

GRAFEN OKSİT, SİLAN MODİYELİ GRAFEN OKSİT VE TiO2 KATKILI POLİKAPROLAKTON VE KİTOSAN NANOKOMPOZİTLERİNİN YİYECEK AMBALAJINDA KULLANIMI

Nurcihan ÇANGA OYMAK

YÜKSEK LİSANS KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EYLÜL 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Nurcihan ÇANGA OYMAK 07/09/2022

GRAFEN OKSİT, SİLAN MODİYELİ GRAFEN OKSİT VE TiO₂ KATKILI POLİKAPROLAKTON VE KİTOSAN NANOKOMPOZİTLERİNİN YİYECEK AMBALAJINDA KULLANIMI

(Yüksek Lisans Tezi)

Nurcihan ÇANGA OYMAK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2022

ÖZET

Yürütülen tez çalışması kapsamında gıda ambalajı alanında kullanım için kitosan (CH) ve polikaprolakton (PCL) biyopolimerlerinin ve grafen oksit (GO), silan modifiyeli grafen oksit (fGO) ve titanyum dioksit (TiO₂) nanodolgu maddelerin kullanılarak farklı içeriklere sahip nanokompozitlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Deneysel çalışma üç aşamada gerçekleşmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında modifiye edilmiş Hummer's metodu ile grafitten grafen oksit sentezlenmistir. İkinci aşamada silanlama yöntemiyle grafen oksitten silan modifiyeli grafen oksit elde edilmiştir. Son aşamada ise PCL filmi, PCL/GO, PCL/fGO, PCL/GO/TiO₂, PCL/fGO/TiO₂ nanokompozit filmleri ve kitosan filmi, CH/GO, CH/GO/TiO₂, CH/fGO, CH/fGO/TiO₂ nanokompozit filmleri cözelti döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Sentezlenen nanokompozit filmlerin özellikleri fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), X-1\$111 kırınım yöntemi (XRD), yüzey ıslanabilirlik karakterizasyonu, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termogravimetrik analiz (TGA), su absorplama değerleri ve görünüm analizi ile incelenmiştir. PCL filmine grafen oksit ilavesi ile % su absorplama değeri maksimum değer olan % 19,47'ye ulaşırken TiO2 nanoparçacıklarının ilavesi filmlerin su absorplama değerini düşürmüştür. PCL filmi ve nanokompozit filmlerle kaplanmış çileklerin 21. gün sonundaki fotoğrafları, PCL/fGO/TiO2 ile kaplanan çileğin en iyi görünüme sahip olduğunu göstermektedir. Kitosan filmi ve nanokompozit filmlerle kaplanmış ekmeklerde ise 50 gün boyunca küf oluşumu gözlenmemiştir. Çalışma sonucunda sentezlenen nanokompozit malzemelerinin gıda ambalaj alanında kullanımının avantaj sağlavacağı sonucuna varılmıştır.

Bilim Kodu	:	91213
Anahtar Kelimeler	:	Gıda ambalajı, biyonanokompozit, polikaprolakton, kitosan, grafen oksit, silan modifiyeli grafen oksit, titanyum dioksit.
Sayfa Adedi	:	91
Danışman	:	Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

(M. Sc. Thesis)

Nurcihan ÇANGA OYMAK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2022

ABSTRACT

Within the scope of the thesis study, it was aimed to synthesize chitosan (CH) and polycaprolactone (PCL) biopolymers and graphene oxide (GO), silane modified graphene oxide (fGO) and titanium dioxide (TiO₂) nanofillers with different contents for usage in the field of food packaging. The experimental study was carried out in three stages. In the first stage of the study, graphene oxide was synthesized from graphite by the modified Hummer's method. In the second step, silane modified graphene oxide was obtained from graphene oxide by silanation method. In the final stage, PCL film, PCL/GO, PCL/fGO, PCL/GO/TiO₂, PCL/fGO/TiO2 nanocomposite films and chitosan film, CH/GO, CH/GO/TiO2, CH/fGO, CH/fGO/TiO₂ nanocomposite films were prepared by solution casting method. The properties of the synthesized nanocomposite films were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction method (XRD), surface wettability characterization, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), water absorption values and appearance analysis. While the addition of graphene oxide increased the water absorption value of the PCL film to the maximum value of 19.47%. The addition of TiO₂ nanoparticles decreased the water absorption value of the films. Photographs of strawberries coated with PCL film and nanocomposite films at the end of the 21st day show that strawberries coated with PCL/fGO/TiO₂ have the best appearance. Mold formation was not observed in bread covered with chitosan film and nanocomposite films for 50 days. As a result of the study, it was concluded that the use of the synthesized nanocomposite materials in the field of food packaging would be advantageous.

Science Code	:	91213
Key Words	:	Food packaging, bionanocomposite, polycaprolactone, chitosan, graphene oxide, silane modified graphene oxide, titanium dioxide.
Page Number Supervisor	:	91 Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilgi birikimi ve deneyimi ile bana yol gösteren, karşılaştığım her türlü problemlere geliştirmiş olduğu yaklaşımlar ile geleceğe yeni bir bakış açısı kazanmamı sağlayan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Nursel DİLSİZ'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen her türlü bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Dr. Şükran Melda ESKİTOROS TOĞAY'a, Arş. Gör. Yunus Emre BÜLBÜL ve Arş. Gör. Esma Yeliz KAYA'ya teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım boyunca desteklerini her zaman hissettiğim sevgili aileme ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
2. NANOKOMPOZİT MALZEMELER	5
2.1. Nanokompozit Sentez Yöntemleri	5
2.2. Polimer Nanokompozitler	6
3. POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN GIDA AMBALAJINDA KULLANILMASI	9
3.1. Gıda Ambalajı ve Sınıflandırılması	9
3.1.1. Biyo bazlı gıda ambalajları	11
4. BİYOBOZUNUR POLİMERLER	13
4.1. Polikaprolakton (PCL)	13
4.2. Kitosan (CH)	14
5. BİYOPOLİMERLERDE KULLANILAN NANODOLGU MALZEMELERİ	15
5.1. Kil ve Organik Nanodolgu Maddeleri	17
5.2. İnorganik Nanodolgu Maddeleri	17

5.2.1. Titanyumdioksit nanopartikülleri	18
5.3. Karbon Nanodolgular	20
5.3.1. Grafen	20
5.3.2. Grafen oksit (GO)	22
5.3.3. Silan modifiyeli grafen oksit (fGO)	23
6. POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN KARAKTERİZASYONU	25
6.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu	25
6.1.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)	25
6.1.2. XRD ile kimyasal yapı analizi	25
6.2. Yüzey Karakterizasyonu	26
6.2.1. Yüzey ıslanabilirlik karakterizasyonu (DSA)	26
6.3. Termal Karakterizasyon	27
6.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)	27
6.3.2. Termogravimetrik analiz (TGA)	28
7. LİTERATÜR	29
8. DENEYSEL METOT	37
8.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler	37
8.2. Toz Numunelerin ve Nanokompozitlerin Hazırlanması	38
8.2.1. Grafen oksit sentezi (modifiye edilmiş geliştirilmiş hummers metodu)	38
8.2.2. Silan modifiyeli grafen oksit sentezi	39
8.2.3. PCL filmi ve nanokompozit filmlerin hazırlanması	40
8.2.4. Kitosan filmi ve nanokompozit filmlerin hazırlanması	41
9. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI	45

9.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu	45
9.1.1. FTIR ile kimyasal yapı analizi	45
9.1.2. XRD ile kimyasal yapı analizi	45
9.2. Termal Karakterizasyon	45
9.2.1. DSC ile termal yapı karakterizasyonu	45
9.2.2. TGA ile termal yapı karakterizasyonu	46
9.3. Yüzey Karakterizasyonu	46
9.3.1. Yüzey ıslanabilirliği analizi	46
9.4. Biyolojik Yapı Karakterizasyonu	46
9.4.1. Su absorplama analizi	46
9.4.2. Nanokompozit filmlerin performansının görsel olarak incelenmesi	47
10. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
10.1. Grafen Oksit ve Silan Modifiyeli Grafen Oksit	49
10.1.1. FTIR ile kimyasal yapı analiz sonuçları	49
10.1.2. XRD ile kimyasal yapı analiz sonuçları	50
10.1.3. TGA ile termal yapı analiz sonuçları	51
10.2. Polikaprolakton (PCL) Filmi ve Nanokompozit Filmler	52
10.2.1. FTIR ile kimyasal yapı analiz sonuçları	52
10.2.2. XRD ile kimyasal yapı analiz sonuçları	55
10.2.3. TGA ile termal yapı analiz sonuçları	56
10.2.4. DSC ile termal yapı analiz sonuçları	58
10.2.5. Yüzey temas açısı analiz sonuçları	60
10.2.6. Filmler için su absorplama sonuçları	62
10.2.7. Filmlerin performansının görsel olarak incelenmesi	64

10.3. Kitosan (CH) Filmi ve Nanokompozit Filmler	68
10.3.1. FTIR ile kimyasal yapı analiz sonuçları	68
10.3.2. XRD ile kimyasal analiz sonuçları	70
10.3.3. TGA ile termal yapı analiz sonuçları	71
10.3.4. DSC ile termal yapı analiz sonuçları	74
10.3.5. Yüzey temas açısı analiz sonuçları	75
10.3.6. Filmlerin performansının görsel olarak incelenmesi	76
11. SONUÇ	79
12. ÖNERİLER	
KAYNAKLAR	
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge

Çizelge 5.1. Nanodolgu eklenmesiyle biyopolimer yapısında geliştirilen özellikler	16
Çizelge 8.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin detaylı bilgileri	37
Çizelge 10.1. GO ve fGO nanopartiküllerine ait TGA değerleri	52
Çizelge 10.2. PCL yapısında bulunun bağ türleri	53
Çizelge 10.3. PCL filmi ve nanokompozit filmlere ait TGA değerleri	57
Çizelge 10.4. PCL filmi ve nanokompozit filmlere ait DSC verileri	59
Çizelge 10.5. PCL filmi ve nanokompozit filmlerin su absorplama değerleri	63
Çizelge 10.6. Kitosan yapısında bulunun bağ türleri	69
Çizelge 10.7. Kitosan filmi ve nanokompozit filmlere ait TGA değerleri	72
Çizelge 10.8. Kitosan filmi ve nanokompozit filmlere ait DSC verileri	75

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Çözelti döküm yöntemiyle film üretiminin şematik gösterimi	5
Şekil 2.2. Polimer nanokompozitlerin uygulama alanları	7
Şekil 3.1. Nanomalzemelere dayalı olarak gıda ambalajlarının sınıflandırılması	10
Şekil 4.1. Biyobozunur polimerlerin sentezlerine bağlı olarak sınıflandırılması	13
Şekil 4.2. Kitosan türevli kompozitlerin işlenmesinde kullanılan malzemeler	14
Şekil 5.1. Nanokompozitlerde kullanılan nanodolgu maddeleri	15
Şekil 5.2. Nanokompozit filmlerin hazırlanması ve fonksiyonel özellikleri	16
Şekil 5.3. Biyopolimerlerin TiO2 ile işlevselleştirilmesinin ana uygulamaları	18
Şekil 5.4. TiO ₂ partiküllerindeki temel fotokatalitik süreç	19
Şekil 5.5. Karbonun allotropları	21
Şekil 5.6. Grafitin oksidasyonu ile grafen oksit üretiminin gösterimi	22
Şekil 5.7. GO'dan fGO sentezi	24
Şekil 6.1. Bragg yasasına göre kırınım olayı	26
Şekil 6.2. Temas açı gösterimi	27
Şekil 6.3. DSC termogramında gözlenebilen eğriler	28
Şekil 8.1. Hummer's metodu ile grafen oksit sentezinin şematik gösterimi	38
Şekil 8.2. PCL ile hazırlanan nanokompozit film sentezinin gösterimi	41
Şekil 8.3. Kitosan ile hazırlanan nanokompozit film sentezinin gösterimi	43
Şekil 10.1. GO ve fGO nanopartiküllerine ait FTIR spektrumları	49
Şekil 10.2. GO ve fGO nanopartiküllerine ait XRD analizi sonuçları	50
Şekil 10.3. GO ve fGO nanopartiküllerine ait TGA eğrileri	51
Şekil 10.4. PCL filmi ve nanokompozit filmlerin FTIR spektrumları	53
Şekil 10.5. PCL filmi ve nanokompozit filmlerin XRD analizi sonuçları	55

Şekil

xiii

Şekil 10.6. PCL filmi ve nanokompozit filmlere ait TGA değerleri	56
Şekil 10.7. PCL Filmi ve nanokompozit filmlere ait DSC eğrileri	59
Şekil 10.8. PCL filmi ve nanokompozit filmlere ait temas açı değerleri	61
Şekil 10.9. PCL filmi ve nanokompozit filmlerin su absorplama değerleri	63
Şekil 10.10. Kitosan filmi ve nanokompozit filmlerin FTIR spektrumları	68
Şekil 10.11. Kitosan filmi ve nanokompozit filmlerin XRD sonuçları	70
Şekil 10.12. Kitosan filmi ve nanokompozit filmlere ait TGA eğrileri	72
Şekil 10.13. Kitosan filmi ve nanokompozit filmlere ait DSC eğrileri	74
Şekil 10.14. Kitosan filmi ve nanokompozit filmlere ait temas açı değerleri	75

RESIMLERIN LISTESI

Resim	Sayfa
Resim 8.1. Grafen oksit sentez basamakları	39
Resim 8.2. Grafen oksitten sentezlenen silan modifiyeli grafen oksitin gösterimi	40
Resim 8.3. Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan nanokompozit filmi örneği	43
Resim 10.1. PCL ve nanokompozit filmlerle kaplanan çileklerin fotoğrafları	65
Resim 10.2. PCL ve nanokompozit filmlerle kaplanan ekmeklerin fotoğrafları	. 67
Resim 10.3. Kitosan ve nanokompozit filmlerle kaplanan ekmek fotoğrafları	77

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
d	Atomlar arası mesafe
Tm	Erime sıcaklığı, °C
Tc	Kristalleşme sıcaklığı, °C
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı, °C
Xc	Kristalinite derecesi, %
ΔHm	Erime entalpisi, J/g
λ	Işın dalga boyu, cm ⁻¹
θ	Kırınım açısı, derece
Kısaltmalar	Açıklamalar
APTES	3-aminopropiltrietoksisilan
СН	Kitosan
DSC	Difaransiyel taramalı kalorimetri
fGO	Functionalized Graphene Oxide
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GO	Grafen oksit
PCL	Polikaprolakton
TGA	Termal gravimetrik analiz
TiO ₂	Titanyumdioksit
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Son yıllarda, nanoteknoloji, gıda endüstrisi için çekici bir teknoloji olarak benimsenerek fonksiyonel özelliklere sahip çeşitli nanomalzemeler, gıda ambalaj endüstrisinde giderek daha fazla geliştirilmekte ve uygulanmaktadır. Nanoteknoloji kullanılarak, nanopartiküller, nanofilm oluşturmak için filmlere dahil edilebilmekte ve böylece mekanik, termal, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerin geliştirildiği nanokompozit filmler üretilerek gıda ambalaj malzemesi olarak kullanılabilmektedir.

Gıda ambalajı, gıdanın çiftlikten tüketiciye kadar korunduğu, paketlendiği, dağıtıldığı ve taşındığı her türlü malzeme ile üretilen ürünlerdir. Bu ana paketleme işlevleri, her tür gıda paketlemesi için zorunludur. Ancak paketlenen ve muhafaza edilen gıda türlerine bağlı olarak çeşitli özellikler de gereklidir [1]. Genel olarak gıda ambalajlarının sıcaklık ve nem stabilitesi, su absorplama kabiliyeti, karbondioksit ve oksijen gibi gazlara karşı bariyer özelliği, mekanik mukavemet, esneklik ve opaklığa sahip olmasının yanı sıra; antimikrobiyal özellik göstermesi, çevre dostu olması ve biyolojik olarak parçalanabilmesi beklenmektedir. Gıda ambalajlama endüstrilerinde en yaygın olarak kullanılan malzemeler biyolojik olarak parçalanamayan, insan ve çevre için ciddi bir tehdit oluşturan plastik polimerler olduğundan bilimsel araştırmalar, biyonanokompozit filmlerin sentezine odaklanarak meyve ve sebzelerin raf ömrünü uzatmak ve depolama kalitesini artırmak için nanoparçacıkları dahil etmek için biyopolimerlerin matris olarak kullanılması gerektiğini belirtmiştir. Biyo bazlı ambalaj malzemeleri, geleneksel plastik ambalajlara göre daha çevre dostudur. Ayrıca biyomalzemeler, mikroorganizmalarla dekontaminasyon, gaz koşullarındaki değişiklikler ve ortamın bağıl nemi gibi gıda kalitesinin bozulmasına neden olabilecek durumlarda gıda ile çevre arasında koruma sağlar ve canlı mikroorganizmalar kullanılarak parçalanabilmektedir [2].

Biyobozunur polimerler sınıfına ait olan polikaprolakton ve kitosan, gıda ambalajı uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedir. PCL, doku mühendisliğinde yaygın olarak kullanılan termoplastik polimerlerden biridir. Toksik olmaması ve biyolojik olarak parçalanabilmesi nedeniyle umut verici bir gıda ambalaj malzemesi olarak kabul edilmektedir. Çok düşük bir cam geçiş sıcaklığına (-60 °C) ve düşük bir erime noktasına (59-64 °C) sahip olan PCL, yarı kristal bir polimerdir [3]. Bu durum, nispeten düşük

sıcaklıkta farklı işleme yöntemleriyle kolay şekillendirilebilirlik, üstün reolojik ve esneklik özelliklerine yol açmaktadır. Kitinin deasetilasyonu ile hazırlanan doğada bol bulunabilen, doğal, biyouyumlu ve antibakteriyel bir biyopolimer olan kitosan (CH), mükemmel film oluşturma kabiliyetine sahiptir [4]. Antimikrobiyal aktivitesi nedeniyle gıda paketleme ve biyomedikal uygulamalar için sıklıkla tercih edilen kitosan, olumlu özelliklerine rağmen zayıf mekanik özelliklere ve yüksek su buharı geçirgenliğine sahiptir [5].

Biyopolimerlerin zayıf özelliklerinin geliştirilmesi için çeşitli nanodolgu örnekleri polimer matrisine eklenmektedir. Nanodolgu örneklerinin eklenmesiyle elde edilen nanokompozitler saf polimerler ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde geliştirilmiş fizikokimyasal, biyolojik, mekanik, optik ve termal özellikler sunmaktadır. Polimerlerde kullanılan nanodolgu örnekleri killer, organik maddeler, inorganik maddeler ve karbon nano yapılardır. Karbon nanodolgu sınıfına ait olan grafen oksit (GO), termal stabilitesi ve düşük ağırlığı nedeniyle dolgu maddesi olarak gıda ambalajlarında sıklıkla kullanılmaktadır. GO, olağanüstü mekanik mukavemeti, küçük boyutu, geniş yüzey alanı ve optik özellikleri nedeniyle nanokompozit üretiminde büyük bir öneme sahiptir. Gıda ambalajlarında GO'nun nanodolgu maddesi olarak kullanılmasıyla polimerlerin antimikrobiyal etkisi, mekanik mukavemeti ve termal stabilitesi iyileşmektedir.

Grafen oksit yüzeyinde heterojen olarak dağılmış bol miktarda fonksiyonel grup, bunu daha ileri yapısal modifikasyonlara karşı duyarlı hale getirir. Polimer matrisinde GO'nun dağılabilirliğini ve arayüzey yapışmasını arttırmak için silan birleştirme ajanları kullanılarak grafen oksitten silan modifiyeli grafen oksit üretilerek nanodolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Silan modifiyeli grafen oksit, polimer matrisinde dağılabilirlik arayüzey yapışması, su direnci ve alev geciktiricilikte iyileştirmeler sağlamaktadır [6].

Biyopolimerlerin özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılan bir diğer nanodolgu maddesi inorganik nanodolgu maddeleri sınıfına ait TiO₂ nanopartikülleridir. TiO₂, kısa dalga boylu ışığı etkili bir şekilde absorbe edebildiğinden, UV engelleme gücü nedeniyle geniş çapta çalışılan bir yarı iletkendir. Fotokatalitik aktivitesi nedeniyle antimikrobiyal etkiye sahip olan TiO₂, ışığı engellemek ve beyaz bir görünüm vermek için gıda ambalajı uygulamalarında kullanılmaktadır [7].

Yürütülen tez çalışması kapsamında polikaprolakton ve kitosan biyopolimerleri matris olarak kullanılarak grafen oksit, silan modifiyeli grafen oksit ve TiO₂ nanopartikülleri nanodolgu maddeleri olarak polimer matrisine eklenmiştir. Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan farklı içeriklere sahip PCL, PCL/GO, PCL/fGO, PCL/GO/TiO₂, PCL/fGO/TiO₂ ve CH, CH/GO, CH/GO/TiO₂, CH/fGO, CH/fGO/TiO₂ nanokompozit filmlerinin mekanik, termal, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanarak gıda ambalaj malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Nanokompozit filmlerin kimyasal karakterizasyonu FTIR ve XRD, termal karakterizasyonu DSC ve TGA, yüzey karakterizasyonu için su absorplama deneyi ve görünüm analizi yapılmıştır.

2. NANOKOMPOZİT MALZEMELER

Nanokompozit malzeme, içerdiği fazlardan birinin boyutunun 100 nm'den küçük olduğu veya kompozit fazlar arasında nano ölçekli mesafelerin olduğu çok fazlı bir malzemedir. Nano dolgu maddelerinin küçük boyutu, geniş bir yüzey alanı sağlayarak dolgu ile temas halindeki polimer miktarını arttırır [8]. Nanokompozitler, bir araya getirildiklerinde yığın bileşenlerden belirgin şekilde farklı özellikler gösteren çok fazlı veya hibrit malzemelerdir. Nanokompozitler, dolgu fazının nano ölçekli boyutları ve bu fazın olağanüstü yüksek yüzey/hacim oranı nedeniyle geleneksel kompozit malzemelerden farklıdır. Sonuç olarak benzersiz mekanik, termal, elektriksel, optik veya katalitik özellikler gösterirler. Bir nanokompozit, çapı 100 nm'den küçük dolgu maddeleri içerir. Bu küçük uzunluk sayesinde, spesifik yüzey alanı genişler ve polimer-dolgu etkileşimi giderek daha önemli hale gelir [9].

2.1. Nanokompozitlerin Sentez Yöntemleri

Nanokompozitler; yerinde reaksiyon, çözelti döküm yöntemi ve ya eriterek karıştırma tekniği gibi farklı yöntemlerle hazırlanmaktadır. Çözelti dökümü, biyolojik olarak parçalanabilen film üretmek için en geleneksel yöntemlerden biridir. Şekil 2.2 'de gösterildiği gibi, çözelti döküm yöntemi, PCL gibi biyolojik olarak parçalanabilen polimerin veya nişasta/kitosan/grafen oksit gibi doğal ve sentetik malzemelerden oluşan kompozitin organik çözücü ile karıştırılmasıyla başlamaktadır. Ardından karışım, organik çözücü tamamen buharlaşana kadar bir çeker ocak içinde yaklaşık bir gün süreyle kurumaya bırakılır. Daha sonra kalan katı film, kaptan elle soyularak elde edilebilmektedir. Film yüzeyinde gözenek yapısının bulunabileceği gibi solventle dökülen filmlerin çoğu, gözeneksiz katı filmlerdir. Filmdeki gözeneklerin sayısını oluşturmak veya arttırmak için yüzey son işlemesi gereklidir. Bu yöntemden elde edilen filmin kalınlığı, polimer türleri ve çözelti konsantrasyonlarına bağlı olarak 35 ile 180 µm arasında değişmektedir [10].



Şekil 2.1. Çözelti döküm yöntemiyle film üretiminin şematik gösterimi.

