

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOBOZUNUR POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN VE
AMBALAJ FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI

Shakofah KOSHKI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ

Mart, 2024

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOBOZUNUR POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN VE
AMBALAJ FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI**

Shakofah KOSHKI tarafından hazırlanan tez çalışması 06.03.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

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

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

Doç. Dr. Mehmet Koray GÖK, Üye
İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa

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

Shakofah KOSHKI

İmza



Bu çalışma, “Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün FYL-2023-5692” numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Aileme

TEŞEKKÜR

Bu çalışma boyunca bilgi ve tecrübeleriyle yanımda olan ve karşılaştığım her zorlukta desteğini maddi ve manevi esirgemeyen danışmanım sayın Dr. Öğretim Üyesi Sennur DENİZ'e, hammadde sağlanmasında ve karakterizasyon analizlerinin gerçekleştirilmesinde katkı ve destek sağlayan Elif Plastik Ambalaj / Huhtamaki Flexibles Ar&Ge Merkezi ve Girişimcilik Müdürü Selin KARACA'ya, Ar&Ge Merkezi ve Girişimcilik Uzmanı Öznur YOLAÇAN, Ar&Ge Laboratuvar Şefi Buket YALÇIN ŞAHİN'e ve Karfo Endüstriyel ve Lab. Cih. San. Dış Tic. Ltd. Şti. Uzman Uygulama ve Satış Mühendisi Turgut Azer VURKIR'a teşekkürlerimi sunarım.

En büyük destekçim aileme ve manevi olarak her zaman yanımda olan arkadaşlarıma sevgilerimi ve saygılarımı sunar, teşekkür ederim.

Shakofah KOSHKI

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	v
SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xii
TABLO LİSTESİ	xv
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xviii
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	5
2 BİYOBOZUNUR POLİMER FİMLERİ	6
2.1 Biyobozunur Filmlerin Hazırlanmasında Kullanılan Polimerler.....	7
2.1.1 Doğal Kaynaklı Biyobozunur Polimerler	8
2.1.2 Yenilenebilir Kaynaklı Biyobozunur Polimerler	13
2.1.3 Petrol Kaynaklı Biyobozunur Polimerler	19
2.2 Biyopolimer Filmlerin Uygulamaları	21
2.2.1 Tıp ve Medikal Uygulamaları	22
2.2.2 Ziraat Alanında Uygulamaları	22
2.2.3 Aktif Gıda Ambalaj Filmleri	24
2.3 Biyobozunur Film Hazırlama Yöntemleri.....	25
2.3.1 Çözelti-Döküm Yöntemi	25
2.3.2 Ekstrüzyon Yöntemi	26
3 BİYOBOZUNUR POLİMER NANOKOMPOZİT FİMLER	28
3.1 Nişasta Esaslı Filmler.....	28
3.2 PLA Esaslı Filmler.....	30
3.3 PHA Esaslı Kompozit Filmler.....	33
3.4 Plastikleştiriciler	35
3.5 Zincir Uzatıcılar.....	38
3.6 Biyoaktif Bileşenler	39

3.6.1	Aloe Vera jeli	40
3.6.2	Ayva Çekirdeği Jeli	42
3.7	Metal-Organik Kafes Yapılar	44
3.7.1	Bakır Esaslı Metal Organik Kafes yapıların	46
3.7.2	Grafen Oksit-Bakır Esaslı Metal Organik Kafes Hibritleri	47
4	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	49
4.1	Nişasta Esaslı Biyokompozit Filmlerin Hazırlanması	50
4.1.1	Termoplastik Nişasta Filmlerin Hazırlanması	50
4.1.2	Nişasta/Kitosan Biyokompozit Filmlerin Hazırlanması	51
4.1.3	Nişasta/Kitosan/AV Biyokompozit Filmlerin Hazırlanması	51
4.1.4	Nişasta/Kitosan/QSM Biyokompozit Filmlerin Hazırlanması	52
4.2	Cu-MOF ve Cu-MOF@GO sentezi.....	52
4.3	Biyobozunur Nanokompozit Filmlerin Hazırlanması.....	54
4.4	Karakterizasyon Yöntemleri.....	56
4.4.1	Mekanik Testler	56
4.4.2	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi	57
4.4.3	Bariyer Testleri	57
4.4.4	Taramalı Elektron Mikroskobu	57
4.4.5	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi	57
4.4.6	Antimikrobiyal Aktivite	57
5	BULGULAR ve DEĞERLENDİRME	59
5.1	Nişasta Esaslı Biyokompozit filmlerin Değerlendirilmesi.....	59
5.1.1	Nişasta/Kitosan Biyokompozit Filmleri FT-IR Analizi	59
5.1.2	Nişasta/Kitosan Biyokompozit Filmleri Mekanik Özellikleri	60
5.1.3	Nişasta/ Kitosan/AV Biyokompozit Filmleri FT-IR Analizi	62
5.1.4	Nişasta/ Kitosan/AV Biyokompozit Filmleri Mekanik Özellikleri	62
5.1.5	Nişasta/ Kitosan/AV Filmlerinin Antibakteriyel Özellikleri	64
5.1.6	Nişasta/ Kitosan/QSM Biyokompozit Filmleri FT-IR Analizi	65
5.1.7	Nişasta/Kitosan/QSM Biyokompozit Filmleri Mekanik Özellikleri	66
5.1.8	Nişasta/Kitosan/QSM Filmlerinin Antibakteriyel Özellikleri	67
5.2	Cu-MOF ve Cu-MOF@GO Karakterizasyonu	69

5.2.1	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	69
5.2.2	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) Analizi	70
5.2.3	X Işını Kırınımı (XRD) Analizi	71
5.2.4	Yüzey Alanı Ölçümü Analizi	72
5.3	Biyonanokompozit Filmlerin Değerlendirilmesi.....	73
5.3.1	PBAT/PCL/PLA Biyanokompozit Filmlerin FT-IR Analizi	74
5.3.2	PBAT/PCL/PLA Biyanokompozit Filmlerin Mekanik ve Optik Özellikleri	74
5.3.3	PHA/PBS Biyanokompozit Filmlerin FT-IR Analizi	76
5.3.4	PHA/PBS Biyanokompozit Filmlerin Mekanik ve Optik Özellikleri	77
5.3.5	PHA/PHBV Biyanokompozit Filmlerin FT-IR Analizi	78
5.3.6	PHA/PHBV Biyanokompozit Filmlerin Mekanik ve Optik Özellikleri	79
5.3.7	Biyonanokompozit Filmlerin Bariyer Özellikleri	80
5.3.8	Biyonanokompozit Filmlerin SEM Analizi	81
5.3.9	Biyonanokompozit Filmlerin Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi	82
5.3.10	Biyonanokompozit Filmlerin Antibakteriyel Özellikleri	83
6	SONUÇ	85
	KAYNAKÇA	89
	TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	98

SİMGELİSTESİ

T_g	Cam Geçiş Sıcaklığı
eV	Elektron volt
T_m	Ergime Sıcaklığı
ε	Gerilim
σ	Gerinim
g	Gram
Log	Logaritma
MPa	Mega paskal
m	Metre
μ	Mikron
mm	Milimetre
Mw	Moleküler Ağırlık
N	Newton
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
cm	Santimetre

KISALTMA LİSTESİ

BTC	1,3,5-Benzen karboksilik Asit
BDO	1,4-bütandiol
AA	Adipik Asit
AV	Aloe Vera jeli
FDA	Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi
QSM	Ayva Çekirdeği Jeli
Cu-MOF	Bakır Esaslı Metal Organik Çerçeve Nanokristaller
Cu-MOF@GO	Bakır Esaslı Metal Organik Çerçeve ve Grafen Oksit Hibrit Nanokristaller
NA	Besiyeri Agar
NB	Besiyeri Çözeltisi
DNA	Deoksiribonükleik asit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
LDPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen
XRD	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
EtOH	Etanol
FT-IR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
GO	Grafen Oksit
Ag-NP	Gümüş Nanopartikülleri
ROP	Halka Açılım Polimerizasyonu
TEM	İletken Elektron Mikroskobu
MMT	Montmorillonit
DMF	N,N-dimetilformamid
OTR	Oksijen Geçirgenlik Oranı
P3HB-4HB	Poli(3-hidroksibütrat-co-4-hidroksibütrat)
PTT	Poli(trimetilen tereftalat)
PA	Poliamid
PBAT	Polibütilen adipat tereftalat
PBS	Polibütilen Süksinat

PBSA	Polibütlen Süksinat-co-Adipat
PBT	Polibütlen Tereftalat
PDLLA	Poli-D, L-Laktik Asit
PDLA	Poli-D-Laktik Asit
PE	Polietilen
PET	Polietilen Tereftalat
PGA	Poliglikolik Asit
PHA	Polihidroksialkanoat
PHB	Polihidroksibütrat
PCL	Polikaprolakton
PLA	Polilaktik Asit
PLGA	Polilaktik-co-Glikolik Asit
PLLA	Poli-L-Laktik Asit
PP	Polipropilen
CF	Selüloz Lifleri
WVTR	Su Buhar Geçirgenlik Oranı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
PTA	Tereftalik Asit
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
TPS	Termoplastik Nişasta
TEA	Trietilamin
PHBV	Valeratlı poli(hidroksi butirat)

ŞEKİL LİSTESİ

Şeki 1.1	Plastik atık üretimi ve bertarafı.....	2
Şeki 2.1	Plastiklerin biyobozunurluğa göre sınıflandırılması	7
Şeki 2.2	Plastik atık üretimi ve bertarafı.....	8
Şekil 2.3	(a) Amiloz ve (b) Amilopektinin yapısal gösterimi	9
Şekil 2.4	Selüloz yapısal gösterimi.....	10
Şekil 2.5	Kitin ve kitosan yapısal gösterimi.....	12
Şekil 2.6	(a) L-laktid ve (b) D-laktidin yapısal gösterimleri.....	14
Şeki 2.7	Plastik atık üretimi ve bertarafı.....	14
Şekil 2.8	Doğrudan esterifikasyon yöntemi ile PBS sentezi.....	16
Şeki 2.9	PHA ve PHA kopolimerlerinin genel yapıları.....	18
Şekil 2.10	PBAT sentezinin şematik diyagramı.....	21
Şekil 2.11	Ekstrüzyon sisteminin basit gösterimi.....	27
Şekil 3.1	Nişasta-kitosan filmlerin SEM görüntüleri; A ve D: %100 kitosan, B ve E: %50 Kitosan-%50 Nişasta, ve C ve F: %100 Nişasta filmler (A-C: üst yüzey ve D-F: kesit yüzey).....	30
Şekil 3.2	Saf PLA, PLA/PCL karışımları ve saf PCL'nin FT-IR spektrumları	31
Şekil 3.3	PLA/PBAT karışımları için gerilim-gerinim eğrileri.....	32
Şekil 3.4	PLA/PBAT karışımlarının SEM görüntüleri.....	32
Şekil 3.5	PHA/PBS karışımlarının DSC eğrileri.....	33
Şekil 3.6	(a) PHA80/PBS20 ve (b) PHA60/PBS40 karışımlarının kesit yüzeylerinin SEM mikrografları	34
Şekil 3.7	PHA/PHBV filmlerinin ASTM D-6691 standartına göre biyolojik bozunma sonuçları	35
Şekil 3.8	Nişasta filmlerinin suda çözünürlüğü: (a) gliserol, (b)sorbitol (gri; pirinç, beyaz; patates ve siyah; manyok nişastası)	37
Şekil 3.9	PLA/PBS/Joncryl® karışım mekanizmasının şematik gösterimi	38
Şekil 3.10	PLA/PBAT karışımlarının: (a,b) PLA/PBAT karışımı SEM mikrografları, (c) PLA/PBAT ve (d) PLA80/PBAT20/Joncryl®0,5 çekme kesit yüzeyleri TEM mikrografları	39
Şekil 3.11	Aloe Vera bitkisi ana bileşenlerinin farmakolojik etkileri	40
Şekil 3.12	Tarçın ve kekik esansiyel yağları içeren Aloe Vera/kitosan kaplanmış papaya meyvesinin fizyolojik özellikleri	41
Şekil 3.13	Ayva çekirdeğinin fenolik ve organik asit bileşimleri	42
Şekil 3.14	Metal Organik Kafes yapıların sentez yöntemleri	45
Şekil 3.15	Metal Organik Kafes yapıların antimikrobiyal özellik mekanizması	46

Şekil 3.16	<i>S. Aureus</i> bakterisi kullanılarak: (a) CF, (b) Ag NP@ CF, (c) HKUST-1@ CF, (d) Ag NP@ HKUST-1@ CF'den oluşturulmuş bakteri kolonilerinin fotoğrafları.....	47
Şekil 3.17	(a) GO, (b) Cu-MOF ve (c) Cu-MOF@GO SEM görüntüleri	48
Şekil 4.1	Cu-MOF sentez prosedürü.....	54
Şekil 4.2	Nanokompozit filmlerin sentez prosedürü	56
Şekil 5.1	Nişasta esaslı biyokompozit filmlerin gösterimi	59
Şekil 5.2	(a) TPS ve (b)N5/K1 filmlerin FT-IR spektrumu.....	60
Şekil 5.3	Nişasta/Kitosan filmlerin çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri	61
Şekil 5.4	N20/K1/%50AV biyokompozit filmin FT-IR spektrumu	62
Şekil 5.5	Nişasta/Kitosan/AV biyokompozit filmlerin çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri	63
Şekil 5.6	Kontrol: <i>S. Aureus</i> , Ref A: N20/K1 ve A: N20/K1/%50AV biyokompozit filmin bakteri öldürme ve logaritmik azalma grafikleri.....	65
Şekil 5.7	Nişasta/Kitosan/AV biyokompozit filmlerin antibakteriyel test petrilerinin 120. saat görüntüleri.....	65
Şekil 5.8	N20/K1/%10QSM biyokompozit filmin FT-IR spektrumu	66
Şekil 5.9	20/K1/QSM biyokompozit filmlerin çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri	67
Şekil 5.10	Kontrol: <i>S. Aureus</i> , Ref A: N20/K1 ve A: N20/K1/%30QSM biyokompozit filmin bakteri öldürme ve logaritmik azalma grafikleri	68
Şekil 5.11	Nişasta/Kitosan/QSM biyokompozit filmlerin antibakteriyel test petrilerinin 120. saat görüntüleri.....	68
Şekil 5.12	Sentezlenen nanokristallerin görselleri: (a)Cu-MOF ve (b) Cu-MOF@GO	69
Şekil 5.13	Cu-MOF nanokristallerin SEM görüntüsü (a-100000x; b-20000x; c-1000x; d-150000x).....	70
Şekil 5.14	Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristallerinin FT-IR spektrumu.....	71
Şekil 5.15	X-Işını kırınımı sonuçları; (a)GO, (b)Cu-MOF ve (c)Cu-MOF@GO	72
Şekil 5.16	Biyokompozit ve biyonanokompozit filmlerin gösterimi	73
Şekil 5.17	PBAT/PCL/PLA/%0,1Cu-MOF filminin FT-IR spektrumu	74
Şekil 5.18	PHA/PBS/%0,5Cu-MOF filminin FT-IR spektrumu.....	77
Şekil 5.19	PHA/PHBV/%1Cu-MOF filmin FT-IR spektrumu	79
Şekil 5.20	Biyokompozit ve biyonanokompozit filmlerin SEM mikrografları: (a,b) PBAT/PCL/PLA, (c,d) PBAT/PCL/PLA/%0,1Cu-MOF, (e) PHA/PBS (f) PHA/PBS/%0,5Cu-MOF, (g) PHA/PHBV ve (h,k) PHA/PHBV/%1Cu-MOF filmleri	82

Şekil 5.21 (a) PHA/PBS biyokompozit ve (b) PHA/PBS/%0,5Cu-MOF biyonanokompozit filmlerinin EDS spektrumu.....**83**

Şekil 5.22 (a) Kontrol (*S. Aureus*), (b) PHA/PBS biyokompozit ve (b) PHA/PBS/%0,5Cu-MOF biyonanokompozit filmlerinin antibakteriyel test petrilerinin 24. saat görüntüleri**84**



TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1	Çeşitli kaynaklardan elde edilen nişastaların amiloz, amilopektin içerikleri ile kristalinite yüzdeleri	10
Tablo 3.2	Nişasta filmlerin mekanik özellikleri	28
Tablo 3.2	PHA/PHBV filmlerin bariyer özellikleri.....	35
Tablo 3.3	Çeşitli nişastaların gliserol veya sorbitol ile plastikleştirilmiş filmlerinin mekanik özellikleri	37
Tablo 3.4	Ayva çekirdeği jeli kimyasal bileşimi.....	43
Tablo 3.5	QSM ile kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin ağırlık kaybı ve sertlik değerleri	44
Tablo 4.1	Nişasta filmlerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddele	50
Tablo 4.2	Cu-MOF ve Cu-MOF@GO sentezinde kullanılan kimyasal maddeler	53
Tablo 4.3	Nanokompozit filmlerin hazırlanmasında kullanılan biyopolimerler	55
Tablo 5.1	Farklı oranlarda hazırlanan Nişasta/Kitosan biyokompozit filmlerin mekanik ve optik test sonuçları	61
Tablo 5.2	Farklı oranlarda hazırlanan Nişasta/kitosan/AV biyokompozit filmlerin mekanik ve optik test sonuçları	63
Tablo 5.3	Farklı oranlarda hazırlanan Nişasta/kitosan/QSM biyokompozit filmlerin mekanik ve optik test sonuçları	67
Tablo 5.4	GO, Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristallerinin BET analizi.....	73
Tablo 5.5	PBAT/PCL/PLA filmlerin mekanik ve optik test sonuçları	76
Tablo 5.6	PHA/PBS filmlerin mekanik ve optik test sonuçları.....	98
Tablo 5.7	PHA/PHBV filmlerin mekanik ve optik test sonuçları	80
Tablo 5.8	Biyonanokompozit filmlerin bariyer test sonuçları	81
Tablo 5.9	Biyokompozit ve biyonanokompozit filmlerin EDS test sonuçları	83

Biyobozunur Polimer Nanokompozitlerin ve Ambalaj Filmlerinin Hazırlanması

Shakofah KOSHKI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ

Hammaddelerin yenilenebilir kaynaklardan temin edilmesine verilen önemin artması ve plastiklerin çevresel etkilerini azaltma çabası, biyolojik olarak parçalanabilen ambalaj malzemelerinin geliştirilmesine yönelik talebin artmasına yol açmıştır. Geri dönüştürülebilir, toksik olmayan ve doğal kaynaklardan elde edilen bu malzemeler geleneksel ambalaj malzemelerine sürdürülebilir bir alternatif sunmuştur. Nanoteknoloji alanındaki yenilikler, biyopolimer esaslı kompozitlerin ve nanokompozitlerin geliştirilmesine olanak tanıyarak, plastik filmlerin kalitesini ve bozunabilirliğini önemli ölçüde artırmıştır.

Bu tez çalışmasının ilk bölümünde, bitkisel kaynaklardan elde edilen katkı maddeleri kullanılarak farklı oranlarda Nişasta/Kitosan esaslı biyobozunur biyokompozit filmler elde edilmiştir. Öncelikle nişasta kaynağı olarak seçilen buğday nişastasının gliserol ile termoplastikleştirme işlemi yapılmıştır. Mekanik dayanımı ve antibakteriyel özellik kazandırmak amacıyla kitosan eklenerek farklı oranlarda termoplastik Nişasta/Kitosan biyokompozit filmleri çözelti-döküm

yöntemi ile hazırlanmıştır. Nişasta/Kitosan filmlerine, antioksidan ve antibakteriyel bileşenler içeren aloe Vera jeli (AV) ve ayva çekirdeği jeli (QSM) eklenerek elde edilen filmlerin mekanik özellikleri ve antibakteriyel aktiviteleri incelenmiştir. FT-IR spektroskopisi ile biyokompozit filmlerin kimyasal yapısı ve moleküler düzeni araştırılmıştır. Hazırlanan biyokompozit filmlerin *S. Aureus* bakterisine karşı antimikrobiyal aktivitesi belirlenmiştir. Antibakteriyel aktivite gösterdiği belirlenen Aloe Vera jeli ve ayva çekirdeği jeli içeren Nişasta/Kitosan esaslı biyokompozit filmler gıda, kozmetik, medikal ve ilaç uygulamalarında umut verici bir alternatif olabilecektir.

Çalışmanın ikinci bölümünde, bakır esaslı metal organik kafes (Cu-MOF) nanokristalleri ve grafen oksit ile Cu-MOF@GO hibrit nanokristalleri sentezlenmiştir. Elde edilen nanokristaller PBAT/PLA/PCL, PHA/PBS ve PHA/PHBV biyobozunur polimer karışımlarına farklı oranlarda eklenerek biyonanokompozit filmler elde edilmiştir. Farklı biyobozunur polimer matrislerine Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristalleri eklenerek hazırlanan biyonanokompozit filmlerin mekanik, optik, bariyer ve antibakteriyel özellikleri incelenerek MOF'ların etkisi ve ambalaj uygulamalarına yönelik kullanımları araştırılmıştır. Mekanik, su buharı geçirgenlik hızı (WVTR), oksijen geçirgenlik hızı (OTR) ve antimikrobiyal aktivite testlerinden elde edilen bulgular değerlendirilerek Cu-MOF içeren filmlerin mekanik mukavemet, bariyer özellikleri ve mikrobiyal etkiye karşı direnç konularında iyileşmeler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyonanokompozit, nişasta, Cu-MOF, WVTR, antibakteriyel aktivite.

Preparation Of Biodegradable Polymer Nanocomposites and Packaging Films

Shakofah KOSHKI

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Sennur DENİZ

The increasing emphasis on sourcing raw materials from renewable origins and the endeavor to mitigate the environmental impact of plastics have led to a heightened demand for the development of biodegradable packaging materials. These recyclables, non-toxic, and derived from natural resources materials present a sustainable alternative to traditional packaging materials. Innovations in nanotechnology with the development of composites and nanocomposites based on biopolymers have effectively improved the quality and degradability of plastic films.

In the first part of this thesis study, biodegradable bionanocomposite films based on starch/chitosan at different ratios were obtained by using additives obtained from plant sources. First, wheat starch, which was selected as the starch source, was thermoplasticized with glycerol. Thermoplastic starch/chitosan bio-composite films at different ratios were prepared by solution-casting method by adding chitosan to provide mechanical strength and antibacterial properties. The mechanical properties and antibacterial activities of the films obtained by adding quince seed mucilage (QSM) and Aloe vera gel (AV), which contain antioxidant and antibacterial components, to starch/chitosan films were examined. The

chemical structure and molecular arrangement of bio-composite films were investigated by FT-IR spectroscopy. The antimicrobial activity of the prepared bio-composite films was determined using *S. Aureus* bacteria. Starch/chitosan-based bio-composite films containing Aloe Vera gel and quince seed extract, which have been determined to show antibacterial activity, may be a promising alternative in food, cosmetic, medical, and pharmaceutical applications.

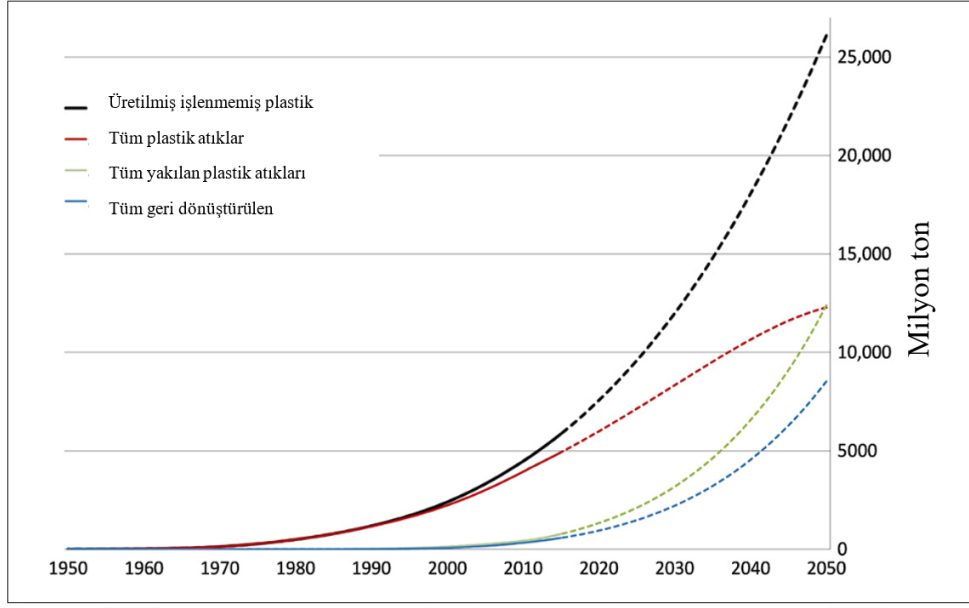
In the second part of the study, copper-based metal organic framework (Cu-MOF) nanocrystals and graphene oxide and Cu-MOF@GO hybrid nanocrystals were synthesized. Bio-nanocomposite films were obtained by adding the obtained nanocrystals to PBAT/PLA/PCL, PHA/PBS and PHA/PHBV biodegradable polymer mixtures at variable rates. The mechanical, optical, barrier and antibacterial properties of bionanocomposite films prepared by adding Cu-MOF and Cu-MOF@GO nanocrystals to different biodegradable polymer matrices were examined, and the effects of MOFs and their use in packaging applications were investigated. By evaluating the findings obtained from mechanical, water vapor permeability rate (WVTR), oxygen permeability rate (OTR) and antimicrobial activity tests, improvements were obtained in the mechanical strength, barrier properties and resistance to microbial effects of films containing Cu-MOF.

Keywords: Bio-nanocomposite, starch, Cu-MOF, WVTR, antibacterial activity.

1.1 Literatür Özeti

Dünya nüfusunun artmasıyla birlikte tüketim de artmış ve bu da çevre kirliliği ve atık birikiminin artmasına yol açmıştır. Bu durum, plastik atıkların çöpe atılmasıyla ilgili çevre sorunlarının en önemli unsurlarından biri haline gelmiştir. Özellikle fosil kaynaklı ambalaj ve tek kullanımlık plastikler, çevre sorunlarının önemli başlıkları arasında yer almıştır [1,2].

Genel plastiklerin hafif, esnek, dayanıklı ve geniş ürün çeşitliliği sağlayan bir üretim hammaddesi olmaları endüstride onları çok kullanılır hale getirmekle birlikte, insan yaşamında da tercih edilirliliğini arttırmıştır. Buna bağlı olarak polipropilen, polietilen, polivinil klorür ve naylon gibi karbon esaslı geleneksel plastik çeşitlerinin üretimi de son 50 yılda istikrarlı bir şekilde artış göstermiştir. 2015 yılına kadar yapılan tahmini analizler, günümüze kadar şaşırtıcı bir şekilde 8.300 milyon ton işlenmemiş plastik üretildiğini göstermektedir. Ancak, 2015 yılı itibarıyla yapılan araştırmalar sonucunda günümüze kadar 6.300 milyon ton plastik atığın ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Bunların yalnızca %9'u geri dönüştürülmüş, %12'si yakılmış ve %79'u da çöplüklere veya doğal çevreye bırakılmıştır. Plastik üretimi ve atık yönetimindeki aksaklıklar bu şekilde artarak devam ederse, tahminler ve analizler 2050 yılına kadar yaklaşık 12.000 milyon ton plastik atığın çöplüklere veya doğal çevreye bırakılacağını öngörmektedir. Plastik atık üretimi ve bertarafına ait geçmiş veriler için 1950'den 2015'e kadar olan (kesintisiz çizgiler) ve 2050'ye yönelik tahminleri (kesikli çizgiler) Şekil 1.1'de sunulmuştur [3].



Şekil 1.1 Plastik atık üretimi ve bertarafı (milyon ton cinsinden) [3]

Alternatif kaynaklardan elde edilen hammaddelerin ve çeşitli biyobozunur plastiklerin üretimi, atık miktarının azaltılması ve sürdürülebilir kalkınmayı desteklemesi için umut vadeden bir yöntem olarak tanımlanmaktadır [4]. Geleneksel petrol kökenli plastiklerle karşılaştırıldığında biyobozunur polimerlerin nispeten yüksek maliyeti ve kırılabilirlik gibi yetersiz mekanik özellikler içeren bazı dezavantajları bulunmaktadır [5,6]. Son yıllarda, biyobozunur polimerlerin düşük maliyetle üretimini ve özellikle mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla çok sayıda araştırmalar yapılmıştır. Bu amaçla; farklı biyobozunur polimerlerin karışımları, farklı nanomalzemeler ilave edilerek biyobozunur nanokompozitlerin hazırlanması, çeşitli katkıları ve hazırlama yöntemleri ile fiziksel veya kimyasal modifikasyonlar sağlanarak kompozitlerin geliştirilmesi ile yeni özellikler kazandırılması sayesinde hazırlanan biyokompozit ve biyonanokompozit filmler ambalaj sektöründe büyük ilgi çekmiştir [7,8].

Biyobozunur polimerlerin kökenlerine göre üç kategoriye ayrılmaktadır: (a) doğal kaynaklı biyopolimerler, örneğin nişasta, kitosan ve proteinler; (b) yenilenebilir kaynaklı kimyasal ve mikrobiyal sentezle elde edilenler, örneğin polihidroksialkanoatlar (PHA) ve polilaktik asit (PLA); (c) petrol kaynaklardan türetilenler, örneğin poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) ve polibütlen adipat tereftalat (PBAT) [10]. Bu tez çalışma kapsamında literatürde özellikle nişasta, PLA ve PHA

esaslı biyokompozit filmler ile ilgili yapılan araştırmalar ve çalışmalar incelenmiştir.

Nişasta ve turevleri, birçok çalışmada biyobozunur film oluşturan matrisler olarak incelenmiştir. Mali ve diğerkleri, gliserol ile plastikleştirilmiş tatlı patates nişastası filmlerini, 4 derecede saklanan çileklerin depolama ömrünü uzatmak için ambalaj olarak kullanmıştır. Nişasta filmlerinin meyveler üzerindeki etkileri, Polivinil klorür ambalajın etkisiyle karşılaştırılmıştır. Nişasta ve Polivinil klorür filmler kontrole göre meyvelerin rrmesini önemli ölçüde azaltmış ve raf ömrü 7 gün uzamıştır [11].

Navarro ve diğerkleri, çeşitli kaynaktan elde edilen nişastaları farklı ağırlık oranlarda kitosan ile harmanlamış ve çözelti-döküm yöntemi ile biyokompozit filmler hazırlanmıştır. Elde edilen filmlerin mekanik ve bariyer özellikleri incelenmiştir. Test sonuçlarına göre, nişasta kaynağının, filmin özellikleri üzerinde herhangi bir etki yaratmamıştır. Ancak, yüksek nişasta oranı, filmlerin kalınlık, su buharı geirgenliğı ve gerilme mukavemetini yükseltmiştir [12].

Farklı Aloe Vera jeli (AV) oranlara sahip Nişasta/ Kitosan /AV yenilebilir filmler, çözelti-döküm yöntemiyle Bajer ve diğerkleri tarafından hazırlanmıştır. Elde edilen filmler gıda ve kozmetik endstirisindeki potansiyel uygulamaları açısından değerlendirilmesi üzere antibakteriyel testlere tabi tutulmuştur. AV içeren tüm film numuneler mikrobiyal etkiye karşı direnç kazanmıştır [13].

PLA ve PBAT karışımları, çift vida ekstrüder kullanılarak Zhao ve diğerkleri, tarafından hazırlanmıştır. Elde edilen filmlerin karakterizasyon sonuçları PBAT, düşük oranlarda (%5-20 ağırlıkça) PLA matrisinde homojen bir şekilde dağılabilmesi ve böylece saf PLA filmlerine göre çok daha yüksek kopma uzamasına sahip filmler elde edilebilmesini gösterilmiştir [14].

Sert ve kırılgan bir davranış sergileyen PHA'nın gerilme özelliklerini iyileştirmek amacıyla farklı miktarlarda PBS ile harmanlayarak ikili kompozitler Jordá-Reolid ve diğerkleri tarafından incelenmiştir. DSC test sonuçları polimerler arasında iyi bir etkileşim olmadığını göstermektedir [15].

PHA ve PHBV kompozit filmlerin zellikleri Thellen ve diğerkleri tarafından araştırılmıştır. Bu çalışmada, polimer karışımları ağırlıkça %1 oranında çekirdekleştirici madde ilavesiyle ekstrüzyon yöntemi kullanılarak biyobozunur

kompozit filmlere dönüştürülmüştür. Elde edilen filmler biyobozunma testlere tabi tutulmuştur ve sonuçlar PHA/PHBV filmlerinin tümü ASTM D-6691 standartlarına uygunluğunu göstermiştir [16].

Joncryl® ADR ürünleri, polimerlere üstün termal stabilite ve yüksek erime mukavemeti kazandırma yetenekleriyle tanınan, çok işlevli reaktif polimerik zincir uzatıcı bir sınıfını temsil etmektedir. Biyokompozit filmlerin karışımına zincir uzatıcı ve uyumlaştırıcı katkı maddesi olarak Joncryl® ADR eklendiğinde arayüzde reaktif bir kopolimer oluşturarak filmin stabilitenin artması ile uyumlaştırılmış filmlerin termal ve mekanik özelliklerinde iyileşmeye gözlenmiştir [17].

Metal-Organik kafes yapılar (MOF) metal iyonları ve organik ligandlardan oluşan büyüleyici bir gözenekli kristal malzeme sınıfını temsil etmektedir. Yüksek yüzey alanları ve kontrol edilebilir gözenek boyutları gibi dikkat çekici özellikleri, MOF'ları gaz depolama, heterojen kataliz, ilaç salınımı ve membran ayırma gibi endüstriyel uygulamalar için umut verici adaylar haline getirilmiştir [18].

Son yıllarda, metal organik kafes yapılar ve türevlerinin antibakteriyel ajanlar olarak potansiyelleri üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Bakır esaslı metal organik kafes yapıların bir türü olan HKUST-1'in antibakteriyel özellikleri Duan ve diğerleri tarafından incelenmiştir. Hazırlanan HKUST-1/selüloz elyaf kompozitlere antibakteriyel test uygulanmıştır. Sonuçlar, kompozitlerin *S. Aureus* bakterisine karşı %64,12 büyüme inhibisyonu sağlanmasını göstermiştir [19].

Günümüzde biyonanokompozitlerinin kullanım alanları ve biyobozunur ambalaj uygulamalarındaki kullanımı ile ilgili çalışmalar ve araştırmalar yapılmaya devam edilmektedir. Ambalaj uygulamalarında biyobozunurluk ve antibakteriyel özelliklere sahip filmlerin geliştirmesi en çok araştırılan alanlardandır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, ambalaj malzemesi olarak kullanılan sentetik polimerlerin alternatifi olarak, doğada kolaylıkla bozunabilen ve bozunduğunda çevreye zarar veren toksik maddeleri içermeyen, endüstriyel üretime uygun ve ambalaj sektöründe kullanılabilecek özelliklere sahip biyokompozit ve biyonanokompozit filmlerinin hazırlanması amaçlanmaktadır. Biyopolimerlerin katma değerli ürüne dönüştürülmesi ile ilgili yeni alan oluşmasıyla birlikte petrol esaslı sentetik

polimerlerin ithalat konusundaki dışa bağımlığını azaltarak ülke ekonomisine değerli ölçüde katkı sunacaktır.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında, biyoaktif bileşenler ile geliştirilmiş Nişasta/Kitosan biyokompozit filmler çözelti-döküm yöntemi kullanarak hazırlanmıştır. Nişasta esaslı biyokompozit filmleri oluşturmak üzere buğday nişastasası gliserol ile plastikleştirilmiştir ve filmlerin mekanik ve antibakteriyel özelliklerini geliştirmek amacıyla değişken oranlarda kitosan, doğal antioksidan ve antibakteriyel bileşenler içeren Aloe Vera jeli ve ayva çekirdeği jeli eklenmiştir. Elde edilen filmlerin mekanik ve optik özellikleri, morfolojisi ve antibakteriyel aktivitesi incelenmiştir.

İkinci aşamada kapsamında sentezlenmiş olan Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristallerinin biyobozunur polimer karışımlarına (PBAT/PLA/PCL, PHA/PBS ve PHA/PHBV) eklenmesi ile biyonanokompozit filmlere antibakteriyel özellik kazandırılması sağlanmıştır. Biyonanokompozit filmlere eklenen nanokristallerin miktarının ve türünün mekanik ve optik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Biyonanokompozit filmlerin özellikleri çekme dayanımı, kopma uzaması, oksijen ve su buharı geçirgenliği gibi mekanik ve bariyer testleri ile değerlendirmeler, FT-IR ve SEM analizleri ile antibakteriyel aktivite testleri yapılıyor. Sentezlenen MOF nanokristallerinin moleküler ve morfolojik özellikleri X-ışını kırınımı (XRD) ve FT-IR spektroskopisi ile ayrıntılı bir şekilde tanınmıştır.

BİYOBOZUNUR POLİMER FİLMLERİ

Biyobozunur polimer filmler, atık plastiklerin çevresel etkilerini azaltma amacıyla özel olarak tasarlanmış, doğada parçalanabilen filmlerdir. Son yıllarda, petrol kaynaklarının azalması ve plastiklerin çevresel etkilerine ilişkin artan farkındalık nedeniyle, plastik endüstrisinde geri dönüştürülebilir ve biyobozunur filmler üzerinde yoğun bir araştırma faaliyeti gözlenmektedir [9].

