KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

POLİETİLEN / TERMOPLASTİK NİŞASTA VE POLİ (LAKTİK ASİT) / TERMOPLASTİK NİŞASTA BAZLI AKILLI GIDA AMBALAJLARI ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE DOĞAL İNDİKATÖR OLAN KURKUMİNİN ETKİSİ

SEDA HAZER YAŞAR

KOCAELİ 2025

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

POLİETİLEN / TERMOPLASTİK NİŞASTA VE POLİ (LAKTİK ASİT) / TERMOPLASTİK NİŞASTA BAZLI AKILLI GIDA AMBALAJLARI ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE DOĞAL İNDİKATÖR OLAN KURKUMİNİN ETKİSİ

SEDA HAZER YAŞAR

Prof. Dr. Ayşe Aytaç **Danışman, Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Prof. Dr. Nilüfer Hilmioğlu **Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Prof. Dr. Olcay Mert **Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Dr. Öğretim Üyesi İkrime Orkan Uçar **Jüri Üyesi, Düzce Üniversitesi**	**.....**
Doç. Dr. Derya Ünlü **Jüri Üyesi, Bursa Teknik Üniversitesi**	**.....**

Tezin Savunulduğu Tarih: 27.06.2025

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında,

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

beyan ederim.

☐ Bu tez çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi desteği ile desteklenmemiştir.

☒ Bu tez çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi tarafından FDK-2022-3011 no'lu proje tarafından maddi destek alınarak gerçekleştirilmiştir.

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

Seda HAZER YAŞAR

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

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

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

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

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.

☒ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.

☐ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

Seda HAZER YAŞAR

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Gıda ambalajı, gıdanın kalitesinin ve güvenliğinin korunması açısından büyük önem taşımaktadır. Gıda ambalajında oldukça dikkat çeken ve gıda kalitesi hakkında belirleyici işaret olan son kullanma tarihi (SKT) 1930 yılında kullanılmaya başlanmış ve 1985 yılında tüketim malları için SKT artık zorunlu hale gelmiştir. Geçmişten günümüze teknolojinin hızla gelişmesiyle birlikte araştırmacılar, 1999'dan beri akıllı ambalajlamanın geliştirilmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirmektedir. Akıllı bir ambalaj, iç ve dış etkenlere bağlı olarak, son kullanma tarihinden tamamen bağımsız, gıda tazeliğini anlık izleyen, tüketici ile birebir iletişim kurabilen akıllı sensörler veya akıllı etiketlerdir. Bu doktora tez çalışması, geleneksel gıda ambalajlarına alternatif yenilikçi ve akıllı gıda ambalajlarının ya da etiketlerinin geliştirilmesi amacı ile gerçekleştirilmiştir. Kısmen biyobozunur ve tamamen biyobozunur bir karışım olan kurkumin katkılı polietilen / termoplastik nişasta (PE/TPS) ve poli (laktik asit) / termoplastik nişasta (PLA/TPS) karışımlarının hazırlanması, bu karışımların özelliklerinin karakterize edilmesi ve geliştirilmesine dair çalışmalar başarı ile tamamlanmış ve optimum özelliklerde elde edilen formülasyonlar kurkumin katkısı ile gıda tazeliğini izleyebilen akıllı etiketler haline getirilmiştir. Çalışma sonunda ticari olarak kullanıma uygun, çevresel ve sürdürülebilirlik mevzuatlarına uygun, nispeten düşük maliyetli ve gıda kalitesinin anlık izlenmesine olanak sağlayan akıllı paketleme sistemleri geliştirilmiştir.

İlk olarak, bu tez çalışmamın danışmanı, sadece akademik anlamda değil tam on yıldır tüm hayatımın yol göstericisi olan değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Ayşe Aytaç'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Onun bilimsel birikimi, bana kattığı bilgi ve tecrübelerinin yanı sıra, sabrı ve her zaman beni cesaretlendirmesi, bu süreci benim için daha anlamlı kıldı. Hocam, sadece akademik hayatımda değil, kişisel gelişimimde de çok önemli bir rol oynadınız, verdiğiniz tüm tavsiyeler ve gösterdiğiniz anlayış, benim için çok kıymetli. Her sohbetimiz içimi rahatlatmamı sağladı, birlikte geçirdiğimiz her an bana unutulmaz bir deneyim kazandırdı. Bu süreçteki yalnızlık, stres ve kaygıları hep bir şekilde hafiflettiniz. Sizinle birlikte olmak, her zaman bir güven kaynağıydı. Sizin gibi bir danışmanla çalışmak, hayatımın en önemli kazanımlarından biri oldu. Varlığınız eksilmesin ömrümden.

.. ve tabi bu on senemi sizinle geçirmemi sağlayan en önemli teşekkürüm Sayın Prof. Dr. Tamer Sınmazçelik'e. Hocam, beni ilk Teknoparka götürdüğünüz gün, laboratuvar ölçekli ekstrüder kocaman bir dev gibi gelmişti bana. Ürktüm, herkes çok şey biliyordu ben ise daha yolun çok başındaydım. O yolun başında beni Ayşe hocama teslim ettiğiniz için o kadar şanslıyım ki. O gün dev gibi gözüken ekstrüderlerden bugün 9 katlı ekstrüder makinelerine kocaman bir güç aldım.

Ailem... Tez yazma sürecinde karşılaştığım zorluklar ve belirsizlikler karşısında bana her zaman ilham veren, güven veren ve moral kaynağım olan aileme ve bu yolun her adımında yanımda olan, elimi sıkı sıkı tutan ve benim böyle büyük bir güce sahip olmamı sağlayan yuvam, yol arkadaşım, eşim Samet Yaşar'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Canım ailem, sadece bu tezin değil, hayatımın her anının en büyük destekçileri oldunuz. Yıllarca verdiğiniz emekler ve sağladığınız maddi manevi güç, benim bugün bu noktada olmamı sağladı. Sizin desteğiniz olmasaydı, bu yolculuk bu kadar anlamlı olamazdı. Babam, Annem, Ablam, Eniştem, Yaman (8), Nazlı (7) ve Eşim; her biriniz benim için

sonsuz bir nefessiniz, nefesim yettiği yere kadar sevginiz eksilmesin yüreğimden ve siz eksilmeyin benim hayatımdan. Babam, benden önce geçip bekçiliğimi yaptığın tüm topraklarda ayak izini takip ediyorum, izimi sakın kaybetme ben sana verdiğim sözümü tutuyorum.

Bu tezin ortaya çıkmasında, bilgi birikimine sahip olmamı sağlayan ve fikirleriyle geleceğime ışık tutan, ayrıca yüksek lisans ve doktora eğitimlerim süresince deneyimlerini benimle cömertçe paylaşan Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nün değerli hocalarına çok teşekkür ederim. Tez izleme komitemdeki saygı değer hocalarım Sayın Prof. Dr. Olcay Mert ve Sayın Prof Dr. Nilüfer Hilmioğlu'na değerli fikirleri ve tez izleme dönemlerindeki yönlendirmeleri için ayrıca sonsuz teşekkür ederim.

Antibakteriyel testlerin gerçekleşmesine destek sağlayan Tıbbi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı'nın değerli hocalarından Prof. Dr. Aynur Karadenizli hocamıza ve Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin Uzuner'e laboratuvarlarını ve imkanlarını kullanarak bu testleri gerçekleştirdikleri için teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmamı YÖK 100/2000 Doktora burs programı Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler kapsamında destekleyen Yüksek Öğretim Kurumuna (YÖK) ve bu tez çalışmasına FDK-2022-3011 no'lu proje kapsamında maddi destek sağlayan Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi yazarken sıkça hatırladığım bir şey vardı: Bu çalışmanın, sadece akademik bir başarı olmanın ötesinde, bana ve topluma değer katacak bir anlam taşıması gerektiğiydi. Her bir sayfa, her bir cümle, bana yeni bir bakış açısı kazandırdı ve araştırmanın gerçek amacına ulaşabilmek için azimle çalışmamı sağladı. Bu yolculuk sırasında öğrendiğim her şey, sadece akademik değil, aynı zamanda yaşamın anlamını da daha derinden anlamama yardımcı oldu.

Denizin en sığ yerinde bir köpük başlıyor, kumlar çakıllar. Burnuma keskin bir akasya kokusu geliyor, avuçlarım terliyor, büyüyen bir ürpertiyim sanki. Oturuyorum kıyıya, suyun taşınım kuvveti, ısı transfer katsayısı ve devamında bir sürü kütle aktarım olayı değil şimdi olay, su moleküllerinin yüzey geriliminden faydalanıp taşı sektirmek istiyorum sadece. Eğilip bir taş alıyorum yerden, fırlatıyorum denize, ufacık bir gülümseme geçiyor yüzümden, doğruluyorum ve ben artık hak ediyorum bu dik gülüşü. Geri dönüyorum, upuzun bir yol var önümde hala biliyorum, eğip başımı önüme sadece yürüyorum. Çünkü korkmadım ne denizden ne de taştan.

Son olarak, bu süreç, yalnızca bir akademik yolculuk değil, aynı zamanda kendimi daha derinden tanımama ve kendi sınırlarımı zorlamama olanak sağladı. Kalbimde hep bir inanç vardı; bu süreçten sağ salim çıkabileceğime dair bir inanç. İşte bu inanç, bana bu zorlu süreçte sadece bir araştırmacı değil, aynı zamanda güçlü bir insan olmayı da öğretti. Tezimi tamamlamak, benim için her şeyin ötesinde bambaşka bir anlam taşıyordu. Bu hem akademik bir başarı hem de kendi içsel yolculuğumda geldiğim bir dönüm noktasıydı. Her bir adım beni daha da güçlendirdi, iyi ya da kötü her anı, her adımıyla bu süreç, bu tez benim için ömür boyu değerli bir imza olarak kalacak.

Haziran-2025 Seda HAZER YAŞAR

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER v
ŞEKİLLER DİZİNİ viii
TABLOLAR DİZİNİ xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xii
ÖZET xiv
ABSTRACT xv
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 4
2.1. Ambalajın Hikayesi 4
2.2. Aktif ve Akıllı Paketleme 6
2.2.1. Aktif Paketleme 9
2.2.2. Akıllı Paketleme 10
2.3. İndikatörler 11
2.3.1. Zaman-Sıcaklık İndikatörleri 15
2.3.2. Tazelik İndikatörleri 17
2.3.3. Gaz İndikatörleri 18
2.4. Akıllı Paketlemede Kullanılan Malzemeler 20
2.4.1. Biyobozunur Ambalaj Malzemeleri 20
2.4.1.1. Poli (laktik asit) (PLA) 24
2.4.1.2. Termoplastik Nişasta (TPS) 28
2.4.1.3. Kurkumin (KUR) 30
2.4.2. Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE) 34
2.4.3. Gümüş Nanopartiküller 37
2.5. pH İndikatör Filmlerinin Uygulama Alanları 39
2.5.1. Balık ve Deniz Ürünleri 39
2.5.2. Et Ürünleri 40
2.5.3. Süt ve Süt Bazlı Ürünler 41
2.6. Numune Üretiminde ve Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler 41
2.6.1. Üretim Yöntemleri 42
2.6.1.1. Ekstrüzyon 43
2.6.1.2. Sıcak Pres Kalıplama 46
2.6.2. Karakterizasyon Teknikleri 47
2.6.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 47
2.6.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 48
2.6.2.3. Çekme Testi 49
2.6.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) 51
2.2.6.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) 52
2.2.6.6. Su Temas Açısı Ölçümleri 54
2.2.6.7. pH Tampon Çözeltileri 55
2.2.6.8. Gıda Bozunma Testleri 56
2.2.6.9. Oksijen Geçiş Hızı (OTR) 57
2.2.6.10. Antibakteriyel Aktivite Testi 58
2.2.6.11. Ultraviyole ve Görünür ışık (UV-Vis) Spektroskopi 60

2.7. Literatür Taraması 62
2.7.1. PE/TPS Karışımları 62
2.7.2. Kurkumin Takviyeli Kompozitler (PE, TPS) 66
2.7.3. PLA/TPS Karışımları 68
2.7.4. Kurkumin Takviyeli Kompozitler (PLA, TPS) 72
3. MALZEME VE YÖNTEM 81
3.1. Malzemeler 81
3.2. Yöntem 82
3.2.1. Kompozitlerin Hazırlanması 84
3.2.2. Kompozitlerin Karakterizasyonları 87
3.2.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 87
3.2.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 87
3.2.3.3. Çekme Testi 87
3.2.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 87
3.2.3.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) 88
3.2.3.6. UV-Vis Spektroskopisi 88
3.2.3.7. pH Tampon Çözeltileri 89
3.2.3.8. Gıda Bozunma Testleri 89
3.2.3.9. Su Temas Açısı (WCA) 90
3.2.3.10. Oksijen Geçiş Hızı (OTR) 90
3.2.3.11. Antibakteriyel Aktivite Testi 90
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 93
4.1. PE/TPS Karışımlarının İncelenmesi ve Matris Seçimi 93
4.1.1. Mekanik Özellikler 93
4.1.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri 100
4.1.2. FTIR ile Karışım Etkileşimlerinin İncelenmesi 104
4.2. PLA/TPS Karışımlarının İncelenmesi ve Matris Seçimi 106
4.2.1. Mekanik Özellikler 106
4.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri 119
4.2.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 124
4.3. Kurkumin Katkılı Filmlerin Özelliklerinin Değerlendirilmesi 126
4.3.1. Kurkumin Katkılı PE/TPS Filmlerin İncelenmesi 126
4.3.1.1. Mekanik Özellikler 127
4.3.1.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri 131
4.3.1.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) 133
4.3.1.4. pH Tampon Çözeltileri 136
4.3.1.5. Su Temas Açısı Ölçümleri 141
4.3.1.6. Gıda Bozunma Testi 145
4.3.1.7. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) 147
4.3.1.8. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 149
4.3.1.9. Ultraviyole ve Görünür ışık (UV-Vis) Spektroskopi 152
4.3.1.10. Oksijen Geçiş Hızı (OTR) 153
4.3.2. KUR Katkılı PLA/TPS Filmlerin İncelenmesi 156
4.3.2.1. Mekanik Testler 156
4.3.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri 158
4.3.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) 160
4.3.2.4. pH Tampon Çözeltileri 162
4.3.2.5. Su Temas Açısı Ölçümleri 164

4.3.2.6. Gıda Bozunma Testleri 166
4.3.2.7. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) 168
4.3.2.8. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 170
4.3.2.9. Ultraviyole ve Görünür ışık (UV-Vis) Spektroskopi 172
4.3.2.10. Oksijen Geçiş Hızı (OTR) 173
4.4. AgNP Katkılı Filmlerin Özelliklerinin Değerlendirilmesi 175
4.4.1. AgNP Katkılı Filmlerin Mekanik Özellikleri 176
4.4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri 179
4.4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) 181
4.4.4. Su Temas Açısı Ölçümleri (WCA) 183
4.4.5. Antibakteriyel Test 185
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 199
KAYNAKLAR 207
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 247
ÖZGEÇMİŞ 251

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Gıda ambalajının gelişim süreci 5
Şekil 2.2. Akıllı paketleme sistemlerinin sınıflandırılması 7
Şekil 2.3. Akıllı ve aktif ambalajlama arasındaki benzerlikler 8
Şekil 2.4. Akıllı paketleme 11
Şekil 2.5. Ticari 3M Monitör Mark® sıcaklık için bir örnek 15
Şekil 2.6. Ticari enzimatik bazlı VITSAB zaman-sıcaklık indikatörü 16
Şekil 2.7. Ticari Fresh-Check® tazelik indikatörü 17
Şekil 2.8. Ticari Ageless Eye® indikatörünün oksijen varlığında renk değişimi 19
Şekil 2.9. Biyobazlı biyobozunur malzemeler 21
Şekil 2.10. 2014-2024 ambalaj üretimi için bildirilen biyomalzemeler 22
Şekil 2.11. PLA sentezi 25
Şekil 2.12. Tek kullanımlık plastikler 26
Şekil 2.13. pH farklıkları nedeniyle kurkumin yapısındaki değişiklikler 32
Şekil 2.14. pH etkisi ile kurkuminde meydana gelen renk değişimleri 32
Şekil 2.15. pH'a bağlı kurkumin molekülündeki kimyasal değişimler 33
Şekil 2.16. Kurkumin döngüsü 34
Şekil 2.17. Polietilen (PE) 34
Şekil 2.18. YYPE (a), DDYPE (b) ve AYPE (c) yapıları 35
Şekil 2.19. d2w™ oxo-biyolojik olarak parçalanabilir plastik 37
Şekil 2.20. A) Cast Film, B) Blown Film 43
Şekil 2.21. Vida tipine göre ekstrüderler 44
Şekil 2.22. Eş dönen ve ters dönen çift vidalı ekstrüderler 45
Şekil 2.23. Laboratuvar ölçekli mini ekstrüder (Co-Rotating) 46
Şekil 2.24. Hidrolik sıcak pres kalıplama 46
Şekil 2.25. FTIR şematik gösterimi 47
Şekil 2.26. SEM cihazı ve bölümleri 48
Şekil 2.27. Çekme test cihazı 50
Şekil 2.28. Gerinim-Gerilim diagramı 50
Şekil 2.29. DSC şematik gösterimi 51
Şekil 2.30. DSC ile meydana gelen ısıl geçişler 52
Şekil 2.31. TGA cihaz görünümü 52
Şekil 2.32. TGA termogramının olası beş bölümü 53
Şekil 2.33. Katı üzerinde sıvı damlacığının oluşturduğu açılar 54
Şekil 2.34. Damla tekniğinin grafiksel gösterimi 55
Şekil 2.35. Farklı tampon çözeltilerinde oluşan renk değişiklikleri 55
Şekil 2.36. Gıda bozunmasının şematik gösterimi 57
Şekil 2.37. OTR şematik gösterimi 58
Şekil 2.38. ISO 22196 antibakteriyel aktivite testinin şeması 59
Şekil 2.39. UV-Vis şematik gösterimi 61
Şekil 3.1. Tez çalışmasının kapsamı ve yönteminin blok diagramı 83
Şekil 3.2. Tez kapsamında kullanılan teknikler ve film üretimi 84
Şekil 3.3. Saf PE ve PE/TPS/Kur film örneklerin görüntüleri 85
Şekil 3.4. UV test cihazı 89
Şekil 3.5. Farklı pH'larda KUR renk değişimi (soldan sağa pH 3-11) 89
Şekil 3.6. UV ve 12 kuyulu pleytlere alınan numuneler 91
Şekil 3.7. Bakteri ekim ve sayım işlemleri görünümü 92

Şekil 4.1. Farklı oranlardaki PE/TPS karışımlarının çekme dayanımı grafiği 94
Şekil 4.2. Farklı oranlardaki PE/TPS karışımlarının kopmada uzama grafiği 95
Şekil 4.3. GMAH ilaveli 80/20 karışımların çekme dayanımı grafiği 96
Şekil 4.4. GMAH ilaveli 80/20 karışımların kopmada uzama grafiği 97
Şekil 4.5. GMAH ilaveli 70/30 karışımların çekme dayanımı grafiği 98
Şekil 4.6. GMAH ilaveli 70/30 karışımların kopmada uzama grafiği 98
Şekil 4.7. GMAH ilaveli 50/50 karışımların çekme dayanımı grafiği 99
Şekil 4.8. GMAH ilaveli 50/50 karışımların kopmada uzama grafiği 99
Şekil 4.9. PE/TPS matris ve GMAH eklenmiş filmlerin FTIR spektrumları..... 104
Şekil 4.10. PLA4043D, TPS ve PLA/TPS karışımları çekme testi sonuçları 108
Şekil 4.11. PLA (4043D) /TPS/GMAH karışımları çekme testi sonuçları 110
Şekil 4.12. PLA2003D, TPS ve PLA/TPS karışımları çekme testi sonuçları 111
Şekil 4.13. PLA (2003D)/TPS/GMAH karışımları çekme testi sonuçları 113
Şekil 4.14. 4043D PLA/TPS(CP) karışımları çekme testi sonuçları..... 115
Şekil 4.15. 4043D PLA/TPS(CP)/GMAH karışımları çekme testi sonuçları 116
Şekil 4.16. 2003D PLA/TPS(CP) karışımları çekme testi sonuçları..... 117
Şekil 4.17. 2003D PLA/TPS(CP)/GMAH çekme testi sonuçları..... 118
Şekil 4.18. PLA, TPS ve 70/30 karışım FTIR spektrumları..... 126
Şekil 4.19. KUR katkılı 70/30 matris çekme testi sonuçları 129
Şekil 4.20. KUR katkılı 50/50 matris çekme testi sonuçları 130
Şekil 4.21. KUR tozunun TGA eğrisi 133
Şekil 4.22. 70PE/30TPS kompozit filmlerin TGA eğrileri 134
Şekil 4.23. 50PE/50TPS kompozit filmlerin TGA eğrileri 134
Şekil 4.24. pH: 1-11 arasında KUR tozu..... 137
Şekil 4.25. pH değişiklikleri nedeniyle KUR yapısındaki değişiklikler 137
Şekil 4.26. 70PE/30TPS ve 50PE/50TPS renk değişimleri (0-1. GÜN)..... 138
Şekil 4.27. 70PE/30TPS ve 50PE/50TPS renk değişimleri (3. GÜN) 138
Şekil 4.28. 70PE/30TPS ve 50PE/50TPS renk değişimleri (4-5. GÜN)..... 139
Şekil 4.29. 70PE/30TPS ve 50PE/50TPS renk değişimleri (6. GÜN) 139
Şekil 4.30. 70PE/30TPS ve 50PE/50TPS renk değişimleri (0-7. GÜN)..... 140
Şekil 4.31. 50PE/50TPS/15GMAH/7KUR film 0-7 gün arası renk değişimi..... 141
Şekil 4.32. a) PE film WCA b) TPS WCA..... 142
Şekil 4.33. 70PE/30TPS matris ve KUR katkılı filmlerin temas açısı grafikleri 143
Şekil 4.34. 50PE/50TPS matris ve KUR katkılı filmlerin temas açısı grafikleri 144
Şekil 4.35. Tavuk etinde KUR içeriğine bağlı olarak renk değişimleri 146
Şekil 4.36. Taze tavuk etinde akıllı izleme (PE/TPS/GMAH/KUR) 147
Şekil 4.37. 70/30 ve 50/50 kompozit filmlerin SEM görüntüleri A)70PE/30TPS/15GMAH, B)70PE/30TPS/15GMAH/3KUR, C)70PE/30TPS/15GMAH/7KUR, D)50PE/50TPS/15GMAH, B)50PE/50TPS/15GMAH/3KUR, C)50PE/50TPS/15GMAH/7KUR (10.000x) 149
Şekil 4.38. Saf KUR'un FTIR spektrumu 150
Şekil 4.39. 50/50 PE/TPS/KUR kompozitlerinin FTIR spektrumu 151
Şekil 4.40. KUR içeren 50PE/50TPS matris UV-görünür ışık emilim spektrumları..... 153
Şekil 4.41. KUR katkılı PE/TPS filmlerin oksijen geçirgenliği..... 155
Şekil 4.42. KUR katkılı 70PLA/30TPS filmlerinin çekme testi sonuçları..... 158
Şekil 4.43. 70PLA/30TPS/KUR kompozit filmlerin TGA eğrileri..... 161

Şekil 4.44. KUR içeren 70PLA/30TPS matris renk değişimleri (0-7. GÜN) 163
Şekil 4.45. 70PLA/30TPS/10GMAH/7KUR film 0-7 gün arası renk değişimi 164
Şekil 4.46. 70PLA/30TPS matris ve KUR katkılı filmlerin temas açısı grafikleri ... 165
Şekil 4.47. Tavuk etinde KUR içeriğine bağlı renk değişimleri 167
Şekil 4.48. Taze tavuk etinde akıllı izleme (PLA/TPS/KUR)..... 168
Şekil 4.49. 70PLA/30TPS kompozit filmlerin SEM görüntüleri A)70PLA/30TPS B)70PLA/30TPS/10GMAH C)70PLA/30TPS/10GMAH/5KUR, D)70PLA/30TPS/10GMAH/7KUR (10.000x)..... 170
Şekil 4.50. 70PLA/30TPS/KUR kompozitlerinin FTIR spektrumu..... 172
Şekil 4.51. PLA/TPS/KUR kompozitlerinin UV-görünür ışık emilim spektrumları..... 173
Şekil 4.52. KUR katkılı PLA/TPS filmlerin oksijen geçirgenliği..... 175
Şekil 4.53. AgNP katkılı PLA/TPS/KUR filmlerin çekme testi sonuçları..... 178
Şekil 4.54. AgNP katkılı PE/TPS/ KUR filmlerin çekme testi sonuçları..... 179
Şekil. 4.55. AgNP katkılı filmlerin TGA eğrileri..... 182
Şekil 4.56. PE/TPS matris antibakteriyel etki görselleri (*S. aureus*)..... 188
Şekil 4.57. PLA/TPS matris antibakteriyel etki görselleri (*S. aureus*)..... 189
Şekil 4.58. PLA/TPS matris antibakteriyel etki görselleri (*E. coli*) 191
Şekil 4.59. PE/TPS matris antibakteriyel etki görselleri (*E. coli*) 191
Şekil 4.60. Disklerin MHA besiyeri yüzeyine ekilmesi 192
Şekil 4.61. *E. coli* disk difüzyon testi sonuçları 194
Şekil 4.62. *S. aureus* disk difüzyon testi sonuçları..... 194
Şekil 4.63. Deney grupları numuneleri..... 196
Şekil 4.64. *S. aureus* üreme görüntüleri 197
Şekil 4.65. *E. coli* üreme görüntüleri..... 198

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Ticari olarak satılan aktif gıda ambalajları 9
Tablo 3.1. Formülasyonlar için kullanılan malzemeler 81
Tablo 3.2. Hazırlanan PE/TPS karışımların bileşimleri ve isimlendirme 86
Tablo 3.3. Hazırlanan PLA/TPS karışımların bileşimleri ve isimlendirme 86
Tablo 3.4. Hazırlanan PE/TPS kompozitlerin bileşimleri ve isimlendirme 86
Tablo 3.5. Hazırlanan PLA/TPS kompozitlerin bileşimleri ve isimlendirme 86
Tablo 4.1. Farklı oranlarda PE/TPS karışımlarının DSC verileri 101
Tablo 4.2. GMAH katkılı karışımların DSC verileri 103
Tablo 4.3. PE/TPS matris karakteristik pikler ve titreşim türleri 106
Tablo 4.4. Farklı oranlarda PLA/TPS karışımlarının DSC verileri 119
Tablo 4.5. PLA/TPS/GMAH karışımlarının DSC verileri 123
Tablo 4.6. DSC ile kurkumin ilave edilecek karışımın belirlenmesi 124
Tablo 4.7. KUR katkılı PE/TPS filmlerinin DSC sonuçları 132
Tablo 4.8. Tüm PE/TPS kompozit filmlerinin TGA verileri 135
Tablo 4.9. Tüm PE/TPS kompozit filmlerin temas açısı ölçümleri 144
Tablo 4.10. KUR katkılı PLA/TPS filmlerinin DSC sonuçları 160
Tablo 4.11. Tüm PLA/TPS kompozit filmlerinin TGA verileri 162
Tablo 4.12. Tüm PLA/TPS/KUR filmlerin temas açısı ölçümleri 166
Tablo 4.13. AgNP katkılı filmlerin DSC sonuçları 181
Tablo 4.14. AgNP katkılı filmlerin TGA verileri 183
Tablo 4.15. AgNP katkılı tüm filmlerin temas açısı ölçümleri 185
Tablo 4.16. Antibakteriyel filmlerin isimlendirilmesi 186
Tablo 4.17. Bakteri sayısında meydana gelen azalma (%) 187
Tablo 4.18. Deney grupları içerikleri 196

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

h : Zaman (saat)
T_c : Kristalizasyon sıcaklığı, (°C)
T_g : Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
T_m : Erime sıcaklığı, (°C)
T_{d50} : %50 kütle kaybındaki sıcaklık, (°C)
T_{max} : Maksimum bozunma sıcaklığı, (°C)
T_{endset} : Bozunma Bitiş Sıcaklığı
T_{onset} : Bozunma Başlangıç Sıcaklığı
X_c : Kristalinite, (%)
ΔH_c : Kristalizasyon entalpisi, (J/g)
ΔH_m : Erime entalpisi, (J/g)
µm : Mikrometre
nm : Nanometre

Kısaltmalar

ABTS : 2,2′-Azino-Bis (3-Etilbenzotiyazolin-6-Sülfonik Asit)
AgNP : Gümüş Nanopartikül
ASTM : American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzeme Kurumu)
Au : Altın
BTB : Bromtimol Mavisi
KB : Kalsiyum Bentonit
CLSI : The Clinical and Laboratory Standards Institute (Klinik ve Laboratuvar Standartları Enstitüsü)
CO_2 : Karbondioksit
CS : Kitosan
Cu : Bakır
DPHH : 1,1-Difenil-2-Pikrilhidrazil Radikali
DSC : Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
E. coli : *Escherichia Coli*
EPDM : Etilen Propilen Dien Monomer
EVOH : Etilen Vinil Alkol
FTIR : Fourier Transforms Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopi)
GMAH : Maleic Anhydride Grafted (Graft Maleik Anhidrit)
H_2S : Hidrojen Sülfür Gazı
HDPE : High Density Polyethylene (Yüksek Yoğunluklu Polietilen)
ISO : International Standart of Organization (Uluslararası Standartlar Organizasyonu)
KUR : Kurkumin
LDPE : Low Density Polyethylene (Düşük Yoğunluklu Polietilen)
LLDPE : Lineer Low Density Polyethylene (Doğrusal Düşük Yoğunluklu Polietilen)
MAP : Modifiye Atmosfer Paketleme
MgO : Magnezyum Oksit
MHA : Mueller-Hinton Agar

MHB : Mueller-Hinton Broth
NH_3 : Amonyak
O_2 : Oksijen
OTR : Oxygen Transmission Rate (Oksijen Geçirgenlik Hızı)
PA : Poliamid
PBAT : Poli (Bütilen adipat-ko-tereftalat)
PBS : Polibütilen süksinat
PC : Polikarbonat
PCL : Polikaprolakton
PE : Polietilen
PEAA : Poli (Etilen- Ko -Akrilik asit)
PEG : Polietilen Glikol
PEGMA : Poli (Etilen- Ko -Glisidil Metakrilat)
PET : Polietilen Tereftalat
pH : Potential of Hydrogen (Hidrojen Potansiyeli)
PHA : Polihidroksi Alkanoatlar
PLA : Poli (Laktik) Asit
PLLA : Poli-L-Laktik Asit
PP : Polipropilen
PS : Polistiren
PVA : Polivinil Alkol
PVC : Polivinilklorür
RH : Relative Humanity (Bağıl Nem)
ROS : Reactive Oxygen Species (Reaktif Oksijen Türleri)
S. aureus : *Staphylococcus Aureus*
SCDLP : Soya Casein Digest Lecithin Polysorbate Broth (Soya Kazein Sindirim Lesitin Polisorbat)
SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TGA : Thermogravimetrical Analysis (Termogravimetrik Analiz)
TiO_2 : Titanyum Dioksit
TPS : Thermoplastic Starch (Termoplastik Nişasta)
TTI : Time-Temperature Indicator (Zaman-Sıcaklık İndikatör)
TVB-N : Total Volatile Basic Nitrogen (Toplam Uçucu Bazik Nitrojen)
UV-Vis : Ultraviyole ve Görünür Işık
WCA : Water Contact Angle (Su Temas Açısı)
WVPR : Water Vapor Transmission Rate (Su Buharı Geçirgenliği Hızı)
ZnO : Çinko Oksit

POLİETİLEN / TERMOPLASTİK NİŞASTA VE POLİ (LAKTİK ASİT) / TERMOPLASTİK NİŞASTA BAZLI AKILLI GIDA AMBALAJLARI ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE DOĞAL İNDİKATÖR OLAN KURKUMİNİN ETKİSİ

ÖZET

Bu çalışmanın amacı; kısmen biyobozunur ve tamamen biyobozunur bir karışım olan ve petrol türevli polimerlere alternatif olan kurkumin (KUR) katkılı polietilen / termoplastik nişasta (PE/TPS) ve poli (laktik asit) / termoplastik nişasta (PLA/TPS) karışımlarının hazırlanması, bu karışımların özelliklerinin geliştirilmesi ve taze tavuk eti üzerinde anlık renk değişim özelliklerinin incelenerek akıllı paketleme ya da etiket malzemesi olarak potansiyel kullanımının incelenmesidir. Çalışma kapsamında kullanılan KUR, zerdeçal (Curcuma longa) türündeki bitkilerden elde edilen parlak sarı renkli doğal bir maddedir. Üç farklı yükleme oranında KUR, PE/TPS VE PLA/TPS filmlerine eklenmiş ve içlerinden en iyi özellikleri sergileyen filmlere antibakteriyel davranışlarının karakterize edilebilmesi için yine üç farklı yükleme oranında AgNP ilave edilmiştir. Filmler laboratuvar tipi çift vidalı bir ekstrüderde harmanlanmış, makarna şeklinde elde edilen eriyik soğuduktan sonra granülatörden geçirilmiş ve laboratuvar tipi sıcak pres kullanılarak kalıplanmıştır. Sadece KUR katkılı filmlerin morfolojik, optik, mekanik, ısıl, su temas açısı, pH değişimleri, gıda bozunma testleri, oksijen bariyeri ve FTIR analizleri, gümüş nano partikül (AgNP) ve KUR katkılı filmlerin ise mekanik ısıl, su temas açısı ve antibakteriyel aktivite testleri değerlendirilmiştir. PE/TPS karışımlarında KUR katkısının en belirgin etkisi ağırlıkça %7 katkılı filmde gözlenmiştir. En belirgin renk değişim özelliklerini gösteren bu film taze tavuk etinin izlenmesinde gözle görülür şekilde renk değişimleri göstermiştir. PLA/TPS karışımlarında KUR katkısının etkileri %5 ve %7 takviye oranlarında PE/TPS matrisi ile benzer fakat daha belirgindir. Özellikle taze tavuk etinin bozulmasına dair yapılan izlemede, filmlerin renk değişimleri açıkça gözlenmiştir. PE/TPS ve PLA/TPS filmleri KUR ilavesi ile doğal pH indikatörü olarak davranmış ve taze tavuk etindeki bozulmayı anlık olarak izlemek için akıllı paketlemede yol gösterici olmuştur. Taze tavuk etinin bozulması ile ortama salınan amonyak gibi toplam uçucu bazik aminler (TVBN), genellikle et bozulmasının göstergeleri olarak kabul edilir. Tavuk etinin bozulması ile ortama salınan amonyak gazı karides, kalamar gibi deniz ürünlerinin bozulmaları ile değişen ortam pH'ı kadar belirgin olmamasına rağmen çalışma kapsamında sarı renkli KUR katkılı filmlerin sarıdan-kahverengiye doğru renk değişimleri başarılı bir şekilde elde edilmiştir. AgNP ve KUR katkılı filmlerin, antibakteriyel aktivitesi değerlendirildiğinde, hibrit katkının filmlerde antagonist (zıt) etki yarattığı ve bu yüzden bakteriler üzerinde etkilerinin kısıtlı kaldığı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Akıllı Paketleme, Kurkumin, Poli (laktik asit) (PLA), Polietilen (PE), Termoplastik Nişasta (TPS).

EFFECT OF CURCUMIN AS A NATURAL INDICATOR ON THE PROPERTIES OF POLYETHYLENE / THERMOPLASTIC STARCH AND POLY (LACTIC ACID) / THERMOPLASTIC STARCH BASED SMART FOOD PACKAGING

ABSTRACT

This study aims to prepare curcumin-added polyethylene/thermoplastic starch (PE/TPS) and poly (lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends, which are partially and completely biodegradable and an alternative to petroleum-derived polymers, to improve the properties of these blends and to investigate their potential use as smart packaging material by examining their instant color change properties on fresh chicken meat. Curcumin used in the study is a bright yellow natural substance obtained from plants of the turmeric (Curcuma longa) species. Curcumin was added to PE/TPS and PLA/TPS films at three different loading rates and AgNP was added to the films exhibiting the best properties at three different loading rates to characterize their antibacterial behavior. The films were blended in a laboratory-type twin-screw extruder, the melt obtained in the form of pasta was passed through a granulator after cooling and molded using a laboratory-type hot press. Morphological, optical, mechanical, thermal, water contact angle, pH changes, food deterioration tests, oxygen barrier and FTIR analyses of only curcumin added films, mechanical, thermal, water contact angle and antibacterial activity tests of silver nanoparticles (AgNP) and curcumin added films were evaluated. The most significant effect of curcumin addition in PE/TPS blends was observed in the 7 wt% added film. This film, which showed the most significant color change properties, showed visible color changes in the monitoring of fresh chicken meat. The effects of curcumin addition in PLA/TPS blends were like PE/TPS matrix at 5% and 7% reinforcement rates, but more pronounced. Especially in monitoring fresh chicken meat, color changes of the films were observed. PE/TPS and PLA/TPS films acted as natural pH indicators with the addition of curcumin and became a guide in smart packaging to monitor the deterioration of fresh chicken meat instantly. Total volatile basic amines (TVBN), such as ammonia, released into the environment by the spoilage of fresh chicken meat, are generally considered as indicators of meat spoilage. Although the ammonia gas released into the environment by the spoilage of chicken meat is not as significant as the pH changes in the environment due to the spoilage of seafood such as shrimp and squid, the color changes of yellow curcumin-doped films from yellow to brown were successfully obtained within the scope of the study. When the antibacterial activity of AgNP and curcumin-doped films was evaluated, it was observed that the hybrid additive created an antagonistic effect in the films and therefore its effects on bacteria were limited.

Keywords: Smart Packaging, Curcumin, Poly (lactic acid) (PLA), Polyethylene (PE), Thermoplastic Starch (TPS).

1. GİRİŞ

Geleneksel gıda ambalajlarının, paketlenmiş gıda ürününü ortam koşullarına karşı güvende tutmak, kalitesini ve güvenliğini sağlamak, depolama ve nakliyesini kolaylaştırmak gibi önemli görevleri vardır (Barska ve Wyrwa, 2016). Ancak yenilikçi gıda ambalajlarının artık sadece pasif bir rolü yoktur. Yeni ambalaj tanımları; gıda tazeliğini izlemek ve raf ömrünü uzatmaya yönelik çok sayıda yenilikçi çözüm sunarak gittikçe daha önemli bir rol oynamaktadır (Dobrucka ve Rierpiszewski, 2014). Aktif ve akıllı paketleme sistemleri, gıda ürünlerinin korunmasını sağlayan yenilikçi sistemlerdir (Pereira ve Andrade, 2017). Özellikle akıllı paketleme sistemi, karar vermeyi iyileştirme, gıda güvenliğini arttırma, kaliteyi bulma ve olası sorunlar hakkında bilgi ve görüntüleme sağlamak için algılama, kaydetme, izleme, iletişim kurma kabiliyetine sahiptir (Han ve diğ., 2005). Uygun depolama koşullarında muhafaza edilmeyen ve uzun süreli elektrik kesintilerine maruz kalıp çözünüp tekrar dondurulan her türlü gıda, son kullanma tarihi göstergesinden bağımsız tazeliğini ve güvenliğini kaybetmiş olabilir. Tazelik göstergeleri, bir gıda ürünü içindeki mikrobiyal büyüme veya kimyasal değişikliklerden kaynaklanan ürün kalitesi hakkında anında bilgisi sağlar. Mikrobiyal büyüme ile pakete entegre edilmiş göstergeler arasındaki reaksiyon, pH'ı değiştirerek ürünün mikrobiyal kalitesi hakkında anlık görsel bilgi sağlar. Böylece tüketici son kullanma tarihinden bağımsız ürünün gıda kalitesi hakkında bilgi sahibi olur. (Fang ve diğ., 2017; Prietto ve diğ., 2017; Yoshida ve diğ., 2014).

Tipik olarak, görsel pH sensörleri üç ana gruba ayrılabilir. Birincisi, iyon değiştirici gibi katı bir destek üzerine fiziksel adsorpsiyonla sabitlenmiş (immobilize) boyaları içerir; ikincisi, selüloz veya cam gibi hidrofilik desteğe kovalent olarak bağlı boyaları içerir ve üçüncüsü, polimer matrislere fiziksel olarak ilave edilen boyaları içerir (Abolghasemi ve diğ., 2016). Ambalaj endüstrisinde uygulanan tazelik göstergeleri için sıklıkla sentetik pigmentler raporlanmıştır; bromkrezol yeşil ve mor, klorofenol, metil ve krezol kırmızı, bromtimol mavisi ve ksilenol gibi (Kuswandi ve diğ., 2012; Horan, 2000). Ancak sentetik pigmentlerin olası toksisitesi nedeniyle tüketicilerin gıda güvenliğiyle ilgili beklentilerini karşılamak zordur. Sentetik boyalar kanserojen olduğundan, bu durum insanlara potansiyel olarak oldukça fazla zarar verebilir (Srivastava ve diğ. 2004). Bitkilerden elde edilen doğal boyalar, düşük toksisiteleri, kolay hazırlanabilmeleri, yenilenebilir ve çevre

kirliliğine yol açmayan özellikleri nedeniyle ambalaj malzemelerinde kullanım için cazip alternatiflerdir. Özellikle son zamanlarda, doğal antosiyanin içeren boyalar (Prietto ve diğ., 2017) ve kurkumin (Liu ve diğ., 2018) renkleri farklı pH değerlerinde önemli ölçüde değiştiği için pH boyaları olarak geliştirilme açısından büyük potansiyel ortaya koymuştur (Rotariu ve diğ., 2016).

Geçmişten günümüze kadar geçen sürede polietilen (PE), polietilen tereftalat (PET), polivinilklorür (PVC), polipropilen (PP), polistiren (PS) ve poliamid (PA) gibi petrokimya bazlı plastikler, nispeten düşük maliyetle kolay bulunabilirlikleri, ayrıca çekme ve yırtılma dayanımı, oksijen, karbondioksit, anhidrit ve aroma bileşiğine karşı iyi bariyer özellikleri, ısıl yapışma vb. gibi özellikleri nedeniyle ambalaj malzemesi olarak giderek daha fazla kullanılmaktadır. Ancak günümüzde kullanımları artık kısıtlanmak zorundadır çünkü tamamen geri dönüştürülebilir ve/veya biyolojik olarak parçalanabilir değildirler, bu nedenle ciddi ekolojik sorunlar oluştururlar (Mangaraj ve diğ., 2019).

Bu doktora tezi kapsamında, biyobozunur poli (laktik asit) /termoplastik nişasta (PLA/TPS) ve kısmen biyobozunur polietilen/termoplastik nişasta (PE/TPS) karışımları hazırlanmıştır. Esneklik, şeffaflık, ısıl kararlılık ve düşük maliyet gibi fiziksel özelliklere sahip olan PE, özellikle gıda ambalajında olmak üzere çeşitli kullanımlara sahiptir. (Esmailzadeh ve diğ., 2016). PE'ler arasında düşük yoğunluklu polietilen (AYPE), sızdırmazlık, nem bariyeri ve yarı saydamlığı nedeniyle gıda ambalajında yaygın olarak kullanılan bir polimerdir (Hazer ve Aytaç 2023; Goswami ve Mangaraj 2011). Biyolojik olarak parçalanabilir filmler genellikle LDPE ve nişasta gibi parçalanabilir katkı maddeleri kullanılarak üretilir. Literatürde, bazı araştırmacılar AYPE'de biyolojik olarak parçalanabilir bir dolgu maddesi olarak nişastanın çoğu üretim uygulaması için ısıl kararlılık ve eriyik akış özelliklerini karşıladığını öne sürmüşlerdir (Johnson ve diğ., 1993). Nişasta, soya proteini, kitosan, kazein, polivinil alkol (PVA), selüloz asetat ve PLA dahil olmak üzere biyolojik olarak parçalanabilir polimer matrislerle çeşitli gıda paketleme sistemlerinde geliştirilmiştir. Bununla birlikte, doğal polimerlerden yapılan malzemeler nispeten zayıf mekanik, bariyer özellikleri ve düşük ısıl kararlılık sunduğundan, istenen özellikleri elde etmek için biyopolimerleri diğer biyolojik olarak parçalanabilir malzemelerle veya petrol bazlı polimerlerle karıştırarak bu özellikleri iyileştirmek ve değiştirmek mümkündür (Imre ve Pukánszky, 2013). Doğal nişasta,

sorbitol ve gliserol gibi bir plastikleştirici eklenerek termoplastik bir malzemeye dönüştürülebilir (Kaseem ve diğ., (2012). Plastikleştiricilerin eklenmesiyle nişasta moleküller arası kuvvetleri azalır ve polimer zincirlerinin hareketliliği artar (Peng ve diğ., 2003; Averous ve Boquillon 2004). Literatürde, şeker pancarı, patates nişastası ve mısır gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen kompostlanabilir, toksik olmayan ve biyouyumlu bir polimer olan PLA'nın TPS gibi biyolojik olarak parçalanabilir polimerlerle harmanlanması yer almaktadır (Garlotta, 2001). PLA/TPS karışımları, gıda ambalaj endüstrisinde petrol bazlı polimerlerin yerini alacak en umut verici malzemelerden biri olarak kabul edilmiştir. PLA/TPS ve PE/TPS karışımları hazırlanması ile TPS'in görece düşük mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiş ve ağırlıkça farklı oranlarda PLA/TPS ve PE/TPS karışımları oluşturulmuştur. Karışımların mekanik, ısıl, renk değiştirme özellikleri incelenmiş ve optimum özellikleri sergileyen karışım oranı ağırlıkça PE/TPS matris için 50/50, PLA/TPS için ise 70/30 olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu karışımlarda farklı oranlarda kullanılan KUR katkısının etkileri incelenmiştir. KUR katkılı filmlerin karakterizasyonu sonucu seçilen ve en iyi özellikleri sergileyen filmlere antibakteriyel özellik kazandırabilmek için farklı yükleme oranlarında AgNP ilave edilmiştir. Daha sonra AgNP ve KUR hibrit katkılı filmlerin karakterizasyon testleri değerlendirilip yorumlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

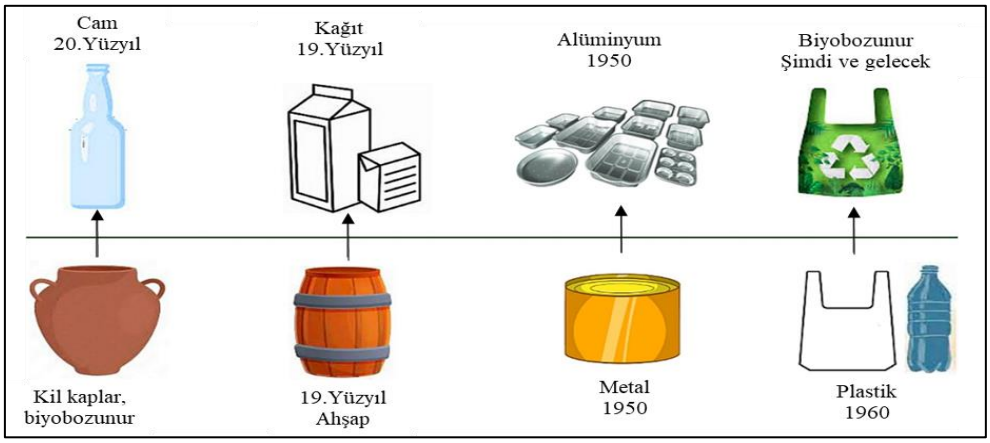
2.1. Ambalajın Hikayesi

Günümüzde ambalajlama, çevresel, kimyasal ve fiziksel zorluklara karşı koruma sağlayarak gıda ürünlerinin kalitesinde önemli bir rol oynar. Bu koruma, ürünün kırılmasını önler, nem, oksijen, karbondioksit ve diğer gazların yanı sıra tat ve aromalara karşı bariyer sağlamaya kadar gidebilir. Ambalajlama, bir üründeki besin maddelerinin ve renklerin bozulmasını önlemek için ışığı engelleyebilir. Pasif koruma sağlamanın yanı sıra, günümüzde birçok ambalaj, ürünün etrafında istenen atmosferi korumaya yardımcı olarak ürünün kalitesinde de aktif bir rol oynar (Risch, 2009). Gıda ambalajının gelişimi, insanın yaşam tarzı değiştikçe evrimleşmiştir. Çok uzun bir süre boyunca, insanlar sadece yakın çevrelerinde toplayabildikleri şeyleri tüketmişlerdir. İnsanlar göçebe bir yaşam tarzından korunaklı bir alanda yaşamaya geçtikçe, yiyecekleri saklamak için saklama kaplarına ihtiyaç duyulmuştur. 1800'lere kadar, ambalaj malzemeleri konusunda çok az karmaşıklık vardır ve kabak, kavuk, yaprak gibi doğal olarak oluşan ürünler, yiyecek tutmak, saklamak ve taşımak için kullanılıyordu. Otlar, odun ve bambu sepet örmek için kullanılıyordu. Yiyecek kaplarına dönüştürülebilen ilk malzemelerden bazıları çanak çömlek, kâğıt ve camdı. Çanak çömlek ve camın yapıldığına dair ilk kanıt MÖ 7000 civarındaydı, ancak Mısırlılar tarafından sürecin endüstriyel hale getirilmesi MÖ 1500 civarına kadar görülmedi (Domínguez, 2021).

Sanayi Devrimi yeni üretim süreçlerinin ve yeni malzemelerin geliştirilmesini beraberinde getirdi. Başlangıçta birçoğu gıda ürünleri için tasarlanmamış olsa da gıda ambalajlama malzemeleri olarak kullanışlı hale geldiler. Metal kutular başlangıçta enfiye (tütün) için üretildi, çünkü metal kutular ürünün nemini korumak için mükemmel bir bariyer sağlıyor ve ürünün lezzetini koruyordu. Daha sonra, Nicholas Appert tarafından, Fransız İmparatoru Napolyon Bonapart'ın ordusu için gıdayı muhafaza etme yöntemi geliştirmesi yönündeki meydan okumasına yanıt vererek konserveleme işleminde kullanılmaya başlandı. (Francis, 2000). N. Appert, yiyecekleri ısıtırken bir kapak olarak tel ile sabitlenmiş mantarlı cam şişeler kullandı. Cam şişeler kırılgandı ve kısa sürede metal kutularla değiştirildi, bu da ürünlerin raf ömrünü uzatmak ve bozulmayı önlemek için çok daha kolay bir şekilde ısıyla işlenmesine olanak sağladı. Karton ilk olarak 1800'lerin başında katlanır karton üretmek için kullanıldı. Günümüzde bir dizi küçük

paketi tutmak için nakliye konteyneri olarak yaygın olarak kullanılan oluklu kutular 1850'lerde geliştirildi. Selüloz nitrat, stiren ve vinil klorür gibi plastikler 1800'lerde keşfedildi ancak 20. yüzyılın sonlarına kadar hiçbir ambalajda kullanılmadı. İlk kullanımlardan bazıları II. Dünya Savaşı sırasında gerçekleşti ve gıda ambalajı için ticarileşme savaştan sonra gerçekleşti (Risch, 2009). Gıda ambalajları için gelişim süreci Şekil 2.1'de verilmiştir.

Bisküviler, tek tek paketlenen ilk ürünlerdi ve ilk olarak 1890'larda satıldılar. Bunlar, yakın zamanda birkaç fırın şirketinin birleşmesiyle kurulan National Biscuit Co. tarafından üretiliyordu. Şirket dikkat çekmek için yeni bir şeye ihtiyaçları olduğunu belirledi ve piyasadaki diğer her şeyden daha hafif ve gevrek bir bisküvi geliştirdiler (URL-1). O zamana kadar bisküviler pazarda açık duran büyük fıçılara paketleniyordu. İnsanlar istedikleri kadar ürün seçip eve götürmek için bir kâğıt torbaya koyuyorlardı. Bu durum gıdada toz örtüsüne sebep olmaktan başka ürünün kalitesi için hiçbir koruma sağlamıyordu. Yeni ürünün hafif ve gevrek dokusunu koruması için nem korumasına ihtiyacı vardı ve bu korumayı sağlamak için tek bir paket iç astarla tasarlanmıştı. Bu bugün önemli görünmese de ürünü gevrek tutmak için neme karşı bir bariyer sağlayarak ürün kalitesini korumada önemli bir adımdı. Ayrıca dağıtım sırasında kontaminasyona karşı koruma da sağlıyordu.



Şekil 2.1. Gıda ambalajının gelişim süreci (Dominguez ve diğ., 2021)

II. Dünya Savaşı'ndan sonra gıda ve gıda kalitesine artan bir odaklanma olmuştur ve savaş uygulamaları için geliştirilen plastikler de dahil olmak üzere birçok malzeme savaştan sonra gıda ambalajları arasına girmiştir. Bu aşamada gıda kalitesini iyileştirmek ve

tüketicilerin yıl boyunca çok çeşitli gıdalara sahip olmasını sağlamak için bir dizi gelişme meydana gelmiştir.

Polietilen, gıda ambalajlarında yaygın olarak kullanılan ilk plastiklerden biridir. Günümüzde alçak yoğunluklu (AYPE), yüksek yoğunluklu (YYPE), doğrusal düşük yoğunluklu (DDYPE) ve çok düşük yoğunluklu (ÇDYPE) dahil olmak üzere çeşitli PE türleri kullanılmaktadır. AYPE, 1933'te Imperial Chemical Industries tarafından geliştirilen ilk üründür. Rulo halindeki ilk plastik sandviç poşeti 1957 yılında piyasaya sürülmüş ve 1966'da satılan tüm ekmeklerin %25'inden fazlası AYPE'den yapılmış plastik torbalar olmuştur. Bu paket hala satılan çoğu ekmek ürünü için yaygın olarak kullanılmaktadır (Brody ve diğ., 2008).

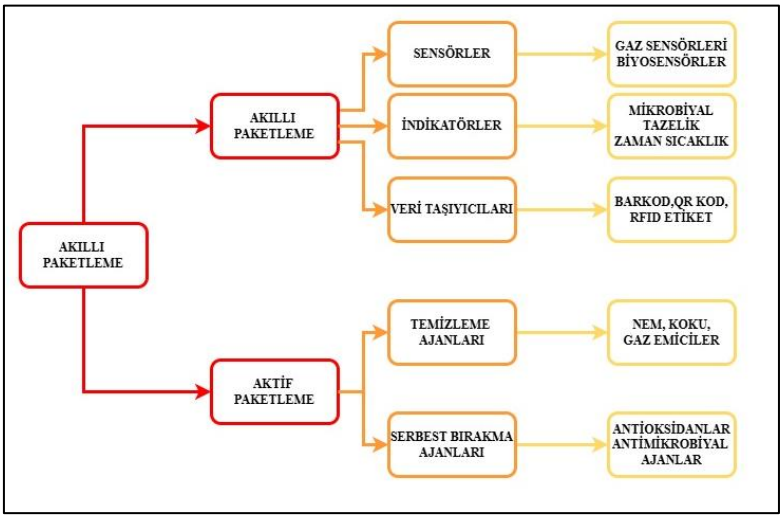
Plastik filmlerin genel özelliklerini iyileştiren bir işlem, 1964 yılında Hercules tarafından geliştirilen ko-ekstrüzyondur. Bu işlemde, katmanları bir yapıştırıcı ile lamine etmeye gerek kalmadan tek adımda iki veya daha fazla farklı plastik türünden oluşan bir film yapılabilir, çözücülerin kullanımı ortadan kaldırılır ve birden fazla adıma ihtiyaç duyulması yerine tek adımda bir film üretilmektedir. Bu işlemin zorluklarının başında gelen farklı reçine veya reçine karışımları kullanılmasıdır. Burada her bir farklı malzemenin uygun kalınlığını sağlamak için eriyik özelliklerinin ve viskozitenin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Ko-ekstrüzyon ile laminasyon sırasında yapılabilenden çok daha ince katmanlara sahip filmler elde etmek mümkündür. Çok katmanlı filmler, bazıları daha iyi nem bariyerleri, bazıları gazlara karşı daha iyi bariyerler sunduğundan ürünler için daha iyi koruma sağlamaktadır. Mesela, iyi bir gaz bariyeri sağlayan polyester filmdir, polipropilen (PP) ve etilen vinil alkol (EVOH) filmleri ise daha iyi nem bariyerlerine sahiptir. Bu üçü hem nemden hem de oksijen geçirgenliğinden koruma sağlamak için tek bir yapıda kolayca birleştirilebilir (Risch, 2009).

2.2. Aktif ve Akıllı Paketleme

Gıda kontaminasyonu, "çiftlikten çatala" kadar olan sürecin herhangi bir aşamasında meydana gelebilir. Bulaşıcı bakteriler, virüsler ve parazitler ile bulaşıcı olmayan kimyasallar ve toksinlerle kirlenmiş gıdaların tüketimi, ishalden kansere kadar uzanan 200'den fazla hastalığa neden olabilir. Geleneksel paketleme sistemleri karmaşıktır ve

pasiftir, gıdayı yalnızca çevreye karşı korur. Yenilikçi paketleme teknolojileri arasında bulunan aktif ve akıllı paketleme son zamanlarda oldukça dikkat çekici hale gelmiştir. Aktif paketleme teknolojisi, gıda ürünlerinin kalitesini korumaya ve raf ömrünü uzatmaya odaklanır. Aktif paketleme sistemleri, paketleme malzemesine işlevsel maddeler ekleyerek gerçek pazar ihtiyaçlarını karşılar. Akıllı paketleme teknolojisi ise, gıda ürünlerinin tazeliğini, kalitesini, emniyetini ve güvenliğini izler, kaydeder ve gösterir. Yani tüketicilerle birebir etkili bir şekilde iletişim kurmak için kalite tanımlama sistemlerine sahiptir (Hazer ve Aytaç, 2023; Ma ve diğ., 2017).

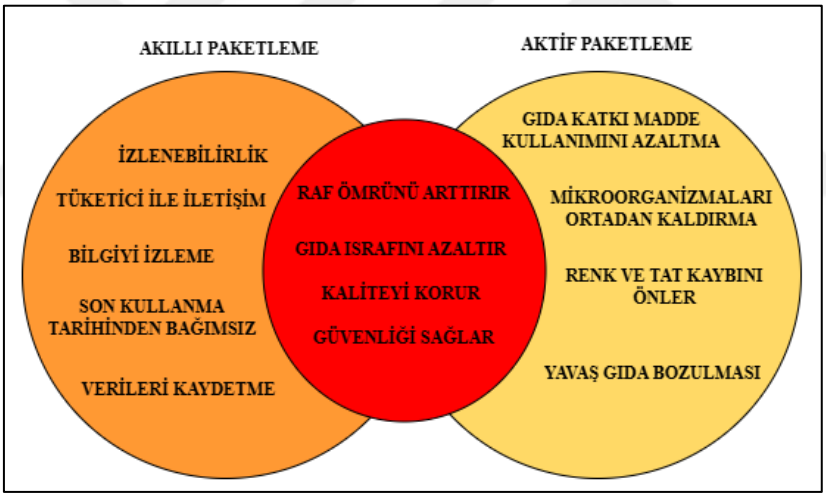
Gıda paketleme sistemleri, gıda ürününün tazeliğini ve yapısal bütünlüğünü korumayı ve böylece gıdayı uzun süreli depolama için muhafaza etmeyi amaçlar. Gıda paketleme sistemlerindeki son gelişmeler, gıda ürününün içinde meydana gelen değişiklikleri hassas bir şekilde izlemek için mekanizmalar içeren, yaygın olarak "akıllı paketleme teknolojisi" olarak adlandırılan yenilikçi paketleme yöntemlerinin önünü açmıştır. Gıda ürünleri, benzersiz fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal çevre gereksinimlerini karşılamak üzere uyarlanmış paketleme gerektiren karmaşık sistemlerdir. Akıllı paketleme sistemi, Şekil 2.2'de gösterildiği gibi iki kategoriye ayrılmıştır (Drago ve diğ., 2020; Kuswandi ve Murdyaningsih 2017).



Şekil 2.2. Akıllı paketleme sistemlerinin sınıflandırılması

Akıllı paketleme, gıdanın tüketicilere ulaşmadan önce güvenliğini sağlamak için gıda ürününün kalitesindeki değişikliği tespit etmek üzere sensörler gibi modern elektronik algılama cihazlarıyla ya da indikatörler içeren renk değiştirici etiketler ile geleneksel

paketlemenin bütünleştirilmesidir. Aktif paketleme ise antioksidanlar gibi aktif bileşiklerin raf ömrü boyunca gıda ürününün kararlılığını ve kalitesini artırmak için geleneksel paketleme malzemelerine dahil edilmesini içerir (Drago ve diğ., 2020). Aktif ve akıllı paketleme sistemleri koruyucu bir bariyer görevi görür ve gıda malzemesini çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik tehlikelere karşı korur. Ayrıca gıda ürününün tazeliğini ve kalitesini göstermede ve gıda ürününün zamanını ve sıcaklığını sürekli olarak izleyerek ürünlerin genel güvenliğini ve kalitesini garanti altına almada işlevseldirler. Hem aktif hem de akıllı paketleme sistemleri, tüketicilere sağlam ve besleyici gıda sunarak gıda güvenliğini ve kalitesini iyileştirmeyi amaçlamaktadır, ancak istenen hedefe ulaşmak için aktif ve akıllı paketleme sistemlerinin oynadığı roller birbirinden farklıdır. Şekil 2.3'te akıllı ve aktif paketleme sistemleri arasındaki farklar ve benzerlikler gösterilmektedir. Ortak özellikleri gıda israfını önlemek, raf ömrünü arttırmak, kaliteyi korumak ve güvenliği sağlamaktır.



Şekil 2.3. Akıllı ve aktif ambalajlama arasındaki benzerlikler (Thirupathi ve diğ., 2023)

Yenilikçi ambalaj üretimi için üretim teknikleri göz önünde bulundurulduğunda, ambalajın çoğunlukla ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, enjeksiyon üfleme kalıplama, döküm, üflemeli film, termoform, köpürtme gibi geleneksel yöntemlerle üretildiği dikkate alınmalıdır.

Aktif bileşen doğrudan polimer bazlı ambalaj matrisine ve/veya filme dahil edilebilir, ya da pakete poşetler ve pedler yerleştirilebilir. Akıllı bileşen ise birincil veya ikincil ambalaja entegre edilebilir (Vanderroost ve diğ., 2014).

2.2.1. Aktif Paketleme

Aktif gıda ambalajı, klasik ambalaja atfedilen işlevde bir iyileştirmeyi temsil eder ve gıdayla veya gıdayı çevreleyen ortamla etkileşime girerek ürünün raf ömrünü artırmayı amaçlar. "Aktif maddeler" için kapsamlı bir tanım Avrupa Yönetmeliği 450/2009/EC tarafından verilmiştir. Bu yönetmelik, aktif paketlemeyi "ambalajlanmış gıdaya veya gıdayı çevreleyen ortama madde salacak veya emecek bileşenleri kasıtlı olarak dahil etmek üzere tasarlanmış" olarak tanımlar (450/2009 sayılı Avrupa Komisyonu Yönetmeliği). Tipik olarak aktif paketleme sistemleri; nem emiciler, etilen adsorbanları, etilen giderme sistemleri, etilen temizleyici, karbondioksit temizleyici, antimikrobiyal aktif ambalajlama, antioksidanlar ve oksijen temizleyiciler gibi çeşitli sistemlerle birlikte çalışmaktadır (Gaikwad ve diğ., 2019; Bovi ve diğ., 2016; Sadeghi ve diğ., 2021). Gerçekten de geleneksel gıda ambalajları genellikle gıdayı çevresel kirlenmelere karşı koruyan pasif bariyer kalkanı olarak tasarlanırken, aktif ambalaj, gelişmiş gıda muhafazası sağlayan ambalaj malzemesinin aktif bir eylemini dile getirmektedir. Bu aktif eylem, ambalaj malzemesine ait belirli özelliklerden veya gıda muhafazası konusunda önemli bir rol oynayabilen bileşiklerin emicileri, yayıcıları veya salıcıları olarak çalışmak üzere pasif bariyer kalkanına eklenen aktif maddelerden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, aktif ambalajın ana hedefi mikrobiyal ve kimyasal kirlenmeyi önlemenin yanı sıra gıdanın görsel özelliklerini de korumaktır. Tablo 2.1, ticari olarak temin edilebilen aktif gıda ambalajlarına ait bazı örnekleri göstermektedir. (Drago ve diğ., 2020)

Tablo 2.1. Ticari olarak satılan aktif gıda ambalajları

Ticari Adı	Amaç	Hedef
Tenderpac ® (www.sealpacinternational.com)	Nem Emici	Et Ürünleri
BIOPAC (www.biopac.com.au)	Etilen Temizleyici	Taze Ürünler
ATCO ® (www.multisorb.com)	Karbondioksit Emici	Taze Ürünler
Biomaster ® (www.biomasterprotected.com)	Antimikrobiyal	Soğuk Gıda Zinciri
ATOX (www.artibal.com)	Antioksidan	Tahıl Ürünleri
Saf Sıcaklık (www.puretemp.com)	Faz Değişim Malzemeleri	Soğuk Gıda Zinciri

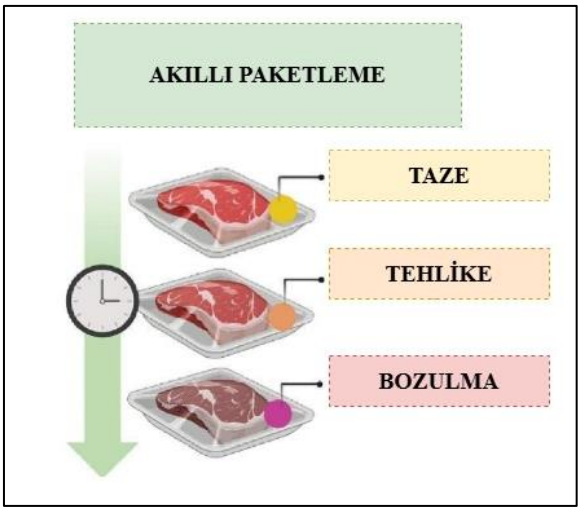
2.2.2. Akıllı Paketleme

Literatürde akıllı ambalaj kavramının birçok tanımı bulunmaktadır. Avrupa Komisyonu akıllı ambalajı "ambalajlanmış gıdanın veya gıdanın çevresindeki ortamın durumunu izleyen, kaydeden ileten akıllı malzemeler ve maddeler" olarak tanımlamaktadır (450/2009 sayılı Avrupa Komisyonu Yönetmeliği). Akıllı ambalaj ayrıca raf ömrünü uzatmak, gıda güvenliğini iyileştirmek, kaliteyi garanti altına almak, bilgi sağlamak ve paketlerin iç ve dış ortamındaki değişikliklerini izleyerek herhangi bir problem olduğunda karar almayı kolaylaştırmak amacıyla iletişim işlevini kullanan bilim ve teknoloji olarak da tanımlanmıştır. Özellikle görsel renk değişimi indikatör malzemelerine dayalı akıllı ambalajlama, gıda israfını azaltmada oldukça önemli bir rol oynayabilir (Yam ve diğ., 2005; Yam, 2012).

Daha ayrıntılı olarak, akıllı ambalaj, yalnızca ürün güvenliğini iyileştirmek için çalışmaz. Aynı zamanda ürünü otomatik tanımlama ve izlenebilirlik için takip etme kabiliyetine de sahiptir. Yani akıllı paket ürün kalitesinin durumunu izlemek için paket ortamını "bilgi" olarak kullanan kompleks bir ambalaj sistemidir (Suppakul, 2015).

Akıllı ambalajın en önemli yeteneği, iletişimdir. Ürünün genel durumu hakkında bilgiyi kaydeden ve aktaran, çevresel değişikliklere tepki verebilen yeni nesil ambalaj sistemleridir. Geleneksel ambalajların sahip olduğu koruma ve taşıma işlevlerinin ötesine geçen yenilikçi sistemler ürünün sıcaklığa dayalı bozunma adımlarını anlık izleyebilmektedir. Bir başka tabirle, gıdanın en iyi arkadaşı olarak da düşünülebilir, çünkü tedarik zinciri boyunca sürekli olarak gıda ile hareket ederler ve bu nedenle prensip olarak ürünün bütün koşullarını sürekli olarak takip edip bilgi iletebilir. (Yam ve diğ., 2005; Jafarzadeh, 2024). Hem gıda ürününün hem de ambalaj bütünlüğünün koşulları hakkında sürekli olarak bilgi sağlayabilen yeni akıllı ambalajların geliştirilmesi, daha güvenli ve daha verimli bir tedarik zincirine olanak tanır, gereksiz taşıma ve lojistikten kaçınılmasını sağlar, ayrıca gıda israfını azaltır (Vanderroost, 2014).

Genel olarak bu sistem kalite takibi ve bilinçli tüketici açısından geleneksel ambalajlara kıyasla çok daha ileri bir teknoloji sunmakta, sürdürülebilir ve verimli bir tedarik zinciri için çözüm ortağı haline gelmektedir.



Şekil 2.4. Akıllı paketleme (Sheibani ve diğ., 2024)

Gıda ürünleri, üretim sırasında anlık gerçekleştirilen mikrobiyolojik ve kimyasal kalite kontrol testlerine düzenli olarak tabi tutulur, ancak süpermarkette veya depolarda teslimattan sonra yeterli kontrolün sağlanması genellikle mümkün değildir. Akıllı paketleme anlık izleme yeteneği ile ambalaj sektöründe bu boşluğu doldurabilir (Ghaani ve diğ., 2016).

Akıllı paketleme sistemi için ana teknolojiler; indikatörler, sensörler ve veri taşıyıcıları olarak sınıflandırılır (Kuswandi ve Murdyaningsih, 2017). İndikatörler ve sensörler, ürün kalitesiyle ilgili bilgi sağlama ana işlevine sahipken, veri taşıyıcıları sınıfı tedarik zinciri lojistiğinin yönetiminde daha fazla yer alır. Bu sistemler birincil ambalajın içine veya dışına, ikincil veya üçüncül ambalajın üzerinde bir yere yerleştirilebilir (Han ve diğ., 2005).

2.3. İndikatörler

İndikatörlerin temel işlevi, tüketiciye belirli bir maddenin varlığı veya yokluğuyla ilgili bilgileri iletmek, iki veya daha fazla bileşen arasında bir tepkimenin gerçekleşip gerçekleşmediğini belirtmek veya belirli bir maddenin konsantrasyonunu izlemektir. Bu bilgiler genellikle anında meydana gelen gözle görülür görsel değişiklikler (örneğin, farklı renk yoğunlukları veya bir boyanın düz bir yol boyunca difüzyonu) biçiminde sinyallere çevrilir ve nitel veya yarı nicel bilgiler sağlar.

Gıda paketi içerisindeki bozunmaya bağlı meydana gelen pH değişiklikleri, paketlenmiş gıdaların dış ve iç özelliklerindeki değişikliklerle birlikte, gıda bozulmasının hayati belirtilerinden biridir. Gıda türüne (et, balık, süt, kümes hayvanları vb.) ve depolama koşullarına bağlı olan mikrobiyal aktivite, enzimler ve protein ayrışmalarıyla ilişkilidir. Mikrobiyal büyümeyle salınan metabolitler (yani organik asitler, aminler, hidrojen klorür, kükürt bileşikleri, karbondioksit vb.) gıdanın veya gıdanın etrafındaki ortamın pH'ını anlık değiştirir. Bu değişiklikler gıda bozulmasının belirtileri olarak düşünülebilir ve görsel göstergelerle gözle görülür şekilde tespit edilebilir. Bu bağlamda, pH indikatörü içeren bir paket, kalite değişikliklerine göre pH değerindeki değişiklikleri algılayıp kaydederek tüketicilere ürünün tazeliği hakkında sürekli görsel bilgi sağlar (Mohebi ve Marquez, 2015).

Amonyak, trimetilamin ve dimetilaminden oluşan toplam uçucu bazik aminler (TVB-N), çürütücü bakteriler tarafından protein parçalanmasından kaynaklanan başlıca alkali bileşiklerin bir karışımıdır. Genellikle et ürünleri ve deniz ürünlerinin kalitesini değerlendirmek için bir indikatör tarafından tespit edilebilen analit olarak kullanılır (Alizadeh ve diğ., 2021; Ezati ve diğ., 2021; Ezati ve diğ., 2019). Bu bileşikler bozunmaya bağlı gıda örneklerinin pH'ını arttırabilir. Öte yandan, glikoz fermantasyonundan da etanol veya organik asit üretimi gıda örneklerinin pH'ını düşürebilir. Başka bir deyişle, farklı bakteri popülasyonları, renk değişimi yoluyla görsel bilgileri ortaya çıkarmak için gıda paketinin içine entegre edilmiş indikatörlerle tepkimeye giren laktik asit, asetik asit, amonyak, karbondioksit vb. gibi metabolitler salgılar (Ahmed ve diğ., 2018). Genellikle pH göstergeleri kimyasal dedektörler gibi davranır ve havadaki alkali gazlar veya CO_2 gibi belirli koku bileşenlerini gösterir. Bu arada çözeltideki hidrojen iyonlarına (H^+) veya hidronyum iyonlarına (H_3O^+) tepki verir. pH'a duyarlı boyanın renk değişiminin mekanizması, asidik veya alkali bileşiklerin neden olduğu rezonans etkisinden kaynaklanır. Asidik bileşikler hidroksil gruplarındaki negatif yükün delokalizasyonuna yol açarken, alkali bileşikler bunların deprotonasyonuna neden olur (Xiao-Wei ve diğ., 2018).

pH göstergeli veya pH sensörlü ambalajlama genellikle iki parçadan oluşur; bunlar katı bir taban (polimerik) ve kolorimetrik sensörü oluşturan pH değişimine duyarlı bir boyar maddedir. Boyalar çeşitli meyve ve sebze kaynaklarından veya sentetiklerden elde

edilebilmektedir. pH indikatörü içeren ambalajlama, gıdanın satın alma anında veya tüketimden önce kalitesini gösterebilen ve tüketiciler için daha güvenli hale getiren bir ölçüdür (Yam ve diğ., 2005). Çoğu durumda, bir göstergenin temel gereksinimi, renk veya yoğunluktaki bu değişikliklerin geri döndürülemez olmasıdır (Raymana ve diğ., 2016). pH indikatörlerinin hazırlanmasında pH'a duyarlı boyalar iki ana gruba ayrılır: Sentetik indikatörler ve doğal indikatörler (Hazer ve Aytaç, 2023).

Sentetik İndikatörler

Kırmızı (metil, klorofenol, fenol, krezol), mavi (ksilenol, timol, bromtimol), mor (m-krezol moru, bromkrezol moru), sarı/turuncu (dimetil, metil) ve yeşil (bromkrezol) renkler gösteren sentetik pH duyarlı boyalar çeşitli kaynaklarda raporlanmıştır. (Dirpan ve diğ., 2018; Musso ve diğ., 2016). pH değişimlerini tespit etmek için bu asit-baz göstergeleri metil turuncu, nötr kırmızı ve bromkrezol yeşili kullanılarak geliştirilmiştir. Geliştirilen göstergeler pH 2, 6 ve 11'de gazlar, yarı katılar ve sıvılarla temas halinde çeşitli testlere maruz bırakılmış ve indikatörün farklı pH değerlerinde geri dönüşümlü olarak renk değiştirebilirliği izlenmiştir (Musso ve diğ., 2016). Bir çalışmada pişmiş yengeçlerin akıllıca paketlenmesi için selüloz elyaf keçe üzerine azo-antrakinon bazlı, pH'a duyarlı bir kromofor yerleştirilmiştir. Gösterge, alkali ve asidik ortamlara maruz kaldığında sırasıyla mor ve kırmızı renk göstermiştir. pH 1-4'te kırmızıdan yeşile ve pH 5-12'de yeşilden mora hassas, gerçek zamanlı ve gözle görünür şekilde renk değiştirdiği raporlanmıştır. Pişmiş yengeçler bozulmaya başladıktan 1,5 saat sonra çıplak gözle yeşil renkten koyu mora görsel olarak tespit edilebilen ani ve hızlı bir renk değişimi göstermiştir ve gıda örneği tamamen bozulduktan 4 saat sonra siyaha dönmüştür. Renk göstergelerinin gıda ürünlerinin kalitesini gerçek zamanlı olarak izleyebileceği ve ambalaj görünümünü değiştirebileceği sonucuna varmışlardır (Zhang ve diğ., 2019). Başka bir çalışmada, Kuswandi ve arkadaşları sığır etinin tazeliğini kontrol etmek için pakete gömülü çift sensörlü bir etiket geliştirmişlerdir (Kuswandi ve Nurfawaidi 2017). Tek bir sensörün gerçek zamanlı bozulma tespitinde sınırlamaları olduğundan; bu dezavantajı aşmak için çift sensör hazırlamada pH indikatörü olarak bromkrezol moru ve metil kırmızısı kullanmışlardır. Et bozulması meydana geldiğinde, pH indikatörleri, oda ve soğutma sıcaklıklarında sırasıyla metil kırmızısı ve bromkrezol moru için kırmızıdan sarıya ve sarıdan mora renk değişimiyle pH 6.23'te bozulma başlangıcını göstermiştir.

Renk indikatörlerinin üretimi için kararlılık, çok yönlülük gibi avantajlar nedeniyle pH'a duyarlı indikatörlerde sentetik boyalar bildirilen çok sayıda çalışmada tercih edilmiştir. Ancak, biyolojik ve çevresel uyumsuzluk ve sentetik boyaların kanserojen ve toksik etkileri gibi belirgin olumsuz etkiler, doğal renklendiricilerin kullanımına doğru kayan yasal ve tüketici eğilimlerini neredeyse zorunluluk olarak değiştirmiştir (Rodriguez-Amaya, 2019). Doğal renklendiricilerin toksik olmaması, tekrarlanabilir olması, çevre dostu olması ve sınırlı sentetik kaynaklara göre yeterli miktarda bulunabilmesi gibi ümit verici özellikleri araştırmacıları doğal pH'a duyarlı renk değiştiren boyaları kullanmaya yöneltmiştir (Feketea ve Tsabouri, 2017; Priyadarshi ve diğ., 2021).

Doğal İndikatörler

Sentetik pigmentlerin olası toksisitesi tüketicilerin gıda güvenliğiyle ilgili beklentilerini karşılamak için oldukça sınırlı ve zordur. Sentetik indikatörler kanserojen olabildikleri gibi aynı zamanda mutajeniktir. Bu durum su yaşamına ve insanlara potansiyel zararlar verebilir (Srivastava ve 2004). Sentetik indikatörlerin bu ve benzeri durumlara yol açması, bitkilerden elde edilen doğal indikatörleri daha fazla dikkat çekici hale getirmiştir. Doğal indikatörler (başlıca; antosiyanin, kurkumin, alizarin, şikonin ve betalainler) düşük toksisiteleri, kolay hazırlanabilmeleri, yenilenebilir ve çevre kirliliğine yol açmayan özellikleri nedeniyle ambalaj malzemelerinde kullanım için oldukça cazip ve düşük maliyetli alternatiflerdir (Priyadarshi ve diğ., 2021). Son zamanlarda, doğal antosiyanin içeren boyalar (Prietto ve diğ., 2017) ve KUR (Liu ve diğ., 2018) farklı pH değerlerinde önemli ölçüde renk değiştirdiği için pH izlemesinde doğal indikatörler olarak geliştirilme açısından oldukça büyük potansiyel ortaya koymaktadır (Rotariu 2016; Priyadarshi ve diğ., 2021). Musso ve arkadaşları, KUR ile birleştirilmiş jelatin filmleri akıllı ambalaj olarak geliştirmişlerdir. KUR, zerdeçalın köksaplarından elde edilen ve anti-inflamatuar, antioksidan ve antimikrobiyal aktivite gibi çeşitli biyoaktivite türleri sunan bir polifenoldür. Hoş turuncu-sarı rengi sayesinde gıdalarda yaygın olarak baharat ve boya olarak da kullanılır. pH 1–7 aralığında sarı renge sahiptir ve pH> 8,5'te rengi kırmızımsı turuncuya döner (Musso ve diğ., 2017). Başka bir çalışmada Liu ve arkadaşları, gıda bozulması sırasında oluşan pH değişim koşullarını simüle ederek pH değişimlerini tespit etme yeteneği gösteren KUR ile karragenan filmleri geliştirmişlerdir. pH 6'daki sarı filmler alkali bir ortamda turuncu-kırmızıya dönüşürken, pH 11'deki

turuncu filmler ortamı asidik hale getirerek sarıya dönüşmüştür. Çok benzer pH'a sahip filmler renklenmeyi tam anlamıyla değiştirmemiştir. Bunun nedeni KUR'un olası engellerinden biridir. KUR sarı renklenmede oldukça geniş bir pH aralığı sunmaktadır (Liu ve diğ., 2018).

Gıda kalitesindeki değişiklikler, gıdalar işlenip paketlendiğinde başlar, dağıtım ve depolama sırasında da meydana gelmeye devam eder (Hogan ve Kerry, 2008). pH indikatör ambalajlamanın ortaya çıkması, tedarik zinciri boyunca paketlenmiş gıdaların kalite özelliklerini görsel olarak belirlemeyi ve izlemeyi mümkün kılmıştır. İndikatörler, çok tutarlı, güvenilir, izlenebilir ve kaliteli akıllı ambalaj sınıfını temsil ederler. İndikatörler kendi içinde üç kategoriye ayrılabilirler: zaman-sıcaklık indikatörleri, tazelik indikatörleri ve gaz indikatörleri (Kalpana ve diğ., 2019).

2.3.1. Zaman-Sıcaklık İndikatörleri

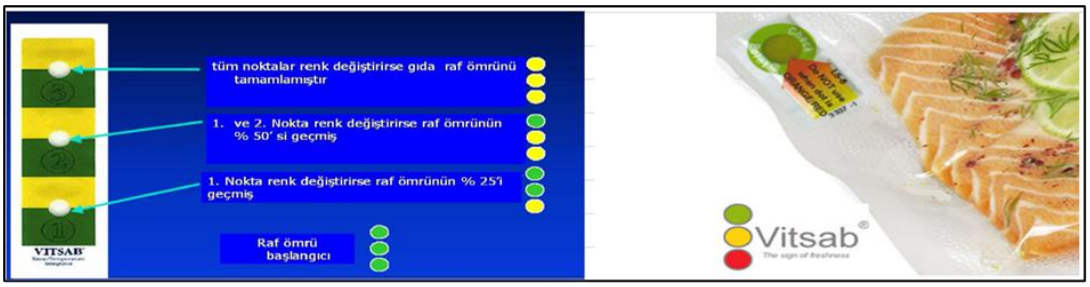
Sıcaklık, özellikle bozulabilir ürünler için gıda ürününün raf ömrünün izlenmesi ve belirlenmesinde temel bir faktördür. Bozulabilir gıda endüstrisinin temel zorluklarından biri, gıdayı istenmeyen sıcaklık dalgalanmalarından koruyarak kalitesini sağlamaktır; bu hiç de basit bir zorluk değildir. Tüm tedarik zinciri boyunca sıcaklık izleme ve kontrolü, bozulabilir gıdaların kalitesini ve güvenliğini korumak için esastır. Yanlış veya kontrolsüz sıcaklık yönetimi, üretim sırasında ve dağıtım zinciri boyunca büyük miktarda gıda israfına neden olabilir. Çalışmalar, bozulabilir gıda lojistiğinde kötü yönetilen sıcaklığın %35'e kadar ürün kaybına neden olabileceğini bildirmektedir (Göransson ve diğ., 2018). Bu ihtiyaçları karşılamak için zaman-sıcaklık indikatörleri (TTI) değerli destek sağlar. Şekil 2.5 ticari olarak satılan bir TTI örneği gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Ticari 3M Monitör Mark® sıcaklık için bir örnek (Biegańska, 2014)

Zaman-sıcaklık indikatörleri, soğutulmuş ve dondurulmuş ürünler gibi sıcaklığa duyarlı gıdalar da oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir (Raymana ve diğ., 2016). Ayrıca, TTI'lar pastörizasyon ve sterilizasyon sürecini kontrol etmek için de uygulanmaktadır (Mehauden ve diğ., 2007). TTI iki kategoriye ayrılır: kısmi veya tam geçmiş indikatörler. Kısmi geçmiş indikatör, belirli önceden belirlenmiş eşik sıcaklığı aşılmadığı sürece yanıt vermez ve bu nedenle kötüye kullanılan sıcaklık koşullarını belirleyerek tüketicileri uyarır (Dobrucka ve Rierpiszewski, 2014; Suppakul, 2015). Tam geçmiş indikatör, ürünün tüm ömrü ile ilgili bir ölçüm sağlamak için gıda tedarik zinciri boyunca tüm sıcaklıklara sürekli olarak yanıt verir (O'Grady ve Kerry 2008; Robertson, 2005). Piyasada şu anda mevcut olan TTI'lar için gıda bozulmaları genellikle mekanik deformasyon veya renk değişimi gibi görünür bir yanıtla ifade edilir (Kuswandi ve diğ., 2011).

Bu türler en yaygın olanlardır, ancak bahsetmek gereken başka bir sınıf daha vardır, bu da biyolojik bir yanıta dayanan enzimatik olanıdır. Bu durumda TTI, mikroorganizmaların, sporların veya enzimlerin biyolojik aktivitesindeki değişime duyarlıdır (Jhuang ve diğ., 2020). Değişim oranı, ürünün bozulmasından sorumlu tepkimelere benzer şekilde sıcaklıktaki değişimle doğru orantılıdır. Bununla birlikte, enzimatik TTI'lar hala yüksek maliyet ve enzimatik karasızlık açısından sınırlamalara sahiptir. Genellikle, TTI'lar, kaplara veya bireysel tüketici paketlerine tutturulmuş küçük, kendinden yapışkanlı etiketlerden yapılır, böylece açıkça görülebilir ve yorumlanabilir. Bu sistemler, bozulma derecesi ve gıdanın kalan raf ömrü ile hızlı bir şekilde ilişkilendirilebilen, kolayca ölçülebilir bir şekilde zamana-sıcaklığa bağlı değişiklikleri temsil etmelidir (Manjunath, 2018). Şekil 2.6'da ticari enzimatik bazlı VITSAB zaman-sıcaklık indikatörü örnek olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Ticari enzimatik bazlı VITSAB zaman-sıcaklık indikatörü (Gök, 2007)

2.3.2. Tazelik İndikatörleri

Tazelik göstergeleri, depolama ve nakliye sırasında gıda ürünlerinin kalitesinin izlenmesine olanak tanıyan akıllı cihaz gibi çalışır. Tazeliğin bozulması hem olumsuz depolama koşullarına maruz kalma hem de belirlenenden daha uzun bir raf ömrü nedeniyle olabilir. Tazelik göstergeleri, sıcaklık göstergelerinin aksine, hedef mikroorganizmalar nedeniyle gıda bozulmasının kimyasal tepkimelerini analiz ederek ürünün kalitesi hakkında doğrudan bilgi sağlar (Kalpana ve diğ., 2019). Glikoz, organik asitler, etanol, karbondioksit, biyojenik aminler, uçucu azot bileşikleri (TVBN) veya kükürt türevleri gibi metabolitlerin konsantrasyonundaki değişiklikler mikrobiyal büyümenin göstergeleridir ve bu nedenle bunların varlığı tazelik göstergelerinde kullanılabilir (Poyatos ve diğ., 2018). Çoğu durumda, tazelik göstergeleri, ürünün bozulmasının neden olduğu pH değişimlerine duyarlı boyaların kullanımına dayanır ve bu da göstergenin renginde gözle görülür bir değişikliğe yol açar. Bu göstergeler taze gıda, meyve ve deniz ürünleri dahil olmak üzere çeşitli ürünlerde uygulama alanı bulmaktadır (Raymana ve diğ., 2016). Ancak bunların pazarlanması özellikle Avrupa'da, gıda ile temas edebilen maddelerle ilgili yasal konularda hala nadirdir. Şekil 2.7 ticari marka bir tazelik indikatörünü göstermektedir. Bu indikatör gıda bozulması ile renk değiştirerek tüketiciyle iletişim kurar ve anlık mesaj verir.



Şekil 2.7. Ticari Fresh-Check® tazelik indikatörü (Mohebi ve Marquez, 2015)

Çoğu durumda, çeşitli polimerik matrisler tipik olarak bromkrezol moru, bromkrezol yeşili, bromfenol mavisi, metil kırmızısı ve krezol kırmızısı olan pH'a duyarlı sentetik boyalarla harmanlanır. Fakat bu indikatörlerin kansorejen olması, sağlığı önemli şekilde tehdit etme potansiyeline sahiptir. Son yıllarda araştırmacılar doğal kaynakların kullanımına yönelmektedir (Poyatos-Racionero ve diğ., 2018; Roy ve Rhim, 2021). Bu

nedenle bitkiler ve köklü sebzeler başta olmak üzere çeşitli kaynaklardan elde edilen kurkumin, betanin, antosiyanin ve klorofil gibi tamamen doğal renk maddeleri, tazeliğin belirlenmesine yönelik çalışmalarda, özellikle pH değişimlerine hassasiyetleri nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir (Amalraj ve diğ., 2017).

Tichoniuk ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada, etin bozulmasını tespit etmek için KUR, üzüm kabuğu ve pancar özlerini araştırmışlardır (Tichoniuk ve diğ., 2017). Pereira ve arkadaşları balık bozulmasını izlemek için mısır nişastası, kitosan ve kırmızı lahana özütüne dayalı bir sistem test etmişlerdir (Pereira ve diğ., 2015). Et, deniz canlıları gibi ürünlerde tazelik göstergeleri, gıda bozuldukça oluşan uçucu aminler olarak TVB-N içeriğine bağlı yanıt vermektedir. Bunun yanında, hidrojen sülfür göstergeleri et ürünlerinin kalitesini de belirlemek için kullanılabilir (Pereira de Abreu ve diğ., 2012). Normalde, tazelik göstergeleri paketleme filmi üzerine basılır veya depolama sırasında gıdanın maruz kaldığı tüm etkenlere cevap vererek tepkimeye girmesi için etiketler şeklinde paketleme filminin içine dahil edilir (Rawdkuen ve Kaewprachu, 2020). Bu tez çalışmasında geliştirilen akıllı ambalaj, tazelik indikatörleri kapsamına da girmektedir.

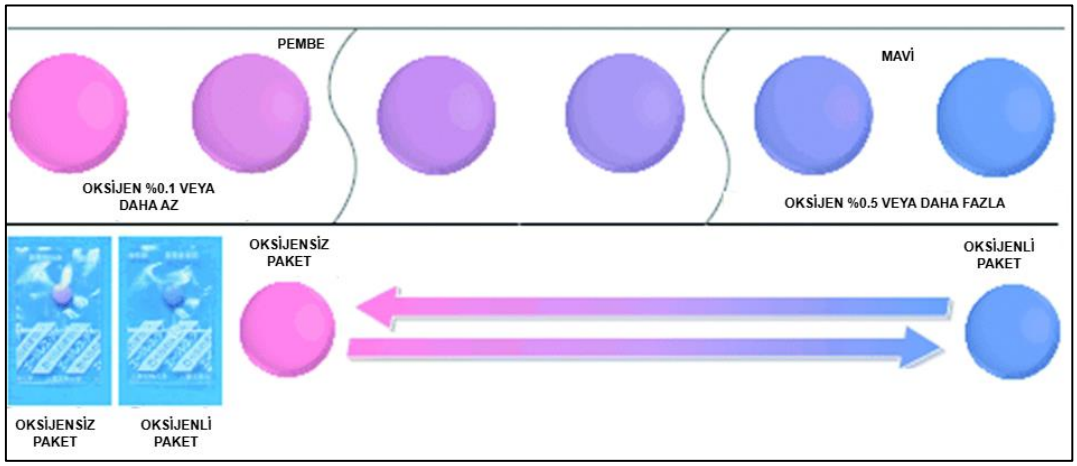
2.3.3. Gaz İndikatörleri

Gıdanın aktivitesi, ambalajın yapısı ve gıda ambalajın maruz kaldığı çevresel koşullar, ambalajın kafa boşluğundaki gazın bileşiminin değişmesine yol açmaktadır (Yam ve diğ., 2005; Lamba ve Garg 2019). Gaz göstergeleri genel olarak ambalaj içerisindeki bu değişiklikleri izlemek için kullanılır. Aktif ambalaj bileşenlerinin (örneğin, oksijen (O_2) ve karbondioksit (CO_2) temizleyicileri) etkinliğini değerlendirmek veya ambalaj boyunca sızıntıların oluşumunu tespit etmek ve dolayısıyla özellikle gıda, modifiye atmosfer ambalajında (MAP) depolandığında temel bir gereklilik olan ambalaj bütünlüğünü tespit etmek için kullanılır (Raymana ve diğ., 2016; Pavelková, 2012). Ticari olarak en iyi bilinen gaz göstergeleri gıda ambalajı içerisinde bulunan oksijen ve karbondioksit konsantrasyonlarını kontrol etmek için kullanılır (Meng ve diğ., 2014).

Oksijen, gıdanın mikrobiyal ve biyokimyasal bozulmasından birebir sorumludur, bu nedenle ambalajın içerisinde olması asla istenmez. Bu durumda paket içerisinden ya çıkarılır ya da bir oksijen temizleyici kullanılarak ortamda değiştirilir (Vu ve Won, 2013). Paket içerisinde istenmeyen bu oksijen, taşıma ve depolama sırasında ambalajın düşük

bariyer özellikleri yada ambalajın fiziksel bir hasar görmesi nedeniyle ambalaj içine nüfuz edebilir. Bu nedenle, profesyonel ekipman veya laboratuvar analizi kullanmadan, paketin içindeki oksijenin varlığını hızlı ve kolay bir şekilde doğrulamak için gözle görünür oksijen göstergelerinin kullanımı oldukça önemli hale gelir (Won ve diğ., 2016). En yaygın kullanılan oksijen göstergesi, genellikle metilen mavisi ve sodyum veya potasyum hidroksit gibi alkali bir çözeltide glikoz gibi bir indirgeyici madde olan redoks boyasına dayanan kolorimetrik göstergedir (Kuswandi ve diğ., 2011). Oksijen yoksa, alkali çözeltideki glikoz, bu durumda renksiz olan metilen mavisini indirger. İzlenen ortamda oksijen varsa, boya oksitlenir ve yoğun bir şekilde renklenir. İndirgeyici madde oksijene duyarlıdır, bu nedenle bu göstergeler, oksijenle tepkimeye girerek indirgeyici maddenin hızla tükenmesine neden olabilir. Ayrıca, göstergede kullanılan sentetik ve genellikle zararlı kimyasal bileşenler tarafından gıda ürününün kirlenmesi nedeniyle güvenlik sorunları da olabilir (Won ve diğ., 2016).

Jang ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları çalışma ile bileşenleri bariyer aracılığıyla fiziksel olarak ayırarak pakete entegre edilebilen bir gaz indikatörü geliştirmişlerdir. Paket içerisinde bulunan bu indikatörün renk değişim oranı ise tamamen paketin oksijen konsantrasyonuyla ilişkilidir (Jang ve Won, 2014). Tüm bunlara ek olarak, yine aynı ekip göstergeyi sistein ve lakkaz gibi doğal organik bileşikler kullanarak yeniden tasarlamışlardır (Won ve diğ., 2016). Böylece gıda güvenlik sorununa olası bir çözüm bulmuşlardır. Şekil 2.8 ticari olarak satılan bir oksijen gazı indikatörünü göstermektedir (Wang ve Wolfbeis, 2014).



Şekil 2.8. Ticari Ageless Eye® indikatörünün oksijen varlığında renk değişimi

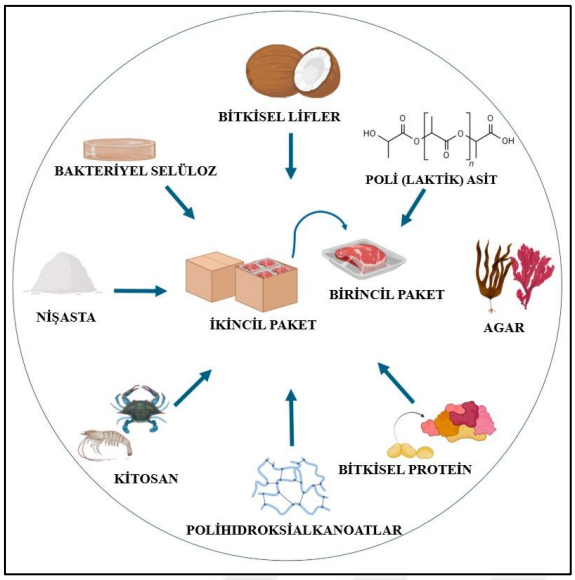
2.4. Akıllı Paketlemede Kullanılan Malzemeler

2.4.1. Biyobozunur Ambalaj Malzemeleri

Son 10 yılda küresel plastik atık miktarının artmasına yanıt olarak, biyolojik olarak parçalanabilir polimerler ilgi odağı haline gelmiştir. Çoğu petrol kaynaklı ambalaj malzemesi, çok yönlülükleri, estetik çekicilikleri ve maliyet etkinlikleri nedeniyle fosil karbon kaynaklarından türetilen polimer bazlı plastiklerdir. Ancak, bu malzemelerin yaygın kullanımı, fosil bazlı kökenleri ve doğada yok olmadan uzun süre kalıcılıkları nedeniyle önemli çevresel zorlukları beraberinde getirmektedir (Stoica ve diğ., 2024).

Ambalajlama için küresel plastik tüketiminin 2060 yılına kadar neredeyse üç katına çıkması beklenmektedir ve bu da ekolojik krizi daha da kötüleştirecektir. 2019 yılında biyolojik olarak parçalanabilir plastik ambalaj pazarı 4,65 milyar ABD doları olarak değerlendirilmiş ve 2025 yılı sonuna kadar %17,04'lük bir bileşik yıllık büyüme oranıyla 12,06 milyona ulaşması beklenmektedir. Bu artış, artan çevresel endişelerden ve plastik atıklarını azaltmaya yönelik çeşitli hükümet girişimlerinden kaynaklanmaktadır. 2019 yılında küresel biyoplastik üretimi 2,11 milyon ton olarak raporlanmış, 2024 yılı sonunda ise üretimin yaklaşık 2,43 milyona çıktığı görülmüştür. Bio-PE (polietilen), Bio-PET (polietilen tereftalat) ve Bio-PA'dan (poliamidler) oluşan biyolojik olarak parçalanmayan, biyo bazlı plastikler, küresel biyoplastik üretiminin %44'ünden fazlasını oluşturmaktadır. Biyolojik olarak parçalanabilen plastikler arasında ise PLA, Polihidroksi Alkanoatlar (PHA), nişasta karışımları, Polibütilen süksinat (PBS), Poli (Bütilen adipat-ko-tereftalat) (PBAT) yer alır ve bu polimerler küresel biyoplastik üretiminin %55,5'inden fazlasını oluşturur (Shaikh ve diğ., 2021). Bu polimerler doğada, endüstriyel kompostlama koşullarında sadece birkaç ay içerisnde biyolojik olarak tamamen parçalanabilmektedir. Parçalandıklarında mikro plastik oluşturmazlar, ayrıca doğada kalıcı atıklar bırakmazlar. Bu parçalanma ürünleri toprağa ve suya zarar vermez. Özellikle tek kullanımlık günlük plastik malzemeler için çevreci bir alternatif olarak düşünülmektedirler.

Şekil 2.9’ da birincil ve ikincil ambalaj üretiminde kullanılabilen ve yaygın olarak bilinen ambalaj biyomalzemeleri gösterilmektedir. (Marting ve diğ., 2020).



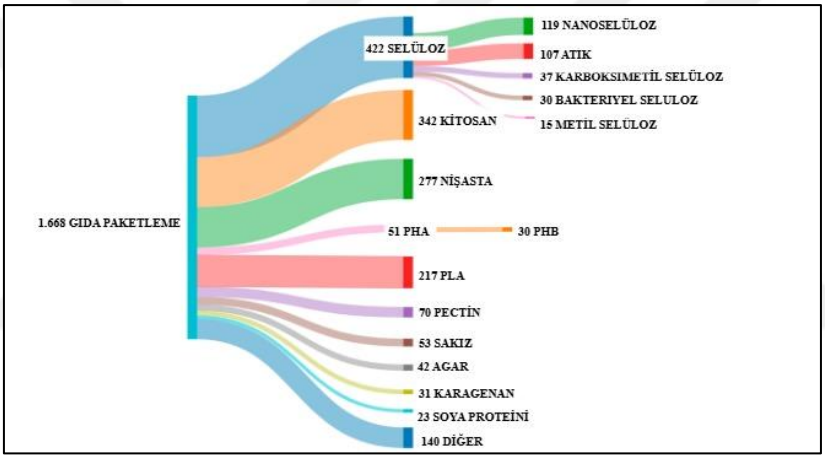
Şekil 2.9. Biyobazlı biyobozunur malzemeler (Marting ve diğ., 2020)

Biyolojik kaynaklardan elde edilen ve geleneksel petrol bazlı malzemelerin yerine kullanılabilen biyobazlı malzemeler, geleneksel olarak kullanılan sentetik plastiklere kıyasla üretim sırasında genellikle daha düşük bir karbon ayak izi, enerji maliyeti ve su tüketimi sunar. Ayrıca bunların kullanımı fosil kaynaklara olan bağımlılığı azaltır, sera gazı emisyonlarını düşürür ve malzemelerin yaşam döngülerinin sonunda geri dönüştürülebildiği veya kompostlanabildiği için sürdürülebilir bir ekonomiyi teşvik eder (Rosenboom ve diğ., 2022). Biyolojik olarak parçalanabilen bu malzemeler doğal olarak ayrışır, plastik kirliliğini azaltır ve çevresel etkiyi sentetik olanlara göre en aza indirir. PET gibi petrol bazlı plastikler yaklaşık 400 ila 1000 yıl arasında ayrışabilirken, örneğin PLA endüstriyel kompostlama koşulları altında yalnızca üç ila altı ay da tamamen yok olmaktadır (Luo ve diğ., 2019; De Albuquerque, 2021).

Gelişen teknoloji nedeniyle şu anda daha pahalı olmasına rağmen, biyobazlı malzemelerin üretim süreçlerinin daha sürdürülebilir hale getirilmesi muhtemeldir (Ramchuran ve diğ., 2023). Petrol bazlı plastiklerin aksine, biyobazlı malzemeler daha az olumsuz sosyal etki yaratma eğilimindedir ve hatta tüm bunların yanında kırsal alanlarda çiftçiye ekonomik fırsatlar da yaratabilir (Moshood ve diğ., 2021; Marting ve diğ., 2020). Biyomalzemeler plastik atıklarla ilişkili çevresel etkiyi azaltmada önemli bir potansiyel sundukları için gıda endüstrisinde gıda ambalajı için oldukça değerlidir. Biyokütleden türetilen polimerler, kimyasal veya biyoteknolojik süreçlerle yenilenebilir biyokütleden

sentezlenir. Örnekler arasında bitki şekerlerinin fermantasyonundan üretilen PLA bulunur. Bu polimer, biyobazlı olma üstünlüğünü biyolojik olarak parçalanabilir veya kompostlanabilir olma yeteneğiyle birleştirir (Naser ve diğ., 2021). Biyolojik olarak parçalanabilirlikleri ve sürdürülebilir kökenleri, kirliliği ve karbon ayak izlerini en aza indirmeye yardımcı olabilir ve bu da onları gıda paketlemede sürdürülebilir bir seçenek haline getirir.

Şekil 2.10 ile literatür araştırmaları sonucu elde edilen bilgilere göre biyomalzemelerin ambalaj üretimindeki uygulamasına dair istatistik sunmuştur. Selüloz, 422 yayınlanmış makale ile taçlandırılırken, kitosan, nişasta ve PLA'da genellikle hibrit kompozitler olarak uygulanır.



