



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**DOĞAL VE SÜRDÜRÜLEBİLİR DOLGU MADDELERİ
VE KATKI MADDELERİ KULLANILARAK
ANTİMİKROBİYAL POLİETİLEN GIDA AMBALAJ
FİLMLERİNİN BİLEŞİMSEL VE FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN ÖLÇÜLMESİ**

ALİ SEFA ONSEKİZOĞLU

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. MEMET VEZİR KAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN

Prof. Dr. İSMAİL AYDIN

İSTANBUL, 2025



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**DOĞAL VE SÜRDÜRÜLEBİLİR DOLGU MADDELERİ
VE KATKI MADDELERİ KULLANILARAK
ANTİMİKROBİYAL POLİETİLEN GIDA AMBALAJ
FİLMLERİNİN BİLEŞİMSEL VE FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN ÖLÇÜLMESİ**

ALİ SEFA ONSEKİZOĞLU
720818002

DOKTORA TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. MEMET VEZİR KAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN
Prof. Dr. İSMAİL AYDIN

İSTANBUL, 2025

ÖNSÖZ

Çalışmalarına yön veren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyerek tez ile ilgili her konuda yardımcı olan ve bilimsel açıdan yetişmeme ve gelişmeme katkıda bulunan sayın Prof. Dr. Ali DURMUŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına yaptığı teorik katkılardan ve verdiği fikirlerden dolayı Prof. Dr. Vezir KAHRAMAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına yaptığı katkılardan dolayı Doç. Dr. Ferhat ŞEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Beni yetiştiren ve bugüne gelmemde emek ve özveri sahipleri olan, dualarıyla beni her daim güçlendiren annem ve her zaman yanımda olduğunu bildiğim babama en derin sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezi çalışmam boyunca her zaman yanımda olan ve beni anlayışla karşılayan, her türlü desteğini her an yanımda hissettiğim hayat arkadaşım, eşim ile varlıklarıyla yaşama sevincim olan kızım ve oğluma teşekkürlerimle ithaf ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
YENİLİK BEYANI	vii
KISALTMALAR	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	xi
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ ve AMAÇ	1
1.1 Giriş	1
1.2 Amaç	3
BÖLÜM 2	4
GENEL BİLGİLER	4
2.1 Polimer Kompozit ve Harmanlar	4
2.2 Doğal Katkı ve Dolgu Maddeleri	8
2.2.1 Mineraller	8
2.2.2 Lignoselülozik malzemeler	10
2.2.3 Bitkisel yağlar ve ekstraktlar	13
2.3 Polimer Filmlerde Gaz Geçirgenlik Özellikleri	16
2.4 Antimikrobiyal Polimer Filmler Konusundaki Literatür Çalışmaları	19

BÖLÜM 3	21
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	21
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	21
3.2 Numune Hazırlama	23
3.2.1 Numune bileşimleri	23
3.2.2 Biyokompozitlerin hazırlanması.....	24
3.2.3 Çekme testi numunelerinin hazırlanması	26
3.2.4 Saydamlık testi numunelerinin hazırlanması.....	27
3.2.5 Antimikrobiyal analiz için numunelerin hazırlanması	28
3.3 Kullanılan Cihazlar	29
3.3.1 DSC	29
3.3.2 DMA.....	31
3.3.3 Çekme testi	32
3.3.4 SEM.....	34
3.3.5 Temas açısı.....	35
3.3.6 Gaz geçirgenlik ölçümleri.....	36
3.3.7 Antimikrobiyal özellikler	37
3.4 Karakterizasyon ve Tartışma.....	38
3.4.1 Morfolojik özellikler.....	38
3.4.1.1 Saydamlık.....	38
3.4.1.2 SEM.....	39
3.4.1.3 Temas açısı ölçümleri.....	41
3.4.2 Gaz geçirgenlik.....	43
3.4.3 Termal ve mekanik özellikler	45
3.4.3.1 DSC	45

3.4.3.2	Çekme testi.....	48
3.4.3.3	DMA - viskoelastik özellikler	50
3.4.4	Antimikrobiyal özellikler	56
BÖLÜM 4		58
SON DEĞERLENDİRMELER ve ÖNERİLER		58
REFERANSLAR		59
ÖZGEÇMİŞ		73



ÖZET

Bu çalışmada, farklı türde katı ve sıvı doğal katkı maddeleri kullanılarak eriyik birleştirme yöntemiyle LDPE bileşikleri hazırlanmıştır. Biyo-bazlı ve mineral-bazlı katı katkı maddeleri olarak sırasıyla kullanılmış kahve tozu (KKT) ve organokil (OK) tozları kullanılmıştır. Karvakrol ve Sığıla yağı (SY) fonksiyonel sıvı katkı maddeleri olarak kullanılmıştır. Örneklerin morfolojik, termal, mekanik, viskoelastik ve antimikrobiyal özellikleri çeşitli analitik yöntemlerle karakterize edilmiş, katı ve sıvı katkı kombinasyonlarının film örneklerinin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisi ölçülmüştür. KKT ve SY'nin film rengini koyulaştırdığı ancak yine de şeffaflaştırdığı gözlemlenmiştir. Temas açısı ölçümleri, sıvı katkıların LDPE filmlerin hidrofiliğini arttırdığını göstermiştir. Termal ve fiziksel testlere dayanarak, katı katkı maddelerinin LDPE matrisinde takviye edici maddeler olarak hareket ettiği, sıvı katkı maddelerinin; uzama ve geri kazanım oranlarını artırma, sürtünme mukavemetini azaltma ve antimikrobiyal özellikleri iyileştirme gibi LDPE kompozit filmlerinin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği bulunmuştur. Kahve tozu ve organokil içeren numunelerde oksijen gazı geçirgenliğinin azaldığı görülmüştür. Örneklerin antimikrobiyal özellikleri gram-pozitif ve gram-negatif bakteriler kullanılarak analiz edildiğinde, karvakrol ve SY'nin bakteri gelişimini önemli ölçüde engellediği görülmüştür. Bu çalışma, sürdürülebilir, doğal ve atık malzemeler kullanılarak termal ve mekanik dayanıklılığa sahip şeffaf ve antimikrobiyal esnek ambalaj filmlerinin hazırlanabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Polietilen; sürdürülebilirlik, antimikrobiyal film; gıda ambalajı

ABSTRACT

In this study, LDPE compounds were prepared using different types of solid and liquid natural additives by melt compounding method. Spent coffee ground (SCG) and organoclay (OCL) powders were used as bio-based and mineral-based solid additives, respectively. Carvacrol and *Liquidambar orientalis* (LO) oil were used as functional liquid additives. Morphological, thermal, mechanical, viscoelastic, and antimicrobial properties of samples were characterized with various analytical methods and effect of solid and liquid additive combinations on the physical properties of film samples were quantified. It was observed that the SCG and LO oil made the film color darker but still transparent. Contact angle measurements indicated that the liquid additives increased the hydrophilicity of LDPE films. Based on the thermal and physical tests, it was found that the solid additives acted as reinforcing agents in LDPE matrix but liquid additives significantly modified the physical properties of LDPE composite films such as increasing the elongation and recovery rates and decreasing the creep strength as well as the improving the antimicrobial properties. Analyses the antimicrobial properties of samples using gram-positive and gram-negative bacteria exhibited that the carvacrol and LO oil significantly inhibited the bacterial growth. This study showed that transparent and antimicrobial flexible packaging films with thermal and mechanical durability could be prepared using sustainable, natural, and waste materials.

Keywords: Polyethylene; sustainability; antimicrobial film; food packaging

YENİLİK BEYANI

Poliolefinler günlük hayatta çok kullanılan termoplastik grubudur. Apolar yapıya sahip olan LDPE'ye compound (eriyik birleştirme) mantığı ile doğal katı ve sıvı katkıların ilavesi çok istenilen ama zor bir konudur. Fonksiyonel dolguları LDPE ile karıştırıp yeni ürün çıkarmak başarılamayan konulardandır. LDPE'nin üreticileri belirli mekanik ve fiziksel özellikte ürünler sağlamakta ve bu duruma karşı çalışmamızla üreticilere olan bağımlılığı ortadan kaldırmak istemekteyiz. Çalışmamızda doğal katkılarla antimikrobiyal eriyik şekillendirme proseslerine uygun çevreci bileşimler ürettik. Kullandığımız bazı dolgu malzemelerinin ve uçucu yağların uyguladığımız yöntemle birleştirilmesi ve incelendiği yöntem ve teknikler literatürde ilktir. Çalışmamızın endüstride geri dönüştürülebilir ambalaj üretimi proseslerine katkı sağlayacağını düşünmekteyiz.

KISALTMALAR

DMA: dinamik mekanik analizör

DSC: diferansiyel taramalı kalorimetri

FDA: Amerika Birleşik Devletleri gıda ve ilaç dairesi

KKT: kullanılmış kahve telvesi

LDPE – AYPE: alçak yoğunluklu polietilen

NP: nanopartikül

OK: organokil

OTR: oksijen iletim hızı

PE: polietilen

PE-g-MA: maleik anhidrit aşılı polietilen

SEM: taramalı elektron mikroskobu

SY: sıgla yağı

UY: uçucu yağlar

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1. Katı ve sıvı katkı maddelerinin fiziksel görünüşleri.....	22
Şekil 3.2. Karvakrolün kimyasal yapısı.....	22
Şekil 3.3. Eriyik karıştırıcı	24
Şekil 3.4. Eriyik karıştırıcıda işlemler.....	25
Şekil 3.5. Pres cihazı	25
Şekil 3.6. Çekme testi numune boyutları	26
Şekil 3.7. Çekme testi numunelerinin temsili fotoğrafları	26
Şekil 3.8. Saydamlık testi için numunelerin hazırlanması	27
Şekil 3.9. Hazırlanan numuneler	27
Şekil 3.10. Antimikrobiyal analiz için hazırlanan numuneler.....	28
Şekil 3.11. DSC cihazı.....	30
Şekil 3.12. DMA cihazı	31
Şekil 3.13. Çekme testi grafiklerinin yorumlanması.....	32
Şekil 3.14. Çekme testi cihazı	33
Şekil 3.15. SEM görüntüleri için alınan kesit	34
Şekil 3.16. Temas açısı ölçümleri.....	35
Şekil 3.17. Gaz geçirgenlik test cihazı	36
Şekil 3.18. Saydamlık testi numunelerinin temsili fotoğrafları.....	38
Şekil 3.19. Katı katkı maddelerinin SEM görüntüleri; (a) ve (b) OK, (c) ve (d) KKT ..	39

Şekil 3.20. Numunelerin SEM görüntüleri, (a) ve (b) S1, (c) ve (d) S4.	40
Şekil 3.21. Bazı numunelerin temas açısı görüntüleri.....	41
Şekil 3.22. Numunelerin temas açısı değerleri.....	41
Şekil 3.23. Soğutma işlemi sırasında örneklerin kaydedilen kristalleşme termogramları	46
Şekil 3.24. İkinci ısıtma işlemi sırasında örneklerin kaydedilen erime termogramları..	46
Şekil 3.25. Bazı numunelerin kopma anı görüntüleri.....	48
Şekil 3.26. Numunelerin mekanik özellikleri.....	48
Şekil 3.27. (a) KKT ve (b) OK ile hazırlanan film örneklerinin	50
Şekil 3.28. (a) KKT ve (b) OK ile hazırlanan film örneklerinin sürünme eğrilerinin....	52
Şekil 3.29. (a) KKT ve (b) OK ile hazırlanan film örneklerinin sürünme eğrilerinin....	54
Şekil 3.30. Numunelerin antimikrobiyal sonuçları (a) <i>E.coli</i> zonu ve (b) <i>S. Aureus</i> zonu.	56

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1. Karvakrol'ün özellikleri.....	22
Tablo 3.2. Numune tanımlamaları ve bileşimleri.....	23
Tablo 3.3. Dolgu içeren numunelerin O ₂ geçirgenlik değerleri	43
Tablo 3.4. Numunelerin DSC parametreleri	45
Tablo 3.5. Numunelerin Findley parametreleri.....	52
Tablo 3.6. Numunelerin Burger parametreleri	54

BÖLÜM 1

GİRİŞ ve AMAÇ

1.1 Giriş

Gıda ambalajı, tarihsel olarak çevresel etkilerin gıdalar üzerindeki etkilerini erteleme bir savunma bariyeri olarak kabul edilmiştir. Gelişmiş ülkelerde nüfusun yaklaşık %30'unun her yıl gıda kaynaklı hastalıklara maruz kaldığı bildirilmiştir [1, 2]. Ambalajlama, gıdaların raf ömrünü uzatmak ve mikroorganizma kontaminasyonunu önlemek için etkili bir yoldur. Gıda ambalajlama uygulamalarındaki son trendlerden biri, çeşitli ambalajlama işlevlerinin verimliliğini artırmak için ambalaj malzemelerine veya sistemlerine bazı fonksiyonel bileşiklerin eklenmesidir. Antimikrobiyal gıda ambalajı, gıda ürünlerinin yüzeyinde bakteri, mantar ve küf gibi mikroorganizmaların büyümesini engellemek veya önlemek için akıllı veya aktif ambalaj yaklaşımları kavramıdır. Çeşitli antimikrobiyal bileşiklerin ambalaj malzemelerine uygun şekilde eklenmesi önemli özellikler sağlayabilir: gıda yüzeylerinde bakteriyel büyümenin engellenmesi, raf ömrünün uzatılması ve uygulamada gıdanın dokusal özelliğinin ve tat tutarlılığının korunması [3]. Ayrıca, antimikrobiyal ambalajlama, minimal işlenmiş gıdaların tüketimine yönelik artan eğilimler ve gıdalarda kimyasal katkı maddelerinin, özellikle de koruyucu bileşiklerin kullanımına yönelik farkındalığın artması sonucunda aktif ambalajlama uygulamalarında daha fazla ilgi görmektedir [4].

