KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SÜRDÜRÜLEBİLİR AMBALAJ UYGULAMALARI İÇİN BİYOBOZUNUR POLİ(BÜTİLEN SÜKSİNAT) (PBS) VE SODYUM KAZEİNAT (NACAS) KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

MÜMİNE YILDIR

KOCAELİ 2024

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SÜRDÜRÜLEBİLİR AMBALAJ UYGULAMALARI İÇİN BİYOBOZUNUR POLİ(BÜTİLEN SÜKSİNAT) (PBS) VE SODYUM KAZEİNAT (NACAS) KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Mümine YILDIR

Prof. Dr. Ayşe AYTAÇ
Danışman,Kocaeli Üniversitesi **..……**
Doç. Dr. Mehmet KODAL
Jüri Üyesi,Kocaeli Üniversitesi **.....……**
Dr. Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR
Jüri Üyesi,Düzce Üniversitesi **….…….**

Tezin Savunulduğu Tarih: 27.06.2024

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 Fmp-20244-3602 no'lu proje kapsamında maddi desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

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

Mümine YILDIR

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.

Mümine YILDIR

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında, biyo bazlı ve biyobozunur Poli(bütilen süksinat) PBS ve sodyum kazeinat (NaCAS) karışımları ve PBS/NaCAS bazlı kompozit malzemeler eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmış ve sonrasında sıcak pres ile kalıplanarak, filmler üretilmiş, üretilen filmlerin mekanik ve ısıl özellikleri incelenerek antibakteriyel özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine çalışılmıştır.

Yüksek lisans eğitimim süresince her aşamasında değerli fikirleri ve önerileri ile beni yönlendiren, anlayışını ve desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Prof. Dr. Ayşe AYTAÇ'a en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarıma başladığım andan itibaren bilgi ve deneyimlerini paylaşan, desteklerini hiç esirgemeyen ve vaktini ayırıp, her anlamda bana yardımcı olan Dr. Bedriye ÜÇPINAR DURMAZ'a teşekkür ederim. Kocaeli Üniversitesi Polimer Laboratuvarında bulunan tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Antibakteriyel ve sitotoksisite analizlerinin gerçekleştirilmesi için Kocaeli Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı laboratuvarında bana destek veren sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin UZUNER'e analizler sırasında gösterdikleri sabır, özen ve titizlik ile bana gösterdikleri arkadaşlık, bilgi aktarımı, tüm destek ve yardımlar için çok teşekkür ederim.

Ve Canım Ailem,

Okul hayatımın başladığım ilk günden bugünlere gelene kadar sevgisi, ilgisi, özeni ve destekleri için canım annem Narin YILDIR'a ve canım babam Yaşar YILDIR'a sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim. Her zaman yanımda oldukları için kardeşlerim Kübra, Sümeyye ve Ufuk YILDIR'a teşekkür ederim. İyi ki varsınız.

Haziran-2024 Mümine YILDIR

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ix
ÖZET x
ABSTRACT xi
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 3
2.1. Biyobozunur Polimerler 3
2.2. Çalışmada Kullanılan Malzemeler 5
2.2.1. Poli (bütilen süksinat) 5
2.2.2. Sodyum Kazainat (NaCAS) 8
2.2.3. Gümüş Nanopartikül (AgNP) 11
2.2.4. Propolis 13
2.3. Çalışmada Kullanılan Üretim Teknikleri 16
2.3.1. Ekstrüzyon İşlemi 16
2.3.2. Hidrolik Pres 18
2.4. Çalışmada Kullanılan Karakterizasyon Testleri 19
2.4.1. Çekme Testi 19
2.4.2. Temas Açısı Ölçümleri 20
2.4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) 22
2.4.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 23
2.4.5. Antibakteriyel Aktivite 26
2.4.6. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 27
2.4.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 29
2.4.8. Su Buharı Geçiş Hızı (WTR) 31
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 33
4. MALZEME VE YÖNTEM 40
4.1.Malzemeler 40
4.2.Yöntem 40
4.2.1. PBS/NaCAS Polimer Karışımların Üretimi 41
4.3.Karakterizasyon Yöntemleri 43
4.3.1. Çekme Testi 43
4.3.2. Temas Açısı Ölçümleri 44
4.3.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) 45
4.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 46
4.3.5. Antibakteriyel Aktivite 46
4.3.6. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 48
4.3.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 49
4.3.8. Su Buharı Geçiş Hızı (WTR) 49
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 50
5.1.PBS/NaCAS Polimer Karışımlarının Karakterizasyon Sonuçları 50
5.1.1. Filmlerin Görsel Özellikleri 50

5.1.2. Çekme Testi Sonuçları 52
5.1.3. Temas Açısı Ölçümleri 54
5.1.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) 55
5.1.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 57
5.1.6. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 58
5.1.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 59
5.2. PBS/NaCAS/AgNP, PBS/NaCAS/Pr ve PBS/NaCAS/AgNP/Pr Karışımlarının Karakterizasyon Sonuçları 61
5.2.1. Çekme Testi Sonuçları 62
5.2.2. Temas Açısı Ölçümleri 65
5.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) 70
5.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 74
5.2.5. Antibakteriyel Aktivite 75
5.2.6. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 77
5.2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 80
5.2.8. Su Buharı Geçiş Hızı (WTR) 86
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 88
KAYNAKLAR 90
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 102
ÖZGEÇMİŞ 103

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Pbs'nin Moleküler Yapısı 7
Şekil 2.2. PBS'nin aralıklı haftalardaki bozunması 8
Şekil 2.3. Kazeinin kimyasal yapısı 10
Şekil 2.4. İnek sütünde bulunan başlıca kazein proteinleri;a-αS1-kazein b-αS2-kazein c- β-kazein d-κ-kazein 11
Şekil 2.5. Ham Propolis 14
Şekil 2.6. Tek vidalı ekstrüder ve bölümleri 17
Şekil 2.7. Sıcak hidrolik pres 18
Şekil 2.8. Çekme testi cihazının şematik gösterimi 20
Şekil 2.9. Polimerik malzemeler için bir gerilim-uzama eğrisi 20
Şekil 2.10. Temas açısı cihazı ve temsili görüntü 21
Şekil 2.11. TGA cihazının çalışma prensibini gösteren şematik diyagram 23
Şekil 2.12. DSC hücresinin kesit alanı 25
Şekil 2.13. DSC'nin ısıl geçişlerini gösteren termogram 25
Şekil 2.14. Gerilme ve bükülme titreşimleri 28
Şekil 2.15. Bir Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analiz şeması 29
Şekil 2.16. SEM cihazı bileşenleri 30
Şekil 2.17. Su buharı gazı geçiş hızı analiz cihaz 32
Şekil 4.1. Çift vidalı ekstrüder 41
Şekil 4.2. Granüllerin hazırlanması 42
Şekil 4.3. Laboratuvar tipi hidrolik sıcak pres 42
Şekil 4.4. Çekme cihazı genel görünümü 44
Şekil 4.5. Su temas açısı genel görünümü 45
Şekil 4.6. TGA cihazı 45
Şekil 4.7. DSC analiz cihazı 46
Şekil 4.8. Sterilizasyon amacıyla uygulanan ultraviole ışın görüntüsü 47
Şekil 4.9.12. Kuyulu paletlere alınan numuneler 47
Şekil 4.10. Kullanılan FTIR cihazının genel görünümü 48
Şekil 5.1. PBS/NaCAS filmleri 50
Şekil 5.2. AgNP içerikli PBS/NaCAS filmler 51
Şekil 5.3. Pr içerikli PBS/NaCAS filmler 51
Şekil 5.4. AgNP ve Pr içerikli PBS/NaCAS filmler 52
Şekil 5.5. PBS/NaCAS Filmlerin çekme dayanımı değerleri 53
Şekil 5.6. PBS/NaCAS filmlerin max. dayanımdaki uzama değerleri 53
Şekil 5.7. PBS/NaCAS filmlerinin temas açısı değerleri 54
Şekil 5.8. PBS-NaCAS filmlerinin temas açısı görüntüleri (a)PBS; b)90/10; c)80/20; d)70/30) 55
Şekil 5.9. Saf PBS, NaCAS ve PBS/NaCAS karışımlarının ısıl bozunma eğrileri 56
Şekil 5.10. PBS/NaCAS karışımlarının FTIR spektrumları 59
Şekil 5.11. Saf PBS ve PBS/NaCAS karışımlarının SEM mikrografları (x500-200 µm) 60
Şekil 5.12. Saf PBS ve NaCAS karışımlarının SEM mikrografları (x2500-40 µm) 61
Şekil 5.13. 80PBS/20NaCAS/AgNP filmlerin mak. çekme dayanımı grafiği 62
Şekil 5.14. 80PBS/20NaCAS/AgNP filmlerin uzama grafiği 63

Şekil 5.15. 80PBS/20NaCAS/Pr filmlerin mak. çekme dayanımı grafiği 63
Şekil 5.16. 80PBS/20NaCAS/Pr filmlerin uzama grafiği 64
Şekil 5.17. 80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr filmlerin mak. çekme dayanımı grafiği 64
Şekil 5.18. 80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr filmlerin uzama grafiği 65
Şekil 5.19. 80PBS/20NaCAS/AgNP filmlerinin temas açısı grafiği 66
Şekil 5.20. 80PBS/20NaCAS/AgNP filmlerinin temas açısı görüntüleri 66
Şekil 5.21. 80PBS/20NaCAS/Pr filmlerinin temas açısı grafiği 67
Şekil 5.22. 80PBS/20NaCAS/Pr filmlerinin temas açısı görüntüleri 68
Şekil 5.23. 80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr filmlerinin temas açısı grafiği 69
Şekil 5.24. 80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr filmlerinin temas açısı görüntüleri 69
Şekil 5.25. 80PBS/20NaCAS/AgNP filmlerinin ısıl bozunma eğrisi 70
Şekil 5.26. 80PBS/20NaCAS/Pr filmlerinin ısıl bozunma eğrisi 71
Şekil 5.27. 80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr filmlerinin ısıl bozunma eğrisi 73
Şekil 5.28. 80PBS/20NaCAS/AgNP FTIR spektrumları 78
Şekil 5.29. 80PBS/20NaCAS/Pr filmlerinin FTIR spektrumları 79
Şekil 5.30. 80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr hibrit karışımlarının FTIR spektrumları 79
Şekil 5.31. 80PBS/20NaCAS/AgNP karışımlarının SEM mikrografları (x500-200 μm) 80
Şekil 5.32. 80PBS/20NaCAS/AgNP karışımlarının SEM mikrografları (x2500-40 μm) 81
Şekil 5.33. 80PBS/20NaCAS/AgNP karışımlarının SEM mikrografları (x5000-20 μm) 82
Şekil 5.34. 80PBS/20NaCAS/Pr karışımlarının SEM mikrografları (x500-200 μm) 83
Şekil 5.35. 80PBS/20NaCAS/Pr karışımlarının SEM mikrografları (x2500-40 μm) 83
Şekil 5.36. 80PBS/20NaCAS/Pr karışımlarının SEM mikrografları (x5000-20 μm) 84
Şekil 5.37. 80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr karışımlarının SEM mikrografları (x500-200 μm) 84
Şekil 5.38. 80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr karışımlarının SEM mikrografları (x2500-40 μm) 85
Şekil 5.39. 80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr karışımlarının SEM mikrografları (x5000-20 μm) 85

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Propoliste Belirlenen Bileşik Grupları Ve Sayıları 15
Tablo 4.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemeler 40
Tablo 4.2. Üretilen Karışımların % Bileşimleri..... 43
Tablo 4.3. Hazırlanan Numunelerinin Bileşimleri..... 43
Tablo 5.1. PBS/Nacas Filmlerin Isıl Bozunma Sıcaklıkları Ve 600°C'de % Kalıntı Sonuçları 57
Tablo 5.2. PBS/Nacas Polimer Karışımlarının DSC Analiz Verileri 58
Tablo 5.3. 80PBS/20nacas/Agnp Filmlerin Isıl Bozunma Ve 600°C'de % Kalıntı Sonuçları 71
Tablo 5.4. 80PBS/20nacas/Pr Filmlerin Isıl Bozunma Sıcaklıkları Ve 600°C'de % Kalıntı..... 72
Tablo 5.5. 80PBS/20nacas/Agnp/Pr Filmlerin Isıl Bozunma Ve 600°C'de % Kalıntı Sonuçları 73
Tablo 5.6. 80PBS/20nacas/Agnp Filmlerinin DSC Analiz Verileri 74
Tablo 5.7. 80PBS/20nacas/Pr Filmlerinin DSC Analiz Verileri 75
Tablo 5.8. 80PBS/20nacas/Agnp/Pr Filmlerinin DSC Analiz Verileri 75
Tablo 5.9. 80PBS/20nacas, 80PBS/20nacas/Agnp, 80PBS/20nacas/Pr Filmlerinin Ve Hibrit Karışımların Antibakteriyel Aktiviteleri..... 76
Tablo 5.10. PBS/Nacas Filmlerinin Su Buharı Geçiş Hızı Sonuçları..... 87

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)
$T_{d,50}$: Ağırlıkça %50'lik ısıl bozunma sıcaklığı, (˚C)
T_m : Erime sıcaklığı
T_{mak} : 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

AgNP : Gümüş Nanoparçacıklar
DSC : Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
E. coli : Escherichia coli
FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
NaCAS : Sodyum Kazeinat
PBS : Poly(butylene succinate) Poli(bütilen süksinat)
Pr : Propolis
SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
S. aereus : Staphylococcus aureus
TGA : Thermal Gravimetric Analysis (Termal Gravimetrik Analiz)
WVTR : Water Vapor Transmission Rate (Su Buharı Geçiş Hızı)

SÜRDÜRÜLEBİLİR AMBALAJ UYGULAMALARI İÇİN BİYOBOZUNUR POLİ(BÜTİLEN SÜKSİNAT) (PBS) VE SODYUM KAZEİNAT (NACAS) KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Sentetik polimerlerden elde edilen malzemeler genellikle gıda ambalajı olarak kullanılmaktadır. Sentetik polimerlerin düşük maliyet ve mükemmel mekanik özellikleri avantajlı olarak tanımlanmalarına sebep olmaktadır. Ancak sınırlı petrol kaynakları ve sentetik polimerlerin çevresel zararları yeni alternatifleri araştırma ihtiyacı doğurmaktadır. Çevre dostu biyo bazlı ve biyobozunur polimerlerin kullanılması önemli alternatiflerdendir. Son yıllarda, gıda ambalajı üretimi iki bilimsel temel üzerinde yoğunlaşmıştır: biyobozunur ambalaj malzemelerinin benimsenmesi ve gıda ürünlerinin raf ömrünün, kalitesinin ve güvenliğinin artırılması için antimikrobiyal ambalajların geliştirilmesidir. Bu çalışma, aktif gıda ambalajlarında kullanılmak üzere biyobozunur bir polimer olan Poli(bütilen süksinat)'ın (PBS) potansiyel kullanımına odaklanmaktadır. PBS, güvenli ve toksik olmayan biyobozunur polimer olarak tanımlanmıştır, bu da onu gıda ambalajı uygulamaları için umut vadeden bir hale getirmektedir. Ancak, PBS'in bazı özelliklerinin hala geliştirilmesi gerekmekte ve ayrıca PBS pahalıdır. Çalışmada, süt proteini olan Sodyum kazeinat (NaCAS), PBS'in maliyetini düşürmek ve özelliklerini iyileştirmek için yapıya eklenmiştir. PBS ve farklı konsantrasyonlarda NaCAS (ağırlıkça %10, 20 ve 30) içeren filmler ekstrüzyon ve sıcak presleme yöntemiyle hazırlanarak, filmlerin mekanik, ısıl ve yapısal özellikleri incelenmiştir. 80/20 PBS/NaCAS filminin optimum özellikler sergilediği görülmüş ve ardından 80/20 PBS/NaCAS filminin ambalaj olarak kullanılması için gereken özelliklerin (antibakteriyel, geçirgenlik gibi) geliştirilmesi amacı ile yapıya farklı oranlarda gümüş nanopartikülleri (AgNP) ve propolis (Pr) eklenerek filmler elde edilmiştir. Hazırlanan kompozitlerin özellikleri, çekme testi, termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) testleri ile incelenmiştir. *E. coli ve S. aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel testler de dahil olmak üzere geçirgenlik ve hidrofobiklik özellikleri değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan hem AgNP'nin hem de Pr'nin karışımın mekanik ve ısıl özelliklerini olumsuz etkilediği sonucuna varılmıştır. Sadece Pr içeren filmler antibakteriyel aktivite göstermiştir. Ayrıca, Pr konsantrasyonunun artmasıyla birlikte gerilme dayanımı da artmıştır. AgNP ve Pr eklenen filmlerde su buharı iletim hızının düştüğü ve temas açısının arttığı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: AgNP, Biyobozunur Ambalaj, Poli(bütilen süksinat) (PBS), Propolis, Sodyum Kazeinat (NaCAS).

THE PREPARATION AND CHARACTERIZATIONS OF BIODEGRADABLE POLY (BUTYLENE SUCCINATE) (PBS) AND SODIUM CASEINATE (NACAS) BLENDS FOR PACKAGING APPLICATIONS

ABSTRACT

Materials derived from synthetic polymers are commonly used in food packaging due to their affordability and excellent mechanical characteristics. However, the reliance on limited petroleum resources and the environmental impacts associated with synthetic polymers necessitates the exploration of alternative options. One such alternative is the use of eco-friendly bio-based and biodegradable polymers. Recent developments in food packaging production have focused on two key areas: the adoption of biodegradable packaging materials and the creation of antimicrobial packaging to improve the shelf life, quality, and safety of food products. This study specifically investigates the potential application of a biodegradable polymer, that is Poy(butylene succinate)(PBS), in active food packaging. PBS has been recognized for its safety and non-toxicity, making it a promising candidate for food packaging applications. Despite its promising qualities, PBS still requires some improvement, and cost remains a concern. That's why, sodium caseinate (NaCAS) which is a commercially available protein obtained from milk, has been incorporated into the structure to both reduce costs and enhance properties. Films containing PBS and different concentrations of NaCAS (10, 20, and 30 wt.%) were prepared by extrusion and hot-pressing methods and their mechanical, thermal, and structural properties were analyzed. The 80/20 PBS/NaCAS film showed optimal properties. To improve the properties (such as antibacterial, and permeability) required for the use of film as packaging material, different amounts of silver nanoparticles (AgNP) and propolis (Pr) containing films were prepared for the use of the 80/20 PBS/NaCAS film in packaging applications. The properties of the resulting composites were assessed through a series of tests including tensile testing, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM). Permeability and hydrophobicity were also evaluated, including antibacterial testing against *E. coli and S. aureus* bacteria. The findings indicated that both AgNP and Pr negatively impacted the mechanical and thermal properties of the composite. Only films containing Pr demonstrated antibacterial activity. Furthermore, an increase in Pr concentration correlated with improvements in tensile strength. The water vapor transmission rate decreased, and the contact angle increased in the films including AgNP and Pr.

Keywords: AgNP, Biodegradable Packaging, Poly(butylene succinate) (PBS), Propolis, Sodium Caseinate (NaCAS).

1.GİRİŞ

Plastikler en yaygın kullanılan ambalaj malzemeleridir ve çoğu petrol bazlı biyolojik olarak bozunmayan malzemelerdir ve iyi performansları nedeniyle tercih edilirler. 2022'de, dünya çapında plastik üretimi, önceki yıla göre yaklaşık %1,6 artışla çarpıcı bir şekilde 400,3 milyon metrik ton seviyesine ulaşmıştır. Plastik üretimi 1950'lerden bu yana hızla artmıştır ve bu malzeme grubunun olağanüstü çok yönlülüğü, üretimin yıldan yıla devam eden büyümesinin temel nedenlerinden biridir (Garside, 2024). Polimerlerin kullanımı gün geçtikçe artmakta olup, hepsi yenilenebilir kaynaklardan üretilmemekte ve doğada biyolojik olarak parçalanmamaktadır. Sentetik polimerler veya petrol türevi polimerlerin ürettiği plastik atıklarının etkisi ile oluşan çevre kirliliği büyük bir endişe kaynağı haline gelmiştir. Sentetik polimerler, mikrobiyal bozunmaya karşı dayanıklı oldukları için atık yönetimi sorunlarına sebep olmaktadır (Muthuraj ve diğ.,2017). Bu atıkların çevrede yarattığı kalıcı etkiler araştırmacıları biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin geliştirilmesine yöneltmiştir. Biyobozunur polimerler ve bunların karışımları, çevre dostu olmaları, geleneksel polimerler ile karşılaştırılabilir olmaları, iyi mekanik ve ısıl özelliklere sahip olmaları gibi nedenlerle ambalaj malzemeleri olarak sentetik plastiklerin yerine kullanımları umut vaat emektedir. Küresel biyobozunur plastikler pazarının, 2026 yılına kadar 20 milyar Amerikan dolarını aşan bir değere ulaşması beklenmektedir. (Garside, 2024).

Doğal biyopolimerlerin, çevresel sürdürülebilirlik ve biyobozunurluk gibi avantajları, geleneksel plastik malzemelere alternatif olarak ambalaj endüstrisinde dikkate değer bir ilgiye yol açmaktadır. Doğal biyopolimerlerin kompozit filmlerde kullanılması ambalaj performansını artırabilir, yeterli bariyer, optik, ısıl ve mekanik özellikler sergileyebilirler. Ek olarak biyopolimerlerin su buharı, O_2, CO_2 ve aroma geçirgenlikleri düşüktür. Ayrıca, antibakteriyel ve antioksidan özellikler de sergileyebilirler (Rhim ve Ng, 2007). Poli (laktik asit) (PLA) ve poli(butilen süksinat) (PBS), gelecekteki uygulamalarda ticari polimerlerin yerini alabilecek biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerdendir (Bhatia ve diğ.,2007).

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, gıda ambalaj malzemesi olarak petrol bazlı sentetik polimerlerin yerine, biyobozunur ve çevre dostu, biyouyumlu, iyi mekanik özelliklere sahip, kolay bulunabilir ve işlenebilir bir polimer olan Poli(bütilen süksinat) (PBS)

kullanılması düşünülmüş ve PBS'nin yüksek maliyeti nedeniyle sınırlamaların üstesinden gelmek için doğal bir polimer olan sodyum kazeinat (NaCAS) ile harmanlanması önerilmiştir. PBS/NaCAS filmlerine gümüş nanopartikülleri (AgNP) ve propolis (Pr) ekleyerek üretilen filmlerin mekanik, ısıl, bariyer, yapısal, morfolojik özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiş ve antibakteriyel aktivite kazandırarak ve doğada çözünebilen biyobozunur filmlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu yüksek lisans tez çalışması 2 ana bölümden oluşmaktadır.

İlk Bölüm: Biyobozunur olan PBS ile doğal polimer olan NaCAS karışımları ekstrüzyon ve sıcak pres yöntemiyle farklı oranlarda hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin morfolojik, ısıl, bariyer ve mekanik özellikleri incelenmiştir

İkinci Bölüm: Bu bölümde ise farklı oranlarda üretilen PBS/NaCAS filmlerinin sonuçları incelendiğinde, en uygun özellikleri gösteren orandaki karışımın mekanik ve ısıl özelliklerinin yanında antibakteriyel aktivitesi olan AgNP ve Pr takviyeli karışımların üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Karışımlar arasında en iyi mekanik özellik sergileyen 80/20 bileşimindeki PBS/NaCAS karışımlarına, ağırlıkça farklı oranlarda AgNP (%0,1, 0,5, 1, 3 ve 5) ve Pr (%5, 10 ve 15) takviyesi yapılarak laboratuvar ölçekli ekstrüder kullanımı ile peletler üretilmiş ve sıcak pres kullanılarak filmler elde edilmiştir. Üretilen filmlere ilk bölümde uygulanan karakterizasyon testleri uygulanmış ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyobozunur Polimerler

Son zamanlarda, plastik ambalaj atıklarının çevresel etkisi, imha yöntemlerinin sınırlı olması nedeniyle genel olarak küresel endişe uyandırmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan plastik ambalaj malzemelerinin neden olduğu çevresel yükler ve doğal kaynakların tükenmesiyle ilgili artan endişeler ve artan talep nedeniyle gıda güvenliği üzerindeki etkiler, sentetik plastik ambalaj malzemelerine alternatif olarak yenilenebilir kaynaklardan (biyopolimerlerden) elde edilen biyolojik olarak parçalanabilen ambalaj malzemelerine özellikle tek kullanımlık uygulamalarda kullanılan kısa süreli ambalajlar ve tek kullanımlık çatal, bıçak, tabak, bardak ve araç gereçler, bebek bezi, çöp torbaları, içecek kapları, tarım örtüsü filmleri, hazır yemek konteynerleri, tıbbi cihazlara yönelik talebi artırmıştır (Weber ve diğerleri, 2002; Bordes ve diğerleri, 2012). Bu durum akademik ve endüstriyel araştırmaları "çevre dostu" olarak etiketlenen yeni malzemeler, yani alternatif kaynaklardan üretilen, daha düşük enerji tüketimi olan, biyolojik olarak parçalanabilen ve çevreye toksik olmayan malzemeler geliştirmeye teşvik etmektedir. Biyopolimerler biyolojik olarak parçalanabilir olması ve ana üretimler tarımsal kaynaklar gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi sebebiyle ve kısa ömürlü uygulamalar (ambalajlama, tarım vb.) için yaygın olarak parçalanmayan polimerlere karşı alternatif yolu temsil etmektedir (Bordes ve diğ.,2012).

İdeal biyolojik olarak parçalanabilen ambalaj malzemeleri, mükemmel mekanik ve bariyer özelliklerine sahiptir. Biyopolimer ambalaj malzemeleri ayrıca gaz ve çözücü bariyerleri olarak hizmet edebilir ve diğer ambalaj türlerini tamamlayarak gıdaların kalitesini artırabilir ve raf ömrünü uzatabilir. Ayrıca, biyopolimer ambalaj malzemeleri, antioksidanlar, antimikotik (mantarları yok eden madde) ajanlar, antimikrobiyaller, renklendiriciler ve diğer besin maddeleri gibi çeşitli katkı maddelerinin eklenmesi için mükemmel taşıyıcılardır (Han,2000 & Clarinval ve Halleux,2005).

Biyopolimer veya biyobozunur plastikler, bozunma sürecinin en az bir adımının doğal olarak oluşan organizmaların metabolizması yoluyla olduğu (doğal organizmaların biyolojik süreçlerini kullanarak bu polimerik malzemeleri parçalaması veya kullanması) polimerik malzemelerdir. Uygun nem, sıcaklık ve oksijen mevcudiyeti koşulları altında

biyolojik bozunma, plastiklerin hiçbir toksik veya çevreye zararlı kalıntı bırakmadan parçalanmasına yol açar. Biyopolimerler, ham maddelerin menşeine ve üretim süreçlerine bağlı olarak genel olarak farklı kategorilere ayrılabilir (Sorrentino ve diğ.2007; Chandra ve Rustgi, 1998).

Petersen ve arkadaşları (1999), genel olarak biyobazlı polimerleri kökenlerine ve üretim yöntemlerine göre üç ana kategoriye ayırmışlardır.

•Kategori 1: Biyokütleden doğrudan ekstrakte edilen/çıkarılan polimerlerdir. Doğal biyopolimerler bitki kökenli karbonhidratlar gibi nişasta, selüloz, kitosan, alginat, agar, karragenan gibi maddeleri ve hayvan veya bitki kökenli proteinler gibi soya proteini, mısır zeini, buğday gluteni, jelatin, kollajen, peynir altı suyu proteini, kazein gibi maddeleri içermektedir. (Bordes ve diğ.,2012; Clarinval ve Halleux,2005)
•Kategori 2: Yenilenebilir biyobazlı monomerler kullanılarak klasik kimyasal sentezle üretilen polimerler. Laktik asit monomerlerinden polimerize edilmiş bir biyopolyester olan polilaktik asit (PLA) iyi bir örnektir. Monomerlerin kendileri karbonhidrat besleme stoğunun fermantasyonu yoluyla üretilebilir. Sentetik biyobozunur polimerler poli(glikolik asit) (PGA), poli(kaprolakton) (PCL), poli(bütilensüksinat) (PBS), poli(vinil alkol) (PVA) gibi maddeleri de içermektedir (Bordes ve diğ.,2012; Clarinval ve Halleux,2005).
•Kategori 3: Mikroorganizmalar veya genetiği değiştirilmiş bakteriler tarafından üretilen polimerler.Bugüne kadar, bu biyobazlı polimer grubu esas olarak polihidroksialkonoatlardan oluşmakta, ancak örneğin bakteriyel selüloz ile ilgili gelişmeler devam etmektedir. Mikrobiyal fermantasyonla üretilen biyopolimerler, mikrobiyal polyesterler olarak poli(hidroksialkanoatlar) (PHAs) arasında poli(-hidroksibütirat) (PHB), poli(3-hidroksibütirat-ko-3-hidroksivalerat) (PHBV) gibi maddeleri, pullulan ve kürdlan gibi mikrobiyal polisakkaritleri içermektedir (Bordes ve diğ.,2012; Clarinval ve Halleux,2005).

2.2. Çalışmada Kullanılan Malzemeler

2.2.1. Poli (bütilen süksinat)

Alifatik poliesterler biyobozunur polimerlerin önemli sınıflarından biri haline gelmiştir ve neredeyse tek başlarına yüksek molekül ağırlıklı biyobozunur bileşiklerdir ve bu nedenle yoğun bir şekilde araştırılmışlardır. Son yıllarda, sentetik alifatik poliesterler ve bunların kopolimerlerine dayanan bir dizi sentetik biyobozunur reçine ticarileştirilmiştir. Sentetik poliesterler genellikle petrokimya hammaddelerinden elde edilen reaktanların polikondensasyon tepkimesi ile üretilir. Atıklarından yüzyıllar sonra çözünmeye başlayan diğer petrokimya tabanlı reçinelerin aksine, bu polimerler, uygun koşullarda su ve mikroorganizmaların birleşik saldırısına maruz kaldıklarında, karbondioksit, su ve humusa görece hızlı bir şekilde parçalanırlar. Parçalanabilir ester bağları, onları biyobozunur yapar Biyobozunur alifatik poliesterlerin gelişmiş kompostlama standartlarını karşıladığı bilinmektedir ve genellikle aerobik koşullarda 12 hafta içinde parçalanırlar. Alifatik poliesterler, bileşen monomerlerin bağlanma şekline göre iki türe ayrılabilir. İlk sınıf, polihidroksialkanoatları içerir ve hidroksi asitlerden sentezlenen polimerlerdir (HO-R-COOH). Poliglikolik asit veya polilaktik asit örnek olarak gösterilebilir. Poli(alken dikarboksilatlar) ikinci sınıfı temsil etmektedir. Diollerin ve dikarboksilik asitlerin polikondenzasyonu ile hazırlanırlar, polibütilen sukksinat ve polietilen suksinat örnekler arasındadır. 1,4-bütandiol ile suksinik asidin polikondensasyonuyla sentezlenen poli(bütilen süksinat) (PBS) biyobozunur polimerler arasında en umut verici sentetik alifatik poliesterlerden biridir (Lim ve diğ.,2008; Vroman ve Tighzert,2009).

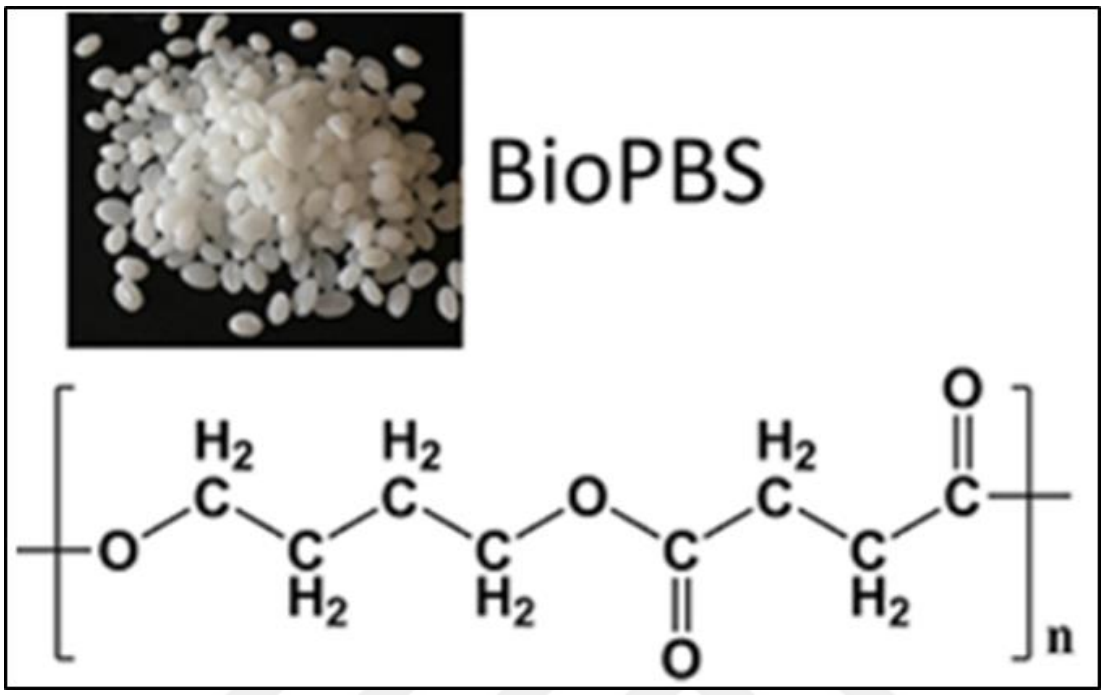
Polyester ailesinin bir termoplastik polimer reçinesi olan PBS ve onun kopolimerleri, poli(alkenedikarboksilat) ailesine aittir PBS, özellikleri bakımından polipropilene (PP) benzer biyobozunur alifatik bir polyesterdir. PBS, tekrarlayan $C_8H_{12}O_4$ birimleriyle polimerize edilmiş bütilen süksinat birimlerinden oluşur. Süksinik asit bazlı polyesterin sentezi ilk kez 1863 yılında gerçekleştirilmiştir. Portekizli profesör olan Agostinho Vicente Lourenço, poliatomik bileşikler üzerine yaptığı çalışmada, süksinik asit ve etilen glikol arasındaki tepkimeyi açıklamış ve bunun "sükino-etilenik asit" olarak adlandırıldığını belirtmiştir. Profesör Lourenço, bu asidin yüksek sıcaklıkta (300°C)

ısıtıldığında su kaybettiğini ve soğuduktan sonra kristalin bir kütlenin elde edildiğini fark etmiştir (Rajgond ve diğ., 2023; Vroman ve Tighzert,2009).

PBS kopolimerleri, monomer, polimer ve uygulama temelli olmak üzere çeşitli yaklaşımlar kullanılarak sentezlenmektedir. PBS, petrol ve biyobazlı kaynaklardan elde edilebilen butan-1,4-diol ve suksinik asit kullanılarak sentezlenebilir ve düz PBS'in yanı sıra çeşitli modifikasyonlar ve kopolimerleri de literatürde araştırılmıştır. PBS'in ve kopolimerlerinin sentezi için popüler reaksiyonlar adım polikondensasyonu, halka açma polimerizasyonu veya zincir uzatmasıdır. Sentez için popüler ko-monomerler etilen glikol, dietilen glikol, L ve D laktik asit, 1,3-propanediol, adipik asit vb. gibi monomerlerdir. Bazı durumlarda kullanılan monomerler tamamen biyobazlıdır, yani bunlar daha iyi biyobozunurluk ve iyi polimer özelliklerine sahiptir. Biyopolimer üretiminde artan ihtiyaca bağlı olarak, biyobazlı monomerlerin üretimi de artmaktadır. İki fonksiyonlu monomerlerin polikondenzasyonu genellikle düşük molekül ağırlıklı polimerlerin oluşumunda tercih edilmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler istendiğinde, halka açma polimerizasyonu tercih edilir. Çoğu biyobozunur polyester, altı veya yedi üyeli laktonların halka açma polimerizasyonu yoluyla hazırlanır. PBS, belirli uygulamalar için kullanımlarını engelleyebilecek oldukça yavaş bir hidroliz hızına ve düşük bir esnekliğe sahiptir. PBS'in özelliklerini değiştirmek için PBS'in polimerler ile karıştırılması veya kopolimerleştirilmesi, birçok farklı gereksinimi karşılamak üzere kullanılmıştır. PBS'in fiziksel özellikleri, farklı tiplerde ve monomer içeriklerinde PBS kopolimerizasyonu ile değiştirilebilir (Rajgond ve diğ., 2023; Vroman ve Tighzert,2009).

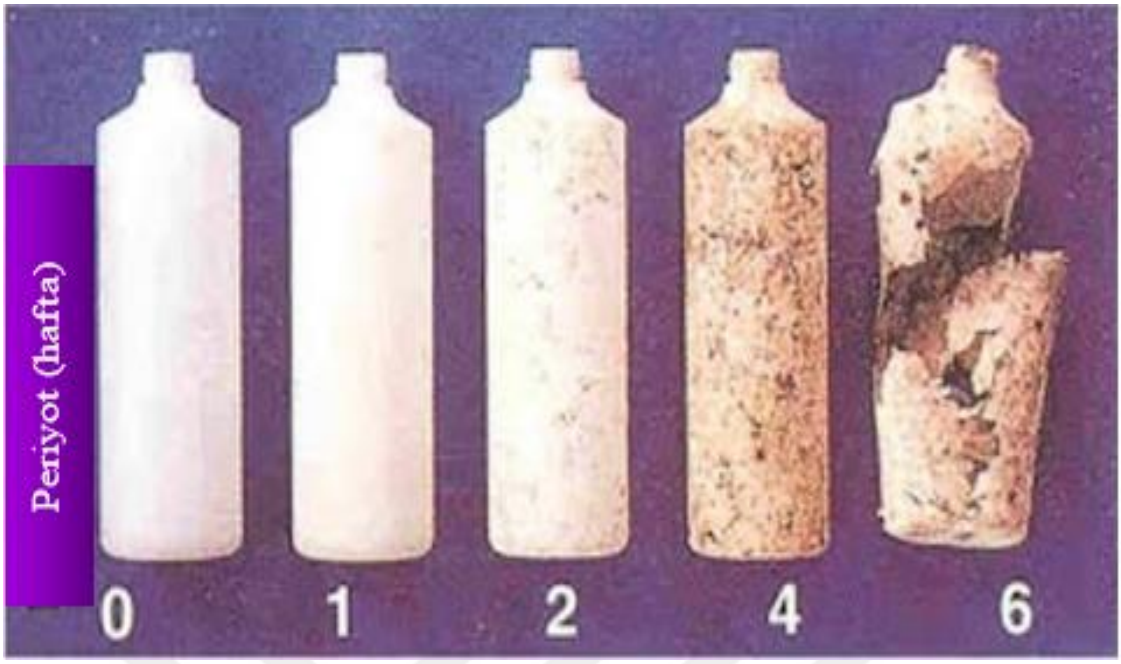
PBS, 1,25 g/cm3 yoğunluğa sahip beyaz kristal termoplastik bir polimerdir, erime noktası (Tm) 90–120 °C aralığındadır ve düşük cam geçiş sıcaklığı (Tg) -45 ila -10 °C'dir. Bu değer polietilen (PE) ve PP'nin Tg'si arasındadır. PBS, tekstil liflerinde, enjeksiyon kalıplarında ve ekstrüde edilmiş ve üflenmiş ürünlerde iyi mekanik özelliklere ve mükemmel işlenebilirliğe sahiptir. PBS'nin kristallenme ve erime davranışı literatürde rapor edilmiştir. Mekanik özellikleri, kopmada uzaması yaklaşık olarak %330 ve çekme dayanımı 330 kg/cm2'dir. PBS ayrıca geniş bir çalışma sıcaklığı aralığına sahiptir, yani 160 ila 200 °C arasındaki poliolefinlerle benzer şekilde çalışılabilir. Kırılganlık açısından, PBS, PBSA'dan daha rijit ancak hafifçe esnektir. PBS ayrıca iyi ısıl kararlılığa sahiptir. Ayrıca, yüksek esnekliği, film üretimi gibi birçok uygulamada kullanımını

desteklemektedir (Rajgond ve diğ., 2023; Vroman ve Tighzert,2009). PBS'nin kimyasal yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir (Gowman ve diğ., 2018).



Şekil 2.1. PBS'nin moleküler yapısı

Günümüzde ve muhtemelen gelecekte plastik atık işleme ve geri dönüşümü büyük bir sorun halinde kalacaktır. Dolayısıyla polimerlerin biyolojik olarak parçalanmama sorununu aşmak için biyobozunur polimerler üzerine çalışılması ve uygulanmada kullanılması önemlidir. Biyobozunur polimerler, radyasyon, nem, enzimler ve kimyasalların etkisiyle daha küçük oligomerlere veya monomerlere parçalanabilen polimerlerdir. PBS, biyobozunabilirliği nedeniyle büyük ilgi görmektedir ve ticari uygulamalarda biyobozunur polimerlerin kullanımı günümüzde bir gerekliliktir. PBS mükemmel işlenebilirliğe sahip olması nedeniyle, eritme üfleme tekniği ve enjeksiyon kalıplama yöntemiyle farklı formlarda ürünler elde edilebilir. PBS ve karışımları, tarım filmleri, ambalaj, masa gereçleri ve biyomedikal uygulamalar gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca, tarım ve balıkçılık alanlarında da keşfedilmiş, bitki örtüsü ağlarında da kullanılmışlardır (Rajgond ve diğ.,2023; Lim ve diğ.,2008). Şekil 2.2'de PBS bazlı plastik şişenin aralıklı haftalardaki biyolojik bozunması gösterilmiştir (Ramirez, 2009).



