KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TERMOPLASTİK NİŞASTA (TPS) / POLİETİLEN (PE) KARIŞIMI AMBALAJ FİLMLERİNİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ELİF ÖZDEMİR

KOCAELİ 2020

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TERMOPLASTİK NİŞASTA (TPS) / POLİETİLEN (PE) KARIŞIMI AMBALAJ FİLMLERİNİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ELİF ÖZDEMİR

Doç.Dr. Ayşe AYTAÇ		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Doç.Dr. Başar UYAR		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Dr.Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR		
Jüri Üyesi,	**Düzce Üniversitesi**	**.....**

Tezin Savunulduğu Tarih: 25.08.2020

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince her zaman desteğini hissettiğim Sayın Doç. Dr. Ayşe Aytaç' a güler yüzlülüğü ve sabrı için,

Akademik hayatıma yapmış olduğu katkılarından dolayı Sayın Dr. Öğr. Üyesi R. Gültekin Akay'a

Bu tez çalışmasını FLY-2020-2186 nolu yüksek lisans projesi kapsamında destekleyen Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yardımlarını aldığım sevgili laboratuvar arkadaşlarıma emekleri için,

Ve bu süreçte verdikleri destek ve gösterdikleri anlayış için sevgili anneme, babama ve kardeşime,

Sonsuz teşekkürler…

Ağustos-2020 Elif ÖZDEMİR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vii
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. TEORİK BİLGİ 5
1.1. Kullanılan Malzemeler Hakkında Teorik Bilgi 5
1.1.1. Polietilen 5
1.1.2. Termoplastik nişasta 8
1.1.3. Polietilen aşılanmış maleik anhidrid (PE-g-MAH) 10
1.1.4. Ag nanopartikülleri 12
1.1.5. CuO nanopartiküller 13
1.1.6. ZnO nanopartikülleri 14
1.2. Çalışmada Kullanılan Film Üretim Teknikleri 16
1.2.1. Ekstrüzyon işlemi 16
1.3. Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri 17
1.3.1 Çekme testi 17
1.3.2 Termogravimetrik analiz (TGA) 19
1.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) 19
1.3.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 21
1.3.5. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 22
1.3.6. Biyobozunurluk testi 22
1.3.7. Antibakteriyel test 24
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI 27
3. DENEYSEL ÇALIŞMA 30
3.1. Malzemeler 30
3.2. Yöntem 30
3.3. Karakterizasyon Yöntemleri 33
3.3.1. Çekme testi 33
3.3.2. Termogravimetrik analiz (TGA) 33
3.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 34
3.3.4. Taramalı elektron mikroskobu 34
3.3.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 34
3.3.6. Temas açısı ölçümü 35
3.3.7. Biyobozunurluk testi 35
3.3.8. Antibakteriyel aktivite 36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 37
4.1. PE/TPS Filmlerine Metal Nanopartiküllerin Etkisinin İncelenmesi 37
4.1.1. Çekme testi sonuçları 37
4.1.2. FTIR analizi ile moleküler etkileşimin incelenmesi 44
4.1.3. DSC sonuçları 46
4.1.4. Termogravimetrik analiz sonuçları 50
4.1.5. Temas açısı ölçümleri 53
4.1.6. Biyobozunurluk test sonuçları 54

4.1.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....59
4.1.8. Antibakteriyel aktivite testi.....63
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....65
KAYNAKLAR.....68
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....81
ÖZGEÇMİŞ.....82

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Polietilenin polimerizasyon tepkimesinin şematik gösterimi 5
Şekil 1.2. LDPE'nin moleküler yapısı..... 7
Şekil 1.3. Gliserolün molekül yapısı 10
Şekil 1.4. Maleik anhidrit aşılanmış polietilen yapısı 11
Şekil 1.5. AgNP'lerinin SEM görüntüsü 13
Şekil 1.6. CuO NP' lerinin SEM görüntüsü 14
Şekil 1.7. ZnO NP'lerinin SEM görüntüsü.....15
Şekil 1.8. Tek vidalı ekstrüder kısımları 17
Şekil 1.9. Çekme deneyi ve elde edilen veriler.....17
Şekil 1.10. Çekme cihazı bölümleri 18
Şekil 1.11. Polimerik malzemeler için klasik bir gerilim-uzama eğrisi 18
Şekil 1.12. TGA cihazı kısımları 19
Şekil 1.13. DSC cihazı genel görünümü 20
Şekil 1.14. SEM kısımları.....21
Şekil 1.15. FTIR cihazı kısımları 22
Şekil 1.16. S.aureus bakterileri görüntüsü 26
Şekil 1.17. E.coli bakterileri görüntüsü 26
Şekil 3.1. Tez çalışmasında kullanılan ekstrüder 32
Şekil 3.2. Tez çalışmasında kullanılan hidrolik pres.....32
Şekil 3.3. Çekme cihazı genel görünümü 33
Şekil 3.4. TGA cihazı genel görünümü 33
Şekil 3.5. DSC cihazı genel görünümü 34
Şekil 3.6. FTIR cihazı genel görünümü.....35
Şekil 3.7. Su temas açısı genel görünümü 35
Şekil 3.8. Tez çalışması için gerçekleştirilen biyobozunurluk testi 36
Şekil 4.1. Saf PE, PE/30TPS, PE/40TPS ve uyumlaştırılmış filmlerinin çekme dayanımı değerleri 39
Şekil 4.2. Saf PE, uyumlaştırılmış PE/30TPS ve PE/40TPS filmleri ve tekli NP eklenmiş nanokompozit filmlerin çekme dayanımı değerleri 40
Şekil 4.3. Saf PE, uyumlaştırılmış PE/30TPS ve PE/40TPS filmleri ve karışım halinde NP eklenmiş nanokompozit filmlerin çekme dayanımı değerleri 41
Şekil 4.4. Saf PE, uyumlaştırılmış PE/30TPS ve PE/40TPS filmlerinin kopma uzaması değerleri 42
Şekil 4.5. Saf PE, uyumlaştırılmış PE/30TPS ve PE/40TPS filmleri ve tekli NP eklenmiş nanokompozit filmlerin kopma uzaması değerleri 43
Şekil 4.6. Saf PE, uyumlaştırılmış PE/30TPS ve PE/40TPS filmleri ve karışım halinde NP eklenmiş nanokompozit filmlerin çekme dayanımı değerleri 43
Şekil 4.7. Termoplastik nişastanın FTIR spektrumu.....44
Şekil 4.8. TPS ile PE-g-MAH arasındaki FTIR etkileşimi gösterimi 45

Şekil 4.9. PE-g-MAH ile nişasta arasındaki reaksiyonun gösterimi 45
Şekil 4.10. Saf PE, Saf TPS ve uyumlaştırılmış PE/30TPS fimlerinin FTIR spektrumları.....46
Şekil 4.11. Saf PE, %30 TPS katkılı ve tekli NP katkılı filmlerin DSC grafikleri.....48
Şekil 4.12. Saf PE, %40 TPS katkılı ve tekli NP katkılı filmlerin DSC grafikleri.....48
Şekil 4.13. Saf PE, %30 TPS katkılı ve hibrid NP katkılı filmlerin DSC grafikleri.....49
Şekil 4.14. Saf PE, %40 TPS katkılı ve hibrid NP katkılı filmlerin DSC grafikleri.....49
Şekil 4.15. PE/30TPS matrisli filmlerin TGA termogramları 52
Şekil 4.16. PE/40TPS matrisli filmlerinin TGA termogramları 52
Şekil 4.17. Filmlerin biyobozunurluk testi sonucundaki (60 gün sonra) görüntüleri 57
Şekil 4.18. Filmlerin biyobozunurluk testi sonucundaki (60 gün sonra) görüntüleri 58
Şekil 4.19. PE30TPS ve PE30TPSGMAH kodlu filmlerin SEM mikrografları.....59
Şekil 4.20. PE40TPS ve PE40TPSGMAH kodlu filmlerin SEM mikrografları.....60
Şekil 4.21. PETPSAg filminin SEM mikrografı.....60
Şekil 4.22. PETPSZnO filminin SEM mikrografı 61
Şekil 4.23. PETPSCuO filminin SEM mikrografı 61
Şekil 4.24. Nanokompozit filmlerin SEM mikrografları A)PE30TPSCuOZnO B)PE30TPSAgCuO C)PE30TPSAgZnO 62

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Polietilen türleri ve özellikleri 6
Tablo 3.1. Tez çalışmasında kullanılan malzemeler ve özellikleri.....30
Tablo 3.2. Hazırlanan filmlerin bileşimi 31
Tablo 4.1. Çekme testi sonucunda elde edilen mekanik test sonuçları.....38
Tablo 4.2. Filmlerin erime ısısı, erime entalpisi ve % kristalinite değerleri 47
Tablo 4. 3. Hazırlanan filmlerin termal bozunma ve 600 ºC' de % kalıntı değerleri……...51
Tablo 4.4. %30 TPS katkılı PE/TPS filmlerinin su temas açısı ölçüm sonuçları ……..……53
Tablo 4.5. PE/40TPS matrisli filmlerinin su temas açısı ölçüm sonuçları.....54
Tablo 4.6. PE/TPS matrisli filmlerin 10., 40., ve 60 gündeki % ağırlık kayıpları ……..55
Tablo 4.7. Filmlerin antibakteriyel aktivite yüzdeleri 64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

T_{onset} : Bozunmanın başladığı sıcaklık, (ºC)
T_{max} : Bozunma hızının max olduğu sıcaklık, (ºC)
T_{endset} : Bozunmanın son erdiği sıcaklık, (ºC)
T_g : Camsı Geçiş Sıcaklığı, (ºC)
ΔH_f : Erime entalpisi, (J/g)
T : Sıcaklık, (ºC)

Kısaltmalar

DSC : Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
FTIR : Fourier Transforms Infrerad Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızıl ötesi Spektroskopisi)
NP : Nanoparticle (Nanopartikül)
PE : Polyethylene (Polietilen)
PE-g-MAH : Polyethylene grafted maleic anhydride (Maleik anhidrit aşılanmış Polietilen)
SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TGA : Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
TPS : Thermoplastic starch (Termoplastik Nişasta)

TERMOPLASTİK NİŞASTA (TPS)/POLİETİLEN (PE) KARIŞIMI AMBALAJ FİLMLERİNİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, nanopartikül katkılı, uyumlaştırılmış polietilen (PE) ve termoplastik nişasta (TPS) karışımları hazırlanmıştır. Uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit aşılanmış polietilen (PE-g-MAH) kullanılmıştır. Metal nanopartikül olarak Ag, ZnO ve CuO kullanılmış, nanopartiküllerin tekli ve karışım halleri PE/TPS karışımına eklenerek çift vidalı ekstrüderde eriyik halde karıştırılmıştır. Daha sonra, karışım sıcak pres kullanılarak film haline getirilmiştir. Termoplastik nişasta %30 ve %40 olmak üzere iki farklı oranda PE'e eklenmiş, nanopartiküllerin ise tekli ve hibrid halleri %1'e kadar yükleme oranlarında kullanılmıştır. PE/ TPS matrisli filmlerin ısıl, kimyasal, mekanik, antibakteriyel ve biyobozunurluk özellikleri çeşitli karakterizasyon teknikleri ile belirlenmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) ile TPS'nın PE'ne eklenmesi PE/TPS filminin bozunma sıcaklığını önemli derecede düşürmüştür. Metal nanopartiküller ise aynı etkiyi göstermemiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi ile % kristalinite tayini yapılmış, TPS ilavesi ile kristalinite değeri düşüş göstermiştir. Çekme testleri sonucunda ise uyumlaştırıcı ve metal nanopartiküllerin filmlerin çekme dayanımı ve kopma uzamasına etkisi olumlu yönde olmuştur. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) ile uyumlaştırıcı ile TPS arasında oluşan moleküler etkileşim kanıtlanmıştır. Biyobozunurluk testleri sonucunda en fazla ağırlık kaybı PE/TPS filmlerinde olup, tüm filmlerde göreceli olarak azalma kaydedilmiştir. Antibakteriyel analiz sonucunda ise tüm filmlerin %60-%70 arasında bir antibakteriyel aktivite gösterdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Antibakteriyel Ambalaj, Biyobozunurluk, Polietilen, Termoplastik Nişasta.

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF THERMOPLASTIC STARCH (TPS)/POLYETHYLENE (PE) MIX PACKAGING FILMS

ABSTRACT

In this study, compatibilized polyethylene (PE) and thermoplastic starch (TPS) blends which are reinforced metal nanoparticles were prepared. Maleic anhydride grafted polyethylene (PE-g-MAH) was used as a compatibilizer. Ag, ZnO and CuO were used as the metal nanoparticles, single and mixtures forms of nanoparticles were added to the compatibilized PE/TPS blend and melted in a twin screw extruder. Then, the PE/TPS based films were produced by using a hot press. TPS was added to two different ratios (30%-40%) to the polyethylene. Single and hybrid forms of nanoparticles were used at loading rates up to 1wt.%. The thermal, chemical, mechanical, morphological, antibacterial and biodegradability properties were determined by different characterization techniques. The addition of TPS to PE significantly reduced the decomposition temperature according to the thermogravimetric analyse. (TGA) Metal nanoparticles did not show the same effect and there was no significant difference. The crystallinity determination was made by differential scanning calorimetry (DSC). The crystallinity values of the PE films decreased with the addition of TPS. As a result of the tensile tests, the effect of the compatibilizer and metal nanoparticles on the tensile strength and tensile elongation of the films was positive. The molecular interaction between compatibilizer and TPS has been proven by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis. As a result of biodegradability tests, the greatest weight loss was observed in PE / TPS blend films, and a relative decrease has been recorded in all films. As a result of the antibacterial analysis, it was seen that an antibacterial activity between 60% and 70% in all.

Keywords: Antibacterial Packaging, Biodegradability, Polyethyelene, Thermoplastic Starch.

GİRİŞ

Sentetik yapılı polimerler, üstün özellikleri ve kimyasal içeriklerinde çeşitli değişiklikler yapılarak kullanılabilmeleri nedeniyle günümüzde büyük önem taşımaktadırlar. Bununla birlikte, fazla kullanım ve yüksek tüketim oranları nedeniyle, özellikle ambalaj malzemeleri gibi hızlı tüketim ürünlerindeki atığın artması sonucu ciddi çevre kirliliğine neden olurlar. Bir varsayıma göre, 1 yılda üretilen 100 milyon ton plastiğin yüzde 40'ı çöp olarak doğaya geri dönmektedir. (İnceoğlu, 2007; Ratajska, 1999; Boryeniec, 1999) Bu sorunun üstesinden gelmek için önerilen çözümlerden biri polimer geri dönüşümüdür. Bununla birlikte, polimerlerin sınıflandırılması açısından bunu başarmak zordur. Bu nedenle biyolojik olarak bozunabilir polimerlerin sentetik polimerlerle karıştırılması ile daha çevre dostu ya da kısmen biyobozunur malzemeler üretilebilir. (İnceoğlu, 2007)

Polietilen (PE), yüksek kimyasal ve mekanik direnç gibi çekici özellikleri nedeniyle dünyada en çok kullanılan poliolefinlerden biridir. PE kokusuzdur ve toksik değildir. Bu nedenle PE, özellikle elektronik, kimyasallar ve diğer birçok ürün veya gıda maddeleri de dahil olmak üzere farklı ürünler için kap veya ambalaj üretiminde birden fazla uygulamaya sahiptir. Bununla birlikte, bir PE filmi çevreye atılırsa, yüksek bozunma direncinden dolayı, uzun süre çevrede kalır ve ciddi atık sorunlarına yol açar, hayvanlara ve diğer canlı organizmalara zarar verir. (Singh, Bhunia, Rajor, Choudhary, 2011; Dostal, Zatloukal, Muras, Simek, 2008) Sentetik ve doğal polimerleri karıştırmak saf polimerlerin iyi özelliklerini birleştirerek, kabul edilebilir, fizikokimyasal ve mekanik özelliklere sahip yeni malzemeler elde etmek için kullanılan basit bir yoldur. Bu yöntemle sentetik polimerlere kıyasla daha kısa bozulma süresine sahip malzemeler elde edilebilir ve plastik atıkların neden olduğu çevre kirliliğinin azaltılması için önemli bir alternatif üretilebilir. (Tanjung, Husseinsyah, Tahir, 2013; Madera-Santana, Robledo, Azamar, Rios-Soberanis, FreilePelegrin, 2010)

Biyobozunur polimerler temel olarak nişasta, kitin, protein ve polihidroksialkanoatlar, poli (laktik asit) gibi biyolojik olarak bozunabilir polyesterler olarak sınıflandırılabilir. Biyobozunur polyesterler biyopolyester olarak da adlandırılabilir ve fosil kaynaklardan sentezlenebilir. Biopolyesterlerin çoğu yenilenebilir kaynaklardan elde edilir. (Avérous ve Pollet, 2012)

Chandra ve Rustgi (1998)'de, dört kategoride biyopolimerleri sınıflandırmıştır. Biyolojik olarak bozunabilir polimerlerin, genel olarak sentez işlemlerine göre sınıflandırılması önerilmektedir: Birinci kategori doğrudan doğal hammaddelerden elde edilen nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler; jelatin, kazein ve ipek gibi proteinler; ve deniz prokaryotları; ikinci kategori, poli-laktik asit (PLA) gibi biyo-türevli monomerlerden kimyasal olarak sentezlenler; üçüncü kategori, doğrudan mikroorganizmalar veya genetiği değiştirilmiş bakteriler tarafından üretilir; polihidroksialkanoatlar (PHA), polihidroksibutirat (PHB), hidroksil-valerat (PHV) bakteriyel selüloz, ksantan ve pullan gibi dördüncü kategori, alifatik ve aromatik polyesterler, polivinil alkol ve sıcaklığa, ışığa duyarlı modifiye poliolefinler gibi ham petrolden üretilir.

Biyobozunur polimer, sınıfında sıklıkla kullanılan nişasta, yenilenebilir kaynaklardan elde edildiği, doğada bol bulunduğuve ucuz olduğu için tercih edilmektedir. Nişasta yapısında amiloz ve amilopektin içerir ve amiloz molekülleri doğrusal, amilopektin molekülleri dallanmış yapıdadır. Bununla birlikte, biobozunur polimer olarak nişastanın işleme zorlukları vardır. Kırılganlık ve nem duyarlılığı nedeniyle film üretiminde işleme zorluğu yaşanmaktadır. Bu özellikleri iyileştirmek için nişasta termoplastik hale getirilir ya da hidrofobik polimerlerle (PE gibi) karıştırılabilir. (İnceoğlu, 2007).

İnorganik metal ve metal oksit iyonlarının aktif türlerini, bitki kaynaklı doğal özleri, organik ilaçları, kimyasalları ve antibiyotikleri içeren antibakteriyel aktif ambalaj, gıda endüstrisinde yeni bir nanoteknoloji uygulamasıdır. Farklı sınıflar arasında, inorganik metal ve metal oksit bazlı nanopartiküller (NP'ler) oldukça düşük konsantrasyonlarda etki gücü açısından en önemli sınıfı temsil eder. Antimikrobiyal performans, antimikrobiyal ajanların oluşumu veya intrinsik antimikrobiyal

aktiviteye sahip polimerlerin kullanımı ile ortaya çıkabilmektedir. (Azlin-Hasim ve diğerleri, 2015; Rhim ve Wang, 2014)

Bugüne kadar yapılanaktif ambalajlama araştırmalarının çoğunda, gümüş (Ag), çinko (Zn) ve bakır (Cu) gibi farklı mikro- nano boyutlu metalik parçacıkların polimer matrislerine eklenmesine, gıda paketlerinde mekanik ve bariyer özelliklerin değerlendirilmesine odaklanılmıştır. Literatürde bulunan çalışamalarda metal nanopartikülleri %3-%10 arası konsantrasyonlarda kullanmıştır. Bu çalışmalardan hiçbirinde antimikrobiyal etkileri iyileştirmek adına gerekli olan miktarı azaltmak için çalışma yapılmamıştır. (Honarvar ve diğ., 2016; Roy ve diğ., 2019; Shankar ve diğ., 2017)

Bu tez çalışmasını amacı, uyumlaştırılmış PE/TPS filmlerine minumum düzeyde metal ve metal oksit nanopartikülleri ekleyerek üretilen filmlerin mekanik, ısıl, bariyer özelliklerini geliştirmek, antibakteriyel aktivite kazandırmak ve doğada kısmen çözünebilen biyobozunur filmler elde etmektir.

Bunun için tez çalışmasında öncelikle, PE/Termoplastik Nişasta (TPS) karışımını maleik anhidrit aşılanmış polietilen ile uyumlaştırılarak eriyikten karıştırma ve sıcak pres yöntemiyle filmler hazırlanmıştır. Daha sonra, nanopartikül katkılı, uyumlaştırılmış polietilen PE/TPS filmleri hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin morfolojik, ısıl, bariyer, biyobozunurluk özellikleri ve antibakteriyel aktiviteleri incelenmiştir.

Tez çalışması altı bölümden oluşmaktadır. Tezin giriş kısmında polietilenin ambalajlama uygulamaları ve malzemelerin kullanım amaçlarına değinilmiştir. Bölüm 1'de film üretiminde kullanılan malzemeler hakkında genel bilgiler verilmiştir. Filmlerin üretim yöntemleri, filmlere uygulanan karakterizasyon yöntemleri ve bu süreçte kullanılan cihazlar hakkında genel bilgiler verilmiştir. Bölüm 2'de PE/TPS bazlı gıda ambalajları, nanopartikül katkılı gıda ambalajları ve biyobozunur polimer temelli ambalajlar hakkında genel bir literatür araştırması verilmiştir. Bölüm 3'de tez çalışmasında kompozit üretiminde kullanılan malzemelerin temin edildikleri firmalar, malzeme özellikleri, film üretim ve test koşullarına değinilmiştir. Bölüm 4'te uyumlaştırıcısız ve uyumlaştırılmış, %30-%40 nişasta katkılı PE/TPS filmlerine %1 yükleme oranına kadar metal nanopartiküller

eklenmiş, çeşitli karakterizasyon testleri kullanılarak filmlerin özellikleri karşılaştırılmıştır. Bölüm 5’ de elde edilen sonuçlar derlenmiştir.

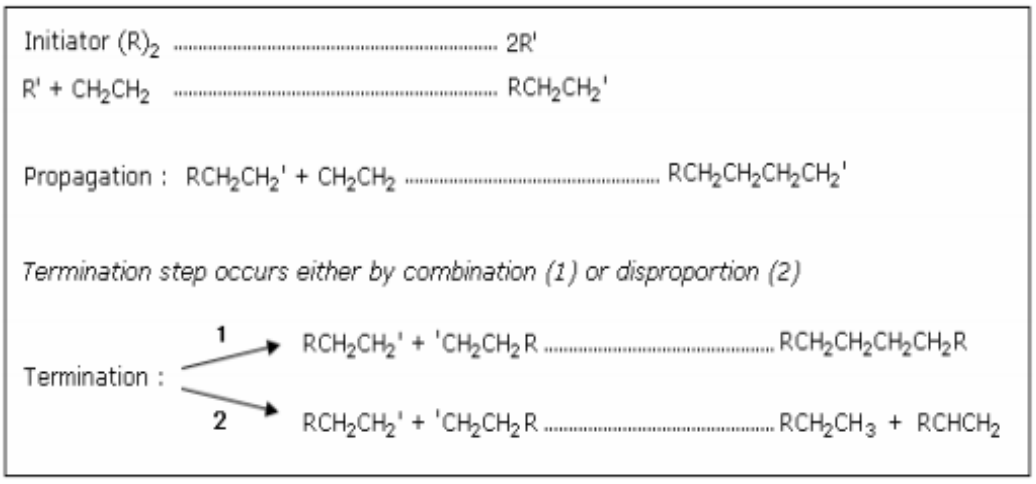
1. TEORİK BİLGİ

Bu bölümde; çalışma kapsamında kullanılan malzemeler, numunelerin elde edilmesinde kullanılan üretim teknikleri ve elde edilen numunelerin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan teknikler ile ilgili teorik bilgiler verilmiştir.

1.1. Kullanılan Malzemeler Hakkında Teorik Bilgi

1.1.1. Polietilen

Poliolefinlerin ana grubu olan polietilen (PE), dünyadaki en çok kullanılan plastik malzemedir. Çok yönlü olmasının yanı sıra, tüm ticari plastikler arasında en basit yapıya sahiptir. Etilen monomerinden polietilenin polimerizasyonunun şematik gösterimi Şekil 1.1'de verilmektedir. Polietilen, ucuz, hafif, esnek ve çoğu çözücüye karşı dayanıklı olduğu ve düşük sıcaklıklarda iyi tokluğa sahip olduğu için ilgi çekicidir. Birçok katkı maddesi için işlem sıcaklıkları 200°C'nin altındaki sıcaklıklarla sınırlı olduğundan, düşük erime noktası nedeniyle diğer birçok termoplastik maddeye göre polietilen kullanımı tercih edilmektedir. Daha çok film, kalıp, yalıtım, kablo ve boru üretiminde kullanılmaktadır.



Şekil 1.1. Polietilenin polimerizasyon tepkimesinin şematik gösterimi (URL-1)

Dallanmış polietilenler, düşük kristal içeriğine sahiptir. Dolayısıyla yüksek esneklikleri sebebiyle; ambalaj filmi, plastik torbalar, yalıtım, sıkma şişeleri, oyuncaklar ve ev eşyaları gibi alanlarda kullanılmaktadırlar. Yüksek yoğunluklu

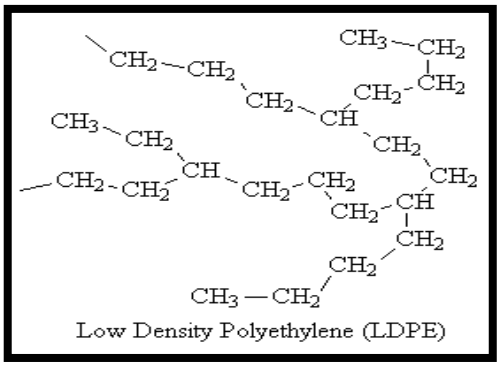
polietilen (YYPE, HDPE), yüksek mukavemetli ve orta sertlikte yoğun, oldukça kristal bir yapıya sahiptir; kullanım alanları arasında şişeler, kutular, variller ve bagajlar sayılabilir. Çok yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE), $2x10^6$'nın üzerinde moleküler ağırlığa sahiptir. (wikipedia)

En yaygın kullanılan polietilen türlerinin, yoğunlukları ve dallanma özellikleri, Tablo 1.1'de listelenmiştir. Bu farklı tipler, bitmiş ürün için arzu edilen özelliklere bağlı olarak birkaç katalizörden herhangi birinin varlığında yüksek basınçlarda ve sıcaklıklarda üretilirler. Polietilenin mekanik özellikleri, dallanmanın kapsamı ve tipi, kristal yapı ve moleküler ağırlık gibi değişkenlere önemli ölçüde bağlıdır.

Tablo 1.1. Polietilen türleri ve özellikleri (URL-2), Wiley., 1993)

İsim	**Yoğunluk aralığı(g/cm^3)**	**Dallanma Derecesi**
Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)	0,910-0,940	Yüksek derecede kısa ve uzun dallanma
Doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE)	0,915-0,925	Önemli derecede kısa dallanma
Orta yoğunluklu polietilen (MDPE)	0,926-0,940	Nispeten uzun dallanma
Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE)	>0,940	Dallanma yok

Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE**)**; 0.910 - 0.940 g / cm^3'lük bir yoğunluk aralığı ile tanımlanır (Şekil 1.2). LDPE'nin yüksek derecede kısa ve uzun zincirli dallanması vardır. Yapıda bulunan kısa ve uzun dallanmalar, polimer zincirlerinin kristal yapıya girmesini engeller. Bu durum, daha düşük bir gerilme dayanımı ve daha fazla süneklik ile sonuçlanır. LDPE, serbest radikal polimerizasyonu ile üretilir. LDPE, sert konteynerler plastik torbalar ve film sarma gibi çeşitli plastik film uygulamaları için kullanılır. (DuBois, John, 1981)



Şekil 1.2. LDPE'nin moleküler yapısı

LDPE, oksijen veya organik peroksitler veya azo bileşikleri gibi diğer serbest radikal başlatıcılar kullanılarak serbest radikalle başlatılan bir polimerizasyon tepkimesi ile üretilir. Sentez koşulları genellikle 250–300 °C çıkış sıcaklığı ve 81-276 MPa basınçtır. Polimerizasyon ısısı yaklaşık 800 KCal/g.m olup, mevcut alıkonma süresi boyunca ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Bu ısının sadece küçük bir kısmı, nispeten sınırlı alanları ve gerekli kalınlıkları nedeniyle reaktör duvarlarından alınabilir. Ek olarak, polimer serin yüzeylerde birikme eğilimindedir. Uygulamada ısı, aşırı soğuk monomerin yeniden sirküle edilmesiyle uzaklaştırılır ve sistem genelde adyabatik olarak çalışır. Bu nedenle, üretim oranları doğrudan etilen devir daim oranına göre değişir ve izin verilen sıcaklık değeri reaktörde yükselir. Isı dengesi her geçişte dönüşümü %15-20'ye sınırlar. Polimerizasyonda kullanılan Reaktörler otoklavlar ve yüksek basınç tüpleri olmak üzere iki genel tiptedir. Bu tiplerin her biri ile esas olarak reaktörler arasındaki farklı sıcaklık profilleri nedeniyle farklı özelliklerde polimerler üretir. (DuBois ve John, 1981; USI Chemicals, 1986)

Esneklik, şeffaflık, ısıl kararlılık ve düşük maliyet gibi çok çeşitli fiziksel özelliklere sahip, biyolojik olarak bozunmayan polietilen (PE) gibi petrol bazlı polimerler, birçok uygulamada, özellikle gıda ambalajında çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. PE'nin farklı uygulamalara adaptasyonunun temel nedeni, moleküler ve süreç değişkenleri tarafından kontrol edilen yarı kristal yapısıdır. (Esmailzadeh ve diğerleri, 2016; Peacock, 2000)

PE'ler arasında, LDPE, sızdırmazlık, yapı, nem bariyeri ve şeffaflık özellikleri nedeniyle gıda ambalajında yaygın olarak kullanılan bir polimerdir. Çoğu üretim uygulamasında uygulanan eriyikten karıştırma süreçleri için istenilen ısıl kararlılk gereksinimlerini karşılamaktadır. (Goswami ve Mangaraj, 2011; Case ve diğ., 2003)

Bununla birlikte, eriyikten karıştırma ile, LDPE bazlı aktif kompozit ambalaj sistemlerinin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmaların oldukça sınırlı olduğu bilinmektedir. (Chen ve diğ., 2012; Del Nobile ve diğ., 2009) Aktif ambalajlama sistemlerinin çoğunda, aktif bileşenler polimer ile çok katmanlar halinde birleştirilerek antioksidan ve antibakteriyel aktivite sağlanmaktadır. (De Abreu ve diğ., 2011; Granda-Restrepo ve diğ., 2009)

1.1.2. Termoplastik nişasta

Termoplastik nişasta (TPS), nişastanın gliserol veya sorbitol gibi bir plastikleştirici ile karıştırılmasıyla hazırlanan yenilenebilir, düşük maliyetli, biyolojik olarak parçalanabilen bir polimerdir. (Yu ve diğerleri, 1999)

Nişasta doğal olarak oda sıcaklığında kırılgan bir malzemedir. (Huleman ve diğ., 1998) Plastikleştiricinin eklenmesi, nişastanın camsı geçiş sıcaklığını düşürür ve zincir esnekliğini arttırır. Literatürde, birçok araştırmacı, TPS'nin özelliklerini geliştirmek amaçlı araştırmalar yapmış ve raporlamıştır. (Lopez ve diğ., 2014; Soares ve diğ., 2013; Zeng ve diğ., 2011)

Bir plastikleştiricinin nişasta ile yüksek sıcaklıkta ve kesme kuvvetleri altında karıştırılması, şekilsiz bir yapı oluşumuna neden olur (Moscicki ve diğ., 2012). Nişastanın hidroksil grupları (OH) ile plastikleştirici arasındaki etkileşim, eriyik işleme kabiliyetine sahip sentetik polimer benzeri TPS polimerlerini oluşturur. (Teramoto ve diğ., 2003)

TPS hazırlamak için birçok plastikleştirici kullanılmıştır. Kullanılan plastikleştiricilerden bazıları, su, (Bhatnagar ve Hanna, 1995; Forssell ve diğ, 1997; Leblanc ve diğ., 2008), asetamid (Ma ve Yu, 2004), formamid (Ma ve Yu, 2004), glikoz (Teixeira ve diğ., 2007), sorbitol (Ma ve Yu, 2004; Róz ve diğ, 2006), etilen glikol (Róz ve diğ., 2006), sitrik asit (Shi ve diğ., 2007) ve gliseroldur. (Forssell ve diğ., 1997; Leblanc ve diğ., 2008; Ma ve Yu, 2004; Shi ve diğ., 2007; Teixeira ve diğ., 2007).