2.2. Polimer Nanokompozitler

Polimerler, monomerlerin doğrusal veya çapraz bağlı kombinasyonlarıdır. Polimer kompozitler ise elastik özelliği yüksek olan matris fazından ve çok yüksek yük kapasitesine sahip takviye fazından oluşan polimer esaslı malzemelerdir. Polimer kompozitin özellikleri, kendi bileşenlerinden tamamen farklıdır. Polimerler, yüksek elastik özelliğe sahip olmalarından dolayı matris bileşeni olarak seçilmektedir. Kompozit malzemeler, mikro ve nano ölçekli aralıkta üretilebilmektedir. Nanokompozitlerde, 100 nm'yi geçmeyen iki fazlı malzeme, eşit olarak birleştirilir. İnorganik ve organik haldeki polimerler ve nanoparçacıklar, nanokompozitlerin mekanik, optik ve elektriksel özelliklerinin gelişmesini sağlar [11]. Polimer nanokompozitlerin özellikleri polimer nanokompozitlerin işlenmesine, nanoparçacık türleri ve polimer matrisindeki yönelimlerine, nanodolgu maddeleri ve polimerin karıştırılma derecesine, arayüzdeki yapışkan faz tipine, nanoparçacıkların fraksiyonel hacmine, nanomalzemenin özelliklerine, iki bilesenin interfazina, nanopartiküllerin boyutu ve şekline bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [12].

Polimer nanokompozitler, homojen nano ölçekli dağılıma sahip organik veya inorganik dolgu maddeleri içeren polimer matrislerden oluşur. Nanodolgu maddesinin boyutu 10 ile 100 nm arasında değişmektedir. Polimer nanokompozitler konvansiyonel kompozitlerden daha hafiftirler. Çünkü çok daha az yüksek yoğunluklu malzeme ile yüksek derecelerde sertlik ve dayanıklılık sağlanır. Bariyer özellikleri saf polimere kıyasla daha iyidir. Mekanik özellikleri ve termal özellikleri üstündür. Mükemmel yanıcılık özelliğine sahiptirler. Ayrıca biyopolimerler biyolojik olarak doğada parçalanabilirler [13].

Çok sayıda polimerik malzeme, kararlı fiziksel ve kimyasal özelliklere ek olarak iyi dielektrik özelliklere sahiptir. Bu özellikler, polimerlerin çeşitli alanlarda uygulanabilmesini sağlamaktadır. Polimerlerin elektriksel, mekanik ve diğer özellikleri, polimerik malzemelerin çeşitli inorganik dolgu maddeleri ile modifikasyonu yoluyla değiştirilebilmektedir. Spesifik özellikteki değişiklik, dolgu maddesinin doğasına, morfolojisine, bileşim konsantrasyonuna ve dolgu maddelerinin matrise girişi için akış sürecine bağlıdır. Polimer nanokompozitlerin uygulama alanları; Şekil 2.3'de verildiği gibi biyosensörler, gıda ambalajları, doku mühendisliği, elektronik cihazlar, su arıtma için adsorban malzemeler ve antimikrobiyal yara örtüsü iskeleleridir [12].



Şekil 2.2. Polimer nanokompozitlerin uygulama alanları.

3. POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN GIDA AMBALAJINDA KULLANILMASI

Nanoteknoloji, malzemelerin veya nanometre uzunluğundaki (yaklaşık 1-100 nm) yapıların karakterizasyonunun yanı sıra geliştirme ve üretiminden oluşur. Makro boyutlu bir parçacık nanometre boyutuna küçültülürse, üretilen nanoparçacık, orijinal makro boyutlu parçacıklardan önemli ölçüde farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olabilmektedir. Bu nedenle, nano yapılar daha iyi bir yaşam için önemli etkileri olan birçok alanda uygulamalara sahiptir [14].

Fonksiyonel özelliklere sahip çeşitli nanomalzemeler, günümüzde gıda ambalaj endüstrisinde giderek daha fazla geniş alana sahip olmakta ve kullanılmaktadır. Gıda ambalajı, gıdanın çiftlikten tüketiciye kadar korunduğu, paketlendiği, dağıtıldığı, taşındığı ve tedarik zinciri aracılığıyla tanımlandığı her türlü malzeme ile üretilen ürünlerdir. Bu ana paketleme işlevleri, her tür gıda paketlemesi için zorunludur. Ancak paketlenen ve muhafaza edilen gıda türlerine bağlı olarak bariyer, mekanik ve termal özellikler gibi çok çeşitli özelliklere de sahip olması gereklidir [1].

Nanopartiküller, gıdaların raf ömrünü olumsuz etkileyen karbondioksit veya oksijen gibi gazların etkisini azaltmak amacıyla nanoteknoloji kullanılarak nanofilm oluşturmak için filme dahil edilebilmekte ve mikroorganizmalar tarafından bozulmayı önlemek için bariyer malzemeleri olarak da kullanılabilmektedir. Gıda ambalajlama endüstrilerinde en yaygın olarak kullanılan malzemeler biyolojik olarak parçalanamayan, insan ve çevre için ciddi bir tehdit oluşturan plastik malzemelerdir. Araştırmalar, biyonanokompozit filmlerin sentezine odaklanarak meyve ve sebzelerin raf ömrünü uzatmak ve depolama kalitesini artırmak için antimikrobiyal nanoparçacıkları dahil etmek için biyopolimerlerin matris olarak kullanılması gerektiğini ortaya çıkarmıştır [2].

3.1. Gıda Ambalajı ve Sınıflandırılması

Gıdanın ambalajlanması, gıda güvenliği açısından en kritik adımlardan biridir. Gıda paketlemenin amacı öncelikle bozulmayı ve kontaminasyonu önlemek, enzim aktivitesini sağlayarak duyarlılığı artırmak ve ağırlık kaybını azaltmaktır. Gıda ambalajlarının fiziksel

olarak sıcaklık ve nem stabilitesine, su absorplama kabiliyetine, karbondioksit ve oksijen gibi gazlara karşı bariyer özelliğine, mekanik mukavemete, dayanıklılığa, esnekliğe ve opaklığa sahip olması; biyolojik olarak ise antimikrobiyal özellik göstermesi, çevre dostu olması ve biyolojik olarak parçalanabilmesi beklenmektedir [2]. Gıda paketleme özelliklerinin iyileştirmesi için fonksiyonel nanomalzemeye dayalı gıda ambalajlarının sınıflandırılması Şekil 3.1' de verilmiştir.



Şekil 3.1. Nanomalzemelere dayalı gıda ambalajlarının sınıflandırılması [2].

Geliştirilmiş gıda ambalajının temel amacı; metal nanopartiküller, metal oksitler, nanokil ve karbon nanotüp gibi fonksiyonel nanomalzemelerin polimer malzemeye dahil edilmesiyle ambalajın gaz bariyer özelliklerini, sıcaklık ve neme karşı direncini, mekanik mukavemet ve esneklik gibi mekanik ve fiziksel özelliklerini arttırmaktır. Gıdaların bozulmasını ve buna bağlı olarak gıda atıklarındaki artışı azaltarak ürünlerin raf ömrünü uzatmak için aktif paketleme ve aktif materyaller geliştirilmektedir. Gıda bozulması, ciddi bir çevresel soruna yol açarak insan sağlığını etkilemektedir. Bu nedenle, gıda atıklarının azaltılması ve gıda güvenliğinin iyileştirilmesi için yeni teknolojilerin ve malzemelerin geliştirilmesi gerekmektedir. Antimikrobiyal aktif ambalaj kullanılarak gıdalarda mikroorganizma üremesi engellenerek muhafaza edilmesi ve raf ömürlerinin uzatılması sağlanmaktadır. Bu durum, aktif bir ajanın ambalaj malzemesinin üzerine eklenmesiyle ya da ambalaj malzemesinin içine bir kaplama tabakasının uygulanmasıyla gerçekleştirilebilmektedir [15]. Gıda ambalajlarının akıllı işlevlerle iyileştirilmesi, gıda içindeki ve ürünü çevreleyen ortamdaki kimyasal ve biyokimyasal mikrobiyal gelişimi izlemek için nanopartiküller

kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu nedenle, gıda bozulmalarının tespiti için spesifik patojenler ve spesifik gaz nanosensörleri kullanılabilir. Nanosensörler kullanılarak, gıda kalitesi ve güvenliğini sağlamak amacıyla müşteriye geri bildirim bilgisi ile gıda içindeki ve çevresindeki ortamda dahili veya harici parametre değişikliklerine tepki gerçekleştirilir [16].

3.1.1. Biyo bazlı gıda ambalajları

Gıda paketleme alanında biyokimyasal geliştirilmiş paketlemeler giderek daha fazla uygulanmaktadır. Bu nedenle, biyo bazlı veya biyobozunur plastiklerin pazarının önümüzdeki yıllarda önemli ölçüde büyümesi beklenmektedir. Küresel biyoplastik üretim kapasitesinin 2019'da yaklaşık 2,11 milyon tondan 2024'te yaklaşık 2,43 milyon tona artması beklenmektedir. Bu da yaklaşık %15'ten fazla bir artış demektir [17]. Biyo bazlı ambalaj malzemeleri, geleneksel plastik ambalajlara göre daha çevre dostudur. Ayrıca biyomalzemeler, mikroorganizmalardan kaynaklı kontaminasyon, gaz koşullarındaki değişiklikler ve ortamın bağıl nemi gibi gıda kalitesinin bozulmasına neden olabilecek durumlarda, gıda ile çevre arasında koruma sağlar ve canlı mikroorganizmalar kullanılarak parçalanabilirler [2]. Genel olarak, bu malzemeler çevre dostu olup parçalandıklarında tamamen karbondioksit su ve biyo kütleye dönüşebilmektedir. Biyo bazlı ambalaj nanomalzemeleri yenilenebilir kaynaklardan üretilir. Dolayısıyla biyo bazlı materyallerin yakılmasıyla enerji tasarrufu sağlanabilmektedir [1].

Biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin kullanımındaki ana problem, fosil bazlı polimerlerden daha pahalı olmalarıdır. Üretim ölçeği, nihai ürün dönüşümü ve lojistik daha elverişli hale geldikçe, biyo bazlı polimer malzeme fiyatlarının düşmesi beklenmektedir. Biyopolimerlerin hazırlanmasında ve modifiye edilmesinde nanoteknolojinin kullanılması, biyopolimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek ve fiyat etkisini azaltmak için yeni bir fırsat yaratabilmektedir. Günümüzde gıda ambalaj malzemesi için kullanılan yaygın biyobozunur polimerler polikaprolakton (PCL), poli(laktik asit) (PLA), polihidroksibütirat (PHB), polibütilen süksinat (PBS), alifatik polyester, kitosan, proteinler ve selüloz gibi nişasta ve türevleridir [2].

4. BİYOBOZUNUR POLİMERLER

Biyobozunur polimerler kimyasal bileşimlerine, kökenlerine, sentez yöntemlerine, işleme yöntemlerine, ekonomilerine ve uygulama alanlarına göre sınıflandırılabilmektedir. Genel olarak biyolojik olarak parçalanabilen malzemeler sentezlerine bağlı olarak dört farklı sınıfa ayrılmıştır (Şekil 4.1). Bunlar biyokütleden elde edilen polimerler, mikrobiyal üretimden elde edilen polimerler, biyoteknolojiyle elde edilen polimerler ve petrokimyasal kaynaklardan elde edilen polimerlerdir [18].



Şekil 4.1. Biyobozunur polimerlerin sentezlerine bağlı olarak sınıflandırılması.

4.1. Polikaprolakton (PCL)

Polikaprolakton, yüksek termal kararlılığa ve teknolojik uygulamalar için büyük potansiyele sahip, biyolojik olarak parçalanabilen alifatik termoplastik polyesterdir [19]. Yarı kristal bir polimer olan PCL, çok düşük cam geçiş sıcaklığına (-60 °C) ve düşük erime noktasına (59-64 °C) sahiptir. Bu durum nispeten daha düşük sıcaklıklarda işlenmesini gerektirir [3]. PCL, iyi derecede tokluk ve esnekliğe sahiptir ve diğer polyesterlere göre üstün viskoelastik özellikler sunmaktadır [20]. Ayrıca düşük modül ve yüksek kopma uzaması sergilemektedir. Fiziksel özelliklerinden dolayı gıda ambalajı için biyo tabanlı bir malzeme olarak tercih edilmektedir. Uygulamaları, sadece paketleme için değil, aynı zamanda biyomedikal

uygulamalar ve tarım alanları için de çekicidir [1]. PCL gibi biyolojik olarak parçalanabilen toksik olmayan polimerler; paketleme, doku mühendisliği, gıda paketleme endüstrisi uygulamaları ve otomobiller için yaygın uygulamalar sunmaktadır [19]. Ayrıca PCL, yenilenebilir ve yenilenemez kaynaklardan elde edilen polimerlerle uyumludur. Ambalaj endüstrisi için gerekli olan mekanik ve bariyer özellikleri artırılmış çok katmanlı filmlerin işlenmesinde uygun şekilde kullanılır [20].

4.2. Kitosan (CH)

Kitosan üzerinde en çok çalışılan polisakkaritlerden biridir. Yenilenebilir kaynaklardan bol miktarda elde edilebilmesi ve dünyada en bol bulunan ikinci polisakkarit olmasından dolayı ucuz olup ticari olarak temin edilebilmektedir. Bununla birlikte, genel olarak kullanılan biyobozunur olmayan petrokimyasal kaynaklı polimerlere kıyasla, ambalaj malzemesi olarak kitosan kullanımının ana dezavantajları, daha zayıf mekanik, termal ve bariyer özelliklere sahip olmasıdır [21]. Nanoteknolojinin kullanılmasıyla, nanopartiküller, diğer polimerler ve bileşenlerin dahil edilmesiyle kitosan matrisinin fonksiyonel özelliklerinde iyileşme sağlanabilmektedir (Şekil 4.2). Bu nedenle, günümüzde kitosan filmler, gıdaların kalitesini korumak için ambalaj malzemeleri olarak giderek daha fazla kullanılmaktadır. Kitosan, mantarlar ve gram pozitif ve gram negatif bakteriler dahil olmak üzere çok çeşitli patojenik ve bozulmaya neden olan mikroorganizmalara karşı yüksek antimikrobiyal aktivite sergilemektedir [2].



Şekil 4.2. Kitosan türevli kompozitlerin işlenmesinde kullanılan malzemeler [22].

5. BİYOPOLİMERLERDE KULLANILAN NANODOLGU MALZEMELERİ

Nanokompozitler, bir matris veya faza dağılmış olarak tanımlanan nanomalzemelerdir. Bu çok katı fazlı malzemelerin içerdiği fazlardan en az biri 100 nm'den küçük bir, iki veya üç boyuta sahiptir. Nanokompozitlerda kullanılan nanodolgu maddeleri, Şekil 5.1'deki gibi sınıflandırılmıştır.



Şekil 5.1. Nanokompozitlerde kullanılan nanodolgu maddeleri [23].

Tek boyutlu nanodolgular plakalar, laminalar ve kabuklardır. İki boyutlu nanodolgular çapı 0,1 µm'den küçük olan nanotüpler ve nanoliflerdir. Üç boyutlu nanodolgular ise nanometrik silika boncuklar gibi eş boyutlu nanoparçacıklardır. Nanodolgu maddeleri polimere kütlece %1 ile %10 arasındaki oranlarda eklenmektedir [23]. Polimerlerde kullanılan nanodolgu örnekleri killer, organik maddeler, inorganik maddeler ve karbon nano yapı olmak üzere sınıfla ayrılmıştır. Bu sınıflara dahil edilen nanodolgu örneklerinin polimer matrisine eklenmesiyle geliştirdiği özellikler Şekil 5.2 ve Çizelge 5.1'de verilmiştir. Organik nanodolgu, doğal biyopolimerleri içerirken inorganik maddeler metal veya metal oksittir. Karbon nano yapılar ise fulleren, grafen, karbon nanotüp ve nanoliflerdir [24].



Şekil 5.2. Nanokompozit filmlerin hazırlanması ve fonksiyonel özellikleri [24].

Nanodolgu Malzemesi	Geliştirdiği Özellik
Montmorillonit	UV koruma özellikleri, iyi mekanik stabilite,
Halloysit	termal kararlılık
Nanoselüloz	Antibakteriyel etki, termal kararlılık, iyi
	mekanik stabilite, düşük sitotoksisite
Kitosan	Biyouyumluluk, biyobozunurluk, düşük
	toksisite, antimikrobiyal aktivite
Ag	Antimikrobiyal etki, UV koruma özellikleri,
	antioksidan aktivite, fotokatalitik etki
Cu	Antimikrobiyal etki, UV koruma özellikleri
TiO ₂	Antimikrobiyal aktivite, fotokatalitik
	aktivite, UV koruma özellikleri
ZnO	Mantar önleyici etki, UV engelleyici,
	antimikrobiyal etki, dielektrik özellikler,
	termal iletkenlik
Grafen, grafen oksit	Hafiflik, esneklik, korozyona karşı direnç,
	olağanüstü elektrik, mekanik ve termal
	özellikler

Çizelge 5.1. Nanodolguların eklenmesiyle biyopolimer yapısında geliştirilen özellikler [24].

5.1. Kil ve Organik Nanodolgu Maddeleri

Doğal killer ucuz malzemelerdir ve ince taneli minerallerden oluşan alüminyum silikat olarak doğada bulunmaktadır. Nano ölçek aralığında en az bir boyuta sahip tabakalar şeklinde olan nanokiller, en yaygın kullanılan nanoparçacıklardır [25]. Montmorillonit, en sık kullanılan nanokil türüdür. Diğer bir nanokil türü ise içi boş, silindirik şekilli nanotüplere sahip doğal bir alüminosilikat kil minerali olan halloysittir [26].

Selüloz, kolajen ve kitin gibi çeşitli biyopolimer moleküllerinden oluşan doğal biyopolimer nanodolgular; biyouyumlulukları, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri, dayanıklılıkları, bulunabilirlikleri ve benzersiz mekanik özellikleri nedeniyle sıklıkla kullanılmaktadır [27]. Selülozdan ekstrakte edilen nanoselüloz, hidroksil gruplarının reaktif yüzeyi ile karakterize edilir ve bu nedenle farklı yüzey özelliklerine adapte edilebilmektedir. Biyopolimer filmlere katkı maddesi olarak nano ölçekte kullanılan selüloz çeşitleri; nanokristal selüloz, nanofibrillenmiş selüloz ve bakteriyel nanoselülozdur [28].

5.2. İnorganik Nanodolgu Maddeleri

Nanopartiküllermekanik, termal, fiziksel, biyolojik ve kimyasal özelliklerinden dolayı biyopolimer filmlerin özelliklerini geliştirmek için kullanılmaktadır. Bakır nanopartiküller (Cu) geniş çapta antimikrobiyal aktiviteye sergilemektedir. Serbest kalan bakır iyonları yüksek bir redoks potansiyeline ve mikrobiyal hücre bileşenlerini yok etme yeteneğine sahiptir. Antimikrobiyal özellikleri nedeniyle gümüş nanopartiküller de (Ag) gıda ambalajlarında, yara örtüsü malzemelerinde ve diğer tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır [29]. Çinko oksit (ZnO), titanyum dioksit (TiO₂), silika (SiO₂), alüminyum oksit (Al₂O₃), seryum oksit (CeO₂), demir oksit (Fe₂O₃) ve bakır oksit (CuO) nanopartikülleri biyopolimer filmlere aktif nanodolgu maddeleri olarak eklenen metal oksitlerdir. Biyobozunur polimerlere antimikrobiyal özelliklere sahip ZnO'lerin eklenmesiyle filmlerin su ve gaz bariyeri gibi mekanik özelliklerini iyileştirebileceği ve UV ışığı blokajını artırabileceği belirtilmiştir. Ayrıca ZnO, bakteri hücrelerine zarar veren çinko iyonlarını serbest bırakabilmektedir [30]. TiO₂'nin antimikrobiyal etkisinin yanı sıra bariyer etkisi su buharı geçirgenliğinde azalmaya yol açmaktadır. Ayrıca düşük hidrofilikliği, nemin biyopolimer matrisine girmesini önlemektedir. CuO nanoparçacıkları antimikrobiyal aktiviteye sahiptir

ve UV bloke edici bir etki sergilemektedir. Kalay oksit (SnO₂) nanoparçacıkları elektriksel, termal, mekanik ve gaz bariyeri özelliklerine sahiptir [24].

5.2.1. Titanyumdioksit nanopartikülleri

Metal oksitler genellikle biyolojik olarak parçalanabilen filmlerin fonksiyonel özelliklerini geliştirmek için kullanılır. TiO₂, kısa dalga boylu ışığı etkili bir şekilde absorbe edebildiğinden, iyi UV engelleme gücü nedeniyle geniş çapta çalışılan bir yarı iletkendir. Titanyum dioksit (TiO₂), fotokatalitik aktivitesi nedeniyle çok çeşitli mikroplara, kokulara, lekelenmelere, bozulmalara ve alerjenlere karşı potansiyel aktiviteye sahip, inert, toksik olmayan ve ucuz bir malzemedir. Gıda ve kozmetik uygulamalarında ışığı engellemek ve beyaz bir görünüm vermek için yaygın olarak kullanılmaktadır [30]. Biyouyumluluğa, düşük maliyete ve yüksek kimyasal kararlılığa sahip olan TiO₂'nin uygulama alanları Şekil 5.1'de verilmiştir [31].



Şekil 5.3. Biyopolimerlerin TiO₂ ile işlevselleştirilmesinin ana uygulamaları [32].

Fotokatalitik süreç, değerlik bandından iletkenlik bandına bir elektronu uyaran ve değerlik bandında bir boşluk bırakan elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonu ile başlamaktadır. Şekil 5.4'de bu sürecin şematik bir gösterimi verilmiştir. Bu işlemde UV ışıması, TiO₂ bant boşluk enerjisine eşit veya bundan daha büyük foton enerjisi tarafından kullanılarak elektron boşluğu çiftleri (yük taşıyıcı) oluşturulur.



Şekil 5.4. TiO₂ partiküllerindeki temel fotokatalitik süreç.

Negatif yüklü elektron, pozitif yüklü boşluğu geride bırakarak değerlik bandından (VB) iletim bandına (CB) doğru hareket eder. Daha sonra elektron ve boşluk su, hidroksit (OH⁻) iyonları, organik bileşikler veya oksijen gibi TiO₂ yüzeyinde adsorbe edilen türlerle indirgeme ve oksidasyon reaksiyonlarında yer alır. İletim bandı elektronu (e⁻) yüksek oranda indirgeyici iken değerlik bant boşluğu (H⁺) oldukça oksitleyicidir. Yük taşıyıcı H⁺, H₂O veya OH⁻ iyonunu oldukça güçlü, seçici olmayan bir oksidan olan hidroksil radikaline (OH) oksitler. OH radikali, TiO₂ yüzeyinde veya sulu çözeltide adsorbe edilen kirleticilere kolayca saldırır ve bunları H₂O ve CO₂'ye indirger. İletim bandındaki (CB) elektron, adsorbe edilen oksijen (O₂) türlerini süperoksiteye (O₂) indirger, ardından OH radikalini vermek üzere bir dizi reaksiyona girer. Bu radikallerin organik maddeler, çevresel kirleticiler veya zararlı mikroorganizmalar ile reaksiyon bozunma ile sonuçlanır [31].