Şekil 2.2. PBS'nin aralıklı haftalardaki bozunması

2.2.2. Sodyum Kazainat (NaCAS)

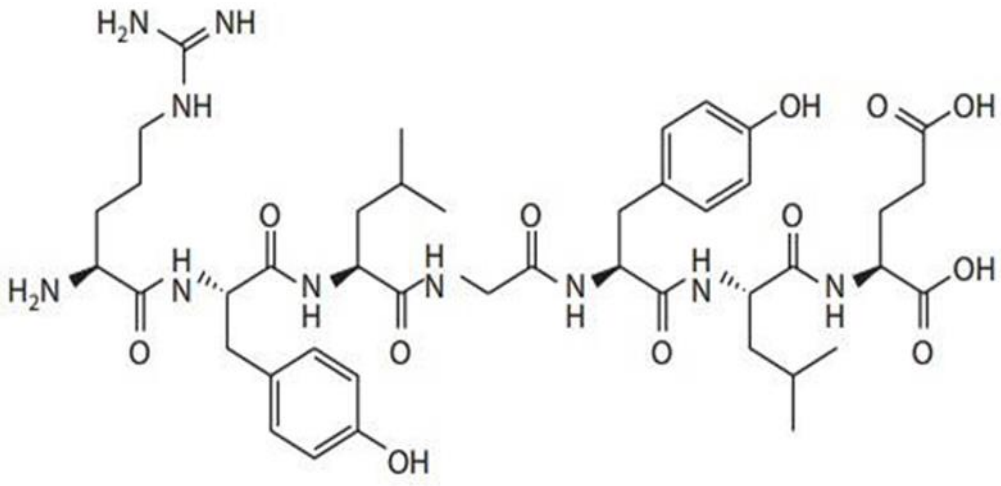
Son yıllarda, petrol temelli ticari plastiklerin biyolojik olarak parçalanabilir malzemelerle değiştirilmesine yönelik araştırmalara büyük ilgi gösterilmiştir. Bu malzemeler rekabetçi bariyer ve mekanik özellikler sunan biyopolimerlerdir. Proteinler, polisakkaritler veya bunların kombinasyonları gibi biyopolimerler, gıda ürünlerinin kalitesini korumak ve raf ömrünü uzatmak için yenilebilir kaplamalar veya filmler hazırlamak için yoğun bir şekilde araştırılmıştır (Volpe ve diğ.., 2017). 20 amino asit monomerine dayanan ve her biri benzersiz bir karakter kazandıran farklı bir yan grubu içeren proteinler geniş bir kimyasal işlevsellik yelpazesine sahip oldukları için biyolojik olarak parçalanabilir malzemeler alanında dikkat çekmektedirler (Krochta, 2002; Petersen ve diğ., 1999). Bu özellikler, proteinleri raf ömrünü ve gıda kalitesini artırmak amacıyla biyo-tabanlı ve biyolojik olarak parçalanabilir ambalajların geliştirilmesi için mükemmel adaylar yapmaktadır (Belyamani ve diğ., 2013). Soya proteini, buğday gluteni, mısır zeyini, kollajen proteini ve jelatin proteini gibi proteinler, uzun bir süredir yenilebilir ve/veya biyolojik olarak parçalanabilir filmler yapmak için araştırılmış ve ambalaj malzemeleri için yenilikçi seçenekler olarak kabul edilmiştirler (Vieira, da Silva, dos Santos ve Beppu,

2011). Bu proteinler arasında, sütteki ana protein bileşeni olan kazein, biyoplastik üretimi için özellikle dikkat çekici ve uygun bir hammaddedir (Belyamani ve diğ.,2013).

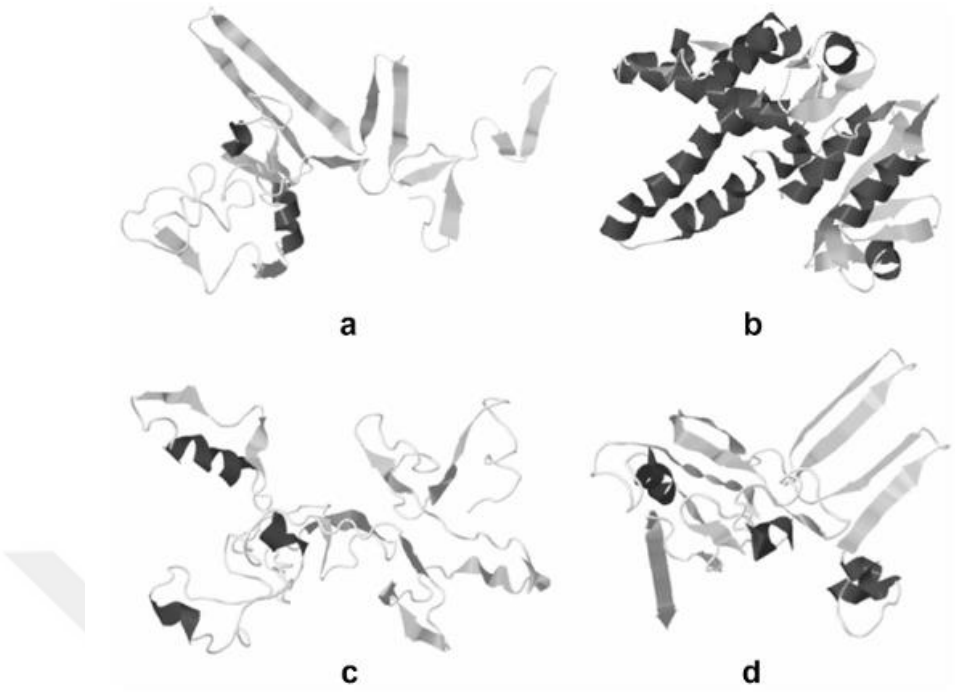
Kazein, doğada eşsiz bir protein olup, memelilerde sentezlenir ve diğer canlılarda bulunmaz. Dünya üzerinde yaklaşık 4000 farklı memeli türü bulunmasına rağmen, insanlar genellikle beş veya altı farklı memeli türünden elde edilen sütü tüketirler. Antik çağlarda, eski Mısır, Çin, Yunan ve Roma gibi uygarlıklarında, kazein suya dirençli yapısı nedeniyle yapıştırıcı olarak kullanılmıştır. Kazein ticari olarak 19. yüzyıldan beri üretilmekte ve gıda endüstrisinde kullanılmaktadır. 1850'lerde Avrupa'da yapıştırıcı olarak kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonra, kazeinin uygulama alanları kağıt ve deri yüzeylerinden boya, tekstil elyaf ve plastik alanlarına kadar genişlemiştir ve 1960'ların ortalarında dünya üretimi 150 tona ulaşmıştır. Son 30 yılda üretim miktarı 205 tona yükselmiştir ve kazeinin uygulama alanı daha çok gıda sektörüne kaymıştır. 1980'lerde üretilen kazeinin yaklaşık %70 ila %80'i gıda endüstrisinde kullanılmıştır. Yeni Zelanda, dünya çapında önemli bir kazein üreticisi ülkedir. Kazein ayrıca kozmetik ve ilaç endüstrisinde de kullanılmaktadır. Saf kazein beyaz renkte, tatsız ve kokusuzdur. Suda çok az çözünür, pH değeri 4,6 ile 4,8 arasında en az çözünürlüğe sahiptir ve bu değere izoelektrik noktası denir (Köker,2021).

Kazein, tüm süt proteinlerinin %75-80'ini oluşturur ve a, b ve j-kazein gibi bir miseller yapıya sahiptir (Belyamani ve diğ.,2013). Süt proteini, yüksek besinsel kalitesi, iyi duyusal profili, film oluşturma, köpük stabilizasyonu gibi tekno-fonksiyonel özellikleri ve gıda ürünlerine koruyucu etkiler sağlama potansiyeli nedeniyle film oluşturma ajanları olarak yoğun bir şekilde araştırılmıştır (Mezgheni ve diğ. 1998; Schou ve diğ., 2005). Kazeinlerin düşük ikincil yapıları (alfa-spiral ve beta levhaları) nedeniyle, yüksek derecede moleküler esnekliğe sahip olan ve bu nedenle tipik aramoleküler etkileşimleri (hidrojen, elektrostatik ve hidrofobik bağlar) oluşturabilen rasgele sarmal polipeptitler oldukları bilinmektedir (Belyamani ve diğerleri, 2013). Kazeinler ve kazeinatlar, sulu çözeltilerden kolayca yenilebilir filmler oluşturabilirler (Schou ve diğ. ,2005). Şekil 2.3'te kazeinin kimyasal yapısı gösterilmiştir (Reddy vde diğ., 2016). Kazeinatlar, asitle pıhtılaşmış kazeinin sodyum, kalsiyum veya potasyum hidroksit kullanarak pH'ın 6.7'ye ayarlanması ile üretilirler (Belyamani ve diğ.,2013). Kazeinatlar arasında, sodyum ve kalsiyum kazeinat en yaygın olarak kullanılanlarıdır. Ancak, magnezyum ve potasyum

kazeinatları da ticari olarak bulunmaktadır. Sodyum kazeinat, kazein misellerinden koloidal kalsiyum fosfatın uzaklaştırılmasının ardından oluşan kazein monomerleri ve küçük agregatların bir karışımıdır (Schou ve diğ., 2005). Yani, Sodyum kazeinat (NaCAS), inek sütündeki ana protein olan kazeinin asit çökeltimi ile elde edilmektedir (24–29 g/L). Bu doğal polimer, dört ana bileşenden oluşur: alfa-s1-kazein (%38), alfa-s2-kazein (%10), beta-kazein (%36) ve j-kazein (%13), ayrıca küçük bir bileşen olan c-kazein (%3). Molekül ağırlıkları 19.000 ila 23.900 g/mol arasında değişmektedir. Rasgele sarmal yapısı ve hidrojen, elektrostatik ve hidrofobik bağlar gibi çeşitli zayıf aramoleküler etkileşimler oluşturma yeteneği nedeniyle termoplastik ve film oluşturma özelliklerine sahiptir. Bu özellikler, sodyum kazeinatın geleneksel sentetik polimerlerin yerine birçok uygulamada dikkat çekmesini sağlar. Şeffaflıkları, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri ve iyi teknik özellikleri (O_2 gibi gazlar için yüksek bariyer) göz önüne alındığında, kazeinat bazlı filmler ambalajlama, yenilebilir veya koruyucu filmler ve kaplamalar veya örtücü filmler gibi birçok alanda uygulama bulabilirler (Audic ve Chaufer,2005). Kazein ve kazeinat filmlerin mekanik özellikleri ne çok sert ne de çok kırılgan olmaları, ayrıca onları yenilebilir amaçlar için uygun hale getirir (Chen, 2002). Şekil 2.4'de Kazeinlerin üç boyutlu moleküler modelleri görülmektedir (Belyamani ve diğ.,2014).



Şekil 2.3. Kazeinin kimyasal yapısı



Şekil 2.4. İnek sütünde bulunan başlıca kazein proteinleri;a-αS1-kazein b-αS2-kazein c-β-kazein d-κ-kazein

2.2.3. Gümüş Nanopartikül (AgNP)

Geleneksel gıda koruma yöntemleri olan kurutma, ısıtma, dondurma, fermentasyon ve tuzlama gibi yöntemler, gıda raf ömrünü uzatabilir; ancak özellikle tüketici sağlığını tehlikeye sokabilecek patojenik mikroorganizmaların büyümesini engellemede yetersiz kalabilir. Aktif ambalaj teknolojileri, bazen akıllı ambalaj olarak da adlandırılan, istenilen sonucu elde etmek için ambalaj, ürün ve/veya ambalajın iç boşluğu arasındaki etkileşimleri değiştiren bazı fiziksel, kimyasal veya biyolojik etkileşimleri içerir. Aktif ambalajda heyecan verici bir yenilik, antimikrobiyal ambalajdır. Antimikrobiyal ambalaj sistemleri, antimikrobiyal ajanların ambalaj matrisine entegre edilmiş ambalaj malzemeleri veya antimikrobiyal polimerler kullanılarak oluşturulur. Ambalaj sistemi antimikrobiyal aktivite kazandığında, ambalaj sistemi (veya malzeme), mikrobiyal büyümeyi sınırlayarak veya önleyerek, lag periyodunu uzatarak ve mikroorganizmaların canlı sayılarını azaltarak mikrobiyal büyümeyi kısıtlar veya önler (Sung ve diğ., 2013; Takhistov ve Miltz, 2005; Han,2000).

Antimikrobiyal madde, mikroorganizmaları öldüren veya çoğalmalarını durduran bir ajandır. Antimikrobiyal ambalaj, yiyeceklerde zararlı mikrobiyal aktiviteyi azaltarak gıda

güvenliğini arttırır, gıda israfını azaltır ve gıda raf ömrünü iyileştirir. Biyobazlı antimikrobiyal ajanlar ambalajda ekstra sağlık güvenliği sağlar. Antimikrobiyal ajanlar polimer film/ambalaja dahil edilir ve hedeflenen mikroorganizmaların (*Listeria monocytogenes, Mycobacterium smegmatis, Pseudomonas aeruginosa, Escherichia coli, Salmonella, Staphylococcus aureus, Bacillus cereus, Campylobacter, Clostridium perfringens, Aspergillus niger, Saccharomyces cerevisiae gibi*) aktivitelerini bastırmaya yöneliktir (Sahariah ve Másson,2017). Aktif ambalajlarda ilk ve en çok kullanılan malzemeler organik asitler, enzimler ve polimerlerdi (biyobozunur ve biyobozunmayan). Son zamanlarda ise, metallerin veya metal oksitlerin nanopartikülleri (NP'ler) organik ve inorganik asitlere kıyasla yüksek sıcaklığa maruz kalma en sert işleme koşullarına dayanıklılıkları ile antimimikrobiyal madde olarak tanıtıldı (Carbone ve diğ., 2016).

Nanoteknoloji, tıp, elektrik, mekanik, kataliz, fotonik ve moleküler hesaplama gibi alanlarda kullanılan yeni malzemelerin nanometre ölçeğinde geliştirildiği umut verici bir disiplinler arası bilimdir (Chen ve diğ.. 2016; Kanmani ve Lim, 2013). Nanoteknolojinin gıda ambalaj endüstrisine tanıtılması, kısa raf ömrüne sahip ürünlerin oluşturduğu zorluklara potansiyel çözümler sunabilir, kalitelerini artırabilir ve mikrobiyal yapışmayı önleyerek ürünleri koruyabilir (Emamifar ve diğ., 2012; Qian ve diğ., 2013). Magnezyum oksit, bakır oksit, çinko oksit, kadmiyum selenit/tellurit ve titanyum gibi metallerin yanı sıra gümüş ve altın gibi elementlerin oksitlerinden türetilen metalik nanopartiküller, antimikrobiyal aktiviteleri ile sıralanabilir (AbdelRahim ve diğ.., 2017; Almeida ve diğ., 2015; Echegoyen ve Nerín, 2013; Silvestre ve diğ., 2011).

Gümüş içeren sistemler, özellikle gümüş nanopartikülleri (AgNP'ler), umut verici sistemlerden biri olarak öne çıkmaktadır. Gümüş, bir dezenfektan olarak (ampirik olarak) birkaç bin yıldır kullanılmış ve 1960'larda yara tedavisi için tuz veya nano-sistemlere (koloidler) aşılanmıştır. AgNP'lerin antibakteriyel etkisinin kapsamlı araştırması 2004'te başlamış ve hızla artmıştır. Nano-gümüş sistemleri, antimikrobiyal ajan olarak kullanım için son derece ilginç kılan birkaç avantaja sahiptir. Mikroplar ve parazitler geniş bir yelpazede düşük dozlarda kullanıldığında bile aktiviteye sahiptir (bakterilerin tam büyüme inhibisyonu sadece birkaç mg/ml'de olabilir). Bu dozlarda, gümüş insanlar üzerinde çok az toksisiteye sahiptir. Gümüş bu nedenle çeşitli malzemelere, çeşitli şekillerde (tuzlar, immobilize iyonlar metalik nanopartiküller) dahil edilmiştir (Ouay ve

Stellacci, 2015). AgNPler, benzersiz optik, elektronik ve antibakteriyel özelliklere sahip olmaları nedeniyle biyosensörler, fotonikler, elektronikler ve antimikrobiyal uygulamalar gibi çeşitli alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmıştır. AgNP'nin biyosidal aktivitesi, boyutlarına, şekline ve yüzey kaplamalarına bağlıdır (Wei ve diğ., 2015).

Günümüzde, AgNP'ler geniş bir bakteri yelpazesine karşı güçlü ve istenilen antibakteriyel özellik sağlamaları nedeniyle literatürde büyük ilgi görmektedir. AgNP'lerin antibakteriyel etkisi, Ag^0 ve Ag^+ türleri olarak iki farklı mekanizma ile açıklanabilir. Birçok çalışma, AgNP'lerin bakteri zarında biriktiğini ve bu şekilde bakteriyel zarın bütünlüğünü bozarak hücresel ölüme neden olabileceğini göstermiştir. AgNP'lerin antimikrobiyal aktivitesinin ilk gözlemlerinden bu yana, çoğu araştırmacı antimikrobiyal aktiviteyi Ag^0 çekirdeğinin varlığına sezgisel olarak bağlamıştır. Bakterilerle temas ettirildiğinde, AgNP'ler bakteriyel membranda birikmeye ve agregat oluşturmaya eğilimlidir (Ouay ve Stellacci, 2015).

AgNP'lerin antibakteriyel özelliklerinin Ag^+ türleri aracılığıyla da sağlanabileceği belirtilmektedir. Bu mekanizmada, Ag^+ türleri doğrudan bir antibakteriyel etki gösterirken, AgNP'ler de bir tür rezervuar görevi üstlenirler. Son dönemde, özellikle tüketicilerin ve gıda işletmelerinin güvenli ve yüksek kaliteli gıdalara olan talepleri arttığından, antimikrobiyal kompozit ambalaj filmlerinin üretimi artmıştır (Istiqola ve Syafiuddin, 2020). Ag^+ın etkisi, AgNP'lerin antimikrobiyal aktivitesi için çok olası bir mekanizma gibi görünse de nanoparçacıkların varlığı sisteme avantajlar sağlayabilir ve etkinliğini artırabilir. İlk avantaj, AgNP'lerin gümüş iyonları rezervuarı olarak işlev görebileceği ve çevrelerinde sürekli olarak yeterince yüksek gümüş antibakteriyel konsantrasyonu sağlayabileceği gerçeğidir, bu birkaç gün boyunca aktiviteyi sürdürebilir. Bir nanoparçacığın bir bakteriye (veya hatta içeri alınmış) yakın bir şekilde immobilize edilmesi, çevresindeki bir bölgede birkaç on bin gümüş atomu salmasını sağlayabilir ve antibakteriyel iyonların yerel yüksek konsantrasyonunu oluşturabilir (Truva atı etkisi) (Park ve diğ., 2010).

2.2.4. Propolis

Bal arılarının uzun süredir varlığı ve önemi, ürettikleri bal, balmumu, arı zehri, propolis, polen ve arı sütü gibi özel ürünlerin kimyasal yapıları ve faydalı biyolojik özellikleri

nedeniyle dikkate değerdir. Bu ürünlerin çeşitli alanlarda kullanılabilirliği, özellikle tıp alanında alternatif tedavi seçenekleri olarak kabul edilmelerine yol açmış ve bu ürünlerin geniş bir uygulama alanına sahip olduğu ortaya çıkmıştır (Popova ve diğ., 2005).

Arı ürünlerinin en önemlilerinden yapışkan bir madde olan propolis, Yunanca'da "ön" anlamına gelen "pro" ve "şehir" anlamına gelen "polis" kelimelerinin birleşmesiyle türetilmiştir. Bu isim, arıların kovanlarının girişini bu maddeyle kapladığı düşünülerek, arıcılar tarafından verilmiştir. Bu isim, şehre girmeden önce anlamına gelir (Ghisalberti, 1979).

Reçinemsi kokulu ve rengi koyu olan propolis polen ile aktif enzimlerin karışması sonucu oluşmaktadır. Propolis, kavak, huş ağacı çam, meşe, okaliptüs, kestane vb. ağaçların yaprakları, tomurcukları ve benzeri kısımlarından toplanan ve balmumu ile karıştırılarak kovan içerisinde birçok amaca yönelik olarak kullanılan arı ürünüdür (Kutluca ve diğ., 2008). Propolis, bal arıları tarafından kovanın nem ve sıcaklığını düzenlemek, çatlakları kapatmak için bir tür çimento gibi kullanılır. Sıcak havalarda yumuşak, esnek ve yapışkandır; ancak soğuduğunda veya donduğunda sert ve kırılgan hale gelir (Sforcin, 2016). 10 °C altında sert ve kırılgan bir yapıya sahip olan propolis, daha düşük sıcaklıklarda katılaşan bir maddedir. 5-25°C arasında mum kıvamında bir yapıdayken, 30-40 °C arasında yumuşayıp yapışkan bir duruma gelir. 80 °C üzerindeki sıcaklıklarda erimektedir (Kun-Suk ve Jong-Sung, 1997). Ham propolis Şekil 2.5'te görüldüğü gibidir (URL-6).



Şekil 2.5.Ham Propolis

Propolisin antibakteriyel, antiviral, antimantar, antioksidan, anti-enflamatuar, antitümör, anestezik ve analjezik özelliktedir ve propoliste 300'den fazla bileşik bulunmaktadır (Aranci ve diğ., 2020). Propolisin antibakteriyel etkisi, içerdiği flavonoidler, aromatik asitler ve esterler gibi bileşenlerden kaynaklanmaktadır. Özellikle galangin, pinocembrin ve pinostrobin gibi flavonoidler bakterilere karşı etkilidir. Ferulik asit ve kafeik asit gibi bileşenler de propolisin antibakteriyel özelliklerine katkı sağlamaktadır. Bu antimikrobiyal etki, flavonoidler, hidroksi asitler ve seskiterpenler arasındaki etkileşimlerle ilişkilendirilmektedir (Marcucci, 1995). Tipik olarak flavonoidler ve fenolik asitlerden oluşan reçineler (%50), balmumları (%30), uçucu yağlar (%10), polenler (%5) ve çeşitli organik bileşikler (%5) içeren karmaşık bir kimyasal bileşimden oluşur (Asawahame ve diğ.,2013). Propoliste belirlenen bileşik grupları ve sayıları Tablo 1'de verilmiştir (Moreno ve diğ., 2000).

Serra ve Escora (1995), 12 ayrı propolis örneği incelemiş ve antibakteriyel etkileri araştırmıştır. Minimal inhibitör konsantrasyon (MİK) değerleri, *S. Aureus ve Bacillus Subtilis* için 60-80 µg/ml, E. Coli için 600-800 µg/ml olduğu bu çalışmada belirtilmiştir. Propolisin gram pozitif mikroorganizmalara, gram negatif mikroorganizmalara göre daha etkili olduğunu da ifade etmişlerdir.

Tablo 2.1. Propoliste Belirlenen Bileşik Grupları ve Sayıları

Tanımlanan Bileşikler	Bileşik Sayısı (Ad)
Flavanoidler	38
Hidroksiflavonlar	27
Hidroksiflavononlar	11
Aminoasitler	24
Benzoik Asit ve Türevleri	12
Asiler	8
Esterler	4
Benzaldehit Türevleri	2
Alkoller, Ketonlar, Fenoller	8
Heteroaromatik Bileşikler	12
Terpen ve Sekuterpen ve Türevler	7
Alifatik Hidrokarbonlar	6
Sekuterpen ve Triterpen Hidrokarbonlar	11
Steroller ve Steroid Hidrokarbonlar	6
Mineraller	22
Şeker	7

Propolisin antibakteriyel ve antioksidan özellikleri nedeniyle, gıda ambalajlarında kullanılması ilgi çekmektedir. Mikroorganizmaların neden olduğu oksidasyon ve kontaminasyon, gıda güvenliği ve kalitesi için ana endişeler olduğundan, antioksidan ve antimikrobiyal özelliklere sahip biyobazlı ambalaj maddelerinin kullanımı giderek daha popüler hale gelmektedir (Bankova, 2005).

Biyoaktif malzemelerin araştırılması, sebzelerin patojenlerin büyümesine ve mantarlar tarafından neden olan bozulmaya karşı korunmasına yardımcı olacaktır (Pobiega ve diğ, 2019). Biyobozunur ve etkili bir gıda ambalajında katkı olarak, propolis mükemmel bir potansiyele sahiptir. Çeşitli biyolojik aktivitelere sahip polifenollerin değerli bir kaynağı olması ile propolis filmde kullanılabilecek etkili bir aktif ajandır (Siripatrawan ve Vitchayakitti, 2016). Propolis, antimikrobiyal ve antioksidan aktivitelerinden dolayı gıda koruması için incelenmiş doğal ve güvenli bir bileşiktir ve ürünleri taze tutmayı ve raf ömrünü optimize etmeyi amaçlayan ambalaj üretimlerinde propolisin kullanımına olan ilgi artmaktadır (Tosi ve diğ., 2007; Mascheroni ve diğ., 2014).

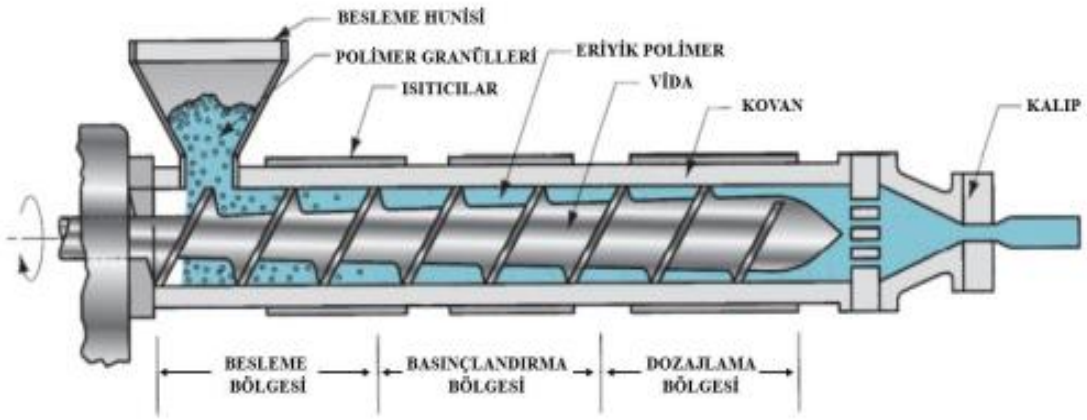
2.3.Çalışmada Kullanılan Üretim Teknikleri

2.3.1.Ekstrüzyon İşlemi

Belirli bir basınç ve sıcaklık altında toz ya da granül halde bulunan malzemelerin eritilerek ve sonrasında bir kafadan (die) geçirilerek sabit bir kesit alanına sahip ürünlere dönüştürülmesi ekstrüzyon yöntemi olarak tanımlanmaktadır (Ebewele, 2000). Ekstrüzyon işlemi Şekil 2.12'de genel görünümü verilen ekstrüder cihazı kullanılarak yapılmaktadır. Ekstrüzyon, polimer işleme endüstrisindeki en kitlesel teknolojidir. Profillerin, levhaların, boruların, filmlerin üretiminde ve bileşim, granülasyon vb. gibi özel işlemlerde yaygın olarak kullanılır (Lewandowski&Wilczynski, 2022).

Ekstrüzyon, polimerik ürünlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir ve yüksek hızlarda son derece homojen polimer eriyiklerinin hazırlanmasına izin verir. Polimeri hızlı bir şekilde ince bir erimiş film haline getirir ve bu film sürekli olarak uzaklaştırılarak eritme için taze katı yüzey açılır. Ekstrüder, katı polimeri ekstrüzyon içine besler ve erimiş polimeri sonraki üretim süreçlerinde kullanılmak üzere dışarı pompalar (Kutz, 2024).

Ekstruderler tek vida, çift vida ve çok vidalı ekstruderler olarak sınıflandırılabilir. Özel ekstruderlerde farklılık gösterebilir. Tek vida düz veya oluklu silindirlere sahip olabilir ve eritme veya karıştırmayı yoğunlaştıran unsurlara sahip geleneksel veya geleneksel olmayan vidalarla donatılabilir. Çift vidalı ekstruderler, vida derecelerine bağlı olarak eş veya karşı yönde dönebilir. Tek vida ekstrüzyonunda karıştırma etkisi zayıf ve erime yavaştır. Çift vida ekstrüzyonda karıştırma çok daha iyidir, erime de daha hızlıdır (Lewandowski&Wilczynski, 2022). Ekstrüderin en önemli parçası olan vida, katı granüllerden viskoz bir eriyik haline dönüşürken polimeri almak, karıştırmak, sıkıştırmak ve taşımak için tasarlanmıştır. Vidalar genellikle Şekil 2.6'da gösterildiği gibi; besleme bölgesi, basınçlandırma bölgesi ve dozajlama bölgesi olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. Besleme bölgesi, polimer granüllerinin besleme hunisi ile kovana aktarıldığı ve ısıtma işleminin başladığı bölümdür. Basınçlandırma bölgesinde polimerin eriyik hale geçerek vida yardımıyla sıkıştırılması sağlanır. Dozajlama bölgesinde ise polimer eriyiği homojen hale getirilir ve kalıba itilir (Groover, 2010; Rauwendaal, 2014).



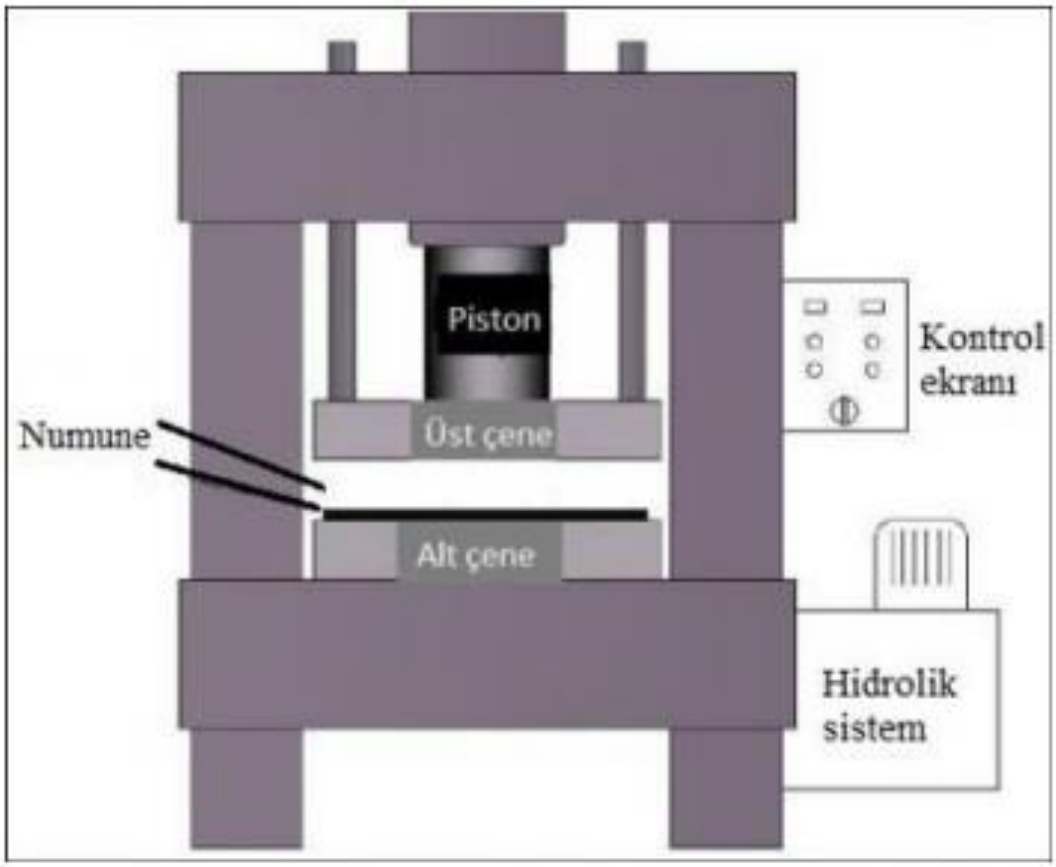
Şekil 2.6. Tek vidalı ekstrüder ve bölümleri

15 ml hacmine sahip dikey konumlandırılmış, aynı yönlü dönen çift vidalı laboratuvar tipi (mikro-harmanlayıcı) bir ekstrüder kullanılmıştır. Kullanılan ekstruderde kesikli ve sürekli çalışma olanağı vardır. Kafa bölümünün hemen arkasında yer alan vana ve geri besleme kanalı ile bu ekstrüder kesikli olarak çalışabilmektedir. Kesikli olarak çalıştırıldığında eriyik malzeme geri döngü kanalı ile sürekli olarak vidalar üzerinde iletilir. Karışım alıkonma süresi tamamlandığında bir vana ile kafa bölümüne gönderilir.

Ekstrüdere beslenen malzemenin karışım özellikleri alıkonma süresi, vida hızı (rpm) ve kovan sıcaklığına bağlı olarak belirlenir.

2.3.2.Hidrolik Pres

Presler genellikle belirli bir alana belli bir kuvvet uygulamak sureti ile çalışan araçlardır. Yağ basıncıyla çalışan hidrolik presler, elektrik motorundan alınan enerjiyle yağı pompalayan pompalar ile sisteme basınçlı yağ sağlar. Yağ, yön denetim valfleri ve basınç ayar regülatörleri aracılığıyla kontrol edilir ve silindirlere ulaştırılır. Böylelikle silindirlerin hareketi sağlanır. Silindirlerin aşağı ve yukarı yöndeki hareketiyle birlikte, silindire bağlı olan üst tabla hareket ettirilir. Hidrolik presler, malzemelerin düzgün bir yüzeyle şekillendirilmesine sıcaklık, basınç ve kalıplanma süresi gibi faktörlerin değiştirilmesine olanak sağlar (Köseler, 2014; Köker, 2021). Şekil 2.7'de bir hidrolik pres şematik olarak gösterilmiştir (Ünügül, 2020).



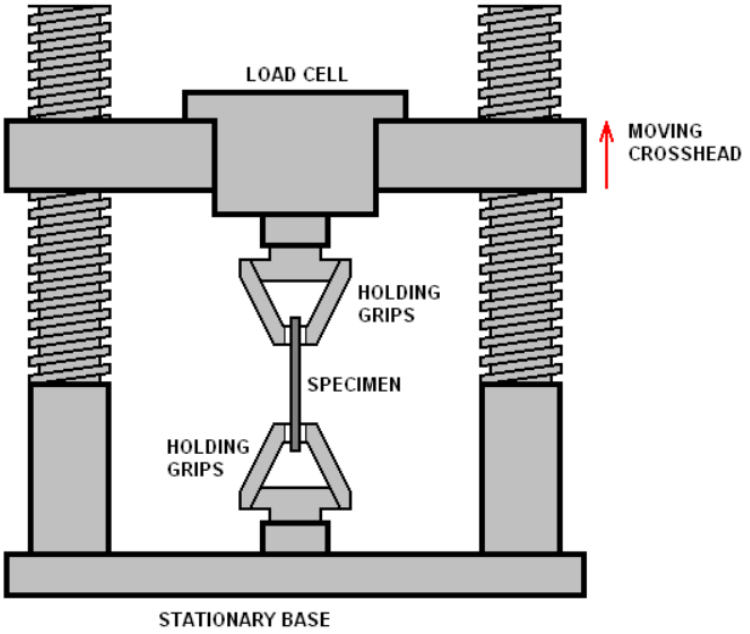
Şekil 2.7. Sıcak hidrolik pres

2.4.Çalışmada Kullanılan Karakterizasyon Testleri

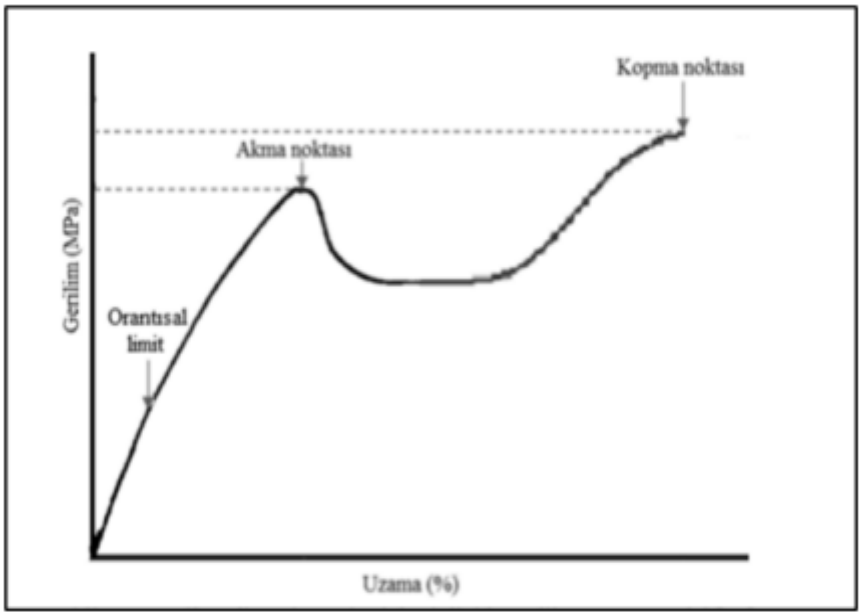
2.4.1.Çekme Testi

Yeni geliştirilen veya kalite kontrolü yapılan bir malzemenin mekanik özelliklerini değerlendirmek için yapılan en önemli testlerden biri çekme testidir. Çekme testleri genellikle evrensel test cihazları kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi ve mekanik davranışlarına göre sınıflandırılması amacıyla yapılır ve malzemelerin statik yük altındaki elastik ve plastik davranışları belirlenir. Mekanik özellikler, malzeme tasarımında oldukça önemlidir. Çünkü bir ürünün işlevi ve performansı, kullanım sırasında karşılaştığı gerilmeler altında deformasyona direnme kapasitesine bağlıdır. Tasarımda genel amaç, malzemenin geometrisinde önemli bir değişiklik olmaksızın maruz kaldığı gerilimlere dayanmasıdır. Boyutları standartlara uygun daire veya dikdörtgen kesitli numune; çekme cihazına bağlanarak, numuneye eksenel ve değişken kuvvetler uygulanır. Çekme cihazı, numunenin bağlandığı iki çeneye sahiptir ve bu çenelere hareket veya kuvvet uygulayan, bu etkileşimi ölçen ünitelerden oluşur. Bu çenelerden biri, sabit hızda hareket ettirilerek deney parçasına değişken miktarda çekme kuvveti uygulanmasını sağlar ve bu kuvvetin neden olduğu uzama ölçülür. Malzeme, önemli bir deformasyona uğrayana yani kopana kadar kırılmazsa, "sünek" olarak nitelendirilir. Ancak az bir deformasyonla kırılıyorsa, "gevrek" bir yapıya sahiptir. Şekil 2.8'de çekme testi cihazının şematik bir gösterimi verilmiştir (URL-1, URL-2, URL-3 ve Groover, 2010).

Şekil 2.9'da polimerik malzemeler için tipik bir gerilim-uzama eğrisi görülmekte ve bu eğrinin analiziyle elde edilen çeşitli değerler bulunmaktadır. Elastik bölgedeki eğrinin eğimiyle ilişkilendirilen değer elastisite modülü (Young modülü) olarak adlandırılmıştır. Akma gerilmesi ise, polimer zincirlerinde kayma hareketinin başladığı ve kalıcı deformasyonun ortaya çıktığı gerilim değerini ifade etmektedir. Test sırasında kaydedilen en yüksek gerilim değeri maksimum çekme dayanımı olarak tanımlanmıştır. Malzemenin koptuğu anda ölçülen gerilime kopma gerilmesi ve kopma noktasındaki uzama miktarına ise kopma uzaması denilmektedir. Elde edilen eğrinin altındaki alan, malzemenin tokluğunu yansıtmaktadır (Özdemir, 2020).



Şekil 2.8. Çekme testi cihazının şematik gösterimi



Şekil 2.9. Polimerik malzemeler için bir gerilim-uzama eğrisi

2.4.2.Temas Açısı Ölçümleri

Temas açısı ölçümü, katı yüzey özelliklerini araştırmak için etkili bir yöntemdir. Düşük maliyetli dijital kameraların tanıtılması, ayrıca görüntü analizi için yazılım ve kütüphanelerin kullanıma sunulması, temas açısı ölçümünün potansiyel olarak her

laboratuvar için erişilebilir hale gelmesini sağlamıştır. Temas açısı (θ), bir sıvı ile katı yüzey arasındaki karmaşık etkileşimin makroskobik bir belirtisidir, mikro ve nano-ölçekte yüzey kimyası, topografi ve kapiler kuvvetler hakkında bilgi sağlayabilir (Akbari,2021).

Düşük bir temas açısı, malzemenin hidrofilik doğasını, yani su moleküllerinin alt tabakaya olan yüksek eğilimini ifade eder ve hidrofilik kelime anlamıyla "su seven" anlamına gelmektedir. Bu tür malzemeler, aktif polar fonksiyonel gruplar içerdikleri için su moleküllerini kolayca çekmektedirler. Yüksek temas açısı ise yüzeyin hidrofobik doğasını gösterir. Bu özelliğe sahip hidrofobik malzemeler suyla etkileşime girmekte az veya hiç eğilim göstermemektedirler. Yüzeylerinde su damlacıkları oluşur ve "su sevmeyen" olarak tanımlanmaktadır (Hebbar, 2017). Islanabilirlik derecesini belirleyen temas açısı, 90 dereceden büyük olduğunda yüzey hidrofobik, 90 dereceden küçük olduğunda ise hidrofilik olarak tanımlanmaktadır. 140 dereceden büyük olduğunda ise yüzey süper hidrofobik; 0 dereceye çok yaklaştığında ise süper hidrofilik olarak adlandırılmaktadır. Açı, sıvının viskozitesi, yüzey gerilim enerjisi ve yüzeyin pürüzlülüğü gibi birçok faktöre bağlı olarak değişir. Temas açısının, katı ve damla arasında yüzey gerilimleri Şekil 2.10'da gösterilmiştir (Düzyol, 2016).