Şekil 2.10. 2014-2024 ambalaj üretimi için bildirilen biyomalzemeler (D'Almeida ve Albuquerque, 2024)

Kaynakların sürdürülebilirliği açısından olumlu etkileri olan termoplastik nişasta (TPS) için mısır ve patates gibi yenilenebilir hammaddelerin kullanımı yüksek su tüketimi açısından potansiyel uygulamayı sınırlayabilir. Bu nedenle, biyopolimerlerin küresel sürdürülebilirliği değerlendirirken bir kriter olarak su dengesini de dikkate almak önemlidir. Biyobozunurluk açısından biyopolimerler, 100 yıldan uzun ayrışma sürelerine sahip PET, PP ve AYPE gibi geleneksel plastiklerden önemli ölçüde daha üstün performans gösterebilir (Li ve diğ., 2024; Mavai ve diğ., 2024). PLA, PHA, bakteriyel selüloz ve TPS gibi malzemeler, 1 ila 5 yıl arasında değişen daha kısa biyolojik bozunma sürelerine sahiptir. Bu durum özellikle geri dönüşüm altyapısının sınırlı olduğu yerlerde tek kullanımlık ambalajlar için oldukça idealdir. PLA'nın yaklaşık üç ay sonra sertliği

azaldığı için yüksek biyolojik bozunabilirlik gösterebilir. Buna karşılık, PLA fazla sertliğe, kırılganlığa sahiptir ve bu da ambalajlamada uygulanmasını sınırlar, ambalaj için esneklik ve deformasyon direnci gerektirir (De Albuquerque ve diğ., 2021). Ancak bu sınırlama, mekanik direnci iyileştiren ve bu malzemelere daha fazla çok yönlülük kazandıran farklı polimerlerle harmanlanarak hafifletilebilir. Biyopolimerlerin ısıl kararlılığı da özellikle sıcaklık değişimlerine maruz kalmayı içeren uygulamalar için dikkate alınması gereken önemli bir faktördür. Nispeten düşük bir erime sıcaklığına sahip olan PLA, yüksek sıcaklık direnci gerektiren paketleme için uygun olmayabilir ve bu da mikrodalga paketleme gibi belirli alanlarda kullanımını sınırlar (Torres-Giner ve diğ., 2018).

Geleneksel petrol bazlı ambalaj malzemelerinden biyo-bazlı alternatiflere ve akıllı ambalaj sistemlerine geçiş son zamanlarda oldukça dikkat çekici hale gelmiştir. Nişasta, selüloz, PHA, PLA, gibi biyo-bazlı malzemeler, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri ve azaltılmış çevresel etkileri nedeniyle sürdürülebilir çözümler sunmaktadır. Bu malzemeler, geleneksel plastiklere çevre dostu alternatifler olarak konumlandırılmaktadır (D'Almeida ve Albuquerque, 2024).

Küreselleşme ile birlikte dünyanın dört bir yanında çeşitli gıdalara erişim artmış, daha sağlıklı ve güvenli, raf ömrü uzatılmış gıdalar sağlamada gıda ambalajlamanın önemini de beraberinde oldukça fazla artmıştır. Bu zorluklara yanıt olarak, yalnızca korumakla kalmayıp aynı zamanda gıdanın otantik niteliklerini de koruyan, raf ömrünü uzatan, gıda kalitesi hakkında bilgi veren ve geleneksel pasif ambalajlamanın rollerini aşan çevre dostu aktif ve akıllı ambalajlamaya doğru büyüyen bir geçiş vardır. Son zamanlarda, dünya çapındaki araştırmacılar tarafından akıllı ve biyolojik olarak parçalanabilir gıda ambalajlarının geliştirilmesinde olağanüstü ilerlemeler kaydedilmektedir (Chan ve diğ., 2023).

Akıllı ambalaj teknolojilerindeki gelişmeler, özellikle sensör ve indikatör sistemleri de dahil olmak üzere, gerçek zamanlı gıda kalitesini izlemeye olanak sağlayarak gıda güvenliğini artırmakta ve bu aşamada gıda atığını da azaltmaktadır. Doğal antioksidanlar ve nem kontrolü içeren aktif ambalaj teknolojileri, ürün raf ömrünü uzatır ve gıdanın paket içerisinde korumasını iyileştirir. Doğal indikatör ve sensör içeren akıllı ambalajlar ise tedarik zinciri boyunca gıda durumunun gerçek zamanlı izlenmesini kolaylaştırma

potansiyeline sahiptir ve uygunsuz gıdaların son tüketiciye ulaşmadan önce kaldırılmasını sağlar (D'Almeida ve Albuquerque, 2024).

2.4.1.1. Poli (laktik asit) (PLA)

PLA, yenilenebilir kaynaklardan (örneğin mısır, şeker pancarı, buğday veya pirinç) elde edilmesinin yanı sıra biyolojik olarak parçalanabilir, geri dönüştürülebilir ve kompostlanabilir (Sawyer, 2003; Drumright ve diğ., 2000). Ayrıca üretimi, karbondioksit tüketir (Dorgan ve diğ., 2001). Bu sürdürülebilirlik ve çevre dostu özellikler PLA'yı çekici bir biyopolimer yapar.

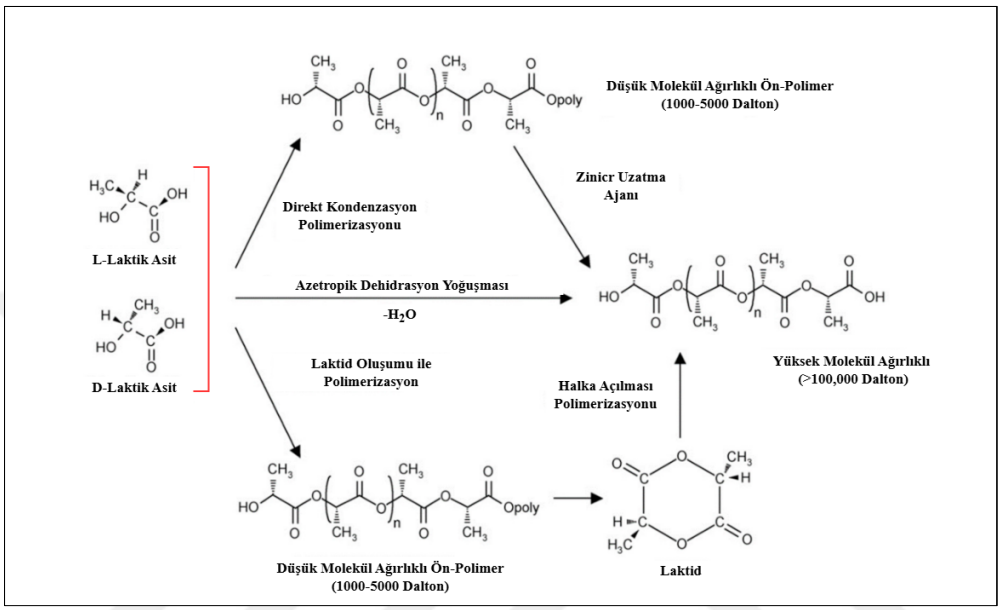
PLA'nın gelişimi, 1893 yılında Bischoff ve Walden tarafından yayınlanan laktit üretim formülleriyle başlamıştır. 1932 yılında Carothers ve çalışma arkadaşları düşük molekül ağırlıklı PLA'yı üretmişlerdir. EI DuPont de Nemours ve Ethicon, Inc. 1954 yılında dikişler, implantlar ve ilaç taşıma sistemleri için tıbbi uygulamalarda yüksek molekül ağırlıklı PLA'yı pazarlamaya başlamıştır. Shimadzu Corporation ve Kanebo Gohsen Ltd. (Japonya) 1992 yılında laboratuvarda eriyik eğirme yoluyla PLA lifleri üretmiş ve Kanebo Gohsen Ltd. 1994 yılında Lactron ticari adı altında PLA liflerinin ticari üretimini başlatmıştır. Cargill Dow LLC. (Amerika Birleşik Devletleri) 2002 yılında 140.000 ton/yıl kapasiteyle NatureWorks ticari adı altında nişastadan PLA ticari üretimini başlatmıştır. Cargill Dow LLC 2003 yılında NatureWorks™ polimerinden eğrilen PLA lifi Ingeo™'yu piyasaya sürmüştür. Dow, 2005 yılında hissesini Cargill'e satmış ve Cargill, PLA işinin adını NatureWorks LLC olarak değiştirmiştir (Kamann ve Green, 2016; Rasal ve diğ., 2010).

PLA'nın (Mw> 10.000) LA'den sentezi için literatürde üç ana yöntem; (a) doğrudan yoğunlaşma polimerizasyonu; (b) azeotropik dehidrasyon kondenzasyonu ve (c) Şekil 2.11'de gösterildiği gibi laktik halka açılma polimerizasyonu bildirilmiştir.

Doğrudan kondenzasyon polimerizasyonu bilinen en düşük maliyetli yoldur. Ancak, çözücüsüz yüksek moleküler ağırlıklı PLA elde etmek oldukça zordur. Bu durumda da kullanılan zincir birleştirme ajanları ve katkılar tepkime sürecinde geri dönüştürülemeyen safsızlıklar oluşturabilmektedir. Bu safsızlıkları uzaklaştırmak da ayrı bir maliyet

gerektirir. Tüm bu sebeplerden dolayı endüstriyel olarak genellikle laktidin halka açılma polimerizasyonu kullanılmaktadır (Auras ve diğ., 2004).

Laktidin halka açma polimerizasyonu, yüksek moleküler ağırlıklı PLA'nın endüstriyel üretimi için kullanılan yöntemlerden biridir (Ray ve Okamoto, 2003).



Şekil 2.11. PLA sentezi (Hartmann, 1998; Ray, 2013)

PLA'nın seri üretimine olan yoğun ilgi ise iyi performans özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Endüstriyel kullanım ve sivil kullanıma kadar çeşitli uygulamalarla çok iyi pazar beklentilerine ve mükemmel ticari değere sahiptir. PLA iyi fiziksel özelliklere sahiptir ve fast-food öğle yemeği kutuları ve sivil kullanım için kumaşlar gibi çeşitli plastik ürünler üretmek için kullanılabilir (Inkinen ve diğ., 2011; Carrasco ve diğ., 2010; Li ve diğ., 2020). İyi çekme dayanımı ve nispeten iyi sünekliği, eriyik ekstrüzyon kalıplama, enjeksiyon kalıplama, üflemeli film kalıplama, köpük kalıplama ve vakum kalıplama gibi farklı işleme araçları için PLA'yı uygun hale getirir.

PLA; gıda ambalajı, tarım, tek kullanımlık ürünler, otomotiv, medikal, tekstil, elektronik gibi pek çok uygulamada kullanılmaktadır. Özellikle biyobozunur özelliği sayesinde PET şişe, plastik bardak, tabak, çatal vb. tek kullanımlık ürünlerde oldukça fazla tercih edilmektedir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Tek kullanımlık plastikler (URL-2)

PLA'nın bu kadar çok kullanım alanına sahip olmasının en belirgin sebepleri, yenilenebilirlik, biyouyumluluk, üretimde düşük enerji kullanımı ve kolay işlenebilirliktir. (Rasal ve diğ., 2010) PLA mekanik özellikleri açısından karşılaştırıldığında, oda sıcaklığında polistirene (PS) yakın özellik göstermektedir. Bununla birlikte YYPE ve DYYPE kopma uzaması açısından PLA'ya oranla daha büyük değerler gösterirken, PLA daha büyük akma gerilmesi değeri göstermektedir (Kalia ve diğ., 2016). Bunların aksine PLA'nın kırılgan yapısı (%2-6 uzama), düşük ısı dayanımı ve nem duyarlılığı gibi dezavantajları vardır. Bunlarda TPS (%40-44 uzama) gibi polimerler ile birleştirilerek aşılabilecek problemlerdir. Bu ikili karışımlar ile daha esnek, daha dayanıklı, nispeten %100 PLA'ya göre daha ucuz ve çevre dostu bir malzeme ortaya çıkabilir (Yoruç ve diğ., 2017).

PLA, ambalaj endüstrisinde petrol bazlı polimerlerin yerini alacak en umut verici polimerlerden biridir (Cheng ve diğ., 2015; Sanyang ve Sapuan, 2015). Dengeli mekanik özellikler, iyi kimyasal bariyer davranışı, (Plackett ve diğ., 2006) kokusuz, biyouyumlu, biyolojik olarak emilebilirlik (Hutmacher ve diğ., 2001) ile karakterize edilir ve son yıllarda maliyeti önemli ölçüde düşürülmüştür.

PLA gibi sert polimerlerin poli(kaprolakton) (PCL), TPS, PE vb. gibi sünek polimerlerle harmanlanması, kırılgan polimerlerin kırılganlığını ve maliyetini etkin bir şekilde aşmak için çekici bir alternatiftir. Polimer karışımlarıyla ilgili temel sorun, bileşenler arasındaki karışabilirliktir. TPS, kırılgan polimerlerin kırılganlığını azaltmak ve tokluk sağlamak için farklı karışımlarda sünek bir bileşen olarak önerilmiştir (Averous, 2004; Boonprasith ve diğ., 2013). TPS ilavesi, esnekliğin ve kopma uzamasının artmasına yol açabilir (Sahari ve diğ., 2013).

Endüstriyel TPS'ler farklı nişastalarla (buğday, mısır, patates vb.) plastikleştiricilerin (gliserol, sorbitol, maltoz, glikoz vb. veya bunların bir kombinasyonu) (Chocyk ve diğ., 2015; Mahieu ve diğ., 2015) karıştırılması ile üretilir. Bunlar kolay işleme olanağı sağlar ve gelişmiş kopma uzaması, azaltılmış yeniden hizalanma (retrogradasyon) etkileri ve gelişmiş ısıl kararlılığa sahip yüksek süneklikli malzemeler olmalarını sağlar (Zhang ve diğ., 2014; Schmitt ve diğ., 2015). Kimyasal olarak nişasta iki polisakkaritten oluşur: amiloz ve amilopektin. Bunların oranlarına da bağlı olarak mekanik özellikler büyük ölçüde değişebilir (Raquez ve diğ., 2008; Ren ve diğ., 2009; Clasen ve diğ., 2015).

PLA polimerini TPS ile karıştırmak oldukça avantajlıdır. Çünkü iki polimerde hem biyo-bazlı hem biyobozunur olma özellikleri ile ön plana çıkmaktadır. Fakat PLA'nın hidrofobik yapısı ve TPS'nin hidrofilikliği termodinamik olarak karışmaz bir yapı oluşturur. Bu durumda TPS ve PLA karışımı arasında düşük arayüz yapışmasına ve uyumsuzluluğa yol açar (Wang ve diğ., 2008). Bu afinite eksikliği zayıf mekanik özelliklere sebep olur (Ferrarezi ve diğ., 2013; Park ve diğ., 2000; Martin ve Avérous, 2001). Bu karışımların özelliklerini iyileştirmek için uygulanan stratejik bir yaklaşım, iki faz arasındaki etkileşimi iyileştirmek için nişastanın hidroksil gruplarıyla etkileşime girebilen fonksiyonel gruplara sahip bir bağlayıcı veya uyumlulaştırıcı maddenin eklenmesidir. Maleik anhidrit (MA) ve diğer esterleştirici maddeler, karışmayan veya çok düşük karışabilirliğe sahip polimerlerin uyumluluğunu iyileştirmek için başarıyla kullanılmıştır (Raquez ve diğ., 2008; Zhu ve diğ., 2012; Oromiehie ve diğ., 2013; Detyothin ve diğ., 2015; Clasen ve diğ., 2015). Bu karışımlar ile ilgili daha detaylı bilgiler literatür özeti kısmında sunulmuştur.

Bu doktora tezinin ilk iki bölümünde farklı oranlarda PLA/TPS ve PE/TPS karışımları hazırlanmış ve karışımların özellikleri karakterize edilmiştir. Sonuçlar doğrultusunda

farklı karışım oranları arasından çeşitli özellikleri ile optimum performansı sergileyen karışım oranı/oranları belirlenmiştir. Elde edilen biyobozunur ve kısmen biyobozunur filmlerin özelliklerine "akılılık" özelliği kazandırılarak daha üstün performanslı gıda uygulamalarında kullanım alanlarını genişletmek için stratejiler geliştirilmiştir.

2.4.1.2. Termoplastik Nişasta (TPS)

Saf nişasta, suda yüksek çözünürlüğü, kırılganlığı, zayıf erime noktası ve sentetik polimerlerden yapılan malzemelere kıyasla daha düşük mekanik özellikleri nedeniyle bazı dezavantajlar gösterir. Nişastanın özelliklerini geliştirmek için plastikleştirme, karıştırma ve aşı kopolimerizasyonu gibi çeşitli fiziksel veya kimyasal modifikasyonlar araştırılmıştır (Sánchez ve diğ., 2020; Ren ve diğ., 2017; Sanyang ve diğ., 2015; Yusof ve diğ., 2019; Sahari ve diğ., 2013). TPS, plastikleştirici eklenen nişasta granüllerine mekanik ve ısıl enerji uygulanarak üretilir. Plastikleştiriciler, polimer zinciri arasındaki iç hidrojen bağlarını azaltırken serbest hacmi arttırarak nişasta davranışını iyileştirdikleri için TPS'nin hazırlanmasında hayati bir rol oynarlar. Bu durum esnekliği ve işlenebilirliği artırır ve moleküler zincir hareketliliğini teşvik eder (Abera ve diğ., 2020). Plastikleştiriciler, gliserol, sorbitol, üre, fruktoz, sakkaroz ve glikol gibi çeşitli formlarda bulunabilir (Jumaidin ve diğ., 2017). Bununla birlikte, en yaygın kullanılan plastikleştiriciler, poliol grubundandır, yani gliserol ve sorbitoldür (Sanyang ve diğ., 2015). Son yıllarda yapılan çalışmalarda alternatif plastikleştiricilerin kullanımı da ön plana çıkmaktadır. Nişastayı başarılı bir şekilde plastikleştirmek için, minimum miktarda plastikleştiriciye ihtiyaç vardır. Pushpadass ve ark. (Pushpadass ve ark., 2008) esnek nişasta filmlerini ekstrüde etmek için en az %20 gliserol veya başka bir uygun plastikleştiricinin gerekli olduğunu belirtmiştir. %25 gliserol ile plastikleştirilen nişasta filmleri ise maksimum çekme dayanımı ve optimum elastiklik modülü sergilemiştir. Plastikleştirmenin geleneksel davranışının aksine, bir plastikleştirici, kritik bir seviyenin altındaki düşük miktarlarda (genellikle <%15; Lourdin ve diğerleri,) eklendiğinde TPS üzerinde tersine yani plastikleştirme karşıtı etki gösterebilir (Lourdin ve diğ., 1997; Godbillot ve diğ., 2006; Zhang ve Han, 2010). Antiplastikleşme meydana geldiğinde, TPS'nin mekanik dayanımı ve young modülü artarken, kopma anındaki uzama azalır. Plastikleştiricinin TPS üzerindeki antiplastikleşme etkisinin mekanizması net olarak anlaşılmamıştır. Bunu anlamak için daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır.

TPS uygulamasında ilgi çekici özellikler çoğunlukla ısıl, mekanik, bariyer özellikleri ve nem emme davranışıdır. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve dinamik mekanik analiz (DMA), camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ölçmek için yaygın kullanılan analiz yöntemleridir. Ancak TPS için DSC, T_g ölçme kısmında yeterli değildir (Bhandari ve Howes, 1999; Chinachoti, 1996). Bunun nedeni, nişastanın ısıtma sırasında geçirdiği çoklu faz geçişleri ve nişastada bulunan suyun kararsızlığıdır. Bu durumda DSC nişastanın ısı akışı değişimini tespit etmek için yeterince hassas değildir. Son zamanlarda, DSC'nin nişastanın T_g değerini test etmedeki bu eksikliklerini gidermek için yüksek hızlı DSC (hiper DSC) önerilmiştir (Gramaglia ve diğ., 2005; Katayama ve diğ., 2008; Liu ve diğ., 2009). TPS'nin çekme özellikleri, plastikleştiriciler, çapraz bağlayıcı maddeler, antimikrobiyal maddeler, antioksidanlar ve renklendirici maddeler gibi katkı maddeleri eklenerek ayarlanabilir. Tüm bu katkı maddeleri arasında, plastikleştiriciler TPS yapısı ve performansında en önemli rolü oynar ve yaygın olarak araştırılmıştır (Myllarinen ve diğ., 2002; Zhang ve Han, 2006).

Plastikleştiricinin eklenmesi çekme dayanımını ve elastik modülü azaltır. Buna karşılık kopma anındaki uzama yüzdesini ise farklı ölçülerde artırır. Ancak, plastikleştirici aşırı miktarda kullanılırsa, uzama değeri azalır. Bu durumun en net açıklaması faz ayrımıdır. Örneğin, gliserol konsantrasyonu kritik bir seviyeden yüksekse, TPS numunesi biri nişasta açısından zengin faz ve diğeri plastikleştirici açısından zengin faz olmak üzere iki ayrı faz içerecektir, bu da uzama değerinin azalmasına yol açacaktır. (Lourdin ve diğ., 1998). Başka bir makul açıklama, plastikleştirici moleküllerin kayma etkisidir. Plastikleştirici moleküllerin miktarı kritik bir değerin ötesine çıktığında, nişasta polimerleri arasındaki etkileşimler zayıflar ve polimer zincirlerinin kohezif kuvveti azalır, bu da uzama değerinde bir azalmaya neden olur (Zhang ve Han, 2008). Genel olarak, doğal nişastadan yapılan TPS'nin çekme dayanımı değerleri 20 MPa'dan azdır ve bu da sınırlı mekanik performans gösterir.

Pratikte, bir TPS filminin gaz bariyer özellikleri arasında su buharı geçirgenliği hızı (WVPR), oksijen geçirgenliği hızı (OTR) ve aroma geçirgenliği bulunur. Genel olarak, nişasta ve plastikleştiricilerin hidrofilik yapısı nedeniyle, nişasta filmleri sentetik filmlerden daha yüksek WVPR'ye sahiptir. Bu nedenle, TPS filmleri iyi su buharı bariyerleri olarak kabul edilmez. TPS filmlerinin zayıf su bariyeri performansı, nötr

lipitler, yağ asitleri ve mumlar gibi lipit materyallerinin dahil edilmesiyle iyileştirilebilir (Han ve diğ., 2006; Petersson ve Stading, 2005). Oksijen bariyeri, TPS filmi için bir diğer önemli gaz bariyeri özelliğidir. TPS filmi genellikle düşük hidrasyon koşullarında hidrofilik yapısı nedeniyle etkileyici O_2 bariyer özelliklerine sahiptir. WVPR'ye benzer şekilde, plastikleştiricinin eklenmesi, nişasta bazlı matristeki serbest hacmi arttırarak ve kristalliği azaltarak O_2 geçirgenliğini artırır (Guilbert, 2000).

Yüzey gerilimi, TPS'nin basılabilir, kaplanabilir ve kapatılabilir olması için teknik olarak önemlidir. Gıda ambalajlarında, kapatma alanlarında iyi yapışma oldukça dikkat çekici bir parametredir. Yeterli yapışma olmazsa gıda, organizmalar veya yabancı maddelerle kirlenebilir (Özdemir ve Floros (2004). Yüzey gerilimi de ıslatılabilirlik için önemli bir parametredir. Yüksek yüzey gerilimi, sıvının yüzeyde iyi yayılmasıyla sonuçlanır. Zhang ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada doğal nişastadan yapılmış TPS filminin toplam yüzey enerjisinin yaklaşık 80 mN/m olduğunu ve yüzey enerjisinin polar bileşeninin yaklaşık 70 mN/m olduğunu bildirmişlerdir. Ancak, doğal nişastaya PLA eklendikten sonra, TPS filminin yüzey enerjisi, geleneksel polimerlerle karşılaştırılabilir bir değere 35-40 mN/m'ye önemli ölçüde azalmıştır. Bu durum PLA'yı nişastayla karıştırmanın TPS filminin yüzey enerjisini azaltmak için potansiyel bir yaklaşım olduğunu göstermektedir (Zhang ve Han, 2006). TPS üretim teknikleri çözeltiden dökme, ekstrüzyon ve kalıplamadır. Çözeltiden dökme üretim kapasitesinin sınırlı olması ve endüstriyel ölçeğe genişlemenin zorluğu nedeniyle yüksek bir işleme maliyetine sahiptir (Madhumitha ve diğ., 2018). Ekstrüzyon, sabit bir namluya giren ve namludan çıkana kadar taşınan, malzemeyi şekillendiren bir kalıptan geçen katı veya yarı sıvı haldeki bir malzeme olarak tanımlanabilen sürekli ve dinamik bir işlemdir (Emin ve diğ., 2017). Taşıma genellikle tek veya çift dönen vidalarla yapılır. Ekstrüzyon işleme prosesi, film üretim teknikleri kısmında detaylı bir şekilde açıklanacaktır.

2.4.1.3. Kurkumin (KUR)

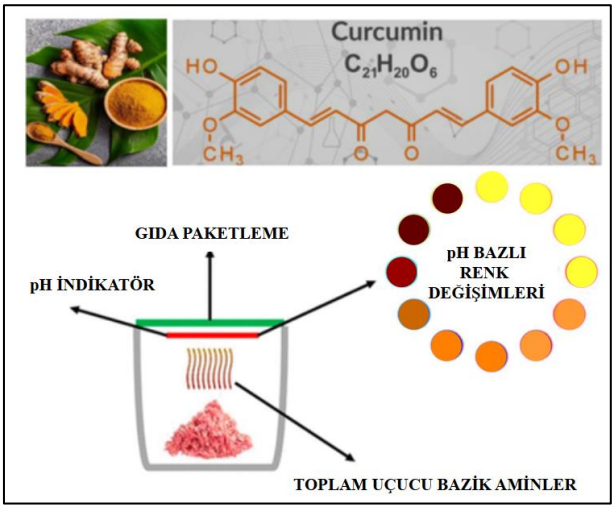
KUR, zerdeçal (Curcuma longa) türündeki bitkilerden elde edilen parlak sarı renkli biyoaktif doğal bir maddedir. Bitkisel besin takviyesi, kozmetik ürün bileşeni, aroma verici ve gıda boyası olarak kullanılır (Hazer ve Aytaç, 2023). Zerdeçal dört kurkuminoid türevi içerir: kurkumin, demetoksikurkumin, bisdemetoksikurkumin ve siklokurkumin. Bunlar arasında, diferuloylmethane olarak da bilinen KUR en önemli bileşendir (Araiza-

Calahorra ve 2018). KUR, suda ve eterde çözünmeyen ancak metanol, etanol ve dimetil sülfoksitte çözünen düşük molekül ağırlıklı, toksik olmayan, hidrofobik bir difenol bileşiğidir. Gelişmiş mekanik dayanım, UV koruması, antioksidan özellikler ve antibakteriyel aktivite gibi ek işlevsel özelliklere sahip olması sebebi ile özellikle ambalaj uygulamaları için kompozit filmlerin üretiminde oldukça dikkat çekicidir (Ezati ve Rhim, 2020). Kurkumin FDA (Gıda ve İlaç Dairesi) tarafından genel olarak güvenli olarak kabul (GRAS) edildiğinden (Luo ve Lim, (2020) gıda ambalajlama özelliklerini değiştirmek için yaygın olarak tercih edilmektedir. KUR tüm bu işlevsel özelliklerine ek olarak, pH'a duyarlı belirgin bir renk değişimi de gösterir. KUR'un renk değişimi, farklı pH koşulları altında baskın yapısındaki değişiminden kaynaklanmaktadır. KUR, orto-metoksi fenolik -OH gruplarına sahip iki aromatik halkaya bağlı α, β-doymamış β-diketon kısmından oluşan yedi karbonlu zincirden oluşan düzenli kristal yapıya sahiptir (Sahne ve diğ., 2017). KUR'un moleküler yapılandırması çözeltinin pH'ına, polaritesine ve sıcaklığına bağlıdır. Nötr ve alkali pH'ta, KUR yapısındaki α, β-doymamış β-diketon kısımda bir parçalanma noktasıdır ve KUR'un hidrolizine ve bozunmasına yol açan hidrojen verici bölge olarak işlev görür. β-diketon zincirindeki molekül içi hidrojen atomlarının transferi, çözücü özelliklerine bağlı olarak keto-enol tautomer formunda bulunan KUR yapısında meydana gelir. Asidik veya nötr pH'ta bis-keto formunda bulunur ve bazik pH'ta enolik form daha baskındır (Noureddin ve diğ., 2019). pH çözelti aralığı 1-7'de, KUR'un baskın bis-keto formu çok düşük suda çözünürlüğe sahip sarı bir renk gösterir. KUR'un yüksek kararlılığı konjuge dien yapısıyla ilişkili olabilir. Nötr veya bazik koşullar altında, KUR fenolik gruptan proton kaybı nedeniyle hızla ayrışır ve enolik form baskın hale gelir. pH alkali koşullara ayarlandığında, KUR'un yıkımı birincil bozunma ürünü olarak trans-6-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-2,4-diokso-5-heksenal oluşumuna yol açarken, feruloil metan, ferulik asit ve vanilin onun küçük bozunma ürünleridir ve kırmızıya doğru belirgin bir renk değişimine yol açar. Aynı zamanda, alkalinite arttıkça KUR'un çözünürlüğü ve kararlılığı da artar. Enolik formun işleyişi, esas olarak eşleşmemiş elektronların zayıf delokalizasyonundan kaynaklanan, merkezi karbon atomunun C–H bağlarından komşu oksijen atomlarına H atomlarının verilmesine dayanır (Typek ve diğ., 2019; Rodrigues ve diğ., 2021). Şekil 2.13 KUR'un olası renk değişimlerini ve bu değişim anında meydana gelen reaksiyonu göstermektedir.



Şekil 2.13. pH farklıkları nedeniyle kurkumin yapısındaki değişiklikler (Priyadarshi ve diğ., 2021)

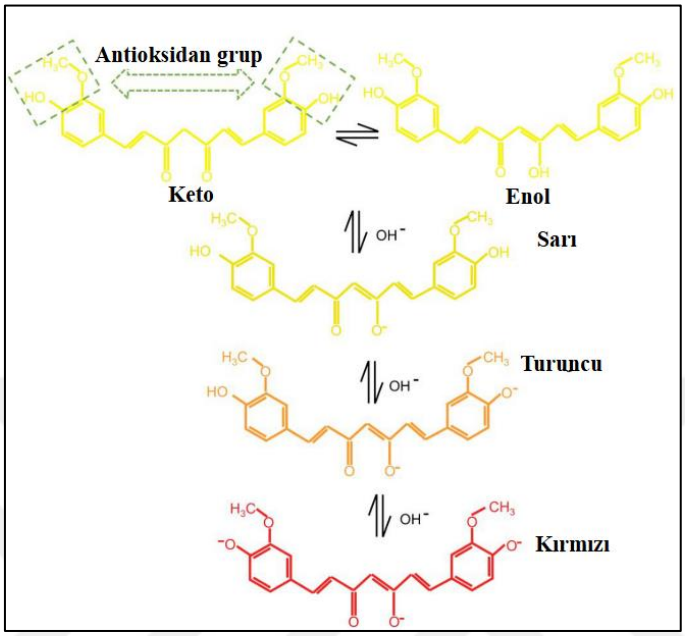
KUR akıllı ambalajlarda doğal pH indikatörü veya biyosensör olarak önemli bir rol oynamaktadır. KUR, gıda pH'ında meydana gelen değişiklik ile (gıda bozulması) ambalaj boşluğunda meydana gelen değişiklikleri algılar, gıda kalitesi hakkında gerçek bilgiyi alır, kaydeder, aktarır ve gıda bozulmasını anlık olarak izleyebilir. KUR sayesinde tüketiciler, ambalajı daha açmadan ambalajın üzerinden gıdalardaki bozunmaya bağlı olarak indikatörde meydana gelen asit-baz reaksiyonlarını çıplak gözle tespit edebilirler (Chen ve diğ., 2020; Ezati ve Rhim, 2020; Ma ve diğ., 2017). Şekil 2.14 KUR'a ait moleküler formülü ve KUR'un pH'a bağlı renk değişim skalasını göstermektedir (Priyadarshi ve diğ., 2021).



Şekil 2.14. pH etkisi ile kurkuminde meydana gelen renk değişimleri

KUR molekülü pH 3,0–7,0 aralığında genellikle sarı renge sahiptir ve bu bölgede oldukça kararlı ve sabittir. Ancak pH 7'den 8'e (alkali koşullar) arttıkça sarıdan kırmızıya güçlü

bir değişim olur. Bu değişim, fenolik hidroksil grubunun OH^- ile kolayca tepkimeye girerek fenoksit anyonu oluşturması ve renk değişimine neden olması nedeniyle meydana gelmektedir (Şekil 2.15).

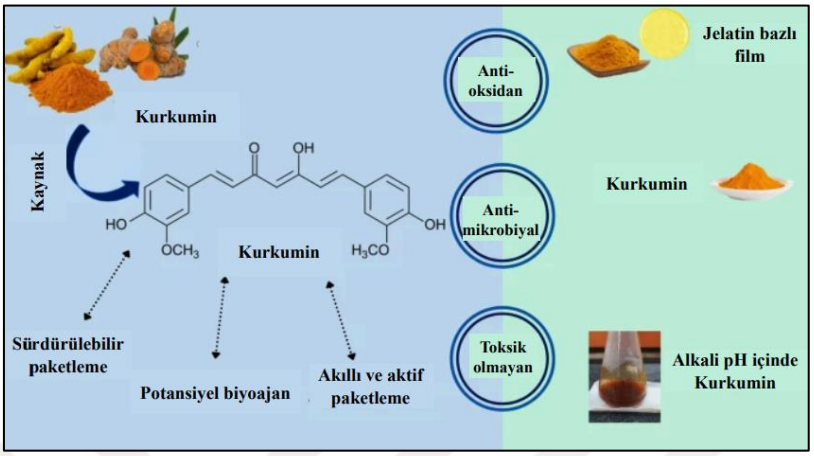


Şekil 2.15. pH'a bağlı kurkumin molekülündeki kimyasal değişimler (Chen ve diğ., 2020)

KUR'un farklı biyopolimerlerde (tara zamkı, kitosan, polivinil alkol, jelatin ve pektin gibi) akıllı bir ajan olarak uygulanması, gıda (çoğunlukla karides, balık, domuz eti ve tavuk) için akıllı filmlerin geliştirilmesi, gıda kalitesini ve güvenliğini izlemek için etkili bir alternatiftir. Deniz ürünlerinin bozulması esas olarak rahatsız edici tatların üretiminden sorumlu olan mikroorganizmaların etkisinden kaynaklanır (Kuswandi ve diğ., 2012). Bozulma süreci sırasında, amonyak, dimetilamin, trimetilamin içeren mikroorganizmaların bir bozunma ürünü olan toplam uçucu bazik azot (TVBN) seviyelerinde artış olur ve KUR bazlı sensör filmleri, artan TVBN seviyelerini tespit ederek deniz ürünlerinin bozulmasını izlemek için kullanılabilir (Ma ve diğ., 2017).

KUR, antioksidan, antihipertansif ve antikanser aktiviteleri de dahil olmak üzere biyoaktiviteleriyle iyi bilinmesine ek olarak (Hewlings ve Kalman, 2017) asit-baz tepkimelerini tespit etmede de oldukça hassastır ve renk değişimleri çıplak gözle kolayca görülebilir (Chen ve diğ., 2020; Ezati, P., Tajik, H., & Moradi, M. (2019). Şekil 2.16'da KUR döngüsü verilmiştir.

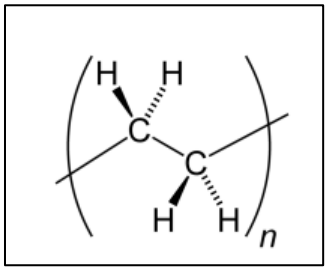
Gıda kalitesini izlemek için bu akıllı filmlerle ilgili çeşitli çalışmalar ümit verici sonuçlar göstermiştir (Chen ve diğ., 2020; Ma ve diğ., 2017; Wu ve diğ., 2019). Bu çalışmalar literatür özeti kısmında detaylandırılacaktır.



Şekil 2.16. Kurkumin döngüsü (Tambawala ve diğ., 2022)

2.4.2. Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE)

PE reçineleri, ana omurgası etilen molekülleri olan doğrusal yarı kristalin polimerlerdir. Bu reçineler, yüksek basınçlarda radikal polimerizasyon reaksiyonları veya katalitik polimerizasyon reaksiyonları yoluyla üretilir. Şekil 2.17 PE'nin tekrarlayan birimini göstermektedir.

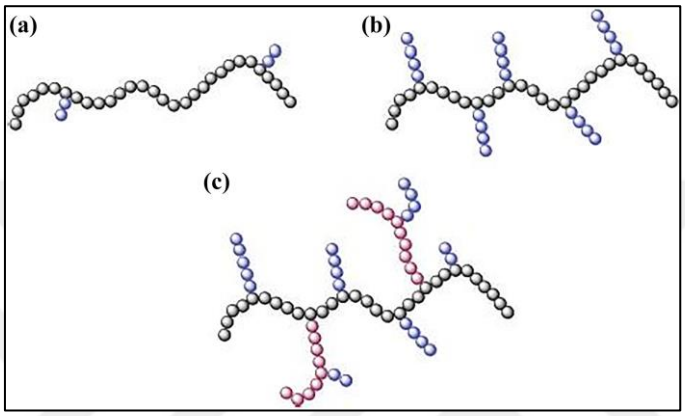


Şekil 2.17. Polietilen (PE) (Jablonka ve Raidt, 2012)

Tarihsel olarak, PE reçinelerinin sınıflandırılması, etilen polimerizasyonu için yeni katalizörlerin yanı sıra yeni polimerizasyon prosesleri ve uygulamalarının keşfiyle birlikte geliştirilmiştir. Sınıflandırma iki parametreye dayanmaktadır: Reçine yoğunluğu ve eriyik indeksi (Suslick, 1998). PE türleri moleküler ağırlıklarına, yoğunluklarına ve dallanmalarına göre sınıflandırılır. PE'nin mekanik özellikleri, dallanmanın kapsamı ve türü, kristal yapı ve moleküler ağırlık gibi özelliklere önemli ölçüde bağlıdır. Ayrıca

erime noktası ve camsı geçiş sıcaklığı bu değişkenlere bağlıdır ve PE türüne göre önemli ölçüde değişir (Suslick, 1998).

Ana zincirlerinin mimarisine göre sınıflandırılan ve endüstride yaygın olarak kullanılan üç ana PE türü şunlardır: Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ve doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (DAYPE) (Graziano ve diğ., (2019). PE'nin ana yapıları Şekil 2.18'de verilmiştir.



Şekil 2.18. YYPE (a), DDYPE (b) ve AYPE (c) yapıları

AYPE, petrol kaynaklı bir termoplastiktir. 1933 yılında Imperial Chemical Industries (ICI) tarafından serbest radikal polimerizasyonu yoluyla yüksek basınçlı bir işlem kullanılarak üretilen ilk PE sınıfıdır. Endüstride şu an en çok kullanılan termoplastiklerden biri olmaya devam etmektedir. AYPE, 0.910-0.940 g / cm^3 'lük bir yoğunluk aralığına sahiptir ve yüksek derecede kısa/uzun zincirli dallanmaya sahiptir. Yapısında bulunan bu kısa ve uzun dallanmalar, polimer zincirlerinin kristal yapıya girmesini engelleyebilmektedir (Özdemir, 2020) Anlık dipol kaynaklı dipol çekimi daha az olduğundan zayıf moleküller arası kuvvetlere sahiptir. Bu durum düşük çekme dayanımı ve yüksek süneklik ile sonuçlanmaktadır. AYPE'nin fiziksel özellikleri, moleküler ağırlığa, moleküler ağırlık dağılımına, uzun ve kısa zincir dallanmasının sıklığına ve dağılımına bağlıdır (Suslick, 1998).

Yeni ambalajlama teknolojileri, hafif, muhafaza edilmiş, taze, lezzetli, uzun raf ömrüne ve kontrollü kaliteye sahip kullanışlı ürünlere yönelik tüketici taleplerine veya endüstriyel üretim eğilimlerine yanıt olarak gelişmektedir. Herhangi bir tür paketlenmiş gıdanın raf ömrünü uzatmak için ambalaj malzemelerinin özelliklerini sürekli olarak geliştirmek

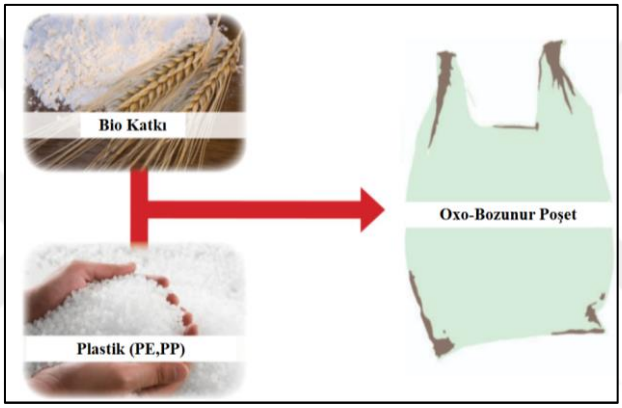
gerekmektedir. Birçok malzeme türü arasında, polimerler bugün özellikle gıda ambalajında önemli ve zorlu bir role sahiptir. Alçak yoğunluklu polietilen, esneklik, şeffaflık, ısıl kararlılık ve düşük maliyet gibi fiziksel özellikleri ile gıda ambalajı olmak üzere çeşitli kullanımlara sahiptir. Yüksek mekanik dayanım, hafiflik, nem bariyeri, sızdırmazlık, yarı saydamlık ve stabilite avantajları nedeniyle AYPE gıda ambalajı için en yaygın kullanılan polimer malzemedir (Kumanayaka 2010; Hazer ve Aytaç 2023).

Çevre kirliliğine ilişkin artan endişelerle birlikte, plastik atıkların doğada birikmesi çözülmesi gereken başlıca problemlerden biri haline gelmiştir. Bu sebeple biyolojik olarak parçalanabilir plastikler son yıllarda yoğun bir şekilde incelenmektedir (Raj ve diğ., 2004). Çöp torbaları, kompost bahçe atığı torbaları, market torbaları, çeşitli gıda ambalajları gibi ürünler ticari olarak oldukça fazla sayıda satılmaktadır. Gıda ürünlerini paketlemek için önemli miktarda plastik kullanımı ve plastik çöplüğün birikmesi konusundaki artan kamu endişesi, parçalanabilir plastiklerin geliştirilmesini oldukça fazla teşvik etmiştir. Ticari biyolojik olarak parçalanabilir petrol kaynaklı (PE, PP) filmler genellikle nişasta gibi parçalanabilir katkı maddeleri içeren AYPE kullanılarak üretilir. Mısır nişastası içeren plastik filmin gıda kalitesi veya gıda güvenliği üzerinde olumsuz bir etkisi yoktur ve bu nedenle gıda ambalajında kullanımı petrokimyasal kullanımında azalmaya ve nişasta kullanımında artışa yol açabilir. Yapılan literatür çalışmaları AYPE'de biyolojik olarak parçalanabilir dolgu maddesi olarak doğal nişastanın varlığının çoğu üretim uygulaması için ısıl kararlılık ve eriyik akış özelliklerini karşılayabildiğini göstermiştir (Johnson ve diğ., 1993; Okaya ve diğ., 1992; Raj ve diğ., (2004).

2008 yılında dünyaca ünlü Albany Bakeries, ekmek ambalajlarına *Symphony Environmental Technologies'*in okso-biyolojik olarak parçalanabilir katkı maddesini ekleyerek çöp sahalarında bulunan plastik atık miktarlarını azaltacakları konusunda çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. *Packaging World* dergisinde yayınlanan habere göre okso-biyolojik olarak parçalanabilir katkı maddeleriyle işlenen plastik malzemeler, hızlandırılan oksidatif bir süreçle biyolojik olarak parçalanarak mikroplastiklere dönüşürler. Albany'nin PE torbalarını temel bileşenlerine dönüştürecek d2w (dissolve to water) teknolojisinin tedarikçisi olan İngiltere merkezli Symphony Environmental'ın yerel kolunu yöneten George Fee, "Bu yöntem, her yıl çevreden 3.000 tona kadar atık ve

çöpün ortadan kaldırılmasını sağlayabilir" şeklinde açıklamaları oldukça dikkat çekmektedir (URL-3).

d2w™ okso-biyolojik olarak parçalanabilir plastiğin görseli Şekil 2.19'da verilmiştir. d2w™ okso-biyolojik olarak parçalanabilir plastiğin önceden programlanmış bir ömrü vardır. Hizmet ömrünün sonunda plastik ambalajın okso-biyolojik parçalanma süreci toprakta başlar ve plastik sonunda suya, karbondioksite ve biyokütleye parçalanır. PE ve PP ile entegre edilebilir ve gıda ile uyumluluğu sayesinde her tür gıda ambalajında kullanılabilir. UV ışığına ve hava koşullarına maruz kaldıklarında parçalanarak mikroplastiklere dönüşür ve toprakta kaybolabilirler (URL-4).



Şekil 2.19. d2w™ oxo-biyolojik olarak parçalanabilir plastik

Karışabilir veya karışmaz polimer karışımları, ambalaj endüstrisi için uygun özelliklere sahip yeni malzemeler geliştirmek için son zamanlarda ilgi görmektedir. Çevre dostu ambalaj malzemelerine yönelik son zamanlardaki baskı göz önüne alındığında, bu alandaki araştırmalar yeni malzemeleri geliştirmek için önemli ilerlemeler kaydetmiştir. AYPE/nişasta karışımı, bir tür parçalanabilir plastiktir. Nişasta karışımlı PE filmler birçok çalışan tarafından bildirilmiştir, ancak gıda ambalajında uygulamaları hakkında hala literatür eksikliği vardır.

2.4.3. Gümüş Nanopartiküller

Nanoteknoloji, antimikrobiyal paketleme sistemleri geliştirmek veya aktif maddelerin antimikrobiyal aktivitesini artırmak için yeni olanaklar sunmaktadır (Padmavathy ve Vijayaraghavan 2008). Birçok nanopartikül (NP) için antimikrobiyal aktivite gözlemlenmiştir. Bunlar, gümüş (Ag) (Mahdi ve diğ., 2012) altın (Au) (Pagno ve diğ.,

2015) bakır (Cu) (Shankar ve diğ., 2014) titanyum dioksit (TiO_2) (Threepopnatkul ve diğ., 2014) çinko oksit (ZnO) (Jin ve He, 2011) olarak literatürde oldukça fazla bildirilmiştir. Antimikrobiyal NP'lerin bozulma veya patojenik bakterilerin büyümesini geciktirdiği/engellediği antimikrobiyal aktif gıda paketleme sistemlerinin başarılı uygulamaları dikkat çekmektedir.

Gümüş (Ag), eski çağlardan bu zamana kadar gıda ve içeceklerin depolanmasında antimikrobiyal bir madde olarak kullanılmıştır. Gümüş iyonlarının ve tuzlarının güçlü antimikrobiyal etkisi oldukça iyi bilinmektedir (Kim ve diğ., 2007; Morones ve diğ., 2005; Duncan, 2011). Tıbbi ve gıda ambalajlama uygulamalarında, Ag-NP'ler muhtemelen en çok çalışılan inorganik NP'lerdir ve antimikrobiyal aktivitesi çok sayıda bakteri, maya, mantar, alg ve bazı virüs türlerine karşı raporlanmıştır (Mihaly ve diğ., 2015). Polimer matrislere dahil edilen Ag-NP'ler kimyasal olarak kararlı oldukları ve bu nedenle uzun depolama süreleri boyunca kontrollü salınım sağladıkları için özellikle yenilikçi bir çözümdür.

Mahdi ve ark. Ag-NP'lerle kaplanmış PVC-PE tepsilerinin antimikrobiyal etkisini araştırdıkları çalışmalarında, nano-Ag paketinin, paketlenmiş kıymanın mikrobiyal büyümesini (toplam bakteri sayısı, *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus*) önemli ölçüde azalttığını ve buzdolabında 2 günden 7 güne kadar raf ömrünü uzattığını raporlamışlardır (Mahdi ve diğ., 2012). AgNP'ler ayrıca ZnO (Panea ve diğ., 2014) veya TiO_2 (Hu ve diğ., 2011; Li ve diğ., 2017; Mihaly Cozmuta ve diğ., 2015). gibi diğer NP'lerle kombinasyon halinde de uygulanabilir. Ag-NP'lerin çeşitli polimer matrislere tek başına veya diğer NP'ler veya antimikrobiyal ajanlarla kombinasyon halinde dahil edilmesi, çok çeşitli gıda maddelerinin mikrobiyal raf ömrünün uzamasına yol açabilir. Özdemir ve ark. 2021 yılında yaptıkları çalışmada PE/TPS karışımlarında Ag, ZnO ve CuO NP'leri kullanılarak uyumlulaştırılmış PE/TPS karışım filmlerinin mekanik, ısıl, biyolojik olarak parçalanabilirlik, morfoloji ve antibakteriyel özellikleri incelemişlerdir. Çift vidalı ekstrüder kullanarak hazırladıkları farklı NP katkılı filmler %60 ile %70 arasında antibakteriyel aktivite sergilerken, AgNP %95 ile en yüksek etki gösteren NP seçilmiştir (Özdemir ve diğ., 2021).

2.5. pH İndikatör Filmlerinin Uygulama Alanları

Gıda kalitesini değerlendirmek için en yaygın kullanılan yöntem kimyasal veya mikrobiyal analizdir. Ancak, bu yöntemler genellikle laboratuvar ölçeğinde kullanılır ve analiz sonuçlarını elde etmek oldukça zaman alır (Comi ve Iacumin, 2025). Bu durum üreticilerin, perakendecilerin veya tüketicilerin tedarik zincirindeki paketlenmiş gıdaların kalite özelliklerini hızlı şekilde belirlemesini zorlaştırır. Gıda kalitesindeki değişiklikler, gıdalar işlenip paketlendiğinde başlar, dağıtım ve depolama sırasında meydana gelmeye devam eder (Hogan ve Kerry 2008). pH indikatör ambalajlamanın ortaya çıkışı, tedarik zinciri boyunca paketlenmiş gıdaların kalite özelliklerini görsel olarak anlık belirlemeyi mümkün kılmıştır. pH indikatör filmleri; balık ve deniz ürünlerinde, et ve et bazlı ürünlerde, süt ve süt bazlı ürünlerde gıda tazeliğini izlemek için kullanılmaktadır (Priyadarshi ve diğ., 2021; Kahyaoglu, 2024).

2.5.1. Balık ve Deniz Ürünleri

Son derece çabuk bozulan balık ve deniz ürünlerinin üç mekanizmayla parçalandığı bilinmektedir. Bunlar enzimatik parçalanma, mikrobiyal bozulma ve lipit oksidasyonudur. Mikrobiyal bozulma, deniz ürünlerinin kalitesinde meydana gelen bozulmanın birincil ve en önemli nedenidir. Et ürünleri gibi, deniz ürünleri mikrobiyal bozulmaya uğradığında, balık ve deniz ürünlerinin bozulmasının karakteristik kokusundan sorumlu olan uçucu bazik bileşikler; trimetilamin, kükürt bileşikleri, esterler, aldehitler ve ketonlar gibi mikrobiyal metabolizma ürünleridir. (Boziaris ve Parlapani, 2017). Bu metabolik kimyasal yan ürünlerden TVBN ve trimetilamin, bozunma ve raf ömrü göstergeleri için en yaygın kullanılan hedef bileşiklerdir. Bu bileşikler ambalaj boşluğunda birikir ve alkali yapısı nedeniyle indikatör filmin pH'ını değiştirir (Priyadarshi ve 2021).

Son zamanlarda özellikle balık ve deniz ürünlerini akıllı paketleme amacıyla, biyopolimerleri doğal renklendiricilerle birleştirerek pH'a duyarlı malzemeler geliştirmek için çok sayıda araştırma yapılmıştır. Brassica oleraceae (kırmızı lahana) özütü içeren kitosan-mısır nişastası pH gösterge filmleri, Silva-Pereira ve ark. tarafından balık filetolarının tazeliğini belirlemek için çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlanmıştır. Balık bozulması oda sıcaklığında (25 °C) ve soğutma sıcaklığında (4-7 °C) 7 gün boyunca

izlenmiştir. Oda sıcaklığında saklanan balıklar için, başlangıçtaki şeffaf film 16 saate kadar renk değişimi göstermemiş, 16. saat sonrası renk maviye dönmeye başlamıştır ve 72 saat sonra tamamen sarıya dönmüştür. Bu renk değişimi tamamen bozulmanın bir göstergesi olarak raporlanmıştır. Soğutulmuş balık filetolarında ise bozulma biraz daha yavaş ilerlemiş, 72 saat sonra film maviye dönmüştür. 7 gün sonra tam bozunmanın göstergesi olarak film tamamen sarıya dönmüştür (Silva ve diğ., (2015).

2.5.2. Et Ürünleri

Taze et çok çabuk bozulabilir. Çoğu et grubu ürünleri buzdolabında saklanmış olsa bile, kesimlerinden itibaren 3 ila 4 gün içerisinde hızlıca bozulur. Et, mikrobiyal büyüme için uygun amino asitler, şekerler ve nükleotidler gibi temel besinleri kendi yapısında içerir. Çürüme ilerledikçe, bu bileşikler mikrobiyal metabolizma yoluyla biyolojik aminler, amonyak, hidrojen sülfür üreterek güçlü kokulara, kötü tatlara ve renk bozulmalarına neden olmaktadır (Comi ve Iacumin, 2025). Bu nedenle et ve et ürünleri endüstrisinin paketlenmiş etlerin kalitesini belirlemek, raf ömrünü ve bozulma derecesini tahmin etmek için güçlü ancak basit araçlara/göstergelere oldukça fazla ihtiyacı vardır (Kahyaoglu, 2024).

Et ürünlerinde bulunan uçucu mikrobiyal metabolitlerin üretimi sonucu paketlenmiş gıda pH'ında meydana gelen geri dönüşümsüz renk değişimlerini tespit etmek için doğal renklendirici bazlı pH indikatörleri literatürde farklı polimerler ve doğal indikatörlerle incelenmiştir (Zhang ve diğ., 2014). Wardana ve ark. 2017 yılında doğal indikatör olarak kırmızı lahana antosiyanini, sığır sosislerinin raf ömrünü belirlemek için agar ve tapioka nişastası tabanlı filmlerle birlikte kullanmıştır (Wardana ve Widyaningsih 2017). Çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlanan filmler için sosis bozulmasından kaynaklanan pH değişimi 3 gün boyunca izlemişlerdir. Başlangıçta parlak mor renkli filmler (pH: 5,80) 24, 48 ve 72 saatlik gıda bozulması maruziyetinden sonra açık mora (pH: 5,85), koyu mor-maviye (pH: 6,12) ve mor-yeşile (pH: 7,12) dönüşmüştür. Zhang ve ark. 2014 yılında yaptıkları çalışmada, pH'a duyarlı bauhinia blakeana çiçek özütünü kitosan bazlı bir filme ekleyerek indikatör görevi gören filmleri çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlamışlar ve raporlamışlardır. Taban matrisi kitosan olan indikatör film, artan pH değerleri ile kırmızı renkten yeşil renge bir değişim göstererek domuz eti bozulmasını izlemek için kullanılmıştır (Zhang ve diğ., 2014).

2.5.3. Süt ve Süt Bazlı Ürünler

Süt, peynir, tereyağı, yoğurt ve diğer süt ürünleri, özellikle vejetaryenler için vazgeçilmez temel besinlerdir. Çeşitli sığır türlerinden elde edilebilen sütün kendine özgü bir bileşimi vardır. Örneğin, inek sütü %3,5 yağ, %4 protein, %5 karbonhidrat ve %89 sudan oluşur. Bu bileşim, işlenmiş ürünün özelliklerini ve ürün için gereken paketleme türünü belirler. Bu nedenle, süt ve süt ürünlerini paketlemek, paketleme araştırmacıları için oldukça zorlu bir görevdir. Süt ve süt ürünleri, soğuk gıda zinciri koşullarında dağıtılır, işlenir ve depolanır. Bu nedenle, akıllı paketleme, dağıtım sırasında ve tüketime kadar ürünlerin raf ömrünü ve kalitesini belirlemede oldukça önemlidir. Son on yılda süt ve süt ürünlerinin akıllı paketlenmesi üzerine çok sayıda araştırma yapılmış ancak yalnızca birkaçı doğal pH göstergeleri üzerine odaklanmıştır.

Süt tazeliğini izlemek için Goodarzi ve ark., nişasta ve havuç antosiyaninleri kullanılarak çözeltiden dökme yöntemi ile bir pH algılama filmi hazırlamışlardır. Filmin rengi, 20 °C'de 48 saatlik depolama sonrasında taze süt için koyu mavi iken (pH: 6,5) bozulmuş süt için mor renge (pH: 5,7) renk değiştirmiştir (Goodarzi ve diğ., 2020).

Zhai ve arkadaşları, akıllı gıda paketleme uygulamaları için kırmızı turp antosiyanini pH indikatörü olarak ele alıp, çözeltiden dökme yöntemi ile jelatin/gellan zamkı bazlı yenilebilir pH'a duyarlı akıllı bir film geliştirmişlerdir. İndikatör filmi, pH aralığı 2-12'de turuncu ve kırmızı arası bir renkten sarıya doğru renk değişimi göstermiştir. 25 °C'de 48 saat bekletildikten sonra film, sütün asitliği arttıkça kırmızı hale gelmiş ve bu da sütün bozulduğunu açıkça göstermiştir (Zhai ve diğ., 2018).

2.6. Numune Üretiminde ve Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler

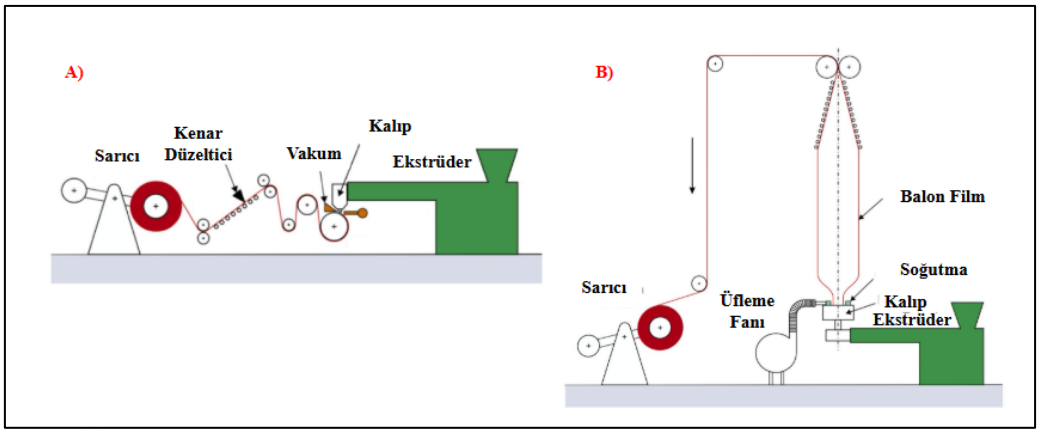
Tezin bu kısmında akıllı film numunelerinin üretilmesi için ticari olarak kullanılan üretim yöntemlerinden bahsedilmiş ve tez çalışmaları kapsamında kullanılan üretim teknikleri detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Ayrıca elde edilen film numunelerine uygulanan karakterizasyon testleri ve bu testlerde kullanılan tüm cihazların çalışma prensipleri hakkında bilgilerde bu kısımda detaylandırılmıştır.

2.6.1. Üretim Yöntemleri

Gıda ambalajı için kullanılan gıda filmi üretim teknikleri hem malzemenin özelliklerini hem de ambalajın sahip olduğu fonksiyonel özellikleri belirlemek için oldukça önem arz etmektedir. Bu kısımda gıda filmi üretiminde yaygın olarak kullanılan bazı tekniklerden bahsedilerek asıl tez çalışmasında kullanılan üretim yöntemi detaylandırılacaktır.

Karışım halindeki filmlerin son özellikleri, sabit fazın, sürekli fazın ve katkıların ayrı ayrı özelliklerinden, ayrıca film işleme koşullarından önemli derecede etkilenmektedir. Bu nedenle uygun polimer formülasyonları oluşturmada en önemli görevlerden biri polimerlerin ve katkıların matriste topaklanmadan homojen şekilde dağılımlarını sağlamaktır. Bu da büyük ölçüde uygun işleme yöntemi ve proses koşullarının seçilmesine bağlıdır. Seçilen işleme yöntemi polimerlerin ve katkıların uygun bir şekilde dağılımını sağlarken aynı zamanda polimerlerin asıl özelliklerinde de kayıplara yol açmamalıdır. Tüm bunların yanında seçilen yöntem mutlaka çevre dostu olmalı ve endüstriyel büyük ölçekli üretimlere kolayca entegre edilebilmelidir (Ray, 2013; Durmaz Üçpınar, 2023). Film üretimi için kullanılan başlıca teknikler, eriyik harmanlama ve çözelti döküm yöntemleridir. Çözelti döküm yöntemi, işlem parametrelerinin basitliği ve esnekliği açısından çeşitli avantajlar sunar (La Fuente ve diğ., (2022). Ancak, bu işlem önemli miktarda çözücü gerektirir ve bu da uzun kurutma süreleri, ölçeklendirme zorlukları ve sürdürülebilirlik endişeleriyle sonuçlanır. Ayrıca tamamen uzaklaştırılamayan çözücü özellikle mekanik özellikleri olumsuz etkiler (Do Val Siqueira ve diğ., 2021).

Eriyik harmanlama, farklı polimerlerin veya katkı maddelerinin yüksek sıcaklıkta eritilerek birbiri ile karıştırılmasıdır. Bu işlem sırasında bileşenler fiziksel olarak bir araya gelir ve reaktif harmanlama hariç kimyasal bir bağlanma gerçekleşmez. Eriyik harmanlama ile hazırlanan bu granül form hammaddeler ekstrüzyon / enjeksiyon gibi yöntemlerle uyumludur. Genellikle çift vidalı veya tek vidalı ekstrüderde polimerin erime sıcaklığının üzerinde ve yüksek kesme kuvvetleri ile karışım gerçekleştirilir. Üflemeli film kalıplama (blown) ve döküm (cast) film kalıplama, tek veya çift yönlü gerdirme ve sıkıştırma ile kalıplama gibi yöntemlerle son şekil verilir (Şekil 2.20).



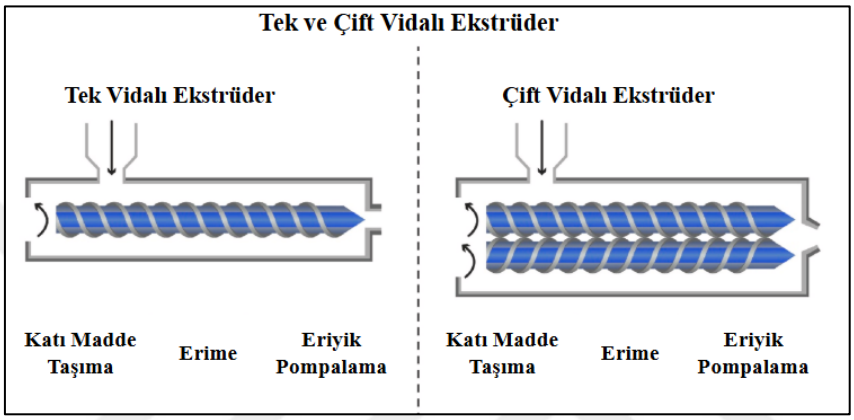
Şekil 2.20. A) Cast Film, B) Blown Film (Foong ve diğ., 2024)

Tüm bu teknikleri kapsayan özellikleri ile eriyik harmanlama endüstriyel düzeyde sıklıkla tercih edilen yöntemdir. Bu yöntemler üretim teknikleri farklılıkları nedeniyle elde edilen filmin kalitesini, dayanıklılığını, esnekliğini ve özellikle estetik görünüşünü doğrudan etkiler. Ekstrüzyon tekniğinde çözücü gerekmez, endüstriyel yöntemlerle uyumludur, büyük ölçeklidir ve ekonomiktir. Sıcaklık, karıştırma hızı, alıkonma süresi gibi işlem parametrelerinin ayarlanması ile mükemmel dağılıma sahip filmler elde edilebilir (Foong ve diğ., 2024; Ray, 2013).

2.6.1.1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon plastik, metal ve gıda işleme endüstrilerinde yaygın cihazlardır ve ekstrüzyon süreçlerinin kullanımı özellikle ham madde olarak polimer kullanan ürün imalatında yaygındır. Ekstrüde polimerlerden yapılan tipik ürünler arasında örneğin borular, hortumlar, yalıtımlı teller, kablolar, levhalar ve plastik ambalajlar bulunur (Chokshi ve diğ., 2004). Granül veya toz formdaki bir polimerin eritilmesi ve devamında istenen bir şekli elde etmek için kalıplanması ekstrüzyon yöntemi ile gerçekleştirilir. (Allen, 2012). Belirli proses koşulları altında katı haldeki polimerler ve katkılar önce eritilerek karıştırılır daha sonra bir kafadan (die) geçirilir ve son ürün elde edilir. Ekstrüzyon işlemi temelde üç adımdır (Bunlar; besleme hunisinden kovana beslenen katı polimerin ısı ve cihaz içi vida sürtünme kuvvetlerinin etkisi ile eritilmesi, eriyik polimerin kalıba itilerek şekillendirilmesi ve elde edilen şeklin hızlıca soğutularak sabitlenmesidir (Chokshi ve Zia 2004).

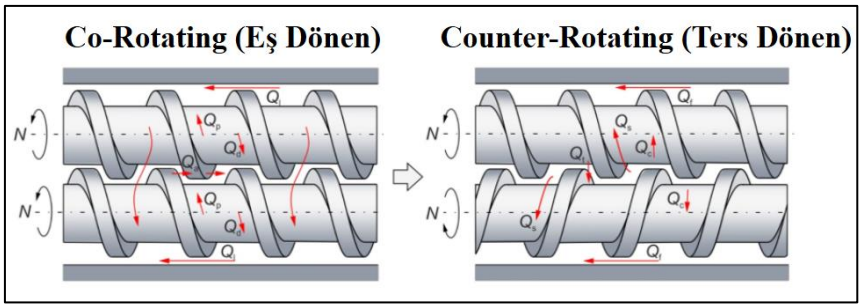
Polimerlerin işlenmesi için kullanılan ekstrüderler farklı şekilde tasarımlara sahiptir. Bunlar çalışma biçimlerine bağlı olarak sürekli ve süreksiz proses olarak gruplandırılmıştır. Vidalı ile diskli veya tamburlu olanlar sürekli proses, pistonlu olan ise süreksiz prosestir. Bu çeşitler arasında endüstriyel olarak en sık kullanılan vidalı ekstrüderlerdir. Vidalı ekstrüderler kovan içerisinde tek veya çift vida olan tasarımlarına göre gruplandırılmaktadır (Allen, 2012). Tek ve çift vidalı ekstruderlerin genel görüntüleri Şekil 2.21'te verilmiştir.



Şekil 2.21. Vida tipine göre ekstrüderler (Saberi ve diğ., 2023)

Tek vidalı ekstrüderler genel olarak polimer işlemede yaygın olarak uygulanır ve tasarımları basittir ayrıca maliyetleri de nispeten düşüktür. Çift vidalı ekstrüderler ise nihai kalıplamadan önce çeşitli lifleri, dolgu maddelerini ve polimer karışımlarını birleştirmek için kullanılır (Sakai, 2013).

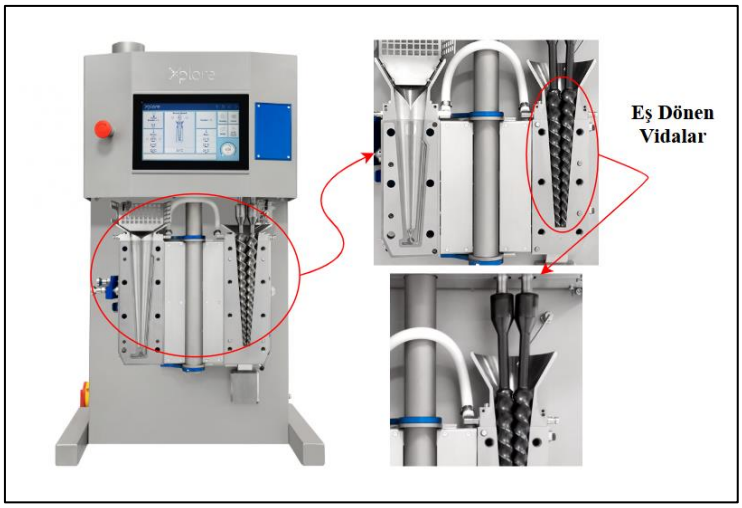
Çift vidalı ekstrüderler kendi içinde iki vidanın etkileşimlerine göre iki türe daha ayrılabilir. Eş dönen (Co-Ratating) ve ters dönen (Counter-Rotating) çift vidalı ekstrüderler Şekil 2.22'de gösterilmiştir. Eş-dönen çift vidalı makineler esas olarak bileşik oluşturma, örneğin polimer karıştırma, uçucu madde giderme, doldurma, takviye etme veya reaktif ekstrüzyon için uygulanır (White, 1995; Potente ve Bastian, 2001). Ters yönde dönen çift vidalı makineler ısıl olarak hassas malzemelerden, örneğin PVC'den profil çıkarmak için kullanılır. Karşı dönüşlü ekstruderler, tek vidalı ekstrüderlere kıyasla, ekstrüderin polimerle daha iyi beslenmesini (özellikle toz halindeki polimerler veya kayma özelliği gösteren polimerler durumunda) ve polimer parçacıklarının ekstrüderde daha kısa ve daha az değişken bir kalma süresi sağlar (White, 1995).



Şekil 2.22. Eş dönen ve ters dönen çift vidalı ekstrüderler (Lewandowski ve Wilczyński 2022)

Bu doktora çalışmasında labaratuvar ölçekli (mikro-harmanlayıcı) Xplore Instruments marka bir ekstrüder kullanılmıştır. Bu cihaz tezgâha dikey olarak konumlandırılmış konik, eş yönlü çift vida tasarımına sahip bir ekstrüderdir. Toplam kovan hacmi 15 cm^3 olan cihaz hem kesikli hem de sürekli olarak çalıştırılabilmektedir. Kesikli proses ile çalıştığında 15 cm^3 hacmindeki eriyik bir geri döngü kanalı yardımıyla sürekli olarak vidalar üzerinden devrettirilir (Şekil 2.23). Eriyik haldeki karışım belirlenen pişirme süresi sonunda bir vana yardımıyla kafa (die) kısmına yönlendirebilir. Harmanların hazırlanması sırasında mikro-harmanlayıcıya beslenen polimer matris ve katkı maddeleri (dolgu, plastikleştirici, nanopartikül vs.) karışımları belirlenen alıkonma süresi boyunca belirlenen vida hızında (rpm) ve belirlenen kovan sıcaklığında karıştırılır (Bu sıcaklık polimerin türüne göre değişmektedir). Bu aşamada katkılar homojen şekilde polimer matrise dağıtılır ve karışım sağlanır. Vida kayma kuvvetleri ve sıcaklığın da etkisi ile malzeme tam anlamıyla eriyik hale gelir. Bunların yanı sıra kovan içerisinde bulunan karışım alıkonduğu süre boyunca içeride herhangi bir oksidatif bozunmaya maruz kalmaması için ortam sürekli azot gazı ile süpürülmektedir ve bozunmaya karşı koruma sağlanmaktadır.

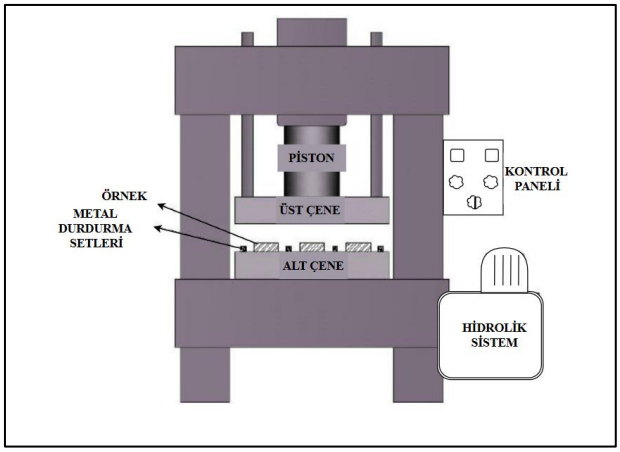
Mikro harmanlayıcı özellikle düşük malzeme ihtiyacı avantajı ile hızlı ve çoklu deneme imkânı sağlar. Böylelikle farklı reçeteler ve hammaddeler oldukça kısa sürelerde denenebilmektedir. Küçük ölçekli harmanlama ile, yüklü kapasitelerde hammadde harcamadan formülasyon karşılaştırmaları yapılabildiği gibi aynı zamanda büyük kapasiteli üretimlere geçmeden önce reçete optimizasyonunu yapmak ve araştırma geliştirme kapsamında ölçekleme kolaylığı sağlamak için oldukça avantajlı bir proses olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 2.23. Laboratuvar ölçekli mini ekstrüder (Co-Rotating)

2.6.1.2. Sıcak Pres Kalıplama

Basınç etkisiyle sıkıştırma veya sıcak pres ile kalıplama, elastomer, termoplastik ve termosetlerin şekillendirilmesi için kullanılabilen pratik ve oldukça ucuz bir yöntemdir. Ambalaj film oluşumunda ≤ 25 µm filmler elde etmek için kullanılmaktadır. Hidrolik sıcak pres alt ve üst tabaka olmak üzere iki yüzeyden oluşan bir proses ile kalıplama sağlar. Bir hidrolik sıcak presin genel görünümü Şekil 2.24'te verilmiştir. Malzemenin sıcak pres ile kalıplanması iki basamaktan oluşur. İlk aşamada alt çenedeki haznede bulunan termoplastik malzeme karışımı belirli sıcaklık ve sürede ısıtılarak eriyik hale getirilir. İkinci aşamada ise eriyik malzemeye üst çene vasıtasıyla hidrolik basınç uygulanır ve sıcak kalıplama gerçekleşir. Basınçlama, sıcaklık ve alıkonma süreleri pres işlemi için en önemli parametrelerdir (Pelit ve diğ., 2015; Donald, 2001).



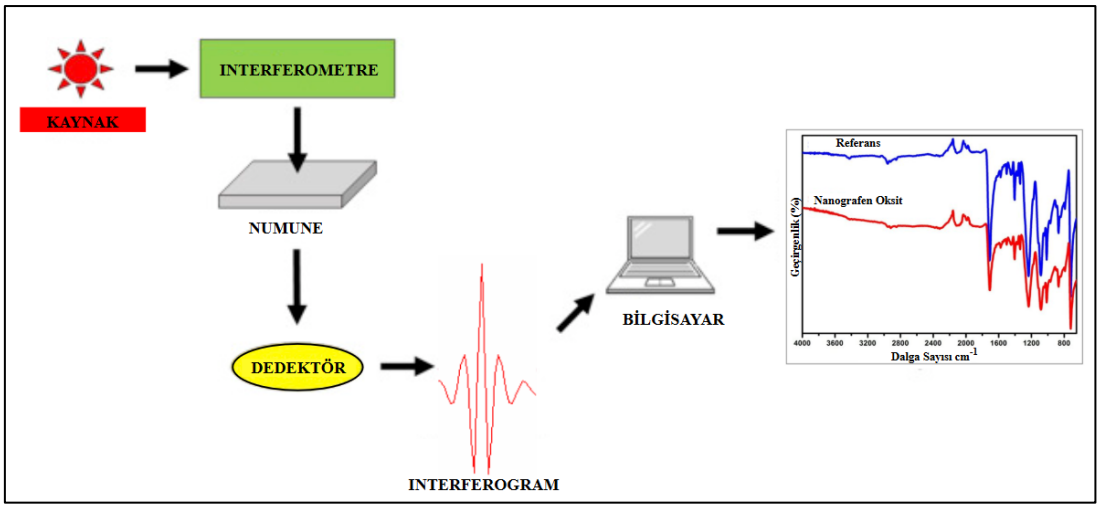
Şekil 2.24. Hidrolik sıcak pres kalıplama

2.6.2. Karakterizasyon Teknikleri

2.6.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Bir bileşiğin emilim spektrumunu belirleyen cihaza spektrofotometre denir. Fourier dönüşüm spektrofotometresi, kızılötesi spektrumunu geleneksel spektrofotometreye kıyasla çok daha hızlı sağlar. Kızılötesi spektroskopisi, kızılötesi ışınlarının maddeler ile etkileşiminin incelendiği bir tekniktir. Genellikle yapısal analizlerde kullanılır. Kızılötesi ışını ve moleküller arasındaki etkileşimler, titreşimler ve moleküler dipollerdeki değişiklikler FTIR ile karakterize edilir. Şekil 2.25 basit bir FTIR spektrofotometresinin ana bileşenlerini göstermektedir.

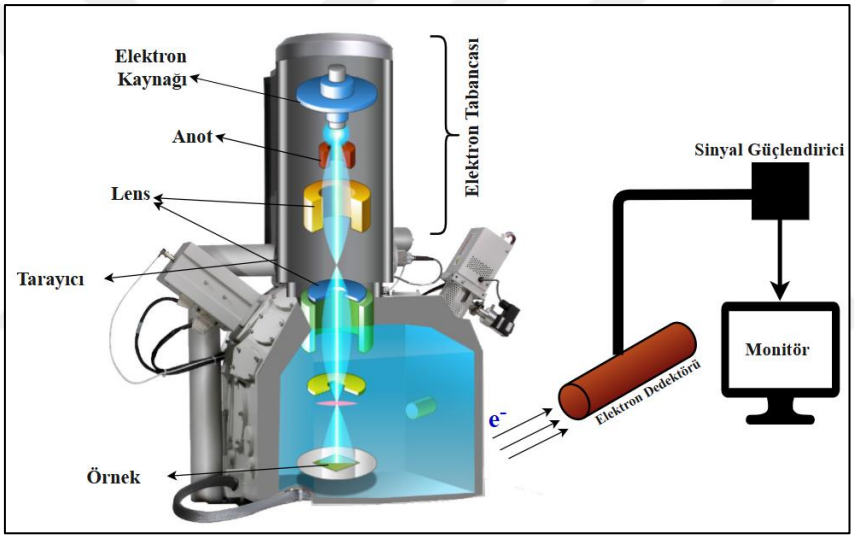
Cihaz parlayan kara cisim kaynağından yayılan bir IR ışını üretir. Daha sonra ışın, spektral kodlamanın gerçekleştiği interferometreye geçer. İnterferometrede farklı yol uzunluklarına sahip ışınların yeniden birleşmesi, interferogram adı verilen yapıcı ve yıkıcı girişimleri oluşturur. Daha sonra ışın numune bölmesine girer. Burada numune, interferogramdan numunenin benzersiz karakteristiği olan belirli enerji frekanslarını emer. Daha sonra, dedektör özel interferogram sinyalini tüm frekanslar için aynı anda enerjiye karşı zamana göre ölçer. Bu arada, cihazın çalışması için bir referans (arka plan) sağlamak için bir ışın üst üste bindirilir. Son olarak, Fourier dönüşümü bilgisayar yazılımı ile çıkardıktan sonra istenen spektrum (dalga sayısına karşı geçirgenlik) elde edilir (Ganzoury ve diğ., 2015).



Şekil 2.25. FTIR şematik gösterimi (Mohamed ve diğ., 2017)

2.6.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM cihazı, elektronları kullanarak malzemelerin morfolojisini değerlendirmek için numune yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü almaya yarayan bir sistemdir. Numune yüzeyinin üç boyutlu görüntülerinin elde edilmesini sağlayan SEM çok kullanılan mikroskobik bir tekniktir. SEM'de görüntünün oluşması için, elektron ışın demetinin numune yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşimlerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması gerekir (Özkan, 2013). Böylece numunelerin görüntüleri elde edilmektedir. Bu etkileşimler incelenen numunenin morfolojisi, kimyasal yapısı ve yönelimleri hakkında bilgi aktarımı sağlar. Şekil 2.26 taramalı elektron mikroskobunun şematik görünümünü gösterir.



Şekil 2.26. SEM cihazı ve bölümleri (Mohammed ve Abdullah, 2018)

SEM cihazının en üstünde bulunan elektron tabancasında 1 ila 50 keV arasında elektron ışın demetleri üretilir. Üretilen bu elektron demetleri cihaz içinde bulunan lensleri geçer ve numune yüzeyine ulaşır. Burada elektron ışınları numune atomlarındaki elektronlarla etkileşime girer ve onları serbest bırakır. Serbest kalan elektronlar yüzeye çarpar ve pozitif yüklü atom çekirdeği barındıran numune ile yaşadığı elektrostatik çekimin bir sonucu olarak geri saçılır. Burada saçılan birincil ve ikincil elektronlar, X-ışınları dedektörü ile toplanır ve sinyale dönüştürülür. Böylece monitöre numunenin morfolojik yapısı yansır (Guo, 2016).

SEM ile görüntülenecek olan numunenin iletken ve tamamen kuru olması sağlanmalıdır. SEM ile incelenecek örnekler iletken veya yalıtkan olmalarına göre ikiye ayrılabilirler. Eğer örnek iletken değilse görüntülerinin incelenebilmesi için iletkenlik kazandırılması gerekir. Bunun için genelde altın/paladyum, alüminyum, altın, karbon gibi ince iletken bir tabakayla kaplanmalıdır. En önemli parametre büyütme oranlarıdır. SEM cihazında bu oranın aralığı 10 ile 50.000 arasında olabilir (Calister, 2007).

2.6.2.3. Çekme Testi

Bir polimerin mekanik davranışı, malzemeyi belirli bir uzamaya germek için gereken gerilimin (birim alan başına kuvvet) çizildiği gerilim-şekil değiştirme eğrileriyle karakterize edilir. Bu eğrileri deneysel olarak oluşturmak için, standartlarda verilen boyutlardaki bir polimer numunesine bir kuvvet uygulanır ve numune kopana kadar uzatılır. Uygulanan gerilim denklem 2.1 ile hesaplanır. Denklem (2.1) ile gösterilen "σ" gerilim (MPa), "F" uygulanan kuvvet (N), "A" ise numune başlangıç kesit alanını (mm^2) gösterir;

$$\sigma = \frac{F}{A} \tag{2.1}$$

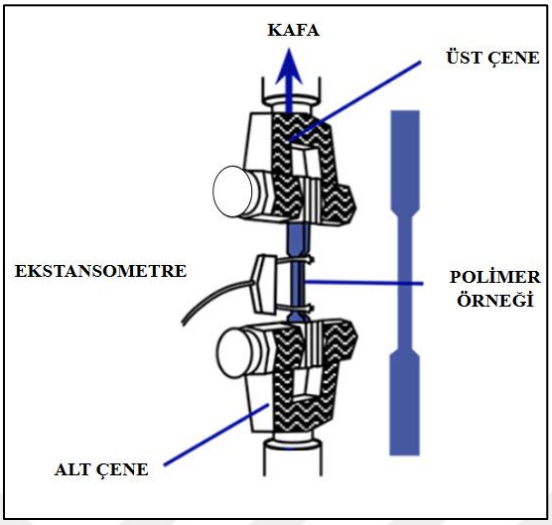
ε yani gerinim ise, denklem (2.2) ile gösterildiği gibi başlangıç boyu ile anlık uzamadaki boy arasında bulunan farkın, ilk boya oranıyla hesaplanır. Hesaplanan bu değerin yüz ile çarpılması ile yüzde uzama değeri bulunmaktadır.

Denklem (2.2) ile gösterilen "ε" uzamayı, "L_0" uzama bölgesindeki ilk oluşan boyu (mm), "L" ise uzama bölgesindeki uzunluğu (mm) gösterir (Santos-Villarreal ve diğ., 2013).

$$\varepsilon = \frac{L - Lo}{Lo} = \frac{\Delta L}{Lo} \tag{2.2}$$

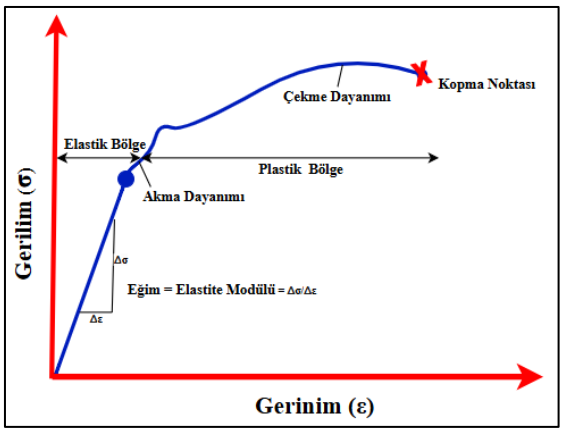
Belirli bir polimer için gerilim-şekil değiştirme eğrisinin doğası, onun bir elastomer, elyaf veya termoplastik olarak olası kullanımını tanımlar. Polimer malzemelerin mekanik özelliklerini belirlemek için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bunlar arasında çekme testi, malzemenin maruz kaldığı çekme deformasyonuna karşı sergilediği plastik ve elastik davranışının karakterize edildiği en yaygın yöntem olarak bilinir. Çekme testi genellikle

Universal test cihazı denilen cihazlarda gerçekleştirilir. Şekil 2.27'de bir çekme cihazının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.27. Çekme test cihazı

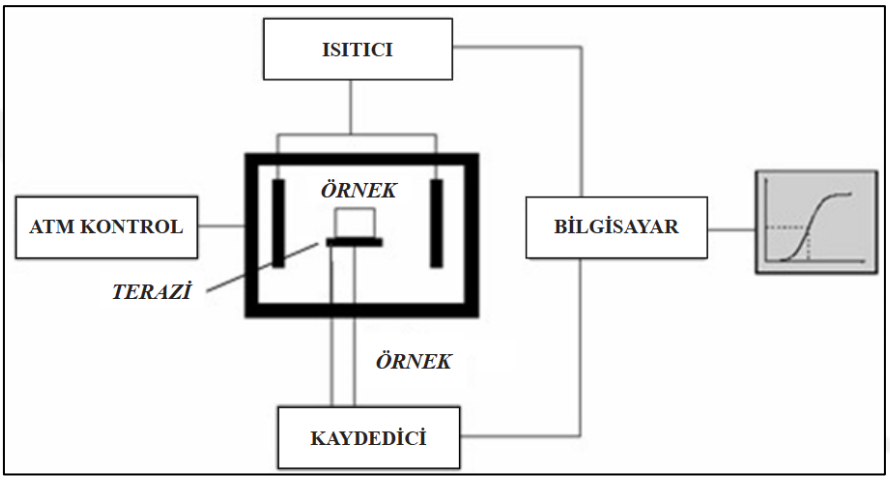
Nihai çekme dayanımı, numuneyi koparmak için gereken gerilimdir ve nihai uzama, numunenin kopmasının meydana geldiği uzama derecesidir. Cihazda bulunan iki hareketli çene arasına yerleştirilen numuneye sabit oranda deformasyon uygulanmaktadır ve numune bu deformasyon ile gerdirilmektedir. Burada gerilmeye karşı oluşan uzama değerleri kaydedilir ve test tamamlandığında gerinim-gerilim eğrileri kaydedilir (Şekil 2.28). Bu eğriler ile malzemeye ait uzama, çekme tokluğu, modül, çekme dayanımı, akma dayanımı, gibi özellikler belirlenebilmektedir. Mekanik özellikleri belirlenecek olan malzemenin türü ve seçilen standart, numunenin şeklini ve boyutlarını belirlemeye referans olur (URL-5).



Şekil 2.28. Gerinim-Gerilim diagramı

2.6.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

DSC ısıl geçişleri, yani katı-katı, katı-sıvı geçişleri ve tepkimeleri incelemek için yaygın olarak kullanılan bir ısıl analiz yöntemidir. Cihazda referans ve örnek olmak üzere iki hazne bulunmaktadır. Temelde örnek ve referansın sıcaklıklarının aynı tutulması için verilen ısı akısı farkını ölçme prensibi ile çalışır. DSC ile malzemenin ısıl geçişlerdeki erime sıcaklığı (T_m), entalpi değişimi (ΔH), kristallenme sıcaklığı (T_c), camsı geçiş sıcaklığı (T_g), ısıl bozunma sıcaklığı ve çapraz bağlanma sıcaklığı ölçülebilir (Kodre ve diğ., 2014). DSC'ye ait şematik gösterim Şekil 2.29 ile verilmiştir.



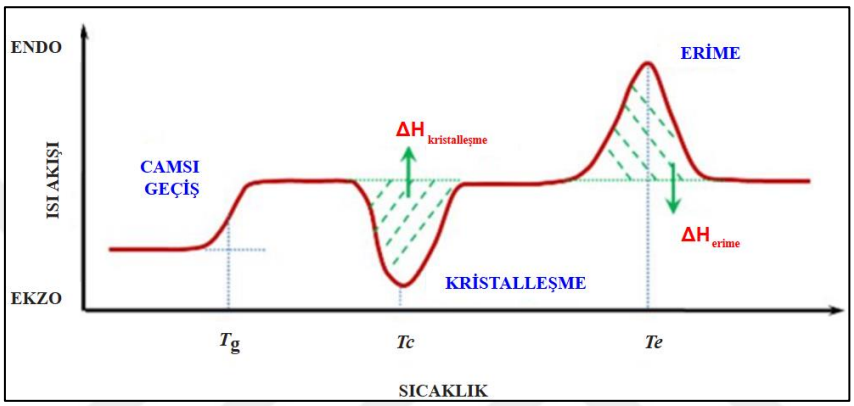
Şekil 2.29. DSC şematik gösterimi (URL-6)

Termal analiz ile, bir değişikliğin gerçekleştiğine dair görsel bir kanıt olmasa bile, bir malzemede neler olduğunu anlamak mümkündür. Örneğin, bir buz küpünün suya dönüştüğü ve suyun buhara dönüştüğü sıcaklıkları görmek kolaydır; bunlar gözle görünür değişikliklerdir. Ancak katı haldeki suda birkaç farklı faz değişimi vardır. Daha soğuk ve daha soğuk sıcaklıklardaki buz, birkaç farklı kristal yapıya sahip olabilir ve birçok katı-katı faz geçişine uğrayabilir ve bu fazların her birinde buz, kırılganlıktan iletkenliğe kadar değişen farklı özelliklere sahiptir (Lukas ve Lemair, 2009).

DSC ile malzemenin enerji kazanımı veya kaybı sırasında neler yaşadığını anlamak mümkündür. Spesifik bir ısıl geçiş sırasında referans bir tavaya kıyasla bir numune tavasından yayılan/emilen ısı miktarı nicel olarak belirlenebilir. Her iki tavada da sıcaklığı yükseltmek veya düşürmek için kullanılan ısıtıcılar bulunur. Her tavada ayrıca tavaların herhangi bir anda sıcaklıklarının ne olduğunu gösteren bir sensör bulunur.

Malzemede meydana gelen ısıl değişimler, zamanın bir fonksiyonu (izotermal) veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlenebilir. Burada ısıtma veya soğutma sabit olmalıdır (Lukas ve Lemair, 2009).

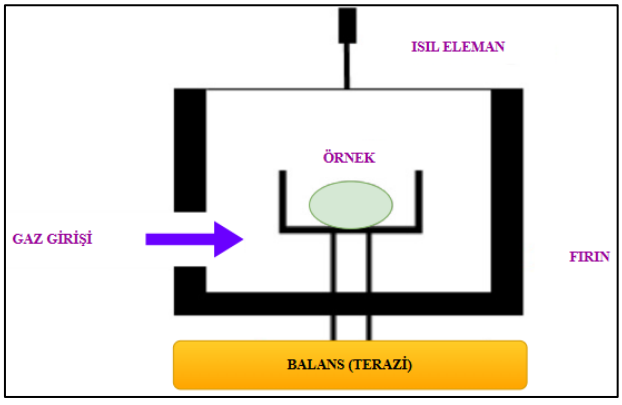
Analizin gerçekleştiği esnada eğer örneğin sıcaklığı referans kabın sıcaklığından yüksek ise (endotermik) pozitif bir sinyal elde edilmektedir. Tam tersi durumda referans sıcaklığı örnekten yüksek olduğunda (ekzotermik) ise negatif bir sinyal oluşur. Şekil 2.30 DSC cihazı ile elde edilen ısıl geçişler gösterilmektedir.



Şekil 2.30. DSC ile meydana gelen ısıl geçişler (URL-7)

2.2.6.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bir TGA ısıl eğrisi veya termogramı, kontrollü atmosferdeki (hava, azot) numune kütlesi değişiminin sıcaklık veya zamana göre grafiksel bir gösterimidir. Termogramlar her bileşik için benzersizdir ve malzeme ısıl kararlılığını, oksidatif kararlılığı, çok bileşenli bileşimi, ürün ömrünü, ayrışma kinetiğini, nem ve uçucu içeriğini gösterebilir (Akash ve Rehman, 2019). Şekil 2.31 TGA cihazının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.31. TGA cihaz görünümü (Arumugasamy ve diğ., 2020)

DSC mantığı ile çalışan cihaz ölçümünü alüminyum bir kroze içine konulan numuneye göre yapar. Numune hassas teraziye yerleştirilir ve fırına gönderilir. Belirli bir ısıtma hızı ile hedef sıcaklığa doğru ısıtılan numunenin bu ısıtma esnasında kütlesinde meydana gelen değişikler cihaz tarafından kayda alınır. Analiz tamamlandığında sıcaklığa karşı uygun yazılım sayesinde örnek kütlesinin değişimini gösteren TGA termogramı alınır. Şekil 2.32 ile gösterildiği gibi TGA termogramlarının birden fazla bölümü vardır (Saadatkhah ve diğ., 2020).

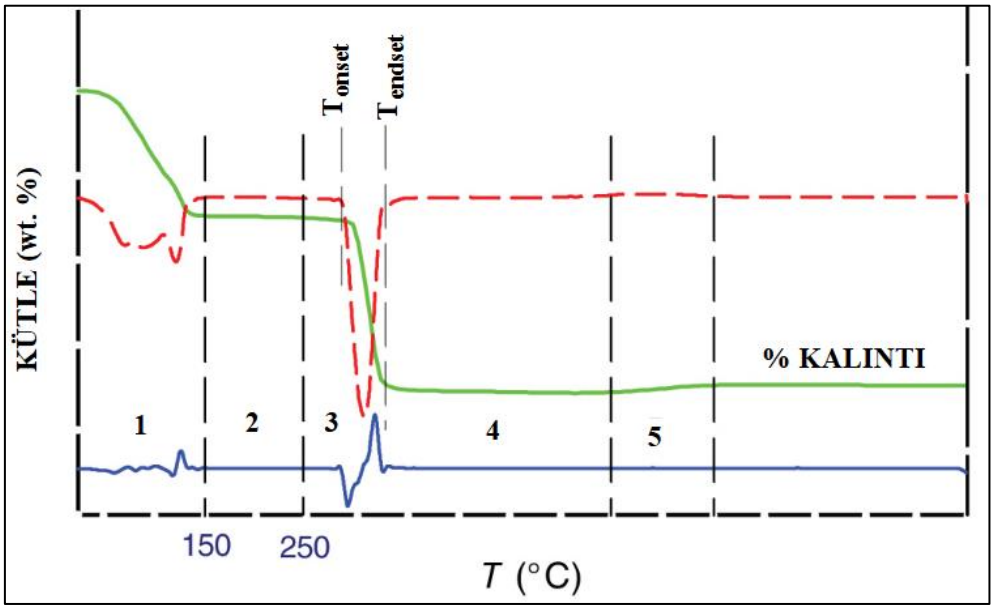
*150°C'nin altında fiziksel olarak adsorbe edilmiş su, düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşikler, çözücüler ve hapsolmuş gazlar açığa çıkar.

*150°C-250°C arasında kütle kaybı, kimyasal adsorpsiyonlu su ve katkı maddeleri ve uçucu bozunma ürünleri gibi düşük molekül ağırlıklı bileşiklerden kaynaklanır.

*250°C'nin üzerinde, bileşikler başlangıç ve bitiş sıcaklıkları arasında ayrışmaya başlar. Çok bileşenli sistemler ve ara adımlı tepkimeler için çoklu başlangıç ve bitiş sıcaklıkları mümkündür.

*Uç sıcaklık sınırının üstünde kalan malzeme uçucu olmayan inorganik kül ve metal içerir.

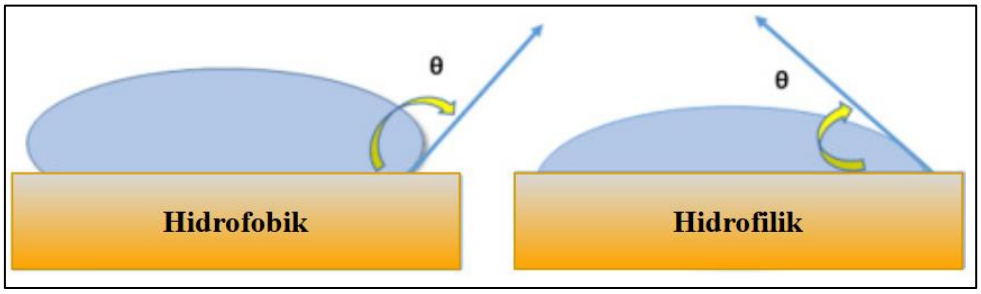
*Metalik bileşikler oksitleyici bir ortamda oksidasyon durumunu artırarak kütle kazanırlar.



Şekil 2.32. TGA termogramının olası beş bölümü (Saadatkhah ve diğ., 2020)

2.2.6.6. Su Temas Açısı Ölçümleri

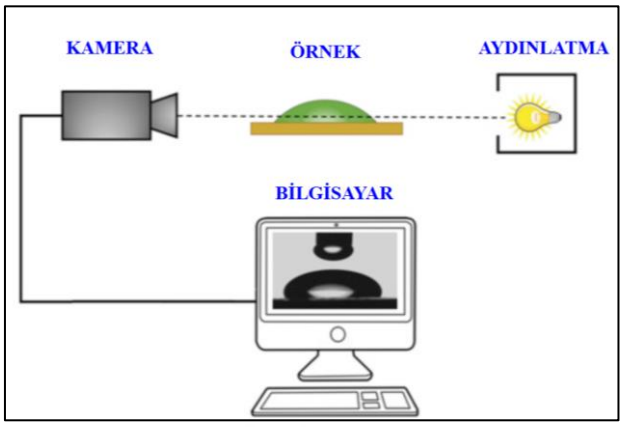
Temas açısı (θ) katı yüzeye bırakılan sıvı damlacığının yüzey ile oluşturduğu açıdır. Bu açı katı yüzeyinin ıslanabilirliğinin ölçüsüdür. Yüzey enerjisinin ve sıvının katı alt tabakaya olan afinitesinin analizi, yüzey özelliklerini elde etmek için kolay ve etkili bir yaklaşım sağlayabilir. Özellikle ıslanabilirlik katının kendi ömrü üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Gekas ve diğ., 1992). Katı malzeme bileşimi ve buna karşılık gelen yüzey kimyası, su molekülleriyle etkileşimi yönetir ve böylece ıslanabilirliğini etkiler. Bir malzemenin yüzey gerilim değeri, belirli sıvılar tarafından bir katının ıslanabilirlik karakteristiğini belirlemek için kullanılabilir. Katı bir yüzey ile yüzeydeki bir sıvı damlası arasındaki temas açısının ölçülmesiyle, katı malzeme için yüzey gerilimi hesaplanabilir. 90°'den daha düşük temas açısı değeri, malzemenin hidrofilik yapısını, yani su moleküllerinin substrata karşı yüksek afinitesini ifade eder. Hidrofilik, kelimenin tam anlamıyla "su seven" anlamına gelir ve bu tür malzemeler, aktif polar fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle su moleküllerini kolayca emer. 90°'den daha yüksek temas açısı, yüzeyin hidrofobik yapısını gösterir. Hidrofobik malzemeler, suyla etkileşime girme eğiliminde değildir veya eğilim çok azdır. Şekil 2.33 ile katı yüzey üzerinde sıvı damlacığının görüntülerini gösterilmektedir (Hebbar ve diğ., 2017).



Şekil 2.33. Katı üzerinde sıvı damlacığının oluşturduğu açılar

Temas açısını analiz etmek için en yaygın kullanılan yöntemlerden biri sabit damla yöntemidir. Düz yüzeyler için ıslatma özelliği, damla profili görüntülenerek doğrudan temas açısının ölçülmesiyle belirlenir. Bigelow ve arkadaşları, bir teleskop ile, pürüzsüz bir yüzey üzerine yerleştirilen sıvı damla profilini görüntüleyebileceğini ve üç arayüz gerilimi arasında oluşan açının ölçülebileceğini göstermişlerdir (Bigelow ve diğ., 1946). Yüzeye yapışan kabarcığın bir görüntüsü ekrana yansıtılabilir ve damlacığın ana hatları

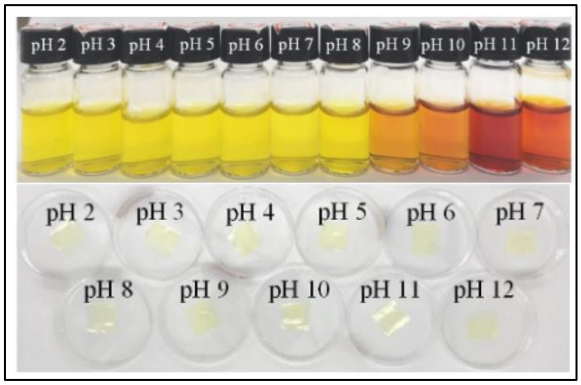
buradan çizilebilir, ardından açısı ölçülür. Sabit damla tekniğinin grafiksel gösterimi Şekil 2.34 ile sunulmuştur.



Şekil 2.34. Damla tekniğinin grafiksel gösterimi

2.2.6.7. pH Tampon Çözeltileri

Bu yöntemle yapılan deney, farklı pH tampon çözeltileri kullanarak renkli bir filminde meydana gelen pH değişimlerini takip etmek amacıyla tasarlanmıştır. Birçok doğal ve sentetik boyar madde, pH'a bağlı olarak renk değiştirmektedir. Bu metot ile pH değişimlerinin gözlemlenmesini sağlamak için boyar maddelerin renk değişim özellikleri kullanır ve farklı tampon çözeltileri ile pH karşısında renk değerlerinin nasıl değiştiği takip edilir. Literatürde bu konuda çalışan ve belirli (pH:2-4-7-10-12) tampon çözeltileri ile pH ölçümlerini fotoğraflayan farklı çalışmalar bulunmaktadır. Şekil 2.35 KUR doğal indikatörünün farklı tampon çözeltilerinde ve film örnekleri üzerinde oluşan renk değişiklerini gösterir. (Boonkanon ve diğ., 2020; Zhai ve diğ., 2020; Ezati ve diğ., 2019).



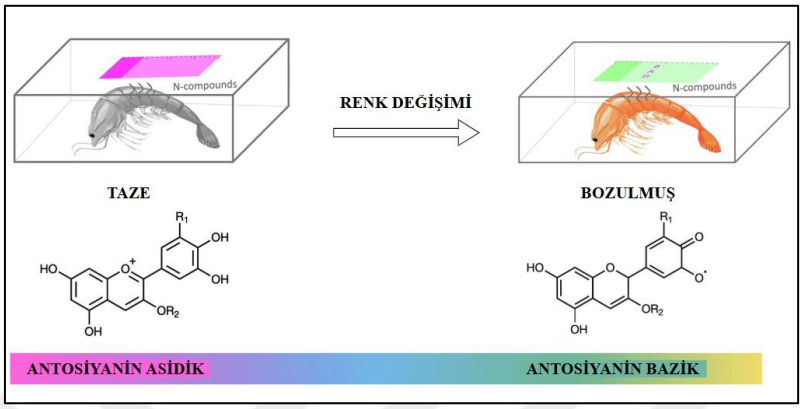
Şekil 2.35. Farklı tampon çözeltilerinde oluşan renk değişiklikleri (Zhai ve diğ., 2020)

Basit olarak deney; hazır olarak satın alınan pH: 2.00, pH 4.00, pH 7.00 ve pH 10.00 gibi tampon çözeltileri kullanılarak yapılır. Bunlar, renk değişimini takip etmek için yaygın olarak tercih edilen tampon çözeltilerdir. Doğal veya sentetik boyar madde ile oluşturulmuş renkli film seçilerek (örneğin, kurkumin özü, pH değişimlerine duyarlıdır ve asidik ortamda açık sarı iken, bazik ortamda turuncu ve kahverengine dönüşebilir). temiz ve kuru bir yüzeye yerleştirilir. Film üzerine filmin yüzeyini kaplayacak şekilde pH tampon çözeltileri damlatılır veya film numunesi tampon çözelti içerisine daldırılır. Film üzerine eklenen pH tampon çözeltisi filmdeki renk değişimini izlemeye yardımcı olur. Renk değişimleri günlük olarak takip edilir ve filmler yüksek çözünürlüklü fotoğraf makinesi ile görüntülenerek raporlanır.

