C-3gün + 20°C- 1 gün +4°C-3 gün; Simülasyon 2; 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün.

Depolama koşulları kendi içlerinde $p<0,05$ güven aralığında harflendirilmiştir.).....	43
Şekil A.1 : PU 1500-70-40 formülasyonuna ait DSC Grafiği	52
Şekil A.2 : PU 1500-70-50 formülasyonuna ait DSC Grafiği	52
Şekil A.3 : PU 1500-50-40 formülasyonuna ait DSC Grafiği	53
Şekil A.4 : PU 1500-30-40 formülasyonuna ait DSC Grafiği	53
Şekil A.5 : PU 1000-50-40 formülasyonuna ait DSC Grafiği	54
Şekil A.6 : PU 1000-30-40 formülasyonuna ait DSC Grafiği	54
Şekil A.7 : PU 400-50-40 formülasyonuna ait DSC Grafiği	55
Şekil A.8 : PU 400-30-40 formülasyonuna ait DSC Grafiği	55



SICAKLIĞA DUYARLI POLİÜRETAN BAZLI AMBALAJ FİLMİ GELİŞTİRİLMESİ VE TAZE ÇİLEKTE UYGULANMASI

ÖZET

Günümüzde gıda endüstrisinde minimum işlem görmüş taze meyve ve sebzeler tüketici tercihlerinde ön plana çıkmıştır. Bu tür ürünlerin raf ömrünü uzatmayı ve tarladan satışa pek çok aşamada gerçekleşen kayıpları azaltmayı hedef alan çeşitli uygulamalar yapılmaktadır. Modifiye atmosferde ambalajlama (MAA) bu uygulamalardan biridir. Ancak MAA'nın taze meyve ve sebze (TMS) ürünlerine uygulanması sırasında bu tür ürünlerin metabolik faaliyetleri sebebi ile çeşitli güçlüklerle karşılaşmaktadır.

TMS'ler ambalaj içerisinde sıcaklığa bağlı olarak değişen düzeyde solunum ve terleme yapmaya devam etmektedirler. Ambalaj malzemesinin gaz geçirgenliği sıcaklığa bağlı olarak ürünün solunum hızı ile uyumlu bir şekilde değişmediğinden modifiye atmosfer içerisindeki denge gaz kompozisyonu herhangi bir sıcaklık dalgalanmasında kolaylıkla bozulmaktadır. Bu durum ambalaj içerisinde ürüne özgü maksimum CO₂ ve minimum O₂ limitlerinin aşılmasına neden olmaktadır. Aynı şekilde, ambalajın nem geçirgenliği istenen düzeyde olmadığında ürünün yaptığı terleme sonucu ambalaj içerisinde su damlacıkları birikmekte ve sonuç olarak ürünün bozulma süreci hızlanmaktadır.

Bu çalışmada, ambalaj içerisinde denge gaz kompozisyonunun sıcaklık dalgalanmasına bağlı olarak değişimini önleyecek, geçirgenliği TMS ürününün solunum hızına paralel olarak değişen şekil hafızalı bir paketlenme materyali geliştirilmesi hedeflenmiştir. Geliştirilen malzemenin aynı zamanda nem geçirgenliğinin ambalaj içerisinde su birikimini önlemek amacıyla yüksek olmasına dikkat edilmiştir. Ambalaj materyali olarak gıda ile uyumlu, çeşitli formülasyonlarda poliüretan (PU) filmler sentezlenmiş ve sentezlenen filmlerin yapıları çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir. Gıda ile uyumlu PU ambalaj malzemelerinin sentezinde herhangi bir çözücü veya katalizöt kullanılmamıştır.

Projede geliştirilen ambalaj filmlerinin endüstriyel anlamda uygulanabilir, ucuz ve dayanıklı olmasına dikkat edilmiştir. Bu amaçla ve bu filmlerin ısıl özellikleri ve mekanik özellikler incelenmiş ve LDPE başta olmak üzere çeşitli ticari ambalaj örnekleri ile karşılaştırılmıştır. Bu tezde PU filmlerin karakterizasyonu için uygulanan FTIR, DSC, Şekil Hafıza, SEM ve Temas Açısı analizlerine yer verilmiştir.

Yapılan karakterizasyon çalışmalarına ek olarak, seçilen farklı sıcaklık duyarlılığına sahip filmlerin taze çilek üzerinde uygulaması yapılmış, elde edilen sonuçlar LDPE ile kıyaslanmıştır. Uygulamada solunum hızı tespit edilen ve ambalajlanacak miktarı belirlenen çilekler için MAA tasarımı yapılmıştır. Ambalajlanan çilekler farklı depolama koşullarına ve sıcaklık dalgalanmasına maruz bırakılarak belirli aralıklarla tepe gazı ölçümleri alınmış ve böylece geliştirilen PU filmlerin modifiye atmosfer gaz dengesinin korumasındaki etkileri değerlendirilmiştir.

Ek olarak depolama koşullarının ve farklı ambalaj filmlerinin çileklerin kalite parametreleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda ağırlık değişimi, tekstür, renk, brix, pH ve titre edilebilir asitlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. PU ve LDPE ile hazırlanan ambalajlarda, modifiye atmosferde farklı simülasyon koşullarında depolanan çileklerin, değişen kalite parametreleri kendi aralarında, ticari LDPE ile ve başlangıç koşulları ile karşılaştırılmıştır.

Sonuç olarak sentezlenen PU filmlerin taze çileğin modifiye atmosferde tepe boşluğu gaz dengesinin korunmasında LDPE'ye nazaran daha başarılı olduğu ortaya koyulmuştur. Bununla birlikte geliştirilen PU filmlerin nem geçirgeliğinin çok yüksek olmasının, ağırlık kaybının artmasına ve pH, titre edilebilir asitlik gibi parametrelerde değişikliklere yol açtığı tespit edilmiştir.



DEVELOPMENT OF THERMALLY SENSITIVE POLYURETHANE BASED PACKAGING FILM AND APPLICATION ON FRESH STRAWBERRY

SUMMARY

Today, minimum processed fresh fruits and vegetables in the food industry have come to the forefront in consumer preferences. There are various applications aimed that extending shelf life of fresh fruits and vegetables and reducing losses occur in many stages from field to sale. Modified atmosphere packaging (MAP) is one of these applications. However, keeping the metabolic rate of fruits and vegetables under control during transport, storage and sales is an important challenge for the food industry. There are several difficulties faced in the application of MAP to fresh fruits and vegetables due to the metabolic activities of these products. Solving these problems in order to maintain quality parameters and extend shelf life of fresh fruits and vegetables is critical from the food industry point of view to prevent economic losses and food waste.

Fresh fruits and vegetables continue to breathing and transpiration at varying levels depending on the product type and temperature. Since the gas permeability of the packaging material does not change in accordance with the respiration rate of the product depending on the temperature change, the equilibrium gas composition of the modified atmosphere can easily break down at any temperature fluctuation. That situation causes the exceeding the product-specific maximum CO₂ and minimum O₂ limits inside the package. If the O₂ become too low and CO₂ become too high in modified atmosphere, various problems occur. For example, when the product-specific critical O₂ limit is dropped, the cells switch to anaerobic respiration, accelerate ethylene production, and CO₂ accumulate in package at high levels, causing physiological damage to the product. Likewise, when the moisture permeability of the package is not at the desired level, water droplets accumulate inside the package as a result of the increased transpiration rate of the fresh produce and consequently the deterioration process of the product accelerates.

In commercial packaging films the temperature sensitivity of gas permeabilities (Q₁₀) is not sufficient to ensure the stability of modified atmosphere gas composition in case of any break at the cold chain. In many packaging films, especially the temperature sensitivity of CO₂ permeability is not compatible with the temperature sensitivity of many fresh produce CO₂ production. This temperature sensitivity of product respiration and film permeability are expressed with the Q₁₀ values. It is thought that the shape memory materials, whose barrier properties react rapidly to temperature change, have the potential for packaging of fresh produce.

In this study, it is aimed to develop a polyurethane (PU) based packaging material which will prevent the change of the equilibrium gas composition occurred due to the temperature fluctuations during the storage. It was aimed that the Q₁₀ values of both O₂ and CO₂ permeability of the developed material were close to the respiratory Q₁₀ values of the selected fresh produce which is strawberry. At the same time, it is aimed

to obtain higher moisture permeability packaging films in order to prevent water accumulation inside the package.

The both the O₂ and CO₂ permeability of the developed material should change in parallel with the respiration rate of the fresh produces quickly under the temperature fluctuation. According to studies polyurethane shows the shape memory property at room temperature due to it's crystal melting temperature near room temperature. So, the gas permeability of PU films increase at a very high rate with temperature change from refrigerated to near room temperature rapidly and it turns back to the initial state when the temperature decrease. That's why polyurethane films were synthesized in various formulations as packaging material and the permeability properties and heat sensitivities of synthesized films were analyzed in a parallel study to choose the most suitable film to the metabolism of the target fresh produce (strawberry). In the polymer synthesis stage, shape memory polyurethanes were synthesized using poly(ethylene glycol) (PEG), 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI), 1,4-butanediol (BDO) and castor oil (CO) at different ratios. Eight different PU were synthesized by changing the molecular weight of PEG (400, 1000, 1500), weight ratio of castor oil to PEG (70,50,30) and the hydroxyl ratio of BDO to the total hydroxyls in the reaction (50,40). As a synthesis method 'one step bulk polymerisation' was chosen. Also, no catalyst or solvent was used during synthesis of these PU's to obtain materials suitable to the packaging of food products.

Moreover, the packaging films developed in the project were considered to be industrially applicable, inexpensive and durable. For this purpose thermal and mechanical properties of these films were examined using various characterization methods and compared with various commercial packaging samples, especially LDPE. In this thesis, FTIR, DSC, Shape Memory, SEM and Contact Angle analyzes were applied for characterization of the developed packaging films.

The FT-IR analysis was repeated twice, before and after polymerization for the purpose of tracking synthesis and the results were compared. Also, as a result of DSC analysis the suitable PU compositions were elected based on their crystallinities and crystal melting temperatures. T_g and T_m values were determined from the second heating graph of DSC and from the area below T_m, enthalpy value was determined and crystallinity X_c (%) was calculated. Besides, shape memory properties and thermal sensitivities of the gas permeabilities (Q₁₀) of the films were considered in choosing suitable PU films for product application. Also the contact angle was measured to investigate the hydrophobic-hydrophilic behavior of the materials against water and morphological structure of the materials was observed in SEM images. The porosity and interaction with water were associated with these characterizations.

After the characterization studies, the selected temperature sensitive films (PU 1500-50-40 and PU 1000-30-40) were applied on fresh strawberries and the results were compared with control group which performed with LDPE films. For the product application, the respiration rate of the strawberry was measured with the prepared jar system. For this purpose, both at 5°C and 20°C, measurement was taken under optimum gas composition and atmosphere composition. In the application, MAP design was made according to determined respiration rates of the strawberries, the amount of strawberry to be packaged and the permeabilities of the packaging films. MAP applied strawberries were exposed to different storage conditions and temperature fluctuations. The first condition was the 1 week cold storage at 4°C, without any temperature fluctuation. The second condition that is called as simulation

1 consisted of 3 days cold storage at 4°C plus 1 day high temperature exposure at 20°C and 3 days cold storage. At the third condition, the high temperature exposure time was increased to two days. Then the head space gas measurements were taken at determined intervals to evaluate the effects of developed PU films on the maintenance of equivalent modified atmospheric gas composition.

In addition, the effect of different storage conditions and different packaging films on the quality parameters of strawberries was investigated. In this context, weight change were evaluated by using a sensitive scale. Also the texture, color, brix, pH and titratable acidity measurements were performed before and after the modified atmosphere packaging and 1 week storage. The change in the texture was measured by drilling the strawberries with a 5mm diameter cylindrical probe. In addition, L^* , a^* and b^* values were determined, chroma value, total color change and hue angle were calculated. A microprocessor pH meter was used to determine the pH. Strawberries were cut in half and measured at room temperature from the midpoint of each strawberry. The percentage of total dissolved dry matter was determined using the hand refractometer. Finally, titratable acidity was calculated as citric acid percent based on the NaOH spent in titration and the weight of the strawberry used.

In conclusion, FTIR analysis showed that the peaks of the reagents disappeared and PU peaks were formed. In DSC analysis PU materials having enough crystallinity and the crystal melting temperature which is close to the room temperature were detected. Additionally, packaging films were successfully obtained by hot press method from the synthesized PU materials and chosen formulations were applied for MAP of fresh strawberries.

As a result of the product application, it has been shown that the packaging films obtained from the synthesized PU materials are more successful than LDPE in maintaining the head space gas balance in the modified atmosphere. After the temperature fluctuation, the critical increase in CO₂ ratio in LDPE packages were observed. On the other hand, there was no statistically significant change in the head space gas composition of PU packages on the basis of day or packaging material.

However, it has been found that developed PU films have very high moisture permeability that causes the increase in weight loss and changes in some quality parameters such as pH, brix and titratable acidity. Methods for reducing moisture loss can be developed in future studies. For example; it can be investigated whether moisture permeability can be reduced without affecting the temperature sensitivity of gas permeability of the films. Also it can be focused on the more hydrophobic formulations for the product application.



1. GİRİŞ

Bilindiği üzere, küreselleşen gıda endüstrisinde minimum işlem görmüş taze meyve ve sebzelerin tüketiciye kalitesini kaybetmeden ulaştırılması büyük önem taşımaktadır. Taze meyve ve sebze ürünlerinin metabolik olarak aktif olması bu ürünlerin hasattan itibaren depolanması, ambalajlanması ve taşınması sırasında çeşitli problemlere sebep olmaktadır. Bu tür gıdaların tazeliğini korumak ve metabolizma faaliyetlerini yavaşlatmak amacı ile soğuk depolama ve modifiye atmosferde ambalajlama (MAA) gibi yöntemler uygulanmaktadır. Ancak uygulanan MAA yönteminde, gıdanın taşınması ve depolanması sırasında karşılaşılan sıcaklık dalgalanması ambalaj içerisindeki gaz kompozisyonunda istenmeyen değişikliklere yol açmaktadır.

Ambalaj içerisinde denge gaz kompozisyonunu sıcaklık dalgalanması ile bozulmasının nedenleri incelendiğinde ürün solunum hızının sıcaklığa bağlı değişimi ile ambalaj gaz geçirgenliğinin sıcaklığa bağlı değişiminin eşit oranda gerçekleşmediği görülür. Sıcaklık artışı ile karşılaşıldığında modifiye atmosfer gaz dengesinin korunması için Q_{10} değeri ile ifade edilen ürünün oksijen tüketimi ve karbondioksit üretimindeki değişimin ambalaj filminin oksijen ve karbondioksit geçirgenliğindeki değişim ile paralel olması gerekmektedir. Fakat mevcut ticari ambalaj filmleri incelendiğinde, genellikle taze meyve ve sebze ürünlerine kıyasla daha düşük Q_{10} değerlerine sahip oldukları görülür. Dolayısıyla modifiye atmosferde ambalajlanan ürünler taşıma, depolama ve satış sürecinde herhangi bir sıcaklık dalgalanmasına maruz kaldığında ambalaj içerisindeki O_2 kritik seviyede düşmekte ve hızlı bir CO_2 birikmesi meydana gelmektedir. Oluşan bu koşullar ürüne fizyolojik zarar vermekte ve bozulma sürecini hızlandırmaktadır.

Bu çalışmada hedeflenen ürünün sıcaklık dalgalanmasına maruz kaldığı durumlarda ambalaj içerisindeki gaz dengesini değişmesini önleyebilecek, Q_{10} değerleri ürünün solunum Q_{10} değerleri ile uyumlu akıllı ambalaj filmleri geliştirmektir. Şekil hatırlama özelliği gösteren malzemelerin bu anlamda çözüm üretebilecek potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle, film üretiminde oda koşullarına yakın sıcaklık

değerlerinde şekil hatırlama özelliği gösteren, gıda ile uyumlu poliüretan malzemeler tercih edilmiştir. Çalışmada amaçlanan, PU filmlerin şekil hafıza özellikleri sayesinde sıcaklık artışı ve azalışına hızlı bir şekilde cevap vererek denge gaz kompozisyonunun korunmasıdır. Bu sayede üretilen filmin, kullanılan diğer ambalaj filmlerine göre seçilen ürünün (taze çilek) kalite parametrelerini depolama süresince daha iyi muhafaze etmesi beklenmektedir.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Taze Meyve ve Sebzelerde Modifiye Atmosferde Ambalajlama

Günümüzde, beslenme alışkanlıkları değişmiş ve evde yemek pişirmek için ayrılan sürenin azalmıştır. Sonuç olarak evdışı gıda tüketim oranı artmış, tüketiciler, tüketime hazır veya pişirmeye hazır gıdalar dibi daha pratik çözümlere yönelmiştir. Öte yandan, artan gıda bilinci ve bu anlamda öncü kuruluşlar tarafından yürütülen politikalar tüketicilerin sağlıklı beslenme alternatiflerine yönelmesini sağlamıştır. Özellikle minimum işlenmiş meyve sebze ürünlerinin beslenmedeki rolünün, sağlık açısından faydalarının daha iyi anlaşılmasıyla beraber kantin, kafe, restoran ve hatta otomatlar gibi ev dışı tüketim alanlarında taze meyve ve sebze (TMS) tüketimini arttırmaya yönelik politikalar Avrupa ülkeleri ve Amerika başta olmak üzere pek çok ülkenin gündeminde yerini almaya başlamıştır. (National Fruit and Vegetable Allience, 2015).

Gıda endüstrisindeki yeni yönelimlere bağlı olarak, Kyriacou ve Roupheal'in ortaya koyduğu üzere, TMS ticaretinin küreselleşme hızı son 10 yılda hiç olmadığı kadar artmıştır. Sonuç olarak, market raflarında gün geçtikçe daha fazla minimum işlenmiş TMS ürünü, tüketime hazır ürün olarak yerini almaktadır. Bu durum sonucunda, özellikle gelişmiş ülkelerde yaşayan tüketicilerde, her mevsim, dünyanın dört bir yanından çeşitli meyve ve sebzelere ulaşma beklentisi oluşmuş ve değişen tüketim alışkanlıkları nedeniyle taze kesilmiş, minimum işlem görmüş, sağlıklı meyve ve sebze ürünlerine olan talep artmıştır (Kyriacou & Roupheal, 2018). Bu talebi karşılamada, uzun tedarik süreçlerini rol oynamakta ve bu süreçler sırasında çabuk bozulmaya elverişli TMS ürünlerinde çeşitli güçlüklerle karşılaşmaktadır. Bu nedenle hassas TMS ürünlerinde kalite parametrelerinin daha uzun süre korunmasını sağlayarak raf ömrünü uzatmak, oluşacak gıda kayıplarını ve ekonomik zararı önlemek açısından oldukça önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir (Baena, Rojas, & Castro, 2015).

Özellikle minimum işlenmiş TMS ürünleri sözkonusu olduğunda karşımıza genel ve ürüne özel pek çok kalite parametresi çıkmaktadır. Minimum işlenmiş TMS'ler, bir

diyetteki sağlıksız ilaveleri en aza indiren, kanserle m¼cadele eden fitokimyasallar gibi yararlı besin ¼ğelerinin t¼ketimini en ¼st seviyeye ¼ıkarmayı ama¼layan gıdalardır. Bu gıdalar, ilave koruyucu, Çeker tuz i¼ermemekle birlikte yağda kızartma, piŐirme kurutma gibi yararlı bileŐenlere zarar veren iŐlemlere tabi tutulmazlar. Sadece yıkama, doğrama gibi basit iŐlemlerden ge¼erilerek t¼ketime sunulurlar (Url-1). Minimum işlenmiş TMS ¼r¼nlerinin doğal olarak i¼erdiđi sağlık a¼ısından değerli bileŐenleri kaybetmeden, besin değerini, renk ve koku gibi kalite parametrelerini koruyarak t¼keticie ulaŐmasını sağlamak amacıyla ¼eŐitli y¼ntemler kullanılmaktadır. Modifiye atmosferde ambalajlama (MAA), d¼Ő¼k sıcaklıkta depolama, kalsiyum ¼özeltisi ile yıkama, y¼zey kaplama ve ışınlama gibi iŐlemler bunlardan bazılarıdır (Yousuf, Qadr, & Srivastava, 2018).