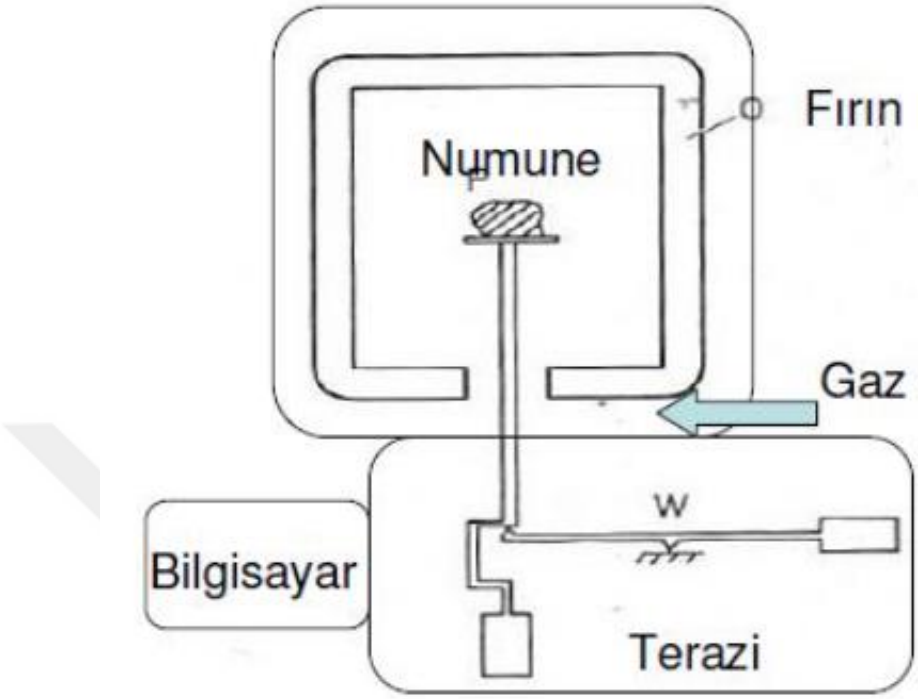
Şekil 2.10. Temas açısı cihazı ve temsili görüntü

2.4.3.Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), numunenin kütlesindeki değişimi izleyerek malzemelerin sıcaklıkla olan fiziksel ve kimyasal değişimlerini belirlemektedir. TGA, bir numunenin ağırlığının zaman veya sıcaklık fonksiyonları olarak bir kontrollü ortamda nasıl değiştiğini ve bu değişimin mutlak miktarını ve hızını ölçer. TGA'nın temel teorisi oldukça basit gibi görünse de birçok uygulaması vardır; birçok tepkimeyi, süreci, ısı ve kütle transferi gibi fenomenleri incelemek için ilk adım olabilir. Isıl kararlılık, oksidatif kararlılık, farklı atmosferlerin etkileri, nem ve uçucu içeriği ve bazen çok bileşenli sistemlerin bileşimi gibi TGA'nın ölçebileceği geniş bir özellik yelpazesi vardır. TGA, bir fırının sıcaklığını bir stabil veya değişken gaz akışı altında 1600 °C'ye kadar yükseltirken, bir numunenin kütlesini 1 mg'dan başlayarak birkaç gram olarak izleyen bir nicel analitik tekniktir. İlk gravimetrik test, MÖ 27 yılında, Vitruvius'un kireçtaşının kirece dönüşümü sırasındaki kütlesinin değişimini ölçtüğü zaman gerçekleştirilmiştir. Modern kimya mühendisliğinde, araştırmacılar, izotermal, izotermal olmayan ve yarı izotermal yöntemlerle kütlesinde değişiklik olan herhangi bir sürecin dönüşümlerini, kinetiği ve mekanizmalarını türetmek için bu tekniği uygulamaktadırlar. Numune bozunduğunda, uçucu bileşikler buharlaşır veya oksidasyon durumu azalırken kütlesi azalır, reaktif ortamlarda (örneğin O2 ile) geçiş metallerinin kütlesi artabilir. TGA, faz geçişlerini, polimorfik dönüşümleri veya kütlesi sabit olan tepkimeleri tespit edemez. Ancak, TGA, bir malzeme içindeki farklı bileşenlerin farklı şekilde bağlanıp bağlanmadığını ve varsa nasıl bağlandığını belirler. Gelişmiş gaz analizi teknikleri, sıcaklık arttıkça TGA fırından çıkan gaz halindeki ürünleri çevrimiçi olarak izleyebilmektedir (Saadatkhah ve diğ., 2019; Xu ve diğ., 2005).

Gaz kontrol ünitesi (inert bir atmosfer için), veri işlemcisi olarak bilgisayar, ısı dengesi kontrolörü ile bir fırın ve numune tavasına bağlı mikro terazi TGA cihazını oluşturmaktadır. Numune kapalı fırın içinde tartılır. Terazi, numune ağırlığını hassas bir şekilde ölçer. Organik materyalleri yakabilir ve metalleri oksitleyici bir ortamdan kaçınmak için genellikle argon, helyum ve nitrojen gibi gazlar tercih edilir (Saadatkhah ve diğ., 2019). TGA cihazının temel unsurlarını gösteren şematik diyagram Şekil 2.11'de sunulmuştur. Sıcaklık programı, ısıtma, soğutma, izotermal bekletme veya bunların bir

kombinasyonunu içerebilir. Analizör numune kütlesini, süresini ve sıcaklığını izler ve kaydeder (URL-4).



Şekil 2.11. TGA cihazının çalışma prensibini gösteren şematik diyagram

2.4.4.Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

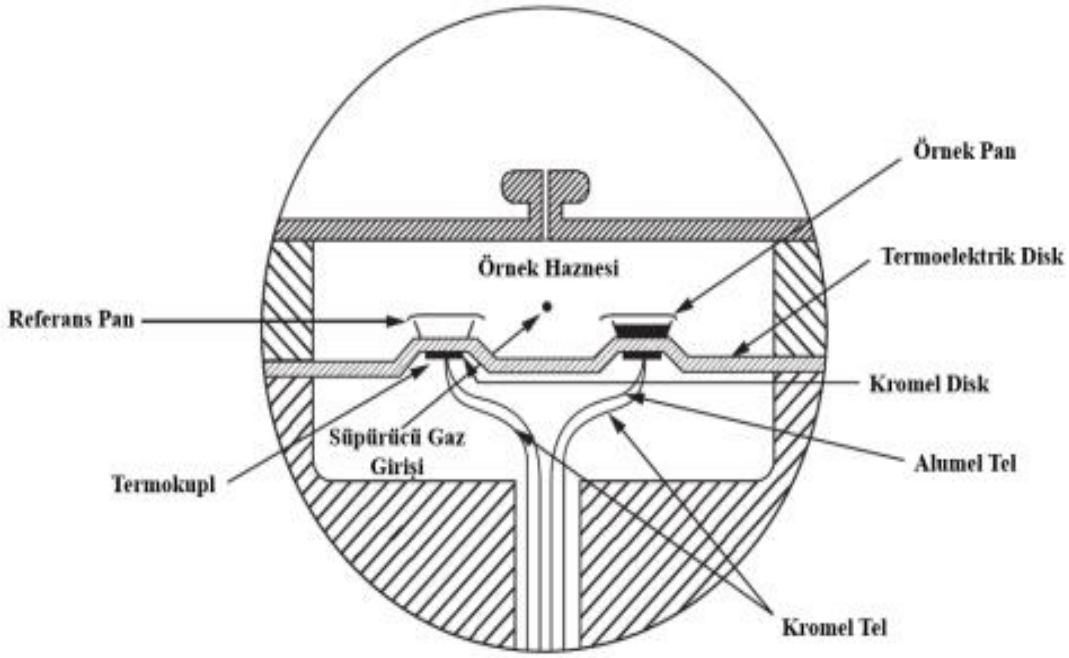
Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve entalpi değişimi (ΔH) gibi malzemelerin ısıl özelliklerini karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan bir termo-analitik tekniktir (Demetzos, 2008). Kalorimetrik ölçümler, 18. yüzyılın ortalarından beri yapılmaktadır. Günümüzde modern DSC yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. DSC'nin temel ilkesi, numune ve referans arasındaki kontrollü sıcaklık artışı sırasında bu iki malzeme arasındaki ısı akışı farkını ölçmektedir. Bu yöntem, bir kimyasal tepkime sırasında salınan veya emilen ısı miktarını hassas bir şekilde ölçmeyi içermektedir. Isı ölçümünün yanı sıra, DSC'ler bir tepkimenin veya geçişin karakteristik sıcaklıklarını ve ısı akış hızlarını (güç) ölçmek için de kullanılır. Isı kapasitelerinin kesin ölçümü, modern DSC'ler ile belirgin bir şekilde iyileştirilmiştir ve giderek daha büyük bir öneme sahip olmaktadır. Isı ölçümü, sadece bir tepkimenin veya geçişin integral (toplam) ısısını değil, aynı zamanda bir seçilen sıcaklık aralığında gelişen "kısmi ısıl" değerlerin de belirlenmesini içermektedir. Bu tür değerler, kinetik değerlendirmeler,

kristalliğin ve saflığın belirlenmesi için önemlidir (Gill ve diğ., 2010; Höhne ve diğ., 2003). Isı akışı ve güç dengeleyici (güç komkrozezasyonu) gibi farklı DSC tekniği türleri vardır. Güç dengeleyici, DSC'de, elektrik gücü formundaki ısı akışı, cihaz tarafından sırasıyla zamanın (izotermal deneyler) veya sıcaklığın (izotermal olmayan deneyler) bir fonksiyonu olarak ölçülür. Güç dengeleyici DSC'nin, temel ilkesi, numunede meydana gelen endotermik veya ekzotermik kimyasal tepkimeler veya fiziksel faz geçişleri sırasında, referansa göre numunede dengeleyici bir gücün salınması veya absorbe edilmesinin gerektiğidir.

Pratikte, fırın numunenin ve referansın sıcaklığını aynı seviyede tutmak için sabit bir oranda ısıtılır. Isı akışındaki farklılık, numunenin ısı kapasitesindeki farklılıklardan ve DSC izinde endotermik veya ekzotermik bir tepe olarak görünen referansın etkisinden kaynaklanmaktadır (Tanaka, 1992).

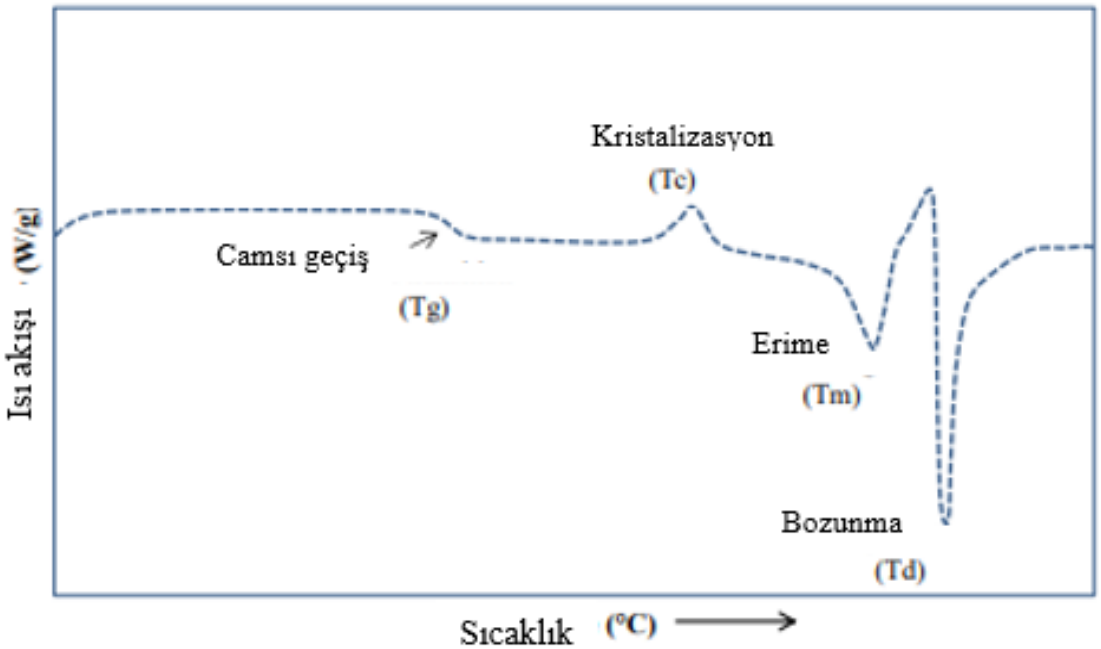
Temel bir DSC deneyinde, alüminyum kap ve kapağın birleştirilmesiyle oluşan kroze adı verilen kutular kullanılmaktadır. İçerisinde örnek bulunan kroze ve boş alüminyum (referans) kroze termoelektrik disk üzerine yerleştirilir. Fırın sabit bir hızıyla ısıtılır/soğutulur ve bu ısı, termoelektrik disk aracılığıyla krozelere aktarılır ve enerji bir numuneye ve bir referansa aynı anda verilir. Fırın sabit bir hızla ısıtılır/soğutulur ve bu ısı, termoelektrik disk aracılığıyla krozelere aktarılır. Her iki hücrenin sıcaklığı da zamanla aynı şekilde artar. Numunenin sıcaklığını referansın sıcaklığıyla eşleştirmek için gereken giriş enerjisindeki fark, sırasıyla endotermik veya ekzotermik bir işlem esnasında numunedeki molekül tarafından emilen veya salınan fazla ısının miktarı olacaktır. Numune ve referans arasında ısıl denge korunarak ısı akışı ölçülür. DSC ölçümü sırasında numunenin havadaki oksijen ile tepkimeye girmesini engellemek için ortam inert bir gaz olan azot ile süpürülmektedir (Cooper, 2000; Cooper, 2004; Choudhury ve diğ., 2010). DSC analizinin gerçekleştiği hücrenin kesit alanı Şekil 2.12'de gösterilmiştir (Menczel ve Prime, 2009).

Bir DSC deneyi için deneysel kurulum; Bir numune hücresinin (qs) sıcaklığını aynı artışla (ΔT) artırmak için gereken ısı miktarı, numunedeki moleküller tarafından emilen aşırı ısı (Δq) nedeniyle referans hücre (qr) için gerekenden daha yüksektir. Referansın numuneden çıkarıldığı sonuçtaki DSC taramaları, bu fazla ısının, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak nasıl değiştiğini gösterir (Van, 2006; Cooper, 2004).



Şekil 2.12. DSC hücresinin kesit alanı

Şekil 2.13'de DSC'de meydana gelen ısıl geçişlerin gösterildiği termogram verilmiştir (Leyva-Porras ve diğ., 2019)



Şekil 2.13. DSC'nin ısıl geçişlerini gösteren termogram

Birinci dereceden geçişler net ve belirgin pikler olarak gözlenirken, ikinci dereceden geçişler ısı akış eğrisinde daha yumuşak değişimlerdir. "Tg" olarak adlandırılan camsı geçiş sıcaklığı, eğrinin eğimi üzerinde hafif bir değişiklikle belirlenir. Sıcaklık arttıkça, bazı malzemelerde daha fazla enerji kazanır ve "Tc" olarak adlandırılan bir ekzotermik tepe ile yeniden düzenlenir. Daha yüksek bir sıcaklıkta, sistem o kadar fazla enerji kazanır ki, moleküller arasındaki mesafe, molekülleri bir arada tutmak için gerekli olan moleküler etkileşimleri kıracak kadar büyük hale gelir, sistemin viskozitesini düşürür ve malzeme "Tm" olarak adlandırılan bir tepe noktasında erir. Daha yüksek sıcaklıklarda, daha fazla enerjinin eklenmesiyle, oksidatif ayrışma ve bozunma "Td" olarak adlandırılan bir bozunma sıcaklığı noktasında gözlenir.

2.4.5.Antibakteriyel Aktivite

Ambalaj hem pratik hem de düzenleyici işlevleri yerine getirerek gıda ürünlerinin tedarik zinciri boyunca bütünlüğünü ve güvenliğini garanti etmek için gıda endüstrisinin vazgeçilmez bir parçasıdır. Gıda ürünlerinin depolama, taşıma ve son kullanım esnasında kirletici maddeler, gaz bileşimi, bozulmaya neden olan bakteriler, mekanik yükler ve fiziksel hasar gibi dış etkenlere karşı korunması için gereklidir. Gıda ambalajı, ürünlerin kalitesini ve güvenliğini sağlarken raf ömrünü de uzatır (Fadiji, 2023).

Gıda ambalaj malzemeleri geleneksel olarak koruyucu ve bariyer özellikleri sağlamak için kullanılmıştır. Gaz bariyeri, oksijen ve su buharının geçişine karşı koruma klasik işlevler arasında sıralanabilir. Ancak günümüzde, "Aktif Ambalaj" adı verilen bir kavram ortaya çıkmıştır ve ambalaj malzemelerine farklı türde aktif maddelerin eklenerek işlevselliğin artırılmasını sağlar. Böylelikle, ambalajın daha gelişmiş ve yeni fonksiyonlar sunması mümkün hale gelir (Han, 2000). Aktif ambalaj, bazen akıllı ambalaj olarak da adlandırılan, gıda kalitesini korumak amacıyla tasarlanmıştır. Aktif ambalajın konsepti, iç ortamdaki değişiklikleri algılamak ve kendi ambalaj özelliklerini değiştirerek yanıt vermek üzerine kurulmuştur. Aktif ambalaj sistemleri, gıdaların raf ömrünü uzatmayı ve gıdanın tazeliğini koruduğu süreyi artırmayı hedefleyerek geliştirilmiştir. Aktif ambalaj teknolojileri, istenen bir sonuca ulaşmak için ambalaj, ürün ve/veya ambalajın iç boşluğu arasındaki etkileşimleri değiştiren bazı fiziksel, kimyasal veya biyolojik etkileşimleri içerir (Yam ve diğ., 2005).

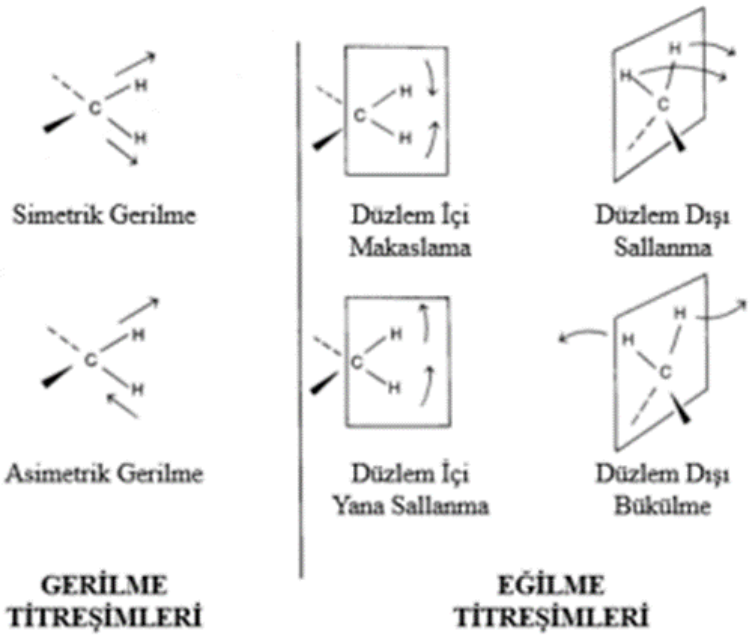
Yıllar içinde, tüketicilerin az işlenmiş ve katkısız gıdalara olan ilgisinde yaşanan artış antimikrobiyal ambalaj olarak bilinen aktif ambalajın da sürekli olarak geliştirilmesine neden olmuş ve aktif ambalajlamada heyecan verici bir yenilik olarak tanımlanmıştır (Vasile&Baican, 2021; Anwar ve diğ., 2018). Antimikrobiyal ambalaj sistemleri, ambalaj matrisine dahil edilmiş antimikrobiyal ajanlar veya antimikrobiyal polimerler bulunan ambalaj malzemelerine dayanmaktadır (Anwar ve diğ., 2018).

Bir antimikrobiyal ajan, mikroorganizmaları öldüren veya büyümelerini durduran bir maddedir. Antimikrobiyal ambalaj, gıdalardaki zararlı mikrobiyal aktiviteyi azaltarak, gıda güvenliğini artırarak, gıda israfını azaltarak ve gıda raf ömrünü iyileştirerek çok yönlü işlev görmektedir. Ambalajdaki biyobazlı antimikrobiyal ajanlar, sağlık için ekstra güvenlik sağlamaktadırlar (Sung ve diğ., 2013). Gıda koruması için kullanılanlar, bozulma ve patojen mikroorganizmaların büyümesini önlemeye yönelik olarak hareket ederler. Antimikrobiyal ajanlar, hedeflenen mikroorganizmaların faaliyetlerini azaltmak ya da durdurmak için polimer matrise dahil edilirler. Bu mikroorganizmalar arasında *Listeria monocytogenes, Mycobacterium smegmatis (MTCC 943), Pseudomonas aeruginosa (MTCC 4676), Escherichia coli O157, Salmonella, Staphylococcus aureus, Bacillus cereus, Campylobacter, Clostridium perfringens, Aspergillus niger, Saccharomyces cerevisiae* yer alır (Sahariah & Másson, 2017).

2.4.6.Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektroskopisi, molekül içindeki atomların titreşim hareketlerine dayanan ve içyapısında bulunan fonksiyonel grup türlerini belirlemekte kullanılan bir kimyasal yapı analizi tekniğidir (Bower, 2002). FTIR için kullanılan spektrometreler 1960 yıllarında ticari kullanım için geliştirilmiştir ve zaman geçtikçe geliştirilerek, FTIR analizi yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Çebi,2018). Hızlı, ekonomik, kolay ve tahrip etmeyen bir tekniktir. Hem inorganik hem de organik bileşenlerin yapısal özelliklerini açıklamak için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Temel olarak, kızılötesi ışınlar incelenen malzeme tarafından absorplanır. Cihazın elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinden gönderilen ışının moleküldeki bağların titreşimi ve dönüşleri için gereken dalga enerjisiyle absorblama oluşur. Kızılötesi ışın ancak değişken dipol momente sahip moleküller tarafından absorplanır ve absorbe eden moleküller, enerjiyi çeşitli titreşim ve rotasyonel hareketlere dönüştürür. Bu hareketler gerilme, makaslama, sallanma ve

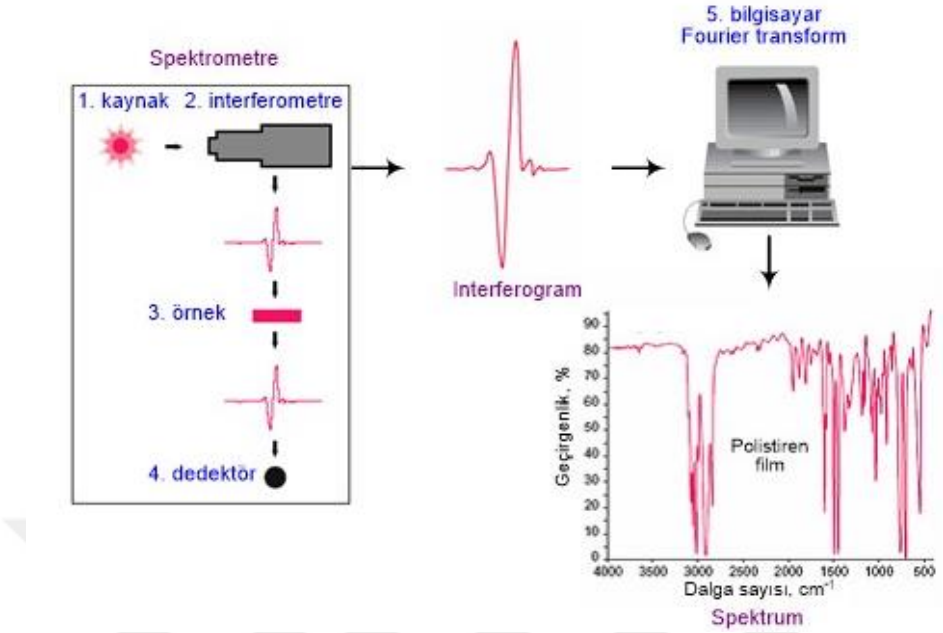
bükülme olarak adlandırılır (Köker,2021). Bu titreşim türleri Şekil 2.14'de gösterilmiştir (Pavia ve diğ., 2008).



Şekil 2.14. Gerilme ve bükülme titreşimleri

Kaynaktan gelen kızılötesi ışın demeti, interferometreye yönlendirilir. İnterferometre, spektral kodlamanın gerçekleştirildiği bölümdür. Oluşan interferogram sinyali, örnek bölümüne yönlendirilir; malzemenin özelliklerine ve analiz tipine bağlı olarak örnek tarafından absorbe edilir. Malzemeden geçen ışın demeti, dedektörden geçer ve son ölçüm için kullanılır. Bu aşamada sinyal sayısallaştırılır ve bilgisayara iletilir; bu bölümde, Fourier dönüşümü gerçekleştirilir ve kızılötesi spektrumun kaydedilir. FTIR cihazında analiz süreci Şekil 2.15'de gösterilmiştir (Beşergil, 2022).

Bu yöntemle elde edilen spektrum, her malzeme için kendine hastır ve içindeki her bir molekülün titreşim ve dönme hareketleri özeldir. Bu spektrum verisi malzemenin ve bileşenlerinin kimyasal yapısının tanımlanmasına olanak sağlar. FTIR'da, yaygın olarak kullanılan spektrum aralığı, kızılötesi ışığın soğurulduğu bölge olan 4000-400 cm-1'dir (İsmail ve diğ., 1997).



Şekil 2.15. Bir Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analiz şeması

2.4.7.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu ile enerji dağılımlı X-ışını spektrometrisi (SEM/EDS), fiziksel ve biyolojik bilimler, mühendislik, teknoloji ve adli incelemelerde yaygın olarak uygulanan bir elementel mikro analiz tekniğidir (Goldstein ve diğerleri, 2003). SEM fikrinin çıkması, 1933 yılında iki fizik bilimci Ruska ve Knoll tarafından yürütülen çalışmalara dayanarak ilk elektron mikroskobunun yapıldığı on üçüncü yüzyıla yılına kadar uzanmaktadır. SEM katı hal dedektörüyle X-ışınlarını ölçmek için 1968'den bu yana başarıyla kullanılan bir sistemdir. SEM'in gelişimi, daha modern ticari ekipmanların üretilmesiyle devam etmiştir (Muhammed ve Abdullah, 2018).

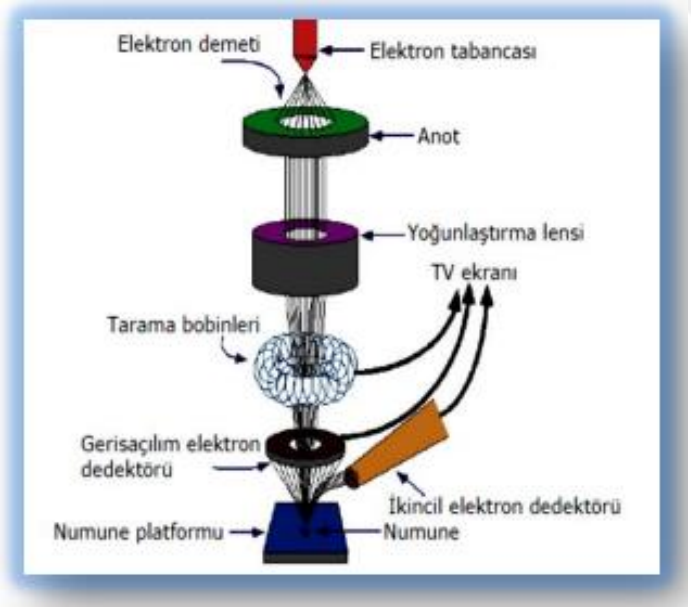
SEM, malzemelerin yüksek çözünürlüklü yüzey görüntülerini elde etmek için elektronları kullanan bir mikroskop tipidir. Bir polimer karışımı ile üretilen numunenin kırılan yüzeyinin SEM ile incelenmesi, fazlar arası etkileşim, faz boyutu ve dağılımı hakkında bilgi vermektedir (Frick ve diğ., 2019).

Malzemelerin mikroyapısını ve morfolojisini görüntülemek için yaygın olarak kullanılan SEM'de, düşük enerjili bir elektron demeti malzemeye yayılır ve numunenin yüzeyini tarar. Elektron demeti malzemeye ulaştıkça ve malzemenin içine girdiğinde çeşitli

etkileşimler meydana gelir ve böylelikle numune yüzeyinden veya yakınından foton ve elektronların yayılmasına neden olur (Sampath Kumar, 2013).

Bir görüntü oluşturmak için, elektron-numune etkileşimlerinden üretilen alıcı sinyaller, kullanılan SEM moduna bağlı olarak farklı tipte dedektörlerle algılanır. Malzemelerin karakterizasyonu için biyomalzemeler de dahil olmak üzere farklı SEM modları mevcuttur: X-ışını haritalama, ikincil elektron görüntüleme, geri saçılan elektron görüntüleme, elektron kanalizasyonu ve Auger elektron mikroskopisi bulunmaktadır (Sampath Kumar, 2013). Taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişleten özellikleri arasında, ayırım gücü, odak derinliği ve görüntü/analiz birleştirme yeteneği bulunmaktadır. Örneğin, optik mikroskopun odak derinliği yalnızca 0.1 µm iken, taramalı elektron mikroskobunun odak derinliği 30 µm'dir, bu da daha derin ve detaylı görüntüler elde edilmesine olanak tanımaktadır (Taşkın, 2014).

SEM cihazının temel bileşenlerini gösteren şematik diyagram Şekil 2.16'da sunulmuştur (Taşkın, 2014).



Şekil 2.16. SEM cihazı bileşenleri

Tipik bir SEM, şu bileşenlerden oluşur:

•Elektron tabancası, kolonun üstünde bulunur ve elektronları yayar. Elektronlar daha sonra genellikle 0,1 ila 30 keV enerji seviyelerine hızlandırılır.

•Tungsten tel tabanca, yüksek çözünürlüklü görüntüler oluşturmak için yüksek çaplı bir elektron demeti oluşturur.
•Elektromanyetik lensler ve diyaframlar, elektron demetini odaklar ve şekillendirir, böylece numunede küçük bir yoğunlaşmış elektron lekesi oluşturur.
•Yüksek vakum ortamı, elektronların hava tarafından saçılmadan veya emilmeden hareket etmesine izin verir (Omidi ve diğ, 2017).

2.4.8.Su Buharı Geçiş Hızı (WTR)

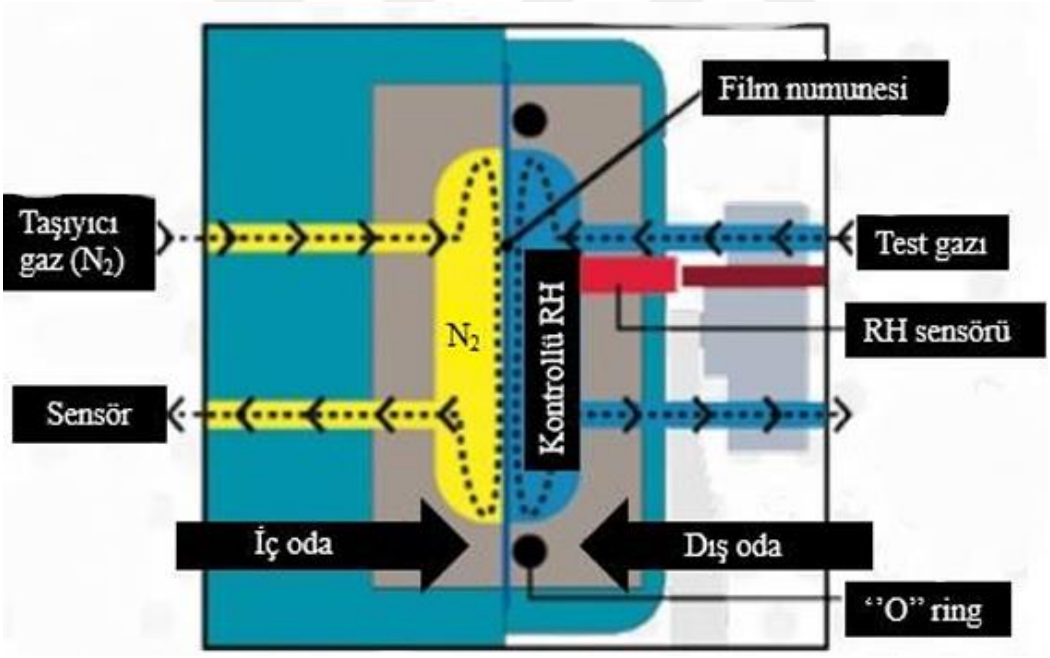
Gıda ambalajının amacı, üretimden tüketici kullanımına kadar olan süreçte gıdanın kalitesini korumaktır. En yaygın kalite kayıpları su buharı ve oksijen transferi ile ilişkilidir. (US Congress, Office of Technology Assessment, 1993). Gıda ambalajlarının su buharı geçirgenliği, içindeki ürünlerin kalitesini ve tazeliğini korumak için önemli bir faktördür ve ambalaj malzemesi seçiminde dikkate alınması gereken bir özelliktir.

Su buharı geçirgenlik oranı (water vapor transmission rate (WVTR)), su buharının bir ortamdan ne kadar hızlı geçtiğini ölçer ve buhar bariyerlerinin geçirgenliğini değerlendirir. WVTR, belirli bir bağıl nem ve sıcaklıkta H2O buharının bir filmin ötesine ne kadar hızlı nüfuz ettiği durumda gerçekleşen dengeli durum hızıdır. WVTR değeri ne kadar yüksek olursa, ambalaj malzemesi olarak kullanılan malzemenin kalitesi o kadar düşük olur. Ambalajın bağıl nem ve sıcaklığı, WVTR üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yüksek bağıl nemde WVTR maksimumdur, çünkü çevredeki su konsantrasyonu ve sıcaklık maksimumdur (Zena ve diğ., 2024).

Ambalaj filmlerinde su buharının kütle transferi, kapiler akış ve aktifleştirilmiş difüzyonu olarak iki ana mekanizma ile açıklanmaktadır. Kapiler akışta, moleküllerin gözenekli bir ortamda akışı söz konusudur. Bu akış, içeri sızan molekül (penetrant) büyüklüğüne, hızına ve film boyunca oluşan basınç farkına bağlıdır. Gözeneksiz bir ortamda içeri sızan molekülün bir yüzeyde çözünmesi, konsantrasyon farkı nedeniyle film boyunca difüzyonu ve diğer yüzeyden ayrılması ile aktifleştirilmiş difüzyon oluşur. Bu süreç, adsorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyon basamaklarından oluşmaktadır. Sızan moleküllerin filmlerdeki çözünürlüğü adsorpsiyon, desorpsiyon ise difüzyon molekülün rastgele hareketle sistem boyunca taşınmasıdır ve film yapısına bağlı olarak değişiklik gösterir (Gönenç, 2012)

1829'da Thomas Graham tarafından ilk kez Polimer matrisi boyunca gazın geçişi gözlemlenmiştir. Bu konudaki ikinci adım, 1855 yılında Adolf Fick'in kendi adıyla anılan difüzyon yasasını türetmesi olmuştur. Graham, 1866'da penetrant molekülün polimer yapıdaki difüzyonu için çözünmesinin gerekli olduğunu öne sürmüştür. 1879'da Wroblewski, gazın çözünürlüğünün polimer yüzeyindeki kısmi basınçla orantılı olduğunu (Henry Yasası) göstermiş ve Fick Yasası'nı da kullanarak geçirgenlik eşitliğini türetmiştir (İlter, 1989).

Tipik bir su buharı geçirgenlik cihazının gösterimi Şekil 2.17'de verilmiştir. İki odadan oluşan cihazın tam ortasına film numunesi yerleştirilir. İç odaya taşıyıcı gaz (N2) verilirken; dış odaya ise su buharı yayılmaktadır. Su buharı molekülleri dış odadan yayılır ve film içinden geçerek iç odadaki N2 tarafından sensöre taşınır. N2 gazındaki su buharı konsantrasyonu test boyunca artar ve sabit bir değere ulaşınca test sonlandırılır. (Oğuzlu, 2011).



Şekil 2.17. Su buharı gazı geçiş hızı analiz cihaz

3.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu bölümünde; yüksek lisans tez çalışması kapsamına yönelik akademik çalışmalar araştırılmış ve özet olarak sunulmuştur. Genel olarak ambalajlamada kullanılan PBS, NaCAS, ve bu polimerlerin farklı polimerlerle karışımlarının çalışıldığı çalışmalar incelenmiştir. Ayrıca antibakteriyel özellik sağlamak amacıyla polimerik filmlerde propolisin ve AgNP'lerin kullanıldığı çalışmalarda özetlenmiştir.

Li ve arkadaşları (2021), polivinil alkol (PVA) içeriği %0 ile %30 arasında değişen PBS/PVA karışımlarının karışabilirlik özelliklerini inceleyen bir çalışma yürütmüşlerdir. Çalışmada, PBS/PVA karışımlarının karışabilirlik özelliklerini incelenerek, PVA içeriği değiştiğinde, karışımların temel termo-mekanik özellikleri belirlenmiştir. Deney sonuçları, PBS/PVA karışımlarının kısmi karışabilirlik gösterdiğini, iki faz arasında güçlü etkileşimlerin olduğunu doğrulamıştır. PVA'nın PBS matrisinde homojen bir şekilde dağıldığı, damla şeklinde yapılar oluşturduğu gözlenmiş ve PVA içeriğinin artmasıyla bu yapıların boyutunun arttığı belirlenmiştir. PVAc'nin eklenmesi, heterojen çekirdeklenme nedeniyle PBS'nin kristallenme hızını artırırken kristallenme derecesini azaltmıştır. PVAc eklenmesiyle rijitlik, dayanıklılık ve mukavemetin aynı anda artırılabileceği görülmüştür. %10 PVAc içeren PBS'nin modülü, kırılma dayanımı ve kırılma uzaması sırasıyla %3,5, %15,7 ve %43,4 artmıştır (Li ve diğ., 2021).

2014 yılında Muthuraj ve arkadaşları iki biyobozunur poliester, poli(bütilen adipat-ko-tereftalat) (PBAT) ve PBS kullanarak çift vida ekstruder ile yeni bir PBS/PBAT karışımı üretmiştir. PBS/PBAT (70/30) karışımının çekme dayanımı, sırasıyla saf PBS ve PBAT'ın çekme dayanımının %30 ve %148 üzerine çıkmıştır. PBS/PBAT (70/30 ağırlık %) karışımının kopma uzaması değerinin saf PBS'ten %150 daha fazla olduğu belirlenmiştir. PBAT'ın PBS'ye katılmasıyla çekme dayanımında ve uzamasında önemli bir iyileşme görülmüştür, bu da polimerler arasında iyi bir uyumluluk seviyesinin sağlandığını göstermektedir (Muthuraj ve diğ., 2014).

Łopusiewicz ve arkadaşları 2021 yılında yaptıkları çalışmada, PBS esaslı filmler, doğal bir polifenolik antioksidan olan kuersetin ile zenginleştirilmiş bir şekilde, çözücü dökme yöntemiyle hazırlanmışlardır. Kuersetin ilavesinin sonucunda, renk, opaklık ve UV engelleme etkisinde önemli değişiklikler gözlemlenmiş ancak kuersetin PBS matrisinin

ısıl özelliklerini önemli ölçüde etkilememiştir. UV ışığına karşı bariyer özelliklerini tüm aralıkta iyileştirmiş ve 0,10 pph'nın üzerindeki miktarlarda, PBS/kuersetin filmleri UV'ye karşı tam bir bariyer sağlamıştır. Filmlerin mekanik özellikleri biraz azalmıştır. 0,50 pph kuersetin içeren örnek saf PBS örneğine (11.80 ± 2.20 MPa) göre yaklaşık %30 daha düşük bir çekme dayanımı (8.40 ± 0.50 MPa) özelliği sergilemiştir. Bu değişim kuersetin ilavesiyle içsel molekül bağların değişmesine bağlanmıştır (Łopusiewicz ve diğ., 2021).

Amita ve arkadaşları (2007) 180 °C'de laboratuvar ölçeğinde çift vidalı ekstruder kullanılarak PLA ve PBS karışımları hazırlamıştır. Bu kompozisyonların ambalaj uygulamaları için uygunluğunu incelemek için basınç kalıplama ile elde edilen örnekler üzerinde morfolojik, ısıl, reolojik ve mekanik özellikler araştırılmıştır. Çekme dayanımı, PBS içeriğinin %80'e kadar olduğu miktarlarda azalmış ve daha sonra %80'in üzerindeki PBS içeriğinde hafifçe artmıştır. PBS, PLA'nın kırılganlığını azaltmış ve bu nedenle plastiklerin ambalaj uygulamaları için bir alternatif olmasını sağlamıştır (Amita ve diğ., 2007).

2021 yılında Mohammad ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, PBS, aktif film hazırlamak için ana polimerik malzeme olarak kullanılmış ve timol, kesum ve köri ile kullanılarak çözelti döküm yöntemiyle filmler üretilmiştir. Üretilen aktif filmler ileri analiz teknikleriyle karakterize edilmiştir. Morfoloji incelemesinde, kesum dolgulu PBS filmi iyi bütünleşmiş film yapısı sergilerken, timol ve köri dolgulu PBS filmleri, zayıf yapışma özellikleri sergilemiştir. Termal analiz, katı yapısı nedeniyle timol dolgulu PBS filminin en yüksek ısı direncine sahip olduğunu kanıtlamıştır. Kristallik açısından ise kesum dolgulu PBS film, yüksek çekirdeklenme etkisine bağlı olarak filmler arasında en yüksek kristalliği sergilemiştir. Ayrıca, %10 kesum ve timol içeren filmler sırasıyla S. aureus'a karşı inhibisyon bölgesi göstermiştir. Ancak, tavuk fileto örneklerinde test edilen filmler, gıda kaynaklı mikroplar üzerinde anlamlı bir inhibisyon etkisi göstermemiştir (Mohammad ve diğ., 2021).

Barbato ve arkadaşları 2023 yılında 100/0, 80/20, 60/40, 0/100 oranlarında PBS/Poli (vinil alkol) (PVOH) şişirilmiş film ekstrüzyon ile elde etmiş ve bunların işlenebilirliğini değerlendirmiştir. Kimyasal özellikleri ve oksijen bariyer performansı incelendiğinde filmlerdeki PVOH konsantrasyonunun artması saf PBS filminin oksijen geçirgenliğinde önemli bir azalmaya sebep olmuştur. Oksijen geçirgenliği ölçümleri, PBS/PVOH bazlı

filmlerin O2 bariyer performansının iyileştirildiğini göstermiştir. Saf PBS filmine kıyasla 80/20 ve 60/40 oranları için sırasıyla PO2 değerlerinde %24 ve %42'lik bir azalma elde etmişlerdir (Barbato ve diğ., 2023).

Promhuad ve arkadaşları 2023 yılında yaptıkları çinko oksit içerikli biyobozunur PBAT/PBS nanokompozit filmlerin antibakteriyel etkinliğini inceledikleri çalışmada, PBS ve PBAT karışımlarını, en çok %4,5 oranında çinko oksit (ZnO) nanopartiküller ile çift-vidalı ekstrüzyon yöntemiyle üretmişler. ZnO nanopartiküllerin %2,7'ye kadar eklenmesinin filmin yüzey topografisini değiştirdiğini ve homojen olmayan bölgeler ve boşluklar oluştuğunu belirtmişlerdir. Yüksek yükleme oranlarında ZnO'nun topaklanmalar oluşturma eğilimi gösterdiği ve ZnO nanopartiküllerin dağılımı, su buharı geçirgenliğini azalttığı, oksijen geçirgenliği üzerinde ise daha az etkili olduğu gözlemlenmiştir (Promhuad ve diğ., 2023).

