T. KAVAS AKARCA

İZMİR KÂTİP ÇELEBİ ÜNİVERSİTESİ

2020

İZMİR KÂTİP ÇELEBİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MÜREKKEP UYGULANABİLİR BİYOKOMPOZİT AMBALAJ FİLMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuba KAVAS AKARCA

BİYOKOMPOZİT MÜHENDİSLİĞİ

ANA BİLİM DALI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nesrin HORZUM POLAT

EYLÜL 2020

İZMİR KATİP ÇELEBİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MÜREKKEP UYGULANABİLİR BİYOKOMPOZİT AMBALAJ FİLMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuba KAVAS AKARCA

(Y150102008)

ORCID No: 0000-0001-8267-6204

Biyokompozit Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nesrin HORZUM POLAT

EYLÜL 2020

İKÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsünün Y150102008 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Tuba KAVAS AKARCA, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "MÜREKKEP UYGULANABİLİR BİYOKOMPOZİT AMBALAJ FİLMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :

Doç. Dr. Nesrin HORZUM POLAT .....
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

Jüri Üyeleri :

Prof. Dr. Buket OKUTAN BABA .....
İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Tarkan AKDERYA .....
İzmir Bakırçay Üniversitesi

Savunma Tarihi : 04.09.2020

Aileme

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca çalışmalarımın her aşamasında yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Nesrin HORZUM POLAT' a teşekkür ederim. Yüksek lisans tez savunma jürimde bulunarak beni onurlandıran sayın Prof. Dr. Buket OKUTAN BABA ve Dr. Öğretim Üyesi Tarkan AKDERYA' ya teşekkürlerimi sunarım. Desteklerinden dolayı PNCA Lab (Polymeric Nanocomposites Applications Laboratory) üyeleri Özlem KAP, Rabia KARADUMAN' a, İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Öğretim Görevlisi Evren ÇULÇULAR' a, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi Samet ÇIKLACANDIR' a, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi Metehan ATAGÜR' e, Celal Bayar Üniversitesi-Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Öğretim Görevlisi Çağlar KARACA' ya teşekkür ederim. Bu süreçte benden desteklerini esirgemeyen Budin Akarca Mürekkep ve Budin Kimyevi firmalarının Ar-Ge bünyesindeki çalışma arkadaşlarıma ve değerli yöneticilerime teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, 2018-GAP-MÜMF-0002 no' lu proje ile tezimi kısmen destekleyen İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkür ederim. Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan ve yardımlarını esirgemeyen tüm aile bireylerime teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2020 Tuba KAVAS AKARCA

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vi**
TABLO LİSTESİ ..... **viii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÖZET ..... **xii**
ABSTRACT ..... **xiii**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Polimerler 2
1.1.1 Termoplastikler 3
1.1.2 Termosetler 3
1.1.3 Elastomerler 4
1**1.1.4** Sentetik polimerler 5
1.1.5 Yarı-sentetik polimerler 5
1.1.6 Doğal polimerler 7
1.2 Biyokompozit Filmler 8
1.3 Baskı Teknolojisi ve Mürekkepler 17
2. MATERYAL VE METOT **20**
2.1 Materyal 20
2.2 Metot 20
2.2.1 Biyokompozit filmlerin eldesi 20
2.2.2 Biyokompozit filmlere mürekkep uygulanması 24
2.2.3 Biyokompozit filmlerin karakterizasyonu 24
2.2.3.1 Sürtünme katsayıları (Coefficient of friction/ COF) 25
2.2.3.2 Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektrometresi 25
2.2.3.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 25
2.2.3.4 Termogravimetrik analiz (TGA) 25
2.2.3.5 X-ışını kırınım (XRD) analizi 25
2.2.3.6 Mekanik testler-çekme testi 25
2.2.3.7 Biyokompozit filmlerin biyobozunurluğunun incelenmesi 26
3. BULGULAR VE TARTIŞMA **27**
3.1 Biyokompozit Filmlerin Eldesi 27
3.2 Biyokompozit Filmlere Mürekkep Uygulanması 29
3.3 Biyokompozit Filmlerin Karakterizasyonu 30
3.3.1 Sürtünme katsayıları (Coefficient of friction / COF) 30
3.3.2 FTIR analizi 31
3.3.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 38
3.3.4 Termal analiz 40
3.3.4.1 Termogravimetrik analiz (TGA) 40
3.3.4.2 Diferansiyal termal analiz (DTA) 43
3.3.5 X-ışını kırınım (XRD) analizi 45
3.3.6 Mekanik analiz- Çekme testi 47
3.3.7 Biyokompozit filmlerin biyobozunurluğunun incelenmesi 54
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **59**

REFERANSLAR **61**
ÖZGEÇMİŞ **67**

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1 Biofilmlerin kütle kayıbı 16
Tablo 1.2 Mürekkep formülasyonu 18
Tablo 2.1 Adaga firması kitosan özellikleri 21
Tablo 2.2 Ekstruderden geçirilen formüller 23
Tablo 3.1 Biyokompozit filmlerin kalınlıkları 29
Tablo 3.2 Filmlerin sürtünme katsayısı değerleri 31
Tablo 3.3 Mürekkep baskılı PE_Ch5_45 µm filmlerin (EDX) enerji yayılımlı X-ışını analizi 40
Tablo 3.4 Biyokompozit filmlerin termal bozunma değerleri 44
Tablo 3.5 REF_1 numunesine ait XRD referans numaraları ve kimyasal içeriği 47
Tablo 3.6 Biyokompozit filmlerin çekme testi sonuçları 50
Tablo 3.7 PE ve 45 µm kitosan katkılı filmlerin çekme testi sonuçları 50
Tablo 3.8 PE_MA ve 45 µm kitosan katkılı filmlerin çekme testi sonuçları 51
Tablo 3.9 Farklı partikül boyutunda kitosan içeren filmlerin çekme testi sonuçları . 52
Tablo 3.10 PE ve PE_MA filmlerinin çekme testi sonuçları 53
Tablo 3.11 Kitosan katkılı ve referans numune filmlerinin çekme testi sonuçları 54
Tablo 3.12 Filmlerin biyobozunurluğu için toprağa gömme testleri tartım sonuçları 56

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Biyoplastiklerin global üretim kapasitesi 2
Şekil 1.2 Termoplastik yapısı 3
Şekil 1.3 Termoset yapısı 4
Şekil 1.4 Elastomer yapısı 4
Şekil 1.5 Polimerlerin kaynağına göre sınıflandırılması 4
Şekil 1.6 Polietilen formülü 5
Şekil 1.7 Kitin ve kitosanın kimyasal yapısı..... 6
Şekil 1.8 Biyo kökenli malzemelerin farklı sınıflandırılması 9
Şekil 1.9 PES0 ve PES40 filmlerinin doğal ve kompost toprakta 150 gün boyunca kütle kaybı grafiği 10
Şekil 1.10 PES40 filminin (a) biyobozunurluk öncesi, (b) doğal toprakta, (c) kompost toprakta 150 gün sonraki morfolojisi ve fotoğrafları 10
Şekil 1.11 PLA filmi ve bu filme eklenmiş nanopartiküllerin simule parçalanma ortamında (ISO 20200; 2004) 7 hafta boyunca biyobozunurluğunun incelenmesi ... 11
Şekil 1.12 Kitosan filmleri (C-ATH) farklı pH ortamlarınd renk değişimi (a) 2.0; (b) 4.0; (c) 5.6, (d) 7.0, (e) 8.0, (f) 13.0 12
Şekil 1.13 (a) PLA ve değişik oranlarda selüloz asetat filmleri; (b) PLA ve değişik oranlarda kitosan içeren filmler 14
Şekil 1.14 Solvent bazlı mürekkeplerin bileşimi 19
Şekil 2.1 Öğütmede kullanılan (a) tungsten karbür hazne ve (b) haznedeki öğütülmüş kitosan 21
Şekil 2.2 Çalışmada kullanılan (a) ekstruder ve (b) film çekme makinesi 23
Şekil 2.3 Biyokompozit filmlere K-Bar 4 aplikatörü ile mürekkep uygulanması 24
Şekil 2.4 a) Desikatörde bekletilen numuneler, b) Sarı mürekkepli c) PE_Ch5_45 µm d) Mavi mürekkepli film görselleri 26
Şekil 3.1 a) Adaga kitosan orijinal; b) öğütülmüş kitosan; c) 20 ve 45 mikron eleklerarasında kalan kitosan görüntüleri..... 27
Şekil 3.2 Farklı partikül büyüklüğündeki kitosan yapılarının SEM görüntüsü 27
Şekil 3.3 a) Kitosan öğütülmeden elde edilen (PE_Ch5) b) öğütülmüş kitosan (PE_Ch5_45 µm) kullanılarak elde edilen PE/kitosan filmin fotoğraf görüntüleri ... 28
Şekil 3.4 PE, PE_Ch1_45 µm, PE_Ch1_20 µm, PE_Ch5_45 µm filmlerinin FTIR spektrumu 32
Şekil 3.5 PE, PE_MA, PE_MA_Ch1_45 µm, PE_MA_Ch1_20 µm, PE_MA_Ch5_45 µm filmlerinin FTIR spektrumu 33
Şekil 3.6 PE, PE_Ch5_45 µm, PE_MA_Ch5_45 µm filmlerinin FTIR spektrumu .. 34
Şekil 3.7 PE_Ch5_45 µm ve PE_MA_Ch5_45 µm filmlerine uygulanmış Yellow 139, Yellow 34 pigmentli mürekkep baskılarının FTIR spektrumu 36
Şekil 3.8 PE_Ch5_45 µm ve PE_MA_Ch5_45 µm filmlerine uygulanmış Blue 16, Blue 15:4 pigmentli mürekkep baskılarının FTIR spektrumu 37
Şekil 3.9 a) PE, b) PE_Ch1_45 µm, c) PE_Ch1_20 µm, d) PE_Ch5_45 µm, e) PE_MA, f) PE_MA_Ch1_45 µm, g) PE_MA_Ch1_20 µm, h) PE_MA_Ch5_45 µm filmlerinin SEM görüntüleri..... 38
Şekil 3.10 a) REF_1 ve b) REF_2 numunelerinin SEM görüntüsü..... 39

Şekil 3.11 PE_Ch5_45 µm filmine uygulanmış a) Yellow 139, b) Yellow 34, c) Blue 16, d) Blue 15:4; PE_MA_Ch5_45 µm filmine uygulanmış e) Yellow 139, f) Yellow 34, g) Blue 16, h) Blue 15:4 pigmentli mürekkep baskılarının SEM görüntüsü 39
Şekil 3.12 a) PE, b) PE_Ch5_45µm, c) PE_MA, d) PE_MA_Ch5_45 µm ve e) REF_1 filmlerinin TGA termogramları ve DTA eğrileri..... 41
Şekil 3.13 a) PE, PE_Ch5_45µm, PE_MA_Ch5_45 µm ve b) PE, PE_MA filmlerinin termal bozunma eğrisi 42
Şekil 3.14 PE, PE_Ch5_45µm, PE_MA, PE_MA_Ch5_45 µm filmlerinin DTA grafiği 44
Şekil 3.15 a) PE, PE_Ch5_45µm, PE_MA, PE_MA_Ch5_45µm ve b) REF_1 filmlerinin XRD grafiği..... 46
Şekil 3.16 a) PE, PE_Ch1_45µm, PE_MA, PE_MA_Ch1_45µm ve REF_1 ambalaj filmlerinin gerilim-gerinim eğrisi, b) filmlere ait düşük aralık gerilim-gerinim eğrisi 48
Şekil 3.17 a) PE, PE_Ch1_45µm, PE_Ch1_20µm, PE_MA, PE_MA_Ch1_45µm ve PE_MA_Ch1_20µm ambalaj filmlerinin gerilim-gerinim eğrisi, b) filmlere ait düşük aralık gerilim-gerinim eğrisi 49
Şekil 3.18 Filmlerin 10. ay sonundaki ağırlık kaybı yüzdeleri. 55
Şekil 3.19 Gömme testine ait görseller 58

KISALTMALAR

ATCF : Alkali Özellikte mısır unu (ATCF)
PLA : Polilaktik Asit
TG : Camsı Geçiş Sıcaklığı
TPS : Termoplastik Nişasta
LLDPE : Doğrusal Düşük Yoğunluklu Polietilen
LDPE : Düşük Yoğunluklu Polietilen
PHB : Polihidroksi Butirat
PE-MAH : Maleik Anhidrit Modifiye Edilmiş Polietilen
FTIR : Fourier Dönüşümlü İnfrared
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
PMMA : Polimetil Metakrilat
MCC : Mikrokristalin Selüloz
GPML : Metakrilamid ile Modifiye Edilmiş Pektin
GPTL : Tersiyer Butil Akrilat ile Modifiye Edilmiş Pektin
PPL : Saf Pektin
PCL : Polikaprolakton
UV : Ultraviyole
CAP : Selüloz Asetat Propiyonat
CAS : Kimyasal Kuramlar Servisi
EN : Avrupa Normu
COF : Sürtünme Katsayısı
TGA : Termogravimetrik Analiz
XRD : X Işını Kırınım
DTA : Diferansiyel Termal Analiz

MÜREKKEP UYGULANABİLİR BİYOKOMPOZİT AMBALAJ FİLMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Günümüzde ambalaj sektöründe, ince filmler, plastikler ve biyobozunur olmayan mürekkepler kullanılmaktadır. Bu filmler ve mürekkepler sentetik polimer ve reçinelerden oluşmaktadır. Yalnız bu sentetik yapıların doğada mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılması oldukça zordur. Bu doğrultuda doğada daha kolay parçalanabilecek biyobozunur materyallere ihtiyaç duyulmaktadır. Tez çalışmasında ambalaj sektöründe yaygın kullanımı olan polietilen (PE) ve kitosan (Ch) polimerleri kullanılarak biyokompozit ambalaj filmleri elde edilmiştir. Kitosan içeren biyokompozit filmler (PE/Ch) ile sektörde kullanım alanı olan ticari ürünlerin karşılaştırmaları yapılmıştır. PE/Ch biyokompozit filmlerin sürtünme katsayıları ve kalınlıkları ölçülmüş, yapısal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Kitosan partikül boyutu düşürülerek elde edilen homojen görünümlü PE/Ch filmlere sorunsuz bir şekilde mürekkep uygulaması yapılabilmiştir. Bu filmlere sektörde yaygın kullanılan mürekkep ve biyobozunur mürekkep uygulanarak filmlerin biyobozunurluk etkileri araştırılmıştır.

Anahtar sözcük: Ambalaj filmi, biyokompozit, kitosan, mürekkep, polietilen

DEVELOPMENT OF INK-APPLICABLE BIOCOMPOSITE PACKAGING FILMS

ABSTRACT

Today, thin films, plastics, and non-biodegradable inks are used in the packaging industry. These films and inks consist of synthetic polymers and resins. However, it is very difficult to decompose these synthetic structures by microorganisms in nature. Accordingly, biodegradable materials are needed which can be broken down more easily in nature. In this thesis, biocomposite packaging films were obtained using polyethylene (PE) and chitosan (Ch) polymers, which are widely used in the packaging industry. Biocomposite films containing chitosan (PE/Ch) were compared with the commercial products used in the industry. Friction coefficients and thicknesses of PE/Ch biocomposite films were measured and both the structural and mechanical properties of films were also examined. Reducing the particle size of chitosan, homogeneous PE / Ch films were obtained and the ink could be applied to the films without any problem. The biodegradability effects of the films were investigated by applying commonly used inks and biodegradable inks to these films.

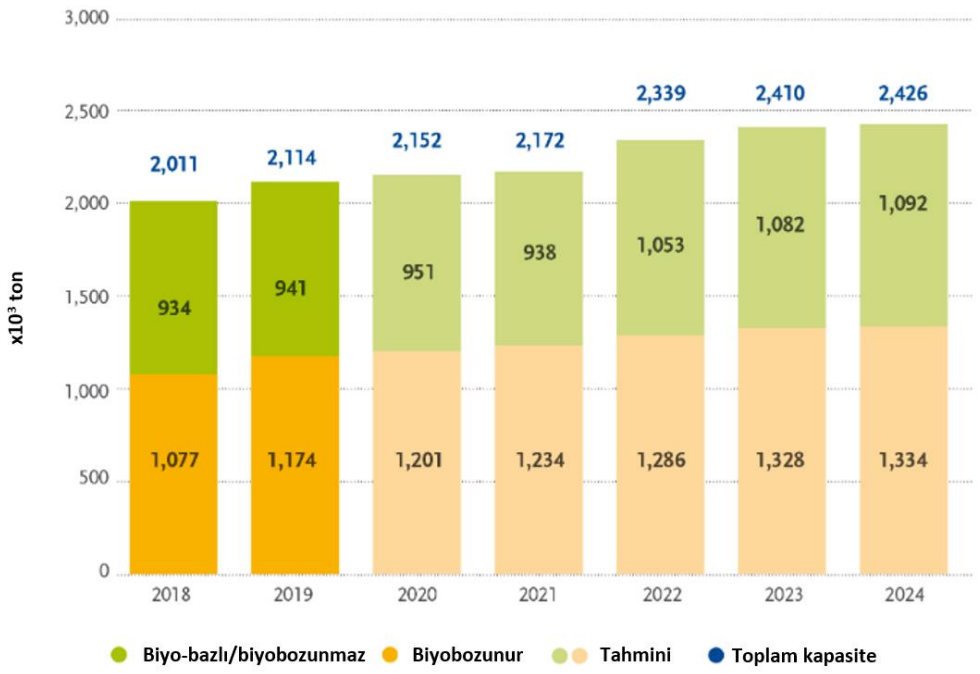
Keywords: Packaging film, biocomposite, chitosan, ink, polyethylene

1. GİRİŞ

Günümüzde yaygın bir şekilde kullanılan ambalaj malzemelerinin çoğunluğu petrol türevli malzemelerden üretilmektedir. Bu ambalaj materyallerinin kullanım ömrü 18 ay olup doğaya bırakıldıklarında binlerce yılda bozunmaktadır. Doğaya karışan bu ambalaj atıklarının sebep olduğu çevre kirliliği giderek artmaktadır. Ayrıca petrol kökenli polimer atıkların yakılarak yok edilmesi aşamasında ortaya çıkan karbondioksit miktarı küresel ısınmaya ve bazen de toksik gazların açığa çıkmasından dolayı çevre kirliliğine neden olmaktadır [1].

Ekolojik sisteme olan olumsuz etkilerinden dolayı ambalaj malzemelerinin kullanımına tüketicilerin de son dönemde duyarlılığının arttığı gözlemlenmektedir. Bu kapsamda, öncelikle yoğun kullanımı olan plastik kökenli alışveriş poşetleri kullanımının vazgeçilmesi yönünde çalışmalar yapılması ile biyobozunur polimerlere olan ilgi de artmaktadır. İngiltere, Almanya gibi Avrupa ülkelerinde geri dönüşümlü veya biyobozunur özelikli ambalaj malzemelerinin kullanımı yaygınlaştırılmaktadır. Bu ülkelerde kullanım ile ilgili sınırlama getirilirken diğer yandan da petrol kökenli ambalajlara yüksek atık vergisi alınması, biyozunur olanların ise vergi oranları düşük tutulmaktadır. Fransa' da ise tek kullanımlık olan plastik malzemelerin (tabak, bardak, kaşık, çatal, bıçak vb.) biyobozunma özellikli veya kompostlanabilir biyokompozitlerden üretilmesi yönünde şart getirilmiştir [2].

Biyoplastik sektörü devamlı büyümektedir. Son yıllarda ciddi artış gerçekleşen biyoplastik üretiminde 2020 yılına kadar 15 milyon tona ulaşılması beklenmektedir. Avrupada 2019 yılında 2,11 milyon ton biyoplastik malzeme üretim kapasitesi bulunurken 2024 yılında 2,43 milyon tona ulaşması beklenmektedir (Şekil 1.1). Bu veriler biyoplastik pazarının hızlı bir şekilde büyüyeceğinin göstergesidir. Özellikle Almanya, İngiltere, Hollanda ve İtalya gibi Avrupa ülkeleri biyokompozit ambalajların kullanımı konusunda hızlı adımlar atmaktadır [3,4].



Şekil 1.1 Biyoplastiklerin global üretim kapasitesi [3].

Biyobozunur ambalaj malzemeleri ile ilgili Dünya da ki gelişmeler takip edilirken ülkemizde de üretim başlamıştır [5]. Çalışmalarda genel olarak biyobozunur filmler incelenmiş olup filmin üzerine uygulanan mürekkep/boyanın biyobozunurluğu hakkında detaylı araştırmalara literatürde ulaşılamamıştır. Bazı alışveriş poşetlerinde fark edilmiştir ki mürekkepli alandaki parçalanma mürekkepsiz alanlardakinden daha uzun sürede gerçekleşmektedir. Bu tezde, standartlara uygun pigment seçilerek mürekkep üretilmiş ve ardından elde edilen biyokompozit filmlere uygulanarak biyobozunurlukları incelenmiştir.

1.1 Polimerler

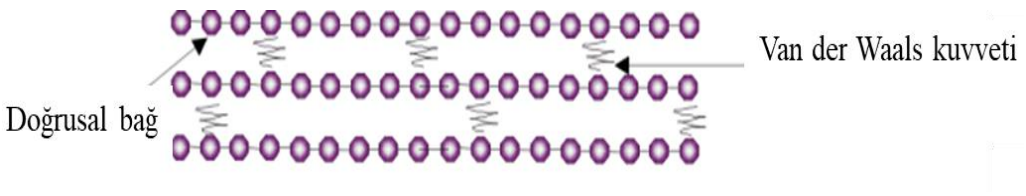
Ambalaj filmlerinin ana maddesi olan polimerler, monomer olarak adlandırılan çok defa tekrar eden uzun zincirli moleküllerdir. Polimerler doğal ya da sentetik yapıda olabilmektedirler. Şampuan, kozmetik ürünleri, kontakt lensler, yengeç kabuğu, protein, sakız, nişasta, plastik şişeler, plastik oyuncaklar, kumaş, top, ayakkabı ve DNA'da polimerler yer almaktadır.

Isıl davranışlarına göre termoplastik, termoset ve elastomerler olmak üzere 3 temel polimer sınıfı vardır.

- Termoplastik polimerler, amorf yapıda veya kristal durumda olabilir. Sünek bir şekilde davranırlar yalnız çoğu durumda düşük mukavemete sahiptirler.
- Isı ile sertleşen-katılaşan polimerler amorf yapıdadırlar ve genellikle güçlüdürler ancak kırılganlık gösterirler.
- Elastomerler şekilsizdirler ve elastik olarak deforme edilirken şekillerinde kalıcı hasar oluşmaz [6,7].

1.1.1 Termoplastikler

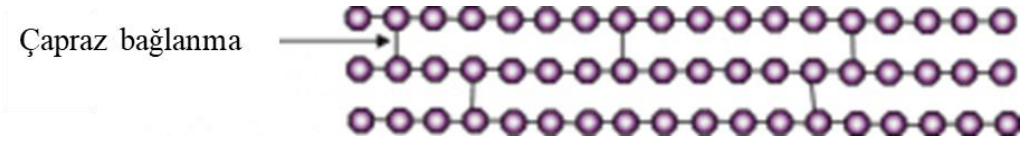
Amorf ya da kristal yapı formlarını alabilir. Uzun zincirli moleküller doğrusal olarak bağlanırlar yalnız ikincil bağlar ile Van der Waals kuvvetleri ile birbirine bağlanırlar (Şekil 1.2). Yüksek ısıya maruz kalındığında moleküler zincirler uyarılır ve akışkan özellikte bir sıvı oluşturur. Bu aşamada ikincil bağların eridiği öngörülebilir. Polimerdeki camsı geçiş sıcaklığı (Tg), ikincil bağların erime sıcaklığı olarak yorumlanmaktadır. Polimer soğutulduktan sonra ikincil bağlar tekrar hâkim olur bu özellikte termoplastiklerin kolayca geri dönüştürülebilmelerini sağlar.



Şekil 1.2 Termoplastik yapısı [6].

1.1.2 Termosetler

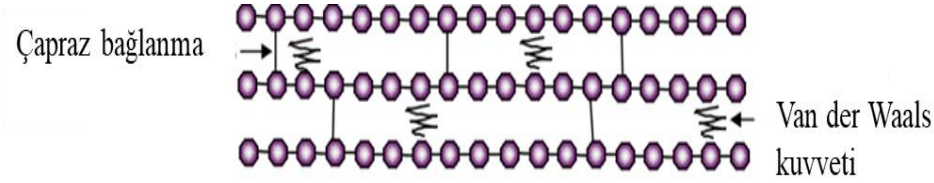
Termoset özellikteki polimerler, moleküllerin uzun zincirli olması ve çapraz bağlanmaları ile amorf yapıya sahiptirler (Şekil 1.3). Molekül zincirleri birbirine kovalent bağ ile bağlanmaktadır, çapraz bağlanmalar ile moleküler zincirler ağ yapısı oluşturur ve termoset plastikler gibi eritilemezler. Eğer Tg üzerindeki sıcaklığa kadar ısıtılırsa polimer parçalanır. Termosetler sadece amorf yapıdadırlar.