 TiO_2 nanoparçacıklarının gıda ambalajı için polimerik filmlere dahil edilmesi, yüksek şeffaflığın sağlanmasının yanı sıra UV ışınımının gıda bileşenleri üzerindeki zararlı etkisini de engellemektedir. UV veya siyah ışık ışınları altında TiO₂ nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitesi, kendi kendini temizleme özelliklerine ve dolayısıyla antibakteriyel etkilere yol açar. TiO₂ nanopartikülleri, gram pozitif bakteriler üzerinde belirgin bir antimikrobiyal etkiye sahiptir [32]. Öte yandan nano boyutlu TiO₂'nin verimliliği, topaklaşma eğilimi nedeniyle azalmaktadır. Aglomerasyon, TiO₂'nin spesifik yüzey alanını azaltarak fotokatalitik aktivitelerinin azalmasına neden olmaktadır. Nano boyutlu TiO₂ ve organik polimerler arasındaki etkileşimler, polimer matrisindeki inorganik TiO₂'nin kendiliğinden aglomerasyonunu azaltmaya yardımcı olarak kompozit filmlerin özellikleri üzerinde olumlu bir etkiye sahip olabilmektedir. Biyopolimerlerin fonksiyonel özelliklerini geliştirmek ve TiO₂'nin özel fotokatalitik aktivitesini sergilemek için nano boyutlu TiO₂, biyopolimerik malzemelerle birlikte gıda ambalajı uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır [33].

5.3. Karbon Nanodolgular

Grafen ve karbon nanotüpler en sık kullanılan karbon yapılı nanodolgu malzemeleridir. Grafen bazlı malzemeler, mükemmel mekanik özellikleri ve önemli elektron hareketliliği içeren özellikleri nedeniyle önemli yere sahiptir. Grafen, karbon nanotüpler ile karşılaştırıldığında, polimer matrisi ile etkileşimleri kolaylaştırabilecek daha geniş bir yüzey alanı ile karakterize edilir [26]. Karbon nanotüpler (CNT), nanometre boyutunda çapa ve mikrometre boyutunda uzunluğa sahip ultra ince karbon fiberlerdir. Elektriksel ve iletkenlik özelliklerine ek olarak, 1 TPa civarında elastik modül ve 300 GPa'ya yakın gerilme mukavemeti, mükemmel mekanik özellikler sunmaktadır. Polimer matrislere CNT'nin dahil edilmesiyle, elektriksel özelliklere, üstün mekanik ve termal özelliklere sahip kompozit malzemeler elde edilmektedir. Ancak bu dolgu maddeleri, polimerik matrislerde zor dağılmaktadır. İşleme sırasında aglomerasyon oluşumu, düşük polimer/CNT etkileşimine neden olmaktadır. Karbon nanotüpler, arayüzey etkileşimini iyileştirmek için kimyasal olarak modifiye edilebilmektedir [13].

5.3.1. Grafen

Yüksek esnekliği, mekanik mukavemeti, termal iletkenliği, yüksek elektrik iletkenliği gibi eşsiz özellikleri, grafeni ilgi çekici bir materyal olarak kılmaktadır. Grafen, kovalent bağ ile bağlı karbon atomlarının düzgün, tek tabakalı olarak sp² hibritli bal peteği görünümünde bir araya gelmelerinden oluşan, iki boyutlu petek kafes içine paketlenmiş eşsiz bir malzemedir. Grafen tabakasında iki karbon atomu arası uzaklık 1,42 Å (0,42 nm) olup, bu özellik onun tek tabakada şeffaf olmasını ve iletkenlik özelliğinin mükemmel seviyede olmasını sağlamaktadır [34]. Tüm grafitik malzemeler için bir yapı taşı olan grafen, 0 boyutlu
fullerenlere ve 1 boyutlu karbon nanotüplere sarılabilirken, 3 boyutlu grafite istiflenebilir. Şekil 5.5'de verildiği gibi (a) grafen, (b) fulleren, (c) karbon nanotüp ve (d) grafittir [34].



Şekil 5.5. Karbonun allotropları [34].

Grafen, 1 TPa'lık Young modülüne, 125 GPa'lık gerilme mukavemetine, 5000 W/mK'lık termal iletkenliğe, 6000 S/cm'ye kadar elektriksel iletkenliğe, yüksek yüzey alanına (teorik sınır: 2630 m²/g) ve gaz geçirmeme özelliklerine sahiptir. Grafen, polimer nanokompozitlerin mekanik, elektrik, termal ve gaz bariyer özelliklerini iyileştirme potansiyelini göstermektedir [13]. Grafenin uygulama alanlarına polimer destekleri, kompozit malzemeler, gaz sensörleri, biyolojik sensörler, hidrojen depolama aygıtları, şeffaf dokunmatik ekranlar, ışık panelleri ve lityum iyon bataryaları gibi örnekler verilebilmektedir. Fonksiyonellik kazandırılmış grafen materyallerinin geliştirilmesiyle özellikle kompozit alanındaki kullanımı hızla artış göstermektedir [35].

Grafit ise yapısı ardışık karbon katmanlarından (grafen levhalar) oluşan karbon bazlı, termodinamik olarak kararlı, yumuşak, düzlemsel ve katmanlı bir malzemedir. Katmanlar, 0,142 nm'lik bir atomlar arası ayrım ve 0,335 nm'lik bir ara katman ayrımı ile altıgen olarak bağlı karbon atomlarından oluşan taban düzlemine paraleldir. Grafitin yapısı sp² hibritlenir. Grafit, 104 S/cm elektriksel iletkenlik değerine sahip değerli bir iletken olarak belirlenmiştir. Grafit parçacıklarının polimer matrisine dahil edilmesi, saf malzemelere göre mekanik, elektriksel ve termal özelliklerde iyileştirmeye yol açar. Grafit ve türevleri, termal ve

elektriksel iletkenliklerin yanı sıra malzemelerin mekanik ve bariyer özellikleri üzerinde önemli etkiye sahip olan grafen levhaların mevcudiyeti nedeniyle istenen nanomalzemeler olarak ortaya çıkmıştır [35].

5.3.2. Grafen Oksit

Grafen kimyasal, termal, ultraviyole veya mikrodalga yöntemleri ile elde edilebilmektedir. Kimyasal yöntem, düşük maliyetli ve büyük miktarlarda grafen elde etmenin en etkili yollarından biridir. Kimyasal yöntemde, Şekil 5.6'da gösterildiği gibi grafite oksidasyon işlemi ile fonksiyonel gruplar kazandırılmakta ve böylece hidrofilik özelliğe sahip grafen oksit (GO) sentezlenmektedir [35]. Grafen oksit nano tabakaları, düşük ağırlıkları nedeniyle dolgu maddesi olarak iyi bir potansiyel göstermektedir. Yapısı grafene benzemesine rağmen, belirli bir polimer matrisi ile etkileşim ve uyumluluk sağlayan hidroksil, epoksi ve karbonil gibi çeşitli fonksiyonel gruplara sahip olan GO, olağanüstü mekanik mukavemeti, küçük boyutu, geniş yüzey alanı ve optik özellikleri nedeniyle nanokompozit üretiminde tercih edilmektedir. Grafen oksit iletken değildir, suda kolayca şişebilir ve dağılabilmektedir [13]. Grafen oksit ilavesi, polimerlerin elektriksel iletkenliğini, elastik modülünü, gerilme mukavemetini ve termal stabilitesini arttırmaktadır [34]. Ayrıca düşük topaklanma eğiliminden dolayı grafen nanomalzemeler arasında umut verici nanodolgu maddesidir [24].



Şekil 5.6. Grafitin oksidasyonu ile grafen oksit üretiminin gösterimi [34].

Grafen oksit üretimi, grafitin oksidasyonu için en yaygın olarak kullanılan protokol olan Hummer's yöntemi ile gerçekleştirilir [36]. Yapısında çeşitli oranlarda karbon, oksijen ve hidrojen elementleri ile epoksi, hidroksil, karbonil ve karboksil grupları bulunduran grafen oksitin oksidasyon derecesi; kullanılan yönteme, reaksiyon koşullarına ve grafitin özelliklerine göre değişmektedir. Hummer's yönteminde literatürde bilinen GO üretim yöntemlerine kıyasla daha az kimyasal toksik ve zehirli gaz açığa çıkmakta olup daha ucuz ve daha fazla miktarda grafen oksit sentezlenebilmektedir [35]. Modifiye edilmiş olanlar dahil tüm Hummers yöntemlerinde grafitin oksitlenmesi ve oksitlenmiş grafitin pul pul dökülebilmesi için sülfürik asit (H₂SO₄) ve potasyum permanganat (KMnO₄), kalan mangan iyonlarını uzaklaştırmak için ise su ve hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanılmaktadır [36].

Grafen oksit, biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin düşük bariyer ve termomekanik özelliklerini geliştirmek için yüksek uyumluluklarından dolayı çeşitli biyopolimer matrislerle gıda ambalaj malzemelerinde nanodolgu maddesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Örneğin kitosan antimikrobiyal ve antifungal aktivite dahil olmak üzere gıda ambalajında kullanım için arzu edilen özelliklere sahip olmasına rağmen mekanik mukavemetten yoksundur. Kitosan matrisine GO' nun (%0,5 ile %2) ilave edilmesiyle mekanik mukavemet artarak daha sert bir film üretilebilmektedir. Bu artış GO' nun iyi dağılımına ve CS ile GO yüzeyi arasındaki kovalent ve hidrojen bağından kaynaklanmaktadır [36].

5.3.3. Silan modifiyeli grafen oksit (fGO)

Grafen oksit yüzeyinde bulunan heterojen olarak dağılmış bol miktarda fonksiyonel grup, bu malzemeyi daha ileri yapısal modifikasyonlara karşı duyarlı hale getirmektedir. Bu sebeple grafen oksit genellikle indirgeme ve kimyasal işlevselleştirme için hedeflenir [37]. Polimer matrisinde GO' nun dağılabilirliğini ve arayüzey yapışmasını arttırmak için çok sayıda yüzey işlemi ve işlevselleştirme yöntemi mevcuttur. Çeşitli yüzey işleme teknikleri arasında, GO'ya ayırt edici özellikler kazandırmak için Şekil 5.7'de gösterildiği gibi silan birleştirme ajanları kapsamlı bir şekilde uygulanmaktadır. Silan birleştirme ajanları, hem organik hem de inorganik malzemelerle bağlanan fonksiyonel gruplar içeren moleküllere sahip bileşiklerdir. Polimer gibi organik maddelerle kimyasal bağ oluşturan reaktif gruplar, türlerine göre farklı özellikler gösterirler. Bu gruplar arasında vinil, epoksi, amino ve merkapto grupları bulunur. Bu gruplar dağılabilirlik, su direnci, arayüzey yapışması ve alev geciktiricilikte iyileştirmeler sağlamaktadır. GO/polimer nanokompozitte, amino gruplarıyla modifiye edilmiş GO'lar sıklıkla kullanılmaktadır [6].



Şekil 5.7. GO'dan fGO sentezi [38].

6. POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN KARAKTERİZASYONU

Polimer nanokompozitlerin karakterizasyonunda kimyasal yapı, termal yapı ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi için farklı analiz yöntemleri gerçekleştirilmektedir.

6.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu

6.1.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

FTIR, matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen bir kimyasal analitik yöntemdir. Elektromanyetik ışık dizisinin kızıl ötesi bölgesi 14000 cm⁻¹ ile 10 cm⁻¹ arasındadır. Yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR; 4000-14000 cm⁻¹), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR; 400-4000 cm⁻¹) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR; 4-400 cm⁻¹) olmak üzere üç ana bölgeden oluşmaktadır. FTIR spektroskopisi, bakterilerin incelenmesi amacıyla 1980'li yıllardan beri kullanılan fizikokimyasal bir yöntemdir. Bu yöntem, kızıl ötesi (IR) radyasyonun absorbsiyonu ile kimyasal bağların titreşiminin ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Kızıl ötesi radyasyonu; kimyasal bağların gerilme, büzülme ve bükülme gibi farklı titreşim hareketleri ile absorbe edilir. Kızıl ötesi bölgesinde kimyasal bağların titreşimlerindeki değişim ve absorbsiyon özellikleri spektral piklerin oluşmasını sağlar. Her fonksiyonel grup kendine özgü titreşim sıklığına sahiptir ve her kızıl ötesi ışık dizisi (spektrum) özgündür [39].

6.1.2. XRD ile kimyasal yapı analizi

İnce filmlerin ve dökme malzemelerin kristalografik yapısını belirlemek için X-ışını kırınımı (XRD) tekniği kullanılır. XRD tekniği, basit yığın malzemelerden ince filmler ve nano yapılı biyolojik proteinler gibi farklı malzeme formlarını karakterize etmek için geliştirilmiştir. XRD, camlar ve sıvılar gibi kristal olmayan malzemeleri karakterize etmek için de etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Kristal olmayan malzemeler kusurlu üç boyutlu ızgara yapısı gibi davranır ve oldukça dağınık XRD desenleri verir. Bu nedenle, XRD hem kristal hem de kristal olmayan katıların karakterizasyonunda çok önemli bir rol oynar. X-ışınları, herhangi bir kristal malzeme üzerine ışınlandığında, keskin yoğun noktalardan oluşan bir kırınım modeli oluşturulur. Bu kırınım noktaları, Bragg kırınım noktaları olarak bilinir. X-ışınlarının atom düzlemine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve X-ışın dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntı bulunur. Bu bağıntı Bragg kanunu (Eş. 6.1) olarak ifade edilir. Şekil 6.1, kırınım olayını göstermektedir.

(6.1)

 $n.\lambda=2.d.sin\theta$



Şekil 6.1. Bragg yasasına göre kırınım olayı.

XRD tekniği kristalografi, kristal düzlemler ve karşılıklı kafes noktasının anlaşılması için önemlidir. XRD difraktogramı, partikül boyutu ve kristallik derecesi gibi çeşitli yapısal parametreleri analiz etmek için kullanılır. Bu parametreler, malzemenin işlenme aşamasında önem atfetmektedir [40].

6.2. Yüzey Karakterizasyonu

6.2.1. Yüzey ıslanabilirlik karakterizasyonu (DSA)

Islanma, bir katının sınırındaki sıvıların davranışıdır. Katı yüzeylerin sıvı faz ile ıslanabilirliği Young temas açısı (Θ) ile tanımlanmaktadır [41]. Yüzey temas açısı, 0-90° arasında ise hidrofilik, 90-150° arasında ise hidrofobik ve 150-180° arasında ise süperhidrofobik yapıdadır (Şekil 6.2). Şekilde Θ derece olarak temas açısı, h damlanın yüksekliği, a tabandaki düşüşün genişliğidir [42].



Şekil 6.2. Temas açı gösterimi [43].

6.3. Termal Karakterizasyon

6.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemi, temel olarak enerji farklarının ölçüldüğü bir yöntemdir. Bu yöntemde ısı alışverişi ile numunelerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerle absorplanan veya açığa çıkan ısı ölçülmektedir. İki kalorimetreden oluşan DSC'de, bir hücreye numune diğer hücreye ise referans madde yerleştirilir. Artan veya azalan sıcaklıkla birlikte numunenin aldığı veya verdiği ısı kaydedilir. Meydana gelen bu ısı farkı, numunedeki fiziksel veya kimyasal değişimi açıklar. Isı farkı pozitif ise numune ısıtıcısına ısı eklenir; tam tersi negatif ise referans maddesinin ısıtıcısına ısı eklenir. Analiz sonunda sıcaklığa karşı ısının grafiği olan termogramlar elde edilir. Termogramlar malzemenin camsı geçiş, erime, kristallenme sıcaklığını ve entapisi hakkında bilgi verir (Şekil 6.6). Camsı geçiş sıcaklığı (Tg) sadece amorf polimerler için görülür. %100 kristallenmiş polimer yapılarında Tg noktası gözlenmez. Polimerler için karakteristik olan Tg noktası tayini ile polimerler ayırt edilebilir. Ayrıca endotermik bir faz geçişi olan erime piki (Tm) ile hesaplanan erime enerjisi ise polimerlerin tanımlanmasında önemli bir veridir. Termogramlarda erime sıcaklığı ile camsı geçiş sıcaklığı arasında ekzotermik pik veren kristalizasyon piki (Tc) görülebilir [44].



Şekil 6.3. DSC termogramında gözlenebilen eğriler [44].

6.3.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetride; numune, kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutularak kütlesi zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Termogravimetrik analizlerde, numunenin kütlesindeki değişim sıcaklığa karşı grafiğe geçirilir. Termogravimetrik analizde numune, fırın içinde özel bir kroze içinde belli bir sıcaklık programına göre ısıtılır. İşlem sırasında sürekli olarak kütlesi kaydedilir. Bir numunenin termogravimetrik yöntemle incelenebilmesi için sıcaklık değişiminin numunenin kütlesinde bir değişim oluşturması gerekir. Kütle değişiminin sebebi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması veya oluşmasıdır. Genellikle uçucu bileşenlerin uzaklaşması veya maddenin ayrışması kütle değişimine neden olur [45].

7. LİTERATÜR

Son bes yıl içerisinde yapılan çalışmalar incelenmiştir. İlk olarak, Malik (2020)'in yapmış olduğu çalışmada, hacimsel olarak %0,1, %0,5 ve %1 oranlarında GO içeriğine sahip olan PCL/GO kompozitleri çözelti döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Kompozit filmlerin su absorplama kapasitesi, yoğunluk, gerilme direnci ve antimikrobiyal özellikleri analiz edilmiştir. Yapılan analiz çalışmalarında; PCL filmi için su absorplama değeri %1 iken PCL/GO kompozitleri için bu değer %0,1, %0,5 ve %1 oranlarında GO içeriğine sahip olan numuneler için sırasıyla %2,1, %5,2 ve %7,7 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç yapıdaki GO miktarı arttıkça su absorplama kapasitesinde artış meydana geldiği göstermiştir. Yoğunluk değerleri incelendiğinde, %0,1, 0,5 ve %1 (w/w) GO içeren numune için sırasıyla 0,24, 0,43, 0.73 ve 0.18 g/cm³ olarak hesaplanmıştır. Kompozit yapısındaki GO miktarının artmasıyla yoğunluğun da artış gösterdiği ancak %1 oranında GO içeren filmde yoğunlukta düşüş gerçekleştiği dikkati çekmiştir. PCL film ile karşılaştırıldığında, GO içeren tüm filmler daha yüksek gerilme mukavemeti göstermiştir. Saf polimer film için gerilme mukavemeti 22 MPa bulunurken, %0,1, %0,5 ve %1 oranlarında GO içeriğine sahip olan numuneler için bu değer sırasıyla 22,8, 25 ve 30 MPa'ya ulaşmıştır. Filmlerin antimikrobiyal özelliklerini test etmek için gram pozitif bakteri kullanılarak koloni sayma yöntemiyle analiz gerçekleştirilmiştir. PCL ve %0,1, %0,5 ve %1 oranlarında GO içeriğine sahip olan numuneler için yüzde antimikrobiyal aktivite değerleri sırasıyla %32, %42, %75 ve %96 bulunmuştur. Antimikrobiyal aktivite, difüzyon miktarına bağlı olup yüzeyde aktif türlerin varlığından dolayı, artan GO konsantrasyonu ile antibakteriyel aktivite azalmaktadır. Maksimum konsantrasyon olan ağırlıkça % 1 GO içeren film, maksimum antimikrobiyal aktivite göstermiştir [19].

Başka bir çalışmada, Pina ve diğerleri (2020), ağırlıkça %5, %10 ve %15 ZnO içeriğine sahip PCL/ZnO kompozitlerini çözelti döküm yöntemi ile hazırlamıştır. Hazırlanan filmlerin FTIR, XRD, AFM, antimikrobiyal özellikleri analiz edilmiştir. FTIR analizinin sonuçları, ZnO konsantrasyonun kompozit içerisinde arttırılmasıyla, ZnO ve PCL arasındaki etkileşimin arttığını göstermiştir. PCL filmi için FTIR spektrumu incelendiğinde 2942 ve 2870 cm⁻¹'deki absorpsiyon bantları asimetrik ve simetrik CH₂ bağ gerilmesini; 1722 cm⁻¹'deki bant PCL ester karboksilik grubu (C=O) gerilmesini, 1243 ve 1166 cm⁻¹'deki bantlar sırasıyla C–O–C'nin asimetrik ve simetrik gerilmesini göstermiştir. PCL/ZnO filminin FTIR

spektrumu incelendiğinde ZnO'nun eklenmesiyle 450 cm⁻¹ civarında maksimum yoğunlukta yeni bir bant görülmüştür. Nanoparçacık içeriğine bağlı olarak yoğunluklarının arttığı %10 ve %15'lik bileşiklerde bu bant net olarak görünürken %5 ZnO içeriğine sahip PCL/ZnO filmi için düşük ZnO içeriği ve düşük titreşim yoğunluğu nedeniyle net olarak gözlemlenememiştir. AFM sonuçları incelendiğinde, %5 oranında ZnO içeren PCL/ZnO kompozitinde, ZnO'nun PCL matrisi içerisinde iyi dağıldığı gözlemlenmiştir. Antimikrobiyal analiz sonucu, ZnO içeriğinin antibakteriyel aktivite için tek belirleyici faktör olmadığını göstermiştir. PCL filmi, PCL/ZnO 5%, PCL/ZnO 10%, ve PCL/ZnO 15% için bakteri kaplı alan sırasıyla %59,2, % 0,056, %2,317, %6,689 bulunmuştur. Bu sonuçlar PCL filminin test edilen bakterilere karşı hiçbir antimikrobiyal aktivite göstermediğini, film boyunca tek tip yüzey gösteren %5 ZnO içeren filmin optimum antibakteriyel etkinliğe sahip olduğunu; ayrıca artan pürüzlülük ve PCL/ZnO kimyasal grupları arasında daha yüksek nanopartikül içeriği nedeniyle daha fazla etkileşimin, film yüzeyinde ZnO antimikrobiyal aktivitesini azaltarak mikrobiyal çoğalmayı kolaylaştırdığını göstermiştir [20].

Merino ve diğerleri (2017) çalışmasında PCL'ye dayalı toksik olmayan ve biyolojik olarak parçalanabilen bir malzeme elde etmek ve bunun gıda ambalajı için potansiyel bir malzeme olarak kullanımını analiz etmek amacıyla farklı kil türlerinin PCL nanokompozitlerinin termal, mekanik ve morfolojik özellikleri üzerindeki etkisini incelemiştir. PCL bazlı kompozitler, polimerin doğal ve modifiye edilmiş bentonit (Bent) ile eritilerek karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Modifiye edici ajan olarak doğal ve toksik olmayan soya lesitini (SL) kullanılmıştır. Dolgu maddesi olarak farklı SL içeriklerine sahip (1 gr, 2 gr, 4 gr) üç organokil (A,B,C) kullanılmış ve her kilden ağırlıkça %1 ve %2 içeren kompozitler hazırlanmıştır. TGA sonucu incelendiğinde bozunma sıcaklığının PCL için 349°C iken, PCL-1% Bent ve PCL-2% Bent örneklerinin en ivi termal stabiliteye sahip olarak sırasıyla 368°C ve 364°C bozunma sıcaklığı değerleri gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca tüm örneklerin bozunma sıcaklığı değerinin 320°C üzerinde olduğu ve kil içeriğindeki artışın termal stabilitede bir azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak, tüm numunelerin bozunma sıcaklıkları, gıda ambalajı olarak potansiyel uygulama için yeterli termal stabilite olan 320°C'nin üzerindedir. DSC sonuçları incelendiğinde saf PCL için kristallik oranı %52,6 iken PCL-1% A için %59,8; PCL-1%C için %56,7 ve PCL-2%C için %57,5 bulunurken diğer numuneler, saf PCL ile benzer sonuçlar göstermiştir. Kristallik oranındaki artışın PCL'nin polimer zincir bozulmasından kaynaklı olduğu bildirilmiştir. Mekanik dayanım testi sonuçları değerlendirildiğinde PCL için çekme dayanımı 27,7 MPa

bulunurken PCL-2% C için bu değer 31,4 MPa'ya ulaşarak en iyi dayanım gösteren içerik olarak belirtilmiştir [46].

