

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**NANOSELÜLOZ TAKVİYELİ PVA/KAZEİN KOMPOZİT  
FİLMERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**DUYGU ŞAHİN**

**KOCAELİ 2022**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**NANOSELÜLOZ TAKVİYELİ PVA/KAZEİN KOMPOZİT  
FİLMLEİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**DUYGU ŞAHİN**

**Prof.Dr. Ayşe Aytaç**

**Danışman, Kocaeli Üniv.**

.....

**Doç.Dr. Merve Dandan Doğancı**

**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**

.....

**Doç.Dr. Filiz Uğur Nigiz**

**Jüri Üyesi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniv.**

.....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 24.06.2022**

## ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmada,

- Bu tezin/projenin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

- Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.
- Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler ..... tarafından ..... no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....

Duygu ŞAHİN

## YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.

Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan "***Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge***" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
- Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

.....

Duygu ŞAHİN

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, PVA/Kazein biyokompozit filmleri nanoselüloz ile güçlendirilerek ve çapraz bağlanarak biyobozunur, çevre dostu, iyi kimyasal direnç ve mekanik özelliklere, iyi bariyer özelliklerine sahip bir gıda ambalaj malzemesi geliştirmesi amaçlanmıştır.

Yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında desteğini her zaman hissettiğim, bilgi birikimi ve deneyimlerini sabırla aktaran, her zaman yol göstericim olan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ayşe AYTAÇ'a üzerimdeki tüm emekleri için sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Kimya Mühendisliği lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince, bilgi ve yönlendirmelerini esirgemeyen tüm hocalarıma teşekkür ederim. Aynı laboratuvarı paylaştığım tüm arkadaşlarıma bilgi paylaşımları için teşekkür ederim. Ayrıca, tez çalışmama başladığım günden itibaren çalışmam için vakit ayıran Bedriye ÜÇPİNAR DURMAZ'a bilgi paylaşımları ve destekleri için teşekkür ederim.

Geçirdiğim bu yoğun süreçte en büyük destekçim olan, sabırla ve anlayışla her zaman yanımda olan sevgili eşim Aydın ŞAHİN'e, bugünlere gelmemi sağlayan, desteklerini ve sevgilerini hiçbir zaman eksik etmeyen, annem Nurdan ÖZFİDAN, babam Bülent ÖZFİDAN ve kardeşim Onur ÖZFİDAN'a sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs – 2022

Duygu ŞAHİN

## İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ.....	i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI .....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	viii
ÖZET .....	ix
ABSTRACT .....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Biyobozunur Polimerler.....	3
2.1.1. Kimyasal Sentez Yöntemi ile Üretilen Biyobozunur Polimerler .....	4
2.1.1.1. Alifatik Polyesterler .....	4
2.1.1.2. Aromatik Kopolyesterler.....	5
2.1.1.3. Poliamidler ve Poli(ester-amid)ler .....	5
2.1.1.4. Poliüretanlar .....	5
2.1.1.5. Polianhidritler.....	6
2.1.1.6. Vinil Polimerler.....	6
2.1.2. Biyokütleden Ekstrakte Edilen Doğal Polimerler .....	7
2.1.2.1. Proteinler ve Poli(amino asitler) .....	7
2.1.2.2. Polisakkaritler.....	9
2.1.3. Bakteriyel Polimerler.....	11
2.1.3.1. Yarı Sentetik Polimerler.....	12
2.1.3.2. Mikrobiyal Polimerler.....	12
2.2. Poli(vinil alkol) (PVA) .....	12
2.3. Kazein .....	14
2.4. Nanoselüloz .....	15
2.5. Plastikleştiriciler .....	16
2.5.1. Gliserol .....	16
2.6. Çapraz Bağlayıcılar.....	17
2.6.1. Glioksal.....	18
2.6.2. Tannik Asit .....	19
2.7. Karakterizasyon Yöntemleri .....	20
2.7.1. Çekme Testi.....	20
2.7.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	21
2.7.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) .....	23
2.7.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	24
2.7.5. Su Buharı Bariyer Özellikleri .....	25
2.7.6. Temas Açılı Ölçümleri.....	27
2.7.7. Polarize Optik Mikroskop (POM) .....	29
3. LİTERATÜR TARAMASI.....	31
4. MALZEME VE YÖNTEM.....	39
4.1. Malzemeler .....	39
4.2. Yöntem.....	39
4.3. Karakterizasyon .....	42

4.3.1. Mekanik Özellikler .....	42
4.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR).....	42
4.3.3. Termal Gravimetrik Analizi (TGA) .....	43
4.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analizleri (DSC).....	43
4.3.5. Su Buharı Bariyer Özellikleri .....	44
4.3.6. Temas Açısı Ölçümleri.....	44
4.3.7. Polarize Optik Mikroskop (POM) .....	44
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
5.1. Mekanik Özellikler .....	45
5.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) .....	48
5.3. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	52
5.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) .....	56
5.5. Su Buharı Bariyer Özellikleri .....	60
5.6. Temas Açısı Ölçümleri .....	62
5.7. Polarize Optik Mikroskop (POM) .....	64
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	67
KAYNAKLAR.....	71
EKLER .....	83
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	86

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Gliserolün kimyasal yapısı .....	17
Şekil 2.2.	PVA'nınglioksal ile çapraz bağlanma tepkimesi .....	19
Şekil 2.3.	(a) çekme makinesi ve (b) çekme numunesi örnekleri .....	21
Şekil 2.4.	FTIR spektroskopisi analiz şeması .....	22
Şekil 2.5.	Termogravimetrik analiz cihazının bölümleri .....	24
Şekil 2.6.	DSC'nin şematik gösterimi .....	25
Şekil 2.7.	Bir maddenin plastik ambalaj malzemesinden geçişi .....	26
Şekil 2.8.	Su buharı geçirgenlik cihazının şematik gösterimi .....	27
Şekil 2.9.	Temas açısı ve yüzey gerilimleri .....	28
Şekil 2.10.	Temas açısı ölçüm cihazı (gonyometre) .....	28
Şekil 2.11.	Pendant ve sessile damla .....	29
Şekil 2.12.	POM cihazının kısımları ve çalışma prensibi .....	30
Şekil 4.1.	PVA/CAS kompozit filmlerin görsel görünümü .....	41
Şekil 4.2.	Kullanılan çekme cihazının genel görünümü .....	42
Şekil 4.3.	Kullanılan FTIR cihazının genel görünümü .....	43
Şekil 4.4.	Mettler Toledo TGA 1 test cihazı .....	43
Şekil 4.5.	Mettler Toledo DSC 1 test cihazı .....	44
Şekil 5.1.	Kompozit filmlerin çekme dayanımı grafiği .....	45
Şekil 5.2.	Kompozit filmlerin kopmada uzama grafiği .....	46
Şekil 5.3.	GLY ve NC içeren PVA/CAS kompozit filmlerinin FTIR spektroskopisi .....	50
Şekil 5.4.	GL ile çapraz bağlanmış PVA/CAS kompozit filmlerinin FTIR spektroskopisi .....	51
Şekil 5.5.	TA ile çapraz bağlanmış PVA/CAS kompozit filmlerinin FTIR spektroskopisi .....	51
Şekil 5.6.	GLY ve NC içeren PVA/CAS kompozit filmlerinin TGA eğrileri .....	54
Şekil 5.7.	GL ile çapraz bağlanmış PVA/CAS kompozit filmlerinin TGA eğrileri .....	55
Şekil 5.8.	TA ile çapraz bağlanmış PVA/CAS kompozit filmlerinin TGA eğrileri .....	55
Şekil 5.9.	GLY ve NC içeren PVA/CAS kompozit filmlerinin DSC eğrileri .....	58
Şekil 5.10.	GL ile çapraz bağlanmış PVA/CAS kompozit filmlerinin DSC eğrileri .....	59
Şekil 5.11.	TA ile çapraz bağlanmış PVA/CAS kompozit filmlerinin DSC eğrileri .....	59
Şekil 5.12.	PVA/CAS kompozit filmlerinin temas açısı değerleri ve görüntüleri .....	64
Şekil 5.13.	20 kat büyütülmüş görüntüler .....	65
Şekil 5.14.	50 kat büyütülmüş görüntüler .....	66

## TABLolar DİZİNİ

Tablo 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler .....	39
Tablo 4.2. Hazırlanan kompozitlerin bileşimleri .....	40
Tablo 5.1. Kompozit filmlerin çekme dayanımı ve kopmada uzama sonuçları .....	48
Tablo 5.2. PVA-CAS kompozit filmlerinin termal bozunma ve 600°C’de % kalıntı sonuçları .....	52
Tablo 5.3. PVA/CASP filmlerinin erime sıcaklık, entalpi ve camsı geçiş sıcaklığı değerleri .....	57
Tablo 5.4. PVA-CAS filmlerinin su buharı iletim hızları sonuçları .....	60
Tablo 5.5. PVA/CAS kompozit filmlerinin temas açısı ölçüm sonuçları .....	62



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

T	: Sıcaklık, (°C)
T <sub>g</sub>	: Camlı geçiş sıcaklığı, (°C)
T <sub>m</sub>	: Erime sıcaklığı, (°C)
T <sub>d</sub>	: Dekompozisyon sıcaklığı, (°C)
T <sub>d5</sub>	: Malzemenin %5'inin bozunduğundaki sıcaklık, (°C)
T <sub>d50</sub>	: Malzemenin %50'sinin bozunduğundaki sıcaklık, (°C)
T <sub>d,max1</sub>	: Birinci kademedeki maksimum dekompozisyon sıcaklığı, (°C)
T <sub>d,max2</sub>	: İkinci kademedeki maksimum dekompozisyon sıcaklığı, (°C)
T <sub>d,max3</sub>	: Üçüncü kademedeki maksimum dekompozisyon sıcaklığı, (°C)
T <sub>d,max4</sub>	: Dördüncü kademedeki maksimum dekompozisyon sıcaklığı, (°C)
ΔH	: Entalpi değişimi, (J/g)
Ø	: Ağırlık fraksiyonu
X <sub>c</sub>	: Kristalinite yüzdesi, (%)
ΔH <sub>c</sub>	: Kristallenme entalpisi, (J/g)
ΔH <sub>m</sub>	: Erime entalpisi, (J/g)
θ	: Temas açısı (°)

### Kısaltmalar

CAS	: Casein (Kazein)
DMA	: Dynamic Mechanical Analysis (Dinamik Mekanik Analiz)
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
FTIR	: Fourier-Transform İnfrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
GL	: Glyoxal (Glioksal)
GLY	: Glycerol (Gliserol)
NC	: Nanocellulose (Nanoselüloz)
POM	: Polarize Optik Mikroskop
PVA	: Poli(vinil alkol)
PHB	: Poli(hidroksibutirat)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TA	: Tannic Acid (Tannik Asit)
TGA	: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
WVTR	: Water Vapor Transmission Rate (Su buharı iletim hızı)

# NANOSELÜLOZ TAKVİYELİ PVA/KAZEİN KOMPOZİT FİMLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

## ÖZET

Gıda ambalaj malzemesi olarak petrokimya bazlı polimerlerin düşük maliyetleri, iyi gerilme dayanımları, iyi bariyer özellikleri gibi olumlu işlevsellik özelliklerine rağmen biyolojik olarak tamamen parçalanamamaları ekolojik problemlere yol açmıştır. Çevre kirliliğine karşı farkındalık ve güvenli, çevre dostu atmosfere duyulan ihtiyaç, biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerin kullanımını desteklemiştir. Bu amaçla tez çalışmasında, biyobozunur ve çevre dostu özelliklerinin yanında hidrofilik, biyoyumlu, iyi kimyasal direnç ve mekanik özelliklere sahip, kolay bulunabilir ve işlenebilir bir polimer olan poli(vinil alkol) (PVA) kullanılmıştır. Gıda ambalajlarında özellikle mükemmel ısı, bariyer özelliklere ihtiyaç duyulması ve PVA'nın yüksek maliyeti nedeniyle sınırlamaların üstesinden gelmek için, PVA kendisi ile uyumluluk gösterdiği bilinen, doğal bir polimer olan kazein ile harmanlanmış ve nanoselüloz (NC) ile takviye edilmiştir. PVA (ağırlıkça %70)/Kazein (ağırlıkça %30) biyokompozit filmleri çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlanmıştır. Plastikleştirici olarak ağırlıkça %25 Gliserol (GLY) kullanılmıştır. Ayrıca, farklı ağırlık yüzdelerinde (%0,5, 1, 3, 5) NC ile takviye edilen ve çapraz bağlayıcı olarak Glioksal (GL) (ağırlıkça %0,5, 1, 1,5, 2) ve Tannik asit (TA) (ağırlıkça %0,5, 1, 1,5) kullanılarak hazırlanmıştır. Filmlerin çekme testi ile mekanik özellikleri incelenmiş, NC ile takviye edilmiş ve GL ile çapraz bağlanmış PVA/CAS filmlerinin kopmada uzama ve çekme dayanımının arttığı belirlenmiştir. Filmlerin ısı özellikleri, TGA ve DSC ile incelenmiştir. Çapraz bağlanmış filmlerde genel olarak bozunma sıcaklıklarının arttığı görülmüştür. Plastikleştirici, NC ve çapraz bağlayıcıların PVA/CAS kompozitleri üzerine etkisini belirlemek için FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır. NC varlığında çekirdeklenme yoğunluğunun arttığı POM ile görülmüştür. Su buharı iletim hızı ve temas açısı değerleri incelendiğinde, NC eklenen, çapraz bağlanmış filmlerde su buharı iletim hızının düştüğü ve temas açısının arttığı gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ambalaj Filmleri, Biyobozunur Polimerler, Kazein, Poli(vinil alkol) (PVA), Nanoselüloz.

# PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANOCELLULOSE REINFORCED PVA/CASEIN COMPOSITE FILMS

## ABSTRACT

Petrochemical-based plastics have been used as packaging materials, because of their availability in large quantities at low cost and favourable functionality characteristics such as good tensile and tear strength, and good barrier properties. On the contrary, they are totally non-biodegradable, and therefore lead to environmental pollution, which poses serious ecological problems. Awareness of environmental pollution and the need for a safe, environmentally friendly atmosphere have promoted the use of biodegradable materials. This study it is used poly(vinyl alcohol) (PVA) which is an easily available and processable polymer with hydrophilic, biocompatible, good chemical resistance, and mechanical properties, besides its biodegradable and environmentally friendly properties. To overcome the limitations due to the need for excellent thermal and barrier properties in food packaging and the high cost of PVA, PVA was blended with casein which is a natural polymer known for its high compatibility and reinforced with nanocellulose filler. PVA (70 wt%) / Casein (30 wt%) biocomposite films were prepared by solution casting method. The Glycerol (25 wt%) as a plasticizer was used in the blends. In addition, the thermal and mechanical behaviour of the films was investigated by reinforcing the films with nanocellulose filler at different weight percentages (0,5, 1, 3, 5 wt%) and using Glyoxal (GL) (0,5, 1, 1,5, 2 wt%) and Tannic Acid (TA) (0,5, 1, 1,5 wt%) as crosslinkers. The mechanical properties of the films were examined by the tensile test, it was determined that the elongation at break and tensile strength of PVA/CAS films reinforced with NC and cross-linked with GL increased. The thermal properties of the films were investigated by TGA and DSC. It was observed that the degradation temperatures of crosslinked films generally increased. It was seen with the POM that the nucleation density increased in the presence of NC. When the water vapor transmission rate and contact angle values were examined, it was observed that the water vapor transmission rate decreased, and the contact angle increased in the crosslinked films with NC added.

**Keywords:** Packaging Films, Biodegradable Polymers, Casein, Poly(vinyl alcohol) (PVA), Nanocellulose.

## 1. GİRİŞ

Gıda ambalaj malzemeleri, gıdanın dağıtımında ve ticarileştirilmesinde önemli bir rol oynar. Gıdanın muhafaza edilmesini sağlar, fiziksel hasara ve kimyasal veya biyolojik ajanlardan kaynaklanan kontaminasyona karşı gıdayı korur (Giuggioli ve diğ., 2017). Küresel polimer pazarında polimerlerin yaklaşık %42'si gıda, kimya, kozmetik ve ilaç gibi ürünlerin ambalajlanmasında kullanılmaktadır ve bu miktar her yıl %5 artmaktadır (Shah ve diğ., 2008).

Polimerik malzemeler, dikkat çekici özellikleri nedeniyle yakın tarihte metal, cam ve seramiklerin yerine ambalaj uygulamalarında kullanılmıştır (Arora ve Padua, 2010). Mükemmel mekanik ve bariyer özellikleri, kolay işlenebilirlik, nispeten düşük maliyet ve geniş bulunabilirlik gibi özellikleri ile polistiren (PS), polietilen tereftalat (PET), poliamid (PA), polivinilklorür (PVC), polipropilen (PP) ve polietilen (PE) gibi petrol bazlı sentetik polimerler yirminci yüzyılın ortalarından itibaren ambalaj uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bununla birlikte, sentetik polimerlerin biyolojik olarak bozunabilme özellikleri zayıftır (Shah ve diğ., 2008) ve son yıllarda, çöplüklerde biriken veya su ortamlarında mikroplastikler oluşturan bozunmayan plastiklerin uzun vadeli çevresel etkileri hakkında kamuoyu endişesi artmaktadır (Biswas ve diğ. 2020). Bu soruna bir çözüm, bozunabilirliği düşük petrol bazlı sentetik polimerlerin yerine biyolojik olarak parçalanabilen özelliklere sahip yenilenebilir kaynaklardan yeni biyopolimerik malzemeler geliştirmektir (Embuscado ve Kerry, 2009). Biyopolimerler (veya kompozitleri), çevre dostu özelliklerinin yanı sıra yeterli bariyer, optik, ısıl ve mekanik özellikler sergileyebilir. Ayrıca biyopolimerlerin su buharı, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve aroma geçirgenlikleri düşüktür. Antibakteriyel ve antioksidan özellikler gösterebilirler (Rhim ve Ng, 2007).

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, gıda ambalaj malzemesi olarak petrol bazlı sentetik polimerlerin yerine, biyobozunur ve çevre dostu, biyoyumlu, iyi mekanik özelliklere sahip, kolay bulunabilir ve işlenebilir bir polimer olan poli(vinil alkol) (PVA) kullanılması düşünülmüştür. Gıda ambalajlarında özellikle mükemmel ısıl ve bariyer özelliklere ihtiyaç duyulması ve PVA'nın yüksek maliyeti nedeniyle sınırlamaların üstesinden gelmek için, PVA nanoselüloz (NC) dolgu ile takviye edilmiş ve yüksek uyumluluk gösterdiği bilinen doğal bir polimer olan Kazein (CAS) ile harmanlanmıştır.

Bu çalışmada, nanoselüloz ile güçlendirilmiş, PVA/Kazein biyokompozit filmlerinin çözelti döküm yöntemi ile hazırlanması, karakterizasyon testlerinin (çekme testi, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), su buharı iletim hızı (water vapor transmission rate, WVTR), temas açısı ölçümleri ve polarize optik mikroskop (POM) analizi) uygulanarak mekanik, ısıl, yapısal ve bariyer özelliklerinin değerlendirilmesi ve optimum özelliklere sahip bir ambalaj malzemesi geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Tez çalışması beş bölümden oluşmaktadır. Tezin giriş kısmında, nanoselüloz ile güçlendirilmiş, PVA/Kazein biyokompozit filmlerinin geliştirilme amacına yönelik değerlendirme yapılmıştır. 1. bölümde, biyobozunur polimerler, güçlendirici selüloz lifler ve çapraz bağlayıcı kimyasallar hakkında genel bilgiler verilmiştir. 2. bölümde tez çalışmasının amacına yönelik literatürde bulunan çalışmalar özetlenmiştir. Bölüm 3'te nanoselüloz ile güçlendirmenin ve çapraz bağlamanın etkisini belirlemek için kullanılan ısıl, fiziksel mekanik ve yapı özelliklerinin karakterizasyonu için kullanılan yöntemler araştırılmış ve özetlenmiştir. Bölüm 4'te tez çalışması kapsamında kullanılan malzemeler, örneklerin hazırlanması ve kullanılan karakterizasyon testleri sunulmuştur. Bölüm 5'te tez çalışmasında hazırlanan örneklere yapılan test bulgularına yer verilmiş ve bulgular karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Son bölümde ise yapılan tez çalışmasının sonuçları derlenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Biyobozunur Polimerler

Biyobozunurluk, herhangi bir organik maddenin uygun çevre koşullarında (oksijen bulunabilirliği, sıcaklık ve nem gibi faktörlerle) mantar, maya ve bakteri gibi canlı organizmaların enzimatik etkisiyle, aerobik koşullarda CO<sub>2</sub>, biyokütle, su ve anaerobik koşullarda ise metan üretmek üzere parçalanması işlemidir. Organizma tipi, pH seviyesi, sıcaklık ve nem gibi çevresel faktörlerin yanı sıra polimer kristallliği, fonksiyonel gruplar, moleküler ağırlık ve plastikleştiriciler gibi faktörler de polimerlerin biyolojik olarak parçalanabilirliğini etkilerler (Shah ve diğ., 2008). Uygun çevre koşulları altında, polimer yapısı, morfolojisi, moleküler ağırlığı ve kimyasal işlem gibi birçok faktöre bağlı olarak biyobozunma sürecinin tamamlanması 6-12 hafta sürebilir (Lucas ve diğ., 2008). Polimerler için biyobozunma süreci, birkaç adımdan oluşabilir. Biyobozunma adımı, polimerler mikrobiyal toplulukların etkisiyle daha küçük parçalara ayrılır. Biyobozunma, polimerik malzemelerin yüzeyinde veya içinde büyüyen mikroorganizmalara bağlıdır, mekanik, kimyasal ve enzimatik araçlar kullanılır. Depolimerizasyon, polimerik moleküllerin mikroorganizmalar tarafından oligomerlere ve monomerlere ayrıldığı ikinci adımdır. Asimilasyon adımı sırasında ise, taşınan moleküller sitoplazmada yeni biyokütle, enerji ve depolama vezikülleri (küçük hücre içi keseleri) üretmek için kullanılır. Son adım olan mineralizasyonda ise H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve tuzlar gibi basit moleküller tamamen oksitlendikten sonra çevreye salınır (Abdullah ve diğ., 2017).

Biyobozunur polimerler veya biyopolimerler, hammadde kaynaklarına ve üretim yöntemlerine bağlı olarak, gruplara ayrılabilir:

- Biyokütleden ekstrakte edilen polimerler, bitki polisakkaritlerini (örneğin agar, nişasta ve selüloz) ve hayvan veya bitki proteinlerini (örneğin, kazein, kolajen, jelatin, soya proteini, buğday gluteni ve mısır zeini) içerir.
- Klasik kimyasal sentez yöntemleri (örneğin PLA, biyo-polyester ve PVA) kullanılarak yenilenebilir biyo-bazlı monomerlerden veya biyokütle ve petrol kaynaklarından üretilen polimerler.
- Bakteriler veya mikroorganizmalar tarafından üretilen polimerler (örneğin, polihidroksibütirat (PHB) ve ksantan) (Arora ve Padua, 2010).

Mükemmel biyolojik bozunabilirliğe rağmen, çoğu biyopolimer, birçok uygulama için son kullanıcıların gereksinimlerini karşılamayan düşük mekanik ve bariyer özelliklerine sahiptir. Bu nedenle, polimer karışımları veya nanokompozitler, bu dezavantajların üstesinden gelmek için kullanılan alternatif malzeme geliştirme sistemleridir (George ve Sabapathi, 2015).

### **2.1.1. Kimyasal Sentez Yöntemi ile Üretilen Biyobozunur Polimerler**

Ester, amid ve ürean gibi hidrolize edilebilir işlevlere sahip sentetik polimerler veya antioksidanlar gibi katkı maddelerinin eklendiği karbon omurgalarına sahip polimerlerdir (Vroman ve Tighzert, 2009).

Hidrolize edilebilir omurgalara sahip polimerler, belirli koşullar altında biyolojik bozunmaya karşı hassastır. Bu özelliklerle geliştirilen polimerler arasında polyesterler, poliamidler, poliüretanlar ve poliüreler, poli(amid-enamin)'ler, polianhidritler bulunur (Nair ve Laurencin, 2007).

#### **2.1.1.1. Alifatik Polyesterler**

Alifatik polyesterler, önemli çeşitlilikleri ve sentetik çok yönlülüğü nedeniyle biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin en kapsamlısıdır. Sentetik polyesterlerin geliştirilmesini sağlayan çeşitli yollar vardır. İki işlevli monomerlerin polikondensasyonu düşük moleküler ağırlıklı polimerler verirken, yüksek molekül ağırlıklı polimerler istendiğinde halka açma polimerizasyonu tercih edilir. Biyolojik olarak parçalanabilen polyesterlerin çoğu, altı veya yedi üyeli laktonların halka açma polimerizasyonu yoluyla hazırlanır (Lofgren ve diğ., 1995).

Alifatik polyesterler, hidrolize edilebilir ester bağları ile biyolojik olarak parçalanabilir hale gelirler. Alifatik polyesterler, kurucu monomerlerin bağlanmasına göre iki tipte sınıflandırılabilir. Poli(glikolik asit) veya poli(laktik asit)'in yer aldığı sınıf polihidroksialkanoatlardan oluşur. Bunlar hidroksiasitlerden sentezlenen polimerlerdir. Poli(bütlen süksinat) ve poli(etilen süksinat)'ın yer aldığı diğer sınıf poli(alken dikarboksilat)'lardan oluşur. Diollerin ve dikarboksilik asitlerin polikondensasyonu ile hazırlanırlar (Vroman ve Tighzert, 2009).

### **2.1.1.2. Aromatik Kopolyesterler**

Farklı boyutlarda alifatik monomerik birimlere sahip polyesterlerin mekanik özellikleri, biyolojik olarak parçalanamayan polimerlerinkinden daha düşüktür. Ayrıca aromatik polyesterler hidrolitik bozunmaya ve enzimatik veya mikrobiyal saldırılara karşı duyarsızdır. Bunları geliştirmek için alifatik-aromatik kopolyesterler yapılmıştır. Alifatik-aromatik kopolyesterler, alifatik ve aromatik monomerlerin karışımından oluşur. Genellikle tereftalik asit bazlıdır. En sık çalışılan kopolyester poli(bütülen adipat-kotereftalat)'dır (PBAT). 1,4-bütandiol ile adipik asit ve tereftalik asit karışımı arasında polikondenzasyon ile elde edilir (Vroman ve Tighzert, 2009).

### **2.1.1.3. Poliamidler ve Poli(ester-amid)ler**

Poliamidler yüksek kristalliğe ve güçlü zincir etkileşimlerine sahiptir, bu nedenle polipeptitlerle aynı amid bağına içermesine rağmen biyolojik bozunma hızı polipeptitlerinkinden daha düşüktür. Biyodegradasyon, kopolimerizasyon yoluyla benzil, hidroksil ve metil grupları gibi çeşitli yan grupların eklenmesiyle artırılabilir (Kinoshita ve diğ., 1977). Amid ve ester grupları içeren kopolimerlerin kolayca bozunduğu bulunmuştur. Artan ester içeriği ile bozunma hızı artar. Alifatik poli(ester-amid)ler 1,6-heksandiol, glisin ve 2-8 arasında değişen çeşitli metilen gruplarıyla diasitlerden sentezlenmiştir. Bütün bu polimerler yüksek kristallik derecesine sahiptir (Paredes ve diğ., 1998).

### **2.1.1.4. Poliüretanlar**

Çok çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip benzersiz bir polimerik malzeme olan poliüretan kaplamalar, yapıştırıcılar, lif, köpükler ve termoplastik elastomerler gibi modern teknolojilerin çeşitli taleplerini karşılamak için kapsamlı bir şekilde uyarlanmıştır (Kim ve diğ., 2008). Poliüretanlar diizosiyanat, zincir uzatıcı ve polioller olmak üzere üç bileşenden hazırlanır. Yumuşak segment, polyester polioller ve polieter polioller gibi poliollerden türetilir. Diizosiyanat ve zincir uzatıcıdan ise sert segment oluşturulur. Poliüretanların biyolojik bozunması, segmentlerin kimyasal doğasına bağlıdır. Bozulma, uygun bir yumuşak segment seçimi ile uyarlanabilir. Polieter bazlı poliüretanlar biyolojik

bozunmaya karşı dirençlidir. Ancak, poliol bir polyester ise, poliüretanlar kolaylıkla biyolojik olarak parçalanabilir (Nakajima-Kambe ve diğ., 1998).

#### **2.1.1.5. Polianhidritler**

Polianhidritler tekrarlayan birimde iki hidrolize edilebilir bölgeye sahiptir. Bozunma hızı polimer yapısına bağlıdır. Aromatik polianhidritler uzun bir süre içinde yavaş yavaş bozunurken, alifatik polianhidritler birkaç gün içinde bozunabilir. Diasitlerin (veya diasit esterlerinin) eriyik yoğunlaştırılması, anhidritlerin halka açılma polimerizasyonu, arayüzey yoğunlaşması, diasil klorürün birleştirme ajanları ile tepkimesi gibi yollarla elde edilir (Tamada ve Langer, 1992).

Alifatik homopolianhidritler, yüksek kristallikleri ve hızlı bozunmaları nedeniyle sınırlı uygulamalara sahiptir. Polianhidritin bozunma hızı, kopolimerdeki hidrofobik ve hidrofilik bileşenlerin ayarlanmasıyla yönetilebilir. Polimerlerin diasit yapı taşlarının hidrofobitesindeki artış, daha yavaş bozunma ile sonuçlanmıştır (Vroman ve Tighzert, 2009).

#### **2.1.1.6. Vinil Polimerler**

Vinil polimerler gibi karbon omurgaları olan polimerler, biyolojik bozunma için bir oksidasyon işlemi gerektirir. Hidroliz gerçekleşemez. Biyobozunur vinil polimerlerin çoğu, kolayca oksitlenebilen bir fonksiyonel grup içerir ve bunların oksidasyonunu veya fotooksidasyonunu desteklemek için katalizör eklenir (Chandra ve Rustgi, 1998). Polivinil alkol, suda çözünürlüğü nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Mikroorganizmalar ve enzimler tarafından kolayca biyolojik olarak parçalanabilir (Vroman ve Tighzert, 2009).

Poliakrilatlar genellikle biyolojik bozunmaya karşı dirençlidir (Chandra ve Rustgi, 1998). Poli(alkilsiyanoakrilat)lar, biyomedikal uygulamalar alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Alkil siyanoakrilik monomerlerin bir anyonik polimerizasyonu ile hazırlanırlar. Bu polimerler en hızlı bozunan polimerlerdir. Bozunma süresi, alkil yan ikamesinin uzunluğuna bağlı olarak birkaç saatten birkaç güne kadar değişir. Alkil yan grubu kısa olduğunda, çok hızlı bozunma fark edilir, ancak bozunma ürünleri toksiktir.

Bu nedenle, daha uzun alkil ikamesi olan polimerler tercih edilir (Nair ve Laurencin, 2007).

### **2.1.2. Biyokütleden Ekstrakte Edilen Doğal Polimerler**

Doğal polimerler, tüm organizmaların büyüme döngüleri sırasında doğada oluşur. Doğal biyobozunur polimerlere biyopolimerler denir. Yenilenebilir biyopolimer kaynakları proteinler, polisakkaritler ve lipidlerdir. Mekanik özellikleri geliştirmek veya bozunma hızlarını değiştirmek için doğal polimerler genellikle kimyasal olarak değiştirilir (Nair ve Laurencin, 2007).

#### **2.1.2.1. Proteinler ve Poli(amino asitler)**

Birçok dokunun ana yapısal bileşenleri olan proteinler, esasen üç boyutlu katlanmış bir yapıda düzenlenmiş amino asit polimerleridir ve tanımlanan en önemli biyomolekül sınıflarından biridir. Doğal dokuların önemli bir bileşeni olan proteinler ve diğer amino asit türevli polimerler sütürler, hemostatik ajanlar, doku mühendisliği ve ilaç dağıtım araçları için tercih edilen bir biyo-materyal olmuştur. Ayrıca, protein bazlı biyomalzemelerin doğal olarak kontrol edilen bozunma süreçlerinden geçtiği bilinmektedir (Meinel ve diğ., 2005).

