

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOBOZUNUR POLİMERLERDEN AMBALAJ
FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU

Öznur YOLAÇAN

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Dr. Öğretim Üyesi Sennur DENİZ

Haziran, 2024

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOBOZUNUR POLİMERLERDEN AMBALAJ
FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Öznur YOLAÇAN tarafından hazırlanan tez çalışması 11.06.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğretim Üyesi Sennur DENİZ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Dr. Öğretim Üyesi Sennur DENİZ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Saadet Kevser PAPUCCUOĞLU, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Doç. Dr. Osman İSMAİL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

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

Öznur YOLAÇAN

İmza



Bu çalışma, “Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’nun (TÜBİTAK) 118C076” numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bilim, Eğitim, Sanat/Kültür ve Spora Yüreğiyle Baş Koymuşlara



TEŞEKKÜR

Bilgi ve tecrübesiyle doktora sürecime ışık tutan, beni destekleyen ve motive eden kıymetli danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Değerli jüri hocalarım Prof. Dr. Saadet Kevser PAPUCCUOĞLU'na ve Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN'e tez sürecime sundukları katkılardan dolayı saygı ve teşekkürlerimi bildiririm. Yol ortaklarım Dr. Ceren Alpaslan GÜLER'e ve Ayşe Tuğçe ÇOKKUVVETLİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Elif Plastik Ambalaj San. Ve Tic. A.Ş./Huhtamaki Flexibles-İstanbul, İş-Ge ve Ar-Ge Bölümü çalışanlarına, çalışmalarım boyunca sağladıkları desteklerden dolayı teşekkürlerimi sunarım. Firma için değer kattığımızı ifade ederek motive eden ve tıkanığım bir noktada durumu çözmek için ellerinden geleni yapan sayın Hakan KARAKOÇ'a ve sayın Ayhan YÜKSEL'e çok teşekkür ederim.

Sentez çalışmalarımnda çözüm bulabilmem için özveriyle çalışan Ahmet BALCI'ya ve şişirme film ekstrüzyonu çalışmalarımnda yardımlarını esirgemeyen Zeki BİLSİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Canım arkadaşlarım Burcu AYGÜN UZUN'a, Dr. Ezgi Öztürk YILMAZ'a, Dr. Hanife BAŞ'a, Buket YALÇIN ŞAHİN'e, Shakofah KOSHKI'ya, Saadet KAYIŞKIRAN'a ve Eyüp AKARPINAR'a çokça minnetlerimi sunarım.

2017'de yolumun kesiştiği, 2022'den beri de düzenli olarak edebi çalışmalarını ile dünyamı aydınlatan saygıdeğer Onur CAYMAZ'a ve Akademi NAR çatısı altındaki tüm dostlarıma örneklikleri için teşekkürlerimi bildiririm.

Dünyadaki en değerli varlıklarım olan Anne'ciğime, Baba'cığım, Abla'cığım, Kardeşim Kubilay'a, Çiğdem Hala'cığım, Babaanne'ciğime ve çok özlediğim Dede'ciğime, hayat yolculuğumda sonsuz minnetlerimi sunarım. Yine Hala'cığım Prof. Dr. Çiğdem YOLAÇAN'a ve Prof. Dr. Feray AYDOĞAN'a, ufkumu açarak elimden tuttıkları için teşekkürlerimi sunarım.

Öznur YOLAÇAN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	v
SİMGE LİSTESİ	x
KISALTMA LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiv
TABLO LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
ABSTRACT	xxi
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	8
1.1.1 Polilaktik Asit Sentezi	9
1.1.2 Polihidroksialkanoat ve Polibütülenadipat-co-tereftalat Esaslı Biyoharman Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	10
1.1.3 Polihidroksialkanoat Esaslı Biyoharman Filmlere Sepiyolit Katkısının Etkisinin İncelenmesi	11
1.1.4 Polihidroksialkanoat Esaslı Biyoharman Filmlere Metal Organik Kafes Katkısının Etkisinin İncelenmesi	11
1.1.5 Polihidroksialkanoat ve Kopolimerinden Çözelti Döküm Biyofilmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	12
1.1.6 Polihidroksialkanoat Esaslı Ekstrüzyon Biyofilmlerinin Hazırlanması ve Çeşitli Katkıların Yapılara Etkisinin İncelenmesi .	12
1.2 Tezin Amacı	13
1.3 Hipotez	14
2 ESNEK AMBALAJ	15
2.1 Esnek Ambalaj ve Sürdürülebilirlik	15
2.1.1 Esnek Ambalaj Ürün Grupları	16
2.1.2 Esnek Ambalaj Üretim Yöntemleri	17
2.1.3 Polietilen	24
3 BİYOBOZUNUR ESNEK AMBALAJ FİMLERİ	27
3.1 Biyobozunur Ambalaj Malzemeleri	27
3.1.1 Biyopolimerler	27
4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	42
4.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler	42
4.1.1 Polilaktik Asit Sentezi için Kullanılan Kimyasallar:	42
4.1.2 Biyoharman Eldesinde Kullanılan Kimyasallar	43

4.1.3 Antimikrobiyal Katkılar	45
4.1.4 Metal Organik Kafes Sentezinde Kullanılan Kimyasallar:	46
4.2 Kullanılan Ekipmanlar	47
4.2.1 Polimerizasyon	47
4.2.2 Çözelti Döküm Çalışmaları	47
4.2.3 Laboratuvar Ölçekli Ekstrüzyon Çalışmaları	48
4.3 Yöntemler.....	49
4.3.1 Polilaktik Asit Sentezi	49
4.3.2 Polihidroksialkanoat ve Polibütülen Adipat-Co-Tereftalat Esaslı Biyoharman Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	51
4.3.3 Polihidroksialkanoat Esaslı Biyoharman Filmlere Sepiyolit Katkısının Etkisinin İncelenmesi.....	53
4.3.4 Polihidroksialkanoat Esaslı Biyoharman Filmlerin Hazırlanması ve Metal Organik Asit Esaslı Katkılarının Yapılara Etkisinin İncelenmesi.....	53
4.3.5 Polihidroksialkanoat ve Kopolimerinden Çözelti Döküm Biyofilmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	56
4.3.6 Polihidroksialkanoat Esaslı Ekstrüzyon Biyofilmlerinin Hazırlanması ve Çeşitli Katkılarının Yapılara Etkisinin İncelenmesi .	57
4.4 Karakterizasyon Testleri	59
4.4.1 Mekanik Testler.....	59
4.4.2 Optik Analiz	59
4.4.3 Termal Analiz: Diferansiyel Taramalı Spektroskopisi.....	59
4.4.4 Yapısal Analiz: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi	59
4.4.5 Bariyer Testleri.....	59
4.4.6 Morfolojik Analiz: Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi	60
4.4.7 Antimikrobiyal Analizler.....	60
4.4.8 Jel Geçirgenlik Kromatografisi Analizleri	60
4.4.9 X-Işını Kırınımı Analizleri	60
4.4.10 Yüzey Alanı Ölçümü Analizleri.....	61
5 BULGULAR	62
5.1 Sentezlenen Polilaktik Asit Biyopolimerlerinin Jel Geçirgenlik Kromatografisi Sonuçları.....	62
5.2 Polihidroksialkanoat ve Polibütülen Adipat-Co-Tereftalat Esaslı Biyoharman Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	64
5.2.1 Biyoharman Filmlerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi	65
5.2.2 Biyoharman Filmlerin Termal Analizi	66

5.2.3	Biyoharman Filmlerin Mekanik Özellikleri	67
5.2.4	Biyoharman Filmlerin Optik Özellikleri	71
5.2.5	Biyoharman Filmlerin Bariyer Özellikleri	72
5.2.6	Biyoharman Filmlerin Morfolojik Özellikleri.....	73
5.2.7	Biyoharman Filmlerin Antimikrobiyal Özellikleri.....	76
5.3	Polihidroksialkanoat Esaslı Biyoharman Filmlere Sepiyolit Katkısının Etkisinin İncelenmesi.....	79
5.3.1	Biyonanokompozit Filmlerin Fourier Dönüşümlü Kıızılötesi Spektrumu Analizleri.....	79
5.3.2	Biyonanokompozit Filmlerin Termal Analizi	81
5.3.3	Biyonanokompozit Filmlerin Mekanik Özellikleri	82
5.3.4	Biyonanokompozit Filmlerin Optik Özellikleri	84
5.3.5	Biyonanokompozit Filmlerin Bariyer Özellikleri.....	85
5.3.6	Biyonanokompozit Filmlerin Antimikrobiyal Özellikleri.....	85
5.4	Polihidroksialkanoat Esaslı Biyoharman Filmlere Metal Organik Kafes Yapılı Nanokristallerin Etkileri.....	88
5.4.1	Metal Organik Kafes Nanokristallerinin Karakterizasyonu	88
5.4.2	Biyonanokompozit Filmlerin Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrumu Analizi	92
5.4.3	Biyonanokompozit Filmlerin Termal Analizi	94
5.4.4	Biyonanokompozit Filmlerin Mekanik Özellikleri	96
5.4.5	Biyonanokompozit Filmlerin Optik Özellikleri	97
5.4.6	Biyonanokompozit Filmlerin Bariyer Özellikleri.....	98
5.5	Polihidroksialkanoat Türevlerinden Biyofilmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	99
5.5.1	Biyonanokompozit Filmlerin Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrumu Analizi	99
5.5.2	Biyonanokompozit Filmlerin Termal Analizi	100
5.5.3	Biyonanokompozit Filmlerin Mekanik Özellikleri	101
5.5.4	Biyonanokompozit Filmlerin Optik Özellikleri	103
5.5.5	Biyonanokompozit Filmlerin Bariyer Özellikleri.....	104
5.6	Polihidroksialkanoat Esaslı Biyofilmlerinin Ekstrüzyon Yöntemiyle Hazırlanması ve Farklı Nanokatıkların Etkileri	105
5.6.1	Ekstrüzyon Çalışma Koşullarının İncelenmesi.....	105
5.6.2	Biyoharman Filmlerin X-Işını Difraktometresi Analizi	107
5.6.3	Biyoharman Filmlerin Fourier Dönüşümlü Kıızılötesi Spektroskopisi Analizi	109
5.6.4	Biyoharman Filmlerin Termal Analizi	112

5.6.5 Biyoharman Filmlerin Mekanik Özellikleri	113
5.6.6 Biyoharman Filmlerin Optik Özellikleri	116
5.6.7 Biyoharman Filmlerin Bariyer Özellikleri	119
5.6.8 Biyoharman Filmlerin Morfolojik Özellikleri.....	120
6 SONUÇ	123
KAYNAKÇA	127
A EK	142
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	143



SİMGE LİSTESİ

T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
σ	Çekme Mukavemeti
E	Elastikiyet Modülü
T_m	Erime Sıcaklığı
ϵ	Kopma Uzaması
X	Kristalinite Derecesi
d_{001}	Tabaka Kalınlığı
T_d	Termal Bozunma Sıcaklığı
L	Vidanın Uzunluğu
D	Vidanın Çapı
η	Viskozite
d	Yoğunluk

KISALTMA LİSTESİ

BTC	1,3,5-Benzentrikarboksilik asit
3HHx	3-hidroksihekzanoat
3HV	3-hidroksivalerat
AB	Avrupa Birliđi
Mw	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
R	Antimikrobiyal Aktivite Değeri
N ₂	Azot Gazı
Cu-MOF	Bakır İçerikli Metal Organik Kafes Nanokristalleri
Cu-MOFGO	Bakır ve Grafen Oksit İçerikli Metal Organik Kafes Nanokristalleri
C30B	Cloisite C30B
DYPE	ok Düşük Yoğunluklu Polietilen
DSC	Diferansiyel Taramalı Spektroskopisi
N.N-DMF	Dimetilformamid
DMT	Dimetil tereftalat
WWF	Dünya Doğayı Koruma Vakfı
DYPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen
OECD	Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü
MFI	Erime Akış Hızı
-COOR	Ester Bağlantı Grubu
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GO	Grafen oksit
H	Hidrojen
HB	Hidroksibütirat
HPMC	Hidroksipropil metilselüloz
-OH	Hidroksil Grubu
HV	Hidroksivalerat
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
IYTE-MAM	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi

Sn(Oct) ₂	Kalay (II) 2-etil heksanoat
C	Karbon
CO ₂	Karbondioksit
-CO	Karbonmonoksit
scl-PHA	Kısa Zincir Uzunluklu PHA
Mg	Magnezyum
Mpa	Megapaskal
CH ₃	Metil Fonksiyonel Grubu
CH ₂	Metilen
MMT	Montmorillonit
O	Oksijen
OTR	Oksijen Geçirgenlik Hızı
OSB	Organize Sanayi Bölgeleri
OYPE	Orta Yoğunluklu Polietilen
mcl-PHA	Orta Zincir Uzunluklu PHA
P(3HB)	Poli(3-hidroksibütirat)
PHB	Poli(3-hidroksibütirat)
P3HB3HV	Poli(3-hidroksibütirat-co-3-hidroksivalerat)
PHBV	Poli(3-hidroksibütirat-co-3-hidroksivalerat)
P(4HB)	Poli(4-hidroksibütirat)
PHO	Poli(3-hidroksioktanoat)
PHN	Poli(3-hidroksinanoat)
PBAT	Poli(bütillen adipat-co-tereftalat)
PBS	Polibütillen Süksinat
PDI	Polidispersite, Heterojenlik İndeksi
PDLA	Poli-D-Laktik Asit
PDLLA	Poli-DL-Laktik Asit
PE	Polietilen
PEG	Polietilen Glikol
PEG 400	Polietilen Glikol 400
PEG 1500	Polietilen Glikol 1500
PET	Polietilentereftalat

P3HB4HB	Polihidroksialkanoat
PHA	Polihidroksialkanoat
PCL	Polikaprolakton
PLA	Polilaktik Asit
PLLA	Poli-L-Laktik Asit
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
Mn	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
SP	Sepiyolit
Si	Silisyum
WVTR	Su Buharı Transferi Hızı
SPA	Sustainable Packaging Alliance
SPC	Sustainable Packaging Coalition
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TDS	Teknik Bilgi Formu
TiO ₂	Titanyum dioksit
TEA	Trietilamin
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UHMWPE	Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
YYPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
HPS	Yüksek Yoğunluklu Sepiyolit
BET	Yüzey Alanı Ölçümü
XRD	X-Işını Difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Doğrusal-döngüsel ekonomi	5
Şekil 1.2	Sıfır atık hiyerarşisi	5
Şekil 1.3	Ülke bazında belediye atığı geri dönüşüm oranı (2021)	6
Şekil 1.4	Türkiye atık dağılımı	7
Şekil 1.5	AB'nin atık ihraç ettiği ülkeler (2022)	7
Şekil 1.6	Küresel biyopolimer market pazarı (2023-2033)	8
Şekil 1.7	Biyoplastiklerin küresel üretim kapasiteleri (2023)	8
Şekil 2.1	Esnek ambalaj ürün grupları	17
Şekil 2.2	Çift vidalı ekstrüderlerin vida yönlerinin şematik gösterimi	18
Şekil 2.3	Şişirme film ekstrüzyonu	19
Şekil 2.4	Flekso baskı prensibi	20
Şekil 2.5	Solventli laminasyon akışı	22
Şekil 2.6	Solventsiz laminasyon akışı	23
Şekil 2.7	Dilimleme makinesi	24
Şekil 2.8	Polietilenin şematik yapısı	25
Şekil 2.9	Polietilenin yoğunluklarının şematik gösterimi	25
Şekil 3.1	Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması	28
Şekil 3.2	Biyoesaslı polimerler ve biyobozunurlukları	28
Şekil 3.3	Polilaktik asit kimyasal yapısı	29
Şekil 3.4	Laktit ve PLA'ların stereoizomerlerinin yapıları	31
Şekil 3.5	PLA biyopolimer granüllerinin genel görüntüsü	31
Şekil 3.6	PCL kimyasal yapısı	32
Şekil 3.7	PCL biyopolimer granüllerinin genel görüntüsü	33
Şekil 3.8	PHA'ların genel kimyasal yapısı	33
Şekil 3.9	PHA kopolimerlerinin genel kimyasal yapıları	34
Şekil 3.10	PHA granüllerinin genel görüntüsü	36
Şekil 3.11	PHB'nin kimyasal yapısı	36
Şekil 3.12	PHB'nin genel görüntüsü	37
Şekil 3.13	PHBV'nin kimyasal yapısı	37
Şekil 3.14	PHBV biyopolimerinin genel görüntüsü	38
Şekil 3.15	PBS'nin kimyasal yapısı	38
Şekil 3.16	PBS'nin genel görüntüsü	39

Şekil 3.17	PBAT'ın bileşenleri	40
Şekil 3.18	PBAT'ın genel görüntüsü	41
Şekil 4.1	Polimerizasyon sisteminin şematik gösterimi.....	47
Şekil 4.2	Çözelti döküm yönteminin şematik gösterimi	48
Şekil 4.3	Çift vidalı ekstrüder	48
Şekil 4.4	Tek vidalı ekstrüder	49
Şekil 4.5	Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO tozlarına ait görsel	56
Şekil 5.1	PLA sentez düzeneği ve sentezlenen PLA'ların görünümü	63
Şekil 5.2	Sentezlenen PDLAT3S3 polimerinin GPC grafiği	63
Şekil 5.3	Sentezlenen PLA'lardan hazırlanan filmlerin görünümü	64
Şekil 5.4	PHA ve PBAT esaslı biyoharmanların FTIR spektrumları	65
Şekil 5.5	PHA ve PBAT esaslı biyoharmanların DSC eğrileri.....	66
Şekil 5.6	PBAT/PHBV biyoharman filmlerinin mekanik özellikleri	69
Şekil 5.7	PHA/PHBV biyoharman filmlerinin mekanik özellikleri.....	69
Şekil 5.8	PHA/PHBV ve PBAT/PHBV biyoharmanlarının SEM görüntüleri ..	74
Şekil 5.9	PHA/PHBV esaslı üç bileşenli biyoharman filmlerin SEM fotoğrafları	75
Şekil 5.10	PHA/PHBV/PBS/P/H3/T antimikrobiyal davranış görselleri	77
Şekil 5.11	PHA/PHBV/PLA/P/H5/T antimikrobiyal davranış görselleri.....	78
Şekil 5.12	PHA25/PLA75 biyofilmlerin FTIR grafikleri	79
Şekil 5.13	PHA80/PBS20 biyofilmlerin FTIR grafikleri.....	80
Şekil 5.14	PHA/PLA biyoharman filmlerinin DSC eğrileri	81
Şekil 5.15	PHA/PBS biyoharman filmlerinin DSC eğrileri.....	81
Şekil 5.16	PHA/PLA/P/Sep/T antimikrobiyal davranış görselleri.....	86
Şekil 5.17	PHA/PBS/P/Sep/T antimikrobiyal davranış görselleri	87
Şekil 5.18	Cu-MOF nanokristallerin SEM görüntüsü.....	89
Şekil 5.19	Cu-MOF ve Cu-MOF@GO FTIR spektrumu	89
Şekil 5.20	GO'in FTIR spektrumu	90
Şekil 5.21	a) GO, b) Cu-MOF, c) Cu-MOF@GO XRD spektrumları.....	91
Şekil 5.22	PHA/PBS/P/0,5C biyofilminin FTIR spektrumu.....	92
Şekil 5.23	PHA/PHBV/P/1C biyofilminin FTIR spektrumu	93
Şekil 5.24	PHA/PHBV/PBS/P/C-CG-G biyofilmlerin FTIR spektrumları	94
Şekil 5.25	PHA/PBS/P/0,5C biyonanokompozit filminin DSC eğrisi.....	94
Şekil 5.26	PHA/PHBV/P/1C biyonanokompozit filminin DSC eğrisi	95
Şekil 5.27	PHBV/PBS/PHA/P/C-CG-G biyonanokompozit filmlerin DSC eğrileri	95

Şekil 5.28	PHA/PHB biyofilmlerinin FTIR eğrileri	99
Şekil 5.29	PHA/PHB/P/C-HPS biyonanokompozitlerinin DSC eğrileri	101
Şekil 5.30	PHA/PLA ve PHA/PBS biyoharmanlarının çift vidalı ekstrüder koşulları.....	105
Şekil 5.31	PHA/PHB biyoharmanının çift vidalı ekstrüder koşulları	106
Şekil 5.32	Ekstrüder biyoharmanlarının şişirme film ekstrüderi koşulları	106
Şekil 5.33	PHA/PBS/P biyofilminin XRD deseni	107
Şekil 5.34	PHA/PBS/P/0,1rGO biyofilminin XRD deseni	107
Şekil 5.35	PHA/PBS/P/0,1C biyofilminin XRD deseni.....	108
Şekil 5.36	PHA/PBS/P/0,1CG biyofilminin XRD deseni.....	108
Şekil 5.37	PHA/PHB/P biyofilminin XRD deseni.....	109
Şekil 5.38	PHA/PHB/P/3HPS biyofilminin XRD deseni	109
Şekil 5.39	PHA/PBS biyoharman filmlerinin FTIR spektrumları	110
Şekil 5.40	PHA/PLA biyoharman filmlerinin FTIR spektrumları.....	110
Şekil 5.41	PHA/PHB biyonanokompozit filminin FTIR spektrumları.....	111
Şekil 5.42	PHA/PBS biyoharman filmlerinin DSC eğrileri	112
Şekil 5.43	PHA/PLA/P/0,1rGO biyoharman filminin DSC eğrisi	112
Şekil 5.44	PHA/PHB/P/3HPS biyonanokompozit filminin DSC eğrisi.....	113
Şekil 5.45	PHA/PBS ekstrüder biyoharman filmlerinin parlaklık özellikleri	117
Şekil 5.46	PHA/PLA ekstrüder biyoharman filmlerinin parlaklık özellikleri ...	118
Şekil 5.47	PHA/PHB ekstrüder biyoharman filmlerinin parlaklık özellikleri....	119
Şekil 5.48	PHA/PBS ekstrüder biyoharman filmlerinin SEM görüntüleri.....	120
Şekil 5.49	PHA/PBS/P/0,1C-CG ekstrüder biyoharman filmlerde SEM görüntüleri	121
Şekil 5.50	PHA/PLA ekstrüder biyoharman filmlerinin SEM görüntüleri	121
Şekil 5.51	PHA/PHB ekstrüder biyoharman filmlerinin SEM görüntüleri	122

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1	2024 yılı verilerine göre en çok atık üreten 10 ülke (Ton)	2
Tablo 1.2	Yanlış atık yönetimi gerçekleştiren ülke sıralaması (2024).....	2
Tablo 2.1	Polietilenlerin akış hızına bağlı sınıflandırılması	25
Tablo 2.2	Esnek ambalaj sektöründe kullanılan polietilene ait özellikler	26
Tablo 3.1	PLA'nın fiziksel ve mekanik özellikleri	30
Tablo 3.2	PCL fiziksel özellikleri	32
Tablo 3.3	PHA biyopolimerinin homopolimerleri ve kopolimerleri	34
Tablo 3.4	PHA fiziksel özellikleri.....	35
Tablo 3.5	PHB'nin fiziksel ve mekanik özellikleri	37
Tablo 3.6	PBS fiziksel özellikleri.....	39
Tablo 3.7	PBAT'ın fiziksel özellikleri	40
Tablo 4.1	PLA sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler	42
Tablo 4.2	Biyoharman eldesinde kullanılan kimyasal malzemeler.....	44
Tablo 4.2	Biyoharman eldesinde kullanılan kimyasal malzemeler (devam)	45
Tablo 4.3	Antimikrobiyal katkıları	46
Tablo 4.4	MOF sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler	46
Tablo 4.5	Polimerizasyon çalışmalarına yönelik formülasyonlar	50
Tablo 4.6	PHBV içeren biyoharman filmlerin formülasyonları	52
Tablo 4.7	PHA esaslı biyoharmanlara sepiyolit ve TiO ₂ katkısının ilavesiyle oluşturulan formülasyonlar	53
Tablo 4.8	Cu-MOF (C), Cu-MOF@GO (CG), GO (G) katkılarıyla oluşturulan formülasyonlar	55
Tablo 4.9	PHA/PHB esaslı biyofilmlerin formülasyonları	57
Tablo 4.10	PHA/PBS biyoharmanlarının ekstrüzyon formülasyonları.....	58
Tablo 4.11	PHA/PLA biyoharmanlarının ekstrüzyon formülasyonları	58
Tablo 4.12	PHA/PHB biyoharmanlarının ekstrüzyon formülasyonları.....	58
Tablo 5.1	PLA sentez biyopolimerinin GPC ölçüm sonuçları.....	62
Tablo 5.2	PBAT/PHBV biyoharman bileşimlerinin mekanik özellikleri	68
Tablo 5.3	PHA/PHBV biyoharman bileşimlerinin mekanik özellikleri.....	70
Tablo 5.4	PHA/PHBV ve PBAT/PHBV esaslı biyofilmlerin parlaklık özellikleri	71
Tablo 5.5	PHA/PHBV ve PBAT/PHBV esaslı biyofilmlerin bariyer değerleri..	71

Tablo 5.6	PHA/PHBV ve PBAT/PHBV esaslı biyofilmlerin antimikrobiyal özellikleri	76
Tablo 5.7	PHA/PLA biyoharman film bileşimleri ve mekanik özellikleri	82
Tablo 5.8	Sepiyolit katkılı PHA/PLA biyofilmlerin mekanik özellikleri	83
Tablo 5.9	PHA/PBS biyoharman filmlerinde optimum oran çalışması	83
Tablo 5.10	Sepiyolit katkılı PHA/PBS biyofilmlerin mekanik özellikleri	84
Tablo 5.11	PHA/PLA ve PHA/PBS biyofilmlerinin optik ölçüm sonuçları.....	84
Tablo 5.12	PHA/PLA ve PHA/PBS biyofilmlerinin bariyer ölçüm sonuçları....	85
Tablo 5.13	PHA/PLA ve PHA/PBS biyofilmlerinin antimikrobiyal ölçüm sonuçları	88
Tablo 5.14	GO, Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristallerinin BET analizi sonuçları	92
Tablo 5.15	Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO ile hazırlanan biyonanokompozit filmlerin mekanik ölçüm sonuçları.....	96
Tablo 5.16	Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO ile hazırlanan biyonanokompozit filmlerin optik özellikleri.....	97
Tablo 5.17	Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO ile hazırlanan biyonanokompozit filmlerin bariyer özellikleri.....	98
Tablo 5.18	PHA/PHB biyoharman film bileşimleri ve mekanik özellikleri.....	101
Tablo 5.19	Cu-MOF ve Cu-MOF@GO ile elde edilen PHA/PHB biyonanokompozit filmlerinin mekanik ölçüm sonuçları.....	102
Tablo 5.20	Farklı kil türleri ile hazırlanan PHA/PHB biyofilmlerinin mekanik ölçüm sonuçları	103
Tablo 5.21	PHA/PHB biyonanokompozitlerinin parlaklık sonuçları	104
Tablo 5.22	PHA/PHB biyonanokompozit filmlerinin bariyer test sonuçları....	104
Tablo 5.23	PHA/PBS ekstrüder biyofilm bileşimleri ve mekanik özellikleri...	113
Tablo 5.24	PHA/PBS ekstrüder biyoharman filmlerinin mekanik sonuçları....	114
Tablo 5.25	PHA/PLA ekstrüder biyofilm bileşimleri ve mekanik özellikleri ..	114
Tablo 5.26	PHA/PLA ekstrüder biyoharman filmlerinin mekanik sonuçları ...	115
Tablo 5.27	PHA/PHB ekstrüder biyofilm bileşimleri ve mekanik özellikleri ..	115
Tablo 5.28	PHA/PHB ekstrüder biyoharman filmlerinin mekanik sonuçları ...	116
Tablo 5.29	PHA/PBS ekstrüder biyoharman filmlerinin parlaklık sonuçları ...	116
Tablo 5.30	PHA/PLA ekstrüder biyoharman filmlerinin parlaklık sonuçları...	117
Tablo 5.31	PHA/PHB ekstrüder biyoharman filmlerinin parlaklık sonuçları...	118
Tablo 5.32	Ekstrüder biyoharman filmlerinin bariyer ölçüm sonuçları.....	119

Biyobozunur Polimerlerden Ambalaj Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Öznur YOLAÇAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Doktora Tezi

Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Sennur DENİZ

Petrol türevli polimerler kullanım sonrası biyolojik bozunma süreçlerinde toprağa karışmalarının uzun süreler alması ve atık oluşturmaları nedeniyle ekolojik sorunlara yol açmaktadırlar. Bu nedenle sürdürülebilir kaynaklardan elde edilen biyobozunur polimerler günümüzde odak noktası haline gelmiştir. Biyobozunur polimerlerin fizikomekanik özellikleri, biyoharmanların oluşturulması ve katkı malzemelerinin kullanımı ile halihazırda kullanılan birçok polimerle benzer özellikler taşıyacak forma getirilmektedir. Yapılan bu tez çalışmasının amacı, sürdürülebilir ambalaj hedefleri doğrultusunda biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin kullanımıyla esnek ambalaj üretimine yönelik alternatif biyoharman bileşimlerini oluşturmaktır. Çalışmalar kapsamında çözelti döküm ve yarı endüstriyel ölçekli çift/tek vidalı ekstrüderler kullanılarak ekstrüzyon yöntemi ile biyoharman reçetelerinin ve filmlerinin oluşturulması hedeflenmiştir. Polietilen esnek ambalajın karakterizasyon özelliklerine yaklaşabilmek için biyokatki ve biyonanokatkılar kullanılmıştır.

Çözelti döküm yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar kapsamında; polihidroksialkanoat (PHA) ve poli(bütilen adipat-co-tereftalat) (PBAT) esaslı

hidroksipropil metilselüloz (HPMC) katkı, PHA esaslı ve sepiyolit katkı, PHA esaslı ve bakır esaslı metal organik kafes (Cu-MOF) nanokristalleri , bakır ve grafen oksit esaslı metal organik kafes (Cu-MOF@GO) nanokristalleri, grafen oksit (GO) katkı, PHA esaslı ve bentonit, sepiyolit, yüksek saflıkta sepiyolit, Cu-MOF, Cu-MOF@GO katkı biyoharmanlardan filmler hazırlanmıştır. Biyoharman/biyonanokompozitlere mekanik, optik, yapısal, termal, bariyer karakterizasyon testleri uygulanmıştır.

Tez çalışmasının son aşamasında ise ekstrüzyon yöntemi kullanılarak, PHA/PBS, PHA/PLA ve PHA/PHB biyoharmanları hazırlanmıştır. Biyoharmanlara Cu-MOF, Cu-MOF@GO, indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve yüksek saflıkta sepiyolit (HPS) gibi farklı nanokristaller eklenmiştir. Çift vidalı ekstrüder ile biyoharman granülleri hazırlandıktan sonra tek vidalı üfleli ekstrüder ile biyofilmler elde edilmiştir. Biyoharman/biyonanokompozitlerin; mekanik, optik, yapısal, termal, bariyer ve morfolojik karakterizasyon testleri yapılmıştır.

PHA biyopolimerinin farklı biyopolimer ve kendi türevleriyle oluşturduğu biyoharmanlar ve çeşitli katkıların biyoharman/biyonanokompozit oluşumuna etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Esnek ambalaj, polihidroksialkanoat (PHA), biyoharman, oksijen geçirgenlik hızı (OTR), ekstrüzyon

Preparation and Characterization of Packaging Films from Biodegradable Polymers

Öznur YOLAÇAN

Department of Chemical Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Sennur DENİZ

Petroleum-derived polymers cause ecological problems because they take a long time to mix with the soil during biodegradation processes after use and create waste. For this reason, biodegradable polymers obtained from sustainable sources have become the focus today. The physico-mechanical properties of biodegradable polymers are brought into a form that has similar properties to many currently used polymers by creating bioblends and using additive materials. The aim of this thesis is to create alternative product recipes for flexible packaging production with the use of biodegradable polymers in line with sustainable packaging targets. Within the scope of the studies, it was aimed to create bioblend recipes and films using solution casting and semi-industrial scale twin/single screw extruder methods. Bioadditives and bionanoadditives have been used to approach the characterization properties of polyethylene flexible packaging.

Within the scope of the studies carried out using the solution casting method, polyhydroxyalkanoate (PHA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) based hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) added, PHA based and sepiolite added, PHA based and copper containing metal organic framework nanocrystals

(Cu- MOF), copper and graphene containing metal organic framework nanocrystals (Cu-MOF@GO), graphene oxide (GO) added, PHA based and bentonite, sepiolite, high purity sepiolite, Cu-MOF, Cu-MOF@GO added bioblends were prepared. Mechanical, optical, structural, thermal and barrier characterization tests were applied to biocomposites/bionanocomposites.

In the final stage of the thesis study, PHA/PBS, PHA/PLA and PHA/PHB bioblends were prepared using the extrusion method. Cu-MOF, Cu-MOF@GO, reduced graphene oxide (rGO) and high purity sepiolite (HPS) were used as additives. After preparing bioblend granules with twin-screw extruder, biofilm coils were obtained with single-screw extruder. Mechanical, optical, structural, thermal, barrier and morphological characterization tests were applied to the biocomposite/bionanocomposite.

The bioblends formed by PHA biopolymer with different biopolymers and its derivatives and the effects of various additives on biocomposite/bionanocomposite formation were examined.

Keywords: Flexible packaging, polyhydroxyalkanoate (PHA), bioblend, oxygene transmission rate (OTR), extrusion

1 GİRİŞ

Petrol esaslı plastikler, çarpıcı fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle dünya çapında önemli bir malzeme haline gelmiştir ve endüstriyel ürünlerde farklı uygulamalara sahiptir. Ancak plastiklerin kullanımıyla birlikte üretimlerine ve atık arıtma yöntemlerinin zayıf olmasına bağlı olarak pek çok zararlı çevresel etki ortaya çıkmaktadır [1].

Bir ekosistemde plastiklerin çevreyi negatif yönde etkileyecek şekilde birikmesi plastik kirliliği olarak adlandırılmaktadır [2], [3]. Atık yönetiminin yanlış uygulanması ile beraber plastiğin yaygınca kullanımı, plastik kirliliğinin kalıcı olmasına sebebiyet vermiştir. Yapılan araştırmalara göre 1950 ile 2015 seneleri arasında yaklaşık 6.300 milyon ton plastik atığın üretildiği ve bu atığın yalnız %9'unun geri dönüştürüldüğü, %12'sinin yakıldığı ve geri kalanının yaklaşık %80'inin düzenli depolama alanlarında veya doğal ortamda biriktirildiği yönündedir. Dünyanın tüm büyük okyanus havzalarında da plastik kirliliği bulunmaktadır. Ne yazık ki bu okyanus havzalarına her sene 5 ile 13 milyon ton plastik atık daha ilave edilmektedir [4].

Plastik kirliliği insan sağlığını da tehdit eden düzeylere ulaşmıştır. Plastikler doğrudan ve dolaylı olarak gıda zincirine biyobirikim konusunda endişelere sebep olmuştur. OECD Raporu'nda, pek çok ülkede musluk suyunda ve şişelenmiş suda mikroplastik kontaminasyonu ile deniz tuzlarında plastik kontaminasyonu olduğu ele alınmıştır [4].

Dünya çapında doğaya bırakılan atıkların yaklaşık %11'i plastiktir [5]. WWF'nin plastik atıklarla ilgili raporunda, Akdeniz'de mevcut olan atığın %95'inin plastik atıktan oluştuğu belirtilmiştir [6].

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre ülkemizde imalat sanayi işyerleri, maden işletmeleri, termik santraller, organize sanayi bölgeleri (OSB), sağlık kuruluşları ve hane halklarında 2022'de 29,4 milyon tonu tehlikeli olmakla birlikte toplam 109,2 milyon ton atık oluşmuştur [7].

2023 yılında İsviçre’de yayınlanan günlük plastik limit aşımı raporuna göre 9 Temmuz 2023’te ülkemizde yanlış yönetilen atık endeksi %48,03’tür. Ülkemizde kişi başına düşen yıllık plastik tüketimi 11,2 kg/kişi/yıl’dır.

Tablo 1.1 2024 yılı verilerine göre en çok atık üreten 10 ülke (Ton) [8]

Ülke	Plastik Atık
<i>Çin</i>	37,6 M
<i>Amerika Birleşik Devletleri</i>	22,9 M
<i>Hindistan</i>	7,4 M
<i>Brezilya</i>	4,9 M
<i>Meksika</i>	4 M
<i>Japonya</i>	3,8 M
<i>Almanya</i>	3,6 M
<i>Endonezya</i>	3,4 M
<i>İtalya</i>	3,3 M

Dünyadaki %52’lik yanlış atık yönetiminden sorumlu 12 ülke Tablo 1.2’de gösterilmiştir.

Tablo 1.2 Yanlış atık yönetimi gerçekleştiren ülke sıralaması (2024) [8]

Sıralama	Ülke
<i>1</i>	Hindistan
<i>2</i>	Çin
<i>3</i>	Brezilya
<i>4</i>	Endonezya
<i>5</i>	Tayland
<i>6</i>	Rusya
<i>7</i>	Meksika
<i>8</i>	Amerika Birleşik Devletleri
<i>9</i>	Suudi Arabistan
<i>10</i>	Kongo Demokratik Cumhuriyeti
<i>11</i>	İran

Nihai tüketicilerin ve işletmelerin kullandıkları ürünlerin ambalajlarını geri dönüştürülebilecek şekilde değerlendirilmesine sağlamak yerine, bilinçsizce doğaya atmaları sonucu oluşan çevresel kirlilik, ambalaj sürdürülebilirliğini zorunlu olarak dikkate alınması zorunlu bir nokta haline getirmiştir [9]. Çevre dostu, yeşil ya da geri dönüştürülebilir ambalaj olarak tanımlanan sürdürülebilir ambalaj, daha az atık ve kirlilik etkisi oluşturarak çevresel sürdürülebilirliği tetiklemek bakımından önemli teşkil etmektedir. Sürdürülebilir ambalajlar, tek katlı ambalaj kullanımını arttırmak, enerji tasarrufunu sağlamak, ambalajda boyut küçültmeye gitmek ve ambalaj formülünde çevre dostu ürünlerin kullanımını gerektirmektedir [10].

Avustralya'da Sustainable Packaging Alliance (SPA), ABD'de ise Sustainable Packaging Coalition (SPC) sürdürülebilir ambalajın tanımını yapan kuruluşlardır. SPA tarafından, sürdürülebilir ambalajlamanın etkili, verimli, dögüsel ve güvenli olması ilkeleri ilk olarak ortaya konulmuştur [11]. Sustainable Packaging Coalition (SPC) ise sürdürülebilir ambalaj için sekiz maddeden oluşan bir tanımlama yapmıştır. Sürdürülebilir ambalaj [12];

- Bireyler ve toplumlar için yaşam döngüsü süresince sağlıklı, faydalı ve güvenli olmalıdır,
- Performans ve ekonomi konusunda piyasa şartlarına uygun olmalıdır,
- Tedarik edilebilirliği, üretilebilirliği, taşınırılığı ve geri dönüştürülebilirliği yenilenebilir enerji kullanımıyla olmalıdır,
- Üretiminde yenilenebilir ya da geri dönüştürülmüş malzemelerin kullanımını olanaklı olan en yüksek oranda tutulmalıdır,
- Temiz üretim teknolojilerinin yanı sıra etik uygulamalar kullanılarak üretilmelidir,
- Üretiminde sağlıklı malzemeler kullanılmalıdır,
- Fiziki tasarımında en az malzeme ve enerji kullanımının hedeflenmelidir,
- Yaşam döngüsü süresince etkili bir şekilde geri kazanımı ve yeniden kullanımı olanaklı olmalıdır.

Research and Markets tarafından hazırlanan dokümana göre küresel sürdürülebilir ambalaj pazarının 2027 yılına dek yılda %5,9 oranında artarak 263,8 milyar dolardan 351,4 milyar dolara ulaşması ön görülmektedir. Sürdürülebilir ambalaj noktasında artan trendler; artan e- ticaret sektörü, dögüsel ekonomiye geçme,

tüketim sonrası geri dönüşümün artmakta olan popülerliği ve teknolojideki yeniliklerdir [13].

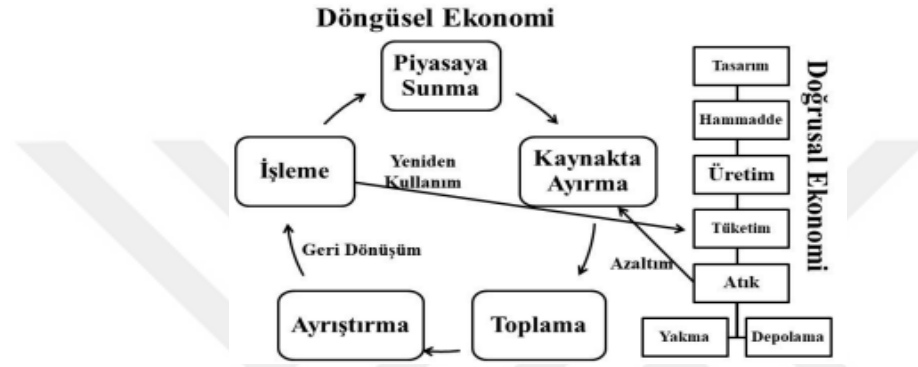
Döngüsel ekonomi kapsamında; ambalaj atığının azaltılması, ambalajların geri dönüştürülebilirliğinin ve yeniden kullanılabilirliğinin artırılması hedefiyle, 1994 Ambalaj Direktifininin revizyonuyla Avrupa Komisyonu tarafından 30 Kasım 2022'de Ambalaj ve Ambalaj Atığı Tüzüğü Taslağı ifade edilmiştir [14]. Bazı maddeler aşağıdaki gibidir:

- 2030 yılı itibari ile yalnızca geri dönüştürülebilir ambalajların piyasaya arzı olanaklı olacaktır.
- Plastik ambalajlar için mecburi geri dönüştürülmüş içerik oranının, 2030 yılı için %10-35, 2040 yılı için %50-65 olması beklenmektedir.
- Marketlerde sebze ve meyve için kullanılan çok hafif nitelikteki plastik poşetlerin biyoçözünür olması beklenmektedir.
- Ambalajların küçültülmesi, e-ticarette gereklilikten büyük ambalaj kullanılmaması, ambalajdaki boşluk oranının %40'ı geçmemesi hedeflenmektedir.
- Ambalajın yeniden kullanım olanaklarına, toplama merkezlerine ait bilgilere dijital erişimi sağlayan ve ürünün yaşam döngüsünün takip edilebildiği QR kod ya da benzeri bir dijital veri aktarıcısı taşıması hedeflenmektedir.
- Kişi başına düşen ambalaj atığı miktarının 2030 yılında %5, 2035 yılında %10 ve 2040 yılında %15 oranında düşürülmesine dair politikaların geliştirilmesi öngörülmüştür.
- Üye ülkelerin geri dönüşüm amaçlarının karşılanması hedefiyle gereken tedbirleri alması önemlidir. Bu bağlamda, 31 Aralık 2025 tarihinden itibaren tüm ambalaj atıklarının %65'inin, malzemelerine kıyasla plastikte %50 oranında geri dönüştürülmesi, 31 Aralık 2030 tarihinden itibaren ise tüm ambalaj türlerinde %70'e, plastikte %55'e çıkarılması hedeflenmektedir.

20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren varlığını hissettirmeye başlayan çevre sorunları ve bu bağlamdaki çözüm önerileri sıfır atık yaklaşımına gidilmesi hususunda toplumlara harekete geçiren itici gücü, oluşturmaktadır. Murray [15], sıfır atık yaklaşımının ele alınmasını üç nedenle açıklamaya çalışır.

- Atık bertaraf sistemlerine dair endişelerdeki artış,
- İklim değişikliği ve kaynakların tükenmesi gibi küresel ölçekli ekolojik sorunlarının çevresel endişelere artırması,
- Teknoloji sektöründeki gelişmelerin atık yönetiminde yeni imkanlar oluşturmaları.

Sıfır atık yaklaşımı, doğrusal ekonomi modelindeki anlayışının, (ürünlerin tek seferlik kullanıp ardından atılması), doğal süreçlerde mevcut olan döngüsel ilişki ile yeniden yapılandırılması esasına dayanmaktadır [16].



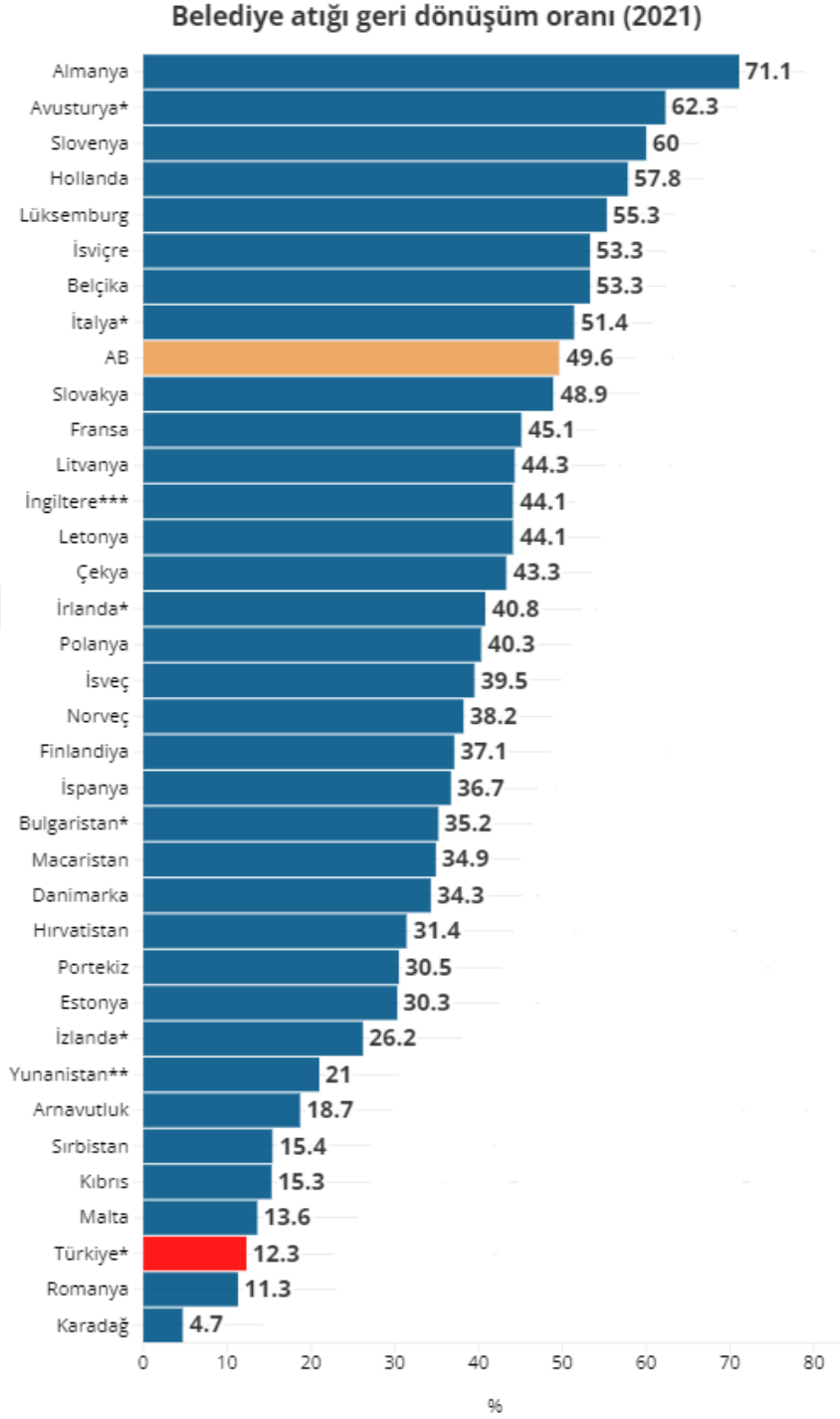
Şekil 1.1 Doğrusal-döngüsel ekonomi [17]

Sıfır atık yaklaşımında atıkların kaynağında azaltılması ve yeniden kullanılması, bunun olanaklı olmaması durumunda da atıkların geri dönüşüm ve kazanım aracılığıyla değerlendirilmesi döngüsel ekonomi anlayışıyla uyumaktadır [17].



Şekil 1.2 Sıfır atık hiyerarşisi [18]

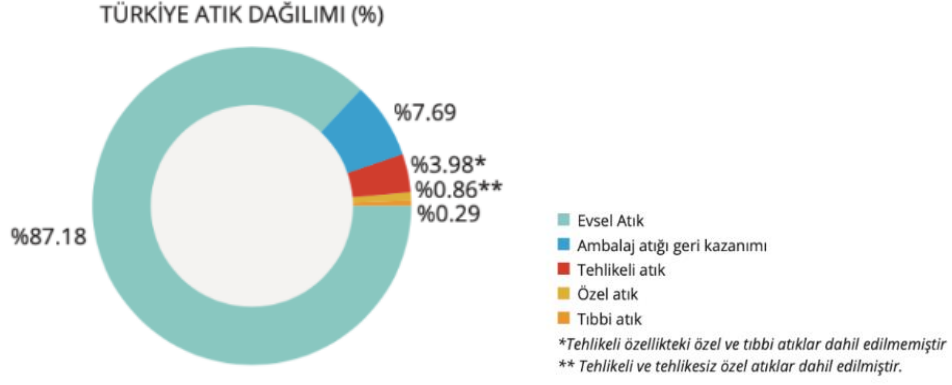
2023 yılında Türkiye’de atık dağılımı incelendiğinde ambalaj atığı geri dönüşüm oranı %7,69’dur.



Şekil 1.3 Ülke bazında belediye atığı geri dönüşüm oranı (2021)

(*2020, **2019, ***2018) [19]

Belediye atığı geri dönüşüm oranı 2021 yılı verilerine göre Almanya’da en yüksek orandadır. Atık ayrıştırma, tüketim sonrası atık granül kullanımı ve atıkların takibi gündeme alınması gereken önemli konulardır.