Siripatrawan ve diğerleri (2018) yaptıkları çalışmada, CH filmi ve ağırlıkça %0,25, %0,5, %1 ve %2 oranında TiO₂ içeriğine sahip CH/TiO₂ kompozitlerini (CH, CH0.25, CH0.5, CH1, CH2) çözelti döküm yöntemi ile hazırlamıştır. Üretilen filmlerin yapısal, mekanik ve bariyer özellikleri karakterize edilmiştir. SEM analizi ile TiO₂ nanopartiküllerinin CH matrisinde homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir. XRD analizi sonucunda, nanokompozit filmlerdeki TiO2'in kristallinite özelliğinin, TiO2 konsantrasyonu ile arttığı anlaşılmıştır. Filmlerin gerilme mukavemetinin, kopma esnemesinin ve su buharı bariyeri özelliklerini etkileyenin, TiO₂ ile CH arasındaki hidrojen bağı ve O-Ti-O bağı olduğunu FTIR analizi ile kanıtlanmıştır. Mekanik özellikleri belirlemek için gerilme mukavemeti (TS) ve kopma anındaki uzama (E) değerleri ölçülmüştür. Gerilme mukavemeti değerleri artan TiO₂ konsantrasyonu ile önemli ölçüde artmış olup %1 TiO₂'de maksimum 16,43 MPa değerine ulaşmıştır. Ardından %2 TiO2'de azalmıştır. Bu durumun nedeninin, film matrisinde TiO₂'nin belirli bir konsantrasyona ulaştıktan sonra homojen olmayan bir dağılım göstermesi ve TiO₂'nin aglomerasyonu olacağı öne sürülmüştür. TiO₂ konsantrasyonuna karşı nanokompozit filmlerin 25°C'deki su buharı geçirgenliği test edildiğinde TiO₂ eklendiğinde %1 TiO2'ye kadar önemli bir düşüş gözlemlenmiş, ancak %2 TiO2 de önemli bir etki gözlemlenmemiştir. Bu sonuç suda çözünmeyen TiO₂'nin, film ağı mikro yapısındaki su buharının mikro yollarını bloke edebileceğini göstermiştir. Çekme mukavemeti, su bariyeri özelliklerine dayalı olarak, %1 oranında TiO₂ içeren CH filmin antimikrobiyal özellikleri değerlendirildiğinde; Gram-pozitif, Gram-negatif bakterilere ve mantarlara karşı antimikrobiyal aktivite sergilediği ifade edilmiştir [33].

Diğer bir çalışmada, Barra ve diğerleri (2019) CH filmi ve ağırlıkça %25, %40, %45, %48 ve %50 oranında indirgenmiş grafen oksit (rGO) içeriğine sahip CH/rGO kompozit filmleri çözelti döküm yöntemi ile hazırlamıştır. Yapılan çalışmada, GO, kafeik asit varlığında hidrotermal olarak indirgenmiş ve CH çözeltisi içine katılmıştır. Kompozit filmlerin elektriksel iletkenliği, çekme mukavemeti (TS), Young modülü (YM), kırılma anındaki uzaması (E), temas açı değerleri ve antioksidan aktivitesi analiz edilmiştir. %50 oranında rGO'nun ilave edilmesiyle, hazırlanan filmin TS'si 13 MPa'dan 27 MPa'ya yükselirken, YM değeri 0,47 GPa'dan 2,73 GPa'ya artmış ve kırılma anındaki uzaması ise 10 kat azalmıştır. TS ve YM'nin artması dirençte bir artış ve E'nin azalması esneklik azalması anlamına

gelmektedir. Bu çalışma, rGO'nun %50 kullanımının parametreleri geliştirdiğini; rGO'nun CH matrisine iyi bir şekilde dağıldığını ve her iki faz arasında verimli bir yük aktarımına izin verdiğini gösterir. Film yüzeyinin ıslanabilirliği, su temas açısı ölçümleri ile araştırılmıştır. CH, film yüzeyinin hidrofobik bir karakterini çıkaran, 107°'lik bir su temas açısı göstermiştir. rGO, oksijen içeren grupların uzaklaştırılması nedeniyle hidrofobiktir. Ancak biyonanokompozitler 68 ile 77° arasında düşük temas açısı değerleri göstermektedir. Hidrofilikliğin artması, CH amin grupları ile kalan oksijen içeren rGO grupları arasındaki elektrostatik ve hidrojen bağı nedeniyle açıklanabilir. Bu etkilesimler, biyonanokompozitlerin yüzeyinde daha yüksek CH hidroksil gruplarının açığa çıkmasına ve dolayısıyla su ile etkileşimlerine yol açabilir. Antioksidan aktivitesi değerlendirildiğinde, yapıdaki rGO'nun artışıyla nanokompozit filmlerin %54 ile %82 aralığında inhibisyon artışı gösterdiği ifade edilmiştir. CH filminin ve tüm nanokompozitlerin elektriksel iletkenliği düzlem içi ve düzlem boyunca ölçüldüğünde, düzlem içi maksimum iletkenlik %50 oranında rGO ilavesi ile 0,7 S/m iken, maksimum düzlem boyunca iletkenliği %45 oranında rGO katılmasıyla $2,1 \times 10^{-5}$ S/m olarak hesaplanmıştır. Bu durum rGO'nun düzlemin yönü boyunca tercihli hizalanmasından kaynaklandığı vurgulanmıştır [5].

Wang ve diğerleri (2019) yapmış oldukları çalışmada, PCL ve CH polimerine farklı miktarlarda greyfurt çekirdeği ekstresi (GFSE) ekleyerek PCL/CH/GFSE filmlerini çözelti döküm yöntemi ile üreterek kompozit filmlerin mekanik ve antimikrobiyal özellikleri test edilmiştir. GFSE oranı, CH'ın ağırlığına göre 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 ve 2,5 mL/g olarak eklenmiş olup polimerler ağırlıkça %15 oranında CH ve %85 oranında PCL'den oluşmaktadır. PCL ve CH karışımına GFSE'nin ilave edilmesiyle nanokompozit malzemenin Young modülü 364,23 MPa'dan 160,21 MPa'ya ve TS değeri ise 13,31 MPa'dan 8,81 MPa'ya düşmüştür. PCL/CH/GFSE filmlerinin, GFSE içeriği 1,0 mL/g'nin üzerine olduğunda patojenlere karşı mükemmel antimikrobiyal özellik sergilemiştir. Antimikrobiyal aktivite ve mekanik özellik analizleri, 1,0 mL/g GFSE içeren PCL/CH/GFSE filmini en ideal karışım olarak gösterilmiştir [3].

Xu ve diğerleri (2016) çalışmasında CH biyopolimerine grafen oksit ve farklı miktarlarda TiO₂ nanopartikülleri ekleyerek GO/CH/TiO₂ nanokompozitlerini çözelti döküm yöntemi ile üretmiştir. TEM, FTIR, UV-VIS ve antimikrobiyal aktivite analizleri yapılmıştır. GO/CH/TiO₂ nanokompozitlerdeki bileşenlerin oranı sırasıyla 1:20:2, 1:20:4, 1:20:8 olarak belirtilmiştir. GO/CH biyopolimerinin pürüzsüz olduğu ancak TiO₂ eklenmesinden sonra pürüzlü hale geldiği ifade edilmiştir. TEM görüntüleriyle karışım oranı 1:20:2 olduğunda, TiO₂ nanopartiküllerinin ortalama çapının 4 nm olduğu ve GO/CH biyopolimerindeki TiO₂ nanopartiküllerinin dağılımının tek tip olduğu gözlenmiştir. Diğer yandan, karışım oranı 1:20:4 olduğunda, nanopartiküllerin ortalama çapı 6 nm'ye çıktığı ve dağılımın pürüzlü hale geldiği gözlenmiştir. Ancak oranı 1:20:8 olduğunda ise, TiO₂ nanopartiküllerinin ortalama çapı 13 nm'ye yükselirken dağılımı heterojene dönmüştür. UV-Vis analizi sonucu TiO₂ nanoparçacıklarının eklenmesiyle absorpsiyon pik alanı giderek arttığını göstermiştir. Antimikrobiyal aktivite, nanokompozitin TiO₂ partiküllerinin dağılımı ve boyutu ile ilişkili olduğundan, 1:20:4 oranlarında hazırlanan nanokompozit film en güçlü antibakteriyel aktiviteyi göstermiştir. Bu sonuç daha yüksek miktarda aktif TiO₂ molekülüne bağlanır [47].

Terzioğlu ve diğerleri (2020) yapmış oldukları çalışmada, ağırlıkça %5 oranında GO ve ağırlıkça %5 oranında çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri içeren CH bazlı biyonanokompozit filmleri (CH, CH-GO, CH-ZnO, CH-GO-ZnO) çözelti döküm yöntemiyle hazırlayarak filmlerin optik ve mekanik özelliklerini analiz etmişlerdir. Nanokompozit filmlerin optik özellikleri UV-Vis spektroskopisi ile incelenerek 550 nm'de ışık geçirgenliği saf CH filmi için %90,99, CH-ZnO için % 90,06, CH-GO için %60,23, CH-GO-ZnO için %56,28 olarak bulunmuştur. CH-GO-ZnO, diğer filmlere göre UV bölgesinde en yüksek absorpsiyon ve en düşük geçirgenliği gösterdiğinden UV ışığına karşı koruyucu özelliklere sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Gerilme mukaveti değerleri; CH, CH-ZnO, CH-GO-ZnO filmleri için sırasıyla 37,91, 45,54, 55,72 MPa bulunmuştur. Nanokompozitlerin saf CH filmlere kıyasla Young Modül değeri (1549,43'ten 2527,72 MPa'ya) artmıştır. GO ile birleştirilmiş nanokompozit filmler, GO'nun kahverengi renginden dolayı daha koyu bir görünüme sahip olduğundan bu filmler gidaları UV ışığına karşı koruyabilmektedir [4].

Lyn ve diğerleri (2021) çalışmasında, ağırlıkça %1,5 ve %2 oranında CH ve ağırlıkça %0, %0,5, %1 ve %2 oranında grafen oksit içeren kompozit filmleri (CH1.5, CH1.5/GO0.5, CH1.5/GO1. CH1.5/GO2; CH2, CH2/GO0.5, CH2/GO1, CH2/GO2) çözelti döküm yöntemiyle hazırlanarak filmlerin kalınlığı, suda çözünürlüğü ve şişme oranı, su buharı geçirgenliği, mekanik özellikleri, optiksel geçirgenliği ve antimikrobiyal özellikleri analiz edilmiştir. Filmlerin kalınlıklarının 79,70 ile 87,40 µm değerleri arasında olduğu bulunmuştur. CH1.5 ve CH 2 için suda çözünürlük sırasıyla %14,98 ve %8,62 olarak hesaplanmıştır. Bu durum CH miktarındaki artış ile kompozitlerin suda çözünürlüğünün azaldığını göstermektedir. Grafen oksitin maksimum miktarı olan CH1.5/GO2 CH2/GO2

için suda çözünürlük sırasıyla %2,04 ve %0,53 olarak bulunmuştur. Bu durum GO konsantrasyonundaki artışın, filmlerin suda çözünürlüğünü azalttığını göstermiştir. CH1.5 ve CH2 için şişme oranı değeri sırasıyla %20,09 ve %30,76; CH1.5/GO2 CH2/GO2 için şişme oranı değeri %7,54 ve %9,30 bulunmuştur. Şişme oranı da yapıdaki CH ve GO' nun artışı ile azalmıştır. GO'nun dahil edilmesiyle CH1.5 ve CH2 için, su buharı ve oksijen geçirgenliğinde düşüş olmuştur. CH1.5/GO2 filminin su buharı ve oksijen geçirgenliği saf CH filmleriyle karşılaştırıldığında, sırasıyla %43 ve %54 oranında bir düşüş sergilemiştir. Gerilme direnci CH1.5 için 35 MPa iken CH1.5/GO2 için 57 MPa; CH2 için 38 MPa iken CH2/GO2 için 62 MPa değerine ulaşmıştır. Artan GO konsantrasyonu ile kompozit filmlerin E'si azalmış ve YM'si artmıştır. Bu sonuçlar, GO eklenmesiyle filmlerin mekanik dayanımının arttığını, esnekliğinin azaldığını göstermiştir. Kompozit filmler, UV ışık geçirgenliği olmadan siyah renklidir ve saf CH filme kıyasla daha düşük görünür ışık geçirgenliğine sahiptir. GO'daki artışla CH-GO filmlerinin opaklığı artmış ve böylece şeffaflık azalmıştır [48].

Gu ve diğerleri (2021) çalışmasında kitosan (CH), indirgenmiş grafen oksiti (rGO) ve gümüş nanopartikülleri (Ag) kullanarak CH, CH/rGO, CH/rGO/Ag filmlerini cözücü buharlaştırma yöntemi ile üretmiştir. Filmlerin mekanik özellikleri, şişme ve suda çözünürlüğü, bariyer ve antimikrobiyal özellikleri analiz edilmiştir. CH, CH/rGO, CH/rGO/Ag filmlerin oksijen iletim oranı değerleri sırasıyla 320, 210, 160 cm³/m²·24 h MPa'dır. Bu durum, rGO ve CH arasındaki H bağları gibi ara yüzey etkileşimlerinin bariyer özellikleri üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğuyla açıklanabilmektedir. Ayrıca Ag nanopartikülleri, rGO ve CH'nin mikro gözeneklerini doldurarak oksijen bariyeri özelliğini iyileştirmede etkili olmuş ve bu nedenle CH/rGO/Ag filmi, CH/rGO filminden daha iyi oksijen bariyeri özelliği göstermiştir. CH/rGO ve CH/rGO/Ag filmlerinin çözünürlüğü ve şişmesi saf CH filme kıyasla artmıştır. Bu durum, rGO'nun sulu ortamda çözünebilen hidrofilik bir malzeme olması ile açıklanmıştır. CH/rGO ve CH/rGO/Ag filmlerinin su iletim oranı, saf CH filminden çok daha düsüktür. Saf CH, CH/rGO, CH/rGO/Ag için gerilme mukavemetleri sırasıyla 15, 22,1 ve 23,1 MPa'dır. Saf CH ve CH/rGO filmleri herhangi bir antimikrobiyal aktivite göstermezken, CH/rGO/Ag ise iyi antimikrobiyal aktivite sergilemiştir. Bu durum Ag nanopartiküllerin salımına bağlanmıştır [29].

Lee ve Kim (2020) yapmış oldukları çalışmada poliüretan (PU) ile silan modifiyeli grafen oksiti (fGO) birleştirerek poliüretanın mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla ağırlıkça

%0, %0,05, %0,1 ve %0,2 oranında fGO içeriğine sahip PU/fGO kompozitleri hazırlanmıştır. Gerilme direnci değeri fGO–PU 0; fGO–PU 0,05; fGO–PU 0,1; fGO–PU 0,2 için sırasıyla; 14,8; 17,2; 17,7; 20,6 MPa hesaplanmıştır. Kırılma anında uzama (%E) sırasıyla 591,7, 632,4, 686,7,727,8 % ve sertlik değeri sırasıyla 54,4, 65,9, 70,5 ve 84,7 MJ/m⁻³ hesaplanmıştır. Sonuçlar fGO ve PU matrisi arasındaki güçlü ara yüzey yapışması nedeniyle iyileştirilmiş mekanik özellikler göstermiştir [6].

Kol ve diğerleri (2020) çalışmalarında grafen oksiti (GO) ve silan modifiyeli grafen oksiti (fGO), birbiri ile karışmayan polipropilen (PP)/poliamid (PA) (ağırlıkça 50:50, PP/PA) için uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Elde edilen kompozit malzemelerin morfolojileri ve mekanik özelliklerini araştırmak için çeşitli seviyelerde GO oksidasyonu (%10-40) ve fGO (%1-4) modifikasyonları kullanılmıştır. %10-20 oranında oksijen içeren GO ve fGO, karışım ara yüzeyinde lokalize olmuştur. fGO'nun %2 ile %3'ünün (%20 oksidasyon) dahil edilmesi çekme mukavemeti, gerilme modülü ve toklukta saf PP ve PA ile karşılaştırıldığında sırasıyla %108, %38 ve %30 oranında iyileşmelerle sonuçlanmıştır. %4 oranında fGO ilavesiyle aglemerasyondan dolayı mekanik dayanım düşmüş ve PP fazında yığılma olmuştur. Son olarak, %20 oranında oksijene dayalı fGO'nun, hidrofobik ve hidrofilik polimer karışımları için model uyumlaştırıcı ve güçlendirici nanopartikül işlevi görebileceği sonucuna varılmıştır [38].

Wan ve diğerleri (2014) çalışmalarında GO ve silan modifiyeli GO (fGO) ile yüzey işlevselleştirmesinin epoksi kompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. GO ve fGO ağırlıkça %0-0,5 olarak epoksiye dahil edilerek kompozit malzemeler hazırlanmıştır. Çekme mukavemeti ve çekme modülünün çok düşük bir GO yüklemesinde (ağırlıkça %0,1) önemli ölçüde arttığı, GO yüklemesinin daha da artmasıyla çekme ve eğilme mukavemeti değerlerinin düştüğü, bu durumun da GO tabakalarının dağılımındaki bozulmanın bir sonucu olduğu tespit edilmiştir. Ağırlıkça %0,1 oranında GO yüklemesinde, kompozitlerin çekme modülü ve mukavemeti 3,15'den 3,25 GPa'ya ve 52,98 den 71,54 MPa'ya artış gösterirken ağırlıkça %10 oranında fGO yüklemesinde 3,15 ten 3,36 GPa' ya ve 52,98'den 81 MPa'ya artış göstermiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında, fGO içeren kompozitler, GO içeren kompozitlerden daha yüksek mukavemet ve çekme modülü değerleri sergilemiştir [49].

8. DENEYSEL METOT

8.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışma sırasında polikaprolakton, kloroform, kitosan, asetik asit, titanyumdioksit, grafen oksit sentezinde grafit tozu, sülfürik asit, potasyum permanganat, hidrojen peroksit, hidroklorik asit, deiyonize su (DI), silan modifiyeli grafen oksit sentezinde 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES), etanol kullanılmıştır. Malzemelerin detaylı bilgileri Çizelge 8.1'de verilmiştir.

Malzeme	İçerik	Açık Kimyasal Formül	Tedarik Edilen Firma
Polikaprolakton(PCL)	(C ₆ H ₁₀ O ₂) _n Erime Noktası: 60 °C Yoğunluğu: 1,145 g/mL Mn: 80 000 g/mol		Sigma-Aldrich
Kitosan (CH)	[C ₆ H ₁₁ NO ₄]n Erime noktası: 102,5 °C Yoğunluğu: 0.38 g/mL Mn:		Sigma-Aldrich
Titantumdioksit (TiO ₂) nanopartikül	$TiO_2 < 25$ nm partikül boyutu %99,7 metal bazlı	OTINO	Sigma-Aldrich
Kloroform	CHCl3 ≥99%		Sigma-Aldrich
Asetik asit	CH ₃ COOH	СН3 ОН	Sigma-Aldrich
Sülfürik Asit	H_2SO_4		Sigma-Aldrich
Potasyum Permanganat KMnO ₄		о= <u>М</u> п-о'	Sigma-Aldrich
Hidrojen Peroksit	H ₂ O ₂	н н 6-б	Sigma-Aldrich
Hidroklorik asit	HCl	H-CI	Sigma-Aldrich
minopropiltrietoksisilan (APTES)	C ₈ H ₂₁ NO ₂ Si 97%	H ₂ C_O_CH ₃ H ₂ N_/_SIO_CH ₃	Sigma-Aldrich

Çizelge 8.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin detaylı bilgileri.

8.2. Toz Numunelerin ve Nanokompozitlerin Hazırlanması

8.2.1. Grafen oksit sentezi (Modifiye edilmiş Hummer's metodu)

3 gram grafit 70 ml H₂SO₄ ile 0-5° C sıcaklık aralığındaki buz banyosu içerisinde 2 saat karıştırılır. Karışım içerisine 9 gram KMnO₄ yavaş yavaş eklenir. Karışım, sıcaklığı 40°C olan su banyosuna alınarak 2 saat karıştırılır. Macun kıvamı alan yapıya 150 ml DI su yavaş yavaş eklenir ve 3 saat karıştırılır. Ardından karışıma 250 ml DI su eklenerek sıcaklık 90°C'de iken 30 dk tutulur. Karışım oda sıcaklığında soğutularak 15 ml H₂O₂ damla damla eklenir. Sonrasında asitle yıkama yapılır. Yıkama işleminde 10 ml HCl ile 90 ml DI su kullanılır. Asitle yıkama sonucu ortaya çıkan çökelti pH değeri 7 oluncaya kadar DI su ile yıkanır. Malzeme, yarım saat boyunca sonikasyona tabi tutulur ve süzülür. Son olarak etüvde 55-60°C'de 24 saat süreyle kurutulur. Sonuç olarak 3 gram grafitten 2.382 gr grafen oksit elde edilmiştir.



Şekil 8.1. Hummer's metodu ile grafen oksit sentezinin şematik gösterimi.



Resim 8.1. Grafen oksit sentez basamakları.

8.2.2. Silan modifiyeli grafen oksit sentezi

0,4 gr GO, 250 ml etanol ile 1 saat boyunca sonikasyona tabi tutulur. 4 ml APTES karışıma eklenerek manyetik karıştırıcı altında 75°C sıcaklıkta 18 saat boyunca karıştırılır. Daha sonra karışım 250 ml etanol ile yıkanır. Ardından pH nötr olana kadar 500 ml deiyonize su ile yıkanır ve süzülür. Son olarak malzeme etüvde 55° C sıcaklıkta 24 saat süreyle kurutulur.



Resim 8.2. Grafen oksitten sentezlenen silan modifiyeli grafen oksitin gösterimi.

8.2.3. PCL filmi ve nanokompozit filmlerin hazırlanması

PCL filmi ve nanokompozit filmler ağırlıkça % 5 olarak hazırlanmıştır ve çözücü olarak kloroform kullanılmıştır. Çözeltileri dökmek için 13 cm çaplı cam petri kabı kullanılmıştır.

PCL filmi hazırlama

Manyetik bir karıştırıcı altında 0,5 gram PCL, 10 ml kloroform içerisinde 3 saat boyunca karıştırılır. Ardından çözelti oda sıcaklığında kurutulmak üzere bir petri kabına dökülür.

PCL/GO filmi hazırlama

Ağırlıkça % 1 grafen oksit (GO) içeren numune hazırlanmıştır. Öncelikle 0,005 gr GO, 5 ml kloroform içerisinde 15 dk sonikasyona tabi tutulur. Daha sonra manyetik karıştırıcıya alınarak üzerine 0,495 gr PCL ve 5 ml kloroform eklenerek 3 saat boyunca karıştırılır. Son olarak çözelti oda sıcaklığında kurutulmak üzere bir petri kabına dökülür.

PCL/fGO filmi hazırlama

Ağırlıkça % 1 silan modifiyeli grafen oksit (fGO) içeren numune hazırlanmıştır. Öncelikle 0,005 gr fGO, 5 ml kloroform içerisinde 15 dk sonikasyona tabi tutulur. Daha sonra manyetik karıştırıcıya alınarak üzerine 0,495 gr PCL ve 5 ml kloroform eklenerek 3 saat boyunca karıştırılır. Son olarak çözelti oda sıcaklığında kurutulmak üzere bir petri kabına dökülür.

PCL/GO/TiO2 filmi hazırlama

Ağırlıkça % 1 grafen oksit (GO) ve % 1 TiO₂ nanopartikülleri içeren numune hazırlanmıştır. Öncelikle 0,005 gr GO, 5 ml kloroform içerisinde 15 dk sonikasyona tabi tutulur. Daha sonra çözelti manyetik karıştırıcıya alınarak 0,005 gr TiO₂ eklenir. Üzerine 0,490 gr PCL ve 5 ml kloroform eklenerek 3 saat boyunca karıştırılır. Son olarak çözelti oda sıcaklığında kurutulmak üzere bir petri kabına dökülür.