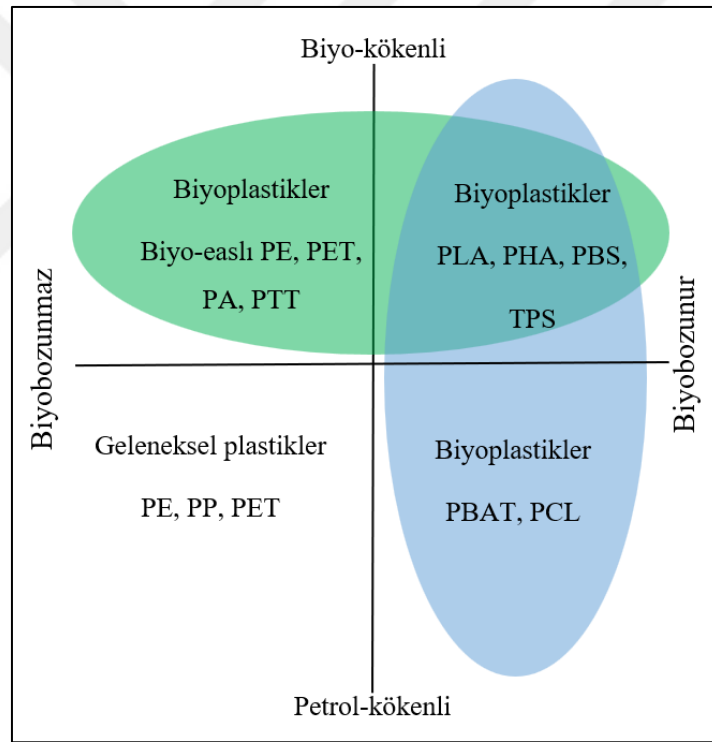
Dünya genelinde her yıl yaklaşık 150 milyon ton plastik atık ortaya çıkmaktadır ve bu miktar her yıl katlanarak artmaktadır. Mevcut tahminler, kontrolsüz atığın engellenmediği takdirde, 2050 yılına kadar 12 milyar ton plastik atığın çöplüklerde veya doğal ortamda birikmesinin beklendiğini göstermektedir. Bu miktar, 2015 yılında bulunan 4,9 milyar ton plastik atık (tüm plastik üretiminin %60'ı) ile kıyaslandığında oldukça büyüktür [10,11].

Geleneksel plastiklerin çoğu, fosil kaynaklardan üretilmekte ve bu da artan sera gazı emisyonlarına ve kirliliğe neden olmaktadır. Sentetik polimerlerin kullanımı, kolay işlenebilirlik, iyi mekanik özellikler, bariyer özellikleri ve düşük maliyet gibi avantajlar sunmaktadır. Bu nedenle, özellikle ambalaj sektöründe kısa ömürlü veya tek kullanımlık ürünlerde sıklıkla tercih edilmektedir. Ancak, biyo-kökenli, biyobozunur ve kompostlaştırılabilen alternatif filmler, petrol-kökenli plastiklere göre daha sürdürülebilir bir alternatif sunmaktadır [11].

Biyobozunur filmler, belirli koşullar altında, özellikle uygun nem, sıcaklık ve mikroorganizma varlığı gibi faktörlerin bir araya geldiği doğal ortamlarda hızla parçalanabilmektedir. Medikal, ambalaj ve ziraat endüstrileri gibi birçok alanda kullanılan biyobozunur polimer filmler, geleneksel plastiklere kıyasla çevresel etkilerini azaltma potansiyeline sahip olmaktadır. Bu özellikler sayesinde, atık yönetimi sorununu azaltabilir ve çevreye daha az zarar veren malzemelerin kullanımını teşvik edebilmektedir [8].

2.1 Biyobozunur Filmlerin Hazırlanmasında Kullanılan Polimerler

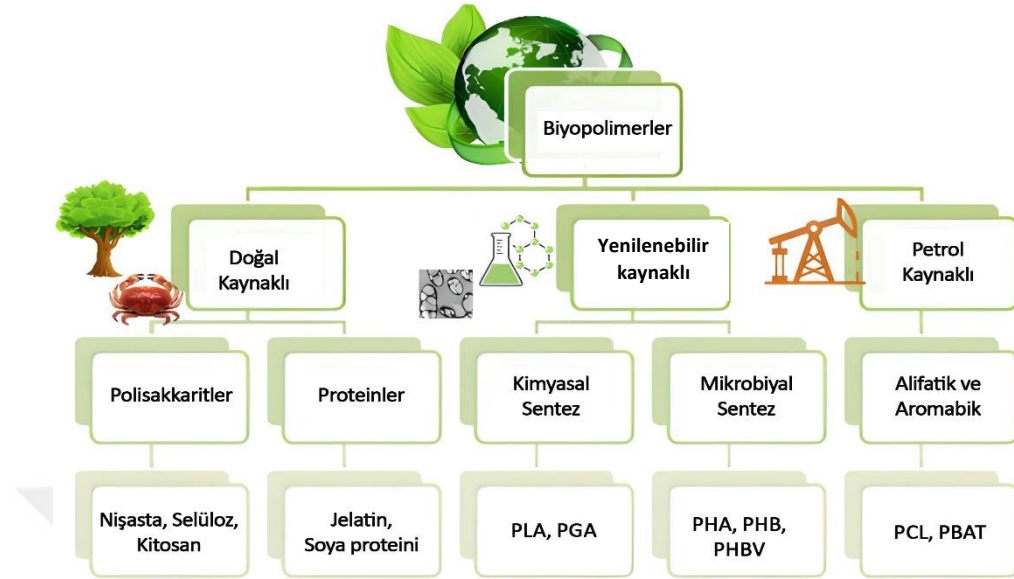
Biyopolimer biyo-kökenli ve/veya biyobozunur polimerleri ifade eden genel bir terimdir. Biyobozunurluk, polimerlerin mikroorganizmaların enzimatik mekanizmaları aracılığıyla karbondioksit, metan, su, inorganik bileşikler veya biyokütleyle indirgeyebilmeleri anlamına gelmektedir. Bu bağlamda, biyo-kökenli olmayan biyobozunur polimerler ile petrol-kökenli biyopolimerler mevcuttur. Örneğin, biyopolimer sınıflandırmasına giren poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) petrol temelli kaynaklardan elde edilmektedir ancak biyobozunur özellik göstermektedir. Benzer şekilde, biyo-kökenli poli(etilen tereftalat) (biyo-PET) biyolojik olarak parçalanamazken yenilenebilir kaynaklardan elde edilmektedir. Başka bir ifadeyle, tüm biyo-kökenli polimerler biyobozunur ve tüm biyobozunabilen polimerler de biyo-kökenli olmak zorunda değildir (Şekil 2.1) [10].



Şekil 2.1 Plastiklerin biyobozunurluğa göre sınıflandırılması [3]

Biyobozunur polimerlerin kökenlerine göre sınıflandırılması Şekil 2.2’de özetlenmiştir. Bu sınıflandırmada biyobozunur polimerler üç kategoriye ayrılmıştır: (a) doğal kaynaklı biyopolimerler, örneğin polisakkaritler, proteinler ve lipitler; (b) yenilenebilir kaynaklı kimyasal ve mikrobiyal sentezle elde edilenler, örneğin polihidroksialkanoatlar (PHA) ve polilaktik asit (PLA); (c) petrol kaynaklardan

türetilenler, örneğin poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) ve polibütilen adipat tereftalat (PBAT) [10].



Şekil 2.2 Biyobozunur polimerlerin kökenlerine göre sınıflandırılması [10]

2.1.1 Doğal Kaynaklı Biyobozunur Polimerler

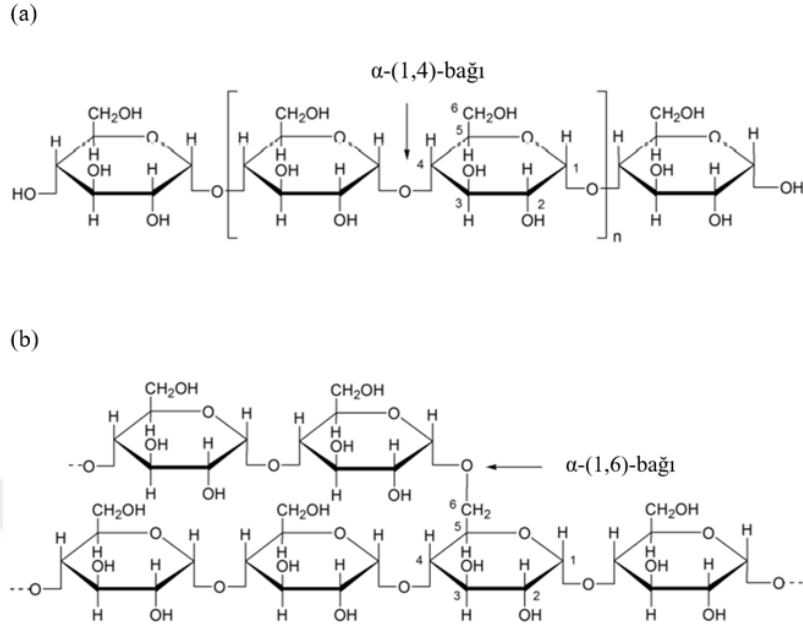
Doğal kaynaklı biyobozunur polimerler, bitki ve hayvanlardan elde edilen biyokütle kaynaklarından üretilmektedir. Biyokütle kaynakları arasında nişasta, selüloz, kitin, lignin, pektin gibi bileşenler ile bitkisel ve hayvansal kökenli proteinler bulunmaktadır.

2.1.1.1 Nişasta

Nişasta doğada bolca oluşan, ucuz, biyobozunur ve mükemmel film oluşturma kapasiteye sahip bir biyopolimerdir. Selülozdan sonra nişasta, tarımsal hammaddelerden elde edilen en bol karbohidrattır. Nişasta, bitkilerin çimlenme dönemleri için yedek besin kaynağı olarak görev yapmaktadır. Tahmini dünya nişasta üretimi, mısırdan (46 milyon), buğdaydan (4,6 milyon), patatesten (3,5 milyon) ve geri kalanı pirinç ve manyok köklerinden (tapyoka) olmak üzere toplam 58 milyon tondur [11,20].

Nişasta, doğrusal (amiloza) ve dallanmış (amilopektin) poli-(1,4)- α -glukozunun bir karışımıdır ve farklı boyutlarda granüller şeklinde bulunmaktadır. Amiloza, moleküler ağırlığı 105-106 g.mol⁻¹ olan, yaklaşık birkaç yüz α -(1,4)-bağı glikoz

birimi içeren uzun doğrusal bir polimer olarak bulunmaktadır. Buna karşılık amilopektin, moleküler ağırlığı $107-109 \text{ g.mol}^{-1}$ olan oldukça dallı bir moleküldür ve α -(1,6)-bağı glikoz birimleri içermektedir (Şekil 2.3) [21].



Şekil 2.3 (a) Amiloz ve (b) Amilopektinin yapısal gösterimi

Doğal nişastalar, botanik kaynaklarına bağlı olarak amiloz/amilopektin oranında farklılık göstermektedir; genelde doğal nişastalar %20-30 amilozdan ve ek miktarda amilopektinden oluşmaktadır. Ticari olarak temin edilebilen nişastalar üç ana gruba ayrılabilir. Birinci grup tahıl nişastalarından (mısır ve buğday), ikinci grup ise yumrulardan (patates) ve üçüncü grup kök nişastalarından (tapyoka ve pirinç) oluşmaktadır. Araştırmalarda, bu üç grubun, granül boyutu, jelatinleşme sıcaklığı ve kristal yapıları nişasta kaynağına bağlı olarak, değişebileceğini ortaya konulmuştur. Genel olarak, nişasta granüllerinin görünümü, küçük granüllerden (tahıllar) büyük granüllere (yumru ve kök) $1-100 \mu\text{m}$ arasında değişmektedir [21].

Yukarıda da bahsedildiği gibi, farklı kaynaklardan elde edilen nişasta farklı oranlarda amiloz ve amilopektin içermektedir. Bu oranlar ticari olarak ortaya çıkacak ürünün dayanımını, bozunmasını ve üretimini etkilemektedir. Yüksek amilopektin içeriğine sahip nişastalar, daha düzenli bir moleküler yapıya sahipken, yüksek amiloz içeriğine sahip nişastalar daha kompakt ve yoğun bir yapı sergilemektedir. Bu nedenle, yüksek amiloz içeriğine sahip nişastaların hidrolizi için daha fazla enerji harcanması gerekmektedir ve bu durumda işlenebilirlikleri

zayıflamaktadır. Bununla birlikte, düşük amiloz içerikli nişastalardan elde edilenlerle karşılaştırıldığında, yüksek amiloz içerikli nişastalardan yapılan filmler, genellikle daha fazla esneklik, mukavemet ve sertlik göstermektedir. Öte yandan, daha düşük amiloz içerikli nişastanın kullanılması eriyik viskozitesini azaltıp işlenebilirliği iyileştirebilmektedir [22].

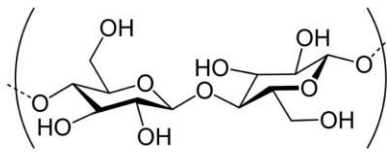
Çeşitli kaynaklardan elde edilen nişastaların amiloz, amilopektin içerikleri ile kristalinite yüzdeleri Tablo 2.1’de listelenmektedir.

Tablo 2.1 Çeşitli kaynaklardan elde edilen nişastaların amiloz, amilopektin içerikleri ile kristalinite yüzdeleri [23]

Nişasta Kaynağı	Amiloz (%)	Amilopektin (%)	Kristalinite (%)
Buğday	20-25	75-80	36-39
Pirinç	15-35	65-85	38
Patates	17-24	76-83	23-53
Mısır	17-28	72-83	43-48

2.1.1.2 Selüloz

Selüloz, bitkilerin hücre duvarlarında bulunan bir polisakkarittir. Yapısında glukoz molekülleri uzun zincirler halinde bulunmakta ve bitkilerin yapısal desteklerini sağlayarak hücrelerini bir arada tutmaktadır. Ayrıca, selüloz dünyadaki en yaygın biyokütle kaynağıdır ve bitkilerin yaprakları, gövdeleri ve kabukları gibi yapısal bileşenlerinde bulunmaktadır. Selüloz yapısında bulunan glukoz molekülleri, β -glikozidik bağlarla birbirine bağlanmaktadır. Bu bağlar, selüloz moleküllerinin uzun ve sert çubuk benzeri bir yapı oluşturmasını sağlamaktadır. Selülozun yapısında bulunan hidroksil grupları, moleküller arasında hidrojen bağları oluşturarak molekülleri bir arada tutmaktadır. Bu yapı, selülozun olağanüstü yüksek gerilme mukavemetine sahip olmasını sağlamaktadır (Şekil 2.4) [24].



Şekil 2.4 Selüloz yapısal gösterimi [24]

Doğal selülozik elyaflar, bitkilerin hücre duvarlarında bulunan selülozdan elde edilen doğal liflerdir. Bu elyaflar genellikle pamuk, keten, kenevir gibi bitkilerden elde edilmektedir. Üretim süreci bitkiden bitkiye ve elde edilecek elyafların türüne göre değişebilmektedir. Selüloz elyafları endüstriyel bir hammadde olarak farklı alanlarda takviye malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu bitkisel kaynaklı doğal selülozik elyafların kullanımı, çevresel endişelerin artmasıyla birlikte bilim insanları tarafından yapay elyafları bitki bazlı elyaflarla değiştirme eğiliminde önem kazanmaktadır. Doğal liflerin bol miktarda bulunmaları, düşük maliyetli, biyobozunur, çevre dostu, hafif, sağlam mekanik özelliklere sahip olmaları gibi birçok avantajı bulunmaktadır. Doğal selülozik lifler, bitkisel kaynağa bağlı olarak selülozun kimyasal yapısıyla bilinir ve bu selüloz liflerin dayanıklılığı ve stabilitesini sağlamaktadır [25].

Selülozik liflerin önemli bir dezavantajı, polisakkarit moleküllerinde büyük miktarlarda hidroksil gruplarının bulunması nedeniyle hidrofilik olmalarıdır. Bu nedenle hidrofobik matris polimerleri ile karıştırıldığında, genellikle zayıf mekanik özelliklerle sonuçlanan ciddi dispersiyon problemlerine yol açmaktadır. Selülozik elyaf kullanmanın diğer dezavantajları arasında sınırlı işlem sıcaklığı (<200°C), yüksek nem emme ve şişme, homojen olmayan boyutlar ve düşük mikrobiyal direnç yer almaktadır [20].

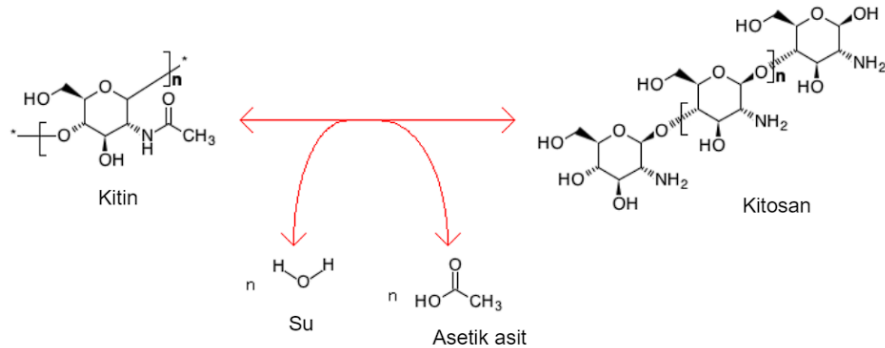
Selüloz, doğada çok yaygın olarak bulunan ucuz ve biyobozunur bir polimer olduğu için, biyobozunur filmlerin üretiminde büyük fırsatlar sunmaktadır. Bu özellikleri sayesinde plastik atık sorununa çevresel bir çözüm olabileceği düşünülmektedir. Selüloz, oldukça polar ve hidrofilik β (1-4) glikozidik bağlarla bağlanmış glikoz moleküllerinden oluşan doğrusal bir homopolimerdir. Kimyasal modifikasyon yönteminde, selülozun doğal moleküller arası etkileşimlerine arttırmak için glikoz birimlerinin hidroksil grupları üzerine çeşitli kimyasal gruplar eklenmektedir. Bu türevler arasında metil selüloz, hidroksipropil metil selüloz, iyi film oluşturunucu özellikleri ve mekanik dirençleri nedeniyle daha çok kullanılmaktadır [25].

2.1.1.3 Kitosan

Kitin, yengeç, karides gibi kabuklu su ürünlerinin ana bileşeni olup böceklerin iskeletinde ve mantarların hücre duvarlarının yapısında bulunmaktadır. Kitosan,

kitinin kısmi deasetilasyonu ile elde edilen bir polisakkarittir ve kitinin en önemli bir türevidir (Şekil 2.5). Kitosan, hemostatik, bakteriyostatik, fungistatik, anti kanserojen, antiasit, antiülser özelliklerinin yanı sıra yara ve kemik iyileşmesini hızlandırıcı ve bağışıklık sistemini uyarıcı özelliklere sahip olmaktadır. Ayrıca, film oluşturma ve bariyer özelliklerine sahip olan kitosan, yenilebilir film ve kaplamalar için ideal bir antimikrobiyal materyal haline gelmektedir [26].

Kitosanın geniş kullanma alanına sahip olmasının bir önemli nedeni, yapısında kimyasal modifikasyonlara uygun çok sayıda hidroksil ve amino gruplarının bulunmasıdır. Kitin, esas olarak poli-[-(1,4)-2-asetamid-2-deoksi-D-glukopiranoz] yapısında olup çok düşük oranda 2-amino-2-deoksi-glukopiranoz monomerlerini içermektedir. Kitosan ise, kitinin alkali ortamda deasetilasyonu sonucunda elde edilen (1-4) bağlı D-glukozamin ünitelerinden oluşmakta ve ortalama molekül ağırlığı 50-2000 kDa arasında değişmektedir. Kitin suda çözünmezken, kitosan sulu asidik ortamlarda ($\text{pH} < 6.5$) çözünmektedir. Kitosanın çözünürlüğü, $-\text{NH}_2$ gruplarının protonlanmasıyla sağlanmakta ve bu şekilde asidik ortamlarda polielektrolitik özellik kazanmaktadır [27,28,29].



Şekil 2.5 Kitin ve kitosan yapısal gösterimi [29]

Kitosanın özellikleri deasetilasyon derecesi, asetil grupları ve ayrıca zincir uzunluğuna göre değişmektedir. Deasetilasyon derecesi kitinin yapısında bulunan aminoasetil gruplarından grubunun uzaklaştırılması ve geride sadece amid grubu kalmaktadır. Bu değer, kitosanın asetil grubu oranını belirtir ve genellikle yüzde olarak ifade edilmekte ve %40-100 aralığında gerçekleştirilebilmektedir. Kitosanın deasetilasyon derecesinin, başta çözünme özelliği olmak üzere birçok parametre üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır [29,30].

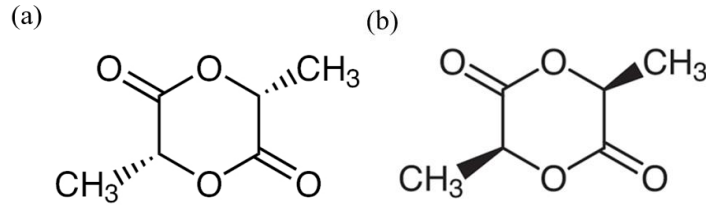
Kitosanin antibakteriyel özelliklerileri dolayısıyla kozmetik sektöründe; krem, losyon ve oje, dermokozmetikte yanık ve benzeri kalıntılardan oluşan cilt kusurlarının temizliğinde, tıbbi alanda ilaç tabletlerde ve kontrollü salım sistemlerinde, kâğıt sanayiinde hidroksimetil kitin türevi ile takviye olarak kullanılmaktadır [31,32].

2.1.2 Yenilenebilir Kaynaklı Biyobozunur Polimerler

Doğrudan doğadan elde edilebilen doğal polimerlerin yanına, bazı polimerler doğada bulunan yenilenebilir kaynaklardan kimyasal ve mikrobiyal sentezi ile üretilmektedir [20].

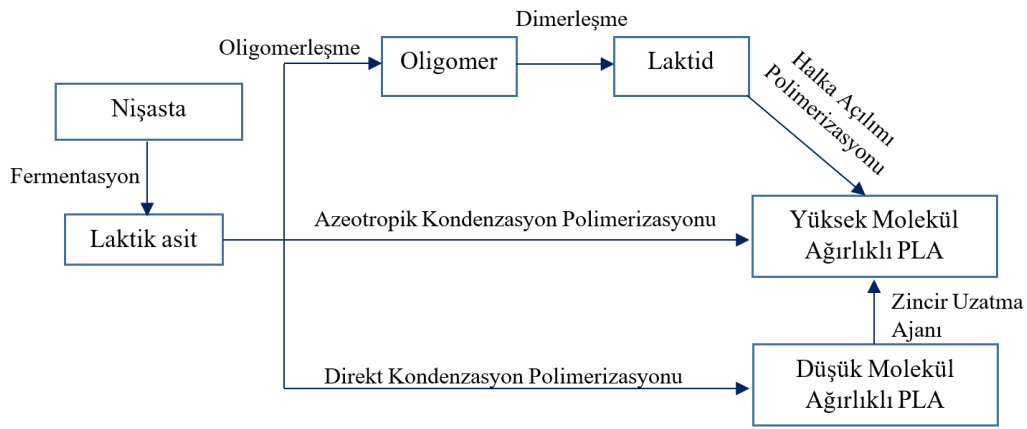
2.1.2.1 Polilaktik Asit

Polilaktik asit (PLA) α -hidroksi asitlerden yapılan alifatik polyester ailesine aittir. PLA'nın monomeri laktik asit; mısır, şeker kamışı ve patates gibi karbohidratların bakteriyel fermantasyonu ile yapılmaktadır. PLA, plastikler, elyaflar ve kaplamalarda kullanılan petrokimyasal türevli ürünlerin yerini alabilen bir alternatif olarak kabul edilmektedir. Ayrıca, ilaç taşıyıcıları ve tıbbi implantlar için umut verici bir polimerdir. PLA, genellikle nişastadan elde edilen laktik asit monomerlerinin polimerleştirilmesiyle üretilmektedir. Laktik asit, birçok biyokimyasal süreçte anahtar rol oynayan bir bileşiktir. Örneğin, normal metabolizma ve fiziksel egzersiz sırasında sürekli üretilmekte ve elimine edilmektedir. Laktik asit, on dokuzuncu yüzyılın sonundan beri endüstriyel ölçekte üretilmekte ve esas olarak gıda endüstrisinde, örneğin asitlik düzenleyici olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda kozmetikte, ilaç ve hayvan yemlerinde de kullanılmaktadır. Süt asidi olarak da bilinen laktik asit, asimetrik bir karbon atomuna ve optik olarak aktif iki konfigürasyona sahip en basit hidroksil asittir. Laktik asidin siklik dimeri, moleküllerinden ikisini birleştirir ve L-laktid veya LL-laktid, D-laktid veya DD-laktidi oluşmaktadır. Bakteriyel sistemlerde L ve D izomerleri üretilirken, memeli organizmalar ise yalnızca L-izomerini üretmektedir [33].



Şekil 2.6 (a) L-laktid ve (b) D-laktidin yapısal gösterimleri [33]

PLA'nın sentezi, üç temel sentez mekanizması üzerinden gerçekleştirilmektedir: Kondenzasyon Polimerizasyonu, Azeotropik Kondenzasyon Polimerizasyonu ve Laktidin halka açılımı polimerizasyonu (ROP). Bu sentez mekanizmaları, Şekil 2.7'da detaylandırılmaktadır.



Şekil 2.7 Polilaktik asit sentez mekanizmaları [33]

Laktik asidin kondenzasyon polimerizasyonu yöntemiyle, endüstride sınırlı kullanıma sahip olan düşük moleküler ağırlıklı ve kırılgan, camsı bir PLA sentezlenebilmektedir. Ancak, disikloheksil karbonimid ve bis(triklorometil) karbonat gibi esterifikasyonu teşvik eden adjuvanlar ve zincir uzatıcı ajanlar kullanılarak, daha yüksek moleküler ağırlıklı PLA elde edilebilmektedir. Adjuvanların, tehlikeli çözücülere ihtiyaç duyulması, farklı fonksiyonel gruplara sahip kopolimerlerin oluşturulması ve daha fazla ayırma işlemleri gerektiği nedeniyle daha yüksek maliyetler ortaya çıkarması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Ayrıca, zincir uzatma ajanları biyobozunur olmayabilir ve PLA'nın biyobozunurluğunu etkileyebilmektedir [33].

Azeotropik kondenzasyon polimerizasyonu, zincir uzatıcılar veya adjuvanlar ve bunlara bağlı olarak oluşan dezavantajlar olmadan yüksek zincir uzunlukları sahip PLA elde etmek için laktik asit ve bir katalizörün düşük basınç altında, yüksek kaynama noktalı, aprotik (OH veya NH bağı olmayan) bir çözücü içinde dehidre

edildiği bir yöntemdir. Ancak, polimerizasyon, yeterli bir reaksiyon hızına ulaşmak için gereken yüksek konsantrasyonun katalizör kullanmasından dolayı önemli miktarda katalizör kalıntısı bırakabilmekte ve işlem sırasında bozunma ve hidroliz gibi birçok dezavantajlara neden olabilmektedir. Katalizör, sülfürik asit gibi güçlü asitler eklenerek çöktürebilmekte ve filtrelenebilmektedir. Böylece katalizör kalıntıları miktarı ppm'e düşürülebilmektedir [34].

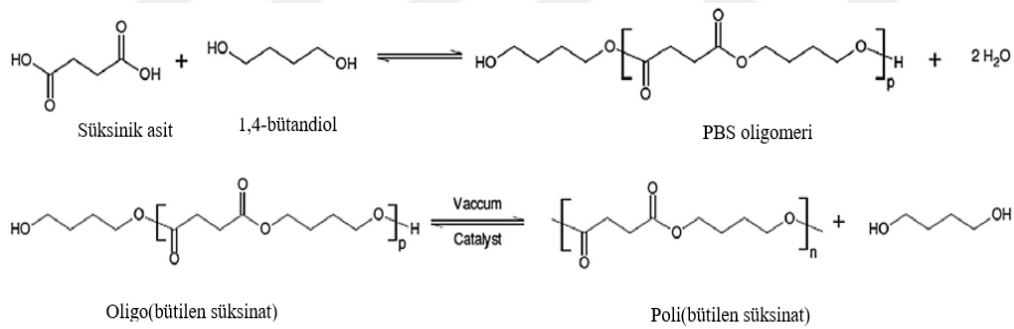
Laktidin halka açılımı polimerizasyonu (ROP) yöntemi, başlatıcı ve/veya katalizörün varlığında yüksek moleküler ağırlıklı PLA'nın elde edilmesini sağlamaktadır. Kalay oktoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), yüksek reaksiyon hızı, yüksek dönüşüm hızı ve nispeten hafif reaksiyon koşulları sağladığı için en yaygın katalizör olarak kullanılmaktadır. Başlatıcı olarak ise genellikle alkol grupları tercih edilmektedir [34].

PLA'nın termodinamik özellikleri moleküler ağırlığına bağlı olarak camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 50-80°C arasında değişirken, erime sıcaklığı (T_m) 130-180°C arasındadır. Yarı kristal PLA için erime sıcaklığı, farklı işleme parametrelerinin ve yapısının bir fonksiyonudur. Erime sıcaklığı, molekül ağırlığı (M_w) arttıkça yükselir, ancak artan M_w ile kristallik azalır. PLA ve ilgili kopolimerleri, kloroformda çok iyi çözünmektedir [34].

Parlak, şeffaf ve sert bir biyobozunur polimer olarak PLA plastikleştiriciler, diğer biyopolimerler, dolgu maddeleri vb. ilave edilerek formüle edilebilmekte ve özellikleri geliştirilebilmektedir. PLA hem biyolojik olarak parçalanabilmekte (örneğin kısa süreli paketleme uygulamaları için) hem de canlı dokularla temas halinde biyolojik olarak uyumlu (örneğin implantlar, dikişler, ilaç kapsülleme vb. gibi biyomedikal uygulamalar için) uygulamalarda kullanılabilmektedir [33]. Ayrıca PLA, termoplastik bir polimerdir ve mevcut polimer işleme ekipmanları ve teknikleri kullanılarak uygun şekilde işlenebilmektedir. PLA, lif eğirme, film üfleme, ekstrüzyon ve enjeksiyonlu kalıplama ile fiber, film, levha ve 3 boyutlu ürünlere işlenebilmektedir [12]. PLA'nın yenilenebilir kaynaklardan üretilen temel monomerlerden elde edilmesi ve biyobozunurluğu, dünya genelinde yükselen sürdürülebilir kalkınma kavramına uygun olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, PLA genellikle çevre dostu bir polimer olarak sınıflandırılmaktadır [33].

2.1.2.2 Polibütilen Süksinat

Polibütilen süksinat (PBS), ilk olarak 1993 yılında biyolojik olarak parçalanabilen bir polimer olarak kullanılmıştır ve halen endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. PBS, bütandiol ve süksinik asidin polikondensasyonu yoluyla üretilen yarı kristal bir biyopolimerdir ve polietilen tereftalat (PET) ile benzer fiziksel özelliklere sahip olmaktadır. Özellikleri arasında iyi eriyik işlenebilirlik, yüksek tokluk, kimyasal direnç, yüksek bozulma sıcaklığı, biyolojik parçalanabilme, iyi mekanik özellikler ve yüksek kimyasal ve ısı direnç yer almaktadır. PBS'nin sentezi için iki yöntem vardır: Transesterifikasyon işlemi (süksinat diesterlerden) ve doğrudan esterifikasyon işlemi (diasitten). PBS üretimi için yaygın olarak kullanılan yöntem, süksinik asidin 1,4-bütandiol ile doğrudan esterifikasyonudur ve iki adımdan oluşmaktadır; İlk olarak 1,4-bütandiol, PBS oligomerlerini oluşturmak için süksinik asit ile esmerleştirilmektedir. Daha sonra bu PBS oligomerleri, Şekil 2.8'de gösterildiği gibi yüksek molekül ağırlıklı (Mw) PBS üretmek için katalizör varlığında vakum altında transesterifiye edilmektedir [30].



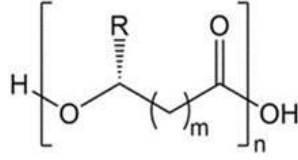
Şekil 2.8 Doğrudan esterifikasyon yöntemi ile PBS sentezi [30]

PBS'nin dikkate değer mekanik özelliklere sahip olması, basit bir şekilde sentezlenebilmesi, tamamen biyo-esaslı olması ve doğal ortamda H₂O ve CO₂'ye ayrıştığından, geleneksel plastıklara biyobozunur bir alternatif olarak kabul edilmektedir. Ambalaj endüstrisinde, PBS gıda ve kozmetik ambalajları için filmlere, torbalara veya kutulara dönüştürülebilmektedir. Bunun yanı sıra, tek kullanımlık tıbbi ürünlerde veya gecikmeli salınım malzemelerinin üretiminde tercih edilebilmektedir. PBS'nin biyobozunurluğu, taşıyıcının veya implantın istenen işlevini yerine getirdikten sonra kendi kendine bozunması nedeniyle ameliyatla çıkarılması gerekliliğini önlemektedir [35,36].

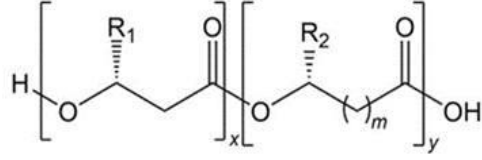
2.1.2.3 Polihidroksialkanoatlar

Polihidroksialkanoatlar (PHA), bakteriler tarafından doğal olarak üretilen, biyobozunur doğrusal poliestерlerdir. PHA, bilinen diğer enerji kaynakları mevcut olmadığında mikroorganizmaların enerji ve karbon depolaması olarak kullandığı biyopolimerlerdir. İlk kez 1925'te keşfedilen PHA'lar, aşırı miktarda karbon kaynağı ve sınırlı miktarda oksijen ve nitrojen gibi belirli elementlerin varlığında üretilmiştir. β -laktonların halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile kimyasal sentezlerle PHA üretmek de mümkündür; ancak bu yöntem daha maliyetli olup nadiren uygulanmaktadır. Aerobik ve anaerobik koşullar altında özel çevre koşullarına ihtiyaç duymadan kolayca bozulabilen, biyoyumlu ve toksik olmayan özellikleri sahip PHA polimerler farmasötik uygulamalarda özellikle ilaç dağıtımı gibi alanlarda mükemmel adaylar haline gelmektedir. PHA birçok farklı bakteri ve mantar türü tarafından üretilabilmektedir. 250'den fazla bakteri türünün farklı sıcaklıklarda PHA ürettiği bildirilmektedir. İster homo ister kopolimer belirli bir polimerin oluşumu bakteri tipine bağlıdır ancak, polimer oluşum koşulları, esas olarak bakterileri beslemek için kullanılan substrat ve büyüme koşullarıdır. PHA bakterilerde ince toz parçacıkları şeklinde üretilmekte ve depolanmaktadır. Polimer zincirini oluşturan monomer birimlerindeki karbon atomlarının sayısına ve polimerin üretildiği sıcaklığa bağlı olarak, PHA polimerlerin bileşim ve moleküler ağırlık çeşitlidir ve bunun sonucunda çok çeşitli fiziksel ve mekanik özellikler ortaya çıkması gözlemlenmektedir [37,38].

PHA ailesi, geniş bir özellik yelpazesine sahip çeşitli homo ve kopolimerleri içermektedir. Yaygın olarak kullanılan PHA ve PHA kopolimerlerinin genel yapıları Şekil 2.9'de gösterilmektedir [37].



Polihidroksialkanoat homo-polimer



Polihidroksialkanoat kopolimer

m	R	PHA	Sembol
1	hidrojen	Poli(3-hidroksipropiyonat)	PHP
	Metil	Poli(3-hidroksibutirat)	PHB
	Etil	Poli(3-hidroksivalerat)	PHV
	propil	Poli(3-hidroksiheksanoat)	PHHx
	Pentil	Poli(3-hidroksioktanoat)	PHO
	Heptil	Poli(3-hidroksidekanoat)	PHD
2	Hidrojen	Poli(4-hidroksibutirat)	P(4HB)
	Metil	Poli(4-hidroksivalerat)	P(4HV)
3	Hidrojen	Poli(5-hidroksivalerat)	P(5HV)
	Metil	Poli(5-hidroksiheksanoat)	P(5HHx)

m	R ₁	R ₂	PHA	Sembol
1	Metil	Etil	Poli (3-hidroksibutirat-co-hidroksivalerat)	PHBV
	Metil	Propil	Poi(2-hidroksibutirat-co-3-hidroksiheksanoat)	PHBHHx
	Pentil	Etil	Poli(3-hidroksibutirat-co-3-hidroksiheksanoat)	PHOHHx
2	Metil	Hidrojen	Poli(3-hidroksibutirat-co-4- hidroksibutirat)	P3HB4HB

Şekil 2.9 PHA ve PHA kopolimerlerinin genel yapıları [37]

PHA'nın kompozitlerde kullanımı sürekli olarak artmakta ve umut verici sonuçlar vermektedir. PHA için takviye olarak kitin ve kitosan gibi dolgu maddeleri dahil olmak üzere çeşitli biyobozunur polimerler, doğal parçacıklar ve liflerle kombinasyonlar geniş çapta araştırılmaktadır. Çevre dostu yapıları, mükemmel biyoyumumlulukları ve uygun mekanik özellikleri nedeniyle, PHA endüstri uygulamalarda, özellikle biyomedikal malzemelerde (doku mühendisliği ve ilaç dağıtım sistemleri gibi) yer alan kompozit yapılar için yapı iskelesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Biyobozunur ambalaj malzemeleri gibi büyük ölçekli uygulamalar için, PHA üretiminin nispeten yüksek maliyetleri geleneksel plastiklerin yerini alacak ticari uygulamasını engellemektedir [38].

Pratik uygulamalarda en çok kullanılan PHA grubu, tamamen biyobozunur, yüksek oranda hidrofobik, termoplastik ve yarı kristal Poli(3-hidroksibutirat)tır (PHB). PHB'nin yüksek kırılgenlik, zayıf termal stabilite ve yetersiz bariyer özellikleri, geniş çapta ve yüksek hacimli uygulamalarda ciddi dezavantajlara yol açarak kullanımını sınırlamaktadır. Ancak, valerat içerikli kopolimeri Poli(3-hidroksibutirat-co-3-hidroksivalerat) (PHBV), özellikle tokluk açısından daha kabul edilebilir özellikler sergilenmektedir. PHBV, propiyonik veya valerik asit içeren glikoz gibi biyoürünlerin bakteriyel fermentasyonu yoluyla üretilmektedir. İçeriğindeki valerat oranı arttıkça daha esnek filmler oluşurken, filmin kristalinitesi, su geçirgenliği, erime ve camsı geçiş sıcaklığında azalma gözlenmektedir [39].