Şekil 1.3 Termoset yapısı [6].

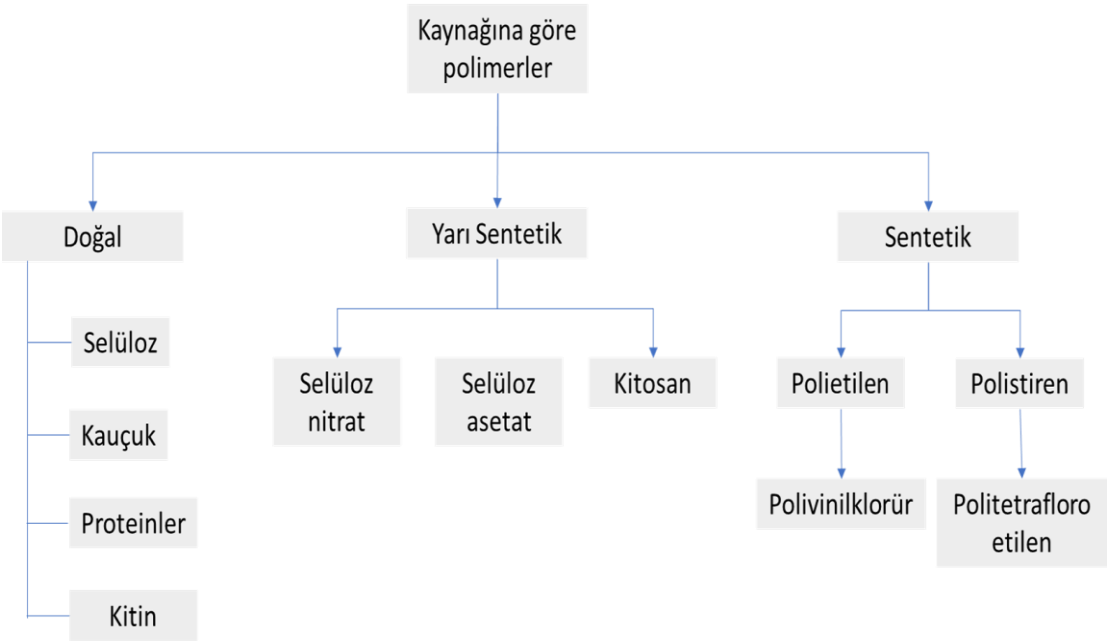
1.1.3 Elastomerler

Yapısındaki uzun molekül zincirleri çapraz bağlarla bağlanarak amorf yapı oluşturur (Şekil 1.4). Yapıda bulunan çapraz bağlar sayesinde oda sıcaklığında düşük gerilim uygulandığında (ikincil Van der Waals bağlarının zayıflaması ile) uzarlar ve gerilim ortadan kalktığında orijinal haline geri dönerler.



Şekil 1.4 Elastomer yapısı [6].

Kaynağına göre polimerler, sentetik, yarı-sentetik ve doğal polimerler olarak sınıflandırılırlar (Şekil 1.5).



Şekil 1.5 Polimerlerin kaynağına göre sınıflandırılması.

1.1.4 Sentetik polimerler

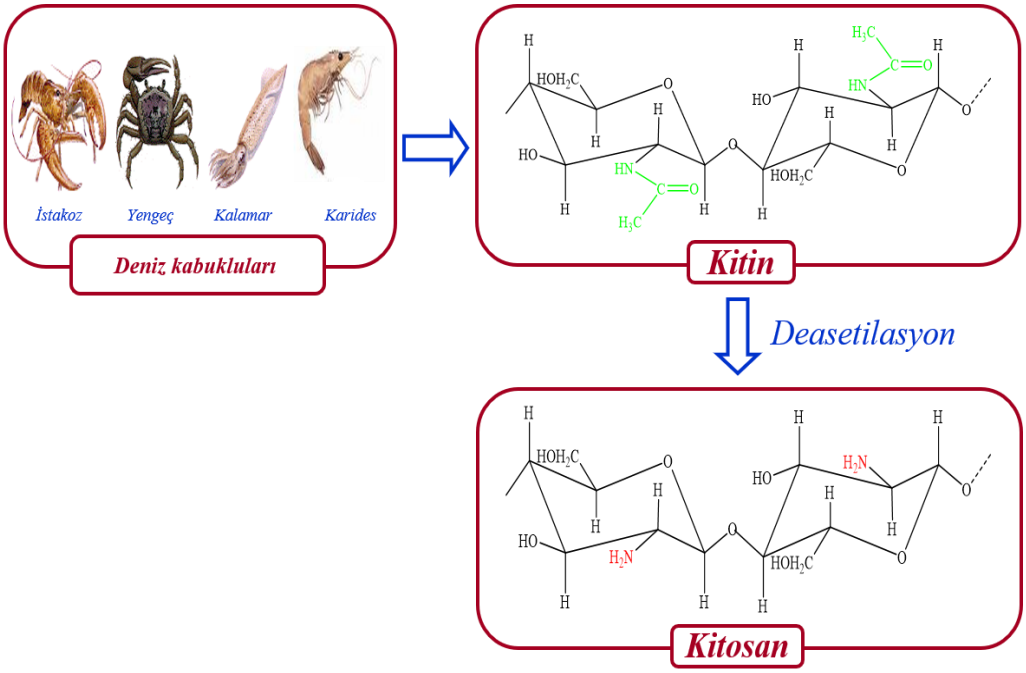
En önemli sentetik polimer kaynağı petroldür. Dünya genelinde işlenen petrolün polimer endüstrisinde kullanımı yaklaşık %2' dir [8]. Sentetik polimerlere başta polietilen olmak üzere politetrafloroetilen, polivinil klorür, polistiren örnek verilebilir. Dünya genelinde kullanılmakta olan toplam plastiğin %35' e varan kısmı polietilendir. En çok tüketilen ve düşük maliyetli olması ile tercih edilen plastik türüdür. Saydam özelliği, sudan hafif olması ve simetrik molekül yapısı ile yüksek miktarda kristalleşebilirler (Şekil 1.6). Kristallik arttıkça özgül ağırlığı, mukavemeti ve yumuşama sıcaklığı yükselir. Genellikle ambalaj filmlerinde, boru, hortum ve mutfak ev eşyalarının üretim aşamasında kullanılmaktadır.

$$-(CH_2CH_2)_n-$$

Şekil 1.6 Polietilen formülü [9].

1.1.5 Yarı-sentetik polimerler

Doğal olan polimerlerin yapısal değişime uğratılarak elde edilmesiyle açığa çıkan polimerlere yarı-sentetik polimerler denir [8]. Yarı-sentetik polimerlere selüloz türevleri ve kitosan örnek verilebilir. Kitosan ise kitinin alkali ortamda deasetilasyonu sonucu elde edilen (1-4) bağlı D-glukozamin ünitelerinden oluşmaktadır (Şekil 1.7). Kitinin aksine kitosan sulu asidik ortamlarda çözünür. Kitosanı diğer polimerlerden ayıran en büyük özelliği yenilenebilir bir kaynak olması ve çevreci özellikte olmasıdır. İçerdiği fonksiyonel gruplar (amin, $-NH_2$ ve hidroksil, -OH) sayesinde birçok farklı alanda kullanım alanı bulmuştur. Ağır metal tutma kapasitesine sahip sorbent olarak su filtrasyonunda, gıda, ziraat, kozmetik, tıp ve tekstil olmak üzere sanayide birçok uygulamada kullanılmaktadır [10].



Şekil 1.7 Kitin ve kitosanın kimyasal yapısı.

<u>Antimikrobiyal özelliği</u>

- Bakteri ve küf oluşmasını önler,
- Ziraat alanında hammaddeler arasında küf kontaminasyonu engeller.

<u>Gıda uygulamaları</u>

- Gıdanın nem kaybını kontrol eder,
- Gıdanın antioksidadif katkı maddesi amacıyla
- Tatlandırıcı ve ilaçların salınımının kontrolü,
- Antimikrobiyal bileşenlerin salınımının kontrolü,
- Ortamdaki oksijenin basıncının azaltılması
- Solunumun kontrol edilmesi
- Sıcaklığın kontrolü
- Meyvelerde kararmanın kontrolü
- Şarabın arıtımında
- Gıdalarda kaplama malzemesi olarak kullanımı vardır.

<u>Katkı maddesi</u>

- İçeceklerde ve meyvelerde asitlendirme özelliği,
- Doğal tatlandırıcıları arttırmada,
- Kas yapısında kontrol maddesi olarak
- Viskozite aldırıcı ve stabilize edici madde olarak
- Renk stabilizatörü olarak kullanılabilmektedir.

Besin maddesi

- Kolestrolü azaltma etkisi,
- Diyet yardımcısı olarak kullanım alanı bulunmaktadır. Vücut yağı ile birleşip sindirim yoluyla atılmasını sağlamaktadır,
- Yağ absorbsiyonunu azaltma,
- Gastrit önlemede
- Bebek gıda maddelerinde

Su saflaştırılması

- Metal iyonları, fenol ve pestisitlerin ayrıştırılmasında
- Renk veren maddelerin uzaklaştırılmasında

Diğer uygulamalar

- Enzim inaktivasyonu,
- Hayvan yemi olarak kullanımı vardır. Hem hayvanda yem tüketimini azaltır hem de kas ağırlığının artmasına fayda sağlar,
- Bazı ambalajların fonksiyonel özelliklerinin arttırılmasında görev alır,
- Yara iyileştirmede kitosanlı filmlerin, yara üzerinde keratinosit çoğalmasını desteklediği ve bu sayede yarayı iyileştirdiği bilinmektedir,
- Kabuklu deniz ürünlerinde bulunan kitosan, atık su arıtımında oldukça etkilidir [10].

Dünya çapında, deniz mamulleri işleyen birçok firma tarafından yüksek miktarlarda yengeç ve karides kabukları değerlendirilmeden atık olarak çevreye atılmaktadır. Özellikle son yıllarda atıkların işlenerek tekrardan kullanılabilir olması üzerinde oldukça çalışmalar gerçekleştirilirken, kabuklu su ürünlerininde çevreye atılmasının yerine, biyolojik ve kimyasal olarak işlemlerden geçirildikten sonra yeniden değerlendirilmekte ve bu kabuklardan ürünler elde edilmektedir. Bu ürünlerin en başında kitin ve en önemli türevi kitosan gelmektedir.

1.1.6 Doğal polimerler

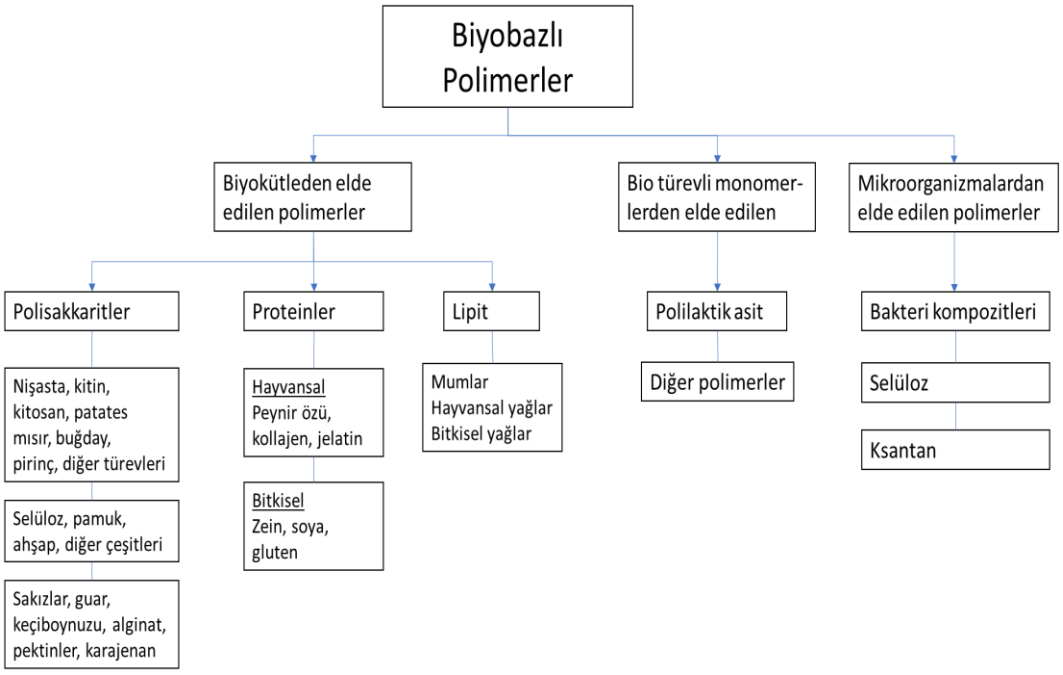
Doğada canlıların yapısında bulunan polimerlerdir bu nedenle organik yapıya sahiptirler. Bu polimerlerin çeşitli alanda kullanımı bulunmaktadır [8]. Doğal polimerlere selüloz, kauçuk, proteinler ve kitin verilebilir. Selülozdan sonra doğada

en fazla bulunan ikinci polimer kitindir. Başlıca kitin kaynakları; yengeç, kerevit, karides ve ıstakoz kabuklarıdır. Bunların yanı sıra deniz yosunları, yumuşakçalar, böcekler ve tek hücrelilerde de bulunur. Eklem bacaklı canlıların ana maddesi olan kitin, esas olarak poli-[-(1,4)-2-asetamid-2-deoksi--D glukopiranoz] yapısında olup çok düşük oranda 2-amino-2-deoksi--glukopiranoz monomerlerini de içermektedir. Ortalama molekül ağırlığı 3.200-2.000.000 g/mol arasındadır.

1.2 Biyokompozit Filmler

Biyopolimerler işlevselliklerinden ötürü birçok kullanım alanlarına sahiptirler. Bu kullanım alanları; ilaç taşıyıcı katkı maddesi, stabilizatör, kayganlaştırıcı, kıvamlaştırıcı, dağıtma ajanı, bağlayıcı, jelleştiricidir. Biyopolimerlerin günümüzde kullanım alanı artmış olmakla birlikte gelecek yıllarda kullanımının daha da yaygınlaşacağı öngörülmektedir.

Günümüzde çevre dostu malzemelere artan talepten dolayı biyobozunur malzemeler tercih edilmekte olup bu malzemelerin plastiklerin yerini alması için birçok bilimsel çalışma yürütülmektedir. Biyobazlı polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması Şekil 1.8’ de verilmiştir. Günlük yaşantımızda yoğun bir şekilde ambalaj ürünleri tüketildiğinden bu ambalaj malzemelerinin çevre dostu olması da çevre kirliliğini azaltacağı öngörülmektedir. Bilimsel yayınlar incelendiğinde elde edilen biyokompozit malzemelerin katkılama oranlarına ve filmlerin mekanik özelliklerine bakılmıştır.



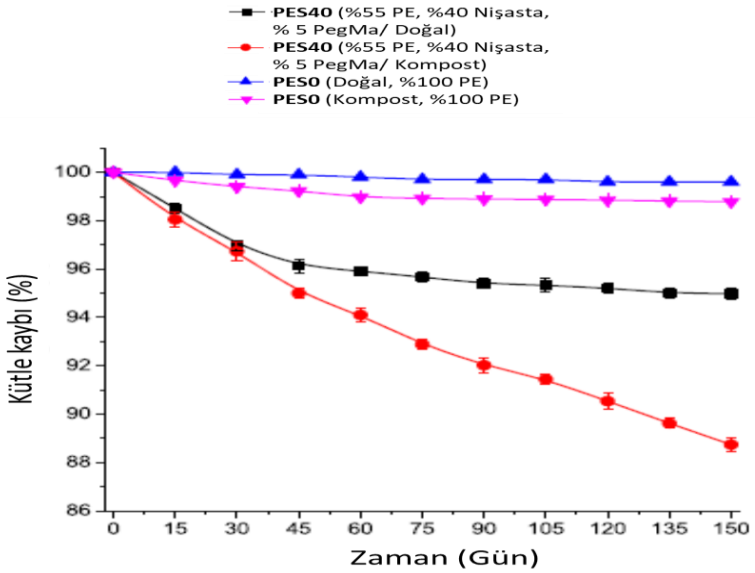
Şekil 1.8 Biyo kökenli malzemelerin farklı sınıflandırılması [11].

Yapılan çalışmalardan birinde etilen akrilik asit kopolimeri, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve kitosan belli oranlarda karışım haline getirilip ekstruder de çekilmiş ve daha sonra film oluşturularak mekanik dayanımları incelenmiştir [12].

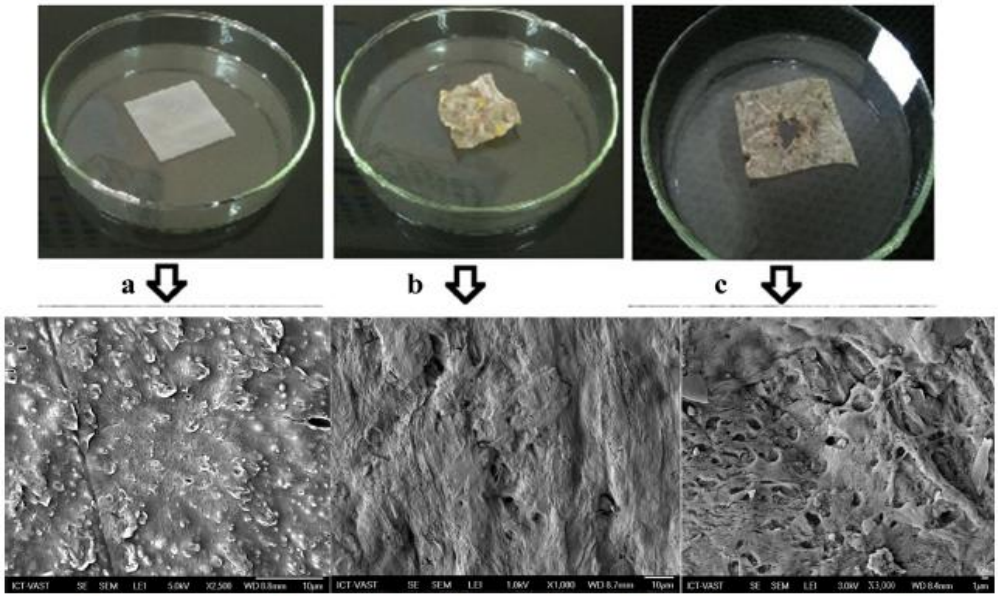
Bir diğer çalışmada, kitosan, LDPE, maleik anhidrit graft polietilen bileşenlerinden biyokompozit filmler elde edilmiştir. Bu çalışmada maleik anhidrit graft polietilen uyumlaştırıcı olarak tercih edilmiştir. Filmlerin yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Castillo ve arkadaşları %20 oranında kitosan içeren biyokompozit filmlerin çalışmasını 2014 yılında gerçekleştirmiş aynı grup %30 oranında kitosan içeren ve polilaktik asit ile modifiye edilmiş filmlerin çalışmasını da 2015 yılında tamamlamıştır [13,14].

Çift vidalı ekstruder de biyolojik kökenli yapılar ve yüksek termoplastik özelliğe sahip nişasta (TPS) içeren doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) karışımları hazırlanmıştır. LLDPE nin kristalinitesi, nişastalı bileşenlerin LLDPE içerisinde homojen dağılım göstermesi ile arttırılmıştır. Film numuneleri hazırlandıktan sonra biyobozunurluğu takip edilmiş ve bu kapsamda filmlerin kütle kaybı, yüzey değişimleri ve mekanik özellikleri incelenmiştir (Şekil 1.9; Şekil 1.10). Biyobozunur özellikte olan filmlerin kompost ortamda 5-6 ay gibi bir sürede en az %10 kadarının bozunduğu gözlemlenmiştir [15]. Benzer bir araştırmada, selüloz nanofiberlerin

nişasta ve polietilen karışımına eklenmesi sonucunda elde edilen kompozit malzemelerin reolojisi, mekanik özellikleri ve biyobozunurluğu araştırılmıştır [16].



Şekil 1.9 PES0 ve PES40 filmlerinin doğal ve kompost toprakta 150 gün boyunca kütle kaybı grafiği [15].

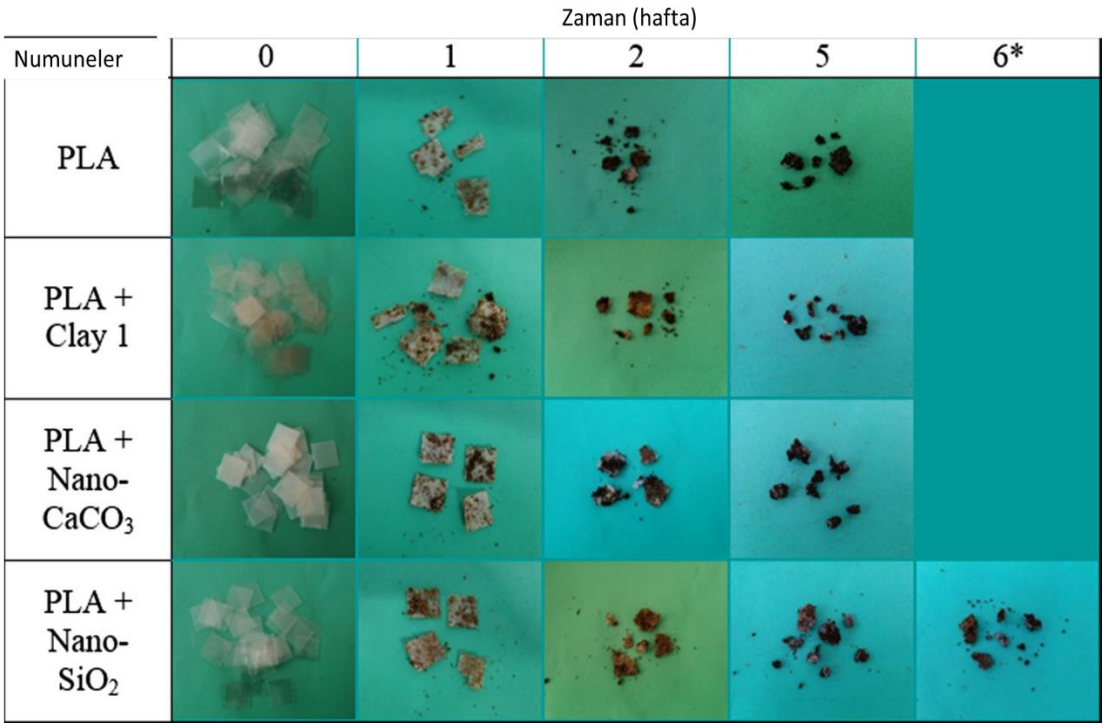


Şekil 1.10 PES40 filminin (a) biyobozunurluk öncesi, (b) doğal toprakta, (c) kompost toprakta 150 gün sonraki morfolojisi ve fotoğrafları [15].

Çevre kirliliğini azaltmayı kapsayan bir diğer çalışma ise LDPE ve alkali özellikte mısır unu (ATCF) bileşenleri, çift vidalı ekstruderden geçirilerek kompozit malzeme elde edilmiş ve bu malzemeler toprağa gömülerek biyobozunma özelliği 6 ay

boyunca incelenmiştir. ATCF nin dolgu maddesi olarak LDPE içerisinde kullanılması biyolojik parçalanmayı geliştirdiği ve buna bağlı olarak da çevre kirliliği sorunlarını azalttığı gözlemlenmiştir [17].

Nanomateryallerin biyobozunurluğa etkilerinin incelendiği çalışmada ise kalsiyum dioksit, silikon dioksit ve amonyum tuzu ile modifiye edilmiş montmorillonit nanomateryalleri polilaktik asit (PLA) polimerine eklenmiştir. Deneysel sonuçlara göre eklenen nanomateryallerin PLA nın biyobozunurluğunu değiştirmediği raporlanmıştır (Şekil 1.11) [18].

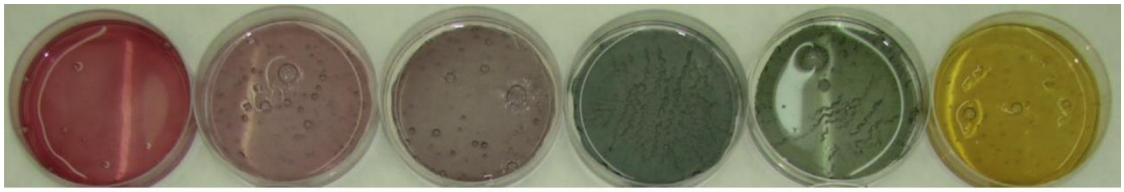


Şekil 1.11 PLA filmi ve bu filme eklenmiş nanopartiküllerin simule parçalanma ortamında (ISO 20200; 2004) 7 hafta boyunca biyobozunurluğunun incelenmesi [18].