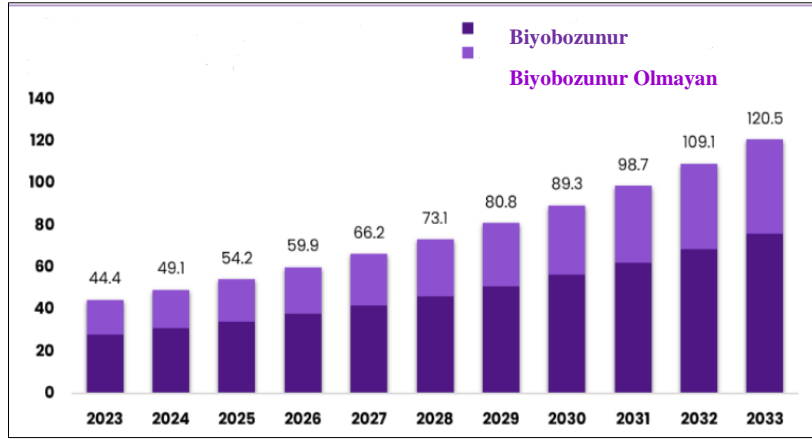
Şekil 1.4 Türkiye atık dağılımı [20]

2021 yılında belediye atığı geri dönüşüm oranının en yüksek olduğu ülke yüzde 71,1 ile Almanya iken İngiltere’de bu oran yüzde 44,1’dir.



Şekil 1.5 AB’nin atık ihraç ettiği ülkeler (2022) [21]

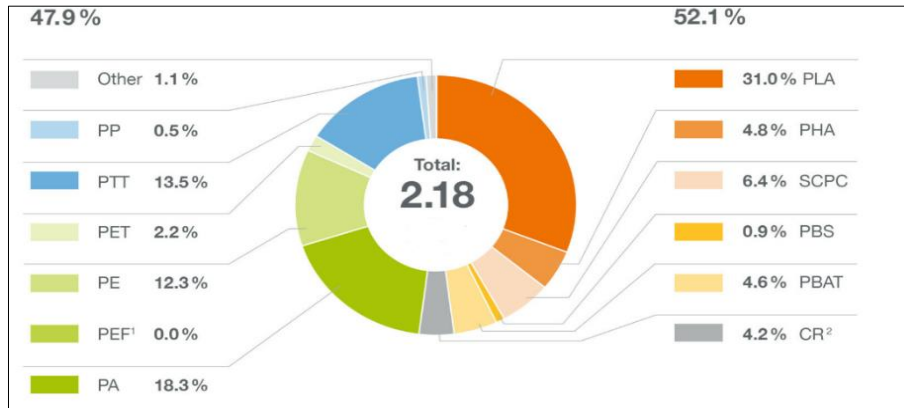
Atık ihracatında ülkemiz 2022 yılında AB’den fazla miktarda atık almıştır. Bu durumda ele alınması gereken en önemli nokta tüketim sonrası geri dönüştürülmüş atık kullanımında dışa bağımlılığı minimuma indirebilmek, düzenli atık ayrıştırma, nihai ürünlerde tüketim sonrası geri dönüştürülmüş atık oranını maksimum düzeyde tutabilmek ve firmaların tüketim öncesi atık üretiminde öncülük yaparak kendi üretimini çevirebilecek düzeye gelmesidir.



Şekil 1.6 Küresel biyopolimer market pazarı (2023-2033) (Amerikan doları, milyon) [22]

Plastik sektöründe doğal, yenilenebilir ürünlere eğilim, çevresel kirliliğin azalmasına büyük bir yarar sağladığı gibi fosil kaynaklarla bağımlılığın azalmasına da katkıda bulunmaktadır. İklim krizi ile mücadele için ve geniş uygulama alanlarından dolayı birçok araştırma grubu biyoplastikleri alternatif ürün çözümü olarak geliştirmeye çalışmaktadır. Biyopolimerlerin endüstriyel kullanımını geliştirmek amacıyla biyopolimerlerden kompozitler ve nano dolgu malzemelerinden oluşan biyopolimer nanokompozitleri ortaya çıkmıştır [22].

Şekil 1.6 ve 1.7’de biyopolimer pazarının gittikçe büyüyen yüzdeleri verilmiştir.



Şekil 1.7 Biyoplastiklerin küresel üretim kapasiteleri (2023) [23]

1.1 Literatür Özeti

Tez kapsamında çalışılan bütün konular özelinde kapsamlı literatür araştırması gerçekleştirilmiştir.

1.1.1 Polilaktik Asit Sentezi

Hyon ve arkadaşları 1997 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada laktik asidi polikondenzasyon yoluyla oligomerleştirerek katalizör kullanmadan yüksek sıcaklıkla 16.000 g/mol'den düşük molekül ağırlıklı ön polimer elde etmişlerdir. Monomer olarak, L ve DL-laktik asidin %90 sulu çözelti formunu saflaştırmadan ve katalizör olarak da kalay oktoat kullandıklarında halka açılması polimerizasyonu 130 °C'de, 72 saat süreyle gerçekleşen reaksiyon sonucunda ortalama molekül ağırlığı 20.000-680.000 arası PLA elde etmişlerdir [24].

Pholharn ve ekibinin 2019 yılındaki çalışmasında, PLLA, L-laktid monomerinin halka açılması polimerizasyonu ile sentezlenmesiyle elde edilmiştir. Başlatıcı olarak polibütülen Süksinat (PBS) ve katalizör olarak ise Sn(Oct)₂ kullanılmıştır. PBS laktid monomeri ile karışabilir olduğundan polimerizasyonun verimi artmıştır. PBS'nin optimum mol oranı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi belirlenmiştir. DSC analizi sonucunda %0,001 mol PBS'nin en yüksek erime sıcaklığına (~164 °C) ve erime entalpisine 74 J/g'ye ulaşmayı sağladığı tespit edilmiştir. GPC analiz sonuçlarına göre de 160°C'de 4 saat süreyle polimerizasyonun, yaklaşık 24000 g/mol kadar en yüksek moleküler ağırlığa ve %84 PLLA verimine ulaştığı sonucu ortaya konulmuştur. Buna karşın benzer koşullarda başlatıcı olarak %0,1 mol 1-dodekanol kullanıldığında, 6,200 g/mol gibi daha düşük bir molekül ağırlığı ve %65 verimle PLLA sentezlendiği vurgulanmıştır [25].

Khodabakhshi ve arkadaşları 2014 yılında katalizör/hızlandırıcı oranının polimerizasyon hızına, son ürünün özelliklerine ve polimer morfolojisine olan etkisini incelemişlerdir. Çalışmada başlatıcı olarak trifenilfosfat ve katalizör olarak da Sn(Oct)₂ kullanılmıştır. %0,04 mol/mol katalizör/hızlandırıcı oranı ile 160°C sıcaklıkta gerçekleşen polimerizasyonda 15 dakikalık süre sonunda molekül ağırlığı 200 kg/mol olan PLLA %97 verimle sentezlenmiştir [26].

Pholharn ve ekibinin 2017 yılındaki bir diğer çalışmasında L-Laktid halka açılması polimerizasyonu Sn(Oct)₂ varlığında sentezlenmiştir. Başlatıcı olarak sırasıyla 1-dodekanol, 1-oktanol ve metanol seçilmiştir. Çalışma sonucunda en uygun başlatıcının metanol olduğu tespit edilmiştir [27].

Kaur ve arkadaşlarının 2011 yılındaki çalışmasında, L-Laktidin halka açılması polimerizasyonu, başlatıcı olarak kalay oktoat kullanılarak incelenmiştir. Bazı

deneylerde bir Lewis bazı olan trifenilfosfin de yardımcı başlatıcı olarak kullanılmıştır. Polimerizasyonlar 130°C’de 29 saate kadar gerçekleştirilmiştir. Monomer kuru toluen ile üç kez yeniden kristalleştirildikten sonra kullanılmıştır. Deneyler, geniş bir monomer/başlatıcı oranı aralığı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mevcut çalışmada polimerizasyon esnasında başlatıcının laktid monomeri içerisinde dağılımının önemi vurgulanmıştır [28].

1.1.2 Polihidroksialkanoat ve Polibütlenadipat-co-tereftalat Esaslı Biyoharman Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Wang ve arkadaşlarının 2010 yılındaki çalışmasında PHBV/P3HB4HB (80/20) harmanı çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Yapılan çalışmada hazırlanan harmanın kırılgen PHBV’ye göre daha düşük bir elastik modül ve daha yüksek bir kopma uzaması gösterdiği, P3HB4HB ilavesinin PHBV’yi sünek hale getirdiği ortaya konulmuştur [29].

2023 yılında Zytner ve ekibinin yapmış olduğu çalışmada PHBV ve PBAT biyopolimerlerinin çözelti döküm yöntemiyle sırasıyla 70/30, 50/50 ve 30/70 oranında harman filmleri hazırlanmıştır. Yapılan çalışmada, PHBV’nin doğal kırılgenliğinin yalnızca ağırlıkça %50 PBAT eklenmesiyle değiştirilebileceği taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiziyle ortaya konulmuştur. Karışımların kopma uzaması sırasıyla (%)3,81’den (%30 PBAT) %138,5’e (%50 PBAT) ve %345,3’e (%70 PBAT) yükselmiştir [30].

Dasan ve çalışma arkadaşlarının 2017 yılında yapmış olduğu bir çalışmada PLA/PHBV harmanları çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmış ve takviye edici ajan olarak nanokristalin selüloz kullanılmıştır. Oksijen bariyeri özelliğinde önemli derecede iyileşme ve mekanik özelliklerde artış gözlemlenmiştir [31].

Gaudio ve ekibinin 2011 yılındaki çalışmasında PCL ve PHBV biyopolimerlerinin 30/70, 50/50 ve 70/30 oranlarında çözelti döküm harmanları hazırlanmıştır. Eşit harman oranında temiz faz ayrımı gözlemlenmiştir. DSC ve XRD analizleri PHBV ve PCL’nin karışmazlığını göstermiştir [32].

Wang ve arkadaşlarının yapmış olduğu üçlü biyoharman çalışmasında 55/10/35 bileşimine sahip film için mükemmel bir sertlik-tokluk dengesi sergileyen PLA/P3HB4HB/PBAT biyoharmanı elde edilmiştir [33].

1.1.3 Polihidroksialkanoat Esaslı Biyoharman Filmlere Sepiyolit Katkısının Etkisinin İncelenmesi

Marin ve arkadaşları 2018 yılında çözelti döküm yöntemiyle PLA-PHA (%0;20;40;60;80;100) harmanları hazırlamışlardır. Çalışma kapsamında, karışımlarının mikroyapısal özellikleri ve termal davranışlarına odaklanılmıştır. PHA, PLA karşısında çekirdeklendirici ajan işlevinde bulunmuştur. Su buharı geçirgenliğindeki gelişmeler bu durumla açıklanmıştır [34].

Torğut ve ekibinin 2021 yılında gerçekleştirdiği çalışmada polihidroksialkanoat (PHA) ve polilaktik asit (PLA) çözelti döküm karışımları hazırlanmış ve farklı montmorillonit içeriğinde (%3; 5; 7) hazırlanan biyonanokompozitlerin elektriksel, termal, morfolojik ve fiziksel özellikleri araştırılmıştır. PHA/PLA karışımları %30-70 arasında değişen farklı bileşimlerde hazırlanmıştır. SEM analizleri sonucunda MMT ve PHA/PLA filmi arasında iyi bir etkileşim olduğunu gözlemlenmiştir. MMT konsantrasyonu arttıkça filmlerin şeffaflığının azaldığı ve MMT'nin termal kararlılığı geliştirdiği ortaya konulmuştur [35].

1.1.4 Polihidroksialkanoat Esaslı Biyoharman Filmlere Metal Organik Kafes Katkısının Etkisinin İncelenmesi

You ve ekibinin 2017 yılında yapmış olduğu çalışmada farklı oranlarda GO içeren poli(3-hidroksibutirat-co-3-hidroksivalerat) (PHBV)/grafen oksit (GO) nanokompozit filmleri çözelti döküm yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. GO içeriğinin Young modülü ve PHBV matrisindeki dağılımı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ayrıca PHBV/GO nanokompozit filmlerinin termomekanik özellikleri, oksijen geçirgenlik hızları ve hidrolitik bozunması da incelenmiştir. GO'nun PHBV'ye eklenmesi Young modülünü iyileştirmekle birlikte termal genişleme katsayısını azaltmıştır. İyileşme esas olarak GO'nun iyi dağılımına ve PHBV ile GO arasındaki arayüzey etkileşimlerine bağlanabilir. Ayrıca PHBV/GO nanokompozit filmleri iyi oksijen bariyeri özellikleri göstermiştir. PHBV/GO nanokompozitleri, GO içeriğinin artmasıyla birlikte daha düşük hidrolitik bozunma oranları sergilemiştir [36].

1.1.5 Polihidroksialkanoat ve Kopolimerinden Çözelti Döküm Biyofilmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Luo ve ekibinin 2007 yılında yapmış olduğu çalışmada P3HB4HB ve PHB biyopolimerlerinin çözelti döküm yöntemiyle biyoharmanları hazırlanmıştır. P3HB4HB ağırlıkça %50'yi aştığında, iki polimer fazının ayrıldığı ve karışmazlığın meydana geldiği gözlenmiştir. Karışımların sünekliğinin P3HB4HB içeriğinin artmasıyla birlikte giderek arttığı, böylece PHB'nin mekanik özelliklerinin, karışım bileşimi değiştirilerek modüle edilebileceği ortaya konulmuştur [37].

Masood ve arkadaşlarının 2018 yılındaki çalışmasında sepiyolite farklı dozlarda gama ışınlamasının poli3hidroksibutirat/sepiyolit (PHB/SP) çözelti döküm harmanının yapısal, morfolojik, termal ve biyolojik bozunma özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Plastikleştirici olarak PEG kullanılmıştır. Gama ışınmasının polimer dolgu maddesi etkileşimini arttırdığı gözlemlenmiştir [38].

1.1.6 Polihidroksialkanoat Esaslı Ekstrüzyon Biyofilmlerinin Hazırlanması ve Çeşitli Katkıların Yapılara Etkisinin İncelenmesi

Koca ve arkadaşlarının 2023 yılında yapmış olduğu çalışmasında P3HB4HB ile PLA'nın ekstrüzyon harmanları hazırlanmıştır. Çalışmada biyoharmanlar hazırlanırken antislip ve antiblok ajanları da kullanılmıştır. Bu çalışmada PLA ve farklı oranlarda P3HB4HB, özellikle %10;20;30 içeren üç formülasyon ekstrüde edilmiştir. Filmlerin mekanik, termal ve yüzey karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Çekme ve yırtılma mukavemeti testi sonuçları, P3HB4HB'nin PLA esaslı filmlerin sünekliğini arttırdığını göstermiştir [39].

Cretois ve ekibinin 2013 yılında yapmış olduğu çalışmasında PHBV ve P3HB4HB biyopolimerlerinin saf veya ağırlıkça %8 oranında Cloisite C30B (C30B) organokilleri ile ekstrüder biyoharmanları hazırlanmıştır. PHBV ve P3HB4HB'nin amorf ve kristal fazlarında organokilin etkisi incelenmiştir [40].

Tan ve ekibinin 2014 yılındaki çalışmasında, PHA/PLA 70:30 ekstrüzyon kompoziti tok, esnek ve ısıya karşı dayanıklıdır. %1 ligand titanik asit ester birleştirme maddesi ile işlenmiş 20 parça 3000 mesh talk'ın kullanıldığı, PHA/PLA/Talk üçlü kompozitleri ile en iyisi sonuç alınmıştır [41].

Nishida ve arkadaşlarının 2019 yılındaki çalışmasında PHA4422P granülü (%65 PHA, %30 PBS, %5 çapraz bağlayıcı) PCL ile ekstrüde edilmiştir. Perhaxa 25B, Perhaxa 25B-40 çapraz bağlayıcıları (%1 oranında) ve Modiper A4400, Modiper CL430L aşırı polimerleri (%1 oranında) katkı malzemeleri olarak kullanılmıştır. %50 PCL kullanımı ve peroksi çapraz bağlayıcılar, X-ışını gözlemlerinde deniz adası morfolojisini homojen hale getirmiştir. Aşırı polimerleri deniz adası morfolojisini değiştirmezken akrilonitril-stiren yan zincirlerine sahip olduğundan plastikleştirilmiş PHA'da PBS'nin moleküler hareketliliği arttırmışlardır [42].

Farris ve ekibinin 2016 yılındaki çalışmasında PHB, üç farklı polietilen glikol (400, 1500, 4000) ile eriyik ekstrüzyona tabi tutulmuştur. Karışım içerisindeki plastikleştirici oranı %10-20 arasındadır. Test edilen numunelerde kopma gerilimi zamanın fonksiyonu olarak azalırken, hem Young modülü hem de çekme kuvveti artmıştır. Deneysel sonuçlara göre PEG 400 ve PEG1500 PHB'nin plastikleştirilmesi için en uygun ürünler gibi görünmektedir, çünkü her ikisi de PHB ile iyi bir karışabilirlik göstermektedir. PEG400 için mekanik özelliklerin şu şekilde olduğu belirtilmelidir: yaşlanmadan en az etkilenir ve üretimden yaklaşık iki hafta sonra stabil görünür. Özellikle PEG400 bir gıdayla teması onaylanmış katkı maddesidir ve özellikle gıda ambalajına yönelik malzemelerin hazırlanması için uygundur [43].

1.2 Tezin Amacı

Tez çalışmasının genel amacı iklim krizi ve çevre kirliliğine önlem olan sürdürülebilirlik gelişmeleri doğrultusunda esnek ambalaj sektörüne yönelik alternatif biyoambalaj çözümlerinin geliştirilmesidir. Yapılan çalışmalar kapsamında çözelti döküm ve yarı endüstriyel ölçekli çift/tek vidalı ekstrüder yöntemleri kullanılarak biyoharman reçetelerinin oluşturulması hedeflenmiştir. Polietilen ambalajın karakterizasyon özelliklerine yaklaşabilmek için biyokatki ve biyonanokatkılar kullanılmıştır. Elde edilen biyoharman/biyonanokompozit reçeteleri, çalışma koşullarının ve karakterizasyon sonuçlarının ortaya konulması ile büyük ölçekli biyüretim altyapısına katkı sağlanacaktır.

1.3 Hipotez

Tez çalışmasının başlangıcında PLA sentezi ile yola çıkılmış ve çözelti döküm ile çift vidalı ekstrüder çalışmalarında sentezlenen PLA biyopolimerlerinin biyoharmanlarda kullanılması planlanmıştır. Fakat büyük reaktörlerin olmamasından dolayı sentez çalışmaları yüksek molekül ağırlıklarına ulaşılsa da geliştirilmek üzere bırakılmıştır.

İkinci aşama olan çözelti döküm yöntemi kullanılarak PHA ve PBAT esaslı HPMC katkılı, PHA esaslı ve sepiyolit katkılı, PHA esaslı ve Cu-MOF, Cu-MOF@GO, GO katkılı, PHA esaslı ve bentonit, sepiyolit, yüksek saflıkta sepiyolit, Cu-MOF, Cu-MOF@GO katkılı biyoharmanlar hazırlanmıştır. Biyoharman/biyonanokompozitlere mekanik, optik, yapısal, termal, bariyer karakterizasyon testleri uygulanmıştır.

Tez çalışmasının üçüncü ve son aşamasında ekstrüzyon yöntemi kullanılarak PHA/PBS, PHA/PLA ve PHA/PHB biyoharmanları hazırlanmıştır. Katkı olarak Cu-MOF, Cu-MOF@GO, rGO ve yüksek saflıkta sepiyolit (HPS) kullanılmıştır. Biyoharman/biyonanokompozitlere mekanik, optik, yapısal, termal, bariyer ve morfolojik karakterizasyon testleri uygulanmıştır.

2.1 Esnek Ambalaj ve Sürdürülebilirlik

Plastik ambalajların diğer ambalaj türlerine göre avantajlı olan tarafları hafif ve üretim maliyetinin az olmasıdır. Hafif olması taşınmasını ve depolanmasını sağlarken aynı zamanda üretimi esnasında istenilen renk ve tasarımda baskı yapılabilme olanağı vardır. Esnek olması ise taşıma esnasında hasarlı ürün oluşumunu azaltmaktadır [44].

Ambalaj sektörü, günümüzde ambalaj atıklarını azaltmak, fazla ambalaj kullanımını engellemek ve geri dönüşümü geliştirmek amacıyla yoğun bir baskı altındadır.

Ambalaj kavramları, sürdürülebilirlik kapsamınca ele alınmaya başlanmıştır. Sürdürülebilir ambalajlama birkaç kuruluş ve firma tarafından tanımlanmıştır [45]. Avusturalya ve Amerika Birleşik Devletleri menşeli Sürdürülebilir Ambalajlama Koalisyon'larına göre sürdürülebilir ambalaj;

- Bireyler ve topluluklar için yaşam döngüsü boyunca güvenli, faydalı ve sağlıklı olmalıdır.
- Yatırım getirisi tatmin edici bir düzeyde olmalı, maliyet avantajı sağlamalı, performans ve maliyet bakımından piyasa ölçütlerini karşılamalıdır.
- Temiz üretim teknikleri ve pratikleriyle üretilmeli, enerji verimliliğini yükseltmelidir.
- Hava, su, karbondioksit (CO₂) emisyonu ve çevre kirliliği üzerindeki olumsuz etkisi minimum seviyede olmalıdır.
- Yenilenebilir ya da geri dönüştürülmüş kaynaklarla üretim gerçekleştirilmelidir.
- Yenilenebilir enerjiyle tedarigi sağlanmalı, üretimi yapılmalı, taşınmalı ve geri dönüştürülmelidir.
- Biyobozunur, yeniden kullanılabilir veya geri dönüştürülebilir özellikte olmalı, kapsadığı ürün/ambalaj oranı fazla olmalıdır [45].

Sürdürülebilir ambalaj kavramı; ambalaj gelişimi ve kullanımı süreçlerinin daha sürdürülebilir bir biçimde uygulanması güdüsüyle oluşturulacak çözüm süreçlerine yapılan tanımlamadır [46].

Petrol esaslı plastik malzemelerin çevreye olan zararlı etkisi günden güne paylaşılmaktadır [47].

Petrol esaslı plastik malzemelere alternatif olarak biyobozunur malzemelerin kullanımı ve ambalaj malzemelerinin kullanımının azaltılması, geri dönüştürülebilir ambalaj, geri dönüştürülmüş ambalaj, tekrar kullanılabilir ambalaj gibi ambalajlamada döngüsellğe yönelik çalışmalar son yıllarda popüler hale gelmiştir. Yeni plastik ürünler için atık plastikler kaynaklara dönüştürülebilir ve böylece döngüsel bir ekonomi eldesi amacıyla atık engelleme ve malzemenin geri dönüşümü birleştirilebilir [48].

Çok katmanlı ambalaj malzemeleri; çeşitli malzemelerin önemli olan özelliklerini bir araya getirerek malzemenin şekil alma, yapışma, baskı tutma, koruma ve bariyer özelliklerini geliştirilebilmektedir [49]. Çok katmanlı filmler de ambalajlama hususunda AB Direktifi doğrultusunda geri dönüştürülmelidir. Tek katmanlı filmlerin geri dönüşümü teknik olarak çözüm bulmuştur. Bu atıklardan tekrar elde edilen hammaddeler çeşitli filmlerin eldesinde kullanılmaktadır. Buna rağmen, çok katmanlı filmlerin geri dönüşümü, günümüzde endüstriyel ölçekte hala gerçekleştirilememektedir [50]. Bu sebeple, çok katmanlı esnek ambalaj malzemelerinde, malzeme kullanım miktarı ve kat sayısının en az seviyeye indirgenmesi, sürdürülebilir kalkınmaya ambalajın katkısını daha pozitif hale getirebilmek bakımından epey önem taşımaktadır [51].

Sürdürülebilirlik, ambalaj malzemesinin mekanik geri dönüşümü bakımından ele alındığında, ambalaj malzemesi kontaminasyona açık ve ne kadar dağılmış olursa, malzemenin mekanik geri dönüştürülebilirliğinin sürdürülebilirlik olanağı da o denli düşük olacaktır [52].

2.1.1 Esnek Ambalaj Ürün Grupları

Esnek ambalaj ürün grupları genel olarak Şekil 2.1'de yer almaktadır.

Gıda Ambalajları
Kağıt Havlu Ambalajlar
Deterjan Ambalajları
Doypack ve Pouch Ambalajlar
Çöp Poşetleri ve Poşetler
Çocuk Bezi Ambalajları
Islak Mendil Ambalajları
Kargo Poşetleri
Kadın Bağı Ambalajları

Şekil 2.1 Esnek ambalaj ürün grupları

2.1.2 Esnek Ambalaj Üretim Yöntemleri

Esnek ambalaj üretim işlemleri sırasıyla ekstrüzyon, baskı, laminasyon, dilimleme/kesim süreçlerinden oluşmaktadır.

2.1.2.1 Ekstrüzyon

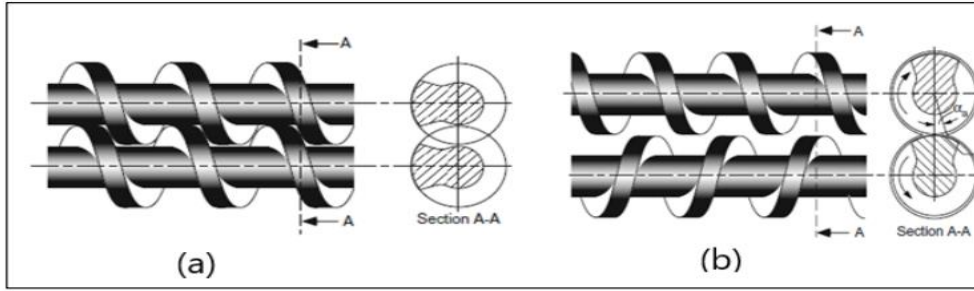
Silindirik geometriye sahip kovan ve bu kovanın içerisinde dönen sonsuz vida ekstrüzyon yönteminin en meşhur özelliğidir. Ekstrüzyon, “ex”(dışarı) ve “trude”(itmek) kelimelerinin birleşmesinden oluşan Latince kökenli bir kelimedir. Malzemeyi zorlayarak dışarıya itmek anlamını taşımaktadır. Vidalı ekstrüderlerde, vidanın dönel hareketi ve ısı aracılığıyla katı haldeki plastik hammadde eriyik hale getirilerek yeterli basınç ile malzeme sürekli bir şekilde kalıbın çıkışına gönderilmektedir. Bu esnada, hammaddenin kimyasal yapısında değişim meydana gelmemektedir [53], [54].

Plastik hammadde, malzeme besleme hunisine manuel ya da otomatik yöntemlerle aktarılır. Kovanın içerisinde bulunan ve motor-redüktör sistemi sayesinde harekete geçen taşıma ile sıkıştırma özelliğine sahip sonsuz vida, huniden aktarılan granülleri taşımaktadır. Bu esnada kovanın rezistanslar ile ısıtılması ve dönen vidanın sürtünmesi sebebiyle granüller erimeye başlar [55].

Ana üretim değişkenleri, vidanın (devir sayısı) hızı ile sıcaklıktır. Vidanın ana yapı parametreleri vidanın uzunluğu (L) ve vidanın çapı (D) olup birbirine oranları (L/D) ekstrüderin karakteristiğini belirlemektedir [56], [57].

Tek vidalı, çift vidalı ve piston tipi olmak üzere üç çeşit ekstrüder bulunmaktadır.

- Tek vidalı ekstrüderlerde amaç, hammaddeyi sabit bir sıcaklık ve basınçla homojen bir şekilde kalıba doğru taşımaktır [58].
- Tek vidalı ekstrüderlere kıyasla, çift vidalı ekstrüder, daha yüksek verim, etkili viskoz ısınma ve iyi karıştırma özelliklerine sahiptir [59].
- Piston tipi ekstrüderde vidanın yerine piston mevcuttur [61].



Şekil 2.2 Çift vidalı ekstrüderlerin vida yönlerinin şematik gösterimi, (a) Zıt yönlü, tamamen birbirine geçen vidalar, (b) Zıt yönlü, teğetsel vidalar [60]

• Şişirme ile Esnek Ambalaj Filmi Üretimi

Şişirme ile film üretimi yalnızca tek vidalı ekstrüderlerle gerçekleştirilmektedir. Kovandan eriyerek aktarılan hammadde dairesel bir kalıptan akar ve dikey olarak çekilerek bir balon oluşturulur. Polimer hava ile soğutulur. Bu esnada balon farklı çaplara üflenebilir ve aynı kalıpla farklı genişliklerde ve homojen kalınlık dağılımında film üretilmesi mümkündür. Polimer eriğini katılaştırmak amacıyla kalıbın çıkışında bir hava halkası ve iç balon soğutması kullanılabilir. Balon soğutulduktan sonra, iki sıkıştırma silindirinin balonu iki düz katmana daralttığı bir şekillendirme çadırına girer. Sıkıştırmadan sonra çekme silindiri bulunur. Baskı ya da başka bir malzemeye yapışma amacıyla polimerin yüzey polaritesini değiştirecek bir yüzey işlemi (korona), sıkıştırma silindirlerinin arasına eklenebilir [62].

Kulenin tepesinde filme kesik atılmaksızın sarılması halinde film kesintisiz bir tüp olarak sarılacaktır. Filmi bir taraftan kesmek ise malzemenin enini iki kat arttıracaktır veya her iki taraftan dilimleyerek iki düz genişlikte rulo üretilir [63].

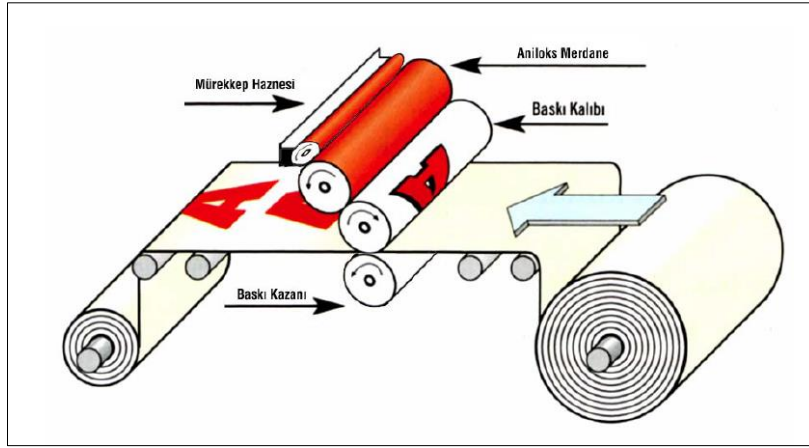


Şekil 2.3 Şişirme film ekstrüzyonu

2.1.2.2 Baskı/Flekso Baskı Sistemi

Flekso baskı sistemi esnek kalıp ile solvent esaslı mürekkep kullanılan rotatif ya da tabaka baskı uygulayabilen, direkt yüksek tekniğidir. Baskı makinesinin tasarımı, kullanılan mürekkep türü, mürekkep besleme sistemi, baskı altı malzemesi, kullanılan kalıbın kauçuk ya da fotopolimer temelli olması bu baskı türünü tipik baskıdan ayırmaktadır. Baskı kazanı, baskı kalıbı ile baskı altı malzemesi arasında bulunmadığından baskı kalındaki yazılar ters okunmaktadır [64].

Çok düşük viskoziteli anilin veya alkol ve benzeri solventlerde çözülen mürekkeplerin kullanılması ile kalıpların esnek malzemeden yapılmış olması flekso baskıyı diğer yüksek baskı tekniklerinden farklı kılan en önemli iki özelliktir. Merdanelerin baskı malzemesinin ve aniloks merdanelerdeki tram ya da lastiğin tahrip olmaması amacıyla esnek kalıp kullanılmaktadır.



Şekil 2.4 Flekso baskı prensibi [65]

Mürekkep tabakasının belirli bir kalınlığın üzerine çıkmasına olanak bulunmadığından, hem de rotatif sistemden üniteler arasındaki mesafenin dar olması sebebiyle baskı malzemesinin sıvı mürekkep olması lazımdır. Aynı zamanda baskı malzemelerinin yapıları ile baskı hızının yüksekliği sebebiyle hızlı bir kurutma süreci gerektiğinden daha hızlı kurumaya uygun olan alkol ve solvent esaslı sıvı mürekkep kullanmak zorunludur. Mürekkebi koruyan ve ayarlanmış miktarda mürekkebin, doğrudan ya da dolaylı aniloks merdanelere transferini sağlayan basit tepsi ya da kaplar mevcuttur. Mürekkep, bir pompa yardımıyla eklenmekte ve mürekkep tepsi içerisindeki bir karıştırıcı aracılığıyla kesintisiz olarak karıştırılmaktadır [65].

Üzeri kazınmış merdane, mürekkep tepsisindeki mürekkep ile doğrudan temas halindedir. Kazınmış hücreler, mürekkebi sınırlamak ve istenen oranda mürekkep miktarını baskı kalıbına aktarmak üzerine dizayn edilmişlerdir. Merdane üzerindeki fazla mürekkep rakle aracılığıyla sıyırılmaktadır [64].

Baskı silindiri, baskı kalıplarını taşımaktadır ve onları döndürerek aniloks merdane üzerinden mürekkep almasını ve dönüşe devam ederek mürekkepli kalıp ile baskı yapılacak malzemeyle temas etmesine yardım etmektedir [65].

2.1.2.3 Laminasyon

Laminasyon, farklı yüzey katmanlarının ısı ve basınç altında farklı yapıştırıcılarla bir araya getirilerek tek bir katman yapısına dönüşümü prosesidir. Isı ve basınç kullanılarak farklı yüzeylerin birbirine tutunması için bileşenlerden birinin iyi iletken, diğerinin de polietilen gibi bir plastik film olması zorunludur.

Tutkal kullanılarak uygulanan laminasyon yönteminde, çözücü ya da düşük moleküler ağırlıktaki yapıştırıcı birinci yüzey filminin ikinci yüzey filmi ile birleşiminden önce tüm yüzeyi kaplamaktadır. Ekstrüzyon laminasyon yönteminde ise eriyen mum film yüzeyini kaplamaktadır ve belirli bir basınç altında yüzeylerin birbirlerine tutunmasını sağlamaktadır [66].

Solvent esaslı laminasyon yöntemi özellikle gıda ürünlerinin ambalajlanmasında kullanılan metalize filmlerde yeğlenmektedir. Solventsiz laminasyon tekniği ise çözücü içerisinde etil çözücü gerektirmeyen laminasyon uygulamalarında kullanılmakla beraber metalize filmler için daha nadir tercih edilen bir tekniktir. Püskürtme kullanarak yapılan laminasyon tekniği de özellikle yüksek mukavemet gerektiren yığın malzeme ambalajlarında tercih edilmektedir. Solventli laminasyonda kürleşme süresi daha uzundur. Bu durumun sebebi solventli laminasyonda, solventsiz laminasyona göre daha az katı madde kullanılmasıdır. Püskürtmeli laminasyon yönteminde ise kürleşmeye gerek yoktur. Solventli laminasyonlarda proses esnasında oluşan buharlaşmanın çevre kirliliğine neden olduğu bilinmektedir. Bu sorun solventsiz ve püskürtmeli laminasyon yöntemlerinde gözlenmemektedir [67].

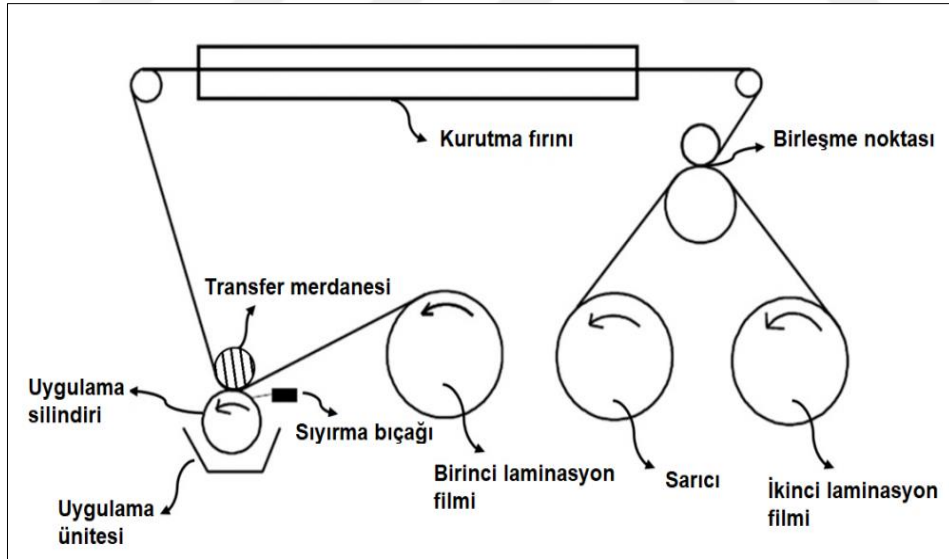
Laminasyon esnasında yapıştırıcının film yüzeyine etkili bir şekilde yapışması için, yapıştırıcının yüzey gerilimi filmin yüzey geriliminden 10 Mn/m kadar daha az olmalıdır [68].

Laminasyon prosesinde nihai ürünün son kullanımına göre, farklı yöntemler, malzemeler ve yapıştırıcılar kullanılabilir. Böylece malzemeye yüksek kopma mukavemeti, güç tutuşurluk, kimyasal maddelere dayanıklılık, sıcaklığa duyarlılık, su geçirmezlik, nefes alabilirlik gibi özellikler kazandırılabilir, fonksiyonel özelliği olan yeni bir malzeme geliştirilmesi ya da malzemeye estetik bir görüntü kazandırılması olanaklı hale gelmektedir [69], [70], [71].

Ambalaj sektöründe laminasyon yöntemiyle üretilen gıda ambalajlarının kullanılmasındaki en önemli neden metalize film yüzeyindeki alüminyumun gıda malzemesi ile temas etmesinin önlenmesidir. Metal yüzey laminasyon yöntemiyle kapatılmaktadır. Uygulanan bu işlem hem metalin gıdaya temas ihtimalini yok etmekte, hem de ambalajın toz, nem, ışık, su buharı ve oksijen gibi çevresel etkilere dayanımını arttırarak gıdanın raf ömrünün uzamasını sağlamaktadır [72].

İki film girişi mevcut olduğundan laminasyon makinelerinde iki tane çözücü ve bir tane sarıcı bölgesi bulunmaktadır. Tutkal bileşenleri özel hava geçirmeyen hortumlar aracılığıyla makineye bağlanarak karışım oranı girilir ve pompaların yardımıyla otomatik olarak makineye beslenir. Genel olarak baskılı film yüzeyine 2-5 gsm tutkal tatbik edilmektedir.

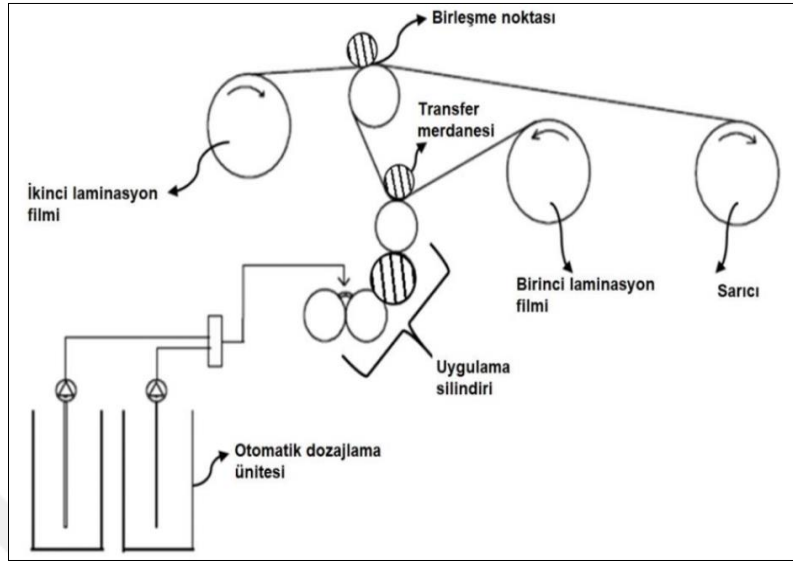
Solventli tutkallarda vizkositeyi azaltmak amacıyla karışıma etil asetat ilave edilir. Hazırlanan tutkal karışımı makinede bulunan tutkal haznesine verilir ve uygulanacak gramaja uygun işlenmiş silindir aracılığıyla filme iletilir. Silindir, haznenin yarısına kadar girerken silindir üzerinde fazla kalan tutkal sabit bir bıçakla sıyrılarak hücre içerisinde kalan tutkalın film yüzeyine baskıyla iletilmesi sağlanır. İkinci film ile buluşmadan önce tutkal içerisindeki solventin uzaklaştırılması zorunludur. Bu amaçla da kurutma fırını olarak isimlendirilen sıcak hava bölgesinden geçirilir. Sıcak hava baskı işlemindeki gibi yağ kazanından sağlanan yüksek sıcaklıktaki yağ akışıyla elde edilir. Belirtilen aşamalardan geçen ilk film ikinci film ile nip bölgesinde birleşir ve sarıcı bölgesinde bobin haline gelir. Nip bölümünde uygulanan baskıyla tutkalın yayılması sağlanmış olur [44].



Şekil 2.5 Solventli laminasyon akışı [73]

Solventsiz tutkallarda ise vizkositeyi düşürmek amacıyla üç kademeli sıcaklık uygulaması gerçekleştirilmektedir. Varil içerisindeki tutkal ısıtılarak kullanıma hazır hale getirilir. Ardından makineye verilirken geçtiği hortumlarda da sıcaklığı 5-10°C artırarak tutkal haznesine iletilir. Tutkal haznesinde de bir sıcak silindir mevcuttur. Böylelikle tutkalın filme iletilmesi için gerekli vizkosite ayarlanmış

olur. Solventsiz laminasyon makinelerinde fazla tutkalı sıyırmak için bıçak yerine üç aşamalı tutkal aktarım sistemi kullanılır. Filme aktarılabilen tutkal nip bölümünde ikinci film ile birleşmektedir [44].



Şekil 2.6 Solventsiz laminasyon akışı [73]

2.1.2.4 Dilimleme

Lamine edilmiş esnek ambalaj bobinlerinin kürleşme odalarında yeteri kadar bekletilmesinden sonra bobinler müşterinin taleplerine uygun olarak dilimleme prosesine tabi tutulur.

Esnek ambalajda dilimleme, geniş rulo halinde üretilen ambalaj malzemelerinin istenilen boyutlarda kesilerek bobin parçalarına ayrılması prosesidir.

Bobinler talep edilen boyutlarda dilimlenip paketlenerek kesim ya da sevk amacıyla ayrılan depo alanlarında yüklemeye hazır şekilde bekletilir.



Şekil 2.7 Dilimleme makinesi [44]

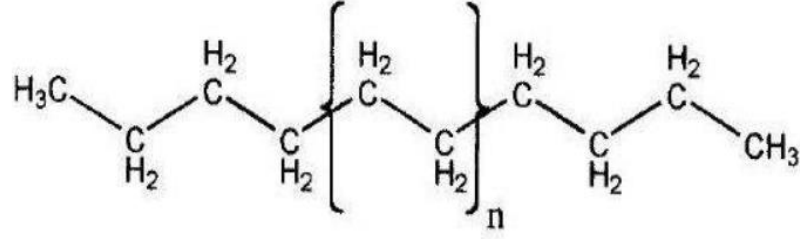
2.1.2.5 Kesim

Kesim makinalarında; baskılı, baskısız, lamineli ya da tek katmanlı filmler katlanır, kaynak yapılır ve nihai ürün haline getirilerek kesilir. Bu nihai ambalajlara örnek olarak çocuk bezleri, kadın bağları, poşetler, doypack ve pouch ambalajlar verilebilir.

2.1.3 Polietilen

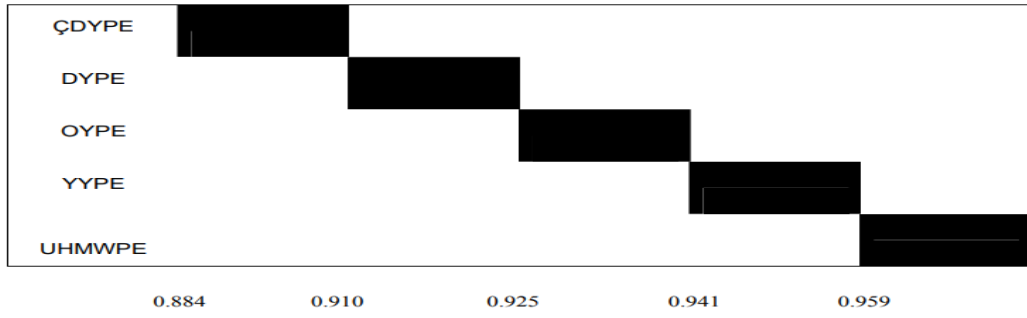
Termoplastik bir hammadde olan polietilenin üretimi, etilenin polimerizasyonu ile gerçekleşmektedir. Polimerizasyon, radikal polimerizasyon, anyonik polimerizasyon, iyon koordinasyon polimerizasyonu ve katyonik polimerizasyon yöntemleri ile gerçekleştirilebilir. Bu yöntemlerin her biri farklı türde polietilen üretimini sağlamaktadır [73].

İstenilen molekül ağırlığında elde edilebilen polietilenin sertlik ve kristallik gibi özellikleri molekül ağırlığına göre değişmektedir. Zincirdeki dallanmalar ise kristallik derecesini belirlemektedir. Yüksek yoğunluklu polietilende dallanma çok azdır ve molekül yapısı doğrusaldır. Kristallik derecesi yükseldikçe sertlik, mekanik ve kimyasal özellikler artmaktadır [73].



Şekil 2.8 Polietilenin şematik yapısı [74]

Polietilen yoğunluklarına göre; çok düşük yoğunluklu polietilen (ÇDYPE), düşük yoğunluklu polietilen (DYPE), orta yoğunluklu polietilen (OYPE), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ve ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE) şeklinde sınıflandırılmaktadır [74]. Erime akış hızı ise molekül ağırlığıyla ters orantılıdır.



Şekil 2.9 Polietilenin yoğunluklarının şematik gösterimi [75]

Tablo 2.1 Polietilenlerin akış hızına göre sınıflandırılması [75]

Akış Hızı (g/10dk) ¹	Molekül Ağırlığı
>25	Düşük Molekül Ağırlıklı
>10-25	
>1-10	
>0,4-1,0	
En fazla 0,4	Yüksek Molekül Ağırlıklı

¹ Erime Akış Hızı (MFI) ASTM D 1238 (190°C, 2,16 kg)

Tablo 2.2’de esnek ambalaj sektöründe sıklıkla kullanılan yüksek yoğunluklu polietilen, orta yoğunluklu polietilen ve düşük yoğunluklu polietilene ait özellikler yer almaktadır.

Tablo 2.2 Esnek ambalaj sektöründe kullanılan polietilene ait özellikler [76]

Özellik	Yüksek Yoğunluklu PE	Orta Yoğunluklu PE	Düşük Yoğunluklu PE
<i>Yoğunluk, [g/cm³]</i>	0,945-0,965	0,926-0,940	0,910-0,925
<i>Üretim Basıncı, [atm]</i>	700	1000-1500	1000-2000
<i>Üretim Sıcaklığı, [°C]</i>	<100	100-150	150-200
<i>Kristal Yapı Oranı, [%]</i>	90	70	60
<i>Şeffaflık Oranı, [%]</i>	90-95	85-90	50-85
<i>Erime Noktası, [°C]</i>	135	120	95-105
<i>MFI (5kg/190°C), [g/10dak]</i>	0,22-0,60	0,85	>0,85

3

BİYOBOZUNUR ESNEK AMBALAJ FİLMLERİ

3.1 Biyobozunur Ambalaj Malzemeleri

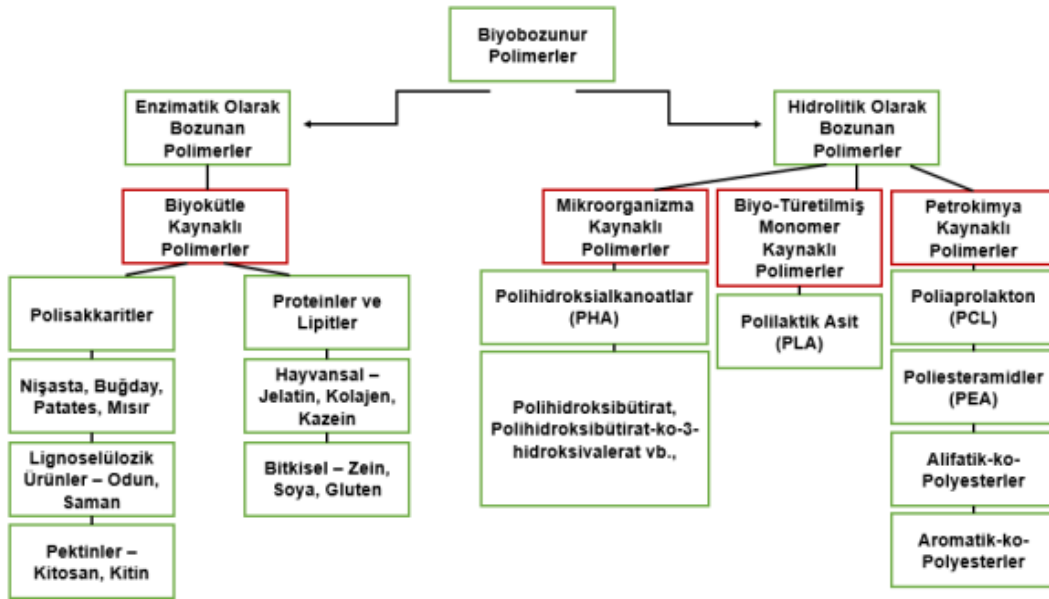
Biyofilmlerin esnek ambalaj uygulamaları aşağıda verilmiştir.