Özelliklerini geliştirmiş poli(3-hidroksibutirat-co-3-hidroksivalerat) (PHBV), poli(3-hidroksibutirat-co-4-hidroksibutirat) veya poli(3-hidroksibutirat-co-3-hidroksi-heksanoat) gibi daha yüksek sünekliğe sahip kopolimerler, ambalaj uygulamaları için uygun bulunmaktadır. Bu kopolimerlerdeki ko-monomer biriminin veya bileşiminin değiştirilmesiyle farklı esneklikler ve dayanıklılıklar elde edilebilmektedir [20, 33].

2.1.3 Petrol Kaynaklı Biyobozunur Polimerler

Biyobozunur polimerler, yalnızca yenilenebilir kaynaklardan değil, aynı zamanda petrol kaynaklardan da elde edilebilmektedir. Bu grup tipik sentetik alifatik polyesterler ve bunların kopolimerlerini içermektedir.

2.1.3.1 Polikaprolakton

Polikaprolakton (PCL), tamamen biyobozunur ve biyouyumlu petrol kökenli alifatik bir poliesterdir. PCL ticari olarak çeşitli moleküler ağırlıklarda bulunmaktadır. Yüksek moleküler ağırlıklı PCL, 59-64°C arasında bir erime noktasına ve -60°C civarında bir camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip olmaktadır. Camsı geçiş sıcaklığı düşük olması nedeniyle, PCL oda sıcaklığında iyi bir işlenebilirlik sergilemektedir [40].

Polikaprolaktonun (PCL) sentezi için endüstri de ana metot olarak kullanılan halka açılımı polimerizasyonu yöntemi ve 6-hidroksiheksanoik asit'in kondenzasyonu yöntemi olmak üzere iki yöntem mevcuttur. Kondenzasyon yöntemi yüksek sıcaklıklar, uzun reaksiyon süreleri gerektirmektedir. Buna karşılık, ROP yöntemi nispeten ılımlı koşullar altında minimum yan reaksiyonlarla yüksek molekül ağırlıklı polimerleri başarılı bir şekilde üretmekte ve molekül ağırlığı dağılımının kontrolünü sağlamaktadır [41].

Kaprolaktonun (ϵ -CL) halka açması, başlatıcı olarak birincil hidroksil grupları sahip alkoller (ROH) ve metal esaslı katalizörler ile gerçekleştirilebilmektedir. Kalay (Sn) esaslı katalizörler, esterlerin polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kalay oktoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), endüstriyel polimerizasyonlarda düşük toksisiteye sahip olduğundan ve yüksek verimlilik sağlanmasının yanı sıra Amerika Birleşik Devletleri gıda ve ilaç dairesi (FDA) tarafından kabul edilmesi nedeniyle

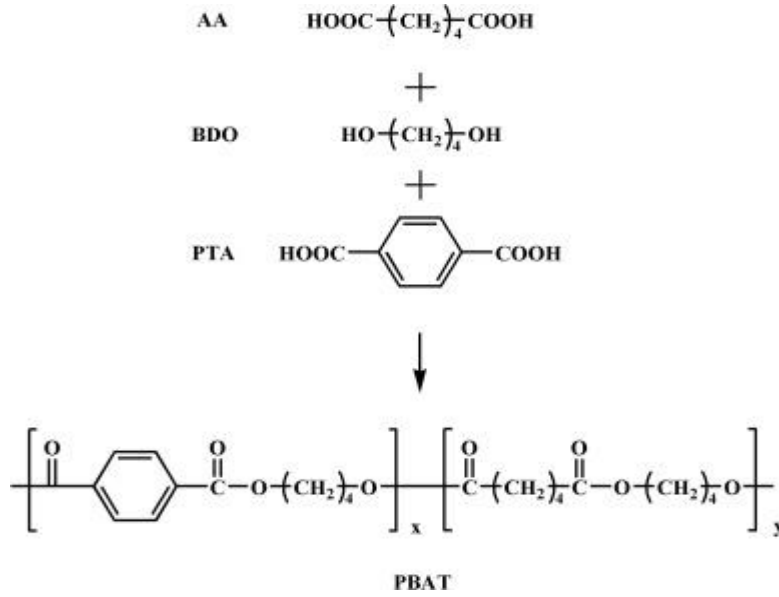
PCL metal katalizli halka açılımı polimerizasyonu (ROP) sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır [41].

PCL'nin fiziksel, termal ve mekanik özellikleri esas olarak moleküler ağırlığına ve kristallik derecesine bağlıdır. Ayrıca, fizyolojik koşullar altında ester bağlarının hidrolizi yoluyla bozulma kabiliyetine katkıda bulunmaktadır. PCL'nin moleküler ağırlığı ve kristallik derecesi ayarlanarak farklı mekanik özellikler elde edilebilmektedir. Düşük moleküler ağırlık dereceleri viskoz sıvılar, yüksek moleküler ağırlık dereceleri ise düşük erime noktalarına ve düşük cam geçiş sıcaklıklarına sahip yumuşak, esnek polimerler olmaktadır [41].

PCL hidrofobik, yarı kristalli, oda sıcaklığında yüksek oranda çözünürlüğü ve düşük erime sıcaklığı nedeniyle kolayca işlenebilmektedir. Bu nedenle araştırmacılar tarafından özellikle biyomedikal alanda potansiyel uygulamaları incelemektedir. PCL kompozitleri, doku mühendisliğinde iskelelerde, uzun vadeli ilaç dağıtım sistemlerinde, yara bandı olarak ve ilaç ambalajı gibi farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [41].

2.1.3.2 Poli(bütülenadipat tereftalat)

Poli(bütülenadipat-co-tereftalat) (PBAT), alifatik-aromatik kopolimer yapısında bir biyobozunur polimerdir. PBAT, Şekil 2.10'da gösterildiği gibi 1,4-bütandiol (BDO), adipik asit (AA) ve tereftalik asit (PTA) arasındaki polikondenzasyon reaksiyonu ile elde edilmektedir. PBAT'ın moleküler yapısı; tereftalik asit ve 1,4-bütandiolden türetilen bütülen tereftalat monomerler ile adipik asit ve 1,4-bütandiolden üretilen sünek yapıdaki bütülen adipat monomerlerden oluşmaktadır [42].



Şekil 2.10 PBAT sentezinin şematik diyagramı [42]

Daha önce tartışıldığı gibi, PCL ve PHA gibi alifatik polyesterler, zayıf mekanik ve termal özellikler göstermekte, ancak kolayca biyolojik olarak parçalanabilmektedir. Öte yandan, polietilen tereftalat (PET) gibi aromatik poliesterler, çok iyi fiziksel özellikler göstermekte, ancak ılıman koşullarda hidrolize ve mikroorganizmaların saldırısına karşı güçlü bir dirence sahip olmaktadır. PBAT, alifatik poliesterlerin mükemmel biyobozunurluk özelliklerine ve aromatik poliesterlerin iyi fiziksel ve mekanik özelliklerine sahip olduğu için geniş bir uygulama yelpazesinde araştırmacıların dikkatini çeken bir polimerdir [43].

PBAT monomerlerin bileşimi ve molekül ağırlığından kaynaklanan mekanik özellikleri düşük yoğunluklu polietilene (LDPE) benzemektedir. Bu mekanik özellikler, PBAT'i çok çeşitli potansiyel uygulamalar için umut verici biyolojik olarak parçalanabilen bir malzeme haline getirmektedir. PBAT filmleri alışveriş poşetleri, çöp poşetleri, tek kullanımlık çatal bıçak takımlar ve malç filmleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır [37].

2.2 Biyopolimer Filmlerin Uygulamaları

Biyobozunur polimer filmler, biyobozunabilirlik, biyouyumluluk, işlenebilirlik, düşük toksisite ve suda daha düşük çözünürlük gibi doğal özelliklere sahip olmaları nedeniyle, gıda, kozmetik, tıbbi ve tarımsal alanlar gibi çeşitli endüstriyel sektörler için ideal adaylar olarak kabul edilmektedir. Aşağıda, biyobozunur polimer

filmlerin kullanılmasına yönelik olumlu alanlar, aksaklıklar ve üretim yöntemleri tartışılmaktadır.

2.2.1 Tıp ve Medikal Uygulamaları

İlaçların vücuda uygulanması geleneksel olarak ağızdan alınarak ya da damar içine verilerek gerçekleştirilmekte ve optimal konsantrasyon ve etkinlik düzeylerine ulaşabilmek için sıklıkla tekrarlanan dozlar gerekmektedir. Ancak, bu yöntem istenmeyen yan etkilere neden olabileceğinden, uygun ilaç konsantrasyonunun korunması son derece önemlidir. Bu zorluğun üstesinden gelmek için biyofilmler, kontrollü ilaç salınımının sağlanmasında önemli bir rol oynamaktadır [44,45].

Polimerik ilaç dağıtım sistemleri, ilaçların vücuda girişini kolaylaştıran formülasyonlar veya cihazlar olarak tanımlanmakta ve kontrollü ilaç salınımı için bir çözüm sunmaktadır. Bu sistemlerde, ilaçlar biyouyumlu ve biyobozunabilir bir polimer matris içine yerleştirilerek nano ve mikro ölçeklerde değişen yapılar oluşturulmaktadır. Bu sayede, ilaçların kontrollü bir şekilde salınımı sağlanmaktadır. Kontrollü salınım, ilacın vücutta salınım hızını, zamanlamasını ve lokasyonunu düzenleyerek ilaçların güvenliğini ve etkinliğini artırmaktadır [46,47].

Son yıllarda, polimerik ilaç dağıtım sistemleri arasında biyobozunur ilaç salınımı sağlayan filmler çeşitli biyomedikal senaryolarda uygulamaktadır. Bu filmler, bakteriyel enfeksiyonları azaltmak amacıyla tasarlanmakta ve tıbbi cihazların kaplamaları olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, ortopedik implantlar üzerinde antibiyotik salgılayan filmleri de bu kategoride yer almaktadır. Bu filmlerin temel avantajı, ilaçların kontrollü bir şekilde salınımı ile vücut tarafından yavaşça emilme yetenekleridir. Biyobozunur filmlerin kullanımı, iyileşme süreçlerine aktif olarak katkı sağlayarak hastanın iyileşmesini kolaylaştıran tıbbi cihazların geliştirilmesine önemli bir katkı sağlamaktadır [48,49,50].

Sürekli salınımlı uygulamalar için Xie ve diğerleri tarafından ayarlanabilir kalınlığa sahip biyolojik olarak parçalanabilen filmler oluşturmak üzere poli(laktik-ko-glikolik asit) (PLGA) kullanılarak başarılı bir film üretilmektedir [51].

2.2.2 Ziraat Alanında Uygulamaları

Malçlama, toprağı örterek toprak suyunun buharlaşmasını azaltan, yabancı ot büyümesini kontrol eden ve fiziksel bir bariyer oluşturan bir tarım uygulamasıdır. Hayvansal ve bitkisel kaynaklardan elde edilen doğal malçlar, toprağın organik

madde içeriğini koruyarak ve toprak organizmaları için uygun bir ortam sağlayarak önemli faydalar sunmaktadır. Ancak, doğal malzemeler bulunabilirliğinin sınırlı olması, kalitelerinin tutarsızlık gösterebilmesi ve uygulama süreçlerinin daha fazla iş gücü gerektirmesi gibi dezavantajlar göstermektedir. Bu zorlukları aşmak amacıyla, tarımsal kullanım için kâğıt ve plastik malçlar geliştirmesi araştırılmaktadır. Özellikle düşük yoğunluklu polietilenden yapılan plastik malç filmleri, toprak sıcaklıklarını kontrol etmek, toprak nemi seviyelerini korumak ve yabancı otların büyümesini engellemek gibi etkinlikleriyle öne çıkmaktadır ve bu nedenle ziraat ve mahsul üretiminde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır [52].

Polietilenden (PE) üretilen plastik malç, uygun maliyetli ve dayanıklı olmasına rağmen biyolojik olarak parçalanamayan yapısı çevresel endişeleri artırmaktadır. Plastik kalıntılarının toprakta uzun yıllar boyunca birikmesi ve plastik parçacıkların çevrede kalması çeşitli potansiyel tehlikeler doğurmaktadır. Bununla birlikte, plastik malçlarda bulunan plastikleştirici maddeler gibi katkı maddeleri, toprağa kirletici maddelerin eklenmesine yol açabilmektedir [53].

Çevresel etkinin artan önemiyle birlikte, geleneksel PE malç filmlerine alternatif olarak biyobozunur malçların geliştirilmesi için ciddi bir çaba sarf edilmektedir. Biyobozunur polimer filmlerden yapılan malçlar, kullanımdan sonra doğal mikroorganizmalar tarafından kolayca parçalanması amaçlamaktadır. Bu yaklaşım, çevresel etkiyi azaltarak ve plastik atıkların toprağa zarar vermesini önleyerek tarım endüstrisinde sürdürülebilir bir uygulama sağlayarak tarımsal ve doğal ekosistemleri korurken plastik malçların çevresel etkilerini azaltmak için umut verici bir yol sunmaktadır. Polilaktik asit (PLA), nişasta, selüloz ve polihidroksialkanoatlar (PHA), polimerlerin yanı sıra poli(bütillen süksinat) (PBS), poli(bütillen süksinat-ko-adipat) (PBSA) ve poli(bütillen-adipat-ko-tereftalat) (PBAT) gibi biyobozunur polimerler malçlarda yaygın olarak kullanılan biyopolimerlerdir [54].

Lyu ve Han tarafından yapılan çalışmada, biyobozunur PBAT/PLA kompozit filmlerin hem laboratuvar hem de pilot ölçekli gereksinimleri karşılamak için çift vidalı bir ekstrüder kullanılarak incelendiği belirtilmektedir. Üç aylık bir toprağa gömme deneyinde, LDPE malçların ağırlık kaybı göstermediği halde, biyobozunur tüm malç filmlerinin ağırlığının azaldığı gözlemlenmiştir. Bu bulgular, geliştirilen

PBAT/PLA kompozit filmin tarım sektörlerinde sürdürülebilir bir malzeme olarak potansiyelini vurgulamaktadır [55].

Othman'ın çalışmasının amacı, pirinç tohumu çimlenmesini teşvik etmek üzere biyobozunur bir malç filmi geliştirmektir. Yapılan analizlerin sonuçları, çift katlı PHA ve PCL'den oluşan malç filminin biyobozunma potansiyelini vurgulayarak bu amaç için umut verici bir malç filmi olduğunu göstermektedir [56].

2.2.3 Aktif Gıda Ambalaj Filmleri

Gıda ambalajları, günümüz gıda endüstrisinde ürünlerin üretiminden tüketimine kadar olan süreçte gıda ürünlerinin kalitesini korumanın önemli bir unsuru olarak rol oynamaktadır. Petrol bazlı plastik malzemelerin üretiminin %40'ından fazlası ambalaj amacıyla kullanılmakta olup, bu miktarın yarısı gıda ambalajı için ayrılmaktadır. Ancak, plastik ambalajın yaklaşık %95'i ilk kullanımından sonra atılmaktadır, bu durum çevresel kaygıları artıran bir etken olmaktadır. Gıda ambalajının gelişimi, çevresel endişeleri göz önünde bulundurarak biyobozunur polimerin kullanımını içermektedir. Tüketicilerin sağlıklı gıda taleplerini karşılamak için, sentetik veya kimyasal antimikrobiyal ve antioksidan bileşenlerle zenginleştirilmiş yeni gıda ambalajı teknolojileri geliştirilmektedir. Biyobozunur polimer filmlerin, antimikrobiyal ve antioksidan bileşenlerini matrislerinde barındırma ve depolama sırasında serbest bırakma potansiyeline sahip olduğu kanıtlanmıştır. Bu tür paketleme sistemleri "aktif ambalaj" olarak adlandırılmakta ve içerdikleri bileşenler aracılığıyla gıda raf ömrünün uzatılmasına yardımcı olmaktadır [57].

"Biyobozunur gıda ambalajı", "aktif ambalaj" ve "biyoaktif ambalaj" gibi kavramlar, günümüzde gıda ambalajı alanındaki araştırma ve geliştirme çalışmalarını yönlendiren konseptlerdir. Aktif ambalajın, gıda kaynaklı patojenlerin riskini azaltabileceği ve gıda ürünlerinin kalitesini ve güvenliğini artırabileceği bilinmektedir. Bu tür ambalajlar, gıda ürünlerindeki bozulma ve patojenik mikroorganizmaların büyümesini azaltarak, sınırlayarak veya engelleyerek paketlenmiş ürünün raf ömrünü etkili bir şekilde uzatmaktadır. Ayrıca, bu strateji, antimikrobiyallerin doğrudan gıda ürününe eklenmesini önler ve depolama süreci boyunca salınımını kontrol etme potansiyeli sunmaktadır [58,59].

Aktif gıda ambalaj filmleri aktif gıda ambalaj filmi ve aktif kaplama olmak üzere iki ana biçimde uygulanmaktadır. Film, önceden oluşturulmuş, bağımsız duran ince bir malzeme tabakasıdır. Kaplama ise, gıdanın filmi oluşturacak çözeltiye batırılması veya çözeltinin gıdanın üzerine spreyleyerek püskürtülmesiyle gıda yüzeyine doğrudan uygulanan ince yenilebilir bir film tabakasıdır [60].

Geleneksel ambalaj filmlerine alternatif çevre dostu gıda ambalaj filmleri hazırlamak için Park ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada, PHA ailesinin bir üyesi olan poli(3-hidroksibutirat-co-4-hidroksibutirat) (P3HB-4HB), potansiyel olarak incelenmektedir. Pratik uygulamada, filmler muz depolamak için kullanıldığında sonuçlar, paketlenmemiş muzlarla karşılaştırıldığında daha düşük ağırlık kaybı göstermektedir. Bu sonuç, hazırlanan filmlerin depolanan ürünün kalitesini koruma potansiyelini ortaya koymakta ve çevre dostu gıda ambalajı vaatlerini vurgulamaktadır [61].

Kitosan aktif filmlerin hazırlanması ve gıda paketlenme uygulamalarında potansiyel kullanımı açısından De Carli ve diğerleri çalışmasında değerlendirilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, kitosan esaslı kompozit filmlerin, gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatma potansiyeli sunan, petrolden türetilen sentetik plastiklere karşı gelecek vaat eden çevre dostu bir alternatifi temsil etmektedir [62].

2.3 Biyobozunur Film Hazırlama Yöntemleri

Polimer filmlerin hazırlanmasında kullanılan çeşitli film üretim teknikleri bulunmaktadır. Biyobozunur polimerler filmlerin hazırlanmasında uygulanan yöntemleri aşağıda tartışmaktadır.

2.3.1 Çözelti-Döküm Yöntemi

Laboratuvar ölçeğinde sıkça kullanılan çözelti-döküm tekniği, film oluşturucu bir çözeltinin veya süspansiyonun, petri kabı veya plaka gibi bir yüzeye dökülmesini ve sonrasında çözücünün buharlaştırılmasıyla film tabakası oluşturmak için etkili bir yöntem olarak değerlendirilmektedir [63].

Çözelti-Döküm, basit bir yöntem olmasına rağmen, polimerlerin çözünme sürecinde kullanılan çözücü seçimi, sonuçların üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olmaktadır. Bu yöntemde yaygın olarak kullanılan çözücüler arasında alkol, su ve çeşitli organik çözücüler yer almaktadır. Optimum sonuçların elde edebilmesi için,

bazen polimer çözeltisi ısıtılmakta veya pH düzenlemesi için asidik veya bazlık bileşenler eklenmektedir. Ayrıca, polimerin moleküler ağırlığı da çözücünün nüfuz etme hızını etkilemektedir. Daha yüksek moleküler ağırlığa sahip polimerler, moleküler zincirlerdeki daha fazla dolaşma nedeniyle daha yavaş çözünmektedir. Sıcaklık, nem ve diğer çevresel koşullar da çözelti-döküm sürecinin kritik önem taşıyan unsurları arasında yer almaktadır [64].

Çözelti-döküm yönteminin avantajları arasında özel ve pahalı ekipman gereksiniminin olmaması bulunmaktadır. Ayrıca, ıslak bir işlem olması, daha iyi partikül-partikül teması sağlayarak homojen bir dağılım sağlamaktadır. Daha küçük ölçekteki etkinliğine rağmen, çözelti-döküm yöntemi daha büyük uygulamalarda üretimi artırmaya çalışırken zorluklar ortaya çıkmakta ve endüstriyel kullanım için pratikliği sınırlanmaktadır [58].

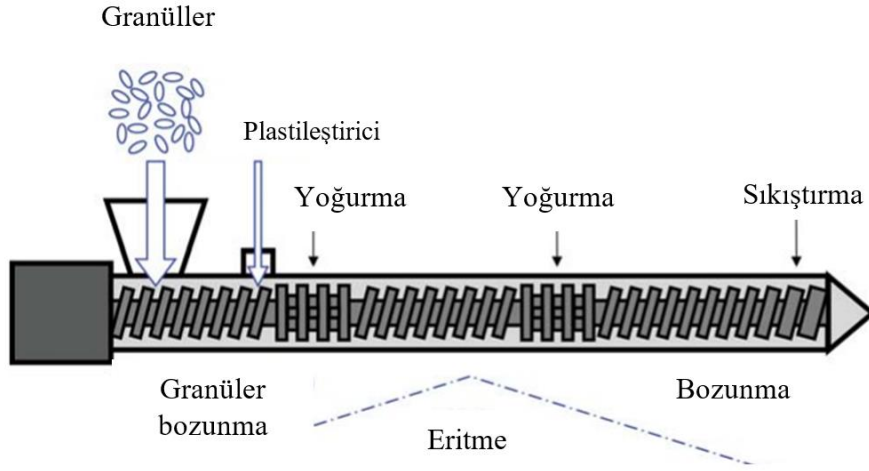
Çözelti -Döküm yöntemi selüloz türevleri ve nişasta filmlerin üretiminde en yaygın kullanılan yöntemdir. Ancak, üretilen filmlerin düşük elastikiyeti kullanımlarını kısıtlayan önemli bir dezavantajdır. Prosesin doğru şekilde gelişmesini sağlamak için yardımcı çözücü veya plastikleştirici maddeler eklenebilmektedir. Plastikleştirici olarak kullanılan maddelerin arasında, gliserol, sorbitol, propilen glikol ve polietilen glikol bulunmaktadır. Gliserol, kolay bulunabilirliği ve mükemmel plastikleştirme etkinliği nedeniyle en yaygın kullanılan plastikleştiricidir [65].

2.3.2 Ekstrüzyon Yöntemi

Ekstrüzyonu, plastik endüstrisindeki en önemli yöntemlerden biridir. Bu yöntemin kullanımı, ilk plastik ekstrüder Almanya'da Paul Troester tarafından geliştirildiğinde başlamıştır ve o zamandan beri sürecin temelleri pek değişmemiştir. Ancak, verimlilik konusunda önemli ilerlemeler kaydedilmiştir.

Plastik film ekstrüzyonu, polimer malzemenin sabit çaplı bir silindir içinde vida dönüşü ile eritilmesini sağlayan yüksek hacimli bir üretim süreci olmaktadır. Ekstrüzyon sistemi belirli bir proses sıcaklığına ısıtıldığında, motor çalışmaya başlar ve vida gerekli tork ve hızı almaktadır. Polimer toz veya granül formunda besleme hunisinden silindir içinde beslenmekte ve silindir boyunca vida dönüşü ile sıkıştırma bölgesine yönlendirilmektedir. Besleme bölgesindeki vida dişlerinin sabit derinlikleri, malzemenin ileriye doğru düzgün bir şekilde ilerlemesini

sağlamaktadır. Sıkıştırma bölümünün sonunda, kalıptan çıkan ürün, üfleme hava veya su banyosunda soğutulmaktadır [66].



Şekil 2.11 Ekstrüzyon sisteminin basit gösterimi [66]

Tek vidalı ve çok vidalı olmak üzere iki farklı ekstrüzyon tekniği bulunmaktadır. Her iki yöntem de yüksek basınç kapasitesine sahip olmaktadır ve ekstrüde edilen malzemenin kalınlığını kontrol etme imkânı sunarlar. Bu özellik, üreticilere ve araştırmacılara ürünlerinin kalitesini ve özelliklerini hassas bir şekilde ayarlama imkânı sağlar, bu da hem endüstriyel ölçekte üretimde hem de laboratuvar çalışmalarında önemli bir avantajdır. Tek vidalı ekstrüder, polimer endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir ekstrüzyon tipidir. Nispeten düşük maliyeti, basit tasarımı, sağlamlığı ve güvenilirliği ile uygun bir performans/maliyet oranına sahiptir. Bu yöntemde yüksek parçalama, basınç ve sıcaklık kombinasyonu nedeniyle polimer granülleri kırılır ve eritilir. Ekstrüzyon işlemi sırasında, nihai film ürünlerini etkileyen çeşitli parametreler bulunmaktadır. Bu parametreler arasında vida hızı, besleme nem içeriği, sıcaklık, ekstrüder çapı, enerji girişi, ekstrüderdeki basınç vb. yer almaktadır. Ürünlerin bileşiminin plastikleştirici türü ve miktarının önemli olduğu ve ekstrüzyon işlemini etkilediği belirtilmektedir. Ekstrüzyon sonrasında polimerler, çeşitli şekillerde kalıplanabilir veya üflenerek film haline getirilebilir. İnce bir film elde etmek için, polimer eriyiği ekstrüder kalıbından geçtikten sonra ayarlanmalı veya şekillendirilmelidir [22].

BİYOBOZUNUR POLİMER NANOKOMPOZİT FİLMLER

Biyobozunur filmler, zayıf su buhar bariyerleri ve yüksek nem hassasiyeti gibi mekanik özelliklerini etkileyebilecek doğal dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle, geleneksel plastiklerin yerini almak üzere biyobozunur filmlerin mekanik, bariyer ve termal özelliklerini ve işlenebilirlik açısından performansını artırmak gerekmektedir. Bu bölümde, biyobozunur polimerlerden oluşan kompozit filmler üzerinde detaylı bir inceleme yapılmaktadır. Ayrıca, bu kompozit filmlere fonksiyonel nanomalzemelerin eklenmesinin, filmlerin özelliklerine olan etkileri de detaylı bir şekilde değerlendirilmektedir.

3.1 Nişasta Esaslı Filmler

Nişasta, yenilenebilir ve biyobozunur bir polisakkarittir ve geleneksel plastiklere potansiyel bir alternatif olarak değerlendirilebilir.

Nişasta filmlerin mekanik özelliklerini incelemek üzere mısır, patates, yulaf, pirinç ve tapyoka gibi çeşitli nişastalardan film hazırlanmıştır. Hazırlanan filmler çözelti-döküm yöntemi ve plastikleştirici olarak ağırlıkça %50 gliserin kullanılarak üretilmiştir. En iyi elastisiteyi tapyoka nişastasından elde edilen film göstermiştir. Filmlerin çekme mukavemeti, kopmada uzaması ve kalınlık değerlendirme sonuçları Tablo 3.1’de gösterilmiştir [67].

Tablo 3.1 Nişasta filmlerin mekanik özellikleri [67]

Nişasta kaynağı	Çekme mukavemeti [MPa]	Kopma Uzaması [%]	Kalınlık [µm]
Patates	3,05	70	333
Pirinç	1,80	49	145
Yulaf	0,36	27	267
Tapyoka	0,78	137	137

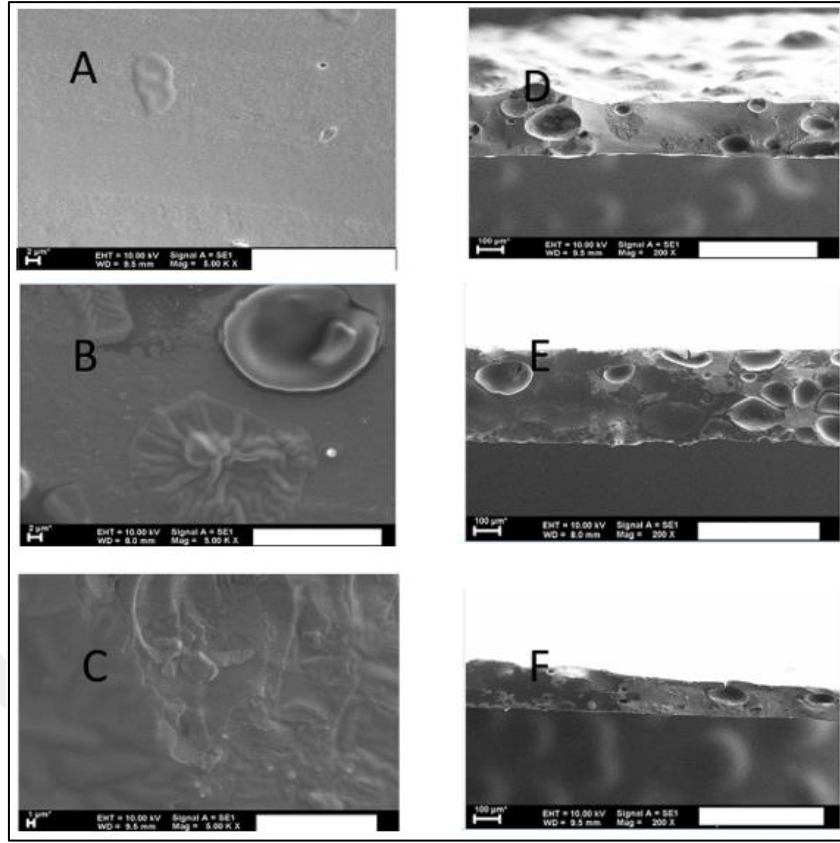
Nişasta esaslı filmler, sentetik petrol kaynaklı polimerlerle karıştırılarak mekanik dayanıklılık, esneklik ve diğer istenen özelliklerde iyileştirmelere olanak sağlayabilir. Ancak, bu tür karışımların, sentetik polimerlerin varlığı nedeniyle tamamen biyolojik olarak paralanamayabileceği ve nişastanın kullanımının temel avantajını azaltabileceği bilinmektedir [68,69].

Son yıllarda, araştırmalar tamamen biyobozunur ve istenen özelliklere sahip bir film elde etmek için farklı doğal bileşenlerin avantajlarını birleştirmeyi hedefleyerek sadece biyobozunur polimer kompozitler geliştirmeye yönelmiştir. Biyobozunur polimer esaslı kompozit filmler, paketleme, tarım, kozmetik ve ilaç gibi çeşitli alanlarda kullanılma potansiyeline sahiptir.

Bu alandaki devam eden araştırmalar ve yenilikler, nişasta esaslı filmlerin performansını ve maliyet etkinliğini artırmanın yanı sıra çeşitli endüstrilerin ve tüketicilerin taleplerini karşılamada önemli bir rol oynamaya devam etmektedir. Ayrıca, evresel kaygıları da hafifletmede kilit bir rol oynamaktadır. Bu yenilikler, daha sürdürülebilir ve evre dostu filmlerin geliştirilmesini sağlayarak hem endüstrinin hem de tüketicilerin ihtiyaçlarını karşılayabilmektedir [70].

Kitosanın moleküler yapısındaki aktif grupların varlığı, çeşitli uygulamalardan yararlanılmasını sağlar. Kapsamlı araştırmalar, özellikle yenilebilir filmler ve kaplamalar şeklinde, gıda ambalajı alanında umut verici bir polimerik malzeme olarak kullanılan kitosanın, olağanüstü film oluşturma özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir. Kitosan, amino ve hidroksil fonksiyonel grupları sayesinde sıklıkla diğer polimerlerle harmanlanabilir ve polimer matris içindeki moleküller arası çapraz bağlanma yoluyla fonksiyonel özelliklerini güçlendirilmektedir [70,71].

Nişasta esaslı kitosan ile güçlendirilmiş biyobozunur kompozit filmler, çözelti-döküm yöntemi kullanılarak Akter ve diğerleri tarafından incelenmiştir. Filmlerdeki kitosan içeriği ağırlıkla %20-80 arasında değiştirip etkisi değerlendirmiştir. Kitosanın eklenmesi, nişasta esaslı filmlerin mekanik, bariyer ve termal stabilitelerini önemli ölçüde arttırılmıştır. SEM görüntülü sonuçları şekil 3.1’de gösterildiği gibi nişasta ile kitosan arasında faz ayrımının olmadığını ve iki biyopolimerin, etkili bir şekilde harmanlandığını ortaya kanıtlanmıştır. Bu bulgular, kitosanın, nişasta esaslı biyobozunur filmleri geliştirmek için etkili bir dolgu maddesi olarak hizmet ettiğini vurgulanmıştır [71].



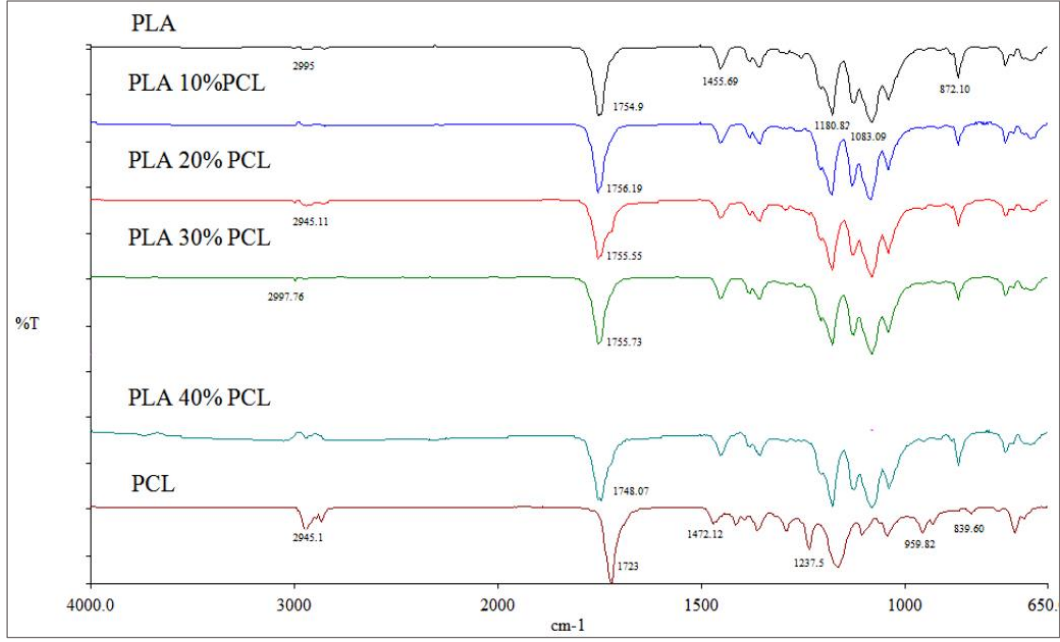
Şekil 3.1 Nişasta-kitosan filmlerin SEM görüntüleri; A ve D: %100 kitosan, B ve E: %50 Kitosan-%50 Nişasta ve C ve F: %100 Nişasta filmler (A-C: üst yüzey ve D-F: kesit yüzey) [71]

3.2 PLA Esaslı Filmler

Endüstride yüksek gerilme modülü ve mukavemeti ile bilinen PLA'ya olan talep sürekli artmaktadır. Dolayısıyla, çevre dostu PLA esaslı kompozitlerin pazarının yılda %10-20 oranında artması ve küresel PLA üretiminin yılda 800.000 tona ulaşması beklenmektedir. PLA, iyi derecede işlenebilirlik ve üstün mekanik özelliklere sahip olmasına rağmen; kristalleşmesi, düşük termal direnci ve düşük tokluğu potansiyel uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle, PLA'nın diğer polimerlerle harmanlanması ve böylece artırılmış tokluğa sahip kompozit malzemelerin üretilmesi araştırılmaktadır [72].

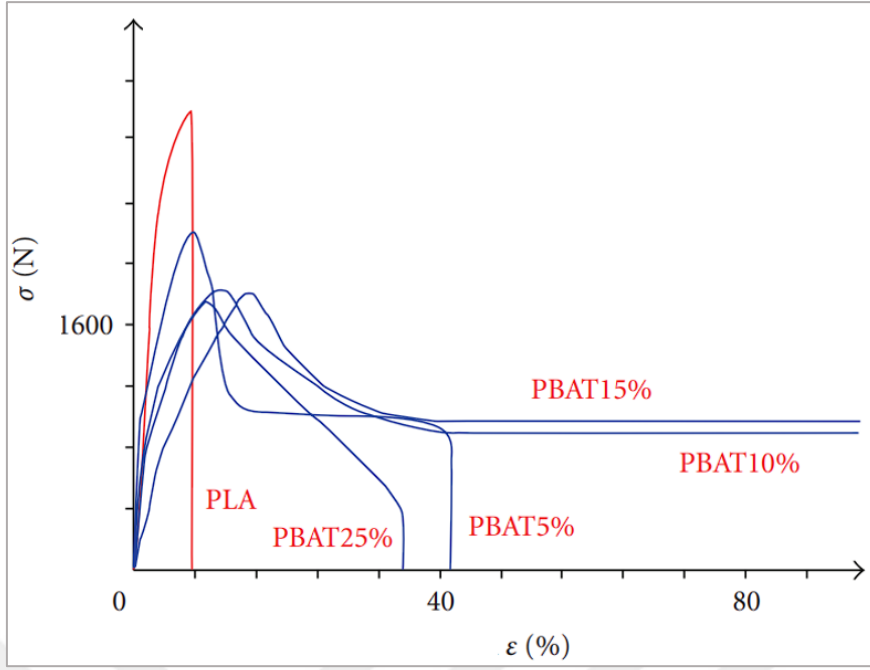
PLA esaslı kompozitlerin biyobozunurluğunu korumak için, poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) ve poli(butilen adipat-co-tereftalat) (PBAT) gibi biyobozunur polimerler karışıma dahil edilebilmektedir. Böylece, PBAT ve PCL'nin elastomerik özelliklerinden yararlanarak dengelenmiş bir kompozit film elde edilmektedir.