Biyobozunur malzemelerin gıda ambalajlarında kullanımı son dönemde artmaktadır. Gıda ambalaj sanayisinde besin maddesinin korunması, saklanması, dağıtımı ve satışa sunulması oldukça önemlidir. Bununla birlikte gıda ambalaj filmleri için farklı bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada ise plastikleştici olarak gliserol kullanılarak farklı oranlarda kırmızı pirinç unu ve nişastası ile hazırlanan filmler elde edilmiştir. Elde edilen ambalaj filmlerine biyobozunurluk testinin yanı sıra bazı mekanik ve morfolojik testler uygulanmıştır. Bazı gıda ambalajlarında gerekli olan

antioksidan özelliğinin, hazırlanan kırmızı pirinç unu ve nişastası (9:1) filminde yeterli olduğu olduğu gözlemlenmiştir [19].

Gıdaların pH değerleri, su etkinliği ve besin değerleri gibi unsurlar raf ömürlerine etki etmektedirler. Gıdanın pH değerindeki değişim neticesinde besinde kimyasal reaksiyon ve/veya mikroorganizma gelişmesi oluşabilir ki bu durum ambalajlanmış ürünün tadında, kıvamında, görünüşünde olumsuz etkiye neden olur ve böylece ürünün raf ömrü azalır. Akıllı film teknolojisi ile gıdanın pH'ında oluşabilecek değişimi gözlemlenebilmekte olup bu çalışmada kitosan ve antosiyanin (pH renk indikatörü) kullanılmıştır. Elde edilen kitosan filmi başlangıçta viole rengide olup farklı pH değerlerinde renk değişimi oluşmaktadır. Bu filmler asidik ortamda pembe, bazik ortamda viole, nötr ortamda ise mavi yeşilimsi renk oluşturduğundan ambalajlanmış gıda malzemesinin raf ömrü ve tüketimi hakkında bilgi vermektedir (Şekil 1.12) [20].



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

Şekil 1.12 Kitosan filmleri (C-ATH) farklı pH ortamlarınd renk değişimi (a) 2.0; (b) 4.0; (c) 5.6, (d) 7.0, (e) 8.0, (f) 13.0 [20].

Kanmani ve arkadaşları, geri kazanımı güç olan ve düşük biyobozunur özelliklerinden dolayı sentetik film yerine çevre dostu olan biyopolimer özellikte antimikrobiyal filmleri hakkında çalışmalar yapmışlardır. Filmlere antimikrobiyal özellik kazandırmak için farklı oranlarda greyfurt çekirdek özütleri kullanılmış ve antimikrobiyal ajanını iyi taşıyan agara eklenerek bunlardan ambalaj filmleri elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin fiziksel ve mekanik testlerinin yanı sıra yapısal karakterizasyonları da yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda agar/ greyfurt çekirdek özütü filminin gıda güvenliğinin sağlanması ve ambalajlanan gıdanın raf ömrünü arttırmak amacıyla kullanılmasının mümkün olduğu görülmüştür [21].

Mantarların raf ömrünü arttırmaya yönelik bir çalışmada polivinil klorit film, kağıt ve bu kağıt malzemenin beyaz glüten kaplamalı ambalajı kullanılmıştır. Mantarların

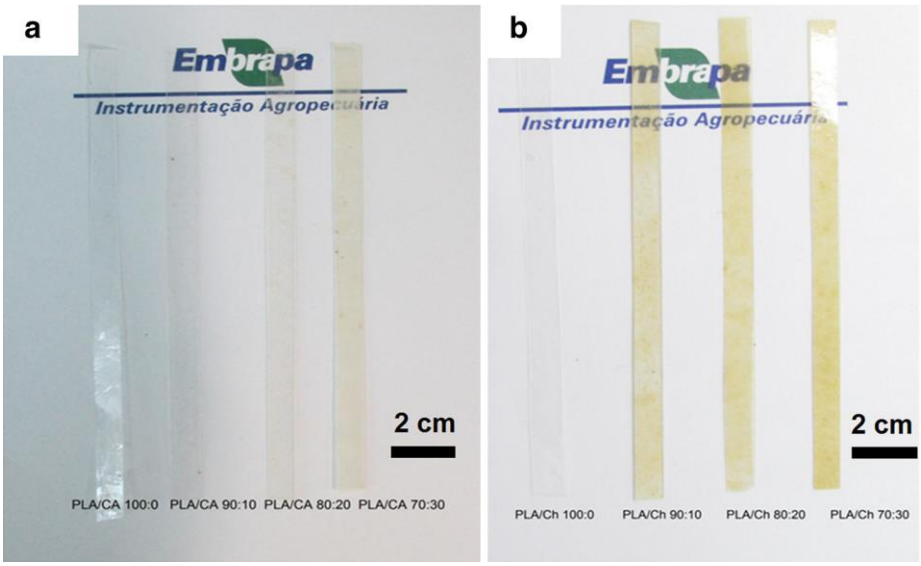
taze kalması ambalaj filminin iç atmosferine bağlı olup çalışmalar, 20 °C ve %80 bağıl nem ortamında gerçekleştirilmiştir. Bazı streçlenebilir ambalaj filmleri ile paketlenen mantarların bir günde çürüme veya mantarlarda kahverengi leke oluşması mümkün olabilmektedir. Beyaz glüten kaplamalı ambalajlar ile paketlenen mantarların 20 °C ve %80 bağıl nem ortamında 4 gün boyunca tazeliğini koruduğu gözlemlenmiştir. Beyaz glüten kaplamalı ambalajların, yüksek su geçirgen özelliğine sahip olmasından dolayı mantar paketlemesinde kullanılması uygundur [22].

Et ambalajları ile ilgili bir çalışmada polietilen, sitrik asit ve mısır nişastası kullanılarak ambalajın antimikrobiyal/ antioksidan özellikleri ve bunun yanı sıra mekanik özellikleri test edilmiştir. Filmlere nişasta ilavesinin miktarı arttıkça çekme dayanımı gibi özelliklerin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu nişasta ilave edilen filmlerin termal analiz ve Fourier dönüşümlü infrared sonuçlarına bakıldığında ise filmlerin termal stabiltesinin iyi olduğu test edilmiştir. Biyobozunurluk testlerinde kütlesel azalmanın olduğu gözlemlenmiştir. Filmlerde kullanılan sitrik asit, polimer ağında salınım yaparak filme antioksidan özellik kazandırmıştır. Filmlerde analiz edilen total bakteri miktarındaki düşme ile hem biyobozunurluk hem de antioksidan özellikleri kazandırıldığı gözlemlenmiştir [23].

Çevre bilincinin artması ile geri kullanılabilir malzemeler ve biyobozunur polimerlere olan talep artmaktadır. Mevcut durumda tarihi anıt ve binalarda koruma sağlayan yeni kaplamalara izin verilmektedir. Bu çalışma ile mermer ve SO_2 reaksiyonu incelenmesi amacıyla dört farklı (zein, kitosan, polihidroksibutirat/PHB, polilaktik asit/PLA) biyobozunur özellikte polimer seçilmiştir. Kaplama yapılmış ve kaplamasız olan tarihi yapıların su geçirgenliği, yüzey ıslatılması ve rengindeki değişimler incelenmiştir. Kullanılan polimerlerden kitosan ve zein, mermer ve SO_2 reaksiyonunu arttırmıştır. Yalnız kaplamasız mermer yüzeye göre ise bu polimerler iyi bir gaz bariyer etkisi göstermiştir. PLA polimeri ile kaplı mermerlerin ise kaplamasız mermer yüzeylere göre en az %60 oranında korunduğu tespit edilmiştir. Kirli alanlarda bulunan tarihi yapıların yüzeyinde oluşabilecek alçıtaşlarının miktarı, PLA kaplaması ile azalacaktır [24].

Claro ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada kitosan/PLA filmleri ve selüloz asetat/PLA filmleri karşılaştırılmıştır. Bu polimerlerin çift vidalı ekstruderden geçirilmesi için

plastikleştiriciye ihtiyaç olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 1.13). Filmlere kitosan %10, %20, %30 oranında eklenmiştir, en iyi %10 kitosan içeren filmde kopma uzama değeri %4,7 olarak tespit edilmiştir. Selüloz asetat bulunan filmlerde ise mekanik özelliklerin zayıf olduğu görülmüştür [25]. Maleik anhidrit modifiye edilmiş polietilenin (PE-MAH) yapısına termoplastik nişasta ve kitosan eklenerek bu polimerlerin reaksiyonu incelenmiştir. PE-MAH içeren filmlerin kitosan ile oluşturduğu amit bağı sayesinde bu kompozit filmin mekanik özelliklerinin arttığı raporlanmıştır [26]. Bir diğer çalışmada ise PLA polimerine kitosan ilave edilerek filmin bariyer, termal, mekanik ve antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir. Kitosanlı PLA filmlerin antimikrobiyal özelliklerinin, mekanik ve termal dayanımlarının arttığı gözlemlenmiştir [27].



Şekil 1.13 (a) PLA ve değişik oranlarda selüloz asetat filmleri; (b) PLA ve değişik oranlarda kitosan içeren filmler [25].

Çift vidalı ekstruderde, LDPE, termoplastik nişasta ve sitrik asit kullanılarak modifiye edilmiş montmorillonite karışımlarından kompozit filmler elde edilmiştir. Plastikleştirici olarak kullanılan sorbital'in (nişasta miktarının %18, 27, 36) filmlere antibakteriyel özellik kazandırdığı gözlemlenmiştir [28].

%75 LDPE ve %25 termoplastik nişasta (TPS) karışımına selüloz nanofiberler ve polimetil metakrilat (PMMA) içeren nanofiberler (CNF-PMMA) eklenerek filmlerin biyobozunurluğu ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Polietilen ve nişasta

karışımlarının içerisine CNF-PMMA nanofiberlerinin eklenmesiyle filmin biyobozunurluğunda gelişme olduğu gözlemlenmiştir [29].

Doğal liflerin maliyetlerinin düşük olması biyobozunur çalışmalarda bu liflerin kullanılmasına teşvik etmektedir. Doğal liflerin yoğunluklarının kullanılan polimerlerden daha yüksek olmasının yarattığı avantaj ile elde edilen doğal lifli kompozitlerin yoğunlukları yüksek olmaktadır. Yüksek yoğunluk gerek görüldüğü durumlarda köpürtülerek azaltılabilir. Bu amaçla polipropilen ve pirinç kabuğu doğal lif kompoziti üfleme ajanı olarak da süper kritik CO_2 kullanılarak tek vidalı bir ekstrüder ile biyokompozit film elde edilmiştir. Sıcaklık ve ekstrüder hızı gibi işlem değişkenlerinin hücre yapısına etkileri, süper kritik CO_2 miktarı, ekstrüzyon sırasında açığa çıkan uçucu organik bileşenler değerlendirilmiştir [30].

Termoplastik nişasta, maleik anhidrit modifiyeli polietilen ve polietilen karışımından oluşan kompozitlerde selüloz nanofiberlerin ve asit içeren selüloz fiberlerin yarattığı etki izlenmiştir. Buğdayın samanlarından selüloz nanofiberler elde edilmiş ve bu fiberler asetik anhidrit ile asitlenmiştir. Termoplastik nişasta, polietilen, maleik anhidrit modifiyeli polietilen karışımına gerek selüloz nanofiberler gerekse asitlenmiş selüloz nanofiberler eklenerek kompozitler güçlendirilmiştir. Her iki nanofiberli karışımın biyobozunurluk özelliğinin ve su emme kapasitesinin arttığı gözlemlenmiş fakat selüloz nanofiberli yapıda bunun daha belirgin olduğu tespit edilmiştir [31].

Biyo-kökenli film elde edilmesi amacıyla diğer bir çalışmada yüksek yoğunluklu polietilen ve palmiye yağı (mezokarp lifi kökenli, OPMF) kullanılmıştır. Elde edilen biyofilmde mekanik ve reolojik özellikler incelenmiş filmlerin taramalı elektron mikroskobunda ve diferansiyel tarama kalorimetresinde karakterizasyonu yapılmıştır. Aynı zamanda biyobozunma ve absorpsiyon özellikleri de araştırılmıştır. Palmiye yağı öncelikle kurutulmuş ve ardından yüksek yoğunluklu polietilene eklenerek çift vidalı ekstruderden geçirilmiş ve kompozitler elde edilmiştir (Tablo 1.1). Film numuneleri sıcak kalıplama işlemi yapılarak hazırlanmıştır. Palmiye yağı içeren filmlerin elastisite modülü yüksek olduğu yalnız çekme dayanımı ve kopma uzamasının ise düştüğü gözlemlenmiştir. DSC analizinden de elde edilen verilere

göre palmiye yağının ilave edilmesinden sonra filmin erime noktasının arttığı gözlemlenmiştir [32].

Tablo 1.1 Biofilmlerin kütle kayıbı [32].

Numuneler	Kütle kaybı (%)
S0 (%100 PE)	0
S1 (%90 PE, %5 OPMF, %5 Maleik anhidrit)	70.16
S2 (%85 PE, %10 OPMF, %5 Maleik anhidrit)	80.90
S3 (%80 PE, %15 OPMF, %5 Maleik anhidrit)	90.31
S4 (%75 PE, %20 OPMF, %5 Maleik anhidrit)	95.86

Mikrokristalin yapıdaki selüloz (MCC), polibüten (izotaktik polibüten-1)' in mekanik ve kristalizasyon özelliklerini geliştirmede iyi bir seçim olmaktadır ki MCC; ekonomik, biyobozunur, yenilenebilir ve iyi mekanik özelliklere sahiptir. Çalışmada polibüten ve MCC kompoziti çift vidalı ekstruderden geçirilirken maleik anhidrit modifiye edilmiş polibüten uyumlaştıcı olarak kullanılmıştır. MCC ve polibüten içeren kompozitlerin nihai gerilme mukavemeti, gerilme modülü, eğilme mukavemeti ve eğilme modülü saf polibüten'e göre yükselmiştir. Ayrıca MCC'nin kompozit içerisindeki miktarı arttırıldıkça heat-distortion temperature ve thermal-decomposition temperature artmıştır. Taramalı electron mikroskobunda polibüten ve MCC'nin uyumluluğunun iyi olduğu gözlemlenmiştir [33].

Pektin, sıradışı kombinasyonlar oluşturması ile biyolojik aktivitelerinden mekanik ve fiziksel özelliklerinden dolayı alternatifleri arasında öne çıkmaktadır. Bu çalışmada kimyasal modifiye edilmiş pektin ile modifiye edilmiş vinil monomerler kullanılmıştır örneğin tert-butil akrilat ve metakrilamid'in sulu fazında ceric amonyum nitrat başlatıcı olarak kullanılmıştır. Bu üç pektin türevleri ve modifiye edilmiş pektin (%10-30) ile LDPE çift vidalı ekstruderden geçirilmiştir. LDPE, maleik anhidrit ile modifiye edilmesi sonucu bileşenler arasında arayüz oluşturmasında uyumlaştırıcı olarak görev alır. Numuneler otomatik enjeksiyon kalıp makinesinde hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler taramalı elektron mikroskobunda incelenmiş, numunelerin mekanik özellikleri, termal gravimetrik analizleri ve biyobozunurluk testleri yapılmıştır. Pektin, modifiye edilmiş pektin ve LDPE' de

uyumlaştırıcı olarak maleik anhidritlenmiş alçak yoğunluklu polietilen kullanılmıştır. Uyumlaştırıcının konsantrasyonu %5' den %10' a çıkarıldığında metakrilamid ile modifiye edilmiş pektin (GPML), saf pektin (PPL), tersiyer butil akrilat ile modifiye edilmiş pektin (GPTL) kompozitlerinin mekanik özelliklerinin iyileştiği tespit edilmiştir. Tüm mekanik özelliklerde GPML' nin iyi performans gösterdiği gözlemlenmiştir. Kompozitlerin ısıl kararlılığı ise LDPE> GPML> PPL> GPTL şeklindedir. [34].

Plastiklerin sebep olduğu çevre kirliliği gün geçtikçe artmaktadır bu nedenle günümüzde biyobozunur ambalajlara olan talep artmaktadır. Son zamanlarda süpermarket poşetleri için biyobozunur özelliğinin olması talep edilmektedir. Bu poşetlerin hammaddesi polietilen olmakla birlikte biyobozunur olarak adlandırılmaktadır. Bu çalışma ile dört farklı üretici firmanın süpermarket poşetlerinin biyobozunurluğu incelenmiştir. Ayrıca katkı maddesi olarak kullanımı olan polikaprolakton (PCL) da takip edilmiştir. PCL yüksek kristallik derecesine sahip olduğundan bu özellik PCL' nin biyobozunurluğunu zayıflatmaktadır. Bu durumu kontrol etmek için PCL polimerine organik ve inorganik katkı maddeleri ilave edilmiştir. Kompozit filmlerin ve süpermarket poşetlerinin toprak içerisinde bozunma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ambalaj malzemelerinin iki hafta aralıklarla ağırlık kayıpları incelenmiştir [35].

1.3 Baskı Teknolojisi ve Mürekkepler

Baskı endüstrisi birçok ülkede olduğu gibi ülkemizde de önemli role sahip ve her geçen gün büyümektedir. Günlük yaşantımızda devamlı baskı endüstrisinde üretilen ambalajlı ürünler ile karşılaşmaktayız. Baskılı ambalaj elde edilirken en önemli girdi baskı makinesi olup diğer temel maddeler ise baskı yapılacak malzeme ve mürekkeptir. Baskı genel olarak bilgilendirme amaçlı kullanılan kitap, dergi ve broşürlerde yaygınken günümüzde nüfusun artması ile ambalajlı malzemelerin tüketiminin de artması baskı endüstrisini oldukça geliştirmiştir. Ambalajlı ürünlerde hem ürüne görsellik kazandırılmakta, hem de ambalajlarda ürünü tanıcı bilgiler yer almaktadır [36].

Sektörde kullanılan baskı çeşitleri ise gravür, flekso, ofset, letterpress ve serigrafi gibi geleneksel baskılardır bunların yanı sıra inkjet, lazer, dijital ve termal transfer gibi elektronik baskılarda bulunmaktadır [36]. Bu tezde elde edilen biyokompozit filmler fleksografik baskı teknolojisi kullanılarak renklendirilmiştir.

Flekso baskıda kauçuk ve fotopolimer klişeler kullanılmaktadır. Bu baskı yöntemi ile baskı silindirinde bulunan tasarıma göre mürekkep boşluklara dolar ve baskı yapılacak malzemeye transferi gerçekleştirilir.

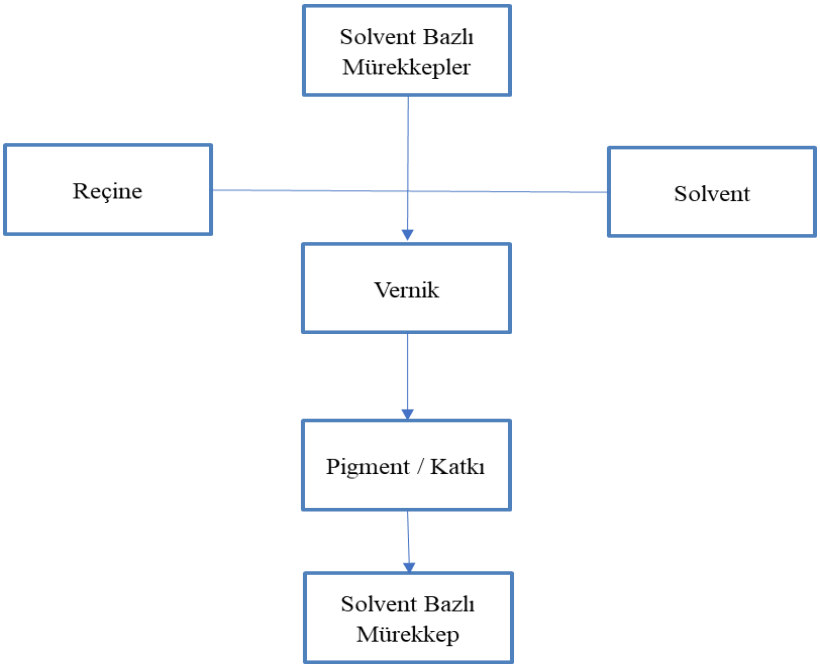
Kurutma yöntemine bağlı olarak 3 farklı fleksografik mürekkep sistemi vardır.

- Solvent bazlı mürekkepler, solvent buharlaşma yöntemi ile kurutulur.
- Su bazlı mürekkepler, suyun buharlaşması ile kurutulur.
- UV (Ultraviyole) bazlı mürekkepler, sıvı olarak uygulanır ve baskı işleminde kimyasal olarak kürlenirler [37].

Mürekkebin uygulanacağı yüzeye göre fleksografik mürekkeplerin formülasyonunda farklı reçineler kullanılabilir. Bu reçineler; nitroselüloz, akrilik polimer, poliüretan, etil selüloz, selüloz asetat propiyonat (CAP), polyamid, polivinil butiral, keton ve polivinil klorür- polivinil alkol kopolimerlerdir. Birçok farklı formülasyonlar olsa da tipik bir mürekkep formülü Tablo 1.2' de ve solvent bazlı mürekkep bileşimi ise Şekil 1.14' de verilmiştir.

Tablo 1.2 Mürekkep formülasyonu [38].

Formül Girdileri	**Miktar (%)**
Pigment (Boyar Madde)	4-12
Yardımcı Pigment (*Extender Pigment*)	0-8
Reçine	10-30
Solvent	40-60
Plastikleştirici / Vaks / Katkı	2-10



Şekil 1.14 Solvent bazlı mürekkeplerin bileşimi.

Literatür incelemelerinde flekso baskı sisteminde kullanılan mürekkeplerin biyobozunurluğu hakkında araştırmalar yapılmadığı gözlemlenmiştir. Gıda ambalaj uygulamalarında mürekkep ambalajın bir girdisi olup mürekkebin de biyobozunurluğa etkisi oldukça önem taşımaktadır. Bu amaçla hem ambalaj filminde hem de filme uygulanan mürekkebin biyobozunurluğu hakkında detaylı çalışmalar yapılmıştır. Tez çalışmamızda, polietilen ve kitosan polimerlerinden oluşan ve bunun yanı sıra bağdaştırıcı ve plastikleştirici gibi bileşenlerinde farklı oranlarda kullanıldığı biyokompozit filmler elde edilmiştir. Bu biyokompozit filmlere sektörde kullanım alanı olan mürekkep ve biyobozunur mürekkep uygulamaları yapılarak biyobozunurluğa etkileri araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Materyal

Sentetik polimer olarak polietilen (F2-12 alçak yoğunluklu polietilen) ve doğal polimer olarak ise kitosan (Adaga Kitosan – Deasetilasyon Derecesi %80-85) kullanılarak granül formda biyokompozit polimerlerin elde edilmesi için ekstruder makinası kullanılmıştır. Kitosanın polietilen içerisinde homojen dağılımını sağlamak için sorbitan ester (Atmer 100, Croda Kimya) kullanılmıştır. Biyobozunur özellikli ambalaj filmi eldesinde uyumlaştırıcı olarak anhidrit modifiye edilmiş polietilen (Fusabond E226, DuPont) formüllerde kullanılmıştır.

2.2 Metot

Bu tezde takip ettiğimiz metot polimer ve yardımcı kimyasalların ekstruder makinasında granül formda üretilmesi, üretilen bu granüllerin film çekme makinasında ambalaj filmi haline getirilmesi, bu malzemeler üzerine mürekkep uygulanması ve bu çalışmaların karakterizasyonunu içeren bölümlerden oluşmaktadır.

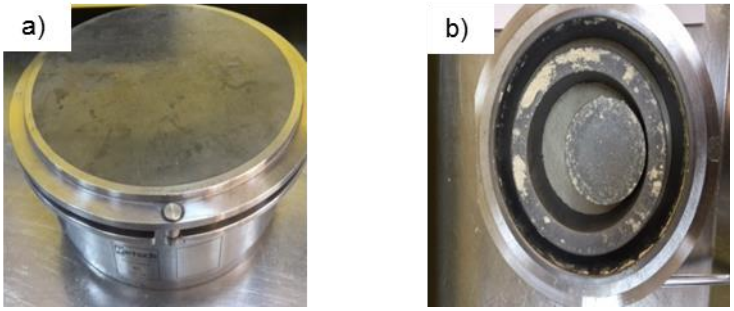
2.2.1 Biyokompozit filmlerin eldesi

Yerli üretici olan Adaga firmasından tedarik edilen kitosan (CAS No: 9012-76-4; Lot No: 0708091) %80-85 deasetilasyona sahip olup diğer özellikleri Tablo 2.1’ de verilmiştir.

Tablo 2.1 Adaga firması kitosan özellikleri.