MAA işlemi g¼n¼m¼zde ¼ok ¼eŐitli gıda maddelerine uygulanmaktadır. İlk olarak 1930'larda taze meyve ve sebzelerin raf ¼mr¼n¼n depolama ortamındaki O₂ ve CO₂ oranlarını modifiye ederek uzatılabileceği anlaŐılmıŐ ve bu teknik 1960'lerden itibaren restoran ve t¼keticilere y¼nelik daha k¼¼¼k ¼l¼ekli ¼r¼nlerde ambalaj i¼i atmosferin modifiye edilmesinde kullanılmaya baŐlanmıştı (Lencki, 2014). Bu y¼ntem mikrobiyal geliŐmeyi ¼nleme, kalite parametrelerini koruma ve metabolik faaliyetleri kontrol altına alma gibi ¼eŐitli ama¼larla hizmet eder. Katkı maddesi kullanımını azaltma gibi getirileri mevcuttur. Ayrıca MAA uygulaması bazı gıda iŐleme y¼ntemleri gibi besin ¼gesi kaybına yol a¼maz (Kirtil & H.Oztop, 2016).

MAA son zamanlarda ¼zellikle minimum işlem g¼rm¼Ő TMS'lerde metabolik faaliyetleri yavaŐlattıđı, hurdle etkisine katkı sağladığı i¼in tercih edilmektedir (L.M.Cunha & Fonseca, 2016). TMS ¼r¼nlerinin ambalajlanmasında genellikle atmosfer koŐulundan daha d¼Ő¼k seviyede O₂ ve daha y¼kse seviyede CO₂ tercih edilir. Bu durum hem ¼r¼n¼n solunum mekanizmasını hem de mikrobiyal geliŐmeyi yavaŐlatır. Sonuç olarak renk değerini, doku yumuŐaması, k¼t¼ koku oluşumu gibi bozulma belirtileri geciktirilerek raf ¼mr¼n¼n uzaması sağlanır (Lencki, 2014). Fakat metabolik olarak aktif olan, sıcaklığa, ışığa ve neme tepki veren taze meyve ve sebzelerin MAA tasarımında ¼eŐitli g¼¼¼klerle karŐılaŐılmaktadır. Bu nedenle TMS ¼r¼nlerini modifiye atmosferde ambajlamada kullanılacak en etkili y¼ntemin bulunması gıda end¼strisi a¼ısından kritik değere sahip bir konudur.

2.2 TMS'ler için Modifiye Atmosferde Ambalajlama Tasarımı

Taze meyve ve sebzeler hasattan sonra solunum yapmaya devam ederek oksijen tüketir ve karbondioksit üretirler. Bununla birlikte gıda ambalajlamada kullanılan malzemelerin de kendilerine özgü bir gaz geçirgenliği mevcuttur. MAA tasarımında ambalaj içerisinde denge modifiye atmosfer, ürünün solunum hızı, gazların difüzyon hızına eşit olduğunda elde edilir (Mangaraj, Goswami, & Mahajan, 2009). Ambalajlanacak ürünün miktarı ve depolama koşulundaki solunum hızından yola çıkılarak denklem (2.1) ve (2.2) sayesinde O_2 veya CO_2 metabolizmasına göre MAA tasarımı yapılır (Belay, Caleb, & Opara, 2019). Bu eşitliğe göre eğer ambalaj boyutu belli ise kullanılması gereken, uygun geçirgenliğe sahip ambalaj malzemesine veya kullanılacak ambalaj malzemesi belli ise, o ambalajın depolama koşulundaki gaz geçirgenliği esas alınarak ambalaj alanına karar verilir (Güneş & Kırkın, 2012). Eşitliklerde, ürün ağırlığı (W), solunum hızı (R), gaz kompozisyonu (Y), filmin bariyer özellikleri (P) ve kalınlığı (x) önemli parametrelerdir.

$$RO_{2eq} \times W = \frac{PO_2}{x} \times Af \times P_{atm} \times (YO_{2out} - YO_{2eq}) \quad (2.1)$$

$$RCO_{2eq} \times W = \frac{PCO_2}{x} \times Af \times P_{atm} \times (YCO_{2out} - YCO_{2eq}) \quad (2.2)$$

TMS'lerde modifiye atmosfer tasarımının soğuk depolama koşullarına göre yapılması her ne kadar taze meyve ve sebzelerin metabolizmasını yavaşlatsa da bazı dezavantajları vardır. Soğuk depo koşulunda düşük O_2 ve yüksek CO_2 'de MAA uygulanarak düşürülen TMS solunum hızı, soğuk zincirin kırılmasıyla hızlı bir biçimde artar. Mevcut ambalaj malzemelerinin gaz geçirgenliği artan solunum ile aynı oranda değişmediğinden ambalaj içerisindeki oksijen hızla tükenir. Oksijen yetersizliğinde hücrelerin anaerobik solunuma geçer, bu durum etilen üretimi artırır ve çürümeye hız kazandırır. Ayrıca ambalaj içerisinde kritik limitlerin üzerine çıkan CO_2 ürüne fizyolojik açıda zarar verir. Taze meyve ve sebzelerin solunum değerleri, solunum hızlarının sıcaklık artışına karşı duyarlılığı ve optimum MAA koşulları ürüne özgüdür. Çizelge 2.1'de farklı TMS'lere ait modifiye atmosfer koşulları ve sıcaklık duyarlılıkları belirtilmiştir.

Çizelge 2.1 : Farklı TMS’lerde optimum MA koşulları (Kahramanoğlu, 2019) (Oliveira, ve diğerleri, 2015).

Ürün adı	Sıcaklık	Optimum O ₂ (%)	Optimum CO ₂ (%)
Brokoli	0–5	2–3	6–7
Ispanak	0–5	0.8–3	8–10
Dilimlenmiş Pırasa	0–5	5	5
Avokado	5–13	2–5	3–10
Muz	oda koşulları	2–5	2–5
Dilimlenmiş Çilek	0–5	1-2	5–10
Bütün Çilek	0–5	5–10	10–15

Öte yandan içerisinde sıcaklık dalgalanmasına bağlı olarak ürünün terleme hızı artar ve ambalaj içerisinde gözle görülür bir yoğunlaşma meydana gelir. Nem de mikrobiyal faaliyetleri, dolayısıyla çürümeyi hızlandıran bir faktördür. Artan sıcaklıkla beraber ambalaj boşluğunda biriken CO₂ ve nemin dışarıya atılıp içeriye O₂ transferinin sağlanması minimum düzeyde işlem görmüş taze meyve ve sebzelerin raf ömrünü uzatmak açısından gereklidir. Bunu sağlamada ambalaj filminin gaz ve nem geçirgenliği ve bu geçirgenliğin sıcaklığa bağlı olarak değişimi kritik önem taşır. Ambalaj içerisindeki optimum denge modifiye atmosferinin korunması için ürünün solunum hızında sıcaklığa bağlı meydana gelen değişim ile ambalaj filminin gaz geçirgenliğinde meydana gelen değişim birbiri ile orantılı olmalıdır. Bu değerlendirmeyi yapmak için ürünün solunum Q₁₀ değeri ile ambalajın geçirgenlik Q₁₀ değeri karşılaştırılabilir (Tjoelker, Oleksyn, & Reich, 2001). Q₁₀ değerinin hesaplanması denlem (2.3)’te verilmiştir.

$$Q_{10} = \left(\frac{X_1}{X_2} \right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}} \quad (2.3)$$

T: Sıcaklık

X: Fim geçirgenliği (P_{O_2} veya P_{CO_2}) ya da ürün solunum hızı (RR_{O_2} veya RR_{CO_2})

2.3 Çilekte Modifiye Atmosfer Uygulamaları

Çilek klimakterik olmayan yani hasattan sonra olgunlaşmaya devam etmeyen ve solunum hızında düşme gözlenen meyvelerden biridir. Soğutma, çileğin bozulmasını geciktirmenin kullanılan en yaygın ve en iyi yoludur. Bu nedenle hasattan sonra ortam

ısının hızlı bir şekilde uzaklaştırılması, çileklerin metabolizmesini yavaşlatmak için kritiktir. Bu nedenle hasat edilen çileklerin 1 saat içinde 0°C'ye kadar ön soğutulması ve pazarlama kanalları boyunca 0 ile 5°C aralığında tutulması tavsiye edilir (Özkaya, Dündar, Scovazzo, & Volpe, 2009). Ayrıca modifiye atmosferde ambalajlanmış çilek için uygulanan depolama sıcaklığı da 0-5°C aralığındadır (Oliveira, Abadias, Usall, Torres, Teixid, & Vinas, 2015). Modifiye atmosfer tasarımı çileğin bu sıcaklıktaki solunum hızı esas alınarak yapılır.

Literatürde bütün ve taze çilek için mikrobiyal gelişme riskini azaltmak ve metabolizmayı yavaşlatmak amacıyla soğuk depolama koşulunda düşük O₂ ve yüksek CO₂ modifiye atmosfer uygulaması tavsiye edilmiştir (Xiao, Zhang, Luo, Peng, Salokhe, & Jie, 2004). Bir başka çalışmada, çilekte yüksek CO₂ uygulaması, soğukta depolama ile birlikte olumlu etki gösterirken, CO₂ konsantrasyonu %25 in üzerine çıktığında kötü koku oluşumu gibi olumsuz etkilere yol açtığı ortaya koyulmuştur (Li, et al., 2018). Ayrıca yüksek CO₂ atmosferinde çileğin renk ve pH değişiminin arttığı tespit edilmiştir (Blanch, Alvarez, Sanchez-Ballesta, Escribano, & Merodio, 2017). Bu nedenle çilek üzerinde yapılan MAA çalışmalarda maksimum CO₂ konsantrasyonu genellikle %25 olarak alınmıştır. (Matar, Gaucel, Gontard, Guilbert, & Guillard, 2018) Mahajan, Luca ve Edelenbos tarafından yapılan çilek solunum modelleme çalışmalarında CO₂ üretiminin O₂ tüketimine oranını ifade eden RQ değerinin yüksek O₂ konsantrasyonlarında (%20,9-%11) 1'e eşit olduğu, O₂ konsantrasyonu azaldıkça (%11-%1) RQ değerinin 1,5 e kadar yükseldiği ve O₂ değeri %1'in altına indiği durumda ise çok hızlı bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni yetersiz O₂ miktarından dolayı hücrelerin oksijensiz solunuma geçmesidir. Doayısıyla çilek için minimum O₂ limiti %1'dir. O₂ kompozisyonu %1'in altına indiğinde paket içerisindeki CO₂ konsantrasyonu hızlı bir biçimde artar, hücreler anaerobik duruma geçer ve hızla çürüme gerçekleşir.

Öte yandan çileğin solunum hızının 10°C'lik sıcaklık değişimine karşı gösterdiği tepki Q₁₀ değeri ile ifade edilir. Çileğin Q₁₀ değerinin atmosfer koşulunda 0-10°C aralığında 3,01 olduğu ortaya koyulmuştur (Exama, Arul, Lencki, Lee, & Toupin, 1993). Piyasadaki mevcut ambalaj malzemelerine bakıldığında geçirgenlik Q₁₀ değerlerinin çileğin Q₁₀ değerine kıyasla düşük olduğunu görürüz. Bu modifiye atmosferde ambalajlanmış çileğin taşınması, depolanması, ve satışı aşamalarında problemlere yol

açtığından bariyer özellikleri ve Q_{10} değeri çileğin solunumu ile daha uyumlu ambalaj malzemelerinin geliştirilmesine ihtiyaç vardır.

2.4 Ambalaj Malzemeleri

Bilimsel ve endüstriyel gelişmelerin etkisiyle MAA'da yeni yöntemler hızla ortaya çıkmaktadır. Modifiye atmosfer oluşturulurken, ürünün ihtiyaçlarına uygun olarak değişen özelliklerde ambalaj malzemeleri kullanılmış ve zaman zaman malzemenin istenilen özellikleri iyileştirilmiştir. Örneğin oksidasyonun bozulma açısından önemli bir problem oluşturduğu gıdalarda kullanılan vakum ambalajlarda veya yüksek azot içeren ambalajlarda O_2 bariyer özelliği yüksek filmler tercih edilir (Tajeddin, Ahmadi, Sohrab, & Chenarbon, 2018).

Taze meyve ve sebze ürünlerinde uygulanan yeni yöntemler özellikle film geçirgenliğini modifiye etmeye yöneliktir. Genellikle ambalaj içerisinde anaerobik ortam oluşmasını önlemek için filmin gaz geçirgenliği artırılır. Bu sayede TMS'lerin yavaşça nefes almasına izin vermek lezzet ve dokunun korunmasına yardımcı olur ve ürünlerin mümkün olduğunca parlak ve canlı tutar. MAA tasarımında gaz gengesini ağılamaya ve gıdanın yapısında doğal olarak bulunan yararlı bileşenlerin maksimum düzeyde korunmasına yönelik göze çarpan başlıca çözümler; mikroperforasyon ve BreathWay™ film teknolojisidir.

Mikroperforasyon teknolojisi özellikle taze ürünlerde gaz geçişini arttırmayı amaçlar. Bu yöntemde, ticari filmler lazer yardımı ile perfore edilerek nefes alabilen filmler elde edilir. Filmde açılan mikro gözeneklerin yarıçapının, ambalajlanan ürünün solunumuna uygun olması ve gereken gaz dengesinin sağlanması hedeflenir. Ancak elde edilen filmlerde O_2 ve CO_2 geçiş hızlarının birbirine eşit olması bu filmlerin pek çok TMS ürününde uygulanması konusunda dezavantaj yaratır (Winotapun, et al., 2014).

Öte yandan BreatheWay™, TMS ürünlerine yönelik geliştirilmiş modifiye atmosfer koşulunda CO_2 'nin ambalaja O_2 'den neredeyse dört kat daha hızlı nüfuz etmesini sağlayan, tasarlanmış bir geçirgenlik oranına sahip ticari çözümlerden biridir. Landec firması tarafından geliştirilen patentli bir polimer kullanarak geliştirilmiştir (Url-2). Doğru miktarda O_2 ve CO_2 geçişi sağlayan bu membran tazeliğin ve dokunun korunmasına yardımcı olur. Curation Foods'un Eat Smart taze sebze ayağı tarafından

ABD’de piyasaya sürülmüş olan bu teknoloji, hem iç pazarda hem de ihracat pazarlarına buzsuz brokoli transferini sağlayan ilk teknoloji olması bakımından önemlidir (Url-3).

TMS’lerin ambalajlanması ile ilgili, yukarıda belirtilen uygulamalarla hem performans hem de maliyet açısından yarışabilecek alternatiflere ihtiyaç duyulmaktadır. Son zamanlarda MAA tasarımı yapılırken kullanılan ambalaj filminin bariyer özelliklerinin sıcaklığa duyarlı olaması ile ilgili çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Bu tür çalışmalar için şekil hafıza özelliği gösteren malzemeler önemli bir potansiyele sahiptir. Sıcaklık değişimi ile uyarılan bazı şekil hafızalı kompozit malzemeler ve kristal erime sıcaklıkları (geçiş sıcaklıkları) Çizelge 2.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2 : Şekil hafızalı kompozit malzemeler (Zhao, Liu, Zhang, Leng, & Liu, 2019).

Malzeme	Geçiş sıcaklığı
Polyurethane/poly(methacrylic acid)	50-80°C
Epoxy based on shape memory polymer	60°C
Epoxy resin/PCL fibers	60-80°C
Polymer (methylmethacrylate)/polyethylene glycol	35-110°C
Chemically cross-linked poly(3-caprolactone) composite	40°C

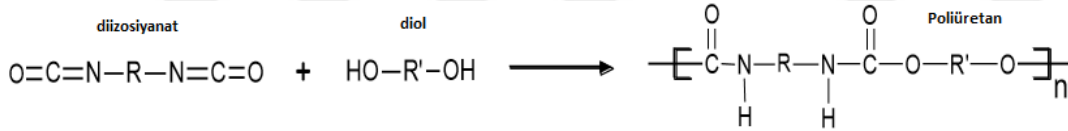
2.5 Şekil Hafızalı Poliüretan

İlk olarak 1940'larda keşfedilen Poliüretanlar (PU'lar) termoplastik özellik gösterirler. Termoplastik malzeme tekrar tekrar ısıtılarak yeniden şekil verilebilen, ısıtıldığında yumuşayan - gözenekleri genişleyen, soğutulduğunda tekrar sertleşen - gözenekleri daralan, geçirgenliği sıcaklık arttıkça artıp azalınca eski haline geri dönebilen malzemelerdir. Termoplastik poli üretanlar (TPU'lar) değişken sert ve yumuşak segmentlerin lineer özellikte blok kopolimerleridir. Segmentler arasındaki termodinamik uyumsuzluk faz ayrılmasıyla sonuçlanır ve bu da nano düzeyde TPU'lara belirgin şekil hatırlama özelliklerini verir (Martin, Osman, Andriani, & Edwards, 2012).

TPU'lar çok yönlü uygulamalarından dolayı giderek artan bir şekilde ilgi görmüştür. Son yıllarda biyolojik olarak ayrışabilen, çevreye duyarlı TPU'lar da gündeme gelmeye başlamıştır. Ekonomik yönü ve yenilenebilir bir kaynak olması nedeniyle

poliüretan formülasyonu için hidroksil kaynağı olarak trigliserit yağların kullanımına artan bir ilgi vardır. Hint yağı gibi hidroksil içeren bu yağlar yağ bazlı poliüretanları elde etmek için kullanılır. Bu tür polimerlerden özellikle yaraların ötülmesi biyomedikal uygulamalarda yararlanılmaktadır (Raychura, Jauhari, Prajapati, & Dholakiya, 2018) Hint yağı bazlı bu malzemenin özelliği suda çözünmeye karşı dayanıklı olması, esnek olması ve oksijen - karbon dioksit akışına izin vermesidir (Güner, Yağcı, & Erciyes, 2006).

Poliüretanlar genellikle polieter veya polyester içerikli yumuşak kısımdan ve çok çeşitli izosiyanat bazlı sert kısımdan oluşur (Wu, Tan, Cao, Han, Zhang, & Donga, 2018). Sentezde kullanılan polioller kaynakları, oda koşullarında genellikle düşük camsı geçiş sıcaklıklarına sahiptir ve kauçuk segmentte yer alır. Kullanılan poliollerin uzunluğu ve türü, ortaya çıkan ürünün fiziksel özelliklerde önemli bir rol oynar. Kısa polioller kullanılarak sert poliüretanlar, uzun polioller aracılığıyla ise düşük modüllü, esnek poliüretan elastomerler elde edilebilir. (Touchet & Cosgriff-Hernandez, 2016). Poliüretanların özellikleri, yapılarında bulunan yumuşak ve sert segmentlerin dağılımlarına göre çeşitlilik gösterir. Şekil 2.1’de PU sentezinin basit şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.1 : PU sentez denklemi (diizosiyanatlar + dioller → PU).

Bu çalışmada termoplastik malzemelerden poliüretanın tercih edilmesinin sebebi özellikle gıda ile uyumlu bir malzeme olması, oda koşullarına yakın geçiş sıcaklığına sahip olması nedeniyle sıcaklığa daha duyarlı geçirgenlik artışı göstermesi ve iyi mekanik özellikleridir.

3. MATERYAL METOT

3.1 Materyal

Poliol kaynağı olarak 1500, 1000 ve 400 g/mol molekül ağırlıklarına sahip Polietilen Glikol (PEG) ve çapraz bağlayıcı özelliğine de sahip olan Hint Yağı (HY) kullanıldı. 1,4 Bütandiol (BDO) zincir uzatıcı olarak, Hegzametilen diizosiyanat (HDI) ise izosiyanat kaynağı olarak tepkimeye katıldı. Sentez esnasında herhangi bir çözücü veya katalizör kullanılmadı. Kullanılan monomerlerin bazı temel özellikleri Çizelge 3.1’de belirtilmiştir. Ayrıca ürün uygulamasında kullanılan taze çilekler aynı günde ve aynı manavdan taze olarak temin edilmiştir.

Çizelge 3.1 : Monomerlerin bazı temel özellikleri.

