



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**DERİN ÖTEKTİK ÇÖZELTİLERİN POLİETİLEN ESNEK FİMLERDE
PLASTİKLEŞTİRİCİ OLARAK KULLANIM OLANAKLARININ
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özgür KÜÇÜKÇAKIR

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

OCAK 2023

**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**DERİN ÖTEKTİK ÇÖZELTİLERİN POLİETİLEN ESNEK FİLMLERDE
PLASTİKLEŞTİRİCİ OLARAK KULLANIM OLANAKLARININ
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Özgür KÜÇÜKÇAKIR
(19278347035)**

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Adnan Fatih DAĞDELEN

OCAK 2023



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün 210Y020 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Özgür Küçükçakır





Aileme,

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasını ortaya koymamda emeği geçen başta her daim yanımda olan ve beni destekleyen canım aileme, yüksek lisans serüvenimde beraber çalışmaktan mutluluk ve gurur duyduğum, özellikle samimiyetiyle gönüllere taht kuran, iyi ki tanımışım ve iyi ki öğrencisi olmuşum dediğim sevgili danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Adnan Fatih DAĞDELEN'e, bilgi birikimi ve tecrübelerinden yararlandığım Doç. Dr. Furkan Türker SARICAOĞLU'na, yine bilgi birikimini ve laboratuvar desteğini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Ömer Yunus GÜMÜŞ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımızı beraber yürüttüğümüz Büşra Nur KAHRAMAN'a, Kübra UZUNER'e ve Burcu COŞKUN'a; Bursa Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü araştırma görevlilerine, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projelerini destekleme koordinatörlüğüne ve bu tezin ortaya çıkmasında az ya da çok emeği geçen herkese sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2023

Özgür Küçükçakır
(Gıda Mühendisi, Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	x
SEMBOLLER	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Polimerler.....	3
2.2 Plastikler.....	4
2.3 Plastiklerdeki Katkı Maddeleri.....	5
2.3.1 Plastikleştiriciler.....	5
2.4 Yeşil Kimya ve Derin Ötektik Çözeltiler	7
3. MATERYAL VE METOT	12
3.1 Materyal	12
3.2 Metot	13
3.2.1 Derin ötektik çözeltilerin üretimi	13
3.2.2 Derin ötektik çözelti analizleri	13
3.2.2.1 Yoğunluk analizi	13
3.2.2.2 Viskozite analizi.....	14
3.2.2.3 pH analizi	14
3.2.2.4 Uçuculuk analizi.....	14
3.2.2.5 Yapı tayini.....	15
3.2.2.6 Termal analiz.....	15
3.2.3 Filmlerin üretimi	16
3.2.4 Film analizleri	17
3.2.4.1 Film kalınlık analizi	17
3.2.4.2 Kopma kuvveti (KK) ve kopma uzaması (KU) analizi.....	17
3.2.4.3 Patlama kuvveti (PK) ve patlama uzaması (PU) analizi	18
3.2.4.4 Su buharı iletim hızı (SBİH) ve su buharı geçirgenliği (SBG) analizi	19
3.2.4.5 Suya karşı davranış özellikleri analizleri	19
3.2.4.6 Renk analizi.....	20
3.2.4.7 Işık geçirgenliği analizi	20
3.2.4.8 Şeffaflık analizi	21
3.2.4.9 Isıl yapışma analizi.....	21
3.2.4.10 Migrasyon analizi.....	22
3.2.4.11 Yapı tayini analizi	23

3.2.4.12 Termal analiz.....	23
3.2.6 İstatiksel analizler	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1 DÖÇ Analizleri	25
4.1.1 Yoğunluk analiz bulguları.....	25
4.1.2 Viskozite analiz bulguları	26
4.1.3 pH analiz bulguları.....	27
4.1.4 Uçuculuk analiz bulguları	28
4.1.5 FTIR analiz bulguları	29
4.2 Film Analizleri	34
4.2.1 Film kalınlık analiz bulguları	34
4.2.2 Kopma kuvveti (KK) ve kopma uzaması (KU) analiz bulguları	35
4.2.3 Patlama kuvveti (PK) ve patlama uzaması (PU) analiz bulguları.....	37
4.2.4 Su buharı iletim hızı (SBİH) ve su buharı geçirgenliği (SBG) analiz bulguları	38
4.2.5 Suya karşı davranış özellikleri bulguları.....	40
4.2.6 Renk analiz bulguları	41
4.2.7 Işık geçirgenliği analizi bulguları	44
4.2.8 Şeffaflık analiz bulguları.....	45
4.2.9 TOPSIS ile en uygun filmlerin belirlenmesi bulguları	46
4.2.10 Isıl yapışma analiz bulguları	47
4.2.11 Migrasyon analiz bulguları	48
4.2.12 Yapı tayini bulguları	49
4.2.13 Termal analiz bulguları	54
5. SONUÇ.....	56
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ.....	64

KISALTMALAR

ASTM	: Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
C-H 1:1	: 1 M Kolin Klorür ve 1 M Hegzanoik Asitten Hazırlanmış DÖÇ
C-H 1:2	: 1 M Kolin Klorür ve 2 M Hegzanoik Asitten Hazırlanmış DÖÇ
C-L 1:1	: 1 M Kolin Klorür ve 1 M Laktik Asitten Hazırlanmış DÖÇ
C-L 1:2	: 1 M Kolin Klorür ve 2 M Laktik Asitten Hazırlanmış DÖÇ
C-LU 1:1	: 1 M Kolin Klorür ve 1 M Laurik Asitten Hazırlanmış DÖÇ
C-LU 1:2	: 1 M Kolin Klorür ve 2 M Laurik Asitten Hazırlanmış DÖÇ
C-M 1:1	: 1 M Kolin Klorür ve 1 M DL Malik Asitten Hazırlanmış DÖÇ
C-M 1:2	: 1 M Kolin Klorür ve 2 M DL Malik Asitten Hazırlanmış DÖÇ
C-U 1:1	: 1 M Kolin Klorür ve 1 M Üre Asitten Hazırlanmış DÖÇ
C-U 1:2	: 1 M Kolin Klorür ve 2 M Üre Asitten Hazırlanmış DÖÇ
DEHP	: Dietilhekzil Fitalat
DÖÇ	: Derin Ötektik Çözelti
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ESBO	: Epoksilenmiş Soya Yağı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HBA	: Hidrojen Bağ Alıcısı
HBD	: Hidrojen Bağ Donörü
KK	: Kopma Kuvveti
KU	: Kopma Uzaması
M	: Molar
nm	: Nanometre
PK	: Patlama Kuvveti
PE	: Polietilen
PU	: Patlama Uzaması
SBG	: Su Buharı Geçirgenliği
SBİH	: Su Buharı İletim Hızı
TOPSİS	: Çok Kriterli Karar Verme

SEMBOLLER

C°	: Santigrat
dak	: Dakika
cm	: Santimetre
dm	: Desimetre
dk	: Dakika
g	: Gram
h	: Saat
m	: Metre
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
MPa	: Megapaskal
N	: Newton
nm	: Nanometre
sn	: Saniye
µm	: Mikrometre
ρ	: Yoğunluk
η	: Viskozite

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 : DÖÇ elde etme yöntemleri.	9
Çizelge 2.2 : Bazı HBA, HBD ve DÖÇ'lerin erime noktaları.	10
Çizelge 3.1 : Çalışmada kullanılan bileşenler ve özellikleri.	12
Çizelge 3.2 : DÖÇ hazırlama parametreleri.	13
Çizelge 3.3 : Gıda benzerleri, temsil ettiği gıdalar ve test koşulları.	23
Çizelge 3.4 : TOPSIS'de karar verme kriterleri için belirlenen ağırlık oranları.	24
Çizelge 4.1 : DÖÇ yoğunlukları.	26
Çizelge 4.2 : DÖÇ'lerin viskozite değerleri.	27
Çizelge 4.3 : DÖÇ'lerin pH değerleri.	28
Çizelge 4.4 : Uçuculuk analizi verileri.	28
Çizelge 4.5 : Kolin klorür, laktik asit, C-L 1:1 ve C-L 1:2 spektrumlarındaki pikler ve temsil ettiği gruplar.	30
Çizelge 4.6 : Kolin klorür, hekzanoik asit, C-H 1:1 ve C-H 1:2 spektrumlarındaki pikler ve temsil ettiği gruplar.	31
Çizelge 4.7 : Kolin klorür, pentanoik asit, C-P 1:1 ve C-P 1:2 spektrumlarındaki pikler ve temsil ettiği gruplar.	32
Çizelge 4.8 : Kolin klorür, üre, C-U 1:1 ve C-U 1:2 spektrumlarındaki pikler ve temsil ettiği gruplar.	33
Çizelge 4.9 : Film kalınlığı ölçüm verileri.	35
Çizelge 4.10 : Filmlerin kopma kuvveti, kopma uzaması, patlama kuvveti ve patlama uzaması verileri.	36
Çizelge 4.11 : SBİH ve SBG analiz verileri.	40
Çizelge 4.12 : Suyu karşı davranış özellikleri analiz verileri.	41
Çizelge 4.13 : Renk analizi değerleri.	42
Çizelge 4.14 : Şeffaflık analizi verileri.	45
Çizelge 4.15 : TOPSIS yöntemine göre filmlerin karar kriterleri ve yakınlık katsayı değerleri.	47
Çizelge 4.16 : Isıl yapışma verileri.	48
Çizelge 4.17 : Filmlerin 4 farklı gıda benzerindeki toplam migrasyon sonuçları.	49
Çizelge 4.18 : AYPE'nin FTIR spektrumundaki pikler ve temsil ettiği yapılar (Zieba-Palus, 2017).	49

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 : Polimerlerin sınıflandırılması.....	3
Şekil 2.2 : Küresel plastik üretimi (ourworldindata).	4
Şekil 2.3 : Türkiye ambalaj üretiminin malzemelere göre dağılım oranları (ASD Raporu).....	4
Şekil 2.4 : Derin ötektik çözelti anahtar kelimesiyle yapılan akademik çalışma sayısının yıllara göre değişimi (Scopus, 2022).	8
Şekil 2.5 : Bazı HBA ve HBD örnekleri (Smith ve diğ, 2014).	9
Şekil 2.6 : Kolin klorür ve ürenin 1:2 oranıyla hazırlanan DÖÇ'ün kimyasal yapısı (Azizi ve diğ, 2013).	10
Şekil 3.1 : Reometre.	14
Şekil 3.2 : pH metre.	14
Şekil 3.3 : Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi.	15
Şekil 3.4 : Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi.	15
Şekil 3.5 : Çift vidalı ekstrüder.....	16
Şekil 3.6 : Ekstrüder çalışma şartları.	16
Şekil 3.7 : Dijital mikrometre.	17
Şekil 3.8 : KK ve KU analizi için proba yerleştirilmiş film numunesi ve filme kuvvet uygulanması.	18
Şekil 3.9 : PK ve PU analizleri için proba yerleştirilmiş film örneği.	18
Şekil 3.10 : Test kaplarına desikant koyulması ve test kaplarına film numunelerinin yerleştirilmesi ve kapatılması.....	19
Şekil 3.11 : Renk tayin cihazı.	20
Şekil 3.12 : UV-VIS spektrofotometre.	21
Şekil 3.13 : Isıl yapıştırma cihazı.....	21
Şekil 3.14 : Isıl yapışma işlemi uygulanmış filme kopma kuvveti uygulanması ve yapıştırılmış film örneği.	22
Şekil 3.15 : Migrasyon test tüplerindeki film örnekleri ve gıda benzerleri.	22
Şekil 3.16 : Kaplarda gıda benzerlerinin uçurulması.	23
Şekil 4.1 : Kolin klorür, laktik asit ve ötektik karışımlarının FT-IR spektrumları. ...	29
Şekil 4.2 : Kolin klorür, hegzanoik asit ve ötektik karışımlarının FT-IR spektrumları.	30
Şekil 4.3 : Kolin klorür, pentanoik asit ve ötektik karışımlarının FT-IR spektrumları.	32
Şekil 4.4 : Kolin klorür, üre ve ötektik karışımlarının FT-IR spektrumları.	33
Şekil 4.5 : Filmlerin 200-800 nm dalga boyları aralığında absorpsiyon değerleri.	44
Şekil 4.6 : AYPE, C-H 1:1 kodlu DÖÇ ve bu DÖÇ'in AYPE içerisine %10 ve %30 katılarak üretilmiş filmlerin FT-IR spektrumu.....	50
Şekil 4.7 : AYPE, C-H 1:2 kodlu DÖÇ ve bu DÖÇ'in AYPE içerisine %10 ve %30 katılarak üretilmiş filmlerin FT-IR spektrumu.....	50
Şekil 4.8 : AYPE, C-L 1:1 kodlu DÖÇ ve bu DÖÇ'in AYPE içerisine %10 ve %30 katılarak üretilmiş filmlerin FT-IR spektrumu.....	51

Şekil 4.9 : AYPE, C-L 1:2 kodlu DÖÇ ve bu DÖÇ'in AYPE içerisine %10 ve %30 katılarak üretilmiş filmlerin FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 4.10 : AYPE, C-P 1:1 kodlu DÖÇ ve bu DÖÇ'in AYPE içerisine %10 ve %30 katılarak üretilmiş filmlerin FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 4.11 : AYPE, C-P 1:2 kodlu DÖÇ ve bu DÖÇ'in AYPE içerisine %10 ve %30 katılarak üretilmiş filmlerin FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 4.12 : AYPE, C-U 1:1 kodlu DÖÇ ve bu DÖÇ'in AYPE içerisine %10 ve %30 katılarak üretilmiş filmlerin FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 4.13 : AYPE, C-U 1:2 kodlu DÖÇ ve bu DÖÇ'in AYPE içerisine %10 ve %30 katılarak üretilmiş filmlerin FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 4.14 : AYPE, Ftalat ve bunun AYPE içerisine %10 ve %30 katılarak üretilmiş filmlerin FT-IR spektrumu.....	54
Şekil 4.15 : Filmlerin erime noktalarını gösteren grafik.....	55



DERİN ÖTEKTİK ÇÖZELTİLERİN POLİETİLEN ESNEK FİLMLERDE PLASTİKLEŞTİRİCİ OLARAK KULLANIM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Plastikler başta ambalaj malzemeleri olmak üzere farklı sektörlerde en çok kullanılan malzeme grubunu oluşturmaktadır. Birçok çeşidi bulunan plastiklerin kullanılacağı alana göre değişmek ile birlikte istenilen özelliklere sahip olabilmeleri için birçok katkı maddesi ile üretilmeleri teknolojik bir zorunluluktur. Bu katkı maddeleri birçok fonksiyonun bir veya birkaçını kazandırmak adına kullanılmaktadır. Katkı maddeleri içinde en çok kullanılanları ise plastikleştiriciler olup ftalatlar bunların en çok kullanılan grubudur. Ancak ftalatların birçoğunun insan sağlığına ve çevre üzerine olumsuz etkileri bulunmaktadır. Yasal düzenlemeler ile başta gıda ambalaj malzemeleri olmak üzere birçok ftalat çeşidinin ve miktarlarının kullanımı sınırlandırılmıştır. Bu durum insan ve çevre üzerine olumsuz etkileri olmayan doğal bazlı alternatif plastikleştiricilere olan ilgiyi artırmıştır.

Bu yüksek lisans tez çalışması ile alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) gıda ambalaj filmlerinin üretiminde yapay plastikleştiriciler yerine doğal ve biyobozunur özellikte plastikleştiricilerin kullanılması ile özelliklerinde meydana gelecek değişimin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla hidrojen bağ alıcı (HBA) olarak kolin klorür (C) ile hidrojen bağ donörü olarak (HBD) laktik asit (L), üre (U), hegzanoik asit (H) ve pentanoik asitten (P) 2 farklı molar oranda (1:1 ve 1:2) 80°C’de karıştırılarak derin ötektik çözeltiler (DÖÇ) hazırlanmıştır. Bunlarda temel bazı analizler (yoğunluk, viskozite, pH, uçuculuk, yapı tayini ve termal) yapılarak karakterize edilmiştir. Daha sonra hazırlanan bu DÖÇ’ler ekstrüderde AYPE üzerine iki farklı oranda (%10 ve 30) ilave edilip karıştırılarak filmler üretilmiştir. Aynı şekilde plastikleştirici içermeyen (negatif kontrol-NKT) ve yapay plastikleştirici olarak di-2-etilhekzilftalat (DEHP) içeren (pozitif kontrol-PKT) filmler üretilmiştir. Üretilen bu filmlerde fiziksel, mekanik, bariyer, migrasyon, termal, spektroskopik bazı analizler yapılarak karakterize edilmiştir.

DÖÇ’lerin yoğunlukları 0,95-1,18 g/ml, viskoziteleri 18,6-194,3 mPa.s, pH’ları 0,05-9,02 ve uçuculukları %0,7-18,9 arasında bulunmuştur. Katkısız, DÖÇ ve DEHP katkılı AYPE filmlerde ise kalınlık 0,09-0,39 mm, kopma kuvveti (KK) 7,0-13,4 MPa, kopma uzaması (KU) %99-545, patlama kuvveti (PK) 2,7-51,1 N, patlama uzaması (PU) 5,2-10,3 mm, su buharı geçirgenliği (SBG) 0,009-0,248 g/m².h.kPa, nem %0,07-1,92, suda çözünürlük (SÇ) %0-2,3, su tutma kapasitesi %0-2, renk değerlerinden L* 66-91, a* -2,1- -0,7, b* 3,5-14,9, ΔE 1,4-29,9, şeffaflık 0,4-3,6, ısıl yapışma 3,3-13,4 N, toplam migrasyon LOD-82,6 mg/dm² aralığında sonuçlar elde edilmiştir.

Bu sonuçlara göre; PKT filmlere göre daha iyi mekanik, bariyer ve migrasyon özelliklerine sahip DÖÇ katkılı filmler elde edilmiştir. DÖÇ’lerin esnek gıda ambalajlarında ftalat gibi yapay ve olumsuz özelliklere sahip plastikleştiricilere

alternatif oluşturabilecek yeteneklerde, doğal ve biyobozunur bir seçenek olarak kullabileceği çalışma ile tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Plastik, Plastikleştirici, Derin tektik özelti, Polietilen, Biyobozunur, Gıda Ambalajı



INVESTIGATION OF THE POSSIBILITIES OF USING DEEP EUTECTIC SOLVENTS AS PLASTICIZERS IN POLYETHYLENE FLEXIBLE FILMS

SUMMARY

Plastics constitute the most used material group in different sectors, especially packaging materials. It is a technological necessity for plastics, which have many types, to be produced with many additives in order to have the desired properties, depending on the area to be used. These additives are used to gain one or more of many functions. The most commonly used additives are plasticizers, and phthalates are the most used group of them. However, many of the phthalates have negative effects on human health and the environment. The use of many types and amounts of phthalates, especially food packaging materials, has been restricted by legal regulations. This situation has increased the interest in natural-based alternative plasticizers that do not have negative effects on human health and the environment.

With this master thesis, it is aimed to investigate the changes in the properties of low density polyethylene (LDPE) food packaging films by using natural and biodegradable plasticizers instead of artificial plasticizers. For this purpose, choline chloride (C) as hydrogen bond acceptor (HBA) and lactic acid (L), urea (U), hexanoic acid (H) and pentanoic acid (P) as hydrogen bond donor (HBD) in 2 different molar ratios (1 :1 and 1:2) were mixed at 80°C and deep eutectic solutions (DES) were prepared. These were characterized by performing some basic analyzes (density, viscosity, pH, volatility, molecular structure and thermal). Afterwards, these prepared DES were added to LDPE in two different ratios (10 and 30%) in the extruder and mixed to produce films. Likewise, films without plasticizer (negative control-NC) and containing di-2-ethylhexylphthalate (DEHP) as artificial plasticizer (positive control-PC) were produced. These films were characterized by performing some physical, mechanical, barrier, migration, thermal and spectroscopic analyzes.

Densities of DES's were found to be 0.95-1.18 g/ml, viscosities of 18.6-194.3 mPa.s, pH values of 0.05-9.02 and volatility between 0.7-18.9%. For LDPE films with no additives, DES and DEHP additives, the thickness is 0.09-0.39 mm, tensile strength (TS) 7.0-13.4 MPa, elongation at break (EAB) 99-545%, puncture force (PF) 2, 7-51.1 N, puncture distance (PD) 5.2-10.3 mm, water vapor permeability (WVP) 0.009-0.248 g/m².h.kPa, moisture 0.07-1.92%, solubility in water (SW) 0-2.3%, water holding capacity 0-2%, color values L* 66-91, a* -2.1- -0.7, b* 3.5-14.9, ΔE 1.4-29.9, transparency 0.4-3.6, thermal adhesion 3.3-13.4 N, overall migration LOD-82.6 mg/dm².

According to these results; DES added films with better mechanical, barrier and migration properties compared to PC films were obtained. It has been determined by the study that DES's can be used as a natural and biodegradable option in flexible food packaging with the ability to create an alternative to plasticizers with artificial and negative properties such as phthalates.

Keywords: Plastic, Plasticizer, Deep Eutectic Solvent, Biodegradable, Polyethylene, Food Packaging.



1. GİRİŞ

Sanayi devrimi sonrası çok hızlı bir ivme yakalayan üretme isteği ve ihtiyacı, teknolojinin gelişmesine zemin hazırlamıştır. Her geçen gün gelişen teknoloji, insan hayatını kolaylaştıracak faydalı sonuçlar ortaya koysa da kısa ve uzun vadede birtakım problemlere sebep olduğu gerçeği de göz ardı edilmemelidir.

Küresel ısınma, hava, su, toprak gibi doğal kaynakların kirletilmesi, ekolojik dengenin bozulması gibi son yılların en popüler çevre sorunları, doğrudan veya dolaylı olarak insanın bitmek bilmeyen sonsuz ihtiyacını karşılamak amacıyla yapılan faaliyetleri sonucunda ortaya çıkmıştır.

Bugün 8 milyarı aşan insan sayısı ve buna karşılık kaynakların kısıtlı olması, halihazırda mevcut olan doğal kaynakların geri dönüştürülemez şekilde kaybedilmesi; bazı önemli tedbirlerin alınması ve bu konular üzerine çalışmalara yoğunlaşılması gerekliliğini doğurmuştur.

Bu çerçevede üzerinde durulması gereken en önemli konulardan birisi hiç kuşku yok ki plastik malzemelerdir. Yaklaşık son 150 yıldır insan hayatına giren plastikler, çok çeşitli alanlarda sayısız avantajları sebebiyle oldukça fazla tercih edilen bir malzeme türüdür. Bu kadar tercih edilmesi doğal olarak plastik atık problemini ortaya çıkarmaktadır.

Plastikler üretilirken farklı maddeler ile karıştırılarak hedeflenen amaca uygun olarak modifiye edilebilmektedir. Ancak üretimde kullanılan bu katkı maddelerinin insan ve çevre sağlığı üzerine olumsuz etkileri olabildiği için bu etkilerin azaltılması veya ortadan kaldırılması için bazı önlemlerin alınması çok önemlidir. Özellikle de gıda ile temas eden malzemelerden plastik gıda ambalajlarında bu durum daha da önem arz etmektedir.

Gıda, ambalajlar ile temas ettiği için ambalajdan gıdaya kimyasalların göçü gerçekleşebilmekte ve bu durum insan sağlığını tehdit edebilmektedir. Her ne kadar bu katkı maddelerinin kullanımı yasalarla sınırlandırılrsa da insan sağlığına zararlarının yanında çevrede oluşturduğu kirlilik sebebiyle kullanımlarının tamamen kaldırılması

gereklidir. Bunun için de bu ürünlerin yerine kullanılabilecek doğal ve zararsız yeni ürünler geliştirme ihtiyacı doğmuştur.

Bu ihtiyacı karşılamak amacıyla yenilebilir kaynaklardan biyobozunur özellikli gıda ambalajları geliştirilmeye çalışılmıştır. Fakat bu çalışmalar sonucunda geliştirilen biyobozunur ambalajlar geleneksel plastik ambalajların sergilediği performansı gösterememektedir.

Biyobozunur ambalaj geliştirme çalışmaları devam ederken mevcut geleneksel plastiklerin zararlı etkilerini azaltacak çalışmalar da devam etmektedir. Bu çalışmalardan biri de plastik katkı maddeleri yerine daha zararsız katkı maddeleri geliştirilmesidir.

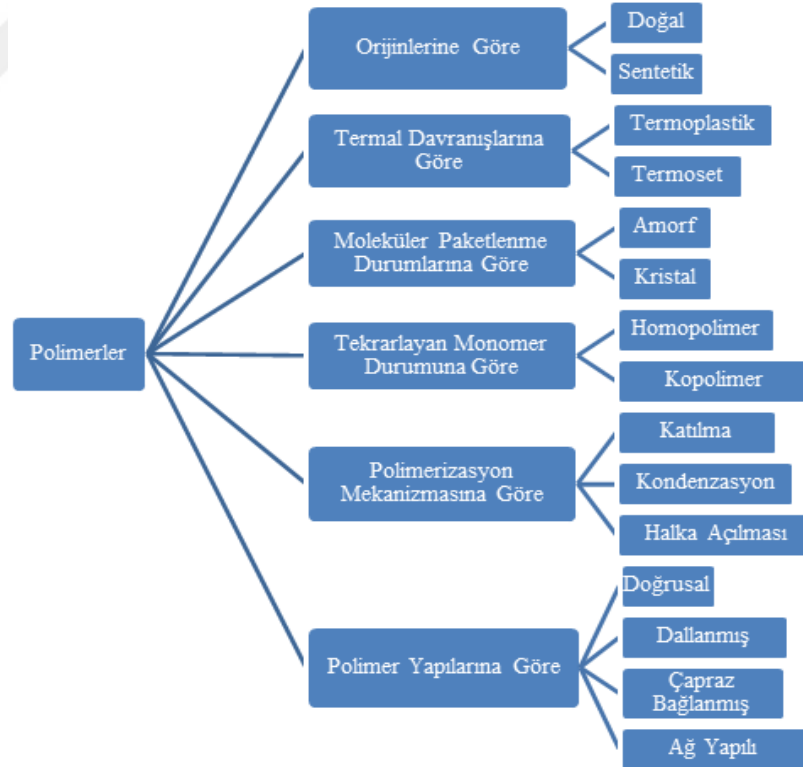
Ftalatlar, plastik gıda ambalajlarında en sık kullanılan katkı kimyasalları türlerinden biridir. Plastiğin kolay işlenebilmesi, esneklik ve dayanım kazandırılması gibi çeşitli sebeplerle kullanılan ftalatların insan ve çevre üzerine olan olumsuz etkileri bilinmektedir. Ftalatların hormonal bozukluklara, kısırlığa, doğurganlığın azalmasına, bazı kalp, cilt, nefes hastalıklarına sebebiyet verdiği kanıtlanmıştır.