Bununla birlikte, TPS, uygulamalarını sınırlayan durum TPS'nin ısıl kararlılığı ve su emilimine sahip olmasıdır. Polimerlerin eklenmesi, bu doğal sınırlamaları iyileştirmek için yaygın olarak kullanılan bir stratejidir.

TPS ile özelliklerini geliştirmek için harmanlanmış bazı polimerler şunlardır: polipropilen (Rosa ve diğ., 2007), polietilen (PE) (Ning ve diğ., 2007; Peres ve diğ., 2016; Prachayawarakorn ve Pomdage, 2014; Rosa ve diğ., 2007), poli (laktik asit) (Huneault ve Li, 2007; Iovino, Zullo, Rao, Cassar ve Gianfreda, 2008; Martin ve Avérous 2001; Schwach ve diğ., 2008; Wang ve diğ., 2007) ve poli (butilen sadipateco tereftalat). (Ren ve diğ., 2009)

TPS, PE ile karıştırıldıktan sonra malzemenin bozunabilir sürecini desteleyen bir dolgu maddesi olarak kullanılabilen yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilen ve hidrofilik bir polimerdir (Dave ve diğerleri, 1997; Psomiadou ve diğerleri, 1997; Rodriguez-Gonzalez ve ark., 2003; Raj ve ark., 2004; Borghei ve ark., 2010; Gupta ve Sharma, 2010; Jagadish ve Raj, 2011). PE hidrofobik bir polimer iken nişasta hidrofiliktir, bu durum bu iki polimerin karıştırılmasını zorlaştırmaktadır. Homojen bir karışım elde etmek, PE ve nişasta arasındaki uyumluluğu arttırmak için maleik anhidrit aşılanmış polietilen (PE-g-MAH), literatürde çoğu çalışmada uyumlulaştırıcı olarak kullanılmıştır. (Dave ve diğerleri, 1997; Cercle ve diğerleri, 2013; Mortazavi ve diğerleri, 2013)

TPS'i plastikleştirmek için su kullanılması durumunda TPS'nin oda sıcaklığında kırılgan olduğu görülmüştür. Dolayısıyla malzemenin diğer plastiklerle işlenebilirliğini geliştimek ve esnekliğini artırmak için gliserin, sorbitol, glikol gibi farklı plastikleştiriciler de kullanılmıştır. (Janssen ve Moscicki, 2009; Nashed ve diğ., 2003; Van Soest ve diğ., 1996)

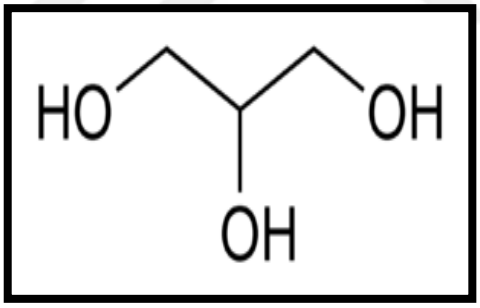
McHugh ve diğ. (1993) plastikleştiricilerin, kaynama noktaları yüksek olan, polimerlerde faz ayrımı oluşturmayan ve uçucu olmayan maddeler olduğunu gözlemlemişlerdir. Polimer matrise eklendiklerinde polimerik malzemelerin mekanik ve ısıl özelliklerini değiştirirler.

Plastikleştiricilerin varlığı olmadan, doğal nişasta bir termoplastik polimer olarak kabul edilmez. (Ma ve diğ., 2007) Yüksek sıcaklıklarda (90 ila 180 °C) ve kesme altında plastikleştiricilerin (örn., Su, gliserol, sorbitol) varlığında, doğal nişasta kolayca erir ve akar, bir ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama veya üfleme malzemesi olarak kullanıma izin verir ve geleneksel sentetik termoplastik polimerlere benzer. (Ma ve diğ., 2007)

Plastikleştiricilerin rolü, nişasta zincirleri arasındaki moleküller arası kuvvetleri azaltarak, camsı geçiş sıcaklığını düşürmek, filmlerin esnekliğini arttırmak ve nişastanın erime sıcaklığını ayrışma sıcaklığının altına düşürerek nişastanın doğal kırılganlığını azaltmaktır. (Ke ve Sun, 2001; Souza ve Andrade, 2002; Stepto, 2003)

TPS bileşimlerinde başarıyla kullanılan ana plastikleştiriciler arasında su, gliserol, etilen glikol, sorbitol, sükroz, fruktoz, glikoz, üre, amidler ve amino asitler bulunur. (Abdorreza ve diğ., 2011; Da Roz ve diğ., 2006; Galdeano ve diğ., 2009; Lourdin ve diğ., 1997; Pushpadass ve diğ., 2008; Smits ve diğ., 2003; Stepto, 2003; Zhang ve Han, 2006a, b)

Zhang ve Han (2006a), gliserol, sorbitol ve monosakkaritlerin nişasta filmleri üzerindeki plastikleştirme etkisini karşılaştırmışlardır. Galdeano ve diğ. (2009) gliserol ve sorbitol ile plastikleştirilmiş nişasta filmlerinin nem içeriği üzerindeki etkilerini karşılaştırmış ve gliserol ile plastikleştirilmiş nişasta filmlerinin suyu havadan daha hızlı ve daha fazla emmiş olduğunu bulmuşlardır. Gliserolün molekül yapısı Şekil 1.3' te verilmiştir.



Şekil 1.3. Gliserolün molekül yapısı

1.1.3. Polietilen aşılanmış maleik anhidrid (PE-g-MAH)

Uyumlaştırıcı, iki fazı arasında köprü görevi gören, fazları birbirine bağlayan ve fazlarını modifiye eden polimerik bir katkı maddesidir. Mühendislik plastik karışımının dayanıklılığını ve dolgu maddelerinin uyumluluğunu arttırmak için kullanılırlar. Güçlü bir dolgunun matrise yapışması, partikül takviyeli kompozitlerin dayanımının artmasına yol açar ve bu uygun bir uyumlaştırıcı tarafından sağlanabilir.

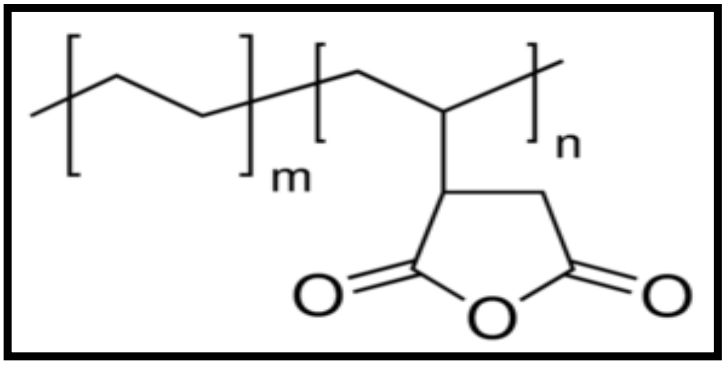
Poliolefinler yaygın olarak kullanılan ekonomik termoplastik polimerler olduğundan, bazı katkı maddeleri kullanılarak poliolefinlerin özelliklerinin iyileştirilmesi

faydalıdır. Bununla birlikte, hidrofobik, polar olmayan yapıları nedeniyle, poliolefinler polar hidrofilik dolgu maddeleri ile güçlü bağlantılar kuramazlar. Bu gibi durumlarda, dolgu maddesinin yüzey modifikasyonu karışabilirliği arttırır. Ancak modifikasyon işlemi ekonomik ve çevre için çok avantajlı olmayan bazı çözücülerin kullanılmasını da gerektirebilir. Uyumlulaştırıcı kullanmak, çözücü kullanmanın dezavantajları olmadan yüzey modifikasyonu ile aynı etkiyi gösterir. (Büyüksakallı, 2011)

PE temelli uyumlaştırıcılar, akrilik asit (AA), glisidil metakrilat (GMA), maleik anhidrit (MA), endüstriyel iyonomerler ve itakonik asit (IA) gibi küçük polar fonksiyonel grupların asılı birimleri veya kısa zincirli dallarının aşılanması ile hazırlanabilir. Polar gruplar arasında MA, PE uyumlulaştırıcı hazırlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Maleik anhidrit aşılı polietilen (PE-g-MA) ve politetilen kopolimer maleik anhidrit (PE-co-MA) gibi.

Maleik anhidrit (MAH) aşındırıcı olmayan, oldukça polar, aktif bir gruptur ve aynı zamanda yüksek işlem sıcaklıklarına izin veren mükemmel ısı kararlılığına sahiptir. MAH ile kopolimerizasyon, artan polarite, sertlik, Tg ve işlevsellik sağlayarak polimerlerin fizikokimyasal özelliklerini geliştirir. MAH tabanlı işlevsellik, hidrofilikliği, yapışmayı, uyumluluğu teşvik eder ve olası tepkimeler için reaktif bir grup sağlar.

MAH, polar yüzeylere yapışmayı arttırır ve kimyasal bağların polimer, substrat veya dolgu maddesinin -NH_2, -OH ve epoksi gruplarıyla reaktivitenin artması ile gerçekleşmesini sağlar. MAH aşılanmış PE'nin molekül yapısı Şekil 1.4'te verilmektedir. (Büyüksakallı, 2011)



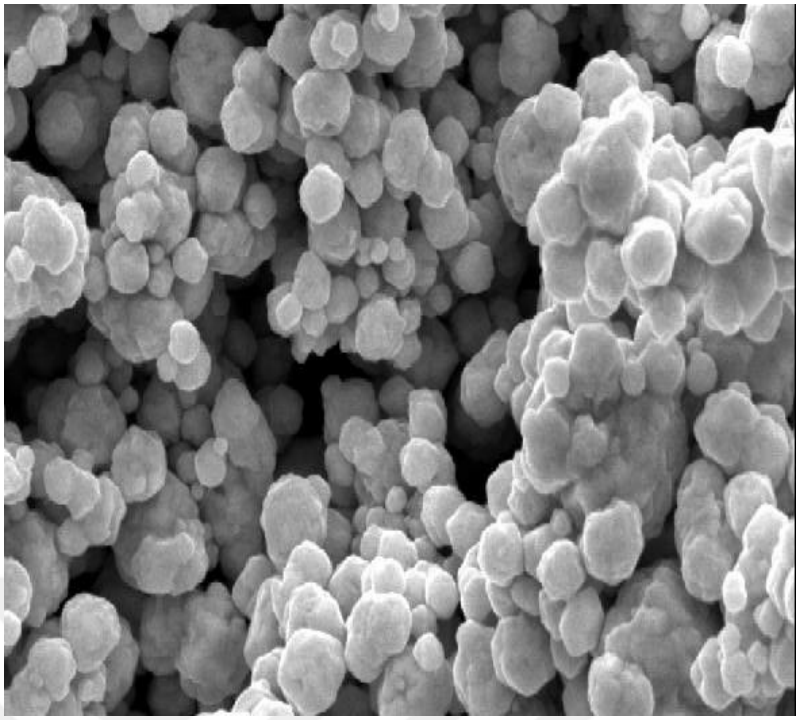
Şekil 1.4. Maleik anhidrit aşılanmış polietilen yapısı

1.1.4. Ag nanopartikülleri

Son zamanlarda, gümüş nanopartiküller (AgNP'ler) üstün fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinden dolayı kapsamlı bir şekilde araştırılmıştırlar. AgNP'lerin üstünlükleri, yığın formlarına kıyasla AgNP'lerin büyüklüğünden, biçiminden, bileşiminden, kristalliğinden ve yapısından kaynaklanmaktadır. (Syafiuddin ve diğ., 2017; Atwater ve Polman, 2010) İlgi çekici özelliklerini araştırmak ve bunların anti-bakteriyel ve kansere karşı geliştirilen tedavi yöntemleri (Ouay ve Stellacci, 2015) teşhis bilimi ve optoelektronik (Chen ve diğ., 2009; Haes ve Duyne, 2002) su dezenfeksiyonu (Dankovich ve Gray, 2011) ve diğer klinik/farmasötik gibi pratik uygulamalarda kullanmak için üzerinde çalışılmıştır. (Zhang ve diğ., 2016) AgNP'ler ilgi çekici malzeme özelliklerine sahiptir, düşük maliyetli ve bol miktarda bulunan doğal bir kaynaktır. Ancak gümüş bazlı nanomalzemelerin kullanımı, oksijen içeren bir sıvıdaki oksidasyon gibi kararsızlıkları (değişkenlikleri) nedeniyle sınırlı çalışma alanına sahiptir. (Wang ve diğ., 2015) Bu nedenle AgNP'ler, nispeten kararlı altın nanoparçacıklara (AuNP'ler) kıyasla anlaşılamamış bir potansiyele sahiptir. (Desireddy ve diğ., 2013)

Önceki araştırmalar, AgNP'lerin fiziksel, optik ve katalitik özelliklerinin, farklı sentetik yöntemler, indirgeyici ajanlar ve stabilizatörler ile değiştirilebilen boyut, dağılım, morfolojik, şekil ve yüzey özelliklerinden güçlü bir şekilde etkilendiğini göstermiştir. (Atwater ve Polman, 2010; El-Nour ve diğ., 2013) AgNP'lerin boyutu özel bir uygulamaya göre ayarlanabilmektedir. Örneğin, ilaç teslimi için hazırlanan AgNP'ler, ilacın miktarına uyum sağlamak için çoğunlukla 100 nm'den büyüktür. Şekil 1.5'de AgNP'lerin SEM görüntüleri verilmiştir.

Farklı yüzey özelliklerine sahip AgNP'ler, çubuk, üçgen, yuvarlak, oktahedral, çok yüzlü, vb. gibi çeşitli şekillerde de oluşturulabilir. (Heiligtag ve Niederberger, 2013) Ayrıca, AgNP'ler, Ag+ iyonlarının kanıtlanmış antimikrobiyal özelliklerine sahip antimikrobiyal uygulamalarda kullanılır. AgNP'lerin bu istisnai özellikleri, nanotıp, eczacılık, biyoalgılama (biyosensing) ve biyomedikal mühendisliği alanlarında kullanılmasını sağlamıştır.



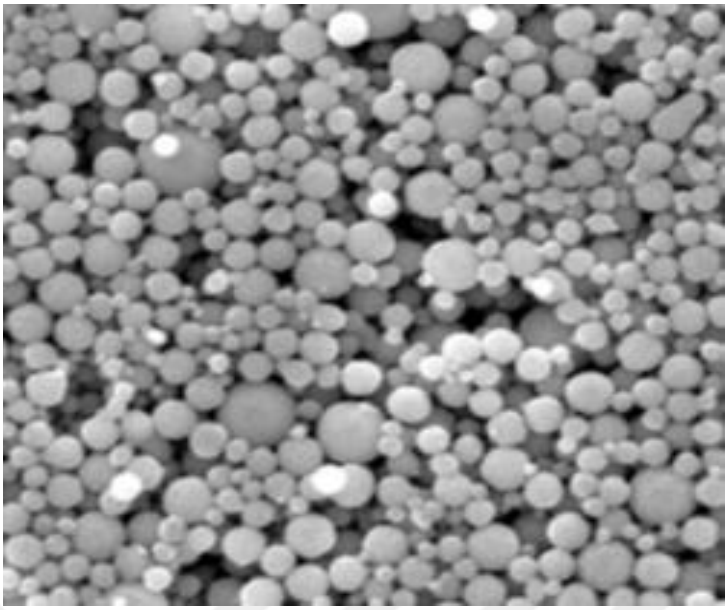
Şekil 1.5. AgNP'lerinin SEM görüntüsü (URL-3)

1.1.5. CuO nanopartiküller

Antimikrobiyal aktiviteye sahip metal nanopartiküller, yüzeylere kaplandığında tekstil, biyomedikal ve cerrahi cihazlar, su arıtma, gıda işleme ve ambalajlamada çok sayıda uygulama alanları bulabilirler. (Gutierrez ve diğ., 2010)

CuO nanopartikülleri, süperiletkenler, optik (Dagher ve diğ., 2014), elektrik (Bouazizi ve diğ., 2015), nanoakışkanlar (Rohini Priya ve diğ., 2012), katalitik (Hosseinpour ve diğ., 2010), fotokatalitik degradasyon (Devi ve diğ., 2014), çeşitli uygulamaları nedeniyle öne çıkmaktadır. Şekil 1.6'da CuO NP' lerinin SEM görüntüsü görülmektedir.

Nanopartiküllerin boyutu, şekli ve bileşimi gibi faktörler nanopartiküller ve canlı hücreler arasındaki etkileşimi etkiler (Li ve diğ., 2012). Günümüzde, süregelen ve artış gösteren antibiyotik kullanımına karşı bakteri direncindeki muazzam bir artış nedeniyle antimikrobiyal özellikler ciddi şekilde araştırılmaktadır. (Seil ve Webster, 2012)



Şekil 1.6. CuO NP’ lerinin SEM görüntüsü (URL-4)

1.1.6. ZnO nanopartikülleri

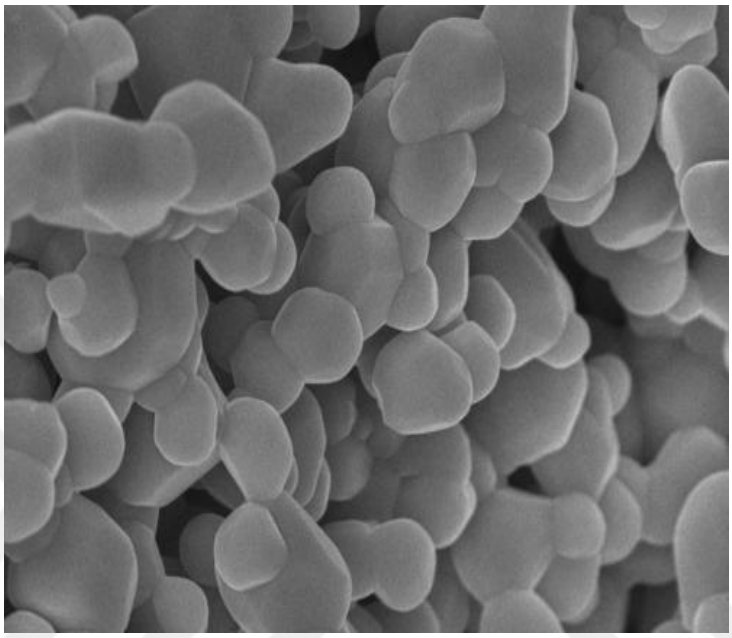
Çinko oksit NP'ler, yüksek kimyasal kararlılık, yüksek elektrokimyasal bağlantı katsayısı, geniş radyasyon emilimi ve yüksek fotostabilite gibi benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler ve çok işlevli bir malzemedirler. (Segets ve diğ., 2009; Lou, 1991)

Çinko oksit, sertliği ve piezoelektrik sabiti nedeniyle seramik endüstrisinde önemli bir mazemedir. Düşük toksisitesi, biyouyumluluğu ve biyolojik olarak bozunabilirliği çinko oksiti biyotıp ve pro-ekolojik sistemlerle ilgilenen bir malzeme haline getirmektedir. (Özgür ve diğ., 2005; Ludi ve Niederberger 2013)

Literatürde nanolitografi, fiziksel buhar birikimi gibi kimyasal veya fiziksel sentez yöntemlerine göre kategorize edilen ZnO nanopartiküllerinin sentezi için, kimyasal buhar biriktirme, sprey dönüştürme işlemi, sol-jel işlemi ve çöktürme yöntemi gibi çeşitli yöntemler bildirilmiştir. (Masaki ve diğ., 2003; Tong ve diğ., 2004). Şekil 1.7’de ZnO NP’lerinin SEM görüntüsü görülmektedir.

Metal oksitlerin NP'leri, potansiyel bir antibakteriyel ajan olarak kullanımını araştırmak için kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Nanopartartiküllerin bakteri yüzeyinde birikmesi veya periplazmik bölgedeki sitoplazmada NP birikimi, hücresel fonksiyonun bozulmasına veya membranların bozulmasına ve düzensizleşmesine

neden olur. (Brayner ve diğ., 2006; Zhang ve diğ., 2007) Benzer şekilde, ZnO NP'lerin bakteri zarlarının düzensizleşmesi nedeniyle bakteri büyümesini yavaşlatabildiği, bakterilerin hücre zarında ve sitoplazmik bölgelerinde nanopartiküllerin birikmesine yol açan membran geçirgenliğini arttırdığı ileri sürülmüştür.



Şekil 1.7. ZnO NP'lerinin SEM görüntüsü (URL-5)

ZnO NP'lerin farklı koruyucu mekanizmasının, ZnO NP'nin geçirgenliğinin artmasını önleyerek, sitokini modüle ederek bakterilerin yapışmasını ve içselleştirilmesini engelleyerek bağırsak hücrelerini bakteriyel enfeksiyondan koruyabileceği öne sürülmüştür. (Roselli ve diğ., 2003)

Ayrıca, negatif yüklü bakteriyel hücreler ile pozitif yüklü parçacıklar arasındaki elektrostatik çekim, nanopartikül bakterileri inhibe eden (bakterisidal) malzemelerin aktivitesi için çok önemlidir. Bu etkileşim sadece bakteri büyümesini engellemekle kalmaz, aynı zamanda hücre ölümüne yol açan reaktif oksijen türleri (ROS) oluşumunu da tetikler. (Zhang ve diğ., 2008; Jones ve diğ., 2008) ZnO NP'lerin antimikrobiyal aktivitesi, Pseudomonas aeruginosa, campylobacter jejuni, Escherichia coli ve Gram-pozitif bakterilere karşı Bacillus subtillis ve Staphylococcus aureus gibi çalışmalar yapılmıştır. (Premanathan ve diğ., 2011)

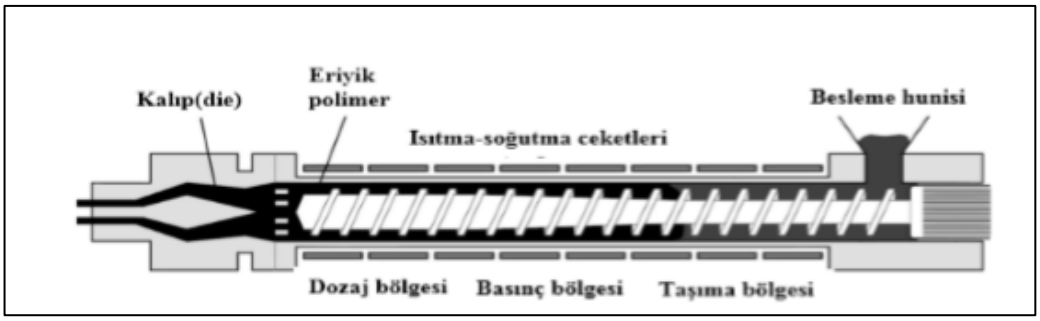
1.2. Çalışmada Kullanılan Film Üretim Teknikleri

1.2.1. Ekstrüzyon işlemi

Ekstrüzyon işlemi, hammaddenin hazneye pelet ya da küçük partiküller şeklinde beslenmesiyle başlar. Daha sonra polimer granülleri, ısıtılmış hazneden güçlü bir döner vida ile ileriye taşınır. Plastik vida kanalından geçerken, döner vidanın ürettiği kesme kuvveti ile birlikte silindir namlusu etrafına sarılan ısıtıcıdan iletilen ısı ile yavaş yavaş ısıtılır ve eritilir. Malzemenin vidanın ucuna pompalandığı zaman iyice karıştırılması istenir. Daha sonra ekstruder içindeki karışım, düzgün ayarlanmış sıcaklık ve basınç ile kalıbın dışına itilir. İstenen şekillerde ürünler ekstrüzyon yöntemi ile oluşturulabilir. Son olarak, genellikle ekstruderden çıkan malzeme, soğutma suyu olan bir soğutma sisteminden bir çektirme ünitesi ile çekilerek soğutulur. (Rauwendaal, 2001)

Ekstrüzyon cihazı, granül halindeki polimeri veya toz partikülü besleme hunisinden sürekli olarak bir ısıtma silindirine göndermektedir. Gönderilen malzeme burada hareket eden vida ile ileriye doğru aktarılmaktadır. Malzeme uğradığı sürtünme kuvveti ve sıcaklık etkisi ile bir süre sonra erimektedir. Silindirin uç kısımlarına doğru ulaştığında depolanır. Depolanan malzeme kalıptan itilir ve zorlanarak kalıptan çıkarılır. Kalıptan çıkan malzeme çıkarıldığı kalıp boşluğunun şeklini alır. (Akkurt, 2007)

Plastik işleme ekstrüderi, plastik ürünlerin sürekli uzunluğunu sabit kesitli şekillendirmek için polimer işleme endüstrisinde yaygın uygulamalarda kulanılmaktadır. Ürünler işlendikten sonra istenen uzunluğa kadar kesilebilir. Yaygın olarak üretilen ürünler arasında ikincil işlemler için borular, levhalar, pencere çerçeveleri, elektrik teli, kablolar ve polimer granülleri bulunur. Ekstruder cihazı esas olarak dört bileşenden oluşur: (1) besleme bölümü, (2) namlu vidalı döner sistemi, (3) istenen ürünleri oluşturmak için kalıplı bir kafa ve (4) proses değişkenlerini kontrol etmek için bir kontrolör. (Chung, 2000) Tek vidalı bir ekstrüderin kısımları Şekil 1.8'de gösterilmiştir.

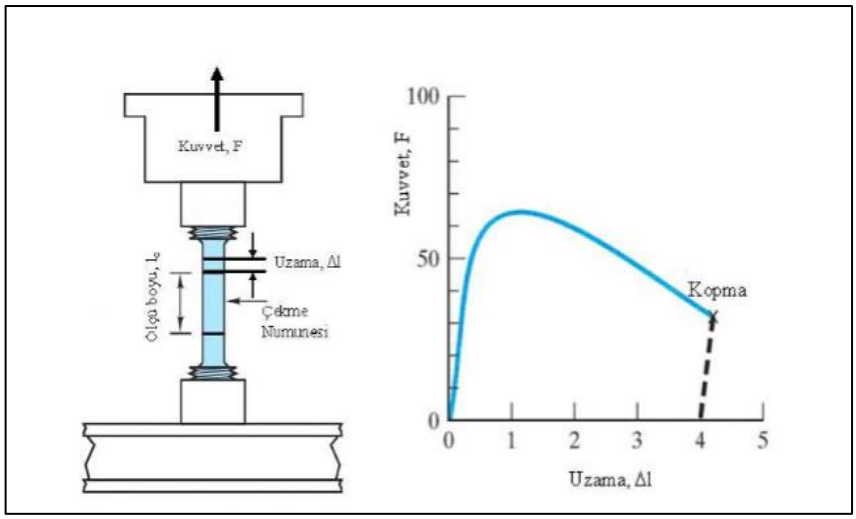


Şekil 1.8. Tek vidalı ekstrüder kısımları (Vegt, 2002)

1.3. Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri

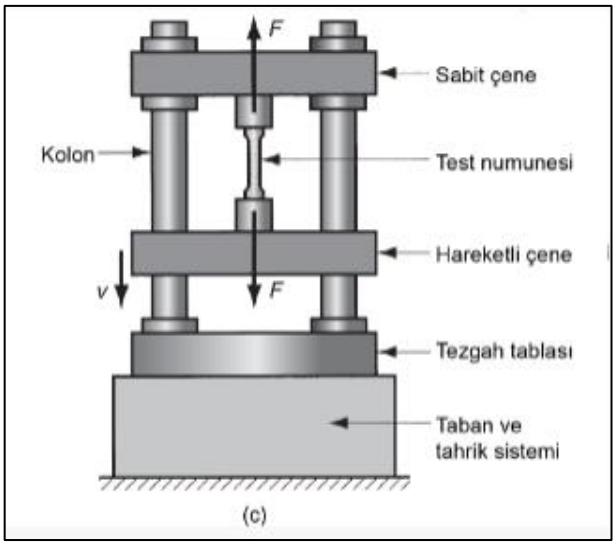
1.3.1 Çekme testi

Malzemelerin dayanım ve şekil değiştirme özelliklerini belirlemede kullanılan en yaygın test "Çekme Deneyi" dir. Çekme deneyi, bu amaç için hazırlanan bir test numunesinin (çekme numunesi) çekme makinesine bağlanarak çekme kuvvetine maruz bırakılması ile yapılır. Etki eden kuvvet numune koparılana kadar uygulanır. Bu esnada, etki eden kuvvet ve test numunesinde meydana gelen şekil değişimi ya da uzama sistem tarafından sürekli kaydedilir. Şekil 1.9'da bir çekme testi cihazı ve örnek olarak çekme deneyinden elde edilen bir çekme eğrisi gösterilmiştir.