Monomer	Molekül ağırlığı g/mol	Erime noktası °C	Yoğunluğu g/ml	Markası ve Menşei
PEG	1500	45-50	1,21 (25 °C)	Sigma Aldrich, Almanya
PEG	1000	39	1,09 (60 °C)	Aldrich, ABD
PEG	400	4-8	1,13 (25 °C)	Sigma Aldrich,
HY	-	-	0,95 (20 °C)	Sigma Aldrich, Hindistan
BDO	90,12	16	1,02 (25 °C)	Sigma Aldrich, Almanya
HDI	168,19	-67	1,05 (20 °C)	Acros Organics, ABD

3.2 Poliüretan Sentezi

Sentez yöntemi olarak tek adımlı kütle polimerizasyonu seçildi. Bu yöntemle öncelikle poliöl kaynaklarını içeren reaksiyon karışımı hazırlandı, ardından reaksiyon karışımındaki hidroksillerin tamamı ile tepkime verecek miktarda izosiyanat eklenerek reaksiyon gerçekleştirildi. Herhangi bir çözücü veya katalizör kullanılmadı (Kunter, 2018).

Tek adımlı kütle polimerizasyonu ile PU sentezleme aşamaları 2014 yılında yayınlanan Bonfil ve diğerlerine ait çalışmadan uyarlanmıştır (Bonfil, Sirkecioğlu, Bingöl-Özakpınar, Uras, & Güner, 2014). Öncelikle farklı formülasyonlar oluşturmak

için öncelikle kullanılacak reaktiflerin oranları Çizelge 3.2'deki gibi belirlendi. Kullanılan hintyağının (HY) miktarı, ağırlıkça PEG+HY oranına göre; kullanılan BDO miktarı ise diğer bileşenlerden gelen OH⁻ oranlarına göre belirlendi.

Çizelge 3.2 : Sentezlenen farklı formülasyonda PU'lar.

PU	PEG Ma	HY % ağırlıkça (HY/HY+PEG)	BDO % OH ⁻ (BDO/(BDO+CO+PEG))
1500-70-40	1500	70	40
1500-70-50	1500	70	50
1500-50-40	1500	50	40
1500-30-40	1500	30	40
1000-50-40	1000	50	40
1000-30-40	1000	30	40
400-50-40	400	50	40
400-30-40	400	30	40

Herhangi bir çözücü veya katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen PU sentezinin aşamalar aşağıda bilertildiği gibidir;

1. Bir gün önceden HY 80°C'de, BDO ise 50°C'de vakum altında bekletildi.
2. PEG 90-95°C döner buharlaştırıcıda 6 saat karıştırıldı.
3. HY eklenip 45 dakika daha, ve sonra BDO eklenip 45 dakika daha karıştırıldı.
4. Karışım çeker ocakta hazırlanmış üç boyunlu reaksiyon balonu düzeneğine aktarıldı.
5. Azot atmosferinde 50°C' de karıştırılırken üzerine karışımdaki hidroksil grubuna eşdeğer miktarda HDI eklendi. PEG ve BDO ikişer mol OH⁻ içerirken, HY'nin OH- değeri $2,87 \times 10^{-3}$ moldür.
6. Bir- iki dakika beklendikten sonra karışım petrilere boşaltıldı.
7. Petriler 80°C vakumlu etüvde 24 saat bekletildi.
8. Etüvden çıkan petrilere saf su eklendi ve sentezlenen polimerler saf su ile şişirilerek petrilere çıkartıldı.
9. Elde edilen PU'lar 80°C vakumlu etüvde kurutuldu.



Şekil 3.1 : Tek adımlı PU sentezi için üç ağızlı reaksiyon balonu düzeneği.

Şekil 3.1’de tek adımlı kütle polimerizasyonu için kullanılan sentez düzeneği gösterildi. Ayrıca sentezde kullanılan bileşenlerin sert segment yüzdesi ağırlık bakımından (W) denklem (3.1) ile hesaplandı.

$$\text{Sert segment içeriği (\%)} = \frac{\text{WHDI} + \text{WBDO} + \text{WHY}}{\text{WHDI} + \text{WBDO} + \text{WHY} + \text{WPEG}} \times 100 \quad (3.1)$$

3.3 Sıcak Press Yöntemi ile PU Film Oluşturma

Çalışmada sentezlenen 8 farklı formülasyona sahip PU malzemelerin film haline getirilmesi hem ambalaj uygulaması açısından hem de gibi karakter özelliklerinin belirlenmesi amacıyla film haline getirdi. Film elde etme işlemi öncesinde petrilere çıkarılarak kurutulan ham malzeme öncelikle doğrandı ve IKA marka öğütücü yardımıyla sıvı azot ile dondurularak öğütüldü. Öğütülerek toz haline getirilen malzeme tekrar vakum etüvde 60°C’de 5 saat kurutuldu ve nem almasının önüne geçmek amacıyla cam kavanozlarda depolandı.

Presleme işlemi sıcak pres cihazında (MSE, LP_M4SH10 model, Gebze, Türkiye) teflon plakalar arasına istene film boyutuna göre 10-15 gr malzeme tartılarak 5-8 dakika pressleme süresinde gerçekleştirildi.

3.4 PU Karakterizasyonu

Sentezlenen PU'ların karakterizasyonu için bu çalışmada FTIR, DSC, Şekil Hafıza, SEM ve Temas Açısı analizleri uygulandı. Öte yandan örneklerin gaz ve nem geçirgenliği, çaprazbağ, yoğunluk ölçümleri Merve Kaya'ya ait 2019 tarihli tez çalışmasında yer almaktadır. Bu nedenle gerekli durumlarda bahsi geçen çalışmaya atıf yapılacaktır (Kaya, 2019).

3.4.1 FT-IR

PU sentezini izlemek ve tepkimenin gerçekleşip gerçekleşmediğini tespit etmek amacıyla FT-IR spektroskopisi (Perkin-Elmer, Spektrum 100, Massachusetts, ABD) kullanıldı. Bu amaçla öncelikle sentez aşamasında tüm kimyasallar reaksiyon balonuna alındığı anda pipet yardımıyla alınan 1-2 damla kadar örnek analiz edildi. Bu analiz sonucu elde edilen sonuç tepkime tamamlanmadan önceki durumu temsil etti. Ardından reaksiyon tamamlandıktan sonra sentezlenen polimerden 1 mm'lik kesilen örnekler analiz edildi ve elde edilen grafik başlangıç grafiği ile karşılaştırıldı.

3.4.2 DSC

Bu projede Perkin Elmer Diamond marka DSC (Massachusetts, ABD) cihazı kullanılarak, sentezlenen PU örneklerinde üçer paralel şeklinde azot atmosferi altında ölçümler yapıldı. Metod olarak örnekler öncelikle -70 °C'den 250 °C'ye 20 °C/dk'da ısıtıldı bu sayede termal hafızaları sıfırlanması sağlandı. Ardından örnekler tekrar -70 °C'ye 20 °C/dk hızla soğutularak aynı şekilde şartlandırıldı. Analiz sonucunda ikinci ısıtmada elde edilen grafikten T_m ve T_g değerleri tespit edildi. T_m piki tespit edilemeyen örnekler için sıcaklık değişim hızı 10 °C/dk ve 40 °C/dk olacak şekilde analiz tekrarlandı.

DSC analizinde endotermik reaksiyonda pik alanının belirlenmesi ile Entalpi değeri (ΔH) ortaya koyuldu. %100 kristalin PEG için ΔH_m= 197 J/g. Denklem (3.2) yardımıyla PU örneklerinin kristalinite (X_c) miktarı hesaplandı. Polimerlerin kristalinite miktarları aşağıdaki formül ile hesaplanır;

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H}{\Delta H_m} \times 100 \quad (3.2)$$

3.4.3 Şekil hafıza özellikleri

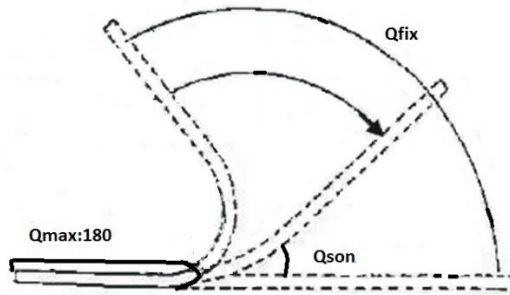
Şekil hafıza özellikleri belirlenirken sıcak presleme işlemi sonucu elde edilen PU filmler kullanıldı.

1. Kalınlıkları 0,2 ile 0,4 mm aralığında olan filmlerden her bir formülasyon için 1,5 cm × 5 cm boyutlarında üç paralel 2 tekrar olacak şekilde 6'şar adet şerit kesildi.
2. Hazırlanan şeritler öncelikle düz bir şekilde 35 °C'deki etüvde 5 dakika ısıtıldı.
3. Ardından şeritler ortadan ikiye katlanıp üzerilerine 1,5'er kg ağırlık koyularak soğutuculu etüvde 5 °C'de 5 dakika daha bekletildi. Bekleme süresi sonunda ağırlıklar kaldırılarak katlanmış haldeki örneklerin Şekil 3.2'de gösterilen ilk geri açılma miktarı yani Q_{fix} tespit edildi.
4. Örnekler Q_{fix} açısı ölçülür ölçülmez açıları değişmeden tekrar 35 °C etüve serbest bir şekilde yerleştirilerek 5 dk bekletildi.
5. 5 dakika yeniden ısınmayla birlikte polimerin ilk haline dönme davranışını belirlemek amacıyla yine şekil 3.2'de gösterilen Q_{son} açısı ölçüldü.

Şekil kararlılığı (R_f) ve şekil hatırlama (R_r) değerleri (3.3) ve (3.4)'da verildiği gibi hesaplandı. Formül (3.3) de bulunan Q_{max} açısı şekil 3.2 üzerinde de belirtildiği gibi 180° olarak alındı.

$$R_f = \frac{Q_{fix}}{Q_{max}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$R_r = \frac{Q_{fix} - Q_{son}}{Q_{fix}} \times 100 \quad (3.4)$$



Şekil 3.2 : Şekil hafıza testinde ölçülen açılar (Kunter, 2018)'den uyarlanmıştır.

3.4.4 SEM analizi

Sentezlenen poliüretan filmlerin kesit ve yüzeylerinin topografik karakterizasyonu için Tescan marka (Brno Kohoutovice, Çek Cumhuriyeti) taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. Görüntü alınacak bölgede iletkenliği arttırmak amacıyla filmler öncelikle ince bir altın tabakası ile kaplama cihazı (Quorum SC7620) yardımıyla kaplandı. Yüzey görüntüleri 30 kV 'da 1000 kez büyütülerek, kesit görüntüleri ise 20 kV 'da 600 kez büyütülerek elde edildi.

3.4.5 Temas açısı ölçümü

Malzemelerin hidrofilik-hidrofobik özelliklerini belirlemek için yapılan analizlerde Theta marka temas açısı ölçüm cihazı kullanıldı. Ölçüm sırasında su damlasının hacmi 5 µl olacak şekilde ayarlandı ve ölçümler oda sıcaklığında saniyede 10 fotoğraf çekilerek gerçekleştirildi. Ölçümlerde her bir formülasyondan 2'şer paralel olmak üzere sıcak preste film haline getirilmiş numuneler kullanıldı.

3.5 Çilek için MAA Uygulaması

Çalışmanın bu aşamasında sentezlenen şekil hafızalı PU filmlerinden Q₁₀ değerleri ve geçirgenlik değerleri farklı olan 1000-30-40 ve 1500-50-40 formülasyonları seçildi ve solunum hızı belirlenen çilek örneklerine göre MAA tasarımı yapıldı. Kontrol olarak ticari LDPE kullanıldı. Ambalajlama sırasında tepe boşluğu optimum gaz koşuluna ayarlandı. Çeşitli sıcaklık simülasyonlarında aktif olarak değişerek dengeye gelen ambalaj içi gaz kompozisyonu ölçüldü ve PU filmlerin performansları ticari LDPE ile karşılaştırıldı. Ardından çileklerin kalite parametrelerindeki değişimler analiz edildi.

3.5.1 Çilekte solunum hızı ölçümü

Çileklerin solunum hızı ölçümlerinde Şekil 3.3'te gösterilen kavanoz düzeneği kullanıldı. Bu düzeneğe kavanoz kapağına açılan deiklerden ilki gaz girişi, ikincisi gaz akışı ve sonuncusu gaz ölçümünün alınması içindir.



Şekil 3.3 : TMS için geliştirilen solunum hızı ölçme sistemi.

Kavanozlara 3 adet, yaklaşık 45'er gram olacak şekilde tartılan çilekler 1'er saat termal dengeye gelmeleri için 4°C' ve 20 °C'de bekletildi. Solunum ölçümü için Çizelge 3.4'te verilen çilek için optimum gaz koşulu ve atmosfer koşulu olmak üzere 2 farklı gaz kompozisyonunda 3 paralel olacak şekilde gerçekleştirildi.

Çizelge 3.3 : Çileklere solunum ölçümü için 4°C ve 20°C'de uygulanan gaz kompozisyonları.

	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	N ₂ (%)
1. koşul	3	5	92
2. koşul	21	0	79

Gaz kompozisyonları gaz mikseri (PBI Dansensor Map Mix 9000, Dansensor A/S, Ringsted, Danimarka) yardımıyla ayarlandı. İçerisine istenen oranda gaz basılan kavanozlar 2 saat boyunca ve 4°C depolama koşulunda ve 1 saat boyunca 20°C depolama koşulunda bekletildi. Ardından kavanozardaki gaz değişimi gaz ölçer (PBI Dansensor CheckMate 9900, Dansensor A/S, Ringsted, Danimarka) yardımıyla ölçüldü. Kavanozların boşluk hacmi ve gaz değişiminden yola çıkılarak denklem (3.5) ile çileğin RR_{O₂} ve RR_{CO₂} değerleri hesaplandı. Ayrıca denklem (3.6) ve denklem (3.7) yardımıyla sırasıyla ürün ve boşluk hacimleri belilendi.

$$RR = \frac{C \times V_{boşluk} (ml)}{time(h) \times m_{ürün} (kg)} \quad (3.5)$$

$$V_{ürün} = \frac{d_{ürün} (g/ml)}{m_{ürün} (g)} \quad (3.6)$$

$$V_{boşluk}(\text{ml}) = V_{kavanoz} - V_{ürün} \quad (3.7)$$

RR: Ürünün solunum hızı ($\text{ml.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$)

C: CO_2 ya da O_2 konsantrasyonunda t sürede gerçekleşen değişim

3.5.2 MAA dizaynı

MAA dizaynı ürünün O_2 tüketim hızına v eağırlığına göre denklem (3.8)'den ya da ürünün CO_2 üretim hızına göre denklem (3.9)'dan yola çıkılarak yapılabilir. Bu çalışmada RRO_2 değeri solunum hızı ölçümüne göre belirlenen çileklerin ambalajlanması için gereken ŞHPU ve LDPE ambalaj malzemesi alanı hesaplandı.

$$\text{RO}_{2eq} \times W = \frac{\text{PO}_2}{x} \times A_f \times P_{atm} \times (Y\text{O}_{2out} - Y\text{O}_{2eq}) \quad (3.8)$$

$$\text{RCO}_{2eq} \times W = \frac{\text{PCO}_2}{x} \times A_f \times P_{atm} \times (Y\text{CO}_{2out} - Y\text{CO}_{2eq}) \quad (3.9)$$

RO_2 veya RCO_2 : %3 O_2 , %5 CO_2 koşulunda O_2 veya CO_2 solunumu ($\text{ml.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$)

PO_2/x veya PCO_2/x : Ambalajın O_2 veya CO_2 gaz geçirgenliği ($\text{ml(STP)/cm}^2.\text{h.atm}$)

A_f : ambalaj filminin yüzey alanı (cm^2)

W : ambalajlanan ürün ağırlığı, kg (kg)

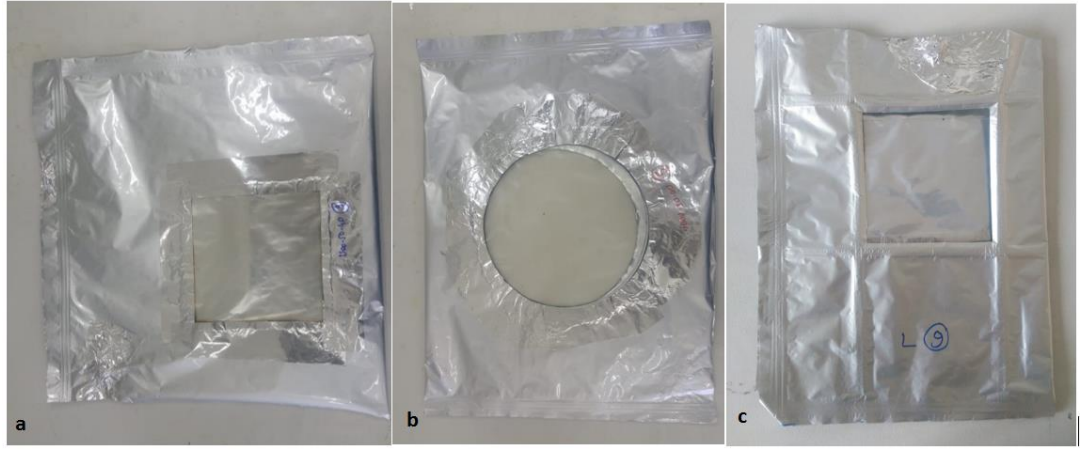
P_{atm} : Atmosferik basınç (1 atm)

$Y\text{O}_{2out}$ veya $Y\text{CO}_{2out}$: Havadaki O_2 veya CO_2 konsantrasyonu

$Y\text{O}_{2eq}$ veya $Y\text{CO}_{2eq}$: Ambalaj içinde dengedeki O_2 veya CO_2 konsantrasyonu

3.5.3 Ambalajların hazırlanması

Ambalajlama için geçirgenlik değeri sıfır olarak kabul edilen PET/LDPE/AL malzeme üzerinde MAA tasarım denklemi (denklem (3.8)) ile hesaplan alana uygun olarak pencereler açıldı. Bu alanlara uygun boyutlarda preslenen 1500-50-40 ve 1000-30-40 PU filmler ve kontrol olarak kullanılan LDPE filmler epoksi reçine ve alüminyum bantlar yardımıyla Şekil 3.11'deki gibi sabitlendi. PU 1000-30-40 formülasyonunda hedeflenen alanı tutturabilmek için ambalajın iki yüzüne de pencere açıldı.



Şekil 3.4 : Hazırlanan a:PU 1500-50-40, b:PU 1000-30-40 ve c:LDPE ambalajları.

3.5.4 Çilek örneklerinin hazırlanması

Solunum hızı ölçümü ve MAA uygulamalarından 1 gün önce taze olarak temin edilen çilekler homojen büyüklük ve renge sahip olacak şekilde ayrıldı. Çilekler işlemiden önce 4°C buzdolabında depolandı ve 1,5 L musluk suyuna 1 klor tableti atılarak hazırlanan klorlu suda 5 dakika bekletildi. Teste başlamadan önce yıkanan çileklerin yeterince kurumuş ve istenen sıcaklıkta dengeye gelmiş olmasına dikkat edildi. Ayrıca örneklerin üzerinde gözle görülür bir deformasyon bulunmamasına özen gösterildi.

3.5.5 Çileklerin uygun MA koşulunda ambalajlanması ve depolanması

MA denge atmosfer koşulu olarak, çilekte optimum depolama koşulu olan %3 O₂ ve %5 CO₂ değeri hedeflendi ve gaz mikseri yarımıyla ayarlanan başlangıç koşulu %4 O₂ ve % 6.5 CO₂ olarak ölçüldü. Bununla birlikte Çizelge 3.5'te belirtilen 3 farklı depolama koşulu hazırlanan PU 1500-50-40, PU 1000-30-40 ve kontrol LDPE ambalajlarına uygulandı.

Çizelge 3.4 : MAA uygulanmış çilek için belirlenen depolama koşulları.

	Koşullar
Soğuk depolama	7 gün boyunca 4°C'de
Simülasyon 1	3 gün 4°C'de + 1 gün 20°C'de + 3 gün 4°C'de
Simülasyon 2	3 gün 4°C'de + 2 gün 20°C'de + 3 gün 4°C'de

3.5.6 Tepe boşluğu analizi

Çilekler belirlenen başlangıç MA koşuluna göre ambalajlandıktan sonra, depolama süresi boyunca CO₂ ve O₂ oranlarında meydana gelen değişim gaz ölçer (PBI Dansensor CheckMate 9900, Dansensor A/S, Ringsted, Danimarka) yardımıyla Çizelge 3.6’da belirtilen günlerde periyodik olarak ölçüldü.

