

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TAZE MEYVE VE SEBZELER İÇİN POLİÜRETAN BAZLI AMBALAJ
FİLMİ GELİŞTİRİLMESİ VE TAZE BROKOLİ VE KİRAZDA
UYGULANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve KAYA

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Gıda Mühendisliği Programı

EYLÜL 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TAZE MEYVE VE SEBZELER İÇİN POLİÜRETAN BAZLI AMBALAJ
FİLMİ GELİŞTİRİLMESİ VE TAZE BROKOLİ VE KİRAZDA
UYGULANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Merve KAYA
(506161533)**

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Gıda Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gürbüz GÜNEŞ

EYLÜL 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506161533 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Merve KAYA, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “TAZE MEYVE VE SEBZELER İÇİN POLİÜRETAN BAZLI AMBALAJ FİLMİ GELİŞTİRİLMESİ VE TAZE BROKOLİ VE KİRAZDA UYGULANMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Zeki DURAK**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi F. Ebru Fıratlıgil DURMUŞ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 23 Temmuz 2019
Savunma Tarihi : 11 Eylül 2019





Anneme ve babama,



ÖNSÖZ

Sonsuz ilim sahibi Allah'ın adıyla ve O'na hamd ile...

Yüksek lisans tez çalışmam süresince bana vakit ayırarak bilgi ve deneyimleriyle yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Gürbüz GÜNEŞ'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tez çalışmam kapsamında laboratuvarlarında çalışmama müsaade eden ve fikirleriyle katkıda bulunan hocalarım Prof. Dr. F. Seniha GÜNER ve Doç. Dr. Ali KILIÇ'a teşekkür ederim.

Polimer sentezi ve karakterizasyonu çalışmalarında emekleri geçen Serap Gül DURAKOĞLU, Gizem KELEŞ, Melike GÖNGÖR ve Bora ÇAĞLAR'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmamı 115O559 nolu Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a maddi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Kıymetli bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, ihtiyaç duyduğum her an destekleriyle yanımda olan Dr. Deniz Turan KUNTER, Evren DEMİRCAN ve diğer hocalarıma içtenlikle teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince özveriyle desteğini benden esirgemeyen çalışma arkadaşım İlknur İLHAN başta olmak üzere, arkadaşlarım Büşra ÇİÇEK, Deryanur KALKAVAN, Rukiye GÜNDOĞAN, Zeynep Saliha GÜNEŞ, Sümeyra ÖNDER ve kardeşim Arife Büşra KAYA'ya desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Eğitimim ve hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle sabırla her an yanımda olan, sevgi, güven ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2019

Merve KAYA
Gıda Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR	3
2.1 Taze Meyve ve Sebzelerde Modifiye Atmosferde Ambalajlama	3
2.2 Taze Meyve ve Sebzeler İçin Modifiye Atmosferde Ambalajlama Tasarımı....	6
2.3 Taze Brokolinin Modifiye Atmosferde Ambalajlanması	8
2.4 Taze Kirazın Modifiye Atmosferde Ambalajlanması	10
2.5 Taze Meyve ve Sebzelerin Ambalajlanmasında Kullanılan Ambalaj Malzemeleri	11
3. MATERYAL VE METOT	17
3.1 Materyal	17
3.2 Poliüretan Sentezi	18
3.3 Poliüretanın Sıcak Presleme Yöntemiyle Film Haline Getirilmesi	20
3.4 Poliüretan Filmlerin Karakterizasyonu	21
3.4.1 FT-IR	21
3.4.2 TGA	22
3.4.3 Yoğunluk	22
3.4.4 Çapraz bağ yoğunluğu	23
3.4.5 Çekme testi	25
3.4.6 Gaz geçirgenliği	26
3.4.6.1 Oksijen geçirgenliği	26
3.4.6.2 Karbondioksit geçirgenliği	27
3.4.6.3 Su buharı geçirgenliği	27
3.5 Ekstruderde İnce Film Eldesi	29
3.6 Taze Brokoli ve Kirazın Modifiye Atmosferde Ambalajlanması	29
3.6.1 Solunum hızı ölçümü	30
3.6.2 MAP tasarımı, ambalajlama ve depolama	31
3.6.3 Tepe boşluğu ölçümü	33
3.6.4 Ağırlık değişimi	33
3.6.5 Tekstür	34
3.6.6 Renk	34
3.6.7 pH	34
3.6.8 Titrasyon asitliği	34

3.6.9 Brix.....	35
3.7 İstatistiksel Analiz	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1 Poliüretan Filmlerin Karakterizasyonu.....	37
4.1.1 FT-IR.....	37
4.1.2 TGA.....	38
4.1.3 Yoğunluk.....	39
4.1.4 Çapraz bağ yoğunluğu ve iki çapraz bağ arasındaki molekül ağırlığı	40
4.1.5 Çekme testi.....	42
4.1.6 Gaz geçirgenliği	46
4.1.6.1 Oksijen geçirgenliği	46
4.1.6.2. Karbondioksit geçirgenliği.....	57
4.1.6.3. Seçici gaz geçirgenliği	68
4.1.6.4 . Su buharı geçirgenliği	69
4.2 Ekstruderde İnce Film Eldesi	71
4.3 Taze Brokolinin Modifiye Atmosferde Ambalajlanması	76
4.3.1 Solunum hızı	76
4.3.2 Tepe boşluğu	76
4.3.3 Kalite özellikleri.....	79
4.4 Taze Kirazın Modifiye Atmosferde Ambalajlanması	80
4.4.1 Solunum hızı	80
4.4.2 Tepe boşluğu	81
4.4.3 Ağırlık değişimi.....	82
4.4.4 Tekstür.....	84
4.4.5 Renk	85
4.4.6 pH.....	88
4.4.7 Titrasyon asitliği.....	89
4.4.8 Brix.....	90
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	91
KAYNAKLAR.....	93
EKLER	97
ÖZGEÇMİŞ.....	101

KISALTMALAR

BDO	: 1,4 Bütandiol
CO	: Castor oil
D	: Difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2 \cdot \text{dk}^{-1}$)
FT-IR	: Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre
GTR	: Gaz geçiş hızı ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)
HDI	: Hekzametilen diizosiyanat
HDPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen
HY	: Hint yağı
LDPE	: Düşük yoğunluklu polietilen
LLDPE	: Lineer düşük yoğunluklu polietilen
MAA	: Modifiye Atmosferde Ambalajlama
PA	: Poliamid
PEG	: Polietilenglikol
PET	: Polietilentereftalat
P_{O2}	: Oksijen gaz geçirgenliği
P_{CO2}	: Karbondioksit gaz geçirgenliği
PP	: Polipropilen
PU	: Poliüretan
PVC	: Polivinilklorid
PVCD	: Poliviniliden klorid
RR	: Solunum hızı
RR_{O2}	: Oksijen tüketim hızı ($\text{ml O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
RR_{CO2}	: Karbondioksit üretim hızı ($\text{ml CO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
RQ	: CO ₂ üretim hızının O ₂ tüketim hızına oranı
S	: Çözünürlük katsayısı ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
TMS	: Taze Meyve ve Sebze
WVTR	: Su Buharı Geçiş Hızı ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{gün}^{-1}$)



SEMBOLLER

A	: Yüzey alanı (cm^2)
C	: Gaz konsantrasyonu (%)
M_c	: İki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı (g mol^{-1})
P	: Geçirgenlik (Barrer)
P_{atm}	: Açık hava basıncı (Pa)
R	: İdeal gaz sabiti ($\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
Q₁₀	: Sıcaklık değişimine karşı duyarlılık
T	: Sıcaklık (K)
t	: Zaman (s)
T_m	: Polimerin kristal bölgesine ait erime sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
V	: Hacim (ml)
V_p	: Hacim fraksiyonu
w	: Ağırlık (g)
x	: Kalınlık (m)
X₁₂	: Polimer çözücü etkileşim parametresi
y_{CO₂,eq}	: Ambalaj içi CO ₂ kısmi basıncı
y_{CO₂,out}	: Ambalaj dışı CO ₂ kısmi basıncı
y_{O₂,eq}	: Ambalaj içi O ₂ kısmi basıncı
y_{O₂,out}	: Ambalaj dışı O ₂ kısmi basıncı
ρ	: Yoğunluk (g cm^{-3})
ϑ	: Molar hacim ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
v_c	: Çapraz bağ yoğunluğu (mol cm^{-3})
γ	: Çözünürlük parametresi (cal cm^{-3}) ^{1/2}
Δm	: Ağırlık değişimi (g)



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bazı meyve ve sebzeler için tavsiye edilen sıcaklık ve MA koşulları (Güneş & Kırkın, 2012).	5
Çizelge 2.2 : Farklı polimerik filmlerin gaz geçirgenlik özellikleri (Caleb, Mahajan, Al-Said, & Opara, 2013).	12
Çizelge 2.3: Bazı taze meyve-sebzeler ve ambalaj filmleri için O ₂ Q ₁₀ değerleri (Turan, 2018).	13
Çizelge 3.1: PEG, HY, BDO ve HDI'nın bazı özellikleri.	18
Çizelge 3.2: Sentezlenen PU formülasyonları.	19
Çizelge 3.3: PU formülasyonlarının sıcak preslenme koşulları.	21
Çizelge 3.4: Ambalajlarda kullanılan film yüzey alanları.	32
Çizelge 3.5: Ambalajlar için uygulanan depolama koşulları.	33
Çizelge 3.6: Farklı depolama koşulları için tepe boşluğu ölçüm günleri.	33
Çizelge 4.1 : TGA analizi yapılan PU formülasyonlarının çeşitli ağırlık kayıplarında termal bozunma sıcaklıkları (°C).	38
Çizelge 4.2 : PU filmlerin yoğunlukları.	39
Çizelge 4.3 : PU filmlerin çapraz bağ yoğunluğu ve iki çapraz bağ arasındaki molekül ağırlığı.	41
Çizelge 4.4 : PU ve LDPE filmlerin çekme testi sonuçları.	43
Çizelge 4.5 : PU ve LDPE filmlerin PO ₂ ve Q ₁₀ değerleri.	46
Çizelge 4.6 : PU ve LDPE filmlerin O ₂ difüzyon katsayısı (D) ve çözünürlük katsayısı (S) değerleri.	50
Çizelge 4.7 : PU ve LDPE filmlerin O ₂ difüzyon katsayısı (D) ve çözünürlük katsayısı (S) Q ₁₀ değerleri.	54
Çizelge 4.8 : PU ve LDPE filmlerin P _{CO2} ve Q ₁₀ değerleri.	57
Çizelge 4.9 : PU ve LDPE filmlerin CO ₂ difüzyon katsayısı ve çözünürlük katsayısı değerleri.	61
Çizelge 4.10 : PU ve LDPE filmlerin CO ₂ difüzyon katsayısı ve çözünürlük katsayısı Q ₁₀ değerleri.	65
Çizelge 4.11 : PU ve LDPE filmlerin farklı sıcaklıklardaki seçici geçirgenlik değerleri.	68
Çizelge 4.12 : PU ve LDPE filmlerin su buharı geçirgenlikleri.	69
Çizelge 4.13 : Taze brokolinin RR _{O2} ve Q ₁₀ değerleri.	76
Çizelge 4.14 : LDPE, PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 ile ambalajlanmış brokolilerin 4°C 'de depolama sırasında tepe boşluğu denge gaz oranları (Soğuk depolama).	78
Çizelge 4.15 : LDPE, PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 ile ambalajlanmış brokolilerin 4°C ve 20°C 'de depolama sırasında tepe boşluğu denge gaz oranları (Simülasyon).	78
Çizelge 4.16 : Modifiye atmosferde ambalajlanmış brokolilerin kalite özellikleri. ..	79
Çizelge 4.17 : Taze kirazın RR _{O2} ve Q ₁₀ değerleri.	80

Çizelge 4.18 : LDPE, PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 ile ambalajlanmış kirazların 4°C 'de depolama sırasında tepe boşluğu denge gaz oranları (Soğuk depolama).....	83
Çizelge 4.19 : LDPE , PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 ile ambalajlanmış kirazların 4°C ve 20°C 'de depolama sırasında tepe boşluğu denge gaz oranları (Simülasyon).....	83
Çizelge 4.20 : Modifiye atmosferde ambalajlanmış kirazların farklı depolama koşullarındaki renk değerleri.	87



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: TMS'lerin modifiye atmosferde ambalajlanması ve gaz geçişleri.	5
Şekil 2.2: Poliüretan sentezi (Huang, Yang, & Fu, 2012).	15
Şekil 3.1 : PU sentezinde kullanılan monomerlerin kimyasal yapıları a) Polietilen glikol (PEG) b) 1,4- bütandiol (BDO) c) Hint yağı (HY) d) Hekzametilendiizosiyanat (HDI).	17
Şekil 3.2 : PU sentezi için oluşturulan reaksiyon düzeneği.	19
Şekil 3.3 : Sıcak preslenmiş PU filmler a)1500-70-40 b)1500-70-50 c)1500-50-40 d)1500-30-40 e)1000-50-40 f)1000-30-40 g)400-50-40 h)400-30-40.	21
Şekil 3.4 : Hassas terazi ve yoğunluk ölçüm kiti.	23
Şekil 3.5 : Çekme testi için hazırlanan film örnekleri.	25
Şekil 3.6 : PU filme çekme testinin uygulanması.	26
Şekil 3.7 : Gaz ölçüm cihazı.	27
Şekil 3.8 : Su buharı geçirgenliği ölçümü.	29
Şekil 3.9 : Tek vidalı ekstruder şeması 1) Silindir-1 2) Silindir-2 3) Silindir-3 4) Isıtıcı kafa-1 5) Isıtıcı kafa-2.	29
Şekil 3.10 : Solunum hızı ölçümü için kullanılan kapalı sistem kavanozlar.	30
Şekil 3.11 : MAA için hazırlanan ambalajlar a) PU 1500-50-40 b) PU 1000-30-40 c) LDPE.	33
Şekil 4.1 : PU 400-50-40 poliüretan filmine ait izosiyanat ve hidroksil piklerinin ortadan kalkıp -NH pikinin oluşmasını gösteren FT-IR görüntüsü.	37
Şekil 4.2 : PU 1000-30-40 kodlu polimer filmin termal gravimetrik analiz (TGA) termogramı.	39
Şekil 4.3 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının PU yoğunluğuna etkisi.	40
Şekil 4.4 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının PU a)Çapraz bağ yoğunluğuna ve b)İki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığına etkisi.	42
Şekil 4.5 : a) LDPE b)1500-70-40 için gerilim-deformasyon eğrileri.	44
Şekil 4.6 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının a)Elastisite modülü b)Çekme gerilmesi c)Kopma gerilmesi d)Uzama üzerindeki etkisi.	45
Şekil 4.7 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın P_{O_2} 'ye etkisi.	47
Şekil 4.8 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın P_{O_2} 'ye etkisi interaksiyon grafikleri.	48
Şekil 4.9 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının O_2 Q_{10} değerine etkisi.	49
Şekil 4.10 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının O_2 Q_{10} değerine etkisi interaksiyon grafikleri.	49
Şekil 4.11 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın O_2 D (difüzyon katsayısı) değerlerine etkisi.	51
Şekil 4.12 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın O_2 D (difüzyon katsayısı) değerlerine etkisi interaksiyon grafikleri.	52
Şekil 4.13 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın O_2 S (çözünürlük katsayısı) değerlerine etkisi.	53

Şekil 4.14 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın O_2 S (çözünürlük katsayısı) değerlerine etkisi interaksiyon grafiği.	53
Şekil 4.15 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının O_2 D Q_{10} değerleri üzerindeki etkisi.	55
Şekil 4.16 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının O_2 D Q_{10} değerleri üzerindeki etkisi interaksiyon grafiği.	55
Şekil 4.17 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının O_2 S Q_{10} değerleri üzerindeki etkisi.	56
Şekil 4.18 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının O_2 S Q_{10} değerleri üzerindeki etkisi interaksiyon grafiği.	56
Şekil 4.19 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın P_{CO_2} 'ye etkisi.	58
Şekil 4.20 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın P_{CO_2} 'ye etkisi interaksiyon grafikleri.	59
Şekil 4.21 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının CO_2 Q_{10} değerine etkisi.	60
Şekil 4.22 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının CO_2 Q_{10} değerine etkisi interaksiyon grafikleri.	60
Şekil 4.23 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın CO_2 D (difüzyon katsayısı) değerlerine etkisi.	62
Şekil 4.24 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın CO_2 D (difüzyon katsayısı) değerlerine etkisi interaksiyon grafikleri.	63
Şekil 4.25 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın CO_2 S (çözünürlük katsayısı) değerlerine etkisi.	64
Şekil 4.26 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın CO_2 S (çözünürlük katsayısı) değerlerine etkisi interaksiyon grafikleri.	64
Şekil 4.27 : PEG molekül ağırlığının ve HY oranının CO_2 D Q_{10} değerleri üzerindeki etkisi.	66
Şekil 4.28 : PEG molekül ağırlığının ve HY oranının CO_2 D Q_{10} değerleri üzerindeki etkisi.	66
Şekil 4.29 : PEG molekül ağırlığının ve HY oranının CO_2 S Q_{10} değerleri üzerindeki etkisi.	67
Şekil 4.30 : PEG molekül ağırlığının ve HY oranının CO_2 S Q_{10} değerleri üzerindeki etkisi interaksiyon grafiği.	67
Şekil 4.31 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın β (seçici gaz geçirgenliği) üzerindeki etkisi.	69
Şekil 4.32 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın su buharı geçirgenliği (WVTR) üzerinde etkisi.	70
Şekil 4.33 : 5-23 °C aralığında PEG molekül ağırlığı ve HY oranının su buharı geçirgenliği Q_{10} değerleri üzerindeki etkisi.	71
Şekil 4.34 : PU 1500-30-40 ile farklı sıcaklık koşullarında 15 RPM vida hızında elde edilen ekstruder çıktıları. a) 140-145-150-152-155 °C b) 150-160-165-170-170 °C c) 160-165-165-165-170 °C.	72
Şekil 4.35 : PU 1500-30-40 örneğinin kafa içine yayılmaması (15 RPM).	72
Şekil 4.36 : 1500-30-40'ın 6 RPM dönme hızı ve 145-155-160-153-150°C sıcaklıkta kafa içinden yayılarak çıkması ve teflon kaplanmış silindirlere ilerleyişi.	73
Şekil 4.37 : Ekstruderde 6 RPM vida hızında 145-155-160-153-150°C koşullarda elde edilen PU 1500-30-40 film örneği.	73
Şekil 4.38 : PU 1500-50-40 ile 5 RPM dönme hızı ve farklı sıcaklıklarda elde edilen ekstruder çıktıları a) 160-170-180-190-190°C b) 170-175-180-185-190°C c) 185-190-195-197-200°C.	74

Şekil 4.39 :	PU 1500-50-40 6 RPM vida hızı ve 185-193-195-200-200°C sıcaklık.	74
Şekil 4.40 :	PU 1500-70-50 ile farklı sıcaklık ve vida hızlarında elde edilen ekstruder çıktıları a) 6 RPM 185-193-195-200-200°C b) 8RPM'de 200-210-220-215-215°C c) 15 RPM 200-210-220-215-215°C d) 20 RPM 200-210-220-215-215°C.....	75
Şekil 4.41 :	PU 1500-30-40 ve LLDPE karışımından elde edilen film örnekleri a) %90 LLDPE b) %80 LLDPE.....	75
Şekil 4.42 :	Taze brokolinin sabit sıcakta ve sıcaklık simülasyonunda depolanmasına ait sıcaklık değişimi.	76
Şekil 4.43 :	Taze kirazın sabit sıcakta ve sıcaklık simülasyonunda depolanmasına ait sıcaklık değişimi.	81
Şekil 4.44 :	Modifiye atmosferde ambalajlanmış kirazların farklı depolama koşullarındaki ağırlık kayıpları (Soğuk depolama: 4°C-7 gün; Simülasyon: 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde $p<0,05$ güven aralığında harflendirilmiştir.).	84
Şekil 4.45 :	Modifiye atmosferde ambalajlanmış kirazların farklı depolama koşullarındaki tekstür değişimleri (Soğuk depolama: 4°C-7 gün; Simülasyon: 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde $p<0,05$ güven aralığında harflendirilmiştir.).	85
Şekil 4.46 :	Modifiye atmosferde ambalajlanmış kirazların depolama sonrası görüntüsü.	88
Şekil 4.47 :	Modifiye atmosferde ambalajlanmış kirazların farklı depolama koşullarındaki pH değerleri (Soğuk depolama: 4°C-7 gün; Simülasyon: 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde $p<0,05$ güven aralığında harflendirilmiştir.).	88
Şekil 4.48 :	Modifiye atmosferde ambalajlanmış kirazların farklı depolama koşullarındaki titrasyon asitliği değerleri (Soğuk depolama: 4°C-7 gün; Simülasyon: 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde $p<0,05$ güven aralığında harflendirilmiştir.).	89
Şekil 4.49 :	Modifiye atmosferde ambalajlanmış kirazların farklı depolama koşullarındaki titrasyon asitliği değerleri (Soğuk depolama: 4°C-7 gün; Simülasyon: 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde $p<0,05$ güven aralığında harflendirilmiştir.).	90
Şekil A.1:	PU 1500-70-50 kodlu filme ait TGA termogramı.	98
Şekil A.2:	PU 1500-50-40 kodlu filme ait TGA termogramı.	98
Şekil A.3:	PU 1500-30-40 kodlu filme ait TGA termogramı.	99
Şekil A.4:	PU 400-50-40 kodlu filme ait TGA termogramı.	99
Şekil B.1:	PU 1500-70-40'ın 23°C'de O ₂ gaz geçirgenliğinin ölçümüne ait basınç-zaman grafiği.	100
Şekil B.2:	1500-70-40'ın 23°C'de O ₂ gaz geçirgenliğinin ölçümüne ait GTR-zaman grafiği.	100



TAZE MEYVE VE SEBZELER İÇİN POLİÜRETAN BAZLI AMBALAJ FİLMİ GELİŞTİRİLMESİ VE TAZE BROKOLİ VE KİRAZDA UYGULANMASI

ÖZET

Taze meyve ve sebzeler metabolik aktivitelerini hasat sonrası da sürdürmeleri sebebiyle hassas ve kısa raf ömrüne sahip gıda ürünleridir. Modifiye atmosferde ambalajlama, taze meyve ve sebzelerin korunmasında kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Bu yöntemde ürün havadan farklı bir denge gaz kompozisyonu hedeflenerek ambalajlanmaktadır. Taze meyve ve sebzeler için genellikle düşük O₂ ve yüksek CO₂ oranına sahip atmosferler tercih edilmektedir. Bu koşulların ürünün solunum hızını azaltarak raf ömrünü uzattığı ve kalite özelliklerinin korunmasında etkili olduğu bilinmektedir. Taze meyve ve sebzeler için modifiye atmosferde ambalaj tasarımı, ambalajlanacak ürünün solunum hızı ve ağırlığı, ambalaj malzemesinin gaz geçirgenlik özellikleri ve yüzey alanı, hedeflenen atmosfer koşulları ve ortam koşulları dikkate alınarak gerçekleştirilmektedir. Taze meyve ve sebze ürünlerinin yapısal özelliklerinin birbirinden farklılık göstermesi nedeniyle her bir ürün için özel tasarım yapılması gerekmektedir.

Sıcaklık, taze meyve ve sebzelerin solunum hızını etkileyen önemli bir faktördür. Soğukta depolamanın ürün solunum hızını düşürerek modifiye atmosferde ambalajlama uygulamasının etkisini artırdığı bilinmektedir. Bu nedenle ambalaj tasarımı, soğukta depolama koşulu dikkate alınarak yapılmaktadır. Ancak piyasada bu ürünlerin depolanması, taşınması ve satışı aşamalarında soğuk zincir kırılabilen, bu da ürün solunum hızında artışa neden olmaktadır. Mevcut ambalaj filmlerinin sıcaklık duyarlılığı, meyve ve sebzelerin solunum hızındaki artışı dengeleyebilecek düzeyde değildir. Soğuk zincirin kırıldığı durumlarda, ambalaj içerisindeki ürünün solunum hızı artmakta ancak ambalaj materyalinin gaz geçirgenlik özellikleri aynı oranda artmamakta ve ambalaj içi gaz dengesinin bozulmasına neden olmaktadır. Çoğunlukla ambalaj içerisinde O₂ oranının aşırı düşmesi ve CO₂ birikimiyle karşılaşmakta, bu da ürünün anaerobik solunum yaparak zarar görmesine neden olmaktadır.

Termoplastik poliüretanların sıcaklıkla değişebilen özellikleri, sıcaklığa duyarlı ambalaj filmi üretimi için potansiyel sunmaktadır. Termoplastik poliüretanlar yumuşak segment ve sert segment olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Sert segment çapraz bağlar ve dipol dipol etkileşimleriyle yapıda iskelet görevi görürken yumuşak segment dış etkenlere bağlı olarak davranış geliştirebilmektedir. Sıcaklık artışı, yumuşak segmentin kristal yapıdan amorf yapıya geçmesine neden olmakta ve malzemenin gaz geçirgenlik özelliğini artırmaktadır. Malzeme soğutulduğunda kristal yapı tekrar oluşmakta ve eski özelliklerine dönmektedir. Ayrıca poliüretan sentezinde kullanılan hammaddelerin molekül ağırlığı ve karışımındaki oranları elde edilecek malzemenin özellikleri üzerinde etkili olmaktadır. Sentez aşamasında bu

parametreler üzerinde yapılacak değişiklikler ile farklı gaz geçirgenlik, sıcaklık duyarlılığı ve mekanik özelliklerde poliüretan malzemeler elde etmek mümkündür.

Bu çalışmada, gaz geçirgenliğinin sıcaklık duyarlılığı taze meyve ve sebzelerin solunum hızının sıcaklık duyarlılığına yakın poliüretan (PU) ambalaj filmlerinin üretilmesi ve karakterizasyonu hedeflenmiştir. Poliüretan sentezi için poliöl kaynağı olarak polietilen glikol (PEG), izosiyanat kaynağı olarak hidroksimetil diizosiyanat (HDI), çapraz bağlayıcı ve zincir uzatıcı olarak hint yağı (HY) ve 1,4-bütandiol (BDO) kullanılmıştır. Poliüretan sentezinde 1500 g/mol, 1000 g/mol ve 400 g/mol olmak üzere üç farklı molekül ağırlığında PEG kullanılmıştır. HY reaksiyon karışımındaki ağırlıkça oranı %70, %50 ve %30 olmak üzere üç seviyede ve BDO reaksiyon karışımındaki OH⁻ oranı %40 ve %50 olmak üzere iki seviyede kullanılmıştır. Değişen PEG molekül ağırlıkları, HY oranları ve BDO oranlarında 8 farklı PU formülasyonu tasarlanarak sentezlenmiştir. Sentezlenen poliüretan formülasyonlarının termal, fiziksel, mekanik ve gaz geçirgenlik karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Belirlenen PU formülasyonlarının ekstruderde ve sıcak preste ince film haline getirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Son olarak belirlenen PU formülasyonları ambalaj haline getirilerek taze brokoli ve taze kirazın modifiye atmosferde ambalajlanmasında kullanılmış ve ambalajların tepe boşluğu dinamiği incelenmiştir. Ayrıca ürünlerin depolama sonrası kalite özelliklerinde gerçekleşen değişimler analiz edilmiştir. Kontrol olarak ticari LDPE film ile çalışılmıştır.

Çalışma sonucunda O₂ ve CO₂ gaz geçirgenlik özelliklerinin sıcaklığa karşı duyarlılığı taze meyve ve sebzelere yakın ve ticari filmlere kıyasla daha yüksek poliüretan filmler elde edilmiştir. PU sentezinde 1000 g/mol molekül ağırlıklı PEG ve yüksek oranda HY kullanımının filmlerin O₂ geçirgenliklerinin sıcaklığa duyarlılıklarını temsil eden Q₁₀ değerlerini pozitif yönde etkilediği görülmüştür. İncelenen tüm sıcaklık aralıklarında en yüksek O₂ Q₁₀ değerlerine sahip olması nedeniyle sıcaklık duyarlılığı yüksek taze meyve ve sebzelerin ambalajlanmasına en uygun PU formülasyonu PU 1000-30-40 olmuştur. Filmlerin CO₂ geçirgenliklerinin sıcaklık duyarlılığını gösteren Q₁₀ değerlerinin PEG 1000g/mol ve PEG 1500 g/mol kullanımı ile arttığı, diğer yandan HY oranının Q₁₀ değerleri üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Tüm sıcaklık aralıkları dikkate alındığında PU 1500-30-40 ve PU 1000-50-40 formülasyonlarına ait filmler en yüksek CO₂ Q₁₀ değerlerini göstermiştir. PU filmlerin su buharı geçirgenlik özelliklerinin ise ticari LDPE filme kıyasla 480 kata kadar daha yüksek olduğu görülmüştür. Düşük molekül ağırlıklı PEG kullanımı ve yüksek oranda HY kullanımının su buharı geçirgenliğini azaltıcı yönde etki etmiştir. Üretilen PU filmlerin mekanik dayanımının ticari LDPE filme kıyasla düşük, elastikiyetinin ise yüksek olduğu tespit edilmiştir. PU filmlerin mekanik dayanımı düşük molekül ağırlıklı PEG kullanımı ile artarken, yüksek oranda HY kullanımı elastikiyeti artırmıştır. Model gıda olarak taze brokoli ve kirazın modifiye atmosferde ambalajlanmasında PU filmlerin kullanımının sıcaklık dalgalanmaları sonucu karşılaşılan ambalaj içinde O₂ oranının aşırı düşmesi ve CO₂ birikimi problemlerini önlemede etkili olduğu görülmüştür.

Elde edilen filmler, modifiye atmosferde ambalajlanan taze meyve ve sebzelerin sıcaklık dalgalanmalarına karşı dayanıklılığının artırılması için potansiyel taşımaktadır. Ekstruderde ince film eldesi için yapılan çalışmalar, filmlerin ticari uygulanabilirliği için ileri çalışmaların gerekli olduğunu göstermiştir. PU formülasyonları ve proses koşulları üzerinde yapılacak çalışmalar ile filmlerin mekanik, termal ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi ve ticari uygulanabilirliği olan ambalaj filmleri üretilmesi mümkündür.

DEVELOPMENT OF POLYURETHANE BASED PACKAGING FILM FOR FRESH FRUITS AND VEGETABLES AND ITS APPLICATION ON FRESH BROCCOLI AND SWEET CHERRY

SUMMARY

Fresh fruits and vegetables have short shelf life since they continue respiration during postharvest period. Modified atmosphere packaging is one of the effective protection methods commonly used to extend the shelf life and maintain the quality properties of fresh fruits and vegetables. Packaging the food product in the presence of a gas composition different from the air is included in the modified atmosphere packaging technique. The general perspective for modified atmosphere packaging of fresh fruits and vegetables is to equilibrate the atmosphere in the package at low O_2 and high CO_2 rates. These atmospheric conditions are reported to extend the shelf life and keep the quality of fresh fruits and vegetables. Respiration rate and the mass of the food product, gas permeability and the surface area of the packaging material, target equilibrium atmospheric conditions and the ambient atmospheric conditions are the parameters taking into consideration for the design of modified atmosphere packaging. As each fruit and vegetable product has different intrinsic properties, an original design is required for modified atmosphere packaging of each individual product.

Temperature is an important factor that affects the respiration rate of the fresh fruits and vegetables. Respiration rates of fruits and vegetables increase with the increasing temperatures. It is well known that cold storage lift the effectiveness of modified atmosphere packaging. Therefore the design of the modified atmosphere packaging is made for the cold storage conditions. However, in practice it is possible to be broken of the cold chain during storage, transportation or selling of these products. The temperature sensitivity of the commercial packaging materials is insufficient to balance the increase in respiration rate of fresh fruits and vegetables. Respiration rate of these fresh products increases as a result of temperature increase but the gas permeability properties are not able to increase at that level. As a result, the equilibrium gas composition in the package is lost. In general O_2 level becomes extremely low and CO_2 level becomes extremely high in the case of cold chain break. This atmospheric conditions results in anaerobic respiration that causes destruction in the product.

Polyurethanes with thermoplastic properties has the potential to be used as a temperature sensitive packaging material. Thermoplastic polyurethanes are composed of soft segment and hard segment. Hard segment enables the stable structure of the material by means of hydrogen bonds and dipole dipole interactions. On the other hand, soft segment has the ability to change its structure by the effect of external factors like temperature. Temperature increase causes a change on the crystalline structure of the soft segment to amorphous structure and enhance the gas permeability of the material. As the material exposed to low temperature, it turns to

cristalline structure and previous properties again. In addition, the selection and the ratios of the raw material used in the polyurethane synthesis determine the properties of the synthesized material. It is possible to have polyurethane materials with different gas permeabilities, temperature sensitivities and mechanical properties by means of different raw materials and ratios.

In this study, it was aimed to produce polyurethane packaging films with high temperature sensitivity for the modified atmosphere packaging of fresh fruits and vegetables. Polyethyleneglycol (PEG) with molecular weights of 400, 1000 and 1500 g/mol was used as polioli source in the polyurethane synthesis. 1,6-Hexamethylenediisocyanate (HDI) was used as isocyanate source. 1,4-Butanediol(BDO) and castor oil(CO) were used at varying ratios as chain extender and crosslinker. 8 polyurethane formulations were designed and produced with different PEG molecular weights and CO and BDO ratios. Then analyses of FT-IR, TGA, density, crosslinking, molecular weight between crosslinks, mechanical strength and gas permeability were performed for the characterization of polyurethane films. Thin films were produced by hot pressing method from the obtained polyurethane materials. In addition, studies were performed for the production of thin film using laboratory scale extruder. Finally, application of PU films for the modified atmopshere packaging of fresh broccoli and sweet cherry was performed. The headspace gas composition of the packages and the quality properties of the sweet cherry were analyzed.

It was showed by the FT-IR analyses that poliols and isocyanate as the starting monomers of polyurethane synthesis were consumed completely and polyurethane structure was formed. Thermal degradation properties of PU materials were determined by TGA. No degradation was detected below 333°C and 90 % degradation was detected at 461°C for all the analyzed samples. Density analyses showed that molecular weight of PEG and castor oil ratio affected PU density negatively. Crosslinking ratio had the maximum value for PEG 1000 containing PU formulations. On the other hand, crosslinking ratio decreased with the increasing castor oil ratio. Average molecular weight between two crosslinking is inversely proportional with the crosslinking ratio. It was determined by tensile test that mechanical resistance of PU films is notably lower than the LDPE's mechanical resistance. PU formulations containing PEG 400 molecular weight have higher tensile strength, stress at break and percentage strain values than the other PU formulations. Tensile strength and stress at break values increased with increasing castor oil ratios. Castor oil contributed the mechanical strength of the PU films. Commercial LDPE film had 301 MPa Youngs modulus value whereas it was in the range of 30.9-98.0 MPa for PU films. This indicates the higher elasticity of PU films than LDPE film. PU films including PEG 1000 and PEG 1500 had lower Youngs modulus values indicating higher elasticity. On the other hand, increasing castor oil ratio caused a decrease in Youngs modulus. It can be commented that castor oil promoted the elastic property of PU films.

PEG molecular weight, castor oil ratio and temperature affected the oxygen gas permeability (P_{O_2}) of PU films. PU films with PEG 1500 and PEG 1000 had higher P_{O_2} values than LDPE films. P_{O_2} values of PU films increased with increasing castor oil ratio. P_{O_2} values for all PU films and LDPE film increased with increasing temperature. P_{O_2} values of PU films were detected in the range of 2.0-7.2 Barrer, 1.3-4.5 Barrer and 0.6-2.5 Barrer at 23°C, 15°C and 5°C, respectively. PEG molecular weight and temperature was efficient on carbondioxide gas permeability

(P_{CO_2}) of PU films. The effect of castor oil ratio on the P_{CO_2} values was not significant. It was detected that PU 400-50-40 and PU 400-30-40 films at 5°C and PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 films at 15°C and 23°C were the only formulations that had higher P_{CO_2} values than LDPE film. Films with all remaining formulations had lower P_{CO_2} values than LDPE. Temperature proportionally affected the P_{CO_2} values. P_{CO_2} values of PU films were detected in the range of 10.3-18.3 Barrer, 6.0-12.5 Barrer and 3.2-5.4 Barrer at 23°C, 15°C and 5°C, respectively.

Q_{10} values for P_{O_2} were determined in order to investigate the temperature sensitivity of O_2 gas permeability of films. It was seen that PU films with different formulations could have similar, lower or higher Q_{10} values in comparison to LDPE film. PU 1000-50-40, PU 1000-30-40, PU 400-50-40 and PU 400-30-40 films had higher Q_{10} values than LDPE in the temperature range of 23-5°C. PU 1000-30-40 film had higher Q_{10} values at all the investigated temperature ranges than LDPE. In addition, PU films containing PEG 1500 had similar Q_{10} values with LDPE. Therefore, PU 1000-30-40 can be recommended as the most appropriate PU film formulation for modified atmosphere packaging of fresh fruits and vegetables with high temperature sensitivity. All the PU film formulations except PU 1500-70-50 had higher Q_{10} values for P_{CO_2} than LDPE in the temperature range of 23-5°C. Taking into consideration all temperature ranges, PU 1000-50-40 and PU 1500-50-40 films had higher Q_{10} for P_{CO_2} values than LDPE. In addition, it is remarkable that PU 1500-30-40 film had the highest Q_{10} value for P_{CO_2} whereas it had the lowest Q_{10} value for P_{O_2} .

Water wapor transmission rates (WVTR's) of PU and LDPE films increased with increasing temperature. PU films showed 60-480 times higher WVTR at different temperatures than LDPE. PU 1500-30-40 formulation had the highest WVTR at any temperature.

Fresh broccoli and sweet cherry were packaged with PU 1500-50-40 and PU 1000-30-40 films to evaluate the performance of PU films in modified atmosphere packaging. LDPE was also used for control. PU 1500-50-40 had better effect on saving headspace gas composition of packages which exposed to temperature fluctuation during storage than PU 1000-30-40. Both PU formulations had higher performance than LDPE. Trend of headspace changes of packages showed consistence with the respiration Q_{10} values of fresh broccoli and sweet cherry. As a result of quality analyses of sweet cherry, it was detected that packages with PU films caused higher weight loss than the ones with LDPE film. On the other hand, use of different packaging films had no effect on the titratable acidity and pH values of sweet cherries. Brix values PU packaged sweet cherries had higher values than LDPE packaged sweet cherries. Color analyses showed that temperature rise caused decrease in L^* and hue angle values, and increase in ΔE value.

PU films synthesized in the study are advantageous for packaging of fresh fruits and vegetables with their high temperature sensitivity. However, some disadvantages were encountered such as too much weight loss of the product as a result of high water vapor transmission rate and incompatibility in packaging film production as a result of low mechanical properties. Moreover, thin film production by extrusion process was not achieved in desired quality. Further studies should be performed in order to obtain films with better properties and commercial applicability.



1. GİRİŞ

Taze meyve ve sebzeler (TMS'ler) sahip oldukları yüksek besin değeriyle insan beslenmesinin önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Özellikle son yıllarda, sağlıklı beslenme alışkanlıklarına olan ilginin artmasıyla taze meyve ve sebze tüketimi artmaktadır. Uluslararası sağlık örgütleri de sağlıklı bir diyet için taze meyve ve sebze tüketimini teşvik etmektedir (Caleb, Mahajan, Al-Said, & Opara, 2013). Ayrıca değişen yaşam tarzları, daha kolay ve hızlı tüketilebilir minimum işlenmiş (yıkamış, doğranmış, ambalajlanmış vb) meyve ve sebzelerin tüketimine popülerlik kazandırmaktadır. Tüketicilerin sentetik katkıları içermeyen minimum işlenmiş gıda ürünlerine olan talebi gıda endüstrisini de bu yönde gelişmeye sevk etmektedir (Qadri, Yousuf, & Srivastava, 2015)

Taze meyve ve sebzeler hasattan sonra da metabolik aktivitelerine devam etmeleri sebebiyle kısıtlı raf ömrüne sahip gıda ürünleridir. Solunum hızı, TMS'lerin raf ömrünün belirlenmesinde kritik bir parametredir. Modifiye atmosferde ambalajlama (MAA), TMS'lerin raf ömrünü uzatmak ve kalite özelliklerini korumak amacıyla kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu yöntem, gıda ürününün havadan farklı bir gaz karışımı varlığında ambalajlanması ilkesine dayanmaktadır. TMS'ler için uygulandığında ürünün solunum hızını en aza indirecek denge atmosferinde ambalajlanarak raf ömrünün uzatılması hedeflenmektedir. Genellikle havaya göre daha düşük O₂ ve yüksek CO₂ oranlarının TMS'lerin solunum hızını azalttığı bilinmektedir. Ayrıca birçok aerobik ve patojen bakterinin çoğalmasının da bu koşullarda engellendiği tespit edilmiştir (Bodbodak & Moshfeghifar, 2016). Optimum atmosfer koşulları her bir TMS ürünü için farklılık göstermektedir. Dolayısıyla her ürün için özel olarak MAA tasarımı yapılması gereklidir. MAA tasarımında en önemli iki etken ambalaj içerisindeki ürünün solunum hızı ve ambalaj materyalinin gaz geçirgenlik özellikleridir. Bu iki etken dikkate alınarak yapılan tasarım ile ambalaj içi denge gaz atmosferi istenilen seviyede tutulmaktadır.