2.2.6.8. Gıda Bozunma Testleri

Bu yöntem, taze et ürünlerinde bozulmaya bağlı TVBN içeriğinin artışı ile pH değişimlerini takip etmek için ucuz kullanışlı ve pratik bir yöntem olarak geliştirilmiştir. Gıda maddelerinin kalitesindeki değişikliklerin izlenmesi, özellikle deniz ürünleri, tavuk ve et bazlı ürünler gibi kolay bozulan ve pahalı gıdalar söz konusu olduğunda ana sorundur (Almasi ve diğ., 2022; Cheng ve diğ., 2022; De Oliveira Filho ve diğ., 2021). Mikrobiyal aktivitelerden kaynaklanan protein ve diğer bileşenlerin ayrışması, genellikle TVBN olarak bilinen organik aminlerin birikmesine neden olur (Bekhit ve diğ., 2021). Bu bileşikler toksiktir ve et ürünlerinin kabul edilebilirliğini etkileyen önemli renk ve koku değişikliklerine sebep olur (Zhang ve diğ., 2015). Test metodu taze et üzerinde meydana gelen bozulma derecesinin renkli bir film yardımıyla gözlenmesine ve izlenmesine dayanmaktadır. Literatürde farklı taze et ürünleri (balık, tavuk eti, kıyma, karides) üzerinde yapılan çalışmalar raporlanmıştır (Ahmad ve diğ., 2019; Liu ve diğ., 2018; Luchese ve diğ., 2018). Et temiz bir petri kabına yerleştirilir ve sıkıca sarılır. Paket ile et arasında bulunan hava boşluğuna veya etin direkt üzerine renkli akıllı film yapıştırılır. Taze etin başlangıç da pH değeri genellikle nötr veya hafif asidiktir (pH 5.5-6.5). Bu başlangıç değeri kaydedilir. Taze et ürünlerinin bozulma sürecinde, mikroorganizmaların ve enzimlerin etkisiyle ortama salınan TVBN içeriği artar ve bu da pH'ı artırarak ortama bazik bir özellik kazandırır. Renkli bir film ile pH değişimlerini izlemek, bu sürecin görsel ve anlık olarak anlaşılmasını sağlamaktadır. Film, pH'a duyarlı bir boyar madde ile kaplanmış olduğu için, pH'daki artışla birlikte filmdeki renk

değişimleri de günlük olarak takip edilir ve filmler yüksek çözünürlüklü fotoğraf makinesi ile görüntülenir ve görüntüler kaydedilerek raporlanır. Şekil 2.36'da antiyosiyanin içerikli bir film kullanıldığında gıda bozunmasının şematik gösterimi görülmektedir.



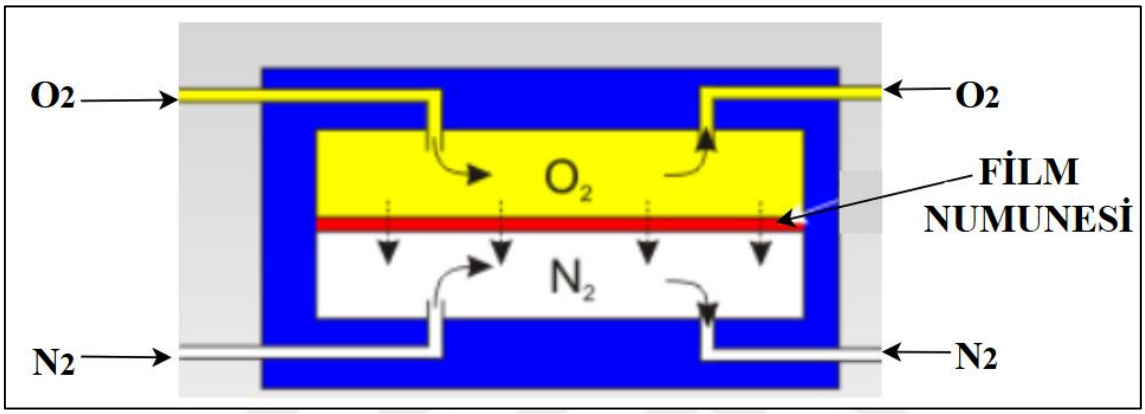
Şekil 2.36. Gıda bozunmasının şematik gösterimi (Suratsawadee ve diğ., 2022)

2.2.6.9. Oksijen Geçiş Hızı (OTR)

Paketleme malzemelerinin gaz iletim özelliklerinin bilinmesi, başarılı bir paketleme tasarımı için kritik öneme sahiptir. Oksijen iletim hızı (OTR), gaz iletim özelliklerinin en önemlilerinden biridir. OTR genellikle bir paketleme malzemesi spesifikasyonu olarak belirtilir ve 25 °C'lik 1 ATM standart test koşullarına göre bağıl bir değer olarak sağlanır. OTR'yi ölçmek için en popüler yöntemlerden biri, birçok araştırmacı tarafından kullanılan ASTM D3985'tir. Ticari olarak temin edilebilen cihazlar ASTM D3985 etrafında geliştirilmiştir ve Illinois Instruments (Johnsburg, IL, ABD) ve Mocon, Inc. (Minneapolis, MN, ABD) dahil olmak üzere çeşitli markalar ile kullanılmaktadır. Yöntem yeterli sinyal-gürültü oranı sağlayabilen son derece hassas bir oksijen sensörü gerektiren, oksijensiz taşıyıcı gazın sabit akışında eser miktarda oksijenin ölçülmesini içerir (Mexis ve Kontominas, 2010; Kim ve diğ., 2005; Brennan ve diğ., 1998).

OTR ölçümü, 10x10 cm ölçülerinde düzgün pürüzsüz yüzeye sahip film numunesinin iki bölmeyi ayırdığı bir geçirgenlik hücresini içerir. Benzer mutlak basınç ve akış hızlarındaki gazlar filmin her iki tarafından geçer. Oksijen açısından zengin bir gaz (%99,9) genellikle hava veya saf oksijen, numunenin bir tarafından geçerken, azot (%99,999) gibi oksijen açısından yetersiz bir taşıyıcı gaz, karşı taraftan geçer. Oksijen,

yüksek konsantrasyonlu taraftan gelip filmden geçerek oksijen açısından yetersiz taşıyıcı gaz akışına karışır. Numune bölmesinden ayrıldıktan sonra, taşıyıcı gaz, taşıyıcı gazdaki oksijen konsantrasyonunu ölçmek için bir kulometrik oksijen sensöründen geçer. OTR, taşıyıcı gaz akış hızı, taşıyıcı gazdaki oksijen konsantrasyonu ve numune geçirgenlik alanını kullanılarak hesaplanır. Cihaz oksijen gazı geçiş hızını cc/m^2gün veya cm^3/100in^2 gün birimlerinde raporlamaktadır (Abdellatief ve Welt 2013). OTR süreci Şekil 2.37 ile gösterilmiştir.



Şekil 2.37. OTR şematik gösterimi (URL-8)

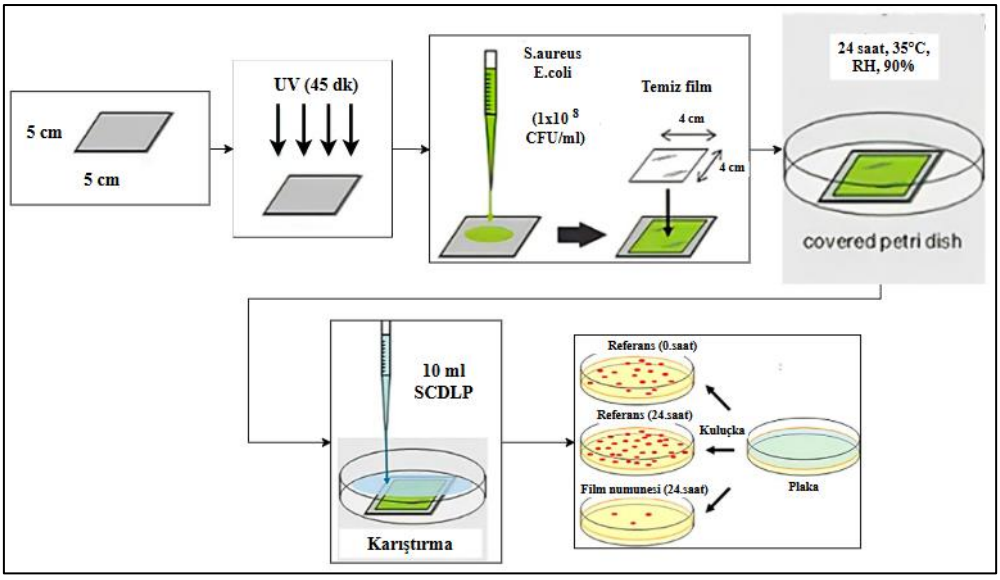
2.2.6.10. Antibakteriyel Aktivite Testi

Bakteriler ve mantarlar da dahil olmak üzere patojen mikroorganizmaların neden olduğu mikrobiyal bozulma, gıdaların raf ömrünü azaltır ve gıda kaynaklı hastalık riskini artırır ve böylece büyük bir küresel endişe yaratır (Böhme ve diğ., 2011; Gram ve diğ., 2002). Daha güvenli gıda ürünleri sağlamak ve gıda kayıplarını en aza indirmek için yeni teknolojiler aranmaktadır (Appendini ve Hotchkiss (2002). Bunlar arasında, çürüme ve hastalığa neden olan mikroorganizmaların gelişimini kontrol etmek için tasarlanan aktif paketleme, raf ömrünü uzatmak, gıda güvenliğini sağlamak, israfı azaltmak ve gıda kaynaklı hastalık risklerini en aza indirmek için umut verici bir teknoloji olarak ortaya çıkmaktadır (Han, 2005; Labuza ve Breene, 1989).

Muazzam potansiyeline rağmen, antimikrobiyal gıda paketlemesi bugüne kadar büyük ölçekte kullanılmamıştır. Günümüzde kullanılan antimikrobiyal ajanlar (örneğin, bakır veya gümüş iyonları gibi oksitleyici iyonlar) mikroorganizmalara karşı sınırlı bir etkinlik sağlamakta ve çoğunlukla doğrudan temas halinde etki etmektedir (Brandelli, 2015;

Llorens ve diğ., 2012). Bu nedenle, sınırlı etkililikleri, güvenlikleriyle ilgili endişeler ve daha dirençli bakterilerin ortaya çıkması, yaygın kullanımlarını sınırlayan ana faktörlerdir (Ahamed ve diğ., 2010; Carbone ve diğ., 2016). Antimikrobiyal ajanlar ambalaj boşluğuna buhar olarak salınabildikleri ve hem gıda yüzeyini hem de boşluk ortamını sterilize edebildikleri için gıda ambalaj malzemelerine dahil edilmek üzere özellikle dikkat çekici bileşiklerdir (Bassolé ve Juliani, (2012; Lopez ve diğ., 2005). Bu hassas bileşiklerin, yüksek sıcaklıktaki işleme sırasında kayıplarını en aza indirerek ve antimikrobiyal işlevlerini koruyarak, geleneksel üretim teknikleriyle ticari polimerlere dahil edilmelerine çok fazla çaba harcanmaktadır (Malhotra ve diğ., 2015; Ramos ve diğ., 2012; Sung ve diğ., 2013; Krepker ve diğ., 2017).

Bu doktora tez çalışmasında KUR ve AgNP katkılı filmlerin antibakteriyel aktiviteleri, ISO 22196 standardı temel alınarak gerçekleştirilmiştir. Testte Escherichia coli (*Gram negatif*) ATCC 8739 ve Staphylococcus aureus (*Gram pozitif*) ATCC 6538P standart suşları kullanılmıştır. Her iki bakteri Nutrient Agar (BioLife, İtalya) katı besiyerinde üretilmiştir. Numunelerin her iki yüzeyi biyogüvenlik kabini içerisinde 30 dakika boyunca UVC ile steril edilmiştir. Numuneler aseptik şartlarda 12 kuyulu pleyt içerisine alınmıştır. Test prosedürü ve uygulamaya dair çalışmalar karakterizasyon kısmında detaylandırılmıştır. Şekil 2.38 ISO 22196 kapsamında test metodunun şematik anlatımını göstermektedir.



Şekil 2.38. ISO 22196 antibakteriyel aktivite testinin şeması (Siritongsuk ve diğ., 2022)

Antibakteriyel özellik kazandırılmış film ve kontrol numunesi katı besi yeri ve bakteri çözeltisi ile çalışmaktadır. Ekim yapılmış olan bakteriler 35°C'de 24 saat inkübe edilir. Daha sonra içinde hacimce 10cfu/ml yoğunlukta mikroorganizma var olan belli ml miktarındaki çözelti elde edilir. Bakteri sayısını sayabilecek hale getirmek için, çözelti farklı dilüsyonlara seyredilmelidir. Bu aşamada, bakteri çözeltileri belirli miktarlarda alınarak tüplerin içine yerleştirilir. Ardından, antibakteriyel etkinliği test edilecek olan numuneler, mikroorganizma çözeltisi bulunan tüplere eklenir. Tüplerdeki malzeme ve organizmalar arasındaki temas süresi, test için belirlenen süre boyunca devam eder. Belirlenen süre sonunda, tüplerdeki çözeltiden belirli bir miktar alınarak katı besiyerine ekim yapılır. Ekim yapılan petri tabakaları, 35°C'de 24-48 saat inkübe edilir. 24 ila 48 saat sonra, petri üzerinde bakteri sayımı yapılır. Numunelerin antimikrobiyal etkinlik oranını % olarak hesaplamak için Denklem 2.3 kullanılır (Palamutcu, 2008).

$$\text{Antibakteriyel Aktivite } (\%) = (\mathrm{A} - \mathrm{B}/\mathrm{A})\mathrm{x}100 \qquad (2.3)$$

Bu durumda, A işlenmemiş kontrol numunesinin ortalama koloni sayısını, B ise belirlenen süre dışında en düşük koloni sayısına sahip saat başına ortalama koloni sayısını belirtir.

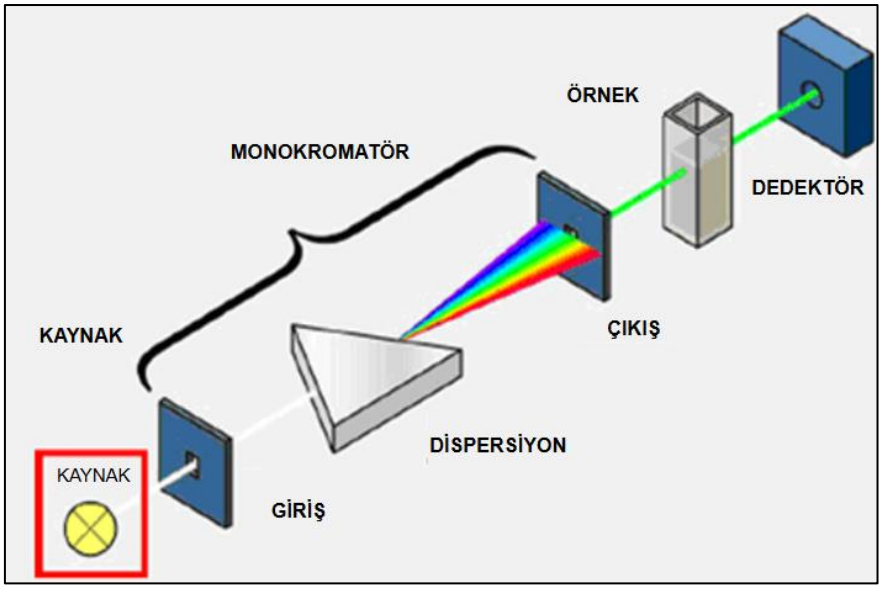
2.2.6.11. Ultraviyole ve Görünür ışık (UV-Vis) Spektroskopi

Güneş, Dünya için ana enerji kaynağıdır ve Dünya'da yalnızca ultraviyole (UV), görünür ve kızılötesi (IR) ışıklar olmak üzere çok çeşitli dalga boyları üretir (Nikafshar ve diğ., 2017). UV radyasyonu 100-400 nm'lik bir elektromanyetik spektrum aralığını kapsar. UV ışığı parlaklık ve yumuşaklık kaybına, boyalarda ve pigmentlerde renk değişimlerine, plastiklerin ve kağıtların sararmasına ve ufalanmasına, güneş yanığına ve sanat eserlerinin tahribatına neden olabilir. UV radyasyonu, özellikle hassas ürünler, örneğin yiyecekler ve ilaçlar için çok zararlıdır (Pan ve diğ., 2018; Parejo ve diğ., 2010; Nikvarz ve diğ., 2020).

UV ışını, singlet oksijenin salınmasıyla başlatılan bir dizi tepkime nedeniyle gıdaların lezzet kalitesini, ışığa duyarlı besin maddelerini ve görsel özelliklerini etkileyebilir. UV ışığının taze et rengi üzerindeki etkisinin önemli olduğu bulunmuştur. Ek olarak, sebzelerin renk bozulması ve lipitlerin fotooksidasyonu, UV ışığının gıda malzemeleri

üzerindeki etkisiyle ilişkili olan ana sorunlardır (Bekbölet, 1990). Bu nedenle, gıda ambalaj malzemelerinde UV koruyucu özellikler geliştirmek için farklı çalışmalar yürütülmüştür (Goudarzi ve diğ., 2017; Shahabi-Ghahfarrokhi ve diğ., 2015; Babaei-Ghazvini ve diğ., 2018).

Bu doktora tez çalışmasında kullanılan Mettler Toledo UV5 marka cihaz, laboratuvar ortamlarında sıvı, katı veya ince film örneklerinin optik özelliklerini analiz etmek için yaygın olarak kullanılan bir UV-Vis spektrofotometresidir. Spektrumun ultraviyole (UV) ve görünür (Vis) bölgelerindeki ışığın emilimini ölçerek çalışır ve bir örneğin kimyasal ve fiziksel özellikleri hakkında bilgiler sağlar. UV5 cihazı, hem UV ışığı (200-400 nm) hem de görünür ışık (400-800 nm) üretebilen bir ışık kaynağı içerir. Tipik olarak, cihaz bir döteryum lambası (UV bölgesi için) ve bir tungsten lambası (görünür bölge için) kullanır. Bu lambalar geniş bir dalga boyu aralığında ışık üretir. Kaynaktan gelen ışık, belirli bir ışık dalga boyunu izole eden monokromatörden geçer. Monokromatör, yalnızca seçilen dalga boyunun numuneye yönlendirilmesini sağlayarak, cihazın birden fazla dalga boyunda ışık emilimini ölçmesine olanak tanır. Numuneden geçtikten sonra kalan ışık dedektör tarafından ölçülür. Dedektör iletilen ışık miktarını yakalar ve bunu absorbans veya geçirgenlik olarak kaydeder. Numune tarafından belirli bir dalga boyunda emilen ışık miktarı, numunenin kimyasal bileşimi ve yapısıyla doğrudan ilişkilidir. Şekil 2.39 ile gösterilen, UV-Vis cihazı çalışmasının şematik olarak gösterimidir.



Şekil 2.39. UV-Vis şematik gösterimi (Gohain, 2009)

2.7. Literatür Taraması

Doktora çalışmasının bu bölümünde teze konu olan akıllı ambalajlama malzemeleri ile ilgili güncel literatür araştırılmış ve son derece önemli çalışmalar rapor halinde sunulmuştur. Tez toplamda 4 farklı iş paketinden oluşmaktadır. Sırası ile ilk iki iş paketi kapsamında PE/TPS ve PLA/TPS karışımları, üçüncü iş paketinde PE/TPS/KUR ve PLA/TPS/KUR kompozitlerinin, dördüncü iş paketi kapsamında ise KUR ve AgNP katkılı PE/TPS ve PLA/TPS hibrit polimer karışımlarının hazırlanıp özelliklerinin incelendiği çalışmalar özetlenmiştir.

2.7.1. PE/TPS Karışımları

PE'in ambalaj malzemesi olarak kullanılması onun üstün özelliklerinden fayda sağlamak için oldukça büyük bir potansiyel sunar. Fakat ambalaj malzemesinin maliyetinin düşürülmesi, olası dezavantajlarının giderilmesi ve petrol bazlı kaynakların kullanımının azaltılabilmesi için farklı polimerlerle karıştırılarak kullanıldığı çeşitli çalışmalar literatürde mevcuttur. Petrol bazlı PE'nin, TPS ile harmanlanması hem maliyetin kısmen düşmesine hem de kısmen biyobozunur ve yeni özelliklere sahip malzemeler elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu alanda yapılan çalışmaların çoğu uyumsuz olan bu iki polimerin uyumlaştırılması ile geliştirilmiş çalışmaları kapsar. Literatürde polietilen graft maleik anhidrit (PE-g-MAH), polipropilen- graft -maleik anhidrit (PP- g -MA), poli (etilen- ko -glisidil metakrilat) (PEGMA), poli (etilen- ko -vinil alkol) (EVOH), poli (etilen- ko -akrilik asit) (PEAA) gibi diğer kopolimerler, polimer-hidrofilik dolgu sistemleri için uyumlulaştırıcılar olarak başarıyla kullanılmıştır. Bunlardan PE-g-MA, AYPE ve TPS arasında en gelişmiş uyumluluğa yol açtığı için en sık kullanılanıdır. Bu durum PE-g-MA'nın maleik anhidrit grupları ile nişastanın hidroksil grupları arasındaki esterleşme tepkimelerine bağlanabilir Thurber ve diğ., 2012; Ning ve diğ., 2007).

Stelescu ve ark. 2024 yılında yaptıkları çalışmada, AYPE/TPS karışımlarının özelliklerini iyileştirmeyi hedeflemişlerdir. TPS bileşimi nişasta: gliserol: sorbitol: sitrik asit 60:20:20:2 olacak şekilde ayarlanmıştır. AYPE/TPS oranı 80/20 eriyik ekstrüzyon yöntemi ile elde edilmiştir. Uyumlaştırmak için kullanılan PE-g-MAH ve etilen-propilen-terpolimer kauçuk (EPDM) ise ağırlıkça sırası ile %10 ve %25'tir. Çekme dayanımı ve yırtılma dayanımı değerleri, AYPE'nin TPS ile karıştırılmasıyla sırasıyla

%13,25 ve %44,34 oranında azalmıştır. PE-g-MAH uyumlulaştırıcı madde içeren örnek, uyumsuz örneğe kıyasla iyileşme göstermiştir (sırasıyla %6,59 ve %40,47). EPDM elastomerinin AYPE/TPS karışımına eklendiğinde, çekme dayanımı ve yırtılma dayanımı için sırasıyla %20,72 ve %21,9 oranında azalmalar gözlemlenmiştir. Bu durum elastomerin eklenmesi sonucu kristalin faz yüzdesindeki azalmadan kaynaklanıyor olabilir. Bu nedenle, polimer karışımlarının çekme ve yırtılma dayanımı değerleri, her bir bileşenin bireysel değerlerine aynı zamanda karışım bileşenleri arasındaki uyumluluğa da bağlıdır (Stelescu ve diğ., 2024).

Aslan ve ark. 2023 yılında yaptıkları çalışmada gliserol ve sorbitolle plastikleştirdikleri nişasta ile 80/20, 70/30, 60/40 ve 50/50 AYPE/TPS karışımlarını ekstrüzyon yöntemi ile karıştırıp sıcak pres ile kalıplayarak çeşitli konsantrasyonlarda filmler elde etmişlerdir. Uyumlaştırıcı olarak seçilen polietilen-aşılanmış maleik anhidrit (PE-g-MAH) ağırlıkça %1 ve %3 oranında kullanılmıştır. Yapılan karakterizasyon testleri uyumlaştırıcı olmayan filmlerde TPS miktarı arttıkça karışımların T_m değerlerinin arttığını göstermiştir. %1 ve %3 uyumlaştırıcı varlığında bu değer artan oranda azalmıştır. Ayrıca TPS'nin nispeten düşük çekme dayanımı özellikle 50/50 matriste %55 oranında artmıştır. Bu değer %3 g-MAH varlığında %60'a kadar iyileşmiştir (Aslan ve Kaya, 2023).

Zaman ve ark. 2022 yılında yaptıkları çalışmada, çift vidalı ekstrüder kullanarak patates nişastasından elde edilen TPS ve AYPE karışımları oluşturmuşlardır. Ağırlıkça %10-15-20-30 oranında TPS oranı arttırılmış filmler elde edilmiştir. Uyumlaştırıcı olarak seçilen PE-g-MAH ve dicumyl peroxide (DCP) %3 olacak şekilde ayrı ayrı eklenmiştir. Sonuçlar çekme dayanımı ve darbe dayanımının TPS içeriği arttıkça kademeli olarak azaldığını göstermiştir. Uyumlulaştırıcıların ayrı eklenmesi kompozitin mekanik özelliklerini iki farklı uyumlaştırıcı türü içinde iyileştirmiş, fakat DCP %10 TPS içeriğinde daha iyi mekanik sonuçlar göstermiştir. Morfolojik gözlemler, uyumlulaştırılmış kompozitlerin TPS ve AYPE arasında iyi bir bağ oluşturabileceğini ve nişasta parçacıklarının polimer matrisinde eşit şekilde dağıldığını göstermiştir (Zaman ve Khan, 2022).

Altayan ve ark. 2021 yılında yaptıkları çalışmada, mısır nişastası kullanılarak hazırlanan TPS karışımlarının uyumlaştırılmasını amaçlamışlardır. TPS/DAYPE'den oluşan ve uyumlulaştırıcı olarak farklı oranlarda PE-g-MAH içeren karışımları çift vidalı ekstrüder ile hazırlamışlardır. Bu çalışmanın yeniliği, en iyi karışım özelliklerini elde etmek için

gereken kritik PE-g-MAH konsantrasyonunu belirlemektir. %7 uyumlulaştırıcı içeren karışımlarda, PE-g-MAH'daki tüm mevcut maleik anhidrit gruplarının nişastanın hidroksil gruplarıyla tepkimeye girerek yeni ester bağları oluşturduğunu FTIR testi ile kanıtlanmıştır. Termal kararlılık, PE-g-MAH konsantrasyonunun %7'ye kadar artmasıyla iyileşmiş, ardından %9'da ise tekrar azalmıştır. Kopma uzaması ve çekme dayanımı, PE-g-MAH'ın ağırlıkça %7 değeriyle en yüksek değere ulaşmıştır. Seçilen nişasta türü de bu oranın belirlenmesinde etken faktördür (Altayan ve diğ., 2021).

Datta ve ark. tarafından 2018 yılında yapılan çalışmada nişastanın AYPE'nin mekanik özellikleri ve parçalanabilirliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. AYPE/mısır nişastası/uyumlaştırıcı karışımları çeşitli oranlarda tek vidalı ekstrüzyon ile hazırlanmıştır ve saf AYPE'nin performansıyla karşılaştırılmıştır. Ağırlıkça %60 AYPE, %30 nişasta ve %10 benzil bütil ftalat (plastikleştirici) içeren filmin, saf AYPE ile karşılaştırıldığında 16,2 MPa nihai süneklik dayanımı ve %140 kopma uzamasıyla paketleme amaçları için en iyi özellikleri sergilediği raporlanmıştır. Ayrıca karışımların biyolojik olarak parçalanabilirlik derecesini incelemek için 4 ay boyunca yapılan toprağa gömme testi sonucu, biyo-dolgu maddesinin (mısır nişastası) AYPE matrisine entegre edilmesi, AYPE filminin parçalanabilirliğini artırdığı gözlenmiştir (Datta ve Halder 2018).

Khanoonkon ve ark. 2016 yılında yaptıkları çalışmada DAYPE/TPS karışımlarını 60/40 oranında hazırlamışlar ve uyumlaştırıcı olarak %0, 1, 3, 5 stearik asit aşılanmış nişasta (ST-SA) kullanmışlardır. Mevcut çalışmada DAYPE/TPS karışımı için eriyik ekstrüzyon yöntemi kullanılmış ve etkili bir uyumlulaştırıcı olarak önerilen ST-SA miktarı %1 olarak raporlanmıştır. Bunun sebebi DAYPE matrisinde TPS fazının en küçük boyutunu ve en iyi dağılımını sağlamıştır (Khanoonkon ve diğ., 2016).

Sabetzadeh ve ark. 2015 yılında yaptıkları çalışmada, iyi paketleme özelliklerine ve yüksek TPS içeriğine sahip çevre dostu malzemeler elde etmek için AYPE/DAYPE/TPS filmlerini hazırlamışlardır. Karışım hazırlama, çift vidalı bir ekstrüderde gerçekleştirilmiştir. AYPE/DAYPE (70/30 ağırlık/ağırlık) ağırlıkça %5 ila %20 oranında TPS ve %3 oranında PE-g-MAH ile karıştırılarak hazırlanmış ve SEM sonuçları, TPS'nin PE matrislerinde oldukça iyi dağıldığını göstermiştir. DSC analizi sonucu, TPS'in DAYPE'den daha belirgin bir şekilde AYPE'nin kristalizasyonu üzerinde etkili olduğunu göstermiş ve ASTM D4635'te belirtildiği gibi, ambalajlama uygulamaları için gereken

mekanik özellikler %15 ağırlık oranında TPS ilave edilen film ile elde edilmiştir (Sabetzadeh ve diğ., 2015).

Madrigal ve ark. 2014 yılında yaptıkları çalışmada, farklı uyumluluk sistemleri kullanarak ağırlıkça %30 TPS içeren polietilen (Green PE) filmlerinin eriyik ekstrüzyon yöntemi ile üretimini bildirmişlerdir. Filmler ekstrüder kullanılarak hazırlanmış ve PE-g-MAH oranı %5 olarak sabit tutulmuştur. SEM sonuçları ve kopma anındaki uzamada meydana gelen belirgin artış, yeşil PE matrisinde dağılmış TPS alanlarının gözle görülür bir boyutta küçülmesini ifade eder. Bu durum uyumlaştırmanın düzgün bir şekilde sağlandığını gösterir (Samper-Madrigal ve diğ., 2015).

Taguet ve ark. 2009 yılında yaptıkları çalışmada TPS içeren polimer karışımlarındaki arayüz/morfoloji ilişkilerini raporlamışlardır. Ağırlıkça 80/20 olacak şekilde hazırlanan YYPE/TPS karışımında TPS'in gliserol içeriği %24-28-36-40 şekilde ayarlanmıştır. YYPE/TPS filmleri çift vidalı bir ekstrüzyon kullanarak hazırlanmış ve karışımların tamamında uyumlaştırıcı olarak kullanılan PE-g-MAH ağırlıkça %2 olacak şekilde sabit tutulmuştur. PE-g-MA kopolimeri başlangıçta gliserol açısından zengin tabaka ile tepkimeye girer daha sonra klasik bir arayüz modifikasyon protokolü aracılığıyla nişasta açısından zengin faz ile tepkimeye girer. Ayrıca hem kopma anındaki uzama hem de darbe özellikleri önemli ölçüde artar (Taguet ve diğ., 2009).

Wang ve ark. 2007 yılında yaptıkları çalışmada sitrik asidin (ağırlıkça %0,6-1-2-3) TPS/DAYPE karışımlarının özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Sonuçlar karışımın mekanik özelliklerinin ve akışkanlığının sitrik asit varlığında büyük ölçüde arttığını göstermiştir. Sitrik asit varlığında TPS/DAYPE karışımları iki adım ekstrüzyon tekniği ile hazırlanmıştır. Bu teknik, karışımların uyumluluğunu ve mekanik özelliklerini iyileştirmeye, TPS ve TPS/DAYPE karışımlarının viskozitesini azaltmaya olanak sağlamıştır. Sitrik asidin asitliğinin mısır nişastası granüllerinin parçalanması ve çözünmesi için elverişli olduğu, nişastadaki zincir dolaşıklığını bozduğu ve nişasta moleküllerinin etkileşimini zayıflattığına atfedilmiştir (Ning ve diğ., 2007).

Shujun ve ark. 2005 yılında yaptıkları çalışmada, gliserol miktarı %30 olan mısır nişastası ile oluşturdukları DAYPE/TPS karışımlarını ekstrüder kullanılarak hazırlanmıştır. %50-60-70-80-90 olmak üzere 5 farklı TPS oranında denemeler gerçekleştirmişler. MAH ve

DCP uyumlaştırıcı olarak seçmişler ve oranlarını sırasıyla ağırlıkça %1 ve %0,1 olarak belirlemişlerdir. MAH içeren TPS/DAYPE karışımları, MAH içermeyen karışımlara kıyasla daha iyi mekanik özellikler, morfoloji özellikleri, ısıl özellikler ve reoloji özellikleri göstermiştir. Karışımların özelliklerindeki iyileşme, TPS/DAYPE uyumluluğundaki artışa atfedilmiştir. MAH içeren karışımlardaki nişasta ve DAYPE'nin karakteristik IR pikleri, MAH içermeyen karışımlara göre daha fazla değişmiştir. Tüm bunlar, DCP'nin varlığında, TPS/DAYPE karışımlarına MAH eklenmesinin TPS ve DAYPE arasındaki uyumluluğu iyileştirdiğini göstermiştir (Shujun ve diğ., 2005).

Bikiaris ve ark. 1998 yılında yaptıkları çalışmada AYPE/TPS karışımlarını eriyik ekstrüzyon yöntemi ile hazırlamışlardır. TPS oranını ağırlıkça %5-10-15-20-30 oranında değiştirirken uyumlaştırıcı olarak kullandıkları PE-g-MAH oranını %0,4 ve %0,8 olarak değerlendirmişlerdir. SEM sonuçları ile %0,8 PE-g-MAH karışımının %0,4 oranından daha iyi karışım sergilediğini raporlamışlardır. %0,8 PE-g-MAH içeren karışım saf AYPE ile aynı çekme dayanımı sergilerken uyumlaştırıcının varlığı malzemenin biyolojik bozunma hızını önemli ölçüde etkilemiştir. Bu çalışma ile blown film tekniği ile üretim için bu karışımın uygun olduğunu kanıtlanmıştır (Bikiaris ve Panayiotou 1998).

PE/TPS esas olarak çevre dostu ve yenilenebilir malzemelerden üretildiği için ilgi çekicidir, bu da gelecekte PE kullanımının azaltılmasıyla sonuçlanabilir ve hem biyobazlı hem de biyolojik olarak parçalanabilir polimerik karışım sistemleri için uygulanabilir. Oktanoatlı nişasta (Aburto ve diğ., 1997) epiklorohidrin çapraz bağlı nişasta (Garg ve Jana 2007) adipat nişastası ve asetillenmiş nişasta (Nakamura ve diğ., 2005) arasındaki kısıtlı arayüz yapışmasını aşmak ve karışım özelliklerini iyileştirmek için PE ile harmanlanabilmektedir.

2.7.2. Kurkumin Takviyeli Kompozitler (PE, TPS)

Zhai ve ark. tarafından yapılan çalışmada, KUR (1 g) ve AYPE (T_m:130 °C) kullanılarak eriyik ekstrüzyon yöntemi ile hidrofobik bir film geliştirilmiştir. KUR tozunun 180 °C ve üzeri sıcaklıkta yoğun bir şekilde oksitlendiğini bu yüzden 130 °C 'de bozunmaya uğramadan çalışabileceğini raporlamışlardır. Yapılan karakterizasyon testleri sonucu gıda paketlemesi için kullanılacak olan KUR filminin amonyağa duyarlı olduğunu kanıtlamışlardır. Ayrıca, gümüş sazan ve sığır etinin bozunması ile yani etlerin uçucu

aminleriyle filmlerin tepkimeye girmesi sonucu, akıllı filmlerin renginin sarıdan kahverengiye açıkça bir renk değişimine uğradığını gözlemlemişlerdir (Zhai ve diğ., 2020).

Zia ve ark. 2019 yılında AYPE/KUR filmlerini ekstrüder ile harmanlayıp sıcak pres ile kalıplamışladır. Ağırlıkça %1-2-3-5-7 oranında KUR eklenerek elde edilen KUR/AYPE filmlerinin, polimerin ısıl işlenebilirliğini değiştirmeden ısıl bozunmaya karşı geliştirilmiş stabilite sunduğunu raporlamışlardır. KUR'un AYPE karışımına dahil edilmesi, geliştirilmiş hidrofobisite nedeniyle polimer filmin su buharı bariyer performansını önemli ölçüde iyileştirmiştir. Ek olarak, aktive edilmiş filmler, lipit oksidasyonuna karşı yeterli antioksidan aktivitesi ile aktif bileşiği çevreleyen ortama sürekli ve istikrarlı bir şekilde salındığını göstermişlerdir (Zia ve diğ., 2019).

Campos ve ark. 2019 yılında yaptıkları çalışmada KUR içeren PBAT/TPS filmlerini elde etmeyi amaçlamışlardır. Bu amaçla, chia yağını oksidatif bozunmadan korumak için aktif olarak çalışan bir antioksidan ve antimikrobiyal ambalaj tasarlamışlardır. Filmlerin morfolojik, mekanik, ısıl, antioksidan ve antimikrobiyal değerlendirmesi, %0,50 ve %0,75 KUR ilavesiyle filmin özelliklerini etkileyip etkilemediğini belirlemek için gerçekleştirilmiştir. KUR'un dahil edilmesi, Gram negatif (*Pseudomonas aeruginosa* ve *Escherichia coli*) ve Gram pozitif (*Staphylococcus aureus*) bakterilere karşı antimikrobiyal aktivite ve filmlere antioksidan aktivite kazandırmıştır. Hazırlanan bu filmler, chia yağı ambalajı olarak karakterize edilmiştir. 60°C'de 7 gün boyunca hızlandırılmış stabilite testi, yağ bozunmasını başarılı bir şekilde engellendiğini doğrulamıştır (De Campos ve diğ., 2019).

Wu ve ark. 2019 yılında yaptıkları çalışmada deniz ürünleri tazeliğinin izlenmesi için akıllı filmleri, KUR'un kitosan (CS)/oksitlenmiş kitin nanokristal (O-ChNCs) matrisine dahil edilmesiyle geliştirmişlerdir. Gıda depolama sırasında kıl kuyruğu ve karidesin bozulmasını izlemek için kullanılan Cur-CN filmlerinin rengi pH'daki değişime göre değişmiştir. Bu çalışma, üretilen akıllı filmin deniz ürünlerinin tazeliğini izlemede kullanım için büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir (Wu ve diğ., 2019).

Liu ve ark. 2018 yılında yaptıkları çalışmada KUR ile birleştirilmiş κ-karragenan (Car) bazlı yeni filmleri, gıdaların tazeliğinin izlenmesi için geliştirmişlerdir. KUR oranı

ağırlıkça %1-3-5-7 olarak belirlenen filmler çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlanmıştır. Akıllı filmler depolama sırasında domuz eti ve karidesin bozulmasını izlemek için başarıyla kullanılmıştır. Doğal pH kolorimetrik göstergesi olarak, KUR içeren Car filmlerinin, gıdaların tazeliğinin izlenmesinde büyük bir potansiyele sahip olabileceğini raporlamışlardır (Liu ve diğ., 2018).

KUR, zerdeçaldan (Curcuma Longa L.) çıkarılan, antioksidan ve antimikrobiyal aktivite gibi biyoaktif özellikleri nedeniyle kapsamlı bir şekilde incelenen doğal bir boyar maddedir. Kurkumin jelatin filmlere (Musso ve diğ., 2017) ve selüloz asetat filmlere (Baldino ve diğ., 2017) çözeltiden dökme yöntemi ile eklenmiş ve özellikleri incelenmiştir.

KUR'un doğal pH indikatörü olarak farklı polimerlerle, AYPE filmlerle ve TPS filmlerle ayrı ayrı kullanıldığı ve özelliklerinin incelendiği literatürde bulunan çalışmalar yukarıda özetlenmiştir. Ancak literatürde KUR'un PE/TPS karışımında ekstrüde filmlere uygulandığı ve akıllı ambalajlama için kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

2.7.3. PLA/TPS Karışımları

PLA ve TPS polimer karışımlarının geliştirilmesi, biyolojik olarak parçalanabilir bir formülasyon olması nedeniyle bilim camiasının oldukça dikkatini çekmiştir. Bu karışımlar ayrıca ekstrüde edilebilen ambalaj filmleri olarak pazarda ticarileştirilmiştir (Khalid ve diğ., 2017) ve gıda ambalajında uygulanmak üzere en çok çalışılan formülasyon olduğu bildirilmiştir. Ancak PLA'nın ambalaj malzemesi olarak kullanımı, kısa raf ömrü için çok ekonomik görünmeyen yüksek işleme maliyetleri nedeniyle sınırlıdır. (Collazo-Bigliardi ve diğ., 2019). Bu polimer karışımlarının üretiminin, ambalajların etrafa atılmasından kaynaklanan çevresel hasarı en aza indirmenin yanı sıra, her bir malzemenin sınırlamalarını telafi etmeye yardımcı olduğunu da vurgulamak çok önemlidir (Nazrin ve diğ., 2020). Bu yüzden PLA'nın nispeten düşük maliyetli TPS ile harmanlanması ve gıda ambalajı uygulamalarında kullanılması gelecek vaad etmektedir. Normalde, şimdiye kadar belirtilen bu iki polimerden meydana gelen polimer karışımları uyumsuz olarak nitelendirilir, çünkü PLA görece hidrofobik bir malzemedir ve nişasta hidrofiliktir (Romagnolli ve diğ., 2020). Sonuç olarak, iki polimer arasındaki arayüz

yapışması yetersizdir ve bu nedenle bu soruna çözümler aranmıştır (Khalid ve diğ., 2017). Olası çözümler arasında, bir uyumlulaştırıcı maddenin kullanılmasının, üretilen polimer karışımları için daha iyi bir performansı garanti edebilecek yeterli sinerji elde etmek için etkili olduğu gösterilmiştir (Carneiro da Silva ve diğ., 2023).

Uyumlulaştırıcıların PLA ve TPS karışımları arasındaki etkileşimi geliştirmek için gerekli olduğu yaygın olarak kabul edilmiştir ve çözüm olarak çeşitli bağdaştırıcılar önerilmiştir. Poli (vinil alkol) (PVA) yaygın bir seçimdir, çünkü hem PLA hem de nişasta ile etkili bir şekilde etkileşime girebilir ve TPS'nin PLA matrisi içinde daha iyi dağılmasına yardımcı olur (Auras ve diğ., 2010). Poli (hidroksiester eter) de umut vericidir hem PLA hem de TPS ile hidrojen bağı kurmayı kolaylaştıran fonksiyonel gruplar sunarak arayüz yapışmasını iyileştirir. Ester işlevselliğine sahip bir plastikleştirici olan asetil trietil sitrat (ATEC), yalnızca iki polimer arasındaki uyumluluğu değil, aynı zamanda esnekliklerini ve işlenebilirliklerini de artırmak için önerilmiştir (Auras ve diğ., 2010). Yaygın olarak incelenen bir diğer uyumlulaştırıcı, nişastadaki hidroksil gruplarıyla tepkimeye girerek PLA ve TPS arasındaki bağı iyileştiren maleik anhidrittir (MAH). MAH aşılanmış PLA'nın (PLA-g-MA) kullanımı özellikle önemlidir, çünkü maleik anhidritin PLA üzerine aşılanması, nişasta ile etkileşimi artıran ve daha iyi karışım özelliklerine yol açan fonksiyonel gruplar sağlar (Wang ve diğ., 2007). Akrilik asit aşılanmış PLA, PLA/TPS karışımının uyumluluğunu iyileştirmek için de raporlanmıştır; aşılanmış akrilik asit grupları arayüz bağını ve dolayısıyla karışımın mekanik ve ısıl özelliklerini iyileştirmiştir. Nişasta aşılanmış PLA, nişastanın PLA'ya kimyasal olarak bağlandığı, uyumluluğu iyileştirirken karışımın biyolojik olarak parçalanabilirliğini de geliştiren bir başka yenilikçi yaklaşımdır. Bir diğer yaklaşım, gıda ile uyumlu olmayan ve kullanımı FDA tarafından yasaklanan izosiyanat grupları içeren kimyasal uyumlulaştırıcıların kullanımıdır. PLA/TPS karışımı uyumluluğunu iyileştirmenin etkili bir yolu olarak önerilmiş olan bu bileşikler, iki polimer arasında üretan bağları oluşturarak arayüzü güçlendirir ve faz ayrımını en aza indirir (Wang ve diğ., 2007; Auras, 2010). Tüm bunlardan PLA-g-MA, PLA ve TPS arasında en gelişmiş uyumluluğa yol açtığı için en sık kullanılanıdır. Bunun sebebi, PLA-g-MAH'ın maleik anhidrit grupları ile nişastanın hidroksil grupları arasındaki esterleşme tepkimelerine bağlanabilir. PLA ve TPS filmlerinin gıda ambalajına uygulanmasının potansiyeli hakkında çok sayıda literatür

incelemesi yayınlanmıştır; ancak yalnızca seçilen yayınların karakterizasyon sonuçları bu bölümde bildirilmiştir.

Vala ve ark. 2025 yılında yaptıkları çalışmada PLA/TPS (0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10, 100/0) karışımlarını farklı oranlarda PLA-g-MAH (%3-5-7-9) ile uyumlaştırmayı denemişlerdir. Özellikle 70/30 ve 80/20 karışımları üzerine yoğunlaşmışlar ve 300 °C'de 70:30 karışımında, %0 uyumlaştırıcıda 9,4'ten %9 PLA-g-MA varlığı ile 1,9'a düşen ağırlık kaybı ile üstün ısıl kararlılık göstermiştir. Biyolojik bozunma çalışmaları, 70:30 karışımı için daha hızlı ayrışmayı doğrulamış ve aynı koşullar altında %80:20 karışımı için %7,6'ya kıyasla, %7 uyumlulaştırıcıda 15 günde %8,7 ağırlık kaybı kaydedilmiştir. Mekanik özellikler, özellikle daha yüksek TPS içeriğine sahip karışımlar için, artan uyumlulaştırıcı konsantrasyonuyla önemli iyileştirmeler göstermiştir. (Vala ve diğ., 2025).

Alikarami ve ark. 2022 yılında yaptıkları çalışmada gaz geçirgenliğini azaltmak için PLA/TPS karışımına nano kil ekleyerek PLA-g-MAH ile uyumlulaştırılmış bir nanokompozit filmleri oluşturmuşlardır. Yöntemleri, gıda ambalajlama uygulamaları için PLA/TPS (ağırlıkça %75/25) karışımının çeşitli yönlerini değiştirmekti ve bu amaçla iki ayrı aşamalı sistem geliştirdiler. İlk aşamada, PLA-g-MA sentezlenmiş ve karışıma farklı seviyelerde (0–6 phr) eklenmiştir. DMTA grafikleri ve SEM görüntüleri ile 4 phr'nin maksimum uyumlulaştırma etkisini verdiğini raporlamışlardır. İkinci aşamada, optimize edilmiş formülün (PLA/TPS4phr) kil nanokompozitini, optimum dispersiyona ulaşmak için geliştirmişlerdir. XRD analizleriyle bu karışımın oldukça etkili olduğu kanıtlamışlardır (Alikarami ve diğ., 2022).

Wang ve ark. 2007 yılında yaptıkları çalışmada PLA/TPS (%50/50, 40/60, 30/70), karışımlarını MAH (%0,3, 0,4, 0,5) ve DCP (%0,03, 0,04, 0,05) ile uyumlaştırmışlardır. Tek vidalı ekstrüder ile harmanladıkları karışımlarının ısıl, morfolojik ve mekanik özelliklerini karakterize etmişlerdir. Sonuçlar uyumlaştırılmış karışımların özellikle çekme dayanımının %40,5 MPa daha yüksek olduğunu göstermiştir. TGA analizi sonuçlarına göre karışımların ısıl olarak daha kararlı hale geldiği raporlanmıştır (Wang ve diğ., 2007).

Trinh ve ark. 2021 yılında yaptıkları çalışmada, gıda ambalajı için PLA/TPS bazlı çok katmanlı filmleri (sıkıştırma kalıplama ve daldırma kaplama) geliştirmişlerdir. TPS ve PLA katmanları arasındaki arayüz yapışmasını iyileştirmek için MAH reaktif ekstrüzyonda kullanılmıştır. Çok katmanlı filmlerin fiziksel-mekanik özelliklerini daha da iyileştirmek için TPS katmanına montmorillonit kili (1, 3 ve 5 phr) dahil edilmiştir. Karakterizasyon testleri sonucu üstün mekanik ve bariyer özellikleri elde edilmiştir. Çok katmanlı filmdeki optimum montmorillonit içeriği 3 phr olarak belirlenmiş ve bu da TPS filmine kıyasla nem bariyerinde %1300'lük bir iyileştirme ile sonuçlanmıştır. Ayrıca, PLA filmine kıyasla oksijen bariyerinde %3300'lük bir iyileştirme raporlanmıştır (Trinh ve diğ., 2021).

Noivoil ve ark. 2020 yılında yaptıkları çalışmada, PLA/TPS (50/50) karışımını uyumlulaştırıcı olarak oligo (laktik asit) aşılanmış nişasta kullanarak (OLA-*g*-nişasta*)* (%1, 2, 3 ve 5 ağırlıkça) blown film tekniği ile üretimi raporlamışlardır. Sonuçlara göre, OLA-*g*-nişastanın kullanımı TPS faz ile PLA matrisi arasındaki uyumluluğu iyileştirmiştir. Uyumlulaştırıcı ayrıca filmlerin kopma uzamasını yaklaşık %280 oranında artırmanın yanı sıra su buharı ve oksijen bariyer özelliklerini, su direncini ve ısıl kararlılığı geliştirmiştir. OLA- *g*-nişasta eklendiğinde karışımlardaki PLA'nın T_g, soğuk kristalleşme (T_c/T_{cc}) ve erime (T_m) sıcaklıkları daha yüksek sıcaklıklara doğru değişmiştir. PLA/TPS filminin önemli ölçüde iyileştirilmiş esnekliği, biyolojik olarak parçalanabilir esnek ambalaj olarak kullanım için yüksek potansiyel sunmaktadır (Noivoil ve Yoksan, 2020).

Ferrarezi ve ark. 2013 yılında yaptıkları çalışmada (Ferrarezi ve diğ., 2013) mekanik özelliklerini iyileştirmek istedikleri PLA/TPS karışımları için poli (etilen glikol) (PEG) kullanmıştır, Haryńska ve ark. 2018 yılında yaptıkları çalışmada PLA/TPS/epoksitlenmiş soya fasulyesi yağı (ESO) kullanmışlardır (Haryńska ve diğ., 2018). Ke ve ark. 2003 yılında yaptıkları çalışmada bir plastikleştirici olarak trietil sitrat ve bir uyumlulaştırıcı olarak metilendifenil diizosiyanat (MDI) kullanarak karışımları üretmişlerdir. Trietil sitratın kopma uzamasını ve tokluğu iyileştirdiği ancak, nişasta ve PLA'daki MDI'nin birleştirme etkilerini iyileştirmediğini raporlamışlardır (Ke ve Sun 2003). Son zamanlarda, fenildiizosiyanatın (PDI) karışımların özellikleri üzerindeki etkisi, sitrik asit (CA) ile modifiye edilmiş nişasta kullanılarak incelenmiş ve PDI'nin PLA matrisinde TPS

parçacıklarının daha iyi bir boyut dağılımına ve iki faz arasında daha iyi arayüz etkileşimlerine yol açtığı keşfedilmiştir (Karagöz ve Özkoç, 2013).

Detyothin ve ark. 2015 yılında yaptıkları çalışmada PLA/TPS (ağırlıkça %70/30) karışımlarını PLA-g-MAH ile aşılayarak çift vidalı ekstrüder ile elde etmişlerdir. TPS oranını ağırlıkça %30'da sabit tutarak PLA'nın yüzdesinden azaltmışlar ve PLA-g-MAH oranını %7-14-35-56 olacak şekilde arttırmışlardır. İkili karışımların ısıl, fiziksel, mekanik ve morfolojik özellikleri analiz edilmiş ve mekanik özelliklerin iyileştiği raporlanmıştır (Detyothin ve diğ., 2015).

Moghaddam ve ark. 2018 yılında yaptıkları çalışmada, eş yönlü dönen çift vidalı bir ekstrüder kullanarak PLA ile plastikleştirilmiş asetil tributil sitrat (P-PLA) ve TPS karışımları elde etmişlerdir. Morfolojik, reolojik ve çekme özelliklerini inceleyerek PLA-g-MA içeriğinin reaktif bir uyumlulaştırıcı olarak karışım uyumluluğu üzerindeki etkisini araştırmışlar ve 4 phr'lik optimum PLA-g-MA içeriğine sahip P-PLA/TPS (80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 w/w) karışımlarının, önemli gelişmeler göstererek gelişmiş morfolojik ve reolojik özellikler sergilediğini raporlamışlardır. Uyumlaştırılmamış karışıma kıyasla çekme dayanımında %158 ve kopma uzamasında %276 artış gözlenmiştir. Araştırmacılar ayrıca TPS içeriğinin karışımların ısıl kararlılığı ve nem emme özellikleri üzerindeki etkisini de incelemişler ve TPS içeriği giderek arttıkça ısıl kararlılıkta bir azalma ve nem içeriğinde bir artış gözlemlemişlerdir. (Moghaddam ve diğ., 2018).

2.7.4. Kurkumin Takviyeli Kompozitler (PLA, TPS)

Fan ve ark. 2023 yılında yaptıkları çalışmada Shiitake mantarlarının kalitesini göstermek için PVA/PLA bazlı akıllı ambalajları çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlamışlardır. İndikatör olarak seçtikleri bromtimol mavisi (BTB) ve metil kırmızısını (MR) ağırlıkça %0,2 olacak şekilde sabit tutmuşlardır. UV, morfolojik, temas açısı gibi çeşitli karakterizasyon testleri sonucu renk değişimlerini açıkça gözlemlemişlerdir. Mavi+Kırmızı karışımından elde ettikleri yeşil renkli indikatör film, mantarların bozulmasına bağlı olarak (0-9 gün) yeşil renkten sarıya (pH:4'den pH:8'e) doğru gözle görülür şekilde renk değiştirmiştir. Sentetik indikatörler ile yapılan bu çalışma düşük pH seviyelerinde bile renk değişiminin gözlenebileceğinin bir göstergesi olduğu gibi CO_2

tespiti için akıllı paketlemelerde uygulama alanı bulacağı da düşünülmektedir (Fan ve diğ., 2023).

Sobhan ve ark. 2022 yılında yaptıkları çalışmada selüloz-nanofiber/kitosan ile metil kırmızısı sentezi (CCM)/PLA filmlerini çözeltiden dökme yöntemi ile oluşturarak sığır eti ve balıkların bozulmasını izlemişlerdir. Filmlerin pH algılama analizleri sonucu, pH 4-6 arasında iken filmlerin rengi hafifçe kırmızıyken pH:8 ve üzerinde hafifçe sarıya dönmüştür. Ayrıca *E. coli* ile temas halindeki PLA/CCM filmi, agar ortamında mikrobiyal büyümede rengini kırmızıdan sarıya doğru büyük ölçüde değiştirmiştir. Mikrobiyal büyüme sırasında, *E. coli* mikroorganizmalarıyla temas halindeki agar ortamı fermente olmuş olabilir. Bu yüzden mikroorganizmayla temas halindeki PLA/CCM filmi rengini önemli ölçüde değiştirmiştir. PLA/CCM filminin tamamı değil yaklaşık %80'i 5 hafta sonra biyolojik olarak bozunmuştur. Taze et ve balık üzerinde yapılan gıda kalitesi izleme testleri sonucu filmler kırmızıdan sarıya belirli şekilde renk değiştirmiş ve fotoğraflarla raporlanmıştır. (Sobhan ve diğ., 2022).

Sentetik pigmentlerin zararları ve doğal pigmentlerin çevresel değişikliklere verdiği tepki, birçok araştırmacıyı bunların yerine doğal boyalar kullanmaya yöneltmiştir (Huang ve diğ., 2014; Rodriguez-Amaya, 2016; Sonar ve diğ., 2019). Bu nedenle, antosiyaninler, KUR, betasiyanin, karminik asit, karotenoidler ve klorofiller gibi doğal renklendiriciler, pH izleme, gaz veya sıcaklığa duyarlı boyaların geliştirilmesi için mükemmel bir potansiyel ortaya koymuştur. Bu doğal boyar maddelerin renkleri sıcaklık, nem, pH değerleri, çeşitli gazların üretimi ile farklı koşullarda önemli ölçüde değişir (Cao ve diğ., 2019; Nopwinyuwong ve diğ., 2010; Zhang ve Lim, 2018).

Literatürde PLA/KUR veya TPS/KUR katkılı akıllı filmlerin çözeltiden dökme ve/veya ekstrüder yöntemi ile hazırlanarak gıda kalitesini ve antibakteriyel/antioksidan etkilerinin incelendiği çalışmalar olmasına rağmen PLA/TPS/KUR karışımının ekstrüzyon ile harmanlandığı ve akıllı filmlerin elde edildiği bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Redfearn ve ark. 2023 yılında yaptıkları çalışmada PLA-KUR karışımlarını çift vidalı ekstrüder ile harmanlayarak elde ettikleri filmleri karides tazeliğini izlemek için kullanmışlardır. KUR oranını ağırlıkça %0,5-1-2 oranında arttırılmış ve hazırladıkları filmlerin antioksidan, temas açısı, UV-Vis ve renk değiştirme özelliklerini karakterize

etmişlerdir. Sonuçlar PLA'nın arayüz özelliklerinin KUR'un immobilizasyonuyla korunduğunu göstermektedir. KUR katkılı PLA ambalajının hidrofilik karakteri sulu ürünlerle güçlü etkileşime izin verebilir ve bu da meyve suyu, süt ürünleri, çeşni ambalajı, taze et balık gibi uygulamalarda potansiyel koruyucu işlevde olduğunu göstermektedir. Ayrıca PLA/KUR filmleri PLA'nın optik geçirgenliğini korurken üreticilerin ve tüketicilerin ambalaj içindeki ürünleri nasıl görebildiğini örnekleyen termoform kalıplar aracılığıyla görsel olarak raporlanmıştır. PLA/KUR filmlerin antioksidan aktivitesi PLA filme göre iyileşmiştir. Filmlerin NH_3 e karşı renk değişimleri ise %0,5 ve %1 KUR oranlarında benzer iken %2'de gözle görülür şekilde fark edilmiştir. Ayrıca karides bozulmasına karşı test edilen filmler öncesi/sonrası şeklinde fotoğraflanmıştır. Karides bozunması ile ortama salınan TVB-N içeriği filmlerin renk değişimleri üzerinde NH_3 kadar etkili olmamıştır. (Redfearn ve Goddard 2023).

Mali ve ark. 2024 yılında yaptıkları çalışmada gliserol ile plastikleştirilmiş TPS/KUR karışımları çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlanmıştır. KUR oranını ağırlıkça %2,5 olarak belirledikleri çalışmada renk analizleri, mekanik özellikler antioksidan/antimikrobiyal aktivite ve tavuk etlerinin gerçek zamanlı tazelik takiplerini gerçekleştirmişlerdir. KUR katkılı filmlerde mekanik özelliklerin kontrol filminden önemli ölçüde üstün olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca renk analizleri ile asidik-nötr ortam ($pH \leq 8$) koşullarında, Kur bazlı filmlerin sarı renginin değişmez olduğu, pH ortamları alkaliye ($pH \geq 9$) değiştiğinde filmlerin kırmızı-turuncu renge döndüğü raporlanmıştır. KUR eklenmesiyle temas açısı artmış bu da filmin daha hidrofobik olma eğiliminde olduğunu göstermektedir. DPPH testi analizleri KUR içermeyen filmin herhangi bir antioksidan aktivite göstermediği, KUR ile yapılan filmin (%2,5 w/w) orta düzeyde antioksidan aktivite gösterdiği görülmüştür. *S. aureus* bakterisine karşı yapılan antibikrobiyal analizler sonucu kontrol filmlerde antimikrobiyal özelliklerin olmadığı vurgulanmıştır. Bunun yerine, bu biyopolimerler muhtemelen besin maddesi olarak hareket ederek bakteri büyümesini teşvik etmiştir. Tersine, KUR içeren filmler her iki bakteride de özellikle *S. aureus'a* karşı etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Taze tavuk etinin pH'ının yaklaşık 6,05 olduğunu ve 1. Gün filmin renginin şeffaf sarı olduğunu öne süren yazarlar 10 gün sonra, bozunmaya bağlı olarak pH 6,94'e çıktığında film renginin kırmızı olduğu gözlemlemişlerdir (Mali ve Pandey, 2024).

Reddy ve ark. 2018 yılında yaptıkları çalışmada PLA/KUR karışımlarını KUR oranını ağırlıkça %1, %3, %5, %7, %10, %15 ve %20 şeklinde değiştirerek çift vidalı ekstrüderde hazırlamışlardır. Daha sonra filmler 160 °C'da sıcak pres ile kalıplanmıştır. FTIR, çekme testi, TGA, temas açısı, renk ve şeffaflık özellikleri karakterize edilen filmlerin çekme testi sonucu ağırlıkça %7 KUR içeriğinde 41 MPa çekme dayanımı değeri sergilemiştir. %7 ve sonrasında bu değer azalmaya başlamıştır. Ayrıca KUR içeriği arttıkça, kompozit filmlerin ısıl kararlılığında marjinal bir azalma olduğu görülmüştür. Temas açısı sonuçları KUR'un hidrofobik olması nedeniyle PLA/KUR filmlerinin de hidrofobik olmasına neden olduğunu göstermiştir. UV radyasyonu ve görünür ışık açısından saf PLA filminin PLA/KUR kompozit filmlerinden daha yüksek bir geçirgenlik (%54) sergilediği görülebilir. Öyle ki KUR içeriği arttıkça geçirgenlik azalmıştır (Ranjeth Kumar Reddy ve Kim 2019).

Cvek ve ark. 2022 yılında yaptıkları çalışmada biyobozunur poli (propilen karbonat) (PPC)/PLA kompozit filmlerini çift vidalı ekstrüderde KUR ile harmanlayıp akıllı hale getirmişler ve doğal indikatör görevi gören bir gıda ambalajı tasarlamışlardır. Karides bozunması için renk değişimleri karakterize edilmiş ve aynı zamanda UV-vis, mekanik morfolojik, ısıl ve su buharı özellikleri de raporlanmıştır. Filmlerin renginin artan pH ile sarıdan kırmızı rengine doğru renk değiştirdiği çıplak gözle gözlemlenirken (1,1-Difenil-2-pikrilhidrazil radikali) DPHH testi ile antioksidan etkisi de kanıtlanmıştır. KUR, UV radyasyonunun etkili bir şekilde emilmesini sağlamış aynı zamanda filmlerin şeffaflığını da korumuştur (Cvek ve diğ., 2022).

Castro ve ark. 2024 yılında yaptıkları çalışmada PBAT/PLA (Ecovio® ticari karışım) filmlerini doğal indikatör olarak seçtikleri zerdeçal(kurkumin) ve tarçın tozu ile 160/170/180 °C'lik bir sıcaklık profilinde ekstrüder kullanarak harmanlamışlardır. KUR ve tarçın tozunu ayrı ayrı ağırlıkça %5 olacak şekilde sabit tutarak hazırladıkları filmlerin, antioksidan potansiyeli, UV geçirgenlikleri, temas açısı, kimyasal, fiziksel, morfolojik ve mekanik özellikleri karakterize etmişlerdir. Filmlerin görsel görüntüleri ve SEM görüntüleri KUR'un yapıya düzgün dağıldığını tarçının ise yapıda gözenekli bir şekilde kaldığını göstermektedir. KUR ile birleştirilmiş filmlerde güçlü bir UV engelleme özelliği gözlenmiştir. Ayrıca KUR ve tarçın ilavesi ile iki matris türünde de 2. işleme sırasında uzama değerlerinde iyileşme raporlanmıştır. PBAT/PLA karışımının hidrofobik

olduğu ve her iki doğal dolgu maddesinin varlığının polimerik filmlerin hidrofilitesinin etkilediğini raporlamışlardır. (KUR hidrofobik, tarçın hidrofilik). Uygulanan dolgu maddeleri filmlerin temas açısını azaltarak onları daha az hidrofobik hale getirmiştir. (De Castro ve diğ., 2024).

Ghorbani ve ark. 2021 yılında yaptıkları çalışmada kıyma, tavuk filetosu, karides ve balık yumurtasının görsel tazeliğinin izlenmesi için PLA/antosiyanin karışımına dayalı halokromik bir indikatör tasarlamışlardır. PLA/ PEG/kalsiyum bentonit (KB) karışımlarını çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlamışlar ve göstergelerin UV-Vis analizleri ile renk değişimlerini gözlemlemişlerdir. pH:2'de açık pembe olan film kesiti pH:11 iken koyu yeşildir. Balık yumurtası, karides, kıyma ve tavuk filetoda 4 °C'de depolama sırasında PLA/PEG/CB indikatör filminin gözle görünür renk değişimleri fotoğraflanarak raporlanmıştır. Renk değişiminin en belirgin taze et örneği karides ve tavuk filetosuydu. Akıllı indikatör filmin renk değiştirme prosesi kapalı ortama salınan TVB-N içeriği ile doğru orantılı olarak çalışmaktadır (Ghorbani ve diğ., 2021). Subbuvel ve ark. tarafından 2022 yılında yapılan çalışmada PLA gıda ambalajlama uygulamaları için çemen otu esansiyel yağı (FEO)/KUR katkılı kompozit filmlerinin çözeltiden dökme ile hazırlanması ve karakterizasyonunu raporlamışlardır. Kompozit filme FEO ve KUR eklenmesi UV engellemeyi, çekme dayanımını , esnekliği, kalınlığı ve su temas açısını (water contact angle-WCA) iyileştirmiştir. Bununla birlikte, KUR ve FEO'nun dahil edilmesi, ısıl kararlılığını korurken su buharı geçirgenliğini (WVP) hafifçe azaltmıştır PLA bazlı kompozit film iyi antibakteriyel ve antioksidan özellikler sergilemiş, çilek üzerinde bir gıda kalitesi testi yapılmış ve sonuçlar ticari PE filmle karşılaştırılmıştır (Subbuvel ve Kavan, 2022).

Chen ve ark. 2022 yılında yaptıkları çalışmada çözeltiden dökme yöntemi ile nişasta/PVA/gliserol tabanlı bir filme antiyosiyanin ve KUR ilave etmişler ve bu filmi balık tazeliğinin göstergesi olarak kullanmışlardır. KUR ve antiyosiyanin oranlarını sırası ile ağırlıkça %2:8, %8:2 ve %5:5 olarak değiştirmişlerdir. Farklı pH değerlerinde görüntüledikleri renk değişimlerinde sadece KUR katkısı asidik ortamdan bazik ortama doğru sarıdan kahverengiye, antiyosiyanin ise açık mordan yeşile doğru renk değiştirmiştir. Tekli ve hibrit olarak ilave edilen KUR ve antiyosiyanin ile hazırlanan karışımların pH tampon çözeltilerindeki test sonuçları; sırası ile %2:8 KUR:

antiyosiyoninde açık pembeden petrol maviye, %8:2 KUR: antiyosiyoninde açık sarıdan koyu yeşile (hâkî), %5:5 KUR: antiyosiyoninde ise açık sarıdan çimen yeşiline doğru renk değişimlerini fotoğraflamışlardır. Taze sazan balığı üzerindeki renk değişimleri görebilmek için kontrol filmleri dahil toplam 5 adet film test edilmiş ve 0-10 gün arası depolamada artan TVB-N içeriği ile meydana gelen renk değişimleri raporlanmıştır (Chen ve diğ., 2020).

Liu ve ark. 2018 yılında yaptıkları çalışmada, KUR ile birleştirilmiş κ-karragenan (Car) filmlerini çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlamışlardır. KUR %1-3-5-7 oranında değiştirilmiş ve beklendiği gibi KUR çözeltilerinin pH 3-10'daki renkleri, artan pH değerleriyle parlak sarıdan kırmızımsı kahverengiye değişmiştir. KUR'un artan oranlarda ilavesi mekanik dayanım değerlerinde %3 yükleme oranına kadar artış gösterirken %5 ve %7'de hafifçe azalmıştır. Filmler pH: 3,4,5,6,7,8,9,10 tampon çözeltilerine daldırılmış ve pH:3-7 arasında sabit sarı olarak kalmıştır, pH:7-10 arasında kahverengine doğru renk değişimleri raporlanmıştır. Domuz eti ve karides bozulması üzerine gerçekleştirilen gıda bozulma testleri taze etler bozuldukça ortama salınan TVB-N içeriğinin artması ile sarıdan kahverengiye göre açıkça renk değiştirmiş ve bu durum fotoğraflanmıştır (Liu ve diğ., 2018).

Karimi Alavijeh ve ark. 2024 yılında yaptıkları çalışmada, NH_3 tespit etmek ve etin tazeliğini izlemek için yeni kolorimetrik doğal indikatör üretmeyi ve karakterize etmeyi amaçlamışlardır. Bu amaçla PLA/Antiyosiyanin filmlerini elektroçekim (electrospinning) ile hazırlamışlardır. Filmler NH_3'e maruz kaldıktan sonra, bir asit-baz reaksiyonu boya moleküllerinin deprotonasyonunu tetiklemiş ve başlangıç için açık pembe olan renklerini kademeli olarak belirgin bir mavi tona dönüştürmüştür. Ayrıca 100 g taze sığır etine maruz bırakılan filmler bakteri büyüme değerlendirmesini içeren bulguları açıkça göstermiştir. İndikatörün rengindeki değişiklikler, bakteriyel büyüme nedeniyle etin bozulması sırasında ortaya çıkan amin bileşiklerinin varlığına ilişkin güvenilir bir yaklaşımdır (Karimi Alavijeh ve diğ., 2024).

Campos ve ark. 2019 yılında yaptıkları çalışmada, kurkumin (%0,5 ve 0,75) içeren blown (üflemeli) ekstrüde termoplastik manyok nişastası / poli (bütilen adipat- ko- tereftalat) (TPCS/PBAT) filmleri elde etmek ve chia yağını oksidatif bozunmadan korumak için aktif bir antimikrobiyal ve antioksidan ambalaj olarak değerlendirmeyi

amaçlamışlardır. Antibakteriyel aktivite olarak Gram pozitif (*Staphylococcus aureus*) ve Gram negatif (*Pseudomonas aeruginosa* ve *Escherichia coli*) bakterilerine karşı antibakteriyel etkileri araştırılmıştır. %0,5 ve %0,75 KUR içeriği her üç bakteri türünde de antibakteriyel etki gösterirken %0,75 daha belirgin sonuçlar göstermiştir. Antioksidan testleri sonucu, kontrol filmine kıyasla KUR içeren filmlerin, DPPH testi ile ölçülen antioksidan kapasitesinde önemli bir artış gözlenmiştir. Sırası ile %0,5 ve %0,75 KUR ile üretilen filmler için 10 ve 14 kat daha üstün olduğu raporlanmıştır. (De Campos ve diğ., 2019).

Roy ve ark. 2020 yılında yaptıkları çalışmada, PLA/KUR (ağırlıkça %0,25, 0,5, 1,0 ve 1,5) karışımlarının antioksidan aktivitesini araştırmak için çözeltiden dökme yöntemi ile filmlerini hazırlamışlardır. KUR içeriği arttıkça şeffaflıktan ödün vermeden filmlerin UV geçirgenliği azalmış, mekanik ve ısıl özellikleri önemli ölçüde etkilenmemiştir. Hidrofobik PLA filminin temas açısı artan oranda KUR ile artmıştır. Sonuçlar PLA/KUR filmlerinin hem gram-negatif hem de gram-pozitif bakterilere karşı bir miktar antibakteriyel aktivite gösterdiğini ve aktivitenin KUR konsantrasyonunun artmasıyla arttığını göstermiştir. Ayrıca saf PLA filminin DPPH ve 2,2′-azino-bis (3-etilbenzotiyazolin-6-sülfonik asit) (ABTS) temizleme etkinlikleri sırasıyla %1,8 ve %3,1 iken, %1,5 ağırlık oranında KUR eklenmesiyle %76,6 ve %94,7'ye yükselmiştir (Roy ve Rhim, 2020).

Ma ve ark. 2017 yılında yaptıkları çalışmada, akıllı bir film hazırlamak için tara zamkı (TG) ve PVA karışımlı bir matrise KUR çözeltiden dökme yöntemi ile dahil edilmiştir. TG/PVA karışımlarını ağırlıkça %70/30 olacak şekilde belirleyip KUR yapıya %0,1, %0,3 ve %0,5 olacak şekilde dahil etmişlerdir. Karides bozulmasının algılanması ve NH_3 duyarlılığı ile test edilen filmler oldukça iyi sonuçlar sergilemişlerdir. Yapılan UV-Vis analizleri KUR içeriğinin artması ile geçirgenlikte azalan bir değer göstermiştir. NH_3 ortamına maruz bırakılan filmler asidik ortamda sarı renkli iken ortamın pH'ının artmasına bağlı olarak gözle görülür şekilde kahverengine doğru renk değiştirmiştir. Yazarlar bu değişimleri fotoğraflayarak raporlanmış ve filmleri tekrar asidik ortama maruz bıraktıklarında filmlerin sarı rengine geri döndüğünü gözlemlemişlerdir. TVB-N seviyeleri genellikle NH_3 ve diğer uçucu aminlerin oluşumu nedeniyle artar. Bu bakış açısından, bu çalışmada hazırlanan algılama filmi deniz ürünlerinin (karides) bozulmasını

izlemek için kullanılmıştır. İlk gün akıllı filmin rengi hafif sarıyken, karidesin 3 gün depolamasından sonra artan pH nedeniyle turuncu-kırmızı arasında bir renk değişimi göstermiştir (Ma ve diğ., 2017).

Zhai ve ark. 2019 yılında yaptıkları çalışmada, akıllı paketleme için et bozulma göstergesi olarak çözeltiden dökme yöntemi ile gümüş nanopartiküllere (AgNP) dayalı gellen zamkı (GG) ile oluşturulmuş bir kolorimetrik hidrojen sülfür gaz (H_2S) sensörü görevi görecek hidrojel elde etmişlerdir. Öncelikle sensörün H_2S'ye karşı seçiciliği araştırılmış ve H_2S hassasiyeti için algılama testleri gerçekleştirilmiştir. AgNPs ile S-Ag kovalent bağı oluşturmuş ve Ag_2S meydana gelmiş, Hidrojel GC başlangıçta şeffaf renkli iken içerisine AgNP ilave edildiğinden açık sarı rengini almıştır. Artan H_2S miktarı ile bu renk daha da belirginleşmiştir. Hidrojeller tavuk göğsü ve gümüş sazan balığı testlerine tabi tutulmuş, taze etler bozuldukça sarıdan açık pembeye doğru renk geçişleri gözlenmiştir. Renk bilgisi çıplak gözle kolayca gözlemlenebildiği veya akıllı telefon gibi dijital ölçüm teknikleri kullanılarak elde edilebildiği için, GG-AgNPs biyonanokompoziti, akıllı paketlemede et bozulmasının kolay, tahribatsız ve cihaz gerektirmeyen izlenmesi için düşük maliyetli ve taşınabilir bir kolorimetrik H_2S sensörü olarak kullanılabilirliğini doğrulanmıştır Zhai ve diğ., 2019).

Zhang ve ark. 2024 yılında yaptıkları çalışmada, aktif ve akıllı bir paketleme filmi hazırlamak ve domuz eti tazeliğini gösterme potansiyelini değerlendirmek için konjac glukomannan (KG)/PVA karışımına farklı oranlarda KUR ve alizarini (ALI) çözeltiden dökme yöntemi ile eklemişlerdir. (CUR/ALI'nin kütle oranı 2:2, 3:1 ve 1:3) KG kendi başına hidrofobiktir, ALI ilavesinin filmin hidrofobisitesini KUR'dan daha fazla artırmaya katkıda bulunduğu gözlenmiştir. KG-3C1A ve KG-1C3A filmlerinin hidrofobisitesi en güçlü olanlar olarak raporlanmıştır. Tüm filmlerin NH_3'e karşı tepkileri ölçülmüş ve her numunenin pH değişimi ile renk değişimleri açıkça gözlenmiş ve raporlanmıştır. Sonuçlar, kolorimetrik filmin uygun bir KUR/ALI karışımının amonyağa karşı daha yüksek bir duyarlılığa sahip olduğunu göstermiştir. UV sonuçları, pH'a duyarlı tüm filmlerin UV ışığını etkili bir şekilde engelleyebileceğini ve böylece etin foto-oksidasyon nedeniyle bozulmasını önleyebileceğini göstermiştir. Son olarak domuz eti üzerinde test edilen akıllı filmler, tek başına ALI kullanılan ve KG-2C2A hibrit karışımında belirsiz renk değişimleri sergilerken diğer filmlerde gözle görülür renk

değişimleri göstermişlerdir. Filmlerde oluşan renk değişikleri açıkça fotoğraflanmıştır (Zhang ve diğ., 2024).

Wu ve ark. 2024 yılında yaptıkları çalışmada, AgNPs içeren PLA-Termoplastik poliüretan (TPU) filmlerini elektroçekim ile elde etmişlerdir. *E. coli* bakterilerine karşı yapılan testler daha sonrasında taze çilek üzerinde doğrulanmıştır. Antibakteriyel test bakterileri engellemiş ve çilekler üzerinde yapılan 9 günlük depolama sonrası AgNPs/PLA-TPU filmlerinin çilek bozulmasını engellediği raporlanmıştır (Wu ve diğ., 2024).

Li ve arkadaşları 2024 yılında yaptıkları çalışmada KUR ve AgNP karışımlı pektin/jelatin filmleri akıllı gıda ambalajında kullanılmak üzere çözeltiden dökme yöntemi ile elde etmişlerdir. Kompozit filmler iyi antioksidan aktivite, mekanik performans, hidrofobisite ve antibakteriyel yetenek göstermiştir. Ayrıca sırasıyla *E. coli* ve *S. aureus*'a karşı %99,57 ± 0.16 ve %100 inhibisyon göstermiştir. Mükemmel su buharı bariyeri niteliklerine ek olarak, kompozit filmler, bozulma süreci sırasında pH değişikliklerine dayalı olarak karidesin tazeliğini izlemek için kullanılmış ve sarıdan (pH 3-8) açık kırmızıya (pH 8-9) ve koyu kırmızıya (pH 11-12) kadar pH'a duyarlı renk değişimi sergilemişlerdir (Li ve diğ., 2024).

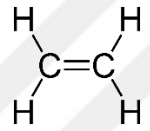
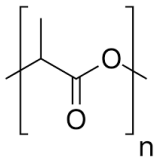
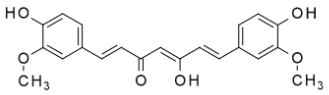
Detaylı yapılan literatür araştırmasından da görüldüğü gibi, PE/KUR, TPS/KUR, PLA/KUR veya KUR katkılı farklı polimerler ile yapılmış sayısız çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda KUR renk değişimi ve antimikrobiyal etkileri detaylı şekilde araştırılarak, akıllı ve aktif ambalajlar olarak raporlanmıştır. Literatürde çoğu çalışma akademik alan dışına çıkamamış ve üniversitelerin kısıtlı imkanları dahilinde küçük ölçekli yani çözeltiden dökme yöntemi ile elde edilen filmlerin karakterizasyonuyla sınırlı kalmıştır. PLA/TPS/KUR, PE/TPS/KUR ve hibrit olarak elde edilen PLA/TPS/KUR/AgNP, PE/TPS/KUR/AgNP filmleri doktara çalışmasının sonucunda elde edilen akıllı filmlerdir ve daha önce akıllı ya da aktif ambalajlama olarak çalışılmamıştır. Bu filmlerin, ekstrüde edilebilirliği ve ticari geleceği açısından konvansiyel bir yöntemle üretilebilme potansiyeli dikkat çekicidir ve bu filmleri gıda ambalajlarında vazgeçilmez kılacaktır. Gelecek vaat eden, sürdürülebilir, çevreci ve böyle yüksek potansiyeli bulunan filmlerin bilim camiasında büyük yankı oluşturacağı ön görülmektedir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Doktora tez çalışmalarında kullanılan AYPE Dow Chemical'dan temin edilen ve DOW LDPE PG 7008 ticari adıyla satılan üründür. PLA, NatureWorks firmasının iki ticari ürünü olan PLA2003D ve PLA4043D olmak üzere farklı erime sıcaklıklarından dolayı tercih edilmiştir. TPS, Sunar A. Ş'den, uyumlaştırıcı olarak kullanılan PE-g-MAH (Olebond 7402 CW) ve PLA-g-MAH Tisan Mühendislik tarafından, AgNP Nanografi A.Ş' den, teknik kalite yüksek saflıkta Kurkumin (CB0346) ise, Biobasic Canada firmasından temin edilmiştir. Kullanılan malzemeler ve özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Formülasyonlar için kullanılan malzemeler

Malzeme	Ticari Adı ve Firma	Kimyasal Yapısı	Özellikleri
AYPE	DOW LDPE PG 7008 Dow Chemical		Pelet Yoğunluk: 0.918 g/cm^3 Tm:106 °C MFI: 7.7 g/10dk (190°C, 2.16kg)
PLA	Ingeo 2003D Ingeo 4043D NatureWorks		Pelet Yoğunluk: 1,24 g/cm^3 T_m: 180 °C ve 155 °C MFR: 6 g/10dk
PE-g-MAH **PLA-g-MAH**	Tisan Mühendislik	PE-g-MAH Olebond 7402 CW	Pelet Yoğunluk: 1,24-1,34 g/cm^3 T_m: <170°C MFR: 6 g/10dk
TPS **TPS(CP)**	Sunar A.Ş	%28 Gliserin Oranı	Pelet Yoğunluk: 1.35 g/cm^3 T_m: 110-120 °C MFR: 2-5 g/10dk
Kurkumin	Biobasic Canada (CB0346)		T_m:183°C pH:7.4 Sarı pH:8.6 Kırmızı pH:10.2 Kırmızı
AgNP	Nanografi	Antibakteriyel Katkı	%99,99 saflıkta 30-35 nm

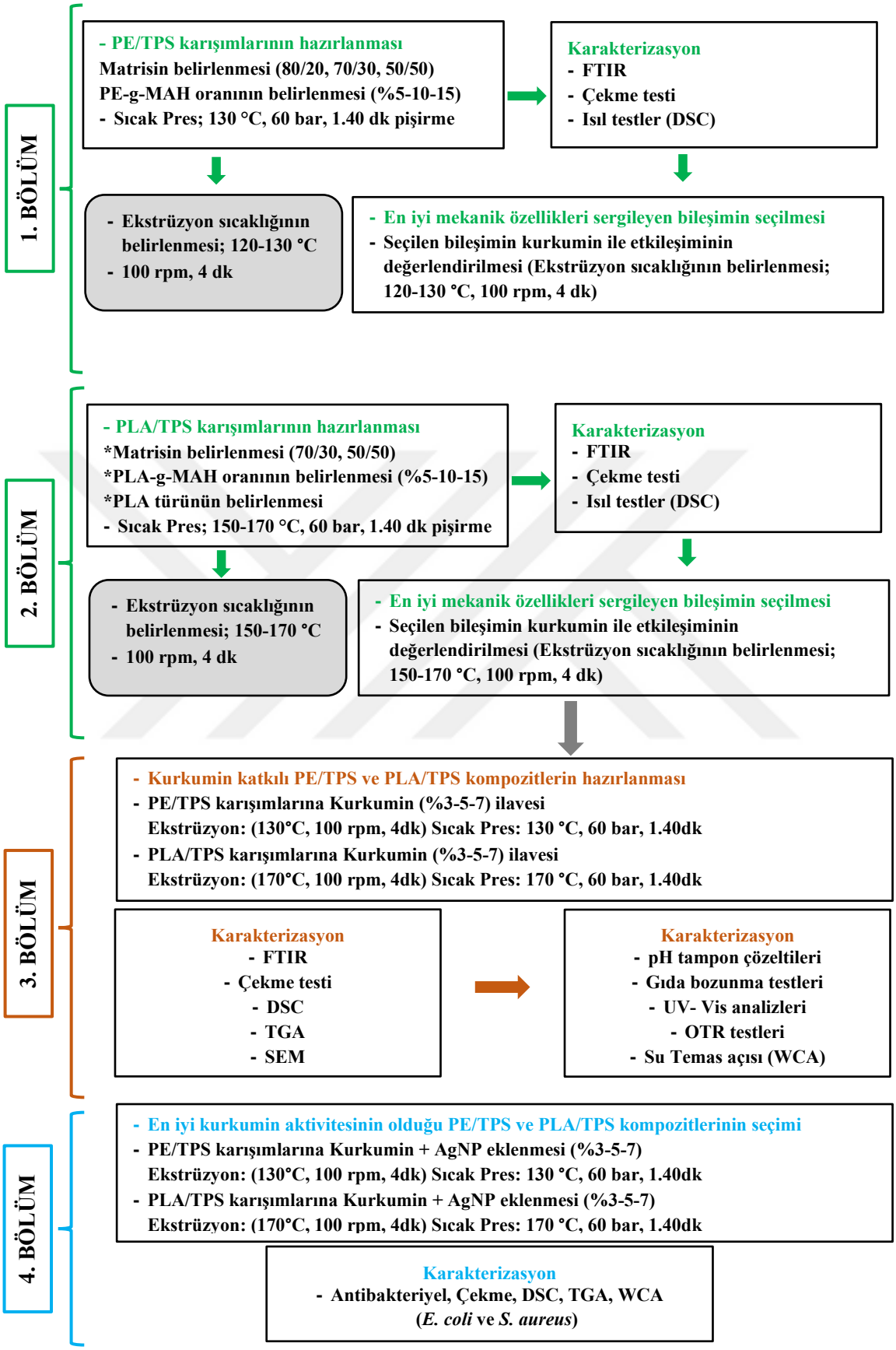
3.2. Yöntem

Doktora tez çalışmalarını 4 farklı iş paketi şeklinde tanımlamak mümkündür. Şekil 3.1 deneysel çalışmaların akışı özetlemektedir. Birinci bölüm; saf PE, TPS ve farklı oranlarda PE/TPS karışımlarının hazırlanmasını ve bunların karakterizasyon testlerini içerir. Ayrıca bu aşamada en uygun PE/TPS karışım oranı belirlendikten sonra yine en uygun PE-g-MAH oranını belirlemek için PE/TPS/GMAH karışımlarının hazırlanması ve bunların karakterizasyon testlerini içermektedir. Bu bölüm sonucunda en uygun oran 70PE/30TPS/15GMAH ve 50PE/50TPS/15GMAH olarak belirlenmiş ve 3. bölümde bu formülasyon üzerinden KUR katkılı kompozit filmlerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

İkinci bölüm ise saf PLA, TPS ve farklı oranlarda PLA/TPS karışımlarının hazırlanmasını ve bunların karakterizasyon testlerini içerir. Farklı erime sıcaklığına sahip PLA2003D ve PLA4043D yine bu bölümde değerlendirilmiş ve matris seçimi yapılmıştır. Ayrıca bu aşama en uygun PLA/TPS karışım oranı belirlendikten sonra yine en uygun PLA-g-MAH oranını belirlemek için PLA/TPS/GMAH karışımlarının hazırlanması ve bunların karakterizasyon testlerini de içermektedir. Bu bölüm sonucunda en uygun oran 70PLA/30TPS/10GMAH olarak belirlenmiş ve üçüncü bölümde bu formülasyon üzerinden KUR katkılı kompozit filmlerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Üçüncü bölümde en iyi PE/TPS/GMAH ve en iyi PLA/TPS/GMAH karışımlarına KUR ilave edilmiş ve yapısal, mekanik, ısıl, morfolojik, pH analizleri, gıda bozunma testleri, UV analizleri, FTIR, oksijen geçirgenliği ve temas açısı analizleri gerçekleştirilmiştir.

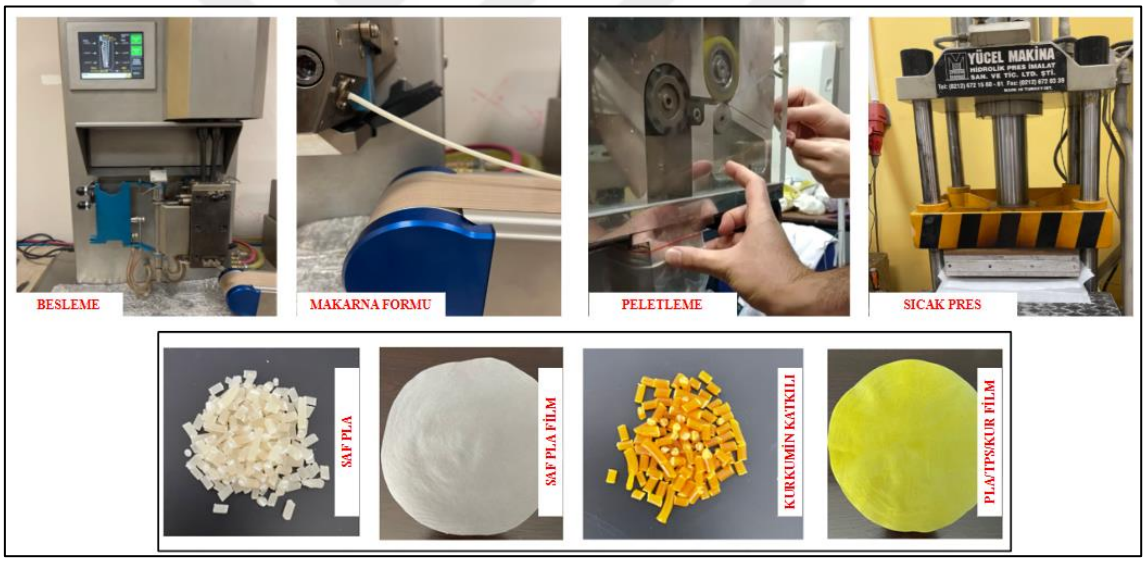
Dördüncü bölümde ise en iyi PE/TPS/PE-g-MAH/KUR ve PLA/TPS/PLA-g-MAH/KUR formülasyonları belirlenmiş iki matrise de ağırlıkça %3-5-7 olacak şekilde AgNP ilave edilmiştir. Elde edilen filmlere antibakteriyel analiz testleri gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde de tüm numuneler için pres ve ekstrüzyon sıcaklık ile karıştırma hız parametreleri ayrı ayrı belirlenmiştir. Özellikle üçüncü ve dördüncü bölümde ilave edilen katkılar (KUR ve AgNP) polimer matrisi içinde iyi bir dağılıma sahip olması gerekir. Kompozitlere ilave edilen katkıların ilgili matris içindeki dispersiyonu süreç koşullarına bağlıdır. Artan alıkonma süreleri sayesinde bu katkıların matris içindeki dağılımı iyileşir, ayrıca topaklanma (aglomeration) boyutu küçülür (Durmaz Üçpınar, 2023).



Şekil 3.1. Tez çalışmasının kapsamı ve yönteminin blok diyagramı

3.2.1. Kompozitlerin Hazırlanması

PE/TPS, PLA/TPS ve bu matrislerin tüm kompozitlerinin hazırlanması için laboratuvar ölçekli, çift vidalı, eş dönen (co-Ratating) mikro-harmanlayıcı (DSM Xplore 15 cc Micro-compounder) kullanılmıştır. Elde edilen makarna formu polimer karışımları laboratuvar tipi peletleme makinesi (granülatör) (Polartek, kW:1,5 saat ve 0,50 kg/saat) vasıtasıyla granül boyutunda peletlenmiştir. Pelet formunda olan polimer karışımlarını film haline getirmek için laboratuvar tipi hidrolik sıcak pres (Yücel Makine) kullanılmıştır. Üretim esnasında ekstruder, granülatör ve sıcak pres cihazları eş zamanlı olarak çalışmaya olanak sağlamaktadır. Belirli kompozisyonlarda malzemelerin ekstrüderin besleme hunisine beslenebileceği miktar ağırlıkça maksimum 12 g'dır. Bu tez çalışmasında oluşturulan tüm filmler için formülasyonlar 10 gram üzerinden hesaplanmıştır. Şekil 3.2 filmlerin üretim yöntemini göstermektedir.



Şekil 3.2. Tez kapsamında kullanılan teknikler ve film üretimi

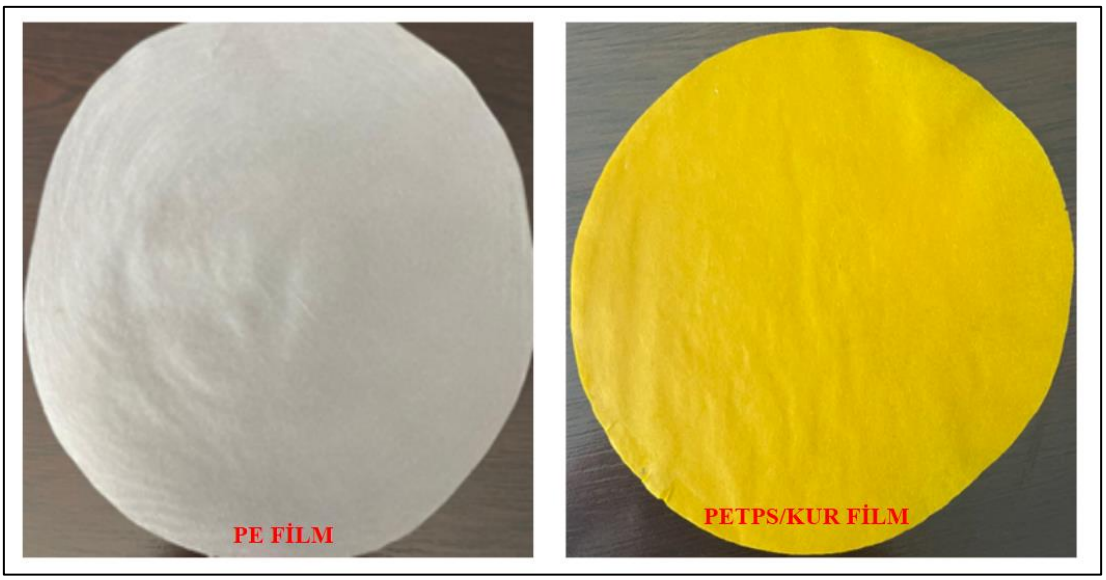
Numune tartım ve hazırlama işlemlerinden önce malzemeler etüvde 80 °C'de bir gece olacak şekilde ve vakum altında kurumaya bırakılmıştır. Bu yapıdaki nemi uzaklaştırmak için önemlidir çünkü özellikle TPS çok kolay nem alabilen bir maddedir. Birinci aşamadaki tüm karışım ve kompozitler ekstrüderde 130 °C, 100 rpm karıştırma hızında 1 dk besleme 3 dk karıştırma olacak şekilde harmanlanmıştır. Ekstrüzyon prosesi esnasında karışımda meydana gelecek özellikleri değiştirme potansiyeline sahip oksidatif bozunmayı engellemek için kovan içi sürekli bir azot gazı ile süpürülmesi gerekmektedir.

Sıcak pres ile kalıplama için ise proses koşulları 130 °C, 60 bar, 1.40dk olacak şekilde belirlenmiştir.

İkinci kısımda tüm karışım ve kompozitler ekstrüderde 150 °C (PLA4043D) ve 170°C (PLA2003D), 100 rpm karıştırma hızında 1 dk besleme 3 dk karıştırma olacak şekilde harmanlanmıştır. Ekstrüzyon prosesi esnasında karışımda meydana gelecek özellikleri değiştirme potansiyeline sahip oksidatif bozunmayı engellemek için kovan içinin azot gazı ile süpürülmesi gerekmektedir. Sıcak pres ile kalıplama için ise proses koşulları 150 ve 170 °C, 60 bar, 1.40dk olacak şekilde belirlenmiştir.

Tezin üçüncü aşamasında KUR katkılı tüm kompozit filmler PE/TPS matris için 130 °C, 100 rpm karıştırma hızında 1 dk besleme 3 dk karıştırma, PLA/TPS matris için 150 ve 170°C, 100 rpm karıştırma hızında 1 dk besleme 3 dk karıştırma olarak uygulanmıştır. Şekil 3.3'te Saf PE ve PE/TPS/KUR film örneklerin görüntüleri verilmiştir.

Tezin dördüncü aşamasında KUR ve AgNP katkılı tüm kompozit filmler PE matris için 130 °C, 100 rpm karıştırma hızında 1 dk besleme 3 dk karıştırma, PLA matris için 150 ve 170°C, 100 rpm karıştırma hızında 1 dk besleme 3 dk karıştırma olarak uygulanmıştır. Elde edilen tüm film numuneleri 0,27-0,29 mm arasında kalınlık değerine sahiptir. Tablo 3.2 ve 3.3 de sırasıyla PE/TPS ve PLA/TPS karışımlarının bileşimi, Tablo 3.3 ve 3.4 ise KUR ve AgNP içeren kompozit bileşimleri verilmiştir.



Şekil 3.3. Saf PE ve PE/TPS/KUR film örneklerin görüntüleri

Tablo 3.2. Hazırlanan PE/TPS karışımların bileşimleri ve isimlendirme

İSİMLENDİRME	PE (%ağ.)	TPS (%ağ.)
PE	100	0
80/20	80	20
70/30	70	30
50/50	50	50
TPS	0	100

Tablo 3.3. Hazırlanan PLA/TPS karışımların bileşimleri ve isimlendirme

İSİMLENDİRME	PLA (%ağ.)	TPS (%ağ.)
PLA	100	0
70/30	70	30
50/50	50	50
TPS	0	100

Tablo 3.4. Hazırlanan PE/TPS kompozitlerin bileşimleri ve isimlendirme

İSİMLENDİRME	PE/TPS (%ağ.)	PE-g-MAH (%ağ.)	KUR (%ağ.)	AgNP (%ağ.)
5GMAH	95	5	-	-
7,5GMAH	92,5	7,5	-	-
10GMAH	90	10	-	-
12,5GMAH	87,5	12,5	-	-
15GMAH	85	15	-	-
3KUR	82	15	3	-
5KUR	80	15	5	-
7KUR	78	15	7	-
7KUR	78	15	7	3
7KUR	73	15	7	5
7KUR	71	15	7	7

Tablo 3.5. Hazırlanan PLA/TPS kompozitlerin bileşimleri ve isimlendirme

İSİMLENDİRME	PLA/TPS (%ağ.)	PLA-g-MAH (%ağ.)	KUR (%ağ.)	AgNP (%ağ.)
5GMAH	95	5	-	-
10GMAH	90	10	-	-
15GMAH	85	15	-	-
3KUR	87	10	3	-
5KUR	85	10	5	-
7KUR	83	10	7	-
3KUR	80	10	7	3
5KUR	78	10	7	5
7KUR	76	10	7	7

3.2.2. Kompozitlerin Karakterizasyonları

3.2.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR analizleri SHIMADZU 8400S model infrared spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Örnekler için 600-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığının taranmasıyla spektrumlar elde edilmiş ve kimyasal etkileşimleri incelenmiştir.

3.2.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Üretilen film numunelerin SEM analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında Quanta 400F Field Emission SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu analizler hizmet alımı yolu ile gerçekleştirilmiş olup çekme testi sonucu kırılan yüzeylerden alınan kesitler altın ile kaplanarak görüntülenmiştir.

3.2.3.3. Çekme Testi

Hazırlanan film örneklerin mekanik testleri 25°C'da Instron marka Universal Tester (Model 3345) cihazı kullanılarak 10 mm/dak. çekme hızında ASTM D882-12 standardına göre belirlenmiştir. Standarda göre filmler 2 cm eninde ve 8 cm uzunluğunda kesilmiştir. Numunelerin kalınlıkları 0,27 ila 0,29 mm arasındadır. Her bir film numunesinden en az 5 tekrarlı test gerçekleştirilmiştir. Çekme testi sonucunda gerilme-gerinim eğrileri elde edilmiştir. Ayrıca kopma uzaması ve çekme dayanımı değerleri kaydedilmiştir. Daha sonra bu değerlerin beş tekrarlı analizlerinin ortalamaları raporlanmıştır.

3.2.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Akıllı filmlerin ısıl davranışları için 80 ml/dakika akış hızında yüksek saflıkta azot giderici gaz ve Mettler Toledo DSC1 Star marka DSC cihazı kullanılmıştır. PE/TPS karışımları için DSC'nin iki adımlı protokolü: İlk adımda 25° C'den 200° C'ye 10°C/dakika ısıtma hızı ile ısıtma, daha sonra 200° C de 5 dak bekleme ardından ve ikinci basamakta ise 200°C'den -70°C 'ye soğutma ve sonrasında tekrar 200°C'ye ısıtma şeklindedir. PLA/TPS karışımları için DSC iki adımlı protokolü: İlk adımda 25° C'den 200° C'ye 10°C/dakika ısıtma hızı ile ısıtma, daha sonra 200° C de 5 dak bekleme ardından ve ikinci basamakta ise 200°C'den 25 °C'ye soğutma ve sonrasında tekrar 200°C'ye ısıtma şeklindedir. Analizler sonunda her bir numune için bir DSC termogramı

sıcaklıkları (T_g), elde edilir ve elde edilen bu termogramlardan tüm film numunelerine ait camsı geçiş erime sıcaklıkları (T_m), ve erime/kristallenme entalpileri (ΔH) değerleri raporlanmıştır. Denklem (3.1) kullanılarak örneklerin yüzde kristalinite (% X_c) değerleri hesaplanmıştır. %Kristalinite değerleri için DSC analizlerinin 2. ısıtma adımından alınan veriler kullanılmıştır.

$$\mathrm{Xc} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^* \, w} \tag{3.1}$$

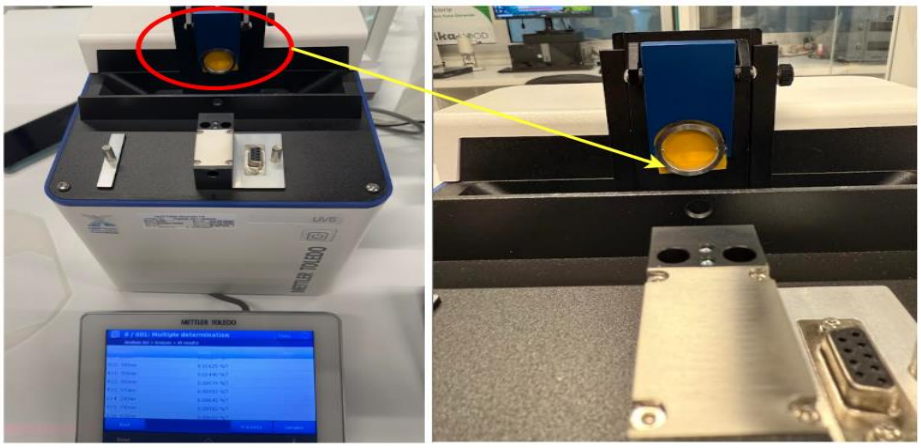
Denklemde ΔH_m erime entalpisini, ΔH_c soğuk kristalizasyon entalpisini, w değeri karışımdaki polimerin kütle fraksiyonunu, ΔH_m^* değeri ise %100 kristalin halde olan saf PE ve PLA'ya ait erime entalpilerini gösterir. ΔH_{100} değeri PE için 293,1 J/g (Vasile ve Pascu, 2005). PLA için 93 J/g'dır (Walha ve diğ., 2016).

3.2.3.5.Termogravimetrik Analiz (TGA)

Filmlerin ısıl bozunma davranışları Mettler Toledo TGA 1 cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. Analizler 25 °C ile 600 °C arasında 10 °C/dk ısıtma hızında, azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları "Stare System" yazılımı ile raporlanmıştır. Elde edilen veriler ile başlangıç bozunma sıcaklığı (onset), ortalama bozunma (average) ve bitiş bozunma sıcaklığı (endset) değerleri ve kalıntı miktarları belirlenmiştir.

3.2.3.6. UV-Vis Spektroskopisi

Filmlerin ISO 13468-2 standardına göre UV ölçümleri Mettler Toledo UV5 (Şekil 3.4) marka cihazı kullanılarak İLKA Plastik AR-GE Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. UV5 cihazı, hem UV ışığı (200-400 nm) hem de görünür ışık (400-800 nm) üretebilen bir ışık kaynağı içerir. Film bu ışığı emebilir, yansıtabilir veya geçirebilir. Ölçüm ile film numunesinin ne kadar ışık emdiği belirlenmektedir. Emilebilen ışık miktarı, filmin UV ışınına karşı duyarlılığını göstermektedir.