Test	Özellikler	Sonuç
Görünüm (Renk)	Beyazdan pembeye	Uygun
Görünüm (Form)	Toz	Uygun
Saflık	≥ %70-95 (deasetilasyon)	%80-85
Çözünmeyen Madde	≤ %1	%72
Çözünürlük (Renk)	Renksizden açık sarıya	Uygun
Çözünürlük (Bulanıklık)	Temiz	Uygun
Çözünürlük (Metod)	%1 Asetik Asitte	Uygun
pH	4.5-6.5	Uygun
Ağır Metal	≤ 40 ppm	Uygun
Toplam Protein	≤ %1(kuru bazda)	Uygun
Toplam Kül	≤ %1,5 (kuru bazda)	%1,16
Salmonella	Tespit Edilmemiştir	Uygun
Toplam Maya/ Küf	≤ 100 cfu/g	Uygun
Koliform Bakteri	≤ 10	Uygun

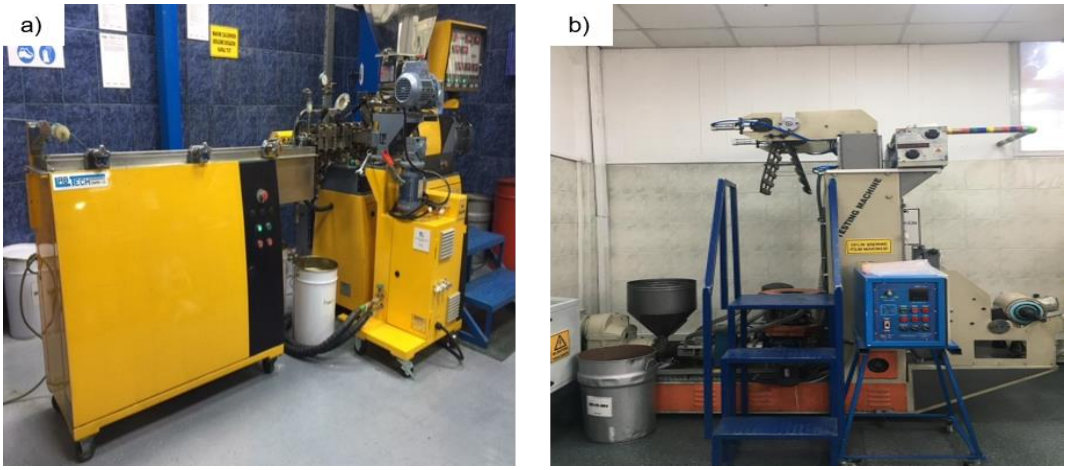
Adaga firmasından temin edilen kitosanın partikül boyutu yüksek olduğu için bu tozun partikül boyutunu düşürmek amacıyla Retsch RS 200 diskli öğütücü kullanılmıştır (Şekil 2.1). Halkalı değirmende 4 dakika boyunca 1300 rpm (*rotation per minute*) rotasyon hızında partikül boyutları düşürülmüştür. Ardından 20 µm ve 45 µm elekler kullanılarak kitosanın 20 µm' den daha küçük parçacıkları, 20 µm ile 45 µm arasında kalan parçacıkları elde edilmiştir.



Şekil 2.1 Öğütmede kullanılan (a) tungsten karbür hazne ve (b) haznedeki öğütülmüş kitosan.

Öğütülmüş kitosanlar kullanılarak polietilen, maleik anhidrit modifiye edilmiş polietilen, sorbitan ester bileşenleri değişik oranlarda formüle edilmiş ve bu

karışımlar 20 mm' lik çift vidalı ekstruderden (Şekil 2.2.a) geçirileren granül yapıda biyokompozit malzemeler elde edilmiştir. Ekstruder hızı 200 rpm, basıncı 12-15 bar, besleme hızı 40 rpm' dir. Extruder giriş sıcaklığı 150 ºC, kovan sıcaklığı 160 ºC, çıkış sıcaklığı 170 ºC'dir. Ürünlerin sıcaklığı 50-55 ºC aralığında ölçülmüştür. Granül formda olan biyokompozit polimerler film çekme makinesinden (Şekil 2.2.b) geçirilerek ambalaj filmi elde edilmiştir. Film çekme makinesi 35 mm' lik tek vidalı mil içermekte ve mil hızı 40 rpm' dir. Çalışmalarda hazırlanan formüller Tablo 2.2' de belirtilmiştir. Formüllerde polietilen ve sorbitan ester (PE) bileşenlerini içeren ambalaj filmi elde edilmiştir. Saf polietilene maleik anhidrit modifiye edilmiş polietin eklendiğinde (PE_MA_Ch1_45 µm; PE_MA_Ch1_20 µm, PE_MA_Ch5_45 µm) eklenmediğinde (PE_Ch1_45 µm; PE_Ch1_20 µm; PE_Ch5_45 µm) %1 ve %5 oranlarında kitosan katkılaması yapılarak biyokompozit filmler oluşturulmuştur. Aynı zamanda 20 µm altı kitosan kullanılarak da kitosanın partikül boyutunun ambalaj filmlerindeki etkisi incelenmiştir. 20 µm altı (PE_Ch1_20 µm; PE_MA_Ch1_20 µm) ve 20-45 µm arasında ise (PE_Ch1_45 µm; PE_MA_Ch1_45 µm) ambalaj filmleri elde edilmiştir. REF_1 numunesi, bioflex F 1138 kodlu ticari bir ürün olup EN 13432 standardına uygun PLA kökenli biyobozunur ve kompostlanabilir yapıya sahiptir. Bu ürün granül formda tedarik edilmiş ve film çekme makinesine verilerek ambalaj filmi elde edilmiştir. REF_2 ise kumru kimya firmasının ticari olarak satışını gerçekleştirdiği PLA kökenli bir yapıda olup poşet haline getirilmiş sektörde kullanımı olan ve yine EN 13432 standardını karşılayan ambalaj filmidir. Farklı oranlarda kitosan içeren ambalaj filmlerinin ve REF numunelerinin film kalınlıkları Nikon Eclipse- LV 150N mikroskobu ile 200 büyütmede belirlenmiştir.



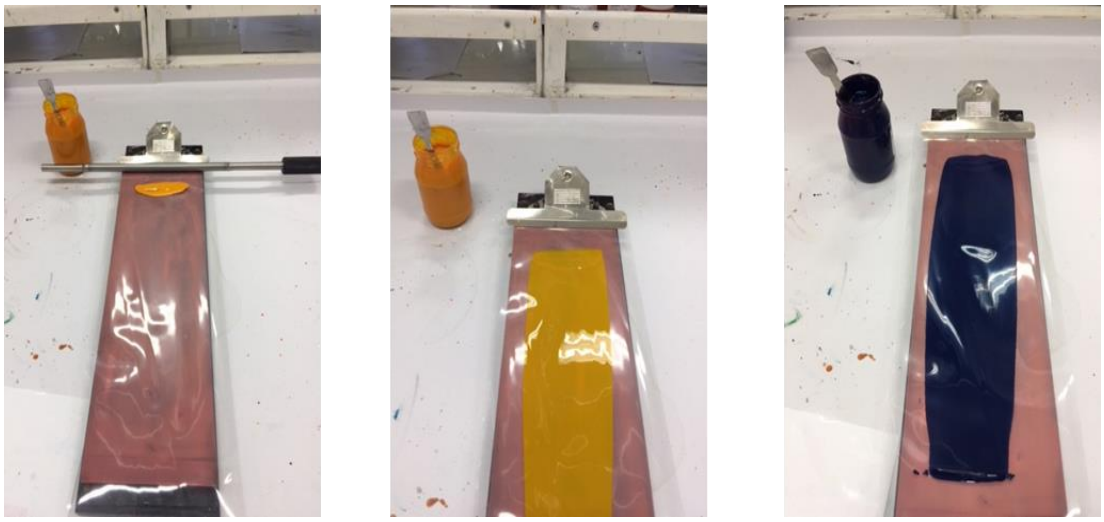
Şekil 2.2 Çalışmada kullanılan (a) ekstruder ve (b) film çekme makinesi.

Tablo 2.2 Ekstruderden geçirilen formüller.

Formüller	**Adlandırma**	**Polietilen (Düşük Yoğunluklu)**	**Kitosan**	**Anhidrit modifiye edilmiş polietilen**	**Sorbitan Ester**	**Biyo-PLA**
1	PE	1000	0	-	20	-
2	PE_Ch1_45 µm	990	10 (20-45 µm)	-	20	-
3	PE_Ch1_20 µm	990	10 (<20 µm)	-	20	-
4	PE_Ch5_45 µm	950	50 (20-45 µm)	-	20	-
5	PE_MA	950	0	50	20	-
6	PE_MA_Ch1_45 µm	940	10 (20-45 µm)	50	20	-
7	PE_MA_Ch1_20 µm	940	10 (<20 µm)	50	20	-
8	PE_MA_Ch5_45 µm	900	50 (20-45 µm)	50	20	-
Referans	REF_1	-	-	-	-	1000

2.2.2 Biyokompozit filmlere mürekkep uygulanması

Biyokompozit film eldesinden sonra ambalaj filmine görsellik kazandırmak amacıyla filmlerin üzerine hem ağır metal içeren pigmentler hem de biyobozunur özellik gösteren pigmentler ile formüle edilen mürekkepler uygulanmıştır. Mürekkepler ambalaj filmlerine uygulanırken uygulama aplikatörü olarak KBar 4 kullanılmıştır. Çalışmada sarı ve mavi renkler Yellow 34, Yellow 139 (BASF, Paliotol Yellow D 1819); Blue 15.4, Blue 16 (BASF, Heliogen Blue D 7490, P.B. 16 metal free phthalocyanine blue) kullanılarak PE_Ch5_45 µm & PE_MA_Ch5_45 µm ve saf polietilen olan filmlere uygulanmıştır (Şekil 2.3). Sarı rengin yapısında bulunan Yellow 34 pigmenti (kurşun kromat ($PbCrO_4$) ve kurşun sülfat ($PbSO_4$) bileşimi) ve mavi renk olan Blue 15.4 (bakır(II) ftalosiyanin, $C_{32}H_{16}CuN_8$) pigmenti ağır metal içeriklidir. Yellow 139 (1,3-Di(2,4,6-trioksohekzahidro-5-pirimidiniliden) izoindol, $C_{16}H_9N_5O_6$) ve Blue 16 (ftalosiyanin $C_{32}H_{18}N_8$) ise biyobozunur özelliktedir[39]. Nitroselüloz reçinesi, organik çözücü içerisinde karıştırılarak homojen yapıda vernik elde edilir. Bu vernik çözeltisi, pigment ve solvent karışımı zirkonyum boncuklar varlığında ıslak öğütme işlemine tabii tutularak ezme işlemi gerçekleştirilir. Uygulanan mürekkeplerin viskozite ölçümleri Din Cup 4 kabında ve 25 ^{o}C' de yapılmıştır.



Şekil 2.3 Biyokompozit filmlere K-Bar 4 aplikatörü ile mürekkep uygulanması.

2.2.3 Biyokompozit filmlerin karakterizasyonu

Üretilen biyokompozit malzemelerin karakterizasyon işlemleri aşağıda verilmiştir.

2.2.3.1 Sürtünme katsayıları (Coefficient of friction/ COF)

Kitosan ihtiva eden filmler ile kitosan içermeyen filmlerin yüzey sürtünme katsayılarına Lloyd FT-1 cihazı ile 100 mm/dk hızda 1,9620 N kızak ağırlığında bakılmıştır. Kitosan içeren filmlerin bu değeri nasıl etkilediği incelenmiştir.

2.2.3.2 Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektrometresi

Elde edilen PE ve PE/kitosan kompozit filmlerin yapısal analizi (organik bileşiklere ait fonksiyonel grupların tayini) Perkin Elmer Spectrum Two Fourier Dönüşümlü Infrared (FTIR) Spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Analizler için ATR kristali boş olduğunda hava spektrumu arka plan (background) olarak kaydedilmiştir ve 500 ile 4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığı incelenmiştir.

2.2.3.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Ekstruderde ile üretilen biyokompozit filmlerin yüzey morfolojisi İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarlarında Carl Zeiss 300 VP Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır.

2.2.3.4 Termogravimetrik analiz (TGA)

Elde edilen PE ve PE/kitosan kompozit filmlerin termal stabilitesi Exstar TG/DTA 7300 ile belirlenmiştir. Analiz 10 ºC' lik bir artışla 25 ºC ila 800 ºC arasında bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Ağırlık kaybı, ayrışma tarafından temin edilen ısıtma değerleri aralığında tespit edilmiştir. Kayıp oranları, kütle kaybı verileri ile ilk ağırlıkları karşılaştırılarak belirlenmiştir.

2.2.3.5 X-ışını kırınım (XRD) analizi

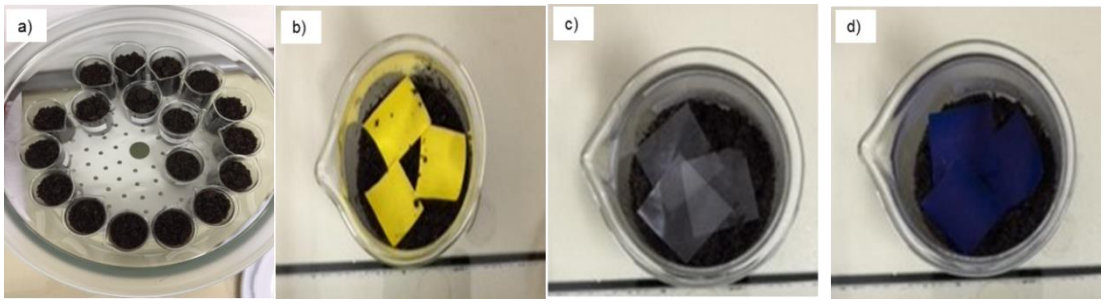
Kitosanlı ve kitosan içermeyen filmlerin kristal yapısı ve faz analizi X-ışını kırınım (XRD) cihazı ile yapılmıştır. Bu analizler için Panalytical Empyrean X-ray cihazı kullanılmıştır.

2.2.3.6 Mekanik testler-çekme testi

Mekanik testler Shimadzu AG-IC kullanılarak oda sıcaklığında 10 N kuvvet ve 10 mm/dk hız uygulanarak yapılmıştır. Numuneler ASTM D 882 standardına göre 55 mm boy, 25 mm en boyutlarında hazırlanmış ve testler bu standarda göre 3 tekrarlı gerçekleştirilmiştir.

2.2.3.7 Biyokompozit filmlerin biyobozunurluğunun incelenmesi

Biyobozunurluğun etkisini incelemek için mürekkepli ve mürekkepsiz ambalaj filmlerine toprağa gömme testleri uygulanmıştır. Bu testlerde organik bir toprak türü olan torf kullanılmıştır. Gömme testleri desikatörde 100 mL' lik torf içeren beherler içerisinde bekletilmiştir. Filmler 1 cm * 1 cm olarak 3' er adet numuneler halinde hazırlanmıştır (Şekil 2.4). Ambalaj filmlerin ilk tartımları alındıktan sonra torf içeren behere yerleştirilmiş ve numunelerin yerleri beher üzerinde işaretlenmiştir. Her tartım alınırken filmler önce suda yıkanır ve filme yapışan topraklar uzaklaştırılır. Ardından filmin üzerinde biriken suyun uzaklaşması için ise Nüve marka etüv içerisinde 60 ºC' de 5 dakika bekletilmiştir. Tartımlarda virgülden sonra 4 ondalık noktaya sahip hassas terazi kullanılmıştır [35].

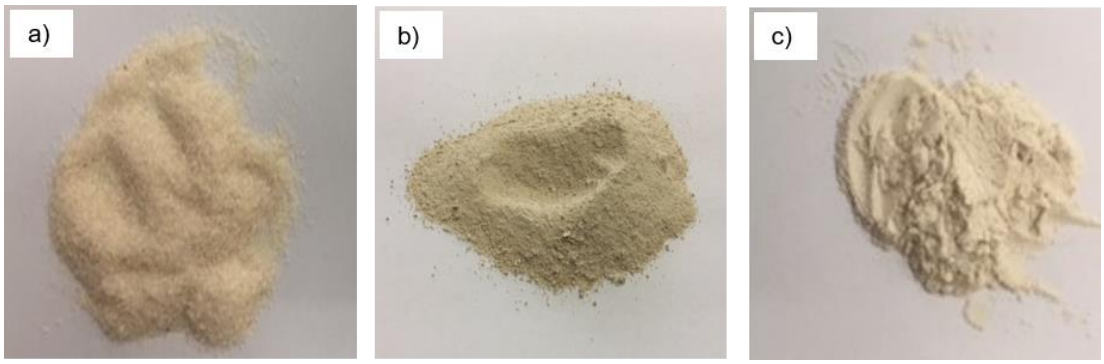


Şekil 2.4 a) Desikatörde bekletilen numuneler, b) Sarı mürekkepli c) PE_Ch5_45 µm d) Mavi mürekkepli film görselleri.

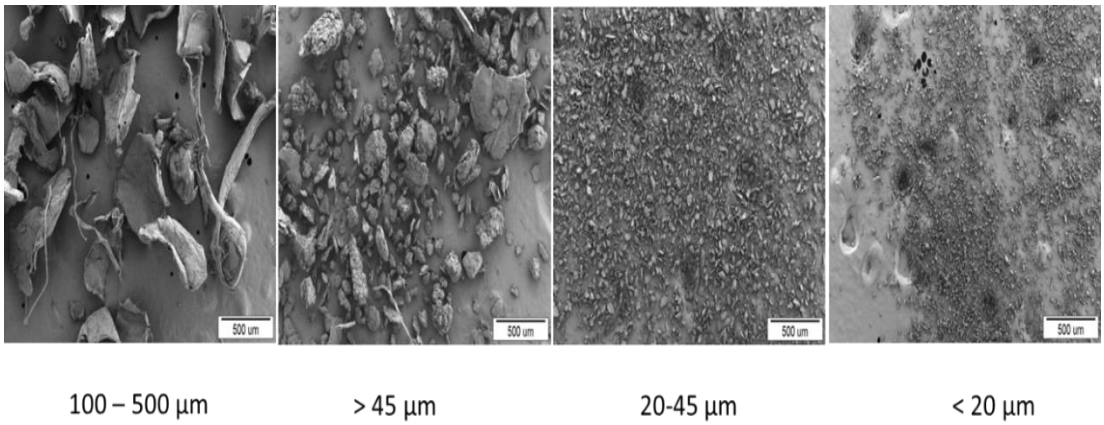
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Biyokompozit Filmlerin Eldesi

Ambalaj sektöründe yaygın kullanımı olan polietilene yerli üretim kitosan katkılanarak biyokompozit filmler üretilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılan Adaga firmasına ait kitosan (Şekil 3.1.a) öğütme işlemi ile daha küçük partikül boyutlu hale getirilmiştir (Şekil 3.1.b). Öğütülen kitosan tozları eleklerden geçirilerek 20 µm ile 45 µm arasında partiküller elde edilmiştir (Şekil 3.1.c).



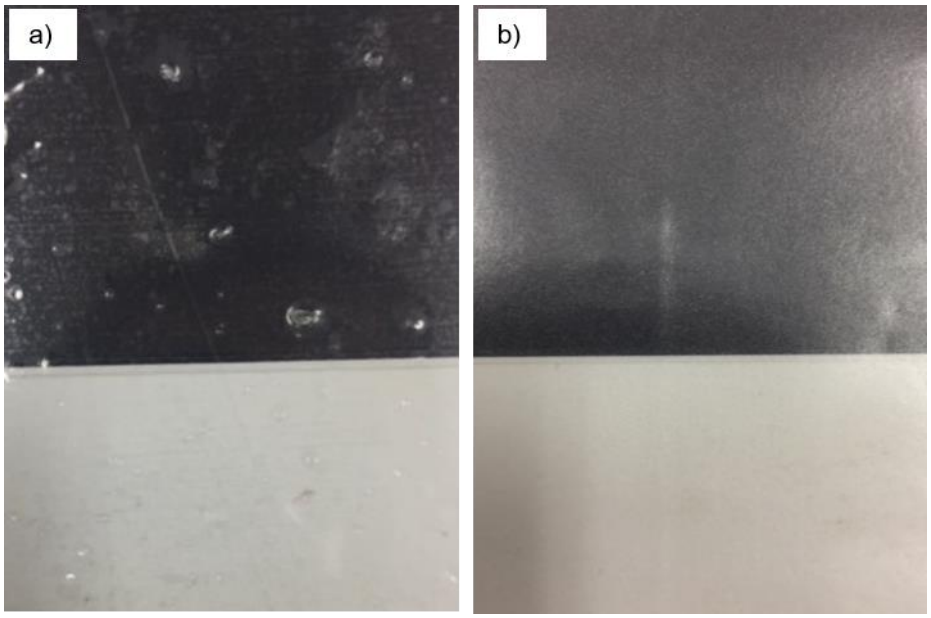
Şekil 3.1 a) Adaga kitosan orijinal; b) öğütülmüş kitosan; c) 20 ve 45 mikron eleklerarasında kalan kitosan görüntüleri.



Şekil 3.2 Farklı partikül büyüklüğündeki kitosan yapılarının SEM görüntüsü.

Şekil 3.2' de kitosanın 100 X büyütmede alınan taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Öğütme işlemi ile partikül boyutu 100-500 µm' den 20 µm altına kadar düşürülmüştür. Bu sayede daha yüksek yüzey alanına sahip ve daha homojen partiküller elde edilmiştir.

Tedarik edilen kitosan orjinal formda polietilen ile ekstruderden geçirilmiş ve bu kompozit granüllerden ambalaj filmleri oluşturulmuştur. Kitosanın filmin yapısında homojen olarak dağılmadığı yüzeyde kitosana ait partiküllerin olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.3a). Ambalaj filmlerinde bu şekilde görünümün kabul edilemeyeceğinden dolayı öğütülmüş kitosan ile polietilen kullanılarak ekstruderden granül formda kompozit malzemeler elde edilmiş ve filmleri çekilmiştir (Şekil 3.3b). Kitosan partikül boyutu düşürüldükçe daha homojen görünümlü filmlerin eldesi sağlanmıştır.



Şekil 3.3 a) Kitosan öğütülmeden elde edilen (PE_Ch5) b) öğütülmüş kitosan (PE_Ch5_45 µm) kullanılarak elde edilen PE/kitosan filmin fotoğraf görüntüleri.

Kitosan içeren ve içermeyen biyokompozit filmlerin kalınlıkları Tablo 3.1' de verilmiştir. Film kalınlıkları 55 µm ile 95 µm arasında değişmektedir. Sonuçlara bakıldığında, en yüksek film kalınlığı PE_Ch5_45 µm filminde olup bu filmin formülünde %5 kitosan bulunmaktadır ki bu da en fazla kitosan içeren formüllerden biridir. Kitosanın %5 olduğu bir diğer formülde PE_MA_Ch5_45 µm filmidir yalnız bu formülde maleik anhidrit modifiye edilmiş polietilen de kullanılmıştır. Maleik

anhidrit modifiye edilmiş polietilen yer alan formüllerde film kalınlığı diğerlerine oranla daha düşük ölçülmüştür.

Tablo 3.1 Biyokompozit filmlerin kalınlıkları.

Numune	Adlandırma	Film Kalınlığı (µm)
Formül-1	PE	65
Formül-2	PE_Ch1_45 µm	55
Formül-3	PE_Ch1_20 µm	65
Formül-4	PE_Ch5_45 µm	95
Formül-5	PE_MA	55
Formül-6	PE_MA_Ch1_45 µm	55
Formül-7	PE_MA_Ch1_20 µm	55
Formül-8	PE_MA_Ch5_45 µm	65
Referans (BioFlex F 1138)	REF_1	83
Referans (Kumru Kimya)	REF_2	90

3.2 Biyokompozit Filmlere Mürekkep Uygulanması

Elde edilen biyokompozit filmlere görsellik kazandırmak için mürekkep uygulaması yapılmıştır. Mürekkepler formüle edilirken yapısında ağır metal bulunan pigmentler de (boyar madde) kullanılarak ağır metal içeren ve içermeyen mürekkeplerin biyobozunurluğa etkisi incelenmiştir. Mürekkebin yapısında yaklaşık %30 katı madde (reçine ve pigment) bulunmakta olup formülün diğer kısmı ise uçucu organik bileşiklerden (solvent) oluşmaktadır. Mürekkep yapısında bulunan pigment, nitroselüloz reçinesi ve solvent karışımı, zirkonyum oksit öğütme boncukları varlığında ıslak öğütme makinesi ile disperse edilerek boyama özelliği açığa çıkarılmıştır [40].

Mavi (Blue 15:4, Blue 16) ve sarı renkler (Yellow 34, Yellow 139) PE_Ch5_45 µm ve PE_MA_Ch5_45 µm olan biyokompozit filmlere uygulanmıştır. Sarı renk uygulanırken Yellow 34 kurşun-krom içeren ve mavi renk uygulanırken ise bakır elementinin yüksek olduğu bilinen Blue 15:4 içeren mürekkepler seçilmiştir. Ambalaj filmlerine uygulanan mavi ve sarı mürekkeplerin viskozite değerleri 25 ºC' de 33 sn olarak ölçülmüştür. Mürekkepler için viskozite değerleri literatürde 20-40 sn aralığında verilmiştir [41].

