KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SÜRDÜRÜLEBİLİR GIDA AMBALAJ UYGULAMALARINA YÖNELİK POLİ(LAKTİK ASİT)/POLİHİDROKSİALKANOAT KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE FİLM PERFORMANSI ÜZERİNE ETİLEN VİNİL ALKOLÜN ETKİSİ

ESRA ALTINDAĞ

KOCAELİ 2025

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SÜRDÜRÜLEBİLİR GIDA AMBALAJ UYGULAMALARINA YÖNELİK POLİ(LAKTİK ASİT)/POLİHİDROKSİALKANOAT KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE FİLM PERFORMANSI ÜZERİNE ETİLEN VİNİL ALKOLÜN ETKİSİ

ESRA ALTINDAĞ

Prof.Dr. Ayşe AYTAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....
Prof.Dr. Mehmet KODAL
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....
Prof.Dr. Cemil ALKAN
Jüri Üyesi, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 26.06.2025

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 3784 proje numaralı Akademik Performans Projesi kapsamında 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.

Esra ALTINDAĞ

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 izninin 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.

Esra ALTINDAĞ

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Gıda ambalajı için kullanılan malzemeler, farklı türdeki gıda ürünlerinin depolanması sırasında özel en uygun gereksinimleri karşılayabilmelidir. Günümüzde ambalaj endüstrisi, fosil yakıtlardan üretilen sentetik polimerlerin önemli bir tüketicisidir. Bununla birlikte plastik kullanımındaki artış, biyolojik bozunmaya karşı göstermiş oldukları dirençleri nedeniyle çevre için önemli ekolojik sorunları beraberinde getirmektedir. Ambalaj atıkları, dünyadaki en büyük katı atık alanlarından birini oluşturmaktadır ve ambalajın taşıdığı ürün, tüketildiği anda işlevselliği devam etse bile atığa dönüşmektedir. Artan dünya nüfusu da göz önüne alındığında, kullanılan plastik atıkların geri dönüştürülerek tekrar kullanılması ya da doğada kolayca bozunabilir olması çevre için önemli bir konu haline gelmektedir. Bu çalışma kapsamında, gıda ambalaj uygulamaları için PLA/PHB karışım matrisine, işleme performansını artırmak ve farklı performans özellikleri kazandırmak için farklı oranlarda etilen vinil alkol (EVOH) katılmıştır ve/veya çift katmanlı olarak yeni biyobozunur filmler hazırlanmıştır. Ardından optimum özellikleri sergileyen PLA/PHBV/EVOH polimer karışımları, ekstrüzyon (eriyik harmanlama) yöntemi ile hazırlanmış ve sonrasında da sıcak pres ile kalıplanarak film malzemeler üretilmiştir. Hazırlanan malzemelerin morfolojik, mekanik, ısıl ve bariyer özellikleri incelenmiştir.

Eğitim hayatımın bu sürecinde, tez çalışmalarım başta olmak üzere her anlamda bana yol gösteren ve benimle ilgilenen, olumlu tavrı ve güler yüzüyle beni cesaretlendiren, bilgi birikimi ve tecrübesiyle destekleyen, farklı açılardan bakmamı sağlayan, beraber çalışmaktan ve her daim öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli danışman hocam Prof. Dr. Ayşe Aytaç'a sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca motivasyonumu yüksek tutmamı sağlayan, yardım ve desteklerini eksik etmeyen değerli hocam Prof. Dr. Mehmet Kodal'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında bana destek olan, fikir alışverişinde bulunduğum ve farklı bakış açıları kazanmamı sağlayan Arş. Gör. Gülşen Kurt Demir ve Dr. Sema Samatya Yılmaz'a katkıları için teşekkür ederim. Ayrıca bu süreçte bilgi ve birikimini benimle paylaşan, desteğini her daim yanımda hissettiğim, tüm zorluklar karşısında bana elini uzatan, güler yüzü ve samimiyetiyle bu süreçte varlığına minnettar olduğum canım arkadaşlarım Öğr. Gör. Rumeysa Yıldırım'a, Seda Hazer Yaşar'a, Cengizhan Uzuner'e, Ahmet Cantürk'e ve Kocaeli Üniversitesi Polimer Laboratuvarında bulunan tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük katkıları olan, sevgileri ve destekleriyle daima yanımda hissettiğim başta sevgili annem Şennur Altındağ ve babam Nejdet Altındağ olmak üzere, tüm aileme ve bu süreçte yanımda olan değerli dostlarıma gönülden teşekkür ederim.

Bu yüksek lisans tez çalışmasını, 3784 proje numaralı Akademik Performans Projesi kapsamında finansal olarak destekleyen Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Haziran-2025 Esra ALTINDAĞ

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
TABLOLAR DİZİNİ viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ix
ÖZET x
ABSTRACT xi
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 3
2.1. Polimer Harmanları 3
2.2. Biyolojik Olarak Parçalanabilir Polimer Harmanları 4
2.3. Biyobozunur Polimerler 6
2.3.1. Doğal Polimerler 7
2.3.2. Mikrobiyal Kökenli Polimerler 9
2.3.3. Sentetik Biyobozunur Polimerler 9
2.4. Çalışmada Kullanılan Malzemeler 14
2.4.1. Poli(laktik asit) (PLA) 14
2.4.2. Poli(3-hidroksibutirat-ko-3 hidroksivalerat) (PHBV) 16
2.4.3. Etilen Vinil Alkol (EVOH) 18
2.5. Çalışmada Kullanılan Polimer Karışımların Üretim Teknikleri ve Cihazların Çalışma Prensipleri 20
2.5.1. Ekstrüzyon 20
2.5.2. Basınçlı Sıcak Pres Yöntemi 23
2.6. Çalışmada Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri 25
2.6.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 25
2.6.2. Çekme Testi 27
2.6.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi 28
2.6.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) 31
2.6.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) 33
2.6.6. Temas Açısı 35
2.6.7. Oksijen Geçirgenlik Testi (OTR) 37
2.6.8. Buhar Geçirgenlik Testi (WVTR) 39
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 42
3.1. PLA/PHA Karışımları ile Yapılan Gıda Ambalaj Film Çalışmaları 42
3.2. PLA/EVOH ve PHBV/EVOH Karışımları ile Yapılan Gıda Ambalaj Film Çalışmaları 45
4. MALZEME VE YÖNTEM 49
4.1. Malzemeler 49
4.2. Yöntem 50
4.2.1. PLA/PHBV Polimer Karışımlarının Hazırlanması 50
4.2.2. PLA/PHBV/EVOH Filmlerinin Hazırlanması 51
4.2.3. PLA/PHBV/EVOH Çok Katmanlı Filmlerin Hazırlanması 52
4.3. Karakterizasyon 53
4.3.1. Çekme Testi 53

4.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) 54
4.3.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) 54
4.3.4. Temas Açısı 55
4.3.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 55
4.3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 55
4.3.7. Su Buharı Geçirgenlik Testi (WVTR) 55
4.3.8. Oksijen Geçirgenlik Testi (OTR) 56
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 57
5.1. PLA/PHBV Polimer Karışımlarının Karakterizasyon Test Sonuçları 57
5.1.1. Çekme Testi Sonuçları 57
5.1.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Sonuçları 62
5.1.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları 65
5.1.4. Temas Açısı Sonuçları 68
5.2. PLA/PHBV/EVOH Filmlerinin Karakterizasyon Test Sonuçları 70
5.2.1. Çekme Testi Sonuçları 70
5.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Sonuçları 73
5.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları 76
5.2.4. Temas Açısı Sonuçları 80
5.2.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Sonuçları 81
5.2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları 83
5.2.7. Su Buharı Geçirgenlik Testi (WVTR) Sonuçları 85
5.2.8. Oksijen Geçirgenlik Testi (OTR) 87
5.3. PLA/PHBV/EVOH Katmanlı Filmlerinin Karakterizasyon Test Sonuçları 87
5.3.1. Çekme Testi Sonuçları 87
5.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Sonuçları 91
5.3.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları 94
5.3.4. Temas Açısı Sonuçları 98
5.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları 99
5.3.6. Su Buharı Geçirgenlik Testi (WVTR) 103
5.3.7. Oksijen Geçirgenlik Testi (OTR) 103
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 104
KAYNAKLAR 108
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 129
ÖZGEÇMİŞ 130

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Polimer karışımları 5
Şekil 2.2. Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması 7
Şekil 2.3. Anhidrit bağının karboksilik asitlere hidrolitik bölünmesi 11
Şekil 2.4. Poliüretanın iki fonksiyonlu bir izosiyanat ve poliol arasındaki ekleme reaksiyonu ve genel formülü 12
Şekil 2.5. a) 2-oktil, b) β-etoksietil, c) feniletil 2-siyanoakrilatlar 13
Şekil 2.6. Poli(organofosfazenlerin) yapısı 14
Şekil 2.7. Kimyasal yapının gösterimi; a) PLA, b) Polilaktid 15
Şekil 2.8. a) PHA'lar için genel kimyasal yapı, b) PHB'nin kimyasal yapısı ve c) PHBV'nin kimyasal yapısı 17
Şekil 2.9. EVOH'un tekrar eden birimine ait kimyasal yapı 19
Şekil 2.10. Çift vidalı ekstrüder ve bölümleri 22
Şekil 2.11. Tek ve çift vidalı ekstrüderlerin kesiti 22
Şekil 2.12. Basınçlı sıcak presle şekillendirme cihazının bölümleri; 1) Ton basınç göstergeli şişe krikosu, 2) Şaft, 3) Bahar, 4) Alt kalıp tutucu, 5) Üst kalıp tutucu, 6) Kilitleme cıvataları mili, 7) Tablolar, 8) Alt kalıp, 9) Üst kalıp, 10) Alt kalıp ısıtıcısı 24
Şekil 2.13. SEM cihazının temel bileşenlerinin şematik diyagramı 26
Şekil 2.14. Çekme test sonucu elde edilen gerilme-gerinim eğrisi 27
Şekil 2.15. Çekme testi cihazının şematik gösterimi 28
Şekil 2.16. FTIR spektrometrelerinde kullanılan interferometre 29
Şekil 2.17. Üç atomlu bir grubun eğilme titreşimleri (makaslama, sallanma, sallanma ve bükülme) 30
Şekil 2.18. Isı akışlı DSC ölçüm hücresinin şematik diyagramı 33
Şekil 2.19. TGA'nın şematik gösterimi 35
Şekil 2.20. Katı yüzey üzerinde sıvı damlalarının oluşturduğu temas açıları 36
Şekil 2.21. Temas açısı analiz yönteminin şematik gösterim 37
Şekil 2.22. OTR cihazının şematik gösterimi 39
Şekil 2.23. Tipik WVTR ölçüm sisteminin ve iletim hücresinin şematik gösterimi 41
Şekil 4.1. Tez çalışmasında kullanılan Xplore marka mikro-harmanlama cihazı 50
Şekil 4.2. Tez çalışmasında kullanılan basınçlı sıcak pres cihazı 51
Şekil 5.1. PLA, PHBV ve farklı oranlardaki PLA/PHBV filmlerinin maksimum yükteki çekme dayanımı değerleri 59
Şekil 5.2. PLA, PHBV ve farklı oranlardaki PLA/PHBV filmlerinin maksimum yükteki kopma uzama değerleri 61
Şekil 5.3. PLA, PHBV ve farklı oranlardaki PLA/PHBV filmlerinin Young modülü değerleri 62
Şekil 5.4. PLA, PHBV ve farklı oranlardaki PLA/PHBV filmlerinin DSC eğrileri 65
Şekil 5.5. PLA, PHBV ve farklı oranlardaki PLA/PHBV filmlerinin ısıl bozunma eğrileri 67
Şekil 5.6. Saf PLA, saf PHBV ve farklı oranlardaki PLA/PHBV filmlerinin temas açısı değerleri 69

Şekil 5.7. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin maksimum yükteki çekme dayanımı değerleri 71
Şekil 5.8. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin maksimum yükteki kopma uzama değerleri 72
Şekil 5.9. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin gerilim-gerinim eğrisi 73
Şekil 5.10. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin DSC eğrileri 74
Şekil 5.11. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin TGA eğrileri 77
Şekil 5.12. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin DTG eğrileri 77
Şekil 5.13. PLA/PHBV/EVOH polimer karışımlarının temas açısı değerleri 81
Şekil 5.14. 70PLA/30PHBV/EVOH filmlerinin FTIR spektrumları 83
Şekil 5.15. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin SEM görüntüleri 84
Şekil 5.16. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin WVTR değerleri 87
Şekil 5.17. Katmanlı film örneklerinin maksimum yükteki çekme dayanımı değerleri 88
Şekil 5.18. Katmanlı film örneklerinin maksimum yükteki kopma uzama değerleri 89
Şekil 5.19. Katmanlı polimer karışımlarına ait film örneklerinin gerilim-gerinim eğrisi 91
Şekil 5.20. Katmanlı film örneklerinin DSC eğrileri 92
Şekil 5.21. Katmanlı film örneklerinin TGA eğrileri 95
Şekil 5.22. Katmanlı polimer karışımlarına ait film örneklerinin temas açısı değerleri 98
Şekil 5.23. Katmanlı filmlerin yüzeylerine ait SEM görüntüleri (A) PLA-EVOH; (B) PHBV-EVOH; (C) 70PLA/30PHBV-EVOH; (D) 70PLA/30PHBV/3EVOH-EVOH; (E) 70PLA/30PHBV/5EVOH-EVOH; (F) 70PLA/30PHBV/10EVOH-EVOH) 99

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 4.1. Tez çalışmasında kullanılan malzemeler ve özellikleri 49
Tablo 4.2. Üretilen polimer karışımlarının yüzde bileşimleri ve kodları 51
Tablo 4.3. Üretilen polimer karışımlarının yüzde bileşimleri ve kodları 52
Tablo 4.4. Üretilen polimer karışımlarının yüzde bileşimleri ve kodları 53
Tablo 5.1. Saf PLA, saf PHBV ve farklı oranlardaki PLA/PHBV filmlerinin DSC analiz değerleri 65
Tablo 5.2. Saf PLA, saf PHBV ve PLA/PHBV filmlerinin TGA analiz değerleri 68
Tablo 5.3. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin DSC analiz değerleri 74
Tablo 5.4. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin TGA analiz değerleri 78
Tablo 5.5. Katmanlı film örneklerinin DSC analiz değerleri 93
Tablo 5.6. Katmanlı film örneklerinin TGA analiz değerleri 95

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

T : Sıcaklık, (˚C)
T_g : Camsı geçiş sıcaklığı, (˚C)
T_c : Kristalizasyon sıcaklığı, (˚C)
T_{cc} : Soğuk kristalizasyon sıcaklığı, (˚C)
$T_{d,5}$: Ağırlıkça %5'lik ısıl bozunma sıcaklığı (˚C)
$T_{d,10}$: Ağırlıkça %10'luk ısıl bozunma sıcaklığı (˚C)
$T_{d,50}$: Ağırlıkça %50'lik ısıl bozunma sıcaklığı (˚C)
T_m : Erime sıcaklığı
$T_{d,max}$: Maksimum sıcaklıktaki ısıl bozunma sıcaklığı (˚C)
X_c : Kristalinite (%)
ω : Polimerin kütle fraksiyonu
ΔH_m : Erime entalpisi (J/g)
ΔH_{cc} : Soğuk kristalizasyon entalpisi (J/g)
ΔH_m^* : %100 kristalin yapıdaki polimerin erime entalpisi (J/g)

Kısaltmalar

DSC : Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
EVOH : Etilen Vinil Alkol
FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
OTR : Oxygen Transmission Rate (Oksijen Geçirgenlik Testi)
PHA : Polihidroksialkanoat
PHBV : Poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat)
PLA : Poli(laktik asit)
SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TGA : Thermal Gravimetric Analysis (Termal Gravimetrik Analiz)
WVTR : Water Vapor Transmission Rate (Su Buharı Geçirgenlik Testi)

SÜRDÜRÜLEBİLİR GIDA AMBALAJ UYGULAMALARINA YÖNELİK POLİ(LAKTİK ASİT) / POLİHİDROKSİALKANOAT KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE FİLM PERFORMANSI ÜZERİNE ETİLEN VİNİL ALKOL'ÜN ETKİSİ

ÖZET

Poli(laktik asit) (PLA), gıda ambalajlama uygulamalarında en çok kullanılan biyopolimerdir. Ambalajlama alanındaki uygulamalarını genişletmek amacıyla PLA özelliklerini geliştirmek için çeşitli stratejiler oluşturulmuştur. Benzer bir erime sıcaklığına ve yüksek kristalliğe sahip olan Poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV), PLA ile harmanlamak için iyi bir aday olarak görülmektedir. PHBV'nin, PLA için çekirdekleştirici olarak hareket etme yeteneği, mekanik direncini ve bariyer performansını artırır. Bu tez çalışması kapsamında, PLA/PHBV işleme performansını artırmak ve yeni biyobazlı film malzemeler elde etmek amacıyla en uygun özellikleri sergileyen PLA/PHBV karışım oranı belirlenmiştir. PLA/PHBV karışımının, arayüzey etkileşiminin ve bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla etilen vinil alkol (EVOH) kullanılmıştır. EVOH karışımların içinde farklı oranlarda ve iki katlı film oluşturularak kullanılmıştır. Belirlenen orandaki malzemenin, ambalaj olarak kullanılabilmesi için ambalajdan beklenen özelliklerin geliştirilmesine çalışılmıştır. Literatürde ilk kez, PLA/PHBV karışım matrisine farklı oranlarda EVOH katılarak ve çok katmanlı formda üretilerek biyobozunur film özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada, belirlenen PLA/PHBV (ağırlıkça 70/30) karışımına farklı oranlarda (ağırlıkça %3, %5, %10, %15, %20) EVOH katılarak elde edilen kompozitlerin üretimi çift vidalı ekstrüzyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş. Daha sonra elde edilen karışımlar basınçlı kalıplama yöntemiyle standart film örnekleri halinde üretilmiştir. Ayrıca saf EVOH filmi de üretilip karışımlardan elde edilen film ile basınçlı kalıplama yöntemi kullanılarak birleştirilip, 2 katlı film yapısı elde dilmiştir. Hazırlanan tüm filmlerin; çekme testi, termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), temas açısı ve buhar geçirgenlik testleri ile özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda; EVOH kopolimerinin, ağırlıkça değişen oranlarda kontrol örneğine eklenmesiyle, filmlerin termal kararlılığı saf PLA/PHBV filmlerine kıyasla iyileşmiştir; ancak, ağırlıkça %10 ilaveden sonra hafif bir düşüş gözlemlenmiştir. EVOH'un ikinci bir katman olarak film formuna dahil edilmesinin ise sinerjik bir etki yarattığı söylenebilir. Özellikle ağırlıkça %3 ve %5 oranlarında ısıya karşı direnç artışı, mekanik ve morfolojik faz dağılımında optimum özellikler sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ambalaj Filmi, Ekstrüzyon, Etilen Vinil Alkol, Poli(laktik asit), Polihidroksialkanoat.

PREPARATION OF POLY (LACTIC ACID) / POLYHYDROXYALKANOATE BLENDS FOR SUSTAINABLE FOOD PACKAGING APPLICATIONS AND THE EFFECT OF ETHYLENE VINYL ALCOHOL ON FILM PERFORMANCE

ABSTRACT

Poly (lactic acid) (PLA) is the most widely used biopolymer in food packaging applications. Several strategies have been established to improve PLA properties to expand its applications in packaging. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV), which has a similar melting temperature and high crystallinity, is considered a good candidate for blending with PLA. PHBV's ability to act as a nucleating agent for PLA improves its mechanical resistance and barrier performance. In this thesis, to improve the processing performance of PLA/PHBV and to obtain new biobased film materials, the PLA/PHBV blend ratio exhibiting the most suitable properties was determined. Ethylene vinyl alcohol (EVOH) was used to improve the interfacial interaction and barrier properties. EVOH was used in the mixtures at different ratios and by creating a two-layer film. For the material at the determined ratio to be used as packaging, an effort was made to develop the expected properties of the packaging. For the first time in literature, biodegradable film properties were investigated by adding different ratios of EVOH to the PLA/PHBV blend matrix and produced in multilayer form. In this study, the composites obtained by adding EVOH at different ratios (3%, 5%, 10%, 15%, 20% by weight) to the specified PLA/PHBV (70/30 by weight) blend matrix were produced using twin-screw extrusion method. Then, the obtained mixtures were produced as standard film samples by pressure molding method. In addition, pure EVOH film was produced and combined with the film obtained from the mixtures by pressure molding method, and a 2-layer film structure was obtained. The properties of all the prepared films were investigated by tensile test, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), contact angle and vapor permeability tests. According to the results obtained, the addition of EVOH copolymer to the control sample in varying ratios by weight improved the thermal stability of the films compared to pure PLA/PHBV films, but a slight decrease was observed after the addition of 10 wt% EVOH. The inclusion of EVOH as a second layer in the film form can be said to have a synergistic effect. In particular, at 3 and 5 wt%, an increase in heat resistance and optimum properties in mechanical and morphological phase distribution were achieved.

Keywords: Packaging Film, Extrusion, Ethylene Vinyl Alcohol, Poly(lactic acid), Polyhydroxyalkanoate.

1. GİRİŞ

Modern toplumun dönüşüm süreci ve sosyal yaklaşımlar değerlendirildiğinde, plastik kirliliğinin uluslararası çözüm gerektiren ortak bir yaklaşıma ihtiyacı vardır. Yapılan güncel araştırmalar; denizlerde, yağmur sularında, insan plasentasında ve kanda olmak üzere plastik kalıntılarının bulunduğunu ortaya koymuştur. Plastiklerin, ekolojik açıdan yol açtığı olumsuz etkiler vurgulanırken mikroplastiklerin yarattığı hasarı değerlendirmek daha güçtür. Bu senaryo incelendiğinde, küresel anlamda sürdürülebilir ve kalıcı bir kalkınma planı oluşturulmalıdır (Stoett ve diğ., 2024).

Artan dünya nüfusuna bağlı olarak, son altmış beş yılda hem plastik talebinin hem de yıl bazında üretilen plastik miktarının ciddi şekilde artış gösterdiği söylenebilir. 2015 yılı ve sonrası referans alınarak yapılan çalışmalar; bu üretilen plastik miktarının yarısından fazlasının (yaklaşık olarak 6300 Mt) tek kullanıma bağlı olarak atık haline dönüştüğünü, %9'unun efektif şekilde geri dönüştürüldüğünü, %12'sinin yakıldığını ve %79'unun ise depolama ya da doğal yaşam alanlarında birikerek ayrışmasının 500 yılı aştığını söylenmektedir. Bunun yanında, dünya çapında üretilen toplam mevcut plastiğin %50'sini ve tek kullanımlık plastiklerin de %90'ını ambalaj endüstrisinin oluşturduğu bilinmektedir. Ambalaj endüstrisi; tüketici gruplarının beklenti ve tercihlerine bağlı olarak özellikle sirkülasyonun yoğun olduğu tüketim ürünlerinin raf ömrünü uzatmayı, gıda sektörüne yönelik tüketim mallarındaki israfı azaltmayı, küresel anlamda plastik kirliliğini önlemek için çevresel sürdürülebilirliği gözeten ambalaj teknolojilerinin başarılı şekilde uygulanmasını amaçlamaktadır (Kalina ve diğ., 2024; Nuojua ve diğ., 2024).

Gıda endüstrisinin bu kullanım profili içinde, ambalaj pazarının yarısından daha fazlasını kapsadığı açıktır. Gıda ambalaj endüstrisinde kullanılan sentetik plastikler, potansiyel insan sağlığını ve canlı popülasyonunu olumsuz etkilemesinin yanında yıkıcı çevresel etkilere de neden olmaktadır. Petrol türevi polimerlerden elde edilen bu plastikler oldukça hafif, şeffaf, maliyeti düşük ve kolayca işlenebilir oldukları için yaygın olarak kullanılmaktadır. Dünya genelinde, sürdürülebilir ve doğada bozunur gıda ambalaj malzemeleri geliştirmek için biyobozunur polimerler üzerindeki çalışmalar hız kazanmıştır. Bu girişim sonucunda değiştirilen çevre dostu malzemelerin, sentetik

polimerlere eş değer özellikler göstermesi beklenmektedir (Hassoun ve diğ., 2023; Perera ve diğ., 2023).

Biyobazlı polimerler; odunsu yapılardan, gıda ve tarım atıklarından, polisakkaritlerden ya da lignoselüloz vb. yenilenebilir kaynaklardan elde edilebildiği gibi, metabolik mühendislik süreçleri takip edilerek canlı mikroorganizmalar tarafından da üretilebilmektedir. Biyouyumlu, biyolojik olarak parçalandıklarında zararsız ve gıda ile temas etmeye uygun olan bu polimerler, film, kaplama, koruyucu ve koruyucu bariyer formlarında gıda ambalaj malzemesi olarak kullanılabilmektedir (Agarwal ve diğ., 2022). Gıda ambalajının, gıdayı öncelikle oksijenden, su buharından, UV ışınlarından ve olası mikrobiyal kontaminasyonlardan koruması beklenmektedir. Fosil yakıt kaynakları kullanılarak üretilen ve doğa üzerindeki yıkıcı etkisi tartışmasız şekilde saptanan polietilen (PE), poli(etilen tereftalat) (PET) ve polivinil klorür (PVC) gibi plastikler gıdayı, çevresel koşulların yarattığı olumsuzluklardan korumak adına geleneksel gıda ambalaj malzemeleri olarak tercih edilmektedir. Bu durum göz önüne alındığında, alternatif olarak doğada parçalanabilir ve biyobazlı malzemeler geliştirilmelidir (Westlake ve diğ., 2023).

Bu nedenle bu tez çalışmasında biyobozunur bir karışım olan PLA/PHBV karışımının ambalaj malzemesi olarak özelliklerinin geliştirilmesine çalışılmıştır. Bunun için deneysel çalışma kapsamında önce en uygun özelliklerde PLA/PHBV karışım bileşimin belirlenmesi için çalışılmış, daha sonra farklı oranlarda karışıma EVOH ekleyerek üçlü karışım filmleri elde edilmiş ve elde edilen filmlerin karakterizasyon çalışmaları tamamlanmıştır. Son bölümde ise saf EVOH film halinde basılarak, karışımlardan elde edilen filmlerle sıcak pres aracılığı ile iki katlı film formunda üretilmiştir. Bu bölümde de üretilen filmlere karakterizasyon testleri yapılarak sonuçları değerlendirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimer Harmanları

Bir polimer karışımı, farklı fiziksel özelliklere sahip yeni bir malzeme geliştirmek üzere bir araya getirilen iki veya daha fazla polimerin karıştırılması ile elde edilir. Bu strateji, ticari uygulamalar için çok yönlülüğe sahip polimerik malzemelerin geliştirilmesinde kolay ve uygun maliyetli bir yöntemdir (Toh ve diğ., 2021). Günümüzde yeni malzemelere duyulan ihtiyaç nedeniyle polimerlerin harmanlanması, farklı monomerlerin ve farklı polimerizasyon tekniklerinin keşfedilmesinden genellikle daha az zaman alan ucuz bir yoldur. Genellikle bu işlem, çift vidalı ekstrüderlerde ya da benzeri makinelerde standart koşullar altında gerçekleştirilmektedir. Ayrıca bu yöntemin diğer bir avantajı ise, geliştirilecek malzemenin özelliklerini genişletmek için mevcut karışımın bileşimini değiştirilmesidir. Bu türdeki polimerik malzemelerin, saf ve takviye içeren reçinelere göre çok daha zor bir şekilde geri dönüştürüldüğü de unutulmamalıdır (Koning ve diğ., 1998). Genel olarak polimer karışımları, homojen (moleküler düzeyde karışabilir) veya heterojen (karışmaz) karışımlar olarak sınıflandırılmaktadır.

Homojen harmanlar, yüksek molekül ağırlığına sahip birbirinden farklı iki polimer zincirinin arasındaki olumlu etkileşimler ve hidrojen bağlarının varlığı sonucunda oluşur. Homojen karıştığı bilinen harmanlar genellikle tek bir cam geçiş sıcaklığı (T_g) vermektedir. Literatürde karıştığı bilinen ve en çok çalışılan polimer harmanları PP/PE (polipropilen/polietilen) ve PP/PS (polipropilen/polistiren) şeklindedir (Mishra ve diğ., 2017). Zincirler arasındaki bu etkileşimler değerlendirildiğinde, mevcut karışımın cam geçiş sıcaklığı (yarı kristal polimer bileşenler için kristal erime sıcaklığı) kritik bir noktadır. Cam geçiş sıcaklığının altında, bu etkileşimlerin donmuş şekilde bulunduğu ve sıcaklığın artmasıyla beraber zayıfladığı söylenebilir. İki polimer zincirinin arasındaki etkileşimin gücü, ısı formunda gerekli olan kinetik enerjinin ihtiyacı ile doğru orantılıdır. Buradan yola çıkarak yüksek sıcaklıkların ve basıncın varlığında ya da karışımın bileşimi vb. faktörlerin değişiklik göstermesiyle farklı polimer zincirlerinin moleküller arası etkileşimlerinin çözünür olduğu söylenebilir. Böylece bir faz ayrımı gözlemlenir ve bu durum, karışabilirlik sıcaklık aralığının alt sınırı olan alt kritik çözelti sıcaklığı (LCST) ile ifade edilir (Rostami ve S., 2001).

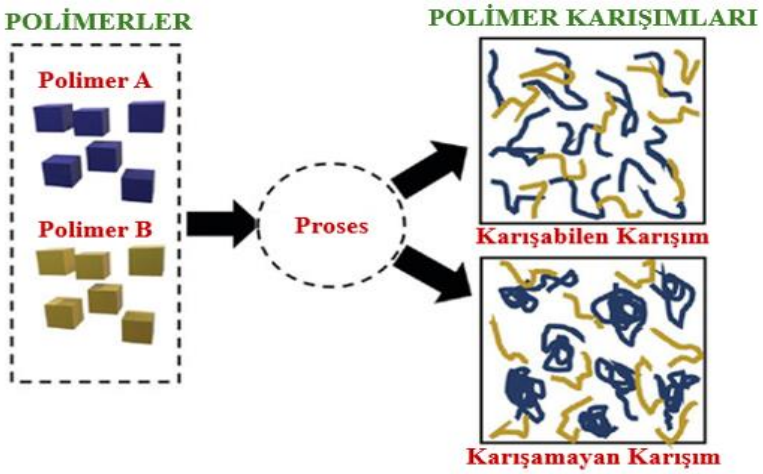
Birbirinden farklı iki polimerin, moleküller arası etkileşimleri genellikle kuvvetli değildir ve karışamaz özellik göstermektedir. Bunun nedeni, molekül ağırlığının artmasına bağlı olarak entropideki kazancın azalmasıdır. Termodinamik açıdan elverişsiz olan bu durum sonucunda, polimer karışımlarının faz ayrımına uğradığı görülmektedir (Salzano De Luna ve Filippone, 2016). Ara yüzey enerjisinin artan değerine paralel olarak, faz ayrımı oluşma olasılığı da benzer oranda artış gösterir ya da tersi durumun gerçekleşmesi de mümkündür. Bileşimi oluşturan polimerler arasında meydana gelen faz ayrımının derecesi bu şekilde kontrol edilebilmektedir (Rostami ve S., 2001).

2.2. Biyolojik Olarak Parçalanabilir Polimer Harmanları

Biyolojik bozunma; bakteri ve mantar gibi mikroorganizmaların varlığına maruz kaldığında, çevredeki mevcut organik maddeleri karbon, nitrojen ve kükürt gibi doğal döngüler aracılığıyla daha basit yapılara dönüştüren bir süreç olarak ifade edilebilir (Chandra ve Rustgi, 1998). Çağdaş yaşamın bir parçası olan ve yenilenemeyen kaynaklar kullanılarak üretilen plastikler, bozulmaya karşı gösterdikleri direnç ile ekolojik dengeyi olumsuz etkilemektedir (Mangaraj ve diğ., 2018). Biyopolimerler, geleneksel yöntemlerle üretilen sentetik polimerlerden farklı yapı ve özelliklere sahip oldukları için sergiledikleri davranışlarda ayırt edicidir. Bu sebepten, uygulama alanlarına göre değişiklik gösterse de, yeni malzemelerin geliştirilmesini zorlaştıran yüksek maliyet engelinin ve sınırlı işleme koşullarının aşılması gerekmektedir (Jordá-Reolid ve diğ., 2022). Biyobozunur polimerleri, geleneksel polimerlere ikame olacak ve benzer özellikler gösterecek, maliyeti düşürerek endüstriyel boyutta uygulanabilir forma getirecek en yaygın yöntem diğer malzemelerle harmanlamaktır (Rajeshkumar, 2022). Birbirinden farklı polimerleri harmanlamak ve modifikasyonlarını geliştirmek, 1970'li yıllarda ve öncesinde kullanılan bir teknolojidir. Gerçekleştirilen detaylı araştırmalar sonucunda, ticari polimerlerin genellikle birbirleriyle karışmayan bir özellik ortaya koyduğu gözlemlenmiştir (Imre ve Pukánszky, 2013). Bu durumda, karışmayan ya da kısmen karışabilen polimer karışımlarını iyileştirmek amacıyla uyumlaştırmak gerekmektedir (Muthuraj ve diğ., 2018). Piyasada bulunan çok sayıdaki ticari polimer karışımları, uyumlaştırıcı pek çok ajan içermektedir. Bununla beraber biyopolimerlerin uygulama alanlarının artmasına ve sahip oldukları dezavantajlara bağlı olarak, geçmişten bu yana kullanılmakta olan harmanlama teknolojisinin yeniden canlandığı söylenebilir.

İyileştirmek ve geliştirmek amacıyla istenilen özelliklerin optimize edilmesi için işlenebilirlik, cam geçiş sıcaklığının (T_g) değiştirilmesi, esneklik, optik ve yanmazlık özelliklerinin modifikasyonu, kırılma direncinin artırılması vb. hedefler doğrultusunda harmanlama işlemleri gerçekleştirilmektedir (Imre ve Pukánszky, 2013). Bunun yanında yapılan kimyasal değişiklikler, polimer omurgasının canlı organizmalar tarafından parçalanma ve mikrobiyal biyokütleye karbonun dahil edilmesini, minerallere dönüşme sürecini ve hızını etkiler (Easton ve diğ., 2023; Nayak, 1999). Biyobozunur polimerlerden üretilen malzemeler, atık birikimine neden olmadan tamamen parçalanabiliyor ve elde edildiği kaynağın türüne göre doğal ise, tam olarak biyobozunma göstermektedir. İdeal olarak biyobozunur Proteinler, selüloz, lignin, nişasta ve kitosan gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, biyolojik karbon döngüsü için ideal olan ve dirençli kalıntı oluşumuna neden olmayan biyobozunur polimerler olarak kabul edilebilir. Kökeni bakımından incelendiğinde sentetik olan PCL (polikaprolakton) ve PLA gibi bazı malzemeler de biyobozunur olarak sınıflandırılmaktadır (Rajeshkumar, 2022).

Biyolojik olarak parçalanabilir polimer harmanlarının da fiziksel özellikleri, karışımı oluşturan polimerlerin bileşimine ve uyumuna bağlıdır. Bu durumda, birbiriyle karışabilen homojen harmanlara ait tek bir T_g gözlemlenir ve faz ayrımı yoktur. Tersi durum söz konusu olduğunda, birbiriyle karışamayan heterojen harmanlar için değişen T_g ve faz ayrımı ortaya çıkar, bileşenler yüksek yüzey gerilimi sergiler (Easton ve diğ., 2023). Şekil 2.1'de karışabilen ve karışamayan polimer karışımları şematik olarak gösterilmiştir.

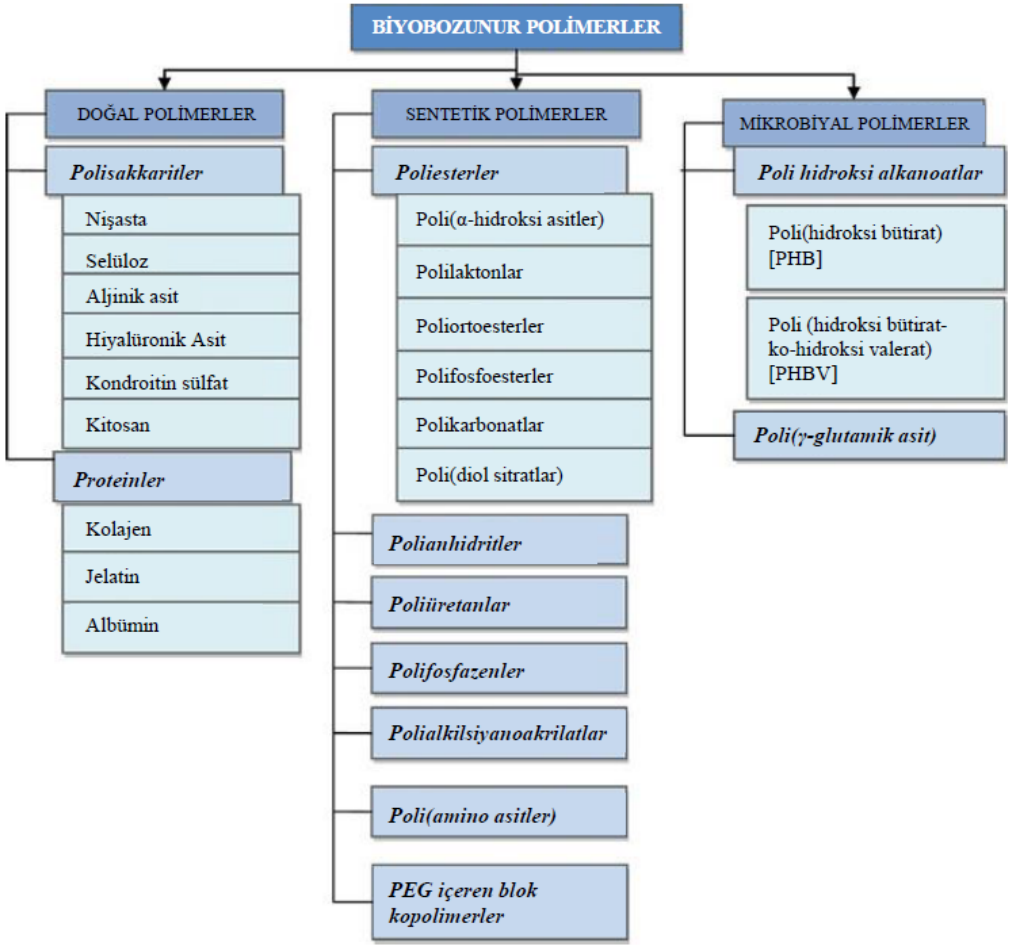


Şekil 2.1. Polimer karışımları (Easton ve diğ., 2023)

2.3. Biyobozunur Polimerler

Son yıllarda, tüketici talebine paralel olarak plastik üretiminde yaşanan artış, bu malzemelerin çevresel etkilerini daha görünür kılmıştır. 2019 yılında yapılan araştırmalar, küresel plastik üretiminin yaklaşık olarak 368 milyon tona ulaştığını ortaya koymuştur (Geyer ve diğ., 2017). Hafif, ucuz ve dayanıklı olmaları nedeniyle pek çok sektör için yaygın şekilde kullanılmaya uygun olan plastikler, kimyasal olarak sentetik polimerlerden (polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC), polistiren (PS) ve PET vb.) oluştuğu için doğada mikroorganizmalar tarafından bozunmaya direnmekte (Rochman, 2018; Wright ve Kelly, 2017) ve kullanım ömrünün sonunda genellikle atık haline dönüşmektedir. Sentetik polimerlerin büyük bir kısmı deniz ve kara ekosistemlerinde birikerek çevre üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır (Emadian ve diğ., 2017; Geyer ve diğ., 2017).

Biyolojik olarak parçalanabilen polimerler, mikroorganizmalar tarafından doğal çevre koşullarında zararsız bileşenlere ayrışabilmeleri nedeniyle sürdürülebilir malzeme çözümleri arasında yer almaktadır (Shen ve diğ., 2010). Biyobozunur polimerler çevre dostu özellikleri ve sürdürülebilir kalkınma hedeflerine katkısı nedeniyle son yıllarda yoğun araştırmalara konu olmuştur (Emadian ve diğ., 2017; Shen ve diğ., 2010). Bu tür polimerler Şekil 2.2'de görüldüğü gibi, genel anlamda kaynağı, kimyasal kompozisyonu ve çözünme mekanizmalarına göre üç ana kategoride değerlendirilebilir: doğal kökenli biyopolimerler, sentetik olarak üretilmiş polimerler ve mikroorganizmalardan türetilen biyopolimerler. Bitkisel ya da hayvansal organizmalardan doğrudan elde edilen ve çoğu zaman polisakkarit (örneğin nişasta, selüloz) ya da protein (örneğin jelatin, kolajen) yapısında olan doğal polimerler, doğrudan biyosentez ürünü olmalarıyla öne çıkar. Diğer yandan, laboratuvar koşullarında sentezlenen ancak doğada parçalanabilir özellik taşıyan sentetik biyobozunur polimerler (örneğin PLA, PCL) mühendislik uygulamalarına uygunluk açısından önemlidir. Üçüncü grubu oluşturan mikrobiyal kökenli polimerler ise genellikle bakterilerin metabolik aktiviteleri sonucunda üretilir ve bu gruba PHB ve PHBV gibi polihidroksialkanoatlar örnek gösterilebilir. Bu sınıflandırma sayesinde biyobozunur polimerlerin çevresel etkileri, fonksiyonel kullanım alanları ve üretim teknikleri açısından daha sistematik bir şekilde incelenmesi sağlanır (Gross ve Kalra, 2002; Shah ve diğ., 2008).



Şekil 2.2. Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması (Doppalapudi ve diğ., 2014)

Doğal biyobozunur polimerler; hayvanlardan, bitkilerden, mikroorganizmalardan ve deniz kaynaklarından elde edilen biyolojik ve yenilenebilir materyallerden üretilirken; sentetik biyobozunur polimerler ise kimyasal süreçlerle, genellikle fosil yakıt bazlı hammaddelerden laboratuvar ortamında sentezlenmektedir (Madhavan Nampoothiri ve diğ., 2010; Samir ve diğ., 2022).

2.3.1. Doğal Polimerler

Doğal biyobozunur polimerler, biyolojik kaynaklardan elde edilen ve mikrobiyal kaynaklar tarafından biyolojik süreçlerle tamamen parçalanabilen polimerlerdir. Üretildikleri kaynak ele alındığında, biyouyumlu olmaları ve atık yöntemi için sürdürülebilir çözüm önerileri sunmaları dikkate değerdir (Mohanty ve diğ., 2002; Narancic ve diğ., 2018). Yenilenebilir kaynaklardan elde edilmeleri, biyouyumlu olmaları ve ekosistemde doğrudan çözünmeleri sayesinde çevresel etkileri minimuma indirirler

(Tharanathan, 2003). Ancak, su buharı ve gaz geçirgenliklerinin zayıf olması ve mekanik dayanım eksiklikleri gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Bu polimerler, elde edildikleri kaynağa bağlı olarak üç ana gruba ayrılabilir: hayvansal, bitkisel ve mikrobiyal kökenli polimerler.

Hayvansal kaynaklı biyopolimerler; hayvan dokularından elde edilen protein ve polisakkarit yapıdaki polimerlerdir. Bu grubun en bilinen üyeleri arasında kitosan ve jelatin yer alır fakat keratin, kolajen, kazein ve serum proteinleri, hyaluronik asit ve ipek fibroin de sürdürülebilirlik hedeflerine katkıda bulunan diğer örnekleridir. Kitosan, kabuklu deniz canlılarının (örneğin karides ve yengeç) dış iskeletlerinden izole edilen kitinin kimyasal olarak deasetilasyonuyla elde edilen bir polisakkarittir. Antimikrobiyal özelliği, biyobozunur yapısı ve biyouyumlu olması, gıda ambalajları, yara bakım ürünleri ve ilaç taşıyıcı sistemlerde tercih edilmesinin başlıca nedenleri arasındadır (Rahman ve diğ., 2024; Rinaudo, 2006). Kitosan bazlı ince filmler, mikroorganizma gelişimini engelleyerek gıda ürünlerinin raf ömrünü artırmada etkili bir rol üstlenmektedir (Shahidi ve diğ., 1999). Kolajen, bağ dokularında bol miktarda bulunan ve hücresel yapıların bütünlüğünü sağlayan bir proteindir. Jelatin ise kolajenin kısmi hidroliziyle oluşan, suda çözünebilen bir türevidir. Her iki polimerin de biyobozunur ve biyouyumlu oluşu, doku mühendisliği, yara kapama materyalleri ve ilaç taşıma sistemlerinde sıkça kullanılmalarını sağlamaktadır (Rahman ve diğ., 2024; Schrieber ve Gareis, 2007). Keratin, saç, tırnak ve yün gibi hayvansal kökenli sert dokularda bolca bulunan fibröz bir proteindir. Dayanıklı yapısı ve biyouyumlu özellikleri sayesinde doku mühendisliği, yara iyileştirici ürünler ve kozmetik uygulamalarda yer almaktadır (Feroz ve diğ., 2020).

Bitkisel kaynaklı biyopolimerler; nişasta, selüloz ve lignin gibi bitkisel yapı taşlarından elde edilmektedir. Nişasta esaslı biyopolimerler, özellikle gıda ambalaj endüstrisinde yaygın bir kullanım alanına sahiptir (Avella ve diğ., 2005). Selüloz, dünyada en yaygın şekilde bulunan organik bir polimerdir ve bitkilerin hücre duvarlarının temel bileşenidir. Selülozun türevleri, film üretimi, kaplama malzemeleri ve biyomedikal uygulamalar gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Özellikle selüloz asetat, biyoplastik üretiminde yaygın olarak kullanılmakta ve çevre dostu özellikleri ile tercih edilmektedir (Habibi ve diğ., 2010). Nişasta, çeşitli bitkilerden elde edilen ve biyoplastik üretiminde kullanılan bir polisakkarittir. Nişasta bazlı biyopolimerler, düşük maliyetleri ve biyobozunur özellikleri

sayesinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Gıda ambalajları ve tarım sektöründe sıklıkla tercih edilen nişasta bazlı biyoplastikler, çevreye zarar vermeyen, doğal çözümler sunar (Famá ve diğ., 2009).

2.3.2. Mikrobiyal Kökenli Polimerler

Mikrobiyal kökenli polimerler; mikroorganizmaların metabolik süreçleri sonucu sentezlenen polimerlerdir. Bu gruba polisakkarit temelli biyopolimerler, polihidroksialkanoatlar (PHA), mikrobiyal selüloz ve diğer türler örnek gösterilebilir. Mikroorganizmaların sentezlediği polisakkaritler, genellikle "hücre dışı polimerik maddeler" (EPS) adı verilen gruba dahildir. Bu yapılar, mikropların dış çevresel faktörlerden korunmasına yardımcı olurken aynı zamanda biyofilm oluşumunda rol üstlenir (Wingender ve diğ., 1999). Gıda endüstrisinde bu polisakkaritler; kıvam artırıcı, jelleştirici ve film oluşturan ajanlar olarak değerlendirilir (Sutherland, 2001).

PHA'lar, bakteriler tarafından karbon içeriği zengin, fakat diğer besin maddeleri sınırlı olan ortamlarda üretilen depo polimerlerdir. Biyoplastik alanında öne çıkan bu polimerler; biyobozunur, biyouyumlu ve çevre dostu olmaları sebebiyle oldukça ilgi görmektedir (Chen, 2009). Dayanıklı yapıları sayesinde konvansiyonel plastiklerle benzer performans sunabilirler. Son yıllarda genetik mühendislik çalışmaları, üretim sürecini daha verimli ve ekonomik hale getirmek için yoğun şekilde kullanılmaktadır (Chen ve Wu, 2005; Madkour ve diğ., 2013; Philip ve diğ., 2007).

2.3.3. Sentetik Biyobozunur Polimerler

Sentetik biyobozunur polimerler, petrol türevi kaynaklardan veya yenilenebilir hammaddelerden kimyasal yöntemlerle sentezlenen ve belirli çevresel koşullarda mikroorganizmalar tarafından parçalanabilen polimerlerdir. Bu polimerler, yapılarındaki hidroliz edilebilir ester, amid veya üre bağları nedeniyle biyolojik olarak bozunabilir özellik göstermektedir (Tokiwa ve diğ., 2009). Sentetik biyobozunur polimerlerin, oldukça yüksek üretim maliyetleri, sınırlı işleme koşulları ve düşük mekanik performans gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Madhavan Nampoothiri ve diğ., 2010). Bununla birlikte, nanokompozitlerin ve çok katmanlı yapıların geliştirilmesiyle bu zorlukların üstesinden gelinmesi hedeflenmektedir. Bu polimerler, kimyasal yapılarına ve bozunma

mekanizmalarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Garlotta, 2001; Middleton ve Tipton, 2000):

2.3.3.1. Poliesterler

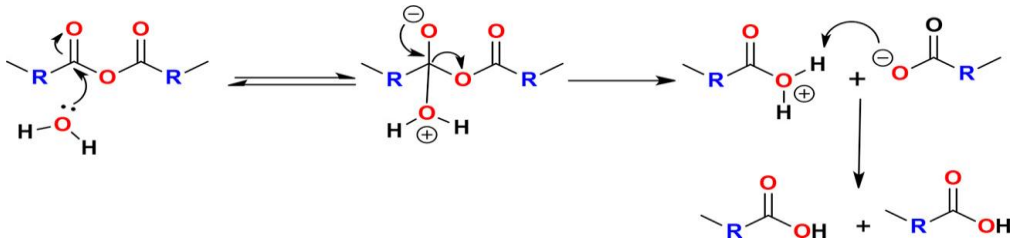
Poliesterler, yapılarında ester bağları bulunan ve monomer birimlerinin, ester bağlarıyla birbirine bağlanarak oluşturduğu polimer sınıfıdır. Günümüzde tekstilden ambalaj malzemelerine, tıptan mühendisliğe kadar çok çeşitli alanlarda kendilerine kullanım alanı yaratmışlardır (C. Zhang, 2015). Ester bağlarının kimyasal stabilitesi ve bu polimerlerde yapılabilecek moleküler modifikasyonlar, onları hem sentetik hem de biyobozunur malzemeler için cazip kılmaktadır (Jha ve diğ., 2024). Son yıllarda özellikle sürdürülebilir malzeme geliştirme, geri dönüşüm olanakları ve biyobozunabilirlik konuları, poliesterlere yönelik araştırmaların merkezinde yer almaktadır (Mong ve diğ., 2024). Poliesterlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, monomer yapıları ve bağlanma düzenlerine bağlı olarak farklılık gösterir. Aromatik gruplar içeren poliesterler, genellikle daha sert, ısıya dayanıklı ve mekanik mukavemeti yüksek olurken; alifatik yapıda olanlar daha esnek, biyobozunur ve düşük erime sıcaklığına sahiptir (Jha ve diğ., 2024). PET gibi aromatik poliesterler kristallik oranı yüksek malzemelerken, PLA ve PCL gibi alifatik poliesterler daha amorf yapı sergiler (C. Zhang, 2015).