Şekil 3.4. UV test cihazı

3.2.3.7. pH Tampon Çözeltileri

Hazırlanan filmlerin pH ölçümleri için filmler farklı pH tampon çözeltilerine daldırılmış (pH: 0-2-4-7-10) ve 24 saate bir gözlenmiştir. Gözle görülür renk değişimlerinin yanı sıra pH değişimi ile meydana gelen renk farklılıkları akıllı telefonun yüksek çözünürlüklü (İPhone 16 Pro Max) kamerası ile kaydedilmiştir (Ranjeth Kumar Reddy ve Kim, 2019; Zhai ve diğ., 2020). Şekil 3.5 ile kurkuminin tozunun farklı pH seviyelerinde göstermesi gereken/beklenen literatür kaynağını göstermektedir.



Şekil 3.5. Farklı pH'larda KUR renk değişimi (soldan sağa pH 3-11) (Zhou ve diğ., 2022)

3.2.3.8. Gıda Bozunma Testleri

Kurkumin yüklü PE/TPS ve PLA/TPS göstergelerinin pratik, hızlı, nispeten ucuz ve güvenli kalite uygulama potansiyelini doğrulamak için yapılan gıda bozulma testleri 25°C'da gerçekleştirilmiştir. Göstergeler, bir petri içerisine konulan taze tavuk etleri (5-6 g) üzerine yapıştırılmış ve numuneler PVC streç film ile kapatılarak laboratuvar

koşullarında 7 gün bekletilmiştir. Göstergelerin rengindeki değişimler akıllı telefonun yüksek çözünürlüklü kamerası ile kaydedilmiştir. (Cvek ve diğ., 2022; Ghorbani ve diğ., 2021; Sobhan ve diğ., 2022; Chen ve diğ., 2020; Mali ve Pandey, 2024).

3.2.3.9. Su Temas Açısı (WCA)

Temas açısı ölçümleri, 1000 µl'lik bir Hamilton enjektörü ve KSV Attention Theta Lite cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ölçümlerde sıvı olarak deiyonize su kullanılmıştır. Enjektörde yaklaşık 5 µl'lik bir damla oluşturulup film yüzeyine bırakılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Her bir film örneği için 5 farklı ölçüm alınmış ve her ölçüm 10 kez tekrarlanmıştır. Bu hesaplamaların ortalaması, o film için ortalama temas açısı olarak belirlenmiş ve raporlanmıştır.

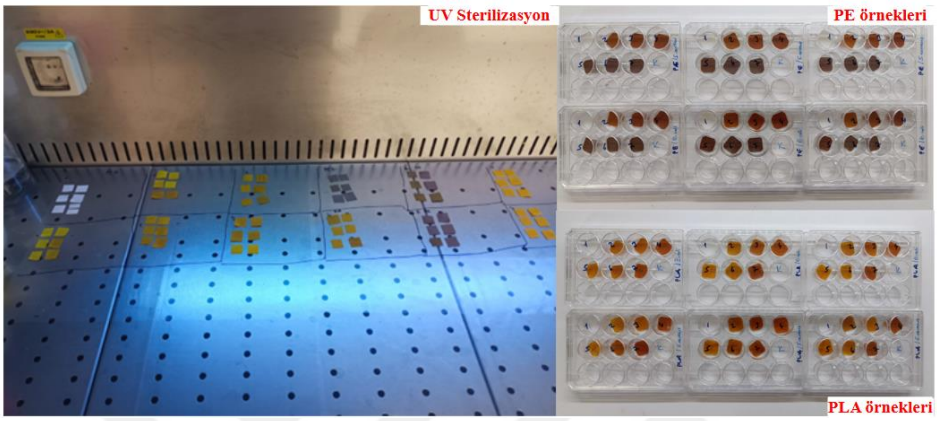
3.2.3.10. Oksijen Geçiş Hızı (OTR)

Oksijen gazı geçiş hızı (OTR) ölçümleri, ASTM D3985 standardına uygun olarak MOCON OX-TRAN 2/22H cihazında İLKA Plastik Ambalaj A.Ş'de gerçekleştirilmiştir (23 °C; %0 RH) Film numunesi, difüzyon bölmesine yerleştirilip, bölmenin üst kısmından saf oksijen, alt kısmından ise taşıyıcı gaz olarak azot geçirilmiştir. Film (10cmx10cm) yüzeyinden difüze olan oksijen molekülleri, alt bölmedeki azot gazı yardımıyla sensörlere iletilir. Testler, 23°C sıcaklık ve atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir. Saf oksijen (%99,99 saflıkta) ve saf azot (%99,99 saflıkta) kullanılarak her 5 dakikada bir ölçüm alınmıştır, OTR grafiğinde sabit bir değer gözlemlenince yani artık bir geçiş olmadığında test sonlandırılmıştır.

3.2.3.11. Antibakteriyel Aktivite Testi

Akıllı filmlere ilave edilen KUR ve AgNP için antibakteriyel aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. KUR'un antibakteriyel etkinliği literatürde birçok çalışmada raporlanmıştır. (Musso ve diğ., 2017; Ezati ve Rhim, 2020; Hewlings ve Kalman, 2017). Antibakteriyel testler hizmet alımı ile, ISO 22196 standardı temel alınarak gerçekleştirilmiştir. Testte kullanılan *Escherichia coli* ATCC 8739 ve *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P standart suşları Kocaeli Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı bakteri kütüphanesinden temin edilmiştir. Üretilen kurkumin ve AgNP eklenmiş akıllı filmlerin belirtilen bakterilere karşı antimikrobiyal

aktivite testi, kantitatif bir yöntem olan Agar Plak Koloni Sayımı yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her iki bakteri Nutrient Agar (BioLife, İtalya) katı besiyerinde üretilmiştir. Numunelerin her iki yüzeyi biyogüvenlik kabini içerisinde 30 dakika boyunca UVC ile steril edilmiştir ve numuneler aseptik şartlarda 12 kuyulu pleyt içerisine alınmıştır (Şekil 3.6)



Şekil 3.6. UV ve 12 kuyulu pleytlere alınan numuneler

Bu arada bakteri süspansiyonu hazırlanmıştır. Bu amaçla distile su ile 1/500 oranında seyreltilmiş Nutrient Broth (NB) (Merck, Almanya) sıvı besiyeri kullanılmıştır. Nutrient agar katı besiyerinde üreyen bakteri kolonilerinden bir miktar alınıp 1/500 NB sıvı besiyeri içerisinde süspanse edilmiştir. Daha sonra spektrofotometre ile ölçüm yapılmış ve 0,5 McFarland bulanıklığına yakın (600 nm'de 0,08-0,1 arası absorbans) bulanıklık elde edilmiştir ($1x10^8$ CFU/ml). Elde edilen bu bakteri süspansiyonları 1/500 NB ile sulandırılarak 1x105 CFU/ml bakteri içeren süspansiyon elde edilmiştir. Bu solüsyondan, ilgili standartta önerilen ve numunelerin alanlarına (15mm x 15mm, 225 mm^2) denk gelecek şekilde, 0,35 ml sıvı alınıp numuneler üzerine bırakılmıştır. Numuneler nemli ortama sahip 37°C'lik etüv içerisinde 48 saat boyunca inkübe edilmiştir. İnkübasyonun 24. ve 48. saatlerinde numuneler ve üzerindeki sıvı alınıp Soya Kazein Sindirim Lesitin Polisorbat Broth (SCDLP) solüsyonunda hem nötralize edilmiş hem de dilüsyon gerçekleştirilmiştir. Bu solüsyondan da 0,02 ml sıvı alınarak drigalski spatülü yardımıyla Nutrient Agar (NA) besiyeri yüzeyine ekim işlemi gerçekleştirilmiştir. Ekim yapılmış petriler 37°C'lik etüv içerisinde 24-48 saat boyunca inkübe edilmiş ve bakteri sayım aşamasına geçilmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Bakteri ekim ve sayım işlemleri görünümü

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. PE/TPS Karışımlarının İncelenmesi ve Matris Seçimi

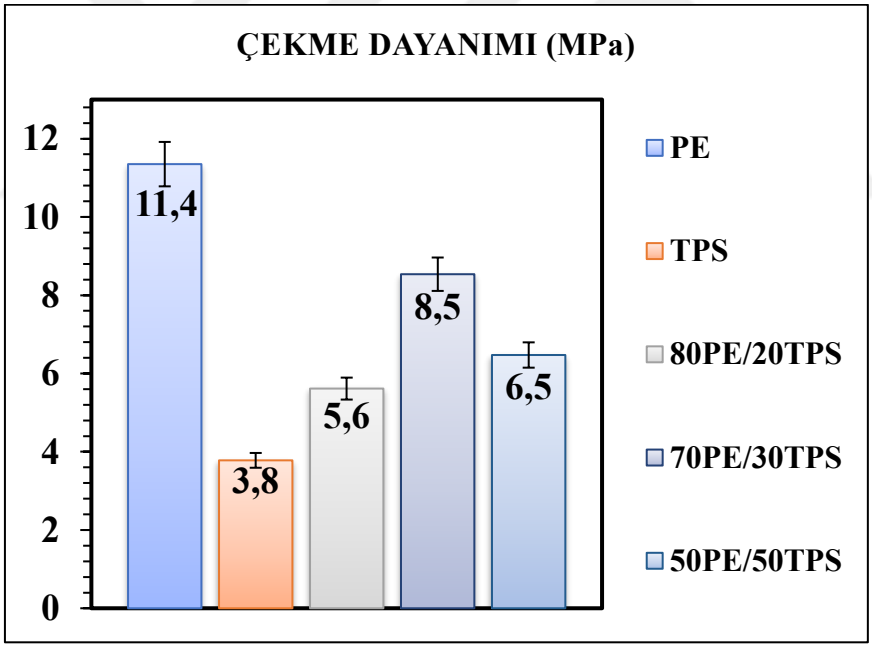
4.1.1. Mekanik Özellikler

Tezin birinci bölümünde, PE/TPS formülasyonları ve bunların ekstrüzyon sıcaklığı, karıştırma hızı, alıkonma süresi gibi parametrelerin belirlenmesi için farklı ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda proses koşulları 130 °C, 100 rpm ve 1 dk besleme 3 dk karıştırma olmak üzere toplam 4 dk olarak belirlenmiştir. Karışımların çekme testi ile mekanik özellikleri değerlendirilmiş ve çekme testi sonucu elde edilen çekme dayanımı ve kopma uzaması sonuçları Şekil 4.1-4.8 arasında verilmiştir.

Şekil 4.1 ile verilen çekme dayanımı grafiğinde saf PE'nin çekme dayanımının 11 MPa olduğu görülmektedir. Saf TPS ise 3,8 MPa'dır. Normalde TPS saf olarak ekstrüderde düzgün bir şekilde işlenip, pres ile düzgün dağılımla basılıp karakterize edilemez, bu aşamada tez çalışmalarında kullanılan TPS türüne de bağlı olarak saf TPS film olarak elde edilebilmiş, fakat sıcak pres ile kalınlık dağılımı düzgün ayarlanamamış olabilir. Ayrıca %28 gibi yüksek bir gliserol oranı, tabi ki TPS'nin göreceli esnek olmasını sağlayacaktır fakat bu durum çekme dayanımını düşürebilmektedir. Bu yüzden mekanik dayanım, TPS içerisindeki gliserin oranı (%28) dahil birçok parametreye bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Tüm bunların yanında plastikleştirmek üzere işlenen nişasta türü de oldukça önem arz etmektedir. Bu tez çalışmasında kullanılan kaynak, mısır nişastasıdır. Genellikle iyi bir kaynak olarak bilinse de nişasta tipi ve işleniş şekli de malzemenin mekanik özelliklerini etkilemektedir. Bir diğer faktör, nem içeriğidir. TPS, biyobozunur bir malzemedir ve nemden oldukça fazla etkilenir. Ekstrüder prosesi öncesi granül TPS vakum altında kurutulmuş olsa bile, film haline getirildiğinde çekme testi öncesi ortamın nemini hızlıca alarak bünyeye hapsedebilir, bu da malzemenin mekanik özelliklerini olumsuz etkileyebilir.

80/20, 70/30 ve 50/50 olacak şekilde farklı oranlar ile hazırlanan PE/TPS karışımı saf PE'den düşük saf TPS'den yüksek çekme dayanımı göstermektedir. Karışımların çekme dayanımları tüm numuneler için TPS içeriğindeki artışla önce bir miktar artmış sonra tekrar azalmıştır. Genel olarak nişasta granülü yüzeyinde hidroksil grupları içeren

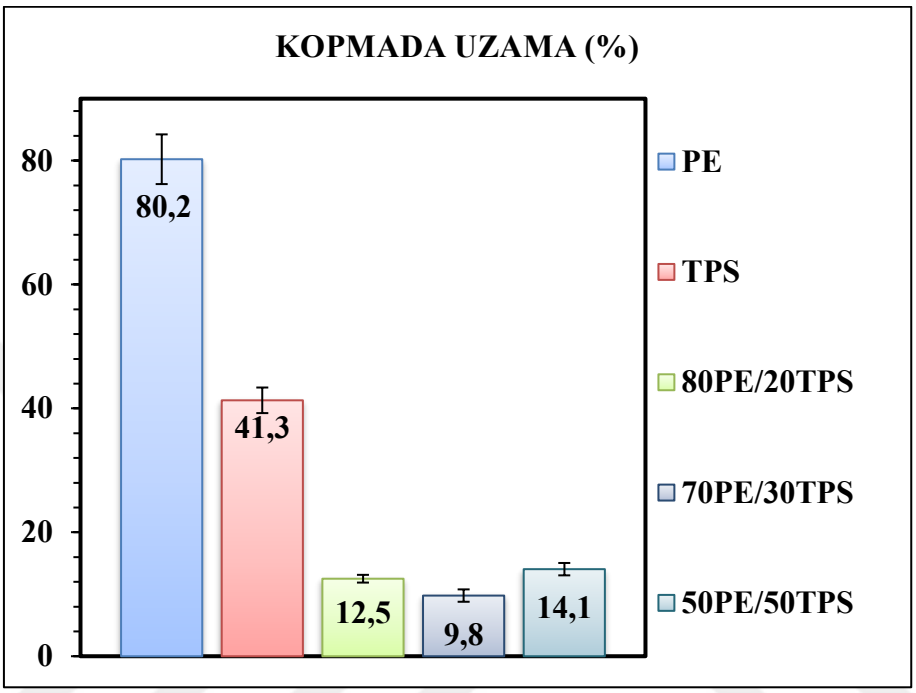
oldukça hidrofilik bir malzemedir, oysa PE polar değildir. Bu nedenle, nişasta ve PE arasında hidrojen bağları gibi güçlü arayüz bağları üretilmez, bu durum PE/TPS karışımlarının mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkiler (Aslan ve Kaya, 2023). Sonuç olarak, karışımlara stres uygulandığında, uyumlaştırıcı olarak PE-g-MAH (buradan sonra GMAH olarak kodlanmıştır) eklenmemiş karışımların kırılma dirençleri iyileşmemiştir. İki polimer arasındaki uyumsuzluğun karışımların mekanik özelliklerini büyük ölçüde etkilediği açıkça gözlenmektedir. Ayrıca TPS'nin karışımların çekme dayanımına bu kadar küçük bir katkısının olması düşük bir çekme dayanımı değerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır (yaklaşık 4 MPa). Bu durum bir plastikleştirici olarak kullanılan ve TPS'nin çekme dayanımını düşüren gliserinden kaynaklanmaktadır, çünkü TPS'nin çekme dayanımındaki bu yüksek azalma, kullanılan yüksek sıcaklıklar nedeniyle plastikleştirme sırasında gerçekleşen nişasta bozulmasından da sorumludur (Forssell ve diğ., 1996).



Şekil 4.1. Farklı oranlardaki PE/TPS karışımlarının çekme dayanımı grafiği

80PE/20TPS, 70PE/30TPS VE 50PE/50TPS karışımlarının kopmada uzama değerleri Şekil 4.2 ile verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde çekme dayanımı davranışına benzer durum gözlenmektedir. Saf PE nispeten yüksek uzama değerine sahipken (%80), TPS PE'nin uzama değerinin yaklaşık yarısı kadardır (%40). Bu fark karışımların kopmada uzama değerlerini ciddi derecede etkilemiş ve artan TPS içeriği ile uzama değerleri

azalmıştır. Bu durum literatürde PE/TPS arasındaki uyumsuzluğa atfedilmektedir (Aslan ve Kaya, 2023). Ayrıca karışımda bulunan TPS miktarı arttıkça (50PE/50TPS), kopmada uzama değeri nispeten artmıştır (14MPa). Bu durum TPS'in karışım içerisinde eş-sürekli faz morfolojisi oluşturmaya çalışması ile açıklanabilir.

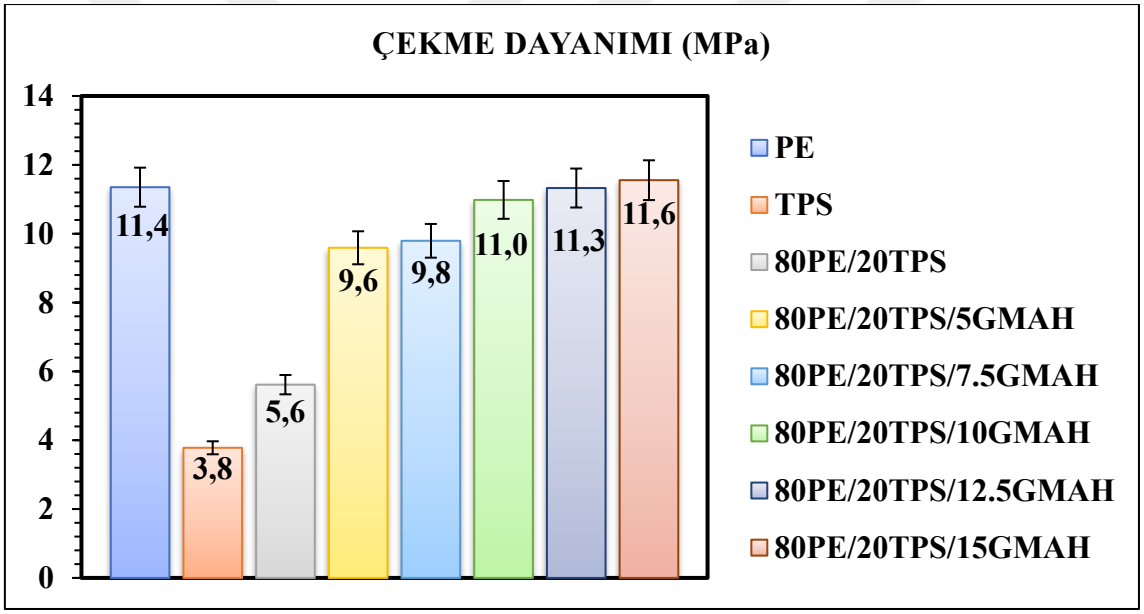


Şekil 4.2. Farklı oranlardaki PE/TPS karışımlarının kopmada uzama grafiği

Şekil 4.3 ile uyumlaştırıcı eklenmiş karışımların çekme dayanımı değerleri verilmiştir. 80PE/20TPS için verilen çekme dayanımı grafiğinde ağırlıkça %5GMAH ilave edilmiş karışımın çekme dayanımı değeri yaklaşık %70 artmıştır. GMAH eklenmesi PE ve TPS arayüzünü belirgin şekilde güçlendirmiştir. Karışımın bu artan arayüz yapışmasının, GMAH'da bulunan hidroksil grubunun arayüzdeki nişasta ile kimyasal tepkimesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Hwang ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları çalışmada, yapıya bir uyumlaştırıcı eklenmesini kristalleşmeyi iyileştirebilir ve bu durum karışımın çekme dayanımını artırır şeklinde raporlanmıştır. MAH aşılanmış PE'nin ana zincirleri ise PE ile iyi uyumludur ve böylece GMAH ve PE arasındaki yapışma iyileştirilmiştir (Hwang ve diğ., 2006). Artan oranda ilave edilen uyumlaştırıcı ile çekme dayanımı değerleri daha fazla iyileşmiş ve %12,5 GMAH varlığında, uyumlaştırıcısız karışıma göre %100 iyileşmiştir (5,6 MPa'dan 11 MPa değerine). Bu oldukça iyi bir çekme dayanımı değeridir. Fakat 80PE/20TPS karışımı doktora tez çalışmasında

amaçlanan PE kullanımını azaltmaya, maliyeti düşürmeye, kısmen biyobozunur bir formülasyon oluşturmaya yönelik bir oran değildir. %15 GMAH varlığında çekme dayanımı %12,5GMAH varlığına göre hafifçe artmıştır.

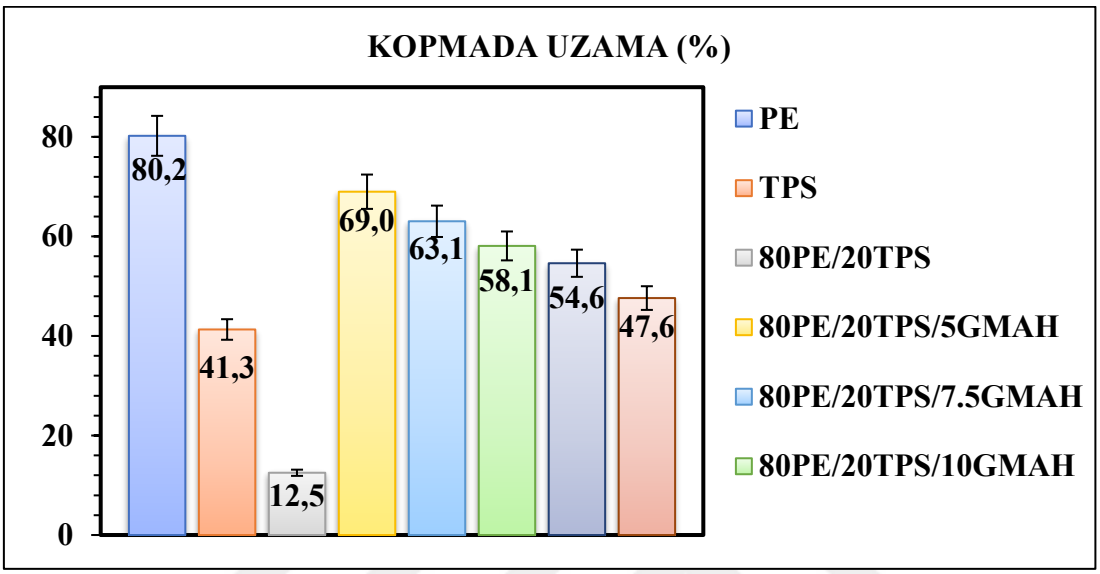
Bikiaris ve arkadaşları, reaktif uyumlaştırıcı olarak bir PE-g-MAH kopolimeri kullanarak PE/TPS karışımlarının farklı yükleme seviyelerini incelemişlerdir. (Bikiaris ve Panayiotou, 1998). Uyumlaştırıcı kullandıklarında faz boyutundaki önemli azalma nedeniyle TPS'nin AYPE matrisi içinde daha iyi dağıldığını bildirmişler ve bu durum iki polimer arasındaki etkileşim arttığını göstermektedir. Ayrıca yüksek oranda plastikleştirilmiş nişasta (ağırlıkça %20 ve %30) içeren karışımların çekme dayanımı değerlerinin de arttığını raporlamışlardır.



Şekil 4.3. GMAH ilaveli 80/20 karışımların çekme dayanımı grafiği

Şekil 4.4 ile Uyumlaştırıcı eklenmiş PE/TPS katışımlarının kopmada uzama grafiği verilmiştir. 80PE/20TPS matris için verilen kopmada uzama grafiğinde ağırlıkça %5GMAH ilave edilmiş karışımın değeri yaklaşık %450 artmıştır. MAH eklenmesi PE ve TPS arayüzünü belirgin şekilde güçlendirmiştir. Artan GMAH oranı ile kopmada uzama değerleri ciddi şekilde azalmıştır. Bu durumun sebebi; GMAH'ın TPS fazını kendine seçmesine veya GMAH içeriğinin artışının faz ayrımına sebep olarak nihai ürünün mekanik özelliklerini olumsuz etkilemesine bağlanabilir (Shujun ve diğ.,2005).

Bikiaris ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada benzer şekilde PE-g-MAH ilavesi ile kopmada uzama değerlerinin olumsuz etkilenmesi raporlanmıştır. PE/TPS karışımları için düşük uzama değerleri, bu malzemelerden üflemeli film üretimi eldesi için önemli bir sınırlamadır (Bikiaris ve Panayiotou, 1998).

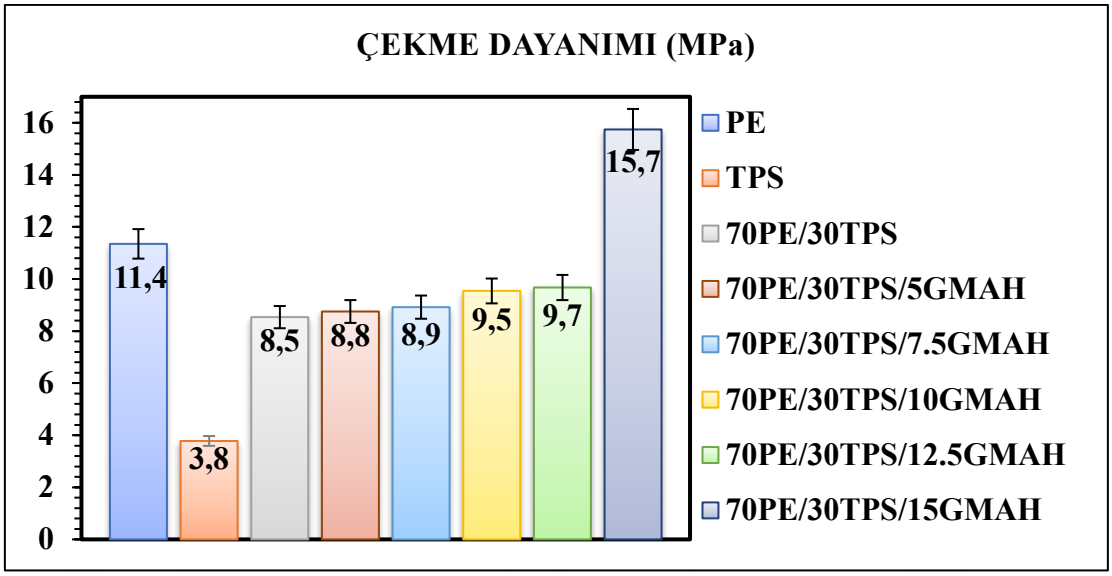


Şekil 4.4. GMAH ilaveli 80/20 karışımların kopmada uzama grafiği

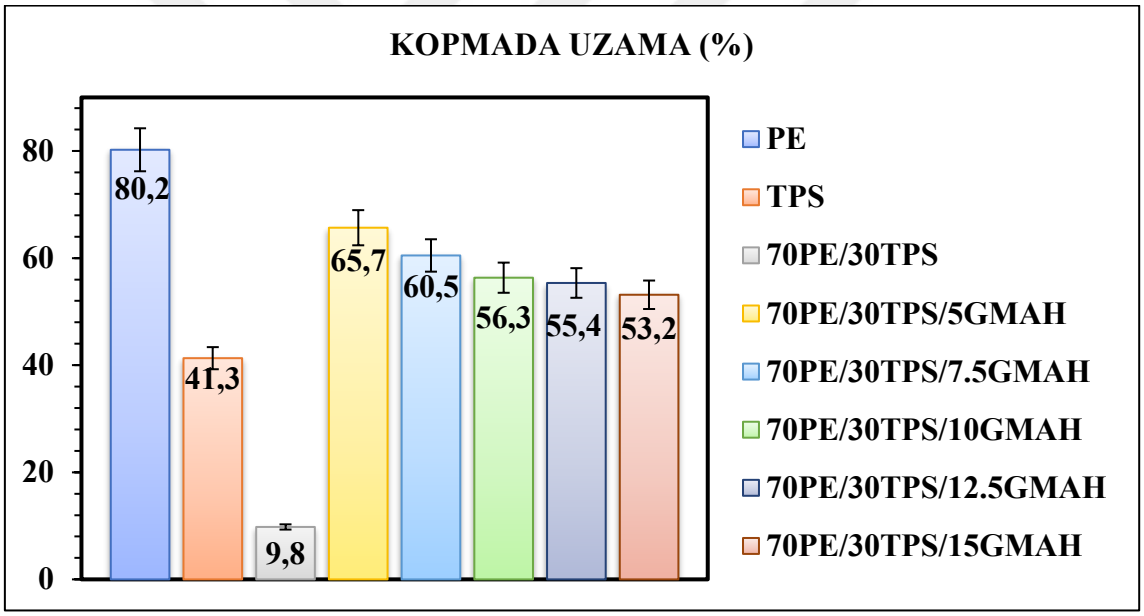
Şekil 4.5 ile PE/TPS matrise ait 70PE/30TPS matris verilmiş ve grafik MPa cinsinden çekme dayanımı sonuçlarını göstermektedir. Grafik detaylı incelendiğinde, ağırlıkça %5GMAH ilave edilmiş karışımın çekme dayanımı değeri 70PE/30TPS karışımına göre yaklaşık olarak %4 artmıştır.

Artan GMAH oranı ile (%7,5-10-12,5-15) bu değer iyileşmiş ve neticesinde özellikle %15GMAH içeriğinde uyumlaştırıcı olmayan karışıma göre çekme dayanımı yaklaşık %85 iyileşmiştir. 70PE/30TPS/15GMAH formülasyonu karakterize edilen 70/30 matris grubu içerisinde değerlendirildiğinde en iyi mekanik özellikleri gösteren film olarak seçilmesine karar verilmiştir.

Şekil 4.6 ile 70PE/30TPS matris için verilen kopmada uzama grafiğinde ağırlıkça %5GMAH ilave edilmiş karışımın kopmada uzama değeri %65,7 elde edilmiştir. Bu değer 70PE/30TPS (9.8 MPa) karışımına göre hesaplandığında yaklaşık %570 artmıştır. Artan GMAH oranı ile kopmada uzama değerleri azalmıştır.

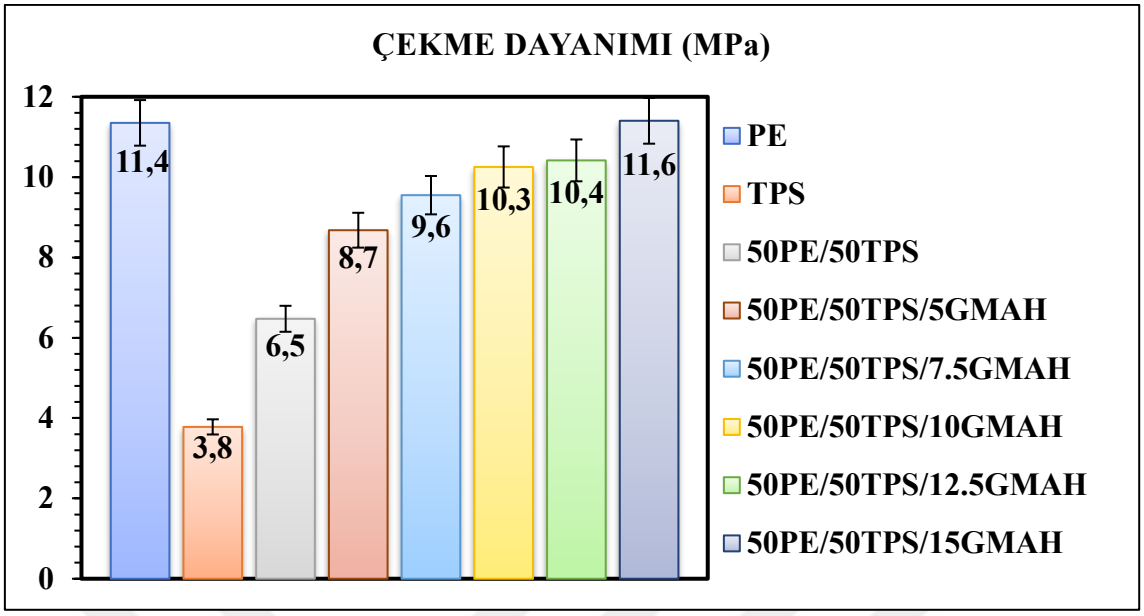


Şekil 4.5. GMAH ilaveli 70/30 karışımların çekme dayanımı grafiği



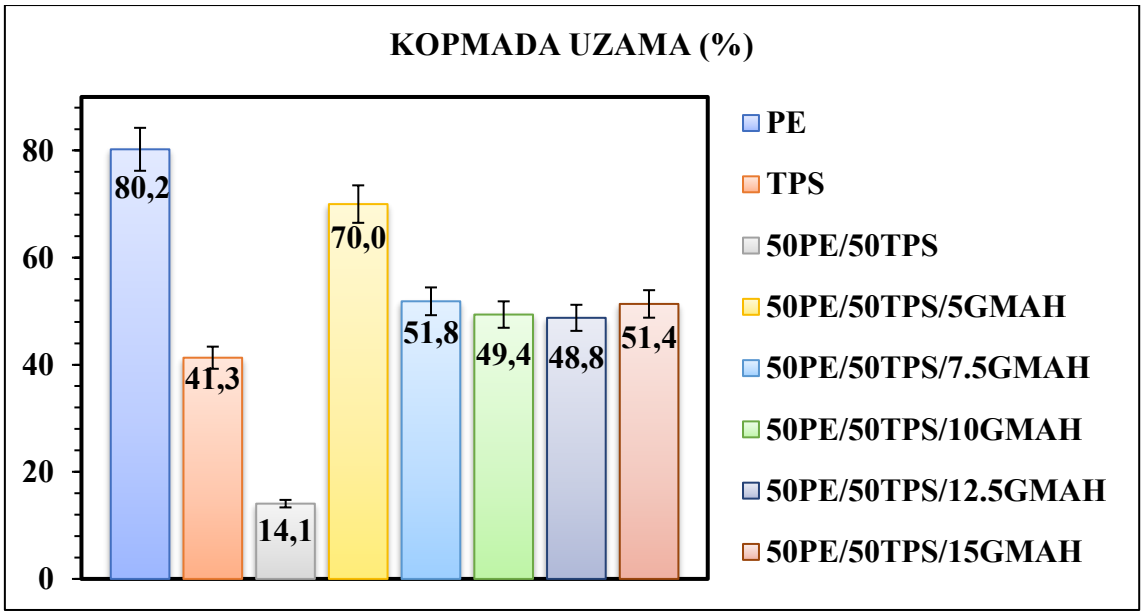
Şekil 4.6. GMAH ilaveli 70/30 karışımların kopmada uzama grafiği

Kısmen biyobozunur ve mekanik özellikleri açısından uygun olan karışımı elde edebilmek için 50PE/50TPS karışımlarının mekanik özellikleri uyumlaştırıcı olarak GMAH varlığında incelenmiştir. Bu amaçla artan oranda eklenen GMAH ile karışımların çekme dayanımlarını iyileştirmiştir (Şekil 4.7). Özellikle 50PE/50TPS/15GMAH formülasyonu, kontrol numunesine göre %92 artmıştır.



Şekil 4.7. GMAH ilaveli 50/50 karışımların çekme dayanımı grafiği

Artan oranda GMAH ilave edilmiş 50PE/50TPS karışımlarının kopmada uzama değerleri Şekil 4.8 ile gösterilmiştir. %5GMAH ilavesinde kopmada uzama değeri %400 iyileşmiştir. %15GMAH ilavesinde ise 50PE/50TPS matrisine göre uzama değerleri %264 iyileşmiştir. Çekme dayanımı ve kopmada uzama değerleri iyileşen karışım oranı olarak 50PE/50PE/15GMAH, kurkumin ilave edilecek formülasyonun ikincisi olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8. GMAH ilaveli 50/50 karışımların kopmada uzama grafiği

80/20, 70/30, 50/50 PE/TPS karışımları ve artan oranda ilave edilen GMAH (%5-7,5-10-12,5-15) ile oluşturulan filmlerin tüm çekme test sonuçları değerlendirilmiştir. Her bir karışım oranında, kendi içinde artan GMAH ile çekme dayanım değeri iyileşmiş fakat tüm matrisler birlikte değerlendirildiğinde TPS içeriğinin artmasıyla GMAH miktarı artsa bile çekme dayanımı bir miktar azalmıştır. Sonuç olarak 70PE/30TPS/15GMAH ve 50PE/50TPS/15GMAH formülasyonları kurkumin ilave edilecek matrisler olarak belirlenmiştir.

4.1.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

Saf polimerler ve 80/20,70/30,50/50 PE/TPS karışımlarının ısıl özelliklerini karakterize edebilmek için DSC kullanılmıştır. DSC cihaz yazılımı ile elde edilen erime sıcaklığı (T_m), % kristalinite değeri (X_c) ve kristalizasyon sıcaklığı (T_c) ve ΔH_m değerleri Tablo 4.1 ile gösterilmiştir.

PE ve TPS'nin, DSC eğrisinde T_g değerleri gözlenmemiştir. PE -70 ile -120°C arasında bir camsı geçiş sıcaklığına sahiptir. Bu yüzden T_g genellikle ihmal edilmektedir, çünkü PE düşük kristallik ve düzenli yapıya sahiptir. TPS ise, düşük sıcaklıklarda çok gevrektir ve karşılaştırma için TPS'in ısıl davranışlarını ölçme girişimlerinin hepsi başarısız olmuştur. Ayrıca çalışmada kullanılan DSC cihazı -40 °C altındaki sıcaklıkta çalışamadığı için saf polimerler için camsı geçiş sıcaklıkları tespit edilememiştir. Granüler nişastanın T_g'sinin yaklaşık 210°C (Sala ve Tomka 1992) veya 230°C (Zeleznak ve Hoseney, 1987) olduğu tahmin edilmektedir. T_g'sinin doğrudan ölçümü mümkün değildir çünkü nişastanın bozunma sıcaklığına (yaklaşık 225-250°C) çok yakındır. Plastikleştirilmiş nişastanın T_g'si doğrusal olarak su içeriğine (Forssell ve diğ., 1996) veya kullanılan plastikleştiricinin miktarına ve türüne bağlıdır.

Salla ve ark. göre, gliserol ile plastikleştirilmiş bir nişastanın camsı geçiş sıcaklığı 240-250 °C aralığındadır. Aynı sıcaklık aralığında, saf TPS örneğinde dinamik-mekanik termal analiz (DMTA) termografilerinde yaklaşık 236 °C'de görülen maksimum değer DMTA tarafından belirlenen T_g'nin her zaman DSC ile belirlenenden daha yüksek olduğu dikkate alındığında, TPS'nin T_g'sine atfedilmelidir. İki yöntem arasındaki bu fark, DMTA ölçümleri sırasında kullanılan frekansa bağlıdır (Sala ve Tomka, 1992).

Saf PE ye göre karışımların T_m değerleri nispeten düşüktür. Ağırlıkça %50 TPS içeriğine kadar, yani artan TPS miktarı ile T_m iyileşme göstermiştir ve aynı zamanda kristalinite de artmıştır. Karışımın T_m değerlerinin PE'ye göre düşmesinin sebebi; TPS polimer zincirlerinin PE polimer zincirleri arasına nüfus etmesine, aralarındaki uyumsuzluk nedeni ile sıkı bir yapı değil daha esnek omurgaya bürünerek zincirlerin segmental hareketinin artmasına bağlı olarak açıklanabilmektedir. Bu zincir hareketleri PE göre düşük kristalinite ve nispeten düşük T_m değerlerine dayandırılarak açıklanmaktadır. Ayrıca TPS polimerini oluşturmak için kullanılan gliserol bir plastikleştici etkisi ile karışımların T_m değerlerini düşürmüş olabilir. PE'nin T_c değeri 87,3 olarak ölçülmüştür. Bu değer yapı içerisine TPS eklendiğinde bir miktar düşer. Yapı içerisinde bulunan TPS miktarı arttıkça kademeli olarak azalmaya devam eden T_c, TPS'in PE moleküllerinin kristal büyümesini engellemesinden kaynaklanmaktadır (Méndez-Hernández ve diğ., 2011).

Tablo 4.1. Farklı oranlarda PE/TPS karışımlarının DSC verileri

Numune	T_m^{PE} (°C)	T_c (°C)	T_m^{TPS} (°C)	ΔHm (J/g)	X_c^{PE} (%)
PE	110,6	87,3	-	62,8	21,4
80/20	106,3	87,2	-	36,9	15,7
70/30	107,7	87,0	-	35,7	17,4
50/50	108,9	86,8	-	30,1	20,5
TPS	-	93	121,0	10,7	-

TPS oranı arttırılmış karışımların eş zamanlı GMAH oranları da %5-7,5-10-12,5-15 olacak şekilde artan oranda arttırılmıştır. GMAH olmayan karışımların artan TPS içeriği ile T_m dereceleri PE'ye göre hafifçe azalmıştır. Polimerler arasında meydana gelen sinerjik etki sonucunda harmanda pozitif sapma ya da istenmeyen etki sonucunda negatif sapma olacak şekilde bazı karakteristik özellikler görülür. Polimer harmanlarında, genelde karışımı oluşturan bileşenlere ait özellikler bileşim miktarlarına da bağlı olarak karışım boyunca devam eder. PE ve TPS ile hazırlanan PE/TPS karışımının DSC ile tespit edilen ısıl geçiş sıcaklık değerlerine bakıldığında bu durum açıkça gözlenmektedir. TPS

tek başına 121 °C civarında erime davranışı sergilerken PE (AYPE) 110,6 °C T_m değerine sahiptir. Yapıda bulunan TPS miktarı arttıkça karışımların T_m değeri karakteristik olarak TPS'in T_m değerine hafifçe yaklaşmıştır (Zaman ve Khan, 2022). Bu yaklaşım tabi ki TPS'in ağırlık oranına bağlıdır ve genel olarak polimer karışımlarının temel özelliklerindendir. Doktora çalışmasının birinci bölümünde çalışılan bu iki polimer aynı zamanda birbiri ile uyumlu olmayan iki polimerdir. Bu sebeple aralarındaki zayıf etkileşim karışımın heterojen yapıda olmasına sebep olmuştur. Karışımı oluşturan her iki malzeme, kendi başlarına belirli bir kristal yapıya sahipken karışım içerisinde bu yapılar arasında uyumsuzluk meydana gelir ve bu durumda, karışımdaki kristal yapılar arasındaki geçişler ve yapı içindeki belirsizlik, erime sıcaklığının daha düşük sıcaklıkta olmasına sebep olur (Bikiaris ve Panayiotou, 1998). T_m değeri ile ΔH_m değerleri azalır, bunun sebebi doğru orantılı bir ilişki içerisinde olmalarından kaynaklanmaktadır. Erime sıcaklığının azalması malzemenin genellikle daha az düzenli veya daha az yoğun olduğu anlamına gelmektedir. Bu da daha düşük bir enerji ile erime gerçekleşebileceği anlamına gelmektedir (Utracki ve Favis, 1989). Uyumlaştırıcı olarak eklenen GMAH oranı arttıkça karışımların T_m değerleri ve %kristalinite değerleri artmıştır. Bu durum karışımlar arasındaki uyumsuzluğun hafifçe iyileştiğini göstermektedir.

Kristalizasyon sıcaklığı (T_c), bir malzemenin faz değişiminin başladığı (sıvı fazdan katı faza geçiş) sıcaklığıdır. Bu sıcaklık, malzemenin kristalleşme yeteneğiyle ilişkilidir. Malzemenin kristalin yapı oluşturmaya başlaması için belirli bir sıcaklığa ihtiyacı vardır, bu sıcaklık kristalizasyon sıcaklığıdır. Kristalinite oranı yüksek olan malzemeler düzenli kristal yapılar oluşturabilmek için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyarlar, bu yüzden ikisi arasında işleme koşullarına ve malzeme türüne de bağlı olmak üzere doğru bir orantı vardır (Zaman ve Beg, 2021). Uyumlaştırıcı olmayan karışımlarda T_c önce bir miktar artmış karışım ağırlıkça 50/50 olduğunda tekrar azalmıştır. Bu durum eş/sürekli faz dengesi ile açıklanabilir.

PE/TPS karışımlarının DSC analizleri için genel olarak şu yorum yapılabilir; karışımlar içerisinde TPS miktarı arttıkça T_m değerleri PE'ye göre azalmıştır, yani T_m için izlenen bu davranış, malzemenin kristalin yapıdan uzaklaşıp, daha amorf hale gelmesinin kanıtıdır. Bu durumda kristalin yapılar zayıflar ve amorf yapıların erimesi için daha az enerjiye ihtiyaç duyulur. T_c değerleri TPS miktarı arttırılan karışımlarda azalmış, fakat

GMAH katkılı uyumlaştırılmış filmlerde artan oranda artmıştır. PE filmine ait %kristalinite değerleri ise TPS artışına bağlı olarak kademeli oranda artmıştır. Burada TPS varlığı normalde PE'nin kristallenme kinetiğini yavaşlatsa bile daha küçük ama daha fazla sayıda kristal çekirdekleri oluşmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda TPS'in kendi kristallenme eğilimleri (gliserol ile plastifiye olmuş yapı) toplam kristaliniteye katkı yapacaktır. Yani kristallik yalnızca PE kaynaklı değil aynı zamanda TPS kaynaklıdır (Méndez-Hernández ve diğ., 2011). Tüm GMAH katkılı kompozit filmler karşılaştırıldığında ise özellikle 70/30 ve 50/50 karışımlarda %15GMAH ilavesi ile en yüksek kristalinite değeri elde edilmiştir. Bu sonuçlar çekme testi sonuçları ile tutarlıdır.

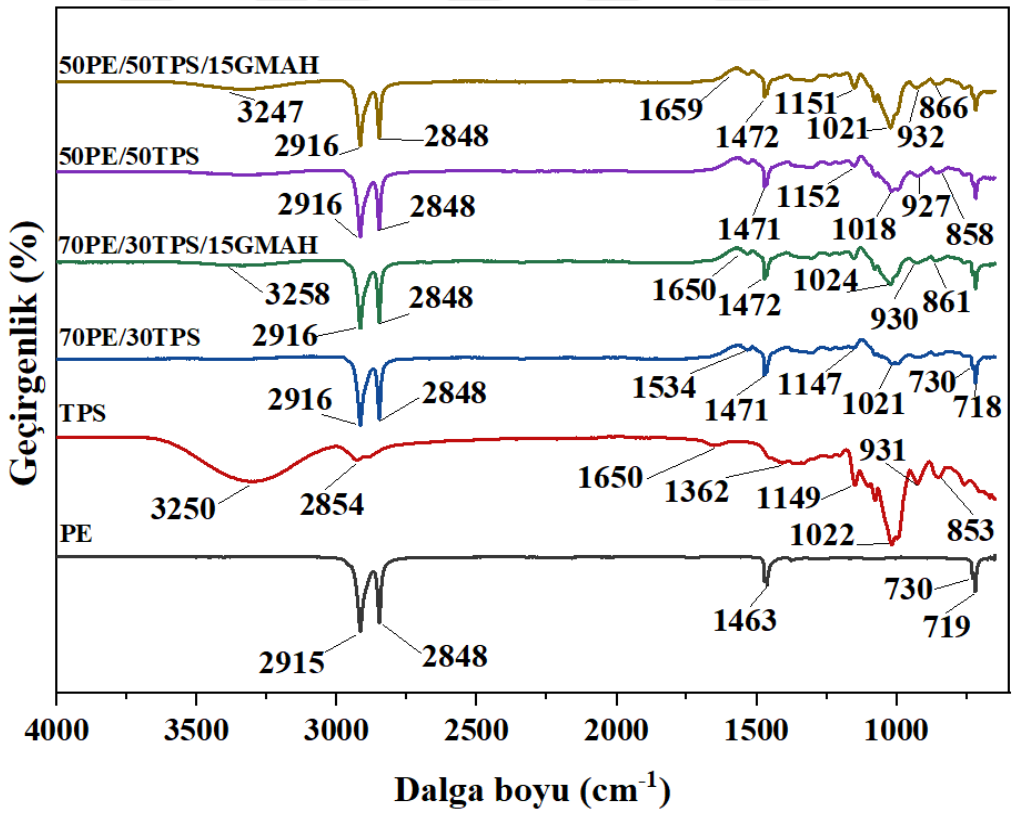
Tablo 4.2. GMAH katkılı karışımların DSC verileri

Numune	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔHm (J/g)	X_c^{PE} (%)
80PE/20TPS	106,3	87,2	36,9	15,7
5GMAH	107,8	87,1	43	18,4
7,5GMAH	108,3	87,4	36,3	19,1
10GMAH	108,6	87,6	36,5	20,3
12,5GMAH	109,1	88,1	37,4	21,1
15GMAH	109,6	88,5	37,9	23,0
70PE/30TPS	107,7	87,0	35,7	17,4
5GMAH	108,2	88,5	58,3	28,4
7,5GMAH	106,8	88,4	53,3	26,0
10GMAH	106,2	89,11	54,0	26,3
12,5GMAH	106,1	88,07	52,7	25,7
15GMAH	107,4	89,77	54,4	26,5
50PE/50TPS	108,9	86,8	30,1	20,5
5GMAH	108,3	87,3	33,7	23,0
7,5GMAH	107,6	87,1	35,3	24,1
10GMAH	107,4	88,4	34,7	23,7
12,5GMAH	107,7	88,71	35,9	24,5
15GMAH	107,9	88,91	37,1	25,3

4.1.2. FTIR ile Karışım Etkileşimlerinin İncelenmesi

Çekme ve DSC analizleri ile karışım oranı belirlenen PE/TPS karışımlarından KUR ilave edilerek renk değişimleri izlenecek olan karışımlar seçilmiş ve seçilen bu polimer karışımları arasında gerçekleşebilecek muhtemel etkileşimleri değerlendirmek için FTIR ile kimyasal yapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu karışımlar 70PE/30TPS/15GMAH ve 50PE/50TPS/15GMAH'tır. FTIR spektrumlarının verileri cihazın yazılımı ile belirlenmiş ve Origin Pro 2025 çizim programı kullanılarak çizilmiştir.

Saf PE, TPS, PE/TPS karışımlarının ve uyumlulaştırılmış PE/TPS/GMAH karışımlarının FTIR spektrumları karakterize edilmiş ve 600-4000 cm^{-1} aralığında verilmiş, (Şekil 4.9) Ayrıca filmlere ait karakteristik piklerin sayısal değerleri spektrum üzerinde işaretlenmiş ve bu piklere ait titreşim türleri Tablo 4.3 ile raporlanmıştır.



Şekil 4.9. PE/TPS matris ve GMAH eklenmiş filmlerin FTIR spektrumları

TPS spektrumuna göre, 3250 cm^{-1} ve 2854 cm^{-1} bölgelerindeki bantlar O-H gerilmesi ve CH_2 gerilmesi titreşimlerine atfedilmektedir. Sırasıyla 1650 cm^{-1}, 1362 cm^{-1} ve 853 cm^{-1} alanlarındaki bantlar C=O gerilmesini, O-H bükülmesini ve C-H bükülmesini temsil

etmektedir (Kizil ve diğ., 2002). Ayrıca, 1149 cm^{-1},1022 cm^{-1} ve 931 cm^{-1}'e yakın tepe noktaları, sırası ile nişastadaki C–O–H grubunun C–O bağı gerilmesine ve anhidroglikoz (susuz glikoz halkası) halkasındaki C–O–C grubunun C–O bağı gerilmesini gösterir (Zullo ve Iannace, 2009; Julinová ve diğ., 2020). Saf PE için, 2915 cm^{-1} ve 2848 cm^{-1}'lik karakteristik yoğunluk tepeleri sırasıyla asimetrik ve simetrik C-H gerilme titreşimlerine atfedilir. 1463 cm^{-1}'deki keskin tepe -CH_3 (asimetrik titreşim) ve 719-730 cm^{-1}'deki çift tepeler CH_2 bükülmesini gösterir (Kizil ve diğ., 2002; Mendes ve diğ., 2016).

Uyumlaştırılmış formülasyonlarda özellikle 1650 cm^{-1}'de geniş bir tepe meydana geldi ve bunun PE/TPS kompozitindeki bağlayıcı maddenin anhidrit halkasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir (Oromiehie ve diğ., 2013; Ning ve diğ., 2007). 1650 cm^{-1} bölgesinde oluşan belirgin bant, TPS'nin hidroksil grubu ve bağlayıcı maddenin anhidrit gruplarıdır. 1650 ve 1022 cm^{-1} bölgelerinde oluşan bu görünür bantlar ester bağı oluşumuna atfedilir ve anhidrit halkasının kırılması nişastanın PE ile bağlanmasının bir göstergesi olarak yorumlanır. PE/TPS/GMAH kompoziti ayrıca 1467 cm^{-1}'de -CH_3 titreşimini ve 856-932 cm^{-1}'de -C-C- bükülme titreşimlerini temsil eden iki tepe içerir (Stuart, 2004; Shujun ve diğ., 2005).

Her iki matris tipi için FTIR spektrumları incelendiğinde, 1021 cm^{-1}'de gözlenen tepenin şiddetinin 50/50 karışımında arttığını söylemek mümkündür. Özellikle uyumlaştırıcı içeren 50/50 karışımda sırasıyla 866 ve 932 cm^{-1} tepelerinin şiddetleri 70/30 karışımına kıyasla artmıştır. 1021 cm^{-1}'de görülen tepe, TPS'nin anhidroglikoz halkasından kaynaklanan -O-C- gerilmesinin karakteristik bir tepesiydi. 50/50 karışımda yapıdaki TPS ağırlığının artması nedeniyle bu tepe noktasının da şiddetinin artmış olabileceği söylenebilir. Ayrıca literatür çalışmaları, polimer karışımının uyumluluğuna bağlı olarak yoğun tepe noktalarının daha fazla kaydığını ve tepe noktalarının ayrıca uyumluluk mekanizması nedeniyle de olası şekillerinin değiştiğini bildirmiştir (Boonkanon ve diğ., 2020).

Karar verilen karışım oranları FTIR analizleri ile doğrulanmıştır. Böylece doktora tezinin birinci bölümü tamamlanmış, ikinci bölüme referans olacak formülasyonlar belirlenmiştir ve ikinci bölüm çalışmalarına geçilmiştir.

Tablo 4.3. PE/TPS matris karakteristik pikler ve titreşim türleri

Numune	Dalga boyu (cm^{-1})	Titreşim Türü
TPS	3250	O-H gerilmesi
	2854	-CH_2 (simetrik titreşim)
	1650	C=O (amit I)
	1362	O-H bükülmesi
	1149, 1022, 932	C-O gerilmesi
	853	C-H bükülme
PE	2915	-CH_2 (simetrik titreşim)
	2848	-CH_2 (simetrik titreşim)
	1463	-CH_2 (simetrik titreşim)
	719	-CH_2 titreşimleri
	730	-CH_2 titreşimleri

4.2. PLA/TPS Karışımlarının İncelenmesi ve Matris Seçimi

4.2.1. Mekanik Özellikler

Doktora tez çalışmalarının bu bölümünde PLA/TPS matrisi ve karışımlarının ekstrüzyon sıcaklığı, karıştırma hızı, alıkonma süresi ve matris oranı gibi parametrelerin belirlenmesi için farklı ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda proses koşulları 170 °C ve 150 °C, 100 rpm ve 1 dk besleme 3 dk karıştırma olmak üzere toplam 4 dk olarak belirlenmiştir. Karışımların FTIR ile yapısal karakteristikleri, çekme testi ile mekanik özellikleri ve DSC ile ısıl özellikleri değerlendirilmiştir. Çekme testi sonucu elde edilen çekme dayanımı ve kopma uzaması sonuçları Şekil 4.10-4.18 arasında verilmiştir.

Kurkumin tozunun 180 °C ve üzeri sıcaklıkta yoğun bir şekilde oksitlendiğini dair literatür (Zhai ve diğ., 2020) ve tez çalışmalarının üçüncü bölümünde raporlanan TGA datalarında kanıtlanmıştır. KUR'un kritik bozunma sıcaklığı PLA'nın 170-180 °C proses sıcaklığı değerlendirildiğinde daha düşük erime derecesine sahip PLA arayışına ve

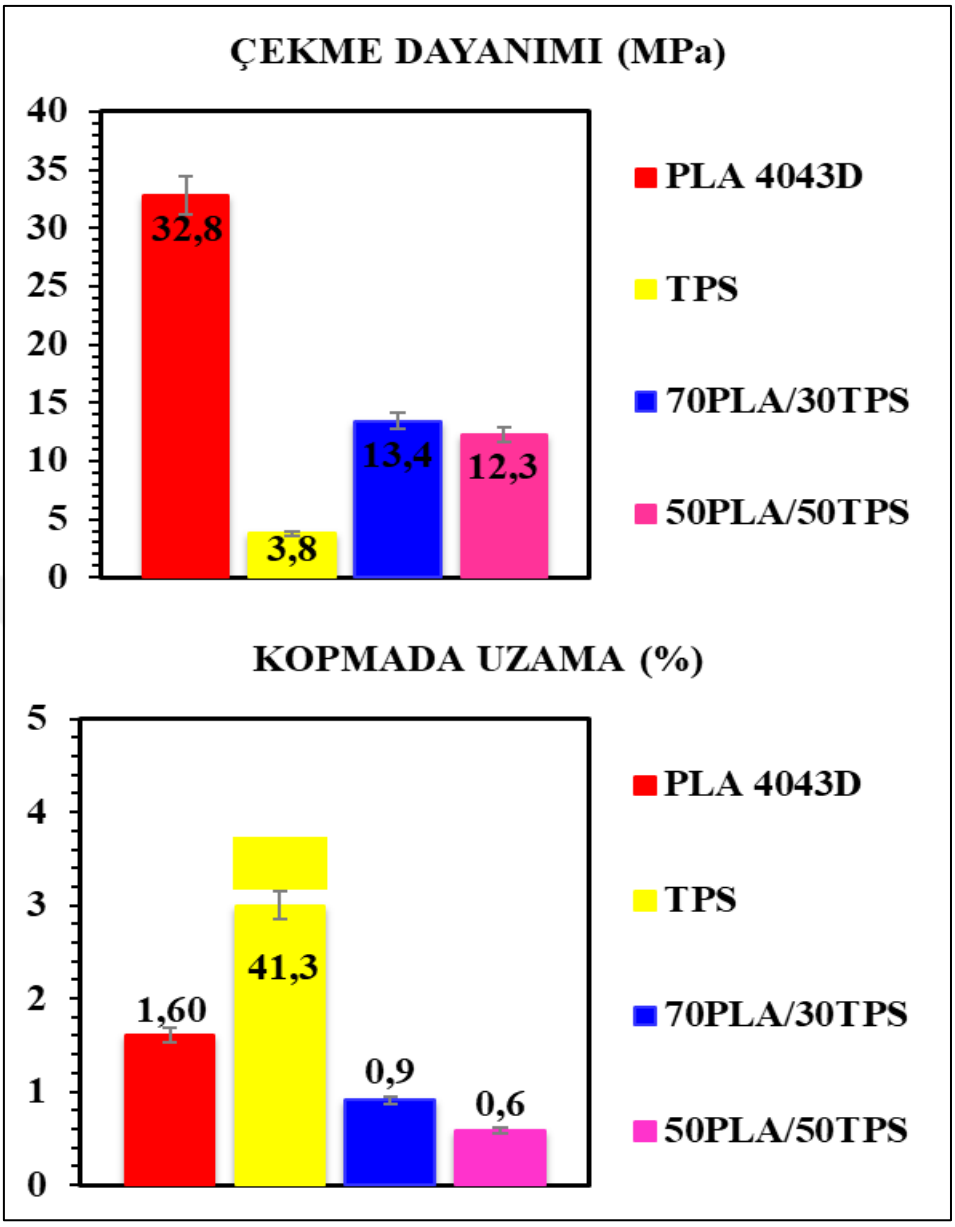
denemelerine sebep olmuştur. Bu anlamda çalışmada iki tip PLA denenmiş (PLA2003D, Tm: 170°C ve PLA4043D, Tm:150°C) ve iki türe ait karakterizasyon sonuçları ayrı ayrı raporlanmıştır (Zhai ve diğ., 2020).

Şekil 4.10 farklı oranlarda PLA/TPS (4043D) karışımlarının çekme dayanımını ve kopmada uzama değerlerini gösterir. PLA'nın sert ve kristal yapısı yüksek çekme dayanımına katkıda bulunurken, daha yumuşak, hidrofilik TPS oranı arttıkça karışımın mekanik dayanımı zayıflamaktadır. TPS içeriğinin oranı ve çekme dayanımı arasında net bir ters ilişki gözlemlenmektedir. Saf PLA4043D 32,8 MPa çekme dayanımına sahipken, TPS 3,8 MPa gibi PLA'ya göre düşük bir çekme dayanımı sergilemektedir. Ek olarak, TPS içeriği artırıldığında, PLA/TPS karışımındaki TPS fazının artan çapı, karışımların sürekli fazını olumsuz etkileyerek mekanik dayanım değerlerinin gerilemesine sebep olmuştur. Bu sonuçlar ayrıca bileşenler arasındaki zayıf yapışmaya da işaret etmektedir ve ilgili literatürle iyi bir uyum içindedir (Sanyang ve diğ., 2016; Lendvai ve Brenn, 2020; Wang ve diğ., 2007).

Saf PLA %1,60, TPS ise %41,3 kopmada uzama değerlerine sahiptir. TPS'in sünek yapısı nispeten yüksek uzayabilme kabiliyeti kazanmasına sebep olmaktadır. PLA/TPS karışım filmlerinin bu durumda uzama değerlerinin iyileşmesi beklenirken artan TPS miktarı ile saf PLA'ya göre azalmıştır. Matris içerisinde bulunan TPS oranın artması ile iyileşmesi beklenen uzama değeri (Wang ve diğ., 2007) burada beklenen etkiyi göstermemiştir.

Karışım içerisine eklenen malzemelerin oranları değiştikçe mikroyapı farklılaşabilir. Ağırlıkça 50/50 oranında oluşturulan formülasyonda artık matris eşitlenmiş, karışımı oluşturan her iki polimer malzemesi de aynı ağırlık oranlarına sahip olacak şekildedir. Bu durumda her iki malzemenin de özellikleri eşit şekilde matrise yansıyacaktır.

Eşit karışım oranları gibi durumlarda malzemeler birbirlerinin özelliklerini daha fazla etkileyebilir ve yüksek oranda zayıflamasına yol açabilmektedir. Yani, PLA'nın kırılgan ve oldukça sert yapısı, ayrıca kopma anında meydana gelen düşük uzama özellikleri, karışım eşit oranda hazırlanmış olsa bile TPS'nin yüksek uzama özelliklerini baskılayabilmektedir. Bu durum çekme testi sonuçları ile kanıtlanmıştır.



Şekil 4.10. PLA4043D, TPS ve PLA/TPS karışımları çekme testi sonuçları

Şekil 4.11 70/30 ve 50/50 matris bileşimleri için PLA4043D ile hazırlanan karışımların farklı oranlarda PLA-g-MAH kullanılarak uyumlaştırılmasına ait çekme dayanımı ve kopmada uzama değerlerini göstermektedir. 70PLA/30TPS ve 50PLA/50TPS karışımlarında çekme dayanımı 13,4 ve 12.3 MPa iken uyumlaştırıcı olarak eklenen ağırlıkça %5 PLA-g-MAH ile bu değer bir miktar azalarak 9,1 ve 6,6 değerlerine kadar gerilemiştir.

Maleik anhidrit grupları PLA ve TPS arasındaki uyumu iyileştirmek ve aynı zamanda kimyasal bağlanmayı arttırmak için kullanılmaktadır. Burada formülasyona eklenen

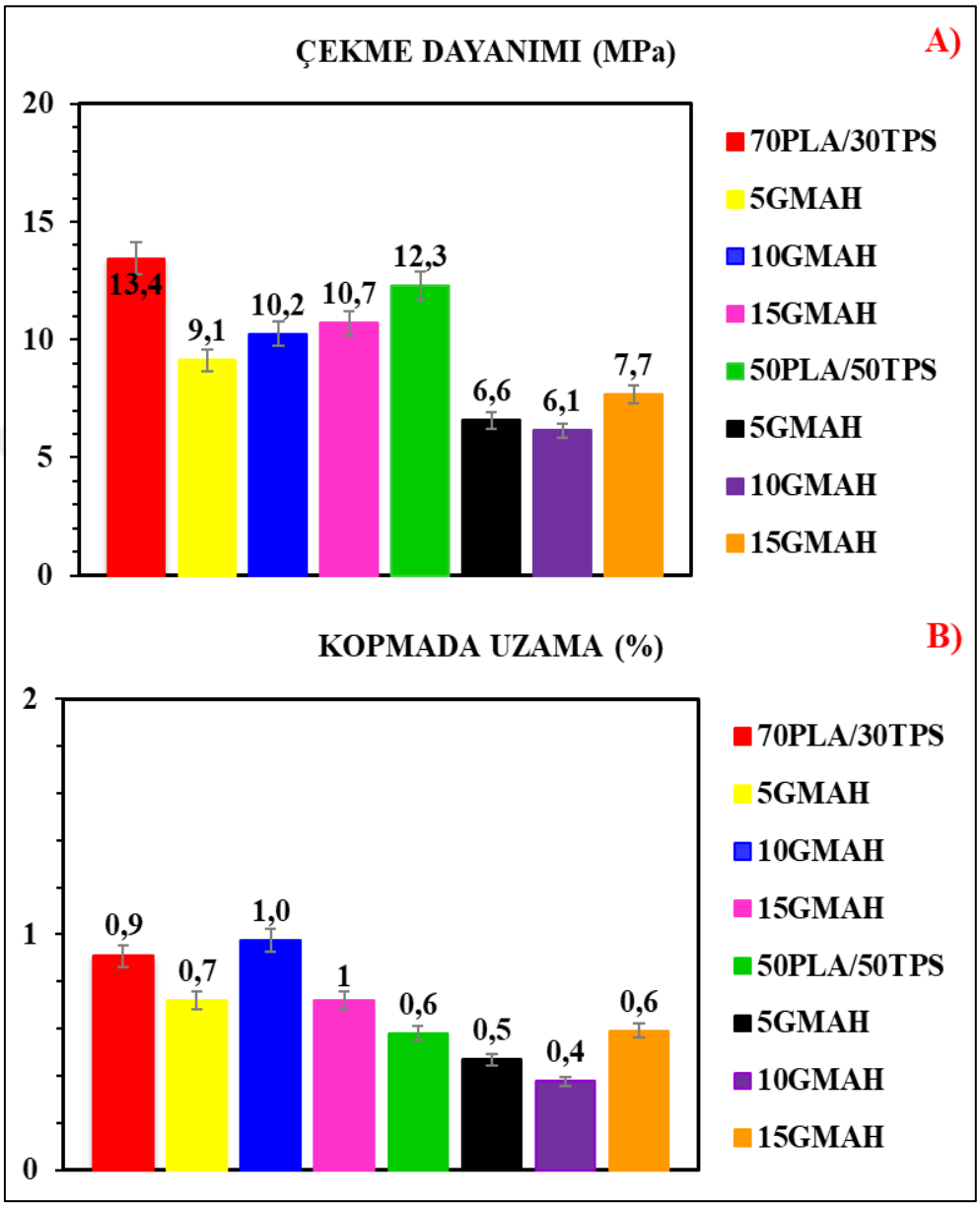
PLA-g-MAH, PLA ile reaksiyona girerek aşırı veya kontrolsüz bağlar oluşturabilir ve bu da karışımın esnekliğini ve çekme dayanımını olumsuz yönde etkileyebilir. Bu da malzemenin daha kırılgan olmasına yol açabilir. Ayrıca PLA-g-MAH'ın burada ayrı ayrı PLA ve TPS ile olan etkileşimi de önemli bir faktördür. TPS'in amorf yapısı ve PLA-g-MAH'ın bu yapı ile etkileşime girmesi PLA'nın kristal yapısının bozulmasına sebep olmuş olabilir. Literatürde benzer bir çalışma Vala ve ark. tarafından 2025 yılında bildirilmiştir. Çalışmada artan oranlarda TPS ve artan oranlarda PLA-g-MAH etkisi incelenmiş ve en uygun PLA-g-MAH oranı belirlenerek raporlanmıştır (Vala ve diğ., 2025). Artan oranda PLA-g-MAH ilavesi ile çekme dayanımının iyileştiğini fakat hala uyumlaştırıcı olmayan karışımlarının çekme dayanımı özelliklerinin uyumlaştırıcı kullanılan karışımlara göre daha iyi olduğunu göstermektedir. Bu durum yukarıda çeşitli parametrelere bağlı olarak açıklanmış ve aynı denemeler diğer PLA (2003D) türü ile gerçekleştirilerek optimum sonuçlar elde edilmeye çalışılmıştır.

Benzer bir çalışma literatürde Lendvai ve ark. tarafından 2007 yılında bildirilmiştir. (Lendvai ve Brenn 2020; Wang ve diğ., 2007). Yazarlar ağırlıkça 75/25 olarak hazırladıkları PLA/TPS karışımlarında ağırlıkça %2,5 PLA-g-MAH kullanmışlar ve çekme dayanımı sonuçlarının uyumlaştırıcı eklenmemiş karışım ile benzer olduğunu raporlamışlar. Ek olarak uyumlaştırıcı türü değişikliğinin (izosiyanat içerikli) sonuçları nasıl etkilediğini de yorumlamışlardır.

Literatür kısmında detaylı bir şekilde açıklandığı gibi PLA-g-MAH gıda ile uyumludur ve FDA tarafından yasaklanan uyumlaştırıcı hammaddeler içerisinde değildir. Bu olgu GMAH'ın gıda temaslı tüm ambalaj malzemelerinde uyumlaştırıcı olarak kullanılabilme potansiyelini ortaya koymaktadır.

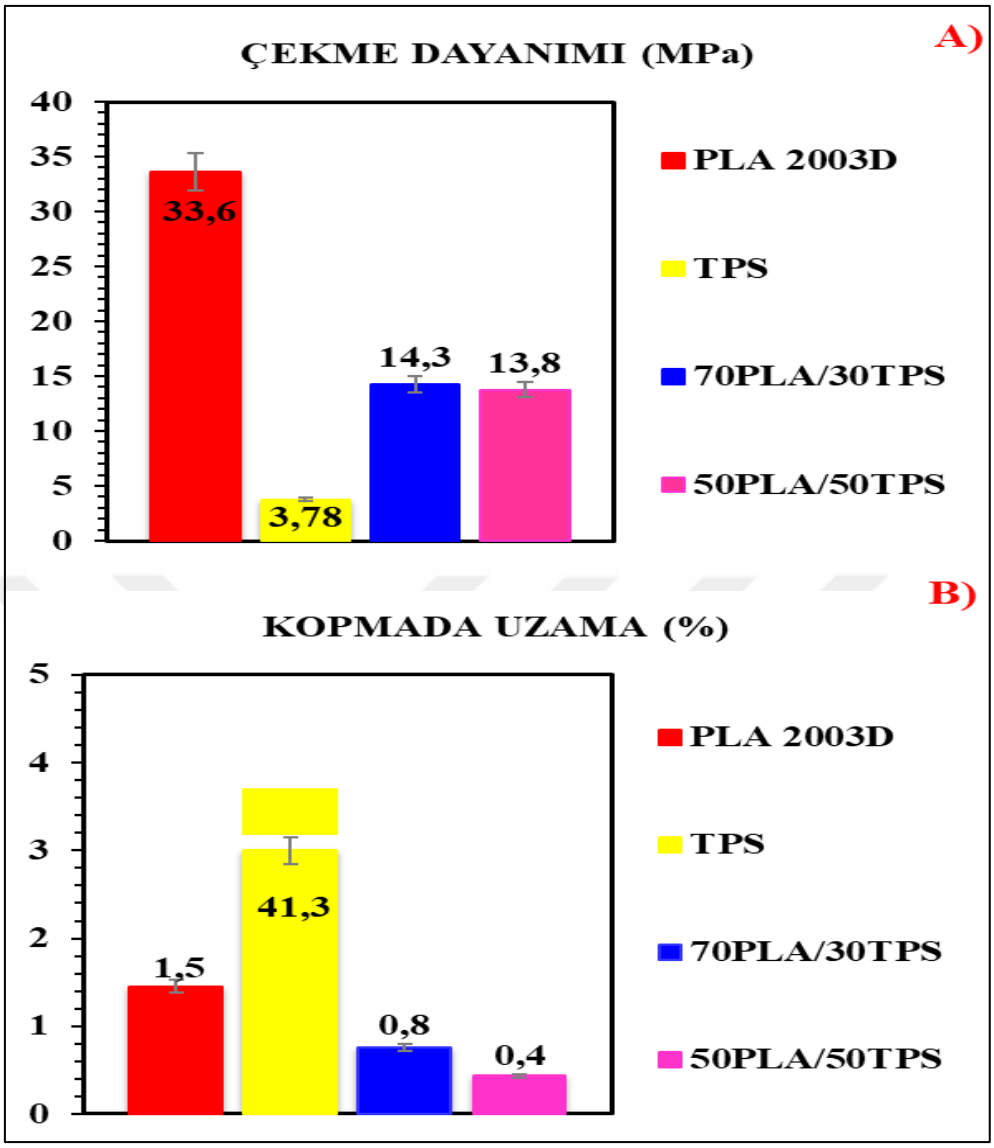
Tez çalışmasında kullanılan yüksek oranda PLA-g-MAH ilavesi karışımın viskozitesini arttırmış olabilir, bu durum proses işleme koşullarını etkileyebilir ve bu noktada proses parametrelerinin doğru bir şekilde ayarlanması ya da değiştirilmesi gerekmektedir. Uyumlaştırıcının yüksek oranda kullanılması, karışımın işlenebilirliğini zorlaştırabilir ve bu durum karışımın karışabilirliğini etkilediği gibi çekme dayanımının olumsuz etkilenmesine neden olabilmektedir (PLA4043D kodlu ticari PLA için belirlenen 150 °C proses işleme sıcaklığı bu aşamada yüksek oranlarda ilave edilen uyumlaştırıcı varlığında

(PLA-g-MAH) yetersiz kalmış olabilir). Bu da mekanik özelliklerin özellikle çekme dayanımı (MPa) ve kopmada uzama değerlerinin (%) azalmasına sebep olmuştur.



Şekil 4.11. PLA (4043D) /TPS/GMAH karışımları çekme testi sonuçları

Şekil 4.12 farklı oranlarda PLA/TPS (2003D) karışımlarının çekme dayanımını ve kopmada uzama değerlerini gösterir. Sonuçlar PLA 4043D ile benzer özellikler göstermiş ve Saf PLA'nın çekme dayanımı 33,6 olarak raporlanmıştır. Karışım içerisinde TPS miktarı arttıkça benzer şekilde çekme dayanımı ve kopmada uzama değerleri azalmıştır. Bu durumun sebepleri literatür destekli olacak şekilde yukarıda detaylı şekilde açıklanmıştır.



Şekil 4.12. PLA2003D, TPS ve PLA/TPS karışımları çekme testi sonuçları

Karşılaştırmalı sonuçlar elde edebilmek ve kurkumin ilave edilecek en uygun matrisi belirleyebilmek için farklı oranlarda PLA-g-MAH ilaveli karışımlar PLA4043Dden sonra aynı proses koşulları ile PLA2003D ile de hazırlanmış ve tüm filmler aynı metod ile karakterize edilmiştir.

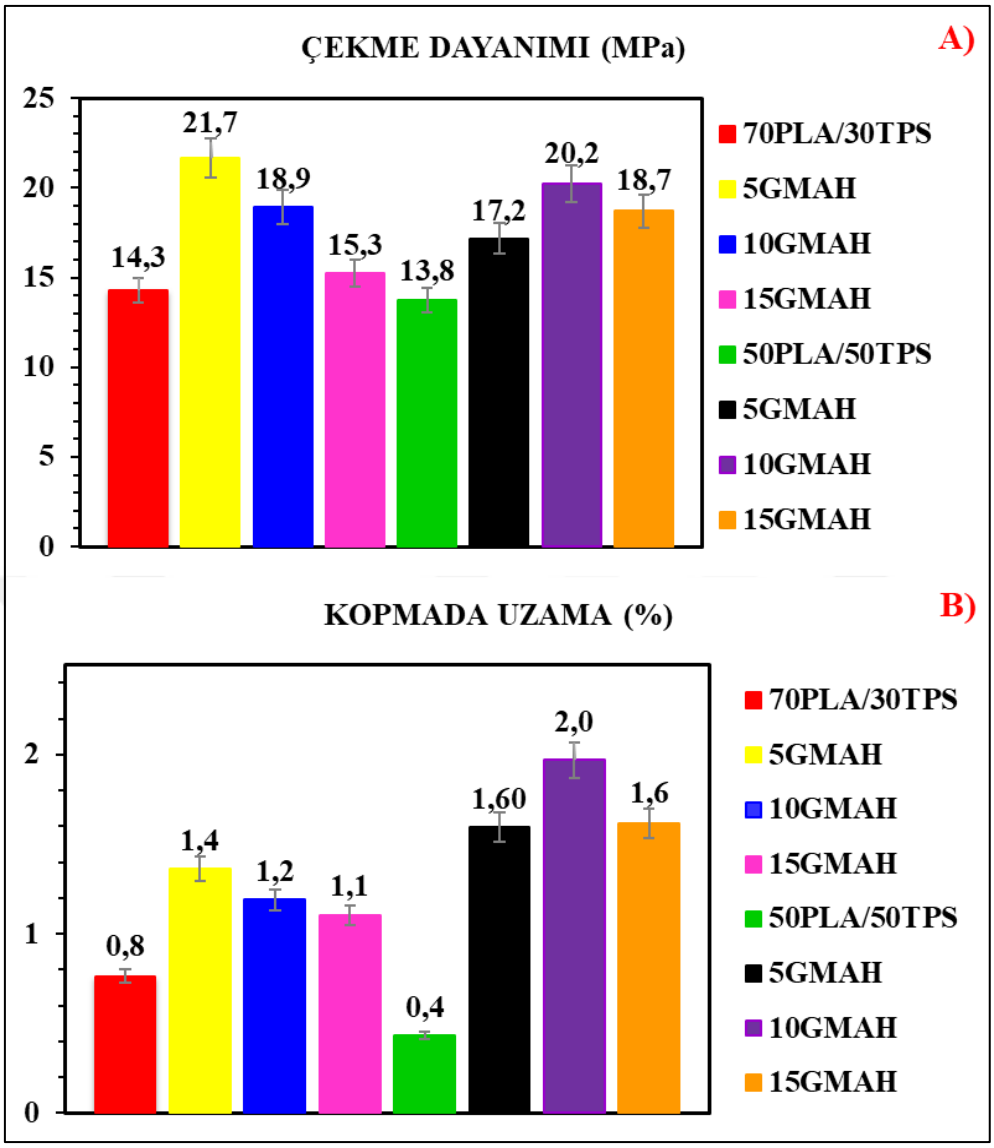
Şekil 4.13 karışımların çekme dayanımı ve kopmada uzama değerlerini göstermektedir. PLA2003D ile hazırlanan 70/30 karışımı grafikten okunan değerle, 14,3 MPa çekme dayanımına sahipken, yapının sürekli fazı değiştirilerek matris PLA/TPS ağırlıkça 50/50 karışım haline getirildiğinde bu değer 13,8 MPa' a gerilemiştir. Matrislerde elde edilen bu sonuçlar uyumlaştırıcı eklenen karışımlar ile karşılaştırıldığında iki matris türünde de

yapı içerisine %5 oranında eklenen PLA-g-MAH ile olumlu yönde etkilenmiş ve bir miktar artmıştır. Bu sonuçlar yine literatür karşılaştırılmış ve uyumlu olduğu kanıtlanmıştır (Alikarami ve diğ., 2022).

70PLA/30TPS formülasyonunda %10 PLA-g-MAH ilavesi ile çekme dayanımı azalmıştır. Bu durum farklı parametrelere bağlı olarak açıklanabilmektedir; PLA-g-MAH, karışımdaki malzemeler arasında güçlü bir bağlantı kurabilmektedir. Fakat bu bağlantı miktarı eğer çok fazla artarsa malzeme daha az esnek veya daha fazla kırılgan hale gelebilir. Bu durum malzemenin çekme dayanımını iyileştirmek yerine malzemenin stres altında daha fazla kırılmasına sebep olabilir. Yani GMAH eğer düzgün bir dağılım sergileyememişse veya reaksiyona girmemişse arayüzde gerilim birikmesine sebep olacaktır ve bu bölgelerde mikro boşluklar oluşacaktır. Bu bölgeler çatlak başlatıcı bölgeler olarak adlandırılır ve çekme dayanımında ciddi düşüşlere sebep olmaktadır. Ayrıca reaksiyon ortamı yetersiz ise (sıcaklık, karıştırma hızı, süresi, oranı) GMAH reaktif bir bağlayıcı gibi değil, yüksek oranda bir dolgu maddesi gibi davranır ve karışıma katkı sağlamak yerine mekanik zayıflıklar oluşturmaktadır.

Bunun yanında yüksek bağlanma oranı karışımdaki moleküler hareketliliği kısıtlayabilir ve yapı yüksek doygunluk noktasına ulaşmış olabilir. Bu matrisin aksine 50PLA/50TPS karışımında %10 PLA-g-MAH ilavesi çekme dayanımını %17 arttırmıştır. İki matris türünde de uyumlaştırıcı oranı %15 seviyelerine getirildiğinde çekme dayanımı azalmıştır (Chauhan ve diğ., 2021). Bu azalma 50PLA/50TPS karışımında daha azdır (Sırasıyla 70PLA/30TPS ve 50PLA/50TPS matris için hesaplanan çekme dayanımı değerleri; %23 ve %8 azalma şeklindedir).

Tsuji ve ark. 2002 yılında yaptıkları bilimsel çalışmada MA aşılanmış PLA moleküllerinin, hidroliz mekanizması yoluyla eriyik karıştırma sırasında PLA'nın zincir kopmalarını aktive edebildiğini araştırmışlar ve bildirmişlerdir. Belirtilen bu durumun, karışımın içerisinde bulunan PLA fazının molekül ağırlığında herhangi bir azalmaya neden olabileceğini de ayrıca yorumlamışlardır. Ekibin yapmış olduğu bu kapsamlı çalışmalarında araştırdıkları %15 PLA-g-MAH içeriğine sahip filmlerin, hafifçe azalan çekme dayanımını ve kopmada uzama değerini karakterizasyon testleri ile yorumlayarak yine bu çalışma kapsamında raporlamışlardır (Tsuji, 2002).



Şekil 4.13. PLA (2003D) /TPS/GMAH karışımları çekme testi sonuçları

PLA4043D ve PLA2003D ile yapılan karşılaştırmalı çekme testi sonuçları detaylı bir şekilde yorumlanmıştır. Burada PLA4043D, PLA2003D hammaddesine göre nispeten düşük erime noktasına sahip olması sebebiyle tercih edilmiştir. PLA4043D teknik özellikleri ile çok amaçlı ekstrüzyon sınıfı bir polimerdir ve daha az eğilme veya kıvrılma özelliğine sahiptir (low curling). Bu kriter özellikle ambalaj malzemesi olarak kullanılacak olan gıda temaslı ürünlerde dikkat çekici bir detaydır.

Doktora çalışmasında elde edilecek olan film, özellikle gıda bozunmasına bağlı renk değişim özelliği sergileyecek olan "akıllı etiket" olarak tasarlandığı için düşük kıvrılma özelliği etiketin yapıştırıldığı yüzeyden zaman içinde kıvrılarak kalkmasına engel olacağı

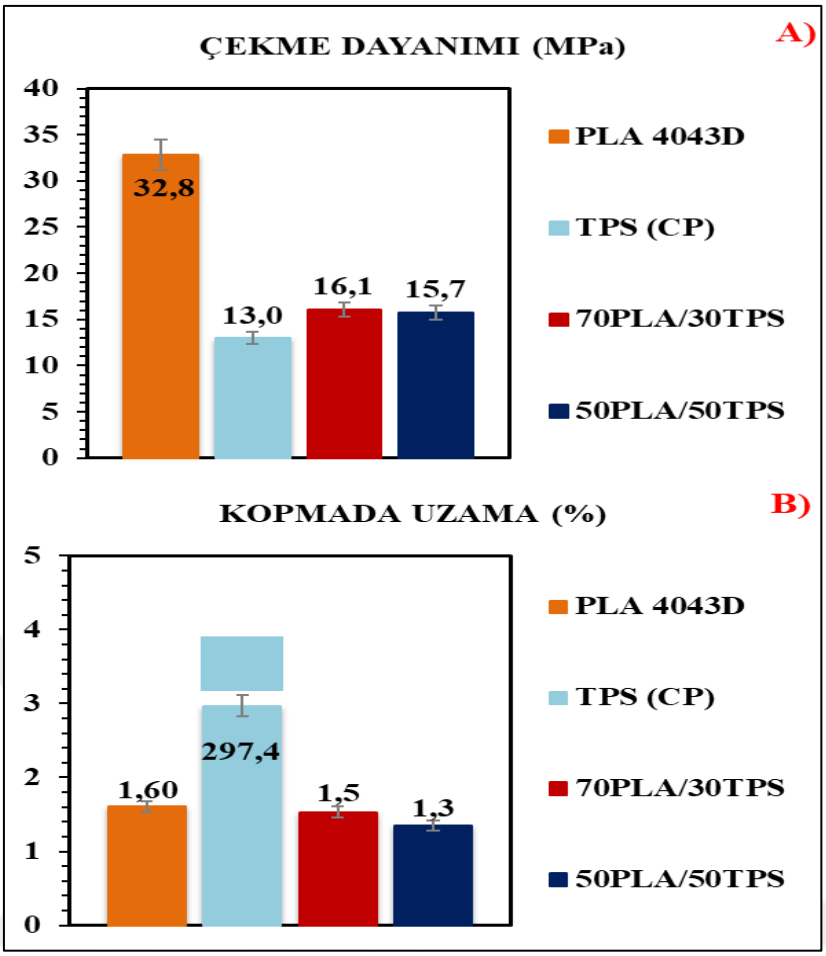
düşünülmüş ve öncelikli olarak bu hammadde tercih edilmiştir. Fakat Ingeo PLA 2003D ile elde edilen uyumlaştırılmış filmlerin mekanik özelliklerindeki iyileşme Ingeo PLA 4043D ile elde edilen filmlerden daha iyi olduğu için PLA2003D ile devam edilme kararı alınmıştır.

Tez çalışmalarının bu aşamasında Sunar firmasından tedarik edilen TPS türü değiştirilmiş ve aynı gliserol oranına sahip (%28) TPS ile bileşimlerin tamamı tekrar hazırlanmıştır. Elde edilen tüm filmler için daha önce kullanılan TPS ile yapılan mekanik özellikler karakterize edilmiştir.

Şekil 4.14 PLA4043D ve TPS CP 101 ticari kodu ile elde edilen 70PLA/30TPS, 50PLA/50TPS karışımların mekanik özelliklerini göstermektedir. Proses koşulları değiştirilmeden elde edilen yeni Sunar TPS (CP) katkılı filmler, bir önceki ticari Sunar TPS'e göre %250 daha yüksek çekme dayanımı sergilemiş ve çekme dayanımı 13 MPa olarak raporlanmıştır. Bu tip TPS ile de eski tip TPS davranışına benzer şekilde karışım içerisinde TPS miktarı arttıkça çekme dayanımı özelliği azalmıştır.

Sunar TPS (CP) ticari kodlu ürün, tamamen blown (üflemeli) film ekstrüzyon teknolojisi için tasarlanmıştır. Bu TPS (CP) esnek ambalaj ürün grubuna hitap eden bir malzeme olduğu için %297,4 uzayarak yüksek esneme özelliği göstermiştir. Bu yüksek miktarda uzama, PLA'nın oldukça düşük uzama değeri karşısında ve aynı zamanda iki polimer arasındaki uyumsuzluğun da etkisi ile karışım haline geldiğinde düşerek neredeyse PLA'nın uzama değerine yaklaşmıştır.

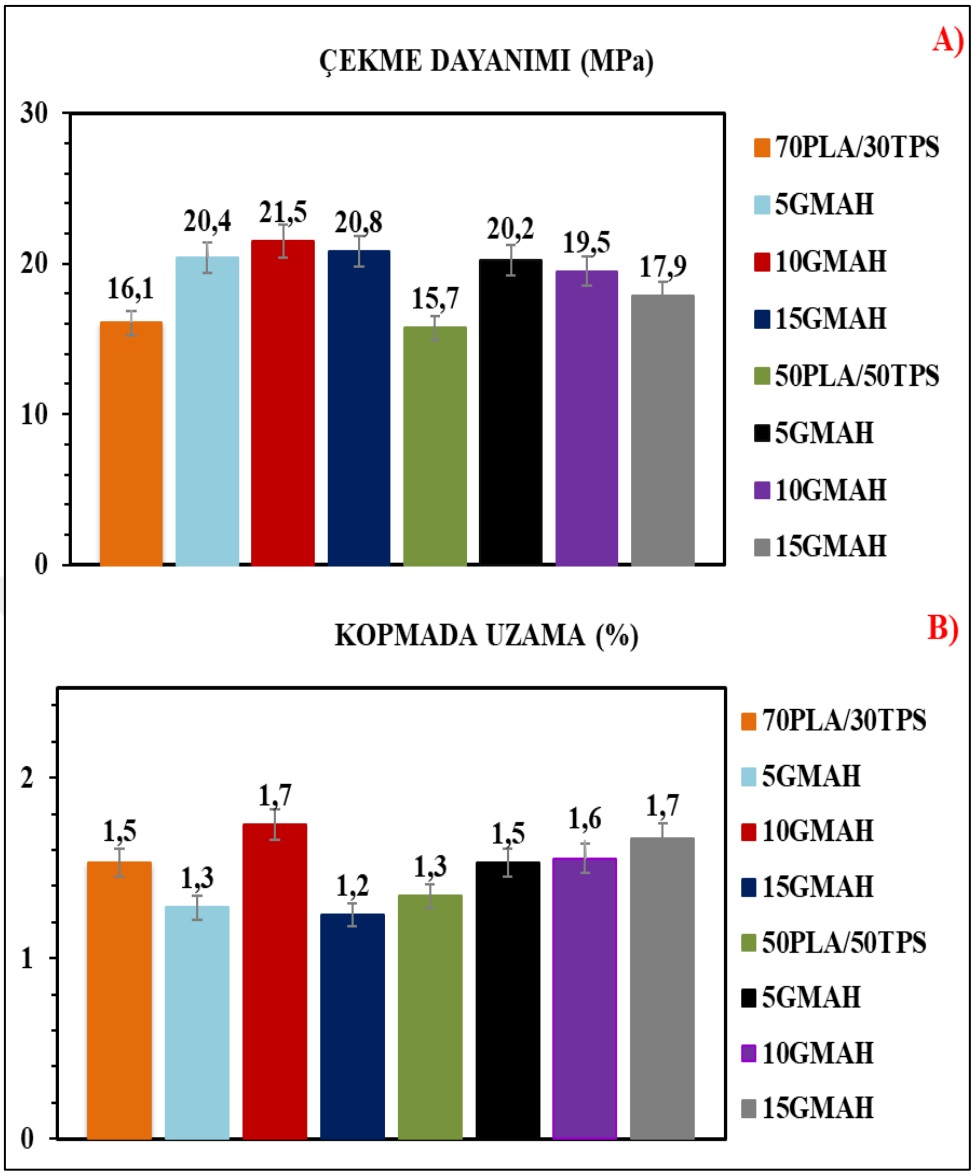
PLA ve TPS polarite, kristal ve moleküler yapı bakımından birbiri ile uyumsuzdur. Bu zayıf etkileşim yük taşıyamayan ara bölgeler oluşmasına neden olmaktadır. Gerilme anında PLA zaten çatlamaya eğilimlidir. Bu noktada TPS uzamaya çalışsa bile, PLA öncelikli olarak kırılacaktır. TPS uzarken zincirlerin uzaması ve yönlenmesi gerekmektedir. PLA bu hareketi kendi bünyesinde mekanik olarak kısıtlar ve TPS'in uzamasını engeller. TPS sürekli esnek bir faz iken, kırılgan bir matrisin içerisinde sınırlanmış faz halini alır. Bu aşamada karışımın tamamında erken kopmalar meydana geleceği için kopmada uzama değeri düşer. PLA'nın kırılgan doğası karışıma hâkim olmuş ve sert faz/yumuşak faz dengesi bozulmuştur. Bu noktada TPS'in yüksek uzama değeri, PLA karşısında kısıtlanmıştır şeklinde yorumlanmaktadır.



Şekil 4.14. 4043D PLA/TPS(CP) karışımları çekme testi sonuçları

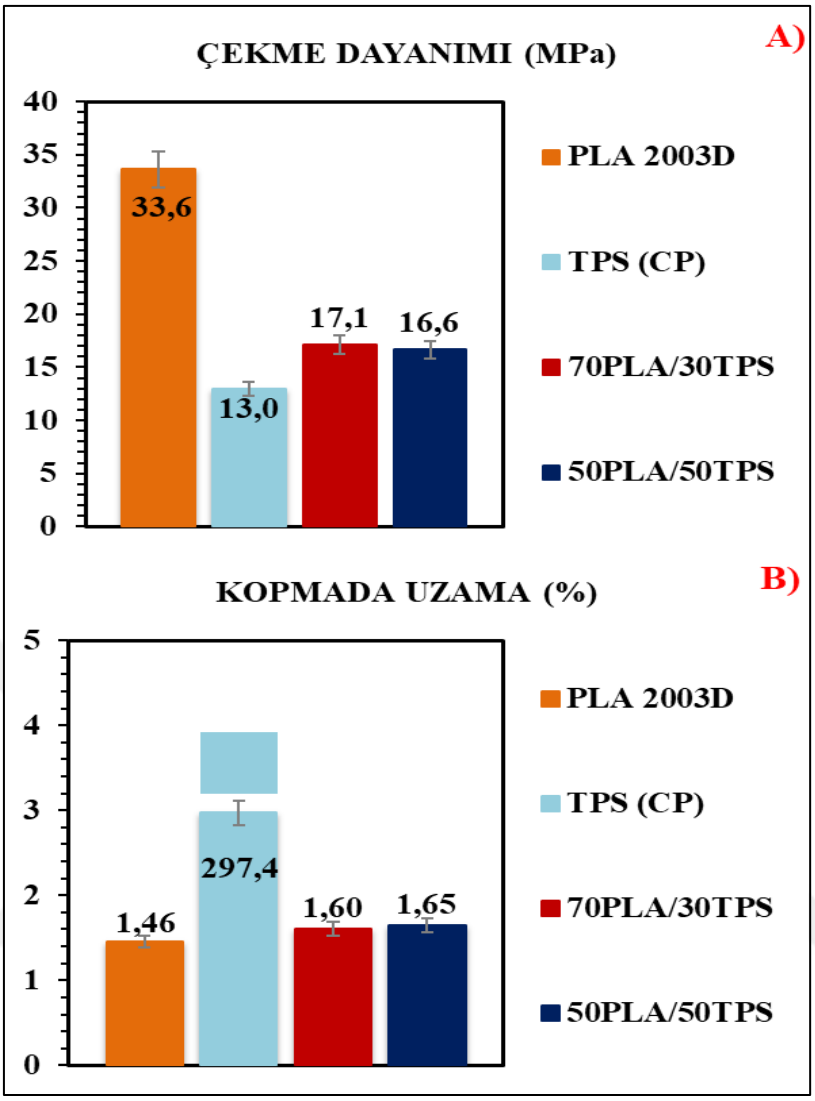
Şekil 4.15 artan oranda PLA-g-MAH ilave edilmiş PLA4043D ve TPS CP 101 ticari kodu ile elde edilen 70/30, 50/50 karışımların mekanik özelliklerini göstermektedir. Proses koşulları değiştirilmeden elde edilen 70PLA/30TPS matrisli filmlerin çekme dayanımı ve kopmada uzama değerleri %10 PLA-g-MAH varlığına kadar artmış, %15 PLA-g-MAH varlığında ise azalmıştır. Bu durum şekil 4.13 ile de meydana gelen azalma ile açıklanmıştır.

70PLA/30TPS karışımların aksine 50PLA/50TPS karışımlar %5 PLA-g-MAH varlığında kendi matrisi içinde en yüksek çekme dayanımını, %15 PLA-g-MAH varlığında ise kendi matrisi içerisinde en yüksek uzama değerini sergilemiştir. Düşük dozda fazlar arası gerilim azalmış ve çatlak oluşumu baskılanmış, yüksek dozda ise fazlar arası bağ yeterince oluşmuştur ve kopmadan önce daha fazla deformasyona uğrayabilmektedir.



Şekil 4.15. 4043D PLA/TPS(CP)/GMAH karışımları çekme testi sonuçları

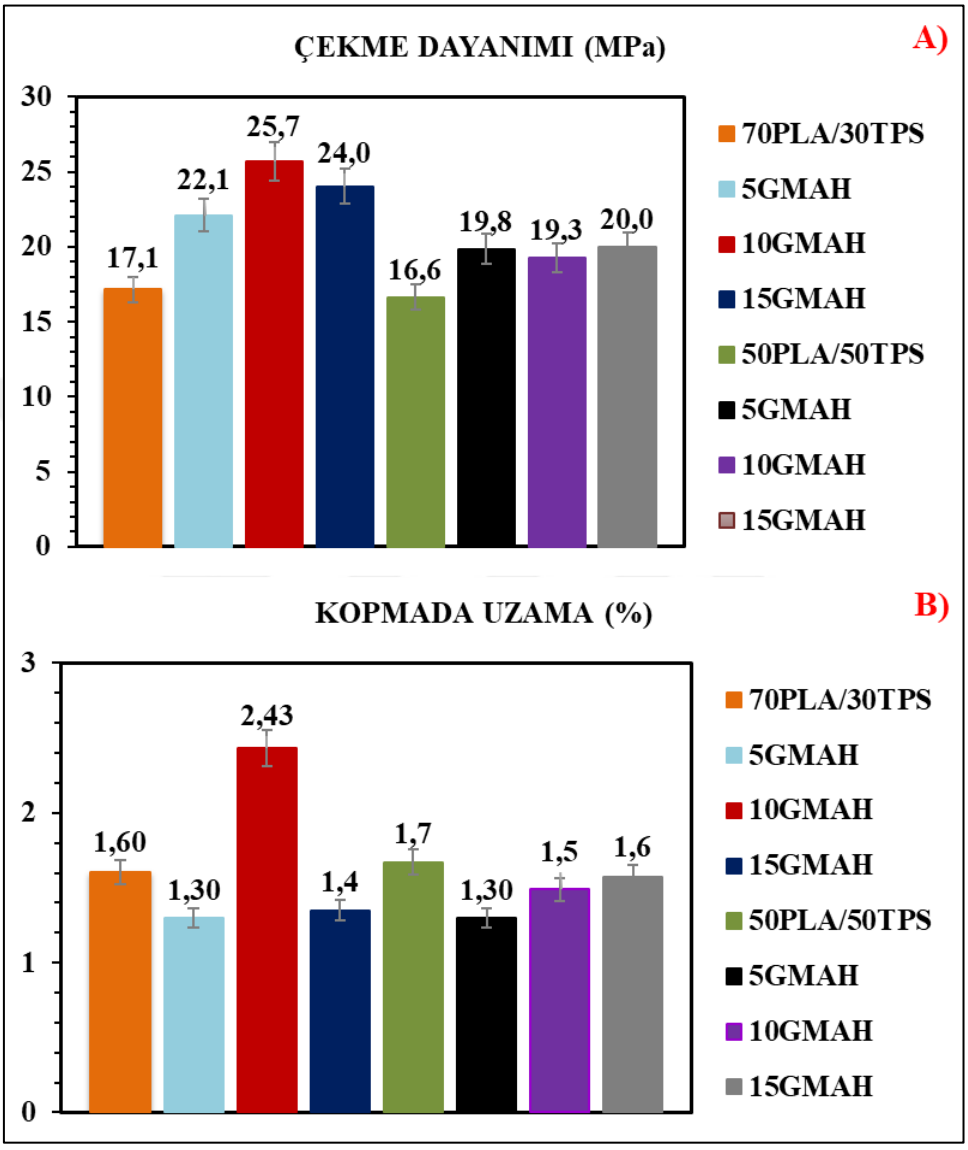
Şekil 4.16 ile verilen grafik, PLA2003D ve Sunar yeni tip TPS CP 101 ticari kodu ile elde edilen 70PLA/30TPS ve 50PLA/50TPS karışımların mekanik özelliklerini göstermektedir. PLA2003D ile yapılan filmlerin mekanik sonuçları, PLA4043D ile benzerdir ve bu PLA türünde de karışım içerisinde TPS miktarı arttıkça çekme dayanımı değeri azalmıştır. PLA4043D 32,8 MPa çekme dayanımına sahipken, PLA2003D ile yapılan filmin çekme dayanımı PLA4043D benzer ve yakın sonuç göstererek 33,6 MPa olarak ölçülmüştür. Burada iki polimerin işleme anındaki proses koşulları sabit tutulmuş ve mekanik karakterizasyon da yine aynı standartlarda gerçekleştirilerek kıyaslama yapılmıştır.



Şekil 4.16. 2003D PLA/TPS(CP) karışımları çekme testi sonuçları

Şekil 4.17 artan oranda PLA-g-MAH ilave edilmiş PLA2003D ve TPS CP 101 ticari kodu ile elde edilen 70PLA/30TPS, 50PLA/50TPS karışımların mekanik özelliklerini göstermektedir. Proses koşulları değiştirilmeden elde edilen 70PLA/30TPS matrisli filmlerin çekme dayanımı ve kopmada uzama değerleri %10 PLA-g-MAH varlığına kadar artmış, %15 PLA-g-MAH varlığında ise hafifçe azalmıştır. MAH aşılanmış PLA moleküllerinin, hidroliz mekanizması yoluyla eriyik karıştırma sırasında PLA'nın zincir kopmalarını aktive edebilir ve karışımdaki PLA fazının molekül ağırlığında azalmaya neden olabilir. Bu durum %15 GMAH içeriğindeki hafifçe azalan çekme dayanımının sebebi olarak yorumlanmıştır (Tsuji, 2002). En yüksek çekme dayanımı %10 PLA-g-MAH varlığında 70PLA/30TPS matrisinde 25,7 MPa olarak elde edilmiştir.

70PLA/30TPS karışımların aksine 50PLA/50TPS karışımlar, %15 PLA-g-MAH varlığında, kendi matrisi içinde en yüksek çekme dayanımını ve kendi matrisi içerisinde en yüksek uzama değerini sergilemiştir.



Şekil 4.17. 2003D PLA/TPS(CP)/GMAH çekme testi sonuçları

Elde edilen 37 film numunesinin sonuçları birlikte değerlendirildiğinde TPS (CP) ile elde edilen filmlerin mekanik özelliklerinin PLA 2003D hammaddesi ile daha olumlu sonuçlar verdiği, 70/30 karışımın kendi matrisi içerisinde çekme dayanımı ve kopmada uzama değerlerinde daha tutarlı olduğu ve minimum uyumlaştırıcı oranının da %10 olarak kullanılabileceği kararı verilmiştir. Sonuçlar DSC analizleri ile desteklenmiştir.

4.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

Saf PLA4043D, PLA2003D, 70/30 ve 50/50 PLA/TPS karışımlarının ısıl özelliklerini karakterize edebilmek için DSC cihazı kullanılmıştır. DSC cihaz yazılımı ile elde edilen camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), % kristalinite değeri (X_c), ΔH_m değerleri ve kristalizasyon sıcaklığı (T_c) Tablo 4.4 ile gösterilmiştir.

Tablo 4.4. Farklı oranlarda PLA/TPS karışımlarının DSC verileri

	Numune	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (°C)	ΔH_C (°C)	X_c^{PLA} (%)
PLA4043D	**PLA**	58,6	148,7	117,6	25,8	22,2	3,8
	TPS	*	121,1	93	10,7	*	*
	70PLA/30TPS	54,6	148,1	118,7	7,9	2,1	8,8
	50PLA/50TPS	53,3	148,9	116,5	10,9	8,1	6,0
PLA2003D	**PLA**	57,9	153,0	118,8	20,8	17,7	3,3
	TPS	*	121,1	93	10,7	*	*
	70PLA/30TPS	55,1	148,1	121,1	21,8	18,0	5,8
	50PLA/50TPS	54,3	147,6	117,01	11,9	10,9	2,0

Örneklerin DSC ölçümü hem PLA hem de TPS'nin ısıl geçişlerini gözlemlemek için 200 °C sıcaklığa kadar gerçekleştirildi. Literatürden, PLA ve TPS'nin erime son sıcaklıklarının sırasıyla ~155–190 °C (Wang ve diğ., 2018; Teixeira ve diğ., 2012) ve ~170–230 °C (Khanoonkon ve diğ., 2016; Yokesahachart ve Yoksan 2011) olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, ölçüm sırasında tüm polimerlerin tamamen eridiğinden emin olmak için numune 200 °C'ye ısıtılmıştır. Buradaki sonuç, TPS bilgisinin yalnızca ilk ısıtma taramasından gözlemlendiğini göstermiştir, çünkü nişasta molekülleri çok büyüktür ve sonuç olarak nişasta kristallerinin geri kazanımı (yani yeniden kristalleşme veya retrogradasyon) soğutma taramasının bu kısa süresi içinde gerçekleştirilmez (Khanoonkon ve diğ., 2016). Ancak, ilk ısıtma taraması genellikle polimerlerin işleme sırasında deneyimlediği herhangi bir ısıl geçmişi ortadan kaldırmak için gerçekleştirilir.