3.3 Biyokompozit Filmlerin Karakterizasyonu

3.3.1 Sürtünme katsayıları (Coefficient of friction / COF)

COF (Coefficient of friction) testi ile paketleme sanayisinde ambalaja alınacak bir ürünün yapıştırılması, doldurulması ve ambalajlanması gibi proses aşamasında ambalajlamanın hızını tespit etmek amacıyla filmin ne ölçüde kaygan olduğunu bulmada kullanılır [42].

Paketli ürünlerin raflarda kaymadan durması için sürtünme katsayısı değerleri önemlidir. Sürtünme kuvveti, temas eden iki yüzeyin birbirlerine karşı hareketini engelleyici yönde olan kuvvettir. Sürtünme katsayısı ise yüzeyler arasındaki sürtünme kuvvetinin normal kuvvete oranıdır. Boyutsuz ve skaler bir değer olan sürtünme katsayısı kullanılan materyale göre değişmektedir.

Statik sürtünme kuvveti; cisimler durgun haldeyken oluşabilecek bağıl hareketlenmeye karşı koyulan kuvvettir. Bu kuvvetin katsayısı (μs) sürtünme kuvvetinin oluşabileceği en büyük değeri ile normal kuvvetine arasındaki oranıdır. Bu sürtünme katsayısında cisimler arasında hareket başlamadığı için "cismin dururken sahip olduğu sürtünme katsayısı" da denir. Dinamik sürtünme kuvveti, cismin harekete başlamasıyla oluşan ve normal kuvvete bağlı olan bir kuvvettir. Dinamik sürtünmenin katsayısı (μk) bulunurken hareketli sürtünme kuvvetinin normal kuvvete oranı ile bulunur [43].

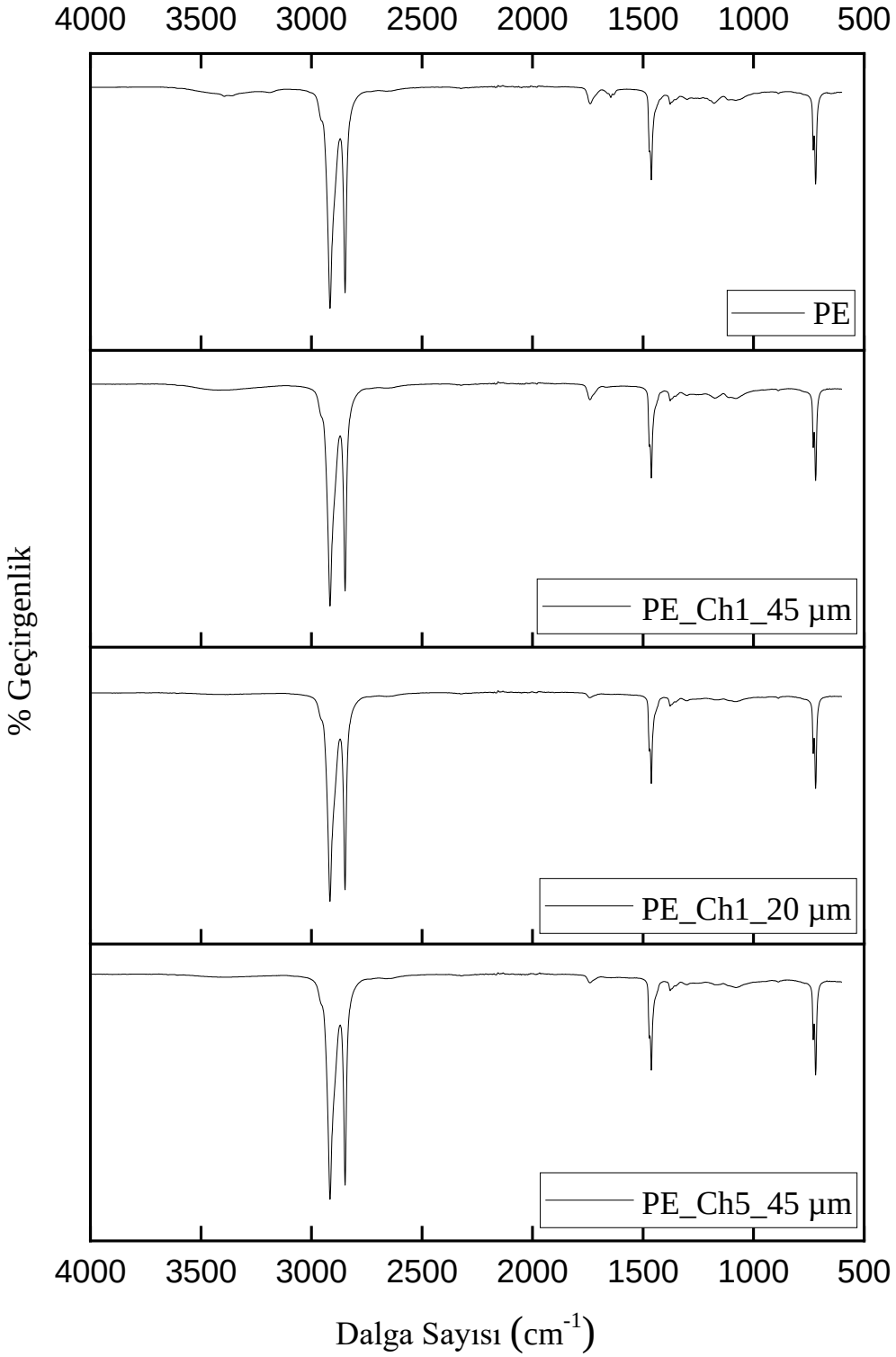
Polietilene katkılanan kitosanın sürtünme katsayısına etkisi incelenmiştir . Tablo 3.2' de elde edilen filmlerin statik ve kinetik sürtünme katsayıları verilmiştir. Tüm numunelerin yapısında yaklaşık %2 oranında sorbitan ester bulunmaktadır. Sorbitan ester, PE film yapısında yarattığı etki ile iki yüzeyin birbirine karşı engelleyici hareketi artmış ve COF değeri biyokompozit filmlere göre daha yüksek çıkmıştır. Elde edilen biyokompozit filmlerin COF değerleri 0,35 değerinden düşük çıkmıştır. Otomatik film paketleme uygulamalarında da 0,35' in altında bulunan COF değerlerinin tercih edildiği literatürde de rapor edilmiştir [44].

Tablo 3.2 Filmlerin sürtünme katsayısı değerleri.

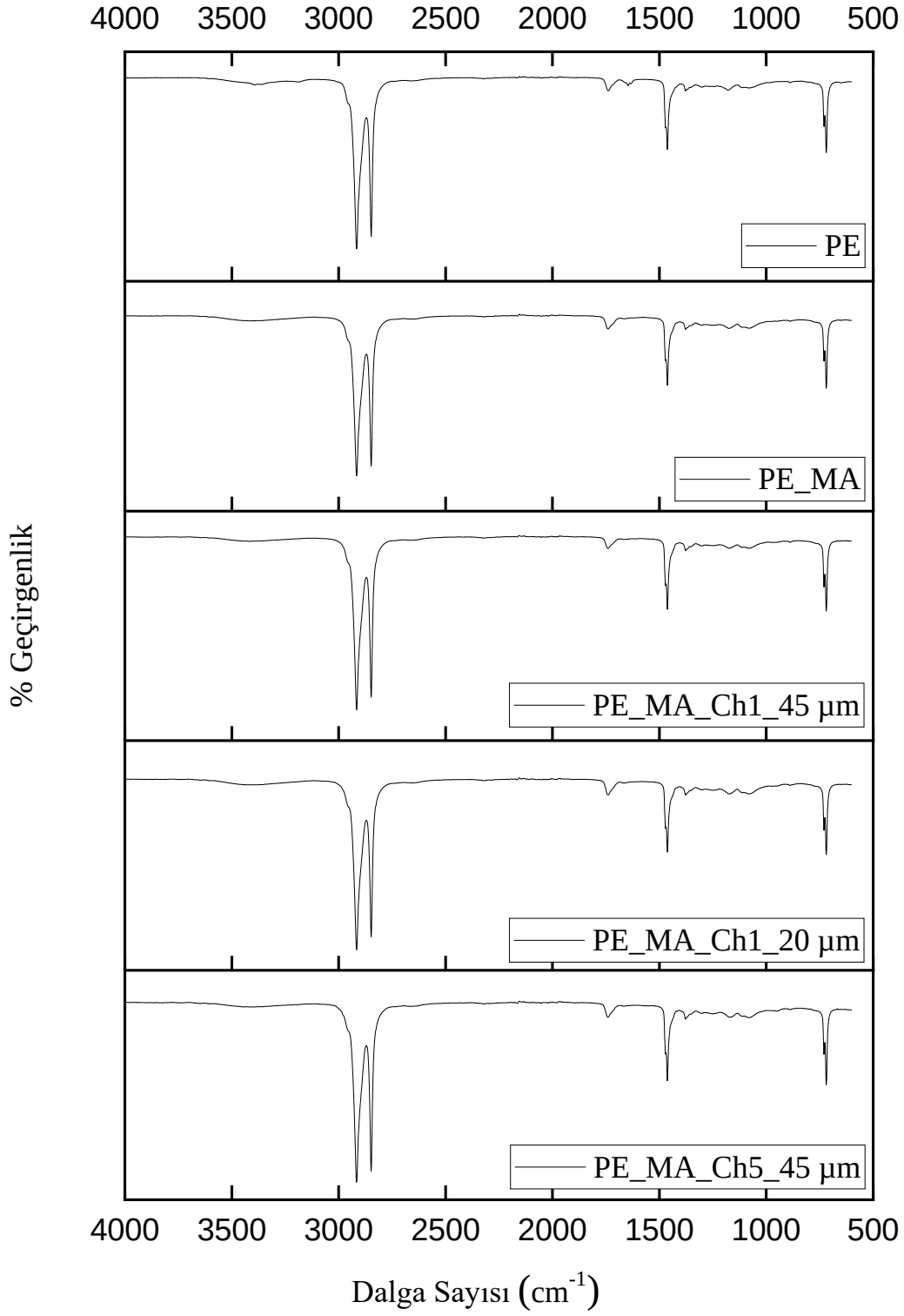
Numune	Statik Sürtünme Katsayısı (μ_s)	Kinetik Sürtünme Katsayısı (μ_k)
PE	4.63	4.57
PE_Ch1_45 µm	0.23	0.21
PE_Ch1_20 µm	0.27	0.27
PE_Ch5_45 µm	0.22	0.21
PE_MA	0.26	0.24
PE_MA_Ch1_45 µm	0.14	0.14
PE_MA_Ch1_20 µm	0.20	0.20
PE_MA_Ch5_45 µm	0.19	0.18
REF_1	0.32	0.33
REF_2	0.21	0.20

3.3.2 FTIR analizi

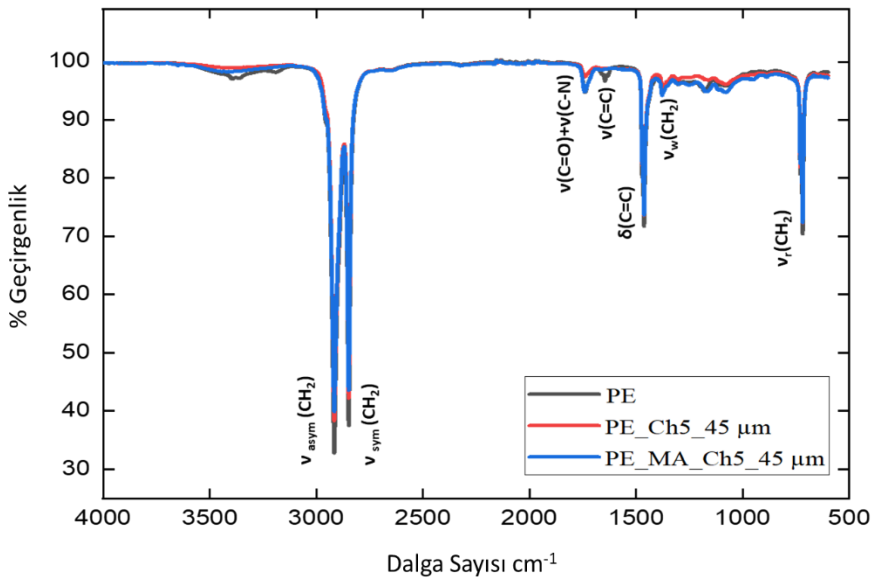
PE/kitosan, PE/MA/kitosan kompozit filmlerin sırasıyla FTIR spektrumları Şekil 3.4 ve Şekil 3.5' te gösterilmiştir. Ayrıca, PE, PE_Ch5_45 µm ve PE_MA_Ch5_45 µm filmlerine ait karşılaştırmalı FTIR spektrumu da Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Polietilene ait karakteristik asimetrik ve simetrik C-H gerilme titreşimleri sırasıyla 2916 cm^{-1} ve 2848 cm^{-1}' de görülmektedir. PE miktarında azalma oldukça C-H titreşimlerinin şiddetinde de azalma gözlenmiştir. 1740 cm^{-1}' de gözlenen simetrik major karbonil (C=O) ve minör C-N gerilme titreşiminden kaynaklanan band yapıdaki kitosan ve maleik anhidrit varlığını kanıtlamaktadır. 1646 cm^{-1} C=C gerilme titreşimi, 1463 cm^{-1} C-H eğilme titreşimi, 1377 cm^{-1} $-CH_2$ dalgalanma titreşimi, 730 cm^{-1} $-CH_2$ sallanma titreşimini göstermektedir. Yeni bir fonksiyonel grup oluşumu gözlenmemiştir.



Şekil 3.4 PE, PE_Ch1_45 µm, PE_Ch1_20 µm, PE_Ch5_45 µm filmlerinin FTIR spektrumu.



Şekil 3.5 PE, PE_MA, PE_MA_Ch1_45 µm, PE_MA_Ch1_20 µm, PE_MA_Ch5_45 µm filmlerinin FTIR spektrumu.



Şekil 3.6 PE, PE_Ch5_45 µm, PE_MA_Ch5_45 µm filmlerinin FTIR spektrumu.

Şekil 3.7 ve Şekil 3.8' de nitroselüloz bağlayıcısının içerisinde disperse edilmiş sarı ve mavi pigmentler içeren mürekkeplerin, PE_Ch5_45µm ve PE_MA_Ch5_45µm ambalaj filmlerine uygulanmış baskıların FTIR spektrumları verilmiştir. Her iki spektrumda da nitril grubuna (C-N) bağlı hidroksil grupları (-OH) gerilmesi , 3650-3100 cm^{-1} bölgesinde geniş bir bant şeklinde gözlenmiştir. Aynı şekilde, polietilene ait karakteristik asimetrik ve simetrik C-H gerilme titreşimleri sırasıyla 2936 cm^{-1} ve 2848 cm^{-1}' de görülmektedir. 1740 cm^{-1}' de gözlenen simetrik major karbonil (C=O) ve minör nitril (C-N) gerilme titreşiminden kaynaklanan band yapıdaki kitosan ve maleik anhidrit varlığını desteklemektedir. Nitroselüloz bağlayıcıdan kaynaklı glikopiranoz halkasındaki $-CH_2$ gruplarına bağlı $-NO_2$ gerilme titreşimi ve nitrat grubu (N-O) titreşimlerinden kaynaklanan bandlar sırasıyla 1646 cm^{-1} ve 845 cm^{-1}' de gözlenmiştir [45]. Ayrıca 1259 cm^{-1} civarında C-N gerilme, 1055 cm^{-1} - 1076 cm^{-1} arasında ise C-O gerilme bantları vardır. Nitroselülozun FTIR analizine ait benzer bulgular Pourmortazavi ve Germinario tarafından da elde edilmiştir [46,47].

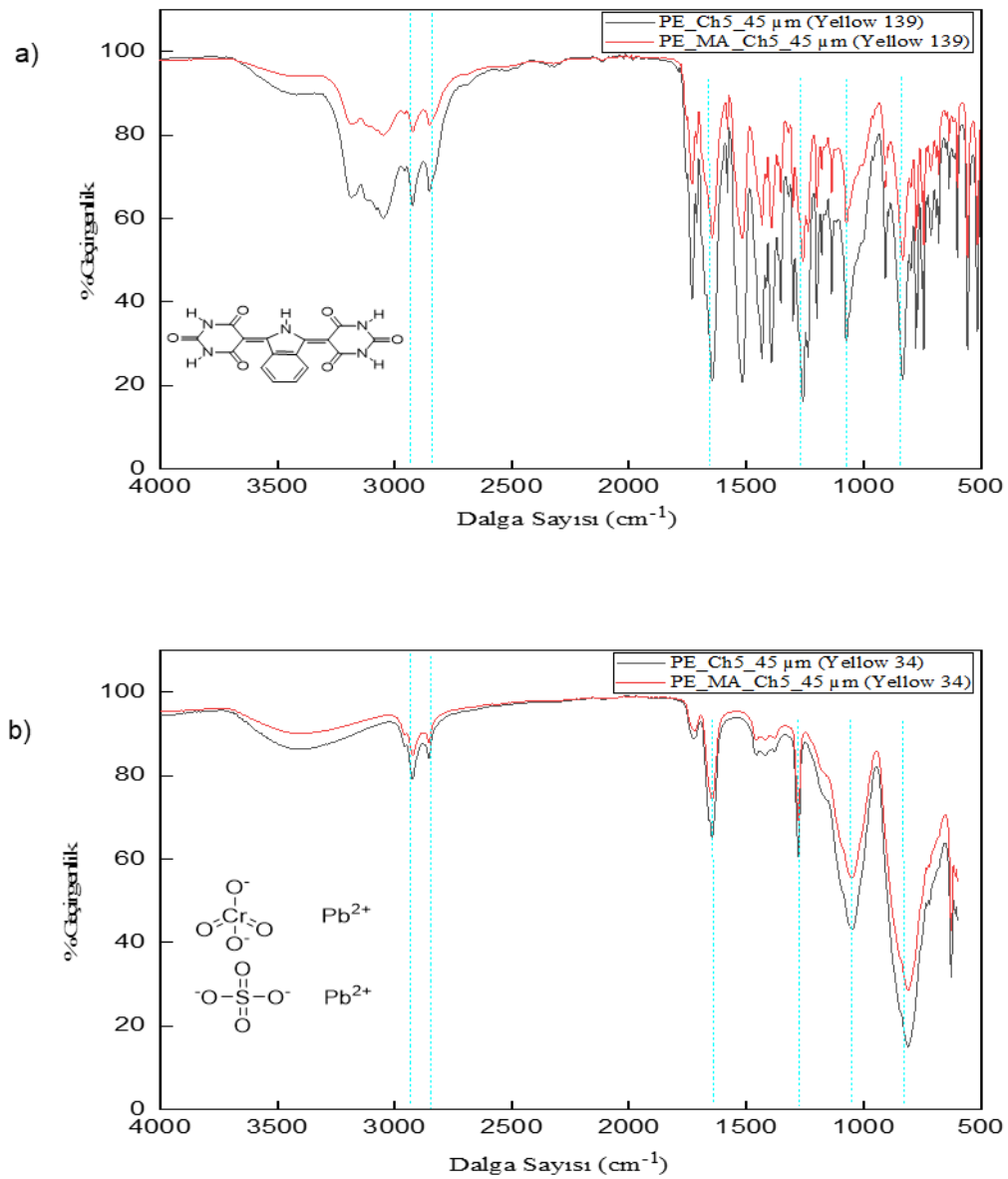
Şekil 3.7a' da gösterilen Yellow 139 pigmenti uygulanmış PE/Ch biyokompozit filmlere ait FTIR spektrumunu incelediğimizde; 3180-3045 cm^{-1}' de amine (N-H) bağı, 1740 cm^{-1}' de güçlü karbonil (C=O) bağı, 1393 cm^{-1}' de aromatik alken (C=C) bağı, 676 cm^{-1}' de alken (=CH-) bağı gözlemlenmiştir. Benzer spektrumların bazıları

Alain' nin çalışmalarında da raporlanmıştır [48]. Şekil 3.7b' de gösterilen Yellow 34' ün yapısında ise kurşun kromat ve kurşun sülfat bulunmaktadır. Sülfat grubunun 1050-1250 cm^{-1}, 100 cm^{-1}, 500-700 cm^{-1} ve 400-500 cm^{-1}' de titreşimlerinin olduğu bilinmektedir [49]. Bu spektrumlar Yellow 34' e ait FTIR analizlerinde bulunmaktadır. 1178 cm^{-1}' de gözlenen pik ise kurşun varlığını ve 630 cm^{-1}'deki pik ise Cr=O bağlarını gösterir [50]. Yellow 139 aromatik halkalı ve yapısında C=O ve N-H bağlarına sahip olduğundan Yellow 34 ile karşılaştırıldığında bu bant titreşimlerinde artış gözlenmiştir.

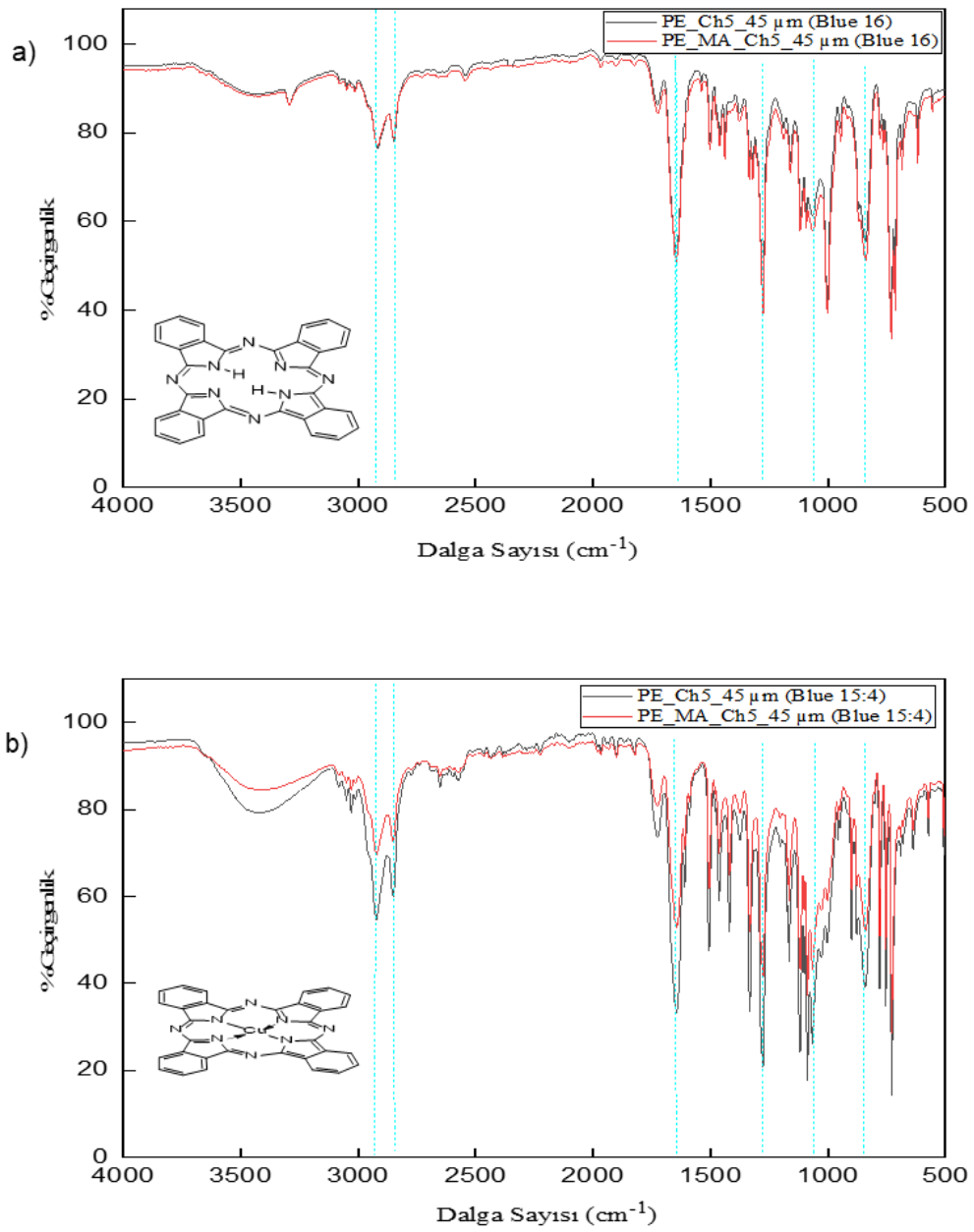
Tez çalışmasında kullanılan mavi pigmentler (ftalosiyaninler) Blue 16 ve Blue 15.4, yapı olarak birbirine benzemektedir. Blue 15.4'ün tek farkı bakır içermesidir. Cu-N bağlarının 500 cm^{-1} altında görüldüğünden dolayı çalışmalarımızda bu bağlar incelenememiştir [51]. Şekil 3.8' de gösterilen Blue 16 ve Blue 15.4 pigmentleri ile mürekkep baskı uygulanmış biyokompozit filmlere ait FTIR spektrumları verilmiştir

Ftalosiyanindeki aromatik C-H gerilme bandları 3031 –2930cm^{-1}' de görülmektedir, 1641 cm^{-1} ise C=C makrosiklik halka deformasyonu, 1511 cm^{-1} C=N bağı, 1333 cm^{-1}'de izoindol yapısındaki C-C gerilmesi, fenil'in düzlem içi C-H bağı deformasyonu 1089 cm^{-1}'de ve düzlem dışı deformasyonu 722 cm^{-1}' de görülmektedir. Diğer bağlar ise 1282 cm^{-1} , 1172 cm^{-1} ve 1118 cm^{-1}' deki izoindol'ün C-N bağını yansıtmaktadır. Benzer bulgular Topuz tarafından da elde edilmiştir [52].