Son yıllarda, film yüzeylerinin doğal katkı maddeleri ile karıştırılması veya kaplanması yoluyla fonksiyonel, özellikle antimikrobiyal, polietilen filmlerin hazırlanması sürdürülebilirlik kaygıları nedeniyle büyük ilgi görmektedir [5-9]. Bu yaklaşım, gümüş veya çinko nanopartikülleri gibi inorganik antimikrobiyal ajanların kullanıldığı geleneksel katkı bazlı formülasyon yöntemlerinden farklı bir yoldur. Antioksidan, antimikrobiyal veya antibakteriyel etki gösteren ve üzerinde en çok çalışılan doğal bileşikler kekik, sarımsak, maydanoz, adaçayı, kişniş, biberiye, limon otu, tarçın ve karanfil gibi çeşitli bitki ve otlardan elde edilmektedir. Karvakrol'un bakteri, maya ve küf gibi bir dizi patojene karşı iyi bir antibakteriyel etki gösterdiği ve antibakteriyel özelliği nedeniyle gıda koruyucusu olarak kullanılabileceği bildirilmiştir. Karvakrol yüklü polietilen filmlerin *E. coli*, *A. alternata* ve *S. choleraesuis* gibi mikroorganizmalara karşı

antimikrobiyal özellikleri hakkında çok sayıda çalışma yayınlanmıştır [3, 10-12]. Tas ve arkadaşları, korona işlemi ile LDPE yüzeylerini çok katmanlı tabaka tabaka birleştirme yöntemiyle (LbL) karvakrol yüklü halloysit ile kaplayarak antimikrobiyal ambalaj filmleri hazırlamışlardır. Kaplanmış filmlerin bir gıda patojeni olan *Aeromonas hydrophila*'nın canlılığını %85 oranında ve tavuk eti yüzeylerindeki aerobik sayımı %48 oranında azalttığını bildirmişlerdir [13]. Moradi ve arkadaşları, ultrason destekli yöntemle soğan ve patates kabuklarından ekstrakte edilen doğal bileşikler içeren yeni bir antimikrobiyal LDPE filmler geliştirmiştir. Plazma ile muamele edilmiş LDPE filmleri, film yüzeylerini kaplamak ve tavuk butlarının paketlenmesinde kullanmak için ekstrakt çözeltilerine daldırarak antimikrobiyal filmler hazırlamışlardır. Tavuk butu örnekleri antimikrobiyal film ile paketlenmiş ve tavuk butlarının 6 günlük depolama süresi boyunca kontrol örneğine (bozulmamış film) kıyasla daha düşük tiyobarbitürik asit değeri, toplam uçucu azot ve toplam canlı sayısı gösterdiğini bildirmişlerdir [14].

1.2 Amaç

Doğal fonksiyonel bileşiklerin ambalaj plastiklerinde kullanımı için önemli hususların; (i) polimer işleme koşullarında doğal katkıların termal kararlılığı, (ii) polimer matrisi ile uyumluluğu ve (iii) gerçek uygulama koşullarındaki performanslarının yanı sıra uzun süre dayanıklılık ve/veya kararlılık olduğu varsayılabilir. Bu nedenle, endüstriyel polimerlerin belirli uygulamalarında doğal fonksiyonel katkı maddesi seçimi ve bunların ticari polimer işleme operasyonlarına uygun şekilde uyarlanması oldukça zorlu konulardır [11].

Bu çalışmada, çeşitli doğal katkı maddeleri ve dolgu maddeleri ticari film sınıfı LDPE ile birleştirilmiş ve eriyik işleme teknikleri ile film numuneleri üretilmiştir. İki katı dolgu maddesi, kullanılmış kahve telvesi ve organokil ve iki sıvı organik bileşik, karvakrol ve *Liquidambar Orientalis* yağı, fonksiyonel katkı maddeleri olarak kullanılmıştır. Filmlerin yapısal, morfolojik, termal, mekanik ve antimikrobiyal özellikleri, bileşimdeki dolgu maddesi türüne bağlı olarak ölçülmüştür. *Liquidambar Orientalis* yağı, doğal biyo-bazlı bir fonksiyonel katkı maddesi olarak ilk kez polietilen filmlerde kullanılmıştır. *Liquidambar Orientalis* yağı, Türkiye'nin güney batısında Muğla, Marmaris, Fethiye, Köyceğiz, Dalaman ve Ula ilçelerinde bulunan ve Türkiye'nin endemik ağaçlarından biri olan Anadolu sığla ağacından (*Liquidambar Orientalis* Miller) elde edilen ekstrakt ürünüdür. *Liquidambar Orientalis* yağının *E. coli*, *S. aureus*, *C. albicans*, *B. subtilis*, *P. aeruginosa* gibi çeşitli patojenlere karşı antimikrobiyal aktivitesi ve *L. orientalis* uçucu yağının *Phytophthora cactorum*, *Cryphonectria parasitica* ve *Fusarium circinatum*'a karşı antifungal aktivitesi bildirilmiştir [15-18]. *Liquidambar Orientalis* yağının plastikleştirici etkisi yakın zamanda gösterilmiştir [19].

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1 Polimer Kompozit ve Harmanlar

Poliolenler en yaygın kullanılan düşük maliyetli, işlenmesi kolay genel polimerik malzemelerdir. Düşük polariteye ve düşük yüzey enerjisine sahiptirler, bu da ambalaj malzemeleri vb. için bir avantajdır. Poliolenler doğaları gereği biyolojik olarak parçalanamazlar. Poliolenler, yeterli fiziksel özellikler, düşük maliyet ve basit işleme kombinasyonları nedeniyle çok çeşitli uygulamalarda kullanılan yaygın polimer malzemelerdir. Hidrofobik ve inert bir polimer sınıfıdır ve polar malzemelerle (inorganik dolgu maddeleri gibi) aralarındaki uyumluluk zayıftır. Uyumlulukları inorganik dolgu maddeleri veya mühendislik polimerleri ile artırılır [20-22].

Polietilen (PE) en önemli ticari poliolenlerden biridir. Düşükten çok yükseğe kadar değişen moleküler ağırlığa sahip çok yönlü bir polimerdir. Polietilen, $[-CH_2-CH_2-]$ tekrarlayan birimlerine sahip basit bir hidrokarbondur. Polietilen, poliolenlerin endüstriyel açıdan en uygun olanlarından biridir, ancak polar olmayan doğası nedeniyle, yeni teknolojilerde sınırlı kullanım alanı bulmaktadır. Polietilen nispeten yumuşaktır ve yoğunluğu arttıkça sertliği de artar. Diğer malzemelerle uyumluluğu ve yapışkanlığı zayıftır. Polietilen, yoğunluğa bağlı olarak sınıflandırılabilir: düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE). Bunlar ayrıca piyasalardaki ihtiyaca göre doğrusal veya ultra yüksek moleküler ağırlıklar olarak kategorize edilir [20-22].

Doğrusal yapısal özelliklere ve 0.91 ile 0.93 arasında birim yoğunluğa sahip polimer bileşikler düşük yoğunluklu polietilenler olarak bilinir. Bir polimer zincirine etilen monomerleri ve farklı uzun zincirli olefinlerin eklenmesiyle elde edilebilirler. Polietilene kıyasla, daha dar bir moleküler ağırlığa, farklı akış bilimi özelliklerine ve daha yüksek gerilme mukavemetine ve darbe direncine sahiptir.

- Özelliklerine bakıldığında kimyasal direnci iyi seviyededir.
- Delinmelere karşı direnci yüksektir.
- Herhangi bir zararlı etki göstermedikleri için paketleme işlemlerinde kullanılabilirler.

- Gıda endüstrisine herhangi bir zararlı etkisi olmadığı için ambalajlama işlemlerinde kullanılabilir.
- Yüksek darbe mukavemetine sahiptir.
- Güçlü bir etkiye sahiptirler.
- Yapıları esnektir.
- Elektriksel özellikleri iyidir.

Düşük yoğunluklu polietilenler, elektronik, ambalaj, tekstil, hobi ürünleri ve endüstriyel bileşenler dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerde kullanım alanı bulan şeffaf, sert olmayan malzemelerdir [20-22].

Polimerler, harman ve kompozitlerde matris malzemesi olarak değerlendirilmektedir. İki veya daha fazla polimerin karıştırılması sonucu ortaya çıkan bu polimerler, istenen özelliklere sahip harman ve kompozitlerin üretilmesini sağlar. Polimerlerin performans gereksinimleri daha zorlu hale geldikçe, harman ve kompozitlerin kullanımı yoluyla fiziksel özellikleri giderek daha önemli hale gelmiştir. Polimerler son zamanlarda harman ve kompozit olarak daha sık kullanılmakta ve bu da bileşenlerin her birinin iyi teknolojik niteliklere sahip olmasıyla sonuçlanmaktadır. Polimer harmanı işleme, polimerlerin mikroyapısal özelliklerini kontrol etmek ve özelliklerini geliştirmek için ucuz ve çok yönlü bir yol olarak ortaya çıkmıştır [23-26].

Polimerler makromoleküllerdir ve çözünmeyen malzemelerdir. Malzemenin fiziksel özellikleri, çeşitli fiziksel özellikleri tahmin eden bir yapı-özellik ilişkisi kurma yetenekleri ile polimerin karmaşık yapısını belirler. Gıda ambalajlarının kullanılmaya başlanmasıyla birlikte polimerlerin, özellikle de yüksek ve düşük yoğunluklu polietilen (HDPE ve LDPE), polipropilen (PP), polietilen tereftalat (PET), polivinil klorür (PVC) ve polistiren (PS) gibi termoplastik polimerlerin kullanımı büyük ölçüde artmıştır. Modern kimya endüstrisinin çoğu, çeşitli kimyasallar üretirken çevreyi korumak için yeşil kimya kullanmaktadır. Yeşil kimya stratejileri, atık üretimini, hammadde kullanımını, yenilenemeyen enerji kaynaklarını ve genel enerji talebini azaltarak riskleri, tehlikeleri ve maliyetleri azaltır. Birçok endüstrinin yeşil gereksinimlerini karşılamak için kullanılan iki strateji, kompozit ve polimer harmanıdır.

Polimer harmanları, polimer işlevselliğini uyarlamayı amaçlayan geniş bir alan haline gelmiştir. Polimerlerin karıştırılması, çeşitli polimer özelliklerinin modifikasyonu

için ucuz bir yoldur. Mevcut polimerlerle polimerik malzemelerin performansını kontrol etmek için uygun ve çok yönlü bir yoldur [26]. Yeni bir polimerik malzeme ile sonuçlanan herhangi bir sentez olmaksızın yeni yüksek performanslı organik malzemeler elde etmek için polimer harmanlarının kullanımında önemli bir artış olmuştur. Polimer harmanları, tek tek bileşenlerin bileşimine ve viskoelastik özelliklerine bağlı olarak, uyumlaştırıcı içeren veya içermeyen iki veya daha fazla polimerden oluşur. Farklı gerilme hızlarında ve sıcaklıklarda elastikiyet ve viskozite gösteren karmaşık özelliklere sahiptirler [25, 27]. Polimer harmanlama nispeten basit bir işlemdir ve polimer sentezinden daha ucuzdur. Geleneksel polimerlerin harmanlanması, yeni polimerik malzemeler geliştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimer harmanları; termal kararlılık, mekanik özellikler veya kimyasal direnç gibi özelliklerde iyileştirmeler elde etmek için üretilirler [24]. Birçok önemli polimer harmanı uyumsuz polimerlerdir. Kullanışlılığı ve basitliği nedeniyle, harmanlama şu anda polimer yüzey özelliklerini iyileştirmek için uygun bir yöntemdir [23, 25]. Polimer harmanları ve kompozitler, tek bir malzeme olarak birleştirmek için belirli özelliklere sahip farklı polimerleri birleştirerek ürün performansını artırır.

Polimer matrisli kompozit, polimer olarak sürekli bir faz ve dolgu maddesi veya fiber olarak dağılmış bir faz olmak üzere en az iki faza sahip bir malzemedir. Sürekli faz, hacmin doldurulmasından ve yüklerin dağılmış faza aktarılmasından sorumludur. Dağınık faz ise kompozitin bir veya daha fazla özelliğini geliştirmekten sorumludur. Polimer matrisli kompozitler, üstün mekanik özellikleri nedeniyle, havacılık, otomotiv ve inşaat mühendisliği yapıları için uygulamalarda özel mühendislik malzemeleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu nedenle, bu malzemelerin dayanıklılığı hakkında bilgi sahibi olmak büyük ilgi çekmektedir [23]. Polimer kompozitler, içlerinde bulunan takviye malzemesi içeriği tarafından kontrol edilir. Takviye malzemesinin hacim oranı ve yönelimi, kompozitlerin sertlik, mukavemet, termal iletkenlik ve diğer özellikleri gibi özelliklerini belirler. Yeni polimerlerin sentezlenmesi yerine, kompozitler metalik ve diğer ürünlerle karşılaştırıldığında çeşitli özelliklere sahiptir.

Kompozitler, her bir bileşenin türünü, göreceli miktarlarını veya morfolojisini değiştirerek daha kolay işleme ve özellik aralığını genişletme ihtiyacı gibi çeşitli endüstriyel gereksinimleri karşılamak için geliştirilmiştir. Bu malzemeler, örneğin yüksek mekanik mukavemetlerini daha iyi bir boyutsal kararlılık ve termal dirençle birleştirecek

şekilde hazırlanabilir. Bazen takviye edici dolgu maddelerinin kullanımıyla daha yüksek bir sertlik de elde edilir [25]. Kompozitlerin çoğu, sertlik ve mukavemet gibi mekanik özelliklerin geliştirilmesini hedeflemektedir, ancak yoğunluk, termal özellikler gibi diğer özellikler de ilgi çekici olabilir. Polimer matrisli kompozitlerin başarılı tasarımını kontrol etmede anahtar parametrelerden biri, sürekli faz (polimer) ile süreksiz faz (takviye) arasındaki arayüzeyin etkin bir şekilde kontrol edilmesidir. Kompozit malzemelerin en büyük avantajı, süreksiz fazın hacim oranı, partiküllerin boyutu ve yönelimleri ile oynayarak özelliklerini uyarlama imkânı sunmalarıdır [24].

Polimerler, harmanlar veya kompozitler yoluyla istenen özelliklerin bir kombinasyonunu geliştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimer harmanları ve faydalı kombinasyonlara sahip kompozitler önemli ölçüde ve hızla artmıştır. Malzemelerin bileşimine ve uyumluluk düzeyine bağlı olarak mevcut polimerlerin hem fiziksel hem de mekanik özelliklerini birleştiren özel işleme ve performans gereksinimlerini uyarlama konusunda uzun bir uygulama olmuştur.