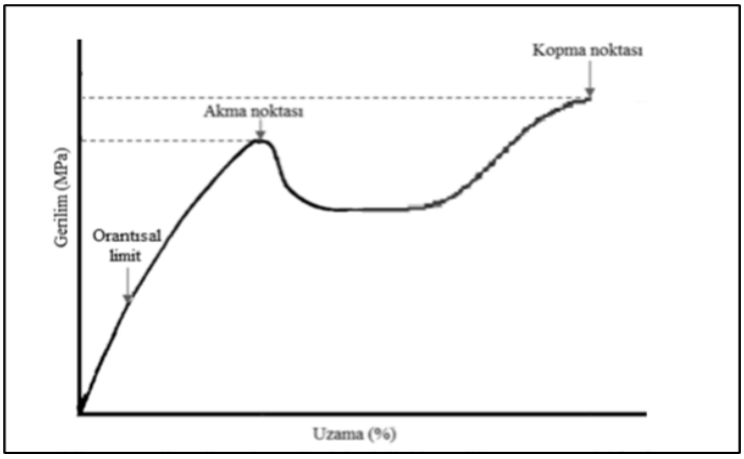
Şekil 1.9. Çekme deneyi ve elde edilen veriler

Çekme cihazları genel olarak sabit bir alt çene, hareketli bir üst çene ve uzamanın ölçüldüğü ekstensometreden oluşmaktadır. Bunun yanında, her iki çeneninde hareketli olduğu çekme testi cihazları da mevcuttur. (Baird, 2001) Şekil 1.10'da çekme cihazı bölümleri verilmiştir.



Şekil 1.10. Çekme cihazı bölümleri (URL-6)

Şekil 1.11'de polimerik malzemeler için tipik bir gerilim-uzama eğrisi gösterilmektedir ve bu eğrinin üzerinden elde edilen bazı değerler görülmektedir. Elastik bölgedeki eğrinin eğiminden yola çıkılarak elde edilen değere elastisite modülü (Young modülü) denmektedir. Akma gerilmesi ise, polimer zincirleri arasında kayma hareketinin meydana geldiği ve kalıcı deformasyonun başladığı değerdir. Test sırasında ölçülen en yüksek gerilim değerine, maksimum çekme dayanımı adı verilmektedir. Malzemenin koptuğu anda ölçülen gerilime kopma gerilmesi ve uzama miktarına ise kopmadaki uzama denilmektedir. Elde edilen eğrinin altında kalan alan ise malzemenin tokluğunu ifade etmektedir. (Carraher, 2008)

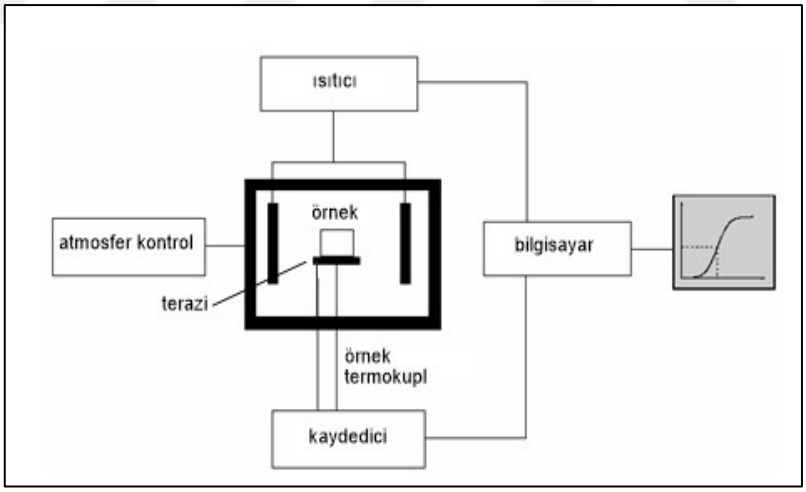


Şekil 1.11. Polimerik malzemeler için klasik bir gerilim-uzama eğrisi (Baird, 2011)

1.3.2 Termogravimetrik analiz (TGA)

Örnek bir maddeye kontrollü biçimde sıcaklık programı uygulanırken; örnek maddenin kütlesinin (m), başlangıçtaki değerine (m0) göre değişiminin (Δm=m-m0), sıcaklığın(T) ya da zamanın(t) fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir. (ICTA, ASTM E 914-83) (URL-7)

TGA'da gözlenen genellikle; örnek maddenin sıcaklıkla bozunmasına (dekompozisyon), süblimleşmesine, yapısından uçucu bileşiklerin uzaklaşmasına ya da tepkimeye girip tepkime sonucu oluşan ürünlerin desorpsiyonuna bağlı olarak kütle kaybı şeklinde olmaktadır. Ancak örnek maddenin oksidasyonu ile uçucu olmayan oksitlerin oluşması sonucunda kütle artışı da gözlenebilir. Tipik bir TGA cihazı hassas (analitik) terazi, fırın ve sıcaklık kontrol sistemi, örnek madde atmosferinin kontrolü, veri kaydetme sisteminden oluşmaktadır. Şekil 1.12'de TGA cihazının kısımları verilmiştir. (URL-7)

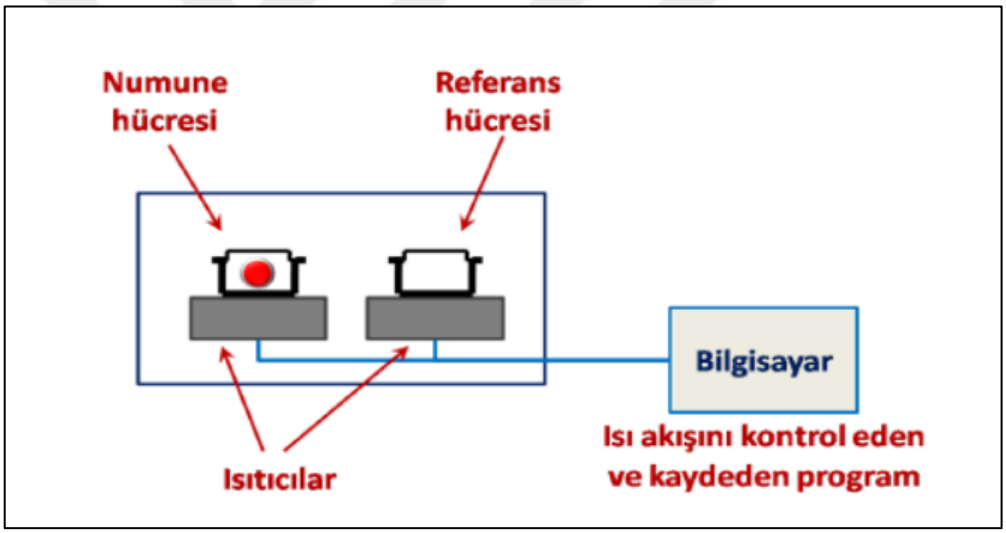


Şekil 1.12. TGA cihazı kısımları (URL-8)

1.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Örnek ve referans maddeye kontrollü biçimde aynı sıcaklık programı uygulanırken, örnek ile referans madde arasında birim zamandaki enerji girdisi (mJ/s) farkının (mW olarak güç farkı, ΔP), sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir (ICTA, ASTM E 473-85)

Aşağıda sadece ısı akışlı DSC'nin temeli anlatılmıştır (Skoog ve Leary, 1992; Yıldız ve diğ.,1997; Kılıç ve diğ., 1998). Şekil 1.13'de de DSC'nin temelini gösterilmiştir. DSC, DTA hücresiyle benzerlikler taşımaktadır. Ancak burada örnek ve referans madde, bulundukları kaplar ve kapların altında yer alan ısı akısı plakası (heat flux plate) arasında iyi bir ısıl temas (ısı aktarımı) gerçekleştirmek için; örnek ve referans madde sığ kaplara (tepsilere) daha az miktarda yayılmış olarak konmaktadır. Örnek madde (S) ve referans madde (R) içeren DSC hücresinin simetrik olarak ısıtılması ise hücrenin etrafını çevreleyen fırının yüksek ısı iletim (kondüksiyon) katsayısına sahip bir metalden yapılması ile gerçekleştirilmektedir. Deneylerde DSC hücresine, gerekli atmosferi (inert, oksidatif vb.) sağlamak, açığa çıkan uçucu bileşikleri sürüklemek ve aynı zamanda ısı aktarımına yardımcı (konveksiyon ısı aktarımı) olmak amaçlı çoğunlukla inört bir gaz akışı verilmektedir.



Şekil 1.13. DSC cihazı genel görünümü (T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Plastik Teknolojisi Termal Analiz Uygulamaları, Ankara, 2014)

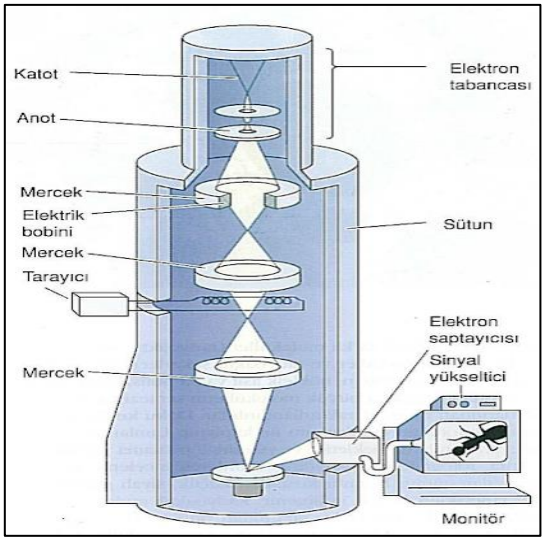
Hücreden alınan sinyaller sıcaklık için mV mertebesinde, sıcaklık farkı ΔT için μV mertebesinde olup, düşük gürültülü, yüksek kazançlı yükselticilerle (amplifiers) bu sinyaller yükseltilerek kaydedilmektedir. Günümüzdeki DSC sistemleri ile çalışılan sıcaklık aralığında tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek açısından sıvı azot kullanılarak yaklaşık -140°C sıcaklıklara inilebilmekte, tipik olarak da 700°C sıcaklığa çıkılabilmektedir. Sıcaklık kalibrasyonu, standart malzemelerle yapılmakta olup bu amaçla çoğunlukla erime noktaları doğru olarak bilinen çok saf metaller kullanılmaktadır. Enerji kalibrasyonu ise ya ısı kapasiteleri (özgül ısıları) bilinen

maddelerle; ya da yaygın olarak, erime ısıları bilinen indiyum gibi metaller ile yapılmaktadır. Sentetik safir (corundum, aluminium oxide) ise ısı kapasitesi standardı olarak kullanılmakta olup, ısı kapasitesi değerleri geniş bir sıcaklık aralığında doğru olarak bilinmektedir. Isı kapasitesi ölçümlerinin ve dönüşüm entalpilerinin mutlak doğruluk derecesi yukarıda belirtilmiş olan uygun standartların kullanılmasına sıkı sıkıya bağlıdır.

Burada DTA'da olduğu gibi, örnek ve referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanırken, örnek maddede endoterm ya da ekzoterm bir fiziksel ya da kimyasal değişim olması durumunda, fiziksel ya da kimyasal değişimin endo/exo olmasına göre örneğe doğru (endo)/örnekten dışarıya (exo) ısı akışı olmakta olup bu ısı akışının zamanla değişimi güç farkı olarak (mW) örnek sıcaklığına karşı kaydedilmektedir. DSC eğrisinin yorumlanması açısından yine ordinatta ok yönü ile olayın karakteri (ENDO/EXO) belirtilmektedir. (URL-7)

1.3.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacı ile malzemenin yüksek çözünürlüklü bir görüntüsünün alınabildiği elektron mikroskobu türüdür. Temel prensibi, numunenin kilovolt enerjili odaklanmış bir elektron demeti ile taranması ve ışın ile numune arasındaki etkileşimlerin elektronik olarak algılanıp güçlendirilmiş sinyaller oluşturulmasına dayanır. (Guo, 2016; Bever ve FRS, 1993) Şekil 1.14'de SEM cihazının bölümleri gösterilmiştir.

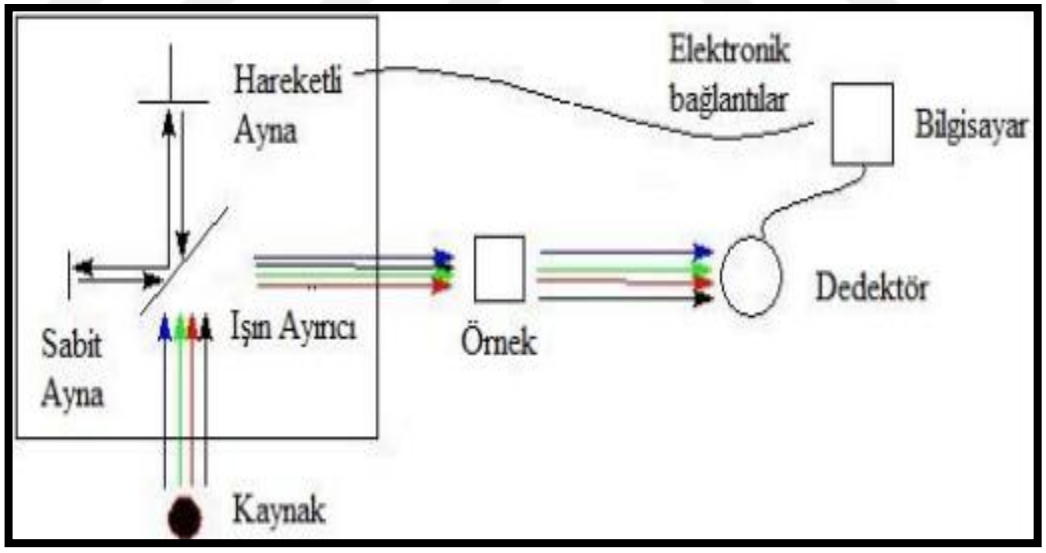


Şekil 1.14. SEM kısımları (URL-9)

1.3.5. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektroskopisi, bir tür kızılötesi (IR) spektroskopisi olan Fourier Dönüşümü Kızılötesi spektroskopisini ifade eder. IR spektroskopisinde, IR ışını bir numuneden geçer, daha sonra numune bazı IR ışınlarını emer, bazıları ise çapraz geçer ya da karşı tarafa iletilir. Elde edilen spektrum, moleküler emilimi, iletimi temsil eder ve numunenin moleküler parmak izini üretir. Yani iki farklı moleküler yapı aynı IR spektrumunu üretmez.

FTIR tekniği, bir katı, sıvı veya gaz örneğinde IR emme spektrumunu elde etmek için kullanılabilir. Geniş bir spektral aralıktaki yüksek spektral çözünürlük verileri FTIR spektrometresi tarafından eşzamanlı olarak toplanır. Bu, aynı anda dar bir dalga boyu aralığındaki yoğunluğu ölçen bir ayırıcı spektrometreye göre büyük bir avantaj sağlar. (Naumann ve diğ., 1991) FTIR cihazı kısımları Şekil 1.15'te gösterilmiştir.



Şekil 1.15. FTIR cihazı kısımları (URL-10)

1.3.6. Biyobozunurluk testi

Biyobozunma (biodegradasyon-biodegradation), bakteri, mantar ve yosun gibi mikroorganizmaların etkisiyle materyallerin (yani polimerler) kimyasal olarak bozulmasıdır. Biyolojik olarak bozunabilir bir polimerin en yaygın tanımı, "birincil

bozunma mekanizmasında, metabolizmanın mikroorganizmalar tarafından etkisi sonucu, 'Biyobozunma, biyolojik aktiviteyi içeren bir tip bozunma" olarak kabul edilir. Bu işlem, bozunma ürünleri üretmek için canlı mikroorganizmalar tarafından polimerlerin parçalanmasını ve asimilasyonunu ifade eder. Biyobozunmadaki en önemli organizmalar mantar, bakteri ve alglerdir. (Gautam ve diğ., 2007)

Doğal polimerler (yani proteinler, polisakkaritler, nükleik asitler) biyolojik sistemlerde oksidasyon ve hidroliz yoluyla bozunur. (Kyrıkou ve Brıassoulıs, 2007) Biyobozunur malzemeler biyokütle, karbon dioksit ve metana ayrışır. Sentetik polimerler söz konusu olduğunda, karbon omurgasının bir karbon kaynağı olarak mikrobiyal kullanımı gereklidir. (Jayasekara ve diğ., 2005)

Biyobozunma işleminde önemli olan bakteriler arasında, diğerlerinin yanı sıra, Bacillus (ısı, radyasyon ve kimyasal dezenfeksiyona karşı çok dayanıklı kalın duvarlı endosporlar üretebilen); Pseudomonas; Klebsiella; Aktinomisetler; Nocardia; Streptomyces; Thermoactinomycetes; Micromonospora; Mycobacterium; Rhodococcus; Flavobacterium; Comamonas; Escherichia; Azotobacter veAlcaligenes (bazıları kuru kütlelerinin % 90'ına kadar polimer biriktirebilir) yer alır. (Jayasekara ve diğ., 2005; Gautam ve diğ., 2007; Kanaly ve Harayama, 2000)

Sıcaklık, mikroorganizma büyümesini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Karbon ve azot kaynakları ile pH da önemlidir. Biyodegradasyon işleminde aktif olan mantarlar Sporotrichum, Talaromyces, Phanerochaete, Ganoderma, Thermoascus, Thielavia, Paecilomyces, Thermomyces, Geotrichum, Cladosporium, Phlebia, Trametes, Candida, Penicillium, Chaetomium, Aerobasidium'dur. (Tuomela ve diğ., 2000; Delort ve Combourıeu, 2001; Gracıda ve diğ., 2004) Biyobozunma işlemi (1) aerobik ve (2) anaerobik bozunma olmak üzere ikiye ayrılabilir. Bu bozunma türlerinın şekli aşağıda gösterilmiştir.

Aerobik biyobozunma:Polimer + O_2 ->CO_2 + H_2O + biyokütle + kalıntı(s) (1.1)

Anaerobik biyobozunma:Polimer -> CO_2 + CH_4 + H_2O + biyokütle + kalıntı(s) (1.2)

Oksijen ortamda mevcutsa, aerobik biyobozunma meydana gelir ve karbondioksit üretilir. Oksijen yoksa, anaerobik bir bozulma meydana gelir ve karbondioksit yerine

metan üretilir. (Kyrıkou J., Brıassoulıs D., Grıma S., Bellon-Maurel V., Feuılloley P., Sılvestre, 2002; Swıft, 1998) Biyolojik olarak bozunabilir maddelerin veya biyokütlenin gazlara (karbondioksit, metan ve azot bileşikleri gibi) dönüştürülmesi durumunda, su, tuzlar, mineraller ve artık biyokütle oluşur. Bu işleme mineralizasyon denir. Tüm biyobozunur malzemeler veya biyokütle tüketildiğinde ve tümü karbon ve karbondioksite dönüştürüldüğünde mineralizasyon tamamlanır. (Kyrıkou ve Brıassoulıs, 2007) Biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerin, bir yıl içinde doğal biyolojik işlemler yoluyla toksik olmayan karbonlu toprağa, suya veya karbondioksite atıldığı ortamda ayrıştığı kanıtlanmıştır. (Van Der Zee, 1997) Kimyasal yapı (fonksiyonel grup stabilitesi, reaktivite, hidrofiliklik ve şişme davranışından sorumludur) polimerik malzemelerin biyolojik olarak bozunabilirliğini etkileyen en önemli faktördür. Diğer önemli faktörler, moleküler ağırlık, gözeneklilik, elastikiyet, morfoloji (kristalin, amorf) gibi fiziksel ve fiziko-mekanik özelliklerdir. (Acemoğlu, 2004; Anderson, 1999)

1.3.7. Antibakteriyel test

Bilindiği gibi, gıda maddelerindeki bakterilerin çoğalması, hayatı tehdit eden toksinler, gıdaların kokusu, rengi, tadı ve dokusundaki değişiklikler gibi pek çok istenmeyen etkiye neden olur. Bu tür değişiklikler, ürünün raf ömrünün azalmasına sebep olur ki bu da gıda güvenliğini azaltır ve halk sağlığı güvenliğini tehdit eder. (Han, 2005)

Gıda ambalaj malzemelerine geçmişte genellikle sadece koruyucu fonksiyon ve bariyer özelliği sağlanmıştır. Bu geleneksel işlevler arasında gaz bariyeri, oksijen ve su buharının geçişine karşı koruma vb. yer alır. Ancak günümüzde "Aktif Ambalaj" adı verilen bir kavram kullanılarak işlevselliği olabilmesi için farklı türde aktif maddeler ambalaj malzemesine dahil edilebilir. Bu sayede gelişmiş ve yeni fonksiyonlar sağlanabilir. (Han, 2000)

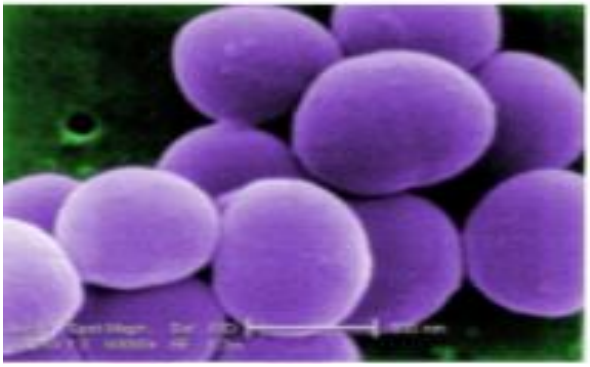
Antimikrobiyal ambalajlar, gıda ürünlerinin raf ömrünün uzatılması ve gıda güvenliği göz önüne alındığında gıda ambalajı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu teknolojinin arkasındaki temel fikir, çok özel mikroorganizmaları hedefleyen ve mikrobiyal popülasyonun kontrolünün kaliteli gıda ürünlerine ve daha uzun raf ömrü ile daha yüksek güvenliğe ulaşmasına yardımcı olan polimerik matrislerde

antimikrobiyal maddelerin kullanılmasıdır. Yenilebilir filmlerde ve sentetik polimerlerde enzimler, bakteriyosinler, organik asitler ve bunların tuzları gibi çeşitli antimikrobiyal maddeler, triklosan ve gümüş gibi çeşitli bileşikler kullanılmıştır. (Quintavalla ve Vicini, 2002). (Ouattara ve diğ., 2000) çalışmalarında; (Choi ve diğ., 2005) ve (Mecitoğlu ve diğ., 2006)

Antimikrobiyal maaddelerin kağıda, termoplastiklere ve termosetlere dahil edildiğini ve listeria monocytogenes, patojenik E. coli ve küfler dahil olmak üzere bozulma sağlayan organizmalarını içeren çeşitli mikroorganizmalara karşı test edildiğini raporlamışlardır. Araştırmacılar ayrıca, ıslak polimer çözeltisine ve eriyik polimer formuna antimikrobiyal maddelerin eklenmesinin, antimikrobiyallerin ambalaj malzemelerine dahil edilmesinin bir yolu olduğunuda ifade etmişlerdir. Uçucu olmayan maddeler gıda ve ambalaj malzemelerinin yüzeyine difüzyonu için gıda yüzeyi ile temas ettirilmelidir. Ambalaj malzemelerinin, kükürt dioksit, karbon dioksit, klor dioksit vb. gibi uçucu antimikrobiyal maddeler için gıdanın yüzeyi ile temas halinde olması gerekmez. (Appendini ve Hotchkiss, 2002; Suppakul ve diğ., 2003)

Antibakteriyel analizde en yaygın olarak kullanılan mikroorganizmalar şunlardır:

-Staphylococcus aureus (S. aereus) gram-pozitif olan bir bakteridir. S. aereus bakterileri hastalık yapan uygun enterotoksinleri üretebilir. Rağmen Lagaron ve ark. (2012) şunları belirtmektedir: “Stafilokokal gıda zehirlenmesinden ölüm nadirdir (vakaların %0.03'ü), kusma, ishal vjp-veya karın krampı gibi çeşitli semptomlar gösterir. Yemeklerin daha önce merkezi bir mutfakta hazırlandığı ve daha sonra taşındığı restoranlarda stafilokok gıda zehirlenmesi kaynakları olarak çok çeşitli yiyecekler yer almaktadır. S. aureus burun zarlarında yaşarken, cilt, gastrointestinal sistem vb., taşıyıcılar veya enfekte gıda sapları bu organizmaları kolayca yiyeceğe aktarabilir. Yemek kontamine olmuş ve pişirmeden önce sıcaklık kötüye kullanılmışsa, ısıtma bakterileri yok edecektir, ancak ısıya dayanıklı enterotoksin kalabilir ve hastalığa neden olabilir.” S. Aureus bakterilerinin görüntüsü Şekil 1.16'da gösterilmiştir.



Şekil 1.16. S.aureus bakterileri görüntüsü

-Escherichia coli (E. coli) gram negatif olan bir bakteridir. E. coli bakterileri, sınıfın çubuk şeklinde bakterisidir ve isteğe bağlı olarak anaerobiktir. E. coli bakterileri genellikle hayvanların ve insanların bağırsaklarında yaşar. Çoğunlukla, E. coli sağlıklı bir insan bağırsak sistemi için çok önemlidir ve zararsızdır. Bununla birlikte, bazı E. coli türleri patojenik olabilir. Bu da hem hastalık hem de bağırsak sistemi veya ishal dışında hastalık yapabildikleri anlamına gelir. E. Coli bakterileri görüntüsü, Şekil 1.7'da verilmiştir.



Şekil 1.17. E.coli bakterileri görüntüsü

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Bu bölümde yapılan tez çalışmasının amacına yönelik literatürde bulunan bilimsel çalışmalar sunulmuştur.