Bu nedenle, numunelerin ısıl özellikleri ve numunelerdeki PLA'nın kristalinitesi, ısıl geçmişlerinin silindiği ikinci ısıtma taramasından alınan DSC verileri ile değerlendirilmiştir.

PLA4043D'nin T_g'si 58,6 °C olarak ölçülmüş, TPS'in T_g değeri ise tespit edilememiştir. 70/30 karışımında T_g değeri saf PLA'ya göre daha düşük bir sıcaklığa düşmüştür (54,6 °C). Bu durum PLA zincirlerinin daha iyi moleküler hareketine yol açan TPS'nin amorf yapısından kaynaklanmaktadır. Ayrıca TPS'in ısıl bozunması nedeni ile oluşan düşük moleküler ağırlıklı yan ürünlerin plastikleştirme etkisine bağlanabilir (Park ve diğ., 2000; Simões ve diğ., 2009; Alikarami ve diğ., 2022). Eş zamanlı olarak 70/30 karışımda T_m değerinde 148,7 °C'den 148,1 °C'e küçük bir düşme, T_c sıcaklığında 117,6 °C' dan 118,7°C'e küçük bir artış ve %kristalinite değerinde 3,8'den 8,8'e önemli bir artış gözlenmiştir. TPS moleküllerinin karışımın T_g değerini azaltması T_c değerinin azalmasıyla doğrulandığı gibi PLA'nın kristalleşmesini de kolaylaştırmıştır. Bu durum artan kristalinite ile açıklanabilir. Dahası, karışımdaki PLA'nın kristalinitesi (%8,8), saf PLA4043D'den (%1,7) oldukça yüksektir. Bu sonuçlar aslında nişastanın PLA için bir çekirdekleştirici madde olarak hareket edebileceğini göstermektedir (Arboleda ve diğ., 2015; Park ve diğ., 2000). Bir zincir kristal yapıda yer edinebildiğinde, ancak segmentlerini yeniden düzenlemek için yeterli enerji seviyesine sahip olmadığında, fırsat bulduğu ilk anda bir kristal hücreye katkıda bulunur. Kristalleşmenin aksine, soğuk kristalleşme erimeden hemen önce ısıtmada meydana gelir. Burada, karışıma TPS'nin eklenmesi, saf PLA'daki yokluğuna kıyasla TPS damlacıklarının çekirdekleştirici etkisi nedeniyle kristallik derecesini önemli ölçüde yoğunlaştırmıştır. Ayrıca, bu durum nişastanın yapısında bulunan plastikleştiricinin bir miktar göçüyle de ilişkilendirilebilir (Noivoil ve Yoksan, 2020).

70/30 karışımının T_m değerinde meydana gelen düşüş ise karışımda oluşan PLA kristallerinin saf PLA filmindekilere kıyasla daha az mükemmel olabileceğinin işaretidir. Nişasta moleküllerinin PLA'nın kristalleşmesine müdahale etmesi veya ısıl bozunma nedeniyle ekstrüzyon sırasında meydana gelen daha kısa PLA zincirleri bu durumun sebebi olabilir. Bu durum PLA kristalinin yapısını bozarak T_m değerinin düşmesine neden olmuştur. Özetle, daha az mükemmel kristallerin daha düşük bir sıcaklıkta eritildiği ve daha mükemmel yapının daha yüksek bir sıcaklıkta eritildiği söylenebilir (Zhang ve diğ.,

2008). Karışımın kristalinite değerinin saf PLA'nın kristalinite değerinin üzerinde olması çekme test sonuçları ile bağlantılı şekilde yorumlanmaya çalışılmıştır. Burada kristalin yapıların muhtemel düzensizliği ve oluşan zayıf bağlar, çekme dayanımının artmasına değil düşmesine neden olabilir. Eğer kristalin yapılar, düşük sıcaklık aralıklarında soğuma veya hızlı soğumanın bir sonucu olarak düzgün kristalleşmemişse, bu kristalin yapılar güçlü olmaktan ziyade daha zayıf olabilir. Bu durum da karışımın çekme dayanımını olumsuz etkileyebilir.

50/50 karışımlarda benzer şekilde TPS miktarının artmasına bağlı olarak T_g değeri 70/30 karışıma göre azalmıştır (54,6 °C'den 53,3 °C'e). Bu yukarıda açıklanan durum ile tutarlıdır ve yapıdaki TPS miktarının artması, TPS'nin karışımda sürekli faz haline gelmesi Tg değerinide bu şekilde etkilemiştir. 50/50 karışım 70/30 karışıma göre kıyaslandığında; T_m değerinde 148,1 °C'den 148,9 °C'e hafif bir artış, T_c sıcaklığında 118,7 °C' den 116,5°C'e hafif bir düşüş ve %kristalinite değerinde 8,8'den 6,0'ya bir düşüş gözlenmiştir. Bu durum 50/50 karışımında, yani her iki polimerin de katkı oranının eşit olduğu anda, TPS'den kaynaklanan amorf yapıların daha fazla olması ve beraberinde T_g değerinin düşmesi, kristalin yapının oluşumunu engelleyebilir. Bunun sonucu olarak, % kristalinite beklendiği gibi azalabilir. Burada amorf bölgeler daha baskın hale gelir ve matris içindeki kristalin yapılar yeterince gelişemez (Noivoil ve Yoksan, 2020).

DSC analizleri her iki PLA türü ile karşılaştırmalı olarak gerçekleştirilmiş ve raporlanmıştır. Karışım oranları 70/30 ve 50/50 olduğunda sayısal değerler birbirinden farklı olsada ısıl geçişlerin karakteristik davranışları saf polimerler ve karışımlar için birbirlerine çok benzerdir. Saf PLA4043D ve PLA2003D polimerleri için artan oranlarda GMAH ilavesinin 70/30 ve 50/50 PLA/TPS karışımlarında ısıl özellikleri nasıl etkilediğini belirlemek için DSC cihazı kullanılmıştır. Tablo 4.5 iki polimer tipinde de ısıl geçişlere ait özellikleri özetlemektedir.

PLA4043D tipinde 70/30 karışımın T_g değeri 54,6'dır. Karışımın sırasıyla T_m değeri 149,6 °C, T_c sıcaklığı 118,7 °C ve % kristalinite değeri de 8,8 olarak gözlenmiştir. Karışıma %5 PLA-g-MAH ilavesi, sırasıyla T_g, T_m, T_c ve % kristalinite değerlerini; 54,1 °C, 149,9 °C, 117,5 °C ve %10,8 olarak değişmiştir. T_g değeri uyumlaştırıcının eklenmediği karışımda daha yüksektir. Bu muhtemelen uyumlaştırıcı eklenen karışımda PLA ve nişasta arasındaki etkileşimin artması ve bunun sonucunda PLA moleküler

zincirlerinin segmental hareketinin değişmesi nedeniyle meydana gelmiştir. TPS ile karıştırıldıktan sonra, PLA'nın T_g değerinde meydana gelen bu düşüş muhtemelen gliserol plastikleştiricinin, TPS fazından PLA fazına göçü nedeniyle PLA'nın daha yumuşak hale geldiğini ima etmektedir (Park ve diğ., 2000). Ancak, GMAH oranı ağırlıkça %5'den %15'e artırıldığında T_g, T_m ve T_c azalmıştır. Bu meydana gelen azalmanın nedeni, etkileşimin rekabetçi etkisi ve PLA'nın kristalinitesi olabilir. PLA/TPS karışımlarındaki PLA'nın T_m değeri, PLA ve TPS arasındaki etkileşimin iyileşmesi nedeniyle %5 GMAH eklendiğinde hafifçe artmıştır. Bu sonuç çekme testi sonuçları ile tutarlıdır. %5 GMAH ilavesinde %kristalinite değeri de %8,8'den %10,8'e kadar yükselmiştir. Burada zincir hareketliliği kısıtlanmış ve kristalinite artmıştır. Burada azalan zincir hareketliliği GMAH'ın fazlar arasındaki uyumu arttırdığının işaretidir (Ferri ve diğ., 2016). Ancak GMAH içeriğindeki daha fazla artış, karışım filmlerinde, artan zincir hareketliliğine yol açan azalan kristalinite nedeniyle PLA'nın T_m değerinde hafif bir düşüşe sebep olmuştur. GMAH ilavesi arttıkça, PLA/TPS karışım filmlerindeki PLA kristalinitesi, karışım matrislerindeki PLA'nın zincir hareketliliğinin artması sebebi ile azalmıştır (Noivoil ve Yoksan, 2020). Sonuçlar karşılaştırmalı olarak PLA2003D ile değerlendirilmiş ve benzer etkiler raporlanmıştır. PLA2003D karışım filmlerinde 70/30'da %5GMAH ilavesi, 50/50 karışımda ise %10 GMAH ilavesi %kristalinite değerini arttırmış ve bu sonuçlar artan çekme dayanımı değeri ile doğrulanmıştır. Kurkumin ilave edilecek karışım matrisine burada çekme testi test sonuçları ile değerlendirme yapılarak karar verilmiş ve PLA2003D ile devam etme kararı alınmıştır.

Tezin bu aşamasında mekanik testlerin sonucuna göre kullanılan iki tip ticari TPS arasından, TPS (CP) ile devam edilme kararı verilmiştir. Filmlere yapılan DSC ve çekme testi sonuçları doğrultusunda PLA matris olarak sadece 70PLA/30TPS seçilmiştir. Bu yüzden 70/30 PLA2003D/TPS(CP) karışımları hazırlanmıştır. PE/TPS matris ile karşılaştırmalı değerlendirmeler için PLA/TPS matrise de artan oranda PLA-g-MAH ilavesinin etkisinin incelenmesi gerekmektedir. Bu aşamada tüm karışımlar için DSC analizleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.6 PLA2003D ve TPS(CP) ile hazırlanan 70/30 karışımlarının artan GMAH ile göstermiş oldukları ısıl geçişlere ait DSC verilerini göstermektedir.

Tablo 4.5. PLA/TPS/GMAH karışımlarının DSC verileri

	Numune	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (°C)	ΔH_C (°C)	X_c^{PLA} (%)
PLA4043D	**70PLA/30TPS**	54,6	149,6	118,7	7,9	2,1	8,8
	5GMAH	54,1	149,9	117,5	22,7	15,6	10,8
	10GMAH	53,9	146,8	112,2	21,2	14,7	9,9
	15GMAH	53,5	146,1	107,3	18,1	12,9	7,9
	50PLA/50TPS	53,3	148,9	116,5	10,9	8,1	6,0
	5GMAH	53,4	148,5	106,3	15,2	12,6	5,5
	10GMAH	54,6	148,4	106,3	20,3	18,9	5,1
	15GMAH	54,3	148,2	110,7	21,1	19,8	4,5
PLA2003D	**70PLA/30TPS**	55,1	148,1	121,1	21,8	18,0	5,8
	5GMAH	54,1	147,4	122,9	15,5	4,01	17,5
	10GMAH	53,9	147,0	117,9	8,4	3,6	7,3
	15GMAH	53,2	146,6	116,9	7,4	3,3	6,3
	50PLA/50TPS	54,3	147,6	117,01	11,9	10,9	2,0
	5GMAH	53,3	146,5	118,2	13,8	12,1	3,6
	10GMAH	55,1	145,6	123,1	18,6	11,0	16,2
	15GMAH	54,3	145,9	115,9	22,6	16,8	12,4

PLA/TPS karışımının T_g değeri 52,4 °C'dir. %5 GMAH ilavesi karışımın T_g ve % kristalinite değerini hafifçe arttırmıştır. Bu durum PLA/TPS fazları arasındaki uyumsuzluğun iyileşmesi ve zincir hareketliliğinin azalmasının etkisi olarak yorumlanmaktadır. %10 GMAH ilavesi ile T_g değeri 55,8 °C, % kristalinite ise %7,2 değerine yükselmiştir. Bu sonuçlar çekme testi ile uyumlu hareket etmektedir; uyumlaştırıcı olarak kullanılan GMAH'ın, polimerler arasındaki uyumsuzluğu azalttığı, etkileşimi arttırdığı ve beraberinde artan kristalinite değerinin de mekanik özellikleri

iyileştirdiğini yorumlamak mümkündür. GMAH ilavesi ağırlıkça %15 seviyesine geldiğinde T_g ve % kristalinite azalmıştır. GMAH içeriğindeki daha fazla artış, karışım içerisinde artan zincir hareketliliği sebebi ile kristalinitenin azalmasına ve T_m değerinin düşmesine neden olmuştur (Ferri ve diğ., 2016).

Tablo 4.6. DSC ile kurkumin ilave edilecek karışımın belirlenmesi

	Numune	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (°C)	ΔH_C (°C)	X_c^{PLA} (%)
PLA2003D ve TPS (CP)	**PLA2003D**	57,9	153,0	118,8	20,8	17,7	3,3
	TPS (CP)	*	119,1	94,3	10,1	*	*
	70PLA/30TPS	52,4	146,0	117,6	10,2	8,5	3,6
	5GMAH	52,9	147,3	118,1	10,9	9,05	3,9
	10GMAH	55,8	148,9	118,7	16,17	12,74	7,2
	15GMAH	54,3	147,9	118,7	12,1	9,8	4,9

4.2.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Çekme ve DSC analizleri ile karşılaştırmalı olarak iki polimer türü ve iki matris oranı değerlendirilmiştir. En uygun matris seçilmiş ve üçüncü bölümde bu matris üzerinden kurkumin ilaveleri gerçekleştirilmiştir. Seçilen (70PLA/30TPS/10GMAH) bu polimer karışımının yapısında gerçekleşebilecek muhtemel etkileşimleri değerlendirmek için FTIR ile kimyasal yapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu karışımın FTIR Origin Pro 2025 çizim programı ile çizilerek elde edilen karakteristik pikler ve bu piklerin titreşim türlerine dair detaylar Şekil 4.18 ile verilmiştir. PLA spektrumunda 2986 cm^{-1} ile 2924 cm^{-1} ve aynı grup bantları, sırasıyla simetrik ve asimetrik -CH_3 deformasyonlara atfedilen 1376 cm^{-1} ve 1356 cm^{-1}'de -CH_3 gerilmesi sergilenmiştir. 1452 cm^{-1}'de, CH_3 grubunun eğilme titreşimlerine karşılık gelen bir bant gözlenmiştir. Başka bir tipik ve yoğun bant, 1740 cm^{-1}'de merkezlenmiş olarak gösterilmiştir, bu pik polyesterin karbonil grubuna (C=O) gerilmesine karşılık gelmektedir ve PLA molekülüne ait karakteristik gerilme titreşimidir. Ek olarak, 1182 cm^{-1}, 1127 cm^{-1}, 1081 cm^{-1} ve 1039 cm^{-1}'de C–O bağının asimetrik gerilmesi için bir emilim dizisi gösterilmiştir. Son olarak, parmak izi

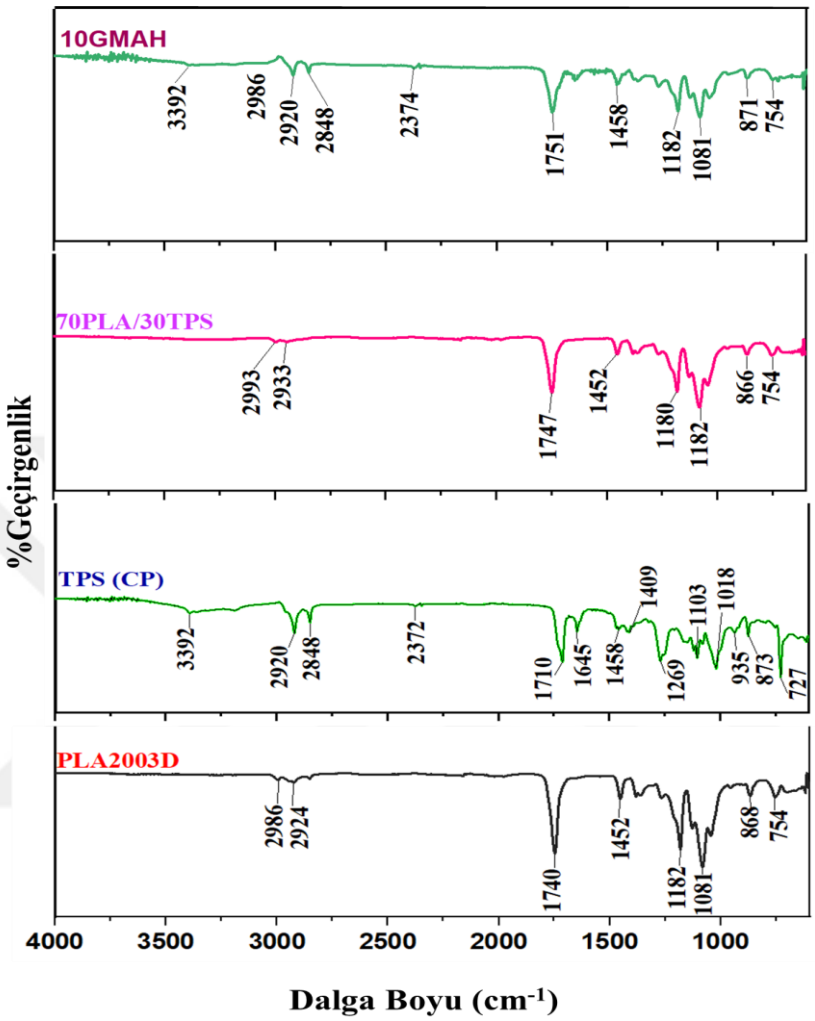
bölgesinde, 868 cm^{-1} ve 754 cm^{-1}'deki iki bant, sırasıyla PLA'nın amorf ve kristal fazına karşılık gelen C–C gerilme titreşimiyle ilişkilidir (Da Silva Barbosa Ferreira ve diğ., 2022; Lebedev, 2019).

3392 cm^{-1} nişasta, su ve gliserol hidroksil gruplarına (-OH) karşılık gelen bir banttır ve aynı fonksiyonel gruptan, emilen su moleküllerinin 1645 cm^{-1}'deki bükülmesiyle ilgili başka bir bant ortaya çıkmaktadır. Ek olarak, spektrum 2900 cm^{-1} civarında iki sinyal ve 1409 cm^{-1}'de bir sinyal daha gösteriyor; bunlar sırasıyla metilen grubu (-CH_2) ve C–H'nin asimetrik ve simetrik gerilmesine karşılık gelmektedir. Yapısal değişiklikleri tanımaya izin veren bir bant, 1018 cm^{-1}'de görünen C–O–H grubunun bükülmesinden kaynaklanmaktadır (Warren ve diğ., 2016). Son olarak, 935 cm^{-1} ve 873 cm^{-1} bantları, sarmal yapıdaki CH_3 grubunun salınımlı titreşimlerinin karakteristiğidir.

Uyumlaştırılmış ağırlıkça 70/30 PLA/TPS karışımı, nişastanın hidroksil gruplarının moleküller arası ve molekül içi bağlanmasının O-H gerilmesine ve 2000 cm^{-1}'in altındaki PLA piklerinin birleşimine atfedilen 3392 cm^{-1}'de pik göstermektedir. 2920 cm^{-1} tepe noktası, nişastanın CH_2'sinin C-H gerilmesine atfedilmiştir ve bu 70PLA/30TPS karışımında gözlenmemektedir. (Shi ve diğ., 2007; Kim ve diğ., 2003). Bazı PLA tepe noktaları, PLA'nın amorf fazına (868'den 871 cm^{-1}'e kayma) ve CH_3 (simetrik)'in C-H gerilmesine (2924'ten 2920 cm^{-1}'e kayma) atfedilen daha yüksek bir dalga sayısına, hafifçe kaymıştır. Polimer çiftleri arasındaki moleküller arası etkileşimin artması nedeniyle daha yüksek bir dalga sayısına kayma olan ve C=O gerilmesine katkıda bulunan tepe noktalarında 1740'dan 1751 cm^{-1}'e hafifçe kayma gözlemlenmiştir. (Gonçalves ve diğ., 2010). Aşılama reaksiyonu, PLA'nın karboksilik grubunda (>C=O) bulunan bitişik karbon atomunda meydana gelmiş olabilir, bu nedenle saf PLA'da bulunan tepe noktası 1740 cm^{-1} değerinden PLA/TPS/GMAH sisteminde 1751 cm^{-1}'e kaymıştır. Ayrıca GMAH'ın reaktif karışımlarda CH_3 bükülmesi 1452 cm^{-1} şiddetinden 1458 cm^{-1}'e hafifçe kaymıştır.

GMAH içeren karışımında yaklaşık 1300 ile 1717 cm^{-1} birkaç küçük yoğunluk tepesi ortaya çıkmıştır. Bu tepecikler arasında, özellikle 1717 cm^{-1}'deki tepe noktası, GMAH'daki hidrolize anhidritin karboksil gruplarına atfedilebilir. Bu tepecik, GMAH'ın anhidrit grupları ve TPS polimerinden nişastanın (ve/veya gliserolün) hidroksil gruplarıyla etkileşime girerek ester bağları oluşturduğunda meydana gelir. Hidrolize

anhidritlerin bu karboksil grupları, nişastanın ve/veya gliserolün hidroksil gruplarıyla da hidrojen bağları oluşturabilir (Detyothin ve diğ., 2015).



Şekil 4.18. PLA, TPS ve 70/30 karışım FTIR spektrumları

4.3. Kurkumin Katkılı Filmlerin Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Doktora tezinin bu aşamasında, akış kısmında üçüncü bölüm ile özetlenen PE/TPS ve PLA/TPS matrislerine artan oranlarda KUR ilave edilmiş ve hazırlanan filmlerin tüm karakterizasyon test sonuçları yorumlanmıştır. Öncelikle PE/TPS matris sonuçları raporlanmış, akabinde PLA/TPS matris değerlendirilmiştir.

4.3.1. Kurkumin Katkılı PE/TPS Filmlerin İncelenmesi

Bu bölümde artan oranda (ağırlıkça %3-5-7) KUR tozu ilave edilen PE/TPS karışımlarının özellikleri iki matris türü içinde değerlendirilmiş ve yorumlanmıştır. Tezin

birinci bölümünde yapılan çekme testi, DSC analizi ve FTIR değerlendirmeleri bu bölüme ışık tutmuş ve 70PE/30TPS/15GMAH ile 50PE/50TPS/15GMAH kontrol numuneleri olarak seçilmiştir. Elde edilen KUR katkılı filmlere; mekanik özelliklerini karakterize edebilmek için Çekme Testi, ısıl özellikleri için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA), morfolojik davranışları için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), renk değişim özelliklerinin takibi için pH Tampon Çözeltileri ve Gıda Bozunma Testleri, gaz geçirgenliği özellikleri için Oksijen Geçiş Hızı (OTR) Testi, antibakteriyel aktiviteleri için Antibakteriyel Test, Görünür ışık için UV-Vis. Testleri ve su ile ilişkilerini karakterize edebilmek için Su Temas Açısı Ölçümleri (WCA) gerçekleştirilmiştir.

4.3.1.1. Mekanik Özellikler

Şekil 4.19 farklı oranlarda KUR ilave edilmiş 70PE/30TPS/15GMAH karışımlarının çekme dayanımını ve kopmada uzama değerlerini göstermektedir. Ambalaj filmi için sıklıkla tercih edilen PE filmin çekme dayanımı 10 ila 12 MPa arasında olduğu tezin birinci bölümünde ve çeşitli literatürde bildirilmiştir (Matzinos ve diğ., 2001; Özdemir ve diğ., 2021; Hazer ve Aytaç, 2023). TPS ilavesi bu değeri 70/30 karışımda %200 oranında azaltır. Mekanik özelliklerdeki bu azalma, polar olmayan PE ile polar TPS arasındaki uyumsuzluğun neden olduğu arayüz gerilimlerine ve bunun sonucunda ortaya çıkan zayıf mekanik özelliklere bağlıdır (Sabetzadeh ve diğ., 2016). Zayıf mekanik özellikler, tez çalışması kapsamında uyumlaştırıcı etkisiyle iyileştirilmiş ve birinci kısımda raporlanmıştır (Matzinos ve diğ., 2001; Bikiaris ve Panayiotou, 1998). 70/30 karışımında 8,5 MPa olan çekme dayanımı ağırlıkça %15GMAH ilavesi ile yaklaşık %85 oranında iyileşmiş ve 15,7 MPa yükselmiştir. Ağırlıkça %3 KUR varlığında çekme dayanımı 15,7MPa'dan 6,1 MPa'a düşmüştür. Bu düşüş artan KUR içeriği ile artmıştır (%5 KUR ile 5,9 MPa, %7 KUR içeriği ile 5,3 MPa). %7 yani daha yüksek KUR içeriğinde çekme dayanımının daha fazla azalması, polimerler arasındaki etkileşimleri zayıflatabilen film matrisi içinde kümelenmiş KUR alanlarının oluşumundan kaynaklanıyor olabilir (Kevij ve diğ., 2020). KUR içerikli filmlerin kendi içerisindeki bu azalma çok yüksek seviyede değildir. Literatürde benzer bir çalışma, Campos ve ark. tarafından bildirilmiştir. Çalışmada TPS bazlı filmin çekme dayanımı 4,41 MPa iken, KUR'un TPS filme ağırlıkça %0,5 ilave edildiğinde çekme dayanımı 4,10 MPa düşmüştür. KUR, polimer matrisinde

dağılmış faz olarak görev aldığında malzemenin baskın mekanik özellikleri üzerinde olumsuz etkiler yaratabilmektedir (De Campos ve diğ., 2019).

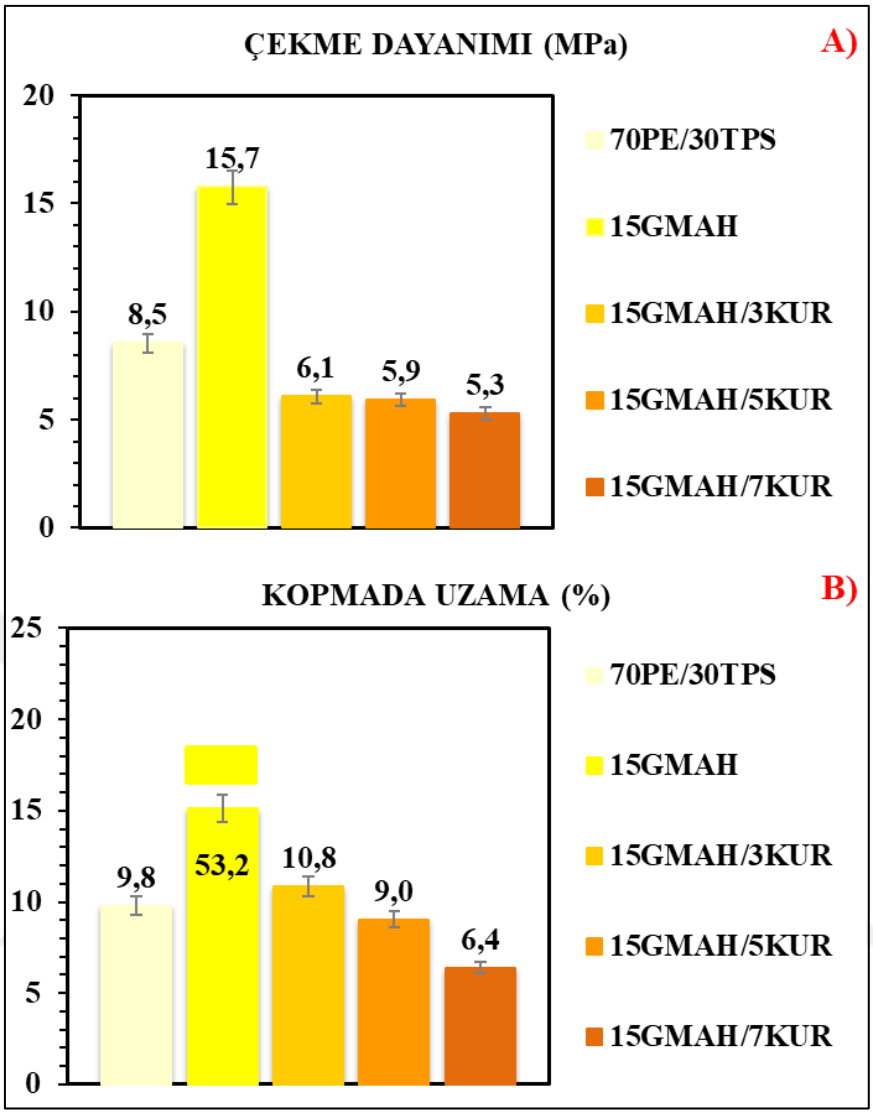
KUR, genellikle düşük kristal yapıya sahip bir bileşiktir ve bu düşük kristallik filmin çekme dayanımını özelliklerini zayıflatabilmektedir. Polimer matris içindeki KUR parçacıkları, yapı içerisinde polimer zincirlerinin düzgün bir şekilde paketlenerek sıralanmasını engelleyebilmektedir. Bu durum çekme dayanımının düşmesine sebep olabilir. Ayrıca KUR içeren filmin içerisinde, KUR homojen olacak şekilde dağılamazsa çekme dayanımını azaltır. Çünkü bu bölgelerde nispeten zayıf bağlar oluşabilir ve bu durum çekme dayanımını olumsuz etkilemektedir (Zia ve diğ., 2019).

70PE/30TPS/15GMAH karışım ve kompozitlerinin kopmada uzama değerleri artan KUR içeriği ile azalmıştır. Bu durum KUR'un yapı içerisinde aglomerasyonlar oluşturması ile açıklanabilir. (Ranjeth Kumar Reddy ve Kim 2019). Ağırlıkça %15GMAH etkisiyle daha esnek hale gelen polimer zincirleri (DSC ile kanıtlanan düşük T_g ve düşük %kristalinite) burada KUR ilavesi ile artan T_g ve % kristalinite ile kanıtlanmış ve zincirlerin hareketini kısıtlamıştır.

Bu etki takviyeli polimer kompozitler için meydana gelen genel eğilimle tutarlıdır (Li ve diğ., 2016; Salari ve diğ., 2018; Wu ve diğ., 2018). Sonuç olarak KUR tanecikleri 70PE/30TPS matris içerisinde düzgün dağılmamış ve bu olgu SEM fotoğrafları ile doğrulanmıştır. PE-g-MAH ve TPS'de bulunan karboksil grubu ile KUR'un fenolik -OH grubu arasında hidrojen bağları kurulabilecek ve mekanik özelliklerin iyileşmesine sebep olabilecekken bu oluşum 70PE/30TPS matris için yeterli etkiyi yaratmamıştır (Liu ve diğ., 2018).

PE-g-MAH, TPS ve PE arasında uyumu arttırmak için kullanılır, ancak bu yapının içerisine KUR eklendiğinde GMAH moleküllerinin etkili olduğu yüzeylerde rekabetçi etki gösterip bağ yapısını bozabilmektedir. Bu aşamada fazlar arası uyum zayıflar ve gerilim altında filmde delaminasyonlar artabilir.

Özellikle 70PE/30TPS matris türünde, KUR matris ile uyumlu çalışmamış ve mekanik özellikler ile birlikte diğer bir takım özelliklerin de gerilemesine sebep olmuştur.

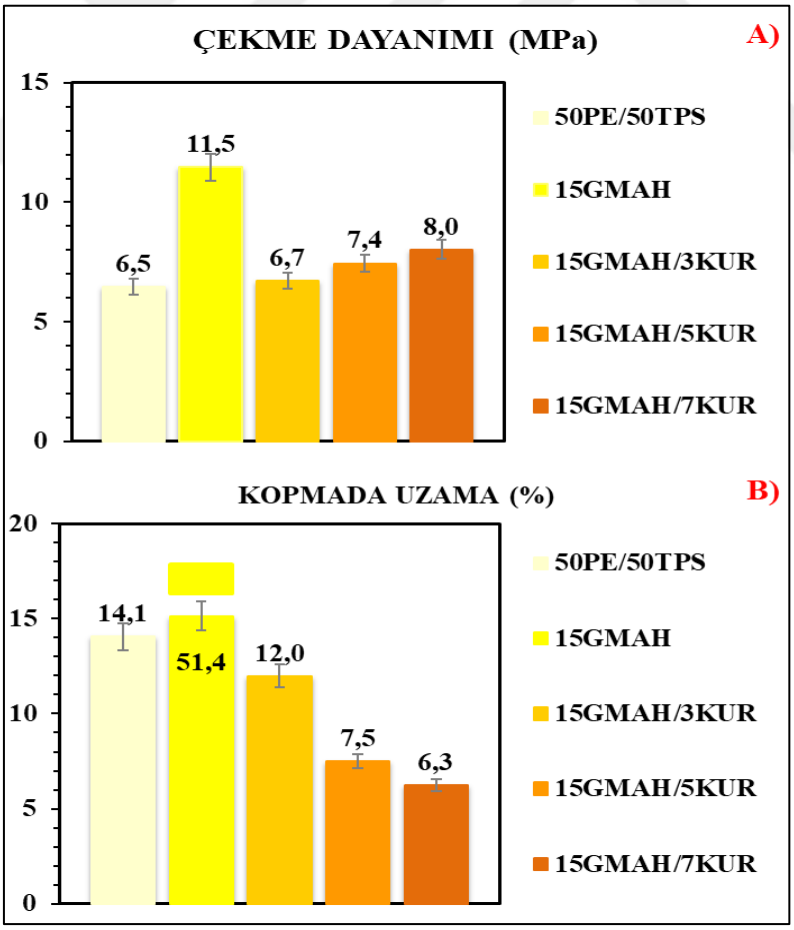


Şekil 4.19. KUR katkılı 70/30 matris çekme testi sonuçları

Şekil 4.20 farklı oranlarda KUR ilave edilmiş 50PE/50TPS/15GMAH karışımlarının çekme dayanımını ve kopmada uzama değerlerini göstermektedir. 70/30 matrisin aksine, 50/50 karışımın KUR içeren kompozitlerinde artan oranlarda KUR eklenmesiyle mekanik dayanım olumlu yönde etkilenmiştir. Bu iyileşme, KUR'un ve PE-g-MAH arasında hidrojen bağlarının oluşumuna ve iyi dağılmış KUR molekülü tarafından sağlanan dış yük transferine bağlanmaktadır (Liu ve diğ., 2018). KUR içeriğinin artmasıyla meydana gelen bu artış polimer matris içinde eşit şekilde dağılmış KUR dolgusunun varlığına atfedilir; bu, yukarıda FTIR analiziyle de kanıtlandığı gibi, polimer zincirleri arasındaki Van der Waals kuvvetlerinin artmasına ve dolayısıyla malzemenin önemli ölçüde güçlendirilmesine neden olur (Zia ve diğ., 2019). %7 ağırlıkça KUR

yüklemesinde, %3 ağırlıkça KUR karışımlarına kıyasla %16'lık bir artış gözlemlenmiştir. Bu kompozit film, KUR içeren tüm 70/30 ve 50/50 filmler arasında 8,03 MPa'lık en yüksek çekme dayanımı sergilemiştir ve SEM fotoğraflarıyla desteklenerek harmanlanmış tipteki KUR'un düzgün dağılımı raporlanmıştır.

Kopma anındaki uzamadaki azalma, KUR dahil edildikten sonra polimerik zincirlerin sıkı paketlenmesi nedeniyle kompozitin sertliğindeki artıştan kaynaklanmaktadır. (Shah ve diğ., 2018). Ağırlıkça %50 TPS içeren karışımlarda, TPS ayrıca sürekli bir faz olarak hareket ederek malzemeye zayıf, sürekli bir arayüz sağlar ve bu arayüzden geçen çatlak yayılmasının, düşük uzamada malzemenin bozulmasından sorumlu olabileceği görülmektedir (Matzinos ve diğ., 2001). Bu nedenle, 50/50 karışımı, 70/30 karışımına kıyasla kopma gerilmesi değerlerinde daha düşük değerler göstermiştir. Ağırlıkça %30 TPS içeren karışımlarda nişasta parçacıklarının kümelenmesini gösteren mikroskobik kanıtlar, malzemenin bu bozulma mekanizmasını da açıklayabilir.



Şekil 4.20. KUR katkılı 50/50 matris çekme testi sonuçları

4.3.1.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

70PE/30TPS/15GMAH ve 50PE/50TPS/15GMAH karışımlarından oluşan filmlerin ve bu karışımların artan oranda KUR ilave edilmesi ile elde edilen kompozit filmlerinin ısıl özellikleri DSC ile belirlenmiş ve Tablo 4.7'de verilmiştir.

70PE/30TPS matris için KUR ilavesi ile T_m ve T_c değerlerinde önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir. Sırasıyla 15GMAH filmin T_m ve T_c değeri 107,4 °C ve 89,7 °C iken yapıya eklenen ağırlıkça %3 KUR ile 107,8 °C ve 88,7 °C olacak şekilde hafifçe değişmiştir. Polimer karışımındaki %3 KUR varlığı, erime veya kristalleşme sıcaklığı piklerinde çok büyük değişikliklere neden olmaması polimer matrisinin ısıl özelliklerinde minimum değişikliklerin meydana geldiğini göstermektedir. Bu durum aynı zamanda polimer zincir hareketliliğinin büyük ölçüde korunduğunu gösterir. Bu nedenle, KUR katkılı PE filmlerin, endüstriyel ölçekte benimsenen şu ana kadar stabilize edilmiş eriyik işleme yöntemlerini değiştirmeden ısıl olarak kolayca işlenebileceğini göstermektedir (Zia ve diğ., 2019).

T_m değerlerindeki ufak da olsa meydana gelen artış omurga içerisinde KUR miktarı arttıkça zincir hareketliliğin az da olsa azalmasına bağlı olarak artan sertlik ve kristalinite değerleri ile açıklanabilmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda KUR'un kısmen kristal formda olduğu söylenebilir (Liu ve diğ., 2018). Kristalinite arttığında, genel olarak çekme dayanımı artar. Bu durum kristalin yapıların daha sert ve düzenli, ayrıca moleküller arası bağların daha güçlü olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak bu durumda, eğer yapı içerisinde çeşitli aglomerasyonlar ile zincir hareketliliği kısıtlanmışsa, malzeme daha kırılgan hale gelebilir. Yani, kristalin yapıların arttığı durumda malzeme daha sert olmasına rağmen, esneklik kaybı ve plastik deformasyon yeteneğinin zayıflaması ile malzemenin çekme özellikleri düşebilir. 70/30 matris çekme testi sonuçlarını da meydana gelen azalma kısmen kristalinite ve dağılım ile ilgilidir (Abdollahi ve diğ., 2015; Tabatabaei ve Mehdipour 2014).

70PE/30TPS/15GMAH karışımlarının tamamı birlikte değerlendirildiğinde, %5 KUR içeriğine kadar % kristalinite değerinin arttığını, %7 KUR yükleme oranında ise neredeyse uyumlaştırıcı olmayan 70PE/30TPS matrisin kristalinite değerine kadar düştüğü görülmüştür. Bu durum SEM ve çekme test sonuçları ile tutarlıdır, artan yükleme

oranlarında KUR'un düzgün dağılmamış olması nano boyutta kompozit filmi oluşturan yapı içerisinde aglomerasyonlar oluşturması ile açıklanabilir. (Ranjeth Kumar Reddy ve Kim, 2019).

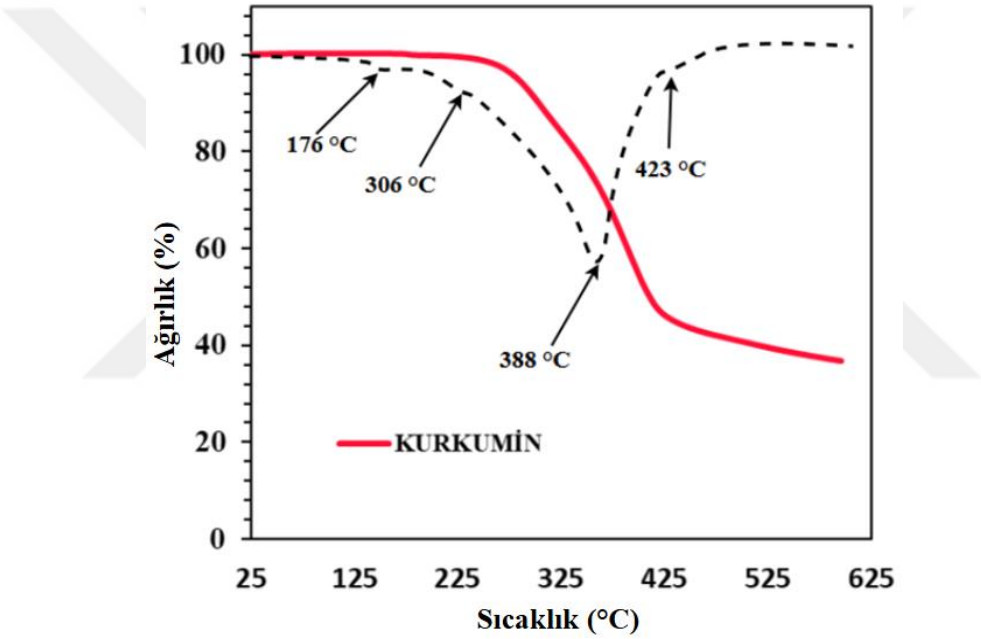
50PE/50TPS/15GMAH filmi T_m değeri 106,3 °C, T_c değeri 87,9 °C, %kristalinite değeri %25,3 olarak verilmiştir. 50PE/50TPS matriste KUR ilavesi ile T_m, %kristalinite ve T_c değerlerinde bir miktar değişiklik meydana gelmiştir. Yapıya eklenen ağırlıkça %3 KUR ile T_m 107,4 °C, %26,7 ve T_c 88,1 °C olacak şekilde hafifçe artmıştır. Yapıya ilave edilen %5 KUR, T_m değerini 106,0 °C değerine düşürürken aynı zamanda kristaliniteyi (%28,1) arttırmıştır. Buradaki bu denge, daha az mükemmel kristallerin daha düşük bir sıcaklıkta eritildiği ve daha mükemmel yapının daha yüksek bir sıcaklıkta eritildiği şeklinde bir açıklama ile literatüre refere edilebilir (Zhang ve diğ., 2008). DSC sonuçları, çekme testi sonuçları ile desteklenmiş ve artan kristalinite değerleri ile iyileşen çekme dayanımı sonuçları bölüm 4.3.1.1'de açıklanmıştır.

Tablo 4.7. KUR katkılı PE/TPS filmlerinin DSC sonuçları

	Numune	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (°C)	X_c^{PE} (%)
70PE/30TPS	**70PE/30TPS**	107,7	87,2	35,7	17,4
	15GMAH	107,4	89,7	39,9	19,5
	15GMAH/3KUR	107,8	88,7	46,2	22,5
	15GMAH/5KUR	107,9	88,6	44,4	21,6
	15GMAH/7KUR	107,2	88,4	34,53	16,8
50PE/50TPS	**50PE/50TPS**	107,1	86,8	30,1	20,5
	15GMAH	106,3	87,9	37,1	25,3
	15GMAH/3KUR	107,4	88,1	39,1	26,7
	15GMAH/5KUR	106,0	88,6	41,1	28,1
	15GMAH/7KUR	106,7	88,8	42,2	28,9

4.3.1.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

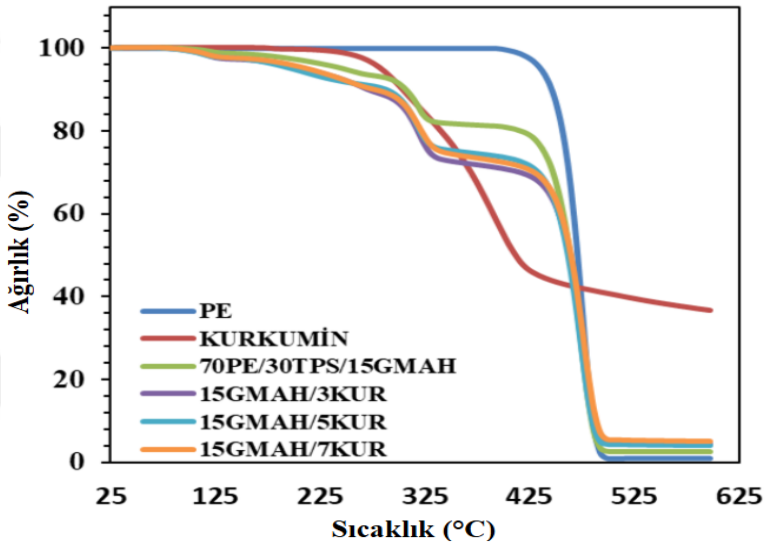
Karışım ve kompozit filmlerin ısıl kararlılığını belirlemek amacı ile TGA analizi kullanılmıştır. Saf KUR tozuna ait TGA eğrisi Şekil 4.21 ile 70PE/30TPS matrisi ve bu matrisin KUR katkılı kompozit filmlerine ait TGA eğrileri Şekil 4.22 ile, 50PE/50TPS matrisi ve bu matrisin KUR katkılı kompozit filmlerine ait TGA eğrileri ise Şekil 4.23 ile verilmiştir. Ağırlıkça %50 bozunmanın olduğu sıcaklıklar (T_{d50}), bozunma başlama sıcaklığı (onset) ve bozunma bitiş sıcaklığı (endset) pik noktalarından elde edilen sıcaklık değerleri Tablo 4.8'de görülmektedir. Ayrıca tüm filmler için 750 °C'da ağırlıkça % kalıntı değeri de raporlanmıştır.



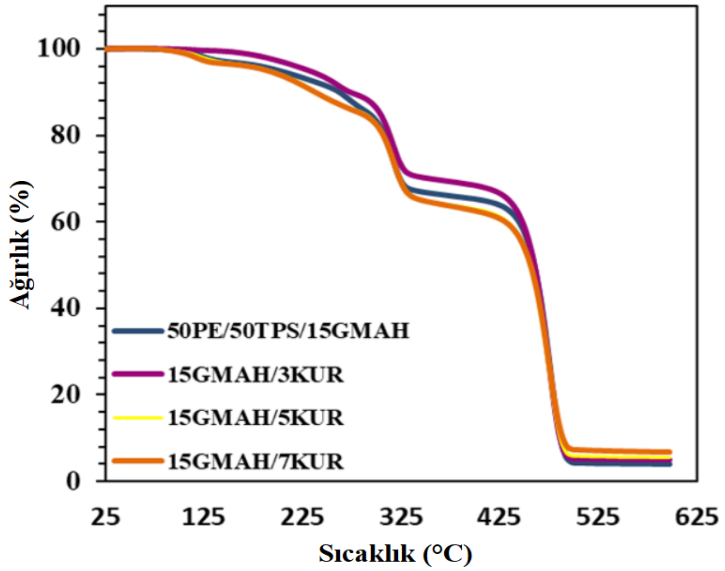
Şekil 4.21. KUR tozunun TGA eğrisi

Şekil 4.21 ile verilen TGA spektrumlarda görüldüğü gibi, KUR'nin ayrışması iki farklı adımda gerçekleşir. Daha düşük sıcaklıklarda adsorbe edilen nemin ısıl olarak uzaklaştırılmasından sonra, ilk bozunma adımı 176 °C ile 306 °C arasında gerçekleşir. KUR'un ikame edici gruplarının ayrışmasına atfedilen maksimum ağırlık kaybı oranı (T_{max}) yaklaşık 388 °C olarak ölçülmüştür ve benzer sonuçlar literatür ile desteklenmiştir (Fugita ve diğ., 2012; Chen ve diğ., 2014; Shah ve diğ., 2018). İkinci bozunma adımı daha yüksek sıcaklıklarda, 300 °C ile 585 °C arasında gerçekleşir ve iki benzen halkasının ayrışması nedeniyle yaklaşık 515 °C'de T_{max} olur (Chen ve diğ., 2014). İlk bozunma

adımında (176 °C ile 306 °C arası) kütle kaybı yaklaşık olarak %33,77, ikinci bozunma adımında (300 °C ile 585 °C arasında) ise kütle kaybı %66,23 olarak belirlenmiştir. KUR'un yaklaşık 190 °C'de açıkça ayrıştığı görülmektedir. DSC eğrisinde ise 194 °C'de KUR'un ısıl ayrışma zirvesi olduğunu bildirmiştir (Souguir ve diğ., 2013). Tez kapsamında teknik kalitede satın alınan KUR tozunun TGA eğrisinden elde edilen verilerde 194,17 °C'de yaklaşık %0,98 'lik bir ağırlık kaybı olduğu görülmüştür. Bu değer PE/TPS matris kapsamında KUR'u işleme sıcaklığından (130 °C) çok yüksek olduğu için ve ayrışma tepe sıcaklığı da (388 °C) nişastanın sıcaklığından (248°C) daha yüksek olduğundan (Janković, 2013) KUR'un 180-190 °C kadar bozunmadan işlenebilmektedir.



Şekil 4.22. 70PE/30TPS kompozit filmlerin TGA eğrileri



Şekil 4.23. 50PE/50TPS kompozit filmlerin TGA eğrileri

Tablo 4.8. Tüm PE/TPS kompozit filmlerinin TGA verileri

	Numune	Bozunma Başlangıç Sıcaklığı (°C)	%50 Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	Bozunma Bitiş Sıcaklığı (°C)	Kalıntı Miktarı 600˚C (%)
70PE/30TPS	**PE**	454.1	474.6	486.5	0.9
	KURKUMİN	308.5	388.6	423.3	36.7
	70PE/30TPS/15GMAH	489.5	472.5	494.2	2.6
	15GMAH/3KUR	435.0	474.6	486.7	4.5
	15GMAH/5KUR	437.5	473.8	485.5	4.7
	15GMAH/7KUR	439.3	474.2	484.5	5.4
50PE/50TPS	**50PE/50TPS/15GMAH**	486.6	475.4	496.2	3.8
	15GMAH/3KUR	438.2	474.6	485.5	5.6
	15GMAH/5KUR	438.9	473.8	487.3	5.8
	15GMAH/7KUR	428.3	474.2	489.0	7.6

PE filmi, rastgele polimer zincirinin ayrılması ve dallanması nedeniyle tek bir adımda bozunma göstermektedir ve bozunma başlangıç sıcaklığı 454,1 °C, maksimum bozunma sıcaklığı ise 474,6 °C'dır. Ayrıca 600°C sıcaklık altında kalıntı miktarı %0,9 olarak bulunmuştur. TPS'in ise bozunma anındaki davranışı farklıdır. TPS yaklaşık olarak 100 °C'de, ilk önce yapısında bulunan su moleküllerinin uzaklaştırılması ve TPS'nin ısıl olarak ayrışması olarak bildirilen bir bozunma sergiler bu birinci basamak bozunma olarak adlandırılabilir (Rodriguez-Gonzalez ve diğ., 2003). İkinci aşamada kaydedilen ve TPS'de bulunan gliserin moleküllerinin buharlaşması nedeniyle meydana gelen ağırlık kaybı, 200 °C'den sonra başlamaktadır (Prinos ve diğ., 1998).

Literatürde bildirilen ve tez ile doğrulanan bir çalışmaya göre 70PE/30TPS filmin ısıl kararlılığı yapıya eklenen TPS ile düşmektedir (295 °C). Bu durum, TPS yapısında bulunan su moleküllerinin yapıyı erken terk etmelerinden dolayı karışımın iki aşamalı bozunma sergilemesine neden olmuştur. Ayrıca yapıya eklenen TPS varlığı ile kalıntı

miktarı artmış ve saf PE'ye göre %0,9'dan %2,4 seviyelerine taşınmıştır (Özdemir ve diğ., 2021). Şekil 4.22 ile verilen ve literatürle uyumlu, 15GMAH ilaveli film için bozunma başlangıç sıcaklığı 489,5 °C seviyelerine taşınmıştır. GMAH varlığı filmin ısıl kararlılığının artmasına neden olmuştur. Ayrıca % kalıntı miktarı hafifçe artarak %2,6 olarak raporlanmıştır.

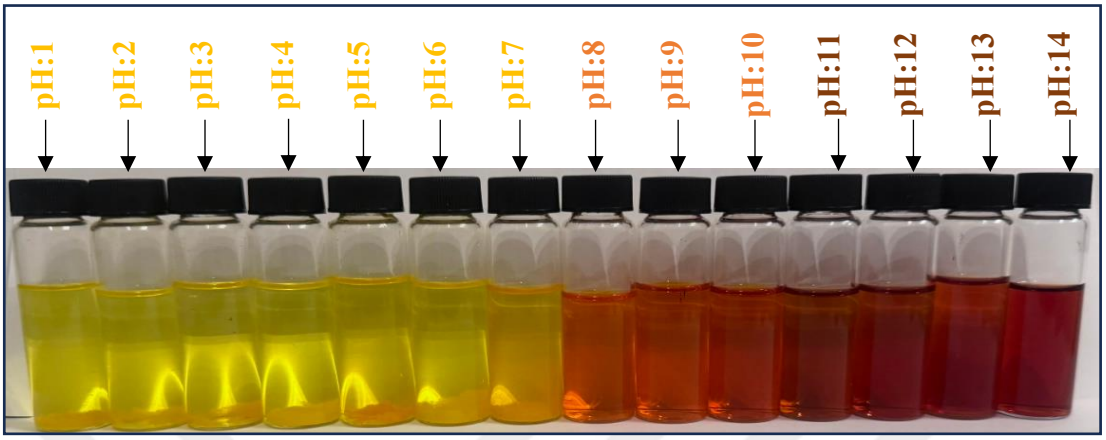
KUR tozunun kömürleşmiş kalıntı yüzdesi %36'dır ve iki farklı adımda bozunmaya uğrar. Kompozit film yapısı içerisine artan oranda eklenen KUR ile ısıl kararlılık azalır, böylece ısıl oksidasyon sırasında polimer bozunma süreci de hızlanacağı yorumlanmaktadır (Kirschweng ve diğ., 2015). Ağırlıkça %3 KUR katkılı 70PE/30TPS/15GMAH kompozit filminde, ısıtma rampası sırasında iki bozunma adımı gerçekleşir. İlk adım, yaklaşık %4,3'lük çok kısa bir ağırlık kaybıyla 220 °C ila 390 °C (T_{max} 388 °C) arasında çok yavaş bir oranda gerçekleşir. 70PE/30TPS/15GMAH ile karşılaştırıldığında, KUR katkılı kompozit filmleri, ısıl oksidasyon sırasında polimerin ürettiği radikalleri yakalayarak bozunma sürecini yavaşlatabilen ve KUR'un varlığına atfedilen 2,1 °C'lik (472,5 °C'den 474,6 °C'ye) bir bozunma sıcaklığı kaymasıyla nispeten daha yüksek ısıl kararlılık sergilemiştir (Tátraaljai ve diğ., 2013).

TPS miktarındaki artış nedeniyle, T_{onset} değeri 70/30 karışımına kıyasla 50/50 karışımında hafifçe düşmüştür (Şekil 4.23). Yapıda TPS varlığının artması, ayrışma başlatma sıcaklığını düşüren bir davranış göstermiştir. İki matris türünde de yapı içerisinde KUR oranının artmasına bağlı olarak bozunma başlangıç sıcaklıkları yükselmiştir. Bu sonuç KUR'un ısıl kararlılığı arttırması olarak yorumlanmaktadır. Artan oranda eklenen KUR ile kalıntı miktarı, ağırlıkça KUR ekleme oranı ile doğru orantılı olacak şekilde artmıştır.

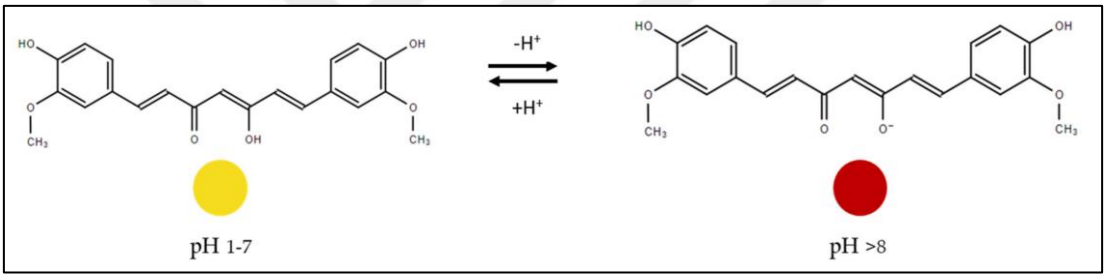
4.3.1.4. pH Tampon Çözeltileri

Mevcut çalışma, akıllı gıda paketleme sistemleri için pH'a duyarlı nişasta bazlı filmlerin geliştirilmesinde pH'a duyarlı molekül ve doğal indikatör olan KUR'un etkili kullanımına odaklanmaktadır. Şekil 4.24 pH: 1-11 arasında KUR tozunun renk değişimlerini, Şekil 4.25 (Halonen ve diğ., 2020) KUR'un değişen pH'a göre renk değişimlerinin ardındaki tepkimeyi göstermektedir. Alkali bir ortamda KUR'un -OH grubunun varlığı nedeniyle renginin sarıdan turuncu-kırmızıya değiştiğini belirtmek çok önemlidir. Asidik-nötr ortam ($pH \leq 8$) koşullarında, KUR bazlı filmlerin sarı rengi değişmez, ancak pH ortamları

alkaliye (pH ≥ 9) değiştiğinde filmler kırmızı-turuncu renge döner. Ortamın pH'ındaki artışlarla turuncu-kırmızı renklenme daha yoğun hale gelir.

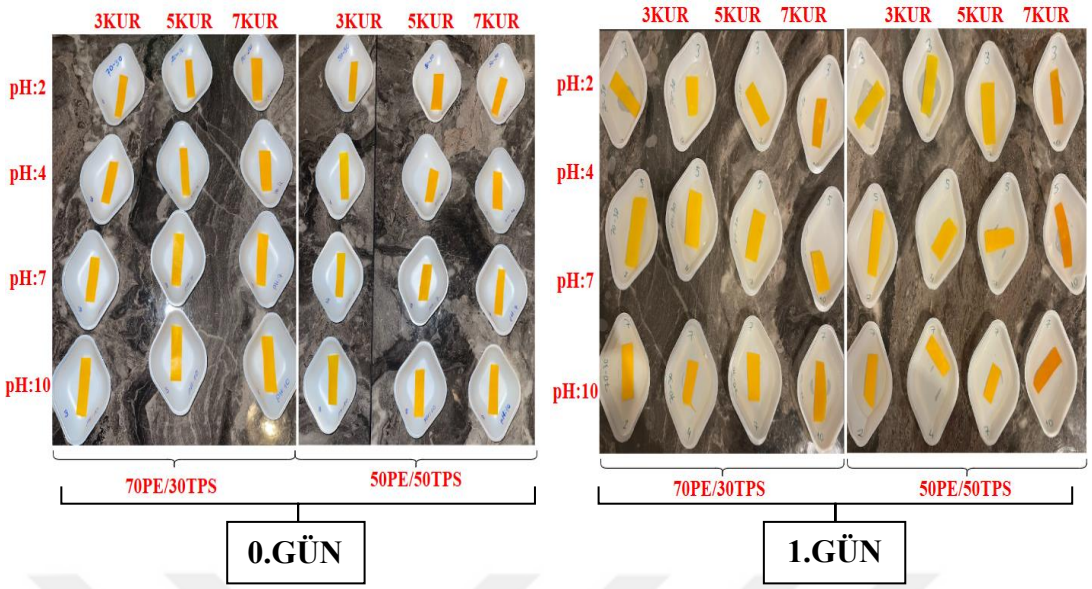


Şekil 4.24. pH: 1-11 arasında KUR tozu

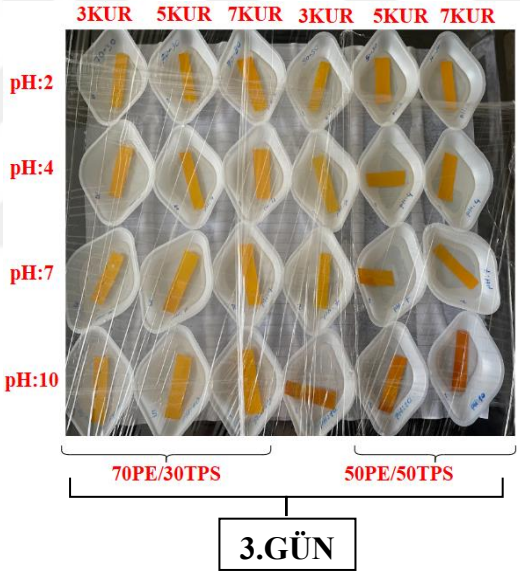


Şekil 4.25. pH değişiklikleri nedeniyle KUR yapısındaki değişiklikler

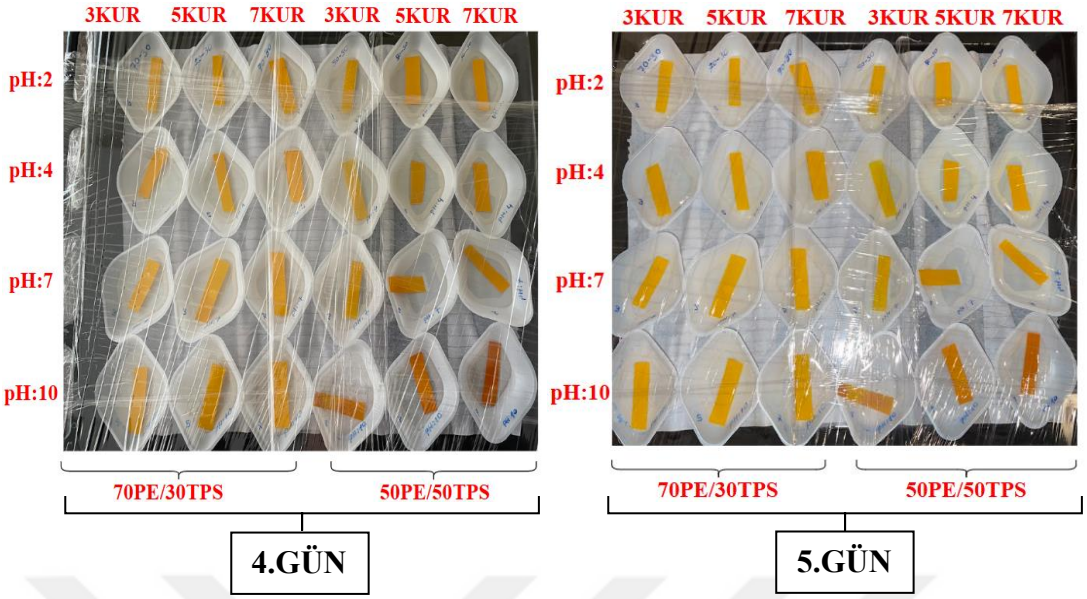
Tüm KUR içeren filmlerin, pH tampon çözeltilerine karşı davranışı 7 gün boyunca gözlenmiştir. Ağırlıkça %3-5-7 KUR yüklü 70/30 ve 50/50 uyumlu PE/TPS karışımları, tampon çözeltilerinden çıkarılmadan oda koşullarında (25 °C) 7 gün boyunca günlük olarak fotoğraflanmış ve raporlanmıştır. 70PE/30TPS ve 50PE/50TPS karışımları için artan KUR içeriğine sahip filmlerin renk değişimi fotoğrafları Şekil 4.26-4.30 arasında verilmiştir. 70/30 matris için KUR yüklü filmler, pH 2-10'da 7 gün hafifçe renk değiştirmiştir ve açık sarıdan koyu sarıya ufak bir renk kayması gözlenmiştir. KUR çözeltilerinin pH artışıyla birlikte renk ve spektral değişimleri, önceki çalışmalarda açıklandığı gibi (Kotha ve Luthria 2019; Liu ve diğ., 2018; Priyadarsini, 2014) KUR moleküllerinin deprotonasyonundan kaynaklanmaktadır. Bu matris türünde büyük renk değişimlerinin olmaması, KUR'un 70/30 karışımında düzgün bir şekilde dağılmamış olmasından kaynaklanıyor olabilir. FTIR ve SEM sonuçlarında açıklandığı üzere KUR'un 70/30 karışımında baskın olan PE fazına geçemediği düşünülmektedir.



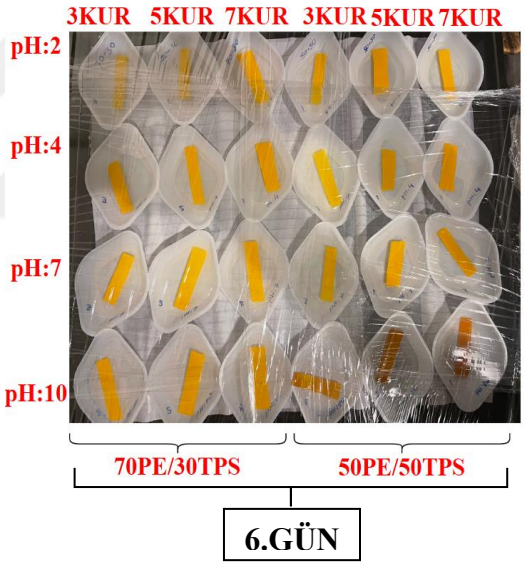
Şekil 4.26. 70PE/30TPS ve 50PE/50TPS renk değişimleri (0-1. GÜN)



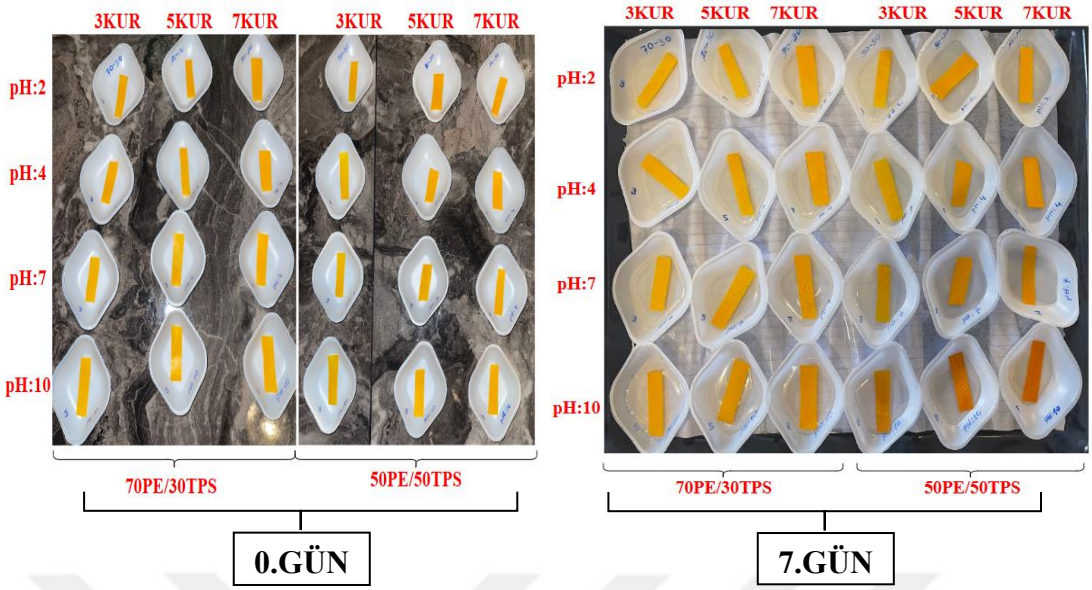
Şekil 4.27. 70PE/30TPS ve 50PE/50TPS renk değişimleri (3. GÜN)



Şekil 4.28. 70PE/30TPS ve 50PE/50TPS renk değişimleri (4-5. GÜN)



Şekil 4.29. 70PE/30TPS ve 50PE/50TPS renk değişimleri (6. GÜN)

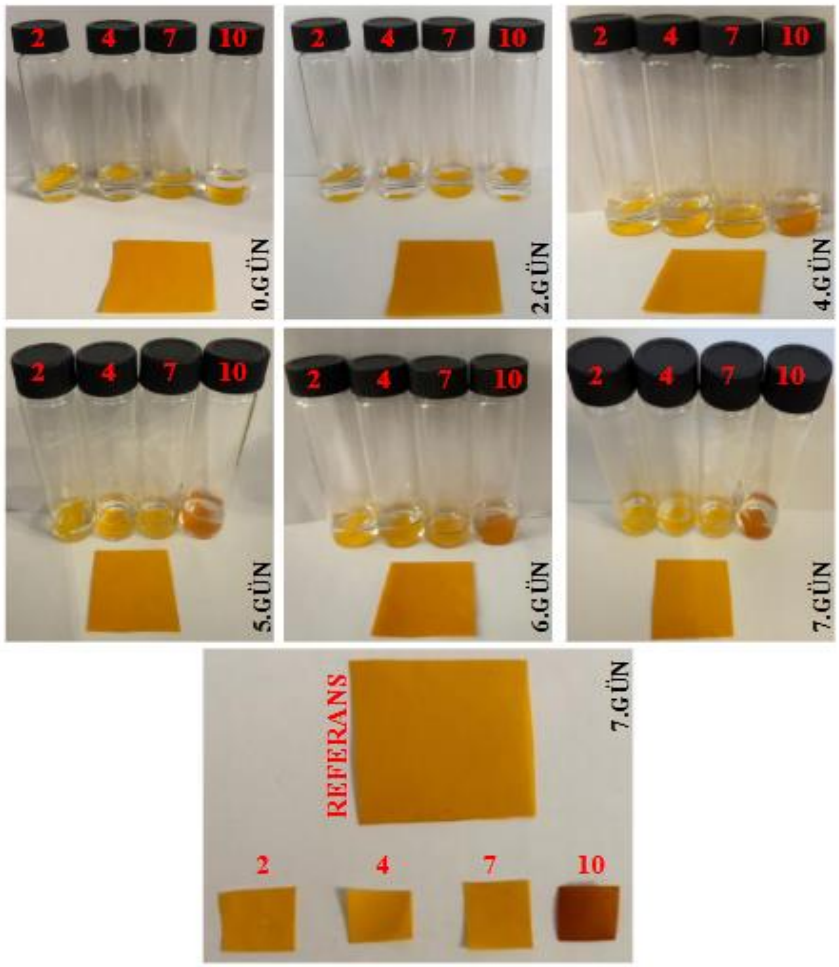


Şekil 4.30. 70PE/30TPS ve 50PE/50TPS renk değişimleri (0-7. GÜN)

Uyumlulaştırılmış 50PE/50TPS karışımı için, KUR yüklü filmler pH 2-10'da 7 gün sonra gözle görülür şekilde renk değiştirmiştir. 50PE/50TPS karışımları için artan KUR içeriğine sahip filmin renk değişimini gösteren fotoğraflar Şekil 4.26-4.30 arasında verilmiştir. Benzer şekilde, Zhai ve arkadaşları KUR çözeltilerinin pH: 2 ile pH: 12 arasındaki renk değişimlerini incelediler. Çalışmada pH: 1-12'ye doğru sarıdan kahverengiye doğru belirgin bir renk değişimi bildirilmiştir (Zhai ve diğ., 2020). Ekibin bu çalışması literatürdeki başka bir çalışma ile de uyumludur (Pourreza ve Golmohammadi, 2015). 50PE/50TPS matris için %3-5 KUR içeren filmler 7. günün sonunda pH: 2 ve pH: 4 için sarıdan koyu sarıya ve pH 10 için doğrudan sarıdan turuncuya renk değiştirdi. Öte yandan, %7 KUR içeriğine sahip filmlerde renk değişimi pH: 2 ve pH: 4 için sarıdan açık sarıya ve pH: 10 için sarıdan turuncuya doğru gözlemlenmiştir. %5 KUR içeren filmde de pH:10'da renk değişimi görülmüş, ancak bu değişiminin %7'deki kadar belirgin olmadığı raporlanmıştır. 50PE/50TPS matris içinde daha 3.gün içerisinde iken üç farklı KUR yükleme oranında da özellikle pH:10'da gözle görülür renk değişiklikleri akıllı telefonun yüksek çözünürlüklü kamerası ile fotoğraflanmıştır.

Sonuçlar geliştirilen polietilen-nişasta-KUR bazlı filmlerin, gıda kalitesini veya gıda tazeliğini temsil eden görünür renk değişimlerini görmek amacı ile akıllı ambalaj malzemelerinde uygulanabileceğini göstermektedir. Şekil 4.31 en iyi renk değişimini sergileyen %7 KUR katkılı 50PE/50TPS/15GMAH filmine ait 7 günlük izlemeyi ve

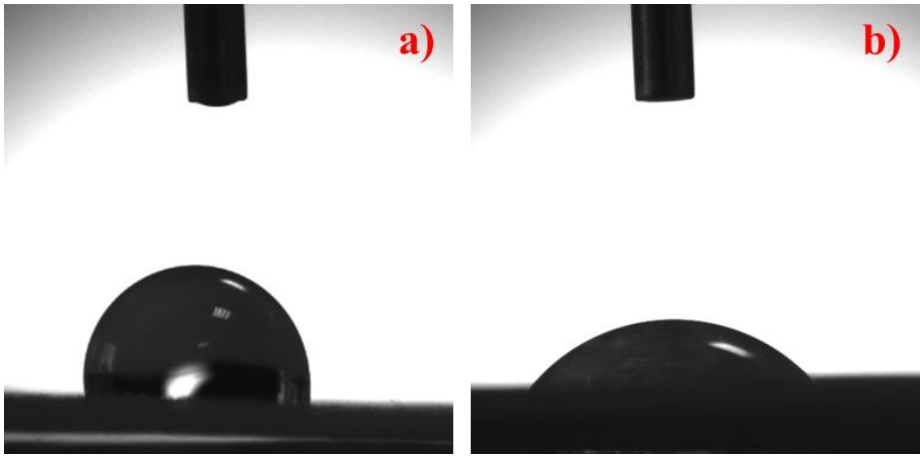
fotoğraflandırmayı göstermektedir. Görüldüğü gibi %7 KUR katkılı film, pH:2-4-7 de oldukça karakteristik bir sabitlik sergilerken pH:10 olduğunda açık sarıdan kahverengiye gözle görülür şekilde renk değiştirmiştir.



Şekil 4.31. 50PE/50TPS/15GMAH/7KUR film 0-7 gün arası renk değişimi

4.3.1.5. Su Temas Açısı Ölçümleri

Doktora çalışması kapsamında aynı ekstrüder prosesi ile elde edilen tüm filmlere Şekil 4.32 ile gösterildiği gibi yüzey ıslanabilirliğinin karakterizasyonu için su temas açısı (WCA) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Saf PE film ve TPS film (Şekil 4.32), bunların 70PE/30TPS ve 50PE/50TPS karışımları ayrıca ağırlıkça %3-5-7 KUR ilave edilmiş kompozit filmlerin temas açılarının sayısal veriler ile hazırlanmış grafiksel gösterimi Şekil 4.33 ve Şekil 4.34 ile, temas açılarının hesaplanan ortalama değer sonuçları ise Tablo 4.9 ile verilmiştir.



Şekil 4.32. a) PE film WCA b) TPS WCA

Su damlasının film numunelerinin yüzeyindeki yüksek temas açısı (WCA>90), film yüzeyinin daha hidrofobik bir karaktere sahip olduğunu açıklamaktadır. Yani bu filmin suya daha dayanıklı olduğu anlamına gelmektedir (Zia ve diğ., 2019). Film yüzeyinin kimyasal bileşimi de bu değeri önemli ölçüde etkilediği gibi aynı zamanda bileşim gibi WCA değerini etkileyen, kristalinite, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey elektriksel yükü gibi birçok parametre bulunmaktadır (Khakalo ve diğ., 2017; Peres ve diğ., 2016). PE doğası gereği hidrofobiktir, TPS ise hidrofiliktir. Aslında TPS'in bu hidrofilisitesi, TPS içeriğindeki gliserol miktarına bağlı olarak artmaktadır.

PE temas açısı değeri 100,38° iken, TPS 41,33° olarak ölçülmüştür (Şekil 4.33). Bu iki polimerin oluşturduğu 70/30 karışımı, saf PE'ye kıyasla temas açısı değerini TPS kaynaklı olarak düşürmüştür (93,39°). TPS'in toplam yapıdaki oranı %50'ye çıktığında, TPS miktarının artması nedeniyle WCA daha fazla düşmüştür (92,66°) ancak filmler hala hidrofobiktir. Her iki karışım türünde de temas açısı değerleri, PE-g-MAH ilavesiyle değişen yapı ve uyumluluk ile hafifçe artmıştır.

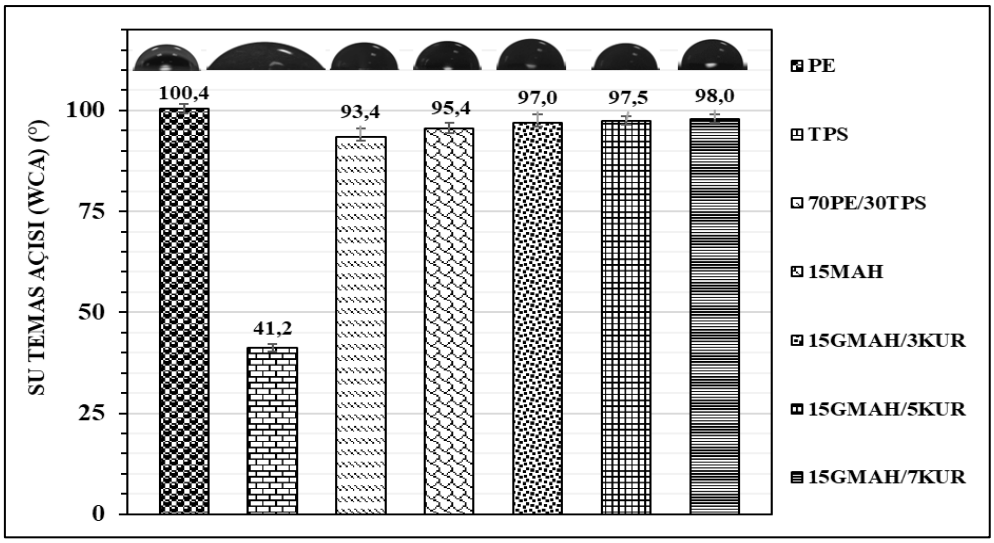
Literatürde bildirilen bir çalışmada Zia ve ark. KUR'un varlığının kompozit filmlerin su buharı bariyer performansını iyileştirdiğini göstermiştir. Bu iyileşme potansiyelinin KUR molekülünün hidrofobik yapısından kaynaklandığı düşünülmüştür (Zia ve diğ., 2019). Benzer bir çalışmada, polimer matriste homojen bir şekilde dağılım sergileyen ve su buharlarının yolunda fiziksel bir bariyer görevi gören KUR'un, hidrofobik yapısı nedeniyle su buharı performansını iyileştirdiğini bildirilmiştir (Musso ve diğ., 2017).

KUR eklenmesiyle WCA'nın arttığı çok açıktır; bu da filmin daha hidrofobik olma eğiliminde olduğunu göstermektedir (Javaherzadeh ve diğ., 2020; Mali ve Pandey, 2024). 70PE/30TPS/15GMAH filminin su temas açısı değeri 95,44 ± 1,44° olarak ölçülmüştür. KUR bazlı filmin suda çözünürlüğü, içindeki hidrofobik KUR bileşeni nedeniyle kontrol filminden daha azdır. Ayrıca, ağırlıkça %15 PE-g-MAH içeren kontrol filmindeki su damlacıklarının 15GMAH+KUR bazlı filmlere kıyasla biraz daha hızlı yayıldığı fark edilmiştir. Kompozit filmin hidrofobisitesi, KUR içeriğindeki artışa bağlı olarak artan temas açısı değerleriyle birlikte artmıştır.

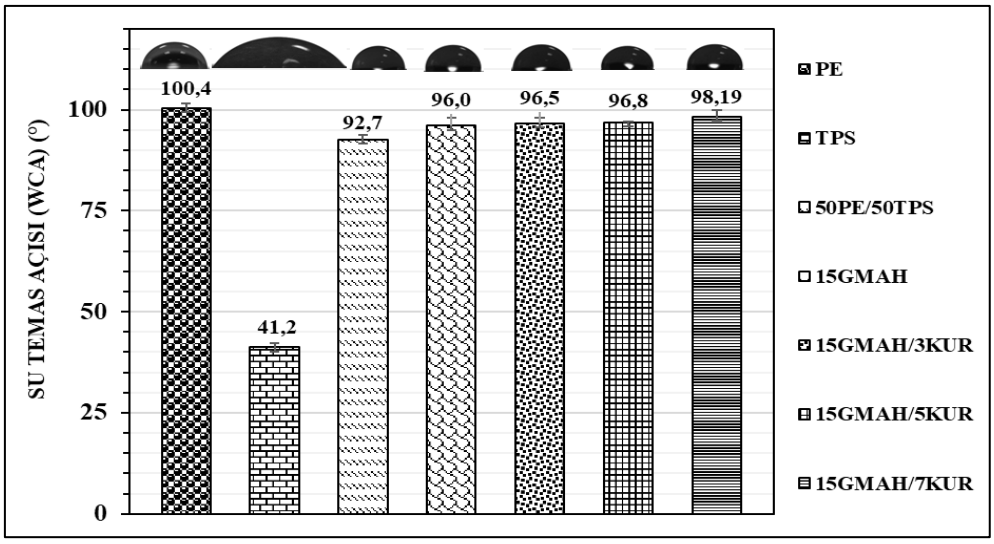
50PE/50TPS/15GMAH filmleri içinde gözlemlenen sonuçlar benzerdir (Şekil 4.34). KUR'un hidrofobik yapısı, kompozit filmlerin WCA'sındaki küçük artışı açıklayabilir (Roy, S ve Rhim, 2020). Genel olarak TPS veya PE bazlı kompozit filmler dahil olmak üzere çeşitli farklı polimer filmlerde KUR eklenmesiyle yüzey hidrofobisitesi artmıştır (Shah ve diğ., 2018; Zia ve diğ., 2019).

KUR, PE/TPS matris içerisinde tam çözünebilir değildir. Bu durum işleme sırasında faz ayrılmasına neden olabilmektedir. KUR bu noktada termodinamik olarak yüzeye göçebilir ve burada yüzeye gelen su damlasının yayılmasını engeller. Yani KUR artık hidrofobik yüzey kaplaması olarak hareket etmeye başlar.

Sonuç olarak KUR ile artan WCA değerleri sayesinde, özellikle taze gıdalarda akıllı gıda ambalajı kullanımı için mükemmel bir tercih olduğunu söylenebilir.



Şekil 4.33. 70PE/30TPS matris ve KUR katkılı filmlerin temas açısı grafikleri



Şekil 4.34. 50PE/50TPS matris ve KUR katkılı filmlerin temas açısı grafikleri

Tablo 4.9. Tüm PE/TPS kompozit filmlerin temas açısı ölçümleri

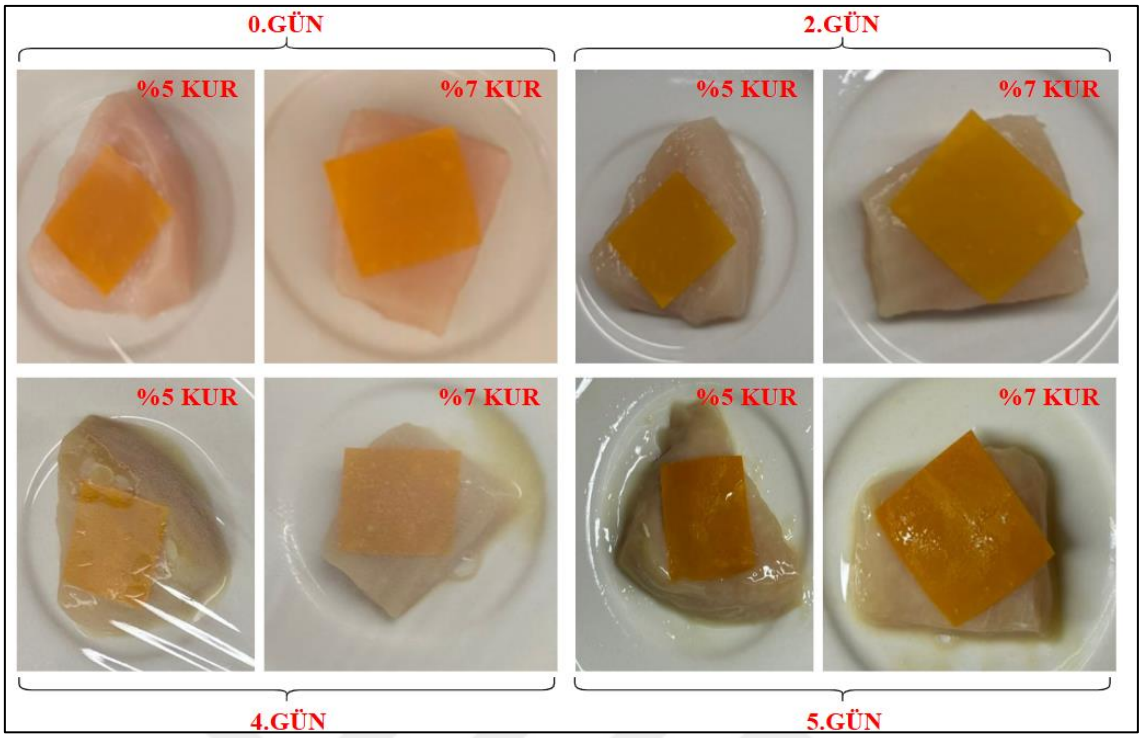
	Numune	Su Temas Açısı (°)
70PE/30TPS	**PE**	100,4 ± 1,12
	TPS	41,2 ± 1,06
	70PE/30TPS	93,4 ± 2,25
	70PE/30TPS/15GMAH	95,4 ±1,44
	15GMAH/3KUR	97,0 ± 2,03
	15GMAH/5KUR	97,5 ± 1,09
	15GMAH/7KUR	98,0 ± 0,99
50PE/50TPS	**50PE/50TPS**	92,7 ± 1,04
	50PE/50TPS/15GMAH	96,0 ± 2,01
	15GMAH/3KUR	96,5 ± 1,39
	15GMAH/5KUR	96,8 ± 0,18
	15GMAH/7KUR	98,2 ± 1,62

4.3.1.6. Gıda Bozunma Testi

Doktora tez çalışmasında geliştirilen filmin gerçek zamanlı uygulama potansiyeline erişebilmek için, karakterizasyon testleri ile en iyi sonuçların alındığı matris olarak belirlenen 50PE/50TPS/15GMAH kompozit filmi için Şekil 4.35 ile gösterildiği gibi, hava almayacak şekilde stretch film ile sarılan taze tavuk eti parçaları üzerine sarı renkli film numuneleri yapıştırıldı. Taze tavuk eti numunesinin pH'ının yaklaşık 5,5 olması gerektiği, ancak bozulduğunda ilgili pH'ın 6 veya 7 değerinin üzerinde olduğu bulunmuştur (Mali ve Pandey, 2024).

İlgili matrise sahip filmlerin pH duyarlılığı Akhila ve ark. tarafından bildirilen protokole göre değerlendirilmiştir. (Akhila ve diğ., 2023). Protokole göre taze tavuk etleri üzerine bırakılan, stretch film ile hava almayacak şekilde sarılan numuneler, 25 °C kontrol sıcaklığında bir hafta boyunca izlenmiştir. 1. gün, filmlerin renginde herhangi bir değişiklik gözlenmemiş ve renkleri hala açık sarı gözükmekteydi. 3 gün sonra, ortamın pH değerinin artışına bağlı olarak (tavuk eti bozulduğunda ortama yayılan TVBN, ortam pH'ının değişmesine sebep olur) film renginin açık sarıdan koyu sarı rengine doğru renk değişimi sergilediği gözlenmiştir. 5. gün sonunda ortamın pH seviyesinin daha fazla artmasına bağlı olarak filmler sarıdan kahverengiye doğru gözle görülür şekilde renk değiştirmiştir. Bu görsel değişiklikler, KUR içerikli filmin, literatürde bildirilen farklı pH koşullarında tasvir ettiği renk tepkileriyle tutarlıdır.

Taze etin bozulması, öncelikle etin görünümünü, pH'ını ve yapısal bileşenlerini değiştirebilen mikrobiyal bozulma ve lipit oksidasyonundan kaynaklanır. Bu bozulmanın bir sonucu olarak, amino asitlerin mikrobiyal dekarboksilasyonu yoluyla biyojenik aminler ve uçucu organik bileşikler ortama salınır. Bu bileşikler ortam ile etkileşime girdiğinde, etin rengi değişebilmektedir. Bu nedenle, film üzerindeki görünür renk değişimi, etin pH'ını da dolaylı olarak gösterebilir. Geliştirilen filmlerin bu gözleme dayanarak kümes hayvanı eti için pH göstergeleri olarak (akıllı etiket, renk değiştiren etiket, akıllı ambalaj) etkili bir şekilde hareket edebileceği, ayrıca taze ve bozulmuş gıdalar arasında ayrım yaparak tüketici ile birebir iletişim kurabileceği söyleyebilmektedir. (Akhila ve diğ., 2023; Mehdizadeh ve diğ., 2020; Liu ve diğ., 2018; Ghorbani ve diğ., 2021).

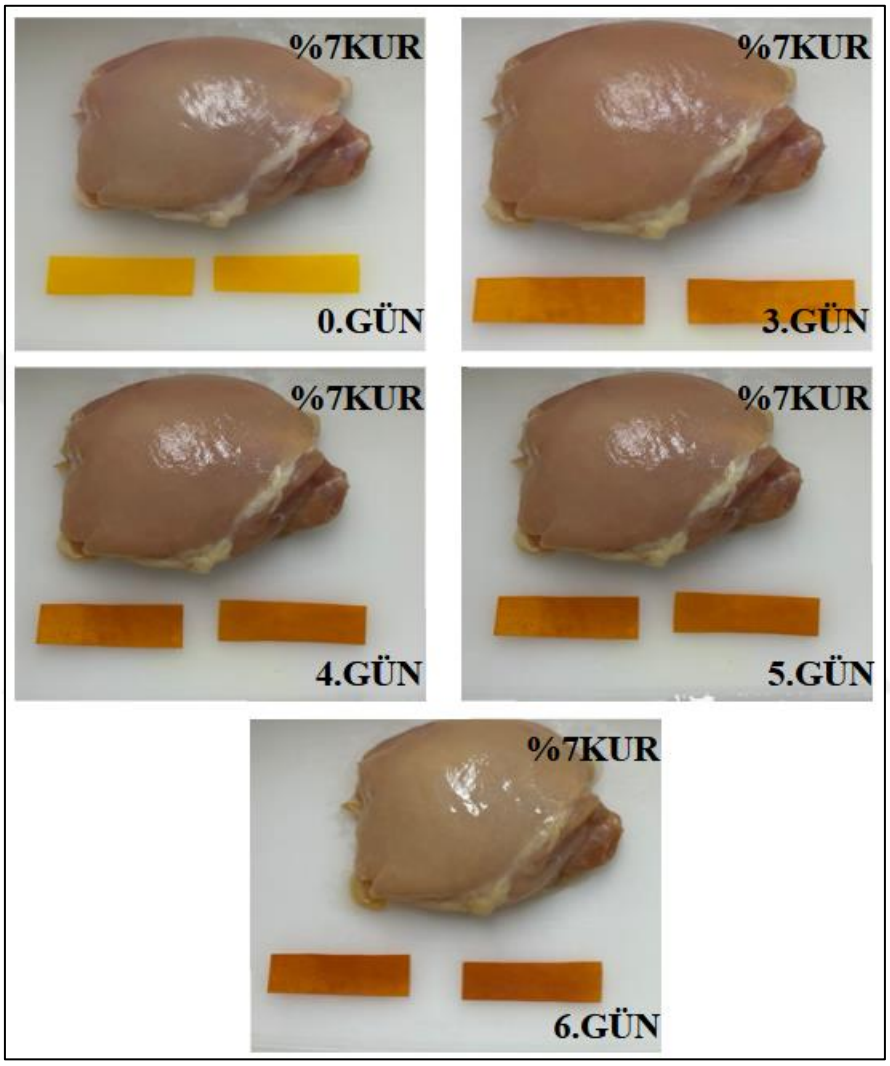


Şekil 4.35. Tavuk etinde KUR içeriğine bağlı olarak renk değişimleri

Deneyler 50/50 karışımı için tavuk eti üzerinde yapılan deneylerin sonucunu göstermektedir. Özellikle %5 ve %7 KUR içeriğinde pH: 10'da bir renk değişimi gözlemlenmiştir. Kompozit filmlerdeki KUR'un ağırlık yüzdesi arttıkça, renk değişimleri daha belirgin ve fark edilir hale gelmiş ve yüksek çözünürlüklü akıllı telofon kamerası ile fotoğraflanmıştır. Bu değişim balık ve tavuk etindeki renk değişimlerini izlemek için pirinç nişastası ve KUR filmlerinin geliştirilmesiyle ilgili rapor veren ekibin çalışmasıyla da birebir uyumludur (Erna ve diğ., 2022). Ancak, tavuk eti bozulduğunda salınan TVBN seviyesi, pH değerini 10 yapmak için yeterli gelmemiş olabileceği yapılan literatür araştırmalarına dayanarak yorumlanmıştır. Ayrıca ortamın bağıl nem (RH) seviyesinin deneyin önemli parametrelerinden olduğuna dikkat çekmek gerekirse, ortam koşullarından daha düşük bir RH'nin PE-KUR filmi ile TVBN arasındaki tepkimeye katkıda bulunurken, daha yüksek bir RH altında daha fazla su damlacığı oluşturabilir. Bu durumda KUR filmden kolayca difüze olamayıp renk değişimlerini gerçekleştirememiş olabilir (Zhai ve diğ., 2020).

Şekil 4.36 kabın hava boşluğuna bırakılan 50PE/50TPS/15GMAH/7KUR içerikli filmin 7 günlük tazelik izleme fotoğraflarını göstermektedir. Tavuk etin de meydana gelen

bozulmayı izleyen akıllı indikatörlerin renk değişimlerinden elde edilen bulgulara göre ilk 2 gün sonunda filmlerde büyük bir değişiklik meydana gelmediği raporlanmıştır. 3.gün sonunda sarıdan turuncu renge doğru renk geçişi gösteren filmler, 6. gün sonunda tamamen turuncu-kahverengi arası bir renk değişimi sergilemiştir.



Şekil 4.36. Taze tavuk etinde akıllı izleme (PE/TPS/GMAH/KUR)

4.3.1.7. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Elde edilen filmlerin morfolojik yapılarının daha iyi anlaşılmasını araştırmak için SEM analizi kullanılmış ve ilgili görüntüler çekme numunelerimin kırık kesit düzlemlerinden alınarak Şekil 4.37 ile gösterilmiştir. 70/30 matris büyütme oranı 10.000x, 50/50 matris ise 50.000x'tir. KUR yüklü PE/TPS filmlerinin mikro yapıları, karışımdaki KUR dağılımını ve matrisin kompaktlığını değerlendirmek için yorumlanmıştır. Polimer

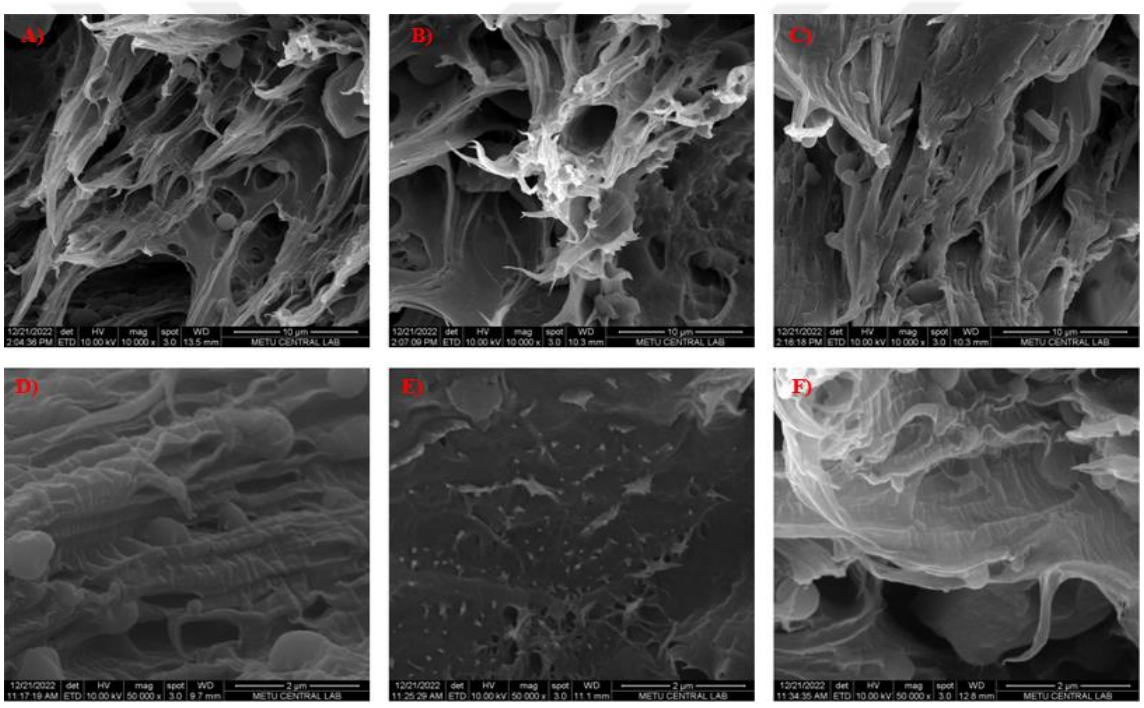
karışımlarında sürekli fazı oluşturan polimerin morfolojisini incelemek esastır. Çünkü çoğu özellik (özellikle mekanik) bu morfolojiye bağlıdır. Karışımın ana bileşeni genellikle sürekli fazdır ve daha küçük olanı matris boyunca dağılmış faz olarak adlandırılır. Dağılmış fazın ağırlıkça miktarı arttıkça, polimer fazın sürekliliği de değişmektedir.

Polimerik karışımların mekanik özellikleri ile morfolojik özelliklerini de etkileyen en birincil parametre, uyumlaştırıcıların kullanılmasıdır. PE-g-MAH ile AYPE matrisinde daha ince ve daha homojen bir nişasta dağılımının elde edilebileceği literatürde gösterilmiştir (Matzinos ve diğ., 2001). %30 TPS içeriğine sahip karışımlardaki nişasta parçacıkları numunelerin kırılması sırasında matriste açıkça boşluklar bırakmıştır, bu durum ağırlıkça %15 GMAH içeriği ile bir miktar iyileşmiştir (Şekil 4.37A). Bununla birlikte, ağırlıkça %3 ve %7 KUR içeren filmlerde daha fazla kümelenmiş nişasta granülü gözlemlenmiştir (Şekil 4.37B, 4.37C). Daha önce araştırmacılar tarafından tartışıldığı gibi, KUR ekstrüzyon işlemi sırasında nişasta granüllerinin parçalanmasını ve çözünmesini engelleyerek uyumlaştırıcının etkisini sınırlamıştır. (Shi ve diğ., 2007). Ayrıca KUR konsantrasyonundaki artışla filmin hidrofobisitesinde artış ve KUR parçacıklarının artan aglomerasyonları fark edilmiştir. Bu nedenle, yapıda daha büyük kümelenmeler meydana gelmiş olabileceği düşünülmektedir. Benzer çalışmalar KUR miktarının artışı ile kümeleşmenin artacağını yorumlamaktadır (Almeida ve diğ., 2018; Wu ve diğ., 2019).

Katkıların bu şekilde yapı içerisinde topaklanması filmlerin mekanik özelliklerini olumsuz şekilde etkileyen bir etken olarak karşımıza çıkmıştır. Bölüm 4.3.1.1'de tartışıldığı gibi çekme dayanımında bahsedilen dayanım özelliklerindeki düşüş özellikle bu topaklanmanın bir sonucu olabileceği düşünülmektedir. Bunun yanında filmin renk değiştirme özelliklerinde meydana gelen değişiklikler yine bu dağılım ile ilgilidir. Topaklanma KUR'dan istenilen etkiyi almaya engel olurken, filmin tavuk eti bozulmasına karşılık paket içerisinde meydana gelen TVBN seviyesi ile pH değişikliklerine karşı tepki verme özelliklerini de kısıtlamıştır.

Yapı içerisindeki TPS miktarı arttıkça yani karışım %50 TPS içeriğindeyken artık TPS sürekli bir faz gibi davranmaya başlamıştır. Ağırlıkça %30'a kadar TPS içeren karışımlara benzer bir morfoloji sergilemekle birlikte, bağlanma süreci açıkça yoğunlaşmıştır ve

70/30 karışımındaki açıkça görülebilen boşluklar ortadan kalkmıştır. (Şekil 4.37D). 50/50 karışımlarında KUR 70/30 matrisin aksine nişasta granüllerine katkıda bulunduğu ve 70/30'da gözlemlenen kümeleşmenin meydana gelmediği gözlenmiştir. Özellikle Şekil 4.37E bunun göstergesidir, burada mikrogözenekler ve lokal boşluklar gözükmemektedir. Bu olgu KUR'un matrise entegre olabildiğini düşündürmektedir. Fakat hala bazı bölgelerde küçük ayrışmalar olabilir. Bu durum çekme testi sonuçlarının da tutarlı olduğunu gösterir niteliktedir ve KUR'un 50/50 karışımında matris boyunca eşit olarak dağıldığını düşündürmektedir. Şekil 4.37F %7 KUR içeriğine sahip filmin yüzeyinde ise katmanlaşmalar ve kırılgan bölgeler gözlenmektedir. KUR'un yüksek katkı oranında morfolojiyi bozduğu ve faz ayrımlarına sebep olduğu düşünülebilir.



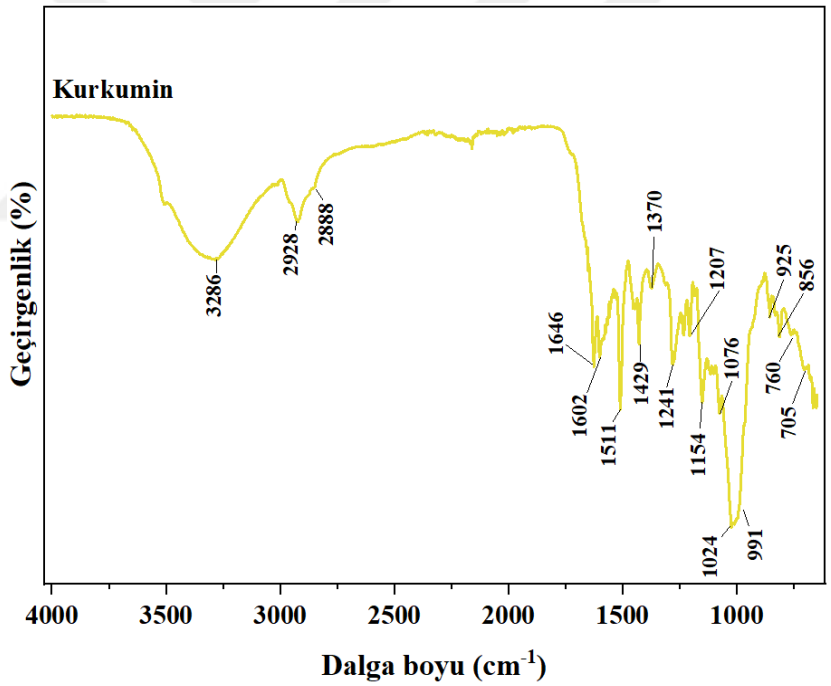
Şekil 4.37. 70/30 ve 50/50 kompozit filmlerin SEM görüntüleri A)70PE/30TPS/15GMAH, B)70PE/30TPS/15GMAH/3KUR, C)70PE/30TPS/15GMAH/7KUR, D)50PE/50TPS/15GMAH, E)50PE/50TPS/15GMAH/3KUR, F)50PE/50TPS/15GMAH/7KUR (10.000x)

4.3.1.8. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Uyumlaştırılmış 70/30 ve 50/50 matris içerisine artan oranlarda KUR ilave edilmiş ve karışımlar ile KUR arasında gerçekleşebilecek muhtemel kimyasal etkileşimler FTIR ile değerlendirilmiştir. FTIR spektrumlarının verileri alınıp Origin Pro 2025 çizim programı kullanılarak çizilmiştir. Elde edilen karakteristik pikler ve bu piklerin titreşim türlerine

dair detaylar Şekil 4.38 saf KUR tozu, Şekil 4.39 kompozit filmlere ait spektrumları göstermektedir.