- Biyobozunur kompozit ambalaj malzemeleri [77]
- Biyobozunur nanokompozit ambalaj malzemeleri [77]
- Antimikrobiyal aktif özellikte ve akıllı nano ambalajlar [78], [79], [80]
- Yenilebilir ambalajlar [81]

3.1.1 Biyopolimerler

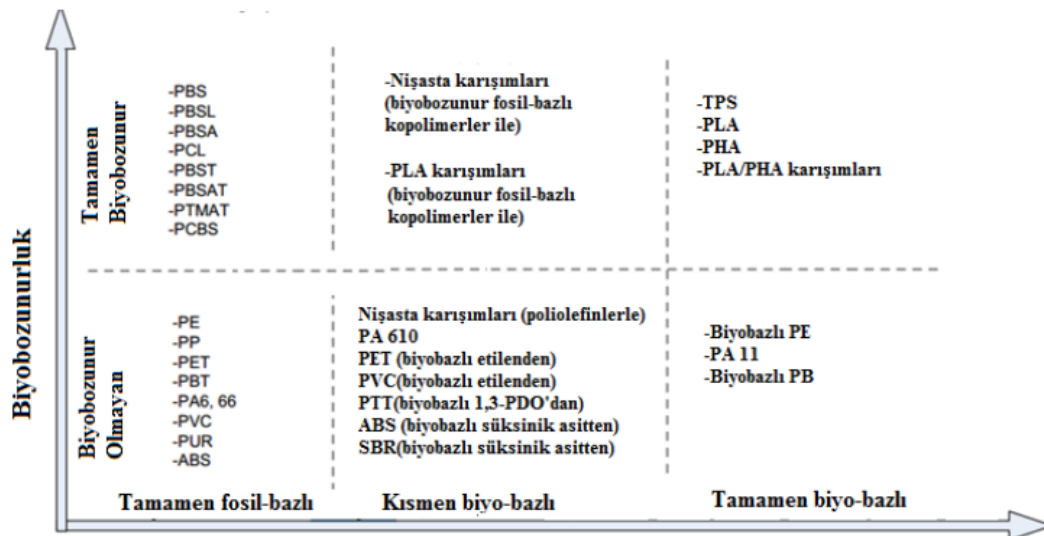
Biyopolimerler, biyoplastik ve biyobozunur plastik gibi terimlerle eş anlamlı gözüke de her biri farklı anlamlara sahiptir. Biyoplastik, yaşayan organizmalarca biyolojik olarak parçalanabilen plastiklerdir. Doğal bir kaynaktan veya yenilenebilir kaynaklardan bir ürün halinde elde edilen polimerlere ise biyopolimer adı verilmektedir. Biyoplastikler biyobozunabilir olabilir, fakat biyolojik olarak parçalanabilir bir plastik, biyolojik bir kaynaktan oluşmuş anlamı taşımamaktadır [82].

Biyobozunur polimerler bakteri, maya ve mantar gibi organizmaların enzimatik etkinlikleriyle bozunabilir. Bozunma prosesinin sonucu ürünler biyokütleyle ilave olarak aerobik şartlarda karbondioksit ve su, anaerobik şartlarda hidrokarbonlar ve metandır [83]. Biyobozunma, bir malzemenin çevreye zararlı ya da toksik bir atık bırakmaksızın tamamıyla tabiata karışması olayıdır ve uygun şartlar altında (nem, sıcaklık ve oksijen) hızlı gerçekleşen bir süreçtir [84].



Şekil 3.1 Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması [85]

Biyopolimerler biyolojik sistemler (mikroorganizmalar, bitki ve hayvan) tarafından veya kimyasal olarak biyolojik başlangıç malzemelerinden sentezlenebilmektedir [86], [87]. Petrol rezervlerinin kullanımını azaltmak açısından yenilenebilir ve sürdürülebilir özelliğe sahip biyopolimerler önem taşımaktadır. Toksik etki taşımayan biyopolimerler biyolojik olarak parçalanabilir. Biyopolimerlerde biyolojik olarak parçalanma birkaç hafta sürer. Polimerlerin plastik özellikleri ve polimer yapısı biyolojik olarak parçalanmayı etkilemektedir. Yapıları değiştirilerek polimerlerin bu özellikleri değiştirilebilmektedir [88].



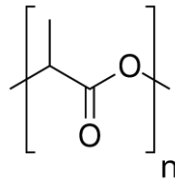
Şekil 3.2 Biyoesaslı polimerler ve biyobozunurlukları [89]

Biyopolimerler yapıları dolayısıyla zayıf mekanik özelliklere ve sınırlı işleme kapasitesine sahiptirler. Bu dezavantajları azaltarak daha geniş uygulama alanları oluşturabilmek amacıyla biyopolimerlere dolgu maddeleri ya da nano dolgu maddeleri ilave edilmekte ve daha güçlü kompozitler elde edilmektedir [90], [91], [92], [93].

Biyopolimer kompozit uygulamalarının avantajları sürdürülebilirlik, biyolojik parçalanabilirlik, yenilenebilir ve çevre dostu malzemelerin eldesidir. Katkı maddeleri ise kompozitin sertliği ve dayanıklılığını üzerinde etkilidir. Çeşitli katkı maddeleri ve plastikleştiriciler kompozitlerin yoğunluğunu, termal ve morfolojik özelliklerini, kristalliğini, parçalanabilirliğini, üretim maliyetlerini, su hassasiyetini, gaz geçirgenliğini ve raf ömrünü etkilemektedir [90], [91], [92], [93].

3.1.1.1 Polilaktik Asit

Pelouze tarafından PLA polimeri 1845 yılında keşfedilmiştir fakat o zamanlardaki mevcut kaynaklar az miktarda olduğundan üretebilmek çok pahalı olmuştur. Bir başka grup 1932 yılında laktik asit polimerizasyonunu PLA sentezini gerçekleştirmiştir ancak bu metot uygulamada verimsiz olmuştur. Lipinsky ve Sinclair 1986 yılında PLA polimerini potansiyel bir plastik hammaddesi olarak ifade etmişlerdir. Geçtiğimiz 100 yıl boyunca araştırmacılar PLA hakkında fazlaca veriler elde etmişlerdir ve polimerin çevre dostu özellikte olduğu da keşfedilerek polimere olan ilgi artmıştır. 2001 yılında ise PLA ticarileştirilmiştir [82]. PLA, enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon ve ısıyla sıkıştırıp kalıplama yöntemleriyle işlenebilmektedir [94].



Şekil 3.3 Polilaktik asit kimyasal yapısı

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve ticari polimerlerle mukayese edildiğinde çok düşük veya hiç toksik etkisi bulunmayan ve yüksek mekanik özelliklere sahip olan PLA'nın termal stabilitesi düşüktür. Kolay işlenebilirliği, biyoyumlu olması ve termal plastisitesi PLA'nın ticari potansiyelini arttırmıştır [95], [96], [97], [98].

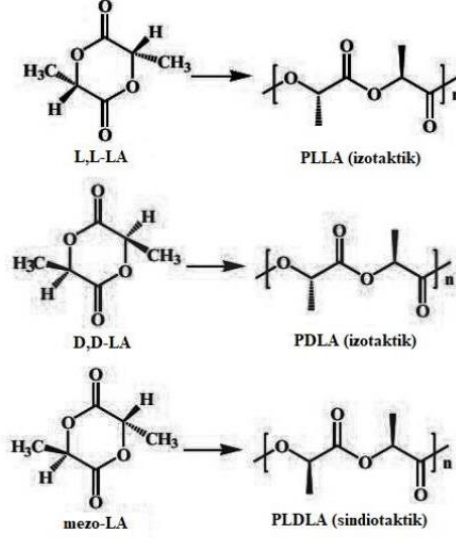
PLA, petrol esaslı polimerlere göre daha pahalıdır. PLA'nın kırılğan yapıda olması uygulama alanlarını kısıtlamaktadır [99]. PLA kompozitlerinin mekanik özellikleri plastikleştiriciyle modifiye edilerek kırılğanlığı azaltılabilmektedir [100].

Zincir yapısı yönlendirilmemiş PLA kırılğan bir yapı sergiler ancak iyi mukavemet değeri ve sertliğe sahiptir. Zincir yapısı yönlendirilmiş PLA da polietilentereftalat (PET)'e yakın özelliklere sahiptir. PLA polimerinin çekme ve bükülme modülü ise yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), polipropilen (PP) ve polisitirenden (PS) daha büyüktür [101].

Tablo 3.1 PLA'nın fiziksel ve mekanik özellikleri

Özellikler	Değerler
<i>Erime Sıcaklığı, T_m (°C)</i>	150-160
<i>Çekme Mukavemeti, σ (MPa)</i>	70
<i>Çekmede Elastikiyet Modülü, (GPa)</i>	3
<i>Camsı Geçiş Sıcaklığı, T_g (°C)</i>	60
<i>Yoğunluk, d (g/cm³)</i>	1,25
<i>Elastikiyet Modülü, E (GPa)</i>	3,5
<i>Kopma Uzaması, ϵ (%)</i>	6

Polilaktik asit, optikçe aktif, L ve D laktik olarak iki enantiyomere sahiptir. PLA alifatiktir ve hidrolizlenebilen bir poliesterdir. Polimerler sıcaklığa ve suya maruz kaldığında düşük molekül ağırlığa sahip oligomerlere dönüşürler [102]. Bozunma ürünlerin doğada karbondioksit ve suya kadar parçalanmasına kadar devam eder. Poli-L-laktik asitin doğada bozunması için seneler gerekirken, poliglukolik asit için aylar, polilaktik –D ve L-laktik için ise birkaç hafta, yeterli olmaktadır [103].



Şekil 3.4 Laktit ve PLA'ların stereoizomerlerinin yapıları [104]

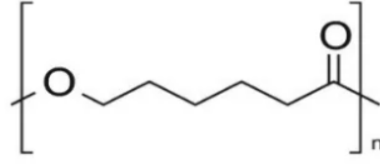
PLA biyopolimer granüllerinin genel görüntüsü Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5 PLA biyopolimer granüllerinin genel görüntüsü

3.1.1.2 Polikaprolakton

Polikaprolakton (PCL), Carothers ve grubu tarafından 1930'ların başında sentezlenmiştir [105]. Biyobozunur ve yarı kristalin bir alifatik poliesterdir. Hem biyolojik olarak uyumlu hem de biyolojik olarak parçalanabilen tekrar eden hekzanoat (O-(CH₂)₅-CO-) ünitelerinden oluşmaktadır [106]. Erime sıcaklığı 59 ile 64 °C arasında değişmekte olup camsı geçiş sıcaklığı ise -60 °C'dir. Bu durumda nispeten daha düşük sıcaklıklarda işlenmesi gerekmektedir [107]. PCL, iyi derecede tokluk ve esnekliğe sahip olup öbür poliesterlere göre üstün viskoelastik özellikler sağlamaktadır [108]. Ayrıca düşük modül ve yüksek kopma uzaması sergilemektedir [109].



Şekil 3.6 PCL kimyasal yapısı

PCL, biyobozunabilirliği ve diğer polimerlerin büyük bir çoğunluğu ile harman edilebilirliği ve mekaniksel özelliklerine bağlı olarak önemli bir polimerdir ve başta ambalaj ve biyomedikal olmak üzere genişçe bir kullanım alanına sahiptir. PCL'nin fizikomekanik özellikleri, moleküler ağırlığına ve kristalizasyon derecesine bağlı olarak değişmektedir. PCL numunelerinin kristalliği artan moleküler ağırlık ile ters orantı göstermektedir [109].

PCL, oda sıcaklığında; kloroform, diklorometan, karbontetraklorid benzen, toluen, sikloheksanon ve 2-nitropropan içerisinde çözülebilir fakat alkoller, petrol eteri, dietiler ve suda çözünmez [110], [111].

Tablo 3.2 PCL fiziksel özellikleri

Özellikler	Değerler
<i>Yoğunluk (60°C), d (g/cm³)</i>	1,1
<i>Viskozite (100°C), η (mPa.s)</i>	1.500.000
<i>Erime Sıcaklığı, T_m (°C)</i>	59-64
<i>Parlama Noktası, (°C)</i>	275
<i>Parçalanma Sıcaklığı, (°C)</i>	200

PCL, mantarlar ve bakteriler gibi dış ortamdaki canlı organizmalar tarafından biyolojik olarak bozunabilir [112]. Bozunmasında ilk amorf faz bozulur, bu durum moleküler ağırlığın sabit kalmasına ve kristallik derecesinde yükselişe sebep olur. Sonrasında, kütle kaybı ester bağlarının bölünmesi sebebiyle oluşur [110].

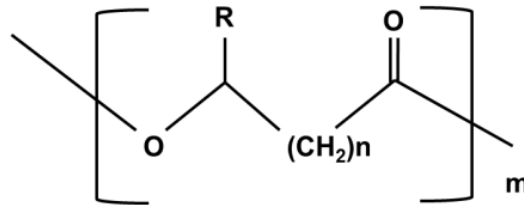


Şekil 3.7 PCL biyopolimer granüllerinin genel görüntüsü

3.1.1.3 Polihidroksialkanoat

Polihidroksialkanoatlar (PHA), çeşitli hidroksialkanoatların poliestерleridir. Lemoigne, 1926 yılında *Bacillus megaterium* bakterisinde PHA varlığını ilk kez keşfetmiştir. En az 75 farklı cinsten gram pozitif ve gram negatif bakteriler tarafından sentezlenmektedir. PHA, karbon kaynağı varlığında çeşitli mikroorganizmalar tarafından üretilerek hücre içerisinde belirgin granüller şeklinde birikir. Aerobik şartlar altında tamamen su ve karbondioksite, anaerobik şartlar altında ise tamamen metana ayrışır [113].

PHA'lar, 3-hidroksialkanoat birimlerinde monomerik bileşenlerin karbon sayılarına bağlı olarak kısa zincirli (C3–C5) ve orta zincirli (C6–C14) olarak sınıflandırılmaktadır. Poli(3-hidroksibütirat) (PHB), poli(3-hidroksivalerat) (PHV) ve kopolimerleri olan poli(3-hidroksibütirat-co-3-hidroksivalerat) (PHBV) kısa zincir uzunlukludur (scl-PHA). Poli(3-hidroksioktanoat) (PHO) ve poli (3-hidroksinanoat) (PHN) ise orta zincir uzunluğundadır (mcl-PHA) [114], [115].



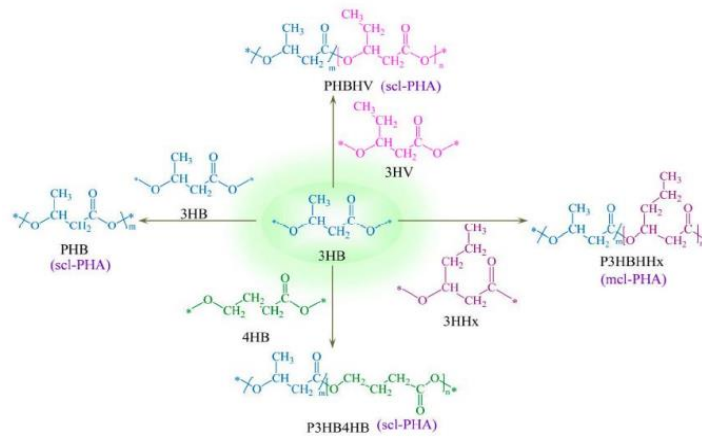
Şekil 3.8 PHA'ların genel kimyasal yapısı. (R: alkil grup, n: karbon zincir uzunluğu, m: monomer sayısı)

PHA biyopolimerinin homopolimerleri ve kopolimerleri Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3 PHA biyopolimerinin homopolimerleri ve kopolimerleri [116]

Polimer Yapısı	PHA Türü
<i>Homopolimerler</i>	PHB, P3HP, P4HB, PHV, P3HHx, P3HHp, P3HO, P3HD, P3HDD, P3HPhV, P3HPE, PHU
<i>Rastgele Dizimli Kopolimerler</i>	P(3HB-co-3HV), P(3HB-co-4HB), P(3HB-co-3HHx), P(3HP-co-4HB), P(3HB-co-3HP), P(3HB-co-mcl 3HA), P(3HHx-co-3HO-3HD-3HDD), P(3HB-co-LA)
<i>Blok Kopolimerler</i>	P3HB-b-P3HBV, P3HB-b-4HB, P3HP-b-4HB, P3HB-b-3HHx, P3HB- b-3HP, P3HHx-bP(3HD3HDD)
<i>Graft Kopolimerler</i>	PS-g-PHA, PMMA-g-PHA, PHA-g- PAA, PHA-g-AA-CS, PHA-g-selüloz, PEG-g-PHA, PEGMA-g-PHO, PLA- g-PHA, PHBV-g-PA

Birtakım PHA kopolimerlerine ait genel kimyasal yapılar Şekil 3.9'da yer almaktadır. PHA biyopolimerinin fiziksel özellikleri Tablo 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.9 PHA kopolimerlerinin genel kimyasal yapıları [117]

Tablo 3.4 PHA fiziksel özellikleri [118]

Özellikler	Değerler
<i>Camsı Geçiş Sıcaklığı, T_g (°C)</i>	2
<i>Erime Sıcaklığı, T_m (°C)</i>	160-175
<i>Kristalinite Derecesi, X (%)</i>	40-60
<i>Elastikiyet Modülü, E (GPa)</i>	1-2
<i>Çekme Mukavemeti, $\bar{\sigma}$ (MPa)</i>	15-40
<i>Kopma Uzaması, \mathcal{E} (%)</i>	1-15
<i>WVTR, (g.mm/m².day)</i>	2,36

PHA'lar, kopolimer bileşimine bağlı olarak istenilen özelliklere göre elde edilebilirler. Polimer; kristalin veya amorf olabilir. P(3HB) büyük ölçüde kristalindir ve erime sıcaklığı 180°C'dir. Fakat HA monomerlerinin malzemeye ilavesi ile (3-hidroksivalerat (3HV) veya 3-hidroksiheksanoat (3HHx) gibi) malzeme özellikleri çok yüksek oranda gelişme gösterir. Poli (3-hidroksibütirat-co-3-hidroksivalerat) (PHBV), P(3HB)'den daha az kristaliniteye ve erime noktasına sahip bir biyopolimerdir. Poli(4-hidroksibütirat), P(4HB) ise güçlü ve yumuşak çekme mukavemeti ile polietilenle mukayese edilebilen termoplastik bir polimerdir [119].

PHA'lar epeyce geniş erime sıcaklığı (T_m), camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve termal bozunma sıcaklığı (T_d) ve esnek mekanik özelliklere sahiptir [120].

scl-PHA biyopolimerleri sert, kırılğan ve yüksek kristallenme derecesine sahip olup, mcl-PHA biyopolimerleri daha esnek, düşük kristallenme derecesi, çekme mukavemeti ve erime sıcaklığı özellikleri sergilemektedir [121]. Bu sebeple scl-PHA biyopolimerleri termoplastik özellik sergilemektedir ve polipropilen (PP) ya da polietilen (PE) gibi geleneksel plastiklere benzer fiziksel özellikler gösterir. mcl-PHA biyopolimerleri ise amorf yapıdadır ve elastomerik özellik sergilemektedir [122]. scl-PHA polimerleri içerisinde PHB'den sonra en popüler ikinci PHA türü PHBV kopolyolimeridir [123].

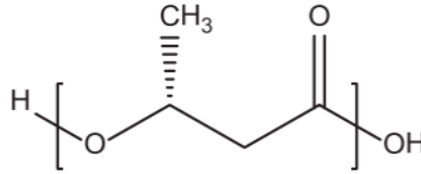


Şekil 3.10 PHA granüllerinin genel görüntüsü

- **Poli(3-Hidroksibütirat)**

PHA'ların en geniş kapsamlı olarak çalışılan türü PHB'tır [124]. Bacillus megaterium bakterisinden elde edilen poli(3-hidroksibütirat) (PHB) homopoliesteri 1920'li yıllarda Lemoigne tarafından PHB polimeri olarak tanımlanmıştır [125].

PHB biyopolimeri kloroform ve diğer klorlanmış hidrokarbonlarda çözünmektedir [126].



Şekil 3.11 PHB'nin kimyasal yapısı [127]

PHB, bir metil fonksiyonel grubu (CH₃) ile bir ester bağlantı grubu (-COOR) içermektedir [128]. PHB biyopolimeri yarı kristalin, yüksek erime sıcaklığına ve kristaliniteye sahip olan bir biyopolimerdir. Camsı geçiş sıcaklığı yüksektir. Bu sebeple oda koşullarında sert ve kırılmandır [129].

PHB polimerinin sürdürülebilir potansiyeli, ambalaj sektöründe kullanılmasına sebebiyet vermektedir. Bu polimerin kırılğan yapısı ve işleme sırasında termal dayanımının az olması olumsuz özelliklerindedir [130].

Tablo 3.5 PHB'nin fiziksel ve mekanik özellikleri [131]

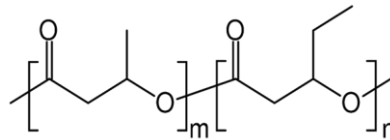
Özellikler	Değerler
Yoğunluk, d (g/cm^3)	1,2-1,4
Camsı Geçiş Sıcaklığı, T_g ($^{\circ}C$)	4-5
Erime Sıcaklığı, T_m ($^{\circ}C$)	180
Kristalinite Derecesi, X (%)	60-80
Çekme Mukavemeti, σ (Mpa)	40
Çekmede Elastikiyet Modülü (Mpa)	2500
Elastikiyet Modülü, E (Gpa)	3,5
Kopma Uzaması, (%)	6



Şekil 3.12 PHB'nin genel görüntüsü [132]

- **Poli(3-Hidroksibütirat -Co-3-Hidroksivalerat)**

Poli(3-hidroksibütirat-co-3-hidroksivalerat) (PHBV), 3-hidroksibütirat ve 3-hidroksivalerat'ın kopolimeridir ve polihidroksibütirat homopolimerine kıyasla termostabilite ve dayanıklılık açısından çok daha iyi özellikler göstermektedir [133], [134].



Şekil 3.13 PHBV'nin kimyasal yapısı

Şekil 3.13'te verildiği üzere hidroksibütirat (HB) birimlerine ilave olarak polimer zincirinde yaklaşık %0 ile %24 oranları arasında hidroksivalerat (HV) birimlerinden meydana gelmektedir [133]. HV birimlerinin fazla olması polimerin daha yumuşak bir yapıda olmasına ve daha düşük bir kristalinite değerine sahip olmasına neden olmaktadır. Bu şekilde PHBV'nin modifiye edilebilmesi; ambalaj, farmakoloji ve tarım gibi uygulamalarda olduğu gibi biyomedikal uygulamalarda için de kullanımına yol açmaktadır [135].

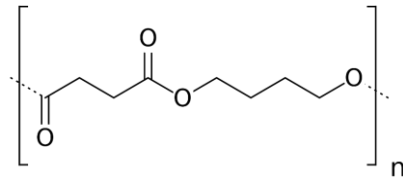


Şekil 3.14 PHBV biyopolimerinin genel görüntüsü

Doğada kendiliğinden var olan ve biyobozunur bir malzeme olarak PHBV yetersiz termal kararsızlık ve mekanik özelliklere (kırılganlık, düşük dayanım) sahiptir. Katkı maddeleri kullanılarak kompozitler ve çeşitli oranlarda farklı polimerler ile harmanlar üretilerek PHBV istenilen mekanik, termal, bariyer özelliklere sahip olabilir [136], [137].

3.1.1.4 Polibütilen Süksinat

Polibütilen Süksinat (PBS), 1,4-bütandiol ile süksinik asitin polikondenzasyonu ile sentezlenen alifatik bir poliesterdir. Beyaz renkli, kristal formda biyobozunabilir, kolay işlenebilir, termal ve kimyasal dayanıklılığa sahip olan lineer bir termoplastik malzemedir [138].



Şekil 3.15 PBS'nin kimyasal yapısı [139]

PBS biyopolimerine ait fiziksel özellikler Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6 PBS fiziksel özellikleri

Özellikler	Değerler
<i>Erime Sıcaklığı, T_m (°C)</i>	90-120
<i>Camsı Geçiş Sıcaklığı, T_g (°C)</i>	(-45)-(-5)
<i>Yoğunluk, d (g/cm³)</i>	1,25

PBS biyopolimerine ait ilk çalışmalar 1930-1932 senelerinde yapılmıştır. Fakat zayıf reaksiyon koşulları sebebiyle molekül ağırlığı epey düşük, mekanik özellikleri yetersiz bir polimer elde edilmiştir. 1990-1993 yıllarında ise ilk yüksek molekül ağırlığına sahip PBS geliştirilmiştir [140].

PBS tok, orta derecede kırılganlık ve sertliğe sahip çekme ve darbe dayanımı iyi olan bir biyopolimerdir. PBS biyopolimerinin çekme dayanımı polietilen (PE) ve polipropilen (PP) arasındayken sertliği düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ile yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) arasındadır [141]. Moleküler ağırlığına bağlı olarak %300'den fazla kopma uzaması sergileyebilen PBS, oda sıcaklığında sünek davranış gösterir [141]. Polilaktik asit (PLA) ile karşılaştırıldığında daha tok olup daha düşük Young modülü ve sertliğe sahiptir [142].



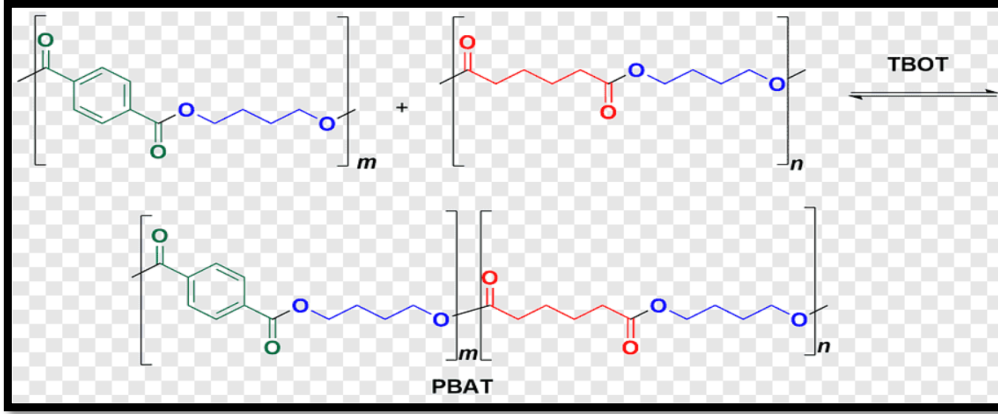
Şekil 3.16 PBS'nin genel görüntüsü

PBS ve kopolimerlerinin enzimatik biyobozunması, nötr pH'ta enzimsiz hidrolizden daha hızlıdır. Bu biyopolimerler lipaz çözeltisi, toprağa gömme, su, aktif çamur ve kompost içerisinde biyolojik olarak parçalanabilir [143].

3.1.1.5 Poli(Bütülen Adipat-Co-Tereftalat)

Poli(bütülen adipat-co-tereftalat) (PBAT), 1,4-bütandiol, dimetil tereftalat (DMT) ve adipik asidin eriyik polikondenzasyonu ile elde edilen bütülen adipat ve

tereftalatın rastgele bir kopolimeridir [144]. Oluşan kopolimer PBAT'ın alifatik ve aromatik gruplarının zincir uzunluklarında ve blok dağılımında herhangi bir kontrol olmadığından rastgele kopolimerdir [145].



Şekil 3.17 PBAT'ın bileşenleri

Alifatik-aromatik kopoliesterler, alifatik poliesterlerin iyi biyobozunurluk özellikleriyle beraber aromatik poliesterlerin iyi termal ve mekanik özelliklerini birlikte sergilemektedir. Biyobozunurluk özelliği bütülen adipat grubundan gelen alifatiklikten stabilite ve mekanik dayanım ise bütülen tereftalat grubundan kaynaklanan aromatiklikten gelmektedir [146].

PBAT, toprakta veya kompost ortamında birkaç hafta içerisinde kalıntı bırakmadan ayrışabilmektedir [147].

Tablo 3.7 PBAT'ın fiziksel özellikleri [148]

Özellikler	Değerler
Yoğunluk, d (g/cm^3)	1,25-1,27
Camsı Geçiş Sıcaklığı, T_g ($^{\circ}C$)	-29
Erime Sıcaklığı, T_m ($^{\circ}C$)	110-120
Kristalinite Derecesi, X (%)	~20

Düşük yoğunluğu ve iyi mekanik özellikleri sebebiyle PBAT polietilene benzetilmektedir. Kopolimer olması ve alifatik esterlere göre daha esnek özellik

sergilediği için avantajlıdır. PBAT, yapısında bulunan –CO grupları sebebi ile hidrofobik özelliğe sahiptir [149].



Şekil 3.18 PBAT'ın genel görüntüsü

PBAT esnek bir biyopolimer olup kopmada yüksek uzamaya sahiptir (%700'e yakın), Young modülü 20–35 MPa ve çekme mukavemeti ise 32–36 MPa'dır [150]. PBAT, kopma uzaması, düşük su buharı geçirgenliği ve iyi termal ve mekanik dayanımı sebebiyle ambalaj sektörü için ilgi çekici bir malzemedir [150].

4.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Kullanılan tüm kimyasal malzemeler Bölüm 4.1’de detaylıca ele alınmıştır.

4.1.1 Polilaktik Asit Sentezi için Kullanılan Kimyasallar:

PLA sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler Tablo 4.1’de yer almaktadır. Sentez esnasında Laktid monomerleri, katalizör olarak Kalay (II) 2-Etil Heksanoat, başlatıcı olarak metanol ve çözücü olarak da kloroform kullanılmıştır. Sentez esnasında azot gazı ile inert ortam sağlanmıştır.

Tablo 4.1 PLA sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler

Malzeme İsmi	Kimyasal Formül	Firma	Özellikler
<i>L-Laktid</i>	$C_6H_8O_4$	Polylactide	$T_m: 97,3\text{ }^\circ C$ <u>Safılık:</u> $\geq 99,5\%$
<i>D-Laktid</i>	$C_6H_8O_4$	Polylactide	$T_m: 97,0\text{ }^\circ C$ <u>Safılık:</u> $\geq 99,5\%$
<i>DL-Laktid</i>	$C_6H_8O_4$	Polylactide	$T_m: 118,6\text{ }^\circ C$ <u>Safılık:</u> $\geq 99,5\%$
<i>Kalay (II) 2-Etil Heksanoat</i>	$C_6H_{30}O_4Sn$	Sigma Aldrich	<u>Mw:</u> 405,1 g/mol $T_m: < 0\text{ }^\circ C$ <u>d:</u> 1,251 g/cm ³
<i>Metanol</i>	CH_3OH	Sigma Aldrich	<u>Mw:</u> 32,04 g/mol <u>Safılık:</u> $\geq 99,6\%$ <u>d:</u> 1,251 g/cm ³
<i>Kloroform</i>	$CHCl_3$	Sigma Aldrich	<u>Mw:</u> 119,38 g/mol <u>Safılık:</u> $\geq 99,8\%$ <u>d:</u> 1,49 g/cm ³
<i>Azot Gazı</i>	N	Seralgaz	<u>Mw:</u> 28,01 g/mol <u>d:</u> 0,808 kg/dm ³

L-Laktid, D-Laktid ve DL-Laktid monomerleri “Polylactide” şirketinden tedarik edilmiştir. Kalay (II) 2-etil heksanoat [Sn(Oct)₂], metanol ve kloroform “Sigma Aldrich” firmasından temin edilmiştir. Çalışmalarda Elif Plastik/Huhtamaki Flexibles Ar-Ge laboratuvarı bünyesinde Seralgaz firmasından sağlanan azot gazı kullanılmıştır. Silikon yağı, “ZAG Kimya” firmasından satın alınmıştır.

4.1.2 Biyoharman Eldesinde Kullanılan Kimyasallar

Poli(3-hidroksibütirat-co-3-hidroksivalerat) (P3HB3HV, PHBV, HV: %1 mol kesri), “Dayang Chem (Hangzhou)” firmasından satın alınmıştır. Poli(3-hidroksibütirat-co-4-hidroksibütirat) (P3HB4HB, PHA), “CJ Biomaterials” şirketinden tedarik edilmiştir. Poli(bütillen adipat-co-tereftalat) (PBAT), “JinHui ZhaoLong High Technology” şirketinden temin edilmiştir. Polilaktik asit (PLA, %4-D isomer, Mw: 250kDa), “Total Energies Corbion” firmasından sağlanmıştır. Polibütillen süksinat (BioPBS FZ91PM), “Mitsubishi Chemical Europe” firmasından satın alınmıştır. Poli(3-hidroksibütirat) (PHB), Henian Biyopolymers firmasından tedarik edilmiştir. Kloroform, “Sigma Aldrich” şirketinden tedarik edilmiştir. Hidroksipropil metilselüloz (HPMC, Mw: 59 g/mol), “Hahama” firmasından temin edilmiştir. Polietilen glikol 400 (PEG 400, Mw: 380-420 g/mol), “Merck” şirketinden sağlanmıştır. Joncryl® ADR 4468, “BASF” firmasından satın alınmıştır. Crodamide Er (Slip) ve Crodamide Br (Antiblok) ürünleri, “Croda” firması tarafınca desteklenmiştir. Bentonit, Sepiyolit ve Yüksek Saflıkta Sepiyolit ise Tolsa firmasınca bedelsiz olarak gönderilmiştir. PLA zincir uzatıcısı, Ecoforte firmasından tedarik edilmiştir.

Tablo 4.2 Biyoharman eldesinde kullanılan kimyasal malzemeler

Malzeme	Kimyasal Formül	Firma	Özellikler
<i>P3HB3HV, PHBV</i>	$(C_5H_{10}O_3 \cdot C_4H_8O_3)_x$	Dayang Chem (Hangzhou)	<u>MFI</u> : 1-18 g/10 dak <u>T_m</u> : 170-180°C
<i>P3HB4HB, PHA</i>	$C_{32}H_{34}C_{12}N_4O_4S$	CJ Biomaterials	<u>MFI</u> : 5 g/10dak <u>T_m</u> : 135-175°C
<i>PBAT</i>	H-(O-(CH ₂) ₄ -O- CO-(CH ₂) ₄ -CO-)n- (O-(CH ₂) ₄ -O-CO- C ₆ H ₄ -(O-)m-H	JinHui ZhaoLong High Technology	<u>MFI</u> : ≤ 5 g/10dak <u>T_m</u> : 135-175°C
<i>PLA</i>	$(C_3H_4O_2)_n$	Total Energies Corbion	<u>MFI</u> : 3 g/10 dak <u>T_m</u> : 155°C
<i>Bio-PBS</i>	$C_8H_{12}O_4$	Mitsubishi Chemical Europe	<u>MFI</u> : 5 g/10dak <u>T_m</u> : 115 °C
<i>PHB</i>	$C_7H_6O_3$	Henian Biopolymer	<u>MFI</u> : 5-15 g/10 dak <u>T_m</u> : 170-176°C
<i>Kloroform</i>	$CHCl_3$	Sigma Aldrich	<u>Mw</u> : 119,38 g/mol <u>Saflık</u> : ≥ %99,8 <u>d</u> : 1,49 g/cm ³
<i>Polietilen Glikol 400</i>	$C_{16}H_{34}O_9$	Merck	<u>Mw</u> : 370,44 g/mol <u>d</u> : 1,13 g/cm ³

Tablo 4.2 Biyoharman eldesinde kullanılan kimyasal malzemeler (devam)

Malzeme	Kimyasal Formül	Firma	Özellikler
<i>Hidroksipropil Metilselüloz</i>	$C_{56}H_{108}O_{30}$	Hahama	<u>Hidroksipropil İçeriği</u> (%w): 7.0-12.0 <u>Metoksil İçeriği (%w):</u> 28.0-30.0
<i>Joncryl® ADR 4468</i>	2,3-Epoksipropil Metakrilat	BASF	<u>Mw:</u> 7250 g/mol
<i>Crodamide Er (Slip)</i>	$C_{22}H_{43}NO$	Croda	<u>T_m:</u> 78-81°C
<i>Crodamide Br (Antiblok)</i>	$CH_3(CH_2)_{20}CONH$	Croda	<u>T_m:</u> 102-112°C
<i>Bentonite</i>	$Al_2O_3 \cdot 4(SiO_2) \cdot H_2O$	Croda	<u>Yüzey Modifiye</u> <u>Konsantrasyonu:</u> Yok <u>d001:</u> 1.24 nm
<i>Sepiyolit</i>	$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$	Tolsa	<u>Yüzey Modifiye</u> <u>Konsantrasyonu:</u> Yok <u>d001:</u> 1.20 nm
<i>Yüksek Saflıkta Sepiyolit</i>	$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$	Tolsa	<u>Yüzey Modifiye</u> <u>Konsantrasyonu:</u> % 10-15 <u>d001:</u> 1.40 nm
<i>PLA Zincir Uzattıcısı</i>	-	Ecoforte	<u>Aktif İçerik:</u> %25

4.1.3 Antimikrobiyal Katkılar

Titanyum dioksit (TiO_2), “Uz Kimya” tarafından bedelsiz numune olarak sağlanmıştır. Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO), “Aerofen” firmasından tedarik edilmiştir. Cu-MOF ve Cu-MOF@GO, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Enstrümental Analiz (I), Kataliz ve Polimerik Membran Üretim Laboratuvarında (KMD-302) sentezlenmiştir.

Tablo 4.3 Antimikrobiyal katkıları

Malzeme İsmi	Kimyasal Formül	Firma	Özellikler
<i>Titanyum Dioksit</i>	TiO ₂	Uz Kimya	<u>Mw:</u> 79,87 °C <u>Safılık:</u> %98
<i>Grafen Oksit/İndirgenmiş Grafen Oksit</i>	C ₁₄₀ H ₄₂ O ₂₀	Aerofen	<u>Katman Sayısı:</u> 2-5 <u>Ortalama Parçacık Boyutu:</u> 500 nm

4.1.4 Metal Organik Kafes Sentezinde Kullanılan Kimyasallar:

1,3,5-Benzentrikarboksilik asit (BTC), “Analitik Kimya” firmasından temin edilmiştir. Bakır Asetat ve Trietilamin (TEA), “Acros Organics” şirketinden tedarik edilmiştir. N,N-Dimetilformamid, “Tekkim” firmasından temin edilmiştir. Etanol ve Kloroform, “Sigma Aldrich” firmasından satın alınmıştır. Saf su laboratuvar bünyesinden sağlanmıştır. GO, “Aerofen” tarafından sağlanmıştır.

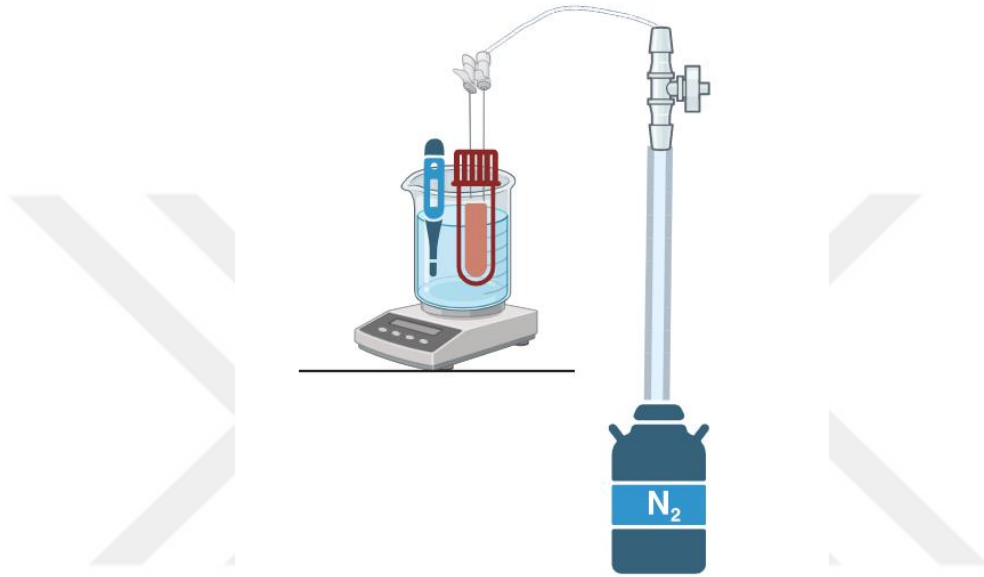
Tablo 4.4 MOF sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler

Malzeme İsmi	Kimyasal Formül	Firma	Özellikler
<i>1,3,5-Benzentrikarboksilik Asit</i>	C ₆ H ₃ (CO ₂ H) ₃	Analitik Kimya	<u>Mw:</u> 210,14 g/mol <u>Safılık:</u> %98,6
<i>Bakır Asetat</i>	(Cu(AC) ₂ .2H ₂ O)	Acros Organics	<u>Mw:</u> 199,65 g/mol <u>Safılık:</u> ≥ %98,0
<i>Trietilamin</i>	N(CH ₂ CH ₃) ₃	Acros Organics	<u>Mw:</u> 101,19 g/mol <u>Safılık:</u> ≥ %99,7
<i>N,N-Dimetilformamid</i>	C ₃ H ₇ NO	Tekkim	<u>Safılık:</u> ≥ %99,5 <u>d:</u> 0,94 g/cm ³
<i>Etanol</i>	C ₂ H ₆ O	Sigma Aldrich	<u>Safılık:</u> ≥ %99,8 <u>d:</u> 0,789 g/cm ³
<i>Kloroform</i>	CHCl ₃	Sigma Aldrich	<u>Safılık:</u> ≥ %99,8 <u>d:</u> 1,49 g/cm ³
<i>Grafen Oksit</i>	C ₁₄₀ H ₄₂ O ₂₀	Aerofen	<u>Katman Sayısı:</u> 2-5

4.2 Kullanılan Ekipmanlar

4.2.1 Polimerizasyon

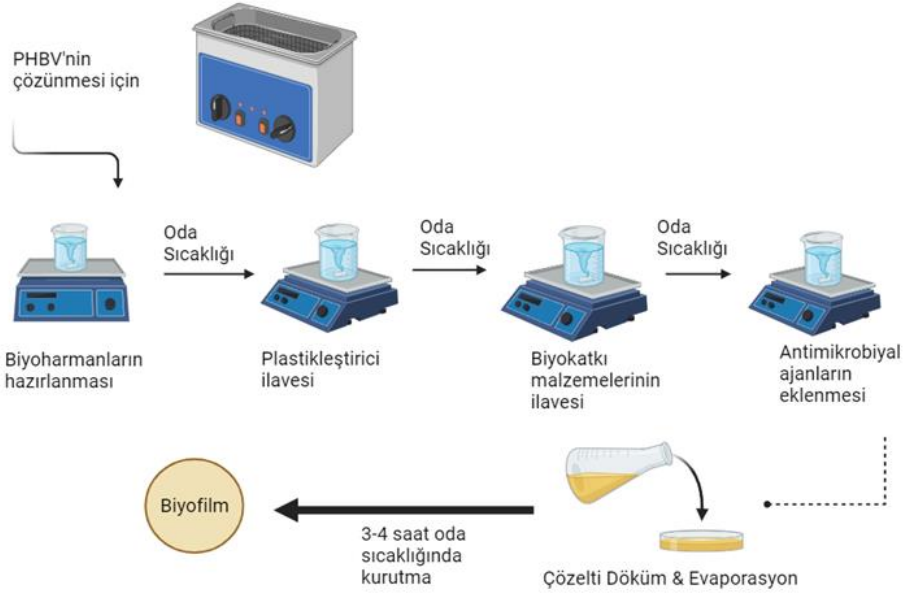
- Azot Gazı Tüpü, Seral Gaz
- Isıtıcı Mekanik Karıştırıcı, Tops, MS300HS
- Vakum Etüvü, Binder



Şekil 4.1 Polimerizasyon sisteminin şematik gösterimi

4.2.2 Çözelti Döküm Çalışmaları

- Ultrasonik Banyo, Isolab
- Isıtıcı Mekanik Karıştırıcı, Tops, MS300HS
- Hassas Terazi, Mettler Toledo AB204



Şekil 4.2 Çözelti döküm yönteminin şematik gösterimi

4.2.3 Laboratuvar Ölçekli Ekstrüzyon Çalışmaları

- Hassas Terazisi, Mettler Toledo AB204
- Desis Elektronik Baskül Kantar 600 kg 80 x 90 cm
- Çift Vidalı Ekstrüder, Kökbiir RTX-T25 Çift Burgu Ekstrüder
- Tek Blown Ekstrüder, Kökbiir RTX-T24 Tek Burgu Blown Film Ekstrüder



Şekil 4.3 Çift vidalı ekstrüder

Çalışmalar kapsamında kullanılan çift vidalı ekstrüder Şekil 4.3'te, tek vidalı ekstrüder ise Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4 Tek vidalı ekstrüder

4.3 Yöntemler

Polilaktik asit sentezinde ve biyoharmanların, biyonanokompozitlerin eldesinde ve nanokristal sentezinde kullanılan tüm yöntemler Bölüm 4.2’de detaylıca ele alınmıştır.

4.3.1 Polilaktik Asit Sentezi

Poli-L-Laktik Asit (PLLA) (L-laktidin), Poli-D-Laktik Asit (PDLA) (D-Laktidin) ve Poli-DL-Laktik Asit (PDLA) (DL-Laktidin) halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. 4, 8, 16 ve 24 saat reaksiyon süreleriyle 130, 140, 160 ve 180°C sıcaklıklarda sentez gerçekleştirilmiştir. Başlatıcı olarak %0,1 mol metanol, katalizör olarak da %0,1 mol Sn(Oct)₂ katalizörü kullanılarak optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir [151].

2 g monomer deney tüpüne tartıldıktan sonra azot gazı ile muamele edilerek ağzı kapatılmış ve silikon yağı bulunan düzeneğe daldırılarak monomerin erimesi beklenmiştir. Çalışılacak sıcaklık değerine ulaşıldığında tüpün kapağına giriş çıkış verilerek devamlı azot gazı sirkülasyonu ile %0,1 mol metanol ve %0,1 mol Sn(Oct)₂ karışımı iki damla ilave edilmiş ve gaz çıkışı ile reaksiyon süresi başlatılmıştır. Polimerizasyon tamamlandığında deney tüpü düzenekten alınarak buz banyosuna daldırılmıştır. Deney tüpüne yarısına kadar kloroform eklenerek 24 saat bekletilmiş ve metanol ile üç kez yıkama gerçekleştirilerek elde edilen

polimer 50°C'de vakum etüvünde kurutulmuştur [152]. Elde edilen polimerin verimi hesaplanmıştır [153].

Polimerizasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği ve elde edilen polimerin ticari PLA'nın molekül ağırlığına ulaşip ulaşmadığı jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) testleriyle takip edilmiştir.

Gerçekleştirilen polimerizasyon çalışmalarına yönelik formülasyonlar Tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5 Polimerizasyon çalışmalarına yönelik formülasyonlar

Kod	Stc.	Süre	Kod	Stc.	Süre	Kod	Stc.	Süre
PLLA			PDLA			PDLLA		
<i>PLLAT1S1</i>	130	4	<i>PDLAT1S1</i>	130	4	<i>PDLLAT1S1</i>	130	4
<i>PLLAT1S2</i>	130	8	<i>PDLAT1S2</i>	130	8	<i>PDLLAT1S2</i>	130	8
<i>PLLAT1S3</i>	130	16	<i>PDLAT1S3</i>	130	16	<i>PDLLAT1S3</i>	130	16
<i>PLLAT1S4</i>	130	24	<i>PDLAT1S4</i>	130	24	<i>PDLLAT1S4</i>	130	24
<i>PLLAT2S1</i>	140	4	<i>PDLAT2S1</i>	140	4	<i>PDLLAT2S1</i>	140	4
<i>PLLAT2S2</i>	140	8	<i>PDLAT2S2</i>	140	8	<i>PDLLAT2S2</i>	140	8
<i>PLLAT2S3</i>	140	16	<i>PDLAT2S3</i>	140	16	<i>PDLLAT2S3</i>	140	16
<i>PLLAT2S4</i>	140	24	<i>PDLAT2S4</i>	140	24	<i>PDLLAT2S4</i>	140	24
<i>PLLAT3S1</i>	160	4	<i>PDLAT3S1</i>	160	4	<i>PDLLAT3S1</i>	160	4
<i>PLLAT3S2</i>	160	8	<i>PDLAT3S2</i>	160	8	<i>PDLLAT3S2</i>	160	8
<i>PLLAT3S3</i>	160	16	<i>PDLAT3S3</i>	160	16	<i>PDLLAT3S3</i>	160	16
<i>PLLAT3S4</i>	160	24	<i>PDLAT3S4</i>	160	24	<i>PDLLAT3S4</i>	160	24
<i>PLLAT4S1</i>	180	4	<i>PDLAT4S1</i>	180	4	<i>PDLLAT4S1</i>	180	4
<i>PLLAT4S2</i>	180	8	<i>PDLAT4S2</i>	180	8	<i>PDLLAT4S2</i>	180	8
<i>PLLAT4S3</i>	180	16	<i>PDLAT4S3</i>	180	16	<i>PDLLAT4S3</i>	180	16
<i>PLLAT4S4</i>	180	24	<i>PDLAT4S4</i>	180	24	<i>PDLLAT4S4</i>	180	24

4.3.2 Polihidroksialkanoat ve Polibütilen Adipat-Co-Tereftalat Esaslı Biyoharman Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Biyoharman filmler çözücü döküm yöntemi kullanılarak %3 konsantrasyonda hazırlanmıştır. Tüm çalışmalarda PHBV'nin ultrasonik banyoda (yaklaşık 3 saat) kloroform içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Biyoharman hazırlamak için çözülmüş PHBV, oda sıcaklığında belirli oranlarda PBAT veya PHA biyopolimeri ile mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Tüm yapılara %1 oranında PEG 400 (karakterizasyon testlerinden sonraki aşamalarda %1;3;5 HPMC ile birlikte) eklenerek karıştırmaya devam edilmiştir. Biyoharman yapıları tamamen eriyip homojen hale gelince kalınlık dağılımı 100 ± 5 olacak şekilde 90 mm çaplı cam petri kaplarına dökülmüş ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan filmler petri kaplarından soyularak termal, yapısal, mekanik, optik, bariyer (oksijen ve su buharı geçirgenliği) antimikrobiyal ve morfolojik testlere tabi tutulmuştur.