Bu çalışmada gıda ambalajlamada en çok kullanılan alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) filmlerinin üretiminde yapay plastikleştirici olarak di-2-etilhekzilftalat (DEHP) yerine doğal, biyobozunur ve plastikleştirici özelliklere sahip derin ötektik çözeltiler (DÖÇ) kullanılması ile AYPE esnek filmlerin özelliklerinde meydana gelecek değişimler araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Polimerler

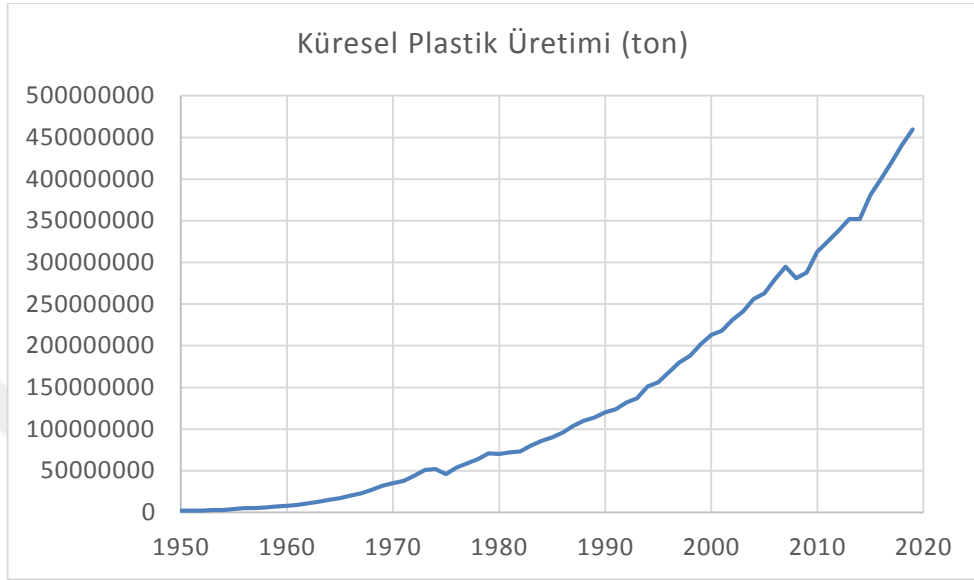
Günlük hayatımızda polimerlerin yeri oldukça fazla yer kaplamaktadır. Evimizde kullandığımız mutfak gereçlerinden elektronik aletlerimizi şarj ettiğimiz kablolara, su içtiğimiz şişeden kullandığımız otomobilin lastiğine kadar birçok malzeme polimerlerden üretilmektedir. Polimer, çok parça anlamına karşılık gelmektedir. Çok sayıda monomer denilen en küçük parçanın tekrar ederek biraraya gelmesiyle polimerler sentezlenmektedir. Günümüzde polimerlerin yerine plastik ibaresi çok sık olarak kullanılıyor olsa da plastiğin bir polimer türü olduğu unutulmamalıdır. Polimerler çeşitli özelliklerine göre Şekil 2.1’de gösterildiği gibi sınıflandırılabilir (Korkmaz, 2018).



Şekil 2.1 : Polimerlerin sınıflandırılması.

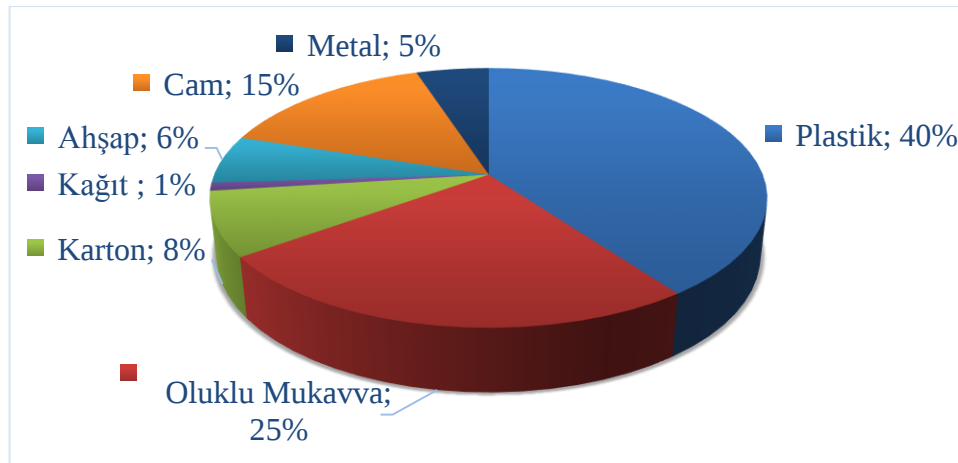
2.2 Plastikler

Plastikler sahip olduğu birçok avantaj sebebiyle birçok alanda tercih edilmektedir. Şekil 2.2’de plastiklerin yıllara göre üretim miktarlarına yer verilmiştir (ourworldindata, 2022).



Şekil 2.2 : Küresel plastik üretimi (ourworldindata).

Küresel plastik pazar büyüklüğünün 2030 yılına kadar 811,57 milyar dolara ulaşması beklenmektedir (Grandviewresearch, 2022). Plastiklerin en çok kullanıldığı alan %55 ile ambalajlar, ambalajlar içerisinde ise en büyük payı gıda ambalajları (PAGEV, 2019). Şekil 2.3’te ülkemizde ambalaj üretiminin malzemelere göre dağılımı verilmiştir.



Şekil 2.3 : Türkiye ambalaj üretiminin malzemelere göre dağılım oranları (ASD Raporu).

Endüstriyel anlamda hiçbir gıdanın ambalajsız olarak piyasaya sürülemeyeceği ve gıda ambalajlamasında en çok tercih edilen malzemenin plastikler olduğu düşünülürse bu durum plastik atık sorununu daha da güçlendirmektedir. Ambalaj malzemesi olarak kullanılan plastiklerin ortalama kullanım ömrü 6 aydır (ourworldindata, 2022). Yani bir plastik ambalaj ortalama 6 ay içerisinde işlevini yitirmekte ve eğer takibi yapılmazsa yıllarca bizlerle atık olarak yaşamaya devam etmektedir. Bu yüzden doğada kendiliğinden bozunan gıda ambalajlarına ihtiyaç vardır. Bu bozunma tamamen olmasa da plastik içerisine katılan katkı maddelerine biyobozunur özellik kazandırmakla kısmi olarak da gerçekleştirilebilmektedir.

Plastiklere istenen özellikleri kazandırabilmek için eklenen çeşitli katkı maddeleri, insan ve çevre sağlığını tehdit edebilmektedir. Bu yüzden plastik katkı maddelerine yasal otoriteler tarafından düzenlemeler getirilmiştir. Her ne kadar plastik ambalajların geri dönüştürülmesi, kullanımlarının azaltılması, miktarlarının düşürülmesi gibi çalışmalar yapılsa da tam anlamıyla bunların yerini tutan bir malzeme henüz geliştirilememiştir. Biyobozunur ambalaj üretimi üzerine çalışmalar yapılsa da şu anda bir ambalajdan beklenen özellikleri bir plastik kadar sağlayamadıkları için plastik ambalajlar en popüler gıda ambalajı özelliğini korumaktadır.

2.3 Plastiklerdeki Katkı Maddeleri

Plastik malzemelere, performanslarını iyileştirmek amacıyla çeşitli katkı maddeleri ilave edilir. Farklı tipte plastik ambalaj malzemelerinde en sık kullanılan katkı maddeleri temel olarak 4 farklı kategoriye ayrılabilir (Hansen ve diğ, 2013):

- Fonksiyonel katkı maddeleri (plastikleştiriciler, alev geciktiriciler, stabilizörler, yağlayıcılar, antistatik maddeler, kürlenme maddeleri, kaydırıcı maddeler)
- Renklendiriciler (çözünür azorenklendiriciler, pigmentler)
- Dolgu maddeleri (kil, kalsiyum karbonat, baryum sülfat)
- Takviyeler (karbon elyafı, cam elyafı)

2.3.1 Plastikleştiriciler

Plastikleştiriciler, polimerik filmlerin işlenebilirliğini, esnekliğini, gerilebilirliğini geliştirmek, eriyik akışını azaltmak amaçlarıyla kullanılan bileşikler grubudur (Bhunia ve diğ, 2013). Plastikleştiriciler, polimer üretiminin karıştırma aşaması sırasında

kaymayı azaltır, nihai plastik filmde darbe direncini artırır (Hahladakis ve diğ, 2018). Plastik malzemelerde ağırlıkça (w/w) %10-70 arasında değişen oranlarda katılabilen ve en çok kullanılan plastikleştiriciler şunlardır (Hansen ve diğ, 2013; Hahladakis ve diğ, 2018):

- Kısa zincirli klorlu parafinler (SCCP)
- Orta zincirli klorlu parafinler (MCCP)
- Uzun zincirli klorlu parafinler (LCCP)
- Diizoheptil fitalat (DIHP)
- Benzil bütıl fitalat (BBP)
- Bis (2-etilheksil) fitalat (DEHP)
- Bis (2-metoksietil fitalat (DMEP)
- Dibütıl fitalat (DBP)
- Dipentil fitalat (DPP)
- Di-(2-etilheksil) adipat (DEHA)
- Dioktil adipat (DOA)
- Dietil fitalatlar (DEP)
- Diizobütıl fitalat (DİBP)
- Tris (2 kloroetil) fosfat (TCEP)
- Disikloheksil fitalat (DCHP)
- Diheptil adipat (DHA)
- Heptil adipat (HAD)
- Heptil oktil adipat (HOA).

Ftalatlar ve adipatlar gibi plastikleştirici katkı maddeleri cilde temas, yutma veya soluma yoluyla toksik etki yaratabilmektedir (Wilkinson ve Iv, 1999; Fiala ve diğ, 2000). Bu yüzden ülkeler tarafından plastikleştirici kullanımlarına yasal sınırlandırmalar getirilerek varlıklarının ve miktarlarının ölçülmesi önem kazanmıştır. Plastiklerdeki plastikleştiricilerin ve diğer katkı maddelerinin tespiti iki adımda gerçekleştirilir:

1. Katkı maddelerinin polimerden ayrılması ve plastik matriste bulunan diğer bileşenlerden izole edilmesi
2. Katkı maddelerinin uygun bir teknik kullanılarak ölçülmesi

şeklindeir. Bu katkı maddelerinin belirlenmesinde uçucu bileşenler için gaz kromatografisi (GC), uçucu olmayan bileşikler için yüksek performanslı sıvı

kromatografisi (HPLC), inorganik bileşikler için ise spektroskopik (AAS, ICP gibi) teknikler kullanılmaktadır (Cano ve diğ, 2002).

Plastik ürünlerdeki potansiyel toksik maddeler (PoTM) den biri olan plastikleştiriciler ürün yaşam döngüsünün tüm aşamalarında (su, hava, toprak, gıda gibi) karşılaşılabilir (Hahladakis ve diğ, 2018).

2.4 Yeşil Kimya ve Derin Ötektik Çözeltiler

Modern ve gelişmiş bir dünya için gerekli olan kimya, birçok kesim tarafından küresel düzeyde kirliliklerin kaynağı olarak görülse de hayatımızda sağladığı sayısız faydalar göz ardı edilmemeli, ortaya çıkardığı olumsuz sonuçların yine kimya bilimiyle önlenebileceği bilinmelidir (Gerçek, 2012). İşte tam da burada yeşil kimya kavramı ortaya çıkmıştır.

Yeşil kimya IUPAC tarafından insan sağlığına, çevreye herhangi bir şekilde zarar verebilecek bileşiklerin üretimini, kullanımını mümkünse tamamen ortadan kaldırmak; değilse üretim ve kullanımını azaltmak için yeni işlemlerin bulunması, geliştirilmesi, tasarlanması ve uygulanması olarak tanımlanmıştır. Yeşil kimya temel olarak kirliliğin ortaya çıkmadan kaynağında önlenmesini amaçlar. 1998 yılında yayımlanan “Yeşil Kimya: Teori ve Uygulama” isimli kitapta yeşil kimyanın 12 temel ilkesi belirlenmiştir (Anastas ve Warner, 1998):

- 1) Atık oluşumunu önleme
- 2) Güvenliği sağlama
- 3) Tehlikeyi tedbir alarak önleme
- 4) Tercihi yenilebilir hammaddeden yana kullanma
- 5) Katalizör kullanma
- 6) Geçici düzenlemelerden kaçınma
- 7) Atom ekonomisini sağlama
- 8) Güvenli çözücüler ile çalışılması
- 9) Enerji verimliliğinin maksimum düzeyde tutulması
- 10) Parçalarına ayrılabilen reaktif ve ürün kullanılması

11) Zamanında kontrol

12) Kaza riskinin minimum düzeye indirilmesi

Görüldüğü gibi bu temel ilkelerden birisi de çözücüler, dolayısıyla da çözeltileri ilgilendirmektedir. Gıda, sağlık, tekstil gibi birçok endüstrinin birçok aşamasındaki sentez, analiz, saflaştırma gibi birçok uygulama sıvı bir çözelti içerisinde gerçekleşir. Bu yüzden yapılacak işlem için uygun özellikte çözücülere ihtiyaç duyulur. Bunun için bir çözücüde genel olarak ortam şartlarında sıvı olması, ticari olarak uygun saflık ve miktarda bulunabilmesi, ucuz, geri dönüştürülebilir, çevre dostu, toksik olmaması gibi özelliklere sahip olması istenir. Su, birçok avantajı sebebiyle ilk tercih edilen çözücü olmasına rağmen polar olmayan ve daha kompleks sistemlerde kullanılabilirliği sınırlıdır (Marcus, 2019).

Organik çözücüler, süperkritik çözücüler ve iyonik çözücüler çeşitli avantajlara sahip olsalar da yüksek maliyetleri, bazılarının toksik olmaları ve biyobozunurluklarının olmaması sebebiyle yeni çözücü sistemleri arayışı doğmuştur.

Derin ötektik çözeltiler (DÖÇ) bu yeni ve yeşil çözücü arayışının sonuçlarından biri olarak ilk kez Abbott ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalar ile gün yüzüne çıkmıştır (Abbott ve diğ, 2002; Abbott ve diğ, 2004). Ardından bu konu üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Şekil 2.4'te yıllara göre DÖÇ'ler ile yapılan akademik çalışma sayılarının yıllara göre değişimine yer verilmiştir. Görüldüğü gibi özellikle son 5 yılda akademik çalışma sayısında hızlı bir artış yaşanmış ve bundan sonraki yıllarda da artarak devam edeceği öngörülmektedir.



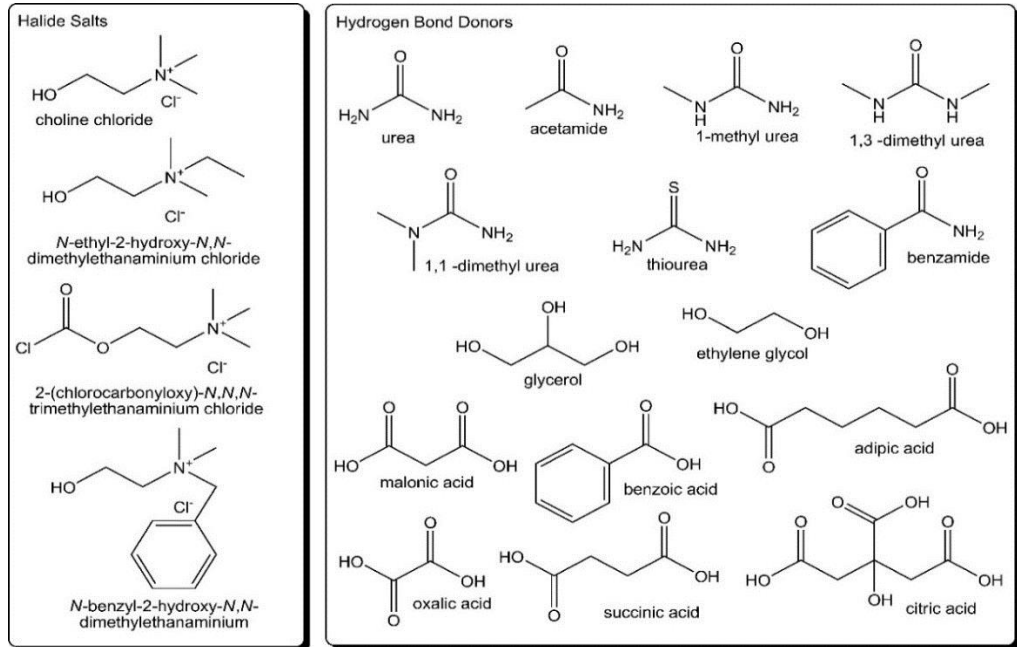
Şekil 2.4 : Derin ötektik çözelti anahtar kelimesiyle yapılan akademik çalışma sayısının yıllara göre değişimi (Scopus, 2022).

İki ya da daha fazla bileşenin karıştırılmasında karışımın, karışımı oluşturan bileşenlerden daha düşük bir erime noktasına sahip olması durumunda bu erime noktasına ötektik nokta, karışıma ise derin ötektik çözelti ismi verilmektedir (Kutlu ve diğ, 2021). Genellikle iki bileşenden aralarında kovalent bağ değil de hidrojen bağı kurulan iki bileşenden birinin hidrojen bağ alıcısı (HBA) diğ. erinin hidrojen bağ donörü (HBD) rolünü üstlendiği DÖÇ'ler yapılarını oluşturan bileşenlere göre Çizelge 2.1 de gösterilmiştir (Kutlu ve diğ, 2021)

Çizelge 2.1 : DÖÇ elde etme yöntemleri.

Kategori	DÖÇ'leri oluşturan bileşenler
1. Kategori	Kuaterner amonyum tuzu + Metal klorür
2. Kategori	Kuaterner amonyum tuzu + Metal klorür hidrat
3. Kategori	Kuaterner amonyum tuzu + Hidrojen bağ donörü
4. Kategori	Hidrojen bağ donörü + Metal klorür

Bazı yeni çalışmalarda 5 kategoriden söz edilse de bu kategorilerden en çok 3. Kategori kullanılmaktadır. Kuaterner amonyum tuzu yani HBA olarak da en çok kolin klorür (ChCl) kullanılırken HBD olarak ise alkol, amin, asit, şeker gibi çok çeşitli bileşik grupları tercih edilmektedir (Kutlu ve diğ, 2021). Şekil 2.5'de sıkça kullanılan bazı HBA ve HBD örneklerine yer verilmiştir.



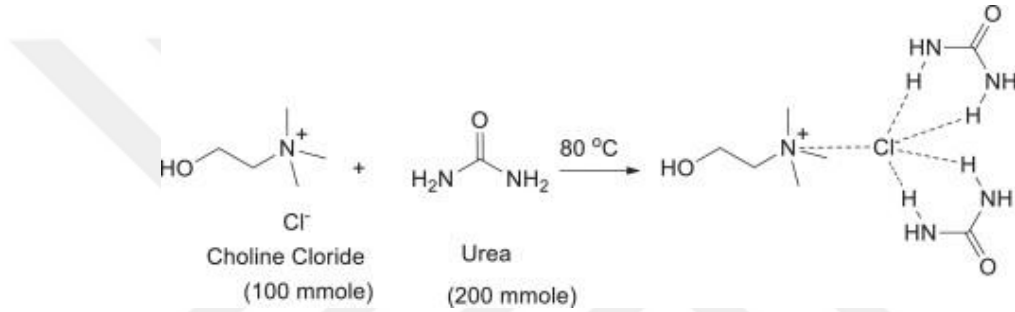
Şekil 2.5 : Bazı HBA ve HBD örnekleri (Smith ve diğ, 2014).

DÖÇ'ler, katı halde bulunan HBA ve HBD çiftlerini sadece ısıtarak ve karıştırarak başka herhangi bir çözücüye gerek kalmadan sıvı ve berrak halde elde edilebilmektedir. Çizelgede 2.2'de farklı HBA ve HBD çiftlerinden hazırlanmış

DÖÇ'lerin erime noktalarına yer verilmiştir. Şekil 2.6'da ise kolin klorür ve üreden hazırlanan DÖÇ'ün molekül yapı görünümü vardır.

Çizelge 2.2 : Bazı HBA, HBD ve DÖÇ'lerin erime noktaları.

HBA	Erime sıcaklığı (°C)	HBD	Erime sıcaklığı (°C)	HBA:HBD (Molar oran)	DÖÇ erime noktası (°C)	Referans
ChCl	303	Üre	134	1:2	12	
ChCl	303	Adipik Asit	153	1:1	85	(Abbott ve diğ, 2004)
ChCl	303	Benzoik Asit	122	1:1	95	
ChCl	303	Sitrik Asit	149	1:1	69	
ChCl	303	Asetamit	80	1:2	51	(Abbott ve diğ, 2002)
ChCl	303	Tiyüre	175	1:2	69	



Şekil 2.6 : Kolin klorür ve ürenin 1:2 oranıyla hazırlanan DÖÇ'ün kimyasal yapısı (Azizi ve diğ, 2013).

Yapılan çalışmalarda erime noktası 303 °C olan ChCl ile erime noktası 134 °C olan ürenin karıştırılmasıyla elde edilen DÖÇ'nin erime noktasının 12 °C'de yani oda sıcaklığında sıvı halde olduğu gözlemlenmiştir. Burada HBA/HBD molar oranının erime noktası değerini değiştireceği de unutulmamalıdır.

DÖÇ'lerin başlıca kullanım alanları fenolik bileşiklerin, flavonoidlerin, polar organik bileşiklerin, metallerinve gıda örneklerinin ekstraksiyonu gibi uygulamalardır (Chen ve diğ, 2019). DÖÇ'lerin çoğu hidrofilik özellik gösterirken, bazı DÖÇ'ler ise hidrofobik özelliktedir ve genellikle ekstraksiyon uygulamalarında kullanılır (Dağdelen, 2022).

DÖÇ'lerin kullanım alanlarından biri de biyobozunur ambalaj üretiminde plastikleştirici olarak kullanımıdır. Kitosan bazlı filmlerde plastikleştirici olarak DÖÇ'ler kullanılmıştır (Almeida ve diğ, 2018; Jakubowska ve diğ, 2020). DÖÇ ilavesiyle nişastanın yapısında iyileşmeler gerçekleştiği belirtilmiştir (Leroy ve diğ, 2012).

Genellikle alışmalar DÖÇ'leri doğal polimerlerin özelliklerini geliştirme üzerine olsa da DÖÇ'lerin geleneksel petrol türevli polimerlere de eklenebileceği fikri akıllara gelmektedir. Bu şekilde hem geleneksel polimerlerin bariyer, mekanik gibi avantajlı özelliklerinden yararlanılacak hem de katkı maddelerinin istenmeyen etkileri inhibe edilerek bunların yerine biyobozunur ve toksik olmayan DÖÇ'ler kullanılarak bir nebze de olsa kısmi biyobozunur özellik kazanması sağlanacaktır.



3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

Çalışmada film üretimi için temel hammadde olarak Petkim'den temin edilen F2-12 kodlu alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) kullanılmıştır. Plastikleştirici olarak di-2-etilhekzil fitalat (DEHP) ile derin ötektik çözeltiler (DÖÇ) kullanılmıştır. DÖÇ hazırlığında Çizelge 3.1'de belirtilen hidrojen bağ alıcısı (HBA) ve hidrojen bağ donörü (HBD) kimyasal maddeler kullanılmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan bileşenler ve özellikleri Çizelge 3.1'de yer almaktadır.

Çizelge 3.1 : Çalışmada kullanılan bileşenler ve özellikleri.

Kimyasal adı	Görevi	Marka/Model	Moleküler ağırlık (g/mol)	Moleküler formül	Moleküler yapısı
Kolin klorür	HBA	TCI/C0329	139,6	$C_5H_{14}ClNO$	
Laktik asit	HBD	Acros/125060010	90,08	$C_3H_6O_3$	
Üre	HBD	ISOLAB/978 015	60,06	CH_4N_2O	
Hekzanoik asit	HBD	Sigma-W255904	116,16	$C_6H_{12}O_2$	
Pentanoik asit	HBD	Alfa Aesar/A16238 AP	102,13	$C_5H_{10}O_2$	
DL Malik Asit	HBD	Sigma-M0875	134,09	$C_4H_6O_5$	
Laurik Asit	HBD	Acros/167280010	200,32	$C_{12}H_{24}O_2$	
Di-2-etilhekzil fitalat	-	TCI/P0297	390,56	$C_{24}H_{38}O_4$	

3.2 Metot

3.2.1 Derin ötektik çözeltilerin üretimi

Nem çekme özelliği oldukça yüksek olan kolin klorür, üretim yapmadan önce etüvde 70 °C’de 24 saat bekletilerek kurutulmuştur. Ardından kolin klorür Çizelge 3.1’de verilen HBD’ler ile 2 farklı molar oranda (1:1 ve 1:2) karıştırılıp, Nüve ST 30 marka ve modellenli çalkalamalı su banyosunda 80 °C’de sıvı form elde edilene kadar 4-8 saat arasında çalkalanarak DÖÇ’ler hazırlanmıştır. Üretimi yapılan DÖÇ’ler Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : DÖÇ hazırlama parametreleri.