- Alifatik poliesterler: Bu kategori için poli(glikolik asit) (PGA), poli(bütilen süksinat) (PBS), poli(bütilen adipat-ko-tereftalat) (PBAT), PLA ve PCL örnek olarak verilebilir (Auras ve diğ., 2004). Alifatik poliesterlerin parçalanma süreci, ester bağlarının su molekülleriyle tepkimeye girerek monomerlerine ayrılmasıyla gerçekleşir (S. Li ve McCarthy, 1999).
- Aromatik-alifatik poliesterler: Aromatik halkalar içeren bu yapılar, mekanik ve termal dayanım performansını artırarak bozunabilirliği yavaşlatır. Bu nedenle farklı endüstriyel uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Garlotta, 2001; Ray ve Bousmina, 2005).

2.3.3.2. Polianhidritler

Biyomedikal araştırmalardaki ilerlemeler, biyobozunur ve canlı dokularla uyumlu polimer malzemelere olan ilgiyi artırmıştır. Polianhidritler, molekül zincirlerinde anhidrit

bağları barındıran ve suyla temas ettiğinde bu bağları kırarak daha küçük, zararsız yapı taşlarına dönüşen polimerler olarak tanımlanabilir (Kumar ve diğ., 2002). Şekil 2.3'te anhidrit bağının karboksilik asitlere hidrolitik bölünmesi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Anhidrit bağının karboksilik asitlere hidrolitik bölünmesi (P. G. Reddy ve Domb, 2022)

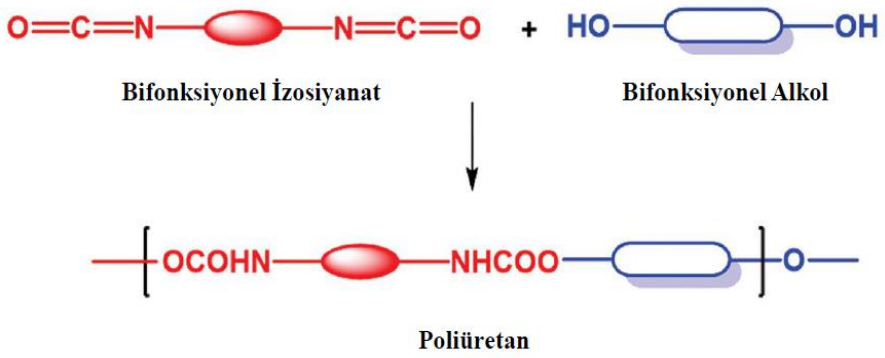
Bu teknikte dikarboksilik asitler, asetik anhidrit fazlasıyla yüksek sıcaklık ve vakum altında tepkimeye girer ve işlem sonucunda istenilen polimer elde edilir. Polianhidritlerin üretiminde kullanılan en yaygın yöntemlerden biri ergitme kondensasyon polimerizasyonu yöntemidir. Alternatif olarak çözeltide polimerizasyon veya mikrodalga destekli polimerizasyon gibi yöntemler de kullanılmaktadır (Vogel ve diğ., 2004). Polianhidritler, yapısında bulunan "R" gruplarına bağlı olarak çeşitli alt gruplara ayrılmaktadır: Alifatik Polianhidritler, Aromatik Polianhidritler, Doymamış Polianhidritler.

Polianhidritler, yüzey erozyonu yoluyla bozunan polimerler arasında yer almaktadır. Su molekülleri polimerin dış yüzeyine etki ederek yüzeyden merkeze doğru kontrollü bir çözünme sağlar. Bu kontrollü bozunma özelliği sayesinde, ilaçların belirli bir süre boyunca dengeli bir şekilde salınımını sağlayarak tedavi sürecini desteklemektedir (Kumar ve diğ., 2002; Tamada ve Langer, 1992).

2.3.3.3. Poliüretanlar

Poliüretanlar, izosiyanatların poliollerle tepkimesi sonucu oluşan ve yapısal olarak esnek, sert ya da yarı sert özellikler gösterebilen polimerlerdir (Şekil 2.4). Çok yönlü mekanik ve kimyasal özellikleri sayesinde otomotiv, inşaat, tekstil ve tıp gibi çeşitli sektörlerde yaygın bir kullanım alanı bulmuşlardır (Guelcher, 2008). Özellikle biyomedikal alandaki uygulamalarda esneklik, biyouyumlu olma ve işlevsellik açısından öne çıkmaktadırlar. Son yıllarda ise çevre dostu yaklaşımlar doğrultusunda biyobozunur poliüretanlar

geliştirilerek hem çevresel sürdürülebilirlik hem de tıbbi alanda daha güvenilir malzemeler elde edilmesi hedeflenmiştir (Lamba ve diğ., 2017).



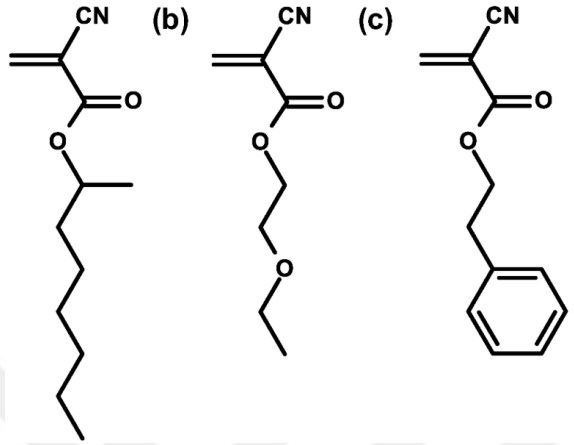
Şekil 2.4. Poliüretanın iki fonksiyonlu bir izosiyanat ve poliol arasındaki ekleme reaksiyonu ve genel formülü (De Souza ve diğ., 2021)

Poliüretanlar, izosiyanat gruplarının hidroksil gruplarıyla reaksiyonu sonucu üre ve üretan bağlarının oluşmasıyla sentezlenen polimerlerdir. Moleküler yapılarındaki segmentlerin oranı ve dağılımı, elde edilen ürünün esnek veya sert olmasını belirler. Bu esneklik, poliüretanların hem mekanik hem de kimyasal açıdan geniş bir uygulama alanına sahip olmasını sağlar (Guelcher, 2008). Özellikle biyouyumlu ve gerektiğinde biyobozunabilir yapıları sayesinde dokularla uyum içinde çalışabilirler (Santerre ve diğ., 2005). Doku mühendisliği, yara örtüleri ve tıbbi cihazlar, kontrollü ilaç salınımı gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır.

2.3.3.4. Polialkilsiyanoakrilatlar

Polialkilsiyanoakrilatlar, alkil siyanoakrilatların anyonik polimerizasyonu yoluyla elde edilen polimerlerdir. Genel kimyasal formülleri CH_2=C(CN)-COOR şeklindedir; burada R, alkil grubu olarak yer alır. Özellikle nemli ortamlarda hızlı polimerleşme eğilimleri, bu bileşiklerin tıbbi yapıştırıcı olarak kullanılmasının önünü açmıştır (Madawi ve diğ., 2023). Bu polimerlerin başlıca avantajları arasında hızlı kürleşme, yüksek yapışma gücü ve düşük molekül ağırlıklı monomer yapıları yer alır. Ancak, nem varlığında hidrolize yatkın olmaları ve bazı biyolojik dokular üzerinde irritasyon oluşturma riskleri, kullanım alanlarında sınırlayıcı faktörler olarak dikkat çekmektedir (Rao ve Geckeler, 2011). Polialkilsiyanoakrilatlar, cerrahi yapıştırıcılar ve yara kapatıcılar gibi uygulamalarda yaygın kullanılmaktadır. Ayrıca bu polimerlerden üretilen nanopartiküller, ilaç taşıma sistemlerinde önemli rol oynamaktadır. Örneğin, polibütil siyanoakrilat bazlı

nanopartiküller, kanser tedavisinde kullanılan ilaçların hedefe yönlendirilmesinde etkinlik göstermiştir. İlaç taşıyıcı olarak kullanıldıklarında, ilaç salınımını kontrollü şekilde gerçekleştirme kabiliyetine sahiptirler (Pillai ve Panchagnula, 2001). Şekil 2.5'te 2-oktil, β-etoksietil, ve feniletil 2-siyanoakrilatların kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.5. a) 2-oktil, b) β-etoksietil, c) feniletil 2-siyanoakrilatlar (Duffy ve diğ., 2018)

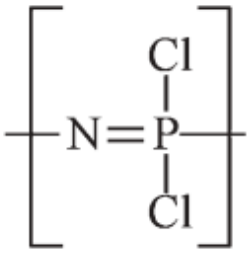
2.3.3.5. Poli(amino asitler)

Poli(aminoasitler); amino asitlerin peptid bağları aracılığıyla bir araya gelmesiyle oluşan biyopolimerlerdir. Kontrollü polimerizasyon yöntemlerinden halka açılma polimerizasyonu (ROP), bu polimerlerin sentezinde yaygın olarak tercih edilmektedir (Sung ve Kim, 2020). Monomer dizilimleri ve yan grupların kimyasal özellikleri, polimerin biyolojik özelliklerini ve uygulama potansiyelini belirlemektedir. Poliaminoasitler, biyobozunurluk ve biyouyumluluk açısından oldukça avantajlı yapılardır. Vücut içerisindeki pH değişimleri ve enzimatik süreçlerle doğal olarak parçalanabilirler. Yüzey yükü ve hidrofilik-hidrofobik dengeleri, taşıyıcı sistemlerde ilaç yükleme kapasitelerini etkileyen faktörlerdendir (Liechty ve diğ., 2010).

2.3.3.6. Polifosfazenler

Polifosfazenler, fosfor ve azot atomlarından oluşan –P=N– tekrarlayan birimlere sahip hibrit polimerlerdir. Ana zincire bağlı yan gruplar; organik, organometalik ya da inorganik kökenli olabilir. Çoğunlukla hekzaklorosiklotrifosfazenin halka açılma polimerizasyonu yoluyla sentezlenmektedir (Ullah ve diğ., 2017). Polifosfazenler, yüksek ısıl stabiliteye ve kimyasal modifikasyon potansiyeline sahip yapılardır. Yan

zincirlerinin doğasına bağlı olarak hidrofilik, hidrofobik veya biyoaktif özellikler kazandırılabilir (Liechty ve diğ., 2010). Bu esneklik, çeşitli biyomedikal uygulamalarda işlevsellik sağlama kapasitesini artırmaktadır. Şekil 2.6'da poli(organofosfazenlerin) yapısı verilmiştir.



Şekil 2.6. Poli(organofosfazenlerin) yapısı (Gleria ve De Jaeger, 2005)

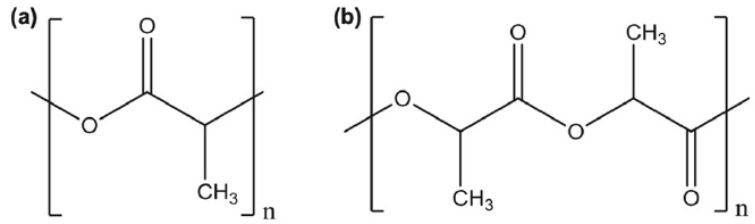
2.4. Çalışmada Kullanılan Malzemeler

2.4.1. Poli(laktik asit) (PLA)

PLA, doğal ortamda bozunma potansiyeli olan, biyolojik olarak parçalanabilir bir polyester olması nedeniyle petrol ve petrol türevi kaynaklardan elde edilen sentetik plastiklere alternatif olabilir. Stereoizomerik içeriği, su emilim miktarı, moleküler ağırlığı ve kristalinite değeri incelendiğinde, bozunma oranının 3 ile 5 yıl arasında değişen yavaş bozunma sürecini etkilediği açıktır (Auras ve diğ., 2004). Bitkilerin ve yaşam alanlarının hava almasını sağlayan, toprak yüzeyinin üzerinde bir katman oluşturarak özel olarak hazırlanan kompost ortamlarında makul bir oranda bozunmaktadır (Ncube ve diğ., 2020).

Nişasta, düzenli şekilde istiflenmiş makromoleküler yapıların tabakalar halinde düzenlenmesiyle oluşan ve özelliklerinin (şekil, miktar ve bileşim gibi), kaynağın türü ile doğru orantılı olarak değiştiği doğal bir polimer olarak ifade edilebilir (Ranakoti ve diğ., 2022). Nişasta granülleri, dış amilopektin ve iç amiloz adı verilen katmanlardan oluşmaktadır. Kimyasal yapısı incelendiğinde ise pek çok glikoz molekülünün tekrar etmesi sonucunda glikozidik birimlerden meydana gelen bir makromolekül olduğu görülmektedir. Nişastanın biyoplastik bir ürüne dönüşüm süreci, bitkisel kökenli nişastadan şekerin (glikoz, sükroz gibi) en uygun koşullarda ekstraksiyon işlemiyle başlar ve mikroorganizmalar bunu, laktik asit adındaki maddenin daha küçük yapıtaşlarına dönüştürür. Gerçekleşen bu olay, herhangi bir kimyasal sürece ya da çözücüye gerek

olmadan PLA'ya polimerize edilmiş dimer ya da laktid olarak ifade edilmektedir (Şekil 2.7) (Drumright ve diğ., 2000; Garlotta, 2001). Bunun yanında PLA, polimer zincirlerinin stereoizomerlerinin farklı yönlerdeki dağılımına müdahale edilmesi, molekül ağırlığının ve polimer bileşiminin değiştirilmesi sonucunda yeni ve çeşitli özelliklerde üretilebilir. Molekül ağırlığı düşük olan PLA için erime sıcaklığı 130-150 ºC ve camsı geçiş sıcaklığı 48 ºC olarak söylenebilir; belirtilen bu sıcaklık verileri polimerin sert ya da kırılgan halden erimiş ya da viskoz hale geçtiği sıcaklık hali için geçerlidir. Molekül ağırlığı yüksek olan PLA'nın erime sıcaklığı değeri 170-180 ºC olup, camsı geçiş sıcaklığı da 58 ºC'ye yükselmiştir; daha yüksek geçiş sıcaklığı ve erime noktası değeri göstermesi polimerler için daha iyi ısıl bir stabilite sergilediğinin göstergesi olarak kabul edilmektedir (Khouri ve diğ., 2024).



Şekil 2.7. Kimyasal yapının gösterimi; a) PLA, b) Polilaktid (Naser ve diğ., 2021)

Gerilme mukavemeti, herhangi bir polimerin çekme kuvveti karşısında kırılmadan önce direnebildiği maksimum gerilimi ifade etmekte olup, yüksek gerilme mukavemetine sahip olan PLA için bu ilgi çekici bir mekanik özelliktir (Tsuji, 2005). Günümüzde, en yaygın şekilde kullanılan biyoplastik malzemelerden biridir fakat doğada bozunması için gereken optimum koşullar ve süreç oldukça spesifiktir (Auras ve diğ., 2004). Biyobozunur plastikleri tanımlamak için yaygın şekilde kullanılan üç ifade; bozunabilir, biyobozunur ve kompostlanabilir olarak karşımıza çıkmaktadır. Kimyasal ya da biyolojik ayrışmayı, geçen süreden bağımsız şekilde ele aldığımızda plastiklerin parçalanabilir olduğu söylenebilir.

Biyolojik açıdan parçalanabilen plastikler, doğal oluşum gösteren çevresel faktörler altında sindirilirler. Bu işlem sonucunda, polimer zincirlerinde yer alan karbon atomlarının kırıldığı ve daha basit, daha kararlı bir hale dönüştüğü söylenebilir (Swetha ve diğ., 2023). PLA'nın endüstriyel boyuttaki üretim süreci düşünüldüğünde, fosil

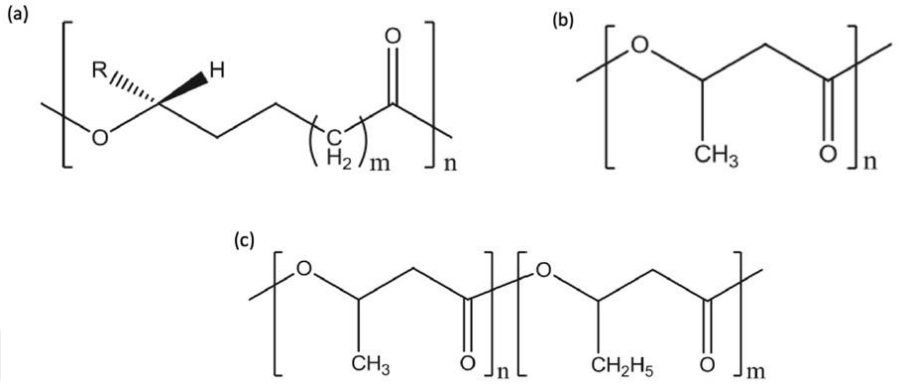
kaynaklar kullanılarak elde edilen sentetik polimerlere göre %15 ile %60 arasında değişim gösteren düşük karbon ayak izine ve %25 ile %55 arasında da düşük enerji sarfiyatına sebep olduğu bildirilmiştir. Yapısı gereği sahip olduğu doğal kırılganlığı, zayıf gaz bariyer (su buharı ve oksijen geçirgenlik) özellikleri ve düşük ısıl dayanımı, onun, ambalaj sektörü için kullanımını sınırlayan dezavantajları arasındadır. Bu kapsamda PLA'nın uygulama alanlarını genişletmek amacıyla; diğer alternatif polimerler, dolgu ve katkı maddeleri, nihai malzemenin performansını artıracak özellikleri kazandırmak ve üretim maliyetlerini düşürmek için PLA ile harmanlanmıştır (Jamshidian ve diğ., 2010).

2.4.2. Poli(3-hidroksibutirat-ko-3 hidroksivalerat) (PHBV)

PHA'lar, hücre duvar yapısındaki farklılığa göre 300'den daha fazla Gram-pozitif ve Gram-negatif bakteri türünün yanında, tek hücreli organizmalardan oluşan arke yelpazesi için karbon/enerji rezerv malzeme görevi gören bir biyopoliester ailesidir (Steinbüchel ve Füchtenbusch, 1998). Temel besin kaynaklarının (oksijen, nitrojen ve fosfor gibi) sınırlı ya da yetersiz olduğu durumlarda, karbonun fazla olduğu ortamda çözünmeyen sitoplazmik inklüzyonlar şeklinde hücre içi sentez yöntemiyle oluşan bu polimerik malzemeler, ozmotik akış durumunu koruma eğiliminde oldukları için hücre içinde oldukça yüksek konsantrasyonlarda depolanmaktadırlar (Chen, 2009). PHA'lar, yerleşim gösterme özelliği incelendiğinde izotaktik (sadece (R)-konfigürasyonu) olarak aktif ve piezoelektriktir. Hücre içindeki saflık oranı yüksek ve toksik olmayan bu polimerler termoplastiktir. Suda çözünmezler ve hidrofobiktirler. Hava ile temas etmesi durumunda süresiz olarak stabil kalabilirler ve inerttirler (Rhim ve diğ., 2009).

Ultraviyole (UV) veya morötesi ışınlara karşı oldukça iyi direnç gösteren PHA'ların, çözücülere karşı sergiledikleri direnç daha azdır. Dikkate değer en önemli nokta ise bu biyopolimerlerin, doğal ortam koşullarında tamamen biyolojik olarak parçalanabiliyor olmalarıdır (C. S. K. Reddy ve diğ., 2003). PHA'lara yaklaşık olarak 150'den fazla ve birbirinden farklı sayıda monomer biriminin dahil edilmesi ile ailenin, bilinen polimerik özelliklerinin genişlediği ve değişiklik gösterdiği belirlenmiştir. PHA'ları genel hatlarıyla üç ana gruba ayırabiliriz; kısa zincir uzunluğuna sahip PHA'lar (monomer birimi 3-5 karbon atomu içeren (scl-PHA)), orta zincir uzunluğuna sahip PHA'lar (monomer birimi 6-18 karbon atomu içeren (mcl-PHA)) ve uzun zincir uzunluğuna sahip PHA'lar (monomer birimi 14 karbon atomundan fazla içeren (lcl-PHA) (Anderson ve Dawes,

1990). Ailenin en yaygın olarak bilinen üyeleri poli(3-hidroksibütirat) (PHB) ve poli(3-hidroksibutirat-ko-3 hidroksivalerat) (PHBV)'dır (Şekil 2.8). Bu biyopolimerlerin mekanik özellikleri, sentetik polimerler arasında yer alan PP ve PE ile karşılaştırılabilir düzeydedir fakat daha kırılgan bir davranış gösterirler (Laycock ve diğ., 2013).



Şekil 2.8. a) PHA'lar için genel kimyasal yapı, b) PHB'nin kimyasal yapısı ve c) PHBV'nin kimyasal yapısı (Naser ve diğ., 2021)

PHBV (P3HB3HV ya da PHBV) yapısında, 3-hidroksivalerat biriminin (3HV) varlığı, malzemenin absorbe edebildiği enerjinin yani tokluğun iyileştirilmesine ve işlenebilirlik-sıcaklık perspektifinin geliştirilmesine doğrudan olanak sağlamaktadır (Chen, 2009). Gaz bariyer özelliklerinin, PLA, poli(ε-kaprolakton) gibi biyopoliesterden ve PET, PE ve PP gibi petrol türevi sentetik polimerlerden daha iyi olduğu saptanmıştır. Bunun yanında, endüstriyel uygulama alanları için sınırlayıcı olan en kritik nokta, erime sıcaklığının bozunma sıcaklığına yakın bir değerde olmasıdır (Crétois ve diğ., 2014).

PHBV, petrol türevi kaynaklar kullanılarak elde edilen geleneksel polimerlerin aksine biyolojik olarak doğada parçalanabilir ve biyouyumlu mikrobiyal bir biyopolimerdir (Chen ve Wu, 2005). Yapılan son araştırmalar, ambalaj sektörü için oldukça umut verici bir doğal polimer olduğunu göstermiştir. Bunun yanında, mekanik dayanımı düşük, ısıl stabilitesi zayıf, hidrofobik karakterde, piezoelektrik özelliklere sahip, yüksek üretim maliyetleri gerektiren ve işlenebilirliği zor olduğu için ticari olarak kullanım alanları sınırlıdır (Chen, 2009). Küresel ekolojik güvenlik endişelerini gidermek ve sürdürülebilir bir yaklaşım oluşturmak amacıyla; düşük maliyetli üretim yöntemleri geliştirmek, PHBV'nin dezavantajlarını azaltacak şekilde dolgu maddeleri eklemek ya da diğer polimerlerle harmanlamak alternatif çözümler arasında yer almaktadır. Yapılan araştırmalar, bir mikroorganizmanın (virüs, bakteri, mantar vb.) genetik bir varyantı veya

alt tipi olan yeni suş kombinasyonları keşfederek daha makul ve verimli olacak alternatif yöntemler arandığını göstermektedir (Kanda ve diğ., 2018; Rhu ve diğ., 2003).

Polimerin mevcut zincir yapısındaki HV oranı artırıldığında, işleme parametrelerindeki yelpaze genişler ve iyileşme gözlemlenir. PHBV kopolimerinin kırılganlığı ve sertliği, PHB'ye göre daha azdır (Bugnicourt ve diğ., 2016). Çekme dayanımı ve kopmada uzama miktarı da daha iyi sonuçlar vermektedir. Sahip olduğu bazı mekanik özellikler, poliolefinlerle benzerlik gösterdiği için bu gruptaki polimerik malzemelere ikame olarak ticarileştirilebilir (Frącz ve diğ., 2021).

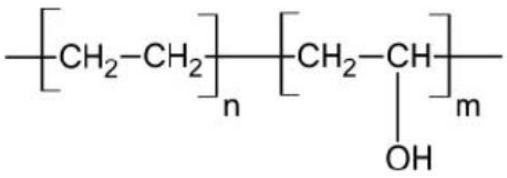
2.4.3. Etilen Vinil Alkol (EVOH)

Yarı kristal kopolimerlerinin ailesine mensup olan EVOH, etilen vinil asetat (EVA) kopolimerlerinin elde edilmesi için, etilen ve vinil asetatın polimerizasyonuyla ve ardından da hidroliz yoluyla sentezlenir (Takahashi ve diğ., 1999). EVOH'un içerdiği etilen mol yüzdesi, kopolimerin özelliklerinin oldukça değişmesine neden olur. EVOH matrisi incelendiğinde, yarı kristal polimerlerde görülen benzer morfolojik yapıyı sergilediği ve amorf bölgelerin arasında, gelişigüzel konumlanmış yüksek miktarda düzenli kristal bölgelerin olduğu dikkat çekmektedir. Bu morfolojik yapıdan yola çıkarak; polimer zincirleri arasında meydana gelen aynı cins moleküller arasındaki çekim kuvvetinin (kohezyon), hidrojen bağının varlığından kaynaklanmakta olduğunu, çözücülerin ve gazların difüzyonuna bağlı olarak yüksek direnç gösterdiğini söyleyebiliriz. Özellikle oksijene karşı duyarlı olduğu bilinen ürünler göz önüne alındığında, gaz bariyer özelliklerinin mükemmel davranış sergilemesinden dolayı ambalaj tasarımlarının temel taşı olarak kullanılmaktadır (Mokwena ve Tang, 2012). Neme karşı oldukça duyarlı olan EVOH'un, su varlığında plastikleştiği ve gaz bariyer özelliklerinin olumsuz yönde etkilendiği bilinmektedir (Dingwell ve Hillmyer, 2024). Bu durumun yarattığı olumsuzluğu gidermek amacıyla, çok katmanlı yapılarda hidrofobik olduğu bilinen iki polimer arasında kullanılmaktadır.

Çok katmanlı ambalaj malzemelerinin üretiminde EVOH'un kullanılması, özellikle gıdanın raf ömrünü ve kalitesini artırmayı gerektiren bariyer performansını geliştirmek için tercih edilmektedir (Goulas, 2001). Yapısı gereği esnek, şeffaf ve dış ortamdaki aromalara, tatlara, gazlara karşı yüksek toleransı olan bariyer özellikler sunmasının

yanında, poliolefinlerle benzer şekilde işlenebilir olması dünya pazarında kendine yer açmıştır. EVOH kopolimeri için en kritik problem sudur. Bağıl nemin yüksek olduğu ortamda, maruziyet süresiyle doğru orantılı olarak EVOH'un su emme eğilimi yüksek olacaktır; bu durumun sonucu olarak su molekülleri, kopolimerlerin şişmesine ve polimer zincirleri arasındaki kohezyon kuvvetinin azalmasına sebep olur. Bu da polimerin sahip olduğu mekanik özelliklerin ve gaz bariyer performansının olumsuz şekilde etkilenerek zarar görmesi anlamına gelmektedir (Galet, 2014).

EVOH, EVA'nın su ile kimyasal bağının parçalanması sonucunda yani hidrolizi ile elde edilmektedir. Yapıdaki etilen molar fraksiyonu dikkate alınarak sınıflandırılırlar ve kullanımı en yaygın olan fraksiyonlar %26 ile %48 arasındadır. EVOH'un yapısındaki etilen içeriği düşük olduğunda daha sert ve işlenmesi daha güçtür. Bu kopolimer ailesi, petrol türevi kaynaklardan üretilmelerine rağmen doğada biyolojik olarak parçalanabilir ve biyouyumludur (Catalá ve diğ., 2016). Şekil 2.9'da EVOH'un tekrar eden birimine ait kimyasal yapı verilmiştir.



Şekil 2.9. EVOH'un tekrar eden birimine ait kimyasal yapı (Mokwena ve Tang, 2012)

EVOH kopolimerlerinin, ambalaj endüstrisinde yaygın şekilde kullanılmasının ana nedenleri arasında kimyasal direncinin yüksek ve gaz bariyer özelliklerinin mükemmel olması yer almaktadır. Özellikle gıda sektörünün ürün yelpazesi düşünüldüğünde, ambalaj tasarımlarında çeşitlilik gerektiren kullanımlar için katmanlı yapılarda ara bariyer tabakası olarak EVOH tercih edilmektedir.

Gıdanın raf ömrü ve tüketici güvenliği için, ambalajın yapısında, ortamdaki oksijen geçişini geciktirmesi açısından EVOH'un bulunması büyük öneme sahiptir (López-Rubio, Lagarón, ve diğ., 2005). EVOH kopolimerlerinin gaz bariyer özelliklerinin mükemmel olması, sahip olduğu hidroksil gruplarından ve kristallik derecesinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum kopolimer zincirleri arasında; moleküler arası etkileşimler sonucunda, molekülleri bir arada tutan moleküller arası kuvvetlerin gücünün

ölçüsü olan kohezif enerjinin açığa çıkmasından ve düşük molekül ağırlıklı maddelerin kütle değişiminden dolayı serbest bir hacmin oluşumuna neden olmaktadır (Iwamoto ve diğ., 2006).

Suyun varlığını gösterdiği ortamlarda yapıdaki hidroksil grupları, nihai malzemeyi suyu seven hidrofilik bir hale getirerek bariyer özelliklerinin olumsuz yönde etkilenmesine neden olmaktadır. Bağıl nem yüzdesi yüksek olduğunda, su moleküllerinin, EVOH kopolimerlerinde bulunan hidroksil gruplarıyla hidrojen bağı kurarak polimer yapısındaki genel özelliklerine olumsuz etki ettiği gözlemlenmiştir (Mokwena ve Tang, 2012). Bu durum sonucunda, segmental hareketlilik tetiklenmiş olur ve geçirgenler için difüzyon kolaylaşır. Gıda ambalaj sektöründeki uygulamalar dikkate alındığında, PE, PS, PP ve benzeri hidrofobik termoplastikler kullanılarak çok katmanlı yapılar arasına sıkıştırılmış bariyer performansı yüksek olan EVOH kullanıldığı görülmektedir.

Çok katmanlı ambalaj formları koekstrüzyon ya da koenjeksiyon işleme yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilir (Aragón-Gutiérrez ve diğ., 2021). Son yıllarda EVOH'un suya olan duyarlı yaklaşımını azaltmak için, kopolimerlerin diğer malzemelerle harmanlanması, kimyasal reaksiyon yoluyla modifikasyonu ya da yapıya eklenen nanopartiküllerin varlığı geliştirilen stratejiler arasında yer almaktadır (López-Rubio, Hernández-Muñoz, ve diğ., 2005).

2.5. Çalışmada Kullanılan Polimer Karışımların Üretim Teknikleri ve Cihazların Çalışma Prensipleri

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, polimer karışımlarına ait filmlerin üretim teknikleri hakkında genel bilgilere yer verilmiştir. Karışımlar ekstrüderde eriyikten karıştırma yöntemi ile üretilmiş ve sıcak pres ile film formuna getirilmiştir.

2.5.1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon işlemi, farklı sektörlerde yaygın olarak tercih edilen bir üretim yöntemidir ve özellikle polimer işleme endüstrisinde önemli bir yere sahiptir. Temel olarak, termoplastik bir malzemenin ısı ve mekanik hareket aracılığıyla eritilmesi, yüksek basınç altında bir kalıptan geçirilmesi, sürekli ve belirli bir profil oluşturulması esasına

dayanmaktadır (Rosato, 1998). Plastik sanayisinde borular, levhalar, filmler ve çeşitli profillerin üretimi ekstrüzyon yöntemiyle gerçekleştirilir (Hyvärinen ve diğ., 2020).

Ekstrüzyon işleminin aşamaları:

Malzeme Besleme: Katı formdaki polimer granülleri veya tozları, ekstrüder makinesinin besleme hunisine yüklenir.

Eritme: Polimerler, vida ve ısıtıcı elemanların etkisiyle eriyik hale getirilir.

Basınç ve Karıştırma: Eritilmiş polimer, vida sayesinde sıkıştırılarak homojen bir hale getirilir.

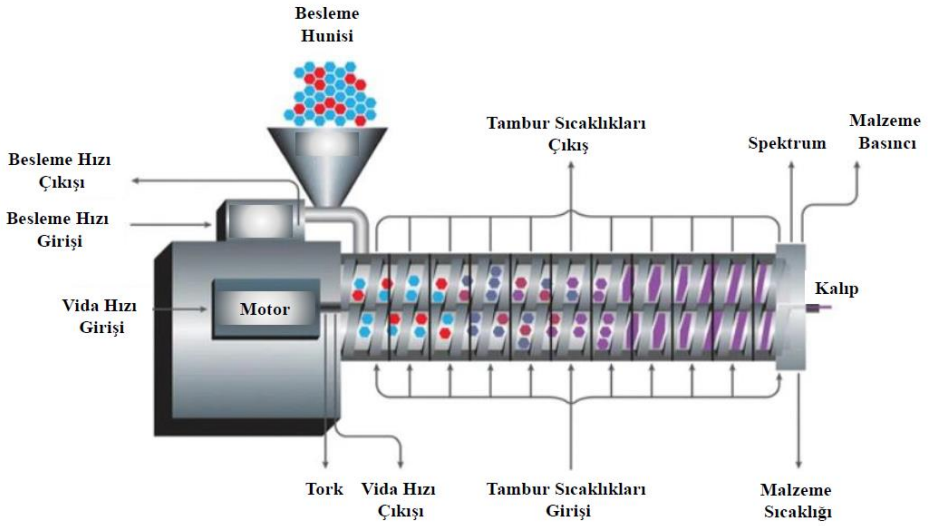
Şekillendirme: Eriyik malzeme, kalıptan geçirilerek belirlenen profil elde edilir.

Soğutma ve Katılaştırma: Şekil verilen ürün soğutularak katı forma dönüşür ve boyutlandırılır.

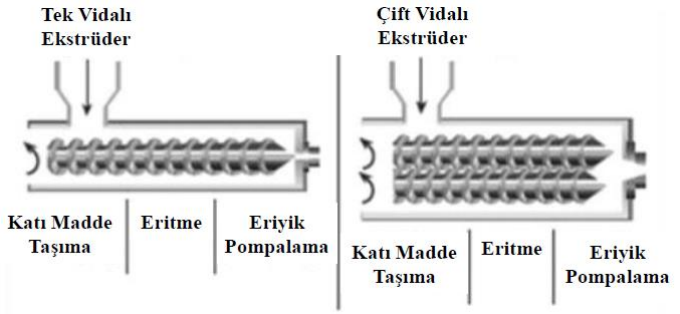
Ekstrüzyon işlemi, sıcaklık, viskozite ve basınç gibi birçok faktörün, elde edilecek ürünün kalitesi açısından doğru şekilde optimize edilmesini gerektiren kritik bir süreçtir (Hopmann ve Michaeli, 2016).

Ekstrüder, polimerlerin işlenmesi sırasında farklı görevleri yerine getiren ve birbiri ile uyum içinde çalışmayı gerektiren birçok temel parçadan oluşmaktadır. Bu parçaların her biri, üretim sürecinin sağlıklı ve verimli bir şekilde yürütülmesinde kritik bir rol oynar.

Besleme hunisi, polimer malzemelerin cihaza sürekli ve dengeli olacak şekilde akışın sağlandığı giriş ünitesidir (Rauwendaal, 2014). Huniden aktarılan malzeme, cihazın içinde yer alan vida tarafından taşınır; vida, polimerin ileriye taşınmasının yanı sıra ısıtılması ve karıştırılmasında da önemli bir rol oynar (Hopmann ve Michaeli, 2016). Vidanın çevresinde bulunan kovan, hem vida hem de eriyen malzeme için bir kanal işlevi görür ve çevresindeki ısıtıcılar sayesinde polimerin erimesi için gerekli sıcaklığı sağlar (Ashby ve Cebon, 1993). Eritilen polimer, vidanın uyguladığı basınç yardımıyla ileri itilerek kalıba (die) yönlendirilir. Kalıp, polimerin istenilen şekli kazanmasını sağlayan şekillendirme aşamasının gerçekleştiği bölümdür. Şekil 2.10'da çift vidalı, Şekil 2.11'de de tek vidalı ekstrüder ve bölümleri gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Çift vidalı ekstrüder ve bölümleri (Patil ve diğ., 2016)



Şekil 2.11. Tek ve çift vidalı ekstrüderlerin kesiti (Patil ve diğ., 2016)

Ekstrüzyon sürecinin temelini oluşturan ekstrüder makineleri, genel olarak tek vidalı ve çift vidalı olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Her bir sistem, kendine özgü teknik özellikleri ve operasyonel avantajlarıyla öne çıkmaktadır (Hyvärinen ve diğ., 2020).

Tek vidalı ekstrüderler, bir adet vida ve onu çevreleyen silindirik bir gövdeden meydana gelmektedir. Vida, besleme, sıkıştırma ve ölçüm bölgesi olmak üzere üç ana kısma ayrılmaktadır. Her bir segment, malzemenin farklı işlem aşamalarını (taşınması, eritilmesi vb.) yönetir (Rauwendaal, 2014). Besleme haznesinden sisteme giren malzeme, vidanın dönme hareketiyle kanallara girer ve ileri yönde taşınır. Bu taşınma sürecinde hem ısıtıcıların sağladığı ısı hem de vida ile gövde arasındaki sürtünme, polimerik malzemenin erimesini sağlar. Eriyik haldeki malzeme, nihai formuna ulaşmak üzere uç kısımdaki kalıptan geçirilir (Gogos ve Tadmor, 2014). Çift vidalı ekstrüderlerde iki adet vida bulunur ve bu vidalar paralel olacak şekilde konumlandırılmıştır. Vidalar aynı yönde (ko-rotasyon) ya da zıt yönde (kontra-rotasyon) dönebilirler. Bu özel tasarımla,

malzemenin vida kanalları arasında daha fazla karışarak homojen forma ulaşması, kesme ve karıştırma kuvvetlerinin yüksek değerde olması amaçlanmıştır. Ayrıca vida tasarımındaki modifikasyonlarla reaktif ekstrüzyon gibi özel işlemler yapılabilir (Lewandowski ve Wilczyński, 2022; Wilczyński ve diğ., 2019).

2.5.2. Basınçlı Sıcak Pres Yöntemi

Polimer ve kompozit malzemeler, hafiflik, korozyon direnci, dayanım ve tasarım esnekliği gibi avantajları sayesinde çeşitli mühendislik uygulamaları için daha yaygın kullanım alanları sunmaktadır (Kaw, 2005). Bu malzemelerin istenen mekanik ve fiziksel özelliklere sahip şekilde üretilmesi için uygun şekillendirme yöntemlerinin seçilmesi kritik önem taşımaktadır.

Basınçlı sıcak pres yöntemi, özellikle yüksek yoğunlukta ve homojen yapılar elde edilmesini sağlayan, termoset ve termoplastik polimerlerin işlenmesinde gözeneksiz bir yapı elde edilmesini amaçlayan bir yöntemdir (Mallick, 2007). Özellikle kompozit malzemelerde, lif takviyesi ile matris arasındaki bağın artırılması ve gözeneklerin azaltılması hedeflenir. Bu yöntem; laboratuvar ölçeğinde film ve levha üretimi, test numunesi hazırlama ve küçük ölçekli prototip üretimi için de sıkça tercih edilmektedir.
Bu yöntemin çalışma prensibi; sıcaklık ve basınç parametrelerinin etkisiyle, polimerlerin sahip olduğu viskoz davranışlardan faydalanarak kalıplama esasına dayanır.

Basınçlı sıcak pres işleminin aşamaları:

Malzeme Hazırlığı: Polimer tozları, granüller, prepreg tabakaları hazırlanır.

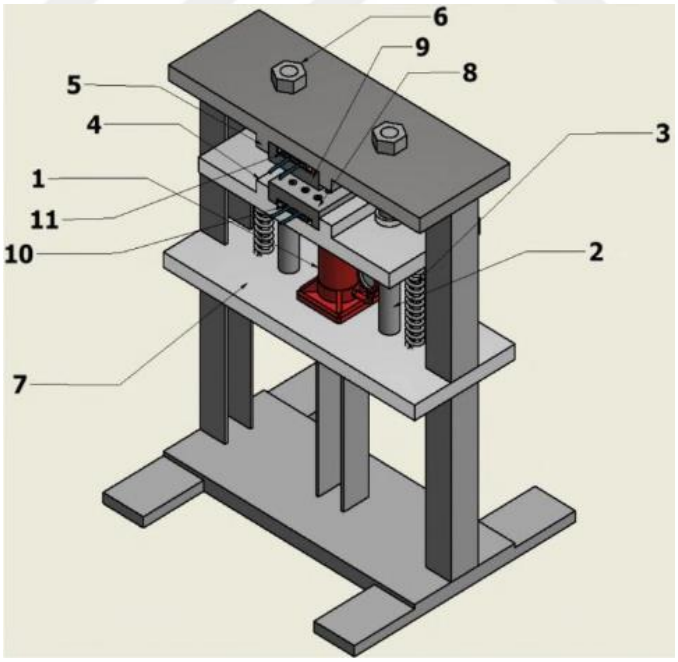
Kalıba Yerleştirme: Malzeme, metal veya ısıya dayanıklı bir kalıp içine düzgün şekilde yerleştirilir.

Isıtma ve Basınç Uygulama: Belirlenen sıcaklığa ulaşıncaya kadar ısıtma işlemi yapılır; aynı anda veya daha sonra basınç uygulanır. İşlem esnasında uygulanacak olan sıcaklık ve basınç, malzemenin türüne göre değişebilir (Ashby ve Cebon, 1993).

Soğutma: Pres kapalı konuma getirildikten sonra kontrollü bir şekilde soğutma gerçekleştirilir.

Ürünün Çıkarılması: Soğumuş ve sertleşmiş olan ürün kalıptan çıkarılır.

Bu süreçte polimer zincirlerinin hareket kabiliyeti ve akışkanlığı, ısı ve basınç kombinasyonuna bağlı olarak değişir ve hedeflenen şekil, istenen özelliklere uygun formda elde edilir (Ashby ve Cebon, 1993). Ayrıca kalıplama esnasında uygulanan basınç, malzemenin lif-matris ara yüzeylerinde daha güçlü bağlar kurulmasına etki eder. Basınçlı sıcak pres yöntemi; kompozit malzeme, plastik levha ve film üretimi, termoset polimerlerin kürlenmesi, laboratuvar uygulamaları ve elektrik-elektronik sektöründe kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda gıda ambalajı sektöründe de biyobozunur polimer bazlı ambalaj filmlerinin üretiminde bu yöntemin sık sık kullanıldığı vurgulanmaktadır (Siracusa ve diğ., 2008). Gıda ambalaj sektöründe, polimer bazlı filmler gıda maddelerini korumak, raf ömrünü uzatmak ve hijyen sağlamak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Marsh ve Bugusu, 2007). Bu yöntem sayesinde, gıda ambalaj uygulamalarında kullanılan filmlerde yoğun ve homojen bir yapı sağlanabilir; böylece oksijen geçirgenlik, su buharı geçirgenliği gibi bariyer özellikler artırılabilir (Siracusa ve diğ., 2008). Ayrıca, kalıp içinde istenen kalınlık ve ölçülerde üretim yapılabilmesi, gıda ambalajı için standartlara uygun film üretimini kolaylaştırmaktadır. Şekil 2.12'de basınçlı sıcak presin bölümleri gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Basınçlı sıcak presle şekillendirme cihazının bölümleri; 1) Ton basınç göstergeli şişe krikosu, 2) Şaft, 3) Bahar, 4) Alt kalıp tutucu, 5) Üst kalıp tutucu, 6) Kilitleme cıvataları mili, 7) Tablolar, 8) Alt kalıp, 9) Üst kalıp, 10) Alt kalıp ısıtıcısı (Sulianti ve diğ., 2024)

Presin en kritik bileşenlerinden biri ısıtmalı plakalardır. Bu plakalar, genellikle çelikten yapılmış ve içine elektrikli rezistanslar yerleştirilmiş şekilde tasarlanmıştır. Görevleri, kalıp içindeki polimerik malzemenin erime sıcaklığına kadar ısıtılmasını sağlamaktır (Mallick, 2007). Presin hidrolik ünitesi, istenen basınç seviyesini sağlamaya yarayan mekanizmadır. Hidrolik pompa; yağ tankı, basınç göstergeleri ve kontrol valflerinden oluşur. Bu sistem, presin üst ve alt plakaları arasında kontrollü ve sabit şekilde basınç uygulanmasına olanak tanır (Rosato ve Rosato, 1990). Pres cihazının tüm işleyişi kontrol paneli üzerinden yönetilir. Isıtma sıcaklığı, basınç değeri, işlem süresi gibi parametrelerin ayarlandığı bölümdür. Kalıp, basınçlı sıcak pres işleminde şekillendirilecek malzemenin içine yerleştirildiği ve son halini aldığı parçadır. Kalıbın yüzey kalitesi, malzemenin yüzey pürüzlülüğünü doğrudan etkiler. Ayrıca kalıbın tasarımı, üretilecek parçanın geometrisine uygun olmalıdır (Ashrith ve diğ., 2023). Bazı pres makinelerinde, özellikle üretim hızını artırmak için soğutma sistemleri de bulunur. Su ya da hava sirkülasyonu yoluyla pres plakaları ve kalıp hızlıca soğutulur. Böylece presleme süreci tamamlandıktan sonra ürün, kalıptan kısa sürede çıkartılabilir (Siracusa ve diğ., 2008).

Presin tüm mekanik ve işlevsel bileşenlerini taşıyan yapı, destek gövdesi ve çerçevedir. Bu yapı, yüksek basınca ve mekanik yüklere dayanıklı olacak şekilde tasarlanır. Genelde kaynaklı çelik malzemeler tercih edilir ve titreşimleri minimuma indirecek desteklerle güçlendirilir (Rosato ve Rosato, 1990).

2.6. Çalışmada Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri

2.6.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

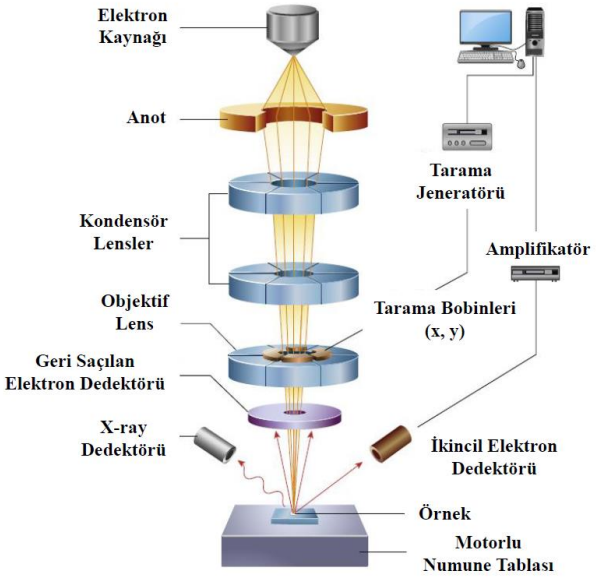
Taramalı elektron mikroskobu (SEM), malzemelerin yüzeylerindeki yüksek çözünürlüklü görüntülerin incelenmesine imkân tanıyan güçlü bir teknik olarak bilinmektedir (Goldstein ve diğ., 2017). Günümüzde polimer esaslı malzemelerin endüstriyel ve teknolojik kullanım alanları hızla genişlemektedir. SEM, bu tür malzemelerin yüzey morfolojilerinin ve faz dağılımlarının incelenmesi, kırılma mekanizmalarının değerlendirilmesi, kompozit malzemelerde ara yüzey analizi, ince film ve kaplamaların karakterizasyonu için sıkça tercih edilmektedir (Jinnai, 2022). SEM, odaklanmış bir elektron demetinin numune yüzeyini tarayarak, yüzeyden yayılan farklı sinyallerin toplanması ve görüntü oluşturulması prensibine dayanmaktadır. Geleneksel

optik mikroskoplardan farklı olarak, SEM çok daha yüksek büyütme oranlarına ve çözünürlüğe sahiptir. Özellikle yüzey morfolojisinin mikrometre ve nanometre ölçeğinde analiz edilmesine olanak tanımaktadır (Reimer, 2000).

SEM temelinde, elektronların malzeme yüzeyine odaklanarak gönderilmesi ve yüzey alanında, çeşitli fiziksel etkileşimlere yol açarak analiz için gerekli sinyallerin üretilmesi yatmaktadır. SEM cihazında, genellikle 0,5 ile 30 keV enerji aralığında çalışan bir elektron kaynağı bulunmaktadır. Bu kaynaktan yayılan elektronlar, elektromanyetik lensler yardımıyla ince bir noktaya odaklanır ve numune yüzeyine yönlendirilmektedir (Reimer, 2000). Elektronlar yüzey ile temas ettiğinde çeşitli türlerde sinyaller ortaya çıkarmaktadır. Her sinyal türü, malzeme hakkında farklı bilgiler sunar ve farklı derinliklerden gelir. Bu sinyaller, dedektörler aracılığıyla toplanarak görüntüye dönüştürülür (Egerton, 2005).

SEM cihazının temel bileşenleri şunlardır (Şekil 2.13) (Goldstein ve diğ., 2017):

- Elektron Tabancası: Yüksek enerji seviyeli elektron kaynağıdır.
- Elektromanyetik Lensler: Elektron demetini odaklamak amacıyla kullanılmaktadır.
- Taramalı Bobinler: Elektron demetini numunenin yüzey alanı üzerinde hareket ettirir.
- Dedektörler: Yayılan sinyalleri algılar ve elektrik sinyallerine dönüştürür.
- Görüntüleme Ünitesi: Toplanan sinyallerden görüntü elde edilmesini sağlar.