Wang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, uyumlu termoplastik nişasta (TPS)/ doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) karışımlarını, tek vidalı bir ekstrüderde tek aşamalı reaktif ekstrüzyonla hazırlamışlardır. Hazırlanan örneklerin mekanik özellikleri, termogravimetrik analizi (TG), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile morfolojik özellikleri ve reolojik özellikleri incelenmiştir. Çalışmada, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi ile maleik anhidritin (MAH), karışımların hazırlanmasıyla aynı çalışma koşullarını kullanarak polietilen zincirine aşılabileceğini gösterilmiştir. MAH ile hazırlanan karışımların, MAH içermeyen karışımlardan daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. TG analizinde, uyumlaştırılmış karışımların termal kararlılığının uyumlaştırı kullanılmayan karışımlardan daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. FTIR sonuçları ayrıca MAH ilavesiyle, karışımlardaki TPS ve PE arasındaki uyumluluğun iyileştirildiğini göstermiştir. (Shujun ve diğ., 2005)

Dang ve arkadaşları çift vidalı ekstrüder kullanarak doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) ve yüksek miktarda (%20-%50) TPS içeren biyo bazlı malzemeler hazırlamışlardır. Malzemelerin morfolojisi ve termal özellikleri, alan emisyonlu-taramalı elektron mikroskopisi (FE-SEM), diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ve TGA ile incelenmiştir. FE-SEM analizi sonucu, TPS fazının LLDPE matrisinde iyi bir dağılım gösterdiği görülmüştür. DSC sonucu, TPS fazının LLDPE'nin kristalliği üzerindeki kayda değer etkisi olduğu doğrulanmıştır. Malzemenin film numuneleri biçiminde biyolojik olarak bozunması, ağırlık kaybı, morfolojik yüzey değişimi ve mekanik özellikler ile belirlenmiştir. Sonuçlar, biyo-film ağırlığının %10' undan fazlasının, kompost ortamında 5 ay sonra azaldığını göstermişdir. (Nguyen ve diğ., 2016)

Seyed ve arkadaşları, Ag, ZnO ve CuO nanopartiküllerinin (NP) tekli ve bir karışımını (Ag / ZnO / CuO) içeren nişasta (St) bazlı nanokompozitlerini çözeltiden dökme yöntemi ile film halinde hazırlamışlardır. Elde edilen filmlerin fiziko-mekanik ve antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır. Mekanik testler sonucunda St-ZnO filminin, her NP'nin ağırlıkça %2'sinde St / Ag ve St / CuO filmlerinden daha yüksek gerilme dayanımına sahip olduğu, Ag-ZnO-CuO NP'lerin kombinasyonunu içeren filmin, St / Ag filmindekilerden daha yüksek bir gerilme dayanımı ve Young modülü gösterdiğini raporlamışlardır. Ultraviyole spektroskopisi, St-ZnO filminin en yüksek UV absorbansına sahip olduğunu göstermiştir. Mikrobiyal testler sonucunda ise St-Ag ve St-CuO filmlerinin sırasıyla E. coli ve S. aureus'a karşı en yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. NP'lerin konsantrasyonunun ağırlıkça % 1'den % 3'e yükseltilmesiyle bu etki daha da artmıştır. Ag / ZnO / CuO NP'lerin nişasta bazlı filmlerin formülasyonunda karışım halinde kullanımının, elde edilen filmlerin antimikrobiyal ve mekanik özelliklerinin arttırılmasında sinerjik bir etki sergilediği görülmüştür. (Peighambardousta ve diğ., 2019)

Samira ve arkadaşları, gümüş (Ag), bakır oksit (CuO) ve çinko oksit (ZnO) antibakteriyel NP'lerini ve bunların kombinasyonlarını aktif ambalaj filmleri hazırlamak için düşük yoğunluklu polietilene (LDPE) ile düşük bir konsantrasyonda karıştırmışlardır. SEM ve enerji dağıtıcı X-ışını dedektörlü (SEM-EDX) analizleri sonucunda NP'lerin nanokompozitlerinin kırık yüzeyleri üzerinde nispeten homojen bir dağılım gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Nano metallerin %1'e (a/a) kadar bir kombinasyonunun oluşturulması, filmlerin kopma özelliklerinde, gerilme dayanım ve kopmada uzama değerlerini geliştirdiği görülmüştür. ZnO nanoparçacıkları içeren filmler UV iletimini azaltmıştır. Bu durumun, UV'nin olumsuz etkilerine karşı direnci artırabileceği düşünülmüştür. Nanokompozit filmlerin hem Staphylococcus aureus hem de Escherichia coli'ye karşı antibakteriyel etkinliği gözlenmiştir. Ayrıca, nanoparçacıkların kombinasyonunun kullanılması, nanoparçacıkların konsantrasyonunu arttırmaya gerek kalmadan antibakteriyel aktiviteyi arttırdığını görülmüştür. (Dehghania ve diğ., 2019)

Maryam ve arkadaşları, çevre dostu malzemeler elde etmek amacıyla, düşük yoğunluklu polietilen/doğrusal düşük yoğunluklu polietilen / TPS (LDPE/ LLDPE/ TPS), filmlerini %3 oranında uyumlaştırıcı kullanarak (PE-g-MAH) extrüder ve film

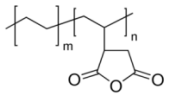
şişirme prosesi ile üretmişlerdir. DSC sonuçları nişastanın LLDPE'nin kristalizasyonu üzerinde LDPE'den daha belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. SEM analizi ile PE matrislerinde TPS'nin oldukça iyi dağıldığı gözlenmiştir. FTIR spektrumları uyumlulaştırıcı olarak PE-g-MA kullanılmasının polimerler arasındaki uyumluluğu sağladığını kanıtlamıştır. Depolama modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite, TPS'nin katılmasıyla artmıştır. TPS miktarı %5'den %20'ye yükseldiğinde, çekme mukavemetinde ve kopma uzamasında sırasıyla 18'den 10,5 MPa'a ve 340'dan 200'e düştüğü görülmüştür. Son olarak, ağırlıkça %15 nişasta ilavesiyle su alımında %12 artış elde edilmiştir. (Sabetzadeh ve diğ., 2015)

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Malzemeler

Tez çalışmasında, film üretiminde kullanılan polietilen Dow firmasından, termoplastik nişasta ise Sunar A.Ş' den, uyumlaştırıcı olarak kullanılan maleik anhidrit aşılanmış polietilen (PE-g-MAH) Tisan Mühendislik tarafından temin edilmiştir. Filmlere eklenen Ag, ZnO ve CuO metal nanopartikülleri Nanografi A.Ş' den alınmıştır. Kullanılan malzemeler ve özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Tez çalışmasında kullanılan malzemeler ve özellikleri

Malzeme	**Ticari Adı Ve Firma**	**Özellikleri**
PE	Dow	Yoğunluk: 0,918 g/cm^3 Erime sıcaklığı: 106
TPS	Sunar A.Ş	Gliserin oranı: %28
PE-g-MAH	Tisan Mühendislik	Molekül yapısı: 
Ag NP	Nanografi A.Ş	Saflık: %99,995 Boyut: 35 nm
CuO NP	Nanografi A.Ş	Saflık: %99,995 Boyut: 50 nm
ZnO NP	Nanografi A.Ş	Saflık: %99,995 Boyut: 20nm

3.2. Yöntem

Polietilen bazlı ambalaj filmleri saf PE film, PE/TPS karışımı, sonrasında uyumlaştırıcı eklenerek uyumlaştırılmış PE/30TPS ve PE/40TPS film şeklinde üretilmiştir. Uyumlaştırıcı oranı ağırlıkça %5 oranında sabit tutulup, TPS oranı %30 ve %40 şeklinde değiştirilen karışımlara metal nanopartiküller eklenmiş ve film üretimi gerçekleştirilmiştir. Metal nanopartiküller tekli ve karışım (hibrit) halinde

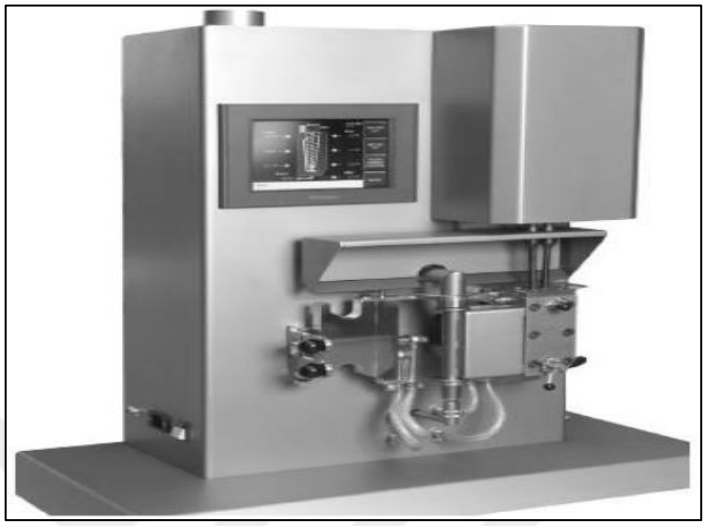
ağırlıkça %1 oranında tutularak filmler üretilmiştir. Hazırlanan filmlerin bileşimi ve örnek kodlamaları Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Hazırlanan filmlerin bileşimi

Numune kodu	Bileşim	Ağırlıkça yüzde(wt.%)
PE	PE	100
PE30TPS	PE/TPS	70/30
PE30TPSGMAH	PE/TPS/GMAH	66,3/28,7/5
PE30TPSAg	PE/TPS/GMAH/Ag	65,8/28,2/5/1
PE30TPSCuO	PE/TPS/GMAH/CuO	65,8/28,2/5/1
PE30TPSZnO	PE/TPS/GMAH/ZnO	65,8/28,2/5/1
PE30TPSAgCuO	PE/TPS/GMAH/AgCuO	65,8/28,2/5/(0.5+0.5)
PE30TPSAgZnO	PE/TPS/GMAH/AgZnO	65,8/28,2/5//(0.5+0.5)
PE30TPSCuOZnO	PE/TPS/GMAH/CuOZnO	65,8/28,2/5//(0.5+0.5)
PE40TPS	PE/TPS	60/40
PE40TPSGMAH	PE/TPS/GMAH	57/38/5
PE40TPSCuO	PE/TPS/GMAH/CuO	56,4/37,6/5/1
PE40TPSAg	PE/TPS/GMAH/Ag	56,4/37,6/5/1
PE40TPSZnO	PE/TPS/GMAH/ZnO	56,4/37,6/5/1
PE30TPSAgCuO	PE/TPS/GMAH/AgCuO	56,4/37,6/5//(0.5+0.5)
PE30TPSAgZnO	PE/TPS/GMAH/AgZnO	56,4/37,6/0,5//(0.5+0.5)
PE30TPSCuOZnO	PE/TPS/GMAH/CuOZnO	5,64/37,6/5//(0.5+0.5)

Filmlerin üretiminde, laboratuvar ölçekli çift vidalı Xplore marka mini ekstruder kullanılmıştır. (Şekil 3.1) Kovan hacmi 15 cm^3 olan ekstrüder, hem kesikli hem de sürekli olarak işletilebilmektedir. Ekstrudere beslenen ham maddeler belirlenen sıcaklık ve vida hızında belirli süre karıştırıldıktan sonra bir vana yardımıyla kafa kısmına yönlendirilir. Çalışmada kullanılan süreç koşuları, karıştırma hızı 100 rpm ve karıştırma sıcaklığı 135°C olarak, ön denemeler sonucu belirlenmiştir. 1 dakika

besleme ve 3 dakika karıştırma olmak üzere toplam 4 dakika karıştırma süresi kullanılmıştır. Kovan içinde polimerin karıştırılması esnasında termo-oksidatif bozunmayı engellemek amacıyla ortama inört gaz olarak argon gazı beslenmiştir.



Şekil 3.1. Tez çalışmasında kullanılan ekstrüder

Ekstrüderden alınan eriyik malzeme sıcakken kesilerek granül haline getirilmiştir. Granüller pişirme kağıdı içerisine konularak sıcak pres içerisine yerleştirilmiştir. Ön ısıtma 135˚C, preste pişme zamanı 1.40 dk'dır. Presleme basıncı 6 bar, pres sıcaklığı 135˚C olarak gerçekleştirilmiştir. Ardından ürün kalıp içerisinde oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Şekil 3.2'de tez çalışmasında kullanılan hidrolik pres gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Tez çalışmasında kullanılan hidrolik pres

3.3. Karakterizasyon Yöntemleri

3.3.1. Çekme testi

Filmlerin çekme testleri ASTM D 882 standardına göre üniversal test cihazında (Şekil 4.3) 10 mm/dk çekme hızında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Film numuneleri 2x8 ebatlarında hazırlanmış ve her bir değer için en az 5 örnek test edilmiştir. Film numunelerin çekme dayanımları ve kopmada uzama değerleri ortalama değer alınarak verilmiştir.



Şekil 3.3. Çekme cihazı genel görünümü

3.3.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Filmlerin ısıl bozunma sıcaklıkları ve kalıntı miktarları, Metler Toledo TGA 1 cihazı (Şekil 3.4) kullanılarak belirlenmiştir. Isıl karakterizasyon 25 °C ile 600 °C arasında 10 °C/dk ısıtma hızında, azot ortamında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. TGA cihazı genel görünümü

3.3.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC analizleri, Mettler Toledo DSC 1 cihazı (Şekil 3.5) kullanılarak azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Örnekler 25 °C'den 200 °C'ye ısıtılıp, sonra -70 °C' ye soğutulup, son olarak tekrar 10°C/dk ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Cihazdan elde edilen DSC eğrilerinden her bir numune için erime noktası (Tm), camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve entalpi (ΔH) değerleri belirlenirken, % kristalinite (% Xc) değeri hesaplanmıştır.

Örneklerin % kristalinite değerlerinin belirlenmesinde Denklem (3.1) kullanılmıştır.

$$Xc\ (\%) = \Delta H_f / w \times \Delta H_{100} \qquad \text{Denklem (3.1)}$$

Bu formülde ω değeri kompozitteki PE'nin kütle fraksiyonunu, ΔH_f erime entalpisini, ΔH_{100} değeri ise %100 kristalin haldeki saf PE'nin erime entalpisini göstermektedir. ΔH_{100} değeri literatürden 293 (J/g) olarak alınmıştır. (Wunderlich ve Czornyj, 1977)



Şekil 3.5. DSC cihazı genel görünümü

3.3.4. Taramalı elektron mikroskobu

Film örneklerinin morfolojik analizleri Quanta 400F Field Emission SEM cihazı kullanılarak, hizmet alımı yolu ile ODTÜ Merkez Laboratuvarı tarafından yapılmıştır. Analiz film numunelerinin yüzeyinden gerçekleştirilmiştir. Analizden önce numunelerin yüzeyleri altın ve paladyum ile kaplanmıştır.

3.3.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

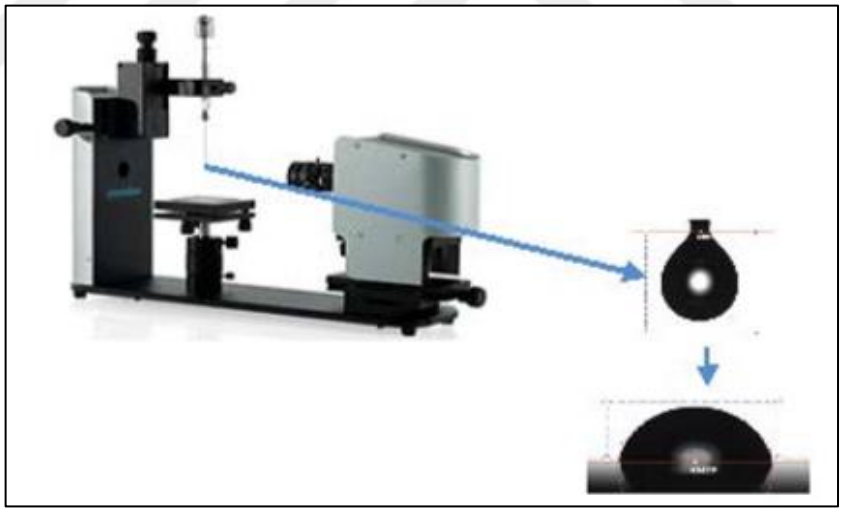
FTIR analizleri Perkin Elmer Spectrum 100 model infrared spektroskopisi (Şekil 3.6) ile yapılmıştır. Örnekler için 650-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığının taranmasıyla spektrumlar elde edilmiş ve kimyasal etkileşimler incelenmiştir.



Şekil 3.6. FTIR cihazı genel görünümü

3.3.6. Temas açısı ölçümü

Üretilen ambalaj filmlerinin, temas açısı değerleri, oda sıcaklığında asılı damlacık yöntemiyle, Attension Teta Lite cihazı kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 3.7). Her bir film numunesi için film yüzeyinin en az 5 farklı yerinden ölçüm alınmıştır. Değerlerin ortalaması raporlanmıştır.



Şekil 3.7. Su temas açısı genel görünümü (URL-11)

3.3.7. Biyobozunurluk testi

Biyobozunurluk testi laboratuvar ortamında filmlerin komposta gömülmesi ile gerçekleştirilmiştir. (Şekil 3.8) Filmlerin gömülü olduğu toprağın nem oranı %60-65 arasında tutulmuştur. Filmler 1,5 gram ağırlığında kesilerek her biri 500 gram ağırlığında kompost içerisine gömülmüştür. Filmlerden, 10., 40. ve 60. günde tartım alınmış ve her tartımdan önce filmlerin nemlerinin giderilmesi için 60 ºC'de etüvde

tutulmuştur. Biyobozunurluk testi 60 gün sürdürülmüş ve ağırlık kayıpları zamana bağlı olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.8. Tez çalışması için gerçekleştirilen biyobozunurluk testi

3.3.8. Antibakteriyel aktivite

Filmlerin antibakteriyel aktivite analizleri Nanokar firmasından hizmet alımı yolu ile yaptırılmıştır. Antibakteriyel aktivite analizi ISO 22196 standartlarına göre yapılmıştır. Analizler 36 ^{0}C sıcaklıkta, 24 saat bakteri ekimi ile gerçekleştirilmiştir. Filmlerin, Escherichia coli bakterisine karşı aktiviteleri analiz edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. PE/TPS Filmlerine Metal Nanopartiküllerin Etkisinin İncelenmesi

4.1.1. Çekme testi sonuçları

Öncelikle, PE/TPS filmleri %30 ve %40 termoplastik nişasta katkılı olacak şekilde hazırlanmıştır. Sonra, karışıma %5 sabit oranda uyumlaştırıcı olarak PE-g-MAH eklenmiştir. Filmlerin uyumlaştırıcı eklenmeden ve eklendikten sonra çekme testleri yapılmıştır. Daha sonra uyumlaştırılmış karışımlara %1 yükleme oranında Ag, CuO ve ZnO nanopartikülleri tekli halde ve Ag-CuO, Ag-ZnO, CuO-ZnO karışım olacak şekilde eklenmiştir. Filmlere uygulanan çekme testi toplu sonuçları Tablo 4'de verilmiştir. Şekil 4.1'de ise uyumlaştırılmış-uyumlaştırılmamış PE/30TPS ve PE/40TPS filmlerinin çekme dayanımı grafikleri gösterilmiştir.

Şekil 4.1 ve Tablo 4.1 incelendiğinde PE filmine göre PE/30TPS ve PE/40TPS filmlerinin çekme dayanımı değerlerinde sırasıyla %30 ve %46 azalma görülmüştür. Uyumlaştırıcı eklendikten sonra filmin çekme dayanamında uymlaştırıcı eklenmeyen PE/30TPS ve PE/40TPS filmine oranla %11-%29 artış gözlemlenmiştir. Her iki bileşimde de karışımlara uyumlaştırıcı eklenmesi ile saf polietilenin çekme dayanımı değerine ulaşılamamıştır.

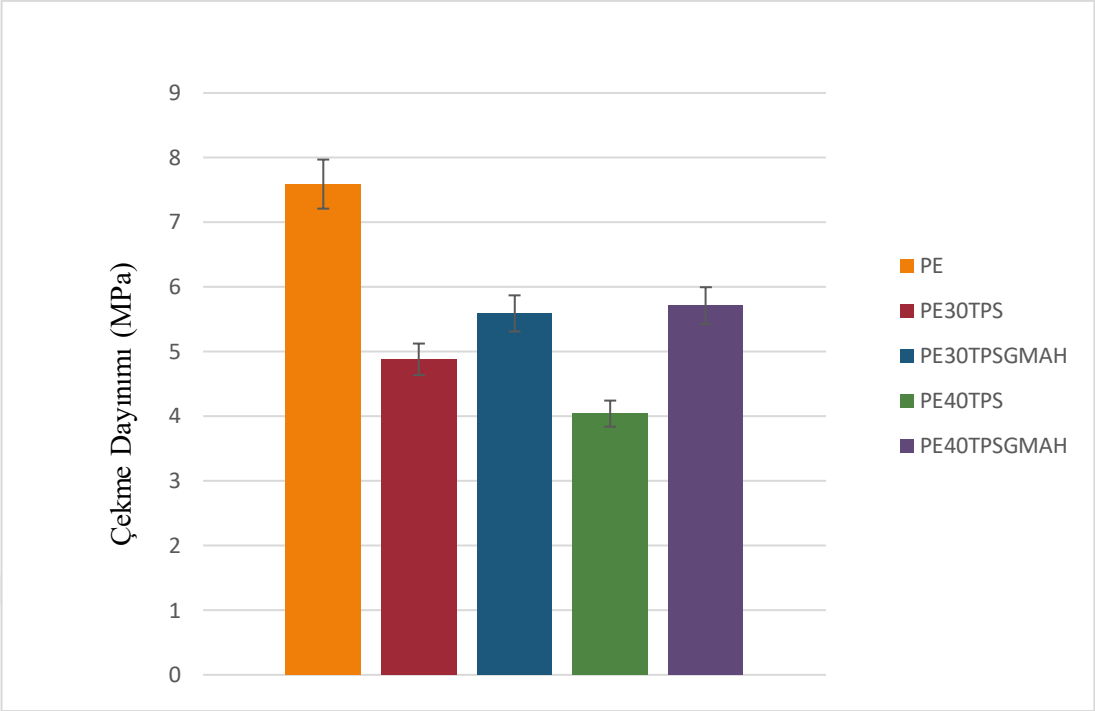
Saf PE filmine oranla uyumlaştırıcılı PE/TPS filminin çekme dayanımındaki artış reaktif gruplar içeren PE-g-MAH'ın, arayüzey uyumsuzluğu olan PE/TPS harmanında uygun bir uyumlaştırıcı olduğunu ve olumlu etkisini kanıtlamaktadır. (Prachayawarakorn, Sangnitidej ve Boonpasith, 2010; Taguet, Bureau, Huneault & Favis, 2014). Bu çalışmada da, PE-g-MAH'ın PE/TPS karışımları için iyi bir uyumlaştırıcı olduğu görülmüş ve PE/TPS harmanına uyumlaştırıcı katkısı ile elde edilen kimyasal etkileşim FTIR analizi ile de kanıtlanmıştır.

Şekil 4.2'de uyumlaştırılmış PE/30TPS ve PE/40TPS filmlerine farklı türdeki nanopartiküllerin (NP'lerin) eklenmesi ile elde edilen filmlerin çekme dayanımı değerleri verilmiştir. Tekli NP ilavesi saf LDPE filmine kıyasla çekme dayanımında

önemli bir etki göstermemiştir. Bunun muhtemelen NP'lerin düşük miktarlarda eklenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. (Bruna ve diğ., 2012; Castro ve diğ., 2018). Benzer şekilde. (Hu ve diğ., 2019)

Tablo 4.1. Çekme testi sonucunda elde edilen mekanik test sonuçları

Numune kodu	**Çekme dayanımı (MPa)**	**Kopma uzaması (%)**
PE	7,01	76,39
PE30TPS	4,88	45,15
PE30TPSGMAH	**5,59**	122,66
PE30TPSCuO	4,54	78,46
PE30TPSAg	5,94	29,26
PE30TPSZnO	6,64	70,3
PE30TPSAgCuO	5,94	50,09
PE30TPSAgZnO	6,61	65,32
PE30TPSCuOZnO	6,78	72,72
PE40TPS	4,18	15,2
PE40TPSGMAH	**5,6**	37,95
PE40TPSCuO	6,92	127,09
PE40TPSAg	6,01	70,92
PE40TPSZnO	6,05	48,47
PE40TPSAgCuO	6,13	54,09
PE40TPSAgZnO	6,61	65,26
PE40TPSCuOZnO	6,78	54,00



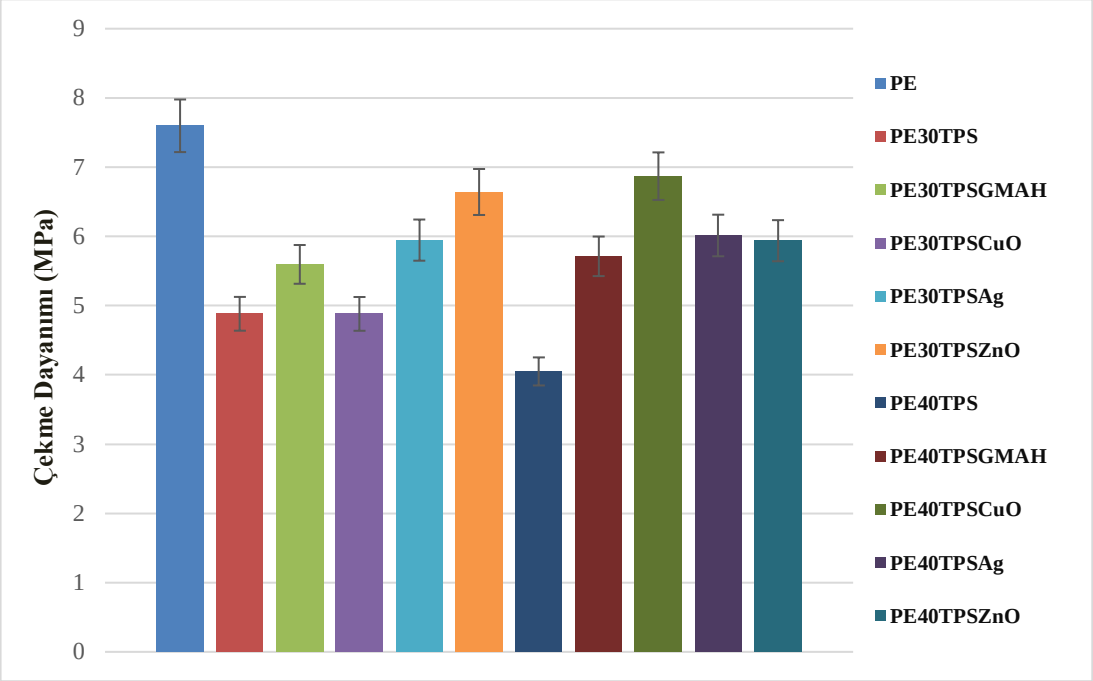
Şekil 4.1. Saf PE, PE/30TPS, PE/40TPS ve uyumlaştırılmış filmlerinin çekme dayanımı değerleri

Ag NP ilavesi uyumlaştırıcısız PE/30TPS filmine oranla çekme dayanımını %17, ZnO NP ilavesi %26 oranında arttırmıştır, CuO NP eklenmesinin etkisinin olmadığı görülmüştür. Uyumlaştırılmış PE/30TPS filmlerinde de en yüksek artış %16 ile ZnO NP'de gözlenmiştir. ZnO NP'nün Ag ve CuO NP ilavesine oranla çekme dayanımındaki olumlu etkisinin nişasta zincirleri ve ZnO NP' leri arasındaki güçlü moleküler etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir. (Balasubramanian ve diğ., Lee, 2019)

Şekil 4.2' de PE/40TPS filmlerde; Ag NP ilavesi uyumlaştırıcısız PE/40TPS filmine oranla çekme dayanımını %28, CuO NP ilavesi %41 oranında ZnO NP' ü ise %31 oranında arttırmıştır. Uyumlaştırılmış PE/40TPS karışımına göre ise CuO NP ilavesi ile %20 artış gözlenirken, Ag ve ZnO eklenmesi ile anlamlı bir artış elde edilememiştir.

Şekil 4.3'de uyumlaştırılmış PE/30TPS ve PE/40TPS filmlerine karışım halinde eklenen nanopartiküllerin (NP'lerin) çekme dayanımı değerleri verilmiştir. PE/30TPS filmlerde çalışılan metal nanopartiküllerin karışım (hibrid) çalışmalarında

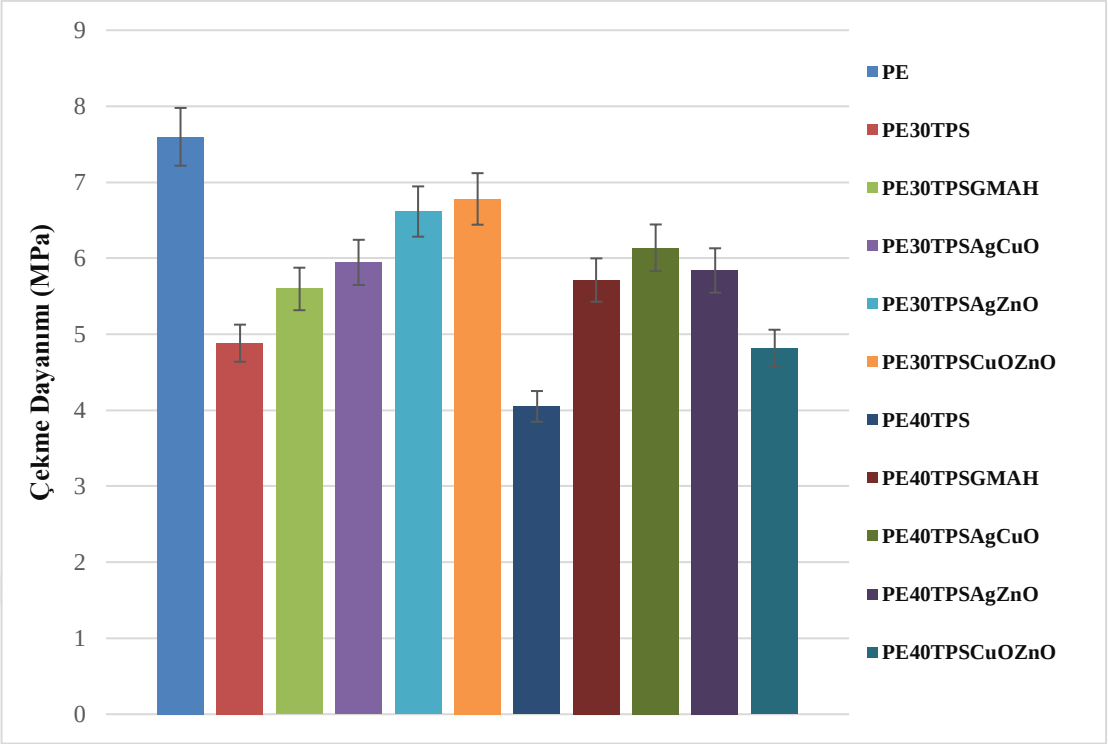
ise Ag-CuO eklenmiş film, uyumlaştırıcı ilaveli PE/30TPS filmine oranla %5, Ag-ZnO eklenmiş film %15, CuO-ZnO eklenmiş film ise %17 artış sağlamıştır.



Şekil 4.2. Saf PE, uyumlaştırılmış PE/30TPS ve PE/40TPS filmleri ve tekli NP eklenmiş nanokompozit filmlerin çekme dayanımı değerleri

Şekil 4.3'de uyumlaştırılmış PE/30TPS ve PE/40TPS filmlerine karışım halinde eklenen nanopartiküllerin (NP'lerin) çekme dayanımı değerleri verilmiştir. PE/30TPS filmlerde çalışılan metal nanopartiküllerin karışım (hibrid) çalışmalarında ise Ag-CuO eklenmiş film, uyumlaştırıcı ilaveli PE/30TPS filmine oranla %5, Ag-ZnO eklenmiş film %15, CuO-ZnO eklenmiş film ise %17 artış sağlamıştır.

Ag ve CuO'in ZnO'li kombinasyonunun eklenmesi, filmlerin gerilme dayanımını önemli ölçüde geliştirmiştir. Li ve Li (2010) tarafından yapılan bir çalışmada, NP'ler ve bir polimerik matris arasındaki fiziksel etkileşimin, yüklenen stresi başarılı bir şekilde aktarabileceği ve sonuç olarak homojen mikro-yapılarda geliştirilmiş gerilme dayanımı elde edilebileceği ifade edilmiştir. PE filmler TPS katkısı ile biyobozunur hale getirildikten sonra düşüş gösteren çekme dayanımı, önce uyumlaştırıcı, sonra da NP ilavesi ile artış göstermiştir.