Proteinler termoplastik heteropolimerlerdir. Farklı kaynaklardan elde edildikleri için farklı polar ve polar olmayan  $\alpha$ -aminoasitlerden oluşurlar. Aminoasitler, farklı etkileşimlerle sonuçlanan birçok moleküller arası bağlantı oluşturabilir. Bunlar, geniş bir kimyasal işlevsellik sunarlar. Proteinlerin çoğu, özellikle ipek, yün ve kollajen gibi lifli proteinler olmak üzere çözünür ve eriyebilir nitelikte değildir (Chandra ve Rustgi, 1998). Bu yüzden doğal hallerinde kullanılırlar. Çözelti döküm yöntemi ile filmleri hazırlanır. Protein bazlı biyoplastikleri işlemek için plastikleştiriciler eklenir ve filmlerin esnekliği ve uzayabilirliği, plastikleştiricilerin kullanımıyla iyileştirilir (Vroman ve Tighzert, 2009). Proteinlerin biyolojik olarak parçalanması, proteaz gibi enzimler tarafından sağlanır ve bir amin hidroliz tepkimesidir. Protein aşılama, biyolojik bozunma oranını kontrol etmenin bir yoludur (Chandra ve Rustgi, 1998).

Kollajen, hayvan bağ dokularının birincil protein bileşenidir. Yirmi iki tip kolajen mevcuttur. Kollajen, çoğunlukla glisin, prolin, hidroksiprolin ve lisin içeren farklı

polipeptitlerden oluşur. Kollajen zincirinin esnekliği glisin içeriğine bağlıdır. Artan glisin içeriği ile daha fazla esneklik elde edilir (Gelse ve diğ., 2003). Kollajen enzimatik olarak parçalanabilir ve benzersiz biyolojik özelliklere sahiptir. Biyomedikal uygulamalar için kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Jelatin, kollajenin denatürasyonu ve/veya fiziksel ve kimyasal bozunması ile elde edilen yüksek moleküler ağırlıklı bir polipeptittir (Vroman ve Tighzert, 2009). 19 aminoasitten oluşan bir proteindir. Suda çözünür ve iyi film oluşturma yeteneğine sahiptir. Bu filmlerin mekanik ve bariyer özellikleri, jelatinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine, özellikle de aminoasit bileşimine ve moleküler ağırlık dağılımına bağlıdır. Jelatinin soya proteini, yağlar ve yağ asitleri veya polisakkaritler gibi diğer biyopolimerlerle harmanlanması jelatin filmlerin fiziksel özelliklerini iyileştirebilir (Gomez-Guillen ve diğ., 2009).

Elastin, albümin ve fibrin hayvansal kaynaklardan elde edilen diğer proteinlerdir. Özellikle çeşitli biyomedikal uygulamalar için araştırılmıştır (Nair ve Laurencin, 2007).

Bitkisel kaynaklardan elde edilen bir polimer olan buğday gluteni, nişasta üretiminin bir protein yan ürünüdür. Yüksek miktarda ve düşük maliyetle kolayca temin edilebilir. Buğday gluteni, iki ana protein grubu, gliadin ve glutenin içerir. Gliadinler, disülfid bağları olan protein molekülleridir. Düşük moleküler ağırlığa ve yüklü yan gruplara sahip düşük seviyede amino asitlere sahiptirler. Gluteninler, üç boyutlu bir yapıya sahip daha karmaşık proteinlerdir. Molekül ağırlıkları gliadinlerinkinden en az on kat daha fazladır. Buğday gluteni malzemeleri en hızlı bozunma oranlarına sahiptir. Gluten tamamen biyolojik olarak parçalanabilir ve elde edilen ürünler toksik değildir (Vroman ve Tighzert, 2009).

Soya proteini, 1959'dan beri, emülsifikasyon ve tekstüre etme gibi fonksiyonel özellikleri nedeniyle çeşitli gıdalarda bileşen olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda soya proteininin popüleritesi, sağlık faydaları nedeniyle artmaktadır. Üretim yöntemine göre soya proteini izolatu, soya proteini konsantresi ve dokulu soya proteini gibi farklı kategorileri mevcuttur. Soya proteini izolatu, soya proteininin en rafine şeklidir ve yaklaşık %90 protein içerir. Soya proteini konsantresi temelde suda çözünür karbonhidratlar içermeyen soya fasulyesidir. Proteinin yaklaşık %70'ini içerir. Dokulu soya proteini, soya proteini konsantresinden bir miktar doku verilerek yapılır. Soya proteini filmleri, hidrofilik yapıları nedeniyle iyi mekanik ve bariyer özelliklerine sahip

değildir. Esnek ve yenilebilir filmler üretmek için kullanılırlar (Vroman ve Tighzert, 2009).

### **2.1.2.2. Polisakkaritler**

Malzeme uygulamalarında kullanılan başlıca polisakaritler, selüloz ve nişastadır. Ancak deniz kabuklularından elde edilen kitin, kitosan ve son yıllarda bakteri ve mantar tarafından üretilen ksantan, kurdlan, hyalüronik asit gibi polimerler de dikkat çekmektedir (Nair ve Laurencin, 2007).

Kitin, en bol bulunan ikinci doğal biyopolimerdir. N-asetil-glukozamin ve N-glukozaminin  $\beta$ -1,4 bağlantılı lineer bir kopolimeridir. Bu birimler, biyopolimeri elde etmek için kullanılan işleme yöntemine bağlı olarak biyopolimer zinciri boyunca rastgele veya blok olarak dağıtılır. Kitin genellikle yengeç, karides, kerevit ve böceklerin kabuklarında bulunur. Amino selüloz olarak kabul edilebilir. Fermantasyon teknolojisindeki son gelişmeler, mantar yetiştiriciliğinin alternatif bir kitin kaynağı sağlayabileceğini düşündürmektedir (Teng ve diğ., 2001).

Kitosan, kitinin kısmi alkalik N-deasetilasyonu yoluyla elde edilir. Kitosanda glukozamin birimleri baskındır. Glukozaminin asetil glukozamine oranı, deasetilasyon derecesi olarak rapor edilir. Bu derece, hazırlama yöntemine bağlı olarak %30 ile %100 arasında değişebilmekte ve kitosanın kristalinitesini, yüzey enerjisini ve bozunma hızını etkilemektedir. Kitosan katı ve kompakt kristal yapısı, güçlü molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı nedeniyle, suda ve alkali ortamda çözünmez, yalnızca birkaç seyreltik asit çözeltisinde çözünür (Park ve diğ., 2001). Bu durum kitin ve kitosan uygulamalarının sınırlı olmasına neden olur. Kitosanın amino ve hidroksil reaktif grupları olduğu için kimyasal modifikasyonlar yapılabilir. Modifiye edilmiş kitosan, N-karboksimetilkitosan veya N-karboksietilkitosan olarak kozmetikte ve yara tedavisinde kullanılmıştır. Her iki polimerin kimyasal modifikasyonları, polimerlerin temel iskeleti değişmeden, fizikokimyasal ve biyokimyasal özellikleri korunarak gerçekleşmiştir (Muzzarelli ve diğ., 1991).

Aljinik asit veya aljinat, kahverengi alglerde bulunan başka bir polisakkarittir. Her bileşen kalıntısında karboksil grupları içerir. Aljinatlar, bir baz solüsyonu kullanılarak alglerden

ekstrakte edilir ve asit ile tepkimesi ile aljinik asit elde edilir. Aljinat dalsız, ikili bir kopolimerdir. 1,4-glikozit bağı yoluyla  $\alpha$ -L-guluronik asit monomerine bağı  $\beta$ -D-mannuronik asit monomerinden oluşur. Aljinik asit,  $Ca^{2+}$  gibi iki değerlikli katyonlar olarak karşı iyonların varlığında jeller oluşturabilir. Bu polimerin pH'ı, karşı iyon tipi ve fonksiyonel yük yoğunluğu çapraz bağlanma derecesini etkiler (Augst ve diğ., 2006).

Hyaluronik asit ve kondroitin sülfat insan kaynaklı biyopolimerlerdir. Hyaluronik asit, ilk olarak 1934'te Meyer ve Palmer tarafından gözün camsı cisminde izole edilmiştir (Meyer, 1934). Bu biyopolimer, keşfinden bu yana benzersiz bir biyomateryal olarak ilgi görmüştür. Hyaluronik asit, değişen N-asetil-D-gluko-samin ve glukuronik asit birimlerinden oluşan lineer polisakkaritler olan glikozaminoglikan ailesinin bir üyesidir ve omurgalılarda hemen hemen her dokuda bulunur. Birkaç milyona kadar moleküler ağırlığa sahip en büyük glikozaminoglikan olarak kabul edilebilir. İnsan vücudunda bulunan glikozaminoglikan ailesinin diğer üyelerinden farklı olarak, örneğin kondroitin sülfat, dermatan sülfat, keratin sülfat ve heparin sülfat, hyaluronik asit proteinlere kovalent olarak bağlanmaz. Suda çözünür ve benzersiz viskoelastik özelliklere sahip oldukça viskoz çözeltiler oluşturur. Hyaluronik asit, geniş molekülüçi hidrojen bağı ile çözelti içinde üç boyutlu yapılar oluşturabilir. Sinovyal sıvıda ve camsı cisimde yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu ve bu dokuların viskoelastik özelliklerine önemli ölçüde katkıda bulunduğu bildirilmiştir. Ayrıca hyaluronik asit eklem kıkırdağı, nükleus pulposus, cilt, serviks ve endotel hücrelerinde önemli bir yapısal rol oynar. Vücudun toplam hyaluronik asit içeriğinin yarısının deride bulunduğu ve bu polimerin yarı ömrünün doku tipine bağı olarak birkaç dakika ile haftalar arasında değiştiği bildirilmiştir (Nair ve Laurencin, 2007).

Kondrotin sülfat, eklem kıkırdağının proteoglikanlarında bulunan en bol glikozaminoglikan olan agrekanın ana bileşenidir. Çalışmalar, kondroitin sülfatın kıkırdak dokusunun metabolik yanıtını uyarabildiğini ve anti-inflamatuar özelliklere sahip olduğunu göstermiştir (Chan ve diğ., 2005). Aynı zamanda hücre içi sinyalleşme, hücre tanıma ve hücre dışı matris bileşenlerinin hücre yüzeyi glikoproteinlerine bağlanmasıyla da ilişkilidir (Ayad ve diğ., 1994). Çeşitli biyomedikal uygulamalar için potansiyel biyomateryaller olarak kabul edilen diğer doğal biyoaktif polisakkaritler

arasında heparin sülfat, keratin sülfat ve dermatan sülfat bulunur (Nair ve Laurencin, 2007).

Nişasta, iyi bilinen bir hidrokolloid biyopolimerdir. Düşük maliyetli bir polisakkarittir, bol miktarda bulunur ve biyolojik olarak parçalanabilen en ucuz polimerlerden biridir. Nişasta, esas olarak patates, mısır, buğday ve pirinçten elde edilir. Lineer ve kristal bir polimer olan amiloz (poli- $\alpha$ -1,4-D-glukopiranozit) ve dallanmış ve amorf bir polimer olan amilopektinden (poli- $\alpha$ -1,4-D-glukopiranozit ve  $\alpha$ -1,6-D-glukopiranozit) oluşur. Amiloz ve amilopektinin nispi miktarları ve molar kütleleri, nişasta kaynağına göre değişir ve böylelikle farklı mekanik özelliklere ve biyolojik olarak bozunabilirliğe sahip malzemeler elde edilir (Fredriksson ve diğ., 1998), (Ratnayake ve diğ., 2001). Nişastanın amiloz içeriği arttıkça uzama ve dayanım değeri de artar. Plastifiyan içeriği bir diğer önemli parametredir. Plastikleştirici ve nişasta arasındaki etkileşimler, ağırlıkça %10'un altındaki bir plastikleştirici miktarı için zayıftır ve malzeme kırılımandır. Plastikleştirici içeriği ağırlıkça %20'nin üzerine çıktığında esneklik ve uzama özellikleri iyileşir (Myllarinen ve diğ.,2002).

Selüloz, bitkiler tarafından üretilen yaygın olarak bilinen bir başka polisakkarittir. Tekrarlayan bir birim olan selobiyozun çok uzun makromoleküler zincirlerine sahip doğrusal bir polimerdir. Selüloz kristaldir, erimez ve organik çözücülerde çözünmez (Chandra ve Rustgi, 1998). Selülozun biyolojik bozunması, mantarlar tarafından salgılanan peroksidaz ile enzimatik oksidasyon ile ilerler. Selüloz ayrıca bakteriler tarafından da parçalanabilir. Çözünmezliği ve erimezliği nedeniyle, selülozun işlenebilir hale dönüştürülebilmesi için, tekrar eden birimdeki bir veya daha fazla hidroksil grubunun tepkimesiyle selüloz türevleri üretilir. Eterler, esterler ve asetaller ana türevlerdir. Selüloz esterleri modifiye polisakkaritlerdir. Çeşitli yer değiştirme dereceleri elde edilebilir. Yer değiştirme derecesi arttıkça mekanik özellikleri ve biyolojik bozunmaları azalır. Selüloz asetat (CA), en önemli selüloz türevlerinden biridir (Gu ve diğ., 1993a), (Gu ve diğ., 1993b).

### **2.1.3. Bakteriyel Polimerler**

Fermentasyon işlemiyle hazırlanan (yarı sentetik polimerler) veya bir dizi mikroorganizma tarafından üretilen, farklı besin ve çevre koşulları altında kültürlen

(mikrobiyal polimerler) monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilen polyeşterlerdir. Bu maddeler mikroorganizmalarda depolama malzemesi olarak birikir (Madison ve Huisman, 1999).

### **2.1.3.1. Yarı Sentetik Polimerler**

Şekerlerin fermantasyonu, farklı monomerler üretir. Poli(laktik asit) laktik bakterilerden nişasta fermantasyonu yoluyla üretilen laktik asitten sentezlenir. Nişasta şekere dönüştürülür ve daha sonra fermente edilerek laktik asit elde edilir. Bu biyoteknolojik yöntemle hazırlanan laktik asit neredeyse tamamen L-laktik asittir (Wee ve diğ., 2006). PLA, kompost koşulları altında tamamen bozulur. Suda çözünmez; ancak deniz ortamlarındaki mikroorganizmalar tarafından bozulabilir. Sert bir malzemedir. PLA, -CH<sub>3</sub> yan gruplarının varlığından dolayı hidrofobik bir polimerdir (Vroman ve Tighzert, 2009).

### **2.1.3.2. Mikrobiyal Polimerler**

Poli(β-hidroksialkanoat)'lar (PHA), doğal polyeşterleri temsil ederler. Bununla birlikte, şekerin bakteri veya mantarlarla fermente edilmesiyle, karbonhidrat polimerleri olan ksantan, curdlan, pullulan ve hyaluronik asit üretilir (Vroman ve Tighzert, 2009).

PHA monomer biriminin genel formülü-[O-CH(R)-CH<sub>2</sub>-CO]- şeklindedir. R alkil grubu boyutuna göre PHA'nın mekanik özellikleri farklılık gösterir. Sert kırılğan plastiklerden esnek plastiklere veya güçlü tok elastomere kadar elde edilebilir. PHA'lar tamamen biyolojik olarak parçalanabilir. Poli(hidroksibutirat) (PHB), biyoteknolojik olarak üretilen biyolojik olarak parçalanabilen bir polyeşterdir. R alkil ikame grubu metildir. PHB, %50'nin üzerinde kristallik ile yüksek oranda kristallidir. Erime sıcaklığı 180 °C, camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık 55 °C'dir. Saf homopolimer kırılğan bir malzemedir. PLA gibi sentetik bozunabilir polyeşterlerle karşılaştırılabilir bazı mekanik özelliklere sahiptir (Vroman ve Tighzert, 2009).

## **2.2. Poli(vinil alkol) (PVA)**

Poli(vinil alkol), Poli(vinil asetat)'ın hidrolizi ile elde edilen suda çözünür bir polimerdir ve özellikleri kısmen türetildiği poli(vinil asetat)'ın taktisite ve polimerizasyon derecesi

gibi özelliklerine bağlı olarak değişir. Farklı uygulamalar için kullanılabilen farklı hidroliz derecelerine sahip farklı PVA türleri ticari olarak mevcuttur (Halima, 2016). PVA, OH gruplarının varlığına ve hidrojen bağı oluşturma yeteneklerine bağlı olarak hidrofilikliği, biyouyumluluğu, biyolojik olarak bozunabilirliği iyi bir polimer olmasının yanında mükemmel kimyasal direnç ve iyi mekanik özelliklere sahip yarı kristalin, suda çözünür sentetik bir polimerdir. Ayrıca bu özellikleri çeşitli doğal, yenilenebilir polimerlerle karışımları ve kompozitleri ile daha fazla iyileştirilebilir. Bu amaçla da yaygın olarak kullanılmaktadır (Abdelrazek ve diğ., 2010).

PVA'nın özellikleri moleküler ağırlığına (genellikle 20.000-400.000 aralığında değişir) ve PVA üretimi için kullanılan vinil asetatın uzunluğuna bağlıdır. Örneğin, artan moleküler ağırlık ve hidroliz derecesi ile esneklik, çözünürlük ve su duyarlılığı azalırken gerilme dayanımı, su, yapışma ve solvent direncinin arttığı bulunmuştur. PVA yüzeyinde birçok hidroksil grubunun varlığı, onu yüksek nem duyarlılığına sahip en hidrofilik polimerlerden biri yapar ve bunun sonucu olarak ortaya çıkan karışımlar ve kompozit malzemeler, paketleme uygulamaları için popüler hale gelmiştir (Mousa ve diğ., 2016).

PVA'nın erime sıcaklığı plastikleştiricilerin yokluğunda bozunma sıcaklığına çok yakındır ve işlenebilirliği zordur. Plastikleştirici etkisi ile kullanımı kolaylaştırılır ve üstün mekanik özellikler elde edilebilir (Cazon ve diğ., 2019). PVA'ya plastikleştirici eklenmesi erime sıcaklığını ve kırılgenliğini azaltabilir. Segment hareketliliğini arttırmanın ve kristalliği azaltmanın bir sonucu olarak esnekliği ve işlenebilirliği iyileştirebilir (Jang ve Lee, 2003). Bununla birlikte, aşırı plastikleştirici kullanımının, plastikleştirici ve polimer molekülleri arasındaki hidrojen bağının artması nedeniyle faz ayrılmasına neden olduğu da bilinmektedir. Öte yandan, kısmi hidroliz PVA, bazen vinil asetat ve vinil alkolün bir kopolimeri olarak bilinen artık asetat grupları içerir. Bu gruplar, bitişik -OH gruplarıyla hidrojen bağı oluşumunu kısıtlayabilir, bu da artan karışım çözünürlüğü, su alımı ve geçirgenliği ile sonuçlanır. Bu nedenle, kısmi hidroliz PVA, paketleme uygulamaları için tercih edilmez (Lim ve diğ., 2015). PVA, nispeten yüksek bir malzeme maliyetine ve düşük biyolojik olarak parçalanma oranına sahiptir ve bu nedenle diğer polimerlerle karıştırılması gerekir. Ayrıca PVA, ambalaj uygulamaları için kullanılabilen nişasta, kazein, kitosan, selüloz gibi çeşitli doğal polimerlerle yüksek uyumluluğa sahiptir (Abdullah ve diğ., 2017).

### 2.3. Kazein

Biyobozunur polimerlerin birinci grubu içerisinde yer alan proteinlerden biri olan kazein, besin değeri, bolluğu ve film oluşturma özellikleri nedeniyle gıda paketlenme uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Ucpinar Durmaz ve Aytac, 2019a). Biyopolimerler arasında kazein, süt proteininin yaklaşık %80'ini oluşturur. Kazein bileşiminin sırasıyla %13'ü kappa-kazein, %36'sı beta-kazein, %38'i alfa s1-kazein ve %10'u da alfa s2-kazein olmak üzere dört ana alt birimden oluşur (Chen ve diğ., 2019). Dört protein fraksiyonunun benzersiz özellikleri, kazeinin film oluşturma yeteneğini etkiler (Chiralt ve diğ., 2018). Kazein, rastgele sarmal yapısından ve çok sayıda oluşturulmuş moleküller arası hidrojen, hidrofobik ve elektrostatik bağlardan kaynaklanan güçlü zincirler arası kohezyon nedeniyle daha fazla işleme gerek kalmadan sulu çözeltilerden kolayca filmler oluşturabilir (Chen ve diğ., 2019). Kazeinin biyolojik olarak parçalanabilirlik, yüksek ısıl kararlılık, toksik olmama, küçük molekülleri ve iyonları bağlama yeteneği, misel oluşturma yeteneği gibi özellikleri vardır ve bunların tümü kazeini biyolojik olarak parçalanabilir filmler için iyi bir malzeme yapar (Livney, 2010). Suda çözünürlüğü, emülsifikasyon kapasitesi ve yüksek besin değeri özellikleri ile şeffaf, tatsız, kokusuz, renksiz ve pürüzsüz olmalarından dolayı kazeinler, gıda ambalajı ve koruyucu olarak yenilebilir filmlerin hazırlanması için uygun biyomateryallerdir (Ucpinar Durmaz ve Aytac, 2019b).

Kazeinin yapısında polar olmayan ve polar amino asit arasındaki etkileşimli kuvvetler tarafından üretilen bir tür yapışkan film matrisi, kurutma işlemi sırasında büzülür, ardından kırılabilir hale gelir ve çekme dayanımının daha düşük olmasına neden olur. Bu sorunun üstesinden gelmek için gliserol veya sorbitol gibi yenilebilir plastikleştiricilerin eklenmesi gerekir. Bununla birlikte, plastikleştirici konsantrasyonu, filmlerin çekme özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir ve konsantrasyon azaldıkça çekme dayanımı artar (Murrieta-Martínez ve diğ., 2018). Polar amino asitler kazein zinciri boyunca dağıtılır, bu da kazein bazlı filmlerin oksijen gibi polar olmayan moleküller üzerinde iyi bir bariyer etkisine ve oksidasyona eğilimli gıdalar üzerinde iyi bir koruyucu etkiye sahip olmasını sağlar. Kazein bazlı filmlerin çoğu suda çözünürdür ve mekanik özelliklerini ve bariyer özelliklerini ciddi şekilde etkileyen neme karşı oldukça hassastır. Çapraz bağlayıcılarla, polimer ağının fiziksel ve kimyasal işlemlerle modifikasyonu, kazein bazlı

filmlerin işlevselliğini iyileştirebilir. Glutaraldehit, transglutaminaz, genipin, tannik asit kullanılan tipik kimyasal çapraz bağlayıcı ajanlardır (Bonnaillie ve diğ., 2014). Kırılgenlik ve su buharı geçirgenliği gibi ambalaj uygulamalarında kullanımını kısıtlayıcı özelliklerin giderilmesi için plastikleştirici ve çapraz bağlayıcıların ilavesi ve biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerle harmanlama işlemleri uygulanabilir (Ucpinar Durmaz ve Aytac, 2021b).

#### **2.4. Nanoselüloz**

Selüloz, yeryüzünde bol miktarda bulunan doğal biyopolimer kaynağıdır. Selüloz, polisakkarit polimerleri oluşturmak üzere uzun zincirlerle bağlanmış  $\beta$ -(1→4)-D-glukopiranozdan oluşan doğrusal bir polimerdir. Tahta, pamuk, keten, kenevir, geri dönüştürülmüş kağıt ve bakteriyel selüloz, toz halinde selüloz üretmek için ana kaynaklar olarak kabul edilir. Nanoselülozlar, kontrollü koşullar altında güçlü asit hidrolize tabi tutulan saf selülozdan hazırlanabilir (Abdullah ve diğ., 2017).

Selüloz nanokristaller, selüloz nanokristalitler, mikrofibrillenmiş selüloz, mikrofibril agregatlar ve selüloz nanolifler gibi farklı nanoselüloz türleri vardır. Bu nanoselülozlar arasında, çapı 4–20 nm aralığında ve uzunluğu mikrometre olan uzun, esnek ve dolaşık lif demetleri içeren selüloz nanolifler, benzersiz yapıları ve özellikleri nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmektedir (Yang ve diğ. 2020). Düşük yoğunluk, küçük boyut, yenilenebilirlik, biyolojik olarak parçalanabilirlik ve biyoyumluluğa ek olarak, selüloz nanolifler geniş özgül yüzey alanları ve yüzey aktiviteleri nedeniyle kristallik, mekanik direnç, esneklik ve bariyer özellikleri gibi önemli ölçüde geliştirilmiş özellikler sunar (Lee ve diğ., 2014). Hietala ve arkadaşları, PVA filmlerine, şeker pancarı kalıntısından kimyasal saflaştırma ve mikro akışkanlaştırıcı ile elde ettikleri nanoselülozdan %2 eklenmesiyle gerilme dayanımını %12 artırabildiğini bulmuştur (Hietala ve diğ., 2017).

Selüloz nanolifler, hidrofilik yapıları nedeniyle PVA gibi hidrofilik polimerlerle daha uyumludur. Bu arayüzey uyumluluğu, gelişmiş mekanik özellikler ve ısıl kararlılık sağlar (Okahisa ve diğ., 2020). Polimer matrisler içinde üç boyutlu ağlar oluşturma eğilimindedirler. Bunun bir sonucu olarak, hidroksil grupları arasındaki güçlü H-bağı, nanokompozit filmlerin özelliklerini geliştirebilir. Ancak, yüksek yüklemeli selüloz nanolifler kullanıldığında, moleküller arası etkileşimlerin artması, matrisler içinde dolgu

dağılımını engelleyebilir ve nanokompozitlerde nanoliflerin toplanmasına neden olabilir. Böylece nanokompozit filmlerin mekanik özelliklerini azaltabilir (Abdullah ve diğ., 2017).

Nanoselüloz, takviye ve oksijen geçirmez katman olarak kompozitler, ambalaj malzemeleri, kozmetikler, biyomedikal cihazlar ve farmasötikler gibi çeşitli uygulamalarda umut verici bir temel yapı taşı olarak kabul edilmiştir (Yang ve diğ., 2020).

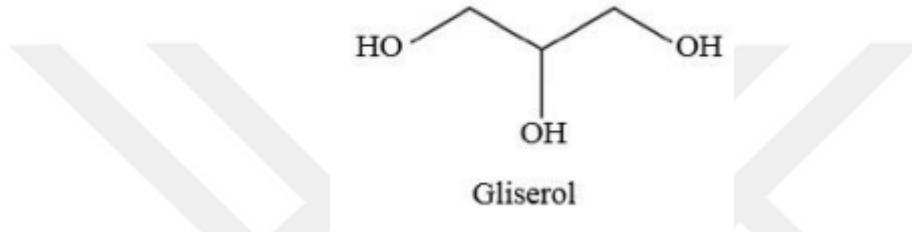
## **2.5. Plastikleştiriciler**

Plastikleştirici, polimerin camsı geçiş sıcaklığında ( $T_g$ ) bir düşüşe, esneklik ve uzayabilirlikte bir artışa neden olan ve düşük uçucu bir organik bileşik olarak tanımlanır. Plastikleştiriciler, malzemenin serbest hacmini veya polimerin makromoleküler hareketliliğini artırır. Serbest hacmin artması nedeniyle malzemenin bariyer ve ısı özelliklerinde bir azalmaya neden olur (Cheng ve diğ., 2006). Polimerde moleküller arası kuvvetleri azaltarak, polimerik ağı daha az yoğun hale getirir, böylece malzemenin uzayabilirliği ve esnekliğinde bir artışa neden olur. Özetlemek gerekirse, başlangıçta sert ve kırılğan bir malzeme, yeterince plastikleştirildiğinde yumuşak ve esnek hale gelir. En uyumlu plastikleştiriciler de genellikle en verimli olanlardır. Belirli bir sistem için plastikleştirici seçimi plastikleştiricinin uyumluluğuna ve kalıcılığına, plastikleştirme için gerekli miktara ve filmlerin istenen fiziksel özelliklerine bağlıdır (Audic ve Chaufer, 2005). En yaygın olarak kullanılan plastikleştiriciler polioller, mono-, di- ve oligosakkaritlerdir.

### **2.5.1. Gliserol**

Poliollerin, plastikleştirilmiş hidrofilik polimerlerde kullanım için özellikle etkili olduğu bulunmuştur. Gliserol (GLY), bu özelliği nedeniyle hidrokolloid filmlerin çoğuna neredeyse sistematik olarak dahil edilmiştir. GLY yüksek kaynama noktalı, suda çözünür, tatlı tadı olan sıvı bir bileşiktir. GLY, film kırılğanlığını önlemek için genellikle film oluşturan çözeltilere eklenen oldukça higroskopik bir moleküldür. Gliseroldeki hidroksil grupları, polimer ile hidrojen bağları oluşturabilir ve polimer molekülleri arasındaki geniş hidrojen bağı ağını kırabilir, bu da sistemin moleküler hareketliliğinde bir artışa ve camsı

geçiş sıcaklığında bir azalmaya yol açar (Mousa ve diğ., 2016). Molekül başına üç hidroksil grubuna sahip olmasına rağmen, gliserolün etkili plastikleştirme (kırılgan biyopolimerleri sert/esnek malzemelere dönüştürmek) tipik olarak nispeten yüksek (%20 ve üzeri) bir plastikleştirici içeriğinde gerçekleşir. Öte yandan üst sınır, genellikle malzeme için gerekli olan dayanım değeri ile belirlenir, gliserol miktarı ne kadar yüksek olursa, dayanım o kadar düşük olur. Sorbitole göre daha hidrofilik yapıya sahip olması ve küçük molekülü yapısı nedeniyle tercih edilir (Gurgel ve diğ., 2011). Şekil 2.1.'de Gliserolün kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.1. Gliserolün kimyasal yapısı (Mousa ve diğ., 2016)

## 2.6. Çapraz Bağlayıcılar

Ağ yapılarının oluşumuna yol açan polimerlerin çok yönlü zincir uzantısı çapraz bağlanma olarak tanımlanabilir ve bir stabilizasyon süreci olarak görülebilir. Çapraz bağlama, fonksiyonel grubu ikiden fazla olan monomerlerin polimerizasyonu veya ışınlama, kükürt vulkanizasyonu veya çeşitli kimyasal tepkimelerle oluşturulmuş polimer molekülleri arasında kovalent bağlanma yoluyla gerçekleşir. Çapraz bağlama, zincirlerin birbirinin üzerinden kaymasını engeller ve amorf bir polimerde elastikiyet oluşturur. Bir polimeri ısıya, ışığa ve diğer fiziksel etkenlere karşı daha dirençli hale getirerek, yüksek derecede boyutsal kararlılık, mekanik güç ve kimyasal çözücü direnci kazandırır. Çapraz bağlamanın polimerlerin fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri, çapraz bağlama derecesine, oluşturulan ağın düzenliliğine ve polimerlerde kristalliğin varlığına ve yokluğuna bağlıdır. Kristalin polimerlerde, zincir oryantasyonunu engellediği için düşük derecede çapraz bağlanma ile kristallikte bir azalma olabilir, polimer daha yumuşak, daha elastik hale gelebilir ve daha düşük bir erime noktasına sahip olabilir. Çapraz bağlama ile serbest hacimde azalma olur ve camsı geçiş sıcaklığı artar. Sürünme davranışındaki iyileşme de çapraz bağlamadan kaynaklanır, çünkü viskoz akışı kısıtlar. Bu nedenle,

polimerlerde özellik sinerjizmi için çapraz bağlanma kaçınılmazdır (Bhattacharya ve diğ., 2008).