Sıcaklık, TMS'lerin solunum hızı ve dolayısıyla raf ömrünü etkileyen bir başka önemli faktördür. MAA yöntemi soğukta depolama ile birlikte uygulandığında

etkinliğinin önemli derecede arttığı birçok çalışmayla ispatlanmıştır. Bu sebeple MAA tasarımları genellikle 5°C depolama sıcaklığı dikkate alınarak yapılmaktadır. Ancak piyasada modifiye atmosferde ambalajlanmış TMS ürünlerinin taşınması, depolanması veya satışı esnasında soğuk zincir kırılabilir. Mevcut ticari ambalaj filmlerinin gaz geçirgenlik özelliklerinin sıcaklıkla birlikte gösterdiği değişim, genellikle TMS ürünlerinin solunum hızındaki değişimi karşılamaya yeterli olamamaktadır (Turan, 2018). TMS'lerin modifiye atmosferde ambalajlanmasına yönelik gaz geçirgenlik özellikleri sıcaklığa daha duyarlı ambalaj malzemelerinin geliştirilmesine ihtiyaç vardır.

Termoplastik poliüretanların sıcaklık ve diğer dış etkenlerle yapılarında meydana gelen değişimler sıcaklığa duyarlı ambalaj filmi olarak kullanılma potansiyeli oluşturmaktadır. Termoplastik poliüretanların, sıcaklık artışıyla birlikte artan gaz geçirgenlik özelliği gösterdiğine dair çalışmalar mevcuttur (Turan, Güneş, & Güner, 2016). Bu özellik, poliüretanın iki segmentli yapısından kaynaklanmaktadır. Sentezde kullanılan hammaddelerin seçimi ve oranlarının ayarlanmasıyla materyalin sıcaklık duyarlılığı ve seçici geçirgenlik özelliklerinin ayarlanması söz konusudur. Ayrıca mekanik özellikleri de sentez aşamasında yapılacak değişikliklerle optimize edilebilmektedir.

Bu çalışmanın amacı TMS'lerin modifiye atmosferde ambalajlanmasına yönelik olarak gaz geçirgenliği sıcaklığa duyarlı poliüretan ambalaj filmi üretilmesi, karakterizasyonu ve gıdada uygulanmasıdır. Bu amaçla değişen formülasyonlarda poliüretan filmler sentezlenmiş, fiziksel, mekanik, termal ve gaz geçirgenlik özellikleri karakterize edilmiştir. Son olarak belirlenen PU formülasyonlar film haline getirilerek taze brokoli ve kirazın ambalajlanmasında kullanılmıştır. Uygulama sonucu ambalaj içi tepe boşluğu ve ürünlerin kalite analizleri gerçekleştirilmiştir.

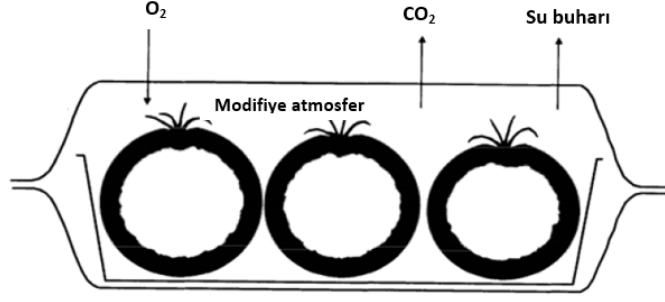
2. LİTERATÜR

2.1 Taze Meyve ve Sebzelerde Modifiye Atmosferde Ambalajlama

Taze meyve ve sebzeler metabolik olarak aktif gıda ürünleridir. Yapılarındaki biyokimyasal reaksiyonlar hasattan sonra da devam ederek tat, aroma, renk, doku, asitlik gibi özelliklerinde değişime yol açmaktadır. Bu süreç TMS'lerde olgunlaşmayı sağlamak ve devamında bozulmaya doğru devam etmektedir. Metabolik reaksiyonlar için hücrelere gerekli enerji ise solunum ile sağlanmaktadır. Dolayısıyla TMS'lerin solunumunu etkileyen faktörler dikkate alınarak raf ömrünün uzatılması ve depolama süresince kalite özelliklerinin korunması mümkündür (Castellanos & Herrera, 2017; Caleb, Mahajan, Al-Said, & Opara, 2013). TMS'lerde solunum hızını (RR) etkileyen faktörler iç faktörler ve dış faktörler olarak iki grupta ele alınmaktadır. İç faktörler meyve ve sebzelerin türü, hasat zamanı, olgunluk seviyesidir. Dış faktörler ise sıcaklık, bağıl nem, O₂ ve CO₂ oranıdır (Fonseca, Oliveira, & Brecht, 2002). Minimum işleme tabi tutulmuş TMS'lerde ise üründe doku zedelenmesi olduğu için solunum hızı artmakta, aynı zamanda mikrobiyal ve kimyasal bozulmaya da daha açık hale gelmektedir (Oliveira, Abadias, Usall, & Tor, 2015). Bu durumda ürünün doğranma boyutu, maruz kaldığı ön işlemler gibi faktörler de RR üzerinde etkili olmaktadır (Iqbal, ve diğerleri, 2008). RR'nın yanısıra dikkate alınması gereken bir başka etmen solunum katsayısı (RQ)dır. RQ ürünün CO₂ üretim hızının O₂ üretim hızına oranı olarak tanımlanmaktadır ve TMS'ler için genellikle 1 olarak kabul edilmektedir (Fagunes, Carciofi, & Monteiro, 2013; Fonseca, Oliveira, & Brecht, 2002).

Modifiye atmosferde ambalajlama (MAA) yöntemi, kimyasal bir uygulama içermeden yalnızca havanın doğal bileşen gazlarını kullanarak koruma sağladığı için TMS'lerin korunmasında tercih edilmektedir (Mangaraj, Goswami, & Panda, 2015). MAA, gıda ürününün havadan farklı bir gaz bileşiminde ambalajlanması olarak tanımlanmaktadır. TMS'lerin MAA'sı ve gaz geçişleri Şekil 2.1'de görülmektedir. TMS'ler için uygulandığında genellikle düşük O₂ ve yüksek CO₂ oranları tercih edilerek ürünün solunum hızının azaltılması hedeflenmektedir. Solunum hızı ile

TMS'lerin olgunlaşması arasındaki ters orantıdan faydalanılarak ürünlerin raf ömrü uzatılabilmekte ve kalite özellikleri daha iyi korunabilmektedir. Çalışmalar, optimum gaz kompozisyonunda depolamanın solunumu yavaşlatmanın yanında mikrobiyal koruma da sağladığını göstermiştir. Düşük O₂ oranları aerobik gelişmeyi engellerken, yüksek CO₂ oranlarının patojen gelişimi üzerinde inhibe edici özelliğe sahip olduğu bilinmektedir (Caleb, Mahajan, Al-Said, & Opara, 2013; Karagöz & Demirdöven, 2017). Bunun yanında çok düşük O₂ ve çok yüksek CO₂ oranları anaerobik solunumu teşvik ederek üründe kötü tat, koku ve fiziksel yaralanmalara sebep olabilmektedir. Bu limitler her ürün için değişkenlik göstermektedir (Esmer & Melikoğlu, 2016). Soğukta depolama TMS'lerin modifiye atmosferde ambalajlanması ile birlikte çok yaygın olarak kullanılmakta ve MAA uygulamasının etkisini önemli derecede artırmaktadır. Soğukta depolama, ürünün solunum hızını düşürmekte, mikrobiyal çoğalma riskini azaltmakta ve ambalaj materyalinin geçirgenlik özelliklerini etkilemektedir (oliveira et al 2015). TMS'lerin genel olarak %1-10 O₂ ve %5-15 CO₂ aralığında 0-15°C sıcaklıkta modifiye atmosferde ambalajlanarak depolandığı belirtilmektedir. Ancak her meyve ve sebze için optimum depolama koşulları farklılık göstermektedir (Beaudry, 1999; Castellanos & Herrera, 2017). Bazı meyve ve sebzeler için optimum depolama koşulları Çizelge'de verilmiştir (Güneş & Kırkın, 2012). Farklı bir yaklaşım olarak yüksek O₂ oranı kullanımının da TMS'lerin raf ömrünü uzatmakta etkili olacağı düşünülmektedir. Ancak %25'in üzerindeki O₂ oranları patlayıcı kabul edildiği için güvenlik yönünden ticari olarak henüz kullanılmamaktadır (Karagöz & Demirdöven, 2017). TMS'lerin MAA'sında kullanılan gazlar O₂, CO₂ ve N₂'dir. O₂ ve CO₂ oranları her ürün için optimum düzeyde ayarlanırken N₂ renksiz, kokusuz ve reaktif olmayan yapısı sebebiyle dolgu gazı olarak kullanılmaktadır. Bunların dışında Ar, N₂O, He, Xe, CO gibi gazların da kullanım potansiyeli bulunmaktadır. Örneğin N₂O'nun ıspanak ve kivide kararmayı ve yumuşamayı, He'un ise brokolide renk kaybını azalttığı tespit edilmiştir.(Gunes & Kırkın; Soltani). (Güneş & Kırkın, 2012; Soltani, Mobli, Alimardani, & Mohtasebi, 2015).



Şekil 2.1: TMS'lerin modifiye atmosferde ambalajlanması ve gaz geçişleri.

Çizelge 2.1 : Bazı meyve ve sebzeler için tavsiye edilen sıcaklık ve MA koşulları (Güneş & Kırkın, 2012).

Taze meyve-sebze	Sıcaklık (°C)	Tavsiye edilen modifiye atmosfer koşulu	
		O ₂ (%)	CO ₂ (%)
Elma	0-5	1-3	1-5
Kiraz	0-5	3-10	10-15
Çilek	0-5	5-10	15-20
Üzüm	0-5	2-5	1-3
Brokoli	0-5	1-2	5-10
Mısır	0-5	2-4	5-10
Bezelye	5-10	2-3	4-7
Lahana	0-5	2-3	3-6

Her bir TMS ürünü için farklı özellikler önplana çıkmakla birlikte genellikle TMS'lerin raf ömrünü ve kabul edirliliğini belirleyen başlıca kalite özellikleri renk, genel görünüş, tekstür, dehidrasyon, tat, aroma ve asitlik gibi özelliklerdir. Ayrıca mikrobiyal korunmanın sağlanması ve besin değerlerinin korunması da önemlidir. TMS'lerin modifiye atmosfer ambalajlanmasının ürünün kalite özelliklerinin korunmasında olumlu etkisini gösteren pek çok çalışma bulunmaktadır (Rojas-Grau, Oms-Oliu, Soliva-Fortuny, & Martí'n-Belloso, 2009; Francis, ve diğerleri, 2011). MAA kalite özelliklerinin korunmasını olumlu yönde etkilerken, ambalajların

sıcaklık dalgalanmalarına maruz kalmalarının ters yönde etki yaptığı görülmektedir. Taze mantar, brokoli ve domatesle gerçekleştirilen çalışmalarda, modifiye atmosfer ambalajlanarak soğukta depolanan ürünlerin kalite özellikleri korunurken, sıcaklık dalgalanmasına maruz kalan ürünlerin kalite özelliklerinin olumsuz yönde etkilendiği görülmüştür (Tano, Oul'e, Doyon, Lencki, & Arul, 2007).

2.2 Taze Meyve ve Sebzeler İçin Modifiye Atmosferde Ambalajlama Tasarımı

TMS'lerin modifiye atmosferde ambalajlanmasında temel prensip ambalaj içi atmosferin havadan farklı bir gaz bileşiminde dengeye gelmesinin sağlanmasıdır. Ambalaj içerisindeki ürün metabolik olarak aktif olduğu için solunum yapmaya devam eder. Solunum esnasında ortamdaki O₂'i tüketerek CO₂ açığa çıkarır. Diğer yandan ambalaj materyali bariyer özelliklerine bağlı olarak O₂ ve CO₂ geçişlerine izin verir. Ambalaj içi denge atmosferi bu iki mekanizmanın birlikte çalışmasıyla oluşur. Denklem 2.1 bu prensibi ifade etmektedir (Castellanos & Herrera, 2017).

$$\begin{bmatrix} \text{Ambalaj içi} \\ \text{gaz artma} \\ \text{veya azalma hızı} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Gazın ambalaj} \\ \text{filminden} \\ \text{transfer hızı} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Gazın solunum} \\ \text{ile üretim} \\ \text{veya tüketim hızı} \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

Caleb, Mahajan, Al-Said, & Opara (2013) doğru bir MAA tasarımı için üç disiplinin iyi anlaşılması gerektiğini belirtmektedir. Bunlar ürün fizyolojisi, polimer mühendisliği ve ambalajlama teknolojisidir. Ürün fizyolojisi ürünün solunumunu etkileyen iç ve dış faktörleri içermektedir. Polimer mühendisliği bilgisi, ambalaj materyalinin gaz geçirgenlik özellikleri, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin anlaşılması için önemlidir. Ambalaj materyalinin ürüne uygun bir ambalaj haline getirilmesi için ambalajlama teknolojisi önemlidir. TMS'nin solunumunu etkileyen iç faktörler her bir meyve ve sebze için farklıdır. Tür, olgunluk seviyesi, tarım uygulamaları, ambalajlanacak ürünün kütlesi, yüzey/hacim oranı gibi her bir ürüne özel özellikler solunum hızını etkilemektedir. Dolayısıyla MAA tasarımının ürüne özel olarak yapılması gereklidir (Soltani, Mobli, Alimardani, & Mohtasebi, 2015; Castellanos & Herrera, 2017).

TMS'ler için kararlı halde MAA tasarımı Denklem 2.2 ve Denklem 2.3 kullanılarak yapılır. Bu denklemler kullanılarak belirli özelliklerdeki TMS ürününün belirli bir ambalaj malzemesi ile ambalajlanması hedeflenerek gerekli olan ambalaj alanı

hesaplanabilir. Bir başka seçenek ise ürün özellikleri ve ambalaj alanına karar verilerek, hangi gaz geçirgenlik özelliğine sahip bir ambalaj malzemesinin bu ihtiyacı karşılayabileceğinin belirlenmesidir (Güneş & Kırkın, 2012).

$$\frac{P_{O_2} A_f}{x} P_{atm} (y_{O_2, out} - y_{O_2, eq}) = RR_{O_2, eq} W \quad (2.2)$$

$$\frac{P_{CO_2} A_f}{x} P_{atm} (y_{CO_2, eq} - y_{CO_2, out}) = RR_{CO_2, eq} W \quad (2.3)$$

Burada,

P_{O_2} : Ambalaj filminin O_2 geçirgenliği ($cm^3 mm cm^{-2} saat^{-1} bar^{-1}$)

A_f : Ambalaj filminin yüzey alanı (cm^2)

x : Ambalaj filminin kalınlığı (mm)

P_{atm} : Açık hava basıncı (bar)

$y_{O_2, out}$: Ambalaj dışı O_2 oranı (%)

$y_{O_2, eq}$: Ambalaj içi denge O_2 oranı (%)

$RR_{O_2, eq}$: Ürünün denge atmosferde O_2 tüketim hızı ($ml.kg^{-1}saat^{-1}$)

w : Ürünün kütlesi (kg)

P_{CO_2} : Ambalaj filminin CO_2 geçirgenliği ($cm^3 mm cm^{-2} saat^{-1} bar^{-1}$)

$y_{CO_2, out}$: Ambalaj dışı CO_2 oranı (%)

$y_{CO_2, eq}$: Ambalaj içi denge CO_2 oranı (%)

$RR_{CO_2, eq}$: Ürünün denge atmosferde CO_2 üretim hızı ($ml.kg^{-1}saat^{-1}$).

TMS için MAA tasarımı genellikle 5°C sıcaklık koşulu için yapılır. Sıcaklık, ürün solunum hızı ve ambalaj gaz geçirgenliği üzerinde etkilidir. 5°C’de depolanmak üzere MAA tasarımı yapılarak ambalajlanan bir ürün, sıcaklık dalgalanmasına maruz kaldığında ambalaj içi denge gaz atmosferi bozulmaktadır. Bu durum, ürün raf ömrünü ve kalite özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu tür durumları öngörmek için ürünün solunum hızının ve ambalaj malzemesinin gaz geçirgenlik özelliklerinin sıcaklığa duyarlılığı dikkate alınmalıdır. Bu amaçla Q_{10} değeri kullanılmaktadır. Q_{10} değeri, TMS solunumu için düşünüldüğünde her 10°C’lik

sıcaklık değişiminde ürün solunum hızının ne kadar değiştiğini ve ambalaj malzemesi için düşünüldüğünde her 10°C'lik sıcaklık değişiminde ambalaj gaz geçirgenliğinin ne kadar değiştiğini ifade etmektedir. Q_{10} değerinin hesaplanması Denklem 2.4'e göre yapılmaktadır (Turan, 2018).

$$Q_{10} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\left(\frac{10}{T_2 - T_1} \right)} \quad (2.4)$$

Burada,

Q_{10} : Sıcaklık duyarlılığı

P: Ürün solunum hızı veya ambalaj gaz geçirgenliği

T: Sıcaklık

2.3 Taze Brokolinin Modifiye Atmosferde Ambalajlanması

Taze brokoli, içerdiği vitamin, antioksidan ve kanser karşıtı bileşenler sayesinde yüksek besin değerine sahip bir sebzedir. Ancak yüksek solunum hızı sebebiyle kısa raf ömrüne sahiptir. Brokolide raf ömrünün tükenmesi genellikle yüzey dehidrasyonu, renkte sararma, sertliğin azalması ve kötü koku oluşumu gibi kalite kayıplarıyla ortaya çıkar. Taze brokolinin raf ömrünü artırmak için çeşitli yöntemler denenmektedir. Bunlardan bazıları hasat zamanının optimizasyonu, soğukta depolama, ısıtma işlemi, UV-C radyasyon, 1-MCP (1-methylcyclopropene), kontrollü atmosferde depolama ve modifiye atmosferde ambalajlamadır (A. Lucera, Costa, Mastromatteo, Conte, & Del Nobile, 2011; Fernández-León, ve diğerleri, 2013). Yapılan bir çalışma kontrollü atmosferde soğukta depolanan taze brokolilerin yalnızca soğukta depolama veya 1-MCP uygulaması yapılan brokolilere göre ağırlık kaybı, sertlik, karetoenoid içeriği, klorofil içeriği, total fenolik madde içeriği gibi birçok yönden daha iyi korunduğunu göstermiştir (Fernández-León, Fernández-León, Lozano, Ayuso, & González-Gómez, 2013). Hava atmosferinde ve kontrollü atmosferde depolanan brokoliler karşılaştırıldığında kontrollü atmosfer uygulamasının solunum hızını azalttığını, kalite özellikleri ve mikrobiyal yönden olumlu etkisinin olduğunu gösteren birçok çalışma bulunmaktadır (Izumi, Watada, & Douglas, 1996; Berrang, Brackett, & Beuchat, 1990).

Brokolinin depolanması için önerilen optimum koşullar 0-5°C sıcaklıkta % 1-2 O₂ ve %5-10 CO₂ hava kompozisyonudur (Beaudry, 1999; Güneş & Kırkın, 2012). Bu koşulların brokolinin renginde sararmayı önemli derecede önlediği, raf ömrünü uzattığı ve piştikten sonra daha parlak renge sebep olduğu bilinmektedir (Berrang, Brackett, & Beuchat, 1990). Ancak kritik limitlerin önerilen aralığa oldukça yakın olması ürünün depolanma sırasında anaerobik solunuma geçmesi riskini artırmaktadır. Brokoli için tolerans limitleri %1 O₂ ve %15 CO₂ olarak belirtilmiştir (Berrang 1990). Bu limitlerin farklı depolama sıcaklıkları için farklılık gösterdiği görülmüştür (Izumi, Watada, & Douglas, 1996). Anaerobik solunum sonucu brokolinin depolanmasında önemli sorunlardan biri olan kötü koku oluşumu ortaya çıkmaktadır. Bu durumun fermentasyon ürünü olarak oluşan metantiol, hidrojen sülfid, dimetildisülfid, dimetiltrisülfid gibi sülfürlü bileşenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Jacobsson, Nielsen, Sjöholm, & Wendin, 2004). Diğer TMS ürünlerinde de olduğu gibi, MAA soğukta depolamayla birlikte uygulandığında brokolinin kalite özelliklerinin korunmasını ve raf ömrünün artırılmasını olumlu yönde etkilemektedir. Bu durum brokolinin solunum hızının sıcaklıkla birlikte artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca farklı türden olan ve farklı dönemlerde hasat edilen brokolilerin sıcaklık duyarlılığı da birbirinden farklılık göstermektedir (Seefeldt, Løkke, & Edelenbos, 2012). Modifiye atmosferde ambalajlanmış taze brokolilerin soğukta depolanması ve sıcaklık dalgalanmasına maruz kalması sonucu oluşan kalite özellikleri karşılaştırıldığında, sıcaklık dalgalanmasının renk kaybını ve sertlik kaybını artırdığı görülmüştür (Tano, Oul'e, Doyon, Lencki, & Arul, 2007). Ayrıca brokolilerin ambalajlama öncesi sıcaklıkları depolama süresince ambalaj içi tepe boşluğunu ve kalite özelliklerini etkilemektedir (Forney & Rij, 1991). Glikozinolatlar brokoliyi besin değeri yönünden önemli kılan fitokimyasal bileşenlerdir. MAA'nın düşük sıcaklık ve yüksek bağıl nemde depolamayla birlikte uygulandığında brokolinin glikozinat içeriğini korumada etkili olduğu görülmüştür (Jones, Faragher, & Winkler, 2006; Jia, ve diğerleri, 2009).

Brokolinin modifiye atmosferde ambalajlanmasında OPP, PVC, LDPE, PP gibi farklı ambalaj filmlerinden yararlanılmıştır. Farklı ambalaj malzemelerinin kullanımı ambalaj içi tepe boşluğu O₂ ve CO₂ kompozisyonunu etkilemektedir (Jacobsson, Nielsen, Sjöholm, & Wendin, 2004). Kalite özelliklerinin korunmasında PP mikropore filmlerin brokolinin raf ömrünü uzattığı ve yapısındaki fonksiyonel

bileşikleri korumada olumlu etkisinin olduğu görülmüştür (Nath, Bagchi, Misra, & Deka, 2011; Lucera, Costa, Mastromatteo, Conte, & Nobile, 2011)

2.4 Taze Kirazın Modifiye Atmosferde Ambalajlanması

Taze kiraz özellikle içeriğindeki fenolik bileşikler ve vitaminler sayesinde birçok sağlık faydasına sahip bir meyvedir. Dünya genelinde kiraz tüketimine olan rağbet oldukça fazladır. Ancak hasat sezonunun kısa olması ve kolay zarar gören dayanıksız bir meyve olması sebebiyle ulaşılabilirliği kısıtlanmaktadır. Genel olarak soğukta depolandığında 7-14 gün raf ömrüne sahip olmakla birlikte, tür, hasat zamanı, başlangıç mikrobiyotası, sıcaklık, bağıl nem ve ambalajlama gibi koşullara göre değişiklik göstermektedir. (Blandoa & Oomahb, 2019). Kirazın raf ömrünü artırma yönündeki çalışmalar hem tüketiciler hem de üreticiler için önem arz etmektedir. Bu amaçla kullanılan metotlar hasat zamanının optimize edilmesi, uygun işleme, yenilebilir kaplama, ışınlama, soğutma, kontrollü atmosfer ve modifiye atmosferde ambalajlamadır (Chockchaisawasdee, Golding, Vuong, Papoutsis, & Stathopoulos, 2016).

Kirazın kalitesini belirleyen başlıca özellikler meyve boyutu, ağırlığı, renk, sertlik, katı madde miktarı, pH, asitlik, tatlılık/ekşilik oranı, aromadır (Blandoa & Oomahb, 2019). Kabul edilebilirlikte ilk özellik görünüş olmakla birlikte diğer özellikler de önemlidir. Kirazda katı madde oranı meyvenin şeker içeriğini ve tatlılığını, pH ve titrasyon asitliği ise ekşiliğini göstermektedir. Tatlılık/ekşilik oranı tüketicinin kiraz tercihinde önemli bir kriterdir. Olgun kirazlarda bu oran daha yüksektir (Wani , Singh, Gul, Wani, & Langowski, 2014). Kirazın birçok farklı cinsi bulunmakta ve bu özellikler kiraz cinsine göre farklılık göstermektedir. Genel olarak katı madde miktarı 13,5-22,7° Brix, titrasyon asitliği 0,6-1,3 g malik asit/100g, pH 3,4-4,8 ve tatlılık/ekşilik oranı 17-37,2 aralığındadır (Chockchaisawasdee, Golding, Vuong, Papoutsis, & Stathopoulos, 2016). Dehidrasyon sonucu meyvede ağırlık kaybı ve büzüşme, rengin parlaklığında azalma ve tonunda koyulaşma, sertlik kaybı kirazın depolanması sırasında görülen kalite kayıplarındandır. Katı madde oranında su oranı azaldığı için artış görülmektedir. Ayrıca kiraz sapının rengi ve su kaybı, kirazın tazeliğinin belirlenmesinde bir parametre olarak görülmektedir. MAA, soğukta depolama ve bu iki metodun birlikte kullanılmasının bahsedilen kalite kayıplarını en aza indirerek ürün raf ömrünü uzattığı birçok çalışmada görülmüştür (Wani , Singh,

Gul, Wani, & Langowski, 2014). Taze kirazın depolanması için optimum koşullar 0-5°C'de %3-10 O₂ ve %10-15 CO₂ olarak belirlenmiştir (Güneş & Kırkın, 2012). Düşük O₂ kullanımı solunum hızını azaltmakta ayrıca oksidatif kararma ve aerobik bakteri gelişmesi gibi durumların önüne geçmektedir. CO₂ oranının kirazın solunum hızı üzerinde bir etkisi bilinmemekte, ancak aerobik bakterilerin ve bazı mantarların gelişimini engellediği bilinmektedir. %1'in altında O₂ ve %30'un üzerinde CO₂ oranlarının kiraz yüzeyinde kahverengileşme, yaralanma ve kötü koku oluşumuna sebep olduğu belirtilmektedir (Wani , Singh, Gul, Wani, & Langowski, 2014). Yapılan çalışmalarda doğru modifiye atmosfer koşullarının kullanımının kirazda titrasyon asitliğinin, meyve sertliğinin ve rengin korunmasında, katı madde miktarında düşüşün yavaşlatılmasında mikrobiyal bozulmayı engellemede etkili olduğu görülmüştür (Remo'n, Ferrer, Marquina, Burgos, & Oria, 2000; Serradilla, ve diğerleri, 2012). Meyvelerin ambalajlama öncesi soğukta depolanması ve MAA uygulamasının soğukta depolamayla birleştirilmesi kalite özelliklerini olumlu yönde etkilemektedir. Sıcaklık dalgalanmaları ise üründe hasat sonrası olgunlaşmayı hızlandırarak raf ömrünü kısaltmaktadır (Wani , Singh, Gul, Wani, & Langowski, 2014).

2.5 Taze Meyve ve Sebzelerin Ambalajlanmasında Kullanılan Ambalaj Malzemeleri

TMS'lerin modifiye atmosferde ambalajlanmasında polimerik filmler tercih edilmektedir. LDPE, LLDPE, HDPE, PP, PVCP, PET, PVDC, PA kullanım potansiyeli olan polimerlerdir (Mangaraj, Goswami, & Panda, 2015). Ambalaj filminin seçiminde dikkate alınan kriterler esneklik, bariyer özellikleri (O₂, CO₂ ve su buharı geçirgenlikleri), kimyasal bozunmaya dayanıklılık, yapışma özelliği, fiziksel özellikler, toksik etki, migrasyon özelliği, maliyet gibi özelliklerdir (Soltani, Mobli, Alimardani, & Mohtasebi, 2015; Tajeddin, Ahmadi, Sohrab, & Chenarbon, 2017). TMS'lerin modifiye atmosferde ambalajlanmasında temel prensip ambalaj içi gaz dengesinin sağlanması olduğundan, ürünün solunumuyla uyumlu gaz geçirgenlik özelliklerine sahip ambalaj materyalinin seçimi önem kazanmaktadır. Ambalaj içerisindeki ürün O₂ tüketip CO₂ ürettiğinden, ambalaj içerisinde fazla miktarda CO₂ birikimi söz konusu olabilmekte, bu da ürüne zarar vermektedir. Bunu önlemek için CO₂ geçirgenliği O₂ geçirgenliğinden daha yüksek filmlerin kullanımı uygundur. Bu

yönden LDPE ve PVC TMS'lerin modifiye atmosferde ambalajlanmasında avantaj sağlayan ambalaj filmleridir. PES ve Saran ise ancak düşük solunum hızına sahip TMS'lerin ambalajlanmasında kullanılmaya uygundur (Tajeddin, Ahmadi, Sohrab, & Chenarbon, 2017). Bazı ticari ambalaj filmlerinin gaz geçirgenlik özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Farklı polimerik filmlerin gaz geçirgenlik özellikleri (Caleb, Mahajan, Al-Said, & Opara, 2013).

Polimer film	Gaz geçirgenliği ($\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$) (25 °C'de 25 μm film için)			Su buharı geçirgenliği ($\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$) (38°C ve %90 bağıl nemde)
	Oksijen	Karbondiyoksit	Azot	
Etilen vinil alkol (EVOH)	1.87×10^{-14}	-	-	8.01×10^{-5}
Etilen vinil asetat (EVA)	5.84×10^{-11}	2.33×10^{-10}	2.29×10^{-11}	2.36×10^{-4}
Poliamid (PA) (Nylon-6)	1.87×10^{-13}	7.94×10^{-13}	6.54×10^{-14}	7.50×10^{-3}
Polietilen (PE), düşük yoğunluklu	3.64×10^{-11}	1.96×10^{-10}	1.31×10^{-11}	8.48×10^{-5}
Polietilen (PE), yüksek yoğunluklu	1.21×10^{-11}	3.55×10^{-11}	3.04×10^{-12}	4.01×10^{-5}
Polipropilen (PP)	1.73×10^{-11}	4.67×10^{-11}	3.18×10^{-12}	5.18×10^{-5}
Polipropilen (PP), oryante edilmiş	9.34×10^{-12}	3.74×10^{-11}	1.87×10^{-12}	2.83×10^{-5}
Polipropilen (PP), oryante edilmiş, PVDC kaplanmış	7.00×10^{-14}	1.98×10^{-13}	4.90×10^{-14}	2.12×10^{-5}
Polistiren (PS), oryante edilmiş	2.33×10^{-11}	8.41×10^{-13}	3.74×10^{-12}	5.30×10^{-4}
Poliüretan (Polyester)	5.37×10^{-12}	7.47×10^{-11}	4.20×10^{-12}	2.36×10^{-3}
Rijit, Polivinil klorid (PVC)	1.17×10^{-12}	3.39×10^{-12}	4.90×10^{-13}	1.65×10^{-4}
Plastisize, Polivinil klorid (PVC)	7.12×10^{-11}	1.11×10^{-10}	2.40×10^{-11}	1.30×10^{-4}
Poliviniliden klorid (PVDC), kaplanmış	5.60×10^{-14}	1.17×10^{-13}	-	-
PVDC-PVC kopolimer (Saran)	7.70×10^{-14}	4.67×10^{-13}	1.07×10^{-14}	1.53×10^{-5}

Özellikle solunum hızı yüksek meyve ve sebzelerin modifiye atmosferde ambalajlanması söz konusu olduğunda, mevcut ticari ambalaj filmlerinin gaz geçirgenlik özellikleri yetersiz kalabilmektedir. Bu problemi gidermek için yapılan uygulamalardan biri perforasyon yöntemidir. Bu yöntemde ambalaj filmi üzerine ihtiyaç duyulan gaz geçirgenlik özelliklerine göre tasarlanan sayı ve boyutta porlar açılarak istenen ambalaj içi gaz dengesinin sağlanması hedeflenmektedir.

Mikroperforasyon, makroperforasyon veya perforasyon aracılı şekilde uygulanabilmektedir (Tajeddin, Ahmadi, Sohrab, & Chenarbon, 2017; Soltani, Mobli, Alimardani, & Mohtasebi, 2015).

TMS'lerin modifiye atmosferde ambalajlanmasında karşılaşılan problemlerden biri de sıcaklık dalgalanmaları sonucu ambalaj içi gaz dengesinin bozulmasıdır. TMS'ler genellikle yüksek sıcaklık duyarlılığına sahiptir. Artan sıcaklıkla birlikte solunum hızları yüksek oranda artmaktadır. Ancak mevcut ambalaj filmlerinin gaz geçirgenlik özellikleri aynı düzeyde sıcaklık duyarlılığına sahip değildir. Bazı TMS'lerin ve ambalaj filmlerinin sıcaklık duyarlılığını gösteren Q₁₀ değerleri Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Bazı taze meyve-sebzeler ve ambalaj filmleri için O₂ Q₁₀ değerleri (Turan, 2018).

Taze meyve ve sebze	Q₁₀ değeri
Çilek	3,01
Elma	2,78
Brokoli	2,39
Mantar	2,77
Ambalaj filmi	Q₁₀ değeri
LDPE	1,96
HDPE	1,93
PVC	1,71
PET	1,52
Saran	2,82

Modifiye atmosferde ambalajlanmış TMS'lerin depolanması veya taşınması sırasında soğuk zincirin kırılması durumunda ürün solunum hızı hızla artmakta, ancak ambalaj filminin gaz geçirgenlik özellikleri aynı oranda artmadığı için ambalaj içerisinde O₂ oranının aşırı düşmesi ve CO₂ oranının yükselmesiyle anaerobik solunum başlamaktadır. Bu da üründe kötü koku, kararma, yaralanma gibi istenmeyen özelliklerin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır (Turan, Sçangerlaub, Stramm, & Güneş, 2017). Bu problem için sunulan çözümlerden biri Landec firmasının tescilli ürünü olan Breathway sıcaklığa duyarlı ticari ambalaj filmidir. Özel tasarlanmış bir polimerden üretilen film, farklı sıcaklıklarda istenen oranda ambalaj dışından içine

O₂ ve ambalaj içinden dışına CO₂ geçişini sağlamaktadır (Turan, 2018). TMS'lerin modifiye atmosferde ambalajlanmasına yönelik sıcaklığa duyarlı benzer ambalaj çözümlerine ihtiyaç bulunmaktadır.

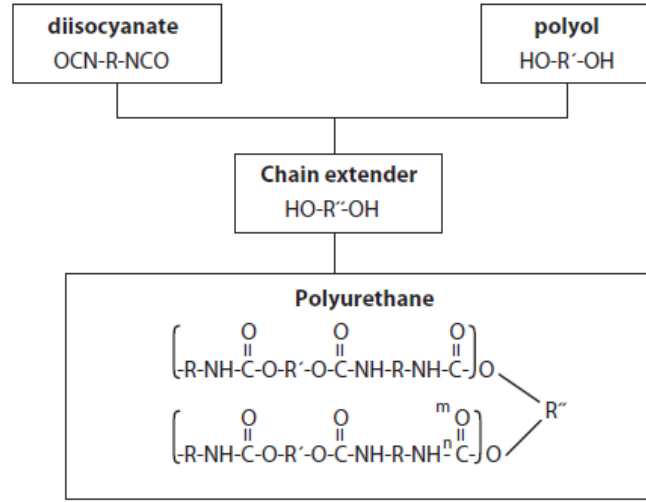
2.6 Poliüretan ve Gıda Ambalajı Olarak Kullanımı

Poliüretanlar termoplastik elastomerler sınıfına ait polimerlerdir. Sahip oldukları özellikler sayesinde tekstil, otomotiv ve biyomedikal gibi çok çeşitli kullanım alanına sahiplerdir. Gıda alanında kullanımları yakın zamana kadar konveyör bantlar, depolama tankları, ambalaj ara katmanları gibi alanlarla sınırlı kalmıştır (Piringer, 2007). Genellikle kauçuk kadar yüksek esneklik ve metal kadar yüksek mekanik dayanım özelliklerini bir arada taşımaları sebebiyle avantajlı malzemelerdir. Termoplastik, esnek, sert, ionomer gibi birçok alt sınıfı mevcuttur (Akindoyo, ve diğerleri, 2016).

Poliüretanlar izosiyanat moleküllerinin poliollerle polimerizasyonu sonucu oluşurlar. Poliüretan sentezi Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmektedir. Kullanılan izosiyanatların iki veya daha fazla izosiyanat grubu ($R-(N=C=O)_{n \geq 2}$) ve poliollerin iki veya daha fazla hidroksil ($R'-(OH)_{n \geq 2}$) grubu içermesi gereklidir. 2,4-diizosiyanat (TDI), difenilmetan diizosiyanat (MDI) ve heksametilen diizosiyanat (HDI) poliüretan sentezinde yaygın olarak kullanılan izosiyanat çeşitleridir. Polioller olarak ise polietilenler, poliesterenler ve ana zinciri hidrokarbon olan bileşikler kullanılır (Akindoyo, ve diğerleri, 2016; Sharmin & Zafar, 2012; Madra, Ersolmaz, & Güner, 2009). Poliüretan sentezinde bu iki temel bileşenin dışında PU yapısını geliştirmek için zincir uzatıcılar ve çapraz bağlayıcılar, reaksiyonu hızlandırmak için katalizörler yaygın olarak kullanılmaktadır (Efsthathiou; Akindoyo, ve diğerleri, 2016). Son yıllarda PU'ların üretiminde polioller kaynağı olarak bitkisel yağların kullanılmasına yönelim vardır. Bu yağlar arasında hint yağı fonksiyonelize edilmeden direk kullanılabilmesi ile avantajlıdır (Mutlu, 2008). Hint yağının PU sentezinde kullanılabilirliği çeşitli çalışmalarla gösterilmiştir (Luong, ve diğerleri, 2016).

Poliüretanlar yumuşak ve sert kısımlar olmak üzere iki segmentli bir yapıya sahiptir. Polioller yumuşak segmenti oluştururken izosiyanat, çapraz bağlayıcılar ve zincir uzatıcılar sert segmentin oluşmasında etkidir. Yumuşak segment ve sert segment çeşitli oranlarda birbiri içine yerleşmiş halde bulunurlar. Kullanılan poliollerin molekül ağırlığı, zincir uzatıcı ve çapraz bağlayıcıların oranları, kullanılan izosiyanat

grubu gibi etkenler sert segment ve yumuşak segmentin oluşumunu etkileyerek çok farklı özelliklerde PU malzemeler üretilmesine olanak sağlar (Mutlu, 2008; Çalış, 2007; Corcuera, ve diğerleri, 2010). PU'nın esneklik, kimyasal ve mekanik dayanıklılık ve termal özellikleri bu faktörlerin optimize edilmesiyle belirlenebilir (Gurunathan, Mohantya, & Nayak, 2015).



Şekil 2.2: Poliüretan sentezi (Huang, Yang, & Fu, 2012).

Yumuşak segmentteki kristal yapı çeşitli dış etkenlerin etkisiyle amorf hale geçip malzemenin geçici bir şekil kazanmasını sağlamakta, sert segment ise hidrojen bağları ve dipol dipol etkileşimleri sayesinde etki kalktığında malzemenin orijinal şekline geri dönebilmesine olanak tanımaktadır. Bu şekilde PU malzemelerin şekil hafıza özelliğinden yararlanılarak birçok farklı amaçla kullanılması mümkün olmaktadır (Bonfil, Sirkecioglu, Ozakpınar, Uras, & Güner, 2014). Turan, Sangerlaub, Stramm, & Güneş (2017), gerçekleştirdiği çalışmada şekil hafızalı poliüretanların sıcaklık etkisiyle yumuşak segmentinde kristal yapıdan amorf yapıya geçiş olduğuna, bunun sonucu olarak da malzemenin gaz geçirgenlik özelliklerinde artış görüldüğüne dikkat çekmektedir. Yapılan çalışmalar şekil hafızalı poliüretanın gaz geçirgenliğinin ticari ambalaj filmlerine kıyasla %67'ye kadar daha fazla sıcaklık duyarlılığına sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Poliüretan üretiminde kullanılan hammaddelerin seçiminin ve oranlarının optimizasyonu ile istenen gaz geçirgenlik, termal ve mekanik özelliklere sahip ambalaj materyaline ulaşılmasının mümkün olduğu belirtilmektedir (Turan, Güneş, & Güner, 2016). Bu bilgiler, poliüretanın taze meyve ve sebzelerin ambalajlanmasında kullanılması potansiyelini ortaya koymaktadır.



Çizelge 3.1: PEG, HY, BDO ve HDI'nin bazı özellikleri.

	PEG 1500	PEG 1000	PEG 400	HY	BDO	HDI
Molekül ağırlığı (g/mol)	1500	1000	400		90,12	168,20
Yoğunluk* (g/ml)	1,2	1,2	1,13	0,96	1,017	1,04
Erime noktası (°C)	45-50	39	5		16	-67
Kaynama noktası (°C)				313	230	255
Alev alma noktası (°C)	305	305	360		370	140
pH (100 g/l, H₂ O, 20 °C)	4 - 7	4 - 7	5 - 7			

*BDO 25°C'de, PEG 1500, PEG 1000, PEG 400, HY ve HDI 20°C'de.