2020 yılında Alizadeh-Sani ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, guargum (GG), TiO2 ve kimyon esansiyel yağı (CEO) gibi fonksiyonel malzemeleri çözelti dökme yönteminde kullanarak sodyum kazeinat (NaCAS) ile film halinde hazırlamışlardır. GG ve TiO2 güçlendirici ajan olurken TiO2 ve CEO, NaCAS filmi için bir antimikrobiyal ajan olarak işlev görmektedir. Çalışmada, GG, TiO2 ve CEO'nun NaCAS protein matrisine eklenmesinin, fiziksel ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesine ve su direncinin artırılmasına olanak sağladığı raporlanmıştır. Ayrıca, TiO2 ve CEO içeren kompozit filmler, hem Gram-pozitif hem de Gram-negatif bakterilere karşı dikkate değer antibakteriyel aktivite sergilemiştir (Alizadeh-Sani ve diğ., 2020).

Wai ve arkadaşları 2022 yılında yaptıkları çalışmada, Limosilactobacillus fermentum ile zenginleştirilmiş biyobozunur yenilebilir bir film geliştirmeyi amaçlamışlardır. Yapılan çalışmada, Kitosan (KS), NaCAS ve KS/NaCAS filmlerin fiziksel ve mekanik özellikleri incelenerek, KS/NaCAS kompozit filmlerin saf KS ve NaCAS filmlerine göre daha yüksek opasite (7,40 A/mm), daha düşük su çözünürlüğü (27,6%) ve daha yüksek Young modülü (0,27 MPa) sergilediğini belirtmişlerdir (Wai ve diğ., 2022).

Broumand ve ekibinin 2011'deki çalışmasında, NaCAS/Glisereol (GLY) karışımı filmler, çözeltiden dökme yöntemiyle üretilmiş. Filmlerin su buharı bariyer özelliklerini artırmak için film yapısına stearik ve oleik asit gibi iki farklı yağ asidi (protein/yağ asit oranı 1,05)

eklenmiştir. Ayrıca, Zataraia multiflora boiss adlı bir esansiyel yağ filmlere antimikrobiyal özellikler kazandırmak amacıyla ilave edilmiştir. Yağ asitlerinin eklenmesiyle nem bariyer özelliklerinin arttığı ve elektron mikroskobu analizinde protein ve yağ asitleri arasında kısmi bir ayrılma gerçekleştiği bildirilmiştir. Yağ asitlerinin ve esansiyel yağın eklenmesiyle kopma dayanımının azaldığı ve kopma sırasında uzama miktarının ise arttığı belirtilmiştir. Esansiyel yağın Staphylococcus Aureus'a karşı Salmonella typhimurium ve Escherichia coli O157:H7 bakterilerinden daha etkili engelleyici özellik gösterdiği de rapor edilmiştir (Broumand ve diğ., 2011).

Lin ve diğerleri 2020 yılında yaptıkları çalışmada NaCAS ile genipin (GP) kullanılarak 0,2-0,4-0,6-0,8-1 ve 1,5 m GP/g NaCAS seviyelerinde çapraz bağlama yapılarak yenilebilir filmler hazırlamıştır. GP miktarı arttıkça, NaCAS filmlerinin L*, a*, b* ve beyazlık indeksinin yavaşça azaldığını raporlamışlardır. NaCAS filmlerinin çekme dayanımı ve Young modülünün GP miktarı arttıkça arttığı film kopma uzaması değerinin ise azaldığı belirtilmiştir. Ayrıca, FTIR spektrumları, GP ve NaCAS arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonu doğrulanmıştır. 0,4 mg/g GP'den itibaren filmlerin daha düşük su buharı geçirgenliği gözlemiştir (Lin ve diğ., 2020).

2015 yılında yaptıkları çalışma ile Pereda ve arkadaşları değişik miktarlarda keten yağı esaslı bir reçine (LOR), sulu protein çözeltisine ekleyerek çözelti dökme yoluyla modifiye sodyum kazeinat filmlerini hazırlamıştır. Oluşan filmlerin kızılötesi spektroskopisi, filmin ana bileşeni ile yağlı modifiye edici arasında fiziksel etkileşimlerin geliştiğini ortaya koyarken filmlerin su buharı geçirgenliği (WVP), su emilimi, optik, mekanik ve ısıl özellikler açısından karakterizasyonu da yapılmıştır. LOR'un eklenmesiyle su buharı geçirgenliği ve dengelenmiş nem içeriği azalmıştır ve sırasıyla LOR'un %10 ve %15 oranlarında katılmasıyla saf NaCAS filmine kıyasla WVP'de %59 azalma ve EMC'de yaklaşık %70 azalma) en düşük değerlerine ulaşmıştır. Polar bir çözücü kullanılarak ölçülen temas açısı ve saydamlık, yağlı modifiye edici formülasyonda kullanıldığında artmış ancak benzer çalışmalarda rapor edilenlere göre daha düşük kalmıştır. LOR'un varlığı çekme modülünü ve dayanıklılığını azaltırken, kopma uzamasını anlamlı bir şekilde etkilememiştir (Pereda ve diğ, 2015).

2007 yılında Audic ve arkadaşları Kazeinat esaslı filmlerin mekanik özelliklerinin yanı sıra su direncinin iyileştirilmesine odaklanmıştır ve poliol türleri test edildiğinde,

Triethanolamin(TEA)'yı NaCAS'ı plastikleştirmek için en uygun aday olarak seçmişlerdir. Plastikleştirici olarak TEA'nın kullanılmasıyla geliştirilmiş çekme özellikleri elde edilmiş ve NaCAS'ın HCHO ile kimyasal olarak çapraz bağlanması, çekme özelliklerini artırmak ve protein filminin su hassasiyetini yenmek için etkili bir yol olarak görülmüştür. HCHO/-NH2 oranı 1.35 olduğunda görülen çapraz bağlanma, mekanik dayanıklılıkları 8–9 MPa'ya kadar artırırken, kırılma noktasındaki gerilimi %110–125'e çıkarmıştır. Young modülü değeri ise 100 MPa'dan fazla olarak belirtilmiştir (Audic ve diğ., 2007).

Belyamani ve arkadaşları (2013) ekstrüde edilmiş NaCAS/ Kalsiyum kazeinat (CaCAS) karışımında, NaCAS'ın CaCAS ile değiştirilmesinin, saf malzemelere kıyasla çekme özellikleri, su buharı geçirgenliği ve sıvı su transferine direnç üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Filmlerin mekanik direncinin, Ca2+ iyonlardan etkilendiği bulunmuştur; CaCAS'dan yapılan filmler sert olduğu ve sadece NaCAS'a dayalı olanlardan daha az esnek olduğu bildirilmiştir. Dikkat çekici bir şekilde, 50 NaCAS/50 CaCAS filmi özel bir mekanik davranış sergilemiş; Young modülü ve çekme dayanımı %100 NaCAS filmine yakınken, kopma uzaması %100 CaCAS filmine yakın olarak tanımlanmıştır. Saf CaCAS ve CaCAS/ NaCAS filmlerin, saf NaCAS filmlerinden daha az su buharı geçirgenliği olduğunu gösterilmiştir. CaCAS ve CaCAS/NaCAS karışımından üretilen filmlerin mekanik ve nem bariyer özelliklerinin iyi olduğu ifade edilerek gıda ambalaj ürünü olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Belyamani ve diğ., 2013).

Azlin-Hasim ve arkadaşları (2015), tavuk göğüs filetolarının raf ömrü üzerinde düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) film ambalajın gümüş nanoparçacıklar (AgNPs) ile birleşiminin ve modifiye atmosferin etkisini incelemiştir. Farklı konsantrasyonlarda AgNP içeren LDPE nanokompozit filmleri ekstrüzyon yoluyla üreterek karakterize etmişlerdir. AgNP içeren LDPE nanokompozit filmlerinin gıda uygulamaları için antimikrobiyal ambalaj olarak kullanılabileceğini, bakteriyel büyümeyi kontrol filmlerine kıyasla belirgin şekilde 6 güne kadar geciktirdiğini (%22,5 azalma) bildirmişlerdir. Polimer içinde AgNP'nin (ağırlıkça %0,5 ve %1) varlığı filmin dayanıklılığını azaltmıştır. LDPE filmlere %0,5 veya %1 Ag NPs eklenmesi, kopma dayanımı değerlerini sırasıyla %17,9 ve %27,4 azaltmıştır. Maksimum yükteki uzama değerleri ise kontrol filmlerine

göre sırasıyla %60 veya %65,2 daha düşük olarak elde edilmiştir (Azlin-Hasim ve diğ., 2015).

2020 yılında Kumar ve arkadaşları, mısır nişastası (CS) esaslı, AgNPs + guava yaprakları ekstraktı (GLE) çözeltisi ile çözelti döküm yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde nanokompozit film hazırlamışlardır. AgNPs + GLE çözeltisinin (5%, 10%, 15% ve 20% v/v) çeşitli içeriklerle zenginleştirilmiş nanokompozit filmlerin mekanik özellikleri, su buharı geçirgenliği, opaklık, şişme indeksi ve çözünürlüğü gibi fonksiyonel özellikleri CS filmi ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. SEM görüntüleri sonucu AgNPs + GLE çözeltisi ile güçlendirilmiş filmlerin pürüzsüz, homojen ve sürekli bir yüzeye sahip olduğu ve CS matrisi ile AgNPs + GLE çözeltisi arasında ayrışma belirtileri olmadığı raporlanmıştır. Elde edilen nanokompozit çözeltisinin P. aeruginosa'ya kıyasla S. aureus'a karşı mükemmel antibakteriyel aktivite gösterdiği görülmüştür (Kumar ve diğ., 2020).

Wattanawong ve Aht-Ong (2020), üç farklı antibakteriyel madde içeren PBS kompozit filmleri; ağırlıkça %0,5-4 konsantrasyonunda gümüş zeolit A (AgZA), gümüş zeolit Y (AgZY) ve gümüş zeolit ZSM-5 (AgZSM-5)'i çözelti döküm ve eriyik ekstrüzyon teknikleriyle üretmiştir. PBS kompozit filmlerin biyolojik olarak parçalanabilirliği de dahil olmak üzere antibakteriyel aktivite, ısıl ve mekanik özellikler üzerindeki kullanılan katkıların etkilerini araştırmışlardır. Antibakteriyel aktivite sonuçları, AgZSM-5/PBS kompozit filmlerin antibakteriyel aktivitede AgZA ve AgZY içeren filmlere göre daha yüksek verime sahip olduğunu ortaya çıkarırken AgZSM-5/PBS kompozit filmleri, ağırlıkça %0,5 oranında AgZSM-5 içeren karışımda bile %99,9 bakteriyel inhibisyon sunmuştur (Wattanawong ve Aht-Ong, 2020).

Yılmaz ve arkadaşları 2023 yılında yaptıkları çalışmada, 60/40 polivinil alkol ve NaCAS oranında karışımına %1-3-5 ve 7 AgNP ekleyerek çözelti döküm yöntemiyle filmler üretmiş ve glutaraldehit banyosuna daldırılarak çapraz bağlanmıştır. %1 AgNP eklenen film, çapraz bağlanmamış ham filme kıyasla en yüksek çekme dayanımını göstermiştir. Nem içeriği en düşük değerler, %5 ve %7 AgNP eklenen filmler için raporlanmıştır. Çapraz bağlanmamış ham filmin su buharı geçirgenliğine kıyasla AgNP miktarının artmasıyla su buharı geçirgenliğinde orantılı olarak azalma gözlenmiş. %7 AgNP eklenen film en iyi bariyer özelliği göstermiştir. Tüm filmlerin Escherichia coli ve Staphylococcus aureus'a karşı antibakteriyel aktivite gösterdiği belirtilmiştir (Yılmaz ve diğ., 2023).

2020 yılında yaptıkları çalışma ile Safaei ve Azad biyoaktif ajan olarak propolis ekstraktı (PE) kullanmış ve etkili bir polilaktik asit (PLA) bazlı aktif film geliştirilebileceğini önermişlerdir. PE, hem Gram-pozitif (S. aureus) hem de Gram-negatif (P. aeruginosa) bakterilere karşı antimikrobiyal aktivite gösterirken, S. aureus'a karşı inhibitör etkisinin daha etkili olduğunu gözlenmiştir. Çalışma sonucunda PLA/PE filmin et ürünlerinin raf ömrünü uzatabilecek olası bir aktif paketleme sağladığı belirtilmiştir (Safaei ve Azad, 2020).

Siripatrawan ve Vitchayakitti (2016) polifenol içeriği yüksek, ağırlıkça %0, 2,5, 5, 10 ve 20 propolis ekstraktı (PE) içeren kitosan filmleri üzerine çalışmışlardır. Filmlerin gerilme mukavemeti, kopma uzaması, toplam fenolik içeriği ve antioksidan aktivitesi propolis konsantrasyonunun artmasıyla artarken su buharı geçirgenliği ve oksijen geçirgenliği azalmıştır. Filmlerin Staphylococcus aureus, Salmonella Enteritidis, Escherichia coli ve Pseudomonas aeruginosa'yı inhibe etme yeteneği agar difüzyon tekniği kullanılarak belirlenmiş ve PE içeren kitosan filmleri, film disklerinin altındaki temas yüzeyinde test edilen tüm bakterileri inhibe etmiştir (Siripatrawan ve Vitchayakitti, 2016).

Hajinezhad ve arkadaşları 2019 yılında yaptıkları çalışmada LDPE ile farklı propolis konsantrasyonlarının (ağırlıkça sırasıyla %5, %10, %15 ve %20) karışım filmlerini ekstrüzyon yöntemiyle hazırlayarak, filmlerin antimikrobiyal ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. LDPE/propolis karışım filmlerinin antimikrobiyal etkileri Staphylococcus aureus, Escherichia coli, Aspergillus niger ve Saccharomyces cerevisiae suşlarına karşı araştırıldığında özellikle propolis konsantrasyonları %15 ve üzeri olduğunda A. niger ve S. cerevisiae üzerinde inhibe edici etki gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Filmlerin mekanik özellikleri incelendiğinde propolis ilavesiyle birlikte çekme dayanımı ve maksimum yükteki uzamanın azaldığı görülmüştür. Propolisin LDPE filmlere eklenmesi, kontrol filmiyle karşılaştırıldığında su buharı geçirgenliği ve oksijen geçiş hızı değerlerinde artışa neden olmuştur.

Yapılan literatür incelenmesinde, PBS/NaCAS karışımının ambalaj filmi olarak kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ayrıca bu karışıma AgNP ve propolis katılarak yapılan bir çalışmada bulunmamaktadır.

4.MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölümde, çalışma kapsamında kullanılan malzemelerin özellikleri, numunelerin üretim yöntemleri ve üretilen numunelerin karakterizasyonu ile ilgili çalışmalardan bahsedilmiştir.

4.1.Malzemeler

Bu yüksek lisans tez çalışmasında kullanılan Poli (bütilen süksinat) BioPBS™ FZ71 PM ticari adıyla Bİochem firmasından, Sodyum Kazeinat (NaCAS) Karen Biotech firmasından temin edilmiştir. %99,99 saflıkta ve 28-48 nm boyutlarında gümüş nanopartikül (AgNP) tozları Nanografi'den, ham propolis örnekleri ise Balıkesir bölgesinden temin edilmiştir.

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan tüm malzemeler ve özelliklerini gösteren çizelge Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler

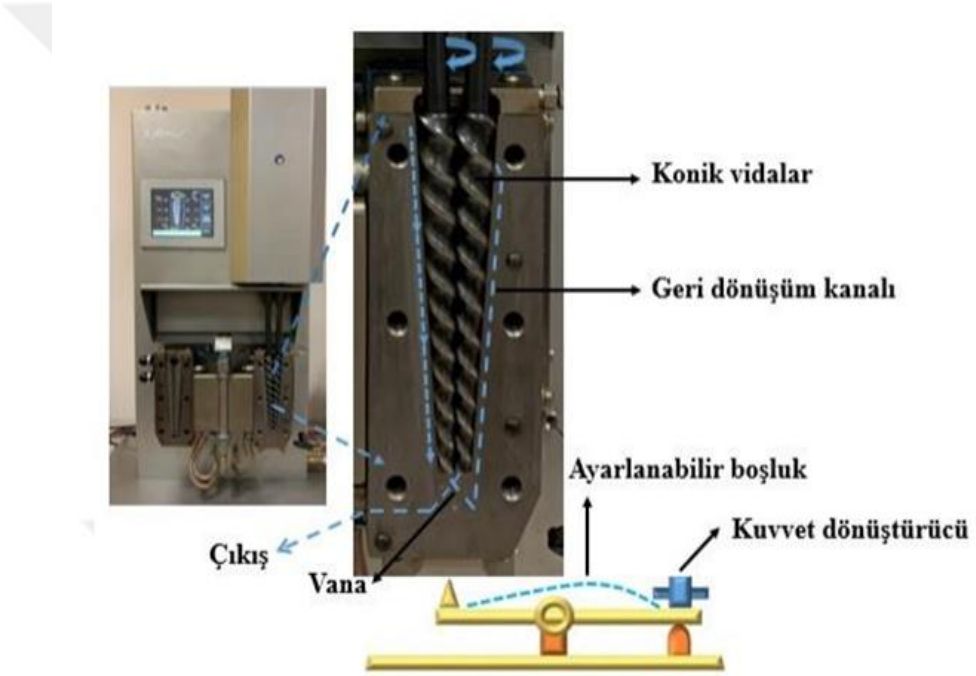
Malzeme	Ticari adı	Firma	Özellikler
PBS	BioPBS™ FZ71 PM	BIOCHEM CO.	Pelet Yoğunluk: 1,26 g/ cm^3 Erime sıcaklığı: 115 °C Enjeksiyona uygun
NaCAS	Sodyum kazeinat	Acros Organics	Toz Protein ≥ %92
AgNP	Gümüş nano tozu	Nanografi	Yoğunluk: 10,6 g/ cm^3 Erime sıcaklığı: 961,9 °C Ortalama parçacık boyutu:28-48 nm

4.2.Yöntem

Bu bölümde, karışımların, filmlerin hazırlama yöntemleri ve üretilen filmlere uygulanan karakterizasyon testlerinin detayları verilmiştir.

4.2.1.PBS/NaCAS Polimer Karışımların Üretimi

Bu bölümde saf PBS ve PBS/NaCAS karışımların üretimi yapılmıştır (Tablo 3.). Üretim aşamasına geçilmeden önce saf PBS ve NaCAS, nemin giderilmesi için, 80 °C sıcaklıkta ve vakumlu etüv içerisinde 12 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Tüm karışımlar, Xplore Instruments marka dikey konumlanmış çift vidalı ekstrüderde 135 °C sıcaklıkta, 100 rpm vida hızında ve 3 dakika süresince işlenerek elde edilmiştir. Karışımların üretimleri Şekil 4.1'de gösterilen laboratuvar ölçeğindeki DSM Explore markalı çift vidalı ekstrüder cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Çift vidalı ekstrüder

Tüm karışımlar, her bir bileşim için toplam 10 gram olarak hazırlanan karışımın ekstrüderde işlenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Polimer karışımların üretimi eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak, malzemelerin ekstrüder kovanına manuel olarak beslenmesi ile yapılmıştır. Kafadan iplik halde elde edilen malzemeler soğuduktan sonra granülatör kullanılarak granül haline getirilmiştir. Bu işlem Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

Elde edilen granürler yağlı kağıt arasına yerleştirilmiş, 135 °C sıcaklıkta, 60 bar basınçta ve 1 dakika boyunca preste bekletilerek filmler elde edilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılan hidrolik sıcak pres Şekil 4.3'te görülmektedir. Polimer karışımlarının (PBS,

90/10 PBS/NaCAS, 80/20 PBS/NaCAS ve 70/30 PBS/NaCAS) mekanik özellikleri incelenmiş ve optimum özelliği gösteren 80PBS/20NaCAS matris olarak seçilmiş ve çalışmalara bu karışım oranı ile devam edilmiştir. Ekstrüzyon ve pres süreç parametreleri birinci bölümdeki parametreler ile aynı olup farklı yükleme oranında (%0,1-0,5-1-3 ve 5) AgNP ve (%5, 10 ve15) propolis (Pr) ayrı ayrı 80PBS/20NaCAS matrise eklenmiştir. Son olarak AgNP ve Pr içerikli 80PBS/20NaCAS hibrit filmleri aynı koşullarda elde edilmiştir. Hazırlanan filmler kütlece ilave edilen orana bağlı olarak adlandırılmıştır (Tablo 4.3).



Şekil 4.2. Granüllerin hazırlanması



Şekil 4.3. Laboratuvar tipi hidrolik sıcak pres

Üretilmiş olan filmlerin bileşimleri Tablo 4.2'de gösterilirken takviye film bileşimleri Tablo 4.3'te gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Üretilen karışımların % bileşimleri

Numune Kodu	PBS	NaCAS
PBS	100	100
90/10	90	10
80/20	80	20
70/30	70	30

Tablo 4.3. Hazırlanan numunelerinin bileşimleri

ÖRNEK	BİLEŞEN	PBS (% wt)	NaCAS (% wt)	AgNP (% wt)	Pr (% wt)
80/20	PBS/NaCAS	80	20	-	-
0,1 AgNP	PBS/NaCAS/0,1 AgNP	79,9	19,98	0,1	-
0,5 AgNP	PBS/NaCAS/0,5 AgNP	79,6	19,9	0,5	-
1 AgNP	PBS/NaCAS/1 AgNP	79,2	19,8	1	-
3 AgNP	PBS/NaCAS/3 AgNP	77,6	19,4	3	-
5 AgNP	PBS/NaCAS/5 AgNP	76,0	19,0	5	
5 Pr	PA11/PBS/5Pr	76,0	19,0	-	5
10 Pr	PA11/PBS/10Pr	72,0	18,0	-	10
15 Pr	PA11/PBS/15Pr	68,0	17,0	-	15
0,1AgNp 5 Pr	PBS/NaCAS/0,1 AgNP/5Pr	75,9	18,98	0,1	5
0,5AgNp 5 Pr	PBS/NaCAS/0,5 AgNP/5Pr	75,6	18,9	0,5	5
0,5AgNp 10 Pr	PBS/NaCAS/0,5 AgNP/10Pr	71,6	17,9	0,5	10

4.3.Karakterizasyon Yöntemleri

Çalışmanın bu bölümünde örneklere uygulanan karakterizasyon testleri hakkında detaylı bilgiler verilmiştir.

4.3.1.Çekme Testi

Örneklerin çekme testleri Instron marka evrensel çekme testi cihazı (Şekil 4.4) kullanılarak ASTM D882-12 standardına göre 10 mm/dk çekme hızı ile oda sıcaklığında

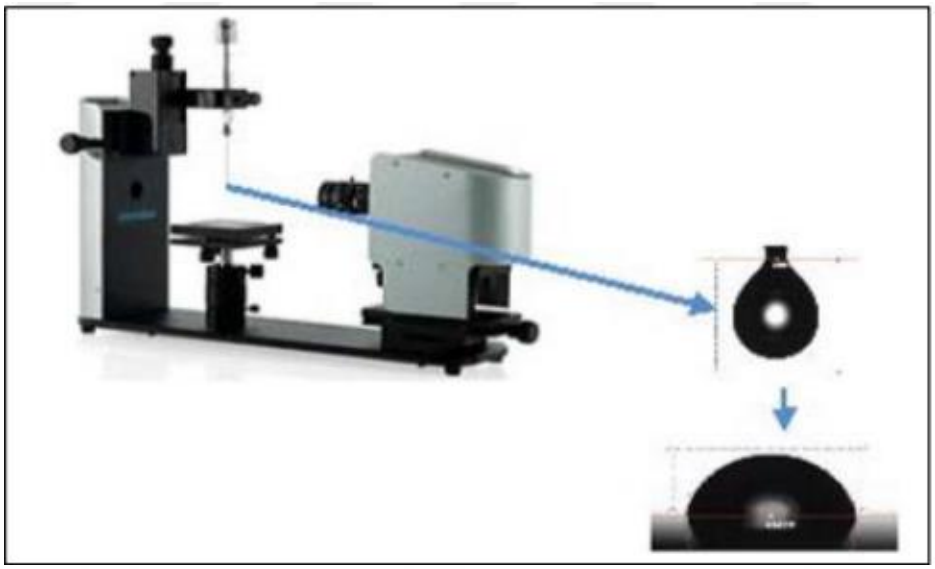
yapılmış ve her bileşim için en az 5'er tane numune test edilmiştir. Filmler 70 mm eninde ve 20 mm uzunluğunda kesilmiştir. Her bir numune için, kalınlık değerleri kumpas ile ölçülmüştür. Numunelerin kalınlıkları 0,15 ila 0,25 mm arasındadır. Yapılan çekme testleri sonuçlarına göre, tüm numunelerinin çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama değerleri belirlenmiştir. Sonuçlar ortalama değer alınarak raporlanmıştır.



Şekil 4.4. Çekme cihazı genel görünümü

4.3.2.Temas Açısı Ölçümleri

Örneklerin temas açı ölçümleri KSV Attension Theta Lite cihazı (Şekil 4.5) ile 1000 µl hacme sahip Hamilton şırınga kullanılarak yapılmıştır (URL-5). Saf su ile temas açısı değerleri, oda sıcaklığında (24˚C±2˚C), asılı damlacık yöntemiyle 5 µl hacminde damla oluşturularak filmin yüzeyine bırakılmıştır. Temas açısı, gonyometreye bağlı yazılım kullanılarak hesaplanmıştır. Her bir örnekten 5 ölçüm alınmış ve her bir ölçümün 10 kez kendi içinde hesaplaması yapılmıştır. Bu hesaplamaların ortalaması ise o filme ait ortalama temas açısı olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.5. Su temas açısı genel görünümü

4.3.3.Termogravimetrik Analiz (TGA)

Örneklerin ısıl kararlılıkları, Mettler Toledo marka TA Q50 model termogravimetrik analiz (TGA) cihazı (Şekil 4.6) ile incelenmiştir. Testler azot gazı varlığında, 10 °C/dk ısıtma hızı ile 25 °C'den – 600 °C'ye kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerin %5 ve %10 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıkları ve maksimum bozunma sıcaklıkları tespit edilmiştir. Ayrıca % kül miktarı belirlenmiştir.



Şekil 4.6. TGA cihazı

4.3.4.Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Örneklerin ısıl özellikleri 25-250 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dakika ısıtma hızında azot ortamında Mettler Toledo marka DSC 1 Star model diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile incelenmiştir (Şekil 4.7). Testler sonucunda örneklerin erime sıcaklıkları (Tm), kristalizasyon sıcaklıklarına (Tc), erime entalpileri (ΔH) ve yüzde kristalinite değerleri belirlenmiştir. Kristalinite yüzdesi (Xc) Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır;

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^* \omega} \quad (4.1)$$

Xc değeri yüzde kristaliniteyi, ΔHm değeri polimerin erime entalpisini, ΔHcc değeri ölçülen soğuk kristalizasyon entalpisini, ω değeri polimer matristeki referans polimerin yüzdece ağırlığını ifade etmektedir. ΔHm* değeri ise %100 kristalin halde olan PBS'in erime entalpisini göstermektedir ve 220 J/g olarak alınmıştır. (Papageorgiou ve diğ., 2014)

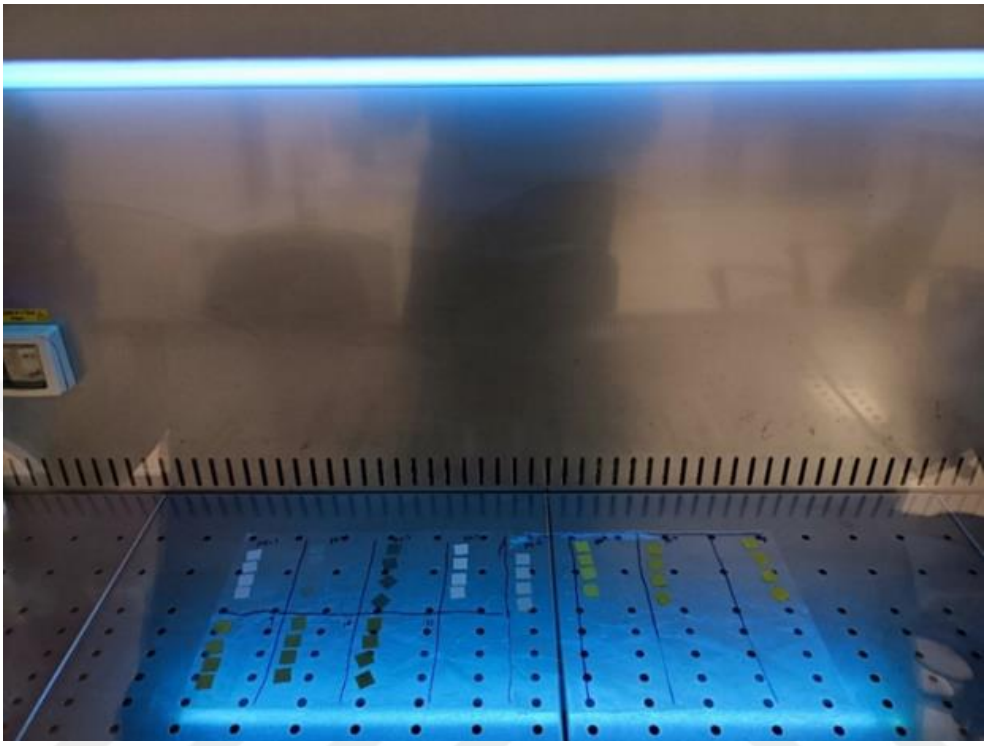


Şekil 4.7. DSC analiz cihazı

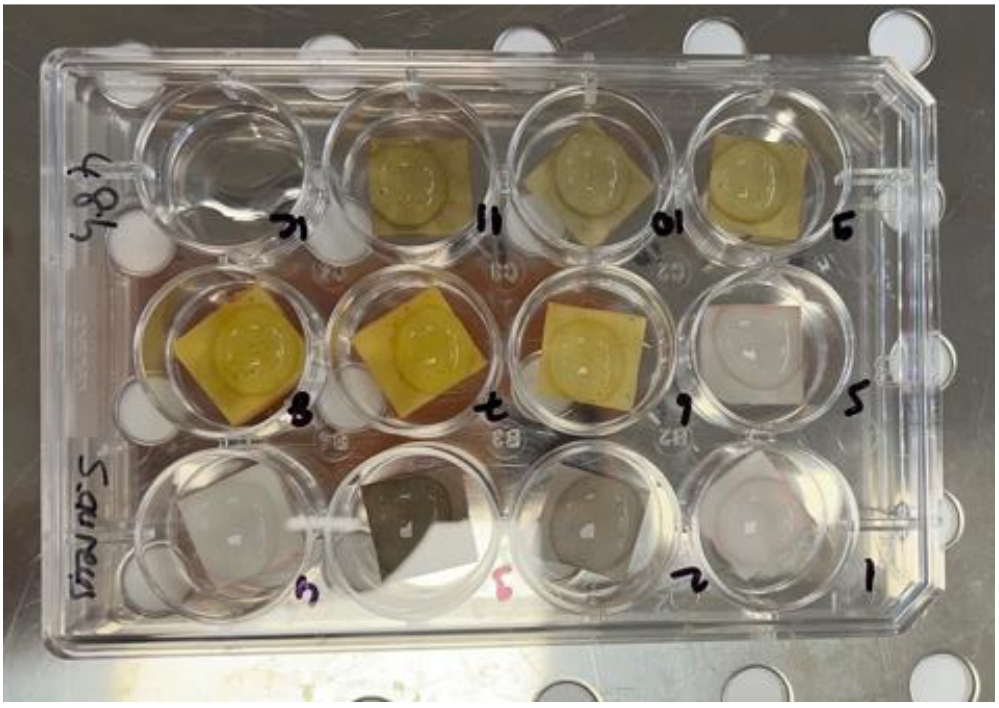
4.3.5.Antibakteriyel Aktivite

Örnekler için antibakteriyel test, Gram negatif bakterileri olan Escherichia coli ATCC 8739 ve Gram pozitif bakterisi olan Staphylococcus aureus ATCC 6538P standart suşları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan tüm mikroorganizmalar, Kocaeli Üniversitesi Tıp Fakültesi Tıbbi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı bakteri kütüphanesinden temin edilmiştir. Her iki bakteri Nutrient Agar (BioLife, İtalya) katı

besiyerinde üretilmiştir. Numunelerin her iki yüzeyi biyogüvenlik kabini içerisinde 30 dakika boyunca UVC ile steril edilmiştir (Şekil 4.8). Numuneler aseptik şartlarda 12 kuyulu palet içerisine alınmıştır (Şekil 4.9).



Şekil 4.8.Sterilizasyon amacıyla uygulanan ultraviole ışın görüntüsü



Şekil 4.9.12 kuyulu paletlere alınan numuneler

Çalışma distile su ile 1/500 oranında seyreltilmiş Nutrient Broth (NB) (Merck, Almanya) sıvı besiyeri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nutrient agar katı besiyerinde üreyen bakteri kolonilerinden bir miktar alınıp 1/500 NB sıvı besiyeri içerisinde süskrozese edilmiştir. Spektrofotometre ile ölçüm yapılarak 0,5 McFarland bulanıklığına eşdeğer (600 nm'de 0,08-0,1 arası absorbans) bulanıklık elde edilmiştir ($1x10^8$ CFU/ml). Elde edilen bu bakteri süskroze siyonları 1/500 NB ile sulandırılarak $2,5x10^5$ CFU/ml bakteri içeren süskroze siyon elde edilmiştir. Bu solüsyondan, ilgili standartta önerilen ve numunelerin alanlarına (15mm x 15mm, 225 mm^2) uygun miktarda bakteri denk gelecek şekilde, 0,15 ml sıvı alınıp numuneler üzerine bırakılmıştır.

Numuneler nemli ortama sahip 37 °C'lik etüv içerisinde 24 saat boyunca inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonrasında numuneler ve üzerindeki sıvı alınıp SCDLP solüsyonunda hem nötralize edilmiş hem de dilüsyon (1/20) gerçekleştirilmiştir. Bu solüsyondan da 0,02 ml sıvı alınarak drigalski spatülü yardımıyla NA besiyeri yüzeyine ekim işlemi gerçekleştirilmiştir. Ekim yapılmış petriler 37 °C'lik etüv içerisinde 24 saat boyunca inkübe edilmiştir.

4.3.6.Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Örneklerin kimyasal yapısında meydana gelen değişiklerin incelenebilmesi ve takviye malzemelerinin etkisinin net bir şekilde görülebilmesi için FTIR analizleri Şekil 4.10'da gösterilen Perkin Elmer Spectrum 100 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. ATR ünitesindeki elmas kristal üzerine yerleştirilmiş ve 650-4000 cm-1 arasında taranarak spektrumlar elde edilmiştir.



Şekil 4.10. Kullanılan FTIR cihazının genel görünümü

4.3.7.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Örneklerin yüzey morfolojileri SEM analizi ile incelenebilmektedir ve SEM analizi hizmet alımı kapsamında ODTÜ merkez laboratuvarında bulunan Quanta 400F Field Emission markalı cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Test için çekme testi sırasında kopan filmler kullanılmıştır. Analiz öncesinde test örneklerinin yüzeyleri altın-paladyum karışımı ile kaplanmıştır.

4.3.8.Su Buharı Geçiş Hızı (WTR)

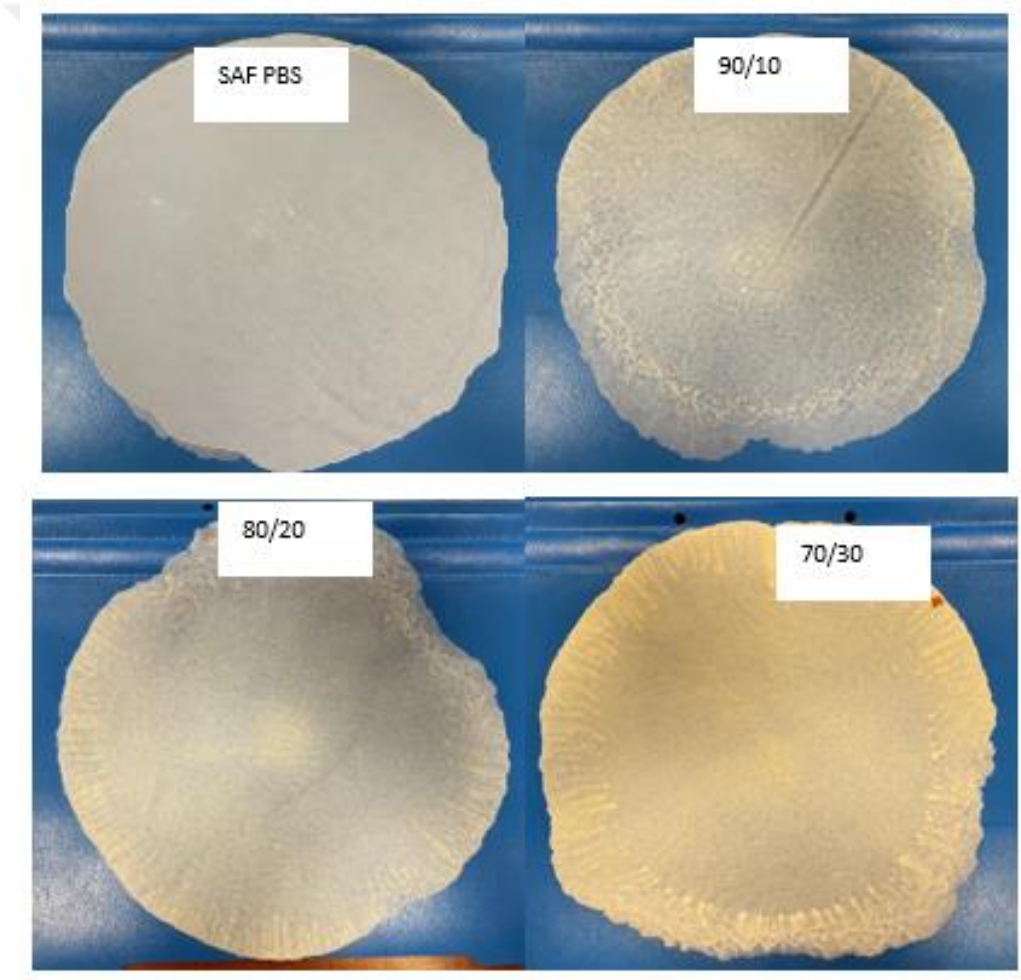
Örneklerin bariyer özelliklerinin testinde Mocon marka su buharı geçirgenlik cihazı kullanılmıştır ve analiz 10 cm çapında dairesel olarak kesilen örnekler ile ASTM D3985 standardına göre yapılmıştır.

5.BULGULAR VE TARTIŞMA

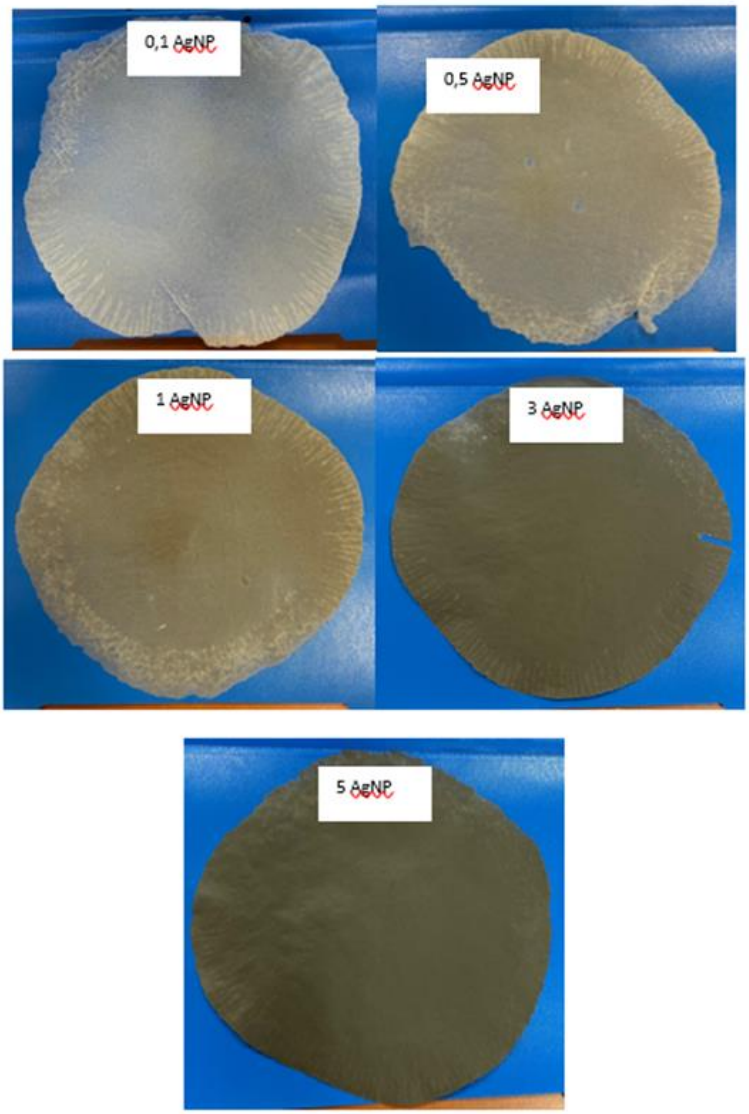
5.1.PBS/NaCAS Polimer Karışımlarının Karakterizasyon Sonuçları

5.1.1.Filmlerin Görsel Özellikleri

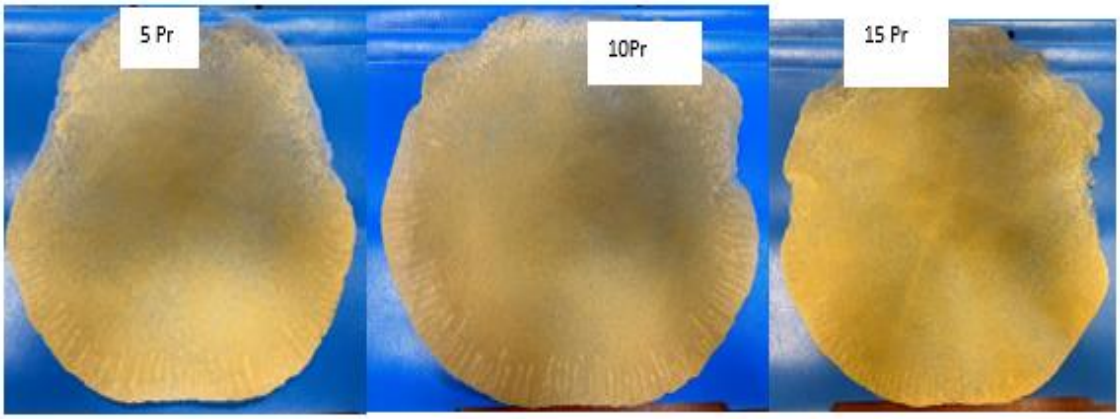
Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te saf PBS, PBS-NaCAS karışımları, PBS/NaCAS/AgNP, PBS/NaCAS/Pr ve PBS/NaCAS/AgNP- Pr karışımlarından elde edilen filmlerin görüntüleri görülmektedir. NaCAS içeriği bu gruptaki filmlerin rengi sarımsı yaparken AgNP filmleri gri renk yapmıştır. Filmlere propolis eklendiğinde ise koyu bir sarı renk elde edilmiştir.