PCL/fGO/TiO2 filmi hazırlama

Ağırlıkça % 1 silan modifiyeli grafen oksit (fGO) ve % 1 TiO₂ nanopartikülleri içeren numune hazırlanmıştır. Öncelikle 0,005 gr fGO, 5 ml kloroform içerisinde 15 dk sonikasyona tabi tutulur. Daha sonra çözelti manyetik karıştırıcıya alınarak 0,005 gr TiO₂ eklenir. Üzerine 0,490 gr PCL ve 5 ml kloroform eklenerek 3 saat boyunca karıştırılır. Son olarak çözelti oda sıcaklığında kurutulmak üzere bir petri kabına dökülür.



Şekil 8.2. PCL biyopolimeri ile hazırlanan nanokompozit film sentezinin gösterimi.

8.2.4. Kitosan filmi ve nanokompozit filmlerin hazırlanması

Kitosan filmi ve nanokompozit filmler ağırlıkça % 2 olarak hazırlanmıştır ve çözücü olarak asetik asit deiyonize su karışımı (%99 DI % 1 asetik asit) kullanılmıştır. Çözeltileri dökmek için 9 cm çaplı plastik petri kabı kullanılmıştır.

CH filmi hazırlama

Manyetik bir karıştırıcı altında 0,2 gram CH, 10 ml çözücü içerisinde 3 saat boyunca karıştırılır. Ardından çözelti oda sıcaklığında kurutulmak üzere bir petri kabına dökülür.

CH/GO filmi hazırlama

Ağırlıkça % 1 grafen oksit (GO) içeren numune hazırlanmıştır. Öncelikle 0,002 gr GO, 5 ml çözücü içerisinde 15 dk sonikasyona tabi tutulur. Daha sonra manyetik karıştırıcıya alınarak üzerine 0,198 gr CH ve 5 ml çözücü eklenerek 3 saat boyunca karıştırılır. Son olarak çözelti oda sıcaklığında kurutulmak üzere bir petri kabına dökülür.

CH/fGO filmi hazırlama

Ağırlıkça % 1 silan modifiyeli grafen oksit (fGO) içeren numune hazırlanmıştır. Öncelikle 0,002 gr fGO, 5 ml çözücü içerisinde 15 dk sonikasyona tabi tutulur. Daha sonra manyetik karıştırıcıya alınarak üzerine 0,198 gr CH ve 5 ml çözücü eklenerek 3 saat boyunca karıştırılır. Son olarak çözelti oda sıcaklığında kurutulmak üzere bir petri kabına dökülür.

CH/GO/TiO2 filmi hazırlama

Ağırlıkça % 1 grafen oksit (GO) ve % 1 TiO₂ nanopartikülleri içeren numune hazırlanmıştır. Öncelikle 0,002 gr GO, 5 ml çözücü içerisinde 15 dk sonikasyona tabi tutulur. Daha sonra çözelti manyetik karıştırıcıya alınarak 0,002 gr TiO₂ eklenir. Karışıma 0.196 gr CH ve 5 ml çözücü eklenerek 3 saat boyunca karıştırılır. Son olarak çözelti oda sıcaklığında kurutulmak üzere bir petri kabına dökülür.

CH/fGO/TiO₂ filmi hazırlama

Ağırlıkça % 1 silan modifiyeli grafen oksit (fGO) ve % 1 TiO₂ nanopartikülleri içeren numune hazırlanmıştır. Öncelikle 0,002 gr fGO, 5 ml çözücü içerisinde 15 dk sonikasyona tabi tutulur. Daha sonra çözelti manyetik karıştırıcıya alınarak 0.002 gr TiO₂ eklenir. Karışıma 0,196 gr CH ve 5 ml çözücü eklenerek 3 saat boyunca karıştırılır. Son olarak çözelti oda sıcaklığında kurutulmak üzere bir petri kabına dökülür.



Şekil 8.3. Kitosan biyopolimeri ile hazırlanan nanokompozit film sentezinin gösterimi.

Çözelti döküm yöntemiyle sentezlenen nanokompozit filmlerin kalınlığı 17-25 µm aralığında bulunmuştur.



Resim 8.3. Çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan nanokompozit filmi örneği.

9. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Yürütülen tez çalışması kapsamında sentezlenen nanokompozit film numunelerinin kimyasal yapı karakterizasyonu FTIR ve XRD, termal yapı analizi DSC ve TGA, yüzey karakterizasyonunda temas açı analizi fiziksel karakterizasyonları mekanik dayanım testi, biyolojik karakterizasyonları su absorplama, antimikrobiyal ve görünüm analizi ile yapılmıştır.

9.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu

9.1.1. FTIR ile kimyasal yapı analizi

Nanokompozit filmlerinin yüzey kimyasal yapılarının belirlenmesi ve polimer matrisine grafen oksit, silan modifiyeli grafen oksit ve TiO₂ nanodolgu maddelerinin eklenmesiyle bağ türlerindeki değişikliklerin tespiti için FTIR Mattson Model-1000 Spektroskopisi ile analizler gerçekleştirilmiştir. 500-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında kaydedilen veriler OMNIC yazılımı ile analiz edilmiştir.

9.1.2. XRD ile kimyasal yapı analizi

Hazırlanan nanokompozit filmlerinin faz analizi ve tabakalar arası uzaklığını ölçmek için uygulanan XRD analizi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Rigaku 25X Primus II Model X-ışını kırınım cihazı kullanılarak, 40 kV'da Cu-K α ışınımı (λ =1,5406) ile analiz yürütülmüştür. Çalışmalar, 0-80° arasında 1°/dakika tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu her pik için θ açısı okunarak tabakalar arası d mesafesi Bragg denklemine (Bkz. Eş. 6.1) göre hesaplanmıştır.

9.2. Termal Karakterizasyon

9.2.1. DSC ile termal yapı karakterizasyonu

Nanokompozit filmlerinin termal özellikleri Scinco DSC N-650 cihazı ile analiz edilmiştir. Yaklaşık 10 mg ağırlığındaki numuneler 25-300°C sıcaklık aralığında, dakikada 10°C'lik bir artışla ısıtılmıştır. Analizler sonucunda nanokompozitlerinin termal davranışları, polimer matrisine eklenen nanodolgu maddelerinin termal özellikler üzerine etkisi yorumlanmıştır.

9.2.2. TGA ile termal yapı karakterizasyonu

Nanokompozit filmlerin termal kararlılığını belirlemek için gerçekleştirelen analizde, Perkin Elmer Pyris 1 marka TGA cihazı kullanılmıştır. Çalışmalar, 30-630°C sıcaklık aralığında 10°C/dakika ısıtma hızında grçekleştirilmiştir.

9.3. Yüzey Karakterizasyonu

9.3.1. Yüzey ıslanabilirliği analizi

Çalışma kapsamında hazırlanan nanokompozit filmlerinin yüzey ıslanabilirlik özelliklerini belirlemek için temas açı değerleri DSA cihazı ile ölçülmüştür. Film yüzeyine üç farklı noktadan su damlatılarak ölçümler alınmış olup sonuçlarda ortalama değerler kullanılmıştır.

9.4. Biyolojik Yapı Karakterizasyonu

9.4.1. Su absorplama analizi

Nanokompozitlerin su absorplama kapasitelerini belirlemek amacıyla yürütülen çalışma PCL filmi ve nanokompozit film numunelerinden 1 cm x 1 cm boyutunda kesilerek, 48 saat boyunca 10 ml saf su içeren beherlerde bekletilmiştir. Süzgeç kâğıdı yardımıyla numunelerin üzerindeki su damlacıkları alınarak ıslak tartım gerçekleştirilmiştir. Su absorplama değeri, Eşitlik 9.4'den hesaplanmıştır. Eşitlikte; W_{ıslak} numunelerin ıslak tartımını, W_{kuru} ise ilk tartımını göstermektedir.

Su Absorplama (%) =
$$\left(\frac{W_{1\text{slak}} - W_{k\text{uru}}}{W_{k\text{uru}}}\right)^* 100$$
 (9.4)

9.4.2. Nanokompozit filmlerin performansının görsel olarak incelenmesi

PCL ve nanokompozit filmleri, çilek ve ekmek için gıda ambalajı olarak kullanılmıştır. Farklı içeriğe sahip 5 nanokompozit film ile pratik paketleme yöntemiyle çilekler kaplanarak buzdolabında bekletilmiştir. Belirli zaman aralıklarında çileklerde gözle görülebilir herhangi bir değişiklik olup olmadığı takip edilmiştir.

PCL/nanokompozit filmleri ve CH/nanokompozit filmleri ekmek için gıda ambalajı olarak kullanılmıştır. 2 cm x 2 cm boyutlarında ekmek dilimleri kesilmiştir ve kesilen ekmekler 10 farklı film numunesinin içine konularak paketlenmiştir. Hazırlanan ekmek paketleri oda sıcaklığında tutulmuştur. Belirli zaman aralıklarında kontrol edilen ekmek dilimlerindeki değişiklikler veya küf oluşma durumu takip edilmiştir.

10. BULGULAR VE TARTIŞMA

Karakterizasyonların sonucunda elde edilen veriler grafen oksit ve silan modifiyeli grafen oksit partiküllerine, polikaprolakton ve nanokompozit filmlere, kitosan ve nanokompozit filmlere ait olmak üzere üç başlık altında verilmiştir.

10.1. Grafen Oksit ve Silan Modifiyeli Grafen Oksit



10.1.1. FTIR ile kimyasal yapı analiz sonuçları

Şekil 10.1. GO ve fGO nanopartiküllerine ait FTIR spektrumları.

4000-5000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında yapılan FTIR çalışmalarında Şekil 10.1(a)'da grafen oksit ve Şekil 10.1(b)'de silan modifiyeli grafen oksit için FTIR spektrumları gösterilmiştir. Şekil 10.1(a) incelendiğinde 3100 cm⁻¹deki geniş tepe noktası, C-OH gruplarının O-H gerilme titreşimi ve malzemedeki su içeriğine bağlanmaktadır [50]. 1700 cm⁻¹ noktasındaki pik C=O (karbonil) titreşim bandına, 1600 cm ⁻¹'de C=C (karbonil) bandına, 1400 cm⁻¹ noktasındaki pik C-OH titreşim bandına, 1200 cm⁻¹ noktasındaki pik C–O-C (epoksi) titreşim bandına ve 1050 cm⁻¹deki pik C–O (alkoksi) titreşim bandına aittir [51].

Şekil 10.1(b)'de silan modifiyeli grafen okside (fGO) ait spektrum GO spektrumu ile karşılaştırıldığında, 3050 cm⁻¹ ve 2850 cm⁻¹ civarında oluşan absorpsiyon bantları, sırasıyla amindeki N–H gerilmesinin ve alifatik CH₂ gruplarında C–H gerilmesinin olduğunu göstermektedir. Silanizasyonun başarılı şekilde gerçekleştiğini gösteren pikler ise; Si-O için

1050 cm⁻¹'deki güçlü gerilme titreşimlerinin yanı sıra Si-O-C'nin sırasıyla 1200 ve 700 cm⁻¹'deki gerilme ve eğilme titreşimleri ile doğrulanabilmektedir [6].



10.1.2. XRD ile kimyasal yapı analiz sonuçları

Şekil 10.2. GO ve fGO nanopartiküllerine ait XRD analizi sonuçları.

Şekil 10.2'de grafit, grafen oksit ve silan modifiyeli grafen oksit tozlarının X-ışını kırınımı gösterilmektedir. Şekil 10.2(a)'da grafit için karakteristik pik değeri $2\theta=26,28^{\circ}$ 'de gözlemlenirken oksidasyon sonrasında bu pik kaybolmuş ve Şekil 10.2(b)'de grafen oksit için $2\theta=10,38^{\circ}$ 'de yeni bir pik gözlemlenmiştir. Grafit için düzlemler arası mesafe 0,337 nm iken grafen oksit için bu değer 0,83 nm'ye ulaşmıştır. Benzer şekilde Ban ve diğerleri (2012)'nin yapmış olduğu çalışmada da grafit için karakteristik pik değeri 26,56°'de gözlemlenirken düzlemler arası mesafenin 0,334 nm olduğu belirtilmiştir. Ayrıca GO için 10,24° merkezli yoğun ve keskin bir tepe gözlemlenirken düzlemler arası mesafe 0,80 nm olarak belirtilmiştir [52]. Şekil 10.2(c)'de silan modifiyeli grafen oksit için XRD sonuçlarına bakıldığında $2\theta=6,21^{\circ}$ 'de keskin bir pik ortaya çıkmış olup d aralığı 1,47 nm'ye ulaşmıştır. Wan ve diğerleri (2014)'nin çalışmasında silanlamadan sonra, fGO tabakalarının XRD spektrumu, 8,8°'de bir kırınım zirvesi sunarken d aralığının 1,21 nm'ye yükseldiği belirtilmiştir [49]. Papiya ve diğerleri (2019) çalışmasında fGO nanoplakaları için elde edilen d aralığının GO tabakalarına kıyasla daha yüksek olduğunu belirtmiştir. Bu durum oksijen içeren grupların çıkarıldığını doğrular. İşlevselleştirilmiş GO nanoplakalarındaki genişletilmiş d-aralığı, silanizasyon reaksiyonunun GO tabakasını verimli bir şekilde ayırabileceğini göstermektedir [53]. Tüm örnekler için elde edilen sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir.

10.1.3. TGA ile termal yapı analizi sonuçları

Grafen oksit (GO) ve silan modifiyeli grafen oksitin (fGO) termal karakterizasyonunu gerçekleştirmek ve modifiye işleminin termal kararlılığa etkisini incelemek için TGA çalışması yürütülmüştür. Numunelerin sıcaklık değişimi sırasında meydana gelen ağırlık kayıpları ve yüksek sıcaklığa dayanımları belirlenmiş olup Şekil 10.3 ve Çizelge 10.1'de sonuçlar gösterilmiştir. Analiz sonucuna bakıldığında grafen oksit için 30-100°C aralığında %7,47 nem kaybı, 100-200 °C aralığında % 71,88, 200-400°C aralığında % 1,7, 400-600°C aralığında % 2,99 ve 600-800°C aralığında %3,75 olmak üzere toplamda %87,79'luk kütle kaybı gözlemlenmiştir. Silan modifiyeli grafen oksit için ise; 30-100°C aralığında %7,17 nem kaybı, 100-200°C aralığında % 16,37, 200-400°C aralığında %9,81, 400-600°C aralığında %9,33 ve 600-800°C aralığında %2,57 olmak üzere toplamda % 45,25'tir.



Şekil 10.3. GO ve fGO nanopartiküllerine ait TGA eğrileri.

	Kütle Kaybı	Toplam Kayıp (%)				
Örnek	30-100 °C	100-200°C	200-400°C	400-600°C	600-800°C	30-800°C
GO	7,47	71,88	1,7	2,99	3,75	87,79
fGO	7,17	16,37	9,81	9,33	2,57	45,25

Çizelge 10.1. GO ve fGO nanopartiküllerine ait TGA analiz değerleri.

GO, yapısında bulunan OH, CO, COOH ve epoksi grupları gibi kararsız oksijen içeren fonksiyonel grupların termal ayrışması nedeniyle 200°C'de önemli bir bozunma gösterirken fGO, Si-O-Si bağı içeren moleküllerinin ayrışması için gereken daha yüksek sıcaklığa atfedilebilecek daha iyi termal stabilite sergilemiştir [53]. Karakoti ve diğerleri (2020) çalışmalarında su moleküllerinin GO katmanları arasında tutulması nedeniyle 30-100°C aralığında GO ağırlık yüzdesinde %80,48'e keskin bir düşüş olduğunu, bu durumun numunede mevcut nemden kaynaklandığını belirtmiştir. Ayrıca GO'da oksidatif grubun varlığı nedeniyle 170-230°C aralığında %74,52'den %49,65 e düştüğünü, 230-600°C aralığında %49,65'ten %36,52 değerine düşerek toplamda %63,48'lik bir ayrışma gözlemlendiğini belirtmiştir [54]. Papiya ve diğerleri (2019) çalışmalarında GO için 200°C, 300°C ve 400°C'de önemli ağırlık kayıplarının olduğunu ve 400°C'nin üzerinde GO'nun ağırlığının sürekli düştüğünü, bu durumun GO'nun bozunması ve karbonun oksidasyonundan kaynaklandığı belirtmiştir. fGO için 200°C sıcaklığa kadar olan kütle kaybının APTES kısımlarının alkilamin zinciri tarafından daha sıkı bağlanmasıyla nem kaybından kaynaklandığını, ayrıca fGO'da alkilamin zincirinin bozulması nedeniyle 200°C'den 400°C'ye kadar ihmal edilebilir bir kütle kaybı gözlemlendiği belirtilmiştir [53]. Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında yürütülen çalışmanın literatür ile paralellik gösterdiği görülmektedir.

10.2. Polikaprolakton (PCL) Filmi ve Nanokompozit Filmler

10.2.1. FTIR ile kimyasal yapı analiz sonuçları

4000-500 cm⁻¹ dalga boyu aralığında yapılan FTIR çalışmalarında PCL filmi ve nanokompozit filmlerine ait FTIR spektrumları Şekil 10.4'de gösterilmiştir. Çizelge 10.2'de PCL yapısında bulunan bağlar verilmiş olup Şekil 10.4(a)'da da PCL filmine ait FTIR spektrumu gösterilmektedir.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Bağ Türü
2900-3000	O-H
2850-2950	-CH ₂
1700-1750	-COOH
1150-1250	C-O-C
1000-1100	C-0

Çizelge 10.2. PCL yapısında bulunun bağ türleri.

PCL filmi için 1000-1100 cm⁻¹ aralığındaki pik, C-O güçlü gerilmesi için atanırken, 2900-3000 cm⁻¹aralığındaki pik O-H gerilme titremişini göstermektedir. 1700-1750 cm⁻¹'deki karakteristik tepe noktası -COOH gerilme titreşimi için, 2850-2950 cm⁻¹'aralığındaki bantlar ise PCL'de bulunan –CH₂ grubunun gerilme titreşimini göstermektedir. Malik (2020)'in çalışmasında PCL filmi için FTIR analizi incelendiğinde, 1050 cm⁻¹deki bandın CO₂'nin C-O güçlü absorpsiyon gerilmesinden kaynaklandığı görülmüştür. Hidroksil grubunun (O-H) gerilme titreşimi için 2900 cm⁻¹'de bir bant atanırken, 1700 cm⁻¹'deki güçlü karakteristik tepe noktası, karboksil grubunun (-COOH) absorpsiyon germe titreşimi için atanmıştır. Ayrıca, 2924 cm⁻¹ ve 2853 cm⁻¹ deki bantlar, PCL'de bulunan metilen grubunun (–CH₂) sırasıyla asimetrik ve simetrik gerilme titreşiminin karakteristik bantları için atanmıştır [19]. Pina ve diğerleri (2020) ise çalışmasında 1243 ve 1166 cm⁻¹'deki piklerin sırasıyla C–O–C'nin asimetrik ve simetrik gerilmesine karşılık geldiğini belirtmiştir.



Şekil 10.4. PCL filmi ve nanokompozit filmlerin FTIR spektrumları.

PCL/GO filminin FTIR spektrumu Şekil 10.4(b)'de gösterilmiştir. Burada 2300-2400 cm⁻¹ aralığında görünen tepe noktaları, GO'nun (CO2-H) karboksilik asit grubuna karşılık gelmektedir. Ayrıca, 1700 cm⁻¹'deki tepe noktası, amid grubunun C = O germe titreşimi için atanırken, 1500 cm⁻¹'deki tepe noktası, GO'da bulunan (C=C) alken grubu germe titresimi için atanmıştır. 1700 cm⁻¹'de ortaya çıkan pik fonksiyonel grup düzeyinde PCL ve GO arasındaki sinerjiyi gösterir [19]. Şekil 10.4(c), PCL/fGO filminin FTIR spektrumununu göstermektedir. Polimer matrisine fGO'nun eklenmesiyle ortaya çıkan pikler ise; Si-O için 1050 cm⁻¹'deki güçlü gerilme titreşimlerinin yanı sıra Si-O-C'nin sırasıyla 1200 ve 700 cm⁻ ¹'deki gerilme ve eğilme titreşimleridir [6]. Şekil 10.4(d) ve şekil 10.4(e)'de şıraşıyla PCL/GO/TiO₂ ve PCL/fGO/TiO₂ filmine ait FTIR spektrumları verilmiştir. Burada 600-700 cm⁻¹ aralığında oluşan bantlar TiO₂'deki Ti-O-Ti bağının varlığını, 1000-1100 cm⁻¹ de oluşan bant ise Ti-O-C bağını göstermektedir. Benzer şekilde Xu ve diğerleri (2016) çalışmasında 450 ve 670 cm⁻¹'deki güçlü absorpsiyon bantlarının TiO₂'deki Ti-O-Ti bağının varlığını gösterdiğini belirtmiştir [47]. Ayrıca Siripatrawan ve diğerleri (2018) çalışmasında filmlerdeki TiO₂ konsantrasyonu arttıkça, Ti-O-Ti'nin bükülme titreşimlerini gösteren 720-530 cm⁻¹ civarındaki piklerini arttığını ve 1029 cm⁻¹'de oluşan bandın Ti-O-C'nin eğilme titresimlerini gösterdiğini belirtmiştir [33]. Sonuç olarak, PCL ve nanokompozit filmlere ait FTIR sonuçları literatür ile benzerlik göstermektedir.





Şekil 10.5. PCL filmi ve nanokompozit filmlerin XRD analizi sonuçları.

PCL ve nanokompozit filmlerin X-ışını kırınımı Sekil 10.5 gösterilmektedir. Numunelerin XRD desenleri incelendiğinde Şekil 10.5a'da PCL'nin 20=21,44° ve 23,76° noktalarında güçlü pikleri görülmüştür. Şekil 10.5b'de ise PCL/GO için 20=21,46° ve 23,77° noktalarında güçlü pikler görülmüştür. Malik'in (2020) yürütmüş olduğu çalışmada PCL, kristal düzenlilik yapısını gösteren $2\theta = 16^\circ$ ve 17° 'de iki geniş kırınım piki gözlenirken PCL/GO nanokompozitleri için 21,5° ve 23° civarında keskin bir tepe noktası gözlemlenmiştir. Bu pikler, polimer matris içeren nanokompozitlerin varlığından kaynaklanmaktadır. GO'nun PCL'nin polimerik zincirleri ile etkileşiminden dolayı kırınım pikleri, 21,5° ve 24° gibi daha yüksek bölgelere doğru bir kayma göstermiştir. Bu durum GO'nun eklenmesiyle PCL'ye göre daha düzenli bir yapının elde edildiğini ve PCL kristalliğinin etkilenerek yarı kristal yapının oluştuğunu göstermektedir [19]. Şekil 10.5c, PCL/fGO filmine ait XRD kırınım desenini göstermektedir. Burada 10,2°'de gözlemlenen pik SiO₂'ye aittir. Benzer sekilde Kim ve diğerleri (2015) çalışmasında polimer matrisine fGO'nun eklenmesiyle 11,6°'de oluşan piklerin silanizasyondan kaynaklandığını belirtmiştir [55]. Şekil 10.5d ve Şekil 10.5e incelendiğinde, yapıya TiO₂'nin katılmasıyla PCL/GO/TiO₂ ve PCL/fGO/TiO₂ için sırasıyla 20=25,34° 29,95° ve 20=25,35° 29,83°'de piklerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Siripatrawan

ve diğerleri (2018) çalışmasında da benzer şekilde TiO₂'nin XRD modelinde karakteristik zirvelere karşılık gelen değerlerin $2\theta=25,29^{\circ}$ 27,42°'de olduğu belirtilmiştir [33].