3.2 Poliüretan Sentezi

Tek adımlı kütle polimerizasyonu yöntemi kullanılarak 8 farklı formülasyona sahip PU sentezlenmiştir. Formülasyonların oluşturulmasında PEG molekül ağırlığı, hint yağının karışım içindeki oranı (HY/(PEG+HY)) ve BDO'nun hidroksil (OH) değerinin karışım içindeki oranı esas alınmıştır. Bu oranların belirlenmesinde daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda PU için tespit edilen Q₁₀ değerleri ve erime sıcaklıklarından (T_m) yola çıkılmıştır (İlhan, 2019; Turan, 2018). Farklı erime sıcaklıklarına sahip PU malzemeler sentezlenerek sıcaklık duyarlılığı skalasının genişletilmesi hedeflenmiştir. Çizelge 3.2'de verilmiştir. Her bir PU formülasyonu için 3 bağımsız sentez gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak PEG bir döner buharlaştırıcıda (IKA RV 10) 95°C'de 6 saat kurutulmuştur. Diğer yandan HY ve BDO vakum etüvde (MMM Medcenter) 0,1 bar vakum düzeyinde sırasıyla 80°C ve 50°C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutulan PEG ve HY bir cam balona aktarılarak döner karıştırıcıda 95°C'de 80 RPM dönme hızında 45 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra kurutulan BDO da karışıma eklenerek karıştırma işlemine aynı koşullar altında 45 dakika daha devam edilmiştir. Karıştırma işleminin sonunda homojen bir karışım elde edilmiştir.

Çizelge 3.2: Sentezlenen PU formülasyonları.

Formülasyon	PEG molekül ağırlığı (g/mol)	HY oranı (%ağırlık)	BDO oranı (% OH)
1500-70-40	1500	70	40
1500-70-50	1500	70	50
1500-50-40	1500	50	40
1500-30-40	1500	40	40
1000-50-40	1000	50	40
1000-30-40	1000	40	40
400-50-40	400	50	40
400-30-40	400	40	40

Reaksiyon düzeneği, manyetik ısıtıcılı bir karıştırıcının (Heidolph MR Hei-Standard) üzerine yerleştirilen yağ banyosu içerisinde üç ağızlı cam balon yerleştirilerek hazırlanmıştır. Reaksiyon azot gazı ortamında gerçekleştirileceği için, balonun ağızlarından biri azot gazı girişi için kullanılmıştır. Reaksiyon düzeneği Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 : PU sentezi için oluşturulan reaksiyon düzeneği.

PEG, HY ve BDO'dan oluşan homojen karışım reaksiyon düzeneğindeki üç ağızlı balona aktarılmıştır. Yağ banyosu ısıtılarak karışımın sıcaklığı 50°C'ye ayarlanmıştır. Reaksiyon için gerekli HDI miktarı hesaplanarak yavaş yavaş reaksiyon balonuna aktarılmış ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemine 120 saniye devam edilmiş ve reaksiyon karışımı cam petri kaplarına dökülmüş, daha sonra bir vakum etüv içinde 80°C'de 24 saat tutulmuştur.

24 saatin sonunda reaksiyonun tamamlandığı varsayılarak petri kapları içindeki PU'lar oda koşullarına alınmıştır. Sentezlenen PU filmleri petri kaplarından çıkarmak amacıyla yüzeylerine distile su dökülerek bekletilmiştir. Filmler petri kaplarından çıkarıldıktan sonra vakum etüvde 0,1 bar vakum düzeyi ve 80°C sıcaklıkta 24 saat süreyle kurutma işlemine tabi tutularak absorbe edilen su uzaklaştırılmıştır.

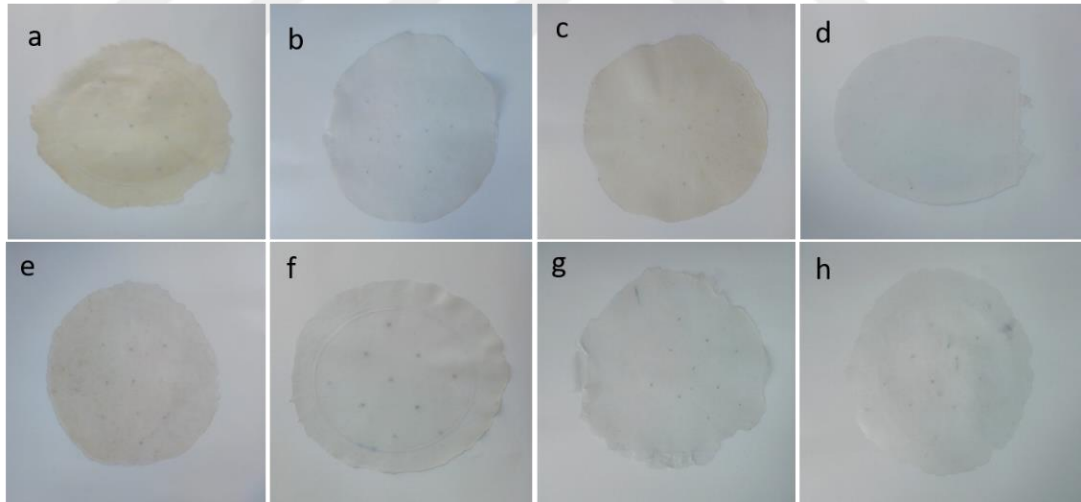
3.3 Poliüretanın Sıcak Presleme Yöntemiyle Film Haline Getirilmesi

Sentezlenen poliüretan malzeme bıçak yardımıyla yaklaşık 1cmx1cmx0,3cm boyutlarında pelet formuna getirilmiştir. Pelet haline getirilen PU laboratuvar tipi öğütücü (IKA A11 Basic Analytical Mill) kullanılarak toz haline getirilmiştir. Daha sonra neminin uzaklaştırılması amacıyla 60°C'de 5 saat kurutulmuştur.

Homojen kalınlıkta PU filmlerin elde edilmesi için laboratuvar tipi sıcak pres cihazı (MSE Press Series) kullanılmıştır. Her bir preslemede 7 g PU tozu kullanılarak ortalama 0,25 mm kalınlığa sahip filmler üretilmiştir. Homojen görüntü ve kalınlıkta filmler elde edilene kadar farklı sıcaklık, basınç ve süre koşulları denenmiştir. Her bir PU formülasyonunun sıcak preslenmesi için ulaşılan optimum proses koşulları Çizelge 3.3'te verilmiştir. Karakterizasyon analizlerinde kullanılmak üzere her bir formülasyon için 3 farklı sentezden elde edilen PU malzemedan filmler üretilmiştir. Üretilen filmlerin görünüşleri Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.3: PU formülasyonlarının sıcak preslenme koşulları.

Formülasyon			Sıcak Pres Koşulu		
PEG (g/mol)	HY (%)	BDO (%)	Sıcaklık (°C)	Basınç (ton)	Süre (dk)
1500	70	40	195	2	8
	70	50	195	2,2	8
	50	40	180	1,8	8
	40	40	110	1,4	8
1000	50	40	190	1,8	8
	40	40	170	1,8	5
400	50	40	170	1,5	5
	40	40	120	1	5



Şekil 3.3 : Sıcak preslenmiş PU filmler a)1500-70-40 b)1500-70-50 c)1500-50-40 d)1500-30-40 e)1000-50-40 f)1000-30-40 g)400-50-40 h)400-30-40.

3.4 Poliüretan Filmlerin Karakterizasyonu

3.4.1 FT-IR

Poliüretan sentez reaksiyonunu izlemek amacıyla seçilen bir PU formülasyonuna sentez sırasında ve sentez bitiminde FT-IR spektroskopisi uygulanmıştır. Analizde

Perkin Elmer marka FT-IR cihazı kullanılarak oda sıcaklığında 650-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında çalışılmıştır.

3.4.2 TGA

Seçilen PU formülasyonlarının termal bozunma sıcaklıkları Perkin Elmer Diamond TG/DTA (Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer) termal analiz cihazında yapılan ısı gravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir. Her bir formülasyon için TGA hücresinin boyutunda 6-10 mg aralığında ağırlığa sahip iki bağımsız örnek hazırlanmıştır. Analiz azot ortamında, sıcaklık 25°C'den 550°C'ye 20°C dk⁻¹ hızda çıkarılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz sonunda % ağırlık kaybı ve diferansiyel ağırlık kaybı grafikleri elde edilmiş, polimerin %10, %50 ve %90 ağırlık kaybına uğradığı sıcaklıklar tespit edilmiştir.

3.4.3 Yoğunluk

PU filmlerin yoğunluklarının belirlenmesinde ASTM D792 standart metodu izlenmiştir. Her bir formülasyon için iki bağımsız örnek hazırlanmış, örnekler ölçüm öncesinde standarda uygun olarak 23oC'de %50 bağıl nem ortamında 48 saat boyunca şartlandırılmıştır. Ölçüm Precisa XB 220A hassas terazi ve yoğunluk ölçüm kiti kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4). Örnekler önce hava ortamında, daha sonra saf suya batırılarak suda tartılmış ve Denklem 3.1'e göre yoğunlukları hesaplanmıştır.

$$\rho^{23C} = \left[\frac{a}{a - w} \right] \times \rho_{su} \quad (3.1)$$

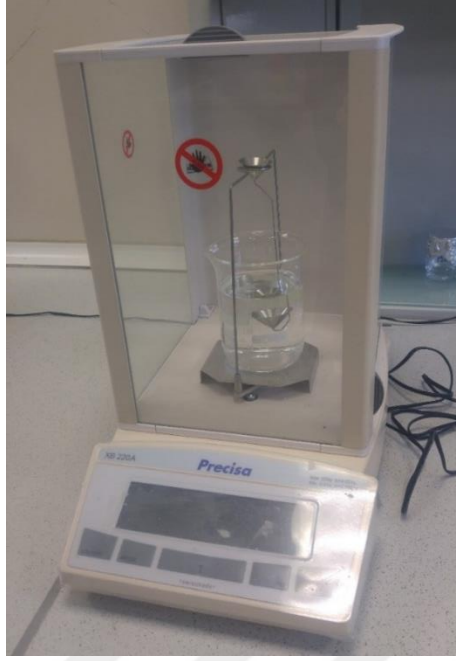
Burada

ρ^{23C} : Polimerin yoğunluğu (g cm⁻³)

ρ_{su} : Suyun yoğunluğu (0,997 g cm⁻³)

a : Polimerin havadaki ağırlığı (g)

w : Polimerin sudaki ağırlığı (g)



Şekil 3.4 : Hassas terazi ve yoğunluk ölçüm kiti.

3.4.4 Çapraz bağ yoğunluğu

PU filmlerin çapraz bağ yoğunluğu (v_c) ve iki çapraz bağ arasındaki molekül ağırlığı (M_c) Flory-Rehner eşitliği kullanılarak belirlenmiştir.

Test, her bir PU formülasyonu için 2 bağımsız film ile gerçekleştirilmiştir. 1cm×1cm boyutlarında kesilen filmler, 70°C’de 6 saat kurutulduktan sonra tartılmış ve toluen içerisinde 4 gün süresince 25°C’de bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda filmler tekrar tartılarak dengedeki emilen toluen miktarı belirlenmiştir.

Bu yöntemde, v_c ve M_c değerlerinin hesaplanabilmesi için polimerin çözünürlük parametresi (γ_p), polimer çözücü etkileşim parametresi (X_{12}) ve şişmiş polimerin hacim fraksiyonu (V_p)nın bilinmesi gerekmektedir.

Polimerin çözünürlük parametresi (γ_p)’nin tespiti için polimer, farklı çözücüler içerisinde bekletilerek maksimum şişmenin gözlendiği çözücünün çözünürlük parametresi, polimerin çözünürlük parametresi olarak kabul edilir. Şekil hafızalı poliüretan için çözünürlük parametresi, n-metil-2-pirolidonun çözünürlük parametresine eşdeğer olarak 11,3 (cal/cm³)^{1/2} şeklinde tespit edilmiştir (Turan, 2018)

Polimer çözücü etkileşim parametresi (X_{12}), Denklem 3.2 kullanılarak hesaplanır.

$$X_{12} = 0,34 + \left[\frac{\vartheta_s \times (\gamma_p - \gamma_s)^2}{R \times T} \right] \quad (3.2)$$

Burada,

ϑ_s : Çözücünün molar hacmi ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)

γ_p : Polimerin çözünürlük parametresi (cal cm^{-3})^{1/2}

γ_s : Şişme verileri kullanılan çözücünün çözünürlük parametresi (cal cm^{-3})^{1/2}

R: İdeal gaz sabiti ($\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T: Sıcaklık (K)'tır.

Şişmiş polimerin hacim fraksiyonu (V_p) ise Denklem 3.3 ile hesaplanır.

$$V_p = \left[\frac{\frac{W_p}{d_p}}{\frac{W_p}{d_p} + \frac{W_s}{d_s}} \right] \quad (3.3)$$

Burada,

W_p : Polimerin kuru ağırlığı (g)

W_s : Dengedeki emilen çözücü ağırlığı (g)

d_p : Polimerin yoğunluğu (g/cm^3)

d_s : Çözücünün yoğunluğu (g/cm^3)'dur.

v_c ve M_c değerleri Denklem 3.4 ve Denklem 3.5 kullanılarak hesaplanır.

$$M_c = \frac{\vartheta_s \times d_p \times \left(V_p^{1/3} - \frac{V_p}{2} \right)}{\ln(1 - V_p) + V_p + X_{12} \times V_p^2} \quad (3.4)$$

$$v_c = \frac{d_p}{M_c} \quad (3.5)$$

Burada

ϑ_s : Çözücünün molar hacmi (cm^3/mol)

V_p : Şişmiş polimerin hacim fraksiyonudur.

3.4.5 Çekme testi

Poliüretan filmlerin mekanik dayanıklılığını belirlemek amacıyla çekme testi yapılmıştır. Test TA Plus (Amatek Lloyd Instruments Ltd, UK) marka tekstür analiz cihazına monte edilen çekme başlıkları ve 50 N yük hücresi ile ASTM D882-18 standardı izlenerek gerçekleştirilmiştir (ASTM, 2018).

Herbir PU formülasyonu için sıcak preslenmiş 0,3 mm kalınlığında filmlerden kemik şeklinde 6'şar örnek hazırlanmıştır. Örneklerin ölçülerinin belirlenmesinde ASTM D638-14'ten yararlanılmıştır. Örnekler test öncesinde 23°C'de %50 bağıl nem ortamında 48 saat süresince şartlandırılmıştır. Hazırlanan örnekler Şekil 3.5'te gösterilmiştir.

Başlangıç uzunluğu 90mm ve çekme hızı 10mm/dakika olarak ayarlanarak örnekler kopana kadar çekilmiş, elastisite modülü (MPa), kopma gerilmesi (MPa), deformasyon oranı (%) ve çekme gerilmesi tespit edilmiştir. Tekstür analiz cihazında çekme testinin uygulaması Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.5 : Çekme testi için hazırlanan film örnekleri.



Şekil 3.6 : PU filme çekme testinin uygulanması.

3.4.6 Gaz geçirgenliği

3.4.6.1 Oksijen geçirgenliği

PU filmlerin O₂ geçirgenliği ASTM D-1434-82 standardına uygun olarak gaz geçirgenliği ölçüm cihazı (Brugger Feinmechanik, GDP-C, Münih, Almanya) ile ölçülmüştür (ASTM, 2015). Ölçümlerde her bir PU formülasyonu için sıcak preslenmiş 3 bağımsız film numunesi kullanılmıştır. Ölçüm alanı 78 cm²'dir. Ayrıca, 0,045 mm kalınlığa sahip ticari LDPE filminden 3 bağımsız örnek ile ölçüm yapılmış ve referans olarak kullanılmıştır. Gaz ölçüm cihazının ölçüm ünitesi Şekil 3.7'de gösterilmiştir.

Geçirgenlik ölçümleri 5°C, 15°C ve 23°C olmak üzere 3 farklı sıcaklık koşulunda gerçekleştirilmiştir. PU filmlerin O₂ geçirgenliğinin sıcaklığa bağımlılığını izlemek amacıyla filmlerin farklı sıcaklıklardaki geçirgenlik değerleri kullanılarak Q₁₀ değerleri hesaplanmıştır. Q₁₀ Denklem 3.6 ile hesaplanmıştır.

$$Q_{10} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\left(\frac{10}{T_2 - T_1} \right)} \quad (3.6)$$

Burada,

P: Gaz geçirgenliği

T: Sıcaklık

Gaz geçiş hızı (GTR), difüzyon katsayısı (D) ve çözünürlük katsayısı (S) sırasıyla $\text{cm}^3/\text{m}^2.\text{gün}.\text{bar}$, cm^2/dk ve $\text{cm}^3/\text{cm}^3.\text{bar}$ birimleriyle elde edilmiştir. O_2 geçirgenliği, GTR değeri ile filmin kalınlığının(mm) çarpılması ile hesaplanmıştır. O_2 geçirgenliği, $\text{cm}^3.\text{mm}/\text{m}^2.\text{gün}.\text{bar}$ ve Barrer birimleriyle rapor edilmiştir. 1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / (\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$ olarak tanımlanmıştır.



Şekil 3.7 : Gaz ölçüm cihazı.

3.4.6.2 Karbondioksit geçirgenliği

O_2 geçirgenlik ölçümü yapılan tüm film örnekleri için aynı metotla CO_2 geçirgenlik ölçümü de gerçekleştirilmiştir. 5°C , 15°C ve 23°C 'de yapılan ölçümler sonucunda filmlerin CO_2 geçirgenlik değeri ve CO_2 geçirgenliğinin sıcaklık değişimine karşı duyarlılığını gösteren Q_{10} değeri belirlenmiştir.

3.4.6.3 Su buharı geçirgenliği

PU filmlerin su buharı geçirgenliği %90 bağıl nem ortamında 5°C , 23°C ve 38°C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta ölçülmüştür. Ölçümler ASTM E-96/E-96M-16 standardında belirtilen Desikant Metoduna uygun olarak gerçekleştirilmiştir (ASTM, 2016).

Ortamın bağıl nemi doymuş tuz çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. 5°C ve 23°C’de %90 bağıl nem için BaCl₂ ve 38°C %90 bağıl için KNO₃ tuzlarının doymuş çözeltileri kullanılmıştır. Doymuş tuz çözeltisi bir desikatörün tabanına yerleştirilmiş ve desikatör sabit sıcaklıktaki bir inkübatör içinde 48 saat süreyle tutulmuştur. Bu şekilde desikatör içinde istenen sıcaklık ve bağıl nem koşulları sağlanmıştır. Desikatör içindeki sıcaklık ve bağıl nem bağıl nem ölçüm probu (Vaisala HMP 305) ile ölçülerek doğrulanmıştır.

Her bir PU formülasyonu için ortalama 0,30 mm kalınlığa sahip 3 bağımsız film örneği hazırlanmıştır. Filmler teste başlamadan önce testin yapılacağı sıcaklık ve bağıl nemde 24 saat süreyle şartlandırılmıştır. Test için 41,85 cm² test alanına sahip test kapları kullanılmıştır. Test kaplarının içine 50g silika jel yerleştirilmiş ve şartlandırılmış filmler test alanına sabitlenmiştir (Şekil 3.8). İlk tartım alındıktan sonra test kapları sabit koşullardaki desikatör içine yerleştirilmiş ve 7 gün boyunca 1’er gün arayla tartılmıştır.

Film alanından gerçekleşen su buharı geçişi test kabı içindeki silika jelin ağırlık artışına sebep olur. Filmlerin su buharı geçirgenliğinin hesaplanması için öncelikle zaman-ağırlık artışı grafiğinin eğiminden $\frac{\Delta m}{t}$ değeri belirlenir. Bu değerin film alanına oranlanmasıyla su buharı geçirgenliği (WVTR) hesaplanır (Denklem 3.7).

$$WVTR = \frac{\Delta m}{t \cdot A} \quad (3.7)$$

Burada,

t: Tartım periyodu (gün)

Δm: Ağırlık değişimi (g)

A: Filmin test alanı (m²)

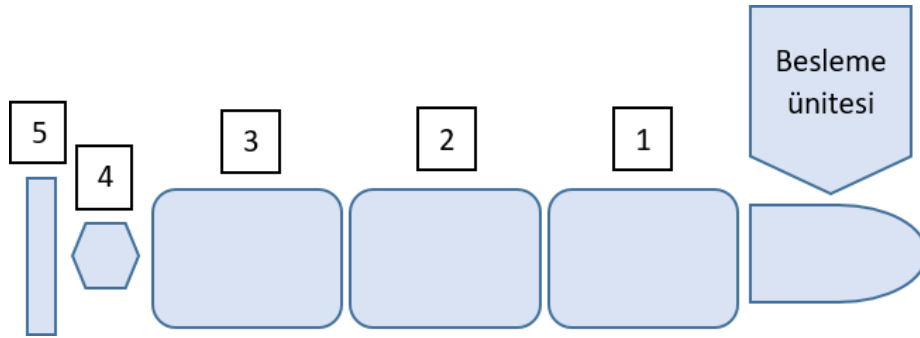
WVTR sonuçları g mm/day m² birimiyle verilmiştir. Sıcaklığın PU filmlerin su buharı geçirgenliğine etkisini belirlemek için 5°C, 23°C ve 38°C arasındaki Q₁₀ değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.8 : Su buharı geçirgenliği ölçümü.

3.5 Ekstruderde İnce Film Eldesi

Sentezlenen PU malzemelerin endüstriyel film üretimine uygunluğunu test etmek amacıyla ekstruder denemeleri yapıldı. Çalışmada PU 1500-30-40, 1500-50-40 ve 1500-70-50 formülasyonlarına ait toz numuneler ve granül formundaki ticari LLDPE kullanıldı. Tek vidalı laboratuvar tipi ekstruder ve Mimtek marka film çekme ünitesi ile yapılan denemelerde homojen film eldesi için optimum sıcaklık ve vida dönme hızının tespit edilmesi üzerinde çalışıldı. Tek vidalı ekstruder ısıtıcı silindirleri ve kafaları Şekil 3.9’da gösterilmiştir.



Şekil 3.9 : Tek vidalı ekstruder şeması 1) Silindir-1 2) Silindir-2 3) Silindir-3 4) Isıtıcı kafa-1 5) Isıtıcı kafa-2.

3.6 Taze Brokoli ve Kirazın Modifiye Atmosferde Ambalajlanması

Üretilen PU filmlerin farklı sıcaklıklardaki gaz geçirgenlik özelliklerinin taze meyve ve sebzelerin modifiye atmosferde ambalajlanması üzerindeki etkisini izlemek üzere

seçilen formülasyonlara ait filmler taze brokoli ve kirazın ambalajlanmasında kullanılmıştır. PU formülasyonları arasından Q_{10} değerleri ve mekanik dayanıklılık özellikleri göz önünde bulundurularak PU 1000-30-40 ve 1500-50-40 formülasyonları seçilmiştir. Kontrol olarak ticari LDPE film kullanılmıştır. Seçilen PU filmler ve LDPE film için MAA tasarımı yapılarak brokoli ve kiraz modifiye atmosferde ambalajlanmış, farklı depolama sıcaklıklarının ambalajların tepe gazı kompozisyonu ve numunelerin kalite özellikleri üzerindeki etkileri karşılaştırılmıştır.

3.6.1 Solunum hızı lm

Taze brokoli ve kirazın solunum hızının belirlenmesinde 190 ml hacminde cam kavanozlar ve kapalı sisteme göre tasarlanmış kapakları kullanılmıştır (şekil 3.10). 4°C ve 20°C olmak üzere 2 farklı sıcaklıkta brokoli için %2 O_2 %7 CO_2 gaz kompozisyonu ve kiraz için %9 O_2 %10 CO_2 gaz kompozisyonunda solunum hızı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



şekil 3.10 : Solunum hızı ölçümü için kullanılan kapalı sistem kavanozlar.

Kavanozlar içerisine brokoli için 20 g, kiraz için 18 g örnek tartıldıktan sonra kapakları açık şekilde 2 saat süresince solunum hızı ölçümünün yapılacağı sıcaklıkta depolanarak sabit sıcaklığa gelmesi sağlanmışır. Daha sonra kavanozların kapakları kapatılmış, kavanozlar içerisine belirlenen kompozisyonlarda gaz karışımı beslenmiş ve kapatılmışır. Gaz karışımının hazırlanmasında PBI Dansensor Map Mix 9000 gaz mikserinden yararlanılmışır. Kapatılan kavanozların başlangıç tepe gazı ölçümleri alınmış ve 4°C’de 2 saat veya 23°C’de 1 saat depolanmışır. Bu süre sonunda tepe gazı ölçümü tekrar alınarak O_2 ve CO_2 oranlarındaki değişimler

üzerinden brokolinin bu koşullardaki O₂ tüketimine bağlı solunum hızı ve CO₂ üretimine bağlı solunum hızı Denklem 3.8 kullanılarak belirlenmiştir. Tepe gazı ölçümleri PBI Dansensor Check Mate 9900 gaz ölçüm cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

$$RR = \frac{C \times V_{boşluk}}{t \times m} \quad (3.8)$$

Burada,

RR: Ürünün solunum hızı (ml/kg h)

C: t_{ilk} ve t_{son} arasında O₂ veya CO₂ konsantrasyonundaki değişim

V_{boşluk}: Kavanozdaki boşluk hacmi (ml)

t: süre (h)

m: Ürün kütlesi (kg)

Kavanozdaki boşluk hacmi Denklem 3.9 ve 3.10 ile bulunur.

$$V_{boşluk} = V_{kavanoz} - V_{ürün} \quad (3.9)$$

$$V_{ürün} = \frac{d_{ürün}}{m_{ürün}} \quad (3.10)$$

V_{kavanoz}: Boş kavanozun hacmi (ml)

V_{ürün}: Ürünün hacmi (ml)

d_{ürün}: Ürünün yoğunluğu (g/cm³)

m_{ürün}: Ürün kütlesi (g)

3.6.2 MAP tasarımı, ambalajlama ve depolama

Brokoli ambalajlarının %2 O₂, kiraz ambalajlarının %7 O₂ oranında dengeye gelmesi hedeflenerek PU 1500-50-40, 1000-30-40 ve ticari LDPE film için MAA tasarımı Denklem 3.11 kullanılarak yapılmıştır. Tasarım yapılırken seçilen PU filmlerin ve ticari LDPE filmin 4°C'deki O₂ geçirgenlik değerleri dikkate alınmıştır.

$$\frac{P_{O_2} A_f}{x} P_{atm} (y_{O_2,out} - y_{O_2,eq}) = RR_{O_2,eq} W \quad (3.11)$$

Burada,

$\frac{P_{O_2}}{x}$: Filmin oksijen gaz geçirgenlik hızı ($\text{cm}^3 \text{ mm cm}^{-2} \text{ saat}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)

$\frac{P_{CO_2}}{x}$: Filmin karbondioksit gaz geçirgenlik hızı ($\text{cm}^3 \text{ mm cm}^{-2} \text{ saat}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)

A_f : Ambalaj filminin yüzey alanı (cm^2)

$RR_{O_2,eq}$: Ürünün denge atmosferde O_2 tüketim hızı ($\text{ml.kg}^{-1}\text{saat}^{-1}$)

$RR_{CO_2,eq}$: Ürünün denge atmosferde CO_2 üretim hızı ($\text{ml.kg}^{-1}\text{saat}^{-1}$)

W : Ürünün kütlesi (kg)

P_{atm} : Açık hava basıncı (bar)

$y_{O_2,out}$: Ambalaj dışı O_2 oranı (%)

$y_{O_2,eq}$: Ambalaj içi denge O_2 oranı (%)

$y_{CO_2,eq}$: Ambalaj içi denge CO_2 oranı (%)

$y_{CO_2,out}$: Ambalaj dışı CO_2 oranı (%)

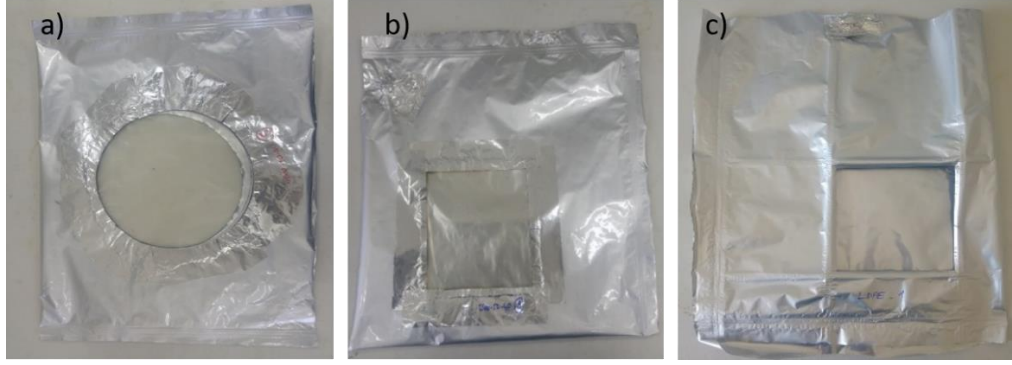
Yaklaşık 5g brokoli ve 15-18g kiraz örneğinin ambalajlanmasına uygun olarak yapılan MAA tasarımına göre PU 1500-50-40, PU 1000-30-40 ve LDPE filmler için gerekli yüzey alanları Çizelge 3.4'te verilmiştir. Belirlenen yüzey alanını sağlayacak şekilde PET/LDPE/AL ambalajlar üzerinde pencereler açılmış, PU ve ticari LDPE filmler bu pencerelere sabitlenmiştir. Pencere uygulaması yapılan ambalajlar Şekil 3.11'de görülmektedir.

Çizelge 3.4: Ambalajlarda kullanılan film yüzey alanları.

Ambalaj filmi	Yüzey alanı (cm^2)
LDPE	105
PU 1500-50-40	216,14
PU 1000-30-40	615,82

Yapılan tasarıma uygun olarak her bir ambalaj için belirlenen miktarlarda brokoli ve kiraz örnekleri tartılarak ambalajların içerisine yerleştirilmiştir. Hedeflenen ambalaj içi denge atmosferine yakın değerlerde gaz karışımı beslemesi yapılarak aktif MAA yöntemiyle ambalajlar kapatılmıştır.

Ambalajlanan brokoli ve kirazlar soğuk depolama ve simülasyon olmak üzere 2 farklı koşulda depolanmıştır. Depolama koşulları Çizelge 3.5’te gösterilmiştir.



Şekil 3.11 : MAA için hazırlanan ambalajlar a) PU 1500-50-40 b) PU 1000-30-40 c) LDPE.

Çizelge 3.5: Ambalajlar için uygulanan depolama koşulları.

Depolama koşulu	Sıcaklık-Süre
Soğuk Depolama	4°C (7 gün)
Simülasyon-2	4 °C (3gün)-20 °C (2gün)-4 °C (2gün)

3.6.3 Tepe boşluğu ölçümü

Depolama süresince ambalajların tepe gazı ölçümleri PBI Dansensor Check Mate 9900 gaz ölçüm cihazı kullanılarak belirlenen günlerde yapılmıştır. Her bir depolama koşulu için ölçümlerin gerçekleştirildiği günler Çizelge 3.6’da gösterilmiştir.

Çizelge 3.6: Farklı depolama koşulları için tepe boşluğu ölçüm günleri.

Depolama koşulu	Tepe boşluğu ölçüm günü			
	0.gün	3.gün	5.gün	7.gün
Soğuk Depolama	+	+		+
Simülasyon	+	+	+	+

3.6.4 Ağırlık değişimi

Brokoli ve kiraz örneklerinin ambalajlama öncesi ve ambalaj içinde depolama sonrası ağırlık değerleri hassas terazi ile ölçülerek kaydedilmiştir. Aradaki fark yüzde ağırlık farkı cinsinden ifade edilmiştir.

3.6.5 Tekstür

Tekstür analizleri TA Plus Texture Analyser cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizlerde 50N'luk yük hücresi ve 2 mm çaplı silindirik prob kullanılarak sertlik ölçülmüştür. Brokoli örneklerinin ölçümlerinde prob örneğin sap kısmına 3 mm batacak şekilde ayarlanmış ve test hızı 2 mm/s olarak belirlenmiştir. Kiraz örneklerinin ölçümlerinde prob kirazın meyve kısmına 4mm batacak şekilde ayarlanmış ve test hızı 10mm/s olarak belirlenmiştir. Başlangıç özelliklerini belirlemek için 10 farklı örnek ile ölçümler yapılarak ortalaması alınmıştır. Depolama sonrası ölçümler aynı parametrelerle tekrarlanmıştır.

3.6.6 Renk

Renk ölçümleri Konica Minolta Chroma Meter CR-400 renk ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Renk ölçüm cihazı, ölçüm öncesinde standart beyaz plaka ile kalibre edilmiştir. Ölçümler, brokolilerin çiçeksi kısımları üzerinde ve kirazın meyve kısmında 3 farklı noktadan yapılarak ortalaması alınmıştır. Başlangıç renk ölçümleri için 10ar farklı örnek üzerinde ölçüm yapılarak ortalaması alınmıştır. Depolama sonrası ise her ambalajdan çıkan brokoli örneğinin ölçümü aynı prensiple gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, L^* , a^* , b^* cinsinden ölçülmüş, elde edilen değerler chroma(C^*), hue açısı ($^{\circ}h$) ve toplam renk değişimi (ΔE) cinsine çevrilmiştir.

3.6.7 pH

pH ölçümleri Testo 205 pH metre (Testo AG Germany) ile prob brokoli örneklerinin sap kısmına ve kiraz örneklerinin meyve kısmına batırılarak gerçekleştirilmiştir. Başlangıç özelliklerini belirlemek için 10 farklı örnek ile ölçümler yapılarak ortalaması alınmıştır. Ambalajlanan örneklerin pH değeri aynı yöntemle depolama öncesi ve sonrasında ölçülmüştür.

3.6.8 Titrasyon asitliği

Kiraz örneklerinin titrasyon asitliği tayini için kiraz örnekleri homojenize edilerek saf su ile %5'lik çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti 0,1 N NaOH ile pH 8,2'ye titre edilmiştir. Sonuçlar g malik asit/100g olarak verilmiştir.

3.6.9 Brix

Suda çözünen katı madde tayini dijital refraktometre ile kiraz örneklerinin suyu kullanılarak ölçülmüş ve % olarak verilmiştir.

3.7 İstatistiksel Analiz

İstatistiksel analiz, Minitab 16.0 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Veriler, varyans analizine (ANOVA) tabi tutulmuştur. Poliüretan karakterizasyonunda PEG'in molekül ağırlığı için üç seviye, HY/PEG+HY için iki seviye vardır. Ayrıca gaz geçirgenliği karakterizasyonlarında sıcaklık da bir faktör olarak dikkate alınmıştır. Taze brokoli ve kirazın modifiye atmosferde ambalajlanması sonucu kalite özelliklerinin incelenmesinde depolama koşulu ve ambalaj materyali olmak üzere iki faktör dikkate alınmış, ayrıca bu faktörlerin interaksyonu da incelenmiştir. Tüm istatistiksel analizler %95 önem düzeyinde gerçekleştirilmiştir.

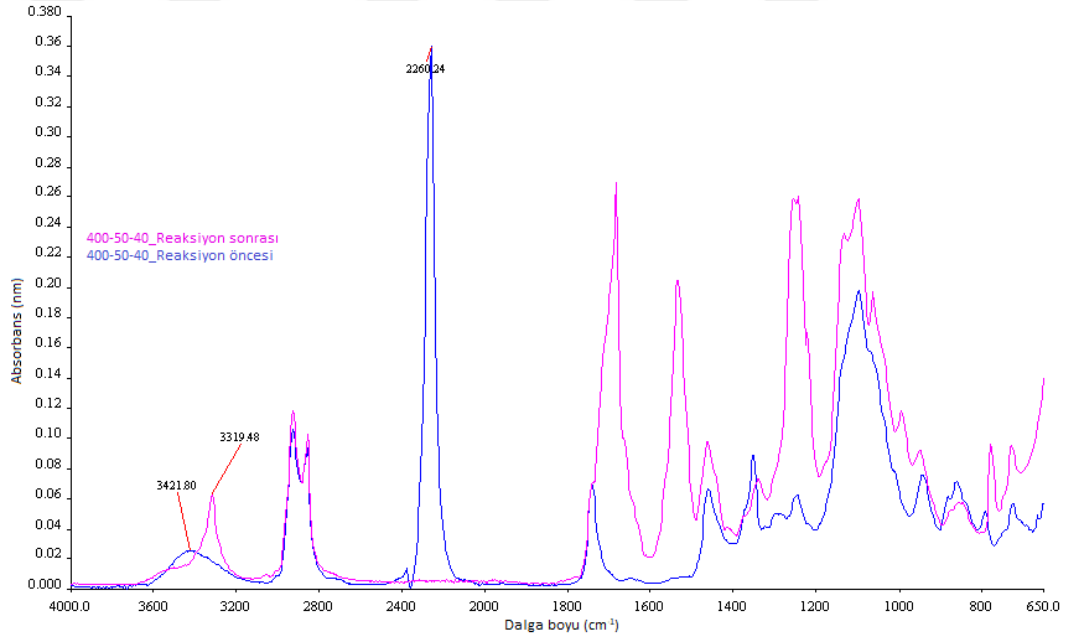


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Poliüretan Filmlerin Karakterizasyonu

4.1.1 FT-IR

Sentezlenen tüm poliüretan formülasyonlarını temsilen PU 400-50-40 formülasyonuna sahip poliüretan malzemeye reaksiyon öncesinde ve reaksiyon sonrasında FT-IR uygulanmış ve polimerizasyonun tamamen gerçekleştiği görülmüştür. Her iki aşamaya ait FT-IR spektrumları Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : PU 400-50-40 poliüretan filmine ait izosiyanat ve hidroksil piklerinin ortadan kalkıp -NH pikinin oluşmasını gösteren FT-IR görüntüsü.

Başlangıç aşamasına ait grafikte görülen 3400 cm^{-1} dalga boyu bölgesindeki pikler reaksiyon karışımındaki hidroksilleri (-OH) ve 2260 cm^{-1} dalga boyundaki pikler ise izosiyanat (-N=C=O) varlığını göstermektedir. Reaksiyon sonunda her iki pikin kaybolarak 3320 cm^{-1} civarında poliüretan oluşumunu gösteren (NH grubu) pikinin oluştuğu görülmektedir. Bu durum polimerizasyon sırasında izosiyanatın tamamen tüketilerek poliüretan oluşumunun gerçekleştiği ve oluşan poliüretan malzemenin gıda ambalajı olarak kullanılmaya uygun olduğu şeklinde yorumlanır (Turan, 2018).

Bir başka çalışmada benzer şekilde HY kullanılarak sentezlenen PU malzemelerin FT-IR spektrumlarında 1682 cm^{-1} dalga boyu civarında görülen piklerin HY'nın ester yapısından kaynaklanan hidrojen bağlı ürean karbonil gruplarını gösterdiği ve bu piklerin şiddetinin kullanılan HY oranının artmasıyla arttığı belirtilmiştir (Bonfil, Sirkecioglu, Ozakpinar, Uras, & Güner, 2014). Bu çalışmada elde edilen FT-IR spektrumu görüntüleri de 1683 cm^{-1} civarında pikler göstermektedir.

4.1.2 TGA

Sentezlenen PU filmlerin termal stabilitesini belirlemek amacıyla TGA analizi yapılmış ve filmlerin farklı seviyelerdeki ağırlık kayıpları değerlendirilmiştir. Analiz ekstruderde ince film üretilmesi planlanan formülasyonlar ile yapılmıştır. Formülasyonlara ait dekompozisyon sıcaklıkları ve ağırlık kayıpları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu polimerler arasında ilk bozunmanın 1500-70-50 formülasyonunda 333°C 'de başladığı ve 461°C 'de tüm formülasyonların %90 oranında bozunmuş olduğu görülmektedir.

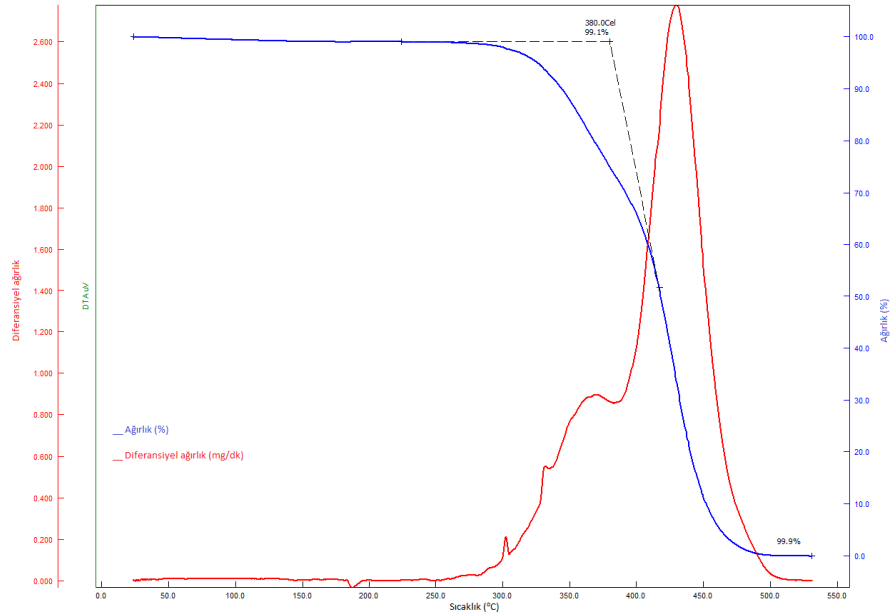
Çizelge 4.1 : TGA analizi yapılan PU formülasyonlarının çeşitli ağırlık kayıplarında termal bozunma sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$).

Formülasyon			Ağırlık kaybı		
PEG (g/mol)	HY (%)	BDO (%)	%10	%50	%90
	70	50	333 ^b	406 ^b	461 ^a
1500	50	40	341 ^{ab}	419 ^a	456 ^{ab}
	30	40	340 ^{ab}	419 ^a	451 ^b
1000	30	40	344 ^a	418 ^a	451 ^b
400	50	40	339 ^{ab}	394 ^c	460 ^a

Sunulan veriler iki bağımsız film numunesinin ortalamasıdır.

Sütunlardaki farklı harfler istatistiksel olarak önemli farklılıklar gösterir ($p < 0,05$).