Daha önce yapılan bilimsel çalışmalarda mavi pigmentlerin 1174 cm^{-1}, 1100 cm^{-1}, 877 cm^{-1}, 781 cm^{-1} ve 729 cm^{-1}'de polimorfik spektrumlarının olduğu raporlanmıştır [53]. Blue 15.4 pigmentli baskının Blue 16' dan farklı spektrumları 1118 cm^{-1}, 898 cm^{-1}, 877 cm^{-1}, 782 cm^{-1}, 728 cm^{-1} olarak elde edilmiştir [53]. Mavi pigmentli baskıların FTIR spektrumları, literatürde yer alan bilgilerle örtüşmektedir.



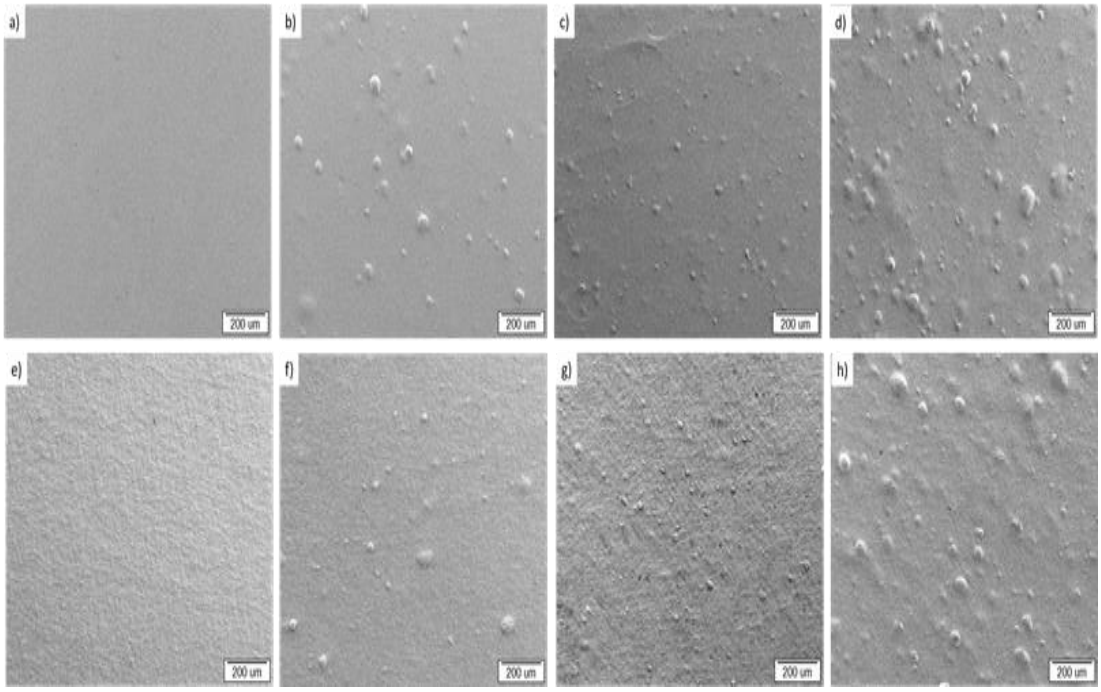
Şekil 3.7 PE_Ch5_45 µm ve PE_MA_Ch5_45 µm filmlerine uygulanmış Yellow 139, Yellow 34 pigmentli mürekkep baskılarının FTIR spektrumu.



Şekil 3.8 PE_Ch5_45 µm ve PE_MA_Ch5_45 µm filmlerine uygulanmış Blue 16, Blue 15:4 pigmentli mürekkep baskılarının FTIR spektrumu.

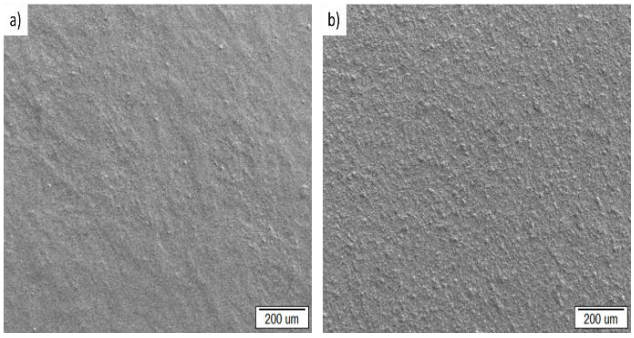
3.3.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Öğütme sonrasında kitosana ait 100 X büyütmede alınan SEM görüntülerinde partikül boyutlarının düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 3.2). Öğütülmüş kitosanlar ile formüle edilen ambalaj filmleri de incelendiğinde kitosan miktarının artması ile filmdeki partikül yoğunluğunun arttığı (Şekil 3.9b-f & Şekil 3.9d-h) ve düşük partikül içeren kitosanlı filmlerin (Şekil 3.9c & Şekil 3.9g) yüksek partikül içeren filmlere (Şekil 3.9b & Şekil 3.9f) göre daha homojen dağılım gösterdiği SEM görüntülerinden elde edilmiştir.

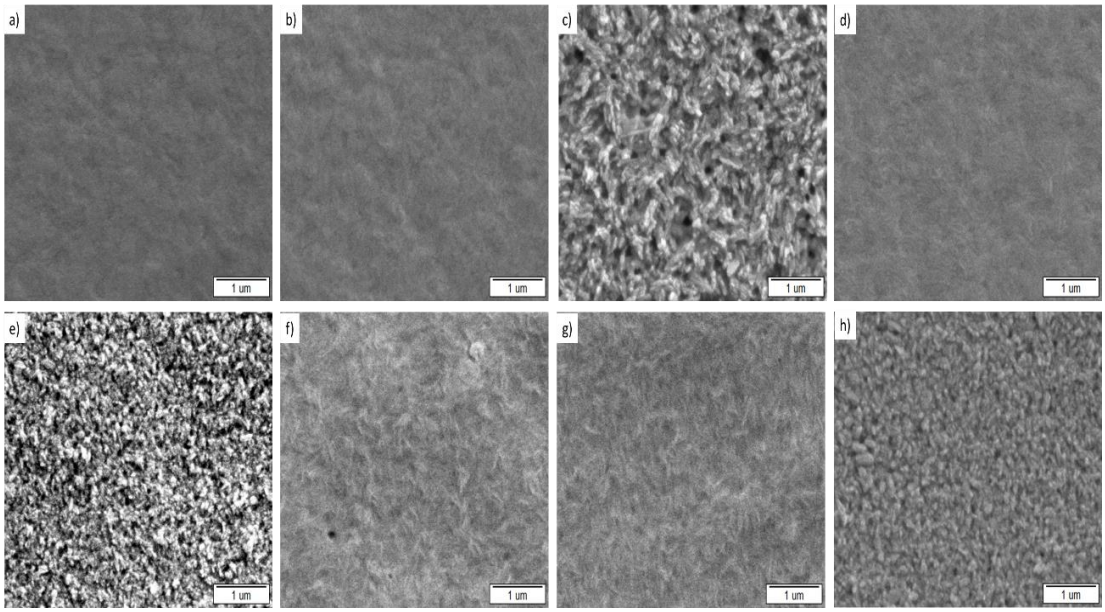


Şekil 3.9 a) PE, b) PE_Ch1_45 µm, c) PE_Ch1_20 µm, d) PE_Ch5_45 µm, e) PE_MA, f) PE_MA_Ch1_45 µm, g) PE_MA_Ch1_20 µm, h) PE_MA_Ch5_45 µm filmlerinin SEM görüntüleri.

REF_1 ve REF_2 ambalaj filmlerine ait SEM görüntüsü Şekil 3.10' da verilmiştir. 100 X büyütmede alınan SEM görüntüleri incelediğinde ambalaj filmlerinin yapısında katkı maddelerinin olduğu ve bu katkılamaların yapıda pürüzlülük oluşturduğu söylenilebilir.



Şekil 3.10 a) REF_1 ve b) REF_2 numunelerinin SEM görüntüsü.



Şekil 3.11 PE_Ch5_45 µm filmine uygulanmış a) Yellow 139, b) Yellow 34, c) Blue 16, d) Blue 15:4; PE_MA_Ch5_45 µm filmine uygulanmış e) Yellow 139, f) Yellow 34, g) Blue 16, h) Blue 15:4 pigmentli mürekkep baskılarının SEM görüntüsü.

Şekil 3.11' de mürekkepli filmlerin 25000 X büyütmede alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Genel olarak her iki filme uygulanan mürekkep dağılımları benzer morfolojik özellikler göstermektedir. Blue 16 pigmenti maleik anhidrit içeren filmde daha homojen dağılırken, Yellow 139 ve Blue15.4 pigmentleri maleik anhidrit içermeyen filmde daha homojen dağıldığı söylenebilir. Ayrıca, maleik anhidrit içeren filmlere uygulanan mürekkeplerde mikroyapılar daha belirgindir. Tablo 3.3' te mürekkep uygulanmış PE_Ch5_45 µm filmine ait EDX analizinden elde edilen atomik bileşimler verilmiştir. Blue 16 ve Yellow 139 pigmentlerinin olduğu filmler organik yapıda olduğu EDX analizleri sonucunda da elde edilmiştir. Blue 15.4' ün kimyasal yapısında bulunan Cu elementi ve Yellow 34' de bulunan Pb ve Cr elementleri de EDX analizi ile doğrulanmıştır.

Tablo 3.3 Mürekkep baskılı PE_Ch5_45 µm filmlerin (EDX) enerji yayılımlı X-ışını analizi.

Element	Blue 15.4 Atomik (%)	Blue 16 Atomik (%)	Yellow 34 Atomik (%)	Yellow 139 Atomik (%)
Karbon (C)	58,00	58,60	22,15	49,42
Oksijen (O)	19,87	22,28	56,17	34,12
Azot (N)	19,79	19,12	0.39	16,46
Bakır (Cu)	2,34	-	-	-
Kurşun (Pb)	-	-	8,47	-
Krom (Cr)	-	-	9,94	-
Silisyum (Si)	-	-	1,65	-
Kükürt (S)	-	-	1,23	-

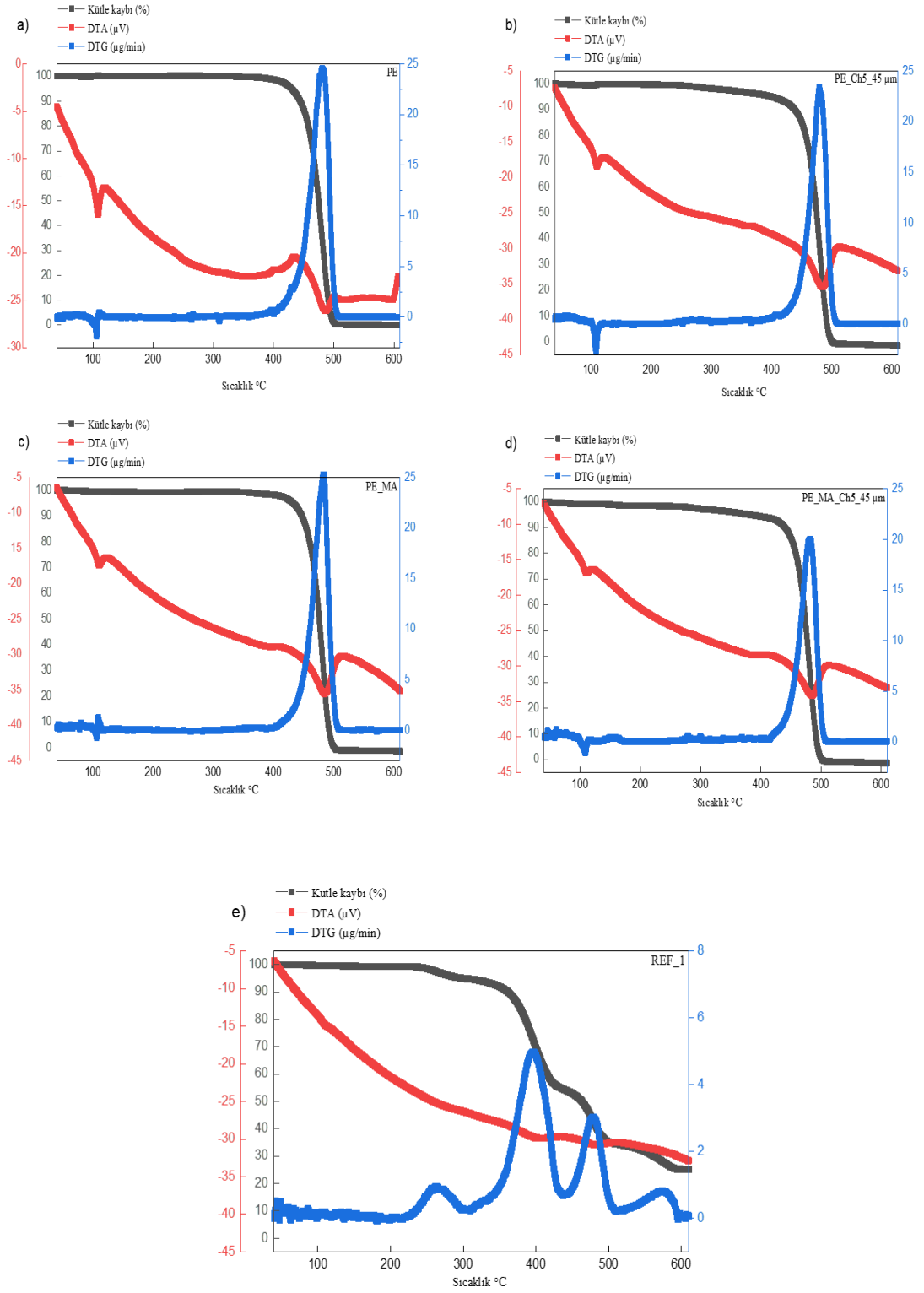
3.3.4 Termal analiz

3.3.4.1 Termogravimetrik analiz (TGA)

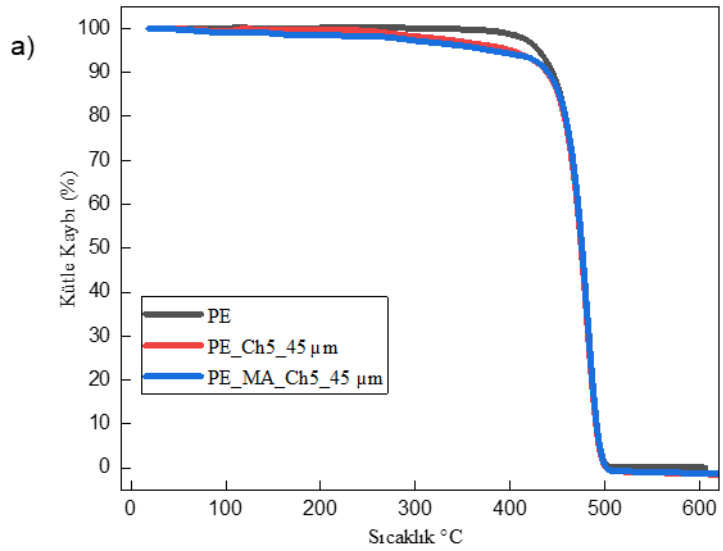
TGA termogramları ile

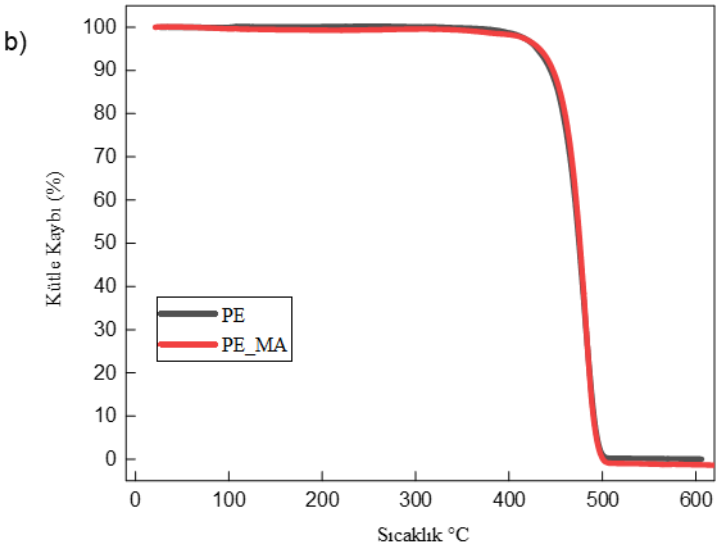
- Ambalaj filmlerinin yapısı,
- Polietilene kitosan ve maleik anhidrit modifiye edilmiş polietilen eklendikçe termal geçişleri ve kararlılığı nasıl etkilediği,
- Ambalaj filmlerinin kütle kaybının sıcaklıkla değişimi incelenmiştir.

Biyokompozit filmlerin TGA termogramları ve DTA eğrileri Şekil 3.12' de verilmiştir.



Şekil 3.12 a) PE, b) PE_Ch5_45µm, c) PE_MA, d) PE_MA_Ch5_45 µm ve e) REF_1 filmlerinin TGA termogramları ve DTA eğrileri.





Şekil 3.13 a) PE, PE_Ch5_45µm, PE_MA_Ch5_45 µm ve b) PE, PE_MA filmlerinin termal bozunma eğrisi.

Kitosan içeren (PE_Ch5_45µm ve PE_MA_Ch5_45 µm) ve içermeyen formüllerin (PE ve PE_MA) termogramları karşılaştırıldığında eğrilerde farlılık olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.13). PE filme kıyasla (~340 ºC) kitosan içeren formüllerin daha düşük sıcaklıklarda (~230 ºC) bozunmaya başladığı Şekil 3.13a' da görülmektedir. 415 ºC' de PE filmdeki bağıl su kaybı %2 iken, kitosan içeren filmlerdeki su kaybı %6 civarındadır. Bu durumda kitosan içeren biyokompozit

filmlerin termal kararlılığının saf PE filme göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Kitosan içeren kompozit filmlerin bozunma sıcaklığı başlangıcının saf polietilen filme göre daha düşük olduğu literatürde de verilmiştir [13]. Genel olarak maleik anhidrit katkısının filmin termal davranışını etkilemediği söylenebilir. PE_Ch5_45µm ambalaj filminin kalan kütle miktarı 275 ºC' de %98,70 iken, aynı sıcaklıkta PE_MA_Ch5_45 µm ambalaj filminin kalan kütle miktarı %97,90' dır.

3.3.4.2 Diferansiyal termal analiz (DTA)

DTA termal bir teknik olup bu teknik ile ısı etkisine bağlı meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler incelenmektedir. Polimerler, sıcaklığa ve zamana bağlı olarak belli bir hızda ısıtılır ve kayıt altına alınır. Elde edilen bilgiler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

<u>Endotermik</u>

- Dehidrasyon
- Dekompozisyon
- Ergime
- Buharlaşma
- Süblimasyon

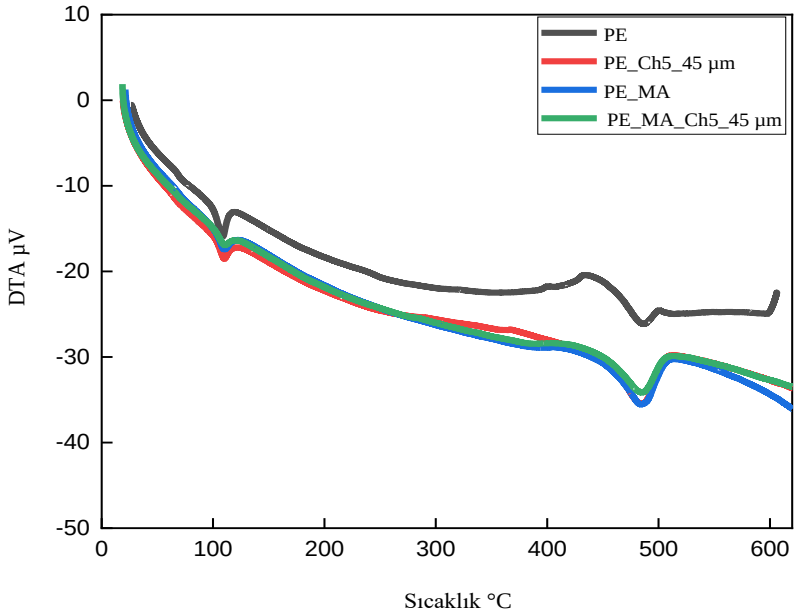
<u>Ekzotermik</u>

- Amorflaşma
- Amorf halden kristalleşme
- Katılaşma
- Kristal yapıdan yeni bir kristal yapı oluşumu

Tablo 3.4' de biyokompozit ambalaj filmlerinin 350 ºC, 400 ºC, 500 ºC ve 600 ºC' de termal bozunma sonrası kalan kütle miktarları yüzdece verilmiştir. En yüksek sıcaklık olan 600 ºC' de REF_1 numunesinde %25,21 miktarında kütle kaldığı gözlemlenmiştir. Referans numune yapısının PLA bazlı olup bu oranlarda kütlenin kalması da yapısında inorganik katkı maddelerinin olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.4 Biyokompozit filmlerin termal bozunma değerleri.

Biyokompozit filmler	Belirtilen sıcaklıklarda kalan kütle miktarları (%)			
	350 ºC	400 ºC	500 ºC	600 ºC
PE	99,83	98,7	1,07	0,05
PE_Ch5_45µm	96,97	95,07	0,30	-1,37
PE_MA	99,28	98,23	0,18	-1,27
PE_MA_Ch5_45 µm	96,05	94,26	0,53	-1,27
REF_1	91,92	69,69	35,00	25,21



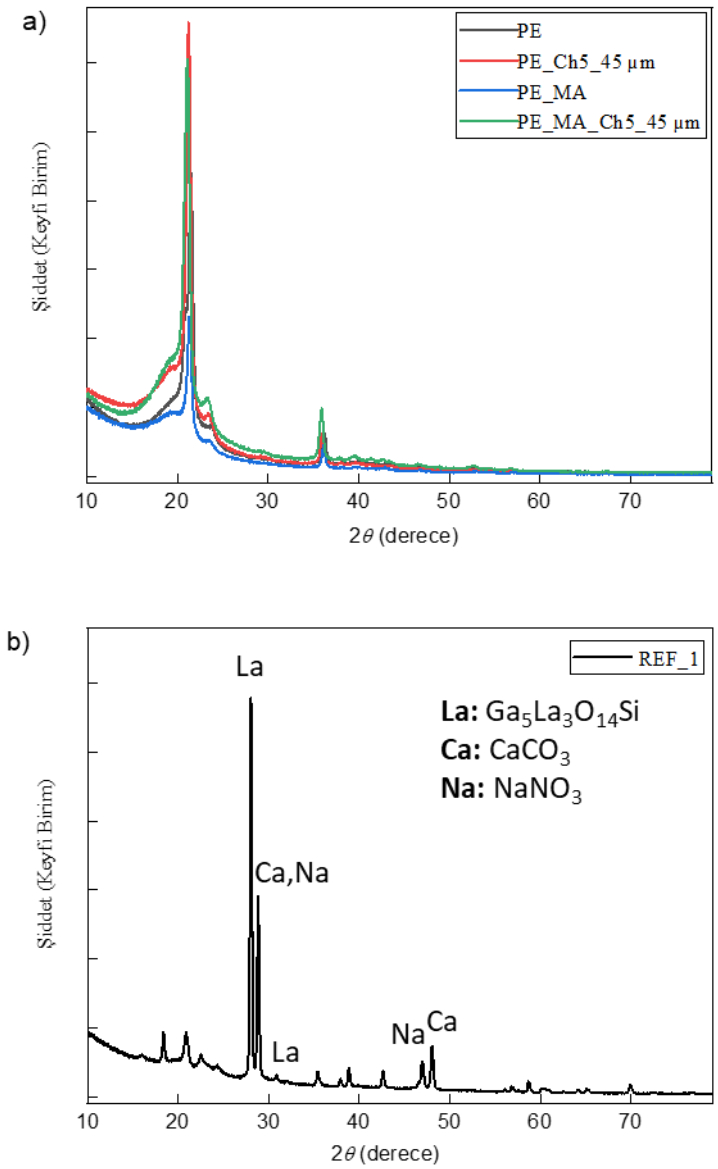
Şekil 3.14 PE, PE_Ch5_45µm, PE_MA, PE_MA_Ch5_45 µm filmlerinin DTA grafiği.