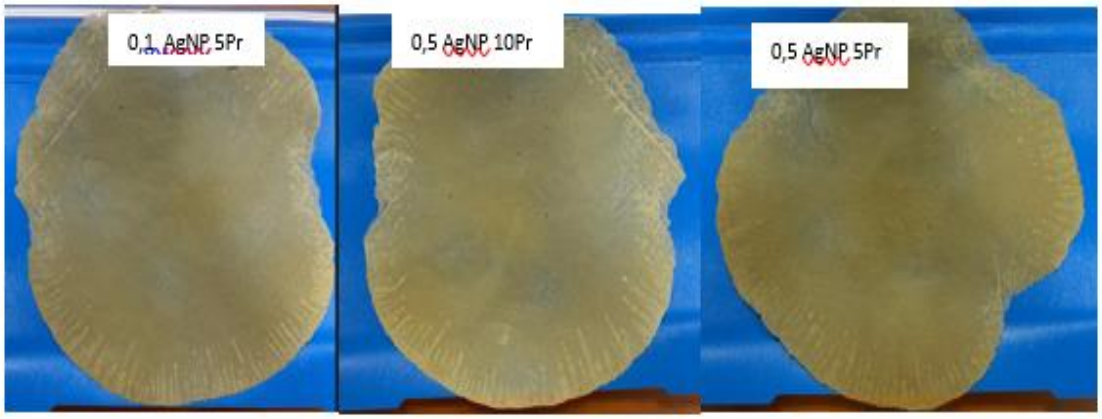
Şekil 5.1. PBS/NaCAS filmleri



Şekil 5.2. AgNP içerikli PBS/NaCAS filmler



Şekil 5.3. Pr içerikli PBS/NaCAS filmler



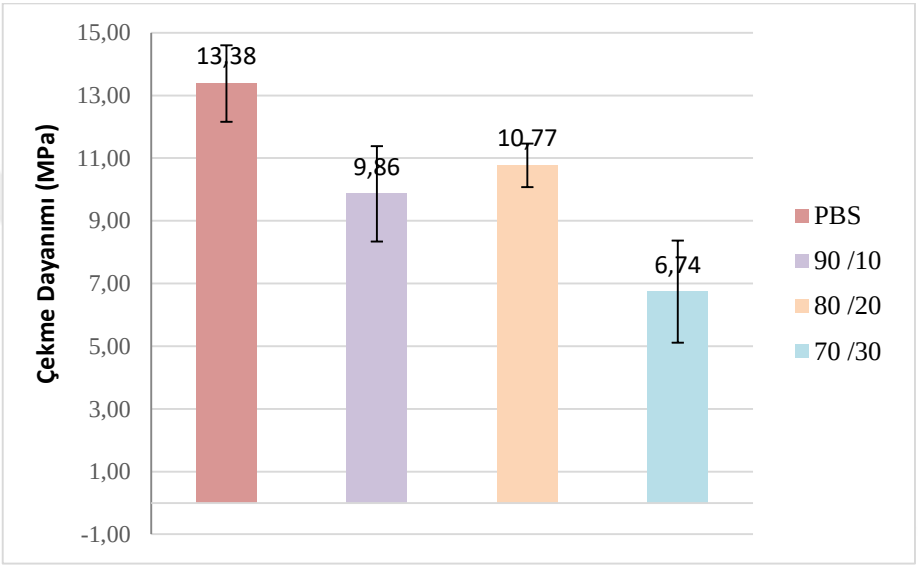
Şekil 5.4. AgNP ve Pr içerikli PBS/NaCAS filmler

5.1.2.Çekme Testi Sonuçları

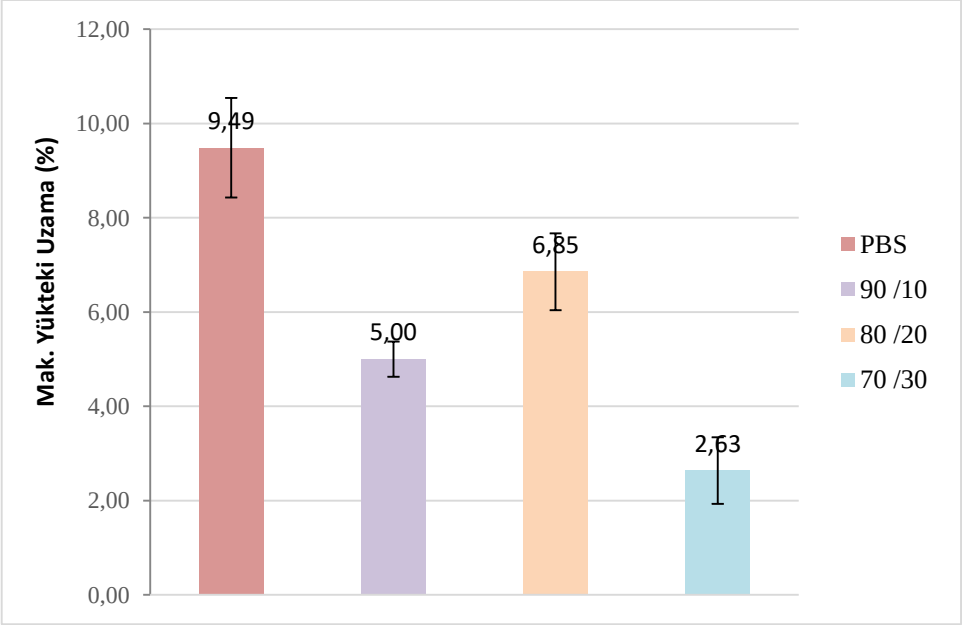
Saf PBS ve karışımların mekanik özelliklerinin incelenmesi için çekme testi uygulanmıştır. Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da sırasıyla üretilen filmlerin çekme dayanımı ve kopmada uzama grafikleri verilmiştir. Saf PBS'in 13,4 MPa olan çekme dayanımı değeri, saf PBS'e kütlece %10, %20 ve %30 oranında NaCAS ilave edilmesiyle 90/10 PBS/NaCAS ve 80/20 PBS/NaCAS örnekleri için sırasıyla 9,9 MPa ve 10,8 MPa değerlerine düşmüştür. 70/30 PBS/NaCAS polimer karışımı 6,7 MPa ile en düşük çekme dayanımı değerini sergilemiştir ve çekme dayanımında %50'lik keskin bir düşüş meydana gelmiştir. Benzer eğilim mak. yükteki uzama (%) değerlerinde de gözlenmiştir.

Şekil 5.6'da verilen mak. yükdeki uzama (%) değerleri PBS'nin, en yüksek uzama değerini vererek sünek bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Saf PBS'nin uzama değeri %9,4, 70/30 PBS/NaCAS polimer karışımının ise %2,6'dır. 80/20 PBS/NaCAS polimer karışımında ise kopmada uzama %6,85'tir. Łopusiewicz ve arkadaşlarının 2021 yılında doğal bir polifenolik antioksidan olan kuersetin ile zenginleştirilmiş PBS tabanlı filmlerin üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili yaptıkları çalışmada kuercetin varlığı, 0.25 pph konsantrasyona kadar PBS filmlerinin çekme dayanımını anlamlı bir şekilde etkilememiş ancak 0.50 pph kuercitin içeren örneğin saf PBS örneğine göre yaklaşık %30 daha düşük bir çekme dayanımı sergilemiştir. Çekme dayanımı değerlerinin azalması, kuersetin eklenmesiyle intramoleküler bağların değişmesine bağlanmış ve hidrofobik bir ajanın PBS tabanlı filmlere eklenmesi PBS filmi içyapısının kesintili hale gelmesine neden olmuştur. Bu durum daha az zincir hareketliliği olan ve dolayısıyla kırılmaya karşı

daha az dirençli bir yapı oluşturmuştur. BioPBS ve üzüm posası (GP) ile eritme ekstrüzyonu-enjeksiyon kalıplama yöntemiyle biyokompozitler üreten Gowman ve arkadaşları (2018) da üzüm posasının BioPBS'ye dahil edilmesi ile matrisin çekme mukavemetinin önemli ölçüde azaldığını belirtmişlerdir. Üzüm posası ve BioPBS arasında ara yüzey etkileşiminin olmaması ve uyumsuz oldukları ifade edilmiştir. NaCAS'ın daha yüksek içeriklerde kullanıldığında mekanik özelliklerin kaybı, malzemedeki heterojenliğin artmasıyla ilişkilendirilebilir (Audic ve Chaufer,2012).



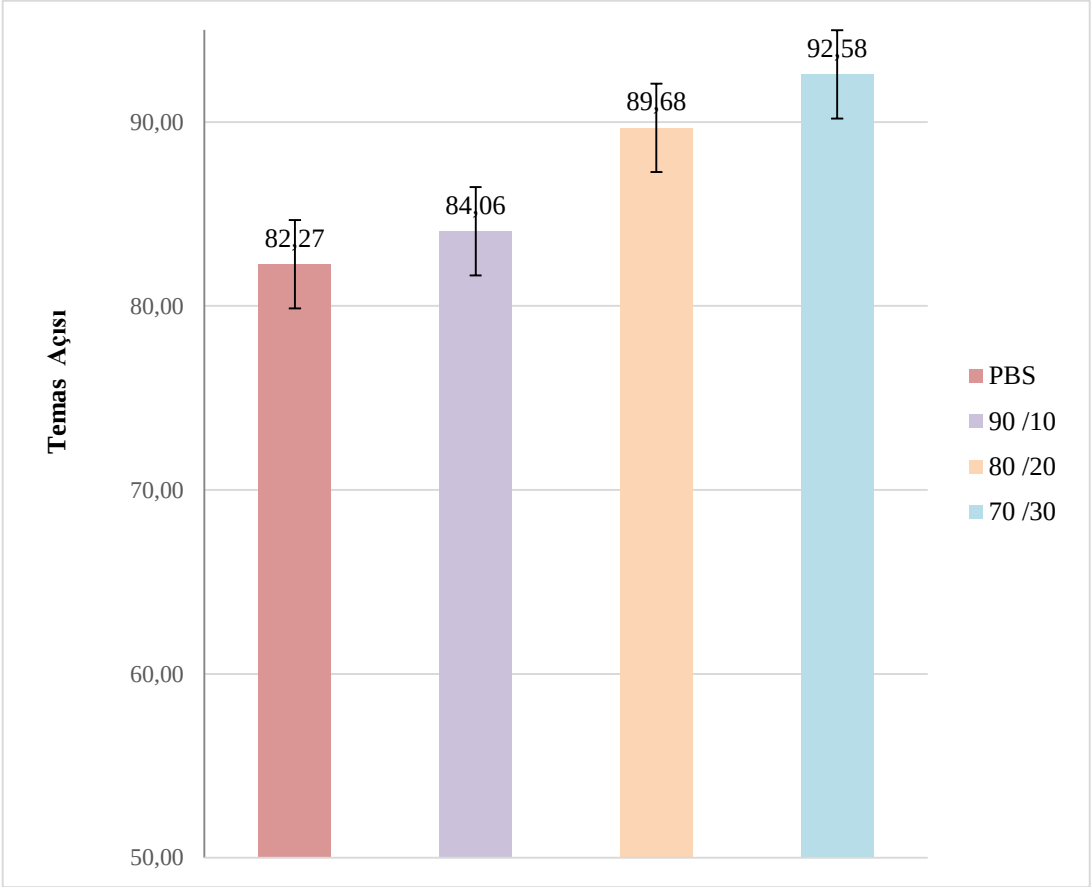
Şekil 5.5. PBS/NaCAS Filmlerin çekme dayanımı değerleri



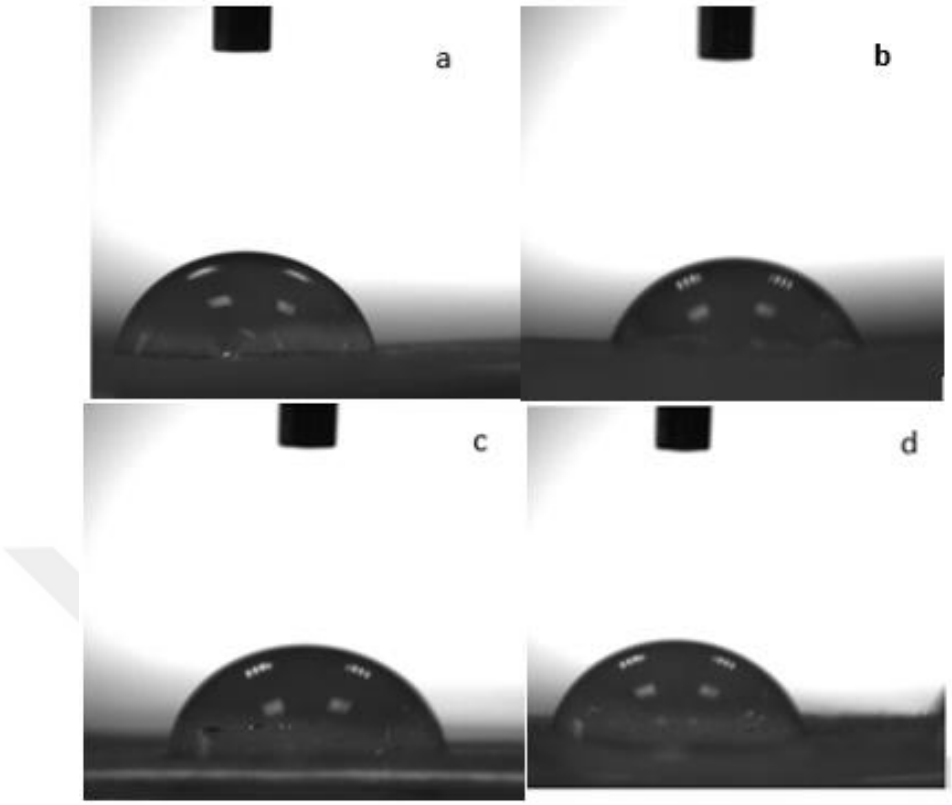
Şekil 5.6. PBS/NaCAS filmlerin max. dayanımdaki uzama değerleri

5.1.3.Temas Açısı Ölçümleri

Şekil 5.7'de PBS-NaCAS film grubunun temas açılarının bileşime bağlı değişim grafiği verilmiştir. PBS filmi temas açısı 82,27° olarak ölçülmüştür. PBS'e eklenen NaCAS miktarı arttıkça (%10, %20 ve %30) temas açılarının arttığı görülmüştür. En yüksek temas açısı değeri 92,58° ile %30 NaCAS içeren filmlerde elde edilmiştir. Şekil 5.8'de filmlerin temas açılarının görüntüleri verilmiştir. Tüm film yüzeylerin yüzey suyu itici özellikleri incelendiğinde PBS/NaCAS film karışımlarının temas açısı değerleri saf PBS göre karışımların daha hidrofobik olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.7. PBS/NaCAS filmlerinin temas açısı değerleri



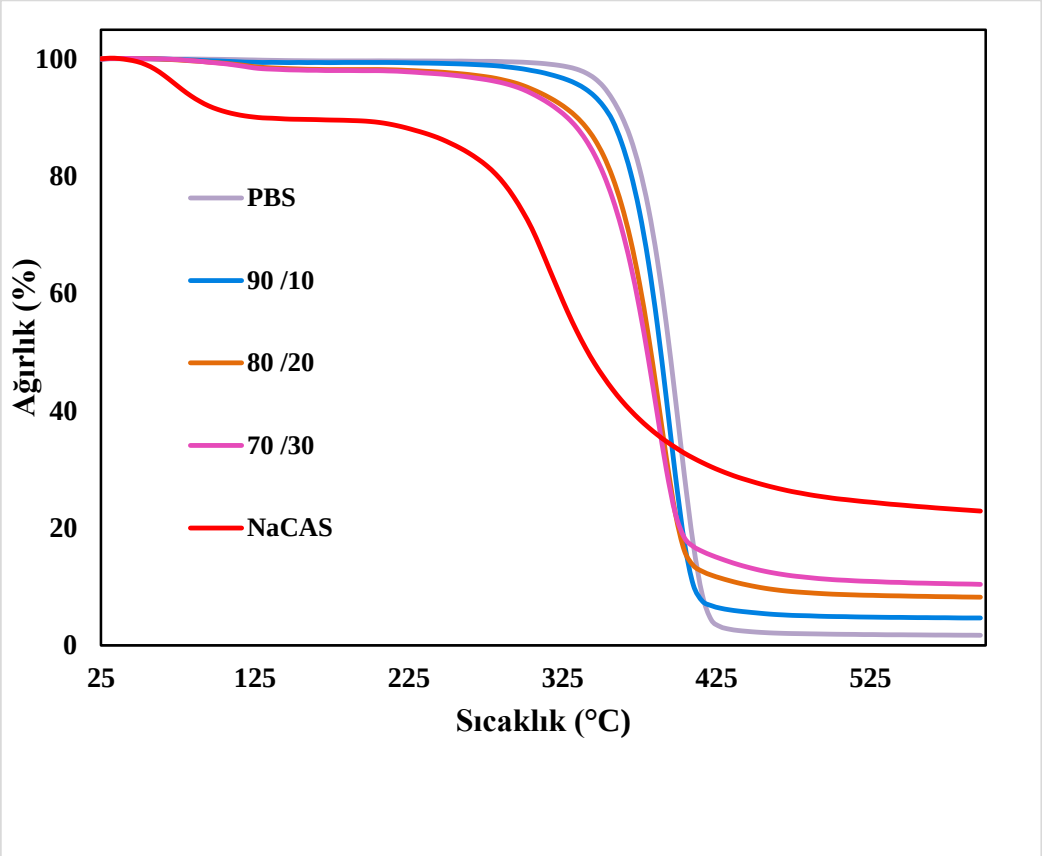
Şekil 5.8.PBS-NaCAS filmlerinin temas açısı görüntüleri (a)PBS; b)90/10; c)80/20; d)70/30)

5.1.4.Termogravimetrik Analiz (TGA)

Saf polimer ve karışımların ısıl kararlılıkları TGA ile incelenmiştir. Polimerlerin ısıl kararlılığı hidrojen, van der Waals bağları, dipol-dipol gibi etkileşimlere bağlıdır. Belirli bir süre ve sıcaklıkta makromoleküllerin ve düşük moleküler ağırlıklı moleküllerin bozunmasıyla ilişkilidir. Malzemeye verilen ısıl enerji, bağ enerjisinden yüksek olduğunda zincir kopması ve ilgili bağların ayrışmaları başlar (Mohsin vd., 2011; Sirocic vd., 2017). Şekil 5.9'da saf PBS, saf NaCAS ve karışımların TGA eğrileri görülmektedir. Tablo 5.1'de ise bu eğrilerden elde edilen sonuçlar yer almaktadır. TGA sonuçları örneklerin %5 ve %50'sinin bozunduğu sıcaklıkları, maksimum bozunma sıcaklıklarını ve 600 °C'deki kalıntı miktarı verilerini içermektedir.

Saf PBS yaklaşık olarak 346 °C'de başlayan tek basamaklı ısıl bozunma sergilemiştir. NaCAS için TGA eğrisinde iki aşamalı bozunma gözlenmektedir. Bu bozunmaların yaklaşık olarak 80 °C'de su buharlaşması ile başladığı ve yaklaşık 340 °C elde edilen maksimum sıcaklığın NaCAS'ın bozunma sıcaklığına denk geldiği düşünülmektedir.

Proteinin bozunma sıcaklığının 300 °C'nin üzerinde olduğu ve bu sıcaklıkta bozunma molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının kopmasıyla açıklanmıştır (Arrieta ve diğerleri,2013). 600 °C sıcaklıkta PBS'nin kalıntı miktarı %1,3, NaCAS'ın kalıntı miktarı ise %22,8 olarak görülmüştür. PBS ile karıştırılan NaCAS miktarı arttıkça kalıntı miktarı da artmıştır. Karışımlar arasındaki 70/30 PBS/NaCAS polimer karışımı, %11,2 değeri ile maksimum kalıntı miktarını vermiştir.



Şekil 5.9. Saf PBS, NaCAS ve PBS/NaCAS karışımlarının ısıl bozunma eğrileri

%10 NaCAS içerikli bileşimde PBS filmine göre, ısıl dayanımın az da olsa azaldığı, daha erken bozunmaya başladığı, Tablo 5'te verilen %5 ve %50 bozunma sıcaklıklarından görülebilir. PBS içerisindeki NaCAS oranı %30'a arttığında, bu bileşimdeki filmin PBS filmine göre daha önce bozunmaya başladığı açıkça görülmektedir. Çünkü PBS filmin %5 ve %50 bozunduğu sıcaklıklar, 346°C ve 388 °C iken, %10 NaCAS ilavesiyle 287 °C ve 373 °C olmuştur. PBS/NaCAS filmlerinde NaCAS ilavesi filmlerin daha erken ısıl bozunmaya başladığını göstermektedir.

Tablo 5.1. PBS/NaCAS filmlerin ısıl bozunma sıcaklıkları ve 600°C'de % kalıntı sonuçları

Örnek	T_{d5} (°C)	T_{d50} (°C)	T_{max-1} (°C)	Kalıntı Miktarı (600 °C) %
PBS	346,3	389,5	394,9	1,3
NaCAS	76,6	341,2	316,9	22,8
90 /10	338,7	388,2	393,2	5,9
80 /20	307,7	384,4	390,7	6,0
70 /30	286,7	373,5	380,6	11,2

5.1.5.Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Saf PBS, NaCAS ve karışımlarının ısıl özelliklerinin incelenmesi için DSC ölçümleri yapılmıştır. Analiz sonucunda cihazdan alınan verilerden; erime sıcaklıkları (Tm), kristalizasyon sıcaklıkları (Tc) ve entalpi değerleri (ΔH) belirlenmiş ve denklik 4.1'e göre yüzde kristalinite değerleri (%Xc) hesaplanmıştır. DSC termogramlarından elde edilen sonuçlar ise Tablo 5.1'de özetlenmiştir. Saf PBS'in erime sıcaklığı (Tm) 116 °C olarak belirlenmiştir. Ayrıca, DSC analizleri sonucunda saf PBS'in erime entalpisi (ΔHm) 55,4 J/g olarak bulunmuştur. PBS'e ilave edilen artan miktardaki NaCAS ile Tc ve Tm değerleri çok fazla değişmemiştir. % Xc değerlerinde ise %10, %20 ve %30 NaCAS eklenmesi ile %4,6 ,%4,9 ve %6,8'lik bir artma gözlenmiştir. PBS'nin yaklaşık 74 °C olan kristalizasyon sıcaklığı (Tc), NaCAS ile karıştırılması sonucu bir düşüş göstermiştir. Benzer bulguları Lignin nanoparçacıkları (LN) ve Trans-sinnamaldehit (CN)'in PBS matrisine dahil edilmesi ile Nuamduang ve arkadaşları (2024) elde etmiştir. LN ve CN serbest hacmi azaltarak polimere daha fazla kristalin özellik kazandırmıştır. Böylece yüzde kristalinite degeri (% Xc) artmıştır. Bu değişiklikler, malzemelerin mikroyapısı ve mekanik özellikleri üzerinde de etkili olmuştur.

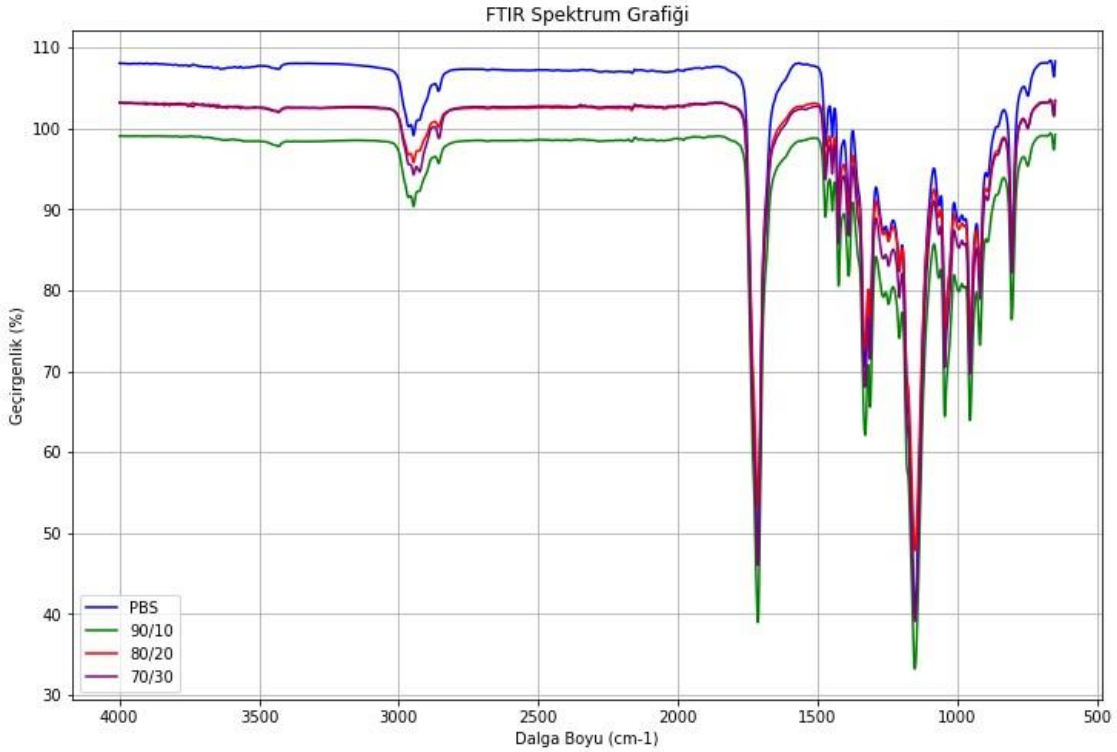
Tablo 5.2. PBS/NaCAS polimer karışımlarının DSC analiz verileri

Örnek	T_g (°C)	T_{cc-1} (°C)	T_{m1} (°C)	T_c (°C)	T_{cc-2} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)	Kristalinite (% Xc)
PBS	-	100,5	120,7	73,6	100,4	115,7	55,4	19,7
90 /10	23,7	99,1	118,7	72,3	97,0	116,0	55,1	24,3
80 /20	28,4	97,3	116,6	69,7	100,4	114,9	49,7	24,6
70 /30	29,1	98,5	119,0	71,4	103,6	116,8	47,0	26,5

5.1.6.Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Tez çalışması kapsamında kullanılan saf PA11, saf PBS ve karışımlarının kimyasal yapıları hakkında bilgi edinmek amacı ile FTIR analizi yapılmıştır. Analiz sonucu elde edilen FTIR spektrumları Şekil 5.10'da verilmiştir. PBS'in fonksiyonel gruplarını gösteren pikler spektrumda görülen karakteristik piklerdir. 3437 cm^{-1} civarındaki O-H gerilme bandı ve 1715 cm^{-1} civarındaki C=O gerilme bandı dikkat çekicidir ve PBS'in kimyasal yapısındaki belirgin fonksiyonel grupları işaret etmektedir. PBS, polimerizasyon koşullarına bağlı olarak hidroksil ve karboksil terminalli zincirler gösteren bir kondensasyon biyopolimeridir ve 2800 ile 3000 cm^{-1} arasındaki bölge C–H germe bölgesini temsil eder. 1710–1720 cm^{-1} arasındaki tepe, poli(bütilen sükksinat)ın varlığında C=O bağlarının varlığını gösterirken 900 ile 1149 cm^{-1} arasındaki bölge, C–O bağ gerilmesi ile ilişkilidir. 1153 cm^{-1} 'deki bant, hidroksil gruplarının C–O bağ eğilmesi ile ilişkilendirilmiştir (Ayu ve diğ., 2018)

O-H gerilme (3400-3500 cm^{-1}), C-H gerilme (2900-3000 cm^{-1}) ve C=O gerilme (1700-1750 cm^{-1}) bantlarındaki değişiklikler, NaCAS'in kimyasal yapıyı nasıl etkilediğini göstermektedir, yapıya eklenen NaCAS yeni piklerin ortaya çıkmasına veya mevcut piklerin yoğunluklarının değişmesine neden olabilir. PBS'ye ilave edilen NaCAS ile oluşan etkileşim H gerilme bantlarında 2934 cm^{-1} ,2858 cm^{-1} ve 2855 cm^{-1} şeklindedir. NaCAS'in yüksek oranlarda eklenmesi özellikle O-H ve C=O gerilme bantlarında (3439 cm^{-1} ve 1713 cm^{-1}) belirgin değişikliklere yol açmamıştır.

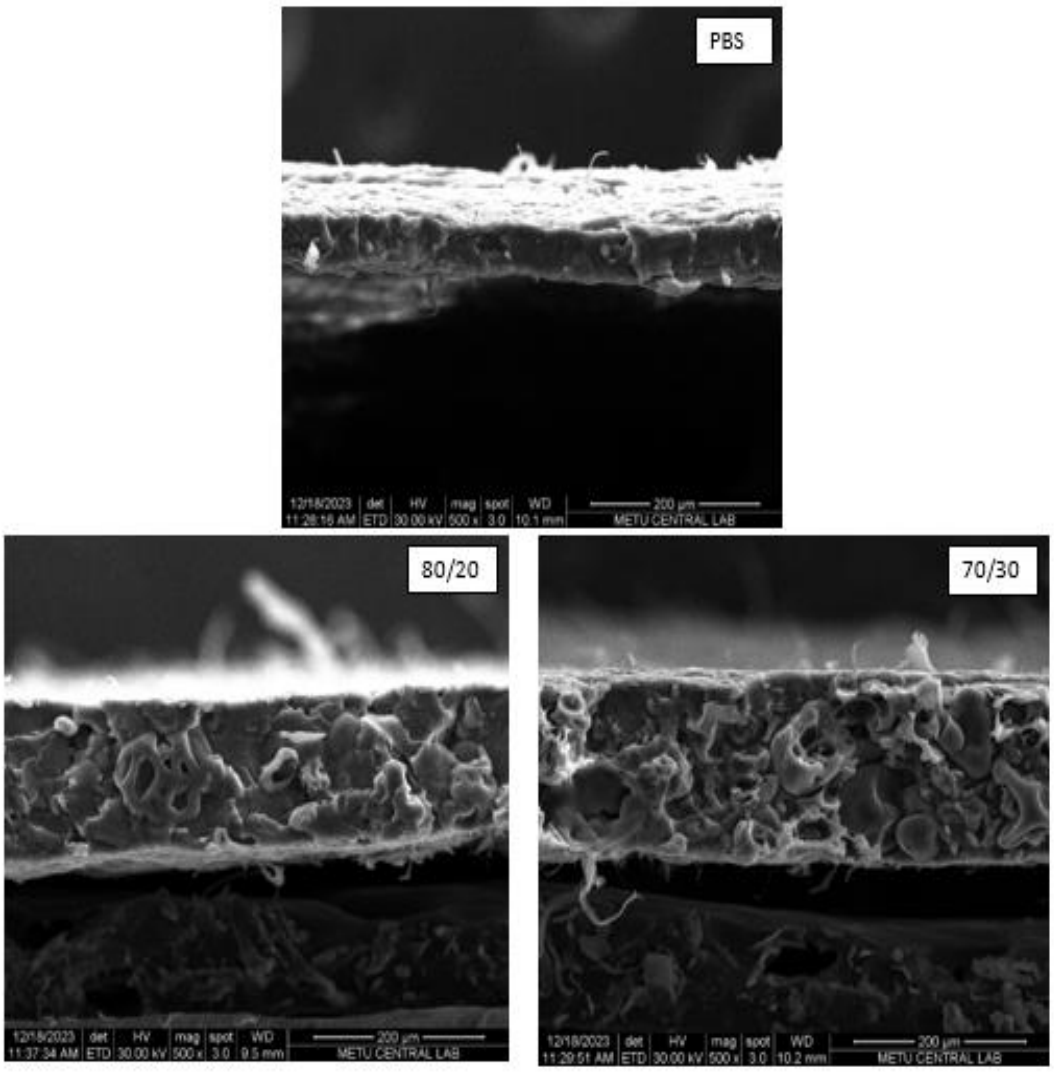


Şekil 5.10. PBS/NaCAS karışımlarının FTIR spektrumları

5.1.7.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

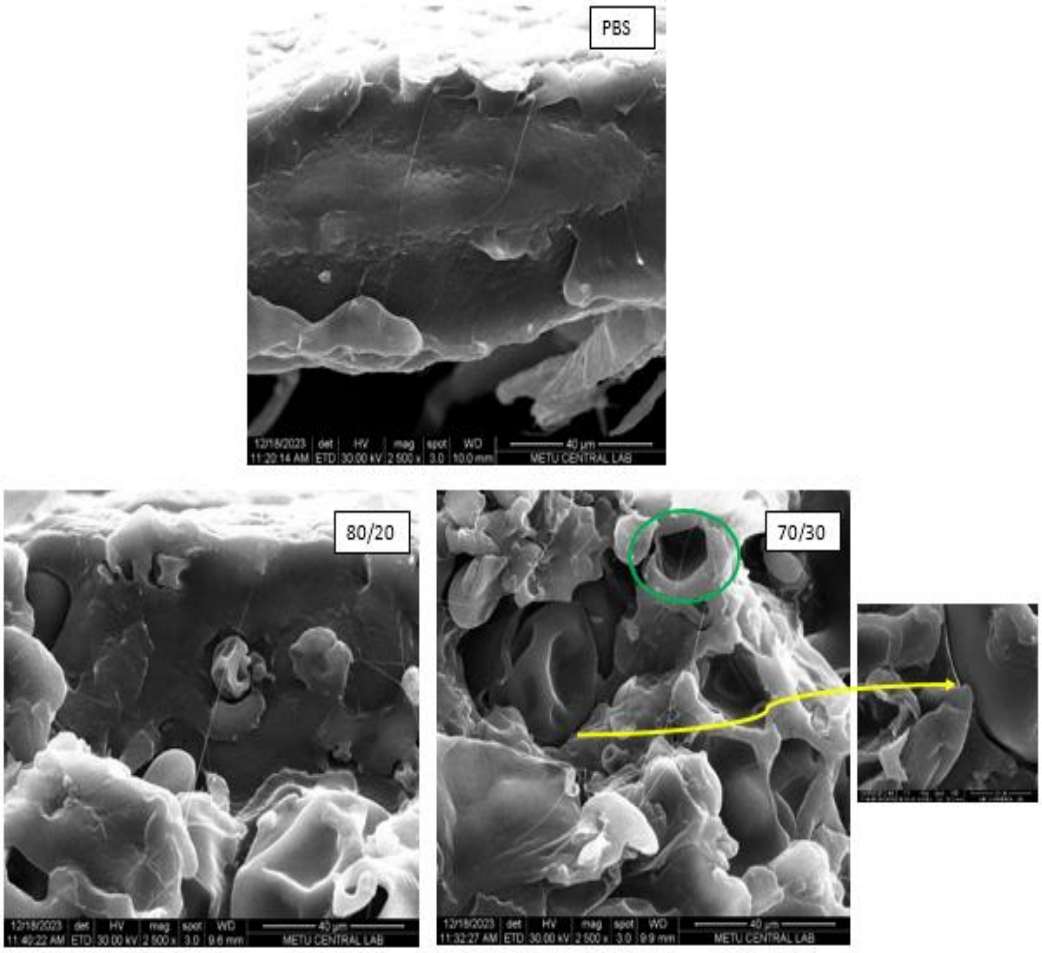
Bir film yüzeyinin homojen olması, genellikle filmin yapısal bütünlüğünün bir işareti olarak kabul edilir ve SEM ile elde edilen görüntüler, film yüzeyinin homojenliği hakkında bilgi sağlamaktadır. Polimer karışımlarında iyi dağılımın ve bileşenlerin arayüzey yapışmalarının iyi olması filmlerin mekanik özelliklerini olumlu yönde etkilemektedir (Wang vd., 2004).

Örneklerin morfolojik özellikleri üzerindeki etkisini anlamak amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. NaCAS içeren filmlerin SEM ile farklı büyütmelerde elde edilen yüksek çözünürlüklü mikrografları Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'de gösterilmiştir. Saf PBS film yüzeyinin nispeten homojen ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. PBS'e eklenen NaCAS ile filmler heterojen bir yapıya dönüşmüş ve bu yapı nedeniyle mekanik testler olumsuz yönde etkilenmiştir. SEM mikrograflarına bakıldığında, %20 NaCAS ve %30 NaCAS bileşimlerinin daha az homojen ve daha pürüzlü olduğu görülmektedir ve polimer matris içinde iyi bir dağılım göstermedikleri görülmektedir. SEM sonuçları çekme testi sonuçlarını desteklemektedir, mekanik özelliklerinde kayıplar vardır.



Şekil 5.11. Saf PBS ve PBS/NaCAS karışımlarının SEM mikrografları (x500-200 µm)

SEM görüntülemesi çekme testi sırasında kopan filmlerin kesit alanından gerçekleştirilmiştir ve SEM görüntülerinden görüleceği üzere, PBS koparken lifli görünümdedir. PBS'e NaCAS eklenmesi heterojen bir faz morfolojisine yol açmıştır. 80/20 PBS/NaCAS karışımı daha bütüncül gözükmektedir. Ancak buna rağmen her iki orandaki numunelerde boşluklar ve topaklanmalar görülmektedir. Şekil 5-12'de film karışımlarının x2500 oranındaki büyütmesindeki boşluklar net olarak yer almaktadır. Bütüncül faz kırılgan bir yapı sergilemiştir ve yapıya NaCAS girdiğinde ve miktarı arttığında NaCAS'ın karışamadığı ve topaklanmaların olduğu görülmüştür.



Şekil 5.12. Saf PBS ve NaCAS karışımlarının SEM mikrografları (x2500-40 µm)

Benzer bulgular PBS/üzümposası, PBS/miscanthus kompozitlerinde, PLA/kenaf kompozitlerinde, PHBV/kenaf kompozitlerinde, PHBV/PLA/miscanthus kompozitlerinde, PBS/bambu kompozitlerinde, PBS/kenaf lif kompozitlerinde ve PP/bioflour kompozitlerinde görülmüştür. Zayıf arayüzey yapışması, matristen ayrılma oluşturabilir ve bu kırık yüzey morfolojisinde görülebilir (Gowman ve diğ.,2018).

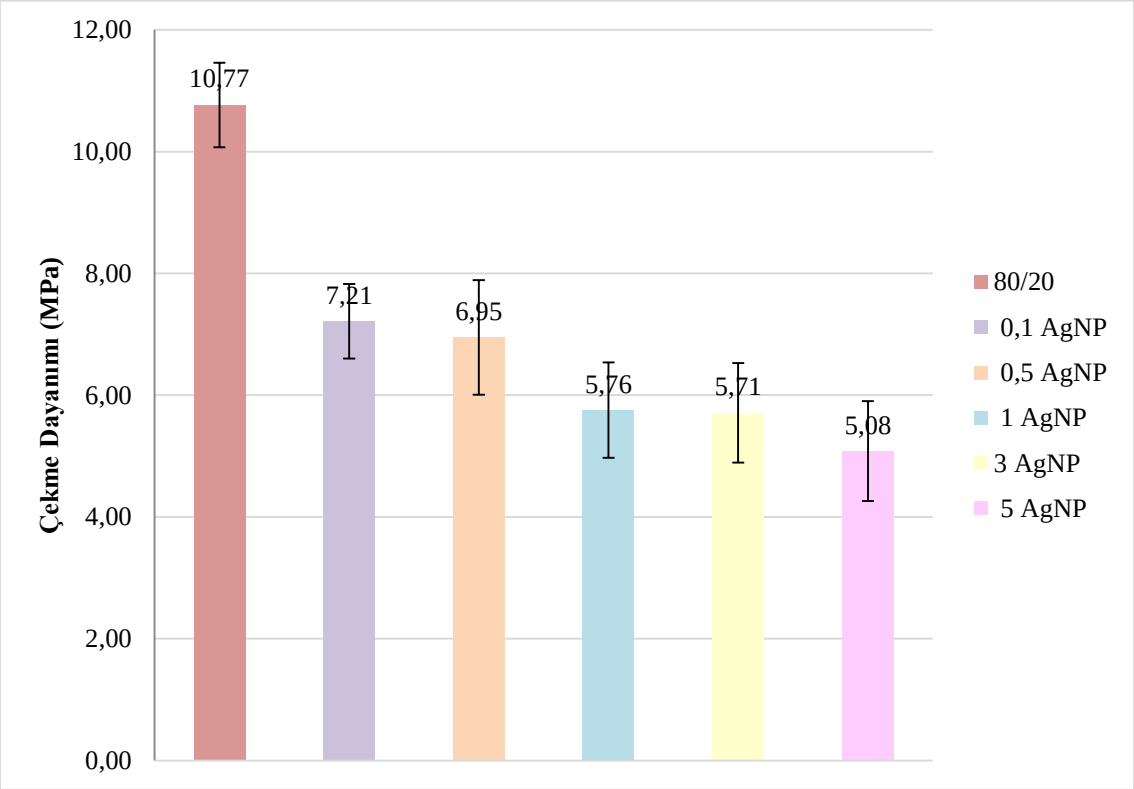
5.2.PBS/NaCAS/AgNP, PBS/NaCAS/Pr ve PBS/NaCAS/AgNP/Pr Karışımlarının Karakterizasyon Sonuçları

PBS/NaCAS karışımlarında mekanik özellikler, morfolojik özellikler ve ısıl özellikler bir arada değerlendirildiğinde, antibakteriyel özellik geliştirme çalışmaları için 80/20 PBS/NaCAS bileşimi ile devam edilmesine karar verilmiştir.