Analizlenen PU formülasyonlar benzer termal bozunma eğilimleri göstermiştir. Genel eğilimi göstermek üzere PU 1000-30-40 formülasyonuna ait termal bozunma eğrisi Şekil 4.2'de verilmiştir. Poliüretan filmlerin ilk olarak $300-400^{\circ}\text{C}$ arasında, ikinci olarak ise $400-500^{\circ}\text{C}$ arasında bozunmaya uğradığı görülmektedir. Poliüretanın iki farklı aşamada bozunmaya uğraması yapısında yumuşak ve sert segmentleri bulundurmasıyla açıklanmıştır (Turan, 2018). Analizde maksimum 550°C 'ye ulaşıldığında tüm formülasyonların %100 dekompoze olduğu görülmüştür.



Şekil 4.2 : PU 1000-30-40 kodlu polimer filmin termal gravimetrik analiz (TGA) termogramı.

4.1.3 Yoğunluk

Sentezlenen filmlerin yoğunlukları Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. 400 g/mol molekül ağırlığına sahip PU filmlerin en yüksek yoğunluğa sahip olduğu görülmüştür.

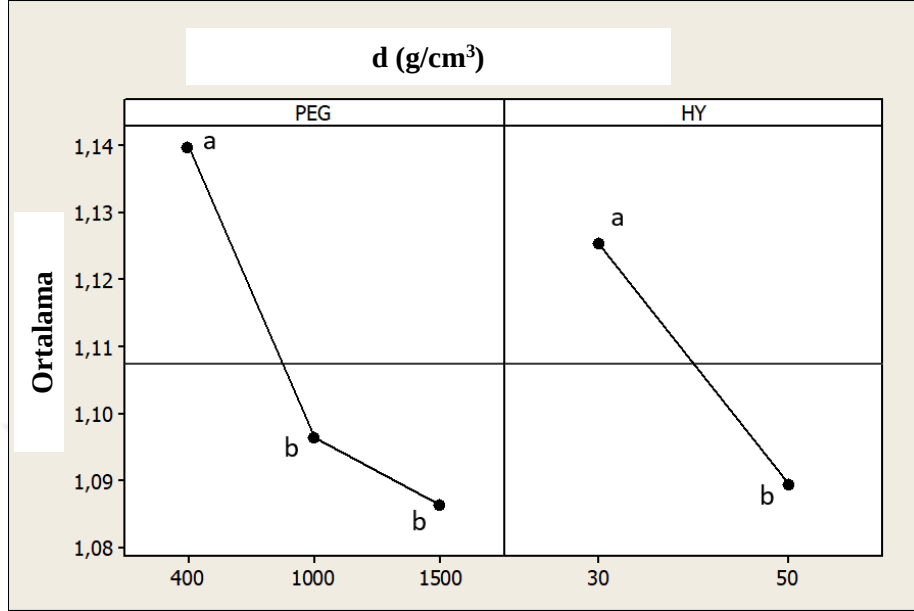
Çizelge 4.2 : PU filmlerin yoğunlukları.

Formülasyon			
PEG (g/mol)	HY (%)	BDO (%)	Yoğunluk (g/cm ³)
1500	70	50	1,071 ^d
	70	40	1,068 ^d
	50	40	1,064 ^d
	30	40	1,109 ^{bc}
1000	50	40	1,077 ^{cd}
	30	40	1,116 ^b
400	50	40	1,128 ^{ab}
	30	40	1,152 ^a

Sunulan veriler iki bağımsız film numunesinin ortalamasıdır. Sütunlardaki farklı harfler istatistiksel olarak önemli farklılıklar gösterir (p <0,05).

PEG molekül ağırlığı ve HY oranının film yoğunlukları üzerindeki etkisi Şekil 4.3’te görülmektedir. PEG molekül ağırlığı arttıkça film yoğunluğunun azaldığı tespit edilmiştir. HY oranı arttıkça film yoğunluğunun azalmıştır. Bu durum HY’nın PEG’e

kıyasla daha düşük yoğunluğa sahip olmasından dolayı PU yoğunluğunu düşürmesiyle açıklanmıştır (Turan, 2018). Film yoğunluğu üzerinde BDO oranının önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.3 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının PU yoğunluğuna etkisi.

4.1.4 Çapraz bağ yoğunluğu ve iki çapraz bağ arasındaki molekül ağırlığı

Sentezlenen PEG ve HY bazlı poliüretan malzemenin çapraz bağ yoğunluğunun ve iki çapraz bağ arasındaki molekül ağırlığının belirlenmesinde Flory Rehner eşitliğinin kullanılmasının uygun olduğu, DMA verilerine dayalı olarak uygulanan kauçuk-elastik metodun ise uygun olmadığı daha önce yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir (Turan, 2018). Bu çalışmada M_c ve ν_c nin belirlenmesi amacıyla Flory Rehner eşitliğinden yararlanılmıştır. Turan (2018)'in çalışmasından yola çıkılarak PU malzemenin çözünürlük parametresi en fazla şişme gösterdiği çözücü olan n-metil-2-pirolidonun çözünürlük parametresine eşdeğer olarak $11,3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ olarak alınmıştır. Bu varsayım, çapraz bağlı polimerin şişme özelliğini kendisine en fazla benzeyen çözücüde göstermesi prensibine dayalı olarak yapılmaktadır (Bonfil, Sirkecioglu, Ozakpınar, Uras, & Güner, 2014).

Sentezlenen PU malzemelere kimyasal çapraz bağ özelliğini kazandıran monomer HY'dır. Buna ek olarak hidrojen bağlarından kaynaklanan fiziksel çapraz bağlar da vardır. Sentezlenen tüm PU formülasyonları için tespit edilen çapraz bağ yoğunluğu ν_c ve iki çapraz bağ arasındaki molekül ağırlığı (M_c) Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çapraz bağ yoğunluğu yönünden PEG 1500 ve PEG 400 arasında önemli bir fark görülmezken, PEG 1000 içeren formülasyonların daha düşük çapraz bağ içerme eğiliminde olduğu görülmektedir. HY oranı çapraz bağ yoğunluğunu ters yönde etkilemiştir. Bunun aksine, literatürde farklı molekül ağırlıklı PEG kullanılarak sentezlenen PU malzemelerin çapraz bağ oranının artan HY oranıyla birlikte arttığına dair sonuçlar mevcuttur (Bonfil, Sirkecioglu, Ozakpinar, Uras, & Güner, 2014). PEG molekül ağırlığının ve HY oranının PU çapraz bağ yoğunluğu üzerindeki etkisi Şekil 4.4.a'da gösterilmiştir. BDO oranının artmasının çapraz bağ yoğunluğunu olumlu etkilediği görülmüştür.

İki çapraz bağ arasındaki molekül ağırlığının çapraz bağ yoğunluğu ile ters orantılı olarak değişmesi beklenmektedir. PEG 1000 ile PEG 400 arasında önemli bir fark görülmezken en düşük M_c değerinin PEG 1500 içeren formülasyonlarda olduğu görülmüştür. HY oranı arttıkça M_c artmıştır. PEG molekül ağırlığının ve HY oranının PU iki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı üzerindeki etkisi Şekil 4.4.b'de gösterilmiştir. PU 1500-70-40 ve PU 1500-70-50 filmlerinin M_c değerleri karşılaştırıldığında M_c değerinin BDO ile ters orantılı olarak değiştiği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3 : PU filmlerin çapraz bağ yoğunluğu ve iki çapraz bağ arasındaki molekül ağırlığı.

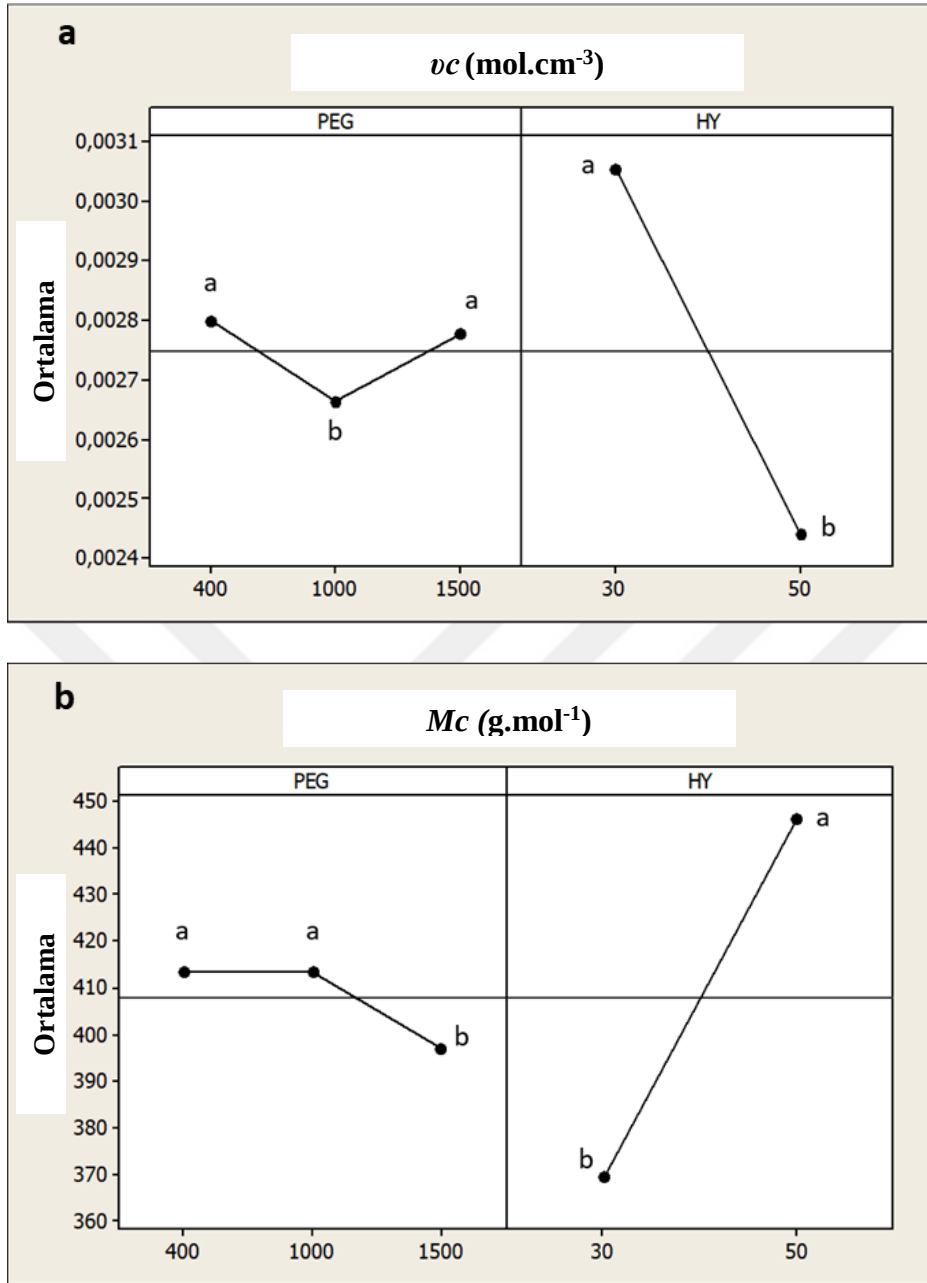
Formülasyon				
PEG (g/mol)	HY (%)	BDO (%)	$\nu_c \cdot 10^3 \text{ (mol.cm}^{-3})$ *	$M_c \text{ (g.mol}^{-1})$ *
1500	70	50	2,40 ^c	439,00 ^b
	70	40	2,90 ^b	363,80 ^{de}
	50	40	2,40 ^c	441,50 ^b
	30	40	3,10 ^a	352,60 ^e
1000	30	40	2,40 ^c	439,40 ^b
	50	40	2,90 ^b	387,60 ^c
400	50	40	2,50 ^c	458,00 ^a
	30	40	3,10 ^a	369,00 ^d

* ν_c : Çapraz bağ yoğunluğu

* M_c : İki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı

Sunulan veriler iki bağımsız film numunesinin ortalamasıdır.

Sütunlardaki farklı harfler istatistiksel olarak önemli farklılıklar gösterir ($p < 0,05$).



Şekil 4.4 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının PU a)Çapraz bağ yoğunluğuna ve b)İki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığına etkisi.

4.1.5 Çekme testi

Sentezlenen PU filmlere ve ticari LDPE filme uygulanan çekme testi sonucu elde edilen Youngs modülüs, kopma gerilmesi, % uzama ve çekme gerilmesi değerleri Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çekme gerilmesi değeri malzemenin çekme etkisi altında tolere edebildiği maksimum stresi, kopma gerilmesi ise malzemenin koptuğu noktadaki stresi gösterir.

Ticari LDPE filmin kopma gerilmesi ve çekme gerilmesi değerleri yönünden sentezlenen tüm PU filmlerden önemli derecede yüksek olduğu görülmüştür. % uzama miktarı yönünden LDPE film ile PU 1500-50-40 ve PU 400-50-40 filmleri arasında önemli bir fark bulunmamıştır. Diğer PU formülasyonları ise daha düşük uzama oranlarına sahiptir. PU filmler arasında 400 PEG içerenler daha yüksek kopma gerilmesi, çekme gerilmesi ve uzama değerlerine sahiptir. HY oranı arttıkça kopma gerilmesi, çekme gerilmesi ve uzama değerlerinin arttığı görülmüştür. HY'nın yüksek gerilme değerlerine karşı dayanma gücünü artırdığı görülmektedir.

Çizelge 4.4 : PU ve LDPE filmlerin çekme testi sonuçları.

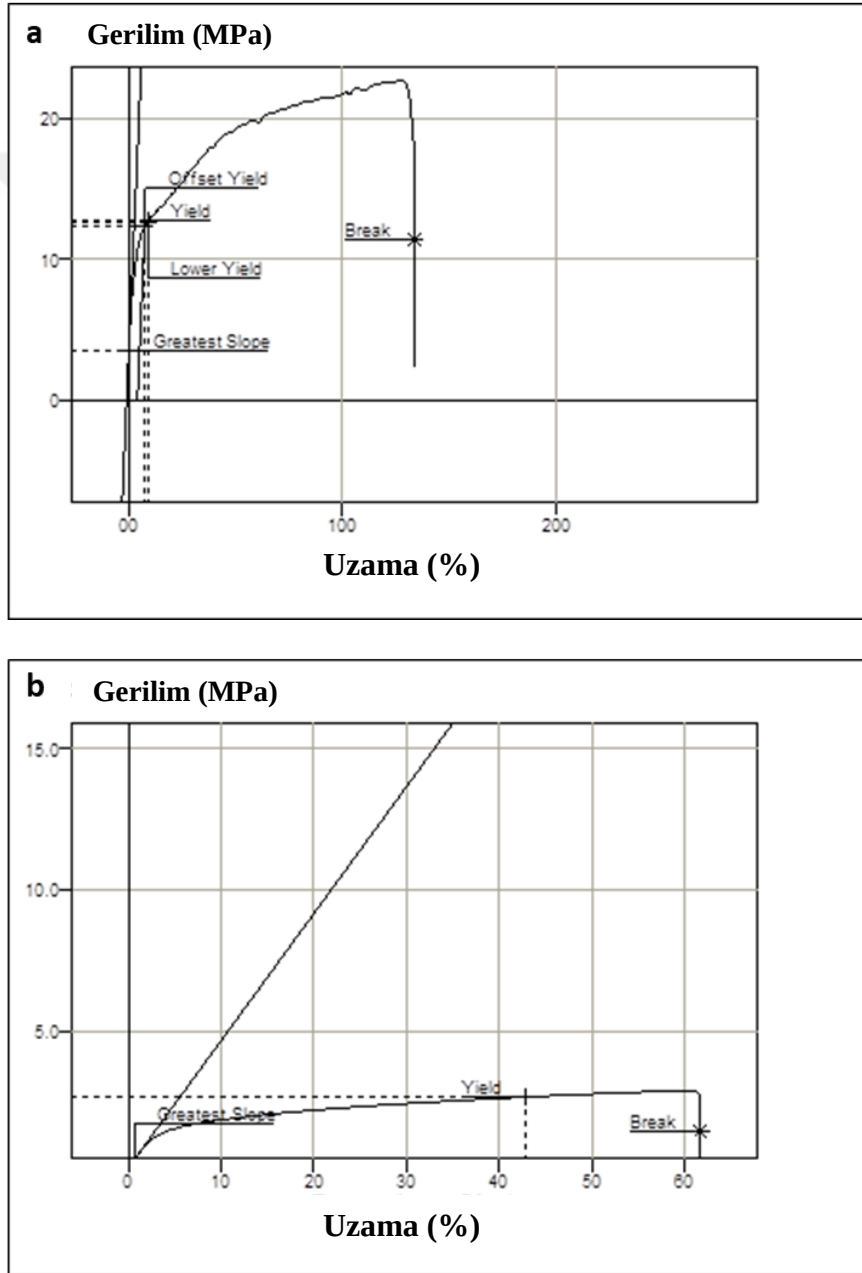
Formülasyon			Çekme gerilmesi	Kopma gerilmesi	Youngs Modulus	Uzama
PEG (g/mol)	HY (%)	BDO (%)	(MPa)	(MPa)	(Mpa)	(%)
1500	70	40	2,80 ^f	2,20 ^{de}	41,50 ^{de}	44,10 ^{cd}
	70	50	5,10 ^{cd}	2,80 ^{cd}	52,80 ^d	63,00 ^{bc}
	50	40	3,60 ^{ef}	1,80 ^{de}	30,90 ^e	120,80 ^a
	30	40	1,40 ^g	0,70 ^e	45,00 ^{de}	4,80 ^e
1000	50	40	4,10 ^{de}	2,50 ^d	39,30 ^{de}	85,00 ^b
	30	40	3,00 ^{ef}	1,50 ^{de}	39,50 ^{de}	34,70 ^{cde}
	50	40	8,60 ^b	4,90 ^b	75,70 ^c	127,00 ^a
400	30	40	6,10 ^c	4,00 ^{bc}	98,00 ^b	28,90 ^{de}
LDPE			22,30 ^a	11,20 ^a	301,00 ^a	153,10 ^a

Sunulan veriler beş bağımsız film numunesinin ortalamasıdır.

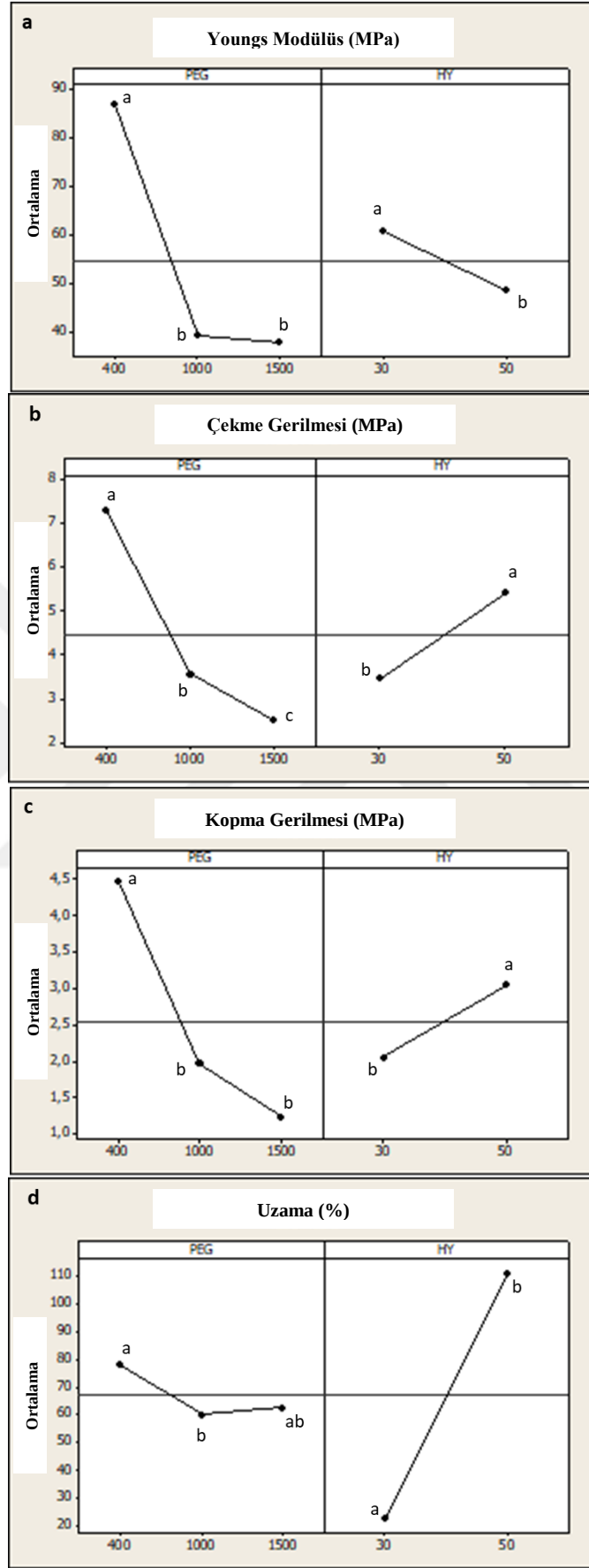
Sütunlardaki farklı harfler istatistiksel olarak önemli farklılıklar gösterir (p <0,05).

Elastisite modülü olarak da adlandırılan Youngs modülü değeri gerilim-uzama miktarı grafiğinin eğiminden elde edilir ve malzemenin elastik olarak deforme olmaya karşı dayanımını gösterir. Yüksek Youngs modülü değerleri sert malzemeleri, düşük değerler ise esnek ve kırılğan olmayan yapılar ifade eder. Ticari LDPE filmin Youngs modülüs değeri 301 MPa olarak tespit edilirken, PU filmlerin Youngs Modulus değerleri 30,9 MPa ile 98,0 MPa arasında değişmektedir. Bu da PU

filmlerin mekanik dayanıklılığının LDPE'ye kıyasla önemli derecede düşük olduğunu göstermektedir ($p < 0,05$). PU filmler arasında PEG 400 içeren formülasyonların diğerlerine kıyasla daha yüksek YM değerine sahip oldukları görülmüştür. HY oranı arttıkça Youngs Modulus değerleri azalmıştır. Bu durum HY'nın PU'nın elastik özelliğine katkıda bulunduğu şeklinde yorumlanabilir. Ticari LDPE ve PU 1500-70-40 formülasyonuna sahip filmlere ait gerilim-uzama grafikleri Şekil 4.5'te verilmiştir. PEG molekül ağırlığının ve HY oranının PU'nın mekanik özelliklerine etkisi Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.5 : a) LDPE b)1500-70-40 için gerilim-deformasyon eğrileri.



Şekil 4.6 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının a)Elastisite modülü b)Çekme gerilmesi c)Kopma gerilmesi d)Uzama üzerindeki etkisi.

4.1.6 Gaz geçirgenliği

4.1.6.1 Oksijen geçirgenliği

Sıcak presle ince film haline getirilen PU filmlerin ve ticari LDPE filmin farklı sıcaklıklardaki O₂ gaz geçirgenlikleri (P_{O2}) ve Q₁₀ değeri Çizelge 4.5'te verilmiştir. P_{O2} değeri 23°C, 15°C ve 5°C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta ölçülmüş ve Q₁₀ değeri bu sıcaklıklar arasındaki P_{O2} duyarlılığını belirlemek amacıyla hesaplanmıştır. Sıcaklık, PEG molekül ağırlığı ve HY oranının P_{O2} değerlerini önemli derecede etkilediği görülmüştür (p<0,05).

Çizelge 4.5 : PU ve LDPE filmlerin P_{O2} ve Q₁₀ değeri.

Formülasyon			Bariyer özellikleri					
PEG (g/mol)	HY (%)	BDO (%)	P _{O2} (Barrer) 23°C	P _{O2} (Barrer) 15°C	P _{O2} (Barrer) 5°C	Q ₁₀ (15-23°C)	Q ₁₀ (5-23°C)	Q ₁₀ (5-15°C)
1500	70	40	6,48 ^{ab}	4,13 ^a	2,21 ^a	1,76 ^b	1,82 ^{cd}	1,87 ^c
	70	50	6,86 ^a	4,49 ^a	2,47 ^a	1,70 ^b	1,77 ^{cd}	1,82 ^c
	50	40	7,25 ^a	4,49 ^a	2,46 ^a	1,82 ^{ab}	1,82 ^{cd}	1,83 ^c
1000	30	40	2,48 ^{cd}	1,49 ^c	1,17 ^{bc}	1,89 ^{ab}	1,52 ^e	1,27 ^d
	50	40	5,64 ^b	3,69 ^{ab}	1,55 ^b	1,70 ^b	2,06 ^b	2,40 ^{ab}
	30	40	5,75 ^b	3,16 ^b	1,15 ^{bc}	2,14 ^a	2,45 ^a	2,73 ^{ab}
400	50	40	3,14 ^c	2,05 ^c	0,97 ^{cd}	1,71 ^b	1,92 ^{bc}	2,11 ^{bc}
	30	40	1,99 ^d	1,29 ^c	0,57 ^d	1,72 ^b	2,01 ^b	2,29 ^b
LDPE			2,99 ^{cd}	1,94 ^c	1,15 ^{bc}	1,71 ^b	1,70 ^{de}	1,70 ^{cd}

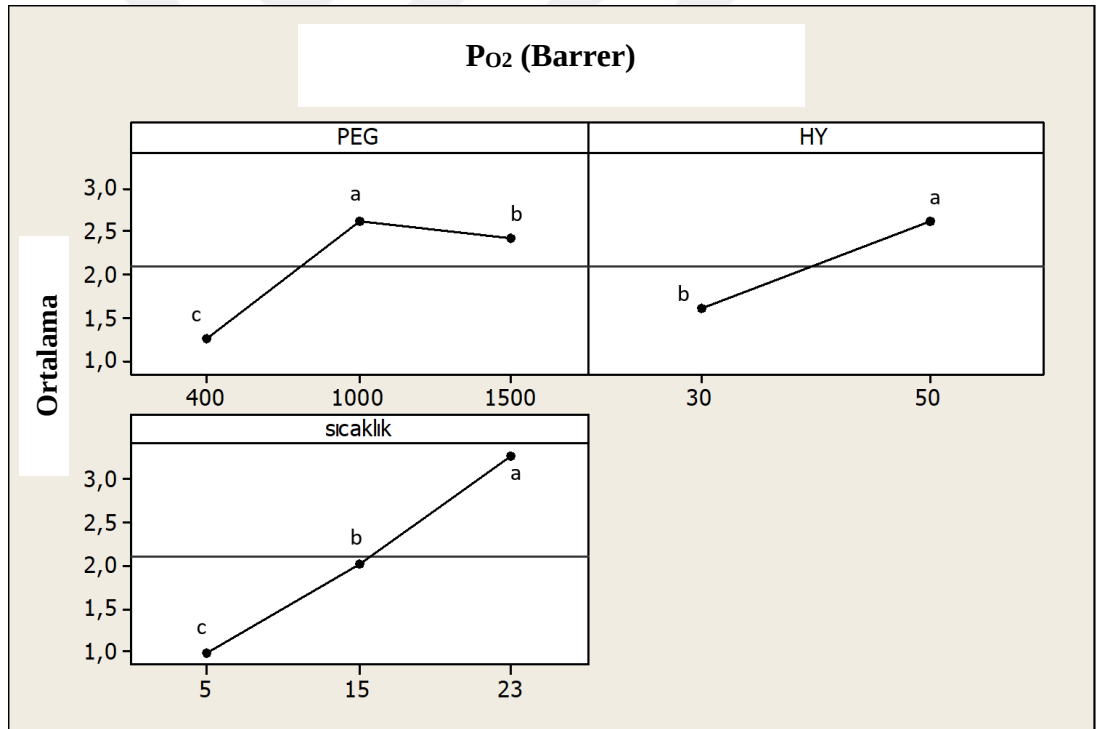
Sunulan veriler üç bağımsız film numunesinin ortalamasıdır.

Sütunlardaki farklı harfler istatistiksel olarak önemli farklılıklar gösterir (p <0,05).

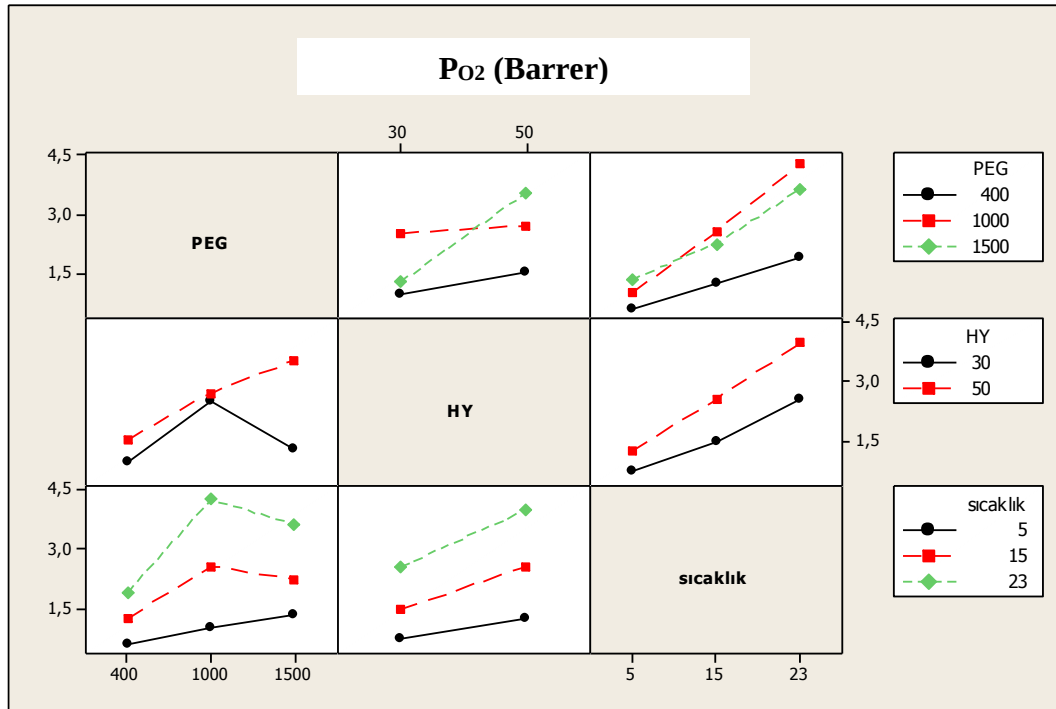
Ticari LDPE filmin O₂ geçirgenlik değeri 23°C, 15°C ve 5°C için sırasıyla 3,0 Barrer, 1,9 Barrer ve 1,1 Barrer olarak ölçülmüştür. PU filmlerin O₂ geçirgenlik değeri ise 23°C, 15°C ve 5°C için sırasıyla 2,0-7,2 Barrer, 1,3-4,5 Barrer ve 0,6-2,5 Barrer arasında değişmektedir. 5°C'de ölçülen P_{O2} değerlerine göre PU 1500-70-40, 1500-70-50 ve 1500-50-40 formülasyonları LDPE'ye kıyasla daha yüksekken diğeri

formülasyonlar benzer veya daha düşük geçirgenlik göstermiştir. 15°C ve 23°C’de PU 1500-70-40, 1500-70-50, 1500-50-40, 1000-50-40 ve 1000-30-40 LDPE’ye göre daha yüksek P_{O_2} değeri göstermiş, diğer formülasyonlarla arasında fark görülmemiştir ($p<0,05$).

PEG molekül ağırlığının PU filmlerin O_2 geçirgenliğine etkisi incelendiğinde PEG 1000 molekül ağırlığına sahip olan filmlerin en yüksek, PEG 400 molekül ağırlığına sahip filmlerin en düşük O_2 geçirgenliğine sahip olduğu görülmüştür. HY oranı P_{O_2} ’yi doğru orantılı olarak etkilemiştir. Tüm PU filmlerde ve ticari LDPE filmde sıcaklık arttıkça O_2 gaz geçirgenlik değerlerinin arttığı görülmektedir. PEG 1500 molekül ağırlığına sahip filmlerin P_{O_2} değerleri HY oranının artışından diğer filmlere kıyasla daha fazla etkilenmiştir. PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın P_{O_2} üzerindeki etkisi Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de görülmektedir.

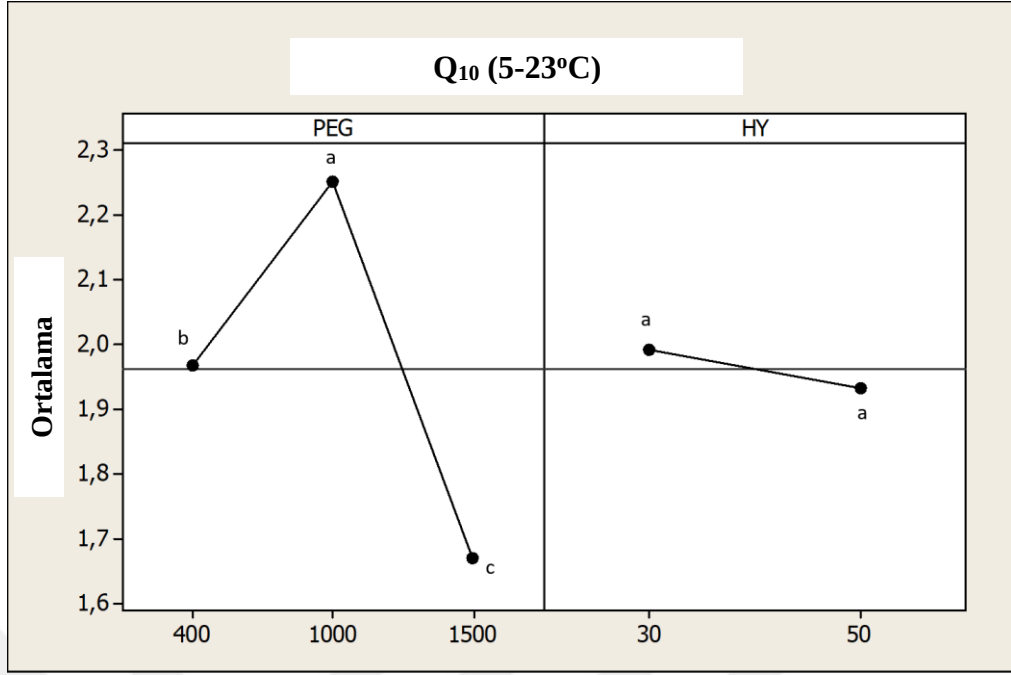


Şekil 4.7 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın P_{O_2} ’ye etkisi.

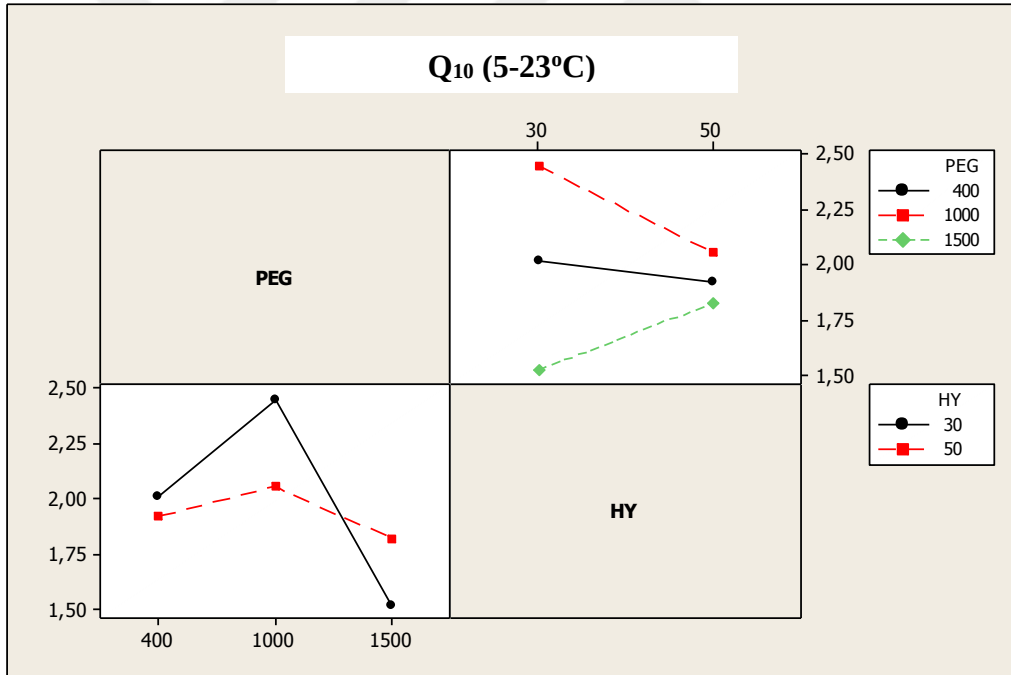


Şekil 4.8 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın P_{O_2} 'ye etkisi interaksiyon grafikleri.

Q_{10} değerleri filmlerin gaz geçirgenliklerinin sıcaklık değişimlerine karşı duyarlılığını göstermektedir. Ticari LDPE filmin farklı sıcaklık aralıklarındaki Q_{10} değerleri 1,70-1,71 aralığındadır. 5-23°C aralığında PU 1000-50-40, 1000-30-40, 400-50-40 ve 400-30-40 filmleri LDPE'ye kıyasla daha yüksek Q_{10} 'e sahiptir. Tüm sıcaklık aralıkları dikkate alındığında PU 1000-30-40 formülasyonuna sahip filmin LDPE'den daha yüksek Q_{10} değerlerine sahip olduğu, PEG 1500 molekül ağırlığına sahip filmlerin ise LDPE ile benzer Q_{10} değerine sahip olduğu görülmektedir ($p < 0,05$). $Q_{10(23-5)}$ değerlerine HY'nın önemli bir etkisi olmamış, PEG molekül ağırlığı ise etkili olmuştur. En yüksek Q_{10} değerlerine sırasıyla PEG 1000, 400, 1500 molekül ağırlıklı filmlerin sahip oldukları görülmüştür. PEG 1500 molekül ağırlığına sahip filmlerin $Q_{10(23-5)}$ değerleri artan HY oranıyla birlikte arttığı, PEG 400 ve 1000 molekül ağırlığına sahip filmlerin Q_{10} değerlerinin ise azaldığı görülmüştür (Şekil 4.9 ve Şekil 4.10). PU'nın belirli bir sıcaklık aralığındaki gaz geçirgenlik duyarlılığı, filmin o sıcaklık aralığında T_m değerine sahip olması ve kristal yapıdan amorf yapıya geçişiyle ilişkilendirilmiştir. Yapılan çalışmalar T_m değerlerinin azalan PEG molekül ağırlığıyla birlikte azaldığını ve filmlere oda sıcaklığı koşullarında daha yüksek sıcaklık duyarlılığı kazandırabileceğini göstermektedir (Turan, 2018). PEG 400 ve PEG 1000 içeren filmlerin 5°C-23°C aralığında PEG 1500 içerenlere kıyasla daha yüksek Q_{10} değerlerine sahip olması bu tezi doğrulamaktadır.



Şekil 4.9 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının O₂ Q₁₀ değerine etkisi.



Şekil 4.10 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının O₂ Q₁₀ değerine etkisi interaksiyon grafikleri.

Filmlerin geçirgenlik özellikleri difüzyon ve çözünürlük mekanizmalarıyla oluşur. PU filmlerin ve ticari LDPE filmin O₂ geçirgenliğine ait difüzyon katsayısı (D) değerleri ve çözünürlük katsayısı (S) değerleri Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6 : PU ve LDPE filmlerin O₂ difüzyon katsayısı (D) ve çözünürlük katsayısı (S) değerleri.

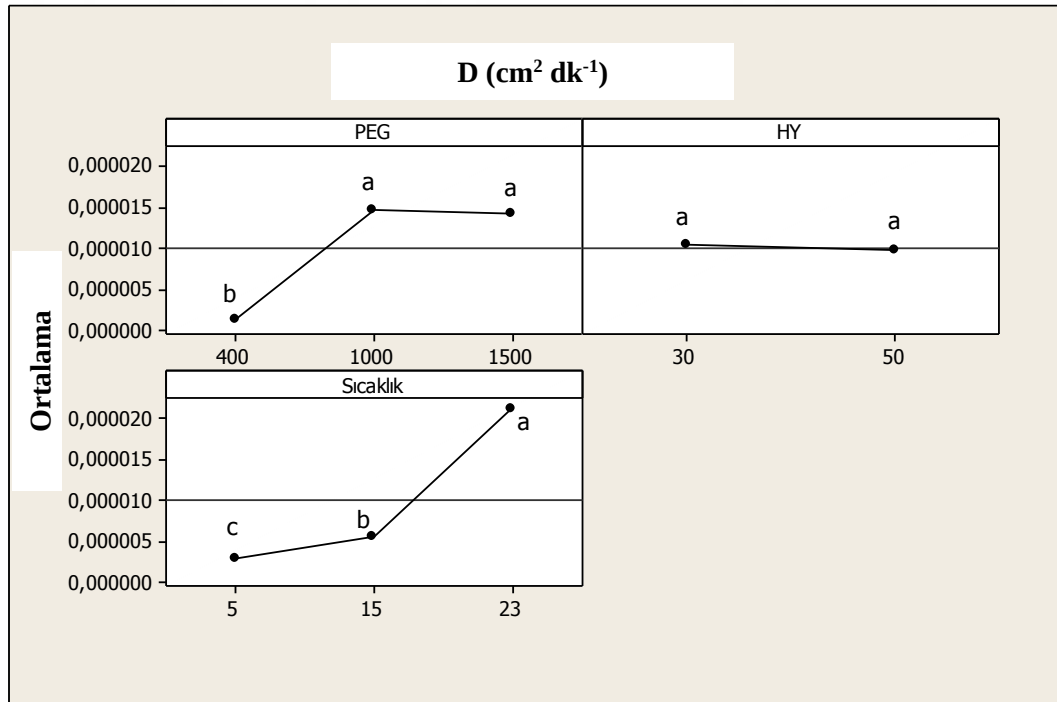
Formülasyon			O ₂ Difüzyon Katsayısı (10 ⁻⁶ cm ² dk ⁻¹)			O ₂ Çözünürlük Katsayısı (10 ⁻³ cm ³ cm ⁻³ bar ⁻¹)		
PEG (g/mol)	HY (%)	BDO (%)	23° C	15° C	5° C	23° C	15° C	5° C
1500	70	40	40,6 ^a	6,35 ^{bc}	3,55 ^{ab}	1,33 ^{de}	4,52 ^{cd}	4,72 ^{bcd}
1500	70	50	43,5 ^a	2,68 ^{de}	1,60 ^b	1,37 ^{de}	13,2 ^{bc}	12,3 ^b
1500	50	40	50,4 ^a	5,41 ^{cd}	4,16 ^{ab}	1,08 ^{de}	6,30 ^{cd}	4,69 ^{bcd}
1500	30	40	9,52 ^b	9,57 ^a	6,41 ^a	2,00 ^{de}	1,16 ^d	1,16 ^d
1000	50	40	8,25 ^b	9,67 ^a	3,88 ^{ab}	4,95 ^{cd}	2,93 ^d	3,02 ^{cd}
1000	30	40	55,1 ^a	8,08 ^{ab}	2,16 ^b	0,79 ^e	2,93 ^d	4,11 ^{bcd}
400	50	40	3,16 ^b	0,80 ^{ab}	0,63 ^{cd}	7,52 ^c	19,7 ^b	12,3 ^b
400	30	40	8,26 ^b	0,59 ^{ab}	0,43 ^d	18,2 ^b	16,6 ^b	10,7 ^{bc}
LDPE			0,16 ^b	0,11 ^b	0,08 ^d	146 ^a	135 ^a	106 ^a

Sunulan veriler üç bağımsız film numunesinin ortalamasıdır.