Harmanlar ve kompozitler;

- Nispeten düşük maliyetlidir,
- Hafiftir, dolayısıyla kolayca taşınabilir,
- Ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, birleştirme kalıplama vb. kullanılarak üretilmesi kolaydır,
- Metalik ürünlerde mevcut olan korozyon, paslanma ve yüksek termal gerilimler gibi çevresel bozulmalara karşı dayanıklıdır.

Bu nedenle, polimer harmanları ve kompozitler ürünlere veya bileşenlere dönüştürülebilir. Tüm dünyada endüstriyel ve mühendislik uygulamalarında kullanılan mekanik ile termal-oksidatif kararlılığa sahiptirler. Ancak, çoğu polimer genellikle karışabilir olmadığından dönüştürülmeleri kolay değildir [23, 24].

2.2 Doğal Katkı ve Dolgu Maddeleri

2.2.1 Mineraller

İnorganik dolgu maddelerinin polimerlere dahil edilmesi, fiziksel ve mekanik özellikleri geliştirmek için polimer işlemede yaygın bir uygulamadır. Geleneksel dolgu maddeleri arasında silika, cam elyaf, talk, odun unu vb. bulunmaktadır. Geçtiğimiz on yılda, polimerin nanometre kalınlığında ve birkaç yüz nanometre genişliğindeki kil katmanlarına nüfuz ederek polimer matrisinde (nanokompozitler) düzgün dağılmış kil trombositleri oluşturabilmesi temelinde, dolgu maddesi olarak katmanlı kil kullanarak gelişmiş özelliklere sahip malzemeler oluşturmak için büyük çaba sarf edilmiştir. Nano dolgunun bu yüksek en-boy oranı, yüksek derecede polimer-yüzey etkileşimine yol açarak geleneksel dolgulara kıyasla daha düşük yüklemelerde çok daha gelişmiş mekanik ve bariyer özellikleri sağlar [28, 29].

Doğal mineraller, gelişmekte olan mineral takviyeli polimerler alanında önemli bir rol oynamakta ve kompozit malzemelerin özelliklerinin güçlendirilmesi ve sertleştirilmesinde önemli bir unsur sağlamaktadır. Mineral takviyeli polimerler bir dizi önemli fayda sunar. İlk olarak, doğal minerallerin dolgu maddesi olarak kullanılması petrokimyasal hammaddelere olan ihtiyacı azaltır, bu da karbondioksit ve diğer sera gazı emisyonlarının azaltılmasına katkıda bulunur. Mineral takviyeli polimerlerin bir bileşeni olan biyolojik olarak parçalanabilir polimerler doğal olarak ayrışır, bu da çöplüklere giden atık miktarını azaltır ve çevre kirliliğini azaltır. Kenevir veya keten sapları gibi tarımsal atıkların mineral takviyeli polimerler için hammadde olarak kullanılması, bu malzemelerin katma değerine katkıda bulunur ve kapalı devre bir ekonomiyi teşvik eder. Ek olarak, mineral takviyeli polimerlerin üretimi genellikle geleneksel kompozit malzemelere kıyasla daha az enerji gerektirir, bu da daha düşük doğal kaynak tüketimi ve daha düşük karbon ayak izi ile sonuçlanır [30-32].

Dolgu maddeleri, üretim maliyetlerini düşürmek, mekanik özellikleri iyileştirmek veya plastiklere özel özellikler kazandırmak için polimerlere eklenir. Dolgu maddeleri matrise kimyasal olarak inert olmalı, iyi dağılmalı ve polimere iyi yapışma göstermelidir. Kuvars, silika, dolomit veya kaolin gibi mineral dolgu maddeleri bu gereksinimleri karşılar. Ancak, polimerdeki dağılımı ve yapışmayı iyileştirmek için yüzey özelliklerini değiştirmek gerekir. Bir uyumlulaştırıcının eklenmesi, dolgu maddesi/polimer

karışabilirliğini de iyileştirebilir ve bunlar arasında reaksiyonları başlatabilir [33]. Doğal mineral takviyeli polimerler, çeşitli endüstriyel sektörlerde giderek daha önemli hale gelen yenilikçi bir kompozit malzeme sınıfıdır. Sentetik veya doğal kökenli olabilen bir polimer matristen oluşurlar ve kaolin, talk, mika, kalsiyum karbonat veya bentonit gibi doğal mineraller şeklinde takviye edilirler. Doğal mineral takviyeli polimerler, doğal minerallerin takviye görevi görerek polimer matrisin mekanik ve termal özelliklerini iyileştiren kompozitlerdir [34].

Yüksek performanslı plastik malzemelerin oluşturulmasında nanoteknolojinin uygulanması son yıllarda önemli ölçüde artmıştır [35]. Ambalaj polimerlerinin mekanik ve bariyer özelliklerini geliştirmek için nanokiller çeşitli polimerlere dahil edilmektedir [2]. Kompozitlerin oluşturulmasında nano dolgular sıklıkla kullanılmaktadır ve nano-kompozitler saf polimerlere göre daha belirgin mekanik özelliklere sahiptir. Nano-dolguların yüksek yüzey oranı ve dolgu partiküllerinin eşit dağılımı, nano-kompozit malzemelerin özelliklerini artıran parametrelerdir [35]. Uyumlaştırıcılar, kil yüzeyini değiştirmek ve bileşenler arasındaki afinite farklılıklarını azaltmak için gereklidir [36]. Uçucu yağların yüksek uçuculuğu, bunların aktif bileşenler olarak eklenmesini zorlaştırmaktadır. Filmler yüksek sıcaklıklarda işlenirken, bu aşırı uçuculuk bir sorun olabilir. Bu sorunu aşmak için uçucu aktif bileşiklerin adsorpsiyonunu ve desorpsiyonunu düzenlemek üzere nanopartiküller kullanılabilir. Nanopartiküller, uçucu yağlar moleküllerinin polimer matris içindeki yolculuğunu uzatan fiziksel engeller oluşturarak ve sistem bileşenleri arasındaki yakınlığı kimyasal olarak artırarak filmin kütle aktarım özellikleri üzerinde etkili olabilir [2]. Son araştırmalar, ticari olarak temin edilebilen organokillerden yapılan nanokompozitlerin antibakteriyel özellikler sergilediğini göstermiştir [3]. Ortaya çıkan polimer nanokompozit filmler hem yapay ortamlarda hem de karmaşık gıda sistemlerinde olağanüstü antibakteriyel özelliklere sahiptir. Ayrıca yüksek UY içeriğine ve uçucu kimyasalların uzun süreli salım profiline sahiptirler [11].

2.2.2 Lignoselülozik malzemeler

Şimdiye kadar polietilen tereftalat (PET), polivinilklorür (PVC), polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS) ve poliamid (PA) gibi petrokimya bazlı plastikler, nispeten düşük maliyetle geniş ölçüde bulunabilmeleri ve çekme ve yırtılma mukavemeti, oksijen, karbondioksit, anhidrit ve aroma bileşiğine karşı iyi bariyer, ısıyla yapıştırılabilirlik gibi iyi mekanik performansları nedeniyle ambalaj malzemesi olarak giderek daha fazla kullanılmıştır ancak günümüzde, tamamen geri dönüştürülemedikleri ve/veya biyolojik olarak parçalanamadıkları için kullanımları kısıtlanmakta ve ciddi ekolojik sorunlara yol açmaktadırlar [37]. Plastik ambalaj malzemeleri de genellikle gıda maddeleri ve biyolojik maddelerle kirlenmektedir, bu nedenle bu malzemelerin geri dönüşümü pratik değildir ve çoğu zaman ekonomik olarak uygun değildir. Sonuç olarak, plastik malzemelerden üretilen binlerce ton ürün çöpe atılmakta ve her yıl belediye atıklarının bertarafı sorunu artmaktadır [38]. Artan çevre bilinci, ambalaj filmlerine ve süreçlerine hem kullanıcı dostu hem de çevre dostu nitelikler yüklemektedir. Sonuç olarak biyolojik olarak parçalanabilirlik sadece işlevsel bir gereklilik değil aynı zamanda önemli bir çevresel özelliktir.

Lignoselülozik lifler doğal liflerdir. Doğal lifler doğadaki en bol ve yenilenebilir biyo-bazlı malzeme kaynağıdır [39]. Doğal lifler öncelikle kökenlerine göre bitkilerden, hayvanlardan veya mineral liflerden gelmektedir. Tüm bitki lifleri selülozdan oluşurken, hayvan lifleri proteinlerden oluşur [40]. Doğal lifler kökenlerine veya botanik türlerine göre sınıflandırılır [41]. Biyo-lifler, düşük maliyet, kolay ayrıştırma, düşük yoğunluk ve önemli biyobozunurlukları nedeniyle kompozitler için kullanılmaktadır [42]. Kompozitlere sertlik ve mukavemet doğal elyaflar tarafından sağlanır, ayrıca kolayca geri dönüştürülebilirler. Bununla birlikte biyo-elyaflar cam gibi kırılğan elyafların aksine işlenirken kırılmazlar. Malzemenin ağırlığı başına mukavemet açısından biyo-elyaflar, genellikle kompozitler için kullanılan mika ve cam gibi geleneksel elyaflarla karşılaştırıldığında da mükemmel bir rekabet sergiler [43]. Doğal liflerin karbondioksit nötrlüğü özellikle caziptir. Doğal elyaf bazlı ambalaj malzemeleri, sentetik ambalaj malzemelerine göre sertliğe karşı geri dönüştürülebilirlik ve ağırlık oranı gibi çeşitli avantajlara sahiptir [44].

Doğal liflerin bulunabilirliği, üretim kolaylığı ve düşük yoğunluk, yüksek spesifik mekanik özellikler ve bozunabilirlik gibi istenen yenilenebilir özellikleri, araştırmacıları tatmin edici yeşil biyo-ürünler için gerekli tasarım özelliklerini ne ölçüde karşıladıklarını göstermek için biyo-bazlı malzemeler için fizibilitelerini incelemeye teşvik etmiştir [45-47]. Çevresel avantajların yanı sıra, selüloz bazlı malzemeler hammadde maliyetlerini azaltırken gelişmiş mekanik, fiziksel ve tribolojik özellikler de kazandırabilir. Mevcut sentetik malzemeler için çevre dostu, düşük maliyetli alternatif biyomalzemelerin tasarımı, çeşitli sürdürülebilir endüstriyel uygulamalar için mevcut doğal kaynakların ve atıkların daha iyi kullanımını vurgulamıştır. Bu nedenle, biyo-bazlı kompozit malzemelerin bileşenlerinin performansı için uygun değerlendirme metodolojileri ve yaklaşımları oluşturulmaya başlanmıştır [48-50]. Doğal bitki lifleri ve diğer bileşenlerin kombinasyonları, düşük termal kararlılıkları, performans bozulmaları ve diğer fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından her zaman dikkatle değerlendirilmelidir [51-55]. Öte yandan, doğal malzemelerin uygun kombinasyonu, kompozitlerin sürtünme-aşınma performansı da dahil olmak üzere gerekli mekanik özellikleri önemli ölçüde iyileştirebilir [56].

Biyo-malzemeler genellikle çeşitli yeşil ürünlerde ve mekanik bileşenlerde kullanılır; burada çekme mukavemeti, çekme modülü ve kopma uzaması gibi mekanik performans, biyo-ürünlerin işlevselliğinin yanı sıra boyutsal kararlılığının elde edilmesinde çok kritik parametrelerdir [57]. Farklı endüstriyel uygulamalar için istenen mekanik performansa sahip doğal elyaf kompozitlerin geliştirilmesiyle ilgili en önemli sorun, doğal elyaflar ve polimer matrisler arasındaki zayıf arayüzey etkileşimidir [58]. Bu durum, polimerlerin polar olmayan ve hidrofobik doğasından kaynaklanırken, doğal lifler polar ve hidrofiliktir. Bu uyumsuzluğun üstesinden gelmek için, doğal elyaflar ve/veya matrisler için hazırlama süreçleri ve işlemleri gerçekleştirilir [59]. Bu hazırlıklar ve işlemler, elyaflar ve polimer matris arasındaki etkileşim bağına geliştirmeye katkıda bulunur ve sonuç olarak, doğal elyaf kompozitler gelişmiş mukavemet ve sertlik özellikleriyle üretilir. Kompozitte lifler ve polimer matrisler arasındaki etkileşim bağı ve yük transferini iyileştirmek için çeşitli işlemler araştırılmıştır. Bu işlemler, matris ile bağlanmalarını iyileştirmek için elyaf yüzeylerinin mekanik, fiziksel ve kimyasal modifikasyonları şeklindedir [60]. Bu nedenlerden dolayı araştırmamızda, dispersiyon

seviyelerini artırmak için polimer matrisine polietilen aşıllı maleik anhidrit (PE-g-MA) adı verilen bir uyumlaştırıcı ekleme olasılığı araştırılmıştır.

Araştırmacılar, çöp birikimini ve dolayısıyla kirliliği önlemek amacıyla, kullanımları bittikten sonra canlılar tarafından toprağa dönüştürülmek üzere organik olarak bozunabilen uygun türde malzemeler aramaktadır. Yeşil kompozit malzemeler oluşturmak için polimerleri güçlendiren doğal lifler ucuzdur, çevre dostudur, kolaylıkla temin edilebilir ve belirli bozunma özelliklerine sahiptir. Bu faktörler, bu tür malzemelerin bir dizi sürdürülebilir sektörde uygulanmasında da önemli etkenlerdir. Doğal lifler ve biyolojik olarak parçalanabilen reçineler kullanıldığında, yeşil kompozitler biyo-kompozit olarak adlandırılır [61]. Hafif, ucuz, önemli özel niteliklere sahip, geri dönüştürülebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir olması gibi birçok rekabetçi özelliği nedeniyle biyo-kompozitler, normal kompozitlere ekoloji dostu ve sürdürülebilir alternatifler olarak giderek daha fazla kabul görmektedir. Sürdürülebilir toplumlarda biyo-ürünlerin kullanımını artırmak için, uygun fiyatlı biyomalzemeler kullanarak biyo-ürünlerin üretimini geliştirmek ve teşvik etmek daha önemli hale gelmektedir [62, 63].