10.2.3. TGA ile termal yapı analiz sonuçları

PCL filmi ve PCL/GO, PCL/fGO, PCL/GO/TiO₂ ve PCL/fGO/TiO₂ nanokompozitlerinin termal karakterizasyonunu gerçekleştirmek ve polimerlere eklenen nanopartiküllerin termal kararlılığa etkisini incelemek için TGA çalışması yürütülmüştür. Numunelerin sıcaklık değişimi sırasında meydana gelen ağırlık kayıpları ve yüksek sıcaklığa dayanımları belirlenmiş olup Şekil 10.6 ve Çizelge 10.3'de sonuçlar gösterilmiştir.



Şekil 10.6. PCL filmi ve nanokompozit filmlere ait TGA değerleri.
	k	Toplam Kayıp (%)			
Örnek	30-200°C	200-300°C	300-500°C	500-800 °C	(30-800°C)
PCL	-	-	95,07	-	95,07
PCL/GO	1,84	2,8	95,35	-	99,99
PCL/fGO	-	0,33	95,29	0,12	95,74
PCL/GO/TiO ₂	-	0,09	93,01	-	93,1
PCL/fGO/TiO ₂	5,65	0,96	93,38	-	99,99

Çizelge 10.3. PCL filmi ve nanokompozit filmlere ait TGA değerleri.

Analiz sonuçları değerlendirildiğinde, PCL filmi için 330-450°C aralığında bozunma gözlemlenerek %95,07 oranında kütle kaybı tespit edilmiştir. PCL filmi için başlangıç sıcaklık değerlerinde kütle kaybı gözlemlenmezken nanokompozit filmler için grafen oksit ve silan modifiyeli grafen oksit dolgularından kaynaklı olarak az miktarlarda nemden kaynaklı kütle kayıpları oluşmuştur. Sanchez vd (2018)'nin çalışmasında saf PCL için TGA sonuçlarını değerlendirdiğinde PCL'nin maksimum 409 C° olmak üzere 394 ile 433°C aralığında bir bozunma aşaması gösterdiğini belirtmiştir [56]. PCL/GO filmi için 30-200°C aralığında %1,84 nem kaybı; 200-300°C aralığında %2,8; 300-500°C aralığında %95,35 olmak üzere toplam kütle kaybı %99,99 olurken, PCL/fGO filmi için 200-300°C aralığında %0,33, 300-500°C aralığında %95,29 olmak üzere toplam kütle kaybı %95,74 olarak hesaplanmıştır. PCL/GO/TiO₂ filmi için 200-300°C aralığında %2,8, 300-500°C aralığında %93,01 olmak üzere toplam kütle kaybı %93,1 olurken, PCL/fGO/TiO₂ filmi için 30-200°C aralığında %5,65 nem kaybı, 200-300°C aralığında %0,96, 300-500°C aralığında %95,35 olmak üzere toplam kütle kaybı %99,99 hesaplanmıştır.

Malik (2020) çalışmasında PCL/GO nanokompoziti için bozunmanın ilk aşamasının PCL ile GO etkileşiminden dolayı nem absorpsiyonuna bağlı olarak 150°C– 170°C'de; ikinci aşamanın polimerlerin termal pirolizi ile alkol ve izosiyanat grupları oluşturmasına bağlı olarak 350°C–360°C'de ve üçüncü aşama bozulmanın numunenin yanmasından kaynaklı olarak 360°C–390°C'de gerçekleştiğini belirtmiştir [19]. PCL filmi için 330°C sıcaklığa kadar bozunma görülmezken, PCL/GO filmi için 30°C'de kütle kaybının ilk aşaması başlarken, PCL/fGO filmi için 255°C'de, PCL/GO/TiO₂ için 288°C'de, PCL/fGO/TiO₂ için 30°C'de ilk kütle kayıpları görülmüştür. Nanokompozit filmler ile PCL filminin bozunma sıcaklığı değerleri karşılaştırıldığında, nanokompozit filmlerde daha düşük sıcaklık

değerlerinde kütle kayıplarının olduğu saptanmıştır. Literatürde farklı nanodolgu maddeleri ile yüklenen polimer kompozitlerde de benzer davranış görülmüştür. Wang ve diğerleri (2013) çalışmasında, PCL ve PCL/Fe₃O₄/GO nanokompozitleri üzerinde TGA çalışması yürüterek nanokompozitlerin bozunmasını saf PCL ile karşılaştırmış ve daha düşük bir sıcaklık aralığına kaymış olduğu belirtmiştir. Bu durum nanoparçacıkların PCL zincirlerinin rastgele pirolizine neden olarak PCL'nin termal ayrışması üzerinde hızlandırıcı etkiye yol açmasından kaynaklanmıştır [57]. Benzer şekilde Buzarovska (2017)'nin çalışmasında PCL ve farklı ZnO içeriğine sahip PCL/ZnO nanokompozitlerinin bozunma sıcaklıklarını TGA ile belirlenmiştir. PCL için bozunma sıcaklığı 383°C iken yapıya metal oksit eklenmesiyle bu değerin 294°C'ye düştüğü görülmüştür. Nanodolgu maddesinin artan içeriği, PCL'nin bozunma sürecini destekleyerek polimer matrisinin termal stabilitesini azaltmaktadır. Esas olarak nanodolgu maddesinin yüzey hidroksil gruplarının PCL matrisinin ester gruplarını katalitik olarak hidrolize ettiği belirtilmiştir [58]. Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde nanodolgu örnekleriyle termal stabilitenin azaldığı söylenebilmektedir. TGA çalışması sonucunda elde edilen bulgular de bu durumu destekler ve literatür ile uyum içerisindedir.

10.2.4. DSC ile termal yapı analiz sonuçları

PCL filmi ve nanokompozit filmlerinin termal özellikleri DSC analizi ile değerlendirilmiş olup numunelere ait Şekil 10.7' de gösterilen termogramlardan elde edilen erime noktası $(T_m^{\circ}C)$, erime entalpisi (ΔH_m) ve kristalinite oranları (X_c) Çizelge 10.4'de özetlenmiştir.

$$Xc = \frac{\Delta Hm}{\Delta Hm^{\circ}} \times 100$$
(10.2)

Kompozit filmlerin kristalinite değerleri Eşitlik 10.2 ile hesaplanmıştır. Denklemde ΔH_m değeri DSC termogramlarında hesaplanan erime entalpisini, $\Delta H_m^{\circ}(PCL)$ değeri ise tamamen kristalleştirilmiş PCL'nin teorik erime entalpisini ifade etmektedir. Hesaplamalarda $\Delta Hm^{\circ}(PCL)$ değeri 142 J/g olarak referans alınmıştır [59].



Şekil 10.7. PCL filmi ve nanokompozit filmlere ait DSC eğrileri.

Numuneler	T _m (°C),	$\Delta H_m \left(J/g \right)$	$X_{c}(\%)$
PCL	67,67	73,09	51,47
PCL/GO	66,17	69,62	49,02
PCL/fGO	67,50	67,63	47,62
PCL/GO/TiO ₂	67,00	65,84	46,37
PCL/fGO/TiO ₂	65,17	70,96	49,97

Çizelge 10.4. PCL filmi ve nanokompozit filmlere ait DSC verileri.

Çizelgede verilen değerlere bakıldığında PCL matrisi içerisinde nanopartiküllerin dağılımı, erime sıcaklığının ve erime entalpisinin düşmesine neden olmuştur. Numuneler değerlendirildiğinde; PCL filmi için erime entalpisi 73,09 J/g olarak tayin edilirken PCL/GO filmi için entalpi değeri 69,62 J/g'a, PCL/fGO filmi için ise 67,63 J/g'a düşmüştür. PCL/GO/TiO₂ filminde erime entalpisi değeri 65,84 J/g ve PCL/fGO/TiO₂ filminde ise 70,96 J/gr olarak belirlenmiştir. PCL filmi ile karşılaştırıldığında, erime entalpisindeki en büyük düşüş PCL/GO/TiO₂ filminde görülmüştür. Kompozit filmlerin erime entalpilerindeki değişimlere paralel olarak kristalinite derecesinde de değişimler meydana gelmiştir. Nanokompozit filmlerinin kristalinite oranına bakıldığında, PCL filmi için kristalinite oranı % 51,47 iken PCL/GO filmi için %49,02; PCL/fGO filmi için % 47,62 değerine düşmüştür. PCL/GO/TiO₂ filmi için kristalinite oranı % 46,37 ve PCL/fGO/TiO₂ filminde ise % 49,97'dir. Kristallinite oranında PCL filmine göre en büyük düşüş PCL/GO/TiO₂ filminde görülmüştür. PCL filmi ile karşılaştırıldığında, nanokompozit filmlerin tamamının daha düşük erime entalpisi ve kristallinite oranına sahip olduğu saptanmıştır.

Merino ve diğerleri (2017)'nin çalışmasında saf PCL için kristallik oranının %52,6 ve erime sıcaklığının 59,2°C olduğunu belirtmiştir. Modifiye edilmiş kil örneklerinin polimer matrisine dahil edilmesiyle erime sıcaklığı 58,3-60°C aralığında ve kristallinite oranları %52 ile %59,8 arasında bulunmuştur [46]. Gonçalves ve diğerleri (2017)'nin çalışmasında tavuk etinin korunması için mikroalg kaynaklı antioksidan biyopeptitlerin dahil edildiği PCL nanolifleri geliştirmiştir. PCL nanofiberi için T_m değeri 58,6°C ve Δ H_m değeri 34,9 J/g bulunurken PCL/biyopeptit nanofiberi için T_m değeri 56,8°C Δ H_m değeri 28,6 j/g'dır. Erime sıcaklığı ve erime entalpisindeki düşüş, daha yüksek termal stabiliteye sahip sentetik bir polimer olan PCL'den farklı olarak, doğal bileşik olan ve yüksek sıcaklıklarda daha kolay bozunan biyopeptit duyarlılığı nedeniyle meydana gelmiştir [60].

10.2.5. Yüzey temas açı analiz sonuçları

PCL filmi ve PCL/GO, PCL/GO, PCL/GO/TiO₂ ve PCL/fGO/TiO₂ nanokompozit filmlerin deiyonize su ile yaptığı temas açı değerleri ölçülmüştür. Analizde film yüzeylerinin farklı noktalarında ölçüm alınarak ortalama sonuçları standart sapma değerleri ile birlikte Şekil 10.8'de gösterilmiştir. Çalışmada nanodolgu maddelerinin eklenmesiyle PCL'nin polar yapısındaki değişiklikler incelenmiştir.



Şekil 10.8. PCL filmi ve nanokompozit filmlere ait temas açı değerleri.

Bir malzemenin yüzeyinin suyla ıslanabilirliği, biyolojik tepkinin belirlenmesinde kritik bir rol oynamaktadır. PCL hidrofobik bir polimerdir ve nanodolgu maddelerinin PCL'ye dahil edilmesi, yüzey pürüzlülüğündeki potansiyel değişiklikler ve yüzeyde fonksiyonel grupların mevcut olmasından dolayı su ile temas açısında değişikliklere yol açabilmektedir [60]. Saf PCL filmi için temas açı değeri 88,45° iken nanodolgu maddelerinin eklenmesiyle bu değer PCL/GO filmi için 76,9°'ye düşerek daha hidrofilik bir yapı oluşmuştur. Literatürde GO'nun su temas açısı 29,5° olarak belirtilmiştir [61]. GO bazal düzlemler bölgesine yerleştirilen hidroksil ve epoksi grupları ve nano tabakaların kenarlarında yer alan karboksilik gruplarından dolayı hidrofiliktir [37]. Benzer şekilde Samanta ve diğerleri (2015) çalışmasında grafen oksit ve grafen filmleri için su ile temas ölçümlerini kıyasladıklarında, GO'nun kafes düzlemindeki hidrofilik oksijen grupların varlığı nedeniyle 50,6°'luk bir temas açısı sergilerken GO'nun grafene indirgenmesinin ardından, hidrofilik grupların indirgenmesiyle, grafenin kısmi hidrofobik yapısını gösteren temas açı değerinin 89,8°'ye yükseldiğini belirtmişlerdir [37].

PCL filminde temas açı değeri 88,45° iken fGO'nun eklenmesiyle temas açı değeri PCL/fGO filminde 79,83°'ye düşmüştür. GO'nun APTES ile silanizasyonu sonucu elde edilen fGO, PCL' nin temas açı değerini düşürerek daha hidrofilik bir yapının oluşmasını sağlamıştır. Lo ve diğerleri (2020) çalışmasında APTES kullanılarak SiO₂ tabakasının biyokimyasal yüzey modifikasyonu işlemi gerçekleştirerek APTES modifikasyonundan önce ve sonra film

üzerindeki su temas açısının değişimine değinmiştir. Altın tabakanın su temas açısı 78° iken bir SiO₂ tabakası ile kaplandıktan sonra 68°'ye, APTES film ile modifiye edildikten sonra 59°'ye düşerek yüzey daha hidrofilik hale gelmiştir [62]. Literatürle benzer şekilde APTES ile modifikasyon sonucunda daha hidrofilik bir yapının oluştuğu gözlemlenmiştir.

Son olarak yapıya TiO₂'nin katılmasıyla PCL/GO/TiO₂ filmi için temas açı değeri 76,9°'den 79,29°'ye; PCL/fGO/TiO₂ filmi için 79,83°'den 80,34°'ye artış göstermiştir. Oleyaeia ve diğerleri (2016) çalışmasında saf nişasta filmi ve farklı TiO₂ içerikleri içeren nişasta filmleri için temas açısı ölçüm sonuçlarını vermişlerdir. Saf nişasta filmi için temas açı değeri 32,5° iken Nişasta-%1 TiO₂ için 34,47°, Nişasta-%2 TiO₂ için 36,66°'dir. TiO₂ miktarının artmasıyla nanokompozitlerin temas açı değeri de artmıştır. Bu çalışmada, TiO₂'nin düşük hidrofilik özelliğinden dolayı yüzey hidrofobikliğinin arttığı belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlar da literatürü destekleyerek TiO₂ eklenmesiyle daha hidrofobik bir yapının oluştuğunu gösterir. Sonuç olarak polimer matrisine eklenen nanodolgu örnekleriyle tüm nanokompozit filmlerin su temas açılarının PCL filminden daha düşük olduğu bulunmuştur. Polar gruplar, yüzey enerjisinde artışa neden olur. Polar bileşenlerin varlığı, dipol-dipol ve dipol kaynaklı dipol etkileşimlerini indükler. Bu durum, PCL matrisine dolgu maddelerinin eklenmesiyle artan ıslanabilirliğe veya su temas açısında bir azalmaya yol açabilir [30].

10.2.6. Filmler için su absorplama sonuçları

PCL filmi ve tüm nanokompozit filmlerin her birinden 3 örnek hazırlanarak 1 cm x 1 cm olarak kesilen numuneler 48 saat boyunca 10 ml saf su içerinden beherlerde bekletilerek su absorplama değeri, Eşitlik 10.3'den hesaplanmıştır. Film numunelerine ait (%) su absorplama değerleri Çizelge 10.5'de ve standart sapma değerleri ile birlikte Şekil 10.9'da verilmiştir.

$$\left(\frac{W_{1\text{slak}} - W_{\text{kuru}}}{W_{\text{kuru}}}\right)^* 100\tag{10.3}$$

Numune	Su Absorplama Değeri (%)					
	1.Örnek 2. Örnek 3.Örnek					
PCL	3,08	3,51	3,77			
PCL/GO	22,72	20,3	15,38			
PCL/fGO	13,63	13,11	11,1			
PCL/GO/TiO ₂	14,03	13,89	12,09			
PCL/fGO/TiO ₂	8,10	8,82	7,89			

Çizelge 10.5. PCL filmi ve nanokompozit filmlerin su absorplama değerleri.

Yapılan çalışmada PCL filmi için su absorplama değeri Eşitlik 10.3 kullanılarak %3,45 hesaplanırken, PCL/GO nanokompozit filmi için bu değer % 19,47'ye ulaşmıştır. Grafen oksit, hidrofilik yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel gruplar nedeniyle su moleküllerini absorbe etme ve depolama konusunda yüksek bir potansiyel gösterir [63].



Şekil 10.9. PCL filmi ve nanokompozit filmlerin su absorplama değerleri.

Malik'in (2020) yürütmüş olduğu benzer bir çalışmada PCL filmi için su absorplama değeri %1 iken %1 GO içeren numune için su absorplama değerinin %7,68 değerine ulaştığını ve PCL içindeki GO nanopartiküllerinin artışıyla su absorplama değerinin arttığını gözlemlemiştir. Su emme kapasitesindeki bu artışın sebebi GO'deki OH grubunun varlığı ve kompozit yapısında mevcut olan serbest ekstra hacimdir [19]. Ağırlıkça %1 fGO içeren

PCL/fGO filminin su absorplama değeri %12,61 hesaplanarak PCL filmine göre yüksek fakat PCL/GO filminden düşük olduğu görülmüştür. Bu durumun sebebi, GO'nun fGO'dan daha yüksek su absorplama gücüne sahip olmasıdır. PCL/GO/TiO₂ ve PCL/fGO/TiO₂ nanokompozit filmlerinin su absorplama değerleri sırasıyla %13,34 ve %8,27 olarak hesaplanarak, polimer matris yapısına ağırlıkça %1 oranında TiO₂'nin katılmasıyla her iki film için de su absorplama değerinin düştüğü görülmüştür. Bu durumun sebebinin TiO₂'nin hidrofobik yapısından kaynaklı olduğu düşünülmüştür. Eklenen TiO₂'nin mıktarı cok düşük olduğu için nıhai olarak hidrofilik yapılar elde edilmiştir. Tüm % su absorplama değerleri, PCL filmi ve nanokompozit filmlerin hidrofilik özelliğini gösteren su temas açıları ile tutarlı bir şekildedir.

10.2.7. Filmlerin performansının görsel olarak incelenmesi

Nanokompozit filmlerin performansının görsel olarak incelenmesi amacıyla PCL filmi ve nanokompozit filmlerle ayrı ayrı kaplanmış çileklerin ve kaplanmamış çileğin 3 hafta boyunca aralıklarla fotoğrafları çekilerek elde edilen görüntüler Resim 10.1'de verilmiştir.

GÜN	1		ÖRNEKLI	ER		
	KAPLANMAMIŞ	PCL	PCL/GO	PCL/fGO	PCL/GO/TiO ₂	PCL/fGO/TiO ₂
1						
3		20				
5						
7					Ò	
10						
13						
15			I			۲
17	(i)e					٢
19	<u>e</u> k					
21	C)					

Resim 10.1. PCL ve nanokompozit filmlerle kaplanan çileklerin fotoğrafları.

Kaplanmamış çilek örneği, 3. gün itibariyle çürümeye ve su kaybetmeye başlarken, filmlerle kaplanan çilek örneklerinde ise kaplanmamış çileğe kıyasla çok daha düşük miktarda su kaybı gözlemlenmiştir. Bu durumun, PCL biyopolimerinin ve grafen oksitin bariyer özelliklerine sahip olmasından kaynaklı oluştuğu düşünülmüştür. PCL filmiyle kaplanan çilek örneğinde 15. gün itibariyle küf oluşumu gözlemlenirken, PCL/GO ve PCL/fGO nanokompozit filmleriyle kaplı çilek örneklerinde 19. gün itibariyle küf oluşumu gözlemlenmiştir. Deney süreci sonlandırıldığında, PCL/GO/TiO₂ ve PCL/fGO/TiO₂ nanokompozit filmleriyle kaplanmış çilek örneklerinde 21. gün itibariyle küf oluşumu görüntüsü tespit edilmemiştir. Bu durumun TiO₂'nin fotokatalitik aktivitesi sayesinde antimikrobiyal özellik göstermesi sonucunda küf oluşumua engel olmasından kaynaklı oluştuğu düşünülmüştür. Ayrıca deney süreci sonunda PCL/fGO/TiO₂ filmi ile kaplanmış çileğin renk ve sertlik bakımından en iyi görünüme sahip olduğu gözlemlenmiştir. Polimer matrisi içerisinde fGO'nun, GO'ya kıyasla iyi dağılım göstererek daha iyi bariyer özellikleri

Taru (2019)'nun çalışmasında, antimikrobiyal gıda ambalaj malzemesi olarak kullanılacak Ag nanopartikülü yüklü polivinil klorür (PVC) ve selüloz asetat (CA) nanofiberleri elektroeğirme yoluyla üretmiştir. Sadece PVC ve CA ile kaplanan çileklerin 7. ve 12.gün sonunda en yüksek küf miktarına sahip olduğu, %1 Ag yüklü CA nanofiber ile kaplanmış çileğin 7. gün kontrolünde düşük küf gelişimi gösterdiği, ancak 12. günde küf gelişiminin arttığı belirtilmiştir. % 1 Ag yüklü PVC nanofiber ile kaplanan meyvenin ise, 7. ve 12. gün kontrollerinde gözlemlenebilir en düşük küf gelişimini sergilediği belirtilmiştir. Paketleme testi sonucunda, Ag yüklü nanofiberlerin saf CA ve PVC kaplı meyvelere kıyasla meyve yüzeylerinde daha düşük küf gelişimine katkıda bulunduğu sonucuna ulaşılmıştır [64]. Yapılan görünüm analizi sonucunda, literatürle benzer şekilde metal ve metal oksitlerin küf gelişimini azalttığı görülmüştür.

Nanokompozit filmlerin performansının görsel olarak incelenmesi amacıyla PCL filmi ve nanokompozit filmlerle ayrı ayrı kaplanmış ekmekler 50 gün boyunca aralıklarla fotoğrafları çekilerek elde edilen görüntüler Resim 10.2'de verilmiştir.



Resim 10.2. PCL ve nanokompozit filmlerle kaplanan ekmeklerin fotoğrafları.

Ekmek, kısa raf ömrüne sahip bir üründür ve temel olarak yaygın olarak ekmek küfü olarak bilinen Rhizopus stolonifer nedeniyle mantar bozulmasına karşı hassastır [65]. PCL ve nanokompozit filmlerinden yapılan poşetlerin içinde paketlenmiş ekmeklerde 50 gün boyunca mantar büyümesi gözlenmemiştir. Bu çalışmada, hazırlanan filmlerin ekmek ambalajlaması için kullanılması uygun bulunmuştur.

Eryılmaz M.(2019) çalışmasında PCL, montmorillonit, sitrik asit ve limon kabuğu tozu içeren kompozit filmlerinden yapılan poşetlerin içinde paketlenmiş ekmeklerde 40 gün boyunca antifungal aktiviteyi gözlemlemiştir. Bu çalışmada PCL ve kompozit filmlerinden elde edilen poşetlerle paketlenmiş ekmeklerde mantar büyümesi gözlenmemiştir. Fakat poşetler incelendiğinde, içeriğinde sitrik asit olan poşetlerin 40 gün sonunda parçalanmış olduğu gözlemlenmiştir [66].

10.3. Kitosan (CH) Filmi ve Nanokompozit Filmler

10.3.1. FTIR ile kimyasal yapı analiz sonuçları

4000-500 cm⁻¹ dalga boyu aralığında yapılan FTIR çalışmalarında CH filmi ve nanokompozit filmlerine ait FTIR spektrumları Şekil 10.10'da gösterilmiş olup ayrıca Çizelge 10.6'da CH filminin yapısında bulunan bağlar tablo olarak verilmiştir.



Şekil 10.10. Kitosan filmi ve nanokompozit filmlerin FTIR spektrumları.

Kitosan filmi için Şekil 10.10(a)'da FTIR spektrumuna bakıldığında 3400-3500 cm⁻¹ aralığında -NH₂ ve -OH bağı, 2800-2900 cm⁻¹aralığında -CH bağı, 1600-1700 cm⁻¹ aralığında -NH bağı, 1400-1500 cm⁻¹aralığında –OH ve -CH bağı, 1300-1400 cm⁻¹ aralığında -CH₂ ve -CN bağı, 1100-1200 cm⁻¹aralığında –CO bağı, 1000-1100 cm⁻¹ aralığında C-O-C bağının mevcut olduğu görülmüştür.