PBAT ve PHA ikili yapıları için maksimum %20'ye kadar PHBV kullanılarak optimum oran çalışması gerçekleştirilmiştir. PBAT/PHBV karışımlarının üstün mukavemet özelliği ve PHA/PHBV karışımlarındaki göze çarpan kopma uzaması değerleri göz önünde bulundurulduğunda ayrıca üçlü yapılara (PBAT/PHBV/PHA), (PHA/PHBV/PLA), (PHA/PHBV/PBS) geçiş kararı alınmıştır. Üçlü karışımların en iyi oranı belirlendikten sonra faz ayrımını ortadan kaldırmak için ilk aşamada sadece %1 PEG 400 eklenmiş ve HPMC (%1;3;5) katkısının bu yapılar üzerindeki bariyer özelliklerine etkisi incelenmiştir. Hazırlanan biyoharman filmlerin yüzdece formülasyonları Tablo 4.6'da gösterilmiştir.

Tablo 4.6 PHBV içeren biyoharman filmlerin formülasyonları

Kod	*	PBAT	**	PLA	PBS	***	****
<i>PHA/PHBV</i>	20	0	80	0	0	0	0
<i>PHA/PHBV/P</i>	20	0	80	0	0	1	0
<i>PHA/PHBV/P/H1</i>	20	0	80	0	0	1	1
<i>PHA/PHBV/P/H3</i>	20	0	80	0	0	1	3
<i>PHA/PHBV/P/H5</i>	20	0	80	0	0	1	5
<i>PBAT/PHBV</i>	10	90	0	0	0	0	0
<i>PBAT/PHBV/P</i>	10	90	0	0	0	1	0
<i>PBAT/PHBV/P/H1</i>	10	90	0	0	0	1	1
<i>PBAT/PHBV/P/H3</i>	10	90	0	0	0	1	3
<i>PBAT/PHBV/P/H5</i>	10	90	0	0	0	1	5
<i>PBAT/PHBV/PHA</i>	10	80	10	0	0	0	0
<i>PBAT/PHBV/PHA/P</i>	10	80	10	0	0	1	0
<i>PBAT/PHBV/PHA/P/H1</i>	10	80	10	0	0	1	1
<i>PBAT/PHBV/PHA/P/H3</i>	10	80	10	0	0	1	3
<i>PBAT/PHBV/PHA/P/H5</i>	10	80	10	0	0	1	5
<i>PHA/PHBV/PBS</i>	10	0	80	0	10	0	0
<i>PHA/PHBV/PBS/P</i>	10	0	80	0	10	1	0
<i>PHA/PHBV/PBS/P/H1</i>	10	0	80	0	10	1	1
<i>PHA/PHBV/PBS/P/H3</i>	10	0	80	0	10	1	3
<i>PHA/PHBV/PBS/P/H5</i>	10	0	80	0	10	1	5
<i>PHA/PHBV/PLA</i>	10	0	80	10	0	0	0
<i>PHA/PHBV/PLA/P</i>	10	0	80	10	0	1	0
<i>PHA/PHBV/PLA/P/H1</i>	10	0	80	10	0	1	1
<i>PHA/PHBV/PLA/P/H3</i>	10	0	80	10	0	1	3
<i>PHA/PHBV/PLA/P/H5</i>	10	0	80	10	0	1	5

PHBV**: P3HB3HV, *PHA**: P3HB4HB, *****P**: PEG 400, ******H**: HPMC

4.3.3 Polihidroksialkanoat Esaslı Biyoharman Filmlere Sepiyolit Katkısının Etkisinin İncelenmesi

Biyoharman filmler çözücü döküm yöntemi kullanılarak %3 konsantrasyonda hazırlanmıştır. Biyoharman hazırlamak için PHA, oda sıcaklığında belirli oranlarda PBS veya PLA biyopolimeri ile mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Optimum oranların mekanik testler ile seçilmesinin ardından tüm yapılara %1 oranında Joncryl® ADR 4468 (PBS'li yapılar) ve PLA zincir uzatıcısı (PLA'lı yapılar) ilave edilerek (karakterizasyon testlerinden sonraki aşamalarda %3 sepiyolit ve %1 TiO₂ ile birlikte) eklenerek karıştırmaya devam edilmiştir. Biyoharman yapıları tamamen eriyip homojen hale gelince kalınlık dağılımı 100±5 olacak şekilde 90 mm çaplı cam petri kaplarına dökülmüş ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan filmler petri kaplarından soyularak termal, yapısal, mekanik, optik, bariyer (oksijen ve su buharı geçirgenliği) ve antimikrobiyal testlerine tabi tutulmuştur. Hazırlanan biyoharman filmlerin bileşimleri Tablo 4.7'de gösterilmektedir.

Tablo 4.7 PHA esaslı biyoharmanlara sepiyolit ve TiO₂ katkısının ilavesiyle oluşturulan formülasyonlar

Kod	PBS	PLA	PHA	Joncryl® ADR 4468	Sepiyolit	TiO₂
<i>PHA/PBS</i>	20	0	80	0	0	0
<i>PHA/PBS/P</i>	20	0	80	1	0	0
<i>PHA/PBS/P/Sep</i>	20	0	80	1	3	0
<i>PHA/PBS/P/Sep/T</i>	20	0	80	1	3	1
<i>PHA/PLA</i>	0	75	25	0	0	0
<i>PHA/PLA/P</i>	0	75	25	1	0	0
<i>PHA/PLA/P/Sep</i>	0	75	25	1	3	0
<i>PHA/PLA/P/Sep/T</i>	0	75	25	1	3	1

4.3.4 Polihidroksialkanoat Esaslı Biyoharman Filmlerin Hazırlanması ve Metal Organik Asit Esaslı Katkılarının Yapılara Etkisinin İncelenmesi

Cu-MOF ve Cu-MOF@GO sentez yöntemlerine sırasıyla Bölüm 4.3.4.1 ve 4.3.4.2'de yer verilmiştir.

4.3.4.1 Bakır Esaslı Metal Organik Asit Kafes Sentezi

Cu-MOF nanokristalleri, literatürde MOF-199 ya da HKUST-1 olarak tanımlanan solvotermal sentez yoluyla sentezlenmiştir [76]. Sentezi gerçekleştirebilmek adına iki adet çözelti hazırlanmıştır. Birinci çözelti hazırlanırken 1 g 1,3,5-benzotrikarboksilik asit üzerine toplam 24 mL (8 mL DMF, 8 mL etanol, 8 mL su) çözücü ilave edilmiştir. İkinci çözelti hazırlanırken ise 1,612 g bakır asetat üzerine yine toplam 24 mL (8 mL DMF, 8 mL etanol, 8 mL su) eklenmiştir. İkinci çözelti birinci çözelti üzerine ilave edilerek homojen karışım elde etmek üzere manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemine tabii tutulmuştur. Çözeltiye yaklaşık 2-3 dakika sonra 1 mL Trietilamin (TEA) katılarak oda sıcaklığında 23 saat süreyle karıştırma işlemine devam edilmiştir. Reaksiyon sona erdikten sonra elde edilen Cu-MOF nanokristalleri 5500 rpm'de yaklaşık 20 dk boyunca santrifüjleme işlemine tabi tutularak elde edilmiştir. Sonrasında iki kez N,N-DMF ve üç kez de kloroform ile yıkama ve santrifüjleme işlemleri uygulanmıştır [154].

4.3.4.2 Cu-MOF ve Cu-MOF@GO Nanokristallerinin Sentezi

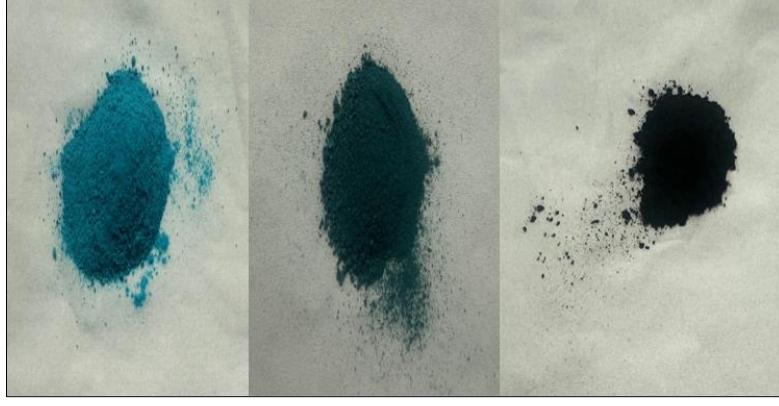
Cu-MOF@GO sentezi için de birinci çözelti 0,04 gram grafen oksit (GO) ve 0,462 gram 1,3,5-benzotrikarboksilik asit (BTC) tartılarak üzerine 4 mL etanol, 4 mL su ve 4 mL N,N-DMF çözücüsü ilave edilmiştir. Homojen dağılım sağlanabilmesi amacıyla 2-3 gün süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. İkinci çözelti ise 4 mL etanol, 4 mL su ve 4 mL N,N-DMF'te 0,8 gram bakır asetatın çözünmesi ile hazırlanmıştır. İkinci çözeltinin birinci çözeltiye ilave edilerek, sonrasında üzerine 1 mL TEA eklenmiş ve nihai çözelti oda koşullarında 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Reaksiyon sona erdikten sonra oluşan nanokristaller 5500 rpm'de santrifüjleme işlemine tabi tutularak ayrılmıştır. Takiben iki kez N,N-DMF, üç kez de kloroform ile yıkama ve santrifüjleme işlemi uygulanmıştır. Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristalleri 105°C'de kurutulmuştur [155], [156].

Biyoharman filmler çözelti döküm yöntemi kullanılarak %3 konsantrasyonda hazırlanmıştır. Biyoharman hazırlamak için PHA, oda sıcaklığında belirli oranlarda PBS veya PHBV (çözünmesi için üç saat süreyle ultrasonik banyoda tutulmuştur) biyopolimeri ile mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ayrıca bu çalışma özelinde PHA, PBS, PHBV üçlü biyoharmanı da hazırlanmıştır. Optimum harman

oranlarının mekanik testler sonucuyla tespitinden sonra tüm yapılara %1 oranında Joncryl® ADR 4468 ilave edilerek ve karakterizasyon testlerinden sonraki aşamalarda polimer temelinde ağırlıkça %0,1 Cu-MOF, GO veya Cu-MOF@GO eklenecek karıştırmaya devam edilmiştir. Biyoharman yapıları tamamen eriyip homojen hale gelince kalınlık dağılımı 100 ± 5 olacak şekilde 90 mm çaplı cam petri kaplarına dökülmüş ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan filmler petri kaplarından soyularak termal, yapısal, mekanik, optik, bariyer (oksijen ve su buharı geçirgenliği) ve antimikrobiyal testlerine tabi tutulmuştur. Cu-MOF'un biyoharmanlarda daha iyi mekanik özellik gösterdiği gözlemlenmiş ve bu yapılar için %0,5 ve %1 Cu-MOF katkılı biyonanokompozitler de hazırlanmıştır. Hazırlanan biyoharman filmlerin bileşimleri Tablo 4.8'de gösterilmektedir.

Tablo 4.8 Cu-MOF (C), Cu-MOF@GO (CG), GO (G) katkılarıyla oluşturulan formülasyonlar

Kod	PBS	PHBV	PHA	Joncryl® ADR 4468	C	CG	G
<i>PHA/PBS</i>	20	0	80	0	0	0	0
<i>PHA/PBS/P</i>	20	0	80	1	0	0	0
<i>PHA/PBS/P/C1</i>	20	0	80	1	0,1	0	0
<i>PHA/PBS/P/C2</i>	20	0	80	1	0,5	0	0
<i>PHA/PBS/P/C3</i>	20	0	80	1	1	0	0
<i>PHA/PBS/P/CG</i>	20	0	80	1	0	0,1	0
<i>PHA/PBS/P/G</i>	20	0	80	1	0	0	0,1
<i>PHA/PHBV</i>	0	20	80	0	0	0	0
<i>PHA/PHBV/P</i>	0	20	80	1	0	0	0
<i>PHA/PHBV/P/C</i>	0	20	80	1	0,1	0	0
<i>PHA/PHBV/P/CG</i>	0	20	80	1	0	0,1	0
<i>PHA/PHBV/P/G</i>	0	20	80	1	0	0	0,1
<i>PHA/PHBV/PBS</i>	10	10	80	0	0	0	0
<i>PHA/PHBV/PBS/P</i>	10	10	80	1	0	0	0
<i>PHA/PHBV/PBS/P/C</i>	10	10	80	1	0,1	0	0
<i>PHA/PHBV/PBS/P/CG</i>	10	10	80	1	0	0,1	0
<i>PHA/PHBV/PBS/P/G</i>	10	10	80	1	0	0	0,1



Şekil 4.5 Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO tozlarına ait görsel

4.3.5 Polihidroksialkanoat ve Kopolimerinden Çözelti Döküm Biyofilmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Biyonanokompozit filmler çözücü döküm yöntemi kullanılarak %3 konsantrasyonda hazırlanmıştır. Biyoharman hazırlamak için PHA, oda sıcaklığında belirli oranlarda PHB (çözünmesi için üç saat süreyle kapalı bir kaptaki kloroformda yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa düşürülerek mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır) biyopolimeri ile mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Optimum harman oranlarının mekanik testler sonucuyla tespitinden sonra tüm yapılara %1 oranında Joncryl® ADR 4468 edilerek (karakterizasyon testlerinden sonraki aşamalarda %0,3 yüksek yoğunluklu sepiyolit) eklenerek karıştırmaya devam edilmiştir. Biyoharman yapıları tamamen eriyip homojen hale gelince kalınlık dağılımı 100 ± 5 olacak şekilde 90 mm çaplı cam petri kaplarına dökülmüş ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan filmler petri kaplarından soyularak termal, yapısal, mekanik, optik, bariyer (oksijen ve su buharı geçirgenliği) ve antimikrobiyal testlerine tabi tutulmuştur. Hazırlanan biyoharman filmlerin yüzdece formülasyonları Tablo 4.9’da gösterilmektedir.

Tablo 4.9 PHA/PHB esaslı biyofilmlerin formülasyonları

Kod	PHA	PHB	Joncryl® ADR 4468	Katkı
PHA/PHB	80	20	0	0
PHA/PHB/P	80	20	1	0
PHA/PHB/P/0,5Cu-MOF	80	20	1	0,5
PHA/PHB/P/1Cu-MOF	80	20	1	1
PHA/PHB/P/0,1Cu-MOF@GO	80	20	1	0,1
PHA/PHB/P/0,5Cu-MOF@GO	80	20	1	0,5
PHA/PHB/P/1B	80	20	1	1
PHA/PHB/P/2B	80	20	1	2
PHA/PHB/P/3B	80	20	1	3
PHA/PHB/P/1S	80	20	1	1
PHA/PHB/P/2S	80	20	1	2
PHA/PHB/P/3S	80	20	1	3
PHA/PHB/P/1HPS	80	20	1	1
PHA/PHB/P/2HPS	80	20	1	2
PHA/PHB/P/3HPS	80	20	1	3

4.3.6 Polihidroksialkanoat Esaslı Ekstrüzyon Biyofilmlerinin Hazırlanması ve Çeşitli Katkıların Yapılara Etkisinin İncelenmesi

Ekstrüzyon çalışmasında PHA/PBS, PHA/PLA ve PHA/PHB biyoharmanları üzerine gidilmiştir. Öncelikle harmanların literatüre uygun oranlarının bulunması amacıyla çift vidalı ekstrüzyonda saf biyoharmanlar oluşturularak şişirme film çekimleri yapılmış ve filmler mekanik testlere tabi tutulmuştur. Üç harman yapısı için de optimum oranların tespit edilmesiyle %1 Joncryl® ADR 4468 plastikleştirici içeren biyofilmler elde edilmiştir. Ardından da PHA/PBS için %0,1 Cu-MOF, rGO ve Cu-MOF@GO içeren biyoharman filmler hazırlanmıştır. PHA/PLA için %0,1 rGO ve PHA/PHB biyoharmanları için de %3 yüksek saflıktaki sepiyolit ile biyofilmler hazırlanmıştır. Nihai ekstrüder biyofilmlerinin mekanik, optik, termal, yapısal, bariyer (su buharı ve oksijen geçirgenlik hızı) ve antimikrobiyal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.10'da PHA/PBS biyoharmanlarına yönelik ekstrüzyon yüzde formülasyonları yer almaktadır.

Tablo 4.10 PHA/PBS biyoharmanlarının ekstrüzyon formülasyonları

Kod	PBS	PHA	Joncryn[®] ADR 4468	C	CG	rGO
<i>PHA/PBS</i>	45	55	0	0	0	0
<i>PHA/PBS/P</i>	45	55	1	0	0	0
<i>PHA/PBS/P/C</i>	45	55	1	0,1	0	0
<i>PHA/PBS/P/CG</i>	45	55	1	0	0,1	0
<i>PHA/PBS/P/rGO</i>	45	55	1	0	0	0,1

Tablo 4.11’de PHA/PLA biyoharmanlarına yönelik ekstrüzyon yüzde formülasyonları yer almaktadır.

Tablo 4.11 PHA/PLA biyoharmanlarının ekstrüzyon formülasyonları

Kod	PLA	PHB	PHA	Joncryn[®] ADR 4468	HPS
<i>PHA/PLA</i>	45	0	55	0	0
<i>PHA/PLA/P</i>	45	0	55	1	0
<i>PHA/PLA/P/rGO</i>	45	0	55	1	0,1

Tablo 4.12’de PHB/PHA biyoharmanlarına yönelik ekstrüzyon yüzde formülasyonları yer almaktadır.

Tablo 4.12 PHA/PHB biyoharmanlarının ekstrüzyon formülasyonları

Kod	PLA	PHB	PHA	Joncryn[®] ADR 4468	HPS
<i>PHA/PHB</i>	0	40	60	0	0
<i>PHA/PHB/P</i>	0	40	60	1	0
<i>PHA/PHB/P/HPS</i>	0	40	60	1	3

4.4 Karakterizasyon Testleri

Bölüm 4.4'te tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen tüm karakterizasyon testlerine değinilmiştir.

4.4.1 Mekanik Testler

Film numunelerinin mekanik özellikleri ASTM D882'ye uygun olarak oda sıcaklığında (25°C) 500 mm/dk hızla Zwick Roell Üniversal test cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Ölçüme alınan film boyutları sırasıyla numunelerin uzunluğunu, genişliğini ve kalınlığı açısından 50 x 25,4 x 0,5 (mm) şeklindedir. Mekanik ölçümler için beşer numune hazırlanmıştır.

4.4.2 Optik Analiz

Filmlerin parlaklık özellikleri ASTM D2457'ye göre 60°'de Glossmeter kullanılarak ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları yüzde olarak ifade edilir. Optik özellikler, iki film örneğinin aynı noktalarından alınan onar ölçümün ortalaması olarak değerlendirilmiştir.

4.4.3 Termal Analiz: Diferansiyel Taramalı Spektroskopisi

Biyolojik karışımların termal davranışı, ASTM D3417'ye uygun olarak N₂ atmosferi altında DSC 4000 (Perkin Elmer) cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. Filmlerden analize alınan numune ağırlıkları 2,5-3 mg arasında değişmektedir. Analiz esnasında numuneler öncelikle 10 °C/dk ısıtma hızıyla 30 °C'den 200 °C'ye ısıtılarak 200 °C'de 5 dakika tutulur, ardından da 20 °C/dk hızında soğutulur.

4.4.4 Yapısal Analiz: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Biyopolimer harman örneklerinin yapı analizleri, 4000-400cm⁻¹ aralığında Perkin Elmer Spectrum Two FTIR Spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler ASTM E168 standartına göre gerçekleştirilmiştir.

4.4.5 Bariyer Testleri

Elde edilen biyoharman ve biyonanokompozitler su buharı geçirgenlik hızı (WVTR) ve oksijen geçirgenlik hızı (OTR) testlerine tabi tutulmuştur.

4.4.5.1 Su Buharı Geçirgenlik Hızı

Biyoharmanların WVTR değerleri ASTM F1249 test yöntemine göre Mocon Permatran-W otomatik su buharı iletim test cihazı kullanılarak incelenmiştir. Analizlerde uygulanan sıcaklık 23°C ve bağıl nem ise %50'dir. Her biyoharman yapısı için iki film hazırlanmış ve ikişer ölçüm alınarak ortalama değer tespit edilmiştir.

4.4.5.2 Oksijen Geçirgenlik Hızı

Biyoharmanların OTR değerleri ASTM D3985 test yöntemine göre Mocon Ox-Tran otomatik oksijen transmisyon test cihazı kullanılarak incelenmiştir. Analizlerde uygulanan sıcaklık 23°C ve bağıl nem %0 RH'dir. Her biyoharman yapısı için iki film hazırlanarak ikişer ölçümün ortalama değeri tespit edilmiştir.

4.4.6 Morfolojik Analiz: Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi

Plastikleştirici ve katkıların biyopolimer harman filmlerinin morfolojisi üzerindeki etkisi FEI-Quanta 250 FEG SEM cihazında incelenmiştir. Görüntüler farklı büyütmelerde çekildi. Analizler IYTE-MAM analiz laboratuvarında dış hizmet ile gerçekleştirilmiştir.

4.4.7 Antimikrobiyal Analizler

Antimikrobiyal analizler Bıçakçılar Laboratuvarında dış hizmet ile gerçekleştirilmiştir. Her biyopolimer harman film için altı adet referans film (antimikrobiyal uygulanmamış hal) ile altı adet antimikrobiyal katkı uygulanmış film teste gönderilmiştir.

4.4.8 Jel Geçirgenlik Kromatografisi Analizleri

Sentezlenen PLA biyopolimerlerinin sayıca ve ağırlıkça molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksi (PDI) değerleri Bezmialem Vakıf Üniversitesi İlaç Araştırma Merkezinde yer alan Wyatt Technology marka jel geçirgenlik kromatografisi cihazı ile ölçülmüştür. Cihazda çözücü olarak kloroform (2,5-3,5 mg/mL) kullanılmıştır.

4.4.9 X-Işını Kırınımı Analizleri

XRD analizleri, X-Ray Difraksiyon Cihazı (Shimadzu XRD-6100) marka cihaz ile Marmara Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Malzeme Karakterizasyon Laboratuvarınca dış analiz şeklinde

gerçekleştirilmiştir. Ölçüm değerleri ASTM D3906 standardına göre, 20:2-30° tarama alanında, 2 θ /dakikalık tarama hızında alınmıştır.

4.4.10 Yüzey Alanı Ölçümü Analizleri

BET analizleri, IYTE-MAM analiz laboratuvarında dış analiz olarak gerçekleştirilmiştir. Mikromeritics Gemini V marka cihaz kullanılmış olup, Teller (BET) yöntemiyle 77 K'de sıvı azot koşullarında, azot (N₂) gazı adsorpsiyonu tekniğiyle yüzey alanının ve gözenekliliğin ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

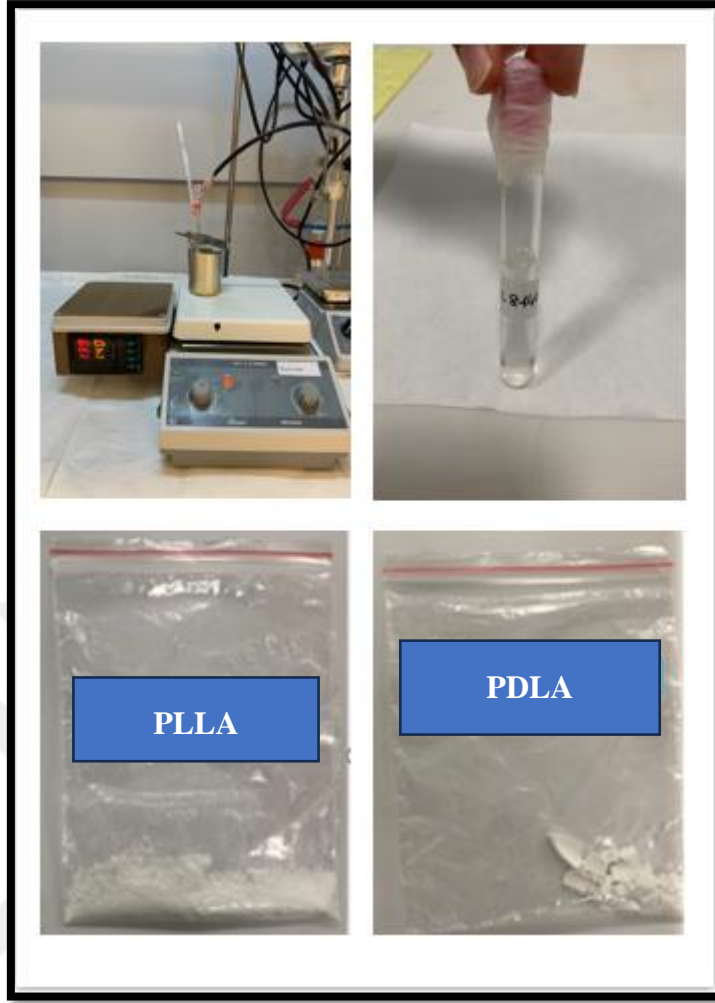


5.1 Sentezlenen Polilaktik Asit Biyopolimerlerinin Jel Geçirgenlik Kromatografisi Sonuçları

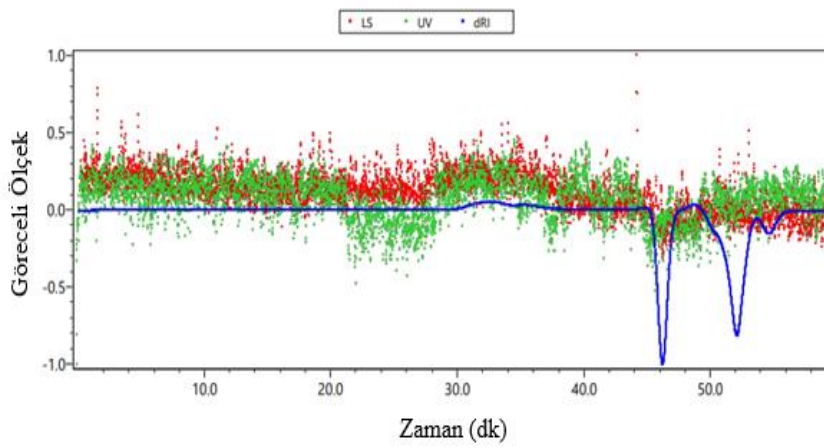
Sentezlenen PLA biyopolimerlerinden ticari biyopolimerin molekül ağırlığına yakın en iyi sonuçlar PLLAT2S2 (PLLA) ve PDLAT3S3 (PDLA) sentezleriyle elde edilmiştir. Fakat sonuçların tekrarlanabilirliği sağlanamamıştır.

Tablo 5.1 PLA sentez biyopolimerinin GPC ölçüm sonuçları

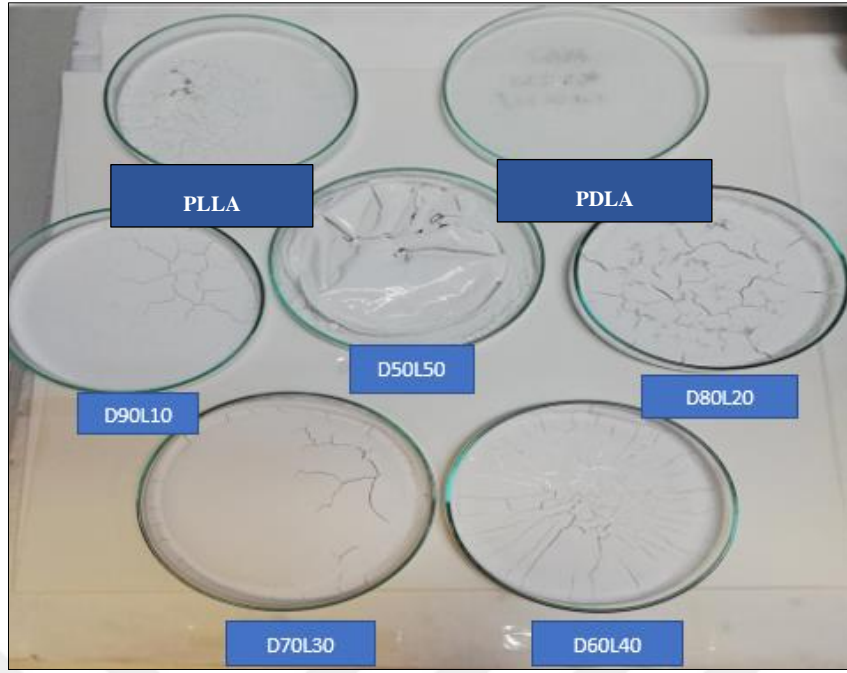
Sentez Biyopolimerleri	Mn (kDa)	Mp (kDa)	Mw (kDa)	Polydispersite (Mw/Mn)
<i>PLLAT1S2</i>	24	19	36	2,267
<i>PLLAT2S2</i>	110	49	149	1,134
<i>PLLAT3S2</i>	33	36	50	2,098
<i>PLLAT1S3</i>	43	26	90	2,386
<i>PLLAT2S3</i>	32	26	47	1,567
<i>PDLAT2S2</i>	19	17	23	1,445
<i>PDLAT3S3</i>	211	166	263	1,250
<i>PLLA6saS3</i>	77	176	120	2,436
<i>PLLA6saS2</i>	95	134	126	1,779
<i>PDLA6saS2</i>	50	190	80	2,349



Şekil 5.1 PLA sentez düzeneği ve sentezlenen PLA'ların görünümü



Şekil 5.2 Sentezlenen PDLAT3S3 polimerinin GPC grafiği



Şekil 5.3 Sentezlenen PLA'lerden hazırlanan filmlerin görünümü

Elde edilen yüksek molekül ağırlıklı sentez biyopolimerlerinin diklorometan içerisinde %3'lük saf ve çeşitli harman oranlarında çözeltileri hazırlanmıştır en iyi film oluşumu 50/50 harmanında sağlanmıştır. L-laktid monomeri yapısı gereği rijit olduğundan sentezi saf halinde ve yüksek oranlarda kullanıldığında kırılğan filmler oluşurken, amorf D-Laktid monomerinden elde edilen sentez polimerlerinin saf ve fazla kullanımı durumunda soyulmayan bütün bir film yapısı meydana gelmiştir.

5.2 Polihidroksialkanoat ve Polibütilen Adipat-Co-Tereftalat Esaslı Biyoharman Fimlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Amac: PHA/PHBV ve PBAT/PHBV esaslı biyoharmanların hazırlanması.

- ✓ PBAT'lı harmanda mukavemet, PHA'lı harmanda ise kopma uzaması özellikleri fark edilerek üç bileşenli yapılara geçilmiştir.
- ✓ Üç bileşenli harmanlarda PBAT'a alternatif PBS ve PLA biyopolimerleri kullanılmıştır.

Biyoharmanlar:

- PBAT90PHBV10
- PHA80PHBV20

- PBAT80/PHBV10/PHA10
- PHA80/PHBV10/PBS10
- PHA80/PHBV10/PLA10

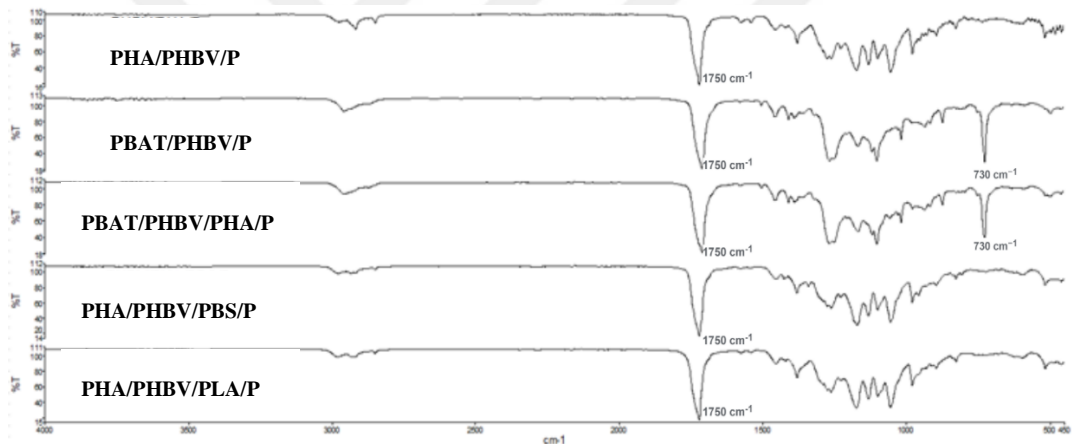
Katkılar: PEG 400, HPMC, TiO₂

Yöntem: Çözelti Döküm

Referans PE: Hayvan yemi PE ambalajı ve bariyer için 100µ poşet

5.2.1 Biyoharman Filmlerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi

FTIR analizlerinden elde edilen PHA/PHBV/P, PBAT/PHBV/P, PBAT/PHBV/PHA/P, PHA/PHBV/PBS/P ve PHBV/PLA/P spektrumları Şekil 5.4'te gösterilmektedir.



Şekil 5.4 PHA ve PBAT esaslı biyoharmanların FTIR spektrumları

Biyoharmanların yapısal karakterizasyonunda grupların yerleri beklenen noktalarda belirlenir.

Tüm biyolojik karışımlar için 2965 ve 1451 cm⁻¹'deki absorpsiyon bantları -CH gerilmesine maruz kalmıştır. Wang ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptığı çalışmada belirtildiği üzere 2975 ve 2920 cm⁻¹'de absorpsiyon bandının varlığı PHBV'nin kristalin fazının C-H gerilme titreşimi ile ilgilidir [29]. PHBV için Furukawa ve arkadaşlarının literatür çalışmasında olduğu gibi CH₃ asimetrik deformasyonu 1451 cm⁻¹ bandında meydana gelmektedir [157].

1755 ve 1710 cm⁻¹'deki soğurma bantları biyoharman yapıları için C=O gerilme moduna göre belirlenmiştir. 1275, 1261 ve 1226 cm⁻¹'deki pikler kristal parçaların

C-O-C gerilme modlarına aittir. 1080 ve 1150 cm^{-1} 'de tespit edilen pikler C-O-C gerilme bandının amorf durumuna işaret etmektedir.

Biyokarışımlarda -O-C-C- gerilme titreşimi nedeniyle 1046 cm^{-1} 'de absorpsiyon bandı gözlenmektedir.

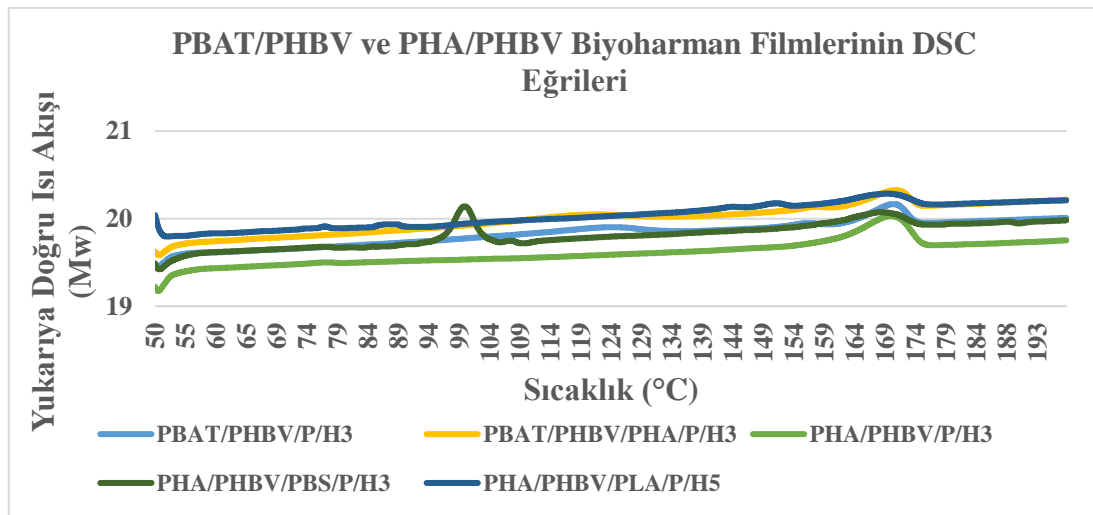
PBAT/PHBV ve PBAT/PHBV/PHA yapılarında Tanadchangsang ve ekibinin araştırmasında PBAT içermeyen yapılarda bulunmayan ester bağı (C=O esnemesi) dikkat çekmektedir [158].

5.2.2 Biyoharman Filmlerin Termal Analizi

Burada oluşturulan formüllerin ısıl davranışları DSC yöntemiyle analiz edilmektedir. Buna göre oluşturulan grafikler Şekil 5.5'te gösterilmektedir.

Bileşenlerin erime noktaları ikili ve üçlü karışımlarda oldukları yerde gözlemlenmiştir. TDS verilerine göre biyopolimerlerin DSC erime noktaları sırasıyla verilmektedir. ($T_m(\text{PHBV})$: 170-180°C, $T_m(\text{PHA})$: 135-175°C, $T_m(\text{PBAT})$: 121°C, $T_m(\text{PLA})$: 155°C, $T_m(\text{PBS})$:115°C)

PHBV, kristal yapısından (%1 HV) dolayı yüksek bir erime noktasına sahiptir. Li ve ark. 2015 yılında [159] %1 HV içeren PHBV'nin erime noktasının %4 D-izomeri içeren PLA yapısından 10°C daha yüksek olduğunu ifade etmişlerdir. Luo ve ark. 2017'de yapmış olduğu çalışmada [42], PBAT ve PHA biyopolimerlerinin düşük erime noktalarına sahip olduğunu ve bunların karışımında amorf fazı sağladıklarını göstermektedir. PBS düşük sıcaklıkta (119–121 °C) erir [160].



Şekil 5.5 PHA ve PBAT esaslı biyoharmanların DSC eğrileri

PLA ve PBS içeren biyopolimer karışım filmlerin DSC eğrileri incelendiğinde ısı kapasitesi değişimi nedeniyle taban çizgisinin kaymasına neden olan camsı geçiş noktası burada 50°C'de 20 MW, kristalleşme ise 52-54°C'de 17 MW'ta gerçekleşmiştir. 111-118 °C'de ise 25 MW erime meydana gelmiştir.

PHA/PHBV, PBAT/PHBV, PBAT/PHBV/PHA biyopolimer karışım filmlerinin DSC eğrileri incelendiğinde, buradaki ısı kapasitesi değişimi nedeniyle taban çizgisinin kaymasına neden olan camsı geçiş noktasının 50 °C'de 20 MW olduğu, 52-53 °C'de 19 ve 20 MW'ta kristalleşme meydana geldiği, erimenin ise 172-174 °C'de 20 MW'de gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Yapılarda esnek ambalaja geçiş gözlemlenmiştir.

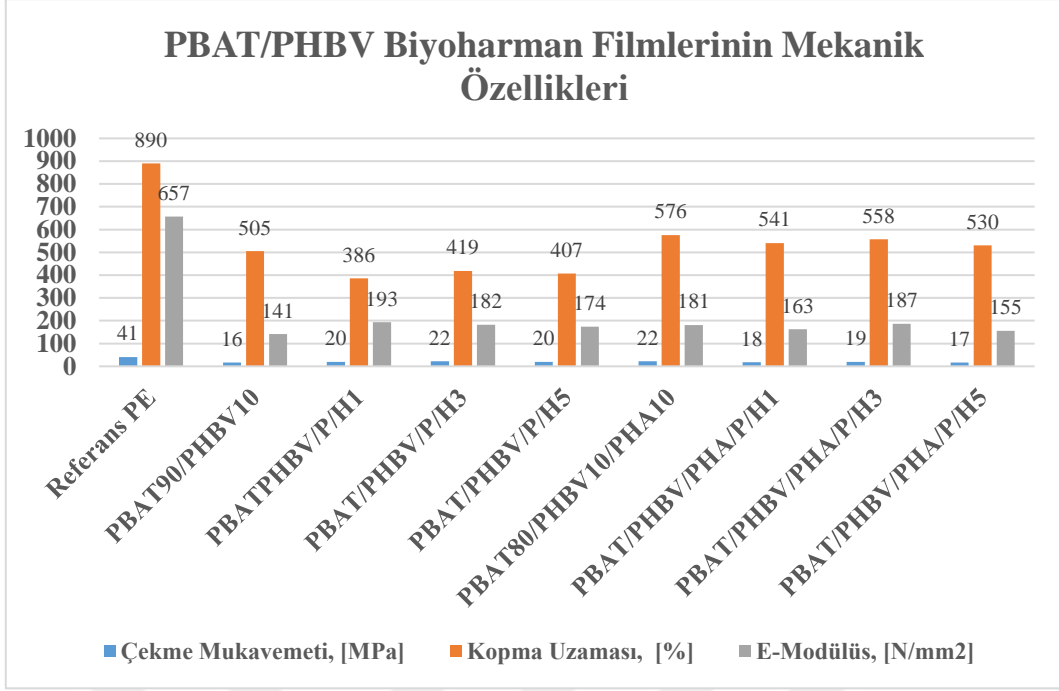
5.2.3 Biyoharman Filmlerin Mekanik Özellikleri

Çekme mukavemeti, kopma uzaması ve E modülüs değerleri, bir harmanın ambalaj olarak kullanılması için temel kriterlerdir. Böylece her bir biyopolimer harman filminin çekme mukavemeti, kopma uzaması ve E-modülüs değerleri analiz edilerek yorumlanmıştır. Sonuçlar Tablo 5.2, Tablo 5.3 ve Şekil 5.6, Şekil 5.7'de verilmiştir ve evcil hayvan maması ürünlerinin ambalajında yaygın olarak kullanılan PE ambalaj referans filminin mekanik özellikleri ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 5.2 PBAT/PHBV biyoharman bileşimlerinin mekanik özellikleri

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı= 100 ±5	Çekme Mukavemeti, [MPa]	Kopma Uzaması, [%]	E Modülü, [N/mm²]
<i>Referans PE</i>	41±3	890±5	657±1
<i>PBAT95/PHBV5</i>	12±1	487±3	113±2
<i>PBAT90/PHBV10</i>	16±3	505±5	141±1
<i>PBAT85/PHBV15</i>	10±3	296±2	213±1
<i>PBAT80/PHBV20</i>	8±4	57±3	228±4
<i>PBAT/PHBV/P/H1</i>	20±1	386±2	193±3
<i>PBAT/PHBV/P/H3</i>	22±2	419±1	182±2
<i>PBAT/PHBV/P/H5</i>	20±1	407±3	174±4
<i>PBAT80/PHBV10/PHA10</i>	22±2	576±4	181±1
<i>PBAT70/PHBV10/PHA20</i>	18±2	522±2	146±2
<i>PBAT60/PHBV10/PHA30</i>	8±4	301±3	126±4
<i>PBAT50/PHBV10/PHA40</i>	6±2	192±3	116±2
<i>PBAT/PHBV/PHA/P/H1</i>	18±1	541±1	163±3
<i>PBAT/PHBV/PHA/P/H3</i>	19±1	558±2	187±2
<i>PBAT/PHBV/PHA/P/H5</i>	17±2	530±4	155±1

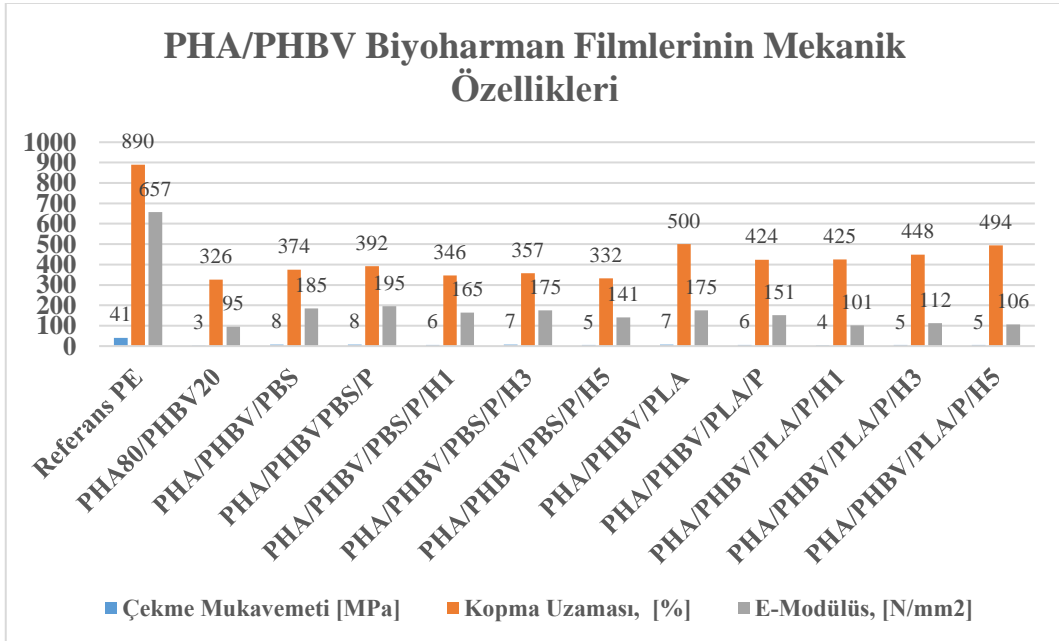
PBAT/PHBV iki bileşenli biyoharmanlarında referans olarak seçilen polietilenin mekanik özelliklerine uygun olarak 90/10 oranı optimum olarak alınmıştır. Üç bileşenli harman yapılarına geçişte en uygun karışım olarak PBAT80/PHBV10/PHA10 yapısı seçilmiştir. Her iki biyoharman film yapısına %3 oranında HPMC ilavesinin mekanik özellikleri iyileştirdiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.6 PBAT/PHBV biyoharman filmlerinin mekanik özellikleri

PHBV/PBAT yapısına PHA eklenmesi esneklik değerlerini etkilememiş ancak kopma uzaması değerlerinde artış görülmüştür.

Sürdürülebilir ambalaj çözümleri bulmayı amaçlayan bu çalışmada, mekanik özelliklere göre tüm özelliklerin bir arada değerlendirilebildiği ve alternatif katkı maddeleri ile geliştirilebilen esnek ambalaj için biyoharman yapısı PBAT/PHBV/PHA/P/H3'tür.



Şekil 5.7 PHA/PHBV biyoharman filmlerinin mekanik özellikleri

Tablo 5.3 PHA/PHBV biyoharman bileşimlerinin mekanik özellikleri

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı= 100 ±5	Çekme Mukavemeti, [MPa]	Kopma Uzaması, [%]	E Modülüs, [N/mm²]
<i>Referans PE</i>	41±3	890±5	657±1
<i>PHA95/PHBV5</i>	2±1	650±2	23±1
<i>PHA90/PHBV10</i>	2±1	616±4	35±3
<i>PHA85/PHBV15</i>	3±1	363±3	63±1
<i>PHA80/PHBV20</i>	3±1	326±2	95±2
<i>PHA/PHBV/PBS</i>	8±1	374±1	185±2
<i>PHA/PHBV/PBS/P</i>	8±1	392±2	195±1
<i>PHA/PHBV/PBS/P/H1</i>	6±2	346±1	165±2
<i>PHA/PHBV/PBS/P/H3</i>	7±1	357±2	175±1
<i>PHA/PHBV/PBS/P/H5</i>	5±2	332±2	141±1
<i>PHA/PHBV/PLA</i>	7±1	500±3	175±2
<i>PHA/PHBV/PLA/P</i>	6±2	424±1	151±1
<i>PHA/PHBV/PLA/P/H1</i>	4±3	425±2	101±1
<i>PHA/PHBV/PLA/P/H3</i>	5±2	448±2	112±2
<i>PHA/PHBV/PLA/P/H5</i>	5±2	494±1	106±3

Nihai evcil hayvan gıdası PE ürünü için ölçülen polietilen (PE) referans değerleri, çekme mukavemetinde 41 MPa, kopma uzamasında %890 ve E modülüsünde 657 N/mm²'dir. Tablo 5.3 ve Şekil 5.7 incelendiğinde PHA/PHBV/P, PHA/PHBV/PLA/P ve PHA/PHBV/PBS/P yapılarında gözlenen dayanım değerleri yeterince iyi olmasa da biyoharman filmlere PBAT ilavesi ile daha iyi dayanım özellikleri gözlenmiştir.

Üçlü yapılarda PLA biyopolimeri ile PBS biyopolimerine göre daha yüksek kopma uzaması değerleri elde edilirken, PBS'li yapılar E modülüs değeri açısından daha etkilidir.

%3 HPMC katkısı ile tüm yapılarda mekanik özellikler iyileştirilirken, %5 HPMC PLA içeren üçlü biyoharman yapısında ise kopma uzamasına katkı sağlamıştır.

5.2.4 Biyoharman Filmlerin Optik Özellikleri

Bu bölümde biyopolimer harman filmlerin parlaklık özellikleri ve grafikleri analiz edilip yorumlanmaktadır.