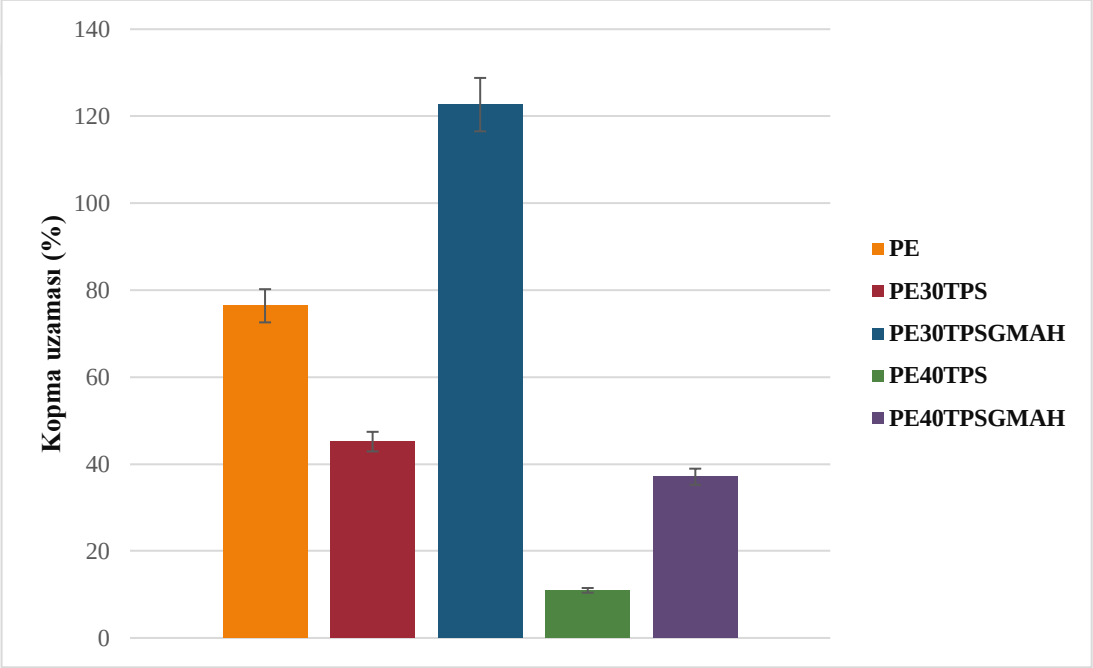
Şekil 4.3. Saf PE, uyumlaştırılmış PE/30TPS ve PE/40TPS filmleri ve karışım halinde NP eklenmiş nanokompozit filmlerin çekme dayanımı değerleri

PE/40TPS filmlerde çalışılan metal nanopartiküllerin hibrid çalışmalarında ise Ag-CuO nanokompozit filmi uyumlaştırıcısız PE/TPS filmine oranla %34, Ag-ZnO nanokompozit filmi %30, CuO-ZnO nanokompozit filmi ise %16 oranında artış sağlamıştır. Uyumlaştırıcılı filme göre ise ise Ag-CuO nanokompozit filmi %7 artış göstermiştir.

Şekil 4.4' de uyumlaştırılmış-uyumlaştırılmamış PE/30TPS ve PE/40TPS filmlerinin kopma uzaması değerleri verilmiştir. Filmlerin kopma uzaması değerlerinde saf PE filmine göre uyumlaştırıcısız PE/30TPS filmlerinde %40, PE/40TPS filmlerinde ise %82 azalma görülmüştür. PE/30TPS filmine uyumlaştırıcı eklendikten sonra saf PE'e göre %30, uyumlaştırıcısız PE/30TPS filmine oranla ise %63 artış gözlenmiştir. PE/40TPS karışımına da uyumlaştırıcı eklendikten sonra saf PE/40TPS filmine göre %180 oranında artış sağlanmıştır.

Şekil 4.5'de PE/30TPS ve PE/40TPS filmlere farklı türde NP'lerin eklenmesi ile elde edilen kopma uzaması değerleri verilmiştir. Uyumlaştırılmış PE/30TPS karışımına, Ag NP eklenmesi kopmada uzama değerlerinde uyumlaştırıcısız PE/30TPS filmlerine göre %55 azalma gözlenirken, CuO NP ilavesinde %74, ZnO NP

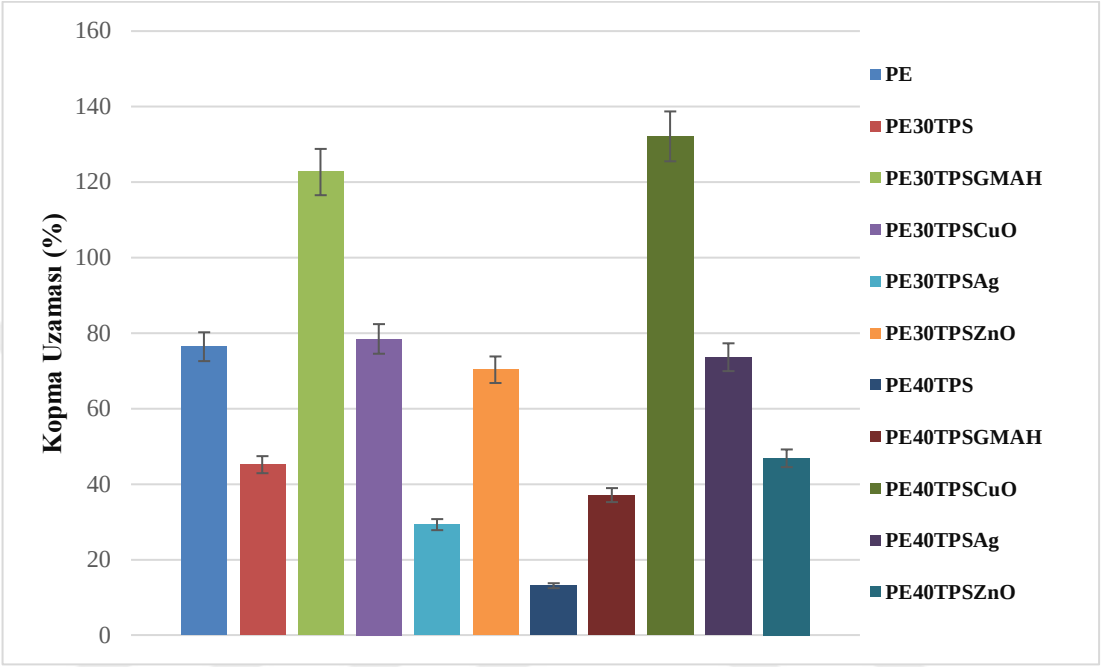
ilavesinde ise %55 artış gözlenmiştir. Uyumlaştırılmış PE/30TPS filmi ile NP'li filmlerin kopmada uzama değerleri karşılatırıldığında ise genel olarak değerlerde azalma görülmüştür. Bu durum, PE/40TPS filmlerinde ise hem uyumlaştırılmış hemde uyumlaştırılmamış PE/40TPS filmlerine göre NP eklenmiş filmlerin kopmada uzama değerlerinin artışı şeklinde gerçekleşmiştir. Biyopolimer zincirleri arasındaki boş alanların doldurulmasıyla, filmin uzaması için gereken kuvvet artan kopma uzaması değerlerine yol açmıştır. Genel olarak, mekanik testlerin sonuçları, metalik NP'lerin nişasta bazlı filmlere eklenmesinin geliştirilmiş mekanik özelliklere yol açtığını göstermektedir.



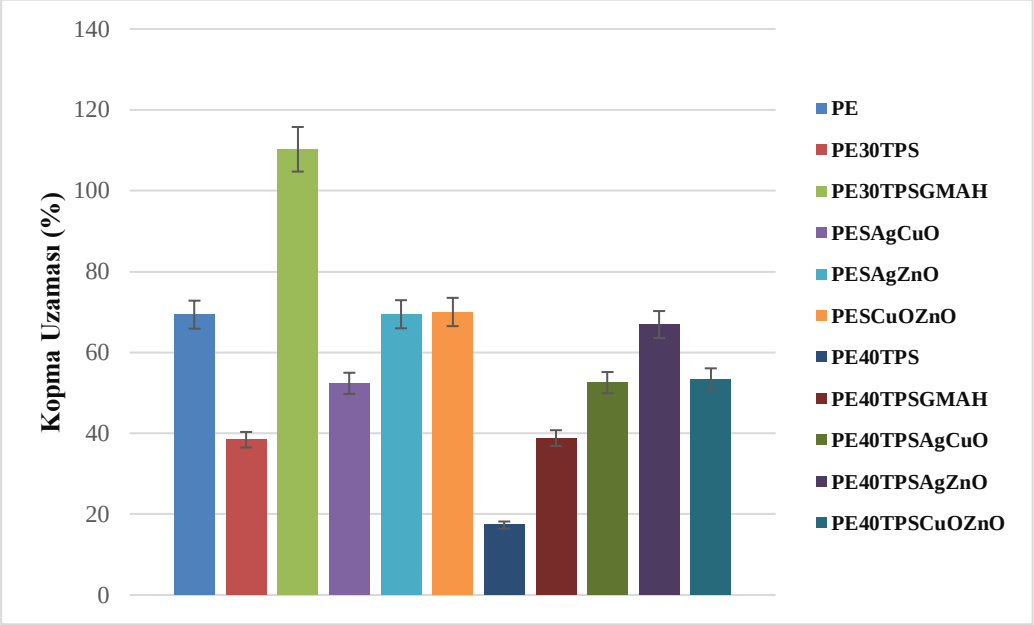
Şekil 4.4. Saf PE, uyumlaştırılmış PE/30TPS ve PE/40TPS filmlerinin kopma uzaması değerleri

PE/30TPS ve PE/40TPS karışımlarına hibrit olarak eklenmiş NP filmlerin kopmada uzama değerleri sırasıyla Şekil 4.6'de verilmiştir. Metal nanopartiküllerin hibrit çalışmalarında, Ag-CuO içeren nanokompozit filmi uyumlaştırıcısız PE/30TPS filmine göre neredeyse kopmada uzamada hiç artış göstermemiş olup, Ag-ZnO nanokompozit filmi %36, CuO-ZnO nanokompozit filmi ise %66 artış sağlamıştır. CuO-ZnO nanokompozit filminin kopma uzamasındaki bu iyi performansı tekli olarak Ag NP içeren karışımların yerine CuOZnO NP'lerini kullanma konusunda olumlu bir bakış açısı sunmaktadır.

PE/40TPS karışımlarına hibrit olarak eklenmiş NP filmlerin kopmada uzama değerleri karşılaştırıldığında ise Ag-CuO nanokompozit filmi uyumlaştırıcılı PE/40TPS filmine oranla %46, Ag-ZnO nanokompozit filmi %70, CuO-ZnO nanokompozit filmi ise %46 oranında artış sağlamıştır.



Şekil 4.5. Saf PE, uyumlaştırılmış PE/30TPS ve PE/40TPS filmleri ve tekli NP eklenmiş nanokompozit filmlerin kopma uzaması değerleri



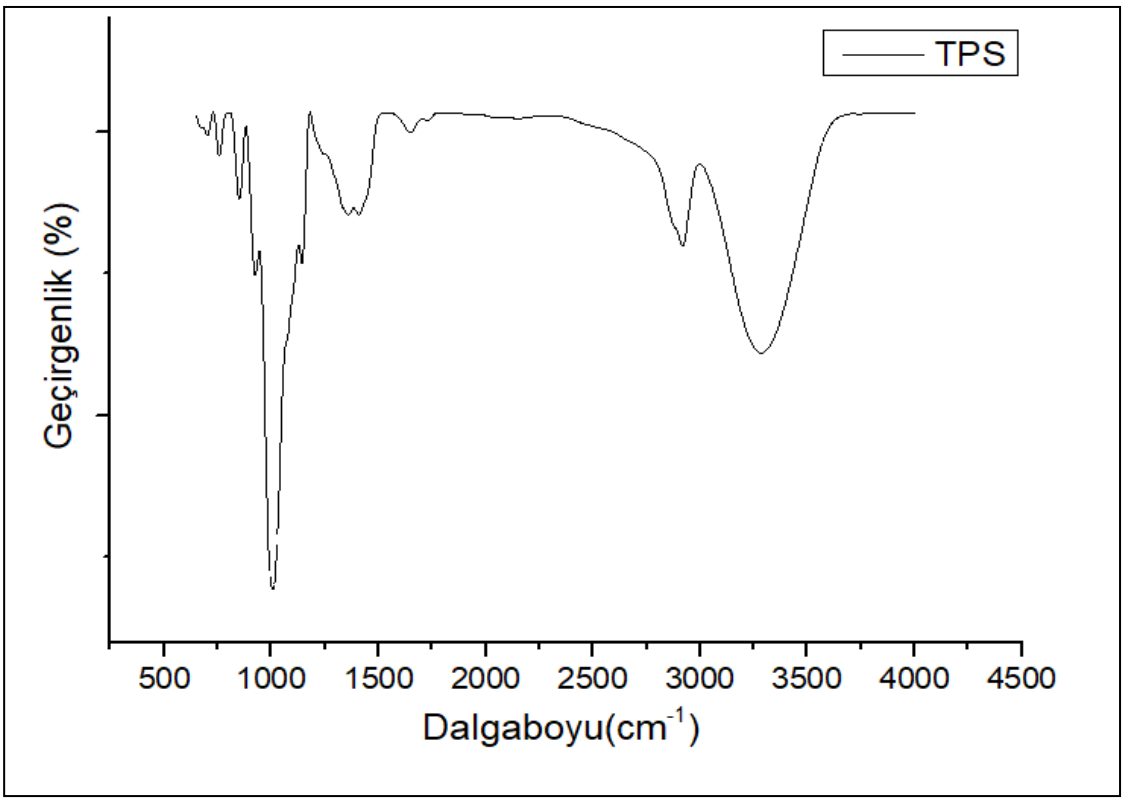
Şekil 4.6. Saf PE, uyumlaştırılmış PE/30TPS ve PE/40TPS filmleri ve karışım halinde NP eklenmiş nanokompozit filmlerin çekme dayanımı değerleri

4.1.2. FTIR analizi ile moleküler etkileşimin incelenmesi

LDPE/30TPS karışımlarının FTIR spektrumları Şekil 4.10'de verilmiştir. FTIR spektrumları, uyumlaştırıcı olarak PE-g-MAH kullanılmasının PE-TPS arasındaki etkileşimi belirlemek için %100 LDPE içerikli film, PE/30TPS filmi ve uyumlaştırıcılı PE/30TPS/GMAH için verilmiştir.

Saf LDPE için, 2905 cm^{-1} ve 2841 cm^{-1}'deki karakteristik güçlü zirveler, sırasıyla asimetrik ve simetrik C-H germe titreşimlerine karşılık gelir. 1460 cm^{-1}'deki keskin tepe noktası ve 716-727 cm-1'deki çift tepe noktası sırasıyla C-H bükülme ve C-C sallanan deformasyon titreşimlerini gösterir. (Alkan ve diğ., 2016)

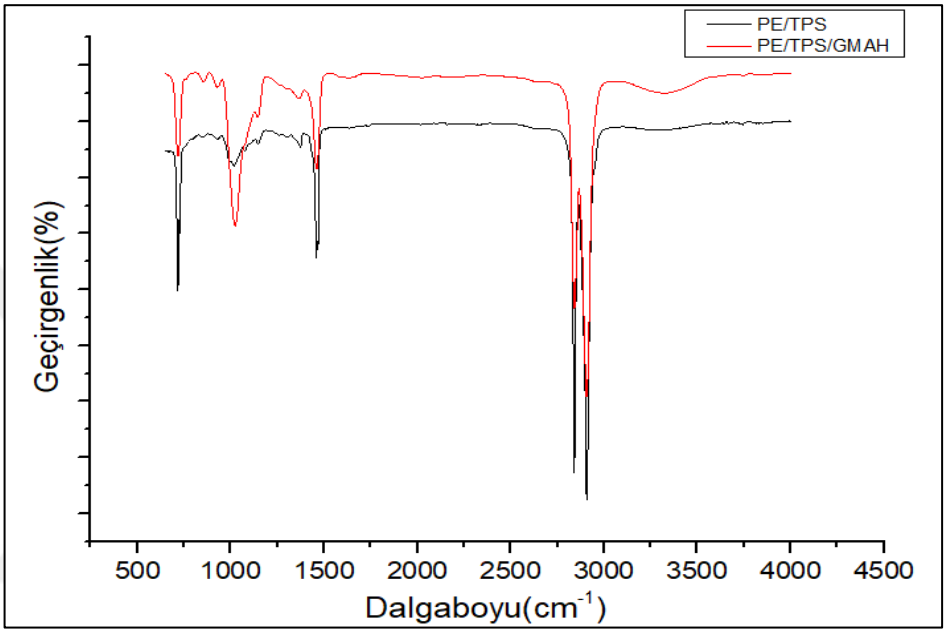
Termoplastik Nişastanın FTIR spektrumu Şekil 4.7'de gösterilmiştir. 3600-3000 cm^{-1} ve 1050-950 cm^{-1} bölgesindeki iki geniş ve güçlü tepe nişastayı karakterize eder, sırasıyla O-H ve C-O germe titreşimlerine atfedilir. 1640 cm^{-1} civarındaki zayıf geniş bant, O-H bükülmesine karşılık gelir. (Yamak H.B., 2016)



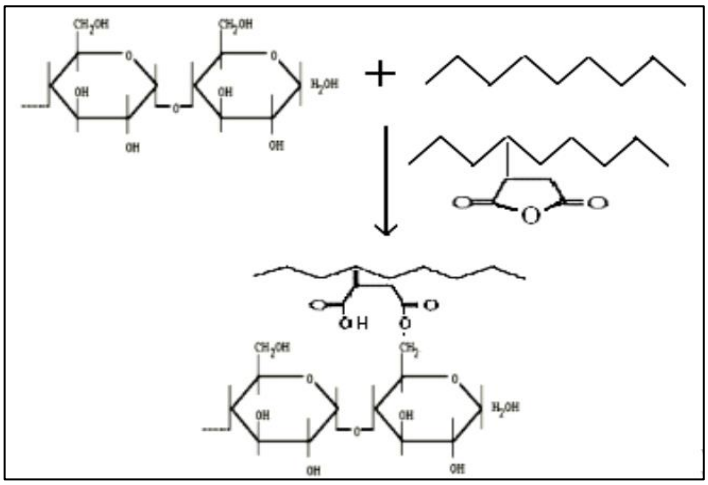
Şekil 4.7. Termoplastik nişastanın FTIR spektrumu

Şekil 4.8'de PE, TPS ile PE-g-MAH arasındaki kimyasal etkileşim FTIR spektrumu ile gösterilmiştir. Şekil 4.9' de ise nişasta ile uyumlaştırıcı arasında oluşan reaksiyon

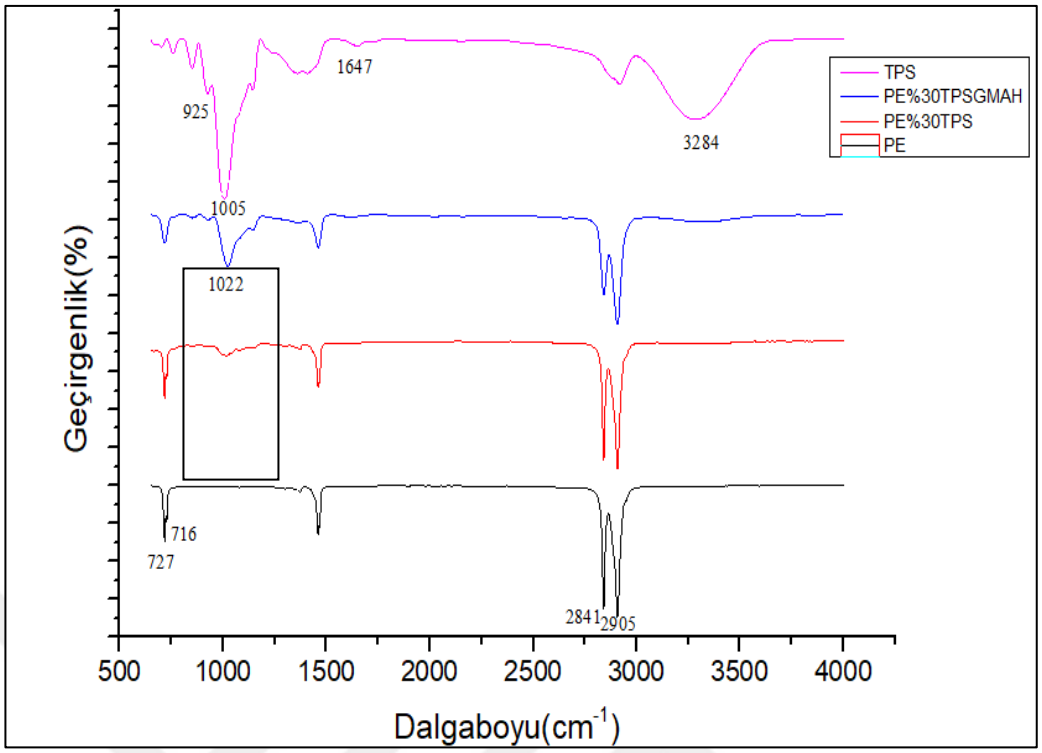
verilmiştir. 1022 cm^{-1} dalga numaralarında uyumlaştırıcı eklenmemiş karışıma göre PE-g-MAH ile artış olduğunu göstermiştir. Literatürde yapılan çalışmalarında desteklediği gibi 1022 cm^{-1}dalga boyunun MAH ilavesi ile C-OH bağlarındaki etkileşimleri göstermektedir ve uyumlaştırıcının TPS ile etkileşime geçtiği bölgeler olarak literatürde verilmiştir. (Shujun ve diğ., 2005) Buradan PE-g-MAH'ın TPS ile tepkimeye girdiği sonucuna varılabilir.



Şekil 4.8. TPS ile PE-g-MAH arasındaki FTIR etkileşimi gösterimi



Şekil 4.9. PE-g-MAH ile nişasta arasındaki reaksiyonun gösterimi (İnceoğlu, 2007)



Şekil 4.10. Saf PE, Saf TPS ve uyumlaştırılmış PE/30TPS fimlerinin FTIR spektrumları

4.1.3. DSC sonuçları

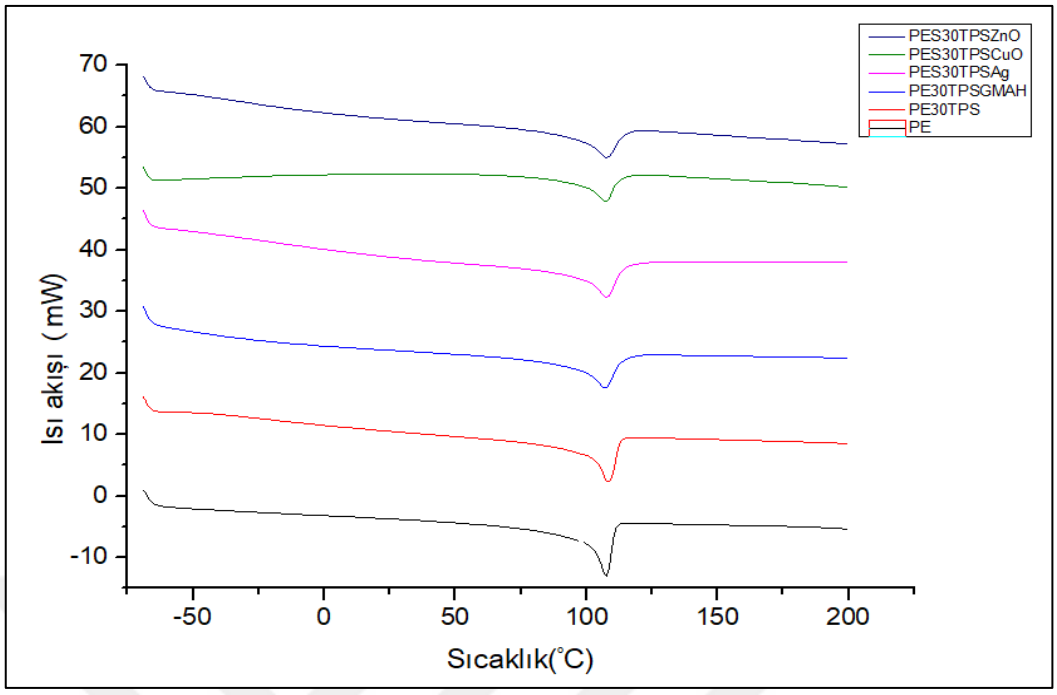
Tablo 4.2'de saf PE filminin, PE/30TPS ve PE/40TPS, uyumlaştırıcılı filmlerin ve metal nanopartikül katkılı nanokompozit filmlerin DSC analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 4.11 ve kil 4.12'da ise hazırlanan filmlerin DSC grafikleri gösterilmiştir. Analiz sonuçlarında bulunan **ΔHm** değerleri yüzde kristaliniteyi hesaplamak için kullanılmıştır. Tablo 4.2 incelendiğinde filmlerin Tm değerinde, hem TPS eklenmesi hemde nanopartikül eklenmesi ile önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür.

Filmlerin kristalinite değerinde TPS eklenmesi sonrası artış gözlenmemiştir. Fakat uyumlaştırıcı ilavesi sonucunda önemli derecede bir azalma görülmektedir. Karışımlarda TPS miktarının arttırılmasının LLDPE kristalliğinde önemli bir artışa yol açmadığını üstelik %40 TPS bileşenli filmlerde önemli bir oranda azaltıcı etkisi olduğu gözlenmiştir. TPS miktarındaki artış ile PE zincirlerinin paketlenmesi engellenmiş ve böylece kristalinite değerlerinde azalma gözlenmiştir. Ayrıca bu sonuç, plastikleştirici ya da uyumlaştırıcı olarak kullanılan gliserol ve çinko stearatın, nişasta ve LDPE arasındaki ekstrüzyon işlemi sırasında bu polimerler arasındaki etkileşimleri oluşturduğu ile ilişkilendirilmiştir. (Yamak H.B., 2016)

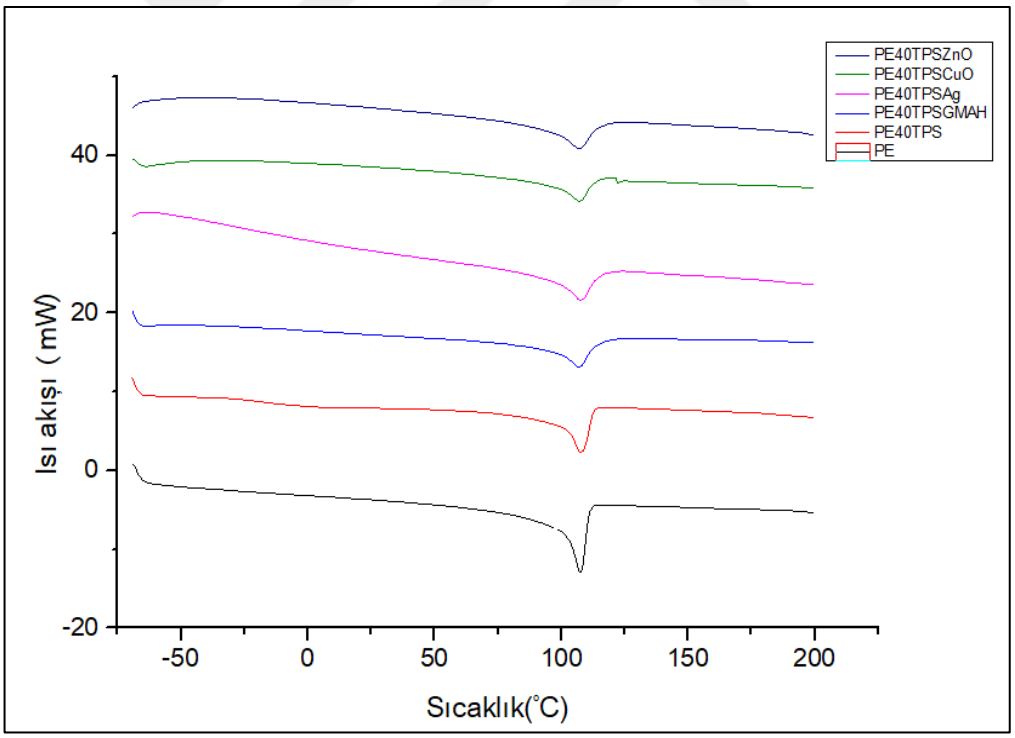
Uyumlaştırılmış PE/30TPS karışımlarına AgNP eklenmesi sonucu olarak yüzde kristalinite değerlerinde artış sağlarken, CuO ve ZnO NP'leri azaltıcı etki göstermiştir. Uyumlaştırılmış PE/40TPS filmlerinde ise Ag ve ZnO NP'leri kristalinite değerlerini artırırken CuO NP'leri azaltıcı etki göstermiştir. En yüksek kristalinite değeri %31 ile tekli NP içeren filmler arasında AgNP içeren filmde elde edilmiştir.

