



**PCL VE MONTMORİLLONİT/ORGANO MONTMORİLLONİT'DEN  
ELDE EDİLEN KOMPOZİT MALZEMELERİN GIDA AMBALAJI İÇİN  
DEĞERLENDİRİLMESİ**

**Merve ERYILMAZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARALIK 2019**

Merve ERYILMAZ tarafından hazırlanan “PCL VE MONTMORİLLONİT/ORGANO MONTMORİLLONİT’DEN ELDE EDİLEN KOMPOZİT MALZEMELERİN GIDA AMBALAJI İÇİN DEĞERLENDİRİLMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Prof. Dr. Nurdan SARAÇOĞLU

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

**İkinci Danışman:** Öğr. Gör. Dr. Müjgan OKUR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

**Başkan:** Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

**Üye:** Prof. Dr. Serpil TAKAÇ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

**Üye:** Prof. Dr. Gönül DÖNMEZ

Biyoloji Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 11/12/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK BEYAN

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

- 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 çalışmada 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.

Merve ERYILMAZ

11/12/2019

# PCL VE MONTMORİLLONİT/ORGANO MONTMORİLLONİT'DEN ELDE EDİLEN KOMPOZİT MALZEMELERİN GIDA AMBALAJI İÇİN DEĞERLENDİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Merve ERYILMAZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2019

## ÖZET

Bu çalışmanın amacı; geleneksel sentetik ambalaj malzemelerine alternatif olacak biyobozunur ambalaj malzemesi üretmektir. Bu amaçla polikaprolakton (PCL), montmorillonit, sitrik asit ve limon kabuğu tozu içeren filmler çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmış ve bu filmlerin mekanik, fiziksel, yapısal, antimikrobiyal ve antifungal özellikleri incelenmiştir. Çalışmada kullanılan montmorillonit kili, setil trimetil amonyum bromür (CTAB) katyonik yüzey aktif maddesi ile modifiye edilmiş ve kompozit malzeme sentezinde hem modifiye edilmemiş (MMT) hem de modifiye edilmiş (OMMT) kil kullanılmıştır. İlk aşamada, PCL ve kil içeren filmlerin yapısal özellikleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X-ışını kırınımı (XRD) analizi, Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve Termogravimetrik analiz (TGA) ile, mekanik özellikleri çekme-kopma ve sertlik testi ile, fiziksel özellikleri kalınlık ve renk ölçümü ile incelenmiştir. Ayrıca hazırlanan filmlerin antimikrobiyal ve antifungal özellikleri de test edilmiştir. Çekme kopma testinde saf PCL filminin % uzama ( $479,05 \pm 12,99$ ) değeri, MMT ve OMMT killerinin eklenmesi ile doğru orantılı olarak azalış göstermiştir. Buna karşılık PCL'ye farklı oranlarda (% 0,5, % 1, % 3) OMMT eklenmesi ile gerilme dayanımı saf PCL filmine göre artış gösterirken, MMT ilavesi ile gerilme dayanımında azalış gözlenmiştir. Yanısıra PCL matrisine MMT/OMMT eklenmesi kompozitin sertliğinde artışa neden olmuştur. XRD analizinde kilin organo modifiye edilmesi ile kilin tabakalar arası mesafesi 15,39 nm'den 18,72 nm'ye artmıştır. Termogravimetrik analiz (TGA) ile, kil ilavesinin PCL'nin maksimum bozunma sıcaklığını düşürdüğü tespit edilmiştir. PCL'nin maksimum bozunma sıcaklığının ( $411,2^{\circ}\text{C}$ ), MMT ilavesi ile  $323,51^{\circ}\text{C}$ ' ye; OMMT ilavesi ile  $377,05^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar azalmıştır. Kilin modifikasyonu, MMT' nin termal dayanımını artırıcı yönde etki etmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında limon kabuğu ve sitrik asit % 0,5 ve % 1 oranında, PCL ve kil içeren filmlere eklenerek bu filmlerin antimikrobiyal etkisi araştırılmıştır. Limon kabuğu herhangi bir ön işlem görmeden doğrudan filmlere eklenmiştir. Antimikrobiyal analizlerde *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* bakterileri kullanılmıştır. Limon kabuğu ve sitrik asitin eklendiği PCL/MMT filmlerde herhangi bir inhibisyon etkisi gözlenmezken, OMMT içeren filmler inhibisyon etkisi göstermiştir. Hazırlanan filmler ile gerçekleştirilen antifungal testlerde ambalajlanan ekmeklerin 40 gün boyunca bozulmadığı görülmüştür. Bu çalışmada hazırlanan PCL/OMMT filmlerin ambalaj malzemesi olarak uygulamalarda kullanım avantajı sağlayacağı düşünülmektedir.

Bilim Kodu : 91218  
Anahtar Kelimeler : Kompozit, Gıda ambalajı, Antibakteriyel aktivite, Biyobozunur, Limon kabuğu tozu  
Sayfa Adedi : 97  
Danışman : Prof. Dr. Nurdan SARAÇOĞLU  
İkinci Danışman : Öğr. Gör. Dr. Müjgan OKUR

# EVALUATION OF COMPOSITE MATERIALS OBTAINED FROM PCL AND MONTMORILLONITE / ORGANO MONTMORILLONITE FOR FOOD PACKAGING

(M. Sc. Thesis)

Merve ERYILMAZ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2019

## ABSTRACT

The aim of this study; to produce biodegradable packaging materials which will be an alternative to traditional synthetic packaging materials. For this purpose, films containing polycaprolactone (PCL), montmorillonite, citric acid and lemon peel powder were prepared by solution casting method and the mechanical, physical, structural, antimicrobial and antifungal properties of these films were examined. Montmorillonite clay used in the study was modified with cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) cationic surfactant and both unmodified (MMT) and modified (OMMT) clay were used in composite material synthesis. In the first stage, structural properties of PCL and clay containing films were analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD) analysis, Scanning electron microscope (SEM) and Thermogravimetric analysis (TGA), and mechanical properties were determined by tensile and hardness test, physical properties were examined by thickness and color measurement. The antimicrobial and antifungal properties of the films were also tested. In the tensile test, % elongation ( $479,05 \pm 12,99$  %) of the pure PCL film decreased in direct proportion with the addition of MMT and OMMT clays. On the other hand, tensile strength increased by adding OMMT to PCL at different ratios (0,5 %, 1 %, 3 %) compared to pure PCL film, while tensile strength decreased with MMT addition. In addition, the addition of MMT / OMMT to the PCL matrix caused an increase in the hardness of the composite. In the XRD analysis, the organo modification of the clay increased the distance between the layers from 15,39 nm to 18,72 nm. By thermogravimetric analysis (TGA), it was determined that the addition of clay reduced the maximum decomposition temperature of PCL. The maximum decomposition temperature of PCL ( $411,2$  °C) was decreased to  $323,51$  °C by addition of MMT; with the addition of OMMT, it decrease to  $377,05$  °C. The modification of the clay has an effect on increasing the thermal resistance of MMT. In the second stage of the study, 0,5 % and 1 % lemon peel and citric acid were added to the films containing PCL and clay to investigate the antimicrobial effect of these films. Lemon peel was added directly to the films without any pretreatment. *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* bacteriums were used for antimicrobial analysis. While no inhibition effect was observed in PCL / MMT films with lemon peel and citric acid added, films containing OMMT showed inhibition effect. Antifungal tests performed with the prepared films showed that the packaged bread did not deteriorate for 40 days. It is thought that PCL / OMMT films prepared in this study will provide an advantage in applications as packaging material.

Science Code : 91218

Key Words : Composite, Food packaging, Antibacterial activity, Biodegradable, Lemon peel powder

Page Number : 97

Supervisor : Prof. Dr. Nurdan SARAÇOĞLU

Co-Supervisor : Lecturer Dr. Mijgan OKUR

## TEŞEKKÜR

Bilgi ve tecrübeleri ile yol gösteren Prof. Dr. Nurdan SARAÇOĞLU'na;

Çalışmalarım ve yüksek lisans hayatım boyunca tüm sabrı ve hoşgörüsüyle her zaman yanımda olan ve her türlü bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan değerli hocam Öğr. Gör. Dr. Müjgan OKUR'a;

XRD ölçümlerindeki yardımı için kuzenim Öğr. Gör. Nevin SOYLU'ya;

Karakterizasyon analizlerinin büyük bir kısmının gerçekleştirilmesine ortam sağlayan Başoğlu Kablo ve Profil Sanayi ve Tic. A.Ş.'ye;

Attığım her adımda, koşulsuz sevgi ve güven ile yanımda duran, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen annem Ayten ERYILMAZ ve babam Alim ERYILMAZ'a

Bu yolun başından sonuna kadar her zaman sabrıyla destekçim olan Serhan SEYREK'e;

Sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                    | <b>Sayfa</b> |
|--------------------------------------------------------------------|--------------|
| ÖZET .....                                                         | iv           |
| ABSTRACT.....                                                      | v            |
| TEŞEKKÜR.....                                                      | vi           |
| İÇİNDEKİLER .....                                                  | vii          |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....                                          | x            |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....                                            | xi           |
| RESİMLERİN LİSTESİ .....                                           | xiii         |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                       | xiv          |
| 1. GİRİŞ.....                                                      | 1            |
| 2. GENEL BİLGİLER .....                                            | 3            |
| 2.1. Kompozit Malzemeler.....                                      | 3            |
| 2.1.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması.....                | 5            |
| 2.2. Biyokompozit.....                                             | 9            |
| 2.3. Kompozit Malzemelerinin Kullanım Alanları .....               | 10           |
| 2.4. Polimer-Kil Biyokompozitleri .....                            | 10           |
| 2.4.1. Polimer-kil nanokompozit malzeme hazırlama yöntemleri ..... | 12           |
| 2.5. Biyobozunur Polimerler .....                                  | 15           |
| 2.5.1 Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması.....              | 16           |
| 2.6. Polikaprolakton (PCL) .....                                   | 17           |
| 2.6.1. PCL’ nin kullanım alanları.....                             | 19           |
| 2.7. Kil.....                                                      | 20           |
| 2.7.1. Montmorillonit.....                                         | 23           |
| 2.8. Gıda Ambalajı .....                                           | 25           |
| 2.8.1. Antimikrobiyal ambalaj malzemeleri.....                     | 28           |



|                                                                                               | <b>Sayfa</b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 2.8.2. Limon kabuğu .....                                                                     | 29           |
| 2.8.3. Gıda ambalajında kil kullanımı.....                                                    | 30           |
| 2.9. Ambalaj malzemelerine uygulanan testler .....                                            | 32           |
| <b>3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....</b>                                                         | <b>35</b>    |
| 3.1. Kil Gıda Ambalajı Uygulamaları .....                                                     | 35           |
| 3.2. PCL Gıda Ambalajı Uygulamaları.....                                                      | 38           |
| 3.3. PCL-Kil Gıda Ambalajı Uygulamaları .....                                                 | 40           |
| 3.4. Diğer Gıda Ambalajı Uygulamaları .....                                                   | 41           |
| <b>4. DENEYSEL YÖNTEM.....</b>                                                                | <b>43</b>    |
| 4.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar .....                                                  | 43           |
| 4.1.1. Kullanılan malzemeler .....                                                            | 43           |
| 4.1.2. Kullanılan cihazlar .....                                                              | 44           |
| 4.2. Kompozit Malzemenin Hazırlanması .....                                                   | 44           |
| 4.2.1. PCL filminin hazırlanması .....                                                        | 44           |
| 4.2.2. Kilin modifiye edilmesi .....                                                          | 45           |
| 4.2.3. Kil katkılı PCL film hazırlanması.....                                                 | 46           |
| 4.3. Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu .....                                             | 48           |
| 4.3.1. Kompozit filmlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi.....                            | 48           |
| 4.3.2. Kompozit filmin yapısal özelliklerinin belirlenmesi .....                              | 50           |
| 4.3.3. Kompozit filmin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi .....                             | 53           |
| 4.3.4. Kompozit filmlerin antimikrobiyal özelliklerinin belirlenmesi .....                    | 54           |
| 4.3.5. Pratik paketlenme yöntemiyle antifungal aktivitenin görsel olarak<br>incelenmesi ..... | 54           |
| <b>5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>                                                  | <b>55</b>    |
| 5.1. Kompozit Filmin Mekanik Özellikleri.....                                                 | 55           |
| 5.1.1. Çekme-kopma testleri .....                                                             | 55           |

|                                                                  | <b>Sayfa</b> |
|------------------------------------------------------------------|--------------|
| 5.1.2. Sertlik ölçümü .....                                      | 56           |
| 5.2. Kompozit Filmin Yapısal Özellikleri .....                   | 57           |
| 5.2.1. FT-IR spektroskopisi analiz sonuçları .....               | 57           |
| 5.2.2. X ışını kırınım analiz sonuçları (XRD).....               | 62           |
| 5.2.3. Termogravimetrik analiz sonuçları (TGA) .....             | 66           |
| 5.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçları ..... | 70           |
| 5.3. Kompozit Filmin Fiziksel Özellikleri .....                  | 71           |
| 5.3.1. Kalınlık ölçümü.....                                      | 71           |
| 5.3.2. Renk ölçümü .....                                         | 72           |
| 5.4. Kompozit Filmlerin Antimikrobiyal Özellikleri .....         | 74           |
| 5.5. Kompozit Filmin Antifungal Özelliği .....                   | 78           |
| 6. SONUÇ VE ÖNERİLER .....                                       | 81           |
| KAYNAKLAR .....                                                  | 85           |
| EKLER.....                                                       | 93           |
| EK-1. PCL ve kompozitlerine ait TGA, DTG ve DTA verileri.....    | 94           |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                   | 97           |

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge                                                                                                                               | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 2.1. Biyokompozit fazları .....                                                                                               | 9     |
| Çizelge 2.2. PCL'nin çözünürlüğü .....                                                                                                | 18    |
| Çizelge 2.3. Kil minerallerinin sınıflandırılması .....                                                                               | 23    |
| Çizelge 2.4. Limonun temel içeriği.....                                                                                               | 30    |
| Çizelge 4.1. Deneyde kullanılan malzemeler .....                                                                                      | 43    |
| Çizelge 4.2. Hazırlanan film malzemeleri ve kısaltmaları.....                                                                         | 48    |
| Çizelge 5.1. Farklı konsantrasyonlardaki kompozit filmlerin gerilme dayanımı (T) ve kopma anındaki % uzama değerleri (ε) .....        | 56    |
| Çizelge 5.2. Farklı konsantrasyonlardaki kompozit filmlerin IRHD olarak sertlik değerleri.....                                        | 57    |
| Çizelge 5.3. Saf PCL, Saf MMT ve Saf OMMT' ye ait ATR-FTIR spektrum değerleri.....                                                    | 59    |
| Çizelge 5.4. Saf PCL ve MMT ilave edilmiş kompozitlerine ait ATR-FTIR spektrum değerleri.....                                         | 60    |
| Çizelge 5.5. Saf PCL ve OMMT ilave edilmiş kompozitlerine ait ATR-FTIR spektrum değerleri.....                                        | 62    |
| Çizelge 5.6. Saf PCL, MMT ve OMMT ye ait XRD kırınım desenleri .....                                                                  | 64    |
| Çizelge 5.7. MMT ve kompozitlerinin XRD kırınım desenleri.....                                                                        | 65    |
| Çizelge 5.8. OMMT ve kompozitlerinin XRD kırınım desenleri.....                                                                       | 66    |
| Çizelge 5.9. PCL ve kompozitlerinin termal özellikleri .....                                                                          | 70    |
| Çizelge 5.10. Piyasada satılan gıda ambalajı çeşitlerinin film kalınlıkları .....                                                     | 72    |
| Çizelge 5.11. Hazırlanan numune film kalınlıkları (mm).....                                                                           | 72    |
| Çizelge 5.12. PCL ve kompozitlerinin renk parametreleri .....                                                                         | 73    |
| Çizelge 5.13. 24 saatlik inkübasyondan sonra örneklerin <i>S. aureus</i> 'a ve <i>E. coli</i> 'ye karşı inhibisyon bölgesi (cm) ..... | 76    |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                                                           | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. Kompozit malzemenin bileşenleri .....                                                                                                                | 3     |
| Şekil 2.2. Kompozit malzemelerinin sınıflandırılması .....                                                                                                      | 5     |
| Şekil 2.3. Polimer-kil nanokompozit yapı tipleri.....                                                                                                           | 12    |
| Şekil 2.4. Yerinde (In-Situ) polimerizasyon yöntemi ile polimer-kil nanokompoziti hazırlamanın şematik gösterimi.....                                           | 13    |
| Şekil 2.5. Çözelti döküm yöntemi ile polimer-kil nanokompoziti hazırlamanın şematik gösterimi.....                                                              | 14    |
| Şekil 2.6. Eriyik harmanlama yöntemi ile polimer-kil nanokompoziti hazırlamanın şematik gösterimi.....                                                          | 15    |
| Şekil 2.7. Biyopolimer ambalaj malzemelerinin yaşam döngüsü.....                                                                                                | 16    |
| Şekil 2.8. Biyobozunur polimerlerin sentezlerine bağlı olarak sınıflandırılması. ....                                                                           | 17    |
| Şekil 2.9. PCL yapısı .....                                                                                                                                     | 17    |
| Şekil 2.10. PCL' nin bozulması sırasında polimerik zincirlerin ayrılması.....                                                                                   | 19    |
| Şekil 2.11. (a) tetrahedral yapı (b) silikat tabakası (c) oktohedral yapı (d) alümina tabakası .....                                                            | 21    |
| Şekil 2.12. Kilin modifikasyonu .....                                                                                                                           | 22    |
| Şekil 2.13. Montmorillonit yapısının şematik gösterimi .....                                                                                                    | 24    |
| Şekil 2.14. Ambalaj malzemelerin yaşam döngüsü .....                                                                                                            | 26    |
| Şekil 4.1. PCL filmin hazırlanması.....                                                                                                                         | 45    |
| Şekil 4.2. Limon kabuklarının toz haline gelme aşamaları .....                                                                                                  | 46    |
| Şekil 4.3. (a) kil katkılı PCL film (b) kil ve limon kabuğu tozu katkılı PCL film (c) kil ve sitrik asit katkılı PCL film hazırlanışının şematik gösterimi..... | 47    |
| Şekil 4.4. Çekme-kopma için kullanılacak olan ASTM D-638 standardına uygun, halter şeklinde kesilen film numunesi ölçüleri.....                                 | 49    |
| Şekil 4.5. (a) GIBITRE çekme-kopma test cihazı, (b) kopmadan önceki son görüntüsü .....                                                                         | 49    |
| Şekil 4.6. GIBITRE sertlik cihazı.....                                                                                                                          | 50    |
| Şekil 4.7. Jasco FT/IR-4700 cihazı.....                                                                                                                         | 51    |

| Şekil                                                                                                                                                                                                                                      | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 4.8. Rigaku XRD cihazında film numunesinin ölçümü .....                                                                                                                                                                              | 51    |
| Şekil 4.9. HITACH STA 7200 Serisi Eşzamanlı Termogravimetrik Analiz Cihazı ....                                                                                                                                                            | 52    |
| Şekil 4.10. CIELAB a *, b * renk diyagramı .....                                                                                                                                                                                           | 53    |
| Şekil 5.1. Saf PCL' ye ait ATR-FTIR spektrumu.....                                                                                                                                                                                         | 58    |
| Şekil 5.2. Saf MMT ve OMMT' ye ait ATR-FTIR spektrumu .....                                                                                                                                                                                | 59    |
| Şekil 5.3. Saf PCL ve PCL/MMT kompozit filmlerine ait ATR-FTIR spektrumu .....                                                                                                                                                             | 60    |
| Şekil 5.4. Saf PCL ve PCL/OMMT kompozit filmlerine ait ATR-FTIR spektrumu .....                                                                                                                                                            | 61    |
| Şekil 5.5. Saf PCL ye ait X ışını kırınım deseni .....                                                                                                                                                                                     | 63    |
| Şekil 5.6. Saf MMT ve OMMT killerinin X ışını kırınım desenleri.....                                                                                                                                                                       | 63    |
| Şekil 5.7. MMT ile kompozitlerinin X ışını kırınım desenleri .....                                                                                                                                                                         | 65    |
| Şekil 5.8. OMMT ile kompozitlerinin X ışını kırınım desenleri .....                                                                                                                                                                        | 66    |
| Şekil 5.9. Saf PCL, Saf MMT ve Saf OMMT ' ye ait TGA termogramları .....                                                                                                                                                                   | 67    |
| Şekil 5.10. PCL ve MMT ilave edilmiş kompozitlerin TGA termogramları.....                                                                                                                                                                  | 68    |
| Şekil 5.11. PCL ve OMMT ilave edilmiş kompozitlerin TGA termogramları.....                                                                                                                                                                 | 68    |
| Şekil 5.12. <i>S. aureus</i> için antimikrobiyal aktivite testi .....                                                                                                                                                                      | 77    |
| Şekil 5.13. <i>E. coli</i> için antimikrobiyal aktivite testi.....                                                                                                                                                                         | 77    |
| Şekil 5.14. PCL ve kompozit filmleri ile poşetlenen ekmek dilimlerinin 1, 20 ve 40. gün durumları 1) saf PCL 2) PCL/MMT 0,5 3) PCL/MMT 0,5/LK 0,5 4) PCL/MMT 0,5/SA 0,5 5) PCL/OMMT0,5 6) PCL/OMMT 0,5/LK 0,5 7) PCL/OMMT0,5/ SA0,5 )..... | 78    |
| Şekil 5.15. PCL ve kompozit filmlerinde saklanan dilimli ekmeklerin 40 gün sonraki durumu.....                                                                                                                                             | 80    |

**RESİMLERİN LİSTESİ**

| <b>Resim</b>                                                                                                       | <b>Sayfa</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Resim 5.1. SEM görüntüleri (a) PCL/MMT 0,5, (b) PCL/OMMT 0,5, (c) PCL/MMT 3 (d) PCL/OMMT 3 kompozit filmleri ..... | 71           |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

### Simgeler

### Açıklamalar

|                      |                             |
|----------------------|-----------------------------|
| <b>d</b>             | Katmanlar arasındaki mesafe |
| <b>°C</b>            | Derece Celcius              |
| <b>T<sub>g</sub></b> | Camsı geçiş sıcaklığı, °C   |
| <b>T<sub>m</sub></b> | Erime sıcaklığı, °C         |
| <b>%</b>             | Yüzde                       |

### Kısaltmalar

### Açıklamalar

|              |                                             |
|--------------|---------------------------------------------|
| <b>CTAB</b>  | Setil trimetilamonyum bromür                |
| <b>dk</b>    | Dakika                                      |
| <b>FT-IR</b> | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| <b>MMT</b>   | Montmorillonit                              |
| <b>OMMT</b>  | Organo Montmorillonit                       |
| <b>PCL</b>   | Polikaprolakton                             |
| <b>TGA</b>   | Termal Gravimetrik Analiz                   |
| <b>XRD</b>   | X Işını Kırınımı                            |

## 1. GİRİŞ

Polimer nanokompozitler, hali hazırda saf polimerlere kıyasla, dikkate değer şekilde geliştirilmiş özelliklere sahip malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan petrokimya bazlı plastik ambalaj malzemelerine ilişkin çevresel kaygıların artması, biyolojik olarak parçalanabilir ve yenilenebilir kaynaklara olan ilginin artmasına neden olmuştur (Rhim, Hong ve Ha, 2009). Biyopolimer veya biyobozunur plastiklerin bozunma işleminin en az bir adımı doğal olarak oluşan organizmaların metabolizması ile gerçekleşmektedir (Sorrentino, Gorrasi ve Vittoria, 2007). Biyobozunur polimerler CO<sub>2</sub>, su, inorganik bileşikler ve nihayet humus oluşturan biyokütleye ayrışır (Rydz, Musioł, Zawidlak-Węgrzyńska ve Sikorska, 2018). Biyobozunur polimerler, hammaddelerin kökenine ve üretim işlemlerine bağlı olarak geniş ölçüde farklı kategorilere ayrılabilir (Hamamcı, Meltem ve Aktaş, 2018). Biyobozunur polimerler biyokütle ürünlerinden (nişasta, lignoselülozlar vb), mikroorganizmalardan (polihidroksi alkanat, poli hidroksi bütirat), biyoteknolojiyle elde edilenler (poli laktik asit gibi) ve petrokimyasal ürünlerden (poli kaprolakton, poli esteramid gibi) elde edilebilirler (Beşergil, 2016). Biyobozunur bir polimer olan polikaprolakton (PCL); çeşitli diğer polimerlerle uyumlu olması, düşük maliyetli olması, iyi işlenebilirliği sayesinde çeşitli yapı ve şekillerde malzeme üretilmesini sağlayan, yüksek ısıl kararlılığı nedeniyle eriyik işleme kolaylığı sağlaması gibi özellikleri nedeniyle en umut verici malzemelerden birisi olmuştur. Doku mühendisliği, ilaç salımı ve medikal araçlarda kullanılan PCL'nin; kemik, tendon, kardiyovasküler doku, damar ve sinir gibi çeşitli dokular için biyoyumluluğu yüksektir. Bununla birlikte; dikiş iplikleri, yara pansumanı ve dişçilik alanlarında da kullanılan bir polimerdir (Yoruç ve Uğraşkan, 2017). PCL, gıda teması özelliğinden dolayı köpük kaplarda, tek kullanımlık çatal, bıçak, tabak, pipet, meyve-sebze filelerinde, kompostlanabilir poşetlerde ve kaplamalarda kullanılmaktadır (Yoruç ve Uğraşkan, 2017). Fakat PCL' nin zayıf mekanik özellikleri nedeniyle bazı kısıtlamalara neden olmaktadır (Hadj-Hamou, Metref ve Yahiaoui, 2017). Malzemelerin dayanımını arttırmak, yangına ve tutuşmaya karşı dayanıklılıklarını arttırmak veya maliyetleri azaltmak için polimerlere kil takviyesi yapılmaktadır (Alexandre ve Dubois, 2000).

Kompozit malzeme hazırlanmasında en yaygın kullanılan kil montmorillonittir. Montmorillonit kimyasal bileşimi  $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  olan, merkezi bir oktahedral tabaka ve iki tetrahedral tabakadan oluşan üç tabakalı bir yapıdır (Pekcan,



2015). Montmorillonit kili kimyasal, gıda, içecek ve kağıt endüstrisinde, ayrıca temizlik ve deterjan kullanımında geniş uygulama alanına sahiptir (Ahmed ve Dutta, 2005).

Gıda bozulmaları, patojenik mikropların üremesi sonucu yenilebilir özelliğinin kaybolması, renk, doku ve besin değerlerinin yitirilerek ürün kalitesinin düşmesidir. Kurutma, dondurma, ısıtma, fermentasyon, tuzlama gibi bazı geleneksel gıda muhafaza teknikleri gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatabilir, ancak yiyeceği tüketiciler için hoş olmayan hale getirebilecek yeniden kirlenme meydana gelebilir (Malhotra, Keshwani ve Kharkwal, 2015). Antimikrobiyal ambalaj, hedeflenen mikroorganizmaların faaliyetlerini azaltarak çapraz kontaminasyon olasılığını azaltmak için ambalaj malzemesi içinde aktif bileşiğin kullanıldığı bir tür aktif ambalajdır. Son zamanlarda, uçucu yağlar, baharat özleri ve meyve özleri gibi doğal antimikrobiyal bileşiklerin kullanımı giderek artmaktadır (Khalid ve diğerleri, 2018).

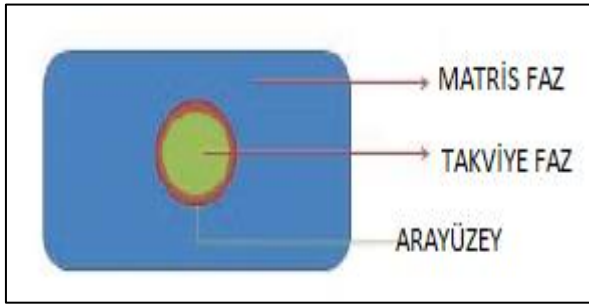
Yapılan bu çalışmada PCL polimeri ile mekanik özellikleri geliştirmek için montmorillonit kili kullanılarak filmler elde edilmiştir. Hazırlanan malzemeye antimikrobiyal özellik kazandırmak için ticari olarak en çok kullanılan sitrik asit ve doğal olarak elde edilen limon kabuğu tozu eklenmiştir. Montmorillonitin doğada bol olarak bulunması, limon kabuğunun ise doğal bir malzeme olması seçilme nedenlerindendir. Aynı zamanda kili CTAB ile modifiye ederek, antimikrobiyal film üretimi sağlanmıştır. Yürütülen tez kapsamında; çözelti döküm yöntemiyle hazırlanan filmlerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Hazırlanan filmlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için çekme-kopma ve sertlik testleri, yapısal özellikleri için FT-IR, XRD ve TGA analizleri, kalınlık ve renk ölçümü, antimikrobiyal ve antifungal testleri yapılmıştır. Yapılan bu testler ile bu çalışmada hazırlanan filmlerin gıda ambalajı olarak uygunluğu değerlendirilmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Kompozit Malzemeler

Kompozit bir malzeme, genel olarak iki veya daha fazla kimyasal olarak çözünmeyen ve farklı malzemelerin makroskobik düzeyde birleşmesiyle yeni oluşturulan bir malzeme olarak tanımlanmaktadır. Kompozit malzeme, nanometre seviyesindeki partüküllerden elde edilmiş ise nanokompozit olarak adlandırılır (Atintaş, 2018).

Kompozit, faz adı verilen bileşenlerden oluşur. Kompozit malzemedeki en az iki yığın faz ve arayüzey vardır. Yığın fazlar, matris (ana malzeme) ve takviye fazlarıdır (Şekil 2.1.). Arayüzey ise matris ve takviye fazlarının temasta bulunduğu ve fiziksel, kimyasal ve mekanik olarak birbirleriyle etkileşime girdiği bir faz olarak da adlandırılabilir (Atintaş, 2018).



Şekil 2.1. Kompozit malzemenin bileşenleri

Matris faz; polimer, metal, seramik, karbon ve biyopolimer olabilir. Polimer ve metal matrisler kısmen esneyebilmesine rağmen, seramik matrisler kırılgandır. Takviye fazın, malzemeleri kırılmaya karşı dayanıklı hale getirmesi gerekmektedir. Matris faz; parçacıklı kompozitlerde bir yığının bağlayıcısı olarak görev yaparken, fiber takviyeli kompozitlerde ise fiberleri bir arada tutar ve uygulanan herhangi bir kuvvetin çoğunu fiberlere transfer eder. Matris fazın kompozit malzemedeki ikinci görevi ise, sahip olduğu takviye elamanını mekanik aşınmalardan ve kimyasal reaksiyonlardan korumaktır.

Takviye faz; kompozitleri kuvvetlendirmesinin dışında, malzemeye ısıya dayanıklılık, iletkenlik, korozyona karşı direnç gibi avantajlar sağlar. Takviye elamanı genel olarak

matrisin kırılmasını engelleme adına, matristen daha kuvvetli ve sert olmalıdır (Beşergil, 2016).

Arayüzey; kompozit malzemelerin genel (etkili) özelliklerinin, bileşenler arasındaki arayüzeylerin özelliklerinden önemli ölçüde etkilendiği iyi bilinmektedir. Arayüzey takviye kuvvetini, dolayısıyla kompozitin kuvvetini kontrol eder ve hasarlara karşı kompozitin bozulmasını kontrol altına alır (Qu, 1993). Arayüzey çeşitli bileşimlerde ve formlarda olabilir:

- Basit atomik bağlar dizisi (alümina-saf alüminyum arasında) olabilir,
- Matris malzeme/takviye elamanın reaksiyon ürünlerini (alüminyum ve karbon fiberler arasındaki reaksiyonla alüminyum karbür oluşması) barındırabilir,
- Çeşitli takviye kaplamalar (SiC monofilamentler ve titanyum matrisler arasındaki yüzey kaplama) içerebilir.

Genellikle kullanılan takviye elemanları düşük yoğunluklu olmakla beraber güçlü; matris malzemeleri ise sünek (esnek) veya sert malzemeler olabilmektedir (Schaffer, Saxena, Antolovich, Sanders ve Warner, 1995).

Kompozit malzemelerin avantajı, iyi tasarlanmışlarsa, genellikle bileşenlerinin en iyi özelliklerini ve genellikle her iki bileşenin de sahip olmadığı bazı yeni özellikleri sergilemeleridir. Kompozit malzeme oluşturularak geliştirilebilecek özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

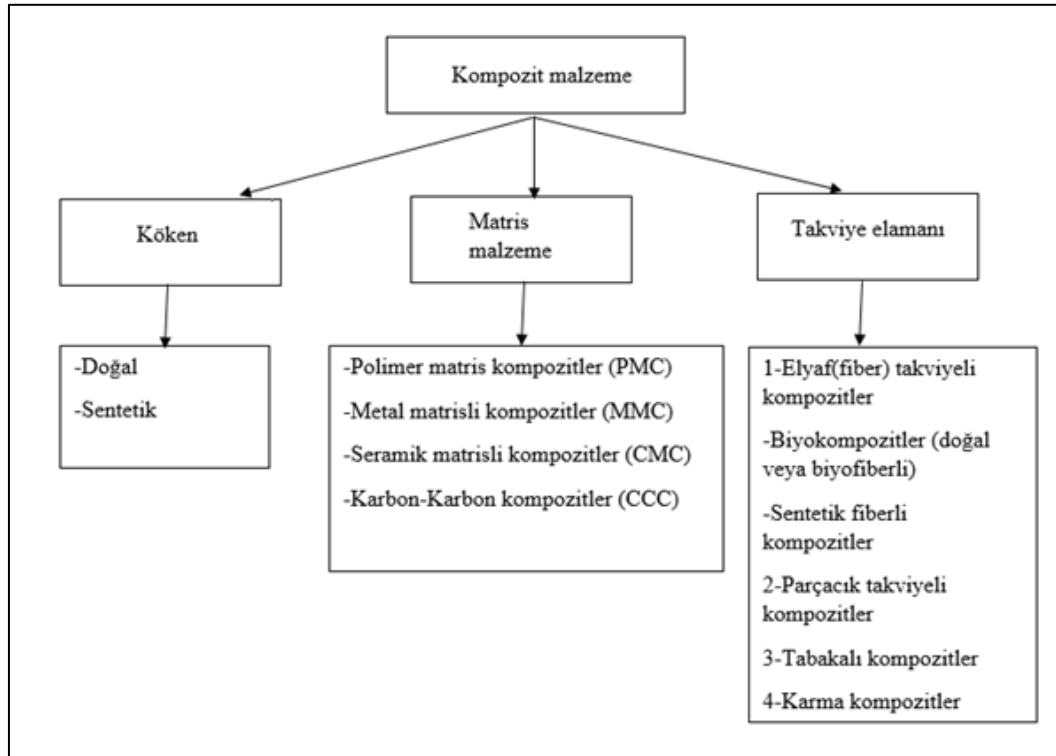
- Mukavemet
- Sertlik
- Sıcaklığa bağlı davranış
- Korozyon direnci
- Isı yalıtımı
- Aşınma direnci
- Termal iletkenlik
- Ağırlık
- Akustik yalıtım
- Elektriksel özellikler

- Estetik görünüm
- Maliyet

Bir kompozit malzeme oluşturulduğunda tüm bu özellikler aynı anda gerçekleştirilemeyebilir. Tüm bu özelliklerin geliştirilmesi kompoziti oluşturan bileşenlere bağlıdır. Kompozit malzeme oluşturmada amaç, belli bir tasarım görevini gerçekleştirmek için gereken özelliklere sahip bir malzeme oluşturmaktır (Jones, 2014).

### 2.1.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Kompozit malzemeler kökenlerine göre, doğal ve sentetik olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Doğal kompozitler doğada bulunan kemik, diş, tahta, bambu ve kabuk gibi maddelerdir. Sentetik kompozitler ise insan üretimi olan malzemeler olarak tanımlanırlar. Kerpiç sentetik kompozitler için verilebilecek en eski örneklerden birisidir (Atintaş, 2018). Diğer yaygın sınıflandırma ise, Şekil 2.2.'de görülen, yapısında bulunan matris malzeme ve takviye elemanına göre yapılmaktadır. Kompozit malzemeler, takviye elemanının türüne ve düzenlenme biçimine göre 4 gruba, matris malzemeye göre ise 4 farklı gruba ayırmak mümkündür (Kaya, 2016).



Şekil 2.2. Kompozit malzemelerinin sınıflandırılması

## Kompozitlerin matrise göre sınıflandırılması

### *Polimer matris kompozitler(PMC)*

Polimer matris kompozitler (PMC), fabrikasyon üretimi kolaylığından dolayı en yaygın kullanılan kompozit türüdür. Düşük termal direnci ve yüksek termal genleşmesi gibi dezavantajlarının yanında; avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Beşergil, 2016):

- Yüksek özgül mukavemet ve sertlik
- Yüksek kırılma ve çatlamaya karşı direnç
- Aşınma, darbe, korozyon ve yorulma dayanımları
- Düşük maliyet

Polimer matrisler termoplastik, termoset ve elastomer olmak üzere üç grup altında incelenebilir (Beşergil, 2016):

Termoset matrisler; kurlenmiş veya çapraz bağlı olduğundan dolayı ısıya dayanımı yüksek ve uzun ömürlüdür. Isıtıldıkları zaman sürekli olarak katılaşmaya uğrar ve polimer zincirleri arasında üç boyutlu çapraz bağlar oluşur. Moleküller kimyasal ve faz değişimine uğradığından dolayı; ısıtılıp şekil verilen polimer, soğutma veya ısıtma ile tekrar eski yapıya dönüştürülemez. Aynı zamanda yeniden işlenmesi de mümkün değildir. PMC'ler için en çok kullanılan ve standart haline gelen matris malzemeleridir. Epoksi reçineler, poliüretanlar, amino reçineler örnek verilebilir.

Elastomer (sentetik kauçuklar) matrisler; genellikle termoset özelliği gösteren polimerlerdir. Kurlenme sırasında polimer zincirleri arasında çapraz bağlar oluşur. En önemli özelliği esnek ve elastik davranışa sahip oluşudur. Sıkıştırma ya da gerilme işleminden sonra eski formlarına geri dönerler. Doğal ve suni kauçuk türleri, elastomer malzemeler arasındadır.