Tablo 5.4 PHA/PHBV ve PBAT/PHBV esaslı biyofilmlerin parlaklık özellikleri

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı: 100$\mu$$\pm$5	Parlaklık (60°), (%)	Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı: 100$\mu$$\pm$5	Parlaklık (60°), (%)
<i>Referans PE</i>	77 \pm 3	<i>PBAT/PHBV/PHA</i>	58 \pm 3
<i>PBAT</i>	34 \pm 1	<i>PBAT/PHBV/PHA/P</i>	53 \pm 2
<i>PHA</i>	19 \pm 3	<i>PBAT/PHBV/PHA/P/H1</i>	50 \pm 2
<i>PLA</i>	167 \pm 3	<i>PBAT/PHBV/PHA/P/H3</i>	40 \pm 4
		<i>PBAT/PHBV/PHA/P/H5</i>	36 \pm 2
<i>PHA/PHBV</i>	42 \pm 2	<i>PHA/PHBV/PBS</i>	32 \pm 2
<i>PHA/PHBV/P</i>	38 \pm 1	<i>PHA/PHBV/PBS/P</i>	26 \pm 3
<i>PHA/PHBV/P/H1</i>	34 \pm 2	<i>PHA/PHBV/PBS/P/H1</i>	23 \pm 2
<i>PHA/PHBV/P/H3</i>	31 \pm 2	<i>PHA/PHBV/PBS/P/H3</i>	21 \pm 2
<i>PHA/PHBV/P/H5</i>	29 \pm 1	<i>PHA/PHBV/PBS/P/H5</i>	19 \pm 1
<i>PBAT/PHBV</i>	48 \pm 3	<i>PHA/PHBV/PLA</i>	133 \pm 3
<i>PBAT/PHBV/P</i>	44 \pm 1	<i>PHA/PHBV/PLA/P</i>	131 \pm 1
<i>PBAT/PHBV/P/H1</i>	42 \pm 2	<i>PHA/PHBV/PLA/P/H1</i>	129 \pm 1
<i>PBAT/PHBV/P/H3</i>	40 \pm 2	<i>PHA/PHBV/PLA/P/H3</i>	128 \pm 1
<i>PBAT/PHBV/P/H5</i>	37 \pm 3	<i>PHA/PHBV/PLA/P/H5</i>	125 \pm 2

PBAT biyopolimerinin sedefli etkisi, PHA ve PHBV'nin parlaklık kalitesi ile birleştirildiğinde, PHBV/PBAT/PHA/P formülü ile polietilene en yakın parlaklık değeri elde edilmiştir. Tablo 5.4'de gösterildiği üzere PLA karışımları aşırı parlaklık gösterirken, PBS içeren biyoharman filmler PBS'nin opaklığı nedeniyle karışımlar arasında en az parlaklığa sahiptir. Yapıdaki HPMC içeriği arttıkça tüm harman yapıları için parlaklık azalmaktadır.

5.2.5 Biyoharman Filmlerin Bariyer Özellikleri

Çalışmada hazırlanan reçetelerden oluşan biyopolimer harman filmleri incelendiğinde OTR ve WVTR değerleri ambalajların koruyucu özelliğini göstermektedir. Bu değerler ne kadar düşük olursa ambalajların koruyucu özellikleri de o kadar yüksek olur. Tablo 5.5 incelendiğinde PHA/PHBV/PLA/P/H5 yapısı ile esnek ambalaja en yakın OTR değerine ulaşılırken, PBAT/PHBV/PHA/P/H3 yapısı ile su buharı geçirgenlik oranı değerlerine yaklaşılmaktadır. Esnek ambalajların WVTR bariyer değerlerine ulaşabilmesi için gelecek çalışmalarda geliştirilmiş fonksiyonel katkı maddelerinin kullanılması planlanmaktadır. PHA ve PHBV'nin doğal bariyer özellikleri olması ve plastikleştirici tarafından ortadan kaldırılan faz ayrımına hidrokolloid bir malzeme olan HPMC'nin eklenmesiyle yapıdaki tutarlılığın sağlanması nedeniyle, literatürdeki örneklerde Keskin ve ekibinin 2017'de [161], Díez-Pascual ve arkadaşlarının 2014'te [162], Klangmuang ve diğerlerinin [163] belirtildiği gibi referans polietilene kıyasla OTR değerinde iyileşmeler gözlemlenmiştir.

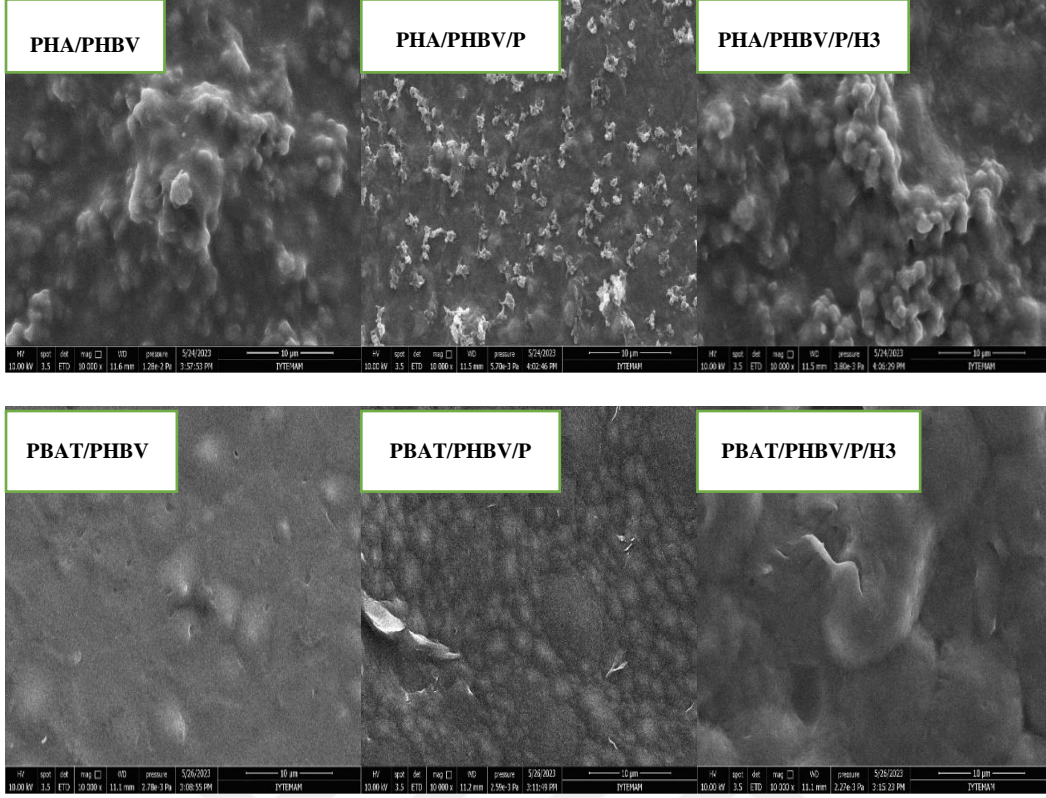
Tablo 5.5 PHA/PHBV ve PBAT/PHBV esaslı biyofilmlerin bariyer değerleri

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı= 100 ±5	OTR [cc/m².day] (23°C, %0RH)	WVTR [g/m².day] (23°C, %50RH)
<i>Referans (PE)</i>	408±3	2±1
<i>PBAT</i>	370±2	23±3
<i>PHA</i>	147±2	26±2
<i>PBAT/PHBV/P</i>	297±1	17±1
<i>PBAT/PHBV/P/H3</i>	233±2	13±2
<i>PBAT/PHBV/PHA/P</i>	213±3	11±1
<i>PBAT/PHBV/PHA/P/H3</i>	197±1	9±2
<i>PHA/PHBV/P</i>	78±4	23±1
<i>PHA/PHBV/P/H3</i>	33±2	19±2
<i>PHA/PHBV/PBS/P</i>	66±2	16±2
<i>PHA/PHBV/PBS/P/H3</i>	29±3	13±1
<i>PHA/PHBV/PLA/P</i>	32±1	18±1
<i>PHA/PHBV/PLA/P/H5</i>	14±3	15±2

5.2.6 Biyoharman Filmlerin Morfolojik Özellikleri

SEM, malzemelerin yüzey morfolojisi, topografyası ve kimyasal kombinasyonu hakkında bilgi sağlayan bir inceleme yöntemidir.

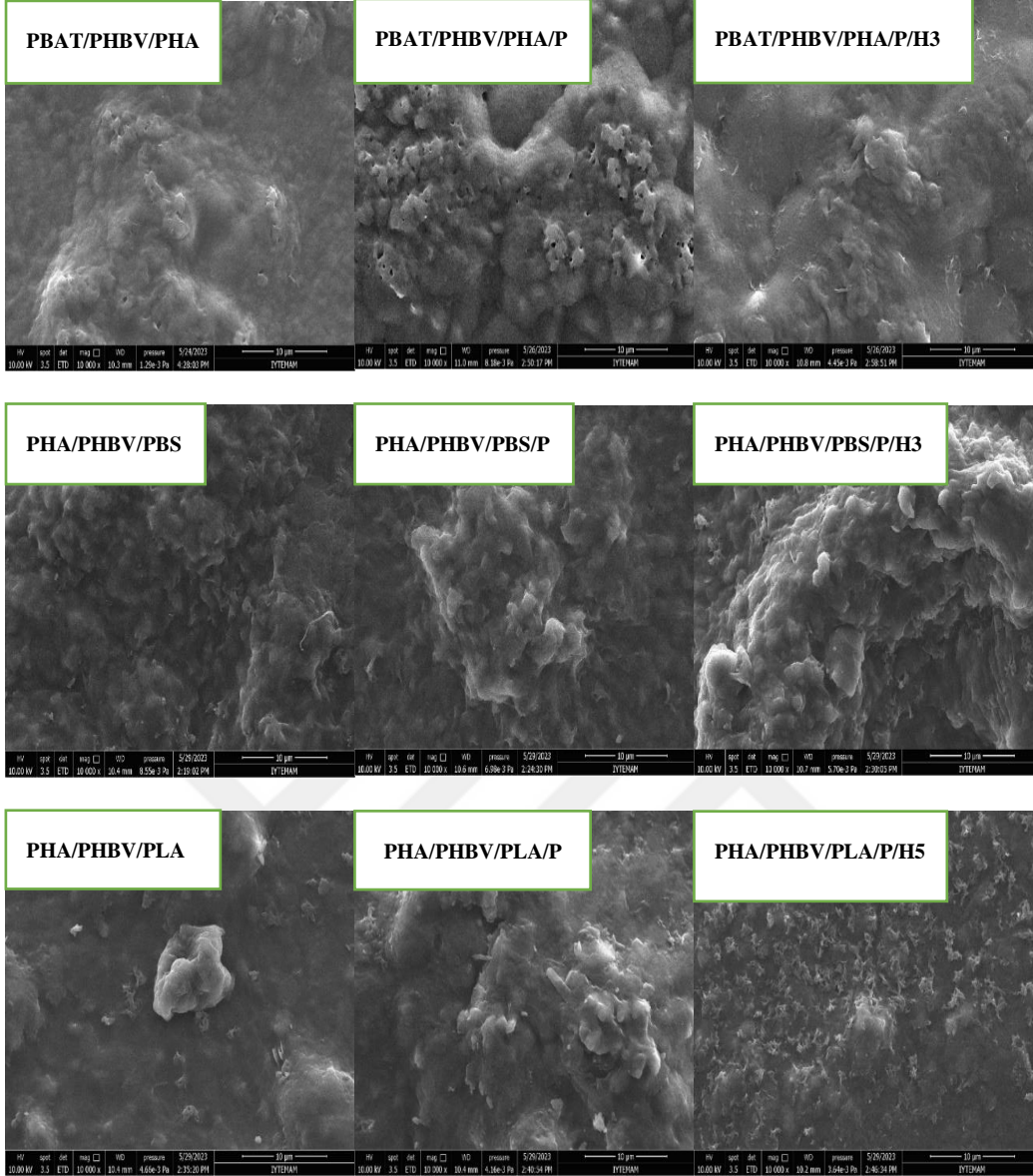
Biyopolimer ambalaj malzemelerinin SEM görüntüsünün yorumlanabilmesi için öncelikle biyoharmanın cinsinin ve özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Kompozitlerin SEM görüntüsündeki dağılımı, boyutu ve şekli gibi bileşenlerin dikkate alınması gerekmektedir. SEM görüntüsünde malzemenin yüzeydeki pürüzlülük, gözeneklilik, çatlak, kırılma ve deformasyon gibi yüzey özellikleri de görülebilmektedir.



Şekil 5.8 PHA/PHBV ve PBAT/PHBV biyoharmanlarının SEM görüntüleri

PEG 400 (P) ve HPMC (H) biyopolimer reçeteleri ile hazırlanan PHA/PHBV ve PBAT/PHBV'nin SEM görüntüleri Şekil 5.8'de gösterilen SEM görüntüleri (x10000 büyütme) incelendiğinde, PBAT esaslı reçetelerde homojen dağılım gözlenirken, PHA esaslı harmanlarda faz ayrımı gözlenmektedir. Amorf PBAT kristal PHBV ile karışabilir. Wang ve arkadaşlarının 2010'da [29] yaptığı çalışmada saf PHBV'nin pürüzsüz kırılma yüzeyi kırılma tutum ile tanımlanmıştır.

Pürüzlü yüzey, PBAT/PHBV/P/H3 biyoharmanının sünek kırılma tutumunu ifade eder. PHBV'nin kırılma tutumu, PBAT, plastikleştirici ve HPMC'nin katkısıyla gevrek kırılmadan sünek kırılmaya doğru değişir. Bu geçiş aynı zamanda mekanik sonuçlarla da örtüşmektedir.



Şekil 5.9 PHA/PHBV esaslı üç bileşenli biyoharman filmlerin SEM fotoğrafları

Şekil 5.9’da PEG 400 (P) ve HPMC (H) biyopolimer reçeteleri ile hazırlanan PBAT/PHBV/PHA, PHA/PHBV/PBS ve PHA/PHBV/PLA’nın SEM görüntüleri (x10000 büyütme) incelendiğinde Yalnızca PBAT/PHBV/PHA biyolojik karışımlarında homojen dağılım görülmektedir.

PHA/PHBV/PBS ve PHA/PHBV/PLA biyoharmanlarında biyopolimerler arasındaki faz ayrımının plastikleştirici ile giderilemediği ve HPMC’nin topaklaştığı SEM fotoğrafları ile belirlenmiştir. Yüzeyin pürüzsüz olması, PHBV ile PBS, PLA fazları arasında zayıf bir uyumluluk ve zayıf arayüzey yapışmasını ortaya koymaktadır.

PHA oranının yüksek olması nedeniyle Alzate Marin ve arkadaşlarının 2018 yılında yaptığı çalışmaya bakıldığında PHA/PHBV, PHA/PHBV/PBS ve PHA/PHBV/PLA biyoharmanlarında homojen dağılım gözlenememiştir [34].

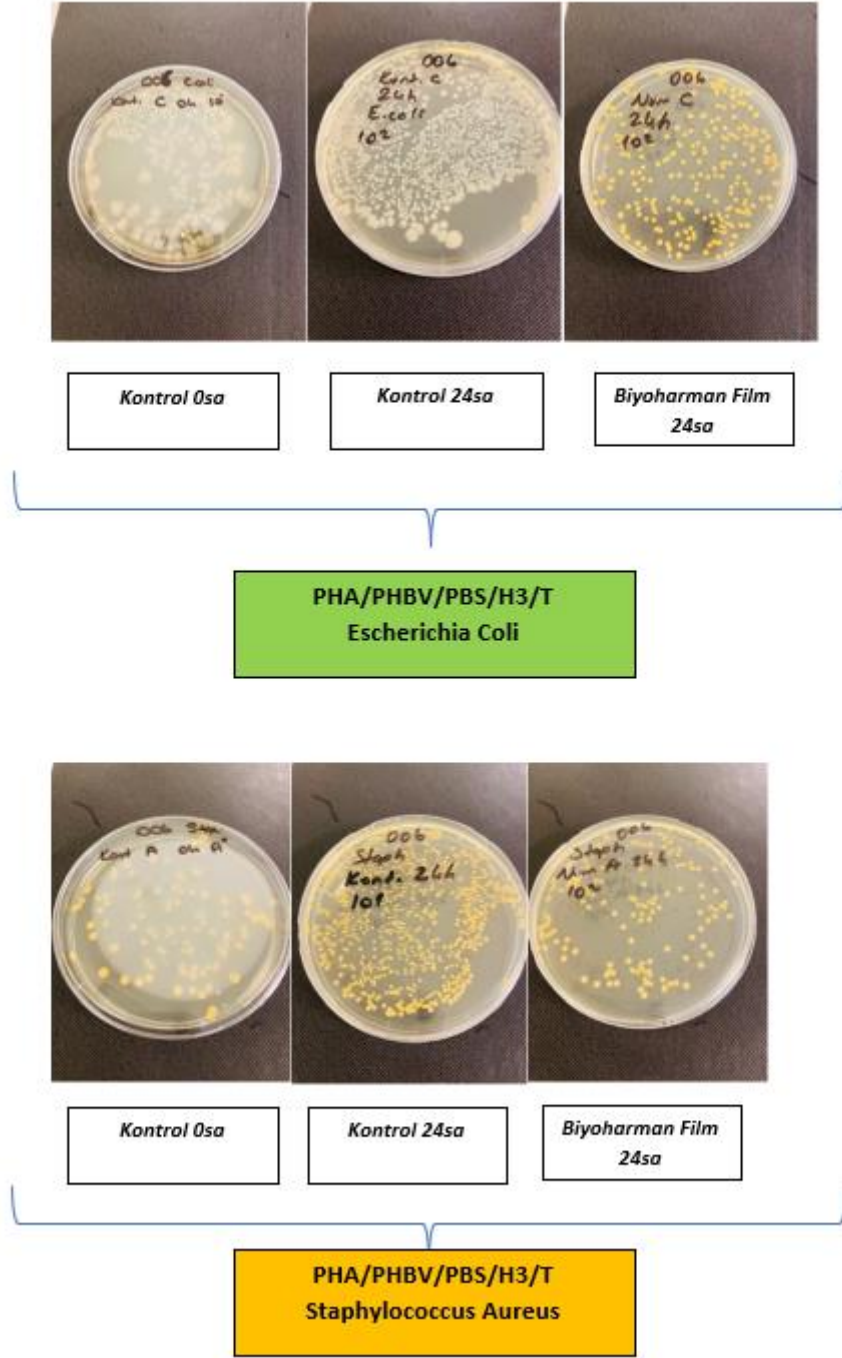
5.2.7 Biyoharman Filmlerin Antimikrobiyal Özellikleri

Antimikrobiyal çalışmalarda TiO₂ katkısının antimikrobiyal etkinliğinin düşük olması ve kloroformda çözünürlüğünün güç olması nedeniyle en iyi sonuçlar PHA/PHBV/PBS/P/H3/T ve PHA/PHBV/PLA/P/H5/T biyoharman filmlerinde gözlemlenmiştir.

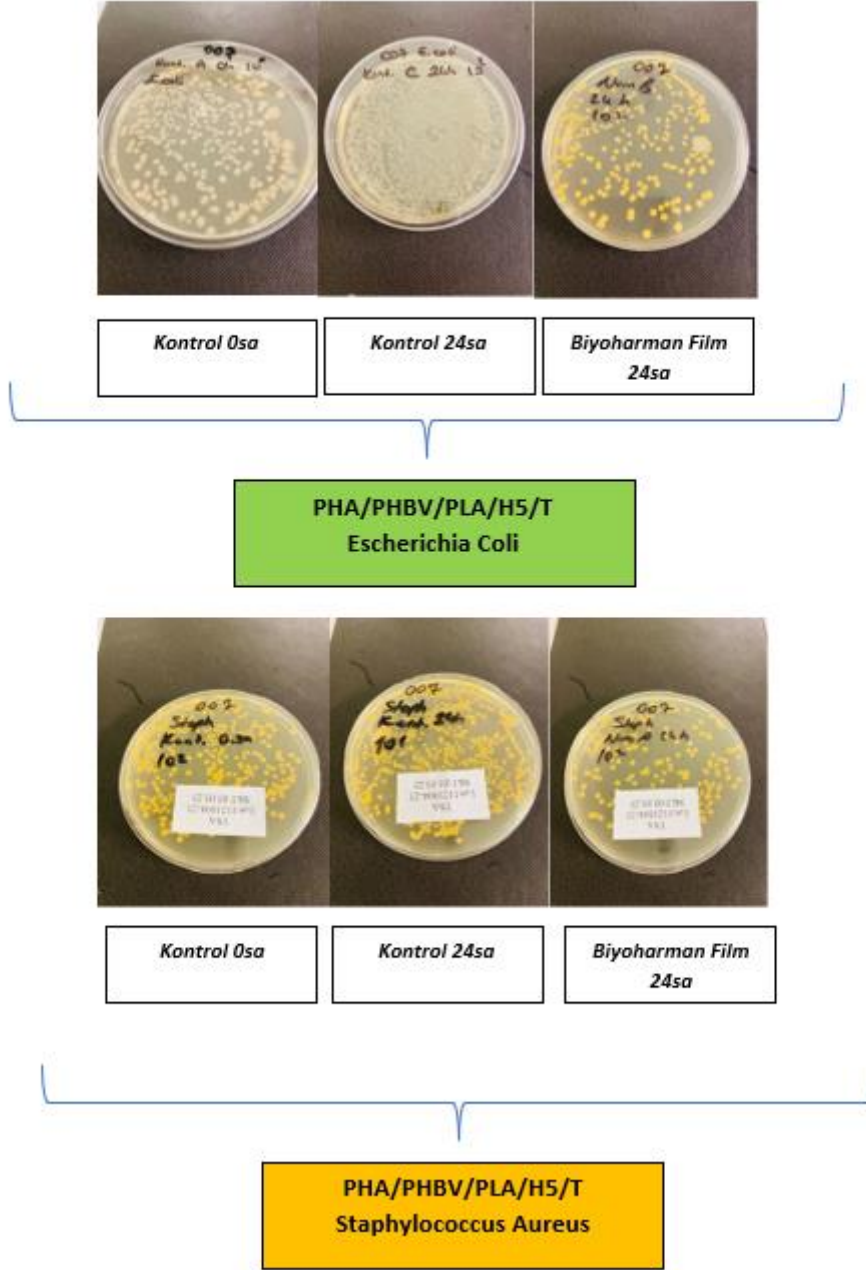
Tablo 5.6 PHA/PHBV ve PBAT/PHBV esaslı biyofilmlerin antimikrobiyal özellikleri

Film	Escherichia Coli	Staphylococcus Aureus
<i>PBAT/PHBV/P/H3/T</i>	R:0,12/%24,83	R:0,14/%28,36
<i>PBAT/PHBV/PHA/P/H3/T</i>	R:0,14/%27,50	R:0,04/%9,38
<i>PHA/PHBV/P/H3/T</i>	R:0,03/%6,67	R:0,14/%8,06
<i>PHA/PHBV/PBS/P/H3/T</i>	R:0,20/%36,90	R:0,20/%36,32
<i>PHA/PHBV/PLA/P/H5/T</i>	R:0,33/%53,17	R:0,17/%31,76

Şekil 5.10 ve 5.11’de gösterildiği üzere PBS ve PLA biyopolimerlerinin kullanıldığı harmanlarda antimikrobiyal aktivitenin yüksek olması dikkat çeken noktadır.



Şekil 5.10 PHA/PHBV/PBS/P/H3/T antimikrobiyal davranış görselleri



Şekil 5.11 PHA/PHBV/PLA/P/H5/T antimikrobiyal davranış görselleri

5.3 Polihidroksialkanoat Esaslı Biyoharman Filmlere Sepiyolit Katkısının Etkisinin İncelenmesi

Amaç: PHA/PBS ve PHA/PLA esaslı biyoharman filmlerin hazırlanması ve sepiyolit katkısının yapılar etkisinin incelenmesi

Biyoharmanlar:

- PHA80/PBS20
- PHA25/PLA75

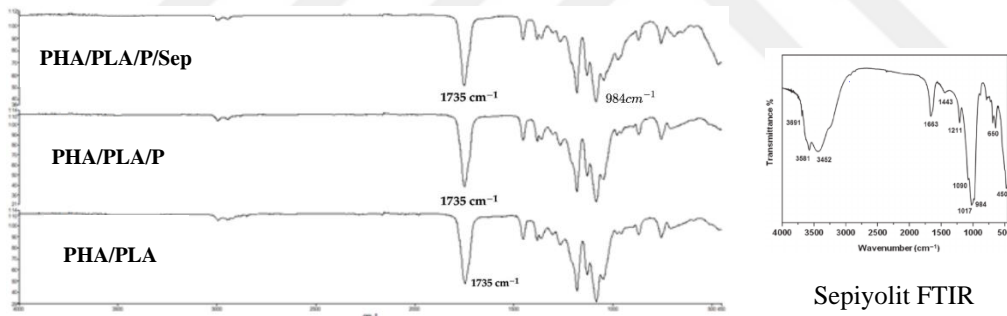
Katkı Malzemeleri: Sepiyolit, TiO₂

Plastikleştirici: Joncryl® ADR 4468

Yöntem: Çözelti Döküm

Referans PE: 100µ poşet

5.3.1 Biyanokompozit Filmlerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrumu Analizleri



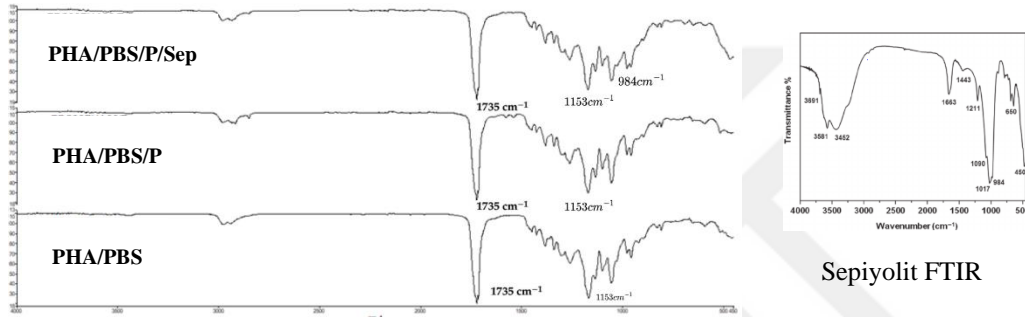
Şekil 5.12 PHA25/PLA75 biyofilmlerin FTIR grafikleri

Şekil 5.12’de PHA için 1735 cm⁻¹’deki karakteristik pik C=O esneme titreşimi, 1456 cm⁻¹ ve 1381 cm⁻¹ dalga boylarındaki pikler CH₃ deformasyon titreşimi ve C–O–C esneme titreşimi ile ilgilidir. 1089 cm⁻¹ ve 1057 cm⁻¹ PHA’ların 21 sarmallı yapısının oluşumuna atfedilmiştir [164].

PLA için ise C=O gerilme titreşiminin soğurma zirvesi 1749 cm⁻¹’de bulunmuştur. –CH– deformasyon titreşimi 1457 cm⁻¹’de ve 1386 cm⁻¹ gözlenirken, –C–O– esneme titreşimi 1186 cm⁻¹ dalga boyunda meydana gelmiştir [165].

984 cm⁻¹’deki pik karakteristik sepiyolit pikidir.

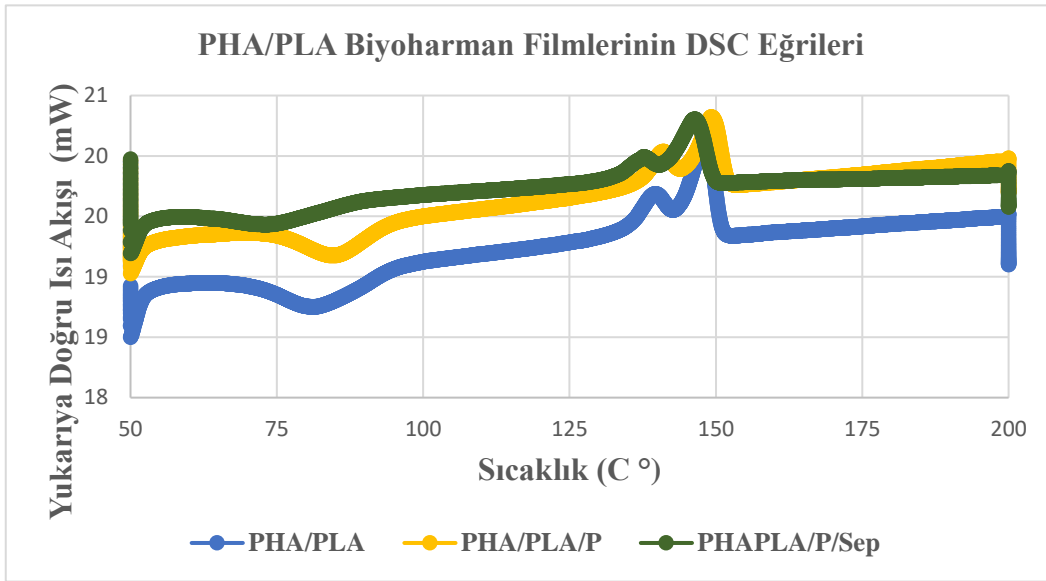
Kil mineralleri hidroksil su (-OH) grubu ile birlikte çeşitli su türlerini de içermektedir. Bu sebeple kızılötesi soğurma bantları her zaman -OH bölgesinde bulunmaktadır. FTIR grafiğinde sepiyolit için 3687, 3557 ve 3449 cm^{-1} bantlarında mineralin yapısında (adsorbe edilmiş ve zeolitik su) oktahedrik olarak koordine edilen OH'den Mg'ye ve kenar Mg-OH bağlarında farklı türde su moleküllerinin varlığına atfedilir. 1696 ve 1659 cm^{-1} , kanalların iç kısmında yer alan su moleküllerinin OH gerilme ve bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1400 ile 400 cm^{-1} arasında tetrahedral levhadaki Si-O bağlarına karşılık gelen silikat minerallerinin bant özellikleri gözlenir. Son olarak 1019 ve 473 cm^{-1} bantları düzlem titreşimlerde Si-O-Si'ye atanmıştır [166].



Şekil 5.13 PHA80/PBS20 biyofilmlerin FTIR grafikleri

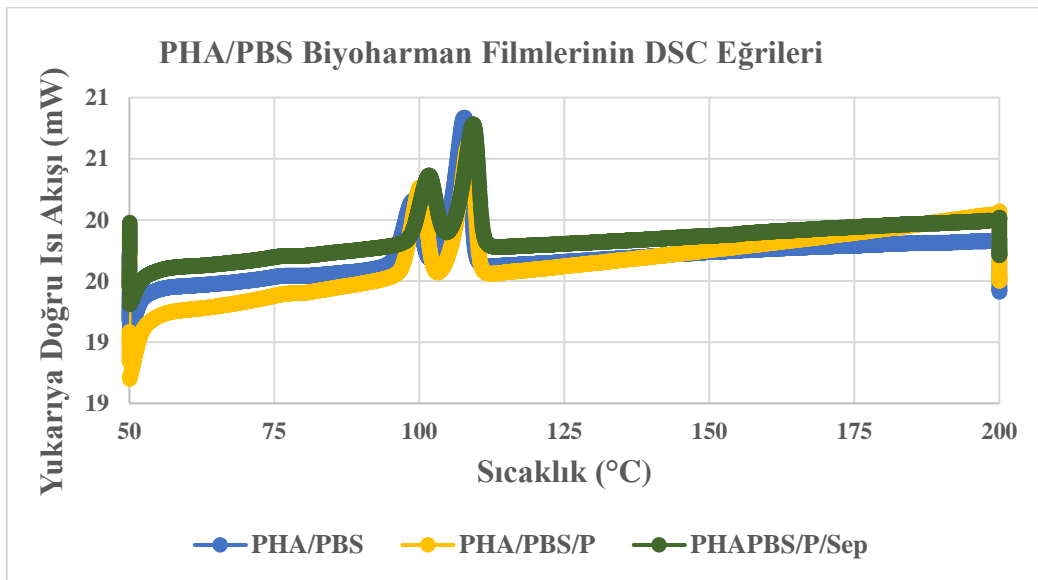
PBS'nin FTIR spektrumu, PBS'nin ester bağlantılarındaki C-O-C grubunun gerilmesine karşılık gelen 1153 cm^{-1} 'lik bir zirve göstermektedir [167]. 1327 ve 1045 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla PBS ana zincirlerindeki CH_2 gruplarının simetrik ve asimetrik deformasyon titreşimlerine atanmıştır [167]. 1704 cm^{-1} 'deki bant, PBS içindeki ester grubunun C=O gerilme titreşimlerine atfedilmiştir [168].

5.3.2 Biyanokompozit Filmlerin Termal Analizi



Şekil 5.14 PHA/PLA biyoharman filmlerinin DSC eğrileri

Isıtma döngüsü sırasında PLA, 147-150°C'lik bir T_m (erime noktası) ile yarı kristalimsi bir davranış gösterirken, PHA ise 138-140°C'de erime noktaları göstermiştir. Sepiyolit katkısı PHA/PLA biyoharmanına esneklik özellikleri sağlayacak bir katkıdır.



Şekil 5.15 PHA/PBS biyoharman filmlerinin DSC eğrileri

PHA biyopolimerinin 135°C ve PBS biyopolimerinin 115°C olan erime noktaları harman yapılarında 100 ve 110°C'lerde belirerek amorf biyoharmanların elde

edildiği DSC grafiklerinde de tespit edilmiştir. Sepiyolit katkısı PHA/PBS biyoharmanına esneklik özellikleri sağlayacak bir katkıdır.

5.3.3 Biyanokompozit Filmlerin Mekanik Özellikleri

Saf PLA/PHA biyoharmanlarından optimum oranın seçilmesine ait mekanik özellikler Tablo 5.7 ve Tablo 5.8’de yer almaktadır.

Tablo 5.7 PHA/PLA biyoharman film bileşimleri ve mekanik özellikleri

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı: 100μ	Çekme Mukavemeti, [Mpa]	Kopma Uzaması, [%]	E-Modülüs, [N/mm²]
<i>PHA100</i>	2	979	23
<i>PHA90PLA10</i>	1	781	11
<i>PHA80PLA20</i>	2	753	26
<i>PHA75PLA25</i>	2	332	38
<i>PHA70PLA30</i>	2	315	43
<i>PHA60PLA40</i>	2	298	60
<i>PHA50PLA50</i>	2	126	87
<i>PHA40PLA60</i>	11	19	582
<i>PHA30PLA70</i>	18	81	898
<i>PHA25PLA75</i>	16	203	617
<i>PHA20PLA80</i>	19	174	1033
<i>PHA10PLA90</i>	25	130	1414
<i>PLA100</i>	59	2	1892

PLA/PHA katkısız biyopolimer harman filmlerinde optimum oran seçimi için PHA100’den PHA’a 0’a giden oranlarda 100 mikron kalınlığında biyopolimer harman filmleri hazırlanmış ve aynı kalınlıkta mini şişirme film ekstrüzyonu ile çekilmiş polietilen poşet film ile mekanik sonuçlar kıyaslanmıştır. Optimum harman oranı referans polietilene göre PHA25/PLA75 biyopolimer harmanı ile sağlanmıştır.

Tablo 5.8 Sepiyolit katkı PHA/PLA biyoharman filmlerin mekanik özellikleri

Film	Çekme Mukavemeti, [MPa]	Kopma Uzaması, [%]	E-Modülüs, [N/mm²]
<i>Referans PE</i>	24±2	322±5	283±2
<i>PHA/PLA</i>	16±4	203±1	617±3
<i>PHA/PLA/P</i>	24±1	170±3	1274±2
<i>PHA/PLA/P/Sep</i>	18±2	202±2	664±1

Biyoharman yapısına plastikleştirici ve sepiyolit ilavesiyle biyofilm referans PE'ye çekme mukavemeti bakımından yaklaşırken, nispeten esnek forma ulaşmıştır.

Tablo 5.9 PHA/PBS biyoharman film bileşimleri ve mekanik özellikleri

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı: 100µ	Çekme Mukavemeti, [Mpa]	Kopma Uzaması, [%]	E-Modülüs, [N/mm²]
<i>PHA100</i>	6	829	57
<i>PHA90PBS10</i>	6	653	99
<i>PHA80PBS20</i>	10	477	163
<i>PHA75PBS25</i>	9	163	183
<i>PHA70PBS30</i>	8	97	269
<i>PHA60PBS40</i>	7	76	272
<i>PHA50PBS50</i>	6	68	276
<i>PHA40PBS60</i>	6	64	284
<i>PHA30PBS70</i>	15	87	588
<i>PHA25PBS75</i>	19	102	537
<i>PHA20PBS80</i>	14	79	243
<i>PHA10PBS90</i>	NA	NA	NA
<i>PBS 100</i>	NA	NA	NA

PHA/PBS katkısız biyopolimer harman filmlerinde optimum oran seçimi için PHA100'den PHA'a 0'a giden oranlarda 100 mikron kalınlığında biyopolimer harman filmleri hazırlanmış ve aynı kalınlıkta mini şişirme film ekstrüzyonu ile çekilmiş polietilen poşet film ile mekanik sonuçlar kıyaslanmıştır. Optimum harman oranı referans polietilene göre PHA80/PBS20 biyopolimer harmanı ile sağlanmıştır.

Tablo 5.10 Sepiyolit katkıli PHA/PBS biyofilmlerin mekanik özellikleri

Film	Çekme Mukavemeti, [MPa]	Kopma Uzaması, [%]	E-Modülüs, [N/mm²]
<i>Referans PE</i>	24±2	322±5	283±2
<i>PHA/PBS</i>	4±1	563±3	135±3
<i>PHA/PBS/P</i>	10±2	477±3	163±1
<i>PHA/PBS/P/Sep</i>	16±3	341±4	209±3

Optimum harmanın plastikleştirici, plastikleştirici ve sepiyolit içeren biyofilmlerin mekanik sonuçları Tablo 5.10'da gösterilmiştir. Biyoharman yapısına plastikleştirici ve sepiyolit ilavesiyle biyofilm referans PE ile aynı kopma uzaması sağlarken mekanik dayanımı ve sertliği geliştirilmelidir.

5.3.4 Biyanokompozit Filmlerin Optik Özellikleri

Tablo 5.11 PHA/PLA ve PHA/PBS biyofilmlerinin optik ölçüm sonuçları

Film	Parlaklık (60°), [%]
<i>Referans PE</i>	60±5
<i>PHA/PLA</i>	76±2
<i>PHA/PLA/P</i>	80±1
<i>PHAPLA/P/Sep</i>	58±5
<i>PHA/PBS</i>	40±3
<i>PHA/PBS/P</i>	41±3
<i>PHA/PBS/P/Sep</i>	37±2

Tablo 5.11’de biyoharman filmlerinin optik özellikleri incelendiğinde PE’ye göre PHA/PBS harmanları düşük parlaklıkta olup, PHA/PLA harmanları ise daha parlaktır. PHA ve PBS biyopolimeri kloroformda çözüldüğünde puslu özellikte iken PLA parlak niteliktedir. Sepiyolit katkısı da yapıya kremi renk kattığından biyoharmanların plastikleştirici ilaveli hallerine nazaran plastikleştirici ve sepiyolit katkılı formlarında parlaklık azalmıştır.

5.3.5 Biyanokompozit Filmlerin Bariyer Özellikleri

PHA, bariyer özelliği iyi olan bir biyopolimerdir [10], [13], [37]. Sepiyolit kilinin de etkin bariyer özelliği sebebiyle PHA/PBS biyoharmanlarında PHA/PLA biyopolimer harmanlarına göre OTR ve WVTR değerleri daha gelişmiş biyopolimer film yapıları elde edilmiştir.

Tablo 5.12 PHA/PLA ve PHA/PBS biyofilmlerinin bariyer ölçüm sonuçları

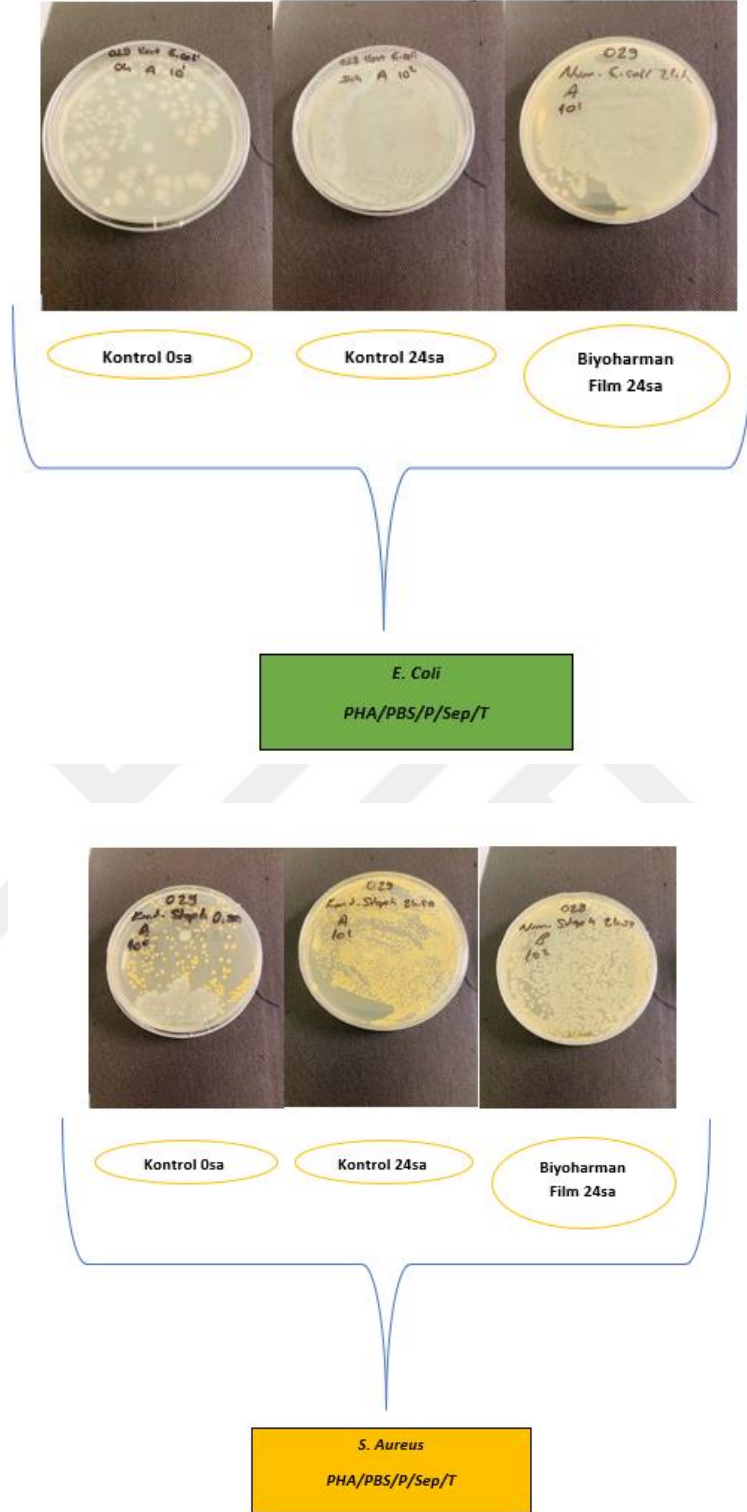
Film	OTR [cc/m².day] (23°C, %0RH)	WVTR [g/m².day] (23°C, %50RH)
<i>Referans PE</i>	408±3	2±1
<i>PHA/PLA</i>	652±2	24±1
<i>PHA/PLA/P</i>	417±3	23±1
<i>PHA/PLA/P/Sep</i>	333±2	20±1
<i>PHA/PBS</i>	378±2	19±3
<i>PHA/PBS/P</i>	203±3	8±1
<i>PHA/PBS/P/Sep</i>	149±1	6±1

5.3.6 Biyanokompozit Filmlerin Antimikrobiyal Özellikleri

Antimikrobiyal çalışmalarda TiO₂ katkısının antimikrobiyal etkinliğinin düşük olması ve de kloroformda çözünürlüğünün güç olması nedeniyle sonuçlar PHA/PLA/P/Sep/T ve PHA/PBS/P/Sep/T biyoharman filmleri için oldukça düşük gelmiştir.



Şekil 5.16 PHA/PLA/P/Sep/T antimikrobiyal davranış görselleri



Şekil 5.17 PHA/PBS/P/Sep/T antimikrobiyal davranış görselleri

PHA/PLA ve PHA/PBS biyofilmlerinin antimikrobiyal sonuçları sayısal olarak Tablo 5.13'de verilmiştir.

Tablo 5.13 PHA/PLA ve PHA/PBS biyofilmlerinin antimikrobiyal ölçüm sonuçları

Film	Escherichia Coli	Staphylococcus Aureus
<i>PHA/PLA/P/Sep/T</i>	R:0,10/%21,43	R:0,11/%23,23
<i>PHA/PBS/P/Sep/T</i>	R:0,09/%19,13	R:0,12/%24,35

5.4 Polihidroksialkanoat Esaslı Biyoharman Filmlere Metal Organik Kafes Yapılı Nanokristallerin Etkileri

Amac: PHA/PBS, PHA/PHBV ve PHA/PHBV/PBS esaslı biyoharmanların hazırlanması ve Cu-MOF, Cu-MOF@GO, GO katkılarını yapılaraya etkisinin incelenmesi

Biyoharmanlar:

- PHA80/PBS20
- PHA/PHBV20
- PHA80/PHBV10/PBS10

Nanokatıklar: Cu-MOF, Cu-MOF@GO, GO

Plastikleştirici: Joncryl[®] ADR 4468,

Yöntem: Çözelti Döküm

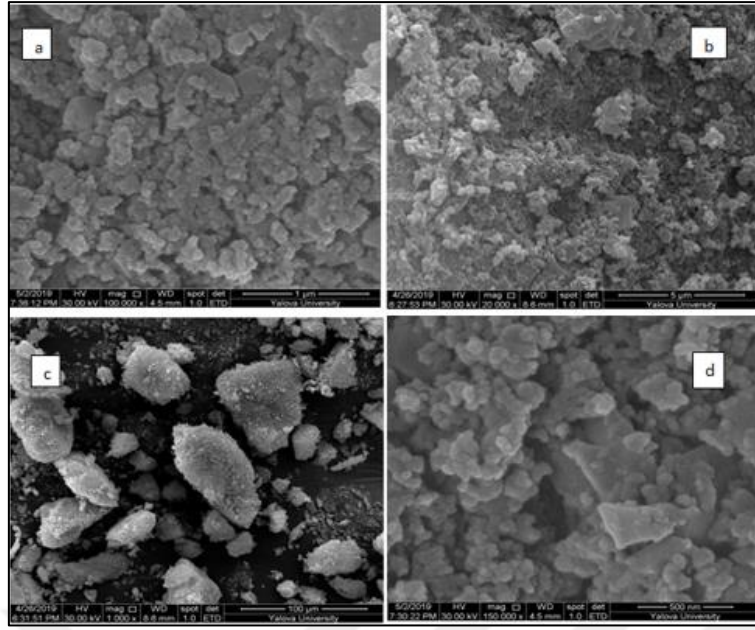
Referans PE: 100µ poşet

5.4.1 Metal Organik Kafes Nanokristallerinin Karakterizasyonu

Sentezlenen Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve hazır alınan GO katkılarının karakterizasyonu için SEM, FTIR, XRD ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.4.1.1 Bakır Esaslı Metal Organik Kafes Nanokristallerinin Morfolojik Analizi

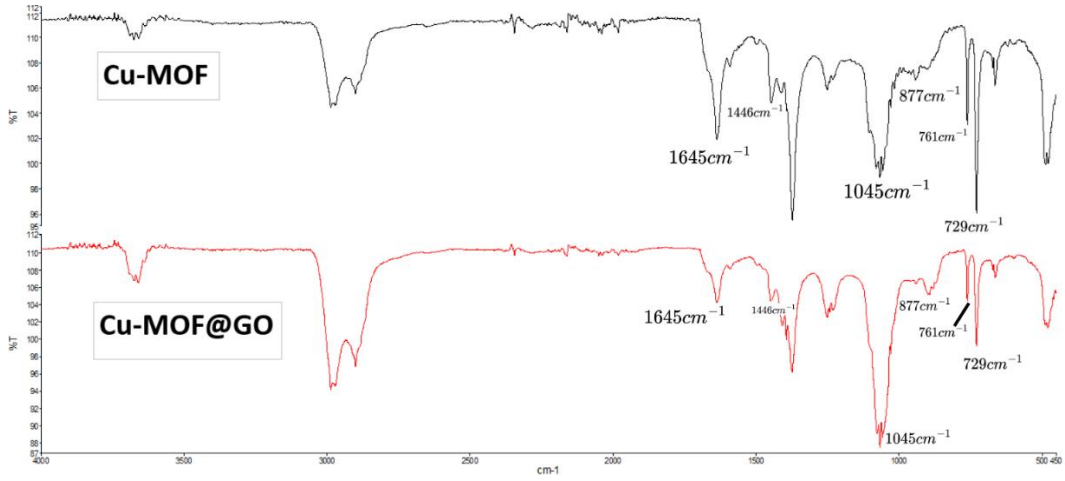
Cu-MOF nanokristallerinin morfolojisini incelemek üzere alınan SEM görüntüleri Şekil 5.18’de gösterilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, Cu-MOF nanokristallerinin boyutlarının 40-60 nm aralığında dağıldığı ve sentezlenen Cu-MOF nanokristalleri içerisinde topaklanmanın olduğu ortaya konulmuştur.



Şekil 5.18 Cu-MOF nanokristallerin SEM görüntüsü (a:100000x; b:20000x; c:1000x; d:150000x)

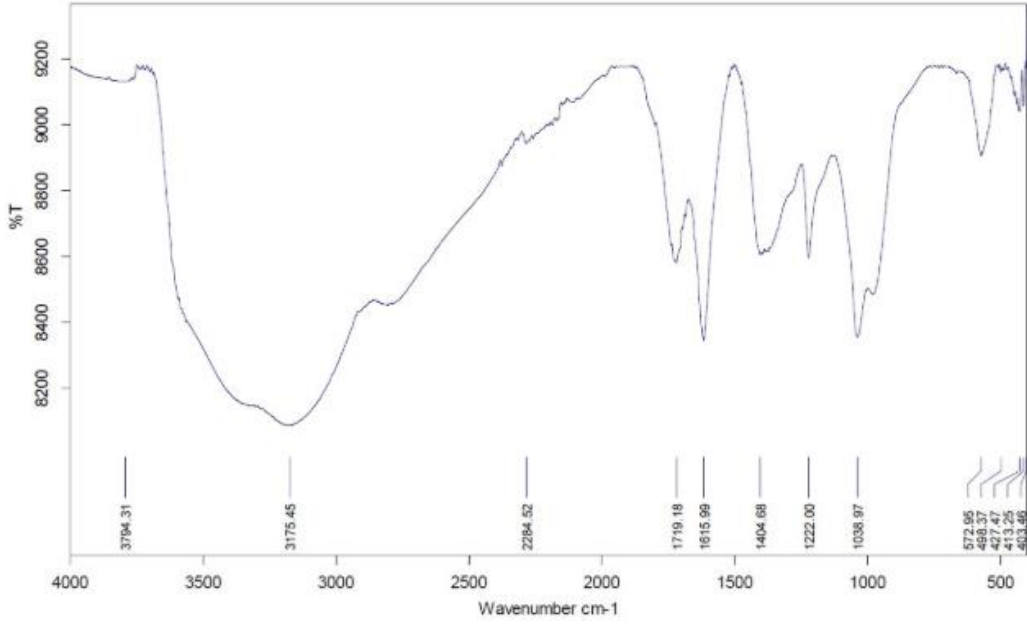
5.4.1.2 Metal Organik Kafes Esaslı Nanokristallerin Yapısal Analizi

Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristallerinin FTIR spektrumu Şekil 5.19’da yer almaktadır.