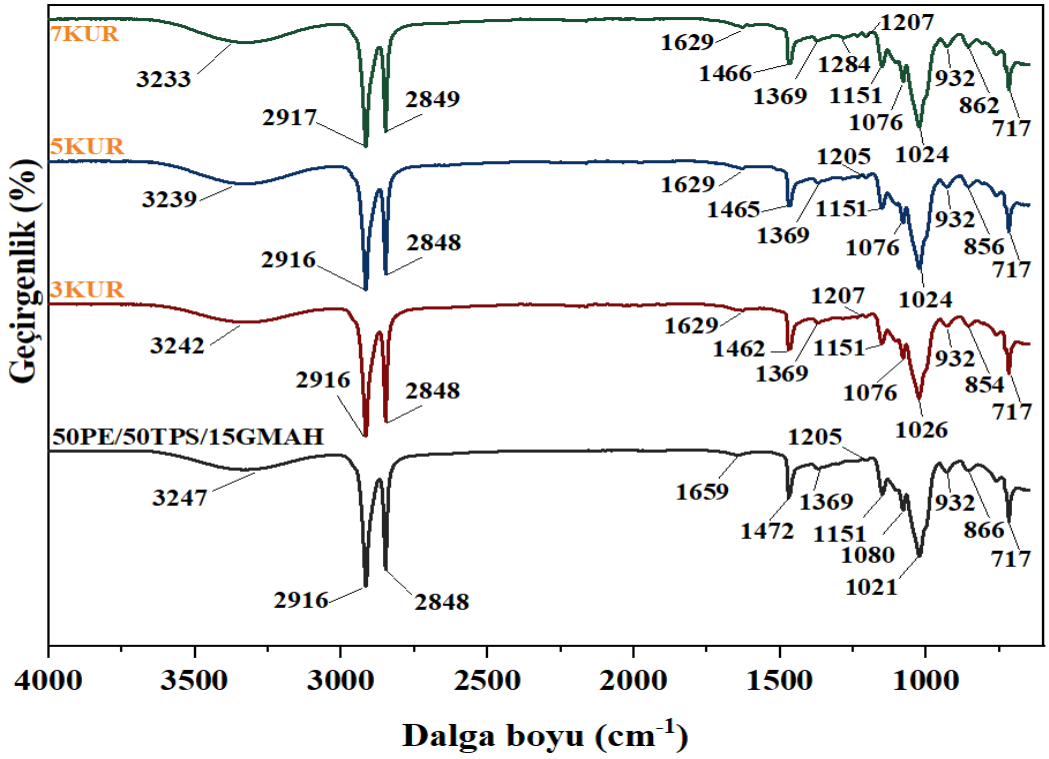
Saf KUR tozuna ait FTIR spektrumlarında görüldüğü gibi, KUR'un tam aralıklı kızılötesi spektrumlarında ana atamalar 3286 cm^{-1} fenolik OH gerilmesi, 2928 cm^{-1} ve 2888 cm^{-1} arasındaki bölgede farklı C-H gerilme modları ((asimetrik/simetrik), Alifatik $–CH_3$ ve $–CH_2$ grupları), 1646 cm^{-1} konjuge C=O gerilmesi (α,β-doymamış keton-konjuge karbonil grubu), 1602 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi, 1511 cm^{-1} C=C gerilmesi, 1429 cm^{-1} olefinik C- H bükülmesi, 1370 cm^{-1} CH_3 bükülme, 1241 cm^{-1} enol tautomerinin C -O gerilmesi, 1207 C-O cm^{-1} gerilmesi, 1154 C-C cm^{-1} gerilmesi, 1102 cm^{-1} ve 1024 cm^{-1} C-O-C gerilmesi, 991 cm^{-1}, 856 cm^{-1} , 760 cm^{-1} , 705 cm^{-1} aromatik halkaların C-H düzlem dışı bükülmesini göstermektedir (Ma ve diğ., 2017; Silva-Buzanello ve diğ., 2016; Pawar ve diğ., 2014; Parize ve diğ., 2012; Ma ve diğ., 2017; Mohan ve diğ., 2012).



Şekil 4.38. Saf KUR'un FTIR spektrumu

Şekil 4.39 50/50 matris ve %3-5-7 KUR içerikli kompozit filmlerin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Genel olarak 2916-2917 cm^{-1} ve 2848-2849 cm^{-1} gerilmelerinin C-H gerilmesini olduğunu aynı zamanda TPS ve PE kaynaklı meydana geldiğini söyleyebiliriz. 1151-1154 cm^{-1} ise C-O gerilmesine atfedilir ve TPS yapısında bulunan polisakkaritten kaynaklanır. 932 ve 717 cm^{-1} ise düzlem dışı C-H gerilmeleridir, TPS ve

PE yapılarında gözlemlenir. Yapıya eklenen KUR ile 3247 ile 3233 cm^{-1} arasında meydana gelen değişim, O-H gerilmeleri olarak adlandırılır, KUR'un dahil edilmesiyle hafifçe daha düşük dalga sayılarına doğru kaymıştır. Bu durum KUR'un hidroksil grupları ile biyopolimerlerin fonksiyonel grupları arasında daha güçlü hidrojen bağı oluşabileceğini göstermektedir (Dong ve diğ., 2023). 1659 ile 1629 cm^{-1} arasında meydana gelen değişim ise KUR'un α, β-doymamış karbonil grubundan kaynaklanmaktadır ve konjuge C=O ve C=C sistemlerinin artmasıyla ilişkilendirilir. 1021 ile 1026-1024 cm^{-1} arasında meydana gelen kayma TPS veya KUR'da bulunan C-O gerilmelerini gösterir, bu yapıların KUR artışı ile şiddetleri artar ve yeri biraz değişir, bu durum polimer molekül etkileşimine atfedilebilir. 1207-1284 cm^{-1} bölgelerinde tamamen KUR karakteristiğine özgü olan ve C-O-C veya aromatik C-O titreşimleri daha belirgin hale gelir. Sonuç olarak fenolik -OH ve konjuge C=O/C=C grupları spektrumlara oldukça güçlü katkı sağlamaktadır. KUR ile matris içerisinde moleküler etkileşim değişmiş özellikle de hidrojen bağları uyumlu bir kararlılık kazanmıştır. Mevcut bantların şiddetlenerek yer değiştirmeleri ise KUR'un yapıya sadece fiziksel değil etkileşimli bir birleşme ile karıştığını destekliyor (Bich ve diğ., 2009, Zia ve diğ., 2019; Mali ve Pandey, 2024; Coates, 2000; Silverstein ve Bassler, 1962; Brockmeier, 1968).



Şekil 4.39. 50/50 PE/TPS/KUR kompozitlerinin FTIR spektrumu

4.3.1.9. Ultraviyole ve Görünür ışık (UV-Vis) Spektroskopi

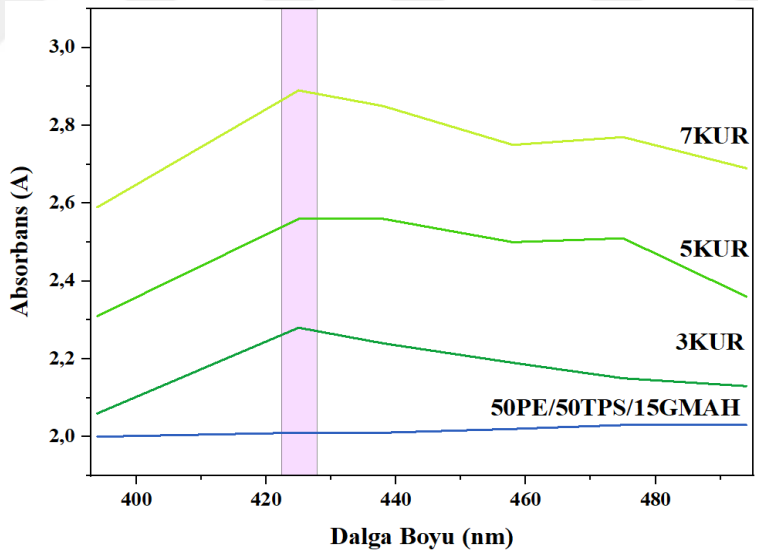
Optik özellikler gıda ambalaj filmleri için önemlidir, çünkü tüketiciler paketlenmiş gıda ürünlerini her zaman doğrudan ambalaj aracılığıyla görmeyi tercih ederler. Şekil 4.40 KUR bazlı kompozit filmlerin UV-Vis adsorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Filmlerin tamamı UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak 200 ila 1100 nm arasında taranarak analiz edilmiştir. Film formundaki gıda ambalajı malzemelerinde UV-Vis spektroskopisi ışığa duyarlı ürünleri korumak ve saklamak için önemlidir. UV koruma kabiliyeti ile film malzemesinin UV ışınlarını ne kadar absorplayabildiği değerlendirilmektedir.

PE film doymuş hidrokarbon yapısına sahip yarı kristalin bir termoplastiktir. Kimyasal yapısında π bağları ve aromatik halkalar gibi elektron geçişine neden olacak gruplar bulunmadığından görünür ışık bölgesinde özellikle 400-700 nm arasında A <0,1 değerini sergilemektedir ve neredeyse şeffaftır. 200-240 nm arasında PE polimer zincirlerindeki C-C ve C-H σ bağlarının yüksek enerjili σ→σ* elektronik geçişleri nedeniyle orta düzeyde absorbans (A: 1-2) sergiler (Mwafy ve diğ., 2015). Yapılan karakterizasyon sonucu 50PE/50TPS/15GMAH matrisi 2 ve 2,02 absorbans değeri arasında göreceli yüksek değer sağlamıştır. Bu neredeyse KUR katkılı filmlerle yarışır seviyededir ve PE filmlerde normalde gözlenmez. Fakat burada TPS'in yapıda ağırlıkça %50 varlığı ışığın saçılmasını ve yön değiştirmesini büyük ölçüde artırır böylece absorbans değeri artar ve ışığın büyük bir kısmı soğurulur. TPS, PE'e göre opaktır ve nişasta bazlı yapısı görünür ışık altında saçılmaya neden olur. Bu saçılma cihaz tarafından soğurma olarak algılanarak absorbans değerini arttırmış olabilir.

KUR içermeyen 50PE/50TPS/15GMAH film ile karşılaştırıldığında, 15GMAH/KUR kompozit filmlerin daha iyi UV-Vis bariyer performansına sahip olduğu karakterize edilmiştir. UV-Vis bölgesindeki absorbans, KUR içeriğinin artmasıyla artan bir eğilim göstermiştir. KUR doymamış bağlar açısından zengin olan ve böylece ultraviyole radyasyonun emilimini kolaylaştıran fenolik bileşikler sınıfına aittir. (Qiao ve Duan, 2020). Filmlerin 400 nm'deki absorbansı, %3 KUR eklenmesiyle KUR içermeyen filme göre artmıştır, bu durum filmlerin UV bariyer performansının KUR eklenerek artırılabileceğini düşündürmektedir. UV radyasyonu lipit oksidasyonunu hızlandırabildiğinden (Tian ve diğ., 2013) KUR içeren filmlerin iyi UV bariyer

özelliklerinin yenilebilir yağlar veya yağ içeren taze gıda ürünleri için iyi koruma sağlaması beklenmektedir.

Tüm KUR içeren filmler, KUR'un konjuge yapısına atfedilen 420 nm'de belirgin bir emilim zirvesi sergilemiştir (Ke ve diğ., 2011). KUR aromatik halkalarla bağlı konjuge çift bağlara sahip bir moleküldür. Bu yapı π → π* geçişine olanak tanır ve bu geçiş absorpsiyon oluşturur. KUR'un tipik absorpsiyonu 420-430 nm arasındadır. Bu pik π elektronlarının uyarılması ile oluşur ve özellikle keto-enol tautomerizması sonucu oluşan yapı bu geçişe güçlü katkı yapar. PE/TPS matris içerisine gömülü olan KUR matris etkisi sonucu pik pozisyonunda hafif kayma yaşayabilir. Zirve yoğunluğu, KUR içeriğinin artmasıyla kademeli olarak artmış ve özellikle %7 KUR içeren film 428 nm'de pik yapmıştır. Bu durum bu bölgede meydana gelen emilim değeri ile KUR içeriği arasında doğrusal bir ilişki elde edildiğini kanıtlar niteliktedir. KUR, film içerisindeki kritik konsantrasyonunu koruyarak güneş ışınları karşısında gıdanın oksidasyonunu önlemeye yardımcı olacağı düşünülmektedir (Gemili ve diğ., (2010; Gómez-Estaca ve diğ., 2014; Dong ve diğ., 2023).



Şekil 4.40. KUR içeren 50PE/50TPS matris UV-görünür ışık emilim spektrumları

4.3.1.10. Oksijen Geçiş Hızı (OTR)

OTR, oksijen gazının belirli bağıl nem ve sıcaklık koşulları altında filmden geçtiği sabit durum hızıdır. OTR, ambalaj malzemesinin kullanımını ve uygunluğunu belirleyen en önemli özelliklerden biridir. Paketlenmiş gıdaların oksidasyonunu veya bozulmasını

önlemek için gıda paketleme malzemelerinde dikkat edilmesi gereken bu özellik ürünün raf ömrünü, güvenliğini ve kalitesini etkileyen oldukça kritik bir parametredir. OTR belirli sıcaklık ve bağıl nem (RH) koşullarında (genellikle %0 RH) bir ambalaj malzemesinden birim alan içerisinde ve birim zamanda geçen oksijen miktarının ifade edildiği değerdir. Oksijen gıdalarda, lipit oksidasyona, mikrobiyal bozulmaya ve renk kaybına neden olur (Robertson, (2005).

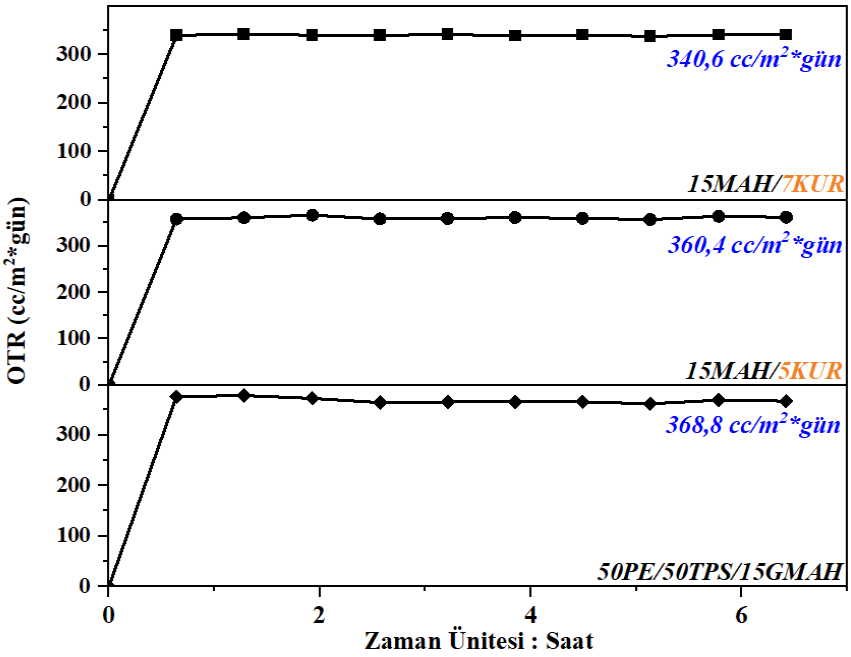
Et ürünlerinde OTR değerinin 5 cc/m^2*gün, balık ürünlerinde 1 cc/m^2*gün, süt ürünlerinde 10 cc/m^2*gün, cips ve atıştırmalık grubunda ise 50 cc/m^2*gün civarında olması beklenir (Brody ve diğ., 2008). Genellikle ölçüm ASTM D3985 (sabit koşullarda, %0 RH, 23 °C) ve ASTM F1927 (nemli koşullarda) metotları ile yapılır. 1 cc/m^2*gün altında değer yüksek bariyer özelliği, 1-10 cc/m^2*gün değer orta bariyer özelliği ve 10 cc/m^2*gün ve üzeri değer düşük bariyer özelliği olarak sınıflandırılır (Kirwan, 2005).

Literatürden edinilen bilgiye ve esnek ambalaj sanayi üreticilerine göre PE, özellikle AYPE 1838 cc/m^2*gün gibi oldukça yüksek oksijen geçirgenliğine sahiptir. (Reesha ve diğ., 2015). Başka bir çalışmada ise AYPE film OTR değeri 1545 cc/m^2*gün olarak verilmiştir. Film yapısına artan oranda eklenen GMAH ile OTR değeri iyileşmiş %15GMAH ilavesinde (film kalınlığı 0,25 mm) 789 cc/m^2*gün değerine kadar düşmüştür. (Köker ve diğ., 2023). Ayrıca film kalınlıkları OTR değerini oldukça büyük ölçüde etkilemektedir. Tez çalışması kapsamında 0,27-0,29 mm arasında elde edilen PE film OTR sonucu 391,59 cc/m^2*gündür.

TPS'nin hidrofilikliği ve kristal yapısı oksijen moleküllerinin hareketliliğini artırır. Bu durum TPS filminin oksijen direncinin azalmasına neden olur (Nawab ve diğ., 2016; Dang ve Yoksan, 2021). Oksijen bariyeri, TPS filmi için önemli gaz bariyeri özelliğidir. TPS filmi genellikle düşük hidrasyon koşullarında hidrofilik yapısı nedeniyle etkileyici O_2 bariyer özelliklerine sahip olabilir. (Guilbert, 2000). Çünkü hidrofiliklik ve düşük nem (ortam koşulları) daha sıkı bir yapıya sebep olur. Düşük nem koşulları sağlandığında TPS'nin yapısı daha kompakt ve düzenli kalabilir. Bu durumda moleküller arası boşluk oldukça azdır, bu da gazların geçişini oldukça zorlaştırır. Ayrıca moleküler ağırlık, plastikleştirici türü (Laohakunjit ve Noomhorm, 2004) su emilimi (Gaudin ve diğ., 2000) ve nem içeriği (Forssell ve diğ., 2002) dahil olmak üzere birçok faktör TPS filmlerinin OTR değerini etkilemektedir (Dang ve Yoksan, 2021). Yani özetle TPS çevrede su buharı

yoksa nemi çekecektir ve yapısı daha sıkı kalacaktır. Bu yapı gazların (özellikle oksijen) içinden geçmesini zorlaştıracaktır. Fakat çevre koşullarında yüksek nem varsa, TPS bu nemi emerek şişer ve neticesinde moleküller arası boşluklar artar O_2 geçişi kolaylaşır.

50PE/50TPS/15GMAH film 368,8 cc/m^2*gün OTR değerine sahiptir. Bu literatürde her bir polimerin saf halleri ile yapılan ve desteklenen yorumlar ile harmanlandığında ve test edilen filmin kalınlığının 0,27-0,29 mm aralığında olduğu göz önüne alındığında tutarlı bir sonuçtur. Film içerisine artan oranda eklenen KUR ile OTR değerleri azalan yönde eğilim göstermiştir ve bu olgu KUR'un oksijen geçişini sınırladığını gösterir. Bu durum büyük olasılıkla 4.3.1.2'de DSC analizinde de belirtildiği gibi KUR yükleme oranı arttıkça artan %kristalinite değeri ile ilgilidir. Kristalleşme olgusunun oksijen moleküllerinin hareketini karmaşıklaştırması ve kaçınılmaz olarak filmin OTR değerini azaltması mümkündür (Cvek ve diğ., 2022). %5 ve %7 KUR yüklemesine kadar azalan OTR değerleri için kompozit filmin geliştirilmiş yapısı UV bariyeri performansının kanıtlandığı sonuçlar ile tutarlıdır. KUR'un, oksijen moleküllerinin filmden geçmesi için daha kıvrımlı bir yol oluşturmaya neden olabileceği düşünülmektedir ve bu durum oksijen geçişini sınırlandırmaktadır (Roy ve Rhim, 2020). Şekil 4.41 50PE/50TPS/15GMAH matrisin artan oranda KUR ilavesi ile göstermiş olduğu oksijen bariyeri sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 4.41. KUR katkılı PE/TPS filmlerin oksijen geçirgenliği

4.3.2. KUR Katkılı PLA/TPS Filmlerin İncelenmesi

Bu bölümde artan oranda (ağırlıkça %3-5-7) KUR tozu ilave edilen PLA/TPS karışımlarının özellikleri tek matris türü için değerlendirilmiş ve yorumlanmıştır. Tezin ikinci bölümünde yapılan çekme testi, DSC analizi ve FTIR değerlendirmeleri bu bölüme ışık tutmuş ve 70PLA/30TPS/10GMAH kontrol numunesi olarak seçilmiştir. Elde edilen KUR katkılı filmlere; mekanik özelliklerini karakterize edebilmek için Çekme Testi, ısıl özellikleri için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA), morfolojik davranışları için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), renk değişim özelliklerinin takibi için pH Tampon Çözeltileri ve Gıda Bozunma Testleri, gaz geçirgenliği özellikleri için Oksijen Geçiş Hızı (OTR) Testi, antibakteriyel aktiviteleri için Antibakteriyel Test, Görünür ışık için UV-Vis. Testleri ve su ile ilişkilerini karakterize edebilmek için Su Temas Açısı Ölçümleri (WCA) gerçekleştirilmiştir.

4.3.2.1. Mekanik Testler

Şekil 4.42 farklı oranlarda KUR ilave edilmiş 70PLA/30TPS/10GMAH karışımlarının çekme dayanımını ve kopmada uzama değerlerini göstermektedir. İyi çekme dayanımı, sertlik ve genel olarak iyi şekillendirilebilirlik özelliği nedeniyle gıda ambalajı gibi uygulamalarda sıklıkla tercih edilen ve biyolojik olarak parçalanabilir PLA filminin çekme dayanımı 33,6 MPa'dır. PLA filmin çekme dayanımı 30-40 MPa arasında olduğu tezin birinci bölümünde bildirilmiştir ve bu değer literatür ile uyumludur. Genellikle bu değer kullanılan PLA türüne, molekül ağırlığına ve işleme türüne (ekstrüzyon, döküm,3D baskı) göre değişmektedir. (Jeong ve diğ., 2018; Salaberria ve diğ., 2017; Farah ve diğ., 2016).

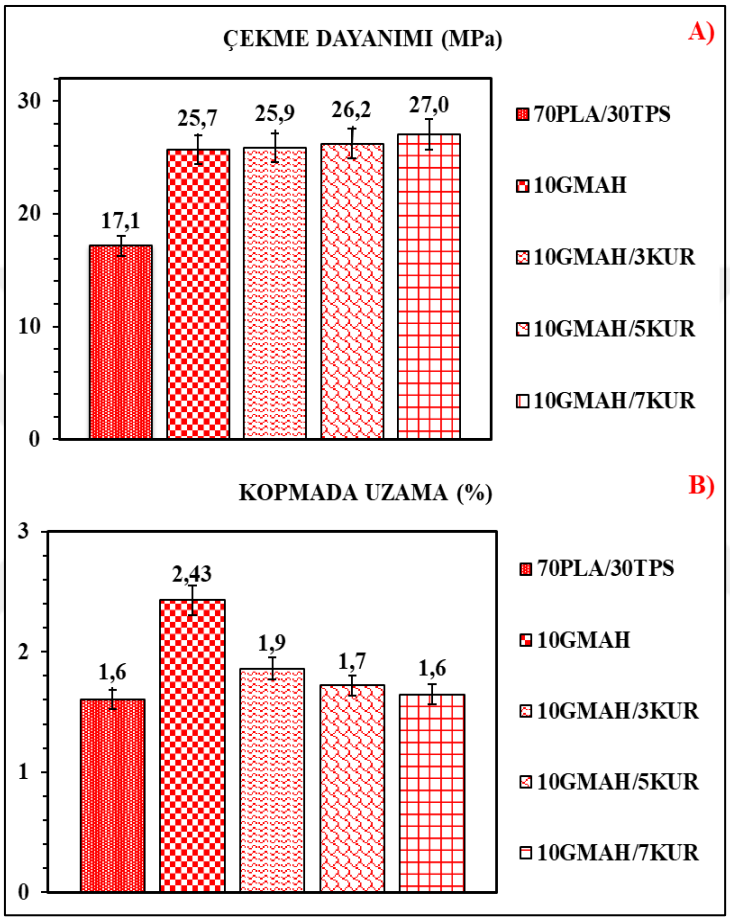
Saf TPS çekme dayanımı ise 13 MPa olarak ölçülmüştür ve bu değer, TPS içinde plastikleştirici görevi gören gliserol kaynaklı olarak PLA'ya göre oldukça düşüktür. Ağırlıkça %30 TPS varlığında karışımın çekme dayanımı 17,1 MPa olarak ölçülmüştür. Bu PLA'ya göre nispeten düşük dayanım iki faz arasındaki zayıf arayüz etkileşimlerine bağlı olarak yük taşıması sırasında gerilmelerini tam olarak iletilmemesinden ve malzemenin kolayca kopmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca iki fazın homojen olmaması sebebi ile yapı içerisinde oluşan küçük bölgeler çekme sırasında bir kırılma başlatır, mikro çatlaklar oluşur ve malzeme erken kopar (Chauhan ve diğ., 2021).

Wootthikanokkhan ve ark. yaptıkları çalışmada TPS içeriğinin artmasıyla TPS/PLA karışımlarının çekme dayanımında, kopma uzamasında ve tokluğunda azalma olduğunu bildirmiş ve TPS içeriğinin ağırlıkça %20'den fazla olduğunda PLA matrisi ile dağılmış TPS arasındaki faz ayrımının daha belirgin olduğunu raporlamışlardır, bu durum tez çalışmasının PLA matrisi ile ilgili olan birinci bölümündeki tüm yorumlamaları destekler niteliktedir (Wootthikanokkhan ve diğ., 2012).

%10GMAH ilavesi çekme dayanımını %50 oranında iyileştirmiş ve 25,7 MPa değerine taşımıştır. Bu durum uyumlaştırıcı sayesinde dağılmış faz olan TPS'in PLA matris içerisinde homojen dağılmasına ve gerilim konsantrasyon bölgelerinin azalmasına atfedilir. Çekme anında meydana gelen gerilme altındaki yük, daha etkin transfer edilmeye başlamıştır. Çatlak veya mikro çatlak oluşumunun gecikmesinden kaynaklanan bu iyileşme gelişmiş arayüz yapışmasını açıkça göstergesidir. %10 GMAH içerikli karışımın nispeten düzgün özellikleri, β-kopma mekanizması nedeniyle oluşan düşük molekül ağırlıklı aşılanmış PLA oranının artmasına bağlanabilir (Nyambo ve diğ., 2011). Ağırlıkça %3 KUR içeren film, çekme dayanımında hafifçe bir artışa sebep olurken, %7 KUR ilavesi çekme dayanımını 27 MPa değerine taşımıştır ve bu artış yaklaşık %5 civarındadır. KUR fenolik hidroksil grupları PLA/TPS ile hidrojen bağları oluşturabilir ve bu bağlar polimer zincirleri arasında daha iyi bağlanma sağlayarak çekme dayanımının artmasına sebep olur (Sharifah ve diğ., 2018). Ayrıca KUR çekirdekleştirici ajan etkisi ile malzemenin kristalinite değerlerine katkıda bulunarak daha yüksek kristalin yapı oluşturabilmektedir, bu durum mekanik dayanıklığı arttırmış olabilir (Roy ve Rhim 2020). Literatürde 2024 yılında yapılan bir çalışmada, Osial ve ark. PLA matrise ilave edilen KUR'un antioksidan özelliklerini raporlamışlardır. Antioksidan aktivitenin polimer matrisin oksidatif bozunmasını azaltarak uzun vadede mekanik özelliklere katkı sağlayacağını savunmuşlardır. Bu durum tezin bu aşamasında PLA/TPS matris içerisine ilave edilen KUR katkısı ile iyileşen mekanik dayanım değerleri ilgili uyumludur (Osial ve diğ., 2024).

70PLA/30TPS matrisin uyumsuzluk nedeniyle oldukça düşük olan kopmada uzama değerleri %10GMAH ilavesi ile iyileştirilmiş fakat KUR ilavesi ile özellikle %7 KUR varlığında tekrar başlangıç seviyelerine kadar gerilemiştir. Bu durum doğal indikatör olarak eklenen KUR'un matris içerisinde dolgu maddesi gibi davranması ile dengede

değişen mekanik özelliklerin bir sonucudur. Yapı içerisinde KUR oranı arttıkça polimer zincir hareketliliği azalmış ve zincirler arası etkileşim güçlenmiştir. Malzemenin daha kırılgan hale gelmesine sebep olan bu olgu kopmada uzama değerlerinin azalmasına sebep olur. Artan KUR ile uzama değerlerinde meydana gelen azalma, mekanik dayanım değerlerindeki pozitif yer değiştirme ile doğru orantılıdır (Brostow ve Zhang, 2020).



Şekil 4.42. KUR katkılı 70PLA/30TPS filmlerinin çekme testi sonuçları

4.3.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

70PLA/30TPS/10GMAH karışımı ve bu karışıma artan oranda KUR ilave edilmesi ile elde edilen kompozit filmlerinin ısıl özellikleri DSC ile belirlenmiştir. DSC cihaz yazılımı ile elde edilen camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), % kristalinite değeri (X_c) ve kristalizasyon sıcaklığı (T_c) ve ΔH_m değerleri Tablo 4.10 ile verilmiştir.

70PLA/30TPS matrisin T_g değeri 55,1 iken yapı içerisine %10GMAH ilave edildiğinde T_g değeri 53,9'a düşmüştür. GMAH polimer zincirleri arasındaki etkileşimleri optimize

ederek zincirlerin daha serbest hareket etmesine olanak sağlamıştır. Artan zincir hareketliliği polimer karışımının daha düşük sıcaklıklarda camsı geçişe uğradığını gösterir. PLA-g-MAH ilavesi ara yüzey gerilimini azalttığı için daha homojen bir yapı oluşur, bu homojenlik polimer zincirlerinin daha düzenli yönlenmesine ve hareket etmesine olanak tanır böylece T_g düşer. (Vala ve diğ., 2025). T_g düşmesi ile azalan T_m GMAH moleküllerinin TPS ile tepkimeye girerek PLA zincirlerinin daha düzenli bir şekilde kristallenmesini engellemiş olabilir, yani kristallerin ısıl kararlılığı kısıtlanır, bu durum T_m düşüşü ile açıklanmaktadır. % kristalinite değerinde meydana gelen %25 oranında artış, GMAH'ın karışımın amorf bölgelerinde yeni kristal çekirdekleri oluşturmaya çalışması ile açıklanmaktadır. Yani artan zincir hareketliliği ile çok mükemmel olmayan ama sayısı daha fazla küçük boyutlu kristaller oluşmuş ve bu da %kristaliniteyi arttırmış olabilir. Sonuç olarak matris içerisinde daha fazla kristalin yapı var ama bireysel kristallerin düzenleri PLA/TPS karışımdaki kadar mükemmel değildir (Martinez Villadiego ve diğ., 2022; Sin, 2012).

Artan KUR ilavesi ile T_g, T_m, T_c ve % kristalinite değerlerinde artan oranda değişiklik meydana gelmiştir. KUR ilavesi PLA matrisinde hidrojen bağları oluşturur. PLA ile KUR arasında meydana gelen bu etkileşimler polimer zincirlerinin segmental hareketliliğini kısıtlar ve bu durum T_g'nin yükselmesine neden olur. Kristal yapıların daha düzenli ve stabil olması daha yüksek erime sıcaklıklarına neden olur ve T_m artar. Ayrıca KUR'un PLA matrise eklenmesi kristal çekirdeklenmesini teşvik etmektedir ve kristalizasyon sıcaklığı (T_c) artar. (Idrus ve diğ., 2025). Yani polimerin kristal yapıya geçişi daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

PLA'da amorf ve yarı kristalin bölgeler bir arada bulunur. KUR burada amorf zincirlerin hareketini kısıtlayarak onları düzenli hale getirebilir. Bu durum zincirlerin kristal yapıya geçişini kolaylaştırır ve kristalinite artar. Sonuç olarak burada artan % kristalinite değerleri, PLA için KUR'un çekirdekleştirici madde olarak heterojen çekirdeklenmesini teşvik etmesinden kaynaklanıyor olabilir (Du ve diğ., 2014). Ayrıca KUR, PLA/TPS matris içerisinde PE/TPS matrise göre daha düzgün bir dağılım sergilemiştir. Benzer fonksiyonel malzemelerin araştırılan DSC özellikleri üzerindeki etkileri, ZnO ile birleştirilmiş PLA bazlı filmlerde de gözlemlenmiş ve raporlanmıştır (Murariu ve diğ., 2011).

Tablo 4.10. KUR katkılı PLA/TPS filmlerinin DSC sonuçları

	Numune	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_C (°C)	X_c^{PLA} (%)
70PLA/30TPS	**70PLA/30TPS**	55,1	148,1	21,8	121,1	18,0	5,8
	10GMAH	53,9	147,0	8,4	117,9	3,6	7,3
	10GMAH/3KUR	55,4	147,8	20,2	122,1	14,8	8,2
	10GMAH/5KUR	55,7	148,2	20,4	123,8	14,6	8,8
	10GMAH/7KUR	56,2	149,0	21,9	125,9	15,7	9,5

4.3.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

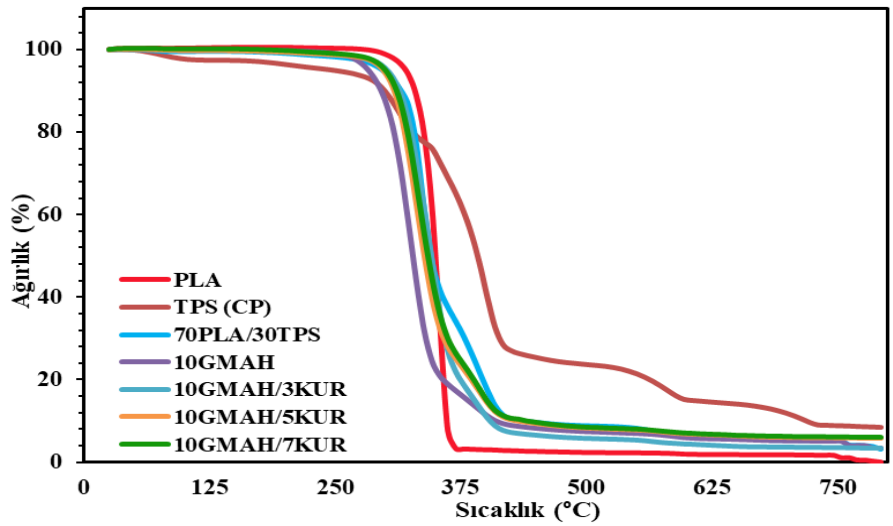
Karışım ve kompozit filmlerin ısıl kararlılığını belirlemek amacı ile TGA cihazı kullanılmıştır. 70PLA/30TPS/10GMAH matrisi ve bu matrisin KUR katkılı kompozit filmlerine ait TGA eğrileri Şekil 4.43 ile verilmiştir. Tüm karışım ve kompozit filmlerin karakteristik ısıl bozunma sıcaklıkları ise Tablo 4.11 ile özetlenmiştir. Ağırlıkça %50 bozunmanın olduğu sıcaklıklar (T_{d50}), bozunma başlama sıcaklığı (T_{onset}) ve bozunma bitiş sıcaklığı (T_{endset}) pik noktalarından elde edilen sıcaklık değerleri Tablo 4.11'de görülmektedir. Ayrıca tüm filmler için 750 °C'da ağırlıkça % kalıntı değeri de raporlanmıştır.

KUR için TGA verileri tezin 4.3.1.3 bölümünde detaylı şekilde açıklanmıştır. Saf PLA için TGA eğrisi, 342 °C'de başlayan ve yaklaşık 373 °C'de sonlanan tek bir tepe ve toplam %100 lük bir ağırlık kaybını ortaya koymaktadır (Shankar ve diğ., 2018). TPS'nin amorf yapısı (Lerma-Canto ve diğ., 2021). %30 TPS varlığında matris bozunma başlangıç sıcaklığı 316 °C' ye düşmüştür. TPS yapısında bulunan gliserol ve su gibi bileşikler ısınma sırasında sistemi ilk önce terk eder (60-170 °C suyun buharlaşması, 190–300 °C gliserolün ayrışması, 310–360 °C nişastanın bozunması ve son olarak 340–380 °C PLA'nın bozunması) ve bu durum kütle kaybına neden olur. Bu kütle kaybı TPS zincirlerinin daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlaması ile sonuçlanır. Ayrıca bozunma başlangıç sıcaklığının azalması, TPS'in erken ayrışmasının PLA matrisinde serbest radikal oluşumunu tetiklemesi olabilir. Bu serbest radikaller PLA zincirlerinin

erken kırılmasına yol açarak sistemin ısıl dayanımının düşmesine sebep olmaktadır. Arayüzeyde meydana gelen zayıf bağlanma ısıl stabiliteyi saf PLA'ya göre düşürür (Yokesahachart ve diğ., 2024). %10GMAH ilavesi ile ısıl stabilite bir miktar iyileşmiştir. (Vala ve diğ., 2025; Moghaddam ve diğ., 2018).

KUR konsantrasyonundaki bir artışla, üretilen biyokompozit filmler, KUR'da geçici bileşiklerin varlığına atfedilebilen ısıl kararlılıkta bir düşüş meydana getirir. Bu sonuçlar Reddy ve ark. tarafından belgelenen TGA analizleriyle de uyumludur (Ranjeth Kumar Reddy ve Kim, 2019). Aksine, Roy ve ark. KUR'un PLA filmlerine farklı ağırlık oranlarında (%0,25, %0,5, %1,0 ve %1,5 ağırlıkça) entegre edilmesinin PLA'nın ısı stabilitesini önemli ölçüde etkilemediğini raporlamışlardır (Roy ve Rhim, 2020).

Doktora tez çalışmasında 70PLA/30TPS/10GMAH film yapısı içerisine artan oranda eklenen KUR ile ısıl kararlılık bir miktar azalmıştır, böylece ısıl oksidasyon sırasında polimer bozunma sürecinin de hızlanacağı yorumlanmaktadır (Kirschweng ve diğ., 2015). KUR konsantrasyonu ağırlıkça %3'ten %7'ye yükselirken son kalıntı kütle içeriği %0'dan %6'ya yükselmiştir. Kalıntı kömür içeriğindeki bu artış, eklenen katkı maddesinin ısıl kararlılığına bağlanabilir. Sonuç olarak KUR ilavesi ile ısıl bozunma başlangıç sıcaklıklarında meydana gelen bu küçük değişikliklerin ısı stabilitesi üzerinde önemli etkileri yoktur (T_{max} hafifçe değişmiştir) (Mayilswamy ve Kandasubramanian, (2024).



Şekil 4.43. 70PLA/30TPS/KUR kompozit filmlerin TGA eğrileri

Tablo 4.11. Tüm PLA/TPS kompozit filmlerinin TGA verileri

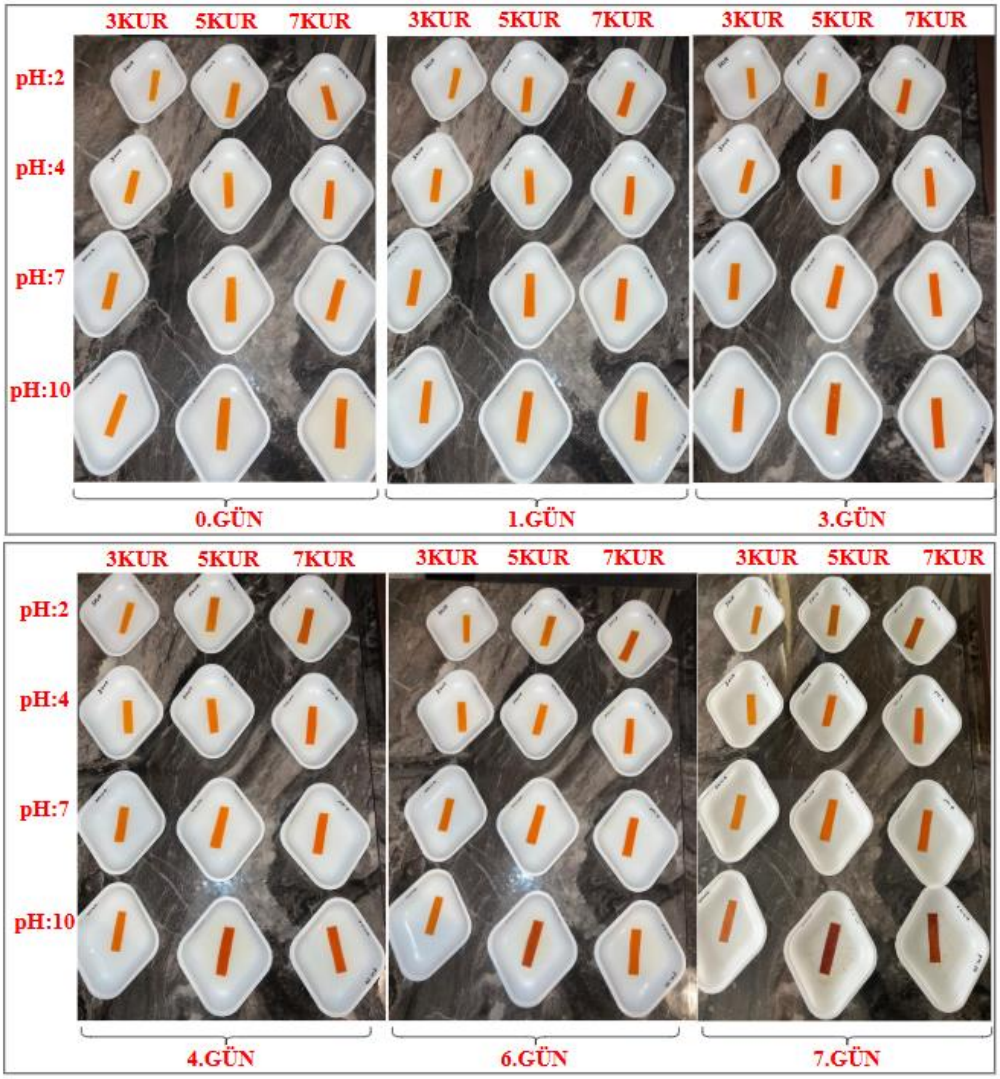
	Numune	Bozunma Başlangıç Sıcaklığı (°C)	%50 Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	Bozunma Bitiş Sıcaklığı (°C)	Kalıntı Miktarı 600°C (%)
70PLA/30TPS	**PLA**	342.7	360.8	373.2	0
	TPS (CP)	411,0	433.6	421,6	8,4
	70PLA/30TPS	316.7	335.9	321.0	3,09
	10GMAH	329,5	338,7	341,2	3,47
	10GMAH/3KUR	316.6	345,0	371,0	3.36
	10GMAH/5KUR	297.2	330.2	304,6	5.70
	10GMAH/7KUR	300,0	333.6	317,3	6.01

4.3.2.4. pH Tampon Çözeltileri

Mevcut deney çalışması, tezin 4.3.1.4 kısmında PE/TPS matris için detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Burada sadece 70PLA/30TPS/10GMAH filmlerin pH çözeltilerinde vermiş oldukları tepkiler yorumlanacaktır. Şekil 4.44 PLA/TPS matris içerisine %3-5-7 oranlarında eklenen KUR'un pH:2-4-7-10' da göstermiş oldukları renk değişikliklerini içerir. Tüm KUR içeren filmlerin, pH tampon çözeltilerine karşı davranışı 7 gün boyunca gözlenmiştir. PLA/TPS filmleri pH tampon çözeltilerinden çıkarılmadan oda koşullarında (25 °C) 7 gün boyunca günlük olarak fotoğraflanmış ve raporlanmıştır. PLA/TPS matris ilk 3 gün pH 2-10'da görünür şekilde renk değiştirmemiştir. 3.gün sonunda %7 KUR içeren 70PLA/30TPS/10GMAH matris pH:2-4-7'de sarıdan hafif koyu sarıya renk değiştirmiştir. 4.gün sonunda %5 ve %7 KUR içeren filmlerin pH:2-4-7'de rengi koyu sarıda sabit kalırken, pH:10 iken %5 ve %7 KUR içeren filmler sarıdan kırmızımsı turuncuya doğru renk değiştirmiştir. 4 ile 7 gün arasında ise %5 ve %7 KUR içerikli filmler turuncudan kahverengine gözle görünür şekilde renk değişimi sergilemiştir.

Sonuçlar PLA/TPS matrisin PE/TPS matrise göre KUR ile renk değiştirme kapasitesinin daha etkili olduğunu göstermektedir. PLA polar, yapısında ester grupları yer alan ve hidrojen bağlarına izin veren bir polimerdir (Jin ve diğ., 2012). PE ise son derece apolar ve hidrofobiktir. Bu yüzden PLA/TPS matrisi su bazlı çözeltilerle daha iyi temas kurabilmiştir. İyonik türlerin (H^+ ve OH^-) PLA matrise daha kolay difüze olması KUR'un moleküler yapısını etkiler ve renk değişimleri belirgin hale gelir. Buna karşılık PE/TPS

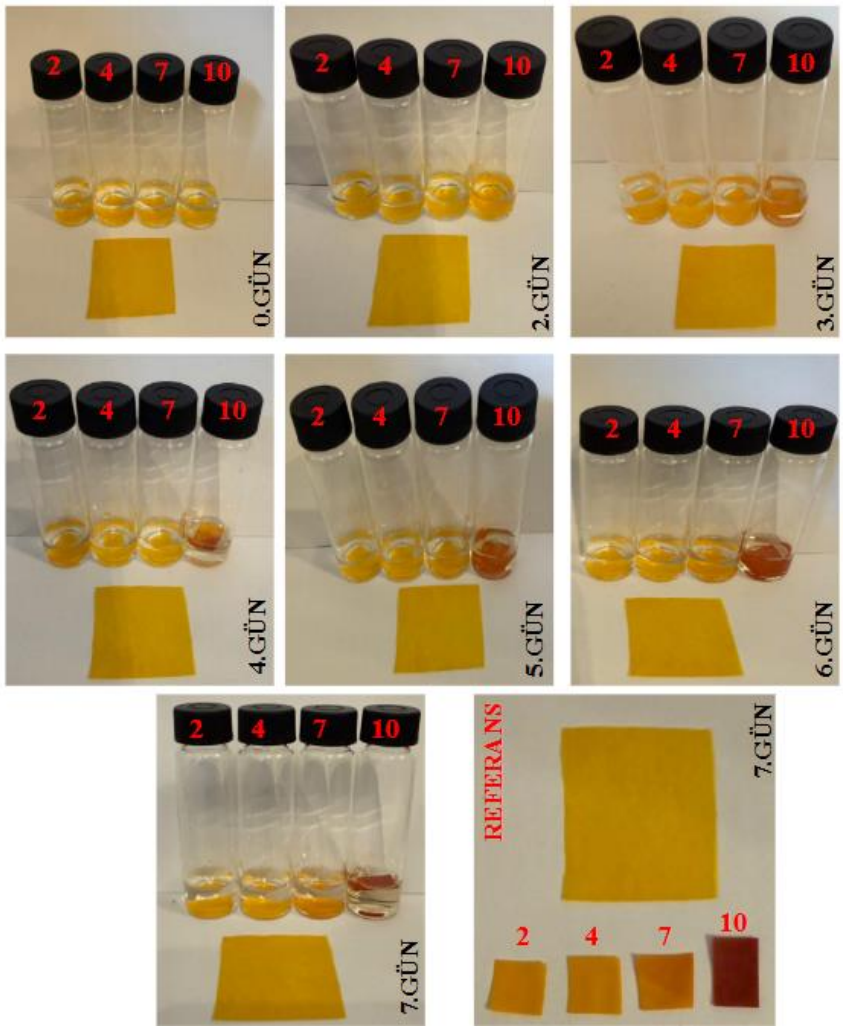
matris için gözlemlenen sınırlı renk değişimi KUR'un lokal pH değişimine maruziyetinin kısıtlı olmasından kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak PLA'nın polar yapısı TPS'nin ise su tutma kapasitesi KUR'un daha kolay protonlanma tepkimesine neden olmuştur. Matrisin su geçirgenliği, iyon difüzyonu ve KUR'un kimyasal yapısı tüm renk değişim özellikleri ile bağlantılıdır (Roy ve diğ., 2022).



Şekil 4.44. KUR içeren 70PLA/30TPS matris renk değişimleri (0-7. GÜN)

Sonuçlar geliştirilen PLA-TPS-KUR bazlı biyobozunur filmlerin, gıda kalitesini veya gıda tazeliğini temsil eden görünür renk değişimlerini görmek için akıllı ambalaj malzemeleri için uygulanabileceğini göstermektedir. Şekil 4.45 en iyi renk değişimini sergileyen %7 KUR katkılı 70PLA/30TPS/10GMAH filmine ait 7 günlük izlemeyi ve fotoğraflandırmayı göstermektedir. Fotoğraflarla açıkça belgelenen görsellerde

görüldüğü gibi %7 KUR katkılı film, pH:2-4-7'de sarıdan turuncu rengine doğru karakteristik bir renk değişimi sergilerken pH:10 olduğunda açık sarıdan kahverengiye doğru gözle görülür şekilde renk değiştirmiştir.



Şekil 4.45. 70PLA/30TPS/10GMAH/7KUR film 0-7 gün arası renk değişimi

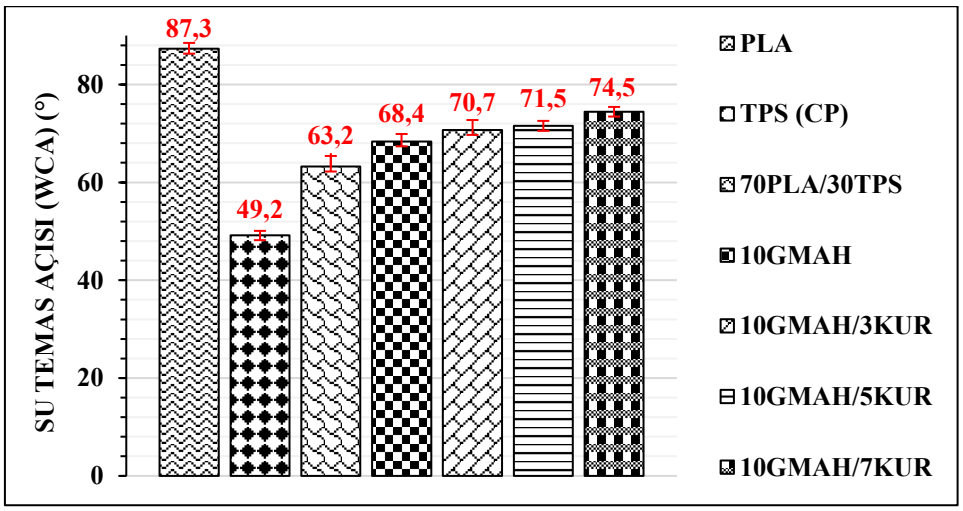
4.3.2.5. Su Temas Açısı Ölçümleri

70PLA/30TPS/10GMAH matrisi ile elde edilen filmlerin su temas açısı (WCA) ölçümleri gerçekleştirilmiş ve raporlanmıştır. Saf PLA film, TPS (CP) film, bunların 70/30 karışımı, ayrıca %3-5-7 KUR katkılı kompozit filmlerin temas açılarının grafiksel gösterimi Şekil 4.46 ile temas açılarının ortalama sayısal verileri ise Tablo 4.12 ile verilmiştir.

PLA temas açısı değeri 87,3° iken, hidrofolik TPS temas açısı değeri 49,2° olarak ölçülmüştür. Bu iki polimerin oluşturduğu 70PLA/30TPS karışımın, saf PLA'ya kıyasla temas açısı değeri TPS kaynaklı olarak azalmıştır (63,2°) (Asahara ve diğ., 2025).

Uyumsuz iki polimer karışımının PLA-g-MAH ilavesiyle daha düzenli hale gelmesi sonuç olarak su temas açısı değerini hafifçe arttırmıştır. Burada GMAH ilavesi ile PLA daha homojen hale gelmiştir, yani artık yüzey PLA karaktere daha yakındır. Yüzey daha az hidrofolik olur ve su temas açısı artar. Ayrıca GMAH ilavesi ile TPS'nin hidroksil grupları daha çok içerde kalır. Hidroksil gruplar bu noktada tam olarak yüzeyde olmadığı için daha hidrofobik bir hal alır ve GMAH ilavesi ile su temas açısı artar.

Artan oranda KUR ilavesi ile su temas açısı değeri artmaktadır, bunun sebebi ise KUR'un fenolik halkalar ve konjuge çift bağ sistemlerine sahip hidrofobik bir polifenol olmasından kaynaklanmaktadır (Wang ve diğ., 1997). Ayrıca KUR'un matris yüzeyinde mikro/nano pürüzlülük oluşturması (özellikle iyi bir dağılım sergileyemediyse) su damlalarının yüzeyle temasını azaltır ve su temas açısı artar. KUR'un düşük molekül ağırlığı ve kristal yapısı matris içerisinde hareket etmesine ve yüzeye göç etmesine olanak sağlamaktadır. Bu durumun da su temas açısının artışına sebep olmuş olabileceği düşünülmektedir. Ağırlıkça %3-5-7 KUR içeriği ile artan su temas açısı, KUR'un hidrofobik yapısından kaynaklanmaktadır ve literatürde de ağırlıkça %1-3-5 oranında eklenen KUR ile PLA matris için su temas açısı artışı raporlanmıştır (Mayilswamy ve Kandasubramanian, 2024; Karthikeyan ve diğ., 2020).



Şekil 4.46. 70PLA/30TPS matris ve KUR katkılı filmlerin temas açısı grafikleri

Tablo 4.12. Tüm PLA/TPS/KUR filmlerin temas açısı ölçümleri

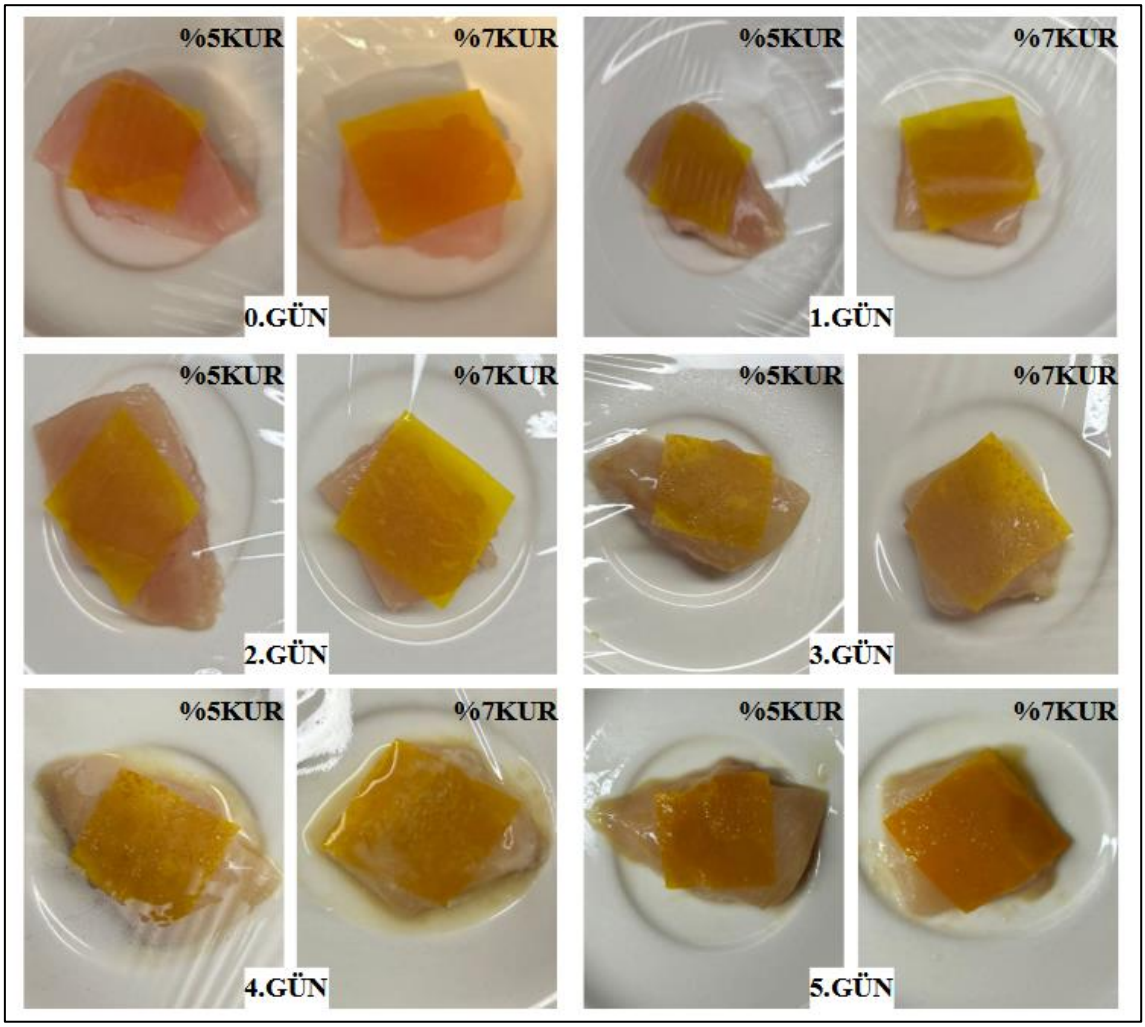
	Numune	Su Temas Açısı (°)
70PLA/30TPS	**PLA**	87,3 ± 1,12
	TPS (CP)	49,2 ± 0,9
	70PLA/30TPS	63,2 ± 2,18
	10GMAH	68,4 ±1,52
	10GMAH/3KUR	70,7 ± 2,04
	10GMAH/5KUR	71,5 ± 1,03
	10GMAH/7KUR	74,5 ± 0,97

4.3.2.6. Gıda Bozunma Testleri

70PLA/30TPS/10GMAH bazlı kompozit filmler, tavuk etinin gerçek zamanlı bozulma süreci boyunca görsel olarak renk değişimi göstermiştir (Şekil 4.47). Bu deney KUR'un çevresel pH değişimlerine duyarlılığı ile doğrudan ilişkilidir. Tavuk eti bozuldukça yapısında bulunan proteinlerin mikrobiyal parçalanması sonucu ortamda TVB-N birikmektedir. Bu bileşikler literatür kısmında detaylı şekilde açıklandığı gibi ortamın pH seviyesini yükseltir ve KUR'un yapısal formu değişir, buna bağlı olarak renk değişimleri meydana gelir. Kurkuminoidlerde meydana gelen bu renk değişimi diketo ve enolat tauomeri arasında pH'a bağlı geçişten kaynaklanmaktadır. Nötr alt pH seviyesinde sarı formda kararlı olan KUR bazik ortama geçildiğinde enolat formuna dönüşerek turuncu kırmızımsı tonlara dönüşür. Elde edilen bulgular, bu davranışın bozulan etin davranışına bağlı olarak artan TVB-N değerleriyle korelasyon gösterdiğini ortaya koymuştur (Osifová ve diğ, 2022; Manolova ve diğ., 2014; Kaur ve diğ., 2018).

Ağırlıkça %5 ve %7 KUR içeren 70PLA/30TPS/10GMAH filmler pH çözeltilerinde en etkili renk değişimlerini sergiledikleri için seçilmiş ve filmlerin pH seviyelerine göre duyarlılığını K. Akhila ve ark. tarafından bildirilen protokole göre değerlendirilmiştir. (Akhila ve diğ., 2023). Taze tavuk etleri üzerine bırakılan ve streç film ile hava almayacak şekilde sarılan numuneler, 25 °C kontrol sıcaklığında izlenmiş ve 4. gün, filmlerin

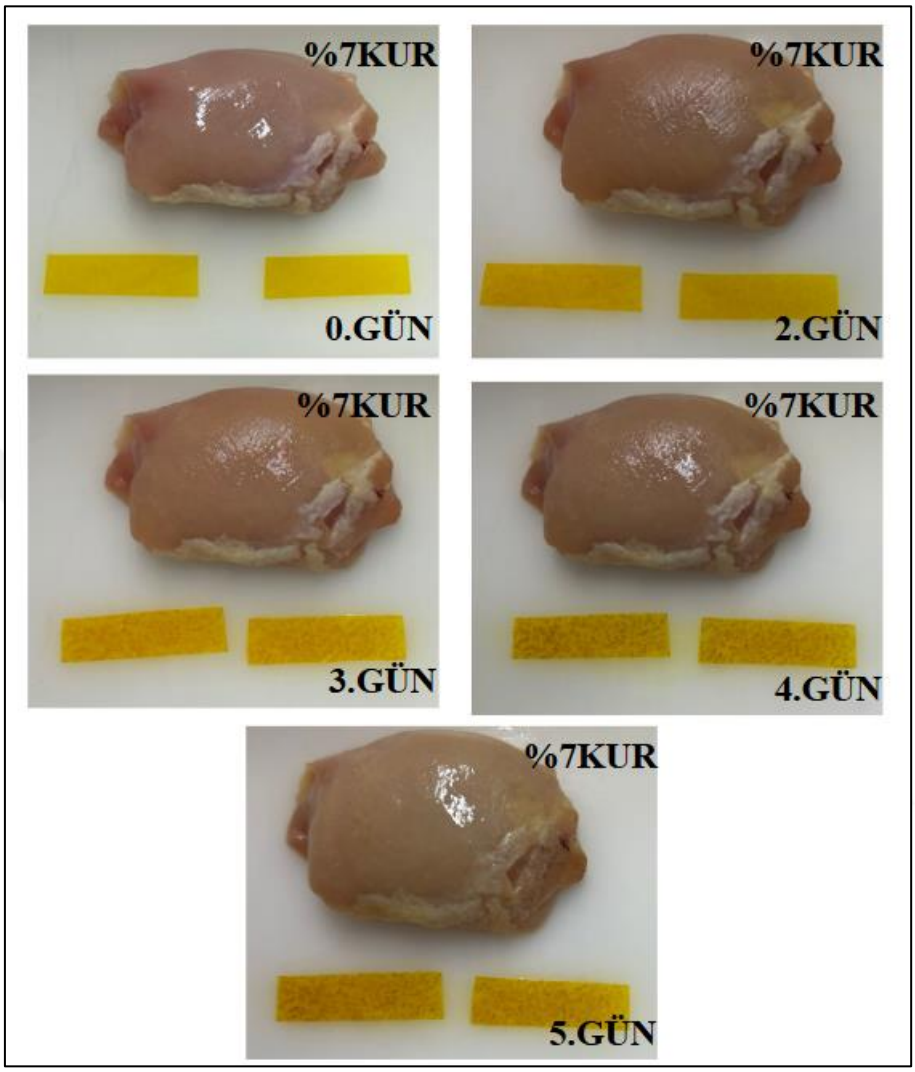
renginin açık sarıdan koyu sarıya doğru renk değişiklikleri gözlenmiştir. 4 gün sonra, ortamın daha fazla artan TVBN içeriği ile meydana gelen pH değişimine bağlı olarak filmlerin renginin koyu turuncu olduğu gözlenmiştir. 5. gün sonunda filmler koyu sarıdan kahverengiye doğru açık gözle görülür şekilde renk değiştirmiştir. Bu görsel değişiklikler, KUR içeren kompozit filmin farklı pH tampon çözeltilerinde de tasvir ettiği renk değişiklikleri ile tutarlıdır.



Şekil 4.47. Tavuk etinde KUR içeriğine bağlı renk değişimleri

Şekil 4.48 kabın hava boşluğuna bırakılan 70PLA/30TPS/10GMAH/7KUR içerikli filmin 5 günlük tazelik izleme fotoğraflarını göstermektedir. Tavuk etin de meydana gelen bozulmayı izleyen akıllı indikatörlerin renk değişimlerinden elde edilen bulgulara göre ilk 2 gün sonunda noktalanma şeklinde renk değişiklikleri meydana gelirken, 4. gün sonunda noktaların sayısının artması ve bu noktada artık gözle görülür şekilde

renklenmesi ile pH değişimine bağlı renk geçişi gösteren filmler, 5. gün sonunda tamamen sarıdan-turuncuya doğru daha belirgin renk geçişi sergilemiştir.



Şekil 4.48. Taze tavuk etinde akıllı izleme (PLA/TPS/KUR)

4.3.2.7. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

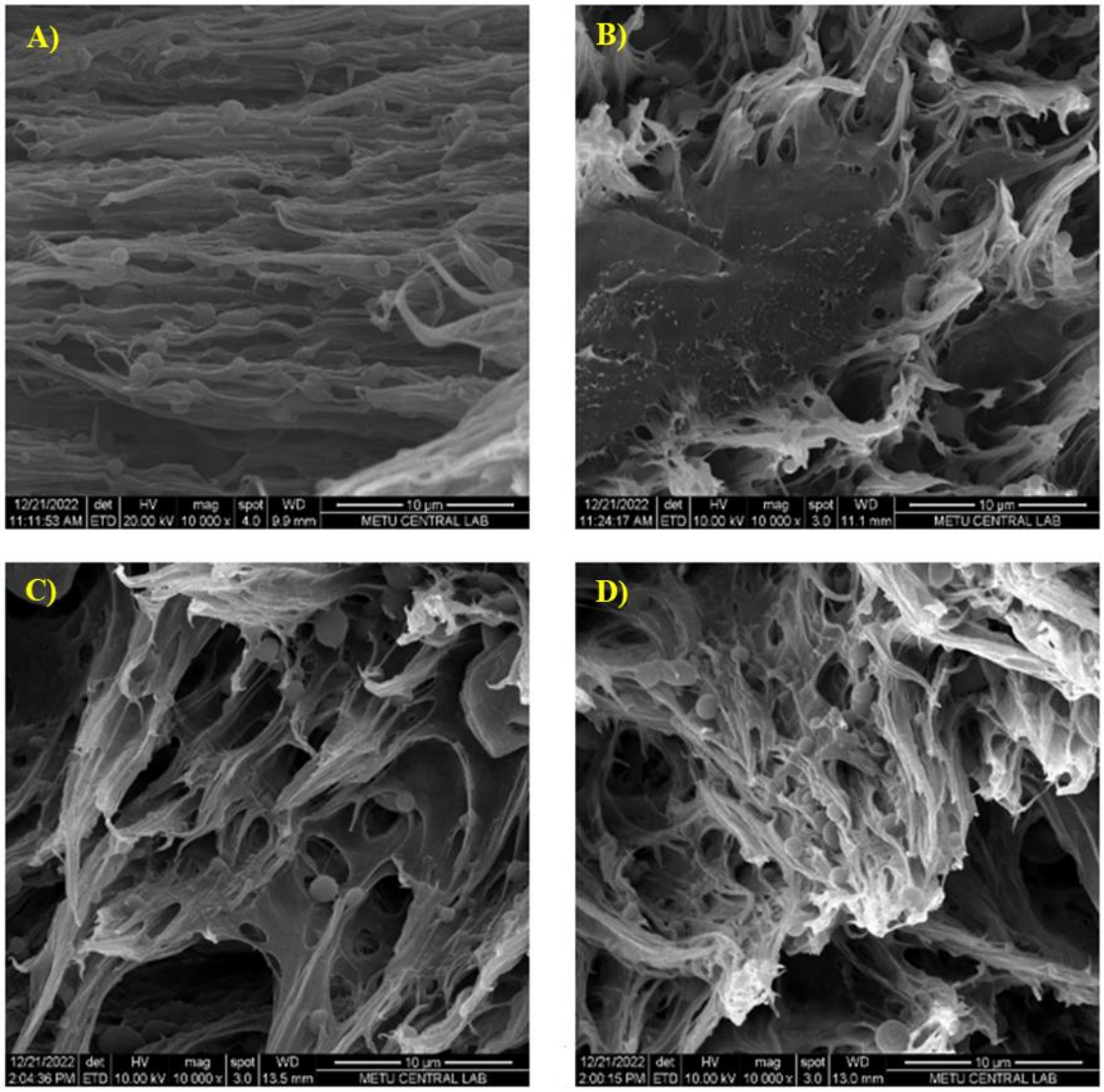
70PLA/30TPS/10GMAH matrisli filmlerin morfolojik yapılarını araştırmak için SEM analizi yapılmış ve ilgili görüntüler çekme numunelerimin kırık kesit düzlemlerinden alınarak Şekil 4.49 ile gösterilmiştir. 70/30 matris için büyütme oranı 10.000x'tir ve bu görseller ile KUR'un PLA/TPS filmin yüzeyinde homojen olarak dağılıp dağılmadığı, aglomerasyon oluşturup oluşturmadığı ve filmin genel yapısal özellikleri değerlendirilmiştir. 70PLA/30TPS matrisinde, PLA sürekli fazı ve TPS dağılmış fazı temsil eder. Dağılmış faz, sürekli fazda homojen veya heterojen olarak dağılabilir. Ayrıca,

dağılmış fazın boyutu malzemenin genel özelliklerini etkiler. Dağılmış fazda bulunan mikroskobik parçacıklar, genellikle malzemenin mekanik, optik veya ısıl özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilir. Dağılmış fazın sürekli bir faz gibi davranması için, matristeki ağırlık yüzdesi artırılmalı veya özellikleri uyumlaştırıcılar/plastikleştiriciler gibi malzemelerle güçlendirilmelidir. Şekil 4.49A, 70PLA/30TPS karışımını temsil eder. Görüldüğü gibi, iki polimer arasındaki uyumsuzluk nedeniyle TPS kökenli olduğu düşünülen büyük aglomerasyonların varlığı kaçınılmazdır. Bu durum, çözünürlük veya viskozitedeki farklılıklar nedeniyle karıştırma sırasında polimerlerin bir araya gelmesi ve kümelenmesi ile açıklanabilmektedir. Karışıma GMAH eklenmesi (Şekil 4.49B) TPS kümelenmesini biraz da olsa azaltmıştır. Ağırlıkça %5 (Şekil 4.49C) ve %7 (Şekil 4.49D) oranında KUR yüklemesi film yapısında büyük değişikliklere neden olmasa da %7 ve üzeri eklenme oranlarında yapıdaki aglomerasyonları daha fazla artacağı düşünülmektedir (Athira ve Jyothi, 2014). GMAH konsantrasyonu %10 olduğunda, SEM mikrografları karışımların hala iyi uyumluluk göstermesine rağmen küçük boşluklarında ortaya çıkmaya başlayabileceğini göstermektedir. Bu durum aşırı uyumlaştırıcının faz doygunluğuna yol açarak etkinliğini azaltabileceğini düşündürmektedir. Aşırı uyumlaştırma etkileri lokalize faz kararsızlığına neden olabilmektedir. PLA/TPS karışımlarının GMAH yapısı ile meydana gelen morfolojik durumu, faz ayrımını azaltmada ve yapısal homojenliği arttırmada uyumluluğun kritik rolünü vurgulamaktadır.

Uyumlaştırılmamış karışımlar ciddi faz kesintileri sergilerken, GMAH ilavesi arayüz yapışmasını büyük ölçüde iyileştirir. Vala ve ark. 2025 yılında yaptıkları çalışmada optimum uyumlaştırıcı konsantrasyonu için farklı konsantrasyonlarda GMAH içeren 70/30 ve 80/20 PLA/TPS karışımları hazırlamışlardır. En uygun oranın %7 olduğunu ve bunun ötesinde etkinin yapıda plato oluşumuna veya faz doygunluğuna neden olabileceğini raporlamışlardır. Ayrıca GMAH'ın PLA/TPS karışımları için etkili bir uyumlaştırıcı olduğunu ve bunun gelişmiş mekanik özellikler ve yapısal kararlılığın gerekli olduğu biyolojik olarak parçalanabilir malzeme uygulamaları için uygun olduğunu göstermektedir (Vala ve diğ., 2025).

Literatürde bir çalışmaya göre, KUR ekstrüzyon işlemi sırasında nişasta granüllerinin parçalanmasını ve çözünmesini önleyerek uyumlaştırıcının etkisini azaltabilmektedir

(Peres ve diğ., 2016). Bu nedenle, %7 gibi KUR yüklemesinin artırılmasıyla yapıda tekrar daha büyük kümeler oluşmuş olabilir.



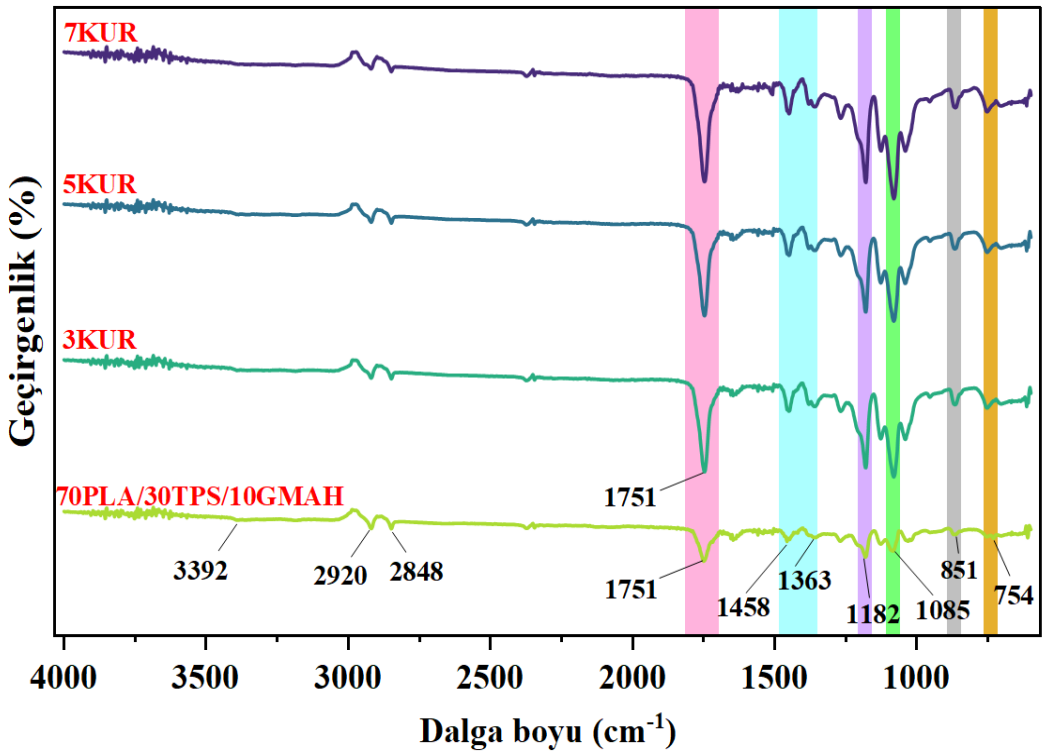
Şekil 4.49. 70PLA/30TPS kompozit filmlerin SEM görüntüleri A)70PLA/30TPS B)70PLA/30TPS/10GMAH C)70PLA/30TPS/10GMAH/5KUR, D)70PLA/30TPS/10GMAH/7KUR (10.000x)

4.3.2.8. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Ağırlıkça %10 GMAH içeren uyumlaştırılmış 70PLA/30TPS matris içerisine artan oranlarda KUR ilave edilmiş ve muhtemel etkileşimler FTIR ile değerlendirilmiştir. FTIR spektrumlarının verileri Origin Pro 2025 çizim programı kullanılarak çizilmiştir. Elde edilen karakteristik pikler ve bu piklerin titreşim türlerine dair detaylar Şekil 4.50 ile verilmiştir. Hem PLA hem de PLA-g-MAH'ın FTIR spektrumunda yaklaşık 1751 cm^{-1}'de

görülen güçlü emilim bandı, C=O karbonil gerilme titreşimine atanmıştır. GMAH içeren filmde de FTIR spektrumu, yaklaşık 1751 cm^{-1}'de nispeten yoğun bir emilim bandı göstermektedir; bu bant süksinik anhidrit halkasının (veya doymuş siklik anhidrit halkasının) karbonil grubu (C=O) gerilmesine atfedilmektedir, çünkü doymuş siklik anhidritler, sırasıyla simetrik ve asimetrik C=O gerilmesi nedeniyle 1780 cm^{-1}'de yoğun bir emilim bandı ve 1850 cm^{-1}'de zayıf bir emilim bandı sergilerler (De Roover ve diğ., 1995). Bu yeni emilim bantları, MAH monomerlerinin PLA omurgasına aşılandığını ve bu sırada MAH'ın doymuş bir anhidrite (süksinik anhidrit) dönüştüğünü göstermiştir. KUR'un farklı konsantrasyonlarda dahil edilmesinin PLA'nın yapısal değişimi üzerindeki etkilerinin analizinde, TPS ve GMAH'dan gelen 3392 cm^{-1}'de fenolik kısmın O-H gerilme titreşimlerinin karşılığı olan karakteristik tepeler sergiledi. Bu pik artan KUR oranı ile baskılanmış hatta %7KUR içeriğinde tamamen kaybolmuştur. KUR'un yapısında ki fenolik -OH grupları, burada bulunan -OH grupları ile hidrojen bağı oluşturabilir, bu durumda burada serbest bulunan -OH piki genişliğini kaybedebilir ya da tamamen kaybolabilir. Burada KUR bağa destek olmak yerine hidrofobik yapısından dolayı matrisin hidrojen bağı yapabilen gruplarını devre dışı bıraktığı söylenebilir (Mayilswamy ve Kandasubramanian, 2024).

KUR'da bulunan etilen ve karbonil grupları sırasıyla 1511 cm^{-1} ve 1646 cm^{-1}'de ayırt edilmiştir. C–H bükülmesine, aromatik C–O gerilmesine ve C–O–C gerilme titreşimlerine atfedilebilen tepeler sırasıyla 1429 cm^{-1}, 1241 cm^{-1} ve 1024 cm^{-1} dalga sayılarında kaydedilmiştir (Bu pikler bölüm 4.3.1.8'de gösterilmiştir). Ayrıca, KUR'un FTIR spektrumlarında 925 cm^{-1}, 856 cm^{-1} ve 705 cm^{-1} dalga sayılarına uyan alkan tepelerinin C–H bükülmesi tespit edilmiştir. Üretilen 70PLA/30TPS/10GMAH kontrol filmi ve tüm biyokompozit filmler, polimerin kristalin ve amorf fazlarıyla aynı olan 754 cm^{-1} ve 851 cm^{-1}'de belirgin tepeler sergiledi. Saf PLA'nın FTIR spektrumlarında, sırasıyla 1363 cm^{-1}, 2920 cm^{-1} ve 1458 cm^{-1} dalga sayılarında $–CH_3–$ simetrik, $–CH_3–$ gerilme, $–CH_3–$ asimetrik titreşimlere uyan tepeler gösterdi. Ester gruplarının C=O gerilmesi, PLA'daki –C–O–C– asimetrik ve simetrik gerilme ile uyumlu 1751 cm^{-1}, 1085 cm^{-1} ve 1182 cm^{-1} dalga numaralarındaki tepeler belirlenmiştir. Biyokompozit filmlerde, PLA yapısında kimyasal bir değişiklik olmadığını gösteren tepe yoğunluklarındaki küçük değişikliklerin yanı sıra önemli yeni tepeler fark edilmedi. Bu bulgular Roy ve ark. tarafından yayımlanan bulgularla uyumludur (Roy ve Rhim, 2020).



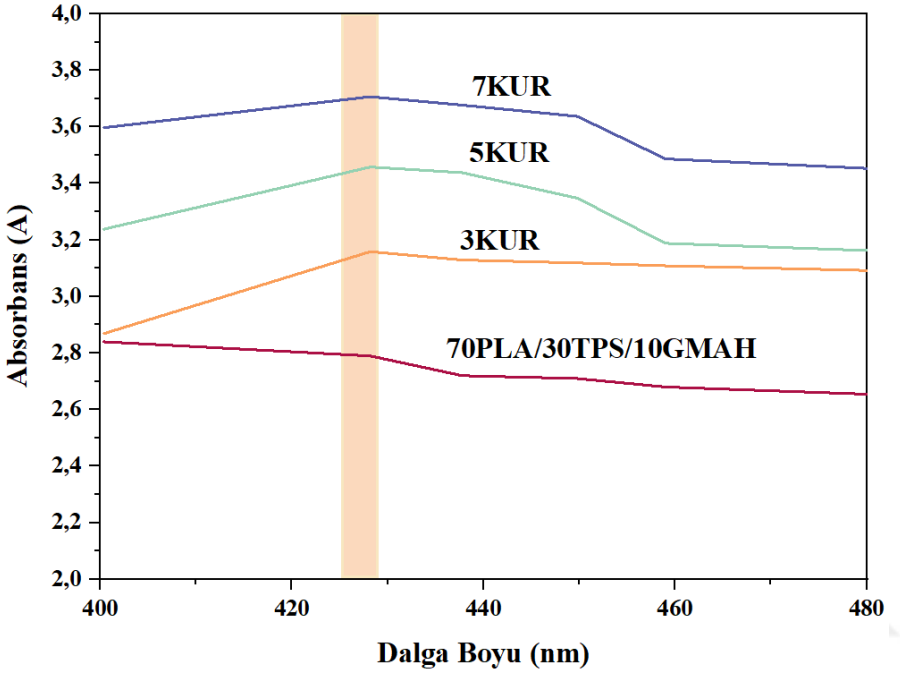
Şekil 4.50. 70PLA/30TPS/KUR kompozitlerinin FTIR spektrumu

4.3.2.9. Ultraviyole ve Görünür ışık (UV-Vis) Spektroskopi

70PLA/30TPS/10GMAH ve KUR içeren kompozit filmlerinin UV-görünür ışık emilim spektrumları Şekil 4.51 ile gösterilmiştir. Saf PLA 190-220 aralığında yüksek UV absorbansı, 200-300 nm arasında ise zayıf absorbans sergiler yani geçirgenlik artar (Kesting ve diğ., 2024). Bu durum genellikle ester gruplarına ve yapısında bulunan karbonil gruplarına ait n→π* geçişini ifade etmektedir. 70PLA/30TPS/10GMAH filmi 400 nm'nin üzerindeki dalga boyunda herhangi bir spesifik ışık emilimi göstermemiştir. Bununla birlikte, PLA/TPS/KUR kompozit filmleri görünür ışıkta artan ışık emilimi göstermiştir ve maksimum emilim tepe noktası ~420 nm'dedir. Bu durum KUR'un konjuge sisteminden kaynaklanan karakteristik π→π* geçişine işaret etmektedir (Shang ve diğ., 2022; Roy ve Rhim, 2020).

Biyokompozit filmlerinin ışık emilim tepe noktası, KUR konsantrasyonu arttıkça daha uzun dalga boylarına doğru hafifçe artmıştır. Yaklaşık 420 nm'deki ışık emilim tepe noktası, film tarafından mor ışığın (ışık emilim tepe noktası <430 nm'de) emilmesinden kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, görünen renk sarı olarak algılanır, bu da kompozit

filmlerin Hunter renk değerleriyle tutarlıdır ve *b* değerinin (artan sarılık) arttığını göstermektedir. Tüm kompozit filmlerin şeffaflıktan ödün vererek UV engelleme özellikleri sergilediğini söylemek mümkündür ve bu özellik ile akıllı paketleme filmi olarak gelecek vaat etmektedir (Latos-Brozio ve Masek 2020; Ranjeth Kumar Reddy ve Kim, 2019).



Şekil 4.51. PLA/TPS/KUR kompozitlerinin UV-görünür ışık emilim spektrumları

Yapılan UV-Vis test sonucu cihaz verilerinden elde edilen veriler ile oluşturulan grafik KUR içermeyen filmden okunan yaklaşık 2,8 civarındaki absorbans değerinin KUR içeriği ile arttığını göstermektedir. Absorbans değeri madde üzerine gelen ışığın ne kadarının soğurulduğunun bir göstergesidir. Yani KUR katkılı filmler absorbans değerlerini iyileştirmiştir.

4.3.2.10. Oksijen Geçiş Hızı (OTR)

Ambalaj filmi için oksijen geçirgenliği hızı oldukça önemli bir parametredir. Özellikle taze gıda ambalajı tasarımlarında ambalaj malzemesinin düşük oksijen bariyer geçirgenliğine sahip olması talep edilmektedir. Tez çalışmasında önemli bir olgu da gıdanın oksidasyonunu kısıtlamak için oksijen bariyeri işlevinin karakterize edilmesidir.

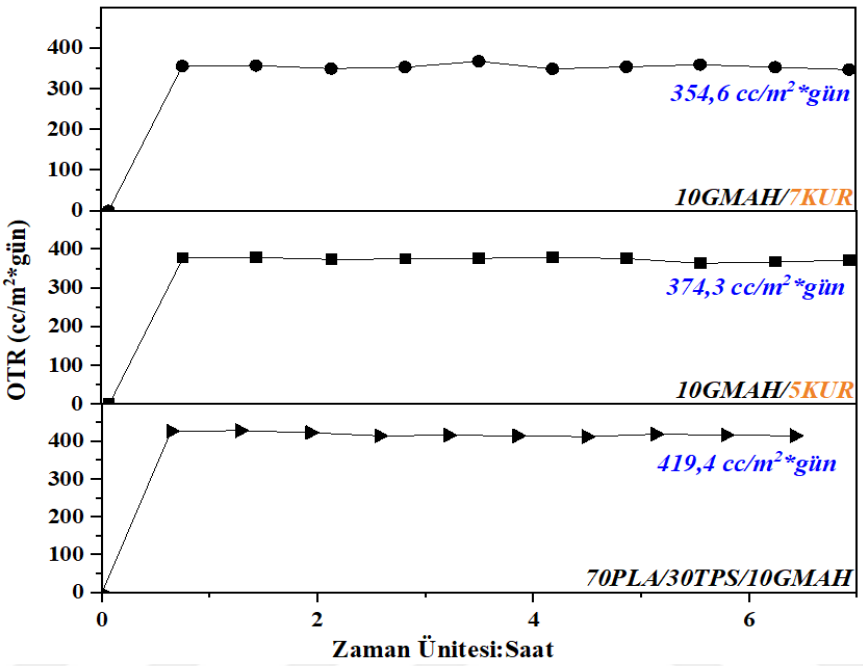
Literatürden bilindiği gibi saf PLA filmi için OTR değeri yaklaşık 315 cc/m^2*gün'dür (Svagan ve diğ., 2012).

Kalınlık ile önemli ölçüde değişen OTR değeri farklı kaynaklarda, PLA film yaklaşık 225 ± 10 mm kalınlığında iken 300-444 cc/m^2*gün olarak bildirilmiştir (Samatya Yılmaz ve diğ., 2025; Burgos ve diğ., 2013; Arrieta ve diğ., 2013; Fortunati ve diğ., 2012). Bu değerin ağırlıkça %30 TPS ile oluşturulan PLA karışımında iki polimer arası uyumsuzluk ve TPS polimerinin yapısı gereği artması muhtemeldir. Literatürde bir çalışmada saf PLA filmin OTR değeri 318 cc/m^2*gün iken yapı içerisine %30 TPS eklendiğinde OTR değeri yaklaşık %20 oranında artarak 365 cc/m^2*gün değerine yükselmiştir (Palai ve diğ., 2019).

Polimerik filmdeki gaz iletimi, çözünme olayları ve gaz molekülleri ile polimer substrat arasındaki etkileşim gibi iki kritere bağlıdır. Dahası, polimer substratın polaritesindeki değişim, gaz moleküllerinin içinden geçme afinitesini değiştirebilir. Bu nedenle, aşılama nedeniyle polaritedeki artışın gaz iletim oranını azaltabileceği açıktır. Mevcut araştırmada, GMAH'in ağırlıkça %10 ilavesi, sistemin polaritesini önemli ölçüde değiştirememiştir ve oksijen geçirgenliği 365 cc/m^2*gün olarak ölçülmüştür (Ortega-Toro ve diğ., 2016). Ayrıca literatürdeki bir başka çalışmada plastikleştirilmiş nişastanın PLA zincirleri arasına nüfus ederek çekirdekleştirici ajan gibi davranmasının gaz bariyeri performansındaki iyileşmeden sorumlu olabileceği raporlanmıştır. Sundukları raporda geçirgen molekülün kristalitler arasında kolayca yayılmadığı savunulmaktadır. Bir diğer makul açıklama ise oksijen ve su buharının etkili seyahat yolundaki artışına atfedilebilir; bu da su buharı ve oksijenin yolunu daha kıvrımlı hale getirir ve gaz difüzyonunda bir azalmaya ve dolayısıyla daha düşük gaz geçirgenliğine neden olur (Sharafi Zamir ve diğ., 2022).

Şekil 4.52 KUR katkılı PLA/TPS filmlerin OTR değerlerini göstermektedir. Filmlerin tamamı yaklaşık 0,27-0,29 mm kalınlığa sahiptir. Karakterizasyon yapılan cihaz ilk okumada 200 ve 2000 cc/m^2*gün değerine kadar veri alırken üçüncü-dördüncü okumadan sonra yani 200 cc/m^2*gün üzerinde dengeye gelmekte zorlanırsa testi sonlandırmaktadır. Cihazın ilk okuma verilerine göre 70PLA/30TPS/10GMAH filmi OTR değeri 419 cc/m^2*gün ölçülürken ağırlıkça %5-7 KUR dahil edildikten sonra OTR değerlerinde önemli derecede iyileşme gözlenmiştir ve sırasıyla 374 ve 354 cc/m^2*gün olarak ölçülmüştür. Bu durum KUR ilavesi ile 4.3.2.2'de anlatılan %kristalinite artışından

kaynaklanmaktadır. Bu bağlamda, kristalleşme olgusunun oksijen moleküllerinin hareketini karmaşıklaştırmış olması ve kaçınılmaz olarak KUR katkılı filmlerin OTR değerini azaltmış olması mümkündür. Bu durum literatürde bildirilen çalışma ile tutarlıdır (Cvek ve diğ., 2022).



Şekil 4.52. KUR katkılı PLA/TPS filmlerin oksijen geçirgenliği

4.4. AgNP Katkılı Filmlerin Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Geçmişten günümüze gıda ambalaj malzemesinden beklenen tek etki sadece gıdayı dış etkenlerden koruması yönündeydi. Günümüzde bu geleneksel ambalaj kavramından uzaklaşılmış ve yenilikçi ambalaj malzemerine odaklanılmıştır. Gıda ambalaj malzemesi sadece fiziksel bir bariyer veya bozulmayı algılayıp iletişim kurabilen akıllı bir etiket değil aynı zamanda mikrobiyal bulaşlara karşı aktif koruma sağlayabilen sistemleri haline getirilmesi önemli bir araştırma konusudur. Antibakteriyel özellik kazandırılmış olan filmler, raf ömrünü uzatmak ve gıda güvenliğini arttırmak üzere organize edilmiş sistemleridir. Gümüş nanopartiküller (AgNP) antibakteriyel özellik geliştirmek için en çok tercih inorganik ajanlardandır ve düşük konsantrasyonlarda bile oldukça geniş spektrumlu antimikrobiyal aktivite sergiler. AgNP bakteriyel hücre zarını bozar, proteinleri denatüre eder ve DNA replikasyonunu engeller. Bu nedenle gram negatif (*E. coli*) ve gram pozitif (*S. aureus*) bakterilerine karşı güçlü antibakteriyel etki

gösterebilmektedir (Rai ve Gade, 2009). Tezin 3. Bölümünde PE/TPS ve PLA/TPS karışımları KUR ile takviye edilmiş ve filmlerin doğal indikatör sayesinde bozulmaya karşı renk değişiklikleri karakterize edilmiştir. KUR gelişmiş mekanik dayanım, UV koruması, antioksidan özellikler ve antibakteriyel aktivite gibi ek işlevsel özelliklere sahip olması sebebi ile özellikle ambalaj uygulamaları için kompozit filmlerin üretiminde ilgi oldukça dikkat çekicidir (Ezati ve Rhim, 2020). Bu bağlamda renk değişikliklerinin karakterizasyonunda en efektif sonuçların elde edildiği %7 KUR katkılı 50PE/50TPS/15GMAH filmi ve %7 KUR katkılı 70PLA/30TPS/10GMAH filmi kontrol numuneleri olarak seçilmiştir. Ağırlıkça %3-5-7 oranında AgNP ilave edilen kompozit filmlere; mekanik özelliklerini karakterize edebilmek için Çekme Testi, ısıl özellikleri için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) ve antibakteriyel aktivite testleri gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. AgNP Katkılı Filmlerin Mekanik Özellikleri

Şekil 4.53 farklı oranlarda AgNP ilave edilmiş 70PLA/30TPS/10GMAH/7KUR filmlerinin çekme dayanımını ve kopmada uzama değerlerini, Şekil 4.54 ise farklı oranlarda AgNP ilave edilmiş 50PE/50TPS/15GMAH/7KUR filmlerin çekme dayanımını ve kopmada uzama değerlerini göstermektedir. Tezin 3.bölümünde KUR katkılı filmlerin mekanik özellikleri detaylı şekilde yorumlanmıştır. Bu yüzden bu bölümde sadece AgNP katkısının mekanik özellikler üzerindeki etkileri yorumlanacaktır.

70PLA/30TPS/10GMAH karışımına ağırlıkça %7 KUR ilavesi ile çekme dayanımı hafifçe artmıştır. PLA/TPS matrise eklenen KUR ile meydana gelen bu artış, KUR ve matris arasında önemli bir etkileşim olduğunu ima etmektedir. Literatürde bildirilen bir çalışmada, ilk adımda KUR eklenmesinin lifli yapıda rastgele bir "boncuk lifli" özelliğin oluşmasına neden olduğu gözlemlenmiştir. Birkaç çalışma böyle düzensiz bir oluşumu ele almıştır. "Boncuk lifli" özelliğiyle karakterize edilen böyle düzensiz bir oluşum, KUR'un düşük çözünürlüğünden kaynaklanıyor olabilir ve bu da ekstrüzyon sırasında birikmeye yol açabilmektedir. Genel olarak çekme dayanımı, artan moleküler yönelim, ortalama molekül ağırlığı ve kristalleşmeyle artar (Sharifah ve diğ., 2017). Öte yandan, nanopartiküller polimer zincirlerini birbirine bağlayarak ve kırılmalarını önleyerek dengeleyici görevi görür. Nanopartiküller, polimer zincirleri bir tarafta çatlamaya başladığında olumlu bir rol oynamayan polimer zincirlerinin ortasına yerleşebilir ve

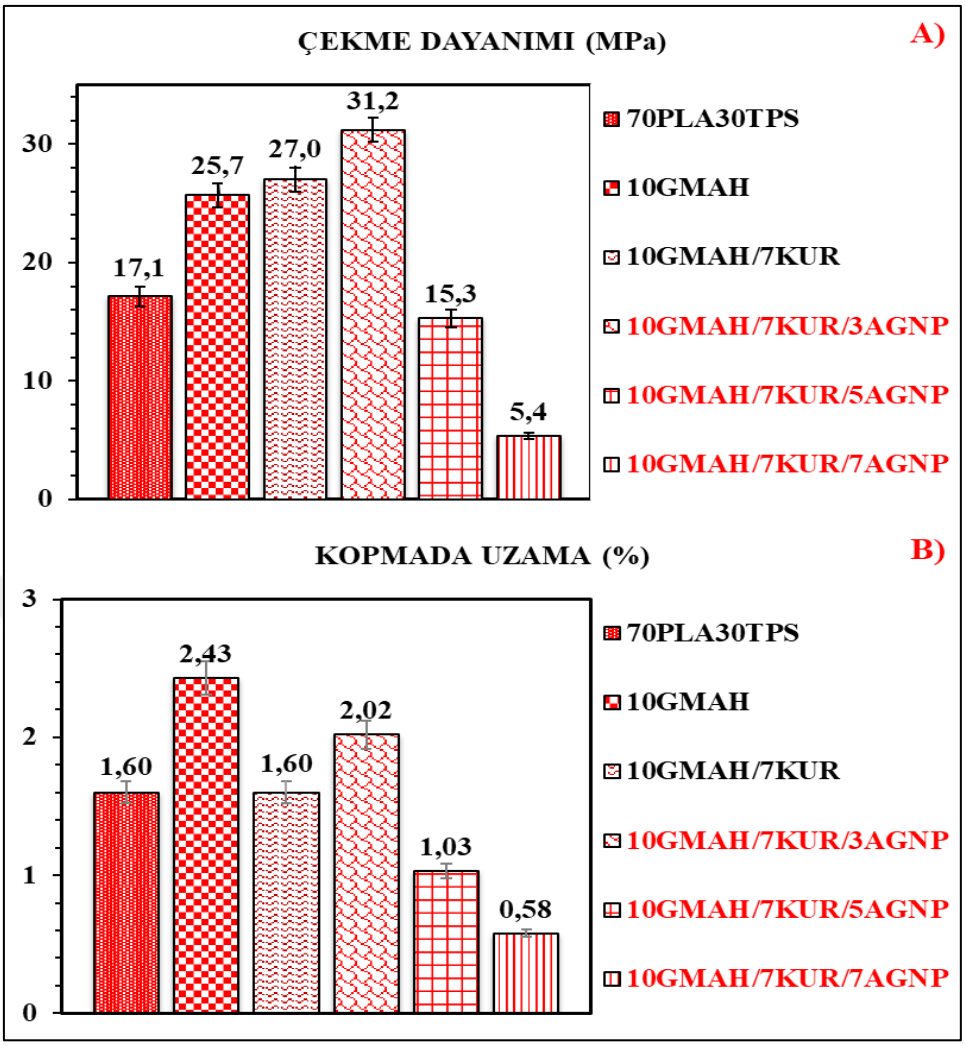
nanopartiküller, polimer zincirlerinin hareketini kısıtlayarak ve yapı içindeki yerel atomik gerilimi azaltabilirler (Izadi ve diğ., 2023). AgNP ile polimer matris arasındaki etkileşimler, polimerin moleküler düzenlemesini ve zincir dolanıklığını etkileyebilir. Azalmış polimer zincir hareketliliği veya çapraz bağlanma etkileşimleri, mekanik dayanım değerlerinde değişikliklere yol açabilir.

7KUR içeren karışım içerisine ağırlıkça %3 AgNP ilavesi ise bu artışa katkıda bulunmuş ve kontrol matrise göre (70PLA/30TPS/10GMAH/7KUR) çekme dayanımını yaklaşık %15 arttırmıştır. %3 AgNP ilavesi ile en yüksek mekanik dayanım ve en yüksek kopmada uzama değerleri sergileyen karışım, AgNP seviyesi artan oranda artırıldığında azalmıştır. Yüksek miktarda AgNP topaklaşma oluşturarak kümeleşme eğilimindedir. Bu tür kümeler, mekanik dayanımda azalmaya neden olan stres yoğunlaştırıcılar olarak hizmet edebilir. Kümelenme ayrıca nanopartiküllerin matris içindeki düzgün dağılımını bozabilir ve böylece yapısal bütünlüklerini etkileyebilir. Bu durum literatürdeki güncel çalışma ile uyumludur. Moayedi ve ark. 2025 yılında yaptıkları çalışmada PLA matris içerisinde KUR oranını sabit tutarak ağırlıkça %1-2-3 oranında AgNP ilave ettikleri karışımlar için artan oranda AgNP yüklemesinin mekanik dayanım değerlerini olumsuz etkilediğini raporlamışlardır (Moayedi ve diğ., 2025).

AgNP matris içerisinde yük taşıyıcı nano dolgu görevi yapar, eğer polimer matris içerisine düzgün bir şekilde dağılırsa mikro yapıyı güçlendirir, uygulanan gerilimi daha geniş bir alana yayar ve çekme dayanımını artırır. Yani yük altında mikro boyutta gerilmeyi sınırlayabilir, çatlak ilerlemesini durdurabilir ve mekanik katkı sağlayabilir.

Tam tersi durumda yani eğer AgNP yüksek yükleme oranlarında karışım içerisinde bulunursa, bu yüksek miktarda yükleme oranlarında nanoparçacıklar birbirine tutunur ve tutundukları bu bölgelerde mikro topaklar oluşur. Bu durum gerilme bölgeleri oluşturur, gerilim bölgelerinde gerilim transferi zayıf olur ve çatlak başlatıcı bölgeler oluşturur. Genellikle çekme anında çatlaklar buradan başlayarak ilerler ve matris mekanik olarak yük taşıyamaz.

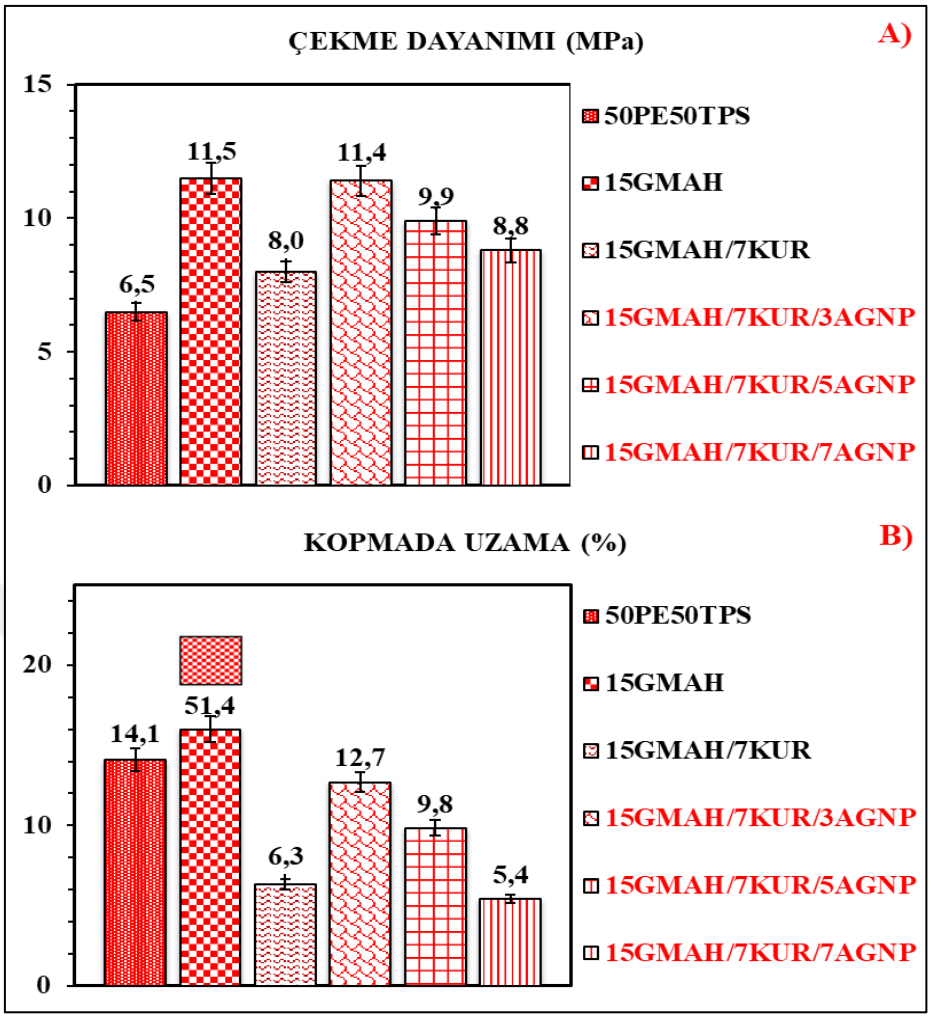
Polimer matrisi oluşturan yapı içerisinde ağırlıkça %7 KUR ve ağırlıkça %7 AgNP moleküllerinin birlikte varlığı, yani nispeten yüksek yükleme oranları, matris sürekliliğini bozarak polimer zincirlerinin birbirine tutunmasını engelleyebilir.



Şekil 4.53. AgNP katkılı PLA/TPS/KUR filmlerin çekme testi sonuçları

50PE/50TPS/15GMAH karışımına ağırlıkça %7 KUR ilavesi ile çekme dayanımı hafifçe azalmıştır. %7 KUR içeren karışım içerisine ağırlıkça %3 AgNP ilavesi ise bu azalışa olumlu katkıda bulunmuş ve KUR katkılı kontrol matrise göre çekme dayanımı %42,5 artmıştır. Bu artış PLA/TPS matrisle tutarlı şekilde AgNP yükleme seviyesi arttıkça azalmıştır.