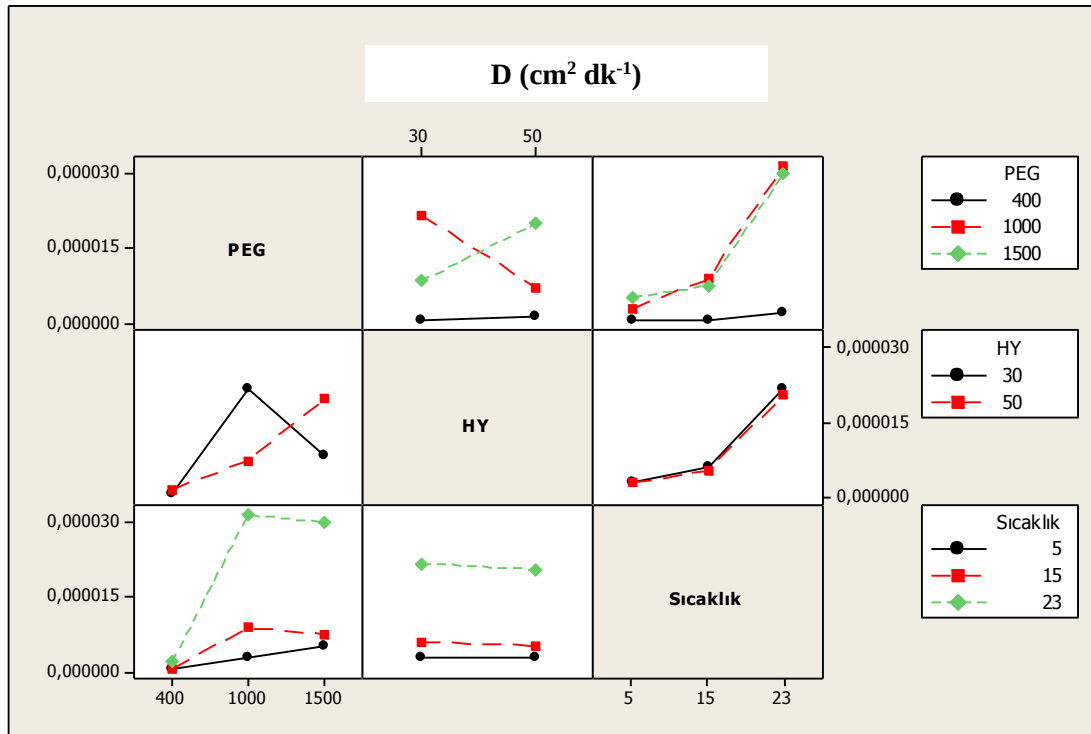
Sütunlardaki farklı harfler istatistiksel olarak önemli farklılıklar gösterir (p <0,05).

23°C ve 5°C’de PU filmler LDPE filme kıyasla benzer veya daha yüksek D değerleri gösterirken 15°C’de 1500-70-50 ve 1500-50-40 filmleri LDPE’den daha düşük D değerleri göstermiştir.

Difüzyon katsayısının PEG 1000 ve PEG 1500 molekül ağırlığında yüksek, PEG 400 molekül ağırlığında ise düşük değerlere sahip olduğu görülmüştür. HY oranı difüzyon katsayısı üzerinde etkili olmamıştır. 23°C’de diğer sıcaklıklara kıyasla daha yüksek D değerleri elde edilmiştir. PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın D değerleri üzerindeki etkisi Şekil 4.11’de gösterilmiştir. İnteraksiyon grafikleri incelendiğinde D değerlerinin PEG 1500 molekül ağırlıklı filmlerde artan HY oranıyla doğru orantılı, PEG 1000 molekül ağırlıklı filmlerde ters orantılı olarak değiştiği, PEG 400 molekül ağırlıklı filmlerde ise HY değişiminden etkilenmediği görülmektedir. Ayrıca PEG molekül ağırlığının D değerleri üzerindeki etkisi de farklı HY oranlarında farklı eğilimlere sahiptir. % 30 HY içeren filmlerde PEG 1000 molekül ağırlığı en yüksek D değerini verirken, % 50 içeren filmlerde PEG 1500 en yüksek değeri vermiştir. Sıcaklık etkisinin farklı HY seviyelerinde benzer olduğu görülmüştür. PEG 400 molekül ağırlığında sıcaklığın D değeri üzerindeki etkisi diğer PEG molekül ağırlıklarına göre daha az görülmektedir (Şekil 4.12).



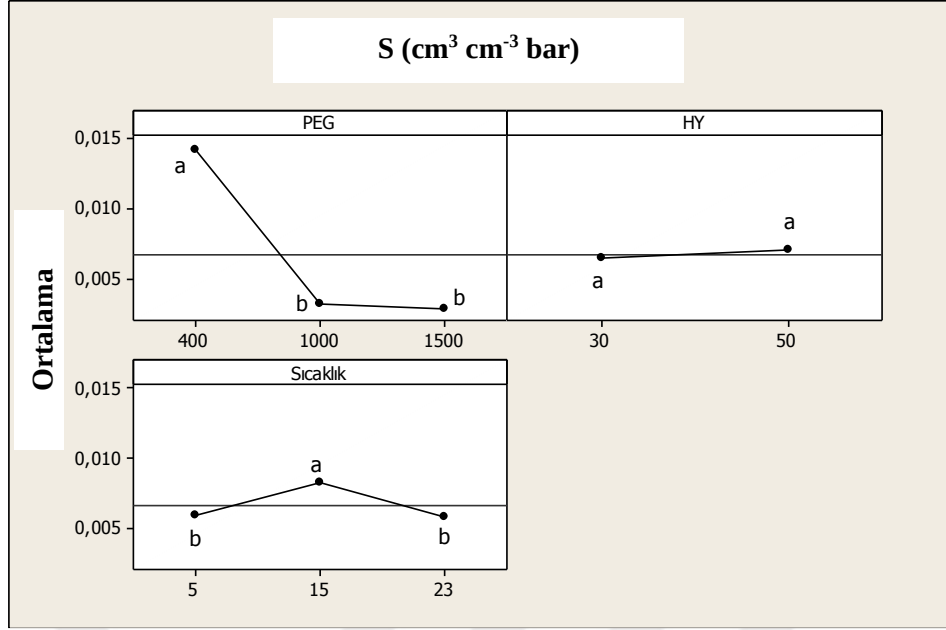
Şekil 4.11 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın O₂ D (difüzyon katsayısı) değerlerine etkisi.



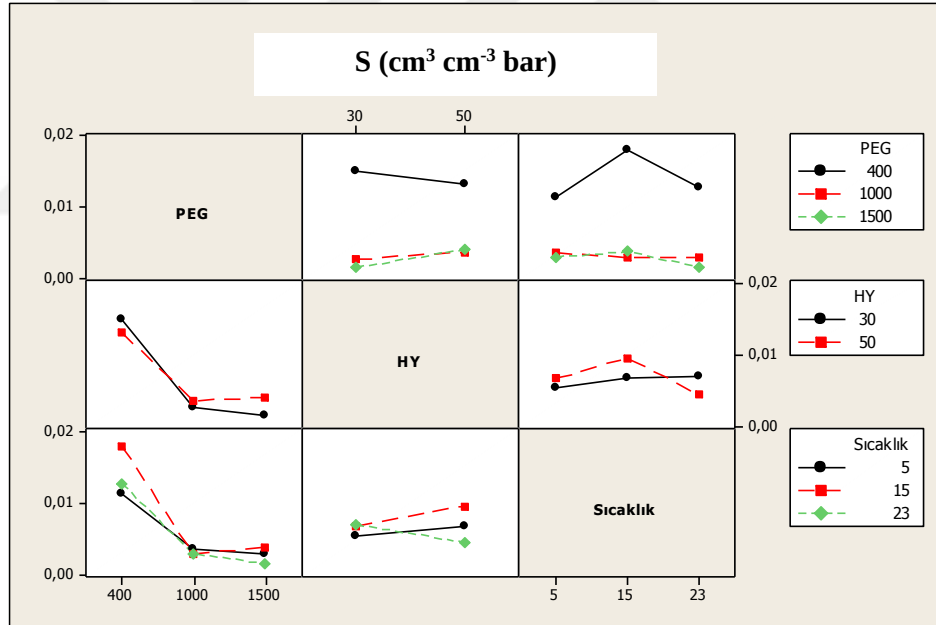
Şekil 4.12 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın O₂ D (difüzyon katsayısı) değerlerine etkisi interaksiyon grafikleri.

Tüm sıcaklıklarda PU filmler LDPE filme kıyasla daha düşük S değerleri göstermiştir. En yüksek S değerlerine 23°C’de 400-30-40 , 15°C’de 400-50-40 ve 400-30-40, 5°C’de 1500-70-50, 400-30-40 ve 400-50-40 filmleri sahiptir.

PEG 400 içeren filmlerin diğerlerine kıyasla daha yüksek S değerleri gösterdiği görülmüştür. PEG 1000 ve PEG 1500 kullanımının S değerlerine etkisi arasında fark görülmemiştir. HY oranı ve sıcaklık değişiminin S değerleri üzerinde etkisi olmadığı görülmüştür. İnteraksiyon grafikleri incelendiğinde HY oranındaki artışın PEG 400 içeren filmlerde S değerlerini azalttığı, PEG 1000 ve PEG 1500 içeren filmlerde ise artırdığı görülmektedir. PEG molekül ağırlığının S değerleri üzerindeki etkisi farklı HY oranları ve farklı sıcaklıklarda benzer eğilime sahiptir. PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın S değerleri üzerindeki etkisi Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’te görülmektedir.



Şekil 4.13 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın O₂ S (çözünürlük katsayısı) değerlerine etkisi.



Şekil 4.14 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın O₂ S (çözünürlük katsayısı) değerlerine etkisi interaksiyon grafikte

Filmlerin O₂ D ve S değerlerinin sıcaklık duyarlılıklarını gösteren Q₁₀ değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir. D Q₁₀ değerleri incelendiğinde PU filmlerin difüzyon katsayılarının tüm sıcaklık aralıklarında LDPE film ile benzer veya daha yüksek sıcaklık duyarlılığına sahip olduğu görülmektedir. 5-23°C sıcaklık aralığında PU 1500-70-50 ve 1000-30-40 filmleri en yüksek D Q₁₀ değerlerine sahiptir. PEG 1000

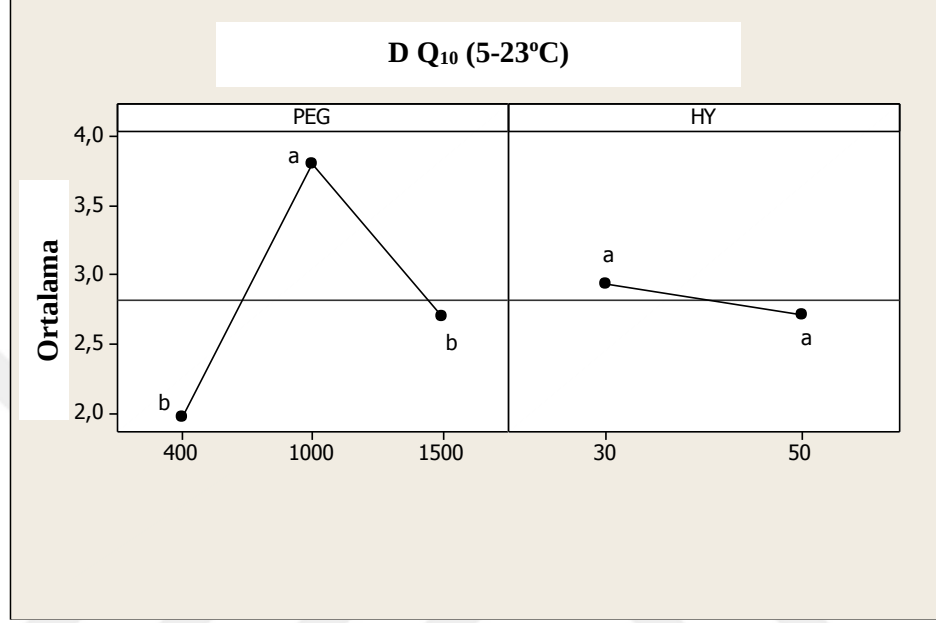
Çizelge 4.7 : PU ve LDPE filmlerin O₂ difüzyon katsayısı (D) ve çözünürlük katsayısı (S) Q₁₀ değerleri.

Formülasyon			O ₂ Difüzyon Katsayısı (D) Q ₁₀ Değerleri			O ₂ Çözünürlük Katsayısı (S) Q ₁₀ Değerleri		
PEG (g/mol)	HY (%)	BDO (%)	15-23°C	5-23°C	5-15° C	15-23°C	5-23°C	5-15° C
1500	70	40	10,15 ^{b c}	3,86 ^{b c}	1,78 ^b	0,22 ^c	0,50 ^{b c}	0,96 ^{a b}
1500	70	50	31,20 ^a	6,22 ^a	1,77 ^b	0,06 ^c	0,30 ^c	1,16 ^{a b}
1500	50	40	16,49 ^b	4,11 ^b	1,35 ^b	0,11 ^c	0,46 ^c	1,39 ^{a b}
1500	30	40	0,99 ^c	1,28 ^d	1,57 ^b	1,98 ^a	1,36 ^a	1,01 ^{a b}
1000	50	40	0,82 ^c	1,53 ^d	2,55 ^a	1,91 ^a	1,33 ^a	1,01 ^{a b}
1000	30	40	11,44 ^{b c}	6,07 ^a	3,84 ^a	0,20 ^c	0,40 ^c	0,74 ^b
400	50	40	5,53 ^{b c}	2,50 ^{c d}	1,34 ^b	0,30 ^c	0,77 ^b	1,67 ^a
400	30	40	1,53 ^c	1,46 ^d	1,44 ^b	1,14 ^b	1,36 ^a	1,57 ^a
LDPE			1,56 ^c	1,41 ^d	1,29 ^b	1,11 ^b	1,20 ^a	1,28 ^{a b}

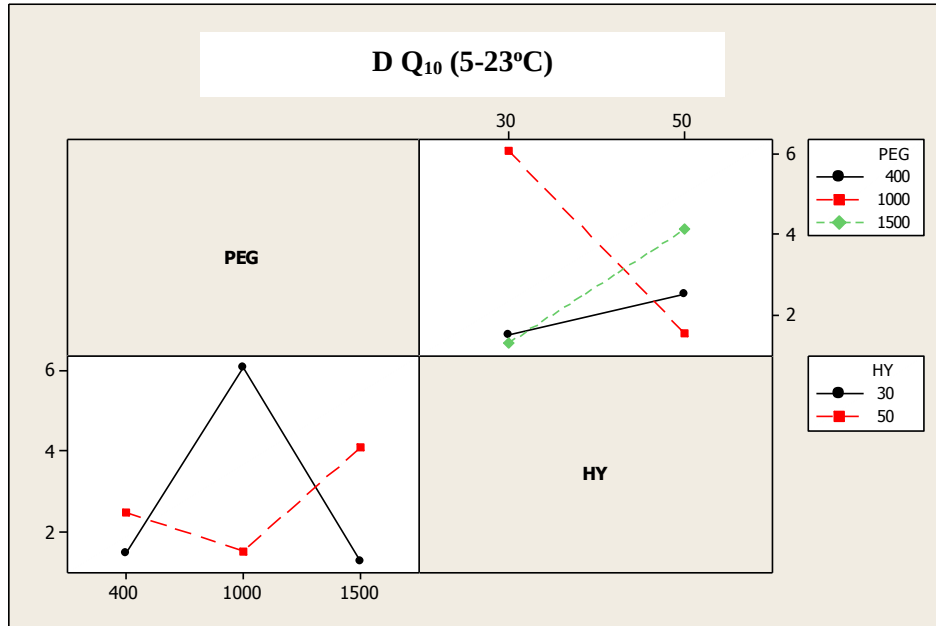
Sunulan veriler üç bağımsız film numunesinin ortalamasıdır.

Sütunlardaki farklı harfler istatistiksel olarak önemli farklılıklar gösterir (p <0,05).

içeren filmler %30 HY oranında en yüksek D Q₁₀ değerine sahipken %50 HY oranında en düşük değere sahip olduğu görülmüştür. HY oranındaki artış PEG 400 ve PEG 1500 içeren filmlerde D Q₁₀ değerini artırmış, PEG 1000 içeren filmlerde ise ters yönde etki etmiştir. PEG molekül ağırlığı ve HY oranının D Q₁₀ değerleri üzerindeki etkisi Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da gösterilmiştir.

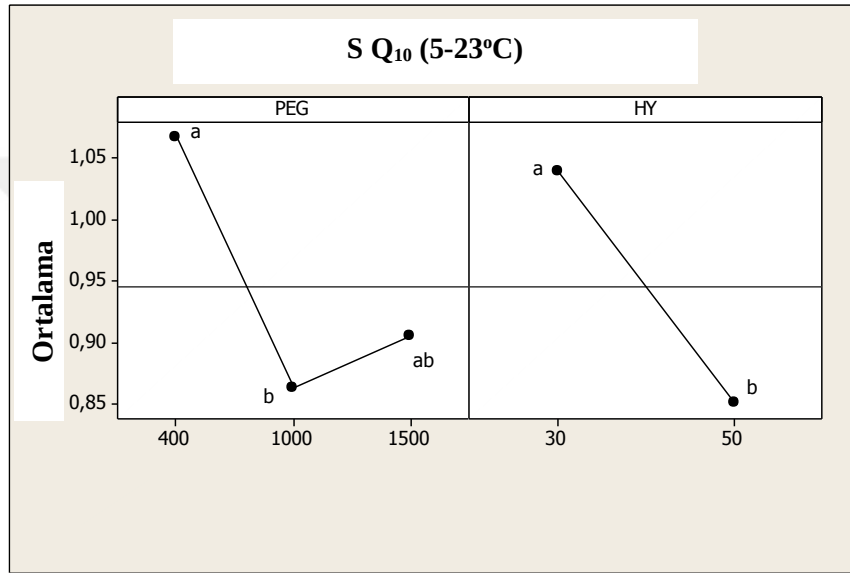


Şekil 4.15 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının O₂ D Q₁₀ değerleri üzerindeki etkisi.

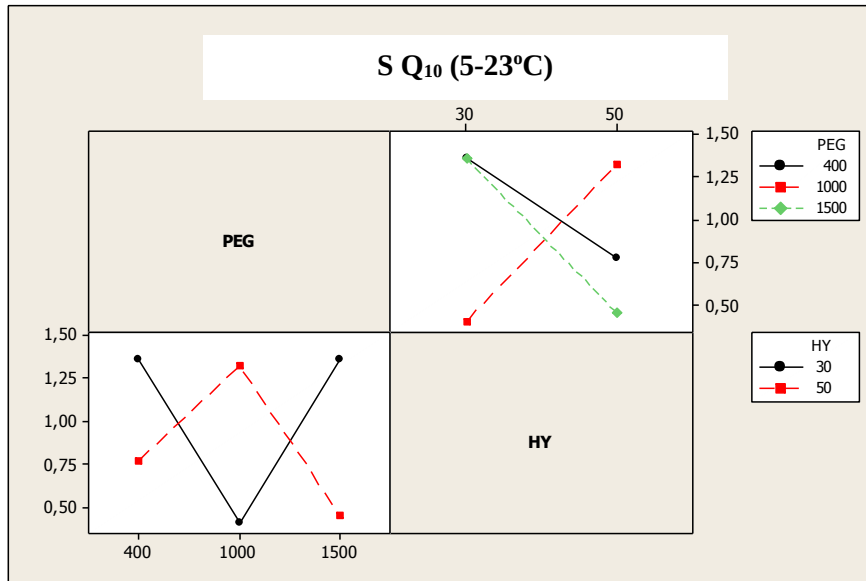


Şekil 4.16 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının O₂ D Q₁₀ değerleri üzerindeki etkisi interaksiyon grafiği.

5-23°C sıcaklık aralığında PU filmler LDPE'ye benzer veya daha düşük $S Q_{10}$ değerlerine sahiptir. Bu sıcaklık aralığında PU 1500-30-40, 1000-50-40 ve 400-30-40 filmleri en yüksek $S Q_{10}$ değerlerine sahiptir. PEG molekül ağırlığı ve HY oranının $S Q_{10}$ değerleri üzerindeki etkisi Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de gösterilmiştir. PEG 1000 içeren filmler %50 HY oranında en yüksek $S Q_{10}$ değerine sahipken %30 HY oranında en düşük değere sahip olduğu görülmüştür. HY oranının artması $S Q_{10}$ değerinde düşüşe sebep olmuştur. Bu etki yalnızca PEG 1000 içeren filmlerde ters yönde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.17 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının $O_2 S Q_{10}$ değerleri üzerindeki etkisi.



Şekil 4.18 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının $O_2 S Q_{10}$ değerleri üzerindeki etkisi interaksiyon grafiği.

4.1.6.2. Karbondioksit geçirgenliği

PU filmlerin ve ticari LDPE filmin farklı sıcaklıklardaki CO₂ gaz geçirgenlikleri (P_{CO2}) ve Q₁₀ değeri Çizelge 4.7’de verilmiştir. P_{O2} değeri 23°C, 15°C ve 5°C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta ölçülmüş ve Q₁₀ değeri bu sıcaklıklar arasındaki P_{O2} duyarlılığını belirlemek amacıyla hesaplanmıştır. Sıcaklık ve PEG molekül ağırlığının P_{CO2} değeri önemli derecede etkilediği, HY’nın ise etkili olmadığı görülmüştür (p<0,05).

Çizelge 4.8 : PU ve LDPE filmlerin P_{CO2} ve Q₁₀ değeri.

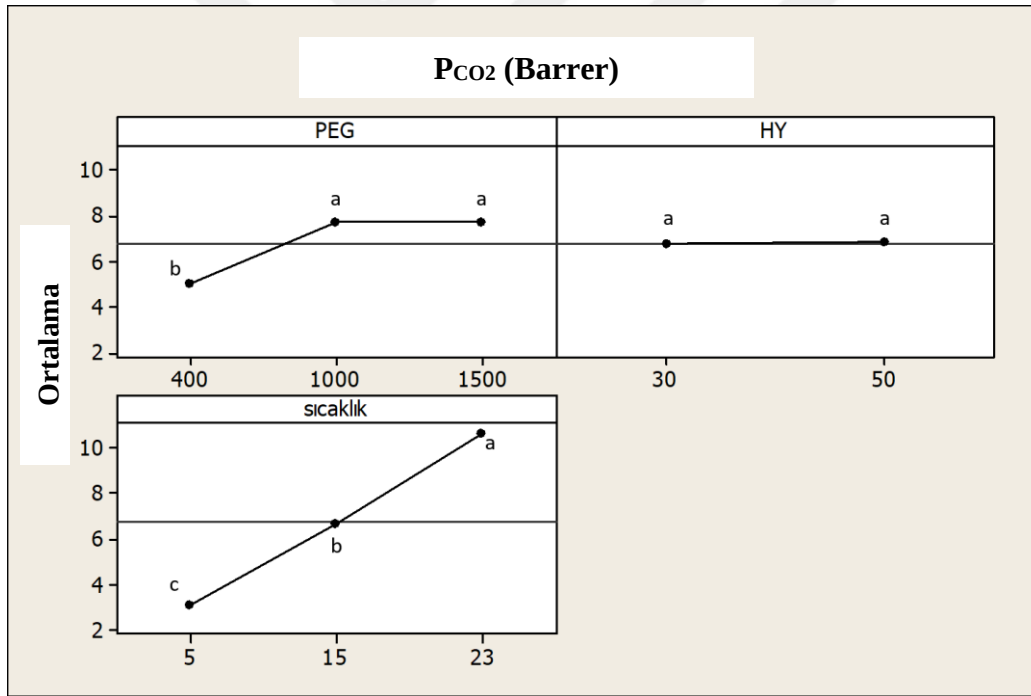
Formülasyon			Bariyer özellikleri					
PEG (g/mol)	HY (%)	BDO (%)	P _{CO2} (Barrer) 23°C	P _{CO2} (Barrer) 15°C	P _{CO2} (Barrer) 5°C	Q ₁₀ (15-23°C)	Q ₁₀ (5-23°C)	Q ₁₀ (5-15°C)
1500	70	40	11,72 ^{bc}	7,29 ^{bcd}	3,84 ^{bc}	1,81 ^{abc}	1,86 ^{bc}	1,90 ^{cd}
	70	50	12,98 ^{bc}	9,40 ^b	4,79 ^{ab}	1,50 ^c	1,74 ^{cd}	1,96 ^{abcd}
	50	40	17,97 ^a	12,49 ^a	5,40 ^a	1,58 ^{bc}	1,95 ^{abc}	2,32 ^{ab}
	30	40	13,58 ^b	8,06 ^{bc}	3,88 ^{bc}	1,92 ^a	2,01 ^{ab}	2,09 ^{abc}
1000	50	40	14,04 ^b	8,21 ^{bc}	3,70 ^{bc}	1,96 ^a	2,10 ^a	2,22 ^{abc}
	30	40	18,30 ^a	12,04 ^a	5,17 ^a	1,69 ^{abc}	2,02 ^{ab}	2,34 ^a
400	50	40	10,71 ^c	6,51 ^{cd}	3,37 ^c	1,86 ^{ab}	1,90 ^{abc}	1,93 ^{bcd}
	30	40	10,32 ^c	6,05 ^d	3,21 ^c	1,96 ^a	1,92 ^{abc}	1,89 ^{cd}
LDPE			11,11 ^{bc}	7,64 ^{bcd}	4,76 ^{ab}	1,60 ^{bc}	1,60 ^d	1,61 ^d

Sunulan veriler üç bağımsız film numunesinin ortalamasıdır. Sütunlardaki farklı harfler istatistiksel olarak önemli farklılıklar gösterir (p <0,05).

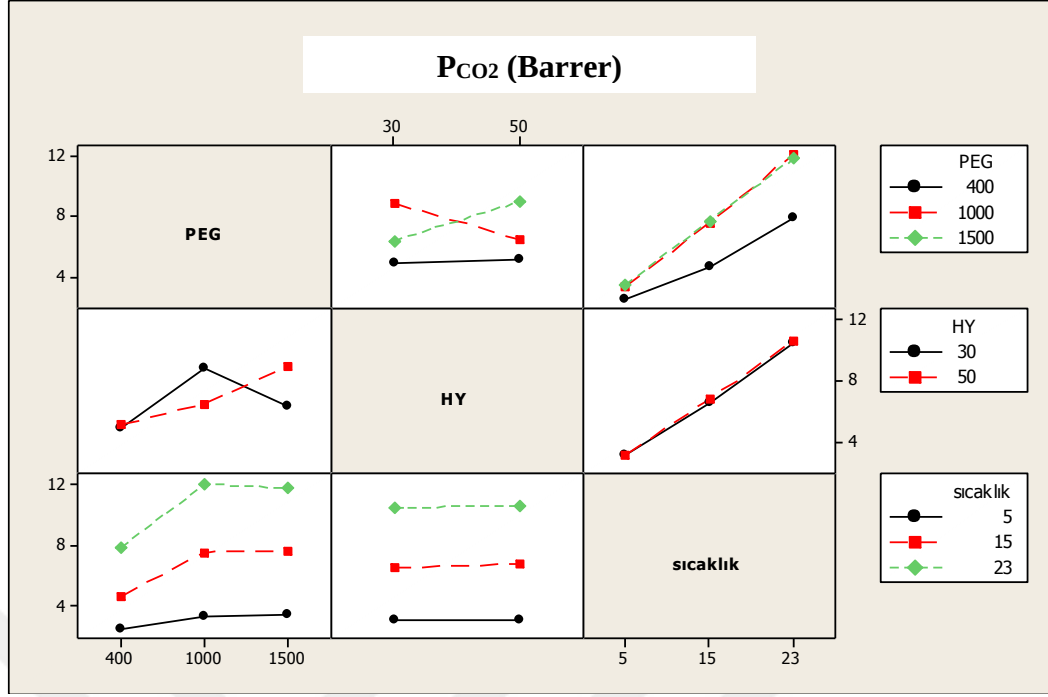
Ticari LDPE filmin CO₂ geçirgenlik değeri 23°C, 15°C ve 5°C için sırasıyla 11,1 Barrer, 7,6 Barrer ve 4,8 Barrer olarak ölçülmüştür. PU filmlerin CO₂ geçirgenlik değeri ise 23°C, 15°C ve 5°C için sırasıyla 10,3-18,3 Barrer, 6,0-12,5 Barrer ve 3,2-5,4 Barrer arasında değişmektedir. 5°C’de yalnızca 400-50-40 ve 400-30-40 filmlerinin P_{CO2} değeri LDPE’den yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu

sıcaklıkta diğer filmlerin P_{CO_2} değerleri LDPE ile benzerdir. 15°C ve 23°C’de PU 1500-50-40 ve 1000-30-40 filmlerinin P_{CO_2} değerlerinin LDPE’ye kıyasla yüksek, diğer PU filmlerin P_{CO_2} değerlerinin ise benzer düzeyde olduğu görülmüştür ($p<0,05$).

PEG 400 içeren PU filmler en düşük P_{CO_2} değerlerine sahipken PEG 1000 ile PEG 1500 arasında P_{CO_2} üzerindeki etki açısından bir fark görülmemiştir. HY oranı P_{CO_2} değerlerini etkilememiştir. Tüm PU filmlerin ve LDPE filmin P_{CO_2} değerleri artan sıcaklıkla birlikte artmıştır. PEG 1500 içeren PU filmlerin P_{CO_2} değerleri artan HY oranıyla yükselirken, PEG 1000 içeren PU filmlerin P_{CO_2} değerleri ters yönde etkilenmiştir. PEG 400 içeren filmler ise HY oranı değişiminden etkilenmemiştir. PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın P_{CO_2} üzerindeki etkisi Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de görülmektedir.

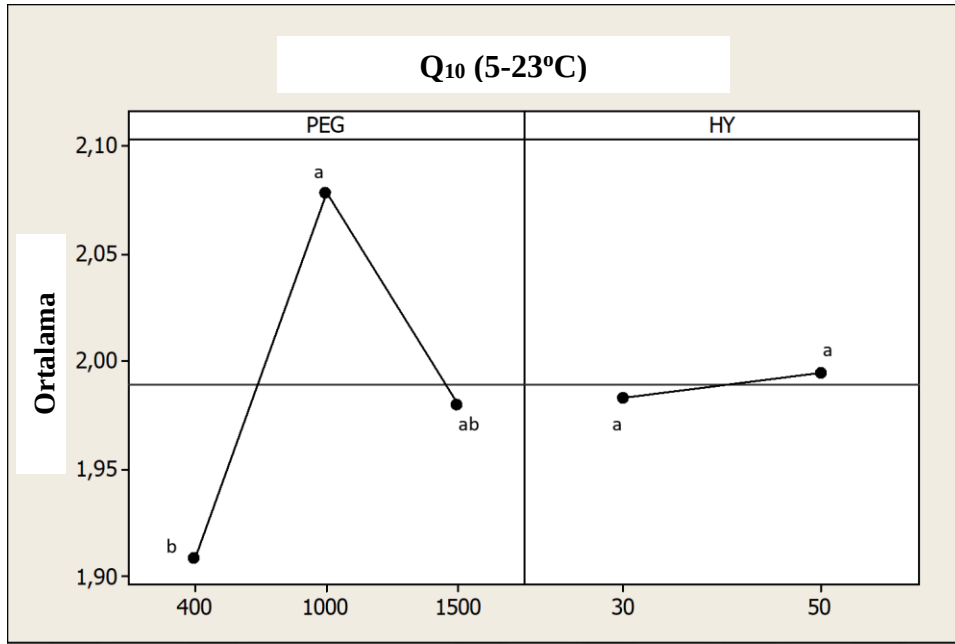


Şekil 4.19 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın P_{CO_2} 'ye etkisi.

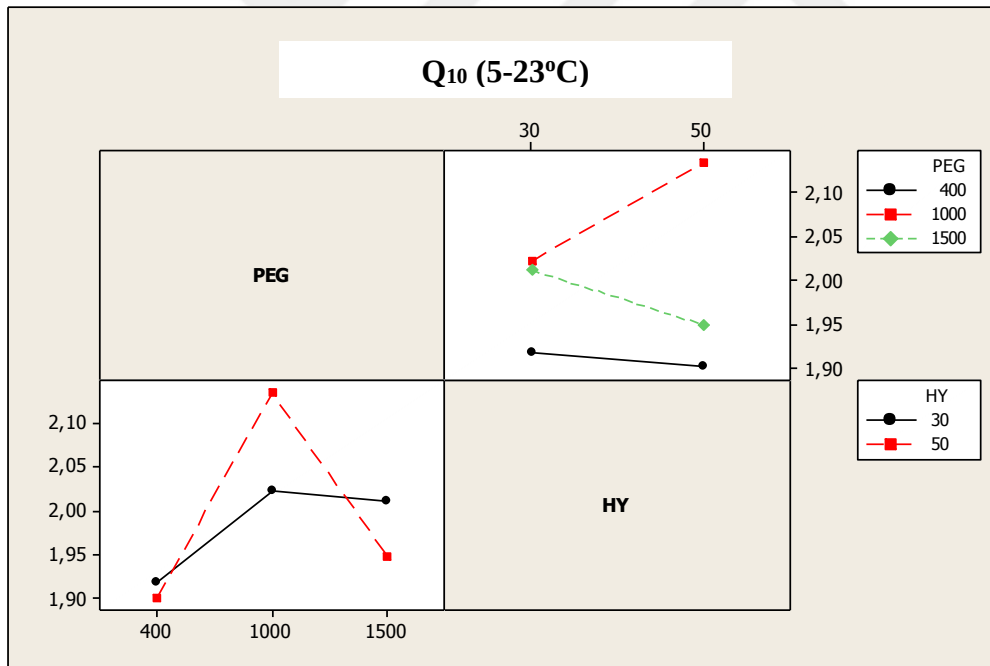


Şekil 4.20 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın P_{CO_2} 'ye etkisi interaksiyon grafikleri.

LDPE filmin 5-23°C aralığındaki Q_{10} değeri 1,60'tır. PU 1500-70-50 formülasyonlu filmin Q_{10} değerinin LDPE ile farklı olmadığı, diğer PU filmlerin ise LDPE'ye göre daha yüksek Q_{10} değerine sahip oldukları görülmektedir ($p < 0,05$). Bu sıcaklık aralığında en yüksek Q_{10} değerlerine sırasıyla 1000-50-40, 1000-30-40 ve 1500-30-40 filmleri sahiptir. Tüm sıcaklık aralıkları dikkate alındığında PU 1000-50-40 ve 1500-50-40 filmleri LDPE'den daha yüksek Q_{10} değerine sahiptir. O_2 Q_{10} değeri en düşük olan PU 1500-30-40 filminin CO_2 Q_{10} değerinin en yüksek düzeyde olması dikkat çekmektedir. PU filmlerin 5-23°C arasında Q_{10} değerleri incelendiğinde PEG 1000 içeren filmlerin PEG 400 içerenlere göre daha yüksek Q_{10} 'e sahip oldukları ancak PEG 400- PEG 1500 ve PEG 1000-PEG 1500 arasında Q_{10} 'e etki yönünden önemli bir fark olmadığı görülmüştür. PEG 1000 içeren filmlerin artan HY oranıyla birlikte Q_{10} değerlerinin arttığı, PEG 400 ve PEG 1500 içeren filmlerin ise ters yönde etkilendikleri görülmüştür (Şekil 4.21 ve Şekil 4.22).



Şekil 4.21 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının CO₂ Q₁₀ değerine etkisi.



Şekil 4.22 : PEG molekül ağırlığı ve HY oranının CO₂ Q₁₀ değerine etkisi interaksiyon grafikleri.

PU filmlerin ve ticari LDPE filmin CO₂ geçirgenliğine ait difüzyon katsayısı (D) değerleri ve çözünürlük katsayısı (S) değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 : PU ve LDPE filmlerin CO₂ difüzyon katsayısı ve çözünürlük katsayısı değerleri.

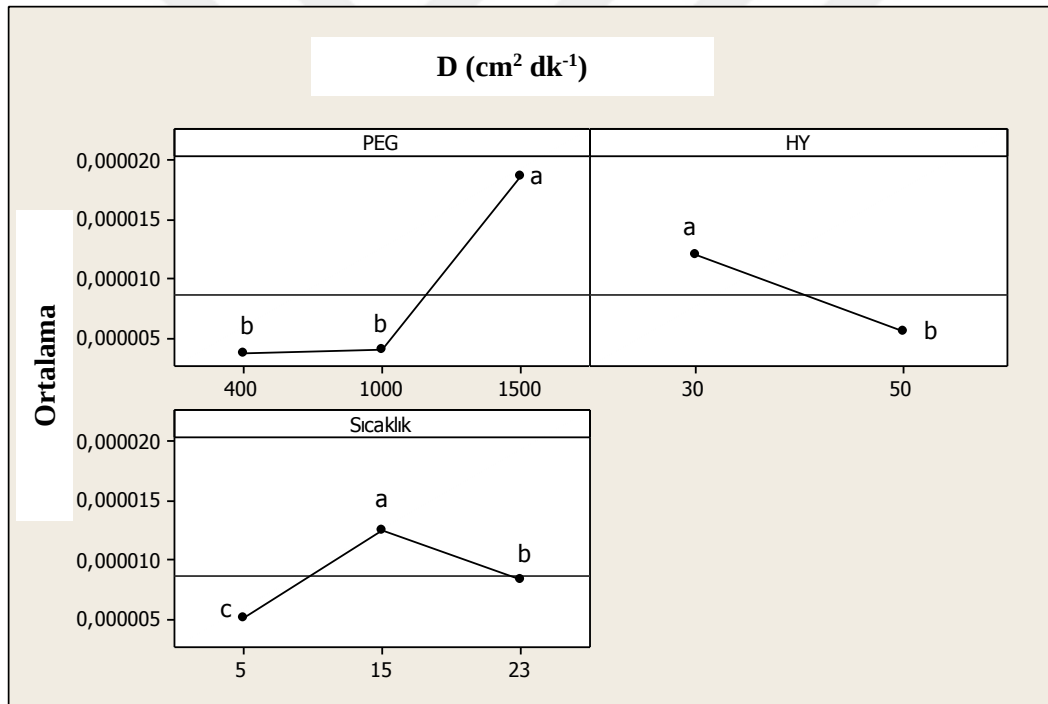
Formülasyon			CO ₂ Difüzyon Katsayısı (10 ⁻⁶ cm ² dk ⁻¹)			CO ₂ Çözünürlük Katsayısı (10 ⁻³ cm ³ cm ⁻³ bar ⁻¹)		
PEG (g/mol)	HY (%)	BDO (%)	23° C	15° C	5° C	23° C	15° C	5° C
1500	70	40	44,30 ^a	2,24 ^{cd}	16,00 ^{ab}	2,85 ^c	51,40 ^c	1,45 ^b
1500	70	50	1,87 ^c	8,99 ^{bc}	16,80 ^a	53,40 ^{bc}	7,96 ^c	2,06 ^b
1500	50	40	5,16 ^{bc}	1,84 ^d	9,03 ^{bcd}	26,20 ^{bc}	52,70 ^c	4,58 ^b
1500	30	40	35,10 ^{ab}	52,70 ^a	8,24 ^{cd}	2,92 ^c	1,16 ^c	3,44 ^b
1000	50	40	2,27 ^c	2,69 ^{cd}	9,36 ^{bc}	47,60 ^{bc}	24,10 ^c	3,00 ^b
1000	30	40	4,95 ^{bc}	2,68 ^{cd}	1,11 ^e	54,60 ^{bc}	55,30 ^c	73,20 ^b
400	50	40	1,93 ^c	15,10 ^b	1,72 ^{de}	42,30 ^{bc}	3,56 ^c	15,50 ^b
400	30	40	0,90 ^c	0,33 ^d	1,32 ^e	86,90 ^b	141 ^b	19,00 ^b
LDPE			0,13 ^c	0,12 ^d	0,08 ^e	691 ^a	537 ^a	467 ^a

Sunulan veriler üç bağımsız film numunesinin ortalamasıdır.

