



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DOĞAL KAYNAKLI ORGANİK BİLEŞİKLERİN POLİOLEFİNLERDE
ANTİOKSİDAN KATKI OLARAK KULLANIM ETKİNLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Özlem PINAR

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Ali DURMUŞ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler, Tezli Yüksek Lisans Programı

Haziran, 2024

TEZ KABUL VE ONAYI

Özlem PINAR tarafından, **Prof. Dr. Ali DURMUŞ** danışmanlığında hazırlanan "**Doğal Kaynaklı Organik Bileşiklerin Poliolefinlerde Antioksidan Katkı Olarak Kullanım Etkinliklerinin İncelenmesi**" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **01/05/2021** tarihinde yapılan sınav sonucunda ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi		İmza	Sonuç
DANIŞMAN	Prof. Dr. Ali DURMUŞ		☐
	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa		Kabul
	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☐
ÜYE	Prof. Dr. Xxxx XXXX		Ret
	 Üniversitesi		☐
	 Anabilim Dalı		Kabul
ÜYE	Prof. Dr. Xxxx XXXX		☐
	 Üniversitesi		Kabul
	 Anabilim Dalı		☐
			Ret

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve bilimsel etik kuralları içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını ve her türlü hukuki sorumluluğu aldığımı kabul ederim.

Özlem PINAR

Desteklerini esirgemeyen aileme, arkadaşlarıma ve yaşanabilir bir dünya için çalışan tüm meslektaşlarıma ithaf ediyorum...

BÜTÇE DESTEKLERİ

DOĞAL KAYNAKLI ORGANİK BİLEŞİKLERİN POLİOLEFİNLERDE ANTIOKSİDAN KATKI OLARAK KULLANIM ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, sabır ve anlayışla yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, çok değerli fikirleri ve destekleriyle çalışmalarına ve profesyonel hayatıma değer katan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ali DURMUŞ'a en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Fatma Ebru KOÇ ve Prof. Dr. Selin ŞAHİN SEVGİLİ'ye ve bu tez çalışmasına malzeme ve bilgi desteğiyle katkı sunan PETKİM Petrokimya Holding A.Ş. Ürün Geliştirme Yöneticisi sayın Dr. Ayhan EZDEŞİR'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca lisans ve yüksek lisans eğitimimde bilgi ve tecrübelerini bizlere yani geleceğe aktaran tüm değerli bölüm hocalarıma da teşekkürü borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca başta yardımları ve destekleri için Mine Begüm ALANALP olmak üzere laboratuvar grubundaki diğer tüm değerli arkadaşlarıma emekleri için teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca bana manevi olarak destek olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak beni bugünlere getiren, hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans eğitimim boyunca da her zaman yanımda olan annem Şerife PINAR ve babam Ayhan PINAR'a sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2024

Özlem PINAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI.....	ii
BEYAN	iii
BÜTÇE DESTEKLERİ	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE	3
2.1. POLİOLEFİNLER.....	3
2.1.1. Polietilenlerin Karakteristik Özellikleri	7
2.2. POLİETİLENLERİN DEGREDASYONU	9
2.2.1. Polietilenlerin Termo-Oksidatif Degredasyon Mekanizması.....	10
2.3. POLİETİLENLERİN STABİLİZASYONU	12
2.3.1. Birincil Antioksidanlar (Radikal Yakalayıcılar)	13
2.3.2. İkincil Antioksidanlar (Hidroperoksit Ayrıştırıcılar)	14
2.3.3. Stabilizasyon Etkinliği	14
2.4. ANTİOKSİDANLARIN KAYNAKLARINA GÖRE SINIFLANDIRILMASI.....	15
2.4.1. Sentetik Antioksidanlar	16
2.4.2. Doğal Antioksidanlar	16
2.5. DOĞAL ANTİOKSİDANLARIN POLİOLEFİNLERDE KULLANIMINA İLİŞKİN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	18
3. YÖNTEM	20
3.1. KULLANILAN MALZEMELER	20
3.2. NUMUNE HAZIRLAMA	22

3.3. ANTİOKSİDAN KARAKTERİZASYONU	25
3.3.1. Toplam fenolik içerik	26
3.3.2. Toplam flavonoid içeriği	26
3.3.3. Antioksidan aktivite	26
3.4. ISIL ANALİZ	27
3.4.1. DSC (Differential Scanning Calorimetry).....	27
3.4.2. TGA (Thermogravimetric analysis)	28
3.5. FİZİKSEL ÖZELLİK ANALİZİ	29
3.5.1. Şeffaflık ve Renk Değişimi	29
3.5.2. Yüzey Polaritesi	30
4. BULGULAR	31
4.1. ANTİOKSİDAN KARAKTERİZASYONU	31
4.1.1. Toplam fenolik içerik (TPC)	31
4.1.2. Toplam flavonoid içeriği (TFC)	31
4.1.3. Antioksidan aktivite (AC)	32
4.2. ISIL ANALİZ	33
4.3. FİZİKSEL ÖZELLİKLERİN KARAKTERİZASYONU	45
4.3.1. Şeffaflık Analizi	45
4.3.2. Renk Değişimi	47
4.3.3. Yüzey Polaritesi	48
5. TARTIŞMA.....	50
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR.....	54
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI	62
ETİK KURUL İZİN YAZISI	63
KURUM İZNİ YAZILARI.....	64
PATENT HAKKI İZNİ	65
ÖZGEÇMİŞ	66

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Polietilen, polipropilen ve polibüten-1 polimerlerinin kimyasal yapıları.....	3
Şekil 2.2: Avrupa birliği 2021 yılı verilerine göre (a) polimerlerin kullanım oranları ve (b) poliolefinlerin kullanım hacimlerinin sektör bazlı dağılımı.	5
Şekil 2.3: Genel bir kristal polimer için E-T eğrisinin şematik gösterimi.	6
Şekil 2.4: Lineer, dallanmış, çapraz bağlı ve dolaşık makromoleküler zincirlerin şematik gösterimleri.	6
Şekil 2.5: (a)Yarı kristal polimerlerin karmaşık faz yapısı, (b) yönlendirilmemiş ve (c) yönlendirilmiş yarı-kristalin polimer şematik gösterimi.	7
Şekil 2.6: Polietilenin otoksidasyon ve stabilizasyon mekanizmasının ana reaksiyonlarını gösteren reaksiyon şeması (R = polietilen omurgası).....	13
Şekil 2.7: Ticari birincil antioksidan Irganox®1010 moleküler yapısı açık gösterimi.....	15
Şekil 2.8: Doğal AO'ların sınıflandırılması ve yaygın kullanılan örnekleri.	17
Şekil 3.1: Kullanılan antioksidan malzemelerin fiziksel görünüşleri	22
Şekil 3.2: Kap tipi eriyik karıştırıcı görüntüsü.....	23
Şekil 3.3: Film numunelerin üretildiği soğuk ve sıcak pres cihazları görüntüsü.	23
Şekil 3.4: Film örneklerinin üretiminde kullanılan teflon kalıp ve üretilen film numune görseli.	24
Şekil 3.5: Çift ışınli spektrofotometre görseli.	25
Şekil 3.6: DSC cihazının fotoğrafı.	27
Şekil 3.7: TGA cihazının fotoğrafı.	29
Şekil 3.8 : ColorFlex® Spektrofotometre görseli.	29
Şekil 3.9 : Goniometer cihazı fotoğrafı.....	30
Şekil 4.1: Gallik asit standart eğrisi.	31
Şekil 4.2: Kuersetin standart eğrisi.	31

Şekil 4.3: Askorbik asir standart eğrisi.	32
Şekil 4.4: DSC'de OIT analizinin grafiksel açıklaması.....	33
Şekil 4.5: DSC'de OOT analizinin grafiksel açıklaması.	33
Şekil 4.6: Antioksidanların OIT termogramları ve PAO ile SAO'nun sinerjik etkisi.....	36
Şekil 4.7: Farklı SAO miktarları ile ağırlıkça %0,2 sabit SM içeren numunelerin OIT termogramları.	37
Şekil 4.8: Farklı SM miktarları ile ağırlıkça %1,0 sabit SAO içeren numunelerin OIT termogramları.	38
Şekil 4.9: Farklı sıcaklıklarda 0,2 SM-0,2 IRF numunesinin OIT termogramları.....	39
Şekil 4.10: Test sıcaklığının bir fonksiyonu olarak oksidasyon ekzotermiminin eğimi.	39
Şekil 4.11: Farklı antioksidan miktarına bağlı olarak OIT ve test sıcaklığı arasındaki korelasyon.....	40
Şekil 4.12: Farklı SAO miktarları ile ağırlıkça %0,2 sabit SM içeren numunelerin OOT termogramları.	40
Şekil 4.13: Farklı SM miktarları ile ağırlıkça %1,0 sabit SAO içeren numunelerin OOT termogramları.	41
Şekil 4.14: Katkısız LDPE ve SM, resveratrol, Irganox® 1010 ile 1:2 oranda ikincil AO içeren örneklerin OIT termogramları.	42
Şekil 4.15: LDPE ve temsili örneklerin hava altında termogravimetri termogramı.	44
Şekil 4.16: LDPE ve temsili örneklerin hava altında DTG termogramları.....	44
Şekil 4.17: PE filmlerin görsel şeffaflığı.....	45
Şekil 4.18: Belirli bir SM (ağırlıkça %0,2) ve farklı Irgafos®168 miktarına sahip film numunelerinin temsili UV spektrumu.	46
Şekil 4.19: Belirli bir Irgafos®168 (ağırlıkça %0,2) miktarına sahip film numunelerinin UV temsili spektrumu.	46
Şekil 4.20: (a) Temas açısı görünümünün açıklaması. Temsili örneklerin temas açıları; (b) LDPE, (c) ağırlıkça %1,0 SM ve IRF içeren film ve (d) ağırlıkça %1,0 SM içeren film.	48

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Polietilenlerin temel avantaj ve dezavantajları.....	8
Tablo 2.2: Temel PE türlerinin polietilenlerin bazı ısı ve fiziksel özellikleri.	9
Tablo 2.3: Poliolefinler için kullanılan ticari sentetik antioksidanlar.....	16
Tablo 3.1: Bu çalışmada kullanılan antioksidan bileşiklerin moleküler yapıları ve özellikleri.	21
Tablo 3.2: Hazırlanan numunelerin kodları ve kompozisyonları	25
Tablo 4.1: Doğal antioksidanların fizikokimyasal özellikleri	32
Tablo 4.2: Katkısız polietilen ve devedikeni, kahve, kekik yağı ekstraktlarının aynı konsantrasyonda kullanılarak hazırlanan PE kompaundların OIT (200 °C test sıcaklığında) sonuçları.	35
Tablo 4.3: LDPE ve kompaundlarının OIT ve OOT değerleri.....	35
Tablo 4.4: PAO:SAO oranı 1 olan numunelerin farklı test sıcaklıklarındaki OIT değerleri...38	38
Tablo 4.5: Resveratrol, SM ve Irganox® 1010 ile hazırlanan numunelerin izotermal (OIT@210°C) ve non-izotermal (OOT) koşullardaki test sonuçları.	41
Tablo 4.6: Film örneklerinin renk koordinatları ve farkları.	47
Tablo 4.7: Film örneklerinin temas açısı değerleri.....	49

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
A_c	: t = 60 dakikada kontrolün absorbansı
A_t	: t = 0 dakikada kontrolün absorbansı
a^*	: Renk koordinatı (kırmızıdan yeşile)
b^*	: Renk koordinatı (sarıdan maviye)
L^*	: Renk koordinatı (açıklık)
E	: Young modülü
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
ΔE^*	: Renk farkı indeksi
ΔH_m	: Erime entalpisi
ΔH_m^0	: %100 kristalin polietilenin erime entalpisi (293 J/g)
X_c	: Kristalizasyon oranı

Kısaltmalar	Açıklama
AO	: Antioksidan
AC	: Antioksidan aktivite
DPPH	: 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTG	: Diferansiyel termal gravimetrik
GAE	: Gallik asit eşdeğeri
HDPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen
IRF	: Irgafos [®] 168
IRN	: Irganox [®] 1010
LDPE	: Düşük Yoğunluklu polietilen
LLDPE	: Lineer düşük yoğunluklu polietilen
OIT	: Oksidatif indüksiyon süresi
OOT	: Oksidasyon başlangıç sıcaklığı

PAO	: Birincil antioksidan
PBT	: Polibütilen tereftalat
PE	: Polietilen
PET	: Polietilen tereftalat
PLA	: poliaktik asit
PVC	: Polivinil klorür
PVDF	: Polivinilidin Florür
SAO	: İkincil antioksidan
SM	: <i>Silybum marianum</i> (devedikeni)
TFC	: Toplam flavonoid içeriği
TGA	: Termal gravimetrik analiz
TPC	: Toplam fenolik içerik
UHMWPE	: Ultra yüksek yoğunluklu polietilen
QE	: Kuersetin eşdeğeri

ÖZET

[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

[DOĞAL KAYNAKLI ORGANİK BİLEŞİKLERİN POLİOLEFİNLERDE ANTIOKSİDAN KATKI OLARAK KULLANIM ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ]

[Özlem PINAR]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Tezli Yüksek Lisans Programı

[Danışman : Prof. Dr. Ali DURMUŞ]

[Bu tez çalışması kapsamında, herhangi bir antioksidan katkı içermeyen düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve doğal kaynaklardan elde edilen çeşitli organik ekstraktlar (devedikeni, kahve, kekik yağı ve resveratrol) kullanılarak eriyikte harmanlama yöntemiyle farklı bileşimlerde kompaundlar hazırlanmıştır. İki farklı sentetik ve ticari polifenol ve fosfit bazlı antioksidan (Irganox®1010 ve Irgafos®168) da karşılaştırma katkısı olarak kullanılmıştır. Çalışmalarda ağırlıklı olarak, yüksek antioksidan aktivite gösteren devedikeni (*Silybum Marianum*, SM) ekstraktının, doğal kaynaklı ve fenolik yapılı birincil antioksidant olarak formülasyon ve kullanım detayları incelenmiş ve bu katkının miktarı ağı. %0.1-1.0 aralığında değiştirilmiştir. Ayrıca bileşimdeki birincil (primer) ve ikincil (sekonder) antioksidan oranları da değiştirilerek sistematik bir formülasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan kompaundların ısıl-oksidatif bozunmaya karşı dayanımları, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazında, izotermal ve izotermal olmayan koşullarda gerçekleştirilen oksidasyon indüksiyon testi (OIT) ve oksidasyon başlangıç sıcaklığı testi (OOT) ile analiz edilmiştir. İzotermal oksidasyon indüksiyon testleri 200, 210, 220 ve 230 °C’lerde gerçekleştirilmiş ve

devedikeni ekstraktı ile hazırlanan PE kompaunların oksidasyon davranışları bileşime ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Ayrıca hazırlanan bazı numunelerin yüksek sıcaklıklardaki termo-oksidatif bozunması, termogravimetrik analiz (TGA) cihazında gerçekleştirilen testler ile belirlenmiştir. Numunelerin şeffaflık, renk koordinatları, temas açısı ve kristallenme oranı gibi bazı yapısal ve fiziksel özellikleri de çeşitli analitik yöntemler ile incelenmiştir.

Analiz sonuçlarına göre, devedikeni ekstraktı ve resveratrolün düşük kullanım oranlarında (örn. ağ. %0.2) polietilen için yüksek antioksidan etkinlik gösterdiği belirlenmiştir. Artan devedikeni ekstraktı ve Irgafos®168 miktarının, polietilenin izotermal ve izotermal olmayan şartlardaki oksidasyon stabilitesini önemli ölçüde iyileştirdiği belirlenmiştir. Termal analizlerde antioksidan etkinlik gösteren bir diğer antioksidan katkı olan resveratrolün de başarılı sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. TGA analizleri, antioksidanların türünün ve miktarının polietilenin çok yüksek sıcaklıklardaki dekompozisyon davranışlarını etkilemediğini göstermiştir. İlaveten, devedikeni ekstraktının ağ. %1.0 oranında kullanımında bile LDPE'nin şeffaflığını ve fiziksel özelliklerini değiştirmedeği bulunmuştur.

Sonuç olarak, düşük kullanım oranlarında dahi antioksidan aktivite gösteren devedikeni ekstraktının poliolefinlerde doğal antioksidan olarak başarılı bir şekilde kullanılabileceği ve sentetik antioksidanlarla rekabet edebilecek bir potansiyele sahip olduğu görülmüştür. |

Haziran 2024 , |83| sayfa.

Anahtar kelimeler: | Polietilen, Antioksidan, Oksijen İndüksiyon Zamanı |

ABSTRACT

[M.Sc. THESIS]

[INVESTIGATION OF APPLICATION EFFICIENCIES OF BIO-BASED ORGANIC COMPOUNDS INTO POLYOLEFINS AS ANTIOXIDANT ADDITIVES]

[Ozlem PINAR]

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Chemical Technologies Programme

[Supervisor : Prof. Dr. Ali DURMUS]

In this thesis study, compounds with different compositions were prepared by melt blending method using low density polyethylene (LDPE), which contains no antioxidant additives, and various organic extracts obtained from natural sources (milk thistle, coffee, thyme oil and resveratrol). Two different synthetic and commercial polyphenol and phosphite-based antioxidants (Irganox[®]1010 and Irgafos[®]168) were also used to prepare control samples. In the experimental studies, the formulation details of milk thistle (*Silybum Marianum*, SM) extract, which shows high antioxidant activity as a natural and phenolic primary antioxidant, were examined and the amount of this additives varied in the range of 0.1-1.0 wt%. In addition, a systematic formulation study was carried out by changing the primary and secondary antioxidant ratios in the composition. The resistances of prepared compounds against thermal-oxidative degradation were analyzed by oxidation induction time (OIT) test and oxidation onset temperature (OOT) test performed in a differential scanning calorimeter (DSC) device under isothermal and non-isothermal conditions. Isothermal oxidation induction time tests were carried out at 200, 210, 220, and 230 °C, and the oxidation behaviors of PE compounds prepared

with milk thistle extract were examined depending on the composition and temperature. In addition, the thermo-oxidative degradation of some prepared samples at high temperatures was determined by tests performed on a thermogravimetric analysis (TGA) device. Some structural and physical properties of the samples, such as transparency, color coordinates, contact angle and degree of crystallinity were also examined by various analytical methods.

According to the analysis results, it was determined that milk thistle extract and resveratrol showed high antioxidant activity for polyethylene at low loading amounts (e.g. 0.2 wt%). It was determined that increasing the amount of milk thistle extract and Irgafos®168 significantly improved the oxidation stability of polyethylene under isothermal and non-isothermal conditions. It has been determined that resveratrol, another antioxidant additive that shows antioxidant activity in thermal analyses, also gives successful results. TGA analyzes showed that the type and amount of antioxidants did not affect the decomposition behavior of polyethylene at very high temperatures. Additionally, it has been found that the milk thistle extract did not change the transparency and physical properties of LDPE even in the loading amount of 1.0 wt%.

Consequently, it has been observed that milk thistle extract, which shows antioxidant activity even at low concentrations, can be used successfully as a natural antioxidant additive in polyolefins and exhibits a potential to compete with synthetic antioxidants. |

June 2024, |83| pages.

Keywords: | Polyethylene, Antioxidant, Oxygen Induction Time (OIT) |

1. GİRİŞ

Poliolefinler, ticari olarak en fazla üretimi ve tüketimi olan yarı-kristalin termoplastik grubudur. Poliolefinlerin 2022 yılı itibariyle küresel plastik marketindeki hacmi yaklaşık olarak 300 milyon doları bulmakta ve sadece Avrupa'da endüstriyel plastik talebinin %46.2'sini oluşturmaktadır (Pasch, ve Bungu, 2023). Polietilen (LDPE, LLDPE, HDPE vs.) ve polipropilen (*i*-PP, *syn*-PP, PPRc vs.) homo ve kopolimerlerinin dahil olduğu poliolefinler, şekillendirme kolaylığı, düşük maliyetleri, çevresel koşullara ve kimyasallara karşı üstün dayanımları gibi fiziksel özellikleri nedeniyle boru, ambalaj plastikleri, zirai örtü, medikal parçalar, otomotiv plastikleri, elyaf gibi birçok farklı endüstriyel uygulamada ve günlük hayatta kullanılmaktadır.

Poliolefinlerin özellikle aşındırıcı kimyasallara dayanım kabiliyetleri, bu polimerleri kimya endüstrisi başta olmak üzere birçok farklı alanda vazgeçilmez yapmakta, cam şişeye kıyasla hafiflikleri ise nakliye ve depolama için yüksek enerjiyi tasarrufu ve emniyet sağlamaktadır. Bu sebeple, poliolefinler gıda saklama ve taşıma kaplarında ve tablet formundaki ilaçlar için yaygın olarak ambalaj malzemesi olarak kullanılmaktadır. Poliolefin filmlerin günlük hayatta ambalaj ve torba olarak yaygın kullanımı herkes tarafından bilinmektedir. İlaveten polietilenlerin inşaat sektöründe borular, kanallar, yeraltı menhol uygulamaları gibi çevre ve şebeke suyuyla doğrudan temas eden uygulamaları da oldukça yaygındır.

Bu yoğun kullanım ve tüketim miktarlarına rağmen, poliolefinlerin, gerek ekstrüzyon, enjeksiyonla kalıplama gibi eriyik şekillendirme süreçlerindeki yıpratıcı ısıl-oksidatif koşullara gerekse şekillendirilen parçaların çok uzun kullanım ömürleri boyunca havanın ve sıcaklığın bozundurucu etkilerine karşı yapısal özelliklerini koruyabilmeleri için mutlaka oksidasyondan koruyucu katkılar (antioksidan) içermeleri gerekmektedir. Poliolefinlere genellikle fenolik yapıli antioksidanlar (*hindered phenols*) farklı oranlarda ilave edilmekte ve antioksidan katkıların tasarım ve formülasyon etkinliğine göre bu polimerlere 20-50 yıl arasında değişebilen kullanım ömrü biçilebilmektedir.

1970'li yıllardan beri yapılan bazı çalışmalar, özellikle ambalaj ve boru hatlarında poliolefinlerde bulunan sentetik antioksidanların migrasyon yoluyla gıdalara ve/veya gıda benzerlerine ve şebeke suyuna geçebildiğini bildirmektedir. Dolayısıyla maruziyet süresi ve

evre koşullarına bağlı olarak farklı dozlarda sentetik maddelerin uzun vadede insan ve evre sağlığını tehdit ettiği ortaya konulmuştur (De Simas Mesquita ve diğ., 2023; Plota ve Masek, 2023).

Son yıllarda, sentetik anitoksidanların evre ve insan sağlığı açısından olası tehlikelerinden dolayı doğal ya da doğal kaynaklardan elde edilen/türetilen organik bileşiklerin polietilen ve polipropilenlere katkılanması ve antioksidan olarak kullanımlarına ilişkin çalışmalara sıklıa rastlanmaktadır.

Bu tez çalışmasında, alçak yoğunluklu polietilenin oksidatif dayanımının arttırılması için doğal antioksidan olarak doğal kaynaklardan elde edilen ekstraktlar ve malzemelerin etkinliklerinin kıyaslanabilmesi için sentetik ve ticari olarak kullanılan antioksidan kombinasyonları kullanılmıştır. Doğal ve sentetik antioksidanlar farklı oranlarda (min. ağ. %0.1 ve maks. %1.0) kullanılmış ve çift vidalı kap tipi karıştırıcıda 160  C'de eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak farklı bileşimlerde polietilen kompaundlar hazırlanmıştır. Hazırlanan kompaundlar sıcak ve soğuk pres cihazları kullanılarak yaklaşık olarak 100 ± 10  m kalınlığında filmler haline getirilmiştir.