Şekil 3.12, 3.13 ve 3.14' de verilen TGA/DTA grafiklerine göre biyokompozit filmler birden fazla basamakta bozunmaya uğrar. PE içerikli ambalaj filmleri, birinci basamak olan 100 ºC civarında bozunmaya başlayarak burada suyun uzaklaşması gerçekleşir. 485 ºC' de ikinci bozunma basamağı olup %80' lik kütle kaybı olmuştur. Son bozunma basamağı yaklaşık 500 ºC' de, kütle kaybının %100 olduğu görülmektedir.

3.3.5 X-ışını kırınım (XRD) analizi

Şekil 3.15a' daki numunelerin XRD grafiğinde, 21.35º' de oldukça keskin bir tepe noktası ve 23.30º' da ise zayıf bir geniş tepe noktası görülmüştür. Bu kırınım sinyalleri ortorombik (110) ve (200) düzlemlerinden gelen yansımalardan kaynaklanmaktadır. Bu baskın zirve ve küçük zayıf geniş sinyaller polietilenin kristalin ve amorf bölgelerinden açığa çıkmaktadır. Elde edilen değerler saf düşük yoğunluklu polietilen için literatürde bulunanlarla uyumludur [54,55]. Kitosanın karakteristik XRD sinyalleri yaklaşık 10º ve 20º' de görülmektedir[54,56]. Bu iki sinyal kitosan yapısındaki kristal-I ve kristal-II ile ilişkilendirilmektedir. Geniş halo, moleküller arası hidrojenin bağını oluşturan OH ve NH_2 gruplarının varlığından dolayı amorf bir form içerdiğini gösterir. Bu moleküler dağılım sayesinde kristalin bölgelerin oluşumu için düzenlilik sağlanmış olur [57]. Kitosan içeren numunelere (PE_Ch5_45µm ve PE_MA_Ch5_45µm) ait 20º' deki sinyaller, kitosan içermeyen (PE ve PE_MA) numunelere göre daha geniş ve daha yüksek şiddetlidir (Şekil 3.15a). Böylelikle filmlerin yapısındaki kitosan varlığı da kanıtlanmıştır.

Şekil 3.15b' de ise piyasada biyobozunur olarak kullanılan PLA tabanlı REF_1 numunesine ait XRD deseninde 16.04º, 18.34º, 20.85º, 22.42º ve 24.34º açılarında PLA' ya ait sinyaller ve katkı maddelerinden kaynaklanan sinyaller gözlenmiştir. 2θ açısında PLA' ya ait 10-20º aralığında gözlenen özellikle 16º civarındaki sinyalin (020) düzleminden gelen yansımadan kaynaklandığı Mihai ve çalışma arkadaşları tarafından da belirtilmiştir [58,59].



Şekil 3.15 a) PE, PE_Ch5_45µm, PE_MA, PE_MA_Ch5_45µm ve b) REF_1 filmlerinin XRD grafiği.

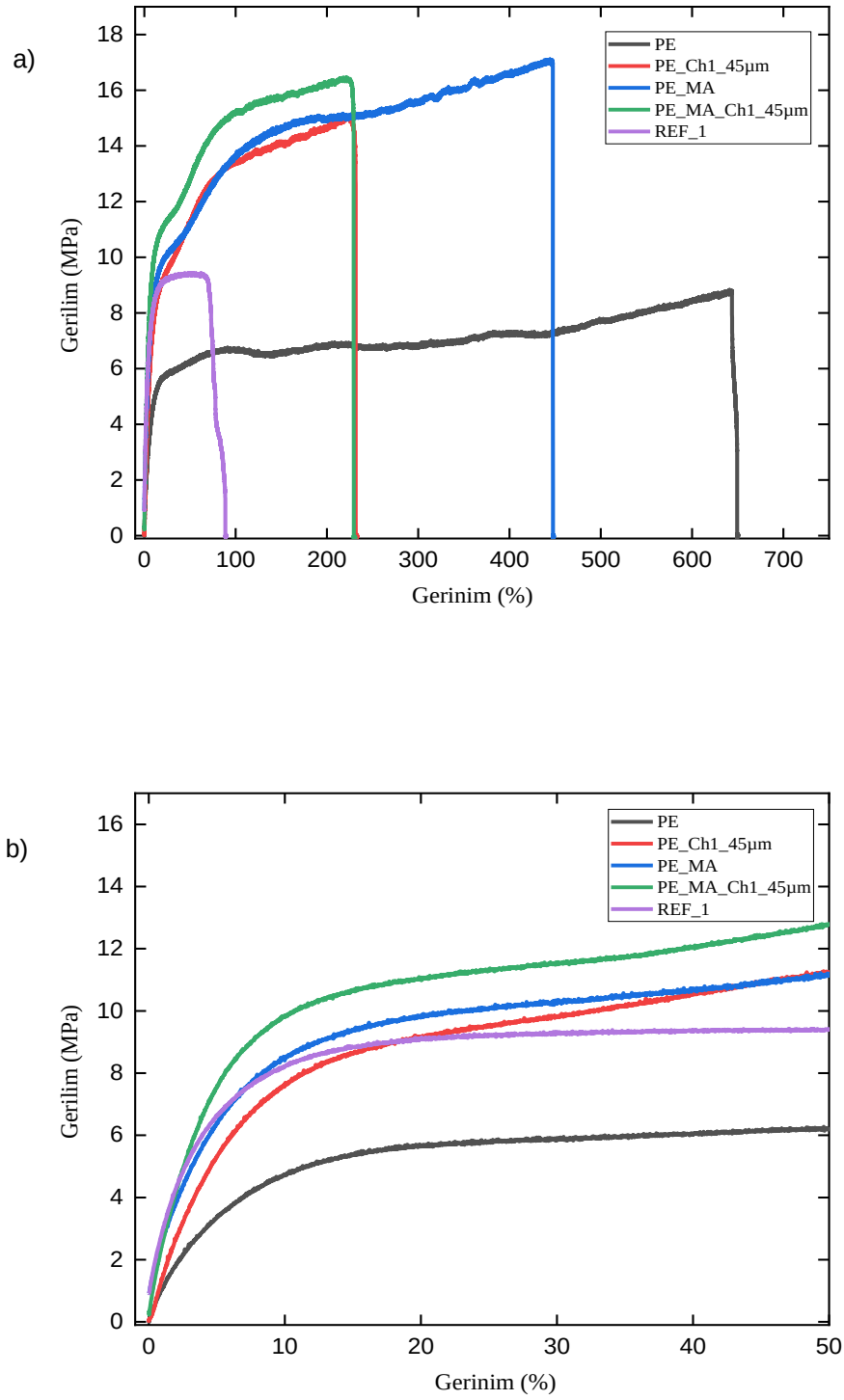
Tablo 3.5 REF_1 numunesine ait XRD referans numaraları ve kimyasal içeriği.

Referans Kodu	Kimyasal Bileşeni	Skalası	Kimyasal Yapısı
98-024-6247	Langasit	0.678	$Ga_5La_3O_{14}Si$
98-006-4870	Sodyum nitrat	0.328	$NaNO_3$
98-017-2232	Kalsit	0.179	$CaCO_3$

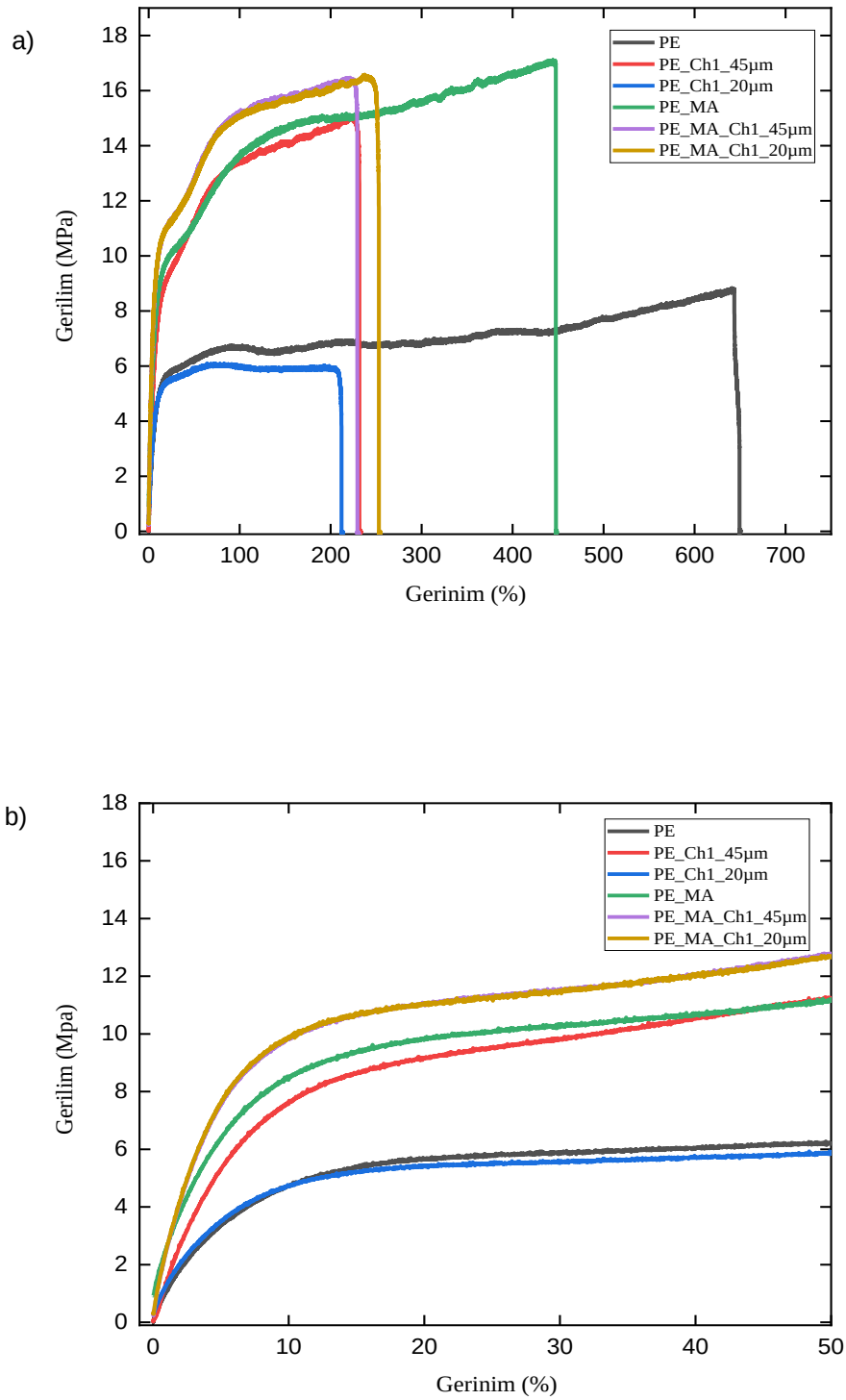
REF_1 numunesine ait XRD analizinde miktarsal olarak en fazla elde edilen kimyasallar Tablo 3.5' te verilmiştir. Skala değerlerini incelediğimizde en fazla langasit, sodyum nitrat ve kalsit olduğu gözlemlenmiştir. TGA termogramları ve DTA eğrilerinden REF_1 numunesinin 600 ºC' de ki kütle kaybına bakıldığında polimerde inorganik yapıların olduğu tahmin edilmişti, XRD analizi sonucunda ise bu inorganik maddeler tanımlanmıştır.

3.3.6 Mekanik analiz- Çekme testi

PE, PE_Ch1_45µm, PE_Ch1_20µm, PE_MA, PE_MA_Ch1_45µm, PE_MA_Ch1_20µm ve REF_1 ambalaj filmlerine ait gerilim-gerinim eğrileri Şekil 3.16 ve Şekil 3.17' de verilmiştir.



Şekil 3.16 a) PE, PE_Ch1_45µm, PE_MA, PE_MA_Ch1_45µm ve REF_1 ambalaj filmlerinin gerilim-gerinim eğrisi, b) filmlere ait düşük aralık gerilim-gerinim eğrisi.



Şekil 3.17 a) PE, PE_Ch1_45µm, PE_Ch1_20µm, PE_MA, PE_MA_Ch1_45µm ve PE_MA_Ch1_20µm ambalaj filmlerinin gerilim-gerinim eğrisi, b) filmlere ait düşük aralık gerilim-gerinim eğrisi.

Genel olarak biyokompozit filmlerin, saf PE ambalaj filmine göre şekil değiştirme direncinin daha yüksek olduğu Şekil 3.16.b ve Şekil 3.17.b' de görülmektedir. Filmlerin elastitise modülü, maksimum dayanım, kopma uzaması, akma dayanımı değerleri tablolarda detaylı olarak verilmiştir. Biyokompozit filmlerin çekme testi sonuçları Tablo 3.6' da verilmiştir.

Tablo 3.6 Biyokompozit filmlerin çekme testi sonuçları.

Adlandırma	Elastisite Modülü (MPa)	Maksimum Dayanım (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Akma Dayanımı (MPa)
PE	70,52±3,35	8,78±0,08	667,23±25,09	5,04±0,59
PE_Ch1_45 µm	120,86±7,17	15,32±0,75	242,37±47,69	6,72±0,13
PE_Ch1_20 µm	79,54±4,69	6,60±0,83	227,69±21,94	4,92±0,40
PE_Ch5_45 µm	61,72±12,50	8,55±0,33	292,36±47,03	4,14±0,05
PE_MA	116,12±5,68	17,22±0,10	493,26±39,51	8,75±0,92
PE_MA_Ch1_45 µm	161,08±10,62	16,15±0,60	211,15±17,51	8,40±0,28
PE_MA_Ch1_20 µm	163,89±4,99	16,90±0,45	284,23±43,99	8,43±0,22
PE_MA_Ch5_45 µm	126,07±5,84	13,31±0,05	205,66±12,51	7,59±0,12
REF_1	193,07±15,80	9,58±0,18	72,65±23,18	7,02±0,06

Tablo 3.7 PE ve 45 µm kitosan katkılı filmlerin çekme testi sonuçları.

Adlandırma	Elastisite Modülü (MPa)	Maksimum Dayanım (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Akma Dayanımı (MPa)
PE	70,52±3,35	8,78±0,08	667,23±25,09	5,04±0,59
PE_Ch1_45 µm	120,86±7,17	15,32±0,75	242,37±47,69	6,72±0,13
PE_Ch5_45 µm	61,72±12,50	8,55±0,33	292,36±47,03	4,14±0,05

Mekanik özelliklerin belirlenmesi amacıyla yapılan çekme testleri sonucunda; saf PE ambalaj filminin elastisite modülü değeri 70,52 MPa' dır ve bu filmin yapısına %1 miktarında 45µm partikül büyüklüğünde kitosan eklendiğinde elastisite modülü 120,86 MPa olurken, %5 miktarında aynı partikül büyüklüğünde kitosan eklendiğinde ise 61,72 MPa değerinde olduğu gözlemlenmiştir (Tablo 3.7). Filmlerin maksimum dayanım ve akma dayanımı değerlerine bakıldığında %1 45µm kitosan içeren filmin saf PE'ye göre daha yüksek değerlerde olduğu görülmüştür. %5 45µm kitosan katkılı polietilen filmin elastisite modülü, maksimum dayanım ve akma dayanımı %1 45µm kitosan katkılı polietilene göre daha düşüktür. Filmlerin maksimum dayanım özellikleri, polimerin yanı sıra karıştırma, vida tipi/ sayısı, işleme sıcaklığı/hızı/süresi, üfleme ve soğutma sırasındaki değişkenlerden etkilendiği bilinmektedir [60]. Benzer sonuçlar Ressha ve arkadaşları tarafından da bulunmuş olup kitosan miktarının artması ile maksimum dayanım ve elastisite değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir [61]. Kitosan miktarının %1' den %5'e çıkması ile maksimum dayanım ve elastisite de gözlemlenen azalış kitosanın polimer yapısında düzensiz dağılımından kaynaklanabileceği öngörülmektedir. Kitosan karışımları malzemelere kuvvet uygulanması ile fazlar arasındaki bileşenler arasında yapışma kaybı gözlemlenir ve matris liflerinin açılmasına bağlı gözenekler oluşur [60]. Bu durum kitosanın (partikül dolgu maddesi) LDPE ile karışmamasından kaynaklanmaktadır [61].

Tablo 3.8 PE_MA ve 45 µm kitosan katkılı filmlerin çekme testi sonuçları.

Adlandırma	Elastisite Modülü (MPa)	Maksimum Dayanım (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Akma Dayanımı (MPa)
PE_MA	116,12±5,68	17,22±0,10	493,26±39,51	8,75±0,92
PE_MA_Ch1_45 µm	161,08±10,62	16,15±0,60	211,15±17,51	8,40±0,28
PE_MA_Ch5_45 µm	126,07±5,84	13,31±0,05	205,66±12,51	7,59±0,12

%5 maleik anhidrit graft edilmiş PE (MA) polimerinin bulunduğu formüllere %1 ve %5 45µm kitosan ilave edildiğinde elastisite modülü yükselirken maksimum dayanım, kopma uzaması ve akma dayanımı özelliklerinde düşüş olduğu

gözlemlenmiştir (Tablo 3.8). Kitosan miktarı %1' den %5' e yükseldiğinde ise tüm parametrelerde düşüş olmuştur.

Tablo 3.9 Farklı partikül boyutunda kitosan içeren filmlerin çekme testi sonuçları.

Adlandırma	Elastisite Modülü (MPa)	Maksimum Dayanım (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Akma Dayanımı (MPa)
PE	70,52±3,35	8,78±0,08	667,23±25,09	5,04±0,59
PE_Ch1_45 µm	120,86±7,17	15,32±0,75	242,37±47,69	6,72±0,13
PE_Ch1_20 µm	79,54±4,69	6,60±0,83	227,69±21,94	4,92±0,40
PE_MA	116,12±5,68	17,22±0,10	493,26±39,51	8,75±0,92
PE_MA_Ch1_45 µm	161,08±10,62	16,15±0,60	211,15±17,51	8,40±0,28
PE_MA_Ch1_20 µm	163,89±4,99	16,90±0,45	284,23±43,99	8,43±0,22

PE ve PE_MA ambalaj filmine 20µm ve 45µm %1 miktarında kitosan eklendiğinde çekme testi sonuçları Tablo 3.9' da verilmiştir. PE_Ch1_45µm ve PE_Ch1_20µm ambalaj filmlerinin elastisite modülü, maksimum dayanım, akma dayanımı ve kopma uzaması incelendiğinde 20µm katkılı ambalaj filminin, 45µm katkılı filme göre daha düşük değerlere sahip olduğu gözlemlenmiştir. PE_MA ambalaj filmine 20µm ve 45µm %1 miktarında kitosan eklendiğinde ise daha düşük partiküle sahip kitosan katkılı ambalaj filminin (PE_MA_Ch1_20 µm) mekanik dayanım özelliklerinin düşmediği hatta bir miktar arttığı da görülmektedir.

Tablo 3.10 PE ve PE_MA filmlerinin çekme testi sonuçları.

Adlandırma	Elastisite Modülü (MPa)	Maksimum Dayanım (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Akma Dayanımı (MPa)
PE	70,52±3,35	8,78±0,08	667,23±25,09	5,04±0,59
PE_Ch1_45 µm	120,86±7,17	15,32±0,75	242,37±47,69	6,72±0,13
PE_Ch5_45 µm	61,72±12,50	8,55±0,33	292,36±47,03	4,14±0,05
PE_MA	116,12±5,68	17,22±0,10	493,26±39,51	8,75±0,92
PE_MA_Ch1_45 µm	161,08±10,62	16,15±0,60	211,15±17,51	8,40±0,28
PE_MA_Ch5_45 µm	126,07±5,84	13,31±0,05	205,66±12,51	7,59±0,12

PE_MA ve PE ambalaj filmlerinin mekanik özellikleri karşılaştırmaları Tablo 3.10' da verilmiştir. %1 kitosan katkılı PE_Ch1_45 µm ve PE_MA_Ch1_45 µm ambalaj filmleri incelendiğinde elastisite modülü, maksimum dayanım ve akma dayanımı değerlerinin maleik anhidritli filmlerde daha yüksek olduğu görülmektedir. Aynı parametreler %5 kitosan içeren PE_MA_Ch5_45 µm ve PE_Ch5_45 µm ambalaj filmlerinde de incelendiğinde maleik anhidritli ambalaj filmlerinin daha yüksek değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir. Uyumlaştırıcı olarak anhidrit modifiye edilmiş polietilen kullanıldığında, saf polietilene göre elastisite modülü ve maksimum dayanım değerlerinin yükseldiği Castillo tarafından da bildirilmiştir [13].

Tablo 3.11 Kitosan katkılı ve referans numune filmlerinin çekme testi sonuçları.

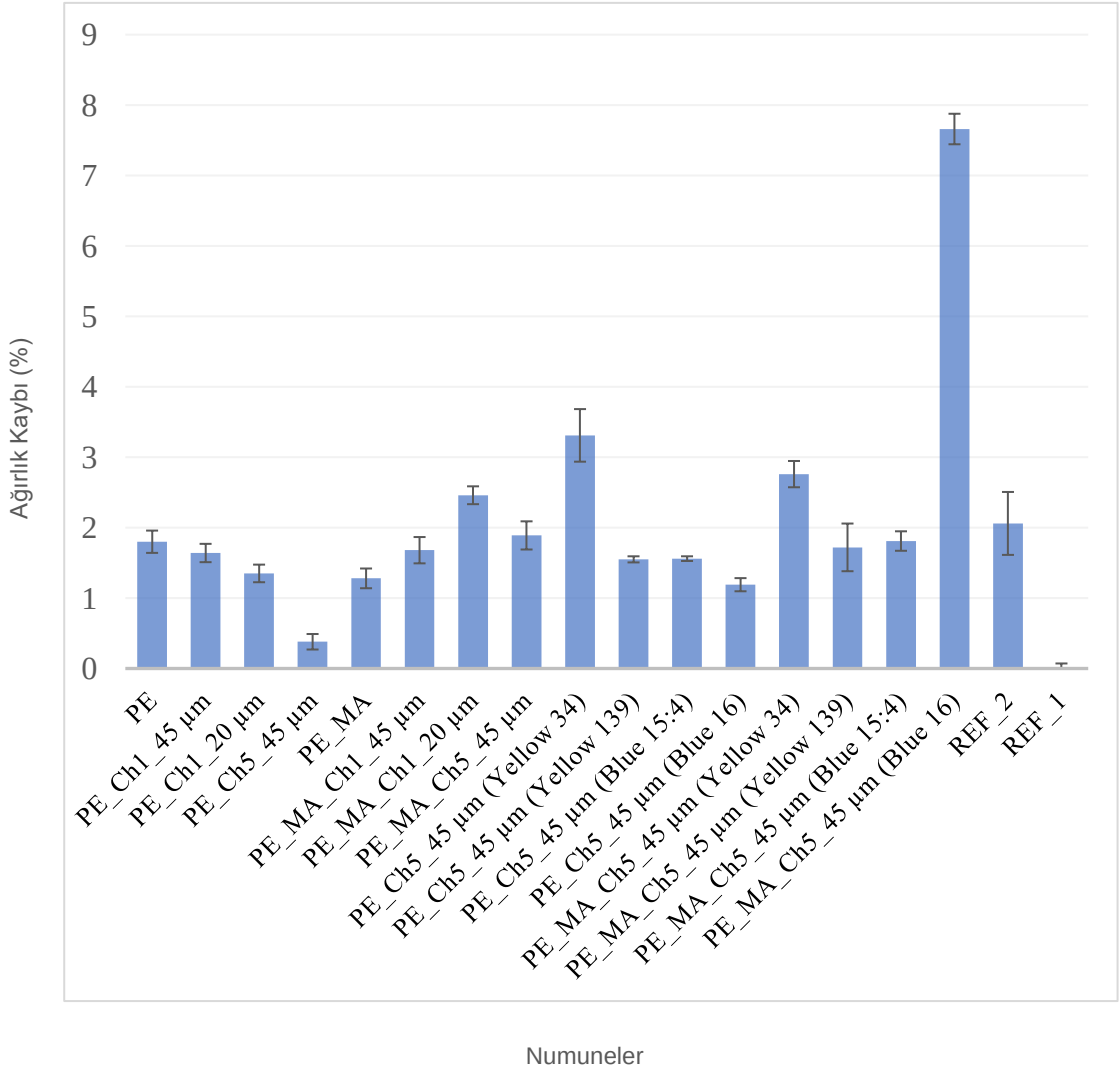
Adlandırma	Elastisite Modülü (MPa)	Maksimum Dayanım (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Akma Dayanımı (MPa)
PE_Ch1_45 µm	120,86±7,17	15,32±0,75	242,37±47,69	6,72±0,13
REF_1	193,07±15,80	9,58±0,18	72,65±23,18	7,02±0,06
PE_MA_Ch1_45 µm	161,08±10,62	16,15±0,60	211,15±17,51	8,40±0,28
REF_1	193,07±15,80	9,58±0,18	72,65±23,18	7,02±0,06

PLA tabanlı REF_1 ambalaj filminin elastisite modülü PE_Ch1_45µm ve PE_MA_Ch1_45µm ambalaj filmlerine göre daha yüksektir (Tablo 3.11). Maksimum dayanım ve kopma uzaması değerlerini incelediğimizde ise kitosan katkılı filmlerin daha yüksek olduğu görülmüştür. Referans numunesinin ve kitosan katkılı filmlerin akma dayanım değerleri birbirine oldukça yakındır.