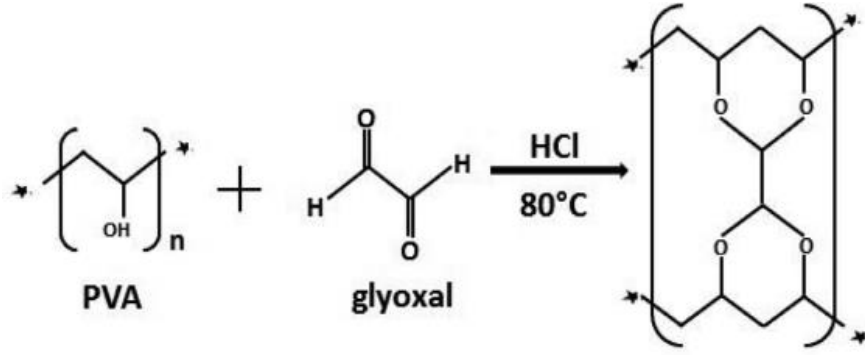
Gıda ambalajı endüstrisinde, mikrobiyallerin çoğunluğu su varlığında kolayca büyüdüğü için kompozit filmin hidrofiliği elverişsizdir (Sonker ve diğ., 2018). Gıdada bulunan nem de mikrobiyal büyümeyi teşvik ederek, gıdanın tazeliğini yitirmesi ve kısa sürede bozulup tüketilemez hale gelmesine neden olur. Bu nedenle, kompozit filmlere bir çapraz bağlama ajanının eklenmesi ile bu özellikleri geliştirilerek, hidrofiliği düşük ve su buharı bariyer özellikleri gelişmiş filmler ile paketlenmiş gıda ürünlerinin raf ömrü önemli ölçüde uzatılabilir (Chowdhury ve diğ., 2020).

### **2.6.1. Glioksal**

Glioksal (OHC-CHO), lipidlerin oksidasyonu gibi çeşitli doğal kaynaklardan veya biyolojik süreçlerin bir yan ürünü olarak elde edilebilen bir dialdehittir. İki reaktif aldehit grubu içeren iki işlevli bir molekül olan glioksal biyolojik olarak parçalanabilen filmlerde yaygın olarak kullanılır. Olgun üretim teknolojisi, toksik olmama, düşük maliyet, uçucu olmama ve kolayca biyolojik olarak parçalanabilirlik gibi üstünlüklere sahiptirler (Ni ve diğ., 2019).

Ayrıca, glioksal moleküller, kitosan ve protein gibi amino grupları içeren polimerleri Schiff-baz tepkimesi yoluyla çapraz bağlayabilen iki reaktif aldehit grubuna sahiptir. (Saxer ve diğ., 2018) Ayrıca, Schiff bazlı yapı ultraviyole ışınlarını emebilir ve bu nedenle gıdaların ve ambalaj malzemelerinin bozulma ve güneş yanığından korunmasında faydalıdır (Ni ve diğ., 2019).

Çapraz bağlama maddesi olarak kullanılan bir alifatik molekülün boyutu, daha küçük moleküllerin polimer içindeki boşluğa daha kolay sığabileceği bir PVA-kompozit filmin oluşumu için çok önemlidir. Şekil 2.2.'de PVA'nın glioksal ile çapraz bağlanma tepkimesi verilmiştir. En küçük dialdehit olan glioksal, çapraz bağlı kompozit filmin oluşumu için umut verici bir potansiyele sahiptir (Yang ve diğ., 2005).



Şekil 2.2. PVA'nın glioksal ile çapraz bağlanma tepkimesi (Panigrahi ve diğ., 2019)

### 2.6.2. Tannik Asit

Tannik asit (TA), alkali koşullar ve moleküler oksijenin varlığı altında hidrofobik/hidrojen etkileşimleri veya kovalent C-N bağları ile proteinleri bağlama kabiliyetine sahip, ucuz bir bitki türevidir polifenoldür (Strauss ve Gibson, 2004), (Zhang ve diğ., 2010).

Antioksidan reaktifler olarak doğal fenolik bileşikler, gıda işleme ve deri imalatında, değiştiriciler olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimer reçine bazlı bağlayıcılarda veya kaplamalarda, tanen genellikle fenolik bileşiklerin yerini almak için doğal bir katkı maddesi olarak kullanılır (Zhang ve diğ., 2010).

Tannik asit, diğer yoğunlaştırılmış tanenlerle birlikte kırmızı şarap, bira, kahve, siyah çay, yeşil çay, üzüm, armut, muz, sorgum, börülce, mercimek ve çikolata gibi birçok gıda maddesinde bulunan bir bitki polifenolüdür (Chung ve diğ., 1998). Tannik asit antioksidan, antimutajenik, antiinflamatuvar ve antitümör aktivite gibi fonksiyonel özelliklerinden dolayı son zamanlarda büyük ilgi görmüştür (Gülçin ve diğ., 2010).

Bir fenolik asidin veya polifenolün difenol kısmı, bitki dokularında olduğu gibi enzimatik olarak veya moleküler oksijen ile kolaylıkla bir ortokinona oksitlenir. Kinon, bir yan tepkimede bir dimer oluşturur veya hidrokinonun rejenerasyonu ile fenolik halka ile kovalent C-N veya C-S bağları oluşturmak üzere polipeptitlerin amino veya sülfhidril yan zincirleriyle tepkimeye girer. Yeniden oksitlenme ve ikinci bir polipeptid bağlanarak, çapraz bağ oluşumu ile sonuçlanır. Alternatif olarak, her biri bir zincir taşıyan iki kinon dimerleşebilir ve ayrıca bir çapraz bağ oluşturabilir (Strauss ve Gibson, 2004).

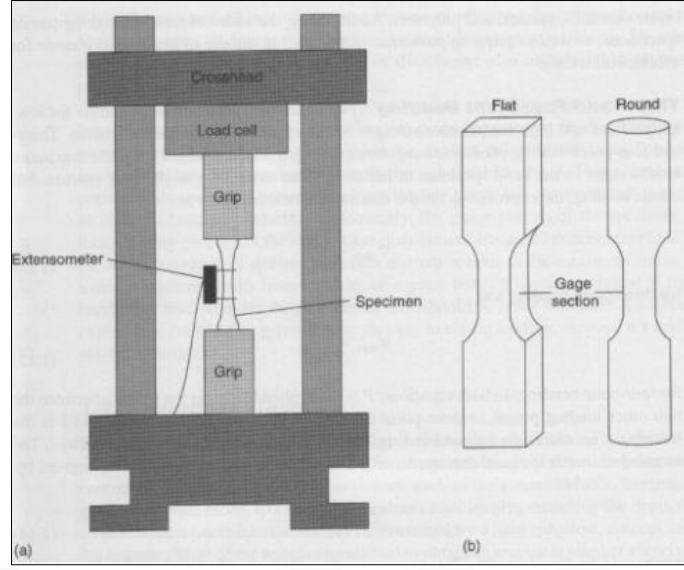
Literatürde, jelatini ve kazeini modifiye etmek ve mekanik performansını iyileştirmek için doğal bir fenolik çapraz bağlayıcı olarak kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır (Zhang ve diğ., 2010), (Picchio ve diğ., 2018).

## **2.7. Karakterizasyon Yöntemleri**

### **2.7.1. Çekme Testi**

Çekme testi malzemelerin statik yük altındaki elastik ve plastik davranışlarının belirlenmesini sağlar. Bunun için boyutları standartlara uygun daire veya dikdörtgen kesitli numune çekme cihazına bağlanarak, eksenel ve değişken kuvvetler uygulanır. Çekme cihazı esas olarak birbirine göre aşağı ve yukarı hareket edebilen, numunenin bağlandığı iki çene ve bunlara hareket veya kuvvet veren bu iki büyüklüğü ölçen ünitelerden oluşur. Çenelerin birbirinden sabit hızda uzaklaştırılmasıyla numuneye değişken miktarlarda çekme kuvveti uygulanır ve numune gerdirilir, bu kuvvete karşılık gelen uzama değerleri kaydedilir. Uygulanan çekme testi sonucunda, akma gerilmesi, çekme gerilmesi, elastisite modülü, kopma uzaması, kesit daralması, tokluk gibi numunenin temsil ettiği malzemeye ait temel mekanik özellikler belirlenebilir (URL-1).

Son yıllarda geliştirilen çekme makineleri hidrolik ve elektronik sistemlerle donatılmış ve değişik yükleme kapasitelerine sahiptir. Ayrıca, uygulanan yük ve meydana gelen uzama değerleri bilgisayarlar yardımıyla grafik olarak çizdirilebilmektedir. Bu makinelerde numune boyunda meydana gelen uzama, kontak tipi uzama ölçerlerin (ekstansometer) yanında son yıllarda geliştirilen non-kontak video uzama ölçerler ile belirlenmektedir. Şekil 2.3.'de örnek bir çekme makinesi gösterilmektedir. Çekme makinesi, deneyin gerçekleştirildiği elektromekanik sistem ve alınan verilerin işlendiği ve sonuçların elde edildiği veri işleme sistemi olmak üzere iki kısımdan oluşur. Elektromekanik sistem, numunelerin yerleştirildiği çeneler, uygulanan yükün algılandığı yük hücresi, meydana gelen uzamanın ölçüldüğü uzama ölçer ve hareketin sağlandığı mekanik sistemlerden oluşmaktadır. Veri işleme sistemi ise bilgisayarlar vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir (URL-2).



Şekil 2.3. (a) çekme makinesi ve (b) çekme numunesi örnekleri (URL-2)

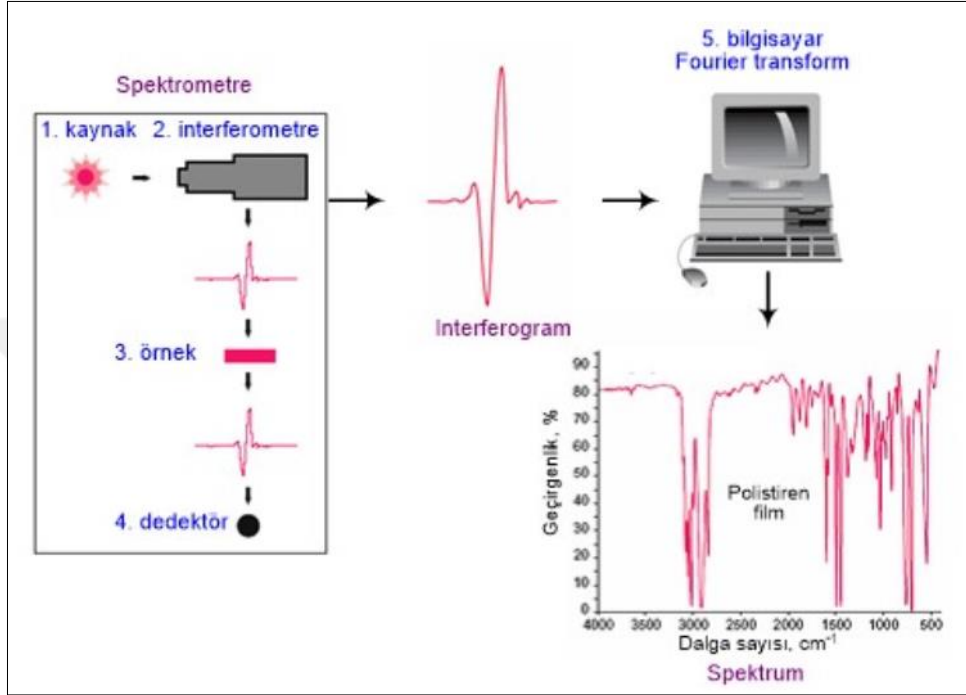
### 2.7.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) matematiksel bir işlem olup, ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen bir kimyasal analitik yöntemdir. Bir kızıl ötesi spektrumu elde etmek için örneğe kızıl ötesi ışığı gönderilir. Bir molekülün kızıl ötesi ışığını soğurabilmesi için, molekülün titreşimi sonucunda doğal dipol momentinde net bir değişikliğin olması gerekir. Daha sonra kimyasal bağların gerilme, büzülme, bükülme ve dönme gibi farklı titreşim hareketleri gözlenir. Kızıl ötesi bölgesinde kimyasal bağların titreşimlerdeki değişim ve absorpsiyon özellikleri spektral piklerin oluşmasını sağlar. Böylece, örneğe iletilen ışığın ne kadarının belli bir enerjide soğurulduğuna bakılır. Soğurma spektrumunda bir sinyalin elde edildiği enerji, örnek molekülün titreşim frekansını verir (Demiralp ve diğ., 2014).

Elektromanyetik ışık dizisinin kızıl ötesi bölgesi  $14000\text{ cm}^{-1}$  ile  $10\text{ cm}^{-1}$  arasındadır ve yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR;  $4000\sim 14000\text{ cm}^{-1}$ ), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR;  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR;  $4\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ) olmak üzere üç ana bölgeden oluşmaktadır (Yaman, 2019).

FTIR cihazında analiz sistematığı Şekil 2.4.'te gösterilmiştir. Kaynaktan çıkan infrared ışın demeti, interferometreye girer. İnterferometre spektral kodlamasının yapıldığı kısımdır. Oluşan interferogram sinyali örnek kısmına yönlendirilir; burada örneğin

özelliğine ve analizin tipine göre absorplanır veya yansıtılır. Örnekten çıkan ışın demeti son ölçüm için dedektörden geçer. Bu kısımda sinyal sayısallaştırılır ve bilgisayara gönderilir; burası Fourier transformasyonun gerçekleştirildiği ve kızıl ötesi spektrumun kaydedildiği kısımdır (Beşergil, 2022).



Şekil 2.4. FTIR spektroskopisi analiz şeması (Beşergil, 2022)

Katı, sıvı, gaz veya çözelti halinde bulunan organik bileşiklerin makromoleküler yapısında bulunan fonksiyonel grupların titreşimlerinden kaynaklanan karakteristik özellikleri ve molekül içi bağlar üzerine kızılötesi ışınlar düşürülerek, bağların titreşim ve dönme hareketleri ile spektral veriler elde edilir. Bu veriler nitel ve nicel olarak analiz edilerek, piklerde ve bantlardaki yoğunluk ve genişliklerdeki değişimler incelenerek, analiz edilen örneğin sahip olduğu özellikler hakkında bilgi edinilmektedir. İki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu ve bağlanma yerleri hakkında bilgiler edinilebilir. İki ışık dizininin çakışması bu iki ışık dizininin aynı maddeye ait olduğunun bir göstergesidir (Aydın, 2020). Her dalga boyunda ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilir. Elektromanyetik ışımının organik moleküller tarafından soğurulması, moleküldeki atomların türüne, düzenlenmesine, moleküllerin şekline, büyüklüğüne bağlı olduğundan spektroskopik yöntemler, organik maddelerin kalitatif ve kantitatif analizi, saflık kontrolü, yapılarının ve stereo kimyasal

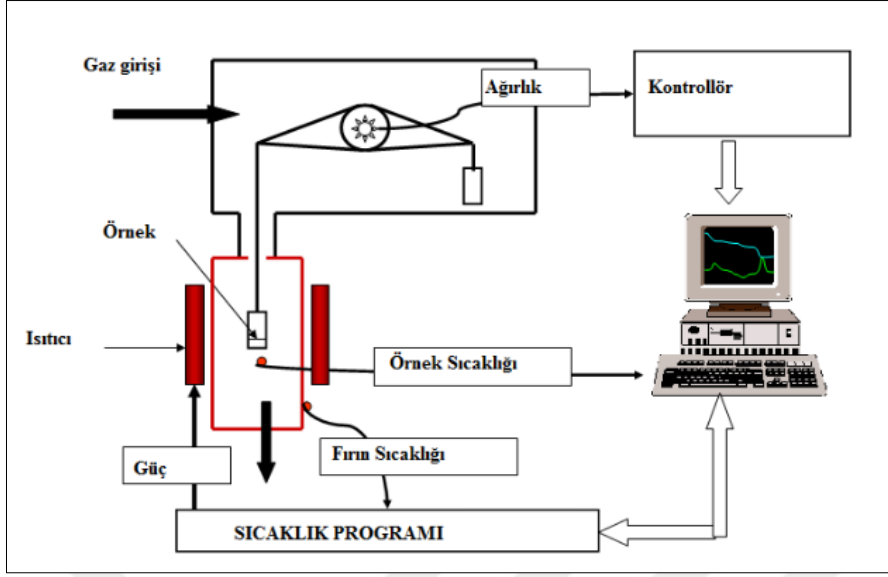
özelliklerinin tespiti gibi geniş bir alanda uygulanmakta ve kullanılmaktadır (Yaman, 2019).

### **2.7.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)**

Termogravimetrik analiz yöntemi, kontrollü bir atmosferde ve ısıtma hızında tutulan bir malzemenin kütesinin sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmesine dayanır. Bir malzeme örneğinin sabit, tercihen doğrusal hızda ısıtılmasıyla sürekli olarak kütesinin ölçüldüğü bir tekniktir. Oluşan kütle değişiminin sıcaklığa karşı çizilen eğrisi, örneğin, ara maddenin ve kalan maddenin bileşimi ve ısıl kararlılığı hakkında bilgi verir. Örneğin kütesinin, zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiğine “termogram” veya “termal ayrışma eğrisi” denir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır (Polat, 2014).

TGA cihazının kısımları Şekil 2.5.'te gösterildiği gibi terazi, fırın, örnek platformu, kabin, ısı eşanjörleri ve kütle akış kontrolörleri olmak üzere altı ana bölümden oluşur. Fırın, numune sıcaklığını ve atmosferi kontrol eder. Terazi, numune ağırlığını hassas bir şekilde ölçer. Kabin kısmı sistem elektroniği ve mekaniğini barındırır, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeder. Isı eşanjörü ısıyı dağıtır. Kütle akış kontrolörleri, fırına giden tahliye gazını kontrol eder ve dengeler (Gül, 2011).

TGA, polimerlerin ve çeşitli organik/inorganik esaslı maddelerin nem, uçucu madde, kül analizinde ve maddenin ısıl dekompozisyon, oksidasyon gibi her türlü ısıl davranışını incelemek suretiyle malzeme cinsi tayininde kullanılmaktadır (URL-3).

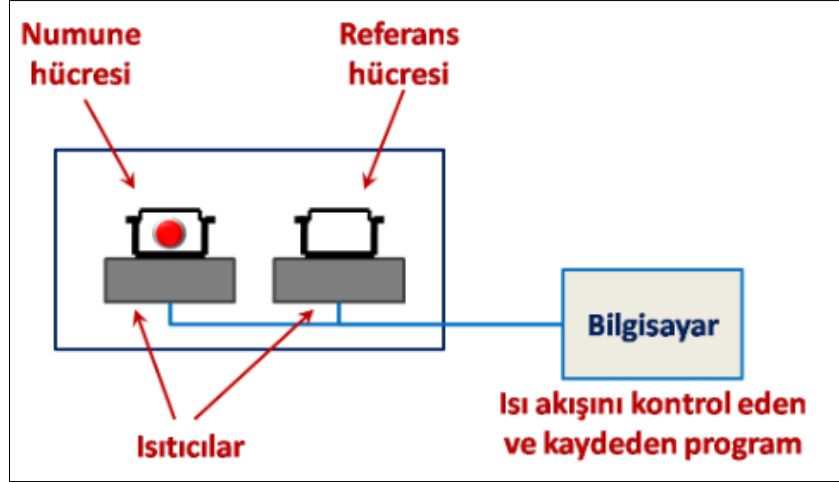


Şekil 2.5. Termogravimetrik analiz cihazının bölümleri (Polat, 2014)

#### 2.7.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ısı analiz yapmaya yarayan ısı analitik bir yöntem olup; numune ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile numuneden gelen ya da uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. Numune sıcaklığı ile referans sıcaklığı aynı tutulur. Numune ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa sıcaklığı aynı tutmak için numuneye verilen enerji miktarı değiştirilir. DSC'nin temel uygulama alanları ekzotermik ve endotermik ayrışma gibi faz değişimleri üzerindeki çalışmalardır. DSC, özgül ısı kapasitesi, faz (hal) değişimi ısısı, faz değişimi sıcaklığı ve tepkime ısısı gibi ısıl değişikliklerin ölçümünde kullanılır (URL-4).

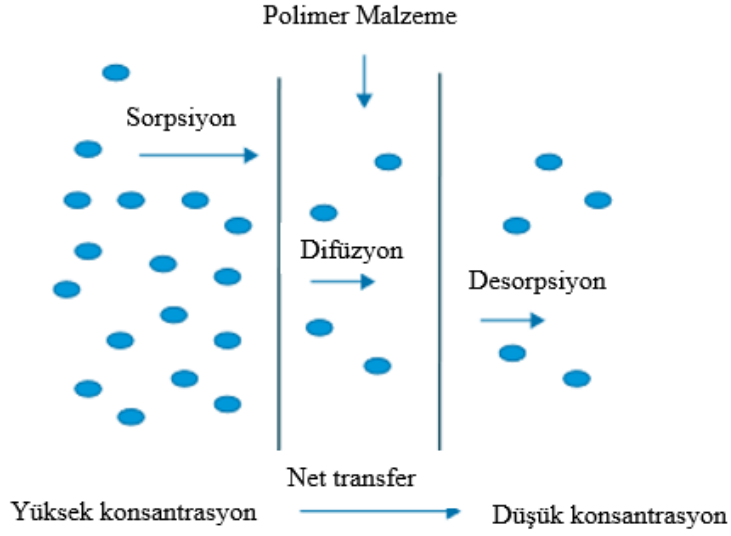
Şekil 2.6.'da görüldüğü gibi bir DSC hücresi esas olarak iki adet kalorimetreden oluşmaktadır. Bunlardan birine numune, diğerine ise referans içeren kroze yerleştirilir. Genellikle analizde alüminyum kroze kullanılır. Değişen sıcaklıkla birlikte her iki kroze aktarılan ısı farkı ölçülür ve numune krozesindeki numunenin aldığı veya verdiği ısı kaydedilir.



Şekil 2.6. DSC'nin şematik gösterimi (Köker, 2021)

### 2.7.5. Su Buharı Bariyer Özellikleri

Bir plastiğin geçirgenlik veya bariyer özelliği, içinden bir maddeyi karşı tarafa aktarma yeteneklerini ifade eder. Bir polimer iki tarafında farklı konsantrasyona sahip bir geçirgenliğe maruz kaldığında, Şekil 2.7.'de görüldüğü gibi geçirgenlik net etki ile polimer malzeme içinden yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyon tarafına polimere sorpsiyon, difüzyon ve polimerden desorpsiyon olmak üzere üç adımda geçer. Geçirgenlik bir çözelti-difüzyon mekanizmasını takip ettiğinden, plastik malzeme seçiminde önemli bir husustur. Gaz, giriş yüzeyinde emer ve malzemenin yüksek basınç tarafında çözünür, polimer fazı boyunca yayılır ve düşük basınç tarafında desorbe olur veya buharlaşır. Şekil 2.7.'de bir maddenin, bir plastik ambalaj malzemesinden geçişi gösterilmiştir.

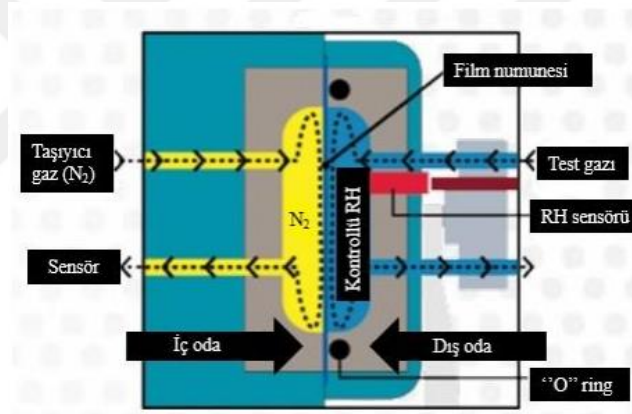


Şekil 2.7. Bir maddenin plastik ambalaj malzemesinden geçişi (Ebnesajjad, 2013)

Kararlı hal koşulları altında geçirgenlik katsayısı, “birim zamanda numune boyunca bir birim basınç farkı ile birim kalınlığa sahip bir polimerin birim yüzey alanından geçen bir miktar” geçirgenlik hızı, olarak tanımlanır. Bir ambalaja nüfuz eden geçirgen moleküllerin sayısı, polimerin özelliklerine, nüfuz eden moleküllerin özelliklerine, etkileşimlerine ve çapraz etkilerine, sıcaklığa ve ambalajın içindeki ve çevresindeki geçirgen konsantrasyona bağlıdır. Bununla birlikte, gaz taşıma katsayıları, polimerin doğasına (kimyasal yapı), kristallik derecesi gibi polimer özelliklerine ve bazı durumlarda plastik filmlerin ısıl ve mekanik geçmişlerine göre değişir. Yönlendirme ayrıca hem yarı kristalli hem de amorf polimerlerin bariyer özellikleri ve mekanik performansları üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Bu duruma göre, filmlerin prosesi sırasında veya sonrasında polimer moleküllerinin yönlendirilmesini indükleyerek polimerlerin bariyer özelliklerini geliştirmek mümkündür. Daha fazla yönlendirilmiş (düzenli) bir yüzey geçirgenliği engelleyecektir. Film kalınlığı da geçirgenlik oranı için önemli bir faktördür. Düşük kalınlıkta geçirgenlik oranı yüksek olup, kalınlık arttıkça azalır. Daha düşük kalınlıklarda ise yüzey yapısının etkisi geçirgenlikte önemli bir rol oynamaya başlar. Genel olarak polimerin kimyasal ve fiziksel özellikleri gibi diğer faktörler geçirgenlik oranını önemli ölçüde etkiler. Polimerin geçirgenliği için Van der Waals gibi moleküller arası kuvvetler ve hidrojen bağları, kristallik derecesi ve çapraz bağlanma derecesi etkili değişkenlerdir (Ebnesajjad, 2013).

En basit haliyle, geçirgenlik, polimer içindeki geçirgenliğin çözünürlük ve difüzyon katsayılarının bir ürünü olarak ifade edilebilir. Geçirgenlik, bir türün başka bir türün molekülleri, örneğin bir gazın bir polimer içinden hareketiyle ilgilidir, yarı kristal bir polimerde geçirgenlik oranını birkaç faktör etkiler. Sıcaklık artışı, nüfuz etme oranını neredeyse katlanarak artırır (Ebnesajjad, 2013).

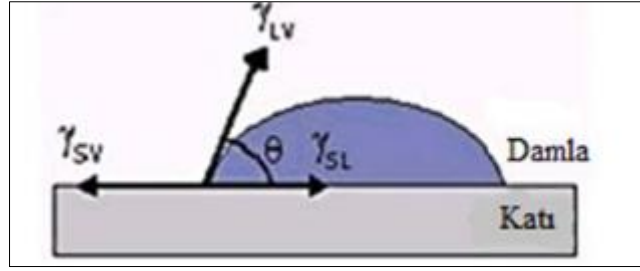
Şekil 2.8.'de bir su buharı geçirgenlik cihazının şematik gösterimi verilmiştir. Görüldüğü gibi, cihaz tam ortasında film numunesinin bulunduğu iki odadan oluşmaktadır. İç oda taşıyıcı gaz olan azot gazı ile ve dış oda ise su buharı ile doldurulur. Dış odadan yayılan su buharı molekülleri film içinden geçerek iç odadaki azot gazı tarafından sensöre iletilir. Taşıyıcı gazdaki su buharı konsantrasyonundaki artış izlenir ve sabit değere ulaştığında, bu değeri su buharı iletim hızı (water vapor transfer rate -WVTR) olarak kaydedilir (Oğuzlu, 2011).



Şekil 2.8. Su buharı geçirgenlik cihazının şematik gösterimi (Oğuzlu, 2011)

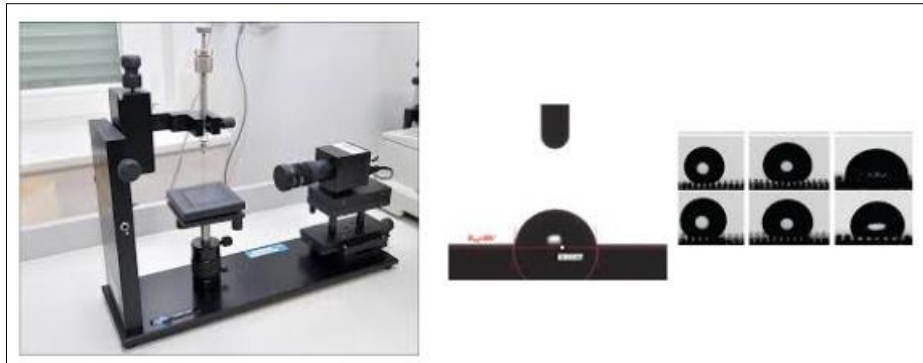
### 2.7.6. Temas Açı Ölçümleri

Temas açısı ( $\theta$ ), temas edilen katı yüzey ile temas eden bir sıvı arasında oluşan açıdır. Katı yüzeyin ve sıvının türüne bağlı olarak açı değişir. Açının büyüklüğü kohezyon ve adezyon kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlıdır. Islanabilirlik derecesini ifade eden temas açısı, 90 dereceden büyükse, hidrofobik (ıslatmaz); 90 dereceden küçükse, hidrofilik; 140 dereceden büyükse, süper hidrofobik; 0 dereceye çok yakınsa, süper hidrofilik olarak adlandırılır. Şekil 2.9.'da temas açısı, katı ve damla arasında yüzey gerilimleri gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Temas açısı ve yüzey gerilimleri (Düzyol, 2016)

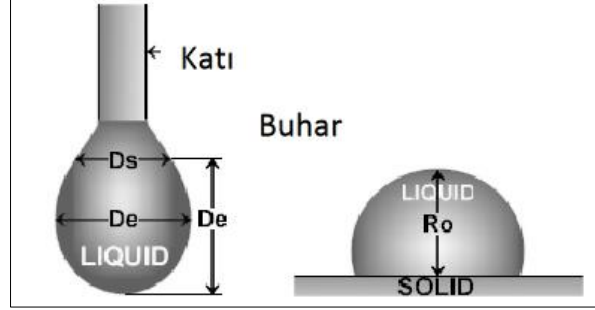
Gonyometre cihazında durağan damla ölçümü (sessile drop), temas açısı ölçümünde oldukça yaygın kullanılan bir yöntemdir. Sıvı damlasının düz bir yüzey üzerinde dengede olduğu durumda üç fazlı temas noktasındaki teğet açısının doğrudan ölçümüne dayanmaktadır. Gonyometre cihazında temas açısı ve yüzey gerilimleri tespit edilebilmektedir. Cihaz temel olarak damlanın bırakıldığı hücre, ışık kaynağı, mikro şırınga (mikro pipet), yüksek çözünürlüklü bir kamera ve bir bilgisayardan oluşur. Gonyometre ile cihaz üzerinde uygun yere yerleştirilmiş katı üzerine özel şırıngadan damlatılan sıvının oluşturduğu temas açısının ölçümü, bir kamera yardımıyla alınan görüntü üzerinde gerçekleştirilir. Özel şırınga ve kamera sayesinde dinamik temas açılarının da ölçülmesi mümkündür (Düzyol, 2016). Şekil 2.10.'da temas açısı ölçüm cihazı (gonyometre) gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Temas açısı ölçüm cihazı (gonyometre) (Düzyol, 2016)

Gonyometre cihazında durağan (sessile) ve asılı (pendant) damla, eğimli (tilting) damla, sabit kabarcık, menisküs damla tipleri, statik temas açıları sıvının ön tarafına ilerleyen “yayılma (advancing) temas açısı” ve sıvının geri tarafına ilerleyen “çekilme (receding) temas açısı” da belirlenebilmektedir. Yüzey gerilimi tespit edilecek sıvı sessile damla

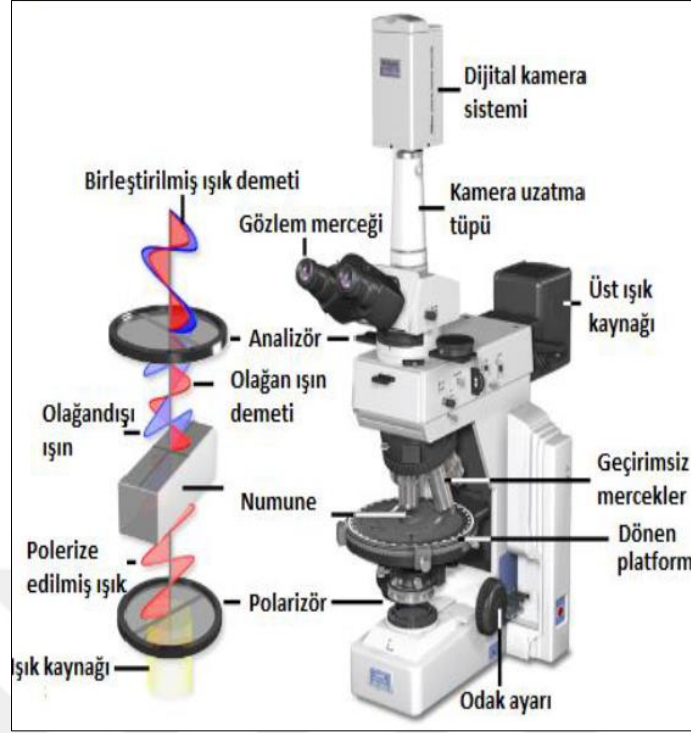
yönteminde sabit bir yüzeyde iken, pendant damla yönteminde mikro şırınganın ucunda asılı durur (Şekil 2.11.) (Düzyol, 2016).