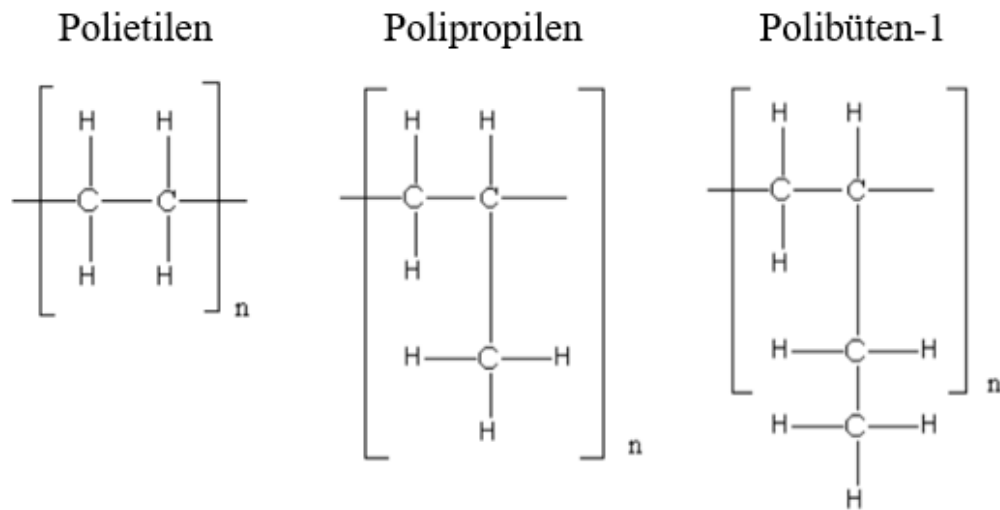
Doğal kaynaklardan elde edilen ekstraktın antioksidan aktivitesi UV-Vis spektrofotometre cihazı kullanılarak tayin edilmiştir. Hazırlanan polietilen kompaunların ve film numunelerin yapısal, fiziksel ve termal analizleri bileşime bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Termal analizler için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) kullanılırken, fim numunelerin fiziksel analizlerinde spektrofotometre kullanılarak şeffaflık ve renk değişimi, temas açısı ölçüm cihazı kullanarak da yüzey polariteleri ölçülmüştür.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. POLİOLEFİNLER

Poliolefinler, dünya çapında en çok üretilen ve çok farklı endüstriyel uygulamalar için kullanılan, sentetik termoplastikler grubunun en basit yapılı üyeleridir. Poliolefinler, doymuş hidrokarbon yapısındadır ve petrol bazlı moleküller olan alken monomerlerinin C_nH_{2n} (etilen, propilen, butilen) polimerizasyonları ile sentezlenirler. Poliolefinlerin, kimyasal yapılarında termoset polimerlerdeki gibi kimyasal çapraz bağlar bulunmaz. Poliolefin zincirleri arasındaki bağlar ya zayıf ya da ikincil bağlar olarak tanımlanan moleküller arası etkileşimler (van der Waals, dipol-dipol, hidrojen bağı) ya da fiziksel çapraz bağlanma olarak da tanımlanan, zincirlerin birbirleriyle oluşturdukları düğümlenmelerdir. Poliolefinler, termoplastik davranışları sayesinde ısı ile tekrar tekrar şekillendirilebilir ve farklı yöntemlerle geri dönüştürülebilirler. (Vasile, 2000)

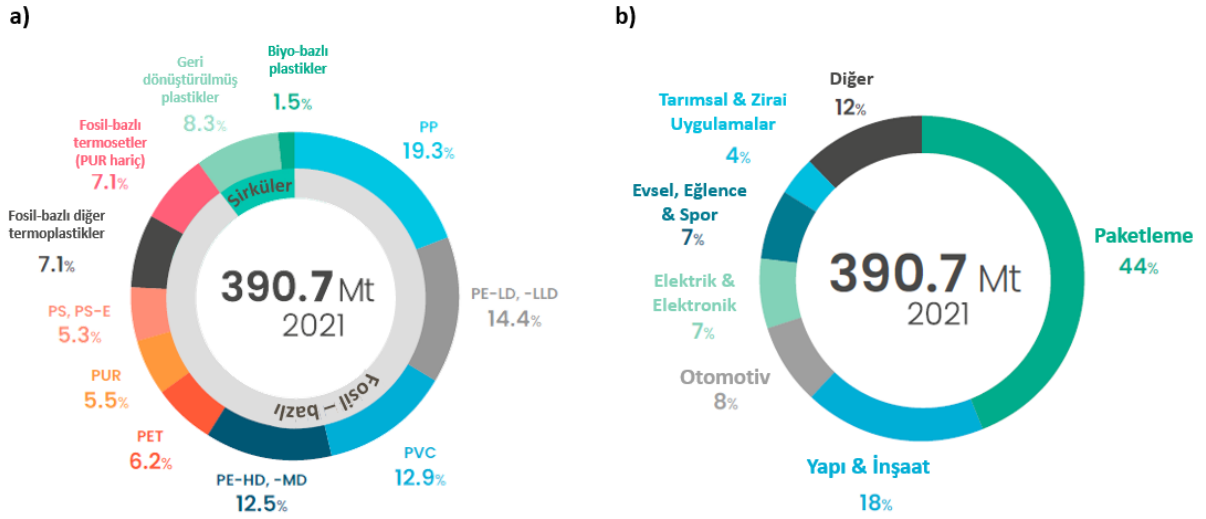
Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE), polipropilen (PP) gibi büyük hacimde tüketilen polimerlerin yanı sıra polibüten-1 ve α -olefin blok kopolimerleri gibi polimerler de küresel pazarda talep edilen poliolefin türlerine örnek olarak verilebilir (Posch, 2016)



Şekil 2.1: Polietilen, polipropilen ve polibüten-1 polimerlerinin kimyasal yapıları.

Poliolefinler, basit ve polar olmayan yapıları, oldukça düşük camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) esneklikleri, kimyasal ve biyolojik inertlikleri, uzun süreli dayanıklılıkları, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, rotasyonel kalıplama, film germe, dökme veya şişirme gibi ticari işleme operasyonları ile kolay ve çok yönlü işlenebilirlik gibi birçok üstün yapısal ve fiziksel özellikleri nedeniyle plastik endüstrisinde ve insan yaşamında en yaygın kullanılan termoplastiklerdir. Başta polietilenler, polipropilenler ve bunların kopolimerleri olmak üzere poliolefinler, ambalaj filmleri, levhalar, kaplar ve kutular, otomotiv parçaları, ev eşyaları, elyaflar vb. gibi çok sayıda uygulamada plastik parçaların üretiminde uzun süredir kullanılmakta ve plastik üretim ve tüketiminin neredeyse yarısını oluşturmaktadır. Ayrıca, güçlü asitlere, alkali sıvılara, organik çözücülere ve agresif koşullara karşı son derece dayanıklı oldukları için gıda ile temas eden uygulamalarda ve kateterler, implantlar, emilemeyen sütürler, kaplar, şeffaf torbalar, reçete şişeleri, tek kullanımlık şırıngalar, konektörler ve parmak eklem protezleri gibi tıbbi parçalarda güvenle kullanılabilirler. Bazı durumlarda sterilize de edilebilirler (Owonubi ve diğ., 2017).

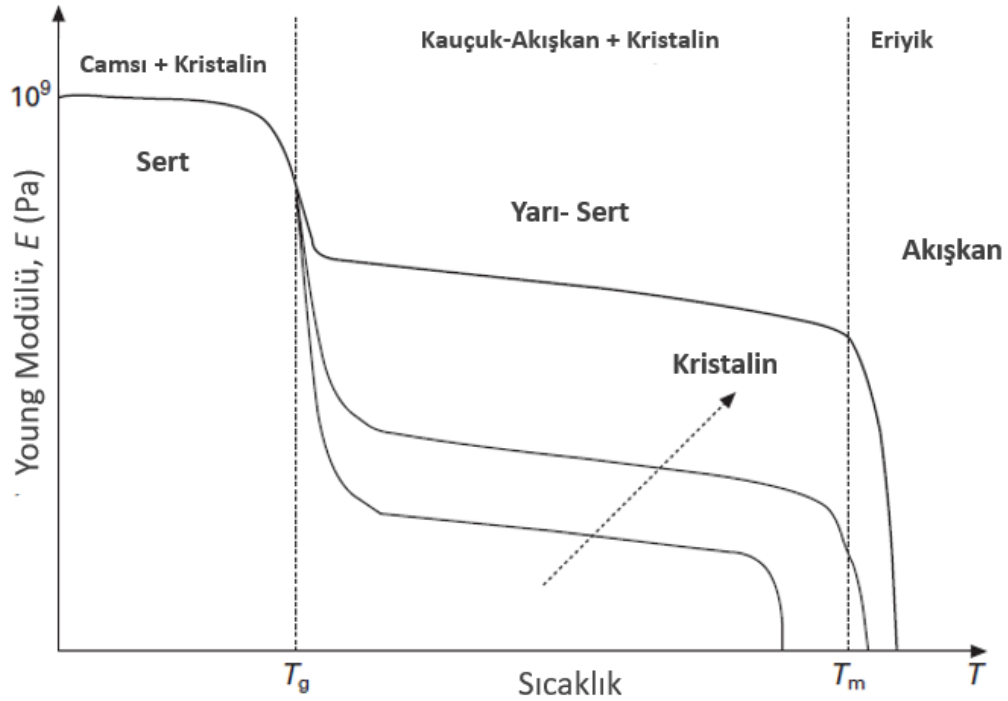
Poliolefinlerin 2022 yılı itibarıyla global plastik marketindeki hacmi yaklaşık olarak 300 milyon doları bulmaktadır ve senelik öngörülen büyüme hızı %5 olarak belirlenmiştir. (Pasch, ve Bungu, 2023). Avrupa birliği bazında polimerlerin 2022 yılındaki endüstriyel kullanım oranları kıyaslandığında, Şekil 2.2 (a)'da görülebileceği gibi PP ve PE %46,2'lik pay ile Avrupa plastik talebinin yaklaşık olarak yarısını oluşturmaktadır. Ayrıca poliolefinlerin aynı yıl içerisindeki kullanım şekilleri sektör bazlı incelendiğinde, otomotiv, yapı ve inşaat, elektrik ve elektronik, evsel, tarımsal ve zirai gibi çeşitli uygulamalarının yanında en çok %44'lük bir pay ile paketleme ve ambalaj uygulamaları için kullanıldığı Şekil 2.2(b)'de görülmektedir (www.plasticseurope.org, Erişim tarihi: 5 Haziran 2024). Bu durum, polimerlerin çoğu zaman 20 yılı aşkın kullanım ömürleri göz önüne alındığında araştırma ve geliştirme çalışmalarının endüstrideki etki alanının büyüklüğünü ve gerekliliğini gözler önüne sermektedir.



Şekil 2.2: Avrupa birliği 2021 yılı verilerine göre (a) polimerlerin kullanım oranları ve (b) poliolefinlerin kullanım hacimlerinin sektör bazlı dağılımı.

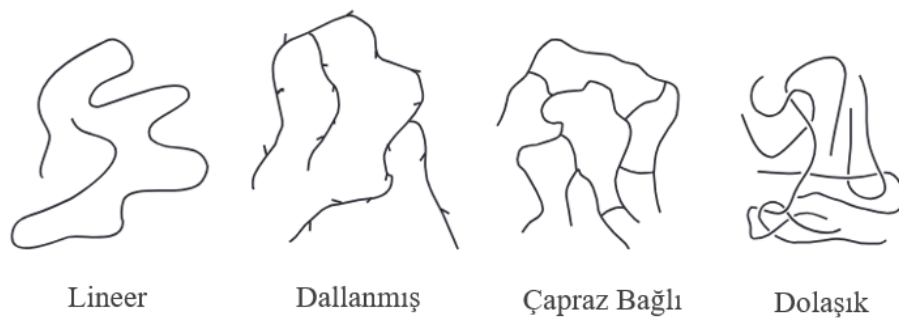
Polimerler morfolojik amorf ve yarı-kristalin olarak iki yapıda bulunabilir. Polimerler amorf durumdayken, yani makromoleküler yapıları tamamen düzensizken, kristal halde ise polimer zincirleri, bir kristal kafes ya da örgü halinde ve belirli bir geometrik düzende organize olmuş durumdadırlar. Oda sıcaklığında yüksek oranda düzenli ya da kristal yapıya sahip olan polimerler genellikle erime noktalarına (T_m) kadar iyi mekanik özelliklere sahip olup yarı-kristal katı polimerler olarak adlandırılırlar. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ise amorf fazın camsı ve kauçuksu durumlar arasında dönüşüm geçirdiği ve polimer zinciri ya da zincir üzerindeki segmentlerin hareketliliğinin başladığı sıcaklık değeridir (Pious ve Thomas, 2016).

Şekil 2.3'de genel bir polimer için tipik bir Modül-Sıcaklık grafiği gösterilmektedir (Pertici, 2012). Çok düşük sıcaklıklarda, kristalin ve amorf moleküllerin hareketsizliği nedeniyle modül değeri (E) çok yüksektir. Sıcaklık artışı ile E , T_g 'ye kadar hafifçe azalır. T_g noktasından sonra, amorf zincir segmentlerinin moleküler hareketinin sıcaklık ile aktivasyonu sonucunda E 'de ani bir düşüş görülür. Şekil 2.3'de görüldüğü gibi, bu düşüş T_g ve T_m (erime sıcaklığı) arasındaki amorf/kristal oranına bağlı olarak değişebilir. Mekanik açıdan bakıldığında, polimer yarı katı olarak kabul edilir. Bu noktada, polimerin mekanik davranışı kristal bölge tarafından kontrol edilir. T_m noktasından sonra ise polimer tamamen eriyik ve akışkan hale geçer.



Şekil 2.3: Genel bir kristal polimer için E-T eğrisinin şematik gösterimi.

Poliolefinler gibi yarı-kristalin yapıya sahip polimerlerde, soğutma işlemi sırasında moleküller, kristalitler adı verilen düzenli bölgelerde bir araya toplanır. Polimerlerin kristallenme yeteneği öncelikle molekül yapılarına daha sonra da bazı bileşim ve proses koşulları gibi dış etkilere bağlıdır. Normal doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı ve dolaşmış makromolekülleri gösteren kimyasal ve fiziksel yapılar, Şekil 2.4' de şematik olarak gösterilmektedir (Ehrenstein, 2012).

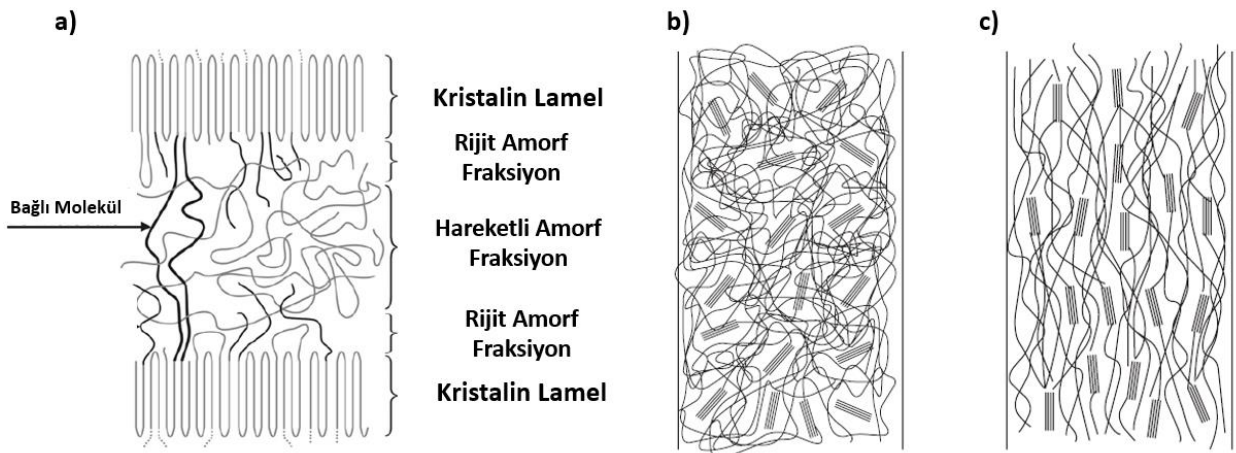


Şekil 2.4: Lineer, dallanmış, çapraz bağlı ve dolaşık makromoleküler zincirlerin şematik gösterimleri.

Örneğin; doğrusal ve/veya çok az dallanmış HDPE, bazı durumlarda %70'lere varan oranda kristallenme derecesine ulaşabilirken, dallanmış LDPE çok daha yüksek bir amorf bölge oranına (genellikle %30-40 civarında kristallenme oranına) sahiptir.

Şekil 2.5 (a)' da şematize edildiği gibi polimerin kristalin bölgeleri amorf bölgelerle iç içe ve bağlı durumda bulunur, böylece herhangi bir yük altında amorf ve kristalin fazlarda ayrışma gözlenmez (Pertici, 2012).

Polimerlerin bazı fiziksel özellikleri termal ve mekanik işlemlerle iyileştirilebilir. Örneğin, polimer eriyik halindeyken hızlı bir soğutmaya tabi tutulursa, düşük kristallığe ve yoğunluğa sahip plastikler; yavaş soğutma ile yüksek kristallığe ve yoğunluğa sahip plastikler elde edilir. Yüksek kristaliniteye sahip ya da zincirler arası etkileşimlerin yüksek olduğu polimerler, yüksek gerilme mukavemetine sahip liflerin eldesi için soğuk olarak da gerdirilebilir. Bu liflerin işlenmesinden sonra x-ışını analizi yapıldığında, Şekil 2.5(b-c)'de gösterildiği gibi kristallik derecesinin korunduğu ancak amorf ve kristalin bölgelerin çekme yönünde hizalandığı (*orientation*) gözlemlenebilir. Bu duruma yaygın bir örnek olarak naylon 6,6 bazlı cerrahi dikişler verilebilir (Ward, 1997).



Şekil 2.5: (a)Yarı kristal polimerlerin karmaşık faz yapısı, (b) yönlendirilmemiş ve (c) yönlendirilmiş yarı-kristalin polimer şematik gösterimi.

2.1.1. Polietilenlerin Karakteristik Özellikleri

Poliolefin ailesinin önemli bir üyesi olan polietilen (PE), endüstriyel olarak en yaygın kullanılan sentetik plastik çeşididir. Sıklıkla etilenin katalitik polimerizasyonu ile elde edilen polietilenler, monomer olan ve doymamış bağ içeren etilen moleküllerinin katılma polimerizasyonu ile birbirleriyle birleşmesiyle üretilen, uzun zincirlerden oluşan termoplastik polimerlerdir. PE'nin yaygın kullanımına yol açan ve endüstride karşılık bulan temel avantajları ve buna karşılık uzun yıllardır literatürdeki geliştirme çalışmalarında ele alınan bazı dezavantajları Tablo 2.1'de verilmiştir (Ronca, 2017). Ayrıca birçok uygulamada bu sınırlamaların ciddi bir sorun teşkil

etmediği hatta doğru polimer seçimi, katkı maddeleri, işleme koşulları ve ilave operasyonlar ile önemli ölçüde elimine edilebildiği bilinmektedir.

Tablo 2.1: Polietilenlerin temel avantaj ve dezavantajları.

AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
• Düşük maliyet • Düşük sürtünme katsayısı ve işleme kolaylığı • Çok iyi elektriksel yalıtım özellikleri • Çok iyi kimyasal dayanım • Çok düşük sıcaklıklarda dahi tokluk ve esneklik • İnce film halinde uygulamalar için yeterli ölçüde saydamlık • Koku ve toksik içeriğe sahip olmama • Sıfıra yakın nem emilimi	• Düşük yumuşama noktası • Oksidasyona karşı duyarlılık (ancak PE bu açıdan diğer birçok polimere kıyasla daha iyidir) • Düşük molar kütleli olanlarda çevresel stres çatlamlarına (ESCR) karşı duyarlılık • Zayıf çizilme direnci • Düşük çekme mukavemeti (yönlendirilmiş UHMWPE hariç) • Sertlik eksikliği (bazı uygulamalarda bir sınırlama, bazılarında ise tercih sebebidir) • Yüksek gaz geçirgenliği

İlk sentezlendiği günden günümüze kadar ortaya çıkan çok çeşitli PE türleri, uygulama çeşitliği ve Tablo 2.1’de verilen avantajları göz önüne alındığında, PE'nin şu anda polimer endüstrisine hakim olması şaşırtıcı değildir. Polimerizasyon şartlarına bağlı olarak, sıklıkla kullanılan üç temel PE grubu vardır: doğrusal HDPE, dallanmış LDPE ve LLDPE. Düşük dereceli dallanma ve doğrusallık yüksek kristalizasyon, yoğunluk ve erime noktası ile sonuçlanmaktadır. Bu şekilde, PE’lerin dallanma oranları ve yoğunlukları ile birlikte termal, mekanik ve fiziksel özellikleri değişiklik gösterir. Bu tip değişiklikler PE polimerin polimerizyon prosesinin yanı sıra polimer katkıları ve şekillendirme işlemlerinden etkilense dahi Tablo 2.2’de verildiği gibi belirli aralıklarda sınıflandırılarak kıyaslanabilir (Posch, 2016).

Tablo 2.2: Temel PE türlerinin polietilenlerin bazı ısı ve fiziksel özellikleri.

Karakteristik	LDPE	LLDPE	HDPE
Dallanma Derecesi	Yüksek	Orta	Alçak
Kristallenme Derecesi, %	40-60	55-65	70-90
Erime Sıcaklığı, °C	105-115	120-130	130-138
Kristalizasyon Sıcaklığı, °C	80-95	105-115	115-120
Yoğunluk, g/cm ³	0.915-0.933	0.920-0.940	0.930-0.970
Maksimum Çalışma Sıcaklığı, °C	90	95	100
Mukavemet	Düşük	Orta	Yüksek
Uzama	Yüksek	Orta	Düşük

2.2. POLİETİLENLERİN DEGREDAŞYONU

Poliolefin zincirleri tekrarlanan basit alifatik hidrokarbon birimlerinden oluşur ve tamamen doymuş bir zincir yapısına sahiptir. Bu nedenle poliolefinler, halojenli polimerler (örneğin, PVC ve PVDF), polyesterler (örneğin, PET, PBT, PLA, vb.) ve poliamidler gibi diğer termoplastiklerle karşılaştırıldığında genellikle termal ve termo-oksidatif etkilere karşı oldukça kararlı termoplastikler olarak kabul edilir. Ancak poliolefinler bazı termal ve çevresel etkilere olumsuz şekilde etkilenir, bu durum sonucunda yapıları ve fiziksel özellikleri bozunabilir. Yapısal bozulmalar çoğunlukla yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında zincir kırılma reaksiyonları ile başlamaktadır. Poliolefinlerdeki yapısal bozulmaların tespiti ve miktarının belirlenmesi analitik olarak çok zor bir olgudur. Bu etki genellikle malzemelerin uzama, esneklik, çekme mukavemeti gibi mekanik özelliklerinin kaybı, fiziksel görünümlerinin değişmesi ve yavaş yavaş büyüyen yıkıcı hasarlarla ortaya çıkar (Wang ve diğ., 2023). Poliolefinlerin maruz kaldığı ortam şartlarına bağlı olarak bozunma türleri temel olarak termal, termo-oksidatif, foto-oksidatif, ozonla indüklenen, mekanokimyasal, katalitik ve biyolojik degradasyon olarak sınıflandırılır (Agboola ve diğ., 2017). Termo-oksidatif degradasyon; üretim prosesi ve plastik şekillendirmenin yanı sıra ürünlerin servis ömrü sırasında oksijen varlığı ve yüksek sıcaklık koşullarına bağlı olarak meydana gelebilecek en yaygın bozunma türüdür. Bu nedenle poliolefinlerin oksidatif koşullar altında kimyasal, fiziksel ve mekanik

özelliklerini uzun süre koruyabilmesi için termo-oksidatif degradasyona karşı stabilize edilmesi gerekir (Felgel-Farnholz ve diğ., 2023).

2.2.1. Polietilenlerin Termo-Oksidatif Degradasyon Mekanizması

Poliolefinlerin yüksek sıcaklıklarda kayma kuvvetlerine ve az miktarda dahi olsa oksijene maruz kalması polimer zincirlerinin termo-mekanik veya termo-oksidatif bozunmasını başlatır. Polietilenin termo-oksidatif bozunması temel olarak dört aşamaya ayrılır: başlatma, yayılma, dallanma ve terminasyon. Oksidasyonun başlamasından sonra, her bir reaksiyon diğer reaksiyonları aktive edici durumdadır. Mekanizmanın bir kademesinde oluşan ürün ya da ara ürün başka reaksiyonlar için reaktan olabilir, bu nedenle polietilenin oksidasyon süreci sıklıkla "otoksidasyon" olarak adlandırılır ve otokatalitik bir serbest radikal zincir reaksiyonudur (Marturano ve diğ., 2017).