Termoplastik matrisler; PMC'ler için kullanımı en az olan matris türüdür. Proses sırasında reaksiyona girmediği için, reaktif olmayan katılar olarak kullanılırlar. Termoset matrislerin tersine geri dönüşü olan bir prosese sahiptir. Isıtıldığında yumuşar ve erir, basınç etkisi ile akar, soğutulduğunda ise tekrar katılaşır. Aynı zamanda ısıtılarak kolayca şekillendirilebilir

ve soğuduktan sonra tekrar ısıtılarak şekillendirilebilir. Polimer zincirleri birbirleriyle aralarında çapraz bağ oluşturmazlar, Van der Waals kuvveti, hidrojen bağı ya da aromatik halkaların yığılmasıyla bağlanırlar. Polipropilen (PP), polietilen (PE), polikarbonat (PC) poliamid 6, poliamid 66 termoplastik polimerlere örnek olarak verilebilir (Beşergil, 2016).

#### *Metal matris kompozitler (MMC)*

Metal matris kompozitlerde, ana malzemeler çeşitli metal ve metal alaşımıdır. Metal matrisler içinde hafif alüminyum, magnezyum ve titanyum alaşımlarının kullanımı yaygındır. Metal ve metal alaşımları, metalik bağlanmadan dolayı, yüksek mekanik özellikleri ve yüksek termal ve elektrik iletkenliği özelliklerine sahiptir (Beşergil, 2016).

#### *Seramik matris kompozitler (CMC)*

CMC proseslerinin çoğunun yüksek sıcaklıkta olması ve sadece yüksek sıcaklık takviyeler gerektirmesinden dolayı; CMC diğer kompozitlerden daha sonra geliştirilmiştir. Seramikler sıkı, sert, aşınma ve korozyona dayanıklı olmasına rağmen, çatlama dayanımı düşüktür. Seramik matrislerin fiber, whisker ve partiküller ile bir araya getirilmesi ile çatlama dayanımı yükseltilir (Beşergil, 2016).

#### *Karbon-Karbon kompozitler (CCC)*

Karbon (veya grafit) fiber takviyeli karbon matris kompozitler, karbon-karbon kompozitler (CCC) olarak adlandırılır. Hem takviye hem de matris faz karbondur. En önemli karakteristik özelliği yüksek sıcaklıklara ( $>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) karşı dayanımı ve termal genleşme özelliğinin düşük olmasıdır. Bu özellik sayesinde boyutsal kararlılığını korumaktadır. En olumsuz özelliği ise oksitlenmedir. Bu durumu engellemek adına koruyucu tabakayla kaplanması veya kimyasal olarak modifiye edilmesi gerekmektedir (Beşergil, 2016).

#### Kompozitlerin takviye elemanlarına göre sınıflandırılması

Takviye elemanları tasarımda istenilen dayanım özelliklerine sahip olmak üzere, farklı tip ve formlarda seçilip kullanılmaktadır. Genellikle takviye elemanları; fiber, kısa fiber, kılcal kristal (whiskers), ince plakalar, parçacık ve partikül formlarında kullanılmaktadırlar.

Kompozitler, takviye elamanlarının şekline göre 4 ana kategoride sınıflandırılması mümkündür (Bulut, 2014).

#### *Elyaf (fiber) takviyeli kompozitler*

Elyaf takviyeli kompozitler; kompozit malzemelerin en yaygın kullanılan çeşididir. Elyafın matris içindeki yerleşimi ve elyafın sahip olduğu mukavemet kompozit yapının mukavemetini etkilemektedir. Ayrıca elyaf ile ana malzeme arasındaki bağın yapısı da mukavemeti etkilemektedir. Matris yapısında boşluklar olması veya kompozitin nem alması söz konusu ise elyaflarla temas azalacaktır (Bulut, 2014). Elyafın mekanik özellikleri, elyaf/matris oranı, elyafın kalınlığı, elyafın uygulanan yük ve kuvvetlere göre yönelme biçimi gibi özellikler hazırlanan kompozitin özelliklerini belirlemektedir (Yastımoğlu ve Özkan, 2017)

#### *Parçacık takviyeli kompozitler*

Matris içerisinde, başka bir malzeme parçacıklar halinde bulunmaktadır. Partikül takviyeli kompozitlerde, ana malzemenin içerisinde homojen şekilde dağılmış olan partiküller nedeniyle malzeme sertleşir ve mekanik özelliklerinde iyileşme görülür. Yapının mukavemeti ile parçacıkların sertliği arasında ilişki bulunmaktadır (Bulut, 2014).

#### *Tabakalı kompozitler*

Tabakalı kompozitler, bilinen en eski ve en yaygın kullanım alanına sahip olan kompozitlerdendir. Bu kompozit tipi birden fazla tabakadan oluşan farklı mukavemetteki elemanlara sahiptir. Bu nedenden dolayı çok yüksek mukavemet değerleri elde edilmesi mümkündür. Hafif olmaları, düşük maliyetleri, yüksek mukavemetlere sahip olmaları, ısı ve neme karşı dayanıklılık gibi özelliklerinden dolayı özellikle tercih edilmektedirler (Bulut, 2014).

#### *Karma kompozit malzemeler*

Yapının iyileştirilmesi adına, iki ya da daha fazla takviye eleman çeşidi aynı kompozitte bulunmaktadır. Bu şekilde istenilen özellikler kazandırılmaktadır. Bu kompozit çeşidi, yeni

tip kompozitlerin geliştirilmesine olanak sağlar. Yeni elde edilen hibrid kompozit, iki takviye elaman özelliklerinin orta değerlerine sahip olur (Bulut, 2014).

## 2.2. Biyokompozit

Biyokompozit, biyobozunur polimerler (matris) ve biyobozunur takviye elamanlarından oluşan malzemeye verilen isimdir. Doğal biyofiberlerden elde edilen biyokompozitler, yenilenebilir, biyobozunur ve çevre dostudur. Hidrofobik polimer matrisle uyumsuzluk, termal dayanıksızlık, alevlenebilme doğal polimer ile biyofiber kullanımını sınırlandıran faktörlerdendir (Beşergil, 2016).

Biyokompozitler üç ana katagoriye ayrılabilen özel bir sınıflandırmaya sahiptir:

- Hem matrisin hem de takviye elamanının doğal kaynaklardan olduğu tamamen biyobozunur ve yenilenebilir (yeşil) kompozitler (mısır nişastası-selüloz fiber)
- Matrisin doğal kaynaklardan elde edildiği ve sentetik bir malzeme ile takviye edildiği, kısmen biyolojik olarak parçalanabilen ve yenilenebilir (çevre dostu) kompozitler (kitosan-poliamid)
- Takviye elamanının doğal kaynaklardan elde edildiği ve matrisin sentetik bir materyal olduğu, kısmen biyolojik olarak parçalanabilen ve yenilenebilir (çevre dostu) kompozitlerdir (PCL-kenevir).

Biyokompozit, yeşil kompozit ve çevre dostu kompozit terimleri birbirinin yerine kullanılan terimlerdir. Bununla birlikte, Çizelge 2.1.'de görüldüğü gibi, farklı tanımlar da mevcuttur.

Çizelge 2.1. Biyokompozit fazları

|                 | Biyokompozitler       |                                         |                                                        |
|-----------------|-----------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------|
|                 | Tamamen çevre dostu   | Kısmen çevre dostu                      |                                                        |
| Matris          | Biyopolimer           | Biyopolimer                             | Sentetik polimer(polipropilen, poliester, poliamid...) |
| Takviye elamanı | Doğal (pamuk, ipek..) | Sentetik (seramik, karbon, poliamid...) | Doğal                                                  |



### 2.3. Kompozit Malzemelerinin Kullanım Alanları

Günümüzde gelişmekte olan kompozit malzeme teknolojisi ile, kompozitlerin sanayi ve teknoloji uygulamaları gittikçe artmaktadır. Kompozitlerin yaygın olarak kullanıldığı iki büyük sektör, otomotiv endüstrisi ( $> \% 30$ ) ve havacılık endüstrisidir ( $> \% 20$ ). Kompozitler yakın zamanda Boeing 787 “Dreamliner” ve Airbus A380 gibi yeni nesil ticari uçaklar için ana malzeme haline gelmiştir. Otomobillerde ağırlık tasarruf teknolojisi, daha yüksek yakıt verimliliği için çok önemlidir. En büyük uygulama sektörü olarak otomotiv endüstrisinde kompozit malzemelerin kullanımı çok hızlı bir şekilde artmaktadır (gövde, iç mekan, şasi, davlumbaz ve elektrikli bileşenlerin yapımı). Ayrıca kompozit malzemeler, spor ve dinlenme tesislerinde, tekne ve gemi yapımında, rüzgâr türbin kanatları için rüzgar enerjisi üretiminde ve ayrıca petrol ve doğal gaz aramalarında kullanılırlar (Yang ve diğerleri, 2012).

Kompozit malzemelerin yaygın olarak kullanıldığı sektörler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Havacılık/uzay/savunma sektörü
- Otomotiv ve toplu taşıma sistemleri
- İnşaat-yapı sektörü
- Denizcilik sektörü ve deniz araçları
- Rüzgar enerji santralleri
- Beyaz eşya-Elektrik/elektronik sektörü
- İş ekipmanları
- Korozyon dayanımlı malzemeler
- Tarım/gıda
- Spor/eğlence endüstrisi

### 2.4. Polimer-Kil Biyokompozitleri

Malzemelerin dayanımını arttırmak, bariyer özelliklerini geliştirmek, yangına ve tutuşmaya karşı dayanıklılıklarını arttırmak veya maliyetleri azaltmak için polimerlere kil takviyesi yapılmaktadır (Alexandre ve Dubois, 2000). Polimer-kil hibritlerin kökeni, 1986 yılında Toyota Merkezi Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarları A.Ş.'nin (TCRDL) keşif projesi kapsamında geliştirilen naylon-6 kil hibritin (NCH) oluşturulmasına dayanır. NCH, yüksek

elastisite modül, yüksek dayanım ve iyi gaz bariyeri özellikleri gösterirler. % 5 Kil içeren NCH'ler bile, naylon-6'ya kıyasla 120 °C'de üç kat daha yüksek elastisite modülü sergilediği tespit edilmiştir (Kawasumi, 2004). Polimer-kil kompozitinin başarılı bir şekilde sentezlenmesi için 2 önemli adım gereklidir. Bunlardan birincisi polimer matrisi ve nano-dolgu maddesi arasındaki kimyasal uyumluluğu sağlamak, ikincisi ise nano dolgu maddesinin polimer matrisi içerisinde homojen dispersiyonunu gerçekleştirmektir (Guo, Aryana, Han ve Jiao, 2018).

Katmanlı bir kil, polimer ile birleştirildiği zaman üç ana yapı elde edilebilir:

#### Mikro-kompozit

Polimer, kil tabakası arasına giremez ve faz ayrımlı bir bileşik elde edilir. Killer yığın halinde bulunur. Faz ayrılmasından dolayı ortaya çıkan kompozit yapıya nano-kompozit değil mikro-kompozit denir. Bu tip polimer-kil kompozitlerinde polimer/kil arayüzey etkileşimleri düşük olduğu için, malzemelerin özelliklerinde saf polimere göre gerileme göstermesi beklenir (Alexandre ve Dubois, 2000).

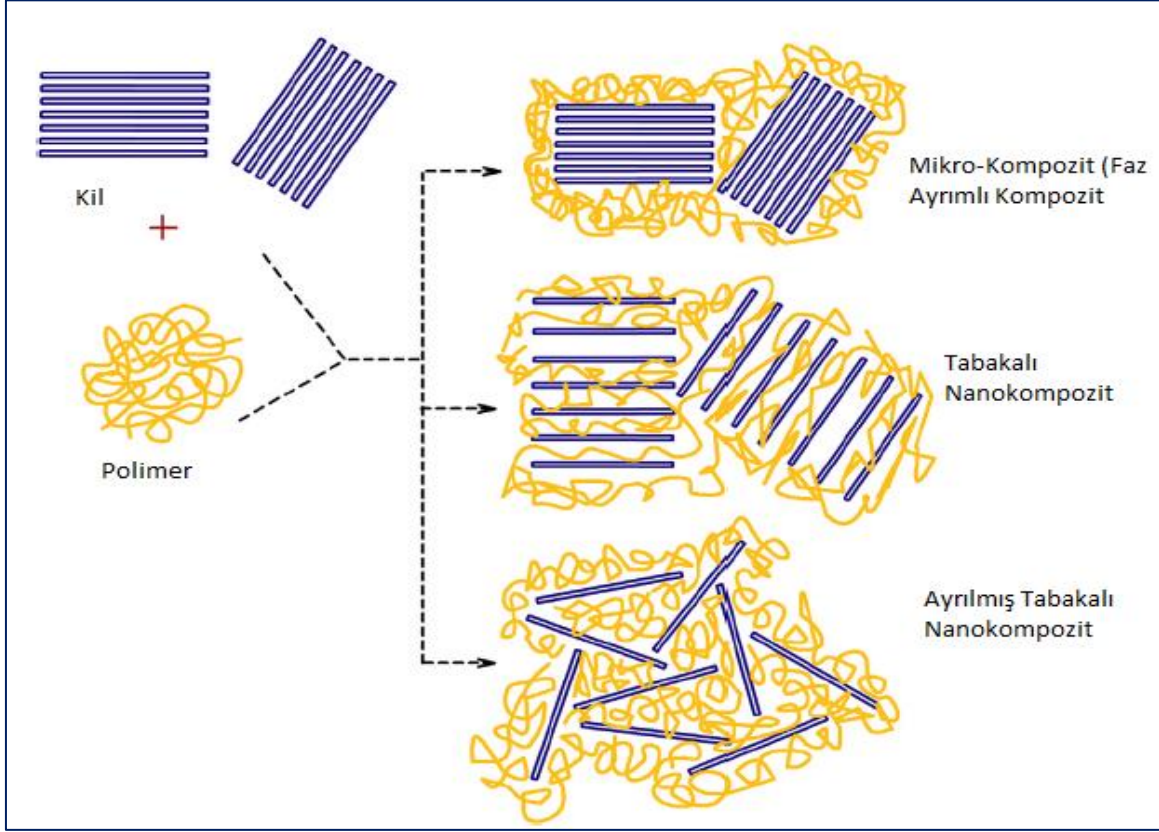
#### Tabakalı nanokompozit

Polimer zincirleri, kil tabakaları arasına yerleşmiştir. Kil tabakaları arasındaki ara tabaka mesafesi, araya polimer ekleme işlemi nedeniyle artmıştır. Alternatif polimerik ve inorganik tabakalar ile oluşturulmuş iyi düzenlenmiş çok katmanlı bir morfolojik yapı oluşur (Alexandre ve Dubois, 2000).

#### Ayrılmış tabakalı nanokompozit

Kil tabakaları birbirinden tamamen ayrılır ve polimer matrisine homojen bir şekilde dağılır. Polimer/nanokil etkileşimi maksimumdur. Polimer matrisinde tamamen ayrılmış kil tabakalarının muntazam dağılmasının, elde edilen polimer-kil nanokompozitinin mekanik, termal ve bariyer özelliklerinin geliştirilmesinde önemli bir rol oynayabileceği beklenmektedir. Ayrılmış tabakalı nanokompozit yapı söz konusu olduğunda, XRD kırınım desenlerinde katmanlar arasında çok fazla boşluk olduğundan (8 nm'yi aşan), fazla kırılma tepe noktası görülmez (Alexandre ve Dubois, 2000). Polimer-kil nanokompozit

yapı tipleri Şekil 2.3.'de gösterilmiştir (Valapa, Loganathan, Pugazhenth, Thomas ve Varghese, 2017).



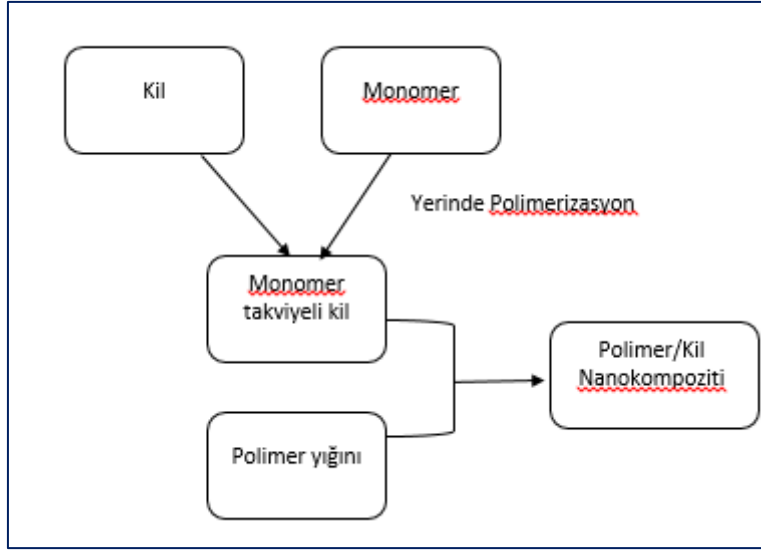
Şekil 2.3. Polimer-kil nanokompozit yapı tipleri

#### 2.4.1. Polimer-kil nanokompozit malzeme hazırlama yöntemleri

Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında 3 temel yöntem kullanılır.

##### Yerinde (In-Situ) polimerizasyon yöntemi

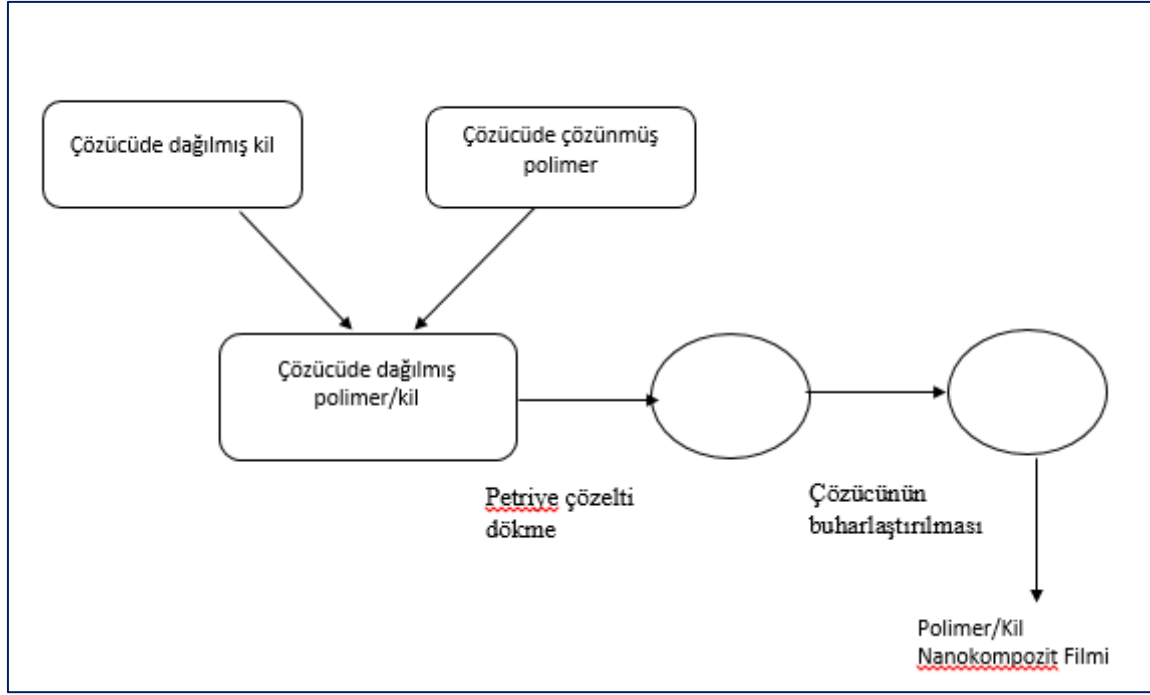
Bu yöntem polimer-kil arasındaki uyumluluğu arttırmaya yardımcı olur. Polimer matrisinde, kil homojen bir şekilde dağılır. Kil parçacıkları, başlangıçta monomer içeren çözeltide dağılır, daha sonra polimerizasyona tabi tutulur. Bu polimerizasyon ısı, radyasyon veya başlatıcı etkisi ile başlatılır (Alexandre ve Dubois, 2000). Son olarak ince bir polimer tabakası ile aşılınmış kil parçacıkları ekstrüzyon gibi ikincil işleme teknikleri için uygun olan polimer matrisine takviye edilir (Valapa ve diğerleri, 2017). Bu yöntemin şematik gösterimi Şekil 2.4.'de verilmiştir.



Şekil 2.4. Yerinde (In-Situ) polimerizasyon yöntemi ile polimer-kil nanokompoziti hazırlamanın şematik gösterimi

#### Çözelti döküm yöntemi

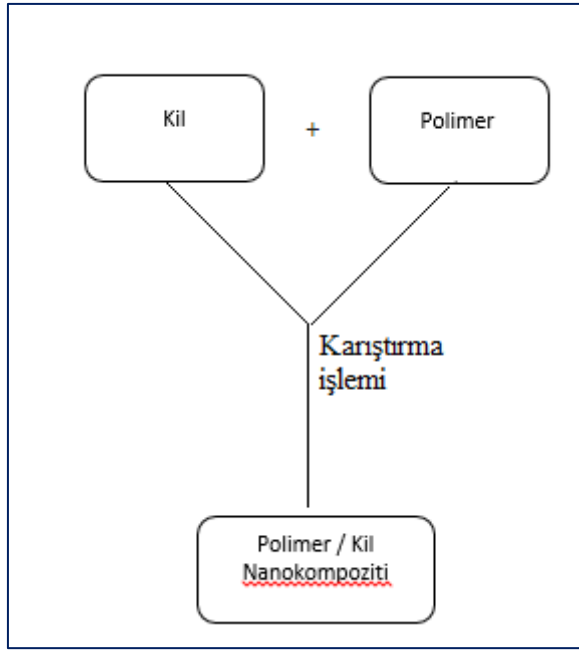
Bu yöntemde polimer başlangıçta kendisi için uygun bir çözücü içinde çözündürülür. Aynı zamanda, kilin aynı çözücüde ayrı bir şekilde dağılımı sağlanır. Daha sonra bu iki sistem birbiriyle karıştırılır. Polimer/kil/çözücü homojen oluncaya kadar karıştırılır ve düz bir destek üzerine dökülür. Sistemden çözücünün ayrılmasına izin verilir. Çözücünün ayrılmasıyla, tabakalar yeniden birleştirilerek polimer/kil nanokompoziti oluşur (Valapa ve diğerleri 2017). Çözelti döküm yönteminde birleştirmenin itici gücü, çözücü moleküllerin desorpsiyonundan kazanılan entropidir. Nanokil içeriği ve çözücü tipi polimer çözeltisinde nanokillerin dağılım kalitesini etkiler (Guo ve diğerleri, 2018). Ekonomik olmayan bir yöntemdir. Bu yöntemin şematik gösterimi Şekil 2.5.'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Çözelti döküm yöntemi ile polimer-kil nanokompoziti hazırlamanın şematik gösterimi

#### Eriyik harmanlama yöntemi

Burada, kil parçacıkları polimer matrisinde bir eriyik entegrasyon yaklaşımıyla doğrudan takviye edilmektedir. Erime noktasından daha yüksek bir sıcaklıkta tavlama işlemi yapılır (Valapa ve diğerleri, 2017). Bu teknikte çözücüye ihtiyaç yoktur (Alexandre ve Dubois, 2000). Bu durum hem ekonomik, hem de proseste çözücü kullanılmadığı için çevre açısından avantaj sağlamaktadır. Genel olarak proseste çift vidalı ekstruder kullanılmaktadır. Polimer granüller ekstrüderde eritilerek, nano malzemeler ile karıştırılmakta ve nanokompozitler üretilmektedir. Besleme hızı, sıcaklık profili, rotor / vida hızı, karıştırma süresi, oksitleyici ortam, kalıp basıncı, malzeme dereceleri ve içerikleri gibi erime koşulları ve nanokil dolgu maddesi ve polimerlerin kimyasal yapısı sentez için önemli parametrelerdir (Guo ve diğerleri, 2018). Bu yöntemin şematik gösterimi Şekil 2.6.'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Eriyik harmanlama yöntemi ile polimer-kil nanokompoziti hazırlamanın şematik gösterimi

## 2.5. Biyobozunur Polimerler

Geleneksel plastik malzemeler, uzun ömürlü olmaları nedeniyle uzun bir süre çevresel olarak bozunmaya uğramazlar. Günümüzde geri dönüşüme ve çevreye verilen önemin artması, biyobozunur biyopolimerlere olan ilginin artmasına neden olmuştur. Biyopolimer veya biyobozunur plastiklerin bozunma işleminin en az bir adımı doğal olarak oluşan organizmaların metabolizması ile gerçekleşmektedir (Sorrentino ve diğerleri, 2007). Biyobozunur polimerler CO<sub>2</sub>, su, inorganik bileşikler ve nihayet humus oluşturan biyokütleye ayrışır (Rydz ve diğerleri, 2018). Biyopolimerler, maddenin doğal döngüsüne (Şekil 2.7.) katılırlar, bir döngünün tamamlanması bir sonraki döngünün başlangıcını işaret eder.



Şekil 2.7. Biyopolimer ambalaj malzemelerinin yaşam döngüsü

Biyopolimerler, petrolden türetilen geleneksel sentetik polimerlerle karşılaştırıldığında; daha karmaşık bir kimyasal yapıya ve yan zincir yapılarına sahiptir. Bu da malzemelere belirli bir amaç için spesifik özelliklere sahip paketleme malzemelerinin oluşumu için avantajlar sunar (Weber, 2000).

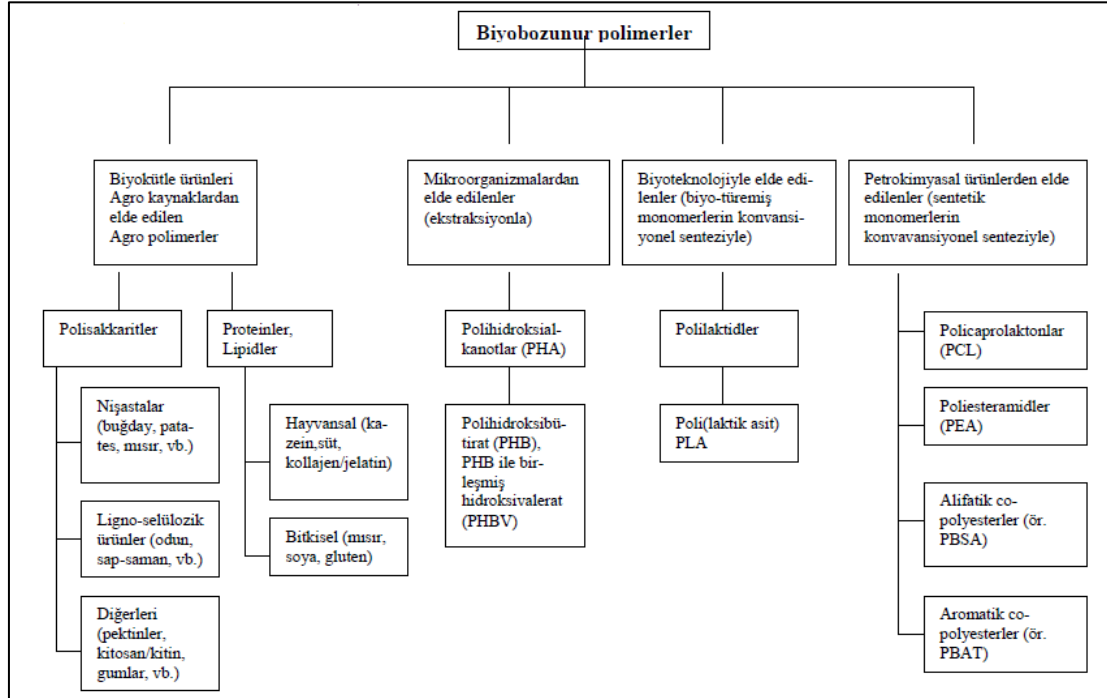
### 2.5.1 Biyobozunur polimerlerin sınıflandırılması

Biyobozunur polimerler, hammaddelerin kökenine ve üretim işlemlerine bağlı olarak geniş ölçüde farklı kategorilere ayrılabilir. Biyobozunur polimerler doğal olarak polimerik yapıda olan malzemeleri değil, aynı zamanda doğal bileşiklerin biyolojik/kimyasal yollarla polimerizasyonu ile oluşturulabilen yüksek molekül ağırlığına sahip malzemeleri de içermektedir (Hamamcı ve diğerleri, 2018)

Biyobozunur polimerler, sentezlerine bağlı olarak 4 farklı kategoride sınıflandırılabilir (Şekil 2.8.)

- Biyokütle ürünlerinden elde edilenler,
- Mikroorganizmalardan elde edilenler,

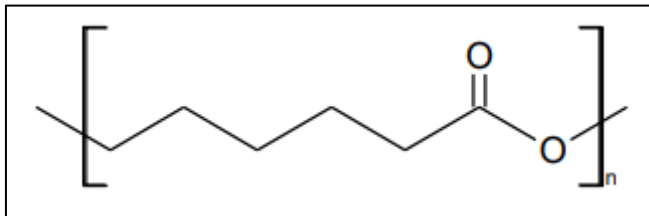
- c. Biyoteknolojiyle elde edilenler  
d. Petrokimyasal ürünlerden elde edilenler (Beşergil, 2016)



Şekil 2.8. Biyobozunur polimerlerin sentezlerine bağlı olarak sınıflandırılması.

## 2.6. Polikaprolakton (PCL)

Polikaprolakton (PCL)'nin sentezi 1930'lu yılların başında Wallace Carothers'ın çalışma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir (Yoruç ve Uğraşkan, 2017). PCL (Şekil 2.9.),  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen biyobozunur polyeesterdir (Beşergil, 2016).



Şekil 2.9. PCL yapısı

Polikaprolakton (PCL), ham petrolden üretilen hidrofobik yapıda olup; suya, yağa ve klor'a karşı iyi bir dirence sahiptir (Mohamed ve Yusoh, 2016). Kristallik derecesi % 69'a



ulaşabilen, yarı kristalli polimerdir (Labet ve Thielemans, 2009). Düşük camsı geçiş sıcaklığına (-60 °C) sahiptir ve nispeten düşük sıcaklıklarda kolay şekillenebilmesini sağlayan düşük erime noktasına sahiptir (Sinha, Bansal, Kaushik, Kumria ve Trehan, 2004).

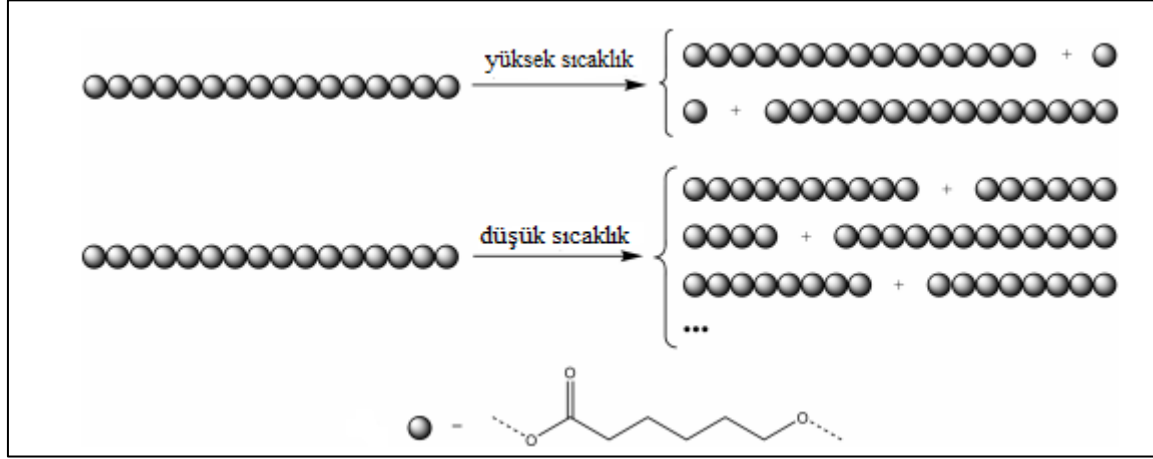
PCL numunelerinin ortalama moleküler ağırlığı, genellikle 3000 ila 90,000 g/mol arasında değişebilir ve moleküler ağırlığa göre derecelendirilebilir. Kristallığı, artan moleküler ağırlıkla azalmaya meyillidir (Mohamed ve Yusoh, 2016). PCL gibi yarı kristalin bir polimerde gaz kütle transferi, temel olarak amorf fazın bir özelliğidir, çünkü kristalli faz geçirimsiz olarak varsayılır. Bir polimerin kristallik yüzdesi arttıkça, oksijen geçirgenliği azalır (Miller ve Krochta, 1997). PCL'nin diğer önemli avantajı ise kompozit oluşumunda kullanılan çözücülerle uyumluluğunun yüksek olmasıdır. PCL'nin, çözücülere karşı davranışı Çizelge 2.2.'de gösterilmiştir (Sinha ve diğerleri, 2004).

Çizelge 2.2. PCL'nin çözünürlüğü

| Çözücü                                                                                    | PCL' nin Çözünürlük Davranışı      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Kloroform, Diklorometan, Benzen, Karbon tetraklorür, Toluen, Sikloheksanon, 2-nitropropan | Oda sıcaklığında yüksek çözünürlük |
| Aseton, Etil asetat, Asetonitril, Dimetilformamid(DMF) ,2-bütanon                         | Düşük çözünürlük                   |
| Alkol, Petrol eteri, Dietil eter, Su                                                      | Çözünmez                           |

Polimerlerin üretilmesinin ve özelliklerinin önemli olduğu kadar bozunması da önemlidir. Doğada oluşmayan ama tamamen biyolojik olarak parçalanabilen PCL'nin biyobozunur özelliği ilk olarak 1973'te tanımlanmıştır (Sinha ve diğerleri, 2004). Biyobozunma için üç temel koşulun sağlanması gerekir. Bu koşullar organizma, substrat ve çevre etkisidir. Üç koşuldan biri sağlanamadığı zaman biyobozunma gerçekleşemez (Çakman, 2016). Bozunma koşulları, sahip olduğu kristalinite derecesine ve molekül ağırlığına bağlı olarak, PCL'nin bozunma süresi değişkenlik gösterir. Bu durum aylardan yıllara kadar uzayabilir. Bozunma sırasında ilk olarak amorf yapı bozulur. Bu sırada molekül ağırlığı sabit kalırken, kristallinite derecesi artar. Ardından, ester bağlarının ayrılması ile kütle kaybı meydana gelir (Labet ve Thielemans, 2009). PCL dış ortamdaki canlı organizmalar tarafından (bakteri, mantar...) biyolojik olarak bozunabilir, fakat uygun enzimler olmadığı için insan ve hayvan vücudu içinde enzimatik olarak parçalanmaz (Vert, 2009). PCL yüksek

sıcaklıklarda uç zincir kesimi ile parçalanırken, düşük sıcaklıklarda rastgele zincir kesimi ile parçalanır (Şekil 2.10.)(Labet ve Thielemans, 2009).



Şekil 2.10. PCL' nin bozulması sırasında polimerik zincirlerin ayrılması

### 2.6.1. PCL'nin kullanım alanları

PCL; mekanik özellikleri, çeşitli diğer polimerlerle karışabilirliği, biyo-uyumluluğu, toksik etkiye sahip olmaması ve biyolojik olarak bozunabilirliği nedeniyle pek çok uygulamada kullanılan önemli bir polimerdir (Labet ve Thielemans, 2009). PCL, birçok ilaca karşı yüksek geçirgenliğe sahip olması, ilacın vücuttan tamamen atılımının sağlanması ve mükemmel biyoyumluluğu nedeniyle kontrollü ilaç salımı için uygundur. PCL; PLA, poli (glidikolik asit) (PGA), poli (laktik asit-ko-glikolik asit) (PLGA) (kopolimer) gibi diğer biyopolimerlerden daha yavaş bir şekilde parçalandığından dolayı ilaç salınım sistemlerinde kullanılır (Mohamed ve Yusoh, 2016). PCL, Amerikan Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından ilaç kullanımı için onaylı bir polimerdir (Çakman, 2016).

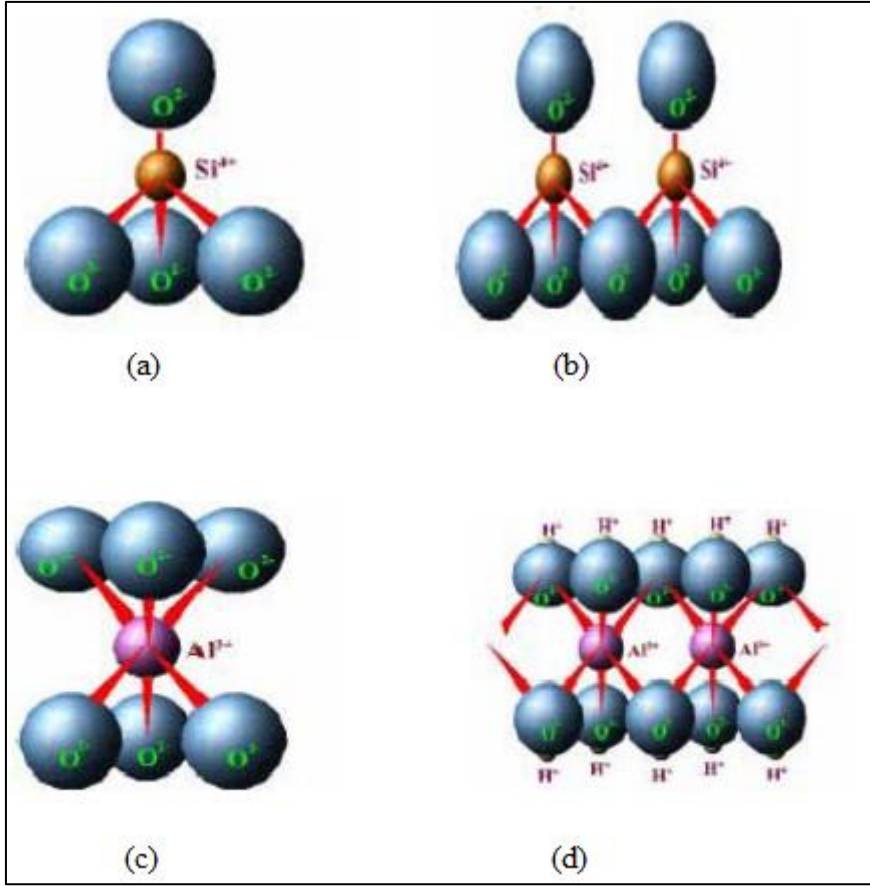
PCL'nin bozunmasının uzun sürmesi, doku mühendisliği alanında kullanımına olanak sağlamaktadır. Ayrıca, immünojenik olmaması, hücresel destek için oldukça gözenekli bir ağ üretebilmesi, organik çözücülerin çoğunda çözünmesi (çevresel olarak çözücü), hidrofobikliği arttırmak için diğer polimerlerle birleşebilmesi, birçok yöntem ile malzeme hazırlamada kullanılabilmesi ve biyoyumluluğu nedeniyle, PCL doku mühendisliğinde önemli bir yere sahiptir (Abedalwafa, Wang, Wang ve Li, 2013). Doku mühendisliği, ilaç salımı ve medikal araçlarda kullanılan PCL'nin, kemik, tendon, kardiyovasküler doku, damar ve sinir gibi çeşitli dokular için biyoyumluluğu yüksektir. Bununla birlikte; dikiş

iplikleri, yara pansumanı ve dişçilik alanlarında da kullanılan bir polimerdir. PCL, gıda teması özelliğinden dolayı köpük kaplarda, tek kullanımlık çatal, bıçak, tabak, pipet, meyve-sebze filelerinde, kompostlanabilir poşetlerde ve kaplamalarda kullanılmaktadır (Yoruç ve Uğraşkan, 2017).