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Bağ Türü
3400-3500	-NH ₂ , -OH
2800-2900	-CH
1600-1700	-NH
1400-1500	-ОН, -СН
1300-1400	-CH ₂ ,-CN
1100-1200	СО
1000-1100	-C-O-C

Çizelge 10.6. Kitosan yapısında bulunan bağ türleri.

Drabczyk ve diğerleri (2020) ve Nath ve diğerleri (2018) çalışmalarında, CH için 3437 ve 3421 cm⁻¹'deki pikin sırasıyla amin (NH₂) grubu ve hidroksil (–OH) gruplarının gerilme titreşiminden kaynaklı geniş bir bant olarak gözlemlendiğini, 2883 ve 2878 cm⁻¹'deki piklerin -CH gerilme titreşimine ait olduğunu, 1647 ve 1653 cm⁻¹'de asetillenmiş amino grubunun karbonil germe titreşimi nedeniyle -NH gerilmesini, 1417 cm⁻¹ ve 1424 cm⁻¹'deki absorpsiyon bandının, hem OH hem de CH gruplarının eğilme titreşimlerinden kaynaklandığını, 1377 ve 1318 cm⁻¹'de karakteristik absorpsiyon bandının, OH düzlem içi deformasyonu ve C–N germe titreşimi ile birlikte –CH₂ gerilmesi olduğunu, 1159 ve 1160 cm⁻¹'deki pikin alkoksi CO gerilmesi, 1001 ve 1017 cm⁻¹'deki pikin epoksi (-C-O-C) titreşim bandını gösterdiğini belirtmiştir [67,68].

Tüm nanokompozit filmler için FTIR spektrumunda gözlemlenen tepe konumlarındaki hafif kayma ve tepe noktalarının yoğunluğundaki azalma, GO ve CH arasındaki kimyasal bağ oluşumu ile ilişkilendirilmektedir. Şekil 10.10(b)'de CH/GO nanokompoziti, saf CH ve GO'nun FTIR spektrumu ile karşılaştırıldığında 1500-1700 cm⁻¹ aralığında CH'ın N-H germe titreşimine ve GO'nun C=O germe titreşimine karşılık gelen piklerde önemli bir azalma olduğu görülmüştür. Literatürde CH ve GO arasındaki hidrojen bağı oluşumu ve elektrostatik etkileşimin 1578 ve 1410 cm⁻¹'deki iki absorpsiyon bandı ile gösterildiği, 3400-3500 cm⁻¹'deki bandın, hidrojen bağlı O–H'yi gösterdiği belirtilmiştir [67]. Böylece, FTIR çalışması, GO'nun CH matrisine başarılı bir şekilde dahil edildiğini ortaya koymaktadır. Şekil 10.10(d)'de ve Şekil 10.10(e)'de CH/fGO ve CH/fGO/TiO₂ nanokompozitine ait spektrumlara yer verilmiştir. Yapıya fGO'nun katılmasıyla Si-O için 1050 cm⁻¹'deki güçlü gerilme titreşimlerinin yanı sıra Si-O-C'nin 1200 ve 700 cm⁻¹'de gerilme ve eğilme titreşimleri görülmüştür [6].

Şekil 10.10(c) ve Şekil 10.10(e)'de sırasıyla CH/GO/TiO₂ ve CH/fGO/TiO₂ nanokompozitlerine ait spektrumlar gösterilmiştir. TiO₂'nin eklenmesiyle 1100-1200 cm⁻¹ aralığında CO gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların absorpsiyon bantlarının yoğunlukları önemli ölçüde azalmıştır. 1200 ve 1700 cm⁻¹'de C-OH ve karbonil C=O bantları sırasıyla gözlenmiştir. TiO₂, nanokompozitlerdeki bu fonksiyonel gruplarla etkileşimlere duyarlı olabilir. Spektrumda ayrıca 500-700 cm⁻¹'de güçlü absorpsiyon bantları TiO₂'den kaynaklı oluşan Ti-O-Ti bağının varlığını göstermiştir [47].

10.3.2. XRD ile kimyasal yapı analiz sonuçları

Şekil 10.11'de, kitosan ve nanokompozit filmlerin X-ışını kırınım sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 10.11. Kitosan filmi ve nanokompozit filmlerin XRD sonuçları.

Numunelerin XRD desenleri incelendiğinde, Şekil 10.11(a)'da kitosanın $2\theta = 10,44^{\circ}$ ve 29,5 te belirgin bir pik verdiği görülmüştür. Kitosana ait olan bu belirgin pikler tüm nanokompozitlerde elde edilmiştir. Liv ve diğerleri (2016) çalışmalarında, kitosan XRD modelinin, $2\theta = 9,71^{\circ}$ ve 20,38° farklı kristal tepelerine sahip olduğunu belirtmiştir. Bunun nedeni, kitosanın yapısındaki bol miktarda hidroksil ve amino grubunun güçlü moleküller arası hidrojen bağları oluşturabilmesidir [68]. Şekil 10.11(b) incelendiğinde, CH/GO

kompozit filmlerin kırınım açıları kitosana benzer olarak 10,40° ve 29,5° 'de gözlemlenmiştir. Ayrıca 27,62°'de zayıf bir pikin mevcut olduğu görülmüştür.Grafen okside karşılık gelen güçlü kırınım tepe noktalarının gözlemlenmemesi, bunların pul pul döküldüğünü gösterir. Kompozit filmlerdeki kitosanın kimyasal yapısı, artan grafen oksit içeriği ile neredeyse hiç değişmemektedir. Bu durum, kitosan ve grafen oksit arasında kimyasal reaksiyonun az olduğunu, esas olarak fiziksel etkileşim olduğunu göstermektedir [69]. Benzer şekilde Kim ve diğerleri (2015), çalışmalarında XRD sonucunda CH/GO nanokompoziti için 26,61°, 29,50° ve 54,73°'de pikler gözlemlemiştir. Şekil 10.11(c)'de CH/fGO nanokompozitine ait piklerin 8,64°, 12°, 18,92°, 27,02°, 29,46°'de olduğu gözlemlenmiştir. Burada 8,64°'deki pik SiO₂'ye aittir. Ayrıca Kim ve diğerleri (2015) çalışmasında CH/fGO için belirgin piklerin 11,6 ° 13,6 ° 21,1 ° 26,6 ° 29,4 de olduğunu; 11,6°'deki pikin SiO₂'den, 13.6° 21,1° ve 29,4°'deki piklerin CH'dan, 26.6°'deki pikin ise GO'dan dolayı oluştuğunu belirtmiştir [56]. Şekil 10.11(d) ve 10.11(e)'de CH/GO/TiO₂ ve CH/fGO/TiO2 nanakompozitlerine ait kırınım desenleri verilmiştir. CH/GO/TiO2 için 25,34° ve 26,78 °'de TiO₂'ye ait belirgin bir pik elde edilirken CH/fGO/TiO₂ için bu pikler 25,2° ve 26,88°'de gözlemlenmiştir. Benzer şekilde Siripatrawan ve diğerleri (2018) çalışmalarında, TiO₂'ve ait en güçlü pik değerinin 25,29° ve 27,42°'de gözlemlendiğini belirtmiştir [33]. Kitosan filmi ve nanokompozit filmler için elde ediler kırınım desenleri literatür ile paralellik göstermiştir.

10.3.3. TGA ile termal yapı analiz sonuçları

Kitosan filmi ve CH /GO, CH /fGO, CH /GO/TiO₂, CH /fGO/TiO₂ nanokompozitlerinin termal karakterizasyonunu gerçekleştirmek ve polimerlere eklenen nanopartiküllerin termal kararlılığa etkisini incelemek için TGA çalışması yürütülmüştür. Numunelerin sıcaklık değişimi sırasında meydana gelen ağırlık kayıpları ve yüksek sıcaklığa dayanımları belirlenmiş olup Şekil 10.12 ve Çizelge 10.6'da sonuçlar gösterilmiştir.



Şekil 10.12. Kitosan filmi ve nanokompozit filmlere ait TGA eğrileri.

Analiz sonuçları değerlendirildiğinde CH filmi için 30-100°C sıcaklık aralığında % 12,89; 100-300°C sıcaklık aralığında % 30,81; 300-800°C sıcaklık aralığında %26,78 olmak üzere toplam kütle kaybı değeri %70,48 hesaplanmıştır.

	K	Toplam Kayıp (%)		
Örnek	30-100°C	100-300°C	300-800°C	(30-800°C)
СН	12,89	30,81	26,78	70.48
CH/GO	9,69	30,82	24,33	64.84
CH/fGO	9,35	27,39	25,00	61.74
CH/GO/TiO ₂	6,27	31,71	24,6	62.58
CH/fGO/TiO ₂	9,52	34,96	29,75	74.23

Çizelge 10.7. Kitosan filmi ve nanokompozit filmlere ait TGA değerleri.

30-100°C sıcaklık aralığında CH filmi ile nanakompozit filmlerin kütle kaybı değeri karşılaştırıldığında, GO, fGO ve TiO₂ ilavesi ile termal stabilitenin artarak kütle kaybının azaldığı görülmüştür. CH/GO filmi için 30-100°C sıcaklık aralığında % 9,69; 100-300°C sıcaklık aralığında % 30,82; 300-800°C sıcaklık aralığında %24,33 olmak üzere toplam kütle kaybı değeri %64,84 hesaplanmıştır. CH/GO filminin 800°C'ye kadar CH filminden daha

kararlı olmasının nedeni C/O oranına bağlı olarak GO'nun daha yüksek sıcaklıklarda kitosandan termal olarak daha kararlı olmasıdır [20].

Benzer şekilde Kumar ve diğerleri (2016) çalışmalarında kitosan, grafen oksit ve CH/GO için TGA çalışması yürüterek CH ve CH/GO için 0-700°C sıcaklık aralığında toplam kütle kaybının sırasıyla yaklaşık olarak %72 ve %68 olduğunu belirtmiştir. Kitosanın termal ayrışmasını, 100°C civarında kalan suyun ayrışmasından sonra esas olarak, kitosanın glikosidik birimlerinin depolimerizasyonu ve eliminasyonuna atfedilebilecek olan 174 ile 270°C arasında gerçekleştiğini belirtmiştir. Ayrıca CH/GO'nun kitosan ve grafen oksitten çok daha iyi termal stabiliteye sahip olduğunu ve 313°C'den itibaren ana ağırlık kaybının sebebinin, kitosanın ayrışarak grafen yüzeyinde birikmesinden kaynaklı olduğunu belirtmiştir [19].

CH/GO/TiO₂ filmi için 30-100°C sıcaklık aralığında % 6,27; 100-300°C sıcaklık aralığında % 31,71; 300-800°C sıcaklık aralığında %24,6 olmak üzere toplam kütle kaybı değeri % 62,58 hesaplanmıştır. Bu sonuçlar CH/GO ile karşılaştırıldığında matris yapısına TiO₂'nin eklenmesiyle 30-100°C sıcaklık aralığında nem içeriğiden kaynaklı kütle kaybının azalıp, daha yüksek sıcaklık aralıklarında kütle kayıplarının arttığı saptanmıştır. Terzioğlu ve diğerleri (2020), TGA çalışmasında polimer matrisine metal oksit nanopartiküllerinin eklenmesiyle filmlerin termal stabilitesinin arttığını, metal oksit içeren numunelerin daha az nem absorpladığını ve daha yüksek kütle kayıplarının 240°C den sonra meydana geldiğini belirtmiştir. Bu durumun polimer zincirlerinin glikosidik birimlerinin termal bozunması ve ayrışması ile ilgili olduğu belirtilmiştir [4].

CH/fGO filmi için 30-100°C sıcaklık aralığında % 9,35; 100-300°C sıcaklık aralığında % 27,39; 300-800°C sıcaklık aralığında %25 olmak üzere toplam kütle kaybı değeri % 61,74 hesaplanmıştır. CH/fGO filmi, CH/GO filmi ile karşılaştırıldığında toplam kütle kaybının daha az olduğu ve bozunmanın daha yüksek sıcaklıklarda olduğu görülmüştür. Bu durumun fGO'nun GO'dan termal olarak daha kararlı olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Son olarak CH/fGO/TiO₂ nanokompozit filmi için sonuçlara bakıldığına 30-100°C sıcaklık aralığında % 9,52; 100-300°C sıcaklık aralığında % 34,96; 300-800°C sıcaklık aralığında %29,75 olmak üzere toplam kütle kaybı değeri % 74,23 hesaplanmıştır.

10.3.4. DSC ile termal yapı analiz sonuçları

Kitosan fimi ve nanokompozit filmlerinin termal özellikleri DSC analizi ile değerlendirilmiş olup numunelere ait Şekil 10.13' de gösterilen termogramlardan elde edilen erime noktası $(T_m^{\circ}C)$, ve erime entalpisi (ΔH_m) Çizelge 10.7'de özetlenmiştir.



Şekil 10.13. Kitosan filmi ve nanokompozit filmlere ait DSC eğrileri.

Erime sıcaklığı değeri CH filmi için 98,33 °C; CH/GO filmi için 90,17 °C; CH /fGO filmi için 83,67 °C; CH /GO/TiO₂ filmi için 84 °C ve CH/fGO/TiO₂ filmi için 99,17°C bulunmuştur. Erime entalpisi değeri ise CH filmi için 73,09 J/gr CH/GO filmi için 69,62 j/gr ; CH /fGO filmi için 67,63 j/gr ; CH /GO/TiO₂ filmi için 65,84j/gr ve CH/fGO/TiO₂ filmi için 70,96 j/g'dır. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde, nanodolgunun eklenmesiyle genel olarak erime sıcaklığı ve entalpi değerlerinde düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Ramasamy ve diğerleri (2014) çalışmasında kitosan için T_m değerinin 106,25°C olarak DSC termogramından büyük bir endotermik tepe gösterdiğini ve kitosanın biyopolimer olmasından dolayı termal ayrışma için yüksek termal enerjinin gerekliliğini belirtmiştir [70].

Numuneler	$T_m(^{\circ}C),$	$\Delta H_m(j/g)$
СН	98,33	73,09
CH/GO	90,17	69,62
CH/fGO	83,67	67,63
CH/GO/TiO ₂	84,00	65,84
CH/fGO/TiO ₂	99,17	70,96

Çizelge 10.8. Kitosan filmi ve nanokompozit filmlere ait DSC verileri.

10.3.5. Yüzey temas açısı analiz sonuçları

Kitosan filmi ve CH /GO, CH /fGO, CH /GO/TiO₂ ve CH /fGO/TiO₂ nanokompozit filmlerin deiyonize su ile yaptığı temas açı değerleri ölçülmüştür. Analizde film yüzeylerinin farklı noktalarında ölçüm alınarak ortalama sonuçları standart sapma değerleri ile birlikte Şekil 10.14'de gösterilmiştir. Çalışmada nanodolgu maddelerinin eklenmesiyle kitosanın polar yapısındaki değişiklikler incelenmiştir.



Şekil 10.14. Kitosan filmi ve nanokompozit filmlere ait temas açı değerleri.

Kitosan filmi için temas açı değeri hidrofobiklikle sonuçlanarak 108,4°C olarak ölçülmüştür.Benzer şekilde Luo ve diğerleri (2014) çalışmasında saf kitosanın temas açı değerinin 96,4° olarak ölçüldüğünü ve bu yüksek değerin kitosan zincirlerinin

hidrofobikliğinden kaynaklandığını belirtmiştir [71]. Polimer matrisine GO'nun katılmasıyla CH filmiyle kıyaslandığında daha düşük bir değer elde edilerek, CH/GO filmi için temas açı değeri 99,22 °C ölçülmüştür. Bu durum GO'nun bazal düzlemler bölgesine yerleştirilen hidroksil ve epoksi grupları ve nano tabakaların kenarlarında yer alan karboksilik gruplarından dolayı hidrofilik olmasından kaynaklanmaktadır [37]. Polimer matrisine fGO'nun katılmasıyla CH filmiyle kıyaslandığında daha düşük bir değer elde edilerek, CH/fGO filmi için temas açı değeri 105,65 °ölçülmüştür. Böylece GO'nun APTES ile silanizasyonu sonucu elde edilen fGO'nun CH'ın matris yapısına eklenmesiyle temas açı değeri azalmıştır. Literatür, APTES modifikasyonu ile temas açı değerinin azaldığını belirterek çalışmada elde edilen değerlerle uyum içerisindedir [62].

Son olarak yapıya TiO₂'nin katılmasıyla CH/GO/TiO₂ filmi için temas açı değeri 99,22°'den 116,95°'e; CH/fGO/TiO₂ filmi için 105,65°'den 119,57°'ye artış göstermiştir. Literatürde TiO₂'nin temas açısının hidrofobiklik ile sonuçlandığı belirtilmiştir [31]. Elde edilen sonuçlar da literatürü destekleyerek TiO₂ eklenmesiyle daha hidrofobik bir yapının oluştuğunu gösterir. Sonuç olarak polimer matrisine eklenen GO ve fGO nanodolgu örnekleriyle CH filmine göre daha düşük temas açı değeriyle daha hidrofilik bir yapı elde edilirken, TiO₂ eklenen nonokompozit filmler ile CH filmine göre daha daha hidrofobik bir yapı elde edilmiştir.

10.3.6. Filmlerin performansının görsel olarak incelenmesi

Kitosan suda çözünen bir biyopolimerdir. Bu nedenle kitosan ve nanokompozit filmler, kuru gıdaların ambalajlanmasıda uygundur. Nanokompozit filmlerin performansının görsel olarak incelenmesi amacıyla kitosan filmi ve nanokompozit filmlerle ayrı ayrı kaplanmış ekmekler 50 gün boyunca aralıklarla fotoğrafları çekilerek elde edilen görüntüler Resim 10.3'de verilmiştir.

ÖRNEKLER							
GÜN	СН	CH/GO	CH/fGO	CH/GO/TİO ₂	CH/fGO/TİO ₂		
1	A		132				
10	Sec.	Ast.	SK-	(TE)	The second		
20							
30	age.	C.S.	R	160	R.S		
40	(and				-		
50			S				

Resim 10.3. Kitosan ve nanokompozit filmlerle kaplanan ekmeklerin fotoğrafları.

Sonuç olarak kitosan ve nanokompozit filmlerinden yapılan poşetlerin içinde paketlenmiş ekmeklerde 50 gün boyunca mantar büyümesi gözlenmemiştir. Böylece hazırlanan filmlerin ekmek ambalajı olarak kullanılması uygun bulunmuştur.

Priyadarshi ve diğerleri (2018) çalışmasında düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve Kitosan/kayısı çekirdeği esansiyel yağı film poşetlerinde ekmek dilimleri için paketleme durumunu incelemiş ve ekmeği mantar kontaminasyonuna karşı koruma yeteneklerini araştırmıştır. LDPE poşetlerin ekmeği mantar bozulmasına karşı koruyamadığı ve paketlenen ekmeğin 10. günde önemli miktarda mantar üremesi gösterdiğini, Kitosan/kayısı çekirdeği esansiyel yağı filmlerinden oluşan poşetlerin herhangi birinde paketlenmiş ekmeklerde mantar oluşumu gözlemlenmediğini belirtmişlerdir [64].

11. SONUÇ

Yürütülen tez çalışması kapsamında, polikaprolakton sentetik polimeri ile kitosan doğal polimerinden elde edilen matrise grafen oksit (GO), silan modifiyeli grafen oksit (fGO) ve titanyum dioksit (TiO₂) nanopartikülleri eklenerek PCL, PCL/GO, PCL/fGO, PCL/fGO, PCL/GO/TiO₂, PCL/fGO/TiO₂ ve CH, CH/GO, CH/GO/TiO₂, CH/fGO, CH/fGO/TiO₂ nanokompozit filmleri hazırlanmıştır. Öncelikle modifiye edilmiş Hummer's metodu ile grafitten grafen oksit sentezlenmiştir. Ardından grafen oksitin kitosan ve polikaprolakton biyopolimerinin matrisi ile arayüz etkileşimini artırarak matris içerisinde homojen dağılımını sağlamak amacıyla silan grupları ile modifikasyon işlemi yapılarak silan modifiyeli grafen oksit üretilmiştir. İşlem sırasında modifiye elemanı olarak 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) kullanılmıştır. Nanokompozit filmler, çözelti döküm yöntemi ile hazırlanarak filmlerin kimyasal, termal, yüzey ve biyolojik yapı karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Grafen oksit ve silan modifiyeli grafen oksit nanopartiküllerinin kimyasal yapı analizleri FTIR ve XRD, termal yapı analizi TGA ile gerçekleştirilmiştir. Nanopartiküllerin FTIR sonuçlarına bakıldığında GO için malzemedeki su içeriği ve fGO için amindeki N-H gerilmesinin yanı sıra silanizasyonun başarılı şekilde gerçekleştiğini gösteren Si-O ve Si-O-C karakteristik pikleri elde edilmiştir. XRD sonuçlarına bakıldığında grafit için karakteristik pik değerinin oksidasyon sonrasında kaybolarak grafen oksit için yeni bir pik gözlemlendiği ve düzlemler arası mesafenin arttığı görülmüştür. GO'nun düzlemler arası mesafesindeki artış, yapısındaki oksijenli fonksiyonel grupların varlığından kaynaklanmaktadır. Grafen oksitten silan modifiyeli grafen oksit eldesinde de yeni bir pik ortaya çıkmış olup düzlemler arası mesafe artmıştır. Ayrıca modifiye işlemi sonucunda pik şiddetlerinde düşüş meydana gelmiştir. Bu durum, modifiye işleminin başarı ile gerçekleştiğini göstermektedir. Nanopartiküllere ait TGA eğrileri, GO'nun, yapısındaki oksijen içeren fonksiyonel grupların termal ayrışması nedeniyle düşük sıcaklıklarda bozunma gösterdirdiğini, fGO'nun ise yapısındaki Si-O-Si bağı içeren moleküllerinin ayrışması için gerekli olan daha yüksek sıcaklıklarda bozunma gösterdiğini göstermektedir. Sonuç olarak, sıcaklık artışıyla birlikte GO için toplam kütle kaybı yaklaşık olarak % 88 iken fGO için % 45'tir. Bu durum modifiye işlemiyle termal stabilitenin artarak kütle kaybının azaldığını göstermektedir.

80

PCL filmi ve PCL/GO, PCL/fGO, PCL/GO/TiO₂, PCL/fGO/TiO₂ nanokompozit filmlerin kimyasal karakterizasyonu FTIR ve XRD, termal karakterizasyonu DSC ve TGA, yüzey karakterizasyonu DSA, biyolojik yapı karakterizasyonu su absorplama deneyi ve görünüm analizi ile gerçekleştirilmiştir. Nanokompozit filmlerinin FTIR spektrumlarında PCL'nin karakteristik piklerinin tüm numunelerde kendini koruduğu görülmüştür. Bu durumun eklenen nanopartiküllerin PCL matrisinde homojen dağılım sağlamasından ve çok düşük oranlarda eklenmesinden kaynaklı olarak gerçekleştiği düşünülmüştür. PCL ve nanokompozit fimlerin XRD sonuçları, GO eklenmesiyle GO'nun PCL'nin polimerik zincirleri ile etkileşiminden dolayı kırınım piklerinde daha yüksek bölgelere doğru bir kaymanın meydana geldiğini gösterir. Bu durum GO'nun eklenmesiyle PCL'ye göre daha düzenli bir yapının elde edildiğini ve PCL kristalliğinin etkilenerek yarı kristal yapının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca nanokompozitlerin XRD desenlerine bakıldığında pik şiddetlerinde düşüş gözlemlenmiştir.