Tablo 4.2. Filmlerin erime ısısı, erime entalpisi ve % kristalinite değerleri

	Tm (^{0}C)	**ΔHm (J/g)**	**%Xc**
PE	107,7	81,6	27,8
PE30TPS	108,3	55,9	27,2
PE30TPSGMAH	107,2	38,3	19,6
PE30TPSAg	107,7	60,3	**31,2**
PE30TPSCuO	107,3	49,0	25,4
PE30TPSZnO	107,7	40,7	21,1
PE30TPSAgCuO	107,7	61,1	**31,7**
PE30TPSAgZnO	108,0	57,3	29,7
PE30TPSCuOZnO	107,8	25,0	12,9
PE40TPS	107,8	39,6	22,5
PE40TPSGMAH	107,1	38,4	23,0
PE40TPSAg	107,6	47,0	28,4
PE40TPSZnO	107,1	46,5	28,1
PE40TPSCuO	107,3	35,2	21,2
PE40TPSAgCuO	107,3	49,5	29,9
PE40TPSAgZnO	107,3	62,7	**37,9**
PE40TPSCuOZnO	108,4	30,9	18,7



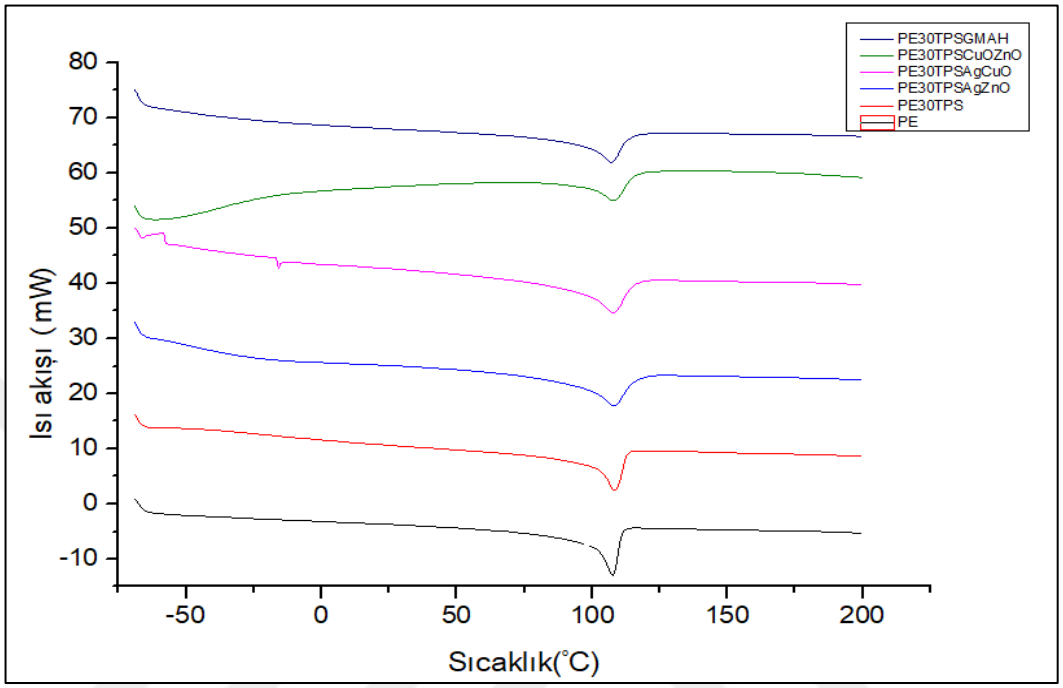
Şekil 4.11. Saf PE, %30 TPS katkılı ve tekli NP katkılı filmlerin DSC grafikleri



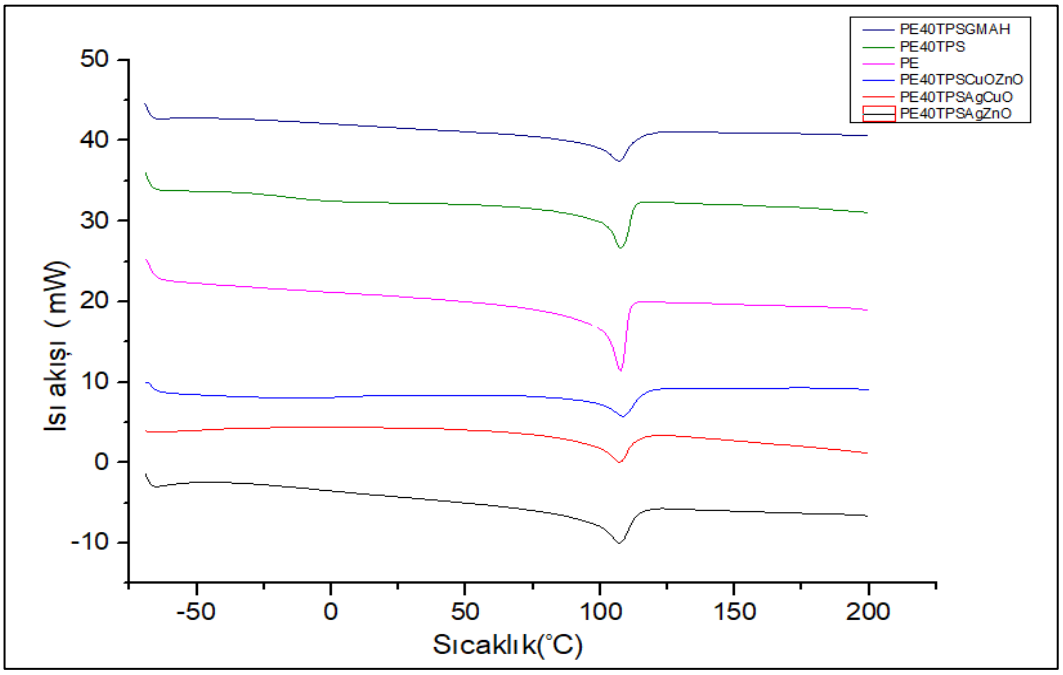
Şekil 4.12 Saf PE, %40 TPS katkılı ve tekli NP katkılı filmlerin DSC grafikleri

Şekil 4.13 PE/30TPS ve 4.14'de PE/40TPS matrisli ve karışım NP katkılı filmlerin DSC eğrileri verilmiştir. Hibrid çalışmalarında ise PE/30TPS filmlerine oranla AgCuO ve AgZnO NP içerikli kompozit filmler kristalinite değerlerini artırırken, CuOZnO NP katkılı film düşürmüştür. PE/40TPS filmlere NP'lerin hibrid

çalışmalarının etkisi ise AgCuO ve AgZnO NPlerinin artırdığı, CuOZnO NP'lerinin ise azalttığı yönündedir. En yüksek kristalinite değeri %37,9 ile karışım halindeki NP içeren filmler arasında AgZnO NP içeren filmde elde edilmiştir.



Şekil 4.13. Saf PE, %30 TPS katkılı ve hibrid NP katkılı filmlerin DSC grafikleri



Şekil 4.14. Saf PE, %40 TPS katkılı ve hibrid NP katkılı filmlerin DSC grafikleri

4.1.4. Termogravimetrik analiz sonuçları

Saf PE filminin, PE/30TPS, PE/40TPS, uyumlaştırıcılı filmlerin ve metal nanopartikül katkılı nanokompozit filmlerin TGA analiz sonuçları Tablo 4.3'de özetlenmiştir. TGA sonuçları örneklerin başlangıç bozunma sıcaklığı, bitiş bozunma sıcaklığı, maksimum bozunma sıcaklığı ve 600 ^{0}C'deki kalıntı miktarı verilerini içermektedir.

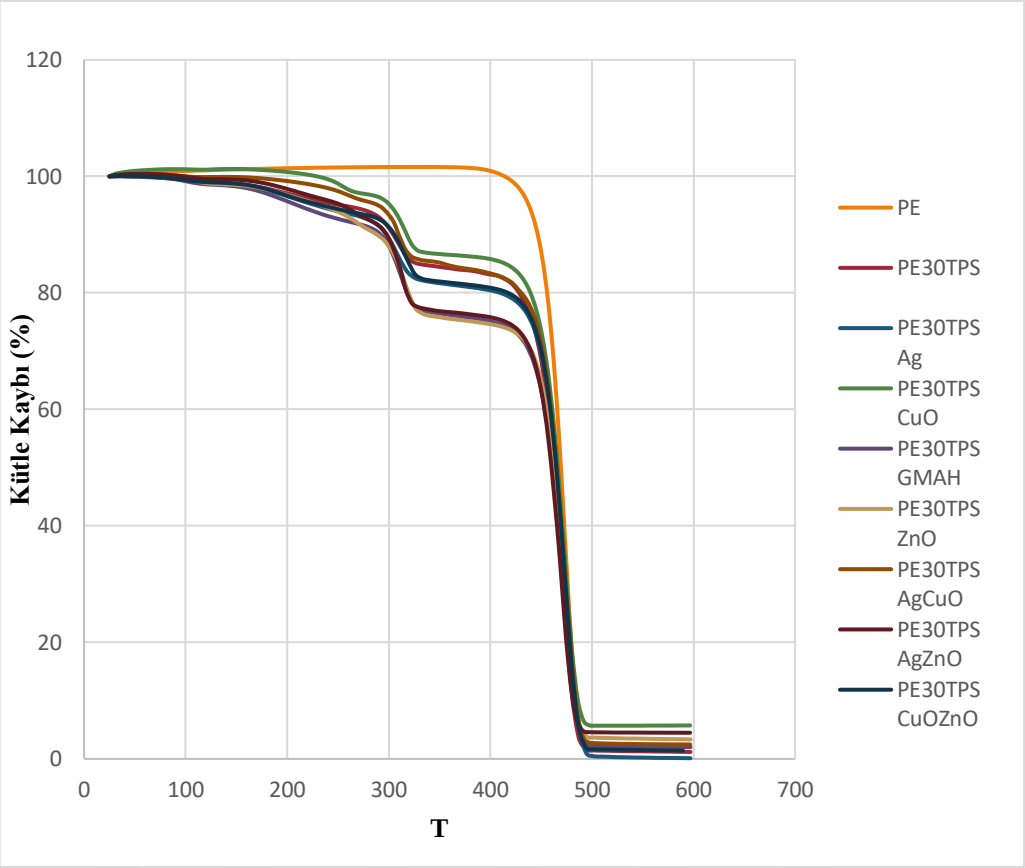
Şekil 4.15'da PE/30TPS ve 4.16'de PE/40TPS matrisli tekli NP katkılı filmlerin TGA eğrileri verilmiştir. Saf PE filmi tek aşamalı bozunma göstermiştir ve PE filminin bozunma başlangıç sıcaklığı 452,7 ^{0}C iken TPS eklenmesi ile 295,0 ^{0}C'e düşmüştür. Dolayısıyla TPS eklenmesi filmlerin termal kararlılığını düşürmüştür. PE/TPS filmi iki aşamalı bozunma eğrisi vermiştir. TPS örneğinin TGA eğrisinden 100°C civarında ilk bozunma eğrisi su buharlaşmasından dolayı oluştuğu öngörülmektedir. (Rodriguez- Gonzales ve ark., 2003) PE'nin 600 ^{0}C' de toplam kalıntı yüzdesi 2,44 iken PE/30TPS filminin 1,17'tir. Uyumlaştırıcı eklenmiş PE/30TPS filminin bozunma sıcaklığı ise 296,7 ^{0}C'dir.

PE/30TPS filmlere tekli NP'lerin eklenmesi termal kararlılığı çok fazla değiştirmemiştir. Ag NP eklenmesi bozunma başlangıç sıcaklığını 292,8 ^{0}C'ye düşürürken, CuO NP eklenmesi 300,4 ^{0}C'ye 301,1 ^{0}C'ye yükseltmiştir. Hibrid NP ilavesinde ise filmlerin üç karışımı içeren kompoziti de başlangıç sıcaklığı 300 ^{0}C civarında gözlenmiştir.

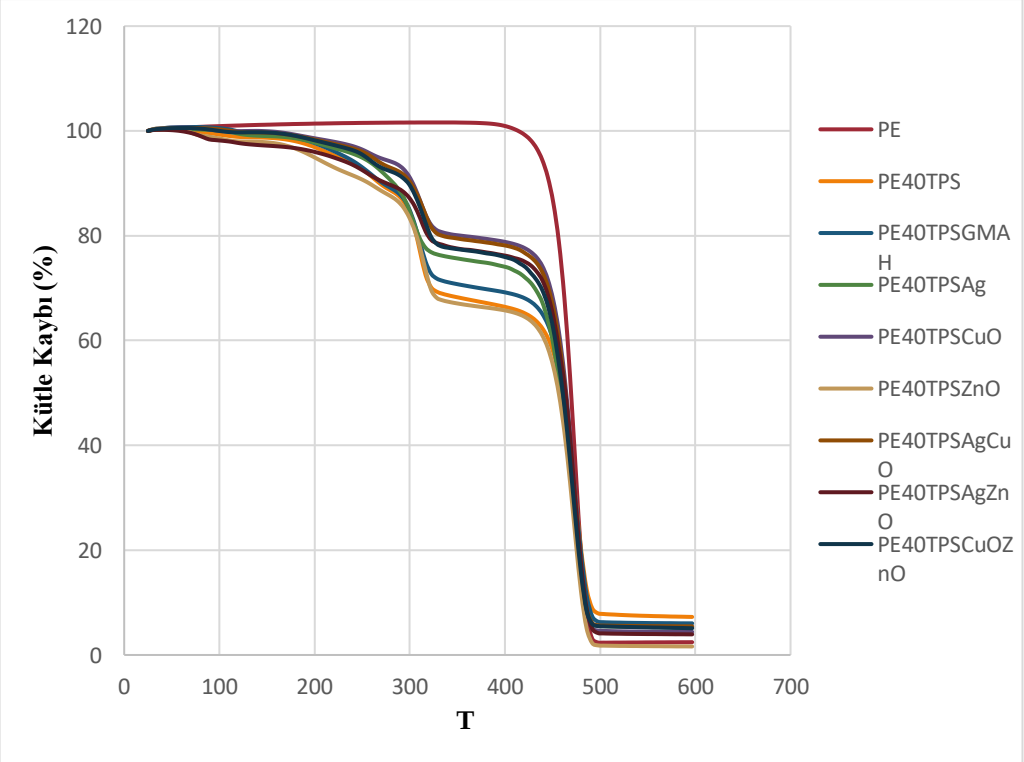
PE/40TPS filmlerinde de sonuçlar fazla değişiklik göstermemiştir. PE/40TPS filminin bozunma başlangıç sıcaklığı 295,7 ^{0}C'dir. Burada da Ag NP ilavesi termal kararlılığı çok az değiştirmiş başlangıç bozunma sıcaklığını 288,8 ^{0}C'ye düşürmüştür. ZnO NP ilavesi 298,6 ^{0}C' ye CuO NP ilavesi ise 299,3 ^{0}C'ye yükseltmiştir. Hibrid NP çalışmaları ise başlangıç bozunma sıcaklığını 300 ^{0}C'ye yükseltmiştir.

Tablo 4. 3. Hazırlanan filmlerin termal bozunma ve 600 ºC' de % kalıntı değerleri

	$T_{ON\ SET}$ (^{0}C)	$T_{END\ SET}$ (^{0}C)	T_{MAX} (^{0}C)	$Kalıntı_{600(^oC)}$ (% ağırlık)
PE	452,8	485,1	472,9	2,4
PE30TPS	295,0	319,8	308,9	1,1
PE30TPSGMAH	**297,9**	323,7	312,1	1,8
PE30TPSAg	292,8	320,4	307,9	0,0
PE30TPSCuO	300,4	323,3	312,6	0,1
PE30TPSZnO	301,1	325,8	315,8	3,0
PE30TPSAgZnO	300,0	320,6	312,2	4,4
PE30TPSAgCuO	300,9	317,5	309,3	2,4
PE30TPSZnOCuO	301,0	325,1	315,3	1,4
PE40TPS	**295,7**	319,51	309,7	7,2
PE40TPSGMAH	295,4	321,5	309,7	6,0
PE40TPSAg	288,8	314,8	302,6	5,2
PE40TPSZnO	298,6	324,2	314,8	1,6
PE40TPSCuO	299,26	321,59	310,6	4,4
PETPSAgZnO	302,27	323,79	311,4	3,9
PE40TPSAgCuO	301,53	323,53	314,8	5,4
PE40TPSZnOCuO	296,01	323,52	313,9	5,1



Şekil 4.15. PE/30TPS matrisli filmlerin TGA termogramları



Şekil 4.16. PE/40TPS matrisli filmlerinin TGA termogramları

4.1.5. Temas açısı ölçümleri

Saf PE filminin, uyumlaştırıcılı-uyumlaştırıcısız ve metal nanopartikül katkılı PE/TPS filmleri yüzeyinin suya karşı ilgileri, su temas açısı ölçümleri ile belirlenmiştir. Temas açısı değerleri Tablo 4.4 ve 4.5' de verilmiştir.

Temas açısı ölçümleri film yüzeylerinin hidrofobiklik/hidrofiliklik derecesi hakkında bilgi verir. Bir film numunesinin yüzeyindeki su damlasının temas açısı değeri yüksekse, film yüzeyinin daha hidrofobik bir karaktere sahip olduğu ve suya karşı daha dirençli olduğu anlamına gelir. Bu değer film yüzeyinin kimyasal bileşiminden önemli ölçüde etkilenir. (Peres ve diğ., 2016., Yamak ve Yildirim, 2013)

Saf PE filmin 94,11 su temas açısına sahipken, TPS katkılı filmlerde temas açısı bir miktar azalmıştır. Uyumlaştırıcı eklenmesi ile temas açısı daha fazla düşmüştür (91,95). Nişasta fazlarının (çoğunlukla hidrofilik fazların) eklenmesinin LDPE'nin ıslanabilirliğini çok fazla değiştirmemesi, kalıplama sırasında LDPE açısından zengin bir yüzeyin oluşmasından kaynaklanabilir. (Anderson ve diğ., 2016)

Tablo 4.4. %30 TPS katkılı PE/TPS filmlerinin su temas açısı ölçüm sonuçları

Örnekler	Temas Açısı (˚)
PE	94,11
PE30TPS	90,66
PE30TPSGMAH	91,75
PE30TPSAg	81,55
PE30TPSCuO	91,95
PE30TPSZnO	92,05
PE30TPSAgZnO	90,10
PE30TPSAgCuO	98,25
PE30TPSZnOCuO	84,90

NP'lerin tek tek eklenmesi ile uyumlaştırıcısız PE/TPS filmleri ile benzer temas açısı ölçümleri elde edilmiştir. Ancak PE30TPSAg kodlu numune de temas açısında ciddi bir düşüş gözlenmiştir. AgZnO ve AgCuO karışım NP'lerin eklenmesinin ise

hidrofobiklik derecesini artırdığını gözlemlenmektedir. Bu sonuçlar, ekstrüzyon sırasında faz ayrılması ve homojen dağılıma sahip olmayan kompozit yapının bir sonucu olarak daha hidrofobik LDPE açısından zengin yüzeylerin oluşumunu göstermektedir. SEM analiz sonuçları bu durumu desteklemektedir. (Yamak H.B., 2016)

Tablo 4.5. PE/40TPS matrisli filmlerinin su temas açısı ölçüm sonuçları

Örnekler	Temas Açısı (˚)
PE	94,11
PE40TPS	91,17
PE40TPSGMAH	89,25
PE40TPSAg	89,95
PE40TPSCuO	91,95
PE40TPSZnO	91,09
PE40TPSAgZnO	89,92
PE40TPSAgCuO	100,87
PE40TPSZnOCuO	95,10

4.1.6. Biyobozunurluk test sonuçları

Ambalaj filmlerinin kompost ortamında 60 gün sonundaki biyobozunurluk test sonuçları Tablo 4.6'da verilmiştir. Saf PE filminin toplam ağırlığında ve yüzeyinde bu süreç sonunda herhangi bir değişme olmamıştır. PE30TPS kodlu numune de %4,15, PE40TPS numunesinde %13,3 ağırlık kaybı görülmüştür. En yüksek biyobozunma PE40TPS filminde gerçekleşmiştir. Genel olarak TPS oranı matris içinde arttığında biyobozunurlukta artmaktadır. PE/TPS filmlerinin uyumlaştırıcı eklenmiş hallerinde ise PE30TPSGMAH ve PE40TPSGMAH numunelerinde ağırlık kayıpları sırasıyla %9,3 ve %10,5'dir. Bu durum uyumlaştırıcının kimyasal etkileşimi sonucu çok az bir oranda bozunmayı PE30TPS kodlu numune göre

arttırdığı şeklinde yorumlanabilir. Uyumlaştırıcının kimyasal etkileşimi FTIR sonuçlarında kanıtlanmıştır.

Tablo 4.6. PE/TPS matrisli filmlerin 10., 40., ve 60 gündeki % ağırlık kayıpları

Numune Kodu	**Ağırlık kaybı (%)**		
	10.gün	40.gün	60.gün
PE	0,00	0,00	0,00
PE30TPS	2,20	2,67	4,15
PE30TPSGMAH	5,00	7,44	9,33
PE30TPSAg	1,04	0,23	1,38
PE30TPSZnO	6,43	4,30	2,30
PE30TPSCuO	0,00	0,91	2,60
PE30TPSAgCuO	0,41	0,28	1,46
PE30TPSAgZnO	1,08	9,42	10,48
PE30TPSCuZnO	1,50	0,00	1,71
PE40TPS	5,92	11,59	13,38
PE40TPSGMAH	8,00	8,57	10,51
PE40TPSCuO	2,13	3,51	5,29

PE/TPS matrisli filmlerde TPS'nin bozulduğu, polietilenin karbon-karbon omurgasının daha küçük zincirlere parçalandığını, polimerin molekül ağırlığının azalmasına yol açtığı ileri sürülebilir. Bu sonuç, literatürden de bilindiği gibi PE filmin biyolojik olarak parçalanamayan bir polimer olduğunu ve 10 yılda yaklaşık %0,2 ağırlık kaybı (Albertsson, 1980) gösterdiğini ve 32 yıl boyunca toprağa

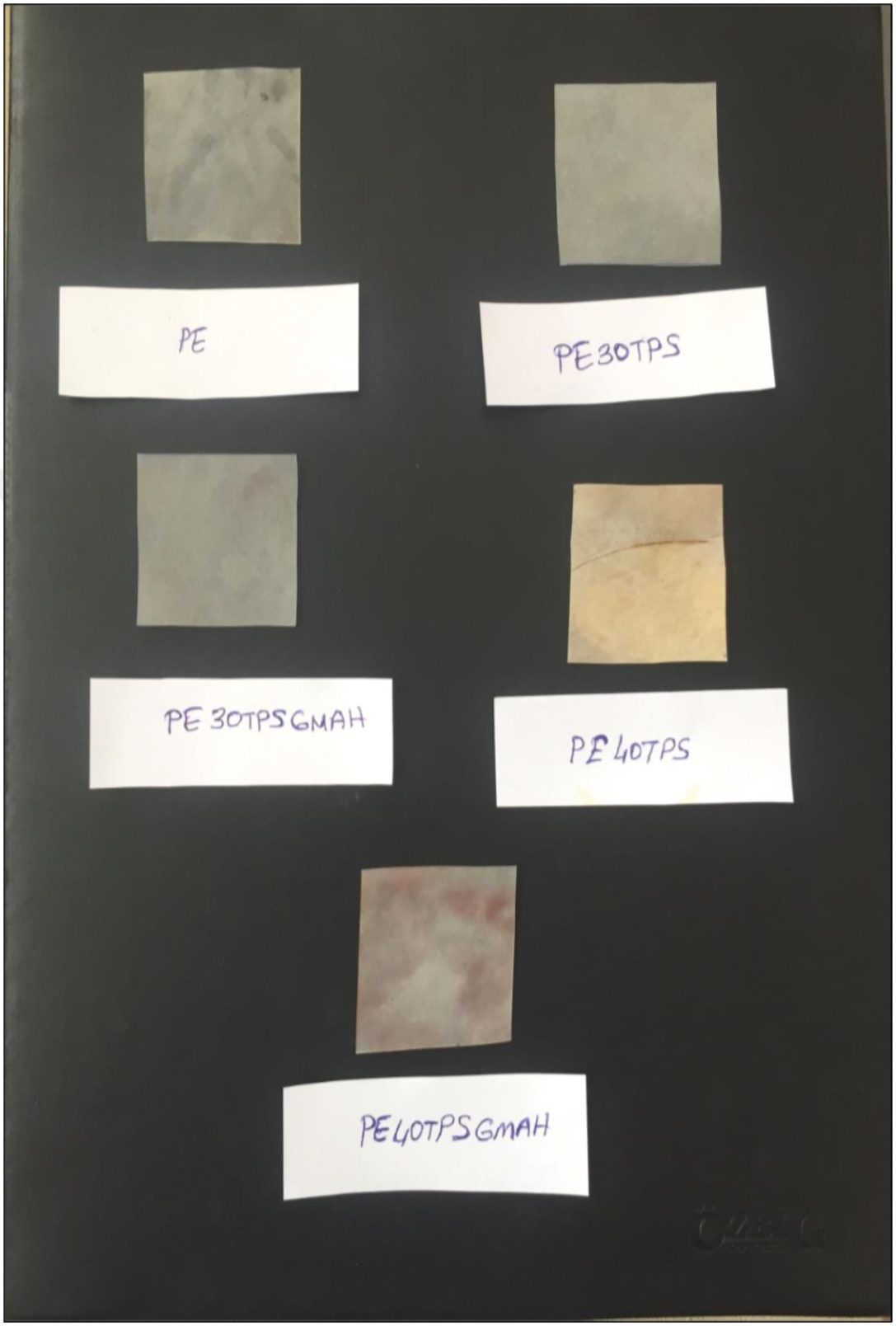
gömüldükten sonra filmin yüzeyinde beyazlaşmış noktalarının ortaya çıktığını doğrular. (Otake ve diğ., 1995)

Biyobozunurluk testlerinin performansı, farklı ekipman ve standartlar kullanılarak değiştirildiğinde, biyodegradasyon sonucu, LLDPE/40TPS filmin ağırlığının %60'ından fazlasını kompost ortamında 5 ay içerisinde CO_2, H_2O, metan ve biyokütleye ayrıştırır. (Nguyen ve diğ., 2016) Bu nedenle, LLDPE ve manyok (bir bitki türü) nişastasına dayanan filmin kompost ortamı üzerine biyolojik olarak parçalanabilme yüzdesi, test koşullarına (sıcaklık, pH, nem ve tamamlanmış beslenmeye) bağlıdır. TPS, mikroorganizmalar için ilgi çekici ve erişilebilir biyolojik olarak bozunabilirdir.

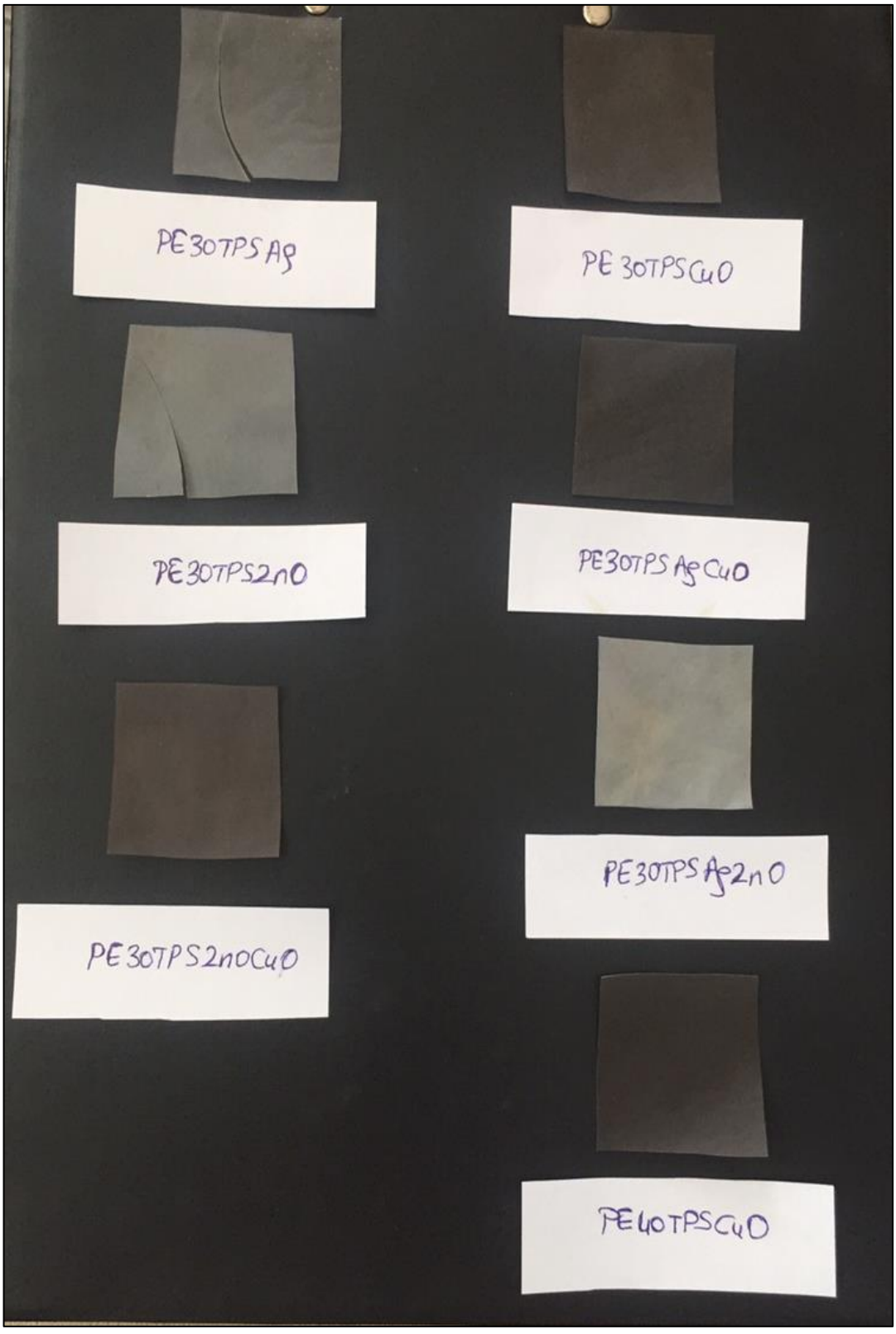
Ayrıca, PE'nin, karışımlarının biyolojik olarak bozunabilirlik derecesini etkileyen mikrobiyal parçalanmaya karşı güçlü bir direnç gösterdiği bildirilmiştir (Weiland ve diğ., 1995). Ayrıca PE, mikroorganizmanın PES40 filminin içinde bulunan TPS fazına erişmesini de önleyebilir. Çünkü polietilenin hidrofobik zincirleri, filmde bulunan TPS'ye hidrofilik enzimlerin erişimi önler. (Nowak ve diğ., 2011; Nakamura ve diğ., 2005)

Biyobozunurluk testi %30 TPS katkılı nanokompozit filmlerin NP'lerin tekli ve hibrid hallerinin uygulandığı tüm filmler için uygulanmıştır. Test sonucunda Ag, CuO, ZnO ve hibrid eklemeleri olan AgCuO ve CuOZnO nanokompozit filmlerinde %1-2 arasında ağırlık kaybı görülmüştür. Genel olarak NP'lerin eklenmesi biyobozunurluğu azaltığı söylenebilir. Ancak uygun karışım kompozisyonu seçimiyle biyobozunma değeri arttırılabilir. Bu durum, AgZnO NP katkılı filmde gerçekleşmiş ve %10,47 ağırlık kaybı ile önemli oranda bir bozunma görülmüştür. %40 nişasta katkılı NP ilaveli filmlerde ise CuO NP ilaveli filmde %5,28 ağırlık kaybı gözlenmiştir.