Küresel olarak en popüler ve en çok tüketilen içeceklerden biri olan kahve, aynı zamanda dünyada en çok pazarlanan ikinci üründür [64]. Kahve yetiştirme ve işlemeden sonra, kullanılmış kahve telvesi (KKT) gibi yan ürünler üreten, küresel olarak ticareti yapılan ikinci en büyük emtiadır. 1 ton yeşil kahveden 650 kg KKT elde edilir. Hazır kahve yapımının en önemli yan ürünlerinden biri olan KKT'ler, çok az ticari kullanıma sahip oldukları için çöp olarak atılmaktadır [65]. Polisakkaritler, proteinler ve lipitler; mineraller, kafein ve fenoller ile birlikte KKT'nin temel bileşenleridir [66]. Fenolik bileşikler olarak bilinen bitki ikincil metabolitleri koleksiyonu, antioksidan, antiproliferatif, antialerjik, antikarsinojenik, antibakteriyel, antikanser, anti-enflamatuar ve nöroprotektif özelliklere sahip kimyasalları içerdiği için önemlidir [64]. KKT'ler kompozit malzemelerde dolgu maddesi olarak da kullanılabilir [65]. Literatürde yapılan bir çalışmanın ardından, KKT'nin çoğunlukla maya ve gram-pozitif bakterilere (*Staphylococcus Aureus*, *Listeria Monocytogenes*) karşı antibakteriyel özelliklere sahip olduğu kaydedilmiştir [67].

2.2.3 Bitkisel yağlar ve ekstraktlar

Kokuları ve aromaları ile bilinen belirli bitkilerin odun, kabuk, kök, dal, yaprak, çiçek, tomurcuk, meyve ve tohumları gibi bitkinin çeşitli kısımlarından elde edilen çok bileşenli (20 ila 60 bileşik) uçucu yağlardır (UY). UY, presleme ve damıtma gibi fiziksel yöntemler kullanılarak bitkilerden ayrılır [68, 69]. Uçucu terpenoid veya terpenoid olmayan bileşikler içerirler ve ABD'de gıda uygulamalarına dahil edilmek üzere genellikle güvenli olarak kabul edilirler [70-72]. Aktif ambalajlamada UY'nin gerçek zamanlı uygulaması henüz endüstriyel olarak geliştirilmemiş olsa da kekik, biberiye, çay ağacı, tarçın ve karanfil gibi UY'nin ambalajlamada doğal bir antimikrobiyal ajan olarak etkisini değerlendirmek için çok sayıda çalışma yapılmıştır [73-75]. UY pazarının 2026 yılına kadar yıllık bileşik büyüme oranının %9,6 olması beklenmektedir ki bu da tüketicilerin daha “yeşil” ve sürdürülebilir ambalaj taleplerine işaret etmektedir [76].

UY bileşiklerindeki hidrofilik fonksiyonel grupların ve/veya lipofilikliğin varlığı, Gram negatif bakterilere kıyasla Gram-pozitif bakterilere karşı daha baskın olan antimikrobiyal özellik kazandırır [77]. UY'nin antimikrobiyal aktivitesi için önerilen tek bir spesifik mekanizma yoktur çünkü bu, mikrobun doğası ile birlikte UY'nin bileşenine ve konsantrasyonuna bağlıdır [78, 79]. UY, patojenin fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal yönlerini değiştirebilir [80]. Gram-pozitif bakterilerin hücre duvarı Gram-negatif bakterilere göre daha hassastır ve büyük ölçüde peptidoglikandan oluşur ve bu nedenle hücre duvarı hidrofobik moleküllerin penetrasyonuna karşı minimum direnç sağlar [81, 82]. Öte yandan, Gram-negatif bakterilerin peptidoglikan tabakası daha incedir ve çift fosfolipid tabakasından oluşan bir dış membranın içinde yer alır. Dış zar, hidrofobik bileşiklerin hücre zarına nüfuz etmesini önleyen lipopolisakkaritler içerir ve böylece Gram pozitif bakterilere kıyasla UY'ye karşı daha dirençli hale gelirler [81, 83]. UY'nin aktivitesi kimyasal bileşenlerine de bağlıdır. Farklı bileşikler üzerindeki fonksiyonel grupların varlığı ve konumu, farklı patojenlere karşı aktiviteyi etkileyebilir [84]. UY'nin önerilen beş ana etki mekanizması hücre zarının bozulması, zar proteinlerinin zarar görmesi, hücre bileşenlerinin sızması, sitoplazmanın pıhtılaşması ve proton hareket kuvvetinin çökmesidir [78, 85].

Bazı çalışmalarda UY ilavesinin *E. coli*'nin hücre zarını parçalayarak hücre deformasyonuna ve ölümüne yol açtığını söylenmiştir. Hücrenin enerjisinin korunması,

metabolik düzenleme ve çözünen madde taşınması gibi işlevlerden sorumlu olan hücre zarı UY tarafından bozulmaktadır. UY'nin aktif bileşikleri kendilerini hücre yüzeyine bağlar ve hücre zarının fosfolipit çift katmanına nüfuz ederek hücrenin yapısal bütünlüğünün kaybına ve ardından hücre ölümüne yol açtığı belirtilmiştir [86, 87]. Hidrofobik UY ayrıca mikrobiyal hücre yapısını bozarak hücre zarının geçirgenliğinin artmasına neden olabilir ve bu da proteinler, indirgen şekerler, adenozin trifosfat (ATP) ve DNA gibi önemli hücre içi içeriklerin kaybına yol açarak hücrenin tahrip olmasına ve elektrolitlerin sızmasına neden olabilir [88, 89]. Bu tür hücre yapısı hasarı, UY bileşikleri, karvakrol ve timol Gram-negatif bakterilere karşı kullanıldığında önerilmiştir. Karvakrol ve timol bakterilerin dış zarını bozarak ATP sızıntısına yol açmaktadır [90]. Bu nedenle, UY'nin antimikrobiyal aktivitesi tek bir nedene değil, bakteri hücrelerinin birçok aktivitesini içeren bir reaksiyon zincirine atfedilebilir [91].

Yüksek kaliteli ve güvenli ambalaj malzemelerine yönelik artan talep, çevre dostu malzemelerle paketlenen gıdaların daha uzun raf ömrüne sahip olmasıyla sonuçlanmıştır. Bu durum, ambalaj uygulamaları için doğal temel malzemelerin yanı sıra gıda malzemelerinin raf ömrünü uzatabilecek aktif bileşenlere de ihtiyaç duymaktadır. Aktif ambalajlama alanındaki bu gelişmelerden biri de antimikrobiyal ambalajlamadır. Kullanılan birçok antimikrobiyal madde arasında, uçucu yağlar özellikle yüksek aktiviteleri nedeniyle daha fazla önem kazanmaktadır. İşlenmiş ve taze gıdalarda sentetik koruyucuların yerini alabilecek doğal maddeler olarak uçucu yağlar popülerlik kazanmaktadır [2]. Uçucu yağlarda bulunan kimyasalların karmaşık karışımı çeşitli miktarlarda (bir düzineden birkaç yüz bileşene kadar) gelir. Hidrokarbon omurgasının lipofilik yapısı ve uçucu yağlar bileşenlerinin fonksiyonel gruplarının hidrofilik yapısı antibakteriyel etkiye katkıda bulunur. Tek bir mekanizmaya bağlanamayan antibakteriyel etki şeklinin, mikrobiyal direncin ortaya çıkmasını da engelleyen uçucu yağlar bileşiminin karmaşıklığı nedeniyle tamamen açıklanması son derece zordur [92]. Uçucu yağlar geleneksel eriyik işleme teknikleri kullanılarak polimerlerle karıştırıldıktan sonra antimikrobiyal aktivite elde edilebilmektedir [3]. Geniş spektrumlu aktivite, güvenlik ve antimikrobiyal etkilerinin hedef bakteri ile doğrudan temas gerektirmemesi, polimerlere uçucu yağlar entegrasyonunun temel faydalarından sadece birkaçıdır. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıkta işleme sırasında kaybolmaları ve antibakteriyel etkilerinin azalması nedeniyle, bu hassas kimyasalların geleneksel üretim prosedürleri kullanılarak ticari

polimerlerle entegrasyonu zordur. Uçucu yağların yüksek sıcaklıkta işlenmesi, gelişmiş özelliklere ve performansa sahip daha karmaşık malzemeler üretmek için yeni olanaklar yaratmaktadır [11]. Son birkaç yılda yapılan çok sayıda çalışma, uçucu yağların farklı polimerlere dahil edilmesinin yanı sıra bu filmlerin potansiyel antibakteriyel aktivitesini de ortaya koymuştur [93]. Bu antimikrobiyal kimyasalların gıda ambalajı, ilaç ve hijyen alanlarındaki muazzam potansiyeli birçok çalışmada vurgulanmıştır [10].

Kekik uçucu yağları, bakteri, maya ve küf gibi bir dizi patojene karşı antibakteriyel etkiye sahip fenolik kimyasal karvakrol içerir [3]. Bir gıda koruyucusu olarak hizmet edebilir ve antibakteriyel özelliklere sahiptir. Mikropların sitoplazmik membran özelliklerinin tipik olarak antibiyotik etkisi olan kekik esansiyel yağı tarafından zarar gördüğü düşünülmektedir. Karvakrol, fosfolipid tabakasını doğrudan parçalayarak çalışır. Araştırmalara göre karvakrol, polimerlerin elastik modülünü ve mukavemetini düşürmektedir [10].

Fenolik bakımından zengin Doğu Sığla (*Liquidambar Orientalis*) ağacının doğal popülasyonları Kuzey Amerika, Türkiye ve Doğu Asya'da bulunabilir. Güneybatı Türkiye, bazen L. Anatolian Sığla ağacı, Oryantal sığla veya Türk sığlası olarak da anılan *Orientalis Mill.* ağacının anavatanıdır [94]. Ülkemizde *L. Orientalis Mill. (Altingiaceae)* nadir, endemik bir türdür. *L. Orientalis* yaprak özü, antibakteriyel niteliklere sahip yararlı bir biyomateryal oluşturmak için de kullanılmaktadır [95]. Literatür incelendiğinde, *L. Orientalis* ve LDPE'nin birlikte çok az sayıda kullanıldığı görülmektedir.

2.3 Polimer Filmlerde Gaz Geçirgenlik Özellikleri

Gıda ambalajı uygulamalarında kullanılan biyoplastik malzemelerden beklenen performans: gıdanın muhafaza edilmesi, çevreden korunması ve gıda kalitesinin korunmasıdır. Bu işlevleri yerine getirmek için mekanik ve bariyer özelliklerini kontrol etmenin ve değiştirmenin önemli olduğu açıktır, bu da sonuç olarak polimerik ambalaj malzemesinin yapısına bağlıdır. Dünyadaki birçok üniversite araştırma merkezi ve birçok endüstri, dikkatlerini bu biyo-bazlı malzemelerin incelenmesine odaklanmaktadır [96].

Plastik ambalajların geçirgenliği (bariyer etkisi), özellikle yeni ambalaj malzemelerinin geliştirilmesi ve piyasaya sürülmesiyle ilgili olarak bilimsel ve teknik öneme sahiptir. Bir polimerin bariyer özelliklerinin belirlenmesi, ürünün paket ve raf ömrünü tahmin etmek, öngörmek için çok önemlidir. Ambalaj sisteminin spesifik bariyer gereksinimi, ürün özellikleri ve amaçlanan son kullanım uygulaması ile ilgilidir. Genel olarak plastikler gazlar, su buharı, organik buharlar ve sıvılar gibi küçük moleküllere karşı nispeten geçirgendir ve gıda ürünleri söz konusu olduğunda mükemmelden düşük bariyer değerine kadar değişen geniş bir yelpazede kütle aktarım özellikleri sağlarlar. Su buharı ve oksijen, polimer ambalaj duvarından iç veya dış ortama geçerek ürün kalitesinde ve raf ömründe sürekli bir değişime neden olabileceğinden, ambalaj uygulamalarında incelenen ana geçirgenlerden ikisidir [97].

Oksijen iletim hızı (OTR) taze ürünler (örneğin meyveler, salatalar, hazır yemekler) için bir gıda ambalaj kabının oksijen bariyeri özelliği, ürünün korunmasında önemli bir rol oynar. Oksijen bariyeri, bir ambalaj malzemesinde birim alan ve zaman başına nüfuz eden oksijen miktarını gösteren oksijen geçirgenlik katsayıları (OPC) ile ölçülür. Dolayısıyla, bir polimer film ambalajı düşük oksijen geçirgenlik katsayısına sahip olduğunda, kabın içindeki oksijen basıncı oksidasyonun geciktirilmesine neden olur ve ürünün raf ömrünü uzatır [98-100].

Polimer malzemelerin oksijen moleküllerine nüfuz edip etmediğini ve ne ölçüde nüfuz ettiğini kontrol eden oksijen gazı geçirgenliği özellikle gıda ambalajları ve ilaç kaplamaları gibi bariyer gerektiren uygulamalar için önemlidir. Gıda ambalajlamada yaygın olarak kullanılan polimer malzemeler su buharı, gazlar ve organik maddelere karşı mutlak bariyer değildir. Hem gıdanın kendisinde hem de çevrede bulunan bir dizi faktör

ambalaj malzemelerinin bariyer özelliklerini etkiler Oksijen geçirgenliğini etkileyen faktörler: polimerin kimyasal ve fiziksel yapısı ve ortam koşullarıdır [101-103].

Geçirgenlik genellikle kristal yapıya sahip polimerlerde daha zayıftır. Amorf alanlar oksijenin daha kolay yayılmasına izin verir. Geçirgenlik polimer zincir yapısında yan gruplar, dallanma ve zincir kompaktlığından etkilenir. Yoğun polimerler daha düşük oksijen geçirgenliğine sahiptir. Polimer filmlerde daha kalın kaplamalarda difüzyon mesafesi arttığından oksijen geçirgenliği azalır. Katmanlı yapıya sahip olma oksijen bariyeri performansını artırır. Ortam koşullarından sıcaklık arttıkça, polimer hareketliliği de artar ve oksijen geçirgenliği artar. Geçirgenlik, bir polimerin nemi emme kapasitesinden etkilenebilir. Örneğin, su emen polimerler artan oksijen geçirgenliği sergileyebilir. Geçirgenlik testlerinin bulguları, kullanılan basınç farkından doğrudan etkilendiğini göstermiştir[103].