Başlatma

Başlangıç aşaması temel olarak PE'nin otoksidasyonundaki birincil olaydır ve radikal oluşumuyla sonuçlanır. Bu şekilde ortaya çıkan radikaller birbirleriyle, aynı veya farklı PE zincirleri ile veya polimerin yapısında absorbe edilen çeşitli moleküllerle reaksiyona girebilir. Yüksek sıcaklıklarda daha kolay meydana gelen kimyasal veya radyasyon saldırısının neden olduğu karbon-hidrojen bağlarının kopmasıyla daha sık karşılaşılır. Alternatif olarak yüksek enerjili radyasyon, bir hidrojen atomunu molekül zincirinden doğrudan ayırabilir. Başlatma adımında üretilen her bir alkil radikali ($R\bullet$), daha sonraki yüzlerce reaksiyondan sorumlu olabilir. Başlatma sırasında üretilen hidrojen atomları, diğer radikal türlerle buluşup reaksiyona girene kadar yapı içinde göç eder, tipik olarak alkil veya alkoksi radikallerini söndürür veya polimerden yayılan moleküler hidrojeni vermek üzere birbirleriyle bağlanır (Ambrogi ve diğ., 2017)



Yayılma

Başlatmadan sonra gelen adımda oksijenin de sürece dahil olmasıyla yayılma aşaması başlar. Alkil radikali ($R\bullet$) oksijenle reaksiyona girer ve daha sonra bir hidroperoksit ($ROOH$) ve başka bir alkil radikali vermek için farklı bir polimer molekülünden bir hidrojen atomu değiştirecek

olan ara kararsız peroksil radikallerine ($\text{ROO}\bullet$) yol açar. Oksijen varlığında, kararsız peroksil üretimi son derece hızlıdır ve neredeyse hiç enerji gerektirmez.



Dallanma

Dallanma, genellikle alkil radikallerinin oluşumuyla sonlanan her hidroperoksitten yeni radikal türlerinin üretilmesini içeren çok sayıda reaksiyondan oluşur. Hidroperoksitler, alkoksi ve hidroksi radikallerini verecek şekilde homolitik olarak parçalanabilir. Bu radikaller, çok reaktiftir ve yeni radikal zincir reaksiyonlara yol açmaktadır. Genellikle, alkol, su ve döngüye yeniden giren daha fazla alkil radikali oluşturmak için polietilen zincirinden bir hidrojen atomunu koparabilirler. Dallanmanın oksidasyon mekanizması içerisindeki en net sonucu, genel oksidasyon sürecini hızlandıran alkil radikallerinin konsantrasyonundaki artıştır (Bracco ve diğ., 2018). Temel reaksiyonların bazıları:



Terminasyon

Terminasyon basamağı, alkoksi ve alkil radikal türlerinin birbirleriyle veya atomik hidrojenle reaksiyona girerek söndürülmesini içerir. Absorbe edilen oksijen az olduğunda, bu tür reaksiyonların olasılığı artar. Bitişik zincirlerden gelen alkil radikalleri birbirlerinin reaktivitesini sonlandırdığında kovalent çapraz bağlanmalar gerçekleşir. Peroksi radikalleri, terminal aldehitler, terminal doymamışlık ve hidroksi radikalleri verir. Alkoksi radikalleri, terminal aldehitler ve terminal alkil radikalleri verir. Bu tür reaksiyonlar çapraz bağlanmalardan daha baskın olduğunda, polimerin ortalama moleküler ağırlığında bir azalma olur (Peacock, 2000).

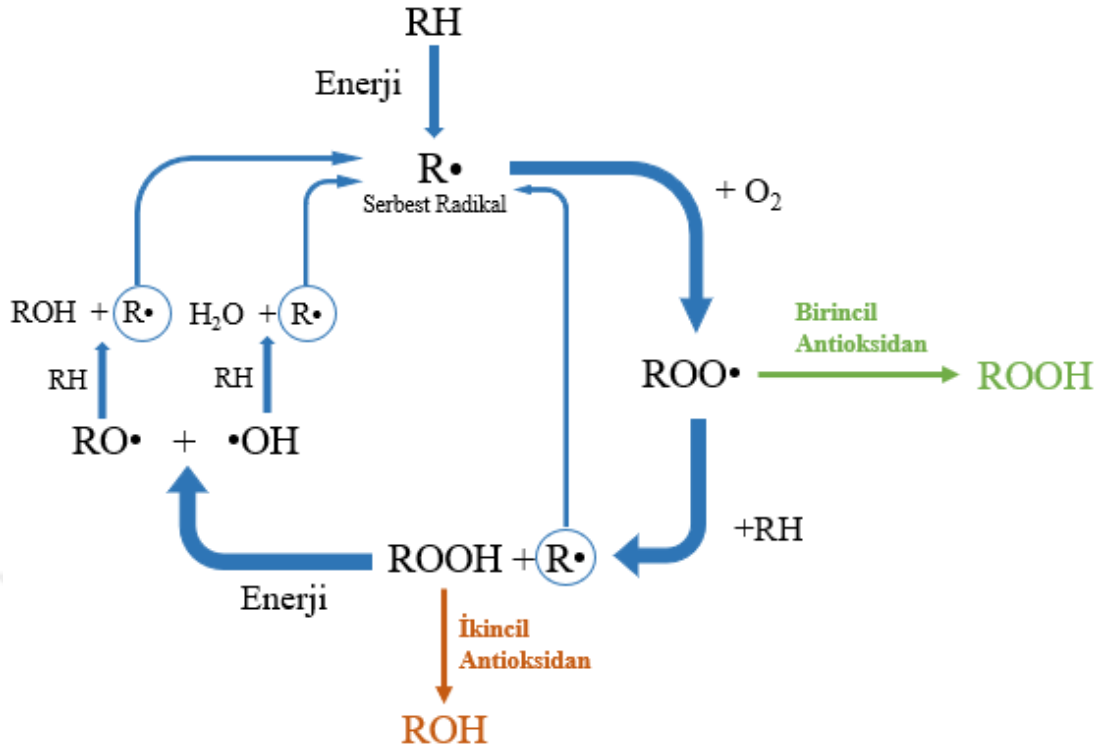




2.3. POLİETİLENLERİN STABİLİZASYONU

Poliolefinler sentez, bileşim modifikasyonu (kompaundlama), kalıplama ve ekstrüzyon gibi ısı işlemler boyunca polimer zincirlerini bozan ve özelliklerini değiştiren termo-oksidatif koşullara maruz kalır. Polimerin maruz kaldığı bu etkiler; işleme/şekillendirme ortamının sıcaklığı ve proses ya da proses sonrası (*post-processing*) kayma kuvvetleri veya mekanik etkiler olabilir ve bu etkiler bitmiş ürünün paketlenmesinden ve nakliyesinden çok önce polimerde bozunma ve oksidasyon süreçlerini başlatabilir. İlaveten şekillendirilmiş son ürünler bazen kullanım ve uygulama aşamasında da termal etkilere ve oksijene fazlaca maruz kalmaya devam eder. Bu sebeple, bir polimerin başlangıçtaki molekül ağırlığını ve mekanik özelliklerini, planlanan şekillendirme süreçleri ve tasarlanan kullanım ömrü boyunca korumak için kullanılması gereken temel ve hayati katkılardan biri antioksidanlardır. Endüstriyel kullanımlarda polietilenin oksidatif bozunmasının önüne geçilmesi için yapısına ilave edilen antioksidan (AO) katkı miktarı genellikle ağırlık %2 veya daha düşüktür (Ritter ve diğ., 2005).

Oksidatif stabilizasyonun temel amacı, polimer zincirlerinden daha fazla hidrojen çıkarılmadan, yayılma reaksiyonlarını engellemek ve oluşan radikalleri hızlı bir şekilde zararsız türlere dönüştürmektir. Alkil radikallerinin ($\text{R}\cdot$) moleküler oksijenle (O_2) reaksiyon hızı yüksektir; ayrıca alkoksi ($\text{RO}\cdot$) ve hidroksil ($\cdot\text{OH}$) radikalleri yüksek reaktiviteleri nedeniyle yapı içinden tam olarak temizlenemez. Stabilizatörlerin müdahale edebileceği iki bozunma aşaması, peroksi radikallerinden ($\text{ROO}\cdot$) hidrojen çıkarılması ve oluşan hidroperoksitlerin (ROOH) alkoksi ve hidroksil radikallerine ayrışmasıdır. Bu amaçlar için geliştirilen ve endüstriyel uygulamalarda kullanılan antioksidanlar, birincil ve ikincil stabilizatörler olarak sınıflandırılabilir (Marturano ve diğ., 2023). Basitleştirilmiş bir oksidasyon ve etkili bir stabilizasyon mekanizması, model poliolefin olan polietilen (RH) için Şekil 2.6'da şematize edilmiştir.



Şekil 2.6: Polietilenin otoksidasyon ve stabilizasyon mekanizmasının ana reaksiyonlarını gösteren reaksiyon şeması (R = polietilen omurgası).

2.3.1. Birincil Antioksidanlar (Radikal Yakalayıcılar)

Birincil AO'lar, bir hidrojen atomu vererek serbest radikalleri stabilize eden hidrojen donörleridir. Stabilizasyon etkinliğinin temelinde, peroksi radikalının eşleşmemiş elektronunu kapatması ve buna karşılık reaksiyon sırasında AO bir radikal haline gelmesi yatar. Reaksiyon, Şekil 2.6'da gösterildiği gibi genellikle polimere bağlı hidroperoksitlerin oluşumuyla sonuçlanır. Bu noktada birincil AO ile peroksi radikali reaksiyonunun gerçekleşmesine olanak sağlayan en önemli nokta, peroksi radikalının AO ile olan reaksiyon hızının, polimer zinciri (RH) ile oluşturabileceği reaksiyondan çok daha yüksek olmasıdır. Ayrıca, oluşan AO radikali, yapısı nedeniyle diğer radikallerden daha karardır ve radikal yayılımının zincirleme reaksiyonunun devam etmesini engeller ve sonunda diğer serbest radikallerle reaksiyona girerek tamamen kararlı kimyasal türler oluşturabilir. Fenolik yapıdaki bir antioksidanın (ArOH) temel görevi zincir reaksiyonunu sonlandırmasıdır ve denklem 2.12'de verildiği gibi gerçekleşir:



Tipik birincil AO'lara örnek olarak en yaygın kullanılan engellenmiş fenollerin (*hindered phenols*) yanı sıra ikincil aromatik aminler, diaminler ve hidroksilaminler verilebilir. Bazı birincil AO'lar esas olarak eriyik işleme stabilitesi sağlarken diğerleri ürünü kullanım ömrü boyunca korumak üzere daha uzun vadeli stabilite sağlama amacı taşıyabilir. Radikal temizleyicilerin seçimi birbiriyle ilişkili birçok faktöre bağlıdır. Örneğin; engellenmiş aminler genellikle engellenmiş fenollerden daha etkilidir, ancak poliolefinlerin rengini bozarlar ve migrasyon kaynaklı olarak polimerin temas ettiği diğer maddeleri lekeleyebilirler. Bu nedenle kullanımları büyük ölçüde bozunmaya karşı oldukça duyarlı olan doymamış elastomerlerle sınırlıdır. Sonuç olarak hangi birincil AO'nun kullanılması gerektiğine ilişkin seçimler, PE'nin işleme koşulları ve kullanımına bağlı olarak genellikle polimerin dikey üretim zincirinin üst kademelerinde yapılması gerekir (Ahmad ve diğ., 2014)

2.3.2. İkincil Antioksidanlar (Hidroperoksit Ayrıştırıcılar)

İkincil AO'ların ana görevi, birincil AO'lardan ayrılan hidrojen ve peroksi ($\text{ROO}\bullet$) radikalleri tarafından üretilen hidroperoksitlerin (ROOH) ayrıştırılmasıdır. (Şekil 2.6) Oluşan hidroperoksitler kararsız moleküllerdir ve bunların termolizi işlem sırasında kolayca gerçekleşir. Uygun bir ikincil AO, hidroperoksitlerin termolizi ile verimli bir şekilde rekabet edebilir ve onları termodinamik açıdan alkoller gibi (ROH) stabil ve radikal olmayan moleküllere dönüştürür. Kükürt ve üç değerlikli fosfor elementini organik bileşikler, yani fosfitler ve fosfonitler, hidroperoksit ayrıştırıcıları olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Hidroperoksit ayrıştırıcının (P(OR)_3) stabilizasyon etkinliğinden sorumlu temel reaksiyon denklemi 2.13'de verildiği gibidir:

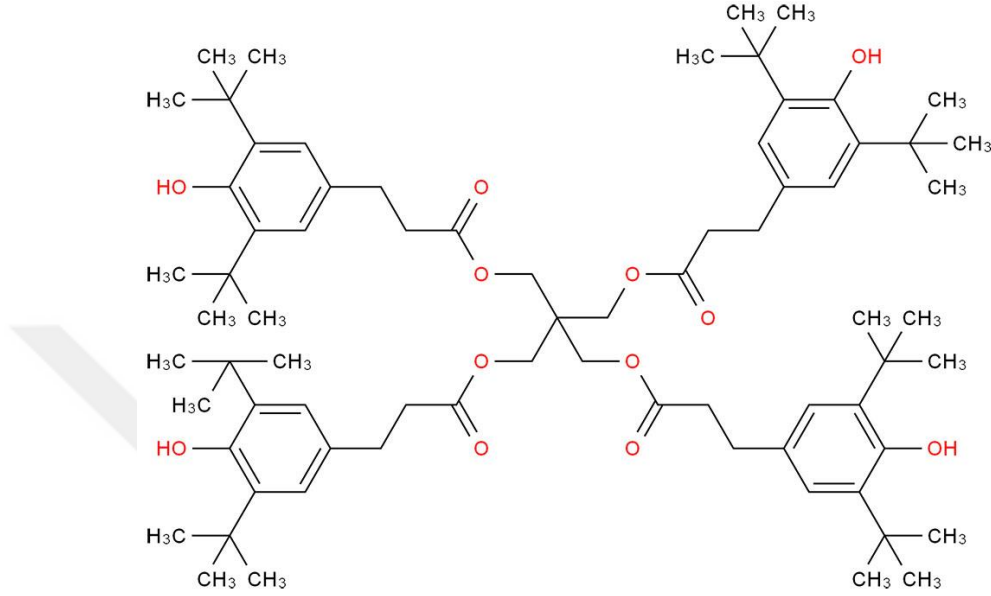


İkincil AO'lar, bir birincil AO'lar ile harmanlandığında peroksi radikallerinin etkili bir şekilde temizlenmesine yol açan sinerjik etkileri ortaya çıkarır ve daha pahalı birincil AO'ların kullanım miktarını azaltabildiğinden maliyetli verimliliği de sağlar (Almeida ve diğ., 2022).

2.3.3. Stabilizasyon Etkinliği

Stabilizasyonun etkinliği, birincil antioksidanların hidroksil gruplarının sayısına ve fenolik –OH grubunun orto ve para pozisyonlarındaki süstitüentlerin doğasına bağlıdır (Allen ve diğ., 2009). Örneğin; uzun zamandır endüstride poliolefinlerin stabilizasyonu için sıklıkla kullanılan birincil antioksidan işlevine sahip Irganox[®] 1010 ticari adıyla bilinen molekül her kolun ucuna bir fenolik gruba sahiptir. Ayrıca, fenoldeki hidrojen ikamesinin her iki tarafında iki tert-bütül

orto-sübstitüsyona sahip tipik dört kollu yapıya sahiptir. Açık kimyasal yapısı Şekil 2.7’de verilen bu büyük molekülün, oldukça simetrik yapısı ve tert-butil alt istasyonları, radikalleri yapı içerisinde başarılı bir şekilde hapsedebilmektedir ve bu durum, Irganox® 1010’a etkili bir antioksidatif aktivite kazandırmaktadır (Vulic ve diğ., 2001).



Şekil 2.7: Ticari birincil antioksidan Irganox® 1010 moleküler yapısı açık gösterimi.

Öte yandan fenol/fosfor antioksidan kombinasyonlarının sinerjistik etkisi de otokatalitik serbest radikal zincir reaksiyon mekanizması nedeniyle polietilen stabilizasyonunun önemli bir parametresidir. Öyle ki, ikincil antioksidanlar, birincil antioksidanlarla sinerjistik etkileşimlerinden dolayı bazen "sinerjistler" olarak da adlandırılabilir. İlave olarak, stabilizasyonu en üst düzeye çıkarma verimliliği açısından polietilendeki hem birincil hem de ikincil antioksidanların matris içerisindeki çözünürlüğü ve hareketliliği dikkate alınması gereken diğer bir önemli parametredir (Ohkatsu ve diğ., 2003; Boersma, 2006; Kriston ve diğ., 2009).

2.4. ANTİOKSİDANLARIN KAYNAKLARINA GÖRE SINIFLANDIRILMASI

Antioksidan katkıları, polietilenin otokatalitik termo-oksidatif degradasyonu sırasında stabilizan olarak kullanıldığında, reaksiyon zincirindeki görevleri ve inhibisyon mekanizmaları ile birincil ve ikincil antioksidan olarak sınıflandırılırlar. Fakat hem birincil hem de ikincil AO katkıları, genellikle elde edilme yöntemleri yani kaynaklarına göre “sentetik” ve “doğal” antioksidanlar olarak iki ana grupta ele alınırlar.

2.4.1. Sentetik Antioksidanlar

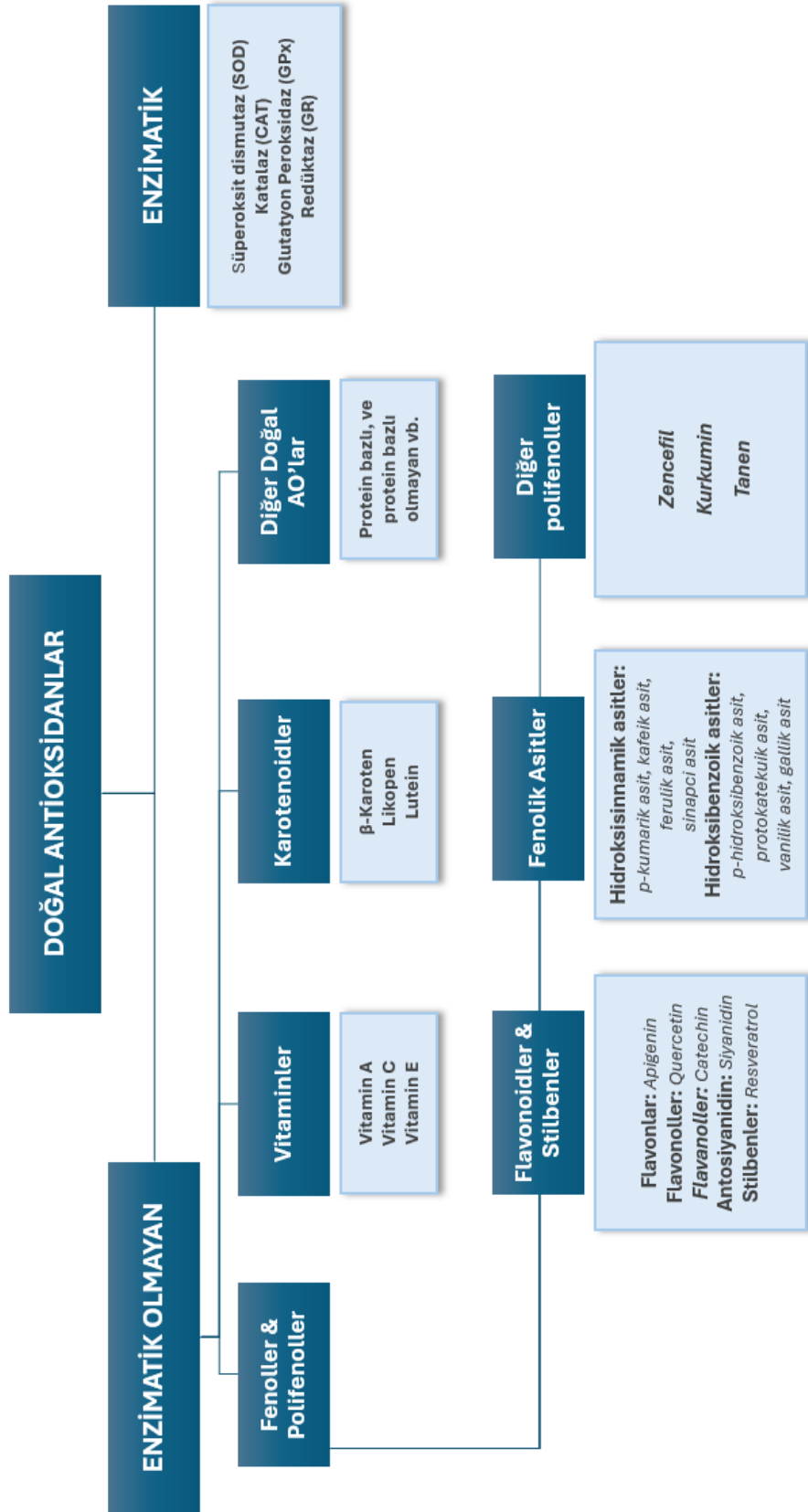
Sentetik petrol bazlı fenol/fosfor antioksidan kombinasyonlarının kullanımı, nispeten düşük maliyetleri ve yüksek antioksidan etkinlikleri nedeniyle poliolefinler için uzun yıllardır aktif bir şekilde kullanılan köklü bir endüstriyel uygulamadır. Tablo 2.3’ de poliolefinler için sıklıkla kullanılan bazı ticari birincil ve ikincil antioksidan örneklerine yer verilmiştir. (Tolinski, 2015)

Tablo 2.3: Poliolefinler için kullanılan ticari sentetik antioksidanlar.

Görevi	Kimyasal Türü	Ticari Örnekler	Fiziksel Formu
Birincil	Fenolik	Irganox 1010, Irganox 1076, Songnox 1076	Toz, granül
	Engellenmiş Amin	Chimassorb 2020	Pelet
İkincil	Fosfit	Irgafos 168, Songnox 1680 Weston TNPP	Toz, granül Sıvı
	Pentaeritritol difosfit	Ultranox 626, Songnox 6260	Toz, granül
	Tiyoester	Songnox DLTDP, Naugard DLTDP	Toz, granül
Birincil + İkincil Karışım	Fenol / Fosfit	Songnox 11B, Dovernox D-711	Toz, granül

2.4.2. Doğal Antioksidanlar

Sentetik antioksidanların, insan sağlığı ve çevre üzerindeki olası tehlikeleri ve toksisite etkilerinin yanı sıra AO ların verdiği reaksiyonlardan kaynaklanan karsinogenez gibi diğer yan etkileri de göz önüne alındığında, sentetik fenolik antioksidanların doğal bileşiklerle değiştirilmesi son yıllarda önemli oranda bilimsel ve endüstriyel ilgi çekmektedir (Plota ve Masek, 2023; Rojas-Lema ve diğ., 2020). Antioksidan aktivite gösteren fonksiyonel ve yenilenebilir bileşikler içeren çok sayıda bitki, sebze ve meyve, antioksidan katkı maddeleri için doğal kaynak olarak kullanılabilmektedir (Iyer ve diğ., 2016). Bu doğal antioksidanlar gıdalarda, nutrasötik ve farmasötik formülasyonlarda sıklıkla kullanılmaktadır (Finley ve diğ., 2011; Nirmala ve diğ., 2018; Gallia ve diğ., 2020). Doğal kaynaklardan elde edilen antioksidanlar enzimatik ve enzimatik olmayanlar olarak iki temel başlıkta incelenmesinin yanında birçok alt gruba da ayrılır. Şu ana kadar yapılan çalışmalar ile elde edilen doğal antioksidan çeşitleri ve bunların bazı örnekleri Şekil 2.8’de gösterilmiştir (Dintcheva, 2019).



Şekil 2.8: Doğal AO'ların sınıflandırılması ve yaygın kullanılan örnekleri.

2.5. DOĞAL ANTİOKSİDANLARIN POLİOLEFİNLERDE KULLANIMINA İLİŞKİN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Polimerlerin doğal bileşiklerle stabilizasyonu üzerine gelecekteki araştırmalara giden yolu fiilen açan birçok çalışma yapılmıştır. Son yıllarda çeşitli flavonoidler (Kirschweng ve diğ., 2017; Kirschweng ve diğ., 2018; Ezati ve Rhim, 2021; Xia ve diğ., 2021), karotenoidler (Ambrogi ve diğ., 2011; Tátraaljai ve diğ., 2014a), kafeik asit (Luzi ve diğ., 2020), ellagik asit (Gama ve diğ., 2023), fitik asit (Diouf-Lewis ve diğ., 2017), kurkumin (Zia ve diğ., 2019), diğer doğal antioksidanların kullanımı yaygınlaşmıştır. Fenoller (Cui ve diğ., 2020; Tátraaljai ve diğ., 2022), doğal lignoselülozik dolgu maddeleri ve gıda endüstrisi atıkları veya yan ürünleri (Barczewski ve diğ., 2023) ve termoplastiklerde ve kauçuklarda lignin (Mayer ve diğ., 2022), algler (Arrieta ve diğ., 2018), kitosan bazlı biyokütle (Xie ve diğ., 2023) içeren fenolik polimerler incelenmiştir ve bu bileşiğin termo-oksidatif bozunma için önemli bir antioksidan katkısı başarı potansiyeline sahip oldukları bildirilmiştir.