Çizelge 3.5 : Depolama koşuluna göre tepe boşluğu ölçümü yapılan günler.

	Ölçüm alınan günler
Soğuk depolama	0., 3. ve 7. gün
Simülasyon 1	0., 3., 4. ve 7. gün
Simülasyon 2	0., 3., 5. ve 7. gün

3.5.7 Ağırlık değişimi

Ambalajlanan tüm çileklerin başlangıç ağırlıkları ve MA depolama süresinin sonundaki ağırlıkları hassas terazi ile tartıldı. Depolama süresince gerçekleşen ağırlık kaybı yüzdesi denklem (3.10) ile hesaplandı.

$$\text{Ağırlık kaybı \%} = \frac{m_{ilk} - m_{son}}{m_{ilk}} \times 100 \quad (3.10)$$

3.5.8 Tekstür analizi

Çilekte tekstür ölçümünde TA500 (Texture Analyzer Model TA Plus, Lloyd Instruments Ltd., Hampshire, İngiltere) cihazı ve NexygenTM (NexyGen Plus, Lloyd Instruments Ltd., Hampshire, İngiltere) yazılımı kullanıldı. Ölçümde 50N’luk yük hücresi ve 5 mm çapında metal silindirik prob kullanıldı. Test hızı 0,5 mm.s⁻¹, tetikleme kuvveti 5 gf ve probun çileği delme miktarı 5 mm olarak ayarlandı. Yapılan test sonucu çileği delme işlemi için gereken maksimum kuvvet, yani çileğin sertliği Newton cinsinden kaydedildi. Başlangıç tekstür değerlerinin tespiti için 10 adet çilek dikey olarak ikiye kesildi ve her iki yarıdan ölçüm alınarak ortalama değer hesaplandı. MAA sonrası tekstür değerlerinin tespiti için her bir paketten çıkan ikişer çilek dikey olarak ikiye kesildi ve her bir çileğin tekstür ölçümlerinin aritmetik ortalaması alındı.

3.5.9 Renk ölçümü

Çileklerin MAA öncesi ve MAA sonrası renk ölçümleri, renk ölçer (Minolta Chroma Meter 400, Ramsey, New Jersey, ABD) kullanılarak ölçüldü. Başlangıç L*, a* ve b*

değerleri 10 adet çilekten alınan ölçümün ortalaması alınarak, MAA sonrası L^* , a^* ve b^* değerleri ise her bir paketten çıkan ikişer çileğin ayrı ayrı renk ölçümlerinin ortalaması alınarak tespit edildi. Cihazın kalibrasyonunda standart beyaz renk ($Y=$, $x=+$ ve $z=+$) kullanıldı. Ayrıca, L^* , a^* ve b^* sayısal değerleri, aşağıdaki denklemler (3.11) ve (3.12) kullanılarak chroma değeri (C^*) ve toplam renk değişimi (ΔE) elde edilmiştir. Ek olarak, renk açısı (hue açısı) pozitif $+a^*$, $+b^*$ değerleri için denklem (3.13) ile hesaplandı (MacDougall, 2010).

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (3.11)$$

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (3.12)$$

$$h^\circ = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (3.13)$$

3.5.10 Brix ölçümü

Suda çözünür kuru madde (Brix %) tayini için öncelikle 10 adet çileğin suyu dijital el refraktometresi (Loyka ATC 0-32 portatif refraktometre, İstanbul, Türkiye) üzerine damlatılarak ortalama başlangıç değerleri yüzdelik cinsinden tespit edildi. Artından MAA sonrası her paketten çıkan ikişer çileğin aynı yöntemle ayrı ayrı brix değerleri ölçüldü ve iki paralelin aritmetik ortalaması hesaplandı.

3.5.11 pH ölçümü

Çilekte pH ölçümünde mikroişlemci bazlı bir pH metre (TESTO 205, Mettler Toledo, İstanbul, Türkiye) kullanıldı. Başlangıç pH'ın belirlemek için 10 adet çilek ve MAA sonrası pH'ı belirlemek için her bir paketten çıkan ikişer çilek dikey olarak ikiye kesildi ve pH metrenin probu oda koşullarında her bir çileğin orta noktalarına daldırılarak ölçüm gerçekleştirildi.

3.5.12 Titre edilebilir asitlik ölçümü

Titre edilebilir asitlik ölçümü, çilek örneklerine depolamadan önce 5 paralel şekilde ve depolamadan sonra her bir ambalajan 2'şer paralel olacak şekilde uygulandı. Test için öncelikle 5'er gr çilek tartılarak distile su ile 0,05'e seyreltilerek homojenize edildi. Ardından homojenize edilen örneklerin tortusu santrifüj yardımıyla ayrılarak berrak çözelti elde edildi. Bu çözelti içerisine 3 damla fenol fitaleyn damlatılarak 0,1

N'lik NaOH ile titre edildi. Harcanan NaOH miktarı ve kullanılan çileğin ağırlığından yola çıkılarak denklem (3.16) yardımıyla örneklerin titre edilebilir asitlik değerleri % sitrik asit cinsinden tespit edildi.

$$\% \text{ TA} = \frac{V_{NaOH} \times N_{NaOH} \times mf}{m_{ürün}} \times 100 \quad (3.16)$$

V_{NaOH} : Titrasyonda harcanan NaOH (ml)

N_{NaOH} : NaOH'on normalitesi (0,1 N)

mf : Sitrik asit için miliequivalent faktörü (0.064)

$m_{ürün}$: Başlangıçta tartılan ürün miktarı (g)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

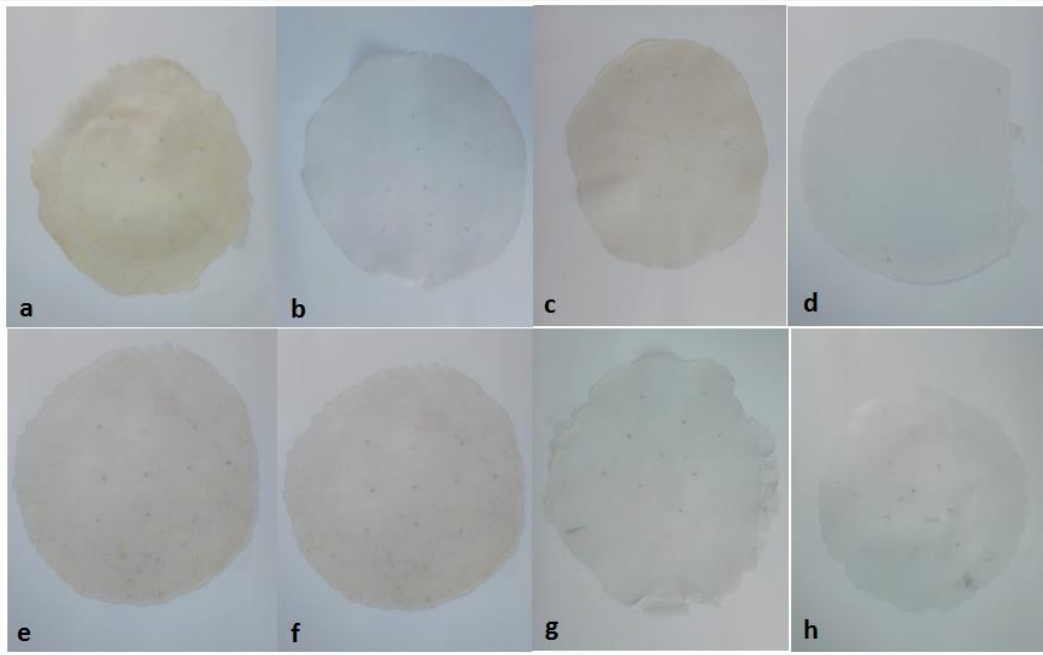
4.1 Sıcak Press Yöntemi ile PU Film Oluşturma

Sentezlenen PU filmler formülasyon bazında değişen erime davranışlarının değiştiğinden sıcak preste film elde etmek için her bir formülasyona farklı sıcaklık ve basınçlar uygulandı. Malzemelerin formülasyonuna göre değişen erime davranışı dikkate alınarak optimum presleme koşulları Çizelge 4.1’deki gibi tespit edildi.

Çizelge 4.1 : Sentezlenen PU malzemelere uygulanan sıcak presleme koşulları.

Formülasyon	Sıcaklık °C	Basınç (Ton)	Süre (dk)
1500-70-40	195	2	8
1500-70-50	195	2,2	8
1500-50-40	180	1,8	8
1500-30-40	110	1,4	8
1000-50-40	190	1,8	8
1000-30-40	170	1,8	5
400-50-40	170	1,5	5
400-30-40	120	1	5

Genel olarak yüksek sıcaklıkta eriyen formülasyonların renklerinin daha sarı olduğu gözlemlendi. Elde edilen homojen yapıdaki filmler Şekil 4.1’de gösterildi. Yapılan istatistik sonucunda malzemenin sert segment içeriği ile sıcak preste film elde etmek için uygulanması gereken sıcaklık arasında %72 oranında anlamlı bir pozitif korelasyon olduğu belirlendi ($p<0,05$).

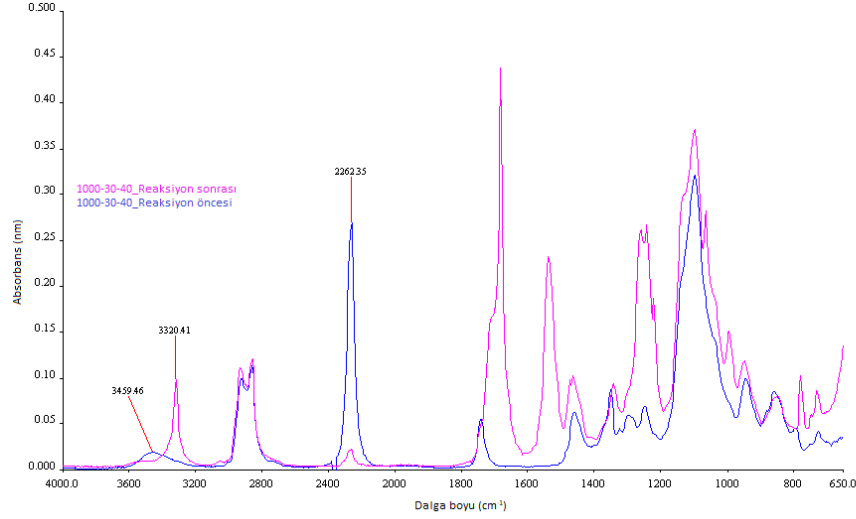


Şekil 4.1 : Sıcak presleme yöntemiyle hazırlanan PU filmler; a:1500-70-40, b:1500-70-50, c:1500-50-40, d:1500-30-40, e:1000-50-40, f:1000-30-40, g:400-50-40, h:400-30-40.

4.2 PU Karakterizasyonu

4.2.1 FTIR

Sentezin izlenmesi amacıyla uygulanan FT-IR sonucu Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekilde reaksiyon sonrası oluşan pikler incelendiğinde $3320-3330\text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında NH grubu pikinin ortaya çıktığı gözlemlendi. NH grubu piki PU oluşumunun bir göstergesidir. Reaksiyon başlangıcında 3440 cm^{-1} civarında görülen poliole ait hidroksil (-OH) pikinin kaybolması da reaksiyonun tamamlandığının işaretidir (Madra, Tantekin-Ersolmaz, & Guner, 2009). Ayrıca reaktiflerden HDI’ya ait 2270 cm^{-1} de görülen izosiyanat pikinin ($-N=C=O$), reaksiyon sonunda kaybolması reaksiyonun tamamlandığını gösterir. Verilen tepkime takip grafiğinde izosiyanatın sifıra yaklaştığı görülmektedir.



Şekil 4.2 : PU 1000-30-40 reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası FTIR grafiği.

4.2.2 DSC

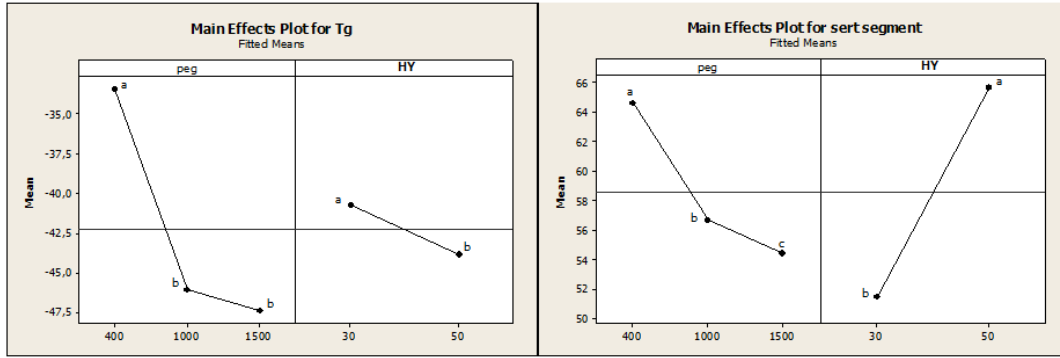
Farklı kimyasal kompozisyonların termal özelliklere etkisini tespit etmek amacıyla PU örneklerinde yapılan DSC analizinin sonuçları Çizelge 4.2’de görüldüğü gibidir. Sonuç tablosu incelendiğinde bazı PU malzemelerde T_m geçiş sıcaklığı pikinin tespit edilmediği görülür. T_m değeri polimerdeki kristal yapıların erimesi ile doğrudan ilişkilidir. Malzeme %100 amorf yapıda ise DSC grafiğinde T_m piki gözlenmez. 400 molekül ağırlığına sahip PEG içeren PU filmlerde ve 1500-70-40 formülasyonunda T_m pikinin gözlenmemesi bu polimerlerin tamamen amorf yapıda bulunması ile ilişkilendirilebilir.

Çizelge 4.2 : Sentezlenen PU’ların DSC sonuçları ve sert segment içeriği.

Formülasyon	T _g °C	T _m °C	X _c (%)	Sert Segment (%)
1500-70-40	-41,2 c	*	*	78,5 b
1500-70-50	-42,4 cd	18,2 c	0,2 c	79,8 a
1500-50-40	-50,1 f	24,9 b	14,1 b	62,9 e
1500-30-40	-44,5 de	29,5 a	18,9 a	46,0 h
1000-50-40	-46,3 e	26,2 ab	0,5 c	64,4 d
1000-30-40	-45,7 e	27,2 ab	12,5 b	49,1 g
400-50-40	-35,0 b	*	*	69,8 c
400-30-40	-31,9 a	*	*	59,5 f

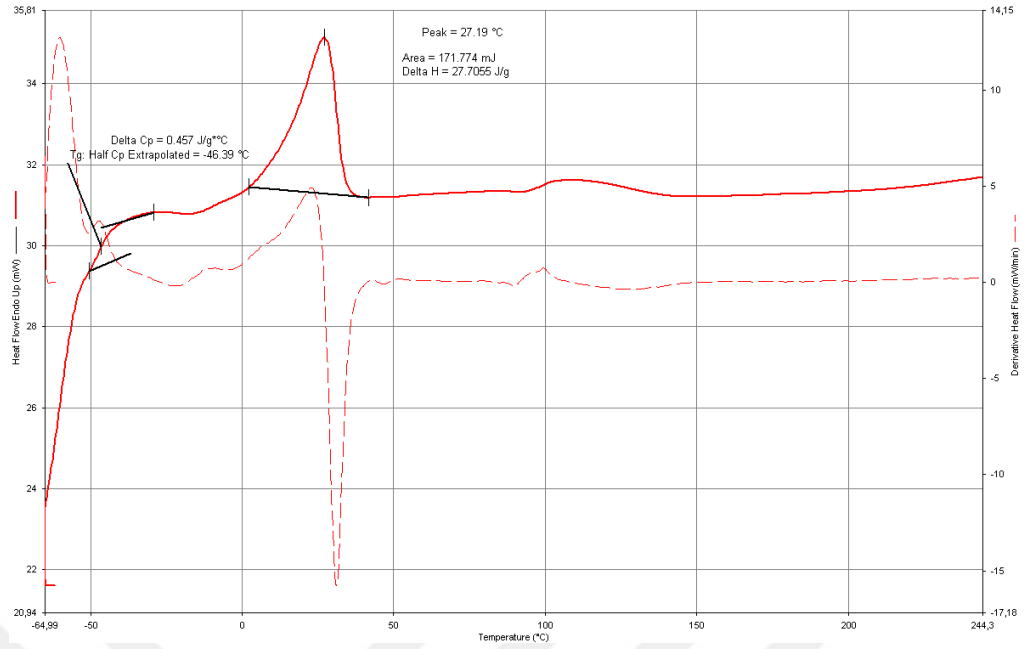
Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), yöntemi ile malzemede sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen yapısal değişimler sırasında yayılan veya emilen ısı miktarları belirlenir. Polimer malzemelerde genellikle kristal ve amorf yapılar bir arada bulunur.

Bu yapılar hakkında bilgi edinmek için seçilen metoda göre malzemenin birinci ısıtma, soğutma veya ikinci ısıtma aşamalarındaki ısı akışı grafikleri elde edilir (Drzeżdżon, Jacewicz, Sielicka, & Chmurzyński, 2019) Tg değeri polimerin amorf yapısı ile ilgilidir. Bu değerin altındaki sıcaklıklarda moleküllerin hareket kabiliyeti azalır ve polimer sert, kırılkan bir hal alır. Tg sıcaklık aralığının üzerine çıkıldığında ise moleküller hareketlilik kazanır ve polimer viskoelastik davranış sergiler (Wagner, 2018). Geliştirilen malzemelerin Tg değerleri depolama koşulunun oldukça altındadır. Ayrıca Şekil 4.3'te verilen istatistik sonuçlarına göre Tg değerinin HY oranı arttıkça ve PEG molekül ağırlığı arttıkça azaldığı görüldü. Sert segmen içeriği için ise hint yağı oranı arttıkça arttığı ve PEG molekül ağırlığı arttıkça azaldığı tespit edildi ($p < 0,05$).



Şekil 4.3 : PEG ve HY oranlarının sert segment ve Tg ve sert segment değerlerine etkisi.

Şekil 4.3'te 1000-30-40 formülasyonun ait DSC grafik örneği verildi. Ayrıca EkA'da sentezlenen tüm PU malzemelerin DSC grafikleri görülebilir. Örneği verilen DSC grafiğinde camsı geçiş (Tg) ve erime (Tm) bölgeleri gösterildi.



Şekil 4.4 : PU 1000-30-40 formülasyonuna ait DSC grafiği Tm ve Tg aralıkları.

Ek olarak Tm pikinin altında kalan alan ile polimerin kristalinite oranı (Xc) hesaplandığında yapısında önemli ölçüde kristal bulunduran filmlerin 1500-50-40, 1500-30-40 e 1000-50-40 olduğu tespit edildi. Yapısında kristal bulunduran bu formülasyonların Tm sıcaklıkları sırasıyla 24,9 29,5 ve 27,2'dir. Geçiş sıcaklığına yakın değerlerde kristallerin erimesi ile filmlerin gaz geçirgenliğinin önemli ölçüde değişeceği öngörülebilir. Kristallerin erime davranışında Tm pikinin genişliğinin yani kristallerin boyut ve yalarına göre erimeye başladığı ve erimenin tamamlandığı sıcaklığın da etkili olduğu değerlendirilmelidir. Projede oda koşullarına yakın Tm sıcaklığına sahip filmler elde etmek hedeflendiğinden kristalinitesi yüksek olan bu formülasyonların ürün denemesinde kullanılabileceği tespit edildi. Fakat PU 1500-30-40 filmleri çok zayıf mekanik özelliklere sahip olduğundan ambalaj uygulaması sırasında başarılı sonuç vermedi (Kaya, 2019).