HBA	HBD	Molar oran (HBA/HBD)	Kod
Kolin klorür	Laktik asit	1/1	C-L 1:1
Kolin klorür	Laktik asit	1/2	C-L 1:2
Kolin klorür	Üre	1/1	C-U 1:1
Kolin klorür	Üre	1/2	C-U 1:2
Kolin klorür	Hekzanoik asit	1/1	C-H 1:1
Kolin klorür	Hekzanoik asit	1/2	C-H 1:2
Kolin klorür	Pentanoik asit	1/1	C-P 1:1
Kolin klorür	Pentanoik asit	1/2	C-P 1:2
Kolin klorür	DL Malik asit	1/1	C-M 1:1
Kolin klorür	DL Malik asit	1/2	C-M 1:2
Kolin klorür	Laurik asit	1/1	C-LU 1:1
Kolin klorür	Laurik asit	1/2	C-LU 1:2

HBD olarak kullanılan DL malik asit ve laurik asitten istenilen özelliklerde DÖÇ’lerin hazırlanamadığı için çalışma kapsamından çıkarılmıştır. Diğer DÖÇ’ler ile çalışmaya devam edilmiştir.

3.2.2 Derin ötektik çözelti analizleri

Hazırlanan DÖÇ’lerde yoğunluk, viskozite, pH, uçuculuk, yapı tayini ve termal analizler yapılmıştır.

3.2.2.1 Yoğunluk analizi

DÖÇ’lerin yoğunluğu, kalibreli 10 ml hacimli Isolab marka piknometreler içerisine numuneler eklenerek tartım alınmış ve bu değer ilgili piknometre hacmine bölünerek yoğunluk hesabı yapılmıştır.

3.2.2.2 Viskozite analizi

DÖÇ'lerin viskoziteleri Şekil 3.1'te yer alan Anton Paar - MCR 302 markalı reometre cihazı ile 75 °C sıcaklıkta PP25 57508 probu kullanılarak ölçülmüştür (Van Osch ve diğ, 2019).



Şekil 3.1 : Reometre.

3.2.2.3 pH analizi

DÖÇ'lerin pH değerleri Şekil 3.2'de yer alan Ohaus Starter 3100 markalı pH metre cihazı kullanılarak 3 farklı değerde kalibre edildikten sonra ölçülmüştür.



Şekil 3.2 : pH metre.

3.2.2.4 Uçuculuk analizi

DÖÇ'ler Memmert UN 55 markalı etüvde 105 °C'de 24 saat bekletilerek başlangıç ve son ağırlık farklarından uçuculuk değerleri hesaplanmıştır (Langer ve diğ, 2020).

3.2.2.5 Yapı tayini

HBA (kolin klorür), HBD (laktik asit, üre, hekzanoik asit, pentanoik asit), ftalat ve DÖÇ'lerin Şekil 3.3'te yer alan Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR marka ve modelli Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) cihazı ile 400-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında moleküler bağ yapıları incelenmiştir (ASTM, 2007).



Şekil 3.3 : Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi.

3.2.2.6 Termal analiz

DÖÇ'lerin termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Şekil 3.4'de gösterilen TA Instrument/DSC25 markalı differansiyel taramalı kalorimetre kullanılmıştır (ISO, 2016). İşlem -50 ile 200 °C aralığında dakikada 10 °C'lik sıcaklık değişimiyle ısıt-soğut-ısıt yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4 : Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi.

3.2.3 Filmlerin üretimi

200 gram AYPE tartılıp bu miktarın %10'u (20 gram) ve %30'u (60 gram) miktarında DÖÇ ve DEHP karıştırılması ile filmler üretilmiştir. Elde edilecek filmleri karşılaştırmak amacıyla negatif kontrol (NKT) olarak herhangi bir katkı katılmayan AYPE film, pozitif kontrol 1 (PKT-%10) olarak AYPE'ye %10 oranında DEHP, pozitif kontrol 2 (PKT-%30) olarak AYPE'ye %30 oranında DEHP katılarak kontrol filmleri üretilmiştir. DÖÇ, NKT ve PKT örnekleri Şekil 3.5'deki Polartek Polmak Plastik/Lab (D:18 mm; L/D: 40) marka ve modelli 11 bağımsız ısı kontrol bölmeli çift vidalı ekstrüdere Şekil 3.6'da belirtilen şartlarda (60-160°C aralığındaki sıcaklıklarda) beslenerek ekstrüderden film olarak alınmıştır. Elde edilen filmlerde temel bazı analizler yapılarak karakterize edilmiştir.



Şekil 3.5 : Çift vidalı ekstrüder.



Şekil 3.6 : Ekstrüder çalışma şartları.

3.2.4 Film analizleri

Filmlerin mekanik, optik, bariyer, gıda ile temas uygunluğu ve yapı özelliklerini test etmek amacıyla aşağıdaki analizler gerçekleştirilmiştir.

3.2.4.1 Film kalınlık analizi

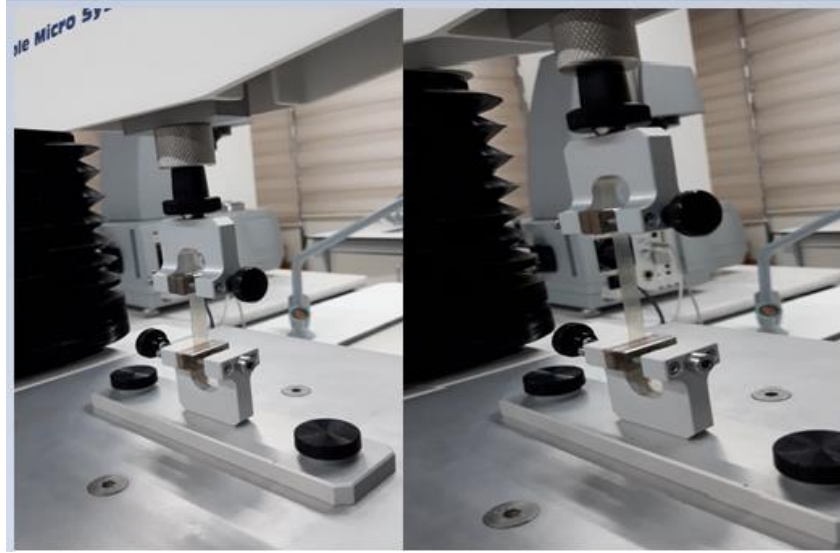
Filmlerin kalınlığı, $\pm 0,001$ mm hassasiyetli Şekil 3.7’de yer alan Mitutoyo IP 65 Coolant Proof marka ve model dijital mikrometre ile 10 farklı yerden ölçüm alınarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.7 : Dijital mikrometre.

3.2.4.2 Kopma kuvveti (KK) ve kopma uzaması (KU) analizi

Her örnek için 10 x 80 mm boyutlarında kesilmiş 10 adet film 23 °C’de %50 nem altında 48 saat Mikrotest MIT-120 markalı iklimlendirme test kabiniinde beklemeye bırakılmıştır. Filmlerin kopma kuvveti (KK) ve kopma uzaması (KU) analizi, Şekil 3.8’de yer alan Stable Micro Systems TA-HD Plus markalı tekstür analiz cihazında Miniature Tensile Grips probu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. KK analizi için film kalınlıkları dijital mikrometre ile ölçülmüştür ve probun alt ve üst uçları arası 30 mm yüksekliğe ayarlanıp, film örnekleri bu aralığa düz bir şekilde kısıkaçlar yardımıyla gerilmiştir. 2 mm/s test hızında film örneklerine çekme kuvveti uygulanmış ve filmin tamamen koparılması sağlanmıştır. Filmin dayanabileceği maksimum kopma kuvveti mega paskal (MPa) olarak belirlenmiş, filmin dayanabildiği maksimum kuvvetteki uzama miktarı da yüzde (%) olarak belirlenmiştir (ASTM, 2018).



Şekil 3.8 : KK ve KU analizi için proba yerleştirilmiş film numunesi ve filme kuvvet uygulanması.

3.2.4.3 Patlama kuvveti (PK) ve patlama uzaması (PU) analizi

Her örnek için 30 x 30 mm boyutlarında kesilmiş 10 adet film 23 °C’de %50 nem altında 48 saat Mikrotest MIT-120 markalı iklimlendirme test kabininde bekletmeye bırakılmıştır. Filmlerin patlama kuvveti (PK) analizi Şekil 3.9’da yer alan Stable Micro Systems TA-HD PLUS markalı tekstür analiz cihazında Film Support Rig probu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tabana düz bir şekilde yayılan filmi, 0,2 mm/s test hızı ile patlatması sağlanmıştır. Filmin delindiği yani patladığı andaki kuvvet newton (N) birimiyle, filmin patladığı andaki uzaması da milimetre (mm) birimiyle belirlenmiştir (ASTM, 2020).



Şekil 3.9 : PK ve PU analizleri için proba yerleştirilmiş film örneği.

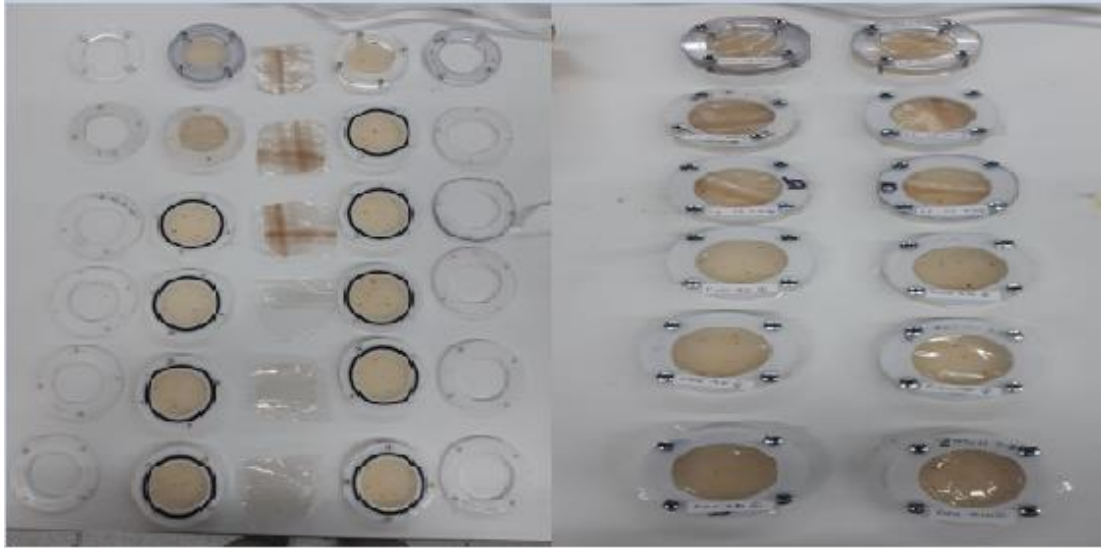
3.2.4.4 Su buharı iletim hızı (SBİH) ve su buharı geçirgenliği (SBG) analizi

70 x 70 mm boyutlarında kesilen film örnekleri, içi nem çekici desikant dolu test kabının gövdesi ile kapağı arasına açık yer kalmayacak şekilde Şekil 3.10'daki gibi monte edilmiştir. Mettler Toledo TLE104 markalı hassas terazide tartıldıktan sonra 23 °C'de %50 nem altında Mikrotest MIT-120 markalı iklimlendirme test kabinde beklemeye bırakılmıştır. 2 saat aralıklar ile test kabı iklimlendirme kabininden çıkarılıp hassas terazide tartılmıştır ve değerler not edilmiştir. Hesaplamalarda aşağıda yer alan 3.1 ve 3.2 numaralı denklemler kullanılmıştır. İşlem 8 adet tartım alınana kadar devam edilmiştir. 2 paralel olarak çalışılmıştır (ASTM, 2016).

(w= kütle değişimi (g), A=film alanı (m²), t=zaman (h), d=film kalınlığı (m), P₀= test sıcaklığında suyun buhar basıncı (Pa), ΔRH= film iki tarafı arasındaki göreceli nem farkı)

$$SBİH \left(\frac{g}{m^2.h} \right) = \frac{w}{A.t} \quad (3.1)$$

$$SBG \left(\frac{g.m}{m^2.h.Pa} \right) = \frac{w.d}{A.t.P_0.\Delta RH} \quad (3.2)$$



Şekil 3.10 : Test kaplarına desikant koyulması ve test kaplarına film numunelerinin yerleştirilmesi ve kapatılması.

3.2.4.5 Suyu karşı davranış özellikleri analizleri

3 x 3 cm boyutlarında kesilen film numuneleri tartılıp 105 °C'de 24 saat etüvde bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan filmler tartılmıştır. Ardından 24 saat boyunca oda sıcaklığında saf su içerisinde bekletilmiştir. Süre bitiminde film üzerindeki fazla su

kağıt havlu ile alınmış ve tartım alınmıştır. Tartım değerleri kullanılarak aşağıdaki denklem 3.3, 3.4 ve 3.5 kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır (Zdanowicz ve diğ, 2019a; Zdanowicz ve diğ, 2019b).

(m_0 =ilk tartım m_1 =kurutulduktan sonraki tartım= S_0 S_1 =suda bekletildikten sonraki tartım S_2 = kalan kurutulmuş numene tartımı)

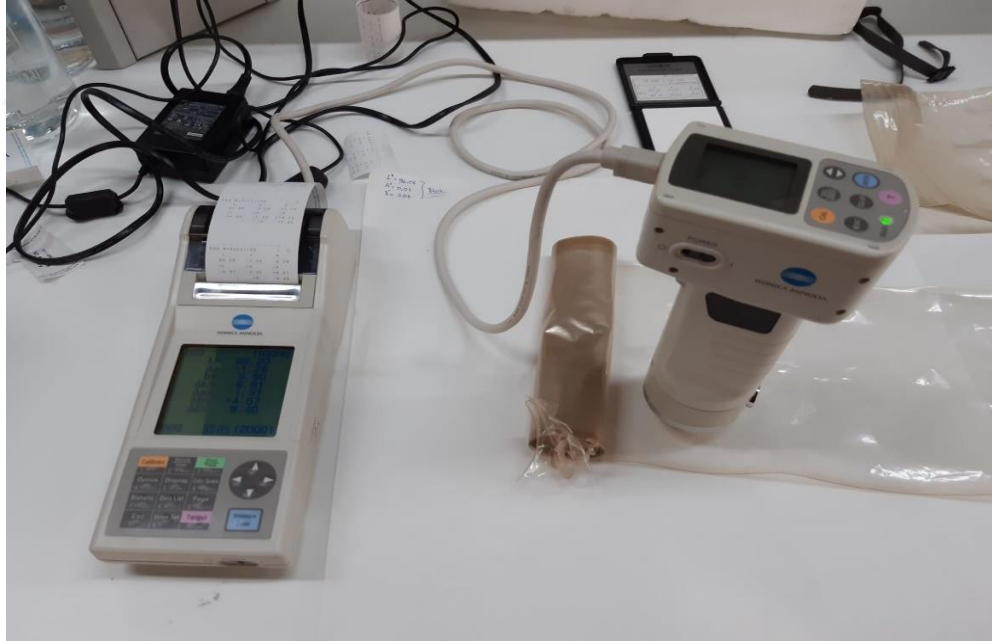
$$Nem(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (3.3)$$

$$Suda \text{ Çözünürlük } (\%) = \frac{S_1 - S_0}{S_0} \times 100 \quad (3.4)$$

$$Su \text{ Tutma Kapasitesi } (\%) = \frac{S_0 - S_2}{S_0} \times 100 \quad (3.5)$$

3.2.4.6 Renk analizi

Filmlerin renk ölçümleri Şekil 3.11'deki Konica Minolta Chroma Meter CR-400 marka renk ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüme başlanmadan önce beyaz tabakada ölçüm yapılarak kalibre edilmiş ve filmin 5 farklı yerinden L*(0 (siyah) ile 100 (beyaz) arasında), a*(-a (yeşil) ile +a (kırmızı) arasında), b* (-b (mavi) ile +b (sarı) arasında) değerleri ölçülmüştür (Almeida ve diğ, 2018).



Şekil 3.11 : Renk tayin cihazı.

3.2.4.7 Işık geçirgenliği analizi

0,8 x 40 mm boyutlarında kesilen film örneği spektrofotometre kuvvetlerine yerleştirilip Şekil 3.12'deki Rigol Ultra-3660 markalı ultraviyole-görünür ışık spektrofotometresi

kullanılarak 200-800 nm dalga boyları arasında 5 nm dalga boyu artışıyla 2 paralelli olarak absorbens ölçümü gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12 : UV-VIS spektrofotometre.

3.2.4.8 Şeffaflık analizi

Film örneklerinin şeffaflığı, ışık geçirgenliği analizinde 600 nm'deki ölçülen absorbens değeri ve film kalınlığı aşağıdaki denklem 3.6 kullanılarak 2 paralel şeklinde (A_{600} = 600 nm'deki absorbens değeri, d =film kalınlığı) hesaplanmıştır (Kurt ve Kahyaoglu, 2014; Almeida ve diğ, 2018).

$$\text{Şeffaflık (mm}^{-1}\text{)} = \frac{A_{600}}{d} \quad (3.6)$$

3.2.4.9 Isıl yapışma analizi

Her örnek için 10 x 80 mm boyutlarında kesilmiş 20 adet film 23 °C' de %50 nem altında 48 saat Mikrotest MIT-120 markalı iklimlendirme test kabinde beklemeye bırakılmıştır. Şekil 3.13'teki Lavion FS-200 markalı mühürleme cihazı ile iki film enine birbirine yapıştırılmıştır ve toplamda 10 adet örnek elde edilmiştir.



Şekil 3.13 : Isıl yapıştırma cihazı.

Stable Micro Systems TA-HD PLUS markalı tekstür analiz cihazında Packaging Seal probu kullanılarak 1,5 mm/s test hızında uçları cihaza yerleştirilmiş filmlerin yapışık olan kısmının koparılması sağlanmıştır (Şekil 3.14). Bu koparma işlemi için gerekli olan kuvvet miktarı newton olarak belirlenmiştir (ASTM, 2021).



Şekil 3.14 : Isıl yapışma işlemi uygulanmış filme kopma kuvveti uygulanması ve yapıştırılmış film örneği.

3.2.4.10 Migrasyon analizi

Migrasyon uçurma kapları Memmert UN 55 markalı etüvde 105 °C’de 24 saat bekletilip ardından 30 dakika desikatörde bekletildikten sonra tartılmıştır. 10x10 cm kesilen film örnekleri silindir şeklindeki migrasyon test tüplerinin alt kısmına katlanarak yerleştirilmiştir. Çizelge 3.3’te gösterilen gıda benzerlerinden 100 ml alınarak film örnekleri yerleştirilen migrasyon Şekil 3.15’deki test tüplerinin içerisine boşaltılmıştır.



Şekil 3.15 : Migrasyon test tüplerindeki film örnekleri ve gıda benzerleri.

Migrasyon test tüpleri Nükleon NST-120 markalı etüvde Çizelge 3.3’de gösterilen test koşullarında bekletilmiştir. Etüvde gerekli koşullarda bekletilen tüplerde bulunan gıda benzerleri tartımı alınan migrasyon uçurma kaplarına boşaltılmıştır. İçerisinde gıda benzerleri bulunan migrasyon uçurma kapları çeker ocak içerisinde bulunan Şekil

3.16'daki Daihan Scientific SMHS-6 markalı ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek gıda benzerlerinin uçurulması sağlanmıştır.



Şekil 3.16 : Kaplarda gıda benzerlerinin uçurulması.

Uçurma kapları tekrar 105 °C' de 2 saat bekletilip ardından 30 dakika desikatörde soğutulduktan sonra hassas terazide tartılmıştır. Uçurma kaplarının ilk ve son tartım değerleri arasındaki fark filmde gıda benzerine geçen kalıntı miktarı olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3 : Gıda benzerleri, temsil ettiği gıdalar ve test koşulları.

Gıda benzerleri ve içeriği	Temsil ettiği gıdalar	Test koşulları
Gıda benzeri A (GB-A): %10'luk etil alkol	Sulu gıdalar	60 °C 6 saat
Gıda benzeri B (GB-B): %3'lük asetik asit	Sulu asitli gıdalar	60 °C 6 saat
Gıda benzeri D ₂₁ (GB-D ₂₁): %95'lik etil alkol	Yağlı gıdalar	60 °C 6 saat
Gıda benzeri D ₂₂ (GB-D ₂₂): izooktan	Yağlı gıdalar	60 °C 4 saat

3.2.4.11 Yapı tayini analizi

Üretilen filmler Şekil 3.3'deki Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR marka ve modeli Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) cihazı ile 400-4000 cm⁻¹ dalga sayıları arasında moleküler bağ yapıları incelenmiştir (ASTM, 2007).

3.2.4.12 Termal analiz

Filmelerin termal özellikleri Şekil 3.4'deki TA Instrument/DSC25 markalı diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılarak belirlenmiştir (ISO, 2016). İşlem -50 ile 200 °C aralığında dakikada 10 °C'lık sıcaklık değişimiyle gerçekleştirilmiştir.

3.2.5 Çok kriterli karar verme tekniği ile en uygun filmlerin belirlenmesi

Deneme desenine göre üretilecek 19 farklı film içerisinden en uygun filmlerin belirlenmesi amacıyla Çok Kriterli Karar Verme (TOPSIS) yöntemi kullanılmıştır.

Buna göre 19 çeşit filmde yapılacak ve TOPSIS de kullanılacak analizler belirlenirken önemi, yapılabilirliği ve maliyetleri de göz önüne alınmıştır. Buna göre mekaniksel analizlerden kopma uzaması (KU), kopma kuvveti (KK), patlama kuvveti (PK), patlama uzaması (PU), bariyer analizlerinden ise su buharı geçirgenliği (SBG) karar kriterleri olarak belirlenmiştir. Karar verme kriterlerini oluşturan analizler ve herbirinin karardaki ağırlıkları bilimsel kaynaklar, proje ekibi ve bu alanda uzman kişilerden önerileri alınarak Çizelge 3.4’te yer alan 3 farklı ağırlık oranı belirlenmiştir. Bu şekilde farklı oranda filmlere ilave edilen DÖÇ çeşitleri içerisinde 3 ağırlık oranında da TOPSIS yönteminde en yüksek puanı alan filmler sonraki analizler yapılmak üzere belirlenmiştir.

Çizelge 3.4 : TOPSIS’de karar verme kriterleri için belirlenen ağırlık oranları.

Karar verme kriterlerinin ağırlık oranları					
	KU	KK	PK	PU	SBG
1. Ağırlık	20	20	20	20	20
2. Ağırlık	25	25	20	20	10
3. Ağırlık	25	25	12,5	12,5	25

3.2.6 İstatiksel analizler

Analizler sonucunda elde edilen anlamlı veriler IBM Spss Statistics Version 22 programı kullanılarak değerlendirilmiştir. Veriler %95 güven aralığında Oneway-Anova test Post Hoc testlerinden Duncan testi ile değerlendirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 DÖÇ Analizleri

Üretimi yapılan DÖÇ’lerde fizikokimyasal, yapı tayini ve termal analizler ile elde edilen veriler tek tek şu şekilde değerlendirilmiştir.

4.1.1 Yoğunluk analiz bulguları

Hazırlanan DÖÇ’lerin yoğunluğu, katkı maddesi olarak kullanılacakları için ve ekstrüderde besleme yapılırken AYPE yapısına girebilmesi için önemlidir. DÖÇ’lerin yoğunlukları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Görüldüğü üzere DÖÇ’lerin yoğunlukları 0,95-1,18 g/ml arasında değişmektedir. En düşük yoğunluk C-P 1:1 iken en yüksek yoğunluk C-U 1:2 olmuştur.

Laktik asit ve üre bazlı hidrofilik karakterli DÖÇ’ler (C-L ve C-U) hekzanoik ve pentanoik asit bazlı hidrofobik DÖÇ’lere (C-H ve C-P) göre istatistiksel olarak daha yüksek yoğunluklara sahiptir. Molar konsantrasyon artışı DÖÇ’lerin yoğunluk üzerine etkisi istatistiksel olarak önemsiz düzeydedir. İstatistiksel olarak önemsiz olsa da sadece hekzanoik asitli DÖÇ’ler molar konsantrasyon artışı ile yoğunluğu az düzeyde de olsa azalmıştır.

DÖÇ’lerin fizikokimyasal özellikleri üzerine yapılan bir çalışmada (García ve diğ, 2015) C-U 1:2 DÖÇ yoğunluğu 25 ile 30 °C sıcaklıklarda 1,189 - 1,250 g/ml aralığında değiştiği listelenmiştir. Yine HBA olarak kolin klorür, HBD olarak laktik asitin kullanıldığı ve HBA/HBD oranının 1:9 olarak hazırlandığı DÖÇ’ün yoğunluğu 25 °C’de 1.217 g/ml olarak bulunmuştur (Škulcová ve diğ, 2017). Bu çalışmada da bu değerlere yakın bir değer bulunmuştur. En çok kullanılan geleneksel plastikleştiricilerden sentetik olan DEHP’in yoğunluğu 0,98 g/ml iken doğal olan ESBO’nin ise 0,99 g/ml dir (Wypych, 2017; Godwin, 2017; Langer ve diğ, 2020). Görüldüğü gibi plastikleştirici göreviyle kullanılan kimyasallar ortalama olarak 1 g/ml yoğunluğa sahip özelliktedir.

Çizelge 4.1 : DÖÇ yoğunlukları.

Numune	Yoğunluk (g/ml)
C-L 1:1	1,140±0,024 ^c
C-L 1:2	1,148±0,025 ^c
C-U 1:1	1,156±0,025 ^c
C-U 1:2	1,177±0,025 ^c
C-H 1:1	1,021±0,022 ^b
C-H 1:2	0,976±0,021 ^{ab}
C-P 1:1	0,951±0,020 ^a
C-P 1:2	1,003±0,021 ^{ab}

Aynı sütundaki veriler üzerinde bulunan harfler ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu gösterir (p<0,05).