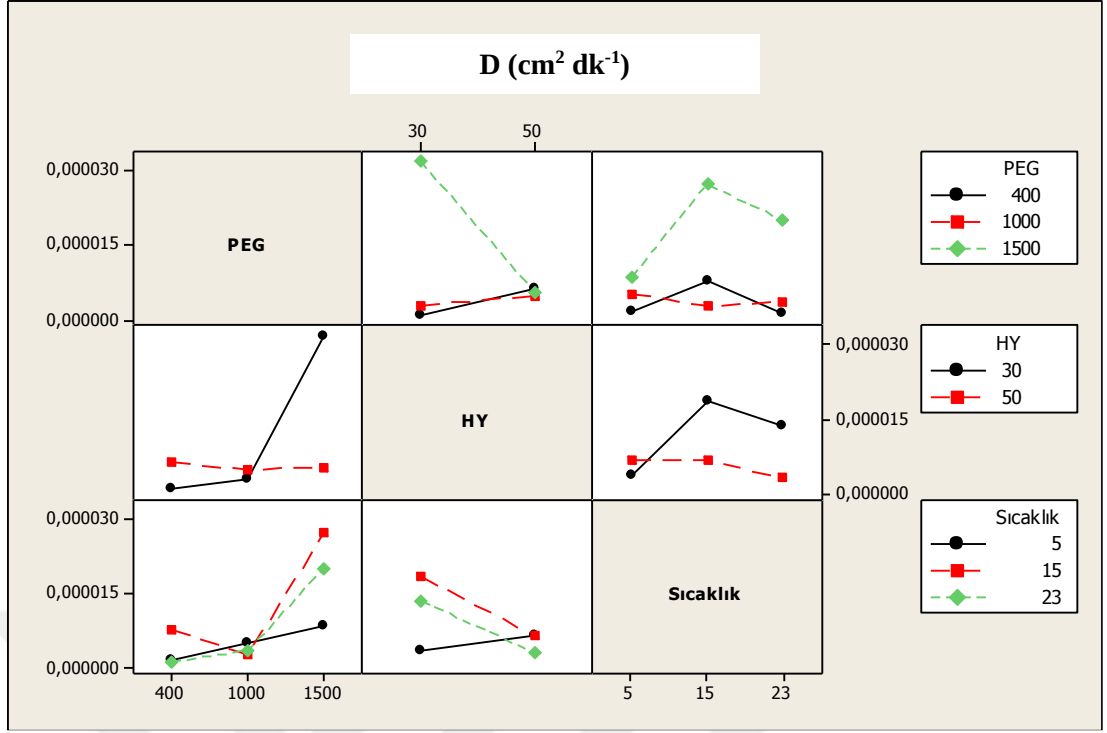
Sütunlardaki farklı harfler istatistiksel olarak önemli farklılıklar gösterir (p <0,05).

Tüm sıcaklıklarda PU filmlerin LDPE filmle benzer veya daha yüksek D değerlerine sahip olduğu görülmüştür. En yüksek D değerlerini 23°C’de 1500-70-40 ve 1500-30-40, 15°C’de 1500-30-40, 5°C’de 1500-70-40 ve 1500-70-50 sahiptir.

PU filmlerin D değerlerine PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın etkisi Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de gösterilmiştir. PEG 1500 içeren PU filmlerin PEG 400 ve PEG 1000 içerenlere göre daha yüksek D değerine sahip olduğu görülmüştür. İnteraksiyon grafikleri incelendiğinde bu etkinin %30 HY oranına sahip filmlerde daha belirgin olduğu görülmüştür. PEG 1500 içeren filmlerde HY oranı arttıkça D değeri düşmüştür. PEG 1000 ve PEG 400 içeren filmlerde ise artan HY oranıyla D değerinde düşük oranda bir artış görülmektedir. PEG 1500 ve PEG 400 içeren filmlerde en yüksek D değerleri 15°C sıcaklıkta elde edilmiştir.



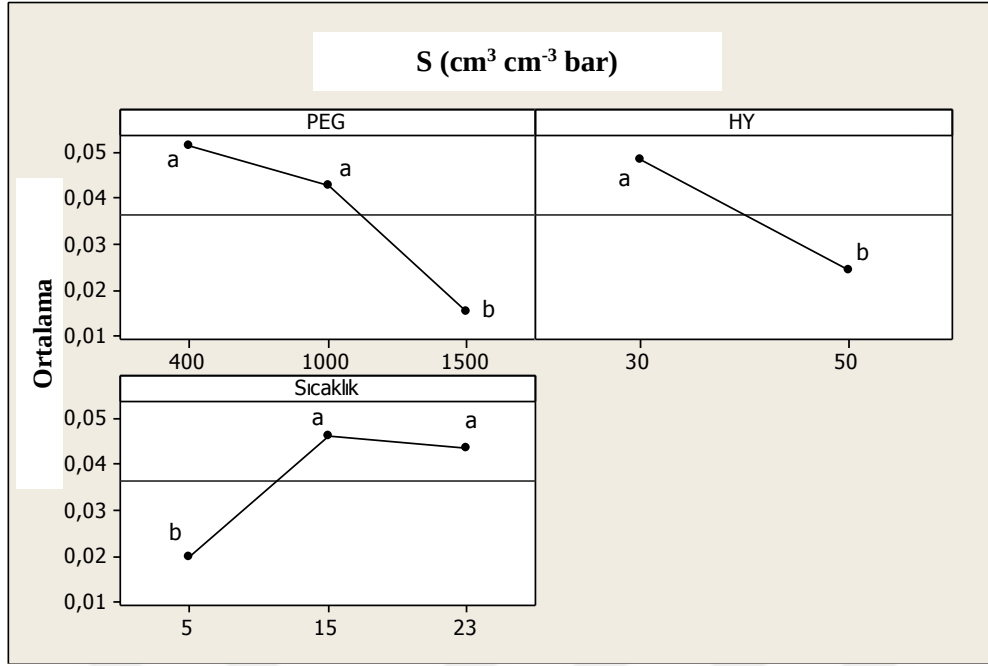
Şekil 4.23 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın CO₂ D (difüzyon katsayısı) değerlerine etkisi.



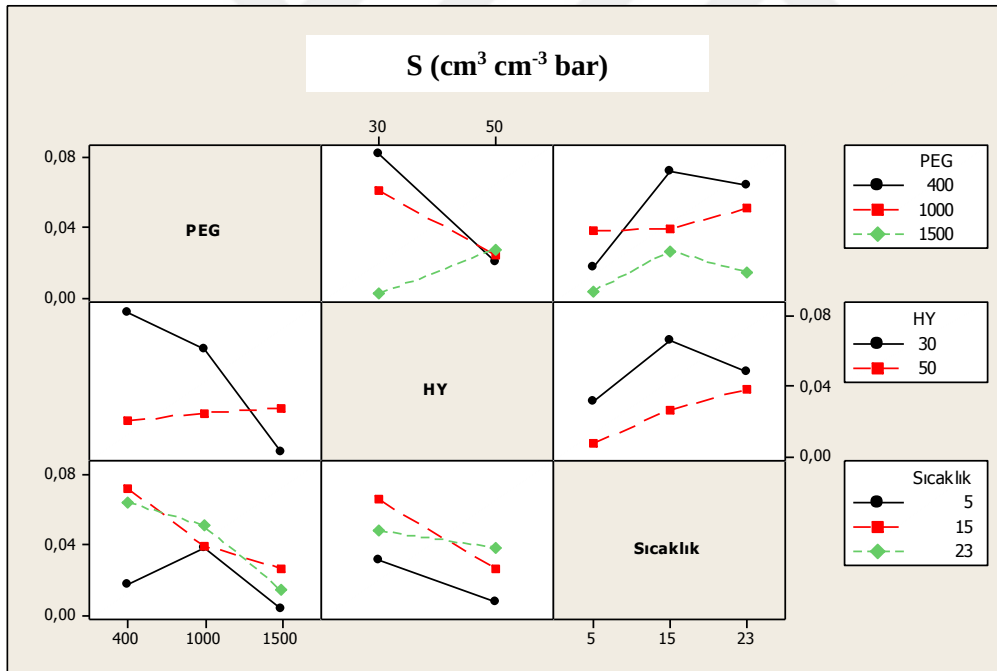
Şekil 4.24 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın CO₂ D (difüzyon katsayısı) değerlerine etkisi interaksiyon grafikleri.

PU filmlerin tüm sıcaklıklarda LDPE'den daha düşük S değerlerine sahip olduğu görülmüştür. PU filmler içerisinde en yüksek S değerlerine 23°C'de ve 15°C'de 400-30-40 filminin sahip olduğu, 5°C'de ise PU filmlerin S değerleri arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür.

PU filmlerin D değerlerine PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın etkisi Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da gösterilmiştir. Filmlerin S değerleri artan PEG molekül ağırlığıyla azalmıştır. Bu etki %30 HY içeren filmlerde daha belirgindir. HY oranı S değerlerini negatif yönde etkilemiştir. İnteraksiyon grafikleri incelendiğinde bu etkinin PEG 1500 içeren filmler için pozitif yönde olduğu görülmektedir. Sıcaklığın filmlerin S değerleri üzerindeki etkisi farklı PEG molekül ağırlıkları ve farklı HY oranlarında farklılık göstermektedir.



Şekil 4.25 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın CO₂ S (çözünürlük katsayısı) değerlerine etkisi.



Şekil 4.26 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın CO₂ S (çözünürlük katsayısı) değerlerine etkisi interaksiyon grafikleri.

Filmlerin CO₂ D ve S değerlerinin sıcaklık duyarlılıklarını gösteren Q₁₀ değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. 5-23°C sıcaklık aralığında en yüksek D Q₁₀ değerine PU 1500-70-40 filminin sahip olduğu görülmektedir. PEG molekül ağırlığının ve HY oranının D Q₁₀ değerleri üzerindeki etkisi Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de gösterilmiştir.

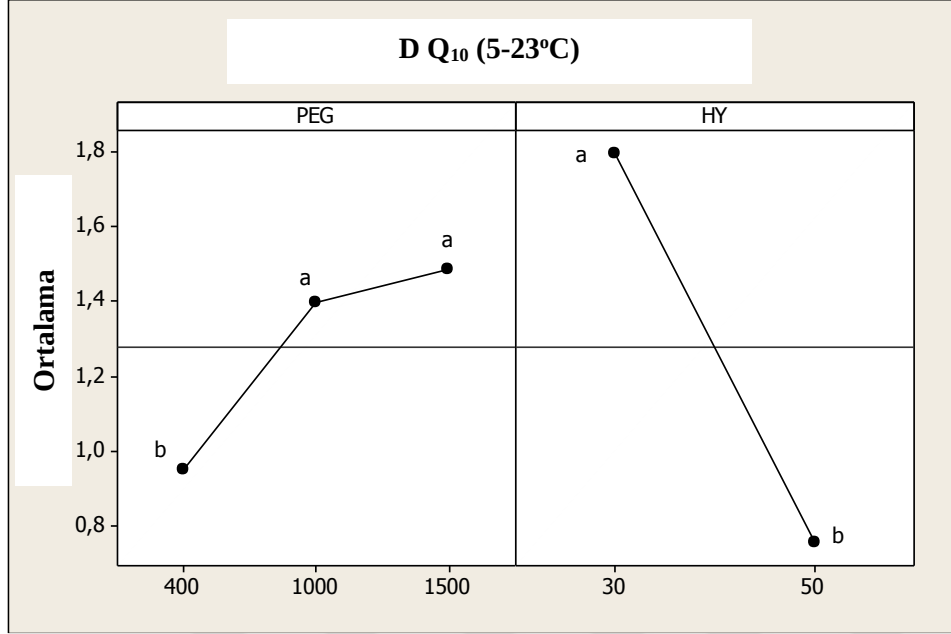
Çizelge 4.10 : PU ve LDPE filmlerin CO₂ difüzyon katsayısı ve çözünürlük katsayısı Q₁₀ değerleri.

Formülasyon			CO ₂ Difüzyon Katsayısı (D) Q ₁₀ Değerleri			CO ₂ Çözünürlük Katsayısı (S) Q ₁₀ Değerleri		
PEG (g/mol)	HY (%)	BDO (%)	15-23°C	5-23°C	5-15° C	15-23°C	5-23°C	5-15° C
1500	70	40	42,22 ^a	1,69 ^b	0,13 ^e	0,03 ^c	1,39 ^{d e}	36,35 ^a
1500	70	50	0,14 ^c	0,30 ^f	0,54 ^e	10,76 ^b	6,09 ^a	3,86 ^{b c d}
1500	50	40	3,71 ^b	0,73 ^{d e}	0,21 ^e	0,42 ^c	2,66 ^c	11,97 ^b
1500	30	40	0,60 ^c	2,23 ^a	6,39 ^b	3,16 ^c	0,92 ^e	0,34 ^d
1000	50	40	0,83 ^c	0,45 ^{e f}	0,29 ^e	2,37 ^c	4,63 ^b	8,03 ^{b c}
1000	30	40	2,11 ^{b c}	2,34 ^a	2,54 ^c	0,91 ^c	0,89 ^e	0,89 ^{c d}
400	50	40	0,08 ^c	1,08 ^{cd}	8,84 ^a	23,18 ^a	1,78 ^{c d e}	0,23 ^{c d}
400	30	40	3,56 ^b	0,82 ^d	0,25 ^e	0,56 ^c	2,38 ^{c d}	7,57 ^{b c d}
LDPE			1,10 ^c	1,31 ^{b c}	1,53 ^d	1,37 ^c	1,24 ^e	1,15 ^{c d}

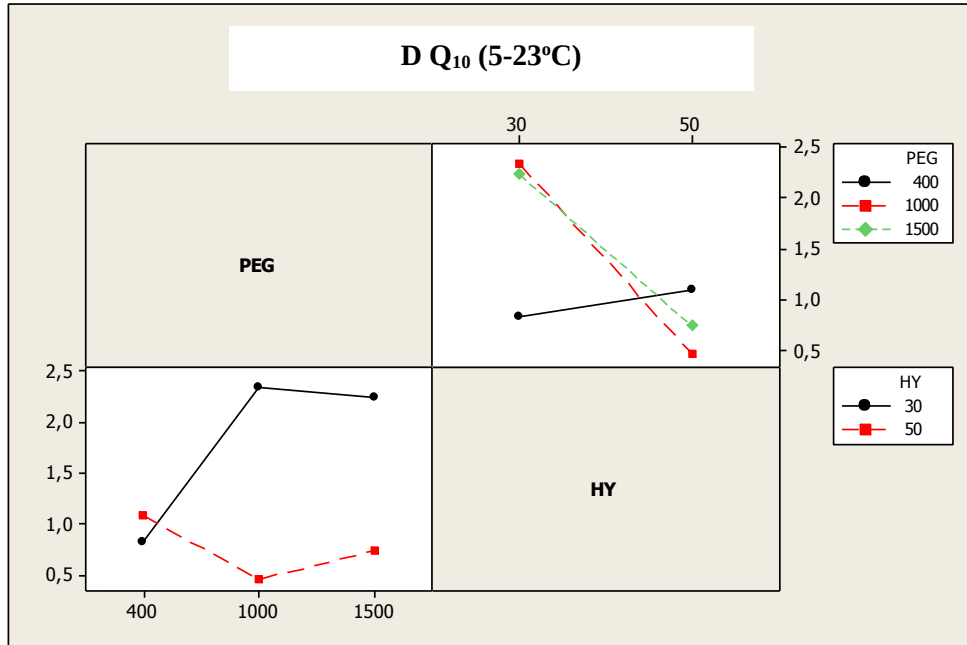
Sunulan veriler üç bağımsız film numunesinin ortalamasıdır.

Sütunlardaki farklı harfler istatistiksel olarak önemli farklılıklar gösterir (p <0,05)

En yüksek $D Q_{10}$ değerine %30 HY oranında PEG 1000 ve PEG 1500 içeren filmler sahipken %50 HY oranında PEG 400 içeren filmler sahiptir. PEG 400 içeren filmlerde $D Q_{10}$ değerleri artan HY oranıyla birlikte artmış, PEG 1000 ve PEG 1500 içeren filmlerde ise azalmıştır.

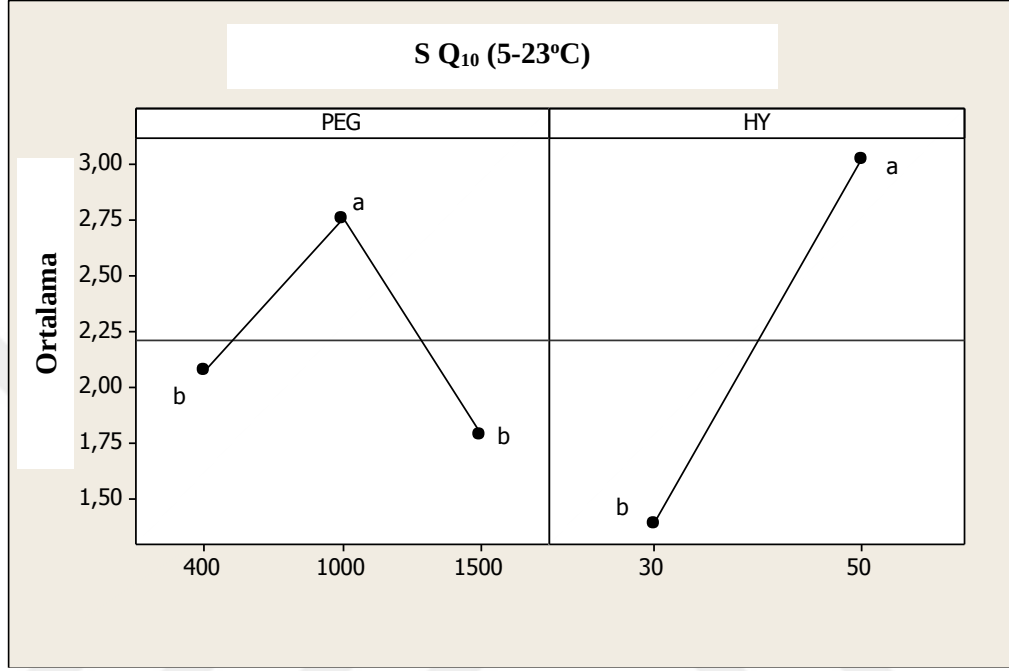


Şekil 4.27 : PEG molekül ağırlığının ve HY oranının CO_2 $D Q_{10}$ değerleri üzerindeki etkisi.

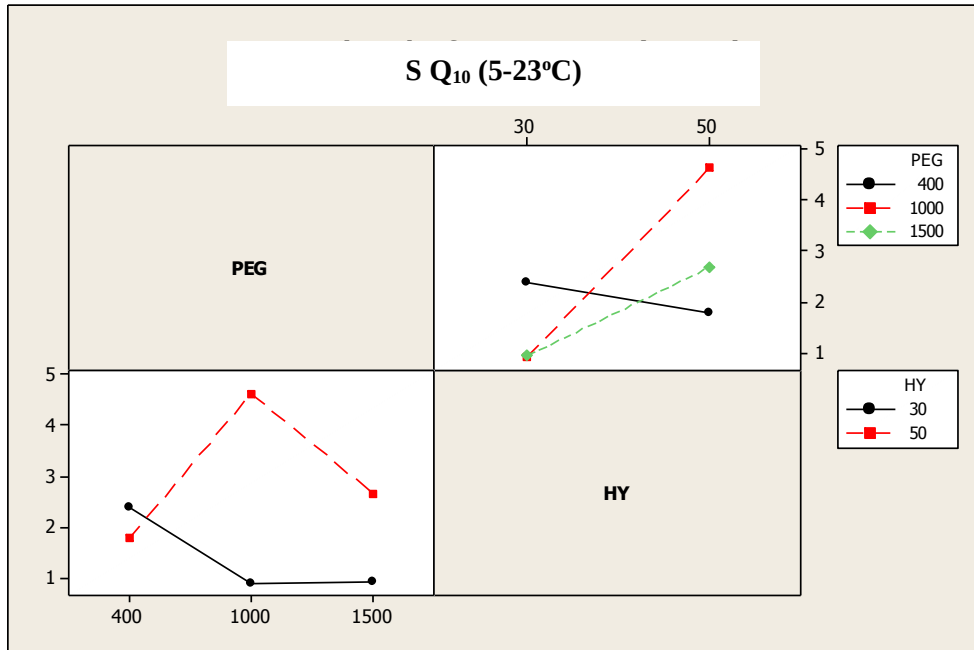


Şekil 4.28 : PEG molekül ağırlığının ve HY oranının CO_2 $D Q_{10}$ değerleri üzerindeki etkisi

PEG molekül ağırlığının ve HY oranının S Q₁₀ değerleri üzerindeki etkisi Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da gösterilmiştir. En yüksek S Q₁₀ değerleri %50 HY oranında PEG 1000 içeren filmlerde, %30 HY oranında ise PEG 400 içeren filmlerde görülmüştür. HY oranı S Q₁₀ değerleri üzerinde PEG 1000 ve PEG 1500 içeren filmlerde doğru orantılı, PEG 400 içeren filmlerde ters orantılı etkiye sahip olmuştur.



Şekil 4.29 : PEG molekül ağırlığının ve HY oranının CO₂ S Q₁₀ değerleri üzerindeki etkisi.



Şekil 4.30 : PEG molekül ağırlığının ve HY oranının CO₂ S Q₁₀ değerleri üzerindeki etkisi interaksiyon grafiği.

4.1.6.3. Seçici gaz geçirgenliği

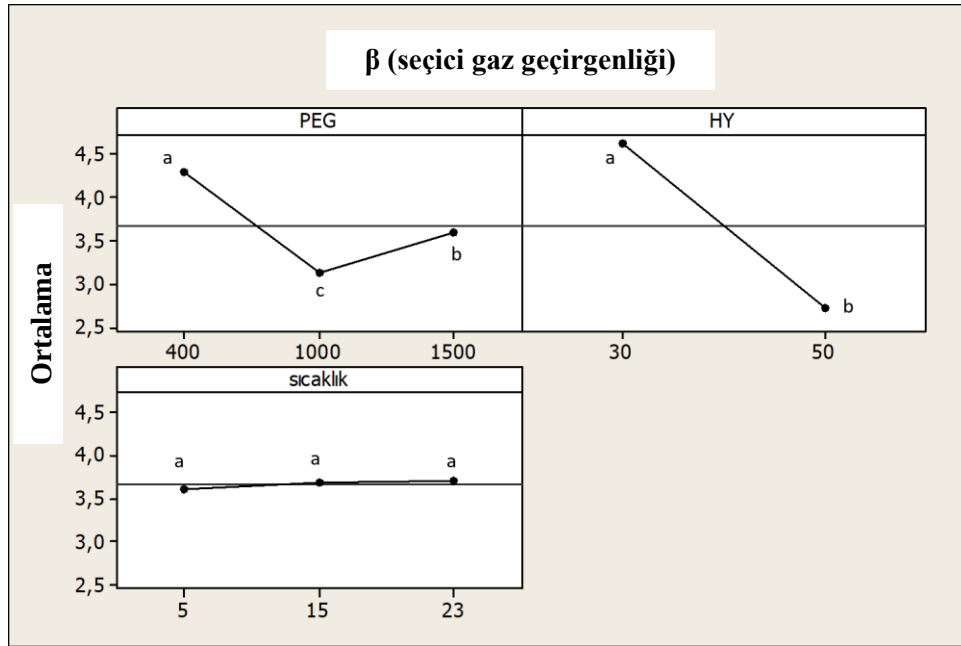
Ticari LDPE filme ve PU filmlere ait seçici geçirgenlik değerleri (β) Çizelge 4.11’de verilmiştir. B değeri filmin CO₂ gaz geçirgenliğinin O₂ gaz geçirgenliğine oranı olarak tanımlanmaktadır. Sıcaklığın β değeri üzerinde etkisi olmadığı görülmüştür. Sırasıyla 400, 1500 ve 1000 molekül ağırlığına sahip PEG içeren filmler daha yüksek β değerleri göstermiştir. β değerleri artan HY oranıyla birlikte azalmıştır ($p<0,05$). PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın β üzerindeki etkisi Şekil 4.31’de görülmektedir. 5°C’de PU 1500-30-40, 1000-30-40, 400-50-40 ve 400-30-40 filmleri LDPE ile benzer β değerlerine sahipken diğer filmlerin daha düşük β değerlerine sahip olduğu görülmektedir. 23°C’de ise 1500-30-40 ve 400-30-40 filmleri LDPE’den daha yüksek β değerlerine sahiptir.

Çizelge 4.11 : PU ve LDPE filmlerin farklı sıcaklıklardaki seçici geçirgenlik değerleri.

Formülasyon			Seçici geçirgenlik (P _{CO2} /P _{O2})		
PEG (g/mol)	HY (%)	BDO (%)	β (23°C)	β (15°C)	β (5°C)
1500	70	40	1,80 ^c	1,77 ^e	1,74 ^d
	70	50	1,85 ^c	2,06 ^{de}	1,89 ^d
	50	40	2,39 ^{bc}	2,71 ^{cde}	2,19 ^d
1000	30	40	5,47 ^a	5,41 ^a	3,32 ^{bc}
	50	40	2,50 ^{bc}	2,23 ^{de}	2,41 ^{cd}
	30	40	3,19 ^b	3,87 ^{bc}	4,50 ^{ab}
400	50	40	3,41 ^b	3,17 ^{cd}	3,47 ^b
	30	40	5,24 ^a	4,71 ^{ab}	5,76 ^a
LDPE			3,72 ^b	3,94 ^{bc}	4,15 ^{ab}

Sunulan veriler üç bağımsız film numunesinin ortalamasıdır.

Sütunlardaki farklı harfler istatistiksel olarak önemli farklılıklar gösterir ($p < 0,05$).



Şekil 4.31 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın β (seçici gaz geçirgenliği) üzerindeki etkisi.

4.1.6.4 . Su buharı geçirgenliği

PU formülasyonları ve ticari LDPE filmi için ölçülen su buharı geçirgenliği (WVTR) değerleri ve 5°C-23°C arasındaki Q_{10} değerleri Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12 : PU ve LDPE filmlerin su buharı geçirgenlikleri.

Formülasyon	Su buharı geçirgenliği (g*mm/gün.m ²) (% 90 Bağıl nem)			Q ₁₀ değerleri		
	5 °C	23 °C	38 °C	Sıcaklık aralığı (°C)		
				23-5	38-23	38-5
1500-70-40	5,91 ^{ef}	28,04 ^d	68,66 ^c	2,44 ^a	1,84 ^{bc}	2,14 ^a
1500-70-50	7,11 ^{de}	27,16 ^d	61,57 ^c	2,11 ^{ab}	1,68 ^{cd}	1,90 ^{bc}
1500-50-40	16,03 ^b	45,40 ^c	82,99 ^c	1,78 ^b	1,49 ^{de}	1,64 ^d
1500-30-40	29,55 ^a	116,69 ^a	209,40 ^a	2,15 ^{ab}	1,47 ^{de}	1,81 ^{cd}
1000-50-40	13,66 ^{bc}	41,98 ^c	82,52 ^c	1,87 ^b	2,42 ^a	2,10 ^{ab}
1000-30-40	27,96 ^a	93,51 ^b	158,03 ^b	1,96 ^{ab}	0,65 ^f	1,19 ^e
400-50-40	6,98 ^e	26,36 ^d	49,38 ^{cd}	2,09 ^{ab}	2,06 ^b	2,08 ^{ab}
400-30-40	11,53 ^{cd}	36,80 ^{cd}	77,90 ^c	1,91 ^b	1,72 ^{cd}	1,82 ^{cd}
LDPE	0,10 ^f	0,39 ^e	0,44 ^d	2,17 ^{ab}	1,08 ^{ef}	1,58 ^{cd}

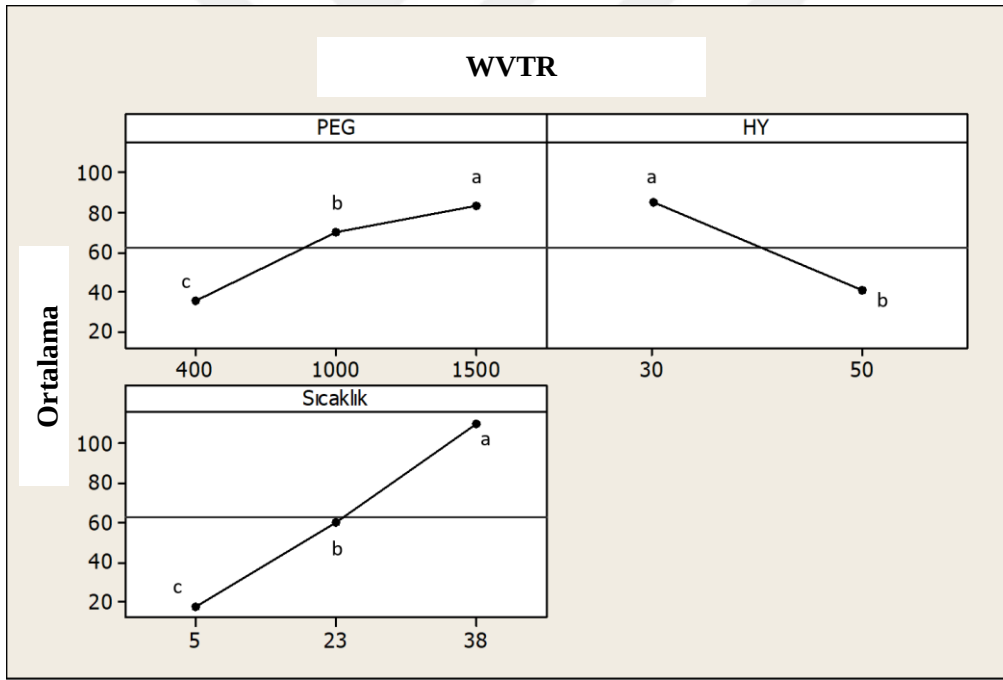
Sunulan veriler üç bağımsız film numunesinin ortalamasıdır.

Sütunlardaki farklı harfler istatistiksel olarak önemli farklılıklar gösterir (p <0,05).

Tüm PU filmlerin ve ticari LDPE filmin su buharı geçirgenliklerinin sıcaklık 5°C'den 23°C'ye ve 23°C'den 38°C'ye artarken arttığı görülmüştür.

Ticari LDPE filminin su buharı geçirgenliği 5 °C, 23°C ve 38 °C'de sırasıyla 0,0956 g.mm/gün.m², 0,387 g.mm/gün.m² ve 0,437 g.mm/gün.m² şeklinde ölçülmüştür. Tüm sıcaklıklarda PU filmlerin LDPE filme göre daha yüksek WVTR'ye sahip olduğu görülmüştür. PU filmler LDPE'ye kıyasla 60 kattan 480 kata kadar fazla su buharı geçirgenliği göstermiştir. PU filmler arasında 1500-30-40 filmi tüm sıcaklıklarda en yüksek WVTR değerine sahiptir.

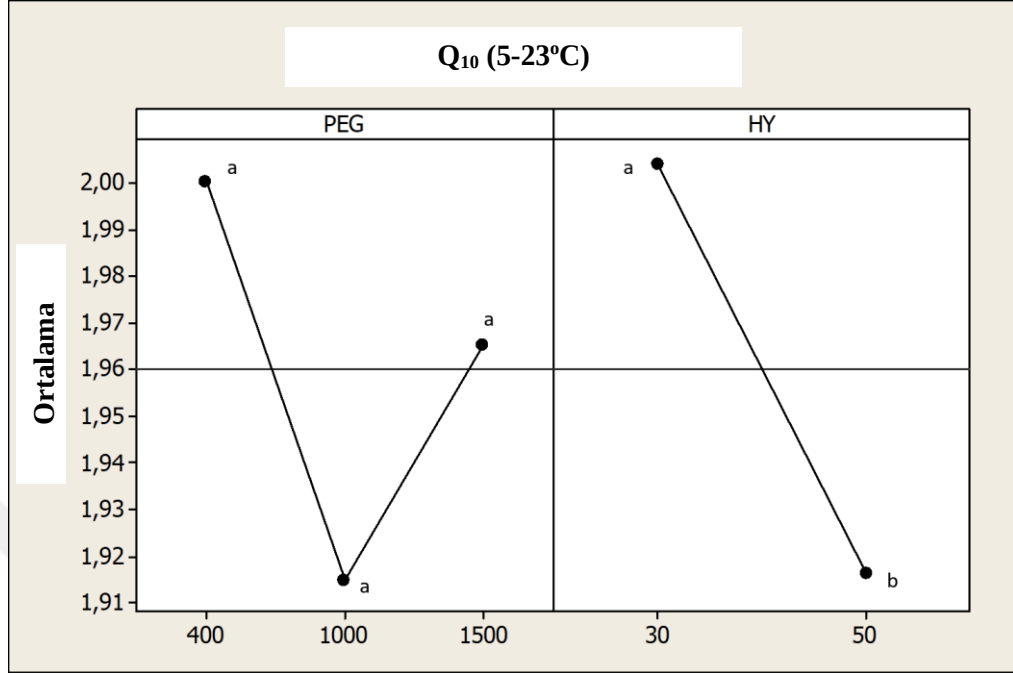
PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın WVTR üzerindeki etkisi incelendiğinde tüm faktörlerin ve bu faktörlerin ikili ve üçlü interaksyonlarının WVTR üzerinde etkili olduğu görülmüştür. PEG molekül ağırlığı arttıkça filmlerin WVTR değeri artmış, HY oranı arttıkça ise azalmıştır (Şekil 4.32). Yalnız 5 °C ve 38 °C'de PEG 1500 ile PEG 1000 farklı bir etki göstermemiştir.



Şekil 4.32 : PEG molekül ağırlığı, HY oranı ve sıcaklığın su buharı geçirgenliği (WVTR) üzerinde etkisi.

5-23 °C aralığında Q₁₀ değerleri incelendiğinde LDPE ile PU filmler arasında önemli bir fark görülmemektedir (p<0,05). PU filmler arasında en yüksek Q₁₀ değerine 1500-70-40 filminin, en düşük Q₁₀ değerine ise 1500-50-40, 1000-50-40 ve 400-30-40 filmlerinin sahip olduğu görülmüştür. PU filmlerin Q₁₀ değerleri üzerinde PEG molekül ağırlığının önemli bir etkisi olmazken HY oranı arttıkça Q₁₀ değerlerinin

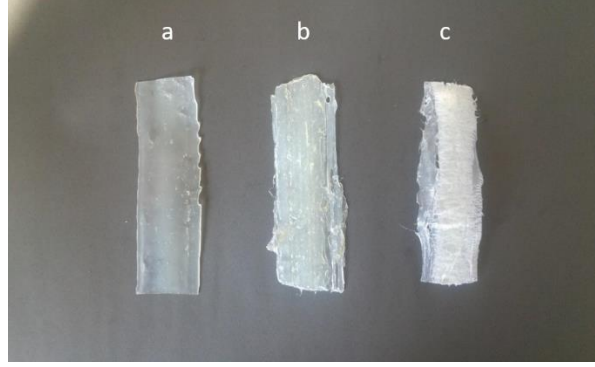
azaldığı tespit edilmiştir. 5-23 °C aralığında PEG molekül ağırlığı ve HY oranının su buharı geçirgenliği Q_{10} değerleri üzerindeki etkisi Şekil 4.33'te gösterilmiştir.



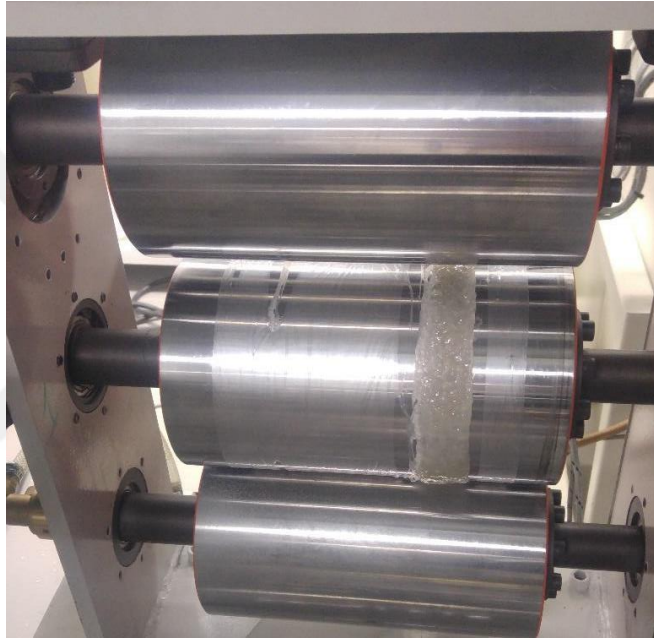
Şekil 4.33 : 5-23 °C aralığında PEG molekül ağırlığı ve HY oranının su buharı geçirgenliği Q_{10} değerleri üzerindeki etkisi.

4.2 Ekstruderde İnce Film Eldesi

PU 1500-30-40 formülasyonu ile farklı sıcaklık koşullarında 15 RPM vida hızında ekstruder denemeleri yapılmıştır. Farklı sıcaklık koşullarında elde edilen ekstruder çıktıları Şekil 4.34'te gösterilmiştir. Yüksek sıcaklık uygulamasının polimerde köpürmeye sebep olduğu gözlemlenmiştir. Uygulanan koşullarda Şekil 4.35'de görüldüğü gibi polimerin 20cm'lik ekstruder kafasının 3cm'lik bir bölümünden çıkış yaptığı görülmüştür. Bu durumun polimerin reolojik özellikleri ile vida hızı ve sıcaklık koşulları arasındaki uyumsuzluktan kaynaklandığı düşünülmüştür. Elde edilen en iyi ekstruder çıktısında (Şekil 4.34.a) partiküllü yapılar olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca tüm koşullarda polimerin çekme ünitesi silindirlerine yapışması problemiyle karşılaşmıştır.

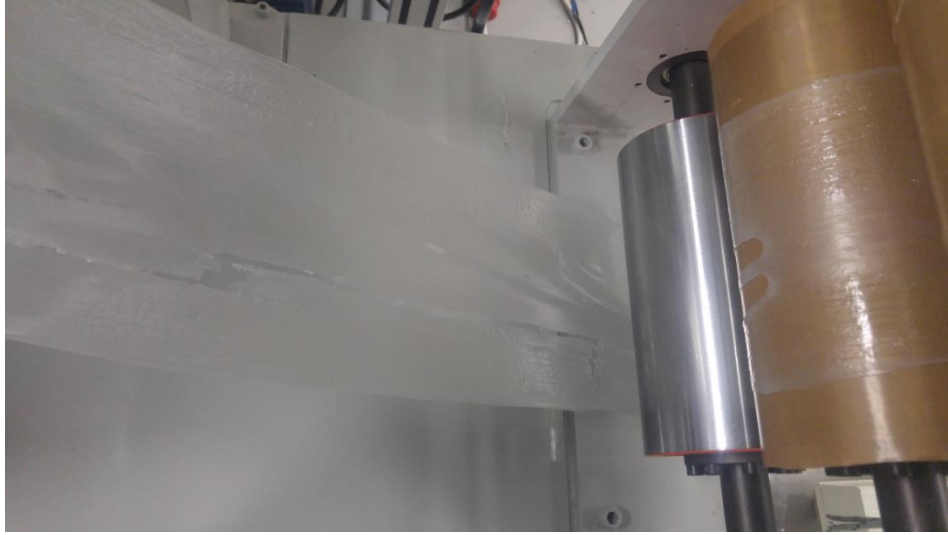


Şekil 4.34 : PU 1500-30-40 ile farklı sıcaklık koşullarında 15 RPM vida hızında elde edilen ekstruder çıktıları. a) 140-145-150-152-155 °C b) 150-160-165-170-170 °C c) 160-165-165-165-170 °C.

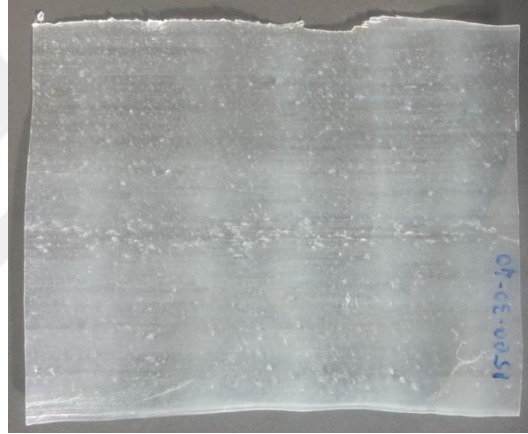


Şekil 4.35 : PU 1500-30-40 örneğinin kafa içine yayılmaması (15 RPM).

Polimerin ekstruder kafası içinde daha iyi yayılmasını sağlamak amacıyla ekstruder vida dönme hızı 6 RPM'e düşürülmüş, , silindir ve çıkış kafa sıcaklıkları ise daha önce en iyi sonucun alındığı şartlar dikkate alınarak 145-155-160-153-150°C değerlerine ayarlanmıştır. Polimerin silindirlere yapışma problemini önlemek için silindirler teflon ile kaplanmıştır. Bu koşullar altında kafa içinde daha iyi yayılma gözlenmiş ve silindirlere yapışma probleminin önüne geçilmiştir ancak yapıda partiküller bulunmaya devam etmiştir (Şekil 4.36). Şekil 4.37'de 1500-30-40 kodlu polimer ile bu koşullar altında elde edilen film örneği görülmektedir.