4.2.3 Şekil hafıza

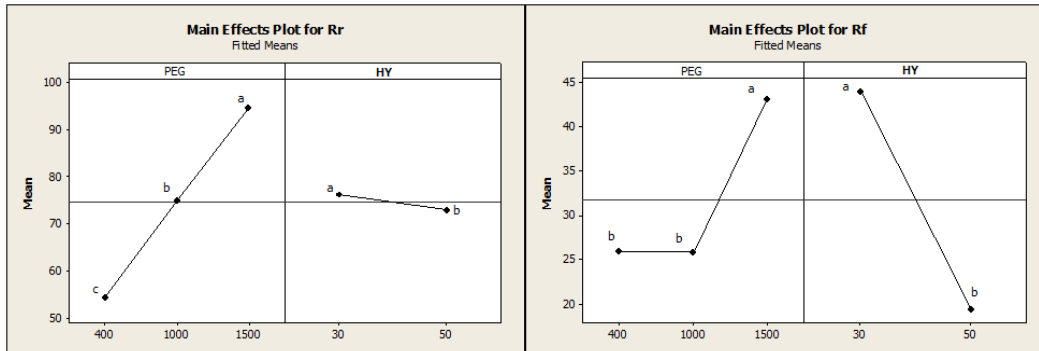
PU filmlerin şekil hatırlama özellikleri Çizelge 4.3'de incelendi. Elde edilen değerlere göre en yüksek şekil hafıza ve şekil kararlılığını 1500-30-40 formülasyonunun gösterdiği tespit edildi. Bu formülasyon Xc değeri bakımından da diğer filmlerden yüksek sonuç vermiş olması dikkat çekicidir. Ayrıca yapıdaki sert segment içeriği ile şekil kararlılığı (Rf) arasında % 73.4 oranında negatif bir korelasyon olduğu tespit edildi ($p < 0,01$).

Çizelge 4.3 : PU filmlerinin şeki hafıza özellikleri.

Formülasyon	Şekil hatırlama Rr	Şekil kararlılığı Rf
1500-70-40	88,8 b	16,5 d
1500-70-50	83,6 c	18,5 d
1500-50-40	92,2 b	14,5 d
1500-30-40	97,2 a	71,9 a
1000-50-40	75,6 d	18,5 d
1000-30-40	74,4 d	33,2 b
400-50-40	51,3 f	25,1 c
400-30-40	57,3 e	26,9 c

Şekil hafıza özelliği incelenirken, polimerin kristal erime sıcaklığı (T_m), geçiş sıcaklığı olarak ele alınır. Uygulanan şekil hafıza testinde numunelerin tabi tutulduğu 5°C ve 35°C aralığındaki sıcaklık dalgalanması filmlerin T_m değerlerini kapsayacak seviyededir. Şekil hafıza özelliğinin ortaya çıkmasında kristallerin erime ve yeniden oluşma davranışının etkisi vardır. Ancak yapılan korelasyon testi sonucunda filmlerin X_c değeri ile R_f veya R_r değerleri arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir korelasyon tespit edilmemiştir.

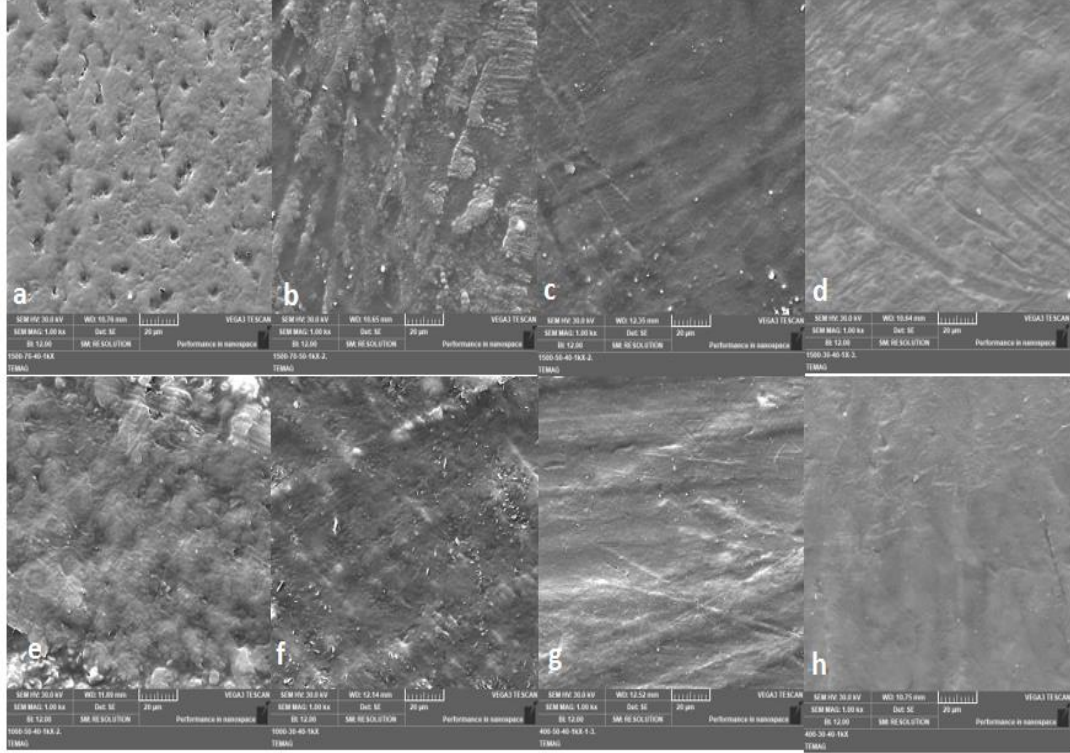
Sonuçlar Şekil 4.5'deki gibi istatistiksel olarak incelendiğinde şekil hatırlama özelliği (R_r) ile PEG molekül ağırlığı arasında doğru orantı olduğu, ancak HY oranı arttıkça şekil hatırlamanın azaldığı görüldü. Ayrıca en yüksek şeki kararlılığı 1500 PEG molekül ağırlığında görülürken hint yağı oranının artmasının şekil kararlılığını önemli ölçüde azalttığı tespit edildi ($p < 0,05$). Bu durumun şekil hafızalı PU ile yapılan benzer çalışmalar destekler nitelikte olduğu tesğit edildi (Kunter, 2018).



Şekil 4.5 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranlarının R_r ve R_f üzerindeki etkisi.

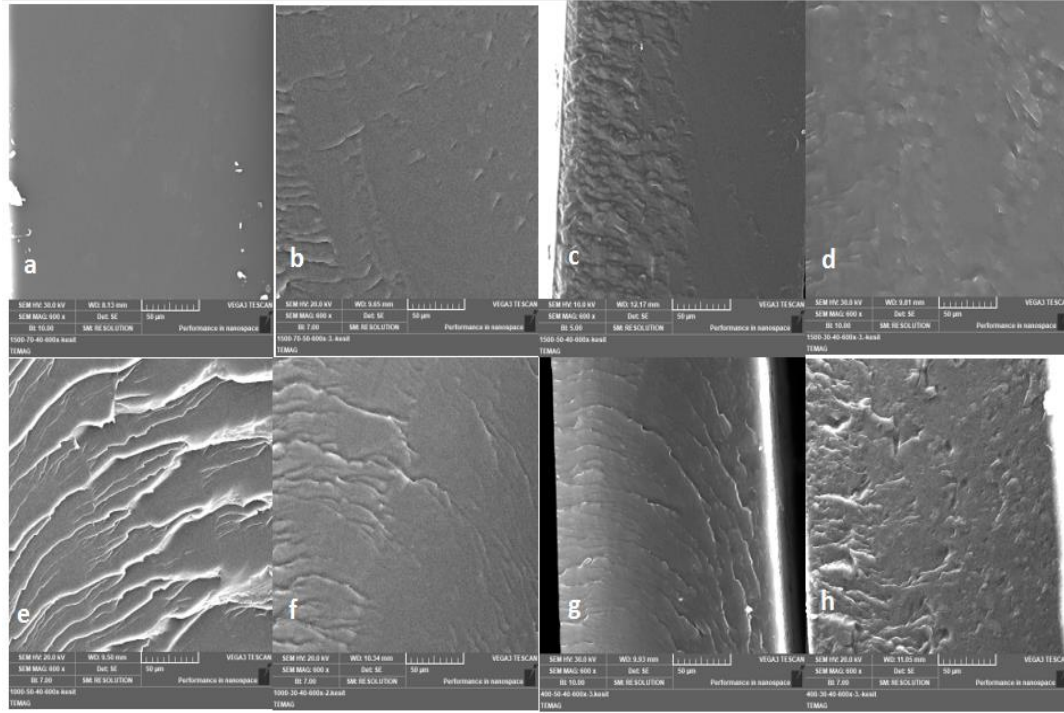
4.2.4 SEM

Tüm formülasyonlar için görüntüleri 30 kV 'da 1000 kez büyütülerek alınan yüzey SEM görüntüleri Şekil 4.6'da, 20 kV 'da 600 kez büyütülerek alınan kesit SEM görüntüleri ise Şekil 4.7'de görülmektedir. Yüzey görüntülerine bakıldığında hint yağı oranı yüksek olan 1500-70-40, 1500-70-50 filmlerinde ve PEG molekül ağırlığı 1000 olan filmlerde yapının genel olarak daha pürüzlü ve gözenekli olduğu gözlemlendi.



Şekil 4.6 : PU filmlerin yüzey SEM görüntüleri; a:1500-70-40, b:1500-70-50, c:1500-50-40, d:1500-30-40, e:1000-50-40, f:1000-30-40, g:400-50-40, h:400-30-40.

Şekil 4.7'de verilen kesit görüntüleri incelendiğinde PEG molekül ağırlığı 1500 olan filmlerde yapı bütünlüğünün daha iyi korunduğu, 1000 ve 400 molekül ağırlıklı PEG içeren filmlerde ise çatlaklı yapının olduğu gözlemlendi. Kesit görüntüleri yorumlandığında, azalan PEG molekül ağırlığının çatlakların oluşumuna sebep verebileceği sonucu elde edilebilir.



Şekil 4.7 : PU filmlerin kesit SEM görüntüleri; a:1500-70-40, b:1500-70-50, c:1500-50-40, d:1500-30-40, e:1000-50-40, f:1000-30-40, g:400-50-40, h:400-30-40.

4.2.5 Temas açısı ölçümü

Sentezlenen PU filmlerin suya karşı tepki davranışlarının değerlendirildiği temas açısı ölçümlerinin sonuçları Çizelge 4.4'te özetlenmiştir. Buna göre suyun polimer yüzeyi ile yaptığı açının yani hidrofobikliğin 400 molekül ağırlıklı filmlerde en yüksek olduğu, 1000 molekül ağırlıklı filmlerde ve 1500-70-40 formülasyonunda ise düşük olduğu gözlemlendi. 400-50-40 formülasyonu hariç filmlerin temas açıları 90°'den küçük olduğu ve hidrofilik özellik gösterdikleri belirlendi. PEG molekül ağırlığı azaldıkça temas açısı artarken hint yağı oranının 30 veya 50 olmasının istatistiksel olarak temas açısını etkilemediği tespit edildi ($p < 0,05$).

Çizelge 4.4 : PU filmlerin temas açısı ölçümleri.

Formülasyon	Temas açısı θ
1500-70-40	26,8 e
1500-70-50	39,9 cd
1500-50-40	49,6 bc
1500-30-40	54,8 b
1000-50-40	23,0 e
1000-30-40	29,0 de
400-50-40	92,3 a
400-30-40	84,2 a

Literatürde, PU malzemelerin yapısında çapraz bağlama derecesinin artmasıyla daha hidrofobik hale geldiği belirtilir. Artan çapraz bağ yoğunluğunun suyun yüzeyle etkileşimini sınırladığı düşünülmektedir (Acık, Karabulut, Altinkok, & Karatavuk, 2019). Kaya'ya ait tez çalışmasından alınan çapraz bağ yoğunluğu değerleri ile temas açısı ölçümleri kıyaslandığında anlamlı bir korelasyon tespit edilmedi (Kaya, 2019).

4.3 Çilekte MAA Uygulaması

4.3.1 Solunum hızı ölçümü

Çileğin solunum hızı, optimum gaz kompozisyonu (%3 O₂ ve %5 CO₂) ve atmosfer koşulu olmak üzere iki farklı gaz kompozisyonunda ve 5°C ve 20°C depolama sıcaklığında ölçüldü. Ölçülen RRO₂ ve RRCO₂ değerleri Çizelge 4.5'te belirtildiği gibidir. Tespit edilen soğuk depolama solunum değerlerin literatür değerleri ile uyumlu olduğu tespit edildi. Örneğin Castello ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada taze çileğin 10°C'deki ortalama CO₂ tüketim değeri 25-50 mL CO₂ kg⁻¹h⁻¹ olarak belirtilmiştir (Castello, Fito, & Chiralt, 2010). Çileğin cinsinden ve olgunluğundan kaynaklanabilecek varyasyonlar bulunmakla beraber 1,5 civarında olduğu tespit edilen RQ değeri de literatür ile uyumludur (Mahajan, Luca, & Luca, 2016).

Çizelge 4.5 : Çileklerin 5 °C ve 20°C'de ölçülen O₂ tüketim ve CO₂ üretim ve RQ değerleri.

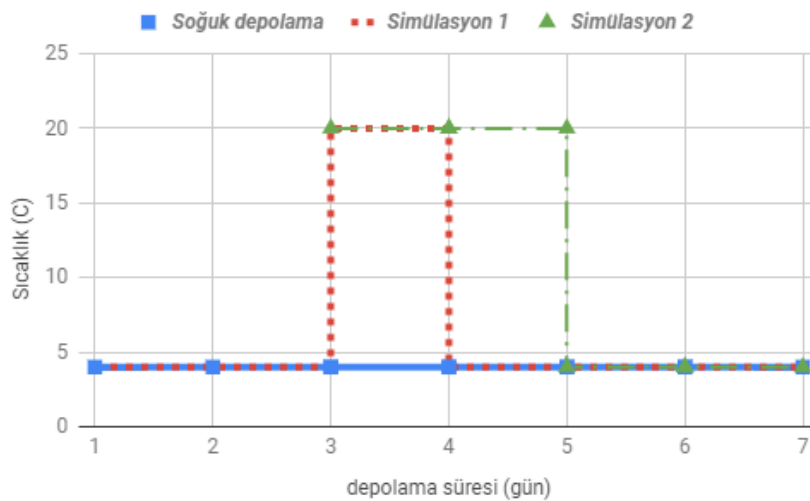
Sıcaklık °C	Gaz Kompozisyonu	RRO ₂	RRCO ₂	RQ (RRCO ₂ /RRO ₂)
5	%3 O ₂ -%5 CO ₂	15,0±2,7	23,6±3,7	1,6±0,5
	%21 O ₂ -%0 CO ₂	27,8±1,0	36,6±2,5	1,3±0,1
20	%3 O ₂ -%5 CO ₂	30,5±2,5	61,9±1,1	2,0±0,1
	%21 O ₂ -%0 CO ₂	70,9±0,2	109,9±1,7	1,6±0,0
Koşul		O ₂ - Q ₁₀ (5-20°C)	CO ₂ - Q ₁₀ (5-20°C)	
%3 O ₂ -%5 CO ₂		1,6	1,9	
%21 O ₂ -%0 CO ₂		1,9	2,1	

Çileğin solunumunun sıcaklık artışına karşı duyarlılığı literatürde verilen Q₁₀ denklemi (denklem (2.3)) ile hesaplandığında modifiye atmosfer koşulunda RRO₂ için 1,6 değeri RRCO₂ için ise 1,9 değeri elde edildi. Bu değerler literatürdeki çeşitli ambalaj malzemelerin geçirgenlik Q₁₀'leri ile karşılaştırıldığında özellikle ambalajların CO₂ geçirgenliğine ait Q₁₀ değerinin çileğin CO₂ üretimindeki değişime oranla düşük olduğu görülür. Örneğin Poliamid ambalajlarda CO₂ geçirgenliğine ait Q₁₀ değeri 1,88 HDPE ambalajlarda 1,60'tır (Exama, Arul, Lee, & Toupin, 1993). Ayrıca bir başka tez

çalışmasından elde edilen LDPE'ye ait Q_{10} değerlerine bakıldığında 5-23°C aralığında O_2 için Q_{10} değeri 1,7 iken karbondioksit Q_{10} 'ünün 1,6 olduğu görülür. Geliştirilen PU ambalajlarının ise CO_2 'ye ait Q_{10} değerleri sırasıyla 1500-50-40 ve 1000-30-40 için 1,9 ve 2,0'dır (Kaya, 2019). Dolayısıyla geliştirilen PU filmlerin sıcaklık dalgalanması ile karşılaşılan durumlarda LDPE ve diğer ticari filmlere kıyasla MA gaz dengesinin korunmasında ve CO_2 birikmesinin önlenmesinde daha başarılı olacağı öngörülebilir.

4.3.2 Çileklerin uygun MAA koşullarında ambalajlanması ve depolanması

MAA tasarımı yapılırken hesaplama sırasında 5°C de optimum gaz koşulunda elde edilen oksijen tüketim değeri kullanıldı. Toplam ağırlığı 25 gr civarında olan iki adet çilek için LDPE filmin alanı 131,5 cm², PU 1500-50-40 filmin alanı 216 cm² ve son olarak PU 1000-30-40 filmin alanı 658 cm² olarak belirlendi. Bu alanlara uygun olarak PET/LDPE/AL malzemede açılan pencerelere PU filmler epoksi yardımıyla yapıştırılarak ambalajlar hazır hale getirildi. Şekil 4.8'de grafik halinde verilen 3 farklı depolama koşulu için her filmde 2'şer paralel olacak şekilde tartılan çilekler optimum MAA koşulunda ambalajlandı ve ambalajlar öncelikle 4°C'ye yerleştirilerek test başlatıldı. Depolamanın 3. gününde tüm ambalajların tepe boşluğu ölçüldükten sonra simülasyon 1 ve simülasyon 2 için hazırlanan paketler 20°C'ye alınırken soğuk depolanacak paketler 7. gün tepe boşluğu tekrar ölçülmek üzere 4°C'ye geri yerleştirildi. Simülasyon 1'e ait paketler 20°C'de 1 gün, simülasyon 2'ye ait filmlerde 2 gün bekletildikten sonra tepe boşlukları ölçüldü ve ambalajlar 7 günü tamamlamak üzere 4°C soğuk depolama koşuluna alındı. Tüm ambalajların son tepe gazı ölçümü bir haftanın sonunda gerçekleştirilerek test tamamlandı.



Şekil 4.8 : Çilekte MA uygulaması için belirlenen farklı depolama koşulları.

4.3.3 Tepe boşluğu analizi

Farklı depolama koşulu ve filmlere göre MA uygulanan çileklerin tepe boşluğu gaz analiz sonuçları Çizelge 4.6; 4.7 ve 4.8’de verilmiştir. Çizelge 4.6’da verilen yalnız soğuk depolama şartlarında 7 gün boyunca beklerilen paketlerde ambalaj materyalinin farklı olmasının gaz kompozisyonuna önemli bir etkisi bulunmadığı belirlendi. Bununla birlikte soğuk depolamada paketler içerisinde CO₂’nin azalma O₂’nin ise artma eğilimi gösterdiği tespit edildi. 3. ve 7. günde alınan ölçümlerde LDPE ambalajların en yüksek CO₂ oranına sahip olduğu belirlendi.

Çizelge 4.6 : PU ve LDPE filmler ile ambalajlanmış çileklerin 4°C ’deki süreye bağlı tepe boşluğu analizi.

Süre (saat)	0		72		168	
	O2(%)	CO2(%)	O2(%)	CO2(%)	O2(%)	CO2(%)
LDPE	4,0	6,5	3,7±0,2	6,4±0,2	4,5±0,2	6,2±0,1
PU 1500-50-40	4,0	6,5	4,1±0,2	6,0±0,1	4,3±0,0	5,3±0,1
PU 1000-30-40	4,0	6,5	4,8±1,3	6,0±0,5	5,9±2,9	5,3±0,1

Çizelge 4.7’da verilen simülasyon 1 depolama koşulu incelendiğinde 3. günde itibaren LDPE ambalajı içerisindeki CO₂ miktarının diğer ambalajlara nazaran daha yüksek olduğu belirlendi. Ambalajlar 20°C’de 1 gün bekletildikten sonra, yani 4. günde alınan ölçümde yine LDPE ambalajlarda diğer ambalajlara nazaran CO₂ konsantrasyonun önemli ölçüde arttığı gözlemlendi. O₂ konsantrasyonunun ise LDPE filmlerde özellikle ısıya maruz kaldıktan sonra 4. günde önemli ölçüde azaldığı fakat ambalajlar tekrar 20°C’den 4°C’ye alındığında bir miktar artış gösterdiği tespit edildi (p<0,05).