Şekil 2.11. Pendant ve sessile damla (Düzyol, 2016)

### 2.7.7. Polarize Optik Mikroskop (POM)

Polarize optik mikroskop, anizotropik karakterleri nedeniyle görülebilen örneklerin nitel ve nicel analizleri için tasarlanmıştır. Bu görevi yerine getirmek için, mikroskop hem ışık yolunda, numune ve ışık kaynağı arasında bir polarizör hem de nesnel mercek açıklığı ile kamera portu arasındaki optik yola yerleştirilmiş bir analizörden (ikinci bir polarizör) oluşur. Görüntü kontrastı, her biri birbirine dik düzlemlerde polarize olan iki ayrı dalga bileşeni üretmek için düzlem polarize ışığın çift kırılımlı bir numune ile etkileşiminden kaynaklanır. Olağan ve olağanüstü dalga cepheleleri olarak adlandırılan bu bileşenlerin hızları farklıdır ve numune boyunca yayılma yönüne göre değişir. Numuneden çıktıktan sonra, hafif bileşenler faz dışı olur, ancak analizörden geçtiklerinde yapıcı ve yıkıcı girişim ile yeniden birleşirler. Bu kavramlar, varsayımsal bir çift kırılımlı numune tarafından oluşturulan dalga cephesi alanı, POM cihazı optik ve mekanik bileşenleri Şekil 2.12.'de gösterilmiştir (Robinson ve Davidson, 2022).



Şekil 2.12. POM cihazının kısımları ve çalışma prensibi (Yarıcı, 2017)

### 3. LİTERATÜR TARAMASI

Bu bölümünde tez konusu ile ilgili bilimsel çalışmalar araştırılmış ve belirlenen önemli çalışmalar incelenmiştir. Bu tezde nanoselüloz destekli çapraz bağlanmış PVA/CAS filmleri üretilmiştir. Bu nedenle bu bölümde literatürde raporlanan selüloz destekli PVA, çapraz bağlanmış PVA veya CAS ve PVA/CAS film üretim çalışmaları özetlenmiştir.

Patel ve Joshi tarafından 2020 yılında yapılan çalışmada, biyomedikal ve tarımsal alanda suda çözünür ambalaj malzemesi olarak uygulanması amacıyla, muz bitkisinin tarımsal atıklarından elde edilen biyogenik nanoselüloz elyafın, PVA içine katılmasıyla kompozit filmler hazırlanmıştır. %0, %1, %2 ve %5 oranlarında nanoselüloz elyaf eklenmiş kompozit filmler çözelti döküm tekniği ile hazırlanmış ve elde edilen filmlerin morfolojik, kimyasal, mekanik ve çözünürlük özellikleri incelenmiştir. Morfolojik analizi, film boyunca nanoselülozun homojen dağılımını gösterir. Nanoselüloz konsantrasyonu arttıkça, filmin biraz puslu ve yarı saydam hale geldiği bulunmuştur. Filmin çekme dayanımı, %2 nanoselüloz ilavesiyle %56 artmıştır. Ancak nanoselülozun daha fazla eklenmesi, gerilme dayanımında büyük bir kayba neden olmuştur. Nanoselülozun hidrofilik yüzeyleri ile etkileşime girmesi beklenen PVA üzerindeki hidroksil grupları, güçlü hidrojen bağı oluşturmuştur (Patel ve Joshi, 2020).

2014 yılında Priya ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, mısır nişastası ve PVA karışımlarından selülozik lif takviyeli kompozit filmler çözelti döküm tekniği ile hazırlanmıştır. Plastikleştirici olarak sitrik asit ve çapraz bağlayıcı olarak glutaraldehit farklı oranlarda kullanılmıştır. Selülozik elyaf takviyeli kompozit filmlerin mekanik özellikleri, çapraz bağlı nişasta/PVA çapraz bağlı filmleri ile karşılaştırılmıştır. Sitrik asit ve glutaraldehitin mekanik özellikler ve şişme derecesi üzerindeki etkisi de denenmiştir. Kompozit filmler FTIR, SEM ve TGA ile karakterize edilmiş ve antibakteriyel aktivitesi *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* gibi gıda patojenik bakterileri üzerinde araştırılmıştır. Glutaraldehitin ağırlıkça %0,150'ye artırılması ile nişasta/PVA harman filmlerinin çekme dayanımı artmış ve uzama değeri azalmıştır. Sitrik asitin ağırlıkça %30'a artırılmasıyla, çekme dayanımı azalmış ve uzama değeri artmıştır. %20 elyaf takviyeli nişasta/PVA kompozit filmlerinin mekanik özelliklerinin, çapraz bağlanmış nişasta/PVA filmlerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Sitrik asit ve glutaraldehit eklenmesi ile filmlerin şişme derecesi düşmüştür. SEM görüntüleri, nişasta/PVA karışımı

ve lifler arasında iyi bir yapışma olduğunu göstermiştir. Antibakteriyel deney, kompozitlerin Gram-negatif (*E. coli*) ve Gram-pozitif (*S. aureus*) bakterilere karşı iyi aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde en iyi sonuçların %25 Sitrik asit, %0,1 Gluteraldehit ve %20 selülozik lif takviyesinde olduğu görülmüştür (Priya ve diğ., 2014).

Srivastava ve arkadaşları tarafından 2020 yılında yapılan bir çalışmada, PVA/muz lifli kompozit filmlerde takviye maddesi olarak eklenen nanoselülozun etkileri incelenmiştir. Filmler %0,1, %0,5, %1, %3 ve %5 oranlarında nanoselüloz ile takviye edilmiştir. Nanoselülozun eklenmesi, hazırlanan kompozit filmlerin çekme dayanımı ve kopmada uzama gibi mekanik özelliklerini ve su bariyeri özelliklerini önemli ölçüde geliştirmiştir. Nanoselüloz partiküllerinin oluşturduğu çapraz bağlanma nedeniyle film şeffaflığı azalmıştır. Nanoselüloz içeren kompozit filmlerde yoğun hidrojen bağına bağlı olarak arayüzey etkileşimindeki artış, şişme yüzdesinde iyileşmeye neden olmuştur. Ancak nanoselüloz eklenmesi, topaklaşma oluşumunun artmasına da yol açmıştır (Srivastava ve diğ., 2020).

Qua ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan çalışmada, keten lifleri ve mikrokristal selülozdan (MCC) yüksek verimde elde edilen selüloz nanoliflerin PVA ile nanokompozitleri çözelti döküm tekniği ile hazırlanmıştır. Selülozik nanokompozitlerle güçlendirilmiş PVA'nın yapısı ve mekanik özellikleri tartışılmıştır. Üretilen nanokompozit filmler FTIR, Xray kırınımı, TGA, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir. PVA'ya liflerin (ağırlıkça %5) eklenmesi, polimerin ısı ve mekanik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirmiş, çekme modülünü iki katına çıkarmış ve optik olarak şeffaf kompozit filmler elde edilmiştir. Keten nanolifleri ve MCC nanoliflerinin aynı güçlendirici etkiye sahip olduğu görülmüştür. TGA sonuçları, kompozitin ısı kararlılığında belirgin bir artış göstermiştir. FTIR ve XRD sonuçları, selüloz nanoliflerinin eklenmesinin PVA matrisinin kristallliği üzerinde bir etkisi olmadığını göstermiştir (Qua ve diğ., 2009).

Cho ve Park tarafından 2011'de yapılan çalışmada, ticari mikrokristalin selüloz kullanılarak sülfürik asit hidrolizi ile izole edilen nanoselülozlarla güçlendirilmiş PVA nanokompozitlerin mekanik ve ısı özellikleri raporlanmıştır. Nanoselüloz takviyeli PVA nanokompozit filmler, çekme testi, TGA ve dinamik mekanik analiz (DMA) uygulanan

farklı nanoselüloz yüklemeleri ile çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Nanoselülozun kristalliğinin, MCC'ninkinden oldukça yüksek (%85,2) olduğu bulunmuştur. Nanokompozitlerin çekme modülü ve dayanımı, nanoselüloz içeriğindeki bir artışla iyileşmiş, ancak ağırlıkça %7'lik nanoselüloz içeriğinde azalmıştır. Nanoselüloz içeriği ağırlıkça %7'ye kadar yükseldikçe nanokompozitlerin ısı kararlılığı iyileşmiştir. DMA sonucunda, ağırlıkça %3 nanoselüloz kullanıldığında nanokompozitin depolama modülünde önemli bir artış görülmüştür. Bu sonuçlar, nanoselülozun PVA polimerlerini güçlendirmek için büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir (Cho ve Park, 2011).

Roy ve Rhim'in 2020 yılında yaptıkları çalışmada, kurkumin ve greyfurt çekirdeği ekstraktı ile güçlendirilmiş PVA bazlı yeni kompozit filmlerin çözelti döküm tekniği kullanarak elde edilmesi amaçlanmıştır. Kompozit filmlerin mekanik özellikler, morfolojik (SEM), kimyasal yapı (FTIR) ve ısı (TGA) karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca antimikrobiyal, antioksidan aktivite, optik ve bariyer özellikler gibi fonksiyonel özellikleri incelenmiştir. Greyfurt çekirdeği ekstraktı ve kurkumin ilavesi, filmin mekanik özelliklerini iyileştirmiştir. PVA filmin şeffaflığı, kurkumin ilavesi ile hafifçe azalırken, UV engelleme özellikleri önemli ölçüde artmıştır. Her iki bileşenin ilave edildiği kompozit filmi, yalnızca kurkumin eklenen filmde daha yüksek UV bariyeri ve şeffaflık göstermiştir. Sinerjistik etkileri, filmin UV bariyerini (>%95) iyileştirmiştir. TGA sonuçlarından, her iki bileşenin ilave edildiği filmde ısı kararlılığının önemli ölçüde değişmediği görülmüştür. Greyfurt çekirdeği ekstraktının içinde (ağırlıkça %30 oranında) bulunan gliserol nedeniyle kompozit filmin su buharı geçirgenliği hafifçe artırmıştır. Kurkumin ise hidrofobik bir yapıda olduğundan su buharı geçirgenliğini biraz düşürmüştür. Her iki bileşenin ilave edilmesi, su buharı geçirgenliğini önemli ölçüde arttırmıştır. Her iki bileşenin ilave edildiği film, önemli antibakteriyel aktivite göstermiştir. PVA filmi, test bakterilerinde yavaş büyüme gösterirken, kurkumin ilave edilmiş film, bir miktar antibakteriyel aktivite göstermiş ve greyfurt çekirdeği ekstraktı eklenen filmler ise güçlü antibakteriyel aktivite sergilemiştir (Roy ve Rhim, 2020).

2020'de Chowdhury ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, altın nanopartiküller (AuNP'ler) ve grafen oksit (GO), PVA çapraz bağlı kompozit filmlere ayrı ayrı başarıyla

dahil edilmiştir. Film üretiminde çapraz bağlama maddesi olarak glioksal ve glutaraldehit kullanılmıştır. Çapraz bağlanma ile hidroksil grubunun yoğunluğunun büyük ölçüde azalması, FTIR analizi ile doğrulanmıştır. AuNP'lerin ve GO'nun PVA çapraz bağlı kompozitlerde dağılımı, mekanik veya fiziksel özellikleri (çekme dayanımı, Young modülü, su buharı iletim hızı, suda çözünürlük) iyileştirmiştir. AuNP'lerin PVA-glioksal kompozitlere ve GO'nun PVA-glutaraldehit kompozitlerine dağılımı, yapıyı gelişmiş mekanik özelliklerle güçlendirmiştir. Agar disk difüzyon testinin sonucu, PVA çapraz bağlı kompozit film içeren AuNP'lerin mikrobiyal kontaminasyonu önlemek için GO-PVA çapraz bağlı kompozit filminden daha büyük inhibisyon bölgesinin oluşumu ile daha büyük bir kapasiteye sahip olduğunu ortaya koymuştur. WVTR testi, çapraz bağlama ajanından ayrı olarak, nanodolguların su buharını ve suda çözünürlüğünü, yani kompozit filmlerin şişme direnci davranışını arttırıcı yönde rol oynamıştır. Muz raf ömrü, gıda muhafazası için PVA-glioksal-AuNP kompozit film ile niteliksel olarak iyileştirilmiş ve gıda paketlenme uygulamalarında kullanımları doğrulanmıştır (Chowdhurya ve diğ. 2020).

Picchio ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptıkları çalışmada, geliştirilmiş fizikokimyasal özelliklere ve düşük toksisiteye sahip çapraz bağlı plastikleştirilmiş kazein filmleri üretmek için çapraz bağlama maddesi olarak düşük maliyetli, bitki kaynaklı fenolik bileşik olan tanik asidin kullanımı araştırılmıştır. Hazırlanan malzemelerin performansı, su buharı geçirgenliği, mekanik özellikleri, ısıl kararlılık, şişme davranışı, sitotoksosite ve bozunma yeteneği gibi gıda paketlenme filmlerinin birkaç temel özelliği ile ilişkili olarak değerlendirilmiştir. FTIR, yüksek çözünürlüklü NMR ve reolojik ölçümler, kazein amin grupları ve tanik asit arasındaki çapraz bağlanma tepkimesini doğrulamıştır ve tanik asit'in kazein için etkili bir çapraz bağlayıcı ajan olduğu kanıtlanmıştır. Çapraz bağlanmış filmlerin gerilme dayanımı önemli ölçüde artmış, ancak kopmada uzama azalmıştır. Filmlerin ısıl kararlılığı ve su direnci önemli ölçüde gelişmiştir. Saklama süresinin filmlerin su direnci üzerindeki etkisi de araştırılmış, uzun bir süre sonra, denge noktasındaki şişme derecesinin önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Sitotoksosite analizi, tepkimeye girmemiş tanik asitin yüksek konsantrasyonlarda bir toksisite kaynağı olabilmesine rağmen filmlerin toksik olmayan olarak kabul edilebileceğini göstermiştir. Biyolojik bozunma verilerine göre, filmler kompostlama koşulları altında 7 gün sonra kolaylıkla ayrıştırılabilmektedir. Tanik asitin antimikrobiyal aktivitesine bağlı olarak mevcut mikroorganizma popülasyonunu azaltması nedeniyle, tanik asit konsantrasyonu

arttıkça filmlerin ağırlık kaybı yüzdesinde bir azalma gözlenmiştir (Picchio ve diğ., 2018).

Ceylan tarafından 2021 yılında yapılan çalışmada, PVA/Kitosan ve PVA/Kitosan-Propolis membranlarının çapraz bağlayıcı olarak genipin ile çözelti döküm yöntemiyle hazırlanması ve yara pansuman uygulamaları için kullanılmaları amaçlanmıştır. Araştırma, propolisin kimyasal yapı, yüzey morfolojisi, bozunma oranı, kristallik, hidrofiliklik, su alma kapasitesi, su buharı iletim hızı ve mekanik özellikleri gibi karakterizasyon özellikleri üzerindeki etkilerine odaklanmıştır. Membranın su tutma kapasitesi ve hidrofilik özelliklerinin propolisten önemli ölçüde etkilendiği görülmüştür. %0,5 hacim/hacim oranında propolisin eklenmesi, PVA/Kitosan zarının temas açısı değerini  $86.29^\circ \pm 3'$ 'ten  $45^\circ \pm 2'$ 'ye önemli ölçüde düşürmüştür. WVTR'ler ve mekanik özellikler de bu membranların yara pansuman uygulamaları için uygun olduğunu göstermiştir. Membranlara propolis eklenmesi, hücre çoğalmasını ve yapışmasını önemli ölçüde desteklemiştir. %0,5 hacim/hacim oranında propolis içeren PVA/C-P2 membranı, uzun vadeli yara iyileştirme uygulamaları için potansiyel biyomalzemeler olarak kabul edilecek ön yeterli karakteristik ve sito-uyumluluk özelliklerini göstermiştir (Ceylan, 2021).

Yang ve arkadaşları tarafından 2021'de yapılan çalışmada, lignin nanoparçacıkları (LNP) (ağırlıkça % 1, 2 ve % 3) içeren PVA nanokompozit filmler, çözelti döküm yöntemi ile hazırlanmış, glutaraldehit ve sitrik asit eklenerek çapraz bağlanmıştır. Burada, gıda ambalajı için PVA nanokompozit filmlerin optik, ısı, mekanik, antioksidan ve antibakteriyel davranışları üzerinde çapraz bağlayıcı tipleri ve LNP yüklemesinin etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, her iki çapraz bağlayıcının da PVA-LNP nanokompozit filmler için ısı, mekanik ve ıslanabilirlik özelliklerini değiştirdiğini göstermiştir, ancak glutaraldehit, PVA ve LNP arasındaki gelişmiş çapraz bağlama etkileşimleri nedeniyle daha belirgin bir etki göstermiştir. Glutaraldehit ile çapraz bağlanan PVA-LNP kompozitleri, çapraz bağlama ile örtüşen bir plastikleştirme etkisinden dolayı süneklikten ödün vermeden çekme dayanımında daha belirgin bir gelişme göstermiştir. Çapraz bağlı PVA filmleri için gerilme dayanımı saf PVA için 26,0 MPa iken %3 LNP eklenmiş ve glutaraldehit ile çapraz bağlanmış filmde 38,1 MPa'ya ve sitrik asitle çapraz bağlanmış olanda ise 32,7 MPa'ya yükselmiştir. TGA sonuçları, glutaraldehit ve sitrik asit varlığında

LNP ve PVA arasındaki güçlü etkileşimler nedeniyle PVA nanokompozitleri için ısı kararlılığın iyileştiğini göstermiştir. Bununla birlikte, glüteraldehit ile çapraz bağlanmış PVA-LNP nanokompozit filmler, sitrik asit çapraz bağlanmış filmlerle karşılaştırıldığında gözle görülür antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu ve gıda paketlenme sistemlerinde kullanılma olasılığını doğruladığı görülmüştür (Yang ve diğ., 2021).

Durmaz ve Aytac tarafından 2019 yılında yapılan çalışmada, doğal kaynaklardan ambalaj malzemeleri üretilmesi amacıyla, kazein gliserol ile plastikleştirilmiş ve ardından plastikleştirilmiş kazein/PVA hacimce 10/90, 20/80, 30/70, 50/50, 70/30, 90/10 oranlarında karıştırılarak filmler hazırlanmıştır. Polimer ilavesinin plastikleştirilmiş kazein filmlerin özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Kazein ve PVA arasında hidrojen bağları aracılığıyla etkileşim olduğu görülmüştür. Tüm çekme testi sonuçları değerlendirildiğinde, CA2 ve CA3'ün (%20 ve %30 kazein içeren kompozitlerin) hem çekme dayanımı hem de kırılma anındaki gerinim değeri için en uygun değerlere sahip olduğu görülmüştür. TGA sonuçları, diğer özellikler için olduğu gibi, kazeinin ısı kararlılığının PVA'nın eklenmesi ile arttığını göstermiştir. CA3 film ayrıca su buharına karşı maksimum bariyer özelliği sergilemiştir. Tüm harman filmleri plastikleştirilmiş kazein ve PVA ile karşılaştırıldığında daha hidrofilik bir karakter göstermiştir. CA3'ün temas açısının, 60 derece olduğu ve kazein ve PVA filmlerinden daha hidrofilik olduğu görülmüştür. Ancak, soya ve peynir altı suyu gibi diğer protein bazlı filmlerden daha hidrofobik olduğundan kabul edilebilirdir. Sonuç olarak, kompozit filmler ambalaj uygulamaları için kabul edilebilir özellikler sergilemiştir ve en uygun sonuçlar CA3 filmde gözlenmiştir (Ucpinar Durmaz ve Aytac, 2019b).

Xie ve Hsieh tarafından 2003 yılında yapılan bir çalışmada, doğal bir protein olan kazein, poli(etilen oksit) (PEO) veya poli(vinil alkol) (PVA) gibi başka bir polimerin eklenmesiyle, ultra ince lifli zar şeklinde elektroçekim (elektrospinning) yöntemi ile üretilmiştir. Bu zarlardaki liflerin çapları 100-500 nm arasında olmuştur. Bu lifli zarlar, THF'de 4,4'-metilenbis(fenil diizosiyanat) (MDI) ile kimyasal çapraz bağlanma yoluyla çözünmez hale getirilmiştir. Elektro-egirme yöntemi, katı destek üzerinde enzim immobilizasyonu için de kullanılmıştır. PEO/kazein ve PVA/kazein olarak bükülmüş membranlar suda anında çözünür. Kazein üzerindeki aminlerin ve PVA ile PEO üzerindeki hidroksillerin bir diizosiyanat ile bağlanması, bu protein zarlarını suda

çözünmez hale getirmiş ve kristalliği arttırmıştır. Elektrospun lifli membranların, daha yüksek yüzey alanları ve gözenekli yapıları nedeniyle enzim taşıyan substrat olarak kullanılabilmesi görülmüştür (Xie ve Hsieh, 2003).

2018 yılında, Biranje ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, elektroçekim ile kazein ve PVA çözeltilerinin çeşitli karışım oranlarından (50/50, 40/60, 30/70, 20/80) homojen nanofibröz matlar elde edilmesi amaçlanmıştır. Karışım oranı, çözelti viskozitesi ve uygulanan voltaj gibi elektroçekim parametrelerinin morfolojik görünüm ve lif boyutu üzerindeki etkisi incelenmiş, yüksek yüzey alanına ve maksimum kazein içeriğine sahip nano ölçekli matlar elde etmek için optimize edilmiştir. PVA kullanımı, moleküller arası zincir bağı azaltarak ve kazein ile ikincil bağ oluşturarak kazeinin eğrilebilirliğini artırmıştır. SEM görüntüleri PVA ilavesinin, nanolif oluşumunu kolaylaştırdığını göstermiştir. Elektrospun kazein/PVA matının şişme derecesi, artan PVA miktarı ile artmıştır. Elektroçekim kazein/PVA nanofibröz matın, kemiğin doğal biyomineralizasyonunu taklit ederek biyoaktiviteyi etkili bir şekilde iyileştirebileceği ve hidroksiapatit oluşumu için yararlı olabileceği görülmüştür (Biranje ve diğ., 2018).

Durmaz ve Aytaç'ın 2020 yılında yaptığı çalışmada, poli (etilen glikol) (PEG) ve sorbitol (SOR) ile plastikleştirilmiş PVA/Kazein filmlerinin yapısal, mekanik, ısıl ve bariyer özellikleri incelenmiştir. İki farklı polioller bazlı plastikleştirici, dört farklı yükleme oranında (%10, 15, 20, 25) %80 PVA/%20 Kazein içeren kompozit filmlere eklenmiş ve çözelti döküm tekniği ile hazırlanmıştır. Filmlerin yapısal, mekanik, ısıl ve bariyer özellikleri değerlendirilmiştir. Genel olarak, plastikleştirici içeriğinin artırılması ile esneklik artmış ve gerilme dayanımı azalmıştır. Ayrıca SOR'un PEG'den daha fazla esneklik sağladığı görülmüştür. SOR'un Mw'si (182 g/mol)'dür ve PEG'in ise (8000 g/mol)'dür. Bu nedenle, küçük SOR molekülleri biyopolimer zincirlerini kolayca dağıtabilir ve hareketliliği ve esnekliği artırabilir. Ayrıca, plastikleştirici zincirlerdeki -OH gruplarının, biyopolimer filmlerdeki polimer-polimer etkileşimlerinin yerini alan ve plastikleştirme yeteneğini artıran polimer-plastikleştirici hidrojen bağları geliştirdiği düşünülmektedir. FTIR sonuçlarına göre SOR, PEG'den daha fazla -OH grubu içerir. Bu nedenle de daha fazla su molekülüne eğilim gösterir. Böylece, filmin kurutulması sırasında yapıda daha fazla su kalacağından daha düşük çekme dayanımı ve daha yüksek uzama elde edilir. Tüm filmler hidrofilik yüzey özelliği sergilemiştir, ancak

plastikleştirici ilavesiyle su temas açısı değeri artmıştır. Plastikleştirilmemiş filmin su buharı geçirgenlik değeri %25 PEG eklenerek azalmış ve %25 SOR eklenmesiyle artmıştır. Ayrıca, plastikleştirilmemiş PVA/kazein filminin ısı kararlılığı ve erime sıcaklığı, plastikleştirme ile biraz azalmıştır. SOR eklendiğinde bu azalmanın daha yüksek olduğu görülmüştür. SOR içeren filmler daha esnek olmasına rağmen yüksek su buharı geçirgenliği dezavantajıdır. Öte yandan, her iki plastikleştirici ile hazırlanan filmler, birçok biyo-bazlı protein-polimer karışımı film ile karşılaştırıldığında hala kabul edilebilir özellikler göstermiştir (Ucpinar Durmaz ve Aytac, 2021a).

Ucpinar Durmaz ve Aytac tarafından 2021 yılında yapılan bir çalışmada, PVA/CAS karışımlarında suya dayanıklılık ve çekme dayanımı gibi bazı özelliklerin geliştirilmesi için glutaraldehit ve glioksal (GL) farklı oranlarda eklenerek çapraz bağlanmıştır. Filmler çözelti döküm tekniği ile hazırlanmış ve farklı karakterizasyon teknikleri ile incelenmiştir. Fourier dönüşümü kızılötesi analizi (FTIR), bileşenler arasındaki çapraz bağlanma tepkimesini doğrulamıştır. Su buharı bariyer özellikleri ve temas açısı değerleri çapraz bağlama ile artan karmaşık ağ yapısının bir sonucu olarak iyileşmiştir. Tüm bu sonuçları destekleyen çapraz bağlı filmlerin hidrofobik yapıda olduğu bulunmuştur. PVA/CAS filminin toplam çözünür maddesi, artan çapraz bağlayıcı miktarları ile azalmıştır ve glutaraldehit çapraz bağlı filmler daha düşük toplam çözünür madde sergilemiştir. Glutaraldehit ve GL'nin eklenmesi, çekme testiyle doğrulanmış ve daha güçlü filmler elde edilmiştir. Çekme testi sonuçları, glutaraldehit çapraz bağlı filmlerin, çapraz bağlı olmayan ve GL çapraz bağlı filmlerden daha güçlü ve esnek olduğunu göstermiştir. Her iki çapraz bağlayıcı ile çapraz bağlanan filmler, birçok biyofilm ve sentetik filmde daha yüksek mekanik özellikler sergilemiştir. PVA/CAS filmin ısı kararlılığı çapraz bağlama işlemi ile iyileşmiştir. Sonuç olarak, çapraz bağlı PVA/CAS filmler, ambalaj uygulamaları için uygun özelliklerde elde edilmiştir (Ucpinar Durmaz ve Aytac, 2021b).

## 4. MALZEME VE YÖNTEM

### 4.1. Malzemeler

Tez kapsamında kullanılan kimyasal malzemeler, ticari adları, üretici firmalar, kimyasal yapıları ve özellikleri Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler

Malzeme	Ticari Adı ve Firma	Özellikleri
PVA	Kururay Poval 47/88	Görünüm: Küçük granül Viskozite: 45,0-49,0 mPa.s pH: 4,5 - 7
Kazein (CAS)	Sodium Caseinate Acros Organics	Protein $\geq$ 92 % Su $\leq$ 6 % pH: 6,5 - 7
Gliserol (GLY)	Merck 104092 Glycerol For Analysis Emsure	Kimyasal formülü: (HOCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHOH Molekül ağırlığı: 92,1 g/mol Erime sıcaklığı: 18 °C
Nanoselüloz (NC)	Nanocrystalline Cellulose- Nanografi	Görünüm: Kuru toz (~4 wt. % nem) <u>Ortalama parçacık boyutları:</u> Genişlik: 10-20 nm Uzunluk: 300-900 nm Kristalinite (XRD): 92%
Glioksal (GL)	Glyoxal solution (40 wt% in H <sub>2</sub> O) Sigma-Aldrich	Molekül formülü: C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Molekül ağırlığı: 58,04 g/mol Yoğunluk: 1,265 g/mL at 25 °C
Tannik Asit (TA)	Tannic Acid	Molekül formülü: C <sub>76</sub> H <sub>52</sub> O <sub>46</sub> Molekül ağırlığı: 1701,19 g/mol Erime noktası: 200 °C

### 4.2. Yöntem

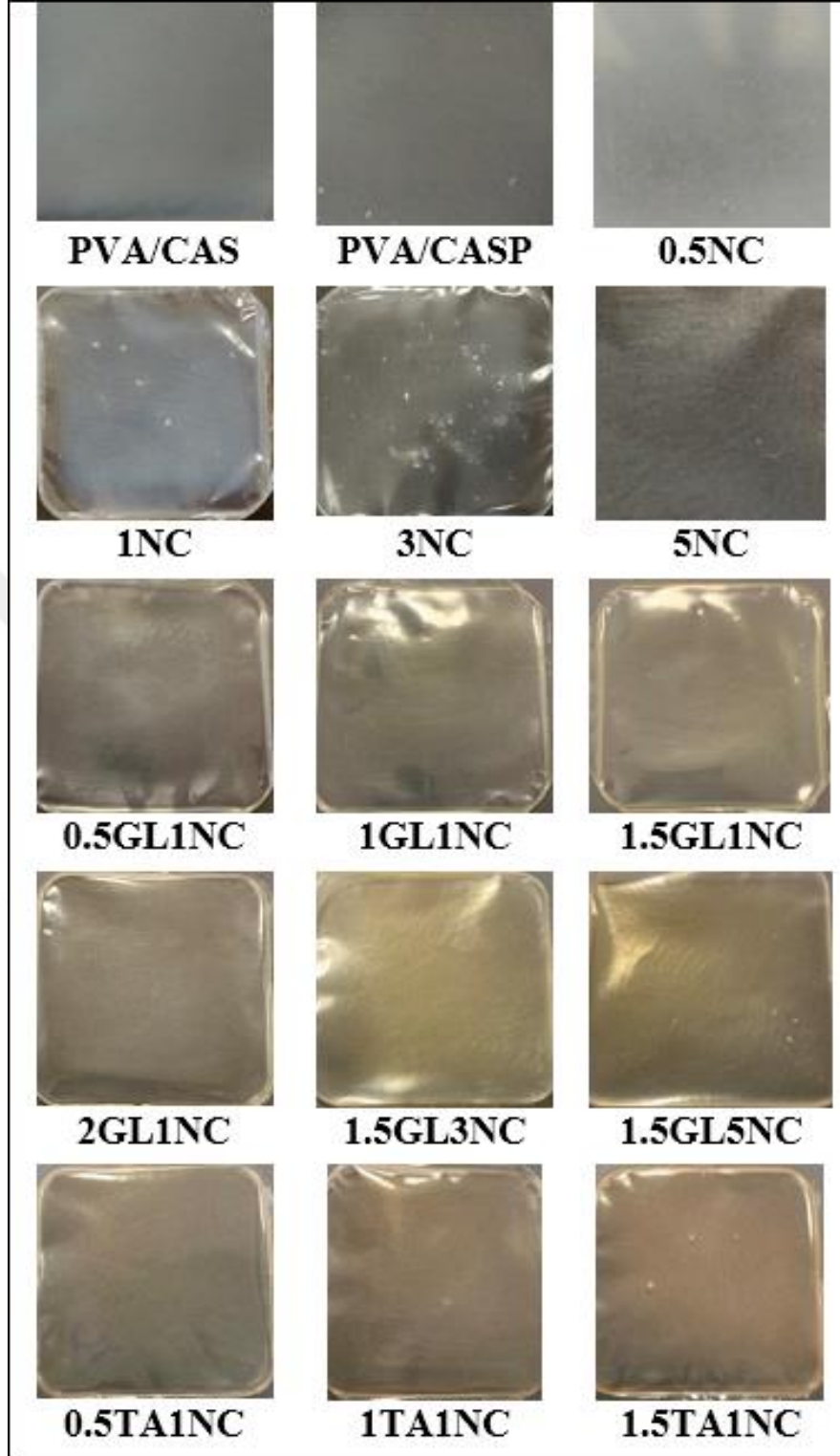
PVA/CAS filmleri çözeltilerden dökme yöntemiyle hazırlanmıştır. İlk olarak, PVA, ağırlıkça %6'lık bir çözelti elde etmek için 80°C'de 1 saat boyunca sürekli karıştırılarak saf su içinde çözdürülmüştür. Gliserol (GLY), plastikleştirici olarak kullanılmıştır. GLY/CAS oranı 25:75 olarak belirlenmiş ve CAS ve GLY, %6'lık bir plastikleştirilmiş CAS çözeltisi hazırlamak için 40 °C'de 1 saat manyetik karıştırılarak saf su içinde

çözdürülmüştür. PVA ve plastikleştirilmiş CAS için 70:30 (hacim/hacim) oranında karışım oluşturulmuştur ve homojen bir çözelti hazırlamak için oda sıcaklığında 15 dakika sürekli olarak karıştırılmıştır. Tek tip film kalınlığı elde etmek için toplam katı miktarı 6 g'da tutulmuştur. Farklı nanoselüloz (NC) oranlarının etkisinin araştırılması için %0,5, 1, 3, 5 oranlarında NC ayrı ayrı hazırlanan 100 ml PVA-CAS çözeltisi içine eklenmiştir. 90°C'de 1 saat boyunca sürekli karıştırılarak NC'nin çözünmesi sağlanmıştır.