Polimerin difüzyon katsayısı (D) ve çözünme katsayısı (S) oksijen geçirgenliğiyle bağlantılıdır. Polimerin geçirgenlik katsayısı (P) için $P=D \times S$ formülü kullanılır. Difüzyon katsayısı, oksijenin polimere nüfuz etme hızını ölçer. Çözünme katsayısı polimer ile gazın etkileşimini ifade eder.

Geçirgenlik, dirençli bir malzeme boyunca bir geçirgen maddenin iletimi olarak tanımlanır. Çatlaklar, iğne delikleri veya diğer kusurların yokluğunda, bir film veya kaplamadan gaz ve su buharı akışı için birincil mekanizma aktif difüzyondur, yani geçirgen madde daha yüksek konsantrasyon tarafındaki film matrisinde çözünür, bir konsantrasyon gradyanı tarafından yönlendirilen film boyunca difüze olur ve diğer yüzeyden buharlaşır. Belirli bir filmdeki belirli gazların çözünürlüğündeki farklılıklar, hangi gazın o film boyunca daha kolay yayılacağını belirleyebilir. Sürecin ikinci adımı, yani difüzyon, nüfuz eden molekülün boyutuna, şekline ve polaritesine, kristalliğine, çapraz bağlanma derecesine ve film matrisi içindeki polimer zinciri segmental hareketine bağlıdır. Geçirgenlik oranının nüfuz eden molekülün çapı ile azaldığı gösterilmiştir[104]. Bir başka karmaşık faktör de moleküler yönelimin etkisidir [5,6]. Tamamen camsı bir polimerde, geçirgenliğin yönelime bağımlılığı nispeten azdır ve esas olarak çözünürlükteki bir değişiklikten ziyade yönelimle difüzlenmedeki bir azalmaya bağlıdır. Bununla birlikte, bir miktar kristallik mevcutsa, kristal olmayan fazdaki moleküler

serbestlik üzerindeki ilave kısıtlama, daha verimli moleküler yönelime ve geçirgenlik oranında önemli bir düşüşe yol açar [105, 106].



2.4 Antimikrobiyal Polimer Filmler Konusundaki Literatür Çalışmaları

Gıda ürünlerinin özelliklerinin istenmeyen reaksiyonlar nedeniyle bozulmasını önlemek için, depolama ve nakliye boyunca korunmaları gerekir [76]. Ambalaj, üreticiler ve müşteriler arasında bir bağlantı görevi görerek işlenmiş ürünlerin orijinal kalitesinin korunmasına yardımcı olur ve tüketicilere bunlar hakkında bilgi verir. Gıda ambalajı tarihsel olarak çevrenin gıda ürünleri üzerindeki etkilerini erteleyen bir savunma bariyeri olarak düşünülmüştür [8, 107]. Ambalaj, gıda tedarik zincirinde büyük bir rol oynamaktadır çünkü gıda işlemenin temel bir bileşenidir. Gelişmiş ülkelerdeki insanların yaklaşık %30'unun her yıl gıda kaynaklı bir hastalığa yakalandığı düşünülmektedir. [1, 2]. Raf ömrünü uzatmanın etkili bir yolu, zararlı mikroorganizmaların gıda örneklerini kirletmesini engelleyebilecek gıda ambalaj malzemeleri kullanmaktır [13].

Çeşitli paketleme işlevlerinin etkinliğini artırmak için paketleme sistemine bazı aktif maddeler eklenir [108]. Antimikrobiyal aktivitenin ambalaja dahil edilmesi, gıda kalitesini ve güvenliğini artırmayı, gıdanın raf ömrünü uzatmayı ve önemli bir bozulma ve kontaminasyon kaynağı olan gıda yüzeylerinde bakteri üremesini engellemeyi amaçlamaktadır [93]. Minimal düzeyde işlenmiş gıdalara yönelik artan istek ve kimyasal katkı maddelerinin kullanımındaki azalma göz önüne alındığında, antimikrobiyal ambalajlama, aktif ambalajlama alanında önemli bir çalışma konusudur [4]. Antibakteriyel gıda ambalajı, ambalaj içindeki ortamı değiştirebilen, bakteri üremesini engelleyebilen ve gıdanın raf ömrünü uzatabilen aktif bir sistemdir. Gıdanın dış ortamlara kimyasal ve fiziksel etkileşimlerine karşı yalnızca pasif bir bariyer değildir [2]. Antimikrobiyal ambalaj olarak adlandırılan yenilikçi bir fikir, bakterilerin gelişimini yavaşlatmak, engellemek veya durdurmak için çevrenin, ürünün ve ambalajın birlikte çalıştığı bir aktif ambalaj türüdür [109]. Literatürde antimikrobiyal ambalaj filmleri hakkında çalışmalar mevcuttur. Aşağıda araştırmamızla benzerlik içeren çalışmalara ait bilgiler verilmiştir.

Solano ve arkadaşları yaptığı çalışmada, gıda ambalajı olarak kullanıma uygun düşük yoğunluklu polietilene (LDPE) kekik uçucu yağlarını dahil edilerek antimikrobiyal ambalaj malzemeleri geliştirmiştir. Uçucu yağ içeren filmlerin, yüksek bir antimikrobiyal etkiye sahip olduğunu söylemişlerdir [8].

Efrati ve arkadaşları yaptığı çalışmada, filmleri çeşitli polietilen kopolimerlerinin organo-modifiye edilmiş montmorillonite nano kili ve kekikte bulunan bir UY olan timol varlığında eritilerek karıştırılmasıyla hazırlamış ve filmlerden kontrollü bir UY desorpsiyonunun polimer kristallliği ve polaritesi değiştirilerek elde edilebileceğini belirtmişlerdir [2].

Shemesh ve arkadaşları yaptığı çalışmada, kil/karvakrol hibritleri eriterek birleştirme işlemleriyle LDPE'ye ekleyerek filmler elde etmişlerdir. LDPE/(kil/karvakrol) nanokompozitlerinin *E.coli* bakterilerine karşı mükemmel ve uzun süreli antimikrobiyal aktivite sergilediklerini açıklamışlardır [93].

Fasihnia ve arkadaşları yaptığı çalışmada, PE/OK nanokompozit filmlerin antimikrobiyal gıda paketlenme uygulamaları için termal ve mekanik özelliklerinden dolayı potansiyel kullanım olarak önermişlerdir [36].

Krepker ve arkadaşları yaptığı çalışmada, (LDPE/karvakrol)/EVOH ve (LDPE/[HNT/karvakrol])/EVOH filmlerinin, in vitro mikro atmosfer analizlerinde *E. coli* ve *A. alternata*'ya karşı mükemmel antimikrobiyal etkinlik gösterdiğini açıklamışlardır [11].

Coelho ve arkadaşları yaptığı çalışmada, farklı konsantrasyonlarda kekik uçucu yağı içeren düşük yoğunluklu polietilenden aktif filmlerin antimikrobiyal özellik gösterdiğini belirtmişlerdir [10].

Lopez ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, kekikten elde ettikleri uçucu yağların mantarların büyümesini tamamen engellediğini, Gram-pozitif bakterileri inhibe etmek için daha yüksek konsantrasyonlar gerekli olduğunu söylemişlerdir [107].

Persico ve arkadaşları yaptığı çalışmada, LDPE, kil ve karvakrol kullanarak antimikrobiyal filmler elde etmiş ve bu filmlerin farklı bakteri türlerine karşı etkili olduklarını belirtmişlerdir [110].

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

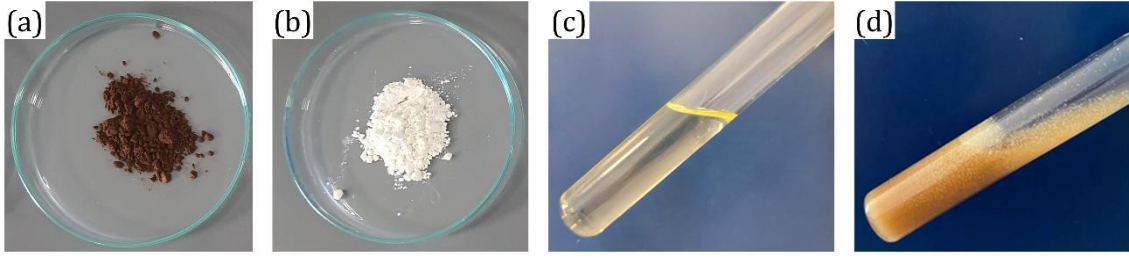
Polimer matrisi olarak yoğunluğu $0,924 \text{ g/cm}^3$ ve MFI değeri $1,90 \text{ g/10 dak.}$ (ASTM D1238) olan film sınıfı düşük yoğunluklu polietilen (LDPE, Lupolen 2426H, LyondellBasell) kullanılmıştır.

Antimikrobiyal katkı maddeleri katı lignoselülozik atıklar olarak; (i) kullanılmış kahve tozu ve (ii) organokil, sıvı aktif bileşenler olarak; (iii) karvakrol ve (iv) *Liquidambar Orientalis* yağı (SY) olarak sınıflandırılabilir. Uyumlaştırıcı olarak yoğunluğu $0,950 \text{ g/cm}^3$, MFI değeri $5,0 \text{ g/10 dk.}$ (ASTM D1238) ve maleik anhidrit aşırı oranı ağırlıkça %0,8-1,2 olan maleik anhidrit aşırı polietilen (PE-g-MA, Polybond™ 3009) kullanılmıştır.

Atık kahve, atık malzeme olarak yerel bir kafeden temin edilmiş ve bir gün boyunca 105°C 'de etüvde kurutulduktan sonra yüksek hızlı bir öğütücü ile öğütülmüş ve elenmiştir. Dolgu olarak $150\text{-}250 \text{ }\mu\text{m}$ partikül boyutu kullanılmıştır. Organokil (OK), ticari sınıf bir nanofiller (Cloisite® 15A, Southern Clay Products, ABD), kuaterner amonyum tuzu ile modifiye edilmiş montmorillonit idi. Cloisite® 15A'nın organik grup içeriği ve yoğunluk değerleri sırasıyla ağırlıkça %43 ve $1,66 \text{ g/cm}^3$ olarak bildirilmiştir.

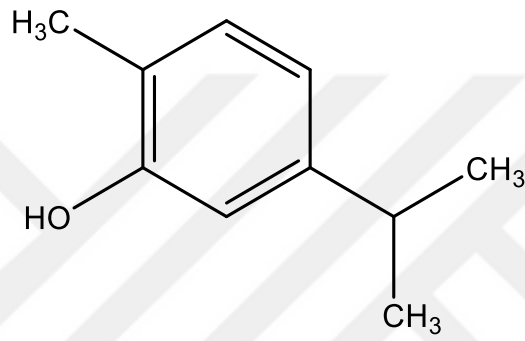
Karvakrol Indukern'den (İspanya) 0.99 saflıkta temin edilmiş ve alındığı gibi kullanılmıştır. *Liquidambar Orientalis* yağı Muğla, Türkiye'deki yerel bir üreticiden temin edilmiştir. SY'nın kimyasal bileşimi GC-MS analizi ile karakterize edilmiş ve daha önce rapor edilmiştir [19]. Katkı maddelerinin fiziksel özellikleri Şekil 3.1'de verilmiştir.

Staphylococcus aureus (*S. aureus*, ATCC6538) ve *Escherichia coli* (*E. coli*, ATCC25922) yerel bir firmadan temin edilmiştir.



Şekil 3.1. Katı ve sıvı katkı maddelerinin fiziksel görünümleri

(a) KKT tozu, (b) OK, (c) karvakrol ve (d) SY



Şekil 3.2. Karvakrolün kimyasal yapısı

Tablo 3.1. Karvakrol'ün özellikleri

Görünüm	Sıvı
Renk	Renksiz ila sarı
25 °C'de yoğunluk	0.971 - 0,977 g/cm ³
20 °C'de refraktif indeks	1.521 - 1.526
Safılık	Min. 99.00 %

3.2 Numune Hazırlama

3.2.1 Numune bileşimleri

Numuneler 75 rpm'de çalışan bir dahili karıştırıcıda eriyik karıştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. LDPE ve uyumlaştırıcı 160 °C'de 5 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra fonksiyonel katkılar cihaza yüklenmiş ve 5 dakika boyunca karıştırılmıştır. Numune tanımlamaları ve bileşimleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Numune tanımlamaları ve bileşimleri

Numuneler	kütlece (%)				(phr)	
	Polimer	Uyumlaştırıcı	Katı dolgular		Sıvı katkılar	
	LDPE	PE-g-MA	KKT	OK	karvakrol	SY
S0	100					
S1	92.5	2.5	5			
S2	92.5	2.5	5		5	
S3	92.5	2.5	5			5
S4	92.5	2.5		5		
S5	92.5	2.5		5	5	
S6	92.5	2.5		5		5

KKT: kullanılmış kahve tozu
OK: organokil
SY: sığla yağı

3.2.2 Biyokompozitlerin hazırlanması

Eriyik karıştırıcıdaki işlem sıcaklığı 160-165 °C'dir. Polimer ve uyumlaştırıcı 50 rpm'de 5 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra dolgu maddesi ve antimikrobiyal ajanlar eklenmiş ve 75 rpm'de 10 dakika karıştırılmıştır. Dolgu maddesi ve uçucu yağlar karıştırıldıktan sonra eriyik karıştırıcıya eklenmiştir. Her bir numuneden 25 gram hazırlanmıştır. Karıştırma işleminden sonra uçucu yağ içeren numuneler, uçucu yağların kaybı olmaması için alüminyum folyoya sarılarak muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.3. Eriyik karıştırıcı