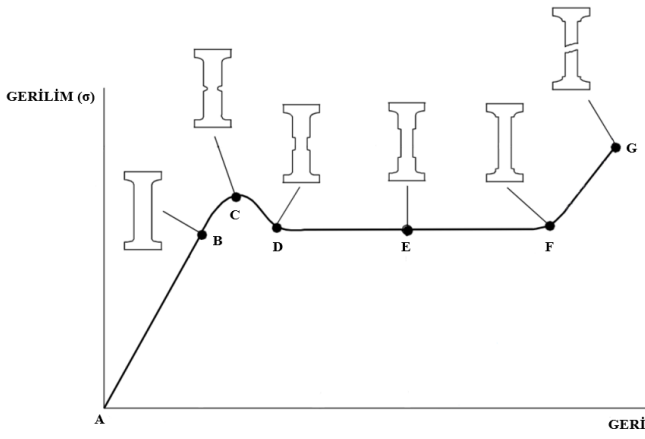


Şekil 2.13. SEM cihazının temel bileşenlerinin şematik diyagramı (Inkson, 2016)

2.6.2. Çekme Testi

Malzeme biliminde ve mühendislik uygulamalarında, bir malzemenin belirli bir yük altındaki davranışını anlayabilmek, tasarım ve üretim süreçlerinin temel taşlarından birini oluşturmaktadır. Bu anlamda çekme testi, malzemelerin mekanik özelliklerini belirlemek için kullanılan deneysel yöntemlerden biridir. Özellikle dayanım, süneklik ve elastik modül gibi kritik mekanik parametrelerin elde edilmesinde önemli rol oynayan bu test, farklı malzeme türleri üzerinde uygulanarak geniş bir veri havuzu sunmaktadır. Polimer malzemelerin endüstride artan kullanımı, bu testin polimer bazlı uygulamalardaki önemini de artırmıştır (Steimel, 2019).

Çekme testinin temel amacı, bir malzemenin çekme kuvveti altında sergilediği davranışı incelemek ve bu süreçte malzemenin çeşitli mekanik özelliklerini ortaya koymaktır. Bu test sayesinde malzemenin akma dayanımı (σ_y), çekme dayanımı (σ_{max}), kopma uzaması (%ε) ve elastik modülü (E) gibi özellikleri belirlenebilir. Bu parametreler, malzemenin belli koşullarda, ne ölçüde yük taşıyabileceğini ve hangi noktada deformasyona uğradığını anlamak adına kritik öneme sahiptir. Çekme testi, belirli geometrilere sahip numunelerin iki uçtan tutularak sabit hızda çekilmesi prensibine dayanır. Test sırasında uygulanan kuvvet ve numunenin uzaması eş zamanlı olarak kaydedilir ve bu verilerden gerilme-şekil değiştirme eğrisi elde edilir (Şekil 2.14). Gerilme (σ), uygulanan kuvvetin (F) başlangıç kesit alanına (A) oranı ile; şekil değiştirme (ε) ise uzama miktarının (ΔL) başlangıç boyuna (L_0) oranı ile hesaplanır. Bu eğri, malzemenin elastik ve plastik davranış bölgelerini, akma noktasını, maksimum dayanımı ve kopma noktasını açıkça gösterir (Meyers ve Chawla, 2008).

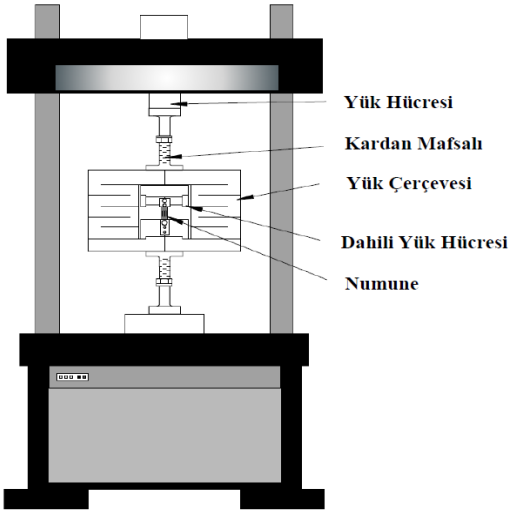


Şekil 2.14. Çekme test sonucu elde edilen gerilme-gerinim eğrisi (Saçak, 2017)

Polimerler, metal ve seramiklere kıyasla daha düşük elastik modül ve dayanım sergileyen, ancak yüksek şekil değiştirme kabiliyeti gösteren malzemelerdir. Polimer bazlı ürünlerde çekme testinden elde edilen akma noktası ve maksimum gerilme değerleri, malzemenin hangi yük altında kalıcı deformasyona uğrayacağını ve hangi noktada kopacağını gösterir.

Çekme testi cihazının temel bileşenleri şunlardır (Şekil 2.15):

- Yük Çerçevesi: Test sırasında tüm mekanik yüklerin taşındığı ana iskelet yapıdır.
- Çapraz Kafa (Crosshead): Kuvvet uygulamak ve numuneyi çekmek için hareket eden parçadır.
- Yük Hücresi (Load Cell): Uygulanan kuvvetin hassas şekilde ölçülmesini sağlayan sensördür.
- Tutucular (Grips): Numunenin test boyunca sabit ve stabil kalmasını sağlayan mekanizmadır.
- Uzama Ölçer (Extensometer): Numunenin uzama miktarını yüksek hassasiyetle ölçen birimdir.
- Kontrol Ünitesi ve Yazılım: Test parametrelerinin ayarlandığı ve verilerin toplandığı elektronik sistemdir.



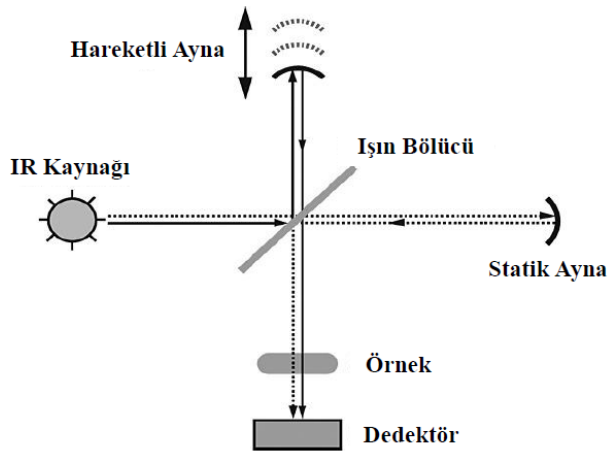
Şekil 2.15. Çekme testi cihazının şematik gösterimi (Ilzhöfer ve diğ., 1997)

2.6.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi

Spektroskopi, maddelerin elektromanyetik dalgalarla olan etkileşimlerini inceleyen bir bilim dalıdır. Kızılötesi (IR) spektroskopi, moleküler düzeydeki titreşim ve rotasyon

hareketlerinin analizinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Hou ve diğ., 2018). Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, klasik dispersif IR yöntemine kıyasla, daha hızlı ve duyarlı analizler sunmaktadır (Tiquia-Arashiro ve diğ., 2023).

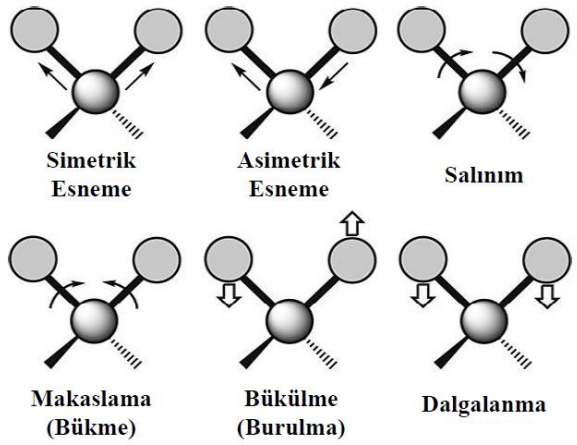
FTIR spektroskopisi, moleküllerin kızılötesi ışınımı absorbe etme yeteneğine dayanan bir analitik yöntemdir. Moleküller, belirli dalga boylarındaki kızılötesi ışığı soğurarak enerjiyi titreşimsel enerji düzeyleri arasında geçişe dönüştürür (Hou ve diğ., 2018). Elde edilen spektrum, molekülün yapısal özelliklerini ortaya koyan bir "parmak izi" niteliğindedir (Ieong ve diğ., 2024). Klasik dispersif IR spektroskopisinden farklı olarak FTIR, tüm frekansları aynı anda ölçebilir. Bu işlem, interferometre adı verilen bir optik cihaz aracılığıyla sağlanır (Şekil 2.16). Interferometre, ışığı bir ışık ayırıcı yardımıyla iki farklı yola yönlendirir: biri sabit bir aynaya, diğeri ise hareket eden bir aynaya gider. Bu iki ışın yeniden birleştirildiğinde, dalga boyları arasındaki yol farkından dolayı bir interferogram oluşur (Campanale ve diğ., 2023). Fourier dönüşümü adı verilen matematiksel bir işlem sayesinde, interferogram sinyali spektral veri haline getirilir (Tiquia-Arashiro ve diğ., 2023). Bu dönüşüm sonrası elde edilen spektrumda, moleküle özgü absorpsiyon bantları analiz edilebilir.



Şekil 2.16. FTIR spektrometrelerinde kullanılan interferometre (Blum ve John, 2012)

FTIR analizinde, moleküller arasındaki bağların yalnızca esneme yönünde değil, aynı zamanda bağ açıları üzerinden gerçekleşen çeşitli eğilme hareketleriyle de titreştiği bilinmektedir. Üç atomdan oluşan bir molekül grubunda gözlenen farklı titreşim türleri, FTIR analizlerinde karakteristik kızılötesi soğurma bantlarıyla ilişkilendirilmekte olup,

molekül içindeki bağların nasıl bir hareket sergilediğini yansıtmaktadır. Şekil 2.17'de üç atomlu bir grubun eğilme titreşimleri verilmiştir.



Şekil 2.17. Üç atomlu bir grubun eğilme titreşimleri (makaslama, sallanma, sallanma ve bükülme) (Blum ve John, 2012)

FTIR'ın mekanizması, yüksek sinyal-gürültü oranı, kısa analiz süresi ve geniş spektral kapsam gibi avantajlar sağlar (Amenabar ve diğ., 2013). Özellikle düşük konsantrasyonlarda dahi hassas ölçümler yapılmasına olanak tanır. Ayrıca FTIR analizi, örneğe zarar vermeyen ve kolay numune hazırlığı gerektiren bir yöntemdir. Katı, sıvı ve gaz fazındaki numuneler doğrudan analiz edilebilir. Bazı durumlarda katı numunenin KBr peleti (şeffaf forma sahip, kızılötesi ışığı geçirgen disk) içinde preslenmesi ya da ATR (Attenuated Total Reflectance) eklentileri ile ölçüm yapılması tercih edilir (Manor ve diğ., 2012).

FTIR spektroskopisi; moleküler yapı analizi, fonksiyonel grup tanımlaması, malzeme karakterizasyonu, kalite kontrol, çevre analizi ve adli tıp gibi farklı amaçlara hizmet eden kullanım alanlarına sahiptir. Bunun yanında, polimerlerde FTIR spektroskopisi kimyasal yapının ve bileşimlerin (fonksiyonel grup analizi, kristallik derecesi ölçümü, ısıl degradasyon izleme, katkı maddeleri ve dolgu maddeleri, kompozit malzeme analizi vb.) belirlenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Ieong ve diğ., 2024).

FTIR spektrometresi cihazının temel bileşenleri şunlardır:

- Işık Kaynağı: Genellikle siyah cisim radyatörü ya da halojen lamba tercih edilir.

- Interferometre: Michelson tipi interferometre, ışığı ikiye ayırarak birleştirir ve interferogram sinyali oluşturur.
- Örnek Bölmesi: Numunenin yerleştirildiği ve ışığın örnek üzerinden geçirildiği bölümdür.
- Dedektör: Işık sinyalini elektriksel veriye dönüştüren sensördür.
- Veri İşleme Birimi: Fourier dönüşümüyle spektrum üreten yazılım ve bilgisayar sisteminin bütünüdür.

2.6.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Bir malzemenin sıcaklık karşısındaki davranışlarını incelemek hem üretim süreçleri hem de kullanım performansı açısından oldukça önemlidir. Termal analiz yöntemlerinden biri olan Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), polimer malzemelerde yaygın bir şekilde kullanılmakta olup, malzemenin ısıl özellikleri hakkında değerli bilgiler sunmaktadır (Hayun, 2023).

DSC, belirli bir sıcaklık profilinde, analizi gerçekleştirilecek numune ile mevcut referans madde arasındaki ısı akış farkını ölçmeyi ve fazlar arasındaki geçişi belirlemeyi hedefler (Weldon, 2014). Polimer biliminde bu analiz yöntemi; camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, kristalleşme sıcaklığı gibi kritik sıcaklık noktaların tespitinde kullanılır. Ayrıca polimer karışımlar söz konusu olduğunda, uyumluluğun değerlendirilmesi ve kristallik derecesinin hesaplanmasında da DSC analizlerinden yararlanılmaktadır (Androsits, 1999).

DSC, bir malzemenin ısıtma veya soğutma sırasında gösterdiği ısı akışı değişimlerini ölçerek çalışan bir ısıl analiz yöntemidir. Bu ölçüm, numune ile aynı koşullarda ısıtılan referans malzeme arasındaki ısı farkına dayanır. Temel prensip, numune herhangi bir faz geçişi (örneğin erime, kristalleşme, camsı geçiş) yaşadığında, bu olayın ısı alımı veya ısı salınımı gerektirmesi ve cihazın bunu ısı akışı farkı olarak kaydetmesidir (Androsits, 1999). Cihazda hem numune hem de referans, ısıtma (veya soğutma) sırasında aynı sıcaklık profiline maruz bırakılır. Ancak numune bir fiziksel ya da kimyasal değişim yaşarsa, örneğin erime, kristalleşme, camsı geçiş, tepkime gibi, bu değişim sırasında enerji alışverişi olur. Bu enerji farkı, cihazdaki ısı akışı sensörleri sayesinde ölçülerek bilgisayar ortamına aktarılır (Hayun, 2023).

DSC analizinde elde edilen temel veri, genellikle ısı akışı (mW)-sıcaklık (°C) grafiği şeklindedir. Bu eğride yer alan endotermik pikler, örneğin erime olayını temsil ederken, ekzotermik pikler kristalleşme gibi olayları gösterir (Weldon, 2014).

DSC cihazları iki ana prensibe göre çalışmaktadır:

1. Isı Akış Dengeli Sistem (Heat Flux DSC): Numune ve referans, aynı fırın içinde ısıtılır; aralarındaki sıcaklık farkına karşılık gelen ısı akışı farkı ölçülür. Bu sistem, sabit sıcaklık değişim hızı sağlamakta ve geniş sıcaklık aralıklarında analiz için uygundur (Hayun, 2023).
2. Güç Dengeli Sistem (Power Compensation DSC): Numune ve referans ayrı fırınlarda ısıtılır; ikisi arasındaki sıcaklık farkı oluşmasını engellemek için gerekli güç farkı ölçülür. Bu tip sistemlerde hızlı tepki süresi ve daha hassas sıcaklık kontrolü sağlanır (Androsits, 1999).

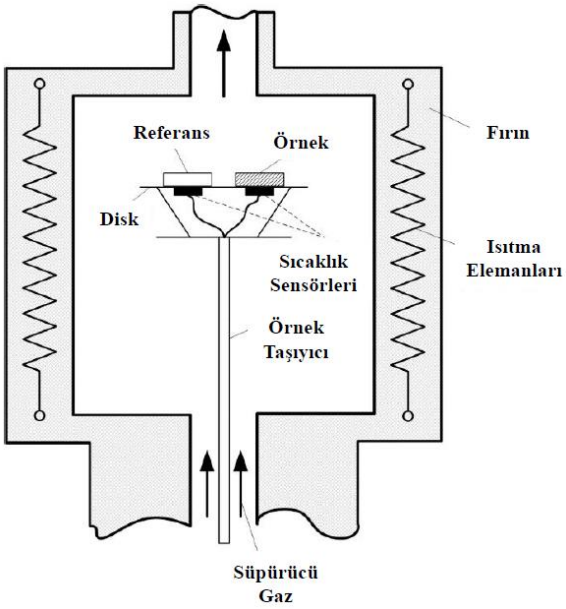
Özellikle güç dengeli sistemler, kısa süreli faz geçişlerinde daha net ve hızlı sonuçlar verirken, ısı akış sistemleri daha basit ve yaygın kullanım sunmaktadır (Drzeżdżon ve diğ., 2019). Şekil 2.18'de ısı akışlı DSC sistemin şematik gösterimi verilmiştir.

DSC analizinde, ısıtma hızı ve numune miktarı gibi parametreler ölçüm sonucunu doğrudan etkiler. Örneğin, yüksek ısıtma hızlarında faz geçiş pikleri daha geniş ve kaymış şekilde gözlenebilir. Bu nedenle analizlerde genelde 10°C/dk gibi orta düzey bir ısıtma hızı tercih edilir (Weldon, 2014).

DSC cihazının temel bileşenleri şunlardır (Lynch ve diğ., 2024):

- Numune ve Referans Kapları: Analiz edilecek numune ve referansın yerleştirildiği kaplar, genelde alüminyum veya seramikten üretilmektedir.
- Fırın Sistemi: Numunenin ve referansın belirli bir sıcaklık programına göre ayarlanarak ısıtıldığı alandır.
- Isı Akışı Sensörleri: Isı farkını ölçen termoçiftlerden ya da rezistif sensörlerden oluşmaktadır.
- Soğutma Ünitesi: Düşük sıcaklık uygulamaları için sıvı azot veya mekanik soğutucular kullanılmaktadır.

- Kontrol ve Veri Toplama Yazılımı: Elde edilen verileri toplayan ve analiz eden bilgisayar destekli sistemin bütünüdür.



Şekil 2.18. Isı akışlı DSC ölçüm hücresinin şematik diyagramı (Zheng ve diğ., 2019)

2.6.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Malzeme biliminde sıcaklıkla bağlantılı olarak gerçekleşen değişimleri incelemek amacıyla geliştirilmiş çeşitli ısıl analiz yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemlerden biri olan termogravimetrik analiz (TGA), bir numunenin sıcaklık artışı veya zamana bağlı olarak gösterdiği kütle değişimini hassas biçimde izlemeye olanak tanır. Özellikle polimerler gibi sıcaklığa karşı hassas davranış gösteren malzemelerin karakterizasyonunda önemli bir yere sahip olan TGA, hem akademik çalışmalarda hem de endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Hayun, 2023).

TGA, malzemenin sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterdiği kütle değişimlerini ölçerek; malzemenin yapısı, içeriği ve ısıl davranışları hakkında değerli bilgiler sunmaktadır. Bu yöntem, farklı malzeme türlerinde çeşitli hedeflere yönelik olarak kullanılmaktadır (Chartoff ve Sircar, 2004). TGA yönteminin kullanılma amaçları (Rodriguez ve diğ., 2003):

- Isıl stabilitenin belirlenmesi
- Bozunma sıcaklıklarının tayini

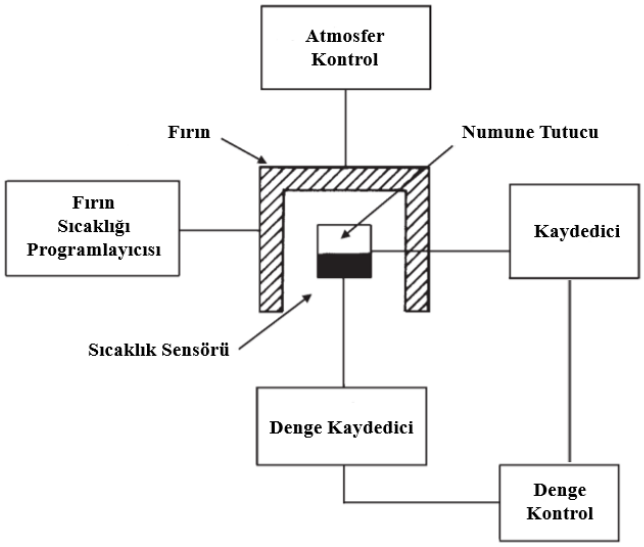
- Nem ve uçucu madde miktarlarının belirlenmesi
- Kompozisyon analizleri
- Reaksiyon kinetiklerinin incelenmesi

TGA analizi, numunenin ısıtılması esnasında gerçekleşen fiziksel veya kimyasal süreçlerin neden olduğu kütle kaybını zamana veya sıcaklığa bağlı olarak ölçmek üzerine kuruludur. Analiz boyunca elde edilen veriler, genellikle bir grafik üzerinde kütle (%)-sıcaklık (°C) veya kütle (%)-zaman (dk) eksenlerinde gösterilir. Bu eğriler, malzemenin farklı sıcaklık aralıklarında geçirdiği değişimleri görselleştirmeye yardımcı olur. Düşük sıcaklık aralığında (örneğin 30-150 °C), malzemenin yüzeyindeki veya yapısındaki absorbe olmuş suyun uzaklaşması gözlemlenir. Orta sıcaklık aralığında (150-300 °C), uçucu düşük moleküllü bileşiklerin buharlaşması meydana gelir. Daha yüksek sıcaklıklarda (300-600 °C), polimer zincirlerinin bozulması ve ana iskeletin parçalanması gerçekleşir. 600 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise, genellikle karbon kalıntılarının oksidasyonu sonucu oluşan ağırlık değişimleri izlenir. Her bir kütle kaybı basamağı, malzemede gerçekleşen belirli bir ısıl olaya işaret eder. Örneğin, polimer bazlı bir kompozit malzemede ilk kütle kaybı nemin kaybını, ikinci basamak uçucu katkıların ayrılmasını, üçüncü basamak ise polimerin yapısal bozulmasını temsil edebilir. Analiz sonunda kalan sabit kütle ise, çoğunlukla inorganik dolgu maddesi oranını yansıtır. TGA cihazlarının en kritik bileşeni, numunedeki ağırlık değişimini mikrogram seviyesinde hassasiyetle ölçebilen özel terazidir. Bu sistem, yüksek sıcaklıklarda bile stabil çalışacak şekilde tasarlanmıştır. Numune, bu mikro-teraziye doğrudan bağlı bir taşıyıcı üzerine yerleştirilir. Tartım sisteminin ısıya ve titreşime dayanıklı olması gerekir; çünkü analiz boyunca hem sıcaklık artışı hem de olası mekanik sarsıntılar ölçümün doğruluğunu olumsuz etkileyebilir (Giron, 2004). Bu terazi, hem kütle kaybını sürekli olarak kaydeder hem de analiz süresince sinyal doğruluğunu korur. Şekil 2.19'da TGA'nın şematik gösterimi verilmiştir.

TGA cihazının temel bileşenleri şunlardır:

- Mikro-terazi: Numunedeki kütle değişimini mikrogram hassasiyetinde ölçen sistemdir.

- Isıtıcı Fırın: Numunenin belirlenen sıcaklık programına göre ısıtılmasını sağlamaktadır.
- Gaz Kontrol Ünitesi: Analiz sırasında gaz akışını kontrol eder; inert veya oksidatif ortam oluşturmaktadır.
- Numune Kapları: Platin, alümina gibi yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerden üretilmiş küçük kaselerdir.
- Veri Kaydetme ve Analiz Sistemi: Ölçülen verileri toplar, analiz eder ve grafiksel çıktılar üretmektedir (Vyazovkin ve diğ., 2011).



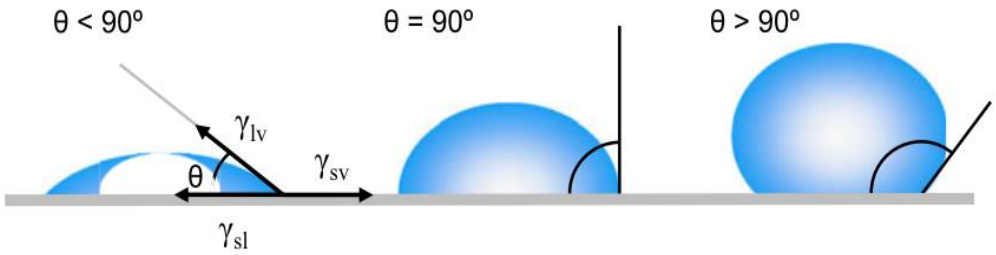
Şekil 2.19. TGA'nın şematik gösterimi (Choudhury ve diğ., 2010)

2.6.6. Temas Açısı

Bir yüzeyin sıvılarla olan etkileşim derecesini belirlemek, malzeme bilimi ve mühendislik alanında oldukça önemlidir. Temas açısı yöntemi, bu tür analizlerde sıklıkla tercih edilen bir araçtır. Bu yöntemle, sıvı bir damlanın katı bir yüzey üzerindeki yayılma davranışı ölçülerek yüzeyin hidrofilik mi yoksa hidrofobik mi olduğu belirlenmektedir (Kwok ve Neumann, 1999).

Polimer esaslı malzemeler, genelde düşük yüzey enerjilerine sahiptir; bu durum, kaplama ve yapıştırma gibi işlemler sırasında zorluklara yol açabilmektedir. Bu nedenle, yüzey modifikasyonları uygulanarak yüzeyin enerji seviyesi artırılmaya çalışılır (Owens ve Wendt, 1969). Temas açısı analiz yöntemi, yüzeyin sıvılarla etkileşimini sayısal olarak değerlendirme imkânı sunar. Ölçülen açı, yüzeyin ne kadar suyu çektiğini ya da ittiğini

gösterir; dolayısıyla yüzeyin hidrofilik veya hidrofobik özelliği hakkında fikir verir (Fowkes, 2002). Şekil 2.20'de katı yüzey üzerinde sıvı damlaların oluşturduğu temas açıları ve temas açısı değerleri verilmiştir.



Şekil 2.20. Katı yüzey üzerinde sıvı damlalarının oluşturduğu temas açıları (Yuan ve Lee, 2013)

Temas açısı analiz yöntemi; yüzey modifikasyonlarının etkisini incelemek, kaplama ve yapıştırıcı uygulamalarında yüzey uygunluğunu belirlemek, yüzey enerjisinin polar ve apolar bileşenlerini hesaplamak, biyomedikal implantlarda hücre tutunabilirliği ve biyouyumluluğu değerlendirmek, tekstil, otomotiv ve elektronik gibi endüstrilerde su itici kaplamaların kalitesini test etmek amacıyla kullanılmaktadır (Shenton ve Stevens, 2001). Temas açısı, sıvı bir damlanın katı bir yüzeyde oluşturduğu eğimle yüzey arasında kalan açı olarak tanımlanabilir. Bu açı, Denklem (2.1)'deki Young tarafından geliştirilen şu formülle açıklanır:

$$\gamma_{SV}=\gamma_{SL}+\gamma_{LV}\cos\theta \qquad (2.1)$$

Burada:

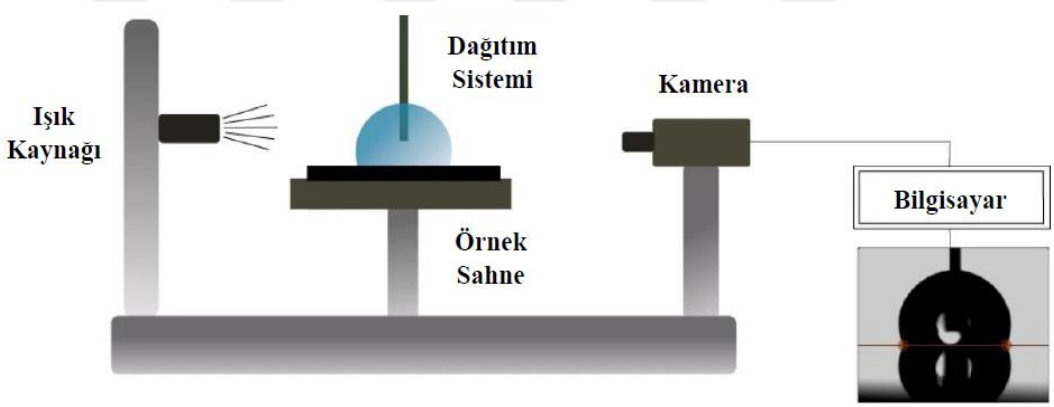
- γ_{SV} : Katı-gaz arayüzey enerjisi
- γ_{SL} : Katı-sıvı arayüzey enerjisi
- γ_{LV} : Sıvı-gaz arayüzey enerjisi
- θ : Temas açısı

Ölçüm sırasında yüzey üzerine damlatılan sıvı damlası, yan profilden yüksek çözünürlüklü bir kamera yardımıyla görüntülenir. Görüntü analiz yazılımı, damlanın kenar çizgisinden açıyı belirler. Elde edilen değer, yüzeyin sıvıya karşı ne kadar çekici ya da itici olduğunu gösterir (Good ve van Oss, 1992). Toplam yüzey enerjisini hesaplayabilmek için genellikle farklı polariteye sahip birden fazla sıvı ile ölçüm yapılır;

hesaplamada Owens-Wendt, Fowkes veya Wu modelleri gibi teorilerden yararlanılır (Owens ve Wendt, 1969; S. Wu, 1971). Şekil 2.21'de temas açısı analiz yönteminin şematik gösterim görülmektedir.

Temas açıcı cihazının temel bileşenleri şunlardır (Morra, 2000):

- Numune Platformu: Yüzeyin yatay şekilde sabitlendiği alan
- Damlama Ünitesi: Sıvıyı kontrollü bir biçimde yüzeye bırakmaya yarayan mikro şırınga
- Aydınlatma Ünitesi: Damlanın net görüntüsünü elde etmeye yarayan ışık kaynağı
- Kamera Sistemi: Damlayı yandan görüntüleyen yüksek çözünürlüklü kamera
- Analiz Yazılımı: Görüntülerden açıyı otomatik olarak hesaplayan yazılım



Şekil 2.21. Temas açısı analiz yönteminin şematik gösterim (Huhtamäki ve diğ., 2018)

2.6.7. Oksijen Geçirgenlik Testi (OTR)

Ambalaj malzemelerinin ürün koruma kabiliyeti, özellikle oksijen gibi kimyasal açıdan reaktif gazlara karşı sağladığı bariyer özelliği ile doğrudan ilişkilidir. Gıda, ilaç ve kozmetik gibi oksidasyona hassas ürünlerin ambalajlanmasında kullanılan polimer bazlı filmler, oksijen geçirgenlik özellikleriyle değerlendirilir. Bu noktada, Oksijen Geçirgenlik Testi (Oxygen Transmission Rate, OTR); bir polimerin belirli koşullar altında ne kadar oksijen gazı geçirdiğini ölçerek ambalaj performansını belirleyen temel yöntemlerden biridir. OTR testi sayesinde hem malzemenin uygunluğu hem de beklenen raf ömrü hakkında öngörüler elde edilebilir.

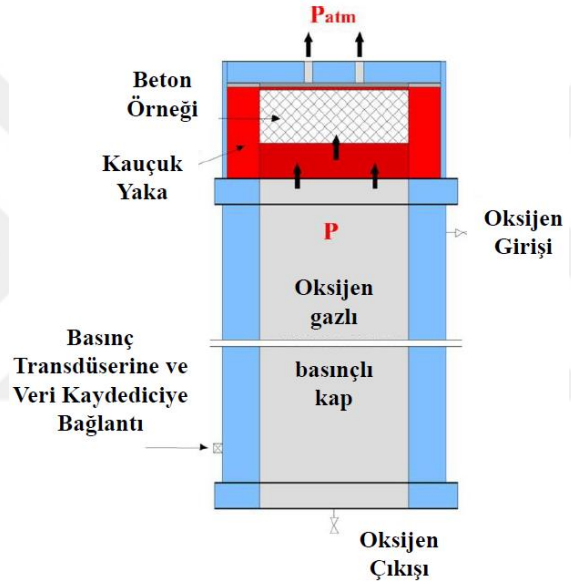
Oksijen, özellikle gıdalarda renk, tat ve besin değerinin bozulmasına neden olan oksidatif tepkimeleri tetikler. Benzer şekilde, bazı farmasötik ürünlerin etken maddeleri de oksijen varlığında etkinliğini kaybedebilir. Bu nedenle, ambalajın ürün içeriğini oksijenin olumsuz etkilerinden koruyacak düzeyde bir bariyer sağlaması gerekir. OTR, bu bariyer kapasitesini ölçerek üreticilere kritik veriler sağlar. Bununla birlikte, test yalnızca malzemenin geçirgenliğini belirlemekle kalmaz; aynı zamanda farklı polimer formülasyonlarının ya da çok katmanlı yapıların birbirleriyle kıyaslanmasına da olanak tanır. Böylece, uygulamaya uygun en verimli malzeme kombinasyonu seçilebilir (Yam ve diğ., 2005).

OTR, çoğunlukla iki ayrı hazneden oluşan bir sistem üzerinden gerçekleştirilir (Şekil 2.22). Test edilen polimer film, bir tarafında saf oksijen gazı, diğer tarafında ise genellikle inert bir gaz (örneğin azot) bulunan iki odacık arasına yerleştirilir. Test sırasında oksijen molekülleri filmden difüze olarak inert gaz tarafına geçer ve burada bir sensör tarafından algılanır. En yaygın kullanılan sensör tipi kulometrik sensörlerdir; bu sensörler düşük oksijen geçirgenliği değerlerini hassas bir şekilde ölçebilme kabiliyetine sahiptir (Xu ve diğ., 2023). Bu ölçüm süreci sırasında sıcaklık ve bağıl nem gibi çevresel koşullar sabit tutulur. Çünkü bu parametreler, oksijenin polimer yapısı içindeki difüzyon hızını ve çözünürlüğünü etkileyebilir (Xie ve diğ., 2019). Genellikle ölçüm sonucunda elde edilen değer, birim metrekare başına bir günde geçen oksijen miktarı (cc/m²/gün) cinsinden raporlanır. Günümüzde kullanılan modern cihazlarda bu süreç, sıcaklık ve nem kontrol üniteleri ile desteklenen otomasyon sistemleri sayesinde kolaylaştırılmış ve standart hale getirilmiştir (Xie ve diğ., 2019; Xu ve diğ., 2023).

Polimer esaslı ambalajlar hafiflik, esneklik, kolay işlenebilirlik ve düşük maliyet gibi pek çok avantaja sahiptir. Ancak polimerlerin oksijen bariyer kapasiteleri birbirinden oldukça farklıdır. Örneğin, PE yüksek geçirgenliğe sahipken, EVOH düşük geçirgenliği sayesinde yüksek bariyer sağlamaktadır. OTR, bu polimerlerin oksijen geçiş özelliklerini karşılaştırarak uygulamaya uygun malzeme seçimini sağlar (Cava, Giménez, ve diğ., 2006). Ayrıca, bu analiz yöntemi çok katmanlı film tasarımında kritik rol oynamaktadır. Yüksek bariyer özelliği istenen durumlarda EVOH gibi bariyer katmanlar, PE gibi yapısal katmanlarla birleştirilebilir.

OTR cihazının temel bileşenleri şunlardır:

- Test Hücresi: Malzemenin konumlandırıldığı ve gazların yönlendirildiği ana bölme olarak tanımlanabilir.
- Gaz Akış Kontrol Sistemi: Oksijen ve inert gazların sabit akış hızlarında sağlanmasını kontrol etmektedir.
- Sensör Sistemi: Oksijenin geçişini algılayan ölçüm birimidir (çoğunlukla kulometrik veya infrared).
- Sıcaklık ve Nem Kontrol Ünitesi: Test koşullarını sabit tutarak sonuçların güvenilirliğini artırmaktadır.
- Veri Kaydı ve Analiz Yazılımı: Ölçüm verilerini toplayıp analiz etmektedir.



Şekil 2.22. OTR cihazının şematik gösterimi (Villani ve diğ., 2014)

2.6.8. Buhar Geçirgenlik Testi (WVTR)

Ambalaj teknolojilerinde ürün kalitesini korumanın en temel yollarından biri, kullanılan malzemenin nem bariyer özelliğini etkili biçimde sağlamasıdır. Su buharının ambalaj üzerinden geçişi, özellikle gıda, ilaç ve elektronik gibi hassas sektörlerde ürünlerin raf ömrünü doğrudan etkiler. Bu bağlamda su buharı geçirgenlik testi (WVTR), bir ambalaj malzemesinin su buharına karşı ne kadar dayanıklı olduğunu belirlemek için yaygın biçimde kullanılan kritik bir testtir.

WVTR değeri, belirli bir süre zarfında malzemenin birim alanı üzerinden geçen su buharı miktarını gösterir ve bu parametre, ambalaj performansının değerlendirilmesinde anahtar

bir rol oynar (Azeredo, 2009). WVTR, ambalaj materyalinin nem bariyer kapasitesini bilimsel olarak ölçmek ve doğrulamaktır. Özellikle nemin hızla kaliteyi düşürdüğü ürünlerde, ambalajın etkinliği WVTR değeriyle doğrudan ilişkilidir. Üretici firmalar, bu analiz yöntemiyle;

- Raf ömrünü tahmin etme,
- Yeni malzemelerin etkinliğini karşılaştırma,
- Üretim süreçlerinde kalite güvencesi sağlama,

gibi avantajlara sahip olmaktadır (Priolo ve diğ., 2010).

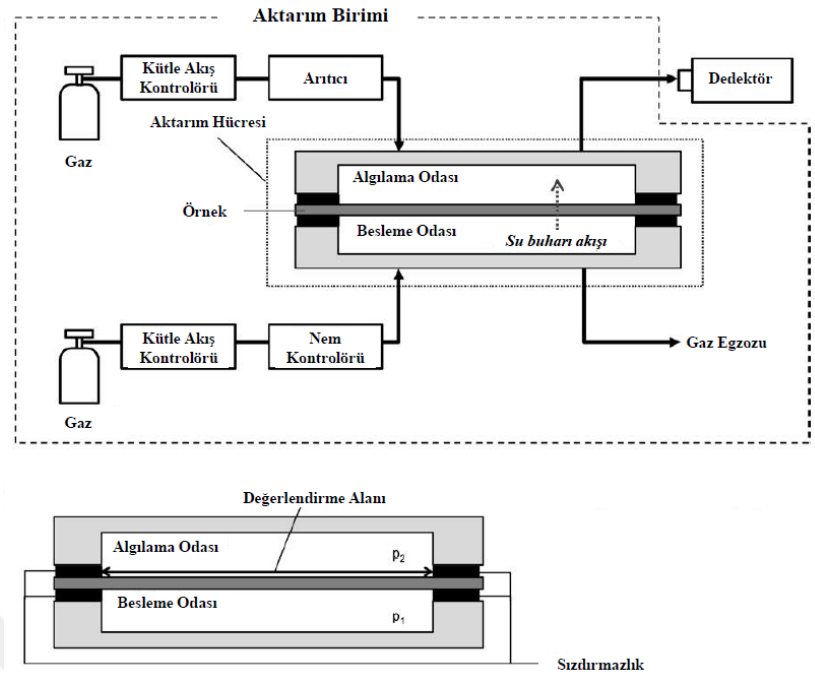
WVTR değeri düşük olan malzemeler, su buharına karşı yüksek bariyer özelliği sergilerken; yüksek WVTR değeri zayıf bir nem bariyerine işaret etmektedir. Bu test yöntemi, yeni nesil biyobozunur polimerlerin geliştirilmesinde de kritik bir araçtır.

Polimer esaslı ambalaj malzemeleri; hafiflik, kolay şekil alma ve düşük maliyet gibi avantajları nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ancak nem bariyer özellikleri polimer türüne göre büyük farklılık gösterir. Özellikle biyobozunur polimerler (PLA, PHBV gibi) çevresel sürdürülebilirlik açısından cazip olsa da su buharına karşı daha geçirgen yapıya sahiptir. Bu nedenle WVTR testi, biyopolimerlerin iyileştirilmesinde yol gösterici bir araçtır (Arrieta, Fortunati, ve diğ., 2014). Böylelikle bu test sayesinde polimerlerin modifikasyonlarının etkisi ölçülür, çok katmanlı ambalajların performansı doğrulanır ve biyopolimerlerin geleneksel plastiklerle karşılaştırması yapılabilir.

WVTR cihazları, temelde polimer film numunesini iki bölmeli bir hücreye yerleştirir; bir tarafında nemli ortam sağlanırken diğer taraf kuru tutulur (Şekil 2.23). Su buharının polimer üzerinden difüzyonu sonucu bir akış oluşur ve bu geçiş cihaz tarafından ölçülür.

Su buharı geçirgenlik test (WVTR) cihazının temel bileşenleri şunlardır:

- Test Hücresi: Numunenin iki farklı çevresel koşul altında yerleştirildiği bölmedir.
- Nem ve Sıcaklık Kontrol Ünitesi: Test ortamının stabilitesini sağlamaktadır.
- Su Buharı Sensörleri veya Tartım Sistemi: Su buharı miktarının geçişini ölçmektedir.
- Veri Toplama ve Analiz Yazılımı: Sonuçların kaydını yaparak analiz etmektedir.



Şekil 2.23. Tipik WVTR ölçüm sisteminin ve iletim hücresinin şematik gösterimi (Suzuki ve diğ., 2015)

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

3.1. PLA/PHA Karışımları ile Yapılan Gıda Ambalaj Film Çalışmaları

PLA ile PHBV esaslı kompozitler, çevre dostu alternatifler arasında öne çıkan biyopolimerlerdir. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen bu iki malzeme, özellikle gıda ambalajında çevresel etkileri azaltma potansiyeli nedeniyle dikkat çekmektedir. PLA'nın üstün işlenebilirliği ve optik özellikleri bulunmasına karşın, gevrek yapısı ve zayıf gaz bariyeri yetenekleri bazı sınırlamalar doğurmaktadır. PHBV ise, iyi mekanik direnç ve üstün bariyer özellikleri sunarken, işlenebilirliği ve yüksek maliyeti nedeniyle tek başına kullanımda zorluklar ortaya çıkartmaktadır. Bu nedenle iki polimerin bir arada kullanılması, performans ve maliyet arasında denge sağlamayı amaçlamaktadır.

Yüksek lisans tez çalışmasının bu bölümünde; literatürde bulunan makaleler araştırılmış ve özet şeklinde verilmiştir. İlk bölümde; saf PLA ve saf PHA (PHB, PHBV vb.) biyopolimerlerinin farklı oranlarda ekstrüzyon yöntemiyle harmanlandığı ve elde edilen film formundaki numuneler için gerçekleştirilen karakterizasyon test sonuçlarının incelendiği çeşitli çalışmalara yer verilmiştir.

Hernández-García ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada; %75 oranında PLA ve %25 PHBV içeren bir karışım esas alınarak hazırlanan filmler; %2 (a/a) oranında farklı fenolik asitler (ferulik, p-kumarik veya protokatekuik asit) ilave edilerek ve %15 oranında polietilen glikol (PEG 1000) ile plastifiye edilerek üretilmiştir. Filmler, eriyik karıştırma ve sıkıştırmalı kalıplama yöntemiyle elde edilmiştir. Termofilik kompostlama koşullarında bu filmlerin ayrışma ve biyobozunma performansları sırasıyla 35 ve 45 gün boyunca takip edilmiştir. Böylece antimikrobiyal fenolik asitlerin film özelliklerine etkisi değerlendirilmiştir. Kompost sürecinin belirli zaman aralıklarında örneklerin kütle kaybı, ısıl bozunma davranışları ve görsel değişimleri analiz edilmiştir. Fenolik asitlerin film ayrışma süreci üzerinde anlamlı bir etkisi gözlenmemiş ve tüm filmler kompostlama süreci sonunda tamamen parçalanmıştır. CO_2 ölçümleri ile yapılan biyobozunma değerlendirmelerinde; fenolik asit içermeyen ve ferulik asit ilave edilen PLA-PHBV karışım filmlerinin 20 gün içinde tamamen biyolojik olarak bozunduğu belirlenmiştir. Buna karşılık, p-kumarik ve protokatekuik asit içeren filmler biyobozunma süresini bir miktar uzatmış (sırasıyla 21 ve 26 gün) ancak süreç yine başarıyla tamamlanmıştır.

Fenolik asitlerin özellikle indüksiyon süresini uzattığı, bu etkinin en belirgin şekilde protokatekuik asitte ortaya çıktığı saptanmıştır. (Hernández-García, Vargas, Chiralt, ve diğ., 2022).

Pietrosanto ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada; PLA ve PHB karışımlarının üflemeli film ekstrüzyon sürecine uygunluğu, geniş bir bileşim aralığında incelenmiş ve gıda ambalajında kullanılmaya elverişli performansı yüksek filmler üretilmiştir. PHB'nin PLA ile harmanlanması, saf PLA'ya kıyasla film üfleme işlemindeki işlenebilirliği belirgin şekilde iyileştirmiştir. Polimerlerin birbiriyle karışmayan bir yapıya sahip olduğu belirlenmesine rağmen, PHB takviyesi PLA'nın kristalleşmesini teşvik ederek üretilen filmlerin sertlik, bariyer özellikleri ve ışık geçirgenliğini azaltma kapasitesini artırmıştır. Ayrıca, PHB oranının %30'a kadar çıkarılmasıyla filmlerin esnekliğinde kayda değer bir artış sağlanmıştır. Bunun yanı sıra, filmlerin şeffaflığı ile kristallilik derecesi arasındaki bağlantı ve oksijen geçirgenliği ile elastikiyet modülü arasındaki ilişki de analiz edilmiştir (Pietrosanto ve diğ., 2021).

Pouriman ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada; PLA, PHBV, trietil sitrat (TC) ve epoksi-fonksiyonel stiren akrilat (ESA) içeren on iki farklı formülasyondan, kopma uzaması, reolojik davranışları ve bileşim aralıkları açısından incelenmiş ve öne çıkan dört tanesi seçilmiştir. Bu partiler, üflemeli film ekstrüzyon yöntemiyle tek katmanlı ince filmler haline getirilmiştir. Üretilen filmlerin mekanik dayanımları, oksijen gazı ve nem bariyer kapasiteleri ile görsel özellikleri değerlendirilmiştir. Çalışma, bileşenlerin karışım oranlarının film özellikleri üzerindeki etkilerinin sistematik olarak incelenmesinin oldukça kritik olduğunu göstermiştir. Üretilen filmler, saf PLA'ya kıyasla oksijen ve nem bariyer özelliklerinde belirgin bir iyileşme sergilemiş; ancak bu özellikler saf PHBV'ye göre hâlâ daha düşük kalmıştır (Pouriman ve diğ., 2023).

Kanda ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada; PLA/PHBV karışımları, eriyik karıştırma yöntemiyle hazırlanmış ve ardından saf polimerlerle birlikte morfolojik ve fiziksel özellikleri detaylı biçimde analiz edilmiştir. SEM incelemeleri, iki polimer arasında belirgin ara yüzey boşlukları ve zayıf ara yüzey etkileşimi olduğunu ortaya koymuştur; ayrıca incelenen hiçbir karışımda belirgin bir ko-sürekli yapı gözlemlenmemiştir. Pozitron yok olma ömür spektroskopisi (PALS) ise, SEM görüntülerinde tespit edilenlerden çok daha küçük, nanometre altı çapında boşlukların

varlığını göstermiştir. Bu boşlukların ortalama boyutları ve göreli yoğunlukları PHBV oranı arttıkça artış göstermiştir. Düşük PHBV içeriğinde ortalama boyutta gözlemlenen hafif düşüş, bir miktar kısmi karışabilirliğe işaret edebilir. Karışımlarda PLA'nın camsı geçiş sıcaklığı PHBV oranı yükseldikçe azalmış ve bu durum, belirli miktarda PHBV'nin PLA ile kısmen karıştığını destekler nitelikte değerlendirilmiştir. Isıl iletkenlik değerleri bileşime bağlı olarak değişmiş; PHBV oranının artışı ile birlikte bu değerlerde yükselme gözlenmiştir. Çekme dayanımı ve Young modülü, PHBV oranı yükseldikçe azalma eğilimi göstermiş; her iki mekanik özellik de %10 PHBV içeren karışımda en yüksek değerlere ulaşmıştır. 50/50 ile 10/90 PLA/PHBV oranına sahip karışımlar ise çekme dayanımı ve Young modülü açısından saf polimerlerle benzer ya da daha düşük değerler sergilemiştir (Kanda ve diğ., 2018).

Bartczak ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada; PLA'nın ataktik poli([R,S]-3-hidroksibutirat) (a-PHB) ile harmanlanmasının çekme yeteneği ve darbe dayanımı üzerinde önemli iyileşmeler sağladığı ortaya konmuştur. PLA/a-PHB karışımları, saf PLA gibi biyobozunur özelliktedir ve özellikle gıda ambalajı için umut vadeden bir malzeme olarak değerlendirilmektedir. Ağırlıkça %20'ye kadar a-PHB içeren karışımlar hazırlanmış ve DSC, TGA, SEM, WAXS, DMTA ve çekme testleri gibi çeşitli analizlerle karakterizasyonları yapılmıştır. PLA ile a-PHB'nin kısmen karışabilir olduğu ve faz ayrımı gösteren karışımlar oluşturduğu belirlenmiştir. Karışımlarda, a-PHB oranı arttıkça PLA'nın cam geçiş sıcaklığında hafif bir düşüş gözlenmiştir. SEM analizlerinde, PLA matrisi içerisinde iyi dağılmış, difüz ara yüzeylere sahip mikron altı boyutunda a-PHB damlacıkları tespit edilmiştir. Kısmi karışabilirlik, PLA'nın soğuk kristalleşme ve erime sıcaklıklarında küçük değişiklikler yaratmıştır. Sıkıştırmalı kalıplama veya ekstrüzyon yöntemleriyle üretilen folyolar tamamen amorf yapı göstermiştir. Çekme testleri, elastik modül ve akma gerilmesinde küçük bir düşüş ortaya koyarken, nihai uzama a-PHB oranı arttıkça yükselmiştir. Bu sonuçlar, deformasyon davranışının kırılgandan sünek yapıya geçişiyle ilişkilendirilmiştir. İnce film çekme darbe dayanımı, saf PLA'da yaklaşık 50 kJ/m² iken, 80 PLA/20 a-PHB karışımında yaklaşık 120 kJ/m² seviyesine yükselmiştir (Bartczak ve diğ., 2013).