Çekme testi sonuçları karşılaştırıldığında çekme dayanımı ve kopma uzamasında en iyi sonucun %1 NC kullanılması ile sağlandığı görülmüştür (1NC). Filmlerde çapraz bağlayıcı etkisinin de incelenmesi için GL ve TA ile çaprazbağlı filmler hazırlanmış ve sonuçları karşılaştırılmıştır. Bunun için hazırlanan 100 ml PVA-CASP çözeltileri üzerine ağırlıkça %0,5 1, 1,5, 2 oranlarında GL ve %0,5, 1, 1,5 oranında TA ayrı ayrı eklenmiştir. 90°C'de 1 saat karıştırılmıştır. Ardından %1 NC çözeltilere eklenerek 90°C'de 1 saat daha karıştırılmıştır. Son olarak film oluşturmak üzere çözeltiler polistiren petri plakasına (120 mm x 120 mm) dökülmüş ve 2 gün oda koşullarında kurutulmuştur. Hazırlanan kompozit filmlerin bileşimleri ve örnek kodları Tablo 4.2.'de ve filmlerin görsel görünümü Şekil 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Hazırlanan kompozitlerin bileşimleri

Numune Kodu	Bileşen	%Bileşim
<b>PVA/CAS</b>	PVA-CAS	70/30
<b>PVA/CASP</b>	PVA-CAS-GLY	70/30(22,5/7,5)
<b>0.5NC</b>	PVA-CAS-GLY-NC	99,5(70/22,5/7,5)/0,5
<b>1NC</b>	PVA-CAS-GLY-NC	99(70/22,5/7,5)/1
<b>3NC</b>	PVA-CAS-GLY-NC	97(70/22,5/7,5)/3
<b>5NC</b>	PVA-CAS-GLY-NC	95(70/22,5/7,5)/5
<b>0.5GL1NC</b>	PVA-CAS-GLY-GL-NC	98,5(70/22,5/7,5)/0,5/1
<b>1GL1NC</b>	PVA-CAS-GLY-GL-NC	98(70/22,5/7,5)/1/1
<b>1.5GL1NC</b>	PVA-CAS-GLY-GL-NC	97,5(70/22,5/7,5)/1,5/1
<b>2GL1NC</b>	PVA-CAS-GLY-GL-NC	97(70/22,5/7,5)/2/1
<b>0.5TA1NC</b>	PVA-CAS-GLY-TA-NC	98,5(70/22,5/7,5)/0,5/1
<b>1TA1NC</b>	PVA-CAS-GLY-TA-NC	98(70/22,5/7,5)/1/1
<b>1.5TA1NC</b>	PVA-CAS-GLY-TA-NC	97,5(70/22,5/7,5)/1,5/1
<b>1.5GL3NC</b>	PVA-CAS-GLY-GL-NC	95,5(70/22,5/7,5)/1,5/3
<b>1.5GL5NC</b>	PVA-CAS-GLY-GL-NC	93,5(70/22,5/7,5)/1,5/5

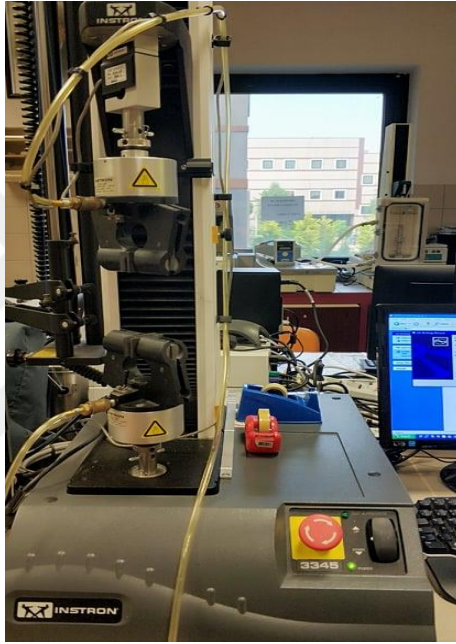


Şekil 4.1. PVA/CAS kompozit filmlerin görsel görünümü

### 4.3. Karakterizasyon

#### 4.3.1. Mekanik Özellikler

Üretilen numunelerin çekme testleri, Instron marka Universal Tester (Model 3345) cihazı (Şekil 4.2.) kullanılarak, 10 mm/dak çekme hızında, ASTM D882-12 standardına göre yapılmıştır. Filmler 20 mm eninde ve 100 mm uzunluğunda kesilmiştir. Numunelerin kalınlıkları 0,10-0,20 mm arasındadır. Testler oda sıcaklığında ve her bir numuneden 6 adet alınarak gerçekleştirilmiştir. Ortalama değer alınarak sonuçlar raporlanmıştır.



Şekil 4.2. Kullanılan çekme cihazının genel görünümü

#### 4.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Numunelerin Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri, ATR ünitesine sahip olan Perkin Elmer Spectrum 100 model FTIR cihazı (Şekil 4.3.) ile yapılmıştır. Film numuneleri elmas kristal üzerine yerleştirilmiş, 650-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığının taranmasıyla spektrumlar elde edilmiş ve kimyasal etkileşimler incelenmiştir.



Şekil 4.3. Kullanılan FTIR cihazının genel görünümü

#### 4.3.3. Termal Gravimetrik Analizi (TGA)

Filmlerin ısıl kararlılıkları, termal gravimetri analizi ile Mettler Toledo TGA1 Star System model TGA cihazı (Şekil 4.4.) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TGA, 25°C'den 600°C'ye kadar azot gazı altında 10° C/dak ısıtma hızıyla yapılmıştır.

TGA analizleri sonrasında elde edilen termogramlardan numunelerin, %5 ve %50 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıkları, maksimum bozunma sıcaklıkları ve % kül miktarı belirlenmiştir.



Şekil 4.4. Mettler Toledo TGA 1 test cihazı

#### 4.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analizleri (DSC)

Filmlerin ısıl özellikleri Mettler Toledo, DSC1 Star marka diferansiyel taramalı kalorimetri cihazı (Şekil 4.5.) ile incelenmiştir. Numuneler, 25 °C'den 250 °C'ye 20 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. DSC analizi ile kristalizasyon, erime sıcaklık ve entalpileri ile kristalin yüzdesi elde edilmiştir. Kristalinite yüzdesi ( $X_c$ ) Eşitlik (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır;

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\phi \times \Delta H_c^*} \times 100 \quad (4.1)$$

$\Delta H_m$  numunenin erime entalpisini,  $\phi$  PVA'nın ağırlık fraksiyonu,  $\Delta H_c^*$  ise %100 kristalin PVA'nın erime entalpisini göstermektedir ve 150 J/g olarak alınmıştır (Paranhos ve diğ., 2007).



Şekil 4.5. Mettler Toledo DSC 1 test cihazı

#### 4.3.5. Su Buharı Bariyer Özellikleri

Filmlerin su buharı iletim hızı (water vapor transmission rate, WVTR) testleri ASTM D6701 standardına göre Mocon Permatran-W 101K cihazı kullanılarak yapılmıştır. Tek bir hücre için film numunesi maksimum 1 mm kalınlıkta ve 5 cm x 5 cm ölçülerindedir. Her bir film için 3 adet film numunesi alınarak ve ayrı hücrelere yerleştirilerek ölçümler alınmıştır. Ölçümlerin ortalaması kaydedilmiştir.

#### 4.3.6. Temas Açı Ölçümleri

Temas açısı ölçümleri KSV Attension theta lite cihazı kullanılarak 1000  $\mu$ l hacmindeki Hamilton şırınga yardımıyla yapılmıştır. Sıvı olarak deiyonize su kullanılmıştır. Şırıngadan yaklaşık 5  $\mu$ l hacminde damla oluşturularak filmin yüzeyine bırakılmıştır. Temas açısı, gonyometreye bağlı yazılım kullanılarak damlacık şekli analiz edilerek hesaplanmıştır. Damlacık ve damlacık sınırındaki teğet taban çizgisi arasındaki açı ölçüm olarak alınmıştır. Damlacıkların görüntüleri ve temas açısı değerleri yazılımdan kaydedilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır. Her bir film örneği için filmin farklı kısımlarından 10 ölçüm alınmış ve ortalama temas açısı hesaplanmıştır.

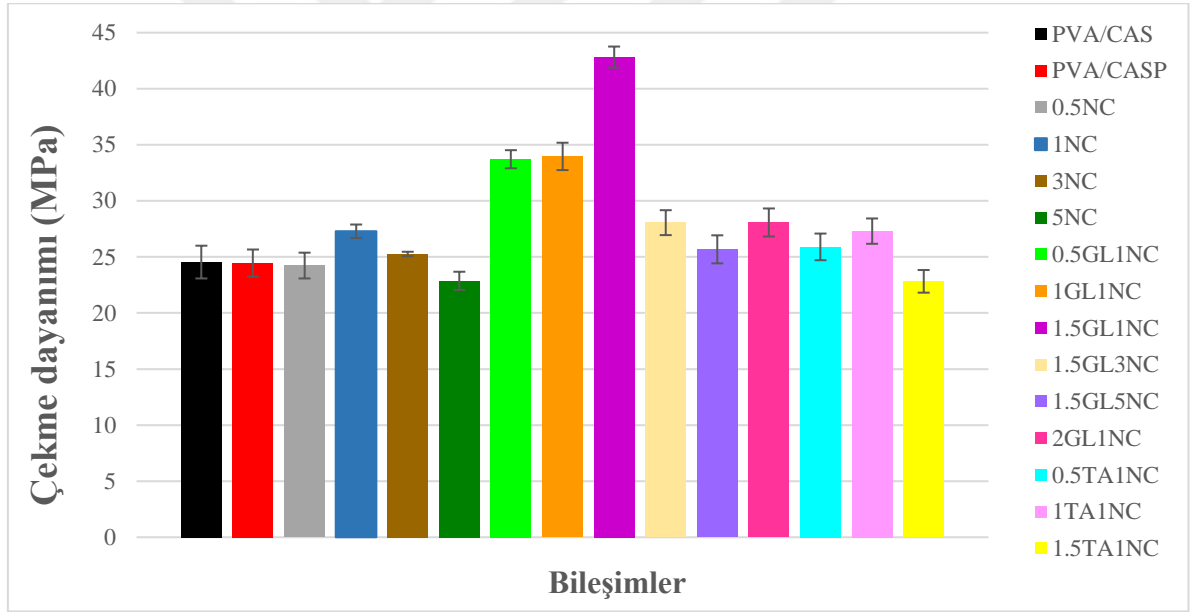
#### 4.3.7. Polarize Optik Mikroskop (POM)

Polarize optik mikroskop (POM), yüksek çözünürlüklü bir ışık mikroskopudur. Filmlerin morfolojisinin incelenmesi amacıyla Nikon LV100 POL marka polarize optik mikroskop kullanılmıştır ve her bir film numunesinin 20 ve 50 kat büyütülmüş görüntüleri kaydedilmiştir.

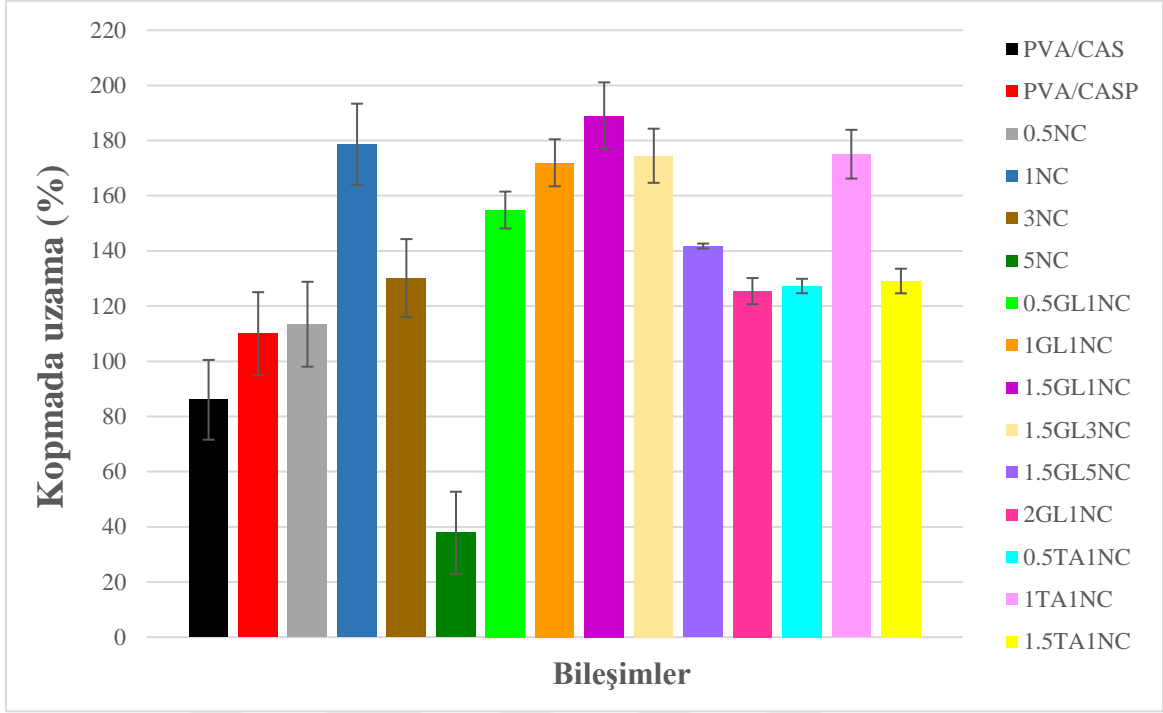
## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Mekanik Özellikler

Şekil 5.1. ve Şekil 5.2.'de üretilen kompozit filmlerin çekme dayanımı, kopmada uzama grafikleri ve Tablo 5.1.'de ise bu özelliklerin sonuçları özet olarak verilmiştir. PVA/CAS filme plastikleştirici GLY eklenmesiyle çekme dayanımı %0,4 azalmış ve kopmada uzama ise %28 oranında artmıştır. Plastikleştiriciler küçük moleküllerdir ve düşük viskoziteye sahiptirler. Biyopolimer zincirleri arasında kolayca difüze olabilirler ve bir akışkanlık artışına neden olabilirler. Sonuç olarak film yapısı yumuşar ve çekme dayanımında bir azalma görülür (Sun ve diğ., 2020). Aynı zamanda zincir hareketliliğine ve filmlerin esnekliğini artırmaya neden olduğundan kopmada uzamayı artırır (Ucpinar Durmaz ve Aytac, 2021a).



Şekil 5.1. Kompozit filmlerin çekme dayanımı grafiği



Şekil 5.2. Kompozit filmlerin kopmada uzama grafiği

1NC filmde, diğer NC içeren çapraz bağlanmamış filmlerle karşılaştırıldığında daha yüksek çekme dayanımı ve kopmada uzama sonuçları elde edilmiştir. PVA/CASP filmine göre çekme dayanımında yaklaşık %12 ve kopmada uzamada yaklaşık %62 oranında bir artış göstermiştir. NC ilavesinden dolayı filmlerin özelliklerindeki bu iyileşme, NC'nin güçlendirici etkisine bağlanabilir. NC, çoklu hidroksil bağlarından oluşan üç boyutlu bir ağ yapısının oluşturulması nedeniyle ara yüzey yapışmasını artırır. Hidroksil grupları, daha yüksek gerilme dayanımı ile sonuçlanan iç içe geçmiş bir çerçeve ağ yapısı geliştirir. Ancak NC molekülleri yerinde bağlandıkça kopma uzaması yüzdesinde bir miktar azalmaya neden olabilir ve böylece elastikiyeti azaltır (Srivastava ve diğ., 2020). Yapılan diğer çalışmalarda da güçlü arayüzey yapışmalarının kompozitlerin deforme edilebilirliğini azalttığına dair benzer bulgular bildirmiştir (Cheng ve diğ., 2014), (Zhou ve diğ., 2012).

NC'nin düzgün dağılımı, polimer matrisin zincirleri ile selüloz kristalleri arasında daha verimli bir stres transferine yol açar. Bu nedenle NC'nin düzgün dağılımları, kompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirmek ve polimer matris ile NC'ler arasında hidrojen bağlarının oluşumunu teşvik etmek için önemlidir (Liu ve diğ., 2013), (Zhou ve diğ., 2013). Ağırlıkça %1 NC ilavesinde en yüksek çekme dayanımı gözlenmiştir ve daha

fazla NC eklendiğinde dayanım değeri azalmıştır. Ağırlıkça %3 NC ilavesi de PVA/CASP numunesine göre yüksek çekme dayanımı göstermiştir. Ancak ağırlıkça %5 NC ilavesi ile NC'lerin aglomerasyonu, kompozit filmlerin çekme dayanımında ve esneklikte ciddi bir azalmaya neden olmuştur. Kopma dayanımında 22,87 MPa'a ve kopma uzamasında %38 değerine düşüş gözlenmiştir. 5NC filmlerin çekme dayanımındaki ve kopma uzamasındaki azalma, topaklanmış NC'nin mikroskobik kümeleri ile homojenize edilmemiş filmlerin doğrudan sonucudur (Liu ve diğ., 2017). Bu aglomeralar, polimer matrisi ile daha az hidrojen bağı etkileşimi nedeniyle uygulanan yükü taşıyamaz (Pereira ve diğ., 2014).

%1 NC içeren GL ile çapraz bağlanmış filmlerde, çapraz bağlanmamış 1NC filmine kıyasla kopma dayanımı %3-57 artmıştır ve en yüksek kopma dayanımı 1.5GL1NC filminde 43 MPa olarak bulunmuştur. Kopmada uzama ise 0.5GL1NC ve 1GL1NC filmlerinde sırasıyla %13 ve %4 azalmıştır. PVA/CASP/NC filmlerinin GL ile kovalent çapraz bağlanması, karmaşık ağ yapısında asetal bağ oluşumuna yol açar. Bu bağlantılar zincir hareketliliğini kısıtlayarak uzamayı azaltacak ve moleküler paketlemedeki deformasyona karşı daha büyük bir direnç oluşturacaktır (Kavoosi ve diğ., 2014). Benzer şekilde, Chowdhury ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada PVA, GL ve gluteralehit ile çapraz bağlandığında çekme dayanımında önemli bir artış, kopma uzamasında ise azalma görülmüştür (Chowdhury ve diğ., 2020). Mittal ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, PVA/nişasta matrisinin çapraz bağlanması, çekme dayanımında önemli bir iyileşme ile sonuçlanmış, ancak kopma uzaması azalmıştır (Mittal ve diğ., 2020). 1.5GL1NC filminde kopmada uzamanın, çapraz bağlanmamış 1NC filmine göre %6 oranında arttığı görülmüştür. Çapraz bağlanmanın genel olarak esnekliği azalttığı bilinmekle birlikte çeşitli çalışmalarda artış olabileceği bildirilmiştir. Chambi ve Grosso tarafından yapılan çalışmada, transglutaminaz varlığında üretilen kazein-jelatin filmlerinde de uzama değerlerinin arttığı görülmüştür. Park ve arkadaşları tarafından Gluteralehit ile çapraz bağlamanın soya proteini filminin uzamasını arttırdığı ve bunun molekül içi ve moleküller arası çapraz bağlama ile ilgili olduğu raporlanmıştır (Chambi ve diğ., 2006), (Park ve diğ., 2000).

TA ile çapraz bağlanan filmlerin kopma dayanımı çapraz bağlanmamış filme kıyasla artış göstermemiştir. Uzama değerlerinde ise 1TA1NC filmi, 1NC filmine kıyasla %2 oranında

bir azalma göstermiştir. Diğer TA içeren filmlerde kopmada uzama ve kopma dayanımlarında azalma görülmüştür. Bu nedenle, TA ile çapraz bağlama yerine GL ile çapraz bağlamanın mekanik özellikleri çok daha fazla geliştirdiği söylenebilir.

Tablo 5.1. Kompozit filmlerin çekme dayanımı ve kopmada uzama sonuçları

Numune adı	Çekme dayanımı (Mpa)	Kopmada uzama (%)
PVA/CAS	24,54	86,02
PVA/CASP	24,45	110,01
0.5NC	24,23	113,43
1NC	27,29	178,63
3NC	25,26	130,16
5NC	22,87	37,82
0.5GL1NC	33,71	154,84
1GL1NC	33,97	171,95
1.5GL1NC	42,82	189,01
2GL1NC	28,07	125,42
1.5GL3NC	28,06	174,50
1.5GL5NC	25,68	141,77
0.5TA1NC	25,90	127,29
1TA1NC	27,30	175,06
1.5TA1NC	22,82	129,10

## 5.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

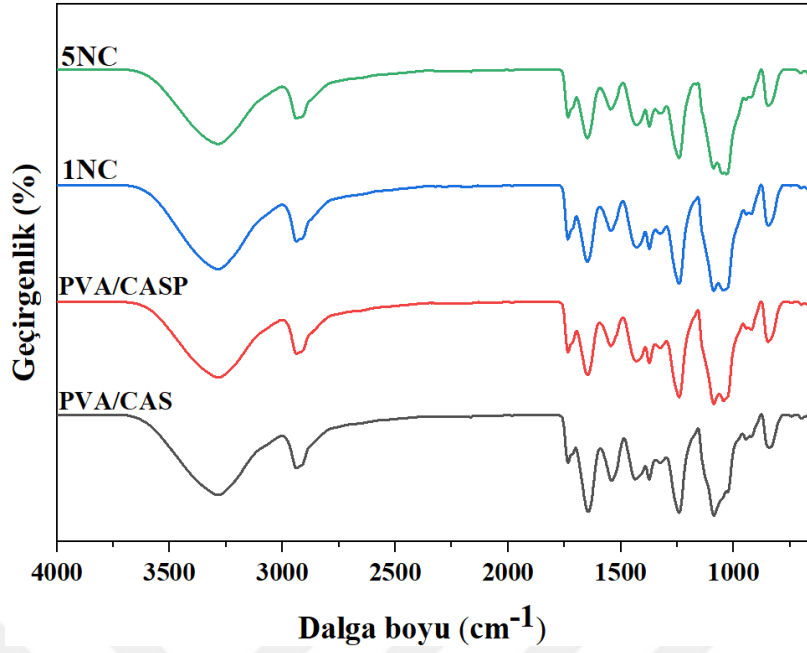
PVA, CAS, NC ve çapraz bağlayıcılar arasındaki potansiyel etkileşimleri araştırmak için FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Film yapısındaki bileşenler arasında moleküler düzeyde etkileşimler olduğunda bunlar yeni piklerin oluşması, kaybolmalar, var olan piklerin kayması, pik şiddetlerindeki değişiklikler olarak spektruma yansır. PVA/CAS, PVA/CASP, PVA/CASP/NC ve PVA/CASP/NC/çapraz bağlayıcılar harman filmlerine ait FTIR spektrumları Şekil 5.3., Şekil 5.4. ve Şekil 5.5.'te gösterilmiştir.

PVA'nın tipik pikleri, moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağlarından  $3300\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda geniş bir -OH germe bandından oluşur.  $1728\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda PVA'nın artık vinil asetat birimleriyle ilgili olan C=O'nun gerilme titreşimleri ve  $1086\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda PVA asetal bağının C-O germe titreşimleri görülür (Cui ve diğ., 2018), (Mansur ve diğ., 2008).

CAS spektrumu,  $3271\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda -OH germe titreşimine atfedilen büyük bir tepe ve N-H bağına atfedilen  $3052\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda daha küçük bir tepe oluşturur. Protein yapısının karakteristik pikleri sırasıyla amid I (C=O) ve amid II (HN-C=O) bantlarına atanan  $1634$  ve  $1512\text{ cm}^{-1}$ 'dir (Aloui ve diğ., 2019), (Lin ve diğ., 2020).

Şekil 5.3.'de PVA/CAS karışım film spektrumunda pikler daha yüksek dalga boylarına kaymıştır. CAS'nin varlığını gösteren  $1649\text{ cm}^{-1}$  ve  $1547\text{ cm}^{-1}$ 'de tepeler gözlemlenir. PVA'nın -OH tepe noktasının daha düşük dalga boylarına kaymış olması hidrojen bağı oluşumunu düşündürmüştür (Ucpinar Durmaz ve Aytac, 2021b). PVA/CAS filminin -OH zirvesi, plastikleştirilmiş PVA/CASP spektrumunda daha yüksek dalga boyu bölgesine kaymıştır ve pik yoğunluğu azalmıştır. Bunlar, PVA/CAS ve Gliserol (GLY) arasındaki etkileşimlerin kanıtıdır. GLY'nin CAS molekülleri arasına girerek, hidrojen bağlarını zayıflattığı yönünde yorumlanabilir. GLY, polimerlerin kristal bölgelerinin tahrip olmasına ve rastgele zincir yeniden düzenlenmesine neden olabilir (Durmaz ve Aytac, 2019a).

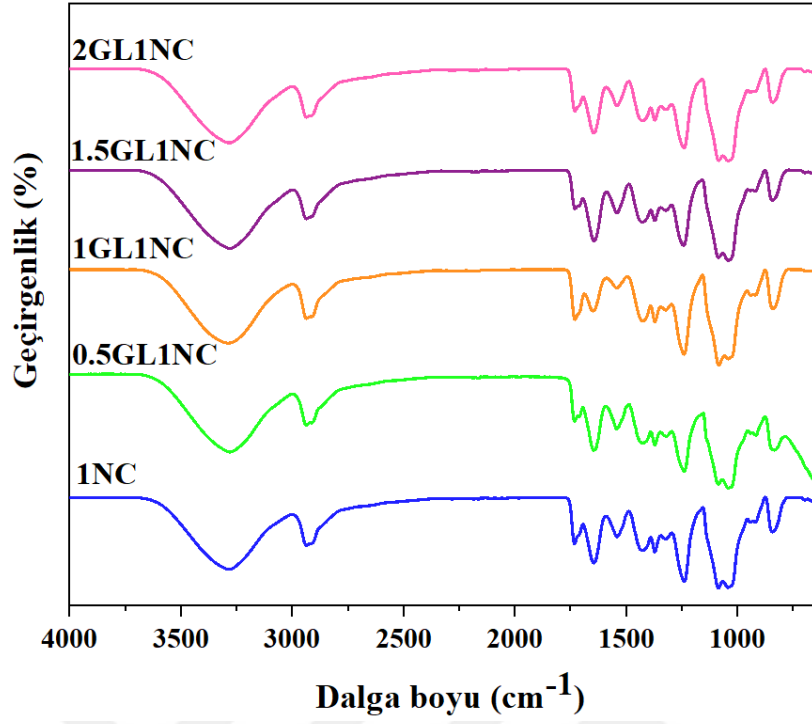
Nanoselüloza özgü spektrum,  $3600-3000\text{ cm}^{-1}$  aralığında güçlü -OH germe titreşimini,  $3000-2800\text{ cm}^{-1}$  aralığında C-H gerilme titreşimlerini,  $1200-900\text{ cm}^{-1}$  aralığında C-O-C glikozidik ester bağlarını içerir. PVA-CAS matrisine selüloz nanoliflerinin eklenmesi, OH gerilmesinin yoğunluğu üzerinde sadece hafif bir etkiye sahiptir. Bunun nedeni, selüloz nanoliflerinin yüzeyindeki -OH gruplarının, PVA-CAS matrisindeki -OH grupları arasındaki bağı etkilemeden bitişik -OH gruplarıyla etkileşime girmesi olabilir. Matris ve nanolifler arasındaki ara yüzün doğası belirsizdir. FTIR sonuçları, nanoselüloz ve matris arasındaki herhangi bir etkileşimin, kimyasal kökenli olmaktan çok fiziksel olduğunu göstermektedir (Qua ve diğ., 2009). Chowdhury ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, altın nanoparçacıklar ve grafen oksitin PVA çapraz bağlı filme eklenmesi üzerine, polimer kompozit filmlerin ortaya çıkan spektrumu, PVA çapraz bağlı film ile aynı olmuştur. Böylelikle nanopartiküllerin eklenmesiyle hiçbir yeni tepe noktasının üretilmediği veya herhangi bir tepe noktasının tükenmediği gözlenmiştir (Chowdhury ve diğ., 2020).



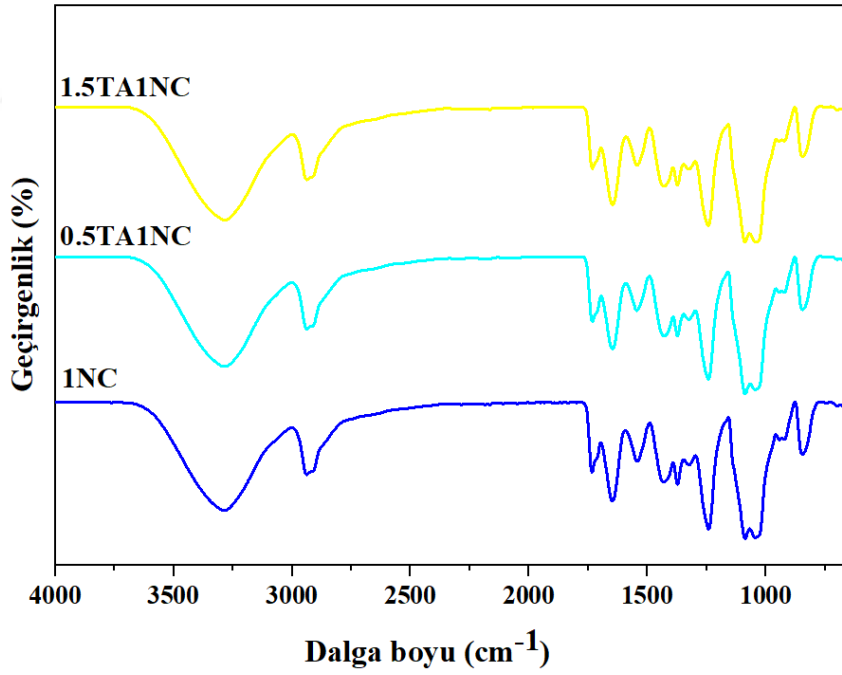
Şekil 5.3. GLY ve NC içeren PVA/CAS kompozit filmlerinin FTIR spektroskopisi

PVA/CASP/NC filmlerinin GL veya TA ile çapraz bağlanmasının, olası asetal köprüler oluşturarak -OH gruplarının sayısını azaltması beklenir (Marin ve Rojas, 2015), (Mansur ve diğ., 2008). Şekil 5.4. ve Şekil 5.5.'teki spektrumlar incelendiğinde, filmlerin çapraz bağlayıcı ilavesiyle -OH pik tepe yoğunluğunun azaldığı ve yüksek dalga numaralarına kaydığı görülmüştür. Bu, -OH gruplarının çapraz bağlama tepkimesi tarafından tüketildiğinin bir göstergesidir. PVA/CAS filmlerinin yapısındaki hidroksil grupları, asetal ve hemiasetal tepkime yoluyla GL veya TA'nın aldehit gruplarıyla tepkimeye girer. Bu tepkime nedeniyle, 1086  $\text{cm}^{-1}$ 'deki C-O-C tepe yoğunluğu artmıştır. Ayrıca, çapraz bağlı PVA/CASP/NC filmleri için, amid II'ye (HN-C=O) karşılık gelen 1547  $\text{cm}^{-1}$ 'deki tepe yoğunluğu da azalmıştır. Bu, aldehit çapraz bağlanması nedeniyle tüketilen PVA/CAS yapısındaki amino grubuna bağlanabilir. Çapraz bağlanmayı gösteren benzer bulgular farklı çalışmalarda da gözlenmiştir (Marin ve Rojas, 2015), (Panigrahi ve diğ., 2019), (Mansur ve diğ., 2008).