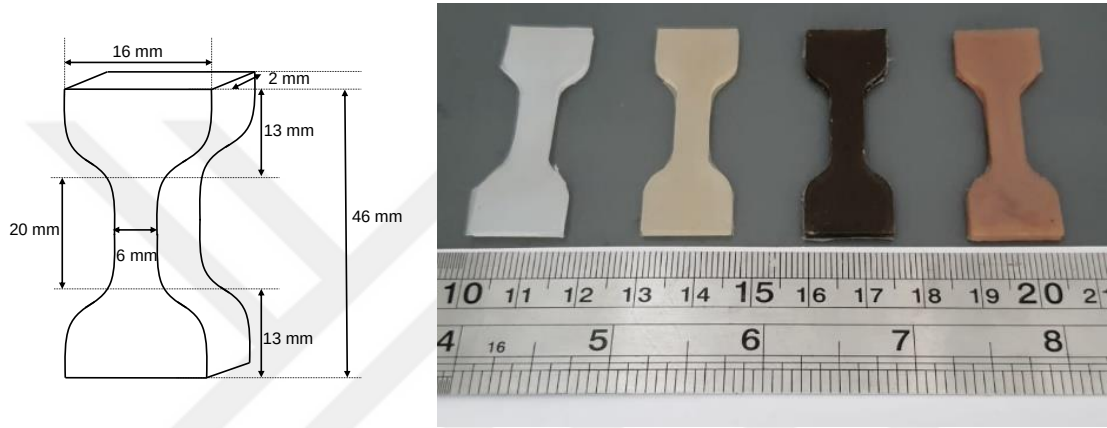
Şekil 3.4. Eriyik karıştırıcıda işlemler



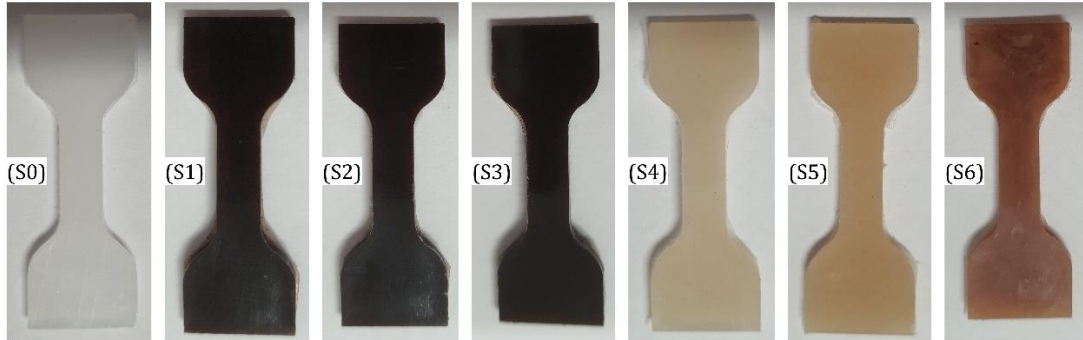
Şekil 3.5. Pres cihazı

3.2.3 Çekme testi numunelerinin hazırlanması

Çekme testleri için çelik kalıplar hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan kalıplara karışımlar ilave edilerek dogbone test numuneleri oluşturulmuştur. Numune boyutları Şekil 3.6'da verilmiştir. Numuneler hazırlanırken hava kabarcığı kalmamasına özen gösterilmiştir. Sıcak pres 150 °C'de 15 dakika boyunca uygulanmıştır. Soğuk pres 50 barda 10 dakika uygulanmıştır. Numunelerin kalınlığı 2 mm olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.6. Çekme testi numune boyutları



Şekil 3.7. Çekme testi numunelerinin temsili fotoğrafları

3.2.4 Saydamlık testi numunelerinin hazırlanması

Numunelerin saydamlıklarını incelemek için 460 - 480 mikron kalınlığında filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin görüntüleri Şekil 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.8. Saydamlık testi için numunelerin hazırlanması



Şekil 3.9. Hazırlanan numuneler

3.2.5 Antimikrobiyal analiz için numunelerin hazırlanması

Antimikrobiyal analiz için 1 cm çapında numuneler hazırlanmıştır.



Şekil 3.10. Antimikrobiyal analiz için hazırlanan numuneler

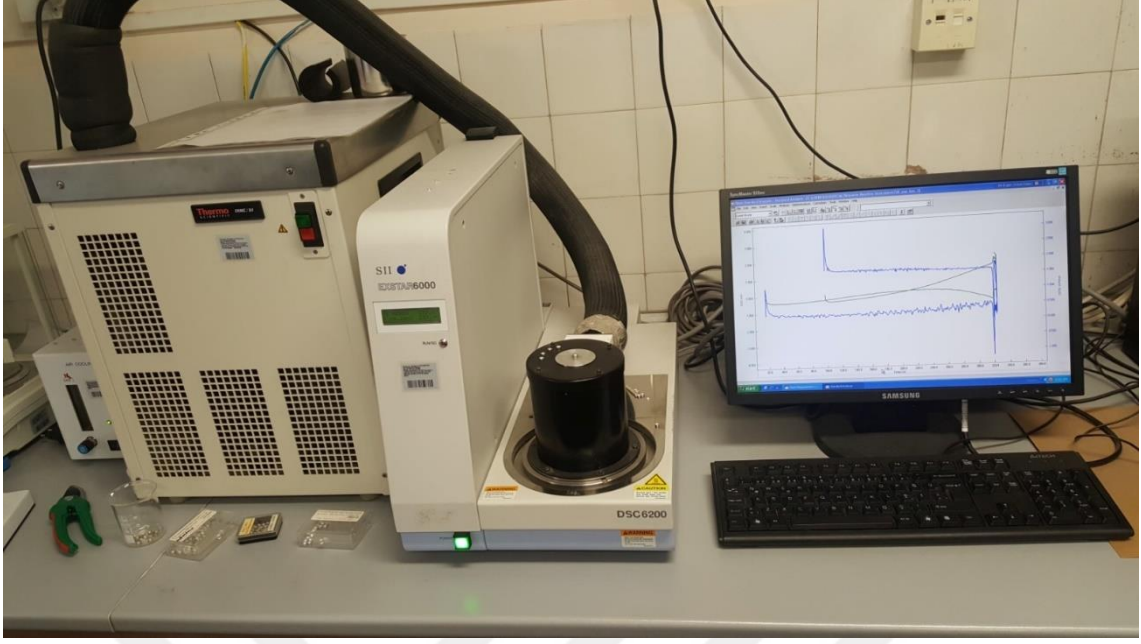
3.3 Kullanılan Cihazlar

3.3.1 DSC

Örneklerin termal özellikleri bir diferansiyel taramalı kalorimetre (SII Nanotechnology, ExStar DSC 6200, Hitachi, Japonya) ile karakterize edilmiştir. Cihazın sıcaklık ve entalpi kalibrasyonu cihazların (In, Zn ve Sn) kalibrasyon standartları ile gerçekleştirilmiştir. DSC analizinde, 7-8 mg numune 10 °C/dak. ısıtma hızıyla 0 °C'den 200 °C'ye ısıtılmış ve 5 dakika bu sıcaklıkta tutulduktan sonra 10 °C/dak. soğutma hızıyla 0 °C'ye soğutulmuştur. Kristalize numuneler aynı ısıtma hızıyla 0 °C'den 200 °C'ye tekrar ısıtılmıştır. Tüm ısıtma-soğutma işlemleri 50 mL/dak akış hızıyla azot gazı altında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin kristallenme derecesi (X_c , %) değerleri aşağıdaki denklem ile belirlenmiştir;

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 (1 - \alpha)} \times 100$$

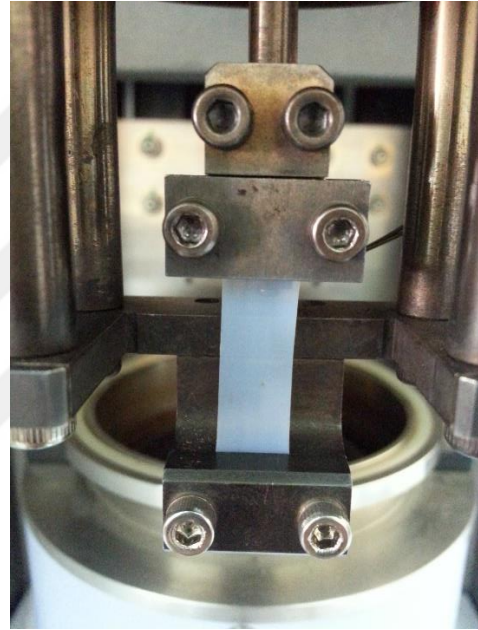
Burada X_c kristalleşme derecesi, ΔH_m numunenin ikinci ısıtma endoterminden deneysel olarak belirlenen erime entalpi değeri (J/g), ΔH_m^0 %100 kristal polietilenin erime entalpisi (293 J/g) ve $(1 - \alpha)$ numunedeki polietilenin ağırlık oranıdır [3].



Şekil 3.11. DSC cihazı

3.3.2 DMA

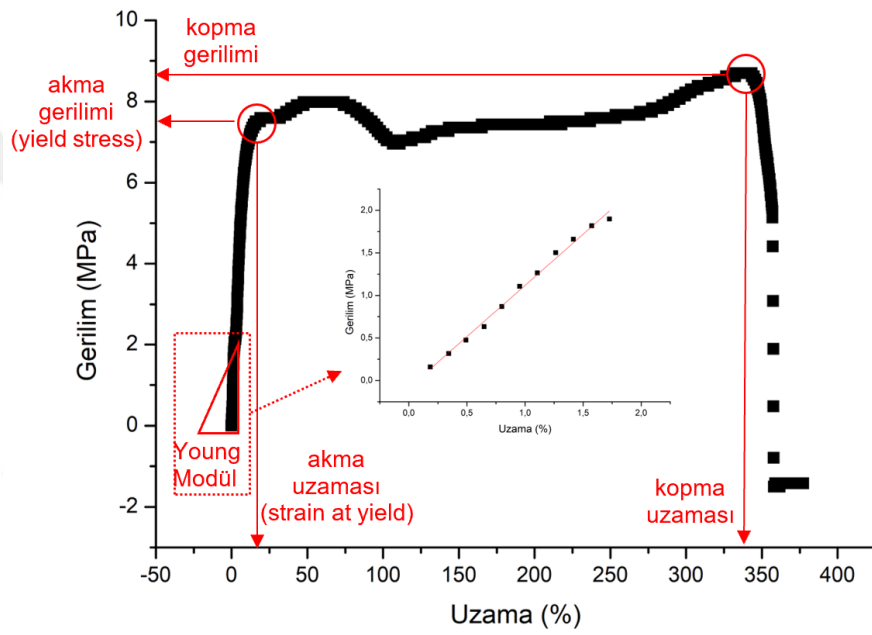
Numunelerin katı hal viskoelastik özellikleri, 25 °C'de dinamik mekanik analizör (SII Nanotechnology, ExStar DMA 6100, Hitachi, Japonya) ile gerçekleştirilen sünme testleri ile karakterize edilmiştir. Film numunelerinin sürünme testleri, tek eksenli gerilim modunda 5 MPa'lık bir anlık gerilim yüklenerek ve 30 dakika boyunca zamana bağlı gerinim izlenerek gerçekleştirilmiştir.



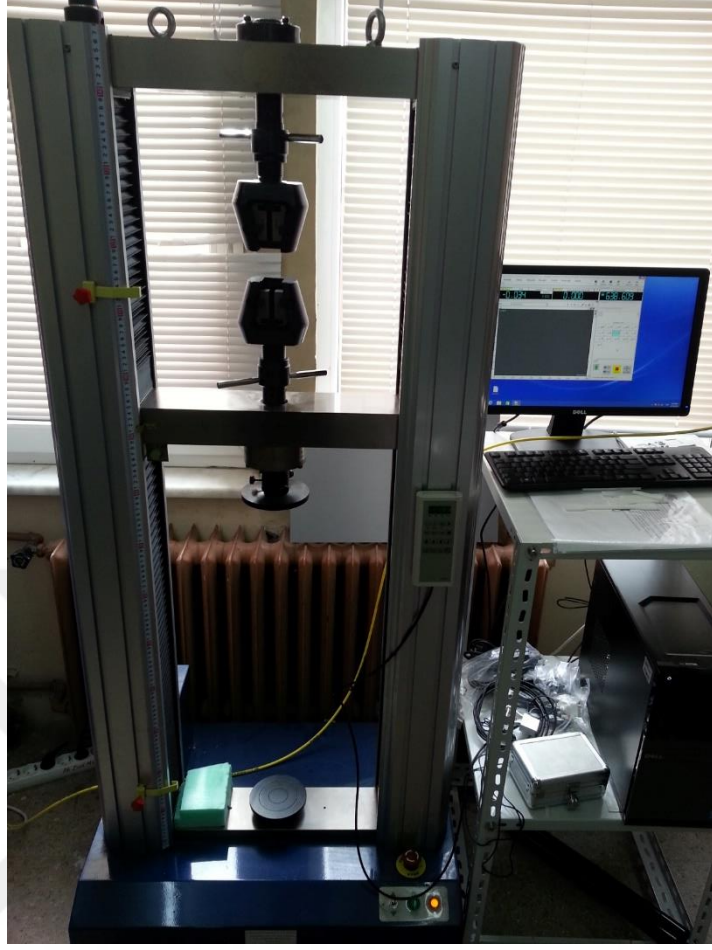
Şekil 3.12. DMA cihazı

3.3.3 Çekme testi

Numunelerin mekanik özellikleri çekme testleri ile belirlenmiş ve ortam koşullarında ISO 527-5A'ya göre 20 mm/dak çaprazkafa hızına sahip evrensel bir çekme test cihazında (Jinan Testing Equipment, WDW-20) gerçekleştirilmiştir. Çekme testleri her bir bileşim için beş numune ile gerçekleştirilmiş ve mekanik parametreler ortalama değer ve standart sapmalar olarak raporlanmıştır.