Miao ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada; Rezene (FEN) yağı ilavesiyle antimikrobiyal özelliğe sahip, PLA ve PHB bazlı biyobozunur bir film geliştirilmiştir. Üç

farklı film üzerinde bariyer ve mekanik özellikler test edilmiştir: PLA-PHB filmi, FEN yağı içeren PLA-PHB filmi (PLA-PHB-FEN) ve EVOH filmi. Bu testlerde OTR, WVP, çekme dayanımı ve kopmada uzama gibi parametreler ölçülmüştür. Ayrıca salım profili, antibakteriyel ve antioksidan kapasiteler gibi aktif özellikler de değerlendirilmiştir. Bulgular, PLA-PHB filminin mekanik açıdan EVOH filmiyle benzer performans sergilediğini; ancak oksijen bariyer özelliğinin daha zayıf olduğunu göstermiştir. PLA-PHB-FEN filminden salınan FEN yağı, E. coli ve Staphylococcus bakterilerinin büyümesini sırasıyla 1.2 ve 1.3 Log CFU/g oranında önemli ölçüde azaltmıştır. PLA-PHB-FEN filmi, özellikle yağlı gıdalar için umut vericidir; çünkü FEN yağının en yüksek salımı (%65 etanolde 38.82 μg/mL) yağ simülasyonlarında gerçekleşmiştir. Üç film türü daha sonra istiridyelerin muhafazasında denenmiş ve uygulamalı sonuçlar elde edilmiştir. Testler, PLA-PHB-FEN filmiyle paketlenen örneklerde aerobik ve anaerobik bakteri yükünün yaklaşık 1 Log CFU/g azaldığını göstermiştir; bu sonuçlar, istiridyelerin pH değeri ve toplam uçucu bazik azot (TVB-N) seviyesi ile doğrulanmıştır. Ayrıca, doku profili analizi ve serbest amino asit miktarlarının ölçümü yapılmıştır. Sonuçlar, PLA-PHB-FEN filminin istiridyelerin raf ömrünü EVOH filmine kıyasla 2-3 gün uzatabileceğini ve ürün kalitesini koruyabileceğini göstermiştir. Bu çalışma, biyobozunur ambalajların sentetik ambalajların yerine geçebileceğine dair önemli bir bakış açısı sunmaktadır (Miao ve diğ., 2019).

3.2. PLA/EVOH ve PHBV/EVOH Karışımları ile Yapılan Gıda Ambalaj Film Çalışmaları

Yüksek lisans tez çalışmasının ikinci ve üçüncü bölümlerinde; ekstrüzyon ve pres yöntemleri ile üretilen PLA/PHBV filmlerinin, işleme performansını artırmak ve bariyer özelliklerini geliştirmek amacıyla literatürde ilk kez, EVOH'un etkisini incelemek için değişen ağılıkça yüzde oranlarla harmanlamak ve çok katmanlı olarak ambalaj film malzemesi üretmek amaçlanmıştır. Yapılan literatür araştırmalarına göre hem farklı oranlarda harmanlanarak hem de katmanlı yapı formunda PLA/PHBV/EVOH film numunelerinin, ekstrüzyon ve pres yöntemleriyle üretilen ve özellikleri incelenen bir çalışmasına rastlanmamıştır. Bu sebeple literatürde yer alan, PLA/EVOH ve PHBV/EVOH çalışmaları ayrı ayrı incelenerek aşağıda sunulmuştur.

Termoform kaplar, üretim, doldurma ve kapatma işlemlerinin kolay olması ve düşük maliyetleri nedeniyle gıda ambalajında yaygın olarak tercih edilmektedir. Ancak, termoform sürecinin levha malzemesinin çeşitli özelliklerini etkilediği bilinmektedir. Bu çalışmada, Belçika'daki gıda ve ambalaj firmalarıyla iş birliği yapılarak, 400 µm kalınlığındaki PLA tek katmanlı ve PLA/EVOH/PLA çok katmanlı levhaların termoformlanmadan önce ve sonra oksijen, karbondioksit ve su buharı geçirgenliği ile kalınlıkları değerlendirilmiştir. Kaplar, 25, 50 ve 75 mm çekme derinliklerinde hazırlanmış; ayrıca köşe yarıçapları değişken ve duvarlarında kaburgalar bulunan iki ek 50 mm'lik kap test edilmiştir. Çekme derinliği arttıkça incelme miktarının da arttığı, özellikle kapların köşe bölgeleri ve 75 mm'lik kapların duvarlarında bu durumun daha belirgin olduğu saptanmıştır. EVOH katmanı, toplam kalınlığın yaklaşık %3'ünü oluşturmuş ve termoformlama öncesi ve sonrası orantılı olarak incelmiştir. PLA ve EVOH'un ko-ekstrüzyon yoluyla birleştirilmesiyle üretilen çok katmanlı levhaların oksijen bariyer performansı, kuru ortamda tek katmanlı PLA'ya kıyasla yaklaşık 35 kat, nemli ortamda ise 22 kat daha iyi bulunmuştur. PLA/EVOH/PLA levhalarının karbondioksit bariyer kapasitesi ise PLA levhalara göre yaklaşık 77 kat daha iyi performans göstermiştir. PLA/EVOH/PLA kaplarının OTR değeri, PLA kaplarına kıyasla (nemli ortamda) 25 mm'lik kap için 26 kat, 50 mm kaplar için 27-30 kat ve 75 mm kap için 36 kat daha düşük ölçülmüştür. Çekme derinliği arttıkça incelme ve yüzey alanının artmasına bağlı olarak OTR değeri yükselmiştir. Ayrıca, PLA/EVOH/PLA yapısına entegre edilen PE bazlı yapışkan katmanlar, yapışkan katmanın kalınlığına bağlı olarak PLA'nın su buharı bariyer performansını 3 ile 5 kat artırabilmiştir. Genel olarak, bu çalışma PLA'nın gıda ambalajında uygulanabilirliğini, özellikle EVOH ile ko-ekstrüzyon sonrası yüksek bariyer özelliklerine sahip ambalaj malzemeleri elde edilmesi bakımından desteklemektedir (Knockaert ve diğ., 2017).

PLA ve EVOH karışımları, PLA'nın bariyer performansını geliştirmek amacıyla eriyik karıştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. EVOH içeriğine bağlı olarak bu karışımların faz morfolojileri ile reolojik davranışları, ısıl ve dinamik-mekanik özellikleri, bariyer kapasiteleri ve mekanik dayanımları detaylı şekilde analiz edilmiştir. Elde edilen bulgular, EVOH'un içerdiği hidroksil gruplarının PLA'nın bozunmasını hızlandırdığını ve bunun sonucunda karışımların viskozite ve morfolojik özelliklerinde değişimler meydana geldiğini ortaya koymuştur. Karışımlarda PLA'nın özgül viskozite değeri,

EVOH oranı arttıkça azalma eğilimi göstermiştir. Yapılan incelemelerde PLA ve EVOH'un belirgin faz ayrımı gösterdiği ve EVOH fazının nispeten küçük alanlar halinde PLA matrisi içinde dağıldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, EVOH'un PLA'nın soğuk kristalleşme kapasitesini artırdığı belirlenmiştir. Su buharı ve oksijen bariyer özelliklerinin EVOH içeriği yükseldikçe doğrusal olarak gelişme gösterdiği de tespit edilmiştir (Gui ve diğ., 2013a).

Farklı oranlarda hazırlanan PP, PLA ve EVOH içeren üçlü karışımlardan döküm filmler üretilmiştir. Bu filmlerin oksijen geçirgenliği ve mekanik özellikleriyle ilişkili olarak ısıl özellikleri detaylı şekilde analiz edilmiştir. Ayrıca film ekstrüzyon işlemi öncesi ve sonrası karışımların morfolojik yapısı incelenmiştir. Döküm yöntemiyle üretilen filmlerin SEM görüntüleri, makine yönünde belirgin bir laminer yapı oluştuğunu ortaya koymuştur. EVOH ve uyumlaştırıcı katkısının kristalleşme davranışı üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Uyumlaştırıcı, PP'nin kristallenmesini desteklerken EVOH'un kristallenme eğilimini ters yönde etkilemiştir. EVOH oranı arttıkça, karışımlarda EVOH'un toplam kristallenme değerlerinde yükselme gözlemlenmiştir. EVOH içeriğinin artışı, oksijen geçirgenliğini azaltmış ve uyumlaştırıcı katkısı, bariyer performansında ilave iyileştirmeler sağlamıştır. Ayrıca EVOH'un kristallik derecesinin, PP'nin değerine kıyasla bariyer ve mekanik özellikler üzerinde daha büyük bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Son olarak, Nishi ve Wang teorisi kullanılarak yapılan analizler, karışım bileşenleri arasında güçlü bir etkileşim olduğunu doğrulamıştır (Amini ve Ebadi-Dehaghani, 2018).

Hidrofilik özellikteki bir kopolimer olan EVOH, PLA matrisine entegre edilerek bariyer özelliklerinin artırılması hedeflenmiş ve bu işlem, tipik ko-ekstrüzyon yerine çift vidalı ekstrüzyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Eritme sırasında PLA'nın ısıl bozunma riskini en aza indirmek amacıyla poli[(etilen)-ko-(metil akrilat)-ko-(glisidil metakrilat)] (PEMG) adlı bir zincir uzatıcı kullanılmıştır. İki eksenli germe işlemi sayesinde PLA-PEMG/EVOH filmlerinin mikro yapısı ve bariyer performansı daha da iyileştirilmiştir. Yapılan deneylerde PEMG'nin, PLA-PEMG karışımının ısıl bozunmasını önemli ölçüde engellediği tespit edilmiştir. Germe işlemi, PLA-PEMG/EVOH80 (PLA/EVOH 100/80) filminin çekme dayanımını artırırken kopmada uzama oranını düşürmüştür. PLA/EVOH karışımının çift vidalı ekstrüderde homojen biçimde karıştığı görülmüş ve EVOH'un PLA matrisi içinde 1-5 μm boyutlarında düzgün bir şekilde dağıldığı belirlenmiştir. EVOH'un

PLA'ya katılması, eritme sırasında su buharı geçirgenliğinde kayda değer iyileşme sağlamıştır. PLA-PEMG ile EVOH'un harmanlanması, saf PLA'nın yaklaşık 250 cc-20 μm/m²-gün-atm olan WVTR değerini PLA-PEMG/EVOH80 filminde yaklaşık 65 cc-20 μm/m²-gün-atm'ye düşürerek yaklaşık %74'lük bir azalma sağlamıştır. Ayrıca, 65 cc-20 μm/m²-gün-atm olan WVTR değeri, 3,5 × 3,5 germe oranı ve 100 %/s hızında gerilen filmde yaklaşık 6,3 cc-20 μm/m²-gün-atm'ye düşerek saf PLA'ya göre yaklaşık %90 oranında bir iyileşme göstermiştir (J. H. Wu ve diğ., 2016).

Poli(etilen-ko-vinil alkol)-graft-poli(3-hidroksibutirat-ko-hidroksivalerat) (EVOH-g-PHBV), uyumsuz EVOH üzerine PHBV'nin katalizör yardımıyla aşılanması yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu işlem, yüksek sıcaklıklarda ve eriyik fazda gerçekleştirilmiştir. Kalay(II) bis(2-etilheksanoat) (Sn(Oct)2) ve 1,5,7-Triazabisiklo[4.4.0]dek-5-en (TBD) katalizörlerinin seçimi ile öncelikle bir iç karıştırıcıda yapılan denemelerle desteklenmiştir. Katalizör miktarı, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi parametreler optimize edilerek, ko-rotasyonlu çift vidalı ekstrüderde uygulanacak reaktif ekstrüzyon koşulları belirlenmiştir. 180 °C ile 220 °C arasındaki yüksek sıcaklıklarda ve yoğun karıştırma altında yapılan işlemler, kısa süreli bekleme koşullarında dahi EVOH üzerine PHBV'nin etkin şekilde aşılanmasına olanak tanımıştır. Elde edilen kopolimerlerin karakterizasyonu için reolojik, ısıl ve morfolojik incelemeler yapılmıştır. Molekül ağırlıkları, büyüklükçe ayırma kromotografisi (SEC) yöntemiyle analiz edilmiştir. SEM görüntülemeleri, katalizörlü ve katalizörsüz ekstrüzyonla elde edilen karışımların kriyojenik olarak kırılmış yüzeyleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Çoğu deneysel koşulda, ince mikro faz ayrımı gösteren uyumlu karışımlar elde edilmiştir; ancak başarılı aşılanmış kopolimerler, yalnızca belirgin ve kontrollü koşullarda üretilebilmiştir (Sadik ve diğ., 2012).

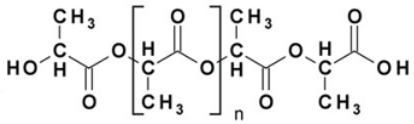
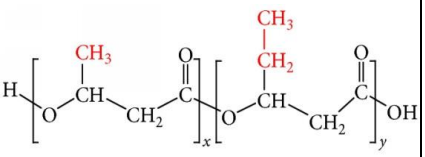
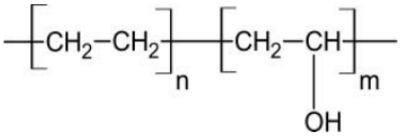
4. MALZEME VE YÖNTEM

Yüksek lisans tez çalışmasının bu bölümünde, kullanılan malzemeler ve bu malzemelere ait temel özellikler açıklanmış; hazırlanan biyopolimer karışımlarının ve elde edilen film formundaki örneklerin üretim süreçleri ile formülasyonlarına yer verilmiştir. Ayrıca, üretilen polimer karışımları ve harmanlanarak elde edilen filmlerin çeşitli özelliklerinin belirlenmesi amacıyla uygulanan karakterizasyon yöntemleri detaylı biçimde sunulmuştur.

4.1. Malzemeler

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan PLA NatureWorks LLC firmasından, PHBV TianAn Biopolymer ENMAT firmasından, EVOH kopolimeri Kuraray firmasından tedarik edilmiştir. Tez kapsamında kullanılan malzemeler ve bu malzemelere ait özellikler Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Tez çalışmasında kullanılan malzemeler ve özellikleri

Malzeme	Firma Bilgisi	Kimyasal Yapısı	Özellikleri
PLA	NatureWorks LLC		**Form:** Pelet **Yoğunluk:** 1,24 g/cm^3 **Erime Noktası:** 155 °C **MFI Değeri:** 6 g/10 dk
PHBV	TianAn Biopolymer ENMAT		**Form:** Pelet **Erime Noktası:** 175-180 °C **MFI Değeri:** 12-25 g/10 dk
EVOH	Kuraray		**Form:** Pelet **Etilen İçeriği:** %32 **Yoğunluk:** 1,12-1,22 g/cm^3 **Erime Noktası:** 140-220 °C

4.2. Yöntem

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, laboratuvar ölçekli üretim çalışmaları üç bölümde gerçekleştirilmiştir. Birinci bölümde; PLA/PHBV polimer karışımları, kontrol örneğini belirmek amacıyla farklı oranlarda hazırlanmıştır. İkinci bölümde; EVOH'un etkisini incelemek için değişen ağılıkça yüzde oranları ile kontrol örneği bileşimi harmanlanmış ve film üretimi gerçekleştirilmiştir. Üçüncü bölümde ise; EVOH'un biyobozunur ambalaj filmlerine etkisini katkı olarak değil ayrı bir katman olarak incelemek amacıyla iki katmanlı filmler üretilmiştir.

4.2.1. PLA/PHBV Polimer Karışımlarının Hazırlanması

Bu aşamada; saf PLA, saf PHBV ve PLA/PHBV biyopolimer karışımları, Xplore marka dikey konumlandırılmış bir çift vidalı mikro-harmanlayıcı kullanılarak hazırlanmıştır. Eriyik harmanlama işleminden önce hem PLA hem de PHBV 24 saat boyunca 80 °C'de vakumlu etüv içerisinde kurutulmuştur. Biyopolimerlerin harmanlama esnasındaki ekstrüzyon parametreleri, 180 °C kovan sıcaklığı, 100 rpm vida hızı ve 2 dakika alıkonma süresi şeklindedir. Bu karışımların üretim sürecinde kullanılan laboratuvar ölçekli Xplore marka ekstrüder Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Tez çalışmasında kullanılan Xplore marka mikro-harmanlama cihazı

Bileşikler ekstrüderden çubuk formunda alınmış ve daha sonra bir peletleme makinesi kullanılarak peletlenmiştir. Elde edilen peletler, laboratuvar ölçekli basınçlı sıcak pres kalıplama yöntemiyle film haline getirilmiştir. Laboratuvar ölçekli otomatik basınçlı sıcak pres süreç parametreleri ön deneme çalışmaları sonucu; 180 °C sıcaklık, 60 bar basınç ve 1,40 dakika pişirme süresi olacak şekilde belirlenmiştir. Şekil 4.2'de çalışma kapsamında kullanılan pres gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Tez çalışmasında kullanılan basınçlı sıcak pres cihazı

Üretim süreci tamamlanan saf PLA, saf PHBV ve farklı oranlardaki PLA/PHBV film örnekleri (PLA, PHBV, 80PLA/20PHBV, 70PLA/30PHBV, 50PLA/50PHBV) Tablo 4.2'de verilen polimer bileşimlerine göre üretilmiş ve karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Polimer karışımlarının mekanik özellikleri incelenmiş ve kontrol örneği (70PLA/30PHBV), olarak seçilmiştir. EVOH katkılı film örneklerinin, eriyik harmanlama yöntemiyle gerçekleştirilen üretim çalışmalarına devam edilmiştir.

Tablo 4.2. Üretilen polimer karışımlarının yüzde bileşimleri ve kodları

Numune Kodu	Bileşenler	Bileşen Oranları (%)
PLA	PLA	100
PHBV	PHBV	100
EVOH	EVOH	100
PLA/PHBV	PLA/PHBV	80/20
PLA/PHBV	PLA/PHBV	70/30
PLA/PHBV	PLA/PHBV	50/50

4.2.2. PLA/PHBV/EVOH Filmlerinin Hazırlanması

PLA, PHBV ve EVOH polimer karışımları hazırlanmadan önce tüm bileşenler, nemin varlığını ortadan kaldırmak amacıyla vakumlu etüvde 12 saat boyunca 80 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Polimer karışımları, eş dönen çift vidalı laboratuvar ölçekli ekstrüdere besleme hunisi aracılığıyla beslenmiştir. Ekstrüzyon işleminde kovan sıcaklığı 180 °C, vida hızı 100 rpm ve karıştırma süresi 2 dakika olan parametreler uygulanmıştır. Hazırlanan polimer karışımlar, ekstrüderden çubuk formunda alınmış ve peletleme

makinesi yardımıyla pelet formuna getirilmiştir. Elde edilen bu peletler, numunelerin hazırlanması için kullanılan laboratuvar ölçekli sıcak pres varlığında film formuna dönüştürülmüştür. Otomatik sıcak pres işlemi esnasında basınç 60 bar, sıcaklık 180 °C ve pişirme süresi 1,40 dakika olan parametreler uygulanmıştır. Üretilen ambalaj film karışımlarına ait bileşimler, ağırlıkça yüzde olarak Tablo 4.3'te verilmiştir.

Yapılan karakterizasyon testlerinin sonuçları değerlendirildiğinde 70PLA/30PHBV karışımı kontrol örneği olarak seçilmiş ve EVOH'un etkisini incelemek için değişen ağılıkça yüzde (%3, 5, 10, 15 ve 20) oranları kontrol örneğine eklenmiştir. Eriyik harmanlama yöntemiyle elde edilen film örnekleri için karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Polimer karışımlarının mekanik özellikleri incelenmiş ve EVOH'un, biyobozunur ambalaj filmlerine etkisini katkı olarak değil ayrı bir katman olarak incelemek ve karşılaştırmak amacıyla üretim çalışmalarına devam edilmiştir.

Tablo 4.3. Üretilen polimer karışımlarının yüzde bileşimleri ve kodları

Örnek Kodu	Bileşenler	Bileşen Oranları (%)
PLA/PHBV/EVOH	70PLA/30PHBV/3EVOH	97 (70/30)/3
PLA/PHBV/EVOH	70PLA/30PHBV/5EVOH	95 (70/30)/5
PLA/PHBV/EVOH	70PLA/30PHBV/10EVOH	90 (70/30)/10
PLA/PHBV/EVOH	70PLA/30PHBV/15EVOH	85 (70/30)/15
PLA/PHBV/EVOH	70PLA/30PHBV/20EVOH	80 (70/30)/20

4.2.3. PLA/PHBV/EVOH Çok Katmanlı Filmlerin Hazırlanması

PLA, PHBV ve EVOH çok katmanlı film formları hazırlanmadan önce tüm bileşenler, nemin varlığını ortadan kaldırmak amacıyla vakumlu etüvde 12 saat boyunca 80 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Çok katmanlı filmlerin hazırlanabilmesi için öncelikle; saf PLA, saf PHBV, saf EVOH, 70PLA/30PHBV ve yüzde olarak ağırlıkça farklı oranlarda EVOH'un eklenmesi sonucunda eriyik harmanlama yöntemiyle elde edilen 70PLA/30PHBV/EVOH polimer karışımları, eş dönen çift vidalı laboratuvar ölçekli ekstrüderde harmanlanmıştır. Ekstrüzyon işlemi esnasında, kovan sıcaklığı 180 °C, vida hızı 100 rpm ve karıştırma süresi 2 dakika olan parametreler uygulanmıştır. Hazırlanan polimer karışımlar, ekstrüderden çubuk formunda alınmış ve peletleme makinesi

yardımıyla pelet formuna getirilmiştir. Elde edilen bu peletler, numunelerin hazırlanması için kullanılan laboratuvar ölçekli sıcak pres varlığında film formuna dönüştürülmüştür. Otomatik basınçlı sıcak pres işlemi esnasında basınç 60 bar, sıcaklık 180 °C ve pişirme süresi 1,40 dakika olan parametreler uygulanmıştır. Saf EVOH'un laboratuvar ölçekli film üretim denemeleri sonucunda, otomatik basınçlı sıcak pres süreç parametrelerinin değiştirilmesi gerekmiştir. Bu süreç için kullanılan pelet malzemenin miktarı 4 grama, çalışma sıcaklığı 200 °C'ye ve pişirme süresi 30 dakikaya çıkartılmıştır. Ayrı ayrı üretimi gerçekleşen ince filmlerin, katmanlı bir yapıya dönüşmesi ve birleştirilmesi aşamasında da basınçlı sıcak pres kullanılmıştır. Üretilen ambalaj film karışımlarına ait bileşimler, ağırlıkça yüzde olarak Tablo 4.4'te verilmiştir. EVOH'un etkisini ayrı bir katman olarak incelemek amacıyla karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.4. Üretilen polimer karışımlarının yüzde bileşimleri ve kodları

Örnek Kodu	Bileşenler	Bileşen Oranları (%)
PLA/EVOH	PLA/EVOH	-
PHBV/EVOH	PHBV/EVOH	-
(PLA/PHBV)/EVOH	70PLA/30PHBV/EVOH	70/30
(PLA/PHBV/EVOH)/EVOH	70PLA/30PHBV/3EVOH/EVOH	97 (70/30)/3
(PLA/PHBV/EVOH)/EVOH	70PLA/30PHBV/5EVOH/EVOH	95 (70/30)/5
(PLA/PHBV/EVOH)/EVOH	70PLA/30PHBV/10EVOH/EVOH	90 (70/30)/10

4.3. Karakterizasyon

4.3.1. Çekme Testi

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, biyopolimer karışımlarına ait film numunelerinin çekme dayanımı ve kopma uzaması ASTM D 882 standardına göre Instron Trademark test cihazı ile 10 mm/dk çekme hızında ve 5 kN yük hücresinde (oda sıcaklığında) gerçekleştirilmiştir. Film numuneleri 20 mm genişliğinde, 10 mm kalınlığında ve 80 mm uzunluğunda hazırlanmıştır. Elde edilen bu verilerden mekanik özellikler saptanmış ve sonuçların değerlendirilmesi amacıyla "Bluehill®" programı kullanılmıştır. Film formunda üretilen her karışım için en az beş numune test edilmiş ve bu sonuçlar doğrultusunda karışımların ortalama değerleri ve standart sapmaları belirlenmiştir.

4.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, biyopolimerler karışımlarına ait film numunelerinin ısıl özellikleri Mettler Toledo DSC1 Star cihazı kullanılarak incelenmiştir. Testler, 30 ml/dk azot gazının beslendiği ve yaklaşık 5-10 mg ağırlığındaki numunelerin alüminyum kapların içinde bulunduğu bir ortamda gerçekleştirilmiştir. Belirlenen 10 °C/dk ısıtma hızıyla, 25 °C ortam sıcaklığından 250 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Ardından 5 dakika bekletilmiştir, daha sonra 250 °C'den 25 °C'ye soğutulmuştur. Film formundaki biyopolimer karışım numunelerinin, ısıl özelliklerine dair yorum yapabilmek için cam geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), soğuk ve eriyik kristalleşme sıcaklıkları DSC termogramlarından saptanmıştır. Genellikle, ilk ısıtma taraması tüm numunelerin mevcut ısıl geçmişini silmek için kullanılmıştır. T_m ve kristalinite derecesini (X_c) değerlendirmek için ise ikinci ısıtma taramasındaki verilerden yararlanılmıştır. X_c aşağıdaki Denklem (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\omega_f * \Delta H_m^0} \tag{4.1}$$

Denklemde yer alan ΔH_m her numune için erime entalpisini (J/g), ΔH_c kristalleşme entalpisini, ω_f karışımlardaki dağılmış fazın ağırlık kesrini ve ΔH_m^0 matrisin (J/g) füzyon entalpisini ifade etmektedir. PLA'nın %100 kristal olduğu durumda füzyon entalpisi (ΔH_m^0) 293,1 J/g olarak kullanılmıştır.

4.3.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Biyopolimer karışımlarına ait film numunelerinin ısıl özellikleri Mettler Toledo TGA1 Star cihazı kullanılarak incelenmiştir. Numunelere ait başlangıç, bitiş ve ortalama olmak üzere ayrışma sıcaklıkları azot gazının varlığında hesaplanmıştır. Ayrıca numunelerin %5, %10 ve %50 oranlarında uğradığı ağırlık kayıplarına ilişkin sıcaklıklar (T_{d5}, T_{d10}, T_{d50}), bozunma sıcaklığı (T_{max}) ve kalıntı miktarı TGA eğrilerinden belirlenmiştir. Yaklaşık olarak 5-10 mg ağırlığındaki numuneler 10 °C/dk ısıtma hızıyla, 25 °C oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar ısıtılmıştır.

4.3.4. Temas Açısı

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, biyopolimer karışımlarına ait film numunelerinin, ıslanabilirlik özelliklerini ve yüzeylerin ıslanma davranışlarını gözlemlemek amacıyla Attention Theta Lite cihazı kullanılmıştır. Mevcut analiz metodu, temas açısı değerleri asılı damlacık yöntemi prensibi esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan her ölçüm için raporlanan sonuçlar oda sıcaklığında ve yaklaşık olarak 10µL ultra saf su damlacığı kullanılarak elde edilmiştir. Film numunelerinin en az 5 farklı noktasından alınan ölçüm değerleri için, ortalama bir değer ve standart sapma verileri hesaplanmıştır.

4.3.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Karışımlarına ait film numunelerinin bileşenleri arasındaki kimyasal etkileşimleri değerlendirmek amacıyla, ATR ünitesine sahip Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR cihazı kullanılmıştır. Polimer karışımları sonucunda elde edilen film numuneleri, delaminasyon sorunlarını önlemek için rutin analizlerde tercih edilen elmas kristal bir yüzeye yerleştirildikten sonra 4 cm^{-1} çözünürlükle 650 ile 4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında taramalar yapılarak gerçekleştirilmiştir.

4.3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Biyopolimer karışımlarına ait film numunelerinin morfolojisi yüksek çözünürlüklü Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM, QUANTA 400 F) ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarından hizmet alımı ile gerçekleştirilmiştir. Kırılma yüzeylerinden alınan numunelere, alan boyunca altın kaplama uygulanmış ve yüklenmeyi önlemek amaçlanmıştır.

4.3.7. Su Buharı Geçirgenlik Testi (WVTR)

Film numunelerinin bariyer özelliklerini değerlendirmek amacıyla WVTR testi gerçekleştirilmiştir. Test, %100 bağıl nem ortamında, 500 ila 100.000 g/(m²·gün) aralığında, ASTM D6701 standardına uygun olarak Mocon Permatran-W® 101K cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntem hem sıcaklık hem de bağıl nemin hassas bir şekilde kontrol edilmesine olanak tanıdığı ve böylece deneysel değişkenliği en aza indirdiği için

tercih edilmiştir. Ayrıca, test yöntemi tek katmanlı veya çok katmanlı sentetik veya doğal polimerlerden yapılmış filmler, dokusuz yüzeyler ve filmle kaplanmış dokusuz yüzeyler için, 3 mm (0,1 inç) kalınlığa kadar olan malzemelere uygulanmaya uygundur.

4.3.8. Oksijen Geçirgenlik Testi (OTR)

Film numunelerinin, gaz bariyer özelliklerini değerlendirmek ve farmasötik ürünlerde bozulmaya neden olan oksidatif bozulma, renk değişimi, besin değeri kaybı, tat ve koku bozukluklarını öngörmek amacıyla OTR testi gerçekleştirilmiştir. Test, düz yüzeyli malzemelerde 0,05-500000 cm^3/m^2.24saat.bar aralığında, ISO 15105-1 analiz standardına göre farklı basınç yöntemlerine uygun olan Labtink/VAC-V2 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. PLA/PHBV Polimer Karışımlarının Karakterizasyon Test Sonuçları

5.1.1. Çekme Testi Sonuçları

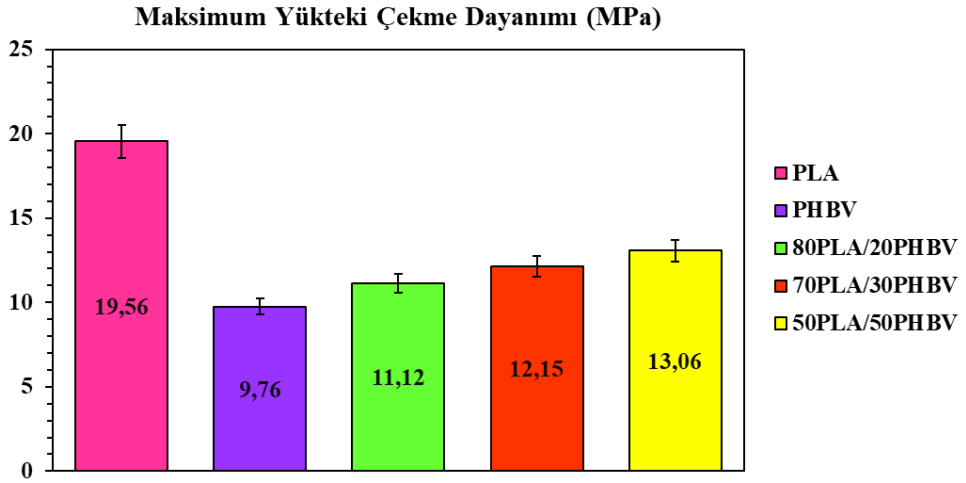
Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, ekstrüzyon yöntemi ile üretimi gerçekleştirilen film örneklerinin mekanik özelliklerini incelemek amacıyla çekme testleri yapılmıştır. Maksimum yükteki çekme dayanımı (MPa) Şekil 5.1'de, maksimum yükteki kopma uzama miktarı (%) Şekil 5.2'de ve Young modülü değerleri Şekil 5.3'te grafik olarak verilmiştir.

Saf PLA ve saf PHBV polimerlerine ait maksimum yükteki çekme dayanımı sonuçları incelendiğinde, farklı oranlarda bir araya getirilen PLA ve PHBV polimerlerinin, malzemenin mekanik performansı üzerinde oldukça belirleyici bir etkisi olduğu görülmektedir. Saf PLA örneğinin yaklaşık olarak 19,56 MPa değerinde bir çekme dayanımı sunduğu görülmüştür. Bu yüksek değer, PLA'nın yapısal olarak sert ve rijit bir biyopolimer olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak literatürde de belirtildiği gibi, PLA bu sertliğe rağmen süneklikten yoksundur ve kırılgan bir karaktere sahiptir (Arrieta ve diğ., 2013). Özellikle film formundaki PLA, genellikle düşük deformasyon kabiliyetine ve çatlak oluşumuna yatkın bir yapı sunmaktadır.

Bunun yanında, saf PHBV film örneği yalnızca 9,76 MPa değerinde çekme dayanımı sergilemiştir. Bu düşük değer, PHBV'nin kristallik derecesi ve sınırlı moleküler hareketliliği ile ilişkilendirilebilir. Kristalin bölgeler, amorf fazlara göre daha düzenli bir yapı sergilese de dış kuvvetin etkisi altında daha az enerji emme kapasitesine sahiptir. Bu durum, PHBV'nin yük altında plastik deformasyon geliştirmeden ani kırılmalar yaşamasına yol açar. Li ve arkadaşları (2003) tarafından yürütülen kapsamlı çalışmada, PHBV'nin ısıl bozunma süreci üç temel analiz yöntemiyle (TG, TG-FTIR, Py-GC/MS) incelenmiştir. PHBV'nin bozunmasının esas olarak ester bağlarının rastgele kopmasıyla başladığını ve bu sürecin, krotonik asit ve çeşitli düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşiklerin oluşumuna yol açtığını ortaya koymuştur. Bu bozunma mekanizması, polimerin moleküler yapısında hızlı ve düzensiz bir çözülmeye neden olmakta, bu da mekanik bütünlüğün kaybıyla sonuçlanmaktadır. Elde edilen verilere göre, PHBV'nin 3-

hidroksivalerat (HV) içeriği arttıkça bozunma sıcaklığı düşmektedir. Düşük bozunma sıcaklığı, film formundaki ürünlerde erken oksidatif çözülme ve çatlak oluşumu gibi problemleri beraberinde getirebilir. Bu tür ısıl zayıflıklar, özellikle çekme testleri sırasında polimerin gevrek ve çatlamaya yatkın bir davranış sergilemesine neden olur (S. D. Li ve diğ., 2003). Ayrıca, kristalinite derecesinin yüksek olması PHBV'nin işlenebilirliğini de zorlaştırmakta, bu da ekstrüzyon ya da film üretimi gibi süreçlerde düzgün faz dağılımını engelleyerek, son ürünün yapısal homojenliğini olumsuz etkilemektedir. Sonuç olarak, PHBV'nin düşük çekme dayanımı; yalnızca moleküler yapı özelliklerinden değil, aynı zamanda işleme sırasında ortaya çıkan mikroyapısal dengesizliklerden de kaynaklanmaktadır. Bu bağlamda PHBV, mekanik açıdan zayıf bir profil sergilese de PLA gibi rijit polimerlerle uygun oranlarda karıştırıldığında yapısal dengeyi sağlamaya yardımcı olabilmektedir.

PLA'ya düşük miktarda PHBV ilave edilmesiyle elde edilen 80PLA/20PHBV polimer karışımına ait dayanım değeri, saf PLA'ya göre belirgin şekilde düşmüştür. Bu durum, iki fazın birbirine tam olarak entegre olamadığını ve fazlar arası sınırda gerilim birikimi oluştuğunu düşündürmektedir. Zhao ve arkadaşları (2013), düşük oranlı PHBV katkılarının PLA'nın matrisine sınırlı uyum sağladığını, bu nedenle dayanımın beklenenden düşük olabileceğini vurgulamaktadır (H. Zhao, Cui, Sun, ve diğ., 2013). 70PLA/30PHBV polimer karışımından meydana gelen film örnekleri, mekanik özellikler açısından en dengeli sonuçları sunmaktadır. PLA ile PHBV arasında yeterli faz uyumu sağlandığında, mikroyapıdaki gerilim dağılımı daha dengeli olur ve bu da malzemenin yük altındaki performansını artırır. Literatürdeki araştırmalar incelendiğinde, en uygun mekanik performansın elde edildiği karışım oranının 70PLA/30/PHBV olarak tanımlandığı görülmektedir (Arrieta ve diğ., 2013; Kanda ve diğ., 2018). Özellikle mikro ölçekte fazlar arası geçişlerin homojenleşmesi, dayanımı artıran en önemli etkenler arasında yer alır. Polimer karışımındaki PHBV oranı %50'ye ulaştığında ise çekme dayanımı bir miktar daha yükselmiştir. Bu sonuç, PHBV'nin katkı oranı arttıkça yapının sertlik kazandığını gösterebilir. Ancak bu artışın devamlılık arz etmemesi, yani doğrusal olmaması, faz ayrışması ve kristalin bölgelerde çatlak başlangıcı risklerinin oluşabileceğini düşündürmektedir. Naseem ve arkadaşları (2022), yüksek PHBV içeriğinin uzun vadede mekanik bütünlüğü bozabileceğini, özellikle çok fazlı yapının homojenliğini etkileyebileceğini raporlamıştır (Naseem ve diğ., 2022).



Şekil 5.1. PLA, PHBV ve farklı oranlardaki PLA/PHBV filmlerinin maksimum yükteki çekme dayanımı değerleri

Şekil 5.2'deki maksimum yükteki kopma uzama (%) grafiği incelendiğinde, elde edilen sonuçlar, polimer fazlarının oranlarının yalnızca dayanım değil, aynı zamanda esneklik gibi kritik mekanik özellikler üzerinde de etkili olduğunu göstermektedir. Saf PLA için maksimum yükteki kopma uzama değeri %1,57 ile en yüksek değeri sunmaktadır. PLA'nın esnekliği sınırlı olsa da belirli ölçüde deformasyon geliştirebilmesi, amorf faz oranının etkisiyle açıklanabilir. Bununla birlikte, yüksek cam geçiş sıcaklığı ve zincir yapısının sertliği nedeniyle kırılganlığı yüksektir (Arrieta ve diğ., 2013).

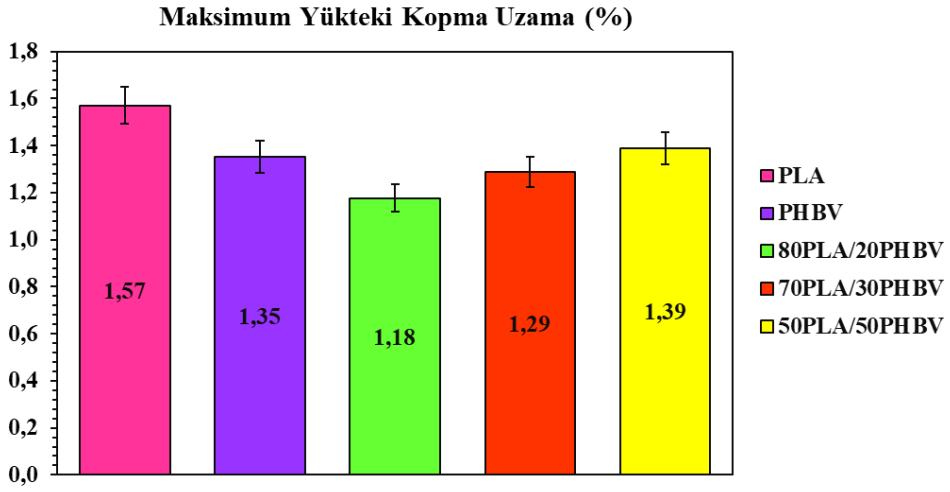
Saf PHBV ise %1,35 değerinde kopma uzama değeri göstererek, PLA'dan daha düşük bir deformasyon kapasitesi sergilemiştir. PHBV'nin kristallik derecesi ve faz yapısının zincir hareketliliğini engellemesi, bu sınırlı sünekliğin temel nedenidir. Ayrıca PHBV'nin kristalin yapısının, yük altındaki moleküler hareketi baskıladığı ve çatlak oluşumuna karşı direncinin düştüğü belirtilmiştir. PHBV'nin ısıl bozunma eğilimlerinin, özellikle HV (3-hidroksivalerat) içeriğinin artışıyla birlikte daha erken sıcaklıklarda başladığı tespit edilmiştir. HV oranı yükseldikçe, kopolimerin kristallik derecesi azalmakta, amorf faz içeriği artmakta ve buna bağlı olarak polimer zincirleri ısı karşısında daha az direnç gösterebilmektedir. Bu durum, zincirler arası bağların zayıflaması ve sıcaklık etkisiyle rastgele kopma mekanizmasının hızlanmasına neden olur. Zincirlerin ortalama uzunluğunun azalması, segmental hareket kabiliyetini sınırladığı gibi, yük taşıma kapasitesini de düşürmektedir. Bu nedenle malzeme, elastik şekil değişimi gösterecek kadar direnç sunamadan ani kırılma ile sonuçlanan gevrek bir davranış sergiler. Bu

mekanizma, çekme testi sırasında gözlemlenen düşük uzama oranlarını da açıklamaktadır (Chen ve Patel, 2012; S. D. Li ve diğ., 2003).

PHBV'nin düşük oranlarda PLA'ya katılmasıyla elde edilen 80PLA/20PHBV polimer karışımına ait film örneklerinin esneklik performansında da kayda değer bir azalma gözlemlenmiştir. Bu düşüş, fazlar arası bağlanmanın zayıf olması ve kırılgan PHBV segmentlerinin, yapının homojenliğini bozmasıyla ilişkilendirilebilir.

%70 PLA ve %30 PHBV içeren film örnekleri, yapılan deneysel gözlemler sonucunda hem amorf hem de kristalin fazların birbirine uyumlu bir şekilde entegre olduğunu ortaya koymaktadır. Fazlar arası bu yapısal bütünlük, malzemenin dış yükler altındaki performansını doğrudan etkileyen önemli bir faktördür. Kanda ve arkadaşları (2018) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, benzer orandaki PLA/PHBV karışımlarının mikroyapısal morfolojileri SEM ile incelenmiş ve %30 PHBV katkısının PLA matrisinde homojen bir dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Bu homojenlik, fazlar arası ara yüzey gerilimlerinin düşmesine, dolayısıyla iç yapıda oluşabilecek mikro-çatlakların baskılanmasına olanak tanımaktadır. Böylece hem malzemenin çatlamaya karşı direnci artmakta, hem de yük altında daha fazla deformasyon yapabilme kabiliyeti kazanmaktadır (Kanda ve diğ., 2018). Ayrıca bu orandaki PHBV katkısı, PLA'nın karakteristik kırılgan davranışını yumuşatarak malzemenin plastik deformasyon yeteneğini belirgin şekilde iyileştirmektedir.

PLA/PHBV polimer karışımlarında, PHBV oranı %50 seviyesine ulaştığında, grafikte kopma uzaması değerinde belirgin bir artış gözlenmektedir. Bu artış, ilk bakışta malzemenin daha sünek bir davranış sergilediği ve yapının daha fazla deformasyon toleransı geliştirdiği izlenimini verebilir. Ancak bu durumun yalnızca yüzeysel bir iyileşme olduğu unutulmamalıdır; polimer fazlarının morfolojik dengesi ve ısıl bozunma davranışı gibi kimyasal yapıyı etkileyen parametreler bu sonucu farklı şekillerde etkilemektedir. Sudesh ve arkadaşları (2000), PHBV'nin HV oranı arttıkça kristallik oranının azaldığını ve bu durumun hem ısıl stabiliteyi hem de mekanik dayanımı olumsuz etkilediğini raporlamıştır. Bu azalan kristalin faz, ilk etapta daha fazla uzamaya izin verse de, bozunma ürünlerinin ve düşük molekül ağırlıklı fraksiyonların artması nedeniyle mikro ölçekte çatlak başlangıçlarına zemin hazırlamaktadır (Sudesh ve diğ., 2000).



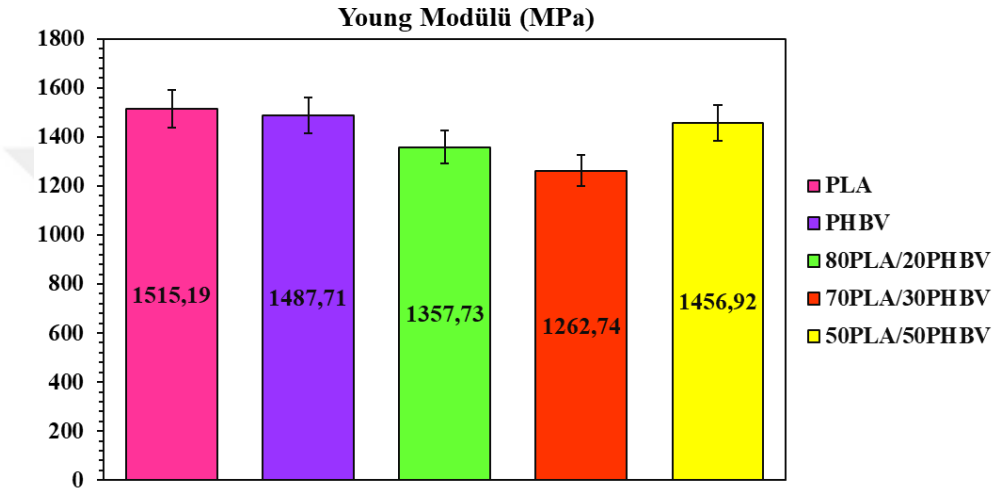
Şekil 5.2. PLA, PHBV ve farklı oranlardaki PLA/PHBV filmlerinin maksimum yükteki kopma uzama değerleri

Şekil 5.3'teki Young modülü değerlerini içeren grafik; saf PLA'nın, saf PHBV'nin ve farklı oranlardaki PLA/PHBV polimer karışımlarına ait örneklerin elastik deformasyona karşı gösterdiği direnci ifade etmektedir. Özetle, çekme kuvveti uygulandığında malzemenin ne kadar sertlik gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Saf PLA (1515,19 MPa) ve saf PHBV (1487,71 MPa) film örnekleri, elastik modül bakımından oldukça yüksek değerlere sahiptir. Bu durum, her iki polimerin de kristalin iç yapılarının yük altında esnemeye karşı güçlü direnç gösterdiğini işaret etmektedir. PLA, T_g (~60-65°C) ve kristalin segmentlere sahip bir yapıdadır; bu da yüksek modül değerine katkı sağlayan bir faktördür (Arrieta ve diğ., 2013). Elastik deformasyona karşı yüksek direnç gösteren PHBV polimeri için moleküler zincirlerin hareket etme kabiliyeti sınırlıdır (Sudesh ve diğ., 2000).

PLA/PHBV polimer karışımına, %20 oranında PHBV katılmasıyla elastik modülde azalma gözlemlenmiştir. Bu düşüş, PLA matrisine entegre edilen PHBV zincirlerinin, yapısal bütünlüğü yeterince destekleyememesinden kaynaklanabilir. Zhao ve arkadaşları (2013), bu tür düşük oranlı PHBV katkılarının, modül açısından dezavantaj oluşturabileceğini vurgulamıştır (H. Zhao, Cui, Sun, ve diğ., 2013). Polimer karışımlarındaki PHBV oranının %30'a çıkarılmasıyla birlikte elastik modülde daha belirgin bir düşüş yaşanmıştır. Bu oran, her ne kadar uzama ve çekme dayanımı açısından dengeli kabul edilse de kristalin fazların zayıfladığı ve daha fazla amorf yapının hakim

olduğu bir sistem ortaya çıkarmaktadır. Li ve arkadaşlarının (2003) çalışmasında, HV oranı arttıkça PHBV'nin ısıl kararlılığının ve kristalin faz oranının düştüğü belirtilmiştir; bu durum, modül değerlerinin azalmasıyla da uyumludur (S. D. Li ve diğ., 2003). 50PLA/50PHBV polimer karışımına ait film örneklerinde ise PHBV oranının %50'ye ulaşması sonucunda Young modül değeri tekrar yükselişe geçmiştir. Bu artış, iki fazın oran açısından dengeye ulaşması ve PHBV'nin kristallik özelliğinin yapıya daha baskın biçimde katkı sağlamasıyla açıklanabilir.



Şekil 5.3. PLA, PHBV ve farklı oranlardaki PLA/PHBV filmlerinin Young modülü değerleri

5.1.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Sonuçları

PLA, biyobozunur yapısı ve işlenebilirliği nedeniyle yaygın şekilde kullanılan bir polimerdir. Literatürde saf PLA'nın T_g değerinin genellikle 55-65 °C arasında değiştiği bildirilmektedir (Bazan ve diğ., 2024). Bu çalışmada, saf PLA için 60,27 °C olarak ölçülen T_g değeri literatürle uyumludur. PHBV'nin T_g değeri ise genellikle çok düşük olduğundan, DSC analizlerinde çoğunlukla belirgin bir geçiş noktası gözlemlenmemektedir (Lacoste ve diğ., 2020). PHBV oranının artmasıyla karışımlarda T_g değerlerinin düşmesi, sistemdeki amorf segmentlerin hareketliliğinin arttığını ve iki polimer arasında belirli bir seviyede moleküler uyumluluk olduğunu düşündürmektedir. Şekil 5.4'te ve Tablo 5.1'de DSC eğrilerinden elde edilen ısıl veriler incelendiğinde; 80PLA/20PHBV karışımında T_g değerinin 42,97 °C, 70PLA/30PHBV örneğinde 38,46 °C ve 50PLA/50PHBV örneğinde ise 29,44 °C olduğu görülmektedir. Bu düşüş,

karışım içerisindeki moleküler düzeydeki etkileşimlerin bir sonucudur. Özellikle PHBV'nin, PLA'nın amorf zincirleri arasına girerek segmentlerin daha kolay hareket etmesine imkân tanıdığı, yani kısmen plastikleştirici etkisi gösterdiği söylenebilir (Remila ve diğ., 2025). %20, %30 ve %50 oranındaki PHBV miktarı, PLA'nın camsı fazını bozmakta ve zincirler arası etkileşimleri zayıflatarak, T_g'nin daha düşük sıcaklıklarda bir yumuşama noktası göstermesine neden olmaktadır. Bu tür bir düşüş, sadece faz davranışlarının ısıl etkisi olarak değerlendirilmemelidir; aynı zamanda mekanik özelliklerin de değişeceğini hatırlatmaktadır. T_g'nin düşmesi, PLA esaslı karışımın daha esnek, ancak potansiyel olarak daha düşük ısı dayanımına sahip hâle gelmesine yol açabilir.