Şekil 5.19 Cu-MOF ve Cu-MOF@GO FTIR spektrumları

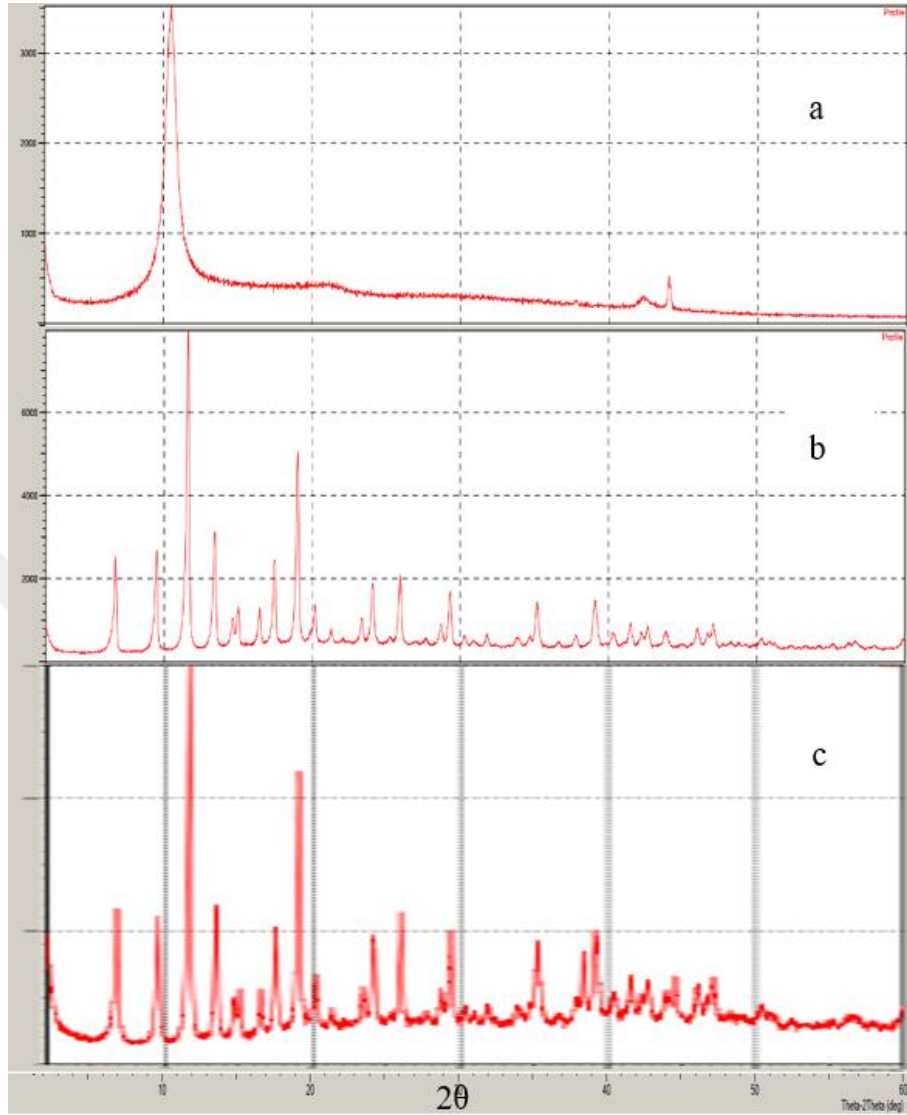
Şekil 5.19’da yer alan spektrumda, 1100-1600 cm^{-1} dalga boyları arasındaki pikler, bakır alanlarındaki karboksilat gruplarıyla birlikte BTC bağlayıcı ile ilgilidir. BTC’deki karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmesini, 1645-1590 cm^{-1} ve 1450-1370 cm^{-1} ’deki bantlar temsil etmektedir. 760 cm^{-1} ’deki dalgalanmalar bakır gruplarına ve 1100-1110 cm^{-1} ’deki pikler ise C-O-Cu bağlarına atfedilmektedir [169], [170]. 3000 ile 3400 cm^{-1} aralığındaki ve bu aralıkların ötesine uzanan geniş pik, yüzey aktif karbonun O-H bağını simgelemektedir [171].



Şekil 5.20 GO’in FTIR spektrumu

GO FTIR spektrumu incelendiğinde 3175 cm^{-1} ’de O-H piki, 1719 cm^{-1} ’de C=O, 1616 cm^{-1} ’de C=C, 1222 cm^{-1} ’de C-O epoksi piki ve 1039 cm^{-1} dalga boyunda da C-O piki tespit edilmiştir.

5.4.1.3 Sentezlenen Nanokristallerinin X Işını Kırınımı Analizi



Şekil 5.21 a) GO, b) Cu-MOF, c) Cu-MOF@GO XRD desenleri

GO (a), Cu-MOF (b) ve Cu-MOF@GO (c) nanokristallerinin XRD sonuçları Şekil 5.21’de gösterilmektedir. Tüm nanokristaller için ayırt edici olan kristal kırınım zirve piki, özellikle $2\theta=12^\circ$ civarında yer almaktadır ve bu durum da yapılarda Cu ya da Cu_2O gibi yüzeye yabancı maddelerinin bulunmadığını doğrulamaktadır. Cu-MOF ve Cu-MOF@GO sentezi sırasında tanımlanamayan herhangi bir fazın olmadığı XRD analizi ile ortaya konulmuştur [172].

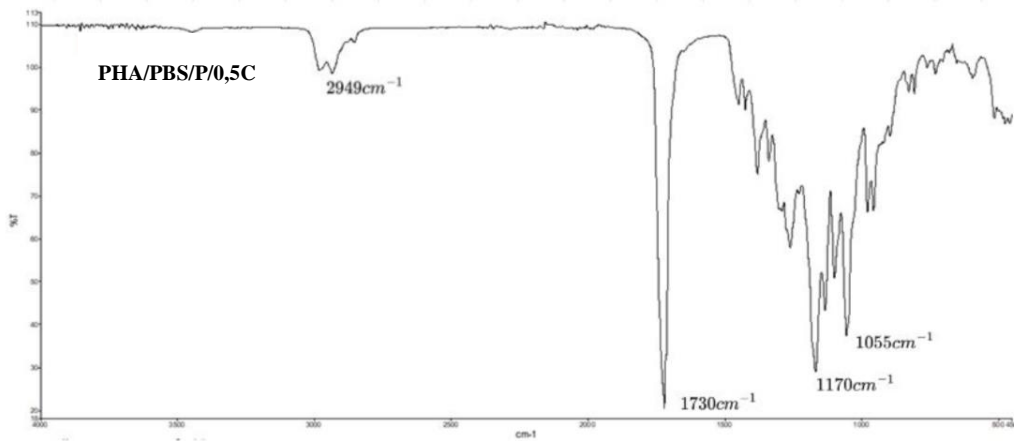
5.4.1.4 Sentezlenen Nanokristallerinin Yüzey Alanı Ölçümü Analizi

Tablo 5.14 GO, Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristallerinin BET analizi sonuçları

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

GO, Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristallerinin BET yüzey alanı, ortalama gözenek hacmi ve gözenek çapı değerleri Tablo 5.14'te verilmiştir. Sonuçlar literatürle uyumluluk sergilemektedir [173].

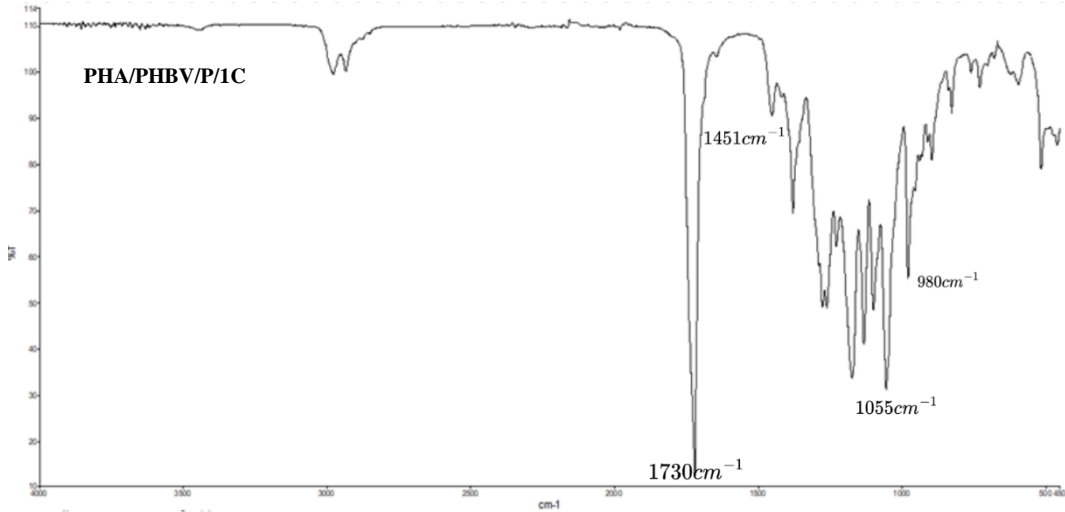
5.4.2 Biyanokompozit Filmlerin Fourier Dönüştümlü Kızıl Ötesi Spektrumu Analizi



Şekil 5.22 PHA/PBS/P/0,5C biyofilminin FTIR spektrumu

Şekil 5.22'de PHA/PBS/P/0,5C biyofilminin FTIR spektrumu incelendiğinde ester grubunun C=O gerilmesine karşılık gelen 1730 cm^{-1} 'de yoğun bir absorpsiyon piki tespit edilmiştir. Yanal zincirlerin asimetric CH_2 'si ve simetric metil grubu sebebiyle $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında gerilme titreşimine ait pik noktaları gözlemlenmiştir. $1050-1060\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler C-O bağlarına aittir.

PBS'nin karakteristik pikleri sırasıyla O-H gerilmesine, C-H, C=O ve C-O-C gerilmesine karşılık gelen 3429, 2949, 1715 ve 1170 cm^{-1} dalga boylarında belirmiştir [174]. Cu-MOF'deki C-O-Cu bağları ise 1100 cm^{-1} dalga boyunda tespit edilmiştir.



Şekil 5.23 PHA/PHBV/P/1C biyo-filminin FTIR spektrumu

Şekil 5.23'de PHA/PHBV/P/1C biyo-filminin FTIR spektrumu incelendiğinde ester grubunun C=O gerilmesine karşılık gelen 1730 cm^{-1} 'de yoğun bir absorpsiyon piki tespit edilmiştir. Yanal zincirlerin asimetrik CH_2 'si ve simetrik metil grubu sebebiyle 3000-2850 cm^{-1} dalga boyları arasında gerilme titreşimine ait pik noktaları gözlemlenmiştir. 1050-1060 cm^{-1} arasındaki pikler C-O bağlarına aittir. Cu-MOF'deki C-O-Cu bağları ise 1100 cm^{-1} dalga boyunda tespit edilmiştir. PHBV için 2979-2975 cm^{-1} 'de CH_3 asimetrik gerilmesi, 2933-2936 cm^{-1} 'de CH_2 (C-H asimetrik gerilmesi), 1725-1738 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi, 1451 cm^{-1} 'de CH_2 makaslama, 1264-1281 cm^{-1} 'de CH_2 sallanması, 1058-1134 cm^{-1} 'de C-O-C asimetrik gerilmesi, 1057-1058 cm^{-1} 'de C-O simetrik gerilmesi, 979 cm^{-1} 'de C-C gerilmesi ve 828-980 cm^{-1} 'de C-O-C simetrik gerilmesi tespit edilmiştir [175].

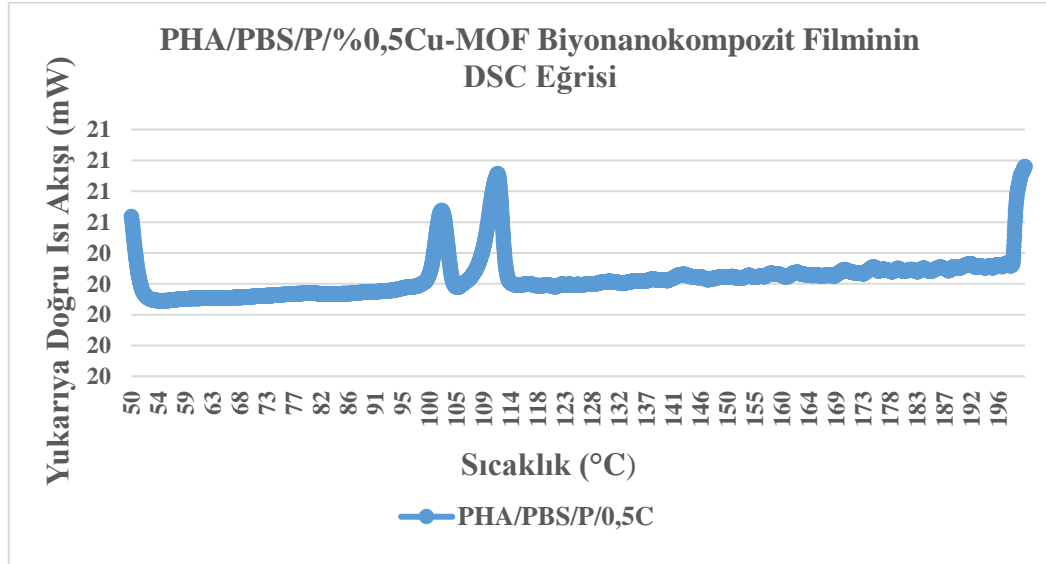


Şekil 5.24 PHA/PHBV/PBS/P/C-G-G biyofilmlerin FTIR spektrumları

Şekil 5.24 incelendiğinde PBS/PHA/C ve PHBV/PHA/C piklerinin Şekil 5.22 ve 5.23'te tespit edildiği gibi mevcut olduğu, grafen oksit katkısının 1087cm^{-1} 'de C-O, 1404cm^{-1} 'de C-OH, 1720cm^{-1} 'de C=O bağlarına atfedildiği gözlemlenmiştir [176].

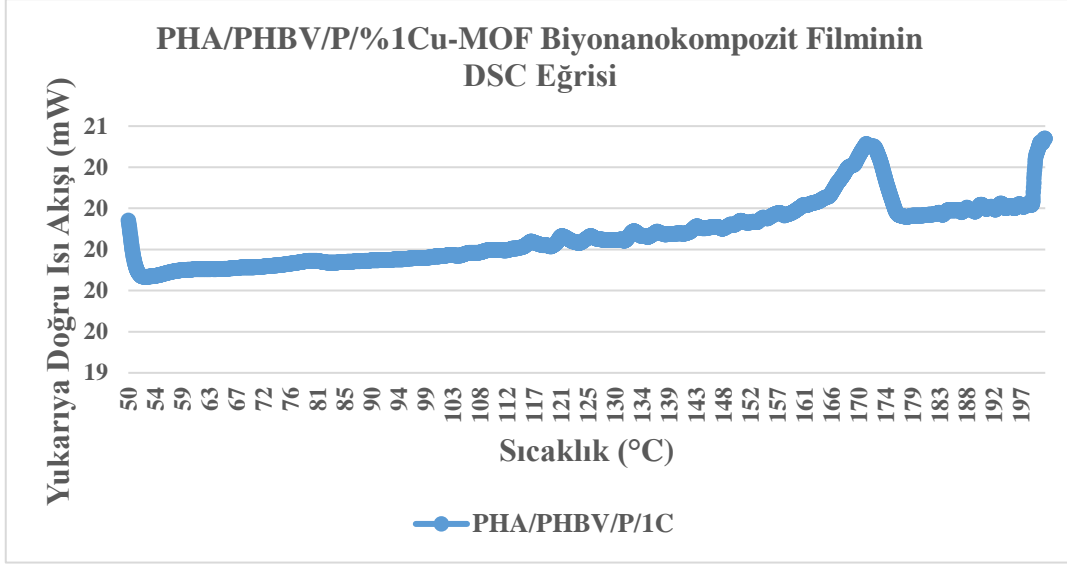
5.4.3 Biyanokompozit Filmlerin Termal Analizi

Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO ile hazırlanan PHA/PBS, PHA/PHBV ve PHA/PHBV/PBS biyanokompozit filmlerinin DSC grafikleri bu bölümde incelenmiştir.



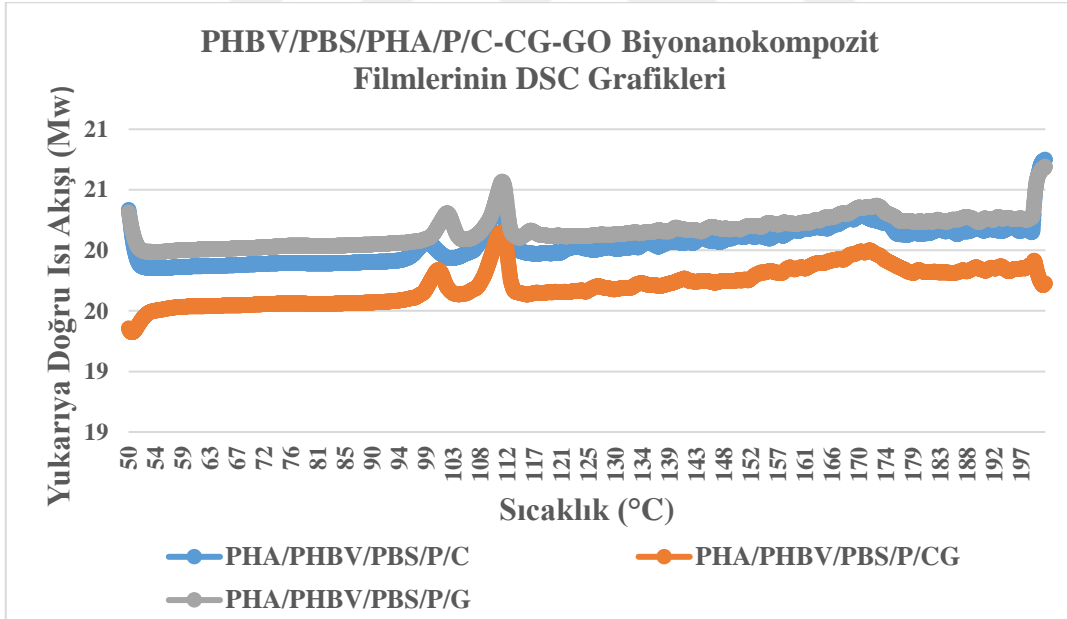
Şekil 5.25 PHA/PBS/P/0,5C biyanokompozit filminin DSC eğrisi

Şekil 5.25'de %0,5 Cu-MOF katkılı PHA/PBS biyanokompozit filminin DSC eğrisi gösterilmiştir. Cu-MOF katkısının kristaliniteyi arttırmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.26 PHA/PHBV/P/1C biyanokompozit filminin DSC eğrisi

Şekil 5.26’da %1 Cu-MOF katkılı PHBV/PHA biyanokompozit filminin DSC eğrisi gösterilmiştir. %1 oranında Cu-MOF nanokristali yapıda kristalinite değişikliğine sebebiyet vermemiştir.



Şekil 5.27 PHA/PHBV/PBS/P/C-CG-G biyanokompozit filmlerin DSC eğrileri

Şekil 5.27’de %0,1 Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO katkılı PHA/PHBV/PBS biyanokompozit filmlerinin DSC eğrileri gösterilmiştir. Katkıların yapıda esnekliği bozmadığı tespit edilmiştir. Cu-MOF katkısının kristaliniteyi düşürdüğü, GO ve Cu-MOF@GO katkılarının da kristaliniteyi etkilemediği gözlemlenmiştir.

5.4.4 Biyonanokompozit Filmlerin Mekanik Özellikleri

Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO ile hazırlanan PHA/PBS, PHA/PHBV ve PHA/PHBV/PBS biyonanokompozitlerinin mekanik mukavemet sonuçları bu bölümde incelemeye alınmıştır.

Tablo 5.15 Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO ile hazırlanan biyonanokompozit filmlerin mekanik ölçüm sonuçları

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı = 100 ±5	Çekme Mukavemeti, [MPa]	Kopma Uzaması, [%]	E- Modülüs, [N/mm²]
<i>Referans PE</i>	24±2	322±5	283±2
<i>PHA80/PHBV20</i>	4±1	301±4	56±4
<i>PHA80/PHBV20/P</i>	4±1	379±2	78±2
<i>PHA80/PHBV20/P/0,1C</i>	5±1	389±1	100±2
<i>PHA80/PHBV20/P/0,5C</i>	6±1	371±3	177±3
<i>PHA80/PHBV20/P/1C</i>	6±1	361±2	225±3
<i>PHA80/PHBV20/P/0,1CG</i>	4±1	379±2	80±2
<i>PHA80/PHBV20/P/0,1G</i>	4±1	376±3	78±1
<i>PHA80/PBS20</i>	4±1	215±3	91±1
<i>PHA80/PBS20/P</i>	4±1	299±1	108±1
<i>PHA80/PBS20/P/0,1C</i>	5±1	306±2	110±3
<i>PHA80/PBS20/P/0,5C</i>	6±1	355±3	142±3
<i>PHA80/PBS20/P/1C</i>	4±1	77±5	94±1
<i>PHA80/PBS20/P/0,1CG</i>	5±1	417±3	113±2
<i>PHA80/PBS20/P/0,1G</i>	3±2	244±2	108±3
<i>PHBV20/PBS10/PHA10</i>	4±1	573±2	99±1
<i>PHBV20/PBS10/PHA10/P</i>	4±1	523±2	104±2
<i>PHBV20/PBS10/PHA10/P/0,1C</i>	5±1	488±2	112±3
<i>PHBV20/PBS10/PHA10/P/0,1CG</i>	4±1	504±1	91±4
<i>PHBV20/PBS10/PHA10/P/0,1G</i>	4±1	499±1	89±1

Tablo 5.15'te PHA/PHBV biyoharmanının saf, plastikleştirici ihtiva eden, Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO katkılı biyoharmanları incelendiğinde mekanik mukavemet açısından en iyi katkının Cu-MOF olduğu ve referans PE karakteristiklerine %1 oranında Cu-MOF katkısı ile yaklaşıldığı tespit edilmiştir. PHA/PBS biyoharmanının saf, plastikleştirici ihtiva eden, Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO katkılı biyoharmanları incelendiğinde ise yine mekanik

mukavemet açısından en iyi katkının Cu-MOF olduğu, referans PE karakteristiklerine ise %0,5 oranında Cu-MOF katkısı ile yakınlaştığı tespit edilmiştir. PHA/PHBV/PBS biyoharmanının saf, plastikleştirici ihtiva eden, Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO katkılı biyoharmanları incelendiğinde de mekanik mukavemet açısından en iyi katkının Cu-MOF olduğu belirlenmiştir.

5.4.5 Biyanokompozit Filmlerin Optik Özellikleri

Biyonokompozitlerin parlaklık sonuçları bu bölümde incelemeye alınmıştır.

Tablo 5.16 Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO ile hazırlanan biyanokompozit filmlerin optik özellikleri

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı = 100 ±5	Parlaklık (60°), [%]
<i>Referans PE</i>	60±5
<i>PHA80/PHBV20</i>	41±1
<i>PHA80/PHBV20/P</i>	43±1
<i>PHA80/PHBV20/P/0,1C</i>	45±2
<i>PHA80/PHBV20/P/0,5C</i>	48±1
<i>PHA80/PHBV20/P/1C</i>	51±2
<i>PHA80/PHBV20/P/0,1CG</i>	48±2
<i>PHA80/PHBV20/P/0,1G</i>	47±2
<i>PHA80/PBS20</i>	30±3
<i>PHA80/PBS20/P</i>	35±1
<i>PHA80/PBS20/P/0,1C</i>	40±2
<i>PHA80/PBS20/P/0,5C</i>	44±1
<i>PHA80/PBS20/P/1C</i>	42±2
<i>PHA80/PBS20/P/0,1CG</i>	38±1
<i>PHA80/PBS20/P/0,1G</i>	40±1
<i>PHA80/PHBV10/PBS10</i>	37±3
<i>PHA80/PHBV10/PBS10/P</i>	48±2
<i>PHA80/PHBV10/PBS10/P/0,1C</i>	55±2
<i>PHA80/PHBV10/PBS10/P/0,1CG</i>	45±1
<i>PHA80/PHBV10/PBS10/P/0,1G</i>	46±2

Tablo 5.16’da PHA/PHBV biyoharmanının saf, plastikleştirici ihtiva eden, Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO katkılı biyoharmanları incelendiğinde optik açıdan en iyi katkının Cu-MOF olduğu ve referans PE karakteristiklerine %1 oranında Cu-MOF katkısı ile yaklaşıldığı tespit edilmiştir. PHA/PBS biyoharmanının saf, plastikleştirici ihtiva eden, Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO katkılı biyoharmanları incelendiğinde ise yine parlaklık açısından en iyi katkının Cu-MOF olduğu, referans PE karakteristiklerine ise %0,5 oranında Cu-MOF katkısı ile yaklaşıldığı tespit edilmiştir. PHA/PHBV/PBS biyoharmanının saf, plastikleştirici ihtiva eden, Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO katkılı biyoharmanları incelendiğinde de parlaklık açısından en iyi katkının Cu-MOF olduğu belirlenmiştir.

5.4.6 Biyanokompozit Filmlerin Bariyer Özellikleri

PHA esaslı biyanokompozit filmlerinin bariyer özellikleri için OTR ve WVTR ölçümleri yapılmıştır ve sonuçlar Tablo 5.17’de listelenmiştir.

Tablo 5.17 Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO ile hazırlanan biyanokompozit filmlerin bariyer özellikleri

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı = 100 ±5	OTR [cc/m².day] (23°C, %0RH)	WVTR [g/m².day] (23°C, %50RH)
<i>Referans PE</i>	408±3	2±1
<i>PHA80/PHBV20/P/1C</i>	65±2	69±2
<i>PHA80/PBS20/P/0,5C</i>	88±3	72±3
<i>PHA80/PHBV10/PBS10/P/0,1C</i>	68±2	74±1

Tablo 5.17’de mekanik ve optik ölçümler sonucu referans PE’ye göre optimum sonuçlar veren biyanokompozitlerin bariyer ölçüm sonuçları verilmiştir. PHA ve PHBV’nin kendiliğinden olan iyi OTR sonuçları bir araya geldiğinde ve Cu-MOF katkısından gelen OTR özelliğiyle polietilene göre %16 iyileşme göstermiştir. WVTR sonuçlarında ise her bir biyanokompozit için umut verici yol katedilmiştir.

5.5 Polihidroksialkanoat Türevlerinden Biyofilmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Amac: PHA'nın kendi türevi olan PHB ile harmanına nanodolguların eklenmesi ve yapılar etkisinin incelenmesi

Biyoharmanlar:

➤ PHA80/PHB20

Nanodolgular: Cu-MOF, Cu-MOF@GO, Bentonit, Sepiyolit, Yüksek Saflıkta Sepiyolit

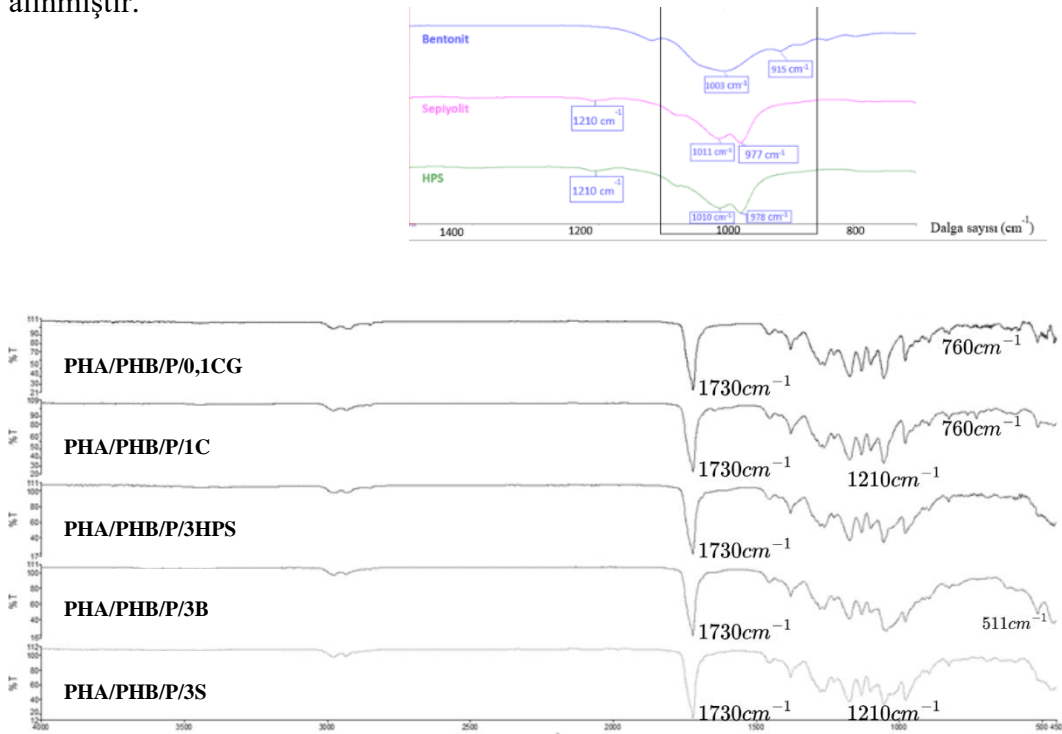
Plastikleştirici: Joncryl® ADR 4468

Yöntem: Çözelti Döküm

Referans PE: 100µ poşet

5.5.1 Biyananokompozit Filmlerin Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrumu Analizi

Bu bölümde PHA/PHB harmanının yapısına Cu-MOF, bentonit, sepiyolit ve yüksek saflıkta sepiyolit katkılarının etkisi FTIR analizleri ile değerlendirme altına alınmıştır.



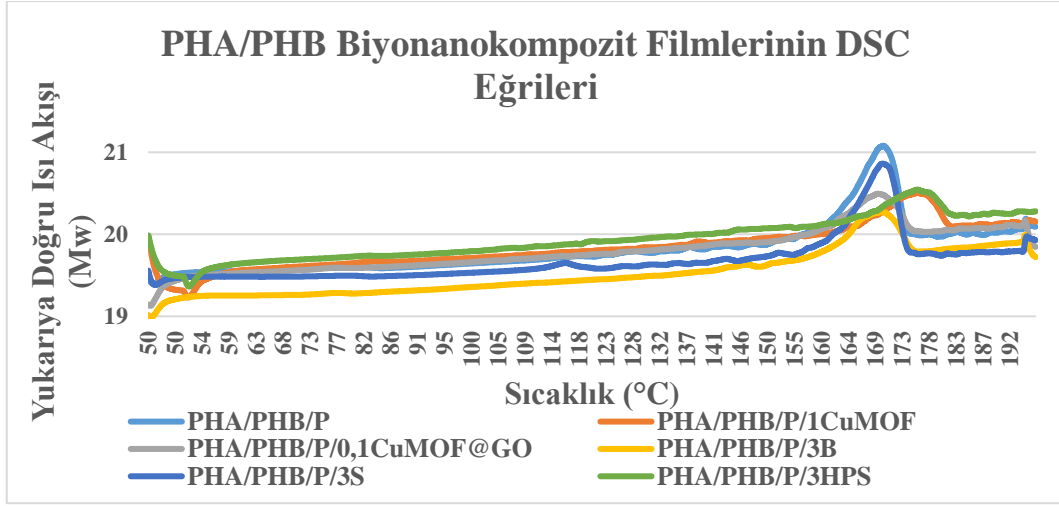
Şekil 5.28 PHA/PHB biyofilmlerinin FTIR eğrileri

Şekil 5.28’de PHA/PHB’nin çeşitli katkılarla biyoharman filmlerin FTIR eğrileri gösterilmiştir.

PHA/PHB karışımlarında amorf fazdan kaynaklandığı bilinen 1176 cm^{-1} ve 1130 cm^{-1} ’de iyi ayırt edilebilen bantlar vardır. Bu zirveler, doymuş alifatik esterlerin simetrik ve asimetrik C–O–C gerilmesine atfedilir. 1261 cm^{-1} ’de meydana gelen diğer bir önemli bant, ester fonksiyonel gruplarının simetrik C–O gerilmesine atanabilir. Ayrıca, doymuş esterlerin varlığı bant tarafından 1099 cm^{-1} ’de kaydedilmiştir, bu PHA’ların asimetrik O–C–C gerilmesine atfedilmiştir, film spektrumları ayrıca 1052 cm^{-1} ’de ester gruplarındaki ikinci C–O bağının (yani O–C–C) gerilmesine karşılık gelen keskin ve yoğun bir bant içermektedir. 2977 cm^{-1} ve 2935 cm^{-1} ’deki daha az yoğun absorpsiyon bantları, –CH₃ fonksiyonel gruplarındaki asimetrik ve simetrik C–H gerilmesine atfedilmiştir. Bantlarda 1454 cm^{-1} ve 1381 cm^{-1} ’de hidrokarbonlar ortaya çıkmıştır ve bu durum ise metilen ve metil gruplarının deformasyon titreşimlerine atfedilebilir [177]. Cu-MOF ve Cu-MOF@GO katkıları için $1100\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki pikler, bakır alanlarındaki karboksilat gruplarıyla birlikte BTC bağlayıcı ile ilgilidir. BTC’deki karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmesini, $1645\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$ ve $1450\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$ ’deki bantlar temsil etmektedir. 760 cm^{-1} ’deki dalgalanmalar bakır gruplarına ve $1100\text{--}1110\text{ cm}^{-1}$ ’deki pikler de C–O–Cu bağlarına atfedilmektedir [169], [170]. 3000 ile 3400 cm^{-1} aralığındaki ve bu aralıkların ötesine uzanan geniş pik, yüzey aktif karbonun O–H bağı simgelemektedir [171]. Bentonitin 3617 cm^{-1} dalga boyunda meydana gelen absorpsiyon piki, iki silika tabakasının ve aralarında mevcut bir alümina tabakasının Si–OH ve Al–OH gruplarının serbest –OH grup gerilimlerini simgelemektedir. Al–O–Si ve Si–O–Si eğilme titreşimlerine simgeleyen pikler 511 cm^{-1} ve 455 cm^{-1} dalga boylarında gözlemlenmiştir [178]. Sepiyolit ve yüksek saflıkta sepiyolit için silikat grubunun pikleri 1210 cm^{-1} ’de elde edilmiştir.

5.5.2 Biyanokompozit Filmlerin Termal Analizi

Bu bölümde PHA/PHB biyoharmanının yapısına Cu-MOF ve yüksek saflıkta sepiyolit katkılarının etkisi DSC analizleri ile değerlendirme altına alınmıştır.



Şekil 5.29 PHA/PHB/P/C-HPS biyanokompozitlerinin DSC eğrileri

Şekil 5.29’da PHA/PHB biyanokompozit filmlerin DSC eğrileri gösterilmiştir. Cu-MOF ve HPS katkıları için erime noktalarındaki artış kristalinite artışını ve esnek ambalaja geçişi simgelemektedir.

5.5.3 Biyanokompozit Filmlerin Mekanik Özellikleri

Bu bölümde PHA/PHB harmanının yapısına Cu-MOF, Cu-MOF@GO, bentonit, sepiyolit ve yüksek saflıkta sepiyolit katkılarının mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir.

Tablo 5.18 PHA/PHB biyoharman film bileşimleri ve mekanik özellikleri

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı = 100 ±5	Çekme Mukavemeti, [MPa]	Kopma Uzaması, [%]	E- Modülüs, [N/mm²]
<i>Referans PE</i>	24±2	322±5	283±2
<i>PHA80/PHB20</i>	8±1	468±3	193±3
<i>PHA70/PHB30</i>	9±1	120±2	346±1
<i>PHA60/PHB40</i>	12±2	204±4	494±1
<i>PHA50/PHB50</i>	15±3	119±1	740±5
<i>PHA80/PHB20/P</i>	6±2	352±2	204±4
<i>PHA70/PHB30/P</i>	9±1	179±1	369±1
<i>PHA60/PHB40/P</i>	12±2	57±3	586±3
<i>PHA50/PHB50/P</i>	13±3	68±2	588±2

Tablo 5.18’de PHA/PHB biyoharmanının çeşitli oranlardaki plastikleştiricisiz ve plastikleştiricili filmlerin mekanik ölçüm sonuçları yer almaktadır. PHA80/PHB20 biyormanlarıyla optimum orann sağlandığı tespit edilmiştir.

Tablo 5.19 Cu-MOF ve Cu-MOF@GO ile elde edilen PHA/PHB biyananokompozit filmlerinin mekanik ölçüm sonuçları

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı = 100 ±5	Çekme Mukavemeti, [MPa]	Kopma Uzaması, [%]	E- Modülüs, [N/mm²]
<i>Referans PE</i>	24±2	322±5	283±2
<i>PHA80/PHB20</i>	8±1	468±3	193±3
<i>PHA80/PHB20/P</i>	6±2	352±2	204±4
<i>PHA80/PHB20/P/0,5C</i>	7±1	319±2	256±1
<i>PHA80/PHB20/P/1C</i>	10±2	423±3	230±2
<i>PHA80/PHB20/P/0,1CG</i>	8±1	402±2	233±2
<i>PHA80/PHB20/P/0,5CG</i>	7±1	416±4	174±2

Tablo 5.19’da PHA/PHB’nin Cu-MOF ve Cu-MOF@GO farklı oranlardaki biyananokompozitlerinin mekanik mukavemet sonuçları verilmiştir. PHA80/PHB20/P/0,5C ve PHA80/PHB20/P/0,1CG formülasyonları ile esnek ambalaja rekabet edebilir harmanlar elde edilmiştir.

Tablo 5.20 Farklı kil türleri ile hazırlanan PHA/PHB biyofilmlerinin mekanik ölçüm sonuçları

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı = 100 ±5	Çekme Mukavemeti, [MPa]	Kopma Uzaması, [%]	E-Modülüs, [N/mm²]
<i>Referans PE</i>	24±2	322±5	283±2
<i>PHA80/PHB20</i>	8±1	468±3	193±3
<i>PHA80/PHB20/P</i>	6±2	352±2	204±4
<i>PHA80/PHB20/P/1B</i>	9±1	279±1	365±3
<i>PHA80/PHB20/P/2B</i>	8±2	270±3	304±2
<i>PHA80/PHB20/P/3B</i>	8±2	323±2	293±2
<i>PHA80/PHB20/P/1S</i>	7±2	274±1	341±1
<i>PHA80/PHB20/P/2S</i>	9±1	224±1	374±1
<i>PHA80/PHB20/P/3S</i>	8±1	301±4	287±3
<i>PHA80/PHB20/P/1HPS</i>	9±1	287±3	214±1
<i>PHA80/PHB20/P/2HPS</i>	9±1	299±1	238±2
<i>PHA80/PHB20/P/3HPS</i>	10±1	318±2	276±4

Tablo 5.20’de PHA/PHB’nin bentonit, sepiyolit ve yüksek saflıkta sepiyolit ile farklı oranlardaki biyoharmanlarının mekanik mukavemet sonuçları verilmiştir. Tüm kil türlerinde %3 oranı ile esnek ambalaja rekabet edebilir harmanlar elde edilmiştir.

5.5.4 Biyanokompozit Filmlerin Optik Özellikleri

Bu bölümde PHA/PHB harmanının yapısına Cu-MOF, Cu-MOF@GO, bentonit, sepiyolit ve yüksek saflıkta sepiyolit katkılarının optimum oranlarda ilavesi ile parlaklık özelliğine etkileri incelenmiştir.

Tablo 5.21 PHA/PHB biyanokompozit filmlerinin parlaklık sonuçları

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı = 100 ±5	Parlaklık (°60), [%]
<i>Referans PE</i>	60±5
<i>PHA80/PHB20</i>	28±2
<i>PHA80/PHB20/P</i>	32±2
<i>PHA80/PHB20/P/0,5C</i>	36±3
<i>PHA80/PHB20/P/0,1CG</i>	34±2
<i>PHA80/PHB20/P/3B</i>	33±3
<i>PHA80/PHB20/P/3S</i>	37±3
<i>PHA80/PHB20/P/3HPS</i>	40±4

PHA/PHB biyoharman filmine plastikleştirici eklenerek faz ayrımı giderildikten sonra katkı ilaveleriyle parlaklık özelliklerinin iyileştiği Tablo 5.21’de gözlemlenmektedir.

5.5.5 Biyanokompozit Filmlerin Bariyer Özellikleri

Bu bölümde PHA/PHB harmanının yapısına Cu-MOF, Cu-MOF@GO, bentonit, sepiyolit ve yüksek saflıkta sepiyolit katkılarının optimum oranlarda ilavesi ile OTR ve WVTR değerlerine etkileri Tablo 5.22’de incelenmiştir.

Tablo 5.22 PHA/PHB biyanokompozit filmlerinin bariyer test sonuçları

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı = 100 ±5	OTR [cc/m².day] (23°C, %0RH)	WVTR [g/m².day] (23°C, %50RH)
<i>Referans PE</i>	408±3	2±1
<i>PHA80/PHB20</i>	386±1	24±3
<i>PHA80/PHB20/P</i>	354±1	20±1
<i>PHA80/PHB20/P/0,5C</i>	294±2	11±1
<i>PHA80/PHB20/P/0,1CG</i>	318±3	16±2
<i>PHA80/PHB20/P/3B</i>	338±2	18±2
<i>PHA80/PHB20/P/3S</i>	301±1	13±3
<i>PHA80/PHB20/P/3HPS</i>	286±4	8±1

PHA/PHB biyopolimer harmanında bariyer ölçüm sonuçları incelendiğinde OTR ve WVTR değerlerinde iyileşmenin katkı türlerine göre bentonit < Cu-MOF@GO < sepiyolit < Cu-MOF < yüksek saflıkta sepiyolit şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

5.6 Polihidroksialkanoat Esaslı Biyofilmlerinin Ekstrüzyon Yöntemiyle Hazırlanması ve Farklı Nanokatkıların Etkileri

Amaç: Ekstrüzyon biyofilmlerinin hazırlanması ve çeşitli katkıların yapılaraya etkisinin incelenmesi

Biyoharmanlar:

- PHA55/PBS45
- PHA55/PLA45
- PHA60/PHB40

Katkılar: Cu-MOF, Cu-MOF@GO, rGO, HPS

Plastikleştirici: Joncryn[®] ADR 4468

Yöntem: Ekstrüzyon

Referans PE: 100µ Hayvan Yemi Ambalajı (PHA/PLA), 100µ Tuvalet Kağıdı Ambalajı (PHA/PBS), 100µ Gıda Ambalajı (PHA/PHB)

5.6.1 Ekstrüzyon Çalışma Koşullarının İncelenmesi

Bu bölümde PHA/PLA, PHA/PBS ve PHA/PHB biyopolimerlerinin çift vidalı ve tek vidalı ekstrüzyon koşulları incelenecektir.



Şekil 5.30 PHA/PLA ve PHA/PBS biyoharmanlarının çift vidalı ekstrüder koşulları



Şekil 5.31 PHA/PHB biyoharmanının çift vidalı ekstrüder koşulları

Şekil 5.30 ve Şekil 5.31’de PHA/PLA, PHA/PBS ve PHA/PHB biyoharmanlarının çift vidalı ekstrüder sıcaklık profilleri ve çalışma hızları verilmiştir.

Şekil 5.32’de ise PHA/PLA, PHA/PBS ve PHA/PHB biyoharmanlarının şişirme film ekstrüzyonu ekstrüder sıcaklık profilleri ve çalışma hızları verilmiştir.

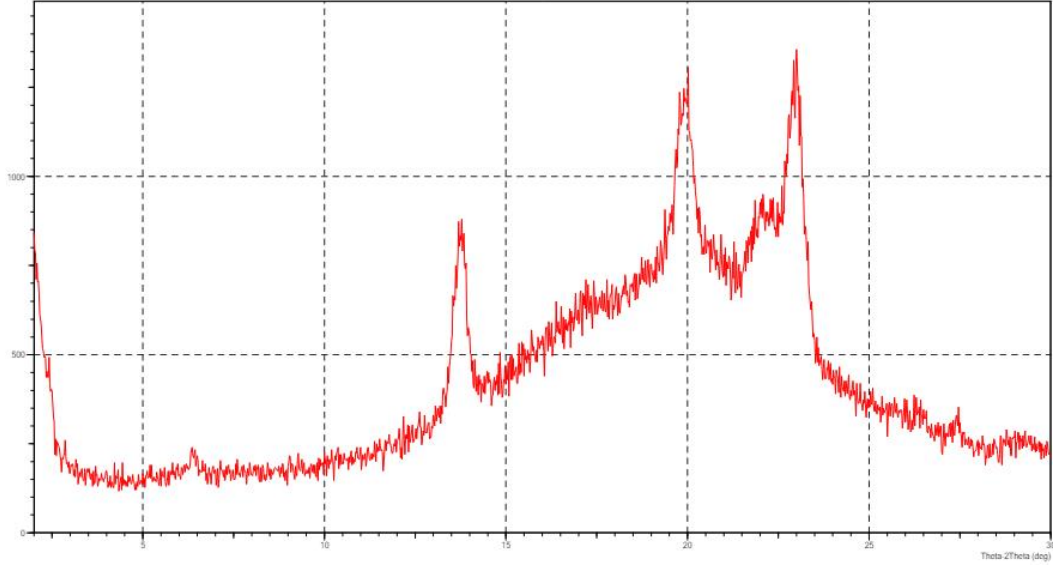


Şekil 5.32 Ekstrüzyon biyoharmanlarının şişirme film ekstrüderi koşulları

Tüm biyoharmanlar için sıcaklık 170°C’ye setlenmiştir. Ana çalışma hızı ise 60 rpm’dir.

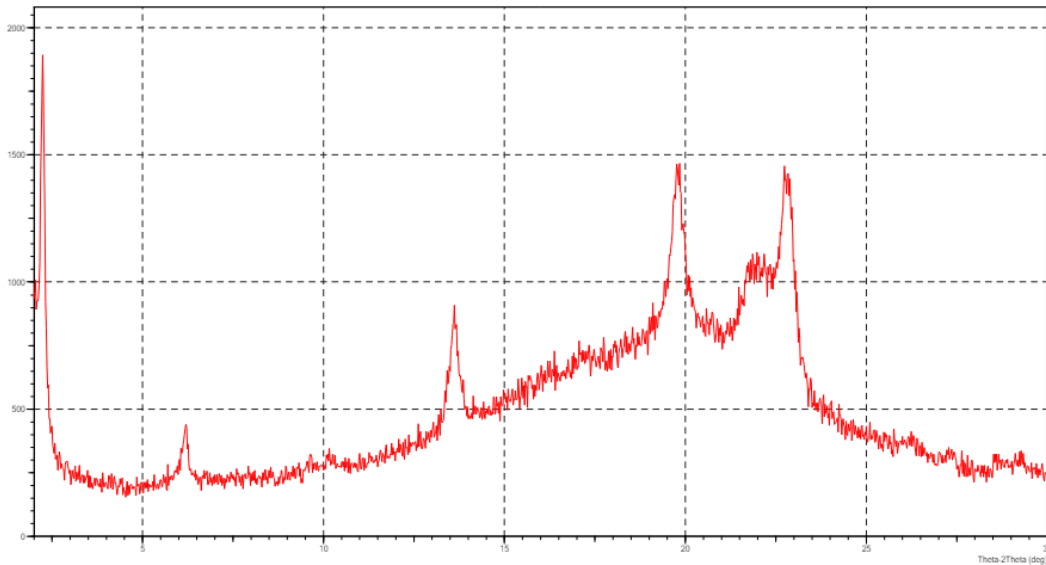
5.6.2 Biyoharman Filmlerin X-Işını Difraktometresi Analizi

Bu bölümde PHA/PBS ve PHA/PHB ekstrüzyon biyoharman filmlerinin XRD sonuçları incelenmiştir.



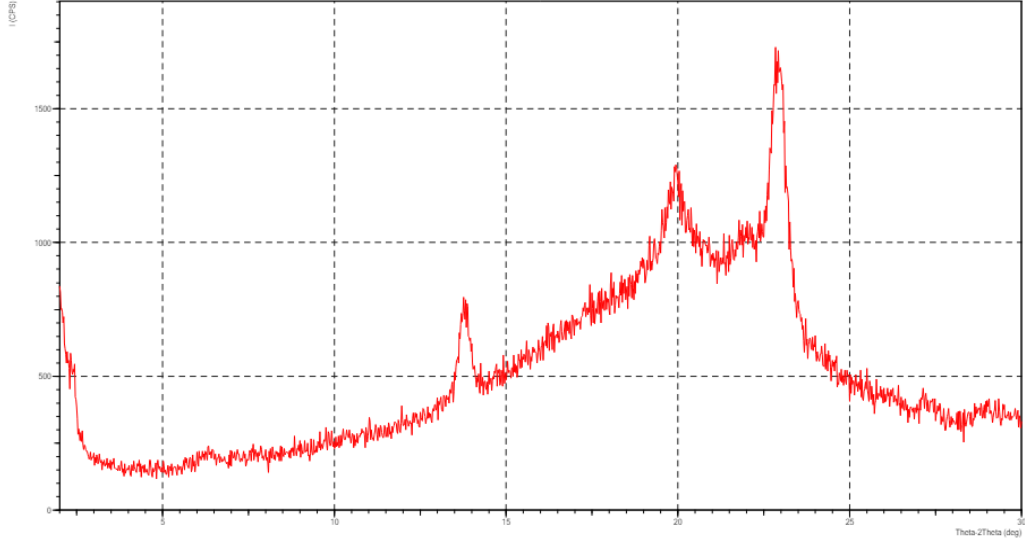
Şekil 5.33 PHA/PBS/P biyofilminin XRD deseni

P3HB4HB için XRD deseni 13,75°de [179], PBS için ise XRD deseni 23°'de güçlü bir kırınım zirvesi göstermiştir [180]. Plastikleştirici deseni ise 20°'de belirlemiştir.