1GL1NC ve 1TA1NC filmlerinde, PVA'nın artık vinil asetat birimleriyle ilgili olan 1731  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda C=O'nun gerilme titreşim pik yoğunluğunda ve 1086  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda PVA asetal bağının C-O germe titreşim pik yoğunluğunda artma ve protein yapısının karakteristik pikleri olan amid I (C=O) ve amid II (HN-C=O) piklerinde 1649  $\text{cm}^{-1}$  ve 1547  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında pik yoğunluklarında azalma görülmüştür.



Şekil 5.4. GL ile çapraz bağlanmış PVA/CAS kompozit filmlerinin FTIR spektroskopisi



Şekil 5.5. TA ile çapraz bağlanmış PVA/CAS kompozit filmlerinin FTIR spektroskopisi

### 5.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Üretilen filmlerin ısıl dayanımları TGA analizi ile incelenmiştir. Kompozit film bileşimlerinin TGA sonuçları Tablo 5.2.'de ve TGA eğrileri Şekil 5.6., Şekil 5.7. ve Şekil 5.8.'de verilmiştir. TGA sonuçları numunelerin %5 ve %50'sinin bozunduğu sıcaklıkları, maksimum bozunma sıcaklıklarını ve 600°C'deki kalıntı miktarı verilerini içermektedir.

Polimerlerin ısıl kararlılığı, belirli bir süre ve sıcaklıkta makromoleküllerin ve düşük moleküler ağırlıklı moleküllerin bozunması ile ilgilidir. Bu moleküllerin kararlılığı hidrojen, van der waals bağları, dipol dipol gibi etkileşimlere bağlıdır. Malzemeye verilen ısıl enerji bağ enerjisinden yüksek olduğunda zincir kopması ve ilgili bağların bağ ayrışmaları başlar (Mohsin ve diğ., 2011), (Sirocic ve diğ., 2017).

Tablo 5.2. PVA-CAS kompozit filmlerinin termal bozunma ve 600°C'de % kalıntı sonuçları

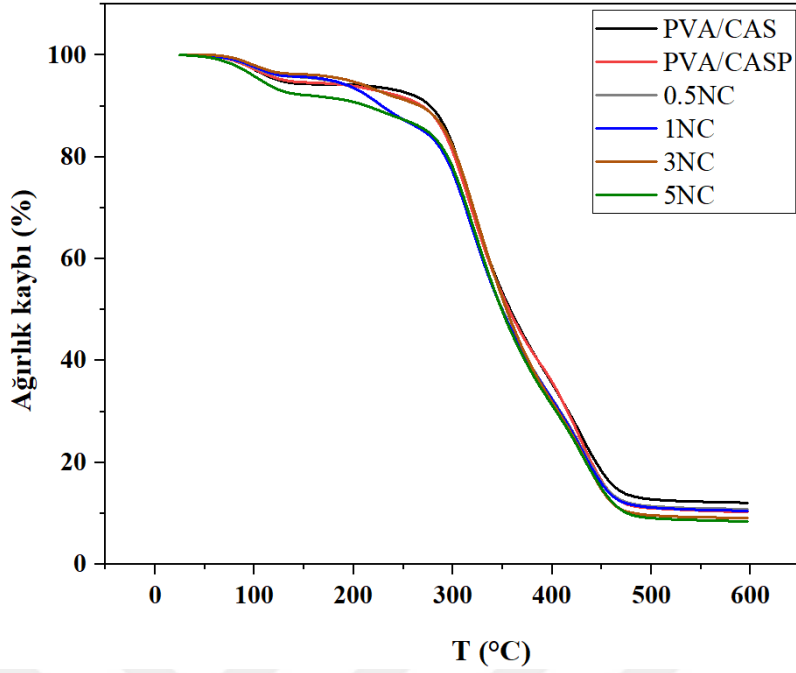
Numune adı	T <sub>d5</sub> (°C)	T <sub>d50</sub> (°C)	T <sub>dmax-1</sub> (°C)	T <sub>dmax-2</sub> (°C)	T <sub>dmax-3</sub> (°C)	T <sub>dmax-4</sub> (°C)	Kalıntı (600 °C) (% ağırlık)
PVA/CAS	125,2	358,4	101,0	-	318,0	430,0	12,1
PVA/CASP	131,5	356,7	101,0	-	318,0	430,0	10,3
Saf NC	271,6	303,9	-	299,3	-	-	23,5
0.5NC	174,3	339,1	101,0	228,0	318,0	430,0	10,8
1NC	178,9	349,6	101,0	230,0	318,0	430,0	10,5
3NC	194,9	354,6	101,0	222,0	322,0	435,0	9,1
5NC	106,4	349,2	101,0	220,0	320,0	432,0	8,4
0.5GL1NC	141,2	351,3	100,1	222,1	319,8	427,6	10,2
1GL1NC	168,8	354,6	96,7	223,8	318,2	429,3	9,5
1.5GL1NC	181,4	355,1	114,7	-	318,6	423,8	10,7
2GL1NC	178,9	355,5	108,9	-	319,0	425,9	9,4
1.5GL3NC	199,5	354,6	105,5	-	322,8	428,9	9,4
1.5GL5NC	182,7	353,4	116,0	-	323,2	424,7	9,7
0.5TA1NC	192,8	355,9	100,0	-	320,7	430,9	10,1
1TA1NC	188,3	355,5	104,3	-	321,1	427,6	9,2
1.5TA1NC	189,8	352,5	100,9	-	318,6	427,2	9,9

Saf PVA filmi, üç bozunma aşaması gösterir. Bunlardan ilki 100–140 °C'de film yapısındaki suyun buharlaşması ile gerçekleşen ağırlık kaybıdır. İkinci aşama, PVA'nın ana polimer zincirinin bozunmasından kaynaklanan yaklaşık 335 °C'de görülmüştür ve bu aşamada büyük bir ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Üçüncü bozunma aşaması yaklaşık 395 °C'de polien bozunması ile gerçekleşmiştir. Saf CAS filmi için başlangıç ağırlık kaybı, yüzeye bağlı nemin (H<sub>2</sub>O) buharlaşması nedeniyle 100–140 °C'de gerçekleşmiştir. İkinci bozunma ise ana bozunmadır ve protein zinciri kesilmelerini gösteren yaklaşık 280-350 °C aralığında görülür (Ucpinar Durmaz ve Aytac, 2019b), (Tian ve diğ., 2017).

PVA/CAS filmleri PVA'nın bozunmasına benzer şekilde üç bozunma aşaması sergilemiştir ve ilk bozunması 100 °C'de serbest su kaybı nedeniyle gerçekleşmiştir. Biranje ve arkadaşları tarafından benzer şekilde PVA/CAS filmlerinin hidrofilik yapısından dolayı yaklaşık 100 °C'de başlangıç ağırlık kaybı sergilediği raporlanmıştır (Biranje ve diğ., 2018). PVA/CAS filmlerinin 318 °C'de görülen ikinci bozunması protein zincir kesilmelerini göstermiştir. 430 °C'de üçüncü bozunma ise PVA'nın polien kalıntıları gibi karbonlu malzemelerin ayrışmasına karşılık gelmiştir.

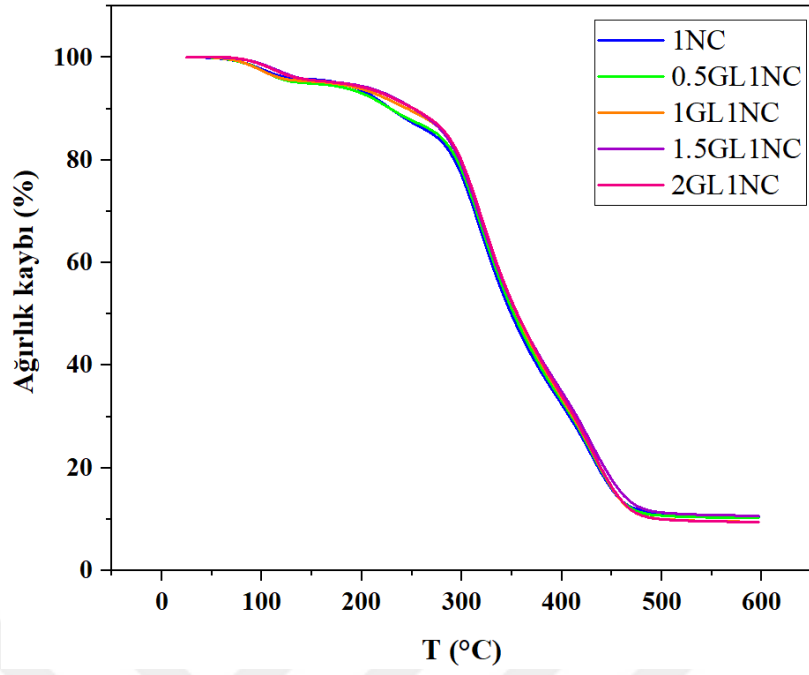
PVA/CAS filmine GLY eklenmesi ile %50 bozunma sıcaklığında ve kalıntı miktarında azalma olduğu görülmüştür. Bu durum GLY'nin plastikleştirici etkisi ile ilgilidir. Plastikleştiriciler polimer-protein moleküller arası etkileşimler ile filmlerin ısıl kararlılığını azaltmıştır (Tian ve diğ., 2017), (Barreto ve diğ., 2003). Ücpinar ve Aytac tarafından yapılan çalışmada PVA/CAS filmine eklenen poli(etilen glikol) ve sorbitol plastikleştiricilerinin her ikisinin de filmlerin ısıl kararlılığını azalttığı raporlanmıştır (Ucpinar Durmaz ve Aytac, 2021a).

Saf NC'nin en yüksek kalıntıya sahip olduğu ve ısıl kararlılığının en düşük olduğu görülmüştür. NC'nin ana bozunması lignin ayrışması nedeniyle 200-500 °C arasında geniş bir sıcaklık aralığında meydana gelebilir. Ağırlık kaybının büyük çoğunluğu bu aralıkta gerçekleşir (Midhun ve diğ., 2021). 0.5NC, 1NC ve 3NC filmlerinde, filmlerin NC içeriği arttıkça, başlangıç bozunma sıcaklıkları artmış ve ana bozunma tepe sıcaklığı daha yüksek sıcaklığa kaymıştır. Ancak 5NC filminde %5 bozunma sıcaklığının azaldığı görülmüştür.

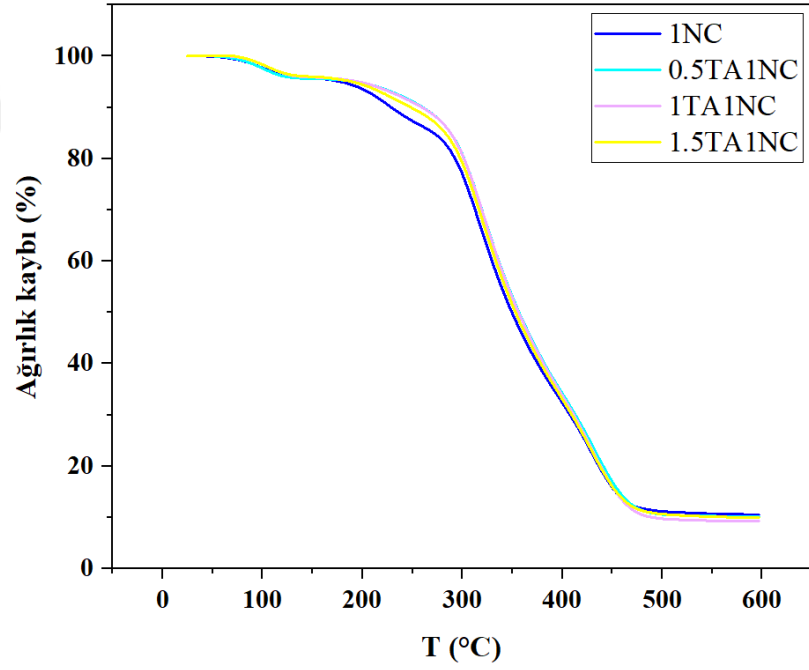


Şekil 5.6. GLY ve NC içeren PVA/CAS kompozit filmlerinin TGA eğrileri

Şekil 5.7.'de GL ile Şekil 5.8.'de TA ile çapraz bağlanmış PVA/CAS kompozit filmlerinin TGA eğrileri verilmiştir. Filmlere çapraz bağlayıcıların eklenmesiyle başlangıç bozunma sıcaklığı genellikle artmıştır. En yüksek başlangıç bozunma sıcaklığı 1.5GL3NC filminde 199,5 °C'de ve en yüksek maksimum bozunma sıcaklığı ( $T_{dmax-1}$ ) 1.5GL5NC filminde 116 °C olarak görülmüştür. NC miktarının artırılarak filmlerin çapraz bağlanması ısı kararlılığı arttırmıştır. Çapraz bağlandığında, PVA/CAS omurgası, güçlü molekül içi ve moleküller arası asetal çapraz bağlama bağları ile modifiye edilmiştir. Bu nedenle, çapraz bağlantı ağlarını parçalamak için daha yüksek miktarda ısı enerjisi gerekli olmuştur (Lee ve diğ., 2020). GL ve TA çapraz bağlı filmlerinin ısı kararlılık davranışında benzer etkiler sergilediği görülmüştür.



Şekil 5.7. GL ile çapraz bağlanmış PVA/CAS kompozit filmlerinin TGA eğrileri



Şekil 5.8. TA ile çapraz bağlanmış PVA/CAS kompozit filmlerinin TGA eğrileri

#### 5.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Tablo 5.3.'de PVA/CAS bileşimli tüm filmlerin DSC analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 5.9., 5.10. ve 5.11.'de ise NC ile güçlendirilmiş ve çapraz bağlayıcı eklenerek hazırlanmış filmlerin DSC grafiklerinde erime eğrileri verilmiştir. İlk endotermik pikler filmlerin camsı geçiş sıcaklıklarını ( $T_g$ ) ve son endotermik pikler ise erime sıcaklıklarını ( $T_m$ ) göstermektedir.

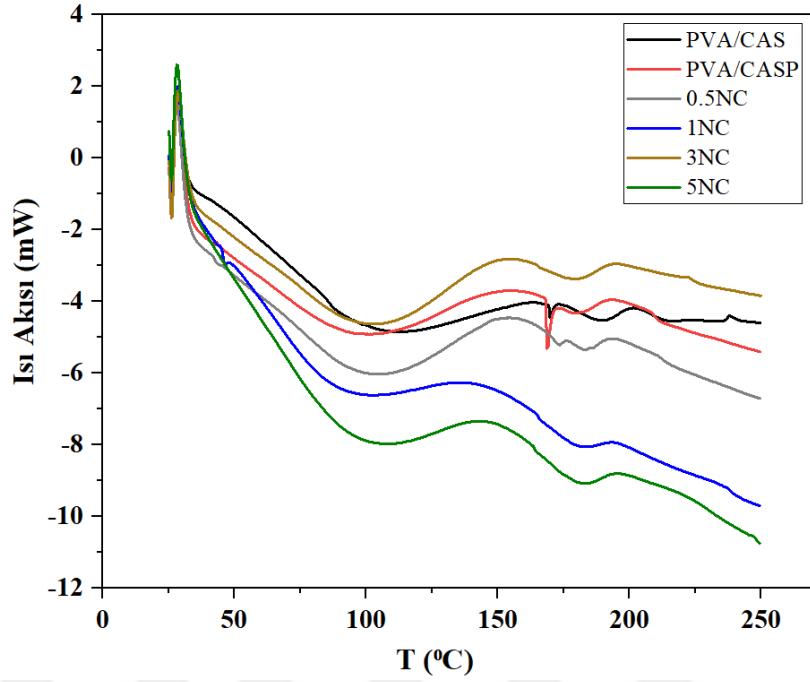
Saf PVA'nın  $T_g$ 'si yaklaşık 70 °C ve  $T_m$ 'i ise 270 °C'dir (Söylemez, 2016.) Saf CAS filmi için ise  $T_g$  yaklaşık 76 °C'dir (Jahromi ve diğ., 2020). Tüm filmler için net bir camsı geçiş sıcaklığı gözlemlenememiştir. Bu, filmlerin hidrofilik doğasından, kristal faz ile çevrili amorf zincirlerden ve nem varlığından kaynaklanabilir (Aydın ve Ilberg, 2016). 100-110 °C civarındaki ilk endotermik geçiş, tüm filmler için nemin buharlaşmasına bağlanabilir. Diğer endotermik tepe ise filmlerin erime sıcaklıklarıdır ( $T_m$ ).

Plastikleştiriciler, polimerler ve proteinlerdeki moleküller arası kuvvetleri azaltır, böylece camsı geçiş sıcaklığını azaltarak serbest hacmi ve esnekliği artırır (Uçpınar Durmaz ve Aytac, 2019a). PVA/CAS filmine GLY eklendiğinde  $T_g$  değerinin azaldığı görülmüştür. PVA/CAS filminin  $T_m$  değeri 201,63 °C olup, plastikleştirici ilavesiyle 194,31 °C'ye azalmıştır. Plastikleştiricilerin eklenmesi, PVA/CAS matrisinin segmental hareketliliğini artırır ve matrisin kristalliğini ve  $T_m$ 'i azaltır. Tian ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, PVA'ya plastikleştirici olarak eklenen sorbitolün erime sıcaklığını düşürmesi, sorbitolün PVA moleküllerinin düzenli birleşmesini azalttığı şeklinde açıklanmıştır (Tian ve diğ., 2017). Cazón ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, PVA-Selüloz filmlerine plastikleştirici olarak eklenen gliserolün erime sıcaklığını düşürdüğü belirtilmiştir (Cazón ve diğ., 2018). Benzer şekilde Uçpınar ve Aytac tarafından yapılan bir çalışmada, PVA/CAS flmlerinde  $T_m$  değerinin plastikleştirici ilavesiyle azalığı ve plastikleştirici olarak kullanılan sorbitolün plastikleştirme verimliliği poli(etilen glikol)'e göre daha göre daha yüksek olduğundan  $T_m$ 'yi, daha fazla azalttığı görülmüştür (Uçpınar Durmaz ve Aytac, 2021a)

Tablo 5.3. PVA/CASP filmlerinin erime sıcaklık, entalpi ve camsı geçiş sıcaklığı değerleri

Numune Kodu	T <sub>m1</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)
PVA/CAS	201,63	4,17	113,47
PVA/CASP	194,31	7,25	104,14
0.5NC	183,25	-2,14	103,43
1NC	179,29	-10,61	103,74
3NC	179,17	-6,19	101,49
5NC	179,74	-12,46	107,35
0.5GL1NC	175,56	-5,43	107,91
1GL1NC	179,23	-13,69	94,56
1.5GL1NC	179,76	-2,05	100,59
2GL1NC	178,80	-0,77	110,85
1.5GL3NC	180,53	-8,00	100,52
1.5GL5NC	185,26	-0,69	102,27
0.5TA1NC	181,10	-4,96	143,80
1TA1NC	182,71	-9,26	101,22
1.5TA1NC	181,08	-5,77	97,93

NC ilavesiyle genel olarak T<sub>g</sub> değerlerinin biraz azaldığı görülmüştür. PVA/CAS filmlerinin zincir bölümlerinin hareketliliği, nanoselüloz parçacıkları tarafından kullanılan adsorpsiyon kuvvetleri tarafından sınırlandırılır. Benzer şekilde, kompozit filmlerin erime sıcaklığı da nanoselüloz ilavesiyle düşmüştür. T<sub>m</sub> değeri PVA/CASP filmi için 194,31 °C iken, 0.5NC filmde 183,25 °C'ye ve 1NC, 3NC ve 5NC filmlerinde yaklaşık 179 °C'ye düşmüştür. Bu durum, selülozik yüzey ile polimerik matris arasındaki güçlü etkileşimlere bağlanabilir (Roohani ve diğ., 2008). T<sub>g</sub> ve T<sub>m</sub> değerlerindeki bu azalma literatürle uyumludur. Mandal ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada NC içeren PVA filmlerinin DSC eğrisinde saf PVA için erime sıcaklığı 212 °C iken, ağırlıkça %5 NC içeren kompozitlerin erime sıcaklığının yaklaşık 205 °C'ye ve ağırlıkça %10 NC içeren kompozitin erime sıcaklığının 204 °C'ye düştüğü raporlanmıştır (Mandal ve Chakrabarty, 2014) Niazia ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada PVA-NC kompozitlerinde, saf PVA için T<sub>g</sub> değeri 68,9 °C iken, %6 NC içeren film için T<sub>g</sub> değeri 65,1 °C'ye düşmüştür (Niazia, ve diğ., 2017).

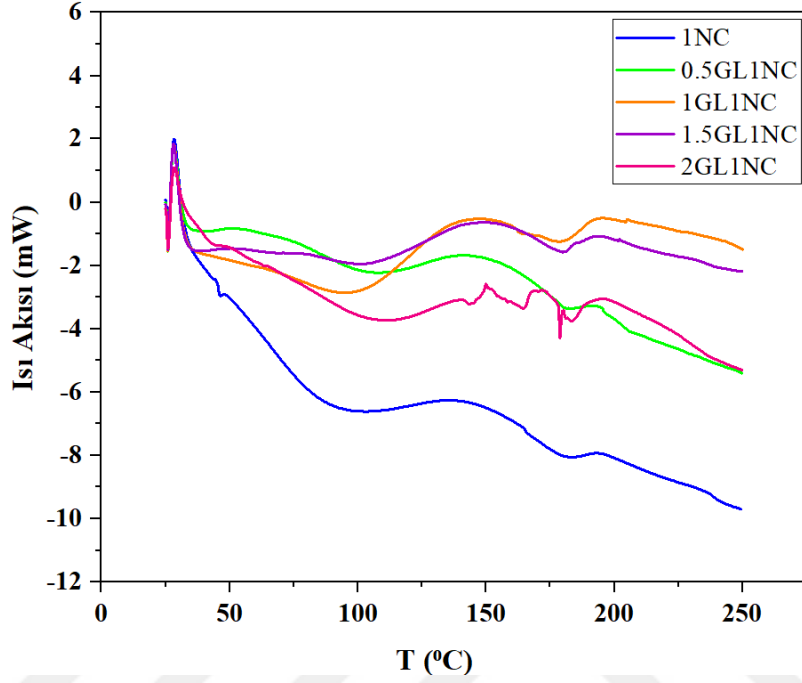


Şekil 5.9. GLY ve NC içeren PVA/CAS kompozit filmlerinin DSC eğrileri

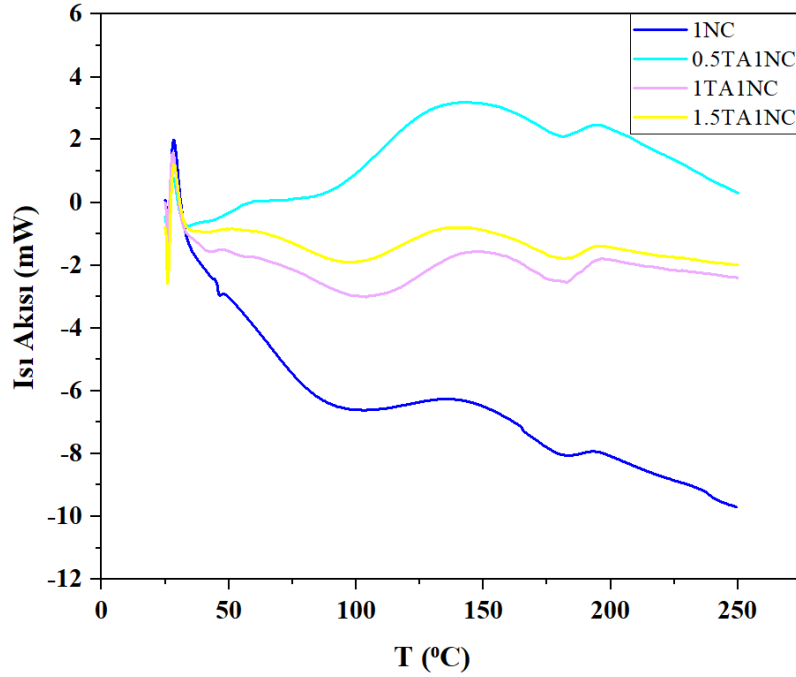
Çapraz bağlanma ile polimerlerin zincir uzunluğunda bir artış meydana gelir. Ayrıca hidroksil grupları ile tepkimeye giren çapraz bağlayıcıların oluşturduğu ağ yapısı, karışımlar arasındaki boşlukları azaltır ve bu da zincir hareketliliğinin azalmasına neden olur. Böylece çapraz bağların oluşumunda hareketlilik azaldıkça  $T_g$  artar. Ayrıca, çapraz bağlayıcı konsantrasyonundaki artışla çapraz bağ oluşturma olasılığı da artmıştır. Böylelikle GL oranındaki artışla  $T_g$ 'de de artış gözlenmiştir (Vineeth ve diğ., 2020). Diğer çapraz bağlayıcı içeren filmlerle kıyaslandığında 2GL1NC filminin 110°C ile en yüksek  $T_g$  değerine sahip olduğu görülmüştür. Gadhve ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, PVA-Nişasta kompozitleri GL ile çapraz bağlandığında  $T_g$  değerlerinin arttığı raporlanmıştır (Gadhve ve diğ., 2019). Mandal ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, çapraz bağlı olan PVA'nın lineer olandan nispeten daha yüksek bir camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğunu ve bu eğilimin PVA-NC kompozitlerinde de devam ettiği raporlanmıştır (Mandal ve Chakrabarty, 2014).

1NC filmlerinin çapraz bağlanması ile PVA/CAS'ın zincir hareketliliği, çapraz bağların mevcudiyeti nedeniyle kısıtlanmıştır. Ancak selülozik yüzey ile polimerik matris arasındaki etkileşimler nedeniyle,  $T_g$ , 0.5GL1NC ve 2GL1NC filmlerinde daha yüksek sıcaklıklara, 1GL1NC ve 1.5GL1NC filmlerinde ise daha düşük sıcaklıklara kaymıştır.

$T_g$  değerlerindeki bu farklılıklar, filmlerin hidrofilik doğasından ve nem varlığından kaynaklanmış olabilir. Çapraz bağlayıcı eklenen NC içeren kompozit filmlerin  $T_m$ 'si ise çapraz bağlayıcı içermeyenlere göre çok fazla farklılık göstermemiştir.



Şekil 5.10. GL ile çapraz bağlanmış PVA/CAS kompozit filmlerinin DSC eğrileri



Şekil 5.11. TA ile çapraz bağlanmış PVA/CAS kompozit filmlerinin DSC eğrileri

## 5.5. Su Buharı Bariyer Özellikleri

Su buharı iletim hızı (water vapor transmission rate, WVTR), su buharının filmden geçişinin bir ölçüsüdür. Su buharı iletim hızı ne kadar yüksek olursa, film boyunca daha fazla su buharının yayılabileceği anlamına gelir. PVA-CAS filmi hidrofiliktir. Bu nedenle film, sulu çözeltilerde çok zayıf bir kararlılığa sahiptir ve film boyunca daha fazla su buharı yayılır (Chowdhury ve diğ., 2020).

Tablo 5.4.'te PVA-CAS filmlerinin su buharı iletim hızları sonuçları verilmiştir. Tablo 5.4.'e göre, plastikleştirilmiş PVA-CASP filmi en yüksek su buharı iletim hızına sahiptir. Ardından plastikleştirilmemiş PVA-CAS filmi gelir. Plastikleştirici olarak filme eklenen Gliserol, PVA-CAS filminin yapısını değiştirmiş, serbest hacmi ve polimer zincir hareketliliğini artırarak su buharı moleküllerinin yayılmasını kolaylaştırmıştır. Bu nedenle su buharı iletim hızı artmıştır. Literatürde nişasta, jelatin gibi biyopolimerlere eklenen hidrofilik plastikleştiricilerin su buharı geçirgenliğini arttırdığı raporlanmıştır (Farhan ve Hani, (2017). Sorbitol, Gliserol ve PEG ile plastikleştirilen kitosan filmlerinde de su buharı geçirgenliğinin arttığı görülmüştür (Köker, 2021).

Tablo 5.4. PVA-CAS filmlerinin su buharı iletim hızları sonuçları

Numune Adı	Su Buharı İletim Hızı (gram/(m <sup>2</sup> /gün))
PVA/CAS	2550
PVA/CASP	2710
0.5 NC	2423
1 NC	2259
3 NC	2385
5 NC	2472
0.5GL1NC	1874
1GL1NC	1640
1.5GL1NC	1545
2GL1NC	1785
1.5GL3NC	1025
1.5GL5NC	1259
0.5TA1NC	2392
1TA1NC	1820
1.5TA1NC	2101

Filmlere NC eklenmesi, moleküler yapının kıvrımlılığını arttırdığından, su moleküllerinin geçmesi zorlaşır ve su buharı iletim hızı düşer (Liu ve diğerleri, 2011). Literatürde PVA'ya eklenen grafen oksit ve altın nanoparçacıkların, filmlerin su buharı iletim hızını düşürdüğü görülmüştür (Chowdhury ve diğ., 2020). Bu çalışmada da PVA/CASP karışımına artan oranlarda NC eklenmesiyle su buharı iletim hızında 0.5NC, 1NC, 3NC ve 5NC için sırasıyla yaklaşık %11, %17, %12 ve %9 azalma görülmüştür.

Çapraz bağlı filmlerin su buharı iletim hızı değerleri incelendiğinde, %1 NC içeren çapraz bağlanmamış filme göre GL için %17-32, TA için %7-20 azalma gösterdiği görülmektedir. GL ile çapraz bağlanmış filmlerin, TA ile çapraz bağlanmış filmlerden daha düşük su buharı iletim hızına sahip olduğu görülmüştür. PVA-CASP-NC filmlerinin GL ve TA gibi çapraz bağlayıcıları ile çapraz bağlanması, orijinal ağ yapısını değiştirebilir, moleküler yapının karmaşıklığını arttırabilir ve matrisin serbest hacmini azaltabilir. PVA-CAS bileşimindeki hidroksil grupları, çapraz bağlama maddesinin aldehit grupları ile tepkimeye girecek ve kompozit film, çapraz bağlanmamış diğer PVA-CAS filmlerine kıyasla daha az hidrofilik hale gelecektir (Ahmad ve diğerleri, 2012).

%3 NC ve %1,5 GL içeren 1.5GL3NC filmde en düşük su buharı iletim hızı elde edilmiştir. 1.5GL3NC ve 1.5GL5NC filmlerinde çapraz bağlanmamış filmlere kıyasla su buharı iletim hızında %57 ve %49 azalma görülmüştür. Yapının karmaşıklığının artması ve serbest hacmin azalmasıyla, su moleküllerinin film boyunca difüzyon hızı azalır (Ucpinar Durmaz ve Aytac, 2021b). Literatürde, çapraz bağlı filmlerin su buharı geçirgenliği değerleri incelendiğinde, çapraz bağlanmamış filmlere kıyasla, glutaraldehit çapraz bağlayıcı ajanı için %20-27 azalmış olduğu raporlanmıştır. Goudar ve arkadaşları tarafından PVA-Tragacanth Gum filmlerine gallik asidin eklenmesiyle su buharı iletim hızında %56 azalma gözlemlenerek, iyileştirildiği raporlanmıştır (Goudar ve diğ., 2020). Hernández-Muñoz ve arkadaşları tarafından ticari buğday glüteninden elde edilen zengin glütenin fraksiyonlu filmlerin, çapraz bağlama ajanları GL, glutaraldehit ve formaldehitin su buharı geçirgenlik değerlerini yaklaşık %30 azalttığı görülmüştür (Hernández-Muñoz ve diğ., 2004). Lin ve arkadaşları tarafından, sodyum kazeinatın genipin ile çapraz bağlandığı filmlerde çapraz bağlanmayan filmlere kıyasla önemli ölçüde daha düşük su buharı geçirgenliği gözlemlenmiştir (Lin ve diğ., 2020).