Kristallenme sıcaklığı (T_c) incelendiğinde, saf PLA'nın 126,11 °C olduğu tespit edilmiştir. PHBV ilavesiyle birlikte bu değerlerde anlamlı bir düşüş gözlemlenmiştir: 80PLA/20PHBV polimer karışımı için T_c değeri 111,61 °C, 70PLA/30PHBV'de 109,67 °C ve 50PLA/50PHBV'de 102,62 °C'dir. Bu düşüş, PHBV'nin PLA zincirlerinin düzenli kristal yapı oluşturma davranışını etkilemeye başladığını göstermektedir. Daha açık bir ifadeyle, PHBV varlığı kristalizasyon sürecini daha düşük sıcaklık aralığına kaydırarak PLA'nın soğuk kristallenmeşini (cold crystallization) kolaylaştırmaktadır. PHBV'nin bu etkiyi zincir hareketliliğini artırarak veya PLA için bir tür heterojen kristal çekirdekleştirici ajan gibi davranarak gerçekleştirdiği düşünülmektedir.

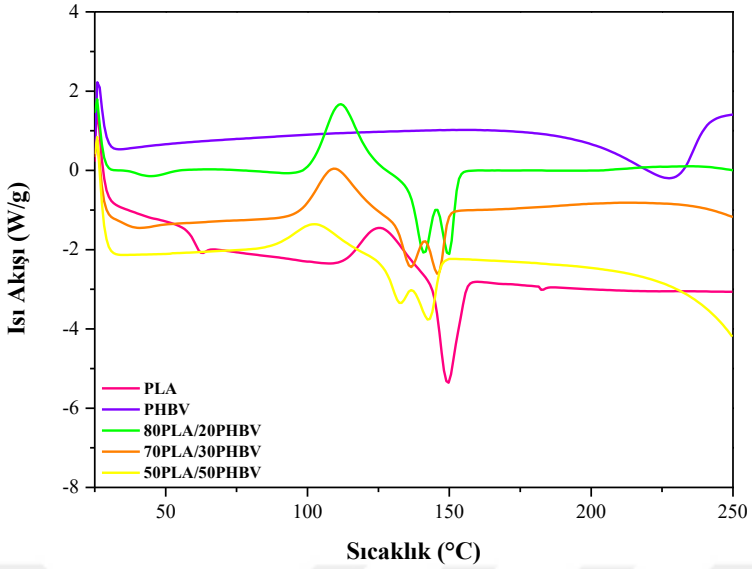
Soğuktan kristallenme entalpisi (ΔH_{cc}) bakımından en yüksek enerji değişimi 80PLA/20PHBV karışımında 26,26 J/g ile gözlemlenmiştir. Ancak, bu değere rağmen kristallik oranı %7,51 düzeyindedir. 70PLA30PHBV örneğinde ΔH_{cc} değeri 25,55 J/g olmasına karşın, kristallik oranı %15,08 ile en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Bu durum, kristal yapının sadece miktar olarak değil, düzenlilik ve kararlılık açısından da değerlendirilmesi gerektiğini göstermektedir. Dolayısıyla %30 PHBV içeren karışım, kristal düzenlenmesi açısından en verimli kompozisyonu sunuyor olabilir (H. Zhao, Cui, Sun, ve diğ., 2013).

T_m değerine bakıldığında, saf PLA tek bir erime pikine sahiptir ve bu pik, 149,43 °C sıcaklıktaki değere karşılık gelmektedir. Bu değer, PLA'nın karakteristik kristalin bölgelerinin erimeye başladığı sıcaklığı yansıtmaktadır. Öte yandan, PHBV çok daha yüksek kristallik oranına sahip olduğundan 227,66 °C gibi oldukça yüksek bir T_m

sergilemektedir. Bu sıcaklık farkı, PHBV'nin PLA'ya kıyasla çok daha düzenli ve ısıl olarak stabil kristal yapılar oluşturduğunun göstergesidir. PLA/PHBV polimer karışımlarında ise erime davranışı çok daha kompleks olup, ısıtma eğrilerinde çift erime piki olan geçişler gözlemlenmiştir; bu da yeniden kristallenme ya da kristal morfolojideki çeşitlilik ile ilişkilendirilmiştir (Lacoste ve diğ., 2020).

Erime entalpisi (ΔH_m), polimerin kristalin fazının erimesi sırasında absorbe ettiği ısı miktarını ifade eder, doğrudan kristalin yapının miktarı ve düzenliliği ile ilişkilidir. DSC analizlerinde ölçülen ΔH_m değerleri, PLA/PHBV karışımlarında yapısal organizasyonun ve fazlar arası etkileşimin ısıl davranışa nasıl yansıdığını ortaya koymaktadır. ΔH_m değerleri 80PLA/20PHBV, 70PLA/30PHBV ve 50PLA/50PHBV için sırasıyla 20,63 J/g, 15,66 J/g ve 15,03 J/g olarak belirlenmiştir. 80PLA/20PHBV polimer karışımındaki PHBV oranı, PHBV'nin PLA üzerinde kristalleşmeyi tetikleyici etkisini en verimli şekilde gösterebildiği aralık olarak değerlendirilebilir. Ayrıca bu seviyede fazlar arasında daha iyi bir karışabilirlik ve uyum sağlanmış olabilir. Bu da daha düzenli kristal yapıların oluşmasıyla ve yüksek erime entalpisiyle sonuçlanabilir. Erime sırasında daha fazla enerji gereksinimi, daha stabil kristallerin varlığına işaret etmektedir. PHBV oranının %30'a çıkmasıyla birlikte PLA matrisindeki kristal yapı biraz daha bozulmuş olabilir. Kristallenmeyi artıran etkiler devam etse de fazlar arasında mikro-faz ayrımı veya kısmi uyumsuzluk meydana gelmiş olabilir. Bu, kristal yapıların daha düzensiz hâle gelmesine ve sonuç olarak daha az entalpiyle erimesine yol açmaktadır. Yani kristal yapılar daha zayıf bağlara sahiptir ve daha az enerjiyle bozulurlar. 50PLA/50PHBV polimer karışımındaki PHBV, PLA ile neredeyse eşit miktardadır ve bu durum, karışım içerisinde belirgin faz ayrışması yaratabilir. Kristal yapıların sürekliliği ve düzenliliği azalmış, faz sınırlarında düzensizlikler oluşmuş olabilir.

X_c, karışımların yapısal düzenliliği açısından önemli bir parametredir. Bu çalışmada en yüksek kristallik oranı %15,08 ile 70PLA/30PHBV polimer karışımında elde edilmiştir. Saf PLA için %0,75, 80PLA/20PHBV için %7,51 ve 50PLA/50PHBV için %8,35 kristallik derecesine sahip bir değer vermiştir. Bu bulgular, PHBV'nin PLA matrisinde kristal oluşumunu kolaylaştırdığını ve özellikle %30 oranında katkının optimum kristallenme sağladığını desteklemektedir (Remila ve diğ., 2025).



Şekil 5.4. PLA, PHBV ve farklı oranlardaki PLA/PHBV filmlerinin DSC eğrileri

Tablo 5.1. Saf PLA, saf PHBV ve farklı oranlardaki PLA/PHBV filmlerinin DSC analiz değerleri

Örnek Kodu	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
Saf PLA	60,27	126,11	149,43	17,13	17,83	0,75
Saf PHBV	-	-	227,66	-	38,22	-
80PLA/20PHBV	42,97	111,61	144,30-153	26,26	20,63	7,51
70PLA/30PHBV	38,46	109,67	140,29-149,52	25,55	15,66	15,08
50PLA/50PHBV	29,44	102,62	133,36-147,08	11,12	15,03	8,35

5.1.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Saf PLA, saf PHBV ve farklı oranlarda hazırlanan PLA/PHBV polimer karışımlarının ısıl bozunma özellikleri TGA analiz yöntemi ile değerlendirilmiştir. Bulgular, karışıma belirli oranlarda PHBV ilave edilmesinin, polimer karışımlarına ait örneklerin ısıl davranışlarını önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. Gerçekleştirilen analiz sonucunda elde edilen TGA ısıl bozunma eğrisi Şekil 5.5'te, ısıl bozunma sıcaklıklarına ve 600 °C sıcaklıktaki kalıntı miktarına ait veriler ise Tablo 5.2'de gösterilmiştir.

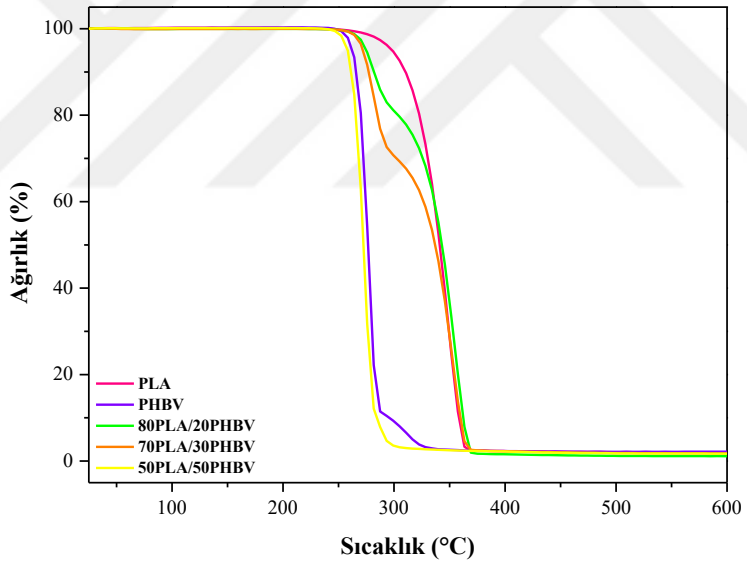
PLA, yaklaşık 298 °C civarında başlayan ayrışmasıyla çalışmadaki tüm örnekler arasında en yüksek başlangıç ısıl bozunma sıcaklığına ($T_{d,5}$) sahip olmuştur. Bu durum, PLA'nın

yapısal olarak yüksek T_g ve yarı kristalin doğasından kaynaklanan, ısıya karşı dirençli moleküler zincir yapısını yansıtmaktadır. Bu yüksek başlangıç sıcaklığı, PLA'nın saf formda kullanıldığında işlenebilirlik ve ısı dayanımı açısından üstünlük sağladığını göstermektedir (Bazan ve diğ., 2024). Buna karşılık, saf PHBV örneğinde ayrışma yaklaşık 262,8 °C'de başlamış ve bu değer, PHBV'nin daha kısa zincir yapısı ve daha az ısıl kararlı fonksiyonel gruplara sahip olmasından dolayı PLA'ya kıyasla daha düşük bir ısıl kararlılığa sahip olduğunu ortaya koymuştur (Usurelu ve diğ., 2022). Polimer karışımlarındaki PHBV oranının artırılmasıyla birlikte, $T_{d,5}$ değerlerinde anlamlı bir azalma gözlemlenmiştir. Özellikle %50 oranında PHBV içeren 50PLA/50PHBV örneğinde, bu değer 258,2 °C olarak ölçülmüş ve sistemdeki en düşük başlangıç ayrışma sıcaklığı olarak kaydedilmiştir. Bu düşüş, PHBV'nin düşük ısıl stabilitesinin PLA matrisine aktarılmasıyla ilişkilidir. PHBV'nin PLA içerisindeki dağılımı sırasında, özellikle yüksek oranlarda kullanıldığında, iki polimer arasında tam bir faz karışabilirliği sağlanamaması, PLA'nın kristal yapısında bozulmaya ve ayrışmaya daha erken başlamasına yol açmaktadır (Muniyasamy ve diğ., 2016; Usurelu ve diğ., 2022). Literatürde, bu tip PLA/PHBV polimer karışımlarında, PHBV oranının artmasına bağlı olarak PLA'nın ısıl dayanımını olumsuz etkilediği ve bozunma sıcaklıklarını aşağı çektiği birçok çalışmada ifade edilmiştir. PHBV katkısının, PLA'nın kristallenmesini engelleyici bir etki gösterebildiği ve bu durumun ısıl bozunma mekanizmasını hızlandırabildiği; benzer şekilde dağılımın, homojen olmaması durumunda PLA zincirlerinin daha az düzenli hale geldiği ve bu yapısal düzensizliğin ısıl stabiliteyi düşürdüğü bilinmektedir (Hernández-García, Vargas, Chiralt, ve diğ., 2022; Sydney Mokoena ve diğ., 2024).

Maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max1}) incelendiğinde, saf PLA yaklaşık 348 °C değerine sahipken, saf PHBV için bu değer 276 °C'dir. Saf PLA'nın polimer zincirlerinin güçlü kovalent bağlarla birbirine bağlı olması ve nispeten daha düzenli yarı kristalin yapısının ısıl bozunmaya karşı dirençli olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan, saf PHBV'nin daha kısa zincir yapısı ve daha az kristal yapıya sahip olması, ısıl ayrışmanın daha düşük sıcaklıklarda başlamasına neden olmuş olabilir (Usurelu ve diğ., 2022).

PLA/PHBV polimer karışımları incelendiğinde ise, TGA eğrilerinde iki belirgin bozunma pikinin oluştuğu dikkat çekmektedir. Bu durum, sistemde hem PLA hem de PHBV fazlarının belirgin şekilde bulunduğuna ve ayrışma süreçlerinin birbirinden bağımsız

gerçekleştiğine işaret etmektedir. Özellikle 80PLA/20PHBV örneğinde ilk T_{max1} değeri 280,8 °C, ikinci T_{max1} değeri ise 354,7 °C olarak tespit edilmiştir. Bu ayrışma davranışı, iki polimerin ısıl stabilite farkının karışım içinde korunduğunu ve fazlar arası tam olarak bir uyum sağlanamadığını göstermektedir. Polimer karışımlar genellikle iki farklı (T_{max1} ve T_{max2}) maksimum bozunma sıcaklık değeri sergileyerek, faz ayrımlı bir yapı ile bozunduğunda ortaya koymaktadır (H. Zhao, Cui, Sun, ve diğ., 2013). Literatür araştırmalarında, PLA ve PHBV'nin birlikte kullanıldığı polimer karışımların, TGA analizinde iki ayrışma sıcaklığına sahip olduğu ve bu durumun, PHBV'nin PLA matrisi içinde kısıtlı çözünürlüğüyle ilişkili olabileceği ifade edilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalarda, PHBV'nin PLA içindeki dağılma biçiminin bozunma davranışında belirleyici olduğu ve bu yapısal ayrımın ısıl analizlerde net olarak görüldüğünü belirtilmiştir (Hernández-García, Vargas, Chiralt, ve diğ., 2022; Sydney Mokoena ve diğ., 2024).



Şekil 5.5. PLA, PHBV ve farklı oranlardaki PLA/PHBV filmlerinin ısıl bozunma eğrileri

TGA analizi sonunda elde edilen kalıntı miktarı, polimerlerin ayrışma sürecinden sonra geride bıraktığı inorganik veya karbon bazlı artık maddelerin değerini yansıtır. Bu bağlamda değerlendirildiğinde, saf PLA örneği ayrışma sonrasında yaklaşık %2,02 oranında kalıntı bırakırken, saf PHBV için bu oran %2,15 olarak ölçülmüştür. Bu değerler, her iki polimerin de tamamen uçucu bileşenlerden oluşmadığını ve belirli bir bozunma sonrası yapı içerisinde geriye karbon kalıntısı bıraktığını göstermektedir. Bu tür

artıklar genellikle karbonize yapı olarak adlandırılır ve yüksek sıcaklıklarda bile ayrışmaya karşı direnç gösterebilirler (De Falco ve diğ., 2023). PLA ve PHBV'nin birlikte kullanıldığı polimer karışımlarda, özellikle PHBV oranı düşük olduğunda, kalan artık miktarlarında belirgin bir düşüş gözlemlenmektedir. Örneğin; 80PLA/20PHBV örneğinde elde edilen %1,12'lik kalıntı miktarı hem saf PLA'ya hem de saf PHBV'ye göre kayda değer biçimde daha düşüktür. Bu bulgu, karışım sisteminde ısıl bozunmanın daha eksiksiz gerçekleştiğini ve malzemenin yüksek sıcaklıkta daha etkin bir şekilde ayrıştığını göstermektedir. Bu davranış, PHBV'nin PLA matrisi içerisinde daha düzensiz dağılarak oksijenle daha iyi temas kurmasına ve böylece bozunma sürecinin daha verimli olmasına bağlanabilir (Muniyasamy ve diğ., 2016).

Tablo 5.2. Saf PLA, saf PHBV ve PLA/PHBV filmlerinin TGA analiz değerleri

Örnek Kodu	$T_{d,5}$ (°C)	$T_{d,10}$ (°C)	$T_{d,50}$ (°C)	$T_{d,max1}$ (°C)	$T_{d,max2}$ (°C)	Kalıntı Miktarı (600 °C) (%)
Saf PLA	298,03	310,19	341,23	348,36	-	2,02
Saf PHBV	262,80	266,16	276,58	276,22	-	2,15
80PLA/20PHBV	274,96	281,65	343,19	280,84	354,65	1,12
70PLA/30PHBV	272,03	277,08	337,03	281,67	352,55	1,77
50PLA/50PHBV	258,19	261,84	272,51	272,45	-	1,71

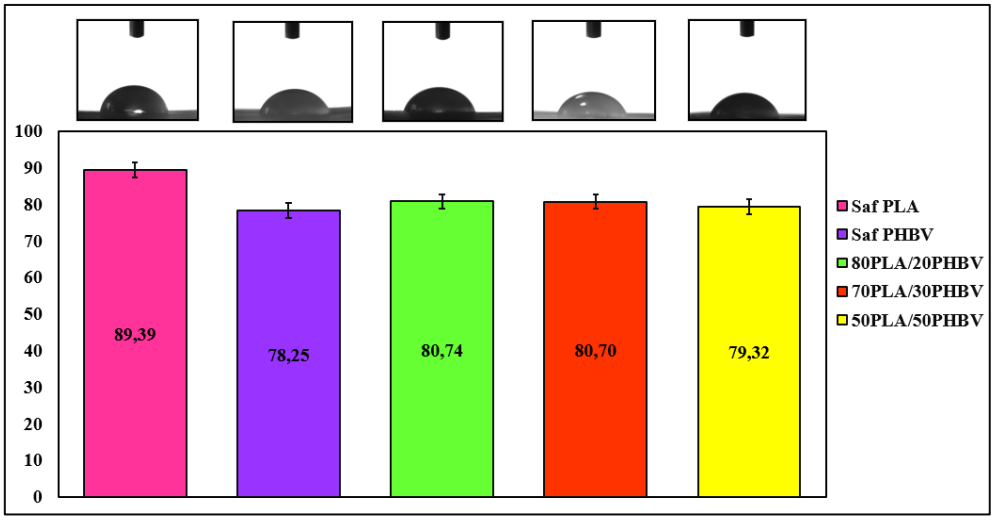
5.1.4. Temas Açısı Sonuçları

Biyobozunur polimerlerin ambalaj sektöründeki işlevselliğini belirleyen temel unsurlardan biri yüzey özellikleridir. Bu bağlamda, bir polimerin sıvı ile olan etkileşimini değerlendirmek için kullanılan temas açısı ölçümleri, yüzeyin suyu itme ya da tutma eğilimini (hidrofobik veya hidrofilik doğasını) ortaya koyar. Saf PLA, saf PHBV ve farklı oranlarda hazırlanan PLA/PHBV polimer karışımlarının bir araya getirilmesiyle elde edilen filmlerin yüzey karakterleri temas açısı analiz yöntemiyle değerlendirilmiştir.

Şekil 5.6'da Saf PLA, saf PHBV ve farklı oranlardaki PLA/PHBV polimer karışımlarının temas açısı değerleri verilmiştir. Tez çalışmasında elde edilen verilere göre, yalnızca PLA'dan oluşan film, yaklaşık 89,4° temas açısıyla en yüksek değeri göstermiştir. Bu durum, saf PLA'nın yüzeyde su tutma eğiliminin düşük olduğunu göstermektedir.

Literatürde yapılan çalışmalara göre, saf PLA'nın düşük yüzey polaritesine sahip olması nedeniyle suyu pek fazla tutmadığı ve doğal olarak hidrofobik bir yapı sergilediği, temas açısı değerinin genellikle 85°-95° aralığında değiştiği rapor edilmiştir (Auras ve diğ., 2004; Hernández-García, Vargas, Chiralt, ve diğ., 2022). Buna karşılık sadece saf PHBV içeren film örneği, yaklaşık 78,3° ile daha düşük bir temas açısı değeri göstermiştir; bu da PHBV'nin daha hidrofilik özellik taşıdığına işaret eder (Arrieta ve diğ., 2013). PHBV örneğinin doğal yapısı incelendiğinde, su molekülleri ile güçlü etkileşimler kuran hidroksil ve karboksil gruplarının varlığı ıslanabilirliğini artırmaktadır. PLA/PHBV polimer karışımlarında ise temas açısındaki düşüş, PHBV'nin oranı arttıkça belirginleşmiş ancak bu değişim doğrusal bir yol izlememiştir. Örneğin, %20 ve %30 oranında PHBV içeren film örneklerinde, ölçülen temas açıları oldukça benzerdir (yaklaşık olarak 80,7°) fakat %50 PHBV içeriğine sahip film örneği için bu değer 79,3° seviyesine gerilemiştir. Bu sonuç, PHBV'nin oranı belirli bir eşiği aştığında, yüzeydeki hidrofilik grupların etkisinin daha görünür hale geldiğini göstermektedir (Kanda ve diğ., 2018).

Sonuç olarak, PLA içerikli polimer karışımlarına belirli oranlarda PHBV eklenmesi, yüzeyin su ile olan temasını değiştirmekte ve böylece ıslanabilirlik özellikleri üzerinde kontrollü bir etki yaratmaktadır. Bu durum, nem geçişi, yüzey yapışkanlığı gibi işlevsel kriterlerin ayarlanmasına olanak sağlayarak, özellikle gıda ambalaj uygulamaları açısından önemli bir avantajlar sunmaktadır.



Şekil 5.6. Saf PLA, saf PHBV ve farklı oranlardaki PLA/PHBV filmlerinin temas açısı değerleri

5.2. PLA/PHBV/EVOH Filmlerinin Karakterizasyon Test Sonuçları

Tez çalışmasının ilk bölümünde PLA/PHBV karışımları hazırlanmış ve karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon testleri sonucunda 70PLA/30 PHBV karışımı ikinci bölüm için kontrol karışımı olarak seçilmiş ve farklı oranlarda EVOH etkisi incelemesi bu bileşim üzerinden gerçekleştirilmiştir.

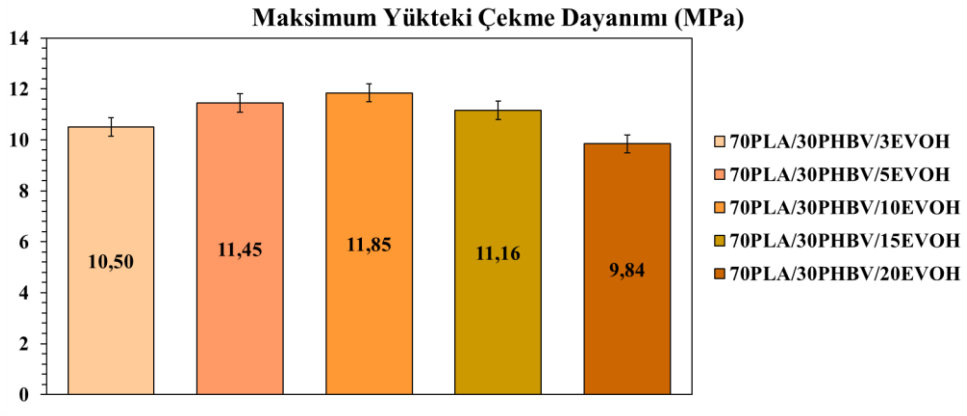
5.2.1. Çekme Testi Sonuçları

PLA/PHBV karışımları ve EVOH ile güçlendirilmiş polimer karışımlarına ait filmlerin maksimum yükteki çekme dayanımı ve kopma uzamasına değerleri Şekil 5.7'de ve Şekil 5.8'de verilmiştir. Çekme testine ait ölçümler PLA/PHBV/EVOH polimer karışımları üzerinde gerçekleştirilmiştir. Sıcak presleme yöntemiyle elde edilen polimer karışımlarına ait film örnekleri incelendiğinde, daha yüksek PLA içeriğine sahip örneklerin daha yüksek çekme dayanımına ve deformasyona karşı daha düşük hassasiyete sahip olduğu gözlemlenmiştir (Auras ve diğ., 2004).

Saf PLA örneği, ortalama 19,56 MPa çekme dayanımı ile tüm örnekler arasında en yüksek mukavemeti göstermiştir. Buna karşılık, PHBV örneği yalnızca 9,76 MPa'lık bir dayanım sergilemiş ve bu da onun daha düşük kristallik düzeyine ve esnek zincir yapısına bağlıdır. PLA ile PHBV'nin 70/30 oranında karıştırılmasıyla elde edilen karışımda çekme dayanımının 12,15 MPa seviyesine çıktığı görülmüştür. Bu değer, saf PHBV'ye göre bir gelişim sağlarken, saf PLA'ya kıyasla daha düşük kalmaktadır. Ancak bu karışım, gevrek yapıyı bir miktar yumuşatarak sünekliği artırmakta ve mekanik denge sağlamaktadır (Hernández-García, Vargas, Chiralt, ve diğ., 2022).

EVOH kopolimerinin etkileri ise dikkat çekicidir. PLA/PHBV polimer karışımına farklı oranlarda EVOH (ağırlıkça %3, 5, 10, 15, 20) eklenmesiyle elde edilen örnekler, değişken çekme dayanımı sergilemiştir. %10 EVOH içeren polimer karışımlarına ait film örnekleri, 11,85 MPa ile en yüksek mukavemeti gösterirken, bu oran üzerindeki katkılarda (%15 EVOH ve %20 EVOH), dayanımda gözle görülür bir azalma görülmüştür (11,16 MPa ve 9,84 MPa). EVOH'un belli bir oranda yapıyı güçlendirdiği, ancak fazlasının faz ayrışmasına yol açarak ara yüzey etkileşimini zayıflattığı düşünülmektedir (Hao ve diğ., 2018). Ayrıca EVOH'un hidrofilik doğası, çevresel neme karşı duyarlılığını artırmakta,

bu da yapının zamanla mekanik özelliklerini kaybetmesine neden olabilmektedir (Gui ve diğ., 2013b).

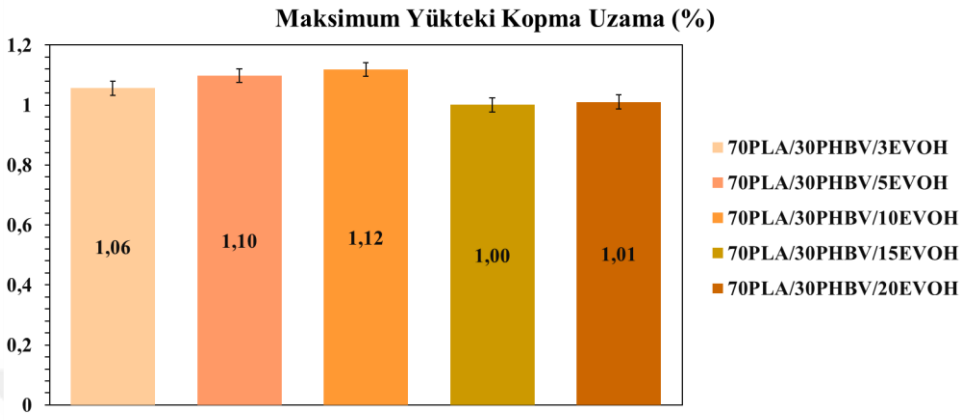


Şekil 5.7. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin maksimum yükteki çekme dayanımı değerleri

PLA yaklaşık %1,57'lik uzama değeri ile yapısal olarak oldukça kırılgan ve sünek olmayan bir polimerdir (Gui ve diğ., 2013b). Bu özelliği nedeniyle PLA, darbelere karşı dayanımın önemli olduğu ambalaj uygulamalarında tek başına yeterli olmayabilir. PHBV örneği ise yaklaşık %1,35'lik bir uzama göstermiştir. PLA ve PHBV'nin birlikte kullanıldığı karışımda ise kopma uzamasının %1,29'a gerilediği görülmektedir. İki farklı polimerin bir araya getirilmesinde yeterli ara yüzey uyumu sağlanamazsa, fazlar arası zayıf bağlar nedeniyle yapının çekme altında erken kırılması mümkün olmaktadır. Benzer şekilde, 70PLA/30PHBV karışımlarında uyumsuzluk kaynaklı mikro-faz ayrımlarının deformasyon yeteneğini düşürdüğü literatürde de belirtilmektedir (Hernández-García, Vargas, Chiralt, ve diğ., 2022).

EVOH katkısı içeren örneklerde ise katkı oranına bağlı olarak kopma uzamasında değişkenlik gözlemlenmiştir. Düşük oranlarda EVOH (%3-5) ilavesi, uzama değerlerini temel karışıma göre biraz daha düşürmüştür. Bunun nedeni EVOH'un yeterince homojen dağılmaması ve matrisle sınırlı etkileşim göstermesi olabilir. Ancak %10 EVOH içeren örnekte uzama oranında küçük bir artış görülmüştür. Bu katkı oranı, EVOH'un PLA ve PHBV fazlarıyla uyumlu çalışabildiği ve yapıyı daha dengeli hale getirdiği bir bölge olarak değerlendirilebilir (Hao ve diğ., 2018). EVOH'un bu iyileştirici etkisi, yapının deformasyon sırasında enerjiyi daha homojen dağıtmasına yardımcı olmuş olabilir. Böylece, %15 ve %20 EVOH içeren örneklerde uzama değerleri tekrar düşüş

göstermiştir. Yüksek orandaki EVOH'un faz ayrışmasına neden olması, zincir hareketliliğini kısıtlaması ve yapının daha rijit hale gelmesi bu düşüşü açıklayabilir (Gui ve diğ., 2013a).

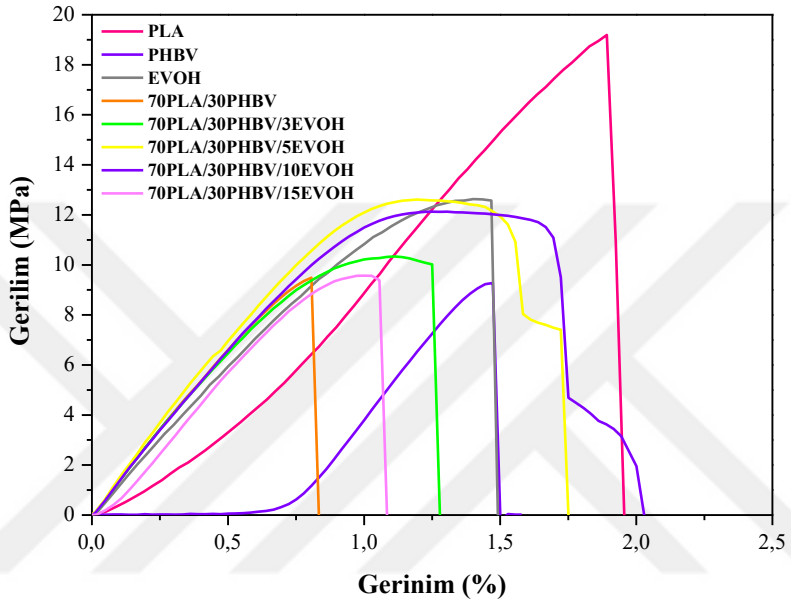


Şekil 5.8. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin maksimum yükteki kopma uzama değerleri

Şekil 5.9'da PLA/PHBV/EVOH polimer karışımlarının gerilim-gerinim eğrileri verilmiştir. En yüksek gerilim değerine sahip gerilim-gerinim eğrisi, saf PLA'ya aittir. Bu yapı yüksek dayanım gösterirken, aynı zamanda oldukça sınırlı bir deformasyon sergilemiştir. PLA'nın bu davranışı, yapısının yarı kristalin oluşu ve T_g'nin yüksek olmasıyla açıklanabilir. Bu tür polimerler, yük altında şekil değiştirmeden kırılmaya eğilimlidir (Gui ve diğ., 2013b). PHBV'ye ait eğri, daha düşük bir maksimum gerilme noktası sergilemekle birlikte, uzama bakımından daha esnek bir profil çizmiştir. Bu, PHBV'nin yapısal olarak daha sünek segmentlere sahip olmasıyla ilişkilidir. Ancak, yüksek kristallik derecesi ve sınırlı zincir hareketliliği nedeniyle dayanımı düşüktür (Z. Li ve diğ., 2020).

PLA/PHBV karışımı, bu iki yapının özelliklerini birleştirerek daha dengeli bir eğri sunmuştur. Dayanım PHBV'ye göre artarken, PLA'nın gevrek yapısı kısmen yumuşamıştır. Yine de bu iki faz arasında yeterli ara yüzey uyumu sağlanamadığında, kopma noktasında ani düşüşler gözlenebilir. Bu da iç yapıda gerilim birikimine neden olabilir (Hernández-García, Vargas, Chiralt, ve diğ., 2022). EVOH katkılı PLA/PHBV polimer karışımlarında, katkı oranı arttıkça mekanik tepkilerde belirli bir dengesizlik gözlemlenmiştir. Düşük oranlardaki EVOH ilavesi (%3-5) uzama üzerinde sınırlı etki gösterirken, %10 katkı ile hem dayanım hem de uzama açısından daha dengeli bir yapı

elde edilmiştir. Bu noktada EVOH'un ara faz uyumunu geliştirdiği ve yapısal bütünlüğe katkı sunduğu düşünülebilir (Hao ve diğ., 2018). Ancak %15 ve üzeri EVOH içeren örneklerde hem gerilme hem de uzama değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum, yüksek oranda EVOH'un karışıma düzgün dağılmaması, faz ayrışması oluşturması ve zincir hareketliliğini sınırlandırmasıyla açıklanabilir (Gui ve diğ., 2013b). Böylece, polimer yapıda gevrekleşme eğilimi artmaktadır.

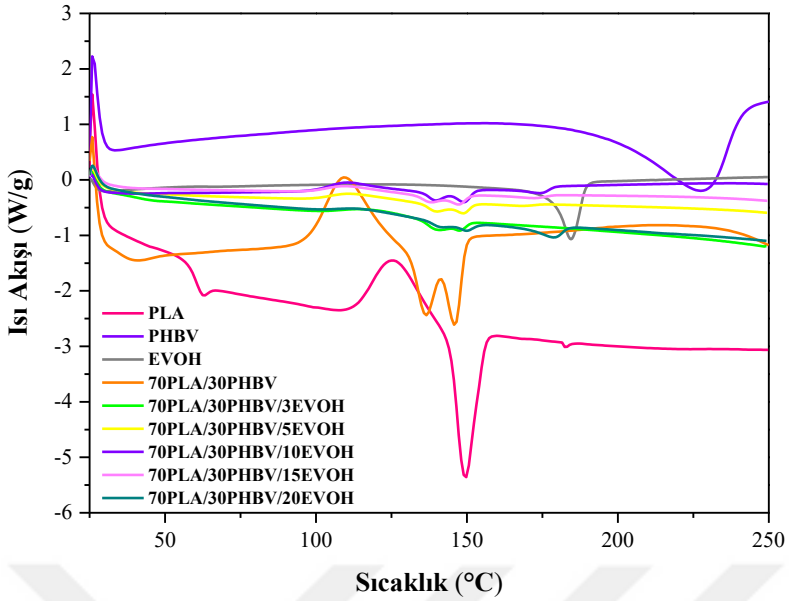


Şekil 5.9. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin gerilim-gerinim eğrisi

Genel olarak değerlendirildiğinde, PLA bazlı biyobozunur film malzemelerinin PHBV ve EVOH ile modifiye edilmesiyle, mekanik özellikler yönünden çeşitli iyileştirmeler sağlanabilmektedir. Ancak her katkı maddesinin oranı kritik düzeyde belirlenmelidir. Özellikle %10 EVOH katkısı, mekanik performans açısından optimum değer olarak öne çıkarken, bu oranın üzerine çıkıldığında yapının mekanik dayanımı zayıflamaktadır. Benzer şekilde %10 EVOH katkısı, maksimum yükteki kopma uzaması açısından en dengeli sonucu vermiştir.

5.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Sonuçları

Polimer karışımlarına ait filmlerin ısıl özelliklerini gösteren DSC eğrileri Şekil 5.10'da sunulmuştur. T_g, T_m, T_{cc}, ΔH_{cc} ve ΔH_m değerleri ise Tablo 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.10. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin DSC eğrileri

Tablo 5.3. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin DSC analiz değerleri

Örnek Kodu	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)
70PLA/30PHBV/3EVOH	117,02	13,35	134,75-155,05	12,26	-	-
70PLA/30PHBV/5EVOH	111,77	13,60	141,11-152,59	12,39	168,18	1,61
70PLA/30PHBV/10EVOH	110,49	18,84	142,79-152,78	13,49	174,42	6,35
70PLA/30PHBV/15EVOH	109,80	12,38	139,33-151,23	12,58	172,22	3,27
70PLA/30PHBV/20EVOH	115,36	11,61	142,25-154,34	9,12	178,66	11,76

Saf PLA'dan üretilen biyobozunur filmin T_g 60,27 °C, T_{cc} 126,11 °C ve 149,43 °C'de tek bir erime zirvesi göstermiştir. ΔH_{cc} 17,13 J/g ve ΔH_m 17,83 J/g olarak ölçülmüş olup, bu durum PLA'nın genel olarak sınırlı kristallenme eğilimine sahip olduğunu ve amorf fazın baskın olduğunu göstermektedir (Farah ve diğ., 2016; Saeidlou ve diğ., 2012). Buna karşılık, PHBV'nin yüksek erime sıcaklığı (227,66 °C) ve yüksek entalpisi (38,22 J/g), yapısının oldukça kristalin olduğunu ve fazlar arası ayrımı net biçimde desteklediğini ortaya koymuştur (Arrieta, Samper, ve diğ., 2014). PHBV'nin kristal yapısı, PLA'ya kıyasla çok daha düzenlidir ve bu durum erime sırasında daha fazla enerjiye ihtiyaç duymasına neden olur. Bununla birlikte, EVOH katkı maddesi 184,5 °C'de tek bir erime pikine sahip olup, yüksek bir kristallenme entalpisi (53,39 J/g) ve yoğun bir kristallenme kapasitesine işaret etmektedir (Luzi ve diğ., 2020).

PLA'ya %30 PHBV ilavesiyle oluşturulan 70PLA/30PHBV polimer karışımında ısıl özelliklerde önemli değişimler gözlenmiştir. PLA'nın T_g değeri 38,46 °C'ye düşmüş ve bu durum, PHBV'nin PLA üzerindeki plastikleştirici etkisini göstermiştir. Aynı sistemde, T_{cc} 109,67 °C'ye kaymış ve ΔH_{cc} 25,55 J/g seviyesine yükselmiştir. Bu artış, PHBV'nin PLA'nın tekrar kristallenmesini teşvik ettiğini göstermektedir (Brütting ve diğ., 2023; Gasmi ve diğ., 2019; M. Zhang ve Thomas, 2011). Ayrıca, 140,29-149,52 °C arasında çiftli bir erime piki gözlemlenmiş olup, bu durum sistemde iki ayrı kristalin fazın bulunduğunu ve bileşenlerin ayrı ayrı eridiğini ya da yeniden kristallenme olaylarını işaret ettiğini göstermektedir. ΔH_{cc}'nin 25,55 J/g'a yükselmesi, kristallenmenin arttığını doğrulamaktadır (Fortunati ve diğ., 2012; Saeidlou ve diğ., 2012; M. Zhang ve Thomas, 2011). Bu çift pikli erime davranışı, PLA ve PHBV arasındaki sınırlı faz uyumunu desteklemektedir. PHBV'nin 227,66 °C'de eriyen yüksek kristalin yapısı da bu davranışı güçlendirmektedir (Fortunati ve diğ., 2012).

PHBV ilavesinden sonra, polimer karışımlarına farklı oranlarda EVOH eklendiğinde, PLA fazında belirgin bir T_g gözlemlenmemiştir; bu da EVOH'un amorf fazdaki zincir hareketliliğini baskıladığını ve PLA'nın hareketliliğini sınırladığını göstermektedir (Aragón-Gutiérrez ve diğ., 2022). %3-20 aralığında EVOH içeren tüm karışımlarda T_{cc} değerleri 109-117 °C arasında değişmiş, bu da EVOH varlığında PLA'nın kristallenme kinetiğinin yavaşladığını göstermiştir (Gui ve diğ., 2013a; Hernández-García, Vargas, ve Chiralt, 2022). Özellikle %10 EVOH içeren sistemde ΔH_{cc} değeri 18,84 J/g'ye ulaşmış, bu da EVOH varlığında belirli düzeyde yeniden kristallenmenin devam ettiğini göstermektedir. EVOH oranı %15 ve %20'ye çıkarıldığında ise bu entalpi değerlerinde belirgin bir azalma gözlemlenmiş, bu durum EVOH'un hidroksil gruplarının PLA zincir hareketliliğini artırarak kristal çekirdeklenmesini engellediğini göstermektedir (Peelman ve diğ., 2013). Daha dikkat çekici olan ise, EVOH ilavesiyle birlikte 70PLA/30PHBV sistemlerinin DSC eğrilerinde ikinci bir erime pikinin (T_{m2}) ortaya çıkmaya başlamasıdır. Bu T_{m2} değerleri, %5 EVOH içeren örneklerde 168,18 °C olarak kaydedilmiş ve %20 EVOH içeren örneklerde 178,66 °C'ye kadar yükselmiştir. Benzer şekilde, %20 EVOH içeren örneklerde ΔH_{m2} değerlerinde anlamlı bir artış gözlemlenmiş ve bu değer 11,76 J/g seviyesine kadar ulaşmıştır. Bu sonuçlar, EVOH'un yüksek kristalin yapısı nedeniyle polimer karışımı içerisinde ayrı bir faz olarak kristallenmeye başladığını ve bu kristallerin ısıl olarak kararlı olduğunu göstermektedir (Sangeetha ve diğ., 2016). Bu çok fazlı erime

davranışı, EVOH ve PHBV'nin erime sıcaklıklarının PLA sistemine başarılı bir şekilde entegre edildiğini göstermektedir. Ayrıca, EVOH'un PLA ve PHBV fazları üzerindeki seyreltici etkisi, kristallenme düzeyinde hafif bir azalmaya neden olmuş olsa da EVOH katkısıyla genel ısıl kararlılık korunmuştur. EVOH içeren karışımların DSC termogramları, yalnızca PLA/PHBV sistemlerine kıyasla daha geniş ve karmaşık geçişler sergilemiş, bu da sistemdeki faz uyumsuzluğunu ve morfolojik heterojenliği doğrulamıştır (Bazan ve diğ., 2024). Ayrıca, EVOH içeriğine bağlı olarak T_{m1} değerlerinde bir kayma gözlemlenmiştir. Örneğin, %3 EVOH ilavesi durumunda T_{m1} aralığı 134,75-155,05 °C arasında kaydedilmişken, %20 EVOH ilavesiyle bu aralık 142,25-154,34 °C olarak belirlenmiştir. Bu durum, EVOH'un etkisiyle PLA'nın kristal yapısının daha homojen hale geldiğini göstermektedir.

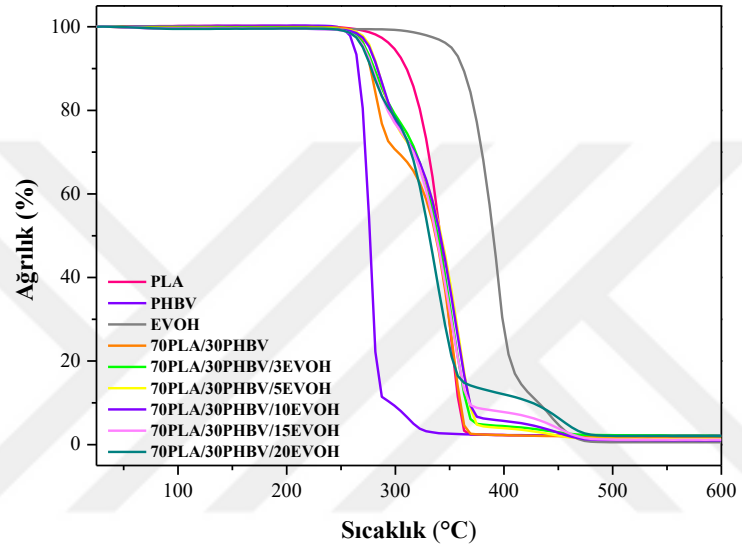
Genel olarak değerlendirildiğinde, PHBV'nin PLA üzerindeki etkisi kristallenme hızını artırmak ve erime davranışını keskinleştirmek yönünde olmuştur. EVOH ise düşük konsantrasyonlarda kristallenmeyi yavaşlatırken, yüksek konsantrasyonlarda bağımsız kristal fazlar oluşturarak bariyer ve ısıl performansı artırmaktadır.

5.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

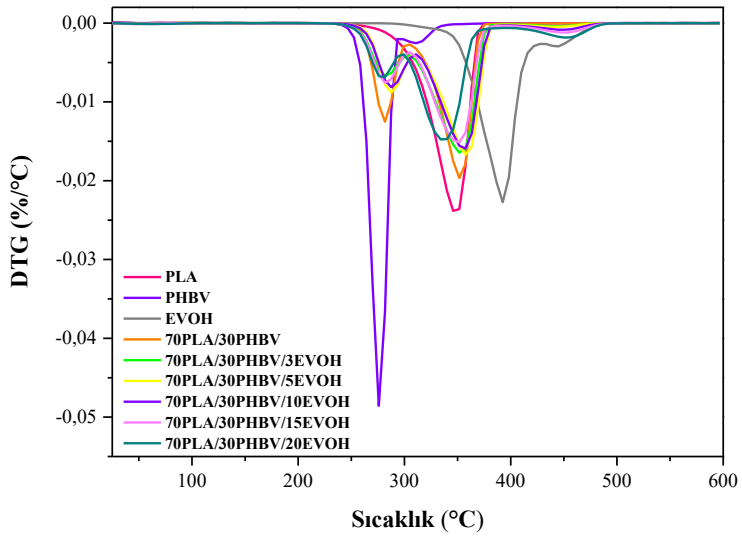
Biyobozunur PLA/PHBV/EVOH filmlerin ısıl bozunma davranışı, TGA yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Polimer karışımlarına ait filmlerin TGA grafikleri Şekil 5.11'de ve TGA eğrilerinin birinci türev eğrileri (DTG) Şekil 5.12'de sunulmuştur. Polimer karışımlarına ait bu filmlerin bozunma sıcaklıkları ve kalıntı içerikleri Tablo 5.4'te verilmiştir.

Saf PLA'dan elde edilen film tek aşamalı bozunma ile yaklaşık olarak 298 °C'de bozunmaya başlamış ve yaklaşık 348 °C civarında T_{max} değerine ulaşmıştır. Saf PLA'nın kalıntı miktarı yaklaşık %2,0 olarak belirlenmiş olup, bu durum neredeyse tamamen ısıl olarak uçuculaştığını göstermektedir (Abdelwahab ve diğ., 2012; Arrieta ve diğ., 2017; Carrasco ve diğ., 2010). Buna ek olarak, saf PHBV'den elde edilen film yaklaşık 263 °C'de bozunmaya başlamış ve T_{max} yaklaşık 276 °C'ye ulaşmıştır. PLA ile karşılaştırıldığında, PHBV daha erken bozunmaya başlamış ve daha düşük ısıl kararlılık sergilemiştir (Arrieta, Samper, ve diğ., 2014; M. Zhang ve Thomas, 2011). Bilinen bozunma davranışıyla benzer şekilde, PHBV için kalıntı oranı da düşük (~%2,15)

bulunmuştur. Öte yandan, saf EVOH polimerinden elde edilen film iki aşamalı bir ısıl bozunma davranışı sergilemiştir. İlk bozunma evresi, 370-390 °C aralığında vinil alkol segmentlerinin ayrışmasıyla ilişkilendirilebilirken; ikinci evre, 440-460 °C arasında etilen segmentlerinin parçalanmasıyla ilişkilidir (López De Dicastillo ve diğ., 2011; Luzi ve diğ., 2020). EVOH'un bu iki aşamalı bozunma davranışı, yüksek sıcaklıklarda kararlılık sağlamaktadır ve ağırlık kaybını geciktirici bir bileşen olarak önemini ortaya koymaktadır (Blanchard ve diğ., 2021).



Şekil 5.11. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin TGA eğrileri



Şekil 5.12. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin DTG eğrileri

Tablo 5.4. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin TGA analiz değerleri

Örnek Kodu	$T_{d,5}$ (°C)	$T_{d,10}$ (°C)	$T_{d,50}$ (°C)	$T_{d,max-1}$ (°C)	$T_{d,max-2}$ (°C)	$T_{d,max-3}$ (°C)	Kalıntı Miktarı (%)
70PLA/30PHBV/3EVOH	272,78	280,74	339,02	282,61	353,33	444,25	2,12
70PLA/30PHBV/5EVOH	277,31	283,77	342,11	287,66	358,38	442,57	1,28
70PLA/30PHBV/10EVOH	276,38	283,60	341,30	288,51	356,28	449,30	1,04
70PLA/30PHBV/15EVOH	271,47	279,26	337,63	282,61	350,81	449,73	1,17
70PLA/30PHBV/20EVOH	270,26	277,88	331,22	279,25	336,91	452,25	2,04

PLA ve PHBV polimerlerinden üretilen polimer karışımlarına ait film (70PLA/30PHBV), her iki polimere ait karakteristik bozunma sıcaklıklarını yansıtan iki aşamalı bir bozunma davranışı sergilemiştir. İlk pik (~282 °C), PHBV'nin bozunmasını gösterirken; ikinci pik (~353 °C), PLA'nın bozunmasına işaret etmektedir (Mofokeng ve Luyt, 2015). Polimer karışımlarına ait filmlerin içerisinde PHBV varlığı, PLA'nın bozunma sıcaklıklarını (T_{deg5} ve T_{deg10}) düşürerek erken bozunmaya neden olurken; PLA daha yüksek sıcaklıklarda bozunarak iki aşamalı bir bozunma profili oluşturmaktadır (Arrieta ve diğ., 2017; Arrieta, Samper, ve diğ., 2014; Mofokeng ve Luyt, 2015). PHBV'nin bozunması sırasında oluşan asidik bozunma ürünlerinin, PLA üzerinde katalitik bir etki oluşturarak bozunma sıcaklığını hafifçe düşürdüğü gözlemlenmiştir. Öte yandan, PHBV'nin PLA matrisi içerisinde dağılması sayesinde, PLA'nın PHBV'yi stabilize ettiği ve PHBV'nin T_{max} değerinde hafif bir artış sağladığı belirlenmiştir. Bu durum, daha kararlı bir bozunma davranışına yol açmıştır (Arrieta, Samper, ve diğ., 2014). Bu karşılıklı etkileşim, karışım içerisinde sınırlı düzeyde bir ısıl sinerjinin mevcut olduğunu ortaya koymuştur. Bozunma profili, EVOH ilavesine bağlı olarak iki aşamadan üç aşamalı yapıya kaymıştır. %3-5 EVOH içeren karışımlarda yaklaşık 440 °C civarında bir "shoulder" (omuz) oluşurken, %10 ve üzeri EVOH içeren karışımlarda 440-452 °C aralığında, EVOH'un vinil alkol ve etilen segmentlerinin bozunmasına atfedilen belirgin bir üçüncü DTG zirvesi gözlemlenmiştir (López De Dicastillo ve diğ., 2011; Luzi ve diğ., 2020; Sangeetha ve diğ., 2016).