## 2.7. Kil

Kil çevre dostu, ucuz, ve doğal olarak bol miktarda bulunan, toksin içermeyen bir mineraldir (Chen ve Evans, 2005). Belirli bir toprakta bulunan kil mineralinin karakteri, ana malzemenin doğasına, iklimine, topografyasına, bitki örtüsüne ve bu faktörlerin işleyiş süresine bağlıdır (Grim, 1962). İnsanlık tarihi kadar geçmişe sahiptir ve kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Nanoteknolojinin hızlı büyümesiyle, kil mineralleri giderek doğal nano malzemeler olarak kullanılmaya başlamıştır (Guo ve diğerleri, 2018). Tanecik boyutu kilin tüm tanımlarında önemli bir parametre olmasına rağmen, genel olarak kabul edilen bir üst sınır yoktur. Pedolojide (toprak bilimi) kil fraksiyonu parçacıklarının 2  $\mu\text{m}$ 'den küçük eş değer küresel çapa sahip olduğu kabul edilirken, jeomühendislik 4  $\mu\text{m}$ 'yi üst limit olarak kabul etmiştir (Bergaya ve Lagaly, 2006). Weaver ise 'kil' teriminin sadece dokusal anlamda 4  $\mu\text{m}$ 'den daha ince olan malzemeyi belirtmek için kullanılması gerektiğini önermiştir (Weaver, 1989).

Kil minerallerinin tabakaları, tetrahedral (düzgün dört yüzlü) ve oktahedral (düzgün sekiz yüzlü) olmak üzere kafes şeklindeki karmaşık kristalitedeki bir yapıdan meydana gelmektedir (Guo ve diğerleri, 2018). Tetrahedral tabakalar; merkezde silisyum atomu ve köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta yer alan oksijen ve hidroksil ( $\text{OH}^-$ ) iyonları bulunduran düzgün dört yüzlü geometrik yapıdadır. Oktohedral tabakaları ise, alüminyum (Al), demir (Fe) ve magnezyum (Mg) gibi iyonların etrafında 6 oksijen veya hidroksil ( $\text{OH}^-$ ) iyonları olacak şekilde düzgün sekiz yüzlü geometrik bir yapıdadır. Tetrahedral oksijenlerinin diğer tetrahedral birimler tarafından paylaşılması ile silikat yapıları oluşurken, oktahedral oksijenlerinin diğer oktahedral birimler ile paylaşılmasından alümina tabakaları oluşur (Şekil 2.11.) (Mutlu, 2010).

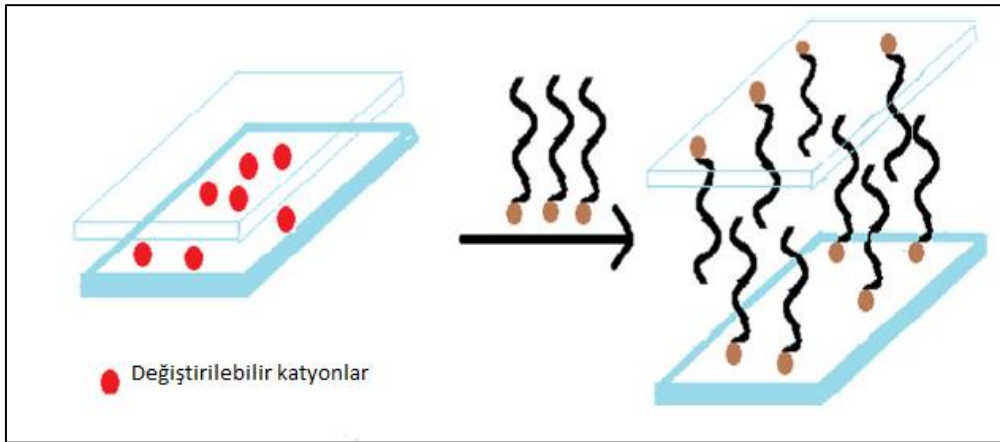


Şekil 2.11. (a) tetrahedral yapı (b) silikat tabakası (c) oktahedral yapı (d) alümina tabakası

Tetrahedral ve oktahedral tabakaların üst üste ve yan yana bir araya gelmesiyle ve ortak konumdaki oksijen iyonları vasıtasıyla birbirine bağlanmasıyla kil mineralleri oluşur (Mutlu, 2010). Her tetrahedron tabakasının dördüncü köşesi bir kovalent bağ vasıtasıyla bitişik bir oktahedral tabakaya bağlanır (Guo ve diğerleri, 2018). Kil tabakaları arasında bulunan boşluklara galeri ya da ara tabaka denir. Bu galerilerde etkili olan kuvvet Van der Waals kuvvetidir. Tabakalar genel olarak negatif yük barındırdığından dolayı, galeri de pozitif yüklü iyonlar (katyon) bulunur. Su ve organik moleküller ise tabakalar arasına girerek, yapıyı genişletir (Çankaya ve Sökmen, 2016).

Kil minerallerinin tabakaları arasındaki inorganik katyonlara ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ) değişebilen katyonlar denir. Kil galerisinde yer alan katyonlar, katyon değişim tepkimesi ile değiştirilebilir yani modifiye edilebilir (Çankaya ve Sökmen, 2016).

Montmorillonit ve diğer katmanlı killer doğal olarak hidrofiliktir. Çoğunlukla hidrofobik olan polimer matrisi ile etkileşiminde, kilin çoğu matris ile etkileşime girmez. Bu nedenle, kilin organik çözücüler ve organik polimer materyallerde dağılması için modifikasyon gereklidir (Şekil 2.12.) Bu şekilde kil yüzeyi hidrofobik özellik kazanır ve kil organokil olarak adlandırılır. Katyonlar kil yüzeyine güçlü bir şekilde bağlı değildir, bu nedenle küçük moleküllü katyonlar (yüzey aktif maddeleri), kilde mevcut katyonların yerini alabilir. Bu işlem kil tabaklarının ayrılmasını yani bazal boşluğun artmasını sağlar. Bu artış iki faktöre bağlıdır. Birincisi, yüzey aktif maddeler üzerinde büyük hidrofobik grupların varlığı, ikincisi de kilin yüzey enerjisindeki azalmadır. Hidrofobik grupların boyutu arttıkça, bazal boşluk büyük ölçüde artar. Bazal boşluğun artması, fiziksel ve kimyasal özelliklerin iyileştirilmesiyle daha iyi birleştirilmiş veya ayrılmış tabakalı polimer kil nanokompozit oluşumuna neden olur (Singla, Mehta ve Upadhyay, 2012). Bazal boşluk ise; yüzey aktif maddenin kimyasal yapısına, katyon değişim derecesine ve silikat tabaka kalınlığına bağlı olarak değişkenlik gösterir (Maiti, Yamada, Okamoto, Ueda ve Okamoto, 2002).



Şekil 2.12. Kilin modifikasyonu

Modifikasyon ile kilin parçacık büyüklüğü, yüzey alanı, yüzey yükü, gözeneklilik ve katyon değişim kapasitesi gibi fiziko-kimyasal özelliklerini değiştirmek mümkündür.

Çizelge 2.3.'de kil minerallerinin tabakalar arası mesafe ve kristal yapısındaki farklılıklar göz önünde bulundurularak yapılan sınıflandırılma gösterilmiştir (Çankaya ve Sökmen, 2016).

Çizelge 2.3. Kil minerallerinin sınıflandırılması

| Tabaka Yapısı                | Tabaka Cinsi | Şişme Özelliği | Kil Çeşitleri                                          |
|------------------------------|--------------|----------------|--------------------------------------------------------|
| 1:1                          | Si:Al        | Yok            | Kaolin Grubu<br>(Kaolinit, Hallosit, Diksit)           |
| 2:1                          | Si:Al:Si     | Yok            | İllit Grubu                                            |
| 2:1                          | Si:Al:Si     | Var            | Smektit Grubu<br>(Montmorillonit, Biedelit, Nontronit) |
| 2:2                          | Si:Al:Si:Al  | Yok            | Klorit                                                 |
| Lifli Yapılı Kil Mineralleri |              |                | Poligorskit, Sepiyolit                                 |

Killerin karakteristik özelliği iyon değişim kapasiteleridir. Bu, killerin belirli anyonları ve katyonları adsorbe etme özelliği ve bunları değişebilir durumda tutma kapasiteleridir (Grim, 1962). Killer uğradıkları çeşitli modifikasyonlarla günümüz ihtiyaçlarına uyum sağlamaktadır.

Killerin kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir: (Obaje, Omada ve Dambatta, 2013)

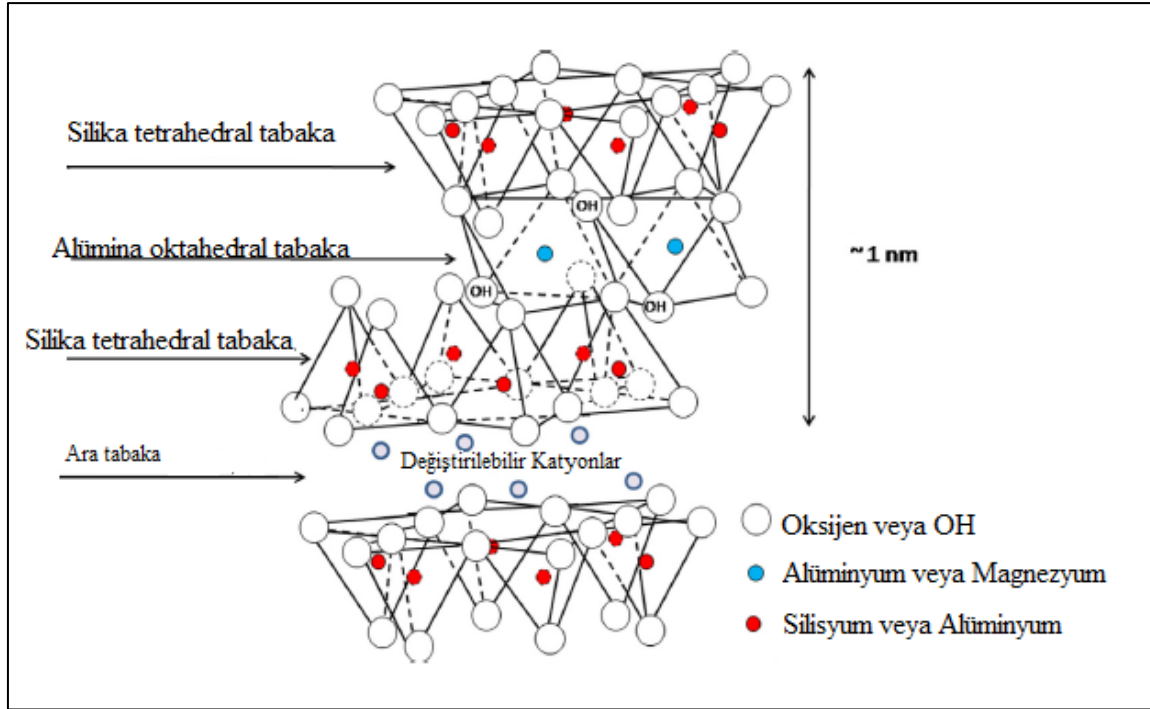
- İnşaat endüstri
- Gıda ambalajı
- Tarım endüstri (gübre, tarım ilacı, hayvan yemi katkı maddesi)
- Tekstil ve kağıt endüstrisi
- İlaç endüstri
- Seramik endüstri
- Radyoaktif atık bertarafı
- Petrol endüstri
- Su arıtımı
- Şarap arıtımı
- Boya üretimi
- Otomotiv uygulamaları

### 2.7.1. Montmorillonit

Montmorillonit (MMT), Fransa'da Montmorillon yakınlarında bulunan ve 1896'da Knight tarafından tanımlanan kile verilen isimdir (Utracki, 2004). Beyaz, kahverengi ve yeşilimsi

sarı renklere bulunabilir ve ortalama yoğunluğu  $2,35 \text{ gr/cm}^3$  'tür (Çankaya ve Sökmen, 2016). Kimyasal bileşimi  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33} (\text{Al}, \text{Mg})_2 (\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$  olan MMT, katmanlı plaka şeklindedir (Valapa ve diğerleri, 2017). Formülde yer alan ' $n$ ', içerdiği su miktarını temsil etmektedir. Tüm kil malzemelerinin bileşimi, alternatif bir şekilde düzenlenmiş " $\text{SiO}_2$ " ve " $\text{AlO}_6$ " ögelerini içerir.

Yapısı, merkezi bir oktahedral tabaka ve iki tetrahedral tabakadan oluşan üç tabakalı, 2:1 genişleyen bir kristal kafesdir (Şekil 2.13.) (Pekcan, 2015). Tabakalar, hem genişlik hem de uzunluk yönleri arasında sürekli. Tabakalar arasındaki bağlar zayıftır, böylelikle su ve diğer moleküller tabakalar arasındaki boşluğa girer ve boşluğun genişlemesine neden olur (Pekcan, 2015).



Şekil 2.13. Montmorillonit yapısının şematik gösterimi

Montmorillonit, poli (vinil alkol) veya poli (etilen oksit) gibi sadece hidrofilik polimer matrislerinde karışabilecekleri şekilde yüksek bir hidrofiliklik sergilemektedir. Bu sınırlamanın üstesinden gelmek için killerin modifiye edilmesi gerekmektedir. Modifikasyon işlemi, malzemelerde yüzey serbest enerjisinde azalmaya yol açar ve polimer matrislerin ıslatma özelliklerinin artırılmasına yardımcı olur (Valapa ve diğerleri, 2017).

Birçok çalışma, dörtlü amonyum tuzlarını içeren katyonik yüzey aktif maddeleri ile modifiye edilmiş montmorillonit kilinin, biyosidal (zararlı organizmaların hareketlerini kısıtlayan, sonlandıran) zelliğe sahip polimer nanokompozitlerinin hazırlanmasına izin verdiğini göstermiştir. Alkilamonyum katyonları, antibakteriyel aktivite sergilerler ve hem cilt antiseptikleri hem de dezenfektanlar olarak kullanılırlar. En aktif alkilamonyum katyonları, uzunluğu 8 ila 18 karbon arasında alkil zincirleri içerenlerdir (Yahiaoui ve diğerleri, 2015)

Asit ile muamele edilmiş montmorillonit killeri ise kimyasal, gıda maddeleri, içecek ve kağıt endüstrisinde, ayrıca temizlik ve deterjan kullanımında geniş uygulama alanına sahiptir. Asit ile muamele edildiğinde oktahedral tabakada bulunan Al, Mg ve Fe katyonları;  $H^+$  iyonu ile yer değiştirirler. Aynı zamanda  $H^+$  iyonu, değiştirilebilir katyonlarla da yer değiştirir. Sadece  $SiO_4$  grubunda bir bozulma meydana gelmez (Ahmed ve Dutta, 2005). Bu işlemde katyon değiştirme kapasitesi, yarıya düşer. Yüzey alanı ve gözenek çapları belirgin şekilde artar (Flessner ve diğerleri, 2001).

## 2.8. Gıda Ambalajı

Gıda ambalajı, insanların yaşam şekli değiştikçe gelişim göstermiştir. İnsanlar göçebe hayattan, yerleşik hayata geçtikçe, kapların yiyecek depolaması ihtiyaı da ortaya çıkmıştır. Günümüzde ise gıda ambalajları, sadece yiyecekleri tutmak için bir kaptan ziyade, gıda kalitesinde aktif rol oynayabilecek bir araca dnşmştir (Risch, 2009). Gıda ambalajı hem gıda işleme, hem de gıdaları kontaminasyondan koruyarak tüm gıda tedarik zincirinde önemli bir role sahiptir (Morris ve diğerleri, 2017). Gıda ambalajları, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak 3 ana dış etkenden koruma sağlar. Kimyasal koruma ile neme, çeşitli gazlara (oksijen gazı vb.) ve ışığa (UV, görünür vb.) karşı bariyer görevi görür. Cam ve metaller neredeyse tam kimyasal bariyer etkisi gösterirken, plastik ambalajlar ise cam veya metalden daha geçirgendir. Biyolojik koruma ile mikroorganizmalara, böceklere, kemirgenlere karşı bariyer özelliği gösterir. Fiziksel korumada, yiyecekleri mekanik hasarlara karşı korur ve taşıma ve dağıtım sırasında yastık görevi görür (Marsh ve Bugusu, 2007).

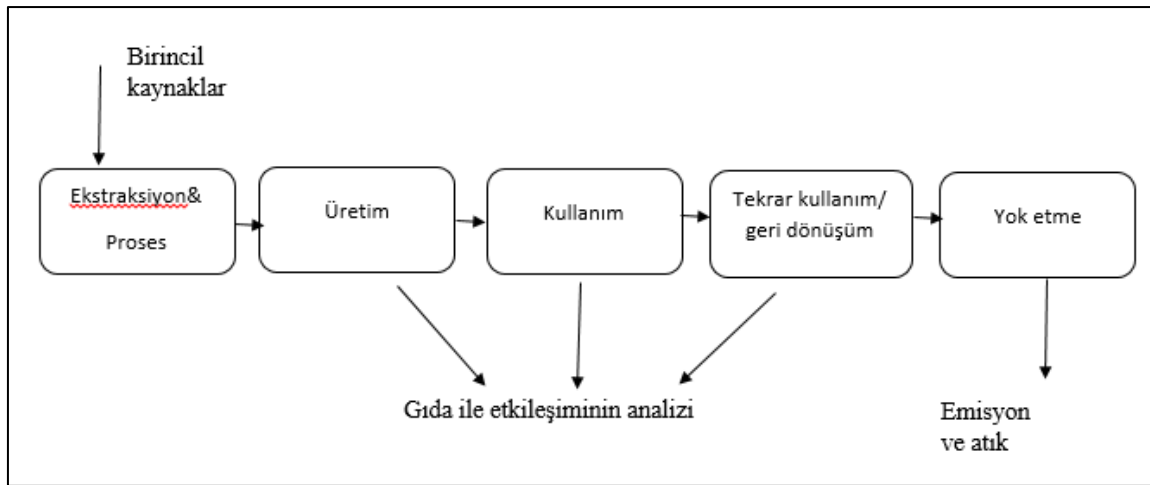
Gıda ambalajı, plastik ambalaj pazarı alanındaki en hızlı büyüyen sektördür ve polimer marketinde en büyük paya sahiptir (Silvestre, Duraccio ve Cimmino, 2011). Gıda ambalajı



çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Ürünleri saklamak, ürün hakkında gerekli bilgileri içerme, potansiyel müşteri üzerindeki psikolojik etki, ürünlerin taşınmasını ve depolamasını kolaylaştırma, ürünlerin çevreden gelecek zarar ve kirliliğe karşı koruma gibi özellikler amaçlar içinde sayılabilir (Rojas, Ospina, Vélez ve Flãrez, 2019). Aynı zamanda gıda ambalajı yüksek üretim hacmi, çoğunlukla kısa kullanım süresi, atık yönetimi ile ilgili sorunlardan dolayı çevre için artan bir endişe oluşturmaktadır (Geueke, Groh ve Muncke, 2018). Biyobozunur kaynaklardan elde edilen ambalajlar çevreye duyarlıdır, fakat tamamen parçalanabilir bu malzemelerin maliyetleri, parçalanamayan polimerik plastiklerden nispeten daha yüksektir (Bogoeva-Gaceva ve diğerleri, 2007).

Gıda ürünleri hem tüketici olarak kalite açısından, hem de ticaretini yapan şirketler için yeterli raf ömrüne sahip olmalıdır. Yetersiz raf ömrü gıda kaynaklı hastalıklara yol açarak, ürünün marka yönetimine de zarar verebilir (Mihindukulasuriya ve Lim, 2014). Gıdalarda daha yüksek kalite ve daha uzun raf ömrü için tüketici talebinin artması kompost olmayan paketlenme malzemelerinin kullanımını azaltırken, doğal antimikrobiyal bileşikler içeren biyo-polimerler hakkındaki araştırmaları teşvik etmiştir. Paketleme ayrıca paket içinde ısıtılabilen ürünler ve tek porsiyonlu ürünler olarak satın alınabilen ürünler için de kolaylık sağlar (Risch, 2009).

Gıda ambalajında maliyet, performans, sağlık ve çevresel hususları öngörebilmek için tüm yaşam döngüsüne bakabilmek önemlidir (Şekil 2.14.) (Silvestre ve diğerleri, 2011).



Şekil 2.14. Ambalaj malzemelerin yaşam döngüsü

Gıda ambalaj malzemesi seçiminde, ürün özelliklerine dikkat edilmesi gerekmektedir. Ambalajlamada kullanılan hammaddeler ahşap, kağıt, cam, metal ve plastik olmak üzere beş farklı kategori altında incelenebilir. Ahşap ve kağıt esaslı malzemeler en düşük maliyetle sertlik ve dayanıklılık sağlarlar. Kağıt esaslı malzemeler genel olarak kuru gıdalar olmak üzere un, şeker, bisküvi, şekerleme ve pişmiş ürünlerin saklanması için kullanılır (Raheem, 2013). Metal ise yüksek dayanıklılığa, mekaniksel işlenebilirliğe, ısı/hava/suya karşı bariyer özelliklerine sahiptir. Meşrubat kutuları, konserve metal gıda ambalajlarına örnek verilebilir. Cam paketlemenin çoğu, gıda üretimi sürecinde ortaya çıkabilecek çeşitli fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik tehlikelere karşı etkili koruma sağlar. Gıda maddelerinin paketlenmesi için kullanılan en yaygın malzemeler ise plastik çeşitleridir. Plastik ambalajlar çoğunlukla fosil yakıt bazlı ham maddelerden yapılır. Plastiklerin geniş sıcaklık aralıklarında kolay işlenebilirliği, hafif, şeffaf, esnek fakat dayanıklı olması avantajları arasındayken, gazların ve su buharının geçişini engelleyememesi dezavantajıdır (Polat, 2016).

Gıda ambalajında kullanımı yaygın olan plastikler:

- Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE),
- Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE),
- Polipropilen (PP),
- Polibuten (PB),
- Polistiren (PS),
- Polivinil alkol (PVOH),
- Polivinilklorür (PVC),
- Politetrafloroetilen (Teflon, PTFE),
- Polietilentereftalat (PET),
- Poliamid (Naylon),
- Polikarbonatlar (PC),
- Poliüretan (PU) (Geueke ve diğerleri, 2018)

Gıda ambalajındaki yeni gelişmeler genellikle düşük maliyetle ve daha rahat bir şekilde daha iyi gıda koruması sağlayan yeni ambalaj malzemeleri kombinasyonlarını içerir. Ambalaj malzemesi kombinasyonlarının birçok kullanımı da mevcuttur. Pek çok durumda,

bu kağıt, plastik ve alüminyum folyo kombinasyonları geleneksel cam şişelere ve metal kutulara alternatifler sağlamıştır (Krochta, 2006).

### **2.8.1. Antimikrobiyal ambalaj malzemeleri**

Gıda bozulmalarının büyük bir kısmı, gıda yüzeylerindeki mikrobiyal kontaminasyondan kaynaklanmaktadır (Weng, Chen ve Chen, 1999). Antimikrobiyal aktiviteye sahip ambalaj malzemeleri, paketlenme sırasında mikroorganizmaların büyümesini/üremesini azaltmak ve engellemek, gıda ürünlerinin raf ömrünü ve gıda güvenliğini arttırmak için son yıllarda ön plana çıkmıştır (Youssef ve El-Sayed, 2018). Antimikrobiyal özellikteki paketlenme malzemelerinin gıdalarda kullanımı, koruyucu maddelerin doğrudan gıdaya eklenmesine göre bazı avantajlara sahiptir. Antimikrobiyal ajanların polimer filmlere eklenmesi, antimikrobiyal ajanların fonksiyonlarının oldukça uzun sürelerde etkin olmasını sağlar. Bu durumda paketlenme üzerinde çok uzun sürede mikrobiyal büyüme engellenmektedir. Diğer yandan antimikrobiyal ajanlar doğrudan gıdaya eklendiğinde, koruyucu ajanların antimikrobiyal etkileri eklendiği gıdanın bileşenleri tarafından etkisiz hale getirilebilir. Bu durumda gıdaya eklenmiş antimikrobiyal ajanlar, mikrobiyal üremeyi engelleyemez ve gıda daha çabuk bozunur (Sofi ve diğerleri, 2018).

Antimikrobiyal ambalajın etkinliği, bir çok faktöre bağlıdır. Bunlar; antimikrobiyal ajanın karakteristiği, mikroorganizmanın direnci, salınım mekanizması, gıda ve antimikrobiyal ajanın doğası, depolama ve dağıtım koşulları, toksisite olarak sıralanabilir. Her antimikrobiyal ajan, farklı mikroorganizmalara karşı farklı spesifik inhibisyon aktivitesi gösterir. Ajan seçimi de, hedef mikroorganizmaya göre olmalıdır (Ahvenainen, 2003). Bazı antimikrobiyal ajanlar mikroorganizmaların temel metabolik (veya üreme genetik) yollarını inhibe ederken, bazıları ise hücre zarı / duvar yapısını değiştirir. Antimikrobiyal ambalajın temel prensibi engel teknolojisine dayanmaktadır (Sofi ve diğerleri, 2018). Birçok antimikrobiyal madde, % 0,1-5 w/w (kütle/kütle) olarak gıda ambalaj filmine eklenmektedir (Appendini ve Hotchkiss, 2002).

Antimikrobiyal ajanlar üç gruba ayrılabilir: kimyasal ajanlar, doğal ajanlar ve probiyotikler. Organik asitler ve bunların tuzları, sülfidler, nitritler, antibiyotikler ve alkoller sentetik antimikrobiyal ajanlar olarak en çok kullanılan kimyasallardır. Organik ve inorganik malzemeler veya bunların tuzları, fenoller antimikrobiyal gıda ambalajlarında

antimikrobiyal ajanlar olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Sodyum benzoat ve potasyum sorbat gibi organik asitler genellikle dünyada güvenli ve yaygın olarak kullanılan koruyucular olarak kabul edilir. Potasyum sorbat, unlu mamullerde mantar oluşumuna karşı kullanılacak en etkili koruyucudur (Sofi ve diğerleri, 2018).

Metal ve metal oksit nanoparçacıkları yüksek antimikrobiyal aktivite gösterdikleri için, antimikrobiyal gıda paketlenme uygulamaları için yaygın olarak kullanılan nanomalzemelerden biridir.  $TiO_2$ ,  $ZnO$  ve  $MgO$  gibi metal oksitler, antimikrobiyal ambalaj filmlerinin hazırlanmasında, yüksek kararlılığa sahip güçlü antimikrobiyal aktiviteleri nedeniyle kullanılmaktadır. Ayrıca organik olarak modifiye edilmiş nanokil ile yapılan polimer nanokompozit filmlerin, yüksek antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir (Shankar ve Rhim, 2016).

Bitki özleri, baharatlar, enzimler ve bakteriyosinler gibi doğal olarak elde edilen antimikrobiyal ajanlar, yiyeceklerin raf ömrünü sterilize etmek ve uzatmak için kullanılır (Sofi ve diğerleri, 2018). Antimikrobiyal paketlenme sistemlerini geliştirmek için çeşitli yöntemler kullanılmıştır (Appendini ve Hotchkiss, 2002).

Zaman içerisinde gıda kalitesini korumak için mevcut geleneksel yöntemlerinin aksine tüketiciler, doğal kaynaklardan elde edilen ürünleri talep etmeye başlamışlardır. Bu nedenle, gıda endüstrisinde hali hazırda kullanılan kimyasalların alternatifleri araştırılmaya başlanmıştır. Greyfurt ekstraktlarından ve hardal yağından türetilen bakteriyosinler olarak bilinen bakteriyel olarak sentezlenmiş antimikrobiyal peptitler, bu alandaki son buluşlar olarak bilinmektedir (Malhotra ve diğerleri, 2015).

### **2.8.2. Limon kabuğu**

Limon, fenolik bileşikler (özellikle flavonoidler) vitaminler, mineraller, diyet lifi, uçucu yağlar ve karotenoidler dahil olmak üzere birçok önemli, doğal kimyasal bileşenden oluşmaktadır. Sitrik asit, C vitamini ve biyoaktif bileşikler bakımından zengindir. Çizelge 2.4.'de limona ait besinsel değeri olan ve olmayan bileşenlerin derişimleri verilmiştir (González-Molina, Domínguez-Perles, Moreno ve García-Viguera, 2010).

Çizelge 2.4. Limonun temel içeriği

|                                     |              |
|-------------------------------------|--------------|
| Ana Bileşenlerler                   | g/100 g      |
| Enerji                              | 29 kcal      |
| Karbonhidrat                        | 6,52         |
| Protein                             | 1,1          |
| Doymuş yağ                          | 0,039        |
| Sitrik asit                         | 5-6 g/100 ml |
| Toplam yağ                          | 0,3          |
| Besinsel lif                        | 2,8          |
| Vitaminler                          | mg/100 g     |
| Vitamin A (retinol)                 | 0,003        |
| Vitamin B <sub>1</sub> (tiyamin)    | 0,04         |
| Vitamin B <sub>2</sub> (riboflavin) | 0,02         |
| Vitamin B <sub>3</sub> (niasin)     | 0,1          |
| Vitamin B <sub>6</sub> (piridoksin) | 0,08         |
| Vitamin B <sub>9</sub> (folik asit) | 53           |
| Vitamin C (askorbik asit)           | 0,0106       |
| Mineraller                          | mg/100 g     |
| Kalsiyum                            | 26           |
| Bakır                               | İz miktarda  |
| Demir                               | 0,6          |
| Magnezyum                           | 8            |
| Manganez                            | İz miktarda  |
| Fosfor                              | 16           |
| Potasyum                            | 138          |
| Selenyum                            | İz miktarda  |
| Sodyum                              | 2            |
| Çinko                               | 0,06         |

Saleem ve Saeed, meyve kabuğu ekstraktlarının, gram negatif ve gram pozitif bakteriler üzerine etkinliğini araştırmışlardır ve antimikrobiyal etkinliğinin limon> portakal> muz kabuğu olduğunu görmüşlerdir (Saleem ve Saeed, baskıda). Ammad ve arkadaşları, limon ekstraktının anti-fungal etkisinin olduğunu görmüşlerdir (Ammad ve diğerleri, 2018).

### 2.8.3. Gıda ambalajında kil kullanımı

Son yıllarda yapılan çalışmalar ambalaj malzemelerinin özelliklerini iyileştirmek için farklı tipte nano-killer eklenmesine odaklanmıştır. Kil parçacıkları, polimer matrisine ağırlıkça % 1-5 oranında eklendiğinde, hazırlanan filmlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde iyileşmeler meydana gelir. Polimere eklenen kil düşük miktarlarda olsa bile mekanik, gaz bariyeri ve optik özellikleri bakımından polimer matrisinde önemli iyileştirmeler sağlanmaktadır (Giannelis, 1996). Gıda ambalajlama uygulamaları içinde, en çok çalışılan nanokompozitlerin polimer/kil nanokompozitleri olduğunu söylemek mümkündür

(Mihindukulasuriya ve Lim, 2014). MMT, Cloisite Na, Cloisite 30B, Cloisite 20A, Cloisite 10A gıda ambalajında genel olarak çalışılan kil çeşitleridir (Othman, 2014). Montmorillonit (MMT) ve modifiye edilmiş montmorillonit (OMMT), geniş yüzey alanına, büyük en-boy oranına sahip olduğu için ve organik termoplastiklerle de uyumlu olduğu için paketlenme alanında ilgi çekmektedir (Golebiewski, Rozanski, Dzwonkowski ve Galeski, 2008). Gıda ambalajında kullanılan polimerlerin çoğu, polikaprolakton, polietilen gibi hidrofobik petrol bazlı polimerlerdir. Montmorillonit ise hidrofiliktir ve bu polimerlerle uyum sağlayabilmesi için iyon değiştirme reaksiyonları yoluyla organik katyonlarla kimyasal olarak modifiye edilmesi gerekir (Majeed ve diğerleri, 2013). Organik olarak modifiye edilmiş kil kullanılan filmlerde, gram pozitif bakterile karşı güçlü bir antimikrobiyal etki görülmüştür. Bu durum organik olarak modifiye edilmiş killerin dörtlü amonyum gruplarından kaynaklanmaktadır (Rhim, Hong, Park ve Ng, 2006). Killerin ambalaj malzemelerine dahil edilmesi ambalaj ürünlerine çeşitli avantajlar sunar. Bu avantajlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Silvestre ve diğerleri, 2011):

- Hafif ambalajlama nedeniyle nakliye-depolama-geri dönüşüm maliyetlerinde tasarruf sağlama,
- Sertlik özelliklerindeki iyileştirmeden dolayı kullanılan ham madde miktarında azalma,
- Bariyer özelliği kazandırmak için film oluşturma veya mekanik yüzey işlemesi gibi pahalı ikinci işlem gerektiren prosesleri ortadan kaldırma
- Nanokompozitlerin daha az karmaşık yapısından dolayı kolay geri dönüşüm,
- Nanokompozit oluşturduğu polimerin termal ve fiziksel özelliklerini modifiye ederek, makine döngü süresini azaltma (Silvestre ve diğerleri, 2011).

Gıda ambalajından beklenen özellikler;

- İşleme kolaylığı
- Kalıcı gazlara, neme ve düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklere daha etkili bariyer özellikleri;
- Yüksek kimyasal dayanım;
- Geçirgenlik;
- Bariyerin etkili olması için düşük bağıl nem bağımlılığı

- Geri dönüşüm, biyobozunurluk veya telafi edilebilirlik kolaylığı (Fabra, López-Rubio ve Lagaron, 2014)
- Yüksek termal dayanım

## **2.9. Ambalaj malzemelerine uygulanan testler**

Bu bölümde, ambalaj malzemelerine uygulanan karakterizasyon yöntemlerine yer verilmiştir.

### FT-IR/ATR yöntemi

Plastik ambalaj sektöründe, en geniş kullanım alanına sahip ve en uygun spektroskopik yöntem, infrared yöntemidir. Fonksiyonel grupları analiz ederek kompozit yapısının anlaşılmasını sağlar.

### X-ışını kırınımı (XRD) analizi

Her bir kristalin fazı, kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırar. Bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar.

Polimer-kil kompozitlerinde; kilin yapısı hakkında bilgi vermekte, katyon değiştirme işleminden önce ve sonra, tabakalar arası mesafe ölçülebilmektedir. Ayrıca dağıtılan kil parçacıklarından bazal yansımaların pozisyonu, şekli ve yoğunluğu izlenerek, kil kompozitinin (tabakalı veya ayrılmış tabakalı) yapısı tanımlanabilmektedir (Li ve diğerleri, 2017).

### Termogravimetrik analiz (TGA)

Ölçümler öncelikle malzemelerin bileşimini belirlemek ve termal stabilitelerini tahmin etmek için kullanılır. Bu teknik, ayrışma, oksidasyon veya dehidrasyon nedeniyle ağırlık kaybı veya kazancı gösteren malzemeleri karakterize edebilir (Sam, Nuradibah, Ismail, Noriman ve Ragunathan, 2014). Termogravimetrik analiz (TGA) ile bozulma sıcaklığının elde edilmesi mümkündür. TGA, bileşik numunelerde polimer bozunma sıcaklıkları,

kalıntı çözücü seviyeleri, emilen nem içeriği ve inorganik dolgu maddesi miktarını oluşturmak için yaygın olarak kullanılmaktadır.

#### Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Malzemenin morfolojik yapısını karakterize etmek amacıyla kullanılmaktadır (Sam ve diğerleri, 2014).

#### Sertlik

Malzemenin dayanımı ve aşınma davranışı hakkında bilgi sağladığı için özellikle kalite kontrolde yaygın olarak kullanılmaktadır.

#### Çekme-kopma testi

Germe-uzama davranışını belirlemek için filmler üzerinde çekme-kopma testi yapılmaktadır.

#### Kalınlık ölçümü

Ambalaj filmin hem mekanik hem de geçirgenlik özelliklerini etkilemektedir (Hosseini, Rezaei, Zandi ve Farahmandghavi, 2015).

#### Renk ölçümü

Ambalaj malzemelerinin tüketici tarafından kabul görmesi ve görsel olarak piyasaya hitap etmesi amacıyla yapılan bir testtir. Renk karşılaştırması örnek numune veya renk plakası ile yapılmaktadır.

#### Antimikrobiyal analiz

Gıdanın raf ömrünü korumak ve uzatmak amacıyla, gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı duyarlılığını tespit etmek amacıyla yapılmaktadır.