Daha düşük su buharı iletim hızına sahip film, nemin paket gıdaya girmesini engellediği ve gıda ürününün tazeliğini korumaya yardımcı olduğu için gıda ambalaj uygulamalarında esastır. Gıdada bulunan nem, mikrobiyal büyümeyi teşvik eder ve gıdanın kısa sürede bozulup tüketilemez hale gelmesine neden olur. Bu nedenle, düşük su buharı iletim hızına sahip film ambalaj olarak kullanıldığında gıda ürünlerinin raf ömrü önemli ölçüde uzatılabilir (Kumaraswamy ve Mallaiiah, 2016), (Othman, 2014).

## 5.6. Temas Açısı Ölçümleri

Temas açısı film yüzeyinin su damlası ile yaptığı açıdır ve yüzeyin hidrofobik veya hidrofilik özelliklerini karakterize etmektedir. 90°'nin altındaki bir değer hidrofilik doğayı belirtirken, 90°'den büyük bir değer hidrofobik doğayı belirtir. Şekil 5.12.'de filmlerin temas açılarının bileşime bağlı değişim grafiği verilmiştir. Tablo 5.5.'de temas açısı değerleri gösterilmiştir. Polimerik yüzeylerdeki su temas açısı, C=O ve –OH gibi polar grupların artması nedeniyle azalır. Bu gruplar, su molekülleri ile hidrojen bağı oluşturma kabiliyetine sahiptir ve daha yüksek ıslanabilirliğe neden olur (Pimanpang ve diğ., 2006). PVA ve CAS polimerleri de yüzeylerindeki yüksek hidroksil grupları nedeniyle hidrofilik yapılarının bir göstergesi olarak suda kolayca çözünürler ve gözlemlenen temas açısı değeri, PVA/CAS filmi için 62 derecedir (Li ve diğ., 2022), (Lim ve diğ., 2015), (Abdullah ve diğ., (2017), (Kouser ve diğ., 2022).

Tablo 5.5. PVA/CAS kompozit filmlerinin temas açısı ölçüm sonuçları

Numune Adı	Temas Açısı (°)
PVA/CAS	62
PVA/CASP	70
0.5NC	72
1NC	73
3NC	77
5NC	78
0.5GL1NC	83
1GL1NC	89
1.5GL1NC	92
2GL1NC	82
1.5GL3NC	77
1.5GL5NC	83
0.5TA1NC	79
1TA1NC	80
1.5TA1NC	82

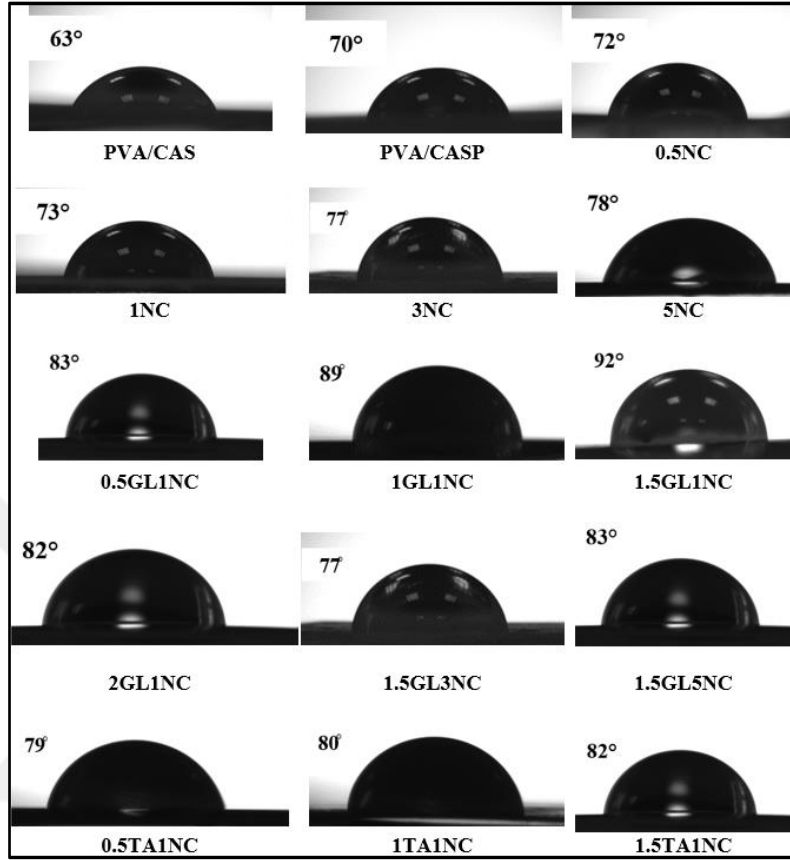
Yapıya plastikleştirici eklenmesi ile temas açısı değerleri artmıştır. PVA/CASP filmin temas açısı değeri 70° olarak hesaplanmıştır. Filmlere NC eklendiğinde yüzey hidrofilikliğı azalmış, 0.5NC, 1NC, 3NC ve 5NC filmleri için açısı değerleri sırasıyla 72°, 73°, 77° ve 78° olmuştur. Yapılan çalışmalarda, kompozit filmlerde NC'nin dahil edilmesinin, ağ yapısı oluşturarak polimer zinciri arasındaki boşlukların kısılmasına ve böylece su moleküllerinin geçmesinin zorlaşmasına neden olduğu belirtilmiştir (Azeredo ve diğ., 2012), (Moura, 2012), (Chen ve diğ., 2012), (Srivastava ve diğ., 2020).

Filmlere çapraz bağlayıcı GL ve TA eklendiğinde, temas açısını sırasıyla yaklaşık %12-26 ve %8-12 oranında artmıştır ve 1.5GL1NC filminde hidrofobik davranış gözlenmiştir. Çapraz bağlayıcıların eklenmesinden sonra artan hidrofobiklik, yeni sıkı zincir ağının olduğunu gösterir. GL ve TA ile çapraz bağlanma sırasında, karışım matrisinin serbest hidroksil grupları tüketilir, bu nedenle yüzeydeki hidrofilik grup oranı azalır ve ıslanabilirlik de zayıftır. Çeşitli çalışmalarda çapraz bağlayıcıların, temas açısı değerinin arttığı ve su direncini arttırmada etkili olduğu bildirilmiştir (Marin ve Rojas, 2015), (Panigrahi ve diğ., 2019), (Kumeta ve diğ., 2004). Goudar ve arkadaşları tarafından PVA-Tragacanth Gum filmlerine düşük ağırlık yüzdesinde (%5) gallik asidin eklenmesiyle su molekülleri ile etkileşime girecek serbest -OH gruplarının bulunmaması nedeniyle temas açısı değerlerinde artış olduğu raporlanmıştır. Daha yüksek ağırlık yüzdesinde (%10-25) gallik asidin eklenmesiyle, galik asidin hidrofilikliğınden kaynaklanabilecek kompozit filmlerin artan hidrofilikliğı ile sonuçlanmıştır. Film içeriğinde daha fazla sayıda -OH grubu olması, su molekülünün -OH grupları ile etkileşime girerek kompozit filmlerin ıslanabilirliğinin artmasına neden olmuştur (Goudar ve diğ.,2020). Vineeth ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, PVA-mikrokristalin selüloz filmleri, GL ile çapraz bağlandığında hidroksil gruplarını kullandığından, çapraz bağlı numunelerin temas açısının arttığı raporlanmıştır (Vineeth ve diğ., 2020).

Yüksek temas açısı değerleri GL ve TA'nın PVA/CAS kompozit filmleri için iyi çapraz bağlayıcılar olduğu söylenebilir. Ancak, GL ile çapraz bağlanmış filmlerin, TA ile çapraz bağlanmış filmlerden daha yüksek temas açısı değerleri gösterdiği görülmüştür.

NC ilavesi ve çapraz bağlama ile ara yüzey yapışmasının etkisi, su buharı iletim hızının azalmasına ve temas açısı değerlerinin artmasına neden olur. Bu nedenle, nanoselüloz takviyeli, çapraz bağlanmış PVA-CAS kompozit filmlerin, tek başına PVA filmlerinden

veya PVA/CAS kompozit filmlerden daha yüksek temas açısı değerleri verdiği söylenebilir.



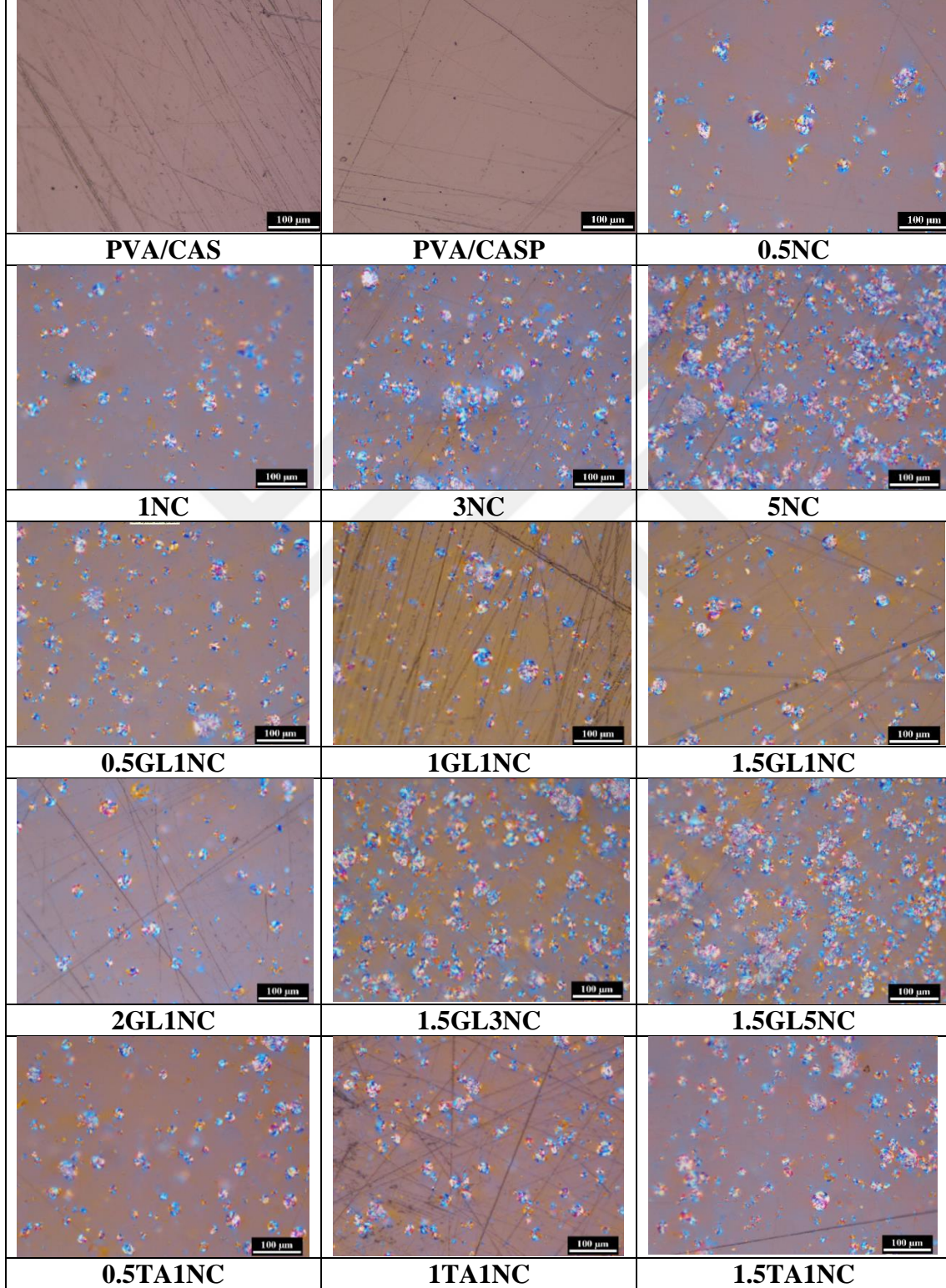
Şekil 5.12. PVA/CAS kompozit filmlerinin temas açısı değerleri ve görüntüleri

### 5.7. Polarize Optik Mikroskop (POM)

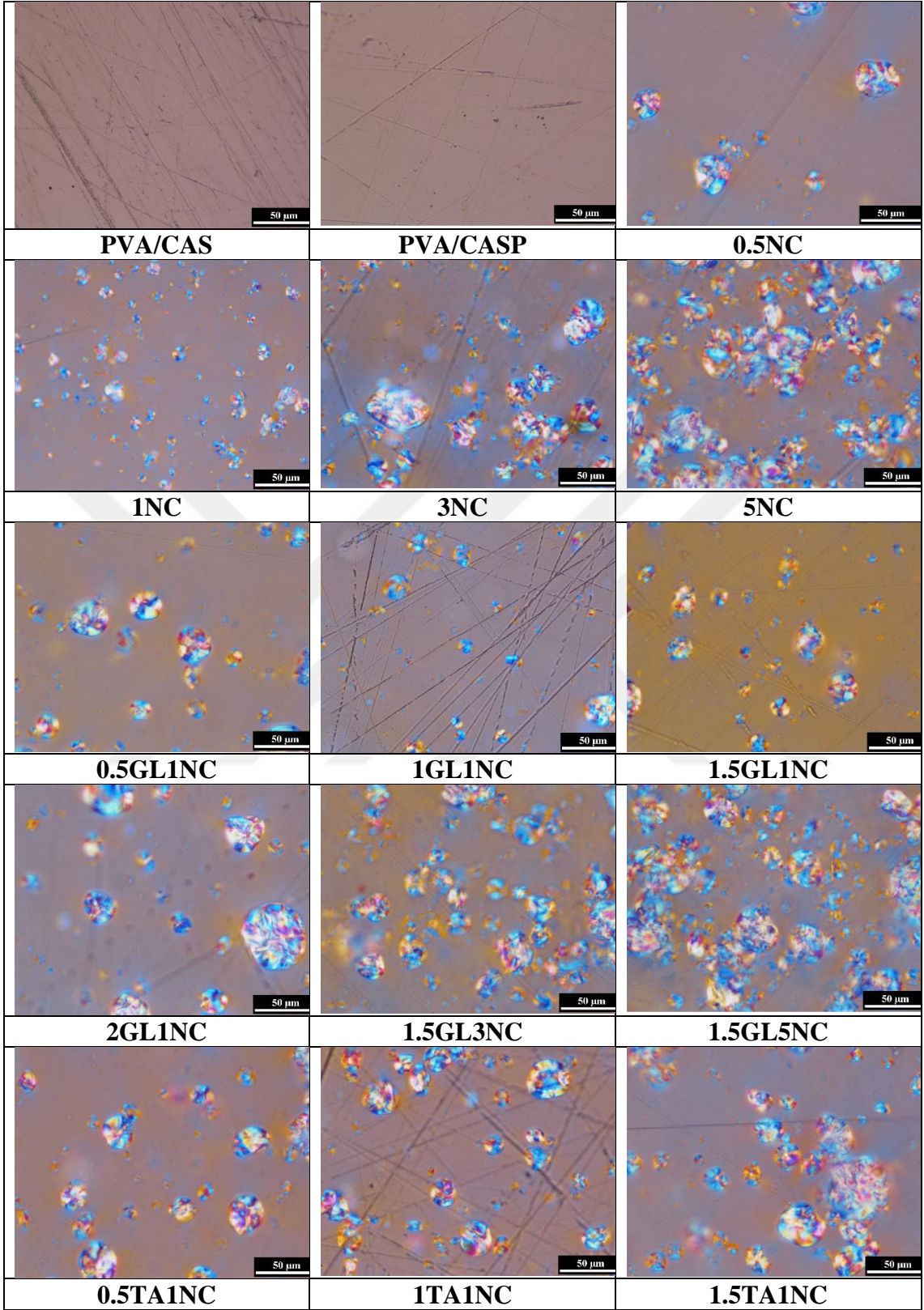
Polarize optik mikroskop (POM) anizotropik numunelerin nicel ve nitel analizi için tasarlanmış yüksek hassasiyet ve yüksek çözünürlüklü bir ışık mikroskobudur (Yarıcı, 2017).

Filmlerin 20 ve 50 kat büyütülmüş görüntüleri incelenmiştir. POM ile nanoparçacıkların matris içindeki dağılımları incelenmiştir. NC varlığında çekirdeklenme yoğunluğunun da arttığı görülmüştür. Yüksek miktarlarda NC yüklemelerinde (5NC) NC'ler topaklanma eğilimi sergilemişlerdir ve bu durum polimer matris içinde iyi bir dağılım göstermemelerine neden olmuştur.

Çapraz bağlı filmler incelendiğinde ise 0.5GL1NC, 1GL1NC, 1.5GL1NC filmleri ile aynı oranlarda TA kullanılan filmlerde NC dağılımı kıyaslandığında GL'nin kullanıldığı filmlerde daha az topaklaşma eğilimi gözlenmiştir.



Şekil 5.13. 20 kat büyütülmüş görüntüler



Şekil 5.14. 50 kat büyütülmüş görüntüler

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, PVA/CAS kompozit filmlerine artan oranlarda NC ve artan oranlarda çapraz bağlayıcılar GL ve TA eklenerek, çapraz bağlayıcı kimyasalların ve NC oranların etkisi araştırılmış ve hazırlanan kompozit filmlerin mekanik, ısıl, morfolojik ve bariyer özellikleri incelenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında GLY ile plastikleştirilen PVA/CAS filmleri artan oranlarda NC ile takviye edilmiş ve çekme testi uygulanmıştır. Çekme testi sonucunda 1NC film diğer NC içeren filmlerle karşılaştırıldığında daha yüksek çekme dayanımı ve kopmada uzama sonuçları elde edilmiştir. Bu nedenle ikinci aşamada %1 NC içeren PVA/CAS kompozit filmleri GL ve TA ile çapraz bağlanarak özellikleri incelenmiştir.

Çekme testi sonuçlarında, PVA/CAS filmine GLY eklenmesiyle, plastikleştiriciler polimer zincirleri arasına kolayca difüze olduklarından, çekme dayanımı azalmış ve kopmada uzama artmıştır. NC'nin ara yüzey yapışmasını arttıran güçlendirici etkisi nedeniyle NC ilavesi ile filmlerin çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerinde iyileşme gözlenmiştir. 1NC film, diğer NC içeren çapraz bağlanmamış filmlerle karşılaştırıldığında daha yüksek çekme dayanımı ve kopmada uzama sonuçları elde edilmiştir. Ancak ağırlıkça %5 NC ilavesi ile NC'lerin aglomerasyonu, kompozit filmlerin çekme dayanımında ve esneklikte ciddi bir azalmaya neden olmuştur. GL ile çapraz bağlanmış filmler, çapraz bağlanmamış filmlerle karşılaştırıldığında çekme dayanımı değerleri artmış ve en yüksek çekme dayanımı 1.5GL1NC filminde görülmüştür. TA ile çapraz bağlanan filmlerin kopma dayanımı çapraz bağlanmamış filme kıyasla artış göstermemiştir. Kopmada uzama değerlerinde ise genel olarak azalma görülmüş, 1.5GL1NC filminde %6'lık bir artış olmuştur.

FTIR spektrumları incelendiğinde, plastikleştirilmiş PVA/CASP spektrumunda, GLY'nin CAS molekülleri arasına girerek, hidrojen bağlarını zayıflatması nedeniyle, -OH zirvesi daha yüksek dalga boyu bölgesine kaymış ve pik yoğunluğu azalmıştır. NC eklenmesiyle hiçbir yeni tepe noktasının üretilmediği veya herhangi bir tepe noktasının tükenmediği gözlenmiştir. Bu durum, NC ve matris arasındaki etkileşimin, kimyasal temelli olmaktan çok fiziksel olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Çapraz bağlayıcı ilavesiyle, asetal köprüler oluşturarak -OH gruplarının tüketilmesiyle, pik tepe

yoğunluğunun azaldığı ve yüksek dalga numaralarına kaydığı görülmüştür. Aldehit çapraz bağlanması nedeniyle amino grubu tüketilmiş ve amid II (HN-C=O) tepe yoğunluğu azalmıştır.

TGA sonuçlarından PVA/CAS filmlerinin ilk bozunmasının 100 °C'de serbest su kaybı nedeniyle gerçekleştiği görülmüştür. PVA/CAS filmlerinin 318 °C'de görülen ikinci bozunması PVA ve CAS protein zincir kesilmelerini, 430 °C'de görülen üçüncü bozunma ise PVA'nın polien kalıntıları gibi karbonlu malzemelerin ayrışmasını göstermiştir. Plastikleştirici olarak eklenen GLY, polimer-protein molekülleri arası etkileşimler nedeniyle, filmlerin ısıl kararlılığını azaltmıştır. Saf NC'nin en yüksek kalıntıya sahip olduğu ve ısıl kararlılığının en düşük olduğu görülmüştür. 0.5NC, 1NC ve 3NC filmlerinde, filmlerin NC içeriği arttıkça, başlangıç bozunma sıcaklıkları artmış ve ana bozunma tepe sıcaklığı daha yüksek sıcaklığa kaymıştır. PVA/CAS filmleri çapraz bağlandığında molekül içi ve moleküller arası asetal çapraz bağlar ile güçlenir ve ısıl kararlılığı artar. GL ve TA eklenmesiyle başlangıç bozunma sıcaklığı genellikle artmıştır. En yüksek başlangıç bozunma sıcaklığı 1.5GL3NC filminde ve en yüksek maksimum bozunma sıcaklığı ( $T_{dmax-1}$ ) 1.5GL5NC filminde görülmüştür. GL ve TA çapraz bağlı filmlerinin ısıl kararlılığının benzer etkiler sergilediği gözlenmiştir.

DSC eğrileri incelendiğinde, plastikleştirici GLY eklenmesiyle, PVA/CAS matrisinin segmental hareketliliğinin arttığı ve matrisin kristalliliğinin, Tg ve Tm'in ise azaldığı görülmüştür. PVA/CAS kompozit filmlerine NC ilavesiyle, selülozik yüzey ve polimerik matris arasındaki güçlü etkileşimler nedeniyle, Tg ve Tm değerlerinin azaldığı görülmüştür. Çapraz bağlanma ile polimerlerin zincir uzunluğunda bir artış meydana gelir ve çapraz bağlayıcıların oluşturduğu ağ yapısı, karışımlar arasındaki boşlukları azaltır. Bu da zincir hareketliliğinin azalmasına neden olur. Böylece çapraz bağların oluşumunda hareketlilik azaldığından Tg artar. Ancak 1NC filmlerinin çapraz bağlanması ile selülozik yüzey ve polimerik matris arasındaki etkileşimler nedeniyle, Tg değeri 0.5GL1NC ve 2GL1NC filmlerinde daha yüksek sıcaklıklara kayarken, 1GL1NC ve 1.5GL1NC filmlerinde daha düşük sıcaklıklara kaymıştır. Tg değerlerindeki bu farklılıklar, filmlerin hidrofilik doğasından ve nem varlığından kaynaklanmış olabilir. Çapraz bağlayıcı eklenen NC içeren kompozit filmlerin Tm değerleri ise çapraz bağlayıcı içermeyenlere göre çok fazla farklılık göstermemiştir.

Daha düşük su buharı iletim hızına sahip film, nemin paket gıdaya girmesini engellediği ve gıda ürününün tazeliğini korumaya yardımcı olduğu için gıda ambalaj uygulamalarında esastır. Plastikleştirici GLY'nin eklenmesi, PVA/CAS filminin serbest hacmi ve polimer zincir hareketliliğini artırarak su buharı moleküllerinin yayılmasını kolaylaştırmış ve su buharı iletim hızı artmıştır. PVA/CAS filmine NC eklenmesiyle, moleküler yapının kıvrımlılığı arttığından su moleküllerinin geçmesi zorlaşmış ve su buharı iletim hızı düşmüştür. PVA/CAS kompozit filmlerine GL ve TA gibi çapraz bağlayıcıların eklenmesiyle, moleküler yapının karmaşıklığının artması ve matrisin serbest hacminin azalması nedeniyle, su moleküllerinin geçmesi zorlaşmış ve su buharı iletim hızı düşmüştür. GL ile çapraz bağlanmış filmlerin, TA ile çapraz bağlanmış filmlerden daha düşük su buharı iletim hızına sahip olduğu görülmüştür. En düşük su buharı iletim hızı 1.5GL3NC filminde gözlenmiştir.

PVA ve CAS polimerleri, yüzeylerindeki yüksek hidroksil grupları nedeniyle hidrofilik yapılarının bir göstergesi olarak suda kolayca çözünürler. Temas açısı değerleri incelendiğinde, PVA/CAS filmi için gözlemlenen değer, 62 derecedir. Yapıya plastikleştirici GLY eklenmesi ile açı değerleri artmış ve temas açısı değeri 70° olarak hesaplanmıştır. PVA/CAS kompozit filmlere NC'nin dahil edilmesi, ağ yapısı oluşturarak polimer zinciri arasındaki boşlukların kısılmasına ve su moleküllerinin geçmesinin zorlaşmasına neden olmuştur. Böylece, yüzey hidrofilikliği azalmış, temas açısı değerleri artmıştır. GL ve TA ile çapraz bağlanma sırasında, karışım matrisinin serbest -OH grupları tüketilir, bu nedenle yüzeydeki hidrofilik grup oranı azalır ve ıslanabilirlik de zayıftır. Çapraz bağlayıcıların, temas açısı değerini arttırdığı görülmüş ve 1.5GL1NC filminde 92° ile hidrofobik davranış gözlenmiştir. GL ile çapraz bağlanmış filmlerin, TA ile çapraz bağlanmış filmlerden daha yüksek temas açısı değerleri gösterdiği görülmüştür. NC ilavesi ve çapraz bağlama ile ara yüzey yapışmasının etkisi, su buharı iletim hızının azalmasına ve temas açısı değerlerinin artmasına neden olur. Bu nedenle, NC takviyeli, çapraz bağlanmış PVA-CAS kompozit filmlerin, tek başına PVA filmlerinden veya PVA/CAS kompozit filmlerden daha yüksek temas açısı değerleri verdiği söylenebilir.

POM ile filmlerin 20 ve 50 kat büyütülmüş görüntüleri incelenmiştir. NC'nin matris içindeki dağılımları incelendiğinde, NC varlığında çekirdeklenme yoğunluğunun da arttığı görülmüştür. Yüksek miktarlarda NC yüklemelerinde (5NC) NC'ler topaklanma eğilimi

sergilemişlerdir ve bu durum polimer matris içinde iyi bir dağılım göstermemelerine neden olmuştur.

Tüm karakterizasyon test sonuçları incelendiğinde, 1.5GL1NC filmi su buharı iletim hızının düşük olması, temas açısı değerinin yüksek olması, çekme dayanımı ve kopma uzamasının iyi olması, bozunma sıcaklığının yüksek olması özellikleri nedeniyle gıda ambalaj uygulamaları için kullanılabilir. Bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda farklı türlerde çapraz bağlayıcıların kullanılması ile filmlerin üretilmesi ve bu çalışmada elde edilen sonuçlarla kıyaslanması önerilir.



## KAYNAKLAR

- Abdelrazek, E. M., Elashmawi, I. S., Labeeb, S. (2010). Chitosan Filler Effects on The Experimental Characterization, Spectroscopic investigation and Thermal Studies of PVA/PVP Blend Films, *Physica B*, 405(8), 2021–2027.
- Abdullah W.Z., Dong Y., Davies I.J., Barbhuiya S. (2017). PVA, PVA Blends, and Their Nanocomposites for Biodegradable Packaging Application, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56(12), 1307–1344.
- Ahmad, A.L., Yusuf, N.M., Ooi, B.S. (2012). Preparation and Modification of Poly (Vinyl) Alcohol Membrane: Effect of Crosslinking Time Towards its Morphology. *Desalination*, 287, 35-40.
- Aloui, H., Baraket, K., Sendon, R., Silva, A.S., Khwaldia, K. (2019). Development and Characterization of Novel Composite Glycerol-Plasticized Films Based on Sodium Caseinate and Lipid Fraction of Tomato Pomace By Product. *Int. J. Biol. Macromol.* 139, 128-138.
- Arora, A., Padua, G. (2010). Review: Nanocomposites in Food Packaging. *Journal of Food Science*, 75(1), 43-49.
- Audic, J.L., Chaufer, B. (2005). Influence Of Plasticizers And Crosslinking On The Properties Of Biodegradable Films Made From Sodium Caseinate. *Eur. Polym Journal*, 41(8), 1934-1942.
- Augst, A.D., Kong, H.J., Mooney, D.J. (2006). Alginate Hydrogels as Biomaterials. *Macromol. Biosci.*, 6(8), 623-633.
- Ayad, S., Boot-Handford, R.P., Humphries, M.J., Kadler, K.E., Shuttleworth, C.A. (1994). *The Extracellular Matrix-Facts Book* (2nd ed.). San Diego, CA: Academic Press.
- Aydın, S. (2020). Keçiboynuzu Meyvesinin Kalite Özelliklerinin FTIR Spektroskopisi ile Tahmin Edilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 634800.
- Aydın, A.A., Ilberg, V. (2016). Effect of Different Polyol-Based Plasticizers on Thermal Properties of Polyvinyl Alcohol: Starch Blends. *Carbohydr Polym*, 136, 441-448.
- Azeredo, H.M.C., Miranda, K.W.E., Rosa, M.F., Nascimento, D.M., Moura, M.R. (2012). Edible Films from Alginate-Acerola Puree Reinforced with Cellulose Whiskers. *LWT- Food Sci. Technol.*, 46(1), 294-297.
- Barreto, P.L.M., Pires, A.T.N., Soldi, V. (2003). Thermal Degradation of Edible Films Based on Milk Proteins and Gelatin in Inert Atmosphere. *Polym Degrad Stab*, 79, 147-152.

- Beşergil, B. (2022). *FTIR Absorpsiyon Spektroskopisi*. Prof. Dr. Bilsen Beşergil Blogspot, [http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/8\\_44.html](http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/8_44.html), (Ziyaret tarihi: 27 Mart 2022).
- Bhattacharya, A., Rawlins, J.W., Ray, P. (2008). *Polymer Grafting and Crosslinking*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons.
- Biranje, S., Madiwale, P., Adivarekar, R.V. (2019). Porous Electrospun Casein/PVA Nanofibrous Mat for Its Potential Application as Wound Dressing Material. *Journal of Porous Materials*, 26, 29-40.
- Biswas, A., Cheng, H.N., Evangelista, R., Evangelista, M.P., Boddu, V., Kim, S. (2020). Evaluation Of Composite Films Containing Poly (Vinyl Alcohol) and Cotton Gin Trash. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(7), 1998–2007.
- Bonnaillie, M.L., Zhang, H., Akkurt, S., Yam, L.K., Tomasula, M.P. (2014). Casein Films: The Effects of Formulation, Environmental Conditions and the Addition of Citric Pectin on the Structure and Mechanical Properties. *Polymers*, 6(7), 2018–2036.
- Cazón, P., Vázquez, M., Velazquez, G. (2018). Cellulose-Glycerol-Polyvinyl Alcohol Composite Films for Food Packaging: Evaluation of Water Adsorption, Mechanical Properties, Light-Barrier Properties and Transparency. *Carbohydr Polym*, 195, 432–443.
- Cazón, P., Vázquez, M., Velazquez, G. (2019). Composite Films with UV-Barrier Properties of Bacterial Cellulose with Glycerol and Poly(Vinyl Alcohol): Puncture Properties, Solubility, and Swelling Degree. *Biomacromolecules*, 20(8), 3115–3125.
- Ceylan, S. (2021). Propolis Loaded and Genipin-Crosslinked PVA/Chitosan Membranes; Characterization Properties and Cytocompatibility/Genotoxicity Response for Wound Dressing Applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 181, 1196-1206.
- Chambi, H., Grosso, C. (2006). Edible Films Produced with Gelatin and Casein Cross-Linked with Transglutaminase. *Food Res. Int.*, 39(4), 458–466.
- Chan, P.S., Caron, J.P., Rosa, G.J., Orth, M.W. (2005). Glucosamine and Chondroitin Sulfate Regulate Gene Expression and Synthesis of Nitric Oxide and Prostaglandin E(2) in Articular Cartilage Explants. *Osteoarthritis Cartilage*, 13(5), 387–394.
- Chandra, R.; Rustgi, R. (1998). Biodegradable Polymers. *Progr. Polym. Sci.*, 23(7), 1273-1335.
- Chen, D., Lawton, D., Thompson, M.R., Liu, Q. (2012). Biocomposites Reinforced with Cellulose Nanocrystals Derived from Potato Peel Waste. *Carbohydr. Polym.*, 90(1), 709-716.