Literatürde bildirilen bir çalışmada benzer şekilde AYPE matrisin içerisine artan oranda eklenen AgNP ile çekme dayanımı azalmıştır, bu sonuçlar tez çalışması değerleri ile tutarlıdır. Burada sergilenen mekanik davranış ise gerilme potansiyelinin azalması ve polimer ağ yapısının sürekliliğinin bozulmasından kaynaklanıyor olabilir (Pongnop ve diğ., 2011; Sahoo ve diğ., 2017).



Şekil 4.54. AgNP katkılı PE/TPS/KUR filmlerin çekme testi sonuçları

4.4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

70PLA/30TPS/10GMAH/7KUR ve 50PE/50TPS/15GMAH/7KUR karışımlarına ağırlıkça %3-5-7 oranlarında AgNP ilave edilmiş ve kompozit filmlerinin ısıl özellikleri DSC ile belirlenmiştir. DSC cihaz yazılımı ile elde edilen camsı geçiş sıcaklığı (T_g) erime sıcaklığı (T_m), % kristalinite değeri (X_c) ve kristalizasyon sıcaklığı (T_c) ve ΔH_m değerleri Tablo 4.13 ile verilmiştir.

70PLA/30TPS, 70PLA/30TPS/10GMAH ve AgNP içeren karışımlar için kontrol numunesi seçilen 70PLA/30TPS/10GMAH/7KUR filmlerinin ısıl geçişleri bölüm 4.3.2.2 de detaylı açıklanmıştır. Kontrol matrise %3 oranında ilave edilen AgNP ile T_g değeri ve T_m değeri hafifçe artmıştır. Termal kararlılıkta meydana gelen bu artış, polimer molekül zincirlerinin ve bunların birbirine geçme noktalarının hareketini baskılamaktadır. Bu

durum azalan zincir hareketliliği ile T_g ve T_m değerinin daha yüksek sıcaklıklara kayması ile ilişkilidir. Eş zamanlı %kristalinite değerinde meydana gelen yaklaşık %10'luk artış çekme testi sonuçlarını doğrular niteliktedir. AgNP nanosaniyeler içinde kristal büyümesini başlatarak "çekirdek noktaları" sağlamaktadır. Meydana gelen bu çekirdeklenme ile polimer zincirleri nanoparçacık çevresine düzenli bir şekilde dizilir ve kristalin alanlar artar, bu durum yüksek kristaliniteye sebep olur. Bu olgu literatürde bildirilen AgNP ilavesinin göstermiş olduğu değişiklikler ile tutarlıdır. AgNP polimer matris içerisinde heterojen nükleasyon merkezi olarak hareket eder ve kristal çekirdekleşmesini teşvik ederek polimer zincirlerinin kristal yapı oluşturmasını kolaylaştırır. Ayrıca zincirlerin düzenli bir şekilde sıralanma hızını (nükleasyon oranını) arttırır, ama büyüme oranını sınırlı etkiler. Böylece sayıca fazla ama küçük boyutlu kristalin bölgeler (spherulitler) oluşur (Zarei Chamgordani ve diğ., 2024; Aleksanyan ve diğ., 2024). Yapı içerisine artan oranda AgNP ilavesi %kristalinite değerini olumsuz etkilemiş ve %7 AgNP varlığı %kristalinite değerini neredeyse %100 düşürmüştür. Bu durum artan AgNP ile azalan mekanik dayanım değerleri ile tutarlıdır. Burada AgNP'lerin PLA zincirleri arasında spesifik etkileşim oluşturamamış olması aglomerasyonlara neden olmuş ve AgNP'lerinin çekirdekleştirici ajanlar olarak hareket etmesini engellenmiştir. Çünkü yapı içerisinde fazla sayıda bulunan AgNP artık polimer zincirlerinin hareket kabiliyetini sınırlamaya başlamıştır. Bu sınırlama kristalin fazların genişlemesine engel olduğu gibi daha çok bozulmuş ya da kısa zincirli kristallerin oluşumunu tetiklemiştir. Zincir segmentasyonu bozulur, matris morfolojik olarak hasara uğrar ve polimer ile nano katkı ara yüzeylerinde gerilim birikir, böylece düzenli kristal yapı oluşumu engellenir.

50PE/50TPS, 50PE/50TPS/15GMAH ve AgNP içeren karışımlar için kontrol numunesi seçilen 50PE/50TPS/15GMAH/7KUR filmlerinin ısıl geçişleri bölüm 4.3.1.2 ile detaylı açıklanmıştır. Kontrol matrise %3 oranında eklenen AgNP ilavesi ile kristalinite değeri %12 azalmıştır. Artan oranda ilave edilen AgNP ile %kristalinite azalmaya devam etmiştir. Bu durum literatürde bildirilen çalışma ile tutarlıdır. Muhtemelen AgNP ile PE zincirleri arasında spesifik etkileşimlerin olmaması ve AgNP'lerin çekirdekleştirici ajanlar olarak hareket etmesi engellenmiştir. Bu olgu lamellerin ve/veya küreciklerin boyutlarında değişikliklere neden olabilir. Düzenli zincir yapısı sayesinde yüksek kristallenme değerine sahip olan saf PE %21,4 gibi göreceli yüksek kristalinite değerine sahiptir (Bölüm 4.1.2). Ancak AgNP nanopartikülleri PE matris içerisinde homojen

dağılım sergilemekte zorlanmıştır, çünkü hidrofobik ortamda dispersiyon oldukça düşüktür. Bu durum kristallenme sürecine fiziksel bozulma olarak yansır ve kristalin bölgelerin büyümesi engellenir. Ayrıca PE ile TPS uyumsuzluğundan kaynaklanan ikili faz sebebi ile AgNP'ler büyük olasılıkla hidrofolik TPS fazına yöneltmiştir. Bu durum da PE fazında kristallenme alanlarını azaltmış olabilir. (Tjong ve Bao, 2007; Sahoo ve diğ., 2017; Zeng 2020).

Tablo 4.13. AgNP katkılı filmlerin DSC sonuçları

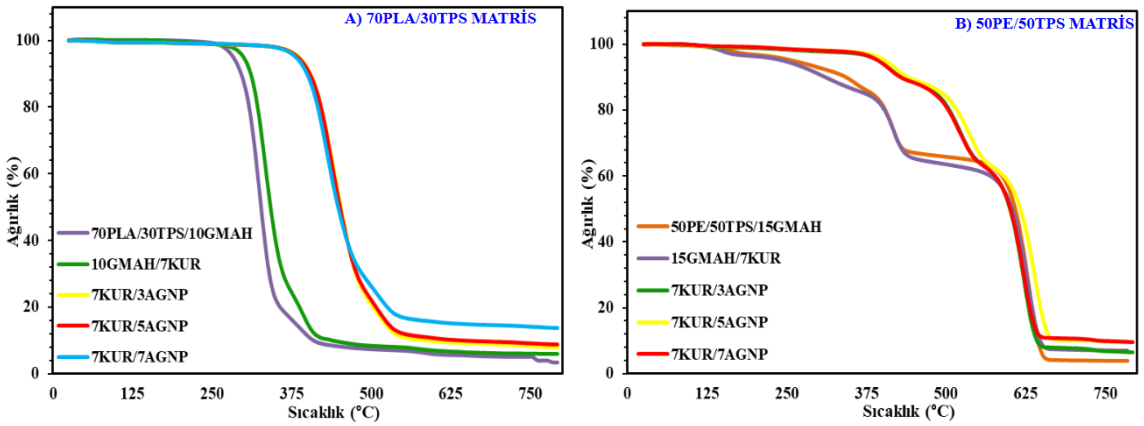
	Numune	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)	X_c (%)
70PLA/30TPS/10GMAH	**70PLA/30TPS**	55,1	148,1	121,1	5,8
	10GMAH	53,9	147,0	117,9	7,3
	10GMAH/7KUR	56,2	149,0	125,9	9,5
	7KUR/3AgNP	56,6	151,4	126,2	10,4
	7KUR/5AgNP	55,9	151,0	120,8	5,7
	7KUR/7AgNP	55,1	150,8	119,8	4,9
50PE/50TPS/15GMAH	**50PE/50TPS**	*	107,1	86,8	20,5
	15GMAH	*	106,3	87,9	25,3
	15GMAH/7KUR	*	106,7	88,8	28,9
	7KUR/3AgNP	*	108,5	88,1	25,7
	7KUR/5AgNP	*	108,7	87,4	25,4
	7KUR/7AgNP	*	108,8	87,1	24,8

4.4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Her iki matris türü içinde kontrol numunelerine %3-5-7 oranında AgNP ilave edilmiş ve kompozit filmlerin ısıl kararlılığını belirlemek amacı ile TGA cihazı kullanılmıştır. Tüm karakteristik ısıl bozunma sıcaklıkları ise Tablo 4.14 ve Şekil 4.55 ile özetlenmiştir.

Ağırlıkça %50 bozunmanın olduğu sıcaklıklar (T_{d50}), bozunma başlama sıcaklığı (onset) ve bozunma bitiş sıcaklığı (endset) pik noktalarından elde edilen sıcaklık değerleri tablolarda görülmektedir. Ayrıca tüm filmler için 750 °C'da ağırlıkça % kalıntı değeri de raporlanmıştır. 70PLA/30TPS/7KUR kontrol matrisine ağırlıkça %3-5-7 oranında eklenen AgNP ile başlangıç bozunma sıcaklıkları hafifçe artmıştır. AgNP'ler yüksek ısıl iletkenliğe sahiptir. Yapı içerisinde polimer zincirlerinin ısı ile kolay ayrışmasını önleyerek ısı difüzyonunu yavaşlatırlar, bu durum zincir segmentlerinin hareketliliğini sınırlar ve ayrışma için daha fazla enerji gereklidir, bu yüzden T_{onset} hafifçe artar. Termal bozunma genelde serbest radikal mekanizması ile başlar, AgNP'ler burada radikal tutucu olarak bu süreci baskılayabilmektedir (Bamian ve diğ., 2023; Kök ve diğ., 2024). Ayrıca polimer zincirleri ile etkileşime girerek "nano-kafes" yapısı oluşturan AgNP'ler uçucu parçacıkların difüzyonunu kısıtladığı için ayrışmanın gecikmesine neden olur. Bu durum Alqadi ve ark. 2025 yılında bildirdikleri çalışmadaki yorumlar ile tutarlıdır (Alqadi ve diğ., 2025). Artan AgNP içeriği ile % kalıntı miktarları yaklaşık olarak KUR ve AgNP'nin yapı içerisindeki miktarlarının toplamı kadar artmıştır.

PLA/TPS matrisin aksine 50PE/50TPS/7KUR kontrol matrisine ağırlıkça %3-5-7 oranında eklenen AgNP ile başlangıç bozunma sıcaklıkları azalmıştır. PE'nin hidrofobik yapısı nedeni ile AgNP nanopartikülleri homojen bir dağılım sergileyememiş ve yapıda aglomerasyonlar oluşmuş olabilir. Bu aglomerasyonlar; termal stres altında çatlak ve lokal ısı zayıflıkları oluşturur. Bu durum bozunmanın daha erken başlamasına neden olabilir (Sahoo ve diğ., 2017). PE/TPS matris içinde artan AgNP miktarı ile %kalıntı artan oranda artmıştır.



Şekil. 4.55. AgNP katkılı filmlerin TGA eğrileri

Tablo 4.14. AgNP katkılı filmlerin TGA verileri

Numune	Bozunma Başlangıç Sıcaklığı (°C)	%50 Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	Bozunma Bitiş Sıcaklığı (°C)	Kalıntı Miktarı 600˚C (%)
70PLA/30TPS/10GMAH	329,5	338,7	341,2	3,5
10GMAH/7KUR	300,0	333,6	317,3	6,01
7KUR/3AgNP	308.8	334,9	373,3	7,8
7KUR/5AgNP	308,4	332,8	366,8	8,9
7KUR/7AgNP	303,9	327,8	364,0	13,9
50PE/50TPS/15GMAH	489.5	472.5	494.2	2.6
15GMAH/7KUR	439.3	474.2	484.5	5.4
7KUR/3AgNP	419,0	469,2	440,1	6,6
7KUR/5AgNP	418,5	467,9	433,3	9,6
7KUR/7AgNP	401,0	462,6	431,0	9,8

4.4.4. Su Temas Açısı Ölçümleri (WCA)

Antibakteriyel özellikleri geliştirilmeye çalışılan akıllı filmlerin diğer tüm özelliklerinin yanında su temas açısı değerleri de oldukça önemli bir parametredir. Tezin bu aşamasında hazırlanan ve oranları belirlenen kontrol numunelerine (70PLA/30TPS/10GMAH/7KUR ve 50PE/50TPS/15GMAH/7KUR) artan oranda AgNP ilave edilmiştir ve tüm kompozit filmlerin su temas açısı (WCA) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Temas açılarının sayısal verileri ise ortalama değerler ile hesaplanarak Tablo 4.15 ile verilmiştir.

70PLA/30TPS kontrol matrise ağırlıkça %3 oranında ilave edilen antibakteriyel katkı görevi görecek olan AgNP ile su temas açısı değeri bir miktar artmıştır. Burada AgNP yükleme oranları ağırlıkça arttıkça filmlerin hidrofobisitesi de biraz artmıştır.

Literatürde bildirilen bir çalışmadan referans ile, yapı içerisine eklenen AgNP'ler film matrisinin etkileşimini artırırken yüzeyde erişilebilir olan hidrofilik grupların (O-H)

miktarını da azaltabilir ve bu durum yüzey hidrofobisitesinin artmasına yol açabilir (Salari ve diğ., 2018).

Yapı içerisinde bulunan AgNP miktarı ağırlıkça %5-7 olduğunda filmlerin su temas açısı 90°'ye kadar düşmüştür. Bu azalmanın nedeni ise ek AgNP'lerin film matrisindeki mevcut etkileşimleri bozması, yüzey gerilimini azaltması ve yüksek yükleme oranlarının yapıda aglomerasyonlar oluşturmuş olmasından kaynaklanabilmektedir (Bélteky ve diğ., 2019).

AgNP içeriği arttıkça su ile temas ettirilen AgNP'lerin elektrokimyasal olarak gümüş iyonlarına oksitlenmesi sebebi ile gümüş iyon salınımı da artar. Yüzeyin genel olarak daha hidrofolik hale gelmesi yüzeyin su tutma kapasitesinin artmasına neden olur.

Genel olarak bu durum filmin antibakteriyel etkisi ile ilişkilidir, yani hidrofolik bir yüzey biyolojik türlerle daha iyi temas edecek ve aktif bileşenlerin antimikrobiyal etkinliğini arttıracak şekilde hareket edecektir. Tez çalışması kapsamında elde edilen mevcut sonuçlar PE/TPS matris içinde doğrulanmıştır. AgNP nanoparçacıkları özellikle yüzeylerinde hidroksil (O-H) ve karboksil (-COOH) gibi fonksiyonel gruplar taşıdıklarından su molekülleri ile oldukça güçlü etkileşimler kurabilmektedirler. Bu durum film için de hidrofilikliği arttırır ve filmin su temas açısını düşürür.

Literatürde benzer çalışmalar bildirilmiştir (Yu ve diğ., 2022). Ayrıca düşük yüzey enerjisi nedeniyle hidrofobik yapıya sahip olan PE matris içerisine AgNP ilavesi kristallenme derecesini arttırabilir (çekirdekleştirici ajan etkisi). Küçük boyutlara sahip ve yüzeyi aktif AgNP'ler polimer zincirlerinin kristallenmeye başlaması için çekirdek noktası gibi davranabilir. Bu durumda nükleasyon yoğunluğu artacağı için kristallenme hızı ve beraberinde kristalinite oranı da artar. Yarı kristalin polimerlerde daha belirgin bir şekilde karşımıza çıkan bu olgu ile daha düzenli ve polar segmentlerin ortaya çıkması yüzey enerjisini artırır ve su temas açısı azalır. Ayrıca eğer AgNP'ler yüzeyde veya yapı içerisinde homojen bir dağılım oluşturduysa matris içerisinde birçok noktada sayıca fazla kristallenme başlatıcı noktalar oluşmasına neden olacaktır.

Sonuç olarak düşük ve kontrollü oranlarda kullanılan AgNP'ler eğer yapı içerisinde homojen bir dağılım sergilediyse genel olarak kristallenmeyi de arttırdığını söylemek mümkündür.

Tablo 4.15. AgNP katkılı tüm filmlerin temas açısı ölçümleri

	Numune	Su Temas Açısı (°)
70PLA/30TPS	**PLA (2003D)**	87,3 ± 1,12
	TPS (CP)	49,2 ± 0,9
	70PLA/30TPS	63,2 ± 2,18
	70PLA/30TPS/10GMAH	68,4 ± 1,52
	10GMAH/7KUR	74,5 ± 0,97
	10GMAH/7KUR/3AgNP	93,0 ± 1,2
	10GMAH/7KUR/5AgNP	90,8 ± 1,06
	10GMAH/7KUR/7AgNP	90,0 ± 1,62
50PE/50TPS	**PE**	100,4 ± 1,12
	TPS	41,2 ± 1,06
	50PE/50TPS	92,7 ± 1,04
	50PE/50TPS/15GMAH	96,0 ± 2,01
	15GMAH/7KUR	98,2 ± 1,62
	15GMAH/7KUR/3AgNP	96,2 ± 1,03
	15GMAH/7KUR/5AgNP	94,2 ± 1,03
	15GMAH/7KUR/7AgNP	91,2 ± 1,08

4.4.5. Antibakteriyel Test

KUR ve AgNP'lerin antibakteriyel etkileri yapılan araştırmalar kapsamında doğrulanmıştır. AgNP'ler, antibiyotiklere dirençli suşlar da dahil olmak üzere hem mantarlara hem de bakterilere karşı çok çeşitli antimikrobiyal özelliklere sahiptir. Bunun nedeni, aktif bir bileşen olan Ag'nin antibakteriyel etkiye sahip olmasıdır. İlk olarak, hücre duvarı içindeki sülfidril grupları, Ag^{+} iyonları tarafından hızla bağlanır ve bu da

transmembran enerji ve sıvı taşınmasına katkıda bulunan çeşitli enzimlerdeki bu bileşenlerin bozulmasına yol açar. Daha sonra adenozin trifosfat (ATP) üretimi engellenir. Ag^+ iyonları komşu purinler ve pirimidinler arasındaki hidrojen bağlarını bozarak nükleotid bazlarına bağlanabilir ve çift sarmallı DNA molekülleriyle etkileşime girerek DNA polimerazların bunları yeniden üretmesini engelleyebilir (Liu v diğ., 2013). KUR, anti-inflamatuar, antioksidan, antimikrobiyal, pH'a duyarlı ve anti-tümör özelliklere sahiptir. Özellikle antibakteriyel ve antioksidan yeteneğe sahip KUR, aktif gıda ambalajı için büyük ilgi görmüştür (Roy ve diğ., 2022).

Tezin dördüncü bölümünü oluşturan bu kısımda antibakteriyel etki detaylı şekilde araştırılmış ve elde edilen filmlerin *S. aureus* ile *E. coli* bakterilerine karşı antibakteriyel aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca etkin maddenin bakteriye ulaşıp etki edip etmediğini karakterize edebilmek için disk difüzyon testi ve KUR ile AgNP'nin matris içerisinde oluşturdukları ikili ilişkiyi değerlendirmek için "antagonistik etki" testleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.16 filmlerde kullanılan kodlamayı göstermektedir.

Tablo 4.16. Antibakteriyel filmlerin isimlendirilmesi

	NUMUNE	KOD
70PLA/30TPS	70PLA/30TPS/10GMAH	PLA1
	10GMAH/3KUR	PLA2
	10GMAH/5KUR	PLA3
	10GMAH/7KUR	PLA4
	10GMAH/7KUR/3AgNP	PLA5
	10GMAH/7KUR/5AgNP	PLA6
	10GMAH/7KUR/7AgNP	PLA7
50PE/50TPS	50PE/50TPS/15GMAH	PE1
	15GMAH/3KUR	PE2
	15GMAH/5KUR	PE3
	15GMAH/7KUR	PE4
	15GMAH/7KUR/3AgNP	PE5
	15GMAH/7KUR/5AgNP	PE6
	15GMAH/7KUR/7AgNP	PE7

Antibakteriyel aktivite testi 24 saat ve 48 saatlik etkileri gözlemlemek için gerçekleştirilmiştir (Deney metodu 3.2.3.11 bölümünde detaylı anlatılmıştır). Tablo 4.17 bakteri sayısında meydana gelen azalmayı göstermektedir.

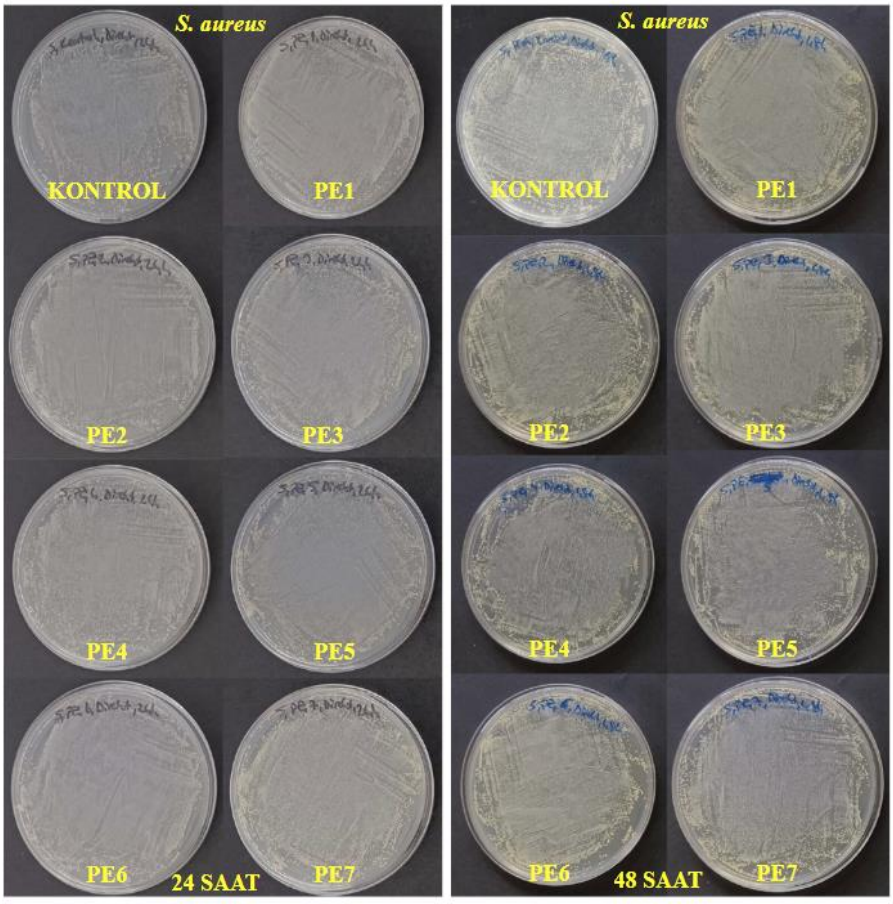
Tablo 4.17. Bakteri sayısında meydana gelen azalma (%)

NUMUNE	*S. aureus*		*E. Coli*	
	24h	48h	24h	48h
PLA1	0	0	0	0
PLA2	0	0	0	0
PLA3	0	0	0	0
PLA4	0	0	0	0
PLA5	0	0	99,9	100
PLA6	0	0	100	100
PLA7	0	0	100	100
PE1	0	0	0	0
PE2	0	0	0	0
PE3	0	0	0	0
PE4	0	0	0	0
PE5	0	0	0	0
PE6	0	0	0	0
PE7	0	0	0	0

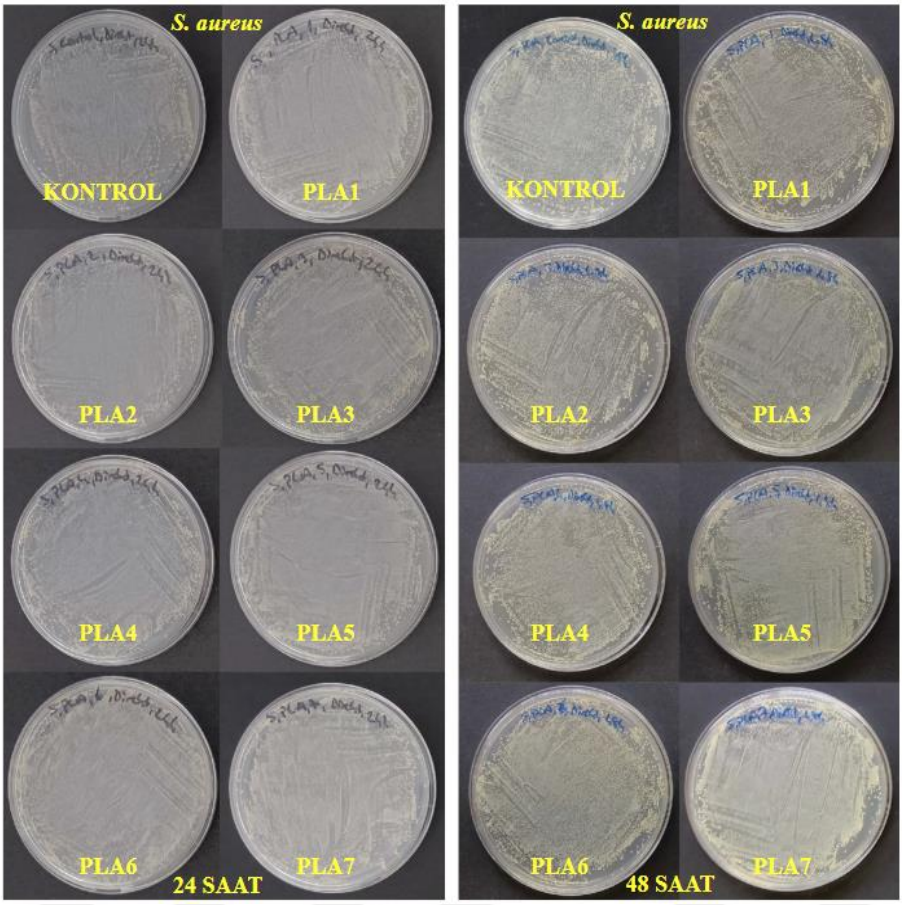
PLA1-4 ve PE1-7 filmlerde %0 oranında gözlenen etkinin sebebi, KUR'un hidrofobik yapısı ve suda yaklaşık 0.6 µg/mL yani nispeten düşük çözünürlüğünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Düşük çözünürlük sebebi ile KUR filmden yüzeye difüze olamamış, matris içerisinde hapsolmuş ve bakteri solüsyonuna geçememiş olabilir. Bu sebeple sulu ortama salınamayan KUR bakterileri doğrudan etkileyememiştir (Górnicka ve diğ., 2023). Literatür destekli beklenen etkinin aksine sadece KUR içerikli filmler test edilen mikroorganizmalar üzerinde inhibisyon oluşturamamış ve antibakteriyel etki gösterememiş olması detaylı araştırılmış ve elde edilen bulgular bu etkinin sıcaklık, çözünürlük, basınç, yükleme oranı ve çeşitli işlem parametrelerine bağlı olduğunu göstermiştir. Literatürde antibakteriyel etki elde edilen filmler genelde çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlanmış (burada KUR uygun çözgen içerisinde tamamen çözündüğü için salınımı kolay) ve KUR yükleme oranlarının da %1-2 arasında olduğu özetlenmiştir. Ekstrüder prosesinde %5-7 yükleme oranları filmlerde kristalleşme/aglomerasyon yaratmış ve bu durum bölüm 3'de detaylı şekilde kanıtlanmıştır (SEM, DSC, mekanik özellikler). Özetle tamamen hidrofobik olan PE matris ve nispeten hidrofilik PLA matris içerisinde KUR çözünmemiş ve düzgün dağılmamış olabilir. Bu durum KUR

moleküllerinin bakterilere ulaşmasını engellenmiş olabilir. KUR'un etkili olabilmesi için matristen dış ortama salınması önemli bir bulgudur.

KUR ve AgNP birlikte kullanıldığında PE ve PLA içeren tüm filmler 24 saat ve 48 saat sonunda *S. Aureus* bakterilerine karşı hiç etki göstermemiştir (Şekil 4.56-57). *S. aureus* gram pozitif bir bakteri türüdür, *E. coli* ise gram negatif. Gram negatifler peptidoglikan (bakteri hücre duvarlarının bir bileşeni) ve dış zar nedeniyle bazı etkilere karşı dirençli gözükse bile AgNP ve reaktif oksijen türleri (ROS) gibi ajanlara karşı geçirgenliği yüksek olabilir. PLA matristen salınan Ag^{+} iyonları ve ROS, *E. coli* hücre zarını kolayca geçerek bakterilere karşı etki gösterebilir. *S. aureus*'un kalın duvarının bu tür etkileri tamponlanmış olması, KUR ve AgNP'lerin bakteri içerisine nüfuz etmesini ve bakteri üremesini engellemesinin daha zor olduğu düşünülmüştür (Feng ve diğ., 2000).



Şekil 4.56. PE/TPS matris antibakteriyel etki görselleri (*S. aureus*)

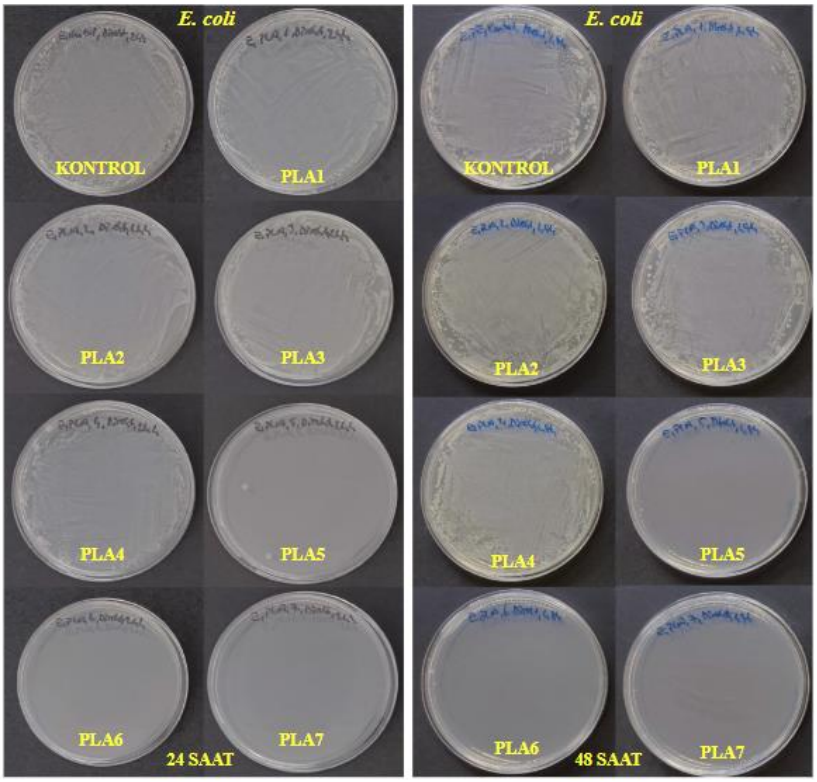


Şekil 4.57. PLA/TPS matris antibakteriyel etki görselleri (*S. aureus*)

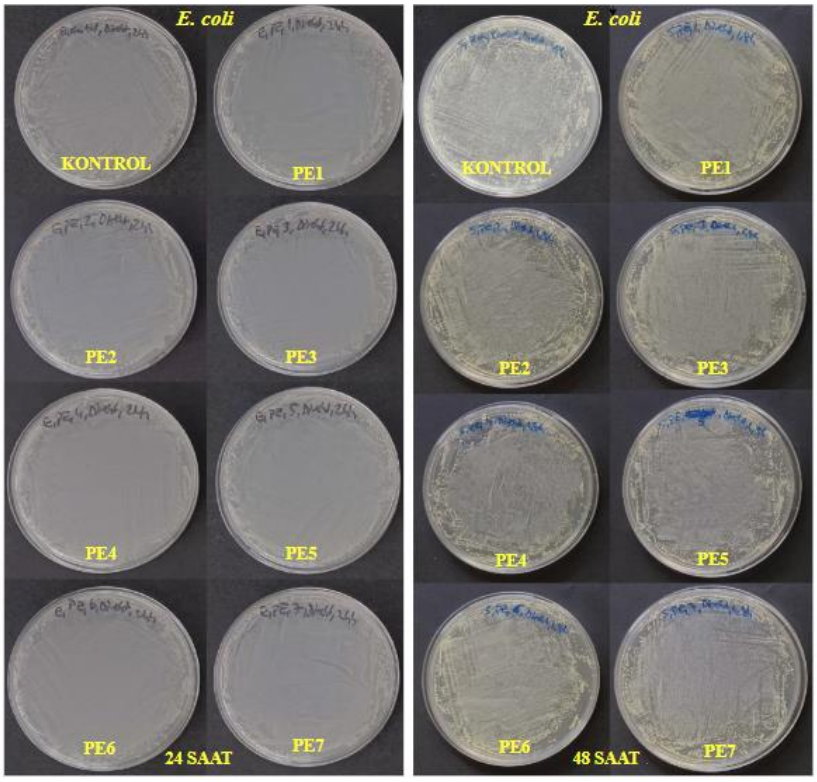
Bazı durumlarda iki antimikrobiyal ajan birlikte kullanıldığında, sinerjik etki oluşturmak yerine birbirlerini nötralize edebilirler. Bu olgu literatürde "antagonistik etki" olarak bilinir. Elde ettiğimiz filmde KUR'un nispeten yüksek konsantrasyonu AgNP parçacıklarını baskılamış olabilir (KUR sabit ağırlıkça %7, AgNP %3-5-7) Ayrıca KUR'un yüksek antioksidan etkisi AgNP'nin hücre hasarı meydana getirmesini engellemiş olabileceği düşünülmektedir (Haghighi ve diğ., 2024). %7 KUR içeren film üzerine ve %3–5–7 AgNP ilave edildiğinde toplamda yüksek konsantrasyona sahip olmuş gibi görünse bile yapı içerisindeki AgNP, sub-letal (öldürücü olmayan) dozda kullanılmış olabilir. Bu durumda bakterilerde stres cevabı tetiklenir ve adaptif çoğalma meydana gelir. Yani beklenen durumun aksine, filmlerin bakteri çoğalmasını baskılamak yerine tetiklemiş ve bakterileri arttırmış olabileceği düşünülmektedir (Mathieu ve diğ., 2016). PE/TSP matris ve PLA/TPS türünde KUR ve AgNP hibrit filmlerde *S. Aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel etki gözlenmemiş olması antagonistik etkiye dayalı bir sonuca varmamıza sebep olmuştur.

Sonuç olarak her iki matris türü içerisinde PLA5, PLA6 ve PLA7 numaralı filmlerde 24 ve 48 saat sonunda sadece *E. Coli* bakterilerine karşı etki gözlenmiştir (Şekil 4.58-59). PLA'nın su ile etkileşimde ester bağları hidrolize olmaktadır, böylece matrisin geçirgenliğini artar ve aktif maddelerin difüzyonu kolaylaşır. Bu yüzden 24 ve 48 saat deney süreleri içinde PLA matrisinin kademeli şişmesi ve bozulması sonucu salınımın maksimuma ulaşmış olabileceği düşünülmektedir (aksine PE bozunmaz ve difüzyon kanalını açmakta zorluk çeker). (Arab ve diğ., 2025). Ayrıca *S. aureus* asidik ortama daha toleranslıyken *E. coli* pH değişiminden çok daha fazla zarar görür. Ortamın pH değerinin değişmesi *E. coli*'yi zayıflatmış, buna karşılık *S. aureus*'u ise etkilememiş olabilir. (Rai, 2012). AgNP'nin daha efektif etkiler gösterdiği PLA matris için bu sonuçlar WCA karakterizasyon sonuçları ile de tutarlıdır. AgNP ilavesi ile hidrofolikliği artan bir yüzey biyolojik türlerle daha iyi temas eder ve aktif bileşenlerin antimikrobiyal etkinliğini arttırır.

Alves ve ark. 2018 yılında yaptıkları çalışmaya göre, AgNP'ler, KUR-AgNP nanokompozitleri oluşturmak için birleştirildiğinde KUR'un antibakteriyel aktivitesini arttırabildiğini raporlamışlardır (Alves ve diğ., 2018). Moayedi ve ark. yaptıkları çalışmada elektroçekim yöntemi kullanılarak çok işlevli PLA-Kur-AgNPs kompozit nanolifler hazırlanmıştır. Çalışma *S. aureus* bakterilerine karşı AgNP içeren liflerin sadece KUR içeren liflere göre daha etkin olduğunu göstermiştir. PLA + KUR + 1 % AgNP' örneklerinin, PLA + KUR'den daha az bakteriye sahip olduğu ve antibakteriyel etkinliklerinin %44,08'den %84,07'ye çıktığı raporlanmıştır. AgNP'ler eklendiğinde, antibakteriyel iyileşme daha da artarak %99,12'ye ulaşmıştır. Bu, PLA bazlı nanofibrözlerin bakteri azalmasının KUR ve AgNP'lerin ko-enkapsülasyonundan (iki veya daha fazla etken maddenin aynı taşıyıcı sistem içerisinde birlikte kapsüllenmesi) önemli ölçüde etkilendiğini göstermektedir (Moayedi ve diğ., 2025). Ayrıca literatürde bildirilen bir çalışmaya göre daha yüksek salım hızı (PLA matris) ve daha düşük kristalinite (PLA matris filmleri) daha güçlü antibakteriyel performans sağlamaktadır (Mollahosseini ve diğ., 2012). Sonuçlar etken maddelerin matris içerisinden salınmasında işleme tekniğinin en önemli parametrelerden biri olduğunu kanıtlamıştır.



Şekil 4.58. PLA/TPS/KUR matris antibakteriyel etki görselleri *(E. coli*)

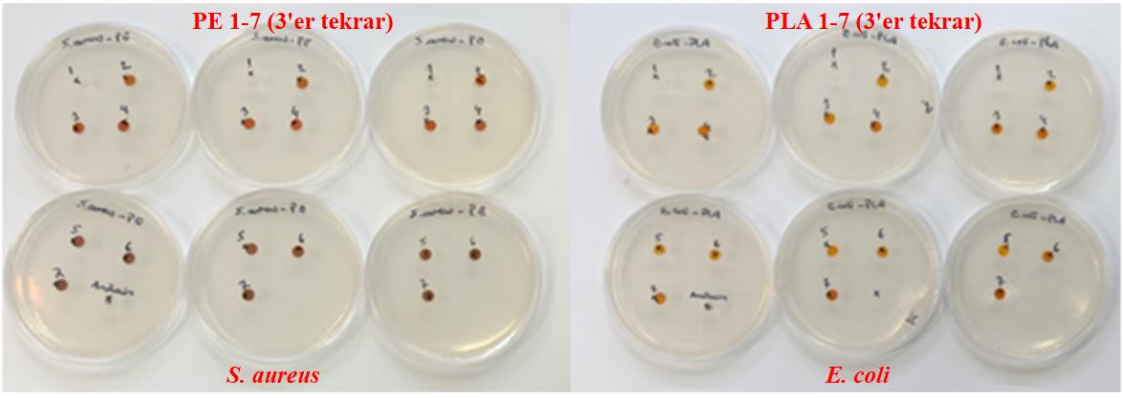


Şekil 4.59. PE/TPS/KUR matris antibakteriyel etki görselleri *(E. coli*)

Antibakteriyel aktivite test sonuçları araştırmanın genişletilmesi gerektiğini düşündürmüş ve filmlerin matris geçirgenliğini ile difüzyon kabiliyetlerinin karakterizasyonu için disk difüzyon testleri, sinerjik etki kabiliyetlerinin karakteristikleri için "antagonistik etki" testleri gerçekleştirilmiştir.

Disk Difüzyon Testi

Disk difüzyon testi "The Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI): Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests" prosedürü temel alınarak gerçekleştirilmiştir. Delici aparat yardımıyla tüm numunelerden 3'er adet 6 mm çaplı diskler oluşturulmuştur. Bu disklerin her iki tarafı UVC ışığı altında steril edilerek çalışmaya hazır hale getirilmiştir. Çalışma için *E. coli* ATCC 25922 ve *S. aureus* ATCC 25923 standart suşları kullanılmış ve bakteriler Mueller-Hinton Agar (MHA) besiyerinde üretilmiştir. MHA katı besiyerinde üreyen bakteri kolonilerinden bir miktar alınıp steril serum fizyolojik içerisinde süspanse edilmiştir. Spektrofotometre ile ölçüm yapılarak 0,5 McFarland bulanıklığına eşdeğer (600 nm'de 0,08-0,1 arası absorbans) bulanıklık elde edilmiştir ($1x10^8$ CFU/ml). Elde edilen bu bakteri süspansiyonlarından steril pamuklu eküvyon yardımıyla bir miktar sıvı alınıp MHA agar besiyeri yüzeyine sürülmüştür. Besiyerinin yüzeyi kuruduktan sonra, steril penset yardımıyla aseptik şartlarda, numune diskleri besiyeri yüzeyine bırakılmıştır. Her iki bakteri için de kontrol antibiyotiği olarak 30 µg Amikacin içeren diskler kullanılmıştır. Her numune 3 tekrar olacak şekilde çalışılmıştır (Şekil 4.60). Ekim yapılan diskler 37°C'lik etüv içerisinde 18-24 saat boyunca inkübe edilmiştir.

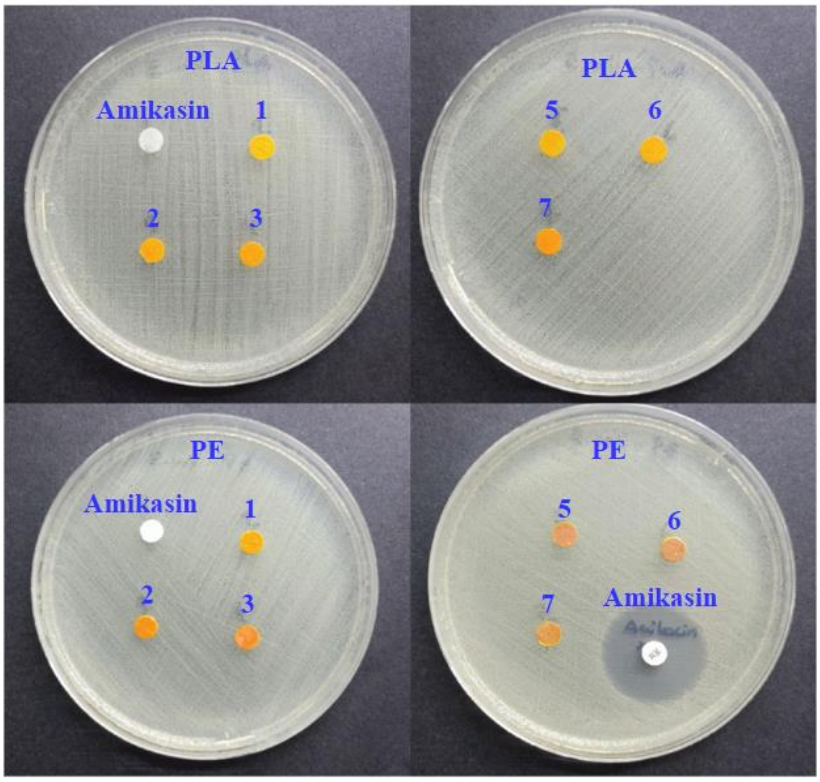


Şekil 4.60. Disklerin MHA besiyeri yüzeyine ekilmesi

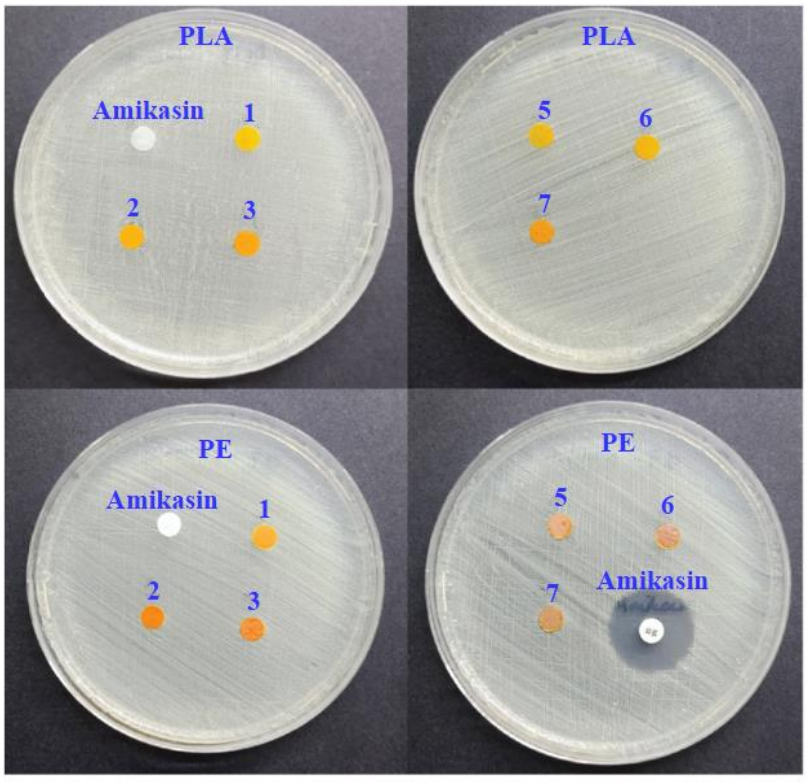
Aktif maddenin matris içerisine entegre edilmesi yeterli değildir, ortamda bulunan bakteriler üzerinde etkili olabilmesi için salınabilir olması gerekmektedir. Bu yüzden disk difüzyon testi ile aktif maddelerin matristen serbest bırakılıp bırakılmadığı kontrol edilir. Antibakteriyel aktivite testi ile ISO 22196 standardında katı yüzeyde meydana gelen bakteriyel büyümeyi ölçmek hedeflenirken, numunenin yüzeyine inokülasyon yapılarak yüzeydeki canlı bakteri sayısı (log CFU/cm^2) ile antibakteriyel etki ölçülür ve yüzeyin bakteriyi öldürme yeteneği yorumlanır (yüzeyde kalan bakteriler sayılır). CLSI disk difüzyonunda ise ajanların bakteriye olan etkisini görmek için numunenin bulunduğu disk bakterili agara konur ve bakteri inhibisyon zonu (halka çapı) ölçülür. Böylece etkin maddenin bakteriye ulaşıp etki edip etmediği yorumlanır (etken maddenin çevreye yayılması izlenir) (Balouiri, M ve diğ., 2016).

KUR ve AgNP etken maddeleri PLA/TPS ve PE/TPS matrislere eklenmiş ve disk difüzyon testi için belirli çapa sahip olacak şekilde kesilmiştir (Şekil 4.61-4.62). Disk difüzyon test sonucuna göre halojen çaplarında bir değişiklik meydana gelmemiştir. Bu durum matrislerin difüzyon kapasitesinin olmadığını düşündürür. Burada halojen çapı yoğunluğu (zone şeffaflığı) nicel değil ama karşılaştırmalı bilgi verir. Disk difüzyon testinde antibakteriyel etkinin gözlenmesi için etken maddenin filmden çıkıp agara geçmesi ve orada yayılması gerekir. PLA sıkı ve yarı kristalin moleküler yapısından dolayı etken maddenin difüzyonunu engellemiş olabilir (Arab ve diğ., 2025). KUR suda çözünmez, bu kombinasyonda hem salınamaz hem çözünemez KUR'un etkisi kısıtlı kalmaktadır. (Rostami ve diğ., 2023).

Doğrudan temaslı antibakteriyel testte PLA5-PLA6-PLA7 filmlerinden alınan %100 etkinin karşısında disk difüzyon testinde PLA örneklerinden hiçbir etki alınamamıştır. Doğrudan bakteri temasında salınım çok az miktarda dahi olsa bakteriyle temas ettiği noktada etki gösterebilmektedir. Hem KUR hem AgNP içerikli filmlerin disk difüzyon test sonuçları ise filmlerden beklenen/istenen antibakteriyel etkinin gerçekleşmediğini göstermektedir. PE/TPS matris için amikasin etrafında bulunan zone (alan) çapının büyümesi sistemin kusursuz çalıştığının göstergesidir (amikasin sadece PE matris için kontrol amaçlı sisteme entegre edilmiştir, burada PLA/TPS ve PE/TPS matris sistemleri aynıdır).



Şekil 4.61. *E. coli* disk difüzyon testi sonuçları



Şekil 4.62. *S. aureus* disk difüzyon testi sonuçları

Antagonistik Etki Testi

Antibakteriyel aktivite testi ve disk difüzyon testleri ile istenen antibakteriyel etkinin alınamaması özellikle PE/TPS matris için sistemin bir noktada çalışmasına engel bir durumun varlığını ortaya koymaktadır. PLA/TPS matris için *E. coli* bakteri türünde 48 saat sonunda KUR ve AgNP katkılı filmlerin %100 antibakteriyel etki göstermesine karşılık, PE/TPS matris bu etkiyi gösterememiştir. AgNP'nin bilinen ve literatür ile desteklenen antibakteriyel etkisi bu noktada KUR tarafından baskılanmış olabileceği düşünülmüş ve bu amaçla etken maddelerin ayrı ayrı etkinliklerinin karakterizasyonu gerçekleştirilerek iki maddenin birlikte kullanıldıklarında meydana getirmiş olabilecekleri "antagonistik etki" araştırılmıştır.

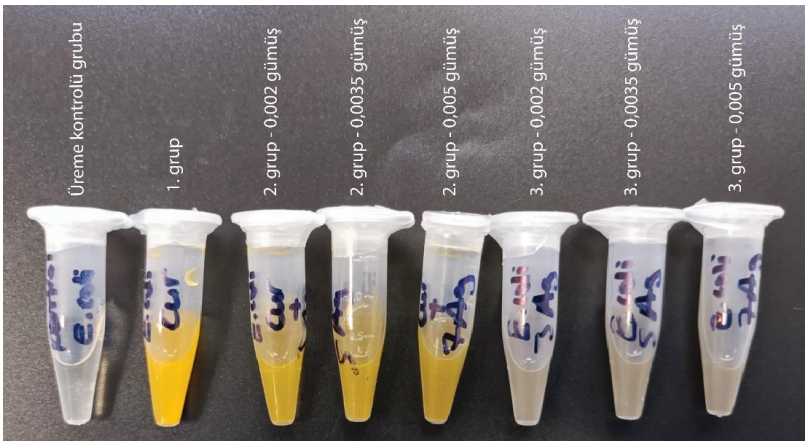
KUR etken maddesi ile AgNP birlikte bulunduklarında birbirlerinin antibakteriyel aktivitelerini etkileyip etkilemediğini tespit etmek amacıyla bu deney tasarımı gerçekleştirilmiştir. KUR ve AgNP, PLA1-7 ve PE1-7 filmleri içerisinde bulunuyorken çalışılan antibakteriyel aktivite testi, sadece etken maddeler kullanılarak çalışılabilmesi için, antibakteriyel test çalışılması esnasında birim hacimdeki bakteri sayısı ve etken madde oranları dikkate alınmış ve buna uygun şekilde ağırlıkça KUR ve AgNP tartılarak sulandırılmıştır.

Bu işlem esnasında steril Mueller-Hinton Broth (MHB) besiyeri kullanılmıştır. KUR katkısı uygun miktarda tartıldıktan sonra önce bir miktar saf alkol içerisinde çözülmüş, daha sonra steril MHB ilave edilerek uygun konsantrasyon elde edilmiştir. AgNP ise uygun miktarda tartıldıktan sonra steril MHB içerisinde sulandırılmıştır. Testte *E. coli* ATCC 8739 ve *S. aureus* ATCC 6538P standart suşları kullanılmıştır. Her iki bakteri Nutrient Agar (BioLife, İtalya) katı besiyerinde üretilmiştir. Nutrient agar katı besiyerinde üreyen bakteri kolonilerinden bir miktar alınıp MHB besiyeri içerisinde süspanse edilmiştir. Spektrofotometre ile ölçüm yapılarak 0,5 McFarland bulanıklığına eşdeğer (600 nm'de 0,08-0,1 arası absorbans) bulanıklık elde edilmiştir ($1x10^8$ CFU/ml). Elde edilen bu bakteri süspansiyonlarından sulandırmalar yapılmıştır. 3'lü deney tasarımı Tablo 4.18 ile verilmiştir ve üreme kontrolü grubu sadece MHB besiyeri ve bakterileri içeren gruptur.

Tablo 4.18. Deney grupları içerikleri

Numune	Kurkumin (g/ml)	AgNP (g/ml)
1.grup	0,005	*
2.grup	0,005	0,002
		0,0035
		0,005
3.grup	*	0,002
		0,0035
		0,005

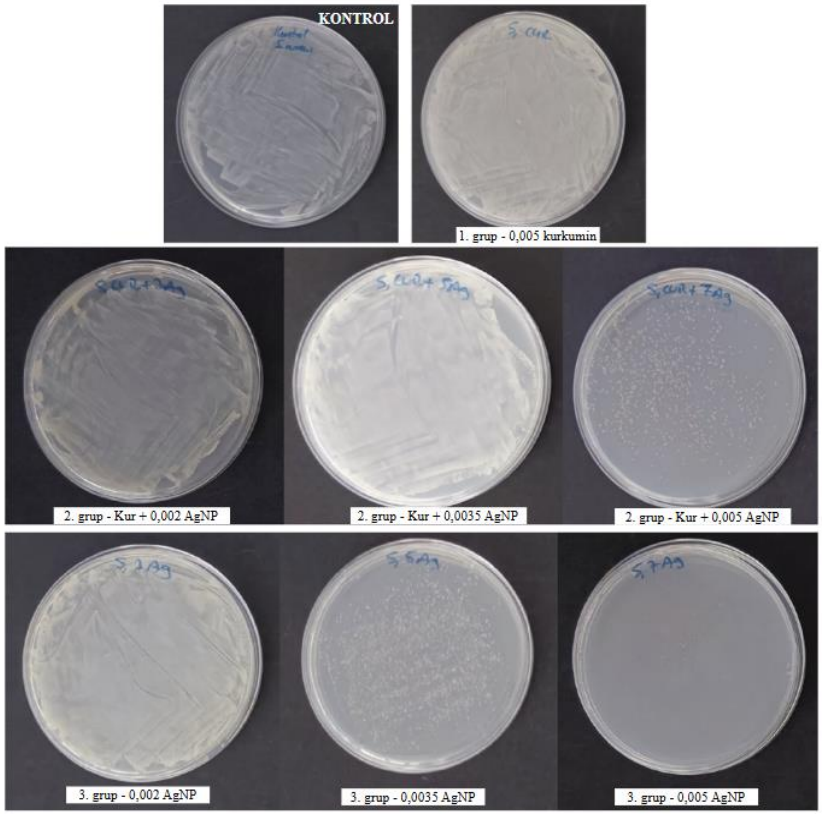
Bu solüsyonlar 1,5 ml'lik mikrosantrifüj tüpleri içerisinde hazırlanmıştır ve üzerlerine yukarıda anlatıldığı şekilde hazırlanmış bakterilerden, çalışma sıvısındaki bakteri konsantrasyonları $1x10^5$ CFU/ml olacak şekilde bakteri ilave edilmiştir (Şekil 4.63). İnkübasyon esnasında sıvı içerisindeki maddelerin homojen kalmasını sağlamak için tüpler rotating mikser cihazına koyulmuştur. Bu cihaz da 37°C'lik ısı sağlayan kabin içerisinde 24 saat boyunca inkübe edilmiştir.



Şekil 4.63. Deney grupları numuneleri

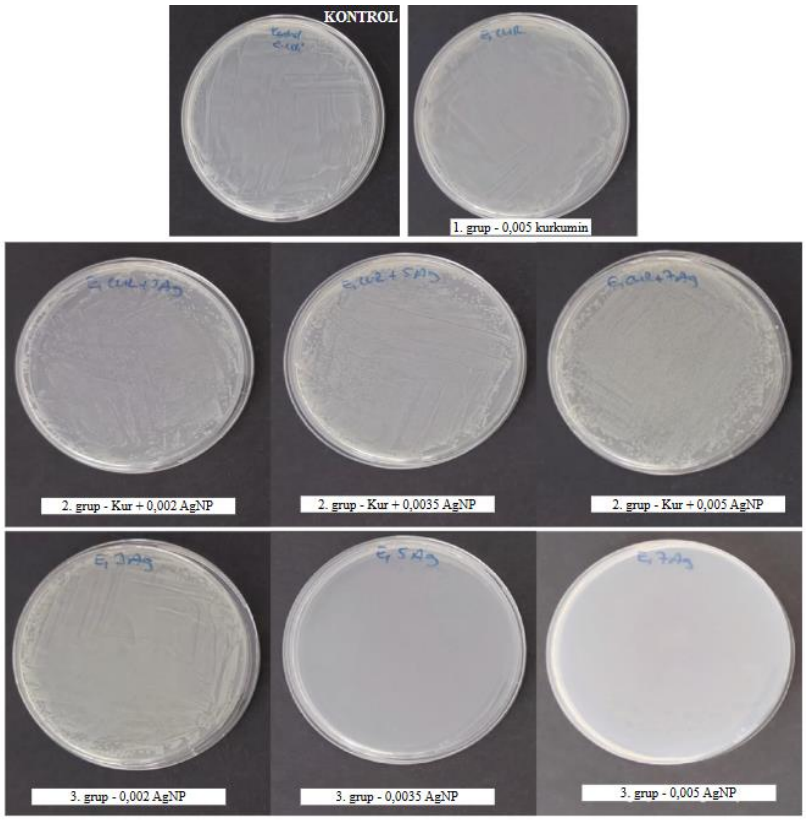
Literatürde KUR ve AgNP ayrı ayrı kullanıldığında antibakteriyel etki gösterirken birlikte formüle edildiklerinde bu etkinin azaldığı hatta ortadan kalktığı raporlanmıştır. Antagonistik etki farklı etki mekanizmaları ile açıklanmaktadır. KUR'un AgNP yüzeylerine adsorbe olması gümüş nanoparçacıklarının bakteriyel hücrelerle temasını ve

iyon salınımını sınırlayabilmektedir. Bu durum Ag^{+} iyonlarının bakteri zarlarını bozmasını ve antimikrobiyal etki göstermesini kısıtlayabilir. KUR güçlü bir antioksidandır, bu durum AgNP'lerin oluşturduğu ROS'ları nötralize edebilir. ROS, AgNP'lerin bakterileri öldürme mekanizmalarının başında geldiği için bakteriyel inhibisyon gücü zayıflamıştır (Jaiswal ve Mishra, 2018). Kompozit yapıları oluşturan her iki maddenin matris içerisinde sınırlı difüzyonu ve etkileşim bölgelerinde hapsolmaları mikroorganizmalara doğrudan ulaşmasını engellemiş olabilir. Özellikle salınımı azaltıcı etkiye sahip olan kristalin bölgelerin varlığı antibakteriyel etkinin azalmasına neden olabilmektedir. Şekil 4.64 *S. aureus* bakterileri üzerinde yapılan 3'lü grup deney numuneleri için elde edilen antibakteriyel etkiye ait görüntüleri içermektedir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, tek başına KUR'un kullanıldığında antibakteriyel etkinin yetersiz kaldığı gözlenmektedir. KUR ve AgNP yapı içerisine hibrit halinde yüklendiğinde, özellikle ağırlıkça %7 AgNP konsantrasyonunda bakterileri azaltır (inhibisyon oranı %99). KUR, AgNP etkinliğini sınırlayıcı şekilde davranmış olmalıdır ki, tek başına AgNP içeren grubun, ağırlıkça %5 AgNP (inhibisyon oranı %98) ve %7 AgNP (inhibisyon oranı %100), konsantrasyonlarının bakteriler üzerinde etkili olduğu raporlanmıştır.



Şekil 4.64. *S. aureus* üreme görüntüleri

Şekil 4.65 *E. coli* bakterileri üzerinde yapılan 3'lü grup deney numuneleri görüntülerini içermektedir. Sonuçlar, *S. Aureus* bakterilerine karşı yapılan test sonuçları ile benzer şekilde tek başına KUR'un yetersiz kaldığını açıkça göstermektedir. Etken maddeleri hibrit halinde yüklemenin *E. coli* bakterisi üzerinde belirgin bir antibakteriyel etkisi gözlenmezken, tek başına AgNP içeren grubun ağırlıkça %5 ve ağırlıkça %7 konsantrasyonlarda bakteriler üzerinde maksimum etkiye sahip olduğu karakterize edilmiş ve raporlanmıştır (inhibisyon oranı %100).



Şekil 4.65. *E. coli* üreme görüntüleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Doktora tez çalışmasının birinci ve ikinci bölümünde tamamen biyobozunur PLA/TPS ve kısmen biyobozunur PE/TPS karışımları hazırlanmış ve özellikleri karakterize edilmiştir. Bu karışımlar arasından PE matris için; 50PE/50TPS/15GMAH ve 70PE/30TPS/15GMAH, PLA matris içinse 70PLA/30TPS/10GMAH kontrol matrisleri olarak seçilmiştir. Üçüncü bölümde ise seçilen bu matrislere artan oranda yani ağırlıkça %3-5-7 oranında KUR tozu ilave edilmiş ve kompozit filmler hazırlanmıştır. Son bölümde ise elde edilen tüm filmler arasından en iyi özelliklere sahip olan 50PE/50TPS/15GMAH/7KUR ve 70PLA/30TPS/10GMAH/7KUR filmleri kontrol numunesi olarak baz alınarak bu karışımlara ağırlıkça %3-5-7 oranında AgNP eklenerek antibakteriyel özellikleri karakterize edilmiştir. Tez kapsamında elde edilen tüm kompozit filmler eriyik harmanlama metodu ile hazırlanmış ve sıcak pres ile kalıplanarak film haline getirilmiş ve karakterize edilmiştir. KUR katkısının ve KUR+AgNP katkısının filmler üzerinde oluşturduğu ısıl, mekanik, morfolojik, su temas açısı, UV geçirgenlikleri, oksijen geçirgenlikleri, renk değiştirme özellikleri ve gıda bozunma testleri incelenmiştir.

Tez çalışmasının birinci bölümünde PE/TPS karışımları ile ilgili sonuçlar irdelenmiştir ve bu kısımda özetlenmiştir. Çekme testi sonucunda artan oranda GMAH ilavesinin üç farklı karışım türünde de karışımların çekme dayanım değerlerini arttırmıştır. Karışımların GMAH ilavesi ile azalan kopmada uzama değerleri GMAH'ın TPS fazını kendine seçmesine veya GMAH içeriğinin artışının, yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında nihai ürünün mekanik özelliklerini olumsuz etkilemesine bağlanabilir. Sonuç olarak 70PE/30TPS/15GMAH ve 50PE/50TPS/15GMAH kendi grupları içerisinde en yüksek mekanik dayanım değerlerini ve nispeten iyileşmiş kopmada uzama değerlerini sergilemiştir.

DSC analizleri sonucunda, tüm karışımlar içerisinde TPS artışına bağlı olarak %kristalinite kademeli oranda artmıştır. Burada TPS varlığı normalde PE'nin kristallenme kinetiğini yavaşlatsa bile daha küçük ama daha fazla sayıda kristal çekirdekleri oluşmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda TPS'nin kendi kristallenme eğilimleri (gliserol ile plastifiye olmuş yapı) toplam kristaliniteye katkı sağlamıştır.

Ayrıca uyumlaştırıcı olarak eklenen GMAH oranı arttıkça karışımların T_m değerleri ve %kristalinite değerleri de artmıştır. Bu durum karışımlar arasındaki uyumsuzluğun hafifçe iyileştiğini göstermektedir.

FTIR analizleri incelendiğinde; uyumlaştırılmış formülasyonlarda özellikle 1650 cm^{-1}'de geniş bir tepe meydana geldiği gözlenmiş ve bunun PE/TPS kompozitindeki bağlayıcı maddenin anhidrit halkasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. 1650 cm^{-1} bölgesinde oluşan belirgin bant, TPS'nin hidroksil grubu ve bağlayıcı maddenin anhidrit gruplarıdır. 1650 ve 1022 cm^{-1} bölgelerinde oluşan bu görünür bantlar ester bağı oluşumuna atfedilir ve anhidrit halkasının kırılması nişastanın PE ile bağlanmasının bir göstergesi olarak yorumlanır. Her iki matris tipi için FTIR spektrumları incelendiğinde, 1021 cm^{-1}'de gözlenen tepenin şiddetinin 50/50 karışımında arttığını söylemek mümkündür. Özellikle uyumlaştırıcı içeren 50/50 karışımda sırasıyla 866 ve 932 cm^{-1} tepelerinin şiddetleri 70/30 karışımına kıyasla artmıştır.

Tez çalışmasının ikinci bölümünde incelenen PLA/TPS matris ve GMAH katkılı karışımlara ait sonuçlar özetlenmiştir. İki PLA tipinde de yeni nesil olmayan TPS kullanıldığında, artan oranda uyumlaştırıcının varlığı karışımın mekanik özelliklerini olumsuz etkilemiş hatta uyumlaştırıcı olmayan karışımların mekanik özellikleri daha olumlu sonuçlar göstermiştir. Burada formülasyona artan oranda eklenen GMAH, PLA ile tepkimeye girerek aşırı veya kontrolsüz bağlar oluşturabilir ve bu da karışımın esnekliğini ve çekme dayanımını olumsuz yönde etkileyebilir. Bu da malzemenin daha kırılgan olmasına yol açmış olabilir. Ayrıca GMAH'ın burada ayrı ayrı PLA ve TPS ile olan etkileşimi de önemli bir faktördür. TPS'nin amorf yapısı ve GMAH'ın bu yapı ile etkileşime girmesi PLA'nın kristal yapısının bozulmasına sebep olmuş olabilir. Yeni tip TPS (CP) ile yapılan GMAH katkılı filmlerin sonuçları değerlendirildiğinde en yüksek çekme dayanımı ve kopmada uzama değerlerine sahip olan 70PLA/30TPS/10GMAH filmi kontrol matris olarak seçilmiştir. PLA4043D ve 2003D ile yapılan kıyaslama sonucu PLA2003D ile çalışılmaya karar verilmiştir.

PLA/TPS matris için DSC test sonuçları karşılaştırıldığında, saf PLA'nın T_g değeri TPS'in nispeten amorf yapısından dolayı düşmüştür. Ağırlıkça 70/30 matris ile 50/50 matris arasında TPS oranın artmasına bağlı olarak %kristalinite değerleri artmıştır. Bu durum nişasta moleküllerinin çekirdekleştirici ajan gibi davranmasına bağlanabilir.

Ağırlıkça 50/50 matris için T_g ve %kristalinite değeri 70/30 karışıma göre azalmıştır. 2003D PLA ve TPS (CP) ile hazırlanan 70/30 PLA/TPS karışımlarının artan oranda GMAH ilavesi ile %kristalinite değerleri artmış ve en uygun karışım 70PLA/30TPS/10GMAH olarak belirlenmiştir.

PLA/TPS matris için FTIR analizleri sonuçları incelendiğinde; Uyumlaştırılmış ağırlıkça 70/30 PLA/TPS karışımında, nişastanın hidroksil gruplarının moleküller arası ve molekül içi bağlanması sonucu PLA piklerinin birleşimine atfedilen karakteristik bir pik gözlenir. Ayrıca saf PLA'da bulunan ve karakteristik olan 1740 cm^{-1}'den 1751 cm^{-1}'e kaymıştır ve bu durum aşılamanın etkin çalıştığını göstermektedir. Ayrıca oluşan yeni pikler TPS polimerinden nişastanın hidroksil gruplarıyla etkileşime girerek ester bağları oluşturduğunda meydana gelir. Hidrolize anhidritlerin bu karboksil grupları, nişastanın ve/veya gliserolün hidroksil gruplarıyla da hidrojen bağları oluşturabilir şeklinde yorumlanabilir.

Tezin üçüncü bölümünde ise birinci ve ikinci bölümde kontrol numunesi olarak seçilen 70PE/30TPS/15GMAH ve 50PE/50TPS/15GMAH ve 70PLA/30TPS/10GMAH karışımları üzerine ağırlıkça %3-5-7 oranında ilave edilen KUR tozunun tüm karakterizasyon sonuçları yorumlanmıştır.

Çekme testi sonuçlarına göre 70PE/30TPS/15GMAH matrisinde, çekme dayanımı ve kopmada uzama değerleri artan KUR içeriği ile artan oranda azalmıştır. Yüksek KUR içeriğinde çekme dayanımının daha fazla azalması, polimerler arasındaki etkileşimleri zayıflatabilen film matrisi içinde kümelenmiş KUR alanlarının oluşumundan kaynaklanıyor olabilir. Polimer matris içindeki KUR parçacıkları, polimer zincirlerinin düzgün bir şekilde paketlenerek sıralanmasını engelleyebilir, bu durum çekme dayanımının düşmesine sebep olabilir. 50PE/50TPS/15GMAH matrisinde artan oranda KUR eklenmesiyle mekanik dayanım olumlu yönde etkilenmiştir. Bu iyileşme, KUR ve PE-g-MAH arasında hidrojen bağlarının oluşumuna ve iyi dağılmış KUR molekülü tarafından sağlanan dış yük transferinden kaynaklanmaktadır. 50/50 matrisin kopma anındaki uzamadaki azalma değerleri, KUR dahil edildikten sonra düşmesi, polimerik zincirlerin sıkı paketlenmesi nedeniyle kompozitin sertliğindeki artıştan kaynaklanmaktadır.

DSC sonuçlarına göre, 70/30 PE/TPS matris için, ağırlıkça %3 KUR içeriği en yüksek %kristalinite değerlerini sergilerken %7 oranında KUR yüklemesi kontrol matrise göre daha düşük kristalinite sergilemiştir. 50/50 PE/TPS matris tipinde artan KUR oranı %kristalinite değerlerini arttırmıştır. İki matris arasında KUR kendini 50/50 matrise daha yakın olarak tanımlamıştır.

TGA analizleri sonucu; PE/TPS'e ait 70/30 ve 50/50 olan iki matris türünde de yapı içerisinde KUR oranının artmasına bağlı olarak bozunma başlangıç sıcaklıkları yükselmiştir. Bu sonuç KUR'un ısıl kararlılığı arttırması olarak yorumlanmaktadır. Artan oranda eklenen KUR ile kalıntı miktarı, ağırlıkça KUR ekleme oranı ile doğru orantılı olacak şekilde artmıştır.

pH tampon çözeltileri ile yapılan 7 günlük izleme sonucu, 70/30 PE/TPS matris türünde büyük renk değişimlerinin olmaması, KUR'un 70/30 karışımında düzgün bir şekilde dağılmamış olmasından kaynaklanıyor olabilir. 50/50 PE/TPS matris için daha 3.gün içerisinde iken üç farklı KUR yükleme oranında da özellikle pH:10'da gözle görülür renk değişiklikleri akıllı telefonun yüksek çözünürlüklü kamerası ile fotoğraflanmıştır.

Su temas açısı (WCA) sonuçlarına göre; 70PE/30TPS ve 50PE/50TPS matrislerde, hidrofobik PE ve hidrofolik TPS karışımı, TPS kaynaklı düşen WCA değerlerine sebep olmuştur. Hidrofobik KUR yapıya eklenmesi ile her iki matris türünde de WCA değeri artan oranda artmıştır.

Gıda bozunma testleri; taze tavuk eti üzerinde gerçek zamanlı izleme ile gerçekleştirilmiş ve 50PE/50TPS/15GMAH matrisinin %3-5-7 KUR içeren filmleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Özellikle %7 KUR içeriğinde pH: 10'da bir renk değişimi gözlemlenmiştir. Tavuk eti bozulduğunda salınan TVBN seviyesinin, ortamın pH değerini 10 yapmak için yeterli gelmemiş olabileceği yapılan literatür araştırmalarına dayanarak yorumlanmıştır.

SEM analizi sonucu; 70/30 PE/TPS karışımlardaki nişasta parçacıkları numunelerin kırılması sırasında matriste açıkça boşluklar bırakmış bu durum uyumlaştırıcı varlığında iyileşmiştir. 50PE/50TPS matris türünde TPS artık sürekli faz gibi davranmış ve

uyumlaştırıcı etkisi ile bağlanma süreci açıkça yoğunlaşmış, 70/30 karışımındaki açıkça görülebilen boşluklar ortadan kalkmıştır.

FTIR analizleri sonucu, yapıya eklenen KUR ile 3247 ile 3233 cm^{-1} arasında meydana gelen değişim, O-H gerilmeleri olarak adlandırılır ve bu KUR'un fenolik yapısını ve hidrojen bağ yapısındaki değişimi gösterir. KUR ile matris içerisinde moleküler etkileşim değişmiş özellikle de hidrojen bağları uyumlu bir kararlılık kazanmıştır. Mevcut bantların şiddetlenerek yer değiştirmeleri ise KUR'un yapıya sadece fiziksel değil etkileşimli bir birleşme ile karıştığını destekliyor.

UV-Vis test sonuçlarına göre, 50PE/50TPS/15GMAH matrisine artan oradan eklenen KUR ile absorbans değerleri artmış ve ışığın geçişi azalmıştır. KUR'un doymamış bağlar açısından zengin olan ve böylece ultraviyole radyasyonun emilimini kolaylaştıran fenolik yapısı filmlerin UV bariyer performansının KUR eklenerek artırılabileceğini düşündürmektedir.

Oksijen geçirgenliği test sonuçları, artan oranda KUR'un 50PE/50TPS/15GMAH filmlerin oksijen bariyerini iyileştirdiğini göstermektedir. Özellikle gıda ambalajı için hem renk değiştirebilen hem oksijen geçişini engelleyen bu formülasyondaki bir film gelecek vaat etmektedir.

PLA/TPS (70/30) matris için çekme testi sonuçlarına göre; ağırlıkça KUR'un yükleme oranı arttıkça çekme dayanımı iyileşmiştir. KUR fenolik hidroksil grupları PLA/TPS ile hidrojen bağları oluşturabildiği ve bu bağların polimer zincirleri arasında daha iyi bağlanma sağlayarak çekme dayanımının artmasına sebep olabileceği yorumlanmıştır. Ayrıca KUR çekirdekleştirici ajan etkisi ile malzemenin kristalinite değerlerine katkıda bulunarak daha yüksek kristalin yapı oluşturabilmektedir, bu durum mekanik dayanıklığı arttırmış olabilir. Yapı içerisindeki KUR oranı arttıkça zincir hareketliliği azalmış ve bu azalmanın sonucu kopmada uzama değerlerinde kayıp yaşamıştır.

DSC sonuçları değerlendirildiğinde artan oranda KUR, 70PLA/30TPS/10GMAH matrisinin %kristalinite değerlerini arttırmıştır. Bu durum çekme testi sonuçları ile tutarlıdır.

TGA sonuçlarına göre; 70PLA/30TPS/10GMAH film yapısı içerisine artan oranda eklenen KUR ile ısıl kararlılık bir miktar azalmıştır, böylece ısıl oksidasyon sırasında polimer bozunma sürecinin de hızlanacağı düşünülür. KUR konsantrasyonu arttıkça kalıntı miktarı da yükselmiştir. Kalıntıda meydana gelen bu artış, KUR'un ısıl kararlılığına bağlanabilir. Sonuç olarak KUR ilavesi ile ısıl bozunma başlangıç sıcaklıklarında meydana gelen küçük değişikliklerin ısıl stabilitesi üzerinde önemli etkileri yoktur.

pH tampon çözeltileri ile yapılan 7 günlük izleme sonucunda; 70PLA/30TPS matris içerisinde bulunan polar PLA yapısının, PE yapısının aksine su bazlı çözeltilerle daha iyi temas kurduğunu göstermektedir. Bu durum KUR'un moleküler yapısını etkiler ve renk değişimleri PE matrisin aksine daha fazla belirgin hale gelir. 4 ile 7 gün arasında filmler turuncudan kahverengine gözle görünür şekilde renk değişimi sergilemiştir.

Su temas açısı (WCA) ölçümleri; PE matrise göre hidrofolik yapı sergileyen PLA kaynaklı olarak 70PLA/30TPS için WCA değeri 63,2° olarak ölçülmüştür. Bu düşüş artan KUR içeriği ile 74,5° değerine kadar iyileştirilmiştir.

Gıda bozunma testleri; taze tavuk eti üzerinde gerçek zamanlı izleme ile 70PLA/30TPS/10GMAH matrisinin pH tampon çözeltilerinde en iyi renk değişimi sergileyen %5 ve %7 KUR içeren filmleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. 4. gün sonunda sarıdan koyu sarıya gözle görülür şekilde renk değiştiren filmlerin 5.gün sonunda kahverengi olduğu açıkça gözlenmiştir.

SEM analizine göre; uyumlulaştırılmamış 70PLA/30TPS karışımı ciddi faz kesintileri sergilerken, GMAH ilavesi arayüz yapışmasını büyük ölçüde iyileştirmiştir. %5 ve %7 KUR içeriği yapıda büyük değişikliklere neden olmamıştır. KUR ekstrüzyon işlemi sırasında nişasta granüllerinin parçalanmasını ve çözünmesini önleyerek uyumlaştırıcının etkisini azaltabilmektedir. Bu nedenle, %7 üzeri KUR yapıda tekrar daha büyük kümeler oluşturabilir.

FTIR sonuçları, 70PLA/30TPS matris için; KUR'un farklı konsantrasyonlarda dahil edilmesinin PLA'nın yapısal değişimi üzerindeki etkilerinin analizinde, TPS ve GMAH'dan gelen 3392 cm^{-1}'de fenolik kısmın O-H gerilme titreşimlerinin karşılığı olan

karakteristik tepeler sergiledi. Bu pik artan KUR oranı ile baskılanmış hatta %7KUR içeriğinde tamamen kaybolmuştur.

UV-Vis test sonuçlarına göre, 70PLA/30TPS/10GMAH matrisine artan oradan eklenen KUR ile absorbans değerleri artmış ve ışığın geçişi azalmıştır. Biyokompozit akıllı filmlerin UV bariyer performansının KUR eklenerek artırılabileceğini düşündürmektedir.

Oksijen geçirgenliği test sonuçları, artan oranda KUR'un 70PLA/30TPS/10GMAH filmlerin oksijen bariyerini iyileştirmiştir. Özellikle gıda ambalajı için hem renk değiştirebilen hem oksijen geçişini engelleyen bu formülasyondaki bir film gelecek vaat etmektedir.

Tezin dördüncü bölümünde, en iyi özellikleri sergileyen KUR katkılı filmler kontrol numunesi olarak seçilmiş (50PE/50TPS/15GMAH ve 70PLA/30TPS/10GMAH) ve artan oranda AgNP ilave edilerek, ısıl, mekanik ve antibakteriyel özellikleri karakterize edilmiştir.

Çekme testi sonuçları, 70PLA/30TPS/10GMAH/7KUR filmine %3-5-7 oranında eklenen AgNP ile çekme dayanımının ve kopmada uzama değerlerinin azaldığını gösterir. %3 yükleme oranında çekme dayanımı maksimum değere ulaşırken (31,2 MPa), %7 yükleme oranında 5,4 MPa değerine kadar düşmüştür. Bu durum yapı içerisinde topaklaşmaların oluşmasına atfedilir. 50PE/50TPS/15GMAH/7KUR filmine artan oranda eklenen AgNP ile çekme dayanımı ve kopmada uzama değerleri azalmıştır.

DSC analizi sonuçlarına göre; 70PLA/30TPS/10GMAH/7KUR/3AgNP en yüksek %kristalinite değerini sergilerken, KUR miktarı arttıkça %kristalinite azalmıştır. 50PE/50TPS/15GMAH matrisi içinde geçerli olan bu durum, fazla yükleme oranlarında KUR + AgNP'nin topaklaşmalarına bağlanmaktadır.

TGA analizleri sonucunda; PLA/TPS matris için yapı içerisinde AgNP oranı arttıkça bozunma başlangıç sıcaklıkları önce bir miktar artmış sonra azalmıştır. PE/TPS matris tipinde ise doğrusal oranda azalmıştır. PLA/TPS matrisin aksine 50PE/50TPS/7KUR kontrol matrisine ağırlıkça %3-5-7 oranında eklenen AgNP ile başlangıç bozunma sıcaklıkları azalmıştır. PE'in hidrofobik yapısı nedeni ile AgNP nanopartikülleri homojen bir dağılım sergileyememiş ve yapıda topaklaşmalar oluşmuş olabilir.

Su temas açısı sonuçlarına göre (WCA); PLA/TPS matris için WCA değeri artan oranda AgNP ile azalmıştır. Bu durum AgNP'lerin film matrisindeki etkileşimleri bozması, yüzey gerilimini azaltması ve yüksek yükleme oranlarının yapıda topaklaşmalar oluşturmuş olmasından kaynaklanabilir. PE/TPS matris içinde benzer sonuçlar gözlenmiştir, sadece PE'nin hidrofobik yapısı nedeni ile temas açısı değerleri bu matris türünde PLA matrise göre daha yüksektir.

Antibakteriyel aktivite testi sonuçlarına göre; PLA5-6-7 numuneleri 24 ve 48 saat sonunda sadece *E. coli* bakteri türünde %100 etki göstermiştir. Disk difüzyon test sonucunda iki matris türü içerisine eklenen etken maddelerin disklerden difüze olmadığı gözlenmiştir. Son olarak iki etken maddenin birlikte eklenmesinin sinerjik değil antagonistik etki yarattığı yapılan "antagonistik etki" testi ile kanıtlanmıştır.

Sonuçlar, tüm sentetik boyar maddelerin aksine doğal yapısı ile KUR'nin tazelik izleyen indikatör olarak kullanılabileceğini göstermiştir. KUR, filmlerde akıllı davranış sergileyerek etkin renk değiştirme özellikleri sergilemiş bunun yanında aynı zamanda mekanik, ısıl ve bariyer özellikleri iyileştirmede göstermiş olduğu sonuçlar ile katkı malzemesi olarak da kullanılabileceği sonucunu ortaya çıkarmıştır. Böylelikle nispeten düşük maliyetli, doğa dostu, tüketiciyle iletişim kurarak tüketiciyi bozulmuş ürünü satın almaya karşı koruyabilen, sürdürülebilir kompozitler filmler elde edilmiştir.

Tüm doktora tezi sürecinde edinilen deneyimlerden yola çıkarak ileride bu konu özelinde aşağıdaki çalışmaların yapılabileceği öngörülerek önerilmektedir.

- Özellikle PLA/TPS karışımları için PLA-g-MAH yüksek yükleme oranlarında etkili sonuçlar göstermiştir. Bu yüzden gıda ambalajında bu yükleme oranlarını azaltabilmek için FDA onaylı farklı uyumlaştırıcılar denenmelidir.
- TPS miktarının artan oranda kullanımının göstermiş olduğu mekanik etkiler farklı nişasta türünden elde edilen TPS ile karşılaştırmalı çalışılarak üstünlükleri ortaya koyulabilir.
- Taze tavuk eti için yapılan gıda bozunma testleri TVB-N içeriği daha yüksek olan türler üzerinde denenebilir (karides, sazan balığı gibi).
- Hibrit olarak eklenen KUR ve AgNP birlikteyken istenen etkiyi gösteremediği için farklı antibakteriyel maddeler KUR ile birlikte denenebilir.

KAYNAKLAR

Abdellatief, A., & Welt, B. A. (2013). Comparison of New Dynamic Accumulation Method for Measuring Oxygen Transmission Rate of Packaging Against the Steady-State Method Described by ASTM D3985. *Packaging Technology and Science*, *26*(5), 281-288.

Abdollahi, M. F., Zandi, M., Shokrollahi, P., & Ehsani, M. (2015). Synthesis and Characterization of Curcumin Segmented Polyurethane with Induced Antiplatelet Activity. *Journal of Polymer Research*, *22*, 1-10.

Abera, G., Woldeyes, B., Demash, H. D., & Miyake, G. (2020). The Effect of Plasticizers on Thermoplastic Starch Films Developed From the Indigenous Ethiopian Tuber Crop Anchote (Coccinia Abyssinica) Starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, *155*, 581-587.

Abolghasemi MM, Sobhi M., Piryaei M., (2016) Preparation of A Novel Green Optical pH Sensor Based on İmmobilization of Red Grape Extract on Bioorganic Agarose Membrane. *Sensors Actuators B Chemical*, *224*:391-395.

Aburto, J., Thiebaud, S., Alric, I., Borredon, E., Bikiaris, D., Prinos, J., & Panayiotou, C. (1997). Properties of Octanoated Starch and Its Blends with Polyethylene. *Carbohydrate Polymers*, *34*(1-2), 101-112.

Ahamed, M., AlSalhi, M. S., & Siddiqui, M. K. J. (2010). Silver Nanoparticle Applications and Human Health. *Clinica Chimica Acta*, *411*(23-24), 1841-1848.

Ahmad, N. A., Yook Heng, L., Salam, F., Mat Zaid, M. H., & Abu Hanifah, S. (2019). A Colorimetric pH Sensor Based on Clitoria Sp and Brassica Sp for Monitoring of Food Spoilage Using Chromametry. *Sensors*, *19*(21), 4813.

Ahmed, I., Lin, H., Zou, L., Li, Z., Brody, A. L., Qazi, I. M., Sun, L. (2018). An Overview of Smart Packaging Technologies for Monitoring Safety and Quality of Meat and Meat Products. *Packaging Technology and Science*, *31*(7), 449-471.

Akash, M. S. H., Rehman, K. (2019). Essentials of Pharmaceutical Analysis (1st ed.). Singapore: *Springer*.

Akhila, K., Sultana, A., Ramakanth, D., & Gaikwad, K. K. (2023). Monitoring Freshness of Chicken Using Intelligent pH Indicator Packaging Film Composed of Polyvinyl Alcohol/Guar Gum Integrated with Ipomoea Coccinea Extract. *Food Bioscience*, *52*, 102397.

Aleksanyan, K. V., Smykovskaya, R. S., Samoilova, N. A., Novikov, V. A., Shakhov, A. M., Aybush, A. V., & Ryzhmanova, Y. V. (2024). Development of Poly (Lactic Acid)-Based Biocomposites with Silver Nanoparticles and Investigation of Their Characteristics. *Polymers*, *16*(19), 2758).

Alikarami, N., Abrisham, M., Huang, X., Panahi-Sarmad, M., Zhang, K., Dong, K., & Xiao, X. (2022). Compatibilization of PLA Grafted Maleic Anhydrate Through Blending of Thermoplastic Starch (TPS) and Nanoclay Nanocomposites for The Reduction of Gas Permeability. *International Journal of Smart and Nano Materials*, *13*(1), 130-151.

Alizadeh-Sani, M.; Tavassoli, M.; Mohammadian, E.; Ehsani, A.; Khaniki, G. J.; Priyadarshi, R.; Rhim, J.-W. (2021), pH-Responsive Colour Indicator Films Based on Methylcellulose/Chitosan Nanofiber and Barberry Anthocyanins for Real-Time Monitoring of Meat Freshness. *International Journal of Biological Macromolecules*, *166*, 741.

Allen, K. A. (2012). Processing Thermoplastic Composites. Peters, S. T., (Ed.) Handbook of Composites (1st ed.) in (1-17). Boston: *Springer*.

Almasi, H., Forghani, S., & Moradi, M. (2022). Recent Advances on Intelligent Food Freshness Indicators: An Update on Natural Colorants and Methods of Preparation. *Food Packaging and Shelf Life*, *32*, 100839.

Almeida, C. M., Magalhães, J. M., Souza, H. K., & Gonçalves, M. P. (2018). The Role of Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvent and Curcumin on Chitosan Films Properties. *Food Hydrocolloids*, *81*, 456-466.

Alqadi, M. K., Al-Khateeb, H. M., Alzoubi, F. Y., & Migdadi, A. B. (2025). Synthesis and Characterization of Polymer Nanocomposite Films Based on PEO/AgNPs-PVP: Structural, Thermal, Optical, and Electrical Properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 35*(2), 1281-1291.

Altayan, M. M., & Al Darouich, T. (2021). Study of the Properties of Polyethylene/Thermoplastic Starch Blends: Determination of the Critical Compatibilizer Concentration. *Polymer Science Series B, 63*, 152-160.

Alves, T. F., Chaud, M. V., Grotto, D., Jozala, A. F., Pandit, R., Rai, M., & Dos Santos, C. A. (2018). Association Of Silver Nanoparticles and Curcumin Solid Dispersion: Antimicrobial and Antioxidant Properties. *Aaps Pharmscitech*, *19*, 225-231.

Amalraj, A., Pius, A., Gopi, S., & Gopi, S. (2017). Biological Activities of Curcuminoids, Other Biomolecules from Turmeric and Their Derivatives Review. *Journal of Traditional and Complementary Medicine*, *7*(2), 205-233.

Appendini, P., & Hotchkiss, J. H. (2002). Review of Antimicrobial Food Packaging. *Innovative Food Science & Emerging Technologies, 3*(2), 113-126.

Arab, N., Sayadi, M. H., & Barani, H. (2025). Development and Characterization of Pectin/PVA and PLA Composite Nanofibers for Controlled Curcumin Release and Antibacterial Applications. *Bio Nanoscience*, *15*(2), 1-15.

Araiza-Calahorra, A., Akhtar, M., & Sarkar, A. (2018). Recent Advances in Emulsion-Based Delivery Approaches for Curcumin: from Encapsulation to Bioaccessibility.

Trends in Food Science & Technology, *71*, 155-169.

Arboleda, G. A., Montilla, C. E., Villada, H. S., & Varona, G. A. (2015). Obtaining A Flexible Film Elaborated from Cassava Thermoplastic Starch and Polylactic Acid. *International Journal of Polymer Science, 2015*(1), 627268.

Arrieta, M. P., López, J., Ferrándiz, S., & Peltzer, M. A. (2013). Characterization of PLA-Limonene Blends for Food Packaging Applications. *Polymer Testing*, *32*(4), 760-768.

Arumugasamy, S. K., Selvarajoo, A., & Tariq, M. A. (2020). Artificial Neural Networks Modelling: Gasification Behaviour of Palm Fibre Biochar. *Materials Science for Energy Technologies*, *3*, 868-878.

Asahara, H., Wu, W., Asoh, T. A., Hsu, Y. I., Inoue, T., & Uyama, H. (2025). Surface Modification of Polylactic Acid using Photo-activated Chlorine Dioxide Process: Surface Properties and Dissimilar Adhesion. *Materials Advances*, *6*, 1608-1612.

Aslan, H. Ç., & Kaya, M. A. (2023). Harmanlamaya Uygun Termoplastik Nişasta Üretimi ve Termoplastik Nişasta/Polietilen Harmanlarının Morfolojik, Termal, Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, *38*(3), 1547-1560.

Athira, G. K., & Jyothi, A. N. (2014). Preparation and Characterization of Curcumin-Loaded Cassava Starch Nanoparticles with Improved Cellular Absorption. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, *6*(10), 171-176.

Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience*, *4*(9), 835-864.

Averous, L. (2004). Biodegradable Multiphase Systems Based On Plasticized Starch: A Review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, *44*(3), 231-274.

Averous, L., & Boquillon, N. (2004). Biocomposites Based on Plasticized Starch: Thermal and Mechanical Behaviours. *Carbohydrate Polymers*, *56*(2), 111-122.

Babaei-Ghazvini, A., Shahabi-Ghahfarrokhi, I., & Goudarzi, V. (2018). Preparation of UV-Protective Starch/Kefiran/ZnO Nanocomposite as A Packaging Film: Characterization. *Food Packaging and Shelf Life*, *16*, 103-111.

Balbinot-Alfaro, E., Craveiro, D. V., Lima, K. O., Costa, H. L. G., Lopes, D. R., & Prentice, C. (2019). Intelligent Packaging with pH Indicator Potential. *Food Engineering Reviews*, *11*, 235-244.

Baldino, L., Cardea, S., & Reverchon, E. (2017). Biodegradable Membranes Loaded with Curcumin to be Used as Engineered Independent Devices in Active Packaging. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. *71*, 518-526.

Balouiri, M., Sadiki, M., & Ibnsouda, S. K. (2016). Methods for in Vitro Evaluating Antimicrobial Activity: A Review. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, *6*(2), 71-79.

Bamian, M., Pajohi-Alamoti, M., Azizian, S., Nourian, A., & Tahzibi, H. (2023). An Electrospun Polylactic Acid Film Containing Silver Nanoparticles and Encapsulated Thymus Daenensis Essential Oil: Release Behavior, Physico-Mechanical and Antibacterial Studies. *Journal of Food Measurement and Characterization*, *17*(4), 3450-3463.

Barska A., Wyrwa J., (2016), Consumer Perception Of Active And Intelligent Food Packaging. *Problems of Agricultural Economics*, *4*, 138-159.

Bassolé, I. H. N., & Juliani, H. R. (2012). Essential Oils in Combination and Their Antimicrobial Properties. *Molecules*. *17*(4), 3989-4006.

Bekbölet, M. (1990). Light Effects on Food. *Journal of Food Protection*, *53*(5), 430-440.

Bekhit, A. E. D. A., Holman, B. W., Giteru, S. G., & Hopkins, D. L. (2021). Total Volatile Basic Nitrogen (TVB-N) and Its Role in Meat Spoilage: A Review. *Trends in Food Science & Technology*, *109*, 280-302.

Bélteky, P., Rónavári, A., Igaz, N., Szerencsés, B., Tóth, I. Y., Pfeiffer, I., & Kónya, Z. (2019). Silver nanoparticles: Aggregation Behavior in Biorelevant Conditions and Its Impact on Biological Activity. *International Journal of Nanomedicine*, 667-687.

Bhandari, B. R., & Howes, T. (1999). Implication of Glass Transition for the Drying and Stability of Dried Foods. *Journal of Food Engineering*, *40*(1-2), 71-79.

Bich, V. T., Thuy, N. T., Binh, N. T., Huong, N. T. M., Yen, P. N. D., & Luong, T. T. (2009). Structural And Spectral Properties of Curcumin and Metal-Curcumin Complex Derived from Turmeric (Curcuma Longa). *Physics and Engineering of New Materials,* S: 271-278. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Biegańska, M., Gwiazdowska, D., Kozak, W., & Marchwińska, K. (2014). The Use of TTI Indicators for Quality Monitoring of Freshly Squeezed Juices. *Proceedings of The International Forum on Agri-Food Logistics II Domestic Scientific Conference*, Agrologistyka.

Bigelow, W. C., Pickett, D. L., & Zisman, W. A. (1946). Oleophobic Monolayers: I. Films Adsorbed from Solution in Non-Polar Liquids. *Journal of Colloid Science*, *1*(6), 513-538.

Bikiaris, D., & Panayiotou, C. (1998). LDPE/Starch Blends Compatibilized with PE-G-MA Copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, *70*(8), 1503-1521.

Boonkanon, C., Phatthanawiwat, K., Wongniramaikul, W., & Choodum, A. (2020). Curcumin Nanoparticle Doped Starch Thin Film as A Green Colorimetric Sensor

for Detection of Boron. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *224*, 117351.

Boonprasith, P., Wootthikanokkhan, J., & Nimitsiriwat, N. (2013). Mechanical, Thermal, And Barrier Properties of Nanocomposites Based on Poly (Butylene Succinate) /Thermoplastic Starch Blends Containing Different Types of Clay. *Journal of Applied Polymer Science*, *130*(2), 1114-1123.

Bovi, G. G., Caleb, O. J., Linke, M., Rauh, C., & Mahajan, P. V. (2016). Transpiration and Moisture Evolution in Packaged Fresh Horticultural Produce and the Role of Integrated Mathematical Models: A Review. *Biosystems Engineering*, *150*, 24-39.

Boziaris, I. S., & Parlapani, F. F. (2017). Specific Spoilage Organisms (SSOs) in Fish. *The Microbiological Quality of Food*, 61-98.

Böhme, K., Fernández-No, I. C., Barros-Velázquez, J., Gallardo, J. M., Cañas, B., & Calo-Mata, P. (2011). Rapid Species Identification of Seafood Spoilage and Pathogenic Gram-Positive Bacteria by MALDI-TOF Mass Fingerprinting. *Electrophoresis*, *32*(21), 2951-2965.

Brandelli, A. (2015). Nanobiotechnology Strategies for Delivery of Antimicrobials in Agriculture and Food. *Nanotechnologies in Food and Agriculture*. 119-139.

Brennan, D. J., Haag, A. P., White, J. E., & Brown, C. N. (1998). High-Barrier Poly (Hydroxy Amide Ethers): Effect of Polymer Structure on Oxygen Transmission Rates. *2. Macromolecules*, *31*(8), 2622-2630.

Brockmeier, N. F. (1968). The Effect of Temperature on the Infrared Absorption Frequencies of Polyethylene and Ethylene–Propylene Copolymer Films. *Journal of Applied Polymer Science*, *12*(9), 2129-2140.

Brody, A. L., Bugusu, B., Han, J. H., Sand, C. K., & McHugh, T. H. (2008). Innovative Food Packaging Solutions. *Journal of Food Science*, *73*(8), 107-116.

Brostow, W., & Zhang, D. (2020). Tensile Elongation at Break for Polymers Related to Vickers Hardness. *Materials Letters*, *276*, 128179.

Burgos, N., Martino, V. P., & Jiménez, A. (2013). Characterization and Ageing Study Of Poly (Lactic Acid) Films Plasticized with Oligomeric Lactic Acid. *Polymer Degradation and Stability*, *98*(2), 651-658.

Calister W. D., (2007) Materials Science and Engineering, 7th ed., *John Wiley & Sons Inc*, New York.

Cao, L., Ma, Q., Liang, T., Sun, G., Chi, W., Zhang, C., & Wang, L. (2019). A Semen Cassia Gum-Based Film with Visual–Olfactory Function for Indicating the Freshness Change of Animal Protein-Rich Food. *International Journal of Biological Macromolecules*, 133, 243-252.

Carbone, M., Donia, D. T., Sabbatella, G., & Antiochia, R. (2016). Silver Nanoparticles in Polymeric Matrices for Fresh Food Packaging. *Journal of King Saud University-Science*, *28*(4), 273-279.

Carneiro da Silva, L. R., Rios, A. D. O., & Campomanes Santana, R. M. (2023). Polymer Blends of Poly (Lactic Acid) and Starch for the Production of Films Applied in Food Packaging: A Brief Review. *Polymers From Renewable Resources*, *14*(2), 108-153.

Carrasco, F., Pagès, P., Gámez-Pérez, J., Santana, O. O., & Maspoch, M. L. (2010). Processing of Poly (Lactic Acid): Characterization of Chemical Structure, Thermal Stability and Mechanical Properties. *Polymer Degradation and Stability*, *95*(2), 116-125.

Chan, Q. H., Alias, S. A., Quek, S. W., Ng, C. Y., & Ku Marsilla, K. I. (2023). A Review of the Preparations, Properties, and Applications of Smart Biodegradable Polymers. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, *62*(10), 1273-1289.

Chauhan, S., Raghu, N., & Raj, A. (2021). Effect of Maleic Anhydride Grafted Polylactic Acid Concentration on Mechanical and Thermal Properties of Thermoplasticized Starch Filled Polylactic Acid Blends. *Polymers and Polymer Composites*, *29*, 400-410.

Chen, H. Z., Zhang, M., Bhandari, B., & Yang, C. H. (2020). Novel pH-Sensitive Films Containing Curcumin and Anthocyanins to Monitor Fish Freshness. *Food Hydrocolloids*, *100*, 105438.

Chen, Z., Xia, Y., Liao, S., Huang, Y., Li, Y., He, Y., & Li, B. (2014). Thermal Degradation Kinetics Study of Curcumin with Nonlinear Methods. *Food Chemistry*, *155*, 81-86.

Cheng, H. Y., Yang, Y. J., Li, S. C., Hong, J. Y., & Jang, G. W. (2015). Modification And Extrusion Coating of Polylactic Acid Films. *Journal of Applied Polymer Science*, *132*(35).

Cheng, H., Xu, H., McClements, D. J., Chen, L., Jiao, A., Tian, Y., & Jin, Z. (2022). Recent Advances in Intelligent Food Packaging Materials: Principles, Preparation and Applications. *Food Chemistry*, *375*(131738).

Chinachoti, P. (1996). Characterization of Thermo-Mechanical Properties in Starch and Cereal Products. *Journal of Thermal Analysis*, *47*(1), 195-213.

Chocyk, D., Gladyszewska, B., Ciupak, A., Oniszczuk, T., Moscicki, L., & Rejak, A. (2015). Influence of Water Addition on Mechanical Properties of Thermoplastic Starch Foils. *International Agrophysics*, *29*(3).

Chokshi, R., & Zia, H. (2004). Hot-Melt Extrusion Technique: A Review. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, *3*, 3-16.

Clasen, S. H., Müller, C. M., & Pires, A. T. (2015). Maleic Anhydride as A Compatibilizer and Plasticizer in TPS/PLA Blends. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *26*(8), 1583-1590.

Coates, J. (2000). Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, *12*, 10815-10837.

Collazo-Bigliardi, S., Ortega-Toro, R., & Chiralt, A. (2019). Using Lignocellulosic Fractions of Coffee Husk to Improve Properties of Compatibilised Starch-PLA Blend Films. *Food Packaging and Shelf Life*, *22*, 100423.

Comi, G., & Iacumin, L. (2025). Spoilage of Meat and Fish. *The Microbiological Quality of Food*, 221-248.

Cvek, M., Paul, U. C., Zia, J., Mancini, G., Sedlarik, V., & Athanassiou, A. (2022). Biodegradable Films of PLA/PPC and Curcumin as Packaging Materials and Smart Indicators of Food Spoilage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *14*(12), 14654-14667.

D'Almeida, A. P., & de Albuquerque, T. L. (2024). Innovations in Food Packaging: From Bio-Based Materials to Smart Packaging Systems. *Processes*, *12*(10), 2085.

Dang, K. M., & Yoksan, R. (2021). Thermoplastic Starch Blown Films with Improved Mechanical and Barrier Properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, *188*, 290-299.

Datta, D., & Halder, G. (2018). Enhancing Degradability of Plastic Waste by Dispersing Starch into Low-Density Polyethylene Matrix. *Process Safety and Environmental Protection*, *114*, 143-152.

De Albuquerque, T. L., Júnior, J. E. M., de Queiroz, L. P., Ricardo, A. D. S., & Rocha, M. V. P. (2021). Polylactic Acid Production from Biotechnological Routes: A Review. *International Journal of Biological Macromolecules*, *186*, 933-951.

De Campos, S. S., de Oliveira, A., Moreira, T. F. M., da Silva, T. B. V., da Silva, M. V., Pinto, J. A., & Leimann, F. V. (2019). TPCS/PBAT Blown Extruded Films Added with Curcumin as A Technological Approach for Active Packaging Materials. *Food Packaging and Shelf Life*, *22*, 100424.

De Castro, L. L., Silva, L. G., Abreu, I. R., Braz, C. J., Rodrigues, S. C., Moreira-Araújo, R. S. D. R., & Alves, T. S. (2024). Biodegradable PBAT/PLA Blend Films Incorporated with Turmeric and Cinnamomum Powder: A Potential Alternative for Active Food Packaging. *Food Chemistry*, *439*, 138146.

De Oliveira Filho, J. G., Braga, A. R. C., de Oliveira, B. R., Gomes, F. P., Moreira, V. L., Pereira, V. A. C., & Egea, M. B. (2021). The Potential of Anthocyanins in Smart, Active, and Bioactive Eco-Friendly Polymer-Based Films: A Review. *Food Research International*, *142*, 110202.

De Roover, B., Sclavons, M., Carlier, V., Devaux, J., Legras, R., & Momtaz, A. (1995). Molecular Characterization of Maleic Anhydride-Functionalized Polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *33*(5), 829-842.

Detyothin, S., Selke, S. E., Narayan, R., Rubino, M., & Auras, R. A. (2015). Effects Of Molecular Weight and Grafted Maleic Anhydride of Functionalized Polylactic Acid Used in Reactive Compatibilized Binary and Ternary Blends of Polylactic Acid and Thermoplastic Cassava Starch. *Journal of Applied Polymer Science*, *132*(28).

Dirpan, A., Latief, R., Syarifuddin, A., Rahman, A. N. F., Putra, R. P., & Hidayat, S. H. (2018, Mayıs). The Use of Colour Indicator as A Smart Packaging System for Evaluating Mangoes Arummanis (Mangifera Indica L. var. Arummanisa) Freshness. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, *157*, 012031.

Do Val Siqueira, L., Arias, C. I. L. F., Maniglia, B. C., & Tadini, C. C. (2021). Starch-Based Biodegradable Plastics: Methods of Production, Challenges and Future Perspectives. *Current Opinion in Food Science*, *38*, 122-130.