Esas olarak zeytin ve ayçiçeği yağlarından (Fryer, 1992) elde edilen α - tokoferol, polimerler için en çok çalışılan doğal antioksidanlardandır. Peltzer ve diğ. (2007) ultra yüksek moleküler ağırlıklı PE (UHMWPE) içinde ağırlıkça %0,3'lük bir α - tokoferol konsantrasyonunun Irganox 1076 gibi sentetik antioksidanlarla aynı stabilizasyon etkinliğine sahip olduğunu ve %0.3'lük kullanım oranında numunelerde bir renk değişimi olmadığını bulmuştur.

Kuersetin birçok meyve ve sebzede bulunan bir flavonoldür. Koontz ve diğ. (2010) α - tokoferol, kuersetin ve bunların siklodekstrin inklüzyon kompleksleri ile birleştirilmiş lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) performanslarını değerlendirmiştir. Başta kuersetin olmak üzere tüm antioksidan katkı maddeleri, Oksidasyon İndüksiyon Süresi (OIT) değerleriyle gösterildiği üzere LLDPE'nin oksidatif stabilitesini artırmıştır. Kuersetinin antioksidan etkinliği, çoğu flavonoidin aksine bir kuersetin molekülünün iki radikalle reaksiyona girebildiği göz önünde bulundurularak açıklanmıştır.

Kuersetin PE'nin eriyik stabilizasyonu üzerindeki etkisi üzerine daha ileri çalışmalar Tátraaljai ve diğ. (2014b) tarafından yapılmıştır. Kuersetinin, alkil radikalleri ile termal olarak indüklenen reaksiyonların neden olduğu zincir dallanmasını engellediği gösterilmiştir. Bu bağlamda, kuersetinin etkinliği, referans stabilizatör olarak kullanılan engellenmiş fenolik antioksidan Irganox 1010'unkinden önemli ölçüde daha büyük olduğu görülmüştür. Ayrıca, kuersetin etkili bir antioksidan olarak da işlev görmüştür. Özellikle, ikincil stabilizatör Sandostab PEPQ da dahil edildiğinde, kuersetinin OIT değerleri daha da yükselmiştir.

Genellikle narenciye bitkilerinden elde edilen rutin (Kirschweng ve diğ., 2018), bazı *Pinus* ve *Cedrus* türlerinden elde edilen dihidromirisetin (Xin ve diğ., 2015) ve zerdeçalden elde edilen curcumin (Kirschweng ve diğ., 2015) dahil olmak üzere diğer flavonoidlerin PE'nin termal ve oksidatif stabilitesi üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Kirschweng ve diğ. 2015 ve 2018 yıllarında yaptıkları çalışmalarda, test edilen tüm flavonoidlerin, 100 ppm gibi oldukça düşük kullanım oranlarında dahi polietileni termo-oksidatif bozunmaya karşı korudukları için, doğal flavonoidlerin çok etkili işleme stabilizatörleri olduğu sonucuna varmışlardır. Fakat rutin etkisi kuersetininkiyle karşılaştırılabilir olsa da, birincisi işleme sırasında ve düşük konsantrasyonlarda kısmen ayrılmıştır. Öte yandan, küçük konsantrasyonlarda, dihidromirisetin eriyik stabilizatörü olarak kuersetinden bile daha etkili bir stabilizatör olduğu görülmüştür.

Flavonoidlerin ilginç özellikleri, polimer bilimcilerini bu bileşikler yüksek oranda içerdiği bilinen diğer bitkisel türleri de taramaya itmiştir. Dopico-Garcia ve diğ. (2011) yaptıkları çalışmada beklenmedik bir sonuç bulgusuyla; flavonoid bakımından zengin yeşil ve siyah çay özütlerinin diğer bitki özütlerinden (*Lippia citriodora* ve *Hypericum androsaemum*) daha yüksek antioksidan kapasite gösterdiği ve sentetik antioksidanlarla (Irganox 1076) karşılaştırıldığında performanslarının daha da üstün olduğunu bildirilmişlerdir (Dopico-Garcia ve diğ., 2011).

Fenolik bileşiklerin yanı sıra karotenoidler de polimerler için stabilizatör olarak kullanılabilir. Karotenoidler, yüksek oranda konjuge hidrokarbon omurgaları ile karakterize edilen bir doğal pigment sınıfıdır. Polimerler alanında en çok kullanılan β -karoten olmak üzere doğada yüzlerce karotenoid türü mevcuttur. Akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) için antioksidan olarak β -karotenin etkisi üzerine öncü bir çalışma 1989 yılında E.A. Abdel-Razik tarafından gerçekleştirilmiştir (Abdel-Razik ve diğ., 1989). O zamandan beri, diğer çalışmalar β -karoten kullanımı ve PE gibi diğer polimerler üzerindeki etkisi ile ilgilenmiştir. Tátraaljai ve diğ. (2014a) yapılan çalışmada 11 konjuge çift bağa sahip β -karoten içeren katkı maddesinin düşük miktarlarda kullanıldığında polimeri önemli ölçüde renklendirdiği fakat hem yüksek hem de ortam sıcaklıklarında moleküler oksijen ile reaksiyona girerek yüksek bir antioksidan etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra çalışmada β -karoten içeren katkının düşük konsantrasyonda kullanıldığında bir antioksidan olarak hareket ettiği, yüksek konsantrasyonlarda ise bir pro-oksidan olarak çalıştığı bulunmuştur (Tátraaljai ve diğ., 2014a).

3. YÖNTEM

3.1. KULLANILAN MALZEMELER

Bu çalışmada kullanılan polietilen, Petkim'den temin edilen, film sınıfı düşük yoğunluklu polietilendir (Petilen LDPE H2-21 T). Kullanılan LDPE antioksidan, , antislip, antiblok, çekirdeklenme ajanı, kaydırıcı, proses yardımcıları gibi ticari ve spesifik hiçbir katkı maddesi veya ajanı içermemektedir.

Devedikeni (*Silybum marianum*) ekstraktı tozu ve resveratrol tozu, Aksuvital Doğal Ürünler ve Gıda Tedarikçisi A.Ş.'den en az %95 saflıkta temin edilmiştir. Kahve ve kekik yağı ekstraktı tozu ise Akdeniz Üniversitesi Gıda Mühendisliği bölümünden temin edilmiştir.

Folin-Ciocalteu reaktifi, gallik asit ve kersetin standartları, alüminyum klorür heksahidrat, metanol ve sodyum karbonat, Sigma-Aldrich'den analitik saflıkta kimyasallar olarak satın alınmıştır. Analitik çalışmalarda kullanılan diğer tüm kimyasallar da analitik saflıktadır.

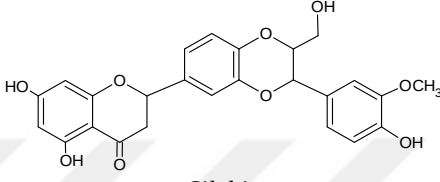
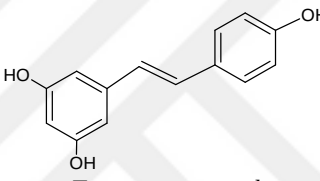
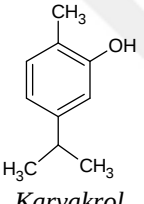
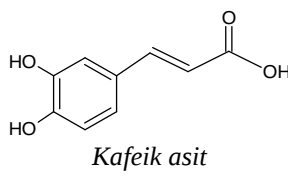
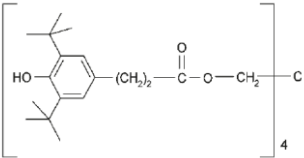
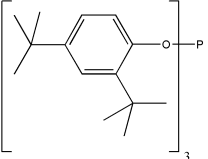
BASF'nin ticari sınıf sentetik antioksidanlarından Irganox® 1010 (CAS# 6683-19-8) ve Irgafos® 168 (CAS# 31570-04-4) de, sırasıyla birincil ve ikincil antioksidanlar olarak ve kontrol numunelerinin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Silybum marianum (devedikeni) flavonoid karışımı içeren ve Güney Avrupa'dan Kuzey Afrika'ya kadar olan bölgede yetiştirilen Asteraceae familyası bitkilerinden elde edilen tıbbi ve bitkisel bir ilaç bitkisidir. Surai (2015), silimarinin doğal bir antioksidan olarak özelliklerini ayrıntılı bir şekilde incelemiştir. En önemli flavonoidler, silimarin kompleksi olarak bilinen flavonolignanlardır. Surai, *Silybum marianum* (SM) ekstraktının yaklaşık %65-80 flavonolignan (silybin A ve silybin B, izosilybin A, izosilybin B, silychristin ve silydianin), az miktarda flavonoid ve yaklaşık %20-35 yağ asidi ve polifenolik bileşikler içerdiğini bildirmiştir. Bu bileşikler esas olarak hepatoprotektif aktiviteleri için kullanılırlar. Silimarin karaciğer hücre yenilenmesini teşvik edebilir, kan kolesterolünü düşürebilir ve kanserin önlenmesine yardımcı olduğu bildirilmiştir.

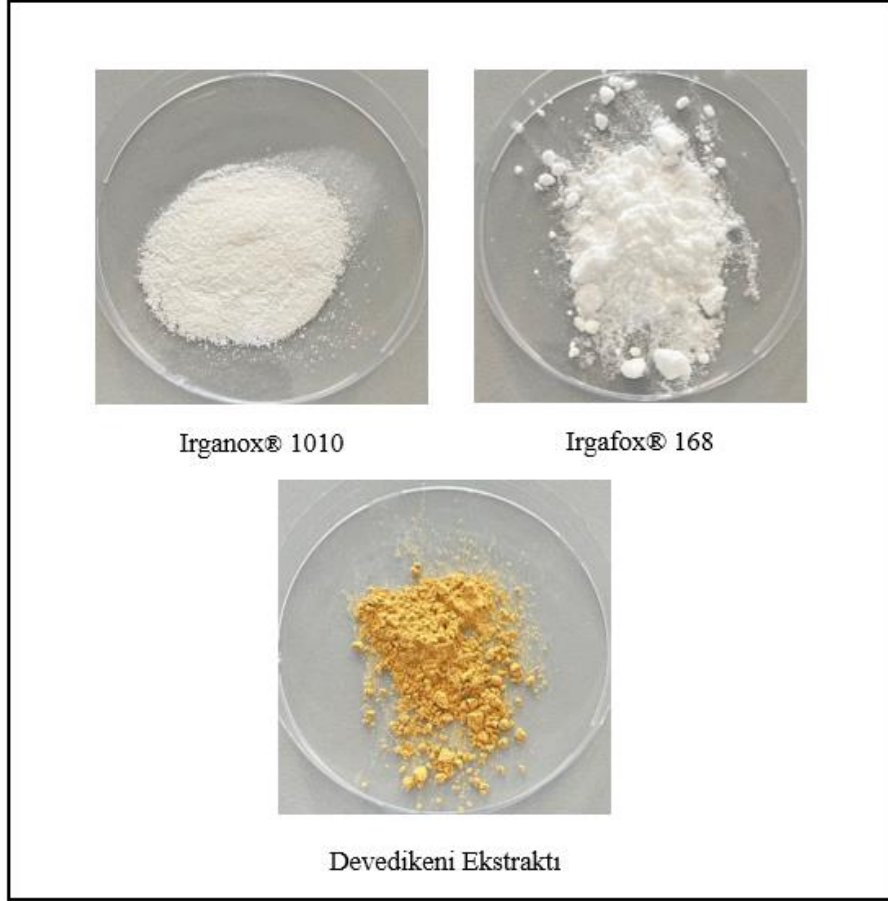
Bu tez çalışmasında, silimarin içeren *Silybum marianum* (SM) ekstraktının düşük yoğunluklu polietilende (LDPE) birincil fenolik antioksidan olarak kullanım potansiyeli ve etkinliği incelenmiştir. Optimum yükleme miktarını belirlemek ve bileşim parametreleri ile oksidasyon kararlılığı performansı arasındaki ilişkiyi ölçmek için *Silybum marianum* ekstraktı ve ticari

fenolik bir antioksidan (Irganox® 1010) ve fosfit yapıları bir antioksidan (Irgafos® 168) kullanılarak sistematik bir bileşim çalışması gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan birincil antioksidanlar fenolik bileşikler içermekteyken, ikincil antioksidan ise organik fosfit bileşiğidir. Antioksidan bileşiklerin özellikleri ve antioksidan etkinlik gösteren etken maddelerin moleküler yapıları Tablo 3.1'de listelenmiştir.

Tablo 3.1: Bu çalışmada kullanılan antioksidan bileşiklerin moleküler yapıları ve özellikleri.

Malzeme	Fonksiyon	Kaynak	Moleküler Yapı	Mn (g/mol)
Silybum marianum	Birincil	Doğal	 <i>Silybin</i>	482.4
Resveratrol	Birincil	Doğal	 <i>Trans-resveratrol</i>	228.2
Kekik Yağı Ekstraktı	Birincil	Doğal	 <i>Karvakrol</i>	150.2
Kahve Artığı Ekstraktı	Birincil	Doğal	 <i>Kafeik asit</i>	180.2
Irganox® 1010	Birincil	Sentetik	 <i>Pentaerythritol tetrakis</i>	1178
Irgafos® 168	İkincil	Sentetik	 <i>Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphite</i>	646.9

Tablo 3.1’ de özellikleri ve kimyasal yapıları verilen malzemelerin denemelerde kullanılan fiziksel formlarına ait görüntüler de Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Kullanılan antioksidan malzemelerin fiziksel görünüşleri.

3.2. NUMUNE HAZIRLAMA

PE kompaundlar, laboratuvar ölçekli çift vidalı kap tipi karıştırıcıda (*internal mixer*), 160 °C'de 75 rpm'de eriyik karıştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. Polietilen granüller haznede 3 dakika içinde eritilmiş, ardından antioksidan katkı olarak kullanılan malzemeler toz formunda belirlenen oranda eklenmiş ve 7 dakika boyunca karıştırılmıştır. Eriyik harmanlama da kullanılan kap tipi karıştırıcı Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Film numunelerin eldesi için sıcak ve soğuk presler kullanılmış ve baskıyla kalıplama yöntemiyle aynı kalınlıkta filmler hazırlanmıştır. 160 °C'de 2 dakika boyunca uygulanan 50 kg/cm² basınç altında sıcak preste sıkıştırılan numuneler hızlı bir şekilde soğuk prese taşınarak yaklaşık 40 °C/dak. hızla soğutulmuştur. Film numunelerin kalıplanması için kullanılan sıcak ve soğuk presler Şekil 3.3’de verilmiştir. Çalışmalarda, AO katkı

içermeyen LDPE'e de aynı şartlarda eriyik karıştırma ve presleme işlemleri uygulanmış ve kontrol numunesi olarak test parçaları hazırlanmıştır.

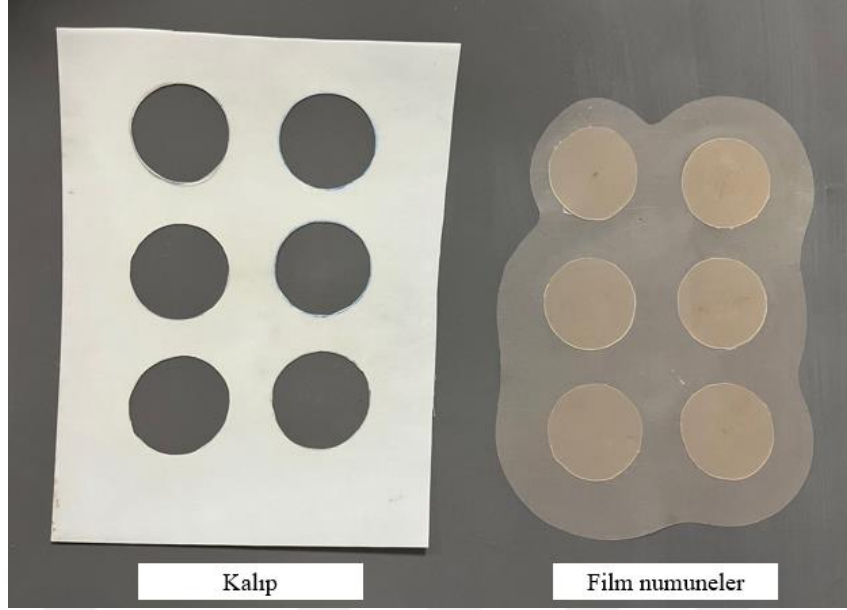


Şekil 3.2: Kap tipi eriyik karıştırıcı görüntüsü.



Şekil 3.3: Film numunelerin üretildiği soğuk ve sıcak pres cihazları görüntüsü.

Şekil 3.4, film numunelerin eşit kalınlıklarda üretimi için kullanılan teflon kalıpları ve elde edilen film numuneleri göstermektedir.



Şekil 3.4: Film örneklerinin üretiminde kullanılan teflon kalıp ve üretilen film numune görseli.

Deneysel çalışmalarda kullanılan ve doğal kaynaklardan elde edilen silimarin ekstraktının toplam fenolik ve flavanoid içeriği Shimadzu UV1800 spektrofotometre ile tayin edilmişmiş ve antioksidan aktivitesi hesaplanmıştır.

Eriyik harmanlama yöntemiyle farklı bileşimlerde ve oranlarda antioksidan içeren (% 0.10, 0.20, 0.33, 0.50 ve 1.0) PE kompaundlar hazırlanmıştır. Hazırlanan örneklerin termo-oksidatif dayanımları kullanılan antioksidan katkı tipi ve oranına bağlı olarakdiferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazında gerçekleştirilen ısı analizler ile belirlenmiştir. Hazırlanan PE numunelerden elde edilen filmlerin bazı fiziksel özellikleri; (i) görsel şeffaflığın gözlenmesi ve (ii) UV spektrofotometresinde ölçüm yapılarak şeffaflığın ölçülmesi, (iii) spektrofotometre (ColorFlex EZ) ile kolorimetrik parametrelerin belirlenmesi ve (iv) KSV Attension®, Theta Lite Goniometer cihazı ile film örneği üzerinde en az 5 noktadan alınan asılı damla yöntemi (5 μ L su) kullanılarak temas açısı ölçümleri ve yüzey polaritesinin değerlendirilmesi ile karakterize edilmiştir.

Hazırlanan numunelerin isimlendirmeleri ve kompozisyonlarına ait bilgiler ve bileşim oranları Tablo 3.2'de tanımlanmıştır.

Tablo 3.2: Hazırlanan numunelerin kodları ve kompozisyonları

Numune Kodu	Kullanılan Katkı		Katkı Miktarı (%Ağ.)		Oran (P/S)
	PAO	SAO	PAO	SAO	
Saf LDPE	-	-	-	-	-
1.0 IRF	-	Irgafos 168	-	1.0	-
1.0 SM	Silymarin	-	1.0	-	-
1.0 KH-1.0 IRF	Kahve Eks.	Irgafos 168	1.0	1.0	1:1
1.0 KK-1.0 IRF	Kekik Yağı Eks.	Irgafos 168	1.0	1.0	1:1
0.1 RES-0.2 IRF	Resveratrol	Irgafos 168	0.1	0.2	1:2
0.1 IRN-0.2 IRF	Irganox 1010	Irgafos 168	0.1	0.2	1:2
0.2 IRN-0.2 IRF	Irganox 1010	Irgafos 168	0.2	0.2	1:1
0.1 SM-0.2 IRF			0.1	0.2	1:2
0.2 SM-0.2 IRF			0.2	0.2	1:1
0.2 SM-0.4 IRF			0.2	0.4	1:2
0.2 SM-0.6 IRF	Silymarin	Irgafos 168	0.2	0.6	1:3
0.33 SM-1.0 IRF			0.33	1.0	1:3
0.5 SM-1.0 IRF			0.5	1.0	1:2
1.0 SM-1.0 IRF			1.0	1.0	1:1

3.3. ANTİOKSİDAN KARAKTERİZASYONU

Antioksidan karakterizasyonundaki tüm analizler için Shimadzu UV1800 spektrofotometre (çift ışınlı) kullanılmıştır. (Şekil 3.5)



Şekil 3.5: Çift ışınlı spektrofotometre görseli.

3.3.1. Toplam fenolik içerik

Toplam fenolik bileşikler Folin-Ciocalteu yöntemi ile belirlenmiştir (Singleton ve diğ., 1999). 100 mg gallik asit tartılmıştır. Bu 100 mL'lik bir volumetrik balona aktarılmış ve 30 mL metanol eklenmiştir. Volumetrik balonun içeriği çözülüp hacim metanol ile işarete kadar doldurulmuştur. Bu stok çözeltiden seyreltilerek beş farklı konsantrasyonda (50;100;150;200;250 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) çözelti hazırlanmıştır.

50 mg devedikeni ekstraktı 100 mL metanolde çözülmüştür. Bu çözeltiden 40 μL test tüpüne aktarılmış, 1160 μL ultra saf su ve 200 μL Folin-Ciocalteu reaktifi (2N) eklenmiş ve karıştırılmıştır. Oda sıcaklığında on dakika bekletildikten sonra 600 μL sodyum karbonat çözeltisi (%20 (w/w)) ile karıştırılmıştır. Karışım 20 °C'de karanlıkta 2 saat bekletilmiştir. Absorbans değeri 765 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Elde edilen sonuç, gallik asit standart eğrisi kullanılarak gallik asit eşdeğerleri (GAE) olarak gösterilmiştir.

3.3.2. Toplam flavonoid içeriği

Toplam flavonoid miktarı kolorimetrik olarak belirlenmiştir. Flavonoid içeriği kuersetin eşdeğerleri (QE) olarak gösterilmiştir (Chang ve diğ., 2002). Ekstrakt (1 mL) etanol içinde 1 mL AlCl_3 çözeltisi (20 g L^{-1}) ile karıştırıldı ve etanol ile 25 mL'ye seyreltildi. Karışım 20 °C'de 40 dakika bekletildikten sonra spektrofotometre cihazı ile 415 nm dalga boyunda absorbans ölçülmüştür. 1 mL ekstrakt üzerine 1 damla asetik asit eklenmiş, ardından hacim etanol ile 25 mL'ye seyreltilmiş ve boş numuneler hazırlanmıştır. Flavonoller için ayrıca kuersetin etanol çözeltileri 2 mL AlCl_3 (20 g L^{-1}) ve 6 mL sodyum asetat (50 g L^{-1}) ile karıştırılarak hazırlanan kuersetin kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır. Absorbans, 20 °C'de 2,5 saat inkübasyondan sonra karışımın absorbans değeri 440 nm'de spektrofotometre cihazında okunmuştur. Aynı prosedür kuersetin çözeltisi yerine 2 mL bitki ekstraktı ile gerçekleştirilmiştir. Flavonol içeriği son olarak QE olarak ifade edilmiştir.

3.3.3. Antioksidan aktivite

Antioksidan aktivite DPPH (2,2- difenil-1-pikrilhidrazil) radikal yöntemi kullanılarak belirlenmiştir (Shimada ve diğ., 1992). 0.0024 g DPPH tartıldı ve 100 mL metanol içinde çözüldü. Bu çözelti DPPH reaktifinin stok çözeltisiydi (6×10^{-5} M). 300 μL ekstrakt çözeltisi ve 5700 μL DPPH çözeltisi 10 mL'lik bir test tüpünde karıştırıldı. Karışım 30 dakika boyunca oda sıcaklığında karanlıkta inkübe edilmiştir. Reaksiyon karışımının metanole karşı absorbansı bir spektrofotometre (Shimadzu UV-1800 spektrofotometre, Japonya) kullanılarak 517 nm'de

ölçülmüştür. Ayrıca, ekstrakt içermeyen kontrol çözeltisi hazırlandı ve metanole karşı absorbansı spektrofotometrede 517 nm'de ölçüldü. Antioksidan aktivite şu şekilde hesaplanmıştır;

$$\text{Antioksidan aktivite (\%)} = \left[\frac{A_c - A_t}{A_c} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

burada A_c : t = 0 dakikada kontrolün absorbansı ve A_t : t = 60 dakikada antioksidanın absorbansı olarak alınmıştır. Askorbik asit çözeltisi (100; 200; 300; 400; 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$) antioksidan testinde kontrol çözeltisi olarak kullanılmıştır.