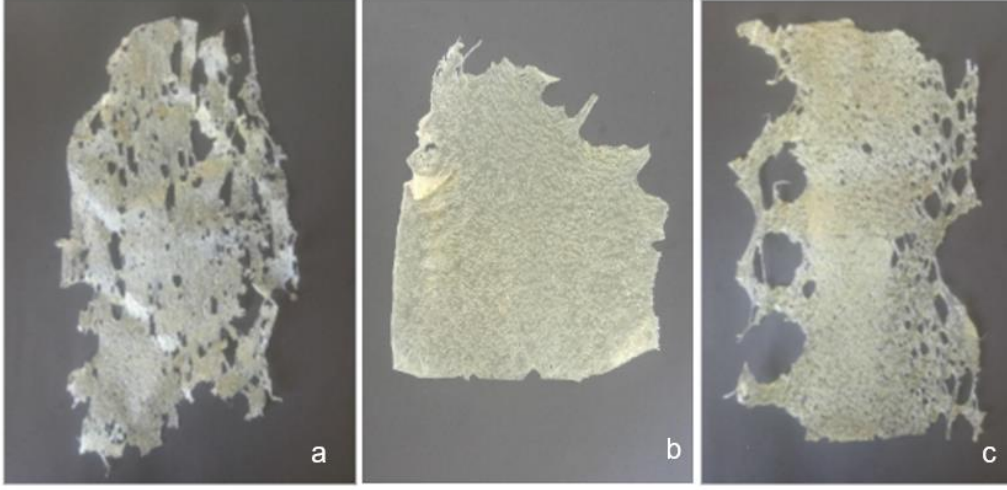


Şekil 4.36 : 1500-30-40'ın 6 RPM dönme hızı ve 145-155-160-153-150°C sıcaklıkta kafa içinden yayılarak çıkması ve teflon kaplanmış silindirlere ilerleyişi.



Şekil 4.37 : Ekstruderde 6 RPM vida hızında 145-155-160-153-150°C koşullarda elde edilen PU 1500-30-40 film örneği.

PU 1500-50-40 formülasyonu ile farklı sıcaklık ve vida hızı değerlerinde yapılan ekstruder denemelerinden alınan çıktılar Şekil 4.38'de görülmektedir. İlk koşul olarak 160-170-180-190-190°C sıcaklık ve 5 RPM vida hızı uygulanmıştır. Şekil 4.38.a'da görüldüğü gibi partiküller tam olarak erimemiş ve gözenekli bir yapı elde edilmiştir. Partiküllerin eriyebilmesi için sıcaklık değerleri yükseltilerek 170-175-180-185-190°C sıcaklık koşulunda çalışılmıştır. Şekil 4.38.b'de görüldüğü gibi daha deliksiz ancak pürüzlü ve girintili çıkıntılı yüzeye sahip film elde edilmiştir. Sıcaklık değerleri daha fazla artırılıp 185-190-195-197-200°C yapıldığında Şekil 4.38.c'deki gibi pürüzlü, delikli ve ağsı yapıda malzeme çıkışı gerçekleşmiştir. Sıcaklık değerleri artırıldıkça malzemedeki renk değişimi artarak daha sarı hale gelmiştir.

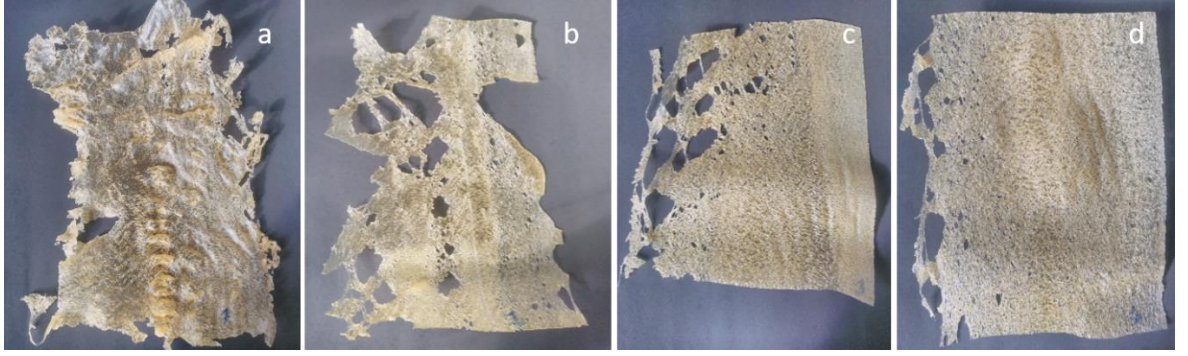


Şekil 4.38 : PU 1500-50-40 ile 5 RPM dönme hızı ve farklı sıcaklıklarda elde edilen ekstruder çıktıları a) 160-170-180-190-190°C b) 170-175-180-185-190°C c) 185-190-195-197-200°C.

PU 1500-70-50 formülasyonu ile ilk olarak 6 RPM vida hızı ve 185-193-195-200-200°C sıcaklık değerlerinde ekstruder denemesi yapıldı. Polimerin ekstruderden erimeden ve yetersiz miktarda çıktığı görüldü (Şekil 4.39). Polimerin erimesinin sağlanması için silindir ve kafa sıcaklıkları artırıldı. 8 RPM’de 200-210-220-215-215°C sıcaklıklarda deneme yapıldı. Polimerin daha iyi erime özelliği gösterdiği ancak parçalı, delikli yapıda olup düzgün bir film haline gelmediği görüldü. Daha iyi besleme ile parçalı yapının önlenmesi hedeflendi, aynı sıcaklık değerlerinde vida dönme hızı önce 15 RPM’e daha sonra 20 RPM’e yükseltildi. Vida dönme hızı artırıldıkça daha bütün bir film yapısı oluştuğu görüldü. Ancak elde edilen filmlerin hiçbirinde hedeflenen pürüzsüz, ve sürekli film özelliğine ulaşılamadı. Farklı koşullar altında elde edilen filmler Şekil 4.40’ta görülmektedir.

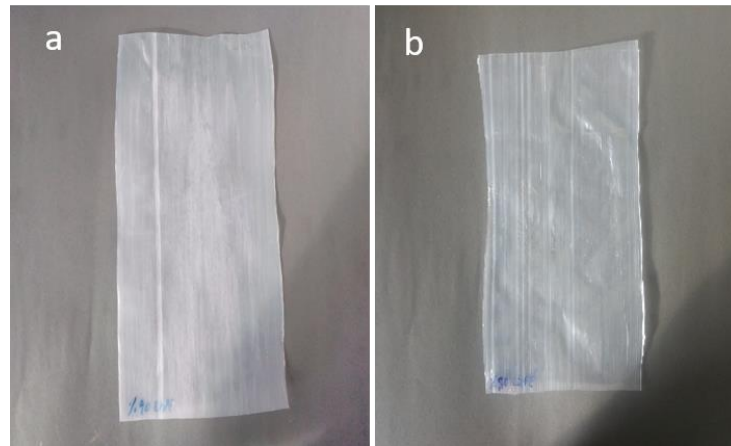


Şekil 4.39 : PU 1500-50-40 6 RPM vida hızı ve 185-193-195-200-200°C sıcaklık.



Şekil 4.40 : PU 1500-70-50 ile farklı sıcaklık ve vida hızlarında elde edilen ekstruder çıktıları a) 6 RPM 185-193-195-200-200°C b) 8RPM’de 200-210-220-215-215°C c) 15 RPM 200-210-220-215-215°C d) 20 RPM 200-210-220-215-215°C.

PU polimerlerle ideal bir film eldesi gerçekleştirilememiştir. Sürekli ve pürüzsüz bir film elde edilmek amacıyla PU 1500-30-40 ile LLDPE (20mfi) polimerleri ağırlıkça %10-%90 ve %20-%80 oranlarında karıştırılarak ekstruderde film eldesi için deneme yapılmıştır. Karışımında LLDPE oranı daha fazla olduğu için sıcaklık değerleri LLDPE’nin ekstruder parametrelerine yakın olarak ayarlanmıştır. 160-165-168-170-174°C sıcaklıklarda ve sırasıyla 40 RPM ve 30 RPM vida hızında çalışılmıştır. Elde edilen %10’luk ve %20’lik 1500-30-40 film örnekleri Şekil 4.41’de görülmektedir. PU malzemenin LDPE ile karışım halinde ekstrude edildiğinde yalnız PU kullanımına kıyasla daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.



Şekil 4.41 : PU 1500-30-40 ve LLDPE karışımından elde edilen film örnekleri a) %90 LLDPE b) %80 LLDPE.

4.3 Taze Brokolinin Modifiye Atmosferde Ambalajlanması

4.3.1 Solunum hızı

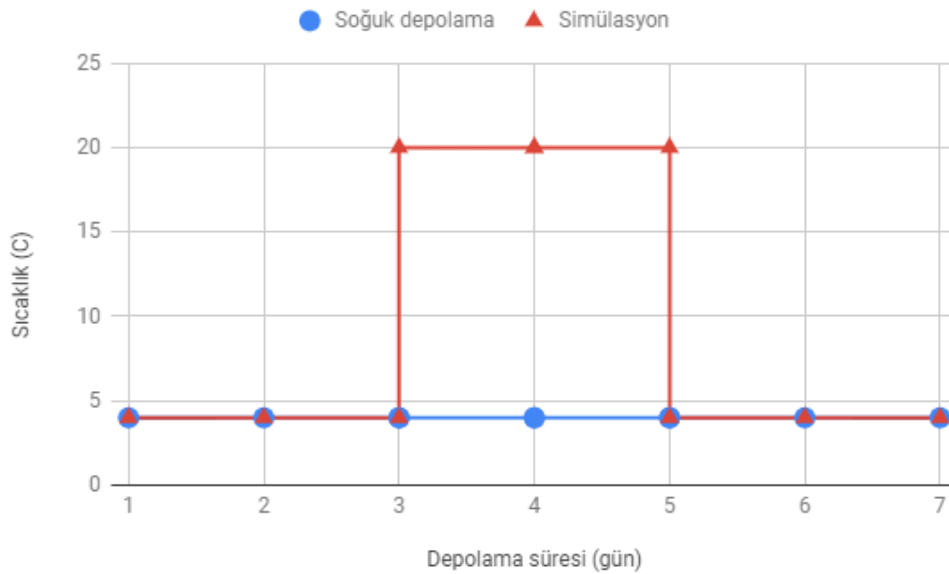
Taze brokolinin depolanması için önerilen atmosfer koşulları literatürde %1-2 O₂ ve %5-10 CO₂ olarak belirtilmiştir (Güneş & Kırkın, 2012). Bu aralıkta bir değer olarak %2 O₂ ve %7 CO₂ gaz kompozisyonu koşulunda 5°C ve 20°C’de taze brokolinin solunum hızı ölçülmüştür. Ölçülen RR_{O2} ve Q₁₀ değerleri Çizelge 4.13’te verilmiştir.

Çizelge 4.13 : Taze brokolinin RR_{O2} ve Q₁₀ değerleri.

Sıcaklık (°C)	RR _{O2} (ml/kg saat)	RR _{CO2} (ml/kg saat)	RQ (RR _{CO2} / RR _{O2})	Q _{10-O2} (5-20C)	Q _{10-CO2} (5-20C)
5	19,88	20,29	1,02		
20	70,06	80,93	1,16	2,01	2,16

4.3.2 Tepe boşluğu

Tepe boşluğu analizi yapılmak üzere ambalajlanan taze brokolilerin depolama koşulları Şekil 4.42’de gösterilmiştir. Soğuk depolama koşulunda örnekler 7gün boyunca 4°C’de depolanmıştır. Simülasyon koşulunda ise 3 gün 4°C’de depolanan örnekler 20°C’ye alınarak 2 gün bu koşulda depolanmış ve daha sonra tekrar 4°C’ye alınarak 7 günlük depolama süresi tamamlanmıştır.



Şekil 4.42 : Taze brokolinin sabit sıcakta ve sıcaklık simülasyonunda depolanmasına ait sıcaklık değişimi.

Yapılan çalışmalarda PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 ambalajlarının 3 gün soğuk depolama sonunda sırasıyla %4,4 O₂- %5,2 CO₂ ve %4,5 O₂- %5,1 CO₂ gaz oranlarında dengeye geldiği görülmüştür. LDPE ambalajlar ise aynı depolama koşulu sonunda %5,0 O₂- %5,5 CO₂ oranında dengeye gelmiştir. Soğuk depolama uygulamasına devam edildiğinde 7 gün sonunda PU 1500-50-40 ve LDPE ambalajların denge O₂ oranı yükselirken PU 1000-30-40 için denge O₂ oranının sabit kaldığı görülmüştür. Ambalaj içi CO₂ oranları ise depolama süresince azalmıştır. Ambalaj içi CO₂ birikimini önlemede PU 1000-30-40'ın en yüksek etkiyi gösterdiği görülmüştür. Bu etki filmin yüksek CO₂ geçirgenliği ve seçici geçirgenlik oranından kaynaklanmaktadır. Brokolinin 4°C sabit sıcaklıkta 7 gün depolanmasına ait tepe boşluğu ölçümleri Çizelge 4.14'te verilmiştir.

Bir diğer depolama koşulu olarak sıcaklık dalgalanması simülasyonu uygulanmıştır. Simülasyon uygulamasına ait tepe boşluğu ölçümleri Çizelge 4.15'te gösterilmiştir. Farklı ambalaj kullanımı, sıcaklık değişimi ve bu iki faktörün interaksyonu ambalaj içi O₂ ve CO₂ oranları üzerinde etkili olmuştur. Sıcaklık dalgalanmasının O₂ azalması ve CO₂ artışı yönünde etki yaptığı görülmüştür. LDPE içindeki atmosfer sıcaklık artışıyla birlikte %4,1 O₂'den %1,8 O₂'e düşerken, CO₂ oranı sıcaklık artışıyla birlikte %4,1'den %6,1'e yükselmiştir. PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 O₂ oranlarında önemli düzeyde bir değişim olmamıştır, CO₂ oranları ise sıcaklık artışıyla birlikte azalmıştır. Ambalajlar tekrar 4°C'ye alındığında denge O₂ kompozisyonunu koruma yönünden en iyi performansı sırasıyla PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 ambalajların gösterdiği görülmüştür. Ambalaj içi CO₂ birikmesini önleme yönünden ise PU 1000-30-40 ambalajı PU 1500-50-40'tan daha iyi performans göstermiştir. Brokolinin O₂ solunumuna ait Q₁₀ değerinin PU 1500-50-40 ile PU 1000-30-40'ın O₂ geçirgenliği Q₁₀ değerleri arasında olması, O₂ dengesinin korunma eğilimini açıklamaktadır. CO₂ birikmesinin önlenmesinde ise yüksek seçici geçirgenlik değerleri etkili olmaktadır. Brokolinin 5°C ve 23°C'deki β değerleri sırasıyla 1,02 ve 1,16'dır. PU 1000-30-40 ve 1500-50-40 filmlerinin RQ değerleri ise 5°C için 4,5 ve 2,19, 23°C için 3,19 ve 2,39 olarak kaydedilmiştir. Yüksek RQ değerleri sayesinde filmler sıcaklık artışıyla birlikte ambalaj içerisinde birikmesi beklenen CO₂ gazını tahliye etmektedir.

Çizelge 4.14 : LDPE, PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 ile ambalajlanmış brokolilerin 4°C 'de depolama sırasında tepe boşluğu denge gaz oranları (Soğuk depolama).

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

Çizelge 4.15 : LDPE, PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 ile ambalajlanmış brokolilerin 4°C ve 20°C 'de depolama sırasında tepe boşluğu denge gaz oranları (Simülasyon).

Süre (saat)		0			72			120			168		
Sıcaklık (°C)		LDPE	PU 1500-50-40	PU 1000-30-40	LDPE	PU 1500-50-40	PU 1000-30-40	LDPE	PU 1500-50-40	PU 1000-30-40	LDPE	PU 1500-50-40	PU 1000-30-40
4°C	O ₂ (%)	4,4	4,4	4,4	4,1±0,4	4,9±0,5	4,6±0,3						
	CO ₂ (%)	5,7	5,7	5,7	4,1±0,1	4,7±0,5	5,3±0,1						
20°C	O ₂ (%)							1,8±0,9	4,7±0,6	4,9±0,2			
	CO ₂ (%)							6,1±0,5	3,8±0,7	3,3±0,1			
4°C	O ₂ (%)										5,05±0,3	5,5±0,6	5,3±0,4
	CO ₂ (%)										4,0±0,1	3,3±0,7	3,1±0,0

4.3.3 Kalite özellikleri

Taze brokolinin kalite özelliklerini belirlemek üzere yapılan analizlerin sonuçları Çizelge 4.16’da verilmiştir. Çalışma sırasında ambalajların bir kısmının hava sızdırması nedeniyle yeterli sayıda tekrara ulaşılamamış ve sonuçlar üzerinde istatistiksel analiz yapılamamıştır.

Çizelge 4.16 : Modifiye atmosferde ambalajlanmış brokolilerin kalite özellikleri.

Kalite özelliği		Başlangıç	Soğuk depolama		Simülasyon			
			LDPE	PU	PU	LDPE	PU	PU
			1500-50-40	1000-30-40		1500-50-40	1000-30-40	
Ağırlık değişimi		-	15,0±1,7	46,0	59,4	12,9	56,7+ -1,3	65,8±0,8
Tekstür		12,2± 1,2	12,0±1,3	18,0	16,6	12,4	16,0±0,8	17,0±4,3
Renk	L*	41,6±1,8	42,5±0,3	40,0	34,1	46,3	42,50,5	43,8±5,7
	a*	-11,4±1,5	-14,8±2,9	-11,7	-12,1	-14,9	-13,3±1,9	-13,0±1,5
	b*	15,6±2,7	20,8±3,9	22,5	19,5	24,7	30,5±2,6	24,1±3,8
	C*	19,3±3,0	24,8±4,8	25,4	22,9	28,8	33,2±3,1	27,4±4,1
	Hue açısı	179,1±0,0	179,0±0,0	178,9	178,9	178,9	178,8±0,0	178,9±0,0
	ΔE	-	5,9 ± 4,6	7,1	8,4	10,8	15,1±2,7	9,6±4,9
pH		6,3±0,1	6,1±0,1	6,2	6,2	6,1	6,1±0,3	5,8±0,1

(Soğuk depolama: 4°C-7 gün; Simülasyon: 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün)

PU filmlerin LDPE’ye kıyasla daha fazla ağırlık değişimine sebep olduğu görülmüştür. PU filmler arasında PU 1000-30-40 daha yüksek ağırlık kaybına sebep olmuştur. Bu durum filmin yüksek su buharı geçirgenliğinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca PU ambalajlardaki brokolilerin ağırlık kaybının sıcaklıkla birlikte artma eğiliminde olduğu görülmektedir.

Tekstür analiz sonuçlarına bakıldığında PU ambalajlarda soğuk depolama ve sıcaklık simülasyonu koşullarında depolanan brokolilerin sertlik değerlerinin başlangıça ve LDPE ambalaj ile depolananlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir.. Bu durum ambalaj içi CO₂ birikiminin önlenmesiyle açıklanabilir. Ayrıca nem kaybı da brokolinin yüzey sertliğinin artmasına sebep olabilmektedir.

Tüm ambalajların toplam renk değişimi sıcaklık artışıyla birlikte artma eğilimindedir. Tüm ambalajlar için her iki depolama koşulunda başlangıça kıyasla daha yüksek C* değerleri olduğu görülmektedir. Ayrıca artan sıcaklıkla birlikte C* değerleri artmaktadır. C* değerindeki artış rengin matlıktan parlaklığa doğru değiştiğini göstermektedir. En parlak görüntüyü sırasıyla PU 1500-50-40 ambalajı simülasyon ve soğuk depolama koşullarında göstermiştir. a* ve b* değerleri ambalajların sıcaklık simülasyonu sonucu brokolilerin kırmızıdan yeşile ve maviden sarıya geçişinin daha fazla olduğunu göstermektedir. Depolama sonrası tüm ambalajlardaki brokolilerin başlangıça benzer hue açısı değerleri verdikleri görülmüştür. 7 günlük depolama brokolilerin tonunda önemli bir değişime sebep olmamıştır.

pH değerleri depolamayla birlikte düşme eğilimindedir. En yüksek düşüş sıcaklık simülasyonuna maruz kalan PU 1000-30-40 ambalajında görülmektedir.

4.4 Taze Kirazın Modifiye Atmosferde Ambalajlanması

4.4.1 Solunum hızı

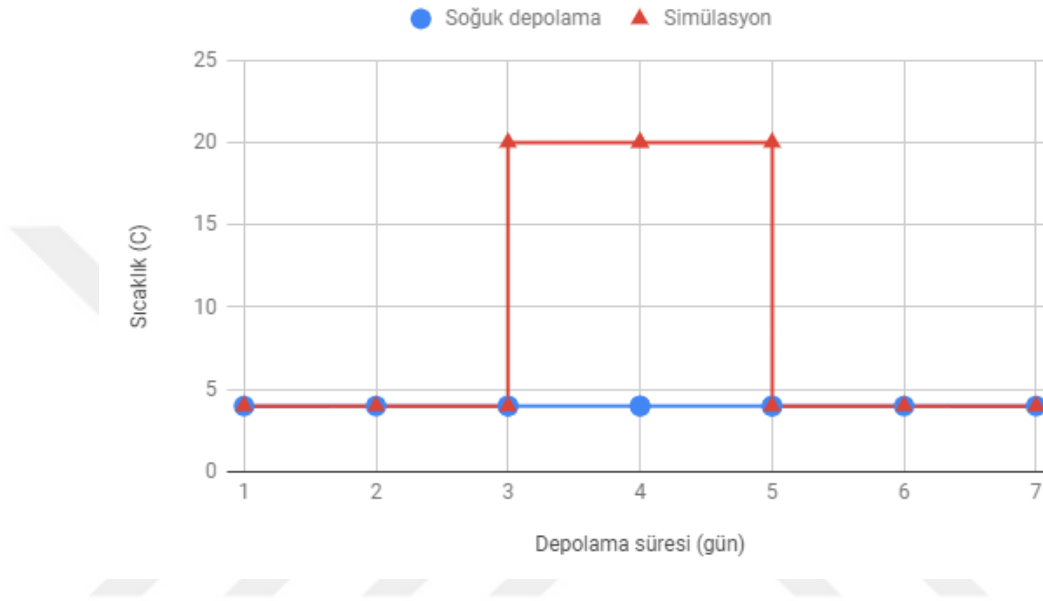
Taze kirazın depolanması için önerilen depolama koşulları literatürde %3-10 O₂ ve %10-15 CO₂ olarak belirtilmiştir (Güneş & Kırkın, 2012). Bu aralıkta bir değer olarak %7,5 O₂ ve %10 CO₂ koşulunda 5°C sabit sıcaklıkta taze kirazın solunum hızı ölçülmüştür. Ölçülen RR_{O2}, RR_{CO2} ve RQ değerleri Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.17 : Taze kirazın RR_{O2} ve Q₁₀ değerleri.

Sıcaklık (°C)	RR _{O2} (ml/kg.saatt)	RR _{CO2} (ml/kg saat)	RQ (RR _{CO2} / RR _{O2})	Q _{10-O2} (5-20C)	Q _{10-CO2} (5-20C)
5	8,63	6,34	0,75	1,82	1,71
20	22,54	14,91	0,66		

4.4.2 Tepe boşluğu

Tepe boşluğu analizi yapılmak üzere ambalajlanan kirazların depolama koşulları Şekil 4.43'te gösterilmiştir. Soğuk depolama koşulunda örnekler 7gün boyunca 4°C'de depolanmıştır. Simülasyon koşulunda ise 3gün 4°C'de depolanan örnekler 20°C'ye alınarak 2gün bu koşulda depolanmış ve daha sonra tekrar 4°C'ye alınarak 7günlük depolama süresi tamamlanmıştır.



Şekil 4.43 : Taze kirazın sabit sıcakta ve sıcaklık simülasyonunda depolanmasına ait sıcaklık değişimi.

Kiraz örnekleriyle yapılan çalışmada 3 gün soğuk depolama sonunda LDPE, PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 ambalajları sırasıyla %7,62 O₂- %10,73 CO₂, %8,07 O₂- %8,90 CO₂ ve %7,73 O₂- %9,15 CO₂ gaz oranlarında dengeye ulaşmıştır. Farklı ambalaj malzemesi kullanımının ambalaj içi gaz dengesini önemli derecede etkilediği görülmüştür. Depolamanın 3. günü ile 7. günü alınan tepe boşluğu gaz ölçümleri, depolama süresince O₂ oranının arttığını, CO₂ oranının ise azaldığını göstermiştir (p<0,05). O₂ oranındaki artışın ve CO₂ oranındaki düşüşün en hızlı olduğu ambalaj PU 1500-50-40'tır. Ambalaj içi CO₂ birikimini önleme yönünden en iyi performansı PU 1500-50-40 ambalajının gösterdiği görülmüştür (Çizelge 4.18).

Bir diğer depolama koşulu olarak sıcaklık dalgalanması simülasyonu uygulanmıştır. Simülasyon uygulamasına ait tepe boşluğu ölçümleri Çizelge 4.19'da gösterilmiştir. Simülasyonda uygulanan sıcaklık dalgalanması tüm ambalajların O₂ ve CO₂

dengelerinde önemli değişime sebep olmuştur. Uygulamada her 3 ambalaj malzemesi O₂ dengesi üzerinde birbirinden farklı etki göstermiştir. CO₂ dengesi üzerinde LDPE ambalaj ile PU ambalajlar arasında fark görülmüştür. 3gün soğuk depolama sonunda %7,54 O₂ oranında dengede olan LDPE ambalaj içi atmosferi 2 gün 20°C sıcaklığa maruz kaldığında değişmemiştir. Ancak tekrar soğuk depolamaya alındığında O₂ oranı artmış ve başlangıç O₂ dengesinden önemli düzeyde fark göstermiştir. CO₂ oranının ise 7 günlük depolama sonunda başlangıç dengesine göre düştüğü görülmüştür. Bunun aksine PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 ambalajlarının sıcaklık maruziyeti sonucu ambalaj içi O₂ oranlarının 3. güne kıyasla arttığı, CO₂ oranlarının ise düştüğü görülmüştür. PU ambalajlar tekrar soğuk depolamaya alındığında O₂ oranlarındaki artış ve CO₂ oranlarındaki düşüş devam etmiştir. Ambalaj içi O₂ dengesinin korunmasında PU 1500-50-40, PU 1000-30-40'a kıyasla daha iyi sonuç vermiştir. Bunun yanında kontrol olarak kullanılan LDPE ambalajın ambalaj içi O₂ dengesini PU ambalajlara göre daha iyi koruduğu görülmektedir. Bunun sebebi taze kirazın Q_{10-O2} değerinin LDPE ile uyum sağlayacak düzeyde düşük olmasıdır. PU ambalajların Q_{10-O2} değerleri ise kiraza kıyasla daha yüksektir. Dolayısıyla O₂ seviyelerinde yukarı yönlü bir değişime sebep olmaktadır. Ambalaj içi CO₂ birikmesini önleme yönünden en iyi performansı sırasıyla PU 1000-30-40 ve PU 1500-50-40 ambalajları göstermiştir. Bu da ambalajların Q_{10-CO2} değerleriyle doğru orantılı bir etkidir. Benzer şekilde İlhan, taze çileğin termoplastik PU ambalaj ile modifiye atmosferde ambalajlanması üzerine yaptığı çalışma sonucunda, PU ambalajların sıcaklık dalgalanmasına maruz kalan çilek ambalajlarının ambalaj içi CO₂ birikimine karşı korunmasında LDPE ambalajlara göre daha etkili olduğunu bildirmektedir. Bu etki, PU ambalajların çilekle uyumlu şekilde yüksek CO₂ Q₁₀ değerlerine sahip olmasıyla açıklanmaktadır (2019).

4.4.3 Ağırlık değişimi

Modifiye atmosferde ambalajlanmış kirazların farklı depolama koşullarında depolanması sonrası gerçekleşen ağırlık değişimleri Şekil 4.44'te görülmektedir. 7 günlük depolama sonunda kirazlardaki ağırlık kaybı yönünden PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 ambalajları arasında bir fark görülmezken, LDPE ambalajın daha düşük ağırlık kaybına sebep olduğu görülmüştür. Simülasyon uygulaması, soğuk depolamaya göre daha fazla ağırlık kaybına neden olmuştur (p<0,05). Yalnızca

Çizelge 4.18 : LDPE, PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 ile ambalajlanmış kirazların 4°C 'de depolama sırasında tepe boşluğu denge gaz oranları (Soğuk depolama).

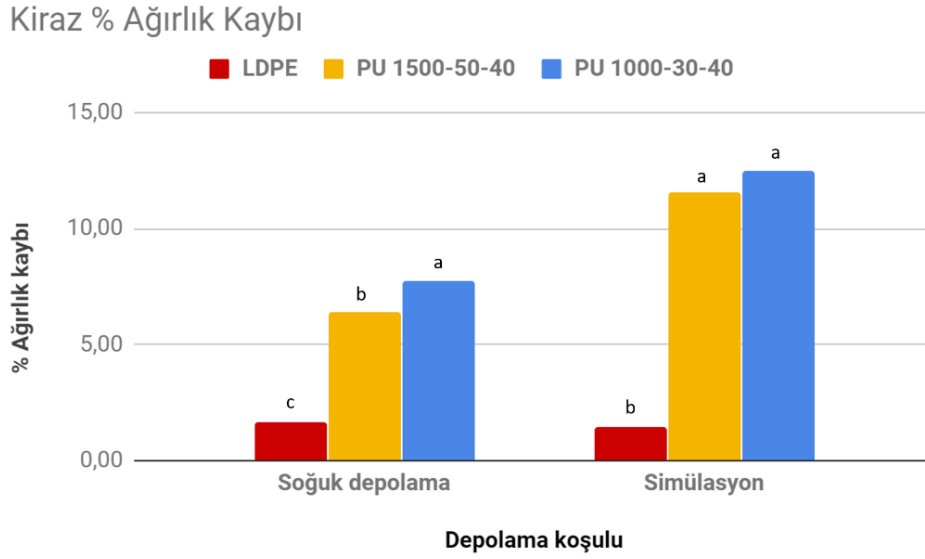
Ambalaj	Süre (saat)					
	0		72		168	
	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)
LDPE	7,55	11,70	7,62±0,1	10,73±0,2	7,83±0,1	9,80±0,3
PU 1500-50-40	7,55	11,70	8,07±0,1	8,90±0,7	10,70±0,1	5,55±0,9
PU 1000-30-40	7,55	11,70	7,73±0,0	9,15±0,2	8,55±0,2	6,60±0,1

Çizelge 4.19 : LDPE , PU 1500-50-40 ve PU 1000-30-40 ile ambalajlanmış kirazların 4°C ve 20°C 'de depolama sırasında tepe boşluğu denge gaz oranları (Simülasyon).

Süre (saat)		0			72			120			168		
Sıcaklık (°C)		LDPE	PU 1500-50-40	PU 1000-30-40	LDPE	PU 1500-50-40	PU 1000-30-40	LDPE	PU 1500-50-40	PU 1000-30-40	LDPE	PU 1500-50-40	PU 1000-30-40
4°C	O ₂ (%)	7,55	7,55	7,55	7,54±0,0	7,71±0,0	7,66±0,0						
	CO ₂ (%)	11,70	11,70	11,70	11±0,2	9,65±0,5	9,70±0,1						
20°C	O ₂ (%)							7,43±0,1	7,91±0,0	8,07±0,1			
	CO ₂ (%)							10,13±0,3	6,20±0,9	5,15±0,4			
4°C	O ₂ (%)										7,77±0,0	8,24±0,1	8,49±0,0
	CO ₂ (%)										9,80±0,1	5,55±0,9	4,80±0,4

LDPE ambalajda sıcaklık maruziyetinin önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür.

Soğuk depolama koşulunda depolanan ambalajlardaki kirazların ağırlık değişimi değerlendirildiğinde, farklı ambalajların kullanımının farklı etkiye neden olduğu görülmüştür ($p<0,05$). Sırasıyla PU 1000-30-40 ve PU 1500-50-40 ambalajlardaki kirazlarda daha fazla ağırlık kaybı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.44 : Modifiye atmosferde ambalajlanmış kirazların farklı depolama koşullarındaki ağırlık kayıpları (Soğuk depolama: 4°C-7 gün; Simülasyon: 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde $p<0,05$ güven aralığında harflendirilmiştir.).

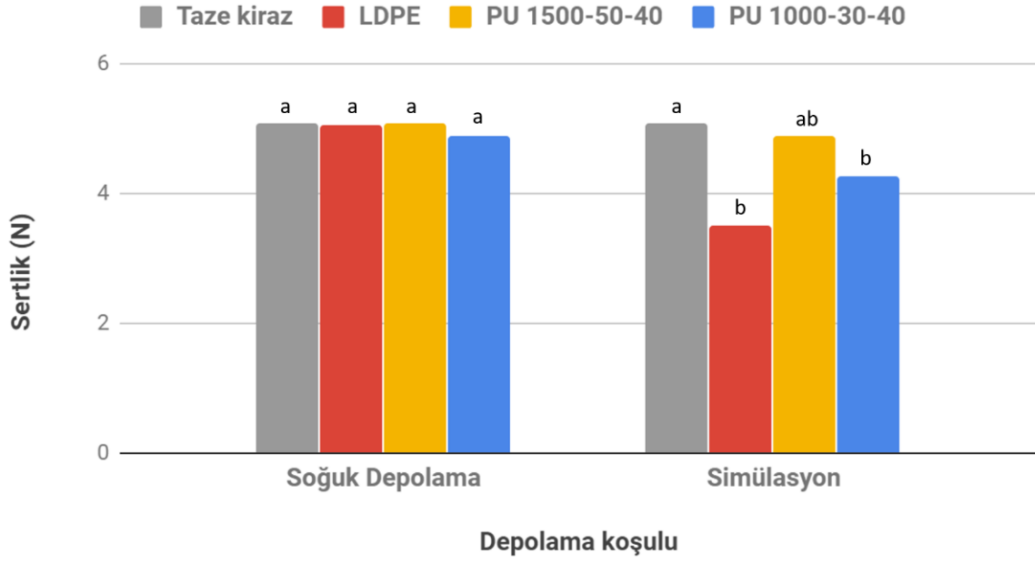
Simülasyon uygulamasında PU ambalajlar arasındaki fark önemli düzeyde değilken, LDPE ambalaj daha düşük ağırlık kaybına sebep olmuştur.

Kirazlardaki ağırlık kaybının ambalaj filmlerinin su buharı geçirgenlikleriyle doğru orantılı olarak değiştiği görülmüştür. PU filmlerin su buharı geçirgenliklerinin sıcaklıkla birlikte artması kirazların daha fazla su kaybederek daha yüksek ağırlık kaybı göstermesine neden olmaktadır.

4.4.4 Tekstür

Soğuk depolama ve simülasyon koşullarında depolanmış kirazlar ile başlangıç koşullarındaki kirazların sertlik değerleri Şekil 4.45'te verilmiştir.

Kiraz Sertlik



Şekil 4.45 : Modifiye atmosferde ambalajlanmış kirazların farklı depolama koşullarındaki tekstür değişimleri (Soğuk depolama: 4°C-7 gün; Simülasyon: 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde $p<0,05$ güven aralığında harflendirilmiştir.).

Soğuk depolama koşulunda depolanan kirazların sertlik değerlerinde önemli bir değişim olmadığı, simülasyon koşulunda depolanan kirazların sertlik değerlerinin ise azaldığı görülmektedir. Bu durum, sıcaklık artışının kirazların sertlik değerlerini negatif yönde etkilediğini göstermektedir. Simülasyon koşulunda depolanan LDPE ambalajlar içindeki kirazların sertlik değerleri, PU ambalajlardakilere kıyasla daha fazla azalmıştır. Sertlikteki azalmanın bir sebebi, ambalaj içindeki yüksek CO₂ birikimi ile açıklanabilir (Turan, 2018).

4.4.5 Renk

Farklı depolama koşulları ve ambalajlar içerisinde depolanan kirazların L*, a*, b*, C*, hue açısı ve ΔE değerleri Çizelge 4.20’de gösterilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre soğukta depolama koşulu ile simülasyon koşulu arasında L*, ΔE ve hue açısı değerleri üzerinde fark olduğu görülmüştür. Simülasyon koşulunda ambalajların maruz kaldığı yüksek sıcaklık, L* değerinin düşmesine, ΔE değerinin artmasına ve hue açısının düşmesine sebep olmuştur. Bu da yüksek sıcaklığın kirazların renginin koyulaşmasını ve toplam renk değişimini artırdığını göstermektedir.

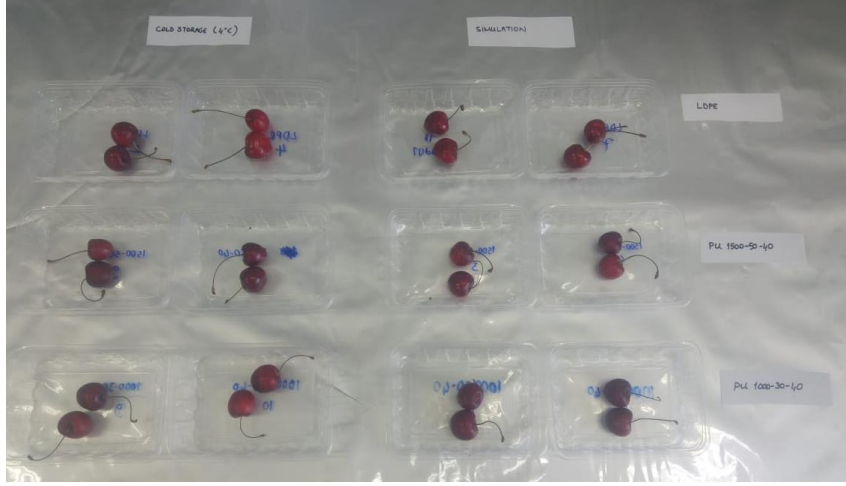
7 gün soğuk depolama sonucunda LDPE ve PU 1000-30-40 ambalajlarındaki kirazların L^* değerlerinde önemli bir değişim olmazken, PU 1500-50-40 ambalajındaki kirazların L^* değerlerinin düştüğü görülmüştür. Pozitif L^* değeri rengin açıklığını göstermektedir. L^* değeri düşen kirazların renginde koyulaşma olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum kirazların görsel izlenimiyle de uyusmaktadır (Şekil 4.46). a^* değerleri ise yalnızca PU 1000-30-40 ambalajındaki kirazlar için artmıştır. Pozitif a^* değeri rengin yeşilden kırmızıya dönüklüğünü temsil etmektedir. b^* değerlerinde ise ambalajlar arasında fark görülmemektedir. C^* değeri rengin netliğini ve gri tondan uzaklığını göstermektedir. Soğuk depolama koşulunda depolanan ambalajlar arasında yalnızca PU 1500-50-40 ambalajındaki kirazların chroma değerinde düşüş olduğu görülmektedir. Hue açısı rengin tonunu tanımlamak için kullanılmaktadır. Soğukta depolanan ambalajlar rengin tonu açısından bir etkiye sebep olmamıştır. Toplam renk değişimi yönünden ise en büyük etkiye PU-1500-50-40 ambalajı neden olmuştur. Soğuk depolama koşulunda 1500-50-40 ambalajının renk parametreleri açısından etkiye sahip olması, O_2 ve CO_2 gaz geçirgenlik değerinin diğer iki ambalaj filmine göre daha yüksek olması ve depolama sürecinde daha yüksek O_2 ve düşük CO_2 oranlarında dengeye gelmesiyle açıklanabilir.

Simülasyon uygulaması sonucunda ise tüm ambalajlardaki kirazların L^* değerlerinin düştüğü görülmektedir. Yüksek sıcaklığa maruz kalan kirazların renginde daha belirgin bir koyulaşma olduğu anlaşılmaktadır. a^* değerlerinde LDPE ambalajda önemli bir değişim olmazken, PU ambalajlarda başlangıca kıyasla düşüş olduğu görülmektedir. Bu da rengin kırmızıdan uzaklaştığını göstermektedir. PU 1000-30-40 ambalajının b^* değerinde düşüş olduğu görülmektedir. C^* değerinin PU ambalajlarda düştüğü, ancak LDPE ambalajda önemli bir düşüş göstermediği görülmüştür. Hue açısının yalnızca PU 1000-30-40 ambalajında düştüğü görülmektedir. Toplam renk değişimi yönünden ise ambalajlar arasında fark görülmemiştir. PU 1000-30-40 ambalajının tepe boşluğunun sıcaklık dalgalanması sonrası yüksek O_2 ve düşük CO_2 oranlarında dengeye ulaşmış olması renkteki değişimin sebebi olarak düşünülebilir. Bu durum ise ambalaj malzemesinin Q_{10} değerinin ambalaj içindeki meyvenin Q_{10} değerinden daha yüksek olmasıyla açıklanmaktadır.

Çizelge 4.20 : Modifiye atmosferde ambalajlanmış kirazların farklı depolama koşullarındaki renk değerleri.