Önemli olarak, PLA ve PHBV'ye karşılık gelen ilk iki bozunma zirvesi büyük ölçüde değişmeden kalmış, bu da EVOH'un erken aşamalardaki bozunma süreçlerine etkisi olmadığını göstermiştir. EVOH içeren tüm karışımlar, yaklaşık 270-278 °C aralığında

kararlı T_{deg5} ve T_{deg10} değerleri göstermiştir; bu da bozunmanın başlangıcını belirleyen ana bileşenin PHBV olduğunu ortaya koymaktadır (H. Zhao, Cui, Wang, ve diğ., 2013). Bu durum, EVOH bozunmasının henüz aktif hale gelmediği erken sıcaklık aralığında, PHBV'nin daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlaması ve bu aşamalarda baskın olmasıyla açıklanmaktadır (Abbasi ve diğ., 2022). EVOH'un, daha geç gerçekleşen bozunma evrelerinde gösterdiği stabilize edici etki, EVOH içeriği arttıkça T_{deg50} değerlerinde görülen anlamlı artışla ortaya konmuştur (Aragón-Gutiérrez ve diğ., 2022; Sangeetha ve diğ., 2016). EVOH içeriği arttıkça EVOH'a ait üçüncü DTG zirvesi daha belirgin hale gelmiş ve bu zirvenin sıcaklık değeri kademeli olarak yükselmiştir. Bu da karışımın ısıl kararlılığının önemli ölçüde arttığını göstermektedir. Önceki çalışmalarda da belirtildiği üzere, bu davranış muhtemelen EVOH'un polimer matrisi içinde daha etkili dağılması veya faz uyumunun iyileşmesi ile ilişkilidir (Luzi ve diğ., 2020).

Tüm örneklerde bozunma sonrası kalan kalıntı miktarı %2,2'nin altında kalmıştır; bu da polimer karışımlarına ait filmlerin neredeyse tamamen uçucu ürünlere ayrıştığını ve geriye kalan kalıntının ihmal edilebilir düzeyde olduğunu göstermektedir (Abbasi ve diğ., 2022). EVOH içeriğindeki artışla birlikte kalıntı miktarında çok sınırlı bir artış gözlemlenmiştir; bu durum, EVOH'un vinil segmentlerinin bozunması sırasında meydana gelebilecek sınırlı karbonlaşmaya bağlanabilir (Luzi ve diğ., 2020). Öte yandan, PLA ve PHBV neredeyse tamamen uçucu ürünlere ayrıştığından, bu durum polimer karışımların biyobozunur özelliklerini koruduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, EVOH ilavesi, PLA/PHBV esaslı biyobozunur polimer karışımlarına ait filmlerin yüksek sıcaklıklarda daha kararlı hale gelmesini sağlamakta, ancak PHBV kaynaklı erken bozunma davranışında anlamlı bir değişiklik yaratmamaktadır. Polimer karışımları üç aşamalı bir bozunma profili sergilemektedir: PHBV erken ağırlık kaybını başlatmakta, PLA orta sıcaklıklarda bozunmakta ve EVOH yüksek sıcaklıklarda bozunarak sistemin ısıl kararlılığını artırmaktadır. Bu özellikleri sayesinde PLA/PHBV/EVOH polimer karışımlarına ait filmler, yüksek ısıl direnç gerektiren gıda ambalajı gibi uygulamalarda kullanılabilmekte; aynı zamanda biyobozunabilirlik özelliklerini koruyarak çevresel açıdan sürdürülebilir malzemeler olarak değerlendirilebilmektedir (Arrieta ve diğ., 2017; Jamshidian ve diğ., 2010; López De Dicastillo ve diğ., 2011; Luzi ve diğ., 2018; M. Zhang ve Thomas, 2011).

5.2.4. Temas Açısı Sonuçları

Temas açısı ölçüm sonuçları, polimer karışımlarına ait film örneklerinin yüzey ve ara yüzey gerilimlerine, serbest yüzey enerjilerine, ıslanabilirliklerine, yüzey heterojenliğine, emülsiyon stabilitesine, sıvı emilimine, belirli bir alanda sıvı tutma kabiliyetine ve yüzey boyunca yayılma özelliklerine bağlı olarak hidrofobiklik/hidrofiliklik dereceleri hakkında bilgi sağlamaktadır (T. Zhao ve Jiang, 2018). Hidrofilik malzemeler, su varlığında özel bir eğilim sergiler ve yüzeylerine su temas ettiğinde homojen bir şekilde yayılabilir. Hidrofobiklik ise, moleküllerin suyu itme eğilimi gösterdiği fiziksel bir özelliktir (Law, 2014). Bu tür malzemeler, polar yapılarından dolayı suyu çeker ve genellikle suda çözünme eğilimi gösterir. Hidrofobik yüzeylerde temas açısı 90°'den büyük olurken, hidrofilik yüzeylerde bu değer 90°'nin altındadır. Çoğu doğal biyopolimer hidrofilik özellik göstermekte olup, bu durum suya ve buhara karşı dirençli malzeme gerektiren uygulamalarda kullanım alanlarını sınırlamaktadır (MohammadKarimi ve diğ., 2024).

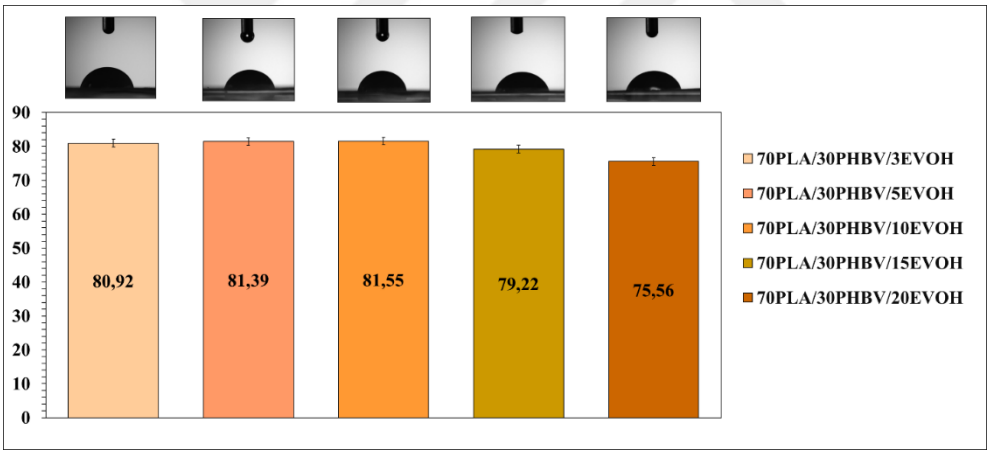
Biyopolimer yüzey gerilimlerinin polar ve dağılım bileşenleri, temas açısı ölçümleriyle belirlenmiş ve temas sıvısı olarak deiyonize su kullanılmıştır. Bu ölçümler sonucunda, saf PHBV film örneğinin yaklaşık 80°'lik temas açısıyla hidrofilik davranış sergilediği, saf PLA film örneğinin ise temas açısının 90°'ye yakın olduğu ve bunun da genellikle hidrofobiklik eşiği olarak kabul edildiği belirlenmiştir (Stoleru ve diğ., 2021; Tubio ve diğ., 2023).

Optimum koşulları sağlayan referans örneğini belirlemek amacıyla yürütülen ön çalışmalar sonucunda, PLA'nın PHBV ile sırasıyla %20, %30 ve %50 oranlarında harmanlanmasıyla elde edilen karışım filmlerin temas açılarının 80,74°, 80,70° ve 79,32° olduğu tespit edilmiştir. Bu değerler, hidrofiliklikte hafif bir artışa işaret etmektedir. Öte yandan, saf PHBV film örneğiyle karşılaştırıldığında, PHBV içeren polimer karışımların temas açılarında artış gözlemlenmiştir. Bu nedenle, tıbbi uygulamalarda, kontaminasyonu önleyici aktif yüzeylerde ve ambalaj uygulamalarında tercih edilmesi, hidrofilik doğasına atfedilmektedir.

EVOH'un gaz bariyer özellikleri, su moleküllerinden olumsuz etkilenmektedir; ancak bu etkinin EVOH içindeki etilen içeriğiyle de ilişkili olduğu unutulmamalıdır. Bu durum, EVOH'un morfolojik yapısını değiştirerek biyopolimerleri plastifiye eder ve polimer

geçirgenliğini artırır. Genel olarak, ambalaj sanayisinde EVOH kopolimerleri, hidrofobik sentetik polimerlerin kullanıldığı çok katmanlı film yapılarında tercih edilmektedir (Cava, Cabedo, ve diğ., 2006; Péter ve diğ., 2014).

Filmlerin ıslanabilirlik özelliklerine ilişkin ortalama hidrofilik/hidrofobik temas açısı değerleri görsel olarak Şekil 5.13'te sunulmuştur. 70PLA/30PHBV karışımı temas açısı değeri 80,70° iken %3-10 EVOH katkısıyla bu değer hafifçe artmıştır. 70PLA/30PHBV/5EVOH ve 70PLA/30PHBV/10EVOH polimer karışımlarına ait filmlerin benzer temas açısı değerlerine sahip oldukları gözlemlenmiştir. 70PLA/30PHBV filmine ait temas açısı değerine dayalı olarak elde edilen sonuçlar, optimum miktarda EVOH ilavesinin filmlerin hidrofobik özelliklerini artırabildiğini göstermektedir. Ancak, PLA/PHBV karışımındaki EVOH içeriği %10'un üzerine çıktığında, hidrofobiklik azalmaya başlamakta ve hatta saf 70PLA/30PHBV örneğinin temas açısı değerinin altına düşmektedir.



Şekil 5.13. PLA/PHBV/EVOH polimer karışımlarının temas açısı değerleri

5.2.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Sonuçları

Farklı oranlarda EVOH ilavesiyle elde edilen PLA/PHBV karışım filmine ait FTIR spektrumları Şekil 5.14'te verilmiştir. 1748 cm^{-1}'deki C=O grubu, saf PLA filmine özgü karakteristik bir zirvedir. Bu tipik asimetrik gerilme, bu tepe etrafında yoğunlaşmış olup amorf karbonil titreşimine atfedilmektedir (Angin ve diğ., 2022; Arrieta ve diğ., 2015; Saidi ve diğ., 2014). Ayrıca 3000 cm^{-1}'de C-H gerilmesi ve 2950 cm^{-1}'de CH_3 asimetrik absorbsiyon bandı gözlemlenmiştir (Angin ve diğ., 2022; Gomes ve diğ., 2023;

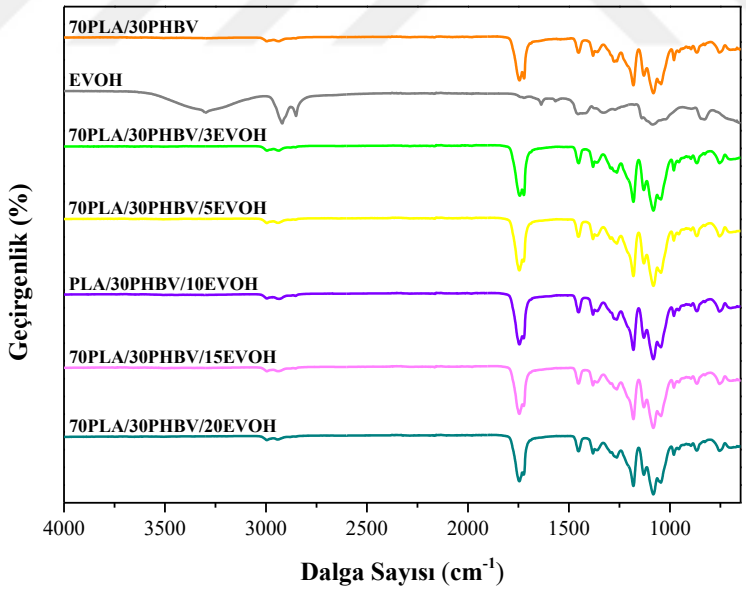
Maizatulnisa ve diğ., 2013; Nasrin ve diğ., 2017; Saidi ve diğ., 2014; Sangeetha ve diğ., 2016). 1453 cm^{-1}-1357 cm^{-1} aralığındaki tepeler, CH_3 grubunun C–H asimetrik açısal deformasyonunu temsil etmektedir. 1128 cm^{-1}'deki bant ise r-CH_3 emisyonu ile ilişkilendirilmiştir (Gomes ve diğ., 2023). 1180 cm^{-1}'deki tepe ise PLA'nın -CH-O- grubundaki -C-O- gerilmesi ile ilişkilendirilen bir bant olarak öne çıkmaktadır (Arrieta ve diğ., 2015).

Saf PHBV'nin karakteristik kimyasal yapısını ifade eden FTIR spektrumu incelendiğinde, 2975 cm^{-1} ve 2932 cm^{-1}'deki tepelerin sırasıyla C-H gerilme bandını (Kaniuk ve diğ., 2021) ve metilen C-H (CH_2) grubunu (Chang ve diğ., 2016; Kim ve diğ., 2007) temsil ettiği görülmektedir. Bu tepeler PLA/PHBV karışım filminde de gözlemlenmiştir. Saf PHBV'ye özgü temel karakteristiklerden biri olan 1720 cm^{-1}'deki tepe, yüksek derecede düzenli kristal yapıda yer alan ester karbonil grubunun C=O gerilmesini temsil etmektedir (Kim ve diğ., 2007; Nicolescu ve diğ., 2023; Pramanik ve diğ., 2014; Singh ve diğ., 2008). 1740 cm^{-1}'deki küçük çıkıntı, yarı kristal PHBV'nin amorf bölgesindeki C=O gerilmesini göstermektedir (Singh ve diğ., 2008). Saf PLA'ya ait 1746 cm^{-1}'deki karakteristik tepenin yüksek yoğunluğu, saf PHBV'de görülmesi beklenen bu küçük çıkıntıyı bastırmış olabilir. 1453 cm^{-1}'deki tepe, metilen gruplarının (C-H) asimetrik deformasyonuna bağlıdır ve kristallik durumundan bağımsızdır, ancak amorf fazla ilişkilendirilmiştir (Kim ve diğ., 2007). C–O gerilme bantları 1055 cm^{-1}'de görülmüştür (Kaniuk ve diğ., 2021). Saf PHBV filmlerinin temel karakteristik absorbsiyon bantlarından biri olan C–H gerilmesi, 825-980 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir (Kaniuk ve diğ., 2021; Nicolescu ve diğ., 2023). 1044 cm^{-1}'de gözlemlenen tepe, PHBV'nin kristal yapısından kaynaklanan C–O gerilmesi ve C–H bükülme gruplarına atfedilmektedir. 1227 cm^{-1}'deki tepe ise CH_3 titreşimine ait görünmekte olup (Kim ve diğ., 2007), bu tepenin PHBV'nin kristal fazındaki helisel moleküler zincirlerin konformasyonel bandından kaynaklandığı ve eriyik halde tamamen ortadan kaybolduğu literatürde belirtilmiştir (Hong ve Chen, 2006; Kim ve diğ., 2007; Singh ve diğ., 2008). Bu 1227 cm^{-1}'deki tepe, PLA/PHBV filminde ortadan kaybolmuş ve görünmemektedir.

PLA/PHBV polimer karışımına ait film spektrumundaki 1055-1180 cm^{-1} aralığı, saf PLA gibi davranmaktadır. Ayrıca, 1382 cm^{-1}'de görülen CH_3 simetrik deformasyonu, PHBV

varlığı ile daha belirgin hale gelmiştir (Arrieta ve diğ., 2015). Saf PLA ve saf PHBV filmlerine ait karakteristik tepeler, PLA/PHBV polimer karışımlarına ait film spektrumunda da gözlemlenmiştir. Saf PHBV spektrumunda gözlemlenen 2950 cm^{-1}'deki CH_3 asimetrik absorbsiyon bandının, saf PHBV spektrumunda görülen 2975 cm^{-1}'deki CH gerilme bandı tarafından absorbe edilmesi nedeniyle PLA/PHBV polimer karışımlarına ait filmde gözlemlenmediği sonucuna varılmıştır. Yeni bir tepe oluşumu gözlemlenmemiştir. Bu sonuç, PLA ve PHBV'nin tamamen fiziksel olarak karıştırıldığını göstermektedir.

Üretilen PLA/PHBV/EVOH polimer karışımlarına ait filmlerin FTIR spektrumları benzer şekilde gözlemlenmiştir. EVOH film spektrumunda 2850 cm^{-1}'deki tepe, C-H gerilme titreşimlerine ait bandı göstermektedir (Aragón-Gutiérrez ve diğ., 2022; Meráz-Rivera ve diğ., 2020). Ancak yalnızca %10 ve %5 EVOH içeren PLA/PHBV/EVOH karışım filmlerinde, 2850 cm^{-1}'de çok düşük yoğunlukta bir tepe olarak ortaya çıkmaktadır. 2850 cm^{-1}'deki bant, PLA/EVOH kristal bileşenlerinden kaynaklandığını göstermektedir (Liu ve diğ., 2024).



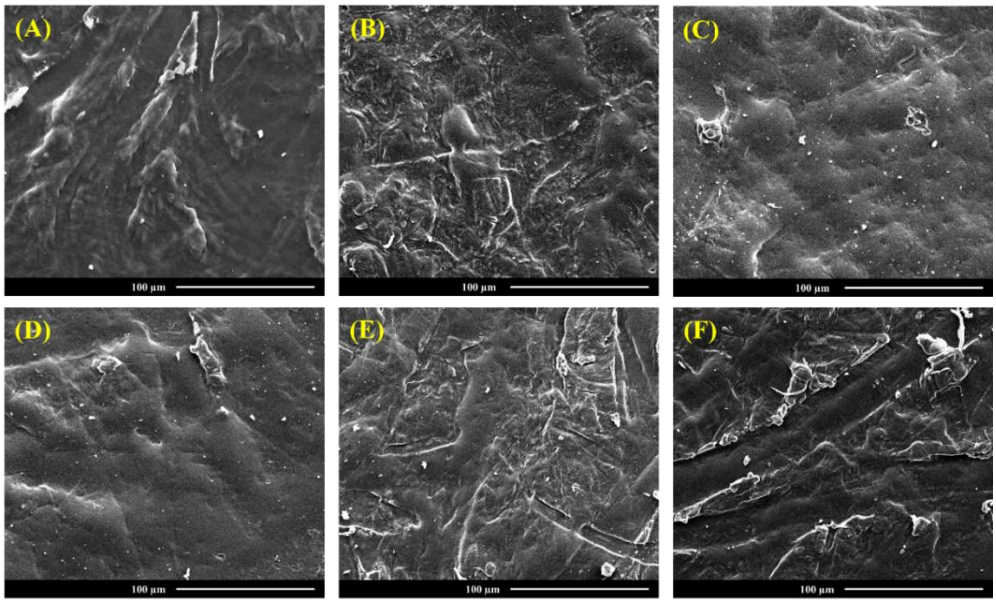
Şekil 5.14. 70PLA/30PHBV/EVOH filmlerinin FTIR spektrumları

5.2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

EVOH içeren PLA/PHBV polimer karışımlarına ait filmlerin morfolojik ve fiziksel özellikleri, EVOH'un dağılımı ve matrisin sıkılığı, 1000x büyütme ve 100 mikrometre

(µm) ölçeğinde yapılan SEM analizi ile belirlenmiştir. Farklı oranlarda EVOH içeren 70PLA/30PHBV/EVOH filmlerine ait yüzey SEM görüntüleri Şekil 5.15'te sunulmuştur. Polimer karışımlarında sürekli fazı oluşturan polimerin morfolojisinin incelenmesi oldukça önemlidir; çünkü özellikle mekanik özellikler başta olmak üzere, genel özelliklerin büyük bir kısmı bu yapıya bağlıdır. Sürekli faz, karışımın ana bileşenini oluştururken; dağılmış (dispers) faz daha küçük bir bileşeni temsil eder. Dağılmış fazın ağırlığı arttıkça polimer fazın sürekliliği değişebilmektedir.

Uygun karışım oranının belirlenmesinde, literatürde yer alan saf PLA, saf PHA kopolimerleri ve bu biyopolimerlerin karışımlarına ait SEM görüntüleri öncelikle incelenmiştir. İç içe geçmiş küresel yapılar ile ince dokulu dağılmış desenler sergileyen yüzeylerin varlığı gözlemlenmiştir. Polimerlerin karışım haline getirilmesinin ardından ise lifsi (fibriller) yapıların ortaya çıktığı belirlenmiştir. Özellikle, kürecik benzeri (globül) ve fibril benzeri yapıların oluşumu, bu iki biyopolimerin film yüzeyleri bazında kısmen heterojen bir karakter sergilediğini düşündürmektedir (Siracusa ve diğ., 2020). PLA içeriği yüksek olan polimer karışımlarına ait film örneklerinin ise yoğun mikro yapılar oluşturduğu ve daha homojen bir yapı sergilediği ifade edilebilir (Tubio ve diğ., 2023).



Şekil 5.15. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin SEM görüntüleri (A) 70PLA/30PHBV; (B) 70PLA/30PHBV/3EVOH; (C) 70PLA/30PHBV/5EVOH; (D) 70PLA/30PHBV/10EVOH; (E) 70PLA/30PHBV/15EVOH; (F) 70PLA/30PHBV/20EVOH

PHBV içeriği ağırlıkça arttıkça, bu iki biyopolimer arasındaki zayıf ara yüzey etkileşimlerini kanıtlayan boşlukların oluştuğu ve karışımlarda belirgin bir birlikte sürekli (ko-kesintisiz) morfolojinin bulunmadığı bildirilmiştir (Kanda ve diğ., 2018). Literatürdeki çalışmalar, PLA'nın EVOH ile zayıf ara yüzey yapışması gösterdiğini, bu nedenle tipik bir faz ayrımına yol açtığını ve homojen şekilde karışmadığını ortaya koymaktadır. Karışım içerisindeki uyumu artırmak amacıyla, katalizör görevi gören çeşitli çok fonksiyonlu bileşikler kullanılmıştır. Epoksi bazlı bileşiklerin dağılmış fazların boyutunu artırdığı ve bu bileşiklerin yapısında bulunan epoksi gruplarının, PLA'daki karboksil grupları ile, EVOH'taki hidroksil gruplarına kıyasla daha yüksek reaktivite gösterdiği vurgulanmıştır (Hao ve diğ., 2018; W. Zhang ve diğ., 2013). Bu gözleme dayanarak, %30 PHBV içeren karışımların SEM görüntüleri incelendiğinde, PHBV biyopolimerinin karışımda bir tür katalizör gibi davrandığı ve düşük oranlarda kullanıldığında EVOH'un PLA içinde iyi bir şekilde dağıldığı ifade edilebilir. 70PLA/30PHBV/3EVOH, 70PLA/30PHBV/5EVOH ve 70PLA/30PHBV/10EVOH film örneklerinin morfolojik yapılarında küresel bölgeler, partiküller veya koyu renkli boşluklara rastlanmamıştır. Ancak, 70PLA/30PHBV/15EVOH ve 70PLA/30PHBV/20EVOH film örneklerinde, EVOH içeriğinin artmasıyla birlikte aglomerasyonların (topaklanmaların) oluştuğu söylenebilir. Bu sonuçlar mekanik özelliklerle karşılaştırıldığında, maksimum yükteki çekme dayanımı ve kopma uzamasında paralel bir azalma eğilimi olduğunu göstermektedir.

5.2.7. Su Buharı Geçirgenlik Testi (WVTR) Sonuçları

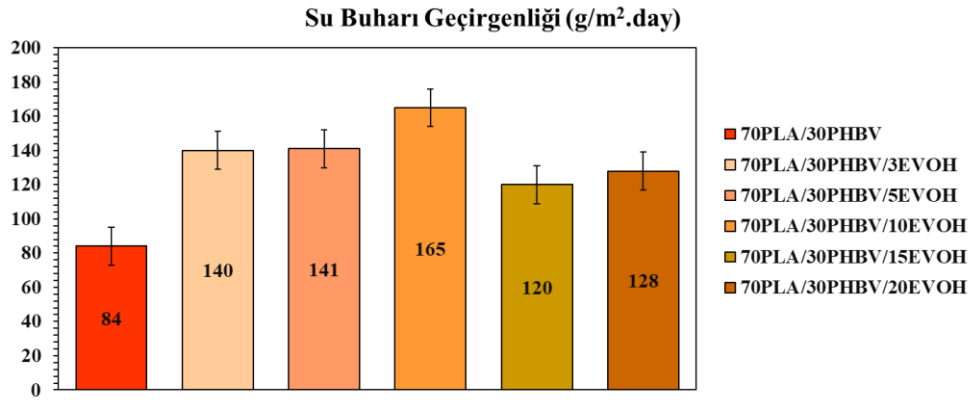
Polimer karışımlarına ait filmlerin WVTR sonuçları Şekil 5.16'da gösterilmiştir. Literatürde, saf PLA ve saf PHBV'nin düşük WVTR değerlerine sahip olduğu bildirilmiştir (A G Soares da Silva ve diğ., 2023; Carosio ve diğ., 2014; Dey ve diğ., 2024; Duan ve diğ., 2013; Patwa ve diğ., 2018). Bu nedenle, 70PLA/30PHBV filmi de 84 g/m².gün değeriyle düşük geçirgenlik göstermiştir. EVOH'un yapıya eklenmesinden sonra tüm polimer karışımlarına ait filmlerde su buharı geçirgenliğinde bir artış gözlemlenmiştir. Yarı kristalin yapıya sahip EVOH'un geçirgenliği, etilen ve vinil alkolün kopolimerleşme oranına bağlıdır (Kucukpinar ve Doruker, 2004; Mokwena ve diğ., 2011; Z. Zhang ve diğ., 2001). Etilen içeriği arttıkça EVOH'un geçirgenliği de artmaktadır. %25-45 mol etilen içeren EVOH polimerinin, çoğu polimerik malzemeye

kıyasla üstün gaz bariyer özelliklerine sahip olduğu düşünülmektedir. Ancak, EVOH kopolimerlerinin en büyük dezavantajı, hidrofilik doğaları nedeniyle neme karşı oldukça hassas olmaları ve yüksek bağıl nem (RH) koşullarında bariyer özelliklerinin büyük bir kısmını kaybetmeleridir (Kucukpinar ve Doruker, 2004; Mokwena ve diğ., 2011).

EVOH, %100 bağıl nem ortamında veya oda koşullarında suya doymuş ortamlarda dengenin sağlandığı durumda ağırlıkça %10'dan fazla nem emebilmektedir (Mokwena ve diğ., 2011). Yüksek bağıl nem koşullarında su emilimine bağlı olarak EVOH'un sadece geçirgenlik değerleri değil, aynı zamanda ısıl ve mekanik özellikleri de etkilenmektedir (Kucukpinar ve Doruker, 2004; Mokwena ve diğ., 2011). Genellikle, EVOH'un bariyer özellikleri %75 RH üzerindeki seviyelerde önemli ölçüde azalmaktadır. %75 RH'nin üzerinde, RH arttıkça EVOH filmlerinde WVTR değerlerinde daha belirgin bir artış görülmektedir (Memari ve diğ., 2015).

Bu çalışmada kullanılan EVOH'un etilen mol oranı %32'dir. Bu mol oranına göre EVOH'un geçirgenlik özellikleri değişmekte olup, ASTM D6701 standardına göre %100 bağıl nem koşulunda yapılan testlerde geçirgenlik değeri de bu duruma göre farklılık göstermektedir. Yüksek bağıl nem oranı nedeniyle, polimer karışımlarına ait filmlerdeki su buharı geçirgenliği %10 EVOH katkı oranına kadar artmıştır. %3 ve %5 EVOH içeren 70PLA/30PHBV polimer karışımlarına ait filmlerin WVTR değerlerinin neredeyse aynı olduğu gözlemlenmiştir. %10 EVOH katkılı film ise 165 g/m².gün değeriyle en yüksek WVTR davranışını sergilemiştir. %15 ve %20 EVOH katkı oranlarında ise su buharı geçirgenliğinde bir azalma gözlemlenmiştir. WVTR değerlerinin benzer seviyelerde kalması nedeniyle %10'un üzerindeki katkı oranlarının artırılmasının anlamlı olmadığı sonucuna varılmıştır.

Bu sonuç, %15 ve %20 EVOH katkı oranlarının 70PLA/30PHBV matrisi içinde yüzey uyumsuzluğu nedeniyle özelliklerini yeterince ortaya koyamamasıyla ilişkilendirilmiştir. Belirtilen oranlarda, PLA ve PHBV yapılarının EVOH'un yüksek WVTR özelliğini baskıladığı ve daha düşük geçirgenlik eğilimi gösterdiği anlaşılmıştır. Sonuç olarak, %10 EVOH içeren 70PLA/30PHBV/10EVOH polimer karışımına ait filmin, 70PLA/30PHBV matrisi içinde en yüksek yüzey uyumunu sergilediği rapor edilmiştir.



Şekil 5.16. PLA/PHBV/EVOH filmlerinin WVTR değerleri

5.2.8. Oksijen Geçirgenlik Testi (OTR)

Ekstrüzyon ve basınçlı sıcak pres yöntemleriyle üretilen film örneklerinin, bariyer kapasitesini ve raf ömrünü öngörmek amacıyla, dış kaynaklı hizmet alımı yapılmış ve OTR gerçekleştirilmiştir. Analiz sürecinin sonunda herhangi bir veri elde edilememiştir.

5.3. PLA/PHBV/EVOH Katmanlı Filmlerinin Karakterizasyon Test Sonuçları

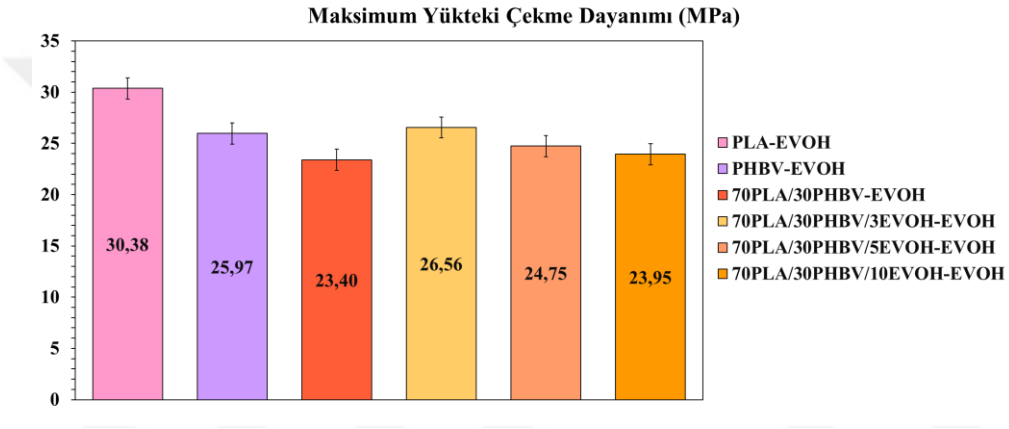
5.3.1. Çekme Testi Sonuçları

EVOH ile güçlendirilmiş saf PLA, saf PHBV, PLA/PHBV ve PLA/PHBV/EVOH filmlerinin, ekstrüzyon ve basınçlı sıcak pres yöntemleri kullanılarak katmanlı film formlarında üretilmiş ve mekanik özellikleri incelemek amacıyla çekme testleri gerçekleştirilmiştir. Maksimum yükteki çekme dayanımı (MPa) Şekil 5.17'de ve maksimum yükteki kopma uzama miktarı (%) Şekil 5.18'de verilmiştir.

En yüksek çekme dayanımı, PLA-EVOH katmanlı polimer film örneğinde 30,38 MPa olarak ölçülmüştür. EVOH'un rijit ve yüksek kristal bir yapıya sahip olması, PLA'nın mekanik performansını destekleyerek sinerjik bir etki yaratmıştır. Özellikle katmanlı film formunda, EVOH'un doğrudan PLA matrisine karışmak yerine ayrı bir fazda kalması, mekanik özelliklerin korunmasına ve hatta geliştirilmesine katkı sağlamıştır. Literatürde EVOH'un, polimer yapıdaki malzemelerle birleştirildiğinde özellikle gaz bariyeri ve mekanik dayanım açısından önemli kazanımlar sağladığı belirtilmiştir (Liang ve diğ., 2010). PHBV-EVOH katmanlı polimer film örneğinde ise 25,97 MPa'lık bir çekme dayanımı ile PLA-EVOH'a göre daha düşük bir performans sergilemiştir.

PHBV'nin kırılgan doğası burada da kendini göstermiştir; ancak EVOH'un katkısıyla belirli bir iyileşme sağlanmıştır. EVOH'un katmanlı yapıda bulunması, PHBV'nin mekanik özelliğini bir miktar iyileştirmiştir.

Referans örneği olarak seçilen 70PLA/30PHBV polimer karışımı, 12,15 MPa'lık bir çekme dayanımı sergilemiştir. Bu düşük değer, PHBV'nin doğası gereği kırılgan bir yapıya sahip olması ve PLA ile tam uyumlu olmamasıyla açıklanabilir. Bu durum, literatürde PHBV'nin PLA ile karıştırıldığında genellikle çekme dayanımının azaldığını bildiren çalışmalarla uyumludur (H. Y. Yu ve diğ., 2012).



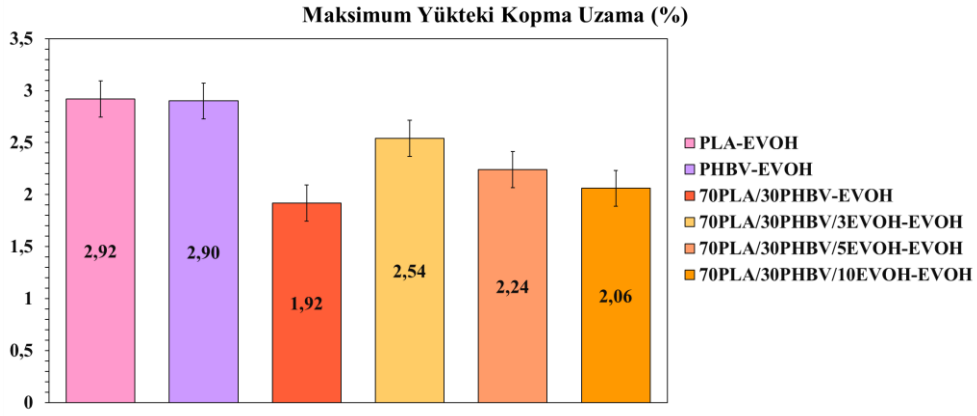
Şekil 5.17. Katmanlı film örneklerinin maksimum yükteki çekme dayanımı değerleri

70PLA/30PHBV-EVOH film örneği, çok katmanlı bir yapı gibi görünse de teknik olarak iki katmanlı bir formda üretilmiştir. Yapının bir katmanı 70/30 oranında hazırlanmış PLA ve PHBV polimer karışımından oluşurken, diğer katman ise saf EVOH polimeridir. Bu düzende, EVOH'un referans örneği olarak seçilen filme (70PLA/30PHBV içeren) katkısı sınırlı düzeyde kalmış, maksimum çekme dayanımı 23,40 MPa olarak ölçülmüştür. Bu değer, EVOH'un ayrı bir katman olarak katkı sağladığı ancak 70PLA/30PHBV karışımının zayıf ara yüzey yapışması veya işleme koşullarındaki uyumsuzluklar nedeniyle potansiyel etkisinin tam olarak yansıtılamamış olabileceğini göstermektedir.

Yapılan çalışma kapsamında farklı EVOH oranları içeren ve yine iki katmandan oluşan film örnekleri incelendiğinde dikkat çekici bir mekanik davranış biçimi gözlemlenmiştir. EVOH içeriği %3, %5 ve %10 oranlarında artırıldığında, çekme dayanımındaki değişim oldukça dikkat çekicidir. %3 EVOH içeren 70PLA/30PHBV/3EVOH-EVOH katmanlı film örneği, 26,56 MPa ile en yüksek çekme dayanımını göstermiş ve bu sonuç,

EVOH'un düşük miktarda kullanıldığında ara yüzey bağlarını güçlendirdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca bu yapıdaki standart sapmanın düşük olması, mekanik anlamda daha kararlı bir yapının oluştuğuna işaret etmektedir. Literatürde de benzer şekilde EVOH'un optimum katkı oranının %3-5 aralığında olduğu, bu sınırın aşılması durumunda ise yapının dengesizleşebileceği ifade edilmektedir (Eren ve diğ., 2024; Huang ve diğ., 2003). Buna karşılık, EVOH oranı %5 (24,75 MPa) ve %10 (23,95 MPa) seviyelerine çıkarıldığında, çekme dayanımının azaldığı görülmüştür. Bu durum, EVOH'un fazla miktarda kullanıldığında yapının iç gerilimlere daha duyarlı hâle geldiğini ve faz ayrışmasının artabileceğini göstermektedir. EVOH'un higroskopik karakteri ve yüksek kristal yapısı, özellikle yüksek oranlarda kullanıldığında gevrekleşmeye ve yapısal bozulmalara neden olabilmektedir (Cava, Giménez, ve diğ., 2006; Liang ve diğ., 2010).

Elde edilen veriler, EVOH'un katkı maddesi olarak doğrudan karıştırılmasından ziyade, yüzeysel bir katman hâlinde ve düşük oranlarda kullanıldığında çok daha başarılı sonuçlar verdiğini göstermektedir. Özellikle %3 EVOH içeriğine sahip çift katmanlı film formu hem çekme dayanımı hem de üretim sürecindeki kararlılığı açısından en uygun yapı olarak öne çıkmaktadır. Endüstriyel anlamda, bu yapıların çok katmanlı film üretim teknolojileri (örneğin ko-ekstrüzyon) ile entegre edilmesi, sürdürülebilir ve fonksiyonel biyobozunur ambalaj malzemelerinin geliştirilmesine katkı sağlayabilir (J. Zhang ve diğ., 2005). Şekil 5.18'deki maksimum yükteki kopma uzama (%) grafiği incelendiğinde, EVOH ile güçlendirilmiş saf PLA, saf PHBV, PLA/PHBV ve PLA/PHBV/EVOH filmlerinin elastikiyet özelliklerinin tek katmanlı olanlara göre artış gösterdiği görülmüştür.



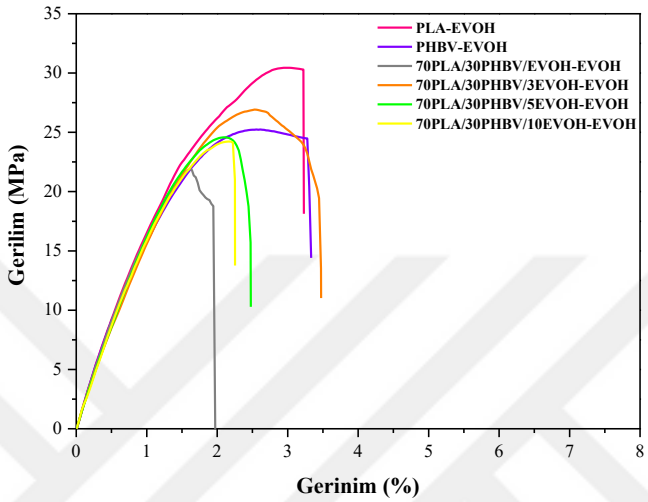
Şekil 5.18. Katmanlı film örneklerinin maksimum yükteki kopma uzama değerleri

Referans örneği olarak seçilen 70PLA/30PHBV polimer karışımı, çalışmada karşılaştırmak amacıyla ele alınmıştır. Bu yapının yalnızca %1,74'lük bir uzama değeri sergilemesi, PLA ve PHBV polimerlerinin bir arada kullanıldığında mekanik esneklik açısından sınırlı kaldığını göstermektedir. Her iki polimerin de doğası gereği belirli bir rijitliğe sahip olması, bu durumun temel nedenlerinden biri olabilir. Bu tip karışımların düşük süneklik göstermesi literatürde de benzer şekilde rapor edilmiştir (Guinault ve diğ., 2012; J. Zhang ve diğ., 2005) .

Çalışmada yer alan PLA-EVOH ve PHBV-EVOH katmanlarından oluşan film örnekleri ise sırasıyla %2,92 ve %2,90 uzama değerlerine ulaşmıştır. Bu sonuçlar, EVOH'un PLA veya PHBV ile iki katmanlı bir yapı oluşturduğunda, yapıların gerilim altında deformasyon kabiliyetinin arttığını göstermektedir. EVOH'un yumuşak segmentleri ve ara yüzey bağ yapısı, süneklik kazandırıcı bir etki yaratmış olabilir. Nitekim benzer etkiler daha önce Li ve arkadaşları (2020) (F. Li ve diğ., 2020) ve Cava ve arkadaşları (2006) (Cava, Giménez, ve diğ., 2006) tarafından da gözlemlenmiştir. PLA ve PHBV polimerlerinin karıştırıldığı ve EVOH'un yalnızca dış tabaka olarak eklendiği 70PLA/30PHBV-EVOH film yapısı, %1,92'lik bir uzama ile referans karışıma göre sınırlı bir artış göstermiştir. Bu artış, EVOH'un iki fazlı yapıya belirli bir esneklik kattığını göstermektedir. Bunun yanında EVOH oranı artırıldıkça (3%, 5%, 10%), elde edilen film örneklerinin maksimum yük altındaki kopma uzaması üzerindeki etkiler değişkenlik göstermiştir. %3 EVOH katkısı içeren çift katmanlı film örneği %2,54 ile en yüksek uzama performansını sergilemiştir. Bu durum, EVOH'un düşük oranlarda ve katman yapısında kullanıldığında film yapılarında sünekliği artırdığına ve polimer ara yüzeyinde daha dengeli bir yapısal düzen oluşturduğuna işaret etmektedir. Literatürde de yer alan bilgilere göre, EVOH'un %3-5 aralığında kullanıldığı durumlarda hem mekanik dayanım hem de deformasyon kabiliyeti açısından optimum performans elde edildiği ifade edilmektedir (Huang ve diğ., 2003).

EVOH içeriği %5 ve %10 seviyesine yükseltildiğinde, kopma uzaması değeri %2,24'ten %2,06'ya düşmüştür (Şekil 5.19). Bu durum, EVOH miktarının artmasıyla birlikte yapıda deformasyon kabiliyetinin azaldığını göstermektedir. Uzama değerindeki bu azalma, yüksek EVOH oranının polimer karışımı içinde daha sert bir yapı oluşturmasına ve bu nedenle sünek davranışın sınırlanmasına neden olmuş olabilir. Ayrıca, EVOH'un

kristalin yapısının belirginleşmesiyle birlikte fazlar arası uyumun bozulabileceği ve iç gerilimlerin artabileceği değerlendirilmektedir. Bu bulgular, Duygun ve Taşdemir (2024) tarafından yürütülen çalışmayla da paralellik göstermektedir. Söz konusu çalışmada EVOH'un %5'in üzerindeki oranlarda kullanılması durumunda hem çekme dayanımı hem de süneklik özelliklerinde gerileme yaşandığı rapor edilmiştir (Eren ve diğ., 2024).



Şekil 5.19. Katmanlı polimer karışımlarına ait film örneklerinin gerilim-gerinim eğrisi

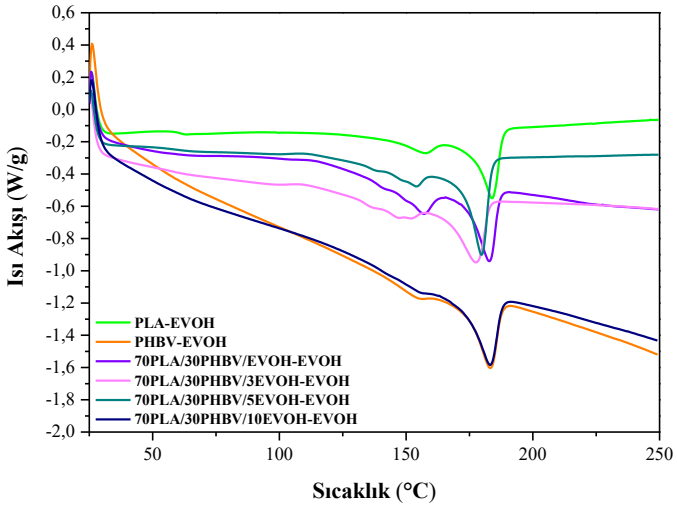
5.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Sonuçları

EVOH ile güçlendirilmiş saf PLA, saf PHBV, PLA/PHBV ve PLA/PHBV/EVOH çok katmanlı biyobozunur film yapılarına ait ısıl özelliklerini gösteren DSC eğrileri Şekil 5.20'de verilmiştir. T_g, T_m ve ΔH_m, T_{cc} ve ΔH_{cc} değerleri Tablo 5.5'te verilmiştir.

PLA-EVOH katmanlı film örneğinde, DSC analiz sonucuna göre 61,11 °C civarında bir T_g gözlemlenmiştir. Bu değer, literatürde genellikle saf PLA için belirtilen 60-65 °C aralığıyla paralellik göstermektedir (Auras ve diğ., 2004). T_{cc} 157,43 °C ve ΔH_{cc} 3,84 J/g olarak ölçülmüştür. Bu düşük kristallenme enerjisi, PLA'nın genellikle zayıf kristallenme eğilimli bir polimer olarak, EVOH'un film formundaki yapıya bariyer katman olarak eklenip, kristal yapı oluşumuna sınırlı etki yarattığını ortaya koymaktadır. Erime sıcaklığı geniş bir dağılım aralığı sunmuş (175,72-188,16 °C) ve erime entalpisi değeri 21,67 J/g olarak ölçülmüştür. Bu durum kısmen kristal bir yapı oluştuğunu düşündürmektedir. EVOH'un ayrı bir tabaka olarak kullanılması, PLA matrisinin termomekanik yapısına zarar vermemiştir. Bu durum, PLA'nın amorf karakterinin EVOH ile mekanik uyum

içinde çalışabileceğini ve ısıl kararlılığın mekanik performansı destekleyici yönde etkileyebileceğini ortaya koyar.

PHBV-EVOH katmanlı film örneğinde, T_g DSC analizinde net bir şekilde tespit edilememiştir. Bu durum, PHBV'nin T_g değerinin genellikle 0 °C'nin altında (yaklaşık -5 ila -10 °C) bulunması ve bu sıcaklığın cihazın baz hattı gürültüsüyle örtüşme eğiliminde olması nedeniyle ölçümde belirgin bir pik oluşturamaması ile açıklanabilir (Savenkova ve diğ., 2000). T_{cc} 153,88 °C ve ΔH_{cc} ise 4,38 J/g olarak ölçülmüştür. Bu değerler, PHBV'nin kristallenme potansiyelinin EVOH varlığında da sürdüğünü göstermektedir. PHBV, kimyasal yapısı nedeniyle oldukça düzenli zincir yapısına sahip bir PHA türüdür ve bu düzenlilik kristalin faz oluşumunu kolaylaştırmaktadır (Sudesh ve diğ., 2000). EVOH gibi polimerler, yapı içerisinde ayrı bir katman olarak yer aldığında, doğrudan PHBV zincirleriyle karışmadıkları sürece kristallenme davranışını bastırmaktan ziyade, faz ayrımını destekleyerek PHBV'nin kristallenmesine olanak tanıyabilir. ΔH_m değerinin 22,22 J/g olduğu ve PHBV'nin, kristalin yapılar oluşturma eğiliminin, EVOH'un varlığında belirgin şekilde azalmadığı görülmüştür. EVOH'un bariyer katman olarak kullanımı, PHBV zincirlerinin kristal bölgeler oluşturmasını ciddi anlamda engellememiştir. Bununla birlikte, EVOH'un sistemde ayrı bir katman olarak bulunması, PHBV fazı ile kimyasal etkileşimden çok fiziksel sınırlama etkisi yaratmakta ve bu sayede kristal büyümesi üzerinde olumsuz bir etki oluşturmamaktadır (Peelman ve diğ., 2013).



Şekil 5.20. Katmanlı film örneklerinin DSC eğrileri

Tablo 5.5. Katmanlı film örneklerinin DSC analiz değerleri

Örnek Kodu	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)
PLA/EVOH	61,11	157,43	3,84	175,72-188,16	21,67
PHBV/EVOH	-	153,88	4,38	173,89-187,70	22,22
70PLA/30PHBV-EVOH	-	156,68	11,75	173,82-186,90	21,46
70PLA/30PHBV/3EVOH-EVOH	-	146,82	6,71	165,75-182,75	23,21
70PLA/30PHBV/5EVOH-EVOH	-	153,86	6,12	172,14-183,73	28,30
70PLA/30PHBV/10EVOH-EVOH	-	155	1,94	172,99-187,82	24,33

70PLA/30PHBV-EVOH polimer karışımına ait katmanlı film örneğinde, T_{cc} 156,68 °C'ye yükselmiş ve ΔH_{cc} değeri 11,75 J/g olarak belirlenmiştir. ΔH_{cc}, PLA-EVOH ve PHBV-EVOH katmanlı film örneklerine göre artış gösterirken, PHBV'nin PLA ile sinerjik bir etkileşime girerek kristallenme süreçlerini belirgin şekilde desteklemiş fakat mekanik özelliklerde tersi bir durum gerçekleştiği görülmüştür (M. Zhang ve Thomas, 2011). Kopma uzama değeri %2'nin altına düşerken, çekme dayanımı da diğer örneklere göre azalma göstermiştir. Bu çelişki, yüksek kristal içeriğine rağmen yapıda içsel gerilim oluşabileceğini ve amorf-kristal geçiş bölgelerinde kırılganlık geliştiğini düşündürmektedir. Literatürde bu duruma faz ayrımının düzensizliği neden olarak gösterilmiştir (Martino ve diğ., 2009).