Farklı ağırlık oranlarında PLA/PCL filmleri çözelti-döküm yöntemi kullanılarak Chen ve diğerleri tarafından oluşturulmuştur. Hazırlanan biyobozunur filmlerin FT-IR sonuçları Şekil 3.2’de gösterilmiştir. PLA/PCL karışımların piklerinde saf PLA ve PCL piklerine göre önemli bir değişiklik gözlenmemiş ve sonuç olarak karışımdaki PLA ve PCL arasında sınırlı etkileşimin meydana geldiğini ve polimerlerin bu hazırlama yöntemi kullanılarak etkili bir şekilde karışmadığını doğrulanmıştır [73].



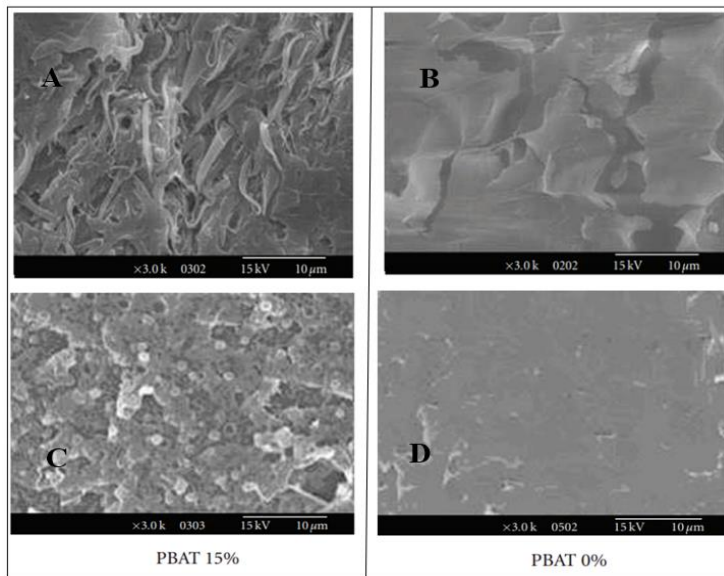
Şekil 3.2 Saf PLA, PLA/PCL karışımları ve saf PCL’nin FT-IR spektrumları [73]

Zhao ve diğerleri tarafından çift vida ekstrüder kullanılarak polilaktik asit (PLA) ve PBAT karışımları hazırlanmıştır. Araştırma, düşük oranlarda (%5-20 ağırlıkça) PBAT’ın PLA matrisinde homojen bir şekilde dağılabildiğini ve böylece saf PLA filmlerine kıyasla çok daha yüksek kopma uzamasına sahip karışımlar elde edilebileceğini göstermiştir. Şekil 3.3, saf PLA ile farklı PBAT içeriğine sahip PLA/PBAT karışımları için gerilme-gerinme eğrilerini göstermektedir. Özellikle, %5 PBAT katkısıyla karışımın kırılma uzamasının %200 oranında büyük bir artış gösterdiği belirtilmiştir [14].



Şekil 3.3 PLA/PBAT karışımları için gerilim-gerinim eğrileri [14]

Elde edilen filmlerin çekme kesiti ve darbe kesitinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Saf PLA'nın çekme testinde boyun vermediği ve düzgün bir uzunlamasına kırılma yüzeyi sergilediği gözlemlenmiştir. %15 PBAT içeren karışım ise kopma anında en yüksek uzamayı göstermiş ve matrisin gerilim yönünde önemli deformasyona uğradığı belirlenmiştir (Şekil 3.4A). İki fazlı sistemde PBAT'ın PLA matrisi içinde eşit şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.4C) [14].



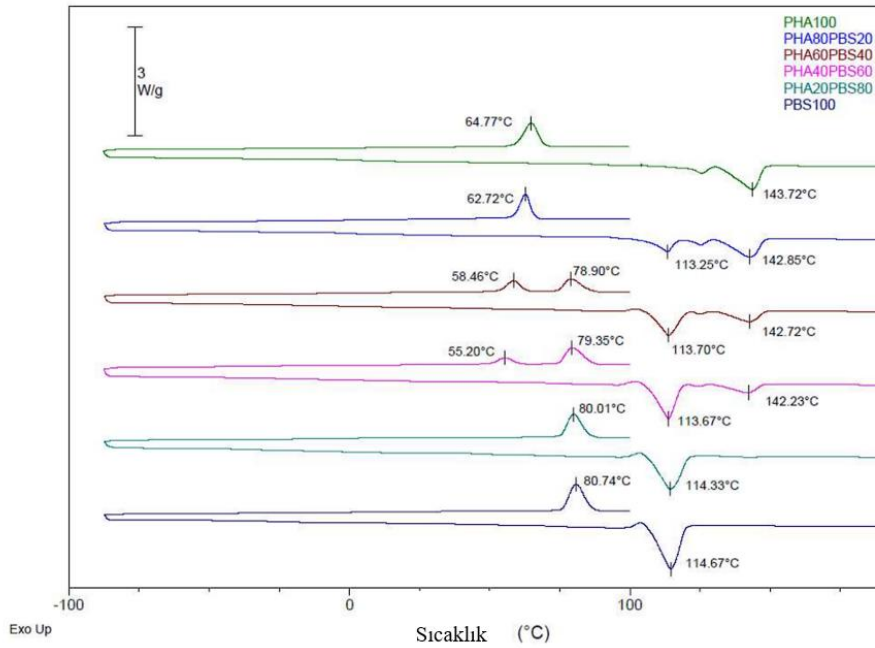
Şekil 3.4 PLA/PBAT karışımlarının SEM görüntüleri: A-B çekme kesiti, C-D çarpma kesiti [14]

3.3 PHA Esaslı Kompozit Filmler

PHA polimerlerinin özelliklerini geliştirmek ve iyileştirmek için, diğer polimerler ve nanomalzemelerle kompozitler oluşturulabilmektedir. Bu kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan polimerler ve uygulanan teknik parametreler, bozunma hızı, antimikrobiyal özellikler, mukavemet ve morfolojik özelliklerin geliştirilmesini veya ayarlanmasını etkileyebilmektedir [74].

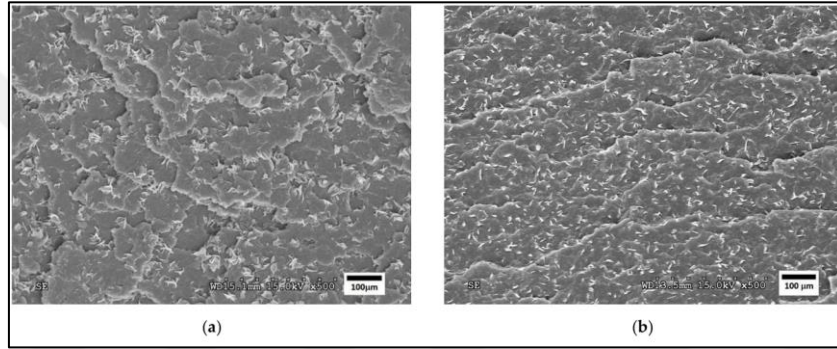
PHA polimerleri, diğer biyobozunur polimerlerle kompozitlenerek kimyasal yapıları modifiye edilebilmekte ve bu şekilde çeşitli endüstriyel ve biyomedikal uygulamalarda özelleştirilmiş filmler olarak kullanılabilir. Jordá-Reolid ve diğerleri, sert ve kırılğan bir davranış sergileme eğiliminde olan PHA'nın gerilme özelliklerini iyileştirmek için farklı miktarlarda PBS ile harmanlayarak ikili kompozitler üzerinde bir çalışma gerçekleştirilmiştir [15].

PHA ve PBS karışımlarının diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) grafikleri Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Kalorimetrik eğrilerde, her bir karışımdaki PHA ve PBS miktarına göre erime sıcaklıkları ve kristalleşme sıcaklıkları gözlemlenmiştir. PBS ve PHA'nın birleşiminden sonra PHA'nın erime sıcaklığında yaklaşık 1°C'lik azalma görülmüş; PBS'nin erime sıcaklığı ise biraz sola kayarak değişmiştir. Bu küçük değişiklikler, polimerler arasında güçlü bir etkileşim olmadığını göstermiştir [15].



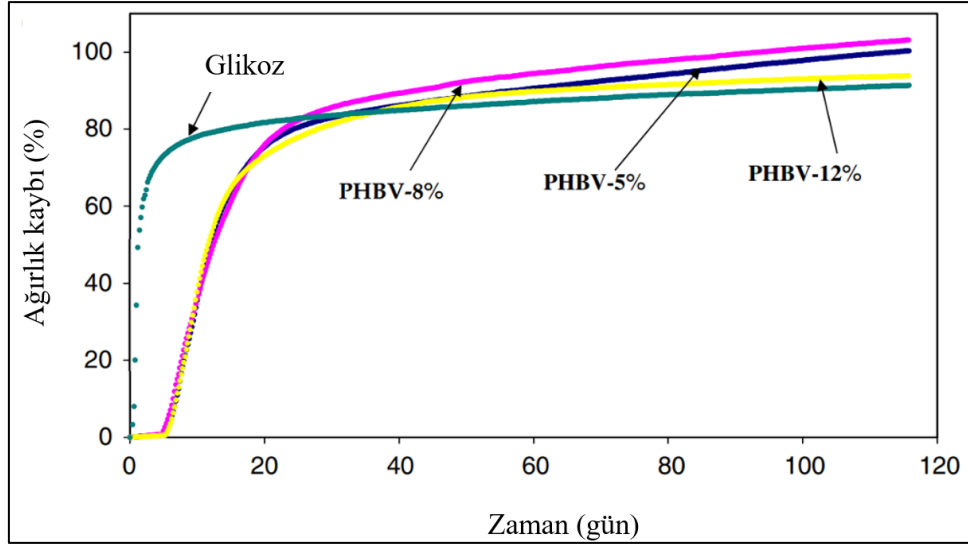
Şekil 3.5 PHA/PBS karışımlarının DSC eğrileri [15]

PHA esaslı ve farklı oranlarında PBS içeren kompozitlerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmektedir. PHA/PBS oranı 80:20 olan kompozit filmin SEM görüntüsü yüksek miktarda kırılma çizgileri sergilenmektedir (Şekil 3.6(a)). Aynı şekilde, Şekil 3.6(b)'deki PHA/PBS oranı 60:40 olan karışımının SEM görüntüsü, PHA80PBS20'ye göre daha az sayıda kırılma çizgisi ve daha fazla katman göstermektedir. Bu gözlemler, küçük parçacıkların varlığının PBS içeriğinden kaynaklandığını ve PBS içeriğinin artmasıyla birlikte bu parçacıkların daha da arttığını kanıtlanmaktadır. Ayrıca, PBS ilavesinin PHA'nın sertliğini ve kırılma dayanımını azalttığına dair bir vurgu yapılmaktadır [15].



Şekil 3.6 (a) PHA80/PBS20 ve (b) PHA60/PBS40 karışımlarının kesit yüzeylerinin SEM mikrografları [15]

PHA ve PHBV kompozit filmlerin özellikleri Thellen ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada, araştırılmıştır. Bu çalışmada, polimer karışımları ağırlıkça %1 oranında çekirdekletirici madde ilavesiyle ekstrüzyon yöntemi kullanılarak biyobozunur kompozit filmlere dönüştürülmüştür. Farklı PHBV oranlarına sahip PHA/PHBV filmlerinin biyolojik bozunma sonuçları, zamanın bir fonksiyonu olarak ortalama mineralizasyon yüzdesi şeklinde Şekil 3.7'de sunulmaktadır. Referans numunesi olarak grafıklara bir glikoz kontrolü de dahil edilmektedir. Elde edilen sonuçlar PHA filmlerinin tümü, deniz ortamında yüksek oranda biyolojik olarak parçalanması ve ASTM D-6691 standartına uygunluğunu göstermektedir. Numunelerin tümü, 40 günlük test süresinin sonunda minimum %70 ağırlık kaybı göstermektedir [16].



Şekil 3.7 PHA/PHBV filmlerinin ASTM D-6691 standartına göre biyolojik bozunma sonuçları [16]

Tek vidalı ekstrüzyon yöntemi ile hazırlanan PHA/PHBV kompozit filmlerin ölçülen oksijen iletim hızı (OTR) ve su buharı iletim hızı (WVTR) Tablo 3.2’de sunulmaktadır. Test sonuçları, farklı miktarlar PHBV içeren film numunelerinin dikkate değer bir oksijen ve su buhar bariyeri özelliği sergilediğini göstermektedir. Bu sonuç muhtemelen numunelerde mevcut olan kristallik ve amorf içerik düzeyine atfedilebilmektedir [16].

Tablo 3.2 PHA/PHBV filmlerin bariyer özellikleri [16]

Numune	OTR (cc/m ²)	WVTR (g/m ²)
PHBV-5%	193±9	114±5
PHBV-8%	246±24	122±1
PHBV-12%	159±25	117±14

3.4 Plastikleştiriciler

Plastikleştiriciler, bir polimer çözeltisine eklenen düşük molekül ağırlıklı maddelerdir ve polimer filmlerin esnekliğini artırmak için kullanılmaktadır. İstenen sonuçları elde edilebilmek için polimerlerle ve plastikleştiricileri arasında kimyasal benzerlikler olması gerekmektedir. Plastikleştiricinin işlevinin,

moleküllerinin polimer zincirlerinin arasına gömülmesi ve polimer-polimer etkileşimlerini parçalaması olduğu düşünülmektedir.

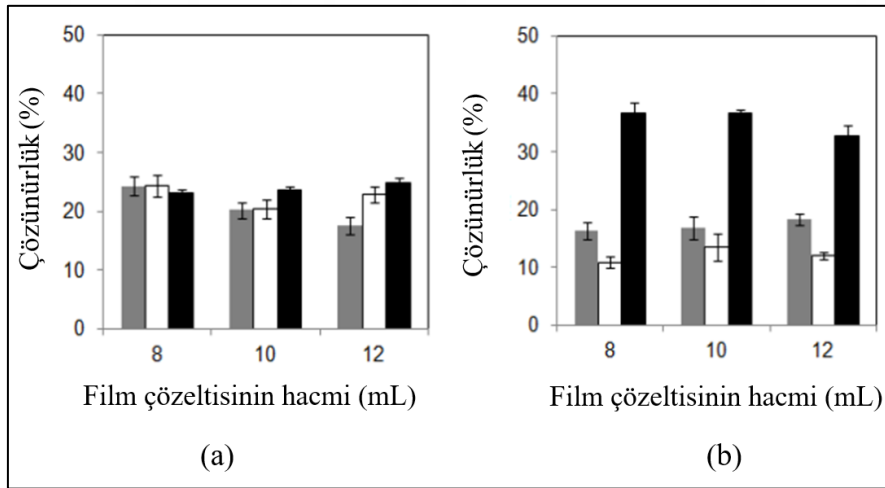
Patates, manyok ve pirinç nişastası esaslı nanokompozit filmler, Borges ve diğerleri tarafından hazırlanmıştır. Nişasta ağırlıkça %3 oranında, saf su ile 80 °C’de sabit 700 rpm altında karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi devam ederken nanokil eklenmiş ve 20 dk karıştırılmıştır. Daha sonra, plastikleştirici nişasta ağırlığının %25 oranında karışıma eklenmiş ve 20 dk karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti, çapı 9 santimetre olan petri kaplara dökülmüş ve 40°C’de suyun buharlaşması sağlanmıştır. Kalınlığın etkisinin değerlendirilmesi için kaplara 8 ml, 10 ml ve 12 ml olacak şekilde farklı hacimlerde dökülmüştür [75].

Gliserol ve sorbitol, her ikisi de alkol olmalarına rağmen farklı yapısal özelliklere sahiptir, bu da polimer matrisi ile farklı etkileşimlere neden olur ve dolayısıyla filmlerin özelliklerini değiştirir. Bu nedenle, bu iki bileşenin plastikleştirici olarak kullanılması, filmlerin mekanik özelliklerinde belirgin farklılıklara yol açabilir. Gliserol kullanılarak hazırlanan filmlerde, pirinç nişastası filmlerinin yüksek kopma uzaması ve düşük çekme mukavemeti sergilediği, patates ve manyok nişastasından elde edilen filmlerin ise daha yüksek çekme mukavemeti ve daha düşük kopma uzaması değerlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir (Tablo 3.3). Sorbitolün yapısı, polimer molekülleri arasında etkili bir şekilde etkileşim kurmasını sınırlar. Dolayısıyla, sorbitol içeren filmlerin tümünün yüksek çekme mukavemeti sunduğu ve filmlerin kuruduktan sonra kırılgan olduğu ve işlenmesinin zor olduğu kanıtlanmıştır [75].

Tablo 3.3 Çeşitli nişastaların gliserol veya sorbitol ile plastikleştirilmiş filmlerinin mekanik özellikleri [75]

Nişasta türü	Plastikleştirici türü	Kopmada uzama (%)	Gerilme direnci (MPa)
Patates	Gliserol	2,9±0,5	8,0±0,7
	Sorbitol	1,3±0,5	12,7±1,8
Manyok	Gliserol	3,9±1,1	3,2±0,2
	Sorbitol	1,5±0,1	15,09±0,7
Pirinç	Gliserol	118,1±2,6	1,2±0,9
	Sorbitol	1,0±0,3	13,5±0,1

Elde edilen filmlerin suda çözünürlüğü Şekil 3.8’de gösterilen grafiklerde gösterilmektedir. Plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak hazırlanan filmler için suda çözünürlük, %18-25 arasında değişirken, manyok nişastasından elde edilen sorbitol ile hazırlanan filmlerin çözünürlüğü %37’ye ulaştığı görülmektedir.



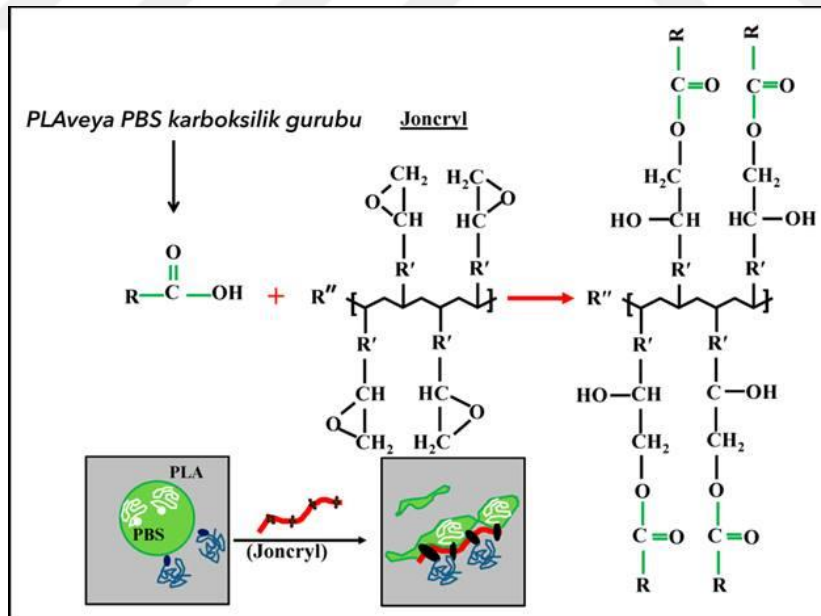
Şekil 3.8 Nişasta filmlerinin suda çözünürlüğü: (a) gliserol, (b) sorbitol (gri; pirinç, beyaz; patates ve siyah; manyok nişastasını) [75]

Yapılan testlerin sonuçlarına göre, yüksek esneme değerleri ve düşük suda çözünürlüğü ile pirinç nişastası ve daha esnek filmler oluşturması sayesinde gliserol en uygun plastikleştirici olarak seçilmektedir. Plastikleştirici ile nişasta arasındaki kimyasal bağlar ve etkileşimler bu seçimlerde önemli bir rol oynamaktadır [75].

3.5 Zincir Uzaticılar

Joncryl® ADR ürünleri, polimerlere üstün termal stabilite ve yüksek erime mukavemeti kazandırma yetenekleriyle tanınan, çok işlevli reaktif polimerik zincir uzatıcı bir sınıfını temsil etmektedir. Özellikle termoplastiklerin işlenmesi sırasında çeşitli endüstriyel uygulamalarda ekstrüzyon işlemleri sırasında katkı maddeleri olarak görev yaparak filmlerin, levhaların, köpüklerin ve kâğıt kaplamaların üretiminde kullanılan polimerlerin erime mukavemetini arttırmaktadır [76].

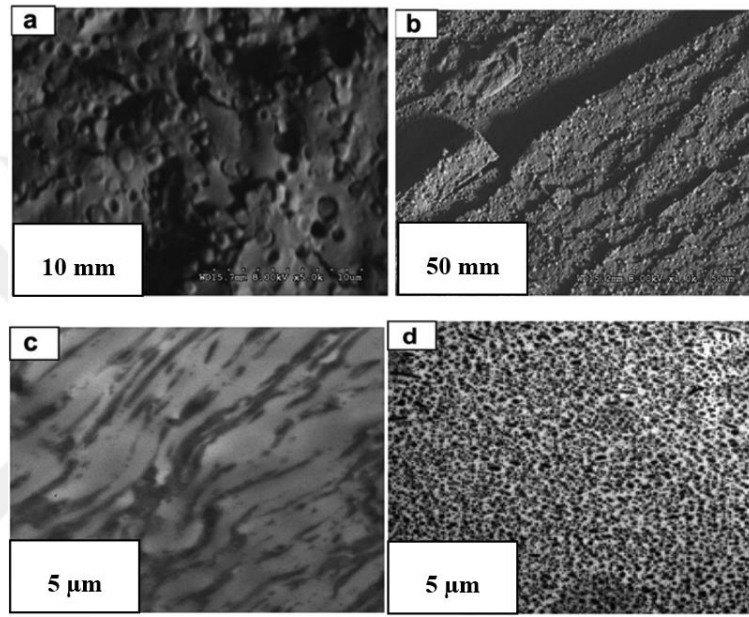
Joncryl® ADR, poliester karışımlarına eklendiğinde yapısındaki epoksi gruplarının poliesterlerin hidroksil/karboksil gruplarıyla etkileşime girerek zincir bağlantılarına neden olması sonucunda arayüzeyde bir kopolimer oluşmaktadır. PLA ve PBS karışımına Joncryl® ADR eklendiğinde arayüzde reaktif bir kopolimer oluşturarak filmin stabilitenin artması ile uyumlaştırılmış karışımların termal ve mekanik (özellikle dayanıklılık) özelliklerinde iyileşmeye yol açmaktadır. Olası kimyasal reaksiyonun ve arayüzeyde dallanmış uzun zincir oluşumunun şematik gösterimi Şekil 3.9’da gösterilmektedir [17].



Şekil 3.9 PLA/PBS/Joncryl® karışım mekanizmasının şematik gösterimi [17]

Farklı konsantrasyonlarda Joncryl® ADR reaktif fonksiyonlarının PLA/PBAT oranı ağırlıkça 80/20 olan karışımları üzerindeki etkisi Al-İtry ve diğerleri (2012) tarafından, transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron

mikroskobu (SEM) görüntüleri ile incelenmektedir. PLA/PBAT karışımının SEM görüntüleri, matris ve dağıtılmış faz arasında zayıf bir arayüzey yapışması ile uyumsuz morfolojik özelliklerini göstermektedir. Joncryl® ADR ağırlıkça %0,25 oranında eklenmesi, karışımın davranışını hafifçe değiştirilmektedir. %1 oranında Joncryl® ADR eklendiğinde karışımların SEM görüntüleri bazı dallanmış zincirleri göstermektedir. Ayrıca, Joncryl® ADR'nin PLA/PBAT karışımları üzerindeki etkisi, faz dispersiyonunun iyileştirilmesi, kopma modülü ve geriliminin artmasıyla TEM görüntüleriyle doğrulanmaktadır (Şekil 3.10) [76].



Şekil 3.10 PLA/PBAT karışımlarının: (a, b) PLA/PBAT karışımı SEM mikrografları, (c) PLA/PBAT ve (d) PLA80/PBAT20/Joncryl®0,5 çekme kesit yüzeyleri TEM mikrografları [76]

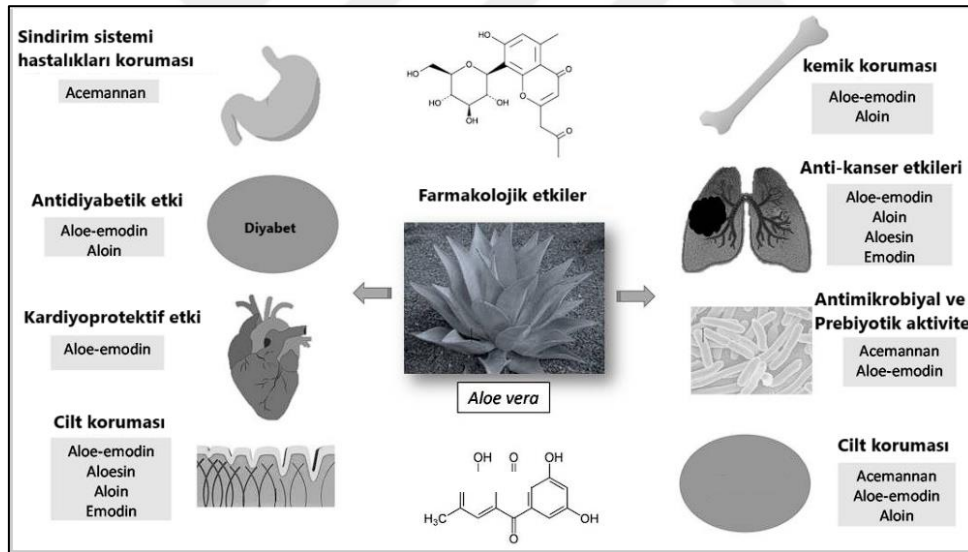
3.6 Biyoaktif Bileşenler

Bitkilerden, hayvanlardan ve deniz ürünlerinden elde edilen biyoaktif bileşikler, gıda ve ilaç ürünlerinin geliştirilmesinde büyük öneme sahip olmaktadır. Bu bileşikler arasında polifenoller, karotenoidler, vitaminler, omega-3, yağ asitleri, organik asitler, nükleotidler ve bitkisel steroller yer almaktadır. Ambalaj endüstrisinde, özellikle fenolik bileşenler, antioksidan özellikleriyle dikkat çeken biyoaktif katkı maddeleri olarak kullanılmaktadır. Özellikle gıda ambalaj kaplama ve filmlerinde, antioksidan aktiviteleri, doğal kaynaklardan elde edilmesi ve çeşitli mikroorganizmalara karşı geniş kapsamlı antimikrobiyal etkileri sergilediği

nedeniyle biyoaktif bileşenler üzerinde kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır [77,78].

3.6.1 Aloe Vera jeli

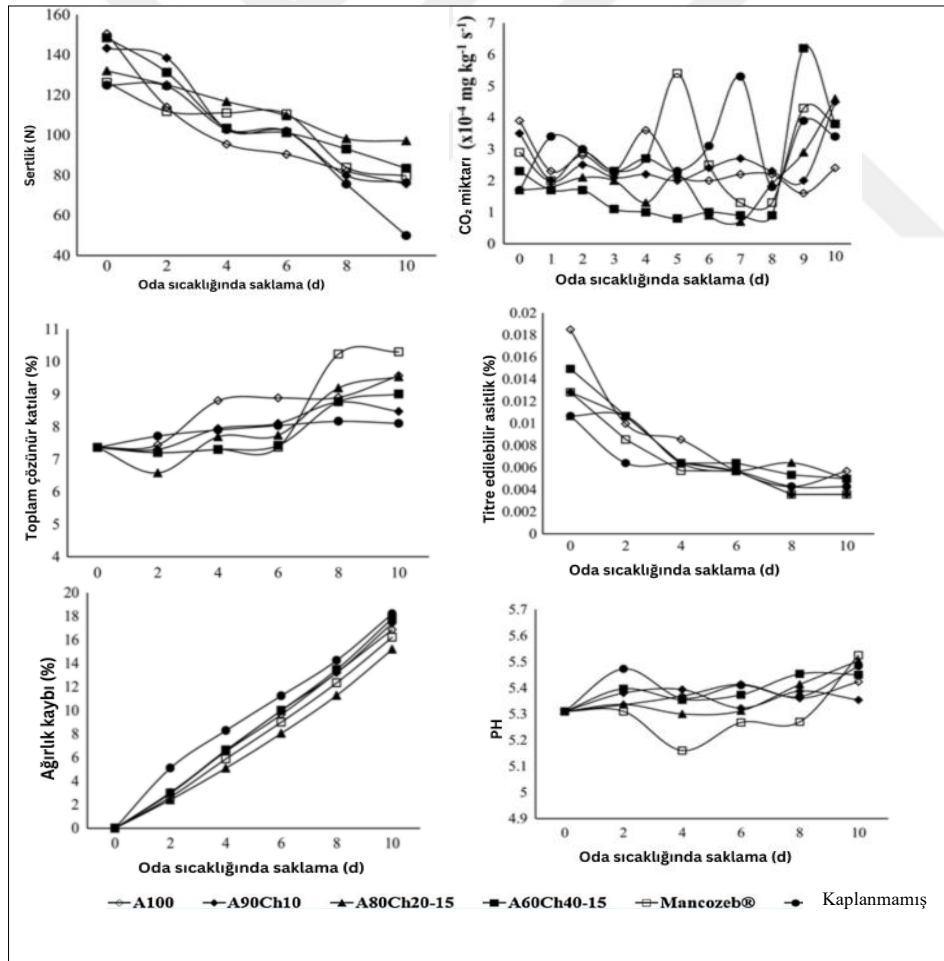
Aloe Vera (Xanthorrhoeaceae ailesinden), parlak sarı tüplü çiçeklere sahip olan çok yıllık yeşil bir bitki olup, Kuzey Afrika'nın sıcak ve kuru bölgelerinden Orta Asya'ya, Güney Akdeniz'e ve Kanarya Adaları'na kadar yaygın olarak dağılmaktadır. Aloe Vera yapraklarından elde edilen renksiz jel, farmakolojik ve kozmetik uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Geleneksel olarak, bu tıbbi bitki cilt problemlerini tedavi etmek için kullanılmıştır. Ayrıca, Aloe Vera antikanser, antioksidan ve antidiyabetik gibi çeşitli terapötik özellikleri sahip olmaktadır. Aloe Vera, vitaminler (A, C, E ve B₁₂ vitaminleri), enzimler (örneğin, amilaz, katalaz ve peroksidaz), mineraller (örneğin, çinko, bakır ve kalsiyum), şekerler (monosakkaritler ve polisakkaritler) ve hormonlar dahil olmak üzere 75'ten fazla farklı biyoaktif bileşen içermektedir (Şekil 3.11) [79].



Şekil 3.11 Aloe Vera bitkisi ana bileşenlerinin farmakolojik etkileri [79]

Son zamanlarda doku mühendisliği, kozmetik ve ilaç uygulamalarında doğal bileşenleri kullanılmasına yönelik artan ilgi antimikrobiyal aktivitesi ve hazırlama kolaylığı nedeniyle Aloe Vera jeli, gelecek vaat eden bir biyomalzeme olarak çekici bir aday haline gelmektedir. Aloe Vera jelinin film formülasyonunda kullanılması, antimikrobiyal aktivite sağlayabileceği için zararlı bakterilerin büyümesinin azaltılmasına katkıda bulunarak gıda güvenliğini ve raf ömrünü uzatabilmesi kanıtlanmaktadır [80,81].

Tarçın ve kekik esansiyel yağları ve Aloe Vera jeli ilavesi ile geliştirilmiş kitosan esaslı kompozit filmleri, papaya meyvelerinin kalitesinin korunması ve depolama ömrünün uzatılması açısından faydalı olduklarını Keila Monzon-Ortega ve diğerleri tarafından araştırılmıştır. Kaplanmış papaya meyvesinin raf ömrünü değerlendirmek için filmlerin fizikokimyasal özellikleri incelemek üzere farklı karışımlar seçilmiş ve papaya meyvesine uygulanmaktadır; İlk grup, Aloe Vera jeli (A100) ve Aloe Vera jeli: kitosan oranı 90:10 (A90Ch10) karışımlarıyla kaplanmış meyveleri içermektedirken, ikinci grup, kitosan konsantrasyonu (15 g.L^{-1}) sabit tutulmuş olan; Aloe Vera jeli: kitosan oranı 80:20 (A80Ch20-15) ve Aloe Vera jeli: kitosan oranı 60:40 (A60Ch40-15) karışımlarıyla kaplanmış meyveleri kapsamaktadır. Kontrol grupları arasında ise kaplanmamış meyveler ile sentetik fungusit (Mancozeb®) ile kaplanmış meyveler bulunmaktadır (Şekil 3.12) [82].

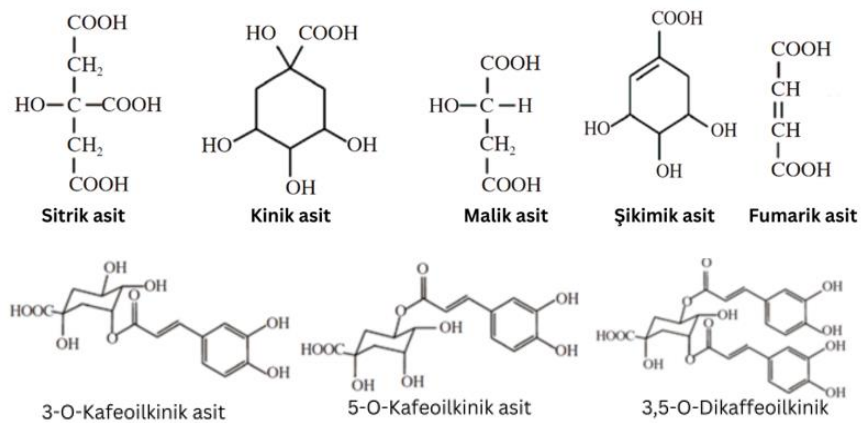


Şekil 3.12 Tarçın ve kekik esansiyel yağları ile karıştırılmış Aloe Vera/kitosan kaplanmış papaya meyvesinin fizyolojik özellikleri [82]

Kaplanmış meyveler arasında (A80Ch20-15) çözeltisi ile kaplanan meyveler, oda sıcaklığında depolama sırasında daha fazla sertlik göstermektedir. Aloe Vera'nın bu oranlarda kitosan ile birleştirilmesinin, su buharı iletim hızını azaltarak bir bariyer oluşturduğu ve bu sayede daha düşük ağırlık kaybı yaşandığı gözlemlenmektedir. Kaplanmış meyvelerin pH uygulamalarında önemli farklılıklar gözlenmemiştir. Solunum (üretilen CO₂ miktarı) ile ilgili, A100 çözeltisi ile kaplanan meyveler dışında, diğer tüm kaplamalar solunum zirvesinin ortaya çıkmasını geciktirmektedir; bu da kaplamaların gaz geçirgenliğini etkili bir şekilde azalttığını vurgulamaktadır. Genel olarak, kaplamaların kullanımı papaya kalite parametrelerini olumsuz etkilememektedir. Aksine, kaplamalar CO₂ üretimini azaltmakta ve ortalama 30°C sıcaklıkta en az 10 gün boyunca papaya sertliğini korumaktadır. Bu bulgular, Aloe Vera, kitosan ve esansiyel yağ kompozit filmlerinin papaya kalitesini koruma ve hasat sonrası ağırlık kayıpları azaltma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir [82].

3.6.2 Ayva Çekirdeği Jeli

Ayva (*Cydonia oblonga*), Rosaceae ailesinden bir bitki olup, tıbbi, beslenme ve süs amaçlarıyla geniş bir kullanım alanına sahip olmaktadır. Yaygın olarak bilinen adları arasında Ayva, Bahee Dana, Strythion ve Safarjal bulunmaktadır. Meyvesi, gıda endüstrisinde pektin kaynağı olarak kullanılarak, irritabl bağırsak sendromu ve peptik ülser gibi bağırsak hasarlarını önlemeye yardımcı olmaktadır. Ayrıca, ayvanın besin profili dikkat çekicidir; meyvesinde C vitamini, fosfor, kalsiyum, potasyum, sodyum ve azot gibi çeşitli mineraller ve çekirdeklerinde ise organik asit ve fenolik antioksidan özelliklere sahip bileşenler bulunmaktadır (Şekil 3.13) [83,84].



Şekil 3.13 Ayva çekirdeğinin fenolik ve organik asit bileşimleri [85]

Ayva çekirdekler hafif acı bir tada, kırmızımsı kahverengi bir renge, oval şekle, yaklaşık 7 mm uzunluğa ve 5 mm genişliğe sahip olmaktadır. Çekirdekler suya batırıldığında suyu hızla emer ve yapışkan ve tatsız viskoz bir sıvı üretmektedir. Ayva çekirdeği jeli (QSM) olarak bilinen bu viskoz sıvı üzerinde yapılan araştırmalar, bileşiminin yaklaşık %80'ni suda çözünür karbonhidratlar ve amino asitlerden oluşan bir karışım olduğunu ortaya çıkarmaktadır (Tablo 3.4) [86,87].

Tablo 3.4 Ayva çekirdeği jeli kimyasal bileşimi [87]

Bileşim (% a/a)	Ayva çekirdeği jeli (QSM)
Nem	8,86±0,31
Kül	6,71±0,46
Protein	3,39±0,28
Yağ	1,98±0,12
Karbonhidrat	78,43±3,17

QSM yalnızca ayva meyvesinin bir yan ürününü değil aynı zamanda fenolik asit, antioksidan ve antimikrobiyal kaynağı olarak çeşitli endüstri uygulamalarda özellikle stabilizatör, emülgatör, jelleştirici ajan ve tekstüre edici olarak dikkat çekici bir madde olarak kullanılmaktadır [85,88].

QSM, düşük üretim maliyeti ve basit ekstraksiyon prosesi sayesinde Kozlu ve Elmacı çalışmasında, yenilebilir meyve kaplamalarındaki potansiyel kullanımı açısından araştırılmıştır. Ayva çekirdeklerinden elde edilen jel mandalina dilimlerinin üzerine uygulanıp 4°C'de 10 gün süreyle saklanmaktadır. Sonuçlar, kaplamanın yumuşamayı önemli ölçüde geciktirdiğini ve ağırlık kaybını azalttığını göstermektedir (Tablo 3.5). Kaplanmış mandalinaların duyusal özellikleri korunmakta ve kaplanmış örneklerin antioksidan aktivitesi ve toplam fenolik içeriği kontrole göre daha yüksek çıkmaktadır; bu durum ayva çekirdeği jeli kullanımının mandalina meyvelerinin duyusal özelliklerini yedi güne kadar uzattığını göstermektedir [89].