3.3.7 Biyokompozit filmlerin biyobozunurluğunun incelenmesi

PE/kitosan filmlerin ve PLA tabanlı biyokompozit filmlerin toprakta bozunma deneyleri yapılmıştır. Topraktaki filmlerin 2 ay aralıklarla ağırlık kayıpları ölçülmüş ve değerleri Şekil 3.18 ve Tablo 3.12' de verilmiştir. Benzer ağırlık ölçümleri takibi literatürde de bulunmaktadır [15,35]. 10 ay boyunca biyobozunurluğu incelenen filmlerde sadece REF_2 filminde renk değişimi gözlemlenmiştir. Biyobozunurluk süreçleri için halen ağırlık kaybı izlemeleri devam etmektedir.

Kitosan miktarının artması ile filmlerin biyobozunurluğu arasında bir korelasyon saptanamamakla birlikte maleik anhidrit artışında biyobozunurluğunda kısmen arttığı söylenilebilir. Mürekkep içeren filmlerin, içermeyen filmlere göre daha fazla kütle kaybına uğradığı gözlemlenmiştir. Yellow 34 ve Blue 15.4 pigmentlerini içeren mürekkep uygulanmış filmlerin biyobozunurluğuna olumsuz bir şekilde etki etmemiştir fakat mürekkepli filmlerin toprak içerisinde zamanla mürekkep dökülmesinin yaşandığı da fark edilmiştir.



Şekil 3.18 Filmlerin 10. ay sonundaki ağırlık kaybı yüzdeleri.

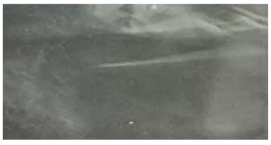
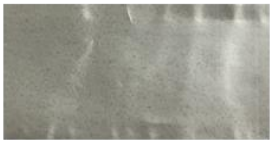
Tablo 3.12 Filmlerin biyobozunurluğu için toprağa gömme testleri tartım sonuçları.

Numuneler	1. Tartım, g (Başlangıç)	2. Tartım, g (2. Ay)	3. Tartım, g (4. Ay)	4. Tartım, g (6. Ay)	5. Tartım, g (8. Ay)	6. Tartım, g (10. Ay)	Ağırlık Kaybı (%)
PE	0,0167±0,0015	0,0167±0,0016	0,0166±0,0016	0,0166±0,0013	0,0159±0,0021	0,0164±0,0014	1,80
PE_Ch1_45 µm	0,0244±0,0008	0,0237±0,0014	0,0234±0,0011	0,0234±0,0012	0,0241±0,0016	0,0240±0,0017	1,64
PE_Ch1_20 µm	0,0223±0,0014	0,0221±0,0012	0,0220±0,0011	0,0220±0,0012	0,0220±0,0012	0,0220±0,0014	1,35
PE_Ch5_45 µm	0,0260±0,0011	0,0258±0,0013	0,0253±0,0010	0,0255±0,0013	0,0257±0,0011	0,0259±0,0008	0,38
PE_MA	0,0235±0,0016	0,0229±0,0016	0,0217±0,0012	0,0220±0,0009	0,0233±0,0016	0,0232±0,0015	1,28
PE_MA_Ch1_45 µm	0,0238±0,0014	0,0234±0,0020	0,0229±0,0019	0,0230±0,0022	0,0232±0,0018	0,0234±0,0019	1,68
PE_MA_Ch1_20 µm	0,0244±0,0011	0,0242±0,0011	0,0221±0,0011	0,0230±0,0027	0,0242±0,0006	0,0238±0,0010	2,46
PE_MA_Ch5_45 µm	0,0265±0,0019	0,0266±0,0018	0,0260±0,0025	0,0265±0,0022	0,0259±0,0018	0,0260±0,0018	1,89
PE_Ch5_45 µm (Yellow 34)	0,0302±0,0037	0,0294±0,0040	0,0287±0,0034	0,0290±0,0036	0,0299±0,0040	0,0292±0,0037	3,31
PE_Ch5_45 µm (Yellow 139)	0,0258±0,0003	0,0256±0,0005	0,0252±0,0003	0,0252±0,0006	0,0259±0,0004	0,0254±0,0005	1,55

Tablo 3.12 (devam) Filmlerin biyobozunurluğu için toprağa gömme testleri tartım sonuçları.

Numuneler	1. Tartım, g (Başlangıç)	2. Tartım, g (2. Ay)	3. Tartım, g (4. Ay)	4. Tartım, g (6. Ay)	5. Tartım, g (8. Ay)	6. Tartım, g (10. Ay)	Ağırlık Kaybı (%)
PE_Ch5_45 µm (Blue 15:4)	0,0256±0,0003	0,0256±0,0005	0,0256±0,0002	0,0257±0,0003	0,0259±0,0003	0,0252±0,0004	1,56
PE_Ch5_45 µm (Blue 16)	0,0253±0,0008	0,0247±0,0007	0,0238±0,0010	0,0238±0,0016	0,0260±0,0008	0,0250±0,0007	1,19
PE_MA_Ch5_45 µm (Yellow 34)	0,0290±0,0018	0,0285±0,0022	0,0276±0,0017	0,0279±0,0012	0,0289±0,0022	0,0282±0,0021	2,76
PE_MA_Ch5_45 µm (Yellow 139)	0,0232±0,0034	0,0230±0,0032	0,0227±0,0042	0,0229±0,0029	0,0231±0,0033	0,0228±0,0033	1,72
PE_MA_Ch5_45 µm (Blue 15:4)	0,0221±0,0017	0,0220±0,0014	0,0220±0,0010	0,0219±0,0010	0,0217±0,0016	0,0217±0,0016	1,81
PE_MA_Ch5_45 µm (Blue 16)	0,0235±0,0023	0,0217±0,0021	0,0197±0,0021	0,0199±0,0024	0,0234±0,0021	0,0217±0,0020	7,66
REF_2	0,0194±0,0046	0,0192±0,0047	0,0190±0,0044	0,0190±0,0042	0,0189±0,0045	0,0190±0,0044	2,06
REF_1	0,0303±0,0006	0,0315±0,0009	0,0315±0,0004	0,0315±0,0005	0,0322±0,0007	0,0315±0,0012	-

Gömme testine ait ambalaj filmlerinin görseli Şekil 3.19' da verilmiştir. Gömme testi sonucunda filmlerde yırtılma, parçalanma ve küçülme gibi fiziksel değişiklikler görülmemiştir.

Numuneler	**Başlangıç**	**11. Ay**
PE		
PE_Ch1_20 µm		
PE_MA_Ch1_20 µm		
PE_Ch5_45 µm (Yellow 34)		
PE_MA_Ch5_45 µm (Yellow 34)		
PE_MA_Ch5_45 µm (Blue 16)		
REF_2		

Şekil 3.19 Gömme testine ait görseller.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında biyobozunur filmlerin eldesi, mürekkep uygulanabilirliği, mürekkep uygulamasının biyobozunurluğa etkisi incelenmiştir. Ambalaj sektöründe yaygın kullanımı olan alçak yoğunluklu polietilen ve yerli üretim olan kitosan polimerleri kullanılarak biyokompozit filmler elde edilmiştir. Kitosan, 20-45 µm aralığında ve 20 µm altında partikül boyutuna kadar öğütülmüş ve bu boyuttaki kitosanlar ile 55-95 µm kalınlığa sahip homojen ambalaj filmleri üretilebilmiştir. Kitosan ilave edilen ambalaj filmlerinin statik ve kinetik sürtünme katsayıları azalmıştır. Film kalınlıkları ve sürtünme katsayılarının sektörde kullanımı bulunan filmlere yakın bulunmuştur. SEM görüntülerinden kitosan miktarının veya partikül boyutunun artması ile görüntüde pürüzlülüğün arttığı da gözlemlenmiştir. Termal analizlerde ise kitosan içeren formüllerin daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başladığı, piyasada biyobozunur özellikte satılan referans numunesinin yapısında da yüksek miktarda inorganik yapıların olduğu görülmüş, XRD analizi ile de desteklenmiştir. Biyokompozit filmlerin mekanik testlerinde ise genel olarak maleik anhidritli formüllerin daha yüksek mukavemete sahip olduğu görülmüştür.

Elde edilen biyokompozit ambalaj filmlerine mürekkep uygulaması yapılabilmiştir. Mürekkep olarak hem ağır metal içeren Blue 15.4, Yellow 34; hem de ağır metal içermeyen Blue 16, Yellow 139 pigmentleri seçilmiştir. Biyobozunurluk testlerinde mürekkepli ambalaj filmlerinde mürekkebi yüzeyden dökülmeye başladığı ve buna bağlı ağırlık kaybının daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Kitosan miktarının artması ile filmlerin biyobozunurluğu arasında bir korelasyon saptanamamıştır. Ayrıca, referans aldığımız biyobozunur özellikli filmlerden REF_1 numunesinde hiç kütle kaybı gözlenmemiştir. 10. ay sonrasında görsel olarak filmler incelendiğinde de bir gözle görülür bir değişme olmamıştır.

Bundan sonraki çalışmalarda ise, biyobozunurluk testlerine ortam koşulları (sıcaklık, nem) değiştirilerek devam edilecektir. Ayrıca, kitosanın antimikrobiyal özelliği de göz önünde bulundurulduğunda, kitosan içeren laklar ambalaj filmine uygulanarak, kitosan katkılı ambalaj filmin özellikleri ile kıyaslanacaktır. Kitosanın yanısıra doğal antibakteriyel ajanlar kullanılarak ambalaj filmlerine antimikrobiyal etkinlik kazandırılarak yüzeydeki mikrobiyal gelişimin engellenmesiyle et ürünleri ve sebzelerin raf ömürlerinin uzatılması planlanmaktadır.

REFERANSLAR

[1] IKMIB. Tıhmınlıoglu, Funda Akın O. *Çevre dostu biyobozunur polimer nanokompozit film ve kaplamalar.* Available from: http://www.ikmib.org.tr/tr/content.asp?PID=%7BE463D74A-634D-415F-8CFA-4BD20F9C7B3A%7D [accessed May 1, 2020].

[2] Plastonline. *Gıda ambalajlarına "biyobozunur" zorunluluğu getirildi.* Available from: https://plastonline.com/pagev-yasak-kararina-fransiz-kalmadi/ [accessed May 10, 2020].

[3] European Bioplastic. *Bioplastics market data.* Available from: https://www.european-bioplastics.org/market/ [accessed May 1, 2020].

[4] Pagev. *Dünya biyoplastik üretimi 2020 yılında 15 milyon tona çıkacak.* Available from: https://pagev.org/dunya-biyoplastik-uretimi-2020-yilinda-15-milyon-tona-cikacak [accessed May 1, 2020].

[5] Plastik Ambalaj. *Biyobozunur ambalaj materyalleri.* Available from: http://www.plastik-ambalaj.com/tr/2012-02-17-15-08-38/119-plastik-ambalaja-makale/1052-biyobozunur-ambalaj-materyalleri [accessed May 10, 2020].

[6] Malzeme Bilim. *Polimer nedir? Polimer çeşitleri nelerdir? Nasıl elde edilir? Nerelerde kullanılır?* Available from: https://malzemebilimi.net/polimer-nedir-polimer-cesitleri-nelerdir.html [accessed June 10, 2020].

[7] Malzeme Bilim. *Termoplastik malzemeler nelerdir? Termoplastiklerin özellikleri nelerdir?* Available from: https://malzemebilimi.net/termoplastik-malzemeler-nelerdir-termoplastiklerin-ozellikleri-nelerdir.html [accessed June 10, 2020].

[8] Üstündağ T. *Polimerler.* https://www.slideserve.com/kendra/pol-merler [accessed June 13, 2020].

[9] Von M. Major fibers and their properties. Tufted Carpet. 2004:35–59.

[10] Karaton Kuzgun A. Kitosan üretimi ve özellikleri ile kitosanın kullanım alanları. Türk Bilim Derlemeler Dergi. 2013;6:16–21.

[11] Mangaraj S, Yadav A, Bal LM, Dash SK, Mahanti NK. Application of biodegradable polymers in food packaging industry: A comprehensive review. Journal of Packaging Technology and Research. 2019; 3(1):77-96.

[12] Martínez-Camacho AP, Cortez-Rocha MO, Graciano-Verdugo AZ, Rodríguez-Félix F, Castillo-Ortega MM, Burgos-Hernández A, et al. Extruded films of blended chitosan, low density polyethylene and ethylene acrylic acid. Carbohydrate Polymers. 2013;91:666–674.

[13] Quiroz-Castillo JM, Rodríguez-Félix DE, Grijalva-Monteverde H, Del Castillo-Castro T, Plascencia-Jatomea M, Rodríguez-Félix F, et al. Preparation of extruded polyethylene/chitosan blends compatibilized with polyethylene-graft-maleic anhydride. Carbohydrate Polymers. 2014;101:1094–1100.

[14] Quiroz-Castillo JM, Rodríguez-Félix DE, Grijalva-Monteverde H, Lizárraga-Laborín LL, Castillo-Ortega MM, del Castillo-Castro T, et al. Preparation and characterization of films extruded of polyethylene/chitosan modified with poly(lactic acid). Materials (Basel). 2015;8:137–148.

[15] Nguyen DM, Do TVV, Grillet AC, Ha Thuc H, Ha Thuc CN. Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch. International Biodeterioration & Biodegradation. 2016;115:257–265.

[16] Alidadi-Shamsabadi M, Behzad T, Bagheri R, Nari-Nasrabadi B. Preparation and characterization of low-density polyethylene/thermoplastic starch composites reinforced by cellulose nanofibers. Polymer Composites. 2015; 36(12):2309-2316.

[17] Sahi S, Djidjelli H, Boukerrou A. Biodegradation study of bio-corn flour filled low density polyethylene composites assessed by natural soil. Journal of Polymer Engineering. 2016;36:245–252.

[18] Balaguer MP, Aliaga C, Fito C, Hortal M. Compostability assessment of nano-reinforced poly(lactic acid) films. Waste Management. 2016;48:143–155.

[19] Vargas CG, Costa TMH, Rios A de O, Flôres SH. Comparative study on the properties of films based on red rice (Oryza glaberrima) flour and starch. Food Hydrocolloids. 2017;65:96–106.

[20] Yoshida CMP, Maciel VB V., Mendonça MED, Franco TT. Chitosan biobased and intelligent films: Monitoring pH variations. LWT - Food Science & Technology. 2014;55:83–89.

[21] Kanmani P, Rhim JW. Antimicrobial and physical-mechanical properties of agar-based films incorporated with grapefruit seed extract. Carbohydrate Polymers. 2014;102:708–716.

[22] Guillaume C, Schwab I, Gastaldi E, Gontard N. Biobased packaging for improving preservation of fresh common mushrooms (Agaricus bisporus L.). Innovative Food Science Emerging Technologies. 2010;11:690–696.

[23] Júnior AV, Fronza N, Foralosso FB, Dezen D, Huber E, dos Santos JHZ, et al. Biodegradable duo-functional active film: Antioxidant and antimicrobial actions for the conservation of beef. Food Bioprocess Technology. 2015;8:75–87.

[24] Ocak Y, Sofuoglu A, Tihminlioglu F, Böke H. Protection of marble surfaces by using biodegradable polymers as coating agent. Progress in Organic Coatings. 2009;66:213–220.

[25] Claro PIC, Neto ARS, Bibbo ACC, Mattoso LHC, Bastos MSR, Marconcini JM. Biodegradable blends with potential use in packaging: A comparison of PLA/chitosan and PLA/cellulose acetate films. Journal Polymers and Environment. 2016;24:363–371.

[26] Jantanasakulwong K, Leksawasdi N, Seesuriyachan P, Wongsuriyasak S, Techapun C, Ougizawa T. Reactive blending of thermoplastic starch and polyethylene-graft-maleic anhydride with chitosan as compatibilizer. Carbohydrate Polymers. 2016;153:89–95.

[27] Râpă M, Miteluţ AC, Tănase EE, Grosu E, Popescu P, Popa ME, et al. Influence of chitosan on mechanical, thermal, barrier and antimicrobial properties of PLA-biocomposites for food packaging. Composites Part B Enginering. 2016;102:112–121.

[28] Pirooz M, Navarchian AH, Emtiazi G. Antibacterial and structural properties and printability of starch/clay/polyethylene composite films. Journal of Polymers and the Environment. 2018;26:1702–1714.

[29] Ahmadi M. Reinforcement effect of poly (methyl methacrylate)-g-cellulose nanofibers on LDPE/thermoplastic starch composites: preparation and characterization. Iranian Polymer Journal. 2017;26(10):733-742.

[30] Yeh SK, Yang SH, Han L, Liu HY, Liao YS, Chang YC. Foam extrusion of polypropylene–rice husk composites using CO_2 as the blowing agent. Journal Cellular Plastics. 2019;55(4):401–419.

[31] Ahmadi M. Effect of cellulose nanofibers and acetylated cellulose nanofibers on the properties of low-density polyethylene/thermoplastic starch blends. Society of Chemical Industry. 2018;67:993–1002.

[32] Laftah WA, Majid RA. Development of bio-composite film based on high density polyethylene and oil palm mesocarp fibre. SN Applied Sciences. 2019;1(11).

[33] Wang B, Nie K, Xue X rong, Lin F hua, Li X yang, Xue Y bing, et al. Preparation of maleic anhydride grafted polybutene and its application in isotactic polybutene-1/microcrystalline cellulose composites. Polymers (Basel) 2018;10(393):1–11.

[34] Raj M, Savaliya R, Joshi S, Raj L, Keharia H. Biodegradability, thermal, chemical, mechanical and morphological behavior of LDPE/pectin and LDPE/modified pectin blend. Polymer Bulletin. 2019;76:5173–5195.

[35] Küçükgöksel Y. Süpermarket poşetleri ile polikaprolaktan film. biyobozunurluk süreçlerinin karşılaştırılması, 2012.

[36] Özden Ö. Green printing. Ekolojik baskının (Green Printing) avantaj ve dezavantajları, 2009;209–214.

[37] Laden P. Chemistry and technology of water based inks. Blackie Academic & Professional; 1997.

[38] Williams C. Printing ink technology. Pira international Ltd; 2001.

[39] *Bringing color to life shade card for pigments for packaging inks.* Available from: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjq-pi1_M_pAhVTT8AKHUaCDrMQFjADegQIAhAB&url=https%3A%2F%2Fwww.basf.com%2Fus%2Fdocuments%2Fen%2Fgeneral-business-topics%2Fpigments%2Findustries%2Fprinting%2F141011_EDC_ [accessed May 26, 2020].

[40] Schnaitmann D. Process for the preparation of liquid pigment preparations. US 5,800,607, 1998.

[41] Mondel A. Process for gravure printing with a water-based ink. US 2012/0079952 A1, 2011.

[42] Matbaa Teknik. *Ambalaj endüstrisinde CoF (sürtünme katsayısı) değerinin önemi. Available form:* https://www.yumpu.com/xx/document/read/62168107/matbaa-teknik-kasm-2018 [accessed May 2, 2020].

[43] BALCI G, SÜLAR V. İpliklerde sürtünme özelliği: Önemi ve ölçüm yöntemleri. Tekst ve Mühendis. 2009;16:7–15.

[44] Martinelli AB. Thermoplastic resin composition comprising a mixture of slip agents and a mono-or co-extruded, laminated or non-laminated film. US 9,029,447 B2., 2015.

[45] Kovalenko VI, Mukhamadeeva RM, Maklakova LN, Gustova NG. Interpretation of the IR spectrum and structure of cellulose nitrate. Journal Structural Chemistry. 1994;34(4):540-547.

[46] Pourmortazavi SM, Kohsari I, Zandavar H, Foroutan Koudehi M, Mirsadeghi S. Electrospinning and thermal characterization of nitrocellulose nanofibers containing a composite of diaminofurazan, aluminum nano-powder and iron oxide nanoparticles. Cellulose. 2019;26(7):4405-4415..

[47] Germinario G, van der Werf ID, Sabbatini L. Chemical characterisation of spray paints by a multi-analytical (Py/GC–MS, FTIR, μ-Raman) approach. Microchemical Journal. 2016;124:929-939.

[48] Colombini A, Kaifas D. Characterization of some orange and yellow organic and fluorescent pigments by Raman spectroscopy. E- Preservation Science 2010;7:14-21.

[49] Lane MD. Mid-infrared emission spectroscopy of sulfate and sulfate-bearing minerals. American Mineralogist. 2007;92(1):1–18.

[50] Devamani RHP, Rani MJ. Synthesis and characterization of lead chromate nanoparticles. International Journal of Scientific Research. 2012;3(4):398–402.

[51] Auerhammer JM, Knupfer M, Peisert H, Fink J. The copper phthalocyanine/Au(1 0 0) interface studied using high resolution electron energy-loss spectroscopy. Surface Science. 2002;506(3):333-338.

[52] Topuz BB, Gündüz G, Mavis B, Çolak Ü. Synthesis and characterization of copper phthalocyanine and tetracarboxamide copper phthalocyanine deposited mica-titania pigments. Dyes and Pigments. 2013;96(1):31-37.

[53] Defeyt C, Vandenabeele P, Gilbert B, Van Pevenage J, Cloots R, Strivay D. Contribution to the identification of α-, β- And μ-copper phthalocyanine blue pigments in modern artists' paints by X-ray powder diffraction, attenuated total reflectance micro-fourier transform infrared spectroscopy and micro-Raman spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy.2012;43(11):1772-1780.

[54] Singh BP, Prabha, Saini P, Gupta T, Garg P, Kumar G, et al. Designing of multiwalled carbon nanotubes reinforced low density polyethylene nanocomposites for suppression of electromagnetic radiation. Journal of Nanoparticle Research. 2011;13:7065-7074.

[55] Golchha, Manisha Bhagat R. Structural and morphological analysis of ZnO nanoparticles filled low density polyethylene thin films. International Journal for Innovative Research in Science & Technology. 2018;4(8):88-92.

[56] Clark GL, Smith AF. X-ray diffraction studies of chitin, chitosan, and derivatives. Journal of Physical Chemistry. 1936;40(7):863-879.

[57] Eddya M, Tbib B, EL-Hami K. A comparison of chitosan properties after extraction from shrimp shells by diluted and concentrated acids. Heliyon. 2020;6(2):1-17.

[58] Mihai M, Huneault MA, Favis BD, Li H. Extrusion foaming of semi-crystalline PLA and PLA/thermoplastic starch blends. Macromolecular Bioscience 2007;7(7):907-920.

[59] Dong, Yu Marshall, Jordan Haroosh H. Polylactic acid (PLA)/halloysite nanotube (HNT) composite mats: Influence of HNT content and modification. Composites Part A. 2015;76:28–36.

[60] Correlo VM, Boesel LF, Bhattacharya M, Mano JF, Neves NM, Reis RL. Properties of melt processed chitosan and aliphatic polyester blends. Materials Science and Engineering: A. 2005;403(1-2)57–68.

[61] Reesha K V., Satyen Kumar P, Bindu J, Varghese TO. Development and characterization of an LDPE/chitosan composite antimicrobial film for chilled fish storage. International Journal of Biological Macromolecules. 2015;79:934–942.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Tuba Kavas Akarca

Doğum Yeri – Tarihi: Menemen – 03.03.1987

Eğitim Durumu:

- Celal Bayar Üniversitesi – Fen Edebiyat Fakültesi – Kimya Bölümü – Lisans 2009
- Anadolu Üniversitesi – İşletme Lisans – 2012

Profesyonel Deneyimleri:

- Budin Akarca Mürekkep ve Boya San. Tic. A.Ş. / Ar-Ge Kimyageri; Çevre Görevlisi (10/2010 - …..)
- Squam Lakeside Farm USA/Boston Work and Travel Programı – Staj (06/2008 – 09/2008 & 06/2009 – 09/2009)

Yayın Listesi: -

Konferans Bildirileri: Uluslararası Malzeme ve Mühendislik Teknolojisi (TICMET'19) Konferansı, Effect of Chitosan and Printing Inks on the Properties and Biodegradability of Biocomposite Packaging Film.

Kitap Bölümleri: -