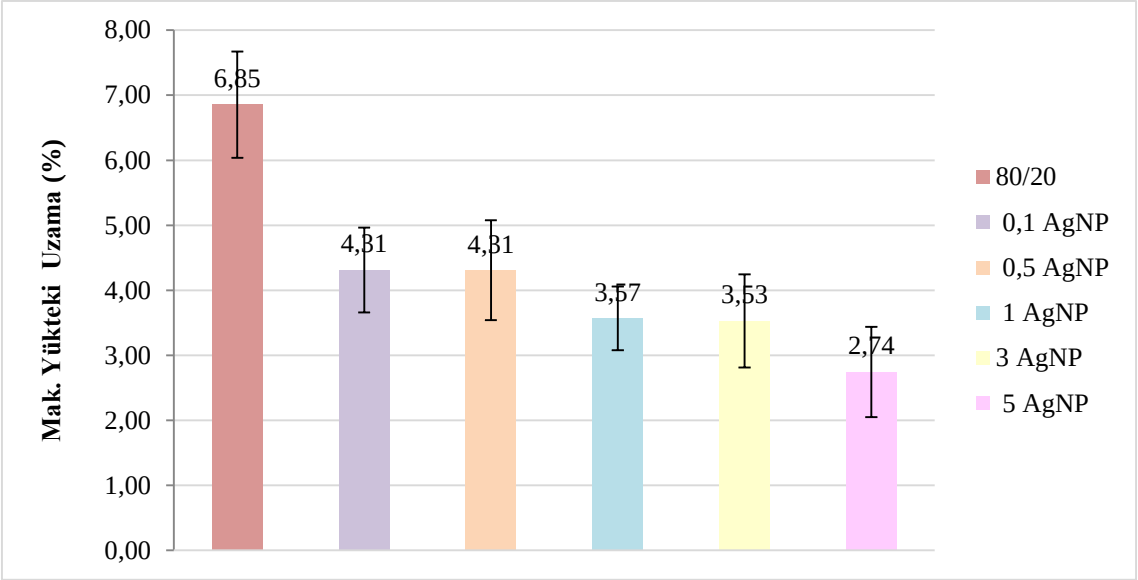
5.2.1.Çekme Testi Sonuçları

AgNP, Pr ve AgNP-Pr karışımlarının 80PBS/20NaCAS bileşimine eklenmesi ile üretilen örneklerin mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimlerin incelenmesi amacıyla çekme testleri gerçekleştirilmiştir.

80PBS/20NaCAS/AgNP filmlerin maksimum çekme dayanımı (MPa) ve mak. yükdaki uzama (%) grafikleri sırasıyla Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'de gösterilmiştir. PBS/NaCAS karışımına artan miktarlarda AgNP ilavesiyle çekme dayanımı ve mak. yükteki uzama değerleri düşüş göstermiştir. Karışımda 10,77 MPa olan çekme dayanımı kütlece %5 AgNP ilavesiyle 5,08 MPa'a düşmüştür. Max. dayanımdaki uzama değerlerinde de benzer bir eğilim gözlemlenmiştir. Karışımın uzaması %6,8 iken; %0,5 AgNP eklendiğinde bu değer %4,31'e düşmüş ve artan AgNP ile de %2,7'lere kadar azaldığı görülmüştür.

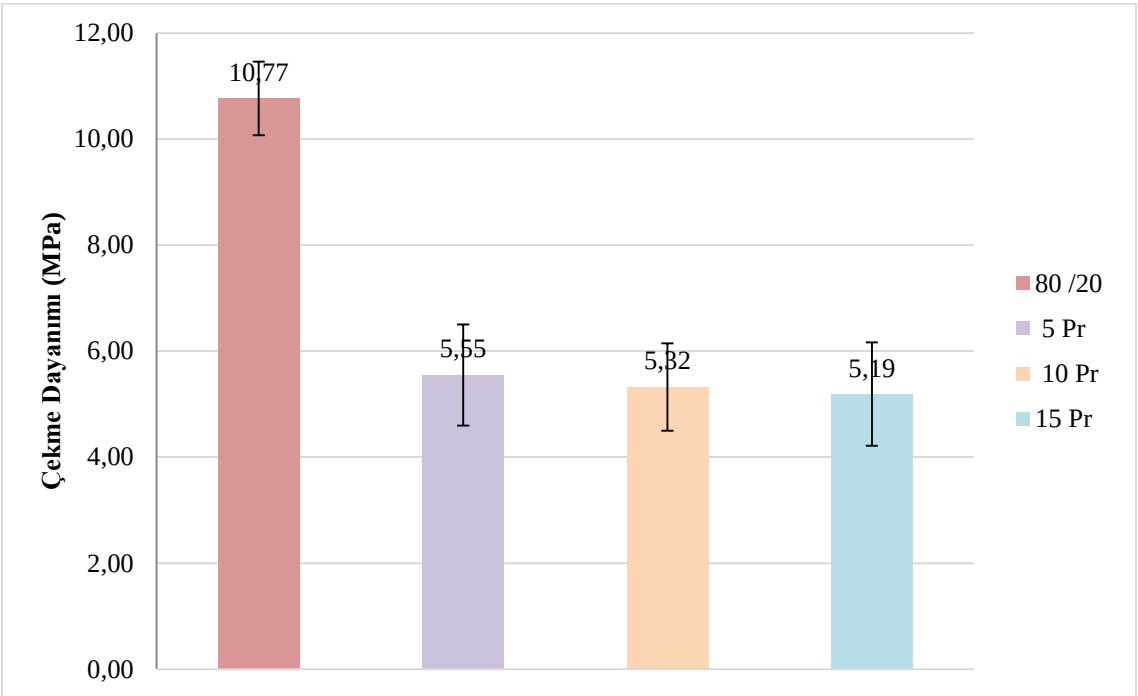


Şekil 5.13. 80PBS/20NaCAS/AgNP filmlerin mak. çekme dayanımı grafiği

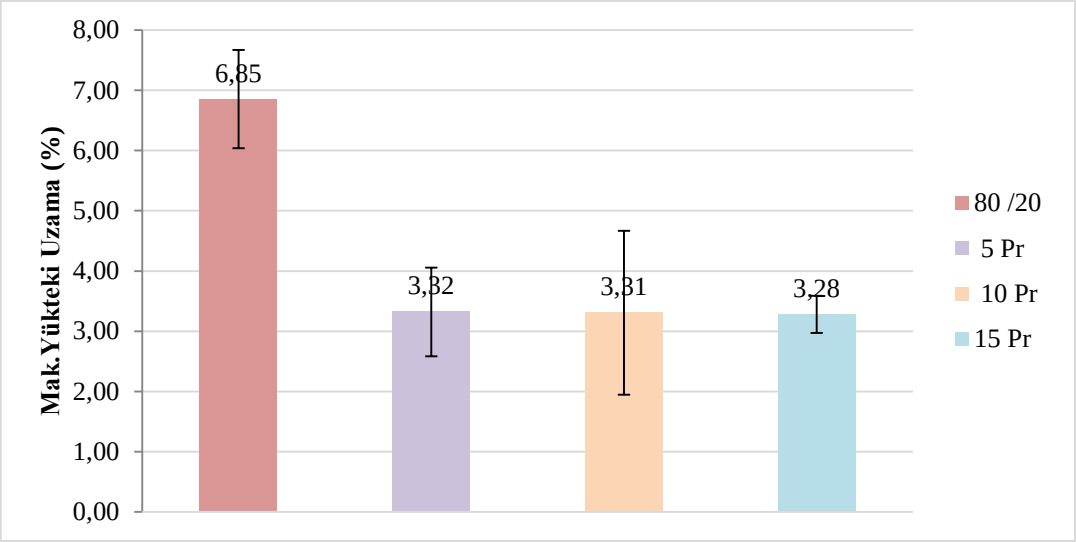


Şekil 5.14. 80PBS/20NaCAS/AgNP filmlerin uzama grafiği

80PBS/20NaCAS/Pr filmlerin çekme dayanımı grafiği Şekil 5.15'de gösterilmiştir.80PBS/20NaCAS örneğinin 10,77 MPa olan çekme dayanımı değeri, kütlece %5, %10 ve %15 oranında Pr ilave edilmesiyle için sırasıyla 5,55 MPa, 5,32 MPa ve 5,19 MPa değerlerine düşmüştür. PBS/NaCAS filmine max. yükteki uzama değerinde (Şekil 5.16) yaklaşık %48 oranında bir azalma göstermiştir.

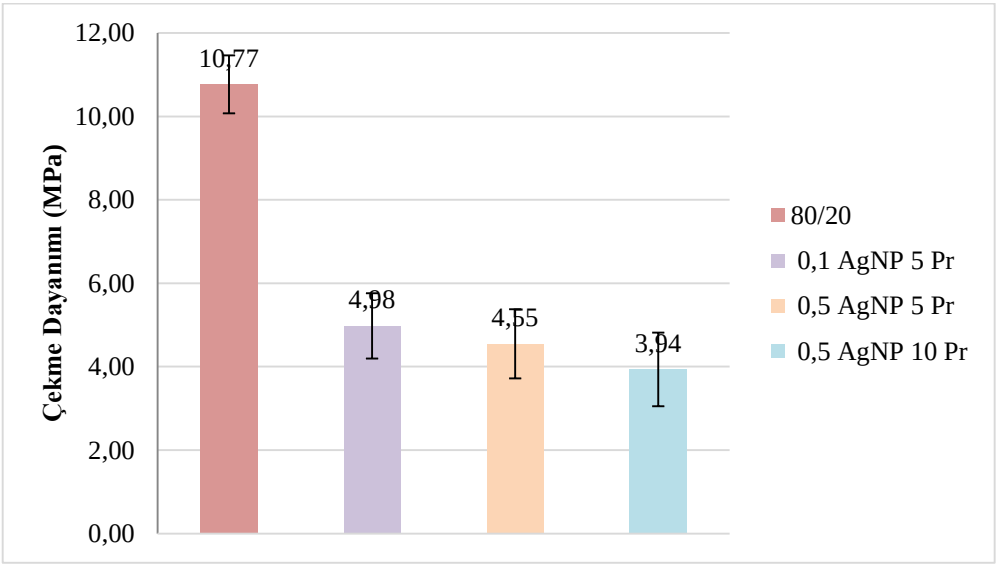


Şekil 5.15.80PBS/20NaCAS/Pr filmlerin mak. çekme dayanımı grafiği

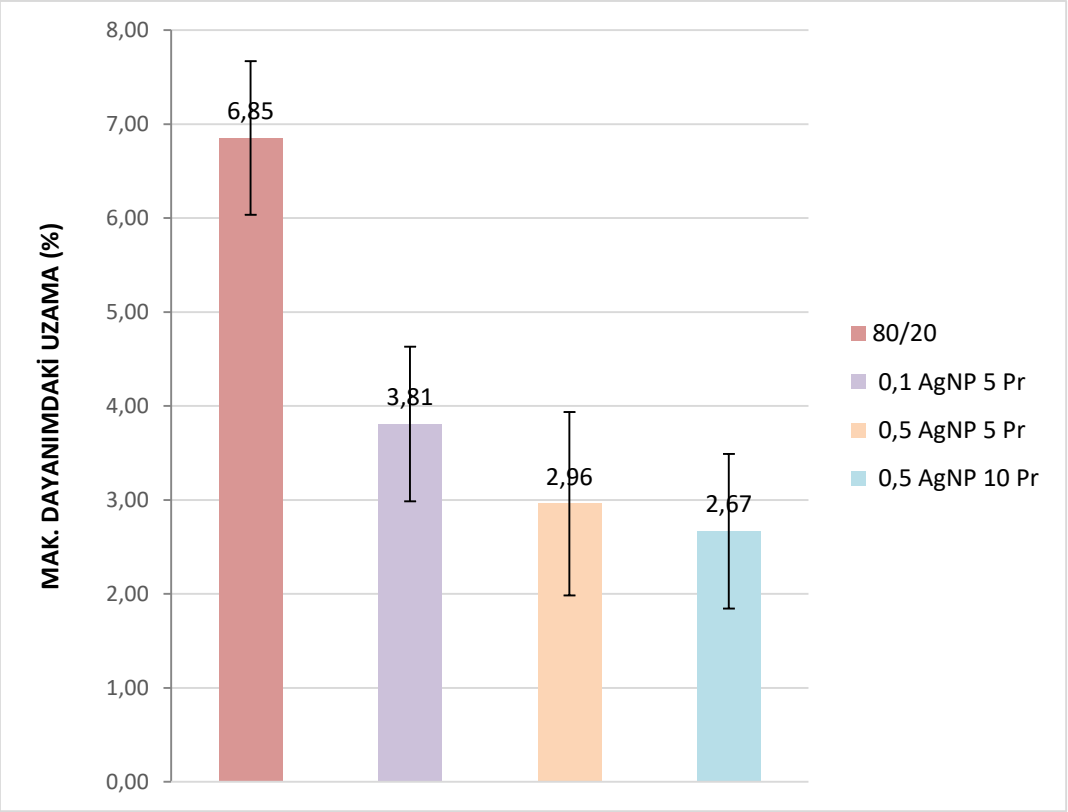


Şekil 5.16.80PBS/20NaCAS/Pr filmlerin uzama grafiği

Şekil 5.17 ve 5.18'de AgNP ve Pr içeren 80PBS/20NaCAS karışımlarının mekanik özelliklerinde gerçekleşen değişimler verilmiştir. Çekme dayanımı grafiğinden de görüleceği üzere; polimer karışımına farklı oranlardaki AgNP ve Pr'nin birlikte ilavesi, karışımın çekme dayanımı değerini önemli ölçüde azaltmıştır. Ağırlıkça %0,1-0,5 oranlarında AgNP ve %5 ve %10 Pr takviyesi yapılan PBS/NaCAS karışımının 10,77 MPa'lık mak çekme dayanımı değeri, takviyeler sonucu 3,94 MPa olarak %63,4'lük bir azalış göstermiştir. Benzer eğilim max. yükte uzama değerinde de görülmüştür.0.5 AgNP-10 Pr eklenmesi ile %2,67 uzama değeri elde edilmiştir.



Şekil 5.17.80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr filmlerin mak. çekme dayanımı grafiği

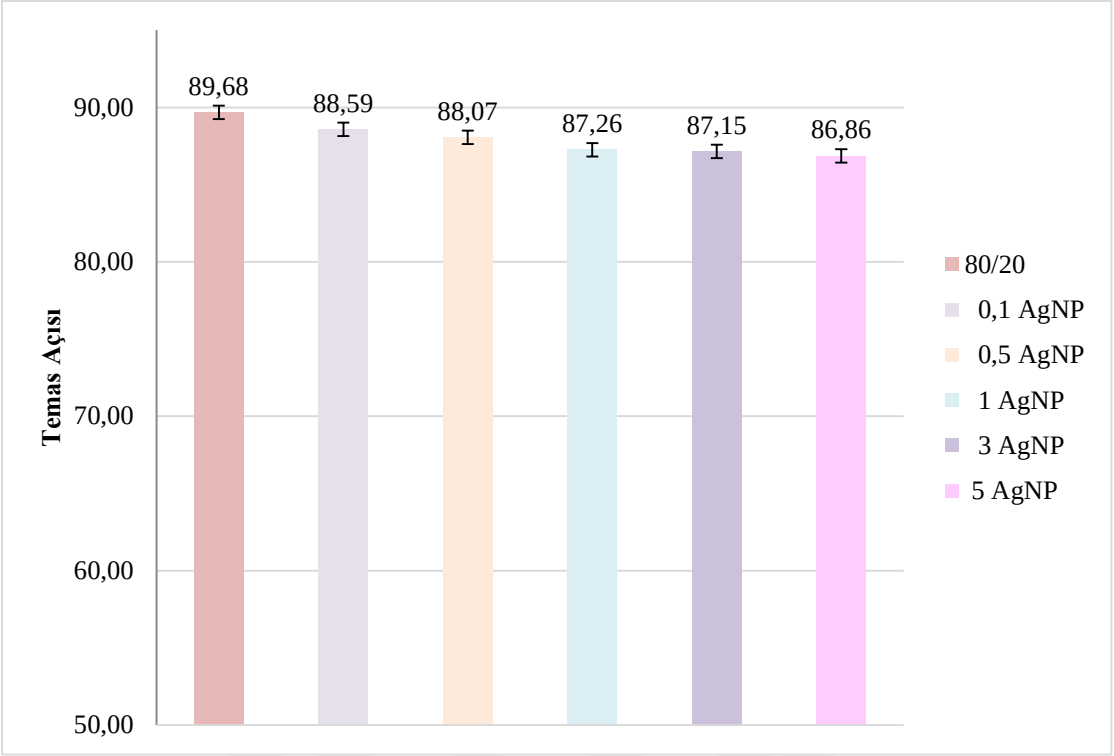


Şekil 5.18.80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr filmlerin uzama grafiği

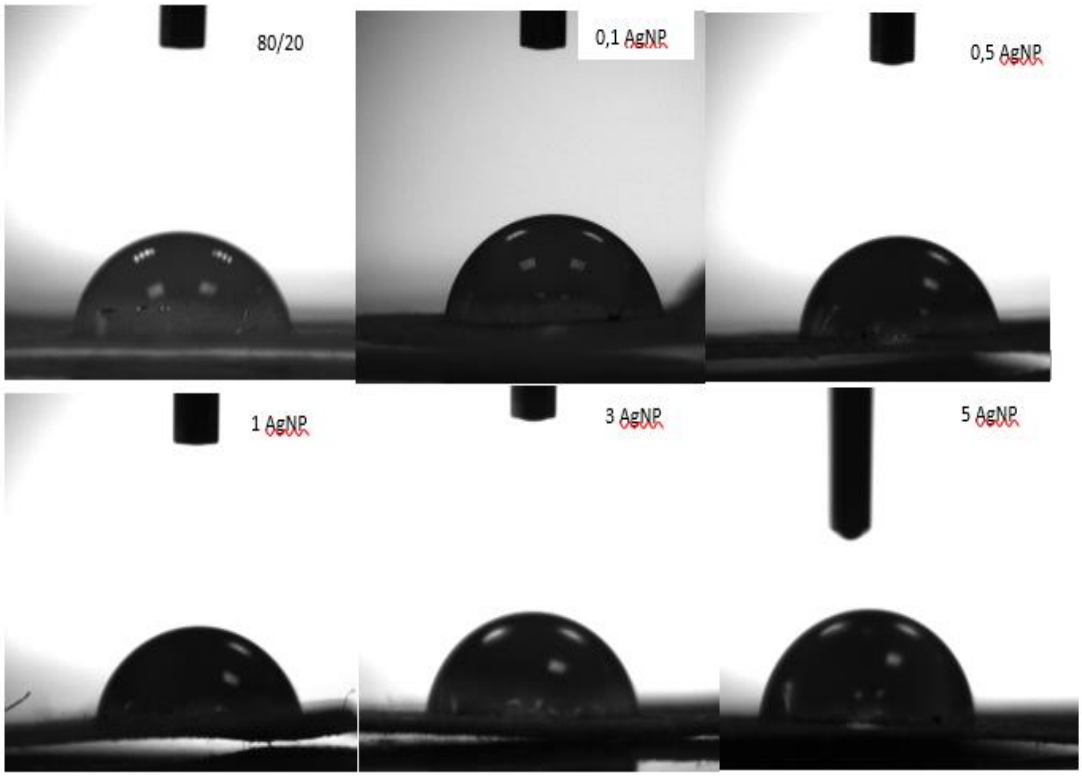
Çekme dayanımı grafiklerinden de görüleceği gibi AgNP, Pr ve karışımları ile PBS/NaCAS takviye edildiğinde PBS/NaCAS karışımının çekme dayanımını ve mak. yükteki uzama miktarı azalmıştır.

5.2.2.Temas Açısı Ölçümleri

Şekil 5.19'da 80PBS/20NaCAS filmlerin temas açılarının AgNP bileşime bağlı değişim grafiği verilmiştir. 80PBS/20NaCAS filmin temas açısı değeri yaklaşık 90° olarak hesaplanmıştır. Filmlere AgNP eklendiğinde yüzey hidrofobikliği azalmış, 0,1AgNP, 0,5AgNP, 1 AgNP, 3 AgNP ve 5 AgNP filmleri için açı değerleri sırasıyla 88,59°-88,07°-87,26°-87,15° ve 86,86° olmuştur. Şekil 5.20'de filmlerin temas açılarının görüntüleri verilmiştir.

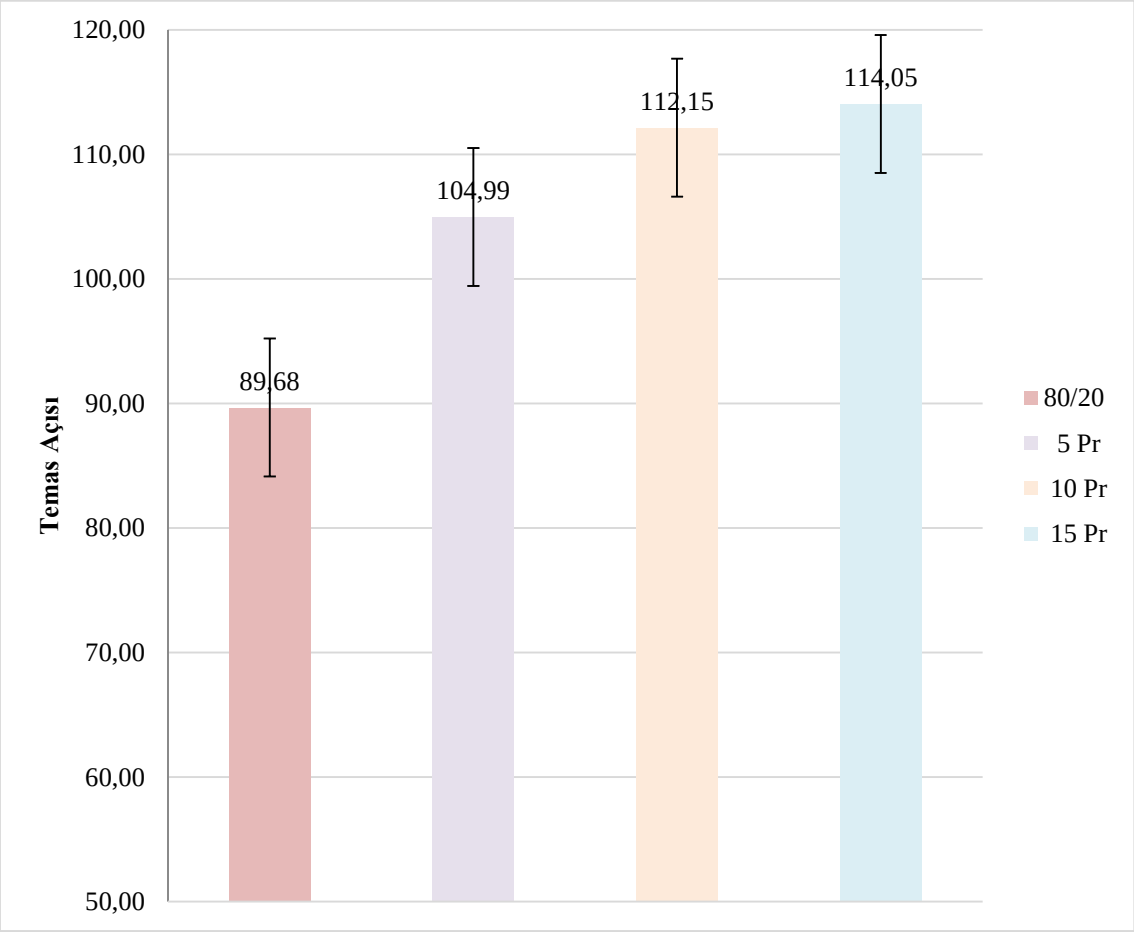


Şekil 5.19.80PBS/20NaCAS/AgNP filmlerinin temas açısı grafiği

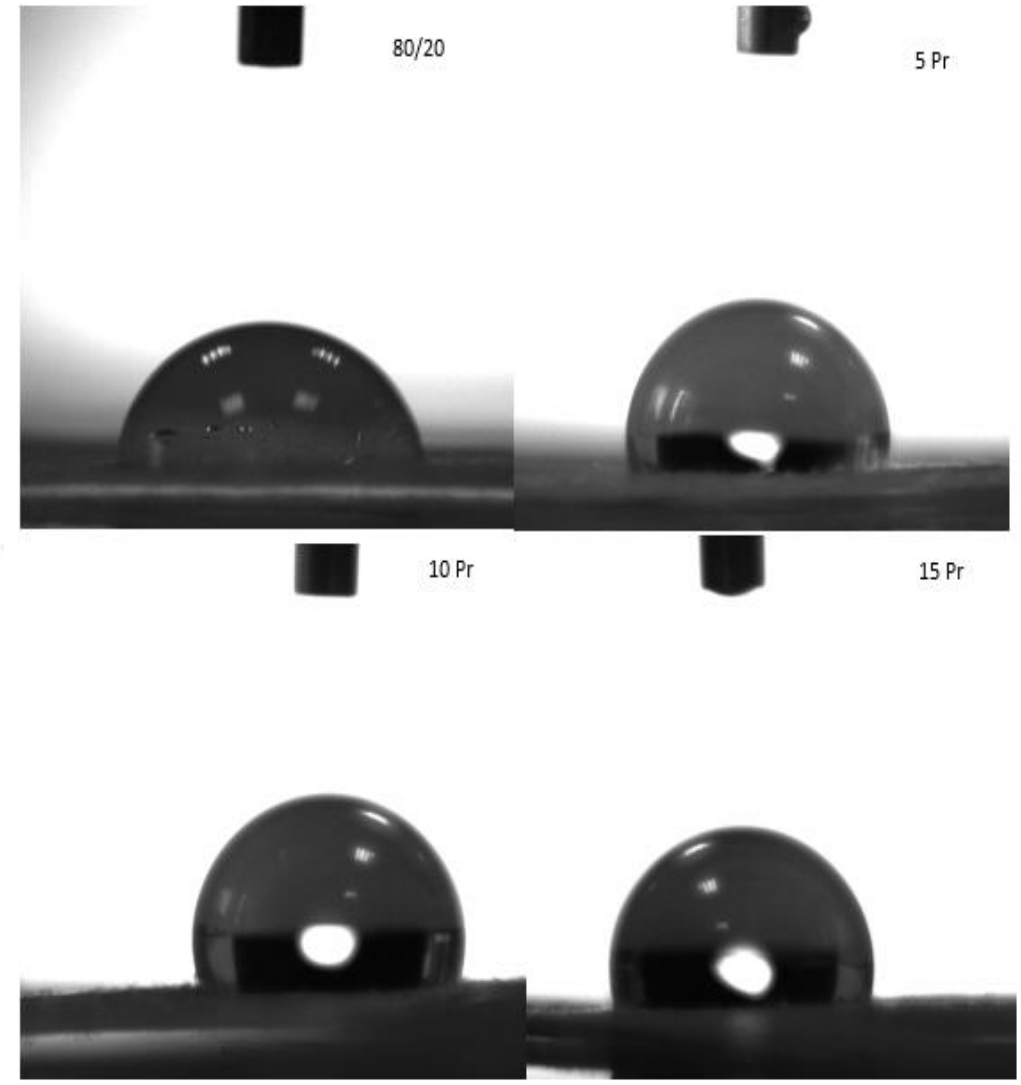


Şekil 5.20.80PBS/20NaCAS/AgNP filmlerinin temas açısı görüntüleri

80PBS/20NaCAS/Pr filmlerinin temas açısı grafiği Şekil 5.21'de gösterilmiştir. Pr ilavesi filmlerin temas açısı değerlerinin artmasına neden olmuştur. Park ve Zhao (2004) tarafından da benzer bulgular gözlemlenmiştir; mineral veya vitaminin bir film matrisine eklenmesiyle, bitişik moleküller arasındaki etkileşimler artmış ve filmin matrisi boyunca su buharının difüzyonunun azalmasına ve filmlerin hidrofilik duyarlılığının azalmasına neden olmuştur. 80PBS/20NaCAS içerisindeki Pr oranı %15'e arttırıldığında temas açısı 114,05 olarak elde edilmiştir. Şekil 5.22'de filmlerin temas açılarının görüntüleri verilmiştir.

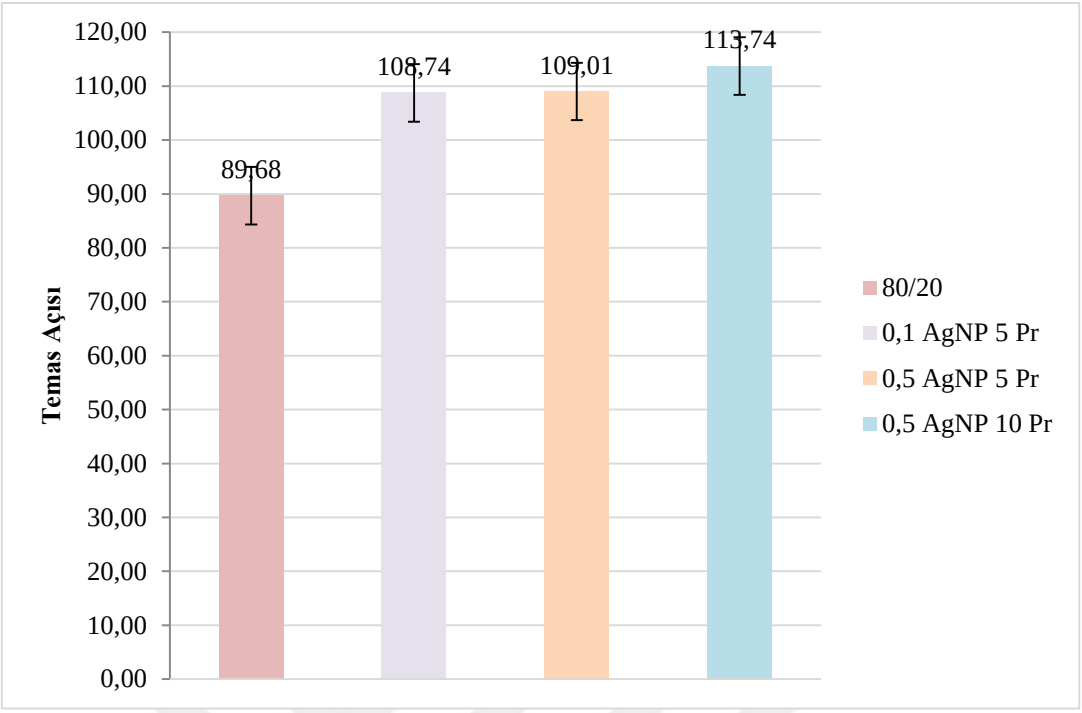


Şekil 5.21.80PBS/20NaCAS/Pr filmlerinin temas açısı grafiği

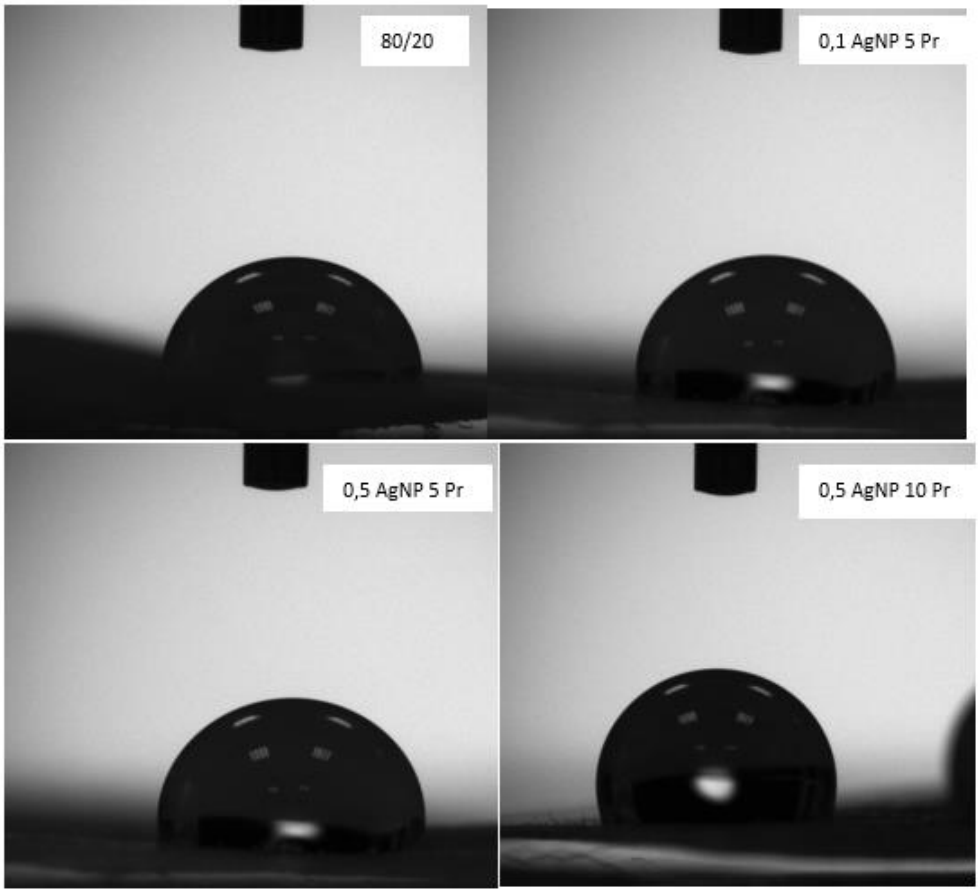


Şekil 5.22. 80PBS/20NaCAS/Pr filmlerinin temas açısı görüntüleri

Filmlere AgNP ve Pr karışımı eklendiğinde, temas açıları (Şekil 5.23) sırasıyla 108,74-109,01-113,74 olmuştur ve 80PBS/20NaCAS filmine göre temas açısı değeri yaklaşık %21 oranında artmıştır. Bu durum, 80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr film yüzeylerinin daha hidrofobik hale geldiği ve suyun film yüzeyinden daha az yayıldığı anlamına gelmektedir. Şekil 5.24'de filmlerin temas açılarının görüntüleri verilmiştir.



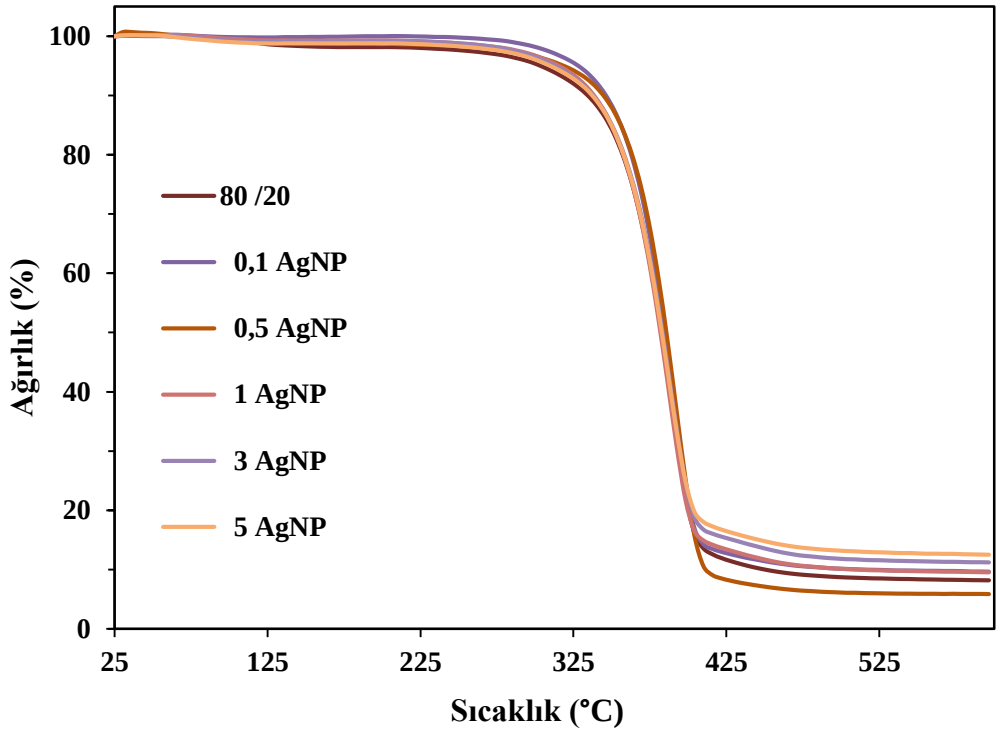
Şekil 5.23. 80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr filmlerinin temas açısı grafiği



Şekil 5.24. 80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr filmlerinin temas açısı görüntüleri

5.2.3.Termogravimetrik Analiz (TGA)

AgNP ve Pr içeriğinin 80PBS/20NaCAS karışımı üzerinde ısıl özelliklerini incelemek için TGA ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Karışımlardan elde edilen TGA grafikleri Şekil 5.25, Şekil 5.26 ve Şekil 5.27'de verilmiştir. Kalıntı miktarları ile ısıl bozunma sıcaklık değerleri ise Tablo 5.3, Tablo 5.4 ve Tablo 5.5'de gösterilmiştir.



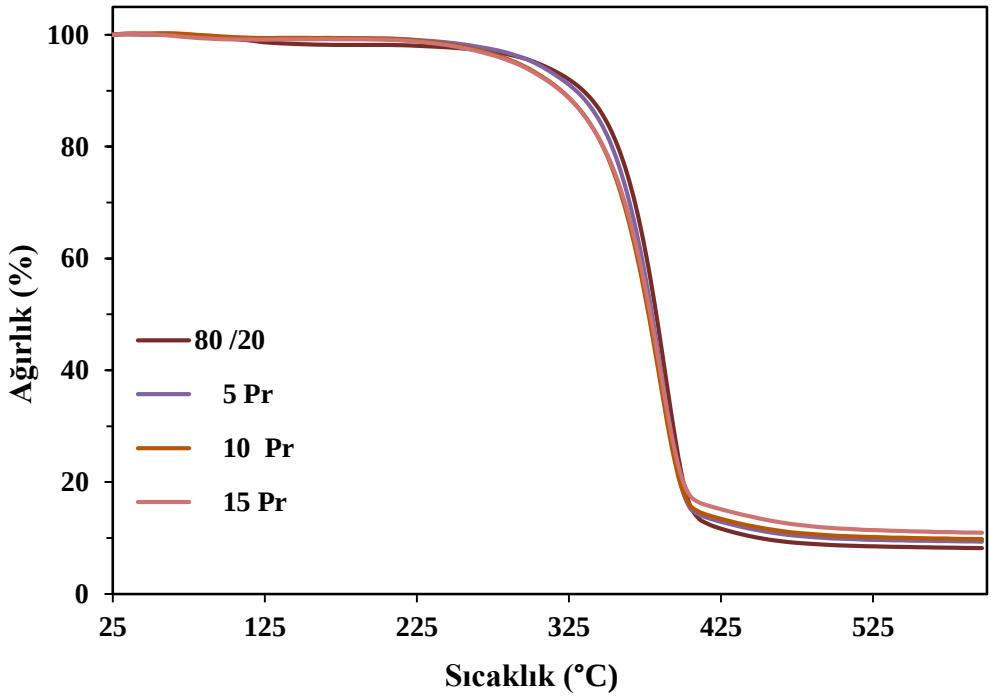
Şekil 5.25.80PBS/20NaCAS/AgNP filmlerinin ısıl bozunma eğrisi

Karışıma AgNP ilavesiyle birlikte 80PBS/20NaCAS bozunma başlangıç sıcaklığının da bir miktar yükseldiği ancak yüklenen nanoparçacık oranı arttıkça tersine bir eğilim sergilemeye başladığı gözlenmiştir. %1-%5 arasında artan oranlarda AgNP ilavesiyle sırasıyla 319,8°C -318,7°C-315,2°C-312,7°C ve 309,3°C olmuştur. AgNP içeren filmlerin TGA analizinde, filmler tek aşamalı bozunma göstermiş, maksimum bozunma sıcaklığında AgNP'lerin ilavesiyle büyük oranda değişmemiştir. Maksimum bozunma sıcaklığı (Tdmax-1) 80PBS/20NaCAS filminde 390,7 °C iken maksimum bozunma sıcaklığı 5 AgNP içeren filmde 386,7°C olarak görülmüştür. Tablo 5.3'de gösterildiği gibi karışımlardaki kalıntı miktarı ise yüklenen AgNP'nin miktarının artmasıyla artmıştır.

Tablo 5.3. 80PBS/20NaCAS/AgNP filmlerin ısıl bozunma ve 600°C'de % kalıntı sonuçları

Örnek	T_{d5} (°C)	T_{d50} (°C)	T_{max-1} (°C)	Kalıntı Miktarı (600 °C) (%)
80 /20	307,7	384,4	390,7	6,0
0,1 AgNP	319,8	342,9	389,5	7,4
0,5 AgNP	318,7	385,7	391,9	7,8
1 AgNP	315,2	381,9	387,4	9,5
3 AgNP	312,7	383,7	388,6	11,2
5 AgNP	309,3	382,7	386,9	12,5

80PBS/20NaCAS/Pr filmlerinin TGA sonuçları Şekil 5.26 ve Tablo 5.4'de gösterilmiştir.



Şekil 5.26. 80PBS/20NaCAS/Pr filmlerinin ısıl bozunma eğrisi

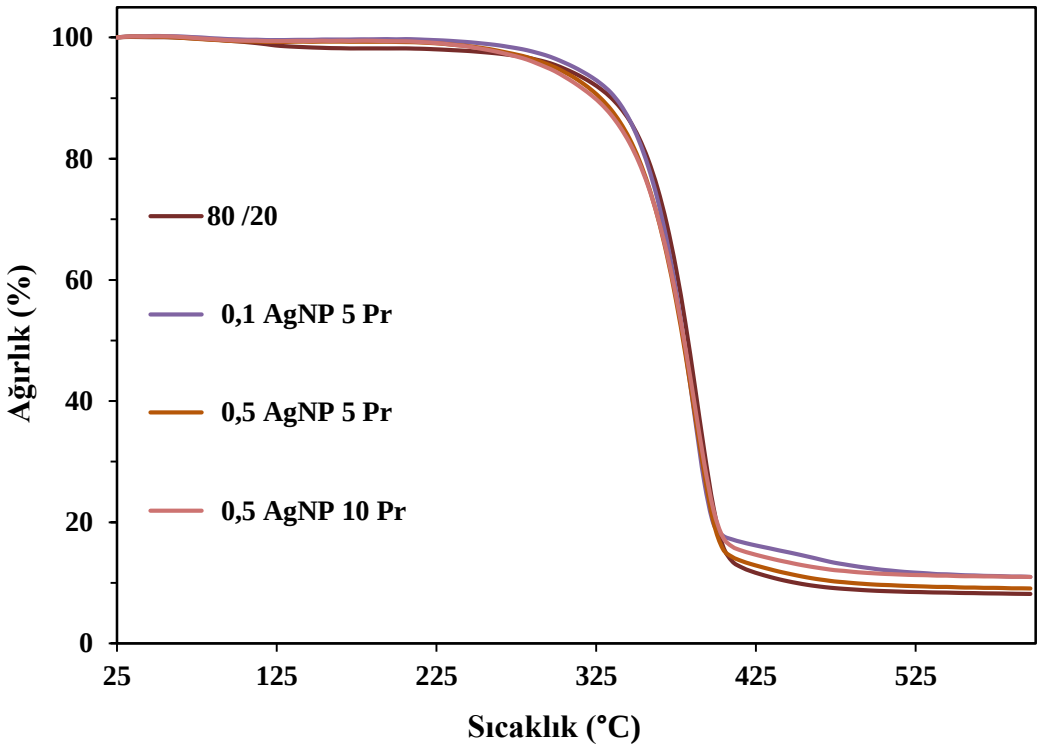
80PBS/20NaCAS bileşimine %5, %10 ve %15 Pr eklenmesiyle %5 bozunma sıcaklığı, 307°C'den 301,8°C, 290,1°C ve 288,8°C'e azalmıştır. Bu sıcaklıklardaki azalma

filmlerin daha erken bozunmaya başladığını göstermektedir. Filmlerin Pr içeriği arttıkça, başlangıç bozunma sıcaklıkları azalmıştır. Pr ilavesi karışımın T_{mak-1} değerini azaltırken kalıntı miktarını arttırmıştır. 80PBS/20NaCAS karışımının 600°C'deki kalıntı miktarı %6 iken 15 Pr içeren karışımın %11'dir.