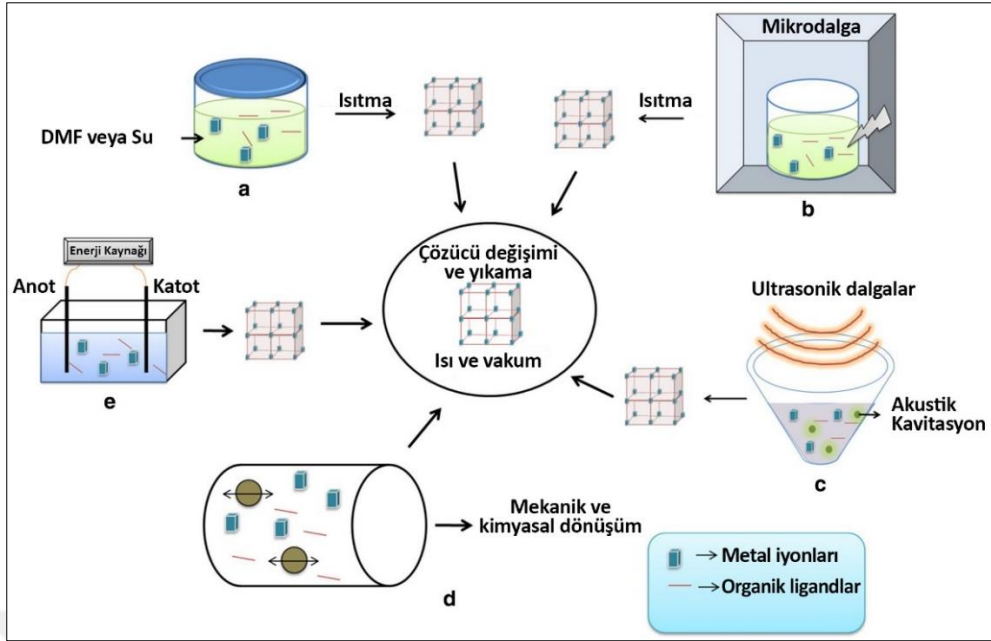
Tablo 3.5 QSM ile kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin ağırlık kaybı ve sertlik değerleri [89]

Saklama süresi (gün)	Ağırlık kaybı (%)		Sertlik (N)	
	Kaplanmış numuneler	Kaplanmamış numuneler	Kaplanmış numuneler	Kaplanmamış numuneler
0	-	-	3,37±0,05	3,42±0,02
2	0,88±0,07	1,74±0,06	3,38±0,10	3,23±0,09
4	2,22±0,18	3,59±0,37	2,84±0,09	2,54±0,11
7	3,06±0,13	5,22±0,19	2,52±0,04	1,71±0,06
10	3,95±0,10	7,67±0,27	2,37±0,05	1,18±0,14

3.7 Metal-Organik Kafes Yapılar

Metal-Organik kafes yapılar (MOF), metal iyonları ve organik ligandlardan oluşan büyüleyici bir gözenekli kristal malzeme sınıfını temsil etmektedir. Yüksek yüzey alanları ve kontrol edilebilir gözenek boyutları gibi dikkat çekici özellikleri, MOF'ları gaz depolama, heterojen kataliz, algılama, ilaç salınımı ve membran ayırma gibi endüstriyel uygulamalar için umut verici adaylar haline getirmektedir [18].

Metal Organik Kafes yapıların (MOF) sentezlenmesinin başlıca yöntemi solvotermal yöntemdir. Bu teknik, metal öncüllerinin ve organik bağlayıcıların bir çözücü içinde çözülmesini ve elde edilen çözeltinin kontrollü bir ortamda MOF kristallerinin oluşmasını içermektedir. Bu işlem için yaygın olarak kullanılan çözücüler arasında N, N-dimetilformamid (DMF), N, N-dietylformamid (DEF), metanol, etanol ve asetonitril bulunmaktadır. Sentez sıcaklığı genellikle 220°C altında tutulmakta ve kristalizasyon süresi birkaç saatten birkaç güne kadar değişebilmektedir. Son yıllarda, elektrokimyasal sentez ve mikrodalga destekli sentez gibi yeni yöntemler tanıtılmaktadır. Bu alternatif yöntemler, artırılmış verimlilik, parçacık boyutu ve morfolojisi üzerinde gelişmiş kontrol ve kısaltılmış reaksiyon süreleri gibi avantajlar sunmaktadır. Metal-Organik çerçevelerin sentezi için yaygın yöntemler Şekil 3.14'te özetlenmiştir [18].

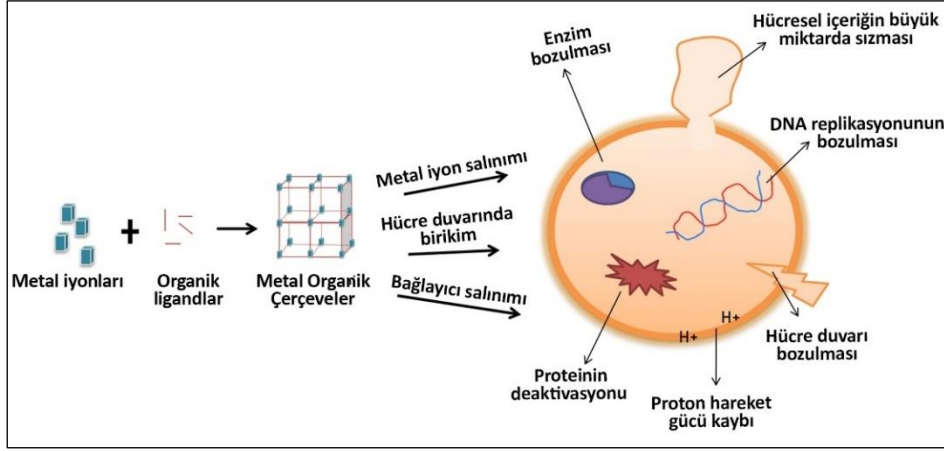


Şekil 3.14 Metal Organik Kafes yapıların sentez yöntemleri: (a) hidrotermal veya solvotermal sentez, (b) mikrodalga destekli sentez, (c) sono-kimyasal sentez, (d) mekanokimyasal sentez ve (e) elektrokimyasal sentez [18]

Solvotermal veya hidrotermal yöntemler, geleneksel elektrikli ısıtma ile gerçekleştirilmektedir. Mikrodalga destekli yöntemde, teflon kap içine substrat bileşenleri ve çözücü yüklenmekte, ardından sıkıca kapatılır ve mikrodalga radyasyonuna maruz bırakılarak belirli bir kontrollü sıcaklık ve süre sağlanmakta ve çözücü ortamındaki moleküllerin kalıcı dipol momentiyile etkileşime girerek ısı oluşumuna neden olmaktadır. Sono-kimyasal sentezde, çözelti, bir sonikatör çubuğuna bağlı bir reaktöre yüklenmektedir. Sonikasyon, yüksek basınç ve sıcaklık altında kabarcıkların oluşumunu ve çökmesini sonunda ince kristallerin oluşumuna yol açmaktadır. Elektrokimyasal sentezde, anodik çözünme metal iyon üreticisi olarak kullanılmakta ve bu, çözünmüş bağlayıcılar ve tuzlarla reaksiyona girmektedir. Mekanokimyasal sentezde, kimyasal dönüşümleri takiben ara moleküler bağlar mekanik olarak kırılmaktadır [18].

Son yıllarda, metal organik kafes yapılar ve türevlerinin antibakteriyel ajanlar olarak potansiyelleri üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır. Şekil 3.15'te gösterildiği gibi, MOF'un gümüş, çinko ve bakır gibi metal iyonlarının salınımı, hücre duvarında birikim ve bağlayıcı salınımı ile antimikrobiyal özellik sağlamaktadır. Bu mekanizmalar enzimin bozulmasına, hücresel içeriğin büyük miktarda sızmasına, DNA replikasyonunun bozulmasına, hücre duvarı

bozulmasına, proton hareket gücünün kaybına ve proteinin deaktivasyonuna yol açabilmektedir [18].

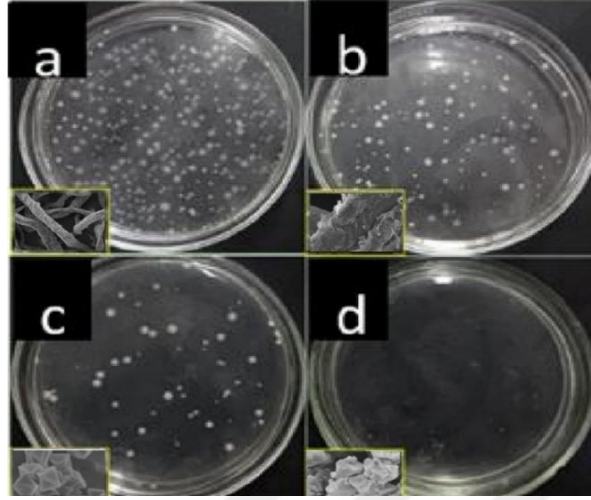


Şekil 3.15 Metal Organik Kafes yapıların antimikrobiyal özellik mekanizması [18]

3.7.1 Bakır Esaslı Metal Organik Kafes yapıların

Bakır esaslı metal organik kafes yapıların (Cu-MOF) düşük toksisiteleri ve sergilediği antibakteriyel özellikleri için endüstri ve akademik araştırmalarda önemli ölçüde ilgi görmektedir. Bakır esaslı metal organik kafes yapıların bir türü olan HKUST-1'in antibakteriyel özelliklerini incelemek üzere gümüş nanopartikülleri/metal organik kafes yapılar/karboksimetillenmiş selüloz fiber kompozitler hazırlanmaktadır. Bakır kaynağı olarak Bakır (II) asetat ve organik bağlayıcı olarak 1,3,5-benzen trikarboksilik asit (H₃BTC) kullanılarak yerinde sentez yöntemiyle selüloz fiberlerin (CF) yüzeylerine sabitlenmektedir. Gümüş nanopartiküller (Ag-NP) mikrodalga indirgeme yoluyla HKUST-1'in gözeneklerine ve/veya yüzeylerine iyi bir şekilde dağıtılmaktadır. Ortaya çıkan kompozitlerin *S. Aureus*'a karşı üstün antibakteriyel aktivite sergilediği gözlenmektedir. Ag-NP@HKUST-1@CF numunesi %99,41, HKUST-1@CF numunesi %64,12 ve Ag NP@CF numunesi ise %12,94'lük büyüme inhibisyonu sağlamaktadır (Şekil 3.16). Bu geliştirilmiş antibakteriyel etki, homojen şekilde dağılmış gümüş nanopartiküller ve doğal antibakteriyel özelliklere sahip olan HKUST-1'e bağlanabilmektedir. Bu sonuçlar, Ag-NP@HKUST-1@CF'lerin, gıda ve ilaç paketleme ile sağlık ve tıbbi hizmetler gibi uygulamalarda kullanılabilen,

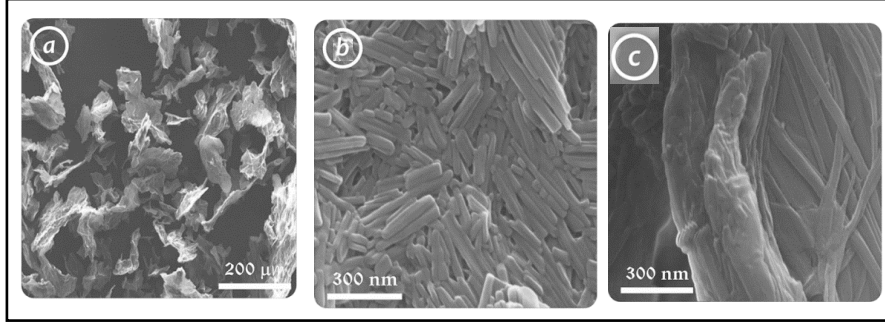
antimikrobiyal aktivitesi artırılmış yeni selüloz esaslı antibakteriyel malzemeler olarak önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir [19].



Şekil 3.16 *S. Aureus* bakterisi kullanılarak: (a) CF, (b) Ag NP@ CF, (c) HKUST-1@ CF, (d) Ag NP@ HKUST-1@ CF'den oluşturulmuş bakteri kolonilerinin fotoğrafları [19]

3.7.2 Grafen Oksit-Bakır Esaslı Metal Organik Kafes Hibritleri

Karbon nanotüpleri, grafen ve grafen oksit (GO) gibi karbon esaslı nanomalzemeler, fizikokimyasal özelliklerine, biyouyumluluklarına ve yüksek biyogüvenliklerine dayanarak antimikrobiyal uygulamalarda umut vadeden adaylar olarak tanımlanmıştır. Özellikle GO nanotabakalarının keskin kenarlarının bakteriyel hücrelerinde fiziksel hasara neden olduğu gözlemlenmiştir. Karbon nanopartiküllerin stabilitesini ve antimikrobiyal etkinliğini artırmak için metal-organik çerçevelerle (MOF) birleştirilmiştir. Son zamanlarda, MOF antibakteriyel özelliklerini artırmak amacıyla grafen tabanlı malzemelerin bileşimi olarak MOF@GO nanohibritlerine dair çeşitli raporlar bulunmaktadır. Örneğin, Dadashi Firouzjaei ve diğerleri çalışmasında, grafit oksit (GO) üzerine immobilize edilmiş yeni bir bakır esaslı metal-organik kafes yapılar (Cu-MOF), ultrasonikasyon yöntemiyle üretilmiştir. Karakterizasyon sonuçları, GO'nun Cu-MOF içinde tamamen dağıtımını göstermiştir. Şekil 3.17 (a), GO levha benzeri yapısının SEM görüntülerini gösterirken, Şekil 3.17 (b), Cu-MOF kristal yapısını ve Şekil 3.17 (c), Cu-MOF@GO kristal yapısını göstermektedir. Cu-MO@GO ve Cu-MOF'un SEM görüntüleri arasındaki benzerlik, GO'nın tamamen dağıldığını göstermektedir [90].



Şekil 3.17 (a) GO, (b) Cu-MOF ve (c) Cu-MOF@GO SEM görüntüleri [90]

Biyolojik olarak parçalanamayan petrol esaslı plastik ambalaj malzemelerinin neden olduğu çevresel atık sorunları ve modern tüketicilerin yüksek kalitede doğal ve minimum işlem görmüş ürünlere olan talepleri, biyobozunur ambalaj malzemelerinin geliştirilmesine olan ilgiyi artırmıştır. Bu tez çalışmada, ambalaj sektöründe petrol esaslı plastiklere alternatif ürün geliştirmek ve özelliklerini incelemek amacıyla mekanik ve bariyer özellikleri geliştirilmiş, sürdürülebilir kaynaklardan elde edilen biyobozunur polimerlerden biyokompozit ve biyonanokompozit filmlerin hazırlanması olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır.

İlk aşamada, biyoaktif bileşenlerle geliştirilmiş Nişasta/Kitosan biyokompozit filmleri çözelti-döküm yöntemi kullanarak hazırlanmıştır. Nişasta esaslı biyokompozit filmleri oluşturmak üzere buğday nişastası gliserol ile plastikleştirilmiştir ve filmlerin mekanik ve antibakteriyel özelliklerini geliştirmek amacıyla değişken oranlarda kitosan, doğal antioksidan ve antibakteriyel bileşenler içeren Aloe Vera jeli ve ayva çekirdeği jeli eklenmiştir. Filmlerin özellikleri, çekme dayanımı ve kopmada uzaması gibi mekanik testleri, FT-IR spektroskopisi ve antibakteriyel aktivite testleri gibi karakterizasyon testleri ile incelenmiştir.

İkinci aşamada, biyobozunur polimer/MOF biyonanokompozit filmlerin hazırlanması ve ambalaj uygulamalarına yönelik mekanik, morfolojik, antibakteriyel ve bariyer özelliklerinin incelenmesi planlanmıştır. Çalışma kapsamında sentezlenmiş olan Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristallerinin biyobozunur polimer karışımlarına (PBAT/PLA/PCL, PHA/PBS ve PHA/PHBV) eklenmesi ile biyobozunur biyonanokompozit filmlere antibakteriyel özellik kazandırılması sağlanmıştır. Bu antibakteriyel özellikler, biyonanokompozit filmlerin kullanım alanlarını genişletmek ve insan sağlığına katkıda bulunmak açısından büyük önem taşımaktadır. Tez çalışmasının odak noktalarından biri, MOF nanokristallerinin antibakteriyel özelliklerinin araştırılması ve bu özelliklerin biyonanokompozit filmlere aktarılmasıdır.

4.1 Nişasta Esaslı Biyokompozit Filmlerin Hazırlanması

Bu aşamada, buğday nişastasası esaslı biyokompozit filmler üretilmiştir. Elde edilen filmlerin mekanik dayanıklılığını artırmak için kitosan ve filmlerin antimikrobiyal özelliklerini geliştirmek üzere Aloe Vera jeli ve ayva çekirdek jeli eklenmiştir. Kullanılan kimyasal maddelerin detayları Tablo 4.1’de özetlenmiştir. Aloe Vera ve Ayva meyvesi, lokal pazardan (İstanbul) temin edilmiştir.

Tablo 4.1 Nişasta esaslı filmlerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler

Malzeme İsmi	Kimyasal Formül	Firma İsmi	Özellikler
Buğday Nişastasası	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Dr. Oetker	Amiloz oranı: %20-26 Jelleşme Sıcaklığı: 52-85°C
Gliserol	$C_3H_8O_3$	Acros Organics	Yoğunluk: 1,26 g.cm ⁻³ MW:92,09 g.mol ⁻¹
Kitosan	$C_{56}H_{103}N_9O_{39}$	Acros Organics	MW: 300000 g.mol ⁻¹
Asetik Asit	CH_3COOH	J.T. Baker	Yoğunluk: 1,05 g.cm ⁻³ MW:60,05 g.mol ⁻¹
Tween® 80	$C_{64}H_{124}O_{26}$	Carl Roth	Yoğunluk: 1,09 g.cm ⁻³ Kaynama noktası >100°C

4.1.1 Termoplastik Nişasta Filmlerin Hazırlanması

Çözelti-döküm yöntemiyle termoplastik nişasta (TPS) filmleri hazırlanması için ağırlıkça %3’lük nişasta karışımı saf su kullanarak üç boyunlu balonda hazırlanmıştır. Nişasta çözeltisi, oda sıcaklığında 10 dk ve 90 °C’de 45 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Süre tamamlandığında nişasta ağırlığının %25 oranında gliserol eklenerek 30 dk daha karıştırma devam etmiştir. Bu süre sonunda 60-65°C’ye gelene kadar soğumaya bırakılmıştır. Soğutulan çözelti pipet yardımı ile petri kaplarına 25 ml hacimlerinde dökülmüş ve 50°C’de sirkülasyonsuz etüvde 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Elde edilen TPS filmler petri kaplarından soyularak çıkarılmıştır ve nemsiz ortamda muhafaza edilmiştir [91].

4.1.2 Nişasta/Kitosan Biyokompozit Filmlerin Hazırlanması

Kitosan çözeltisi %1,5 (ağırlık/hacim) hazırlanmak üzere, orta moleküler ağırlıklı kitosan (Mw=300 000 g/mol, Acros Organics) 1,5 gram tartılarak 100 ml hacimdeki %1'lik (hacim/hacim) asetik asit çözeltisine eklenmiştir ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 1000 rpm'de gece boyunca karıştırılmıştır. Kitosan tamamen çözündüğünde elde edilen homojen çözelti filtre kâğıdı kullanılarak süzölmüştür.

Nişasta:Kitosan oranı 1:1, 2:1, 5:1 ve 20:1 olacak şekilde biyokompozit filmleri hazırlamak üzere ağırlıkça %1,5; 3; 7,5; 15 ve 30 nişasta ve su karışımları 90°C'de 45 dk manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak hazırlanmıştır.

Eşit miktarda kitosan ve nişasta çözeltileri üç boyunlu balonda 60°C'ye gelene kadar ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu süre sonunda toplam katı ağırlığın %25'ine kadar gliserol eklenerek 60°C'de 30 dk karıştırılmıştır. Daha sonra, elde edilen karışımlar 25 ml hacimlerinde 10 cm çaplı cam petrilere dökülerek 45°C sıcaklıkta ve %50 nem oranında 24 saat kurutulmuştur [57].

4.1.3 Nişasta/Kitosan/AV Biyokompozit Filmlerin Hazırlanması

Aloe Vera jeli (AV) hazırlanması için bitkinin yaprakları saf suyla iyice yıkandıktan sonra kâğıt havlu kullanılarak kurulanmıştır. Yaprakların yeşil deri tabakası dikkatlice bıçakla çıkarılmış ve elde edilen Aloe Vera jeli saf suyla tekrar yıkanmıştır. Elde edilen jel mekanik karıştırıcı yardım ile 3 dk karıştırılıp homojen hale getirilmiştir. Karışım hücre duvarlarından kaynaklanan katı kalıntıları ayırmak için vakumda süzgeç kağıdından süzölerek kullanılıncaya kadar 4°C'de buzdolabında saklanmıştır [19].

Nişasta/Kitosan/AV biyokompozit filmlerini hazırlanmak için ilk olarak 3 gr nişasta 97 ml saf su ile üç boyunlu balonda oda sıcaklığında 10 dk ve sonrasında 90°C'de 45 dk boyunca karıştırıp hidroliz edilmiş ve 60°C'ye gelene kadar soğumaya bırakılmıştır. Karışım soğutulduktan sonra içerisine 10 ml hazırlanmış olan %1,5 (ağırlık/hacim) kitosan çözeltisi ve 0,6 ml gliserol eklenerek 60°C'de 30 dk karıştırılmıştır. Bu süre sonunda karışım 30°C'ye kadar soğutulmuş ve sonrasında nişasta ağırlığının %10, 20, 50 ve 100 oranlarında Aloe Vera jeli eklenerek 30°C'de 15 dk karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda petri kaplarına 25 ml çözelti dökölmüştür ve 40°C sıcaklıkta 24 saat sirkülyasyonsuz etüvde kurutulmuştur.

4.1.4 Nişasta/Kitosan/QSM Biyokompozit Filmlerin Hazırlanması

Ayva çekirdeği jelinin (QSM) hazırlanması için öncelikle 5 gr ayva çekirdeği EtOH (%96, ağırlık/hacim) ile 5 dk boyunca sürekli karıştırılarak iki defa yıkandıktan sonra çekirdekler 45°C sıcaklıkta 24 saat kurutulmuştur. Ayva çekirdeği jeli (QSM), kurutulan çekirdeklere su:çekirdek oranı ağırlıkça 35:1 olacak şekilde saf su ilave edilerek 24 saat oda sıcaklığında bekletilerek elde edilmiştir. Oluşan jel manyetik karıştırıcıda 750 rpm'de 15 dk karıştırıldıktan sonra vakumda süzölmüştür. Elde edilen QSM jeli Nişasta/Kitosan filmlerinin hazırlanmasında kullanılıncaya kadar 4°C sıcaklığında buzdolabında saklanmıştır [85].

Mevcut literatürde Nişasta/Kitosan/QSM biyokompozit filmleri üzerine yapılan araştırmada benzer bir çalışma rapor edilmediği belirlenmiştir. Aloe Vera jeli içeren biyokompozit filmlerin hazırlanmasına benzer şekilde nişasta:kitosan oranı 20:1, hidroliz sıcaklığı 90°C, hidroliz süresi 45 dk ve plastikleştirici olarak kullanılan gliserol miktarı ağırlıkça %35 sabit tutularak QSM miktarı nişasta ağırlığının %10, 20, 30 ve 50 oranlarında olacak şekilde Nişasta/Kitosan/QSM çözeltileri ve biyokompozit filmleri hazırlanmıştır. QSM içeren çözeltilerde ağırlıkça %0,5 oranında stabilizer (Tween® 80) kullanılarak homojen çözeltiler elde edilmesi sağlanmıştır [88].

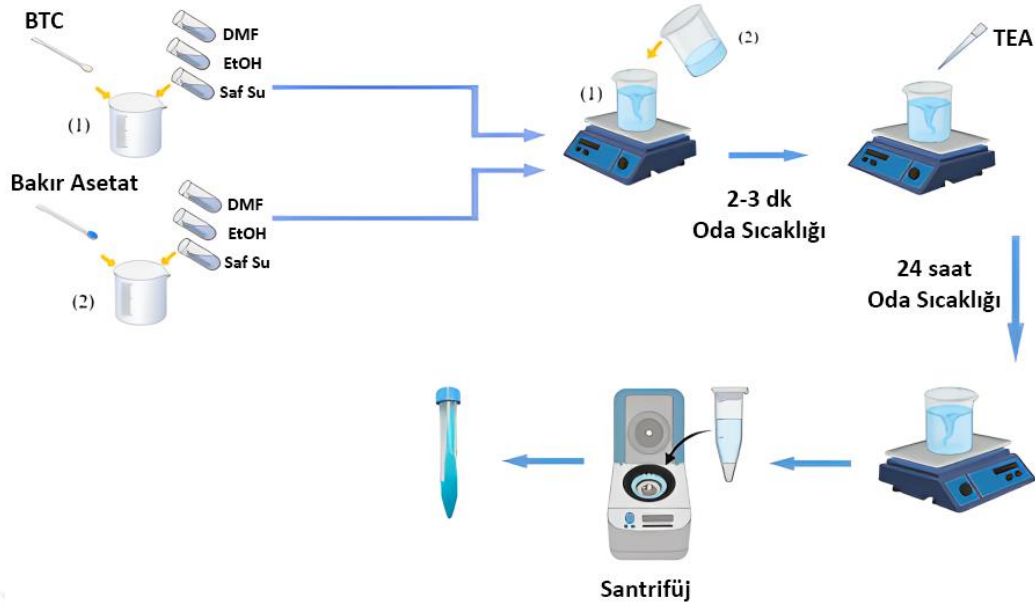
4.2 Cu-MOF ve Cu-MOF@GO sentezi

Cu-MOF sentezi Stock ve Biswas tarafından yapılan çalışmalarda açıklanan yöntemlerde değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir [92]. Sentez sürecinde kullanılan kimyasal maddeler Tablo 4.2'de sunulmuştur.

Tablo 4.2 Cu-MOF ve Cu-MOF@GO sentezinde kullanılan kimyasal maddeler

Malzeme İsmi	Yoğunluk (g/cm ³)	MW (gr/mol)	Firma İsmi
Etanol (EtOH) (C ₂ H ₅ OH)	0,79	46,70	J.T. Baker
Dimetilformamid (C ₃ H ₇ NO)	0,95	73,09	Lab-Scan
Trietilamin (TEA) (C ₆ H ₁₅ N)	0,72	101,19	Acros Organics
Kloroform (CHCl ₃)	1,49	119,37	J.T. Baker
1,3,5 Benzen trikarboksilik asit (BTC) (C ₉ H ₆ O ₆)	-	210,14	Acros Organics
Bakır Asetat (Cu(AC) ₂ .2H ₂ O)	1,882	199,65	Acros Organics
Grafen Oksit (GO) (C ₁₄₀ H ₄₂ O ₂₀)	0,44	12,011	Aerofen Kimya San.Tic. A. Ş

Cu-MOF sentezi için, cam kapaklı bir erlen mayere organik bağlayıcı olarak 1 gram 1,3,5 benzen trikarboksilik asit (BTC) tartılmıştır ve çözücü olarak hacimce 1:1:1 oranında hazırlanan DMF, EtOH ve saf su karışımından 24 ml eklenerek birinci çözelti hazırlanmıştır. İkinci çözelti için ayrı bir erlen mayere bakır kaynağı olarak 1.612 gram bakır asetat (Cu(AC)₂.2H₂O) tartılarak DMF, EtOH ve saf su karışımından 24 ml eklenmiştir. Birinci çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılırken üzerine ikinci çözelti eklenerek Cu-MOF reaksiyonu oda sıcaklığında başlatılmıştır. Birkaç dakika sonra modülatör olarak reaksiyon karışımına 1 ml trietilamin (TEA) ilave edilmiştir. Cu-MOF sentezi oda sıcaklığında 24 saat manyetik karıştırma ile sürdürülmüştür. Reaksiyon sonunda elde edilen Cu-MOF nanokristalleri santrifüjlenerek ayrılmıştır ve iki defa DMF, iki defa EtOH ve iki defa kloroform ile santrifüjlenerek yıkanmıştır. Sentezlenen Cu-MOF kristalleri kullanılıncaya kadar kloroformda bekletilmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Cu-MOF sentez prosedürü

Cu-MOF@GO nanokristalleri (%5'lik) sentezi için, cam kapaklı bir erlen mayere 0,08 gram GO, 0,924 gram BTC ve çözücü olarak hacimce 1:1:1 oranında hazırlanan DMF, EtOH ve saf su karışımından 24 ml eklenerek birinci çözelti hazırlanmıştır. Bu çözelti, oda sıcaklığında 2 gün boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. İkinci çözelti ise, ayrı bir erlen mayer içinde 1,6 gram bakır asetat ve DMF, EtOH ve saf su karışımından 24 ml ekleyerek oluşturulmuştur. Birinci çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılırken üzerine ikinci çözelti eklenerek Cu-MOF@GO reaksiyonu oda sıcaklığında başlatılmıştır. Birkaç dakika sonra modülatör olarak reaksiyon karışımına 1 ml trietilamin (TEA) ilave edilmiştir. Cu-MOF@GO sentezi oda sıcaklığında 24 saat boyunca manyetik karıştırma ile sürdürülmüştür. Reaksiyon sonunda elde edilen Cu-MOF@GO nanokristalleri santrifüjlenerek ayrılmıştır ve iki defa DMF, iki defa EtOH ve iki defa kloroform ile santrifüjlenerek yıkanmıştır. Sentezlenen Cu-MOF@GO kristalleri kullanılıncaya kadar kloroformda bekletilmiştir.

4.3 Biyobozunur Nanokompozit Filmlerin Hazırlanması

Biyobozunur nanokompozit filmlerin hazırlanmasında çözücü olarak kloroform (CH_3Cl_2) (J.T. Baker) kullanılmıştır. Detayları Tablo 4.3'te özetlenmiş biyopolimerler ve zincir uzatıcısı olarak kullanılan Joncryl® ADR 4468, Elif Plastik

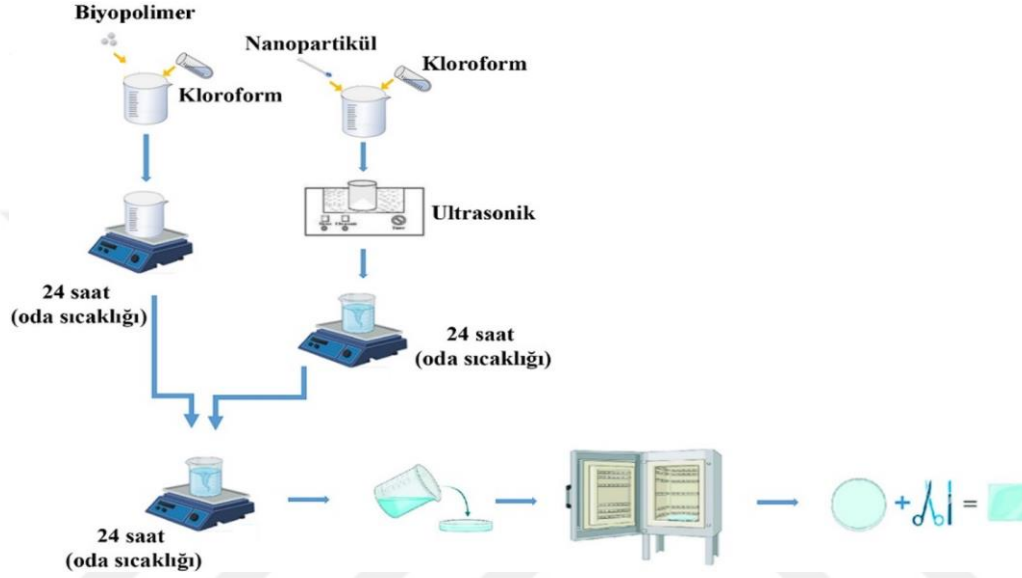
Ambalaj/Huhtamaki Flexibles Ar-Ge Merkezi tarafından araştırmamızı desteklemek amacıyla cömertçe sağlanmıştır.

Tablo 4.3 Biyonanokompozit filmlerin hazırlanmasında kullanılan biyopolimerler ve kimyasal maddeler

Biyopolimer	Kimyasal Formül	Yoğunluk (g/cm³)	Erime Noktası (°C)
PLA (Polilaktik asit)	(C ₃ H ₄ O ₂) _n	1,10	170-180
PCL (Polikaprolakton)	(C ₆ H ₁₀ O ₂) _n	1,145	55-60
PBAT (Polibütilen adipat tereftalat)	H-(C ₇ H ₁₀ O ₄) _n - (C ₁₁ H ₁₂ O ₄) _m -H	1,24	95-135
PHA (Polihidroksialkanoat)	C ₃₂ H ₃₄ C ₁₂ N ₄ O ₄ S	1,22	135-175
PHBV (Poli(3-hidroksibutirat-co-3-hidroksivalerat))	(C ₅ H ₁₀ O ₃ .C ₄ H ₈ O ₃) _x	1,25	153
PBS (Polibütilen süksinat)	(C ₈ H ₁₅ O ₄) _n	1,26	115
Joncryl [®] ADR 4468	2,3-Epoksipropil metakrilat	1,08	59
Kloroform	(CHCl ₃)	1,49	-

Bu aşamada farklı oranlarda nanomalzeme içeren biyobozunur polimer/MOF biyonanokompozit filmlerinin hazırlanması için PBAT/PCL/PLA, PHA/PBS ve PHA/PHBV karışımları farklı oranlarda (50/50, 80/20, 20/80) biyopolimerlerin kloroformda ağırlıkça %3 biyopolimer içerecek şekilde çözeltileri oluşturulmuştur. Biyopolimer karışımlarına, polimerler ağırlığının %1 oranında zincir uzatıcı ve uyumlaştırıcı katkı maddesi olarak Joncryl[®] ARD-4468 eklenmiştir. Biyopolimer ağırlığının %0,1 oranlarında GO ve Cu-MOF@GO ve %0,1; 0,5 ve 1 oranlarında Cu-MOF nanokristalleri içeren çözeltiler kloroformda manyetik ve ultrasonik karıştırma yapılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan nanokristal çözeltileri her bir biyopolimer karışımının çözeltilisine eklendikten sonra elde edilen biyonanokompozit çözeltileri, oda sıcaklığında 600-700 rpm hızında manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonunda çözeltiler bir saat

oda sıcaklığında durağan şekilde bırakılmıştır. Bu çözeltilerden, oluşacak film kalınlığı 15-20 mikron olacak şekilde hesaplanan belirli miktarlarda alınarak 10 cm çapında petri kaplarına dökülür ve kapakları kapatılarak petri kapları 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu süre sonunda petri kapları sirkülasyonsuz vakum etüvünde 30°C’de 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Daha sonra elde edilen biyonanokompozit filmler petri kaplarından soyularak çıkarılmış ve nemsiz ortamda muhafaza edilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 Biyonanokompozit filmlerin sentez prosedürü

4.4 Karakterizasyon Yöntemleri

Hazırlanan biyonanokompozit filmler mekanik, optik, termal, yapısal, bariyer ve morfolojik karakterizasyon testlerine tabii tutulmuştur.

4.4.1 Mekanik Testler

Filmlerin çekme testleri ASTM D 882 standardına göre 10 mm/dk çekme hızında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Film numuneleri 2x10 ebatlarında hazırlanmış ve her bir değer için en az 2 örnek test edilmiştir. Film numunelerin çekme dayanımları, kopma uzaması ve E-Modülüs değerleri ortalama değer alınarak verilmiştir. Mekanik testleri Elif Plastik Ambalaj/ Huhtamaki Flexibles Ar-Ge merkezi bünyesindeki Zwick Roell marka cihazla ve ASTM D 882 standartlarına göre analiz edilmiştir.

4.4.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizleri Elif Plastik Ambalaj/ Huhtamaki Flexibles Ar-Ge Merkezi bünyesindeki Perkin Elmer Spektrum marka spektroskopi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerin 500-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığının taranmasıyla spektrumlar elde edilmiş ve kimyasal etkileşimler incelenmiştir.

4.4.3 Bariyer Testleri

Filmlerin su buharı geçirgenliği (WVTR) belirlemek için Elif Plastik Ambalaj/ Huhtamaki Flexibles Ar-Ge merkezi bünyesindeki Labthink marka cihazı kullanılarak ASTM F1249 standardına göre ve oksijen geçirgenliklerini (OTR) belirlemek için ASTM D3985 standardına göre yapılmıştır. Mekanik ve FT-IR test sonuçlarına göre üretilen en başarılı/iyi filmin WVTR ve OTR özelliği belirlenmiştir.

4.4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu

Sentezlenen MOF nanokristalleri ve biyobozunur nanokompozitlerin morfolojik özelliklerinin değerlendirilmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri Karfo Endüstriyel ve Lab. Cih. San. Dış Tic. Ltd. Şti. Ar-Ge Merkezi bünyesindeki JEOL markalı mikroskop cihazı kullanmıştır. Bu teknikte numuneler 100 keV elektron enerjisi ışınına maruz bırakılmıştır.

4.4.5 Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), Elektron mikroskobunda kullanılan bir analitik tekniktir ve belirli bir örneğin element bileşimini belirlemek için tasarlanmıştır. Bu teknik, örneğin X-ışını uyarımı ile içerdiği kimyasal elementleri tespit edilmesi ve her bir elementin konsantrasyonunu ölçmesi için kullanmıştır.

4.4.6 Antimikrobiyal Aktivite

Numunelerin antimikrobiyal aktivitesini analizi ASTM E2149-13a'nın (ASTM E2149- 13a, 2015) standart test yöntemine göre 37°C sıcaklıkta, 120 saat bakteri ekimi ile filmlerin, S. Aureus bakterisine karşı aktiviteleri analiz edilmiştir. Test detayları aşağısı gibidir.