70PLA/30PHBV/3EVOH-EVOH polimer karışımına ait katmanlı film örneğinde; birinci katmanı oluşturmak amacıyla PLA, PHBV ve %3 oranında EVOH fiziksel olarak harmanlanmış, ikinci katman ise saf EVOH'dan oluşmuştur. Bu konfigürasyon, EVOH'un hem iç yapıda dağılmış faz hem de ayrı bir yüzeyi temsil eden bariyer katmanı olarak film içinde yer almasına olanak tanımıştır. DSC analiz sonuçlarına göre, karışım katmanında ΔH_{cc} orta seviyelerde seyrederken (6,71 J/g), ΔH_m 23,21 J/g olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, yapının iç kısmında kristalin fazların düzgün biçimde oluşabildiğini ve EVOH'un bu kristallenme sürecini desteklediğini göstermektedir. Ayrıca EVOH'un ayrı bir katman olarak dış yüzeyde yer alması, bu kristal yapıların gelişimini sınırlamamış, sistemin ısıl kararlılığı korunmuştur.

70PLA/30PHBV/5EVOH-EVOH polimer karışımına ait katmanlı film örneğinde; birinci katmanı oluşturmak amacıyla PLA, PHBV ve %5 oranında EVOH fiziksel olarak

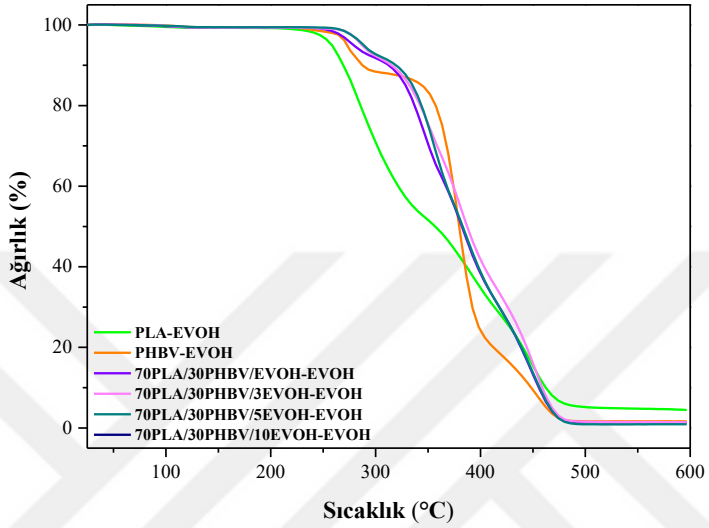
harmanlanmış, ikinci katman ise saf EVOH'dan oluşmuştur. Bu konfigürasyon, EVOH'un hem iç yapıda dağılmış faz hem de ayrı bir yüzeyi temsil eden bariyer katmanı olarak film içinde yer almasına olanak tanımıştır. DSC analiz sonuçlarına göre, ΔH_m 28,30 J/g olan katmanlı yapı, kristalin içeriği en yüksek film örneği olarak öne çıkmaktadır. Bu durum, karışım içinde kristalin yapıların belirgin ve yaygın şekilde oluştuğuna işaret etmektedir. Bu tablo, kristallerin yapıya rijitlik kazandırmasına rağmen, polimer zincirlerinin hareket kabiliyetini sınırlayarak sünekliği baskılamış olabileceğini düşündürmektedir. Nitekim, Mekonnen ve arkadaşlarının (2013) vurguladığı gibi, biyopolimer sistemlerde aşırı kristallenme, yapı içinde içsel gerilim birikimine ve kırılgan davranışa yol açabilmektedir (Mekonnen ve diğ., 2013).

70PLA/30PHBV/10EVOH-EVOH polimer karışımına ait katmanlı film örneğinde; birinci katmanı oluşturmak amacıyla PLA, PHBV ve %10 oranında EVOH fiziksel olarak harmanlanmış, ikinci katman ise saf EVOH'dan oluşmuştur. Bu konfigürasyon, EVOH'un hem iç yapıda dağılmış faz hem de ayrı bir yüzeyi temsil eden bariyer katmanı olarak film içinde yer almasına olanak tanımıştır. ΔH_{cc} 1,94 J/g gibi düşük bir seviyede kalmış, bu da ısıtma sırasında kristalin yapıların oluşumunun büyük ölçüde bastırıldığını göstermektedir. Öte yandan, 24,33 J/g değerindeki ΔH_m, sistemin hâlâ belirli ölçüde kristalin bölgelere sahip olduğunu işaret etmektedir. Ancak bu bölgelerin dağılımı ve bütünlüğü, optimal mekanik performans için yeterli düzeyde görünmemektedir. Üretilen çok katmanlı polimer film sistemlerinin mekanik ve ısıl davranışları incelendiğinde, özellikle EVOH'un karışıma dahil edilme oranı ve konumlandırılma şeklinin yapı performansı üzerinde belirleyici olduğu anlaşılmaktadır.

5.3.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Katmanlı film örneklerinin ısıl bozunma davranışı, TGA yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Katmanlı yapıdaki film örneklerine ait TGA grafikleri Şekil 5.21'de sunulmuştur. Bu filmler için bozunma sıcaklıkları ve kalıntı içerikleri ise Tablo 5.6'da verilmiştir. TGA analiz sonuçlarına göre, %5, %10 ve %50 oranındaki kütle kaybına ait sıcaklıklar, örneklerin ısıl kararlılığına ilişkin ilk olguları sunmaktadır. PLA-EVOH katmanlı film yapısı, 258,27 °C değerindeki $T_{d,5}$ verisi, ilk bozunma eğilimi yani ilk ısıl ayrışma tepkisi gösteren örnek olmuştur. Bu durum, PLA'nın karakteristik olarak amorf yapıda olması ve yüksek sıcaklıklara karşı sınırlı dayanıklılık göstermesiyle

ilişkilendirilebilir (Mekonnen ve diğ., 2013). PHBV-EVOH katmanlı film örneğinde ise $T_{d,5}$ değerinin 272,86 °C'ye yükseldiği görülmekte olup, bu artış PHBV'nin yarı kristalin yapısının sağladığı ısıl dayanım ile ilişkilidir. Kristalin bölgeler, daha düzenli moleküler dizilimlere sahip olmaları sayesinde dışardan gelen ısıl enerjiye karşı daha dirençli davranış sergilemektedir (Sudesh ve diğ., 2000).



Şekil 5.21. Katmanlı film örneklerinin TGA eğrileri

Tablo 5.6. Katmanlı film örneklerinin TGA analiz değerleri

Örnek Kodu	$T_{d,5}$ (°C)	$T_{d,10}$ (°C)	$T_{d,50}$ (°C)	$T_{d,max-1}$ (°C)	$T_{d,\ max-2}$ (°C)	$T_{d,\ max-3}$ (°C)	$T_{d,\ max-4}$ (°C)	Kalıntı Miktarı (%)
PLA-EVOH	258,27	269,16	356,84	285,14	391,22	449,30	-	4,44
PHBV-EVOH	272,86	287,41	379,69	274,19	379,01	453,51	-	1,63
70PLA/30PHBV-EVOH	278,84	312,58	382,26	275,88	346,60	384,06	448,88	1,41
70PLA/30PHBV/3EVOH-EVOH	286,93	315,28	387,27	285,14	352,49	381,11	450,99	1,45
70PLA/30PHBV/5EVOH-EVOH	288,56	319,54	383,05	288,51	356,70	386,16	448,46	0,94
70PLA/30PHBV/10EVOH-EVOH	279,58	305,16	377,30	279,16	348,78	371,85	454,05	1,67

70PLA/30PHBV-EVOH katmanlı polimer karışımına ait film örneği, 278,84 °C'deki $T_{d,5}$ değeriyle, hem PLA-EVOH hem de PHBV-EVOH sistemlerinden daha geç ayrışma göstermiştir. Bu gözlem, iki farklı yapıda polimerin bir arada bulunmasının birbirlerini tamamlayıcı bir etki yarattığını düşündürmektedir. Bu etkileşim sonucunda polimer karışımı içerisinde daha kararlı bir yapı oluşmuş, polimer zincirlerinin hareketliliği

azalmış ve bu da ısıya karşı direncin artmasına neden olmuştur. Ayrıca, söz konusu 70PLA/30PHBV polimer karışımına EVOH'un %3 ve %5 oranlarında dahil edilmesiyle birlikte, bozulma sıcaklığı daha da ileri taşınarak sırasıyla 286,93 °C ve 288,56 °C seviyelerine ulaşmıştır. Bu durum, EVOH'un sınırlı miktarda katkılanmasının yapının mikro düzeyde daha sıkı bir hal almasına katkı sağladığını göstermektedir. Polimer zincirleri arasındaki boşlukların azalmasıyla, dış çevreden gelen ısı etkisi sisteme daha yavaş nüfuz etmekte, bu da bozunma sürecinin gecikmesine yol açmaktadır (Rhim, 2011; L. Yu ve diğ., 2006). Ancak bu etkinin yalnızca kontrollü oranlarda geçerli olduğu, daha yüksek katkılarda fazlar arası uyumun bozulabileceği unutulmamalıdır.

Birden çok faza sahip polimer karışımlarında ısıl ayrışma süreci çoğunlukla tek basamaklı değildir. Buna bağlı olarak, farklı polimerlere ait fazların özgün bozunma sıcaklıklarında ayrışması nedeniyle birden fazla T_{max} değerinin gözlemlenmesi yaygındır. Bu durum, sistemin heterojen morfolojik yapısına ve fazlar arası tam entegrasyonun sağlanamamasına işaret etmektedir (L. Yu ve diğ., 2006; M. Zhang ve Thomas, 2011). Yürütülen termogravimetrik analizler, PLA-EVOH ve PHBV-EVOH katmanlı film örneklerinde sıcaklık yükseldikçe birden fazla ayrışma pikinin ortaya çıktığını göstermektedir. Bu durum, söz konusu yapıların tek fazlı, homojen sistemler olmadığını; aksine birden fazla ısıl faz içeren daha karmaşık yapılara sahip olduklarını düşündürmektedir (L. Yu ve diğ., 2006). Analiz sonucunda gözlemlenen çoklu tepe noktaları, EVOH'un yalnızca katkı olarak değil, ayrışma mekanizması üzerinde etkili olan ayrı bir faz gibi davrandığını ortaya koymaktadır (Siracusa ve diğ., 2008). Özellikle EVOH'un belirli sıcaklıklarda ayrı bozunma gösteriyor olması, polimer matris içerisinde tam bir uyum göstermediğine ve yer yer ayrışan fazlar oluşturduğuna işaret etmektedir. Ayrışmanın farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleşmesi, her bir polimer bileşeninin ısıya karşı gösterdiği özgün tepkilerle açıklanabilir (M. Zhang ve Thomas, 2011). PLA, PHBV ve EVOH polimerlerinin birlikte kullanıldığı harman yapılar çoklu T_{max} değerleri vermiştir. Özellikle 70PLA/30PHBV/5EVOH-EVOH örneğinde ikinci ayrışma pikinin 356,70 °C'ye yükselmiş olması dikkat çekicidir. Bu artış, EVOH'un uygun miktarda karışıma entegre edilmesiyle fazlar arası etkileşimlerin güçlendiğini ve ayrışma sıcaklığının geciktiğini düşündürmektedir. Bu davranış, EVOH'un belirli oranlarda sisteme dahil edilmesiyle zincirler arası boşlukların azalmasına ve mikro yapının daha sıkı hale gelmesine bağlanabilir. Bu durumda termo-oksidatif bozunmanın daha geç

başlaması, moleküller arası bağların yoğunluğunun artmasından kaynaklanmaktadır (Jamshidian ve diğ., 2010). Ancak katkı miktarı arttıkça bu etkinin tersine dönebileceği unutulmamalıdır. Yüksek oranlarda EVOH ilavesi, polimer fazları arasında uyumsuzluk oluşmasına, mikro-faz ayrışmalarına ve yapısal stres birikimlerine neden olabilir (L. Yu ve diğ., 2006; M. Zhang ve Thomas, 2011). Bu da yalnızca ısıl kararlılığı değil, aynı zamanda mekanik bütünlüğü de olumsuz etkileyebilir. Dolayısıyla, katkı oranlarının dikkatle optimize edilmesi, malzemenin istenen performans kriterlerine ulaşmasında kritik rol oynamaktadır.

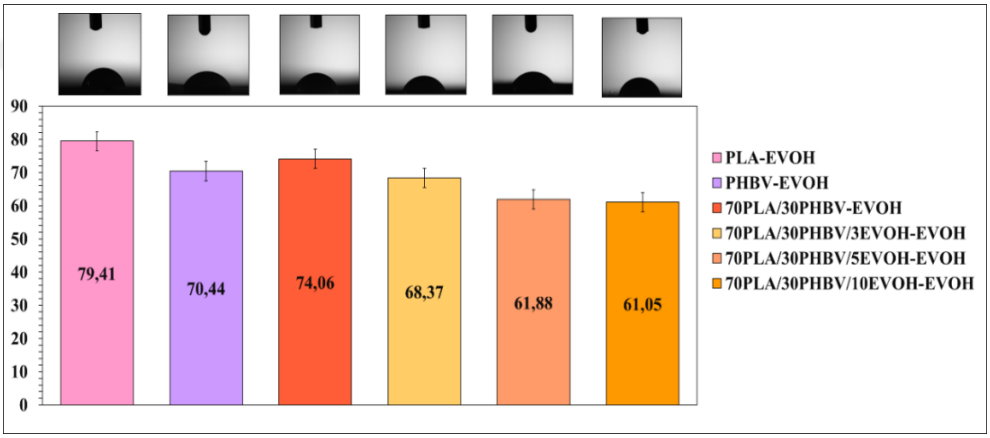
Polimer malzemelerin TGA testlerinden sonra geride bıraktığı kalıntı miktarı, genellikle sistemin ısıl bozunmasının ne derece tamamlandığına ve yapıda parçalanmaya direnç gösteren bileşenlerin varlığına dair ipuçları vermektedir (Mekonnen ve diğ., 2013). Bu kapsamda, elde edilen veriler arasında %0,94 gibi oldukça düşük bir kalıntı oranına sahip olan 70PLA/30PHBV/5EVOH-EVOH katmanlı polimer karışımlarına ait film örneği dikkat çekmektedir. Bu durum, katmanlı filmlerdeki bileşenlerin büyük oranda ayrıştığını ve bozunmaya karşı dirençli kalıntıların (karbon kalıntısı, stabil faz, tam ayrışmayan EVOH kümeleri gibi) oluşmadığına işaret etmektedir. Bu da EVOH'un bu polimer karışımı içinde iyi dağılmış, yani homojen şekilde karışmış olabileceğini düşündürmektedir.

Öte yandan, PLA-EVOH katmanlı film örneğinde gözlenen %4,44 düzeyindeki kalıntı, farklı bir yapısal davranışa işaret etmektedir. Kalıntının nispeten yüksek çıkmasının temel nedenlerinden biri, EVOH katmanının ısıl olarak daha dirençli segmentler içerebilmesidir. Özellikle vinil alkol ve etilen oranlarının dağılımı, EVOH'un ayrışma davranışını belirleyici bir faktördür. Yüksek etilen içeriğine sahip EVOH türleri, ısıya daha dayanıklı yapılar oluşturabilir ve bu durum bozunma sonrasında tam ayrışmayan yapısal kalıntılar bırakabilir (Rhim ve diğ., 2013). Öte yandan, saf PLA içeren film katmanı bilindiği üzere daha düşük sıcaklıklarda ayrıştığı için, kalıntı oluşumunda daha az etkili olabilir. Dolayısıyla kalıntı miktarının yüksek oluşu, EVOH'un kendi ayrışma profiliyle yakından ilişkilidir. Ayrıca, bu tür çok katmanlı yapılarda her katmanın çevresel koşullara verdiği tepki bağımsızdır; dolayısıyla sistemin tamamı üzerinden yapılan ısıl analizlerde, katmanlardan biri diğerine göre daha inert davranış gösterebilir (Jha ve diğ., 2024). Sonuç olarak, burada elde edilen kalıntı miktarı, sadece kullanılan polimerlere

değil, aynı zamanda bu polimerlerin malzeme içinde nasıl konumlandırıldığı ve ısıl etkilere nasıl yanıt verdiğiyle de ilişkili olabilir.

5.3.4. Temas Açısı Sonuçları

Katmanlı film örneklerinin yüzey ıslanabilirlik özelliklerine ilişkin ortalama hidrofilik/hidrofobik temas açısı değerleri görsel olarak Şekil 5.22'de sunulmuştur. Üretilen tüm film örneklerinin bir yüzeyi, bileşenlere göre değişen bir katmanı oluşturmaktadır. Bu kapsamda, yüzeydeki polimer fazının doğası, temas açısı değerlerinde belirleyici bir faktör olarak öne çıkmaktadır.



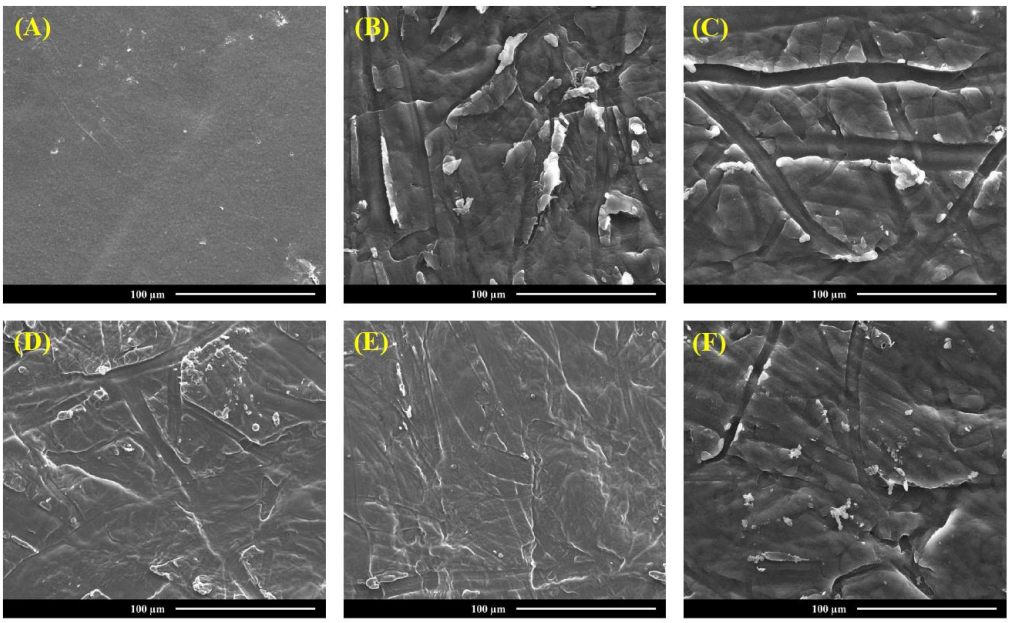
Şekil 5.22. Katmanlı polimer karışımlarına ait film örneklerinin temas açısı değerleri

En yüksek temas açısı değeri PLA-EVOH katmanlı film örneğine ait olup yaklaşık 79,41° olarak kaydedilmiştir. Bu değer, yüzeyin su ile olan etkileşiminde düşük ıslanabilirlik gösterdiğini ve dolayısıyla hidrofobik karakterin baskın olduğunu göstermektedir. PLA yapısının, oksijen içeren fakat polar grup içeriği düşük bir yapı sergilemesi ve kristalin bölgelerin varlığı, su damlasının yayılımını sınırlandırarak yüksek temas açısına yol açmaktadır (Avérous ve Pollet, 2012). PHBV-EVOH katmanlı film örneğinde ise temas açısının 70,44°'e düştüğü gözlemlenmiştir. Bu fark, PHBV'nin yüzeyde daha yüksek polar grup içermesi ve matris yapısında PLA'ya kıyasla daha amorf bölgeler barındırmasıyla açıklanabilir. Böylece PHBV'nin su ile etkileşimi PLA'ya kıyasla daha fazla olurken, yüzeydeki ıslanabilirlik artmıştır (Wang ve diğ., 2014). PLA ve PHBV'nin birlikte kullanıldığı 70PLA/30PHBV-EVOH yapısında ise temas açısı 74,06° olarak ölçülmüş, bu da iki bileşenin ortalama etkisini yansıtan bir yüzey enerjisi oluştuğunu göstermektedir. Buradaki artış, PLA'nın baskın etkisini bir miktar koruduğunu ancak

PHBV'nin katkısının da belirgin olduğunu ortaya koymaktadır. Katmanlı film örneklerinde, EVOH'un miktarı ve konumlandığı yer ile birlikte temas açısında düşüş trendi belirginleşmektedir. %3 EVOH katkısı ile 68,37°, %5 EVOH katkısı ile 61,88° ve %10 EVOH katkısı ile 61,05° elde edilmiştir. Bu veriler, EVOH oranı arttıkça yüzeyin hidrofilik karakterin giderek arttığını ortaya koymaktadır (Aragón-Gutiérrez ve diğ., 2020). Ayrıca EVOH'un artan oranı, polimer matrisinde yüzeyde daha fazla polar grup varlığına neden olmakta, bu da ölçülen açının azalmasıyla doğrudan ilişkilendirilebilir (Rhim ve diğ., 2013). Elde edilen sonuçlar, EVOH'un sadece bariyer özellikleri değil, aynı zamanda yüzey enerjisi üzerinde de etkili olduğunu göstermektedir. Özellikle %5 ve %10 EVOH içeren örneklerdeki benzer temas açısı değerleri, bu seviyeden sonra EVOH'un yüzeye etkisinin bir plato değerine ulaştığını, yani doyuma yaklaştığını düşündürmektedir.

5.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

Katmanlı film örneklerinin morfolojik ve fiziksel özellikleri, EVOH'un dağılım miktarı ve karışımın kompaktlığı, 1000x büyütme ve 100 mikrometre (µm) ölçeğinde yapılan SEM analizi ile belirlenmiştir. Katmanlı filmlere ait yüzey SEM görüntüleri Şekil 5.23'te sunulmuştur.



Şekil 5.23. Katmanlı filmlerin yüzeylerine ait SEM görüntüleri (A) PLA-EVOH; (B) PHBV-EVOH; (C) 70PLA/30PHBV-EVOH; (D) 70PLA/30PHBV/3EVOH-EVOH; (E) 70PLA/30PHBV/5EVOH-EVOH; (F) 70PLA/30PHBV/10EVOH-EVOH)

PLA-EVOH katmanlı film örneğine ait görüntünün genelinde; belirgin bir tabakalaşmanın, ayrılma çizgisinin ya da yapısal çatlak oluşumunun bulunmaması, yüzeyin homojen bir topografyaya sahip olduğunu ve katmanlar arası fiziksel bütünlüğün yeterli düzeyde sağlandığını düşündürmektedir. Bu durum, uygulanan presleme sıcaklığının ve süresinin iki polimer arasındaki yüzey etkileşimlerini optimize edecek biçimde ayarlandığını ve PLA ile EVOH tabakaları arasında iyi bir mekanik bağlanmanın oluştuğunu göstermektedir (Lopez-Rubio ve diğ., 2006; Rhim ve diğ., 2013; Siracusa ve diğ., 2008). Ayrıca, yüzeyde göze çarpan dairesel mikro boşlukların çok az sayıda ve düşük çaplı olduğu gözlemlenmiştir. Bu tür mikro yapıların, üretim sırasında hapsolmuş gazlardan veya presleme parametrelerinden kaynaklanabileceği değerlendirilmektedir. Ancak bunların, film bütünlüğünü tehlikeye atacak düzeyde olmadığı görülmektedir. Yer yer görülen daha parlak alanlar ise muhtemelen yüzeyde kalan partiküllerle veya lokal yük yoğunluklarıyla ilişkilendirilebilir (Auras ve diğ., 2004).

PHBV-EVOH katmanlı film örneğine ait yüzeyin SEM görüntüsü incelendiğinde, yüzeyde düzensiz faz geçişleri ve yapısal ayrışmalar göze çarpmaktadır. Görüntü üzerinde belirgin bir şekilde yönlenmiş ve tabakalaşmış yapıların bulunması, bu iki malzemenin birbiriyle sınırlı düzeyde uyum sağladığını düşündürmektedir. Bu durum, ısıl işlem sırasında ortaya çıkan gerilimlerin mikroyapıda çatlak benzeri izlere yol açmasına neden olmuş olabilir. Morfolojide gözlemlenen dağınık beyaz kısımlar, EVOH fazının PHBV matrisiyle tam olarak bütünleşemediğini; bazı bölgelerde ise yapışmanın yetersiz kaldığını göstermektedir. Bu tür bir uyum probleminin temelinde, PHBV ile EVOH'un kimyasal yapılarının farklılığı yatmaktadır. Biri daha çok hidrofilik, diğeri ise hidrofobik karakter gösterdiğinden, yüzeyde doğal bir bütünlük oluşturmak zordur. Bu tür yapısal sorunların hem bariyer hem de mekanik özellikleri olumsuz etkileyebileceği bilinmektedir. Ancak görüntüdeki bazı geçiş bölgeleri daha homojen bir yapı göstermektedir; bu da lokal olarak fiziksel etkileşimin başarılı olduğunu işaret etmektedir. Literatürde bu uyumsuzluğun üstesinden gelmek amacıyla, işleme sırasında özel olarak tasarlanmış reaktif yapılar ya da bağlayıcı moleküller kullanılarak (PHBV'nin yüzeyine yapılan poliakrilamid graftlaması gibi) bu polimerler arasında köprü oluşturulmasının mümkün olduğu belirtilmektedir (Ke ve diğ., 2007). Ayrıca PHBV'nin ısıl işlem sırasında kırılgan bir yapı kazanabileceği ve bu nedenle başka fazlarla kolay bütünleşemeyeceği de vurgulanmaktadır (Kyrikou ve Briassoulis, 2007).

Basınçlı sıcak pres yöntemiyle üretilen 70PLA/30PHBV-EVOH esaslı çok katmanlı film örneğine ait SEM görüntüsünde, tabakalar arasında yapısal kopmaların ve yüzey çatlaklarının bulunduğu gözlemlenmektedir. Bu çatlak yapılar, özellikle polimer karışımını oluşturan katman (PLA/PHBV/EVOH) ile EVOH arasında morfolojik geçişin yeterince sağlanamadığını ve ara yüzeydeki yapışmanın zayıf olduğunu göstermektedir. Sıcaklık ve basınç altında oluşan iç gerilmeler, uyumsuzluk kaynaklı olarak yüzeye yansımış olabilir (Ke ve diğ., 2007). PHBV'nin yarı kristal ve kırılgan yapısı ile PLA'nın amorf faz eğilimli yapısı, EVOH'un esnek ve hidrofilik karakteriyle kimyasal olarak sınırlı düzeyde etkileşmektedir (Kyrikou ve Briassoulis, 2007). Görseldeki kırık benzeri çizgiler, presleme sonrası fazlar arasında elastikiyet farklılıklarından doğan gerilimlerin dağılamadığını ve çatlak oluşumuna neden olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca, bazı bölgelerde gözlemlenen dağınık formdaki parlaklıklar, EVOH fazının, karışıma tam olarak entegre olamadığı bölgeleri temsil ediyor olabilir. Bu tür uyumsuzluk problemleri literatürde sıklıkla vurgulanmakta olup, çok fazlı sistemlerde morfolojik uyumun artırılması için graftlama, yüzey modifikasyonu veya bağlayıcı ajan kullanımı gibi yöntemlerin etkili olduğu belirtilmektedir (Avérous ve Pollet, 2012).

Benzer yöntemle üretilmiş olan 70PLA/30PHBV/3EVOH karışımı ile saf EVOH'tan oluşan çift katmanlı film yapısına ait SEM görüntüsü, arayüzey uyumunun kısmen sağlandığını, ancak mikroyapı düzeyinde hala bazı uyumsuzluk işaretlerinin mevcut olduğunu göstermektedir. Görüntüde belirgin şekilde gözlenen mikro çatlaklar, presleme sürecinde oluşan gerilme yoğunluklarının belirli bölgelerde biriktiğini ve yapının kırılgan faz geçişlerine maruz kaldığını düşündürmektedir (Kyrikou ve Briassoulis, 2007). PLA ve PHBV'nin oluşturduğu karışım, EVOH katkısıyla birlikte belirli bölgelerde daha kompakt bir yapı kazanmış gibi görünse de ara yüzey geçişlerinde faz ayrımına dair izler ve dağılmış parçacıklar gözlemlenmektedir. Bu parçacıklar, EVOH fazının polimer karışımıyla tam bir bütünleşme sağlayamadığı lokal alanlar olabilir. Nitekim literatürde, EVOH'un sınırlı miktarlarda kullanıldığında (örneğin %3 seviyelerinde), morfolojik dengeyi korurken bariyer fonksiyonlarına katkı sunduğu belirtilmektedir. Bununla birlikte, görüntüdeki düzensiz çizgisel deformasyonlar, sıcaklık, viskozite farkı ve kristallik seviyesi farklılığına bağlı olarak gelişen arayüzey streslerinin bir sonucu olabilir (Avérous ve Pollet, 2012). Bu bulgular genel olarak değerlendirildiğinde, %3 oranında EVOH katkısının, PLA/PHBV matrisinde kısmen uyum artırıcı bir rol üstlendiği, ancak

bu katkının yapıyı tamamen bütünleştirmek için tek başına yeterli olmadığı sonucuna varılabilir.

70PLA/30PHBV/5EVOH karışımı ile saf EVOH'tan oluşan çift katmanlı film yapısına ait SEM görüntüsü incelendiğinde, yüzey boyunca düzensiz şekillerde uzanan ince çizgiler, mikro düzeyde gerilme izleri ve sınırlı sayıda boşluk benzeri yapılar fark edilmektedir. Bu gözlemler, %5 oranında EVOH katkısının PLA/PHBV karışımı içinde belirli bir düzeyde morfolojik etki yarattığını, ancak ara yüzeyde tam anlamıyla bütünlük sağlanamadığını göstermektedir. Yüzey boyunca devam eden bu ince yapısal bozukluklar, özellikle farklı fazlardan oluşan sistemlerde gerilimlerin dengelenememesiyle ilişkili olabilir. Düşük EVOH katkılı sistemlere kıyasla bu yapıda, arayüzey geçişlerinde daha belirgin ayrışmalar gözlemlenmektedir. Bu durum, EVOH oranı yükseldikçe fazlar arasında uyumsuzluk eğiliminin arttığını düşündürmektedir. Çünkü EVOH, yüksek kristalliği ve hidrofilik doğası nedeniyle PLA ve PHBV gibi daha hidrofobik özellik taşıyan bileşenlerle sınırlı bir kimyasal etkileşim kurabilmektedir (Siracusa ve diğ., 2022). Bu da sıcak presleme işlemi sırasında homojen bir yapı oluşmasını engelleyebilir. Mikro görüntüdeki bazı bölgelerde yapının görece pürüzsüz göründüğü, bazı alanlarda ise küçük kopmaların olduğu dikkat çekmektedir. Bu yapılar, EVOH'un polimer karışımı içerisinde yerel olarak tam dağılmadığı ve bu nedenle bağlanmanın zayıf olduğu bölgeleri işaret ediyor olabilir. Ayrıca, %5 seviyesindeki EVOH katkısı, termomekanik yükler altında kristal bölgelerle amorf yapılar arasında gerilim farkı doğurmuş olabilir (Kyrikou ve Briassoulis, 2007). Özellikle EVOH'un yüksek oranlarda eklendiği sistemlerde morfolojik dengenin korunmasının güçleştiği, bu nedenle yüzey modifikasyonu, ara faz uyumlaştırıcılar veya reaktif bağlayıcılar gibi tekniklerin kullanılmasının önerildiği çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir (Ke ve diğ., 2007). Görseldeki morfoloji de bu yaklaşımı doğrular niteliktedir.

70PLA/30PHBV/10EVOH karışımı ile saf EVOH'tan oluşan çift katmanlı film yapısına ait SEM görüntüsü incelendiğinde, yüzey boyunca düzensiz şekilde dağılmış yapısal kırıklar, faz ayrımı bölgeleri ve belirgin mikro parçacık kümelenmeleri dikkat çekmektedir. Görseldeki yapısal düzensizlikler, %10 oranında EVOH içeren PLA/PHBV polimer karışımının, sıcak presleme işlemi sırasında saf EVOH katmanıyla arayüzeyde yeterli uyum sağlayamadığını göstermektedir. Bu tür bozulmalar genellikle, presleme

esnasında farklı ısıl davranışlar sergileyen polimerlerin birlikte kullanılması durumunda ortaya çıkmaktadır. EVOH'un polarlık ve kristallik açısından PLA ve PHBV'den oldukça farklı karakterde olması, sıcaklık etkisiyle birlikte iki faz arasında gerilim birikimine neden olabilir. Bu durum özellikle görüntüdeki çatlak benzeri çizgilerle desteklenmektedir. Ayrıca, yüksek kristallik düzeyine sahip EVOH'un, homojen dağılmadan ziyade belirli bölgelerde yoğunlaşma eğilimi gösterdiği bilinmektedir (Staffa ve diğ., 2024). Bu da fazlar arası geçişlerin kesintili olmasına ve bazı bölgelerde yerel ayrışmaların meydana gelmesine yol açmaktadır. Görüntüde yer alan açık renkli parçacık kümeleri, EVOH'un PHBV/PLA matrisine tam entegre olamayıp dışa çıktığı ya da yüzeyde yeniden kristalleştiği alanlar olabilir. Bu morfolojik yapı, katmanlar arası bağın zayıflığını işaret ederken, özellikle bariyer ya da mekanik performans açısından olumsuz sonuçlara yol açabilir. Literatürde de benzer şekilde, EVOH oranı yükseldikçe fazlar arası geçişin bozulduğu ve daha fazla ayrışma izlerinin ortaya çıktığı vurgulanmaktadır (Kyrikou ve Briassoulis, 2007).

5.3.6. Su Buharı Geçirgenlik Testi (WVTR)

Ekstrüzyon ve basınçlı sıcak pres yöntemleriyle üretilen film örneklerinin, su buharına karşı bariyer kapasitesini ve raf ömrünü öngörmek amacıyla WVTR gerçekleştirilmiştir. Analiz sürecinin sonunda herhangi bir veri elde edilememiştir.

5.3.7. Oksijen Geçirgenlik Testi (OTR)

Ekstrüzyon ve basınçlı sıcak pres yöntemleriyle üretilen film örneklerinin, bariyer kapasitesini ve raf ömrünü öngörmek amacıyla, dış kaynaklı hizmet alımı yapılmış ve OTR gerçekleştirilmiştir. Analiz sürecinin sonunda herhangi bir veri elde edilememiştir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışması üç ana bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde; gıda ambalaj endüstrisinde kullanılmak üzere öncelikle birbirine yakın erime sıcaklıklarına sahip, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, biyobozunur ve sürdürülebilir olan PLA ve PHBV karışımları harmanlanmış ve karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. İkinci bölümde; ilk kez ekstrüzyon ve basınçlı sıcak pres yöntemleriyle üretilen PLA/PHBV/EVOH polimer karışımlarına ait filmlerin, işleme performansını artırmak ve bariyer özelliklerini geliştirmek amacıyla, EVOH'un etkisini incelemek için değişen ağılıkça yüzde (%3, 5, 10, 15 ve 20) oranları kontrol örneğine (70PLA/30PHBV) eklenmiştir. Üçüncü bölümde ise; EVOH'un biyobozunur ambalaj filmlerine (PLA, PHBV, PLA/PHBV ve PLA/PHBV/EVOH) etkisi katkı olarak değil, ilk kez ayrı bir katman olarak incelenmiştir. Bu kapsamda, PLA-EVOH, PHBV-EVOH, PLA/PHBV- EVOH ve PLA/PHBV/EVOH-EVOH iki katmanlı biyobozunur film formları, ekstrüzyon ve basınçlı sıcak pres yöntemleriyle üretilmiştir.

Birinci bölümde, elde edilen PLA/PHBV polimer karışımlarına ait filmlerin mekanik davranışı, ısıl özellikleri, ısıl dayanımı ve yüzey hidrofobisitesi incelendiğinde, 70PLA/30PHBV numunesi; gerilme dayanımı, kopma uzaması ve modül değerleri açısından "en dengeli" profil göstermiştir. Fazlar-arası sınırların nispeten uyumlu olması, yük transferini etkin hâle getirmiştir. PHBV içeriği %50 düzeyine çıktığında, mukavemetteki artış sürdürülebilir olmamış; mikro-çatlak başlangıçları ve morfolojik düzensizlikler kırılganlık riskini yeniden yükseltmiştir. Elastik modül eğilimleri, PHBV payı büyüdükçe sertlikten kayıp yaşandığını teyit etmektedir.

PHBV'nin varlığı, PLA'nın camsı fazındaki zincir hareketliliğini artırarak T_g değerini aşağıya çekmiş; bu durum karışımı daha esnek kılarken ısıya karşı dayanımını nispeten sınırlamıştır. En belirgin kristal düzeni sağlayan polimer karışımı 70PLA/30PHBV kompozisyonunda gözlemlenmiştir. Çift erime piklerinin varlığı ise iki polimerin ayrı kristal bölgeler oluşturduğunu ve tam bir ortak faz yaratmadığını göstermiştir. Saf PLA en yüksek başlangıç bozunma sıcaklığına sahipken, PHBV oranının artması bu değeri sistematik biçimde geriletmiştir. Karışımlar iki ayrı bozunma tepeciği sergileyerek (PLA ve PHBV'ye özgü) faz eşleşmesinin sınırlı kaldığını göstermiştir. Kalıntı miktarındaki

azalma, özellikle düşük PHBV'li filmlerde ayrışmanın daha eksiksiz gerçekleştiğine işaret etmektedir.

Saf PLA filmi yaklaşık olarak 89° ile en hidrofobik yüzey özelliği sunarken, artan PHBV oranı yüzeyi daha ıslanabilir hâle getirmiştir. %30 PHBV içeren film örneğinde, su buharı bariyeri ile yüzey ıslanabilirliği arasında dengeli bir aralık olduğu gözlemlenmiş ve gıda ambalajı açısından avantajlı bir profil sergilemiştir.

İkinci bölümde, biyobozunur yapıdaki PLA/PHBV tabanlı polimer karışımlarına, harmanlama yöntemi kullanılarak farklı oranlarda EVOH ilave edilmiş ve elde edilen tek katmanlı filmlerin karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. PLA/PHBV/EVOH polimer karışımlarına ait filmlerin mekanik davranışı, ısıl özellikleri, ısıl dayanımı, morfolojik ve yapısal özellikleri, yüzey hidrofobisitesi incelendiğinde, mekanik performans bakımından, 70PLA/30PHBV oranı üzerine %10 EVOH ilavesiyle hazırlanan harman yapısı hem çekme dayanımı hem de uzama açısından dengeli bir profil ortaya koymuştur. Bu oran üzerindeki EVOH katkıları (%15 ve %20), faz ayrışmasına neden olarak mekanik dayanımı zayıflatmıştır.

DSC verilerine göre, düşük EVOH oranlarında kristallenmeyi destekleyici bir eğilim gözlemlendiğini, ancak katkı miktarı arttıkça kristal yapının bozulduğunu göstermektedir. Çift erime piklerinin varlığı, PLA, PHBV ve EVOH'un harmanlanmış yapıda ayrı fazlar olarak kristallendiğini göstermektedir. TGA sonuçları, harman yapının üç aşamalı bir bozunma mekanizması sergilediğini ortaya koymuştur. PHBV düşük, PLA orta ve EVOH yüksek sıcaklık aralıklarında bozunarak çok fazlı ısıl ayrışma yapısı oluşturmuştur. %10 EVOH içeren film örneği, en iyi ısıl stabiliteyi göstermiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, %10 EVOH içeren polimer karışımına ait tek katmanlı film örneğinde homojen yüzey yapısı ve iyi faz dağılımı gözlemlenmiştir. Daha yüksek EVOH katkıları aglomerasyonlara ve morfolojik bozulmalara yol açmıştır.

Temas açısı ve WVTR testlerinin analiz sonuçları da %10 EVOH içeren polimer karışımına ait tek katmanlı film örneğinde yüzey ıslanabilirliği ve su buharı bariyeri özellikleri açısından en uygun sonuçları vermiştir. FTIR analizleri, harman filmlerde tüm polimer bileşenlerine ait karakteristik fonksiyonel grupların korunduğunu ve EVOH'un

kimyasal bütünlük içerisinde sistemde yer aldığını göstermiştir. %10 EVOH katkısı, özellikle PLA ve PHBV ile kimyasal uyum açısından en dengeli formülasyon olmuştur.

Üçüncü bölümde, ilk katmanı oluşturmak amacıyla saf PLA, saf PHBV ve değişen oranlarda PLA/PHBV/EVOH karışımları kullanılmış, ikinci katman ise yalnızca EVOH kopolimeriyle üretilen filmlerle bütünleştirilmiştir. Bu yapı, EVOH'un ayrı bir faz olarak performansa olan etkisini net bir şekilde gözlemlemeye olanak sağlamıştır. Farklı içerik kombinasyonlarına sahip PLA, PHBV ve EVOH polimerlerinden çift katmanlı yapılar halinde oluşturulan biyobozunur filmlerin mekanik davranışı, ısıl özellikleri, ısıl dayanımı, morfolojik yapısı ve yüzey hidrofobisitesi incelendiğinde, mekanik test sonuçları, EVOH'un PLA/PHBV polimer karışımına düşük oranlarda (%3) katkı maddesi olarak eklenmesinin ve eş zamanlı olarak ikinci bir katman olarak sisteme dâhil edilmesinin sinerjik bir etki yarattığını göstermiştir. Bu katmanlı film örneği hem yüksek çekme dayanımı hem de dengeli kopma uzaması değerleri ile dikkat çekmiştir. EVOH'un matrise doğrudan karıştırıldığı durumlarda fazlar arası uyum artarken, ikinci katman olarak yüzeyde yer alması bariyer performansı ve ara yüzey dayanımı açısından yapıya destek olmuştur. Ancak EVOH oranı %5'in üzerine çıktığında, karışımda faz ayrışması ve iç gerilim birikimi nedeniyle hem dayanım hem de süneklik değerlerinde düşüşler meydana gelmiştir.

DSC analiz sonuçları incelendiğinde, EVOH'un iki şekilde varlığını göstermesi kristallenme davranışına olan etkisini ortaya koymuştur. Katkı olarak düşük miktarda eklendiğinde, PLA ve PHBV'nin kristal yapılarında belirgin bir bozulma oluşmamış, entalpi değerleri orta düzeylerde seyretmiştir. Ancak katkı oranı arttığında ve EVOH hem iç yapıda hem de dış katman olarak fazla miktarda yer aldığında, kristallenme bastırılmış ve sistemin ısıl dengesi zayıflamaya başlamıştır.

TGA sonuçları, EVOH'un katkı ve katman kombinasyonu şeklinde kullanıldığında, özellikle %3 ve %5 oranlarında ısıya karşı direnç artırdığını göstermiştir. Ancak %10 seviyelerinde bu etkinin azaldığı ve polimer fazları arasındaki uyumun bozulduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, ayrışma sıcaklıklarında gözlemlenen çoklu pikler, EVOH'un farklı yapılarda (matris içinde ve katman olarak) bağımsız bozunma gösterdiğini ve sistemin heterojenleştiğini düşündürmektedir.

SEM görüntüleri incelendiğinde, katkı oranının düşük tutulduğu durumda, EVOH hem iç fazda dağılmış hem de dış katmanda yüzey homojenliğine katkı sağlamıştır. Ancak EVOH oranı arttıkça, fazlar arası sınırlar belirginleşmiş, mikro çatlaklar ve morfolojik bozukluklar yoğunlaşmıştır. Özellikle %10 katkı oranında hem iç yapı hem de ara yüzey geçişlerinde düzensizlikler ortaya çıkmıştır.

Temas açısı verileri ise, EVOH'un katkı ve katman formunda birlikte kullanılmasıyla yüzeyin hidrofilik karakter kazandığını göstermiştir. %3 ve %5 katkı seviyelerinde bu artış kontrollü bir şekilde gerçekleşmiş, ancak %10 seviyesinde temas açısı 61,05°'ye kadar azalmıştır.

Bu yüksek lisans tez sürecinde yürütülen deneysel çalışmaların genel bulguları; EVOH'un hem yapı içine katkı malzemesi olarak eklenmesi hem de ayrı bir katman şeklinde filme entegre edilmesiyle elde edilen PLA/PHBV/EVOH örnekleri üzerine ileride çalışma yürütecek araştırmacılara yol gösterici nitelikte çıkarımlar sunmaktadır. 70PLA/30PHBV/10EVOH harmanlanarak elde edilen tek katmanlı film yapısı hem mekanik hem bariyer özellikler açısından önerilmektedir. Daha yüksek EVOH katkıları faz uyumsuzluğu ve morfolojik bozukluk nedeniyle sınırlı tutulmalıdır.

Bağlayıcı ajan (örneğin epoksi gruplu reaktifler) kullanımı, PLA ve EVOH arasındaki etkileşimi artırabilir. Nanokompozit katkılar hem mekanik sağlamlık hem de ısıl kararlılığı yükseltmek adına değerlendirilebilir. Bunun yanında, basınçlı sıcak pres yöntemi kullanılarak elde edilen katmanlı 70PLA/30PHBV/3EVOH-EVOH film örneği hem ısıl hem mekanik hem de yüzeysel özellikler açısından en dengeli performansı sunmuştur. EVOH'un katkı olarak polimer karışımına eklendiği durumlarda %3-5 aralığında tutulması önerilmektedir. Katman olarak ilave edildiğinde ise üretim sıcaklıkları ve presleme koşulları ara yüzey uyumunu bozmayacak şekilde optimize edilmelidir. Fazlar arası uyumu artırmak amacıyla reaktif bağlayıcı ajanlar ya da yüzey aktivasyon teknikleri kullanılabilir. Elde edilen bu çift etkileşimli yapıların, çok katmanlı ambalaj film üretim teknolojileriyle (örneğin ko-ekstrüzyon) entegrasyonu sürdürülebilir ve işlevsel ürünlerin geliştirilmesi açısından faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR

A G Soares da Silva, F., Matos, M., Dourado, F., A M Reis, M., C Branco, P., Poças, F., Gama, M. (2023). Development of a layered bacterial nanocellulose-PHBV composite for food packaging. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *103*(3), 1077–1087.

Abbasi, M., Pokhrel, D., Coats, E. R., Guho, N. M., McDonald, A. G. (2022). Effect of 3-Hydroxyvalerate Content on Thermal, Mechanical, and Rheological Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Biopolymers Produced from Fermented Dairy Manure. *Polymers*, *14*(19), 4140.

Abdelwahab, M. A., Flynn, A., Chiou, B. Sen, Imam, S., Orts, W., Chiellini, E. (2012). Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA–PHB blends. *Polymer Degradation and Stability*, *97*(9), 1822–1828.

Agarwal, A., Shaida, B., Rastogi, M., Singh, N. B. (2022). Food Packaging Materials with Special Reference to Biopolymers-Properties and Applications. *Chemistry Africa 2022 6:1*, *6*(1), 117–144.

Amenabar, I., Poly, S., Nuansing, W., Hubrich, E. H., Govyadinov, A. A., Huth, F., Krutokhvostov, R., Zhang, L., Knez, M., Heberle, J., Bittner, A. M., Hillenbrand, R. (2013). Structural analysis and mapping of individual protein complexes by infrared nanospectroscopy. *Nature Communications*, *4*(1), 1–9.

Amini, M., Ebadi-Dehaghani, H. (2018). Non-isothermal crystallization and oxygen permeability of PP/PLA/EVOH ternary blends: Functions of EVOH. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *132*(3), 1833–1844.

Anderson, A. J., Dawes, E. A. (1990). Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Microbiological Reviews*, *54*(4), 450–472.

Androsits, B. (1999). Thermal Analysis Fundamentals and Applications and Polymer Science (second edition) Editors: T. Hatakeyama and F. X. Quinn. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 1999 58:1*, *58*(1), 237–237.

Angin, N., Caylak, S., Ertas, M., Donmez Cavdar, A. (2022). Effect of alkyl ketene dimer on chemical and thermal properties of polylactic acid (PLA) hybrid composites. *Sustainable Materials and Technologies*, *32*, e00386.

Aragón-Gutiérrez, A., Heras-Mozos, R., Gallur, M., López, D., Gavara, R., Hernández-Muñoz, P. (2021). Hot-melt-extruded active films prepared from evoh/trans-cinnamaldehyde blends intended for food packaging applications. *Foods*, *10*(7), 1591.

Aragón-Gutiérrez, A., Heras-Mozos, R., Montesinos, A., Gallur, M., López, D., Gavara, R., Hernández-Muñoz, P. (2022). Pilot-Scale Processing and Functional Properties of Antifungal EVOH-Based Films Containing Methyl Anthranilate Intended for

Food Packaging Applications. *Polymers 2022, Vol. 14, Page 3405*, *14*(16), 3405.

Aragón-Gutiérrez, A., Rosa, E., Gallur, M., López, D., Hernández-Muñoz, P., Gavara, R. (2020). Melt-Processed Bioactive EVOH Films Incorporated with Ferulic Acid. *Polymers 2021, Vol. 13, Page 68*, *13*(1), 68.

Arrieta, M. P., Fortunati, E., Dominici, F., Rayón, E., López, J., Kenny, J. M. (2014). Multifunctional PLA–PHB/cellulose nanocrystal films: Processing, structural and thermal properties. *Carbohydrate Polymers*, *107*(1), 16–24.

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.

Arrieta, M. P., López, J., López, D., Kenny, J. M., Peponi, L. (2015). Development of flexible materials based on plasticized electrospun PLA–PHB blends: Structural, thermal, mechanical and disintegration properties. *European Polymer Journal*, *73*, 433–446.