		Renk değerleri					
Depolama koşulu	Ambalaj	L*	a*	b*	C*	Hue açısı	ΔE
Başlangıç		37,07 ^a	32,36 ^a	17,05 ^a	36,61 ^a	180,48 ^a	-
Soğuk Depolama	LDPE	37,89 ^a	31,45 ^{ab}	17,40 ^a	35,95 ^{ab}	180,51 ^a	3,62 ^b
	PU 1500-50-40	32,07 ^b	26,36 ^{ab}	10,87 ^a	26,25 ^b	180,43 ^a	11,76 ^a
	PU 1000-30-40	35,12 ^{ab}	23,83 ^b	12,58 ^a	29,23 ^{ab}	180,44 ^a	5,16 ^b
Simülasyon	LDPE	33,21 ^b	26,90 ^{ab}	11,68 ^{ab}	29,33 ^{ab}	180,41 ^{ab}	8,62 ^a
	PU 1500-50-40	32,33 ^b	25,39 ^b	11,21 ^{ab}	27,76 ^b	180,41 ^{ab}	10,26 ^a
	PU 1000-30-40	30,98 ^b	23,45 ^b	9,40 ^b	25,26 ^b	180,38 ^b	13,23 ^a

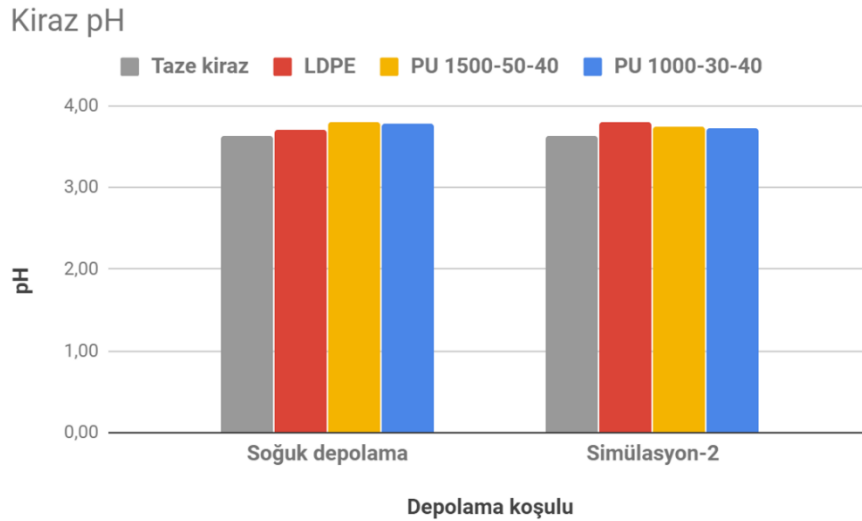
(Soğuk depolama: 4°C-7 gün; Simülasyon: 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde p<0,05 güven aralığında harflendirilmiştir.)



Şekil 4.46 : Modifiye atmosferde ambalajlanmış kirazların depolama sonrası görüntüsü.

4.4.6 pH

Kirazların pH değerleri değerlendirildiğinde farklı ambalajların kullanımının ve sıcaklık maruziyetinin 7 günlük depolama sürecinde önemli bir etkiye sahip olmadığı görüldü. PU'lar sıcaklığa maruz kaldığında pH düşme eğiliminde ancak LDPE ambalaj ters etki yaptığı görüldü. Soğuk depolama ve simülasyon uygulaması ayrı ayrı incelendiğinde, farklı ambalajlardaki örneklerin pH değerleri arasında bir fark görülmedi. Farklı depolama koşullarındaki kirazların depolama sonrası pH değerleri Şekil 4.47'de gösterilmiştir.



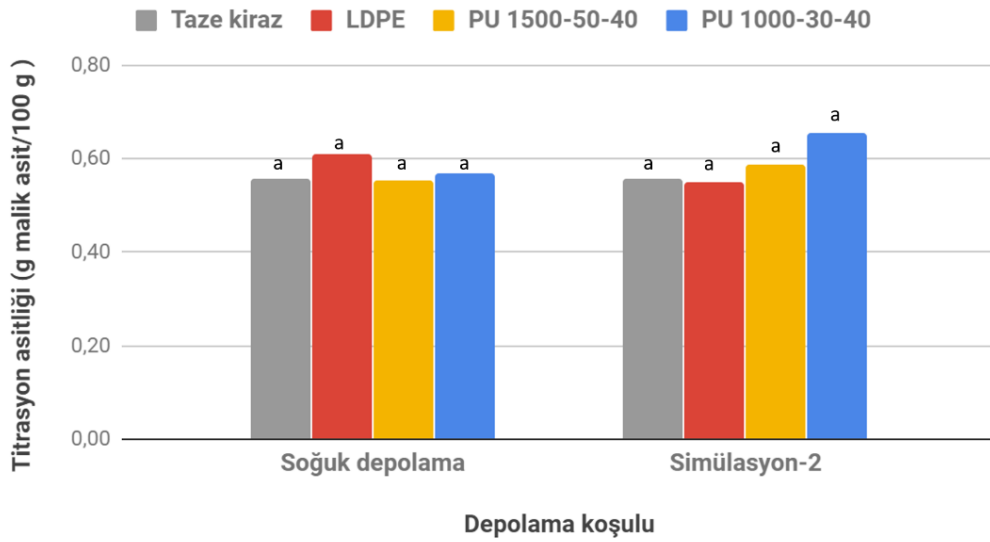
Şekil 4.47 : Modifiye atmosferde ambalajlanmış kirazların farklı depolama koşullarındaki pH değerleri (Soğuk depolama: 4°C-7 gün; Simülasyon: 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde $p < 0,05$ güven aralığında harflendirilmiştir.).

MAA uygulamasının kirazın pH değişimini yavaşlattığı literatürdeki diğer çalışmalarda da görülmektedir. Ayrıca bu çalışmada depolama süresinin 7 gün ile sınırlı olması kirazların pH değerlerinin sabit kalmasının nedeni olarak gösterilebilir.

4.4.7 Titrasyon asitliği

7 günlük depolama sonunda kirazların titrasyon asitliği üzerinde ambalajların farklı olmasının bir etkisinin olmadığı görüldü. Ayrıca soğukta depolanan kirazlarla depolama süresince 2 gün yüksek sıcaklığa maruz kalan kirazların titrasyon asitliğinin de birbirinden farklı olmadığı görüldü. Başlangıç koşulundaki kirazlar ile soğuk depolama ve simülasyon koşullarında depolanan kirazların titrasyon asitliği değerleri Şekil 4.48’de gösterilmiştir.

Kiraz Titrasyon Asitliği



Şekil 4.48 : Modifiye atmosferde ambalajlanmış kirazların farklı depolama koşullarındaki titrasyon asitliği değerleri (Soğuk depolama: 4°C-7 gün; Simülasyon: 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde $p<0,05$ güven aralığında harflendirilmiştir.).

MAA uygulamasının kirazın titrasyon asitliği değişimini yavaşlattığı literatürdeki diğer çalışmalarda da görülmektedir. Ayrıca bu çalışmada depolama süresinin 7 gün ile sınırlı olması kirazların pH değerlerinin sabit kalmasının nedeni olarak gösterilebilir.

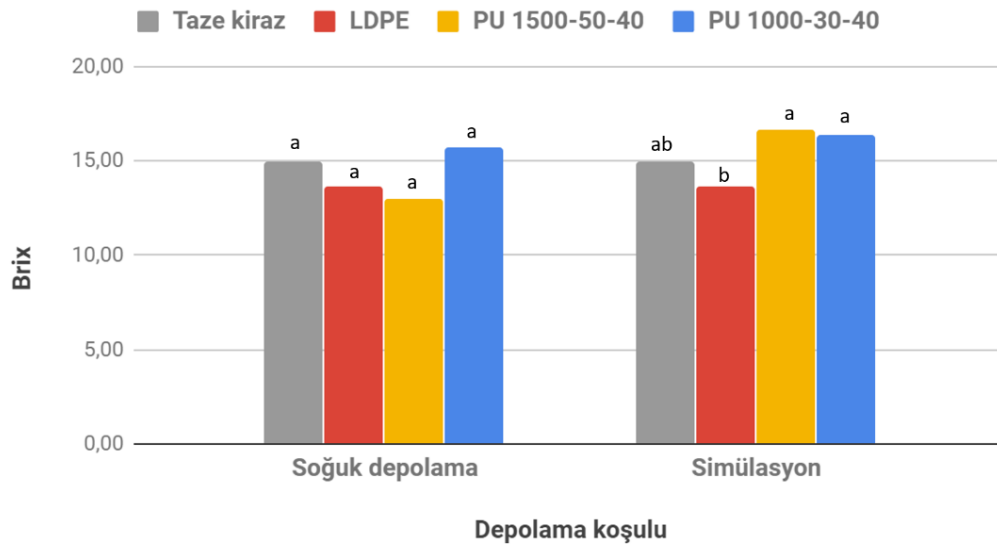
4.4.8 Brix

Başlangıç koşulundaki kirazlar ile soğuk depolama ve simülasyon koşullarında depolanan kirazların brix değerleri Şekil 4.49'da gösterilmiştir.

Soğuk depolama koşulunda depolanan kirazların brix değerlerinin başlangıça kıyasla farklı olmadığı görülmüştür. Ayrıca farklı ambalaj malzemeleri arasında brix değerleri açısından fark görülmemiştir.

Simülasyon uygulamasında ise ambalajların hiçbirisi başlangıç koşuluna kıyasla önemli bir farklılık göstermemekle birlikte, PU ambalajlardaki kirazların brix değerlerinin LDPE ambalajdakilere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum PU ambalajların su buharı geçirgenliğinin sıcaklıkla daha fazla artış göstermesi nedeniyle kirazlarda daha fazla su kaybının görülmesi ve katı madde oranının artmasıyla açıklanabilir.

Kiraz Brix



Şekil 4.49 : Modifiye atmosferde ambalajlanmış kirazların farklı depolama koşullarındaki titrasyon asitliği değerleri (Soğuk depolama: 4°C-7 gün; Simülasyon: 4°C-3gün + 20°C-2 gün +4°C-2 gün. Depolama koşulları kendi içlerinde p<0,05 güven aralığında harflendirilmiştir.).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

FT-IR analiziyle poliüretan sentezi sonunda başlangıç monomerleri olan izosiyanat ve poliolün tamamen tükenerek poliüretan yapısına dönüştüğü görülmüştür. TGA sonucunda tüm PU formülasyonları için 333°C altında bozunma olmadığı, 461°C’de %90 oranında bozunmuş oldukları görülmüştür. Yoğunluk ölçümü sonucunda PEG molekül ağırlığı ve HY oranının PU yoğunluğunu ters yönde etkilediği görülmüştür. Çapraz bağ yoğunluğu PEG 1000 molekül ağırlığında en yüksek değere sahipken, artan HY oranıyla azaldığı görülmüştür. İki çapraz bağ arasındaki ortalama molekül ağırlığı ise çapraz bağ yoğunluğu ile ters orantılı olarak değişmektedir. Çekme testi sonucunda PU filmlerin mekanik dayanımlarının LDPE filme göre oldukça düşük, elastikiyetinin ise yüksek olduğu tespit edilmiştir. PEG 400 içeren PU filmlerin diğer PU formülasyonlara göre daha yüksek mekanik dayanıma sahip olduğu görülmüştür.

PEG 1000 içeren PU filmlerin O₂ ve CO₂ gaz geçirgenlik özelliklerinin diğer filmlere kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. HY oranındaki artış O₂ gaz geçirgenliğini pozitif yönde etkilerken CO₂ gaz geçirgenliği üzerinde etkili olmamıştır. Tüm filmlerin O₂ ve CO₂ gaz geçirgenlikleri artan sıcaklıkla birlikte artmıştır.

Filmlerin sıcaklık duyarlılığını tanımlamak için yapılan O₂ Q₁₀ analizlerinin sonucunda 5-23°C aralığında PU 1000-50-40, 1000-30-40, 400-50-40 ve 400-30-40 filmlerinin LDPE’ye kıyasla daha yüksek Q₁₀’e sahip olduğu görülmüştür. Tüm sıcaklık aralıkları dikkate alındığında PU 1000-30-40 formülasyonuna sahip filmin LDPE’den daha yüksek Q₁₀ değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu açıdan yüksek sıcaklık duyarlılığına sahip taze meyve ve sebzelerin modifiye atmosferde ambalajlanması için PU 1000-30-40 en uygun film olarak görünmektedir. CO₂ Q₁₀ değerleri incelendiğinde 5-23°C aralığında PU 1500-70-50 formülasyonlu film dışında tüm filmlerin LDPE’den daha yüksek Q₁₀ değerine sahip olduğu görülmüştür. Tüm sıcaklık aralıkları dikkate alındığında PU 1000-50-40 ve 1500-30-40 filmleri LDPE’den daha yüksek Q₁₀ değerine sahiptir. O₂ Q₁₀ değeri en düşük

olan PU 1500-30-40 filminin CO₂ Q₁₀ değerinin en yüksek düzeyde olması dikkat çekmektedir.

Farklı sıcaklık koşullarında PU filmler LDPE'ye kıyasla 60 kattan 480 kata kadar fazla su buharı geçirgenliği göstermiştir. PU filmler arasında ise 1500-30-40 filmi tüm sıcaklıklarda en yüksek WVTR değerine sahiptir. WVTR değerleri PEG molekül ağırlığından pozitif yönde, HY oranından ise negatif yönde etkilenmiştir.

Modifiye atmosferde ambalajlanan ve sıcaklık dalgalanmasına maruz bırakılan taze brokoli ambalajlarının tepe boşluğu O₂ oranının korunmasında PU 1500-50-40, CO₂ birikiminin önlenmesinde ise PU 1000-30-40 en iyi performansı göstermiştir. Taze kiraz ambalajları sıcaklık dalgalanmasına maruz kaldığında tepe boşluğu O₂ oranının korunmasında LDPE, CO₂ birikiminin önlenmesinde ise PU 1000-30-40 en iyi performansı göstermiştir. PU ambalajların O₂ oranları yukarı yönlü değişim göstermiştir. Ambalaj içi O₂ oranlarının korunmasında ürün ile ambalaj filminin O₂ Q₁₀ değerlerinin uyumlu olması, CO₂ birikiminin önlenmesinde ise ambalaj filminin yüksek RQ ve CO₂ Q₁₀ değerlerine sahip olmasının etkili olduğu grlmştir.

Çalışma kapsamında sentezlenen PU filmler yüksek sıcaklık duyarlılıklarıyla taze meyve ve sebzelerin ambalajlanmasında avantaj sağlamaktadır. Ancak filmlerin su buharı geçirgenliklerinin çok yüksek olması sebebiyle üründe fazla ağırlık kaybına sebep olması ve mekanik dayanımının düşük olması sebebiyle ambalaj haline getirilmesindeki zorluklar gibi problemlerle karşılaşılmıştır. Ayrıca ekstuderde istenen kalitede ince film eldesi gerçekleştirilememiştir. Film formülasyonlarında yapılacak iyileştirmelerle daha yüksek performanslı ve ticari uygulanabilirliği olan filmlerin üretilmesi için ileri çalışmaların yapılması gereklidir.

KAYNAKLAR

- A. Lucera, A., Costa, C., Mastromatteo, M., Conte, A., & Del Nobile, M. (2011).** Fresh-cut broccoli florets shelf-life as affected by packaging film mass transport properties. *Journal of Food Engineering*, 122-129.
- Akindoyo, J., Beg, M., Ghazali, S., Islam, M., Jeyaratnama, N., & Yuvaraj, A. (2016).** Polyurethane types, synthesis and applications –A Review. *The Royal Society of Chemistry*.
- ASTM. (2015).** Standard test method for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting (ASTM D 1434-82). <https://www.astm.org/Standards/D1434.htm> adresinden alındı
- ASTM. (2016).** Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials (ASTM E-96). <https://www.astm.org/Standards/E96.htm> adresinden alındı
- ASTM. (2018).** Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheetting (ASTM D882-18. <https://www.astm.org/Standards/D882> adresinden alındı
- Beaudry, R. (1999).** Effect of O₂ and CO₂ partial pressure on selected phenomena affecting fruit and vegetable quality. *Postharvest Biology and Technology*, 293-303.
- Berrang, M., Brackett, R., & Beuchat, L. (1990).** Microbial, Color and Textural Qualities of Fresh Asparagus, Broccoli, and Cauliflower Stored Under Controlled Atmosphere. *Journal of Food Protection*, 391-395.
- Blandoa, F., & Oomahb, B. (2019).** Sweet and sour cherries: Origin, distribution, nutritional composition and Health Benefits. *Trends in Food Science & Technology*, 517–529.
- Bodbodak, S., & Moshfeghifar, M. (2016).** Advances in modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. M. W. Siddiqui içinde, *Eco-Friendly Technology for Postharvest Produce Quality* (s. 127-183).
- Bonfil, M., Sirkecioglu, A., Ozakpinar, O., Uras, F., & Güner, F. (2014).** Castor Oil and PEG-Based Shape Memory Polyurethane Films for Biomedical Applications. *Journal of Applied Polymer Science*.
- Caleb, O. J., Mahajan, P. V., Al-Said, F.-J., & Opara, U. (2013).** Modified Atmosphere Packaging Technology of Freshand Fresh-cut Produce and the MicrobialConsequences—A Review. *Food Bioprocess Technol*, 303-329.
- Castellanos, D., & Herrera, A. (2017).** Modified Atmosphere Packaging: Design and Optimization Strategies for Fresh Produce. İ. Kahramanoğlu içinde, *Postharvest Handling* (s. 85-106).

- Chockchaisawasdee, S., Golding, J. B., Vuong, Q. V., Papoutsis, K., & Stathopoulos, C. E. (2016).** Sweet cherry: Composition, postharvest preservation, processing and trends for its future use. *Trends in Food Science & Technology*, 72-83.
- Corcuera, M., Rueda, L., Fernandez d'Arlas, B., Arbelaiz, A., Marieta, C., Mondragon, I., & Eceiza, A. (2010).** Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. *Polymer Degradation and Stability*, 2175-2184.
- Çalış, T. (2007).** *Poliüretan-kil nanokompozit sentezi ve karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Efstathiou, K. (tarih yok).** Synthesis and characterization of a Polyurethane Prepolymer for the development of a novel Acrylate-based polymer foam. *Budapest University of Technology and Economics*.
- Esmer, Ö., & Melikoğlu, A. (2016).** Does the oxygen permeability affect the equilibrium gas concentrations in passive modified atmosphere packaged pomegranate arils? *Journal of Food Quality*, 792–804.
- Fagunes, C., Carciofi, B., & Monteiro, A. (2013).** Estimate of respiration rate and physicochemical changes of fresh-cut apples stored under different temperatures. *Food Science and Technology*, 60-67.
- Fernández-León, M., Fernández-León, A., Ayuso, M., Amodio, M., Colelli, G., & González-Gómez, D. (2013).** Retention of quality and functional values of broccoli 'Parthenon' stored in modified atmosphere packaging. *Food Control*, 302-313.
- Fernández-León, M., Fernández-León, A., Lozano, M., Ayuso, M., & González-Gómez, D. (2013).** Different postharvest strategies to preserve broccoli quality during storage and shelf life: Controlled atmosphere and 1-MCP. *Food Chemistry*, 564–573.
- Fonseca, S., Oliveira, F., & Brecht, J. (2002).** Modeling respiration rate of fresh fruits and vegetables for modified atmosphere packages: A review. *Journal of Food Engineering*, 99-119.
- Forney, C., & Rij, R. (1991).** Temperature of Broccoli Florets at Time of Packaging Influences Package Atmosphere and Quality. *Hortscience*, 1301-1303.
- Francis, G., Gallone, A., Nychas, G., Sofos, J., Colelli, G., Amodio, M., & Spano, G. (2011).** Factors Affecting Quality and Safety of Fresh-Cut Produce. *Food Science and Nutrition*, 595-610.
- Gurunathan, T., Mohantya, S., & Nayak, S. K. (2015).** Isocyanate terminated castor oil-based polyurethane prepolymer: Synthesis and characterization. *Progress in Organic Coatings*, 39-48.
- Güneş, G., & Kırkın, C. (2012).** Design of Modified and Controlled Atmospheres. J. Ahmed, & M. Rahman içinde, *Handbook of Food Process Design*.
- Huang, W., Yang, B., & Fu, Y. (2012).** *Polyurethane Shape Memory Polymers*.
- İlhan, İ. (2019).** Sıcaklığa Duyarlı Poliüretan Bazlı Ambalaj Filmi Geliştirilmesi ve Taze Çilekte Uygulanması (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Iqbal, T., Rodrigues, F., Mahajan, P., Kerry, J., Gil, L., Manso, M., & Cunha, L. (2008).** Effect of Minimal Processing Conditions on Respiration Rate of Carrots. *Journal of Food Science*, 396-402.
- Izumi, H., Watada, A., & Douglas, W. (1996).** Optimum O₂ or CO₂ atmosphere for storing broccoli florets at various temperatures. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 127-131.
- Jacobsson, A., Nielsen, T., Sjöholm, I., & Wendin, K. (2004).** Influence of packaging material and storage condition on the sensory quality of broccoli. *Food Quality and Preference*, 301-310.
- Jia, C.-G., Xu, C.-J., Yuan, J., Yuan, G.-F., Wang, B.-L., & Wang, Q.-M. (2009).** Effect of modified atmosphere packaging on visual quality and glucosinolates of broccoli florets. *Food Chemistry*, 28-37.
- Jones, R., Faragher, J., & Winkler, S. (2006).** A review of the influence of postharvest treatments on quality and glucosinolate content in broccoli (*Brassica oleracea* var. *italica*) heads. *Postharvest Biology and Technology*, 1-8.
- Karagöz, Ş., & Demirdöven, A. (2017).** Gıda Ambalajlamada Güncel Uygulamalar: Modifiye Atmosfer, Aktif, Akıllı ve Nanoteknolojik Ambalajlama Uygulamaları. *Gaziosmanpaşa Journal of Scientific Research*, 9-21.
- Lucera, A., Costa, C., Mastromatteo, M., Conte, A., & Nobile, M. (2011).** Fresh-cut broccoli florets shelf-life as affected by packaging film mass transport properties. *Journal of Food Engineering*, 122-129.
- Luong, N., Sinh, L., Minna, M., Jürgen, W., Torsten, W., Matthias, S., & Jukka, S. (2016).** Synthesis and characterization of castor oil-segmented thermoplastic polyurethane with controlled mechanical properties. *European Polymer Journal*, 129-137.
- Madra, H., Ersolmaz, S., & Güner, F. (2009).** Monitoring of oil-based polyurethane synthesis by FTIR-ATR. *Polymer Testing*, 773-779.
- Mangaraj, S., Goswami, T., & Panda, D. (2015).** Modeling of gas transmission properties of polymeric films used for MA packaging of fruits. *J Food Sci Technol.*, 5456-5469.
- Mutlu, B. (2008).** *Hint yağı temelli poliüretan hidrojel sentezlenmesi ve karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Nath, A., Bagchi, B., Misra, L., & Deka, B. (2011).** Changes in post-harvest phytochemical qualities of broccoli florets during ambient and refrigerated storage. *Food Chemistry*, 1510-1514.
- Oliveira, M., Abadias, M., Usall, J., & Tor, R. (2015).** Application of modified atmosphere packaging as a safety approach to fresh-cut fruits and vegetables: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 13-26.
- Piringer, O. (2007).** Characteristics of plastic materials. O. Piringer, & A. Baner içinde, *Plastic Packaging Materials for Food* (s. 9-42).

- Qadri, O., Yousuf, B., & Srivastava, A. (2015).** Fresh-cut fruits and vegetables: Critical factors influencing microbiology and novel approaches to prevent microbial risks—A review. *Cogent Food & Agriculture*, 1-11.
- Remo'n, S., Ferrer, A., Marquina, P., Burgos, J., & Oria, R. (2000).** Use of modified atmospheres to prolong the postharvest life of Burlat cherries at two different degrees of ripeness. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1545-1552.
- Rojas-Grau, A., Oms-Oliu, G., Soliva-Fortuny, R., & Martı'n-Belloso, O. (2009).** The use of packaging techniques to maintain freshness in fresh-cut fruits and vegetables: a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 875-889.
- Seefeldt, H., Løkke, M., & Edelenbos, M. (2012).** Effect of variety and harvest time on respiration rate of broccoli florets and wild rocket salad using a novel O₂ sensor. *Postharvest Biology and Technology*, 7-14.
- Serradilla, M., Martı'n, A., Moyano, S., Herná'ndez, A., Ló'pez-Corrales, M., & Córd'oba, M. (2012).** Physicochemical and sensorial characterisation of four sweet cherry cultivars grown in Jerte Valley (Spain). *Food Chemistry*, 1551-1559.
- Sharmin, E., & Zafar, F. (2012).** Polyurethane: An Introduction. E. Sharmin, & F. Zafar içinde, *Polyurethane*.
- Soltani, M., Mobli, H., Alimardani, R., & Mohtasebi, S. (2015).** Modified Atmosphere Packaging: A Progressive Technology for Shelf-Life Extension of Fruits and Vegetables. *Journal of Applied Packaging Research*, 33-59.
- Tajeddin, B., Ahmadi, B., Sohrab, F., & Chenarbon, H. (2017).** Polymers for Modified Atmosphere Packaging Applications. A. Grumezescu, & A.-M. Holban içinde, *Food Packaging and Preservation* (s. 457-492).
- Tano, K., Oul'e, M., Doyon, G., Lencki, R., & Arul, J. (2007).** Comparative evaluation of the effect of storage temperature fluctuation on modified atmosphere packages of selected fruit and vegetables. *Postharvest Biology and Technology*, 212-221.
- Turan, D. (2018).** *Taze Meyve Sebze Ürünlerinin Modifiye Atmosferde Paketlenmesine Yönelik Ambalaj Malzemesi Geliştirme* (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Turan, D., Güneş, G., & Güner, F. (2016).** Synthesis, Characterization and O₂ Permeability of Shape Memory Polyurethane Films for Fresh Produce Packaging. *Packaging Technology and Science*, 415-427.
- Turan, D., Sçangerlaub, S., Stramm, C., & Güneş, G. (2017).** Gas permeabilities of polyurethane films for fresh produce packaging: Response of O₂ permeability to temperature and relative humidity. *Polymer Testing*, 237-244.
- Wani, A., Singh, P., Gul, K., Wani, M., & Langowski, H. (2014).** Sweet cherry (*Prunus avium*): Critical factors affecting the composition and shelf life. *Food Packaging and Shelf Life*, 86-99.

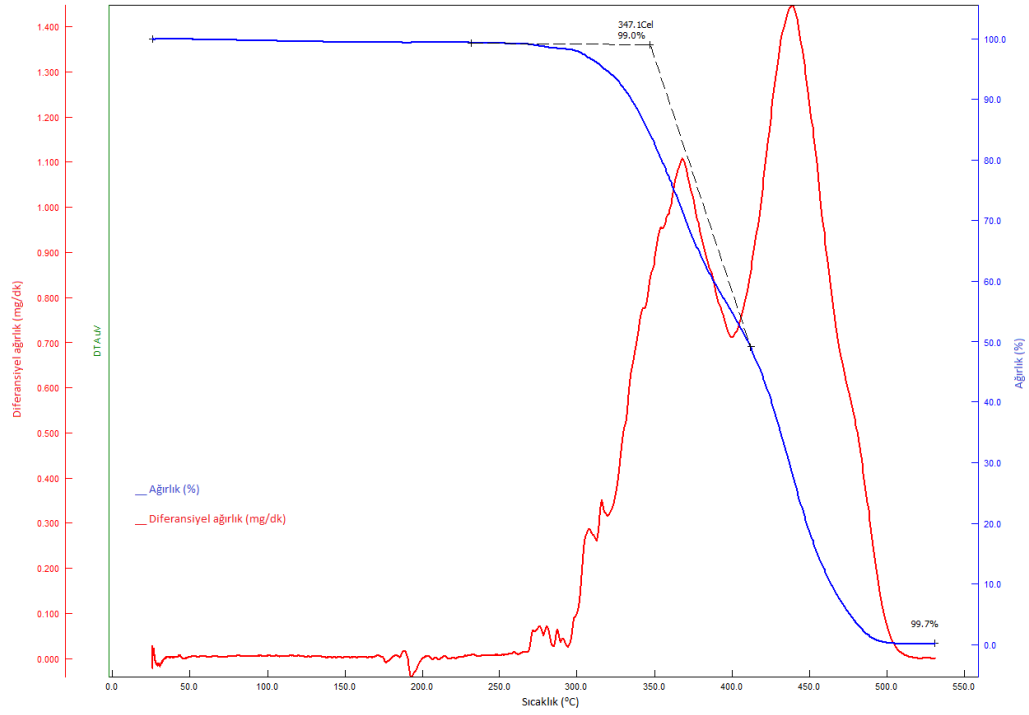
EKLER

EK A: PU filmlere ait TGA termogramları

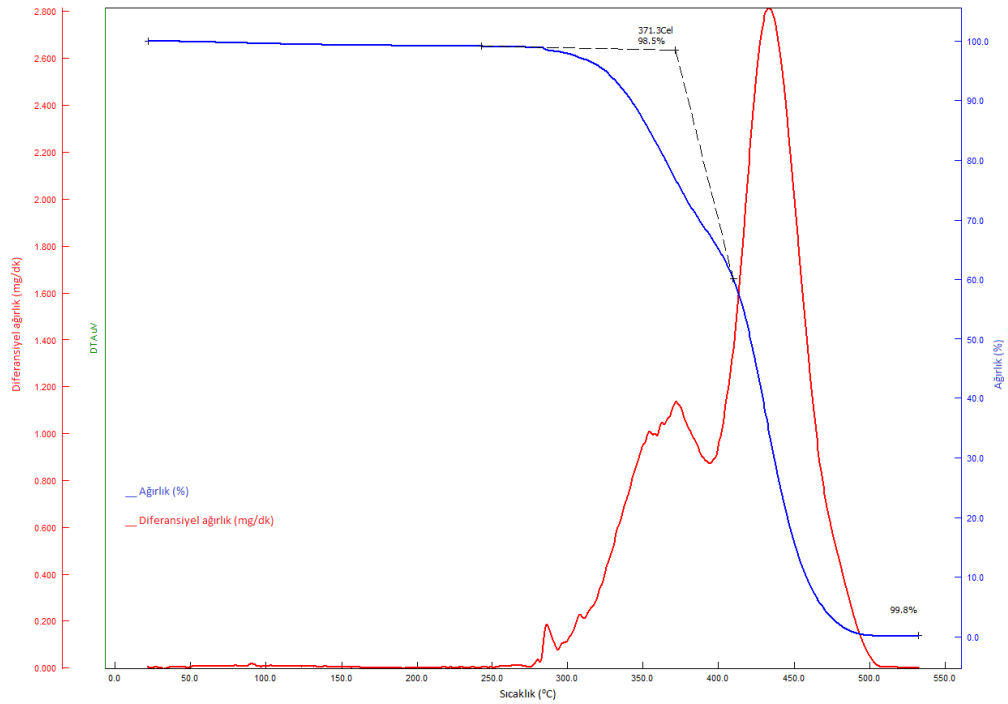
EK B: PU filmlerin CO₂ gaz geçirgenliği ölçüm grafikleri



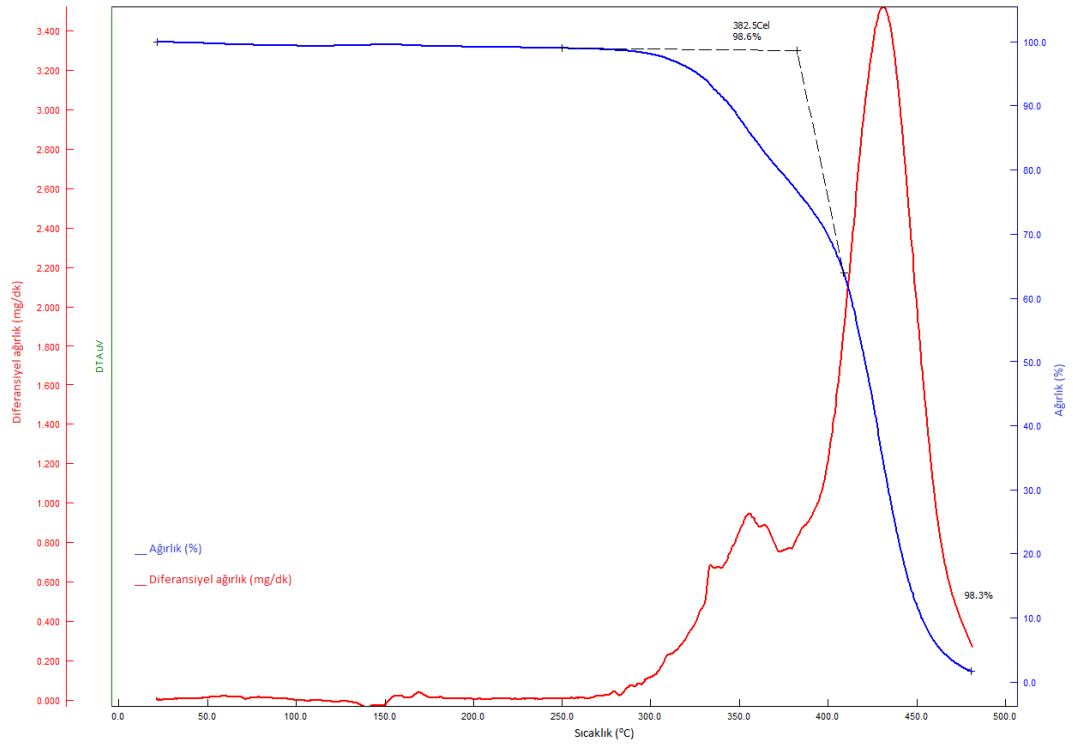
EK A



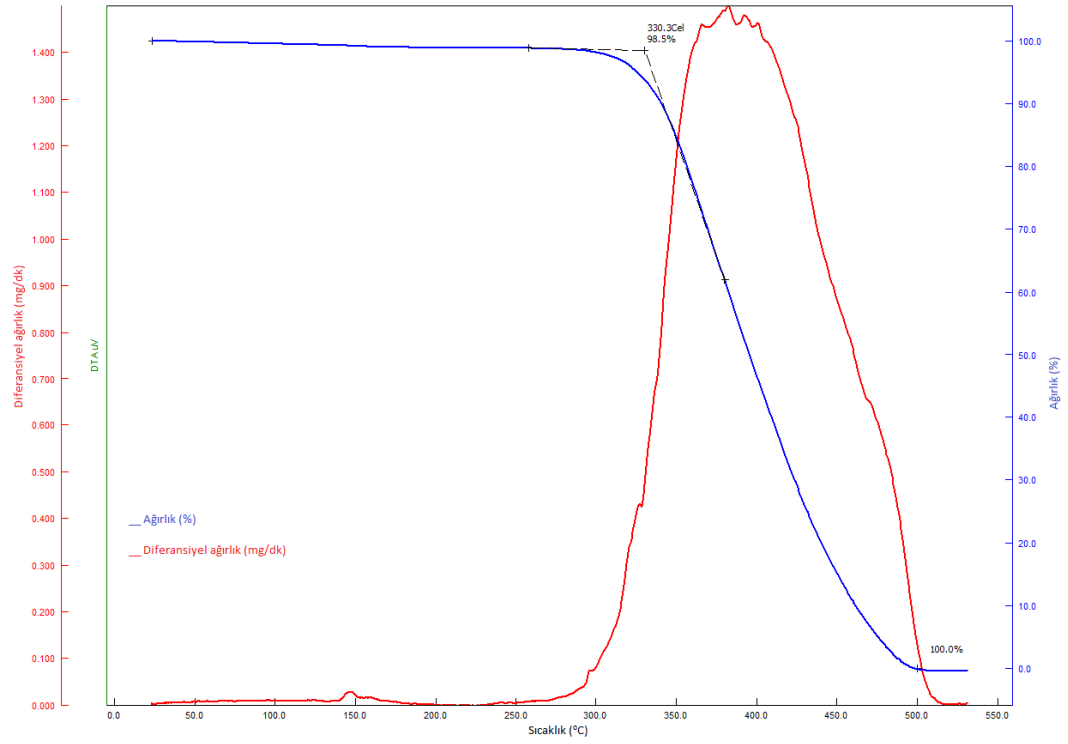
Şekil A.1: PU 1500-70-50 kodlu filme ait TGA termogramı.



Şekil A.2: PU 1500-50-40 kodlu filme ait TGA termogramı.

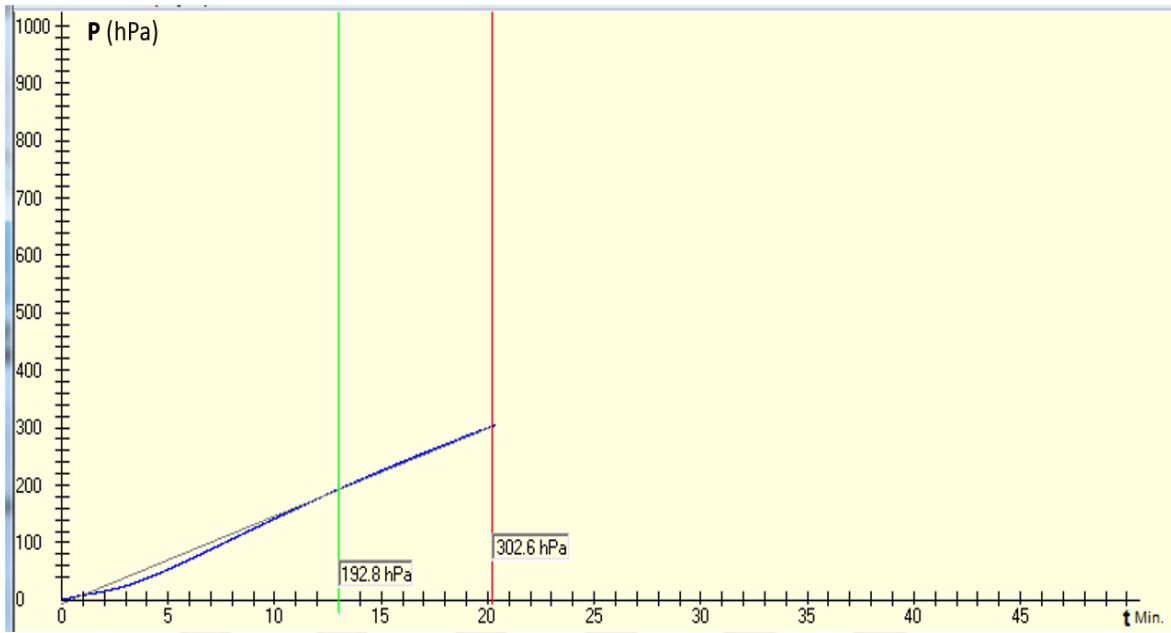


Şekil A.3: PU 1500-30-40 kodlu filme ait TGA termogramı.

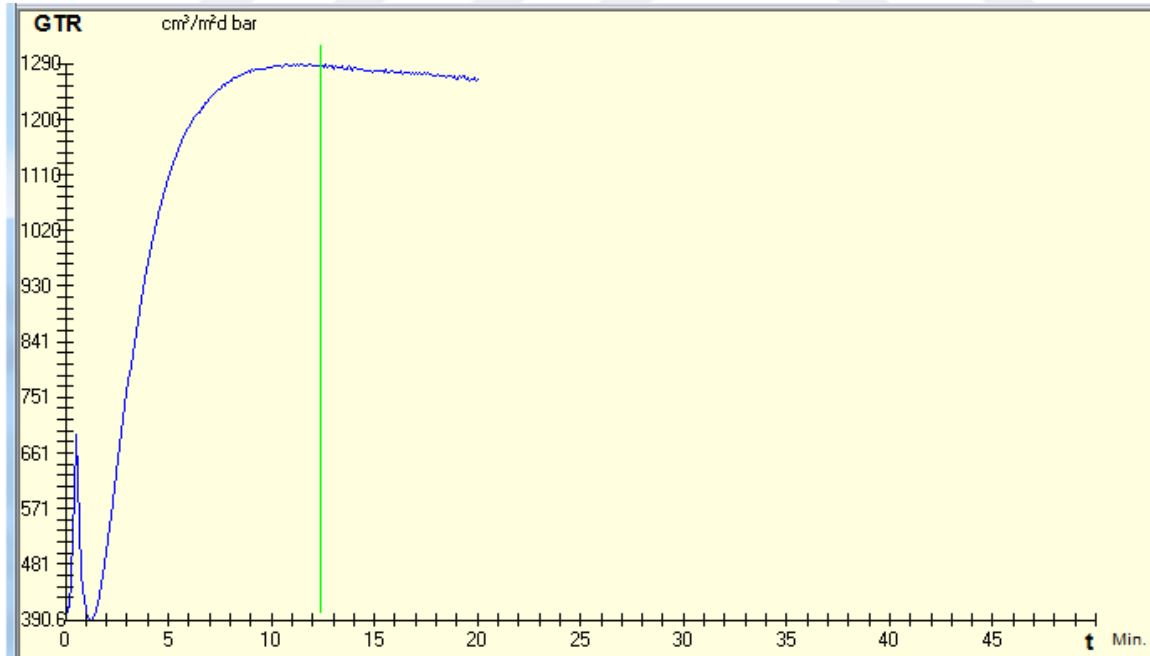


Şekil A.4: PU 400-50-40 kodlu filme ait TGA termogramı.

EK B



Şekil B.1: PU 1500-70-40'ın 23°C'de O₂ gaz geçirgenliğinin ölçümüne ait basınç-zaman grafiği.



Şekil B.2: 1500-70-40'ın 23°C'de O₂ gaz geçirgenliğinin ölçümüne ait GTR-zaman grafiği.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Merve KAYA
Doğum Tarihi ve Yeri : 16.12.1990 İZMİR
E-posta : kayamerveitu@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** : 2019, İstanbul Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Gıda Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2018-2019 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nde Taze Meyve ve Sebzelerin Ambalajlanmasına Yönelik Sıcaklığa Duyarlı Gaz Geçirgenliğine Sahip Ambalaj Filmi Geliştirilmesi konulu projede TÜBİTAK yüksek lisans bursiyeri olarak çalıştı.