Çizelge 4.8’de belirtilen simülasyon 2 depolama koşulu ele alındığında paketler arasında 7 günlük depolama boyunca O₂ değerleri kıyaslandığında istatistiki olarak anlamlı bir farklılık oluşmadığı gözlemlendi. Öte yandan CO₂ birikiminin LDPE paketler için önemli bir problem olduğu, sentezlenen PU filmlerin ise bu problemi önemli ölçüde önlediği tespit edildi (p<0,05).

Verilerden anlaşıldığı üzere 4°C den 20°C ye alınan LDPE ambalajların tepe boşluğundaki O₂ oranında düşme eğilimi olduğu ve CO₂ oranında önemli bir artış olduğu tespit edilmiştir. Bu durum ambalaj içerisindeki gaz kompozisyonunu çilek için geçerli olan kritik O₂ ve CO₂ değerlerine yaklaştırmaktadır. Özellikle simülasyon 2’de 7. günün sonunda LDPE ambalajda ölçülen % 1,9 O₂ değeri çileğin anaerobik

solunuma geçmesine ve ambalajın içerisinde hızlı bir biçimde etilen ve CO₂ birikmesine sebep olabilecek düzeydedir. Ancak geliştirilen PU filmlerle paketlenen çilekler için böyle bir riskin söz konusu olmadığı görülmektedir.

Sonuç olarak bu çalışmada uygulaması yapılan PU filmlerin özellikle CO₂ gazına karşı hassasiyet gösteren TMS ürünlerinin ambalajlanması için iyi bir alternatif olma potansiyeli vardır (Exama, Arul, Lencki, Lee, & Toupin, 1993).



Çizelge 4.7 : LDPE, PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 filmler ile ambalajlanmış çileklerin Simülasyon 1’deki* süreye bağlı tepe boşluğu analizi.

Süre (saat)		0			72			96			168		
Sıcaklık (°C)		LDPE	PU 1500-50-40	PU 1000-30-40	LDPE	PU 1500-50-40	PU 1000-30-40	LDPE	PU 1500-50-40	PU 1000-30-40	LDPE	PU 1500-50-40	PU 1000-30-40
4°C	% O ₂	4,0	4,0	4,0	3,9±0,5	4,1±0,0	4,1 ±0,1						
	% CO ₂	6,5	6,5	6,5	6,9±0,0	6,1±0,1	6,1±0,2						
20°C	% O ₂							2,1±0,6	3,8±0,1	4,1 ±0,4			
	% CO ₂							9,6±0,7	6,2±0,3	5,8±0,6			
4°C	% O ₂										3,0±0,5	4,3±0,2	4,5±0,7
	% CO ₂										8,8±0,3	5,6±0,5	5,0±0,7

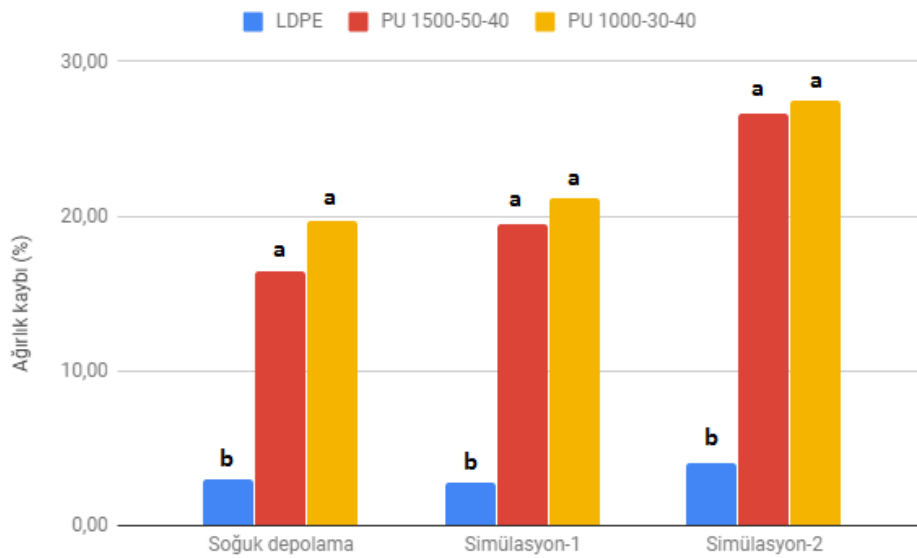
Çizelge 4.8 : LDPE, PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 filmler ile ambalajlanmış çileklerin Simülasyon 2’deki* süreye bağlı tepe boşluğu analizi.

Süre (saat)		0			72			120			168		
Sıcaklık (°C)		LDPE	PU 1500-50-40	PU 1000-30-40	LDPE	PU 1500-50-40	PU 1000-30-40	LDPE	PU 1500-50-40	PU 1000-30-40	LDPE	PU 1500-50-40	PU 1000-30-40
4°C	% O ₂	4,0	4,0	4,0	3,7±0,9	4,1±0,1	4,5±0,1						
	% CO ₂	6,5	6,5	6,5	7,0±0,6	6,0±0,0	6,0±0,2						
20°C	% O ₂							2,1±1,2	3,8±0,2	4,6±1,5			
	% CO ₂							10,5±2,8	6,0±0,2	4,9±0,3			
4°C	% O ₂										1,9±1,2	4,0±0,2	5,2±2,1
	% CO ₂										10,3±2,4	5,5±0,2	4,5±0,3

*Simülasyon 1: 4°C’de 3gün+20°C’de 1 gün+4°C’de 3gün ; Simülasyon 2: 4°C’de 3gün+20°C’de 2 gün+4°C’de 2 gün

4.3.4 Ağırlık değişimi

Farklı filmlerle optimum koşullarda ambalajlanarak farklı sıcaklık simülasyonlarında depolanann çileklerin ağırlık kayıpları Şekil 4.9'da grafik halinde ifade edilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, LDPE ile paketlenen çileklerde tüm depolama koşullarında ağırlık kaybının en az olduğu görüldü. Bunun nedeni LDPE filmin nem geçirgenliğinin sentezlenen PU filmlerden önemli ölçüde düşük olmasıdır (Kaya, 2019). Yapılan benzer bir tez çalışması da PU filmlerin LDPE ambalajlara nazaran üründe daha fazla ağırlık kaybına yol açtığını ortaya koymuştur (Kunter, 2018). Öte yandan sonuçlar depolama koşulu bazında incelendiğinde soğuk depolama ile simülasyon 1 arasında ağırlık kaybı açısından anlamlı bir farklılık yokken, simülasyon 2'de ağırlık kaybının her iki PU film için de arttığı tespit edildi. Sonuç olarak ürünün yüksek sıcaklığa maruz kalma süresi arttıkça ağırlık kaybının önemli ölçüde arttığı belirlendi ($p < 0,05$) Ayrıca ambalaj filmlerinin bir başka çalışmada ölçülen nem geçirgenlikleri ile ağırlık kaybı arasında önemli ölçüde pozitif korelasyon olduğu görüldü (Kaya, 2019).

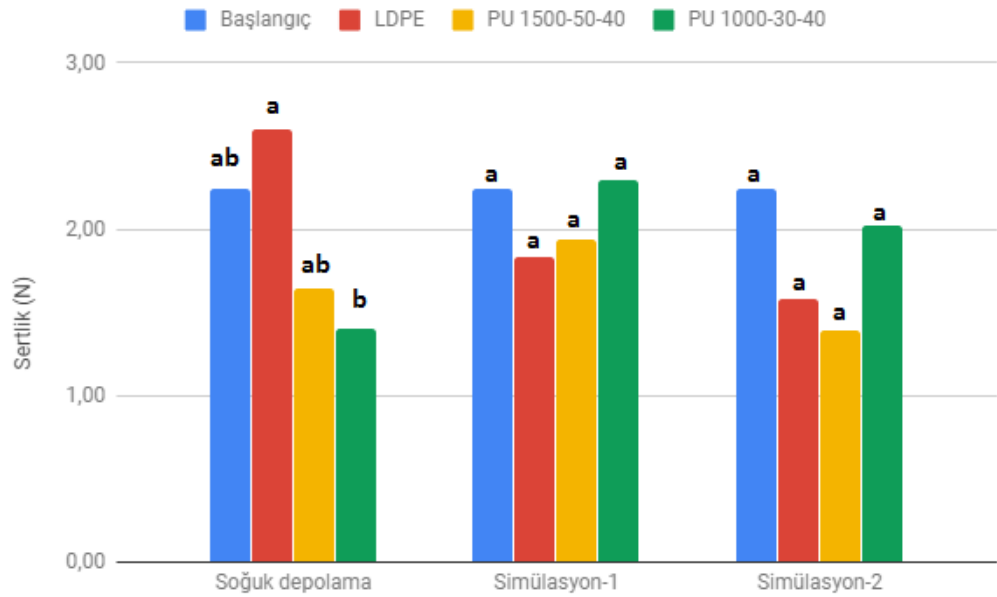


Şekil 4.9 : Farklı depolama koşulu ve filmlere göre çilekteki % ağırlık kaybı (soğuk depolama; 4°C-7 gün; Simülasyon 1; 4°C-3gün + 20°C- 1 gün +4°C-3 gün ; Simülasyon 2; 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde $p < 0,05$ güven aralığında harflendirilmiştir).

4.3.5 Tekstür analizi

Literatürden edinilen bilgiler çileğin soğukta depolanması süresince tekstür değerlerinde 5. günden sonra dramatik bir azalma gözlenir (Cordenunsi, Nascimento,

& Lajolo, 2003). Bir hafta boyunca MA koşulunda ve soğukta depolanan çileklerde LDPE ve PU1500-50-40 ile paketlenenlerde herhangi bir yumuşama yaşanmazken PU 1000-30-40 ile paketlenen çileklerin sertliğini bir miktar kaybettiği görüldü. Bununla birlikte Şekil 4.10'da verilen çileğin depolama koşullarına ve ambalaj materyallerine göre değişen sertlik değerleri incelendiğinde, simülasyon 1 ve simülasyon 2 koşullarında depolanan çileklerin tekstür değerlerinin başlangıç koşuluna göre değişmediği görüldü ($p<0,05$). Sıcaklık dalgalanmalarına karşı PU ile ambalajlanan çileklerde önemli bir fiziksel değişim yaşanmaması geliştirilen ambalajların bu anlamda etkili olduğunun göstergesidir. Kunter tarafından yapılan çalışmada LDPE ambalajlarında CO₂ birikmesine bağlı olarak tekstür kaybı yaşandığı ortaya koyulmuştur (Kunter, 2018). Üç farklı depolama koşulu birbiri ile kıyaslandığında sıcaklık dalgalanmasına maruz kalmayan ve CO₂ birikmesi gerçekleşmeyen LDPE ambalajlarda tekstür değerlerinin simülasyon 1 ve 2'ye göre daha yüksek olması bu sonucu desteklemektedir. Tekstür değeri çileğin boyutuna ve olgunluğuna göre yüksek varyasyon gösterdiğinden, alınann istatistiki sonuç bu çerçevede değerlendirilmelidir



Şekil 4.10 : Farklı depolama koşulu ve filmlere göre çileğin sertliği (N) (soğuk depolama; 4°C-7 gün; Simülasyon 1; 4°C-3gün + 20°C- 1 gün +4°C-3 gün ; Simülasyon 2; 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde $p<0,05$ güven aralığında harflendirilmiştir).

4.3.6 Renk ölçümü

Çilekte renk analizi sonuçları Çizelge 4.9 ve çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde simülasyon 2'de L* değerinin başlangıç koşuluna göre düştüğü tespit

edildi. Soğuk depolama ve simülasyon 1 de ise aynı düşüş gözlenmedi. Bu durum çileğin yüksek sıcaklıkta bekleme süresi arttıkça rengin koyulaştığını belirtir. Simülasyon 2 ambalajlarında gözlenen kahverengi lezyonlar ve küflenme belirtileri renk ölçümün sonuçları ile paraleldir. Literatüre bakıldığında da, optimum MA koşulunda 10 °C’de depolanan çileklerde L* değerinin azalma eğiliminde olduğu görülür (Zhao, ve diğerleri, 2019). Projede geliştirilen filmler soğuk depolama ve simülasyon 1 koşulunda L* değerinin stabil kalmasını sağlamıştır. Yeşillik ve kırmızılık skalasını ifade eden a* değerine bakıldığında tüm depolama koşullarında depolama sonunda başlangıçta ölçülen a* değeriden daha düşük değerler elde edildiği görüldü. Bu durum çileklerin zamanla canlı kırmızılık değerini kaybettiği şeklinde yorumlanabilir. 1500-50-40 formülasyonu ile ambalajlanan çileklerin kırmızılığının her üç depolama koşulunda önemli ölçüde azalması dikkat çekicidir. b* değeri renk ölümünde mavilik ve sarılığı ifade eder. Analiz sonucunda soğuk depolamanın b* değerini etkilemediği ancak sıcaklık dalgalanmasına maruz kalan ambalajlarda, özellikle PU 1500-30-40’da, b* değerinin yani sarılığın azaldığı tespit edildi.

Çizelge 4.9 : Renk ölçüm sonuçları, L*, a* ve b* değerleri.

Depolama Şekli	Film	L*	a*	b*
Başlangıç Koşulu	--	32,8 a	32,1 a	22,4 a
	1500-50-40	32,7 a	26,2 b	19,0 a
Soğuk Depolama	1000-30-40	30,7 a	27,2 ab	18,6 a
	LDPE	33,9 a	27,7 ab	18,7 a
Başlangıç Koşulu	--	32,8 a	32,1 a	22,4 a
	1500-50-40	31,7 a	25,2 b	15,2 b
Simülasyon 1	1000-30-40	32,1 a	28,5 ab	18,1 ab
	LDPE	32,4 a	24,8 b	15,8 b
Başlangıç Koşulu	--	32,8 a	32,1 a	22,4 a
	1500-50-40	30,6 ab	22,4 b	14,2 c
Simülasyon 2	1000-30-40	28,7 b	24,5 b	16,1 bc
	LDPE	31,8 ab	28,5 ab	19,4 ab

Çizelge 4.10 incelendiğinde, renklerin canlılığını ifade eden C* değerinin depolama süresi sonunda genel olarak azaldığı tespit edildi. Simülasyon 1 koşulunda kısa süreli sıcaklık dalgalanması PU filmler veya LDPE filmler ile ambalajlanan çileklerin C* değerler arasında öneli bir farklılık oluşturmazken sığağamaruziyet arttığında 1500-50-40 filmi ile ambalajlanan çileklerde C* değerinin önemli ölçüde düştüğü belirlendi. Soğuk depolama ve simülasyon 1 koşulunda farklı ambalaj materyallerinin toplam renk değişim değerleri (ΔE) arasında farklılık olmadığı görüldü. Buradan yola çıkarak

geliştirilen PU filmleri renk parametrelerini korumada LDPE kadar etkili olduğu sonucuna varılabilir. Öte yandan yüksek sıcaklıkta bekleme süresi 2 güne çıktığında, yani simülasyon 2’de, toplam renk değişiminin 1500-50-40 başta olmak üzere PU filmlerde arttığı belirlendi. h^0 sonuçları arasında önemli bir farklılık tespit edilmedi ($p<0,05$).

Çizelge 4.10 : Renk ölçüm sonuçları, C^* , ΔE ve h^0 değerleri.

Depolama Şekli	Film	C^*	ΔE	h^0
Başlangıç Koşulu	--	39,2 a	-	0,61 a
	1500-50-40	32,5 b	7,7 a	0,62 a
Soğuk Depolama	1000-30-40	33,1 b	7,5 a	0,60 a
	LDPE	33,4 b	6,3 a	0,59 a
Başlangıç Koşulu	--	39,2 a	-	0,61 a
	1500-50-40	29,4 b	10,6 a	0,54 a
Simülasyon 1	1000-30-40	33,8 ab	6,3 a	0,56 a
	LDPE	29,4 b	10,3 a	0,56 a
Başlangıç Koşulu	--	39,2 a	-	0,61 a
	1500-50-40	26,3 c	13,1 a	0,57 a
Simülasyon 2	1000-30-40	29,3 bb	10,8 ab	0,58 a
	LDPE	34,5 ab	5,4 b	0,60 a

Ek olarak Şekil ‘de farklı filmler ile paketlenen çileklerin simülasyon 2 koşulunda depolandıktan sonra çekilen fotoğrafları verilmiştir. PU 1000-50-40 ile ambalajlanan çileklerde koyulaşmanın daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca yine simülasyon 2 depolama koşulu sonrasında sıcaklık maruziyetine bağlı olarak renk çileklerde küflenme başlangıcı ve lezyonlar tespit edilmiştir.

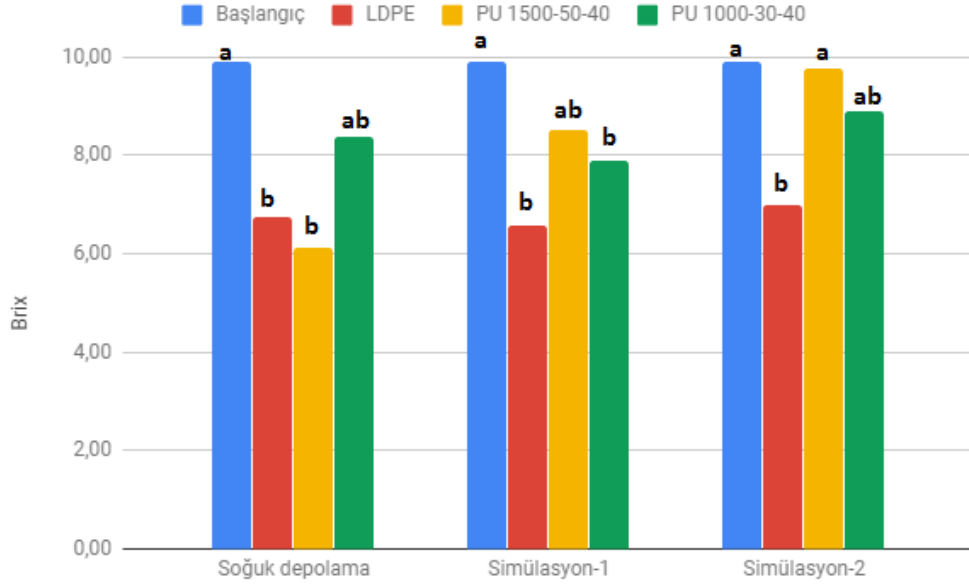


Şekil 4.11 : Farklı ambalajlarda simülasyon 2 koşulunda depolanan çileklerin görüntüleri (Simülasyon 2; 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün).

4.3.7 Brix

Yapılan literatür taramasında taze çilek için brix değerinin çileğin cinsine ve olgunluğuna göre 6 ile 9,75 arasında değiştiği tespit edildi (Yan, ve diğerleri, 2019). Çalışmada kullanılan çileklerde başlangıç brix 10 çileğin ortalaması alınarak 9,90 olarak hesaplandı. Farklı depolama koşullarında farklı ambalajlarla paketlenerek depolanan taze çilekte suda çözünen toplam katı madde içeriğinde meydana gelen değişiklikler Şekil 4.11’de gösterildi. Şekil incelendiğinde başlangıç koşuluna kıyasla 1 haftalık depolama süresi sonunda genel olarak bir azalma gözleildi. Bu azalmanın tüm depolama koşullarında LDPE ile ambalajlanan çileklerde istatistiksel olarak anlamlı olduğu belirlendi. Ayrıca soğuk depolamada PU 1500-50-40, simülasyon 1’de PU 1000-30-40 filmleri ile ambalajlanan çileklerde önemli bir brix düşüşü gözleildi. Bununla paralel olarak literatürde de toplam çözünen katı maddenin çilekte depolama süresince azalmakta olduğu belirtilmektedir (Zhao, ve diğerleri, 2019). Gözlenen bu azalma, çileklerin solunuma devam etmek için şekerleri hidroliz etmesi ile açıklanabilir. Öte yandan soğuk depolama ile sıcaklık dalgalanmasına maruz kalan filmler karşılaştırıldığında, daha uzun süre ısıya maruz kalan simülasyon 2 koşulundaki çileklerin yalnız soğukta depolanan çileklere oranla brixlerinin önemli

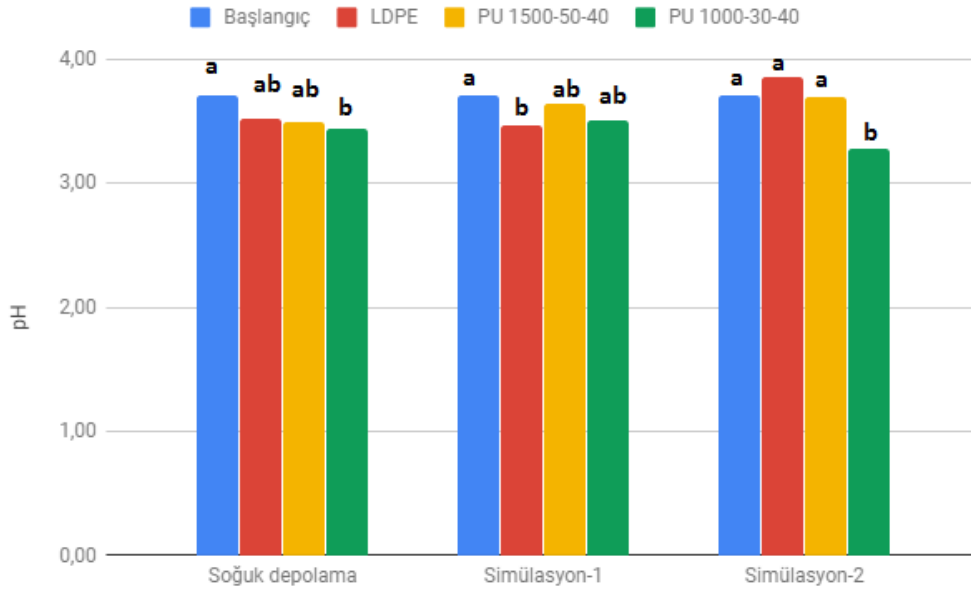
derecede yüksek olduğu belirlendi ($p<0,05$). Bu durum yüksek sıcaklıkta bekleme süresi ile beraber artan solunum hızı ve hidrolizin birix değeri üzerinde su kaybından daha etkili olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.12 : Farklı depolama koşulu ve filmlere göre çilekteki brix değişimi (soğuk depolama; 4°C-7 gün; Simülasyon 1; 4°C-3gün + 20°C- 1 gün +4°C-3 gün ; Simülasyon 2; 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde $p<0,05$ güven aralığında harflendirilmiştir).