Arrieta, M. P., Samper, M. D., Aldas, M., López, J. (2017). On the Use of PLA-PHB Blends for Sustainable Food Packaging Applications. *Materials 2017, Vol. 10, Page 1008*, *10*(9), 1008.

Arrieta, M. P., Samper, M. D., López, J., Jiménez, A. (2014). Combined Effect of Poly(hydroxybutyrate) and Plasticizers on Polylactic acid Properties for Film Intended for Food Packaging. *Journal of Polymers and the Environment*, *22*(4), 460–470.

Ashby, M. F., Cebon, D. (1993). Materials selection in mechanical design. *Le Journal de Physique IV*, *03*(C7), C7-1.

Ashrith, H. S., Jeevan, T. P., Xu, J. (2023). A Review on the Fabrication and Mechanical Characterization of Fibrous Composites for Engineering Applications. *Journal of Composites Science 2023, Vol. 7, Page 252*, *7*(6), 252.

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

Avella, M., De Vlieger, J. J., Errico, M. E., Fischer, S., Vacca, P., Volpe, M. G. (2005). Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*, *93*(3), 467–474.

Avérous, L., Pollet, E. (2012). Environmental Silicate Nano-Biocomposites. *Green Energy and Technology*, *50*.

Azeredo, H. M. C. d. (2009). Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*, *42*(9), 1240–1253.

Bartczak, Z., Galeski, A., Kowalczuk, M., Sobota, M., Malinowski, R. (2013). Tough blends of poly(lactide) and amorphous poly([R,S]-3-hydroxy butyrate) – morphology and properties. *European Polymer Journal*, *49*(11), 3630–3641

Bazan, P., Rochman, A., Mroczka, K., Badura, K., Melnychuk, M., Nosal, P., Węglowska, A. (2024). Composites Based on PLA/PHBV Blends with Nanocrystalline Cellulose NCC: Mechanical and Thermal Investigation. *Materials 2024, Vol. 17, Page 6036*, *17*(24), 6036.

Blanchard, A., Gouanvé, F., Espuche, E. (2021). Influence of the Graphene Filler Nature on the Morphology and Properties of Melt Blended EVOH Based Nanocomposites. *Polymers 2021, Vol. 13, Page 3546*, *13*(20), 3546.

Blum, M. M., John, H. (2012). Historical perspective and modern applications of Attenuated Total Reflectance – Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR). *Drug Testing and Analysis*, *4*(3–4), 298–302.

Brütting, C., Dreier, J., Bonten, C., Altstädt, V., Ruckdäschel, H. (2023). Sustainable Immiscible Polylactic Acid (PLA) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) Blends: Crystallization and Foaming Behavior. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *11*(17), 6676–6687.

Bugnicourt, E., Cinelli, P., Lazzeri, A., Alvarez, V. (2016). Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. *Express Polymer Letters*, *8*(11), 791–808.

Campanale, C., Savino, I., Massarelli, C., Uricchio, V. F. (2023). Fourier Transform Infrared Spectroscopy to Assess the Degree of Alteration of Artificially Aged and Environmentally Weathered Microplastics. *Polymers 2023, Vol. 15, Page 911*, *15*(4), 911.

Carosio, F., Colonna, S., Fina, A., Rydzek, G., Hemmerlé, J., Jierry, L., Schaaf, P., Boulmedais, F. (2014). Efficient gas and water vapor barrier properties of thin poly(lactic acid) packaging films: Functionalization with moisture resistant Nafion and clay multilayers. *Chemistry of Materials*, *26*(19), 5459–5466.

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.

Catalá, R., Muriel-Galet, V., Cerisuelo, J. P., Domínguez, I., Carballo, G. L., Hernández-Muñoz, P., Gavara, R. (2016). Antimicrobial Active Packaging Systems Based on EVOH Copolymers. *Antimicrobial Food Packaging*, 297–303.

Cava, D., Cabedo, L., Gimenez, E., Gavara, R., Lagaron, J. M. (2006). The effect of ethylene content on the interaction between ethylene–vinyl alcohol copolymers and water: (I) Application of FT-IR spectroscopy to determine transport properties and interactions in food packaging films. *Polymer Testing*, *25*(2), 254–261.

Cava, D., Giménez, E., Gavara, R., Lagaron, J. M. (2006). Comparative performance and barrier properties of biodegradable thermoplastics and nanobiocomposites versus PET for food packaging applications. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, *22*(4),

265–274.

Chandra, R., Rustgi, R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, *23*(7), 1273–1335.

Chang, H. C., Sun, T., Sultana, N., Lim, M. M., Khan, T. H., Ismail, A. F. (2016). Conductive PEDOT:PSS coated polylactide (PLA) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) electrospun membranes: Fabrication and characterization. *Materials Science and Engineering: C*, *61*, 396–410.

Chartoff, R. P., Sircar, A. K. (2004). Thermal Analysis of Polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*.

Chen, G. Q. (2009). A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry. *Chemical Society Reviews*, *38*(8), 2434–2446.

Chen, G. Q., Patel, M. K. (2012). Plastics derived from biological sources: Present and future: A technical and environmental review. *Chemical Reviews*, *112*(4), 2082–2099.

Chen, G. Q., Wu, Q. (2005). The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials. *Biomaterials*, *26*(33), 6565–6578.

Choudhury, N. R., De, P. P., Dutta, N. K. (2010). Differential Scanning Calorimetry of Rubbery Materials Page. *Thermal Analysis of Rubbers and Rubbery Materials*.

Contact Angle, Wettability and Adhesion, Volume 3. (2003). *Contact Angle, Wettability and Adhesion, Volume 3*.

Crétois, R., Follain, N., Dargent, E., Soulestin, J., Bourbigot, S., Marais, S., Lebrun, L. (2014). Microstructure and barrier properties of PHBV/organoclays bionanocomposites. *Journal of Membrane Science*, *467*, 56–66.

De Falco, F., Nacci, T., Durndell, L., Thompson, R. C., Degano, I., Modugno, F. (2023). A thermoanalytical insight into the composition of biodegradable polymers and commercial products by EGA-MS and Py-GC-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *171*, 105937.

De Souza, F. M., Kahol, P. K., Gupta, R. K. (2021). Introduction to Polyurethane Chemistry. *ACS Symposium Series*, *1380*, 1–24.

Dey, P., Haldar, D., Sharma, C., Chopra, J., Chakrabortty, S., Dilip, K. J. (2024). Innovations in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and nanocomposites for sustainable food packaging via biochemical biorefinery platforms: A comprehensive review. *International Journal of Biological Macromolecules*, *283*, 137574.

Dingwell, C. E., Hillmyer, M. A. (2024). Regio- and Stereoregular EVOH Copolymers from ROMP as Designer Barrier Materials. *ACS Polymers Au*, *4*(3), 208–213.

Doppalapudi, S., Jain, A., Khan, W., Domb, A. J. (2014). Biodegradable polymers—an overview. *Polymers for Advanced Technologies*, *25*(5), 427–435.

Drumright, R. E., Gruber, P. R., Henton, D. E. (2000). Polylactic Acid Technology. *Advanced Materials*, *12*(23), 1841–1846.

Drzeżdżon, J., Jacewicz, D., Sielicka, A., Chmurzyński, L. (2019). Characterization of polymers based on differential scanning calorimetry based techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *110*, 51–56.

Duan, Z., Thomas, N. L., Huang, W. (2013). Water vapour permeability of poly(lactic acid) nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, *445*, 112–118.

Duffy, C., Zetterlund, P. B., Aldabbagh, F. (2018). Radical Polymerization of Alkyl 2-Cyanoacrylates. *Molecules 2018, Vol. 23, Page 465*, *23*(2), 465.

Easton, Z. H. W., Essink, M. A. J., Rodriguez Comas, L., Wurm, F. R., Gojzewski, H. (2023). Acceleration of Biodegradation Using Polymer Blends and Composites. *Macromolecular Chemistry and Physics*, *224*(6), 2200421.

Egerton, R. F. (2005). Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM. *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, 1–202.

Emadian, S. M., Onay, T. T., Demirel, B. (2017). Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste Management*, *59*, 526–536.

Eren, B., Fen, Ü., Dergisi, B., Duyğun, Y. E., Taşdemir, M. (2024). Analysis of Mechanical Properties of EVOH/LDPE Films Produced with Waste EVOH and LDPE. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, *13*(1), 182–191.

Famá, L., Gerschenson, L., Goyanes, S. (2009). Starch-vegetable fibre composites to protect food products. *Carbohydrate Polymers*, *75*(2), 230–235.

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.

Feroz, S., Muhammad, N., Ranayake, J., Dias, G. (2020). Keratin - Based materials for biomedical applications. *Bioactive Materials*, *5*(3), 496–509.

Fortunati, E., Armentano, I., Zhou, Q., Iannoni, A., Saino, E., Visai, L., Berglund, L. A., Kenny, J. M. (2012). Multifunctional bionanocomposite films of poly(lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, *87*(2), 1596–1605.

Fowkes, F. M. (2002). ATTRACTIVE FORCES AT INTERFACES. *Industrial & Engineering Chemistry*, *56*(12), 40–52.

Frącz, W., Janowski, G., Smusz, R., Szumski, M. (2021). The Influence of Chosen Plant

Fillers in PHBV Composites on the Processing Conditions, Mechanical Properties and Quality of Molded Pieces. *Polymers 2021, Vol. 13, Page 3934*, *13*(22), 3934.

Galet, V. M. (2014). *Novel antimicrobial films based on ethylene-vinyl alcohol copolymers for food packaging application*. UPV Universitat Politècnica de València.

Garlotta, D. (2001). A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment 2001 9:2*, *9*(2), 63–84.

Gasmi, S., Hassan, M. K., Luyt, A. S. (2019). Crystallization and dielectric behavior of PLA and PHBV in PLA/PHBV blends and PLA/PHBV/TIO 2 nanocomposites. *Express Polymer Letters*, *13*(2), 199–212.

Geyer, R., Jambeck, J. R., Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, *3*(7).

Giron, D. (2004). Applications of Thermal Analysis and Coupled Techniques in Pharmaceutical Industry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *68*(2), 335–357.

Gleria, M., De Jaeger, R. (2005). Polyphosphazenes: A Review. *Topics in Current Chemistry*, *250*, 165–251.

Gogos, C. G. ., Tadmor, Z. (2014). *Principles of polymer processing*.

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., Joy, D. C. (2017). Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 1–550.

Gomes, N. O., Teixeira, S. C., Calegaro, M. L., Machado, S. A. S., de Fátima Ferreira Soares, N., de Oliveira, T. V., Raymundo-Pereira, P. A. (2023). Flexible and sustainable printed sensor strips for on-site, fast decentralized self-testing of urinary biomarkers integrated with a portable wireless analyzer. *Chemical Engineering Journal*, *472*, 144775.

Good, R. J., van Oss, C. J. (1992). The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies. *Modern Approaches to Wettability*, 1–27.

Goulas, A. E. (2001). Overall migration from commercial coextruded food packaging multilayer films and plastics containers into official EU food simulants. *European Food Research and Technology*, *212*(5), 597–602.

Gross, R. A., Kalra, B. (2002). Biodegradable Polymers for the Environment. *Science*, *297*(5582), 803–807.

Guelcher, S. A. (2008). Biodegradable polyurethanes: Synthesis and applications in regenerative medicine. *Tissue Engineering - Part B: Reviews*, *14*(1), 3–17.

Gui, Z., Zhang, W., Lu, C., Cheng, S. (2013a). Improving the Barrier Properties of Poly(Lactic Acid) by Blending with Poly(Ethylene-Co-Vinyl Alcohol). *Journal of Macromolecular Science, Part B*, *52*(5), 685–700.

Gui, Z., Zhang, W., Lu, C., Cheng, S. (2013b). Improving the Barrier Properties of Poly(Lactic Acid) by Blending with Poly(Ethylene-Co-Vinyl Alcohol). *Journal of Macromolecular Science, Part B*, *52*(5), 685–700.

Guinault, A., Sollogoub, C., Ducruet, V., Domenek, S. (2012). Impact of crystallinity of poly(lactide) on helium and oxygen barrier properties. *European Polymer Journal*, *48*(4), 779–788.

Habibi, Y., Lucia, L. A., Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, *110*(6), 3479–3500.

Hao, Y., Yang, H., Pan, H., Ran, X., Zhang, H. (2018). The effect of MBS on the heat resistant, mechanical properties, thermal behavior and rheological properties of PLA/EVOH blend. *Journal of Polymer Research*, *25*(8), 1–9.

Hassoun, A., Boukid, F., Ozogul, F., Aït-Kaddour, A., Soriano, J. M., Lorenzo, J. M., Perestrelo, R., Galanakis, C. M., Bono, G., Bouyahya, A., Bhat, Z., Smaoui, S., Jambrak, A. R., Câmara, J. S. (2023). Creating new opportunities for sustainable food packaging through dimensions of industry 4.0: New insights into the food waste perspective. *Trends in Food Science & Technology*, *142*, 104238.

Hayun, S. (2023). Thermal Analysis of Materials. *Thermal Analysis of Materials*, 290.

Hernández-García, E., Vargas, M., Chiralt, A. (2022). Effect of active phenolic acids on properties of PLA-PHBV blend films. *Food Packaging and Shelf Life*, *33*, 100894.

Hernández-García, E., Vargas, M., Chiralt, A., González-Martínez, C. (2022). Biodegradation of PLA-PHBV Blend Films as Affected by the Incorporation of Different Phenolic Acids. *Foods 2022, Vol. 11, Page 243*, *11*(2), 243.

Hong, S. G., Chen, W. M. (2006). The attenuated total reflection infrared analysis of surface crystallinity of polyhydroxyalkanoates. *E-Polymers*, *6*(1), 1–17.

Hopmann, C., Michaeli, W. (2016). Extrusion Dies for Plastics and Rubber. *Extrusion Dies for Plastics and Rubber*. https://doi.org/10.3139/9781569906248

Hou, X., Lv, S., Chen, Z., Xiao, F. (2018). Applications of Fourier transform infrared spectroscopy technologies on asphalt materials. *Measurement*, *121*, 304–316.

Huang, C. H., Wu, J. S., Huang, C. C., Lin, L. S. (2003). Adhesion, Permeability, and Mechanical Properties of Multilayered Blown Films Using Maleated Low-Density Polyethylene Blends as Adhesion-Promoting Layers. *Polymer Journal*, *35*(12), 978–984.

Huhtamäki, T., Tian, X., Korhonen, J. T., Ras, R. H. A. (2018). Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature Protocols*, *13*(7), 1521–

1538.

Hyvärinen, M., Jabeen, R., Kärki, T. (2020). The Modelling of Extrusion Processes for Polymers—A Review. *Polymers*, *12*(6), 1306.

Ieong, N. W. (Chloe), Dustin, M., Coulson, S. (2024). Analysis of forensic polymer samples using double shot pyrolysis gas chromatography – Mass spectrometry. *Forensic Science International*, *364*, 112238.

Ilzhöfer, A., Schneider, H., Tsakmakis, C. (1997). Tensile testing device for microstructured specimens. *Microsystem Technologies*, *4*(1), 46–50.

Imre, B., Pukánszky, B. (2013). Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *European Polymer Journal*, *49*(6), 1215–1233.

Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 17–43.

Iwamoto, R., Matsuda, T., Amiya, S., Yamamoto, T. (2006). Interactions of water with OH groups in poly(ethylene-co-vinyl alcohol). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *44*(17), 2425–2437.

Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran, M., Jacquot, M., Desobry, S. (2010). Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *9*(5), 552–571.

Jha, S., Akula, B., Enyioma, H., Novak, M., Amin, V., Liang, H. (2024). Biodegradable Biobased Polymers: A Review of the State of the Art, Challenges, and Future Directions. *Polymers 2024, Vol. 16, Page 2262*, *16*(16), 2262.

Jinnai, H. (2022). Electron microscopy for polymer structures. *Microscopy*, *71*(Supplement_1), i148–i164.

Jordá-Reolid, M., Ibáñez-García, A., Catani, L., Martínez-García, A. (2022). Development of Blends to Improve Flexibility of Biodegradable Polymers. *Polymers 2022, Vol. 14, Page 5223*, *14*(23), 5223.

Kalina, S., Kapilan, R., Wickramasinghe, I., Navaratne, S. B. (2024). Potential use of plant leaves and sheath as food packaging materials in tackling plastic pollution: A Review. *Ceylon Journal of Science*, *53*(1), 21–37.

Kanda, G. S., Al-Qaradawi, I., Luyt, A. S. (2018). Morphology and property changes in PLA/PHBV blends as function of blend composition. *Journal of Polymer Research*, *25*(9), 1–9.

Kaniuk, Ł., Ferraris, S., Spriano, S., Luxbacher, T., Krysiak, Z., Berniak, K., Zaszczynska, A., Marzec, M. M., Bernasik, A., Sajkiewicz, P., Stachewicz, U. (2021). Time-dependent effects on physicochemical and surface properties of PHBV fibers and films in relation to their interactions with fibroblasts. *Applied Surface*

Science, *545*, 148983.

Kaw, A. K. (2005). *Mechanics of Composite Materials*.

Ke, Y., Wang, Y., Ren, L., Lu, L., Wu, G., Chen, X., Chen, J. (2007). Photografting polymerization of polyacrylamide on PHBV films (I). *Journal of Applied Polymer Science*, *104*(6), 4088–4095.

Khouri, N. G., Bahú, J. O., Blanco-Llamero, C., Severino, P., Concha, V. O. C., Souto, E. B. (2024). Polylactic acid (PLA): Properties, synthesis, and biomedical applications – A review of the literature. *Journal of Molecular Structure*, *1309*, 138243.

Kim, G. M., Michler, G. H., Henning, S., Radusch, H. J., Wutzler, A. (2007). Thermal and spectroscopic characterization of microbial poly(3-hydroxybutyrate) submicrometer fibers prepared by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, *103*(3), 1860–1867.

Knockaert, G., Houben, L., Adons, D., Carleer, R., Yperman, J., Peeters, R., Buntınx, M. (2017). *Thickness and Gas Permeability Properties of PLA and PLA/EVOH/PLA before and after Thermoforming into Variable Tray Types.*

Koning, C., Van Duin, M., Pagnoulle, C., Jerome, R. (1998). Strategies for compatibilization of polymer blends. *Progress in Polymer Science*, *23*(4), 707–757.

Kucukpinar, E., Doruker, P. (2004). Effect of absorbed water on oxygen transport in EVOH matrices. A molecular dynamics study. *Polymer*, *45*(10), 3555–3564.

Kumar, N., Langer, R. S., Domb, A. J. (2002). Polyanhydrides: an overview. *Advanced Drug Delivery Reviews*, *54*(7), 889–910.

Kwok, D. Y., Neumann, A. W. (1999). Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*, *81*(3), 167–249.

Kyrikou, I., Briassoulis, D. (2007). Biodegradation of agricultural plastic films: A critical review. *Journal of Polymers and the Environment*, *15*(2), 125–150.

Lacoste, C., Gallard, B., Lopez-Cuesta, J. M., Kalaoglu-Altan, O. I., de Clerck, K. (2020). Development of Bionanocomposites Based on Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/PolylActide Blends Reinforced with Cloisite 30B. *Journal of Functional Biomaterials 2020, Vol. 11, Page 64*, *11*(3), 64.

Lamba, N. M. K., Woodhouse, K. A., Cooper, S. L. (2017). Polyurethanes in biomedical applications. *Polyurethanes in Biomedical Applications*, 1–277.

Law, K. Y. (2014). Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: Getting the basics right. *Journal of Physical Chemistry Letters*, *5*(4), 686–688.

Laycock, B., Halley, P., Pratt, S., Werker, A., Lant, P. (2013). The chemomechanical

properties of microbial polyhydroxyalkanoates. *Progress in Polymer Science*, *38*(3–4), 536–583.

Lewandowski, A., Wilczyński, K. (2022). Modeling of Twin Screw Extrusion of Polymeric Materials. *Polymers 2022, Vol. 14, Page 274*, *14*(2), 274.

Li, F., Zhang, C., Weng, Y. (2020). Improvement of the Gas Barrier Properties of PLA/OMMT Films by Regulating the Interlayer Spacing of OMMT and the Crystallinity of PLA. *ACS Omega*, *5*(30), 18675–18684.

Li, S. D., He, J. D., Yu, P. H., Cheung, M. K. (2003). Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) as studied by TG, TG-FTIR, and Py-GC/MS. *Journal of Applied Polymer Science*, *89*(6), 1530–1536.

Li, S., McCarthy, S. (1999). Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide). *Biomaterials*, *20*(1), 35–44.

Li, Z., Reimer, C., Wang, T., Mohanty, A. K., Misra, M. (2020). Thermal and Mechanical Properties of the Biocomposites of Miscanthus Biocarbon and Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV). *Polymers 2020, Vol. 12, Page 1300*, *12*(6), 1300.

Liang, Z., Pan, P., Zhu, B., Dong, T., Inoue, Y. (2010). Mechanical and thermal properties of poly(butylene succinate)/plant fiber biodegradable composite. *Journal of Applied Polymer Science*, *115*(6), 3559–3567.

Liechty, W. B., Kryscio, D. R., Slaughter, B. V., Peppas, N. A. (2010). Polymers for Drug Delivery Systems. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, *1*, 149.

Liu, Q., Yu, D., Duan, Z., Qin, S., Wang, A., Li, L., Guo, H., Deng, B., Li, H., Li, D. (2024). Melt-spun polylactide/ethylene vinyl alcohol copolymer fiber. *International Journal of Biological Macromolecules*, *273*, 133136.

Lopez-Rubio, A., Gavara, R., Lagaron, J. M. (2006). Bioactive packaging: turning foods into healthier foods through biomaterials. *Trends in Food Science & Technology*, *17*(10), 567–575.

López-Rubio, A., Hernández-Muñoz, P., Gimenez, E., Yamamoto, T., Gavara, R., Lagarón, J. M. (2005). Gas barrier changes and morphological alterations induced by retorting in ethylene vinyl alcohol-based food packaging structures. *Journal of Applied Polymer Science*, *96*(6), 2192–2202.

López-Rubio, A., Lagarón, J. M., Hernández-Muñoz, P., Almenar, E., Catalá, R., Gavara, R., Pascall, M. A. (2005). Effect of high pressure treatments on the properties of EVOH-based food packaging materials. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, *6*(1), 51–58.

López De Dicastillo, C., Nerín, C., Alfaro, P., Catalá, R., Gavara, R., Hernández-Muñoz,

P. (2011). Development of new antioxidant active packaging films based on ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH) and green tea extract. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *59*(14), 7832–7840.

Luzi, F., Puglia, D., Dominici, F., Fortunati, E., Giovanale, G., Balestra, G. M., Torre, L. (2018). Effect of gallic acid and umbelliferone on thermal, mechanical, antioxidant and antimicrobial properties of poly (vinyl alcohol-co-ethylene) films. *Polymer Degradation and Stability*, *152*, 162–176.

Luzi, F., Torre, L., Puglia, D. (2020). Antioxidant Packaging Films Based on Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer (EVOH) and Caffeic Acid. *Molecules 2020, Vol. 25, Page 3953*, *25*(17), 3953.

Lynch, J. M., Corniuk, R. N., Brignac, K. C., Jung, M. R., Sellona, K., Marchiani, J., Weatherford, W. (2024). Differential scanning calorimetry (DSC): An important tool for polymer identification and characterization of plastic marine debris. *Environmental Pollution*, *346*, 123607.

Madawi, E. A., Al Jayoush, A. R., Rawas-Qalaji, M., Thu, H. E., Khan, S., Sohail, M., Mahmood, A., Hussain, Z. (2023). Polymeric Nanoparticles as Tunable Nanocarriers for Targeted Delivery of Drugs to Skin Tissues for Treatment of Topical Skin Diseases. *Pharmaceutics*, *15*(2), 657.

Madhavan Nampoothiri, K., Nair, N. R., John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, *101*(22), 8493–8501.

Madkour, M. H., Heinrich, D., Alghamdi, M. A., Shabbaj, I. I., Steinbüchel, A. (2013). PHA recovery from biomass. *Biomacromolecules*, *14*(9), 2963–2972.

Maizatulnisa, O., Norazowa, I., Zin, W. Y. W. M., Khalina, A., Khalisanni, K. (2013). *FTIR and TGA analysis of biodegradable poly(lactic acid)/treated kenaf bast fibre: effect of plasticizers*.

Mallick, P. K. (2007). *Fiber-Reinforced Composites : Materials, Manufacturing, and Design, Third Edition*.

Mangaraj, S., Yadav, A., Lalit, Bal, M., Dash, S K, Mahanti, N. K. (2018). Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review. *Journal of Packaging Technology and Research 2018 3:1*, *3*(1), 77–96.

Manor, J., Feldblum, E. S., Zanni, M. T., Arkin, I. T. (2012). Environment polarity in proteins mapped noninvasively by FTIR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry Letters*, *3*(7), 939–944.

Marsh, K., Bugusu, B. (2007). Food Packaging—Roles, Materials, and Environmental Issues. *Journal of Food Science*, *72*(3), R39–R55.

Martino, V. P., Jiménez, A., Ruseckaite, R. A. (2009). Processing and characterization of poly(lactic acid) films plasticized with commercial adipates. *Journal of Applied*

Polymer Science, *112*(4), 2010–2018.

Mekonnen, T., Mussone, P., Khalil, H., Bressler, D. (2013). Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. *Journal of Materials Chemistry A*, *1*(43), 13379–13398.

Memari, P., Lachet, V., Rousseau, B., Picard, E., Gérard, J., Espuche, É., Grandidier, J., Baudet, C., E Boyer, S. A., Klopffer, M., Cangémi, L., Waché, R., Gonzalez, S., Le Gac, P., Davies, P., Choqueuse, D., Lefebvre, X., Pasquier, D., Epsztein, T., Sridhar, S. (2015). Permeability of EVOH Barrier Material Used in Automotive Applications: Metrology Development for Model Fuel Mixtures. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies Nouvelles*, *70*(2), 353–366.

Meráz-Rivera, J., Cruz-Rivero, L., Méndez-Hernández, M. L., Rivera-Armenta, J. L., Angeles-Herrera, D., Ramírez-López, C. (2020). Development of a Composite from TPS–EVOH–SBR Reinforced with Coconut Fiber. *Sustainability 2020, Vol. 12, Page 7838*, *12*(19), 7838.

Meyers, M. A., Chawla, K. K. (2008). *Mechanical Behavior of Materials*.

Miao, L., Walton, W. C., Wang, L., Li, L., Wang, Y. (2019). Characterization of polylactic acids-polyhydroxybutyrate based packaging film with fennel oil, and its application on oysters. *Food Packaging and Shelf Life*, *22*, 100388.

Middleton, J. C., Tipton, A. J. (2000). Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials*, *21*(23), 2335–2346.

Mishra, J., Tiwari, S. K., Abolhasani, M. M., Azimi, S., Nayak, G. C. (2017). Fundamental of polymer blends and its thermodynamics. *Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCs and NFCs) from Polymer Blends*, 27–55.

Mofokeng, J. P., Luyt, A. S. (2015). Morphology and thermal degradation studies of melt-mixed PLA/PHBV biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO2 as filler. *Journal of Applied Polymer Science*, *132*(25), 42138.

MohammadKarimi, S., Ershad-Langroudi, A., Alizadegan, F. (2024). Surface analysis and water contact angle of modified natural biopolymers. *Handbook of Natural Polymers, Volume 2: Functionalization, Surface Modification, and Properties*, 473–500.

Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L. T. (2002). Sustainable Bio-Composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. *Journal of Polymers and the Environment*, *10*(1–2), 19–26.

Mokwena, K. K., Tang, J. (2012). Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *52*(7), 640–650.

Mokwena, K. K., Tang, J., Laborie, M. P. (2011). Water absorption and oxygen barrier characteristics of ethylene vinyl alcohol films. *Journal of Food Engineering*, *105*(3),

436–443.

Mong, G. R., Tan, H., Chin Vui Sheng, D. D., Kek, H. Y., Nyakuma, B. B., Woon, K. S., Othman, M. H. D., Kang, H. S., Goh, P. S., Wong, K. Y. (2024). A review on plastic waste valorisation to advanced materials: Solutions and technologies to curb plastic waste pollution. *Journal of Cleaner Production*, *434*, 140180.

Morra, M. (2000). On the molecular basis of fouling resistance. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, *11*(6), 547–569.

Muniyasamy, S., Ofosu, O., John, M. J., Anandjiwala, R. D. (2016). Mineralization of Poly(lactic acid) (PLA), Poly(3-hydroxybutyrate-co-valerate) (PHBV) and PLA/PHBV Blend in Compost and Soil Environments. *Journal of Renewable Materials*, *4*(2), 133–145.

Muthuraj, R., Misra, M., Mohanty, A. K. (2018). Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. *Journal of Applied Polymer Science*, *135*(24), 45726.

Narancic, T., Verstichel, S., Reddy Chaganti, S., Morales-Gamez, L., Kenny, S. T., De Wilde, B., Babu Padamati, R., O'Connor, K. E. (2018). Biodegradable Plastic Blends Create New Possibilities for End-of-Life Management of Plastics but They Are Not a Panacea for Plastic Pollution. *Environmental Science and Technology*, *52*(18), 10441–10452

Naseem, R., Montalbano, G., German, M. J., Ferreira, A. M., Gentile, P., Dalgarno, K. (2022). Influence of PCL and PHBV on PLLA Thermal and Mechanical Properties in Binary and Ternary Polymer Blends. *Molecules 2022, Vol. 27, Page 7633*, *27*(21), 7633.

Naser, A. Z., Deiab, I., Defersha, F., Yang, S. (2021). Expanding Poly(lactic acid) (PLA) and Polyhydroxyalkanoates (PHAs) Applications: A Review on Modifications and Effects. *Polymers 2021, Vol. 13, Page 4271*, *13*(23), 4271.

Nasrin, R., Biswas, S., Rashid, T. U., Afrin, S., Jahan, R. A., Haque, P., Rahman, M. M. (2017). Preparation of Chitin-PLA laminated composite for implantable application. *Bioactive Materials*, *2*(4), 199–207.

Nayak, P. L. (1999). Biodegradable polymers: Opportunities and challenges. *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, *39 C*(3), 481–505.

Ncube, L. K., Ude, A. U., Ogunmuyiwa, E. N., Zulkifli, R., Beas, I. N. (2020). Environmental Impact of Food Packaging Materials: A Review of Contemporary Development from Conventional Plastics to Polylactic Acid Based Materials. *Materials 2020, Vol. 13, Page 4994*, *13*(21), 4994.

Nicolescu, C. M., Bumbac, M., Moll, E., Chiralt, A. (2023). Polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate (PHBV) with Phenolic Acids for Active Food Packaging. *Polymers 2023, Vol. 15, Page 4222*, *15*(21), 4222.

Nuojua, S., Pahl, S., Thompson, R. C. (2024). Plastic alternatives and substitutes in the packaging sector – A UK consumer perspective. *Sustainable Production and Consumption*, *46*, 68–81.

Owens, D. K., Wendt, R. C. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, *13*(8), 1741–1747.

Patil, H., Tiwari, R. V., Repka, M. A. (2016). Hot-Melt Extrusion: from Theory to Application in Pharmaceutical Formulation. *AAPS PharmSciTech*, *17*(1), 20–42.

Patwa, R., Kumar, A., Katiyar, V. (2018). Effect of silk nano-disc dispersion on mechanical, thermal, and barrier properties of poly(lactic acid) based bionanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, *135*(38), 46671.

Peelman, N., Ragaert, P., De Meulenaer, B., Adons, D., Peeters, R., Cardon, L., Van Impe, F., Devlieghere, F. (2013). Application of bioplastics for food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, *32*(2), 128–141.

Perera, K. Y., Jaiswal, A. K., Jaiswal, S. (2023). Biopolymer-Based Sustainable Food Packaging Materials: Challenges, Solutions, and Applications. *Foods 2023, Vol. 12, Page 2422*, *12*(12), 2422.

Péter, Z., Kenyó, C., Renner, K., Kröhnke, C., Pukánszky, B. (2014). Decreased oxygen permeability of EVOH through molecular interactions. *Express Polymer Letters*, *8*(10), 756–766.

Philip, S., Keshavarz, T., Roy, I. (2007). Polyhydroxyalkanoates: Biodegradable polymers with a range of applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, *82*(3), 233–247.

Pietrosanto, A., Scarfato, P., Di Maio, L., Incarnato, L. (2021). Development of Pla / Phb Blown Films with Improved Performance for Food Packaging Applications. *Chemical Engineering Transactions*, *87*, 91–96.

Pillai, O., Panchagnula, R. (2001). Polymers in drug delivery. *Current Opinion in Chemical Biology*, *5*(4), 447–451.

Pouriman, H., Graham, K., Jayaraman, K. (2023). Monolayer films from poly(lactic acid) PLA/poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) PHBV blends for food packaging applications. *Express Polymer Letters*, *17*(10), 1007–1018.

Pramanik, N., Das, R., Rath, T., Kundu, P. P. (2014). Microbial Degradation of Linseed Oil-Based Elastomer and Subsequent Accumulation of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) Copolymer. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, *174*(4), 1613–1630.

Priolo, M. A., Gamboa, D., Holder, K. M., Grunlan, J. C. (2010). Super gas barrier of transparent polymer-clay multilayer ultrathin films. *Nano Letters*, *10*(12), 4970–4974.

Rahman, S., Gogoi, J., Dubey, S., Chowdhury, D. (2024). Animal derived biopolymers for food packaging applications: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, *255*, 128197.

Rajeshkumar, L. (2022). Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources. *Biodegradable Polymers, Blends and Composites*, 527–549.

Ranakoti, L., Gangil, B., Mishra, S. K., Singh, T., Sharma, S., Ilyas, R. A., El-Khatib, S. (2022). Critical Review on Polylactic Acid: Properties, Structure, Processing, Biocomposites, and Nanocomposites. *Materials 2022, Vol. 15, Page 4312*, *15*(12), 4312.

Rao, J. P., Geckeler, K. E. (2011). Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters. *Progress in Polymer Science*, *36*(7), 887–913.

Rauwendaal, C. (2014). Polymer extrusion: Fifth edition. *Polymer Extrusion: Fifth Edition*, 1–934.

Ray, S. S., Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, *50*(8), 962–1079.

Reddy, C. S. K., Ghai, R., Rashmi, Kalia, V. C. (2003). Polyhydroxyalkanoates: an overview. *Bioresource Technology*, *87*(2), 137–146.

Reddy, P. G., Domb, A. J. (2022). Polyanhydride Chemistry. *Biomacromolecules*, *23*(12), 4959–4984.

Reimer, L. (2000). Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Second Edition. *Measurement Science and Technology*, *11*(12), 1826.

Remila, B., Zembouai, I., Zaidi, L., Yalaoui, K., Kaci, M., Kervoelen, A., Bruzaud, S. (2025). Performance Enhancement of Biocomposites Based on Poly (3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Blend: Synergistic Effect of PHBV-g-MA Compatibilizer and Diss Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, *0*, e57239.

Rhim, J. W. (2011). Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, *86*(2), 691–699.

Rhim, J. W., Hong, S. I., Ha, C. S. (2009). Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT - Food Science and Technology*, *42*(2), 612–617.

Rhim, J. W., Park, H. M., Ha, C. S. (2013). Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, *38*(10–11), 1629–1652.

Rhu, D. H., Lee, W. H., Kim, J. Y., Choi, E. (2003). Polyhydroxyalkanoate (PHA)

production from waste. *Water Science and Technology*, *48*(8), 221–228.

Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, *31*(7), 603–632.

Rochman, C. M. (2018). Microplastics research-from sink to source. *Science*, *360*(6384), 28–29.

Rodriguez, F., Cohen, F., Ober, C. K., Archer, L. (2003). Principles of Polymer Systems. *Principles of Polymer Systems*.

Rosato, D. V. (1998). Extruding Plastics. *Extruding Plastics*.

Rosato, D. V., Rosato, D. V. (1990). Plastics Processing Data Handbook. *Plastics Processing Data Handbook*.

Rostami, S. (2001). Polymer Blends: Structure and Properties. *Emst*, 7202–7206.

Saçak, M. (2017). *Polimer Teknolojisi*. Gazi Kitabevi.

Sadik, T., Massardier, V., Becquart, F., Taha, M. (2012). Synthesis and characterizations of poly(ethylene-co-vinylalcohol)-grafted-poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) copolymers. *Polymer*, *53*(21), 4585–4594.

Saeidlou, S., Huneault, M. A., Li, H., Park, C. B. (2012). Poly(lactic acid) crystallization. *Progress in Polymer Science*, *37*(12), 1657–1677.

Saidi, M. A. A., Rahman, W. A. W. A., Majid, R. A. (2014). Effect of different solvents on the thermal, IR spectroscopy and morphological properties of solution casted PLA/starch films. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, *10*(1), 33–36.

Salzano De Luna, M., Filippone, G. (2016). Effects of nanoparticles on the morphology of immiscible polymer blends – Challenges and opportunities. *European Polymer Journal*, *79*, 198–218.

Samir, A., Ashour, F. H., Hakim, A. A. A., Bassyouni, M. (2022). Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications. *Npj Materials Degradation 2022 6:1*, *6*(1), 1–28.

Sangeetha, V. H., Valapa, R. B., Nayak, S. K., Varghese, T. O. (2016). Super toughened renewable poly(lactic acid) based ternary blends system: effect of degree of hydrolysis of ethylene vinyl acetate on impact and thermal properties. *RSC Advances*, *6*(76), 72681–72691.

Santerre, J. P., Woodhouse, K., Laroche, G., Labow, R. S. (2005). Understanding the biodegradation of polyurethanes: From classical implants to tissue engineering materials. *Biomaterials*, *26*(35), 7457–7470.

Savenkova, L., Gercberga, Z., Nikolaeva, V., Dzene, A., Bibers, I., Kalnin, M. (2000).

Mechanical properties and biodegradation characteristics of PHB-based films. *Process Biochemistry*, *35*(6), 573–579.

Schrieber, R., Gareis, H. (2007). Gelatine Handbook: Theory and Industrial Practice. *Gelatine Handbook: Theory and Industrial Practice*, 1–334.

Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, *26*(3), 246–265.

Shahidi, F., Arachchi, J. K. V., Jeon, Y. J. (1999). Food applications of chitin and chitosans. *Trends in Food Science & Technology*, *10*(2), 37–51.

Shen, L., Worrell, E., Patel, M. (2010). Present and future development in plastics from biomass. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, *4*(1), 25–40.

Shenton, M. J., Stevens, G. C. (2001). Surface modification of polymer surfaces: atmosphericplasma versus vacuum plasma treatments. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *34*(18), 2761.

Singh, S., Mohanty, A. K., Sugie, T., Takai, Y., Hamada, H. (2008). Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *39*(5), 875–886.

Siracusa, V., Karpova, S., Olkhov, A., Zhulkina, A., Kosenko, R., Iordanskii, A. (2020). Gas Transport Phenomena and Polymer Dynamics in PHB/PLA Blend Films as Potential Packaging Materials. *Polymers 2020, Vol. 12, Page 647*, *12*(3), 647.

Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., Rosa, M. D. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, *19*(12), 634–643.

Siracusa, V., Soccio, M., Lotti, N., Marano, S., Laudadio, E., Minnelli, C., Stipa, P. (2022). Tailoring the Barrier Properties of PLA: A State-of-the-Art Review for Food Packaging Applications. *Polymers 2022, Vol. 14, Page 1626*, *14*(8), 1626.

Staffa, L. H., Veroneze, I. B., Cruz, S. A. (2024). Exploring interfacial tension role in the laminar morphology development in reactive compatibilized PP/EVOH. *Journal of Materials Research*.

Steimel, J. (2019). Materials Science and Engineering. *Pacific Open Texts*.

Steinbüchel, A., Füchtenbusch, B. (1998). Bacterial and other biological systems for polyester production. *Trends in Biotechnology*, *16*(10), 419–427.

Stoett, P., Scrich, V. M., Elliff, C. I., Andrade, M. M., de M. Grilli, N., Turra, A. (2024). Global plastic pollution, sustainable development, and plastic justice. *World Development*, *184*, 106756.

Stoleru, E., Vasile, C., Irimia, A., Brebu, M. (2021). Towards a Bioactive Food Packaging: Poly(Lactic Acid) Surface Functionalized by Chitosan Coating

Embedding Clove and Argan Oils. *Molecules 2021, Vol. 26, Page 4500*, *26*(15), 4500.

Sudesh, K., Abe, H., Doi, Y. (2000). Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. *Progress in Polymer Science*, *25*(10), 1503–1555.

Sulianti, I., Amiruddin, A., Subrianto, A., Hakiki, R., Yandri, C. S., Putri, A. M. (2024). *Correlation of Compressive Strength of Cylindrical Specimens with Reinforced Concrete Slabs Cast in the Field*. 57–68.

Sung, Y. K., Kim, S. W. (2020). Recent advances in polymeric drug delivery systems. *Biomaterials Research 2020 24:1*, *24*(1), 1–12.

Sutherland, I. W. (2001). Microbial polysaccharides from Gram-negative bacteria. *International Dairy Journal*, *11*(9), 663–674.

Suzuki, A., Takahagi, H., Uehigashi, A., Hara, S. (2015). Development of reliable technique for evaluating the properties of water vapor barriers. *AIP Advances*, *5*(11), 117204.

Swetha, T. A., Bora, A., Mohanrasu, K., Balaji, P., Raja, R., Ponnuchamy, K., Muthusamy, G., Arun, A. (2023). A comprehensive review on polylactic acid (PLA) – Synthesis, processing and application in food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, *234*, 123715.

Sydney Mokoena, L., Puseletso Mofokeng, J., Julia Puseletso Mofokeng, C., Sydney, L., Eng Sci, P. (2024). Morphology and thermal properties of poly(lactic acid)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/graphene oxide polymeric composites. *Polymer Engineering & Science*, *64*(11), 5329–5350.

Takahashi, M., Tashiro, K., Amiya, S. (1999). Crystal structure of ethylene-vinyl alcohol copolymers. *Macromolecules*, *32*(18), 5860–5871.

Tamada, J., Langer, R. (1992). The development of polyanhydrides for drug delivery applications. *Journal of Biomaterials Science. Polymer Edition*, *3*(4), 315–353.

Tharanathan, R. N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology*, *14*(3), 71–78.

Tiquia-Arashiro, S., Li, X., Pokhrel, K., Kassem, A., Abbas, L., Coutinho, O., Kasperek, D., Najaf, H., Opara, S. (2023). Applications of Fourier Transform-Infrared spectroscopy in microbial cell biology and environmental microbiology: advances, challenges, and future perspectives. *Frontiers in Microbiology*, *14*, 1304081.

Toh, H. W., Toong, D. W. Y., Ng, J. C. K., Ow, V., Lu, S., Tan, L. P., Wong, P. E. H., Venkatraman, S., Huang, Y., Ang, H. Y. (2021). Polymer blends and polymer composites for cardiovascular implants. *European Polymer Journal*, *146*, 110249.

Tokiwa, Y., Calabia, B. P., Ugwu, C. U., Aiba, S. (2009). Biodegradability of Plastics.

International Journal of Molecular Sciences 2009, Vol. 10, Pages 3722-3742, *10*(9), 3722–3742.

Tsuji, H. (2005). Poly(lactide) stereocomplexes: Formation, structure, properties, degradation, and applications. *Macromolecular Bioscience*, *5*(7), 569–597.

Tubio, C. R., Valle, X., Carvalho, E., Moreira, J., Costa, P., Correia, D. M., Lanceros-Mendez, S. (2023). Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Blends with Poly(caprolactone) and Poly(lactic acid): A Comparative Study. *Polymers 2023, Vol. 15, Page 4566*, *15*(23), 4566.

Ullah, R. S., Wang, L., Yu, H., Abbasi, N. M., Akram, M., Ul-Abdin, Z., Saleem, M., Haroon, M., Khan, R. U. (2017). Synthesis of polyphosphazenes with different side groups and various tactics for drug delivery. *RSC Advances*, *7*(38), 23363–23391.

Usurelu, C. D., Badila, S., Frone, A. N., Panaitescu, D. M. (2022). Poly(3-hydroxybutyrate) Nanocomposites with Cellulose Nanocrystals. *Polymers*, *14*(10), 1974.

Villani, C., Loser, R., West, M. J., Di Bella, C., Lura, P., Weiss, W. J. (2014). An inter lab comparison of gas transport testing procedures: Oxygen permeability and oxygen diffusivity. *Cement and Concrete Composites*, *53*, 357–366.

Vogel, B. M., Mallapragada, S. K., Narasimhan, B. (2004). Rapid Synthesis of Polyanhydrides by Microwave Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications*, *25*(1), 330–333.

Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., Sbirrazzuoli, N. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, *520*(1–2), 1–19.

Weldon, D. G. (2014). Differential scanning calorimetry. *Journal of Protective Coatings and Linings*, *31*(6), 21–23.

Westlake, J. R., Tran, M. W., Jiang, Y., Zhang, X., Burrows, A. D., Xie, M. (2023). Biodegradable biopolymers for active packaging: demand, development and directions. *Sustainable Food Technology*, *1*(1), 50–72.

Wilczyński, K., Nastaj, A., Lewandowski, A., Krzysztof Wilczyński, K., Buziak, K. (2019). Fundamentals of Global Modeling for Polymer Extrusion. *Polymers 2019, Vol. 11, Page 2106*, *11*(12), 2106.

Wingender, J., Neu, T. R., Flemming, H.-C. (1999). What are Bacterial Extracellular Polymeric Substances? *Microbial Extracellular Polymeric Substances*, 1–19.

Wright, S. L., Kelly, F. J. (2017). Plastic and Human Health: A Micro Issue? *Environmental Science and Technology*, *51*(12), 6634–6647.

Wu, J. H., Wu, C. P., Kuo, M. C., Tsai, Y. (2016). Characterization and Properties of

Reactive Poly (Lactic Acid)/Ethylene–Vinyl Alcohol Copolymer Blends with Chain-Extender. *Journal of Polymers and the Environment*, *24*(2), 129–138.

Wu, S. (1971). Calculation of interfacial tension in polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, *34*(1), 19–30.

Xie, L. G., Zhao, X., Dou, S. H., Tang, L., Sun, H. M. (2019). A new standard reference film for oxygen gas transmission measurements. *Royal Society Open Science*, *6*(4).

Xu, Y., Liu, Y., Ren, T., Zeng, L., Li, X. (2023). Study on Calibration of Oxygen Transmission Rate Measurement Apparatus for Plastic Film and Sheeting. *Journal of Physics: Conference Series*, *2561*(1), 012005.

Yam, K. L., Takhistov, P. T., -Miltz, J. (2005). Intelligent Packaging: Concepts and Applications. *Journal of Food Science*, *70*(1), R1–R10.

Yu, H. Y., Qin, Z. Y., Liu, Y. N., Chen, L., Liu, N., Zhou, Z. (2012). Simultaneous improvement of mechanical properties and thermal stability of bacterial polyester by cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, *89*(3), 971–978.

Yu, L., Dean, K., Li, L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, *31*(6), 576–602.

Yuan, Y., Lee, T. R. (2013). Contact Angle and Wetting Properties. *Springer Series in Surface Sciences*, *51*(1), 3–34.

Zhang, C. (2015). Biodegradable Polyesters: Synthesis, Properties, Applications. *Biodegradable Polyesters*, 1–24.

Zhang, J., Duan, Y., Sato, H., Tsuji, H., Noda, I., Yan, S., Ozaki, Y. (2005). Crystal modifications and thermal behavior of poly(L-lactic acid) revealed by infrared spectroscopy. *Macromolecules*, *38*(19), 8012–8021.

Zhang, M., Thomas, N. L. (2011). Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: The effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties. *Advances in Polymer Technology*, *30*(2), 67–79.

Zhang, W., Gui, Z., Lu, C., Cheng, S., Cai, D., Gao, Y. (2013). Improving transparency of incompatible polymer blends by reactive compatibilization. *Materials Letters*, *92*, 68–70.

Zhang, Z., Britt, I. J., Tung, M. A. (2001). Permeation of oxygen and water vapor through EVOH films as influenced by relative humidity. *Journal of Applied Polymer Science*, *82*(8), 1866–1872.

Zhao, H., Cui, Z., Sun, X., Turng, L. S., Peng, X. (2013). Morphology and Properties of Injection Molded Solid and Microcellular Polylactic Acid/Polyhydroxybutyrate-Valerate (PLA/PHBV) Blends. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *52*(7), 2569–2581.

Zhao, H., Cui, Z., Wang, X., Turng, L. S., Peng, X. (2013). Processing and characterization of solid and microcellular poly(lactic acid)/polyhydroxybutyrate-valerate (PLA/PHBV) blends and PLA/PHBV/Clay nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, *51*, 79–91.

Zhao, T., Jiang, L. (2018). Contact angle measurement of natural materials. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *161*, 324–330.

Zheng, Q., Zhang, Y., Montazerian, M., Gulbiten, O., Mauro, J. C., Zanotto, E. D., Yue, Y. (2019). Understanding Glass through Differential Scanning Calorimetry. *Chemical Reviews*, *119*(13), 7848–7939.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Altındağ, E., Kurt Demir, G., Samatya Yılmaz, S., Aytaç, A. (2024). EVOH Katkılı PLA/PHBV Filmlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, *10. Uluslararası Asya Modern Bilimler Kongresi,* Dubai, BAE, 10-14 Aralık 2024

Altındağ, E., Kurt Demir, G., Samatya Yılmaz, S., Aytaç, A. (2024). Sürdürülebilir Gıda Ambalaj Uygulamalarına Yönelik PLA/PHBV Karışımlarının Hazırlanması ve Film Performanslarının İncelenmesi, *4. Uluslararası Mühendislik ve Fen Bilimleri Kongresi,* İstanbul, Türkiye, 27-28 Temmuz 2024

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli'de tamamladı. 2014 yılında Muallim Naci Anadolu Lisesi'nden mezun oldu ve ardından Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitimine başladı. 2019 yılında lisans eğitimini tamamladıktan sonra, Ekim 2020 yılında Enerji Sistemleri ve Çevre Etüt Merkezi'nde yaklaşık olarak 10 ay çalıştı. Eylül 2021 yılından itibaren Koruma Klor Alkali San. ve Tic. A.Ş. firmasında Ar-Ge mühendisi olarak çalışmaktadır. 2022 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde başladığı tezli yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.