### 3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

#### 3.1. Kil Gıda Ambalajı Uygulamaları

Fasihnia ve arkadaşları, ekstrüzyon kalıplama yöntemi ile LDPE (düşük yoğunluklu polietilen) granülü ve modifiye edilmiş kilden oluşan nanokompozit film oluşturmuşlardır. Bu oluşturulan filmin gıda ambalajı için kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Kullanılan killer; Cloisite 15A, Cloisite 20A, ve Cloisite 30B modifiye edilmiş montmorillonitleridir. Organokilin PE matrisi ile uyumluluğunu sağlamak adına maleik anhidrit kullanılmıştır. Gelişmiş antibakteriyel etkiyi incelemek için kontrol grubu da dahil olmak üzere 17 adet numune hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin kristal yapısını belirlemek için XRD, hazırlanan film kesit morfolojisini incelemek için taramalı elektron mikroskopu (SEM), mekanik özelliklerini tespit etmek için ASTM D882 standardına uygun olarak çekme – kopma testi ve gram pozitif ve negatif bakterilere karşı davranışını incelemek amacıyla antimikrobiyal testler yapılmıştır. XRD analizinde bazal boşluklar sırasıyla; Cloisite 15A, 20A ve 30B'nin LDPE ile oluşturduğu filmlerde  $d=3,27$ ,  $2,40$  ve  $1,84$  bulunmuştur. LDPE ile % 6 Cloisite 20A ve Cloisite 30B içeren numunelerin XRD desenlerinde, belirgin keskin bir pik olmadığı fark edilmiştir. Bu durumu eriyik ekstrüzyon kayma gerilimi nedeniyle kilin silikat tabakalarının  $d$  değerinin artmasıyla açıklamışlardır ve Ayrılmış tabakalı (exfoliated) yapı oluşturmuşlardır. SEM analizi sonucunda Cloisite 20A matris içinde homojen dağıldığı ve düzgün-pürüzsüz bir yüzey elde edildiği görülmüştür. Cloisite 20A içeren filmler, Cloisite 20A'nın LDPE matrisi ile uyumlu ilişkisi nedeniyle üstün mekanik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. % 2 ve % 4 lük Cloisite 15A ve Cloisite 20A ile hazırlanan filmler *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı gözle görünür bir etkisi görülmemiştir. Tüm numuneler arasında, % 6 Cloisite 30B içeren film, *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı en yüksek antibakteriyel etkiyi göstermiştir (Fasihnia, Peighambardoust ve Peighambardoust, 2018).

Pires ve arkadaşları, biberiye esansiyel yağı (REO) veya zencefil esansiyel yağı (GEO) içeren iki farklı montmorillonit (MMT) (Cloisite®Na ve Cloisite®Ca ) ile güçlendirilmiş kitosan bazlı biyonanokompozitleri çözelti döküm yöntemi ile hazırlamışlar ve kümes hayvanı etinin ambalajlaması için kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Kitosana kil takviyesi, malzemenin bariyer özelliklerini geliştirmiştir. Saf kitosan ile karşılaştırıldığında, takviye nanokiller ile lipid oksidasyonu yarı yarıya düşerken,

mikrobiyolojik kirlenme de % 6–16 oranında azalmış, ancak esansiyel yağlar ile birlikte kullanılması oksidasyona karşı engeli arttırmış, fakat antimikrobiyal bariyer özelliğini geliştirmemiştir. Esansiyel yağlar test edilen seviyede (% 2 hacim/hacim) kitosan-MMT filmlerine eklendiğinde, taze kümes hayvanı etinin raf ömrünün uzamasına önemli bir katkıda bulunmadığı görülmüştür (Pires, de Souza ve Fernando, 2018).

Gutierrez ve arkadaşları tarafından nano-killer, yaban mersini ekstresi içeren ve içermeyen doğal ve modifiye edilmiş montmorillonitten hazırlanmıştır. X-ışını kırınım (XRD) desenleri, termogravimetrik (TGA) özellikleri, mikro yapı, nem içeriği, su aktivitesi, kızılötesi spektrumlar (FTIR), Raman spektrumları, renk parametreleri, pH değişikliklerine cevap ve antioksidan ve antimikrobiyal aktiviteleri üzerine karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Modifiye edici ajan olarak ise dörtlü amonyum tuzu kullanılmıştır. Doğal montmorillonit (NMnt), yaban mersini özütü eklenmiş doğal montmorillonit (NMntşBE), modifiye montmorillonit (MMnt) ve yaban mersini özütü eklenmiş modifiye montmorillonit (MMntşBE) olmak üzere 4 adet kil numunesi hazırlanmıştır. TGA analizinde killerin termal bozunmasının 3 adımda gerçekleştiği görülmüştür. 25 °C'den yaklaşık 150 °C'ye kadar olan ilk adımda fiziksel olarak adsorbe edilmiş su moleküllerinin kaybı; ikinci aşamada (150 °C ile 450 °C arasında) ara tabakalar arasında yavaş su kaybı, 3. aşamada ise killerin yapısal OH gruplarının dehidroksilasyonu meydana gelmiştir. Modifiye edilmiş kilin maksimum ayrışma sıcaklığının diğer killerden daha yüksek olduğu; yaban mersini özütü eklenmiş hem doğal hem modifiye edilmiş killerin ise daha düşük bir termal dayanıma sahip olduğu görülmüştür. Yaban mersini özütü eklenmiş modifiye montmorillonit (MMntşBE) kilinde daha büyük bir kütle kaybı görülmüştür. Nem analizi yapıldığında ise yaban mersini özütünün eklenmesi, kilin nem içeriğini arttırdığı dolayısıyla kilin ortamdaki suyun adsorpsiyonuna karşı duyarlılığını arttırdığını göstermiştir. FESEM (Alan emisyon taraması elektron mikroskobu) analizinde ise; doğal montmorillonit kilin modifiye edilmesiyle nano-kil partiküllerinin ortalama büyüklüğünün 20 - 37 µm den 40-57 µm arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç, XRD'de gözlemlenen ara tabakalar arasındaki mesafenin artışı desteklemektedir. Raman spektroskopisinde ise yaban mersini özütü içeren numunelerde; yaban mersini özütü floresan fenomeni ürettiğinden dolayı spektrumun tespiti sınırlanmış ve net bir bant gözlenememiştir (Gutiérrez, Ponce ve Alvarez, 2017).

Liu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada 18-amino stearik asit (I.24TL); metil, bis hidroksietil, oktadesil amonyum (I.34TCN); dimetil, di-hidrojenlenmiş tallow amonyum /siloksan (I.44PSS) ile modifiye edilmiş dört tip montmorillonit (MMT) ve doğal MMT (Na-MMT) içeren polivinil alkol (PVOH) bazlı nanokompozit filmleri çözelti döküm yöntemi ile hazırlamışlardır. Geçirgenlik, gerilme mukavemeti, kopma uzaması, suda çözünürlük, şişme oranı, su buharı geçirgenliği, antimikrobiyal aktivite gibi özellikler; farklı kil nanokompozit tipleri üzerinde değerlendirilmiştir. Optiksel özellikleri incelendiği zaman, nano-kil tipinden bağımsız olarak, polivinil alkol (PVOH) bazlı nanokompozit filmlerin görünür ışık bölgesinin (400-700 nm) geçirgenlik spektrumları, saf PVOH film kontrolünden önemli ölçüde düşük olduğu görülmüştür. Düşüş; nano-killer ve PVOH matrisi arasındaki farklı yakınlığa bağlanabilir. Hidrofilik olan Na-MMT, hidrofobik olan diğer nano-kil türlerine kıyasla geçirgenlikte en az azalmaya neden olmuştur. Bu durumun, nano-killer ve PVOH matrisi arasındaki farklı etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmüştür. Hidrofilik olan Na-MMT, hidrofilik olan PVOH ile uyumludur ve hidrofobik olan diğer nanokil türlerine kıyasla geçirgenlikte en küçük azalmaya neden olmuştur. XRD analizinde I.24TL, I.34TCN ve I.44PSS'nin kırınım pikleri sırasıyla  $2\theta = 5,11$ ,  $4,81$  ve  $3,54$  ( $d=1,73$ ,  $1,84$  ve  $2,50$  sırasıyla) bulunmuştur. Modifiye edildikten sonra nanokompozitin pikleri PVOH/I.24TL, PVOH/ I.34TCN ve PVOH/I.44PSS'nin sırasıyla  $2\theta = 4,81$ ,  $4,21$  ve  $3,39$  derece olarak bulunmuştur ve bazal boşluk ( $d=1,84$ ,  $2,10$  ve  $2,68$ ) artmıştır. Nanokompozit filmlerde modifiye MMT'nin bazal boşluklarında, saf organo-tabakalara kıyasla artış, polimer zincirlerinin kil tabakalarının içinde iç içe geçtiğini gösterir. Na-MMT'nin  $2\theta = 6,99$  dereceye gelen piki olmasına rağmen PVOH ile nanokompozit oluşturulduğunda bu pik görülememiştir. Bu durum; uygulanan kil miktarındaki silika tabakalarının ayrılmış tabakalı durumda birbirinden daha ayrı olmasından ve paralel istiflemenin olmasından kaynaklandığını düşünmüşlerdir. XRD ölçüm sonuçları, Na-MMT'nin hidrofilik PVOH polimer matrisi ile en iyi etkileşimi gösterdiğini göstermektedir. Hidrofilik olan PVOH, hidrofobik modifiye killer ile nanokompozit oluşturduğunda çekme dayanımı ve % uzaması azalmıştır. PVOH filmlerin su tutma kapasitesi, nanopartiküller ile birleştirildikten sonra azalmıştır. Saf PVOH filmi antibakteriyel etki göstermemiştir. Bis hidroksietil, oktadesil amonyum (I.34TCN) ile modifiye edilmiş film gram pozitif bakterilere karşı en yüksek antibakteriyel etkiyi göstermiştir (Liu ve diğerleri, 2014).

Kasirga ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada farklı miktarlarda asit ile muamele edilmiş MMTK-10 (% 0,5, 1, 2,5 ve 5) kili kullanarak, Kitosan (CS)/Montmorillonit-K10 (MMTK-10) kompozit filmleri çözelti döküm yöntemi ile üretmişlerdir. Hazırlanan malzemede kil miktarı arttıkça, oksijen geçirgenliği azalmıştır ve maksimum % 90 azalmaya ulaşmıştır. MMTK-10'un, CS filmlerinde dolambaçlı yol yarattığı ve oksijen geçirgenliğini azalttığını savunmuşlardır. Benzer şekilde, malzemenin su buharı geçirgenliği de kil eklenmesiyle azalmıştır. Gerilme dayanımı kil konsantrasyonu arttıkça doğru orantı göstermiş ve 19,95 MPa'dan, 34,82 MPa'ya kadar artış göstermiştir. % Uzama miktarı ise ters orantılı olarak kil miktarı arttıkça azalmıştır. Kil bir ısı bariyeri görevi gördüğünden, sistemin genel termal kararlılığı kil ilavesi ile artmıştır (Kasirga, Oral ve Caner, 2012).

### 3.2. PCL Gıda Ambalajı Uygulamaları

Khalid ve arkadaşları, Polikaprolakton (PCL), nişasta ve nar kabuklarını kullanarak antimikrobiyal ambalaj için kullanılacak film geliştirmişlerdir. Antimikrobiyal filmler ekstrüzyon tekniği kullanılarak üretilmiştir. Polikaprolaktona farklı oranlarda dolgu maddesi olarak nar kabuğu tozu ve nişasta eklenerek 15 adet numune film oluşturulmuştur. Hazırlanan malzemenin morfolojik ve yapısal özelliklerini belirlemek için ATR-FTIR ve SEM analizi, mekanik testler, polifenol salma testi ve antimikrobiyal testler uygulanmıştır. SEM analizi, matris ve dolgu maddesi arasındaki ara yüzü araştırmak ve nişasta granüllerinin ve nar kabuğu tozunun mikro yapısını incelemek için kullanılmıştır. Mısır nişastası ve nar kabuğu tozu her ne kadar birbirine benzese de, SEM analizi ile farklı parçacık boyutunda ve biçiminde olduğu görülmüştür. Nar kabuğu tozunun mısır nişastasının aksine, diğerleriyle beraber toplanmış halde ve düzensiz şekilde olduğu görülmüştür. Filmlerin şeffaflığı, PCL' ye her iki dolgu maddesinin eklenmesiyle azalmıştır. FTIR spektrumlarında C-H gerilme titreşimlerinden ( $2942$  ve  $2864\text{ cm}^{-1}$ ), C=O ( $1722\text{ cm}^{-1}$ ) ve C-O ( $1163\text{ cm}^{-1}$ ) bağlarından dolayı PCL ve nar kabuğu tozu arasındaki etkileşim olduğu görülmüştür. C=O ve C-O gerilim titreşimlerinden dolayı PCL ve nişasta arasında etkileşim olduğu görülmüştür. PCL'ye eklenen nar kabuğu tozu, PCL'nin 4 farklı dalga sayısının şiddetini etkilerken, nişasta ise sadece PCL'nin 2 farklı dalga sayısının şiddetini etkilemiştir. Nar kabuğu tozu, nişastaya kıyasla arayüz ve bağ olarak daha güçlü bağ oluşturduğunu göstermiştir. Antimikrobiyal etkileri incelendiği zaman ise *Staphylococcus aureus* bakterisine karşı, nişasta herhangi bir aktivite göstermemiştir. Nar

kabuğu tozu ise sadece yüksek konsantrasyonda bulunduğu durumda antimikrobiyal etki göstermiştir. Bu durumun nedeninin nar kabuğu tozunun, düşük konsantrasyonlarda film yapısına bağlanmış olabileceği düşünülmüştür. Nar kabuğu ile nişastanın ise düşük konsantrasyonlarda birlikte kullanıldığında, antimikrobiyal etki gösterdiği görülmüştür. Nişasta ilavesinin, PCL ve nar kabuğu tozu arasındaki sıkı etkileşimi azalttığı ve dolayısıyla PCL matrisinden nar kabuğu tozu partiküllerinin salınması için geçiş sağladığı varsayılmıştır. Gram negatif bakteriye karşı etkinliği kontrol edildiğinde ise, hiçbir inhibisyon bölgesi tespit edilmemiştir. PCL'ye nişasta veya nar kabuğu tozu eklenmesi ile sağlamlığın artırıldığı görülmüştür. Nar kabuğu tozunun, nişastaya göre PCL'nin sertliğini arttırmada daha etkili olduğu görülmüştür. Nişasta granülleri ise, nar kabuğu tozuna göre esnekliğe daha fazla katkıda bulunmuştur. Dolgu maddesi olarak nişasta ve nar kabuğu tozunun beraber ilavesi mekanik özellikte iyileşmeye neden olmuştur. SEM analizi sonucunda PCL-nar kabuğu tozu filminin yüksek mukavemeti ve sertliğinin nedeni; düzensiz şekil, keskin kenarlar ve nar kabuğu partiküllerin daha geniş yüzeye sahip olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. PCL ve nişasta arasındaki zayıf arayüz, nar kabuğu partiküllerinin matristen salınması için boşluklar şeklinde bir geçiş sağlamıştır (Khalid ve diğerleri, 2018).

Xie ve diğerleri, Titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) nanoparçacıklı filmleri; selüloz asetat (CA), polikaprolakton (PCL) ve polilaktik asit (PLA) gibi üç farklı biyobozunur polimer kullanarak çözelti döküm yöntemi ile hazırlamışlardır. Selüloz asetat içeren film, diğer filmlere göre yüksek şeffaflık, iyi fotokatalitik aktivite ve yüksek antimikrobiyal özellik göstermiştir. SEM analizinde, titanyum dioksit içeren PLA ve CA filmleri pürüzsüz bir yüzey oluştururken, PCL filmlerinde birikme ve gözenekli yapı oluşmuştur. Bu durum PCL' nin, diğer polimerlere göre zayıf uyumluluğunu göstermiştir (Xie ve Hung, 2018).

Mallakpour ve Nouruzi yaptıkları çalışmada sitrik asit (SA)-modifiye edilmiş çinko oksit ( $\text{ZnO}$ ) ve polikaprolaktondan (PCL) oluşan nanokompozit film çözelti döküm yöntemi ile üretilmiştir. Oluşan nanokompozitte, FT-IR, XRD, FE-SEM, TEM, TGA, UV cihazları ile farklı oranlarda  $\text{ZnO}$ -SA kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Sitrik asit (SA), çinko oksit ( $\text{ZnO}$ ) nanopartiküllerinin modifiyesi için kullanılmıştır. Modifiye edilmesi hem çözücünün içinde dağılmasını kolaylaştırmış, hem de hidrofobik olan PCL ile uyumunu arttırmıştır. XRD analizinde, modifikasyonun kristal fazı değiştirmedeği görülmüştür. Çinko oksit PCL ile birleştiğinde, PCL'nin termal kararlılığını azalttığını ve

bu durumda ZnO nanopartiküllerin, çevresindeki karbonların oksidatif ayrışmasını katalize edebildiğini göstermiştir. Çinko oksitin modifiye edilmesi ile bozunan kütle de artış gözlemlenmiştir. ZnO nanopartiküllerinin termal bozunması sırasındaki ilk ağırlık kaybının, SA yüzeyindeki fiziksel olarak adsorbe edilmiş sudan kaynaklandığı, ikinci ağırlık kaybının, modifiye edici maddenin bozunmasıyla ilişkili olduğu düşünülmüştür. Gerilme direnci 13,01 MPa'dan 24,28 MPa'ya kadar ZnO-SA nanopartikülün eklenmesiyle artış göstermiştir (% 87). Benzer şekilde elastisite modülü de ZnO-SA miktarı arttıkça artış göstermektedir (% 42). Zn-SA miktarı arttıkça, şeffaflığın azaldığı görülmüştür. İnorganik nanopartikülün absorpsiyonu artırarak, PCL spektrumunu değiştirdiği düşünülmüştür (Mallakpour ve Nouruzi, 2017).

### 3.3. PCL-Kil Gıda Ambalajı Uygulamaları

Nikolic ve arkadaşları, modifiye edilmemiş ve organo modifiye edilmiş sepiyolit katkılı PCL nanokompozitleri çözelti döküm yöntemi ile hazırlamışlardır. Modifikasyonun nanokil dağılımı üzerindeki etkilerini ve nanokompozitlerin özelliklerini incelemek için XRD, DSC, TG, SEM, TEM, optik mikroskop, eriyik reolojisi ve dinamik-mekanik analizler yapmışlardır. Silanla modifiye edilmiş, heksadesilamin (HDA) ile modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş olmak üzere 3 adet sepiyolit numunesi birbiri ile karşılaştırılmıştır. XRD analizinde kristal yapının, SEM görüntülerinde ise lifli yapının modifikasyondan etkilenmediği görülmüştür. Termogravimetrik analiz verileri ile modifikasyonda kullanılan grupların yaklaşık % 12'sinin (sepiyolit kütlesine dayanarak) dolgu maddesine dahil edildiği belirlenmiştir. PCL ile karşılaştırıldığında, hazırlanan tüm nanokompozitlerin daha yüksek bir erime sıcaklığına sahip olduğu görülmüştür. Erime sıcaklığındaki pozitif artış, modifiye edilmemiş sepiyolit durumunda en yüksek yükleme için ve modifiye edilmiş sepiyolit durumunda en düşük yükleme için en yüksek olmuştur. Doğal sepiyolit mevcudiyeti, PCL' nin termal kararlılığını azaltmıştır. Termal kararlılığın bozulma süresinin modifiye edilmiş sepiyolitler için daha uzun olduğu görülmüştür (Nikolic ve diğerleri, 2017).

Yahiaoui ve arkadaşları, PCL ve katyon değişim reaksiyonları ile oluşmuş iki modifiye edilmiş kil ile gıda ambalajında kullanılmak üzere nanokompozit yapı oluşturmuşlardır. Katyon değiştirme reaksiyonlarında, dörtlü amonyum yüzey aktif maddesi olarak heksadesil piridinyum klorür ve heksadesil trimetil amonyum klorür kullanılmıştır.

Termogravimetrik analizde, kil ilavesi ile saf PCL matrisine kıyasla termal kararlılığın biraz azaldığı görülmüştür. Kil dağılımını tespit etmek için kullanılan XRD analizinde, modifikasyon sonrasında kırınım pikinin düşük açılara kaydığı, dolayısıyla bazal mesafenin arttığı ve PCL zincirlerinin kil galerileri içerisinde birleştiği görülmüştür. İki yüzey aktif maddesi arasında hekzadesil trimetil amonyum klorürün bazal boşluğunun daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. PCL'de antimikrobiyal etki görülmezken, iki modifiye kil ilavesiyle hem gram pozitif hem de gram negatif bakterilere karşı inhibisyon bölgesi oluşmuştur. Kil eklenmesi ile su buharı geçirgenliği % 55- % 48 oranında düşmüş, malzeme sertliği artmıştır (Yahiaoui ve diğerleri, 2015).

Haq ve arkadaşları, nano-montmorillonit (Modifiye edilmiş MMT) ve hidroksiapatit (HA)'in polikaprolaktona (PCL) eklenerek mekanik özelliklerin gelişimini incelemişlerdir. Nano-MMT miktarı % 2-4 arasında değişirken, % 10 sabit HA miktarı kullanılarak, ekstrüzyon yöntemi ile nanokompozit sentezi yapılmıştır. Eğilme testi ISO 178, çekme testi ise ISO 527 standartı baz alınarak uygulanmıştır. HA, PCL karışımlarına eklendiğinde; HA partiküllerinin sertleştirici etki gösterdiği görülmüştür. MMT ve HA'nın eklenmesi ile PCL' nin mekanik özellikleri iyileştirilmiştir. Karışım bileşenleri arasındaki iyi etkileşim, sinerjik bir etkiye yol açan ve güçlenmeye katkıda bulunan bir faktördür (Haq, Haq, Saidin ve Mat, 2013).

### 3.4. Diğer Gıda Ambalajı Uygulamaları

Ali ve arkadaşları, antimikrobiyal madde olarak farklı konsantrasyonlardaki nar kabuğu tozunu nişasta bazlı filmler geliştirmek amacıyla kullanmışlardır ve çözelti döküm yöntemi ile nanokompozit yapı oluşturmuşlardır. Filmlerin mikroyapısı ve performansı taramalı elektron mikroskobu (SEM), optik mikroskop (OM), X-ışını difraksiyonu (XRD), dinamik mekanik analizör, çekme testi, düşme etkisi testi ve disk difüzyon testi kullanılarak incelenmiştir. Hem OM hem de SEM gözlemleri, nişasta ve nar kabuğu parçacıkları arasında oldukça iyi bir uyum göstermiştir. Nar kabuğu tozunun eklenmesi, nişasta matriksinin mekanik özelliklerini iyileştirmiştir. Gerilme dayanımı  $18,70 \pm 2,30$ 'dan  $24,32$  MPa'a kadar artış gösterirken, % uzama miktarı ise  $29,78 \pm 3,81$ 'den  $5,64 \pm 1,17$ 'e kadar azalış göstermiştir. Nişasta pik yoğunluğu, ilave nar kabuğu tozundan sonra artmış; dolayısıyla filmin kristalliğinin arttığını ve dolgu maddesi ile matris arasında iyi bir uyumluluk ve etkileşim olduğunu göstermiştir. Nar kabuğu tozunun hem gram pozitif, hem



de gram negatif bakterilere karşı inhibe edici özellikte olduğu görülmüştür (Ali ve diğerleri, 2019).

Priyadarshi ve arkadaşları, farklı konsantrasyonlarda kayısı çekirdeği esansiyel yağı ile birleştirilen kitosan filmleri, çözelti döküm yöntemi ile hazırlayarak; ilk kez gıda ambalajı için kullanmışlardır. Kitosan/Kayısı çekirdeği yağının farklı kütle/hacim oranlarında 5 numune hazırlanmış ve film karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Filmlerin nem içeriği ve su emmesi, kayısı çekirdeği yağı oranı artışı ile azalma göstermiştir. Kitosan filmlerde, eklenen yağ yüzdesi arttıkça, su buharı bariyer özelliklerinin düzeldiği görülmüştür. Su emme miktarı kayısı çekirdeği yağı içermeyen filme göre, her numune için yaklaşık % 25-% 40 azalmıştır. Opaklık miktarı ise esansiyel yağ miktarı arttıkça artmıştır. Esansiyel yağ miktarı arttıkça, gerilim kuvveti de artmıştır. Kayısı çekirdeği yağı miktarının artışı ile antioksidan özellik artmıştır. Filmlerin antimikrobiyal aktivitesi, *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*) gibi gram pozitif bakteriler üzerinde ve *Escherichia coli* (*E. coli*) gibi gram negatif bakteriler üzerinde incelenmiştir. Her iki bakteri türü içinde, kayısı çekirdeği yağı arttıkça inhibisyon oranı artmıştır. Bu durumun, kayısı çekirdeği içinde yer alan N-metil-2-pirolidon (NMP)'in varlığında gerçekleştiği düşünülmüştür (Priyadarshi, Kumar, Deeba, Kulshreshtha ve Negi, 2018).

Kavoosi ve arkadaşları, farklı oranlarda kekik yağı içeren jelatin filmleri, gıda ambalajı amacıyla hazırlamışlardır. Plastikleştirici olarak gliserol, çapraz bağlayıcı olarak ise glutaraldehit kullanmışlardır. Jelatin filme, kekik yağının ilave edilmesi, gerilme dayanımında düşüğe neden olurken, % uzamada artışa sebep olmuştur. Ayrıca suda çözünürlüğü ve su buharı geçişi artmış, su alımı ve şişme özelliklerinden azalış göstermiştir. Kekik yüklemesi içermeyen jelatin filminin antioksidan aktivitesi, % 5 kekik yağı yüklemesiyle  $0,12 \pm 0,03$ 'den  $7,22 \pm 0,80$  mg AAE/g film (film gramı başına miligram askorbik asit eş değeri (AAE))'lere kadar artış göstermiştir. Antimikrobiyal özelliği olmayan jelatin filmi, ilave edilen kekik yağı miktarı arttıkça inhibisyon etkisi göstermiştir (Kavoosi, Dadfar, Mohammadi Purfard ve Mehrabi, 2013).

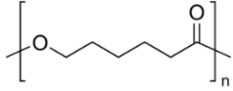
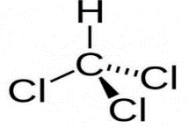
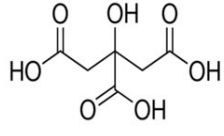
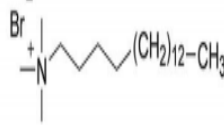
## 4. DENEYSEL YÖNTEM

### 4.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

#### 4.1.1. Kullanılan malzemeler

Deneyde kullanılan malzemeler ve tedarik edilen yerler, Çizelge 4.1.'de verilmiştir

Çizelge 4.1. Deneyde kullanılan malzemeler

| Adı                                         | Formülü                                                     | Yapısı                                                                               | Tedarik edilen yer |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Polikaprolakton<br>(PCL)                    | $(C_6H_{10}O_2)_n$<br>Yoğunluk=1,145<br>g/cm <sup>3</sup>   |    | Sigma-Aldrich      |
| Montmorillonit<br>(MMT K30)                 | $(Na, Ca)_{0,33} (Al, Mg)_2$<br>$(Si_4O_{10}) (OH)_2.nH_2O$ | Üç boyutlu yapı                                                                      | Sigma-Aldrich      |
| Kloroform                                   | $CHCl_3$<br>% 99-99,4                                       |  | Sigma-Aldrich      |
| Sitrik asit                                 | $C_6H_8O_7$                                                 |  | Sigma-Aldrich      |
| Setil-trimetil-<br>amonyum bromür<br>(CTAB) | $C_{19}H_{42}NBr$<br>$\geq 98$<br>MW=364,45 g/mol           |  | Merck              |

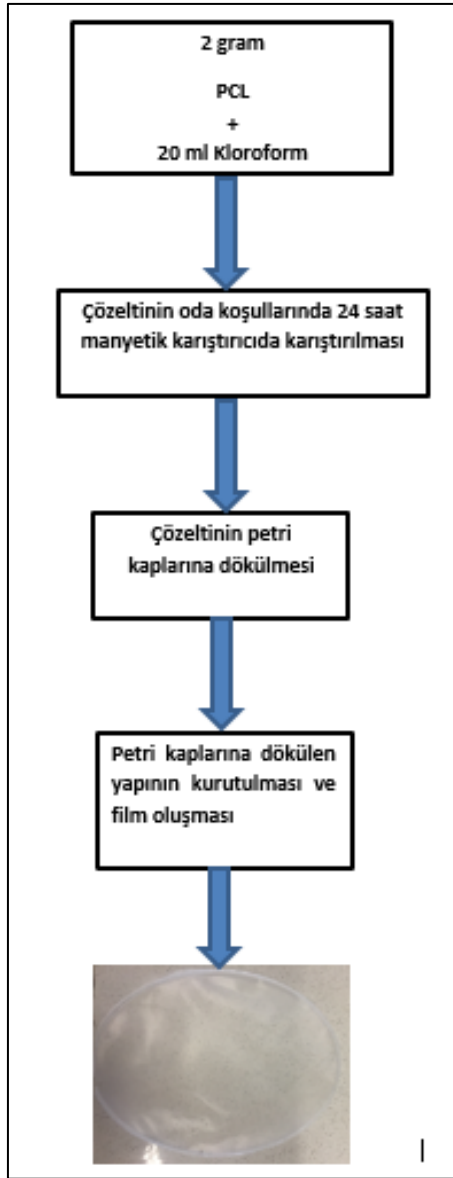
#### 4.1.2. Kullanılan cihazlar

- Hassas terazi
- Manyetik karıştırıcı
- Etüv
- Öğütücü (Retsch ZM 200)
- Santrifüj (Rotafix 32 A)
- İnkübatör (Nüve ES 500)
- Çekme-kopma test cihazı(GIBITRE)
- Sertlik ölçüm cihazı (GIBITRE)
- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi –ATR-FTIR (Jasco FT/IR-470)
- Termal Gravimetrik Analiz-TGA (HITACH STA 7200 Serisi)
- X Işını Kırınımı-XRD (Rigaku)
- Taramalı elektron mikroskobu (QUANTA 400F Field Emission SEM )
- Renk ölçüm cihazı (Konica Minolta marka CM-2600 D)
- Mikrometre (MITUTUYO 293-240)

#### 4.2. Kompozit Malzemenin Hazırlanması

##### 4.2.1. PCL filminin hazırlanması

Saf PCL içeren filmler, % 10 kütle/hacim (2 g / 20 ml) oranında PCL'nin kloroformda çözülmesiyle hazırlanmıştır. % 10 w/v oranında tartılan PCL ve kloroform kapalı bir kapta 24 saat süresince homojen bir karışım oluşturacak şekilde oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. 24 saatlik sürenin sonunda karışım, 14 cm petri kabına çözelti döküm yöntemiyle ince bir film oluşturacak şekilde dökülmüş ve oda sıcaklığında yavaşça kuruması beklenmiştir. PCL film hazırlanmasının şematik gösterimi Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. PCL filmin hazırlanması

#### 4.2.2. Kilin modifiye edilmesi

15g MMT, homojen bir dispersiyon elde etmek için 500 mL sıcak suda süspansiyon edilmiştir. Katyonik yüzey aktif maddesi olarak 6,2 g CTAB (setil trimetil amonyum bromür), 500 mL' lik damıtılmış su içinde çözdürülmüştür. İki çözelti birleştirilip, 60 °C'de manyetik karıştırıcı kullanılarak 6 saat karıştırılmıştır. Çözelti, 3000 rpm/dk'da 3 dakika boyunca Rotafix 32 marka santrifüj cihazı kullanılarak santrifüjlenmiştir. Aynı bir yerde ise 0,1 mol/L AgNO<sub>3</sub> çözeltisi hazırlanmıştır. Modifiye edilmiş MMT süspansiyonu, tekrar tekrar damıtılmış su kullanılarak yıkanmış ve süzöntü AgNO<sub>3</sub> çözeltisi ile titre edildiğinde çökelti görünmeyinceye kadar yıkamaya devam edilmiştir. Yıkama işleminden sonra

organo modifiye edilmiş kil filtre kağıdında süzölmüş ve 80 °C'de 12 saat boyunca etüvde kurutulmuştur.

#### 4.2.3. Kil katkılı PCL film hazırlanması

Kompozit malzeme çözelti döküm metodu kullanılarak, Bölüm 4.2.1'dekine benzer şekilde hazırlanmıştır. % 10 (w/v)'luk (2g/20 ml) PCL çözeltisine eklenen MMT miktarları % 0,5, 1 ve 3 w/v (0,1 g/20 ml, 0,2/20 ml, 0,6 g/20 ml ) olarak seçilmiştir. İlk olarak MMT/OMMT ve kloroform 2 saat manyetik karıştırıcının üzerinde karıştırılmıştır. 2 saat sonra ortama PCL eklenerek 24 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Oluşan malzeme 14 cm petri kabına ince bir film oluşturacak şekilde dökölmüş ve oda sıcaklığında yavaşça kuruması beklenmiştir (Şekil 4.3.) Bu malzeme içerdiği MMT cinsine (MMT/OMMT) ve miktarına bağılı olarak PCL/MMT olarak adlandırılmıştır. Detaylı adlandırma Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Limon kabuğı katkılı filmler için kullanılacak limon kabukları yerel pazardan temin edilmiştir. Temin edilen limonlar temizlenmiş ve yıkanmıştır. Yıkanan limonların sadece sarı kabukları alınacak şekilde soyulmuştur. Soyulan limon kabukları 8 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Retsch ZM 200 marka öğütücü cihaz ile (12000 dev/dk hız) öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elek altında kalan toz, kullanım için ışık ve nem geçirmez bir kaba alınmıştır. Şekil 4.2.'de limon kabuğunun soyulup, kurutulma ve toz aşamasına gelme aşamaları gösterilmiştir.

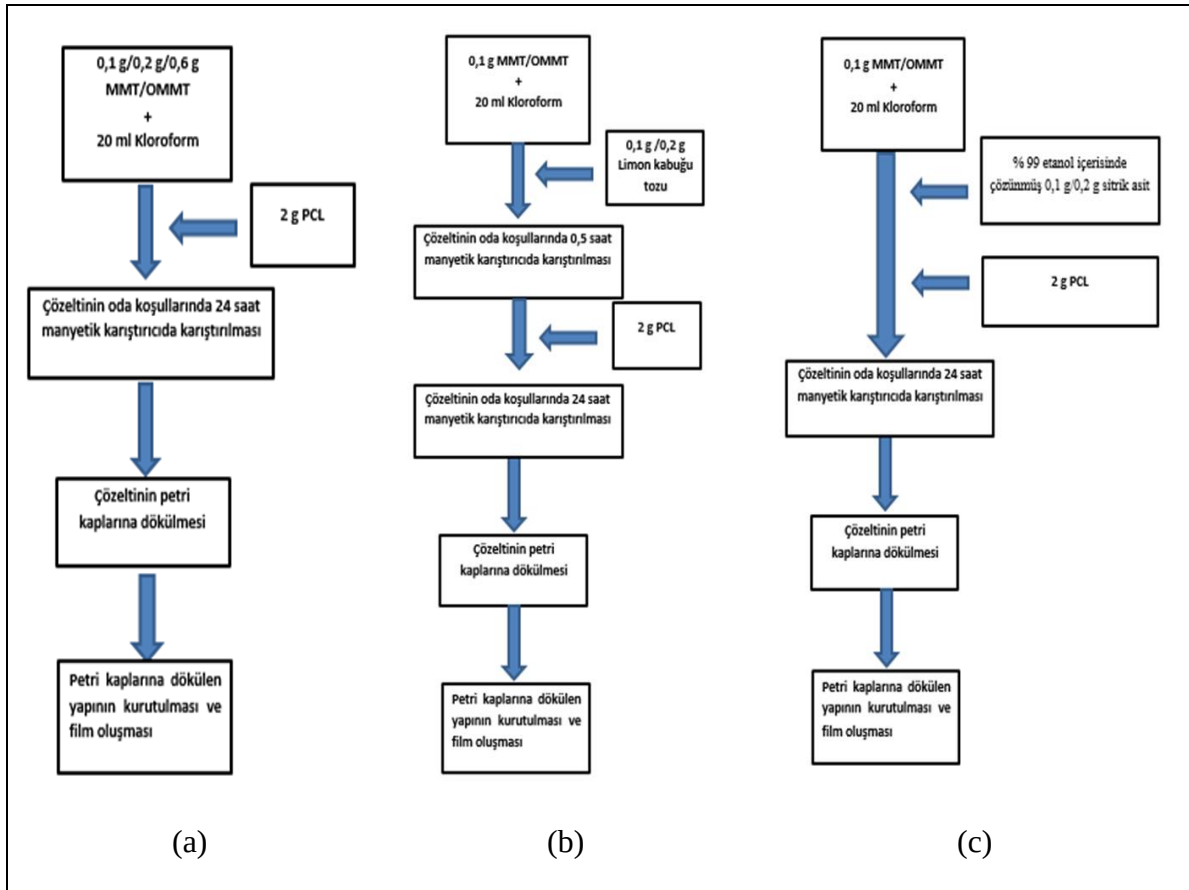


Şekil 4.2. Limon kabuklarının toz haline gelme aşamaları

Limon kabuğı tozu içeren filmler hazırlanırken, MMT/OMMT kloroform çözöcüsüne eklenerek 2 saat süre ile karışması beklenmiştir. Daha sonra bu ortama limon kabuğı tozu eklenerek homojen bir karışım oluşması için yarım saat boyunca manyetik karıştırıcıda

kariştırılmıştır. PCL son aşamada MMT/kloroform/limon kabuğu tozu içeren kariştıma yavaşça eklenmiş ve oluşan karişım 24 saat süreyle oda sıcaklığında kariştırılmıştır. Limon kabuğu, % 0,5 (0,1 g/20 ml) MMT/OMMT içeren malzemelere % 0,5 ve % 1 w/v (0,1 g/20 ml, 0,2 g/20 ml) oranında eklenmiştir.

Sitrik asit (SA) içeren filmlerin hazırlanmasında ise öncelikle % 99 etanol içerisinde çözünmüş olan sitrik asit karişımına, kloroform ve montmorillonit eklenmiş ve homojen bir karişım elde edilinceye kadar 2 saat boyunca kariştırılmıştır. Bu karişıma PCL yavaş yavaş eklenerek, 24 saat süreyle tüm malzemeler oda sıcaklığında manyetik kariştırıcıda kariştırılmıştır. Sitrik asit, % 0,5 (0,1 g/20 ml) MMT/OMMT içeren malzemelere % 0,5 ve % 1 w/v (0,1 g/20 ml, 0,2 g/20 ml) oranında eklenmiştir (şekil 4.3.).