4.3.8 pH

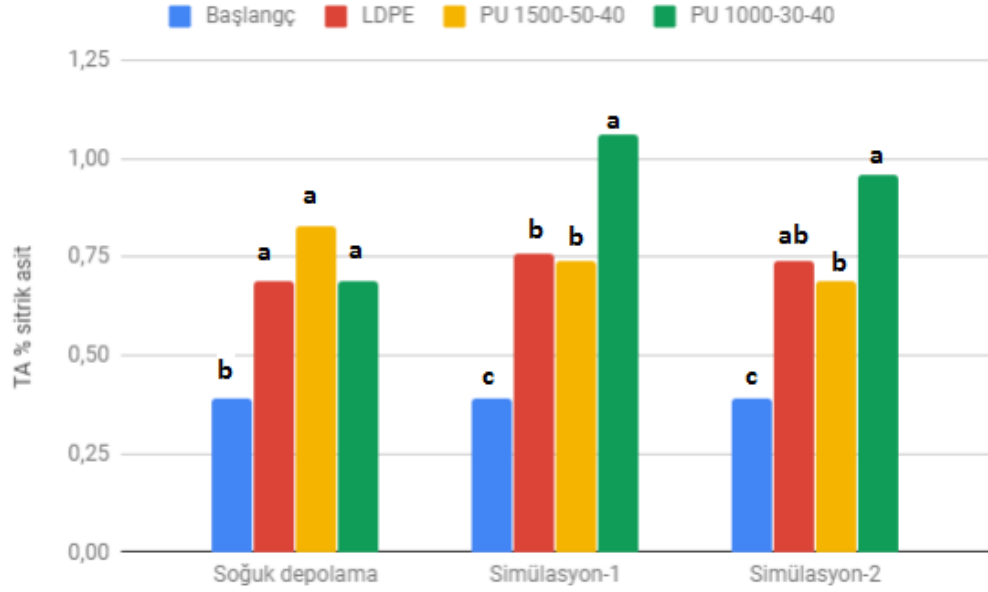
Uygulama çalışmasında incelenen pH değişimi sonuçları Şekil 4.12’de belirtilmiştir. Soğuk depolama şartlarına bakıldığında, PU 1000-30-40 ile ambalajlanan çileklerde pH’n önemli ölçüde düştüğü tespit edildi. Simülasyon 1’de sentezlenen PU filmlerle ambalajlanan çileklerde depolama öncesi ve depolama süresi sonunda pH değerinde gerçekleşen düşüşün istatistiksel olarak anlamlı olmadığı belirlendi. Simülasyon 2 koşulunda 1000-30-40 PU filmi ile ambalajlanarak depolanan çileklerde ise pH düşüşünün önemli olduğu tespit edildi. Bu durum PU 1000-30-40 filminin nem geçirgenliğinin diğer filmlere oranla daha yüksek olması ile ilişkilendirilebilir. Dolayısıyla çileklerdeki ağırlık kaybının fazla olmasının asitik değerinin artmasına yol açmış olabileceği söylenebilir. Öte yandan PU 1500-50-40 filminin pH değişiminin önlenmesinde başarı gösterdiği anlaşılmaktadır. Ayrıca literatür verileri ile kıyaslandığında bu çalışmada kullanılan çileklerin başlangıç asitliğinin daha yüksek olduğu görülür (Nicolau-Lapeña, ve diğerleri, 2019). Bu durumun çileklerin olgunluğundan kaynaklı bir varyasyon olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.13 : Farklı depolama koşulu ve filmlere göre çilekteki brix değişimi (soğuk depolama; 4°C-7 gün; Simülasyon 1; 4°C-3gün + 20°C-1 gün +4°C-3 gün ; Simülasyon 2; 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde $p<0,05$ güven aralığında harflendirilmiştir).

4.3.9 Titre edilebilir asitlik

Çileğin sitrik asit (%) cinsinden verilen titre edilebilir asitlik değerinin literatürde 0,6 ile 1,13 aralığında olduğu tespit edildi (Liu, Zheng, Sheng, Liu, & Zheng, 2018). Çalışmada ölçülen başlangıç asitlik değerinin literatüre göre daha düşük olduğu tespit edildi. Bu farka çalışmada kullanılan çileklerin cinsiyle veya küçük çileklerden seçilmiş olmasının neden olmuş olabileceği söylenebilir. Ayrıca depolama sonrası çileklerin titre edilebilir asitlik değerlerinin pH'ta gerçekleşen düşme ile tutarlı bir biçimde beirgin bir şekilde arttığı gözlemlendi. Titre edilebilir asitlik değerindeki bu artış taze meyveler için beklenen bir durumdur (Kahramanoğlu, 2019). Şekil 4.13'de verilen grafikte, özellikle simülasyon 1 ve simülasyon 2'de PU 1000-30-40 ile ambalajlanan çileklerin titre edilebilir asitlik değerinin diğer koşullara kıyasla daha yüksek olduğu görüldü. Bu durum yine ambalaj filminin yüksek nem geçirgenliğine sahip olması ve ürünlerde daha fazla ağırlık kaybının olması ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.14 : Farklı depolama koşulu ve filmlere göre çilekteki titre edilebilir asitlik % (soğuk depolama; 4°C-7 gün; Simülasyon 1; 4°C-3gün + 20°C- 1 gün +4°C-3 gün; Simülasyon 2; 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde $p<0,05$ güven aralığında harflendirilmiştir).

Son olarak brix değerinin titre edilebilir asitlik değerine oranı (Brix(%)/TA(%)) incelendiğinde başlangıç koşuluna kıyasla düşüş olduğu tespit edilirken, sıcaklık dalgalanmasına maruz kalan çileklerde PU 1500-50-50 ambalaj filminin çileklerin kalitesini korumada daha başarılı olduğu belirlendi.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, modifiye atmosferde ambalajlanmış taze meyve ve sebze ürünlerinin sıcaklık dalgalanmasıyla karşılaştığı durumlarda gerçekleşen ambalaj içi optimum denge atmosferinin bozulması problemine çözüm üretecek PU bazlı akıllı ambalaj malzemeleri geliştirilmiş ve taze çilek üzerinde uygulanmıştır.

Sekiz farklı formülasyonda sentezlenen ve FTIR, DSC, SEM, Temas Açısı ve Şekil Hatırlama gibi karakterizasyonlara tabi tutulan PU filmlerden PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 ürün uygulaması için seçilmiştir. Bu formülasyonların seçilmesinde, oda koşullarına yakın sıcaklıklarda T_m değerine sahip olmaları, O_2 ile CO_2 geçirgenlik Q_{10} 'lerinin çileğin solunum Q_{10} değerlerine yakın olması ve iyi mekanik özellikleri etkili olmuştur.

Taze çilek üzerinde yapılan MAA denemesi, geliştirilen PU filmlerin sıcaklık dalgalanması durumunda LDPE'ye kıyasla tepe boşluğu gaz dengesinin korunmasında daha etkili olduğunu ortaya koymuştur.

Ambalaj filmlerinin kalite parametrelerine etkisi incelendiğinde ise PU filmlerin nem geçirgenliğinin çok yüksek olmasından dolayı önemli miktarda ağırlık kaybı ve renk değişimi gibi sorunların ortaya çıktığı anlaşılmıştır. Öte yandan PU 1500-50-40 filminin çileğin pH ve titre edilebilir asitlik değerlerinin korunması açısından LDPE kadar etkili olduğu ortaya koyulmuştur. PU 1000-30-40 formülasyonunun sebep olduğu aşırı ağırlık kaybı ise brix ve tekstür değerlerini etkilemezken diğer kalite parametrelerini olumsuz yönde etkilemiştir. Olumsuz etkilerin giderilmesi için PU filmlerin nem bariyer özelliklerinin geliştirilmesi üzerinde çalışmalar yapılmalıdır.

Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, gaz geçirgenlik değerlerinin sıcaklığa duyarlılığı açısından şekil hafızalı PU filmlerin taze meyve ve sebze ürünlerinin ambalajlanmasında önemli bir potansiyele sahip olduğu söylenebilir.



KAYNAKLAR

- Acik, G., Karabulut, H. R., Altinkok, C., & Karatavuk, A. O.** (2019). Synthesis and characterization of biodegradable polyurethanes made from cholic acid and l-lysine diisocyanate ethyl ester. *Polymer Degradation and Stability*, 165, 43-48.
- Arrospide, E., Bikandi, I., García, I., Durana, G., Aldabaldetrek, G., & Zubia, J.** (2017). Mechanical properties of polymer-optical fibres. *Polymer Optical Fibres* (s. 201-216). içinde
- Ashby, F. M., & Jones, R. D.** (2012). Chapter 8 - Yield Strength, Tensile Strength, and Ductility. *Engineering Materials 1 (Fourth Edition)* (s. 115-133). içinde
- Baena, I. P., Rojas, J. M., & Castro, M. D.** (2015). Chapter 1 - Effect of Processing on Active Compounds in Fresh-Cut Vegetables. *Processing and Impact on Active Components in Food* (s. 3-10). içinde Academic Press.
- Belay, Z. A., Caleb, O. J., & Opara, U. L.** (2019). Modelling approaches for designing and evaluating the performance of modified atmosphere packaging (MAP) systems for fresh produce: A review. *Food Packaging and Shelf Life*, 10, 1-15.
- Blanch, M., Alvarez, I., Sanchez-Ballesta, M. T., Escibano, M. I., & Merodio, C.** (2017, Ekim). Trisaccharides isomers, galactinol and osmotic imbalance associated with CO₂ stress in strawberries. *Pastharwest Biology and Technology*, s. 84-91.
- Bonfil, M., Sirkecioğlu, A., Bingöl-Özakpınar, O., Uras, F., & Güner, F. S.** (2014). Castor oil and PEG-based shape memory polyurethane films for biomedical applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(15).
- Castello, M., Fito, P., & Chiralt, A.** (2010). Changes in respiration rate and physical properties of strawberries due to osmotic dehydration and storage. *Journal of Food Engineering*, 97, 64–71.
- Cordenunsi, B., Nascimento, J., & Lajolo, F.** (2003). Physico-chemical changes related to quality of five strawberry fruitcultivars during cool-storage. *Food Chemistry*, 83, 167–173.
- Drzeżdżon, J., Jacewicz, D., Sielicka, A., & Chmurzyński, L.** (2019, Ocak). Characterization of polymers based on differential scanning calorimetry based techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, s. 51-56.
- Exama, A., Arul, J., Lee, R. L., & Toupin, C.** (1993, Kasım). Suitability of Plastic Films for Modified Atmosphere Packaging of Fruits and Vegetables. *Food Science*, 58(6), 1365-1370.
- Exama, A., Arul, J., Lencki, R., Lee, L., & Toupin, C.** (1993). Suitability of plastic films for modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. . *Journal of Food Science*, 58(6), 1365-1370.

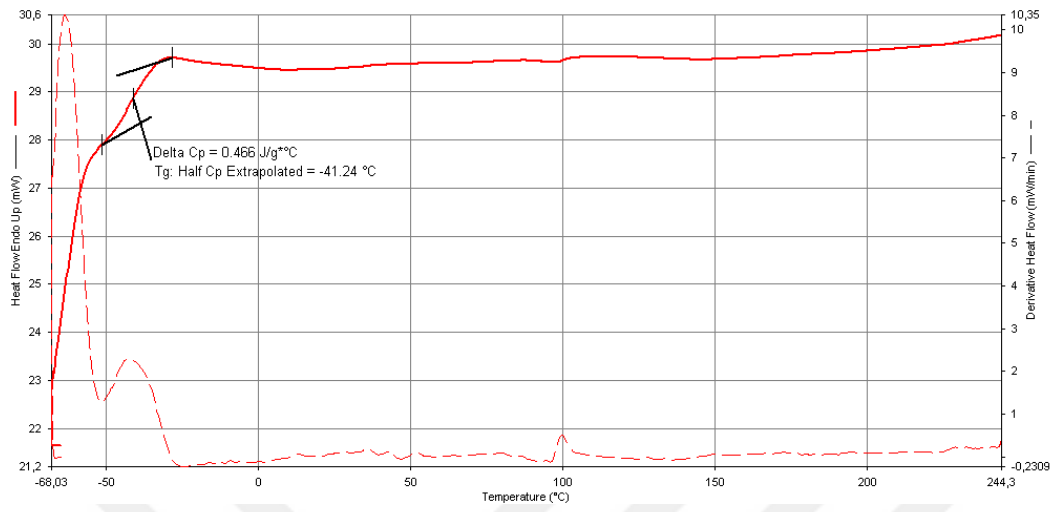
- Gabriel, O. G., AndradeTeles, M. C., Lopes, F. P., Vieira, C. M., Margem, F. M., Gomes, M. d., & Monteiro, S. N.** (2017, Ekim-Aralık). Tensile strength of polyester composites reinforced with PALF. *Journal of Materials Research and Technology*, s. 401-405.
- Güner, F. S., Yağcı, Y., & Erciyes, A. T.** (2006, Temmuz). Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, s. 31 (7) 633-670.
- Güneş, G., & Kırkın, C.** (2012). Chapter 43: Design of modified and controlled atmospheres. . Ahmed, & M. S. (Eds.) içinde, *Handbook of food process design* (s. 1340-1368). New Jersey: Wiley.
- Huang, W., Yang, B., & Fu, Y. Q.** (2011). Polyurethane Shape Memory Polymers. *Polyurethane Shape Memory Polymers* (s. 13-20). içinde Boca Raton: CRC Press.
- Kahramanoğlu, İ.** (2019, Mayıs 27). Effects of lemongrass oil application and modified atmosphere packaging on the postharvest life and quality of strawberry fruits. *Scientia Horticulturae*.
- Kaya, M.** (2019, Temmuz). Taze meyve ve sebzeler için PU bazlı ambalaj filmi geliştirilmesi ve taze brokoli ve kirazda uygulanması. *Yüksek Lisans Tezi*. İstanbul Tekni Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kirtıl, E., & H.Oztop, M.** (2016). Controlled and Modified Atmosphere Packaging. *Reference Module in Food Science*.
- Kodal, M., Wis, A. A., & Özkoç, G.** (2018, Aralık). The mechanical, thermal and morphological properties of γ -irradiated PLA/TAIC and PLA/OvPOSS. *Radiation Physics and Chemistry*, s. 214-225.
- Kunter, D. T.** (2018, Eylül). Taze Meyve Sebze Ürünlerinin Modifiye Atmosferde Paketlenmesine Yönelik Ambalaj Filmi Geliştirme. *Doktora Tezi*. İstanbul: İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kyriacou, M. C., & Rouphael, Y.** (2018). Towards a new definition of quality for fresh fruits and vegetables. *Scientia Horticulturae*, 463-469.
- L.M.Cunha, & Fonseca, C.** (2016). Chilled Foods: Modified Atmosphere Packaging. *Encyclopedia of Food and Health*, 19-22.
- Lencki, R. W.** (2014). Modified Atmosphere Packaging, for Minimally Processed Foods. *Emerging Technologies for Food Processing (Second Edition)* (s. 613-628). içinde Academic Press.
- Li, D., Li, L., Xiao, G., Limwachiranon, J., Xu, Y., Lu, H., & Luo, Z.** (2018). Effects of elevated CO₂ on energy metabolism and γ -aminobutyric acid shunt pathway in postharvest strawberry fruit. *Food Chemistry*, 281-289.
- Liu, C., Zheng, H., Sheng, K., Liu, W., & Zheng, L.** (2018). Effects of melatonin treatment on the postharvest quality of strawberry fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 139, 47-55.
- MacDougall, D. B.** (2010). Colour measurement of food: principles and practice. In *Colour Measurement* (s. 312-342). içinde Woodhead Publishing.
- Madra, H., Tantekin-Ersolmaz, S. B., & Guner, F. S.** (2009). Monitoring of oil-based polyurethane synthesis by FTIR-ATR. *Polymer Testing*, 773-779.

- Mahajan, P. V., Luca, A., & Luca, A.** (2016). Development of a small and flexible sensor-based respirometer for real-time determination of respiration rate, respiratory quotient and low O₂ limit of fresh produce. *Computers and Electronics in Agriculture*, 347-353.
- Mangaraj, S., Goswami, T., & Mahajan, P.** (2009). Applications of plastic films for modified atmosphere packaging of fruits and vegetables: a review. *Food Engineering Reviews*, 133–158.
- Martin, D., Osman, A., Andriani, Y., & Edwards, G.** (2012). Thermoplastic polyurethane (TPU)-based polymer nanocomposites. *Advances in Polymer Nanocomposites Types and Applications* (s. 321-350). içinde Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering.
- Matar, C., Gaucel, S., Gontard, N., Guilbert, S., & Guillard, V.** (2018, Ağustos). Predicting shelf life gain of fresh strawberries ‘Charlotte cv’ in modified atmosphere packaging. *Postharvest Biology and Technology*, s. 28-38.
- Morton, W., & Hearle, J.** (2008). Tensile Properties. *Physical Properties of Textile Fibres* (s. 274-321). içinde Woodhead Publishing Series in Textiles.
- National Fruit and Vegetable Alliance.** (2015). *2015 NFVA National Action Plan to Promote Health Through Increased Fruit and Vegetable Consumption*. Produce for Better Health Foundation .
- Oliveira, M., Abadias, M., Usall, J., Torres, R., Teixid, N., & Vinas, I.** (2015). Application of modified atmosphere packaging as a safety approach to fresh-cut fruits and vegetables - A review. *Trends in Food Science & Technology*, 13e26.
- Oliveira, M., Abadias, M., Usall, J., Torres, R., Teixidó, N., & Viñasa, I.** (2015). *Trends in Food Science & Technology*, 13-26.
- Özkaya, O., Dündar, O., Scovazzo, G. C., & Volpe, G.** (2009). Evaluation of quality parameters of strawberry fruits in modified atmosphere packaging during storage. *African Journal of Biotechnology*, 789-793.
- Peppelenbos, H., & Leven, J. V.** (1996). Evaluation of four types of inhibition for modelling the influence of carbon dioxide on oxygen consumption of fruits and vegetables. *Postharvest Biology and Technology*, 27-40.
- Peters, E. N.** (2017). Engineering thermoplastics—materials, properties, trends. *Applied Plastics Engineering Handbook (Second Edition)* (s. 3-26). içinde
- Raychura, A. J., Jauhari, S., Prajapati, V. S., & Dholakiya, B. Z.** (2018, Eylül). Synthesis and performance evaluation of vegetable oil based wood finish polyurethane coating. *Bioresource Technology Reports*, s. 88-94.
- Rösler, J., Harders, H., & Baeker, M.** (2007). *Mechanical behaviour of engineering materials: metals, ceramics, polymers, and composites*. Springer Science & Business Media.
- Tajeddin, B., Ahmadi, B., Sohrab, F., & Chenarbon, H. A.** (2018). Polymers for Modified Atmosphere Packaging Applications. *Food Packaging and Preservation* (s. 457-499). içinde Elsevier Inc.