4.1.2 Viskozite analiz bulguları

Viskozite, ekstrüderde AYPE ile DÖÇ'lerin homojen olarak karıştırılması ve DÖÇ'lerin ekstrüdere besleme işleminde etkisi olan önemli bir fizikokimyasal özelliklerin bir diğeridir. Pratik olarak viskozitenin çok yüksek ya da çok düşük olmaması, AYPE ile homojen olarak karışması beklenir. DÖÇ bileşenleri arasındaki hidrojen bağı DÖÇ'ün düşük akışkanlıkta olmasını yani yüksek viskoziteli olmasını sağlar (Teng ve diğ, 2022). Yüksek viskozite ekstrüderde besleme işlemini zorlaştıracaktır. Viskozite sıcaklığa bağlı bir özelliktir. Bununla ilgili olarak C-U 1:2 DÖÇ'ü 25 °C'de 611,40 mPa.s, 55 °C'de 73,74 mPa.s, 85 °C'de 21,29 mPa.s olarak ölçülmüştür (Teng ve diğ, 2022). Bu, sıcaklık artışıyla viskozitenin düştüğünü açıkça göstermektedir.

DÖÇ'lerin viskozite değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. DÖÇ'lerin viskoziteleri 18,6-203,5 mPa.s arasında değişmiştir. En düşük viskozite C-P 1:2'de, en yüksek viskozite ise C-P 1:1'de elde edilmiştir. DÖÇ'lerde laktik asit, üre, hekzanoik asit ve pentanoik asit oranının artması viskoziteyi düşürmüştür. Bu düşüş istatistiksel olarak üre, hekzanoik ve pentanoik asit için önemli düzeydeyken, laktik asit için önemsiz düzeydedir.

Yapılan bir çalışmada C-U 1:2 DÖÇ'nin 30 °C'deki viskozite değeri 152 mPa.s, ticari olarak bir tedarikçiden satın alınan C-U 1:2 DÖÇ'nin viskozitesinin 449 mPa.s olduğu listelenmiş ve yine klasik C-U 1:2 DÖÇ'nin 25 °C'de viskozitesinin 750 mPa.s olduğu belirtilmiştir (García ve diğ, 2015). Sıcaklık artışıyla ve DÖÇ'lere su ilavesi ile viskozite değerinin düşürülebileceği bilgisine yer verilmiştir. Tabiki bu durum hidrofilik DÖÇ'ler yani C-L ve C-U için geçerli olabilmektedir. Bizim çalışmamızda

ölçümlerin 75 °C’de yapıldığı göz önünde bulundurulduğunda literatürdeki değerlerden daha düşük olmasının ölçüm sıcaklığı ile ilişkili olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca geleneksel plastikleştiricilerden sentetik olan DEHP’de bu değer 81 mPa.s iken doğal olan ESBO’da bu değer 325 mPa.s düzeyinde olduğu belirtilmiştir (Wypych, 2017; Godwin, 2017; Langer vd., 2020).

Kolin klorür/laktik asit oranının 1:9 olarak hazırlandığı DÖÇ örneğinin 28 °C’de viskozite değeri 70,9 mPa.s olarak ölçülmüştür (Škulcová ve diğ., 2017). Bu durumun laktik asit oranına ek olarak yine ölçüm sıcaklığıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.2 : DÖÇ'lerin viskozite değerleri.

Numune	Viskozite (mPa·s)
C-L 1:1	31,17±6,58 ^{ab}
C-L 1:2	22,16±3,14 ^a
C-U 1:1	99,54±6,03 ^c
C-U 1:2	42,05±6,10 ^b
C-H 1:1	194,30±11,31 ^d
C-H 1:2	24,45±1,20 ^a
C-P 1:1	203,45±0,35 ^d
C-P 1:2	18,63±0,64 ^a

Aynı sütundaki veriler üzerinde bulunan harfler ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu gösterir (p<0,05)

4.1.3 pH analiz bulguları

pH, DÖÇ’lerin biyokimyasal ve kataliz uygulamaları için kimyasal reaksiyonlar üzerinde önemli bir etkiye sahip fiziksel bir özelliktir (Skulcova ve diğ., 2018). DÖÇ’lerin pH değerleri Çizelge 4.3’te verilmiştir. Çizelgede görüldüğü üzere pH’lar 0,05-9,02 arasında değişmektedir. En düşük pH derecesine C-L 1:2 sahipken, en yüksek pH derecesine C-U 1:2 sahiptir. C-U 1:1 ile C-P 1:1 numuneleri haricinde tüm numunelerin pH değerleri istatistiksel olarak farklıdır. Laktik, hegzanoik ve pentanoik asitli HBD türlerinin molar oranlarının artışı pH değerinin düşmesine yani asitliğin artmasına yol açmıştır. Bu HBD’lerin asit karakterde olmalarından konsantrasyon artışına bağlı olarak beklenildiği gibi asitliği de artırarak pH değerinde düşüşe sebep olmuştur. Üredeki konsantrasyon artışı ile pH daki artışın ise ürenin bazik karakterinden kaynaklanmaktadır.

DÖÇ’ler ile ilgili yapılan bir çalışmada C-U 1:2 örneğinin pH değeri 8,55 ölçülürken C-L 1:2 örneğinin pH değeri 0,25 olarak ölçülmüştür ve bu DÖÇ’ün birinin asidik, birinin bazik özellik göstermesinin HBD’den kaynaklandığı belirtilmiştir (Teng ve

diğ, 2022). Çizelge 4.3'te de görüldüğü gibi C-U 1:2 ve C-L 1:2 örneklerinin pH değerlerine yakın değerler bulunmuştur.

Çizelge 4.3 : DÖÇ'lerin pH değerleri.

Numune	pH
C-L 1:1	0,66 ± 0,014 ^b
C-L 1:2	0,05 ± 0,001 ^a
C-U 1:1	2,29 ± 0,048 ^f
C-U 1:2	9,02 ± 0,191 ^g
C-H 1:1	1,80 ± 0,038 ^e
C-H 1:2	1,05 ± 0,023 ^c
C-P 1:1	2,34 ± 0,049 ^f
C-P 1:2	1,24 ± 0,027 ^d

Aynı sütundaki veriler üzerinde bulunan harfler ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu gösterir (p<0,05)

4.1.4 Uçuculuk analiz bulguları

Plastikleştirici olarak kullanılacak katkı maddelerinin uçuculuk özelliklerinin düşük miktarda olması istenir. Uçuculuğun yüksek olması düşük sıcaklık koşullarında bile katkı maddelerinin, yapıdan ayrılarak gıdaya difüze olmasına sebep olur. Yaygın organik uçucu çözücüler havaya dağılarak kirliliğe sebep olur fakat yeşil özellikteki DÖÇ'ler düşük uçuculuğa sahiptir (Chen ve diğ, 2019). DÖÇ'lerin uçuculuklarının %0,7-18,9 arasında değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 4.4). En yüksek uçuculuk %18,97 ile C-L 1:2'de en düşük ise %0,72 ile C-U 1:1'de gerçekleşmiştir. Ayrıca DÖÇ'lerde HBD oranının artmasıyla uçuculuk değerlerinde artış gerçekleşmiştir. Kritik sınır olan yüzde 10'un üzerindeki artışa sahip olan DÖÇ'ler C-L 1:1, C-L 1:2 ve C-P 1:2'de saptanmıştır.

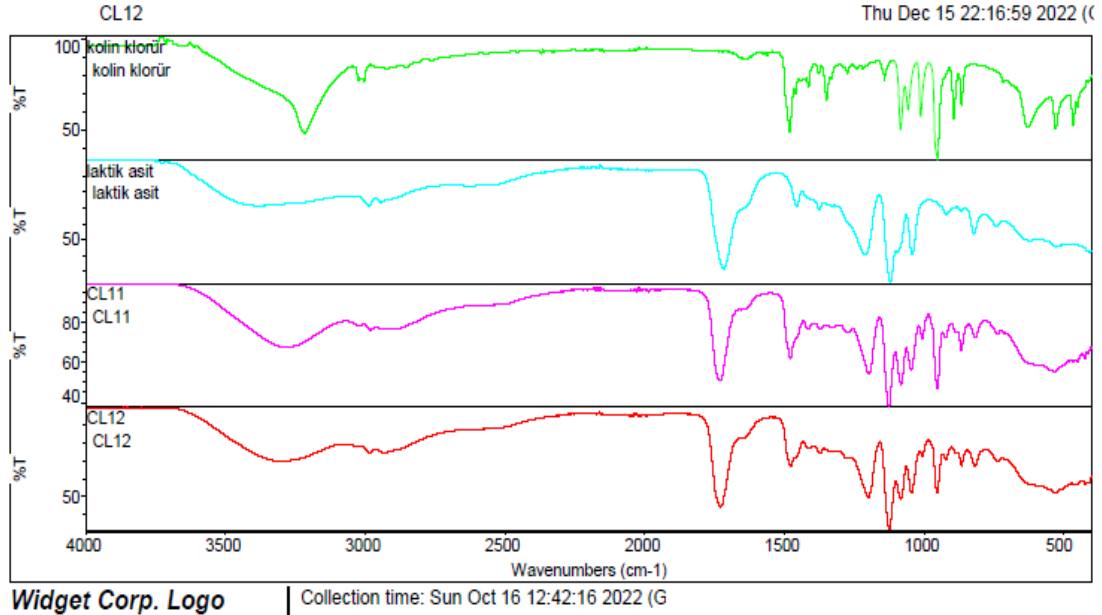
Çizelge 4.4 : Uçuculuk analizi verileri.

Numune	Kayıp (%)
C-L 1:1	11,90
C-L 1:2	18,97
C-U 1:1	0,72
C-U 1:2	2,93
C-H 1:1	3,88
C-H 1:2	4,19
C-P 1:1	3,72
C-P 1:2	17,12

4.1.5 FTIR analiz bulguları

Yapı tayini analiz ile DÖÇ'lerin moleküler bağ yapıları tespit edilmiştir. Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'te kolin klorür ve ilgili HBD'lerin DÖÇ spektrumu yer almaktadır. Çizelge 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8'de spektrumlarda yer alan piklerin dalga sayısı ve bu piklerin temsil ettiği fonksiyonel gruplar yer almaktadır.

Tüm örneklerdeki ortak bileşen olan kolin klorür değerlendirildiğinde 3216 cm^{-1} dalga sayısında güçlü bir pik mevcuttur. Bu pik O-H esneme grubunu temsil etmektedir (Sigma-Aldrich, 2023). Zaten kolin klorürün işlevsel fonksiyonel grubundan biri de hidroksil (-OH) grubudur. Kolin klorürün yapı tayininin yapıldığı çalışmada $3650\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında hidroksil grubu pikleri yer almış ve 953 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin C-N grubu temsil etmesinden bahsedilmiştir (Mulia ve diğ, 2015). Buna paralel olarak bu çalışmada da 951 cm^{-1} dalga sayısında pik elde edilmiştir ve bu pikin C-N grubunu temsil ettiği düşünülmektedir. Kolin klorürün spektrumunda yer alan diğer piklerden 2923 cm^{-1} piki C-H grubunu, 1083 cm^{-1} piki C-O grubunu temsil etmektedir (Sigma-Aldrich, 2023). Çizelge 3.1' deki kolin klorürün moleküler yapısı kontrol edildiğinde bu grupların hepsinin yapıda yer aldığı açıkça görülmektedir.

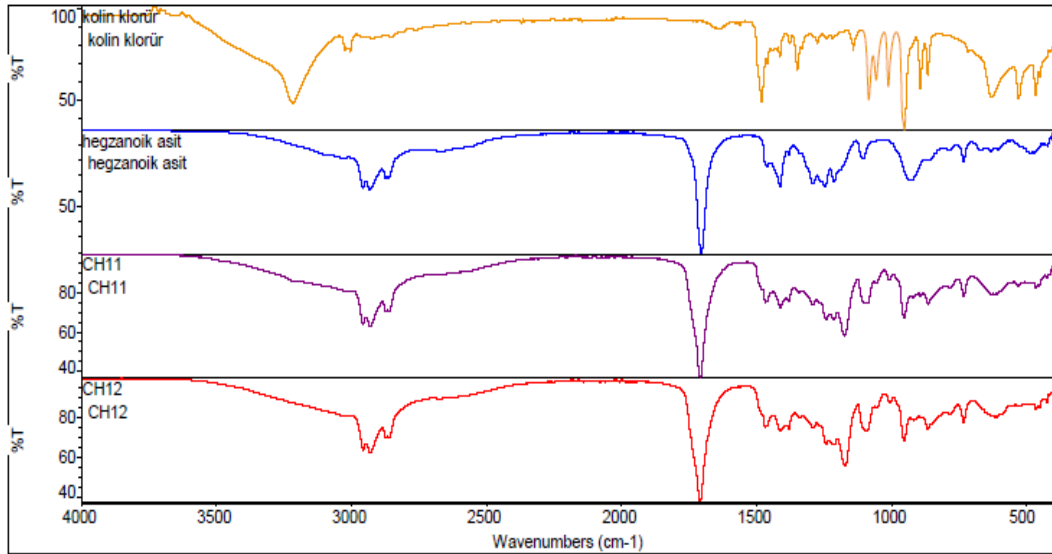


Şekil 4.1 : Kolin klorür, laktik asit ve ötektik karışımlarının FT-IR spektrumları.

Çizelge 4.5 : Kolin klorür, laktik asit, C-L 1:1 ve C-L 1:2 spektrumlarındaki pikler ve temsil ettiği gruplar.

Kolin klorür (cm^{-1})	Laktik asit (cm^{-1})	C-L 1:1 (cm^{-1})	C-L 1:2 (cm^{-1})	Gruplar
3216	3379	3277	3277	O-H
2923	2988	2981	2981	C-H
---	1716	1728	1728	C=O
1083	1119	1125	1125	C-O
951	---	951	951	C-N

Şekil 4.1’de laktik asit için 1716 cm^{-1} dalga sayısında pik görülmektedir. Bu pik kolin klorürde görülmezken C-L 1:1 ve C-L 1:2 DÖÇ spektrumlarında görülmektedir. Bu durum 1716 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin laktik asite özgü olduğunu göstermektedir. Spekturumdaki bu pik C=O germe grubunu temsil etmektedir. Bu durum laktik asitin yapısında bulunan C=O grubundan meydana gelmektedir (Sigma-Aldrich, 2023). C=O grubu kolin klorürün yapısında bulunmadığı için kolin klorür spektrumunda bu dalga sayısında pik yer almamaktadır. C-L 1:1 ve C-L 1:2’ nin yapıları aynı olduğu için spektrumları beklenildiği gibi hemen hemen aynı iken miktar arttığı için C-L 1:2’de pik şiddetlerinde az da olsa artış gözlemlenmektedir.



Şekil 4.2 : Kolin klorür, hegzanoik asit ve ötektik karışımlarının FT-IR spektrumları.

Çizelge 4.6 : Kolin klorür, hekzanoik asit, C-H 1:1 ve C-H 1:2 spektrumlarındaki pikler ve temsil ettiği gruplar.

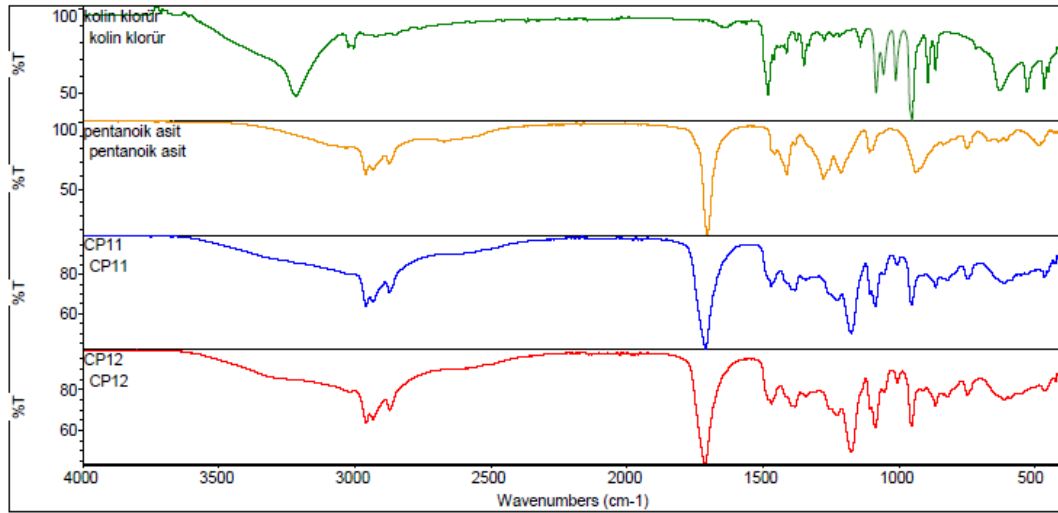
Kolin klorür (cm ⁻¹)	Hekzanoik asit (cm ⁻¹)	C-H 1:1 (cm ⁻¹)	C-H 1:2 (cm ⁻¹)	Gruplar
3216	2957	2956	2956	O-H
2923	2931, 2873	2930, 2872	2930, 2872	C-H
---	1702	1707	1707	C=O
1083	1103,1244	1086,1173,1242	1086,1173,1242	C-O
951	---	951	951	C-N

Şekil 4.2’de 1707 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik C=O germe grubunu temsil etmektedir (Sigma-Aldrich, 2023). Hekzanoik asitin kimyasal yapısı kontrol edildiğinde C=O yapısının var olduğu görülecektir. C-H 1:1 ve C-H 1:2 spektrumlarında da bu pikler görülmektedir. Kolin klorür yapısında bu grup yer almadığı için kolin klorür spektrumunda bu dalga sayısında pik yer almamaktadır.

Hekzanoik asit spektrumunda 2957 cm⁻¹ ile 2873 cm⁻¹ dalga sayıları arasındaki bir dizi pik C-H germe grubunu temsil etmektedir. Beklenildiği gibi C-H 1:1 ve C-H 1:2 spektrumlarında da bu pikler yer almaktadır.

Kolin klorür spektrumunda 3216 cm⁻¹ dalga sayısındaki pikin DÖÇ’lü piklerde net olarak yer almadığı görülmektedir. Bu durum 3216 cm⁻¹ FT-IR spektrumunda O-H grubunu temsil ettiğinden, hekzanoik asit yapısında da O-H grubu bulunduğundan DÖÇ’lü spektrumlarda pikin yayvanlaştığı yorumu yapılabilir.

C-O grubu kolin klorür ve hekzanoik asit yapısında bulunmaktadır. İlgili pikler Çizelge 4.6’da yer almaktadır. Hekzanoik asitin yapısında C-N grubu bulunmadığı için 951 cm⁻¹ dalga sayısı kolin klorürden gelen piki temsil etmektedir. Ayırt edici olan pikler C-H 1:1 veya C-H 1:2 spektrumlarında yer almasaydı DÖÇ’ün istenildiği gibi hazırlanamadığı yorumu yapılabilirdi. Fakat her iki bileşenin karakteristik pikleri karışım spektrumunda yer aldığında her iki bileşenin de yapıda yer aldığı düşünülmektedir.



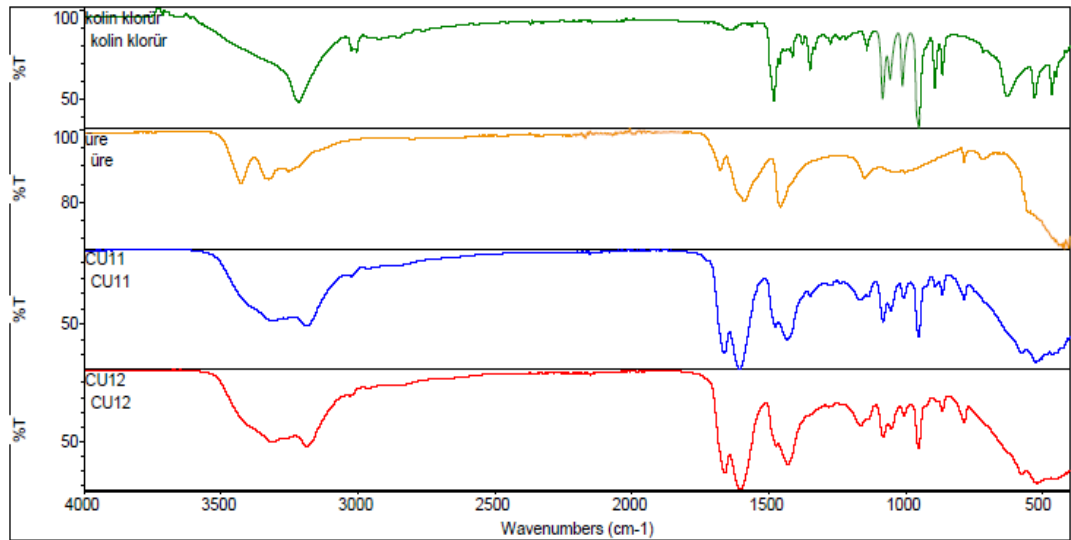
Şekil 4.3 : Kolin klorür, pentanoik asit ve ötektik karışımlarının FT-IR spektrumları.

Çizelge 4.7 : Kolin klorür, pentanoik asit, C-P 1:1 ve C-P 1:2 spektrumlarındaki pikler ve temsil ettiği gruplar.

Kolin klorür (cm ⁻¹)	Pentanoik asit (cm ⁻¹)	C-P 1:1 (cm ⁻¹)	C-P 1:2 (cm ⁻¹)	Gruplar
3216	2959	2958	2958	O-H
2923	2933	2933	2933	C-H
---	1702	1702	1702	C=O
---	1212	1225	1225	C-O
951	---	951	951	C-N

Şekil 4.3 ile Şekil 4.2 spektrumdaki piklerde çok ufak sayısal farklılıklar söz konusu olmakla birlikte neredeyse aynıdır. Pentanoik asitin yapısı, hegzanoik asitin yapısından farklı olarak 1 C ve dolayısıyla da 2 H atomu eksik haldedir. Bu sebeple hegzanoik asit ve pentanoik asitli DÖÇ'lerin spektrumunun çok yakın olması beklenen bir durumdur. Hekzanoik asit için geçerli olan durum pentanoik asit ve DÖÇ'ler için de geçerlidir.

Çizelge 4.6 ve 4.7 kontrol edildiğinde birbirine çok yakın dalga boylarında pikler elde edildiği görülmektedir. Her iki çizelgede de 1702 ve 1707 cm⁻¹ pikleri en dikkat çeken piktir. Bu dalga sayıları kolin klorürde olmayan fakat hegzanoik asit ve pentanoik asit yapısında bulunan karbonil grubunu temsil etmektedir.



Şekil 4.4 : Kolin klorür, üre ve ötektik karışımlarının FT-IR spektrumları.

Çizelge 4.8 : Kolin klorür, üre, C-U 1:1 ve C-U 1:2 spektrumlarındaki pikler ve temsil ettiği gruplar.

Kolin klorür (cm ⁻¹)	Üre (cm ⁻¹)	C-U 1:1 (cm ⁻¹)	C-U 1:2 (cm ⁻¹)	Gruplar
---	3427	3308	3308	N-H
3216	---	3187	3187	O-H
2923	---	1474	1474	C-H
---	1676	1660	1660	C=O
1083	---	1082	1082	C-O
951	1148	950, 1165	950, 1165	C-N

Ürenin moleküler yapısında N-H grubu yer almaktadır. Fakat bu grup kolin klorür yapısında yer almamaktadır. Üre spektrumundaki 3427 cm⁻¹ piki ve C-U 1:1 ve C-U 1:2 spektrumlarındaki 3308 piki N-H grubunu temsi etmektedir. Ürenin ve üreden hazırlanan DÖÇ'nin yapı tayinin gerçekleştirildiği çalışmada da N-H grubunun 3317 ve 3328 cm⁻¹ dalga sayılarında pikler alındığına yer verilmiştir (Banjare ve diğ, 2018). Elde edilen tüm FTIR spektrumları değerlendirildiğinde DÖÇ'leri oluşturan piklerin DÖÇ spektrumlarında yer aldığı, ilgili piklerin bileşenlerin yapısında bulunan fonksiyonel grupları temsil ettiği yorumu yapılmaktadır.

4.2 Film Analizleri

Üretimi yapılan tüm filmler temel bazı analizler yapılarak veriler elde edilmiştir. Bu veriler ve yorumlanması şu şekildedir.

4.2.1 Film kalınlık analiz bulguları

Üretimi yapılan filmlerin kalınlık değerlerine Çizelge 4.9'da yer verilmiştir. Katkısız, DÖÇ ve DEHP katkılı AYPE filmlerde kalınlık 0,05-0,39 mm arasında değişmektedir. Esnek ambalaj filmlerinde kalınlığın 0,25 mm'yi aşmaması istenmektedir (fasd, 2022). Kalınlıkların standart sapma değerleri de göz önüne alındığında bu sınırlamaya uymayan numuneler C-L 1:1 %30, C-H 1:1 %30 ve C-H 1:2 %10 dur.

Film üretiminde herbir DÖÇ'in AYPE'nin viskoelastik yapısı üzerine etkisi farklı düzeyde olduğu için ekstruder başlığından çıktıktan sonra film sarma ünitesindeki sarma bobinlerine gösterdiği direnç farklı düzeyde olmuştur. Yırtılmadan düzgün özelliklerde filmler elde edebilmek için filmlerin sarma bobinlerindeki germe düzeyi manuel olarak ayarlanmıştır. Bu nedenden dolayı herbir DÖÇ'li AYPE filmlerin kalınlıklarında farklılıklar oluşmuştur.

En ince film 0,05 mm ile C-H 1:1 %10 kodlu formülden, en kalın film ise 0,39 mm ile C-L 1:1 %30 kodlu formülden elde edilmiştir. Formüllerin çoğunda AYPE'ye ilave edilen DÖÇ veya DEHP miktarı arttıkça filmin kalınlığı artmıştır. Ancak C-U 1:2, C-H 1:2 ve C-P 1:2 numunelerinde bu durumun tersine kalınlıklarda düşüş gerçekleşmiştir. Bu durum 1:2 molar orandaki DÖÇ'lerin kullanım oranlarının artmasına bağlı olarak AYPE filmlerde viskoelastik yapıya daha çok etki ederek filmlerin uzama değerinin artırmada 1:1 molar orandaki filmlere göre daha etkili olduğunu göstermektedir. Ayrıca C-U 1:1 numunesi haricindeki numunelerde konsantrasyon artışı filmin kalınlığı üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli düzeydedir.