Şekil 3.13. Çekme testi grafiklerinin yorumlanması



Şekil 3.14. Çekme testi cihazı

3.3.4 SEM

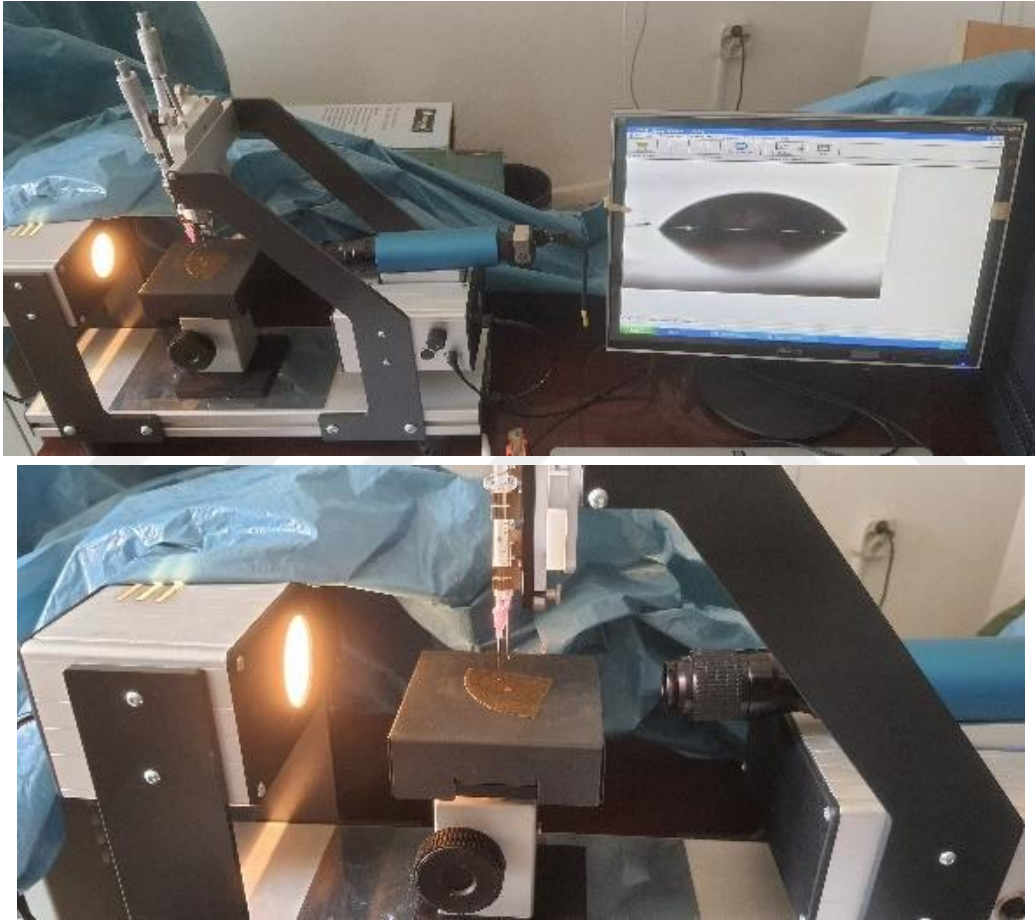
Örneklerin mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Sıvı nitrojen içinde kriyofraktürden geçirilen ve ardından ince bir altın tabakası ile vakumla püskürtülen numunelerin kesit morfolojileri, farklı büyütmelerde 8-10 kV'de çalışan bir SEM'de analiz edilmiştir.



Şekil 3.15. SEM görüntüleri için alınan kesit

3.3.5 Temas açısı

Temas açısı ölçümleri kamera donanımlı Krüss FM41 temas açısı ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde filmlerin yüzeylerine oda sıcaklığında 3-5 μL distile su damlatılarak damlacık görüntüleri kamera ile izlenmiş ve yazılım ile temas açıları belirlenmiştir. Her bir numune için beş ölçüm yapılmış ve ortalama değerler raporlanmıştır.



Şekil 3.16. Temas açısı ölçümleri

3.3.6 Gaz geçirgenlik ölçümleri

Brugger GDP C-2000 cihazıyla sıcak pres ile hazırlanan filmlerin gaz geçirgenliği ölçüldü. Numunelerden hazırlanan filmlerin gaz geçirgenlik değeri (P) hesaplandı. Test filmlerinin kalınlıkları beş farklı noktada ölçülerek ortalama değer belirlendi.



Şekil 3.17. Gaz geçirgenlik test cihazı

3.3.7 Antimikrobiyal özellikler

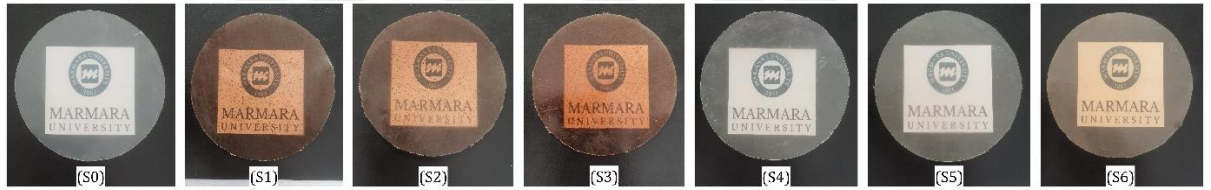
Örneklerin antimikrobiyal aktiviteleri inhibisyon zon yöntemi (disk difüzyon yöntemi) ile belirlenmiştir. Stok kültürlerden alınan ve soğuk hava deposu koşullarında laboratuvara taşınan *S. aureus* ve *E. coli* bakterileri Triptik soya suyu (TSS) içinde 37°C'de 24 saat inkübe edilerek aktive edilmiştir. Her bir inokulumdan 0,1 mL, Mueller-Hinton agar içeren petrilere yayma plak yöntemi kullanılarak ekilmiştir. Hazırlanan filmlerden 10 mm çapında örnekler kesilmiş ve ekilen petri kaplarına yerleştirilmiştir. Örnek içermeyen kontrol petrilere de aynı koşullar altında hazırlanmıştır. Tüm petri kapları 37°C'de 24 saat boyunca inkübe edilmiştir. İnkübasyondan sonra petri kapları bakteri üremesi açısından kontrol edilmiş ve filmlerin etrafındaki inhibisyon zonları kalitatif ve kantitatif olarak değerlendirilmiştir. Kantitatif değerlendirme inhibisyon zon çapının belirlenmesi ile yapılmıştır. Filmlerin etrafında görülen zonlar, bakteriyel büyümeye karşı inhibisyon etkisinin bir göstergesi olarak yorumlanmıştır.

3.4 Karakterizasyon ve Tartışma

3.4.1 Morfolojik özellikler

3.4.1.1 Saydamlık

Şekil 3.18’de, sıkıştırılarak kalıplanmış filmleri temsil etmekte ve numunelerin şeffaflığını niteliksel olarak karşılaştırmaktadır. Şeffaflığın esnek ambalaj filmleri için en önemli fiziksel özelliklerden biri olduğu bilinen bir gerçektir [111]. Tüm filmlerin dolgusuz LDPE (S0) ile hemen hemen aynı şeffaflığı verdiği görülmektedir. Ayrıca, KKT ile birleştirilen numunelerin (S1, S2 ve S3) OK numunelerine kıyasla hafif koyu ve kahverengimsi bir renk sergilediği ve partikül aglomerasyonunun açıkça görüldüğü tespit edilmiştir.

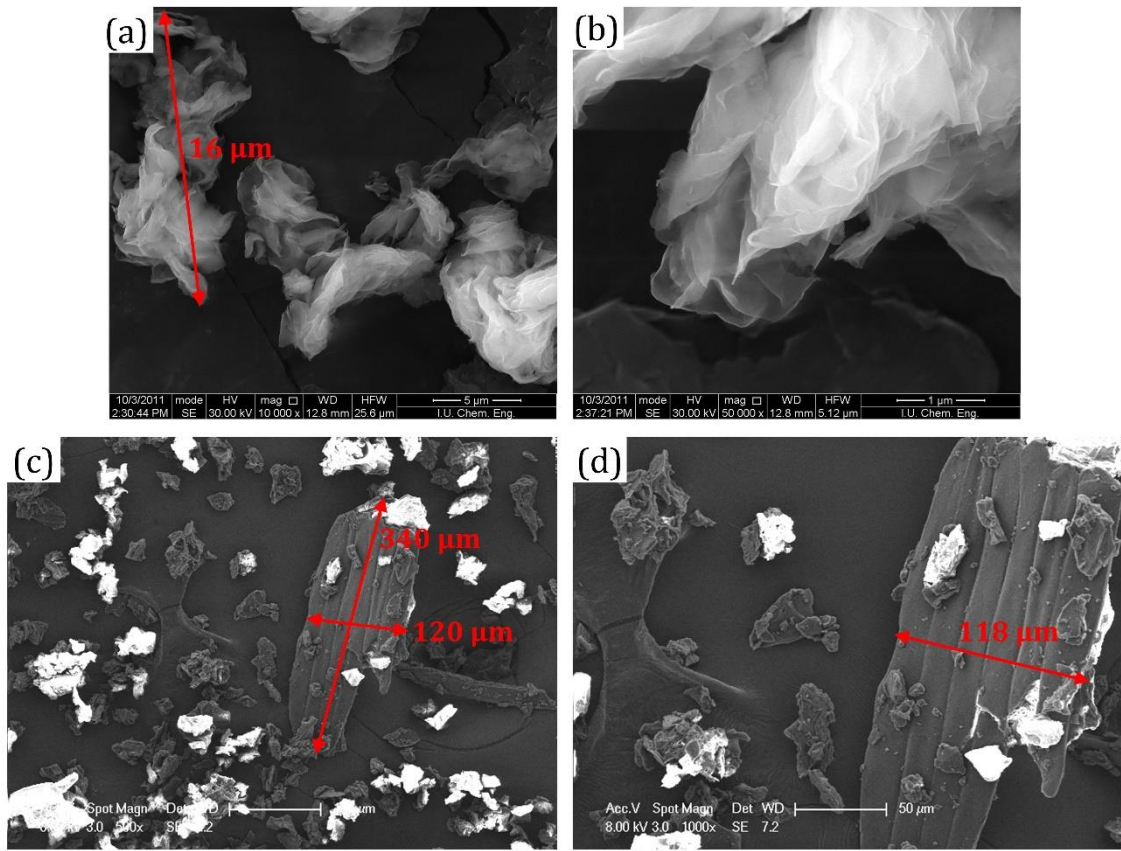


Şekil 3.18. Saydamlık testi numunelerinin temsili fotoğrafları

S4 ve S5 örneklerinin şeffaflığı ve rengi dolgusuz polietilen film ile benzerdir. S6 filminin oldukça şeffaf olduğu ancak *Liquidambar Orientalis* yağının rengi nedeniyle S4 ve S5'ten biraz daha koyu olduğu görülmektedir. Bu numuneler nano ölçekli dolgu maddesi ve ayrıca uyumlaştırıcı içerdiğinden, S1, S2 ve S3'te görüldüğü gibi gözle görülür bir dolgu maddesi topaklanması yoktur. S5 ve S6 filmlerinin şeffaflığının oldukça iyi olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, bileşik formülasyonuna sıvı organik katkı maddelerinin eklenmesinin polimer matrisindeki kil katmanlarının dağılımını iyileştirdiği gerçeğine bağlanabilir.

3.4.1.2 SEM

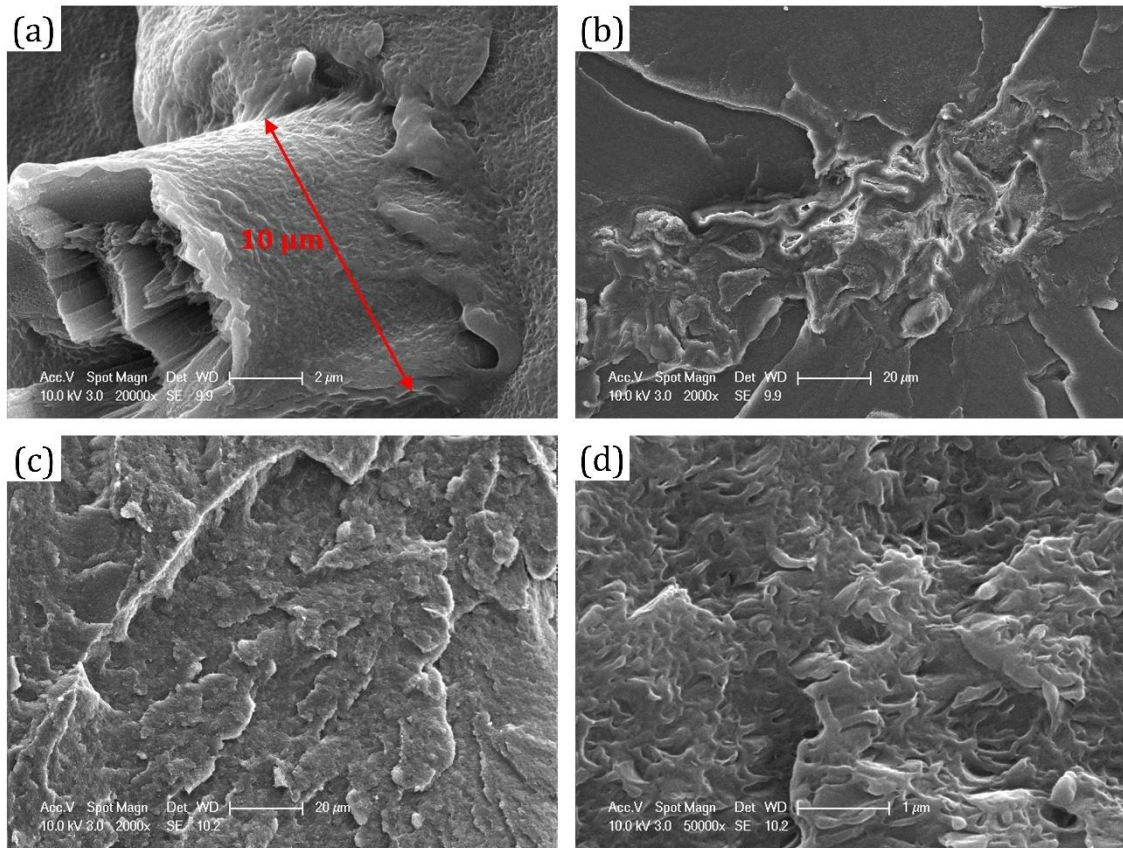
Şekil 3.19, katı dolgu maddelerinin SEM görüntülerini göstermektedir. OK ve KKT partiküllerinin boyutları da şekiller üzerinde ölçeklendirilmiştir. Bir OK partikülünün birçok nano kalınlıkta ve şeffaf tabakadan oluştuğu ve bu tabaka aglomeralarının 10-15 mikrometre boyutunda partiküller oluşturduğu görülmektedir. Öte yandan, KKT partikülleri karakteristik bir lignoselülozik malzeme morfolojisi ve çok daha geniş bir boyut dağılımı sergilemektedir.