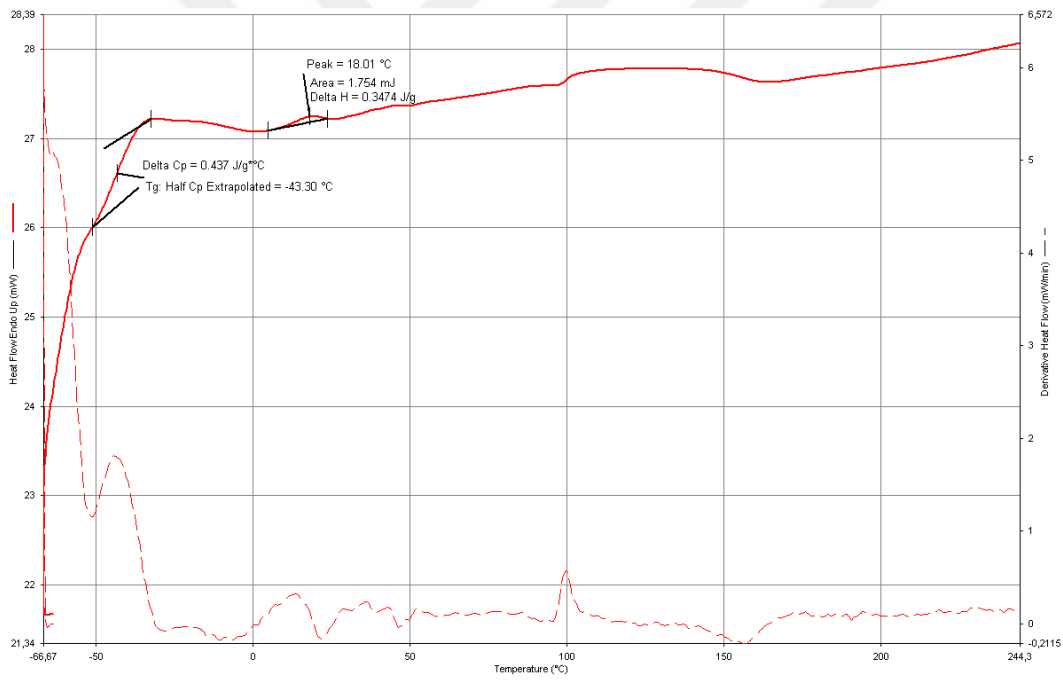
- Tjoelker, M. G., Oleksyn, J., & Reich, P. B.** (2001). Modelling respiration of vegetation: evidence for a general temperature-dependent Q10. *Global Change Biology*, 7(2), 223-230.
- Wagner, M.** (2018). Differential Scanning Calorimetry. M. Wagner içinde, *Thermal Analysis in Practise Fundamental Aspects* (s. 66-143). Carl Hanser Verlag GmbH & Co.
- Winotapun, C., Kerddonfag, N., Kumsang, P., Hararak, B., Chonhenchob, V., Yamwong, T., & Chinsirikul, W.** (2014, Eylül 30). Microperforation of Three Common Plastic Films by Laser and Their Enhanced Oxygen Transmission for Fresh Produce Packaging. *Packaging Technology and Science*, s. 367-383.
- Xiao, G., Zhang, M., Luo, G., Peng, J., Salokhe, V. M., & J. G.** (2004). Effect of modified atmosphere packaging on the preservation of strawberry and the extension of its shelf-life. *International Agrophysic*, 1-7.
- Yan, J., Luo, Z., Ban, Z., Lua, H., Lia, D., Yang, D., & Aghdam, M. S.** (2019). The effect of the layer-by-layer (LBL) edible coating on strawberry quality and metabolites during storage. *Postharvest Biology and Technology*, 147, 29-39.
- Yousuf, B., Qadr, O. S., & Srivastava, A. K.** (2018). Recent developments in shelf-life extension of fresh-cut fruits and vegetables by application of different edible coatings: A review. *LWT - Food Science and Technology*, 198-209.
- Zhao, W., Liu, L., Zhang, F., Leng, J., & Liu, Y.** (2019, Nisan). Shape memory polymers and their composites in biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 97, 864-883.
- Zhao, X., Xia, M., Wei, X., Xu, C., Luo, Z., & Mao, L.** (2019). Consolidated cold and modified atmosphere package system for fresh strawberry supply chains. *LWT*, 207-215.
- Url-1** <<http://www.aicr.org/press/health-features/health-talk/2013/08aug2013/minimally-processed-food.html>>, erişim tarihi 24.03.2019.
- Url-2** <<https://www.haldenpackaging.co.za/products/brands/breatheway.html>>, erişim tarihi 01.06.2019.
- Url- 3** <<https://www.eatsmart.net/breatheway/>>, erişim tarihi 01.06.2019.

EKLER

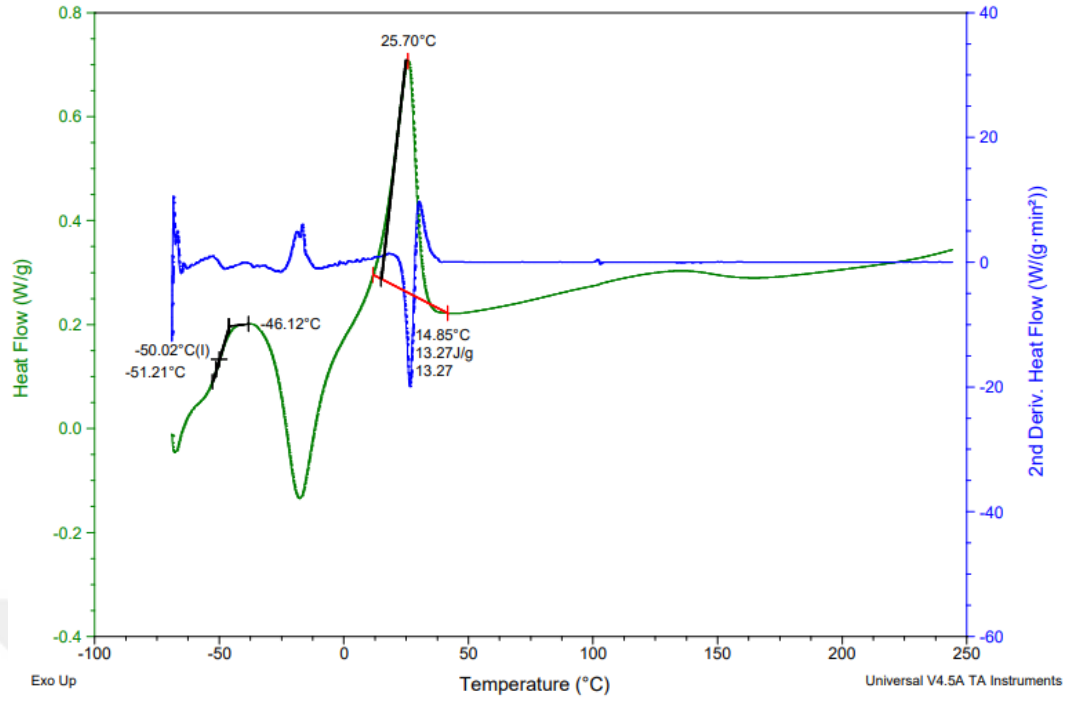




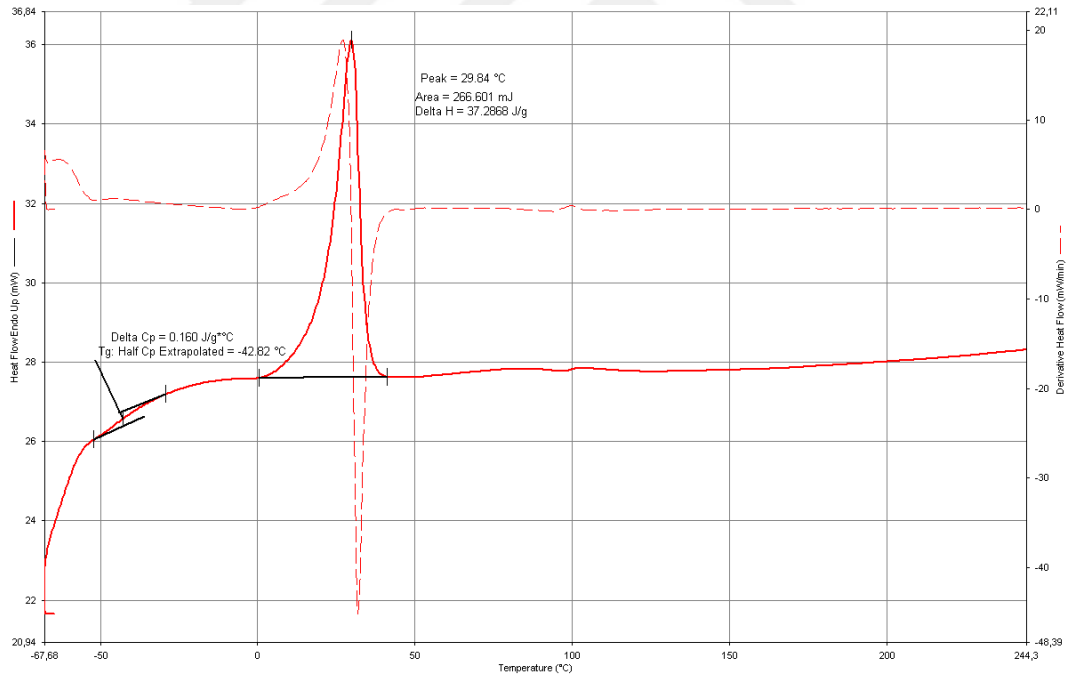
Şekil A.1 : PU 1500-70-40 formülasyonuna ait DSC Grafiği.



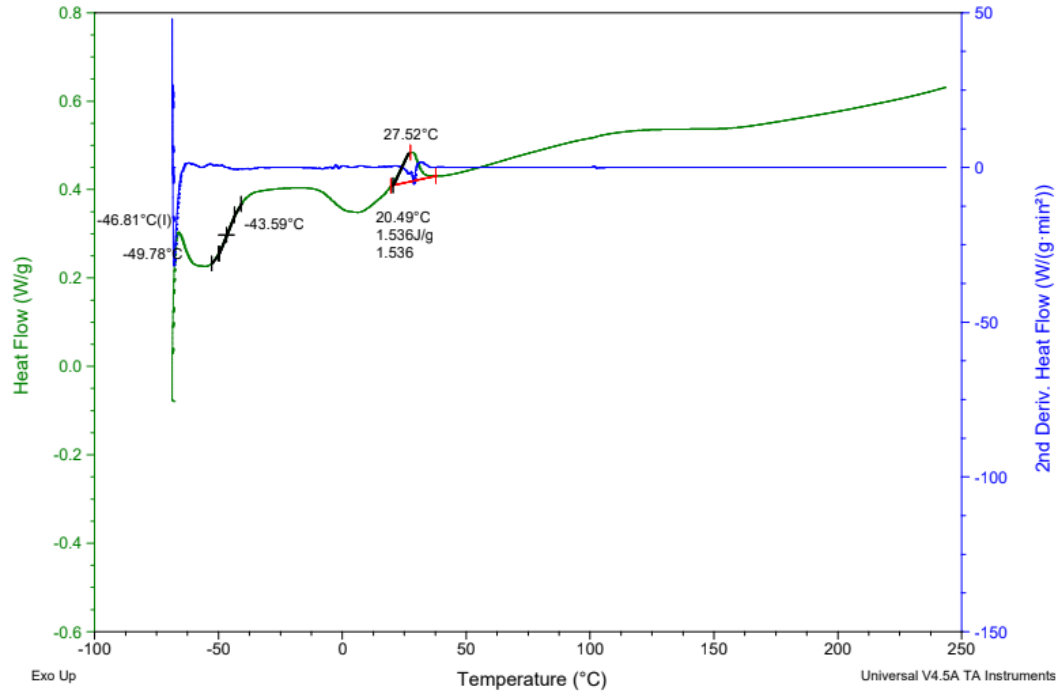
Şekil A.2 : PU 1500-70-50 formülasyonuna ait DSC Grafiği.



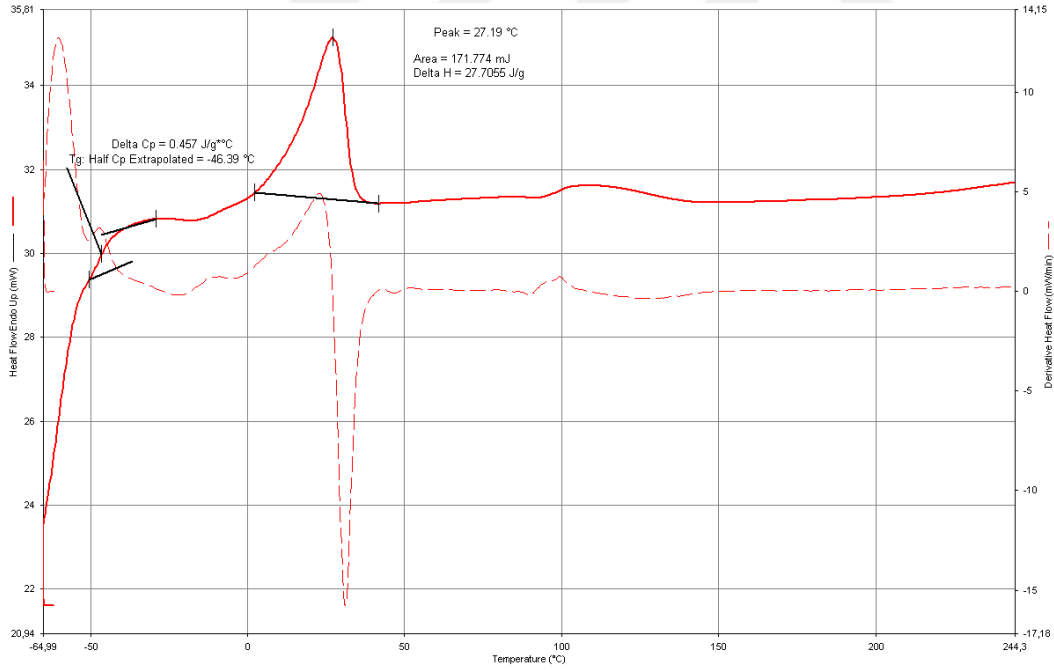
Şekil A.3 : PU 1500-50-40 formülasyonuna ait DSC Grafiği.



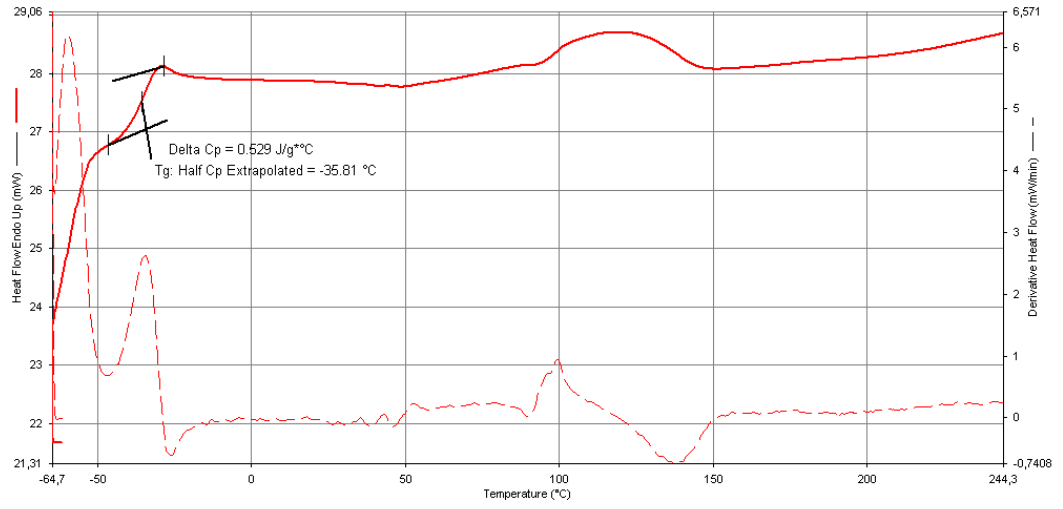
Şekil A.4 : PU 1500-30-40 formülasyonuna ait DSC Grafiği.



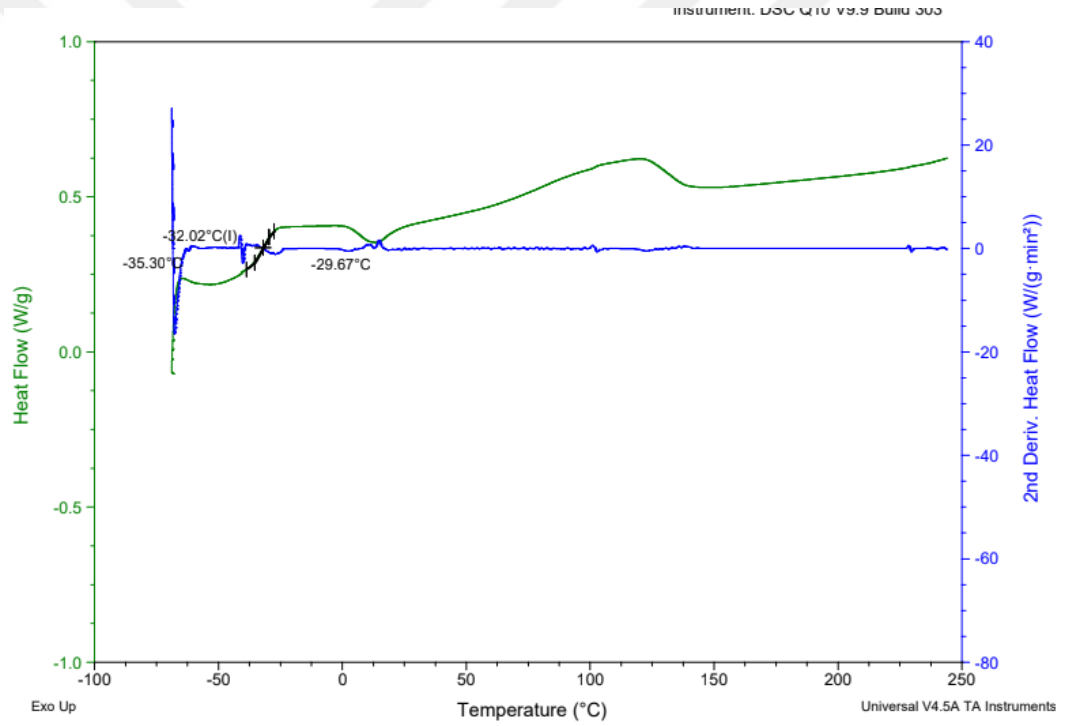
Şekil A.5 : PU 1000-50-40 formülasyonuna ait DSC Grafiği.



Şekil A.6 : PU 1000-30-40 formülasyonuna ait DSC Grafiği.



Şekil A.7 : PU 400-50-40 formülasyonuna ait DSC Grafiği.



Şekil A.8 : PU 400-30-40 formülasyonuna ait DSC Grafiği.



ÖZGEÇMİŞ

VESİKALIK
FOTO

Ad-Soyad : İlknur İLHAN
Doğum Tarihi ve Yeri : 06.05.1993 / Tekirdağ
E-posta : ilknrilhn@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, İTÜ, Kimya ve Metalurji Fakültesi, Gıda Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2019, İTÜ, Gıda Mühendisliği, Gıda Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2018-2019 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi'nde Taze Meyve ve Sebzelerin Ambalajlanmasına Yönelik Sıcaklığa Duyarlı Gaz Geçirgenliğine Sahip Ambalaj Filmi Geliştirilmesi üzerine bir TÜBİTAK projesinde Bursiyer olarak çalıştı.
- 2017-2018 yılları arasında NESTLE'de Regulatory and Scientific Affairs departmanında uzun dönem staj yaptı.