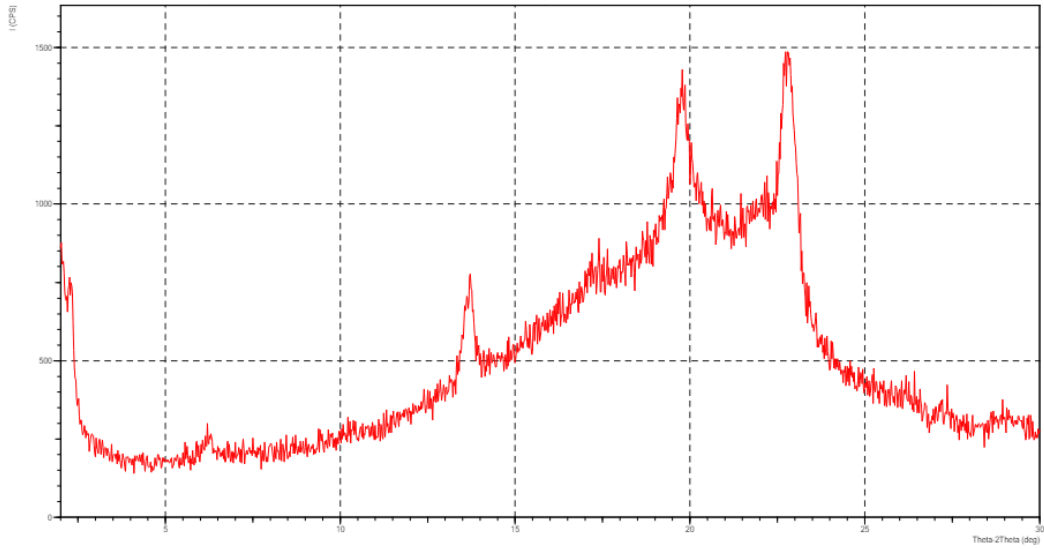


Şekil 5.34 PHA/PBS/P/0,1rGO biyofilminin XRD deseni

Şekil 5.33 ve Şekil 5.34 incelendiğinde indirgenmiş grafen oksite ait zirve pikinin olduğu gibi 2θ'da 6,15°'de zirve yaptığı gözlemlenmiştir.

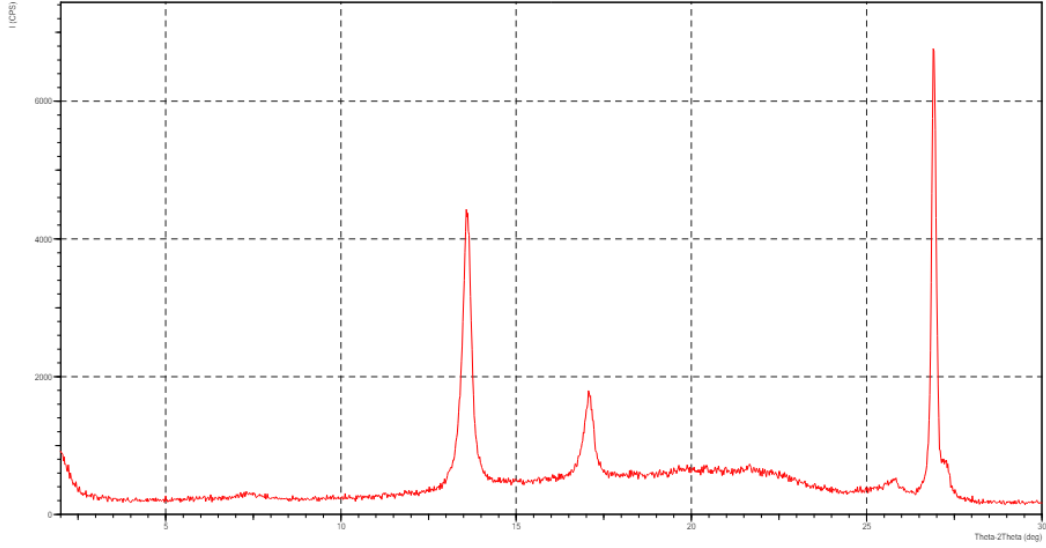


Şekil 5.35 PHA/PBS/P/0,1C biyofilminin XRD deseni



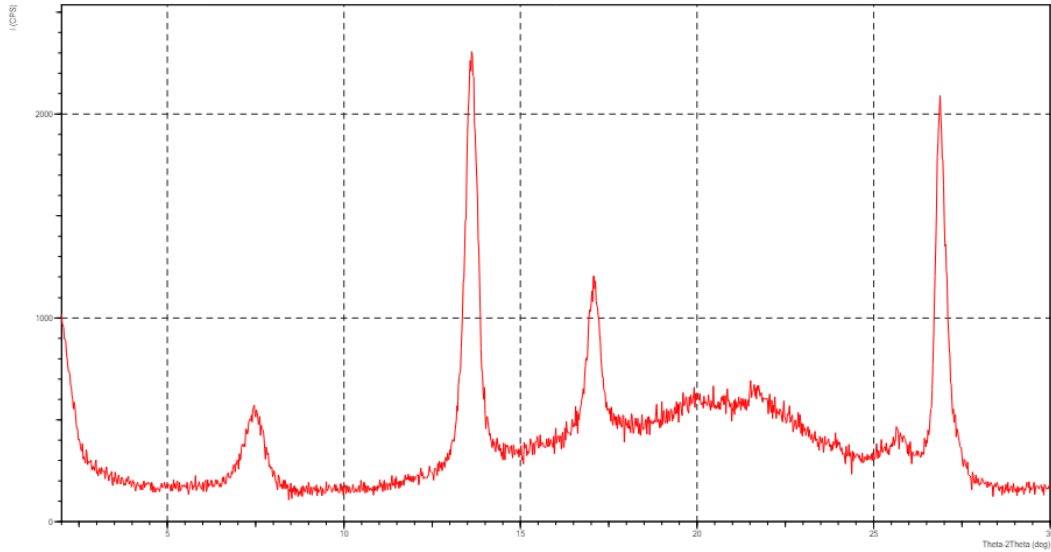
Şekil 5.36 PHA/PBS/P/0,1CG biyofilminin XRD deseni

P3HB4HB, PBS, plastikleştirici desenlerinden farklı olarak Şekil 5.35’de Cu-MOF nanokristalinin XRD deseninin 12°’de ve Şekil 5.36’da Cu-MOF@GO nanokristaline ait 6,5°, 12° kırınimleri tespit edilmiştir.



Şekil 5.37 PHA/PHB/P biyofilminin XRD deseni

P3HB4HB için XRD deseni 13,5°de [179], P3HB için ise XRD deseni 27°'de güçlü bir kırınım zirvesi göstermiştir [180]. Plastikleştirici deseni ise 17°'de belirlemiştir.

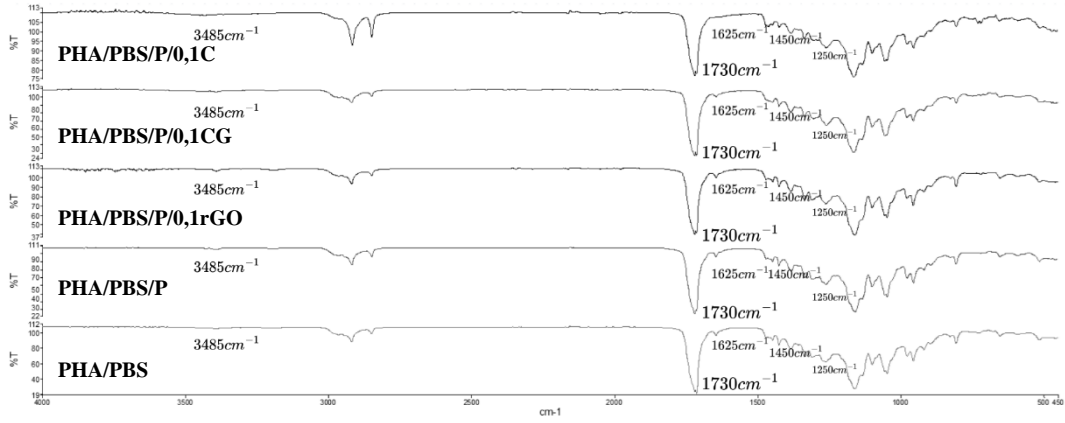


Şekil 5.38 PHA/PHB/P/3HPS biyofilminin XRD deseni

Şekil 5.38'de yapıya HPS ilave edildiğinde HPS XRD deseninin ise 7,5°'de şiddetli kırınım zirvesi tespit edilmiştir.

5.6.3 Biyoharman Filmlerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi

Bu bölümde PHA/PBS, PHA/PLA ve PHA/PHB biyoharman ekstrüzyon filmlerinin FTIR spektrumları incelenmiştir.



Şekil 5.39 PHA/PBS biyoharman filmlerinin FTIR spektrumları

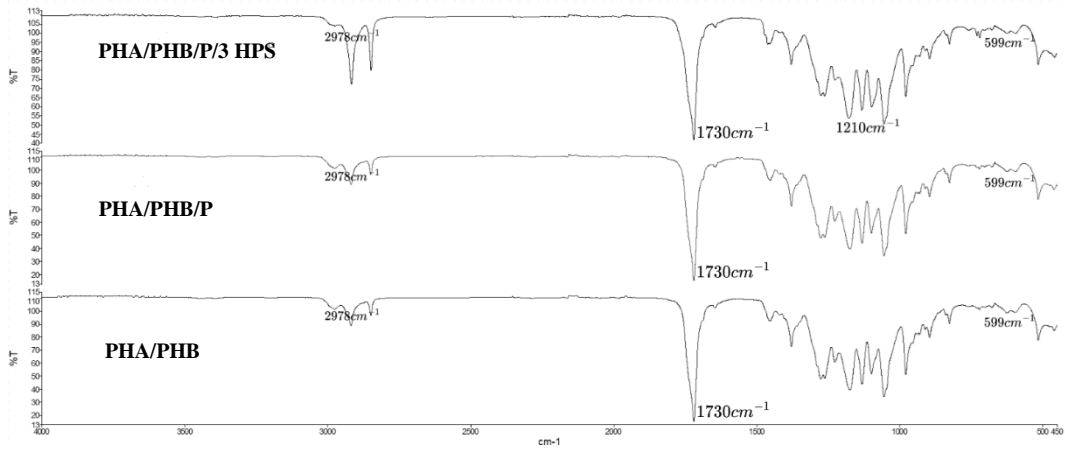
Şekil 5.39’da PHA/PBS biyonanokompozitlerinin FTIR spektrumları verilmiştir. Spektrumlar, ester grubunun C=O gerilmesini karşılık gelen 1730 cm^{-1} ’de yoğun PHA’nın karakteristik bir bandına karşılık gelen güçlü bir absorpsiyon piki göstermiştir. Yanal zincirlerin asimetrik CH_2 ’si ve simetrik metil grubu nedeniyle $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ civarında, gerilme titreşimine pik noktaları tanımlanmıştır. $1050\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler C–O bağlarını temsil etmektedir. PBS'nin karakteristik pikleri sırasıyla O-H gerilmesine, C-H, C=O ve C-O-C gerilmesine karşılık gelen $3429, 2949, 1715$ ve 1170 cm^{-1} ’de görülmüştür [112]. Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve rGO’dan gelen pikler O-H (3485 cm^{-1}), C=O (1625 cm^{-1}), C=C (1450 cm^{-1}), C-O (1250 cm^{-1}) şeklindedir. Nanokristallerde mevcut olan Cu-O piki 800 cm^{-1} ’de tanımlanmıştır [181].



Şekil 5.40 PHA/PLA biyofilmlerinin FTIR spektrumları

Şekil 5.40’da PHA/PLA biyofilmlerinin FTIR spektrumları verilmiştir. Spektrumlar, ester grubunun C=O gerilmesini karşılık gelen 1730 cm^{-1} ’de yoğun PHA’nın karakteristik bir bandına karşılık gelen güçlü bir absorpsiyon piki

göstermiştir. Yanal zincirlerin asimetrik CH₂'si ve simetrik metil grubu nedeniyle 3000-2850 cm⁻¹ civarında, gerilme titreşimine pik noktaları tanımlanmıştır. 1050-1060 cm⁻¹ arasındaki pikler C-O bağlarını temsil etmektedir. rGO'dan gelen pikler O-H (3485 cm⁻¹), C=O (1625 cm⁻¹), C=C (1450 cm⁻¹), C-O (1250 cm⁻¹) şeklindedir. 1749 cm⁻¹ dalga boyu PLA'nın karbonil (-C=O) karakteristik gerilme zirvesine atfedilmektedir. 1182 cm⁻¹'de PLA'nın -CH-O- grubundaki -C-O- bağının gerilmesine simgelenmektedir. 1128, 1082 ve 1041 cm⁻¹'de -O-C=O grubunda -C-O- gerilme titreşimine atfedilen üç karakteristik tepe mevcuttur. 868 cm⁻¹ ve 754 cm⁻¹'deki bantlar sırasıyla PLA'nın amorf ve kristalin fazlarıyla alakalıdır [182].



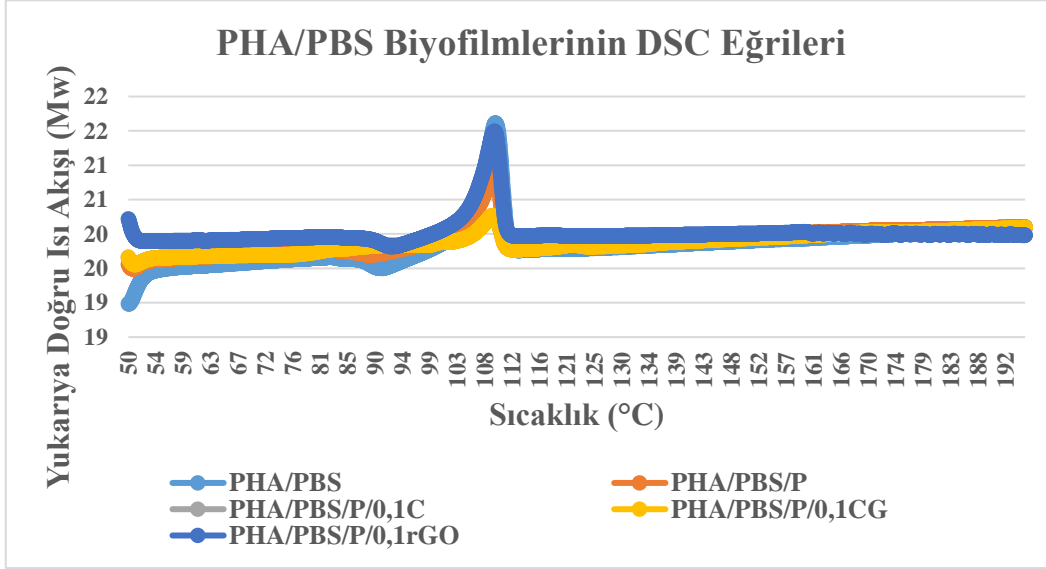
Şekil 5.41 PHA/PHB biyanokompozit filminin FTIR spektrumları

Şekil 5.41'de PHA/PHB biyanokompozitinin FTIR spektrumu verilmiştir. P(3HB)'nin IR absorpsiyon spektrumları, C-OH ve COOH grupları terminalin titreşimlerinin absorpsiyon bantları dışında polimerlerin ana yapısal bileşenlerinin titreşimlerine karşılık gelen absorpsiyon bantlarını içerir. Spektrumlar, CH₃- ve CH₂- gruplarının (2978 ve 2934 cm⁻¹) asimetrik gerilmesi; CH- ve CH₂ gruplarının simetrik gerilmesi (2999 ve 2934 cm⁻¹); konjuge (1687 cm⁻¹) ve konjuge olmayan (1720 cm⁻¹) karbonil gruplarının C = O gerilmesi; iskelet CH titreşimleri (599 cm⁻¹); ve CH bükülmesi (622 cm⁻¹) gibi farklı absorpsiyon bantlarını göstermektedir. 3436 cm⁻¹'deki dar bantlar hidrojen bağlı -OH grubunun tipik bir örneğidir [183]. Spektrumlar, ester grubunun C=O gerilmesini karşılık gelen 1730 cm⁻¹'de yoğun PHA'nın karakteristik bir bandına karşılık gelen güçlü bir absorpsiyon piki göstermiştir. Yanal zincirlerin asimetrik CH₂'si ve simetrik metil grubu nedeniyle 3000-2850 cm⁻¹ civarında, gerilme titreşimine pik noktaları

tanımlanmıştır. 1050-1060 cm^{-1} arasındaki pikler C–O bağlarını temsil etmektedir. HPS nanokiline ait silikat grubunun pikleri 1210 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir.

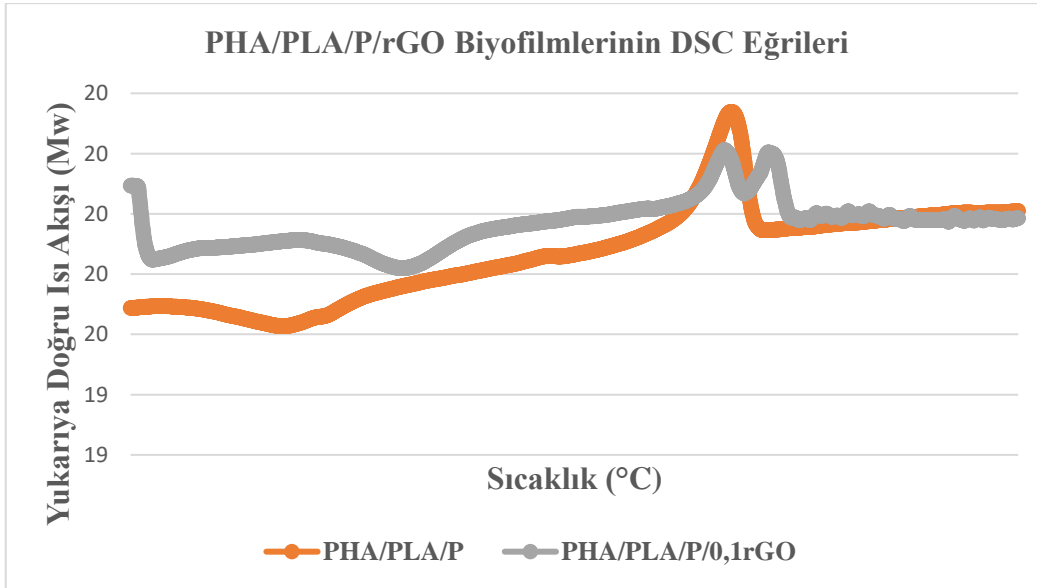
5.6.4 Biyoharman Filmlerin Termal Analizi

Bu bölümde PHA/PBS, PHA/PLA ve PHA/PHB ekstrüzyon biyoharman filmlerinin DSC grafikleri incelenmiştir.



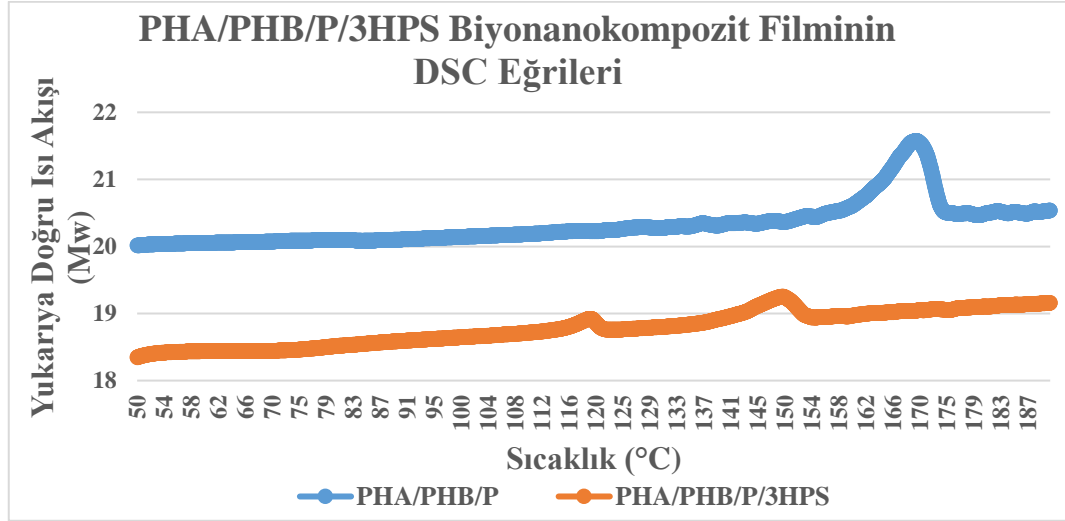
Şekil 5.42 PHA/PBS biyoharman filmlerinin DSC eğrileri

Şekil 5.42’de PHA/PBS biyofilmlerinin DSC eğrileri incelendiğinde Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve rGO katkılarının kristaliniteyi değiştirmedeği tespit edilmiştir.



Şekil 5.43 PHA/PLA/P/0,1rGO biyoharman filminin DSC eğrisi

Şekil 5.43'te PHA/PLA/P/0,1rGO biyofilminin DSC eğrisi incelendiğinde %0,1 oranında rGO'nun biyofilmin kristalin davranışını geliştirdiği ve esnek amabalaja geçişi sağladığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.44 PHA/PHB//P/3HPS biyonanokompozit filminin DSC eğrisi

Şekil 5.44'te PHA/PHB/P/3HPS biyofilminin DSC eğrisi incelendiğinde %3 oranında HPS'nin filmin kristalinitesini arttıramadığı tespit edilmiştir.

5.6.5 Biyoharman Filmlerin Mekanik Özellikleri

Bu bölümde PHA/PBS, PHA/PLA ve PHA/PHB ekstrüzyon biyoharman filmlerinin mekanik ölçüm sonuçları incelenmiştir.

Tablo 5.23 PHA/PBS ekstrüder biyofilm bileşimleri ve mekanik özellikleri

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı = 100 ±5	Çekme Mukavemeti, [MPa]	Kopma Uzaması, [%]	E- Modülüs, [N/mm ²]
Referans PE	27±3	587±2	333±3
PHA50/PBS50	23±1	625±2	202±2
PHA55/PBS45	22±2	604±1	301±1
PHA60/PBS40	21±1	644±1	188±2
PHA50/PBS50/P	21±2	592±2	223±3
PHA55/PBS45/P	23±1	585±2	292±2
PHA60/PBS40/P	21±1	386±2	266±4

100µ kağıt havlu polietilen referans değerleri ile kıyaslandığında saf ve plastikleştirici harmanlar için optimum PHA/PBS oranının 55/45 olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.24 PHA/PBS ekstrüder biyoharman filmlerinin mekanik sonuçları

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı = 100 ±5	Çekme Mukavemeti, [MPa]	Kopma Uzaması, [%]	E- Modülüs, [N/mm²]
<i>Referans PE</i>	27±3	587±2	333±3
<i>PHA55/PBS45</i>	22±2	604±1	301±1
<i>PHA55/PBS45/P</i>	23±1	585±2	292±2
<i>PHA55/PBS45/P/0,1rGO</i>	23±2	486±2	302±2
<i>PHA55/PBS45/P/0,1C</i>	25±1	567±3	314±4
<i>PHA55/PBS45/P/0,1CG</i>	19±3	386±2	259±1

Tablo 5.24 incelendiğinde mekanik sonuçlarda katkıların iyileştirme etkisinin sırasıyla Cu-MOF, GO ve Cu-MOF@GO şeklinde seyrettiği tespit edilmiştir.

Tablo 5.25 PHA/PLA ekstrüder biyofilm bileşimleri ve mekanik özellikleri

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı = 100 ±5	Çekme Mukavemeti, [MPa]	Kopma Uzaması, [%]	E- Modülüs, [N/mm²]
<i>Referans PE</i>	41±3	890±5	657±1
<i>PHA50/PLA50</i>	31±1	378±2	972±2
<i>PHA55/PLA45</i>	33±1	395±4	815±3
<i>PHA60/PLA40</i>	30±2	384±2	850±2
<i>PHA50/PLA50/P</i>	35±2	478±2	707±3
<i>PHA55/PLA45/P</i>	37±1	501±1	698±2
<i>PHA60/PLA40/P</i>	34±1	445±3	767±3

100µ hayvan yemi polietilen referans değerleri ile kıyaslandığında saf ve plastikleştirici harmanlar için optimum PHA/PLA oranının 55/45 olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.26 PHA/PLA ekstrüder biyoharman filmlerinin mekanik sonuçları

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı = 100 ±5	Çekme Mukavemeti, [MPa]	Kopma Uzaması, [%]	E- Modülüs, [N/mm²]
<i>Referans PE</i>	41±3	890±5	657±1
<i>PHA55/PLA45</i>	33±1	395±4	815±3
<i>PHA55/PLA45/P</i>	37±1	501±1	698±2
<i>PHA55/PLA45/P/0,1rGO</i>	39±1	638±3	665±3

Tablo 5.26 incelendiğinde mekanik sonuçlarda %0,1 oranında rGO katkısının mekanik özellikleri hayvan yemi ambalajına yakın özellikte iyileştirdiği gözlemlenmiştir.

Tablo 5.27 PHA/PHB ekstrüder biyofilm bileşimleri ve mekanik özellikleri

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı = 100 ±5	Çekme Mukavemeti, [MPa]	Kopma Uzaması, [%]	E- Modülüs, [N/mm²]
<i>Referans PE</i>	46±2	210±2	563±3
<i>PHA50/PHB50</i>	31±1	499±1	287±3
<i>PHA55/PHB45</i>	32±2	468±2	301±1
<i>PHA60/PHB40</i>	34±2	422±2	313±3
<i>PHA50/PHB50/P</i>	37±3	400±4	329±1
<i>PHA55/PHB45/P</i>	38±1	394±1	348±2
<i>PHA60/PHB40/P</i>	39±1	387±2	366±1

100µ gıda ambalajı alt film polietilen referans değerleri ile kıyaslandığında saf ve plastikleştirici harmanlar için optimum PHA/PHB oranının 60/40 olduğu saptanmıştır.

Tablo 5.28 PHA/PHB ekstrüder biyoharman filmlerinin mekanik sonuçları

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı = 100 ±5	Çekme Mukavemeti, [MPa]	Kopma Uzaması, [%]	E- Modülüs, [N/mm²]
<i>Referans PE</i>	46±2	210±2	563±3
<i>PHA60/PHB40</i>	34±2	422±2	313±3
<i>PHA60/PHB40/P</i>	39±1	387±2	366±1
<i>PHA60/PHB40/P/3HPS</i>	42±2	356±1	402±3

Tablo 5.28 incelendiğinde mekanik sonuçlarda %3 oranında HPS katkısının mekanik özellikleri gıda ambalajına yakın özellikte iyileştirdiği gözlemlenmiştir.

5.6.6 Biyoharman Filmlerin Optik Özellikleri

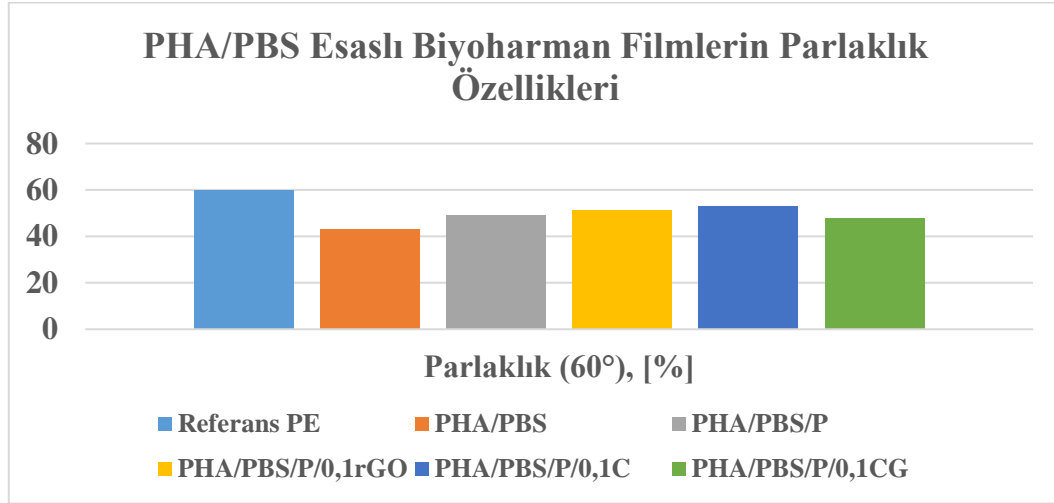
Bu bölümde PHA/PBS, PHA/PLA ve PHA/PHB ekstrüzyon biyoharman filmlerinin optik ölçüm sonuçları incelenmiştir.

Tablo 5.29 PHA/PBS ekstrüder biyoharman filmlerinin parlaklık sonuçları

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı = 100 ±5	Parlaklık (60°), [%]
<i>Referans PE</i>	60±2
<i>PHA50/PBS50</i>	45±3
<i>PHA55/PBS45</i>	43±3
<i>PHA60/PBS40</i>	41±1
<i>PHA55/PBS45/P</i>	49±1
<i>PHA55/PBS45/P/0,1rGO</i>	51±1
<i>PHA55/PBS45/P/0,1C</i>	53±2
<i>PHA55/PBS45/P/0,1CG</i>	48±2

Tablo 5.29 incelendiğinde mekanik sonuçlardan optimum tespit edilen PHA55/PBS45 biyoharmanının plastikleştirici varlığında faz ayrımı giderildikten

sonra parlaklık özelliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Katkıların parlaklık özelliklerine etki sıralaması ise Cu-MOF>rGO>Cu-MOF@GO şeklindedir.

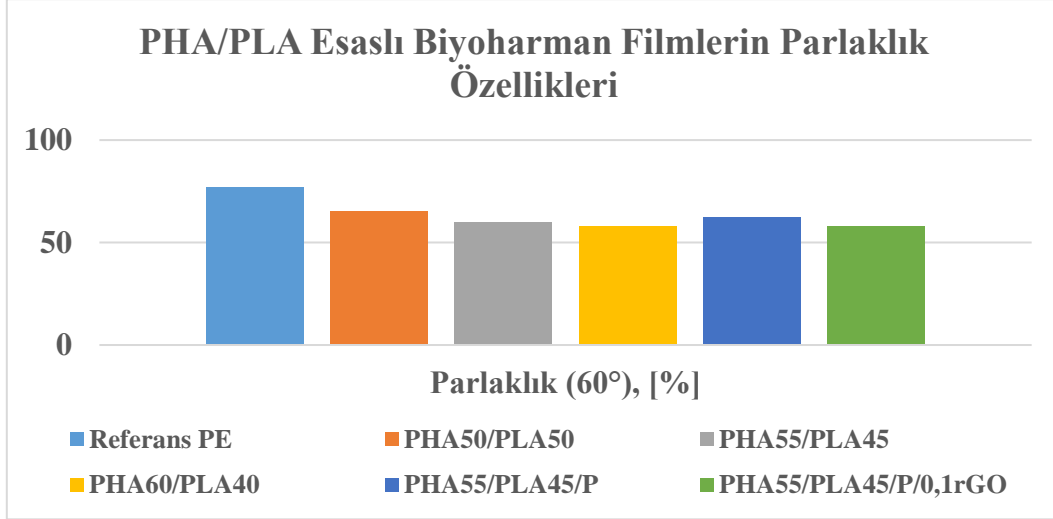


Şekil 5.45 PHA/PBS ekstrüder biyoharman filmlerinin parlaklık özellikleri

Tablo 5.30 PHA/PLA ekstrüder biyoharman filmlerinin parlaklık sonuçları

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı = 100 ±5	Parlaklık (60°), [%]
<i>Referans PE</i>	77±3
<i>PHA50/PLA50</i>	65±3
<i>PHA55/PLA45</i>	60±2
<i>PHA60/PLA40</i>	58±2
<i>PHA55/PLA45/P</i>	62±1
<i>PHA55/PLA45/P/0,1rGO</i>	58±2

Tablo 5.30 incelendiğinde mekanik sonuçlardan optimum tespit edilen PHA55/PLA45 biyoharmanının plastikleştirici varlığında faz ayrımı giderildikten sonra parlaklık özelliğinin arttığı gözlemlenmiştir.

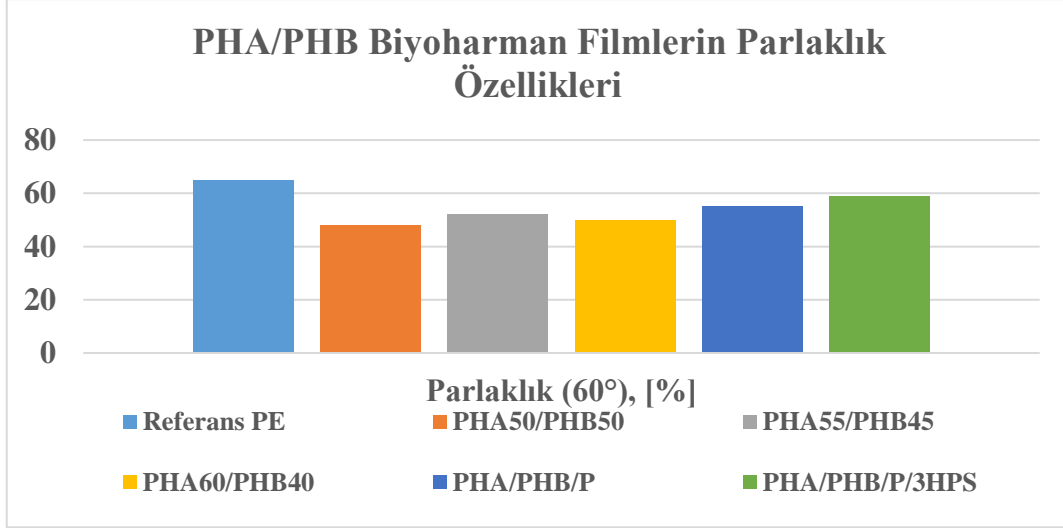


Şekil 5.46 PHA/PLA ekstrüder biyoharman filmlerinin parlaklık özellikleri
%0,1 rGO katkısının parlaklık özelliklerini arttırmadığı gözlemlenmiştir.

Tablo 5.31 PHA/PHB ekstrüder biyoharman filmlerinin parlaklık sonuçları

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı = 100 ±5	Parlaklık (60°), [%]
<i>Referans PE</i>	65
<i>PHA50/PHB50</i>	48
<i>PHA55/PHB45</i>	52
<i>PHA60/PHB40</i>	50
<i>PHA55/PHB45/P</i>	55
<i>PHA60/PHB40/P/3HPS</i>	59

Tablo 5.31 incelendiğinde mekanik sonuçlardan optimum tespit edilen PHA60/PHB40 biyoharmanının plastikleştirici varlığında faz ayrımı giderildikten sonra parlaklık özelliğinin arttığı gözlemlenmiştir. %3 HPS katkısının parlaklık özelliklerine olumlu yönde etkide bulunduğu saptanmıştır.



Şekil 5.47 PHA/PHB ekstrüder biyoharman filmlerinin parlaklık özellikleri

5.6.7 Biyoharman Filmlerin Bariyer Özellikleri

Bu bölümde PHA/PBS, PHA/PLA ve PHA/PHB ekstrüzyon biyoharman filmlerinin bariyer özellikleri incelenmiştir. Referans polietilen olarak şişirme film ekstrüzyonunda üretimi gerçekleştirilen 100 μ poşet ambalaj alınmıştır.

Tablo 5.32 Ekstrüder biyoharman filmlerinin bariyer ölçüm sonuçları

Biyopolimer Harman Filmler Kalınlık Dağılımı = 100 \pm5	OTR [cc/m².day] (23°C, %0RH)	WVTR [g/m².day] (23°C, %50RH)
<i>Referans PE</i>	408 \pm 3	2 \pm 1
<i>PHA55/PBS45/P/0,1rGO</i>	175 \pm 2	12 \pm 1
<i>PHA55/PBS45/P/0,1C</i>	232 \pm 2	30 \pm 3
<i>PHA55/PBS45/P/0,1CG</i>	298 \pm 1	48 \pm 2
<i>PHA55/PLA45/P/0,1rGO</i>	105 \pm 1	13 \pm 1
<i>PHA60/PHB40/P/3HPS</i>	86 \pm 3	8 \pm 1

Tablo 5.32’de katkılı optimum ekstrüzyon biyoharman filmlerinin OTR ve WVTR ölçüm sonuçları verilmiştir. PHA/PBS biyofilmlerinde en iyi oksijen ve nem bariyeri özelliğinin Cu-MOF katkısı ile sağlandığı tespit edilmiştir.

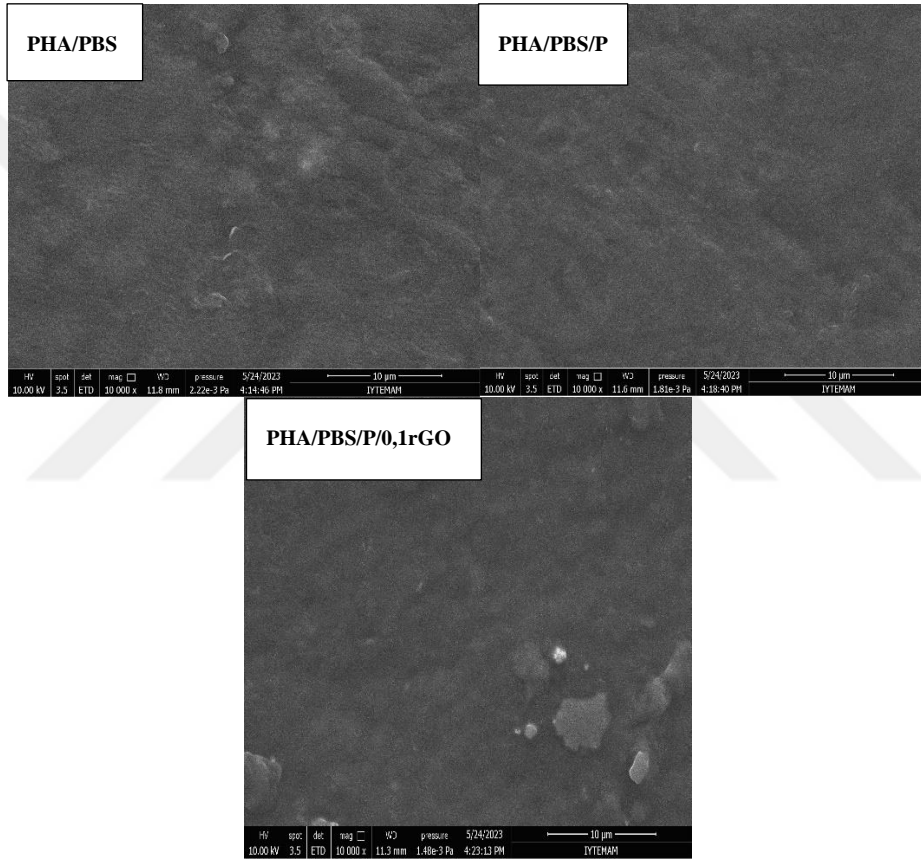
PHA/PLA biyofilmlerinde ise referans polietilene göre OTR değerinde %74 iyileşme gözlemlenmiştir.

PHA/PHB/P/3HPS ekstrüder biyoharman filmi hem PHA hem PHB kendiliğinden OTR özelliğine sahip olduğundan ve %3 oranında HPS katkısının etkisiyle referans polietilene göre %79 iyileşme göstermiştir.

Biyoharman filmler arasında WVTR değerinde polietilen filmin karakteristik özelliği olan nem bariyerine en iyi yaklaşan yapı PHA/PHB/P/3HPS'dir.

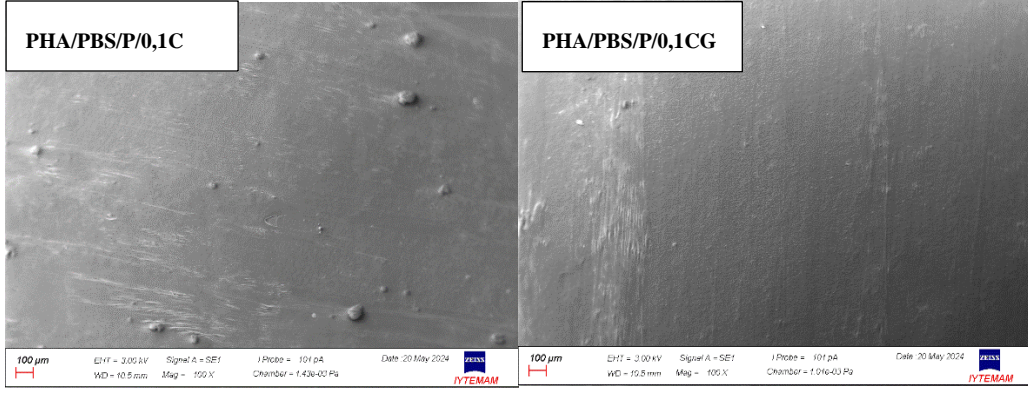
5.6.8 Biyoharman Filmlerin Morfolojik Özellikleri

Bu bölümde PHA/PBS, PHA/PLA ve PHA/PHB ekstrüzyon biyoharman filmlerinin bariyer özellikleri incelenmiştir.



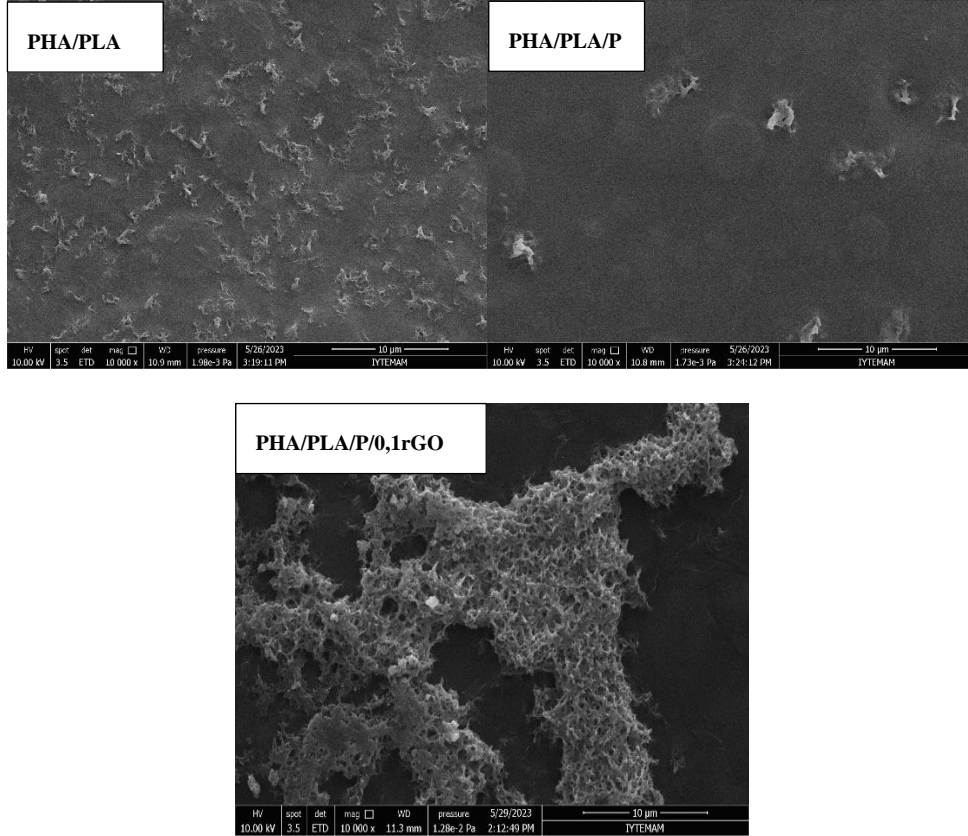
Şekil 5.48 PHA/PBS ekstrüder biyoharman filmlerin SEM görüntüleri

Şekil 5.48'de PHA/PBS, PHA/PBS/P ve PHA/PBS/P/0,1rGO ekstrüder biyoharman filmlerinin 10000 büyütme oranında SEM görüntüleri incelenmiştir. PHA55/PBS45 biyoharmanının yapısında amorf PHA oranı fazla olduğu için az sayıda kırılma çizgisi ve daha fazla sayıda katman ortaya çıkmıştır. Plastikleştirici varlığında yapıda sünek kırılma belirginleşmiştir. %0,1 oranında rGO eklenmesi yapıda mekanik dayanım arttırmak üzere topaklanmalar meydana getirmiştir [184].



Şekil 5.49 PHA/PBS/P/0,1C-CG ekstrüder biyoharman filmlerde SEM görüntüleri

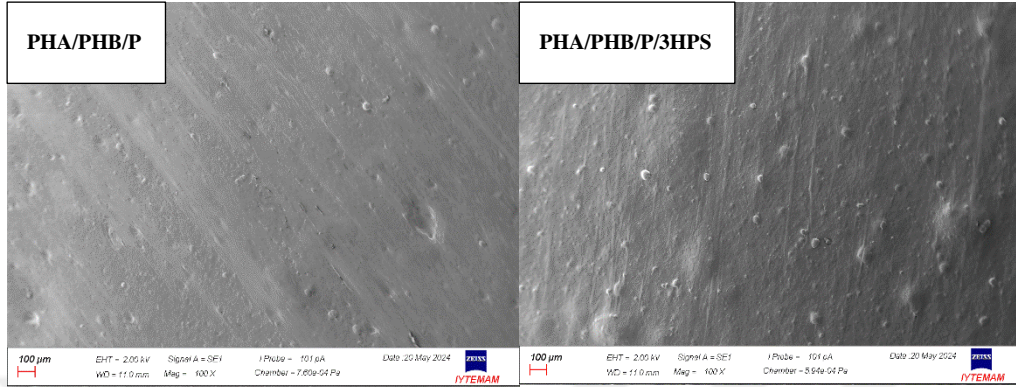
Şekil 5.49’da Cu-MOF ve Cu-MOF@GO katkılarının PHA/PBS biyoharman yapısına morfolojik etkileri incelendiğinde Cu-MOF’un topaklanmayı arttırdığı, Cu-MOF@GO nanokristalinin ise sünek kırılma geçişini sağladığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.50 PHA/PLA ekstrüder biyoharman filmlerinin SEM görüntüleri

Şekil 5.50’de PHA/PLA, PHA/PLA/P ve PHA/PLA/P/0,1rGO ekstrüder biyoharman filmlerinin 10000 büyütme oranında SEM görüntüleri incelenmiştir. PLA, PBS’ye göre daha kırılğan bir yapıya sahip olduğu için PHA55/PLA45

biyoharmanın yapısında kırılma çizgisi fazla ve katman sayısı azdır. Plastikleştirici varlığında bu kırılma çizgilerinin sayısı nispeten azalmıştır. Yapıya eklenen %0,1 oranında rGO mekanik dayanımı arttırmak üzere belirgin topaklanmalar meydana getirmiştir



Şekil 5.51 PHA/PHB ekstrüder biyoharman filmlerinin SEM görüntüleri

Şekil 5.51’de PHA/PHB/P ve PHA/PHB/P/3HPS ekstrüder biyoharman filmlerinin 10000 büyütme oranında SEM görüntüleri incelenmiştir. PHA/PHB/P yapısı sünek kırılma davranışı sergilerken %3 HPS eklenmesi kırılma çizgilerinin arttırmıştır.

Tez çalışmalarına PLA sentezi çalışmaları ile başlanmıştır. Sentez çalışmaları sonucunda ticari PLA biyopolimer molekül ağırlığına ulaşılmıştır fakat tekrarlanabilirlik sağlanamadığı için PLA sentez çalışmalarına tez çalışması sonrasında devam edilmesine karar verilmiştir. Tez kapsamında, ticari biyopolimerlerden çözelti-döküm ve ekstrüzyon yöntemleri kullanılarak biyoharman filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

İlk bölümde, PHA/PHBV ve PBAT/PHBV esaslı iki ve üç bileşenli biyoharmanları çözelti-döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Plastikleştirici olarak PEG 400, katkı malzemesi olarak da HPMC kullanılmıştır. PHA esaslı biyoharmandan gelen kopma uzaması ve PBAT esaslı biyoharmandan gelen mekanik dayanım özellikleri dikkate alınarak her iki özelliği bir arada elde edebilmek üzere PBAT/PHBV/PHA üç bileşenli harmanlarına geçilmiştir. Üç bileşenli harmanlarda PBAT yerine kıyaslama amacıyla üçüncü bileşen olarak PBS ve PLA biyopolimerleri kullanılmıştır ve biyoharman filmler hazırlanmıştır. Referans PE olarak mekanik ve optik özellikler açısından hayvan yemi ambalajı ve bariyer özellikler açısından da poşet ambalajı seçilerek hazırlanan biyoharman filmlerle karşılaştırılmıştır.

Mekanik, optik ve WVTR sonuçlarından PBAT/PHBV/PHA/P/H3'ün esnek ambalaj için uygun biyoharman film olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında, PHA ve PHBV biyopolimerlerinin OTR açısından üstün özellikler sağladığı da saptanmıştır. Özellikle PBS ve PLA biyopolimerleri içeren biyoharman yapılarda HPMC katkısının etkisiyle OTR değeri polietilen filme göre sırasıyla %93 ve %97 oranında azalmıştır.