Materyal: Mikrobiyolojik testler için Nutrient Broth (BD Difco) (NB) ve Nutrient agar (Merck) (NA) Kullanılmıştır. *S. Aureus* (ATCC 25923) moleküler biyoloji ve genetik anabilim dalı'ndan (Yıldız Teknik Üniversitesi, Türkiye) temin edilmiştir.

Bakteriyel Süspansiyonların Hazırlanması: Antibakteriyel test öncesinde *Staphylococcus aureus* bakterileri Mueller-Hinton sıvı besiyerinde (Biolife) 37 °C sıcaklıkta 18 saat çoğaltılmıştır. Kültürler, steril tampon çözeltisi ile 600 nm'de 0.2 ± 0.02 ($=1.5-3.0 \times 10^8$) absorbans değerlerinde olacak şekilde seyreltilmiş ve tüm deneyler boyunca çalışma kültürü olarak kullanılmıştır.

Antibakteriyel Aktivite Testi: Bu test yöntemi dinamik temas koşulları altında antimikrobiyal maddeler içeren numunelerin antimikrobiyal aktivitesini ölçmek için uygulanmıştır. Bu yöntem, ASTM E2149-13a'nın (ASTM E2149- 13a, 2015) standart test yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Kısaca antimikrobiyal madde ile muamele edilmiş ve muamele edilmemiş kumaş numuneleri 1.0 ± 0.1 g tartılmış ve 10^6 bakteri içeren NB sıvı besiyeri bulunan şişelere (50 ± 5 ml) eklenmiştir. Çalışmada herhangi bir numune içermeyen sadece 10^6 bakteri içeren besiyeri şişesi kontrol olarak kullanılmıştır.

0. saatte (başlangıç zamanı) her şişeden 100 µl örnek alınarak NA besiyeri bulunan petrilere steril drigalski ile yayma ekimi yapılmıştır. Daha sonra tüm örnekler çalkalayıcı inkübatöre (200 rpm at 37°C) yerleştirilmiş ve belirli aralıklarla 100 µl numune alınarak seri dilüsyonlarla NA petrilere yayma ekimi yapılmıştır. Petrilere 37°C'de bir gece inkübe edildikten sonra koloniler sayılarak aşağıdaki formülle antibakteriyel etkinlik hesaplanmıştır;

$$\text{Öldürme, \%} = \frac{B-A}{B} \times 100$$

$$\text{Logaritmik azalma} = \text{Log}_{10} (B) - \text{Log}_{10} (A)$$

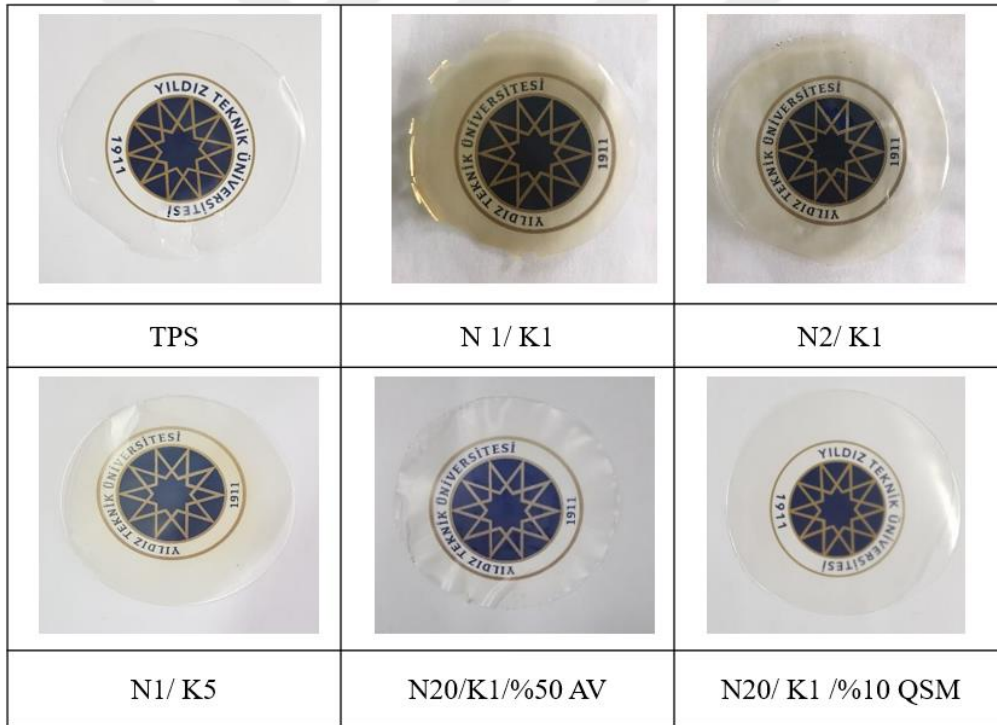
Formülde,

A = belirtilen inkübasyon süresinden sonra test materyalini içeren kültürdeki hücre sayısı

B = belirtilen inkübasyon süresinden sonra yalnızca bakteri içeren kültürdeki hücre sayısı

5.1 Nişasta Esaslı Biyokompozit filmlerin Değerlendirilmesi

Kitosan ve biyoaktif bileşenler içeren doğal jellerin ilavesi ile nişasta filmlerin mekanik ve optik özelliklerinin üzerindeki etkisini incelemek amacıyla ağırlıkça %25 oranında plastikleştirici içeren termoplastik nişasta (TPS) filmi, Nişasta:Kitosan oranı 5:1 (N5/K1), 2:1 (N2/K1) ve 1:1 (N1/K1) olan Nişasta/Kitosan filmler ile değişken oranlarda AV ve QSM içeren Nişasta:Kitosan oranı 20:1 (N20/K1) olan Nişasta/Kitosan biyokompozit filmler çözelti döküm yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlana filmlerin transparan ve şeffaf görünüşleri Şekil 5.1’de gösterilmiştir.

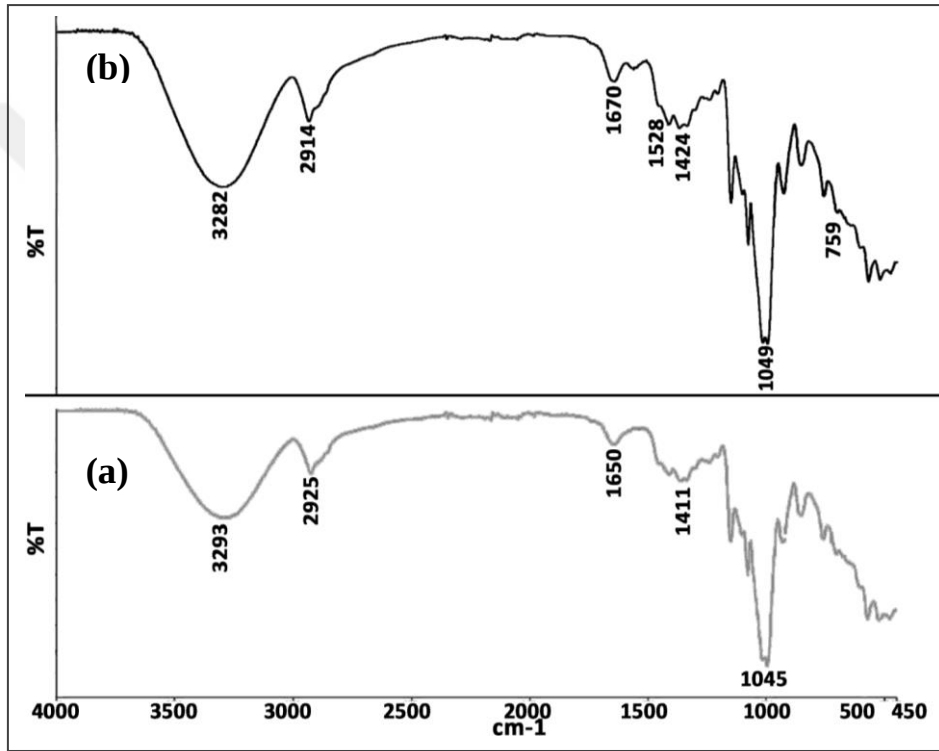


Şekil 5.1 Nişasta esaslı biyokompozit filmlerin gösterimi

5.1.1 Nişasta/Kitosan Biyokompozit Filmleri FT-IR Analizi

Hazırlanan TPS N5/K1 filmlerin FT-IR spektrumu Şekil 5.2’de sunulmuştur. TPS filmleri için, 3293 cm^{-1} ’lik geniş bant, nişasta O-H gruplarının titreşimsel gerilmelerine atfedilir ve 2925 cm^{-1} pik C-H gerilmesine karşılık gelirken, 1650 ve

1411 cm^{-1} pikleri suyun O-H'sini gösterilmektedir (Şekil 5.2(a)). Nişasta/Kitosan biyokompozit filmin FT-IR spektrumunda Şekil 5.2(b) gösterdiği gibi, 759'dan 1049 cm^{-1} 'e kadar olan bantlar C-O bağ gerilmesini gösterilmektedir. Filmdeki kitosan'ın O-H gruplarına karşılık gelen geniş bir bant 3290 cm^{-1} 'de görünürken, 2924 cm^{-1} 'deki pik kitosan ve Nişasta'nın C-H gerilmesine atfedilmiştir. 1424 ve 1311 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla amid I ve III'deki N-H gerilmesini gösterilmektedir. Nişasta/Kitosan biyokompozit filmlerde amino piki 1559 cm^{-1} 'e kaymıştır. Gözlemlenen kaymalar, biyokompozit film içindeki moleküler etkileşimlere ilişkin değerli kanıtlar sağlamıştır [93,94,95].



Şekil 5.2 (a) TPS ve (b)N5/K1 filmlerin FT-IR spektrumu

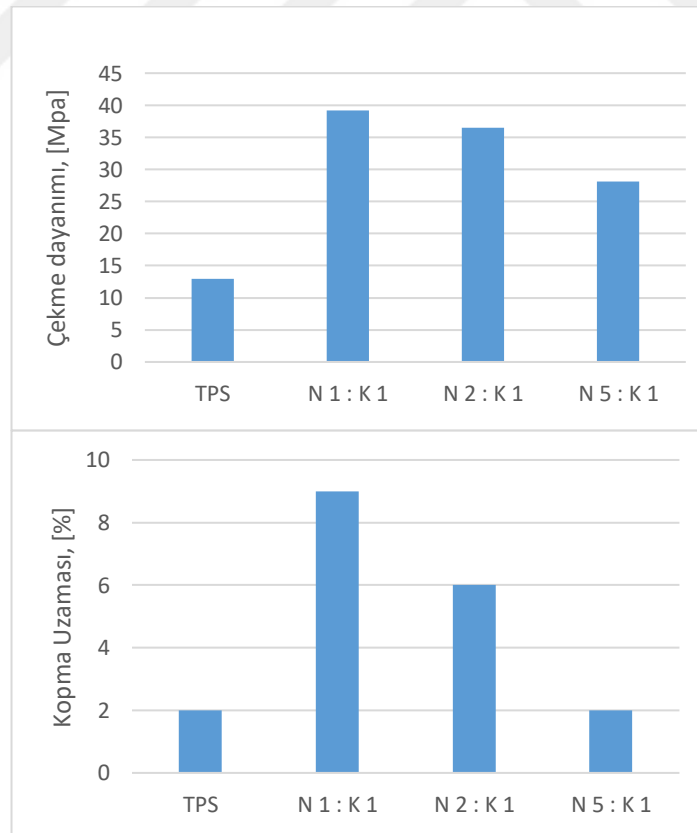
5.1.2 Nişasta/Kitosan Biyokompozit Filmleri Mekanik Özellikleri

Nişasta/Kitosan biyokompozit filmler, Nişasta:Kitosan oranı 10:1 (N10/K1) ve 20:1 (N20/K1) olan filmlerin kırılğan olduğu için mekanik testlere tabi tutulamamıştır. Nişasta esaslı Nişasta/Kitosan biyokompozit filmlerin mekanik ve optik test sonuçları Tablo 5.1'de listelenmiş ve Şekil 5.3'te grafik olarak gösterilmiştir. Nişasta:Kitosan oranı 5:1 (N5/K1), 2:1 (N2/K1) ve 1:1 (N1/K1) olan filmlerin çekme mukavemeti değerleri sırasıyla 28, 37 ve 39 MPa olarak belirlenmiştir. Biyokompozit filmlerin kopma uzaması değerleri ise, N5/1K filmi

için (nişasta içeriği daha yüksek) %2, N2/K1 filmi için %6'ya ve N1/K1 filmi (nişasta ve kitosan'ın eşit oranı) en yüksek değeri gösterirken %9'a ulaşıyor. Optik özelliklerde artan kitosan oranıyla birlikte parlaklık artmıştır. E-modülü değerleri ise, kitosan oranı yükseldikçe 1347 N/mm² değerlerden 1868 N/mm² değerleri artmıştır.

Tablo 5.1 Farklı oranlarda hazırlanan Nişasta/Kitosan biyokompozit filmlerin mekanik ve optik test sonuçları

Biyokompozit Filmler Kalınlık = 100 ±5 µm	Çekme mukavemeti [MPa]	Kopma uzaması [%]	E-Modülü [N/mm ²]	Parlaklık [60°] (%)
TPS	13	2	1334	60
N5/K1	28	2	1347	68
N2/K1	37	6	1418	69
N1/K1	39	9	1868	78

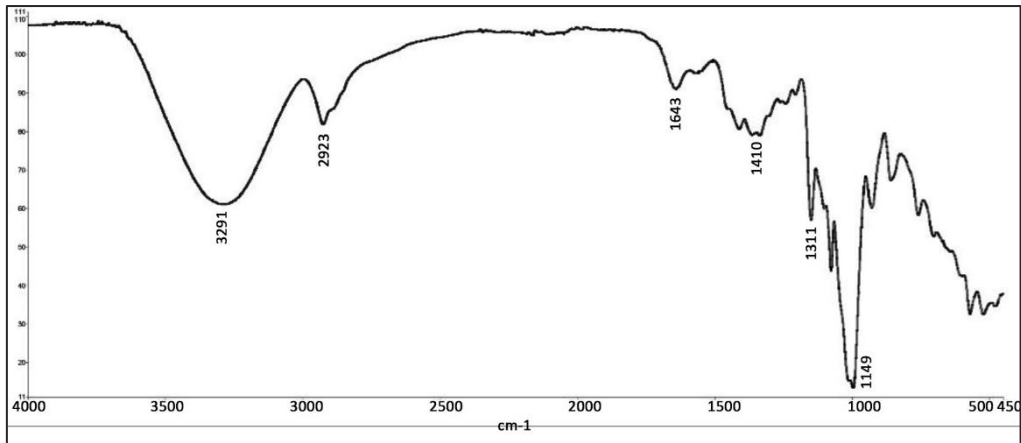


Şekil 5.3 Nişasta/Kitosan filmlerin çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri

Analizlerin sonuçlarına bakıldığında, Nişasta/Kitosan biyokompozit filmlerin çekme dayanımı ve kopma uzaması üzerinde kitosan içeriğinin belirgin bir etkisi olduğu görülmüştür. Kitosan eklenmesi, karıştırma işlemi boyunca nişasta ile kimyasal bağlanma etkileşimlerine yol açmıştır. Biyokompozit film içindeki bu kimyasal bağlar, filmin mekanik mukavemetini etkilemede çok önemli bir rol oynamıştır; biyokompozit filmlerin kitosan-nişasta oranıyla artan çekme mukavemeti değerleri, kitosan'ın NH^{3+} ve nişastanın OH^- si arasında hidrojen bağlarının oluşumuna atfedilmiştir. Kitosan'ın amino grupları (NH_2), asetik asit içerisinde NH^{3+} formuna protonlanmıştır. Diğer taraftan nişasta moleküllerinin düzenli kristal yapıları jelatinizasyonla yok edilmiş, bu da OH gruplarının kitosandaki NH^{3+} ile kolayca hidrojen bağları oluşturmaya neden olmuştur [96,97].

5.1.3 Nişasta/ Kitosan/AV Biyokompozit Filmleri FT-IR Analizi

Aloe Vera Jeli (AV) eklenmesiyle hazırlanan N20/K1/%50AV filmlerin FT-IR spektrumu Şekil5.4'te gösterilmiştir. Amid I ve amid III'ün N-H gerilmesi AV jelin fenolik bileşenleri ve nişasta moleküllerin arasında çapraz bağlanma nedeniyle, Nişasta/Kitosan filmlerine göre daha düşük bir dalga sayısına kaymış ve 1643 cm^{-1} ve 1410 cm^{-1} 'de belirlemiştir [98].



Şekil 5.4 N20/K1/%50AV biyokompozit filmin FT-IR spektrumu

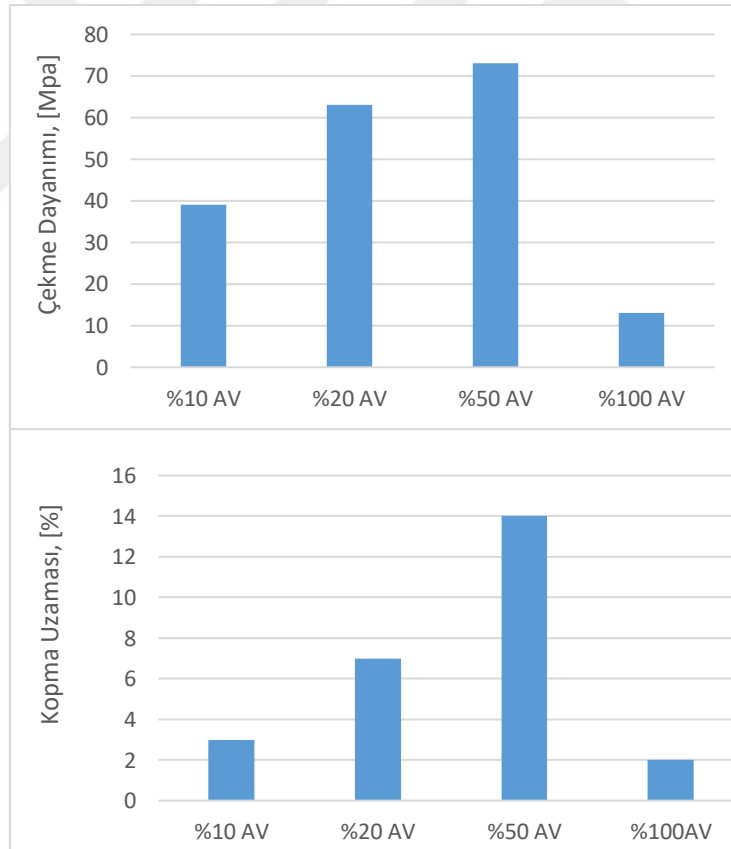
5.1.4 Nişasta/ Kitosan/AV Biyokompozit Filmleri Mekanik Özellikleri

Nişasta:Kitosan oranı 20:1 olan ve farklı AV oranlarına sahip nişasta esaslı biyokompozit filmler mekanik testlere tabi tutulamamıştır. Nişasta/Kitosan/AV

(N20/K1/AV) biyokompozit filmlerinin mekanik ve optik test sonuçları Tablo 5.2’de listelenmiş ve Şekil 5.5’te grafik olarak gösterilmiştir.

Tablo 5.2 Farklı oranlarda hazırlanan Nişasta/Kitosan/AV biyokompozit filmlerin mekanik ve optik test sonuçları

Filmler Kalınlık = 100 ±5 µm	Çekme mukavemeti [MPa]	Kopma uzaması [%]	E-Modülü [N/mm²]	Parlaklık [60°] (%)
%10AV	39	3	1171	58
%20AV	63	7	1569	59
%50AV	73	14	2287	63
%100AV	13	2	790	87



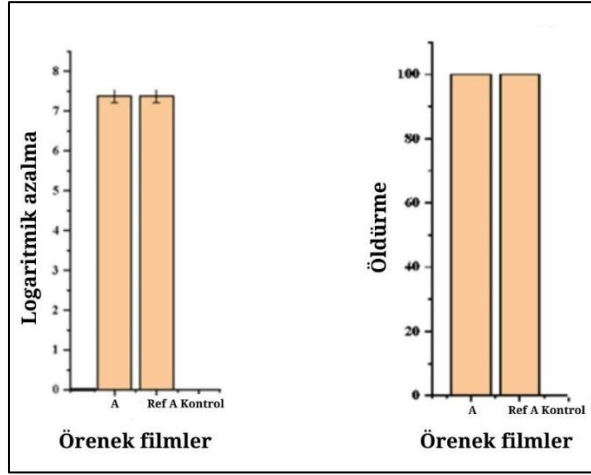
Şekil 5.5 Nişasta/Kitosan/AV biyokompozit filmlerin çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri

Elde edilen biyokompozit filmlerin %10 AV çekme mukavemeti değerleri önemli ölçüde değişmemiştir; ancak daha yüksek oranlarda bu değerler %20’de 63 MPa ve %50’de 73 MPa değerlerine ulaşmıştır. Çekme mukavemeti değerleri %100 oranda AV içeren filmlerde önemli ölçüde 12 MPa değerine düşmüştür. Elastik modülü, kopma uzaması ve parlaklık değerlerinde benzer bir davranış gözlenmiştir. AV jel oranı yükseldikçe; kopma uzaması yüzdesi %10 oranlarda AV içeren filmlerde %3 değerleri göstermişken, %50 AV oranına sahip filmlerde %14’e çıkmıştır; ancak %100’lük filmde anlamlı bir düşüş ile %2 değerlerine düşmüştür.

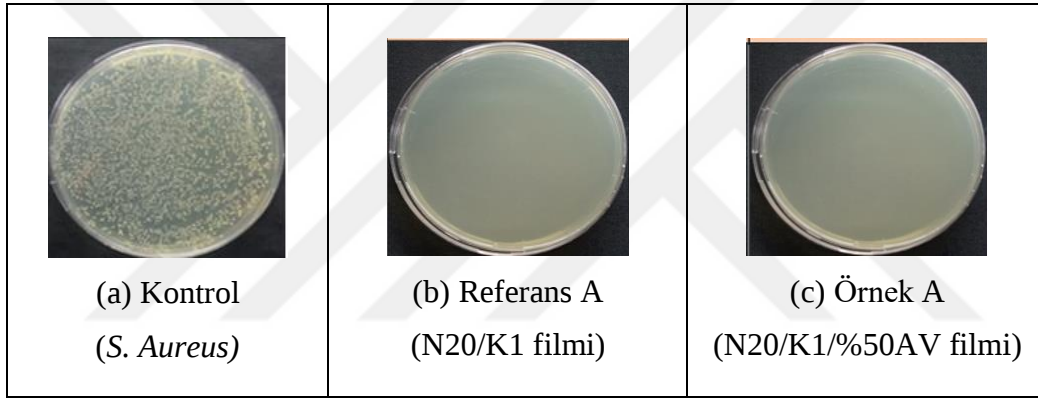
Nişasta ve kitosan yapısına AV eklenmesinin sonucunda, polifenolik bileşiklerin artan konsantrasyonunu çapraz bağlamaları sağlayarak ve filmlerin kopma uzaması ve çekme mukavemeti değerlerini yükseltmesi ile filmin mekanik özelliklerini iyileştirmesine neden olmuştur. Ancak, bizim elde ettiğimiz sonuçlar ve literatürdeki benzer çalışmaların sonuçları, Nişasta/Kitosan filmlerine AV eklenme oranının bir sınıra sahip olduğunu ve belirli bir orandan daha yüksek miktarlarda eklenen AV’nin, filmin çekme mukavemeti ve kopma uzaması değerlerini önemli ölçüde düşürdüğünü göstermiştir. Bu durum, AV jelinin yüksek nem içeriğine bağlanan düşük plastikleştirici etkisinden kaynaklanmaktadır [20,99].

5.1.5 Nişasta/ Kitosan/AV Filmlerinin Antibakteriyel Özellikleri

N20/K1/AV filmlerden %50 oranında Aloe Vera jeli içeren filme antibakteriyel test uygulanmıştır. Test örnekleri Gram pozitif bakteri *S. Aureus* (ATCC 25923) öldürme etkinliği açısından test edilmiştir. Örnekler yaklaşık $1,5-3,0 \times 10^6$ CFU/cm²’lik bir konsantrasyonda mikroorganizma ile test edilmiş ve belirli zaman aralıklarında (0, 2, 4, 8, 24, 48, 120. saat) hücre sayısındaki azalmalar kaydedilmiştir. Şekil 5.6’taki 120. saat kontrol (*S. Aureus*), referans (N20/K1 kompozit filmi) ve örnek A (N20/K1/%50AV kompozit Film) petri resimlerinde gösterildiği gibi örneklerinin *S. Aureus* bakterisi üzerinde yüksek bakteriyostatik aktivite gösterdiği bulunmuştur. Grafiklerde görüldüğü gibi Örnek AV ve Referans AV numunelerinde aktivite kontrole göre çok daha yüksektir (Şekil 5.5).



Şekil 5.6 Kontrol: *S. Aureus*, Ref A: N20/K1 ve örnek A: N20/K1/%50AV biyokompozit filmlerin bakteri öldürme ve logaritmik azalma grafikleri



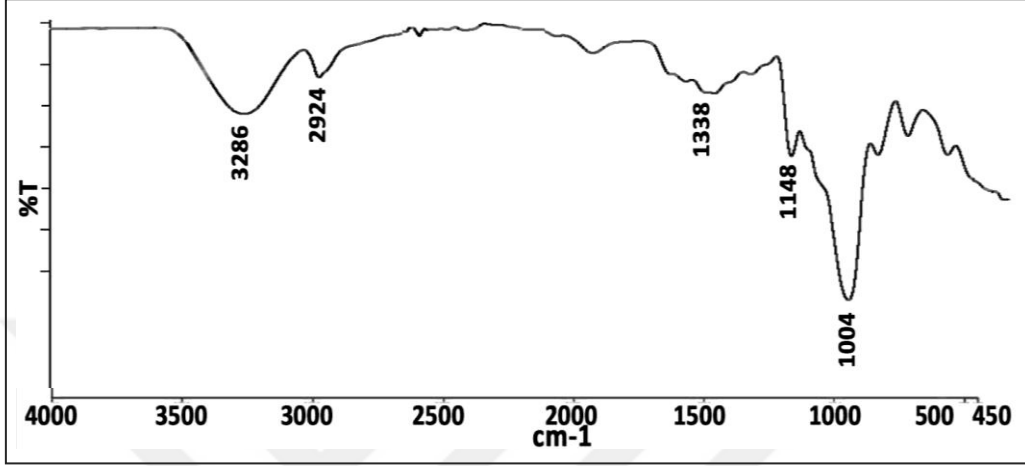
Şekil 5.7 Nişasta/Kitosan/AV biyokompozit filmlerin antibakteriyel test petrilerinin 120. saat görüntüleri

5.1.6 Nişasta/ Kitosan/QSM Biyokompozit Filmleri FT-IR Analizi

Literatürdeki QSM FT-IR spektrumun değerlendirmelerine göre, polisakkaritlerin parmak izi olarak tanıyan 897 cm^{-1} 'deki pikin, QSM yapısında β -d-glikozidik bağlantı türlerinin varlığına dair kanıt sağlarken, 1051 cm^{-1} 'deki pik, fenolik asitlerin varlığına işaret edilmektedir. Spektrumunda $2322\text{--}2112\text{ cm}^{-1}$ 'deki gerilme pikleri karboksil grubunun ve 1643 cm^{-1} ve 1411 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bantları QSM yapısında karboksilat fonksiyonel grupların varlığını doğrulamaktadır [100].

QSM eklenmesiyle hazırlanan N20/K1/%10QSM filmlerin FT-IR spektrumu Şekil 5.8'de gösterilmiştir. Nişasta, kitosan ve QSM arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerini O-H gerilme bandının genişliği ve yoğunluğu artması ve daha düşük dalga sayılarına (3286 cm^{-1}) kaymasını neden olmuştur. Ayrıca, QSM'deki -COO-

gruplarının simetrik gerilmesinin 1418 cm^{-1} 'deki absorpsiyon piki, Nişasta/Kitosan/QSM biyokompozit filmleri için 1411 cm^{-1} 'e kaymıştır. Karboksilat anyonuyla ilişkili bu kayma NH_3^+ (Kitosan'dan) ve $-\text{COO}-$ (QSM'den) arasındaki makromoleküler etkileşimlere katkıda bulunduğu sonucunu desteklemiştir [101].



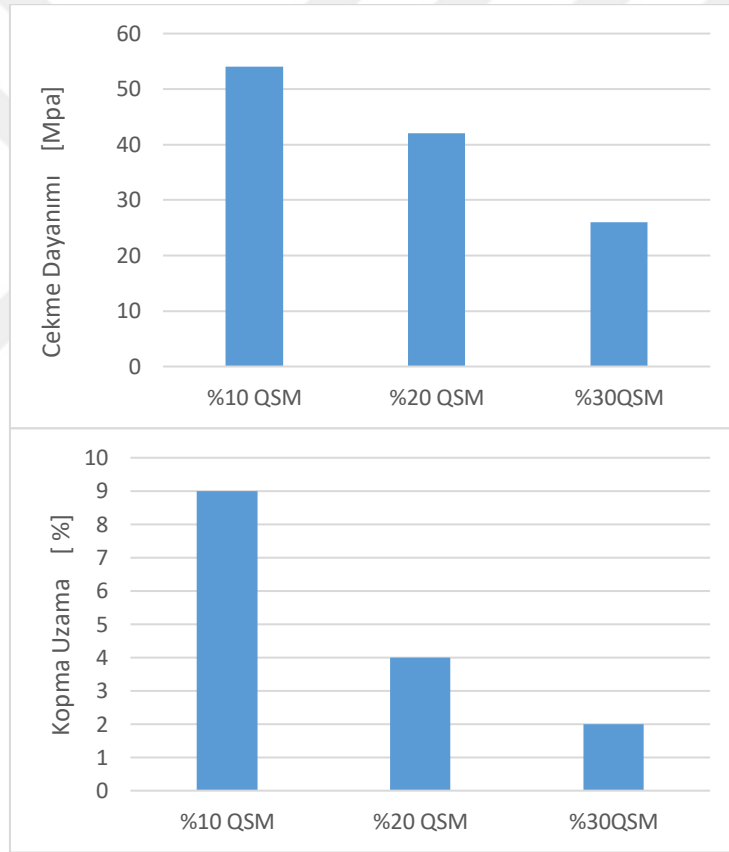
Şekil 5.8 N20/K1/%10QSM biyokompozit filmin FT-IR spektrumu

5.1.7 Nişasta/Kitosan/QSM Biyokompozit Filmleri Mekanik Özellikleri

Nişasta:Kitosan oranı 20:1 (N20/K1) olan ve değişken QSM oranlarına sahip nişasta esaslı biyokompozit filmler mekanik testlere tabi tutulamamıştır. Nişasta/Kitosan/QSM (20N/1K/QSM) biyokompozit filmlerinin mekanik ve optik test sonuçları Tablo 5.3'te listelenmiş ve Şekil 5.9'de grafik olarak gösterilmiştir. Çekme mukavemeti değerleri %10 oranlarda QSM içeren filmlerde önemli ölçüde değişmiştir; ancak %20 ve %30 QSM içeren filmlerin çekme mukavemeti değerleri sırası ile 42 ve 26 MPa değerlerine düşmüştür. Kopma uzaması yüzdesinde benzer bir davranış ile QSM oranı yükseldikçe, %10, 20 ve 30 oranda QSM içeren filmlerde sırası ile %9, 4 ve 2'e kadar anlamlı düşüş göstermiştir. Elastik modülü ve parlaklık QSM oranı yükseldikçe artmıştır.

Tablo 5.3 Farklı oranlarda hazırlanan Nişasta/kitosan/QSM biyokompozit filmlerin mekanik ve optik test sonuçları

Filmler Kalınlık = 100 ±5 µm	Çekme mukavemeti [MPa]	Kopma uzaması [%]	E-Modülü [N/mm ²]	Parlaklık [60°] (%)
%10QSM	54	9	2487	71
%20QSM	42	4	2331	81
%30QSM	26	2	1996	88

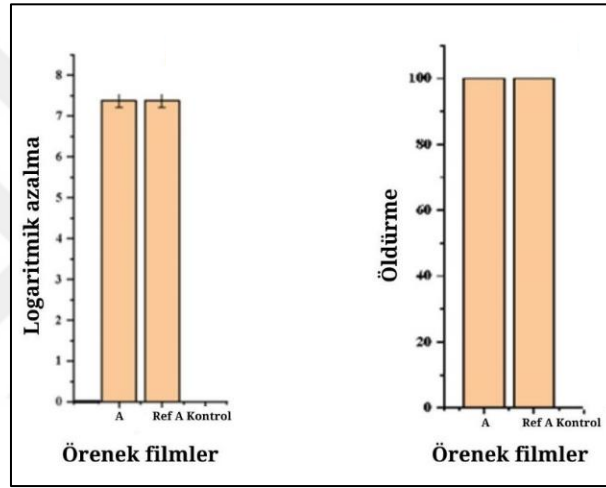


Şekil 5.9 N20/K1/QSM biyokompozit filmlerin çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri

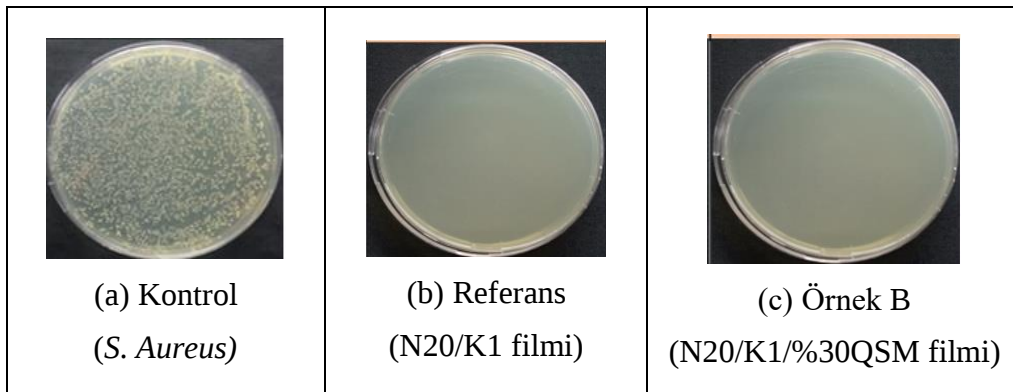
5.1.8 Nişasta/Kitosan/QSM Filmlerinin Antibakteriyel Özellikleri

Hazırlanan N20/K1/QSM biyokompozit filmlerden %30 oranında ayva çekirdek jeli içeren filme antibakteriyel test uygulanmıştır. Test örnekleri Gram pozitif

bakteri *S. Aureus* (ATCC 25923) öldürme etkinliği açısından test edilmiştir. Örnekler yaklaşık $1,5-3,0 \times 10^6$ CFU/cm⁻²'lik bir konsantrasyonda mikroorganizma ile test edilmiş ve belirli zaman aralıklarında (0, 2, 4, 8, 24, 48, 120. saat) hücre sayısındaki azalmalar kaydedilmiştir. Şekil 5.10'deki 120. saat kontrol (*S. Aureus*), referans (N20/K1 biyokompozit filmi) ve örnek (N20/K1/%10QSM biyokompozit Film) petri resimlerinde gösterildiği gibi örneklerinin *S. Aureus* bakterisi üzerinde yüksek bakteriyostatik aktivite gösterdiği bulunmuştur. Grafiklerde görüldüğü gibi Örnek QSM ve Referans QSM numunelerinde aktivite kontrole göre çok daha yüksektir (Şekil 5.9).



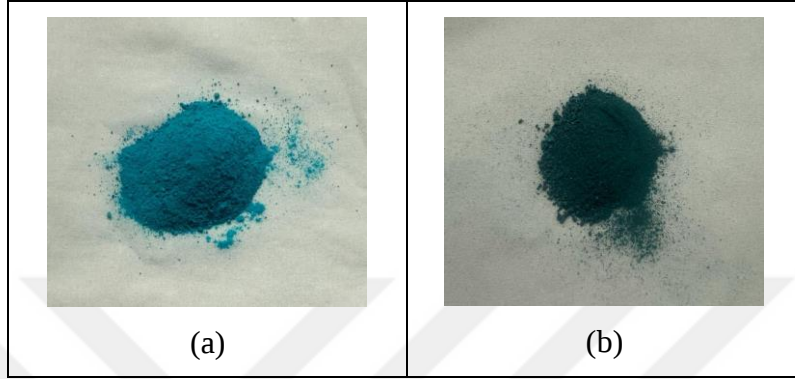
Şekil 5.10 Kontrol: *S. Aureus*, Ref B: N20/K1 ve örnek B: N20/K1/%30QSM biyokompozit filmlerin bakteri öldürme ve logaritmik azalma grafikleri



Şekil 5.11 Nişasta/Kitosan/QSM biyokompozit filmlerin antibakteriyel test petrilerinin 120. saat görüntüleri

5.2 Cu-MOF ve Cu-MOF@GO Karakterizasyonu

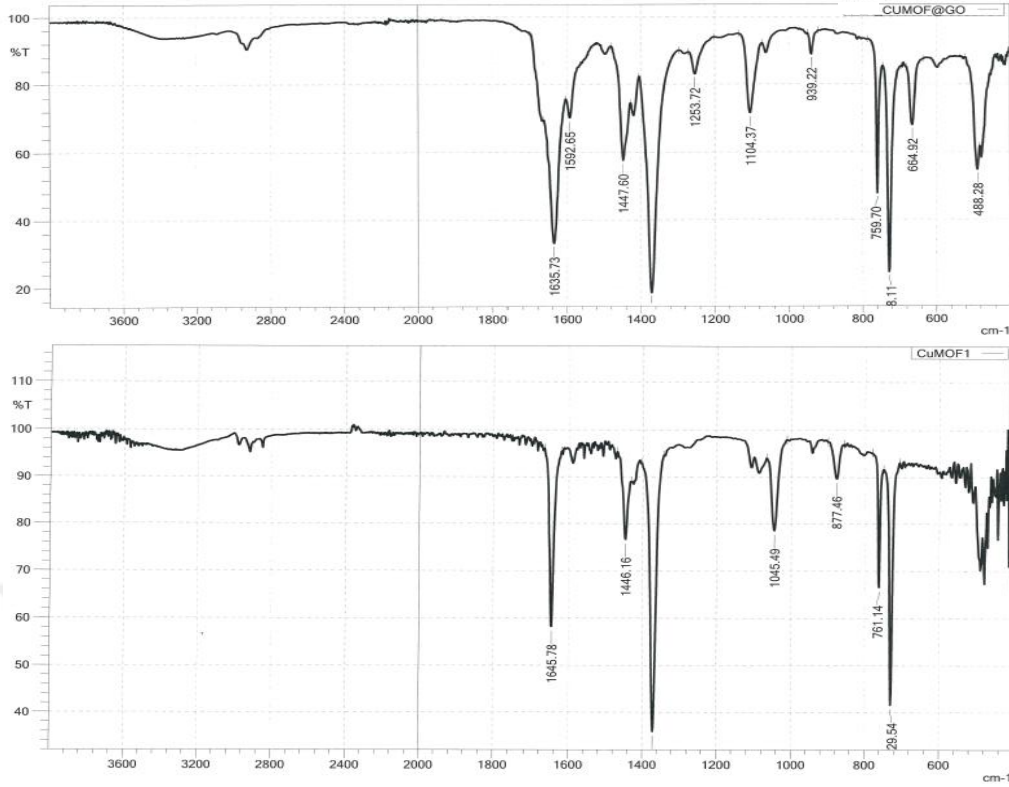
Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristalleri 105°C’de kurutulmuştur. Kuruduktan sonra nanokristallerinin fotoğrafları Şekil 5.12’de gösterilmiştir.