3.4. ISIL ANALİZ

3.4.1. DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Hazırlanan numunelerin ısı özellikleri ve oksidatif ortamdaki bozunma davranışları, elektrikli soğutma cihazı (Thermo-Scientific intracooler: EK90C/SII) ile donatılmış ısı-akış tipi diferansiyel taramalı kalorimetre [SII Nanotechnology (Hitachi) marka ExStar DSC 6200 model diferansiyel taramalı kalorimetre (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC)] cihazında gerçekleştirilen ısı analizlerle belirlenmiştir. Analizlerde kullanılan DSC cihazına ait fotoğraf Şekil 3.6'de gösterilmektedir.



Şekil 3.6: DSC cihazının fotoğrafı.

Cihazın sıcaklık ve entalpi kalibrasyonları indiyum (In), kalay (Sn) ve çinko (Zn) metalleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PE bileşiklerinin antioksidan performansları sırasıyla ASTM D3895 ve DIN EN ISO 11357-6 standartlarına göre oksidatif indüksiyon süresi (OIT) ve izotermal ve izotermal olmayan koşullar altında oksidasyon başlangıç sıcaklığı (OOT) analizleri ile karakterize edilmiştir. OIT testinde, açık bir alüminyum kröze içerisinde 7-8 mg ağırlığındaki numuneler inert atmosfer (100 mL/dak akış hızında N₂) altında 20 °C/dak ısıtma hızıyla 20 °C'den 200 ve 210°C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 3 dakika dengelenerek 120 dakika boyunca bu sıcaklıkta tutulmuştur. Oksidasyon ekzoterminin başlangıcı OIT değeri olarak “dakika” cinsinden kabul edilmiştir.

OOT testinde, açık bir alüminyum kröze içinde 7-8 mg ağırlığındaki numuneler 20 °C'den 180 °C'ye 20 °C/dak ısıtma hızıyla ısıtılmış ve bu sıcaklıkta bir dakika boyunca inert atmosfer (100 mL/dak akış hızıyla N₂) altında dengelenmiştir. Daha sonra fırın gazı bu sıcaklıkta otomatik olarak N₂'den saf oksijene (100 mL/dak. akış hızıyla O₂) geçirilmiş ve oksijen akışı altında 5 °C/dak. ısıtma hızıyla 180 ila 300 °C arasında ikinci bir ısıtma programı başlatılmıştır. Oksidasyon ekzoterminin başlangıç sıcaklığı OOT değeri olarak kabul edilmiştir.

Numunelerin kristallenme oranı (X_c, %) değerleri ise aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenmiştir;

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0(1-\alpha)} \times 100 \quad (3.2)$$

burada ΔH_m numunelerin erime entalpisi (J/g), ΔH_m^0 polietilenin %100 kristal formunun erime entalpi değeridir (293 J/g) (Mirabella ve Bafna, 2002) ve α numunelerin içerdiği katkı(lar)ın ağırlık fraksiyonudur.

3.4.2. TGA (Thermogravimetric analysis)

Hazırlanan numunelerin termogravimetrik analizleri (TGA) SII Nanotechnology (Hitachi) ExStar 6300 model TG/DTA cihazı ile yapılmıştır. Cihaz görüntüsüne Şekil 3.7’de yer verilmiştir.

TGA, kontrollü bir atmosferde sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak bir numunenin ağırlığındaki değişim miktarını ölçmek için kullanılır. Numunelerin termo-oksidatif bozunma davranışlarının analizi, açık alüminyum kröze içindeki test parçalarının (10-13 mg) hava atmosferinde (50 mL/dak akış hızı) 30 °C'den 600 °C'ye 10°C/dak hızla ısıtılarak yapılmıştır.



Şekil 3.7: TGA cihazının fotoğrafı.

3.5. FİZİKSEL ÖZELLİK ANALİZİ

3.5.1. Şeffaflık ve Renk Değişimi

Film numunelerin şeffaflık özellikleri UV spektrofotometre ile tayin edilmiştir. Şeffaflığın yanısıra katkı ilavesi ile oluşan veya oluşmayan renk değişimlerinin analizi ve kalorimetrik değerlerin belirlenmesi için Şekil 3.8’de gösterilen ColorFlex® EZ model spektrofotometre kullanılmıştır.



Şekil 3.8 : ColorFlex® Spektrofotometre görseli.

Renk farkı indeksi olarak ΔE^* kullanılmıştır. L^* (açıklık), a^* (kırmızıdan yeşile) ve b^* (sarıdan maviye) parametrelerinin değerleri, iki örnek arasındaki renk farkına (ΔE_{ab}^*) dayalı olarak aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (3.3)$$

burada ΔL^* , Δa^* ve Δb^* sırasıyla LDPE film ve AO yüklü filmler arasındaki L^* , a^* ve b^* koordinatlarındaki farklara karşılık gelmektedir. Her bir bileşim için beş ölçüm gerçekleştirilmiş ve parametrelerin ortalama değerleri hesaplanmıştır (Rojas-Lema ve diğ., 2020)

3.5.2. Yüzey Polaritesi

Şekil 3.9’da gösterilen KSV Attension®, Theta Lite Goniometer cihazı ile film örneği üzerinde en az 5 noktadan alınan asılı damla yöntemi (5 μL su) kullanılarak temas açısı ölçümleri ve yüzey polaritesinin değerlendirilmesi ile karakterize edilmiştir.



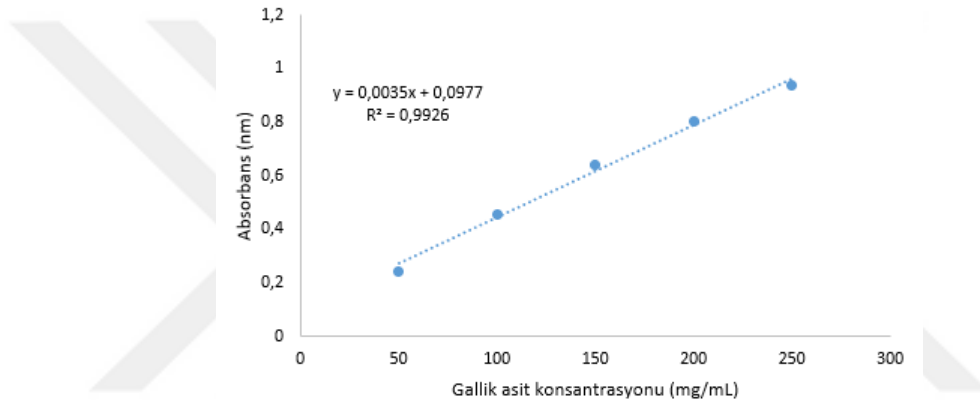
Şekil 3.9 : Goniometer cihazı fotoğrafı.

4. BULGULAR

4.1. ANTİOKSİDAN KARAKTERİZASYONU

4.1.1. Toplam fenolik içerik (TPC)

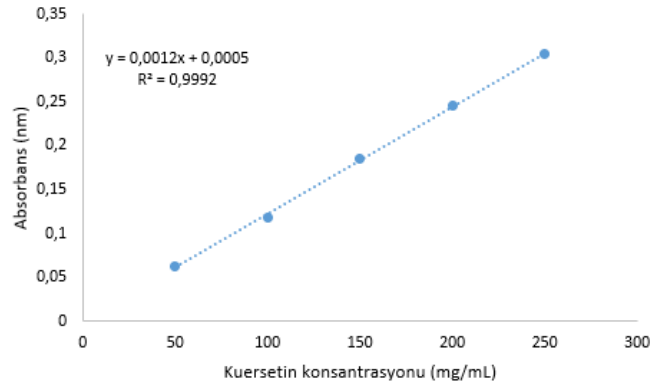
Gallik asit standart kalibrasyon eğrisi Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Silybum marianum L.'nin TPC değeri g kurutulmuş ekstrakt başına mg gallik asit eşdeğeri (GAE) olarak Tablo 4.1'de sunulmuştur.



Şekil 4.1: Gallik asit standart eğrisi.

4.1.2. Toplam flavonoid içeriği (TFC)

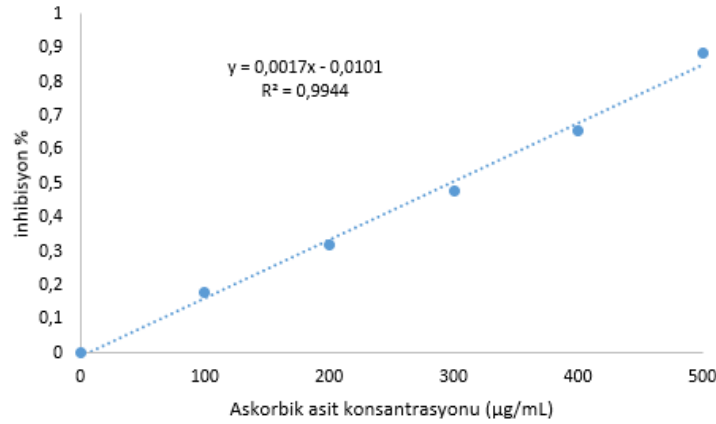
Kuersetin standart kalibrasyon eğrisi Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Silybum marianum L.'nin TFC değeri, g kurutulmuş ekstrakt başına mg kuersetin eşdeğeri (QE) olarak Tablo 4.1'de sunulmuştur.



Şekil 4.2: Kuersetin standart eğrisi.

4.1.3. Antioksidan aktivite (AC)

Antioksidan aktivite tayini için DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) radikal yöntemi kullanılmıştır. *Silybum marianum* L.'un AC'si inhibisyon eğrisi Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Askorbik asit çözeltisi AC testi için kontrol çözeltisi olarak kullanılmıştır. Askorbik asit çözeltisinin DPPH radikalini inhibe etme kapasitesi %88 olarak belirlenmiştir. İnhibisyon %'si olarak antioksidan aktivitesi (AC) Tablo 4.1'de sunulmuştur.



Şekil 4.3: Askorbik asit standart eğrisi.

Silybum marianum ekstraktının TPC, TFC ve AA değerleri Tablo 4.1'de listelenmiştir. Akbel ve diğ. (2020) *Silybum marianum* ekstresi için TPC değerini 56 mgGAE/g, TFC değerini 85 mgQE/g ve DPPH değerini %77,7 olarak bildirmişlerdir. Çağlayan (2020) bu parametreleri *Silybum marianum*'un TPC, TFC ve DPPH değerleri için 74 mgGAE/g, 98 mgQE/g ve %79,23 olarak bulmuştur. Başka bir çalışmada Akhtar ve diğ. (2018) TPC değerini 21.79 mgGAE/g, TFC değerini 129.66 mgQE/g ve DPPH değerini %63.8 olarak bildirmişlerdir. Bu çalışmada dededeni ekstraktı için ölçülen antioksidan parametrelerinin daha önce bildirilen değerlerle oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Literatüre göre, tıbbi bitkilerin antioksidan aktivitesi ile fenol ve flavonoid içerikleri arasında doğrusal bir korelasyon vardır. *Silybum marianum* ekstraktının antioksidan kapasitesinin esas olarak tozda bulunan fenolik türlerin içeriğine bağlı olduğu sonucuna varılabilir.

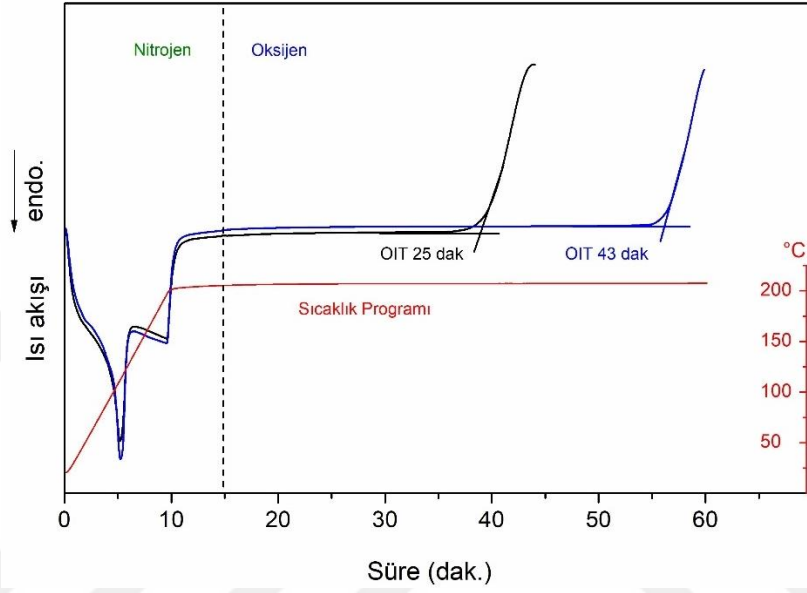
Tablo 4.1: Doğal antioksidanların fizikokimyasal özellikleri

	TPC (GAE) mg/g kurutulmuş ext.	TFC (QE) mg/g kurutulmuş ext.	AC İnhibisyon %
<i>Silybum marianum</i> L.	80,94	111,25	79,23

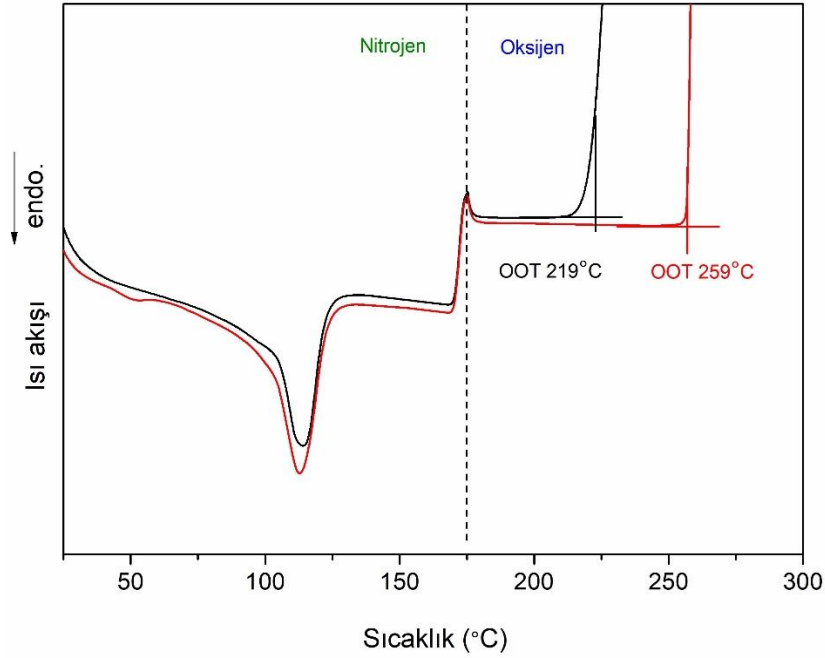
4.2. ISIL ANALİZ

Hazırlanan numunelerin oksidatif ortamdaki termal davranışları, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazında gerçekleştirilen ısı analizlerle belirlenmiştir.

Şekil 4.4 ve 4.5 sırasıyla temsili izotermal ve izotermal olmayan termogramlardaki OIT ve OOT'yi iki farklı örnek üzerinden grafiksel olarak tanımlamaktadır.



Şekil 4.4: DSC'de OIT analizinin grafiksel açıklaması.



Şekil 4.5: DSC'de OOT analizinin grafiksel açıklaması.

Kavramsal çerçeve bölümünde de açıklandığı gibi; oksidasyon süreci boyunca reaksiyon hızı farklılaşabilen birçok yan reaksiyonun da olduğu gözardı edilmemelidir. Bu yan reaksiyonlar, reaksiyon hızlarına da bağlı olarak birincil ve ikincil antioksidanın kullanım etkinliklerini büyük oranda etkileyebilmektedir. (Ahmad ve diğ., 2014) Reaksiyon mekanizmaları, her ne kadar literatürde teorik olarak defalarca çalışılmış olsa da antioksidanın elde edilme yönteminden polietilen matrisin moleküler ve kristalin yapısı, işleme koşulları ve test koşulları gibi faktörlerden etkilenmesi sebebiyle deneysel verilerin elde edilerek teorik bilgiler ile kıyaslanması önem taşımaktadır. Bu kapsamda, deneysel çalışmalar için literatürde antioksidan etkinlik göstermiş kekik yağı, kahve ve devedikeni gibi ekstrakt malzemeler (Panzella ve diğ. 2016; Ricardo-Rodrigues ve diğ., 2024; Kirschweg ve diğ., 2020) PE katkısı olarak kullanılmış ve OIT süreleri değerlendirilerek antioksidan etkinlikleri test edilmiş ve kıyaslanmıştır. Ayrıca çalışma kapsamında, antioksidan etkinlik gösteren doğal kaynaklı bileşimin termo-oksidatif koşullar altındaki performansının daha detaylı irdelenmesi için birincil ve ikincil antioksidan oranları değiştirilerek farklı test sıcaklıklarındaki etkinlikleri de değerlendirilmiştir.

Tablo 4.2’de katkısız polietilen (LDPE) ve ağırlık %1 oranında devedikeni, kahve, kekik yağı ekstraktı ve aynı oranda ikincil AO içeren örneklerin DSC’deki OIT sonuçları görülmektedir. 200 °C test sıcaklığında elde edilen OIT sonuçları incelendiğinde, polietilenin bu sıcaklıkta oksijen ile karşılaştığı anda çok hızlı bir şekilde oksidatif bozunmaya uğradığı ve herhangi bir oksidatif dayanımının olmadığı görülmektedir. İlave edilen kahve ve kekik yağı ekstraktının da PE’nin oksidatif bozunmasını bir miktar iyileştirseler de dayanımına ciddi bir katkılarının bulunmadığı, devedikeni ekstraktının (SM) ise 170 dak OIT süresi ile belirgin bir antioksidan etkinliği gösterdiği tespit edilmiştir. Bu testler sonucunda, çalışmaya doğal kaynaklı birincil antioksidan adayları olarak yüksek etkinlik gösteren devedikeni ekstraktı ile devam etme kararı alınmış ve yüksek oranlarda kullanımlarında dahi gerekli antioksidan etkinliği gösteremeyen kahve ve kekik yağı ekstraktlarının katkı oranı çalışmaları ve film karakterizasyonları yapılmamıştır.

Tablo 4.2: Katkısız polietilen ve devedikeni, kahve, kekik yağı ekstraktlarının aynı konsantrasyonda kullanılarak hazırlanan PE kompaundların OIT (200 °C test sıcaklığında) sonuçları.

Numune Adı	OIT Test Sonucu (200°C) (dak)
LDPE	0
1.0 KK-1.0 IRF	5.5
1.0 KH-1.0 IRF	10.5
1.0 SM-1.0 IRF	170

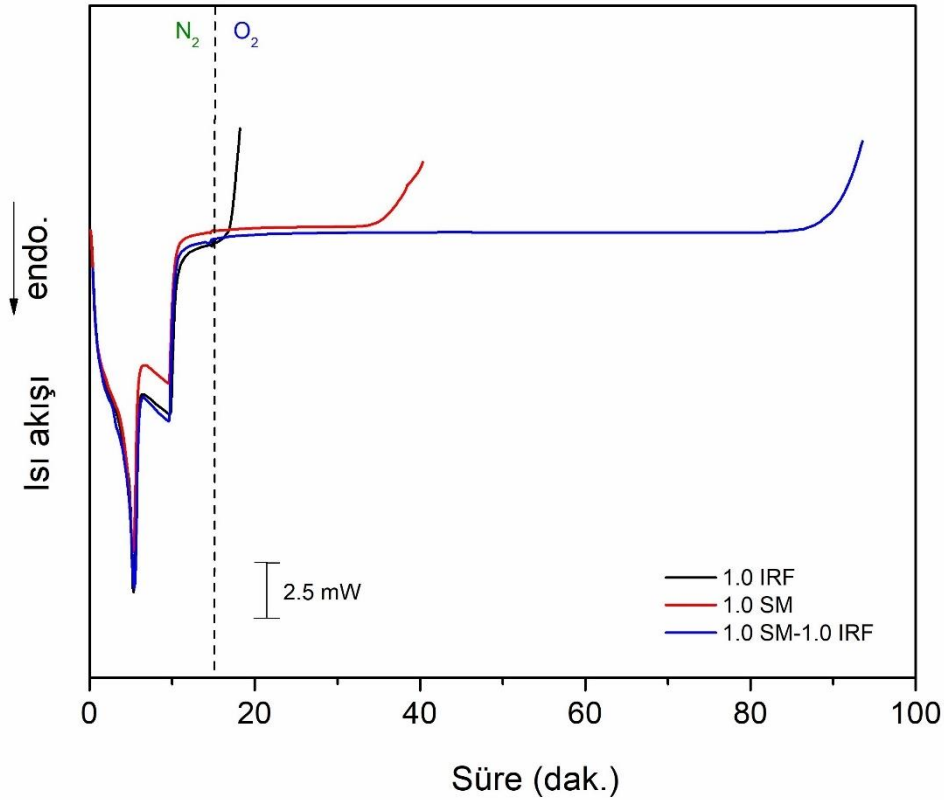
Tablo 4.2’de görüldüğü üzere yüksek antioksidan etkinlik gösteren SM (*Silymarin*) ile çalışmalara devam edilmiştir. Farklı oranlarda sırasıyla SM ve Irgafos® 168, birincil ve ikincil AO olarak kullanılarak kompaundlar hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin termal ölçüm sonuçları Tablo 4.3’de gösterilmiştir. Tablo 4.3’de, 210°C test sıcaklığı altında elde edilen OIT ve OOT değerleri silimarin ve Irgafos® 168’in farklı oranlarda kullanımıyla hazırlanan her bir kompaund için verilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere, katkı kullanılmamış LDPE, fırın süpürme gazı oksijene çevrildiğinde hızlı bir şekilde oksitlenmiş ve bu nedenle OIT değeri sıfır olarak rapor edilmiştir. Ayrıca izotermal olmayan oksidatif koşullar altında 200,6 °C’de bir oksidasyon başlangıç sıcaklığı (OOT) göstermiştir. Ağırlıkça %1.0 IRF’nin LDPE’nin OIT performansını tek başına iyileştirmede, ancak LDPE’nin OOT değerini 10 °C artırdığı bulunmuştur.

Tablo 4.3: LDPE ve kompaundlarının OIT ve OOT değerleri.

Numune Adı	OIT (210°C) (dak.)	OOT (°C)
Neat LDPE	0	200.6
1.0 IRF	2.5	210.6
1.0 SM	21.0	240.4
0.1 IRN-0.2 IRF	27.7	224.3
0.2 IRN-0.2 IRF	77.8	346.2
0.1 SM-0.2 IRF	10.0	219.0
0.2 SM-0.2 IRF	22.3	231.2
0.2 SM-0.4 IRF	25.0	229.5
0.2 SM-0.6 IRF	41.6	240.0
0.33 SM-1.0 IRF	52.0	246.8
0.5 SM-1.0 IRF	72.7	251.2
1.0 SM-1.0 IRF	75.0	257.2

Öte yandan, ağırlıkça %1.0 SM içeren numune 21 dakikalık bir OIT değeri vermiş ve LDPE’nin OOT’sini yaklaşık 40 °C iyileştirmiştir. Ancak, birincil ve ikincil antioksidanların (PAO ve SAO) yüksek sıcaklıklarda oluşan oksijenik türlerin temizlenmesi ve pasifize edilmesinde

önemli rol oynadığı iyi bilinen bir gerçektir. Bu sinerjik etki Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Ağırlıkça %1.0 fosfit bazlı ikincil AO'ı (Irgafos® 168) tek başına içeren numunenin 210 °C'de oksidatif bir kararlılık göstermediği belirlenmiştir. Doğal fenolik birincil AO ile aynı miktarda SM çok daha iyi oksidatif stabilite sağlamıştır. Ancak, PAO ve SAO'nun birlikte kullanılması durumunda, bu AO'lar 75 dakikalık bir OIT değeri vermiştir. PAO ve SAO'ların sinerjik etkisi ve zincir kırılmaları için inhibisyon mekanizması, ilgili literatürde detaylı olarak açıklanan ve bilinen bir teknik olgudur(Ohkatsu ve diğ., 2003; Boersma, 2006; Kriston ve diğ., 2009).