şekil 4.3. (a) kil katkılı PCL film (b) kil ve limon kabuğu tozu katkılı PCL film (c) kil ve sitrik asit katkılı PCL film hazırlanışının şematik gösterimi

Çizelge 4.2. Hazırlanan film malzemeleri ve kısaltmaları

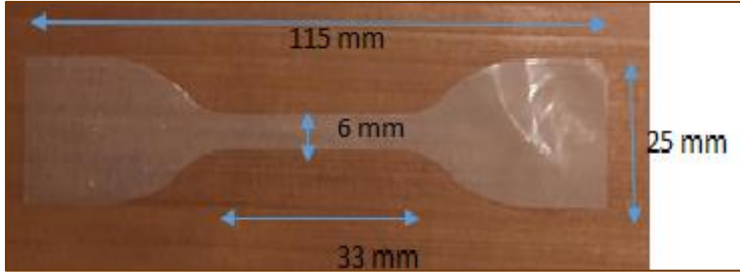
| Hazırlanan Filmler                                                  | Kısaltması          |
|---------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Saf Polikaprolakton (PCL)                                           | PCL                 |
| Montmorillonit                                                      | MMT                 |
| CTAB ile modifiye edilmiş MMT (Organo modifiye Montmorillonit )     | OMMT                |
| Limon kabuğu tozu                                                   | LK                  |
| Sitrik asit                                                         | SA                  |
| %10 PCL+%0,5 MMT                                                    | PCL/MMT 0,5         |
| %10 PCL+%1 MMT                                                      | PCL/MMT 1           |
| %10 PCL+%3 MMT                                                      | PCL/MMT 3           |
| %10 PCL+%0,5 Organo modifiye montmorillonit                         | PCL/OMMT 0,5        |
| %10 PCL+%1 Organo modifiye montmorillonit                           | PCL/OMMT 1          |
| %10 PCL+%3 Organo modifiye montmorillonit                           | PCL/OMMT 3          |
| %10 PCL+%0,5 MMT +% 0,5 Limon Kabuğu Tozu                           | PCL/MMT 0,5/LK 0,5  |
| %10 PCL+%0,5 MMT +% 1 Limon Kabuğu Tozu                             | PCL/MMT 0,5/LK 1    |
| %10 PCL+%0,5 Organo modifiye montmorillonit+% 0,5 Limon Kabuğu Tozu | PCL/OMMT 0,5/LK 0,5 |
| %10 PCL+%0,5 Organo modifiye montmorillonit +% 1 Limon Kabuğu Tozu  | PCL/OMMT 0,5/LK 1   |
| %10 PCL+%0,5 MMT +%0,5 Sitrik asit                                  | PCL/MMT 0,5/SA 0,5  |
| %10 PCL+%0,5 MMT +%1 Sitrik asit                                    | PCL/MMT 0,5/SA 1    |
| %10 PCL+%0,5 Organo modifiye montmorillonit +% 0,5 Sitrik asit      | PCL/OMMT 0,5/SA 0,5 |
| %10 PCL+%0,5 Organo modifiye montmorillonit +% 1 Sitrik asit        | PCL/OMMT 0,5/SA 1   |

### 4.3. Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

#### 4.3.1. Kompozit fillmlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi

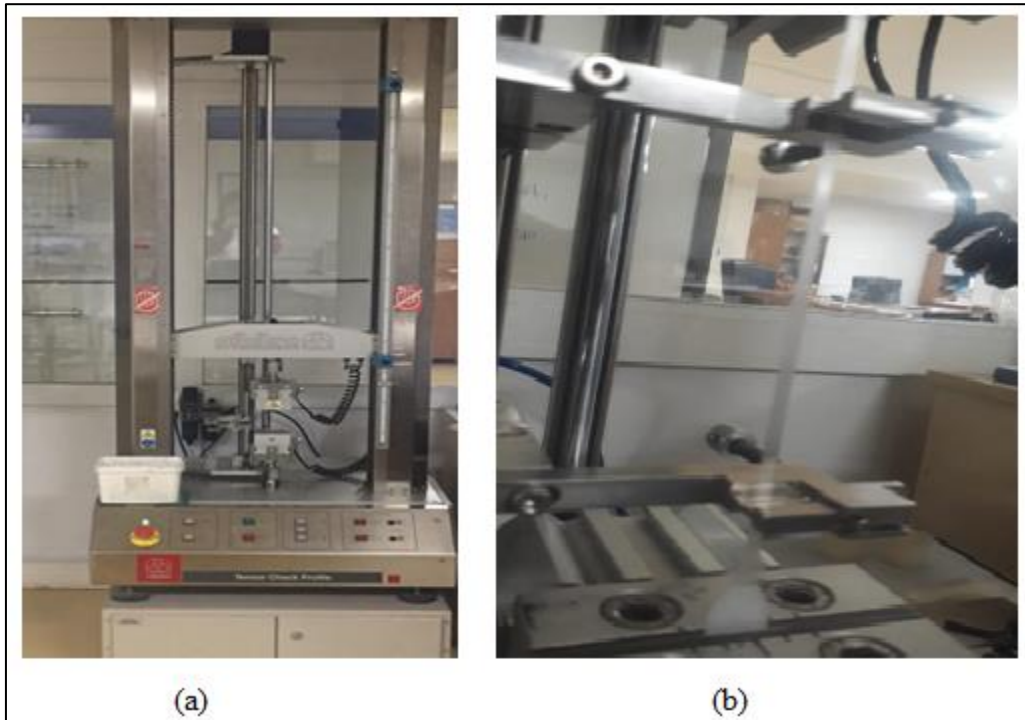
##### Çekme-kopma testi

Filmlerin çekme dayanımı (TS) ve kopma uzaması ( $\epsilon$ ) Gıbitre marka çekme-kopma test cihazı ile ölçülmüştür. Film örneklerine, plastiklerin çekme özellikleri için standart test yöntemi olan ASTM D-638 standardı uygulanmıştır. Standartta yer alan Tip 4'e göre, film örnekleri halter (kaşık) şeklinde kesilmiştir (Şekil 4.4.). İlk gösterge uzunluğu 20 mm ve çekme hızı 50 mm/dak olarak ayarlanmıştır.



Şekil 4.4. Çekme-kopma için kullanılacak olan ASTM D-638 standardına uygun, halter şeklinde kesilen film numunesi ölçüleri

Film numunesi; alt çenesi sabit, üst çenesi hareketli olan çekme cihazına gergin şekilde bağlanmış ve çekme işlemi başlatılmıştır. Bağlama sırasında numuneye uygulanan kuvvet, ön gerilme kuvvetidir. Verileri alacağımız bilgisayar programında bu ön gerilme kuvveti sıfırlanır. Daha sonra ise hareketli üst çene yardımıyla numuneye yukarı doğru kuvvet uygulanır. Bilgisayar programı sayesinde numuneye uygulanan maksimum kuvvet (çekme dayanımı) ve kopana kadar olan yüzde uzama ölçülür. Şekil 4.5.'de film çekme numunesi için kullanılan cihaz ve çekme anında kopmadan önceki son görüntüsü görülmektedir



Şekil 4.5. (a) GIBITRE çekme-kopma test cihazı, (b) kopmadan önceki son görüntüsü



### Sertlik ölçümü

Şekil 4.6.'de verilmiş olan GIBITRE marka sertlik cihazı ile IRHD (uluslararası kauçuk sertlik dereceleri) yöntemiyle ölçümler yapılmıştır. Ucunda yer alan iğnenin malzemeye batırılmasıyla, malzemenin deformasyona karşı gösterdiği direnci ölçülmektedir. Cihaz için minimum numune kalınlığı 2 mm olmak zorundadır. Daha yüksek dayanımda olan malzemenin, kendinden daha düşük dayanımda olan diğer malzeme üzerinden oluşturduğu deformasyon olarak hesaplanmaktadır. Sertlik sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu için, numunelerin aynı sıcaklıkta ölçülmesi önemlidir. Bu amaçla filmlerin sertlik değerleri oda sıcaklığında ölçülmüştür. Bir malzeme ne kadar sertse o malzeme o kadar zor işlenir.



Şekil 4.6. GIBITRE sertlik cihazı

### **4.3.2. Kompozit filmin yapısal özelliklerinin belirlenmesi**

#### Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (ATR-FTIR )

Filmlerin kimyasal yapı özelliklerini belirlemek amacıyla,  $0,4 \text{ cm}^{-1}$  çözünürlüğe sahip Jasco FT/IR-4700 cihazı (Şekil 4.7.) kullanılmıştır. Hazırlanan filmlerin spektrumları  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  aralığında ve % Geçirgenlik modu kullanılarak oda sıcaklığında alınmıştır. ATR aksesuarı sayesinde, filmlerden doğrudan ölçüm alınmıştır.



Şekil 4.7. Jasco FT/IR-4700 cihazı

### X ışını kırınımı (XRD)

Saf madde ve kompozitlerin XRD desenleri; Rigaku marka  $\text{CuK}\alpha$  içeren bir X-ışını kırınım cihazı kullanılarak, 36 kV ve 26mA’de  $2\theta$  2-60° aralığında kaydedilmiştir. Katmanlar arası aralığı, kompozit yapı oluşturmada önce ve sonra Bragg Yasası ile hesaplanmıştır. Bragg yasasında ( $\sin \theta = n\lambda / 2d$ ) “ $\lambda$ ” dalga boyunu, “d” katmanlar arasındaki mesafeyi ve “ $\theta$ ” ise kırınım açısını göstermektedir. Analizlerde, 1,5406 Å ( $\lambda$ ) olan  $\text{CuK}\alpha$  ışınlarının birinci mertebeden ( $n=1$ ) saçılma açıları ölçülerek XRD desenleri belirlenmiştir. Şekil 4.8.’de film örneğinin XRD cihazındaki analizi gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Rigaku XRD cihazında film numunesinin ölçümü

### Termal gravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz, belirlenen uygun bir atmosferde kontrollü bir hızla ısıtılan maddenin kütlesindeki değişimin çok hassas bir elektronik terazi ile ölçülmesi esasına dayanır. Filmin termal kararlılığını belirlemek için Şekil 4.9.'da gösterilen HITACH STA 7200 Serisi Eşzamanlı Termogravimetrik Analiz Cihazı kullanılmıştır. Saf PCL, MMT, OMMT ve kompozitlerin termal dayanımları, 30 ml/dk azot gazı hızında, 10°C/dk ısıtma hızı ile 30–600°C sıcaklık aralığında incelenmiştir.



Şekil 4.9. HITACH STA 7200 Serisi Eşzamanlı Termogravimetrik Analiz Cihazı

### Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

PCL matrisine farklı oranlarda MMT ve OMMT killerinin eklenmesi ile oluşan filmlerin kesit morfolojisini incelemek için SEM analizi yapılmıştır. Analiz için QUANTA 400F Field Emission SEM marka, 1,2 nm çözünürlüğe sahip taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Elektrik iletimini sağlamak ve elektron ışını tarafından yük birikmesini azaltmak için örnek yüzeyinde ince bir iletken malzeme olan altın tabakası ile kaplanmıştır.

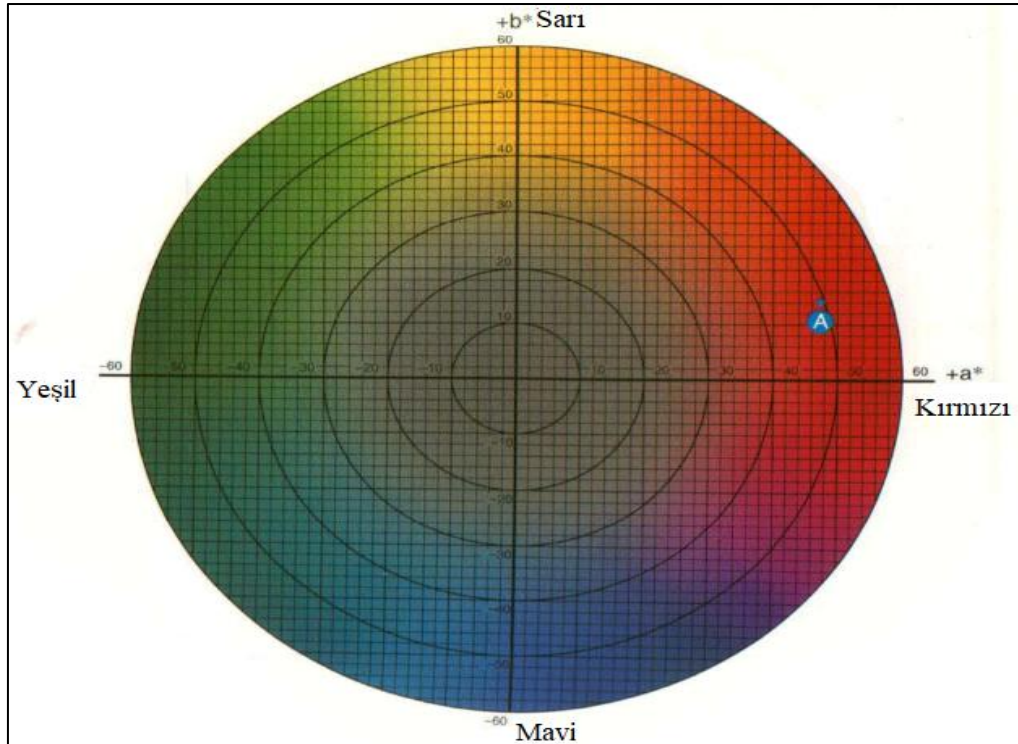
### 4.3.3. Kompozit filmin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

#### Kalınlık ölçümü

Filmlerin kalınlığını ölçmek için 0,001 mm hassasiyete sahip, kalibrasyonu yapılmış MITUTUYO 293-240 marka mikrometre kullanılmıştır. Her filmde, merkez ve kenarlarda dahil edilmek üzere 10 noktadan ölçüm alınmıştır. Hesaplamalar için, film kalınlığı olarak ortalama değer kullanılmıştır.

#### Renk ölçümü

Filmlerin renk ölçümü, Konico Minolta marka CM-2600 D model renk ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Cihazın kalibrasyonu için beyaz standart renkli bir plaka ( $L=99,42$ ;  $a=-0,11$ ;  $b=-0,07$ ) arka plan olarak kullanılmıştır. Filmler üzerinde 5 farklı konumda ölçüm alınmıştır. Filmlerin açıklık, yeşillik/kızarıklık ve mavilik/sarıklık gösteren  $L$ ,  $a$  ve  $b$  değerleri kaydedilmiştir. Filmlerin rengini belirlemek için bir CIELAB renk ölçer kullanılmıştır. Renk skalasında;  $L=0$  (siyah),  $L=100$  (beyaz) ve Şekil 4.10.'de görüldüğü üzere  $-a$  yeşillik,  $+a$  kırmızılık,  $-b$  mavilik,  $+b$  ise sarılığı ifade etmektedir.



Şekil 4.10. CIELAB  $a^*$ ,  $b^*$  renk diyagramı

#### 4.3.4. Kompozit filmlerin antimikrobiyal özelliklerinin belirlenmesi

Hazırlanan kompozit filmlerin antimikrobiyal etkisini belirlemek için, *Staphylococcus aureus* ve *Escheria coli* bakterileri kullanılmıştır. Gram pozitif *Staphylococcus aureus* 29213 ve gram negatif *Escheria coli* 35218 bakterileri Gazi Üniversitesi Biyoloji Bölümünden temin edilmiştir. Antimikrobiyal aktiviteyi belirlemek için agar difüzyon metodu kullanılmıştır. Antimikrobiyal özelliği belirlemek için bakteriler önce agar besiyerinde üretilmiştir. Agar ortamı 10 g/L pepton, 5 g/L NaCl, 5 g/L maya ekstraktı ve 12 g/L agardan oluşmaktadır. Hazırlanan agar çözeltisi, ısıtılarak çözündürülmüştür. Daha sonra ağzı kapalı bir erleninde sterilizatöre konulup, 121 °C de 30 dk süre ile steril edilmiştir. Agar çözeltileri steril koşullarda her bir petri kabına 20 ml olacak şekilde konulmuştur ve 24 saat oda koşullarında donması beklenmiştir. Aynı bir yerde ise daha önce petriye ekilip, buzdolabında korunan bakterilerden öze yardımı ile alınıp steril edilmiş saf suya Mc Farland 0,5 standartına göre konulmuştur. Mc Farland 0,5 standartına göre ayarlanmış mikroorganizmadan (*S. aureus* ve *E. coli*) 0,1 ml alınarak petrideki agar yüzeyine yayılmıştır. Numune filmler 1cm x 1 cm 'lik olarak kesilmiştir ve petrilere yerleştirilmiştir. Daha sonra bakterilerin üremesi için 37 °C'ye ayarlanmış inkübatörde 24 saat üremeye bırakılmıştır. 24 saat sonra malzemelerin etrafında oluşan bölgeler cetvelle ölçülmüş ve kaydedilmiştir.

#### 4.3.5. Pratik paketlenme yöntemiyle antifungal aktivitenin görsel olarak incelenmesi

Filmlerin ambalajlama verimi, ekmek dilimleri kullanılarak incelenmiştir. 2 cm x 2 cm boyutlarında ekmek dilimleri kesilmiştir ve kesilen ekmekler PCL ve kompozitlerinden oluşan 7 film numunesinin içine konularak, ısıtılı gıda ambalajı yapıştırma makinası kullanılarak paketlenmiştir. Bu şekilde hazırlanan ekmek paketleri oda sıcaklığında tutulmuştur. Belirli zaman aralıklarında ekmek dilimlerinde gözle görülebilir herhangi bir değişiklik veya mantar gelişimi olup olmadığı takip edilmiştir.

## 5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Kompozit Filmin Mekanik Özellikleri

#### 5.1.1. Çekme-kopma testleri

Mekanik özellikler, filmin yiyeceklerin bütünlüğünü ve stabilitesini depolama, taşıma ve dağıtım sırasında koruma yeteneğini yansıtır. Filmlerin mekanik özelliklerini incelemek, ürün performansını ve tüketici kabulünü etkilemekte olduğu için önemlidir.(Ahmed ve Ikram, 2016) Filmin mekanik mukavemeti, çekme dayanımı olarak tarif edilir ve kırılğan filmler, kopma uzama yüzdesinde bir azalma ile karakterize edilir(Kasirga ve diğerleri, 2012). Bu çalışmada hazırlanan kompozit filmlerin çekme kopma testinden elde edilen % uzama ve gerilme dayanımı değerleri Çizelge 5.1.'de verilmiştir. PCL büyük deformasyonlara dayanabilen esnek bir polimerdir. Saf PCL filminin gerilme dayanımı (TS) ve % uzama ( $\epsilon$ ) değerleri sırasıyla  $14,14 \pm 1,2$  MPa ve  $\% 479,05 \pm 12,99$  olarak ölçülmüştür. PCL'ye MMT ve OMMT killerinin eklenmesi, kopma anındaki % uzama miktarlarını azaltmıştır. PCL' ye % 0,5 oranında MMT/OMMT eklendiğinde % uzama değerleri  $\% 417,81 \pm 9,32$  ve  $\% 407,11 \pm 11,9$ 'ya düşmüştür. PCL'ye eklenen MMT/OMMT miktarı % 0,5'ten % 3'e artırıldığında % uzama değerleri azalmaya devam etmektedir. MMT miktarı % 0,5, % 1 ve % 3 olduğunda kopma anındaki uzama yüzdesi, yaklaşık % 13, % 25 ve % 32 oranlarında azalmıştır.

Kasirga ve arkadaşları, % uzamadaki azalmanın, kil tabakaları varlığında polimer zincirlerinin hareketliliğinin kısıtlanmasının bir sonucu olduğunun bildirmişlerdir(Kasirga ve diğerleri, 2012). Hadj-Hamou ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, PCL-modifiye kil kompozit malzemesinin, saf PCL malzemesine göre yaklaşık 12% azalmayı, tabakalı kompozit oluşumuna engel olan topaklaşmaya bağlı olduğunu ve bu şekilde PCL matrisinin kırılğan bir yapı oluşturduğunu bildirmişlerdir(Hadj-Hamou ve diğerleri, 2017). Avazverdi ve arkadaşları PE-kil kompozit yapısında, kil ilavesi ile meydana gelen kopma sırasında % uzamadaki azalma kompozit kırılğanlığındaki artış sebebiyledir. Bu durumun nano-kil-levhalarının ve taktoitlerin engelleyici etkisinden kaynaklandığını bildirmişlerdir (Avazverdi, Vandalvand, Javadinia ve Shakeri, 2016).

Saf PCL'ye OMMT ilavesi yapıldığında malzemenin gerilme dayanımında artış gözlemlenmiştir. PCL' ye % 0,5, % 1 ve % 3 oranında OMMT eklendiğinde, gerilme dayanımı (TS) saf PCL filmine oranla; sırasıyla yaklaşık % 15, % 30 ve % 65 artış göstermiştir. MMT kili ilavesinde ise gerilme dayanımında artış, sadece %3 MMT ilavesinde görülmüştür. MMT oranı % 3'den daha düşük olduğunda ise malzemenin saf PCL filminden daha düşük gerilme dayanımına sahip olduğu görülmüştür. PCL'ye % 0,5 oranında MMT ilave edildiğinde, gerilme dayanımı ( $9,30 \pm 1,7$ ) düşmüştür. MMT oranı arttıkça filmlerin gerilme dayanımının arttığı gözlemlenmiştir. Eng ve arkadaşları yaptıkları çalışmada polimer matris içine az miktarda kil eklendiğinde, kilin arayüzeye yerleştiğini ve arayüz yapışmasının arttığını, böylece kompozitler içinde gerilme transferini geliştiren ve daha sonra gerilme mukavemeti artışına neden olan moleküler seviyede bir uyumluluk sağlandığını bildirmişlerdir. Bununla birlikte, kil içeriğinin daha da arttırılması ile fazla kil, matris içinde dağılmış ve bu durum homojenlikte azalmaya ve gerilme mukavemetini azaltan kümeleşmeye neden olduğunu savunmuşlardır (Eng ve diğerleri, 2013). Benzer sonuç Xu ve arkadaşları tarafından Kitosan/Na-MMT kompozitinin çekme kopma testinde elde edilmiştir. Bu durumda kitosan matrisinde zayıf dağılıp, kümeleşme gerçekleştirdiğinden dolayı gerilme dayanımında iyileşme sağlanmadığını öne sürmüşlerdir (Xu, Ren ve Hanna, 2006).

Çizelge 5.1. Farklı konsantrasyonlardaki kompozit filmlerin gerilme dayanımı (T) ve kopma anındaki % uzama değerleri ( $\epsilon$ )

| Film          | % Uzama ( $\epsilon$ ) | Gerilme Dayanımı (T) (MPa) |
|---------------|------------------------|----------------------------|
| PCL           | $479,05 \pm 12,99$     | $14,14 \pm 1,2$            |
| PCL/ MMT 0,5  | $417,81 \pm 9,32$      | $9,30 \pm 1,7$             |
| PCL/ MMT 1    | $360,16 \pm 10,04$     | $13,88 \pm 1,32$           |
| PCL/ MMT3     | $328,78 \pm 6,7$       | $14,87 \pm 2,32$           |
| PCL/ OMMT 0,5 | $407,11 \pm 11,9$      | $14,42 \pm 3,01$           |
| PCL/ OMMT 1   | $359,13 \pm 33,5$      | $18,54 \pm 1,3$            |
| PCL/OMMT3     | $158,10 \pm 12,09$     | $24,42 \pm 0,88$           |

### 5.1.2. Sertlik ölçümü

MMT ve OMMT katkılı filmlerin sertlikleri GIBITRE marka sertlik cihazı ile, IRHD yöntemiyle ölçülmüştür. Saf PCL ile hazırlanan filmlerin sertlik değeri 72,41 olarak ölçülmüştür. PCL'ye MMT/OMMT ilavesi ile kompozit filmlerin sertliğinde artış

olmuştur. Diğer yandan artan MMT/OMMT miktarı ile sertlik değeri doğru orantılı olarak artmıştır (Çizelge 5.2.).

Bir polimer matrisine bir dolgu maddesinin eklenmesinin genellikle gözlenen etkisi, gevrekleşme (kırılganlık) ile birlikte artan sertliktir (M. Nikolic, Djordjevic, Rogan, ve Donlagić, 2015).

Çizelge 5.2. Farklı konsantrasyonlardaki kompozit filmlerin IRHD olarak sertlik değerleri

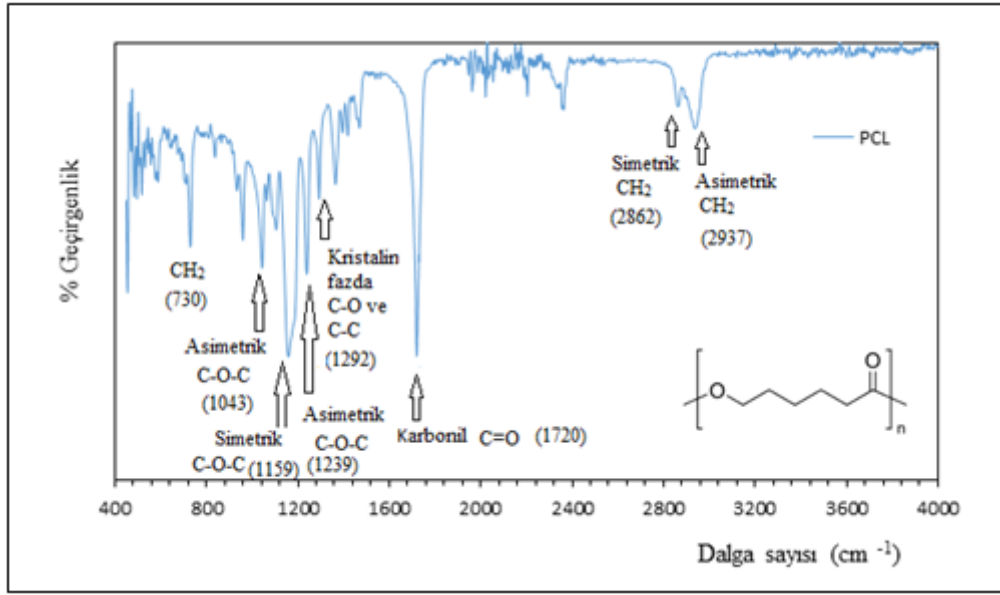
| Film          | Sertlik (IRHD) |
|---------------|----------------|
| PCL           | 72,41          |
| PCL/ MMT 0,5  | 86,65          |
| PCL/ MMT 1    | 87,40          |
| PCL/ MMT3     | 87,72          |
| PCL/ OMMT 0,5 | 85,12          |
| PCL/ OMMT 1   | 85,32          |
| PCL/OMMT3     | 86,92          |

## 5.2. Kompozit Filmin Yapısal Özellikleri

### 5.2.1. FT-IR spektroskopisi analiz sonuçları

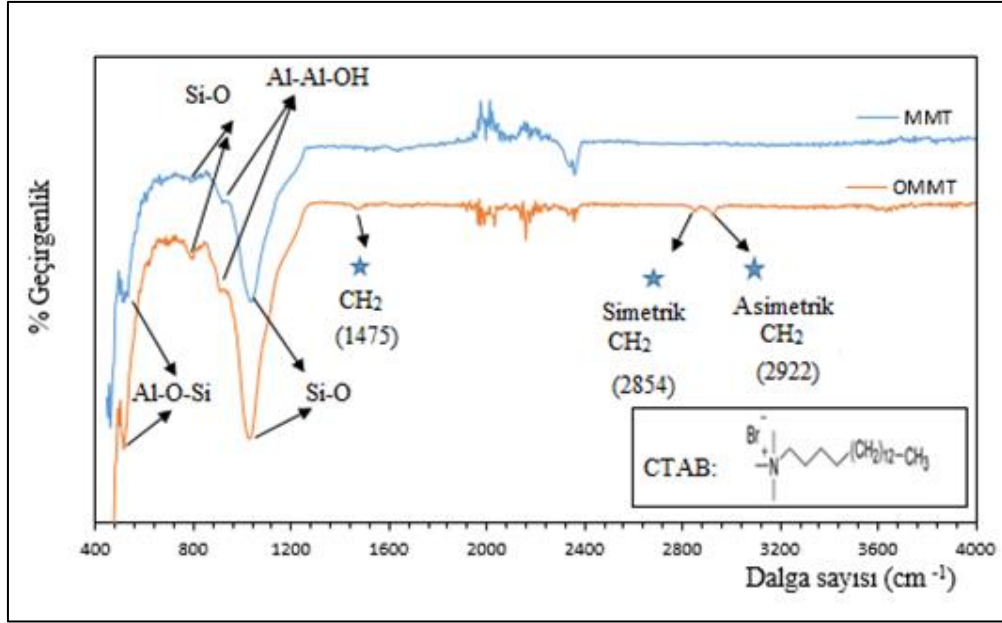
Bu çalışmada kompozit filmlerin yapısal incelenmesi için ATR-FTIR analizi yapılmıştır. Saf PCL' ye ait ATR-FTIR spektrumları 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında incelenmiştir (Şekil 5.1.). PCL'nin FTIR spektrumunda 1720  $\text{cm}^{-1}$ 'deki şiddetli pik karbonil grubunun gerilmesini ( $\text{C}=\text{O}$ ) göstermektedir. Diğer önemli pikler ise; 2937  $\text{cm}^{-1}$  (asimetrik  $\text{CH}_2$  gerilmesi), 2863  $\text{cm}^{-1}$  (simetrik  $\text{CH}_2$  gerilmesi), 1292  $\text{cm}^{-1}$  (kristalin fazda görülen C-O ve C-C bağları), 1239  $\text{cm}^{-1}$  ve 1043  $\text{cm}^{-1}$  (asimetrik C-O-C bağları), 1159  $\text{cm}^{-1}$  (simetrik C-O-C bağları), 730  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  bant titreşimi) dalga sayısı değerlerinde görülmüştür (Elzein, Nasser-Eddine, Delaite, Bistac ve Dumas, 2004).





Şekil 5.1. Saf PCL' ye ait ATR-FTIR spektrumu

Şekil 5.2. saf MMT ve CTAB-modifiye OMMT'ye ait ATR-FTIR spektrumunu göstermektedir. Spektrumda, MMT ye ait pikler  $520 \text{ cm}^{-1}$  (Al-O-Si deformasyonu),  $791 \text{ cm}^{-1}$  (Si-O gerilme),  $921 \text{ cm}^{-1}$  (Al-Al-OH gruplarının deformasyonu),  $1035 \text{ cm}^{-1}$  (Si-O düzlemsel gerilme ) dalga sayılarında görülmüştür (Lin ve diğerleri, 2017). OMMT ye ait spektrumda ise saf MMT' ye ait karakteristik piklere ilaveten, organik katyon değiştirici CTAB ile modifikasyondan kaynaklanan,  $1475 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  eğilmesi),  $2922 \text{ cm}^{-1}$  (asimetrik  $\text{CH}_2$  gerilmeleri) ve  $2854 \text{ cm}^{-1}$  (simetrik  $\text{CH}_2$  gerilmeleri) dalga sayılarında yeni pikler görülmüştür (Deka ve Maji, 2011).



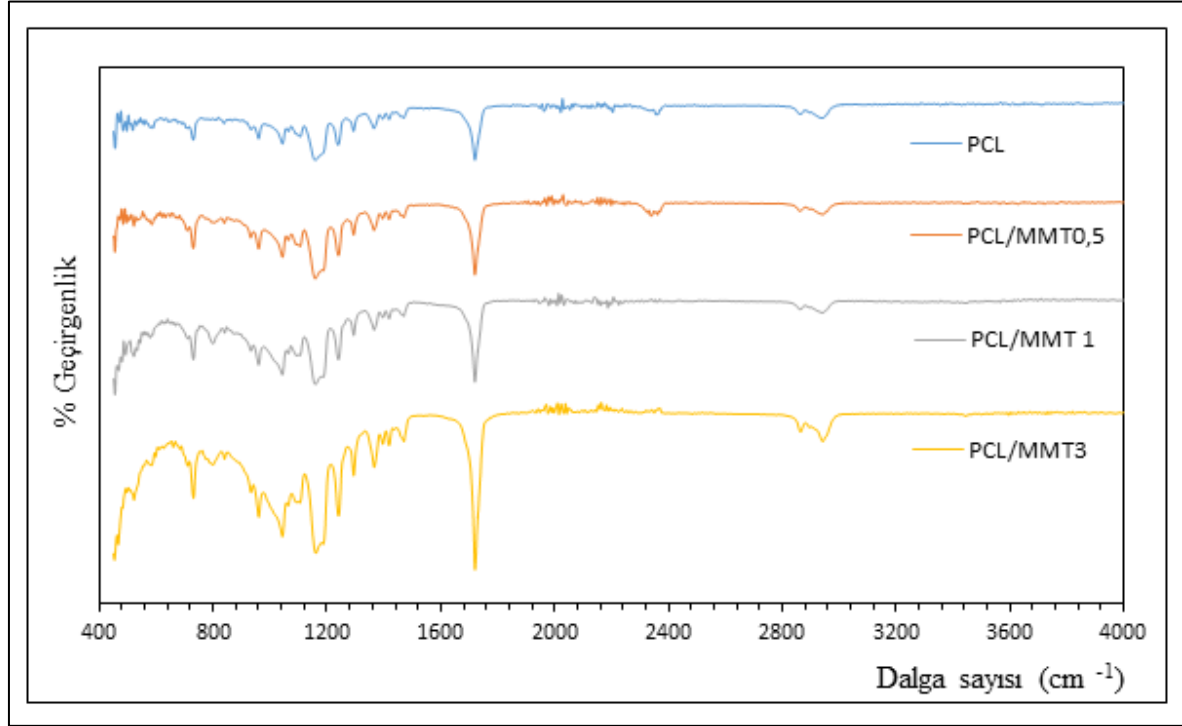
Şekil 5.2. Saf MMT ve OMMT' ye ait ATR-FTIR spektrumu

Çizelge 5.3. Saf PCL, Saf MMT ve Saf OMMT' ye ait ATR-FTIR spektrum değerleri

| İşaretleme                                 | Dalga Sayıları (cm <sup>-1</sup> ) (Deneysel Sonuçlar) |      |      |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------|------|
|                                            | PCL                                                    | MMT  | OMMT |
| Asimetrik CH <sub>2</sub> gerilmesi        | 2937                                                   | -    | 2922 |
| Simetrik CH <sub>2</sub> gerilmesi         | 2862                                                   | -    | 2854 |
| C=O karbonil gerilmesi                     | 1720                                                   | -    | -    |
| CH <sub>2</sub> eğilmesi                   | -                                                      | -    | 1475 |
| Kristalin fazda görülen C-O ve C-C bağları | 1292                                                   | -    | -    |
| Asimetrik C-O-C bağları                    | 1239                                                   | -    | -    |
| Simetrik C-O-C gerilmesi                   | 1159                                                   | -    | -    |
| Asimetrik C-O-C                            | 1043                                                   | -    | -    |
| Si-O düzlemsel gerilme                     | -                                                      | 1035 | 1031 |
| Al-Al-OH gruplarının deformasyonu          | -                                                      | 921  | 916  |
| Si-O gerilme                               | -                                                      | 791  | 795  |
| CH <sub>2</sub> bant titreşimi             | 730                                                    | -    | -    |
| Al-O-Si deformasyonu                       | -                                                      | 520  | 519  |

PCL'nin farklı oranlardaki MMT ile oluşturduğu kompozitlerin 4000-400 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı arasındaki ATR-FTIR spektrumları Şekil 5.3.'de gösterilmiştir. PCL/MMT kompozit yapılarında, saf PCL ye ait tüm karakteristik pikler görülmüştür. Bu spektrumlarda 1043 cm<sup>-1</sup> de asimetrik C-O-C piki ile 1044 cm<sup>-1</sup>'de bulunan Si-O gerilme piki ile çakışmasından dolayı, şiddetinde bir artış görülmüştür. Ayrıca kil miktarı artışı ile C-O-C pikinin şiddetinde artış olmuştur. MMT'ye ait, 520 cm<sup>-1</sup> (Al-O-Si deformasyonu), 791 cm<sup>-1</sup>

(Si-O gerilmesi),  $921\text{ cm}^{-1}$  (Al-Al-OH gruplarının deformasyonu) ve  $1035\text{ cm}^{-1}$  (Si-O düzlemsel gerilme) dalga sayılarında görülen piklerin şiddetinde, kompozit yapıdaki kil miktarı arttıkça artış gözlemlenmiştir (Çizelge 5.4.).