Şekil 5.12 Sentezlenen nanokristallerin görselleri: (a) Cu-MOF ve (b) Cu-MOF@GO

5.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

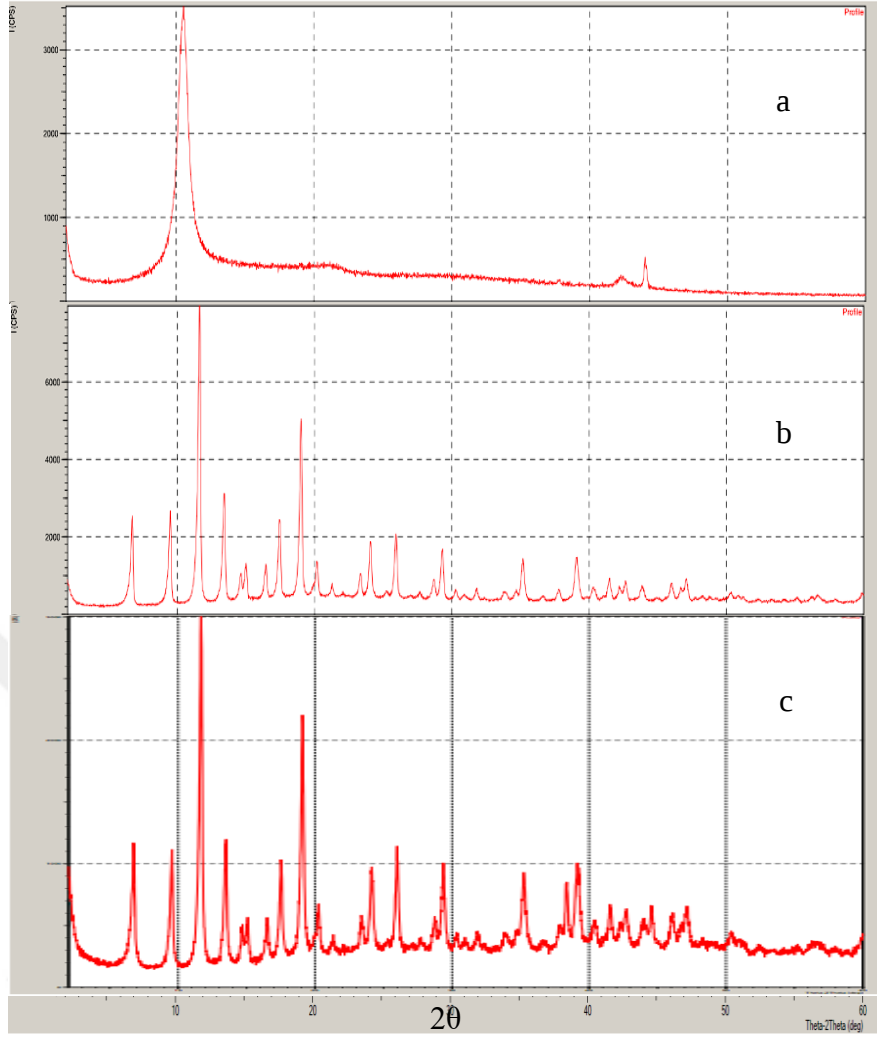
Film hazırlama sırasında mekanik ve bariyer özellikleri iyileştirmek ve antibakteriyel özellikler kazandırmak amacıyla sentezlenmiş Cu-MOF nanokristallerinin morfolojisini açıklayan SEM görüntülerini Şekil 5.13’te gösterilmiştir. SEM görüntülerinin ayrıntılı incelenmesi, Cu-MOF nanokristallerinin boyutlarının 40-60 nm aralığında yayıldığı anlaşılmıştır ve sentezlenen Cu-MOF nanokristalleri içinde topaklanmanın varlığını ortaya koyulmuştur. Aglomerasyon, nano kristallerin kümelenmesini veya bir araya toplanmasını ifade etmiştir ve Cu-MOF parçacıklarının topaklanma eğilimini göstermiştir. Sentez koşulları, parçacık boyutları ve doğal malzeme özellikleri gibi parametreler meydana gelen toplanmaya katkıda bulunmuştur.



Şekil 5.14 Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristallerinin FT-IR spektrumu

5.2.3 X Işını Kırınımı (XRD) Analizi

Sentezlenen nanokristallerin X-ışını kırınım (XRD) sonuçları Şekil 5.15'te gösterilmiştir. Hem GO hem de Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nano kristalleri için ayırt edici kristal kırınım zirvesi, özellikle $2\theta=12^\circ$ civarında yer alır ve bu da yapılarında Cu veya Cu₂O gibi maddelerinin bulunmadığını doğrulanmıştır. Analizdeki piklerin incelenmesi, Cu-MOF ve Cu-MOF@GO sentezi sırasında tanımlanamayan herhangi bir fazın bulunmadığını gösterilmiştir [105].



Şekil 5.15 X-Işını kırınımı sonuçları; (a) GO, (b) Cu-MOF ve (c) Cu-MOF@GO

5.2.4 Yüzey Alanı Ölçümü Analizi

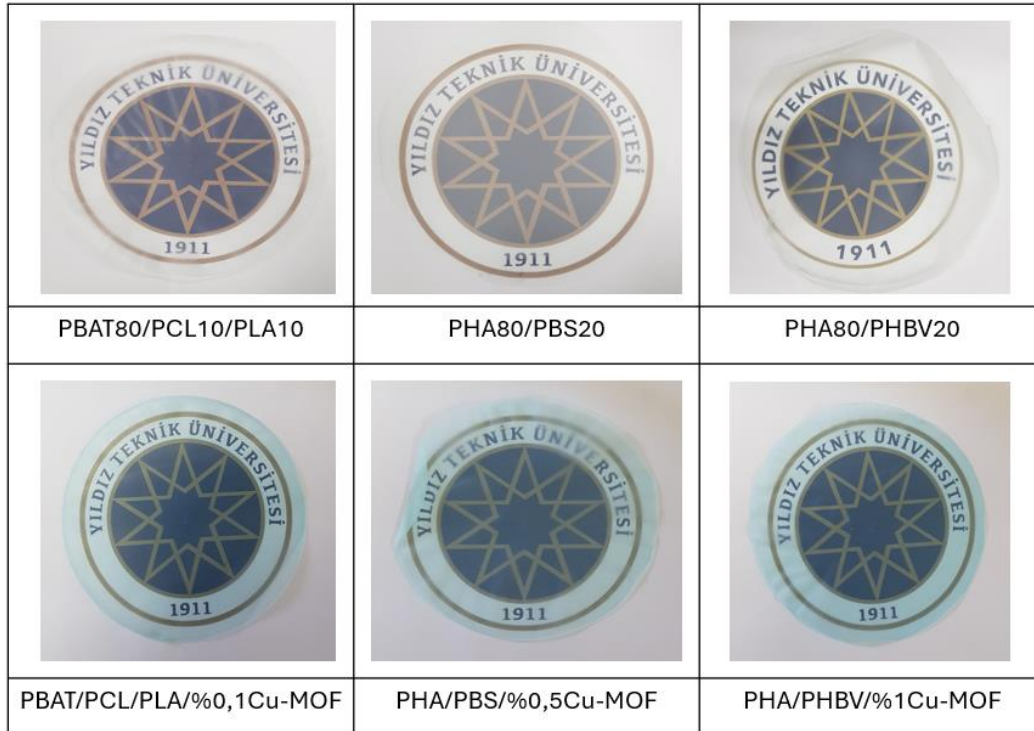
Grafen Oksit (GO), Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nano kristallerinin BET yüzey alanı, ortalama gözenek hacmi ve gözenek çapı gibi önemli parametreleri incelenmiştir. Elde edilen değerler, Tablo 5.4'te detaylandırıldığı gibi, mevcut literatürde rapor edilen verilerle dikkate değer bir tutarlılık sergilemektedir [106].

Tablo 5.4 GO, Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nano kristallerinin BET analizi

Partiküller	BET yüzey alanı ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Ortalama Gözenek Hacmi ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Ortalama Gözenek Çapı (nm)
GO	9,47	0,1	0,86
Cu-MOF	1322,96	0,42	3,17
Cu-MOF@GO	227,21	0,12	0,32

5.3 Biyonanokompozit Filmlerin Değerlendirilmesi

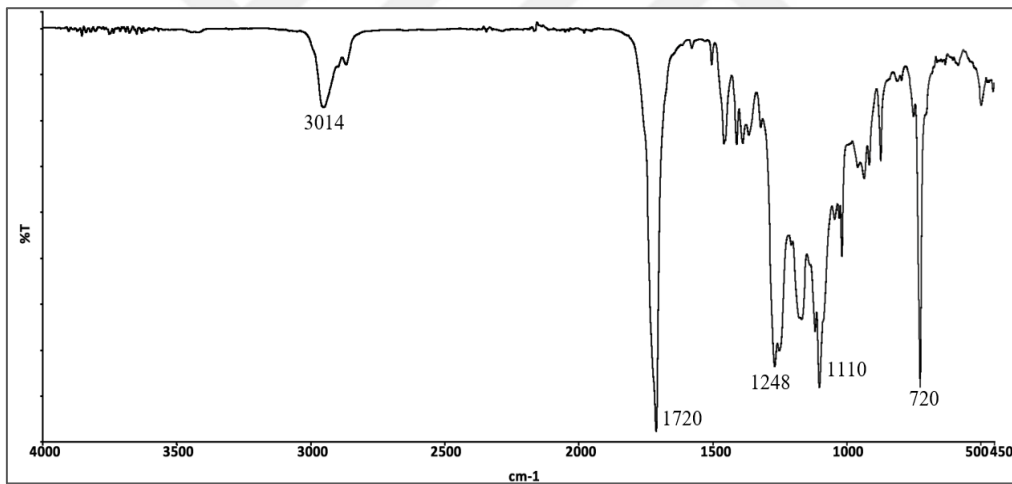
Farklı biyopolimer oranlarında epoksi esaslı zincir uzatıcı (Joncryl[®]ADR) eklenerek hazırlanan filmlere, grafen oksit (GO), sentezlenen Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristallerini ilavesinin etkisini incelenmek için biyonanokompozit filmler mekanik testlere tabi tutulmuştur. En iyi performans gösteren biyonanokompozit filmler FT-IR, bariyer, SEM, EDS ve antibakteriyel testlere tabi tutulmuştur. Hazırlana filmlerin transparan ve şeffaf görünüşleri Şekil 5.16’da gösterilmiştir.



Şekil 5.16 Biyokompozit ve biyonanokompozit filmlerin gösterimi

5.3.1 PBAT/PCL/PLA Biyananokompozit Filmlerin FT-IR Analizi

Ağırlıkça 80:10:10 oranında hazırlanan PBAT/PCL/PLA karışımına %1 oranında zincir uzatıcı (Joncryl[®]ADR) ve %0,1 oranında Cu-MOF eklenerek PBAT/PCL/PLA/J/%0,1Cu-MOF biyananokompozit filmlerinin FTIR spektrumu Şekil 5.17’de gösterilmektedir. Spektrumunda 3500-3600 cm⁻¹ aralığındaki pikler O-H gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklıdır. Doymuş hidrokarbonlardaki eksenel C-H gruplarının simetrik gerilme titreşimi 2800-3000 cm⁻¹ civarındaki iki pikle ilişkilidir. Ester bağlantısı gerilme titreşimlerinde C=O gruplarından kaynaklanan pik noktası 1720 cm⁻¹ civarında bulunmuştur [107]. Karboksil grupların C-O bağları 1250-1050 cm⁻¹ aralığındaki zayıf üç piklerle temsil edilmiştir [68]. PLA’nın CH₃ gruplardaki C-H titreşimi 1300-1500 cm⁻¹ pikine atfedilmiştir. PBAT’ın metilen (-CH₂-) grubunu 720 cm⁻¹’deki pik temsil ederken benzen bükülme zirveleri 700 ila 900 cm⁻¹ arasındaki dalga sayılarında bulunmuştur [108]. Cu-MOF’deki C-O-Cu bağlarını 1100 cm⁻¹’deki zirveler ile tanımlanmıştır.



Şekil 5.17 PBAT/PCL/PLA/%0,1 Cu-MOF filmin FT-IR spektrumu

5.3.2 PBAT/PCL/PLA Biyananokompozit Filmlerin Mekanik ve Optik Özellikleri

PBAT/PCL/PLA biyokompozit yapısında %10 PCL sabit oranda tutularak farklı PBAT (%80-50) ve PLA (%10-40) oranlarında filmler hazırlanmıştır. Filmlerin mekanik test sonuçlarına göre PBAT/PCL/PLA oranı 80:10:10 olarak elde edilen filmin optimum mekanik özelliklerde olduğu belirlenmiştir. %1 oranında zincir uzatıcı (Joncryl[®]ADR) eklenerek hazırlanan PBAT80/PCL10/PLA10 biyananokompozit filmlerine ağırlıkça %0,1 oranında GO ve %0,1 oranında

Cu-MOF@GO ile farklı oranlarda Cu-MOF nanokristalleri eklenerek biyonanokompozit filmler elde edilmiştir. Biyonanokompozit filmlerin yapısına eklenen nanopartiküllerin, mekanik ve optik özelliklerine etkisi incelenmiştir ve elde edilen test sonuçları Tablo 5.5'te özetlenmiştir. PBAT80/PCL10/PLA10 karışımına %1 Joncryl®ADR eklenmesi, filmin çekme mukavemetinde, kopma uzamasında ve E-modülünde belirgin artış gözlenmiştir. Bu sonuçlar, zincir uzatıcı (Joncryl®ADR) katkısının karışımların özellikleri üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğunu vurgulayarak, literatürde bahsedildiği gibi faz dağılımında iyileşmeler ve hem E-modülüsünde hem de kopma uzamasında artışların ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur [109].

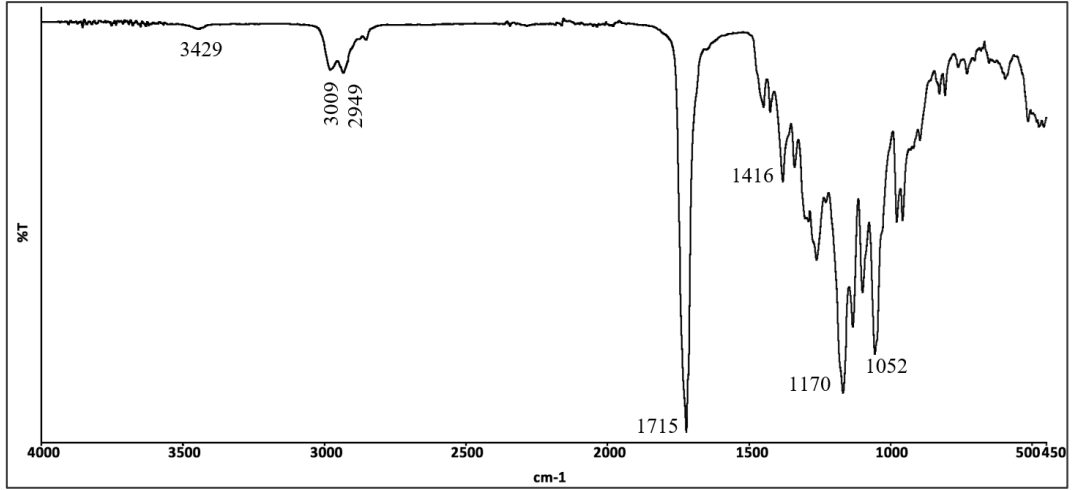
Hazırlanan nanokompozit filmlerin arasında en iyi performansı PBAT/PCL/PLA/%0,1Cu-MOF filmler sergilenmiştir. PBAT80/PCL10/PLA10 karışımına %1 zincir uzatıcı (Joncryl®ADR) ve %0,1 Cu-MOF eklenmesi, hem çekme mukavemetinde 10 MPa'dan 18 MPa'ya (%80 artış) hem de kopma uzamasında %260'tan %552'ye (%112 artış) artış göstermiştir. Ek olarak, elastik modülünde 147 N/mm²'den 170 N/mm²'ye (%15,6 artış) hafif artış sergilenmiştir. Optik özelliklerde biyopolimerler arasındaki faz ayrımının plastikleştirici ile giderilmesinden sonra parlaklığın arttığı Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO katkılarının parlaklığı azalttığı gözlemlenmiştir. Artan Cu-MOF oranıyla birlikte parlaklık azalmıştır.

Tablo 5.5 PBAT/PCL/PLA filmlerin mekanik ve optik test sonuçları

Biyopolimer Karışımli Filmler Kalınlık = 100 ±5 µm	Çekme mukavemeti [MPa]	Kopma uzaması [%]	E Modülüs [N/mm²]	Parlaklık [60°] (%)
PBAT50/PCL10/ PLA40	7	120	319	75
PBAT60/PCL10/ PLA30	7	143	282	75
PBAT70/PCL10/ PLA20	8	168	177	80
PBAT80/PCL10/ PLA10	9	204	147	60
PBAT80/PCL10/ PLA10/%1J	10	260	275	68
PBAT/PCL/PLA/%0,1 Cu-MOF@GO	11	202	234	49
PBAT/PCL/PLA10 /%0,1GO	16	240	138	50
PBAT/PCL/PLA/%0,1 Cu-MOF	18	552	170	48
PBAT/PCL/ PLA/%0,5 Cu-MOF	14	340	211	35
PBAT/PCL/PLA /%1 Cu-MOF	12	178	230	32

5.3.3 PHA/PBS Biyananokompozit Filmlerin FT-IR Analizi

Biyonanokompozit filmlerin PHA/PBS polimerler oranı 80:20 olan, biyopolimerlerin %1 oranında Joncryl®ADR ve %0,5 oranında Cu-MOF içeren (PHA/PBS/%0,5Cu-MOF) biyananokompozit filmler FT-IR analize tabi tutulmuştur ve elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 5.18’de gösterilmektedir. Spektrum, ester grubunun C=O gerilmesini karşılık gelen 1730 cm⁻¹’de yoğun bir absorpsiyon piki göstermiştir. Bu pik, PHA’nın karakteristik bir bandına karşılık gelen, spektrumdaki en güçlü pik noktasıdır. Yanal zincirlerin asimetrik CH₂’si ve simetrik metil grubu nedeniyle 3000-2850 cm⁻¹ civarında, gerilme titreşimine pik noktaları tanımlanmıştır. 1050-1060 cm⁻¹ arasındaki pikler C-O bağlarına atfedilmiştir. PBS’nin karakteristik pikleri sırasıyla O-H gerilmesine, C-H, C=O ve C-O-C gerilmesine karşılık gelen 3429, 2949, 1715 ve 1170 cm⁻¹’de görülmüştür [110]. Cu-MOF’deki C-O-Cu bağlarını 1100 cm⁻¹’deki zirveler ile tanımlanmıştır.



Şekil 5.18 PHA/PBS/%0,5Cu-MOF filmin FT-IR spektrumu

5.3.4 PHA/PBS Biyonanokompozit Filmlerin Mekanik ve Optik Özellikleri

PHA/PBS biyokompozitleri %100'den %0'a kadar hazırlandığında sadece 80:20 oranda hazırlanan karışımdan film elde edilebilmiştir. Belirlenen optimum (80:20) film karışımına %1 oranında zincir uzatıcı (Joncryl®ADR) eklenerek hazırlanan PHA80/PBS20 filmlerine ağırlıkça %0,1 oranında GO ve %0,1 oranında Cu-MOF@GO ile farklı oranlarda Cu-MOF nanokristalleri eklenerek biyonanokompozit filmler elde edilmiştir. Biyonanokompozit filmlerin yapısına eklenen nanopartiküllerin, mekanik ve optik özelliklerine etkisi incelenmiştir ve elde edilen test sonuçları Tablo 5.6'te özetlenmiştir. PHA80/PBS20 karışımına %1 zincir uzatıcı (Joncryl®ADR) eklenmesi, kopma uzamasında belirgin artış yaşanırken çekme mukavemetinde sabit kalıp ve E modülünde hafif artış gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, Joncryl®ADR katkısının karışımların özellikleri üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğunu vurgulamıştır. Nanokompozit filmler arasında en iyi performansı PHA/PBS/%0,5Cu-MOF filmi sergilemiştir. PHA80/PBS20 karışımına %1 oranında Joncryl®ADR ve %0,5 Cu-MOF eklenmesi, hem filmin çekme mukavemetinde 4 MPa'dan 6 MPa'ya (%50 artış) hem de kopma uzamasında %341'den %471'ye (%38 artış) artış göstermiştir. Ek olarak, E-modülünde 108 N/mm²'den 142 N/mm²'ye (%30 artış) artış sergilenmiştir. Bu sonuçlar, Joncryl®ADR ve Cu-MOF katkılarının, biyonanokompozit filmlerin mekanik özelliklerini etkili bir şekilde modifiye edebileceğini ve özellikle ambalaj endüstrisi gibi uygulamalarda kullanımlarını artırabileceğini göstermektedir.

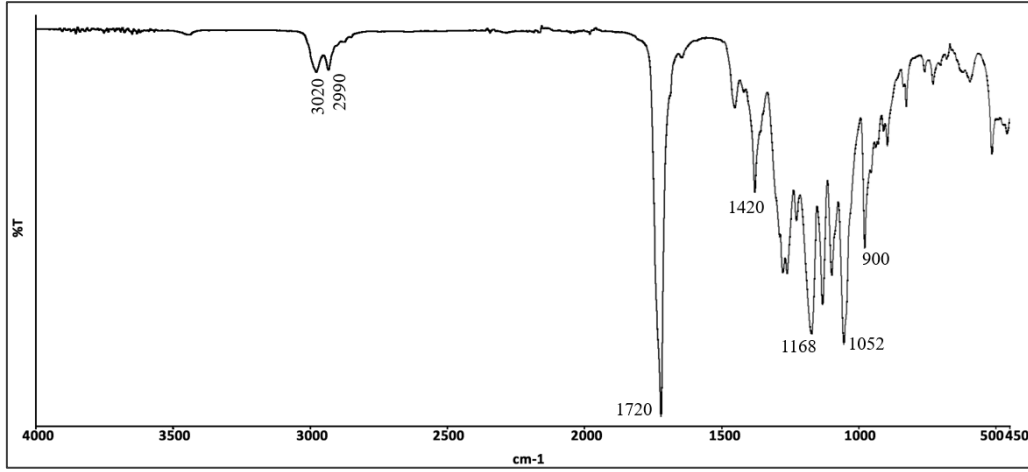
Optik özelliklerde biyopolimerler arasındaki faz ayrımının plastikleştirici ile giderilmesinden sonra parlaklığın arttığı, PHA ve PBS'nin puslu yapısına Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO katkılarının ilavesinin parlaklığı azalttığı gözlemlenmiştir. Artan Cu-MOF oranıyla birlikte parlaklık azalmıştır.

Tablo 5.6 PHA/PBS filmlerin mekanik ve optik test sonuçları

Biyopolimer Karışımli Filmler Kalınlık = 100 ±5 µm	Çekme mukavemeti [MPa]	Kopma uzaması, [%]	E-Modülü, [N/mm²]	Parlaklık [60°] (%)
PHA80/ PBS20	4	282	135	40
PHA80/ PBS20/%1J	4	341	108	50
PHA/PBS/%0,1Cu-MOF@GO	6	372	142	43
PHA/PBS/%0,1GO	6	406	110	45
PHA/PBS/%0,1Cu-MOF	5	417	110	44
PHA/PBS/%0,5Cu-MOF	6	471	142	20
PHA/PBS/%1Cu-MOF	9	100	107	15

5.3.5 PHA/PHBV Biyonanokompozit Filmlerin FT-IR Analizi

PHA/PHBV biyokompozit filmlerin polimer oranı 80:20 olan, biyopolimerlerin %1 oranında Joncryl® ADR ve Cu-MOF içeren (PHA/PHBV/%1Cu-MOF) biyonanokompozit filmler FT-IR analize tabi tutulmuştur ve elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 5.19'da gösterilmiştir. Spektrumdaki, 3000-3050 cm⁻¹ civarındaki pik doymuş hidrokarbonlardaki eksenel C-H gruplarının simetrik gerilme titreşimiyle ilişkilidir. O-H gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanan pikle 2990 cm⁻¹'de bulunmuştur. Ester bağlantısı gerilme titreşimlerinin yoğun pik noktası 1720 cm⁻¹ civarında bulunur ve C=O gruplarına aittir. 1100-1300 cm⁻¹ aralığındaki zayıf üç pik ise C-O-C gerilme titreşimlerinden C-O'ya atanmıştır [111]. Cu-MOF'deki C-O-Cu bağlarını 1100 cm⁻¹'deki pikler ile tanımlanmıştır.



Şekil 5.19 PHA/PHBV/%1Cu-MOF filmin FT-IR spektrumu

5.3.6 PHA/PHBV Biyananokompozit Filmlerin Mekanik ve Optik Özellikleri

PHA/PHBV biyokompozitleri %100 PHA, PHA90PHBV10, PHA85PHBV15, PHA80PHBV20 oranlarında hazırlandığında mekanik sonuçlara göre belirlenen optimum (80:20) film karışımına %1 oranında zincir uzatıcı (Joncryl®ADR) eklenerek hazırlanan PHA80/PHBV20 filmlerine ağırlıkça %0,1 oranında GO ve %0,1 oranında Cu-MOF@GO ile farklı oranlarda Cu-MOF nanokristalleri eklenerek biyananokompozit filmler elde edilmiştir. Biyananokompozit filmlerin yapısına eklenen nanopartiküllerin, mekanik ve optik özelliklerine etkisi incelenmiştir ve elde edilen test sonuçları Tablo 5.7’te özetlenmiştir. PHA80/PHBV20 karışımına %1 Joncryl®ADR eklenmesi, kopma uzamasında belirgin artış yaşanırken çekme mukavemetinde hafif bir artış ve E modülüsünde hafif artış gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, Joncryl®ADR katkısının karışımların faz ayrımlarını gidererek özelliklerinin iyileştirilmesi üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. En iyi performansı PHA/PHBV/%1Cu-MOF filmler sergilemiştir. PHA80/PHBV20/1J karışımına %1 oranında Cu-MOF eklenmesi, hem çekme mukavemetinde 4 MPa’dan 8 MPa’ya (%100 artış) hem de kopma uzamasında %379’dan %512’ye (%35 artış) artış göstermiştir. Ek olarak, E-modülünde 95 N/mm²’den 258 N/mm²’ye (%230 artış) artış sergilenmiştir. Optik özelliklerde biyopolimerler arasındaki faz ayrımının plastikleştirici ile giderilmesinden sonra parlaklığın arttığı Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO

katkılarının parlaklığı arttırdığı gözlemlenmiştir. Artan Cu-MOF oranıyla birlikte parlaklık azalmıştır.

Tablo 5.7 PHA/PHBV filmlerin mekanik ve optik test sonuçları

Biyopolimer Karışım Filmler Kalınlık = 100 ±5 µm	Çekme mukavemeti [MPa]	Kopma uzaması [%]	E-Modülü [N/mm ²]	Parlaklık [60°] (%)
PHA100	2	279	23	99
PHA90PHBV10	2	292	76	48
PHA85/PHBV15	3	314	71	46
PHA80/PHBV20	3	326	78	40
PHA80/PHBV20/1J	4	379	95	45
PHA/PHBV/%0,1 Cu-MOF@GO	4	389	80	51
PHA/PHBV/%0,1GO	4	376	78	64
PHA/PHBV/%0,1Cu-MOF	5	389	100	43
PHA/PHBV/% 0,5Cu-MOF	7	381	227	39
PHA/PHBV/%1Cu-MOF	8	512	258	32

5.3.7 Biyanokompozit Filmlerin Bariyer Özellikleri

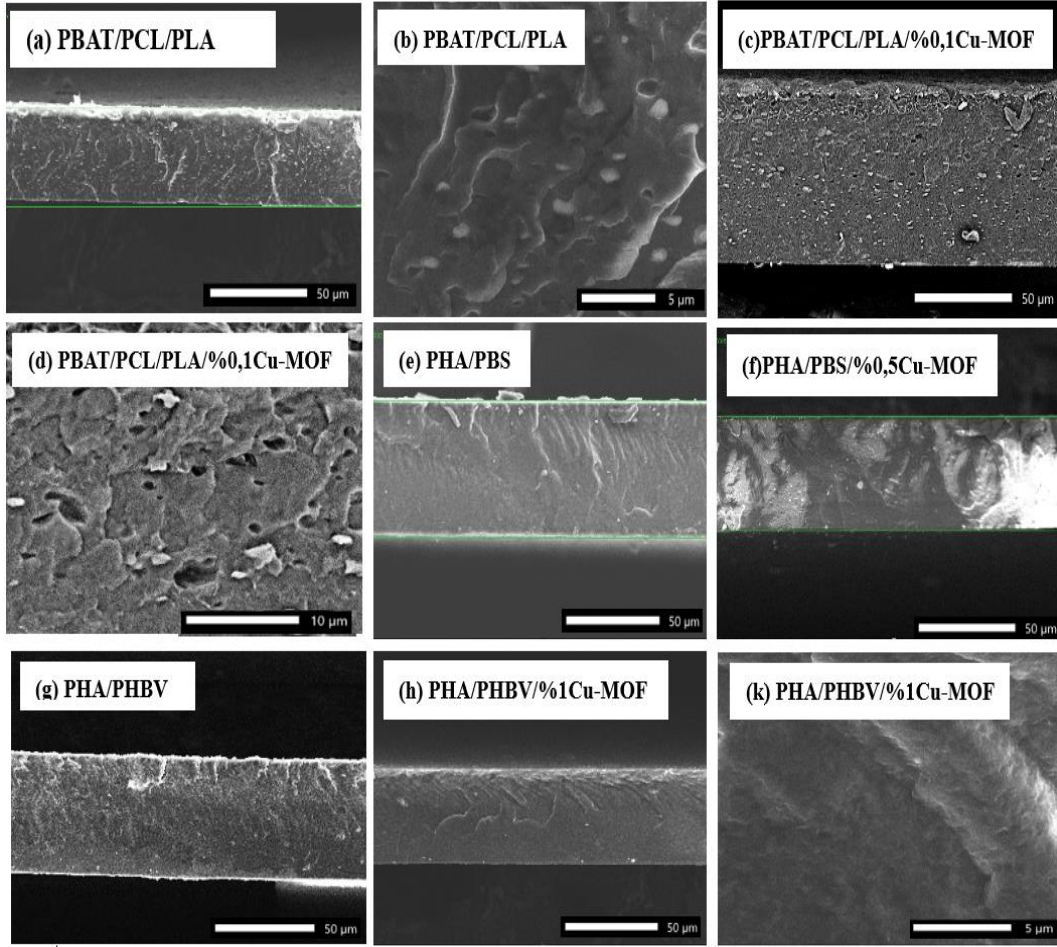
Hazırlanan PBAT/PCL/PLA/%0,1Cu-MOF, PHA/PBS/%0,5Cu-MOF ve PHA/PBS/%1Cu-MOF biyanokompozit filmlerin ölçülen oksijen iletim hızı (OTR) ve su buharı iletim hızı (WVTR) Tablo 5.8’te sunulmuştur. Test sonuçları, farklı miktarlarda Cu-MOF içeren film numunelerinin oksijen ve su buharı bariyeri özelliklerinde dikkate değer bir artış gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu sonuç, numunelerdeki kristallik ve amorf içeriğin yanı sıra Cu-MOF’un yapısal özelliklerinden etkisiyle ilişkilendirilebilir.

Tablo 5.8 Biyananokompozit filmlerin bariyer test sonuçları

Biyonanokompozit Filmler	OTR (cc/m²)	WVTR (g/m²)
PBAT/PCL/PLA/%0,1Cu-MOF	228	167
PHA/ PBS/%0,5Cu-MOF	88	72
PHA/PHBV/%1Cu-MOF	65	69

5.3.8 Biyananokompozit Filmlerin SEM Analizi

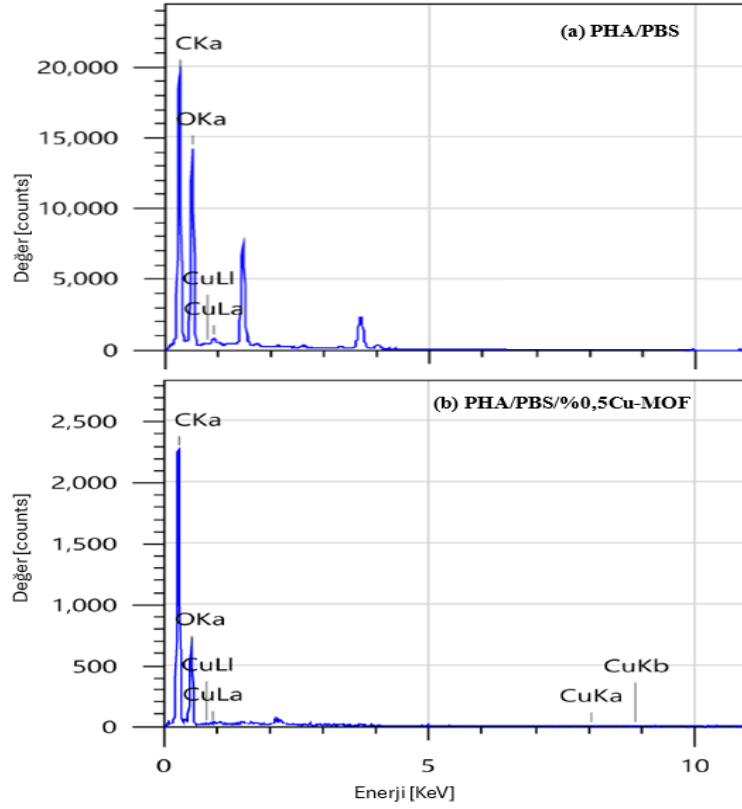
PBAT/PCL/PLA kompozit ve PBAT/PCL/PLA/%0,1Cu-MOF biyananokompozit filmlerinin SEM görüntülerinde olarak Şekil 5.20 (a, b, c ve d)'de görünmektedir. PCL ayrı bir faz olarak gözlenmekte ve bu durum PBAT, PLA ve PCL arasında sınırlı etkileşim olduğunu ve biyopolimerlerin bu hazırlama yöntemiyle etkili bir şekilde karışmadığını doğrulanmıştır. PHA/PBS kompozit ve PHA/PBS/%0,5Cu-MOF biyananokompozit filmlerinin SEM görüntülerinde PBS ve PHA matris içinde eşit şekilde dağıldığı gözlenmektedir (Şekil 5.20 (e, f ve g)). PHA/PHBV kompozit ve PHA/PHBV/%1Cu-MOF biyananokompozit filmlerinin SEM görüntüleri ise, matris ve dağıtılmış faz arasında uyumlu bir arayüzey yapışması sergilemektedir (Şekil 5.20 (h ve k)).



Şekil 5.20 Biyokompozit ve biyonanokompozit filmlerin SEM mikrografları: (a, b) PBAT/PCL/PLA, (c,) PBAT/PCL/PLA/%0,1Cu-MOF, (e) PHA/PBS (f) PHA/PBS/%0,5Cu-MOF, (g) PHA/PHBV ve (h, k): PHA/PHBV/%1Cu-MOF filmleri

5.3.9 Biyonanokompozit Filmlerin Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi

Biyonanokompozit filmler, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile analiz edilmiştir. EDS spektrumular Şekil 5.21’da gösterilmiştir. Analiz sonuçları, PHA80/20PBS kompozit filmlerinde %64,36 karbon ve %35,64 oksijen ve PHA/PBS/0,5Cu-MOF nanokompozit filmlerinde %76,56 karbon, %22,30 oksijen ve %1,15 bakır içeriğini doğrulamıştır (Tablo 5.9).