- Embuscado, M.E., Kerry, C.H. (2009). *Edible Films and Coatings for Food Applications* (1st ed.). Springer-Verlag: New York.
- Farhan, A., Hani, N.M. (2017). Characterization of Edible Packaging Films Based on Semi-Refined Kappa-Carrageenan Plasticized with Glycerol and Sorbitol, *Food Hydrocolloids*, 64, 48–58.
- Fredriksson, H., Silverio, J., Andersson, R., Eliasson, A.C., Aman, P. (1998). The Influence of Amylase and Amylopectine Characteristics on Gelatinization and Retrogradation Properties of Different Starches. *Carbohydr. Polym.*, 35(3-4), 119-134.
- Gadhve, R.V., Mahanwar, P.A., Gadekar, P.T. (2019). Study On Various Compositions Of Polyvinyl Alcohol And Starch Blends By Cross-Linking With Glyoxal, *Open Journal of Polymer Chemistry*, 9(4), 76-85.
- Gelse, K., Pöschl, E., Aigner, T. (2003). Collagens – structure, function and biosynthesis. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 55(12), 1531-1546.
- George, J., Sabapathi, S.N., Siddaramaiah. (2015). Water Soluble Polymer-Based Nanocomposites Containing Cellulose Nanocrystals. Thakur, V., Thakur, M., (Ed.), *Eco-friendly Polymer Nanocomposites (75)* (259-293). New Delhi: Springer.
- Giuggioli, N.R., Girgenti, V., Briano, R., Peano, C. (2017). Sustainable Supply-Chain: Evolution of the Quality Characteristics of Strawberries Stored in Green Film Packaging. *Cyta J Food*, 15(2), 211–219.
- Gomez-Guillen, M.C., Perez-Mateos, M., Gomez-Estaca, J., Lopez-Caballero, E., Gimenez, B., Montero, P. (2009). Fish Gelatin: A Renewable Material for Developing Active Biodegradable Films. *Trends Food Sci. Technol.* 20(1), 3-16.
- Goudar, N., Vanjeri, V.N., Dixit, S., Hiremani, V., Sataraddi, S., Gasti, T., Vootla, S.K., Masti, S.P., Chougale, R.B. (2020). Evaluation of Multifunctional Properties of Gallic Acid Crosslinked Poly (Vinyl Alcohol)/Tragacanth Gum Blend Films for Food Packaging Applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 158, 139–149.
- Gu, J.D., Eberiel, D.T., McCarthy, S.P., Gross, R.A. (1993a). Cellulose Acetate Biodegradability Upon Exposure to Simulated Aerobic Composting and Anaerobic Bioreactor Environments. *J. Environ. Polym. Degr.* 1(2), 143-153.
- Gu, J.D., Eberiel, D.T., McCarthy, S.P., Gross, R.A. (1993b). Degradation and Mineralization of Cellulose Acetate in Simulated Thermophilic Compost Environments. *J. Environ. Polym. Degr.* 1(2), 281-291.
- Gül, K.G. (2011). Thermal Characterization and Kinetic Analysis of Sara Fractions of Crude Oils by TGA and DSC Methods. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 305597.

- Gülçin, İ., Huyut, Z., Elmastaş, M., Aboul-Enein, H.Y. (2010). Radical Scavenging and Antioxidant Activity of Tannic Acid. *Arabian Journal of Chemistry*, 3(1), 43-53.
- Halima, N. (2016). Poly(Vinyl Alcohol): Review of Its Promising Applications and Insights Into Biodegradation, *RSC Advances*, 6(46), 39823-39832.
- Hernández-Muñoz, P., Villalobos, R., Chiralt, A. (2004). Effect of Cross-Linking Using Aldehydes on Properties of Glutenin-Rich Films. *Food Hydrocolloids*, 18(3), 403-411.
- Hietala, M., Sain, S., Oksman, K. (2017). Highly Redispersible Sugar Beet Nanofibers As Reinforcement In Bionanocomposites. *Cellulose*, 24, 2177-2189.
- Jahromi, M., Niakousari, M., Golmakani, M.T., Mohammadifar, M.A. (2020). Physicochemical and Structural Characterization of Sodium Caseinate Based Film-Forming Solutions and Edible Films as Affected by High Methoxyl Pectin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 165, 1949-1959.
- Jang, J., Lee, D.K. (2003). Plasticizer Effect on the Melting and Crystallization Behavior of Polyvinyl Alcohol. *Polymer*, 44(26), 8139-8146.
- Kavoosi, G., Dadfar, S.M.M., Dadfar, S.M.A., Ahmadi, F., Niakosari, M. (2014). Investigation of Gelatin/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposite Films as Packaging Materials. *Food Science & Nutrition*, 2(1), 65-73.
- Kim, B., Seo, J.W., Jeong, H.M. (2003). Morphology and Properties of Waterborne Polyurethane/Clay Nanocomposites. *Eur. Polym. Journal*, 39(1), 85-91.
- Kinoshita, S., Negoro, S., Muramatsu, M., Bisaria, V.S., Sawada, S., Okada, H. (1977). 6-Aminohexanoic Acid Cyclic Dimer Hydrolase. A New Cyclic Amide Hydrolase Produced by *Acromobacter guttatus* KI72. *Eur. J. Biochem.*, 80(2), 489-495.
- Kouser, S., Prabhu, A., Prashantha, K., Nagaraja, G.K., D'souza, J.N., Navada, K.M., Qurashi, A., Manasa, D.J. (2022). Modified Halloysite Nanotubes with Chitosan Incorporated PVA/PVP Bionanocomposite Films: Thermal, Mechanical Properties and Biocompatibility for Tissue Engineering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 634, 127941.
- Köker, H.S. (2021). PE-Sodyum Kazeinat ve PE-Kitosan Karışımlarından Biyobozunur Film Eldesi ve Değişik Plastikleştirici ve Uyumlaştırıcıların Etkisinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 694700.
- Kumaraswamy, S., Mallaiah, S.H. (2016). Swelling and Mechanical Properties of Radiation Crosslinked Au/PVA Hydrogel Nanocomposites. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 171(11-12), 869-878.
- Kumeta, K., Nagashima, I., Matsui, S., Mizoguchi, K. (2004). Crosslinking of Poly(Vinyl Alcohol) via Bis(B-Hydroxyethyl) Sulfone. *Polym. J.*, 36(6), 472-477.

- Lee, H., You, J., Jin, H.J., Kwak, H.W. (2020). Chemical and Physical Reinforcement Behavior of Dialdehyde Nanocellulose in PVA Composite Film: A Comparison of Nanofiber and Nanocrystal. *Carbohydrate Polymers*, 232(6), 115771.
- Lee, K.Y., Aitomäki, Y., Berglund, L.A., Oksman, K., Bismarck, A. (2014). On the Use of Nanocellulose As Reinforcement In Polymer Matrix Composites. *Compos. Sci. Technol*, 105, 15–27.
- Li, X., Yang, X., Wang, Z., Liu, Y., Guo, J., Zhu, Y., Shao, J., Li, J., Wang, L., Wang, K. (2022). Antibacterial, Antioxidant and Biocompatible Nanosized Quercetin-PVA Xerogel Films for Wound Dressing. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 209(2), 112175.
- Lim, M., Kwon, H., Kim, D., Seo, J., Han, H., Khan, S.B. (2015). Highly-Enhanced Water Resistant and Oxygen Barrier Properties of Cross-Linked Poly (Vinyl-Alcohol) Hybrid Films for Packaging Applications. *Prog. Org. Coat.*, 85, 68-75.
- Lin, H.C., Wang, B.J., Weng, Y.M. (2020). Development and Characterization of Sodium Caseinate Edible Films Cross-Linked with Genipin. *LWT- Food Sci. Technol.*, 118, 108813.
- Livney, Y.D. (2010). Milk Proteins as Vehicles for Bioactives. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 15(1-2), 73–83.
- Liu, D., Sun, X., Tian, H., Maiti, S., Ma, Z. (2013). Effects of Cellulose Nanofibrils on the Structure and Properties on PVA Nanocomposites. *Cellulose*, 20(6), 2981-2989.
- Liu, S., Zeng, T.H., Hofmann, M., Burcombe, E., Wei, J., Jiang, R., Kong, J., Chen, Y. (2011). Antibacterial Activity of Graphite, Graphite Oxide, Graphene Oxide, and Reduced Graphene Oxide: Membrane and Oxidative Stress, *ACS Nano*, 5(9), 6971-6980.
- Löfgren, A., Albertsson, A.C., Dubois, P., Jerome, R. (1995). Recent Advances in Ring-Opening Polymerization of Lactones and Related Compounds. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 35(3), 379-418.
- Lucas, N., Bienaime, C., Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre, F., Nava-Saucedo, J. (2008). Polymer Biodegradation: Mechanisms and Estimation Techniques- A Review. *Chemosphere*, 73(4), 429-442.
- Luzi, F., Fortunati, E., Giovanale, G., Mazzaglia, A., Torre, L., Balestra, G.M. (2017). Cellulose Nanocrystals from Actinidia Deliciosa Pruning Residues Combined with Carvacrol in PVA-CH Films with Antioxidant/Antimicrobial Properties for Packaging Applications. *Int. J. Biol. Macromol.*, 104, 43-55.
- Madison, L.L., Huisman, G.W. (1999). Metabolic Engineering of Poly(3-Hydroxyalkanoates): from DNA to Plastic. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 63(1), 21-53.

- Mandal, A., Chakrabarty, D. (2014). Studies on the Mechanical, Thermal, Morphological and Barrier Properties of Nanocomposites Based on Poly(Vinyl Alcohol) and Nanocellulose from Sugarcane Bagasse. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2), 462–473.
- Mansur, H.S., Sadahira, C.M., Souza, A.N., Mansur, A.A.P. (2008). FTIR Spectroscopy Characterization of Poly (Vinyl Alcohol) Hydrogel with Different Hydrolysis Degree and Chemically Crosslinked with Glutaraldehyde. *Materials Science and Engineering: C*, 28(4), 539-548.
- Marin, E., Rojas, J. (2015). Preparation and Characterization of Crosslinked Poly (Vinyl) Alcohol Films with Waterproof Properties. *Int. J. Pharm. Pharmaceut. Sci.*, 7(3), 242-248.
- Meinel L., Hofmann S., Karageorgiou V., Kirker-Head C, McCool J., Gronowicz G., Zichner L., Langer R., Vunjak-Novakovicet, R., Kaplan, D.L. (2005). The Inflammatory Responses to Silk Fibers In Vitro and In Vivo. *Biomaterials*, 26(2), 147–55.
- Meyer, K., Palmer, J.W. (1934). The Polysaccharides of the Vitreous Humor. *J Biol Chem*, 107(3), 629–634.
- Midhun, V.C., Suresh, S., Praveen, B., Neethikumar, R., Rajesh, K.S. (2021). Preparation, Characterisation and Thermal Property Study of Micro/Nanocellulose Crystals for Vacuum Insulation Panel Application. *Thermal Science and Engineering Progress*, 25, 101045.
- Mittal, A., Garg, S., Bajpai, S. (2020). Fabrication and Characteristics of Poly (Vinyl Alcohol)-Starch-Cellulosic Material Based Biodegradable Composite Film for Packaging Application. *Materials Today: Proceedings*, 21(3), 1577–1582.
- Mohsin, M., Hossin A., Haik, Y. (2011) Thermal and Mechanical Properties of Poly (Vinyl Alcohol) Plasticized With Glycerol. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(5), 3102–3109.
- Mousa, M.H., Dong, Y., Davies, I.J. (2016). Recent Advances in Bionanocomposites: Preparation, Properties, and Applications. *Int. J. Polym. Mater. Polym Biomater.*, 65(5), 225-254.
- Murrieta-Martínez, C.L., Soto-Valdez, H., Pacheco-Aguilar, R., Torres-Arreola, W., Rodríguez-Felix, F., Márquez Ríos, E. (2018). Edible Protein Films: Sources and Behavior. *Packag. Technol. Sci.*, 31(3), 113–122.
- Muzzarelli, R., Weckx, M., Bicchiega, V. (1991). N-Carboxybutyl Chitosan as a Wound Dressing and a Cosmetic Ingredient. *Chim. Oggi.*, 9(4), 33-37.
- Myllarinen, P., Buleon, A., Lahtinen, R., Forssell, P. (2002). The Crystallinity of Amylose and Amylopectin Films. *Carbohydr. Polym.*, 48(1), 41-48.

- Nair, L.S., Laurencin, C.T. (2007). Biodegradable Polymers As Biomaterials. *Progress in Polymer Science*, 32(8-9), 762-798.
- Ni, S., Wang, B., Zhang, H., Zhang, Y., Liu, Z., Wu, W., Xiao, H., Dai, H. (2019). Glyoxal Improved Functionalization of Starch with AZC Enhances The Hydrophobicity, Strength and UV Blocking Capacities of Co-Crosslinked. *Polymer. European Polymer Journal*, 110, 385-393.
- Niazi, M.B.K., Jahan, Z., Berg, S.S., Gregersen, Ø.W. (2017). Mechanical, Thermal and Swelling Properties of Phosphorylated Nanocellulose Fibrils/PVA Nanocomposite Membranes. *Carbohydrate Polymers*, 177, 258–268.
- Oğuzlu, H., (2011). Water Vapor and Gas Barrier Properties of Biodegradable Polymer Nanocomposites Films. Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 299139.
- Okahisa Y., Matsuoka K., Yamada K., Wataoka I. (2020). Comparison of Polyvinyl Alcohol Films Reinforced with Cellulose Nanofibers Derived from Oil Palm by Impregnating and Casting Methods. *Carbohydrate Polymers*, 250(116907), 1-7.
- Othman, S.H. (2014). Bio-Nanocomposite Materials for Food Packaging Applications: Types of Biopolymer and Nano-Sized Filler. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 2, 296-303.
- Özeren, H.D., Wei, X.F., Nilsson, F., Olsson, R.T. (2021). Hedenqvist M.S., Role of Hydrogen Bonding In Wheat Gluten Protein Systems Plasticized With Glycerol And Water. *Polymer*, 232(4). 1-10.
- Panigrahi, D., Kumar, S., Dhar, A. (2019). Modulating Chain Conformations of Polyvinyl Alcohol Through Low Cost and Nontoxic Glyoxal Crosslinker: Application in High Performance Organic Transistors. *Organic Electronics*, 65, 193-200.
- Paranhos, C.M., Zaioncz, S., Soares, B.G., Dahmouche, K., Pessan, L.,A., Crystallization Control in Poly(Vinyl Alcohol)-Based Nanocomposite Hydrogels, 9<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros, Paraíba, Brazil, 7-11 October 2007.
- Paredes, N., Rodriguez-Galan, A., Puiggali, J. (1998). Synthesis and Characterization of a Family of Biodegradable Poly(Ester Amide)S Derived From Glycine. *J. Polym. Sci. A-Polym. Chem.* 1998, 36(8), 1271-1282.
- Park, S.K., Bae, D.H., Rhee, K.C. (2000). Soy Protein Biopolymers Cross-Linked with Glutaraldehyde. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(8), 879–884.
- Park, S.Y., Lee, B.I., Jung, S.T., Park, J.H. (2001). Biopolymer Composite Films Based on Carrageenan and Chitosan. *Mater. Res. Bull.* 36, 511-519.

- Patel, B.H., Joshi, P.V. (2020). Banana Nanocellulose Fiber/PVOH Composite Film as Soluble, Packaging Material: Preparation and Characterization. *Journal of Packaging Technology and Research*, 4, 95–101.
- Pereira, A.L., Nascimento, D., Filho, M.S., Morais, J.P., Vasconcelos, N., Feitosa, J., Brígida, A.I., Rosa, M. (2014). Improvement of Polyvinyl Alcohol Properties by Adding Nanocrystalline Cellulose Isolated from Banana Pseudostems. *Carbohydr. Polym.*, 112, 165-172.
- Picchio, M.L., Linck, Y.G., Monti, G.A., Gugliotta, L.M., Minari, R.J., Igarzabal, C.I.A. (2018). Casein Films Crosslinked by Tannic Acid for Food Packaging Applications. *Food Hydrocolloids*, 84, 424-434.
- Pimanpang, S., Wang, P., Senkevich, J.J., Wang, G.C., Lu, T.M. (2006). Effect of Hydrophilic Group on Water Droplet Contact Angles on Surfaces of Acid Modified Silk and Parylene Polymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 278, 53-59.
- Polat, S. (2014). Farklı Atıkların TGA-FTIR-MS ile Isıl Davranışlarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 365551.
- Priya, B., Gupta, V.K., Pathania, D., Singha, A. (2014). Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Biodegradable Starch/PVA Composite Films Reinforced with Cellulosic Fibre. *Carbohydrate Polymers*, 109, 171-179.
- Qua, E.H., Hornsby, P.R., Sharma, H.S., Lyons, G., McCall, R.D. (2009). Preparation and Characterization of Poly (Vinyl Alcohol) Nanocomposites Made from Cellulose Nanofibers. *J Appl Polym Sci*, 113(4), 2238-2247.
- Ratnayake, W.S., Hoover, R., Shahidi, F., Perera, C., Jane, J. (2001), Composition, Molecular Structure and Physicochemical Properties of Starches from Four Field Pea Cultivars. *Food Chem.*, 74(2), 189-202.
- Rhim, J., Ng, P.K., (2007). Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 47(4), 411-433.
- Robinson, P.C., Davidson, M.W. (2022). *Polarized Light Microscopy*. Nikon Microscopy, <https://www.microscopyu.com/techniques/polarized-light/polarized-light-microscopy>, (Ziyaret tarihi: 3 Mart 2022).
- Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem, N. M., Ebrahimi, G., Karimi, A., Dufresne, A. (2008). Cellulose Whiskers Reinforced Polyvinyl Alcohol Copolymers Nanocomposites. *European Polymer Journal*, 44(8), 2489–2498.
- Roy, S., Rhim, J. (2020). Antioxidant and Antimicrobial Poly(vinyl alcohol)-Based Films Incorporated with Grapefruit Seed Extract and Curcumin. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104694.

- Saxer, S., Marestin, C., Mercier, R., Dupuy, J. (2018). The Multicomponent Debus–Radziszewski Reaction in Macromolecular Chemistry. *Polymer Chemistry*, 9(15), 1927-1933.
- Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S. (2008). Biological Degradation Of Plastics: A Comprehensive Review. *Biotechnology Advances*, 26, 246-265.
- Siročić, A.P., Krehula, L.K., Katančić, Z., Hrnjak-Murgić, Z. (2017). Characterization of Casein Fractions- Comparison of Commercial Casein and Casein Extracted from Cow's Milk. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly Journal*, 30(4), 501–509.
- Sonker, A., Rathore, K., Nagarale, R.K., Verma, V. (2018). Crosslinking of Polyvinyl Alcohol (PVA) and Effect Of Crosslinker Shape (Aliphatic And Aromatic) Thereof. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(5), 1782-1794
- Söylemez, E. (2016). Polivinil Alkol-Polietilenimin (PVA-PEI) Kompozit Nanoliflerin Elektrospinleme Yöntemi ile Üretimi, Karakterizasyonu ve Çeşitli Kullanım Alanlarına Uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum, 457176.
- Srivastava, K.R., Dixit, S., Pal, D.B., Mishra, P.K., Srivastava, P.K., Srivastava, N., Hashem, A., Alqarawi, A.A., Abd\_Allah E.F. (2020). Effect of Nanocellulose on Mechanical and Barrier Properties of PVA–Banana Pseudostem Fiber Composite Films. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101312.
- Strauss, G., Gibson, S.M. (2004). Plant Phenolics as Cross-Linkers of Gelatin Gels and Gelatin-Based Coacervates for Use as Food Ingredients. *Food Hydrocolloids*, 18(1), 81-89.
- Sun, Y., Liu, Z., Zhang, L., Wang, X., Li, L. (2020) Effects of Plasticizer Type and Concentration on Rheological, Physico-Mechanical and Structural Properties of Chitosan/Zein Film. *Int J Biol Macromol* 143, 334-340.
- Tamada, J., Langer, R. (1992). The Development of Polyanhydrides For Drug Delivery Applications. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, 3(4), 315-353.
- Teng, W.L., Khor, E., Tan, T.K., Lim, L.Y., Tan, S.C. (2001). Concurrent Production of Chitin from Shrimp Shells and Fungi. *Carbohydr. Res.*, 332(3), 305-316.
- Tian, H., Liu, D., Yao, Y., Ma, S., Zhang, X., Xiang, A. (2017). Effect of Sorbitol Plasticizer on the Structure and Properties of Melt Processed Polyvinyl Alcohol Films. *J Food Sci.*, 82(12), 2926-2932.
- Ucpinar Durmaz, B., Aytac, A. (2019a). Poly (Vinyl Alcohol) and Casein Films: The Effects of Glycerol Amount on the Properties of Films, *Res. Eng. Struct. Mat.*, 5(2), 155-165.

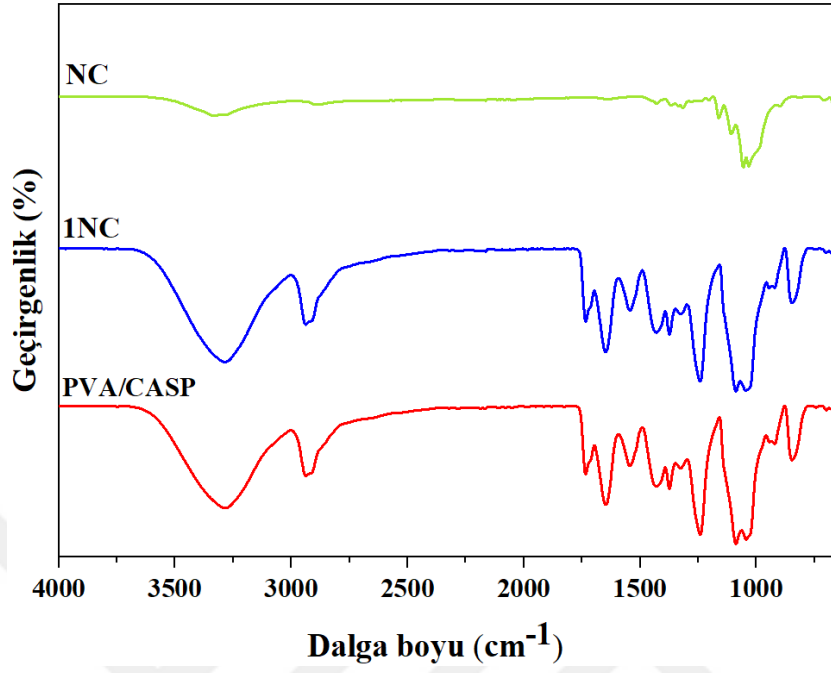
- Ucpinar Durmaz, B., Aytac, A. (2019b). Development and Characterization of Poly(Vinyl Alcohol) and Casein Blend Films. *Polym Int*, 68, 1140–1145.
- Uçpınar Durmaz, B., Aytac, A. (2021a). Effects of Polyol-Based Plasticizer Types and Concentration on the Properties of Polyvinyl Alcohol and Casein Blend Films, *Journal of Polymers and the Environment*, 29 (1), 313–322.ç
- Ucpinar Durmaz, B., Aytac, A. (2021b). Preparation and Properties of Poly(Vinyl Alcohol)/Sodium Caseinate Blend Films Crosslinked with Glutaraldehyde and Glyoxal. *J Polym Eng*, 41(9), 808–817.
- URL-1: <https://makina.deu.edu.tr/wp-content/uploads/2021/10/2Cekme.pdf> , (Ziyaret Tarihi: 3 Mart 2022).
- URL-2: <https://cdn.bartın.edu.tr/metalurji/d7ee7cd9-f063-4669-8e1c-393503ed6ffb/cekme-deney-foyu.pdf> , (Ziyaret Tarihi: 3 Mart 2022).
- URL-3: [http://megep.meb.gov.tr/mte\\_program\\_modul/moduller\\_pdf/Termal%20Analiz%20Uygulamalar%C4%B1.pdf](http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Termal%20Analiz%20Uygulamalar%C4%B1.pdf) , (Ziyaret Tarihi: 12 Ocak 2022).
- URL-4: <https://potkam.arel.edu.tr/cihazlar/difransiyel-taramali-kalorimetre-cihaz-dsc> , (Ziyaret Tarihi: 12 Ocak 2022).
- Vieira, M.G.A., Silva, M.A., Santos, L.O., Beppu, M.M. (2011). Natural-Based Plasticizers and Biopolymer Films : A Review. *European Polymer Journal*, 47(3), 254–263.
- Vineeth, S.K., Gadhav, R.V., Gadekar, P.T. (2020). Glyoxal Cross-Linked Polyvinyl Alcohol-Microcrystalline Cellulose Blend as a Wood Adhesive with Enhanced Mechanical, Thermal and Performance Properties. *Met. Mater. Int.*, 2(3), 277–285.
- Vroman, I., Tighzert, L. (2009). Biodegradable Polymers. *Materials*, 2(2), 307-344.
- Vroman, T., Shigeno-Akutsu, Y., Nomura, N., Onuma, F., Nakahara, T. (1995). Microbial Degradation of Polyurethane, Polyester Polyurethanes and Polyether Polyurethanes. *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 51(2), 134-140.
- Wee, Y.J., Kim, J.N., Ryu, H.W. (2006). Biotechnological Production of Lactic Acid and Its Recent Applications. *Food Technol. Biotechnol.*, 44(2), 163-172.
- Xie, J., Hsieh, Y.L. (2003). Ultra-High Surface Fibrous Membranes from Electrospinning of Natural Proteins: Casein and Lipase Enzyme. *Journal of Materials Science*, 38, 2125-2133.
- Yang, M., Zhang, X., Guan S., Dou Y., Gao X. (2020). Preparation of Lignin Containing Cellulose Nanofibers and Its Application in PVA Nanocomposite Films, *International Journal of Biological Macromolecules*, 158, 1259-1267.

- Yang, Q., Dou, F., Liang, B., Shen, Q. (2005). Studies of Cross-Linking Reaction on Chitosan Fiber with Glyoxal. *Carbohydrate Polymers*, 59(2), 205-210.
- Yang, W., Ding, H., Qi, G., Li, C., Xu, P., Zheng, T., Zhu, X., Kenny, J.M., Puglia, D., Ma, P. (2021). Highly Transparent PVA/Nanolignin Composite Films with Excellent UV Shielding, Antibacterial and Antioxidant Performance. *Reactive and Functional Polymers*, 162, 104873.
- Yaman, N. (2019). Dut, Keçiboynuzu ve Üzüm Pekmezlerine Glukoz Şurubu Katılarak Yapılan Tağşişin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ile Tespiti. Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 572660.
- Yarıcı, T. (2017). Yüzeyi Modifiye Edilmiş Grafen ve Karbon Nanotüpün Poli(Bütilen Süksinat)'ın İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiğine Etkilerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli 494758.
- Zhang, L., Deng, X., Zhao, S., Huang, Z. (1997). Biodegradable Polymer Blends of Poly(3-Hydroxybutyrate) and Starch Acetate. *Polym. Int.*, 44, 104-110.
- Zhang, X., Do, M.D., Casey, P., Sulistio, A., Qiao, G.G., Lundin, L., Lillford, P., Kosaraju, S. (2010). Chemical Modification of Gelatin by a Natural Phenolic Cross-linker, Tannic Acid. *J. Agric. Food Chemistry*, 58(11), 6809–6815.
- Zhang, Y., Zhu, P.C., Edgren, D. (2010). Crosslinking Reaction of Poly (Vinyl Alcohol) with Glyoxal. *J. Polym. Res.*, 17, 725–730.
- Zhou, Y.M., Fu, S.Y., Zheng, L.M., Zhan, H.Y. (2012). Effect of Nanocellulose Isolation Techniques on The Formation of Reinforced Poly (Vinyl Alcohol) Nanocomposite Films. *Express Polymer Letters*, 6, 794-804.

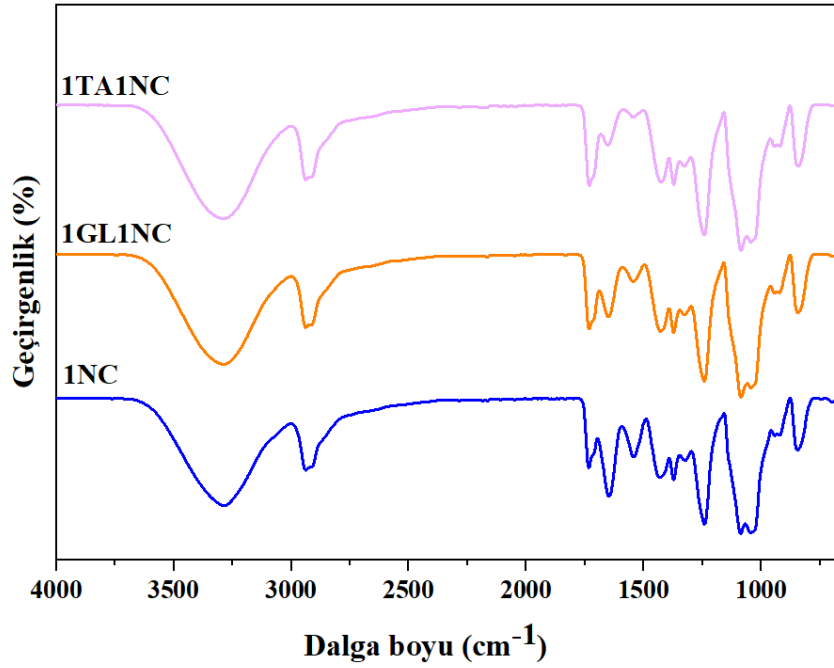


**EKLER**

## Ek-A



Şekil A.1. Saf nanoselüloza ait spektrum ile 1NC ve PVA/CASP spektrumlarının karşılaştırılması



Şekil A.2. 1NC filmi ile GL ve TA ile çapraz bağlı filmlerin spektrumlarının karşılaştırılması

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

**Sahin, D.,** Ucpinar Durmaz, B., Aytac, A., Investigation of The Properties of Crosslinked PVA/Casein/Nanocelulose Composite Films, *Mediterranean International Conference on Research in Applied Sciences*, Antalya, Turkey, 22-24 April 2022.

**Sahin, D.,** Ucpinar Durmaz, B., Aytac, A., Synthesis and Characterization of PVA-Casein Composites Reinforced with Nanocellulose, *7th International Black Sea Coastline Countries Symposium*, Bucharest, Romania, 27-29 November 2021.

**Sahin, D.,** Saka, B. (2021). Development of Antibacterial Toothpaste Formulation Using Natural Raw Material. *The Online Journal of Science and Technology*, 11(2), 66-70.

**Sahin, D.,** Saka, B., Kafadar, B. (2020). The Investigation of the Antibacterial Activity of Different Natural and Organic Agents. *The Online Journal of Science and Technology*, 10(4), 178-181.

## ÖZGEÇMİŞ

Liseyi, 24 Kasım Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitimine başladı. Eğitiminin son dönemini Erasmus Programı ile Prag Kimya ve Teknoloji Üniversitesi'nde tamamladı. 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2019 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans eğitimine halen devam etmektedir. 2016 yılından bu yana özel sektörde Pelsan Tekstil, Hayat Kimya ve Evyap şirketlerinde Kalite ve Ar-Ge mühendisliği pozisyonlarında görev almış olup, kariyerine Brisa Bridgestone Sabancı Lastik San. Tic. A.Ş.'de Ürün Geliştirme Mühendisi olarak devam etmektedir.