Tablo 5.4. 80PBS/20NaCAS/Pr filmlerin Isıl bozunma sıcaklıkları ve 600°C'de % kalıntı

Örnek	**T_{d5} (°C)**	**T_{d50} (°C)**	**T_{max-1} (°C)**	**Kalıntı Miktarı (%) (600 °C)**
80 /20	307,7	384,4	390,7	6,0
Pr	203,2	358,0	301,8	25,2
5 Pr	301,8	379,4	386,1	9,3
10 Pr	290,1	377,3	384,4	9,8
15 Pr	288,8	378,6	385,3	11,0

AgNP-Pr karışımların ısıl kararlılık özellikleri Şekil 5-27 ve Tablo 5.5`de özetlenmiştir. En yüksek başlangıç bozunma sıcaklığı (T_{d5}) 80PBS/20NaCAS filminde 307,7 °C'de ve en düşük başlangıç bozunma sıcaklığı(T_{d5}) 0,5 AgNP-10 Pr filminde 294,3°C olarak görülmüştür. Pr takviyeli filmler gibi AgNP-Pr karışımların Td_5 ve Td_{50} değerlerinin daha düşük sıcaklıklara kaydığı görülmüştür. Td_{50} değerlerinin neredeyse değişmeden kaldığı gözlemlenmiştir. Kalıntı miktarı ise artan yükleme oranlarında artmıştır.



Şekil 5.27.80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr filmlerinin ısıl bozunma eğrisi

Tablo 5.5. 80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr filmlerin ısıl bozunma ve 600°C'de % kalıntı sonuçları

Örnek	**T_{d5} (°C)**	**T_{d50} (°C)**	**T_{max-1} (°C)**	**Kalıntı Miktarı (%) (600 °C)**
80/20	307,7	384,4	390,7	6,0
0,1 AgNP 5 Pr	311,9	379,8	385,3	10,8
0,5 AgNP 5 Pr	299,7	379,4	386,5	9,0
0,5 AgNP 10 Pr	294,3	379,8	386,5	11,0

5.2.4.Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

AgNP ve Pr takviyeli 80PBS/20NaCAS ısıl geçişleri hakkında bilgi edinmek için DSC analizi yapılmıştır ve elde edilen ısıl veriler ile Denklik 4.1'e göre hesaplanan kristalinite değerleri Tablo 10'da verilmiştir.

80PBS/20NaCAS filmine ilave edilen AgNP ile Tc ve Tg önce artıp sonra azalmıştır. Bölüm 5'de verilen SEM analiz sonuçlarında görülen topaklanmalar ile Tablo 5.6'da verilen veriler ile de örtüşmektedir. 80PBS/20NaCAS'a kütlece %0,1-5 oranında AgNP ilavesi yapılmasıyla 80PBS/20NaCAS ait olan erime entalpisi 49,7 J/g'den 23,8 J/g değerine azalış göstermiştir. Kristalinite yüzdesi de artan AgNP oranı ile azalmıştır ve 0,1 AgNP için %Xc oranı 28 iken 5 AgNP için %12,6 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.6. 80PBS/20NaCAS/AgNP filmlerinin DSC analiz verileri

Örnek	**T_g (°C)**	**T_{cc-1} (°C)**	**T_{m1} (°C)**	**T_c (°C)**	**T_{cc-2} (°C)**	**T_{m2} (°C)**	**ΔH_{m2} (J/g)**	**Kristalinite (% Xc)**
80 /20	28,4	97,3	116,6	69,7	100,4	114,9	49,7	24,6
0,1 AgNP	43,5	92,0	115,4	76,0	115	100,7	57,8	28,0
0,5 AgNP	49,8	101,7	118,9	77,7	107,6	117,3	38,5	20,1
1 AgNP	45,9	103,7	119,2	80,0	108,3	116,6	35,9	18,4
3 AgNP	42,3	101,0	116,3	76,3	105,2	115,8	33,8	17,5
5 AgNP	40,8	108,6	123,6	73,7	110,2	120,7	23,8	12,6

80PBS/20NaCAS karışımının T_g değerleri göz önüne alındığında, 80PBS/20NaCAS/Pr karışımlarının T_g değerinin 80PBS/20NaCAS karışımından yüksek olduğu görülmektedir. Tm değerlerinin ise birbirine çok yakın olduğunu görülmüştür. Pr içerikli film karışımlarında gözlenen davranışlar aslında 80PBS/20NaCAS filmi ile benzerdir. Bu veriler, PBS, NaCAS ve Pr arasında muhtemelen anlamlı etkileşimler olmadığını göstermektedir (Rogovina vd,2011). En yüksek $\%X_c$ değerini 15 Pr vermiş ve Pr miktarı arttıkça $\%X_c$ değerleri artmıştır. Erime entalpisi değerlerinde Pr miktarı ile önce azalmış sonra doğru orantılı bir artış göstermiştir. Değerler Tablo 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.7. 80PBS/20NaCAS/Pr filmlerinin DSC analiz verileri

Örnek	T_g (°C)	T_{cc-1} (°C)	T_{m1} (°C)	T_c (°C)	T_{cc-2} (°C)	T_{m2} (°C)	H_{m2} (J/g)	Kristalinite (% Xc)
80 /20	28,4	97,3	116,6	69,7	100,4	114,9	49,7	24,6
5 Pr	42,2	98,3	119,7	68,6	102,7	118,1	40,6	21,0
10 Pr	64,9	93,8	118,3	65,2	97,2	114,9	45,3	23,2
15 Pr	65,8	92,9	115,3	66,9	96,6	113,3	54,7	27,3

Tüm örneklerin T_m değerlerinde oldukça az bir değişim gözlenmiştir. 80PBS/20NaCAS bileşimindeki örneğe AgNP ve Pr ilavesinin yüzde kristalinite değerini etkilenmediği görülmüştür. En yüksek yüzde kristalinite %0,1 oranında AgNP ve %5 oranında Pr içeren örnekte %25 olarak gözlenmiştir. AgNP ve Pr'nin karışıma ilavesi ile T_c değerlerinin aynı kaldığı görülmüştür (Tablo 5.8).

Tablo 5.8. 80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr filmlerinin DSC analiz verileri

Örnek	T_g (°C)	T_{cc-1} (°C)	T_{m1} (°C)	T_c (°C)	T_{cc-2} (°C)	T_{m2} (°C)	H_{m2} (J/g)	Kristalinite (% Xc)
80 /20	28,4	97,3	116,6	69,7	100,4	114,9	49,7	24,6
0,1AgNP 5 Pr	66,1	93,2	114,9	75,7	100,2	118,1	62,6	25,0
0,5 AgNP 5 Pr	65,9	94,8	114,5	75	98,3	114,9	48,6	24,2
0,5 AgNP 10 Pr	66,5	93,4	114,0	75	98,7	113,3	49,1	23,2

5.2.5.Antibakteriyel Aktivite

Saf PBS ve NaCAS film karışımlarının *E. coli, ve S. aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel aktivitesi incelenmiştir. Filmlerin antibakteriyel aktivite değerleri ve 24 saat sonunda örneklerde kalan bakteri sayısı gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre, seçilen filmlere yapılan test sonuçlarına göre Saf PBS ve NaCAS film karışımlarının antibakteriyel özellik göstermemiştir. Literatürde en önemli antibakteriyel ajan olarak rapor edilen AgNP içerikli film karışımlarına ait test sonuçlarında antibakteriyel etki gözlemlenememiştir. Bunun sebebi, ekstrüzyon ve pres gibi ısıl işlemlerle filmlerin üretilmesinden kaynaklanabilir. Ekstrüzyon yöntemiyle üretilen filmler, yüksek sıcaklık

ve yüksek kayma hızının neden olduğu yüksek basınçla birlikte antibakteriyel özelliklerini kaybedebilir. Çünkü antibakteriyel bileşikler genellikle ısıya karşı son derece hassas ve kimyasal olarak kararsız yapıya sahiptir. (Nobile ve diğ.,2009). Ayrıca ekstrüzyon işlemi sonucu AgNP'lerin homojen dağıtılamaması, topaklanma olması da görülebilir. Örneklerin temas açısı değerleri de testte kullanılan süskroze siyonun yüzeyde tutunmasını etkilemiş ve AgNP aktivitesini olumsuz etkilemiş ve ayrıca, test bölgesindeki homojen olmayan dolgu dağılımına bağlı olarak antibakteriyel özellikte değişimler gözlemlenmiş olabilir.

Pr, AgNP ve karışımlarını içeren filmlerin antibakteriyel aktivite test sonuçları Tablo 5.9'da verilmiştir.

Tablo 5.9. 80PBS/20NaCAS, 80PBS/20NaCAS/AgNP, 80PBS/20NaCAS/Pr filmlerinin ve hibrit karışımların antibakteriyel aktiviteleri

Örnek Kodu	**Bakteri sayısındaki meydana gelen değişiklik (%)**	
	S.aureus	***E.coli***
	24 saat	24 saat
PBS	-7	+41
80/20	+59	+65
0,1 AgNP	-61	+97
0,5 AgNP	-33	+140
1 AgNP	-45	+56
5 Pr	+2	+243
10 Pr	-99,9	+186
15 Pr	-99,9	+311
0,1 AgNP 5 Pr	+3	+155
0,5 AgNP 5 Pr	+2	+203
0,5 AgNP 10 Pr	-99,8	+183

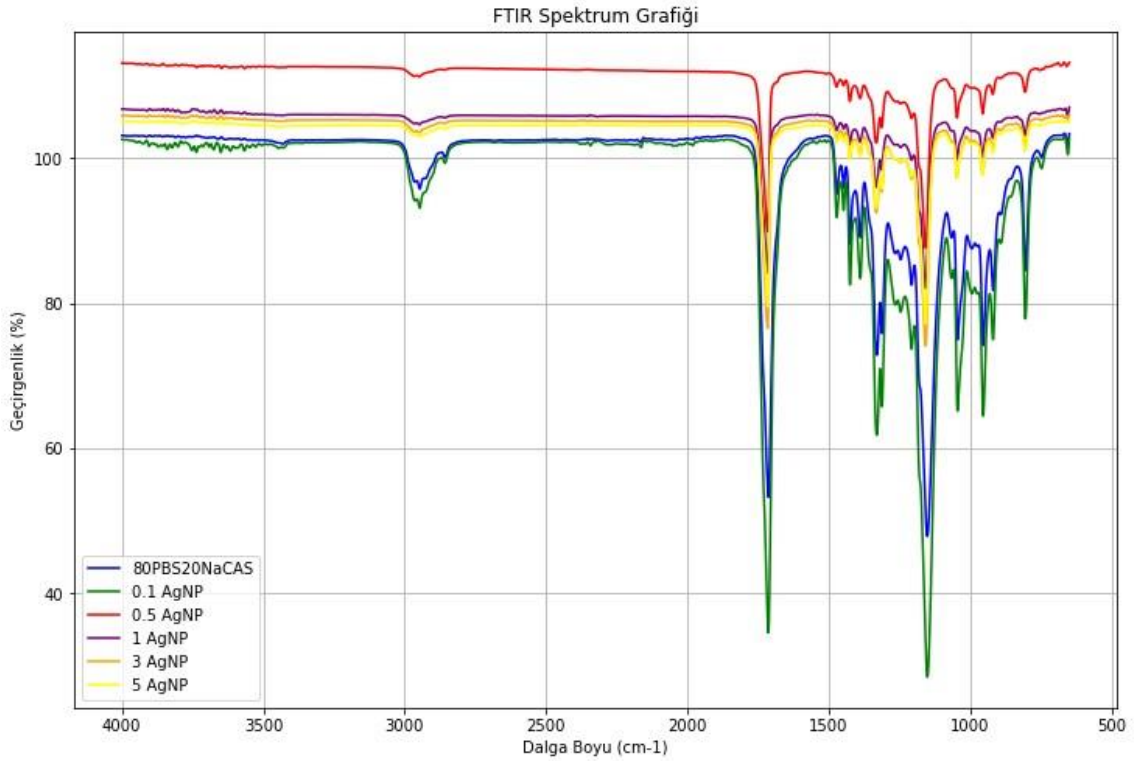
%10 ve %15 Pr katkılı filmlerin tekli ve karışım halde kullanımlarının belli oranlarda bakteri yoğunluğunu azaltıp, antibakteriyel aktivite sağladığı görülmüştür. Bodini ve arkadaşları (2013), farklı konsantrasyonlardaki etanol propolis özütü (EPE) içeren jelatin tipi filmleri (0, 5, 40 ve 200 g özüt/100 g jelatin) incelemiş, 40 ve 200 g özüt içeren filmlerin S. aureus'a karşı inhibisyon etkilerine sahip olduğunu bulmuş, bu etkinin propoliste bulunan polifenol konsantrasyonlarına bağlı olabileceğini belirtmiştir. PE içeren kitosanın antimikrobiyal etkisi, propolis flavonoidlerine (örneğin rutin, kuersetin ve naringenin) dayandırılmaktadır (Mirzoeva ve diğ.,1997; Siripatrawan ve diğ., 2013). Pr polifenollerini içeren filmlerinin antibakteriyel aktivitesi, membran geçirgenliğinin değişimi, DNA ve RNA sentezinin inhibisyonu, hücre zarının, sitoplazmanın, enzimlerin ve proteinlerin kimyasal modifikasyonu ve mikrobiyal hücrenin deformasyonu gibi farklı etkilerle açıklanabilir ve sonuç olarak hücre ölümüne yol açabilir (Hilliard, Krause ve Bernstein, 1995; Mirzoeva ve diğ., 1997; Nazzaro ve diğ., 2013).

5.2.6.Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

PBS, NaCAS, AgNP ve Pr arasındaki etkileşimleri araştırmak için FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Film yapısındaki bileşenler arasında moleküler düzeyde etkileşimler olduğunda bunlar yeni piklerin oluşması, kaybolması, var olan piklerin kayması veya pik şiddetlerindeki değişiklikler olarak spektruma yansır. PBS/NaCAS/AgNP ve 8PBS/NaCAS/Pr ve hibrit filmlerine ait FTIR spektrumları Şekil 5.28-29-30'da gösterilmiştir.

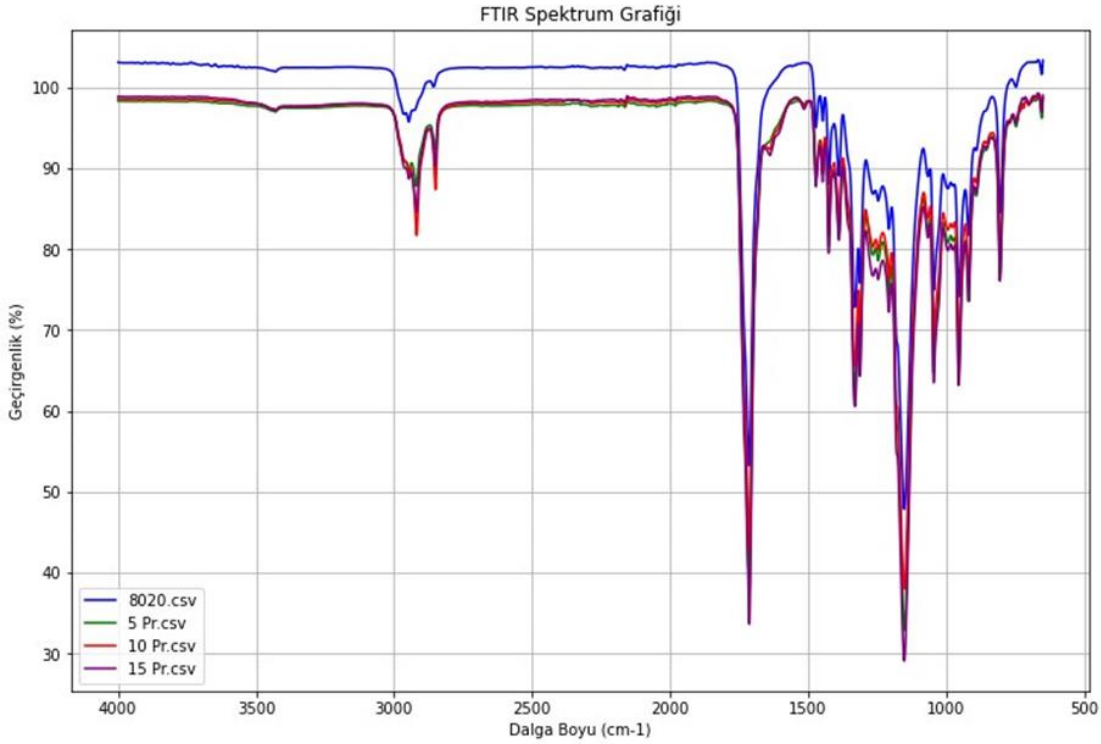
80PBS/20NaCAS karışımına farklı oranlarda AgNP eklenerek FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. FTIR AgNP'lerin indirgenmesinde ve kapatılmasında rol oynayan kimyasalların, metabolitlerin ve AgNPs'in yüzeyindeki kimyasal kalıntının varlığını karakterize eder. Bu, moleküllerdeki bağların germe ve bükülme titreşimleri şeklindeki etkileşimi içerir ve genellikle 4000 ila 400 cm^{-1} aralığında gözlemlenir. Şekil 5.28'de verilen analiz, karışımın kimyasal yapısındaki değişiklikleri anlamamıza yardımcı olmuştur. 3437 cm^{-1} civarındaki O-H gerilme bandı ve 1715 cm^{-1} civarındaki C=O gerilme bandındaki pikler, polimer matrisindeki hidroksil ve karbonil gruplarını göstermektedir. Düşük konsantrasyonda AgNPlerin eklenmesiyle spektrumda hafif değişikliklere sebep olmuştur. 2946 cm^{-1} ve 2855 cm^{-1} değerleri 0,5 AgNP eklenmesi ile elde edilmiştir. Artan nanopartikül oranıyla birlikte spektral değişiklikler daha belirgin

hale gelmiştir ve polimer matrisindeki fonksiyonel grupların titreşim özelliklerini etkilemektedir. Yüksek konsantrasyonlarda AgNp (%5) eklenmesiyle spektrumda değişiklikler gözlenmiştir (Dawadi ve diğ.,2021; Santiago-Castillo ve diğ.,2022).



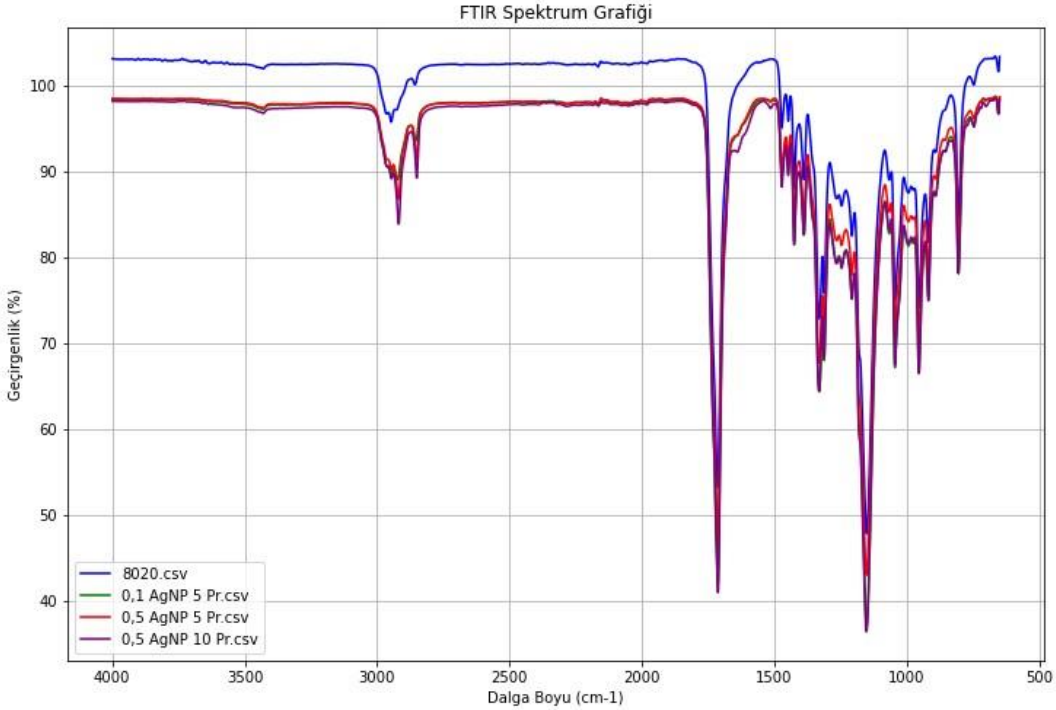
Şekil 5.28.80PBS/20NaCAS/AgNP FTIR spektrumları

Şekil 5.29. , 80PBS/20NaCAS karışımına farklı oranlarda Pr eklendiğinde durumdaki FTIR spektrumlarını göstermektedir. Bu grafik ile Pr'nin artan oranlarının spektrum üzerinde nasıl değişikliklere yol açtığı incelenmiştir. Hajizadeh ve arkadaşları (2022) fenolik hidroksil gruplarına atfedilen geniş bant yaklaşık 3422 cm^{-1}, aromatik halkaların C=C gerilme frekanslarına atfedilen 1600 cm^{-1} ve 1790 cm^{-1} pikleri gözlemlemiştir. Propolisin spektrumu 1687,44 cm^{-1}, 1625,72 cm^{-1}, 1598,21 cm^{-1}'de karakteristik pikler göstermektedir (Asawahame vd,2013). Geçirgenlik değerlerinde belirgin bir azalma gözlenmiş artan Pr miktarı ile ilişkilendirilmiştir. Bu durum fenolik bileşiklerin yoğunluğunun arttığını ve daha fazla ışık soğurulduğunu göstermektedir.



Şekil 5.29.80PBS/20NaCAS/Pr filmlerinin FTIR spektrumları

Şekil 5.30'da farklı oranlarda Pr ve AgNP eklenerek FTIR analizi gerçekleştirilmiş ve FTIR spektrumları elde edilmiştir.

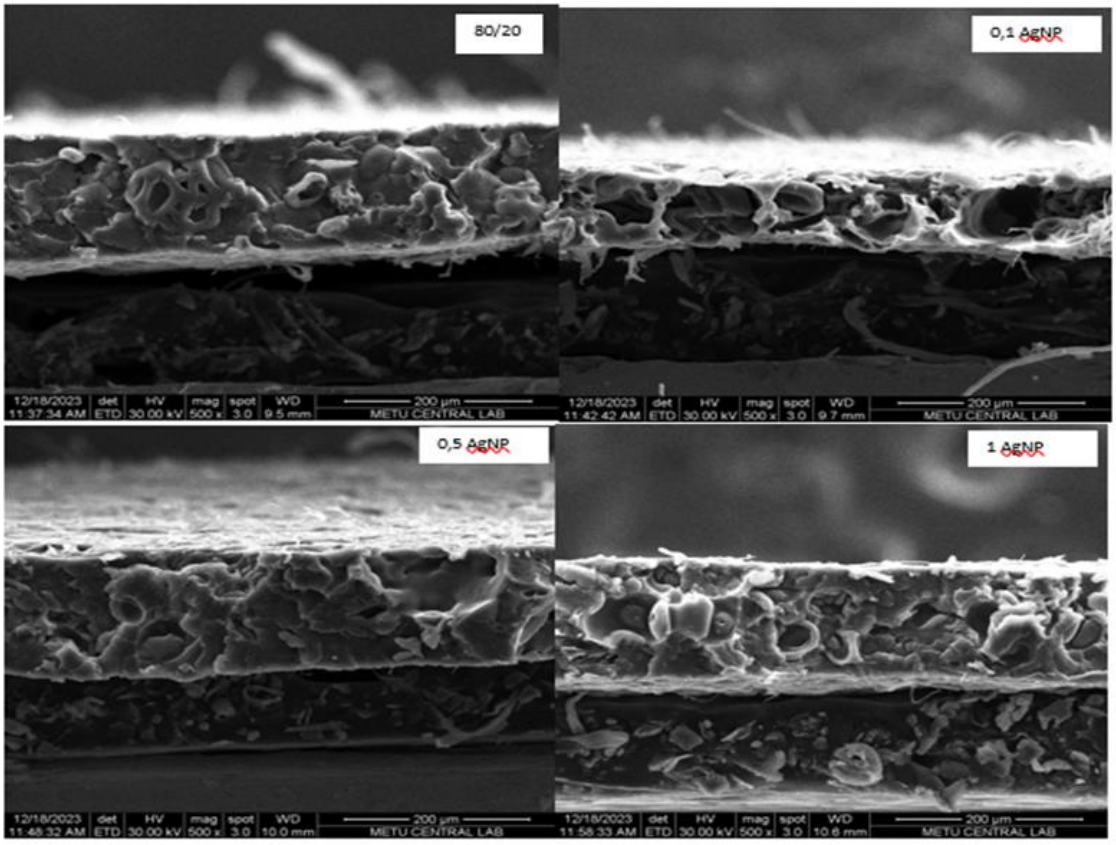


Şekil 5.30.80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr hibrit karışımlarının FTIR spektrumları

O-H gerilme (3400-3500 cm^{-1}), C-H gerilme (2900-3000 cm^{-1}) ve C=O gerilme (1700-1750 cm^{-1}) bantlarındaki değişiklikler temel karışıma göre AgNP ve Pr'nin kimyasal yapıyı nasıl etkilediğini göstermektedir. AgNP matris yapısındaki kimyasal bağları etkileyerek mevcut piklerin yoğunluklarının değişmesine neden olurken O-H ve C=O gerilme bantlarında Pr eklenmesi değişikliklere yol açmıştır.

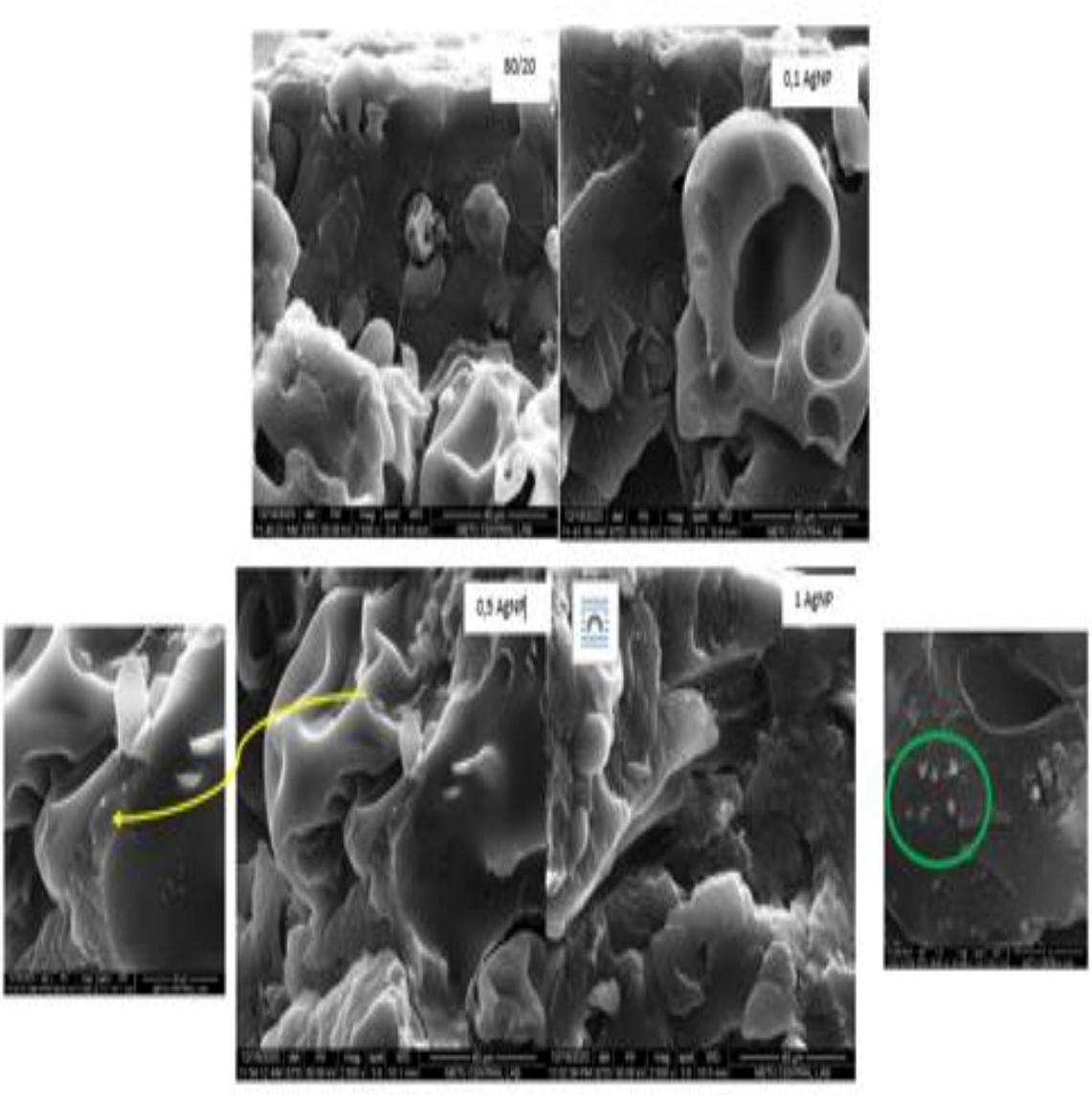
5.2.7.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

80PBS/20NaCAS filmine %0,1, %0,5 ve %1 oranında ilave edilen AgNP film örneklerinin SEM ile elde edilen yüzey morfolojileri Şekil 5.31, Şekil 32 ve Şekil 33'de gösterilmiştir. 80PBS/20NaCAS bileşimindeki filmin heterojenliği, faz ayrılması ve topaklı-boşluklu görünümü nanoparçacık eklenmesi ile artmıştır, yer yer topaklanmalar meydana gelmiştir. Bulgular, dağılımın kötü olduğu örneklerde faz morfolojisinin iyileştirilemediğini göstermiştir. AgNP kullanılmasının etkisi, çekme testi sonuçlarında da görülmüştür. SEM bulguları çekme testi sonuçlarını destekler niteliktedir.

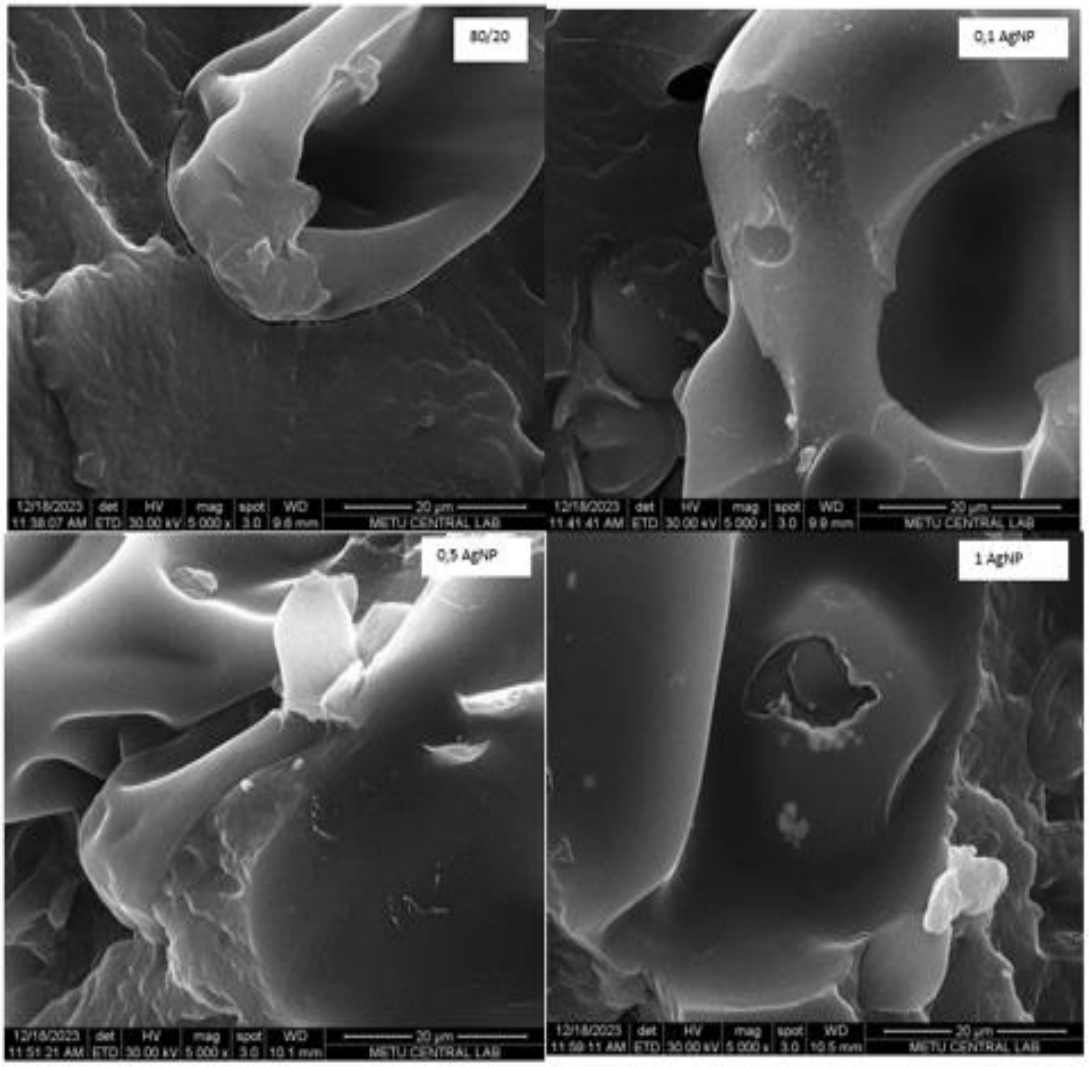


Şekil 5.31. 80PBS/20NaCAS/AgNP karışımlarının SEM mikrografları (x500-200 µm)

80PBS/20NaCAS/AgNP polimer karışımlarının x2500 büyütmedeki yakın görüntüleri Şekil 32'de gösterilmektedir Morfolojik yüzeylerin yakından incelenmesinde; yüzeyde gümüş varlığı ortaya çıkmıştır. Beyaz lekeler, PBS matrisinde dağılmış gümüş parçacıklarını işaret etmektedir.

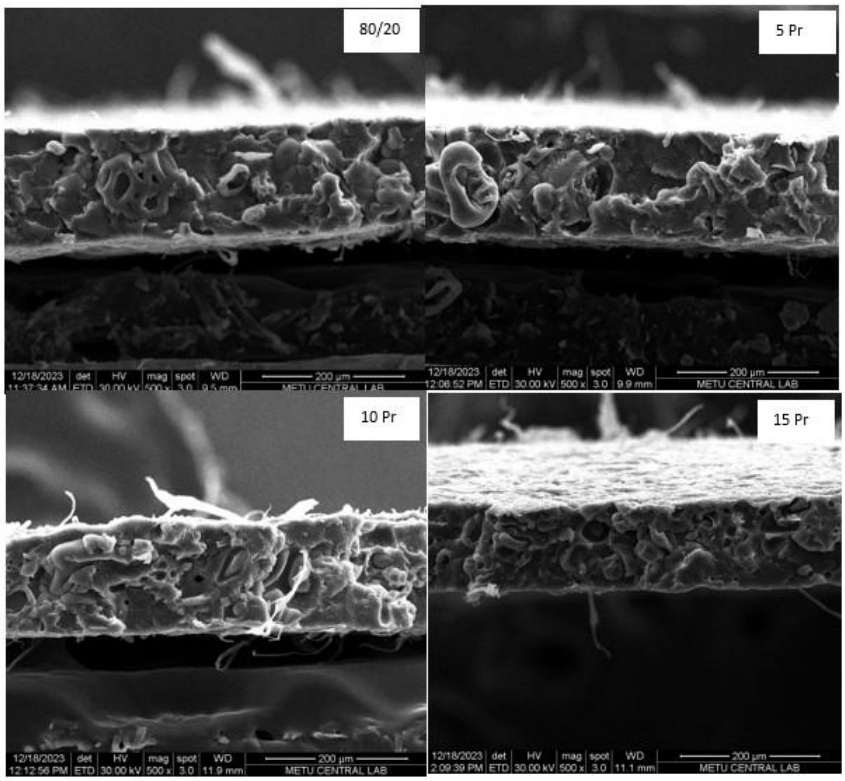


Şekil 5.32.80PBS/20NaCAS/AgNP karışımlarının SEM mikrografları (x2500-40 μm)

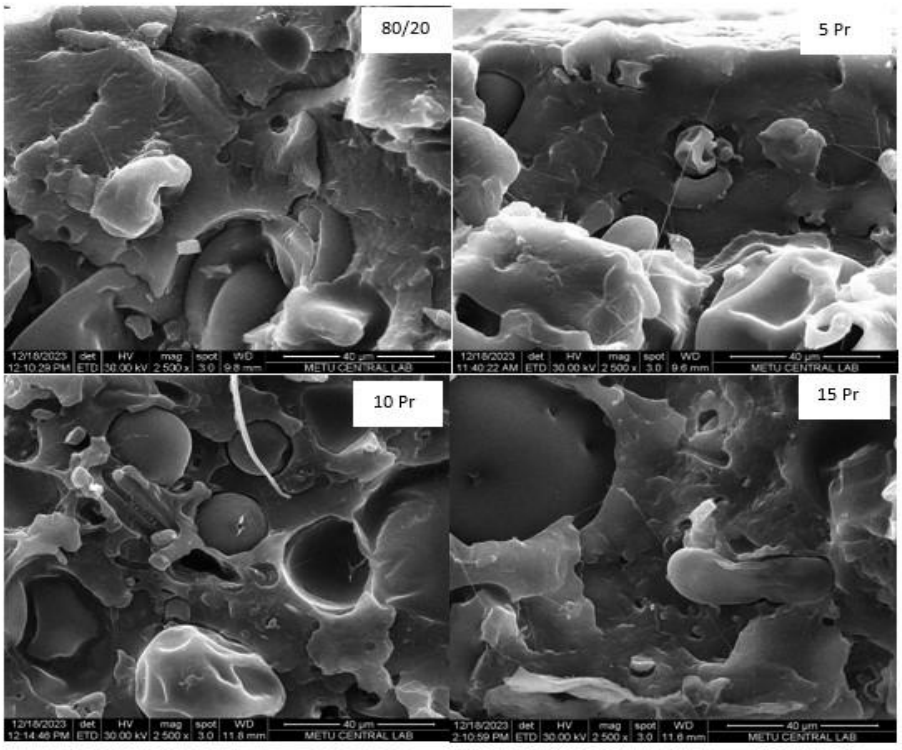


Şekil 5.33.80PBS/20NaCAS/AgNP karışımlarının SEM mikrografları (x5000-20 µm)

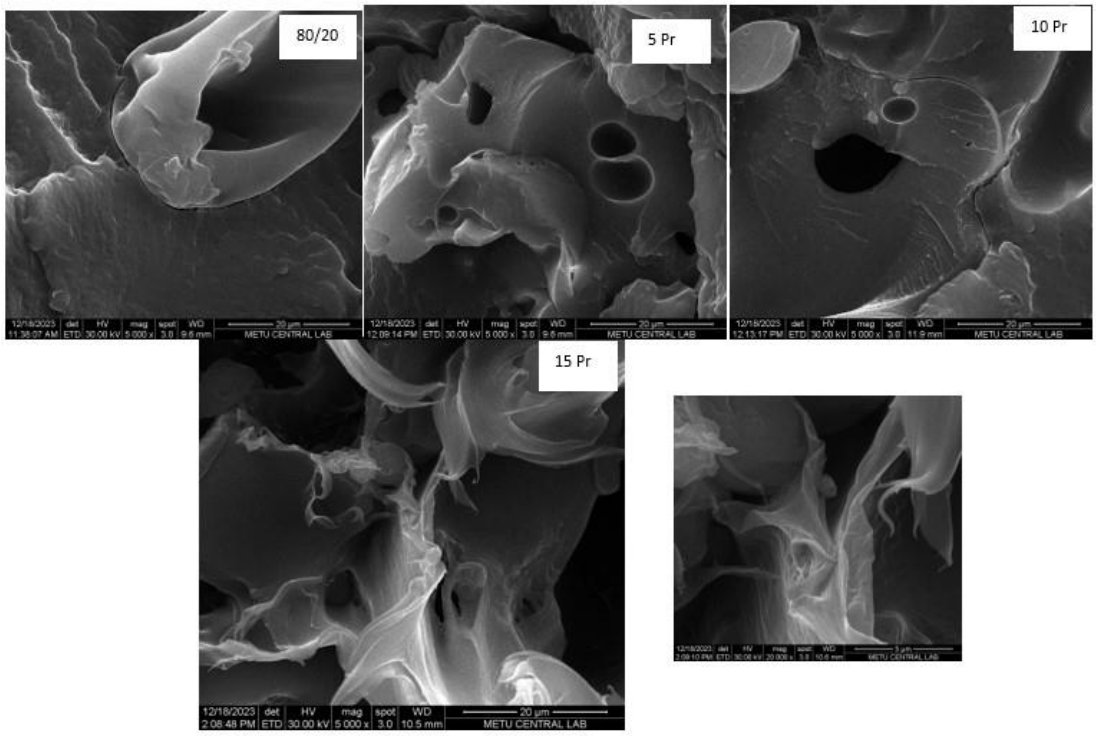
Şekil 5.34,Şekil5.35 ve Şekil 5.36'da ve kütlece %5, %10 ve %15 oranında Pr ile karıştırılmış 80PBS/20NaCAS filmlerin yüzey morfolojileri gösterilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde Pr'nin film içinde daha iri topaklanmalar şeklinde kaldığı, heterojen bir yapı oluşturduğu ve bu durumun matris içinde iyi dağılmadığından kaynaklandığı düşünülmektedir.