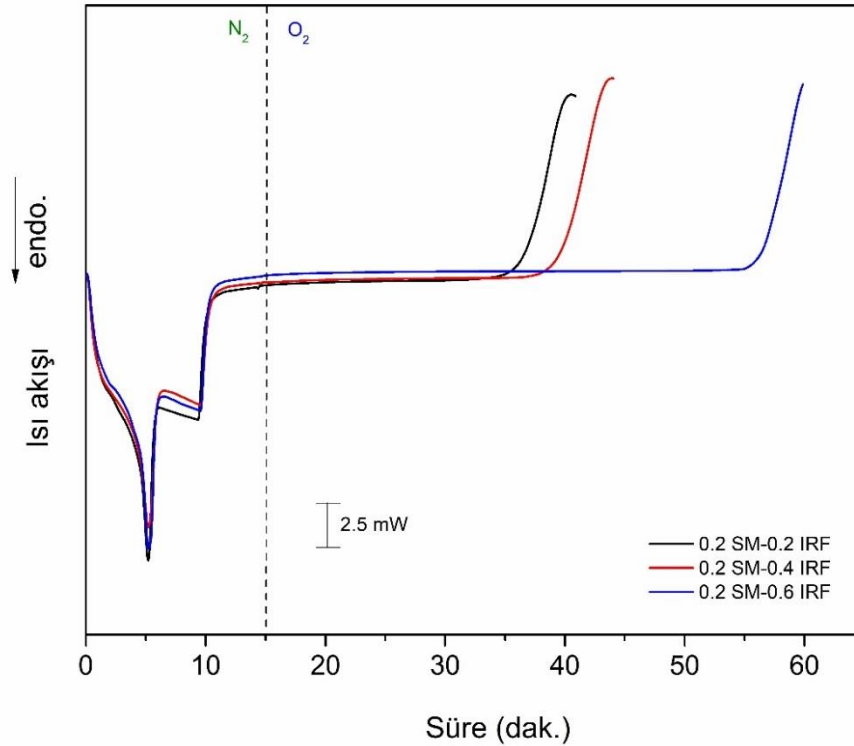


Şekil 4.6: Antioksidanların OIT termogramları ve PAO ile SAO'nun sinerjik etkisi.

Bu çalışmada, ticari AO'larla hazırlanan ve “0.1 IRN-0.2 IRF” ve “0.2 IRN-0.2 IRF” olarak adlandırılan iki bileşim, SM'nin antioksidan performansını ticari olanlarla karşılaştırmak için kontrol örnekleri olarak kabul edilebilir. Tez çalışmasında, SM'yi birincil AO olarak kullanarak bu örneklerin antioksidan performanslarına ulaşmak veya aşmak amaçlanmıştır. Tablo 4.3'de açıkça görüldüğü gibi; 0.2 IRN-0.2 IRF numunesi 78 dakika OIT ve 246 °C OOT olmak üzere üstün bir termo-oksidatif performans sergilemiştir. Bu değerler ticari uygulamalar için oldukça yüksek bir performans olarak kabul edilebilir. Birincil ve ikincil AO'ların nispeten düşük yükleme miktarlarıyla başlayarak, ilk olarak kontrol numuneleriyle aynı bileşimlerde hazırlanan SM yüklü numunelerin oksidatif performanslarını test edilmiştir. 0,1 SM-0,2 IRF'nin

0,1 IRN-0,2 IRF'ye göre daha düşük oksidasyon kararlılığı sergilediği tespit edilmiştir. Ancak, SM miktarının iki katına çıkarılması durumunda (0,2 SM-0,2 IRF) oksidasyon kararlılığında önemli bir iyileşme sağlanmış ve ticari sınıf antioksidan (0,1 IRN-0,2 IRF) performansına ulaşılmıştır.

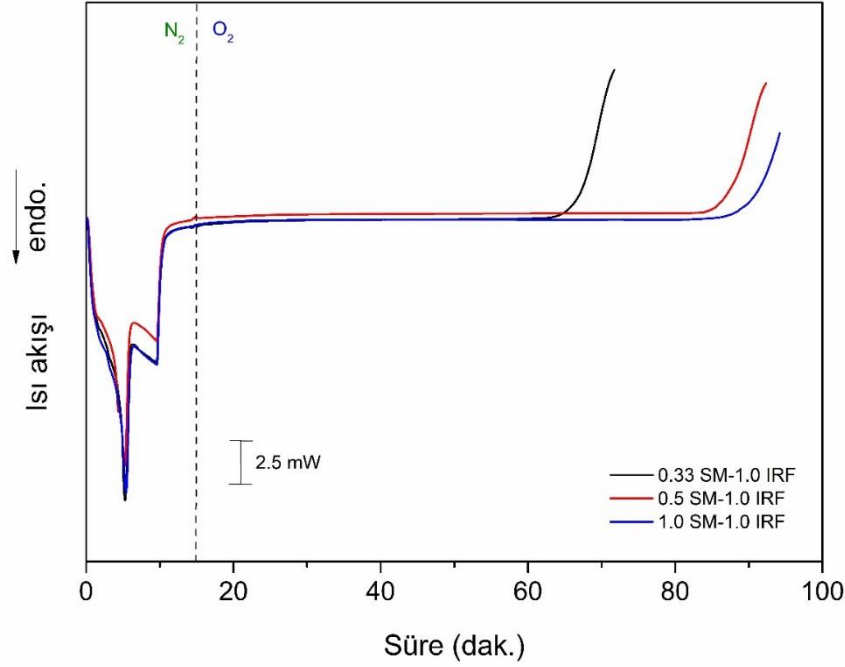
Daha sonra SM miktarı ağırlıkça %0,2 olarak sabit tutularak ve ikincil AO miktarı ağırlıkça %0,2, 0,4 ve 0,6 olarak değiştirilerek ve böylece PAO/SAO oranı 1:1, 1:2 ve 1:3 olarak değiştirilerek sistematik bir kompozisyon yaklaşımı uygulanmıştır. Bu numunelerin OIT termogramları Şekil 4.7'de verilmiştir. Tüm bu numunelerin 20 dakikanın üzerinde üstün bir OIT performansı gösterdiği ve IRF miktarındaki artışın beklendiği gibi OIT performansını arttırdığı bulunmuştur. Numunelerin oksidasyon ekzotermlerinin eğiminin benzer görünmesi de dikkat çekicidir. Bu eğim, oksidasyon hızı için hızlı ve basit bir gösterge olarak kabul edilebilir. Bileşimdeki IRF oranı arttıkça ya da PAO/SAO oranı azaldıkça bu eğimlerin değişmemesi, kalitatif bir argüman olarak; oksidasyon başlangıç hızının bileşime göre çok değişmediği şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4.7: Farklı SAO miktarları ile ağırlıkça %0,2 sabit SM içeren numunelerin OIT termogramları.

Şekil 4.8 ağırlıkça %1.0 IRF ve farklı miktarlarda SM içeren numunelerin OIT termogramlarını göstermektedir. SM miktarındaki artışın, SAO miktarı yeterince yüksek olduğunda ve 75 dakikaya ulaştığında ve maksimum yükleme miktarları için oksidasyon kararlılığını kolayca

iyileştirdiği elde edilmiştir. LDPE'ye ağırlıkça %1,0 oranında SM ve IRF eklenmesi de OOT değerini katkısız haldeki değere kıyasla yaklaşık 57 °C yükseltmiştir.



Şekil 4.8: Farklı SM miktarları ile ağırlıkça %1,0 sabit SAO içeren numunelerin OIT termogramları.

Tablo 4.4, SM:IRF oranı 1 olan, ancak farklı izotermal sıcaklıklarda düşük ve yüksek miktarda yüklemeye sahip numunelerin OIT değerlerini karşılaştırmaktadır.

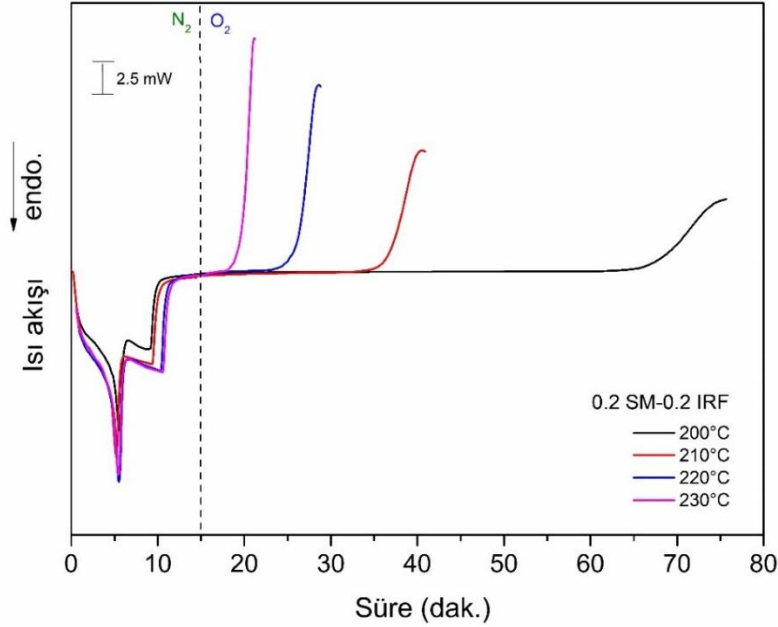
Tablo 4.4: PAO:SAO oranı 1 olan numunelerin farklı test sıcaklıklarındaki OIT değerleri.

Numune Adı	OIT (dak.)			
	200°C	210°C	220°C	230°C
0.2 SM-0.2 IRF	53.5	22.3	10.8	4.0
1.0 SM-1.0 IRF	170	75.0	41.4	10.0

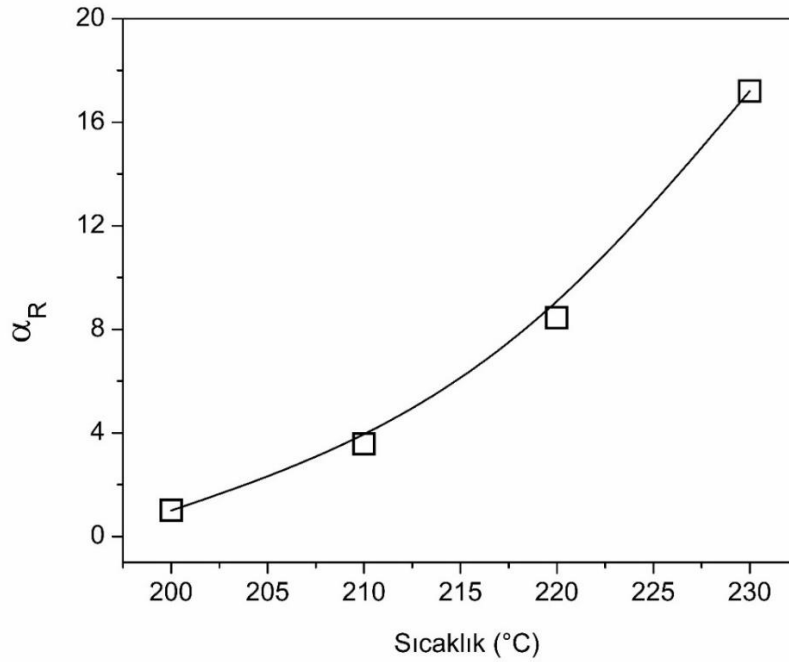
0,2 SM-0,2 IRF numunesine karşılık gelen OIT termogramları Şekil 4.9'da verilmiştir. OIT değerinin izotermal test sıcaklığı ile ters orantılı olduğu görülmektedir.

Şekil 4.9'daki bir diğer net gözlem ise oksidasyon ekzotermlerinin eğiminin sıcaklıkla birlikte artmasıdır. Bu eğim (α_R), bir birim zaman içindeki ısı akışındaki değişim “mW/dak” şeklinde ampirik bir kantitatif değer olarak belirlenmiş ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Bu karşılaştırmaya göre, sıcaklıktaki 30 °C'lik artışın oksidasyon başlangıç hızını yaklaşık 17 kat

arttırdığı sonucuna varılabilir. Şekil 4.7’deki bileşim değişim bulgularıyla birlikte değerlendirildiğinde, oksidasyon başlangıç hızının, bileşimden çok sıcaklığa bağımlı olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu durum da, bilinen kinetik yaklaşımlara, yani “reaksiyon hızının sıcaklığa bağımlılığı” gerçeğine uygun bir sonuçtur.

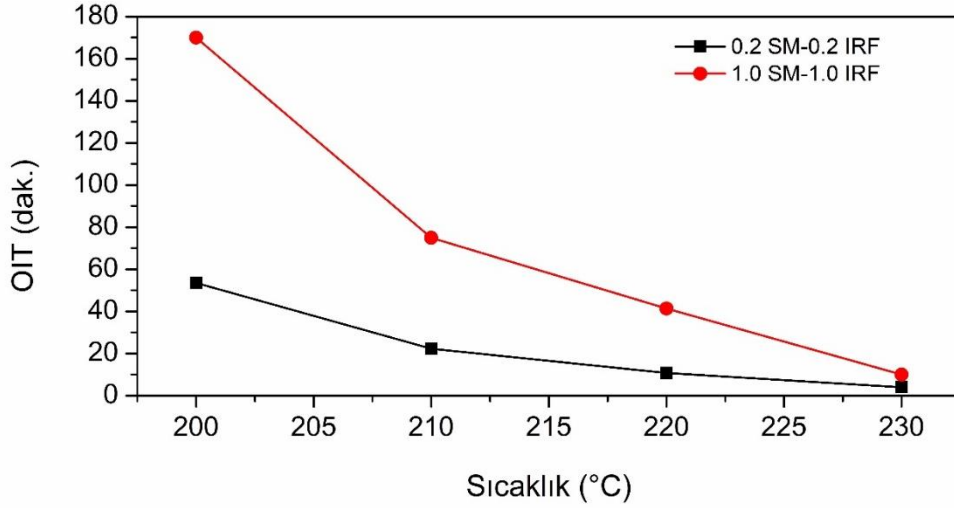


Şekil 4.9: Farklı sıcaklıklarda 0,2 SM-0,2 IRF numunesinin OIT termogramları.



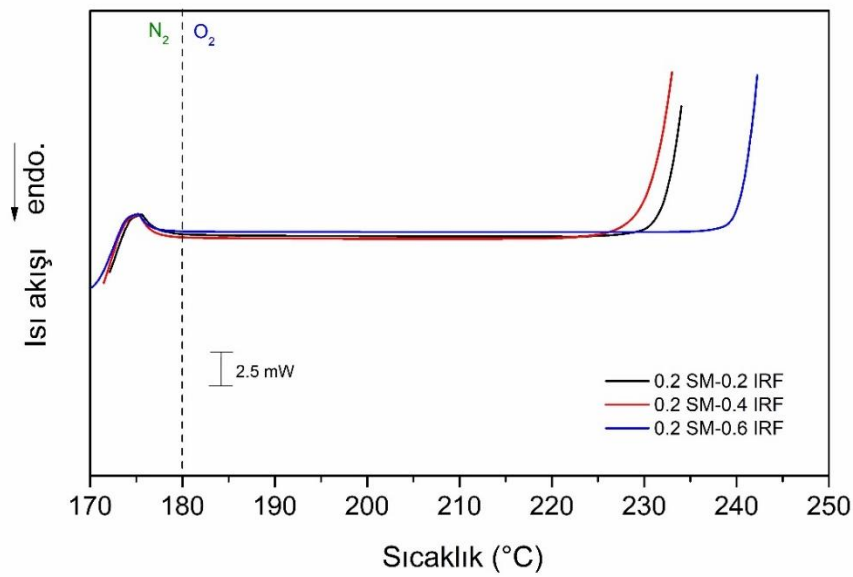
Şekil 4.10: Test sıcaklığının bir fonksiyonu olarak oksidasyon ekzoterminin eğimi.

Şekil 4.11, OIT ile izotermal test sıcaklığı arasındaki korelasyonu temsil etmektedir. Bu şekil, antioksidan miktarının düşük sıcaklıklarda daha belirgin bir parametre olduğunu göstermektedir. Sıcaklık artışı durumunda, AO miktarı oksidasyon kararlılığı için daha az önemli hale gelmektedir.

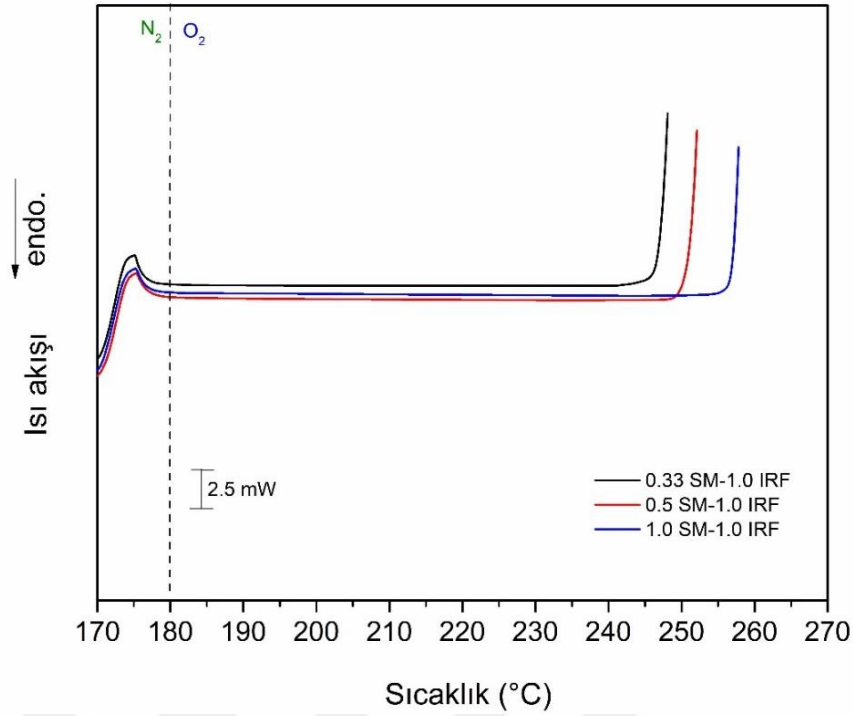


Şekil 4.11: Farklı antioksidan miktarına bağlı olarak OIT ve test sıcaklığı arasındaki korelasyon.

Şekil 4.12 ve 4.13 numunelerin OOT termogramlarını göstermektedir. Şekil 4.12’de, belirli bir SM içeriğinde (ağırlıkça %0,2) artan IRF miktarının ve Şekil 4.13’de ise belirli bir IRF içeriğinde (ağırlıkça %1,0) artan SM miktarının beklendiği gibi oksidasyon sıcaklığını iyileştirdiği görülmektedir.



Şekil 4.12: Farklı SAO miktarları ile ağırlıkça %0,2 sabit SM içeren numunelerin OOT termogramları.



Şekil 4.13: Farklı SM miktarları ile ağırlıkça %1,0 sabit SAO içeren numunelerin OOT termogramları.

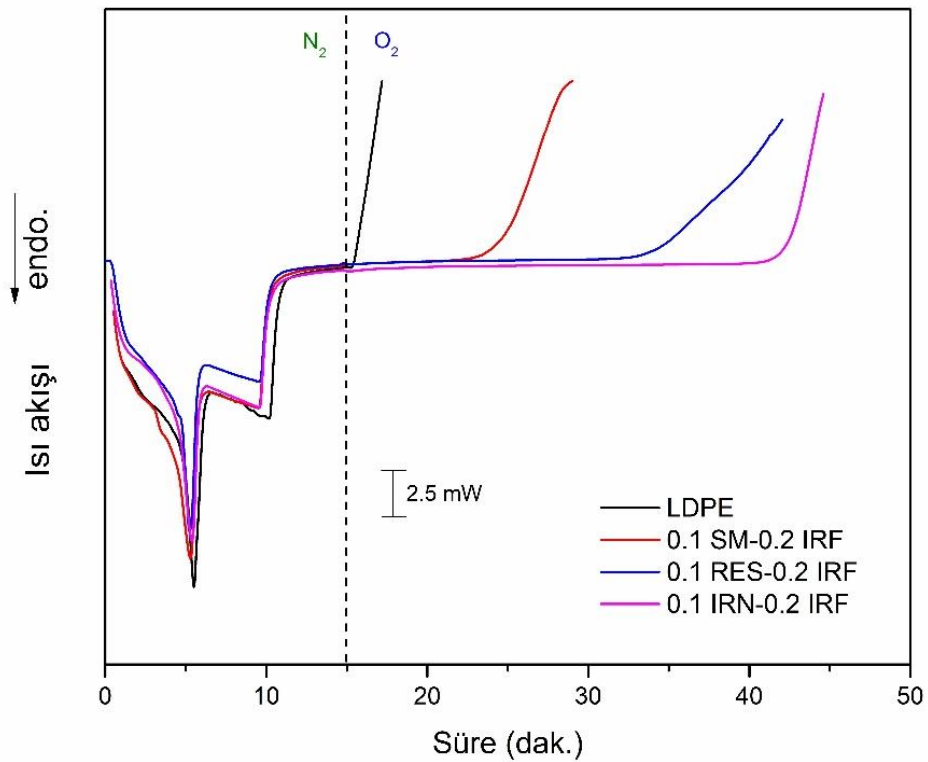
Literatürde, kırmızı üzüm, yer fıstığı ve yaban mersini gibi çeşitli kaynaklardan elde edilebilen resveratrolün poliolefinler için etkin bir antioksidan olabileceğini bildiren çalışmalar bulunmaktadır (Busolo ve Lagaron, 2015). Bu tez çalışmasında da, gelecek çalışmalardaki yol haritasının çizilebilmesi için yüksek antioksidan etkinlik gösteren doğal fenolik içerikli SM ile yine fenolik yapıda diğer bir bileşik olan resveratrolün izotermal ve non-izotermal koşullardaki etkinlikleri kıyaslanmıştır.

Tablo 4.5’de, SM, resveratrol ve sentetik ticari antioksidan olan Irganox® 1010’un 210 °C izotermal (OIT) ve non-izotermal (OOT) koşullar altındaki test sonuçlarınına yer verilmiştir.

Tablo 4.5: Resveratrol, SM ve Irganox® 1010 ile hazırlanan numunelerin izotermal (OIT@210°C) ve non-izotermal (OOT) koşullardaki test sonuçları.

Numune Adı	OIT (dak)	OOT (°C)
0.1 RES-0.2 IRF	19	234
0.1 SM-0.2 IRF	10	219
0.2 SM- 0.2 IRF	22	231
0.1 IRN- 0.2 IRF	27	224

Şekil 4.14’de katkısız LDPE ve ağırlıkça %0.1 SM, resveratrol, Irganox® 1010 ile ağırlıkça %0.2 ikincil AO içeren örneklerin DSC’deki OIT (210 °C’de) termogramları verilmiştir. Şekil 4.14’deki eğriler incelendiğinde, LDPE’ye eklenen antioksidanlar, 210 °C izotermal (OIT) koşullar altında LDPE’nin oksidatif bozunma direncini yüksek oranda arttırmıştır. En yüksek oksidatif indüksiyon süresi, ticari ve sentetik antioksidan Irganox® 1010 ile hazırlanan örneğe aittir. Resveratrol ile hazırlanan kompaundun (0.1 RES-0.2 IRF) 210 °C test sıcaklığındaki OIT değeri, ağırlıkça aynı oranda devedikeni ekstraktı ile hazırlanan kompaunda (0.1 SM-0.2 IRF) oranla daha yüksektir. SM’nin ağırlıkça %0.1’den (0.1 SM- 0.2 IRF) %0.2’ye çıkması durumunda (0.2 SM-0.2 IRF) resveratrol ile hazırlanan kompaundun (0.1 RES-0.2 IRF) OIT süresine ulaşıldığını ve bir miktar daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu etkinin non-izotermal oksidasyon için de benzer olduğu tespit edilmiştir. Kompaund içerisindeki SM oranı artırılarak oksidatif bozunmaya karşı direnci, hem resveratrol hem de sentetik ticari bir antioksidan katkı etkinliği ile benzer seviyelere getirilebilir.