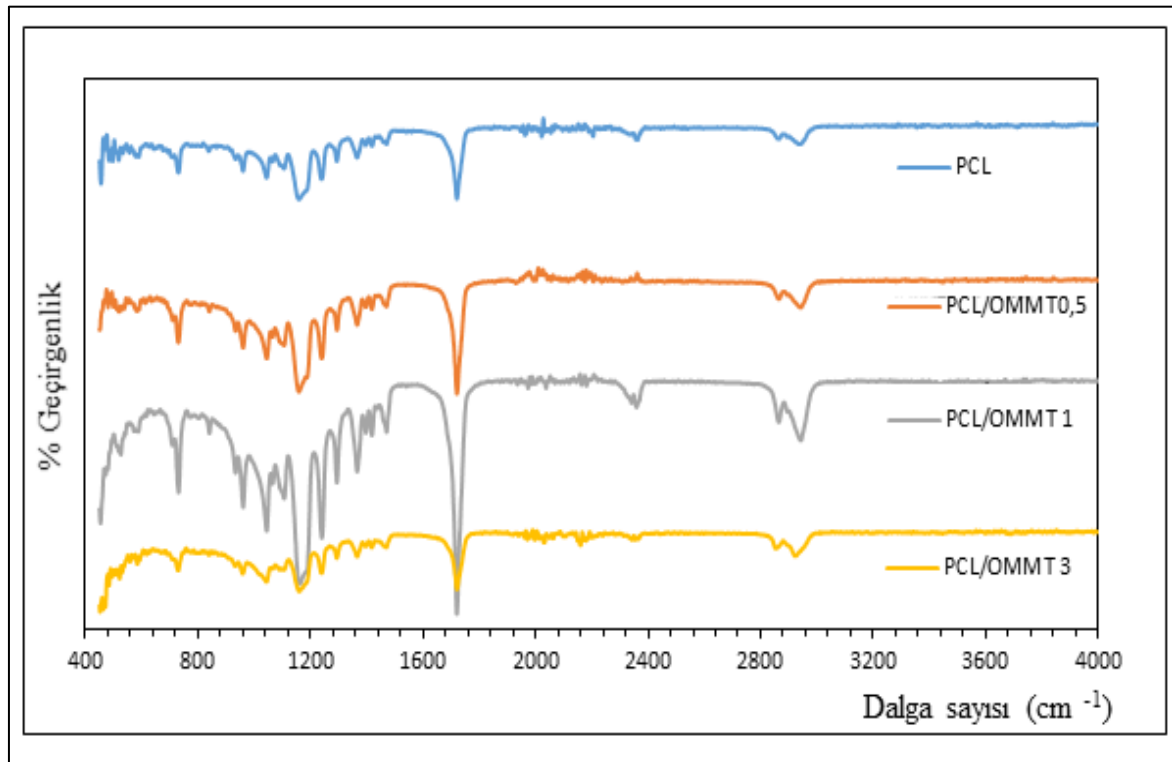


Şekil 5.3. Saf PCL ve PCL/MMT kompozit filmlerine ait ATR-FTIR spektrumu

Çizelge 5.4. Saf PCL ve MMT ilave edilmiş kompozitlerine ait ATR-FTIR spektrum değerleri

| İşaretleme                                                        | Dalga Sayıları ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Deneysel Sonuçlar) |                 |               |               |
|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------|---------------|---------------|
|                                                                   | PCL                                                     | PCL/<br>MMT 0,5 | PCL/<br>MMT 1 | PCL/<br>MMT 3 |
| Asimetrik $\text{CH}_2$ gerilmesi                                 | 2937                                                    | 2943            | 2941          | 2943          |
| Simetrik $\text{CH}_2$ gerilmesi                                  | 2862                                                    | 2866            | 2864          | 2865          |
| C=O karbonil gerilme (amorf faza ait karbonil grubunun gerilmesi) | 1720                                                    | 1719            | 1719          | 1720          |
| Kristalin fazda görülen C-O ve C-C bağları                        | 1292                                                    | 1293            | 1294          | 1294          |
| Asimetrik C-O-C bağları                                           | 1239                                                    | 1239            | 1240          | 1240          |
| Simetrik C-O-C bağları                                            | 1159                                                    | 1159            | 1158          | 1161          |
| Si-O gerilmesi                                                    | -                                                       | 1043            | 1043          | 1043          |
| Asimetrik C-O-C                                                   | 1043                                                    |                 |               |               |
| Al-Al-OH gruplarının deformasyonu                                 | -                                                       | 930             | 932           | 932           |
| Si-O gerilmesi                                                    | -                                                       | 802             | 799           | 799           |
| $\text{CH}_2$ bant titreşimi                                      | 730                                                     | 732             | 730           | 730           |
| Al-O-Si deformasyonu                                              | -                                                       | 521             | 521           | 522           |

Şekil 5.4.'de verilmiş olan PCL/OMMT kompozit yapılarına ait ATR-FTIR spektrumlarında, PCL ye ait karakteristik piklerin yanı sıra, PCL/MMT kompozitlerinde olduğu gibi,  $1043\text{ cm}^{-1}$  deki asimetrik C-O-C piki ile  $1044\text{ cm}^{-1}$  de bulunan Si-O gerilme piki çakışmıştır ve şiddetinde bir artış görülmüştür. PCL ye ait olan asimetrik  $\text{CH}_2$  ( $2937\text{ cm}^{-1}$ ) ve simetrik  $\text{CH}_2$  ( $2862\text{ cm}^{-1}$ ) pikleri ile organo modifiye edilen OMMT'ye ait pikler kesiştiği için bu dalga sayısına karşılık gelen piklerin şiddetinde artış görülmüştür. PCL/MMT ve PCL/OMMT kompozit filmlerine ait FTIR spektrumlarında, saf PCL ve saf MMT/OMMT'ye ait karakteristik pikler görülmektedir.



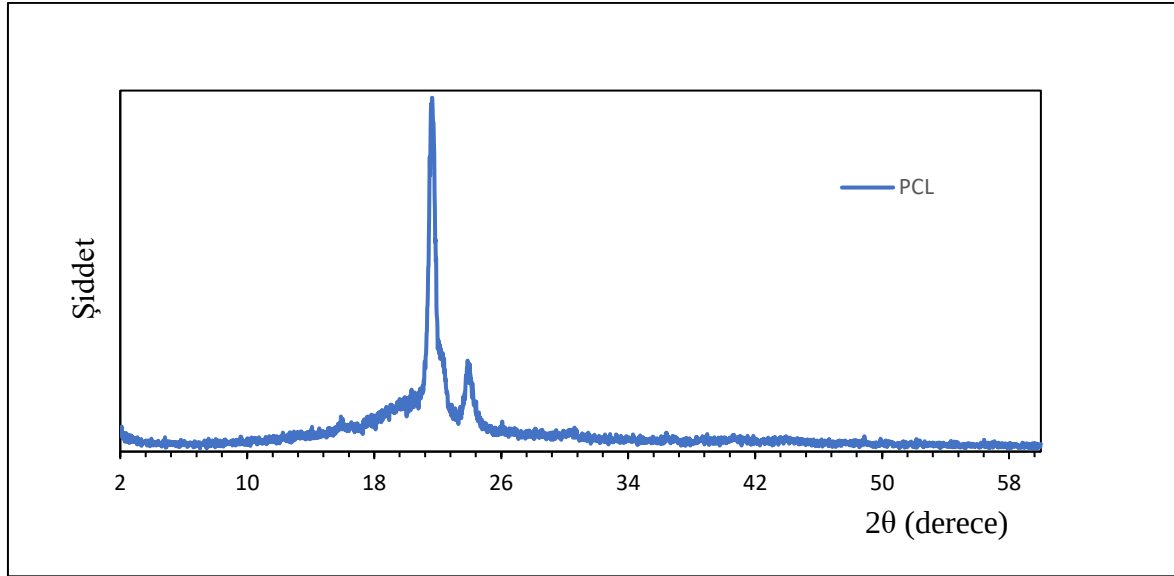
Şekil 5.4. Saf PCL ve PCL/OMMT kompozit filmlerine ait ATR-FTIR spektrumu

Çizelge 5.5. Saf PCL ve OMMT ilave edilmiş kompozitlerine ait ATR-FTIR spektrum değerleri

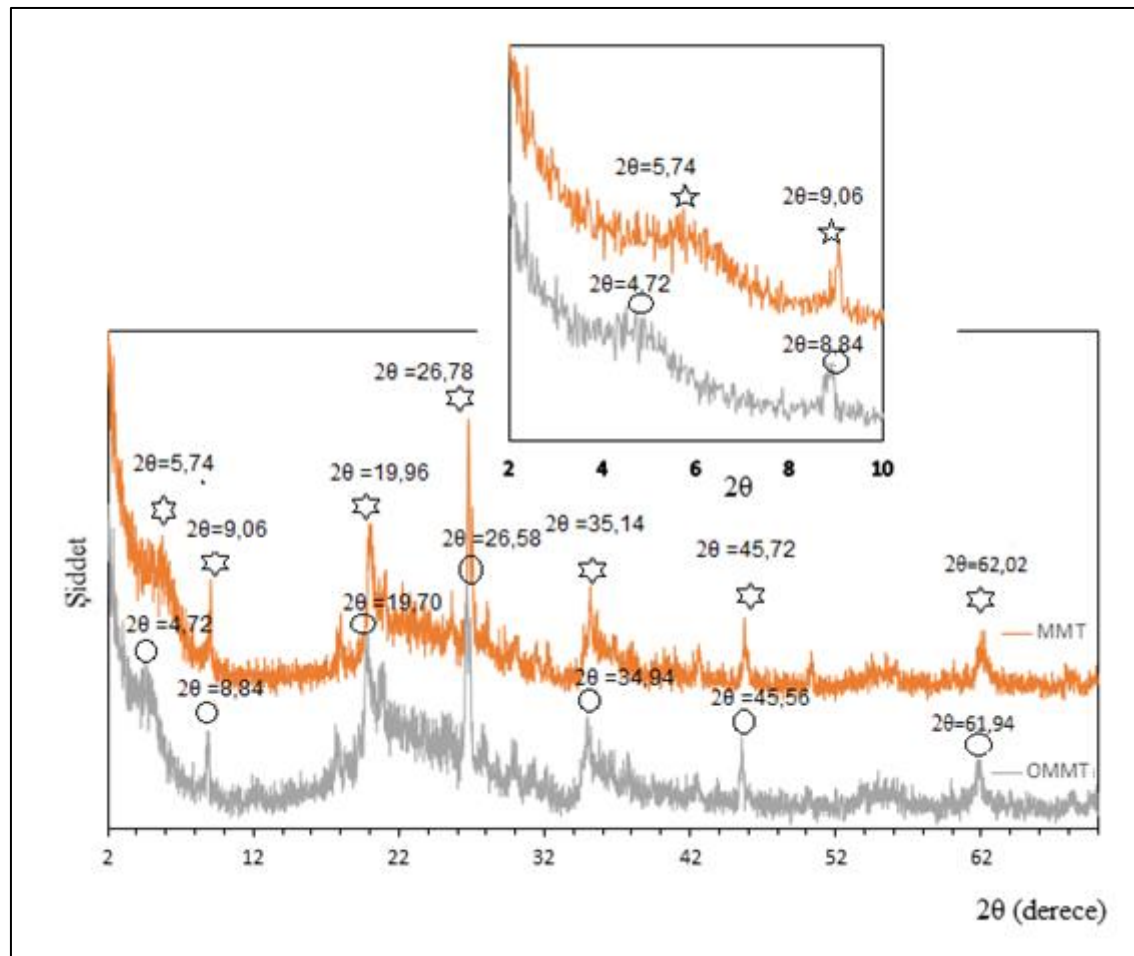
| İşaretleme                                 | Dalga Boyları (cm <sup>-1</sup> ) (DeneySEL Sonuçlar) |               |              |              |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------|--------------|--------------|
|                                            | PCL                                                   | PCL /OMMT 0,5 | PCL / OMMT 1 | PCL / OMMT 3 |
| Asimetrik CH <sub>2</sub> gerilmesi        | 2937                                                  | 2943          | 2943         | 2921         |
| Simetrik CH <sub>2</sub> gerilmesi         | 2863                                                  | 2865          | 2865         | 2854         |
| C=O karbonil gerilmesi                     | 1720                                                  | 1720          | 1720         | 1720         |
| CH <sub>2</sub> eğilmesi                   | -                                                     | 1469          | 1470         | 1469         |
| Kristalin fazda görülen C-O ve C-C bağları | 1292                                                  | 1294          | 1294         | 1293         |
| Asimetrik C-O-C bağları                    | 1239                                                  | 1240          | 1240         | 1239         |
| Simetrik C-O-C bağları                     | 1159                                                  | 1158          | 1160         | 1160         |
| Si-O gerilmesi                             | -                                                     | 1044          | 1044         | 1043         |
| Asimetrik C-O-C                            | 1043                                                  |               |              |              |
| Al-Al-OH gruplarının deformasyonu          | -                                                     | 933           | 933          | 932          |
| CH <sub>2</sub> bant titreşimi             | 730                                                   | 730           | 731          | 729          |
| Al-O-Si deformasyonu                       | -                                                     | 519           | 525          | 521          |

### 5.2.2. X ışını kırınım analiz sonuçları (XRD)

Hazırlanan filmlerin yapısal olarak incelemek için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 5.5.'de saf PCL'ye ait ve Şekil 5.6.'de MMT ve OMMT'ye ait XRD kırınım desenleri gösterilmektedir. PCL'ye ait verilen grafikte; 21,64 ve 23,88 2 $\theta$  değerlerindeki pikler PCL' ye ait karakteristik piklerdir (Jing, Mi, Huang ve Turng, 2016; Babu, Kalarikkal, Thomas v Radhakrishnan, 2018). Şekil 5.6.'da 5,74, 9,06, 19,96, 26,78, 35,14, 45,72 ve 62,02 2 $\theta$  değerlerine karşılık gelen pikler, MMT'ye ait karakteristik pikleri göstermektedir. Benzer şekilde Şekil 5.6.'da 4,72, 8,84, 19,70, 26,58, 34,94, 45,56 ve 61,94 2 $\theta$  değerlerine karşılık gelen pikler ise organo modifiye edilmiş montmorillonite (OMMT) ait gözlemlenen piklerdir. Samudrala ve arkadaşları yaptıkları çalışmada MMT'ye ait pikleri 5,98, 12,5, 17,7, 19,7, 22,08, 23,7, 26,54, 29,94, 36,56, 50,01, 62,0 2 $\theta$  değerlerinde gözlemlemişlerdir (Samudrala, Kandasamy ve Bhattacharya, 2018).



Şekil 5.5. Saf PCL ye ait X ışını kırınım deseni



Şekil 5.6. Saf MMT ve OMMT killerinin X ışını kırınım desenleri

Çizelge 5.6.'da gösterilen MMT' ye ait XRD dağılımında,  $2\theta = 5,74$ 'deki pike karşılık gelen, bazal boşluk 15,39 nm olarak belirlenmiştir. CTAB ile organo modifikasyondan sonra (OMMT) bu değer, daha düşük açılı değere ( $2\theta = 4,72$ ) doğru kaymış, tabakalar arasındaki mesafe (d) 18,72 nm'ye artmıştır. Kil organo-modifiye edildikten sonra, yapıdaki organik gruplar katyonik değişim reaksiyonları vasıtasıyla, kil tabakaları arasına girmiş ve böylece bazal boşluk (d) mesafesindeki artışa sebep olmuştur. Benzer sonuç, Yahiaoui, Benhacine, Harrar, Habi, Hamou ve Grohens (2015), hekzadesil trimetil amonyum klorür ve hekzadesil pirin kloürür ile modifiye ettikleri kilin bazal boşluğunda artma (1,35'ten 2,40 ve 2,10 nm'ye artış) olduğunu belirtmişlerdir (Yahiaoui ve diğerleri, 2015).

PCL/MMT 0,5 malzemesine ait XRD grafiğine bakıldığında, (Şekil 5.7.)  $2\theta$  açısında 21,52 ve 23,68'de pikler görülmüştür. Bu pikler PCL' ye ait karakteristik piklerdir. Kil miktarı % 0,5 den % 1'e arttırıldığı zaman (PCL/MMT 1) PCL ye ait karakteristik piklere (21,54 ve 24,14) ilaveten 9,02 ve 26,92  $2\theta$ 'da MMT ye ait pikler görülmüştür. Kil miktarının artışı ile, PCL/MMT 3 için 22,08 ve 23,7 de pikler görülmüştür. Kil miktarı arttıkça bu piklerin şiddeti azalmıştır ve dolayısıyla malzemenin kristalitesi azalmıştır. MMT'nin 9,06 da görülen karakteristik piki, kil miktarı arttıkça kompozit yapıdaki şiddetini arttırmıştır. Bu durum referans makalelerle de uyumludur (Lepoittevin ve diğerleri, 2002).

Çizelge 5.6. Saf PCL, MMT ve OMMT ye ait XRD kırınım desenleri

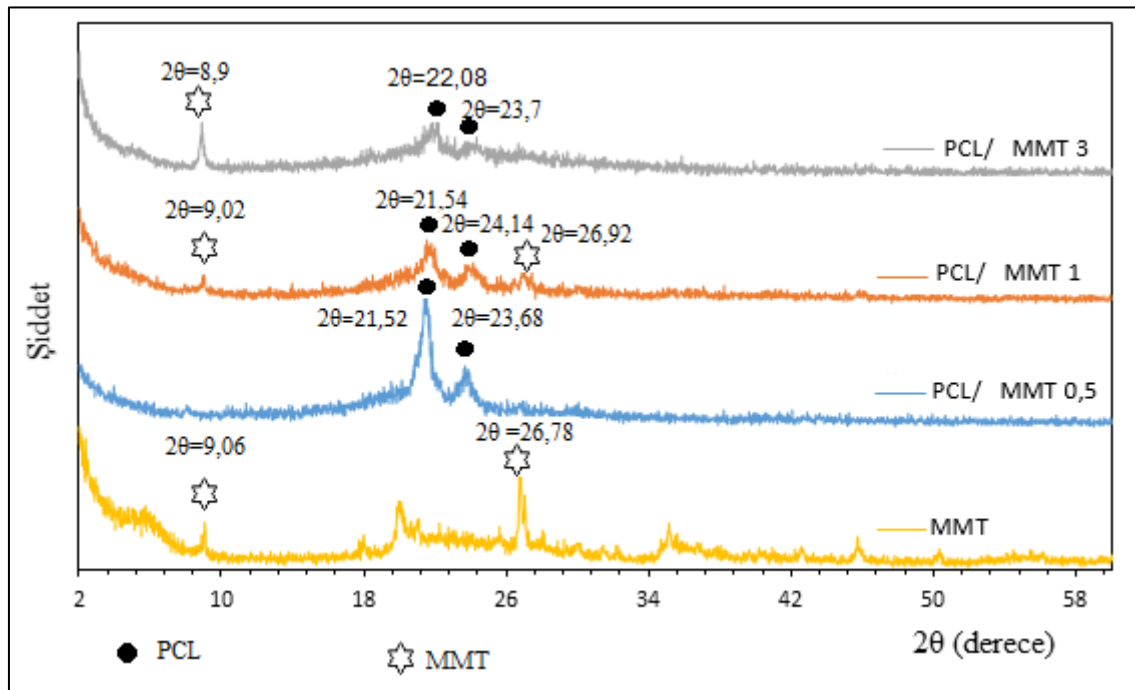
| PCL       |        | MMT       |        | OMMT      |        |
|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|
| $2\theta$ | d (nm) | $2\theta$ | d (nm) | $2\theta$ | d (nm) |
| 21,64     | 4,11   | 5,74      | 15,39  | 4,72      | 18,72  |
| 23,88     | 3,73   | 9,06      | 9,76   | 8,84      | 10,00  |
|           |        | 19,96     | 4,45   | 19,70     | 4,51   |
|           |        | 26,78     | 3,33   | 26,58     | 3,35   |
|           |        | 35,14     | 2,55   | 34,94     | 2,57   |
|           |        | 45,72     | 1,98   | 45,56     | 1,99   |
|           |        | 62,02     | 1,50   | 61,94     | 1,50   |
|           |        |           |        |           |        |

$2\theta$  açısının 2-10 arasında, MMT ( $2\theta=5,74$ ) ve OMMT'nin ( $2\theta=4,72$ ) sahip olduğu karakteristik pikler, PCL/kil yapısında kil oranından bağımsız olarak gözlenmiştir. Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kile ait karakteristik  $2\theta=5,18$  deki pikin PCL/kil yapısını oluşturduğunda kaybolmasının nedeninin, ayrılmış tabakalı yapı oluşmasına,

dolayısıyla başarılı bir nanokompozit malzeme oluşturulmasına bağlı olduğunu düşünmüşlerdir (Chen, Tien ve Wei, 2000).

Çizelge 5.7. MMT ve kompozitlerinin XRD kırınım desenleri

| MMT        |        | PCL/MMT 0,5 |        | PCL/MMT 1  |        | PCL/MMT 3  |        |
|------------|--------|-------------|--------|------------|--------|------------|--------|
| 2 $\theta$ | d (nm) | 2 $\theta$  | d (nm) | 2 $\theta$ | d (nm) | 2 $\theta$ | d (nm) |
| 5,74       | 15,39  | 21,52       | 4,13   | 9,02       | 9,80   | 8,9        | 9,93   |
| 9,06       | 9,76   | 23,68       | 3,76   | 21,54      | 4,12   | 22,08      | 4,02   |
| 19,96      | 4,45   |             |        | 24,14      | 3,69   | 23,7       | 3,75   |
| 26,78      | 3,33   |             |        | 26,92      | 3,31   |            |        |
| 35,14      | 2,55   |             |        |            |        |            |        |
| 45,72      | 1,98   |             |        |            |        |            |        |
| 62,02      | 1,50   |             |        |            |        |            |        |



Şekil 5.7. MMT ile kompozitlerinin X ışını kırınım desenleri

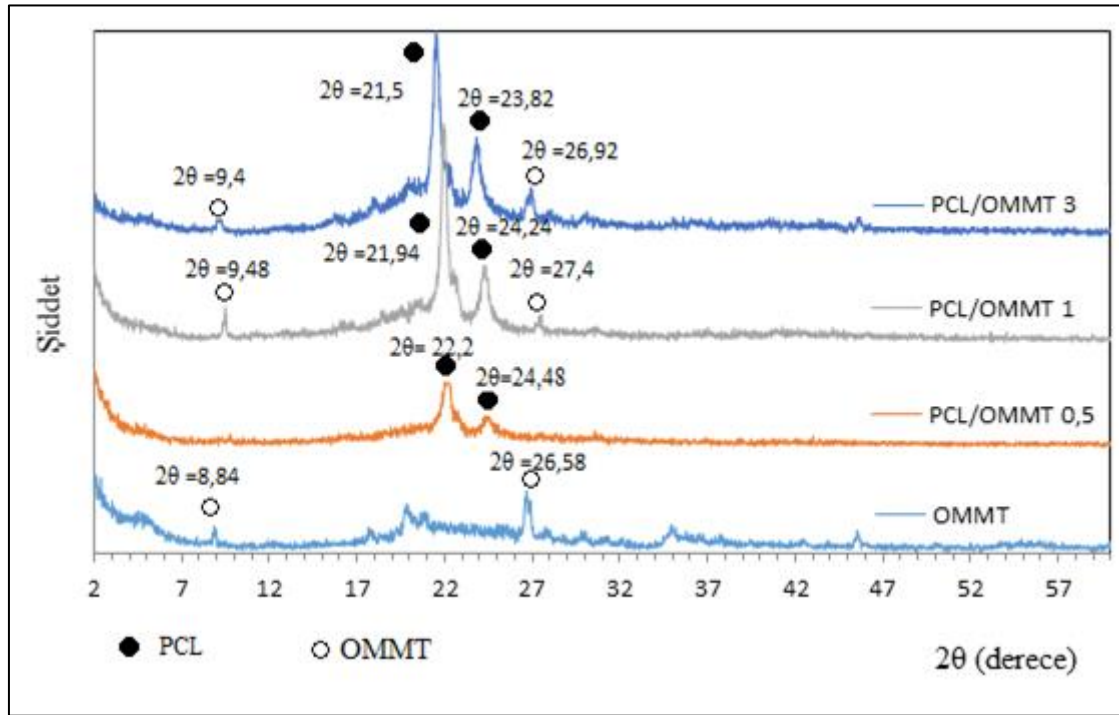
Şekil 5.8.'da çizilmiş olan PCL/OMMT 0,5 kompozitinde kil miktarı diğer malzemelere göre miktarca daha az olduğundan dolayı, kile ait karakteristik pikler, PCL tarafından örtülmektedir. PCL/OMMT 0,5 malzemesine ait XRD grafiğine bakıldığında, 2 $\theta$ 'da 22,2 ve 24,48 de belirgin pikler görülmüştür. Bu pikler PCL'ye ait karakteristik piklerdir. Ayrıca, PCL/OMMT 1 ve PCL/OMMT 3 kompozitlerinde 2 $\theta$  9,48, 9,4, 27,4 ve 26,92 deki zayıf pikler OMMT'ye karşılık gelmektedir. Kompozitlerde OMMT miktarı arttıkça,



PCL'nin karakteristik piklerine ilaveten, OMMT'ye ait karakteristik piklerin şiddetinde artış olmuştur. OMMT miktarının artışı ile kompozitin kristal yapısı korunmuştur.

Çizelge 5.8. OMMT ve kompozitlerinin XRD kırınım desenleri

| OMMT  |        | PCL/OMMT 0,5 |        | PCL/OMMT 1 |        | PCL/OMMT 3 |        |
|-------|--------|--------------|--------|------------|--------|------------|--------|
| 2θ    | d (nm) | 2θ           | d (nm) | 2θ         | d (nm) | 2θ         | d (nm) |
| 4,72  | 18,72  | 22,2         | 4,00   | 9,48       | 9,33   | 9,4        | 9,41   |
| 8,84  | 10,00  | 24,48        | 3,64   | 21,94      | 4,05   | 21,5       | 4,13   |
| 20,92 | 4,25   |              |        | 24,24      | 3,67   | 23,82      | 3,73   |
| 26,58 | 3,35   |              |        | 27,4       | 3,25   | 26,92      | 3,31   |
| 34,94 | 2,57   |              |        |            |        |            |        |
| 45,56 | 1,99   |              |        |            |        |            |        |
| 61,94 | 1,50   |              |        |            |        |            |        |



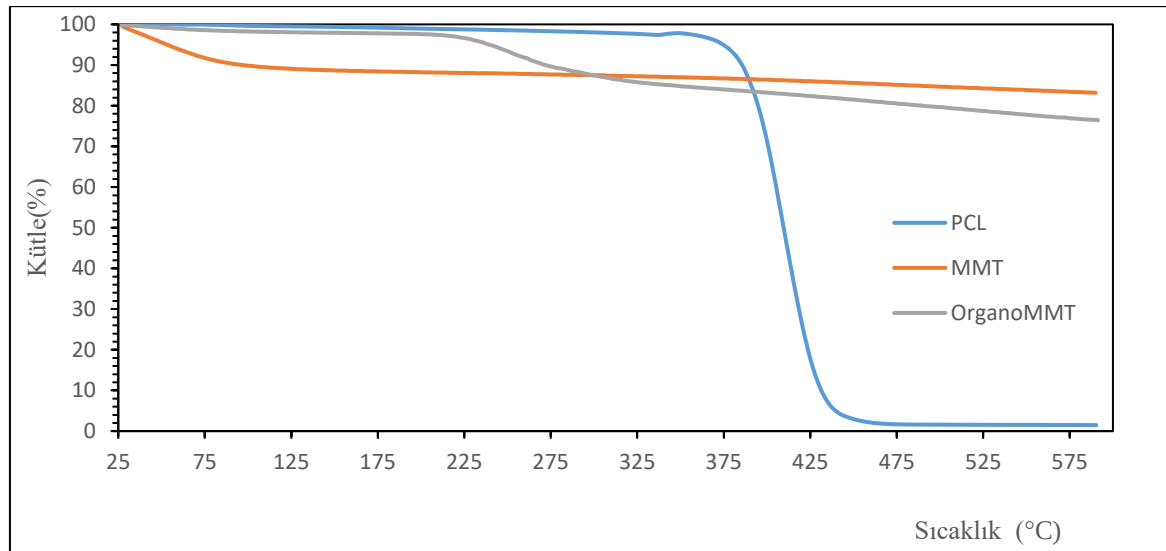
Şekil 5.8. OMMT ile kompozitlerinin X ışını kırınım desenleri

### 5.2.3. Termogravimetrik analiz sonuçları (TGA)

Saf PCL ve kil katkılı PCL kompozit filmlerin termal özelliklerini incelemek için termogravimetrik analiz (TGA) yapılmıştır. TGA analizi inert azot ortamında gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan filmlerin; TGA(termogravimetrik analiz), DTG (Diferansiyel termogravimetri) ve DTA (Diferansiyel termal analiz) eğrileri çizilmiştir. Bu eğriler yardımıyla ilk bozunmaya başladığı sıcaklık ( $T_{(0,05)}=T_{onset}$ ), % 5 inin bozunması için gereken süre ( $T_{(0,05)}$  dakika), % 50 sinin bozunduğu sıcaklık ( $T_{(0,5)}$ ), maksimum bozunma sıcaklığı ( $T_{max}$ ), erime sıcaklığı ( $T_{erime}$ ) değerleri bulunmuştur. Saf PCL, saf MMT ve saf OMMT için TGA termogramı Şekil 5.9.'da gösterilmektedir. Grafik incelendiğinde, TGA eğrisinden, saf PCL ve MMT ve OMMT'nin tek ve devamlı bir kütle kaybının olduğu görülmektedir. Bu durum literatür ile uyumludur (Dimitry, Mansour ve Saad, 2016). Çizelge 5.9.'da görüldüğü üzere, numune kabında kalan kütle PCL için %1,49 iken, MMT ve OMMT için sırasıyla % 83,19 ve % 76,43 olarak bulunmuştur.

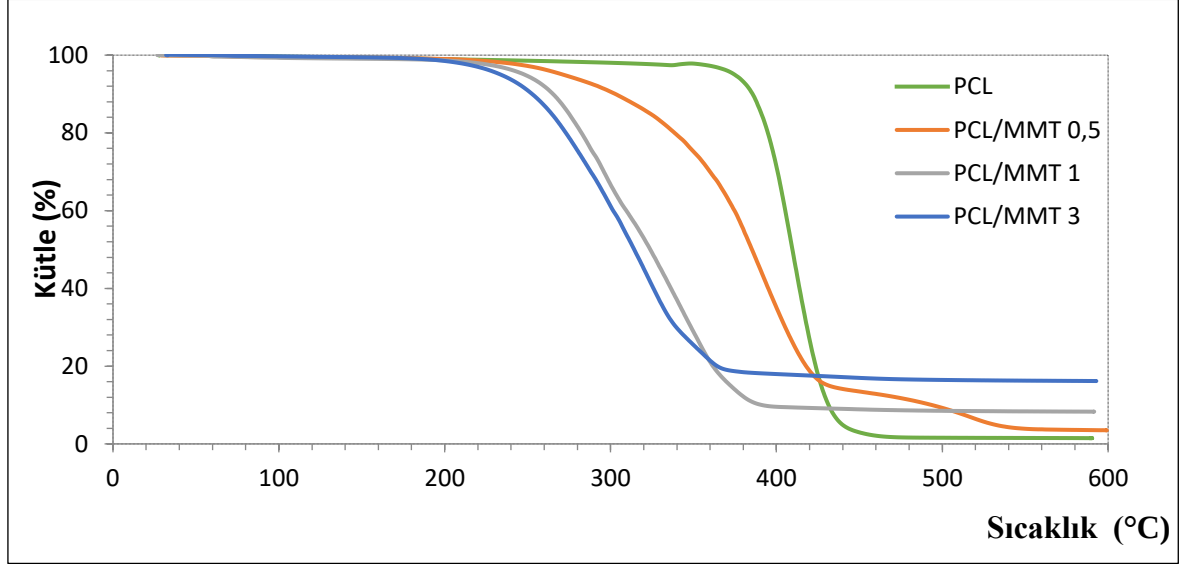
MMT'ye ait TGA eğrisinde, 25-110 °C arasında kütlede bir düşüş görülmektedir. Gutiérrez, ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada bu düşüşün yapıda absorplanan sudan kaynaklandığını belirtmişlerdir (Gutiérrez ve diğerleri, 2017). Benzer şekilde Mondal ve arkadaşları kile ait termogramda görülen 50-100 °C arasındaki kütle kaybını, kilden uzaklaştırılan su moleküllerine ait olduğunu bildirmişlerdir (Mondal ve diğerleri, 2014).



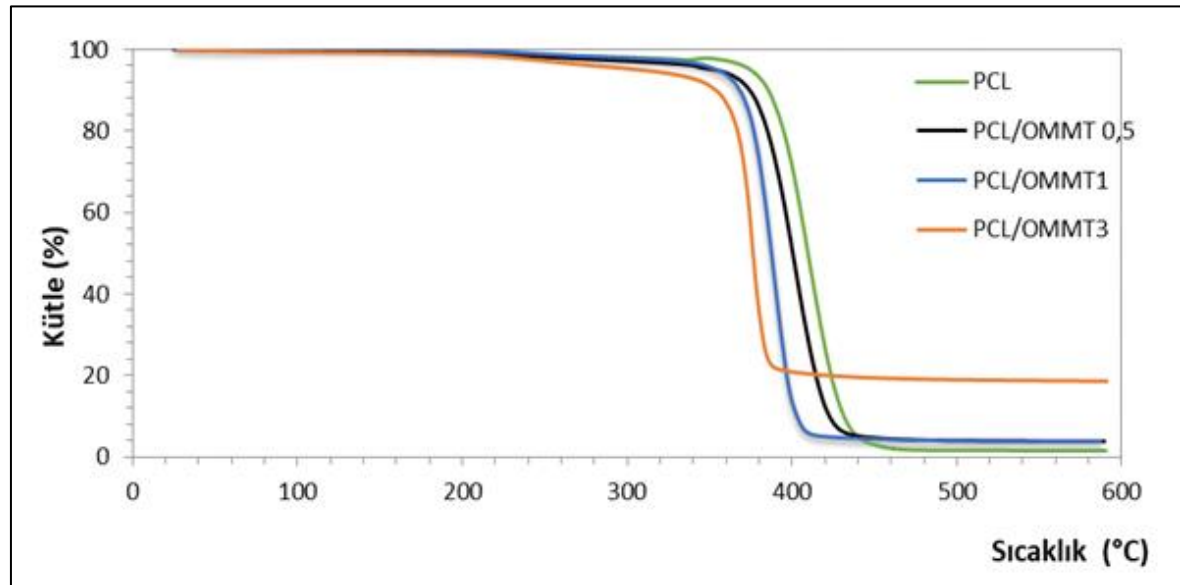
Şekil 5.9. Saf PCL, Saf MMT ve Saf OMMT ' ye ait TGA termogramları

PCL filmine ilave edilen MMT veya OMMT miktarının artırılması ile % kalıntı miktarında da artış gözlemlenmiştir. Saf PCL'nin kalıntı miktarı % 1,49 iken, MMT eklendiğinde % 18,58'e (PCL/MMT 3), OMMT eklendiğinde ise % 16,17 (PCL/OMMT 3) olarak bulunmuştur. Kil içeren kompozit filmler, parçalanmayan kil parçacıkları nedeniyle daha yüksek kalıntı miktarına sahiptir (Hadj-Hamou ve diğerleri, 2017). Şekil 5.10. ve

Şekil 5.11. incelendiğinde, MMT içeren filmlerin % kalıntı miktarı OMMT içeren filmlere göre daha fazla olduğu görülmüştür.



Şekil 5.10. PCL ve MMT ilave edilmiş kompozitlerin TGA termogramları



Şekil 5.11. PCL ve OMMT ilave edilmiş kompozitlerin TGA termogramları

Tüm numuneler için başlangıç bozunma sıcaklığı, % 5'lik kütle kaybı referans alınarak değerlendirilmiştir. Saf PCL'nin ilk bozunma sıcaklığı 374,63 °C'dir. PCL'ye MMT eklendikçe, ilk bozunma sıcaklığı 233,33 °C'ye (PCL/MMT 3) kadar düşerken, modifiye edilmiş kil (OMMT) eklendiğinde ise 306,93 °C'ye (PCL/OMMT 3) kadar azalmıştır. PCL'nin % 50'sinin bozunma sıcaklığı 409,65 °C iken, % 3 MMT ilavesi ile maksimum

314,13 °C'ye (PCL/MMT 3) düşerken, modifiye edilmiş kil (OMMT) eklendiğinde ise en fazla 376,08 °C'ye (PCL/OMMT 3) kadar düşmüştür. Organik modifiye edilmiş kil katkılı filmlerin termal kararlılığı, MMT eklenen filmlerden daha iyi olduğu görülmüştür. Hamou, Hadj-Hamou ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada TGA analizinde organo kilin PCL matrisine eklenmesi ile kompozitin termal kararlılığının azaldığı tespit edilmiştir. Sonuçlar termal olarak daha az kararlı olan organik modifiye edici iyonların PCL matrisinin bozunma prosesini hızlandırdığını kanıtlamaktadır (Hadj-Hamou ve diğerleri, 2017). Benzer şekilde, Dimitry ve arkadaşları yaptıkları çalışmada PCL'nin 410,83 °C olan termal kararlılığı, % 10 w/w MMT ilavesi ile 370,04' ye kadar azaldığını ve bu durumun kilin matris içindeki dağılım seviyesinden kaynaklandığını bildirmişlerdir (Dimitry ve diğerleri, 2016). İlk bozunma ve % 50'sinin bozunma sıcaklığı, kil eklenmesiyle düzgün bir dağılım göstermiştir. Polimere kil eklendikçe % 5'in bozunma süresinin azaldığı görülmüştür. Saf PCL'nin % 5'i 35,76 dakika içerisinde bozunurken, MMT eklendiğinde süre 22 dk'ya, OMMT eklendiğinde ise 29,13 dk'ya kadar düşmektedir.

Çizelge 5.19. ve ekte verilmiş olan DTG eğrileri (Şekil 1.3. ve Şekil 1.4.) incelendiğinde ise, her iki tür kil ilavesi de, PCL'nin maksimum erişebileceği sıcaklığı azaltmıştır. Saf PCL'nin maksimum bozunma sıcaklığı 411,22 °C iken, %3 MMT ilavesinde 323,51; %3 OMMT ilavesinde 377,05'ye kadar azalmıştır. % Kil miktarı ile  $T_{max}$  (°C) ters orantılı davranış göstermektedir.

DTG eğrilerinde (Şekil 1.3. ve Şekil 1.4.) PCL/MMT kompozit malzemelerinin birden fazla bozunma aşamasının olduğunu, PCL/OMMT kompozitlerinde ise tek kademedeki bozunmanın gerçekleştiği gözlemlenmiştir. PCL/MMT kompozitlerinde, MMT ve PCL bileşenlerinden türetilen iki farklı ve karışmayan fazın varlığından bahsedilebilir. Bouakaz ve arkadaşları yaptıkları çalışmadan, PCL/PLA kompozitinde iki aşamalı bozunmanın olduğunu ve bu durumun karışmayan fazdan dolayı olduğunu bildirmişlerdir (Bouakaz, Habi, Grohens ve Pillin, 2017).

DTA eğrilerinde (Şekil 1.5. ve Şekil 1.6.) görüldüğü üzere, kompozit filmlerin erime sıcaklıkları saf PCL'nin erime sıcaklığına (61,03 °C) yakın değerlerdir.