NKT numunesinden daha düşük kalınlığa sahip C-U 1:1 %10, C-U 1:1 %30, C-U 1:2 %30, C-H 1:1 %10, C-P 1:1 %10 ve PKT %10 olmuştur. Bu durum katkıların esnekliği artırarak daha ince filmler elde edilmesine olanak sağladığının göstermektedir. Daha önce de belirtildiği gibi çeşitli viskoelastik davranışlardan dolayı manuel olarak ayarlama yapılmasının kalınlığı önemli derecede etkileyeceği unutulmamalıdır.

Çizelge 4.9 : Film kalınlığı ölçüm verileri.

Numune	Kalınlık (mm)	Numune	Kalınlık (mm)
NKT	0,17±0,02 ^c	C-H 1:1 %10	0,05±0,03 ^a
C-L 1:1 %10	0,29±0,05 ^{ef}	C-H 1:1 %30	0,34±0,07 ^{fg}
C-L 1:1 %30	0,39±0,05 ^g	C-H 1:2 %10	0,33±0,05 ^f
C-L 1:2 %10	0,20±0,01 ^c	C-H 1:2 %30	0,21±0,02 ^{cd}
C-L 1:2 %30	0,33±0,08 ^f	C-P 1:1 %10	0,10±0,01 ^{ab}
C-U 1:1 %10	0,10±0,02 ^{ab}	C-P 1:1 %30	0,26±0,02 ^{de}
C-U 1:1 %30	0,12±0,03 ^b	C-P 1:2 %10	0,28±0,09 ^e
C-U 1:2 %10	0,20±0,07 ^c	C-P 1:2 %30	0,18±0,05 ^c
C-U 1:2 %30	0,11±0,02 ^b	PKT-%10	0,09±0,01 ^{ab}
		PKT-%30	0,18±0,01 ^c

Aynı sütundaki veriler üzerinde bulunan harfler ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu gösterir (p<0,05)

4.2.2 Kopma kuvveti (KK) ve kopma uzaması (KU) analiz bulguları

Kopma kuvveti ve kopma uzaması verileri Çizelge 4.10'da yer almaktadır. Bir ambalaj filminden yüksek KK ve KU değerlerine sahip olması beklenir. Filmlerin KK sonuçları 7,0-15,1 MPa arasında değiştiği görülmüştür. Kopmaya karşı en dayanıklı filmin yani KK değeri en yüksek olan film 15,14 MPa ile C-P 1:1 %10, en zayıf filmin ise 7,03 MPa ile C-P 1:2 %30 olduğu görülmektedir. Herhangi bir plastikleştirici içermeyen NKT filmlerinde ise KK değeri 12,71 Mpa olarak bulunmuştur. DEHP içeren PKT film numunelerinde ise bu değer 9,8 ve 10,2 MPa düzeyinde bulunmuştur. Hatta PKT filmlerde DEHP in kullanım miktarının artması KK miktarını düşürmüştü ancak bu düşüş istatistiksel olarak önemsiz düzeydedir. NKT numunesine göre PKT numunelerindeki KK düzeyindeki düşüklük ise istatistiksel olarak önemli düzeydedir. DÖÇ'lü filmlerin NKT filmlere göre KK değerleri karşılaştırıldığında çoğunun KK değerini istatistiksel olarak önemli düzeyde değiştirmedeği görülmüştür. Sadece C-P 1:1 %10 filmi NKT filmlere göre istatistiksel olarak daha yüksek KK değerine sahip iken C-L 1:1 %30, C-H 1:2 %10, C-H 1:2 %30, C-P 1:1 %30, C-P 1:2 %10 ve C-P 1:2 %30 filmler NKT filmlere göre istatistiksel olarak daha düşük KK değerlerine sahip olduğu görülmüştür.

Aynı tür DÖÇ'lerin AYPE'ye katılma oranı arttıkça (%10' dan %30'a) tüm filmlerde KK değerlerinde düşüş yaşanmıştır. Bu durum plastikleştiricilerin genel davranışı olarak, DÖÇ'lerinde polimer yapısındaki zincirlerin aralarına girerek kopmaya karşı direnci azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.10 : Filmlerin kopma kuvveti, kopma uzaması, patlama kuvveti ve patlama uzaması verileri.

Numune	KK (MPa)	KU (%)	PK (N)	PU (mm)
NKT	12,71±0,85 ^{ijkl}	117,22±10,55 ^{ab}	31,31±2,80 ^j	8,74±0,27 ^{ef}
C-L 1:1 %10	12,17±0,71 ^{ghijkl}	419,37±41,29 ⁱ	20,96±1,03 ^h	8,79±0,29 ^{ef}
C-L 1:1 %30	10,71±1,62 ^{efgh}	500,78±69,53 ^j	51,06±2,42 ⁱ	8,29±0,25 ^{de}
C-L 1:2 %10	13,04±1,88 ^{ijkl}	384,53±40,30 ⁱ	2,73±0,51 ^a	8,21±0,71 ^{de}
C-L 1:2 %30	12,07±0,92 ^{ghijkl}	545,05±75,87 ^j	11,00±0,58 ^e	10,27±0,25 ^g
C-U 1:1 %10	12,23±0,90 ^{hijkl}	188,49±37,76 ^{cdef}	23,15±1,02 ⁱ	7,59±0,58 ^{cd}
C-U 1:1 %30	11,75±1,08 ^{fghijk}	197,22±37,41 ^{cdef}	15,69±0,52 ^f	9,26±0,50 ^f
C-U 1:2 %10	13,42±1,21 ⁱ	190,11±21,05 ^{cdef}	3,34±0,53 ^a	6,98±0,78 ^{bc}
C-U 1:2 %30	11,30±2,09 ^{efghi}	185,15±42,22 ^{cdef}	5,75±1,15 ^b	7,06±0,94 ^{bc}
C-H 1:1 %10	13,27±1,48 ^{kl}	273,72±76,38 ^{gh}	3,85±0,76 ^a	5,21±0,70 ^a
C-H 1:1 %30	11,43±0,83 ^{fghij}	311,49±37,42 ^h	6,23±0,95 ^{bc}	6,89±1,31 ^{bc}
C-H 1:2 %10	8,61±0,80 ^{bc}	222,01±51,29 ^{defg}	15,83±3,17 ^f	7,54±0,92 ^{bcd}
C-H 1:2 %30	7,71±1,16 ^{ab}	245,18±65,05 ^{efg}	16,11±1,60 ^f	8,02±1,19 ^{de}
C-P 1:1 %10	15,14±0,63 ^m	99,69±10,56 ^a	17,91±0,71 ^g	8,61±0,32 ^{ef}
C-P 1:1 %30	10,56±1,29 ^{efg}	179,51±22,35 ^{bcde}	48,46±0,99 ^k	8,12±0,37 ^{de}
C-P 1:2 %10	8,75±1,95 ^{bcd}	151,93±49,28 ^{abc}	8,97±0,74 ^d	7,12±0,76 ^{bc}
C-P 1:2 %30	7,03±0,84 ^a	208,73±28,13 ^{cdef}	7,71±0,99 ^{cd}	6,70±0,75 ^b
PKT-%10	10,18±1,66 ^{def}	177,14±18,15 ^{bcd}	11,78±0,71 ^e	8,37±1,33 ^{de}
PKT-%30	9,83±1,46 ^{cde}	248,90±30,58 ^{fg}	22,60±1,70 ⁱ	8,09±0,36 ^{de}

Aynı sütundaki veriler üzerinde bulunan harfler ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu gösterir (p<0,05)

*NKT: Negatif kontrol, PKT: Pozitif kontrol, KK: Kopma kuvveti, KU: Kopma uzaması, PK: Patlama kuvveti, PU: Patlama uzaması

Çizelge 4.10'da görüldüğü üzere filmlerin KU sonuçları ise %99-545 arasında değişmiştir. En çok uzayan filmin %545 ile C-L 1:2 %30, en az uzayan filmin ise %99,7 ile C-P 1:1 %10 kodlu filmi olduğu görülmektedir. DÖÇ'ü filmlerin birçoğu PKT filmlere göre daha yüksek KU değerleri elde edilmiştir. NKT filmlere göre C-P 1:1 %10 hariç tüm filmlerde KU değeri artmıştır. Bu durum çalışmada kullanılan DÖÇ ve DEHP'lerin beklenildiği gibi filmlerde plastikleştirici olarak davranış göstererek KU'nı artırmıştır. KU değerinde artış olupta istatistiksel olarak farklılık bulunmayan filmler ise C-P 1:1 %10, C-P 1:1 %30, C-P 1:2 %10 ve PKT-%10 kodlu numunelerdir. PKT filmler NKT filmlerden beklenildiği gibi daha yüksek KU değerlerine sahiptir. Yine PKT filmlerde DEHP konsantrasyonunun artması KU değeri istatistiksel olarak önemli düzeyde artırmıştır.

Filmlere katılan DÖÇ miktarının artması ile filmlerin KK ve KU değerlerindeki değişim ile ilgili yapılan çalışmalarda; zeinden üretilen filmlere plastikleştirici olarak zein miktarının % 5, 10, 15, 20, 25, 30'u kadar 1:2 orandaki kolin klorür-polietilen glikol çiftinden hazırlanan DÖÇ'ün zeine katılma oranı arttıkça %153'ten %202'ye kadar KU değerlerinde kademeli olarak artış görülmüştür (Kul, 2022). Yine kitosan

filmlere % 0-80 oranında katılan kolin klorür-malonik asit çiftinden hazırlanan DÖÇ, kitosana katılma miktarının arttırılması ile KK değerlerinde düşüşe, KU değerlerinde ise ciddi düzeyde artışa sebep olmuştur (Jakubowska ve diğ, 2020). Görüldüğü üzere bu çalışmalar ile benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.10' da görüldüğü gibi DEHP'li filmlerden daha iyi değerlere ulaşılabilen DÖÇ'li filmler mevcuttur. Bu durum istenen KU ve KK değerleri için ftalat yerine biyobozunur özellikteki DÖÇ'lerden hazırlanmış filmlerin üretilebileceğini göstermektedir.

4.2.3 Patlama kuvveti (PK) ve patlama uzaması (PU) analiz bulguları

Bir gıda ambalajından beklentilerden biri de darbelere karşı delinmemesi ve uzama yeteneğine sahip olması dolayısıyla yüksek PK ve PU değerlerine sahip olması beklenir. Çizelge 4.10'da görüldüğü üzere PK değerleri 2,7-51,1 N arasında belirlenmiştir. En yüksek PK değeri 51,06 N ile C-L 1:1 %30 kodlu filmde, en düşük PK değeri ise 2,73 N ile C-L 1:2 %10 kodlu filmde tespit edilmiştir.

NKT filme göre tüm denemelerdeki PK değerleri istatistiksel olarak farklı bulunmuştur. C-L 1:1 %30 ve C-P 1:1 %30 dışındaki tüm filmlerin PK değeri NKT filmlerden düşük bulunması istatistiksel olarak anlamlı düzeydedir. Aynı DÖÇ'lü filmler içerisinde DÖÇ'ün AYPE içine katılma miktarı arttıkça PK değerinde artış meydana gelmiştir. Ancak C-U 1:1 ve C-P 1:2 kodlu filmlerde bu durumun tam tersi olarak DÖÇ kullanım miktarı arttıkça PK değerindeki azalış meydana gelmiştir. Bunlar içerisinde de sadece C-U 1:1 kodlu filmdeki azalış istatistiksel olarak önemli düzeyde gerçekleşmiştir.

DÖÇ içersindeki HBD miktarındaki artışın ise PK üzerine etkisine bakıldığında; hidrofilik karakterdeki DÖÇ'lerde (C-L ve C-U) ve hidrofobik DÖÇ'lerden (C-H ve C-P) sadece C-P kodlu filmlerde molar orandaki artış PK değerini düşürmüştür. Hidrofobik DÖÇ'lerden C-H kodlu filmlerde ise molar orandaki artış PK değerini azaltmıştır. PKT filmlerde NKT filmlere göre daha düşük PK değerleri elde edilmiştir. Ayrıca PKT filmlerdeki DEHP kullanım miktarındaki artışa bağlı olarak PK değeri de artmıştır.

Filmlerin PU değerleri ise 5,2-10,3 mm arasında değişmiştir. En yüksek PU değeri 10,27 mm ile C-L 1:2 %30 kodlu filmde, en düşük PU değeri ise 5,21 mm ile C-H 1:1 %10 kodlu filmde tespit edilmiştir. C-U 1:1 %10, C-U 1:2 %10 ve 30, C-H 1:1 %10

ve 30, C-H 1:2 %10 ile C-P 1:2 %10 ve 30 kodlu filmler NKT filmlere göre daha düşük PU değerlerine sahip olup bu durum istatistiksel olarak anlamlı düzeydedir.

C-L 1:2 %30 kodlu filmler ise NKT filme göre daha yüksek PU değerine sahip olup istatistiksel olarak anlamlı düzeydedir. DÖÇ kullanım miktarına bağlı olarak AYPE filmlerin PU değerlerindeki değişim sadece C-L 1:2, C-U 1:1 ve C-H 1:1 filmlerde istatistiksel olarak anlamlı düzeydedir. Filmlerdeki HBD miktarındaki değişimin PU üzerine etkisi sadece C-P kodlu filmlerde istatistiksel olarak anlamlı düzeyde gerçekleşmiştir. PKT filmlerin PU değerleri üzerine etkisi anlamlı bir düzeyde olmayıp NKT filmler ile aynı düzeyde olmuştur.

Zein bazlı filme çeşitli oranlarda kolin klorür bazlı DÖÇ ilavesi ile ilgili çalışmada, DÖÇ katılma oranının artışıyla belli bir orana kadar PK değerlerinde artış, PU değerlerinde ise düzenli olarak bir artış gözlemlenmiştir (Kul, 2022). Kitosan bazlı filme DÖÇ ilavesinin gerçekleştirildiği çalışmada katılan DÖÇ oranının artışı PK değerlerinde düşüşe, PU değerlerinde oldukça yüksek derecede artışa sebep olmuştur (Jakubowska ve diğ, 2020).

Anlaşıldığı üzere plastikleştirici ilave oranının arttırılması PU değerlerinde önemli derecede artışa sebep olurken PK değerlerinde düşük miktarda artışa bazen de azalışa sebep olmaktadır. Bu yüzden optimum bir plastikleştirici ilave oranı belirlenmesi PK değerlerinde düşüşün önüne geçilmesini sağlayacaktır.

4.2.4 Su buharı iletim hızı (SBİH) ve su buharı geçirgenliği (SBG) analiz bulguları

Bir gıda ambalajının çok iyi düzeyde bir bariyer özellik göstermesi, bir gıda ambalajının sahip olması gereken başlıca niteliklerden bir tanesidir. Hiç şüphe yok ki gıda ambalajı gıda ile çevresi arasında gerçekleşebilecek su veya su buharı alış-verişini önlemelidir. Bu durum her iki taraf için de geçerlidir. Gıdada bulunan suyun ambalaj dışarısına geçmesi durumunda gıdanın kurumasına, tazeliğinin bozulmasına, kalitesinin düşmesine yol açabilirken ortamda bulunan suyun gıda ambalaj duvarını aşarak gıdaya geçmesi durumunda ise gıdanın su oranının artmasına, mikrobiyolojik bozulmalara, yine gıda kalitesinde düşüslere sebep olması gibi istenmeyen sonuçlar ortaya çıkabilmektedir. Bu yüzden gıda üreticisi ve tüketicisi suyu veya su buharını geçirmeyen gıda ambalajını tercih etmektedir (Dağdelen, 2022).

Çizelge 4.11' de su buharı iletim hızı ve su buharı geçirgenliği verileri yer almaktadır. Filmlerin su buharı iletim hızı (SBİH) 0,0060-0,3482 g/h.m² arasında, su buharı geçirgenliği (SBG) ise 0,0043-0,2480 g/m².h.kPa arasında bulunmuştur.

Filmlerdeki bu analizler aynı alan üzerinden yapıldığı için SBİH ile SBG verilerindeki filmlerin birbirleri ile olan ilişkisi aynı şekilde gerçekleşmiştir. Bu nedenle bu başlık altında SBG üzerinden filmler değerlendirilecektir. Buna göre en yüksek SBG değeri 0,2480 g/m².h.kPa ile C-H 1:2 %30 kodlu filmde gerçekleşmiştir.

En düşük SBG değeri ise 0,0043 g/m².h.kPa ile C-P 1:1 %10 kodlu filmde gerçekleşmiştir. C-H 1:2 %30 ve C-P 1:2 %10 hariç tüm filmlerin SBG değeri NKT filmlerden daha düşük bulunmuş olup bu durum istatistiksel olarakta önemli düzeydedir. Bu durum plastikleştirici olarak kullanılan DÖÇ ve DEHP'in filmlerin nem bariyer özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir. Hidrofilik karakterdeki DÖÇ (C-L ve C-U) içeren filmlerde HBD miktarının artması SBG değerini düşürürken, hidrofobik karakterdeki DÖÇ (C-P ve C-H) içeren filmlerde ise arttırmıştır.

Kullanılan plastikleştirici miktarının artmasına bağlı olarak filmlerdeki SBG düzeyi C-L 1:1 kodlu filmler dışında diğer tüm filmlerde anlamlı düzeyde değiştirmiştir. Bu değişim C-L 1:2, C-U 1:2, C-H 1:1, C-P 1:2 ve PKT kodlu filmlerde azalış yönünde iken, diğer filmlerde artış yönündedir.

Bilinen hiçbir polimer yoktur ki tüm gıda paketlenme uygulamaları için istenen mekanik ve bariyer özellikleri taşıyabilsin. Bu yüzden bu polimerler katkılı veya katmanlı olarak üretirler. Genel olarak bir polimerin neme karşı bariyer yeteneği polimerin yan zincirinin polaritesine, hidrojen bağlama özelliklerine, yapısal özelliklerine bağlıdır (Duncan, 2011). Polimer yapısına katılan katkıları da bariyer özelliği etkiler.

Plastikleştirme amacıyla yani esnekliği artırma amacıyla katılan DÖÇ'lerin su buharı geçirgenliği değerlerini de önemli düzeyde düşürmesi mekanik özelliklerle birlikte bariyer özellikleri de geliştirmesi açısından istenen bir sonuçtur.

Bir ambalajın SBG düzeyi içerisine konulacak gıdanın özelliğine göre değişmektedir. Kuru gıdalar için SBG değeri düşük ambalaj kullanılması gerekirken, yaş meyve-sebze gibi gıdalarda çok düşük düzeyde olmaması istenmektedir. Kitosan doğal polimerine çeşitli DÖÇ'lerin ilave edildiği bir çalışmada DÖÇ ilavesi SBİH değerini arttırmıştır. Bu duruma sebep olarak DÖÇ'nin kitosan molekülleri arasındaki etkileşimi arttırdığını

ve su buharı moleküllerinin geçişini kolaylaştırması gösterilmiştir. Bu çalışmada SBİH değerleri 7-32 g/h.m² değerleri arasında değişmiştir (Jakubowska ve diğ., 2020). Çizelge 4.11’de yer alan değerler bu değerlerin çok çok altında değerlerdir. Bu durum kitosan doğal polimerinin polietilene göre çok daha düşük bariyer özellik göstermesinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.11 : SBİH ve SBG analiz verileri.

Numune	SBİH (g/h.m ²)	SBG (g/m ² .h.kPa)
NKT	0,0804±0,0017 ^j	0,0573±0,0012 ^j
C-L 1:1 %10	0,0609±0,0013 ⁱ	0,0434±0,0009 ⁱ
C-L 1:1 %30	0,0589±0,0012 ⁱ	0,0419±0,0008 ⁱ
C-L 1:2 %10	0,0489±0,0011 ^h	0,0348±0,0007 ^h
C-L 1:2 %30	0,0438±0,0009 ^g	0,0312±0,0006 ^g
C-U 1:1 %10	0,0258±0,0006 ^f	0,0184±0,0004 ^f
C-U 1:1 %30	0,0783±0,0016 ^j	0,0558±0,0012 ^j
C-U 1:2 %10	0,0221±0,0005 ^{ef}	0,0158±0,0004 ^{ef}
C-U 1:2 %30	0,0158±0,0003 ^c	0,0113±0,0002 ^c
C-H 1:1 %10	0,0209±0,0004 ^e	0,0149±0,0004 ^e
C-H 1:1 %30	0,0098±0,0002 ^{ab}	0,0069±0,0001 ^{ab}
C-H 1:2 %10	0,0145±0,0003 ^c	0,0104±0,0002 ^c
C-H 1:2 %30	0,3482±0,0074 ^l	0,2480±0,0052 ^l
C-P 1:1 %10	0,0060±0,0001 ^a	0,0043±0,0001 ^a
C-P 1:1 %30	0,0124±0,0003 ^{bc}	0,0089±0,0002 ^{bc}
C-P 1:2 %10	0,1678±0,0035 ^k	0,1195±0,0025 ^k
C-P 1:2 %30	0,0162±0,0004 ^{cd}	0,0115±0,0003 ^{cd}
PKT %10	0,0413±0,0009 ^g	0,0294±0,0006 ^g
PKT %30	0,0203±0,0004 ^{de}	0,0145±0,0003 ^{de}

* Aynı sütundaki veriler üzerinde bulunan harfler ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu gösterir (p<0,05)

* NKT: Negatif kontrol, PKT: Pozitif kontrol, SBİH: Su buharı iletim hızı, SBG: Su buharı geçirgenliği

4.2.5 Suya karşı davranış özellikleri bulguları

Suya karşı davranış özelliklerinden nem, suda çözünürlük (SÇ) ve su tutma kapasitesi (STK) verileri Çizelge 4.12’de yer almaktadır. Çizelgeye bakıldığında nem değeri %0,07-1,92 arasında bulunmuştur. En düşük nem oranına %0,07 ile NKT filmde, en yüksek nem oranı ise %1,92 ile C-H 1:2 %30 filmlerinde saptanmıştır. Filmlerdeki DÖÇ ve DEHP miktarı artmasına bağlı olarak filmlerin nem değerleri de artmış olup bu durum istatistiksel olarak önemli düzeydedir. DÖÇ’lü filmlerdeki HBD oranının artması genelde nem üzerine önemli bir etkiye sebep olmamıştır.

Filmlerin SÇ değerleri %0-2,3 arasında değişmiştir. En düşük SÇ oranına 0 ile PKT filmler, en yüksek SÇ oranına ise %2,3 ile C-U 1:1 %30 kodlu filmde saptanmıştır. DÖÇ’li tüm filmlerin SÇ değeri NKT filminden fazla olup bu durum istatistiksel olarak önemli düzeydedir. DÖÇ’li filmlerde ilave edilen DÖÇ miktarı arttıkça C-L 1:2, C-P

1:1 ve C-P 1:2 kodlu filmler hariç diğer filmlerde SÇ değeri artmıştır. DÖÇ'lü filmlerdeki HBD oranının artmasına bağlı olarak hidrofilik karakterdeki DÖÇ (C-L ve C-U) içeren filmler ve hidrofobik karakterdeki C-P li filmlerde SÇ değeri azalmıştır. PKT filmlerde ise SÇ saptanamamıştır.

NKT ve DÖÇ'li filmlerin STK değerleri sıfır bulunurken, PKT filmlerde sırasıyla %1,33 ve %2,03 bulunmuştur. DÖÇ'ler filmlerin STK üzerine herhangi bir etkiye bulunmamıştır.

Nem, SÇ ve STK değerleri filmlerin depolimerizasyonu, gıdaya geçen madde miktarı ve gıdanın raf ömrünü etkileyebileceğinden bu değerlerin düşük olması uygun olacaktır.

Çizelge 4.12 : Suya karşı davranış özellikleri analiz verileri.

Numune	Nem (%)	SÇ (%)	STK (%)
NKT	0,07±0,00 ^a	0,25±0,04 ^a	0
C-L 1:1 %10	0,43±0,03 ^{def}	0,51±0,06 ^b	0
C-L 1:1 %30	0,72±0,04 ^g	0,88±0,08 ^d	0
C-L 1:2 %10	0,46±0,02 ^{ef}	0,44±0,04 ^b	0
C-L 1:2 %30	0,63±0,03 ^g	0,44±0,05 ^b	0
C-U 1:1 %10	0,49±0,08 ^f	0,96±0,05 ^d	0
C-U 1:1 %30	0,86±0,10 ^h	2,30±0,13 ^g	0
C-U 1:2 %10	0,25±0,02 ^b	0,40±0,06 ^b	0
C-U 1:2 %30	0,89±0,04 ^h	1,68±0,01 ^f	0
C-H 1:1 %10	0,35±0,00 ^{bcd}	0,40±0,12 ^b	0
C-H 1:1 %30	1,03±0,04 ⁱ	0,74±0,05 ^c	0
C-H 1:2 %10	0,34±0,08 ^{bcd}	0,43±0,09 ^b	0
C-H 1:2 %30	1,92±0,05 ^k	1,35±0,21 ^e	0
C-P 1:1 %10	1,10±0,00 ⁱ	2,19±0,04 ^g	0
C-P 1:1 %30	1,13±0,05 ⁱ	2,18±0,09 ^g	0
C-P 1:2 %10	1,41±0,05 ^j	1,70±0,05 ^f	0
C-P 1:2 %30	1,45±0,11 ^j	1,68±0,07 ^f	0
PKT %10	0,32±0,04 ^{bc}	0	1,33±0,17 ^a
PKT %30	0,38±0,04 ^{cde}	0	2,03±0,14 ^b

Aynı sütundaki veriler üzerinde bulunan harfler ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu gösterir (p<0,05)

* NKT: Negatif kontrol, PKT: Pozitif kontrol, SÇ: Suda çözünürlük, STK: Su tutma kapasitesi

4.2.6 Renk analiz bulguları

Gıda ambalajlarının polimerik rengi, müşterinin gözüne hitap ettiği için gıdanın tercih edilmesinde oldukça önemli bir parametredir (Jakubowska ve diğ, 2020). Bu yüzden bir gıda ambalajı ürünü korumanın yanında cezbedici renkte olması önemlidir. Renk analizi kapsamında ölçümü yapılan L*, a*, b* ve ΔE değerleri Çizelge 4.13'te yer almaktadır. Bölüm 3.2.4.6'da belirtildiği gibi L*(0 (siyah) ile 100 (beyaz) arasında),

a*(-a (yeşil) ile +a (kırmızı) arasında), b* (-b (mavi) ile +b (sarı) arasında değerleri temsil etmektedir.