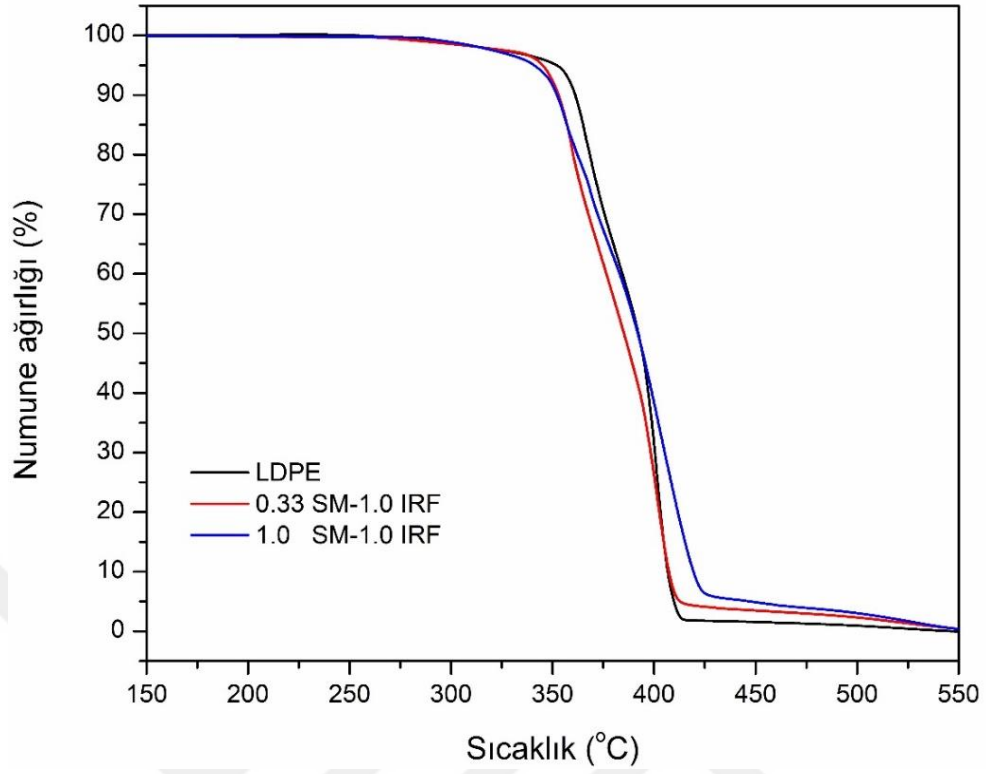
Şekil 4.14: Katkısız LDPE ve SM, resveratrol, Irganox® 1010 ile 1:2 oranda ikincil AO içeren örneklerin OIT termogramları.

Resveratrol çeşitli doğal kaynaklardan ekstrakte edilerek sentez ürün olarak elde edilebilmekte ve kaynağın türü, yapısına ve maruz kaldığı ortam şartlarına göre bu ekstraktın içerisindeki aktif madde oranı dolayısıyla antioksidan etkinliği büyük oranda değişkenlik

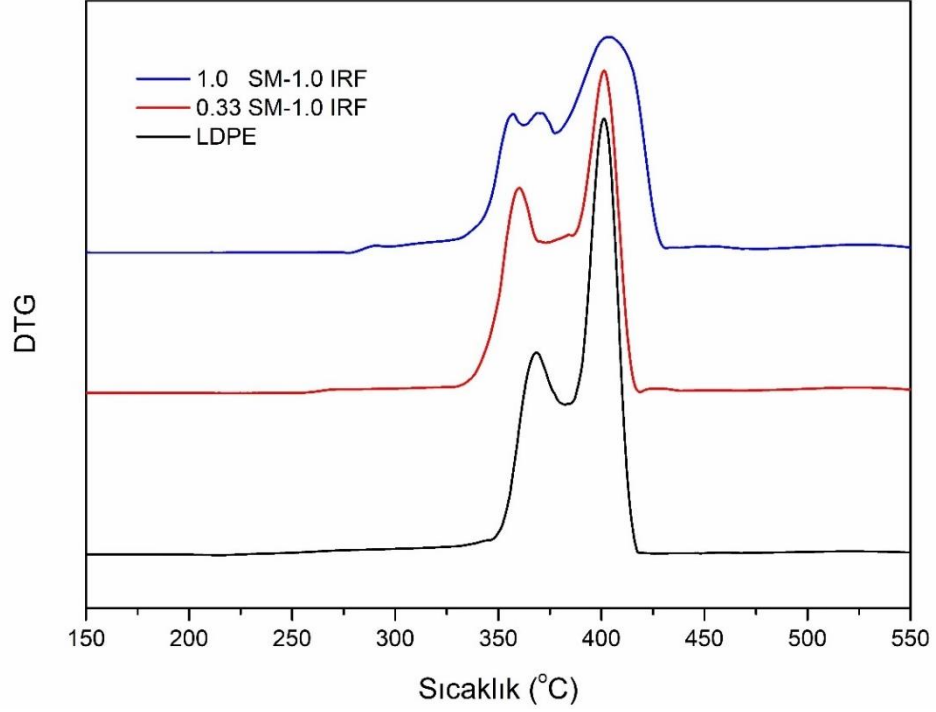
gösterebilmektedir. Bu durum, Takács ve diğ.'nin ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen resveratrolün PE'nin oksidasyon dayanımına etkisinin inceledikleri çalışmada da belirtilmektedir (Takács ve diğ., 2023).

Silimarin kompleksi, devedikeni bitkisinden elde edilen ve devedikeni ekstraktının içerisindeki antioksidan etkinliğini sağlayan polifenolik yapıli aktif bir bileşiktir (Kirschweng ve diğ., 2017). Silimarin, resveratrolün bitkisel kaynaklarındaki çeşitliliğin aksine, sadece devedikeninden elde edilmektedir. Bu şekilde, antioksidan etkinliğinin yanı sıra, bu etkinliğin araştırılması, geliştirilmesi ve tekrarlanabilir sonuç alınmasına da katkıda bulunur. Ayrıca, silimarinin resveratrolün aksine bir sentez maddesi değil kompleks bileşim oluşu önemli oranda zaman, sarfiyat, enerji ve dolayısıyla maliyet avantajı sağlar. Bu önemli avantajları sebebiyle, bu çalışmada devedikeni ekstraktının etkinliği daha detaylı olarak incelenmiştir. Gelecek çalışmalarda, resveratrolün farklı oranlarda PE katkısı olarak antioksidan etkinliğinin araştırılması ve silimarin ile kıyaslamalı olarak incelenmesi planlanmaktadır.

Şekil 4.15 ve 4.16 sırasıyla LDPE ve sırasıyla %0.33 ve 1.0 SM katkısı ile hazırlanmış iki numunenin TGA ve DTG termogramlarını göstermektedir. Tüm numunelerin 350-420 °C sıcaklık aralığında hızlı ve benzer bozunma davranışları gösterdiği tespit edilmiştir. DTG termogramları numunelerin dekompozisyon sürecinin iki adımda gerçekleştiğini ve AO yüklü numunelerin LDPE'den biraz daha geniş bir sıcaklık aralığında dekompoze olduklarını göstermiştir. Sonuç olarak, TGA analizi, AO'ların türünün ve miktarının poliolefinlerin çok yüksek sıcaklıklardaki dekompozisyon davranışlarını etkilemediğini göstermiştir.



Şekil 4.15: LDPE ve temsili örneklerin hava altında termogravimetri termogramı.



Şekil 4.16: LDPE ve temsili örneklerin hava altında DTG termogramları.

4.3. FİZİKSEL ÖZELLİKLERİN KARAKTERİZASYONU

4.3.1. Şeffaflık Analizi

Şekil 4.17, farklı bileşimlere sahip PE filmlerin görsel saydamlığını göstermektedir. Tüm numunelerin şeffaf filmler verdiği görülmektedir, ancak PE ilk bakışta en şeffaf film olarak kabul edilebilir. Artan katkı maddesi miktarının, özellikle numune 2 ve 8'in görünümüleri karşılaştırıldığında, filmlerin bulanıklığını ve sarılığını biraz arttırdığı sonucuna da varılabilir. Ancak, bulanıklıktaki bu hafif artışın, numunelerin ticari uygulama potansiyeli için teknik bir engel olarak kabul edilemeyeceği düşünülmektedir.

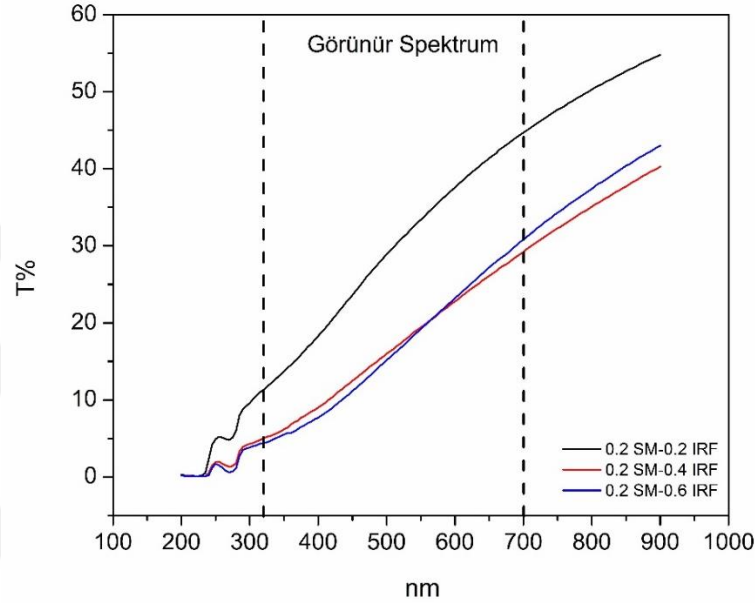
İlginç bir diğer bulgu da, sadece ağırlıkça %1.0 IRF içeren 9 numaralı numunenin renginin SMkatkılı filmlere kıyasla daha beyaz ve şeffaf ve olmasıdır. Bu sonuç, SM ekstraktının filmlerin sararmasını hafifçe tetiklediğini açıkça göstermektedir.



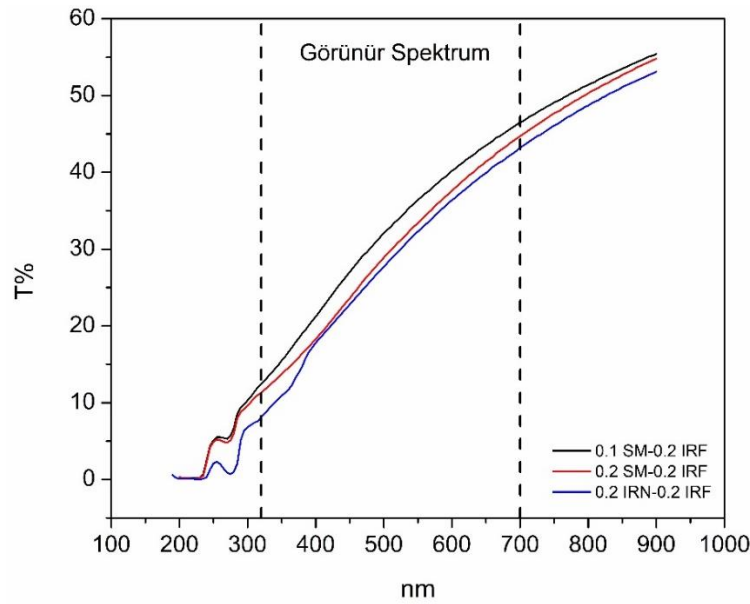
Şekil 4.17: PE filmlerin görsel şeffaflığı.

Şekil 4.18 ve 4.19'da, bileşimin bir fonksiyonu olarak UV-Vis spektrofotometresinde analiz edilen temsili numunelerin ışık geçirgenlikleri karşılaştırılmaktadır. Film örneklerinin kalınlıklarının yaklaşık $100 \pm 10 \mu\text{m}$ olduğu ve bu nedenle UV spektrumlarının kalınlıktaki değişimden etkilenmediği kabul edilebilir. Analiz edilen numunelerin kristallenme derecesi ($\%X_c$) değerlerinin de %28-34 aralığında olduğu (DSC erime endotermeleri ayrıca gösterilmemiştir) ve AOs miktarı ile bir korelasyon göstermediği de belirtilmelidir. Dolayısıyla, X_c (%)'deki bu nispeten küçük değişimin film şeffaflığını çok fazla etkilemediği de kabul edilebilir.

Şekil 4.18'de görüldüğü gibi, artan Irgafos® 168 (IRF) miktarı görünür bölgedeki ışık geçirgenliğini azaltmıştır. Bu etki, IRF miktarının ağırlıkça %0,2'den %0,4'e iki katına çıkarılmasıyla daha belirgin hale gelmiştir. Şekil 4.19, belirli bir miktarda (ağırlıkça %0,2) ikincil AO (IRF) ve farklı miktarlarda birincil AO içeren numunelerin UV spektrumlarını karşılaştırmaktadır. Birincil AO'nun türünün ve nispeten düşük miktarının filmlerin şeffaflığını etkilemediği bulunmuştur.



Şekil 4.18: Belirli bir SM (ağırlıkça %0,2) ve farklı Irgafos®168 miktarına sahip film numunelerinin temsili UV spektrumu.



Şekil 4.19: Belirli bir Irgafos®168 (ağırlıkça %0,2) miktarına sahip film numunelerinin UV temsili spektrumu.

4.3.2. Renk Değişimi

Tablo 4.6'da film numunelerinin renk koordinatları listelenmektedir. L^* (açıklık), a^* (kırmızıdan yeşile) ve b^* (sarıdan maviye) parametrelerinin değerleri iki örnek arasındaki renk farkına (ΔE^*_{ab}) göre Denkem 3.3'de belirtildiği gibi hesaplanmıştır. Her bir bileşim için beş ölçüm yapılmış ve parametrelerin ortalama değerleri Tablo 4.6'da listelenmiştir. ΔE^*_{ab} değerinin < 1 ve 1 ile 2 arasındaki bir değerle sırasıyla fark edilemeyen bir farka ve sadece deneyimli bir gözlemci tarafından fark edilebilecek hafif bir renk farkına karşılık geldiği bilinmektedir. Tüm numunelerin 2'den daha yüksek ΔE^*_{ab} değerleri vermesi, numune renklerinin film bileşimine bağlı olarak bir miktar değiştiğine işaret etmektedir. 2,0-3,5 aralığındaki ΔE^*_{ab} değerleri, deneyimsiz bir gözlemci tarafından fark edilebilir bir renk farklılığına atfedilmektedir. Bu çalışmada, nispeten düşük miktarda SM ve IRF içeren ilk üç numune bu aralıkta ΔE^*_{ab} değerleri ile sonuçlanmıştır. ΔE^*_{ab} değerleri 3,5 ile 5,0 arasında belirgin bir farka işaret ederken, 5'ten yüksek değerler farklı renklerin fark edilebilir olduğuna karşılık gelebilir (Rojas-Lema ve diğ., 2020).

Tablo 4.6: Film örneklerinin renk koordinatları ve farkları.

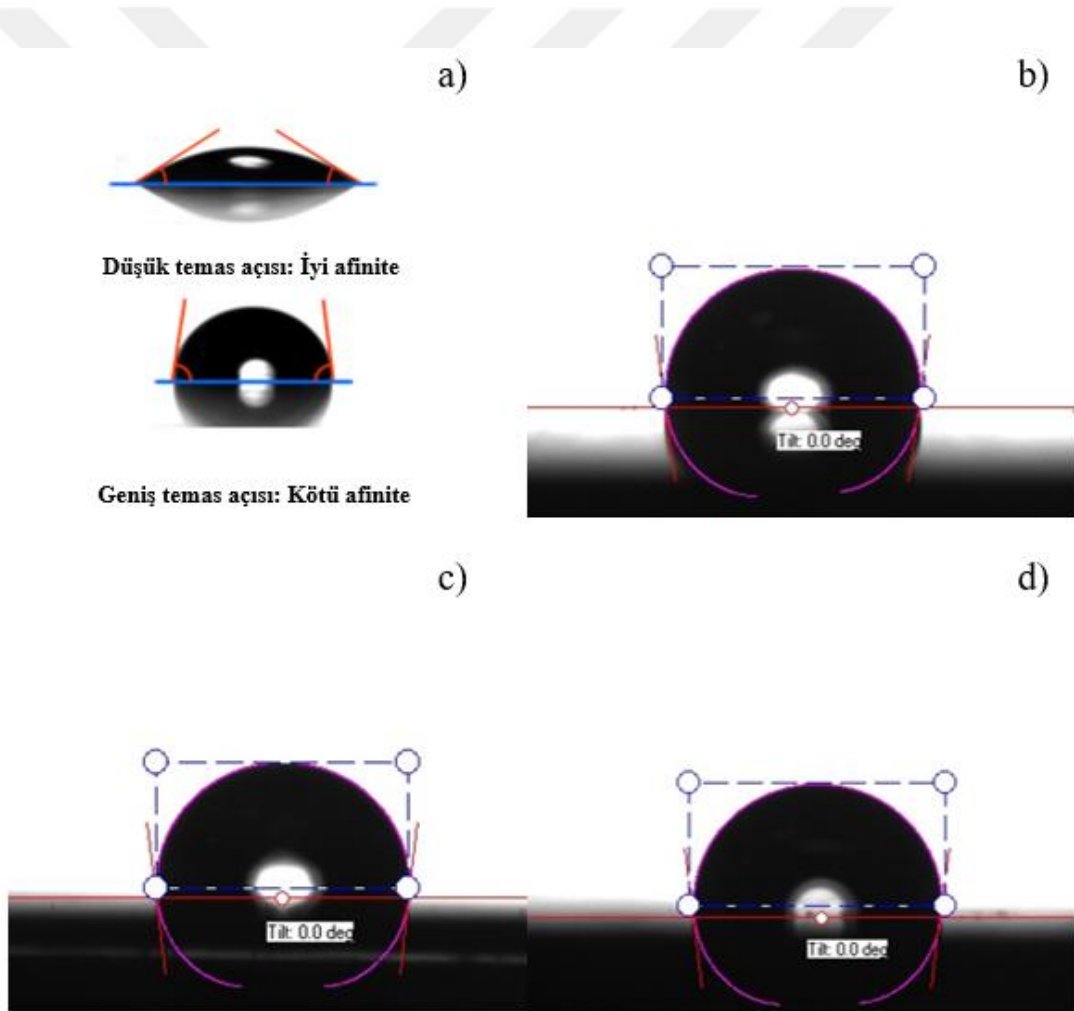
Numune Adı	L^*	a^*	b^*	ΔE^*_{ab}
0.1 SM-0.2 IRF	43.60	-0.22	-2.38	2.00
0.2 SM-0.2 IRF	44.22	-0.54	-0.51	2.94
0.2 SM-0.4 IRF	44.03	-0.49	0.52	3.49
0.2 SM-0.6 IRF	44.60	-0.62	0.94	5.06
0.33 SM-1.0 IRF	45.44	-0.38	2.33	3.96
0.5 SM-1.0 IRF	43.93	-0.02	1.56	7.05
1.0 SM-1.0 IRF	44.97	-0.20	4.54	7.88

IRF miktarı ağırlıkça %1,0 olduğunda ΔE^*_{ab} değerinin 5'i aştığı tespit edilmiştir. Ağırlıkça %0,2'lik belirli bir SM miktarı için IRF miktarının ağırlıkça %0,2'den ağırlıkça %0,6'ya üç katına çıkarılmasının ΔE^*_{ab} değerini yaklaşık %35 iyileştirdiği ve bunun da sarılıkta hafif bir artış anlamına geldiği bulunmuştur. Bununla birlikte, ağırlıkça %1,0 IRF içeren numunelerin yüksek ΔE^*_{ab} değerleri numunelerin şeffaflığını çok fazla bozmamıştır. Tablo 4.6'da görüldüğü gibi Silybum marianum tozunun koyu sarımsı ve neredeyse açık kahverengimsi

rengine rağmen, tüm film örneklerinin şeffaf film malzemesi olarak ticari ürün sınıfında kullanılabileceği sonucuna varılabilir.

4.3.3. Yüzey Polaritesi

Şekil 4.20'de temsili numunelerin temas açısı görüntüleri gösterilmekte ve Tablo 4.7'de film numuneleri üzerinde yapılan beş ölçümün ortalama sol (L) ve sağ (R) açıları listelenmektedir. Tüm numunelerin 90'dan yüksek temas açısı değerleri sergilediği ve bunun da beklendiği gibi polar olmayan yüzey karakterini açıkça gösterdiği ve SM ve IRF ilavesinin LDPE'nin temas açısı değerlerini önemli ölçüde değiştirmedeği görülmüştür. 94-97 aralığındaki bu çok kararlı temas açısı değerleri, bu bileşim aralığındaki birincil ve ikincil AO ilavesinin numunelerin yüzey ve yığın polaritesini etkilemediği şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 4.20: (a) Temas açısı görünümünün açıklaması. Temsili örneklerin temas açıları; (b) LDPE, (c) ağırlıkça %1,0 SM ve IRF içeren film ve (d) ağırlıkça %1,0 SM içeren film.

Tablo 4.7: Film örneklerinin temas açısı değerleri.

Numune Adı	L	R
LDPE	97	97
0.1 SM-0.2 IRF	96	97
0.2 SM-0.2 IRF	94	93
0.2 SM-0.4 IRF	95	96
0.2 SM-0.6 IRF	96	95
0.33 SM-1.0 IRF	95	94
0.5 SM-1.0 IRF	95	94
1.0 SM-1.0 IRF	96	96
1.0 SM	96	95

Bu sonuç aynı zamanda SM ve IRF'nin yapıdan göç etmediğini ve kısa vadede, oda sıcaklığında birkaç hafta boyunca yüzey polaritesini değiştirmedikini göstermiştir. Ancak, organik katkı maddelerinin uzun vadeli göç kararlılığının, poliolefinlerin yüksek oranda polar olmayan yapıları ve yarı kristal yapılarının yanı sıra son derece düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olmaları nedeniyle zincir dinamikleri açısından farklı olabileceği unutulmamalıdır.

5. TARTIŞMA

Bu tez çalışması, tüketici, gıda ve çevre sağlığı için doğal katkı maddeleri ile işlevselleştirilmiş polimer malzemelerin geliştirilmesi konusu kapsamında tasarlanmıştır. Bu bağlamda, sentetik termoplastikler grubunun dünya çapında farklı endüstriyel uygulamalar için en çok kullanılan üyesi olan polietilen ile çalışmalar yürütülmüştür. Polietilenin farklı endüstriyel uygulamalarda uygulama amacına, fiziksel özellik ve performans beklentilerine yönelik olarak çeşitli katkılar ve modifikasyonlarla formüle edildiği uzun yıllardır bilinen bir olgudur. Bu formülasyon yaklaşımlarının en bilineni polietilenin şekillendirme süreçleri ve kullanım ömrü boyunca maruz kaldığı çevresel koşullara karşı stabilize edilmesidir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda ve oksijen varlığında kolaylıkla bozunabilen hidrokarbon zincirlerinin oksidatif bozunmasını engelleyici ajanların yani antioksidanların kullanımı, ticari tüm polietilenlerde bulunan bir bileşim gerekliliğidir. Polietilenlerde en sık kullanılan antioksidan katkı uygulaması sentetik fenol/fosfit kombinasyonudur. Bu kombinasyon her ne kadar oldukça verimli ve etkin bir şekilde kullanılıyor olsa da, geçtiğimiz yıllarda yapılan çalışmalar sentetik antioksidanların yapısında bulunan veya çeşitli reaksiyonlarla ortaya çıkan bazı bileşenlerin, migrasyon yoluyla doğaya veya gıdaya göç ederek insan ve çevre sağlığını tehdit ettiğini göstermiştir. Yapılan bu çalışmalar ve bulgular, doğadaki birçok bitki, meyve ve sebze de bulunan, ilaç ve gıda uygulamalarında hali hazırda kullanılmakta olan kimyasal bileşiklerin, polimerlerde de doğal antioksidan katkı olarak kullanımına ilişkin çalışmalarının önünü açmıştır. Yapılan bu çalışmalarda birçok farklı doğal bileşiğin polietilen için de antioksidan etkinlik gösterdiği bulunmuştur. Fakat yüksek antioksidan aktivite gösterse dahi bu doğal bileşikler için üretilebilirlik, maliyet ve polimeri renklendirme gibi bazı kullanım kısıtları olduğu da bildirilmiştir.

Bu tez çalışmasında, doğal antioksidan katkı olarak, ilgili literatürde antioksidan etkinlikleri bildirilmiş, kimyasal yapıları bilinen devedikeni (*Silybium Marianum*), resveratrol, kekik yağı ve kahve ekstraktı kullanılmıştır. Primer antioksidan olarak, ağırlıkça %1 oranında kekik yağı ve kahve ekstraktı aynı oranda fosfit yapılı sentetik bir sekonder antioksidanla birlikte kullanılmış ve bu bileşimdeki polietilen kompaundların OIT sürelerinin sırasıyla 5.5 ve 10.5 dakika oldukları tespit edilmiştir. Fakat bu artış hem endüstriyel beklentilerin çok altında kalmış

hem de aynı şartlarda hazırlanan *Silybium Marianum* (SM) ekstraktının 170 dak. OIT süresiyle rekabet edemediği için çalışmanın devamında bu doğal maddeler kullanılmamıştır. Bu sonuçlar, kekik yağı ve kahve ekstraktları ile yapılmış önceki çalışmaların bulguları ile de uyumludur (Ramos ve diğ., 2012; Hernández-Fernández ve diğ., 2019). Ayrıca literatürdeki çalışmalarda, bu bitkilerden elde edilen ekstraktların poliolefinlerde kullanılabilir hale gelmesi için birçok ek proses basamağına ihtiyaç duyulduğu belirtilmektedir (Arrua ve diğ., 2010; González-Reza ve diğ., 2020). Diğer bir deyişle, kekik yağı ve kahve ekstraktının yüksek polariteye sahip moleküllerden oluşması ve oldukça apolar bir yapıda olan PE ile kullanımları için uyumlaştırma, enkapsülasyon veya aşılama gibi ek işlemler gerektiği vurgulanmaktadır.