Çizelge 5.9. PCL ve kompozitlerinin termal özellikleri

| Film         | $T_{(0,05)}=T_{\text{onset}}(T_0)$<br>(°C) | $T_{(0,05)}$<br>dakika | $T_{(0,5)}$ (°C) | $T_{\text{max}}$<br>(°C) | $T_{\text{(erime)}}$<br>(°C) | Kalan kütle<br>% |
|--------------|--------------------------------------------|------------------------|------------------|--------------------------|------------------------------|------------------|
| Saf PCL      | 374,63                                     | 35,76                  | 409,65           | 411,2                    | 61,03                        | 1,49             |
| PCL/MMT 0,5  | 271,09                                     | 24,8                   | 384,95           | 393,19                   | 61,64                        | 3,50             |
| PCL/MMT 1    | 248,01                                     | 23,56                  | 323,8            | 341,9                    | 65,33                        | 8,30             |
| PCL/MMT 3    | 233,33                                     | 22                     | 314,13           | 323,51                   | 60,86                        | 18,58            |
| PCL/OMMT 0,5 | 363,05                                     | 34,5                   | 395,72           | 399,25                   | 63,19                        | 3,26             |
| PCL/OMMT 1   | 353,67                                     | 34,03                  | 387,22           | 390,25                   | 62,37                        | 3,85             |
| PCL/OMMT 3   | 306,93                                     | 29,13                  | 376,08           | 377,05                   | 64,13                        | 16,171           |

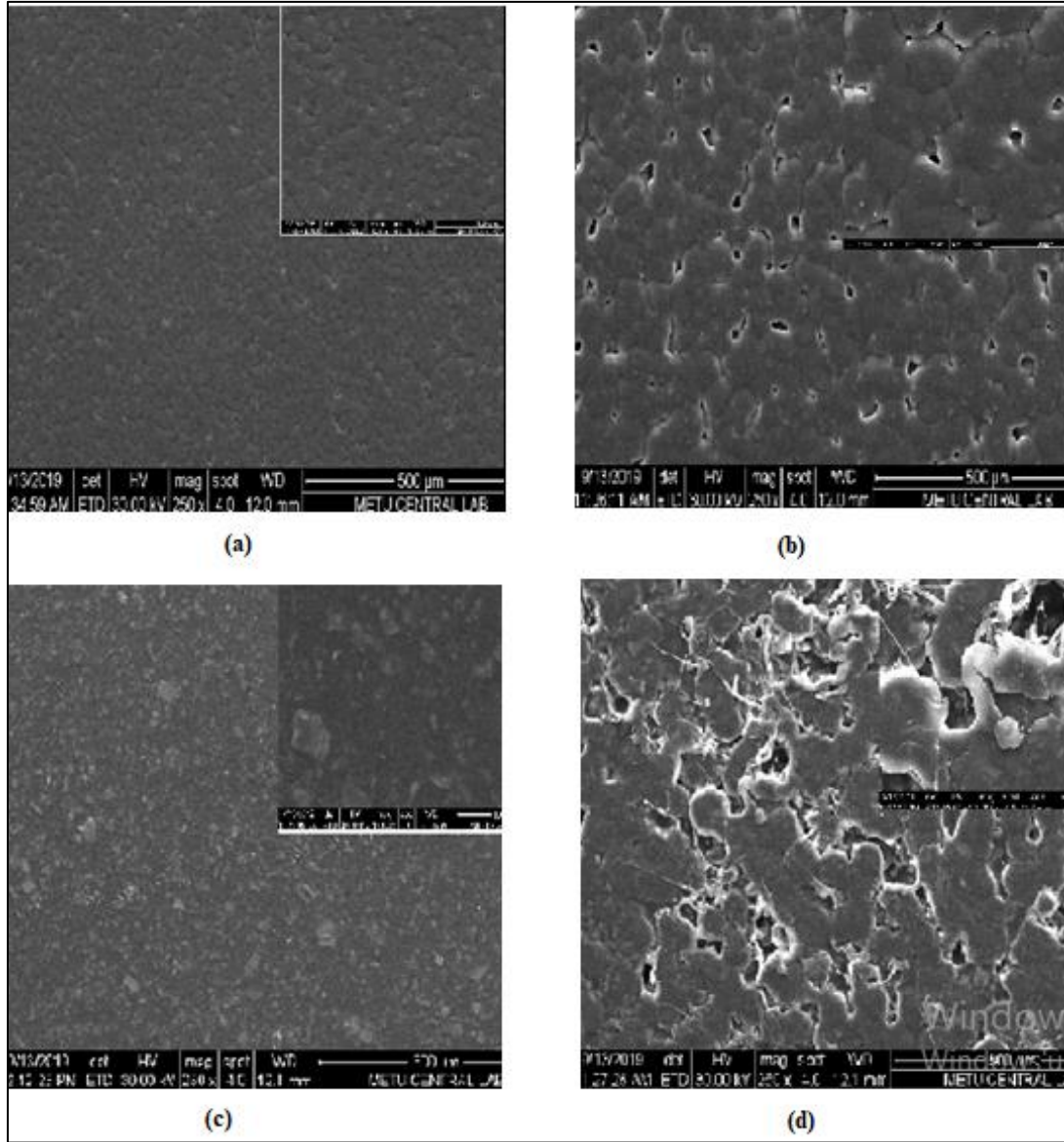
#### 5.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçları

PCL/MMT ve PCL/OMMT kompozit filmlerinde, kil (MMT/OMMT) miktarının artırılmasının ve kilin organo modifiye edilmesinin morfolojik yapı üzerindeki etkileri SEM ile araştırılmıştır.

Resim 5.1.'de örnek olarak MMT ve OMMT'nin kütlece % 0,5 ve % 3 oranları ile hazırlanmış kompozitlerinin SEM görüntüleri 250 x ve 1000 x büyütme ile gösterilmiştir.

PCL/MMT 0,5 ile PCL/MMT 3 kompozitleri karşılaştırıldığında; saf kil miktarı % 0,5' den % 3' e artırıldığında homojenlik azalmıştır.

PCL/OMMT 0,5 ve PCL/OMMT 3 kompozitleri karşılaştırıldığında, modifiye kil miktarı arttıkça (PCL/OMMT 3) homojenlik azalmıştır.



Resim 5.1. SEM görüntüleri (a) PCL/MMT 0,5, (b) PCL/OMMT 0,5, (c) PCL/MMT 3 (d) PCL/OMMT 3 kompozit filmleri

### 5.3. Kompozit Filmin Fiziksel Özellikleri

#### 5.3.1. Kalınlık ölçümü

Film kalınlığı, filmin hem mekanik hem de geçirgenlik özelliklerini etkileyen önemli bir parametrelerden biridir. Kurutma koşulları ve hazırlama yöntemleri, filmlerin kalınlığını etkileyen faktörlerdir (Hosseini ve diğerleri, 2015). Ticari olarak kullanılan gıda ambalajlarının da film kalınlıkları Çizelge 5.10.'da verilmiştir. Hazırlanan kompozit film kalınlıkları Çizelge 5.11.'de görüldüğü üzere,  $0,085 \pm 0,015$  mm'den  $0,135 \pm 0,020$  mm'ye kadar katkı maddesi miktarına bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Saf PCL'ye

MMT/OMMT ilavesi ile film kalınlıklarında artış olmuştur. Diğer yandan PCL/MMT ve PCL/OMMT filmlerine limon kabuğu tozu ve sitrik asit ilavesi film kalınlıklarının artmasına yol açmıştır.

Çizelge 5.10. Piyasada satılan gıda ambalajı çeşitlerinin film kalınlıkları

| Küçük boy buzdolabı poşeti                                                        | Orta boy buzdolabı poşeti                                                         | Kilitli buzdolabı poşeti                                                           | 6 kat taze tutan buzdolabı poşeti                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |  |
| 0,017 mm                                                                          | 0,014 mm                                                                          | 0,080 mm                                                                           | 0,04 mm                                                                             |

Çizelge 5.11. Hazırlanan numune film kalınlıkları (mm)

| Film                | Kalınlık (mm) |
|---------------------|---------------|
| PCL                 | 0,085±0,015   |
| PCL/MMT 0,5         | 0,092±0,029   |
| PCL/MMT 1           | 0,091±0,023   |
| PCL/MMT 3           | 0,111±0,012   |
| PCL/OMMT 0,5        | 0,088±0,012   |
| PCL/OMMT 1          | 0,089±0,021   |
| PCL/OMMT 3          | 0,120±0,009   |
| PCL/MMT 0,5/LK 0,5  | 0,121±0,020   |
| PCL/MMT 0,5/LK 1    | 0,135±0,020   |
| PCL/OMMT 0,5/LK 0,5 | 0,121±0,07    |
| PCL/OMMT 0,5/LK 1   | 0,130±0,05    |
| PCL/MMT 0,5/SA 0,5  | 0,111±0,019   |
| PCL/MMT 0,5/SA 1    | 0,127±0,011   |
| PCL/OMMT 0,5/SA 0,5 | 0,133±0,009   |
| PCL/OMMT 0,5/SA 1   | 0,124±0,025   |

### 5.3.2. Renk ölçümü

Plastik ambalaj filminin rengi genel görünüm ve tüketici kabulü açısından önemli bir faktördür (Srinivasa, Ramesh, Kumar and Tharanathan, 2003).

Filmlerin renk parametreleri Çizelge 5.15.'de sunulmaktadır. Filmlerin açıklık, yeşillik/kızarıklık ve mavilik/sarıklık gösteren L, a ve b değerleri kaydedilmiştir. Filmlerin rengini belirlemek için bir CIELAB renk ölçeği kullanılmıştır. Renk skalasında; L=0

(siyah), L=100 (beyaz), -a yeşillik, +a kırmızılık, -b mavilik, +b ise sarılığı ifade etmektedir. Cihazın kalibrasyonu için beyaz standart renkli bir plaka (L=99.42; a=-0,11; b=-0,07) arka plan olarak kullanılmıştır. Toplam renk farkı  $\Delta E$  (delta E) Eşitlik 5.1 ile hesaplanmıştır.  $\Delta L$ ,  $\Delta a$  ve  $\Delta b$ , film örneklerinin renkleri ile beyaz standart renkli plaka arasındaki renk değişimlerini ifade etmektedir.

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{0,5} \quad (5.1)$$

Çizelge 5.12. PCL ve kompozitlerinin renk parametreleri

| NUMUNE              | L                | a                | b                 | $\Delta E$       |
|---------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|
| PCL                 | 68,72 $\pm$ 0,45 | -0,81 $\pm$ 0,34 | -3,45 $\pm$ 0,049 | 30.90 $\pm$ 1,1  |
| PCL/MMT 0,5         | 63,59 $\pm$ 1,1  | -1,16 $\pm$ 0,23 | -0,99 $\pm$ 0,11  | 35,86 $\pm$ 0,99 |
| PCL/MMT 1           | 62,43 $\pm$ 1,01 | -1,29 $\pm$ 0,21 | 2,28 $\pm$ 0,22   | 37,09 $\pm$ 1,4  |
| PCL/MMT 3           | 61,58 $\pm$ 0,98 | -1,07 $\pm$ 0,18 | 7,25 $\pm$ 0,98   | 36,60 $\pm$ 1,2  |
| PCL/OMMT 0,5        | 64,73 $\pm$ 1,9  | -1,14 $\pm$ 0,11 | -0,82 $\pm$ 0,15  | 34,72 $\pm$ 1,11 |
| PCL/OMMT 1          | 64,63 $\pm$ 1,3  | -1,50 $\pm$ 0,25 | 1,92 $\pm$ 1,1    | 34,88 $\pm$ 0,78 |
| PCL/OMMT 3          | 67,89 $\pm$ 1,23 | -0,47 $\pm$ 0,22 | 12,15 $\pm$ 1,4   | 33,82 $\pm$ 1,8  |
| PCL/MMT 0,5/LK 0.5  | 64,20 $\pm$ 1,23 | -3,97 $\pm$ 0,56 | 18,17 $\pm$ 1,01  | 39,86 $\pm$ 1,03 |
| PCL/MMT 0,5/LK1     | 59,51 $\pm$ 1,01 | -3,20 $\pm$ 0,45 | 17,51 $\pm$ 1,98  | 43,72 $\pm$ 0,88 |
| PCL/OMMT 0,5/LK 0.5 | 62,24 $\pm$ 1,08 | -2,29 $\pm$ 0,55 | 12,95 $\pm$ 0,18  | 39,46 $\pm$ 1,09 |
| PCL/OMMT 0,5/LK 1   | 63,62 $\pm$ 0,89 | -0,81 $\pm$ 0,23 | 24,26 $\pm$ 2,9   | 43,29 $\pm$ 0,99 |
| PCL/MMT 0,5/SA 0.5  | 71,43 $\pm$ 0,78 | -0,86 $\pm$ 0,11 | 1,22 $\pm$ 0,18   | 28,04 $\pm$ 1,01 |
| PCL/MMT 0,5/SA 1    | 68,96 $\pm$ 1,22 | -0,66 $\pm$ 0,04 | 0,54 $\pm$ 0,03   | 30,48 $\pm$ 1,2  |
| PCL/OMMT 0,5/SA 0.5 | 77,84 $\pm$ 1,09 | -0,76 $\pm$ 0,17 | 2,39 $\pm$ 0,18   | 21,73 $\pm$ 2,08 |
| PCL/OMMT 0,5/SA 1   | 70,83 $\pm$ 2,3  | -1,11 $\pm$ 0,09 | -0,22 $\pm$ 0,08  | 28,61 $\pm$ 1,05 |

Elde edilen sonuçlarda toplam renk farkını gösteren ' $\Delta E$ 'ye bakıldığında saf PCL ile hazırlanan filmlerin  $\Delta E$  değeri 30,90 $\pm$ 1,1 olarak belirlenmiştir. Bu değer, Xie ve Hung (2018) tarafından elde edilen deneysel sonuç ile uyumludur (Xie ve Hung, 2018). Saf PCL filmine MMT'nin dahil edilmesi ile film parlaklığı (L) 68,72  $\pm$ 0,45'den 61,58  $\pm$ 0,98'e kadar azalmıştır. OMMT ilavesinde ise parlaklık değeri, kil miktarı arttıkça artmış ve PCL filmine yaklaşmıştır. Filmlerin L değerlerinin artması, rengin beyaza yaklaşması ve görsel olarak daha açık renkli film elde etmek anlamına gelir.



Saf PCL'ye OMMT ilavesinde, MMT ilavesine göre daha yüksek b değerlerine sahip olduğu ve filmin sarımsı renklere yatkın olduğu görülmüştür. Kırmızılık (a) rengine ise belirgin bir fark görülmemiştir. Ayrıca OMMT içeren filmlerin renginin, MMT'ye oranla biraz daha beyazlığa kaydığı tespit edilmiştir. Diğer yandan hem PCL/MMT hem de PCL/OMMT örneklerinde, kil miktarı arttıkça filmlerin sarımsı rengine artış görülmüştür.

PCL/MMT ve PCL/OMMT filmlerine limon kabuğu ilavesinin film yüzeyinin rengini önemli ölçüde etkilediği gözlenmiştir ( $\Delta E$ ; PCL=30.90  $\pm$  1,1 iken, PCL/MMT 0,5/LK 1 =43,72 $\pm$ 0,88). Limon kabuğu ilavesi ile film sararmış fakat buna karşılık, kırmızılık (a) değerinde belirgin bir değişme görülmemiştir. Sarı ve mavi renk skalasını yansıtan b değerinin, en yüksek PCL/OMMT 0,5/LK 1 filminde, en düşük saf PCL filminde olduğu belirlenmiştir. En düşük L değeri PCL/MMT 0,5/LK 1 filminde görülmüştür. Sitrik asit ilavesi ile hem PCL/MMT 0,5 hem de PCL/OMMT 0,5 filmin parlaklığı (L) ve sarılığı (b) artmıştır. Reddy ve Yang tarafından, sitrik asit ilavesinin kürleşme sonrasında nişasta filmlerinde sararmaya neden olduğu bildirilmiştir (Reddy ve Yang, 2010).

#### 5.4. Kompozit Filmlerin Antimikrobiyal Özellikleri

Hazırlanan kompozit filmlerin (1 cm x 1 cm) antimikrobiyal aktivitesi agar difüzyon metodu ile belirlenmiştir. Filmlerin etrafında oluşan inhibisyon bölge büyüklüğü cetvelle ölçülerek cm cinsinden verilmiştir.

Şekil 5.12. ve Şekil 5.13. numunelerin *Staphylococcus aureus* 'a ve *Escherichia coli* 'ye karşı inhibisyon etkisini göstermektedir. Çizelge 5.13. 24 saatlik inkübasyondan sonra gözlemlenen örneklerin inhibisyon bölgesini cm cinsinden göstermektedir. Gram pozitif bakteriye olan etkinlik için *Staphylococcus aureus* bakterisi kullanılmıştır. Bu bakteri ortamına saf PCL filminde ve PCL matrisine dolgu maddesi olarak eklenen MMT ilavesiyle hiçbir inhibisyon bölgesi gözlemlenmemiştir. Film malzemesine CTAB ile modifiye edilen MMT eklendiğinde (PCL/OMMT 0,5) film etrafında inhibisyon bölgesi oluşmuştur, yani antimikrobiyal etki gözlemlenmiştir. Film içerisinde % OMMT miktarı arttıkça, (PCL/OMMT 1 ve PCL/OMMT 3) inhibisyon bölgesinin de arttığı görülmüştür. İnhibisyon bölgesi PCL/OMMT 0,5 film etrafında 1,3 cm iken, PCL/OMMT 3 filminde 1,6 cm'ye artış göstermiştir. Limon kabuğu tozu, modifiye edilmiş kil ile birlikte yapıya eklendiğinde (PCL/OMMT 0,5/LK 0,5 ve PCL/OMMT 0,5/LK 1) filmlerin etrafında

oluşan inhibisyon bölgesinin limon kabuğu içermeyen filmlere oranla az miktarda olsa arttığı görülmüştür. Aynı testler PCL/OMMT 0,5 yapısına sitrik asit eklenerek tekrarlanmıştır. Sitrik asit ile limon kabuğunda eşit inhibisyon bölgesi tespit edilmiştir. PCL/MMT 0,5 filmine sitrik asit veya limon kabuğu tozu eklenmesi ile ilave bir inhibisyon etkisi gözlemlenememiştir.

Hazırlanan filmlerin inhibisyon etkisi gram negatif bir bakteri olan *E. coli* ile test edilmiştir. Hazırlanan filmlerin hiçbirisinde bu bakteriye karşı inhibisyon bölgesi ve buna bağlı olarak antimikrobiyal etki tespit edilememiştir. Gram pozitif bakterilerin, gram negatif bakterilere kıyasla antimikrobiyal bileşiklere karşı daha duyarlı oldukları düşünülmektedir. Gram negatif türün (*E. coli*) hücre duvarı yapısı, gram pozitif türe (*S. aureus*) göre daha karmaşıktır (Emam-Djomeh, Moghaddam ve Yasini Ardakani, 2015). Gram pozitif bakteriler kalın hücre duvarına sahipken, dış zarlara sahip değildir (Hong ve Rhim, 2008). Gram-negatif türün hücre duvarı, peptidoglikan tabakasının dışında, yabancı bileşiklerin saldırısına karşı etkili bir dirençli bariyer oluşturan, lipopolisakaritler ve fosfolipitlerden oluşan başka bir katmana (dış zar olarak adlandırılır) sahiptir (Hadj-Hamou ve diğerleri, 2017).

Ayrıca organo modifiye edildikten sonra, filmlerin antimikrobiyal özellik kazanması setil tri-metil amonyum katyonunun ( $\text{CTA}^+$ ) bakteri ve funguslara karşı etkili bir antiseptik özelliğe sahip olması ile açıklanabilir. CTAB, dörtlü trimetil alkil amonyum halojenür grubuna aittir. Bu bileşiklerin gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı antibakteriyel etkisi, hücre duvarlarının ve / veya iç çift lipit membranlarının parçalanması ile meydana gelmektedir (Yahiaoui ve diğerleri, 2015).

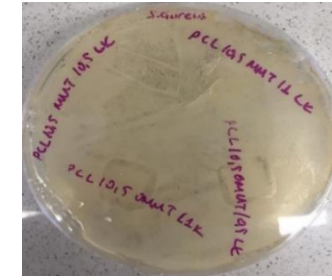
PCL-organo kil kompozit filmlerin antimikrobiyal etkisi, PCL kompozit filmlerden kültür ortamına serbest amonyum yüzey aktif maddesinin geçişine bağlanabilir. Çünkü PCL zincirleri organokilin yapısı içine karışması, kilin negatif yüklü kısmı ile bağlantılı amonyum yüzey aktif maddesinin bir kısmının salınmasına neden olabilir. Başka bir deyişle, PCL / OMMT'nin antimikrobiyal etkisi, organo kil yüzeylerinin biyosidal katyonik yüzey aktif maddesi ve hücrelerin arasındaki etkileşimle doğrudan ilişkilidir. Dörtlü amonyum tuzları, hücre zarı ile etkileşerek mikroorganizmalara karşı aktif özellik gösterir. Aslında, dörtlü amonyum tuzlarının antibakteriyel aktivitesi, hücreler arası iyonların ve düşük molekül ağırlıklı metabolitlerin hücreden yayılmasını sağlayan hücresel

membranların geçirgenliğini değiştirme yeteneklerinden kaynaklanır. Bu hücre içi bileşenlerin tükenmesi, bakteriyel hücrenin, nihayetinde ölümle sonuçlanan homeostaziyi yeniden kurma girişimi için mevcut enerji rezervlerini tüketmesini sağlar (Yahiaoui ve diğerleri, 2015)

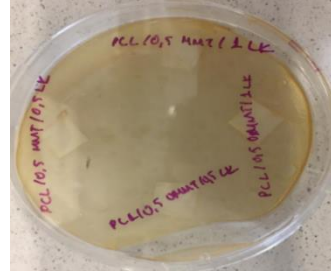
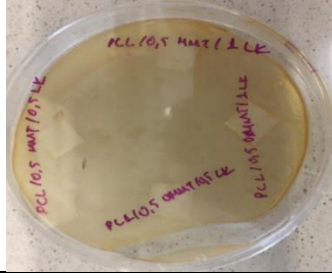
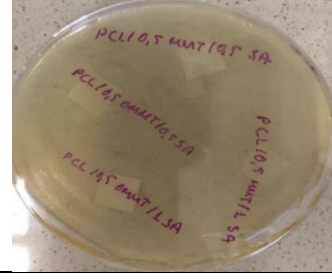
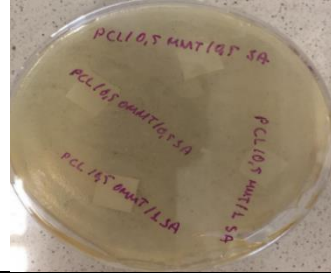
Hong ve Rhim doğal montmorillonit (Cloisite Na<sup>+</sup>) ve iki farklı organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit kullanarak peynir altı suyu protein izolatu / kil kompozit filmlerinin antimikrobiyal aktivitesini araştırmışlardır. Antimikrobiyal aktivitenin, test edilen nano-kil ve mikroorganizmaların tipine bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Test edilen nano-killer arasından Cloisite 30B, Cloisite 20A'ya göre daha yüksek antibakteriyel aktivite gösterirken; modifiye edilmemiş montmorillonit (Cloisite Na<sup>+</sup>) herhangi bir antibakteriyel aktivite göstermemiştir. Cloisite 20A ve Cloisite 30B gibi organik olarak değiştirilmiş MMT'lerin antimikrobiyal etkinliği, dörtlü amonyum grubunun organik olarak değiştirilmiş MMT katmanlarındaki etkisine bağlamışlardır (Hong ve Rhim, 2008).

Çizelge 5.13. 24 saatlik inkübasyondan sonra örneklerin *S. aureus*'a ve *E. coli*'ye karşı inhibisyon bölgesi (cm)

|                    | <i>S. aureus</i> | <i>E. coli</i> |
|--------------------|------------------|----------------|
| Film               | İnhibisyon(cm)   | İnhibisyon(cm) |
| PCL                | 0                | 0              |
| PCL/MMT 0,5        | 0                | 0              |
| PCL/MMT 1          | 0                | 0              |
| PCL/MMT 3          | 0                | 0              |
| PCL                | 0                | 0              |
| PCL/OMMT 0,5       | 1,3              | 0              |
| PCL/OMMT 1         | 1,5              | 0              |
| PCL/OMMT 3         | 1,6              | 0              |
| PCL/MMT 0,5/LK 0,5 | 0                | 0              |
| PCL/MMT 0,5/LK 1   | 0                | 0              |
| PCL/OMMT0,5/LK 0,5 | 1,35             | 0              |
| PCL/OMMT 0,5/LK 1  | 1,45             | 0              |
| PCL/MMT 0,5/SA 0,5 | 0                | 0              |
| PCL/MMT 0,5/SA 1   | 0                | 0              |
| PCL/OMMT0,5/SA 0,5 | 1,35             | 0              |
| PCL/OMMT 0,5/SA1   | 1,45             | 0              |

|                                                                                   |                                                                                   |                                                                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |
| PCL<br>PCL/MMT 0,5<br>PCL/MMT 1<br>PCL/MMT 3                                      | PCL<br>PCL/OMMT 0,5<br>PCL/OMMT 1<br>PCL/OMMT 3                                   | PCL/MMT 0,5/LK 0,5<br>PCL/MMT 0,5/LK 1                                             |
|  |  |  |
| PCL/OMMT 0,5/LK 0,5<br>PCL/OMMT 0,5/LK 1                                          | PCL/MMT 0,5/SA 0,5<br>PCL/MMT 0,5/SA 1                                            | PCL/OMMT 0,5/SA 0,5<br>PCL/OMMT 0,5/SA 1                                           |

Şekil 5.12. *S. aureus* için antimikrobiyal aktivite testi

|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |
| PCL<br>PCL/MMT 0,5<br>PCL/MMT 1<br>PCL/MMT 3                                        | PCL<br>PCL/OMMT 0,5<br>PCL/OMMT 1<br>PCL/OMMT 3                                     | PCL/MMT 0,5/LK 0,5<br>PCL/MMT 0,5/LK 1                                               |
|  |  |  |
| PCL/OMMT 0,5/LK 0,5<br>PCL/OMMT 0,5/LK 1                                            | PCL/MMT 0,5/SA 0,5<br>PCL/MMT 0,5/SA 1                                              | PCL/OMMT 0,5/SA 0,5<br>PCL/OMMT 0,5/SA 1                                             |

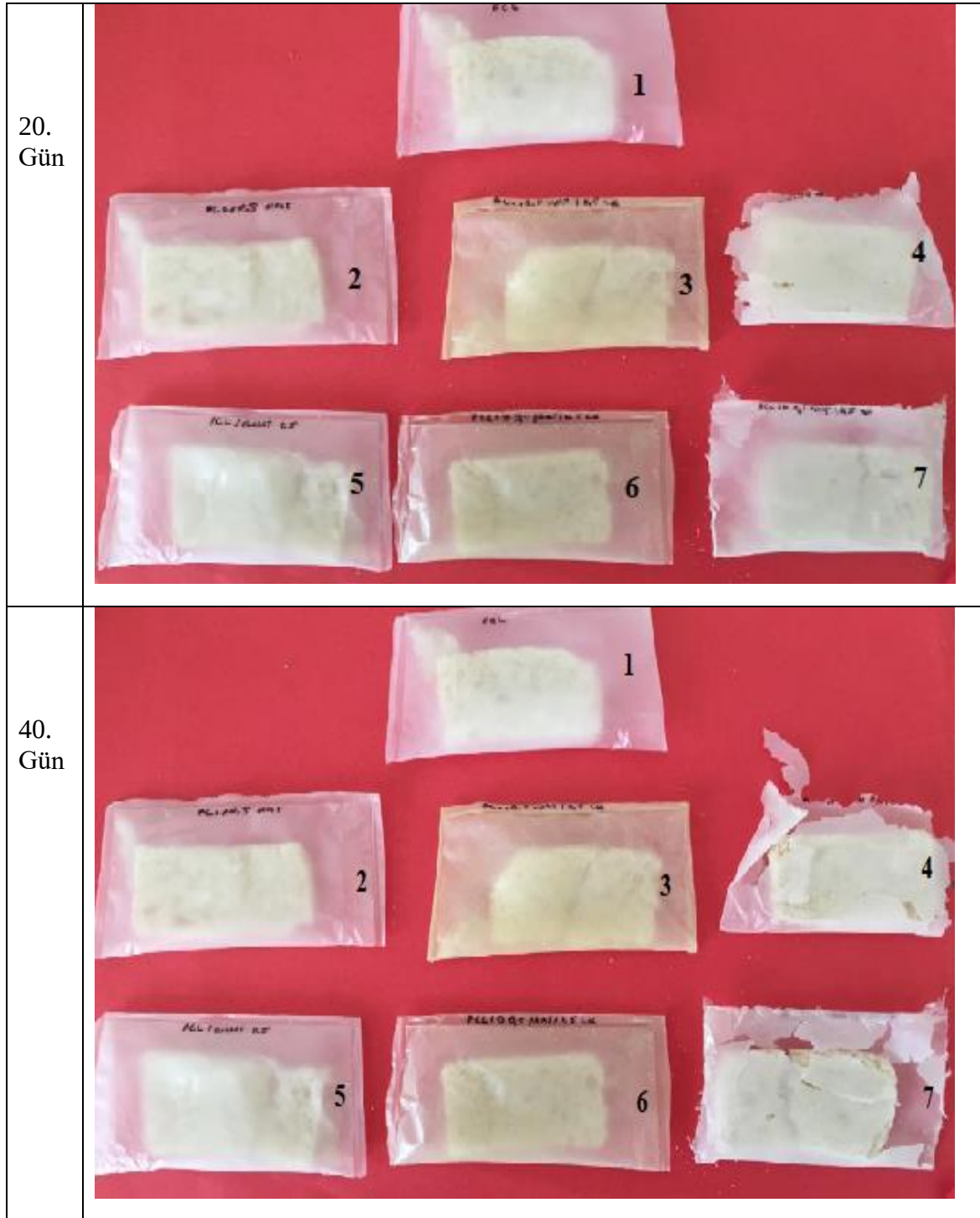
Şekil 5.13. *E. coli* için antimikrobiyal aktivite testi

### 5.5. Kompozit Filmin Antifungal Özelliği

Ekmek kısa raf ömrü olan bir üründür ve çoğunlukla ekmek küfü olarak bilinen *Rhizopus stolonifer* nedeniyle mantarların bozulmasına karşı hassastır (Priyadarshi ve diğerleri, 2018). Hazırlanan film poşetlerinin pratik gıda paketlenme kabiliyeti ekmek dilimlerinin paketlenmesiyle incelenmiştir. Ekmek dilimleri, morfolojik değişiklikler ve muhtemel mantar büyümesi için 40 günlük bir süre boyunca 20 gün aralıkla gözlenmiştir ve sonuçlar Şekil 5.14. ve Şekil 5.15.'de gösterilmiştir. Bu çalışmada PCL ve kompozit filmlerinden yapılan poşetlerin içinde paketlenmiş ekmeklerde mantar büyümesi gözlenmemiştir. Fakat poşetler incelendiğinde, sitrik asit katılan poşetlerin 40 gün sonunda paramparça olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamandan 40 gün sonundaki PCL ve kompozit filmlerinde saklanan dilimli ekmeklerin durumu, Şekil 5.15.de gösterilmiştir. Priyadarshi ve arkadaşları; LDPE poşetlerin ekmeği mantar oluşumunun bozulmasına karşı koruyamadığı ve içine paketlenen ekmeğin 10. günde önemli miktarda mantar üremesi gösterdiğini kanıtlamışlardır (Priyadarshi ve diğerleri, 2018). Bu çalışmada, hazırlanan filmlerin ekmek ambalajlaması için kullanılması uygun bulunmuştur.

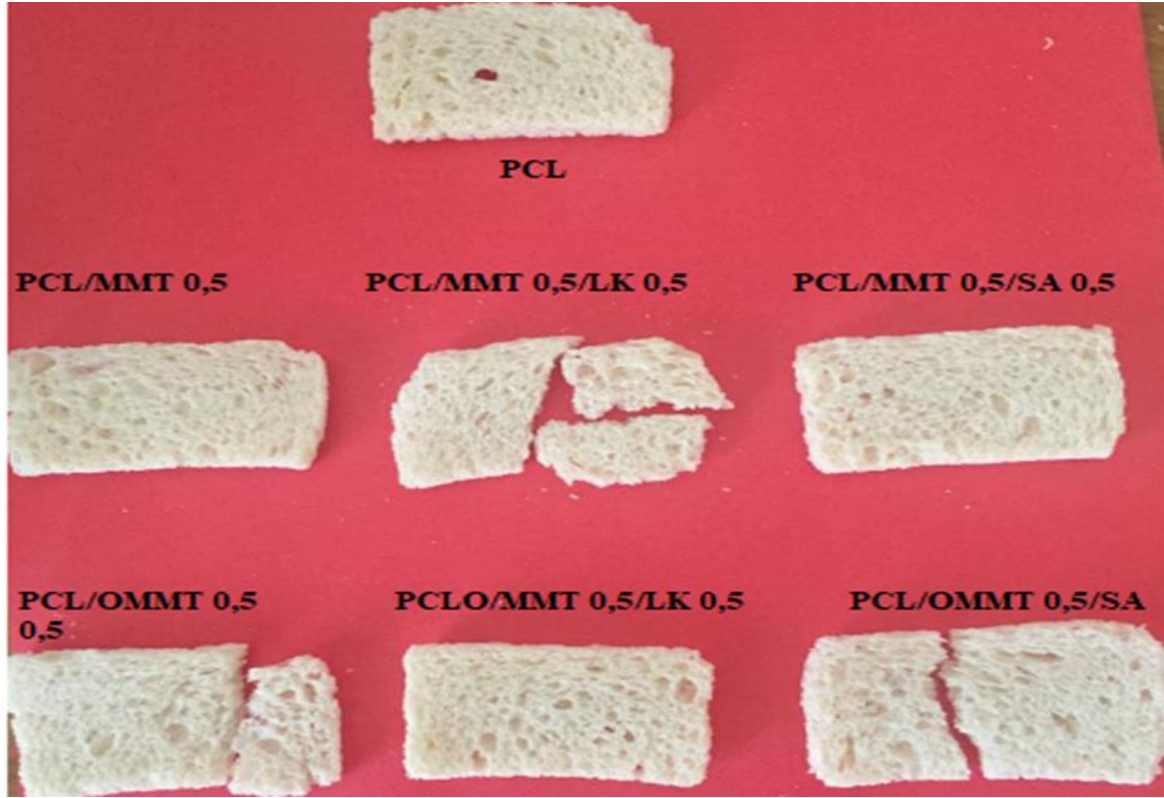


Şekil 5.14. PCL ve kompozit filmleri ile poşetlenen ekmek dilimlerinin 1, 20 ve 40. gün durumları 1) saf PCL 2) PCL/MMT 0,5 3) PCL/MMT 0,5/LK 0,5 4) PCL/MMT 0,5/SA 0,5 5) PCL/OMMT0,5 6) PCL/OMMT 0,5/LK 0,5 7) PCL/OMMT0,5/ SA0,5 )



Şekil 5.14. (devam) PCL ve kompozit filmleri ile poşetlenen ekmek dilimlerinin 1, 20 ve 40. gün durumları 1) saf PCL 2) PCL/MMT 0,5 3) PCL/MMT 0,5/LK 0,5 4) PCL/MMT 0,5/SA 0,5 5) PCL/OMMT0,5 6) PCL/OMMT 0,5/LK 0,5 7) PCL/OMMT0,5/ SA0,5)





Şekil 5.15. PCL ve kompozit filmlerinde saklanan dilimli ekmeklerin 40 gün sonraki durumu

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın amacı; polikaprolakton, montmorillonit, sitrik asit ve limon kabuğu tozu içeren filmler hazırlamak ve bu filmlerin geleneksel sentetik ambalaj malzemelerine alternatif olacak biyobozunur ambalaj malzemesi olabildiğinin incelenmesidir. Bu amaçla polikaprolakton (PCL), montmorillonit, sitrik asit ve limon kabuğu tozu içeren filmler çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmış ve bu filmlerin mekanik, fiziksel, yapısal, antimikrobiyal ve antifungal özellikleri incelenmiştir. PCL/MMT ve PCL/OMMT kompozitler, % 0,5-1-3 kil ilavesi ile hazırlanırken, sitrik asit ve limon kabuğu tozu ise % 0,5-1 oranlarında PCL/MMT 0,5 veya PCL/OMMT 0,5 kompozitlerine ilave edilerek hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan montmorillonit kili, setil trimetil amonyum bromür (CTAB) katyonik yüzey aktif maddesi ile modifiye edilmiş ve kompozit malzeme sentezinde hem modifiye edilmemiş (MMT) hem de modifiye edilmiş (OMMT) kil kullanılmıştır. İlk aşamada, PCL ve kil içeren filmlerin yapısal özellikleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X-ışını kırınımı (XRD) analizi, Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve Termogravimetrik analiz (TGA) ile, mekanik özellikleri çekme-kopma ve sertlik testi ile, fiziksel özellikleri kalınlık ve renk ölçümü ile incelenmiştir. Ayrıca hazırlanan filmlerin antimikrobiyal ve antifungal özellikleri de test edilmiştir. CTAB ile organo-modifiye edilen kilin eklendiği filmlerin termal kararlılığı, mekanik ve yapısal özellikleri etkilediği gözlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

PCL'ye farklı oranlarda (% 0,5, % 1 ve % 3) OMMT eklenmesi ile gerilme dayanımı saf PCL filmine göre artış gösterirken, MMT ilavesi ile gerilme dayanımında azalış gözlenmiştir. Yanı sıra PCL matrisine MMT/OMMT eklenmesi kompozitin sertliğinde artışa neden olmuştur.

Saf PCL, MMT, OMMT ve hazırlanan kompozitlerin yapısal karakterizasyonu FTIR ve XRD analizi ile incelenmiştir. PCL/MMT ve PCL/OMMT kompozit filmlerine ait FTIR spektrumlarında ve XRD grafiklerinde, saf PCL ve saf MMT/OMMT' ye ait karakteristik pikler görülmektedir. XRD analizinde kilin organo modifiye edilmesi ile kilin tabakalar arası mesafesi 15,39 nm'den 18,72 nm'ye artmıştır. Diğer yandan polikaprolakton ile hazırlanan filmlere organo modifiye kil eklenmesi ile oluşan yapının artan kil miktarına bağlı olarak kristalinitesinin azaldığı gözlenmiştir. Organo-modifiye edilmiş kilin



(OMMT) PCL'ye eklenmesiyle oluşan filmlerin, OMMT miktarının artışına bağlı olarak kristal yapısı korunmuştur.

Termogravimetrik analiz (TGA) ile, kil ilavesinin PCL'nin maksimum bozunma sıcaklığını düşürdüğü tespit edilmiştir. PCL'nin maksimum bozunma sıcaklığının (411,2 °C), MMT ilavesi ile 323,51°C'ye; OMMT ilavesi ile 377,05 °C'ye kadar azalmıştır. Kilin modifikasyonu, MMT'nin termal dayanımını artırıcı yönde etki etmiştir. PCL'ye OMMT'nin eklenmesi PCL'nin maksimum bozunma sıcaklığını daha az miktarda düşürmüştür. PCL/OMMT yapısı, PCL/MMT yapısına göre termal olarak daha kararlı olduğu görülmüştür.

SEM analizi ile kilin modifiye edilip, kil miktarının da artırılması ile homojenliği daha az olan malzeme elde edildiği tespit edilmiştir.