Üretilen filmlerin biyobozunurluk testi sonundaki görüntüleri Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verilmiştir. Genel olarak tüm filmlerin 60 gün sonunda yapısal bütünlüğünü koruduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.17. Filmlerin biyobozunurluk testi sonucundaki (60 gün sonra) görüntüleri

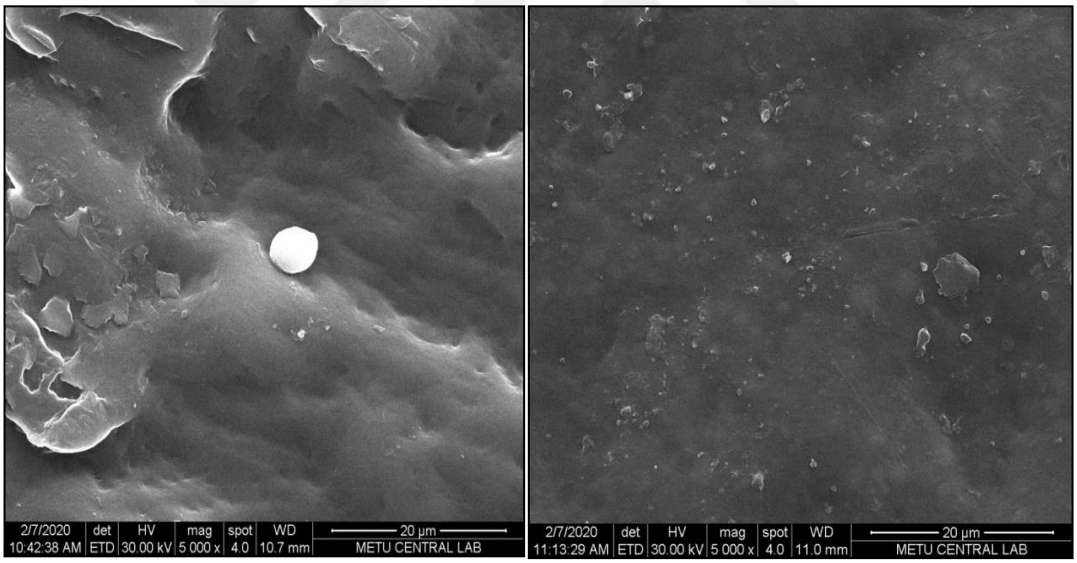


Şekil 4.18. Filmlerin biyobozunurluk testi sonucundaki (60 gün sonra) görüntüleri

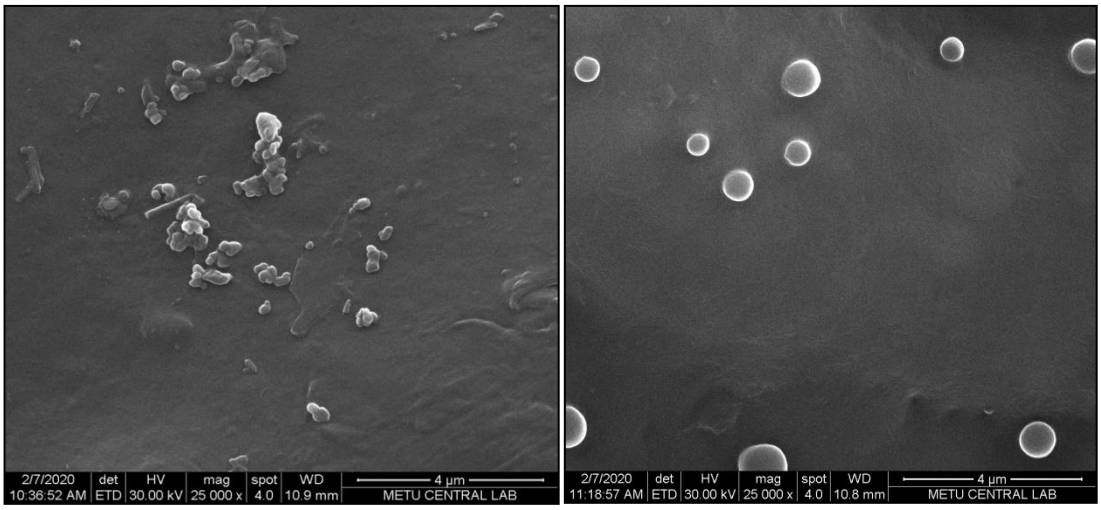
4.1.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Üretilen filmlerin yüzeylerine SEM analizi uygulanmıştır. Saf LDPE filmin, uyumlaştırıcı eklenmiş LDPE/TPS filminin SEM mikrografları Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilmiştir. SEM mikrografları incelendiğinde uyumlaştırıcısız PE/TPS filmleri ara yüzeylerinde bir faz ayrılması görülürken uyumlaştırıcı ilaveli PE/30TPS film yüzeyi daha homojen ve pürüzsüzdür.

PE/40TPS filmi için de aynı oranda uyumlaştırıcı kullanılmıştır. SEM mikrografları benzer şekilde uyumlaştırıcının pozitif etkisini destekler niteliktedir. Uyumlaştırıcısız PE/TPS fimlerinde nişasta molekülleri aglomerasyonu görülürken uyumlaştırıcı ilaveli filmlerde daha homojen dağılım gözlenmiştir. İki farklı yükleme oranında üretilen PE/TPS filmleri için uyumlaştırıcı olarak PE-g-MAH kullanılmasının pozitif etkisi, çekme testi sonuçlarında da görülmüştür. SEM sonuçları çekme testi sonuçlarını destekler niteliktedir.

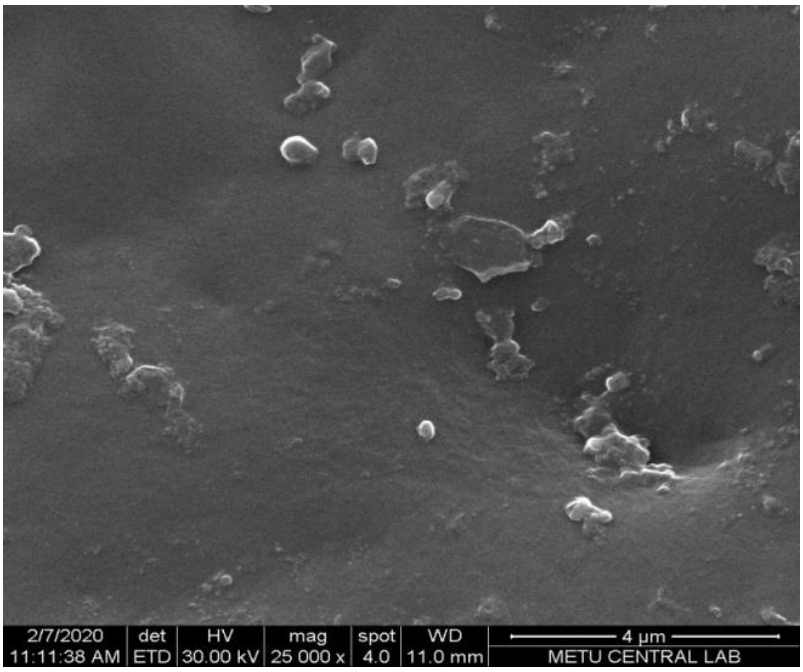


Şekil 4.19. PE30TPS ve PE30TPSGMAH kodlu filmlerin SEM mikrografları

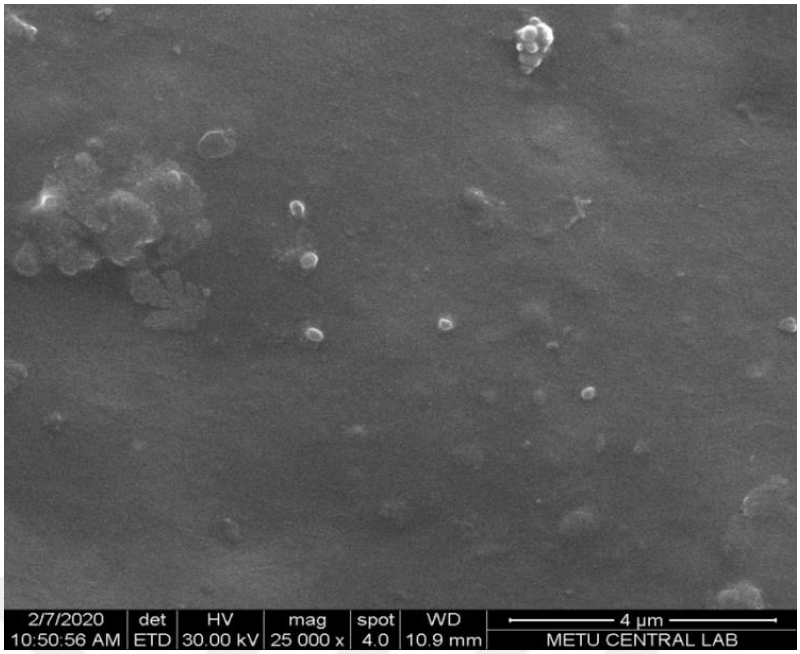


Şekil 4.20. PE40TPS ve PE40TPSGMAH kodlu filmlerin SEM mikrografları

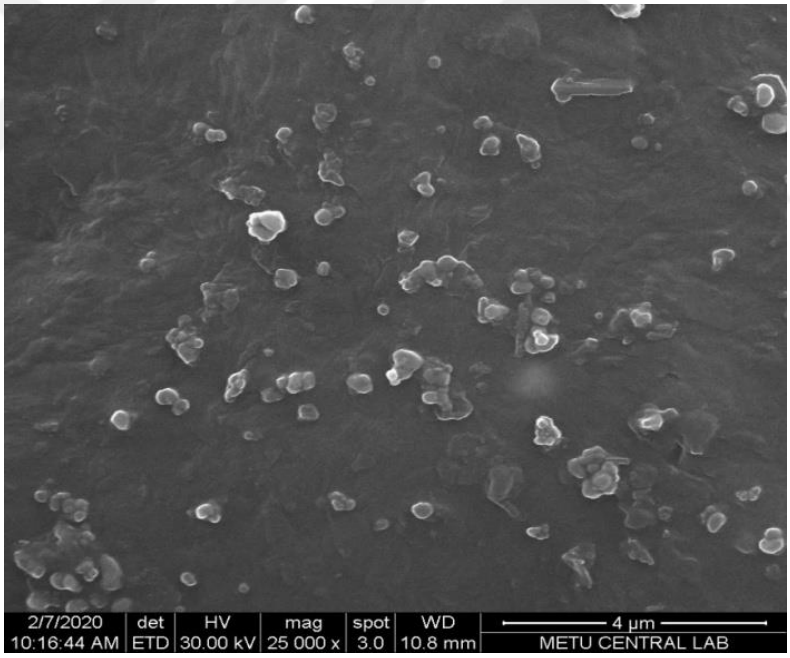
Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23'de tekli halde NP eklenmiş filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Saf LDPE filmiyle kıyaslandığında ise nanopartiküllerin daha iri taneli (kaba) ve heterojen bir yapı sağladığı ve bu fiziksel yapının varlığının filme daha pürüzlü bir yapı kazandırmış olduğu görülmektedir. Benzer sonuçlar literatürde, NP' lerin varlığının daha pürüzlü bir yüzey elde edilebileceği şeklinde ifade edilmiştir. (Li ve Li, 2010) benzer sonuçlar bildirmiştir.



Şekil 4.21. PETPSAg filminin SEM mikrografı



Şekil 4.22. PETPSZnO filminin SEM mikrografı



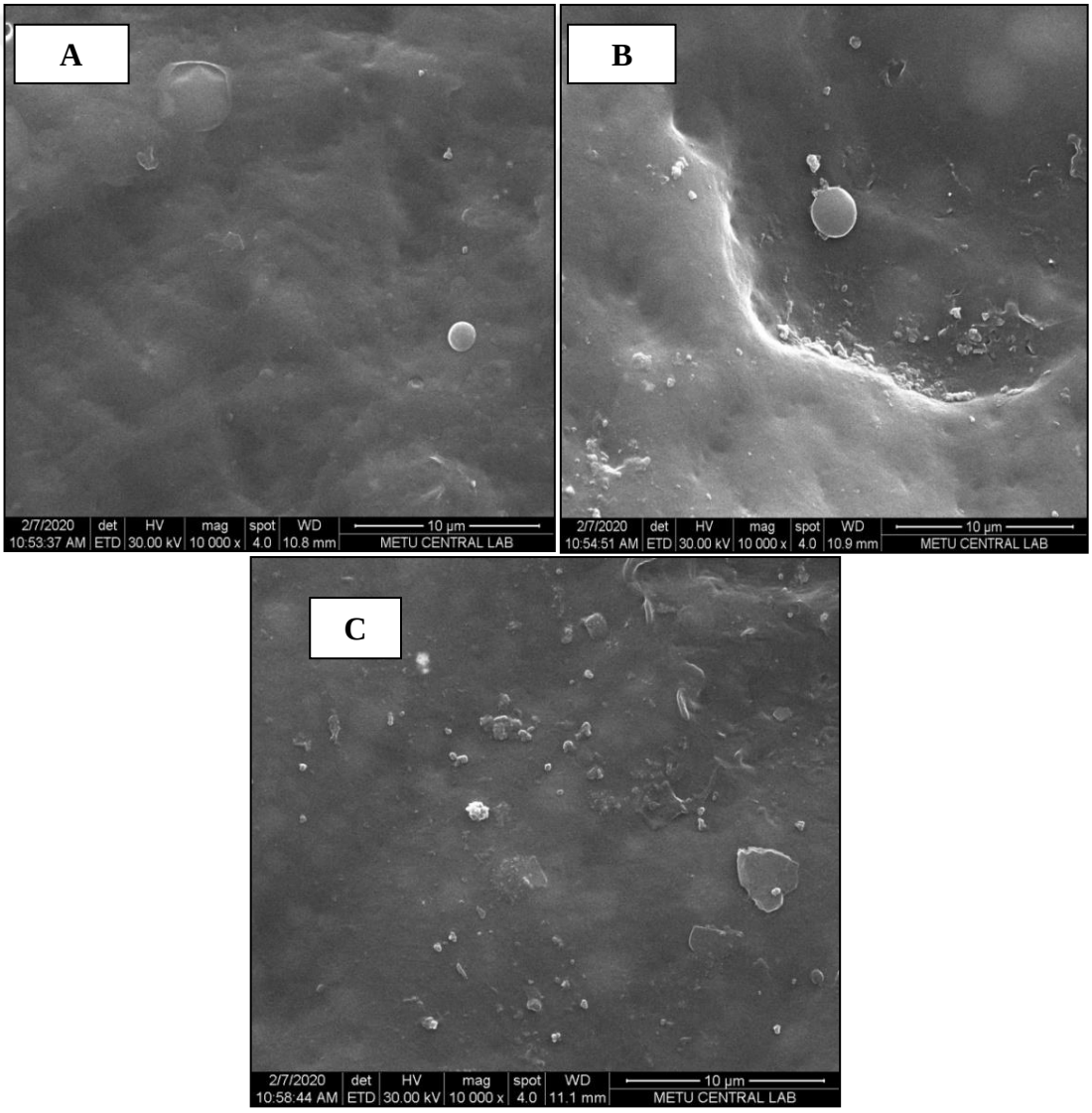
Şekil 4.23. PETPSCuO filminin SEM mikrografı

NP'lerin homojen dağılımı, NP'ler ve biyopolimer matrisi arasında daha iyi bir yüzey teması sağlar ve bu da film özellikleri üzerindeki sinerjistik etkilerinin olasılığını artırabilir. (Fasihnia, Peighambardoust ve Peighambardoust, 2018)

Çekme testi sonucunda elde edilen çekme dayanımı sonuçları PE/30TPS filmler için NP'lerin tekli hallerinin eklenmesininin pozitif yönde katkı sağladığı yönündedir. Bu

durum PETPSCuO kodlu film için geçerli olmamıştır. Bunun SEM görüntüleri incelendiğinde CuO NP'nin film içinde daha iri topaklanmalar şeklinde kaldığı, heterojen bir yapı oluşturduğu ve matris içinde iyi dağılmadığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.24'de NP'lerin hibrit olarak kullanıldığı PE/30TPS filmlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Hibrid çalışmalarında ise AgZnO, CuOZnO nanokompozit filmlerinin çekme dayanımı sonuçlarının AgCuO nanokompozit filmiyle karşılaştırıldığında çekme dayanımının daha iyi olması yüzeyin daha homojen olup NP'lerin dağılımının daha iyi olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.24. Nanokompozit filmlerin SEM mikrografları A)PE30TPSCuOZnO B)PE30TPSAgCuO C)PE30TPSAgZnO

4.1.8. Antibakteriyel aktivite testi

Antibakteriyel aktivite testi E. Coli'ye karşı analiz edilmiştir. Test sonuçları Tablo 4.7' da verilmiştir. Antibakteriyel aktivite analizi %30 TPS katkılı filmlere yapılmıştır. Filmlere başlangıçta yüklenen bakteri miktarı (E.coli) $4.89x10^5$ cfu (koloni oluşturan birim)/ (yüzey alanı)cm^2 olarak kaydedilmiştir.

Çeşitli metalik NP'lerin yüksek miktarlardaki kullanımları için farklı mikroorganizmalara karşı %1-10 seviyeleri literatürde daha önce antibakteriyel özellik olarak kabul edilmiştir. Bu çalışmaların genelinde kompozit filmlerin antimikrobiyal aktivitesi nanoparçacık konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak pozitif artış göstermiştir. (Bruna ve diğ., 2012; Hu ve diğ., 2011; Hu ve diğ., 2019; Lomate ve diğ., 2018; Liorens ve diğ., 2012; Liu ve diğ., 2009; Roy ve diğ., 2019)

Bu çalışma içinde NP'lerin tekli ve karışım halde kullanımları filmlere %60-%70 arasında bir aktivite sağlamıştır. E.coli için filmlerin CFU sayısal değerlerinde önemli azalma sağlanmıştır. Başlangıçtaki mikrobiyal yükler tüm filmler için $4.89x10^5$'tir ve 24 saatlik inkübasyondan sonra CFU değerleri sırasıyla PE30TPSAg, PE30TPSCuO, PE30TPSZnO, PE30TPSAgCuO, PE30TPSAgZnO, PE30TPSCuOZnO kompozit filmler için $1.58x10^5$, $1.43x10^5$, $1.98x10^5$, $1.41x10^5$, $1.49x10^5$, $1.78x10^5$ değerlerine düşmüştür. En yüksek aktivite %70 ile AgCuO NP katkılı filmde görülmüştür (Tablo 4.7).

Ag NP'lerin sitoplazma membranı ile hücre duvarı arasında büyük bir başlık oluşturarak Gram-negatif ve Gram-pozitif bakterileri morfolojik olarak etkilediği ve hücrede ciddi hasara neden olduğu bildirilmektedir (Feng ve ark., 2000). Diğer araştırmacılar ayrıca Zn'nin ZnO NP'leri olarak oksidatif stresi indükleyerek membran morfolojisini bozabileceğini göstermiştir. Genel olarak, metalik NP'ler NP'lerden iyonları serbest bırakarak, NP'nin kendisini mikroorganizmaya bağlayıp nüfuz ederek ve aktif oksijenin katalizlenmesi ve serbest radikallerin oluşumu ile antimikrobiyal etkiler gösterebilir (Xie ve diğ, 2011).

Tablo 4.7. Filmlerin antibakteriyel aktivite yüzdeleri

Numune	**Antibakteriyel Aktivite (%)**
PE30TPSGMAH	68
PE30TPSAg	67
PE30TPSCuO	70
PE30TPSZnO	59,5
PE30TPSAgCuO	71
PE30TPSAgZnO	69
PE30TPSCuOZnO	63

Tekli ZnO NP %59,5 aktivite, tekli Ag NP %67 aktivite sağlarken karışım hallerinin (AgZnO) %69 aktivite sağlaması NP'lerin karışım halinde kullanımlarının sinerjitik bir etki oluşturduğu düşünülebilir. NP'lerin kombinasyonlarının kullanımı, hücre geçirgenliğinin artmasına ve lipopolisakkarit zarındaki reseptörlere ve solunum enzimlerine bağlanmasına neden olan lipopolisakkarit hücre duvarının tahrip edilmesine, çoğu bakterinin hücre zarları elektronegatif kimyasal gruplara sahip polimerler içerdiğinden, metalik katyonları emebildiğine, dolayısıyla membranın bazı metallerin bakterisidal toksisite uyguladığı yer olduğu varsayılmıştır. (Garza-Cervantes ve diğ., 2017)

Sonuç olarak tüm metal ve metal oksit katkılı filmlerin tekli ve karışım halde kullanımlarının belli oranlarda bakteri yoğunluğunu azaltıp, antibakteriyel aktivite sağladığı söylenebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında PE bazlı gıda ambalaj filmleri farklı bileşimlerde üretilmiştir. PE/TPS karışım filmlerine, TPS %30 ve %40 olmak üzere iki farklı oranda eklemiştir. Uyumlaştırıcı olarak PE-g-MAH kullanılmıştır. Filmlerde uyumlaştırıcı oranı %5'de sabitlenmiştir. Uyumlaştırılmış PE/TPS filmlerine metal ve metal oksit nanopartiküller tekli ve hibrid şekilde olmak üzere ağırlıkça %1 yükleme oranlarında eklenmiştir. Hazırlanan kompozit filmlerin ısıl, mekanik, morfolojik, oksijen bariyeri ve antibakteriyel aktivite özellikleri incelenmiştir.

Filmlerin mekanik özellikleri çekme testi ile belirlenmiştir. Saf PE filminin, uyumlaştırıcısız-uyumlaştırıcı ilaveli PE/TPS filminin ve metal nanopartikül eklenmiş PE/TPS filmlerinin çekme testleri yapılmıştır. Saf PE filmine TPS eklenmesi sonucu mekanik dayanım ve kopma uzamasında düşüş görülmüştür. Filmlere uyumlaştırıcı eklenmesi sonucu mekanik dayanım ve kopma uzaması değerleri belirgin şekilde artış göstermiştir. Metal nanopartiküllerin hem tekli hem hibrid şeklinde katkıları pozitif yönde etki göstermiş olup, en yüksek etki PE/30TPS filmlerde CuO-ZnO katkılı filmde, PE/40TPS filmlerde ise CuO katkılı nanokompozit filmler olmuştur.

Filmlerde kullanılan PE ve TPS'in arayüzey uyumsuzluğu PE-g-MAH ilavesi ile giderilmeye çalışılmıştır. Maleik anhidrit ile TPS arasındaki C-OH bağı etkileşimi FTIR testi ile kanıtlanmıştır. Bu etkileşimi de aynı şekilde çekme testi sonuçları desteklemiştir.

Filmlerin ısıl özellikleri TGA ve DSC analizleri ile karakterize edilmiştir. Saf PE filmine TPS eklenmesi bozunma sıcaklığını belirgin şekilde düşürmüştür. PE, 452 ^{0}C'de bozunmaya başlarken PE/TPS filmleri 295 ^{0}C'de bozunmaya başlamıştır. PE/TPS karışımlarına metal nanopartiküllerin eklenmesi bozunma sıcaklıklarında önemli bir değişiklik oluşturmamıştır. DSC analizi sonucu nanokompozit filmlerin % kristalinite değerleri hesaplanmıştır. TPS ilavesindeki artış saf PE filmine kıyasla kristalinite de düşüşe sebep olmuş, uyumlaştırıcı eklendikten sonra kristalinite aynı

şekilde düşmüştür. Metal nanopartiküllerin tekli ve karışım halleri kristalinitede farklı sonuçlar göstermiştir. PE/30TPS filmlerde tekli Ag, AgCuO, AgZnO katkılı filmler kristaliniteyi artırmıştır. CuO, ZnO, CuOZnO katkısı ise düşürmüştür. PE/40TPS filmlerde ise Ag, ZnO, AgCuO, AgZnO katkısı artırmış, CuO, CuOZnO katkıları kristaliniteyi düşürmüştür.

Saf PE filminin, uyumlaştırıcılı-uyumlaştırıcısız ve metal nanopartikül katkılı PE/TPS filmlerinin yüzeylerinin suya karşı ilgisi su temas açısı ölçümleri ile belirlenmiştir. Temas açısı ölçümleri film yüzeylerinin hidrofobiklik / hidrofiliklik derecesi hakkında bilgi verir. Saf PE filmine kıyasla filmlere TPS eklenmesi filmleri hidrofilik olmaya yatkınlaştırmıştır. Filmlere metal nanopartikül katkısında ise en dikkat çeken sonuç PE30TPSAgZnO ve PE40TPSAgCuO kodlu filmlerin hidrofobiklik derecesinin artması olmuştur. PE30TPSCuOZnO kodlu film ise belirgin şekilde PE/TPS filmine göre daha hidrofiliktir.

Filmlerin biyobozunurluk testleri; 60 gün kompost ortamında belli sıcaklık ve nem ortamında tutularak gerçekleştirilmiştir. 10'ar günlük aralıklarla filmlerin ağırlık değişimleri ölçülerek kaydedilmiştir. Saf PE filminde beklenildiği üzere herhangi bir ağırlık kaybı olmadığı görülmüş, en fazla ağırlık kaybı ise PE40TPS kodlu filmde olmuş, onu PE40TPSGMAH kodlu film izlemiştir. En az bozunma ise PE30TPSAg kodlu filmde olmuştur.

Filmlerin morfolojik test sonuçları kullanılan uyumlaştırıcının pozitif etkisini göstermiş, uyumlaştırıcı ilavesiz PE/TPS filmlerinde görülen ara yüzey uyumsuzluğunun iyileştirildiğini ve film yüzeylerinin daha homojen olduğu görülmüştür. Metal nanopartiküllerin eklenmiş film yüzeylerinin heterojen ve pürüzlü bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.

Filmler, %60 ile %70 arasında antibakteriyel aktivite göstermiştir. E.coli için filmlerin CFU sayısal değerlerinde önemli azalma sağlanmıştır. En yüksek aktivite %70 ile AgCuO NP katkılı filmde görülmüştür.

Bu çalışmada TPS PE'nin içine %30 ve %40 oranlarda karıştırıldı ve nanopartiküller ağırlıkça %1 oranında PE/TPS filmlerine eklendi. Bundan sonra yapılacak çalışmalar da farklı oranlarda metal NP'lerin çalışılması, metal nanopartiküllerin karışım

hallerininde aynı şekilde farklı oranlarda PE/TPS filmlerine eklenerek ambalaj filmlerinin üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi önerilir.

KAYNAKLAR

Abdorreza M.N., Cheng L.H., Karim A.A., Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films, *Food Hydrocolloid*, 2011, **25**, 56-60.

Acemoğlu M., Chemistry of polymer biodegradation and implications on parenteral drug delivery, *Int J Pharm*, 2004, **277**, 133-139.

Akkurt S., *Plastik Malzeme Bilimi Teknolojisi ve Kalıp Tasarımı*, 1nd ed., Birsen Yayınevi, İstanbul, 2007.

Albertsson A.C., The shape of the biodegradation curve for low and high density polyethylenes in prolonged series of experiments, *Eur. Polym, J.*, 1980, **16**, 623-630.

Alkan U., Kilic M., Karabul Y., Yamak H.B., Okutan M., Icelli O., Electrical and Mechanical Properties of LDPE/PANI Composites, *J Nanoelectron Optoelectron*, 2016, **11**, 343-8.

Anderson J.M., Shıve M.S., Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres, *Adv Drug Deliv Rev.*, 1999, **28**(1), 5-24.

Anderson M. Peres., Ruthe R., Pires, Rodrigo L., Oréfice, Evaluation of the effect of reprocessing on the structure and properties of low density polyethylene/thermoplastic starch blends, *Carbonhydrate Polymers*, 2016, **136,** 210-215.

Appendini P., and Hotchkiss., J. H., Review of Antimicrobial Food Packaging, *Innovative Food Science and Emmerging Technologies*, 2002, **3**, 113-126.

Atwater H.A., Polman A., Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nat. Mater*, 2010, **9**, 205–213.

Avérous L., and Pollet., E., Environmental Silicate Nano-Biocomposites, ISBN 978-1-4471-4101-3, (Eds.), Ch. 2, *Biodegradable Polymers*, 2012, **13-39**.

Azlin-Hasim S., Cruz-Romero M. C., Ghoshal T., Morris M. A., Cummins E., & Kerry J. P., Application of silver nanodots for potential use in antimicrobial packaging applications, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2015, **27**, 136–143.

Baird D.G., "*Encyclopedia of Physical Science and Technology*", 3rd. ed., Elsevier Science Ltd., Amsterdam, 621-640, 702-708, 2001.

Balasubramanian R., Kim S. S., Lee J., & Lee J., Effect of TiO2 on highly elastic, stretchable UV protective nanocomposite films formed by using a combination of kCarrageenan, xanthan gum and gellan gum, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, **123,** 1020–1027.

Bever M.B., FRS R., *Concise Encyclopedia of Materials Characterization*, 1st ed., Pergamon Press, US, 1993.

Bhatnagar, S., & Hanna, M. A., Properties of extruded starch-based plastic foam, *Industrial Crops and Products*, 1995, **4**, 71–77.