Tez çalışmasında, devedikenı ekstraktı ile yapılan denemelerde ise, SM'un polietilene ağı. %1 oranda ilave edildiği ve herhangi bir ikincil AO kullanılmadığı durumda dahi 210 °C'deki OIT değerinin 21 dak. olduğu ve bu OIT süresi ile ticari ve sentetik AO kombinasyonlar ile rekabet edebilir düzeyde olduğu tespit edilmiştir. Ağı. %0.1 SM ve %0.2 IRF kombinasyonunda ise literatürde daha önce yapılan çalışmalarla uyumlu bir şekilde 10 dak. gibi düşük bir OIT süresi bulunmuştur. Fakat SM oranının ağı. %0.2'ye çıkarılması durumunda OIT süresinin 22 dak'ya ulaştığı ve endüstriyel uygulamalar için uygun oksidasyon stabilite performansına geldiği tespit edilmiştir. Kekik yağı ve kahve ekstraktına kıyasla, SM ile yapılan çalışmalarda elde edilen yüksek antioksidan aktivitesi Kirschweg ve diğ. (2020) tarafından yapılan çalışmanın bulguları ile de uyumludur. Kirschweg ve arkadaşları, SM ekstraktındaki bazı bileşenlerin en aktif fenolik hidroksil gruplarının daha küçük bağ ayrışma entalpilerine sahip olduğu ve SM'in amorf karakterinden kaynaklanan matris içerisindeki yüksek çözünürlüğünün ekstrakt içerisindeki diğer bileşenlerin etkibliğini de arttırdığını belirtmişlerdir.

Kirschweg ve diğ. (2017) yaptıkları diğer bir çalışmada ise, kuersetin ve SM'in çok düşük oranlarda (ağı. min. %0.0005 ve max %0.05) fosfitli ikincil antioksidan (ağı. %0.01) ile birlikte kullanarak polietilen için antioksidan aktivitelerini kıyaslamış ve kuersetinin 200 °C izotermal koşullarda daha yüksek bir stabilizan etkinlik gösterdiğini tespit etmişlerdir. Bu durum, hem SM'in düşük kullanım oranı hem de numunelerin hazırlanış biçimindeki farklılıklardan kaynaklı olarak, bu tez çalışmasında ağı. %0.1 SM kullanılarak elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak değerlendirilebilir. Kirschweg ve diğ. (2017) bir diğer bulgusu ise kuersetinin SM'e kıyasla çok düşük katkı oranlarında dahi polimerin rengini önemli ölçüde değiştirdiğidir. Bu durum özellikle endüstriyel film uygulamaları için önemli bir dezavantajdır. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda ise hazırlana kompaundlardan üretilen filmlerin renk değişimleri

incelenmiş ve ağ. %0.2 gibi katkı oranlarında SM içeren filmlerde dahi şeffaflığın koruduğu sonucuna varılmıştır.

İkincil antioksidan oranı ağ. %1.0'de sabit tutularak SM oranının ağ. %0.33'den %0.50'e arttırıldığı durumda polietilenin OIT süresi 52 dak. dan 72.7 dak.'ya çıkmıştır. Fakat ilginç bir sonuç olarak, SM oranının ağ. %0.5'den %1.0'e artmasıyla polietilenin OIT değeri sadece 2 dakikalık bir artışla 75 dak.'ya çıkarak neredeyse sabit kalmıştır. Bu durum, Kirschweng ve diğ. (2017)'nin yaptığı çalışmada bahsedilen, SM'in fosforlu ikincil stabilizanın tüketimini de hızlandırması bulgusu ile açıklanabilir. Yani %0.5 katkı oranından sonra SM, ikincil antioksidanın tüketim oranını da arttırarak muhtemelen OIT süresinin artışını baskılamıştır.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezdeki deneysel çalışmalar ile toz formundaki bitkisel hammadde kaynaklı ve fenolik yapıda silimarin bileşiği içeren devedikeni ekstraktının, polietilen için primer antioksidan olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Devedikeni ekstraktı ve sentetik ve ticari bir sekonder antioksidanın değişen oranlarda kullanımları ile 210 °C’de saf oksijen atmosferinde 75 dak.nın üzerinde OIT süreleri elde edilmiştir. Devedikeni ekstraktının ağ. %0.2, fosfit yapılı sekonder antioksidanın ağ.%0.4 oranında kullanıldığı formülasyonun OIT değerinin 25 dak. olduğu ve bu değerin ticari beklentilere uygun (>20 dak.) bir oksidasyon stabilite performansı sergilediği belirlenmiştir.

Devedikeni ekstraktının LDPE’nin şeffaflığına ve polaritesine önemli bir etkisinin olmadığı fakat ekstrakt oranındaki artışın filmlerin renginin sarıya doğru kaymasına neden olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle polietilenin termo-oksidatif stabilitesi, görsel ve fiziksel özellikleri açısından optimum bileşimlerin ağ. %0.2 SM-%0.2 IRF ya da %0.2 SM-%0.4 IRF olabileceği önerilmektedir.

Doğal antioksidanların hammadde kaynakları, ekstraksiyon yöntemleri ve biyoaktif madde açısından saflık (*purity*) değerlerinin ve antioksidan kapasitesi ve fenolik madde içeriği gibi kimyasal özelliklerinin, antioksidan katkı olarak kullanım amacındaki en önemli değişkenler olduğu göz önüne alındığında, kompondlama yöntemi ve OIT testlerinin, hızlı değerlendirme yapılmasına imkan veren deneysel süreçler olduğu değerlendirilmektedir. Bu nedenle, sentetik ve/veya doğal polimerler ya da termoplastik harman ve kompozitler için doğal antioksidan etkinlik çalışmaları yapılırken, ticari formülasyonlara yakın bir ya da birkaç farklı bileşimde kompaund hazırlama ve OIT analizleri ile etkinlik tespitinin yapılabileceği ve bu yöntemin pratik ve hızlı sonuç veren bir yaklaşım olarak güvenle kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Bu strateji ile, polimerler için doğal antioksidan araştırmalarında, öncelikle antioksidan katkının ümit verici bir termo-oksidatif stabilite gösterip göstermediği belirlenerek, tersine bir formülasyon yaklaşımı ile gerektiği durumlarda katkı oranlarında bir modifikasyonu gidilmesi ve/veya antioksidan katkının bileşim ve kimyasal özelliklerinin detaylı olarak belirlenerek performans ile ilişkilendirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Abdel-Razik, E. A., 1989, Aspects of degradation and stability of ABS copolymers. I. Effect of β -carotene as antioxidant. *Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry*, 27(1), 343-355.

Agboola O., Sadiku R., Mokrani T., Amer I., Imoru O., 2017, *Polyolefins and the environment, Polyolefin fibres*, Woodhead Publishing, Cambridge, pp 89–133.

Ahmad, I., Li, C. Y., Hsuan, Y. G., & Cairncross, R. A., 2014, Reaction model describing antioxidant depletion in polyethylene–clay nanocomposites under thermal aging, *Polymer degradation and stability*, 110, 318-335.

Akbel E., Bulduk I., 2020, Total phenol and flavonoid contents, and antioxidant capacity of *Silybum marianum* L. gaertner grown in Turkey, *Euro J Sci Technol*, 43:17–20.

Akhtar N., Mirza B., 2018, Phytochemical analysis and comprehensive evaluation of antimicrobial and antioxidant properties of 61 medicinal plant species, *Arab J Chem*, 11(8):1223–1235.

Allen, N. S., Zeynalov, E. B., Taylor, K., & Birkett, P., 2009, Antioxidant capacity of novel amine derivatives of buckminsterfullerene: Determination of inhibition rate constants in a model oxidation system, *Polymer degradation and stability*, 94(11), 1932-1940.

Almeida, S., Ozkan, S., Gonçalves, D., Paulo, I., Queirós, C. S., Ferreira, O., Galhano dos Santos, R., 2022, A brief evaluation of antioxidants, antistatics, and plasticizers additives from natural sources for polymers formulation, *Polymers*, 15(1), 6.

Ambroggi V., Cerruti P., Carfagna C., Malinconico M., Marturano V., Perrotti M., Persico P., 2011, Natural antioxidants for polypropylene stabilization, *Polym Degrad Stab*, 96(12):2152–2158.

Ambroggi, V., Carfagna, C., Cerruti, P., & Marturano, V., 2017, Additives in polymers. In *Modification of polymer properties*, pp. 87-108, William Andrew Publishing.

Arrieta M.P., Lopez de Dicastillo C., Garrido L., Roa K., Galotto M.J., 2018, Electrospun PVA fibers loaded with antioxidant fillers extracted from *Durvillaea antarctica* algae and their effect on plasticized bionanocomposites, *Eur Polym J*, 103:145–157.

Arrua, D., Strumia, M. C., & Nazareno, M. A., 2010, Immobilization of Caffeic Acid on a Polypropylene Film: Synthesis and Antioxidant Properties, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(16), 9228–9234.

Barczewski M., Anisko J., Hejna A., Mysiukiewicz O., Kosmela P., Salasinska K., Boczkowska A., Przybylska-Balcerek A., Stuper-Szablewska K., 2023, Ground lemon and stevia leaves as renewable functional fillers with antioxidant activity for high-density polyethylene composites, *Clean Technol Environ Policy*, 25:3345–3361.

Boersma A., 2006, Predicting the efficiency of antioxidants in polymers, *Polym Degrad Stab*, 91(3):472–478.

Bracco, P., Costa, L., Luda, M. P., & Billingham, N., 2018, A review of experimental studies of the role of free-radicals in polyethylene oxidation, *Polymer degradation and stability*, 155, 67-83.

Busolo, M. A., & Lagaron, J. M., 2015, Antioxidant polyethylene films based on a resveratrol containing clay of interest in food packaging applications, *Food packaging and shelf life*, 6, 30–41.

Chang C.C., Yang M.H., Wen H.M., Chern J.C., 2002, Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colometric methods, *J Food Drug Anal* 10(3):178–182.

Cui X., Gu X., Li C., Liu N., Gong Y., Liu B., 2020, Synthesis and properties of biomass eugenol-functionalized isotactic poly(1-butene)s, *Polymer*, 202:122739.

Çaglayan P.S., 2020, Quality control work in the turkey market found in milk thistle (*Silybum marianum*) hard gelatin capsules, master's thesis, Mersin University, Mersin, Turkey.

De Simas Mesquita, M., & Abrantes, S. D. M. P., 2023, Potential antioxidant migration from polyethylene packaging to food: a systematic review, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 32(4), 0-0.

Diouf-Lewis A., Commereuc S., Verney V., 2017, Toward greener polyolefins: antioxidant effect of phytic acid from cereal waste, *Eur Polym J*, 96:190–199.

Dintcheva, N. T., & D'Anna, F., 2019, Anti-/Pro-Oxidant behavior of naturally occurring molecules in polymers and biopolymers: A Brief review, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(15), 12656–12670.

Dopico-García, M. S., Castro-López, M. M., López-Vilariño, J. M., González-Rodríguez, M. V., Valentao, P., Andrade, P. B., ... & Abad, M. J., 2011, Natural extracts as potential source of antioxidants to stabilize polyolefins, *Journal of Applied Polymer Science*, 119(6), 3553-3559.

Ehrenstein, G. W., 2012, *Polymeric materials: structure, properties, applications*, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.

Ezati P., Rhim J-W., 2021, Fabrication of quercetin-loaded biopolymer films as functional packaging materials, *ACS Appl Polym Mater* 3(4):2131–2137.

Felgel-Farnholz A., Schweighuber A., Klampfl C.W., Fischer J., 2023, Comparative study on the degradation of HDPE, LLDPE and LDPE during multiple extrusions, *Polym Degrad Stab* 216:110486.

Finley J.W., Kong A.N., Hintze K.J., Jeffery E.H., Ji L.L., Lei X.G., 2011, Antioxidants in Foods: State of the Science Important to the Food Industry, *J Agric Food Chem*, 59(13):6837–6846.

Fryer, M. J., 1992, The antioxidant effects of thylakoid vitamin E (α -tocopherol), *Plant, Cell & Environment*, 15(4), 381-392.

Gama N., Evtugin D.D., Lourenço A., Lopes C., Evtuguin D.V., 2023, Ellagic acid as stabilizer in the thermo-oxidative degradation of thermoplastic polyurethane, *Polym Degrad Stab*, 215:110456.

Gallia M.C., Bachmeier E., Ferrari A., Queralt I., Mazzeo M.A., Bongiovanni G.A., 2020, Pehuen (*Araucaria araucana*) seed residues are a valuable source of natural antioxidants with nutraceutical, chemoprotective and metal corrosioninhibiting properties, *Bioorg Chem*, 104:104175.

González-Reza, R. M., Hernández-Sánchez, H., Zambrano-Zaragoza, M. L., Gutiérrez-López, G. F., Del Real, A., Quintanar-Guerrero, D., & Velasco-Bejarano, B., 2020, Influence of Stabilizing and Encapsulating Polymers on Antioxidant Capacity, Stability, and Kinetic Release of Thyme Essential Oil Nanocapsules, *Foods*, 9(12), 1884.

Hernández-Fernández, J., Rayón, E., López, J., & Arrieta, M. P., 2019, Enhancing the Thermal Stability of Polypropylene by Blending with Low Amounts of Natural Antioxidants, *Macromolecular Materials and Engineering*, 1900379.

Iyer K.A., Zhang L., Torkelson J.M., 2016, Direct use of natural antioxidant-rich agro-wastes as thermal stabilizer for polymer: processing and recycling, *ACS Sustain Chem Eng*, 4(3):881–889.

Kirschweng B., Tatraaljai D., Foldes E., Pukanszky B., 2015, Efficiency of curcumin, a natural antioxidant, in the processing stabilization of PE: Concentration effects, *Polym Degrad Stab*, 118:17–23.

Kirschweng, B., Vörös, B., Tátraaljai, D., Zsuga, M., Földes, E., & Pukánszky, B., 2017, Natural antioxidants as melt stabilizers for PE: Comparison of silymarin and quercetin, *European Polymer Journal*, 90, 456–466.

Kirschweng B., Tilinger D.M., Hegely B., Samu G., Tatraaljai D., Foldes E., Pukanszky B., 2018, Melt stabilization of PE with natural antioxidants: comparison of rutin and quercetin, *Eur Polym J* 103:228–237.

Kirschweng, B., Vörös, B., Arroussi, M., Tátraaljai, D., Zsuga, M., & Pukánszky, B., 2020, Melt stabilization of polyethylene with natural antioxidants: Comparison of a natural extract and its main component, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 145, 67-75.

Koontz J.L., Marcy J.E., O’Keefe S.F., Duncan S.E., Long T.E., Moffitt R.D., 2010, Polymer processing and characterization of LLDPE films loaded with α -Tocopherol, quercetin, and their cyclodextrin inclusion complexes, *J Appl Polym Sci*, 117(4):2299–309.

Kriston I., Orban-Mester A., Nagy G., Staniek P., Foldes E., Pukanszky B., 2009, Melt stabilisation of phillips type polyethylene, part II: correlation between additive consumption and polymer properties, *Polym Degrad Stab*, 94(9):1448–1456.

Luzi F., Torre L., Puglia D., 2020, Antioxidant packaging films based on ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH) and caffeic acid, *Molecules*, 25(17):3953.

Mayer J., Metzsch-Zilligen E., Pfaendner R., 2022, Novel multifunctional antioxidants for polymers using eugenol as biogenic building block, *Polym Degrad Stab*, 200:109954.

Marturano V., Marotta A., Salazar S.A., Ambrogio V., Cerruti P., 2023, Recent advances in bio-based functional additives for polymers, *Prog Mater Sci*, 139:101186.

Marturano, V., Cerruti, P., & Ambrogio, V., 2017, 5. Polymer additives, In *De Gruyter eBooks* (pp. 139–170).

Mirabella F.M., Bafna A., 2002, Determination of the crystallinity of polyethylene/ α -olefin copolymers by thermal analysis: relationship of the heat of fusion of 100% polyethylene crystal and the density, *J Polym Sci B Polym Phys*, 40(15):1637–1643.

Nirmala C., Bisht M.S., Bajwa H.K., Santosh O., 2018, Bamboo: a rich source of natural antioxidants and its applications in the food and pharmaceutical industry, *Trends Food Sci*, 77:91–99.

Ohkatsu Y., Matsuura T., Yamato M., 2003, A phenolic antioxidant trapping both alkyl and peroxy radicals, *Polym Degrad Stab*, 81(1):151–156.

Owonubi S.J., Agwuncha S.C., Fasiku V.O., Mukwevho E., Aderibigbe B.A., Sadiku E.R., Bezuidenhout D., 2017, Biomedical applications of polyolefins, *Polyolefin fibres*, Woodhead Publishing, Cambridge, pp 517–538.

Pasch, H., & Bungu, P. E., 2023, 20 Years of polyolefin HPLC: Accomplishments and challenges, *European Polymer Journal/European Polymer Journal*, 200, 112491.

Peacock, A., 2000, *Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications*, CRC press, ISBN: 0-8247-9546-6.

Pertici, G., 2012, The effect of molecular structure on the properties of biomedical polymers, In *Elsevier eBooks*, pp. 30–48.

Pious, C., & Thomas, S., 2016, *Polymeric Materials—Structure, Properties, and Applications*, In *Elsevier eBooks*, (pp. 21–39).

Plastics Europe, 2022, *Plastics The Facts 2022 an Analysis of European Latest Plastics Production, Demand and Waste Data*, Plastics Europe, Brussels, <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>, [Ziyaret tarihi: 5 Haziran 2024].

Panzella, L., Cerruti, P., Ambrogi, V., Agustin-Salazar, S., D'Errico, G., Carfagna, C., d'Ischia, M., 2016, A superior all-natural antioxidant biomaterial from spent coffee grounds for polymer stabilization, cell protection, and food lipid preservation, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(3), 1169-1179.

Peltzer M., Wagner J.R., Jim'enez A., 2007, Thermal characterization of UHMWPE stabilized with natural antioxidants, *J Therm Anal Calorim*, 87(2):493–7.

Plota A., Masek A., 2023, Analysis of the aging and stabilization processes in cyclic polyolefins containing various natural or synthetic stabilizers, *Polymer*, 273:125879.

Posch, D.W., 2016, *Polyolefins*, *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing, Materials, and Applications*, second ed. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Ramos, M., Jiménez, A., Peltzer, M., & Garrigós, M. C., 2012, Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging, *Journal of Food Engineering*, 109(3), 513–519.

Ricardo-Rodrigues, S., Rouxinol, M. I., Agulheiro-Santos, A. C., Potes, M. E., Laranjo, M., & Elias, M., 2024, The Antioxidant and Antibacterial Potential of Thyme and Clove Essential Oils for Meat Preservation—An Overview, *Applied Biosciences*, 3(1), 87-101.

Ritter, A., Michel, E., Schmid, M., & Affolter, S., 2005, Interlaboratory test on polymers: determination of antioxidants in polyolefins, *Polymer Testing*, 24(4), 498-506.

Rojas-Lema S., Torres-Giner S., Quiles-Carrillo L., Gomez- Caturla J., Garcia-Garcia D., Balart R., 2020, On the use of phenolic compounds present in citrus fruits and grapes as natural antioxidants for thermo-compressed bio-based high-density polyethylene films, *Antioxidants*, 10(1):14.

Ronca, S., 2017, Chapter 10 - polyethylene. In: Gilbert, M. (Ed.), *Brydson's Plastics Materials*, Butterworth-Heinemann, pp. 247–278.

Shimada K., Fujikawa K., Yahara K., Nakamura T., 1992, Antioxidative properties of xanthan on the autoxidation of soybean oil in cyclodextrin emulsion, *J Agric Food Chem*, 40(6):945–948.

Singleton V.L., Orthofer R., Lamuela-Raventos R.M., 1999, Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent, *Meth Enzymol*, 299:152–178.

Surai P.F., 2015, Slymarin as a natural antioxidant: an overview of the current evidence and perspectives, *Antioxidants*, 4:204–247.

Tátraaljai D., Major L., Foldes E., Pukanszky B., 2014a, Study of the effect of natural antioxidants in polyethylene: performance of β -carotene, *Polym Degrad Stab* 102:33–40.

Tatraaljai D., Foldes E., Pukanszky B., 2014b, Efficient melt stabilization of polyethylene with quercetin, a flavonoid type natural antioxidant. *Polym Degrad Stab* 2014; 102(1):41–8.

Tatraaljai D., Tang Y., Pregi E., Vagi E., Pukanszky B., (2022, Pomegranate extract for the processing stabilization of polyethylene, *J Vinyl Addit Technol*, 28(2):321–330.

Takács, K., Pregi, E., Vagi, E., Renkecz, T., Tatraaljai, D., 2023, Processing Stabilization of Polyethylene with Grape Peel Extract: Effect of Extraction Technology and Composition, *Molecules*, 28, 1011.

Tolinski, M., 2015, Additives for polyolefins: getting the most out of polypropylene, polyethylene and TPO, William Andrew.

Vasile, C., 2000, Handbook of polyolefins, CRC press, 2nd ed., New York, ISBN: 0-8247-8603-3.

Vulic, I., Vitarelli, G., & Zenner, J. M., 2001, Structure-property relationships: phenolic antioxidants with high efficacy and low color contribution. In *Macromolecular symposia*, Vol. 176, No. 1, pp. 1-16, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH.

Wang Y., Feng G., Lin N., Lan H., Li Q., Yao D., Tang J., 2023, A review of degradation and life prediction of polyethylene, *Appl Sci*, 13(5):3045.

Ward, I. M., 1997, Structure and properties of oriented polymers, London; New York, Chapman & Hall.

Xia H., Gao H., Zhang Y., Wang Z., Song L., Liu L., Tian X., Huang X., Yu Q., 2021, Natural antioxidant from bamboo leaves for the processing stability of polypropylene, *J Therm Anal Calorim*, 146:1657–1665.

Xie X., Wu L., Huang J., He J., Liu F., 2023, Antioxidative behavior of an eco-friendly chitosan-based biomass macromolecular antioxidant for styrene-butadiene rubber (SBR)/silica composites, *ACS Appl Polym Mater*, 5(11):9543–9554.

Xin M., Ma Y., Lin W., Xu K., Chen M., 2015, Use of dihydromyricetin as antioxidant for polypropylene stabilization, *J Therm Anal Calorim*, 120(3):1741–7.

Zia J., Paul U.C., Heredia-Guerrero J.A., Athanassiou A., Fragouli D., 2019, Low-density polyethylene/curcumin melt extruded composites with enhanced water vapor barrier and antioxidant properties for active food packaging, *Polymer*, 175:137–145.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

Özlem Pinar Yüksek Lisans Tezi

ORJİNALLİK RAPORU

% **10**

BENZERLİK ENDEKSİ

% **6**

İNTERNET KAYNAKLARI

% **7**

YAYINLAR

% **3**

ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	Ozlem Pinar, Fatma Ebru Koc, Mine Begum Alanalp, Nurcan Sivri, Ayhan Ezdesir, Ali Durmus. "Utilization of Silybum marianum extract as a high-performance natural antioxidant for polyethylene", Journal of Materials Science, 2024 Yayın	%3
2	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%2
3	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%2
4	discovery.researcher.life İnternet Kaynağı	%1
5	Nalbantlı, Mine. "Metalik cüruf ve Baca Külü Dolgulu Kompozit Malzemelerin Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi", Marmara Üniversitesi (Turkey), 2023 Yayın	<%1
6	acikerisim.atlas.edu.tr İnternet Kaynağı	<%1

ETİK KURUL İZİN YAZISI

Uyarı: Canlı denekler üzerinde yapılan tüm araştırmalar için Etik Kurul Belgesi alınması zorunludur.

- ☐ Etik Kurul izni gerekmektedir.
- ☒ Etik Kurul izni gerekmemektedir.

Özlem PINAR
(İmza)



KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

- ☐ Kurum izni gerekmektedir.
- ☒ Kurum izni gerekmemektedir.

Özlem PINAR
(İmza)



PATENT HAKKI İZİNİ

Uyarı: Patent hakkı izni gerektirmeyen tez çalışmaları için bu bölüm ve başlık silinebilir!



ÖZGEÇMİŞ