PCL/MMT filmlerin 0,091-0,111 mm kalınlıkta, PCL/OMMT filmlerin 0,088-0,120 mm kalınlıkta olduğu belirlenmiştir. Limon kabuğu ve sitrik asit eklenmiş filmlerin kalınlıkları ise sırasıyla 0,121-0,135 mm ve 0,111-0,133 mm olarak ölçülmüştür. Yanısıra elde edilen filmlerin renk ölçümleri yapılmış ve saf PCL filmine MMT, OMMT ve Limon kabuğunun dahil edilmesi ile PCL filminin parlaklığı (L) azalmış ve görsel olarak daha koyu renkli filmler elde edilmiştir. Malzemeye eklenen sitrik asit ise parlaklığı (L) arttırmış ve açık renkli (beyaza yakın) bir film elde edilmesini sağlamıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında limon kabuğu ve sitrik asit % 0,5 ve % 1 oranında PCL ve kil içeren filmlere eklenerek bu filmlerin antimikrobiyal etkisi araştırılmıştır. Limon kabuğu herhangi bir ön işlem görmeden doğrudan filmlere eklenmiştir. Antimikrobiyal analizlerde gram pozitif ve gram negatif bakteriler olan *Staphylococcus aureus* ve *Escherichia coli* bakterileri kullanılmıştır. Hazırlanan filmler *Escherichia coli* üzerinde herhangi bir inhibisyon etkisi göstermemiştir. Saf PCL'ye MMT ilavesinin herhangi bir inhibisyon etkisi yokken, OMMT'nin tüm oranlarda (% 0,5-1-3) PCL matrisine ilavesiyle kompozit filmlerin etrafındaki açık inhibitör bölgelerin ortaya çıkması ile bir antimikrobiyal etki görülmüştür. PCL/MMT filmlerine ticari ürünlerde kullanılan sitrik asit ve limon kabuğu tozunun eklenmesi ile antimikrobiyal özellik görülmemiştir. PCL/OMMT filmin sitrik asit ve limon kabuğu tozunun eklenmesi ise az miktarda da olsa antimikrobiyal aktivite de artış gözlenmiştir.

Hazırlanan filmler ile gerçekleştirilen antifungal testler için ekmek kullanılmıştır. Ekmek örnekleri hazırlanan filmler ile ambalajlanmış ve ekmeklerin 40 gün boyunca bozulmadığı görülmüştür. Bu çalışmada hazırlanan PCL/OMMT filmlerin ambalaj malzemesi olarak uygulamalarda kullanım avantajı sağlayacağı düşünülmektedir.

Hazırlanan filmlere uygulanan mekanik, fiziksel, yapısal, antimikrobiyal ve antifungal testler sonucunda bu filmlerin gıda ambalaj malzemesi olarak kullanılabilmesinin mümkün olduğu düşünülmektedir.

Bu çalışmanın devamı için aşağıdakiler önerilebilir:

Antimikrobiyal etkiyi arttırmak amacıyla, organo modifiye edilmiş kile turunçgil kabuğu tozu yerine turunçgil ekstresi eklenebilir.

Montmorillonit antimikrobiyal özelliğe sahip farklı organik katyon değiştiriciler ile modifiye edilip, saf PCL'nin, termal kararlılığının arttırılması sağlanabilir.

Laboratuvar ölçütünden, fabrika ölçütüne geçişte filmin uygulanabilirliği test etmek amacıyla, eriyik harmanlama yöntemi ile film yapımı test edilebilir.

Bu çalışmada hazırlanan filmlerin ekmek ambalajı olarak kullanımı uygun bulunmuştur. Bu filmlerin diğer gıda ürünleri için kullanımı test edilebilir.



## KAYNAKLAR

- Abedalwafa, M., Wang, F., Wang, L. and Li, C. (2013). Biodegradable poly-epsilon-caprolactone (PCL) for tissue engineering applications: a review. *Reviews on Advanced Materials Science*, 34(2), 123-140.
- Ahmed, O. S. and Dutta, D. K. (2005). Friedel-Crafts benzylation of benzene using Zn and Cd ions exchanged clay composites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 229(1-2), 227-231.
- Ahmed, S. and Ikram, S. (2016). Chitosan and gelatin based biodegradable packaging films with UV-light protection. *Journal of Photochemistry and Photobiology. B: Biology*, 163, 115-124.
- Ahvenainen, R.(Editör) (2003). *Novel food packaging techniques*. Cambridge: Elsevier, 60-61.
- Alexandre, M. and Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28(1-2), 1-63.
- Ali, A., Chen, Y., Liu, H., Yu, L., Baloch, Z., Khalid, S., Zhu, J., and Chen, L. (2018). Starch-based antimicrobial films functionalized by pomegranate peel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 129, 1120-1126.
- Ammad, F., Moumen, O., Gasem, A., Othmane, S., Hisashi, K.-N., Zebib, B. and Merah, O. (2018). The potency of lemon (*Citrus limon* L.) essential oil to control some fungal diseases of grapevine wood. *Comptes rendus biologiques*, 341(2), 97-101.
- Appendini, P. and Hotchkiss, J. H. (2002). Review of antimicrobial food packaging. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 3(2), 113-126.
- Atintaş, C. (2018). *The investigation of crack initiation and propagation in composite materials*. Yüksek Lisans Tezi, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın, 5-7.
- Avazverdi, E., Vandalvand, M., Javadinia, S. A. and Shakeri, A. (2016). Evaluation of the Effect of Clay Nanoparticles on Mechanical Properties of Recycled Polyethylene. *Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology*, 32(2), 99-110.
- Babu, S. S., Kalarikkal, N., Thomas, S. and Radhakrishnan, E. (2018). Enhanced antimicrobial performance of cloisite 30B/poly ( $\epsilon$ -caprolactone) over cloisite 30B/poly (l-lactic acid) as evidenced by structural features. *Applied Clay Science*, 153, 198-204.
- Bergaya, F. and Lagaly, G. (2006). Chapter 1 general introduction: Clays, clay minerals, and clay science. In F. Bergaya, B. K. G. Theng, and G. Lagaly (Eds.), *Developments in Clay Science* (Vol. 1). Amsterdam: Elsevier, 1-18.
- Beşergil, B. (2016). *Kompozitler Temel İlkeler Test Metotları*, Ankara: Gazi Kitabevi, 53-55.

- Bogoeva-Gaceva, G., Avella, M., Malinconico, M., Buzarovska, A., Grozdanov, A., Gentile, G. and Errico, M. E. (2007). Natural fiber eco-composites. *Polymer Composites*, 28(1), 98-107.
- Bouakaz, B.S., Habi, A., Grohens, Y. and Pillin, I. (2017). Organomontmorillonite / graphene-PLA/PCL nanofilled blends: new strategy to enhance the functional properties of PLA/PCL blend. *Applied Clay Science*, 139, 81-91.
- Bulut, M. (2014). *Türkiyede kompozit malzeme üretimi ve kompozit malzeme sektörünün genel değerlendirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 7-12.
- Chen, B. and Evans, J. R. G. (2005). Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics. *Carbohydrate Polymers*, 61(4), 455-463.
- Chen, T.-K., Tien, Y.-I. and Wei, K.-H. (2000). Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites. *Polymer*, 41(4), 1345-1353.
- Çakman, G. (2016). *Pcl/halloysit film hazırlanması ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 8-15.
- Çankaya, N. ve Sökmen, Ö. (2016). Kitosan-Kil Biyonanokompozitleri. *Politeknik Dergisi*, 19(3), 283-295.
- Deka, B. K. and Maji, T. K. (2011). Effect of TiO<sub>2</sub> and nanoclay on the properties of wood polymer nanocomposite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(12), 2117-2125.
- Dimitry, O., Mansour, N. and Saad, A. (2016). Influence of Organic Modifier Loading on Particle Dispersion of Biodegradable Polycaprolactone/Montmorillonite Nanocomposites. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 283-297.
- Elzein, T., Nasser-Eddine, M., Delaite, C., Bistac, S. and Dumas, P. (2004). FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(2), 381-387.
- Emam-Djomeh, Z., Moghaddam, A. and Yasini Ardakani, S. A. (2015). Antimicrobial Activity of Pomegranate (*Punica granatum* L.) Peel Extract, Physical, Mechanical, Barrier and Antimicrobial Properties of Pomegranate Peel Extract-incorporated Sodium Caseinate Film and Application in Packaging for Ground Beef. *Packaging Technology and Science*, 28(10), 869-881.
- Eng, C. C., Ibrahim, N. A., Zainuddin, N., Ariffin, H., Yunus, W. M., Wan, Z., Then Y. Y., and Teh, C. C. (2013). Enhancement of mechanical and thermal properties of polylactic acid/polycaprolactone blends by hydrophilic nanoclay. *Indian Journal of Materials Science*, 2013, 816503.
- Fabra, M., López-Rubio, A. and Lagaron, J. (2014). Biopolymers for food packaging applications. In Aguilar de Armas M.R., Raman J.S. (Eds.). *Smart polymers and their applications*. Amsterdam: Elsevier. 476-509.

- Fasihnia, S. H., Peighambaroust, S. H. and Peighambaroust, S. J. (2018). Nanocomposite films containing organoclay nanoparticles as an antimicrobial (active) packaging for potential food application. *Journal of Food Processing and Preservation*, 42(2), 13488.
- Flessner, U., Jones, D., Roziere, J., Zajac, J., Storaro, L., Lenarda, M., Pavan M., Lopez A., Castellón E., Trombetta, M. and Busca G. (2001). A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 168(1-2), 247-256.
- Geueke, B., Groh, K. and Muncke, J. (2018). Food packaging in the circular economy: Overview of chemical safety aspects for commonly used materials. *Journal of cleaner production*, 193, 491-505.
- Giannelis, E. P. (1996). Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced materials*, 8(1), 29-35.
- Golebiewski, J., Rozanski, A., Dzwonkowski, J. and Galeski, A. (2008). Low density polyethylene–montmorillonite nanocomposites for film blowing. *European Polymer Journal*, 44(2), 270-286.
- González-Molina, E., Domínguez-Perles, R., Moreno, D. and García-Viguera, C. (2010). Natural bioactive compounds of Citrus limon for food and health. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 51(2), 327-345.
- Grim, R. E. (1962). *Applied clay mineralogy*. New York: McGraw-Hill, 65-71
- Guo, F., Aryana, S., Han, Y. and Jiao, Y. (2018). A review of the synthesis and applications of polymer–nanoclay composites. *Applied Sciences*, 8(9), 1696.
- Gutiérrez, T. J., Ponce, A. G. and Alvarez, V. A. (2017). Nano-clays from natural and modified montmorillonite with and without added blueberry extract for active and intelligent food nanopackaging materials. *Materials Chemistry and Physics*, 194, 283-292.
- Hadj-Hamou, A. S., Metref, F. and Yahiaoui, F. (2017). Thermal stability and decomposition kinetic studies of antimicrobial PCL/nanoclay packaging films. *Polymer Bulletin*, 74(9), 3833-3853.
- Hamamcı, B., Meltem, Ç. ve Aktaş, T. (2018). Yeşil kompozitlerde Biyopolimerlerin Kullanımının Önemi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 8(1), 12-24.
- Haq, A., Haq, R., Saidin, W. and Mat, U. W. (2013). Improvement of mechanical properties of polycaprolactone (PCL) by addition of nano-montmorillonite (MMT) and hydroxyapatite (HA). *Applied Mechanics and Materials*, 315, 815-819.
- Hong, S.-I. and Rhim, J.-W. (2008). Antimicrobial activity of organically modified nano-clays. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(11), 5818-5824.
- Hosseini, S. F., Rezaei, M., Zandi, M. and Farahmandghavi, F. (2015). Fabrication of bio-nanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles. *Food hydrocolloids*, 44, 172-182.

- Jing, X., Mi, H.-Y., Huang, H.-X and Turng, L.-S. (2016). Shape memory thermoplastic polyurethane (TPU)/poly ( $\epsilon$ -caprolactone)(PCL) blends as self-knotting sutures. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 64, 94-103.
- Jones, R. M. (2014). *Mechanics of composite materials*. Virginia: CRC press, 2.
- Kasirga, Y., Oral, A. ve Caner, C. (2012). Preparation and characterization of chitosan/montmorillonite-K10 nanocomposites films for food packaging applications. *Polymer composites*, 33(11), 1874-1882.
- Kavoosi, G., Dadfar, S. M. M., Mohammadi Purfard, A. and Mehrabi, R. (2013). Antioxidant and antibacterial properties of gelatin films incorporated with carvacrol. *Journal of Food Safety*, 33(4), 423-432.
- Kawasumi, M. (2004). The discovery of polymer-clay hybrids. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(4), 819-824.
- Kaya, A.İ. (1995). *Atık Kâğıtlardan Geri Kazanılmış Liflerden Kompozit Malzeme Üretim Olanaklarının Araştırılması*, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 239.
- Khalid, S., Yu, L., Feng, M., Meng, L., Bai, Y., Ali, A., Liu H. and Chen, L. (2018). Development and characterization of biodegradable antimicrobial packaging films based on polycaprolactone, starch and pomegranate rind hybrids. *Food Packaging and Shelf Life*, 18, 71-79.
- Krochta, J. M. (2007). Food packaging. *Handbook of food engineering* (Second Edition), Heldman D R ve Lund D B (ed), CRC Press, Boca Raton, USA, 849-915.
- Labet, M. and Thielemans, W. (2009). Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chemical Society Reviews*, 38(12), 3484-3504.
- Lepoittevin, B., Devalckenaere, M., Pantoustier, N., Alexandre, M., Kubies, D., Calberg, C., Jérôme R. and Dubois, P. (2002). Poly ( $\epsilon$ -caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties. *polymer*, 43(14), 4017-4023.
- Li, Z., Sahle-Demessie, E., Hassan, A. A., Pressman, J. G., Sorial, G. A. and Han, C. (2017). Effects of source and seasonal variations of natural organic matters on the fate and transport of CeO<sub>2</sub> nanoparticles in the environment. *Science of the Total Environment*, 609, 1616-1626.
- Lin, Q., Li, H., Wang, X., Jian, L., Ren, J., Liu, C. and Sun, R. (2017). SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Sn-MMT Solid Acid Catalyst for Xylose and Xylan Conversion into Furfural in the Biphasic System. *Catalysts*, 7(4), 118.
- Liu, G., Song, Y., Wang, J., Zhuang, H., Ma, L., Li, C., Liu Y. and Zhang, J. (2014). Effects of nanoclay type on the physical and antimicrobial properties of PVOH-based nanocomposite films. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie-Food Science and Technology*, 57(2), 562-568.

- Maiti, P., Yamada, K., Okamoto, M., Ueda, K. and Okamoto, K. (2002). New polylactide/layered silicate nanocomposites: role of organoclays. *Chemistry of materials*, 14(11), 4654-4661.
- Majeed, K., Jawaaid, M., Hassan, A., Bakar, A. A., Khalil, H. A., Salema, A. and Inuwa, I. (2013). Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. *Materials and Design*, 46, 391-410.
- Malhotra, B., Keshwani, A. and Kharkwal, H. (2015). Antimicrobial food packaging: Potential and pitfalls. *Frontiers in microbiology*, 6, 611.
- Mallakpour, S. and Nouruzi, N. (2017). Effects of citric acid-functionalized ZnO nanoparticles on the structural, mechanical, thermal and optical properties of polycaprolactone nanocomposite films. *Materials Chemistry and Physics*, 197, 129-137.
- Marsh, K. and Bugusu, B. (2007). Food packaging—roles, materials, and environmental issues. *Journal of food science*, 72(3), 39-55.
- Mihindukulasuriya, S. and Lim, L.-T. (2014). Nanotechnology development in food packaging: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 40(2), 149-167.
- Miller, K. S. and Krochta, J. (1997). Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 8(7), 228-237.
- Mohamed, R. M. and Yusoh, K. (2016). A review on the recent research of polycaprolactone (PCL). *Advanced Materials Research*. 1134, 249-255
- Mondal, D., Bhowmick, B., Mollick, M. M. R., Maity, D., Ranjan Saha, N., Rangarajan, V., Rana D., Sen R. and Chattopadhyay, D. (2014). Antimicrobial activity and biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(7).
- Morris, M. A., Padmanabhan, S. C., Cruz-Romero, M. C., Cummins, E. and Kerry, J. P. (2017) 'Development of active, nanoparticle, antimicrobial technologies for muscle-based packaging applications', *Meat Science*, 132, 163-178.
- Mutlu, S. (2010). *Hallosit/poli(etilen glikol)-blok-poli(propilen glikol)-blokpoli(etilen glikol) nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Balıkkəsir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkkəsir, 10.
- Nikolic, M., Djordjevic, N., Rogan, J. and Đonlagić, J. (2015). Influence of clay organic modifier on morphology and performance of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/clay nanocomposites. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 80, 119-119.
- Nikolic, M. S., Petrovic, R., Veljovic, D., Cosovic, V., Stankovic, N. and Djonlagic, J. (2017). Effect of sepiolite organomodification on the performance of PCL/sepiolite nanocomposites. *European Polymer Journal*, 97, 198-209.



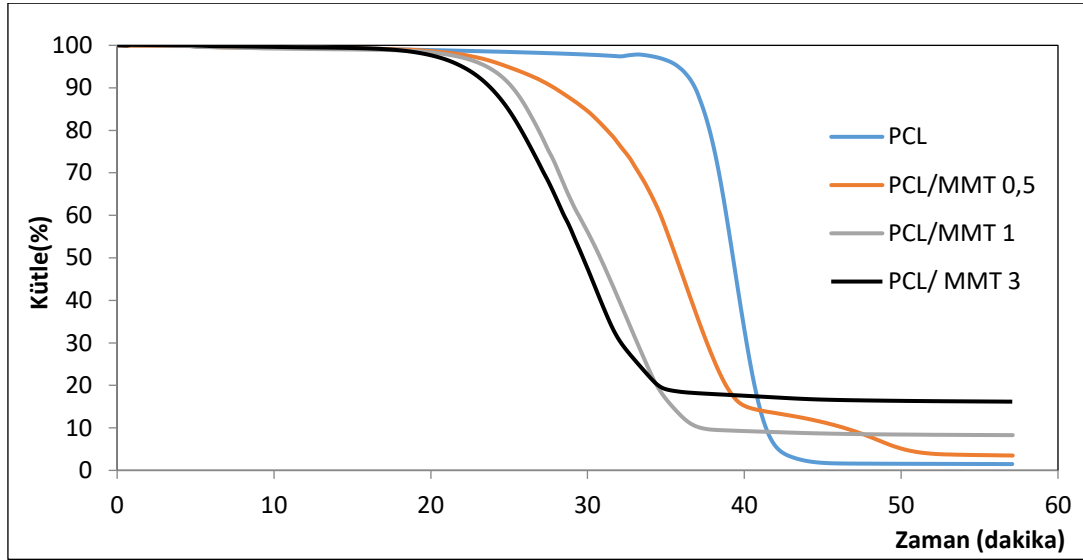
- Obaje, S., Omada, J. and Dambatta, U. (2013). Clays and their industrial applications: Synoptic Review. *International Journal of Science and Technology*, 3(5), 264-270.
- Othman, S. H. (2014). Bio-nanocomposite materials for food packaging applications: types of biopolymer and nano-sized filler. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 2, 296-303.
- Pekcan, A. H. (2015). *Montmorillonite and modified montmorillonite supported ZnO catalysts*. Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1-15.
- Pires, J. R. A., de Souza, V. G. L. and Fernando, A. L. (2018). Chitosan/montmorillonite bionanocomposites incorporated with rosemary and ginger essential oil as packaging for fresh poultry meat. *Food Packaging and Shelf Life*, 17, 142-149.
- Polat, S. (2016). *Nanokompozit ambalaj filmi üretimi ve bazı gıdaların ambalajlanmasında kullanım olanaklarının araştırılması*. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 3-4.
- 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.
- Qu, J. (1993). The effect of slightly weakened interfaces on the overall elastic properties of composite materials. *Mechanics of Materials*, 14(4), 269-281.
- Raheem, D. (2013). Application of plastics and paper as food packaging materials-An overview. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 25(3), 177-188
- Reddy, N. and Yang, Y. (2010). Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry*, 118(3), 702-711.
- Rhim, J.-W., Hong, S.-I. and Ha, C.-S. (2009). Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie -Food Science and Technology*, 42(2), 612-617.
- Rhim, J.-W., Hong, S.-I., Park, H.-M. and Ng, P. K. W. (2006). Preparation and Characterization of Chitosan-Based Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(16), 5814-5822.
- Risch, S. J. (2009). Food Packaging History and Innovations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(18), 8089-8092.
- Rojas, A. R., Ospina, A. A., Vélez, P. R. and Flárez, R. A. (2019). ¿ What is the new about food packaging material? A bibliometric review during 1996–2016. *Trends in Food Science and Technology*, 85, 252–261.
- Rydz, J., Musioł, M., Zawidlak-Węgrzyńska, B. and Sikorska, W. (2018). Present and Future of Biodegradable Polymers for Food Packaging Applications. In Grumezescu, A.M., Holban, A.M. (Ed.). *Biopolymers for Food Design*. Romania:Elsevier, 431-467.

- Saleem, M. and Saeed, M. T. (in press). Potential application of waste fruit peels (orange, yellow lemon and banana) as wide range natural antimicrobial agent. *Journal of King Saud University-Science*.
- Sam, S., Nuradibah, M., Ismail, H., Noriman, N. and Ragunathan, S. (2014). Recent advances in polyolefins/natural polymer blends used for packaging application. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53(6), 631-644.
- Samudrala, S. P., Kandasamy, S. and Bhattacharya, S. (2018). Turning biodiesel waste glycerol into 1, 3-Propanediol: catalytic performance of sulphuric acid-activated montmorillonite supported platinum catalysts in glycerol hydrogenolysis. *Scientific reports*, 8(1), 7484.
- Schaffer, J. P., Saxena, A., Antolovich, S. D., Sanders, T. H. and Warner, S. B. (1995). *The science and design of engineering materials*: Irwin Chicago, 35-37.
- Shankar, S. and Rhim, J. W. (2016). Polymer nanocomposites for food packaging applications. In A. Dasari and J. Njuguna (Eds.). *Functional and physical properties of polymer nanocomposites* (Vol 1), Chichester, UK: John Wiley and Sons, Ltd. 29-55.
- Silvestre, C., Duraccio, D. and Cimmino, S. (2011). Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in polymer science*, 36(12), 1766-1782.
- Singla, P., Mehta, R. and Upadhyay, S. N. (2012). Clay modification by the use of organic cations. *Green and sustainable chemistry*, 2(01), 21.
- Sinha, V., Bansal, K., Kaushik, R., Kumria, R. and Trehan, A. (2004). Poly- $\epsilon$ -caprolactone microspheres and nanospheres: an overview. *International journal of pharmaceutics*, 278(1), 1-23.
- Sofi, S., Singh, J., Rafiq, S., Ashraf, U., Dar, B. and Nayik, G. A. (2018). A Comprehensive Review on Antimicrobial Packaging and its Use in Food Packaging. *Current Nutrition and Food Science*, 14(4), 305-312.
- Sorrentino, A., Gorrasi, G. and Vittoria, V. (2007). Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science and Technology*, 18(2), 84-95.
- Srinivasa, P., Ramesh, M., Kumar, K. and Tharanathan, R. (2003). Properties and sorption studies of chitosan–polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate Polymers*, 53(4), 431-438.
- Utracki, L. A. (2004). *Clay-containing polymeric nanocomposites* (Vol. 1). UK: iSmithers Rapra Publishing, 38.
- Valapa, R. B., Loganathan, S., Pugazhenth, G., Thomas, S. and Varghese, T. (2017). Chapter 2-An Overview of Polymer–Clay Nanocomposites. In K. Jlassi, M. M. Chehimi, S. Thomas (Eds), *Clay-Polymer Nanocomposites* (Vol 1). New York: Elsevier, 29-81.

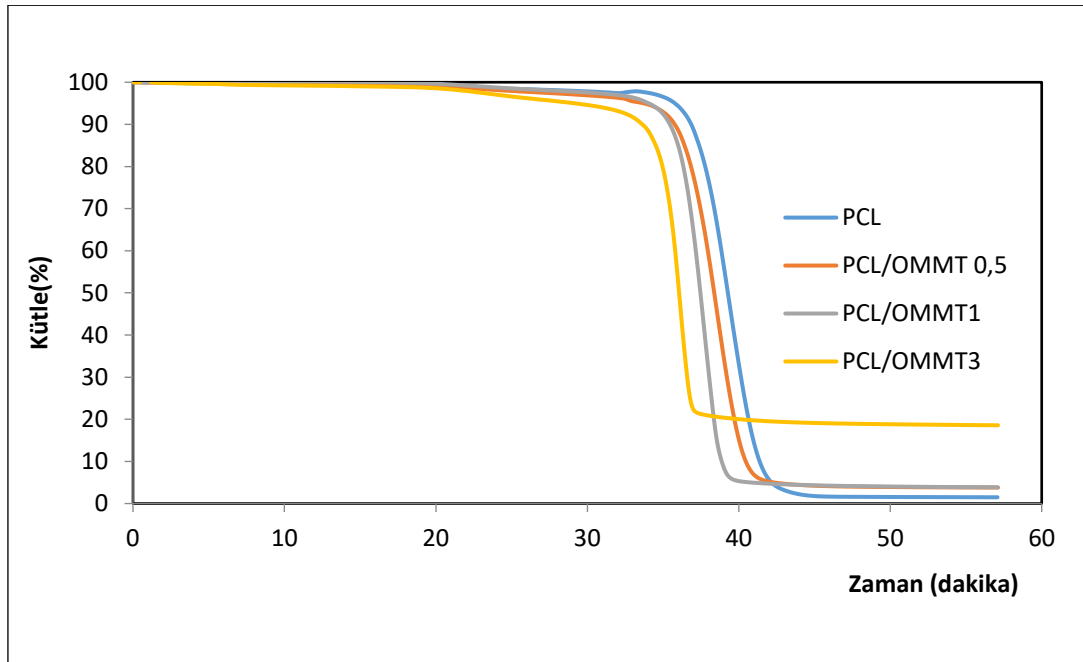
- Vert, M. (2009). Degradable and bioresorbable polymers in surgery and in pharmacology: beliefs and facts. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20(2), 437-446.
- Weaver, C. E. (1989). Clays, muds, and shales. *Development in Sedimentology* Amsterdam: Elsevier, 44, 819.
- Weber C. J. (2000) Biobased Packaging Materials for the Food Industry: Status and Perspectives. *Food Science and Technology*, 5(16), 20.
- Weng, Y.-M., Chen, M.-J. and Chen, W. (1999). Antimicrobial food packaging materials from poly (ethylene-co-methacrylic acid). *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie -Food Science and Technology*, 32(4), 191-195.
- Xie, J. and Hung, Y.-C. (2018). UV-A activated TiO<sub>2</sub> embedded biodegradable polymer film for antimicrobial food packaging application. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 96, 307-314.
- Xu, Y., Ren, X. and Hanna, M. A. (2006). Chitosan/clay nanocomposite film preparation and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(4), 1684-1691.
- Yahiaoui, F., Benhacine, F., Ferfera-Harrar, H., Habi, A., Hadj-Hamou, A. S. and Grohens, Y. (2015). Development of antimicrobial PCL/nanoclay nanocomposite films with enhanced mechanical and water vapor barrier properties for packaging applications. *Polymer Bulletin*, 72(2), 235-254.
- Yang, Y., Boom, R., Irion, B., van Heerden, D.-J., Kuiper, P. and de Wit, H. (2012). Recycling of composite materials. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 51, 53-68.
- Yastimoğlu, F. ve Özkan, A. (2017). Tekrarlanan Yükler Altında Kompozit Malzemelerin Yapılarının İncelenmesini Amaçlayan Deney Aygıtı Tasarımı. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(1), 56-66.
- Yoruç, A. B. H. ve Uğraşkan, V. (2017). Yeşil Polimerler ve Uygulamaları. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(1), 318-337.
- Youssef, A. M. and El-Sayed, S. M. (2018). Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook. *Carbohydrate polymers*, 193, 19-27.

## **EKLER**

EK-1. PCL ve kompozitlerine ait TGA, DTG ve DTA verileri

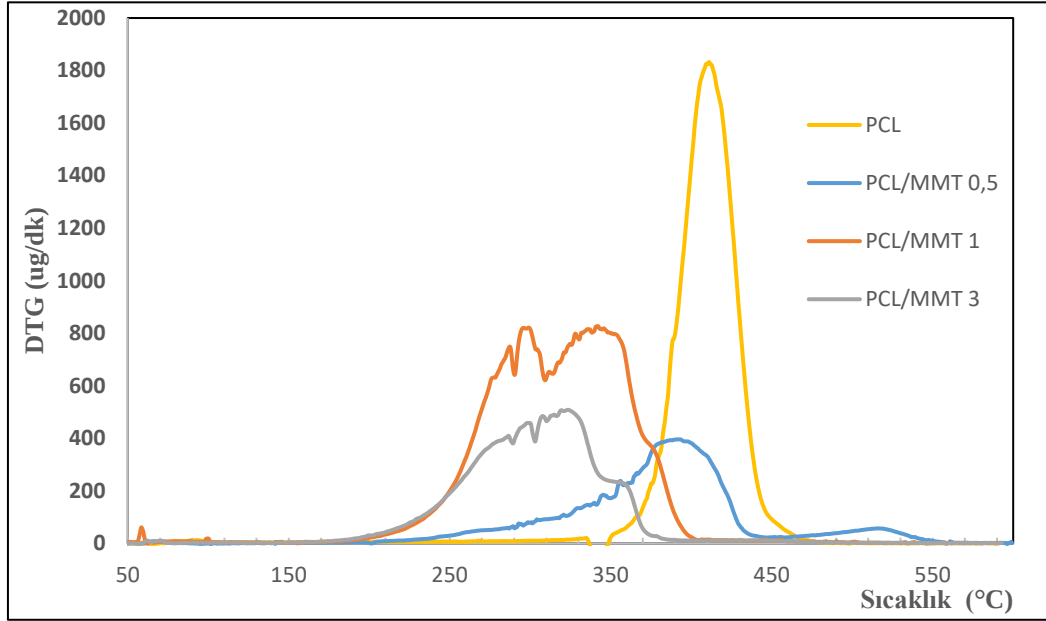


Şekil 1.1. PCL ve PCL/MMT kompozitlerinin süre cinsinde TGA termogramları

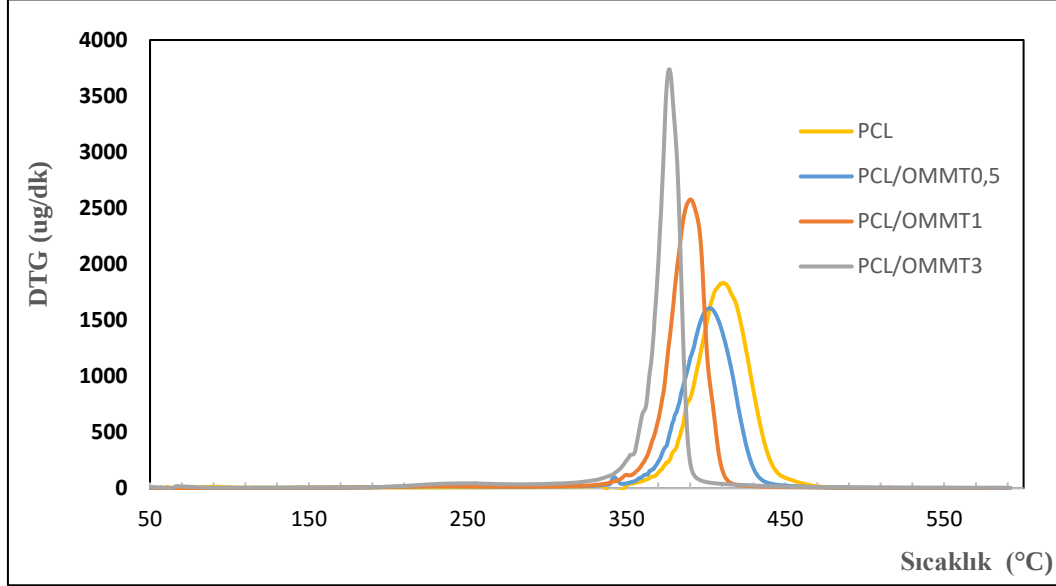


Şekil 1.2. PCL ve PCL/OMMT kompozitlerinin süre cinsinde TGA termogramları

EK-1. (devam) PCL ve kompozitlerine ait TGA, DTG ve DTA verileri

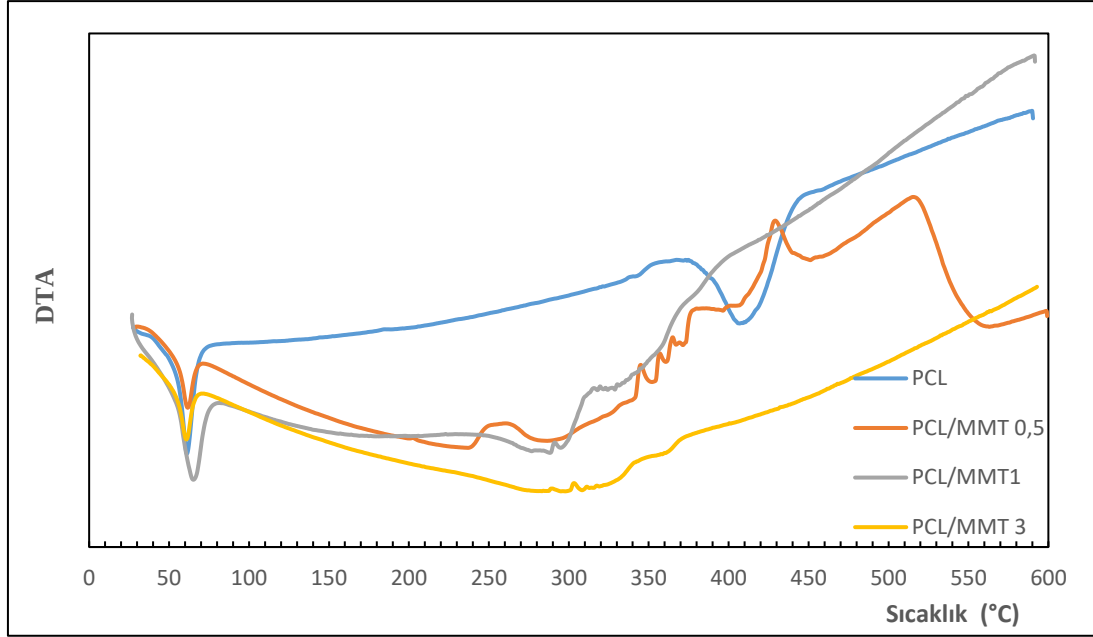


Şekil 1.3. PCL ve PCL/MMT kompozitlerine ait DTG eğrisi

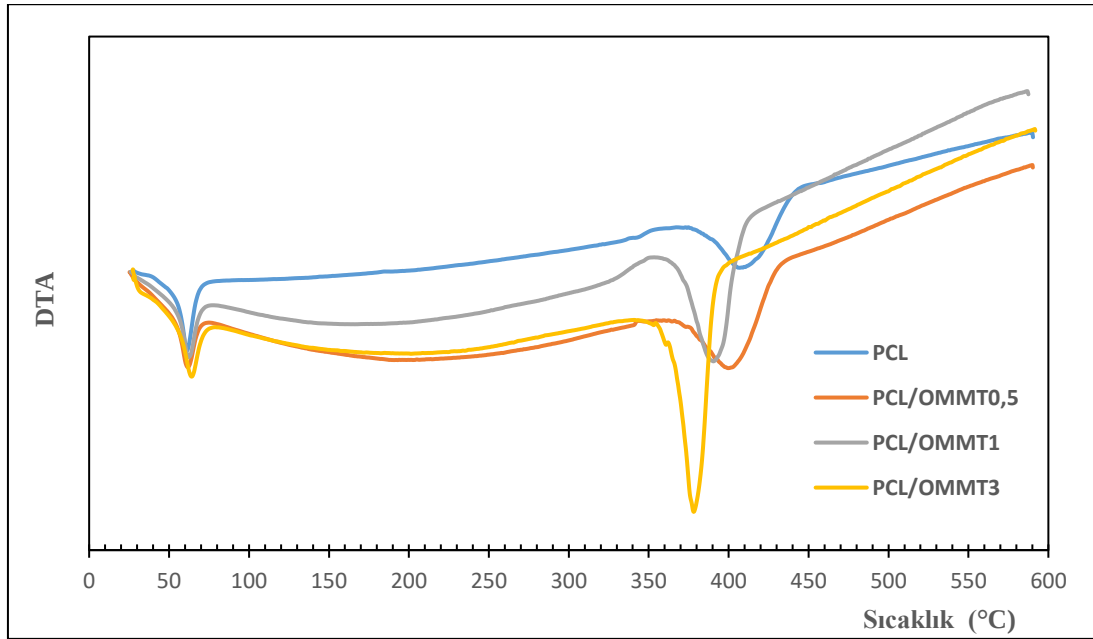


Şekil 1.4. PCL ve PCL/OMMT kompozitlerine ait DTG eğrisi

EK-1. (devam) PCL ve kompozitlerine ait TGA, DTG ve DTA verileri



Şekil 1.5. PCL ve PCL/MMT kompozitlerine ait DTA eğrisi



Şekil 1.6. PCL ve PCL/OMMT kompozitlerine ait DTA eğrisi

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ERYILMAZ, Merve  
 Uyruğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 17.03.1991, Mersin  
 Medeni hali : Bekar  
 Telefon : 05367837383  
 e-mail : mrverylmz120@gmail.com



### Eğitim

| Derece        | Eğitim Birimi                             | Mezuniyet Tarihi |
|---------------|-------------------------------------------|------------------|
| Yüksek lisans | Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği      | Devam Ediyor     |
| Lisans        | Hacettepe Üniversitesi/Kimya Mühendisliği | 2015             |
| Lise          | İzzet Baysal Anadolu Lisesi               | 2009             |

### İş Deneyimi

| Yıl               | Yer                                   | Görev            |
|-------------------|---------------------------------------|------------------|
| 2017-Ağustos 2019 | Başoğlu Kablo ve Profil San. Tic. A.Ş | Kalite Mühendisi |

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayınlar

Eryılmaz M, Okur M, Saraçoğlu N, (2019, 1 Mayıs). *Characterization studies of polycaprolactone and clay based nanocomposite material*. 1 Mayıs Sosyal Politikalar ve Bilimsel Araştırmalar Kongresi, Ankara

### Hobiler

Yüzme, Masa Tenisi





*GAZİ GELECEKTİR..*