Çizelge 4.13 : Renk analizi değerleri.

Numune	L*	a*	b*	ΔE
NKT	90,39±0,44 ^{ij}	-1,15±0,04 ^{cd}	3,95±0,08 ^{abc}	2,06±0,39 ^{ab}
C-L 1:1 %10	77,58±2,15 ^d	-2,01±0,11 ^a	14,92±1,33 ^j	18,84±2,50 ^g
C-L 1:1 %30	78,04±1,43 ^{de}	-2,13±0,12 ^a	14,99±0,88 ^j	18,53±1,64 ^g
C-L 1:2 %10	69,18±3,56 ^b	-1,69±0,24 ^b	17,96±1,58 ^l	27,45±3,76 ⁱ
C-L 1:2 %30	91,22±0,17 ^j	-1,24±0,01 ^{cd}	4,87±0,35 ^{bcd}	2,00±0,37 ^{ab}
C-U 1:1 %10	90,90±0,16 ^{ij}	-1,09±0,03 ^d	3,46±0,06 ^a	1,42±0,15 ^a
C-U 1:1 %30	81,97±0,35 ^{fg}	-0,24±0,07 ^f	13,25±0,25 ⁱ	14,45±0,39 ^{ef}
C-U 1:2 %10	90,14±1,61 ^{ij}	-1,15±0,02 ^{cd}	3,97±1,00 ^{abc}	2,33±1,85 ^{ab}
C-U 1:2 %30	89,94±0,55 ^{ij}	-1,32±0,03 ^c	6,71±0,31 ^e	4,27±0,40 ^b
C-H 1:1 %10	91,27±0,91 ^j	-1,21±0,03 ^{cd}	3,83±0,16 ^{ab}	1,35±0,64 ^a
C-H 1:1 %30	82,61±2,77 ^g	-0,78±0,19 ^e	10,49±1,95 ^g	12,13±3,39 ^{de}
C-H 1:2 %10	70,42±0,58 ^b	1,57±0,23 ^g	16,67±0,55 ^k	25,84±0,78 ⁱ
C-H 1:2 %30	83,95±1,03 ^{gh}	-0,69±0,15 ^e	8,67±0,72 ^f	10,01±1,12 ^{cd}
C-P 1:1 %10	85,60±0,31 ^h	-1,13±0,01 ^{cd}	9,60±0,32 ^{fg}	9,27±0,42 ^c
C-P 1:1 %30	73,07±2,64 ^c	-0,81±0,26 ^e	14,22±1,21 ^{ij}	22,16±2,88 ^h
C-P 1:2 %10	80,00±1,79 ^{ef}	-0,74±0,28 ^e	11,76±1,66 ^h	15,00±2,41 ^f
C-P 1:2 %30	65,99±1,05 ^a	1,62±0,09 ^g	17,15±0,12 ^{kl}	29,91±0,90 ^j
PKT %10	88,60±0,21 ⁱ	-1,24±0,02 ^{cd}	5,95±0,10 ^{de}	4,61±0,17 ^b
PKT %30	89,42±0,17 ^{ij}	-1,24±0,05 ^{cd}	5,15±0,10 ^{cd}	3,48±0,16 ^{ab}

* Aynı sütundaki veriler üzerinde bulunan harfler ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu gösterir (p<0,05)

* NKT: Negatif kontrol, PKT: Pozitif kontrol

Filmlerin L* 65,99-91,27 arasında bulunmuştur. En koyu filmin 65,99 ile C-P 1:2 %30, en beyaz filmin ise 91,27 ile C-H 1:1 %10 olduğu görülmektedir. NKT filminden L* değeri daha yüksek değere sahip başka film istatistiksel olarak bulunmamaktadır. C-L 1:2 %30, C-U 1:1 %10, C-U 1:2 %10 ve 30, C-H 1:1 %10 ve PKT %30 kodlu filmler NKT ile aynı L* değerine sahip grupta yer almaktadır. Diğer filmler NKT'den istatistiksel daha düşük L* değerine sahiptirler. Filmlerdeki DÖÇ veya DEHP miktarının artmasına bağlı olarak filmlerin L* değerleri C-L 1:2 ve C-H 1:2 kodlu filmlerde artarken, C-L 1:1, C-U 1:2 ve PKT kodlu filmlerde aynı düzeyde diğer filmlerde ise düşüş şeklinde gerçekleşmiştir. Bu değişimler istatistiksel olarak önemli düzeydedir. DÖÇ'li filmlerdeki HBD oranının artmasına bağlı olarak %10 düzeyde plastikleştirici içeren filmlerden C-L, C-H ve C-P kodlularda azalış (p<0,05), %30 düzeyde plastikleştirici içeren filmlerde ise C-L ve C-U kodlu filmlerde artış meydana gelmiştir (p<0,05). Diğer filmlerde ise değişim önemsiz düzeydedir (p>0,05).

Filmlerin a* değerlerine bakıldığında C-P 1:2 %30 (1,62) ve C-H 1:2 %10 (1,57) hariç diğer filmler eksi değerlerde olduğu yani yeşil renk alanında yer aldıkları saptanmıştır.

En düşük değer -2,13 ile C-L 1:1 %30, en yüksek değer ise 1,62 ile C-P 1:2 %30 kodlu filmlerde saptanmıştır. C-L 1:1 %10, C-L 1:1 %30 ve C-L 1:2 %10 kodlu filmler NKT filminden daha düşük a^* değerine sahipken ($p<0,05$) C-L 1:2 %30, C-U 1:1 %10, C-U 1:2 %10 ve 30, C-H 1:1 %10, C-P 1:1 %10 ve PKT filmler NKT filminin a^* değeri (-1,15) ile aynı istatikselsel olarak grupta yer almıştır ($p<0,05$). Filmlerdeki D veya DEHP miktarının artmasına bağlı olarak filmlerin a^* değerleri C-L 1:2, C-U 1:1, C-H ve C-P kodlu filmlerde artarken, C-L 1:1, C-U 1:2 ve PKT kodlu filmlerde aynı düzeyde gerçekleşmiştir ($p<0,05$). D'li filmlerdeki HBD oranının artmasına bağlı olarak plastikleştirici içeren filmlerden C-L, C-H ve C-P kodlularda artış meydana gelmiştir ($p<0,05$). PKT filmlerde ise DEHP miktarının artması a^* zerine etkisi önemsiz düzeydedir ($p<0,05$).

Filmlerin b^* değerlerine bakıldığında en düşük değer 3,46 ile C-U 1:1 %10, en yüksek değer de 17,96 ile C-L 1:2 %10 kodlu filmlerde saptanmıştır. arasında değiştiği saptanmıştır. C-L 1:2 %30, C-U 1:1 %10, C-U 1:2 %10, C-H 1:1 %10 ve PKT %30 filmler NKT film ile istatikselsel olarak aynı grupta olup, diğer filmler ise daha yüksek b^* değerlerine sahiptir. Filmlerdeki D veya DEHP miktarının artmasına bağlı olarak filmlerin b^* değerleri C-U, C-H 1:1 ve C-P kodlu filmlerde artarken, C-L 1:2 ve C-H 1:2 kodlu filmlerde azalış gerçekleşmiştir ($p<0,05$). D'li filmlerdeki HBD oranının artmasına bağlı olarak %10 düzeyde plastikleştirici içeren filmlerden C-L, C-H ve C-P kodlularda b^* değerinde artış ($p<0,05$), %30 düzeyde plastikleştirici içeren filmlerde ise C-L, C-U, C-H kodlularda azalış meydana gelmiştir ($p<0,05$).

Filmlerin ΔE değeri 1,35-29,91 arasında saptanmıştır. En düşük değere 1,35 ile C-H 1:1 %10, en yüksek değere ise 29,91 ile C-P 1:2 %30 kodlu filmlerde görülmüştür. NKT ile aynı istatikselsel grupta yer alan filmler C-L 1:2 %30, C-U 1:1 %10, C-U 1:2 %10 ve %30, C-H 1:1 %10 ve PKT kodlu filmlerdir. Diğer filmler ise daha yüksek ΔE değerine sahiptirler ($p<0,05$). Filmlerdeki D veya DEHP miktarının artmasına bağlı olarak filmlerin ΔE değerleri C-U 1:1, C-H 1:1 ve C-P kodlu filmlerde artarken, C-L 1:2 ve C-H 1:2 kodlu filmlerde azalış gerçekleşmiştir ($p<0,05$). D'li filmlerdeki HBD oranının artmasına bağlı olarak %10 düzeyde plastikleştirici içeren filmlerden C-L, C-H ve C-P kodlularda ΔE değerinde artış ($p<0,05$), %30 düzeyde plastikleştirici içeren filmlerde ise C-L ve C-U kodlularda azalış meydana gelmiştir ($p<0,05$).

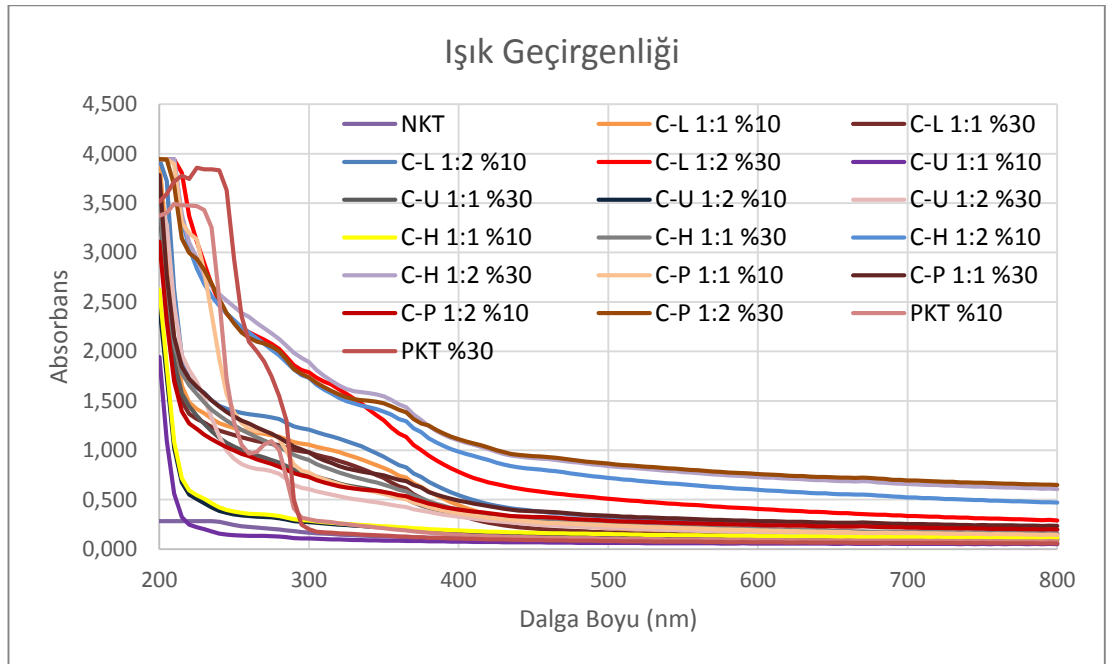
ΔE değeri 2 değerinden fazla olduğunda renkteki görsel değişikliğin normal tüketiciler tarafından fark edilebildiği, ΔE değerinin 5'ten büyük olduğunda ise renklerin açıkça

farklı olduğu anlamına geldiği bildirilmiştir (ISO, 2008; Jakubowska ve diğ, 2020). Bu durumda NKT (2,06), C-U 1:1 %10 (1,42), C-H 1:1 %10 (1,35) kodlu filmler dışındakilerin renklerinin tüketiciler tarafından fark edilebilir düzeyde olduğu anlaşılmaktadır.

Tüm renk değerlerine bakıldığında filmlerin genel olarak açık ve şeffaf renkte olduğu, koyu renklere sahip olmadıkları için gıda ambalajlarında kullanıldıklarında tüketicinin gıdayı görebilmesine olanak sağladıkları için olumlu sonuçlar olarak değerlendirme yapılabilir.

4.2.7 Işık geçirgenliği analizi bulguları

200-800 nm dalga boyları aralığındaki ışık geçirgenliği grafiği Şekil 4.5’de yer almaktadır. Absorbans değerinin 0 olduğu durumda filmin ışığın tamamını geçirdiği anlaşılır. Spektrumda 400-700 nm dalga boyları aralığı görünür ışık, 100-400 nm dalga boyu aralığı UV ışın aralığıdır. 200-300 nm dalga boylarında absorbansı en yüksek yani ışık geçirgenliği en az film PKT %30 numunesidir. Fakat 300 nm’den sonra absorbans 0’a yaklaşmış yani ışınları geçirmeye başlamıştır. C-H 1:2 %30 ve C-P 1:2 %30 filmleri 400-800 nm dalga boylarında ışık geçirgenliğine karşı en yüksek bariyer özelliği göstermiştir. NKT ile aynı hatta daha iyi absorbans değeri gösteren filmlerin olması, DÖÇ’li filmlerin sadece mekanik özellikleri değil, ışık geçirgenliğine karşı bariyer özellik göstermede de başarılı olduğu yorumu yapılabilir.



Şekil 4.5 : Filmlerin 200-800 nm dalga boyları aralığında absorbans değerleri.

DÖÇ numunelerinin 200-600 nm dalga boyları arasında absorbanslarının ölçüldüğü çalışmada 200-500 nm dalga boylarındaki absorban değerleri 0,5- 3,4 aranda değişik absorban değerlerine sahipken 500-600 nm arasında absorban değeri 0'a eşitlenmiştir (Valverde ve diğ, 2020). Genel olarak dalga boyu arttıkça absorban değeri düşmekte ışık geçirgenliği artmaktadır.

4.2.8 Şeffaflık analiz bulguları

Çizelge 4.14'te görüldüğü üzere filmlerin şeffaflık değerleri 0,47-3,59 aralığında bulunmuştur. En düşük değer 0,47 ile PKT %30, en yüksek değer ise 3,59 ile C-P 1:2 %30 kodlu filmde elde edilmiştir. Filmler, NKT film ile kıyaslandığında DÖÇ ve DEHP ilavesi filmlerin genel olarak opaklık değerlerini artırmıştır.

NKT film ile farklı istatistiksel grupta olan filmler C-U 1:1 %30, C-P 1:1 %10 ve 30, C-P 1:2 %30, C-H 1:2 %10 ve C-H 1:1 %30 kodlu filmlerdir ($p<0,05$). Diğerleri ise NKT ile aynı grupta saptanmıştır. Filmlerdeki DÖÇ veya DEHP miktarının artmasına bağlı olarak filmlerin şeffaflık değerleri C-U 1:1, C-H 1:1 ve C-P 1:2 kodlu filmlerde artarken ($p<0,05$), diğerlerinde artış olsa da anlamlı bir değişiklik gerçekleşmemiştir ($p<0,05$).

DÖÇ'li filmlerdeki HBD oranının artmasına bağlı olarak %10 düzeyde plastikleştirici içeren filmlerden sadece C-P kodlu filmde şeffaflık değerinde azalış, diğerlerinde ise herhangi bir değişiklik gerçekleştirmemiştir ($p<0,05$). %30 düzeyde plastikleştirici içeren filmlerde ise C-U ve C-H kodlularda azalış, C-P kodlu filmde artış meydana gelmiştir ($p<0,05$).

Çizelge 4.14 : Şeffaflık analizi verileri.

Numune	Şeffaflık	Numune	Şeffaflık
NKT	0,48±0,02 ^a	C-H 1:1 %10	0,75±0,05 ^{abc}
C-L 1:1 %10	0,64±0,01 ^{ab}	C-H 1:1 %30	1,57±0,04 ^e
C-L 1:1 %30	0,74±0,00 ^{abc}	C-H 1:2 %10	1,00±0,05 ^{bcd}
C-L 1:2 %10	0,67±0,08 ^{ab}	C-H 1:2 %30	0,74±0,10 ^{abc}
C-L 1:2 %30	0,80±0,04 ^{abc}	C-P 1:1 %10	1,11±0,01 ^{cd}
C-U 1:1 %10	0,49±0,06 ^a	C-P 1:1 %30	1,11±0,65 ^{cd}
C-U 1:1 %30	1,30±0,13 ^{de}	C-P 1:2 %10	0,52±0,00 ^a
C-U 1:2 %10	0,62±0,15 ^{ab}	C-P 1:2 %30	3,59±0,09 ^f
C-U 1:2 %30	0,87±0,04 ^{abc}	PKT %10	0,69±0,07 ^{ab}
		PKT %30	0,47±0,09 ^a

* Aynı sütundaki veriler üzerinde bulunan harfler ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu gösterir ($p<0,05$)

* NKT: Negatif kontrol, PKT: Pozitif kontrol

Şeffaflık analizi, renk analizi ve ışık geçirgenliği analizi birbirleriyle ilişkili olan analizlerdir. Temel prensip olarak şeffaf olan bir film açık renklidir ve ışık geçirgenliği yüksektir. Işık geçirgenliği yüksek olan filmin absorbansı düşüktür. Görünür ışık bölgesinde C-P 1:2 %30 en yüksek absorbans değerine yani ışık geçirgenliği en düşük olan film numunesidir. Yine aynı şekilde C-P 1:2 %30 filmi en opak film olarak ölçülmüştür. Bu da opaklık ile ışığı geçirmeme özelliğinin doğru orantılı olduğu kanıtlamaktadır. Renk analizi ile ilişkilendirildiğinde C-P 1:2 %30 filmi L^* değeri en küçük yani en siyah, a^* değeri en yüksek yani en kırmızı film, b^* değeri en yüksek filmlerden yani en sarı filmlerden ve ΔE değeri en yüksek yani rengi en ayırt edilebilen film örneğidir. Renginin bu özellikler göstermesi hiç şüphe yok ki görünür ışık bölgesinde en opak ve ışığa karşı en iyi bariyer özellik gösteren film olmasını sağlamıştır.

4.2.9 TOPSIS ile en uygun filmlerin belirlenmesi bulguları

Çok kriterli karar verme yöntemi (TOPSIS) ile filmler patlama kuvveti (PK), patlama uzaması (PU), kopma uzaması (KU), kopma kuvveti (KK) ve su buharı geçirgenliği (SBG) analiz sonuçları yönünden değerlendirilmiş, en yüksek yakınlık katsayısı (C_i) değerine sahip DÖÇ'ler belirlenmiştir. Bu durum Çizelge 4.15'de verilmiştir. Mavi ile belirtilen hücredeki filmler 3 farklı karar kriteri etkisinden en yüksek puanı alan filmler olup bunlar:

- NKT
- C-L 1:1 %10
- C-L 1:1 %30
- C-L 1:2 %10
- C-L 1:2 %30
- C-U 1:1 %10
- C-H 1:1 %30
- C-P 1:1 %30
- PKT %30

şeklinde. Seçilen bu filmlerde daha sonra detaylı analizler yapılmıştır.

Çizelge 4.15 : TOPSIS yöntemine göre filmlerin karar kriterleri ve yakınlık katsayı değerleri.

Numune Adı	Karar kriterleri ve yakınlık katsayıları		
	1. Ağırlıklandırma ve Ci değeri	2. Ağırlıklandırma ve Ci değeri	3. Ağırlıklandırma ve Ci değeri
NKT	0,487	0,622	0,626
C-L 1:1 %10	0,582	0,641	0,716
C-L 1:1 %30	0,808	0,773	0,743
C-L 1:2 %10	0,465	0,570	0,705
C-L 1:2 %30	0,579	0,635	0,759
C-U 1:1 %10	0,489	0,647	0,694
C-U 1:1 %30	0,443	0,599	0,667
C-U 1:2 %10	0,391	0,551	0,654
C-U 1:2 %30	0,396	0,569	0,664
C-H 1:1 %10	0,430	0,578	0,698
C-H 1:1 %30	0,448	0,592	0,710
C-H 1:2 %10	0,435	0,603	0,674
C-H 1:2 %30	0,256	0,184	0,147
C-P 1:1 %10	0,450	0,612	0,661
C-P 1:1 %30	0,611	0,734	0,711
C-P 1:2 %10	0,192	0,248	0,269
C-P 1:2 %30	0,386	0,566	0,653
PKT %10	0,412	0,586	0,662
PKT %30	0,504	0,655	0,710

* Ci: Yakınlık katsayısı, bu değerin yüksek olduğu filmler karar kriterleri yönünden en uygun olanlardır.

* NKT: Negatif kontrol, PKT: Pozitif kontrol

4.2.10 Isıl yapışma analiz bulguları

Isıl yapışma verileri Çizelge 4.12’de verilmiştir. Isıl yapışma, gıda ambalajının kapatılması ve sızdırmazlık sağlanabilmesi gibi çeşitli özellikleri etkilediğinden son derece önemli bir parametredir. Isıl yapışma uygulanan numunelerin yapıştırılan kısımlarının yüksek kuvvetlere dayanabilmesi beklenir.

Çizelgeye bakıldığında en düşük ısı yapışma değeri 3,27 N ile C-L 1:1 %30, en yüksek değer ise 13,4 N ile PKT %30 filminde elde edilmiştir.

NKT filmlere göre diğer filmler kıyaslandığında DEHP ilavesi filmin kopmaya karşı direncini yükseltirken DÖÇ ilavesi zayıflatmıştır. Sadece C-L 1:2 %10 kodlu film ile NKT filmde benzer sonuçlar elde edilmiştir ($p < 0,05$).

Hidrofilik karakterdeki DÖÇ’ler (C-L ve C-U) daha düşük ısı yapışma değerlerine sahip olmuştur.

Çizelge 4.16 : Isıl yapışma verileri.

Numune	Isıl Yapışma (N)
NKT	10,72±0,57 ^c
C-L 1:1 %10	3,73±0,02 ^a
C-L 1:1 %30	3,27±0,36 ^a
C-L 1:2 %10	9,81±1,12 ^c
C-L 1:2 %30	4,09±0,43 ^{ab}
C-U 1:1 %10	3,72±0,15 ^a
C-H 1:1 %30	5,13±0,42 ^b
C-P 1:1 %30	4,91±0,78 ^b
PKT %30	13,40±1,16 ^d

* Aynı sütundaki veriler üzerinde bulunan harfler ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu gösterir (p<0,05).

* NKT: Negatif kontrol, PKT: Pozitif kontrol

4.2.11 Migrasyon analiz bulguları

4 farklı gıda benzeri ile yapılan migrasyon analizlerinin verileri Çizelge 4.17’de yer almaktadır. Buna göre sulu gıdaları (GB-A) ve sulu-asitli gıdaları (GB-B) temsil eden gıda benzerleri ile filmlerin temasında herhangi bir migrasyon gerçekleşmemiştir. Bu durum filmlerin bu tip gıdalara temasının uygun olacağı anlamına gelmektedir.

Ancak yağlı gıdaları temsil eden GB-D₂₁ ve GB-D₂₂ kodlu gıda benzerleri ile temasta migrasyonlar gözlenmiştir. Bunlardan GB-D₂₁ (%95 etil alkol) ile yapılan migrasyon analizinde sadece 2 filmde tespit edilebilir düzeyde geçiş gözlenmiştir. Ancak bu sonuçlar yasal düzenlemelerde (TGK 2019/44, 2019) belirtilen 10 mg/dm² altında olduğu için risk içermemektedir. Geçiş gözlenen iki filmde bir tanesi hidrofilik karakterde (C-L) diğeri ise hidrofobik karakterde (C-H) DÖÇ içeren filmlerdir.

Yağlı gıdaları temsile eden diğer gıda benzeri olan GB-D₂₂ (izooktan)’da ise NKT hariç tüm filmlerde migrasyon gözlenmiştir. En yüksek geçiş 82,6 mg/dm² ile C-L 1:2 %30 filmde, en düşük değer ise 4,4 mg/dm² ile C-H 1:1 %30 kodlu filmde elde edilmiştir. Yasal limitin üzerinde migrasyon sonucuna sahip olanlar C-L 1:2 %10 ve 30, C-L 1:1 %30 ve PKT %30 kodlu filmlerdir. C-L filmlerde DÖÇ konsantrasyonunun artması ile birlikte migrasyon düzeyide artmıştır (p<0,05). Hidrofobik karakterdeki (C-H ve C-P) DÖÇ içeren filmlerin migrasyon düzeyi yasal limitin altında çıkarken hidrofilik karakterdeki DÖÇ’lerin çoğu yasal limitin üzerinde çıkmıştır. DÖÇ’li filmler içerisinde sadece C-L kodlu filmlerdeki geçiş yüksek çıkmıştır. Bu geçişte geçen maddelerin DÖÇ bileşenleri olan ve gıda olarak tüketilebilen kolin klorür ve laktik asitten oluştuğu göz önüne alındığında riskinin daha düşük olacağı ve tolere edilebileceği düşünülmektedir. Ayrıca DEHP içeren

PKT filminde migrasyon değerinin de yasal limitin üzerinde olması göz önüne alındığında DEHP in yerine mutlaka alternatif bir plastikleştirici kullanılması gerekliliğini ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 4.17 : Filmlerin 4 farklı gıda benzerindeki toplam migrasyon sonuçları.