İkinci aşamada, PHA/PBS ve PHA/PLA esaslı biyoharmanları ve biyofilmleri çözelti döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Plastikleştirici olarak Joncryl® ADR 4468, katkı malzemesi olarak da sepiyolit kullanılmıştır. Poşet ambalajında kullanılan PE esnek filmi referans olarak alındığında %3 sepiyolit ile PBS20/PHA80 ve PLA75/PHA25 oranlarında mekanik, optik, bariyer özellikler açısından optimum filmler elde edilmiştir.

Elde edilen biyofilm yapılarına TiO₂ katkısı ilave edildiğinde kloroformda çözünlülüğünün güç olması ve antimikrobiyal etkinliğinin düşük olması nedeniyle efektif sonuçlar alınamamıştır.

Biyonokompozit filmlerin hazırlanmasında kullanılmak üzere tez kapsamında Cu-MOF ve Cu-MOF@GO nanokristalleri sentezlenmiştir. Sentezlenen nanokristallerin FTIR, XRD, SEM ve BET analizleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Üçüncü aşamada, PHA/PHBV, PHA/PBS ve PHA/PHBV/PBS esaslı iki ve üç bileşenli biyoharmanlarından çözelti döküm yöntemi ile biyofilmler hazırlanmıştır. Plastikleştirici olarak Joncryl® ADR 4468, katkı malzemesi olarak sentezlenen Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve GO nanokristalleri kullanılmıştır. Hazırlanan biyofilmlerin özellikleri, referans PE olarak poşet esnek ambalajı ile karşılaştırılmıştır.

Mekanik, optik ve bariyer özellikler açısından PHA/PHBV biyonokompoziti için %1 oranında Cu-MOF, PHA/PBS biyonokompoziti için %0,5 oranında Cu-MOF ve PHA/PHBV/PBS üç bileşenli biyonokompoziti için de %0,1 oranında Cu-MOF katkılarıyla optimum sonuçların elde edildiği gözlemlenmiştir.

Çözelti döküm yöntemiyle biyofilm hazırlama çalışmalarının dördüncü bölümünde, PHA/PHB esaslı biyoharmanlardan biyofilmler hazırlanmıştır. Plastikleştirici olarak Joncryl® ADR 4468, katkı malzemesi olarak da Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve nanokil türleri olarak bentonit, sepiyolit ve yüksek saflıkta sepiyolit kullanılmıştır ve hazırlanan biyofilmlerin özellikleri referans PE olarak poşet esnek ambalajı ile karşılaştırılmıştır. PHA80/PHB20 biyoharmanının optimum olduğu saf ve plastikleştiricili harman çalışmalarından tespit edilmiştir. Mekanik ve optik özellikler açısından Cu-MOF katkısında %0,5, Cu-MOF @GO katkısında %0,1 ve kil türlerinde %3 oranının ideal olduğu tespit edilmiştir.

PHA/PHB biyopolimer harmanında bariyer ölçüm sonuçları incelendiğinde OTR ve WVTR değerlerinde iyileşmenin katkı türlerine göre sıralaması; bentonit < Cu-MOF@GO < sepiyolit < Cu-MOF < yüksek saflıkta sepiyolit şeklinde olduğu belirlenmiştir.

Ekstrüzyon yöntemi ile biyoharmanların ve üfleli ekstrüzyon tekniği ile biyofilmlerin hazırlanması çalışmaları kapsamında; PHA/PBS, PHA/PLA ve

PHA/PHB yapıları için çift vidalı ekstrüderde biyoharmanlar ve takiben tek vidalı üfleli film ekstrüderinde biyofilmler hazırlanmıştır. Plastikleştirici olarak Joncryl® ADR 4468 kullanılarak elde edilen PHA55/PBS45, PHA55/PLA45 ve PHA60/PHB40 iki bileşenli biyoharmanlarının optimum bileşimlerdeki yapıları olduğu belirlenmiştir.

PHA/PHB biyoharmanı için %0,1 oranlarında Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve rGO katkıları içeren biyanokompozitler hazırlanmıştır. PHA/PLA için %0,1 rGO ve %3 HPS katkılı biyoharmanlar hazırlanmıştır. PHA/PHB için de %3 HPS katkılı biyoharman hazırlanmıştır.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar, iklim krizinin ve plastik atık kirliliğinin önüne geçebilmek için sürdürülebilirlik çalışmalarının yoğunlaştığı bu günlerde son derece önemlidir. Çözelti döküm çalışmaları ile biyopolimerlerin mekanik, optik, termal, yapısal ve bariyer özellikleri tespit edilmiştir.

Çift vidalı ekstrüzyon ile biyoharman hazırlama ve üfleli film ekstrüzyonunda PHA/PBS, PHA/PLA ve PHA/PHB biyoharmanlarından biyofilmlerin üretilmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. PHA/PBS biyofilmi için kağıt havlu ambalajı, PHA/PLA biyoharman filmi için hayvan yemi ambalajı ve PHA/PHB biyofilmi için de gıda ambalajına uygun polietilen referanslar seçilerek karşılaştırılmıştır.

XRD desenleri incelendiğinde P3HB4HB için 13,5°, PBS için 22,5° ve P3HB için ise 27°de kırınım zirveleri gözlemlenmiştir. Plastikleştirici için 17-25° zirveleri tespit edilmiştir. Nanokristaller için Cu-MOF; 12° ve Cu-MOF@GO; 6,25-12° kırınımları göstermiştir. Yüksek saflıkta sepiyolit nanokiline ait kırınım zirvesi ise 7,5°de belirlenmiştir.

Termal özellikleri incelendiğinde; PHA/PBS biyoharman filmi için %0,1 oranında Cu-MOF, Cu-MOF@GO ve rGO katkılarının kristaliniteyi etkilemediği tespit edilmiştir. PHA/PLA biyoharman filmi için ise %0,1 oranında rGO katkısının kristaliniteyi arttırarak esnek ambalaja uygunluğu sağladığı gözlemlenmiştir. PHA/PHB biyanokompoziti için ise %3 oranında HPS katkısının kristaliniteyi arttırmadığı görülmüştür.

Mekanik mukavemet açısından PHA/PBS biyoharman filmi için sırasıyla Cu-MOF, rGO ve Cu-MOF@GO katkılarının referans PE filmine göre iyileşme sağladığı

tespit edilmiştir. Hayvan yemi için 41 MPa olan çekme mukavemetinin ve 657 N/mm² olan E-Modülüs değerinin, PHA/PLA/P/0,1rGO biyoharman filmi için çekme mukavemetinde 39 MPa, E-Modülüs değerinde ise 665 N/mm² değerine ulaştığı gözlemlenmiştir. Kopma uzaması % 638'de kalarak, hayvan yemi kopma uzaması sınır değerine yaklaşmıştır. PHA/PBS biyoharman filmi için ise %3 HPS ilavesi gıda ambalajlarının alt laminasyon katı olarak kullanılan polietilen filmi için gerekli niteliklere ulaşılmasını sağlamıştır.

Parlaklık özellikleri incelendiğinde referans polietilen filmlere göre PHA/PBS/P/0,1C; PHA/PLA/P/0,1rGO ve PHA/PHB/P/3HPS biyoharman filmleri gereken niteliğe ulaşmıştır.

Bariyer özellikler için referans PE ambalaj filmi olarak üfleli film ekstrüzyonunda üretimi gerçekleştirilen 100µ poşet ambalajı kullanılmıştır. PHA/PBS biyofilmlerinde en iyi oksijen ve nem bariyeri özelliğinin Cu-MOF katkısı ile sağlandığı belirlenmiştir.

PHA/PLA biyofilmlerinde ise referans polietilene göre OTR değerinde %74 iyileşme gözlemlenmiştir.

PHA/PHB/P/3HPS ekstrüder biyoharman filmi hem PHA hem PHB kendiliğinden OTR özelliğine sahip olduğundan ve %3 oranında HPS katkısının etkisiyle referans polietilene göre %79 iyileşme göstermiştir.

Biyoharman filmler arasında WVTR değerinde polietilen filmin karakteristik özelliği olan nem bariyerine en iyi yaklaşan biyofilm yapısının PHA/PHB/P/3HPS biyonanokompoziti olduğu anlaşılmıştır.

Tez çalışması kapsamında; yarı endüstriyel ölçekli çift vidalı ve üfleli film ekstrüzyonu ile hazırlanan biyofilmlerin endüstriyel ölçekli üretim öncesi alternatif ürün reçetelerinin ve çözümlerinin elde edilmesi açısından oldukça umut verici olduğu sonucuna varılmıştır. Tez çalışmalarından elde edilen ekstrüzyon yöntemi ile hazırlanan biyoharman yapılarının karakterizasyon sonuçları, ilerleyen süreçte formülasyon çalışmaları yapılarak ürün reçetelerinin geliştirilmesi ile endüstriyel ölçekte biyofilmlerin üretiminin yapılabileceği potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

- [1] N. Evode, S. A. Qamar, M. Bilal, D. Barceló, H. M. Iqbal, “Plastic waste and its management strategies for environmental sustainability,” *Case studies in chemical and environmental engineering*, vol. 4, pp. 100142, 2021.
- [2] M. C. Blettler, M. A. Ulla, A. P. Rabuffetti, N. Garello, “Plastic pollution in freshwater ecosystems: macro-, meso-, and microplastic debris in a floodplain lake,” *Environmental monitoring and assessment*, vol. 189, pp. 1-13, 2017.
- [3] K. I. Jeyasanta, N. Sathish, J. Patterson, J. P. Edward, “Macro, meso and microplastic debris in the beaches of Tuticorin district, Southeast coast of India,” *Marine pollution bulletin*, vol. 154, pp. 111055, 2020.
- [4] OECD Report, “Improving plastics management: Trends, policy responses, and the role of international co-operation and trade,” Prepared by the OECD for the G7 Environment, Energy and Oceans Ministers, Tech. Rep. September 2018.
- [5] J.R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T.R. Seigler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, K.L. Law. “Pastic waste inputs from land into the ocean,” *Marine pollution bulletin*, vol. 347(6223), pp. 768-770, 2015.
- [6] WWF, <https://www.wwf.org.tr>, 25.02.2024.
- [7] TUIK, <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Atik-Istatistikleri-2022-49570>, Plastic Cover Shoot, www.plasticovershoot.earth, 18.02.2024.
- [8] World Population Review, <https://worldpopulationreview.com/country-rankings/plastic-pollution-by-country>, 18.02.2024
- [9] N. Vila-Lopezand, I. Küster-Boluda, “A bibliometric analysis on packaging research: towards sustainable and healthy packages,” *British food journal*, vol. 123(2), pp. 684-701, 2020.
- [10] E. Maziriri, “Green packaging and green advertising as precursors of competitive advantage and business proformance among manufacturing small and medium enterprises in South Africa,” *Cogent business & management*, vol. 7(1), pp. 1-21, 2020.
- [11] H. Lewis, L. Fitzpatrick, K. Verghese, K. Sonneveld, R. Jordon, “Sustainable packaging redefined,” Melbourne, Australia: Sustainable Packaging Alliance, 2007, pp. 1-26.
- [12] SPC, <https://sustainablepackaging.org/wpcontent/uploads/2017/09/Definition-of-Sustainable-Packaging.pdf>, 28.07.2023.
- [13] Environmentalleader, <https://www.environmentalleader.com/2022/05/global-sustainable-packaging-market-to-reach-351b-by-2027/>, 18.07.2023.

- [14] European Commission Environment, <https://environment.ec.europa.eu/topics/>, 25.02.2024.
- [15] R. Murray, Zero waste, London: Greenpeace Environmental Trust, 2002.
- [16] T. Curran, I. D. Williams, "A zero waste vision for industrial networks in Europe," *Journal of hazardous materials*, vol. 3-7, pp. 207-208, 2012.
- [17] Q. Song, J. Li, X. Zeng, "Minimizing the increasing solid waste through zero waste strategy," *Journal of cleaner production*, vol. 104, pp. 199-210, 2015.
- [18] Zero Waste Europea, <https://zerowasteurope.eu/>, 03.03.2024.
- [19] Euronews, <https://tr.euronews.com/2023/08/01/geri-donusum-orani-atik-aritmada-turkiyede-ve-avrupada-durum-ne>, 03.03.2024.
- [20] Türkiye Atık Dağılımı, <https://www.turkchem.net/kati-atiklar-problem-mi-yoksa-degerli-bir-kaynak-mi.html/r4-250>, 03.03.2024.
- [21] BBC, <https://www.bbc.com/turkce/articles/c6pejnn3yr6o>, 03.03.2024.
- [22] Küresel Biyopolimer Pazarı, <https://market.us/report/biopolymer-market/>, 28.02.2024.
- [23] Nova Institute, <https://nova-institute.eu/>, 10.01.2024.
- [24] S. H. Hyon, K. Jamshidi, Y. Ikada, "Synthesis of polylactides with different molecular weights," *Biomaterials*, vol. 18(22), pp. 1503-1508, 1997.
- [25] D. Pholharn, Y. Srithep, J. Morris, "Ring opening polymerization of poly (L-lactide) by macroinitiator," in *Proceedings of the Conference, AIP*, 2019, vol. 2065(1).
- [26] K. Khodabakhshi, M. H. H. A. Ghaeni, S. Ahmadi, "In depth investigation of the accelerated ring opening polymerization of L-lactide," *Polymer science series B*, vol. 56, pp. 728-735, 2014.
- [27] D. Pholharn, Y. Srithep, J. Morris, "Effect of initiators on synthesis of poly (L-lactide) by ring opening polymerization," in *Proceedings of the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP*, 2017, vol. 213(1), pp. 012022.
- [28] P. Kaur, R. Mehta, D. Berek, S. N. Upadhyay, "Synthesis of polylactide: effect of dispersion of the initiator," *Journal of macromolecular science, part A*, vol. 48(10), pp. 840-845, 2011.
- [29] X. Wang, Z. Chen, X. Chen, J. Pan, K. Xu, "Miscibility, crystallization kinetics, and mechanical properties of (PHBV) / (P3/4HB) blends," *Journal of applied polymer science*, vol. 117(2), pp. 838-848, 2010.
- [30] P. Zytner, A. K. Pal, F. Wu, A. Rodriguez-Urbe, A. K. Mohanty, M. Misra, "Morphology and performance relationship studies on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/ poly(butyleneadipate-co-terephthalate)-based biodegradable blends," *ACS Omega*, vol. 8(2), pp. 1946-1956, 2023.

- [31] Y.K. Dasan, A. H. Bhat, F. Ahmad, "Polymer blend of PLA/PHBV based bionanocomposites reinforced with nanocrystalline cellulose for potential application as packaging material," *Carbohydrate polymers*, vol. 157, pp. 1323-1332, 2017.
- [32] C. Del Gaudio, E. Ercolani, F. Nanni, A. Bianco, "Assessment of poly (ϵ -caprolactone) / poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blends processed by solvent casting and electrospinning," *Materials science and engineering: A*, vol. 528(3), pp. 1764-1772, 2011.
- [33] X.Y. Wang, H.W. Pan, S.L. Jia, Z.W. Cao, L.J. Han, H.L. Zhang, L.S. Dong, "Mechanical properties, crystallization and biodegradation behavior of the polylactide / poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) / poly(butylene Adipate-Co-Terephthalate) blown films," *Chinese journal of polymer science*, vol. 38, pp. 1072–1081, 2020.
- [34] J. C. Alzate Marin, S. Rivero, A. Pinotti, A. Caravelli, N. E. Zaritzky, "Microstructural behaviors of matrices based on polylactic acid and polyhydroxyalkanoates," *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 66(38), pp. 10033-10040, 2018.
- [35] G. Torğut, N. Gürler, "Nanofiller reinforced biodegradable PHA/PLA composites: physico-chemical, thermal and dielectric properties," *Journal of polymer research*, vol. 28(12), pp. 452, 2021.
- [36] E. J. You, C. S. Ha, G. H. Kim, W. K. Lee, "Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/graphene oxide nanocomposite films: thermomechanical properties, oxygen transmission rates, and hydrolytic degradation," *Journal of environmental science international*, vol. 26(1), pp. 1-10, 2017.
- [37] R. Luo, K. Xu, G. Q. Chen, Study of miscibility, crystallization, mechanical properties, and thermal stability of blends of poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Journal of applied polymer science*, vol. 105(6), pp. 3402-3408, 2007.
- [38] M. Aziz, H. Haider, O. Shakil, T. Yasin, A. Hameed, "Biodegradation of gamma irradiated poly-3-hydroxybutyrate/sepiolite nanocomposites," *International biodeterioration & biodegradation*, vol. 126, pp. 1-9. 2018.
- [39] N. Koca, C. Aversa, M. Barletta, "Blown film extrusion of poly (lactic) acid/poly (3-hydroxybutyrate-4-hydroxybutyrate) blends for improved toughness and processability," *Polymer engineering & science*, vol. 63(10), pp. 3300-3312, 2023.
- [40] R. Crétois, L. Delbreilh, E. Dargent, N. Follain, L. Lebrun, J. M. Saiter, "Dielectric relaxations in polyhydroxyalkanoates/organoclay nanocomposites," *European polymer journal*, vol. 49(11), pp. 3434-3444, 2013.

- [41] G. Y. Tan, L. H. Zhong, X. P. Lan, X. M. Sun, Z. Y. Ou, "A study on PHA/PLA/Talc ternary composites," *Applied mechanics and materials*, vol. 467, pp. 166-171, 2014.
- [42] M. Nishida, T. Tanaka, Y. Hayakawa, T. Ogura, Y. Ito, M. Nishida, "Multi-scale instrumental analyses of plasticized polyhydroxyalkanoates (PHA) blended with polycaprolactone (PCL) and the effects of crosslinkers and graft copolymers," *RSC advances*, vol. 9(3), pp. 1551-1561, 2019.
- [43] G. Farris, P. Cinelli, I. Anguillesi, S. Salvadori, M. B. Coltelli, A. Lazzeri, "Effect of ageing time on mechanical properties of plasticized poly (hydroxybutyrate)(PHB)," in *Proceedings of the AIP Conference*, American Institute of Physics, 2014, vol. 1599(1), pp. 294-297.
- [44] Güler Arslan, G. (2023). *Esnek Ambalaj Üretim Süreçlerinin Enerji Analizi: Örnek Bir Çalışma*, T.C. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [45] G.L. Robertson, "Sustainable food packaging, in: handbook of waste management and co-product recovery in food processing, Woodhead publishing, pp. 221–254, 2009.
- [46] Özdemir, S. (2016). *Türkiye Karton Ambalaj Sektöründe Çevresel Sürdürülebilir Ambalaj Tasarımı Yaklaşımının Benimsenme Profili*, Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Endüstri Ürünleri Tasarımı Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [47] A.T. Petkoska, D. Daniloski, N.M. D'Cunha, N. Naumovski, A.T. Broach, "Edible packaging: sustainable solutions and novel trends in food packaging." *Food research international*, vol. 140, pp. 109981, 2021
- [48] Türksever, C. (2023). *Toz Tatlı Karışımlarında Sürdürülebilir Ambalajlama Uygulamaları ve Hızlandırılmış Raf Ömrü Çalışmaları*, T.C. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [49] L. W. McKeen, "Markets and applications for films, containers, and membranes. Permeability Properties of Plastics and Elastomers.
- [50] Z. Tartakowski, "Recycling of packaging multilayer films: New materials for technical products," *Resources, conservation and recycling*, vol. 55(2), pp. 167-170, 2010.
- [51] C. Y. Barlow, D. C. Morgan, "Polymer film packaging for food: An environmental assessment," *Resources, conservation and recycling*, vol. 78, pp. 74-80, 2013.
- [52] W. Jedlicka, *Packaging sustainability: tools, systems and strategies for innovative package design*, John Wiley & Sons, 2008.
- [53] Ağbulut, Ü. (2018). *Karbondiyoksit Hücresi Üretimine Yönelik Polipropilen Malzemenin Karakterizasyonu*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İmalat Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [54] Z. Tadmor, I. Klein, "Engineering principles of plasticating extrusion," *New York: Van nostrand reinhold publications*, vol. 1, pp. 100-400, 1970.

- [55] Koş, G. (2019). Plastik Ekstrüzyon Kalıplarında Ergiyik Plastik Akışının Dengelenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İmalat Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [56] Bodur, M. S. (2010). Geri Dönüşüm İşleminin Tekstil Atığı Takviyeli Polimer Matrisli Karma Malzemelerin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [57] Altun, Ş. (1999). Polyester Lif Üretim Atıklarından Granül Eldesi için Ekstruder Dizaynı ve Elde Edilen Granül Özelliklerinin İncelenmesi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [58] P. C. Painter, M. M. Coleman, “Essentials of polymer science and engineering,” Pennsylvania (U.S.): DEStech publications, vol.1, pp. 474-484, 2008.
- [59] Plastik Ekstrüzyon Makinesi, <http://www.ktu.edu.tr/>, 29.12.2023.
- [60] C. Rauwendaal, “Polymer extrusion,” Munich: hanser publishers, vol.5, pp. 697-758, 2014.
- [61] Ram Ekstruder, <https://keicherag.en.ec21.com/>, 20.12.2023.
- [62] Duyğun, Y.E. (2023). Atık EVOH ve PE ile Oluşturulan EVOH/PE Filmlerinin Mekanik, Morfolojik ve Bariyer Özelliklerinin İncelenmesi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [63] K. Hyunwoo, M. A. Spalding, K. A. Koppi, W. Hobson, J. Dooley, “Handbook of industrial polyethylene and technology,” Cast film extrusion of polyethylene, vol. 13, pp. 412-413, 2017.
- [64] Keşan, N. (2009). Flekso Baskı Sistemi için Baskı Hazırlık ve Kalıp Hazırlama Parametrelerinin İncelenmesi, T.C. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Matbaa Eğitimi Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [65] Ergen, C. (2010). Flekso Baskı Sistemindeki Gelişmelerin Baskı Kalitesine Etkisinin İncelenmesi, T.C. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Matbaa Eğitimi Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [66] E. Yılmaz, S. Altaş, N. Adman, “Laminasyon tekniği ile üretilen filmlere uygulanan tekrarlı yıkamaların, parlaklık, laminasyon kuvveti ve optik dansite özellikleri açısından etkilerinin incelenmesi,” Engineering sciences, vol. 15(4), pp. 174-185, 2020.
- [67] B. Anjan, R. Annu, “Lamination suitability for flexible packaging application (a case study of “UFLEX Ltd”, Noida),” International journal of engineering research, vol. 4(5), pp. 228-230, 2015.
- [68] F.E. Wiria, C.L. Tham, A.S. Subramanian, J.N. Tey, X. Qi, C.K. Cheng, B. Salam, “Improving surface quality of polyethylene terephthalate film for large area flexible electronic applications,” J solid state electrochem, vol. 2016(20), pp. 1895-1902, 2016.

- [69] Bulut, Y. (2010). Kaplamalı Giysilik Kumaşların Mekanik Özellikleri, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [70] F.D. Kadem, A. Ergen, “Farklı membranlı laminasyonlu kumaşların mukavemetlerinin araştırılması,” Çukurova üniversitesi mühendislik mimarlık fakültesi dergisi, vol. 26(2), pp. 1-8, 2011.
- [71] Gencer, T., (2015). Endüstriyel Tekstillerde Kullanılan Poliüretan ve Polivinilklorür Esaslı Kaplama Yüzeylerin Performans Özelliklerinin İncelenmesi, T.C. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [72] D.B. Malpass, N.S.A. Hamid, C.P. Tan, H. Mirhosseini, R.A. Rahman, G. Rusul, “Storage stability of jackfruit (*artocarpus heterophyllus*) powder packaged in aluminium laminated polyethylene and metallized co-extruded biaxially oriented polypropylene during storage,” *Journal of food engineering*, vol. 89(2008), pp. 419–428, 2008.
- [73] Oğuz, N. (2011). Hurda Polietilen Karakterizasyonu ve Geri Dönüşümün Ürün Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [74] Ö.T. Savaşçı, N. Uyanık, G. Akovalı, Ana hatları ile plastikler ve plastik teknolojisi, Pagay Yayıncılık, 2008.
- [75] D.B. Malpass, *Introduction to industrial polyethylene*, John Wiley & Sons Inc., 2010.
- [76] F.W. Billmeyer, *Textbook of polymer science*, John Wiley & Sons Inc., 1984.
- [77] A. Sorrentino, G. Gorrasi, V. Vittoria, “Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications,” *Trends food science and technology*, vol. 18(2), pp. 84-95, 2007.
- [78] Q. Chaudhry, M. Scotter, J. Blackburn, B. Ross, A. Boxall, L. Castle, R. Aitken, R. Watkins, “Applications and implications of nanotechnologies for the food sector,” *Food additives & contaminants*, vol. 25(3), pp. 241-258, 2008.
- [79] Sürengil, G., (2010). Antimikrobiyal Ambalajlama ve Su Ürünlerinde Kullanımı, T.C. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Lisans Tezi.
- [80] V. Gök, “Gıda paketlenme sanayinde akıllı paketlenme teknolojisi,” *Gıda teknolojileri elektronik dergisi*, vol. 1, pp. 45-58, 2007.
- [81] T. Phinainitisatra, N. Harnkarnsujarit, “Development of starch-based peelable coating for edible packaging,” *International journal of food science & technology*, pp. 56(1), vol. 321-329, 2021.
- [82] Gümüş, H. (2016). Polilaktik Asit ve Polihidroksibütirat Biyopolimer Nanokompozit Karışımlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu, T.C. Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

- [83] M. A. Kotnis, G. S. O'Brien, J. L. Willett, "Processing and mechanical properties of biodegradable poly (hydroxybutyrate-co-valerate)-starch compositions," *Journal of environmental polymer degradation*, vol. 3(2), pp. 97-105, 1995.
- [84] Kızıl, G. (2017). *Biyonanompozitlerin Bariyer Özelliklerine Seramik Parçacıkların Etkisi*, T.C. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [85] N.R. Nair, V.C. Sekhar, K.M. Nampoothiri, A. Pandey, "Biodegradation of biopolymers, in: A. Pandey, S. Negi, C.R. Soccol (Eds.) current developments in biotechnology and bioengineering," Elsevier, vol. 739(32), 2017.
- [86] P. Gatenholm, J. Kubat, A. Mathiasson, "Biodegradable natural composites. I. processing and properties," *Journal of applied polymer science*, vol. 45(9), pp.1667-1677, 1992.
- [87] B.M. Nzioki, "Biodegradable polymer blends and composites from proteins produced by animal co-product industry. In partial fulfillment of the requirements for the degree master of science materials science and engineering, vol. 32(2), pp. 1-90, 2010.
- [88] R. Chandra, R. Rustgi, "Biodegradable polymers," *Progress in polymer science*, vol. 23(7), 1273-1335, 1998.
- [89] İlhan, F.B. (2015). *Biyobozunur PHBV-Hidroksiapatit Nanokompozitlerinin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi*, T.C. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [90] N. S. Muralisrinivasan "Polymer blends and composites: chemistry and technology," *Biocomposites*, vol. 9, pp. 237-247, 2017a.
- [91] N. S. Muralisrinivasan, "Polymer blends and composites: chemistry and technology," *Biocomposites*, vol. 8, pp. 213-232, 2017b.
- [92] B. Aaliya, K. V. Sunooj, M. Lackner, "Biopolymer composites: a review," *International journal of biobased plastics*, vol. 3(1), pp. 40-84, 2021.
- [93] A. M. Díez-Pascual, "Biopolymer composites: synthesis, properties, and applications," *International journal of molecular sciences*, vol. 23(4), pp. 2257, 2022.
- [94] A. S. T. Singh, K. Vijay, "Fabrication of hibiscus sabdariffa fiber reinforced polymer composites," *Iranian polymer journal*, vol. 17(54), pp. 541, 2008.
- [95] B. Bax, J. Müssig, "Impact and tensile properties of PLA/ Cordenka and PLA/Flax composites," *Composites science technology*, vol. 68(7-8), pp. 1601-1607, 2008.
- [96] G.Q. Chen, "Microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry," *Chemical society reviews*, vol. 38(8), pp. 2434-2446, 2009.
- [97] S. Ochi, "Mechanical properties of kenaf fibers and Kenaf/PLA composites," *Mechanical materials*, vol. 40(4-5), pp. 446-452, 2008.

- [98] K. Okubo, T. Fujii, E.T. Thostenson, "Multi-scale hybrid biocomposite: processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose," *Composites part a: applied science*, vol. 40(4), pp. 469–475, 2009.
- [99] L. Liu, M.L. Fishman, K.B. Hicks, C.K. Liu, "Biodegradable composites from sugar beet pulp and poly (lactic acid)," *Journal agric food chemical*, vol. 53(23), pp. 9017–9022, 2005.
- [100] A. Awal, M. Rana, M. Sain, "Thermorheological and mechanical properties of cellulose reinforced PLA bio-composites," *Mechanics of materials*, vol. 80, pp. 87–95, 2014.
- [101] Akyol, E. (2015). Polilaktik Asit-Soya Yağı Bazlı Polimer Blendlerinin Biyobozunurluk Özelliklerinin İncelenmesi, Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [102] R. E. Drumright, P. R. Gruber, "Polylactic acid technology," *Advanced materials*, vol. 12(23), pp. 1841, 2000.
- [103] A. Arıkan, "Biyoplastikler," *Ambalaj bülteni*, vol. 26-29, 2009.
- [104] Aksoy, Ö. (2022). Polilaktik Asit Biyokompozitlerinin Geliştirilmesi ve Mekanik Modellenmesi, İzmir Katip Çelebi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- [105] M. A. Woodruff, D. W. Hutmacher, "The return of a forgotten polymer— polycaprolactone in the 21st century," *Progress in polymer science*, vol. 35(10), pp. 1217-1256, 2010.
- [106] X. Wang, H. Zhao, L. S. Turng, Q. Li, "Crystalline morphology of electrospun poly(ϵ -caprolactone)(PCL) nanofibers," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 52(13), pp. 4939-4949, 2013.
- [107] K. Wang, P. N. Lim, S.Y. Tong, E.S. Thian, "Development of grapefruit seed extract-loaded poly(ϵ -caprolactone)/chitosan films for antimicrobial food packaging," *Food packaging and shelf life*, vol. 22(6), pp. 100396, 2019.
- [108] H. V. Pina, A. Farias, F. C. Barbosa, J. Souza, A. Barros, M. Cardoso, R. Wellen, "Microbiological and cytotoxic perspectives of active PCL/ZnO film for food packaging," *Material resource express*, vol. 7, pp. 025312, 2020.
- [109] Çanga Oymak, N. (2022). Grafen Oksit, Silan Modifiyeli Grafen Oksit ve TiO₂ Katkılı Polikaprolakton ve Kitosan Nanokompozitlerinin Yiyecek Ambalajında Kullanımı, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [110] M. Labet, W. Thielemans, "Synthesis of polycaprolactone: a review," *Chemical society reviews*, vol. 38(12), pp. 3484-3504, 2009.
- [111] Güçlü N. (2023). Antosiyanin Katkılı Polikaprolakton Esaslı Nanoliflerin Elektro Çekim Yöntemi ile Üretimi ve pH Sensörü Olarak Kullanımlarının Araştırılması, T.C. Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Malzemeler Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

- [112] E. B. Yılmaz, M. Ceylan, "Synthesis and characterization of polycaprolactone nanocomposite fiber with titanium dioxide additives," *Eskişehir teknik üniversitesi bilim ve teknoloji dergisi b-teorik bilimler*, vol. 8(2), pp. 257-265, 2020.
- [113] S. Khanna, A. K. Srivastava, "Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates," *Process biochemistry*, vol. 40(2), pp. 607-619, 2005.
- [114] Z. Li, J. Yang, X. J. Loh, "Polyhydroxyalkanoates: opening doors for a sustainable future," *NPG asia materials*, vol. 8, pp. 265, 2016.
- [115] A. Dasari, "Functional and physical properties of polymer nanocomposites," *West Sussex, John Wiley & Sons*, 2016.
- [116] D.C. Meng, R. Shen, H. Yao, J. C. Chen, Q. Wu, G. Q. Chen, "Engineering the diversity of polyesters," *Current opinion in biotechnology*, vol. 29, pp. 24-33, 2014.
- [117] S. Wang, W. Chen, H. Xiang, J. Yang, Z. Zhou, M. Zhu, "Modification and potential application of short-chain-length polyhydroxyalkanoate (SCLPHA)," *Polymers*, vol. 8, pp. 273, 2016.
- [118] E. Bugnicourt, P. Cinelli, A. Lazzeri, V. A. Alvarez, "Polyhydroxyalkanoate (PHA): review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging." *Express polymer letters*, vol. 8, pp. 791-808, 2014.
- [119] S. Philip, T. Keshavarz, I. Roy, "Polyhydroxyalkanoates: biodegradable polymers with a range of applications," *Journal of chemical technology and biotechnology*, vol. 82, pp. 233-247, 2007.
- [120] C. Velázquez-Sánchez, G. Espín, C. Peña, D. Segura, "The modification of regulatory circuits involved in the control of polyhydroxyalkanoates metabolism to improve their production," *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, vol. 8, pp. 386-386, 2020.
- [121] P.K. Sharma, R.I. Munir, W. Blunt, C. Dartailh, J. Cheng, T.C. Charles, D.B. Levin, "Synthesis and physical properties of polyhydroxyalkanoate polymers with different monomer compositions by recombinant *pseudomonas putida* LS46 expressing a novel PHA SYNTHASE (PhaC116) enzyme," *Applied sciences*, vol. 7, pp. 242, 2017.
- [122] M. Muhammadi Shabina Afzal, S. Hameed, "Bacterial polyhydroxyalkanoates-eco-friendly next generation plastic: production, biocompatibility, biodegradation, physical properties and applications," *Green chemistry letters and reviews*, vol. 8(3-4), pp. 56-77, 015.
- [123] Conrad, J. (2009). *The Rheology, Degradation, Processing, and Characterization of Renewable Resource Polymers*, Clemson University, PhD Thesis.
- [124] L.L. Madison, G.W. Huisman, "Metabolic engineering of poly (3- hydroxyalkanoates): from DNA to plastics," *Microbiological molecular biology reviews*, vol. 63, pp. 21-53, 1999.

- [125] M. Lemoigne, "Products of dehydration and of polymerization of C- hydroxy butyric acid," Bulletin society chemical biology, vol. 8, pp. 770-782, 1926.
- [126] A. L. Azehar, R. Tanisamdin, "Production of polyhydroxybutyrate (bioplastic) and its biodegradation by pseudomonas lemoignei and aspergillus niger annals of microscopy," Journal of chemistry, vol. 3, pp. 221-225, 2003.
- [127] J. C. C. Yeo, J. K. Muiruri, W. Thitsartarn, Z. Li, C. He, "Recent advances in the development of biodegradable PHB-based toughening materials: approaches, advantages and applications," Materials science and engineering C, vol. 92, pp. 1092- 1116, 2018.
- [128] Al, G., (2023). Polihidroksibutirat (PHB) Biyopolimerinin Modifikasyonu ve Nanoselüloz Katkılı PHB Nanokompozitlerinin Üretimi, T.C. Bartın Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- [129] T. Volova, "Polyhydroxyalkanoates—plastic materials of the 21st century: production, properties, applications," Nova science publishers, New York, vol. 1, pp. 1-274, 2004.
- [130] P. Mousavioun, W. Doherty, G. George, "Thermal stability and miscibility of poly(hydroxybutyrate) and soda lignin blends," Industrial crops and products, vol. 32, pp. 656-661, 2010.
- [131] D. Akmal, M. N. Azizanc, M .I. A. Majida, "Biodegradation of microbial polyesters P(3HB) and P(3HB-co-3HV) under the tropical climate environment," Polymer degradation and stability, vol. 80, pp. 513–518, 2003.
- [132] Dinigüzel, Ö., (2007). Türkiye’den PHB Üreticisi Halofilik Bakterilerin İzolasyonu, T.C. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [133] S. Singh, A. K. Mohanty, T. Sugie, Y. Takai, H. Hamada, "Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic," Composites part a: applied science and manufacturing, vol. 39(5), pp. 875-886, 2008.
- [134] P. Bordes, E. Pollet, L. Avérous, "Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems," Progress in polymer science, vol. 34(2), pp. 125-155, 2009.
- [135] T. Silverman, M. Naffakh, C. Marco, G. Ellis, "Morphology and thermal properties of biodegradable polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate /tungsten disulphide inorganic nanotube nanocomposites," Materials chemistry and physics, vol. 170, pp. 145-153, 2016.
- [136] S. Malmir, B. Montero, M. Rico, L. Barral, R. Bouza, "Morphology, thermal and barrier properties of biodegradable films of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) containing cellulose nanocrystals." Composites part a: applied science and manufacturing, vol. 93, pp. 41-48, 2017.

- [137] Y. N. Hang, K. Y. Wang, B. Li, "Characteristics and biodegradation properties poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/functionalized graphene (PHBV/FGO) blends," In key engineering materials, vol. 703, pp. 290-294, 2016.
- [138] Özalp, S. (2022). Doğal Lif Takviyeli Polibütülen Süksinat Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, T.C. Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [139] A. B. Hazar, V. Uğraşkan, "Yeşil polimerler ve uygulamaları," Afyon kocatepe üniversitesi fen ve mühendislik bilimleri dergisi, pp. 318-337, 2017.
- [140] Filizgök, S. (2017). Poli (bütilen süksinat) Nanokompozitlerinin Kristalizasyon Kinetiğinin İncelenmesi, T.C. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- [141] T. Fujimaki, "Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction," Polymer degradation and stability, vol. 59(1-3), pp. 209-214, 1998.
- [142] Yarıcı, T. (2017). Yüzeyi Modifiye Edilmiş Grafen Ve Karbon Nanotüpün Poli (Bütülen Süksinat)'ın İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiğine Etkilerinin İncelenmesi, T.C. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [143] J. Xu, B. H. Guo, "Poly (butylene succinate) and its copolymers: research, development and industrialization." Biotechnology journal, vol. 5(11), pp. 1149-1163, 2010.
- [144] L. Jiang, B. Liu, J. Zhang, "Properties of poly(lactic acid) / poly(butylene adipate-co-terephthalate)/nanoparticle ternary composites," Industrial & engineering chemistry research, vol. 48(16), pp. 7594-7602, 2009.
- [145] P. Zhao, W. Liu, Q. Wu, J. Ren, "Preparation, mechanical, and thermal properties of biodegradable polyesters/poly (lactic acid) blends," Journal of nanomaterials, pp. 1-6, 2010.
- [146] Kuban, A. (2019). Poli(bütülenadipat-ko-tereftalat) (PBAT) Esaslı Biyobozunur Köpük Materyallerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bozunurluğu, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [147] M. B. Coltelli, I. D. Maggiore, M. Bertoldo, F. Signori, S. Bronco, F. Ciardelli, "Poly (lactic acid) properties as a consequence of poly (butylene adipate-co-terephthalate) blending and acetyl tributyl citrate plasticization," Journal of applied polymer science, vol. 110(2), pp. 1250-1262, 2008.
- [148] Can, B.N. (2017). Poli(bütülenadipat-ko-tereftalat)/Termoplastik Nişasta Karışımlarında Okside Termoplastik Nişasta ve Uyumlaştırıcının Etkisinin İncelenmesi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

- [149] Sarul, D.S. (2020). Preparation and Characterization of Polylactide / Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate)/Cellulose Nanocrystal Blend Nanocomposites, Istanbul Technical University Graduate School of Science Engineering and Technology, Polymer Science and Technology Graduate Programme, M. Sc. Thesis.
- [150] G. Li, S. Shankar, J.W. Rhim, B.Y. Oh, "Effects of preparation method on properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) films," *Food science and biotechnology*, vol. 24(5), pp. 1679-1685, 2015.
- [151] I. Armentano, N. Bitinis, E. Fortunati, S. Mattioli, N. Rescignano, R. Verdejo, M. Lopez-Manchado, J. Kenny, "Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering," *Progress in polymer science*, vol. 38, pp. 1720-1747, 2013.
- [152] R. Auras, B. Harte, S. Selke, "An overview of polylactides as packaging materials," *Macromolecular bioscience*, vol. 4, pp. 835-864, 2004.
- [153] R. Datta, M. Henry, "Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies—a review," *Journal of chemical technology and biotechnology*, vol. 81, pp. 1119-1129, 2006.
- [154] S. Anand, M. W. Ahmad, S. S. Hossain, A. Choudhury, "A review on metal-organic framework hybrid-based flexible electrodes for solid-state supercapacitors," *Ionics*, vol. 29(11), pp. 4437-4467, 2023.
- [155] M. Dadashi Firouzjaei, F. Akbari Afkhami, M. Rabbani Esfahani, C. H. Turner, S. Nejati, "Experimental and molecular dynamics study on dye removal from water by a graphene oxide-copper-metal organic framework nanocomposite," *Journal of water process engineering*, vol. 34, pp. 101180, 2020.
- [156] Yerci. Ö. (2023). Biyopolimer Esaslı Karışık Matris Membranların Hazırlanması ve Gaz Geçirgenlik Özellikleri, T.C. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [157] T. Furukawa, H. Sato, R. Murakami, J. Zhang, Y.X. Duan, I. Noda, "Structure, dispersibility and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/poly(L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry," *Macromolecules*, vol. 38, pp. 6445–6454, 2005.
- [158] N. Tanadchangsang, D. Khanpimai, S. Kitmongkonpaisan, W. Chobchuenchom, T. Koobkokkrud, N. Sathirapongsasuti, "Fabrication and characterization of electrospun nanofiber films of PHA/PBAT biopolymer blend containing chilli herbal extracts (*capsicum frutescens* L.)," *International journal of food engineering*, vol. 2(1), 2016.
- [159] L. Li, W. Huang, B. Wang, W. Wei, Q. Gu, P. Chen, "Properties and structure of polylactide/poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PLA/PHBV) blend fibers," *Polymers*, vol. 68, pp. 183-194, 2015.

- [160] M. Barletta, C. Aversa, M. Puopolo, "Recycling of PLA-based bioplastics: the role of chain extenders in twin-screw extrusion compounding and cast extrusion of sheets," *Journal of applied polymer science*, vol. 137(42), pp. 49292, 2020.
- [161] G. Keskin, G. Kızıllı, M. Bechelany, C. Pochat-Bohatier, M. Öner, "Potential of polyhydroxyalkanoate (PHA) polymers family as substitutes of petroleum based polymers for packaging applications and solutions brought by their composites to form barrier materials," *Pure and applied chemistry*, vol. 89(12), pp. 1841-1848, 2017.
- [162] A. M. Díez-Pascual, A. L. Díez-Vicente, "ZnO-reinforced poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) bionanocomposites with antimicrobial function for food packaging," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6(12), pp. 9822-9834, 2014.
- [163] P. Klangmuang, R. Sothornvit, "Barrier properties, mechanical properties and antimicrobial activity of hydroxypropyl methylcellulose-based nanocomposite films incorporated with thai essential oils," *Food hydrocolloids*, vol. 61, pp. 609-616, 2016.
- [164] D.S. Conti, M.I. Yoshida, S.H. Pezzin, L.A.F. Coelho, "Miscibility and crystallinity of poly(3-hydroxybutyrate) / poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blends," *Thermochimica acta*, vol. 450(1-2), pp. 61-66, 2006.
- [165] Y. X. Weng, L. Wang, M. Zhang, X. L. Wang, Y. Z. Wang, "Biodegradation behavior of P(3HB,4HB)/PLA blends in real soil environments," *Polymer testing*, vol. 32(1), pp. 60-70, 2013.
- [166] M. V. Kok, "Thermal characterization of sepiolite samples," *Energy sources, part A: recovery, utilization, and environmental effects*, vol. 35(2), pp. 173-183, 2013.
- [167] Y.J. Phua, W.S. Chow, Z.A. Mohd Ishak, "Reactive processing of maleic anhydride-grafted poly(butylene succinate) and the compatibilizing effect on poly(butylene succinate) nanocomposites," *Express polymer letters*, vol. 7, pp. 340-354, 2013.
- [168] A. Chikh, A. Benhamida, M. Kaci, I. Pillin, S. Bruzard, "Synergistic effect of compatibilizer and sepiolite on the morphology of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/poly (butylene succinate) blends," *Polymer testing*, vol. 53, pp. 19-28, 2016.
- [169] O. G. Nik, X. Y. Chen, S. Kaliaguine, "Functionalized metal organic framework-polyimide mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation," *Journal of membrane science*, vol. 413, pp. 48-61, 2012.
- [170] C. Petit, J. Burrell, T. J. Bandoz, "The synthesis and characterization of copper-based metal-organic framework/graphite oxide composites," *Carbon*, vol. 49(2), pp. 563-572, 2011.

- [171] F. N. Azad, M. Ghaedi, K. Dashtian, S. Hajati, V. Pezeshkpour, "Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of activated carbon–HKUST-1-MOF hybrid for efficient simultaneous ultrasound-assisted removal of ternary organic dyes and antibacterial investigation: Taguchi optimization," *Ultrasonics sonochemistry*, vol. 31, pp. 383-393, 2016.
- [172] D. Veeman, M. S. Sai, P. Sureshkumar, T. Jagadeesha, L. Natrayan, M. Ravichandran, W. D. Mammo, "Additive manufacturing T. of biopolymers for tissue engineering and regenerative medicine: an overview, potential applications, advancements, and trends," *International journal of polymer science*, vol. 2021, pp. 1-20, 2021.
- [173] H. Sanaeepur, R. Ahmadi, A. E. Amooghin, D. Ghanbari, "A novel ternary mixed matrix membrane containing glycerol-modified poly (ether-block-amide)(Pebax 1657)/copper nanoparticles for CO₂ separation," *Journal of membrane science*, vol. 573, pp. 234-246, 2019.
- [174] Y. Y. Then, N. A. Ibrahim, N. Zainuddin, B. W. Chieng, H. Ariffin, W. M. Z. W. Yunus, "Effect of 3-aminopropyltrimethoxysilane on chemically modified oil palm mesocarp fiber/poly (butylene succinate) biocomposite," *BioResources*, vol. 10(2), pp. 3577-3601, 2015.
- [175] P. I. Haris, D. Chapman, "New biomedical materials: basic and applied studies," IOS press, vol. 16, 1998.
- [176] Z. Çiplak, N. Yildiz, A. Çalimli., "Investigation of Graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods," vol. 23 (4), pp. 361-370, 2015.
- [177] P. Vostrejs, D. Adamcová, M.D. Vaverková, V. Enev, M. Kalina, M. Machovsky, A. Kovalcik, "Active biodegradable packaging films modified with grape seeds lignin," *RSC advances*, vol. 10(49), pp. 29202-29213, 2020.
- [178] Dönmez F. (2022). Biyo-Esinlenmiş Hiyerarşik Polimer Nanokompozitlerin Tasarımı, Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- [179] X. M. Che, H. M. Ye, G. Q. Chen, "Effects of uracil on crystallization and rheological property of poly (R-3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). Composites part A: Applied science and manufacturing, vol. 109, pp. 141-150, 2018.
- [180] P. Chaiwutthinan, V. Pimpan, S. Chuayjuljit, T. Leejarkpai, "Biodegradable plastics prepared from poly (lactic acid), poly (butylene succinate) and microcrystalline cellulose extracted from waste-cotton fabric with a chain extender," *Journal of polymers and the environment*, vol. 23, pp. 114-125, 2015.
- [181] T. Noor, M. Ammad, N. Zaman, N. Iqbal, L. Yaqoob, H. Nasir, "A highly efficient and stable copper BTC metal organic framework derived electrocatalyst for oxidation of methanol in DMFC application," *Catalysis letters*, vol. 149, pp. 3312-3327, 2019.

- [182] N. Wang, X. Zhang, X. Ma, J. Fang, "Influence of carbon black on the properties of plasticized poly (lactic acid) composites," *Polymer degradation and stability*, vol. 93(6), pp. 1044-1052, 2018.
- [183] S. Bayarı, F. Severcan, "FTIR study of biodegradable biopolymers: P (3HB), P (3HB-co-4HB) and P (3HB-co-3HV)," *Journal of molecular structure*, vol. 744, pp. 529-534, 2005.
- [184] M. Jordá-Reolid, A. Ibáñez-García, L. Catani, A. Martínez-García, "Development of blends to improve flexibility of biodegradable polymers," *Polymers*, vol. 14(23), pp. 5223, 2022.





TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Ö. Yolaçan, A.T. Çokkuvvetli, C. Alpaslan Güler and S. Deniz, “Investigation of synthesis conditions and mechanical properties of polylactic acid films”, in Proceedings of the VIII. polymer science and technology Congress with international participation, oral presentation, Malatya/Turkey, 20-23 June 2022.
2. Ö. Yolaçan, A.T. Çokkuvvetli and S. Deniz, “Oxygen barrier properties of PHA-based bioblend flexible packaging films prepared by blown extrusion”, in Proceedings of the 38th international conference of the polymer processing society, oral presentation, St. Gallen/Switzerland, 22-26 May 2023.
3. Ö. Yolaçan, A.T. Çokkuvvetli and S. Deniz, “Effects of different biopolymers and additives on mechanical and barrier properties poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blend films”, in Proceedings of the 38th international conference of the polymer processing society, poster presentation, St. Gallen/Switzerland, 22-26 May 2023.
4. Ö. Yolaçan, A.T. Çokkuvvetli and S. Deniz, “Investigation of mechanical, thermal, barrier and antimicrobial effects of sepiolite and TiO₂ additives on PHA based biocomposite”, in Proceedings of the 33rd international symposium on 19th Asian chemical congress, oral presentation, İstanbul/Turkey, 9-14 July 2023.
5. Ö. Yolaçan and S. Deniz, “Preparation and characterization of biocomposite packaging films reinforced with metal organic frameworks based additives”, in Proceedings of the 10th international conference on new trends in chemistry, oral presentation, Budapest/Hungary, 19-21 April 2024.
6. Ö. Yolaçan and S. Deniz, “Effects of additives on mechanical and barrier properties of polyhydroxyalkanoate derived biocomposite films by solution casting”, in Proceedings of the 10th international conference on new trends in chemistry, oral presentation, Budapest/Hungary, 19-21 April 2024.

Makaleler

1. O. Yolacan and S. Deniz, “Effects of different biopolymers and additives on mechanical and barrier properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blend films,” Journal of dispersion science and technology, 2024. DOI: 10.1080/01932691.2024.2334028