Bouazizi N., Bargougui R., Oueslati A., Benslama R., Effect of synthesis time on structural, optical and electrical properties of CuO nanoparticles synthesized by reflux condensation method, Adv Mat Lett, 2015, **6**, 158-164.

Brayner R., Ferrari-Iliou R., Brivois N., Djediat S., Benedetti MF., et al. Toxicological impact studies based on escherichia coli Bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium, *Nano Lett*, 2006, **6,** 866-870.

Bruna, J. E., Peñaloza, A., Guarda, A., Rodríguez, F., & Galotto, M. J., Development of MtCu2+/LDPE nanocomposites with antimicrobial activity for potential use in food packaging, *Applied Clay Science*, 2012, **58,** 79–87.

Büyüksakallı B., Comparıson Of Shelf Life of Packed Foodstuffs In Use Of Polyethylene And Polyethylene Nanocomposıtes, M.Sc. Thesis, Instıtute of Science and Technology, İstanbul, 2011, 349690.

Carrageenan-based antimicrobial bionanocomposite films incorporated with ZnO nanoparticles stabilized by melanin, *Food Hydrocolloids*, 90, 500–507.

Carraher C., E. "*Polymer Chemistry*", 7rd. Edition, CRC Press, 2008, 465-476.

Case Jr D.C., Hedlund J.A., Ebrahim K.S., Boyd M.A., Elongational rheology of LLDPE/LDPEblends, *J. vAppl. Polym. Sci.,* 2003, **88**, 3070–3077.

Castro Mayorga, J. L., Fabra Rovira, M. J., Cabedo Mas, L., Sánchez Moragas, G., & Lagarón Cabello, J. M., Antimicrobial nanocomposites and electrospun coatings based on poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and copper oxide nanoparticles for active packaging and coating applications, *Journal of Applied*, 2018, **135**, 45673.

Chandra R., and Rustg R., Biodegradable Polymers, *Prog. Polym. Sci*., Vol. 1998, **23**, 1273–1335.

Cercle C., Sarazin P., Favis B.D., High performance polyethylene/thermo- plastic starch blends through controlled emulsification phenomena, *Carbohydr. Polym*. 2013, **92**, 138-148.

Chen X., Lee D.S., Zhu X., Yam K.L., Release kinetics of tocopherol and quercetin frombinaryantioxidantcontrolled-release packaging films, *J. Agric.FoodChem*., 2012, **60**, 3492–3497.

Chen D., Qiao, X., Qiu X., Chen, J., Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications, *J. Mater. Sci*., 2009, **44**, 1076–1081.

Choi J. H., Choi W. Y., Cha D. S., Chinnan M. J., Park H. J., Lee D. S., Park J. M., Diffusivity of Potassium Sorbate in k-Carrageenan Based Antimicrobial Film, *LWT*, 2005, **38,** 417-423.

Chung C. I., *Extrusion of Polymers, Theory & Practice*, Hanser Gardner Publications, Munich, 2000.

Granda-Restrepo DM., Soto-Valdez H., Peralta E., Troncoso-Rojas R., VallejoCórdoba B., Gámez-Meza N., Graciano-Verdugo A.Z., Migration of α-tocopherol from an active multilayer film into whole milk powder, *Food Res. Int*. 2009, **42**, 1396–1402.

Da Róz, A. L., Carvalho, A. J. F., Gandini, A., & Curvelo, A. A. S., The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing, *Carbohydrate Polymers*, 2006, **63**, 417–424.

Dankovich T.A., Gray D.G., Bactericidal paper impregnated with silver nanoparticles for point-of-use water treatment, *Environ. Sci. Technol*, 2011, **45,** 1992–1998.

Dave H., Rao P.V.C., Desai J.D., Biodegradation of starch -polyethylene films in soil and by microbial cultures, *World J. Microbiol. Biotechnol*., 1997, **13**, 655-658.

De Abreu D.A.P., Losada P.P., Maroto J., Cruz J.M., Natural antioxidant active packaging film and its effect on lipid damage in frozen blue shark (Prionace glauca), *Innov. Food Sci. Emerg. Technol*, 2011, **12**, 50–55.

Dehghania S., Peighambardousta S.H., Peighambardoustb S.J., Hosseinic S.V., Regenstein J.M., Improved mechanical and antibacterial properties of active LDPE films prepared with combination of Ag, ZnO and CuO nanoparticles, *Food Packaging and Shelf Life*, 2019, **22**, 100391.

Del Nobile M.A., Conte A., Buonocore G.G., Incoronato G.G., Massaro A., Panza O., Active packaging by extrusion processing of recyclable and biodegradable polymers, *J. Food Eng*, 2009, **93**, 1–6.

Delort A.M., Combourıeu N. In situ 1H NMR study of the biodegradation of xenobiotics, Application to heterocyclic compounds, *J Ind Microbiol Biotechnol*, 2001, **26**, 2.

Desireddy A., Conn B.E., Guo J., Yoon B., Barnett R.N., Monahan B.M., Kirschbaum, K., Griffith W.P., Whetten R.L., Landman U., et al., *Ultrastable silver nanoparticles. Nature*, 2013, **501**, 399–402.

Dostál J., Kašpárková V., Zatloukal M., Muras J., Šimek L., Influence of the repeated extrusion on the degradation of polyethylene, Structural changes in low density polyethylene, *Eur. Polym. J*, 2008, **44**, 2652–2658.

DuBois H., John F.W., *Plastics*, 6th ed., Van Nostrand, 1981.

El-Nour K.M.M.A., Eftaiha A., Al-Warthan A., Ammar R.A.A., Synthesis and applications of silver nanoparticles, *Arab. J. Chem*, 2010, **3**, 135–140.

Esmailzadeh H., Sangpour P., Shahraz, F., Hejazi J., & Khaksar R., Effect of nanocomposite packaging containing ZnO on growth of Bacillus subtilis and Enterobacter aerogenes, *Materials Science and Engineering C*, 2016, **58**, 1058–1063.

Fasihnia S. H., Peighambardoust S. H., & Peighambardoust S. J., Nanocomposite films containing organoclay nanoparticles as an antimicrobial (active) packaging for potential food application, *Journal of Food Processing and Preservation*, 2018, **42**(2), e13488.

Feng Q. L., Wu J., Chen G. Q., Cui F. Z., Kim T. N., & Kim J. O., A mechanistic study of the antibacterial eff;ect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus, *Journal of Biomedical Materials Research*, 2000, **52**, 662–668.

Forssell P. M., Mikkilä J. M., Moates G. K., & Parker R., Phase and glass transition behavior of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch, *Carbohydrate Polymers*, 1997, **34**, 275–282.

Galdeano, M.C., Mali, S., Grossmann, M.V., Yamashita, F., Garcia, M.A., Effects of plasticizers on the properties of oat starch films, *Mater. Sci. Eng. C*, 2009, **29**, 532-538.

Garza-Cervantes J. A., Chávez-Reyes A., Castillo E. C., García-Rivas G., Ortega-Rivera O. A., Salinas E., et al., Synergistic antimicrobial eff;ects of silver/transitionmetal combinatorial treatments, *Scientific Reports*, 2017, **7**, 903.

Gautam R., Bassı A.S., Yanful E.K., A Review of Biodegradation of Synthetic Plastic and Foams, *Appl Biochem Biotechnol*, pp, 2007, **141**, 85-108.

Goswami T.K., Mangaraj S., Advances in polymeric materials for modified atmosphere packaging (MAP), Multifunct. Nanoreinforced Polym., *Food Packag*. 2011, 163–242.

Gracıda J., Alba J., Cardoso J., Perez-Guevara F., Studies of biodegradation of binary blends of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBHV) with poly(2-hydroxyethylmetacrilate) (PHEMA), *Polymer Degrad Stabil*, 2004, **83**, 247.

Grıma S., Bellon-Maurel V., Feuılloley P., Sılvestre F., Aerobic Biodegradation of Polymers in Solid-State Conditions, A Review of Environmental and Physicochemical Parameter Settings in Laboratory Simulation, *J Polymer Environ*, 2002, **8**, 183-195.

Guo Q., *Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing*, 1st ed., JohnWiley & Sons, Inc., New Jersey, 2016.

Gutierrez FM., Olive PL., Banuelos A., Orrantia E., Nino N., Sanchez EM., et al. A study on the antibacterial activity of Zno nanoparticles, *J Nanomed*, 2010, **6**, 681-8.

Haes A.J., Duyne R.P.V., A Nanoscale optical biosensor: sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles, *J.Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10596–10604.

Han J. H., Antimicrobial Packaging Systems, *Innovations in Food Packaging*, 2005, **12**, 81-101.

Han J. H., Antimicrobial Food Packaging, *Food Technology*, 2000, **54**(3), 56-65.

Heiligtag F.J., Niederberger M., The fascinating world of nanoparticle research, *Mater. Today*, 2013, **16**, 262–271.

Devi H.S., Singh T.D., Synthesis of copper oxide nanoparticles by a novel method and its application in the degradation of methyl orange, *Adv Electr Electric Eng*, 2014, **4**, 83-8.

Honarva Z., Hadian, Z., & Mashayekh M., Nanocomposites in food packaging applications and their risk assessment for health, *Electronic Physician*, 2016, **8**(6), 2531.

Hosseinpour M., Ahmadi SJ., Mousavand T., Outokesh MJ. Production of granulated-copper oxide nanoparticles for catalytic application, *J Mat Res*, 2010, **25**, 2025-2034.

Hu Q., Fang Y., Yang Y., Ma N., & Zhao L., Effect of nanocomposite-based packaging on postharvest quality of ethylene-treated kiwifruit (Actinidia deliciosa) during cold storage, *Food Research International*, 2011, **44**(6), 1589–1596.

Hu X., Jia X., Zhi C., Jin Z., & Miao M., Improving the properties of starchbased antimicrobial composite films using ZnO-chitosan nanoparticles, *Carbohydrate Polymers*, 2019, **210**, 204–209.

Huneault M. A., & Li H., Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends, *Polymer*, 2007, **48**, 270–280.

Iovino R., Zullo R., Rao M. A., Cassar L., & Gianfreda L., Biodegradation of poly (lacticacid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions, *Polymer Degradation and Stability*, 2008, **93**, 147–157.

İnceoğlu F., High Performance Biodegradable Starch/LDPE nonacomposites prepared via twin screw extruder, Doktora Tezi, Sabancı Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 202742.

Janssen L., P., B., M. and Moscicki L., "*Thermoplastic Starch-A Green Material for Various Industries",* 1nd edition, Wiley-VCH, 2009, **1-29**, 55-102.

Jayasekara R., Hardıng I., Bowater I., Lonergan G. Biodegradability of Selected Range of Polymers and Polymer Blends and Standard Methods for Assessment of Biodegradation, J Polymer Environ., 2005, **13**, 231.

Jones N., Ray B., Koodali TR., Manna AC., Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms, *FEMS Microbio Lett*, 2008, **279**, 71-76.

Kanaly R.A., Harayama S., Biodegradation of HighMolecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Bacteria, *Journal of Bacteriology*, 2000, **8**, 2059.

Ke T., Sun X., Thermal and mechanical properties of poly (lactic acid) and starch blends with various plasticizers, *Trans ASAE*, 2001, **44**, 945-953.

Kyrıkou J., Brıassoulıs D. Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review, *J Polym Environ*, 2007, **15**, 125.

Lagaron, J.M., Ocio, M.J. and Lopez-Rubio A., Antimicrobial Polymers, John Wiley and Sons, 2012.

Leblanc N., Saiah R., Beucher, E., Gattin, R., Castandet, M., & Saiter, J.-M., Structural investigation and thermal stability of new extruded wheat flour based polymeric materials, *Carbohydrate Polymers*, 2008, **73**, 548–557.

Leblanc N., Saiah R., Beucher E., Gattin R., Castandet M., & Saiter J.-M., Structural investigation and thermal stability of new extruded wheat flour based polymeric materials, *Carbohydrate Polymers*, 2008, **73**, 548–557.

Li XM., Wang L., Fan YB., Feng QL, Cui FZ., Biocompatibility and toxicity of nanoparticles and nanotubes, *J Nanomater*, 2012, **19**.

Li S. C., & Li Y. N., Mechanical and antibacterial properties of modified nano ZnO/high density polyethylene composite films with a low doped content of nano ZnO, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, **116**(5), 2965–2969.

Liorens A., Lloret E., Picouet P. A., Trbojevich R., & Fernandez A., Metallicbased micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging, *Trends in Food Science & Technology*, 2012, **24**(1), 19–29.

Liu Y., He L., Mustapha A., Li H., Hu Z. Q., & Lin M., Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against Escherichia coli O157: H7., *Journal of Applied Microbiology*, 2009, **107**(4), 1193–1201.

Lomate G. B., Dandi B., & Mishra S., Development of antimicrobial LDPE/Cu nanocomposite food packaging film for extended shelf life of peda, *Food Packaging and Shelf Life*, 2018, **16**, 211–219.

Lopez O., Garcia M. A., Villar M. A., Gentili A., Rodriguez, M. S., & Albertengo L., Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan, *Food Science and Technology*, 2014, **57**, 106–115.

Lou X., Development of ZnO series ceramic semiconductor gas sensors, *J Sens Trans Technol*, 1991, **3**, 1-5.

Ludi B., Niederberger M., Zinc oxide nanoparticles: Chemical mechanism and classical and non-classical crystallization, *Dalton Trans*, 2013, **42**, 12554-12568.

Ma X., & Yu J., The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch, *Carbohydrate Polymers*, 2004, **57**, 197–203.

Ma X.F., Yu J.G., Wang N., Fly ash reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydr. Polym.*, 2007, **67**, 32-39.

Madera-Santana T.J., Robledo D., Azamar J.A., Ríos-Soberanis C.A., FreilePelegrín Y., Preparation and characterization of low density polyethylene-agar biocomposites: Torque-rheological, mechanical, thermal and morphological properties, *Polym. Eng. Sci.*, 2010, **50**, 585–591.

Martin O., & Avérous L., Poly (lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, *Polymer*, 2001, **42**, 6209–6219.

Masaki T., Kim SJ., Watanabe H., Synthesis of Nano-Sized ZnO Powders Prepared by Precursor Process, *J Ceram Process Res.*, 2003, **4**, 135-139.

McHugh T.H., Avena-Bustillos R., Krochta J.M., Hydrophilic edible films modified procedure for water vapour permeability and explanations of thickness effects, *J. Food Sci.*, 1993, **58**, 899-903.

Mecitoglu Ç., Yemenicioglu A., Arslanoglu A., Elmacı, Z.S., Korel F., Çetin A.E., Incorporation of Partially Purified Hen Egg White Lysozyme into Zein Films for Antimicrobial Food Packaging, *Food Research International*, 2006, **39**, 12.

Mortazavi S., Ghasemi I., Oromiehie A., Effect of phase inversion on the physical and mechanical properties of low density polyethylene/thermoplastic starch, *Polym. Test.*, 2013, **32**, 482-491.

Moscicki ´ L., Mitrus M., Wójtowicz A., Oniszczuk T., Rejak A., & Janssen L., Application of extrusion-cooking for processing of thermoplastic starch (TPS), *Food Research International*, 2012, **47**, 291–299.

Nakamura E.M., Cordi L., Almeid G.S.G., Duran, N., Mei L.H.I., Study and development of LDPE/starch partially biodegradable compounds, J. *Mater. Process. Technol.*, 2005, **162-163**, 236-241.

Nashed G., Rutgers R., P., G. and Sopade, P., A., "The Plasticisation Effect of Glycerol and Water on the Gelatinisation of Wheat Starch", *Starch*, 2003, **55**, 131-137.

Naumann A., A novel procedure for strain classification of fungal mycelium by cluster and artificial neural network analysis of fourier transform infrared (FTIR) spectra, *Analyst*, 2009, **134**, 1215–1223.

Nguyen D.M., Do T.V.V., Grillet A.C., Thuc H.H., Thuc C. N.H., Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, **115**, 257-265.

Nguyen D.M., Vu T.T., Grillet A.-C., HaThuc H., HaThuc C.N., Effect of organoclay on morphology and properties of linear low density polyethylene and Vietnamese cassava starch biobased blend, *Carbohydr. Polym*, 2016, **136**, 163-170.

Ning, W., Jiugao, Y., Xiaofei, M., & Ying, W., The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends, *Carbohydrate Polymers*, 2007, **67**, 446–453.

Nowak B., Pajak J., Bratkowicz M.D., Rymarz G., Microorganisms participating in the biodegradation of modified polyethylene films in different soils under laboratory conditions, *Int. Biodeterior. Biodegrad*, 2011, **65**, 757-767.

Otake Y., Kobayashi T., Ashabe H., Murakami N., Ono K., Biodegradation of lowdensity polyethylene, polystyrene, polyvinyl-chloride, and ureaformaldehyde resin buried under soil for over 32 years, *J. Appl. Polym. Sci*., 1995, **56**, 1789-1796.

Ouattara B., Simard R. E., Piette G., Bégin A., and Holley R. A., Inhibition of surface spoilage bacteria in processed meats by application of antimicrobial films prepared with chitosan, *International Journal of Food Microbiology*, 2000, **62**, 139-148.

Ouay B.L., Stellacci F., Antibacterial activity of silver nanoparticles, A surface science insight, *NanoToday*, 2015, **10**, 339–354.

Özgür Ü., Alivov Y.I., Liu C, Teke A., Reshchikov M.A., et al., Comprehensive review of ZnO materials and devices, *J Appl Phys*, 2005, **98**, 041301.

Peacock A., *Handbook of polyethylene: Structures: Properties, and applications*, CRC Press, Texas, 2000.

Peighambardousta S.J., Peighambardoustb S.H., Pournasira N., Pakdel P.M., Properties of active starch-based films incorporating a combination of Ag, ZnO and CuO nanoparticles for potential use in food packaging applications, *Food Packaging and Shelf Life*, 2019, **22**, 1004.

Peres A.M., Pires R.R., Orefice R.L., Evaluation of the effect of reprocessing on the structure and properties of low density polyethylene/thermoplastic starch blends. *Carbohydr Polym.*, 2016, **136**, 210-5.

Prachayawarakorn J., & Pomdage W., Effect of carrageenan on properties of biodegradable thermoplastic cassava starch/low-density polyethylene composites reinforced by cotton fibers, *Materials and Design*, 2014, **61**, 264–269.

Prachayawarakorn J., Sangnitidej P., & Boonpasith P., Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene, *Carbohydrate Polymers*, 2010, **81**(2), 425-433.

Premanathan M., Karthikeyan K., Jeyasubramanian K., Manivannan G., Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation. Nanomedicine: *Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2011,**7**, 184-192.

Quintavalla S., and Vicini L., Antimicrobial Food Packaging in Meat Industry, *Meat Science*, 2002, **61**, 373.

Ratajska M., & Boryniec S., Biodegredation of some natural polymers işn blends with polyolefins, *Polymers for Advanced Technology*, 1999, **10**, 625-633.

Ren J., Fu H., Ren T., & Yuan W., Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly (lactic acid) and poly (butylenes adipate-co-terephthalate), *Carbohydrate Polymers*, 2009, **77**, 576–582.

Rhim J. W., & Wang L. F., Preparation and characterization of carrageenan-based nanocomposite films reinforced with clay mineral and silver nanoparticles, *Applied Clay Science*, 2014, **97–98,** 174–181.

Rodriguez-Gonzale F.J., Ramsay, B.A., Favis B.D., High performance LDPE/ thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene, *Polymer*, 2003, **44**, 1517-1526.

Rohini Priya K, Suganthi KS, Rajan KS. Transport properties of ultra low concentration CuO water nanofluids containing nonspherical nanoparticles, *Int J Heat Mass Transfer*, 2012, **55**, 4734-43.

Rosa D. S., Guedes C. G. F., & Carvalho C. L., Processing and thermal, mechanical characterization of post-consumer polyolefins/thermoplastic starch blends, *Journal of Materials Science*, 2007, **42**, 551–557.

Roselli M., Finamore A., Garaguso I., Britti MS., Mengheri E., Zinc oxide protects cultured enterocytes from the damage induced by Escherichia coli, *J Nutr*, 2003, **133** 4077-4082.

Roy A., Joshi M., & Butola B. S., Antimicrobial performance of polyethylene nanocomposite monofilaments reinforced with metal nanoparticles decorated montmorillonite, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, **178**, 87–93.

Sabetzadeh M., Bagheri R., Masoomi M., Study on ternary low density polyethylene/linear low density polyethylene/thermoplastic starch blend films, *Carbohydrate Polymers*, 2015, **119**, 126-133.

Dagher S., Haik Y., Ayesh A.I., Nacir Tit. Synthesis and optical properties of colloidal CuO nanoparticles, *J Luminesce*, 2014, **151**, 149-54.

Schwach E., Six J.-L., & Avérous L., Biodegradable blends based on starch and poly (lactic acid): Comparison of different strategies and estimate of compatibilization, *Journal of Polymers and the Environment*, 2008, **16**, 286–297.

Segets D., Gradl J., Taylor RK., Vassilev V., Peukert W., Analysis of optical absorbance spectra for the determination of ZnO nanoparticle size distribution, solubility, and surface energy, *ACS Nano*, 2009, **3**, 1703-1710.

Seil JT., Webster TJ., Antimicrobial applications of nanotechnology: methods and literatüre, *Int J Nanomed*, 2012, **7**, 2767-81.

Shankar S., Wang L. F., & Rhim J. W., Preparation and properties of carbohydrate-based composite films incorporated with CuO nanoparticles, *Carbohydrate Polymers*, 2017, **169**, 264–271.

Shi R., Zhan Z., Liu Q., Han Y., Zhang L., Chen D., et al., Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydrate Polymers*, 2007, **69**, 748–755.

Shujun W., Jiugao Y, Jinglin Y, Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends, Polymer Degradation and Stability, *Polymer Degradation and Stability*, 2005, **87**, 395-401.

Shujun W., Jiugao Y., Jinglin Y., Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends, *Polymer Degradation and Stability*, 87, **2005**, 395-401.

Singh G., Bhunia H., Rajor A., Choudhary V., Thermal properties and degradation characteristics of polylactide, linear low density polyethylene, and their blends, *Polym. Bull*, 2011, **66**, 939–953.

Skoog D.A., Leary J.J., *Principles of Instrumental Analysis*, 4th ed., Saunders College Publishing, Fort Worth, 1992.

Soares F. C., Yamashita F., Müller C. M. O., & Pires A. T. N., Thermoplastic starch/poly (lactic acid) sheets coated with cross-linked chitosan, *Polymer Testing*, 2013, **32**, 94–98.

Souza R.C.R., Andrade C.T., Investigation of the gelatinization and extrusion processes of corn starch, *Adv. Polym. Technol*, 2002, **21**, 1-8.

Stepto R.F.T., The processing of starch as a thermoplastic, *Macromol. Symp.*, 2003, **201**, 203-212.

Swıft G., Requirements for biodegradable water-soluble polymers, Polymer Degrad Stabil., 59, **19**, 1998.

Syafiuddin A. Salmiati., Salim M.R., Kueh A.B.H., Hadibarata T., Nur H.A., Review ofsilvernanoparticles: Research trends, global consumption, synthesis, properties, and future Challenges, *J. Clin. Chem. Soc.*, 2017, **64**, 732–756.

T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Plastik Teknolojisi Termal Analiz Uygulamaları, Ankara, 2014.

Taguet A., Bureau M. N., Huneault M. A., & Favis B. D., Toughening mechanisms in interfacially modified HDPE/thermoplastic starch blends, *Carbohydrate Polymers*, 2014, **114**(0), 222- 229.

Tanjung F.A, Husseinsyah S., Hussin K., Tahir I., Chemically chitosan modified with methyl methacrylate and its effect on mechanical and thermal properties of polypropylene composites, *Indones. J. Chem.*, 2013, **13**, 114–121.

Teixeira E. M., Róz A. L. D., Carvalho A. J. F., & Curvelo A. A. S. The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch, *Carbohydrate Polymers*, 2007, **69**, 619–624.

Teramoto N., Motoyama T., Tosomiya R., & Shibata M., Synthesis, thermal properties, and biodegradability of propyl-etherified starch, *European Polymer Journal*, 2003, **39**, 255–261.

Tong YH., Liu YC., Lu SX., The Optical Properties of ZnO Nanoparticles Capped with Polyvinyl Butyral, *J Sol Gel, Sci Technol.*, 2004, **30**, 157-161.

Tuomela M., Vıkman M., Hatakka A., Itävaara M., Biodegradation of lignin in a compost environment, a review, *Biores Technol.*, 2000, **72**, 169.

U.S.I Chemical, Petrothene Polyolefins…a Processing Guide 5th ed., USI Chem Div., Nat"l Distillers and Chem., Quantum Chemical: Cincinnati, OH, 1986.

URL-1: http://www.uwplatt.edu/~sundin/114/image/l1439_a.gif, 2011(Ziyaret tarihi: 10 Mart 2020).

URL-2: http://en.wikipedia.org, 2011, February (Ziyaret tarihi: 15 Mart 2020).

URL-3: https://www.getnanomaterials.com/ag-100-20- nm/ (Ziyaret tarihi: 15 Mart 2020).

URL-4: https://www.indiamart.com/proddetail/copper-oxide-nano-particles-20-200-nm-16519701648.html (Ziyaret tarihi: 15 Mart 2020).

URL-5:https://www.indiamart.com/proddetail/zinc-oxide-nanoparticles-9126813091.html (Ziyaret tarihi: 16 Mart 2020).

URL-6:https://docplayer.biz.tr/11823474-Imal-usulleri-1-fatih-alibeyoglu-2.html (Ziyaret tarihi: 10 Mart 2020).

URL-7:http://huseyinoguz.net/mysite/TERMALANALiZLERv3_17-02-07.pdf (Ziyaret tarihi: 10 Mart 2020).

URL-8: http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_118.html (Ziyaret tarihi: 15 Nisan 2020)

URL-9:http://tipwiki.blogspot.com/2012/09/mikroskop-sk-mikroskobu-ve-elektron.html (Ziyaret tarihi: 10 Nisan 2020).

URL-10: http://biyokure.org/fourier-transform-infrared-kizilotesi-spektroskopisi-ftir (Ziyaret tarihi: 10 Mart 2020).

URL-11: http://www.attension.com/tensiometer/theta-lite (Ziyaret tarihi: 10 Mart 2020).

Van Der Zee M., Structure-Biodegradability Relationships of Polymeric Materials, 1, 1, 1997.

Van Soest J J G., Benzemer R C., de Wit D., and Vliegenthart J F G., Influence of glycerol on the melting of potato starch, *Industrial Crops and Products*, 1996, **5, 1**, 1-9.

Vegt A.K., *From Polymers to Plastics*, Internet ed, VSSD, Netherlands, 2002.

Wang L., Zhang T., Li P., Huang W., Tang J., Wang P., Liu J., Yuan Q., Bai R., Li B., et al., Use of synchrotron radiation-analytical techniques to reveal chemical origin of silver-nanoparticle cytotoxicity., *ACS Nano*., 2015, **9**, 6532–6547.

Wang N., Yu J., & Ma X., Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA blends by one-step reactive extrusion, *Polymer International*, 2007, **56**, 1440–1447.

Weiland M., Daro A., David C., Biodegradation of thermally oxidized polyethylene, *Polym. Degrad. Stab*., 1995, **48**, 275-289.

Wiley J., and Inc S., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*", 4th ed., vol. 17, New York, 1993.

Xie Y., He Y., Irwin P. L., Jin T., & Shi X., Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against Campylobacter jejuni, *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, **77**, 2325–2331.

Yamak H.B., Yildirim H., Improvement of film properties of vinyl acetate based emulsion polymers by using different types of maleic acid diesters, *Prog Org Coat.*, 2013, **76**, 1874-8.

Yıldız A., Genç Ö., Bektaş S., *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, İkinci Baskı, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara, 1997.

Yu L., Christov V., Christie G., Gray J., Dutt U., Harvey T., et al. Effect of additives on gelatinization: Rheological properties and biodegradability of thermoplastic starch, *Macromolecular Symposia*, 1999, **144**, 371–374.

Zeng J. B., Jiao L., Li Y.-D., Srinivasan M., Li T., & Wang Y.-Z., Bio-based blends of starch and poly (butylene succinate) with improved miscibility, mechanical properties, and reduced water absorption, *Carbohydrate Polymers*, 2011, **83**, 762–768.

Zhang L., Ding Y., Povey M., York D., ZnO nanofluids- A potential antibacterial agent, *Progress Nat Sci.*, 2008, **18**, 939-944.

Zhang L., Jiang Y., Ding Y., Povey M., York D., (2007) Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids), *J Nanopart Res*, 2007, **9**, 479-489.

Zhang X.-F., Liu Z-G., Shen W., Gurunathan S., Silvernanoparticles: Synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches, *Int. J. Mol. Sci.*, 2016, **17**, 1534.

Zhang Y., Han J.H., Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols, *J. Food Sci.*, 2006b, **71**, E253-E261.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] Aytaç A., **Özdemir E.**, Akay G.A., Metal Nanopartikül Karışımlarının Uyumlaştırılmış PE/TPS filmlerine Etkisi, *4. Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Kocaeli/TÜRKİYE, 19-20 Haziran 2020.

[2] Parlayıcı Ş., Tuna K., **Özdemir E.**, Pehlivan E., Chitosan-coated black sesame (Sesamum indicum L.) seed pulp as a novel candidate adsorbent for Cr (VI) elimination, *Water Science & Technology*, DOI: 10.2166/wst.2019.085

[3] Aytaç A., **Özdemir E.**, Akay G.A., Investigation Of The Effects Of Metal Nanoparticules On The Properties Of Compatibilized PE TPS Films, *9. International Conference on Advanced Techologies*, İstanbul/Turkey, August 10-12, 2020.

ÖZGEÇMİŞ

2012 yılında Sarkuysan Anadolu Lisesi'nden mezun olduktan sonra aynı yıl Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitimine başladı. Lisans eğitimini 2017 yılında bitirdi ve 2018 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans eğitimine halen devam etmektedir.