Numune	GB-A	GB-B	GB-D ₂₁	GB-D ₂₂
NKT	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD
C-L 1:1 %10	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	7,40±1,13 ^b
C-L 1:1 %30	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	18,00±0,28 ^c
C-L 1:2 %10	≤ LOD	≤ LOD	3,40±0,28 ^a	68,60±5,66 ^e
C-L 1:2 %30	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	82,60±2,83 ^f
C-U 1:1 %10	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	7,00±0,57 ^b
C-H 1:1 %30	≤ LOD	≤ LOD	4,80±0,57 ^b	4,40±1,41 ^a
C-P 1:1 %30	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	6,40±0,85 ^{ab}
PKT %30	≤ LOD	≤ LOD	≤ LOD	32,00±3,11 ^d

* Aynı sütundaki veriler üzerinde bulunan harfler ortalamalar arasında önemli farklılık olduğunu gösterir (p<0,05)

* LOD: En düşük tespit limiti

* GB-A için LOD = 0,33; GB-B için LOD = 1,12; GB-D₂₁ için LOD = 0,71; GB-D₂₂ için LOD = 1,16

4.2.12 Yapı tayini bulguları

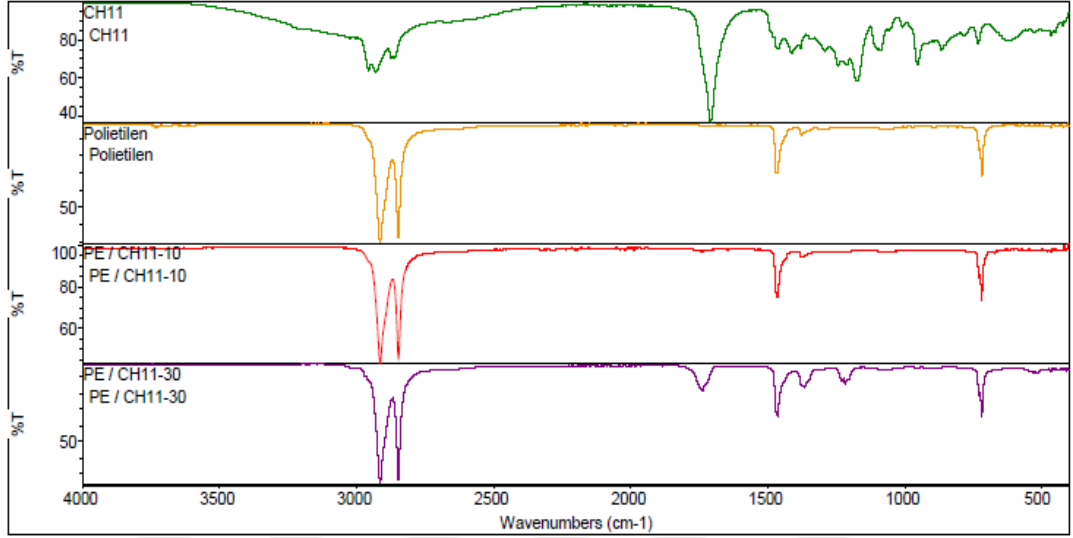
Yapı tayini analiziyle DÖÇ katkılı filmlerin moleküler bağ yapıları tespit edilmiştir. Şekil 4.6-4.14'te tüm filmlerin FT-IR spektrumlarına yer verilmiştir. İlgili şekillerin herbirinde DÖÇ'nin spektrumu, AYPE'nin spektrumu ile AYPE'ye %10 ve 30 DÖÇ ve DEHP ilavesi spektrumları yer almaktadır. Çizelge 4.18'de AYPE'nin FTIR spektrumundaki pikler ve temsil ettiği yapılar verilmiştir.

Çizelge 4.18 : AYPE'nin FTIR spektrumundaki pikler ve temsil ettiği yapılar (Zieba-Palus, 2017).

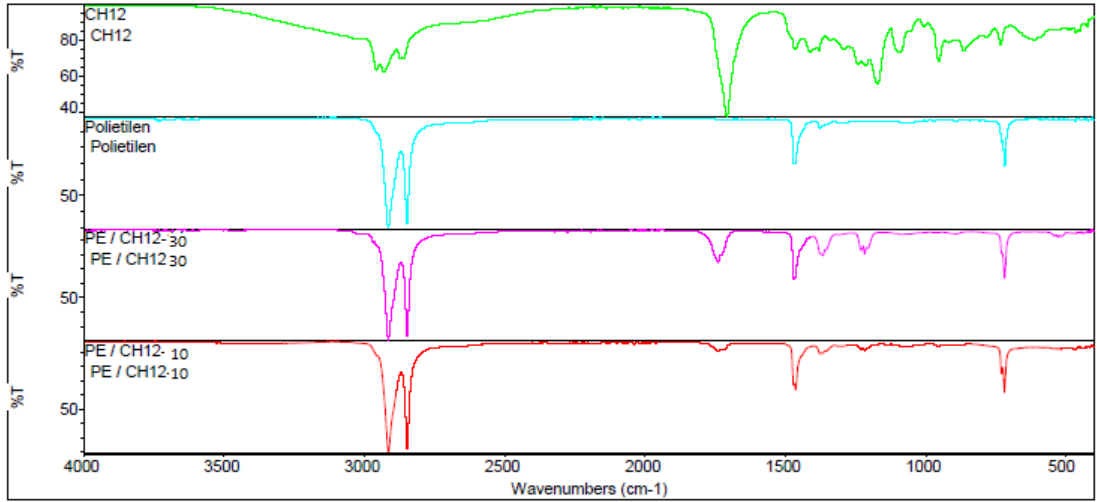
Literatür Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Yapılan Çalışmadaki Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Temsil Ettiği Yapı
720	717,57	CH ₂ Sallanan Titreşim
1460	1464,65	CH ₂ Makaslama Titreşimi
2850	2847,91	CH Simetrik Germe Titreşimi
2920	2914,48	CH Asimetrik Germe Titreşimi

Şekil 4.6 ve 4.7'de C-H'li yapıların FTIR spektrumları yer almaktadır. Hekzanoik asitli DÖÇ spektrumunda 1707 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik C=O germe grubunu temsil

etmektedir (Sigma-Aldrich, 2023). C-H'lı DÖÇ'e ait olan bu pikin AYPE'de yer almayıp sadece C-H'li filmlerde bulunması film yapısı içerisinde C-H'lı DÖÇ'ün yer aldığını göstermektedir. Ancak bu pik AYPE içerisinde polimer ile etkileşime gridiğinden 1738 cm^{-1} dalga sayısında kendisini gösterebilmiştir. AYPE'ye katılan DÖÇ miktarı artmasına bağlı olarak C-H'a ait karakteristik piklerin daha belirgin olduğu görülmektedir.



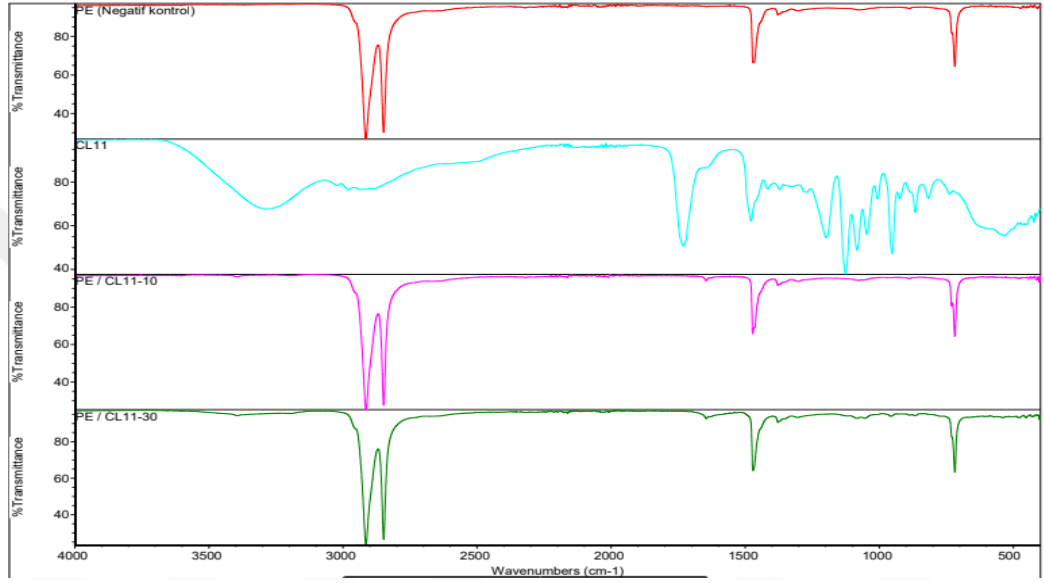
Şekil 4.6 : AYPE, C-H 1:1 kodlu DÖÇ ve bu DÖÇ'in AYPE içerisine %10 ve %30 katılarak üretilmiş filmlerin FT-IR spektrumu.



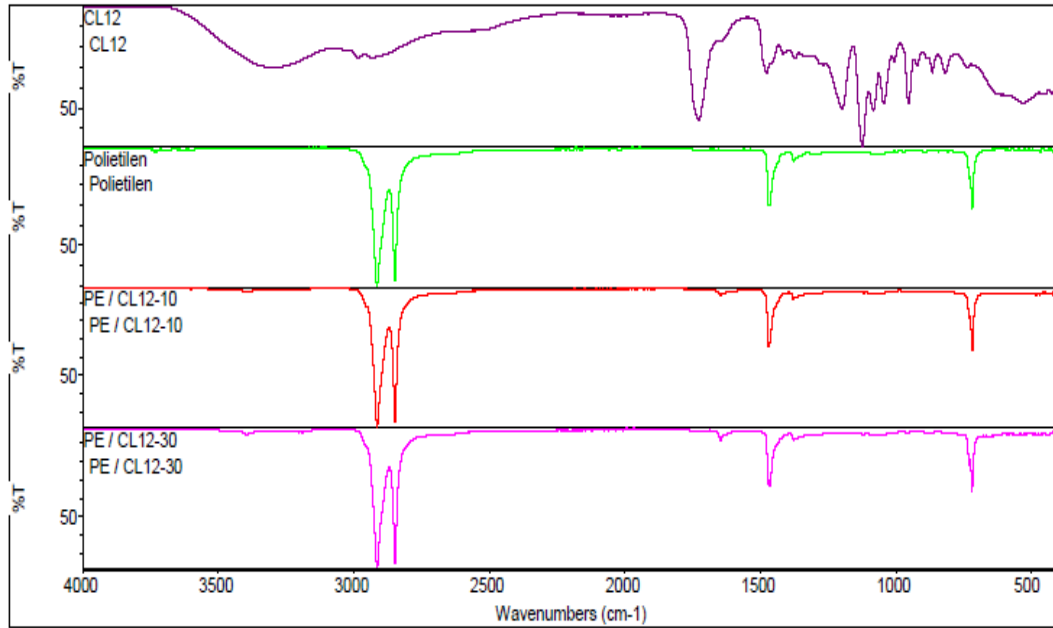
Şekil 4.7 : AYPE, C-H 1:2 kodlu DÖÇ ve bu DÖÇ'in AYPE içerisine %10 ve %30 katılarak üretilmiş filmlerin FT-IR spektrumu.

Şekil 4.8 ve 4.9'da C-L'li yapıların FTIR spektrumları yer almaktadır. Laktik asitli DÖÇ spektrumunda 1728 cm^{-1} dalga sayısındaki pik C=O germe grubunu temsil etmektedir (Sigma-Aldrich, 2023). C-L'lı DÖÇ'e ait olan bu pikin AYPE'de yer almayıp sadece C-L'li filmlerde bulunması film yapısı içerisinde C-L'lı DÖÇ'ün yer

aldığını göstermektedir. Ancak bu pik AYPE içerisinde polimer ile etkileşime gridiğinden 1644 cm^{-1} dalga sayısında kendisini gösterebilmiştir. Yine aynı şekilde C-L 1:1 spektrumundaki 3277 cm^{-1} piki film spektrumlarında kaybolmuş, AYPE spektrumundaki 2920 cm^{-1} dalga sayısındaki C-H grubunu temsil eden bölge ile birleşmiştir. AYPE'ye katılan DÖÇ miktarı artmasına bağlı olarak C-L'ye ait karakteristik piklerin daha belirgin olduğu görülmektedir.

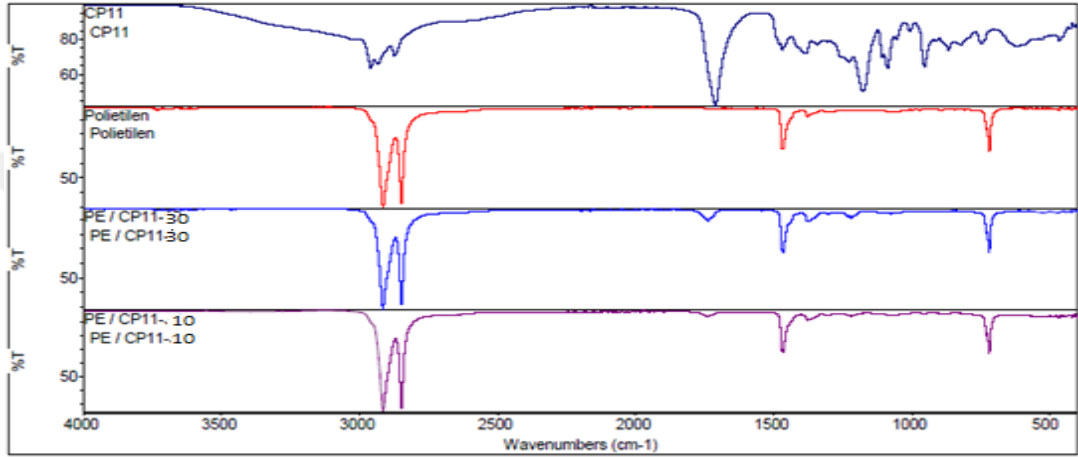


Şekil 4.8 : AYPE, C-L 1:1 kodlu DÖÇ ve bu DÖÇ'in AYPE içerisine %10 ve %30 katılarak üretilmiş filmlerin FT-IR spektrumu.

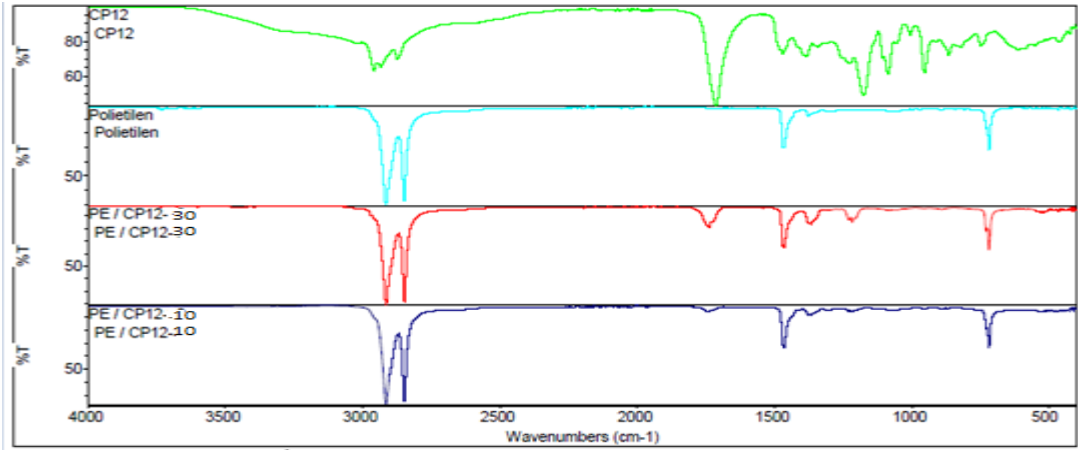


Şekil 4.9 : AYPE, C-L 1:2 kodlu DÖÇ ve bu DÖÇ'in AYPE içerisine %10 ve %30 katılarak üretilmiş filmlerin FT-IR spektrumu.

Şekil 4.10 ve 4.11’de C-P’li yapıların FTIR spektrumu yer almaktadır. Pentanoik asitli DÖÇ spektrumunda 1709 cm^{-1} dalga sayısındaki pik C=O germe grubunu temsil etmektedir (Sigma-Aldrich, 2023). C-P’li DÖÇ’e ait olan bu pikin AYPE’de yer almayıp sadece C-P’li filmlerde bulunması film yapısı içerisinde C-P’li DÖÇ’ün yer aldığını gösterir. Ancak bu pik AYPE içerisinde polimer ile etkileşime girdiğinden 1736 cm^{-1} dalga sayısında kendisini göstermiştir. AYPE’ye katılan DÖÇ miktarı artmasına bağlı olarak C-P’ye ait karakteristik piklerin daha belirgin olduğu görülmektedir.



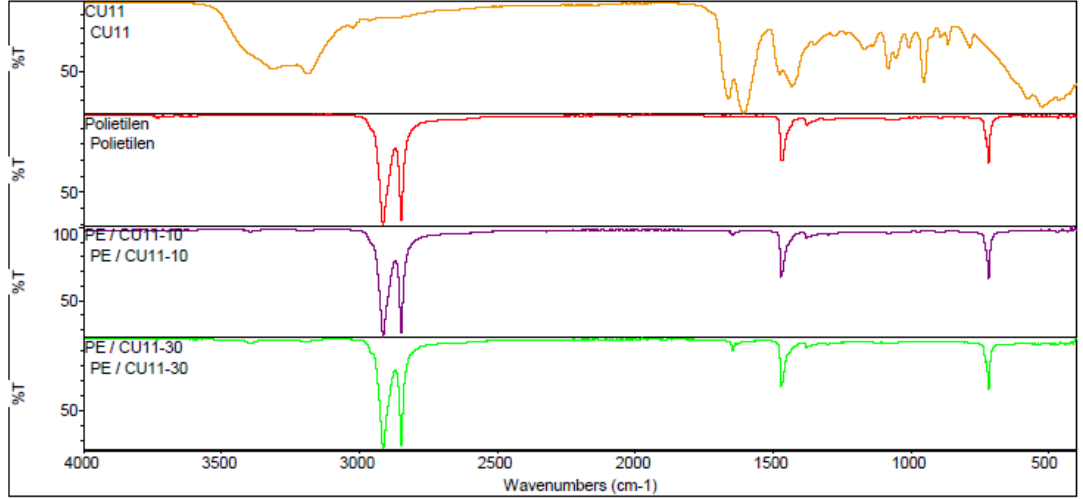
Şekil 4.10 : AYPE, C-P 1:1 kodlu DÖÇ ve bu DÖÇ’in AYPE içerisine %10 ve %30 katılarak üretilmiş filmlerin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.11 : AYPE, C-P 1:2 kodlu DÖÇ ve bu DÖÇ’in AYPE içerisine %10 ve %30 katılarak üretilmiş filmlerin FT-IR spektrumu.

Şekil 4.12’de 1605 cm^{-1} dalga sayısında C-U 1:1 ve filmlerin spektrumunda pik yer almakta AYPE spektrumunda pik yer almamaktadır. Bu pik N-H grubunu temsil etmektedir (Sigma-Aldrich, 2023). Üre azotlu bir bileşik olduğu için filmlerin spektrumunda yer alması gerekmektedir. %30’luk film spektrumunda %10’luk spektruma göre daha şiddetli bir pik yer almaktadır. Bu da beklenen bir sonuçtur. C-U

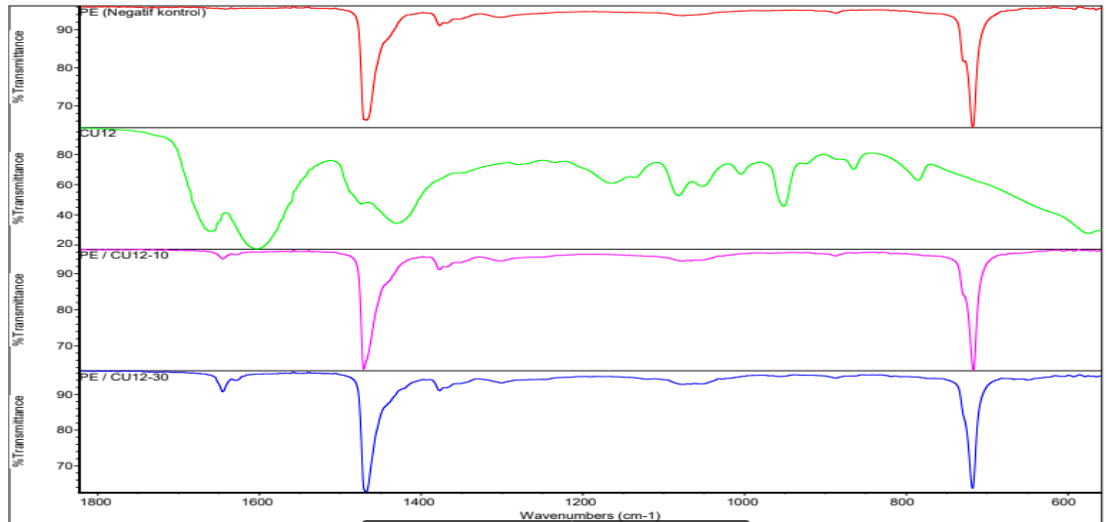
1:1 spektrumunda 3308 cm^{-1} ve 3187 cm^{-1} dalga sayılarında yer alan pikler N-H grubunu temsil eder. Filmlerin spektrumunda piklerin şiddeti düşse de bu pikler yer almaktadır. Bu bölgede AYPE spektrumunda AYPE'nin yapısında N (azot) bulunmadığı için pik olmaması beklenen bir durumdur ve öyle de olmuştur.



Şekil 4.12 : AYPE, C-U 1:1 kodlu DÖÇ ve bu DÖÇ'in AYPE içerisine %10 ve %30 katılarak üretilmiş filmlerin FT-IR spektrumu.

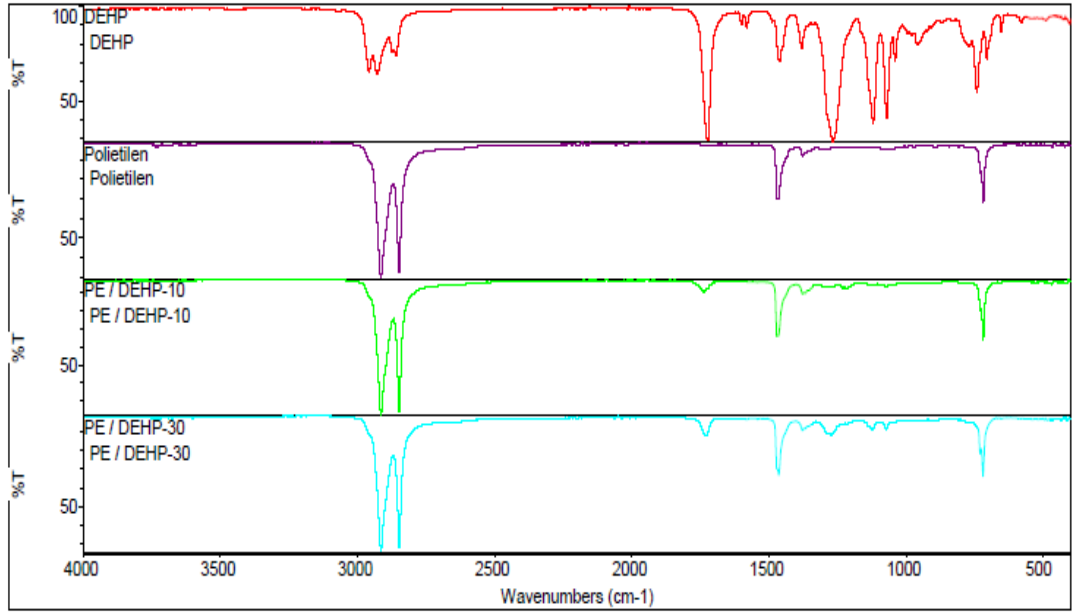
Şekil 4.13' deki 1460 cm^{-1} dalga sayısındaki pik CH_2 grubunu temsil etmektedir (Sigma-Aldrich, 2023). Ürenin yapısında bu grup yer almadığı için C-U 1:2 spektrumunda bu pik yer almamaktadır. Filmlerin spektrumunda bu dalga sayısına karşılık gelen bölgede yer alan pik polietilenden gelen pik olarak yorumlanabilir.

1650 cm^{-1} dalga sayılarındaki kısımda yer alan pik AYPE spektrumunda yer almadığından bu pik muhtemelen N-H grubunu temsil etmektedir. C-U 1:2 %10 ve C-U 1:2 %30 spektrumları beklenildiği gibi benzer sonuçlar göstermiştir.



Şekil 4.13 : AYPE, C-U 1:2 kodlu DÖÇ ve bu DÖÇ'in AYPE içerisine %10 ve %30 katılarak üretilmiş filmlerin FT-IR spektrumu.

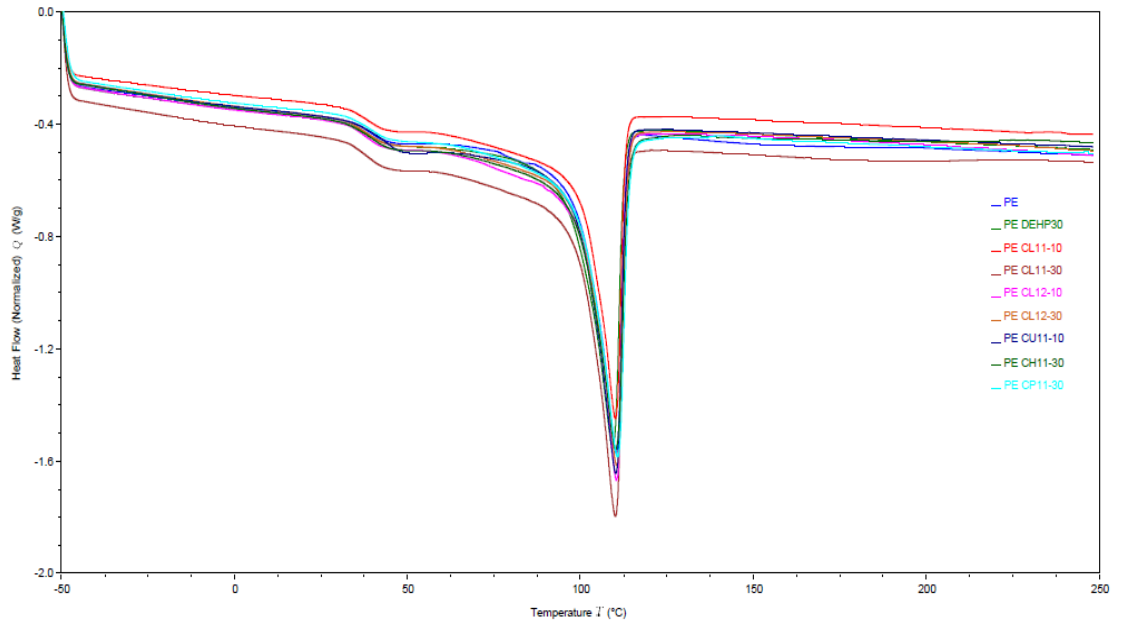
Şekil 4.14’de 740 cm^{-1} dalga sayısı bölgesinde ftalat, AYPE ve bunların karışımından elde edilen filmlerin spektrumunda pik yer almaktadır. Bu pik C-H grubunu temsil etmektedir. Bu durum C-H grubunun hepsinin yapısında bulunduğunun göstergesidir. 1723 cm^{-1} dalga sayısındaki pik sadece AYPE spektrumunda yoktur. Bu ftalata özgü bir piktir. Bu pik C=O grubunu temsil etmektedir (Sigma-Aldrich, 2023). Bu karbonil grubu Çizelge 3.1’de de görüldüğü gibi ftalatın yapısında bulunan bir fonksiyonel gruptur. %10’luk ve %30’luk filmlerin spektrumunda da beklenildiği gibi yer almaktadır.