PCL filmi ve nanokompozit filmlerin termal karakterizasyonu TGA ve DSC analizi ile gerçekleştirilmiştir. TGA sonuçları, nanokompozit filmlerde PCL filmine göre daha düşük sıcaklık değerlerinde kütle kayıplarının olduğunu göstermektedir. Bu durum nanoparçacıkların PCL zincirlerinin rastgele pirolizine neden olarak PCL'nin termal ayrışması üzerinde hızlandırıcı etkiye yol açmasından kaynaklanmıştır. Nanodolgu maddesinin artan içeriği, PCL'nin bozunma sürecini destekleyerek polimer matrisinin termal stabilitesini azaltmaktadır. DSC analizi sonuçları, PCL matrisine nanokompozitlerin ilavesi ile kristalinite değerinin yaklaşık olarak %51'den %46'ya kadar düştüğünü göstermiştir. Polimer matrisine nanokompozit ilavesi, PCL zincirlerinin hareketlerini kısıtlamış ve erime entalpisi ile sıcaklığının düşüşüne sebep olmuştur.

PCL ve nanokompozit filmlerin yüzey karakterizasyonu DSA analizi ile gerçekleştirilmiştir. PCL hidrofobik bir polimer olup nanodolgu maddelerinin PCL'ye dahil edilmesi, yüzey pürüzlülüğündeki potansiyel değişiklikler ve yüzeyde fonksiyonel grupların mevcut olmasından dolayı temas açı değerinde değişiklikler gözlemlenmiştir. Yüzey ıslanabilirlik testlerinde nanokompozit filmlerin su temas açısı değerlerinin PCL filminden daha düşük olduğu ve PCL/GO filminin temas açı değerinin, PCL filmi ile kıyaslandığında maksimum %13'lük azalış gösterdiği bulunmuştur. Bu durum GO'nun yapısındaki fonksiyonel gruplardan dolayı hidrofilik olmasından kaynaklıdır. PCL ve nanokompozit malzemelerin biyolojik yapı karakterizasyonu için su absorplama deneyi ve görünüm analizi yapılmıştır. Su absorplama değerlerine bakıldığında PCL filmi için su absorplama değeri %3,45 hesaplanırken, PCL/GO nanokompozit filmi için maksimum değer olan %19,47'ye ulaşmıştır. Grafen oksit, su moleküllerini absorbe etme ve depolama konusunda yüksek bir potansiyel gösterir. TiO2'nin eklenmesiyle su absorplama değerinin düştüğü görülmüştür. Bu durum, TiO2'nin hidrofobik yapısından kaynaklıdır. Sonuç olarak tüm nanokompozit filmlerin su absorplama değerinin PCL'ye göre yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. PCL filmi ve nanokompozit filmlerin görünüm analizi için çilek ve ekmek kullanılmıştır. Kaplanmış çilek örneklerinin görünüm analizi sonuçlarına bakıldığında 21. gün itibariyle PCL/fGO/TiO2 nanokompozit film ile kaplı çilek örneğinde küf oluşumunun meydana gelmediği görülmüştür. Bu durumun fGO'nun polimer matrisinde GO'ya göre daha iyi dağılım göstererek, nanokompozit filmin mekanik özelliklerini iyileştirilmesinden dolayı gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. PCL filmi ve nanokompozit filmlerle kaplanmış ekmek örneklerinde de 50 gün boyunca küf ve mantar oluşumu gözlenmemiştir. Deneysel süreç boyunca kaplama filmlerinde hiçbir deformasyon gözlenmemiştir.

Kitosan filmi ve CH/GO, CH/fGO, CH/GO/TiO₂, CH/fGO/TiO₂ nanokompozit filmlerin kimyasal karakterizasyonu FTIR ve XRD, termal karakterizasyonu DSC ve TGA, yüzey karakterizasyonu DSA, biyolojik yapı karakterizasyonu görünüm analizi ile gerçekleştirilmiştir. Nanokompozit filmlerinin FTIR spektrumlarında kitosanın karakteristik piklerinin tüm numunelerde kendini koruduğu görülmüştür. Bu durumun eklenen nanopartiküllerin kitosan matrisinde homojen dağılım sağlamasından ve çok düşük oranlarda eklenmesinden kaynaklı olduğu düşünülmüştür. Nanokompozit filmlerine ait FTIR spektrumları kitosan filmi ile karşılaştırıldığında tepe konumlarındaki hafif kayma ve tepe noktalarının yoğunluğundaki azalma, GO ve CH arasındaki kimyasal bağ oluşumu ile iliskilendirilmektedir. Kitosan filmi ve nanokompozit filmlerin XRD desenleri kitosanın kimyasal yapısının, grafen oksitin eklenmesiyle neredeyse hiç değişmediğini, bu durumun kitosan ve grafen oksit arasında kimyasal reaksiyondan çok fiziksel etkileşim olduğunu göstermektedir. Ayrıca nanokompozitlerde TiO2'ye ve fGO'ya ait karakteristik pikler gözlemlenmiştir.

Kitosan filmi ve nanokompozit filmlerin termal karakterizasyonu TGA ve DSC analizi ile gerçekleştirilmiştir. TGA sonuçları, kitosan filmi ile nanakompozit filmlerin kütle kaybı

değerleri karşılaştırıldığında GO, fGO ve TiO₂ ilavesi ile termal stabilitenin artarak kütle kaybının azaldığını göstermiştir. DSC analizi sonuçları, kitosan matrisine nanokompozitlerin ilavesi ile erime entalpisi ve erime sıcaklığının düştüğünü göstermiştir. Kitosan ve nanokompozit filmlerin yüzey karakterizasyonu DSA analizi ile gerçekleştirilmiştir. Kitosan hidrofobik bir biyopolimerdir. Kitosan matrisine grafen oksit ve silan modifiyeli grafen oksit ilavesi, temas açı değerini düşürürken hidrofobik TiO2'nin eklenmesiyle temas açı değerleri kitosan filmine kıyasla artmıştır. Kitosan ve nanokompozit malzemelerin biyolojik yapı karakterizasyonu için görünüm analizi yapılmıştır. Kitosan filmi ve nanokompozit filmlerden elde edilen posetlerle ekmek örnekleri paketlenmiştir. Ekmek örneklerinde 50 gün boyunca küf ve mantar oluşumu gözlenmemiştir. Ayrıca deneysel süreç boyunca kaplama filmlerinde hiçbir deformasyon gözlenmemiştir.

Çalışmada, gıda ambalajı malzemesi olarak kullanılması amaçlanan PCL/GO/TiO₂, PCL/fGO/TiO₂ ve CH/GO/TiO₂, CH/fGO/TiO₂ biyonanokompozitleri üretilerek PCL ve kitosan biyopolimerlerinin kimyasal, termal ve biyolojik özellikleri geliştirilmiştir. Analiz sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde öncelikle grafen oksit üretimi ve silan grupları (APTES) ile grafen oksitin modifiye işlemi başarı ile gerçekleşmiştir. Modifiye işlemi ile elde edilen silan modifiyeli grafen oksit nanopartikülleri, polimer matrisinde homojen dağılımı sağlayarak çözelti hazırlama ve çözelti dökümü işlemlerinde kolaylık sağlamıştır. Çalışma sonucunda sentezlenen PCL/GO/TiO₂, PCL/fGO/TiO₂ ve CH/GO/TiO₂, CH/fGO/TiO₂ biyonanokompozitlerinin geliştirilmiş özellikleri sayesinde gıda ambalajı uygulamalarında kullanımının geleneksek plastik malzemelere göre avantaj sağlayacağı sonucuna varılmıştır.

12. ÖNERİLER

Çalışmanın geliştirilmesi amacıyla;

- Grafen oksit nanopartiküllerine farklı modifiye işlemleri uygulanabilir.
- Geliştirilen nanokompozit malzemenin gıda ambalajı dışında farklı alanlarda (örneğin biyomedikal alan gibi) kullanımı araştırılabilir.
- Hazırlanan nanokompozit çözeltileri farklı bir üretim yöntemiyle (örneğin elektrospinleme gibi) nanofiber yapısında üretilebilir ve sonuçları film yapısıyla karışılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

- 1. Kuswandi, B., Moradi, M. (2019). Improvement of food packaging based on functional nanomaterial. *Nanotechnology: Applications in Energy*, 16, 309-343.
- 2. Primozi, C. M., Knez, Z., Leitgeb, M. (2021). Bionanotechnology in Food Science Food Packaging. *Nanomaterials*, 11, 292.
- Wang, K., Lim, P. N., Tong, S.Y., Thian, E.S. (2019). Development of grapefruit seed extract-loaded poly(ε-caprolactone)/chitosan films for antimicrobial food packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 22(6), 100396.
- 4. Terzioglu, P., Altin, Y., Kalemtas, Y., Bedeloglu, A. C. (2020). Graphene oxide and zinc oxide decorated chitosan nanocomposite biofilms for packaging applications. *Journal of Polymer Engineering*, 40(2), 152-158.
- Barraa, A., Ferreiraa, N. M., Martinsa, M. A., Lazarc, O., Pantazic, A., Jderuc, A. A., Nunesa, C. (2019). Eco-friendly preparation of electrically conductive chitosan reduced graphene oxide flexible bionanocomposites for food packaging and biological applications. *Composites Science and Technology*, 173,53–60.
- 6. Lee, H.J., Kim, S.H. (2020). Fabrication of silane-grafted graphene oxide and its effect on the structural, thermal, mechanical, and hysteretic behavior of polyurethane. *Nature Research*, 10, 19152.
- 7. Emamhadi, M. A., Sarafraz, M., Akbari, M., Thai, V. N., Fakhri, Y., Linh, N., Mousavi, A. (2020). Nanomaterials for food packaging applications: A systematic review. *Food and Chemical Toxicology*, 146, 111825.
- 8. Guggilla, P., Batra, A. K. (2011). Novel Electroceramic: Polymer Composites -Preparation, Properties and Applications. *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*, 12, 287-308.
- 9. Neitzel, I., Mochalin, V., Gogotsi, Y. (2012). Advances in Surface Chemistry of Nanodiamond and Nanodiamond–Polymer Composites. *Ultananocrystalline Diamond*, 13, 421-456.
- 10. Suntornnond, R., An, J., Yeong, W.Y., Chua, C.K. (2015). Biodegradable Polymeric Films and Membranes Processing and Forming for Tissue Engineering. *Macromolecular Materials and Engineering*, 9, 858–877.
- Das, R., Pattanayak, A. J., Swain, S. K. (2018). Polymer nanocomposites for sensor devices. *Polymer-based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*, 7, 205-218.
- 12. Sharma, A. K., Kaith, B. S. (2019). Polymer Nanocomposite Matrices: Classification, Synthesis Methods, and Applications. *Handbook of Polymer and Ceramic Nanotechnology*, 6, 403-428.

- 13. Oliveira, A. D., Beatrice, C. (2018). Polymer Nanocomposites with Different Types of Nanofiller Nanocomposites. *Recent Evolutions*, 6, 104-128.
- 14. Sozer, N., Kokini, J. (2009). Nanotechnology and its applications in the food sector. *Trends Biotechnol*, 27 (2), 82–89.
- 15. Mustafa, F., Andreescu, S. (2020). Nanotechnology-based approaches for food sensing and packaging applications. *RSC Advances*, 10, 19309–19336.
- 16. Madhusudan, P., Chellukuri, N., Shivakumar, N. (2018). Smart packaging of food for the 21st century—A review with futuristic trends, their feasibility and economics. *Material. Today Proceedings*, 5, 21018–21022.
- Halonen, N.; Pálvölgyi, P.S., Bassani, A., Fiorentini, C., Nair, R., Spigno, G., Kordas, K. (2020). Bio-based smart materials for food packaging and sensors—A review. *Front Materials*, 7, 82.
- Syakir, M. I., Nurin N. A., Zafirah, V., Kassim, M. A., Abdul, Khalil H.P.S. (2016). Nanoclay Reinforced on Biodegradable Polymer Composites: Potential as a Soil Stabilizer. *Nanoclay Reinforced Polymer Composites*, 329-356.
- Malik, N. (2022). Thermally Exfoliated Graphene Oxide Reinforced Polycaprolactone-Based Bactericidal Nanocomposites For Food Packaging Applications. *Materials Technology*, 37(5), 345-354.
- Pina, H. V., Farias, A., Barbosa, F. C., Souza, J., Barros, A., Cardoso, M., Wellen, R. (2020). Microbiological and cytotoxic perspectives of active PCL/ZnO film for food packaging. *Material Resource Express*, 7, 025312.
- Radhakrishnan, Y., Gopal, G., Lakshmanan, C. C., Nandakumar, K. S. (2015). Chitosan nanoparticles for generating novel systems for better applications: A review. *Journal of Molecular and Genetic Medicine*, 9, 1–10.
- 22. Zubair, M., Arshad, M., Pradhan, R. A., Ullah, A. (2020). Chitosan/chitin-based composites for food packaging applications. *In Handbook of Chitin and Chitosan*, 20, 641–670.
- 23. Marquis, D. M., Guillaume, E., Chivas, C. (2011). Properties of Nanofillers in Polymer. *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*, 11, 261-284.
- 24. Jamróz, E., Kulawik, P., Kopel, P. (2019). The Effect of Nanofillers on the Functional Properties of Biopolymer-based Films: A Review. *Polymers*, 11, 675.
- 25. Majeed, K., Jawaid, M., Hassan, A., Abu Bakar, A., Abdul Khalil, H., Salema, A. A., Inuwa, I. (2013). Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. *Material Design*, 46, 391–410.
- 26. Shankar, S., Kasapis, S., Rhim, J. W. (2018). Alginate-based nanocomposite films reinforced with halloysite nanotubes functionalized by alkali treatment and zinc oxide nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*. 118, 1824–1832.

- Ling, S., Chen, W., Fan, Y., Zheng, K., Jin, K.; Yu, H.; Buehler, M.J.; Kaplan, D.L. (2018). Biopolymer nanofibrils: Structure, modeling, preparation, and applications. *Progress in Polymer Science*, 85, 1–56.
- 28. Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A., Guan, G.(2018). Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resources Conversion.*, 1, 32–43.
- 29. Gu, B., Jiang, O., Luo, B., Liu, C., Ren, J., Wang, X., Wang, X. (2021). A sandwich-like chitosan-based antibacterial nanocomposite film with reduced graphene oxide immobilized silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 260, 117835.
- 30. Oleyaeia, S. A., Zahedib, Y., Ghanbarzadehc, B., Moayedid, A. A. (2016). Modification of Physicochemical and Thermal Properties of Starch Films by Incorporation of TiO₂ Nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 89, 256-264.
- 31. Haider, A., Jameel, Z.N., Al-Hussain, I. H. M. (2019). Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia*, 157, 17–29.
- Esparza, L. M. A., Mora, L., Gómez, J. M. R., Toledo, R. R., Contreras, T.S., Aguirre, S. A., González, E. M., Larios, A. P. (2020). Use of Titanium Dioxide (TiO₂) Nanoparticles as Reinforcement Agent of Polysaccharide-Based Materials. *Processes*, 8(11), 1395.
- 33. Siripatrawan, U., Kaewklin, P. (2018). Fabrication and characterization of chitosantitanium dioxide nanocomposite film as ethylene scavenging and antimicrobial active food packaging. *Food Hydrocolloids*, 84, 125-134.
- Phiri, J., Gane, P., Maloney C. T. (2017). General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Materials Science and Engineering:* B 215, 9-28.
- 35. Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Alma, M. H., Ersoy, M. S., Karataş, Ş, Yazıcı, M. (2016). Kimyasal Yöntem İle İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu. *Journal of Science*, 20(2), 349-357.
- 36. Ahmed, J. (2019). Use of Graphene/Graphene Oxide in Food Packaging Materials: Thermomechanical, Structural and Barrier Properties. *Food Hydrocolloids*, 71, 141-148.
- 37. Samanta, S., (2015). Singh, S., Sahoo, R. R., Simultaneous chemical reduction and surface functionalization of graphene oxide for efficient lubrication of Steel-Steel contact. *RSC Adv*ances, 5, 61888-61899.
- 38. Kol, A., Kenig, S., Naveh, N. (2020). Silane-Modified Graphene Oxide as a Compatibilizer and Reinforcing Nanoparticle for Immiscible PP/PA Blends. *Polymer Engineering and Science*, 181-191.
- 39. Başyiğit, G., Karahan, A.G. (2010). Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (Ftir) Spektroskopisi ve Laktik Asit Bakterilerinin Tanısında Kullanılması. *Gıda*, 35 (6), 445-452.

- 40. Pandey, A., Dalal, S., Dutta, S., Dixit, A. (2021). Structural characterization of polycrystalline thin films by X-ray diffraction techniques. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 1341–1368.
- 41. Das, S. K., Badal, F. R., Rahman, A., Islam, A., Sarker, S.K., Paul, N. (2019). Improvement of Alternative Non-Raster Scanning Methods for High Speed Atomic Force Microscopy: A Review. *IEEE Access* 16(8),1115603-1115624.
- 42. Straeten, K., Sparla, J., Olowinsky, A., Gillner A. (2019). Influence of self-organizing microstructures on the wettability of molten plastic on steel for hybrid plastic-metal joints. *Welding in the World*, 63, 1431–1441.
- 43. Mattone, M., Rescic, S., Fratini, F., Manganelli, R. (2017). Experimentation of Earth-Gypsum Plasters for the Conservation of Earthen Constructions. *International Journal Of Architectural Heritage*, 11(6), 763–772.
- 44. Yoğurtcu, C. (2018). Silan Modifiyeli Hnt-Pcl Nanokompozit Malzeme Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- 45. Yorulmaz, E. (2005). *Schiff Bazlarının Termal Yöntemlerle İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- 46. Merino, D., Luduena, L. N., Alvarez, V. A. (2017). Dissimilar Tendencies of Innovative Green Clay Organo- Modifier on the Final Properties of Poly(ε-caprolactone) Based Nanocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*, 26, 716-727.
- 47. Xu, W., Xie, W., Huang, X., Chen, X., Huang, N., Wang, X., Liu, J. (2016). The graphene oxide and chitosan biopolymer loads TiO₂ for antibacterial and preservative research. *Food Chemistry*, 221, 267-277.
- 48. Lyn, F.H., Tan, C.P., Zawawi, R.M., Hanani, Z.A.N. (2021). Physicochemical properties of chitosan/ graphene oxide composite films and their effects on storage stability of palm-oil based margarine. *Food Hydrocolloids*, 117, 106707.
- 49. Wan, Y., Gong, L., Tang, L., Wu, L., Jiang, J. (2014). Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide. *Composites: Part A*, 64, 79–89.
- 50. Andrijanto, E., Shoelarta, S., Subiyanto, G., Rifki, S. (2016). Facile Synthesis of Graphene from Graphite Using Ascorbic Acid as Reducing Agent. *AIP Conference Proceedings*, 1725, 020003.
- 51. Turkaslan, B.E., Aydın, M.F. (2020). Optimizing parameters of graphene derivatives synthesis by modified improved Hummers, *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, 1–8.
- 52. Ban, F.Y., Majid, S.R., Huang, N.M., Lim, H.N. (2012). Graphene Oxide and Its Electrochemical Performance. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 4345 4351.

- 53. Papiya, F., Das, S., Pattanayak, P., Kundu, P.P. (2019). The fabrication of silane modified graphene oxide supported NieCo bimetallic electrocatalysts: A catalytic system for superior oxygen reduction in microbial fuel cells. *İnternational Journal of Hydrogen Energy*, 44, 25874-25893.
- 54. Karakoti, M., Jangra, R. (2020). Binder-free reduced graphene oxide as electrode material for efficient supercapacitor with aqueous and polymer electrolytes, *High Performance Polymers*, 32 (2), 175–182.
- 55. Kim, D.S., Dhand, V., Rhee, K. Y., Park, S. J. (2015). Study on the Effect of Silanization and Improvement in the Tensile Behavior of Graphene-Chitosan-Composite. *Polymers*, 7, 527-551.
- 56. Sánchez, L.M.L., Bagudanch, I., Sustaita, A. O. Iturbe, J., Elizalde, L. E., Garcia, M. L., Elías, A. (2018). Single-Point Incremental Forming of Two Biocompatible Polymers: An Insight into Their Thermal and Structural Properties. *Polymers*, 10, 391.
- Wang, G. Yang, S. Wei, Z. Dong, X., Wang, H., Qi, M. (2013). Facile preparation of poly(e-caprolactone)/ Fe₃O₄ graphene oxide superparamagnetic nanocomposites. *Polym. Bull*etin, 70, 2359–2371.
- 58. Buzarovska, A. (2017). Preparation and characterization of poly(e-caprolactone)/ZnO foams for tissue engineering applications. *Journal of Materials Science*, 52, (20).
- 59. Kong, J., Yu, Y., Pei, X., Han, C., Tan, Y., Dong, L. (2017). Polycaprolactone nanocomposite reinforced by bioresource starch-based nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 112, 1304-1311.
- Gonçalves, C.F., Schmatz, D. A., Uebel, L. S., Kuntzler, S. G., Costa, J. A. V., Zimmer, K. R., Morais, M. G. (2017). Microalgae biopeptides applied in nanofibers for the development of active packaging. *Polímeros*, 27(4), 290-297.
- 61. Kim, J., Khoh, W. H., Weea, B. H., Hong, J. D. (2015). Fabrication of flexible reduced graphene oxide–TiO₂ freestanding films for supercapacitor application. *RSC Advances*, 5, 9904–9911.
- 62. Lo, X. C., Li, J. Y., Lee, M. T., Yao, D. J. (2020). Frequency Shift of a SH-SAW Biosensor with Glutaraldehyde and 3-Aminopropyltriethoxysilane Functionalized Films for Detection of Epidermal Growth Factor. *Biosensors*, 10, 92.
- 63. Liu, R., Gong, T., Zhang, K, Lee, C. (2017). Graphene oxide papers with high water adsorption capacity for air dehumidification. *Scientific Reports*, 7, 9761.
- 64. Tarus, B. K., Mwasiagi, J.I., Fadel, N., Oufy, A. A., Elmessiry M. (2019). Electrospun cellulose acetate and poly(vinyl chloride) nanofiber mats containing silver nanoparticles for antifungi packaging. *SN Applied Sciences*, 1(3), 115-127.
- 65. Priyadarshi, R., Kumar, B., Deeba, F., Kulshreshtha, A. and Negi, Y. S. (2018). Chitosan films incorporated with Apricot (Prunus armeniaca) kernel essential oil as active food packaging material. *Food hydrocolloids*, 85, 158-166.

- 66. Eryılmaz M. (2019). *PCL ve Montmorillonit/Organo Montmorillonit'den Elde Edilen Kompozit Malzemelerin Gıda Ambalajı için Değerlendirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- 67. Drabczyk, A., Kramarczyk, S., Gla, M., Kedzierska, M., Jaromin, A., Mierzwinski, D., Tyliszczak, B. (2020). Physicochemical Investigations of Chitosan-Based Hydrogels Containing Aloe Vera Designed for Biomedical Use. *Materials*, 13, 3073.
- 68. Nath, J., Chowdhury, A., Dolui, S.K. (2018). Chitosan/graphene oxide-based multifunctional pH-responsive hydrogel with significant mechanical strength, self-healing property, and shape memory effect. *Advances Polymer Technology*, 1–15.
- 69. Li, B., Zhang, Y., Yang, Y., Qiu, W., Wang, X., Liu, P., Wang, Y., Sun, G. (2016). Synthesis, characterization, and antibacterial activity of chitosan/TiO₂ nanocomposite against Xanthomonas oryzae pv. Oryzae, *Carbohydrate polymers*, 152, 825-831.
- Ramasamy, P., Subhapradha, N., Shanmugam, V., Shanmugam, A. (2014). Extraction, characterization and antioxidant property of chitosan from cuttlebone Sepia kobiensis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 64, 202–212.
- 71. Luo, Y., Pan, X., Ling, Y., Wang, X., Sun R. (2014). Facile fabrication of chitosan active film with xylan via direct immersion. *Cellulose*, 21, 1873–1883.



GAZİ GELECEKTİR...