Dobrucka, R., & Cierpiszewski, R. (2014). Active and Intelligent Packaging: Food-Research and Development-A Review. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, *64*(1):7-15.

Domínguez, R., Bohrer, B., Pateiro, M., Munekata, P. E. S., & Lorenzo, J. M. (2021). Packaging Systems. *Sustainable Production Technology in Food*, 49-69, Academic Press.

Donald G. Baird. (2001). Polymer Processing. R. A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Physical Science and Technology: Polymers*, (3rd ed.) (611-643). Cambridge: Academic Press.

Dong, Y., Rao, Z., Liu, Y., Zheng, X., Tang, K., & Liu, J. (2023). Soluble Soybean Polysaccharide/Gelatin Active Edible Films Incorporated with Curcumin for Oil Packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, *35*, 101039.

Dorgan, J. R., Lehermeier, H. J., Palade, L. I., & Cicero, J. (2001). Polylactides: Properties and Prospects of an Environmentally Benign Plastic from Renewable Resources. *Macromolecular Symposia*, Vol. *175*, No. 1, S: 55-66.

Drago, E., Campardelli, R., Pettinato, M., & Perego, P. (2020). Innovations in Smart Packaging Concepts for Food: An Extensive Review. *Foods*, *9*(11), 1628.

Drumright, R. E., Gruber, P. R., & Henton, D. E. (2000). Polylactic Acid Technology. *Advanced Materials*, *12*(23), 1841-1846.

Du, Y., Wu, T., Yan, N., Kortschot, M. T., & Farnood, R. (2014). Fabrication and Characterization of Fully Biodegradable Natural Fiber-Reinforced Poly (Lactic Acid) Composites. *Composites Part B: Engineering*, *56*, 717-723.

Duncan, T. V. (2011). Applications of Nanotechnology in Food Packaging and Food Safety: Barrier Materials, Antimicrobials and Sensors. *Journal of Colloid and Interface Science*, *363*(1), 1-24.

Durmaz Üçpınar B. (2023). Karbon Katkılı İletken Polimer Kompozitlerin Üretimi, Karakterizasyonu ve Elektromanyetik Dalga Kalkanlamada Kullanımlarının Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 7901794.

Emin, M. A., & Schuchmann, H. P. (2017). A Mechanistic Approach to Analyze Extrusion Processing of Biopolymers by Numerical, Rheological, and Optical Methods. *Trends in Food Science & Technology*, *60*, 88-95.

Erna, K. H., Felicia, W. X. L., Rovina, K., Vonnie, J. M., & Huda, N. (2022). Development of Curcumin/Rice Starch Films for Sensitive Detection of Hypoxanthine in Chicken and Fish Meat. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, *3*, 100189.

Esmailzadeh, H., Sangpour, P., Shahraz, F., Hejazi, J., & Khaksar, R. (2016). Effect Of Nanocomposite Packaging Containing ZnO on Growth of Bacillus Subtilis and Enterobacter Aerogenes. *Materials Science and Engineering C*. *58*, 1058-1063.

Ezati, P., & Rhim, J. W. (2020). pH-Responsive Pectin-Based Multifunctional Films Incorporated with Curcumin and Sulfur Nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, *230*, 115638.

Ezati, P., Bang, Y.-J.; Rhim, J.-W. (2021). Preparation of a Shikonin-Based pH-Sensitive Color Indicator for Monitoring the Freshness of Fish and Pork. *Food Chemistry*, *337*, 127995.

Ezati, P., Tajik, H., & Moradi, M. (2019). Fabrication and Characterization of Alizarin Colorimetric Indicator Based on Cellulose-Chitosan to Monitor the Freshness of Minced Beef. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *285*, 519-528.

Fan, S., Mu, H., Gao, H., Chen, H., Wu, W., Fang, X., & Niu, B. (2023). Preparation of PVA/PLA-Based Intelligent Packaging to Indicate the Quality of Shiitake Mushrooms. *Journal of Agriculture and Food Research*, *12*, 100589.

Fang Z., Zhao Y., Warner RD., Johnson SK., (2017) Active and Intelligent Packaging In the Meat Industry. *Trends in Food Science & Technology*, *61*, 60-71.

Farah, S., Anderson, D. G., & Langer, R. (2016). Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications-A Comprehensive Review. *Advanced Drug Delivery Reviews*, *107*, 367-392.

Feketea, G., Tsabouri, S. (2017). Common Food Colorants and Allergic Reactions in Children: Myth or Reality? *Food Chemistry*, *230*, 578-588.

Feng, Q. L., Wu, J., Chen, G. Q., Cui, F. Z., Kim, T. N., Kim, J. O. (2000). A Mechanistic

Study of The Antibacterial Effect of Silver Ions on Escherichia Coli and Staphylococcus Aureus. *Journal of Biomedical Materials Research*, *52*(4), 662–668.

Ferrarezi, M. M. F., de Oliveira Taipina, M., Escobar da Silva, L. C., Gonçalves, M. D. C. (2013). Poly (Ethylene Glycol) as A Compatibilizer for Poly (Lactic Acid) /Thermoplastic Starch Blends. *Journal of Polymers and The Environment*, *21*, 151-159.

Ferri, J. M., Garcia-Garcia, D., Sánchez-Nacher, L., Fenollar, O., & Balart, R. (2016). The Effect of Maleinized Linseed Oil (MLO) on Mechanical Performance of Poly (Lactic Acid)-Thermoplastic Starch (PLA-TPS) Blends. *Carbohydrate Polymers*, *147*, 60-68.

Foong, H. L., Ismail-Fitry, M. R., Noranizan, M. A., Tan, T. B., & Hanani, Z. N. (2024). Recent Advances in Extruded Polylactic Acid-Based Composites for Food Packaging: A Review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 131340.

Forssell, P., Lahtinen, R., Lahelin, M., & Myllärinen, P. (2002). Oxygen Permeability of Amylose and Amylopectin Films. *Carbohydrate Polymers*, *47*(2), 125-129.

Forssell, P., Mikkilä, J., Suortti, T., Seppälä, J., & Poutanen, K. J. M. S. (1996). Plasticization of Barley Starch with Glycerol and Water. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, *33*(5), 703-715.

Fortunati, E., Peltzer, M., Armentano, I., Torre, L., Jiménez, A., & Kenny, J. M. (2012). Effects of Modified Cellulose Nanocrystals on the Barrier and Migration Properties of PLA Nano-Biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, *90*(2), 948-956.

Francis, F. J. (2000), Wiley Encyclopedia of Food Science and Technology, 2nd ed.; *Wiley*: New York, *4*, 2306.

Fugita, R. A., Gálico, D. A., Guerra, R. B., Perpétuo, G. L., Treu-Filho, O., Galhiane, M. S., & Bannach, G. (2012). Thermal Behaviour of Curcumin. *Brazilian Journal of Thermal Analysis*, *1*(1), 19-23.

Gaikwad, K. K., Singh, S., & Ajji, A. (2019). Moisture Absorbers for Food Packaging Applications. *Environmental Chemistry Letters*, *17*(2), 609-628.

Ganzoury, M. A., Allam, N. K., Nicolet, T., All, C. (2015). Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *50*, 1-8.

Garg, S., & Jana, A. K. (2007). Studies on The Properties and Characteristics of Starch–LDPE Blend Films Using Cross-Linked, Glycerol Modified, Cross-Linked and Glycerol Modified Starch. *European Polymer Journal*, *43*(9), 3976-3987.

Garlotta D. (2001). A Literature Review of Poly (Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment, 9*, 63-84.

Gaudin, S., Lourdin, D., Forssell, P. M., & Colonna, P. (2000). Antiplasticisation and Oxygen Permeability of Starch–Sorbitol Films. *Carbohydrate Polymers*, *43*(1), 33-37.

Gekas, V., Persson, K. M., Wahlgren, M., & Sivik, B. (1992). Contact Angles of Ultrafiltration Membranes and Their Possible Correlation to Membrane Performance. *Journal of Membrane Science*, *72*(3), 293-302.

Gemili, S., Yemenicioğlu, A., & Altınkaya, S. A. (2010). Development of Antioxidant Food Packaging Materials with Controlled Release Properties. *Journal of Food Engineering*, *96*(3), 325-332.

Ghaani, M., Cozzolino, C. A., Castelli, G., & Farris, S. (2016). An Overview of the Intelligent Packaging Technologies in the Food Sector. *Trends In Food Science & Technology*, *51*, 1-11.

Ghorbani, M., Divsalar, E., Molaei, R., Ezati, P., Moradi, M., Tajik, H., & Abbaszadeh, M. (2021). A Halochromic Indicator Based on Polylactic Acid and Anthocyanins for Visual Freshness Monitoring of Minced Meat, Chicken Fillet, Shrimp, and Fish Roe. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, *74*, 102864.

Gıda ile Temas Etmesi Amaçlanan Aktif ve Akıllı Maddeler Hakkında. Off. J. Eur. Union 2009, 135, 3-11, 29 Mayıs 2009 tarihli 450/2009 sayılı Avrupa Komisyonu Yönetmeliği.

Godbillot, L., Dole, P., Joly, C., Rogé, B., & Mathlouthi, M. (2006). Analysis of Water Binding in Starch Plasticized Films. *Food Chemistry, 96*(3), 380-386.

Gohain, N. (2009). Studies on the Structure and Function of Phenazine Modifying Enzymes Phzm and Phzs Involved in The Biosynthesis of Pyocyanin (Doctoral Dissertation).

Gómez-Estaca, J., López-de-Dicastillo, C., Hernández-Muñoz, P., Catalá, R., & Gavara, R. (2014). Advances in Antioxidant Active Food Packaging. *Trends in Food Science & Technology*, *35*(1), 42-51.

Gonçalves, C. M., Coutinho, J. O. A., & Marrucho, I. M. (2010). Optical Properties. Poly (Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties. *Processing and Applications*, *97*-112.

Goodarzi, M. M., Moradi, M., Tajik, H., Forough, M., Ezati, P., & Kuswandi, B. (2020). Development of an Easy-to-Use Colorimetric pH Label with Starch and Carrot Anthocyanins for Milk Shelf-Life Assessment. *International Journal of Biological Macromolecules*, *153*, 240-247.

Górnicka, J., Mika, M., Wróblewska, O., Siudem, P., & Paradowska, K. (2023). Methods

to Improve the Solubility of Curcumin from Turmeric. *Life*, *13*(1), 207.

Goswami, T. K., & Mangaraj, S. (2011). Advances In Polymeric Materials for Modified Atmosphere Packaging (MAP). *Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging,* S:163-242.

Goudarzi, V., Shahabi-Ghahfarrokhi, I., & Babaei-Ghazvini, A. (2017). Preparation of Ecofriendly UV-Protective Food Packaging Material by Starch/TiO_2 Bio-Nanocomposite: Characterization. International Journal of Biological Macromolecules, *95*, 306-313.

Gök, V. (2007). Gıda Paketleme Sanayinde Akıllı Paketleme Teknolojisi. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*,*1*, 45-58.

Göransson, M., Nilsson, F., Jevinger, Å. (2018) Temperature Performance and Food Shelf-Life Accuracy In Cold Food Supply Chains- Insights from Multiple Field Studies. *Food Control*, *86*, 332-341.

Gram, L., Ravn, L., Rasch, M., Bruhn, J. B., Christensen, A. B., & Givskov, M. (2002). Food Spoilage-Interactions Between Food Spoilage Bacteria. *International Journal of Food Microbiology*, *78*(1-2), 79-97.

Gramaglia, D., Conway, B. R., Kett, V. L., Malcolm, R. K., & Batchelor, H. K. (2005). High-Speed DSC (Hyper-DSC) as A Tool to Measure the Solubility of A Drug within A Solid or Semi-Solid Matrix. *International Journal of Pharmaceutics*, *301*(1-2), 1-5.

Graziano, A., Jaffer, S., & Sain, M. (2019). Review on Modification Strategies of Polyethylene/Polypropylene Immiscible Thermoplastic Polymer Blends for Enhancing Their Mechanical Behavior. *Journal of Elastomers & Plastics*, *51*(4), 291-336.

Guilbert, S. (2000). Edible Films and Coatings and Biodegradable Packaging. *Bulletin of the International Dairy Federation*, *346*, 10-16.

Guo, Q. (2016). Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing. *John Wiley & Sons*, USA.

Haghighi, T., Bagherzade, G., Beyzaei, H., & Ebrahimnezhad, Z. (2024). Evaluation of Salophen-Based Immobilized Copper Nanoparticles Biosynthesized Using Curcuma Longa Extract: Physicochemical Characterization and Biological Study. *Inorganic Chemistry Communications*, *167*, 112736.

Halonen, N., Pálvölgyi, P. S., Bassani, A., Fiorentini, C., Nair, R., Spigno, G., & Kordas, K. (2020). Bio-Based Smart Materials for Food Packaging and Sensors–A Review. *Frontiers in Materials*, *7*, 82.

Han, J. H. (2005). Antimicrobial Packaging Systems. *Innovations in Food Packaging*, S:

80-107, Academic Press.

Han, J. H., Ho, C. H., & Rodrigues, E. T. (2005). Intelligent Packaging. *Innovations In Food Packaging,* 138-155.

Han, J. H., Seo, G. H., Park, I. M., Kim, G. N., & Lee, D. S. (2006). Physical and Mechanical Properties of Pea Starch Edible Films Containing Beeswax Emulsions. *Journal of Food Science*, *71*(6), E290-E296.

Han, JH., Ho, CH., & Rodrigues, E. T. (2005). Intelligent Packaging. *Innovations in Food Packaging*, 138-155.

Hartmann, M. H. (1998). High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers. *Biopolymers from Renewable Resources*, S: 367-411. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Haryńska, A., Sienkiewicz, M., Kucińska-Lipka, J., & Janik, H. (2018). Preparation and Characterization of Biodegradable and Compostable PLA/TPS/ESO Compositions. *Industrial Crops and Products*, *122*, 375-383.

Hazer S., & Aytac A., (2023). Monitoring Food Quality- Effect of Curcumin in the Development of Polyethylene/Thermoplastic Starch-Based Smart Packaging. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, *29*(5), 826-839.

Hebbar, R. S., Isloor, A. M., & Ismail, A. F. (2017). Contact Angle Measurements. *Membrane Characterization*, S: 219-255.

Hewlings, S. J., & Kalman, D. S. (2017). Curcumin: A Review of Its Effects on Human Health. *Foods*, *6*(10), 92.

Hogan, S. A., & Kerry, J. P., 2008). Smart Packaging of Meat and Poultry Products. *Smart Packaging Technologies for Fast Moving Consumer Goods*, 33-59.

Horan TJ. (2000) Method for Determining Deleterious Bacterial Growth in Packaged Food Utilizing Hydrophilic Polymers, US Patent 6149952.

Hu, Q., Fang, Y., Yang, Y., Ma, N., & Zhao, L. (2011). Effect of Nanocomposite-Based Packaging on Postharvest Quality of Ethylene-Treated Kiwifruit (Actinidia Deliciosa) During Cold Storage. *Food Research International*, *44*(6), 1589-1596.

Huang, X. W., Zou, X. B., Shi, J. Y., Guo, Y., Zhao, J. W., Zhang, J., & Hao, L. (2014). Determination of Pork Spoilage by Colorimetric Gas Sensor Array Based on Natural Pigments. *Food Chemistry*, *145*, 549-554.

Hutmacher, D. W., Goh, J. C. H., & Teoh, S. H. (2001). An Introduction to Biodegradable Materials for Tissue Engineering Applications. *Annals-Academy of Medicine Singapore*, *30*(2), 183-191.

Hwang, K.J., Park, J.W., Kim, I., Ha, C.S., Kim, G.H. (2006) Effect of A Compatibilizer on the Microstructure and Properties Of Partially Biodegradable LDPE/Aliphatic Polyester/Organoclay Nanocomposites. *Macromolecular Research*, *14*, 179-186.

Idrus, D. M. B., Rondinella, A., Zanocco, M., Lanzutti, A., Zhu, W., Greco, E., & Marin, E. (2025). Comparative Analysis of Curcumin and β-Carotene as Bioactive Additives in Melt Electrowritten PLLA Biomedical Scaffolds. *Materials Today Communications*, *44*, 112015.

Imre B., & Pukánszky B. (2013). Compatibilization in Bio-Based and Biodegradable Polymer Blends. *European Polymer Journal*, *49*(6), 1215-1233.

Inkinen, S., Hakkarainen, M., Albertsson, A. C., & Södergård, A. (2011). From Lactic Acid to Poly (Lactic Acid) (PLA): Characterization and Analysis of PLA and Its Precursors. *Biomacromolecules*, *12*(3), 523-532.

Izadi, R., Trovalusci, P., & Fantuzzi, N. (2023). A Study on the Effect of Doping Metallic Nanoparticles on Fracture Properties of Polylactic Acid Nanofibers Via Molecular Dynamics Simulation. *Nanomaterials*, *13*(6), 989.

Jablonka, M., & Raidt, H. P. (2012). Case Study: Long-Term Performance of HDPE Drainboards in the Gotthard Railway Tunnels. *North American Tunneling: Proceedings.*

Jafarzadeh, S., Yildiz, Z., Yildiz, P., Strachowski, P., Forough, M., Esmaeili, Y., Abdollahi, M. (2024). Advanced Technologies in Biodegradable Packaging Using Intelligent Sensing to Fight Food Waste. *International Journal of Biological Macromolecules*, *261*, 129647.

Jaiswal, S., & Mishra, P. (2018). Antimicrobial And Antibiofilm Activity of Curcumin-Silver Nanoparticles with Improved Stability and Selective Toxicity to Bacteria over Mammalian Cells. *Medical Microbiology and Immunology*, *207*, 39-53.

Jang, N. Y., & Won, K. (2014). New Pressure-Activated Compartmented Oxygen Indicator for Intelligent Food Packaging. *International Journal of Food Science and Technology*, *49*(2), 650-654.

Janković, B. (2013). Thermal Characterization and Detailed Kinetic Analysis of Cassava Starch Thermo-Oxidative Degradation. *Carbohydrate Polymers*, *95*(2), 621-629.

Javaherzadeh, R., Bafroee, A. T., & Kanjari, A. (2020). Preservation Effect of Polylophium Involucratum Essential Oil Incorporated Poly Lactic Acid / Nanochitosan Composite Film on Shelf Life and Sensory Properties of Chicken Fillets at Refrigeration Temperature. *LWT-Food Science and Technology*, *118*, 108783.

Jeong, H., Rho, J., Shin, J. Y., Lee, D. Y., Hwang, T., & Kim, K. J. (2018). Mechanical Properties and Cytotoxicity of PLA/PCL Films. *Biomedical Engineering Letters*, *8*,

267-272.

Jhuang, J. R., Lin, S. B., Chen, L. C., Lou, S. N., Chen, S. H., & Chen, H. H. (2020). Development of Immobilized Laccase-Based Time Temperature Indicator by Electrospinning Zein Fiber. *Food Packaging and Shelf Life*, *23*, 100436.

Jin, T., & Gurtler, J. B., 2011). Inactivation of Salmonella in Liquid Egg Albumen by Antimicrobial Bottle Coatings Infused with Allyl Isothiocyanate, Nisin and Zinc Oxide Nanoparticles. *Journal of Applied Microbiology*, *110*(3), 704-712.

Jin, Y., Wang, W., & Su, Z. (2012). Spectroscopic Study on Water Diffusion in Poly (Lactic Acid) Film. *Polymer Chemistry*, *3*(9), 2430-2435.

Johnson, K. E., Pometto III, A. L., & Nikolov, Z. L. (1993). Degradation of Degradable Starch-Polyethylene Plastics in A Compost Environment. *Applied and Environmental Microbiology*, *59*(4), 1155-1161.

Julinová, M., Vaňharová, L., Jurča, M., Minařík, A., Duchek, P., Kavečková, J., & Skácelík, P. (2020). Effect of Different Fillers on the Biodegradation Rate of Thermoplastic Starch in Water and Soil Environments. *Journal of Polymers and the Environment, 28*, 566-583.

Jumaidin, R., Sapuan, S. M., Jawaid, M., Ishak, M. R., & Sahari, J. (2017). Thermal, Mechanical, and Physical Properties of Seaweed/Sugar Palm Fiber Reinforced Thermoplastic Sugar Palm Starch/Agar Hybrid Composites. *International Journal of Biological Macromolecules, 97*, 606-615.

Kahyaoglu, L. N. (2024). Intelligent Packaging System: A Promising Approach to Reduce Food Waste. *Current Food Science and Technology Reports*, *2*(4), 411-419.

Kalia, Susheel, and Luc Avérous. 2016. Biodegradable and Biobased Polymers for Environmental and Biomedical Applications. *John Wiley & Sons*, ISBN 978-1-119-11733-9

Kalpana, S., Priyadarshini, S. R., Leena, M. M., Moses, J. A., & Anandharamakrishnan, C. (2019). Intelligent Packaging: Trends and Applications in Food Systems. *Trends in Food Science & Technology*, *93*, 145-157.

Kamann, C. H., & Green, R. A. (2016). U.S. Patent No. 9,404,032. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Karagöz, S., & Özkoç, G. (2013). Effects of A Diisocyanate Compatibilizer on the Properties of Citric Acid Modified Thermoplastic Starch/Poly (Lactic Acid) Blends. *Polymer Engineering & Science*, *53*(10), 2183-2193.

Karimi Alavijeh, D., Heli, B., & Ajji, A. (2024). Development of a Sensitive Colorimetric Indicator for Detecting Beef Spoilage in Smart Packaging. Sensors, *24*(12), 3939.

Karthikeyan, A., Senthil, N., & Min, T. (2020). Nanocurcumin: a Promising Candidate for Therapeutic Applications. *Frontiers in Pharmacology*, *11*, 487.

Kaseem M., Hamad K. ve Deri F. (2012). Preparation and Studying Properties of Thermoplastic Starch/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blend. *International Journal of Plastics Technology*, *16*, 39-49.

Katayama, D. S., Carpenter, J. F., Manning, M. C., Randolph, T. W., Setlow, P., & Menard, K. P. (2008). Characterization of Amorphous Solids with Weak Glass Transitions Using High Ramp Rate Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, *97*(2), 1013-1024.

Kaur, R., Khullar, P., Mahal, A., Gupta, A., Singh, N., Ahluwalia, G.K., & Bakshi, M.S. (2018). Keto–Enol Tautomerism of Temperature and pH Sensitive Hydrated Curcumin Nanoparticles: Their Role as Nanoreactors and Compatibility with Blood Cells. *Journal Of Agricultural and Food Chemistry*, *66*(45), 11974-11980.

Ke, D., Wang, X., Yang, Q., Niu, Y., Chai, S., Chen, Z., & Shen, W. (2011). Spectrometric Study on the Interaction of Dodecyltrimethylammonium Bromide with Curcumin. *Langmuir*, *27*(23), 14112-14117.

Ke, T., & Sun, X. S. (2003). Thermal and Mechanical Properties of Poly (Lactic Acid) /Starch/Methylenediphenyl Diisocyanate Blending with Triethyl Citrate. *Journal of Applied Polymer Science*, *88*(13), 2947-2955.

Kesting, M. B., Meyer, J., & Seide, G. (2024). Assessment of Polylactide as Optical Material. *Optical Materials: X*, 100360.

Kevij, H. T., Salami, M., Mohammadian, M., & Khodadadi, M. (2020). Fabrication and Investigation of Physicochemical, Food Simulant Release, and Antioxidant Properties of Whey Protein Isolate-Based Films Activated by Loading with Curcumin Through the pH-Driven Method. *Food Hydrocolloids*, *108*, 106026.

Khakalo, A., Filpponen, I., & Rojas, O. J. (2017). Protein Adsorption Tailors the Surface Energies and Compatibility Between Polylactide and Cellulose *Nanofibrils. Biomacromolecules, 18*(4), 1426-1433.

Khalid, S., Yu, L., Meng, L., Liu, H., Ali, A., & Chen, L. (2017). Poly (Lactic Acid) / Starch Composites: Effect of Microstructure and Morphology of Starch Granules on Performance. *Journal of Applied Polymer Science*, *134*(46), 45504.

Khanoonkon, N., Yoksan, R., & Ogale, A. A. (2016). Effect Of Stearic Acid-Grafted Starch Compatibilizer on Properties of Linear Low-Density Polyethylene/Thermoplastic Starch Blown Film. *Carbohydrate Polymers*, *137*, 165-173.

Khanoonkon, N., Yoksan, R., & Ogale, A. A. (2016). Morphological Characteristics of Stearic Acid-Grafted Starch-Compatibilized Linear Low-Density

Polyethylene/Thermoplastic Starch Blown Film. *European Polymer Journal*, *76*, 266-277.

Kim, D. H., Na, S. K., & Park, J. S. (2003). Preparation and Characterization of Modified Starch-Based Plastic Film Reinforced with Short Pulp Fiber. II. Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, *88*(8), 2108-2117.

Kim, J. G., Luo, Y., Tao, Y., Saftner, R. A., & Gross, K. C. (2005). Effect of Initial Oxygen Concentration and Film Oxygen Transmission Rate on the Quality of Fresh-Cut Romaine Lettuce. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *85*(10), 1622-1630.

Kim, J. S., Kuk, E., Yu, K. N., Kim, J. H., Park, S. J., Lee, H. J., Cho, M. H. (2007). Antimicrobial Effects of Silver Nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, *3*(1), 95-101.

Kirschweng, B., Tátraaljai, D., Földes, E., & Pukánszky, B. (2015). Efficiency of Curcumin, A Natural Antioxidant, in the Processing Stabilization of PE: Concentration Effects. *Polymer Degradation and Stability*, *118*, 17-23.

Kirwan, M. J. (Ed.). (2005). Paper and Paperboard Packaging Technology. *Blackwell Publishing*, S: 5-7.

Kizil, R., Irudayaraj, J., & Seetharaman, K. (2002). Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *50*(14), 3912-3918.

Kodre K.V., Attarde S.R., Yendhe P.R., Patil R.Y., Barge V.U. (2014), Differential Scanning Calorimetry: A Review, *Journal of Pharmaceutical Analysis*, *3*(3), 11-22.

Kotha, R. R., & Luthria, D. L. (2019). Curcumin: Biological, Pharmaceutical, Nutraceutical, and Analytical Aspects. *Molecules*, *24*(16), 2930.

Kök, M., Pekdemir, M. E., Tatar, C., Karagülle, B., Selçuk Pekdemir, S., Tatar, B., & Özen Öner, E. (2024). Effect of Ag Nanoparticle on PLA/PEG Blend: A Study of Physical, Thermal Characterization, Shape Memory Assessment and Antimicrobial Properties. *Iranian Journal of Science*, *48*(3), 575-583.

Köker, H. S., Yavuz Ersan, H., & Aytac, A. (2023). Effects of PE-g-MA on Tensile, Thermal, Surface, Barrier Properties, and Morphology of Plasticized LDPE/Chitosan Films. *Iranian Polymer Journal*, *32*(3), 263-273.

Krepker, M., Shemesh, R., Poleg, Y. D., Kashi, Y., Vaxman, A., & Segal, E. (2017). Active Food Packaging Films with Synergistic Antimicrobial Activity. *Food Control*, *76*, 117-126.

Kumanayaka, T. O., Parthasarathy, R., & Jollands, M. (2010). Accelerating Effect of

Montmorillonite on Oxidative Degradation of Polyethylene Nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, *95*(4), 672-676.

Kuswandi B., Jayus RA., et al (2012) A Novel Colorimetric Food Package Label for Fish Spoilage Based on Polyaniline Film. *Food Control*, *25*:18-189

Kuswandi, B., & Murdyaningsih, E. A. (2017). Simple on Package Indicator Label for Monitoring of Grape Ripening Process Using Colorimetric pH Sensor. *Journal of Food Measurement and Characterization*, *11*(4), 2180-2194.

Kuswandi, B., & Nurfawaidi, A. (2017). On-Package Dual Sensors Label Based on pH Indicators for Real-Time Monitoring of Beef Freshness. *Food Control*, *82*, 91-100.

Kuswandi, B., Jayus, Larasati, T. S., Abdullah, A., & Heng, L. Y. (2012). Real-Time Monitoring of Shrimp Spoilage Using on-Package Sticker Sensor Based on Natural Dye of Curcumin. *Food Analytical Methods*, *5*, 881-889.

Kuswandi, B., Wicaksono, Y., Jayus, Abdullah, A., Heng, L. Y., & Ahmad, M. (2011). Smart Packaging: Sensors for Monitoring of Food Quality and Safety. *Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety*, *5*, 137-146.

La Fuente, C. I., do Val Siqueira, L., Augusto, P. E. D., & Tadini, C. C. (2022). Casting and Extrusion Processes to Produce Bio-Based Plastics Using Cassava Starch Modified by the Dry Heat Treatment (DHT). *Innovative Food Science & Emerging Technologies, 75*, 102906.

Labuza, T. P., & Breene, W. M. (1989). Applications Of "Active Packaging" For Improvement of Shelf-Life and Nutritional Quality of Fresh and Extended Shelf-Life Foods *1. Journal of Food Processing and Preservation*, *13*(1), 1-69.

Lamba, A., Garg, V. (2019). Recent Innovations in Food Packaging: A Review. *International Journal of Food Science and Nutrition 4*, 123-129.

Laohakunjit, N., & Noomhorm, A. (2004). Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film. *Starch-Stärke*, *56*(8), 348-356.

Latos-Brozio, M., & Masek, A. (2020). The Application of Natural Food Colorants as Indicator Substances in Intelligent Biodegradable Packaging Materials. *Food and Chemical Toxicology*, *135*, 110975.

Lendvai, L., & Brenn, D. (2020). Mechanical, Morphological and Thermal Characterization of Compatibilized Poly (Lactic Acid) / Thermoplastic Starch Blends. *Acta Technica Jaurinensis*, *13*(1), 1-13.

Lerma-Canto, A., Gomez-Caturla, J., Herrero-Herrero, M., Garcia-Garcia, D., & Fombuena, V. (2021). Development of Polylactic Acid Thermoplastic Starch Formulations Using Maleinized Hemp Oil as Biobased Plasticizer. *Polymers*, *13*(9), 1392.

Lewandowski, A., & Wilczyński, K. (2022). Modeling of Twin Screw Extrusion of Polymeric Materials. *Polymers*, *14*(2), 274.

Li, G., Zhao, M., Xu, F., Yang, B., Li, X., Meng, X., & Li, Y. (2020). Synthesis and Biological Application of Polylactic Acid. *Molecules*, *25*(21), 5023.

Li, L., Zhao, C., Zhang, Y., Yao, J., Yang, W., Hu, Q., Cao, C. (2017). Effect of Stable Antimicrobial Nano-Silver Packaging on Inhibiting Mildew and in the Storage of Rice. *Food Chemistry*, *215*, 477-482.

Li, M. C., Wu, Q., Song, K., Cheng, H. N., Suzuki, S., & Lei, T. (2016). Chitin Nanofibers as Reinforcing and Antimicrobial Agents in Carboxymethyl Cellulose Films: Influence of Partial Deacetylation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *4*(8), 4385-4395.

Li, S., Liu, R., Zhao, J., Zhang, S., Hu, X., Wang, X., & Wang, Z. (2024). Enzymatically Green-Produced Bacterial Cellulose Nanoparticle-Stabilized Pickering Emulsion for Enhancing Anthocyanin Colorimetric Performance of Versatile Films. *Food Chemistry*, *453*, 139700.

Li, S., Wei, N., Wei, J., Fang, C., Feng, T., Liu, F., & Wu, B. (2024). Curcumin and Silver Nanoparticles Loaded Antibacterial Multifunctional Pectin/Gelatin Films for Food Packaging Applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, *266*, 131248.

Liu J., Wang H., Wang P., Guo M., Jiang S., Li X., Jiang S., (2018) Films Based on K - Carrageenan Incorporated with Curcumin for Freshness Monitoring. *Food Hydrocoll*, *83,* 134-142.

Liu, P., Yu, L., Liu, H., Chen, L., & Li, L. (2009). Glass Transition Temperature of Starch Studied by A High-Speed DSC. *Carbohydrate Polymers*, *77*(2), 250-253.

Liu, S., Zhao, J., Ruan, H., Wang, W., Wu, T., Cui, W., & Fan, C. (2013). Antibacterial And Anti-Adhesion Effects of the Silver Nanoparticles-Loaded Poly (L-Lactide) Fibrous Membrane. *Materials Science and Engineering: C*, *33*(3), 1176-1182.

Llorens, A., Lloret, E., Picouet, P. A., Trbojevich, R., & Fernandez, A. (2012). Metallic-Based Micro and Nanocomposites in Food Contact Materials and Active Food Packaging. *Trends in Food Science & Technology*, *24*(1), 19-29.

Lopez, P., Sanchez, C., Batlle, R., & Nerin, C. (2005). Solid and Vapor-Phase Antimicrobial Activities of Six Essential Oils: Susceptibility of Selected Foodborne Bacterial and Fungal Strains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *53*(17), 6939-6946.

Lourdin, D., Bizot, H., & Colonna, P. (1997). "Antiplasticization" in Starch-Glycerol Films. *Journal of Applied Polymer Science*, *63*(8), 1047-1053.

Lourdin, D., Ring, S. G., & Colonna, P. (1998). Study of Plasticizer-Oligomer and Plasticizer-Polymer Interactions by Dielectric Analysis: Maltose–Glycerol and Amylose-Glycerol-Water Systems. *Carbohydrate Research*, *306*(4), 551-558.

Luchese, C. L., Abdalla, V. F., Spada, J. C., & Tessaro, I. C. (2018). Evaluation of Blueberry Residue Incorporated Cassava Starch Film as pH Indicator in Different Simulants and Foodstuffs. *Food Hydrocolloids*, *82*, 209-218.

Lukas, K., & Lemair, P. K. (2009). Differential Scanning Calorimetry: Fundamental Overview. Resonance: *Journal of Science Education*, *14*(8).

Luo, X., & Lim, L. T. (2020). Curcumin-Loaded Electrospun Nonwoven as A Colorimetric Indicator for Volatile Amines. *LWT-Food Science and Technology, 128*, 109493.

Luo, Y., Lin, Z., & Guo, G. (2019). Biodegradation Assessment of Poly (Lactic Acid) Filled with Functionalized Titania Nanoparticles (PLA/TiO_2) Under Compost Conditions. *Nanoscale Research Letters*, *14*(1), 56.

Ma, Q., Du, L., & Wang, L. (2017). Tara Gum/Polyvinyl Alcohol-Based Colorimetric NH3 Indicator Films Incorporating Curcumin for Intelligent Packaging. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *244*, 759-766.

Ma, Q., Ren, Y., & Wang, L. (2017). Investigation of Antioxidant Activity and Release Kinetics of Curcumin from Tara Gum / Polyvinyl Alcohol Active Film. *Food Hydrocolloids, 70*, 286-292.

Madhumitha, G., Fowsiya, J., Mohana Roopan, S., & Thakur, V. K. (2018). Recent Advances in Starch-Clay Nanocomposites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 23*(4), 331-345.

Mahdi, S. S., Vadood, R., & Nourdahr, R. (2012). Study on the Antimicrobial Effect of Nanosilver Tray Packaging of Minced Beef at Refrigerator Temperature. *Global Veterinaria, 9*(3), 284-289.

Mahieu, A., Terrié, C., & Youssef, B. J. I. C. (2015). Thermoplastic Starch Films and Thermoplastic Starch/Polycaprolactone Blends with Oxygen-Scavenging Properties: *Influence of Water Content. Industrial Crops and Products*, *72*, 192-199.

Malhotra, B., Keshwani, A., & Kharkwal, H. (2015). Antimicrobial Food Packaging: Potential and Pitfalls. *Frontiers in Microbiology*, *6*, 611.

Mali, S. N., & Pandey, A. (2024). Development of Curcumin Integrated Smart pH Indicator, Antibacterial, and Antioxidant Waste Derived Artocarpus Lakoocha Starch-Based Packaging Film. *International Journal of Biological Macromolecules*, *275*, 133827.

Mangaraj, S., Yadav, A., Bal, L. M., Dash, S. K., & Mahanti, N. K. (2019). Application

of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review. *Journal of Packaging Technology and Research*, *3*, 77-96.

Manjunath Shetty, J. (2018). Time Temperature Indicators for Monitoring Environment Parameters During Transport and Storage of Perishables: A Review. *Environment Conservation Journal*, *19*(3), 101-106.

Manolova, Y., Deneva, V., Antonov, L., Drakalska, E., Momekova, D., & Lambov, N. (2014). The Effect of the Water on the Curcumin Tautomerism: A Quantitative Approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *132*, 815-820.

Martin, O., & Avérous, L. (2001). Poly (Lactic Acid): Plasticization and Properties of Biodegradable Multiphase Systems. *Polymer*, *42*(14), 6209-6219.

Martinez Villadiego, K., Arias Tapia, M. J., Useche, J., & Escobar Macías, D. (2022). Thermoplastic Starch (TPS)/Polylactic Acid (PLA) Blending Methodologies: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, *30*(1), 75-91.

Marting Vidaurre, N. A., Vargas-Carpintero, R., Wagner, M., Lask, J., & Lewandowski, I. (2020). Social Aspects in the Assessment of Biobased Value Chains. *Sustainability*, *12*(23), 9843.

Mathieu, A., Fleurier, S., Frenoy, A., Dairou, J., Bredeche, M. F., Sanchez-Vizuete, P., & Matic, I. (2016). Discovery and Function of a General Core Hormetic Stress Response in E. Coli Induced by Sublethal Concentrations of Antibiotics. *Cell Reports*, *17*(1), 46-57.

Matzinos, P., Bikiaris, D., Kokkou, S., & Panayiotou, C. (2001). Processing and characterization of LDPE/Starch Products. *Journal of Applied Polymer Science*, *79*(14), 2548-2557.

Mavai, S., Bains, A., Sridhar, K., Rashid, S., Elossaily, G. M., Ali, N., & Sharma, M. (2024). Formulation and Application of Poly Lactic Acid, Gum, and Cellulose-Based Ternary Bioplastic for Smart Food Packaging: A Review. *International Journal of Biological Macromolecules,* 131687.

Mayilswamy, N., & Kandasubramanian, B. (2024). PLA/Curcumin Biocomposite Films for Food Packaging. *Journal of Packaging Technology and Research*, 1-13.

Mehauden, K., Cox, P. W., Bakalis, S., Simmons, M. J. H., Tucker, G. S., & Fryer, P. J. (2007). A Novel Method to Evaluate the Applicability of Time Temperature Integrators to Different Temperature Profiles. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, *8*(4), 507-514.

Mehdizadeh, T., Tajik, H., Langroodi, A. M., Molaei, R., & Mahmoudian, A. (2020). Chitosan-Starch Film Containing Pomegranate Peel Extract and Thymus Kotschyanus Essential Oil Can Prolong the Shelf Life of Beef. *Meat Science*, *163*,

108073.

Mendes, J. F., Paschoalin, R. T., Carmona, V. B., Neto, A. R. S., Marques, A. C. P., Marconcini, J. M., & Oliveira, J. E. (2016). Biodegradable Polymer Blends Based on Corn Starch and Thermoplastic Chitosan Processed by Extrusion. *Carbohydrate Polymers*, *137*, 452-458.

Méndez-Hernández, M. L., Tena-Salcido, C. S., Sandoval-Arellano, Z., González-Cantú, M. C., Mondragón, M., & Rodríguez-González, F. J. (2011). The Effect of Thermoplastic Starch on the Properties of HDPE/TPS Blends During UV-Accelerated Aging. *Polymer Bulletin*, *67*, 903-914.

Meng, X., Kim, S., Puligundla, P., Ko, S. (2014). Carbon Dioxide and Oxygen Gas Sensors- Possible Application for Monitoring Quality, Freshness, and Safety of Agricultural and Food Products with Emphasis on Importance of Analytical Signals and Their Transformation. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, *57*, 723-733.

Mexis, S. F., & Kontominas, M. G. (2010). Effect of Oxygen Absorber, Nitrogen Flushing, Packaging Material Oxygen Transmission Rate and Storage Conditions on Quality Retention of Raw Whole Unpeeled Almond Kernels. *LWT-Food Science and Technology, 43*(1), 1-11.

Mihaly Cozmuta, A., Peter, A., Mihaly Cozmuta, L., Nicula, C., Crisan, L., Baia, L., Turila, A. (2015). An Active Packaging System Based on Ag/TiO2 Nanocomposite Is Used to Extend the Shelf Life of Bread. Chemical and Microbiological Investigations. *Packaging Technology and Science*, *28*(4), 271-284.

Moayedi, M., Ahmadi, T., Nekouie, V., Dehaghani, M. T., Shojaei, S., Benisi, S. Z., & Bakhsheshi-Rad, H. R. (2025). Preparation and Assessment of Polylactic Acid-Curcumin Nanofibrous Wound Dressing Containing Silver Nanoparticles for Burn Wound Treatment. *Burns*, *51*(4), 107442.

Moghaddam, M. R. A., Razavi, S. M. A., & Jahani, Y. (2018). Effects of Compatibilizer and Thermoplastic Starch (TPS) Concentration on Morphological, Rheological, Tensile, Thermal and Moisture Sorption Properties of Plasticized Polylactic Acid/TPS Blends. *Journal of Polymers and the Environment*, *26*, 3202-3215.

Moghaddam, M. R. A., Razavi, S. M. A., & Jahani, Y. (2018). Effects Of Compatibilizer and Thermoplastic Starch (TPS) Concentration on Morphological, Rheological, Tensile, Thermal and Moisture Sorption Properties of Plasticized Polylactic Acid/TPS Blends. *Journal of Polymers and the Environment*, *26*, 3202-3215.

Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. (2017). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *Membrane Characterization* S: 3- 29.

Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018). Scanning Electron Microscopy (SEM): A

Review. In Proceedings of the 2018 *International Conference on Hydraulics and Pneumatics-HERVEX*, Băile Govora, Romania, P: 7-9.

Mohan, P.K., Sreelakshmi, G., Muraleedharan, C.V., & Joseph, R. (2012). Water Soluble Complexes of Curcumin with Cyclodextrins: Characterization by FT-Raman Spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, *62*, 77-84.

Mohebi, E., & Marquez, L. (2015). Intelligent Packaging in the Meat Industry: An Overview of Existing Solutions. *Journal of Food Science and Technology*, *52*, 3947-3964.

Mollahosseini, A., Rahimpour, A., Jahamshahi, M., Peyravi, M., & Khavarpour, M. (2012). The Effect of Silver Nanoparticle Size on Performance and Antibacteriality of Polysulfone Ultrafiltration Membrane. *Desalination*, *306*, 41-50.

Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramírez, J. T., & Yacaman, M. J. (2005). The Bactericidal Effect of Silver Nanoparticles. *Nanotechnology*, *16*(10), 2346.

Moshood, T. D., Nawanir, G., Mahmud, F., Mohamad, F., Ahmad, M. H., & Abdul Ghani, A. (2021). Expanding Policy for Biodegradable Plastic Products and Market Dynamics of Bio-Based Plastics: Challenges and Opportunities. *Sustainability*, *13*(11), 6170.

Murariu, M., Doumbia, A., Bonnaud, L., Dechief, A. L., Paint, Y., Ferreira, M., & Dubois, P. (2011). High-Performance Polylactide/ZnO Nanocomposites Designed for Films and Fibers with Special End Use Properties. *Biomacromolecules*, *12*(5), 1762-1771.

Musso, Y. S., Salgado, P. R., & Mauri, A. N. (2016). Gelatin-Based Films Capable of Modifying Its Color Against Environmental pH Changes. *Food Hydrocolloids*, *61*, 523-530.

Musso, Y. S., Salgado, P. R., & Mauri, A. N. (2017). Smart Edible Films Based on Gelatin and Curcumin. *Food Hydrocolloids*, *66*, 8-15.

Myllarinen, P., Partanen, R., & Seppala, P. (2002). Forssell Effect of Glycerol on Behaviour of Amylose and Amylopectin Films. *Carbohydrate Polymers*, *50*, S: 355-361.

Mwafy, E. A., Abd-Elmgeed, A. A., Kandil, A. A., Elsabbagh, I. A., Elfass, M. M., & Gaafar, M. S. (2015). High UV-Shielding Performance of Zinc Oxide/High-Density Polyethylene Nanocomposites. *Spectroscopy Letters*, *48*(9), 646-652.

Nakamura, E. M., Cordi, L., Almeida, G. S. G., Duran, N., & Mei, L. I. (2005). Study and Development of LDPE / Starch Partially Biodegradable Compounds. *Journal of Materials Processing Technology, 162*, 236-241.

Naser, A. Z., Deiab, I., & Darras, B. M. (2021). Poly (Lactic Acid) (PLA) and Polyhydroxyalkanoates (PHAs), Green Alternatives to Petroleum-Based Plastics: A Review. *RSC Advances*, *11*(28), 17151-17196.

Nawab, A., Alam, F., Haq, M. A., & Hasnain, A. (2016). Biodegradable Film from Mango Kernel Starch: Effect of Plasticizers on Physical, Barrier, and Mechanical Properties. *Starch-Stärke*, *68*(9-10), 919-928.

Nazrin, A., Sapuan, S. M., & Zuhri, M. Y. M. (2020). Mechanical, Physical and Thermal Properties of Sugar Palm Nanocellulose Reinforced Thermoplastic Starch (TPS)/Poly (Lactic Acid) (PLA) Blend Bionanocomposites. *Polymers*, *12*(10), 2216.

Nikafshar, S., Zabihi, O., Ahmadi, M., Mirmohseni, A., Taseidifar, M., & Naebe, M. (2017). The Effects of UV Light on the Chemical and Mechanical Properties of A Transparent Epoxy-Diamine System in the Presence of an Organic UV Absorber. *Materials*, *10*(2), 180.

Nikvarz, N., Khayati, G. R., & Sharafi, S. (2020). Preparation of UV Absorbent Films Using Polylactic Acid and Grape Syrup for Food Packaging Application. *Materials Letters*, *276*, 128187.

Ning, W., Jiugao, Y., Xiaofei, M., & Ying, W. (2007). The Influence of Citric Acid on The Properties of Thermoplastic Starch/Linear Low-Density Polyethylene Blends. *Carbohydrate Polymers*, *67*(3), 446-453.

Noivoil, N., & Yoksan, R. (2020). Oligo (Lactic Acid)-Grafted Starch: A Compatibilizer for Poly (Lactic Acid) / Thermoplastic Starch Blend. *International Journal of Biological Macromolecules, 160*, 506-517.

Nopwinyuwong, A., Trevanich, S., & Suppakul, P. (2010). Development of A Novel Colorimetric Indicator Label for Monitoring Freshness of Intermediate-Moisture Dessert Spoilage. *Talanta*, *81*(3), 1126-1132.

Noureddin, S. A., El-Shishtawy, R. M., & Al-Footy, K. O. (2019). Curcumin Analogues and Their Hybrid Molecules as Multifunctional Drugs. *European Journal of Medicinal Chemistry*, *182*, 111631.

Nyambo, C., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2011). Effect Of Maleated Compatibilizer on Performance of PLA/Wheat Straw-Based Green Composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, *296*(8), 710-718.

O'Grady, M. N., & Kerry, J. P. (2008). Smart Packaging Technologies and Their Application in Conventional Meat Packaging Systems. *Meat Biotechnology*, S: 425-451, New York, NY: Springer New York.

Okaya, T., Kohno, H., Terada, K., Sato, T., Maruyama, H., & Yamauchi, J. (1992). Specific Interaction of Starch and Polyvinyl Alcohols Having Long Alkyl Groups. *Journal of Applied Polymer Science*, *45*(7), 1127-1134.

Oromiehie, A. R., Lari, T. T., & Rabiee, A. (2013). Physical and Thermal Mechanical Properties of Corn Starch/LDPE Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, *127*(2), 1128-1134.

Ortega-Toro, R., Santagata, G., d'Ayala, G. G., Cerruti, P., Oliag, P. T., Boix, M. A. C., & Malinconico, M. (2016). Enhancement of Interfacial Adhesion Between Starch and Grafted Poly (ε-Caprolactone). *Carbohydrate Polymers*, *147*, 16-27.

Osial, M., Wilczewski, S., Godlewska, U., Skórczewska, K., Hilus, J., Szulc, J., & Giersig, M. (2024). Incorporation of Nanostructural Hydroxyapatite and Curcumin Extract from Curcuma Longa L. Rhizome into Polylactide to Obtain Green Composite. *Polymers*, *16*(15), 2169.

Osifová, Z., Reiberger, R., Cisarova, I., Machara, A., & Dracinsky, M. (2022). Diketo–Ketoenol Tautomers in Curcuminoids: Synthesis, Separation of Tautomers, and Kinetic and Structural Studies. *The Journal of Organic Chemistry*, *87*(15), 10309-10318.

Özdemir, E., Orkan Uçar, I., Akay, R. G., & Aytaç, A. (2021). The Effect of Ag, ZnO, and CuO Nanoparticles on the Properties of the Compatibilized Polyethylene/Thermoplastic Starch Blend Films. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, *27*(3), 543-554.

Özdemir, M., & Floros, J. D. (2004). Active Food Packaging Technologies. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *44*(3), 185-193.

Özdemir E, (2020), Termoplastik Nişasta (TPS) / Polietilen (PE) Karışımı Ambalaj Filmlerinin Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, 667422.

Özkan C. (2013). Ön Kaplanmış Karbon Elyaf Takviyeli Polikarbonat Karmalarının Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 335445.

Padmavathy, N., & Vijayaraghavan, R. (2008). Enhanced Bioactivity of ZnO Nanoparticles Antimicrobial Study. *Science and Technology of Advanced Materials*, *9*, 035004

Pagno, C. H., Costa, T. M., de Menezes, E. W., Benvenutti, E. V., Hertz, P. F., Matte, C. R., & Flôres, S. H. (2015). Development Of Active Biofilms of Quinoa (Chenopodium Quinoa W.) Starch Containing Gold Nanoparticles and Evaluation of Antimicrobial Activity. *Food Chemistry*, *173*, 755-762.

Palai, B., Biswal, M., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2019). In Situ Reactive Compatibilization of Polylactic Acid (PLA) and Thermoplastic Starch (TPS) Blends; Synthesis and Evaluation of Extrusion Blown Films. *Industrial Crops and Products*, *141*, 111748.

Palamutcu, S., Şengül, M., Devrent, N., Keskın, R. (2008). Tekstil Ürünlerinde Antimikrobiyal Etkinlik Belirleme Testleri. VII. Ulusal Ölçüm Bilim Kongresi, İzmir, 30 Ekim-1 Kasım 2008.

Pan, F., Chen, L., Jiang, Y., Xiong, L., Min, L., Xie, J., & De Hoop, C. F. (2018). Bio-Based UV Protective Films Prepared with Polylactic Acid (PLA) and Phoebe Zhennan Extractives. *International Journal of Biological Macromolecules*, *119*, 582-587.

Panea, B., Ripoll, G., González, J., Fernández-Cuello, Á., & Albertí, P. (2014). Effect of nanocomposite packaging containing different proportions of ZnO and Ag on Chicken Breast Meat Quality. *Journal of Food Engineering*, *123*, 104-112.

Parejo, P. G., Zayat, M., & Levy, D. (2010). Photostability and Retention of UV Absorber Molecules in Sol-Gel Hybrid UV-Protective Coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *53*, 280-286.

Parize, A. L., Stulzer, H. K., Laranjeira, M. C. M., Brighente, I. M. D. C., & Souza, T. C. R. D. (2012). Evaluation of Chitosan Microparticles Containing Curcumin and Crosslinked with Sodium Tripolyphosphate Produced by Spray Drying. *Química Nova*, *35*, 1127-1132.

Park, J. W., Im, S. S., Kim, S. H., & Kim, Y. H. (2000). Biodegradable Polymer Blends of Poly (L-Lactic Acid) and Gelatinized Starch. *Polymer Engineering & Science*, *40*(12), 2539-2550.

Pavelková, A. (2012). Intelligent Packaging as a Device for Monitoring of Risk Factors in Food. Journal of Microbiology, *Biotechnology and Food Sciences*, *2*(1), 282-292.

Pawar, H., Karde, M., Mundle, N., Jadhav, P., & Mehra, K. J. M. C. (2014). Phytochemical Evaluation and Curcumin Content Determination of Turmeric Rhizomes Collected from Bhandara District of Maharashtra (India). *Medicinal Chemistry*, *4*(8), 588-591.

Pelit, H., Sönmez, A., & Budakci, M. (2015). Effects of Thermomechanical Densification and Heat Treatment on Density and Brinell Hardness of Scots Pine (Pinus Sylvestris L.) and Eastern Beech (Fagus Orientalis L.). *BioResources*, *10*(2).

Peng S., An Y., Chen C., Fei B., Zhuang Y., & Dong L. (2003). Thermal Degradation Kinetics of Uncapped and End-Capped Poly (Propylene Carbonate). *Polymer Degradation and Stability*, *80*(1), 141-147.19, 20.

Pereira de Abreu, D. A., Cruz, J. M., & Paseiro Losada, P. (2012). Active and Intelligent Packaging for the Food Industry. *Food Reviews International*, *28*(2), 146-187.

Pereira PF., Andrade CT., (2017) Optimized pH-Responsive Film Based on A Eutectic Mixture-Plasticized Chitosan: *Carbohydrate Polymer*, *165*, 238-246.

Peres, A. M., Pires, R. R., & Oréfice, R. L. (2016). Evaluation of the Effect of Reprocessing on the Structure and Properties of Low-Density Polyethylene/Thermoplastic Starch Blends. *Carbohydrate Polymers*, *136*, 210-215.

Petersson, M., & Stading, M. (2005). Water Vapour Permeability and Mechanical Properties of Mixed Starch-Monoglyceride Films and Effect of Film Forming Conditions. *Food Hydrocolloids*, *19*(1), 123-132.

Plackett, D. V., Holm, V. K., Johansen, P., Ndoni, S., Nielsen, P. V., Sipilainen-Malm, T., & Verstichel, S. (2006). Characterization of L-Polylactide and L-Polylactide–Polycaprolactone Co-Polymer Films for Use in Cheese-Packaging Applications. Packaging Technology and Science*: An International Journal*, *19*(1), 1-24.

Pongnop, W., Sombatsompop, K., Kositchaiyong, A., & Sombatsompop, N. (2011). Effects of Incorporating Technique and Silver Colloid Content on Antibacterial Performance for Thermoplastic Films. *Journal of Applied Polymer Science*, *122*(5), 3456-3465.

Potente, H., & Bastian, M. (2001). Polymer Blends in Co-Rotating Twin-Screw Extruders. *International Polymer Processing*, *16*(1), 14-30.

Pourreza, N., & Golmohammadi, H. (2015). Application of Curcumin Nanoparticles in A Lab-on-Paper Device as A Simple and Green pH Probe. *Talanta*, *131*, 136-141.

Poyatos-Racionero, E., Ros-Lis, J. V., Vivancos, J. L., & Martinez-Manez, R. (2018). Recent Advances on Intelligent Packaging as Tools to Reduce Food Waste. *Journal of Cleaner Production*, *172*, 3398-3409.

Prietto L., Mirapalhete TC., Pinto VZ., Hoffmann JF., Vanier NL., Lim LT., Guerra Dias AR., da Rosa Zavareze E., (2017) pH-Sensitive Films Containing Anthocyanins Extracted from Black Bean Seed Coat and Red Cabbage. *LWT-Food Science and Technology*, *80*:492-500.

Prinos, J., Bikiaris, D., Theologidis, S., & Panayiotou, C. (1998). Preparation and Characterization of LDPE/Starch Blends Containing Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer as Compatibilizer. *Polymer Engineering & Science*, *38*(6), 954-964.

Priyadarshi, R., Ezati, P., & Rhim, J. W. (2021). Recent Advances in Intelligent Food Packaging Applications Using Natural Food Colorants. *ACS Food Science & Technology*, *1*(2), 124-138.

Priyadarsini, K. I. (2014). The Chemistry of Curcumin: from Extraction to Therapeutic Agent. *Molecules*, *19*(12), 20091-20112.

Pushpadass, H. A., Marx, D. B., & Hanna, M. A. (2008). Effects of Extrusion Temperature and Plasticizers on the Physical and Functional Properties of Starch Films. *Starch-Starke*, *60*(10), 527-538.

Qiao, Y., & Duan, L. (2020). Curcumin-Loaded Polyvinyl Butyral Film with Antibacterial Activity. *E-Polymers*, *20*(1), 673-681.

Quintavalla, S., & Vicini, L. (2002). Antimicrobial Food Packaging in the Meat Industry. *Meat Science*, *62*(3), 373-380).

Rai, B. M. (2012). Silver Nanoparticles as Nano-Antimicrobials: Bioactivity, Benefits and Bottlenecks Mahendra Rai, Alka Yadav, and Nicola Cioffi. Nano-Antimicrobials: *Progress and Prospects*, 211.

Rai, M., Yadav, A., & Gade, A. (2009). Silver Nanoparticles as A New Generation of Antimicrobials. *Biotechnology Advances*, *27*(1), 76-83.

Raj, B., K, U. S., & Siddaramaiah. (2004). Low-Density Polyethylene/Starch Blend Films for Food Packaging Applications. Advances in Polymer Technology. *Journal of the Polymer Processing Institute, 23*(1), 32-45.

Ramchuran, S. O., O'Brien, F., Dube, N., & Ramdas, V. (2023). An Overview of Green Processes and Technologies, Biobased Chemicals and Products for Industrial Applications. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, *41*, 100832.

Ramos, M., Jiménez, A., Peltzer, M., & Garrigós, M. C. (2012). Characterization and Antimicrobial Activity Studies of Polypropylene Films with Carvacrol and Thymol for Active Packaging. *Journal of Food Engineering*, *109*(3), 513-519.

Ranjeth Kumar Reddy, T., & Kim, H. J. (2019). Mechanical, Optical, Thermal, and Barrier Properties of Poly (Lactic Acid) /Curcumin Composite Films Prepared Using Twin-Screw Extruder. *Food Biophysics*, *14*, 22-29.

Raquez, J. M., Nabar, Y., Srinivasan, M., Shin, B. Y., Narayan, R., & Dubois, P. (2008). Maleated Thermoplastic Starch by Reactive Extrusion. *Carbohydrate Polymers*, *74*(2), 159-169.

Rasal, Rahul M, Amol V Janorkar, and Douglas E Hirt. 2010. Poly (Lactic Acid) Modifications. *Progress in Polymer Science*, *35*, 338-56.

Rawdkuen, S., & Kaewprachu, P. (2020). Valorization of Food Processing By-Products as Smart Food. *Food Preservation and Waste Exploitation*, 107.

Ray, S. S. (2013). Introduction to Environmentally Friendly Polymer Nanocomposites: Types, processing, and properties. Environmentally Friendly Polymer Nanocomposites (1st ed). Cambridge. *Woodhead Publishing Limited*, 44.

Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Biodegradable Polylactide and Its Nanocomposites: Opening A New Dimension for Plastics and Composites. *Macromolecular Rapid Communications, 24*(14), 815-840.

Raymana, A., Demirdöven, A., & Baysala, T. (2016). Use of Indicators in Intelligent Food Packaging. *In IEEE Conference on Intelligent Transaction System*, S:1256-

2010.
Redfearn, H. N., & Goddard, J. M. (2023). Reactive Extrusion of Poly (Lactic Acid)-Graft-Curcumin Antioxidant and Intelligent Packaging. *ACS Applied Polymer Materials*, *6*(1), 192-206.

Reesha, K. V., Panda, S. K., Bindu, J., & Varghese, T. O. (2015). Development And Characterization of an LDPE/Chitosan Composite Antimicrobial Film for Chilled Fish Storage. *International Journal of Biological Macromolecules*, *79*, 934-942.

Ren, J., Fu, H., Ren, T., & Yuan, W. (2009). Preparation, Characterization and Properties of Binary and Ternary Blends with Thermoplastic Starch, Poly (Lactic Acid) and Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate). *Carbohydrate Polymers*, *77*(3), 576-582.

Ren, J., Zhang, W., Lou, F., Wang, Y., & Guo, W. (2017). Characteristics of Starch-Based Films Produced Using Glycerol and 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride as Combined Plasticizers. *Starch-Stärke*, *69*(1-2), 1600161.

Risch, S. J. (2009). Food Packaging History and Innovations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *57*(18), 8089-8092.

Robertson, G. L. (2005). Food Packaging: Principles and Practice. *CRC Press*. ISBN: 9780429132896, S: 550, Boca Raton.

Rodriguez-Amaya, D. B. (2016). Natural Food Pigments and Colorants. *Current Opinion in Food Science*, *7*, 20-26.

Rodriguez-Amaya, D. B. (2019). Update on Natural Food Pigments: Mini-Review on Carotenoids, Anthocyanins, and Betalains. *Food Research International*, *124*, 200-205.

Rodriguez-Gonzalez, F. J., Ramsay, B. A., & Favis, B. D. (2003). High Performance LDPE/Thermoplastic Starch Blends: A Sustainable Alternative to Pure Polyethylene. *Polymer*, *44*(5), 1517-1526.

Romagnolli, C. M., Leite, G. P., Rodrigues, T. A., & Morelli, C. L. (2020). Blend Of Cassava Starch and High-Density Polyethylene with Green Tea for Food Packaging. *Polymers From Renewable Resources*, *11*(1-2), 3-14.

Rosenboom, J. G., Langer, R., & Traverso, G. (2022). Bioplastics for a Circular Economy. *Nature Reviews Materials*, *7*(2), 117-137.

Rostami, N., Faridghiasi, F., Ghebleh, A., Noei, H., Samadzadeh, M., Gomari, M. M., & Smith, B. R. (2023). Design, Synthesis, And Comparison of PLA-PEG-PLA and PEG-PLA-PEG Copolymers for Curcumin Delivery to Cancer Cells. *Polymers*, *15*(14), 3133.

Rotariu, L., Lagarde, F., Jaffrezic-Renault, N., & Bala, C. (2016). Electrochemical

Biosensors for Fast Detection of Food Contaminants: Trends and Perspectives. TrAC Trends in Analytical Chemistry, *79*, 80-87.

Roy, S., & Rhim, J. W. (2020). Carboxymethyl Cellulose-Based Antioxidant and Antimicrobial Active Packaging Film Incorporated with Curcumin and Zinc Oxide. *International Journal of Biological Macromolecules*, *148*, 666-676.

Roy, S., & Rhim, J. W. (2020). Preparation of Antimicrobial and Antioxidant Gelatin/Curcumin Composite Films for Active Food Packaging Application. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *188*, 110761.

Roy, S., & Rhim, J. W. (2020). Preparation of Bioactive Functional Poly (Lactic Acid) /Curcumin Composite Film for Food Packaging Application. *International Journal of Biological Macromolecules*, *162*, 1780-1789.

Roy, S., & Rhim, J. W. (2021). Anthocyanins: Food Colorants and Its Application in pH-Responsive Color Change Indicator Films. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 61*(14), 2297-2325.

Roy, S., Priyadarshi, R., Ezati, P., & Rhim, J. W. (2022). Curcumin And Its Uses in Active and Smart Food Packaging Applications Comprehensive Review. *Food Chemistry*, 375, 131885.

Saadatkhah, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S. & Chaouki, J. (2020). Experimental Methods in Chemical Engineering: Thermogravimetric Analysis-TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, *98*(1), 34-43.

Saberi, A., Kouhjani, M., Yari, D., Jahani, A., Asare-Addo, K., Kamali, H., & Nokhodchi, A. (2023). Development, Recent Advances, and Updates in Binary, Ternary Co-Amorphous Systems, and Ternary Solid Dispersions. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, *86*, 104746.

Sabetzadeh, M., Bagheri, R., & Masoomi, M. (2015). Study on Ternary Low-Density Polyethylene/Linear Low-Density Polyethylene/Thermoplastic Starch Blend Films. *Carbohydrate Polymers*, *119*, 126-133.

Sabetzadeh, M., Bagheri, R., & Masoomi, M. (2016). Effect Of Nanoclay on the Properties of Low-Density Polyethylene/Linear Low-Density Polyethylene / Thermoplastic Starch Blend Films. *Carbohydrate Polymers*, *141*, 75-81.

Sadeghi, K., Lee, Y., & Seo, J. (2021). Ethylene Scavenging Systems in Packaging of Fresh Produce: A Review. Food Reviews *International*, *37*(2), 155-176.

Sahari, J., Sapuan, S. M., Zainudin, E. S., & Maleque, M. A. (2013). Thermo-Mechanical Behaviors of Thermoplastic Starch Derived from Sugar Palm Tree (Arenga Pinnata). *Carbohydrate Polymers*, *92*(2), 1711-1716.

Sahne, F., Mohammadi, M., Najafpour, G. D., & Moghadamnia, A. A. (2017). Enzyme-Assisted Ionic Liquid Extraction of Bioactive Compound from Turmeric (Curcuma Longa L.): Isolation, Purification and Analysis of Curcumin. *Industrial Crops and Products, 95,* 686-694.

Sahoo, R. K., Panda, B. P., Nayak, S. K., & Mohanty, S. (2017). Mechanical and Morphological Investigation of Virgin Polyethylene and Silver Nanoparticle-Loaded Nanocomposites Film: Comprehensive Analysis of Kinetic Models for Non-Isothermal Crystallization. *Bulletin of Materials Science*, *40*, 307-320.

Sakai, T. (2013). Screw Extrusion Technology: Past, Present and Future. *Polymer*, *58*(11-12), 847-857.

Sala, R. M., & Tomka, I. A. (1992). Sorptionsverhalten Von Nativer and Thermoplastischer Stärke. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, *199*(1), 45-63.

Salaberria, A. M., H. Diaz, R., Andrés, M. A., Fernandes, S. C., & Labidi, J. (2017). The Antifungal Activity of Functionalized Chitin Nanocrystals in Poly (Lactic Acid) Films. *Materials*, *10*(5), 546.

Salari, M., Khiabani, M. S., Mokarram, R. R., Ghanbarzadeh, B., & Kafil, H. S. (2018). Development and Evaluation of Chitosan-Based Active Nanocomposite Films Containing Bacterial Cellulose Nanocrystals and Silver Nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, *84*, 414-423.

Samatya Yilmaz, S., Ercan Kalkan, M., Görener Erdem, N., Kibar, M. E., Bilgin Şimşek, E., & Aytac, A. (2025). Production of Boron Carbon Nitride Added Poly (Lactic) Acid Films for Active Food Packaging. *Polymer Composites*, *0*, 1-13.

Samper-Madrigal, M. D., Fenollar, O., Dominici, F., Balart, R., & Kenny, J. M. (2015). The Effect of Sepiolite on The Compatibilization of Polyethylene-Thermoplastic Starch Blends for Environmentally Friendly Films. *Journal of Materials Science*, *50*, 863-872.

Sánchez, M. L., Patino, W., & Cardenas, J. (2020). Physical-Mechanical Properties of Bamboo Fibers-Reinforced Biocomposites: Influence of Surface Treatment of Fibers. *Journal of Building Engineering*, *28*, 101058.

Santos-Villarreal, G. de Los, Elizalde, L. E., Aguilar-Vega, M. (2013). Polymer Characterization. Saldivar-Guerra, E., Vivaldo-Lima, E. (Ed.), Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing (1st ed.) (335-435). USA. J*ohn Wiley & Sons.*

Sanyang, M. L., & Sapuan, S. M. (2015). Development of an Expert System for Biobased Polymer Material Selection: Food Packaging Application. *Journal of Food Science and Technology*, *52*, 6445-6454.

Sanyang, M. L., Sapuan, S. M., Jawaid, M., Ishak, M. R., & Sahari, J. (2015). Effect of

Plasticizer Type and Concentration on Dynamic Mechanical Properties of Sugar Palm Starch–Based Films. International *Journal of Polymer Analysis and Characterization*, *20*(7), 627-636.

Sanyang, M. L., Sapuan, S. M., Jawaid, M., Ishak, M. R., & Sahari, J. (2016). Development and Characterization of Sugar Palm Starch and Poly (Lactic Acid) Bilayer Films. *Carbohydrate Polymers*, *146*, 36-45.

Sawyer, D. J. (2003, October). Bioprocessing: Longer A Field of Dreams. *Macromolecular Symposia*, *201*(2), S:271-282, Weinheim: Wiley-Vch Verlag.

Schmitt, H., Guidez, A., Prashantha, K., Soulestin, J., Lacrampe, M. F., & Krawczak, P. (2015). Studies on the Effect of Storage Time and Plasticizers on the Structural Variations in Thermoplastic Starch. *Carbohydrate Polymers*, *115*, 364-372.

Shah, S. A. A., Imran, M., Lian, Q., Shehzad, F. K., Athir, N., Zhang, J., & Cheng, J. (2018). Curcumin Incorporated Polyurethane Urea Elastomers with Tunable Thermo-Mechanical Properties. *Reactive and Functional Polymers*, *128*, 97-103.

Shahabi-Ghahfarrokhi, I., Khodaiyan, F., Mousavi, M., & Yousefi, H. (2015). Preparation of UV-Protective Kefiran/Nano-ZnO Nanocomposites: Physical and Mechanical Properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, *72*, 41-46.

Shaikh, S., Yaqoob, M., & Aggarwal, P. (2021). An Overview of Biodegradable Packaging in the Food Industry. *Current Research in Food Science*, *4*, 503-520.

Shang, H., Xu, K., Li, X., Lu, S., Ke, L., Yang, H. R., & Shen, B. (2022). UV-Protective And High-Transparency Poly (Lactic Acid) Biocomposites for Eco-Friendly Packaging of Perishable Fruits. *International Journal of Biological Macromolecules*, *222*, 927-937.

Shankar, S., Teng, X., & Rhim, J. W. (2014). Properties and Characterization of Agar/CuNP Bionanocomposite Films Prepared with Different Copper Salts and Reducing Agents. *Carbohydrate Polymers*, *114*, 484-492.

Shankar, S., Wang, L. F., & Rhim, J. W. (2018). Incorporation of Zinc Oxide Nanoparticles Improved the Mechanical, Water Vapor Barrier, UV-Light Barrier, And Antibacterial Properties of PLA-Based Nanocomposite Films. *Materials Science and Engineering: C*, *93*, 289-298.

Sharafi Zamir, S., Fathi, B., Ajji, A., Robert, M., & Elkoun, S. (2022). Crystallinity and Gas Permeability of Poly (Lactic Acid)/Starch Nanocrystal Nanocomposite. *Polymers*, *14*(14), 2802.

Sharifah, I. S. S., Adnan, M. D. A., Khairusshima, M. N., Shaffiar, N. M., & Buys, Y. F. (2018). Effect Of Thermoplastic Polyurethane (TPU) on the Thermal and Mechanical Properties of Polylactic Acid (PLA)/Curcumin Blends. In IOP Conference Series: *Materials Science and Engineering*, *290*(1), S: 012081.

Sharifah, I. S. S., Qairol, A. A. B., Azlina, H. N., & Khairusshima, M. N. (2017). Thermal, Structural and Mechanical Properties of Melt-Drawn Cur-Loaded Poly (Lactic Acid) Fibers. *Procedia Engineering*, *184*, 544-551.

Sheibani, S., Jafarzadeh, S., Qazanfarzadeh, Z., Wijekoon, J. O., & Nafchi, A. M. (2024). Sustainable Strategies for Using Natural Extracts in Smart Food Packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 131537.

Shi, R., Liu, Q., Ding, T., Han, Y., Zhang, L., Chen, D., & Tian, W. (2007). Ageing of Soft Thermoplastic Starch with High Glycerol Content. *Journal of Applied Polymer Science*, *103*(1), 574-586.

Shi, R., Zhang, Z., Liu, Q., Han, Y., Zhang, L., Chen, D., & Tian, W. (2007). Characterization of Citric Acid/Glycerol Co-Plasticized Thermoplastic Starch Prepared by Melt Blending. *Carbohydrate Polymers*, *69*(4), 748-755.

Shujun, W., Jiugao, Y., & Jinglin, Y. (2005). Preparation and Characterization of Compatible Thermoplastic Starch/Polyethylene Blends. *Polymer Degradation and Stability*, *87*(3), 395-401.

Silva-Buzanello, R. A. D., Souza, M. F. D., Oliveira, D. A. D., Bona, E., Leimann, F. V., Cardozo Filho, L., & Gonçalves, O. H. (2016). Preparation of Curcumin-Loaded Nanoparticles and Determination of the Antioxidant Potential of Curcumin After Encapsulation. *Polímeros*, *26*, 207-214.

Silva-Pereira, M. C., Teixeira, J. A., Pereira-Júnior, V. A., & Stefani, R. (2015). Chitosan/Corn Starch Blend Films with Extract from Brassica Oleracea (Red Cabbage) as A Visual Indicator of Fish Deterioration. *LWT-Food Science and Technology*, *61*(1), 258-262.

Silverstein, R. M., & Bassler, G. C. (1962). Spectrometric Identification of Organic Compounds. *Journal of Chemical Education*, *39*(11), 546.

Simões, C. L., Viana, J. C., & Cunha, A. M. (2009). Mechanical Properties of Poly (E-Caprolactone) and Poly (Lactic Acid) Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, *112*(1), 345-352.

Sin, L. T., (2012). Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications. *William Andrew*, Elsevier, ISBN: 978-1-4377-4459-0, USA.

Siritongsuk, P., Thammawithan, S., Srichaiyapol, O., Nasompag, S., Pongha, S., Daduang, S., & Patramanon, R. (2022). Synthesis and Application of AgNPs-Chitosan Composite as A Self-Disinfecting Coating in Water-Based Polyurethane. *Coatings*, *12*(12), 1832.

Sobhan, A., Muthukumarappan, K., & Wei, L. (2022). A Biopolymer-Based pH Indicator Film for Visually Monitoring Beef and Fish Spoilage. *Food Bioscience*, *46*: 101523.

Sonar, C. R., Rasco, B., Tang, J., & Sablani, S. S. (2019). Natural Color Pigments: Oxidative Stability and Degradation Kinetics During Storage in Thermally Pasteurized Vegetable Purees. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *99*(13), 5934-5945.

Souguir, H., Salaün, F., Douillet, P., Vroman, I., & Chatterjee, S. (2013). Nanoencapsulation of Curcumin in Polyurethane and Polyurea Shells by an Emulsion Diffusion Method. *Chemical Engineering Journal*, *221*, 133-145.

Srivastava S, Sinha R, Roy D (2004) Toxicological Effects of Malachite Green. *Aquatic Toxicology*, *66*, 319-329.

Stelescu, M. D., Oprea, O. C., Motelica, L., Ficai, A., Trusca, R. D., Sonmez, M., & Georgescu, M. (2024). Obtaining and Characterizing New Types of Materials Based on Low-Density Polyethylene and Thermoplastic Starch. *Journal of Composites Science*, *8*(4), 134.

Stoica, M., Bichescu, C. I., Crețu, C. M., Dragomir, M., Ivan, A. S., Podaru, G. M. & Stuparu-Crețu, M. (2024). Review of Bio-Based Biodegradable Polymers: *Smart Solutions for Sustainable Food Packaging. Foods*, *13*(19), 3027).

Stuart, B. H. (2004). Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. *John Wiley & Sons*.

Subbuvel, M., & Kavan, P., 2022). Preparation and Characterization of Polylactic Acid/Fenugreek Essential Oil/Curcumin Composite Films for Food Packaging Applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, *194*, 470-483.

Sung, S. Y., Sin, L. T., Tee, T. T., Bee, S. T., Rahmat, A. R., Rahman, W. A. W. A., & Vikhraman, M. (2013). Antimicrobial Agents for Food Packaging Applications. *Trends In Food Science & Technology*, *33*(2), 110-123.

Suppakul, P. (2015). Active and Intelligent Packaging. *Polymers for Packaging Applications*, 393-428.

Suratsawadee, A., Wangmo, L., Ratvijitvech, T., & Siripinyanond, A. (2022). A Spoilage Indicator Card Based on Distance-Based Color Change of Paper Impregnated with Acid-Base Indicator for Freshness Monitoring of Shrimp. *Microchemical Journal*, *175*, 107110.

Suslick, K. S. (1998). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. *John Wiley & Sons*, New York, *26*, 517-541.

Svagan, A. J., Åkesson, A., Cárdenas, M., Bulut, S., Knudsen, J. C., Risbo, J., & Plackett, D. (2012). Transparent films based on PLA and Montmorillonite with Tunable Oxygen Barrier Properties. *Biomacromolecules*, *13*(2), 397-405.

Tabatabaei-Yazdi, Z., & Mehdipour-Ataei, S. (2014). Preparation, Characterization, and

Properties of Novel Category of Processable Thermally Stable Poly (Ether Ether Imide) *S. Colloid and Polymer Science*, *292*, 2145-2156.

Taguet, A., Huneault, M. A., & Favis, B. D. (2009). Interface/Morphology Relationships in Polymer Blends with Thermoplastic Starch. *Polymer*, *50*(24), 5733-5743.

Tambawala, H., Batra, S., Shirapure, Y., & More, A. P. (2022). Curcumin-A Bio-Based Precursor for Smart and Active Food Packaging Systems: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, *30*(6), 2177-2208.

Tátraaljai, D., Kirschweng, B., Kovács, J., Földes, E., & Pukánszky, B. (2013). Processing Stabilisation of PE with A Natural Antioxidant, Curcumin. *European Polymer Journal*, *49*(6), 1196-1203.

Teixeira, E. D. M., Curvelo, A. A., Corrêa, A. C., Marconcini, J. M., Glenn, G. M., & Mattoso, L. H. (2012). Properties of Thermoplastic Starch from Cassava Bagasse and Cassava Starch and Their Blends with Poly (Lactic Acid). *Industrial Crops and Products*, *37*(1), 61-68.

Thirupathi Vasuki, M., Kadirvel, V., & Pejavara Narayana, G. (2023). Smart Packaging Overview of Concepts and Applications in Various Food Industries. *Food Bioengineering*, *2*(1), 25-41.

Threepopnatkul, P., Wongnarat, C., Intolo, W., Suato, S., & Kulsetthanchalee, C. (2014). Effect of TiO2 and ZnO on Thin Film Properties of PET/PBS Blend for Food Packaging Applications. *Energy Procedia*, *56*, 102-111.

Thurber, C. M., Lodge, T. P., & Hillmyer, M. A. (2012). Synthesis And Remarkable Efficacy of Model Polyethylene-Graft-Poly (Methyl Methacrylate) Copolymers as Compatibilizers in Polyethylene/Poly (Methyl Methacrylate) Blends. *Macromolecules*, *45*(24), 9604-9610.

Tian, F., Decker, E. A., & Goddard, J. M. (2013). Controlling Lipid Oxidation of Food by Active Packaging Technologies. *Food & Function*, *4*(5), 669-680.

Tichoniuk, M., Radomska, N., & Cierpiszewski, R. (2017). The Application of Natural Dyes in Food Freshness Indicators Designed for Intelligent Packaging. *Studia Oeconomica Posnaniensia*, *5*(7).

Tjong, S. C., & Bao, S. (2007). Structure and Mechanical Behavior of Isotactic Polypropylene Composites Filled with Silver Nanoparticles. *e-Polymers*, *7*(1), 139.

Torres-Giner, S., Hilliou, L., Meléndez-Rodríguez, B., Figueroa-Lopez, K. J., Madalena, D., Cabedo, L., & Lagaron, J. M. (2018). Melt Processability, Characterization, and Antibacterial Activity of Compression-Molded Green Composite Sheets Made of Poly (3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) Reinforced with Coconut Fibers Impregnated with Oregano Essential Oil. *Food Packaging and Shelf Life*, *17*, 39-49.

Trinh, B. M., Chang, C. C., & Mekonnen, T. H. (2021). Facile Fabrication of Thermoplastic Starch/Poly (Lactic Acid) Multilayer Films with Superior Gas and Moisture Barrier Properties. *Polymer*, *223*, 123679.

Tsuji, H. (2002). Autocatalytic Hydrolysis of Amorphous-Made Polylactides: Effects of L-Lactide Content, Tacticity, and Enantiomeric Polymer Blending. *Polymer*, *43*(6), 1789-1796.

Typek, R., Dawidowicz, A. L., Wianowska, D., Bernacik, K., Stankevič, M., & Gil, M. (2019). Formation of Aqueous and Alcoholic Adducts of Curcumin During Its Extraction. Food Chemistry, 276, 101-109). (Rodrigues, C., Souza, V. G. L., Coelhoso, I., & Fernando, A. L. (2021). Bio-Based Sensors for Smart Food Packaging: Current Applications and Future Trends. *Sensors*, *21*(6), 2148.

URL-1:http://www.kraftcanada.com/en/about/HistoryofKraft.htm, (Ziyaret Tarihi: 16 Mart 2025).

URL-2:https://cevremuhendisligi.org/index.php/cevre-aktuel/cevre-izinleri/79-haberler/yazar-gc/1508-biyobozunur-atiklar-hakkinda-neler-biliyoruz. (Ziyaret Tarihi: 28 Mart 2025).

URL-3:https://cevremuhendisligi.org/index.php/cevre-aktuel/cevre-izinleri/79-haberler/yazar-gc/1508-biyobozunur-atiklar-hakkinda-neler-biliyoruz. (Ziyaret Tarihi: 28 Mart 2025).

URL-4:https://www.biodeg.org/subjects-of-interest/microplastics/ (Ziyaret Tarihi: 16 Mart 2025).

URL-5:https://doi.org/10.1520/D0882-12.2. (Ziyaret Tarihi: 20 Mart 2025)

URL-6:https://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_118.html (Ziyaret Tarihi: 20 Mart 2025).

URL-7:https://slideplayer.biz.tr/slide/7615515/ (Ziyaret Tarihi: 21.03.2025).

URL-8:https://versaperm.com/Standards/ASTM-D3985.php (Ziyaret Tarihi: 21.03.2025).

Utracki, L. A., & Favis, B. D. (1989). Polymer Alloys and Blends. *Handbook of Polymer Science and Technology*, *4*, 121-185.

Vala, N. S., Bavaliya, K. J., Raj, M., & Raj, L. (2025). Enhancing the Properties of PLA/TPS Blends Using PLA-G-MA as A Compatibilizer: A Study on Thermal, Morphological, Mechanical, Chemical, and Biodegradation Characteristics. *Colloid and Polymer Science*, 1-15.

Vanderroost, M., Ragaert, P., Devlieghere, F., De Meulenaer, B. (2014). Intelligent Food Packaging: The Next Generation. *Trends In Food Science & Technology*, *39*(1), 47-62.

Vasile, C., & Pascu, M. (2005). Practical Guide to Polyethylene. *Ismithers Rapra Publishing*.

Vlachopoulos, J., & Polychronopoulos, N. D. (2019). Understanding Rheology and Technology of Polymer Extrusion, *Polydynamics Inc.,* Canada.

Vu, C. H. T., & Won, K. (2013). Novel Water-Resistant UV-Activated Oxygen Indicator for Intelligent Food Packaging. *Food Chemistry*, *140* (1-2), 52-56.

Walha, F., Lamnawar, K., Maazouz, A., Jaziri, M. (2016). Rheological, Morphological and Mechanical Studies of Sustainably Sourced Polymer Blends Based on Poly (Lactic Acid) and Polyamide 11. *Polymers*, *8*(3).

Wang, N., Yu, J. and Ma, X., (2007). Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch/PLA Blends by One-Step Reactive Extrusion, *Polymer International*, *56*, 1440-1447.

Wang, N., Yu, J., Chang, P. R., & Ma, X. (2008). Influence of Formamide and Water on The Properties of Thermoplastic Starch/Poly (Lactic Acid) Blends. *Carbohydrate Polymers*, *71*(1), 109-118.

Wang, X. D., & Wolfbeis, O. S. (2014). Optical Methods for Sensing and Imaging Oxygen: Materials, Spectroscopies and Applications. *Chemical Society Reviews*, *43*(10), 3666-3761.

Wang, X., Jia, Y., Liu, Z., & Miao, J. (2018). Influence of the Lignin Content on the Properties of Poly (Lactic Acid) / Lignin-Containing Cellulose Nanofibrils Composite Films. *Polymers*, *10*(9), 1013.

Wang, Y. J., Pan, M. H., Cheng, A. L., Lin, L. I., Ho, Y. S., Hsieh, C. Y., & Lin, J. K. (1997). Stability of Curcumin in Buffer Solutions and Characterization of its Degradation Products. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, *15*(12), 1867-1876.

Wardana, A. A., & Widyaningsih, T. D. (2017). Development of Edible Films from Tapioca Starch and Agar, Enriched with Red Cabbage (Brassica Oleracea) as A Sausage Deterioration Bio-Indicator. *In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, *109*(1), P: 012031.

Warren, F. J., Gidley, M. J., & Flanagan, B. M. (2016). Infrared Spectroscopy as A Tool to Characterise Starch Ordered Structure: A Joint FTIR–ATR, NMR, XRD and DSC Study. *Carbohydrate Polymers*, *139*, 35-42.

White, J. (1995). Rubber Processing. *Technology-Materials-Principles*, *74*(2), 75-81.

Won, K., Jang, N. Y., & Jeon, J. (2016). A Natural Component-Based Oxygen Indicator with In-Pack Activation for Intelligent Food Packaging. *Journal of Agricultural and*

Food Chemistry, *64*(51), 9675-9679.

Wootthikanokkhan, J., Kasemwananimit, P., Sombatsompop, N., Kositchaiyong, A., Isarankurana Ayutthaya, S., & Kaabbuathong, N. (2012). Preparation of Modified Starch-Grafted Poly (Lactic Acid) and A Study on Compatibilizing Efficacy of the Copolymers in Poly (Lactic Acid) / Thermoplastic Starch Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, *126*(S1), E389-E396.

Wu, C., Sun, J., Chen, M., Ge, Y., Ma, J., Hu, Y., & Yan, Z. (2019). Effect of Oxidized Chitin Nanocrystals and Curcumin on Chitosan Films for Seafood Freshness Monitoring. *Food Hydrocolloids*, *95*, 308-317.

Wu, Z., Huang, X., Li, Y. C., Xiao, H., & Wang, X. (2018). Novel Chitosan Films with Laponite Immobilized Ag Nanoparticles for Active Food Packaging. Carbohydrate Polymers, *199*, 210-218.

Wu, Z., Zhang, Z., Song, X., Peng, W., Zhao, X., Zhao, H., & Duan, Q. (2024). A Silver Nanoparticles-Polylactic Acid Microspheres/Polylactic Acid-Thermoplastic Polyurethane Nanofibers Hierarchical Antibacterial Film. *Industrial Crops and Products*, *207*, 117773.

Xiao-Wei, H., Xiao-Bo, Z., Ji-Yong, S., Zhi-Hua, L., Jie-Wen, Z. (2018). Colorimetric Sensor Arrays Based on Chemo-Responsive Dyes for Food Odor Visualization. *Trends in Food Science & Technology*, *81*, 90-107.

Yam, K. L., Takhistov, P. T., & Miltz, J. (2005). Intelligent Packaging: Concepts and Applications. *Journal of Food Science*, *70*(1), R1-R10.

Yam, K. L. (2012). Intelligent Packaging to Enhance Food Safety and Quality. *Emerging Food Packaging Technologies,* 137-152.

Yokesahachart, C., & Yoksan, R. (2011). Effect of Amphiphilic Molecules on Characteristics and Tensile Properties of Thermoplastic Starch and Its Blends with Poly (Lactic Acid). *Carbohydrate Polymers*, *83*(1), 22-31.

Yokesahachart, C., Khanoonkon, N., & Yoksan, R. (2024). Effect of Thermoplastic Starch/Poly (Lactic Acid) Weight Fraction on Phase Morphology and Performance of Biodegradable Blends and their Jute Fiber Composites. *International Journal of Biological Macromolecules*, *283*, 137705.

Yoruç, H., Binnaz, A., Uğraşkan, V. (2017). Yeşil Polimerler ve Uygulamaları. Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering, 17(1), 318–337.

Yoshida CMP., Maciel VBV., Mendonça MED., Franco TT., (2014), *LWT-Food Science and Technology*, *80*, 492–500, *55*, 83–89.

Yu, Y., Zhou, Z., Huang, G., Cheng, H., Han, L., Zhao, S., & Meng, F. (2022). Purifying Water with Silver Nanoparticles (AgNPs)-Incorporated Membranes: Recent Advancements and Critical Challenges. *Water Research*, *222*, 118901.

Yusof, F. M., Wahab, N. A., Rahman, N. L. A., Kalam, A., Jumahat, A., & Taib, C. F. M. (2019). Properties of Treated Bamboo Fiber Reinforced Tapioca Starch Biodegradable Composite. *Materials Today: Proceedings*, *16*, 2367-2373.

Zaman, H. U., & Khan, R. (2022). Effects of Filler Content and Compatibilizers on The Properties of Low-Density Polyethylene (LDPE)/Thermoplastic Potato Starch (TPS) Blend Composite. *International Journal of Advances in Science, Engineering*, *8*, 2371.

Zaman, H.U., Beg, M.D.H., 2021. Biodegradable Composites Manufactured from Low-Density Polyethylene and Thermoplastic Sago Starch: Preparation and Characterization. *Progress in Applied Science and Technology*, *11*, 4249.

Zarei Chamgordani, N., Asiaei, S., Ghorbani-Bidkorpeh, F., Babaee Foroutan, M., Mahboubi, A., & Moghimi, H. R. (2024). Fabrication of Controlled-Release Silver Nanoparticle Polylactic Acid Microneedles with Long-Lasting Antibacterial Activity Using a Micro-Molding Solvent-Casting Technique. *Drug Delivery and Translational Research*, *14*(2), 386-399.

Zeleznak, K. J., & Hoseney, R. C. (1987). The Glass Transition in Starch. *Cereal Chemistry*, *64*(2), 121-124.

Zeng, Y., Liu, Y., Zhang, X., Wang, L., Huang, H., Liu, Y., & Li, Y. (2020). Effect of Silver Nanoparticles on the Melting Behavior, Isothermal Crystallization Kinetics and Morphology of Polyoxymethylene. *Crystals*, *10*(7), 594.

Zhai, X., Li, Z., Shi, J., Huang, X., Sun, Z., Zhang, D. I., & Wang, S. (2019). A Colorimetric Hydrogen Sulfide Sensor Based on Gellan Gum-Silver Nanoparticles Bionanocomposite for Monitoring of Meat Spoilage in Intelligent Packaging. *Food Chemistry*, *290*, 135-143.

Zhai, X., Li, Z., Zhang, J., Shi, J., Zou, X., Huang, X., & Povey, M. (2018). Natural Biomaterial-Based Edible and pH-Sensitive Films Combined with Electrochemical Writing for Intelligent Food Packaging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *66*(48), 12836-12846.

Zhai, X., Wang, X., Zhang, J., Yang, Z., Sun, Y., Li, Z., & Zou, X. (2020). Extruded Low-Density Polyethylene-Curcumin Film: A Hydrophobic Ammonia Sensor for Intelligent Food Packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, *26*, 100595.

Zhang, D., Shu, Q., & Liu, Y. (2024). The Use of Novel Colorimetric Films to Monitor the Freshness of Pork, Utilizing Konjac Glucomannan with Curcumin/Alizarin. *Journal Of Food Protection*, *87*(10), 100339.

Zhang, H., Hou, A., Xie, K., & Gao, A. (2019). Smart Color-Changing Paper Packaging Sensors with pH Sensitive Chromophores Based on Azo-Anthraquinone Reactive Dyes. *Sensors And Actuators B: Chemical*, *286*, 362-369.

Zhang, J., Tashiro, K., Tsuji, H., & Domb, A. J. (2008). Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly (L-Lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules*, *41*(4), 1352-1357.

Zhang, L., Lu, L., Shu, L., Chen, J., Zou, B., Zhou, Q., & Lin, X. (2015). Association Between the Hygiene Index Values of Live Fresh Aquatic Products and Food-Borne Diarrhea in the Population of the Ningbo Area in China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *12*(8), 9154-9168.

Zhang, X., Lu, S., & Chen, X. (2014). A Visual pH Sensing Film Using Natural Dyes from Bauhinia Blakeana Dunn. Sensors and Actuators B: Chemical, 198, 268-273.

Zhang, Y., & Han, J. H. (2006). Mechanical and Thermal Characteristics of Pea Starch Films Plasticized with Monosaccharides and Polyols. *Journal of Food Science*, *71*(2), E109-E118.

Zhang, Y., & Han, J. H. (2008). Sorption Isotherm and Plasticization Effect of Moisture and Plasticizers in Pea Starch Film. Journal of Food Science, *73*(7), E313-E324.

Zhang, Y., & Han, J. H. (2010). Crystallization of High-Amylose Starch By the Addition of Plasticizers at Low and Intermediate Concentrations. *Journal of Food Science*, *75*(1), N8-N16.

Zhang, Y., & Lim, L. T. (2018). Colorimetric Array Indicator for NH_3 And CO_2 Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *255*, 3216-3226.

Zhang, Y., Rempel, C., & Liu, Q. (2014). Thermoplastic Starch Processing and Characteristics Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *54*(10), 1353-1370.

Zhou, M., LI, F., Chen, J., Wu, Q., & Zou, Z. (2022). Research Progress on Natural Bio-Based Encapsulation System of Curcumin and Its Stabilization Mechanism. *Food Science and Technology, 42*, 78422.

Zhu, R., Liu, H., & Zhang, J. (2012). Compatibilizing Effects of Maleated Poly (Lactic Acid) (PLA) on Properties of PLA/Soy Protein Composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *51*(22), 7786-7792.

Zia, J., Paul, U. C., Heredia-Guerrero, J. A., Athanassiou, A., & Fragouli, D. (2019). Low-Density Polyethylene/Curcumin Melt Extruded Composites with Enhanced Water Vapor Barrier and Antioxidant Properties for Active Food Packaging. *Polymer*, *175*, 137-145.

Zullo, R., & Iannace, S. (2009). The Effects of Different Starch Sources and Plasticizers on Film Blowing of Thermoplastic Starch: Correlation Among Process, Elongational Properties and Macromolecular Structure. *Carbohydrate Polymers*, *77*(2), 376-383.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Aytac, A., & **Hazer, S.** (2021). Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) in Polymer Blends. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) *Polymer Nanocomposites*, 177-193.

Bozkurt S.Ö., **Hazer, S.**, Aytaç, A. (2024). Biyobozunur Aktif ve Akilli Gida Ambalajı Üretimi; Sürdürülebilirlik ve Yenilikçi Yaklaşımlar, *Plastik & Ambalaj Teknolojisi Dergisi*, Aylık Dergi, S:58-64.

Çınarlı C. Aytaç A., **Hazer S**., Investigation of the Effect of Changing the Melt Flow Index on the Mechanical Properties of the Film. 4t^{h} International Congress of Engineering and Natural Sciences (ICENSS 2024), Ankara/Türkiye, 24-25 Mayıs 2023.

Çoban M., **Hazer S.**, Aytaç A., Effects of Different Types of Fiber Reinforcement on the Properties of PLA/PC Composites, 4th International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering, Antalya/Türkiye, 6-8 Ekim 2017.

Çoban M., **Hazer S.**, Aytaç A., Investigation of the Effects of Carbonic Agent and Nanoclay on the Properties of the Polylactic Acid Based Nanocomposites, 3th International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering, Antalya/Türkiye, 21-23 Ekim 2016.

Çoban, M., **Hazer, S.**, & Aytac, A. (2017). Investigation Of the Effects of Carbonic Agent and Nanoclay on the Properties of the Polylactic Acid-Based Nanocomposites. *Scientia Iranica*, 24(6), 3074-3080.

Çoban, M., **Hazer, S**., & Aytac, A. (2018). Investigation of the Effects of Different Fiber Type Reinforcement on the Properties of Poly (lactic acid)/Polycarbonate Composites. *Materials Focus*, *7*(5), 673-676.

Hazer S., Aytaç A., Investigation of The Thermal, Mechanical and Flame Retardancy Properties of Glass Fiber Reinforced PLA/PC Composites, 4th International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering, Antalya/Türkiye, 6-8 Ekim 2017.

Hazer S., Bordanacı I., Özdemir M., Aytaç A., The Investigation of Poly (Ethylene Terephthalate) / Poly (Butylene Terephthalate) Blend with Reduced Graphene Oxide and Different Process Conditions, 3. International Engineering Architecture and Design Congress, Kocaeli/Türkiye, 04-05 Mart 2018.

Hazer S., Bozkurt S.Ö., Özyürekli C. Çınarlı C. Aytaç A., Development of Barrier Films Using EVOH with Increased Ethylene Content, IX. Uluslararası Katılımlı Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, ODTÜ, Ankara/Türkiye, 18-19 Eylül 2024.

Hazer S., Çoban M., Aytaç A., (2017) Effects of the Nanoclay and Intumescent System on the Properties of the Plasticized Polylactic Acid, *Acta Physica Polonica A*, 132, 634-637.

Hazer S., Çoban M., Aytaç A., A Study on Thermal, Flame and Mechanical Behaviors of Carbon Fiber Reinforced Poly (Lactic Acid) / Polycarbonate Composites, 4th International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering, Antalya/Türkiye, 6-8 Ekim 2017.

Hazer S., Çoban M., Aytaç A., Characterization of the Glass Fiber Reinforced PLA/PC Composites, 1th International Symposium on Light Alloys and Composite Materials, Karabük/Türkiye, 22-24 Mart 2018.

Hazer S., Çoban M., Aytaç A., Effects of the Nanoclay and Intumescent System on the Properties of the Plasticized Polylactic Acid, 3th International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering, Antalya/Türkiye, 21-23 Ekim 2016.

Hazer S., Çoban M., Aytaç A., The Investigation of Thermal Properties of Glass Fiber Reinforced PLA/PC Composites, 3. International Engineering Architecture and Design Congress, Kocaeli/Türkiye, 04-05 Mayıs 2018.

Hazer S., Çoban M., Aytaç A., Thermal and Thermomechanical Properties of Poly (Lactic Acid) / Polycarbonate Blends, Conference on Advances in Science and Arts İstanbul, Istanbul/Türkiye, 29-31 Mart 2017.

Hazer, S., & Aytac, A. (2020). Effect of Glass Fiber Reinforcement on The Thermal, Mechanical, and Flame Retardancy Behavior of Poly (Lactic Acid) / Polycarbonate Blend. *Polymer Composites*, *41*(4), 1481-1489.

Hazer, S., & Aytac, A. (2021). The Influence of Various/Different Ratios Synthetic Fiber Mixture on The Mechanical, Thermal, Morphological and Flammability Properties of Poly (Lactic Acid)/Polycarbonate Blend. *Journal of Composite Materials*, *55*(8), 1027-1038.

Hazer, S., & Aytac, A. (2023). Monitoring Food Quality- Effect of Curcumin in the Development of Polyethylene / Thermoplastic Starch-Based Smart Packaging. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, *29*(5), 826-839.

Hazer, S., & Aytac, A. (2024). Development of Curcumin-Added pH-sensitive Biodegradable PLA/TPS-Based Films for Smart Packaging Applications, *Food Biophysics* (under review).

Hazer, S., & Aytac, A. Akıllı Paketleme İçin Poli(laktik) Asit/Termoplastik Nişasta Karışımı ile Üretilen Filmlerde Uyumlaştırıcı Etkisinin İncelenmesi. 34. Ulusal Kimya Kongresi, Yalova/Türkiye, 5 Eylül 2022.

Hazer, S., & Aytac, A. Development of Smart Packaging with Curcumin to Determine the Changes in Food Quality 6. Uluslararasi Kapadokya Bilimsel Araştırmalar Kongresi, Tokyo/Japonya, 01-02 Ağustos 2022, Sözlü Sunum ve Tam Metin.

Hazer, S., & Sayan G. Biyokütleden Yüksek Kaliteli Lignin Üretmek İçin Organosolv Prosesinin Geliştirilmesi. 34. Ulusal Kimya Kongresi, Yalova/Türkiye, 2 Eylül 2022.

Hazer, S., Coban, M., & Aytac, A. (2018). A study on Carbon Fiber Reinforced Poly (Lactic Acid) / Polycarbonate Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(48), 46881.

Hazer, S., Coban, M., & Aytac, A. (2019). Effects of Ammonium Polyphosphate and Triphenyl Phosphate on the Flame Retardancy, Thermal, and Mechanical Properties of Glass Fiber–Reinforced PLA/PC Composites. *Fire and Materials*, *43*(3), 277-282.

Kılıç İ. Yılmaz Ö. **Hazer S**., Comparison of the Properties of Three and Five-Layer Films Obtained from Recycled PE, 11. Uluslararasi Marmara Fen Bilimleri Kongresi, IMASCON 2023, Kocaeli/Türkiye, Aralık 2023.

Özdemir M., **Hazer S**., Aytaç A., Characterization of Poly (Ethylene Terephthalate)/Poly (Butylene Terephthalate) Based Nanocomposites Reinforced with Reduced Graphene Oxide, 1th International Symposium on Light Alloys and Composite Materials, Karabük/Türkiye, 22-24 Mart 2018.

Özdemir, M., **Hazer, S**., & Aytac, A. (2018). Characterization of Poly (Ethylene Terephthalate)/Poly (Butylene Terephthalate) Based Nanocomposites Reinforced with Reduced Graphene Oxide. *RGO*, *30*, 1-0.

Özyürekli C., Bozkurt S.Ö., **Hazer S**., Doğancı E., Farklı Buğu Önleyici Ajanlarin PVC Stretch Filmin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi, 6th International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (Eurasian Sci En Tech 2025), Ankara/Türkiye, Haziran 2024.

Özyürekli C., **Hazer S.**, Aytaç, A. (2023). Antibakteriyel Nanopartikül Katkili Polivinil Klorür (PVC) Kompozit Filmlerin Özelliklerinin İncelenmesi, *Plastik & Ambalaj Teknolojisi Dergisi*, Aylık Dergi, S:49-56.

Özyürekli C., **Hazer S**., Investigation of the Effects of Machine Orientation on Multi-Layer Polyethylene Packaging Films, 10th International Azerbaijan Congress on Life, Engineering, Mathematical, and Applied Science, Bakü/Azerbaycan 13-15 Mart 2025.

Tosun G., **Hazer S.**, Bozkurt S.Ö., Özyürekli C. Çınarlı C. Aytaç A., EVOH Katkili Geri Dönüştürülebilir Aktif Ambalaj Filmlerinde Kalınlığın Mekanik Termal ve Bariyer Özelliklerine Etkisi, 4th International Symposium on Characterization (ISC24), Sakarya/Türkiye, 16-18 Ekim 2024.

Urtekin G., **Hazer S.**, Aytaç A., Cam Elyaf Takviyesinin Poli (Laktik Asit) / Polikarbonat Karışımlarının Isıl ve Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi, 7. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, Eskisehir/Türkiye, 9-12 Eylül 2018.

Urtekin G., **Hazer S.**, Karbon Elyaf Takviyeli PC/PLA Kompozitlerinin Alev Geciktiriciliğinin İyileştirilmesi, *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi,* Kocaeli/Türkiye, 26-28 Nisan 2019.

Urtekin G., **Hazer S**., Tınmaz B., Uysal G., Aytaç A., Investigation of Thermal and Mechanical Properties of The Egg Shell Reinforced PLA Composites, 7. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, Eskişehir/Türkiye, 9-12 Eylül 2018.

Urtekin, G., **Hazer, S.**, & Aytac, A. (2021). Effect of Eggshell and Intumescent Flame Retardant on the Thermal and Mechanical Properties of Plasticised PLA. *Plastics, Rubber and Composites*, *50*(3), 127-136.

ÖZGEÇMİŞ

Seda Hazer Yaşar, 2008 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Meslek Yüksek Okulu Rafineri ve Petro-Kimya Bölümü'nden 2010 yılında mezun oldu. 2011 yılında girdiği Beykent Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2013 yılında mezun oldu. 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde başladığı yüksek lisans eğitiminden 2018 yılında mezun olarak aynı dönem ara vermeden doktora eğitimine başladı. Yüksek lisans döneminde TÜBİTAK 1001 projesinde iki sene boyunca bursiyer olarak görev aldı. Ayrıca, TÜPRAŞ ile Kocaeli Üniversitesi'nin ortaklaşa yürüttüğü ikili iş birliği olan AVEVA projesinde bir yıl araştırmacı olarak çalıştı. Doktora eğitimi süresince YÖK 100-2000 Doktora programının "Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler" konusu kapsamında doktora tez çalışması maddi olarak desteklendi. 2020 Şubat ayında Koruma Klor Alkali Sanayi ve Ticaret A.Ş AR-GE Merkezinde AR-GE Mühendisi olarak işe başladı. 2023 Eylül ayından itibaren İLKA Plastik Ambalaj Gıda Sanayi ve Ticaret A.Ş AR-GE Merkezi bünyesinde AR-GE Yöneticisi olarak çalışmaktadır.