Şekil 5.21 (a) PHA/PBS biyokompozit ve (b) PHA/PBS/%0,5Cu-MOF biyonanokompozit filmlerinin EDS spektrumu

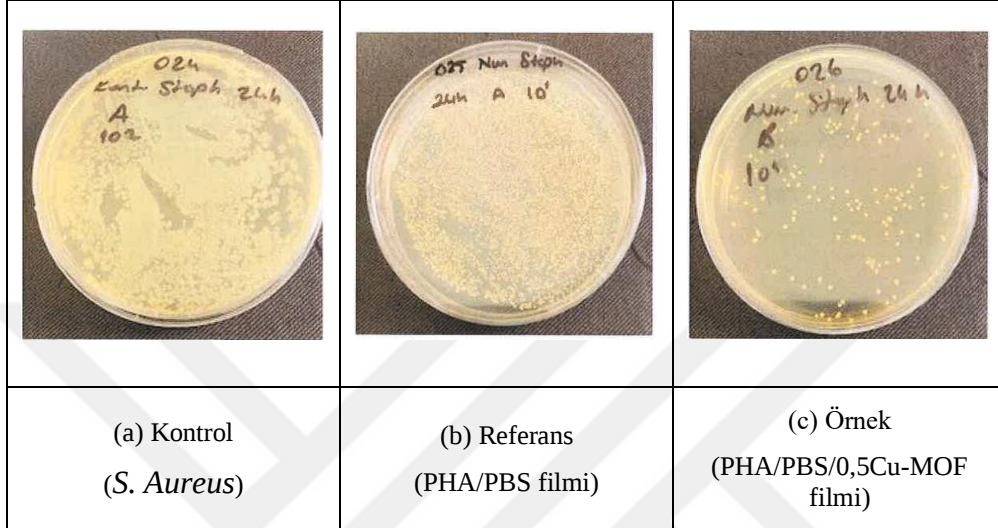
Tablo 5.9 Biyokompozit ve biyonanokompozit filmlerin EDS test sonuçları

Biyopolimer Filmler	Atom/mol [%]		
	Karbon	Oksijen	Bakır
PHA80/20PBS	64,36	35,64	0,0
PHA/PBS/%0,5Cu-MOF	76,56	22,30	1,15

5.3.10 Biyananokompozit Filmlerin Antibakteriyel Özellikleri

Hazırlanan biyananokompozit filmlerden %0,5 oranında Cu-MOF içeren PHA/PBS filme antibakteriyel test uygulanmıştır. Test örnekleri Gram pozitif bakteri *S. Aureus* (ATCC 25923) öldürme etkinliği açısından test edilmiştir. Örnekler $2,5-10 \times 10^5$ CFU/cm²'lik konsantrasyonda mikroorganizma ile $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de %90 nemde 24 ± 1 saat test edilmiştir. Şekil 5.22'deki 24. saatlik kontrol

(*S. Aureus*), referans (PHA/PBS kompozit filmi) ve örnek (PHA/PBS/%0,5Cu-MOF nanokompozit filmi) petri görüntülerini gösterildiği gibi, örnek filmin *S. Aureus* bakterisi üzerinde yüksek bakteriyostatik aktivite sergilediği bulunmuştur. Referans ve örnek filmler sırasıyla %18 ve %85 antibakteriyel aktivite göstermiştir.



Şekil 5.22 (a) Kontrol (*S. Aureus*), (b) PHA/PBS biyokompozit ve (b) PHA/PBS/%0,5Cu-MOF biyonanokompozit filmlerinin antibakteriyel test petrilerinin 24. saat görüntüleri

Ambalaj sektörü, malzeme bilimi ve teknolojisindeki yeniliklerle birlikte gelişmeye devam etmektedir. Biyolojik olarak parçalanamayan petrol esaslı plastik ambalaj malzemelerinin neden olduğu çevresel atık sorunları ve modern tüketicilerin yüksek kalitede doğal ve minimum işlem görmüş ürünlere olan talepleri sebebiyle biyobozunur ambalaj malzemelerinin geliştirilmesine olan ilgi artırmaktadır.

Bu tez çalışması, mekanik, bariyer ve antibakteriyel özellikleri geliştirilmiş biyokompozit ve biyonanokompozit filmlerin hazırlanmasını içermektedir. Bu filmler, ambalaj sektöründe yaygın olarak kullanılan petrol esaslı plastiklere alternatif olarak değerlendirilmektedir.

Nişasta/kitosan kompozit filmin FT-IR spektrumunda kitosan amino piki nişasta etkileşimiyle 1649 cm^{-1} 'den 1559 cm^{-1} 'e kaymıştır. Gözlemlenen kaymalar, kompozit film içindeki moleküler etkileşimlere ilişkin değerli kanıtlar sağlamıştır.

Kitosan ilavesi nişasta filmlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla farklı Nişasta/Kitosan oranlarda hazırlanan biyokompozit filmlerin çekme mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülü ölçülmüştür. Analizlerin sonuçları, kitosan'ın NH_3^{+} ve nişastanın OH^- si arasında hidrojen bağlarının oluşturması filmlerin mekanik özellikleri üzerinde belirgin etkisi olduğu görülmüştür. Kitosan oranı yükseldikçe çekme dayanımı, kopma uzaması ve E-modülü değerleri artmıştır.

Nişasta/Kitosan biyokompozit filmin yapısına Aloe Vera jeli eklenmesinin sonucunda ve AV jelin fenolik bileşenleri ve nişasta arasında çapraz bağlanma nedeniyle, Nişasta/Kitosan filmlerine göre amid I ve amid III'ün N-H gerilmesi daha düşük dalga sayısına kaymış ve 1643 cm^{-1} ve 1410 cm^{-1} 'de belirlemiştir.

Fenolik bileşiklerin neden olduğu bu çapraz bağlamaların filmlerin kopma uzaması ve çekme mukavemeti değerlerini yükseltmesi ve filmin mekanik özelliklerini iyileştirmesini neden olmuştur. Elde ettiğimiz sonuçlar ve literatürdeki benzer çalışmaların sonuçlarına göre, Nişasta/Kitosan filmlerine AV eklenme oranının belirli bir sınırı olduğu belirlenmiştir. AV oranı %50'nin üzerine çıktığında, çekme

mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülü değerlerinde belirgin düşüş gözlemlenmiştir.

Nişasta/kitosan biyokompozit filmlere QSM ilavesi neden olduğu hidrojen bağlar ve etkileşimlerinin nedeni ile O-H gerilme bandının genişliği ve yoğunluğu artmış ve daha düşük dalga sayılarına (3286 cm^{-1}) kaymıştır. Ayrıca, QSM yapısındaki karboksilat anyonu ile kitosan yapısındaki NH_3^+ arasındaki makromoleküler etkileşimlerin nedeni ile -COO- gruplarının piki daha düşük dalga sayılarına (1418 cm^{-1}) kayma göstermiştir.

Biyokompozit filmlerin optik özelliklerde artan gel oranıyla birlikte parlaklık artmıştır.

Nişasta20/Kitosan1/%50AV ve Nişasta20/Kitosan1/%30QSM biyokompozit filmlere antibakteriyel test uygulanmıştır. Sonuçlara göre filmlerin Gram pozitif bakteri *S. Aureus* bakterisi üzerinde yüksek bakteriyostatik aktivite gösterdiği bulunmuştur.

Kompozit filmlere mekanik ve bariyer özellikleri iyileştirmek ve antibakteriyel özellikler kazandırmak amacıyla sentezlenmiş Cu-MOF nanokristallerinin SEM analizi incelendiğinde nanokristallerinin boyutlarını 40-60 nm aralığında yayıldığını gözlemlenmiştir.

Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristallerinin FT-IR spektrumunda; $1645\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ ve $1450\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar BTC'deki karboksilat gruplarını, 760 cm^{-1} civarındaki dalgalanmalar bakır grupları ve $1100\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler C-O-Cu bağları göstermiştir.

X-ışını kırınım (XRD) sonuçları GO, Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristalleri için ayırt edici kristal kırınım zirvesi, özellikle $2\theta=12^\circ$ civarında yer alır ve bu da yapılarında Cu veya Cu_2O gibi yüzey yabancı maddelerinin bulunmadığını doğrulanmıştır.

Cu-MOF nanokristallerinin BET yüzey alanı $1322,96\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, ortalama gözenek hacmi $0,42\text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ve gözenek çapı $3,17\text{ nm}$ mevcut literatürde rapor edilen verilerle dikkate değer bir tutarlılık sergilenmiştir.

Biyonanokompozit filmlerin PBAT/PCL/PLA oranı 80:10:10 olan, %1 oranında Joncryl® ADR ve %0,1 oranında Cu-MOF içeren biyananokompozit filmlerin FT-

IR spektrumu O-H gerilme titreşim pikleri 3500-3600 cm^{-1} aralığında, C-H gruplarının simetrik gerilme titreşim pikleri 2800-3000 cm^{-1} aralığında ve ester grupların pik noktası 1720 cm^{-1} civarında göstermiştir.

PHA/PBS polimerler oranı 80:20 olan, %1 oranında Joncryl® ADR ve %0,5 oranında Cu-MOF içeren biyonanokompozit filmlerin FT-IR spektrumu, ester grubunun karşılık gelen yoğun piki 1730 cm^{-1} 'de, simetrik CH₂ ve CH₃ grupları nedeniyle 3000-2850 cm^{-1} civarında göstermiştir. PBS'nin karakteristik pikleri sırasıyla O-H gerilmesine, C-H, C=O ve C-O-C gerilmesine karşılık gelen 3429, 2949, 1715 ve 1170 cm^{-1} 'de görülmüştür.

PHA/PHBV polimerler oranı 80:20 olan, %1 oranında Joncryl® ADR ve Cu-MOF içeren biyonanokompozit filmlerin FT-IR spektrumdaki; 3000-3050 cm^{-1} civarındaki pik C-H gruplarını, 2990 cm^{-1} 'de bulun pik O-H gruplarının ve 1100-1300 cm^{-1} aralığındaki zayıf üç pik ise karboksil gruplarından ve C-O-C gerilme titreşimlerinden C-O'ya göstermiştir.

Biyonanokompozit filmlerin Cu-MOF'deki C-O-Cu bağlarını 1100 cm^{-1} 'deki zirveler ile tanımlanmıştır.

Biyonanokompozit filmlerin zincir uzatıcı ve uyumlaştırıcı katkı maddesi olarak %1 Joncryl® ADR eklenmesi, faz ayrımının giderilmesine neden olup filmin mekanik özelliklerinin iyileştirmesini neden olmuştur.

PBAT/PCL/PLA karışımına %0,1 Cu-MOF eklenmesi ile biyonanokompozit filmin çekme mukavemetinde %80 artış, kopma uzamasında %112 artış ve E-modüllünde %15,6 hafif artış göstermiştir.

PHA/PBS karışımına %0,5 Cu-MOF eklenmesi ile, biyonanokompozit filmin çekme mukavemetinde %50 artış, kopma uzamasında %38 artış ve E-modüllünde %25 azalma sergilenmiştir.

PHA/PHBV karışımına %1 Cu-MOF eklenmesi, biyonanokompozit filmin çekme mukavemetinde %100 artış, kopma uzamasında %35 artış ve E-modüllünde %230 artış sergilenmiştir.

Tüm polimer biyonanokompozit filmlerin optik özelliklerinde biyopolimerler arasındaki faz ayrımının plastikleştirici ile giderilmesinden sonra parlaklığın arttığı gözlemlenmiştir. PBAT/PCL/PLA biyopolimer filmlerin artan Cu-MOF oranıyla

birlikte parlaklık azalmıştır. PHA ve PBS'nin puslu yapısına Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO katkılarının ilavesinin parlaklığı azalttığı gözlemlenmiş ve artan Cu-MOF oranıyla birlikte parlaklık azalmıştır. PHA ve PHBV'nin yapısına Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO katkılarının parlaklığı arttırdığı gözlemlenmiştir ve artan Cu-MOF oranıyla birlikte parlaklık azalmıştır.

Bariyer test sonuçları, farklı miktarlarda Cu-MOF içeren biyonanokompozit film numunelerinin oksijen ve su buharı bariyeri özelliklerinde dikkate değer artış gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu sonuç, numunelerdeki kristallik ve amorf içeriğin yanı sıra Cu-MOF'un yapısal özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

PBAT/PCL/PLA kompozit ve PBAT/PCL/PLA/%0,1Cu-MOF biyonanokompozit filmlerinin SEM görüntülerinde PCL ayrı bir faz olarak gözlenmekte ve bu durum PBAT, PLA ve PCL arasında sınırlı etkileşim olduğunu ve biyopolimerlerin bu hazırlama yöntemiyle etkili bir şekilde karışmadığını doğrulanmıştır. PHA/PBS kompozit ve PHA/PBS/%0,5Cu-MOF biyonanokompozit filmlerinin SEM görüntülerinde PBS ve PHA matris içinde eşit şekilde dağıldığı gözlenmiştir. PHA/PHBV kompozit ve PHA/PHBV/%1Cu-MOF biyonanokompozit filmlerinin SEM görüntüleri ise, matris ve dağıtılmış faz arasında iyi bir arayüzey yapışmasıyla uyumlu morfolojik özelliklerini göstermiştir.

Biyonanokompozit filmlerin EDS analiz sonuçları, PHA80/20PBS kompozit filmlerinde %64,36 karbon ve %35,64 oksijen içeriğini ve PHA/PBS/%0,5Cu-MOF biyonanokompozit filmlerinde ise %76,56 karbon, %22,30 oksijen ve %1,15 bakır içeriğini doğrulamıştır.

Antibakteriyel test sonuçlarına göre, PHA/PBS/%0,5Cu-MOF biyonanokompozit filmin *S. Aureus* bakterisi üzerinde %85 bakteriyostatik aktivite sergilediği bulunmuştur.

Yapılan çalışmalar sonucunda PBAT/PCL/PLA, PHA/PBS ve PHA/PHBV biyonanokompozitlerinin esnek ambalaja yönelik alternatif ürün çözümü noktasında formülasyonlarının oluşturulması ve çalışmaların ekstrüder üretim boyutlarının araştırılması önem taşımaktadır.

- [1] M. A. Acquavia, R. Pascale, G. Martelli, M. Bondoni, and G. Bianco, "Natural polymeric materials: A solution to plastic pollution from the agro-food sector," *Polymers*, vol. 13, pp. 158, 2021.
- [2] M. Zhang, G. M. Biesold, W. Choi, J. Yu, Y. Deng, C. Silvestre, ve Z. Lin, "Recent advances in polymers and polymer composites for food packaging," *Materials Today*, vol. 53, pp. 134-161, 2022.
- [3] R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, "Production, use, and fate of all plastics ever made," *Science Advances*, vol. 3, pp. e1700782, 2017.
- [4] O. Moreno, L. Atarés, and A. Chiralt, "Effect of the incorporation of antimicrobial/antioxidant proteins on the properties of potato starch films," *Carbohydrate Polymers*, vol. 133, pp. 353-364, 2015.
- [5] C. Sharma, R. Dhiman, N. Rokana, and H. Panwar, "Nanotechnology: an untapped resource for food packaging," *Frontiers in Microbiology*, vol. 8, p. 1735, 2017.
- [6] Z. N. Diyana, R. Jumaidin, M. Z. Selamat, I. Ghazali, N. Julmohammad, N. Huda, and R. A. Ilyas, "Physical properties of thermoplastic starch derived from natural resources and its blends: a review," *Polymers*, vol. 13, p. 1396, 2021.
- [7] M. W. Iqbal, T. Riaz, I. Yasmin, A. A. Leghari, S. Amin, M. Bilal, and X. Qi, "Chitosan-based materials as edible coating of cheese: A review," *Starch-Stärke*, vol. 73, pp. 2100088, 2021.
- [8] B. Anne, "Environmental-friendly biodegradable polymers and composites," in *Integrated Waste Management*, IntechOpen, London, UK, vol. 13, pp. 341-364, 2011.
- [9] S. Kubowicz and A. M. Booth, "Biodegradability of plastics: challenges and misconceptions," vol. 51, pp. 12058–12060, 2017.
- [10] R. P. Babu, K. O'Connor, and R. Seeram, "Current progress on bio-based polymers and their future trends," *Progress in Biomaterials*, vol. 2, pp. 1-16, 2013.
- [11] S. Mali, M. V. E. Grossmann, M. A. Garcia, M. N. Martino, and N. E. Zaritzky, "Microstructural characterization of yam starch films," *Carbohydrate Polymers*, vol. 50, no. 4, pp. 379-386, 2002.
- [12] J. I. Lozano-Navarro, N. P. Díaz-Zavala, C. Velasco-Santos, J. A. Melo-Banda, U. Páramo-García, F. Paraguay-Delgado, et al., "Chitosan-starch films with natural extracts: Physical, chemical, morphological and thermal properties," *Materials*, vol. 11, p. 120, 2018.
- [13] D. Bajer, K. Janczak, and K. Bajer, "Novel starch/chitosan/aloe vera composites as promising biopackaging materials," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 28, pp. 1021-1039, 2020.

- [14] P. Zhao, W. Liu, Q. Wu, and J. Ren, "Preparation, mechanical, and thermal properties of biodegradable polyesters/poly (lactic acid) blends," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2010, pp. 1-6, 2010.
- [15] M. Jordá-Reolid, A. Ibáñez-García, L. Catani, and A. Martínez-García, "Development of Blends to Improve Flexibility of Biodegradable Polymers," *Polymers*, vol. 14, p. 5223, 2022.
- [16] C. Thellen, M. Coyne, D. Froio, M. Auerbach, C. Wirsén, and J. A. Ratto, "A processing, characterization and marine biodegradation study of melt-extruded polyhydroxyalkanoate (PHA) films," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 16, pp. 1-11, 2008.
- [17] R. Salehiyan, S. S. Ray, J. Bandyopadhyay, and V. Ojijo, "The distribution of nanoclay particles at the interface and their influence on the microstructure development and rheological properties of reactively processed biodegradable polylactide/poly (butylene succinate) blend nanocomposites," *Polymers*, vol. 9, p. 350, 2017.
- [18] A. Sultana, A. Kathuria, and K. K. Gaikwad, "Metal–organic frameworks for active food packaging: A review," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 20, pp. 1479-1495, 2022.
- [19] C. Duan et al., "Synthesis of novel cellulose-based antibacterial composites of Ag nanoparticles@ metal-organic frameworks@ carboxymethylated fibers," *Carbohydrate Polymers*, vol. 193, pp. 82-88, 2018.
- [20] M. Kutz (Ed.), "Applied plastics engineering handbook: processing and materials," William Andrew, 2011.
- [21] A. M. L. Huijbrechts, "Multifunctional starch derivatives: synthesis, characterization and properties," Wageningen University and Research, 2008.
- [22] F. Xie, P. Luckman, J. Milne, L. McDonald, C. Young, C. Y. Tu, and P. J. Halley, "Thermoplastic starch," *Journal of Renewable Materials*, vol. 2, pp. 95-106, 2014.
- [23] A. Gamage, A. Liyanapathirana, A. Manamperi, C. Gunathilake, S. Mani, O. Merah, ve T. Madhujith, "Applications of starch biopolymers for a sustainable modern agriculture," *Sustainability*, vol. 14, pp. 6085, 2022.
- [24] W. L. Griffin and K. S. Heier, "Petrological implications of some corona structures," *Lithos*, vol. 6, pp. 315-335, 1973.
- [25] A. Geremew, P. De Winne, T. Adugna, and H. De Backer, "An overview of the characterization of natural cellulosic fibers," *Key Engineering Materials*, vol. 881, pp. 107-116, 2021.
- [26] R. U. S. T. G. I. Chandra and R. Rustgi, "Biodegradable polymers," *Progress in Polymer Science*, vol. 23, pp. 1273-1335, 1998.
- [27] A. B. Balaji, H. Pakalapati, M. Khalid, R. Walvekar, and H. Siddiqui, "Natural and synthetic biocompatible and biodegradable polymers," *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites*, vol. 286, pp. 3-32, 2018.

- [28] W. Zhang, X. Jin, H. Li, R. R. Zhang, and C. W. Wu, "Injectable and body temperature sensitive hydrogels based on chitosan and hyaluronic acid for pH sensitive drug release," *Carbohydrate Polymers*, vol. 186, pp. 82-90, 2018.
- [29] S. Maliki, G. Sharma, A. Kumar, M. Moral-Zamorano, O. Moradi, J. Baselga, et al., "Chitosan as a tool for sustainable development: A mini review," *Polymers*, vol. 14, pp. 1475, 2022.
- [30] R. A. Ilyas et al., "Properties and characterization of PLA, PHA, and other types of biopolymer composites," in *Advanced Processing, Properties, and Applications of Starch and Other Bio-based Polymers*, Elsevier, 2020, pp. 111-138.
- [31] Y. Gökçe, "Kitosan nanoparçacıklarının sentezi," Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 2008.
- [32] M. N. R. Kumar, "A review of chitin and chitosan applications," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 46, pp. 1-27, 2000.
- [33] L. Avérous, "Polylactic acid: synthesis, properties and applications," in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, 2008, pp. 433-450.
- [34] X. Pang, X. Zhuang, Z. Tang, and X. Chen, "Polylactic acid (PLA): research, development and industrialization," *Biotechnology Journal*, vol. 5, pp. 1125-1136, 2010.
- [35] L. Liu, J. Yu, L. Cheng, and X. Yang, "Biodegradability of poly (butylene succinate)(PBS) composite reinforced with jute fibre," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, pp. 90-94, 2009.
- [36] S. A. Rafiqah, A. Khalina, A. S. Harmaen, I. A. Tawakkal, K. Zaman, M. Asim, et al., "A review on properties and application of bio-based poly (butylene succinate)," *Polymers*, vol. 13, pp. 1436, 2021.
- [37] M. Eesaee, P. Ghassemi, D. D. Nguyen, S. Thomas, S. Elkoun, and P. Nguyen-Tri, "Morphology and crystallization behaviour of polyhydroxyalkanoates-based blends and composites: a review," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 187, p. 108588, 2022.
- [38] V. Sharma, R. Sehgal, and R. Gupta, "Polyhydroxyalkanoate (PHA): Properties and modifications," *Polymer*, vol. 212, p. 123161, 2021.
- [39] L. Averous, "Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review," *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, vol. 44, pp. 231-274, 2004.
- [40] B. Saad and U. W. Suter, "Biodegradable polymeric materials," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 551-555, 2001.
- [41] D. Wu, Y. Lv, R. Guo, J. Li, A. Habadati, B. Lu, et al., "Kinetics of Sn (Oct) 2-catalyzed ring opening polymerization of ϵ -caprolactone," *Macromolecular Research*, vol. 25, pp. 1070-1075, 2017.
- [42] J. Jian, Z. Xiangbin, and H. Xianbo, "An overview on synthesis, properties and applications of poly (butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT,"

Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, vol. 3, pp. 19-26, 2020.

- [43] X. Diao, C. Zhang, and Y. Weng, "Properties and degradability of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/calcium carbonate films modified by polyethylene glycol," *Polymers*, vol. 14, p. 484, 2022.
- [44] L. Altomare, L. Bonetti, C. E. Campiglio, L. De Nardo, L. Draghi, F. Tana, and S. Farè, "Biopolymer-based strategies in the design of smart medical devices and artificial organs," *The International Journal of Artificial Organs*, vol. 41, pp. 337-359, 2018.
- [45] S. O. Adeosun, M. O. Ilomuanya, O. P. Gbenebor, M. O. Dada, and C. C. Odili, "Biomaterials for drug delivery: Sources, classification, synthesis, processing, and applications," *Advanced Functional Materials*, pp. 141-167, 2020.
- [46] M. E. S. Hassan, J. Bai, and D. Q. Dou, "Biopolymers; definition, classification and applications," *Egypt. J. Chem.*, vol. 62, pp. 1725–1737, 2019.
- [47] M. E. S. Hassan, J. Bai, and D. Q. Dou, "Biopolymers; definition, classification and applications," *Egyptian Journal of Chemistry*, vol. 62, pp. 1725-1737, 2019.
- [48] M. Zilberman and A. Malka, "Drug controlled release from structured bioresorbable films used in medical devices—a mathematical model," *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, vol. 89, pp. 155-164, 2009.
- [49] M. S. Sarwar, A. Ghaffar, Q. Huang, M. Khalid, A. Anwar, A. M. Alayoubi, and M. Latif, "Controlled drug release contenders comprising starch/poly (allylamine hydrochloride) biodegradable composite films," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 241, p. 124598, 2023.
- [50] H. Kenar, G. T. Köse, and V. Hasirci, "Tissue engineering of bone on micropatterned biodegradable polyester films," *Biomaterials*, vol. 27, pp. 885-895, 2006.
- [51] J. Xie, J. C. Tan, and C. H. Wang, "Biodegradable films developed by electrospray deposition for sustained drug delivery," *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 97, pp. 3109-3122, 2008.
- [52] S. Kasirajan and M. Ngouajio, "Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: a review," *Agronomy for Sustainable Development*, vol. 32, pp. 501-529, 2012.
- [53] H. Serrano-Ruiz, L. Martin-Closas, and A. M. Pelacho, "Biodegradable plastic mulches: Impact on the agricultural biotic environment," *Science of The Total Environment*, vol. 750, p. 141228, 2021.
- [54] S. Bandopadhyay, L. Martin-Closas, A. M. Pelacho, and J. M. DeBruyn, "Biodegradable plastic mulch films: impacts on soil microbial communities and ecosystem functions," *Frontiers in Microbiology*, vol. 9, p. 819, 2018.
- [55] J. S. Lyu and J. Han, "Scale-up fabrication of a biodegradable PBAT/PLA composite film compatibilized with a chain extender for industrial

- agricultural mulch film application," *Composites Part C: Open Access*, vol. 12, p. 100397, 2023.
- [56] N. A. F. Othman, S. Selambakkannu, and N. Seko, "Biodegradable dual-layer polyhydroxyalkanoate (PHA)/polycaprolactone (PCL) mulch film for agriculture: Preparation and characterization," *Energy Nexus*, vol. 8, p. 100137, 2022.
 - [57] A. Manzoor, B. Yousuf, J. A. Pandith, and S. Ahmad, "Plant-derived active substances incorporated as antioxidant, antibacterial or antifungal components in coatings/films for food packaging applications," *Food Bioscience*, p. 102717, 2023.
 - [58] V. Kola and I. S. Carvalho, "Plant extracts as additives in biodegradable films and coatings in active food packaging," *Food Bioscience*, p. 102860, 2023.
 - [59] V. Kumar, R. Sehgal, and R. Gupta, "Blends and composites of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and their applications," *European Polymer Journal*, vol. 161, p. 110824, 2021.
 - [60] F. Baghi, A. Gharsallaoui, E. Dumas, and S. Ghnimi, "Advancements in biodegradable active films for food packaging: Effects of nano/microcapsule incorporation," *Foods*, vol. 11, p. 760, 2022.
 - [61] J. J. Park, Y. H. Choi, E. J. Sim, E. Lee, K. C. Yoon, and W. H. Park, "Biodegradable poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) films coated with tannic acid as an active food packaging material," *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 35, p. 101009, 2023.
 - [62] C. De Carli, V. Aylanc, K. M. Mouffok, A. Santamaria-Echart, F. Barreiro, A. Tomás, et al., "Production of chitosan-based biodegradable active films using bio-waste enriched with polyphenol propolis extract envisaging food packaging applications," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 213, pp. 486-497, 2022.
 - [63] Biopolymers Processing Methods. Encyclopedia, <https://encyclopedia.pub/entry/44166>, 15.12.2023.
 - [64] F. da Rocha, M. M. de Souza, and C. Prentice, "Biodegradable films: An alternative food packaging," *Food Packaging and Preservation*, 2018.
 - [65] V. Epure, M. Griffon, E. Pollet, and L. Avérous, "Structure and properties of glycerol-plasticized chitosan obtained by mechanical kneading," *Carbohydrate Polymers*, vol. 83, pp. 947-952, 2011.
 - [66] P. G. Lafleur and B. Vergnes, Eds., "Polymer extrusion," John Wiley & Sons, 2014.
 - [67] Żółek-Tryznowska and A. Kałuża, "The influence of starch origin on the properties of starch films: packaging performance," *Materials*, vol. 14, p. 1146, 2021.
 - [68] M. K. Marichelvam, M. Jawaid, and M. Asim, "Corn and rice starch-based bio-plastics as alternative packaging materials," *Fibers*, vol. 7, p. 32, 2019.
 - [69] M. Kaseem, K. Hamad, and F. Deri, "Thermoplastic starch blends: A review of recent works," *Polymer Science Series A*, vol. 54, pp. 165-176, 2012.

- [70] O. R. Garcia, M. I. Pinzón, and C. C. Villa, "Analysis and Modeling of Mechanical and Barrier Properties of Arracacha Starch-Chitosan Composite Biodegradable Films," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 28, pp. 2253-2262, 2020.
- [71] N. Akter, R. A. Khan, M. O. Tuhin, M. E. Haque, M. Nurnabi, F. Parvin, and R. Islam, "Thermomechanical, barrier, and morphological properties of chitosan-reinforced starch-based biodegradable composite films," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 27, pp. 933-948, 2014.
- [72] V. H. Sangeetha, H. Deka, T. O. Varghese, and S. K. Nayak, "State of the art and future perspectives of poly (lactic acid) based blends and composites," *Polymer Composites*, vol. 39, pp. 81-101, 2018.
- [73] Y. Y. Chen, L. M. Geever, C. L. Higginbotham, and D. M. Devine, "Analysis of the mechanical properties of solvent cast blends of PLA/PCL," *Applied Mechanics and Materials*, vol. 679, pp. 50-56, 2014.
- [74] J. Sun, J. Shen, S. Chen, M. A. Cooper, H. Fu, D. Wu, and Z. Yang, "Nanofiller reinforced biodegradable PLA/PHA composites: Current status and future trends," *Polymers*, vol. 10, p. 505, 2018.
- [75] J. A. Borges, V. P. Romani, W. R. Cortez-Vega, and V. G. Martins, "Influence of different starch sources and plasticizers on properties of biodegradable films," *International Food Research Journal*, vol. 22, pp. 2346-2351, 2015.
- [76] R. Al-Itry, K. Lamnawar, and A. Maazouz, "Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, pp. 1898-1914, 2012.
- [77] S. Jafarzadeh, S. M. Jafari, A. Salehabadi, A. M. Nafchi, U. S. U. Kumar, and H. A. Khalil, "Biodegradable green packaging with antimicrobial functions based on the bioactive compounds from tropical plants and their by-products," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 100, pp. 262-277, 2020.
- [78] D. Yuvaraj, J. Iyyappan, R. Gnanasekaran, G. Ishwarya, R. P. Harshini, V. Dhithya, et al., "Advances in bio food packaging—An overview," *Heliyon*, vol. 7, 2021.
- [79] M. Sánchez, E. González-Burgos, I. Iglesias, and M. P. Gómez-Serranillos, "Pharmacological update properties of Aloe vera and its major active constituents," *Molecules*, vol. 25, pp. 1324, 2020.
- [80] S. Benítez, I. Achaerandio, M. Pujolà, and F. Sepulcre, "Aloe vera as an alternative to traditional edible coatings used in fresh-cut fruits: A case of study with kiwifruit slices," *LWT-Food Science and Technology*, vol. 61, pp. 184-193, 2015.
- [81] C. P. Chen, B. J. Wang, and Y. M. Weng, "Physiochemical and antimicrobial properties of edible aloe/gelatin composite films," *International Journal of Food Science & Technology*, vol. 45, pp. 1050-1055, 2010.

- [82] K. Monzón-Ortega, M. Salvador-Figueroa, D. Gálvez-López, R. Rosas-Quijano, I. Ovando-Medina, and A. Vázquez-Ovando, "Characterization of Aloe vera-chitosan composite films and their use for reducing the disease caused by fungi in papaya Maradol," *Journal of Food Science and Technology*, vol. 55, pp. 4747-4757, 2018.
- [83] M. Sarmadikia, M. Mohammadi, A. Khezerlou, H. Hamishehkar, and A. Ehsani, "Effect of microencapsulated bitter orange peel extract in coatings based on quince seed mucilage on the quality of rainbow trout fillets," *Journal of Food Measurement and Characterization*, vol. 16, pp. 3877-3887, 2022.
- [84] M. U. Ashraf, G. Muhammad, M. A. Hussain, S. N. Bukhari, and O. M. Cydonia, "A medicinal plant rich in phytonutrients for pharmaceuticals," *Frontiers in Pharmacology*, vol. 7, pp. 1-20, 2016.
- [85] S. Sabir, R. Qureshi, M. Arshad, M. S. Amjad, S. Fatima, M. Masood, and S. K. Chaudhari, "Pharmacognostic and clinical aspects of *Cydonia oblonga*: A review," *Asian Pacific Journal of Tropical Disease*, vol. 5, pp. 850-855, 2015.
- [86] B. Lindberg, M. Mosihuzzaman, N. Nahar, R. M. Abeysekera, R. G. Brown, and J. M. Willison, "An unusual (4-O-methyl-D-glucurono)-D-xylan isolated from the mucilage of seeds of the quince tree (*Cydonia oblonga*)," *Carbohydrate Research*, vol. 207, pp. 307-310, 1990.
- [87] M. Jouki, F. T. Yazdi, S. A. Mortazavi, and A. Koocheki, "Physical, barrier and antioxidant properties of a novel plasticized edible film from quince seed mucilage," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 62, pp. 500-507, 2013.
- [88] M. Beigomi, M. Mohsenzadeh, and A. Salari, "Characterization of a novel biodegradable edible film obtained from *Dracocephalum moldavica* seed mucilage," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 108, pp. 874-883, 2018.
- [89] A. Koilu and Y. Elmacı, "Quince seed mucilage as edible coating for mandarin fruit; determination of the quality characteristics during storage" *Journal of Food Processing and Preservation*, vol. 44, pp. e14854, 2020.
- [90] M. Dadashi Firouzjaei, F. Akbari Afkhami, M. Rabbani Esfahani, C. H. Turner, and S. Nejati, "Experimental and molecular dynamics study on dye removal from water by a graphene oxide-copper-metal organic framework nanocomposite," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 34, p. 101180, 2020.
- [91] A. Farahnaky, B. Saberi, and M. Majzoobi, "Effect of glycerol on physical and mechanical properties of wheat starch edible films," *Journal of Texture Studies*, vol. 44, pp. 176-186, 2012.
- [92] N. Stock and S. Biswas, "Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites," *Chemical reviews*, vol. 112, pp. 933-969, 2012.

- [93] Z. Shariatnia and M. Fazli, "Mechanical properties and antibacterial activities of novel nanobiocomposite films of chitosan and starch," *Food Hydrocolloids*, vol. 46, pp. 112-124, 2015.
- [94] J. Nunthanid, S. Puttipipatkachorn, K. Yamamoto, and G. E. Peck, "Physical properties and molecular behavior of chitosan films," *Drug Development and Industrial Pharmacy*, vol. 27, pp. 143-157, 2001.
- [95] G. C. Ritthidej, T. Phaechamud, and T. Koizumi, "Moist heat treatment on physicochemical change of chitosan salt films," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 232, pp. 11-22, 2002.
- [96] C. S. Karua and A. Sahoo, "Synthesis and characterization of starch/chitosan composites," *Materials Today: Proceedings*, vol. 33, pp. 5179-5183, 2020.
- [97] Y. X. Xu, K. M. Kim, M. A. Hanna, and D. Nag, "Chitosan–starch composite film: preparation and characterization," *Industrial Crops and Products*, vol. 21, pp. 185-192, 2005.
- [98] T. J. Gutiérrez and K. Álvarez, "Physico-chemical properties and in vitro digestibility of edible films made from plantain flour with added Aloe vera gel," *Journal of Functional Foods*, vol. 26, pp. 750-762, 2016.
- [99] S. Khoshgozaran-Abras, M. H. Azizi, Z. Hamidy, and N. Bagheripour-Fallah, "Mechanical, physicochemical and color properties of chitosan based-films as a function of Aloe vera gel incorporation," *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, pp. 2058-2062, 2012.
- [100] H. Hosseinzadeh and S. Mohammadi, "Quince seed mucilage magnetic nanocomposites as novel bioadsorbents for efficient removal of cationic dyes from aqueous solutions," *Carbohydrate Polymers*, vol. 134, pp. 213-221, 2015.
- [101] A. Kaviani, G. Pircheraghi, R. Bagheri, and F. Goharpey, "Polyelectrolyte Complexes Between Chitosan and Quince Seed Gum: A Rheological, Structural, and Multiple Dye Adsorption Study," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 31, pp. 852-869, 2023.
- [102] O. G. Nik, X. Y. Chen, and S. Kaliaguine, "Functionalized metal organic framework-polyimide mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 413, pp. 48-61, 2012.
- [103] C. Petit, J. Burrell, and T. J. Bandoz, "The synthesis and characterization of copper-based metal–organic framework/graphite oxide composites," *Carbon*, vol. 49, pp. 563-572, 2011.
- [104] F. N. Azad, M. Ghaedi, K. Dashtian, S. Hajati, and V. Pezeshkpour, "Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of activated carbon–HKUST-1-MOF hybrid for efficient simultaneous ultrasound-assisted removal of ternary organic dyes and antibacterial investigation: Taguchi optimization," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 31, pp. 383-393, 2016.
- [105] H. Sanaeepur, R. Ahmadi, A. E. Amooghin, and D. Ghanbari, "A novel ternary mixed matrix membrane containing glycerol-modified poly (ether-block-amide) (Pebax 1657)/copper nanoparticles for CO₂ separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 573, pp. 234-246, 2019.

- [106] T. Bourtoom, "Edible films and coatings: characteristics and properties," *International Food Research Journal*, vol. 15, pp. 237-248, 2008.
- [107] C. H. Tsou et al., "The preparation and performance of poly (butylene adipate) terephthalate/corn stalk composites," *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 5, p. 100329, 2022.
- [108] V. Pagno et al., "Heat treatment of polymeric PBAT/PCL membranes containing activated carbon from Brazil nutshell biomass obtained by electrospinning and applied in drug removal," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, p. 104159, 2020.
- [109] M. A. Abdelwahab et al., "Thermo-mechanical characterization of bioblends from polylactide and poly (butylene adipate-co-terephthalate) and lignin," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 300, pp. 299-311, 2015.
- [110] Y. Y. Then et al., "Effect of 3-aminopropyltrimethoxysilane on chemically modified oil palm mesocarp fiber/poly (butylene succinate) biocomposite," *BioResources*, vol. 10, pp. 3577-3601, 2015.
- [111] Zembouai et al., "A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly (3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing," *Polymer Testing*, vol. 32, pp. 842-851, 2013.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Koshki, S., Deniz, S., “Preparation of Starch/Chitosan/MOF@Graphene Oxide Antimicrobial Bio-nanocomposite Films Adding with Quince Seed Mucilage /Aloe Vera Gel for Promising Bio-packaging Materials,” in Proceedings of the 19th Asian Chemical Congress. 2023.
2. Koshki, S., Deniz, S., “Mechanical Properties of Blended Biopolymer Nanocomposite Packaging Films with Metal-Organic Frameworks,” in Proceedings of the 19th Asian Chemical Congress. 2023.

Projeler

1. Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü. “Biyobozunur Polimer Nanokompozitlerin Sentezi ve Ambalaj Filmlerinin Hazırlanması” Proje No: FYL-2023-5692.