Şekil 4.14 : AYPE, DEHP ve bunun AYPE içerisine %10 ve %30 katılarak üretilmiş filmlerin FT-IR spektrumu.

4.2.13 Termal analiz bulguları

DSC ile yapılan termal karakterizasyon analizi sonucunda filmlere ait termogramlar Şekil 4.15’de verilmiştir. Çalışma $-50-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında yapıldığı için filmlerde sadece erime sıcaklık değerleri gözlemlenebilmiştir. DÖÇ ve DEHP ilavesinin AYPE filmlerin termal özellikleri üzerine herhangi bir etkisi olmamıştır. Filmlerin tamamı yaklaşık olarak $112\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında erimiştir. DÖÇ katkısının AYPE nin erime noktası üzerine bir etkisi olmadığından sektörde AYPE filmlerin işleme sıcaklıklarında herhangi bir değişikliğe neden olmayacağını göstermektedir.



Şekil 4.15 : Filmlerin erime noktalarını gösteren grafik.

5. SONUÇ

Bu çalışmada HBA olarak kolin klorür, HBD olarak laktik asit, üre, hegzanoik asit, pentanoik asit kimyasalları ile 1:1 ve 1:2 oranlarda DÖÇ hazırlanmıştır. Hazırlanan DÖÇ'ler AYPE içerisine %10 ve %30 oranında katılarak ekstrüderde esnek gıda ambalajı üretimi yapılmıştır. NKT filmler ile DEHP içeren PKT filmlerde çalışma kapsamında üretilerek DÖÇ'li filmler ile kıyaslanması yapılmıştır. Sonuçta DÖÇ'lerin olumsuz etkileri bilinen fitalat yerine plastikleştirici göreviyle kullanılabileceği fikrinden yola çıkarak üretilen ve analizleri yapılan filmler genel olarak beklenen sonuçları göstermiştir.

Çalışmada öncelikle DÖÇ'lerin karakterizasyonu yapılmıştır. Bu amaç ile yoğunluk analizi sonuçlarına göre literatürdeki verilere yakın değerler bulunmuştur. DÖÇ yoğunluğu çok yüksek ya da çok düşük olduğunda polimere katılma esnasında sorun teşkil edileceği için önemlidir. 0,951-1,156 g/ml arasında bulunan yoğunluk değerleri geleneksel olarak kullanılan DEHP ve ESBO yakın değerde olduğu görülmüştür. Hidrofilik karakterli DÖÇ'ler (C-L ve C-U) hidrofobik DÖÇ'lere (C-H ve C-P) göre istatistiksel olarak daha yüksek yoğunluklara sahiptir. Molar konsantrasyon artışı DÖÇ'lerin yoğunluk üzerine etkisi istatistiksel olarak önemsiz düzeydedir.

DÖÇ'lerin viskozite de yoğunlukta olduğu gibi çok yüksek ya da çok düşük viskozite değerleri işlem kolaylığı açısından istenmeyen bir durumdur. Reometre ile 75 °C'de yapılan ölçümler sonucunda DÖÇ'lerin viskoziteleri 18,6-194,3 mPa.s arasında değişmiştir. En düşük viskozite C-P 1:2'de, en yüksek viskozite ise C-P 1:1'de elde edilmiştir. DÖÇ'lerde laktik asit, üre, heksanoik asit ve pentanoik asit oranının artması viskoziteyi düşürmüştür. Bu düşüş üre, hegzanoik ve pentanoik asit için önemli düzeydeyken, laktik asit için önemsiz düzeydedir.

pH, DÖÇ'lerin biyokimyasal ve kataliz uygulamaları için kimyasal reaksiyonlar üzerinde önemli bir etkiye sahip fiziksel bir özelliktir. DÖÇ'lerin pH'lar 0,05-9,02 arasında değişmiştir. En düşük pH derecesine C-L 1:2 sahipken, en yüksek pH derecesine C-U 1:2 sahiptir. Asit bazlı DÖÇ'lerde molar oranın artışına bağlı olarak pH

değerinin düşmesine yani asitliğin artmasına yol açmıştır. Üredeki konsantrasyon artışı ile pH daki artışın ise ürenin bazik karakterinden kaynaklanmıştır.

Plastikleştirici olarak kullanılacak katkı maddelerinin uçuculuk özelliklerinin düşük miktarda olması istenir. Uçuculuğun yüksek olması düşük sıcaklık koşullarında bile katkı maddelerinin, yapıdan ayrılarak gıdaya difüze olmasına sebep olur. DÖÇ'lerin uçuculuklarının %0,7-18,9 arasında değiştiği belirlenmiştir. En yüksek uçuculuk %18,97 ile C-L 1:2'de en düşük ise %0,72 ile C-U 1:1'de gerçekleşmiştir. Ayrıca DÖÇ'lerde HBD oranının artmasıyla uçuculuk değerlerinde artış gerçekleşmiştir. Kritik sınır olan yüzde 10'un üzerindeki artışa sahip olan DÖÇ'ler bulunmaktadır.

FT-IR yapı tayini analiziyle HBA, HBD ve DÖÇ bileşenlerinin moleküler yapıları incelenmiştir. DÖÇ'lerin karakteristik pikleri belirlenmiştir.

Filmler üretildikten sonra da karakterizasyon analizlerine tabi tutulmuştur. Buna göre üretimi yapılan filmlerin kalınlık değerleri 0,09-0,39 mm arasında bulunmuştur. Bazıları esnek ambalaj filmlerinden beklenen kalınlık değeri olan 0,25 mm'yi aşmıştır. En ince film 0,05 mm ile C-H 1:1 %10 kodlu formülden, en kalın film ise 0,39 mm ile C-L 1:1 %30 kodlu formülden elde edilmiştir. Formüllerin çoğunda AYPE'ye ilave edilen DÖÇ veya DEHP miktarı artıkça filmin kalınlığı artmıştır.

Filmlerin KK sonuçları 7,0-15,1 MPa arasında değiştiği görülmüştür. Kopmaya karşı en dayanıklı filmin yani KK değeri en yüksek olan film 15,14 MPa ile C-P 1:1 %10, en zayıf filmin ise 7,03 MPa ile C-P 1:2 %30 olduğu görülmektedir. DEHP içeren PKT film numunelerine göre daha yüksek KK değerlerine sahip DÖÇ'li filmler elde edilmiştir.

Filmlerin KU sonuçları ise %99-545 arasında değişmiştir. En çok uzayan filmin %545 ile C-L 1:2 %30, en az uzayan filmin ise %99,7 ile C-P 1:1 %10 kodlu filmi olduğu görülmüştür. DÖÇ'lü filmlerin birçoğu PKT filmlere göre daha yüksek KU değerleri elde edilmiştir.

Filmlerin PK değerleri 2,7-51,1 N arasında belirlenmiştir. En yüksek PK değeri 51,06 N ile C-L 1:1 %30 kodlu filmde, en düşük PK değeri ise 2,73 N ile C-L 1:2 %10 kodlu filmde tespit edilmiştir. Filmlerin çoğunda PK değeri NKT filme göre daha düşük düzeyde olduğu saptanmıştır. Çoğu filmde DÖÇ'ün AYPE içine katılma miktarı arttıkça PK değerinde artış meydana gelmiştir. DÖÇ içersindeki HBD miktarındaki artış genelde filmlerin PK değerini azaltmıştır.

Filmlerin PU değerleri 5,2-10,3 mm arasında değişmiştir. En yüksek PU 10,27 mm ile C-L 1:2 %30 kodlu filmde, en düşük PU değeri ise 5,21 mm ile C-H 1:1 %10 kodlu filmde tespit edilmiştir. NKT'ye PU değerleri bazı numunelerde azalış gösterse de genel olarak artış göstermiştir. C-L 1:2, C-U 1:1, C-H 1:1 kodlu DÖÇ'lerin AYPE'ye katılma oranı arttıkça PU değerlerinde önemli derece artış yaşanmıştır.

Filmlerin su buharı iletim hızı (SBİH) 0,0060-0,3482 g/h.m² arasında, su buharı geçirgenliği (SBG) ise 0,0043-0,2480 g/m².h.kPa arasında değişmektedir. Aynı alan üzerinde hesaplama yapıldığı için SBİH ve SBG benzer özellikler sergilemektedir. En yüksek SBG değeri 0,2480 g/m².h.kPa ile C-H 1:2 %30 kodlu filmde gerçekleşirken en düşük SBG değeri ise 0,0043 g/m².h.kPa ile C-P 1:1 %10 kodlu filmde gerçekleşmiştir. C-H 1:2 %30 ve C-P 1:2 %10 hariç tüm filmlerin SBG değeri NKT filmlerden daha düşük bulunmuş olup bu durum istatistiksel olarakta önemli düzeyde olduğu ifade edilmiştir.

Filmlerin suya karşı davranış özelliklerinden nem değerleri %0,07-1,92 arasında, suda çözünürlük değerleri %0-2,3 arasında, su tutma kapasiteleri %0-2,03 arasında değiştiği bulunmuştur. PKT filmleri hariç tüm filmlerin su tutma kapasiteleri sıfır olarak saptanmıştır. Yine aynı PKT'lerin suda çözünürlükleri sıfır bulunmuştur. Genel olarak nem, su tutma kapasitesi ve suda çözünürlük değerlerinin düşük değerli olması filmler için avantajlıdır. Genel olarak bu değerlerin çoğu %1'in altında yer almaktadır.

Filmlerin renk, ışık geçirgenliği ve opaklık verileri birlikte değerlendirildiğinde koyu renkli filmler opak özellik sergilerken ışığa karşı iyi bariyer özellik göstermişlerdir. Renk farklılığın açıkça fark edildiği film numeleri mevcuttur. UV alanda (100-400 nm) görünür alana (400-800 nm) göre absorpsiyon değerleri daha yüksek yani ışık geçirgenliği daha düşüktür.

Çok kriterli karar verme yöntemi (TOPSİS) kullanılarak çeşitli ağırlıklandırmalarda PK, PU, KK, KU ve SBG verileri kullanılarak eleme gerçekleştirilmiştir. Buna göre NKT, C-L 1:1 %10, C-L 1:1 %30, C-L 1:2 %10, C-L 1:2 %30, C-U 1:1 %10, C-H 1:1 %30, C-P 1:1 %30, PKT %30 numuneler seçilerek ısı yapışma, FTIR, termal analizler sadece bu numunelere uygulanmıştır.

Isıl yapışma verilerinde en yüksek değer PKT %30'a aitken en düşük değer C-L 1:1 %30'a aittir. NKT'ye göre değerlendirme yapıldığında AYPE'ye DÖÇ ilavesi ısı yapışma değerlerinde tüm numunelerde düşüşe sebep olmuştur.

Migrasyon analizine göre tüm numenlerde GB-A ve GB-B gıda benzerinde en düşük tespit limitinden (LOD) bile daha düşük değerler tespit edilmiştir. GB-D₂₁ gıda benzerinde C-L 1:2 %10 ve C-H 1:1 %30 filmleri haricindeki filmlerde LOD değerinden daha düşük değerler tespit edilmiştir. GB-D₂₂ gıda benzeri sadece NKT’de LOD’dan küçük bir değer almıştır. Burada önemli nokta ftalatlı filmin kritik sınır olan 10 mg/dm² değerinden daha yüksek bir değere sahip olduğudur. Fakat GB-D₂₂ gıda benzerinde bu kritik sınırın altında yer alan DÖÇ’lü filmler mevcuttur.

Filmlerin yapı tayini genel olarak incelendiğinde AYPE’nin ve AYPE’ye ileve edilen DÖÇ’lerin piklerinin film spektrumlarında da yer aldığı ve dolayısıyla DÖÇ’ün film yapısına katılabildiği gözlemlenmiştir. Termal analiz sonuçlarına göre AYPE’ye katılan DEHP ve DÖÇ’lerin AYPE’nin erime noktasını değiştirmedeği saptanmıştır.

Elde edilen verilere göre “‘En iyi film örneği budur” şeklinde bir değerlendirme yapılamamaktadır. Örneğin mekanik testlerde çok iyi sonuç veren laktik asitli DÖÇ’ler migrasyon testlerinde en iyi film örnekleri değildir. Yine ışık geçirgenliğine karşı bariyer özelliği en yüksek olan C-P 1:2 %30 film iken su buharına karşı bariyer özelliği en iyi olan film numunesi C-P 1:1 %10’dur. Dolayısıyla bir analizde en iyi performans gösteren film, başka bir analizde iyi performans gösteremeyebilmektedir. Günlük hayattan örnek verilecek olursa cam ambalajlarlar migrasyon ve şeffaflık açısından iyi performans gösterirken, mekanik olarak ve ışık geçirgenliği açısından düşük performans göstermektedir. Bu yüzden bu tür durumlarda uygun ambalaj seçiminde gıdanın karakteristik özellikleri, maliyet, işleme kolaylığı, üretici ve tüketici talepleri gibi birçok etmen birlikte değerlendirilmeli ve hangi özelliklerin önemli olduğu ağırlıklandırılarak ona göre en iyi ambalaj seçimi yapılmalıdır.

Tüm bu sonuçlara göre yapılan bu çalışmayla gıda ambalajlarında kısmi bir biyozunurlaşma, gıda ambalajına ekstra özellikler kazandırma, insan ve çevre sağlığını tehdit edebilecek maddelerin yerine ikame ürün geliştirme gibi birçok alana hizmet edilmiştir.

DÖÇ’ler farklı bileşenlerle farklı oranlarda basitçe hazırlanabildiğinden doğal ya da sentetik polimerlere farklı yüzdesel oranlarda katılarak yeni çalışmalar yapılabilir, performansları test edilebilir.

Sonuç olarak DÖÇ’lerin gıda ambalajlarında kullanılması yeni bir konudur. Bu yüzden yeni çalışmalara ve geliştirmelere açıktır.

KAYNAKLAR

- Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K.** (2004). Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 126 (29), 9142–9147. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V.** (2002). *Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures* †. <https://doi.org/10.1039/b210714g>
- Almeida, C. M. R., Magalhães, J. M. C. S., Souza, H. K. S., & Gonçalves, M. P.** (2018). The role of choline chloride-based deep eutectic solvent and curcumin on chitosan films properties. *Food Hydrocolloids*, 81, 456–466. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.03.025>
- Anastas, P. T., & Warner, J. C.** (1998). In *green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York , ISBN 9780198502340.
- ASTM.** (2007). Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis, E1252. American Society for Testing and Materials (ASTM)
- ASTM.** (2016). Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, E96/E96M – 16. American Society for Testing and Materials (ASTM).
- ASTM.** (2018). Standart test method for tensile properties of thin plastic sheeting, D882-18. American Society for Testing and Materials (ASTM).
- ASTM.** (2020). Standard Test Method for High Speed Puncture Properties of Plastic Films Using Load and Displacement Sensors, D7192-20. American Society for Testing and Materials (ASTM).
- ASTM.** (2021). Standard Test Method for Seal Strength of Flexible Barrier Materials, F88/F88M – 21. American Society for Testing and Materials (ASTM).
- Azizi, N., Dezfooli, S., & Hashemi, M. M.** (2013). A sustainable approach to the Ugi reaction in deep eutectic solvent. *Comptes Rendus Chimie*, 16(12), 1098–1102. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2013.05.013>
- Banjare, M. K., Behera, K., Satnami, M. L., Pandey, S., & Ghosh, K. K.** (2018). Self-assembly of a short-chain ionic liquid within deep eutectic solvents. *RSC Advances*, 8(15), 7969–7979. <https://doi.org/10.1039/c7ra13557b>
- Bhunja, K., Sablani, S. S., Tang, J., & Rasco, B.** (2013). Migration of chemical compounds from packaging polymers during microwave, conventional heat treatment, and storage. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 12 (5), 523–545. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12028>

- Cano, J. M., Marin, M. L., Sanchez, A., & Hernandis, V.** (2002). *Determination of adipate plasticizers in poly (vinyl chloride) by microwave-assisted extraction*. 963, 401–409.
- Chen, J., Li, Y., Wang, X., & Liu, W.** (2019). Application of deep eutectic solvents in food analysis: A review. *Molecules*, 24 (24), 1–12. <https://doi.org/10.3390/molecules24244594>
- Chen, Y., Yu, D., Lu, Y., Li, G., Fu, L., & Mu, T.** (2019). Volatility of Deep Eutectic Solvent Choline Chloride: N - Methylacetamide at Ambient Temperature and Pressure. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04723>
- Dağdelen, A. F.** (2022). *Gıda Ambalajlama Ders Notları*, Bursa Teknik Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü.
- fasd.** (2022). *Fleksibil Ambalaj Sanayi Değerlendirme* www.fasd.org.tr. fasd.
- Fiala, F., Steiner, I., & Kubesch, K.** (2000). *Migration of di- (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and diisononyl phthalate (DINP) from PVC articles. Migration of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and diisononyl phthalate (DINP) from PVC articles*. Deutsche Lebensmittel-Rundschau: Zeitschrift für Lebensmittelkunde und Lebensmittelrecht 96(2):51-57
- García, G., Aparicio, S., Ullah, R., & Atilhan, M.** (2015). Deep eutectic solvents: Physicochemical properties and gas separation applications. *Energy and Fuels*, 29 (4), 2616–2644. <https://doi.org/10.1021/ef5028873>
- Gercek, Z.** (2012). The new color of chemistry: green chemistry. *Journal of Higher Education and Science*, 2 (1), 50. <https://doi.org/10.5961/jhes.2012.033>
- Godwin, A. D.** 2017. Plasticizers. *Applied Plastics Engineering Handbook*, 533–553. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-39040-8.00025-0>.
- grandviewresearch.** (2022). *2030'a Kadar 811,57 Milyar Dolar Değerinde Plastik Pazar Büyüklüğü* |. 1–4.
- Hahladakis, J. N., Velis, C. A., Weber, R., Iacovidou, E., & Purnell, P.** (2018). *An overview of chemical additives present in plastics : Migration , release , fate and environmental impact during their use , disposal and recycling*. 344, 179–199.
- Hansen, E., Nilsson, N. H., Lithner, D., & Lassen, C.** (2013). *Hazardous substances in plastic materials* (Sayı Hazardous substances in plastic materials. COWI in cooperation with Danish Technological Institute, 7-8.).
- Hayyan, A., Mjalli, F. S., Alnashef, I. M., Al-Wahaibi, T., Al-Wahaibi, Y. M., & Hashim, M. A.** (2012). Fruit sugar-based deep eutectic solvents and their physical properties. *Thermochimica Acta*, 541, 70–75. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.030>
- ISO.** (2008). Colorimetry - Part 4: CIE 1976 L * a * b * colour space, ISO 11664-4.
- ISO.** (2016). Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC) — Part 1: General principles, ISO 11357-1.
- Jakubowska, E., Gierszewska, M., Nowaczyk, J., & Olewnik-Kruszkowska, E.** (2020). Physicochemical and storage properties of chitosan-based films

- plasticized with deep eutectic solvent. *Food Hydrocolloids*, 108 (April), 106007. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106007>
- Korkmaz, E.** (2018). *Gıda ile Temas Eden PET Ambalajların Migrasyon Durumlarının Araştırılması* (Yüksek lisans tezi). Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Kul, E.** (2022). *Zein Esaslı Yenilebilir Filmlerin Üretiminde Plastikleştirici Olarak Derin Ötektik Çözücü Kullanımı*. (Yüksek lisans tezi). Bursa Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bursa.
- Kurt, A., & Kahyaoglu, T.** (2014). Characterization of a new biodegradable edible film made from salep glucomannan. *Carbohydrate Polymers*, 104 (1), 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.01.003>
- Kutlu, N., Yılmaz, M. S., İşçi, A., & Şakıyan, Ö.** (2021). *Gıdalardan biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonunda derin ötektik çözücülerin kullanımı, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, <https://doi.org/10.28948/ngumuh.740817>
- Langer, E., Bortel, K., Waskiewicz, S., & Lenartowicz-Klik, M.** (2020). Research Trends in Plasticizer Production. *Plasticizers Derived from Post-Consumer PET*, 101–126. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-46200-6.00004-0>
- Leroy, E., Decaen, P., Jacquet, P., Coativy, G., Pontoire, B., Reguerre, A. L., & Lourdin, D.** (2012). Deep eutectic solvents as functional additives for starch based plastics. *Green Chemistry*, 14(11), 3063–3066. <https://doi.org/10.1039/c2gc36107h>
- Marcus, Y.** (2019). *Deep Eutectic Solvents*. Springer Nature Switzerland AG,.
- Mulia, K., Krisanti, E., Terahadi, F., & Putri, S.** (2015). Selected natural deep eutectic solvents for the extraction of α -Mangostin from mangosteen (*Garcinia mangostana* L.) pericarp. *International Journal of Technology*, 6 (7), 1211–1220. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v6i7.1984>
- ourworldindata.** (2022). *Mean product lifetime of plastic uses , 2015 All our related research and data*. 1–4.
- PAGEV.** (2019). Türkiye Plastik Ambalaj Sektör İzleme Raporu – 2019/6. İçinde PAGEV (Sayı Türkiye Plastik Ambalaj Sektör İzleme Raporu – 2019/6).
- Scopus,** (2022). Deep Eutectic Solvent.
- Sigma-Aldrich,** (2023). IR Spectrum Table & Chart. Erişim Tarihi: 11.02.2023. <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>
- Škulcová, A., Majová, V., Šima, J., & Jablonský, M.** (2017). Mechanical properties of pulp delignified by deep eutectic solvents. *BioResources*, 12(4), 7479–7486. <https://doi.org/10.15376/biores.12.4.7479-7486>
- Skulcova, A., Russ, A., Jablonsky, M., & Sima, J.** (2018). PEER REVIEWED BRIEF COMMUNICATION The pH Behavior of Seventeen Deep

Eutectic Solvents. *BioResources*, 13 (3), 5042–5051.

- Teng, Z., Wang, L., Huang, B., Yu, Y., Liu, J., & Li, T.** (2022). Synthesis of Green Deep Eutectic Solvents for Pretreatment Wheat Straw: Enhance the Solubility of Typical Lignocellulose. *Sustainability* (Switzerland), 14(2). <https://doi.org/10.3390/su14020657>
- TGK 2019/44.** (2019). *TGK 2019/44 (Sayı Türk Gıda Kodeksi Gıda İle Temas Eden Plastik Madde Ve Malzemeler Tebliği*. T. C. Resmi Gazete, 30989, 25 Aralık 2019.
- Valverde, P. E., Green, T. A., & Roy, S.** (2020). Effect of water on the electrodeposition of copper from a deep eutectic solvent. *Journal of Applied Electrochemistry*, 50(6), 699–712. <https://doi.org/10.1007/s10800-020-01408-1>
- Van Osch, D. J. G. P., Dietz, C. H. J. T., Van Spronsen, J., Kroon, M. C., Gallucci, F., Van Sint Annaland, M., & Tuinier, R.** (2019). A Search for Natural Hydrophobic Deep Eutectic Solvents Based on Natural Components. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7 (3), 2933–2942. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03520>
- Wilkinson, C. F., & Iv, J. C. L.** (1999). *The Potential Health Effects of Phthalate Esters in Children 's Toys : A Review and Risk Assessment*. 155, 140–155.
- Wypych, G.** 2017. Handbook of Plasticizers, 209–332. <https://doi.org/10.1016/b978-1-895198-97-3.50012-3>.
- Zdanowicz, M., Jędrzejewski, R., & Pilawka, R.** (2019b). Deep eutectic solvents as simultaneous plasticizing and crosslinking agents for starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 129, 1040–1046. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.103>
- Zdanowicz, M., Staciwa, P., & Roman, J.** (2019a). *Sugar Alcohol-Based Deep Eutectic Solvents as Potato Starch Plasticizers. II*.
- Zieba-Palus, Janina.** (2017). The usefulness of infrared spectroscopy in examinations of adhesive tapes for forensic purposes. *Forensic Science and Criminology*. 2. 10.15761/FSC.1000112.

ÖZGEÇMİŞ

TARANMIŞ
VESİKALIK
FOTOĞRAF

Ad-Soyad : Özgür Küçükçakır

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2022, Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Lisans** : 2019, Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Adnan Fatih Dağdelen (Yürütücü), **Özgür Küçükçakır** (Araştırmacı). Derin Ötektik Çözeltilerin Polietilen Esnek Filmlerde Plastikleştirici Olarak Kullanım Olanaklarının Araştırılması (210Y020), Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (23.11.2021 - 22.05.2023).
- Dağdelen Adnan Fatih, Pirinç Fatma Tuba, **Küçükçakır Özgür**, Kahraman Büşra Nur, 2021. Investigation Of The Use Of Deep Eutectic Solvents As Plasticizers In Flexible Food Films, 3rd International Conference on Food, Agriculture and Veterinary, ISBN 978-625-7720-43-4, 19-20.06.2021, Sözlü sunum.

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Dağdelen Adnan Fatih, **Küçükçakır Özgür**, Temur Büşra, Pirinç Fatma Tuba, Sarıcaoğlu Furkan Türker, 2021. Polivinil Klorür ve Jelatin Filmlerden Çok Katlı Ambalaj Üretimi, 6th International Academic Studies Conference - 6. Uluslararası Bilimsel Çalışmalar Kongresi (UBCAK), ISBN 978-625-7813-85-3, 26-28.07.2021, Sözlü sunum.