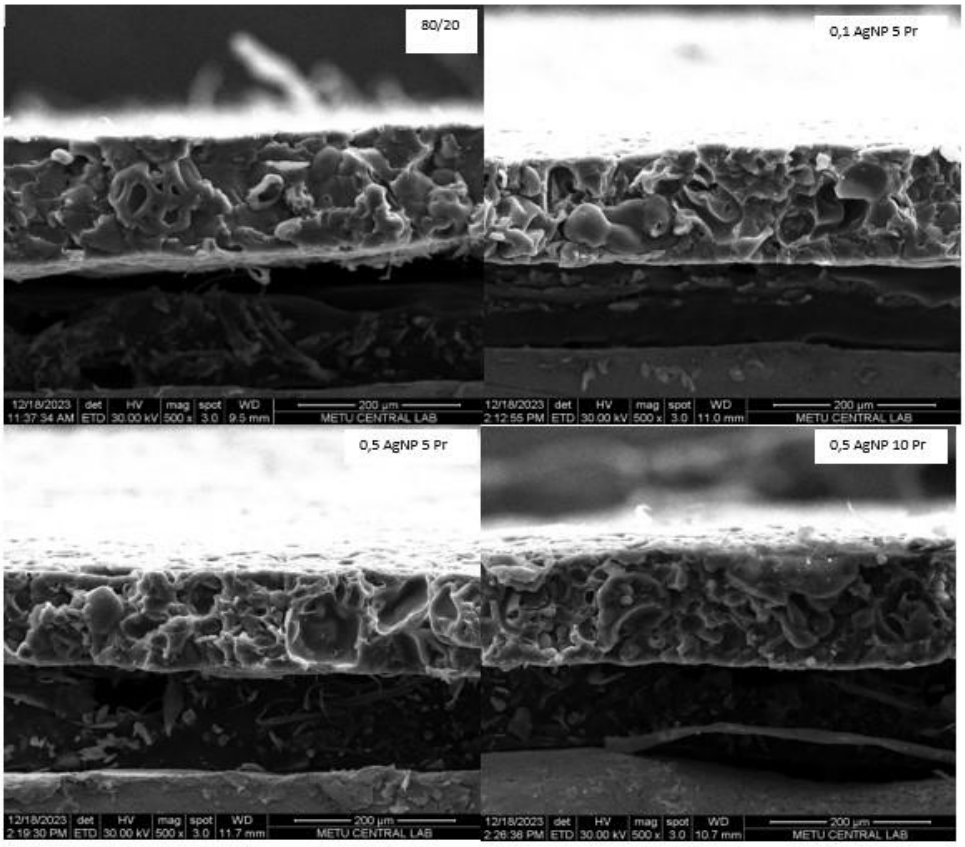
Şekil 5.34. 80PBS/20NaCAS/Pr karışımlarının SEM mikrografları (x500-200 µm)



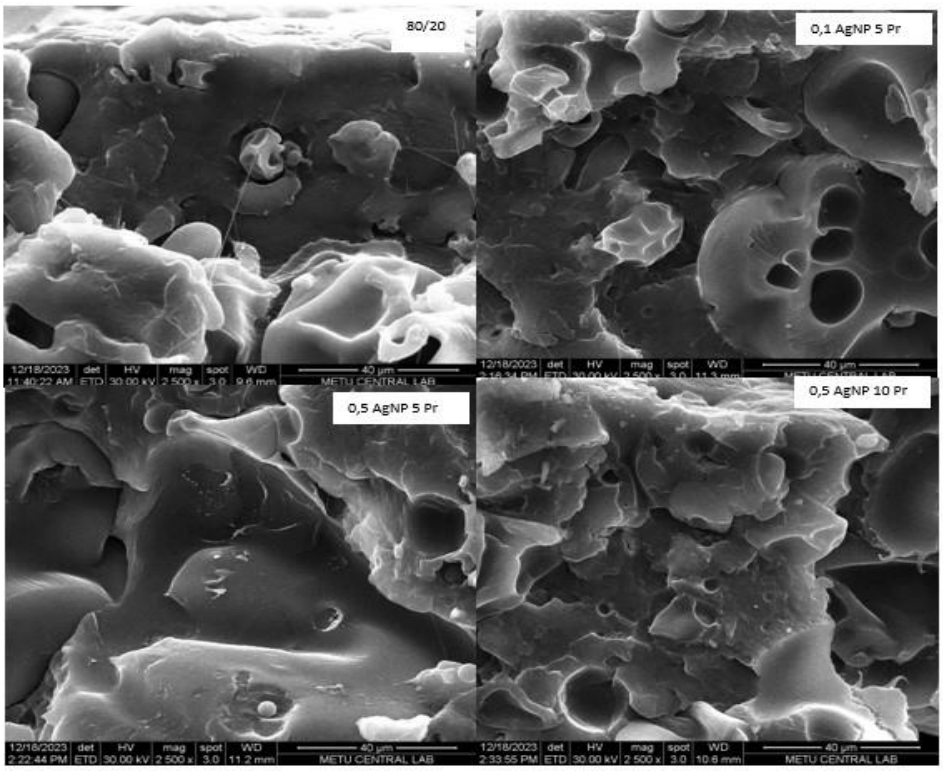
Şekil 5.35.80PBS/20NaCAS/Pr karışımlarının SEM mikrografları (x2500-40 µm)



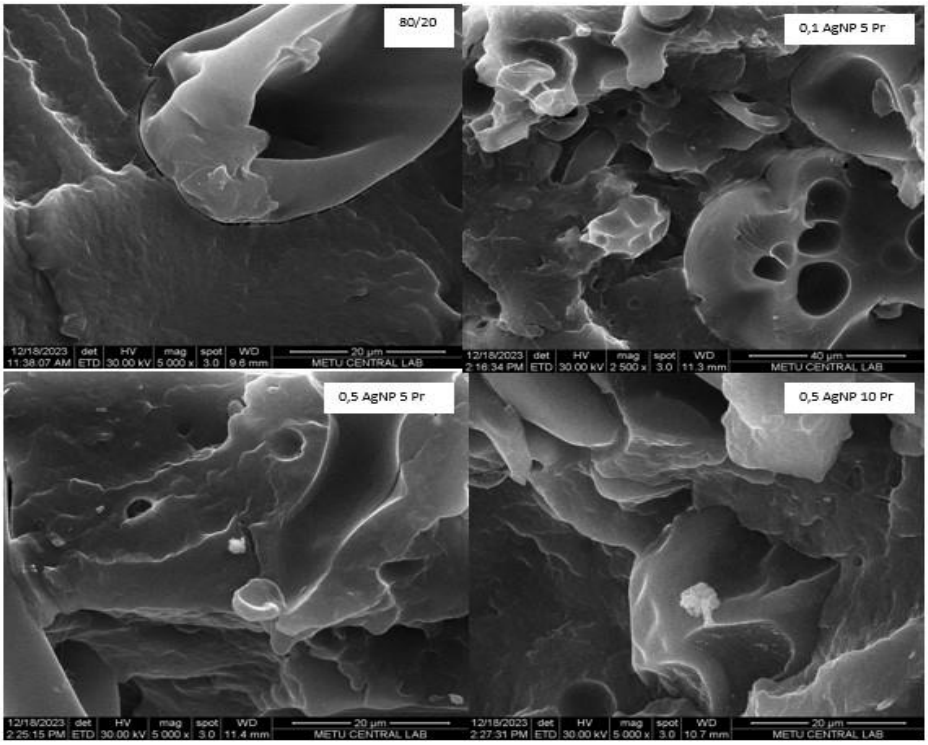
Şekil 5.36. 80PBS/20NaCAS/Pr karışımlarının SEM mikrografları (x5000-20 µm)



Şekil 5.37. 80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr karışımlarının SEM mikrografları (x500-200 µm)



Şekil 5.38. 80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr karışımlarının SEM mikrografları (x2500-40 µm)



Şekil 5.39.80PBS/20NaCAS/AgNP/Pr karışımlarının SEM mikrografları (x5000-20 µm)

Şekil 5.37, Şekil 5.38 ve Şekil 5.39'da AgNP ve Pr hibrit olarak kullanıldığı 80PBS/20NaCAS filmlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Faz ayrımı devam ederken NaCAS yüzeyinde Pr boşluklara neden olmuştur.

5.2.8.Su Buharı Geçiş Hızı (WTR)

PBS ve PBS-NaCAS bileşimli filmlerin su buharı geçiş hızı sonuçları Tablo 5.10'da verilmiştir. NaCAS'ın sadece %20 oranında eklendiği film grubunda su buharı bariyer özellikleri değerlendirilmiştir. AgNP ve Pr yüklemeleri ile hazırlanan PBS/NaCAS filmlerinin su buharı geçirgenlik ölçümleri karşılaştırılmıştır. Saf PBS filminin su buharı geçiş hızı 117 g/m^{2}gün olarak bulunmuştur. Aziman ve arkadaşları (2021) bir çalışmalarında PBS'in su buharı geçiş hızı 113,37 g/m^{2}gün olarak raporlamışlardır. Saf PBS filminin su buharı geçirgenliği oldukça düşük bir değerde iken, belirli bir bileşen karışımı olan PBS/NaCAS filmlerinin su buharı geçirgenliğinin belirgin şekilde arttığı anlaşılmaktadır. AgNP ve Pr'nin PBS/NaCAS filmine eklenmesi ile geçirgenlik değerleri düşüş göstermiştir. Kendi aralarında ise Pr miktarının artması filmlerin geçirgenlik özelliklerini azalttığı, artan AgNP oranında ise filmlerin daha geçirgen olduğu saptanmıştır. Bu karışımın buhar geçirgenliğinin düşük olması istenen gıda ürünlerini korumak için yüksek derecede geçirimsiz bir ambalaj filmi üretmek için yeterli olmadığını göstermektedir. Çünkü su buharı geçirgenliği (WVP), gıda ambalaj performansının önemli bir göstergesidir. Genel olarak formülasyona NaCAS ve AgNP eklenmesi, film morfolojisindeki değişikliklerden dolayı WVTR'yi arttırmıştır. Benzer bulgular süt protein izolatı (WPI)/PBS karışımına patates posası (PP)'nın eklendiği çalışmada da gözlenmiştir. Su buharı geçirgenliğinin PP ilavesi ile arttırılması, yapışkan özelliklerine ve şişen liflerin serbest matris boşluklarına dahil edilmesine ve film kalınlığındaki artışa atfedilmiştir (Schmid ve diğ.,2015).

Düşük WVPli ambalaj filmleri, içerideki nemin düşük kalmasını sağlayarak bakteri büyümesini engelleyebilir ve gıdanın korunmasını kolaylaştırabilir. Nanoparçacıkların homojen olarak polimer matrisine dağıtılması, su buharı geçirgenliği özelliğinin daha homojen ve daha tutarlı olmasını sağlayacaktır. Çünkü PBS'e NaCAS eklenmesi heterojen bir faz morfolojisine yol açmıştır ve AgNP yüklemesi ile hazırlanan numunelerde boşluklar ve topaklanmalar görülmektedir.

Sadece propolis içeren karışımlarda ise %15 Pr içeren karışım saf PBS'in buhar geçirgenliği hızına yakın bir değer göstermiştir. Düşük su buharı geçirgenliği istenen gıda ambalajları için bu karışım önerilebilir.

Tablo 5.10. PBS/NaCAS filmlerinin su buharı geçiş hızı sonuçları

Örnek	**Su buharı geçiş hızı (WVTR) (g/m^2 gün)**
PBS	117
80/20	5807
0,1 AgNP	355
0,5 AgNP	1013
1 AgNP	1083
5 Pr	222
10 Pr	168
15 Pr	125
0,1 AgNP 5 Pr	139
0,5 AgNP 5 Pr	248
0,5 AgNP 10 Pr	307

6.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışması iki ayrı bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde: farklı oranlarda PBS/NaCAS karışımları hazırlanmış ve karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. İkinci bölümde seçilen PBS/NaCAS karışım oranına: AgNP, Pr ve AgNP-Pr karışımları takviye edilerek PBS/NaCAS karışımları hazırlanmıştır. Katkılar farklı yükleme oranlarında eklenerek hem mekanik özelliklerinin kontrolü sağlanırken antibakteriyel aktivite sahip filmlerin eldesi hedeflenmiştir.

Birinci bölümde elde edilen PBS/NaCAS harmanlarının mekanik analiz testinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, PBS/NaCAS karışımlarının mak. yükteki uzama ve mak çekme dayanımı sonuçları, saf PBS filminden daha düşüktür. Bu nedenle ikinci aşamada optimum mekanik özelliklere sahip olan 80PBS/20NaCAS filmlerine AgNP ve Pr eklenerek özellikleri incelenmiştir.

Örneklerin çekme testleri sonuçları incelendiğinde saf PBS'e NaCAS eklendiğimiz durumla benzer eğilim göstermiş ve karışıma AgNP, Pr eklenmesi sonucunda mekanik özellikler düşüş göstermiştir. Isıl özelliklerin belirlenmesi amacıyla yapılan DSC analizleri sonuçlarında PBS/NaCAS polimer karışımlarının erime sıcaklıklarını neredeyse değiştirmediği görülmüştür. Ancak, PBS/NaCAS karışımına Pr'nin eklenmesi ile erime sıcaklık artarken bu değer artan Pr yükleme oranında azalmıştır. Pr artışı ile % kristalinite değerlerini arttırırken AgNP düşüşe sebep olmaktadır. PBS/NaCAS karışımına Pr'in eklenmesi ile erime sıcaklığının düştüğü gözlenirken AgNP ile artmıştır.

Örneklerin ısıl kararlılıklarının tespit edilmesi için yapılan TGA analizleri ile Saf PBS'in en düşük kalıntıya sahip olduğu ve ısıl kararlılığının en yüksek olduğu görülmüştür. AgNP eklenmesi ile bozunma sıcaklığı artmış fakat bu değer artan AgNP yükleme oranında azalmıştır. Pr içeriği arttıkça, başlangıç bozunma sıcaklıkları azalmıştır. Gerçekleştirilen temas açısı test sonuçları incelendiğinde tüm örneklerinin açı değerleri katkı oranının artışı ile artış göstermiştir. PBS/NaCAS filmi için gözlemlenen değer, 89,68° dir. Yapıya AgNP ve Pr eklenmesi ile açı değerleri artmış ve temas açısı değeri en yüksek değerler Pr içeren filmlerde gözlenmiştir ve 114° olarak hesaplanmıştır.

Örneklerin SEM görüntülerinde, hetorojen bir dağılım ve topaklanmalar gözlenmiştir. Yapıya NaCAS, Pr ve AgNP ilaveleri ile yapıda boşluklar oluşmuş ve yükleme oranı arttıkça bu boşluklar artmıştır. PBS filmine NaCAS eklenmesiyle, su moleküllerinin geçmesi su buharı iletim hızı artmıştır. PBS/NaCAS filmlerine artan oranlarda Pr'nin eklenmesiyle su buharı iletim hızı düşmüştür, moleküler yapının su moleküllerinin geçmesi zorlaşmıştır. Artan oranlarda AgNP eklenmesi ile düzensiz dağılımı ve gözlenen topaklanmalar geçirgenlik testleri olumsuz yönde etkilemiştir.

Filmlerin antibakteriyel aktivite değerleri ve 24 saat sonunda örneklerde kalan bakteri sayısı kontrol edilmiş ve Saf PBS ve NaCAS film karışımlarının antibakteriyel özellik sergilemediği gözlemlenmiştir. AgNP içerikli film karışımlarına ait test sonuç da olumsuz olurken, %10 ve %15 Pr katkılı filmlerin tekli ve hibrit halde kullanımlarının belli oranlarda bakteri yoğunluğunu azaltarak S.aureus'a karşı %99 antibakteriyel aktivite göstermiştir.

Çalışma kapsamında yapılan bütün analizler ve sonuçları göz önüne alındığında, AgNP, Pr ve AgNP-Pr karışımları ile üretilmiş PBS/NaCAS filmlerinin özelliklerinin bazılarında iyileşmelere yol açtığı söylenebilir. Ancak, heterojen dağılım nedeniyle katkı içeren PBS/NaCAS filmlerinin mekanik özelliklerinin düştüğü gözlemlenmiştir.

Bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda, PBS ve NaCAS arasındaki arayüzey bağlanmasının arttırılması için fonksiyonel gruplarına göre uyumlaştırıcıların kullanılması ve eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanan örneklerin mekanik, ısıl, morfolojik ve antibakteriyel özelliklerinin araştırılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

A. B. Reddy, B. M. (2016). *'Polyethylene/Other Biomaterials-based Biocomposites and Bionanocomposites, in Polyethylene-Based Biocomposites and Bionanocomposites.* Massachusetts: Scrivener Publishing.

A. Broumand, Z. E.-D. (2011). Antimicrobial, water vapour permeability, mechanical and thermal properties of casein based Zataraia multiflora Boiss Extract containing film, LWT . *Food Sci. Technol,*) 2316 2323.

AbdelRahim, K. M. (2017). Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using Rhizopus stolonifer. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 208-216. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j. sjbs.2016.02.025.

Aranci, K., Uzun1, M., Su, S., & S. C. (2020). 3DPropolis-Sodium Alginate Sca olds: Influence on Structural Parameters, Release Mechanisms, Cell Cytotoxicity and Antibacterial Activity. *Molecules*. doi:doi:10.3390/molecules25215082 www.mdpi.com/journal/molecules

Arrieta, M., Peltzer, M., Garrigós, M., & Jiménez, A. (2013). Structure and mechanical properties of sodium and calcium caseinate edible active films with carvacrol. *J. Food Eng.,*, 486–494.

Asawahame C, S. K. (2015). Formation of orally fast dissolving fibers containing propolis by electrospinning technique. *Chiang Mai J Sci*, 469–480.

Audic, J.-L., & Chaufer, B. (2005). Influence of plasticizers and crosslinking on the properties of biodegradable films made from sodium caseinate . *European Polymer Journal*, 1934–1942.

Audic, J.-L., & Chaufer, B. (2012). Properties of Biodegradable Poly(butyleneadipate-co-terephtalate) and Sodium Caseinate Blends. *Wiley Online Library* . doi:10.1002/app.36765

Ayu, R. S., AbdanKhalina, Harmaen, A. S., Zaman, K., MohammadJawaid, & ChingHaoLee. (2018). Effect of Modified Tapioca Starch on Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of PBS Blends for Food Packaging. *MDPI Polymers*(10), 1187.

Aziman, N., Kian, L. K., & Jawaid, M. (2021). Morphological, Structural, Thermal, Permeability, and Antimicrobial Activity of PBS and PBS/TPS Films Incorporated

with Biomaster-Silver for Food Packaging Application. *Polymers*, 391. doi:https://doi.org/10.3390/polym13030391

Azlin-Hasim, S. C.-R. (2015). Effects of a combination of antimicrobial silver low density polyethylene nanocomposite films and modified atmosphere packaging on the shelf life of chicken breast fillets. *Packaging and Shelf Life*, 26-35. doi:httpI://dx.doi.org/10.1016/j.fpsl.2015.03.003.

Belyamani, I., Prochazka, F., & Assezat, G. (2013). Production and characterization of sodium caseinate edible films made by blown-film extrusion. *Journal of Food Engineering* ,) 39–47 .

Benjamin Le Ouay, F. S. (2015). Antibacterial activity of silver nanoparticles: A surface science . *Nano Today*, 339-354.

Beşergil, B. (2024). *FTIR Absorpsiyon Spektroskopisi*. http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/8_44.html (Ziyaret Tarihi : 06 Mayıs 2024)

Bhatia, A., Gupta, R., Bhattacharya, S., & Choi, H. (2007). Compatibility of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene succinate) (PBS) blends for packaging application. *Korea-Australia Rheology Journal*, *19*(3), 125-131. https://researchrepository.rmit.edu.au/esploro/outputs/journalArticle/Compatibility-of-biodegradable-poly-lactic-acid/9921859284101341/filesAndLin ks?index=0

Bodini, R., Sobral, P., Favaro-Trindade, C., & Carvalho, R. (2013). Properties of gelatin-based. *LWT Food Sci Technol, 51*, 104–110. doi:10.1016/j.lwt.2012.10.013

Bordes P, P. E. (2009). Nano-biocomposites: biodegrad able polyester/nanoclay systems. . *Progress in Polymer Science* , 125–55.

Bower, D. I. (2002). An Introduction to Polymer Physics . Cambridge University Press.

Carbone, M. D. (2016). Silver nanoparticles in polymeric matrices for fresh food packaging. *Journal of King Saud University*, Journal of King Saud University. doi:https:// doi.org/10.1016/j.jksus.2016.05.004.

Chandra I, R. R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 1273–335.

Chen, H. (2002). *Formation and properties of casein films and coatings.* Boca Raton, FL: CRC Press LLC.

Chen, X. Y. (2016). Characterization and antibacterial activity of silver nanoparticles prepared with a fungal exopolysaccharide in water. *Food Hydrocolloids*, 69-74. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j. foodhyd.2014.12.032.

Clarinval, A., & Halleux, J. (2005). *Classification of biodegradable polymers. In: Smith R, editor. Biodegradable polymers for industrial applica tions.* Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.

Cooper, A. (2000). *Biophysical Chemistry.* London: Oxford University Press.

Çebi, N. (2018). Helal Gıda Kapsamında Yumuşak Şekerlemelerde Jelatin Kökeninin Tespitinde Spektroskopik Ve Kromatografik Yöntemlerin Geliştirilmesi Ve Metot Validasyonu,Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul, 515888.

Demetzos, C. (2008). Diferential scanning calorimetry (DSC): a tool to study the thermal behavior of lipid bilayers and liposomal stability. *J Liposome Res, 18*(3), 159-173.

Demetzos, C. (2008). Diferential scanning calorimetry (DSC): a tool to study the thermal behavior of lipid bilayers and liposomal stability. *J Liposome Res.*, 159-73.

Düzyol, S. (2016). Cevher hazırlama işlemlerinde yüzey gerilimi ve temas açısı ölçümünün genel bir değerlendirmesi. *Teknik Bilimler Dergisi, 2*(22), 21-31. Manisa, Soma: CBÜ Soma Meslek Yüksekokulu.

Ebewele, R. O. (2000). *Polymer Science and Technology 1*. doi:https://doi.org/10.1201/9781420057805

Echegoyen, Y. &. (2013). Nanoparticle release from nano-silver antimicrobial food containers. *Food and Chemical Toxicology*, 16-22. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2013.08.014.

Emamifar, A. K.-Z. (2012). Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on reducing pasteurization temperature of orange juice. *Journal of Food Processing and Preservation*, 104-112. doi:. http://dx.doi. org/10.1111/j.1745-4549.2011.00558

Fadiji, T., M. R., M. O., & Iwarere, S. A. (2023). A Review on Antimicrobial Packaging for Extending the Shelf Life of Food.

Frick, A., Stern, C., & Muralidharan, V. (2019). *Practical Testing and Evaluation of Plastics* . VCH Verlag: Wiley

Garside, M. (2024, Nisan 26). *Global plastic market size 2023-2033*. Satica: https://www.statista.com/statistics/1060583/global-market-value-of-plastic/

Garside, M. (2024, Nisan 26). *Global plastic production 1950-2022*. Statisca: https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950

Ghisalberti, E. L. (1979). Propolis: A review. 59-84.

Gill, P., T, M., & T., R. B. (2010). Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience. *Journal of Biomolecular Techniques*, 167-193.

Gowman, A., Wang, T., Rodriguez-Uribe, A., & Mohanty, A. K. (2018). Bio-Poly(butylene succinate) and Its Composites with Grape Pomace: Mechanical Performance and Thermal Properties. *ACS Omega*, 15205-15216.

Groover, M. P. (2010). *Fundementals of Modern Manufacturing Materials,Processes and Systems.* John Wiley & Sons, Inc.

Hajinezhad, S., & Razavizadeh, B. M. (2020). Study of antimicrobial and physicochemical properties of LDPE/propolis extruded films. *Polymer Bulletin*, 4335–4353. doi:https://doi.org/10.1007/s00289-019-02965-y

Han, J. (2000). Antimicrobial Food Packaging, Food Technology. *Food Technology*, 56-65.

Hebbar, R., Isloor, A., & Ismail, A. (2017). *Contact Angle Measurements.* Membrane Characterization. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00012-7

Höhne, G. W., Hemminger, W. F., & Flammersheim, H.-J. (2003). *Differential Scanning Calorimetry.* Berlin, Heidelberg: Springer. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-662-06710-9

Huei-Chi Lin, B.-J. W.-M. (2020). Development and characterization of sodium caseinate edible films crosslinked with genipin. *LWT*, 2020. doi:https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108813

Huei-Chi Lin, B.-J. W.-M. (2020). Development and characterization of sodium caseinate edible films crosslinked with genipin. *LWT - Food Science and Technology, 118*, 108813. doi:10.1016/j.lwt.2019.108813

İlter, M. (1989). Diffusion of Gases Through Polymer Films. , METU.

Ismail, A., Voort, F. v., & Sedman, J. (1997). *Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Principles and Applications* (1 b)(4). Amsterdam: Elsevier B.V.

J. J. Hilliard, H. M. (1995). A Comparison of Active Site Binding of 4-Quinolones and Novel Flavone Gyrase Inhibitors to DNA Gyrase. *Antimicrobial Resistance* , 59–69.

Jawaid, N. M. (2022). Characterization of Active Polybutylene Succinate Films Filled Essential Oils for Food Packaging Application. *Journal of Polymers and the Environment*, 585–596. doi:https://doi.org/10.1007/s10924-021-02198

JI, G., DE, N., DC, J., CE, L., P, E., E, L., . . . J., M. (2003). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.* New York: Springer.

Jong-Whan Rhim 1, P. K. (2007). Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Crit Rev Food Sci Nutr, 47*(4), 411-33. doi:10.1080/10408390600846366.

Kanmani, P. &. (2013). Synthesis and structural characterization of silver nanoparticles using bacterial exopolysaccharide and its antimicrobial activity against food and multidrug resistant pathogens. *Process Biochemistry,*, 1099-1106. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j. procbio.2013.05.011

KE, V. H., W, C. J., & P, S. H. (2006). *Thermodynamics and biochemistry. In Principles of Physical Biochemistry,*. NJ,: Pearson Prentice Hall.

Khwanchat Promhuad a, D. P. (2023). Zinc oxide enhanced the antibacterial efficacy of biodegradable PBAT/PBS nanocomposite films: Morphology and food packaging properties. *Food Bioscience*. doi::10.1016/j.fbio.2023.103077

Kılıç, N. T. (2019). Epoksi-POSS Nanoparçacıklarının Poli(Laktik Asit) Temelli Polimer Karışımlarında Uyumlaştırıcı Olarak Kullanılabilme Potansiyelinin Araştırılması,Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 544771.

Köker, S. (2021). Productıon Of Bıodegradable Fılms From Pesodıum Caseınate And Pe-Chıtosan Blends And Investıgatıon Of The Effect Of Dıfferent Plastıcızers And Compatıbılızers, Doktora Tezi,Hacettepe Üniversitesi.694700.

Köseler, S. (2014). Üç Etkili Yüksek Hızlı Bir Hidrolik Presin Tasarımı ve Analizi,Yüksek Lisans Tezi,Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa,360461.

Kun-Suk, W. J.-S. (1997). Eucalyptus propolis beverages with their composition and effects. Boston: In Bee Products.

Kutluca, S. G. (2008). *Propolis,*. SAMSUN: Samsun, T.C. Samsun Valiliği İl Tarım Müdürlüğü.

Levin, I., & Bhargava, R. (2005). Fourier transform infrared vibrational spectroscopic imaging: integrating microscopy and molecular recognition. 429-474.

Lewandowski, A., & Wilczyński, K. (2022). Modeling of Twin Screw Extrusion of Polymeric Materials. *Polymers, 14*(2), 274. doi:https://doi.org/10.3390/polym14020274

Leyva-Porras, C. C.-A.-S.-G.-B.-L. (2019). Leyva-Porras, C., Cruz-Alcantar, P., Espinosa-Solís, V., Martínez-Guerra, E., Piñón-Balderrama, C. I., Compean Martínez, I., Saavedra-Leos, M. Z. *Polymers,*, 1-21.

Li Y, H. C. (2021). Miscibility, morphology, and properties of poly(butylene succinate)/poly(vinyl acetate) blends. . *Colloid Polym Sci*, 105–16. doi:doi:10.1007/s00396-020-04773-7.

Łopusiewicz, Ł., Zdanowicz, M., S. M., Kowalczyk, K., & Bartkowiak, A. (2021). Development and Characterization of Bioactive. *Polymers, 13*(11), 1798. doi:doi.org/10.3390/polym13111798

M. Schou, A. L.-H. (2005). Properties of edible sodium caseinate films and their application as food wrapping. *LWT - Food Science and Technology*, 605-610.

M.A.d. Nobile, A. C. (2009). Active packaging by extrusion processing of recyclable and biodegradable polymers. , *J. Food Eng*, 1–6.

Mariana Pereda, N. E. (2015). Sodium caseinate films containing linseed oil resin as oily modifier. *Food Hydrocolloids*. doi:https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.10.016

Mascheroni E, F. A. (2014). An alternative encapsulation approach for production of active chitosan – prop olis beads. *Int J Food Sci Technol*, 1401–1407. doi:https:// doi. org/ 10.1111/ijfs.12442

Menczel, J. D. (2009). *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications.* John Wiley & Sons, Inc.

Mirzoeva, O., Grishanin, R., & Calde, P. (1997). Antimicrobial action of propolis and some of its components: the effects on growth, membrane potential and motility of bacteria. *Microbiological Research, 152*, 239-246. doi:10.1016/S0944-5013(97)80034-1

Mohsin, M. H. (2011). Thermal and Mechanical Properties of Poly (Vinyl Alcohol) Plasticized With Glycerol. *Journal of Applied Polymer Science*, 3102–3109.

Momadded, A., & Abdullah, A. (2018). Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics.* Băile Govora: HERVEX.

Moreno, M. I. (2000). Comparison Of The Free Radical-Scavenging Activity Of Propolis From Several Regions Of Argentina.J.Ethnopharmacol. *J.Ethnopharmacol*, 109–114.

Mount, E. (2024). Extrusion Processes. *Applied Plastics Engineering Handbook (Third Edition)* (s. 313-362). içinde doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88667-3.00024-2

Muthuraj R, M. M. (2014). Biodegradable poly(butylene succinate) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends: reactive extrusion and performance evaluation. *J Polym Environ*, 336–49. doi:. doi:10.1007/ s10924-013-0636-5.

Muthuraj, R., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2017). Biocomposite consisting of miscanthus fiber and biodegradable bianary blend matrix: Compatibilization and performance evaluation. *RSC Advances, 7*, 27538–27548. doi:https://doi.org/10.1039/C6RA27987B

Nazzaro, F., Scholar, F. F., Martino, L. D., & Feo, R. C. (2013). Effect of Essential Oils on Pathogenic Bacteria. *Pharmaceuticals, 6*, 1451-1474. doi:10.3390/ph6121451

Nissapa Wattanawong, D. A.-O. (2020). Antibacterial activity, thermal behavior, mechanical properties and biodegradability of silver zeolite/poly(butylene succinate) composit e f ilms. *Polymer Degradation and Stability* .

Nissapa Wattanawong, K. C.-O. (2020). Migration, physical and antibacterial properties of silver zeolite/poly(butylene succinate) composite films for food packaging applications. *Journal of Reinforced Plastics and Composites, 39*(3-4), 95-110. doi:10.1177/0731684419893440

Nuamduang, P., Auras, R., Winotapun, C., Hararak, B., Wanmolee, W., & Leelaphiwat, P. (2024). Enhanced antifungal properties of poly(butylene succinate) film with lignin nanoparticles and trans-cinnamaldehyde for mango packaging. *International Journal of Biological Macromolecules, 267*, 131185. doi:10.1016/j.ijbiomac.2024.131185

Nurzia Mohamad, M. M. (2021). haracterization of Active Polybutylene Succinate Films Filled Essential Oils for Food Packaging Application. *Journal of Polymers and the Environment, 30*, 585–596. doi:doi.org/10.1007/s10924-021-02198-z

Oğuzlu, H. (2011). Water Vapor And Gas Barrier Properties Of Biodegradable Polymer Nanocomposites Films,Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Omidi M., F. A. (tarih yok). Characterization of Biomaterials. *Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering* . içinde Cambridge MA: Woodhead Publishing.

Ordonez, A. A., & Prieto, M. (2012). *Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Food Microbiology.* Londra: Springer.

Özdemir, E. (2020). Termoplastik Nişasta (Tps) / Polietilen (Pe) Karışımı Ambalaj Filmlerinin Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi,Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Pankaj, S. K.-F. (2014). Physicochemical characterization of plasma-treated sodium caseinate film. . *Food Research International*, 438–444.

Park, E., Yi, J., Kim, Y., Choi, K., & Park, K. (2010). Toxicol. *In Vitro*, 872.

Park, S.-i., & Zhao, Y. (2004). Incorporation of a High Concentration of Mineral or Vitamin into Chitosan-Based Films. *J. Agric. Food Chem, 52*, 1933–1939. doi:10.1021/jf034612p

Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & J. R Vyvyan. (2008). Introduction to Spectroscopy . Cengage Learning.

Petersen, K. N. (1999). Potential of biobased materials for food packaging. *Trends in Food Science and Technology*, 52-68.

Petibois, C., & De´le´ris, G. (2006).) Chemical mapping of tumor progression by FT-IR imaging: towards molecular histopathology. T. *Trends Biotechnol* , 455-462.

Pobiega K, K. K. (2019). Comparison of the antimicrobial activity of propo lis extracts obtained by means of various extraction methods. . *J Food Sci Technol*, 5386–5395.

Raimo, M. (2015). Kinetics of phase transformation of indium in the presence of polytetrafuoroethylene: implications for DSC measurements on polymers and their composites. *Int J Polym Sci*, 1

.

Rajgond, V., Mohite, A., More1, N., & More, A. (2024). Biodegradable polyester polybutylene succinate (PBS): a review . *Polymer Bulletin* , 5703–5752 .

Ramirez Jr, M. (2009). *PBS Poly(butylene Succinate), Sustainable Packaging*. http://sustpkgg.blogspot.com/2009/08/pbs-polybutylene-succinate.html

Rauwendaal, C. (2014, Ekim). Polymer Extrusion. *5*.

Raziyeh Akbari, C. A. (2021, Ağustos). Contact angle measurements: From existing methods to an open-source tool. *Advances in Colloid and Interface Science, 294*. doi:https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102470

Rogovina, S. Z., Alexanyan, C. V., & Pru, E. V. (2011). Biodegradable blends based on chitin and chitosan: Production, structure, and properties. *J Appl Polym Sci , 121*, 1850–1859. doi:10.1002/app.33477

S, T. (1992). Theory of power-compensated DSC. *Thermochim Acta*, 67-76.

Safaei, M. v. (2020). Preparation and characterization of poly-lactic acid based f ilms containing propolis ethanolic extract to be used in dry meat sausage packaging. *J Food Sci Technol*, 1242–1250.

Sahariah, P., & M, M. (2017). Antimicrobial Chitosan and Chitosan Derivatives: A Review of the Structure–Activity Relationship. . *Biomacromolecules* , 3846–3868.

Sahariah, P., & Másson, M. (2017). Antimicrobial Chitosan and Chitosan Derivatives: A Review of the Structure–Activity Relationship. *Biomacromolecules*, 3846–3868.

Sang-Kyun Lim, S.-G. J.-I.-H.-J. (2008). Preparation and Characterization of Biodegradable Poly(butylene succinate)(PBS). *Macromolecular Research*, 218-223.

Schmid, M., Herbst, C., Müller, K., Stäbler, A., Schlemmer, D., & Lazzeri, M.-B. C. (2015). Effect of Potato Pulp Filler on the Mechanical Properties and Water Vapour Transmission Rate of Thermoplastic WPI/PBS Blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 1525-6111. doi: 10.1080/03602559.2015.1098690

Seat Ni Wai, Y. H. (2022). Chitosan–Sodium Caseinate Composite Edible Film Incorporated with Probiotic Limosilactobacillus fermentum:Physical Properties, Viability, and Antibacterial Properties. *Foods, 11*, ,3583. doi:doi.org/10.3390/foods11223583

Serra J, E. R. (1995). A study on the bacteriostatic activity of propolis. *Deut Lebensm Rundsch*, 549-553.

Sforcin, J. B. (2011). Propolis: Is there a potential for the development of new drugs? . *Journal of Ethnopharmacology,*, 253-260.

Silvestre, C. D. (2011). Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science*, 1766-1782. doi:http://dx.doi.org/10.1007/s00449-013-0937-z

Siripatrawan U, V. W. (2016). Improving functional properties of chitosan films as active food packaging by incor porating with propolis. *Food Hydrocoll*, 695–702. doi:https:// doi. org/10.1016/j.foodhyd.2016.06.001

Siripatrawan, U., & Vitchayakitti, W. (2016). Improving functional properties of chitosan films as active food packaging by incorporating with propolis. *Food Hydrocolloids*, 695–702. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.06.001 0268-005X/

Siročić, A. K.-M. (2017). Characterization of Casein Fractions- Comparison of Commercial Casein and Casein Extracted from Cow's Milk. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly Journal,*, 501–509.

Sonika Dawadi, 1. K., Jaisi, S., Gupta, A., Lamichhane, U., Lamichhane, G., Bhattarai, D. P., & Parajuli, N. (2021). Current Research on Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications. *Journal of Nanomaterials*, 23. doi:doi.org/10.1155/2021/6687290

Sorrentino A, G. G. (2007). Potentilal perspectives of bio nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology* , 84-95.

Sung, S.-Y., Sin, L., Tee, T.-T., Bee, S.-T., Rahmat, A., Rahman, W., . . . Vikhraman, M. (2013). Antimicrobial agents for food packaging applications. *Trends Food Sci. Technol*, 110-123.

Tanaka, S. (1992). *Theory of power-compensated DSC.* Thermochim Acta.

Tosi EA, R. E. (2007). Food preservative based on propolis: Bacteriostatic activity of propolis polyphenols and flavonoids upon Escherichia coli. *Food Chem*, 1025 1029. doi:https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.01.011

URL-1. https://makina.deu.edu.tr/wp-content/uploads/2021/10/2Cekme.pdf (Ziyaret Tarihi: 02 Mayıs 2024)

URL-2.https://cdn.bartin.edu.tr/metalurji/d7ee7cd9-f063-4669-8e1c393503ed6ffb/cekme-deney-foyu.pdf (Ziyaret Tarihi: 04 Mayıs 2024)

URL-3.http://www.engineeringarchives.com/les_mom_tensiletest.html (Ziyaret Tarihi: 04 Mayıs 2024)

URL-4.https://silo.tips/download/karakterizasyon-teknikleri-malzeme-retim laboratuvar-ii#google_vignette (Ziyaret Tarihi: 04 Mayıs 2024)

URL-5.http://www.attension.com/tensiometer/theta-lite (Ziyaret Tarihi: 05 Mayıs 2024)

URL-6.*Türkiyenin En Güncel Arıcılık Platformu, 2015, "Propolis nedir faydaları belerdir*. ARICILIK: https://www.aricilik.com.tr, (Ziyaret Tarihi: 05 Mayıs 2024)

Ünügül, T. (2020). Kloropren Ve Klorlanmış Polietilenin Reaktif Silanlar Eşliğinde Vulkanizasyonu,Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

V, B. (2005). Recent trends and important developments in propolis research. *Evidence-Based Complement Altern Med*, Evidence-Based Complement Altern Med. doi:https://doi.org/10.1093/ecam/neh059

Vieira, M. d. (2011). Natural-based plas ticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal,*, 254–263. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011.

Volpeb, S., Cavellaa, S., P. Masia, & Torrieria, E. (2017). Effect of solid concentration on structure and properties of chitosan caseinate blend films. *Food Packaging and Shelf Life* , 76-84 .

Vroman, I., & Tighzert, L. (2009). Review Biodegradable Polymers . *materials*, 307-44.

Wei, L., J. L., Xu, H., A. P., Chen, Z.-S., & Chen, G. (2015). Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications.

Xu, W., Li, S., Whitely, N., & Pan, W.-P. (2005). Fundamentals of TGA and SDT.

Y.J. Wang, W. L. (2004). Effects of Glycerol and PE-g-MA on Morphology, Thermal and Tensile Properties of LDPE and Rice Starch Blends. *J. Appl. Polym. Sci*, 344–350.

Yam, K. L., Takhistov, P. T., & Miltz, J. (2005). Intelligent packaging: concepts and applications. *Journal of Food Science*, 1-10.

Yezihalem Zena, S. P. (2024). Trends on barrier characteristics improvement of emerging biopolymeric composite films using nanoparticles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* . doi:https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105488

Yılmaz, S. S., Uzuner, H., & Aytaç, A. (2023). Use of antibacterial effective food packaging of crosslinked polyvinyl alcohol/sodium caseinate/silver nanoparticle composite films. *Polymer Composites*. doi: 10.1002/pc.27413

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Aytac,A.,Ucpınar Durmaz,B., **Yıldır, M.** (2024).'The Preparatıon And Characterizations Of Biodegradable Poly (Butylene Succinate) (PBS) And Sodium Caseinate (NaCAS)' *8. Uluslararası Tokyo Modern Bilimlerde Yenilikçi Çalışmalar Kongresi*, Tokyo, 12-14 Ocak 2024

Aytac,A.,Ucpınar Durmaz,B.,**Yıldır, M.** (2024).'The Effect Of Propolis On The Properties Of Poly (Butylene Succinate) (PBS) And Sodium Caseinate (NaCAS) Blend Films For Antıbacterial Packaging Applications' *7. Uluslararası Afrika Modern Bilimsel Araştırmalar Kongresi,* Tripoli Üniversitesi, Libya, 15-16 Mayıs 2024

ÖZGEÇMİŞ

Liseyi, Kocaeli Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitimine başladı. Eğitiminin 6. dönemini Değişim Programı ile Seul Ulusal Bilim ve Teknoloji Üniversitesi'nde tamamladı. 2015 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2021 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans eğitimine halen devam etmektedir. 2016 yılından bu yana özel sektörde Hayat Kimya ve Akzo Nobel şirketlerinde Ar-Ge departmanlarında Araştırmacı ve Takım Liderliği pozisyonlarında görev almış olup, kariyerine UlaşımPark A.Ş'de Kalite Yönetim Sistemleri Mühendisi olarak devam etmektedir.