Şekil 3.19. Katı katkı maddelerinin SEM görüntüleri; (a) ve (b) OK, (c) ve (d) KKT

Şekil 3.20, S1 ve S4 numunelerinin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntülerini göstermektedir. S1 numunesinin SEM görüntülerinde, özellikle 20K büyütmede dolgu-polimer arayüzey etkileşiminin mükemmel olduğu görülmektedir. Çapı 10 mikron olan bir KKT fiber, polimer matris ile çok güçlü bir yapışma gösterir ve dolgu-polimer

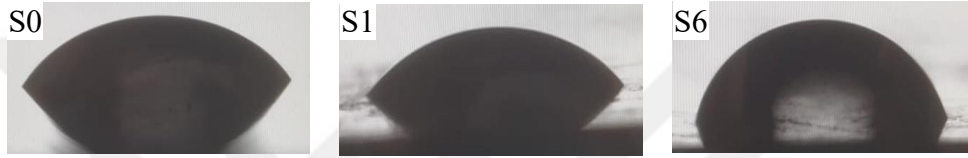
arayüzeyinde boşluk oluşmaz. Mükemmel arayüzey yapışmasına rağmen, KKT partiküllerinin matris boyunca dağılımının muhtemelen KKT tozunun çok geniş partikül boyutu dağılımı nedeniyle homojen olmadığı gözlemlenmiştir. S4'ün SEM görüntülerinde kil katmanlarının polimer matris boyunca homojen bir şekilde dağıldığı ve dolgu maddesi topaklanmasının olmadığı görülmektedir. Her iki numunede de gözlenen iyi dolgu maddesi dağılımı ve mükemmel arayüzey etkileşimi, mikro yapı oluşumuna uyumlaştırıcının katkısına işaret etmektedir.



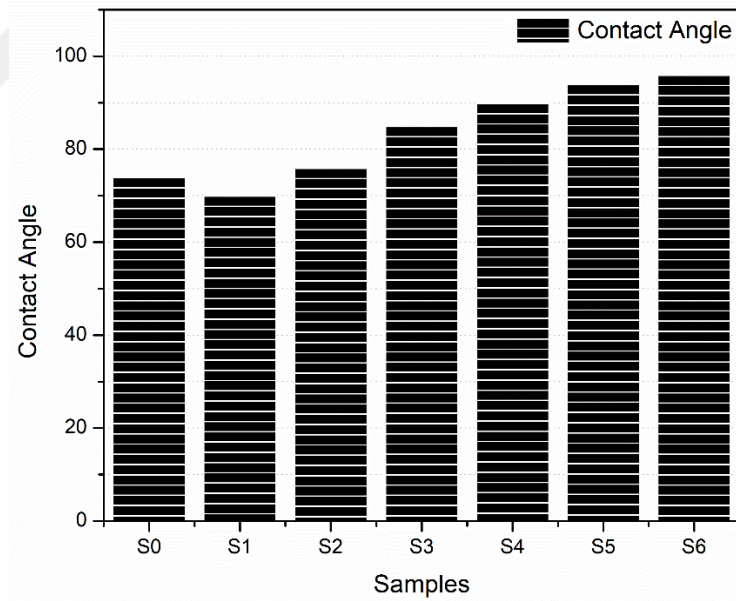
Şekil 3.20. Numunelerin SEM görüntüleri, (a) ve (b) S1, (c) ve (d) S4.

3.4.1.3 Temas açısı ölçümleri

Suyun temas açısı, ambalaj malzemelerinin temel ıslatma özelliklerinden biridir ve malzemenin hidrofilik/hidrofobik özelliklerini gösterir. Polimer filmlerin temas açısı değerlerinin polariteleri, yüzey enerjileri, kohezif kuvvetleri ve diğer katı veya sıvı malzemelerle fiziksel etkileşimleri ile ilgili olduğu bilinen bir gerçektir [64]. Şekil 3.21 bazı numunelerin temas açısı görüntülerini vermektedir. Şekil 3.22 numunelerin temas açısı değerlerini rapor etmektedir.



Şekil 3.21. Bazı numunelerin temas açısı görüntüleri



Şekil 3.22. Numunelerin temas açısı değerleri

LDPE'nin temas açısı değerinin kahve tozu ilavesiyle hafifçe azaldığı, organokil ilavesiyle ise arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar KKT ve OK tozlarının farklı özelliklerinden kaynaklanıyor olabilir. KKT hidrofilik bir lignoselülozik dolgu maddesi

iken OK organik olarak modifiye edilmiş ve organofilik bir dolgu maddesidir. Rezaei ve arkadaşları, Cloisite®15A ilavesinin polivinilideneflorid (PVDF)/organokil karışık matris membranların (MMM'ler) hidrofobikliğini ve temas açısı değerini önemli ölçüde arttırdığını bildirmiştir. Ayrıca, organokil partiküllerinin polimer matrisinde iyi bir şekilde dağılmasıyla daha yüksek ıslanma direncinin elde edilebileceği sonucuna varmışlardır [112]. Karvakrol ve *Liquidambar orientalis* yağı ilavesi LDPE/KKT ve LDPE/OK kompozitlerinin temas açısı değerlerinde ekstra artışa neden olmuştur. Bu bulgu, her iki bileşiğin organofilik doğaları göz önüne alındığında beklenebilir. Sharma ve arkadaşları kekik yağı ve karanfil yağı ilavesinin poli(laktid)-poli(butilen adipat-ko-terafталat) (PLA-PBAT) filminin hidrofobikliğini ve temas açısı değerini arttırdığını rapor etmiştir [113].



3.4.2 Gaz geçirgenlik

Gaz geçirgenliğini test etmek için mevcut yöntemler, ilgili prensibe bağılı olarak basınç artışı, hacim artışı ve konsantrasyon artışı olarak sınıflandırılır. Basınç ve hacim artışı prensipleri ASTM D-1434 standart metodunun temelini oluşturur [114].

Dolgu içeren örneklerinin gaz geçirgenlik değerleri Tablo 3.3’de verilmiştir. Sıvı katkıların bulunduğu numunelerde vakum işlemi gerçekleştirmediğinden analizleri yapılamamıştır.

Tablo 3.3. Dolgu içeren numunelerin O₂ geçirgenlik değerleri

Numuneler	$P \left(\frac{\text{cm}^3 \cdot 100\mu}{\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}} \right)$
S0	12700
S1	6333
S4	6143

Organokil ve kahve tozu dolguları bulunan numunelerde gaz geçirgenlik değerlerinde azalma gözlenmiştir. Literatür incelendiğinde benzer sonuçlar görülmektedir. Arunvisut ve arkadaşları LDPE/kil nanokompozitleri ile yaptıkları çalışmada daha fazla kil miktarının gaz bariyer özelliklerini geliştirdiğini, oksijen geçirgenliğini engellediğini belirtmişlerdir. [115]. Dadbin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada açıkladıkları geçirgenlik ölçümleri değerlerine göre, organokilin düşük seviyede bile eklenmesinin nanokompozitlerin bariyer özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Karışıma sadece 3 phr nanokil eklenmesiyle oksijen geçirgenliği %50 oranında azaldığını açıklamışlardır [116]. Wang ve arkadaşları LDPE ve kitosan ile oluşturdukları polimer filmlerde oksijen geçirgenliğinde düşüşler gözlemlemişlerdir. Kitosan içeren harmanlanmış filmin oksijen geçirgenliği %20 oranında düşmekte ve oksijen bariyer performansının iyileştirilmesinde önemli bir rol oynadığını söylemişlerdir [117]. Bula ve arkadaşları LDPE/lignin bio-kompozit filmlerinin geçirgenlik özellikleri oksijen iletim hızı (OTR) açısından değerlendirmiş ve oksijen geçirgenlik değerinin azaldığı söylenmiştir [118]. Solano yaptığı çalışmada, iki

farklı prosesle oluşturduğu sadece kekik esansiyel yağı ile birleştirilmiş LDPE filmleri değerlendirmiş ve bir proste kekik UY eklemenin OTR zellikleri üzerinde bir etkisi olmadığını ifade ederken ekstrüzyon ile elde ettiği numunelerde yüksek konsantrasyonda OTR özelliğinde artış olduğunu söylemiştir [8].



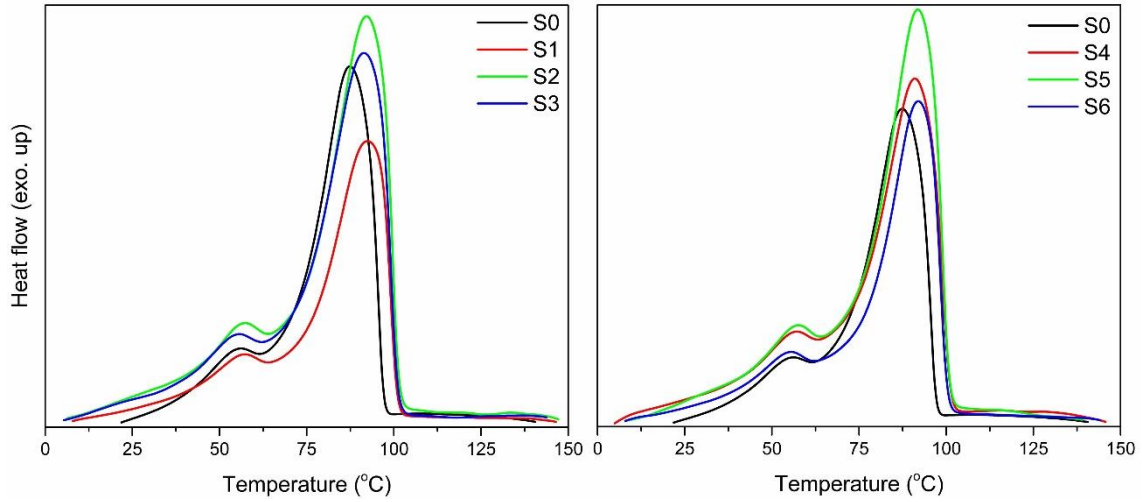
3.4.3 Termal ve mekanik özellikler

3.4.3.1 DSC

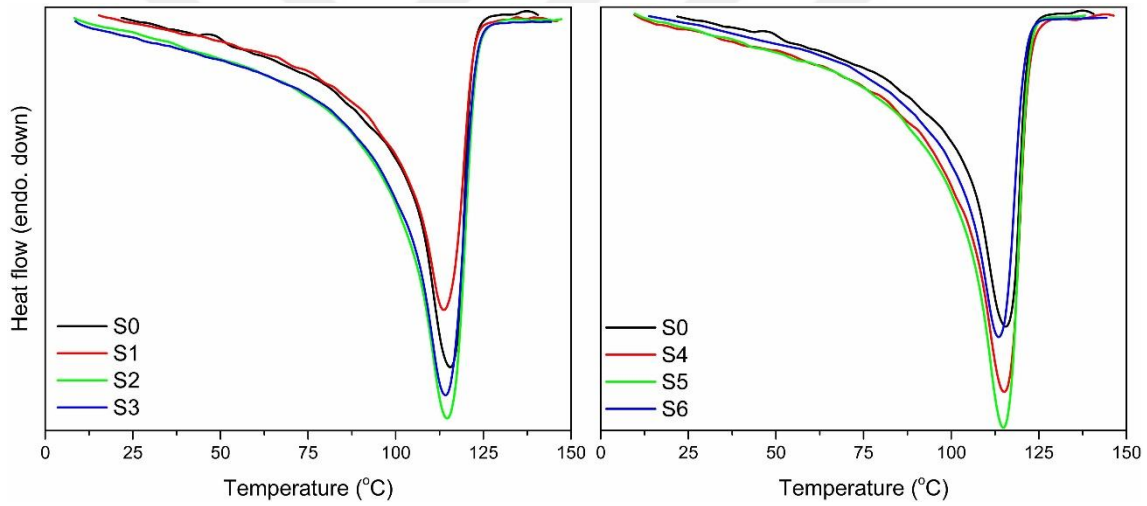
DSC termogramlarından hesaplanan termal parametreler Tablo 3.4'de listelenmiştir. DSC termogramlarında tüm numunelerin geniş bir sıcaklık aralığında kristalleşme ve erime pikleri sergilediği görülmektedir ki bu LDPE'nin yüksek dallı zincir yapısı nedeniyle tipik bir davranıştır. Kristalleşme piklerinin 60-65 °C sıcaklık aralığında küçük bir ikinci ekzoterm gösterdiği de gözlemlenmiştir. Bu muhtemelen uzun zincir dallarının ikincil bir kristalleşme olarak lamelli yapılarda zincir düzenine katkısından kaynaklanmaktadır.

Tablo 3.4. Numunelerin DSC parametreleri

Numuneler	$T_{c, onset}$ (°C)	$T_{c, peak}$ (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
S0	97.4	87.4	93.0	115.5	100	34.1
S1	101.5	92.6	100	113.7	100	35.9
S2	102.0	92.4	106	114.7	109	39.1
S3	101.4	91.5	103	114.3	100	35.9
S4	101.5	91.0	106	115.2	103	37.0
S5	101.3	92.0	104	115.1	102	36.6
S6	101.0	92.1	102	113.5	99	35.5



Şekil 3.23. Soğutma işlemi sırasında örneklerin kaydedilen kristalleşme termogramları



Şekil 3.24. İkinci ısıtma işlemi sırasında örneklerin kaydedilen erime termogramları

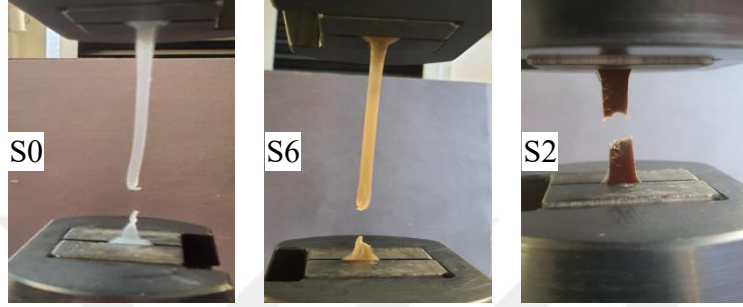
KKT (S1) ve OK (S4) ilavesinin kristalleşme pik başlangıç ve pik maksimum sıcaklıklarını ve muhtemelen katı katkı maddelerinin çekirdeklenme etkilerinden dolayı LDPE'nin kristalleşme entalpi değerlerini arttırdığı bulunmuştur. LDPE/OK ve LDPE/KKT kompozitlerine sıvı bileşen ilavesinin kristalleşme sıcaklıklarını önemli ölçüde etkilemediği elde edilmiştir. Numunelerin erime sıcaklığı bileşime bağlı olarak değişmemiştir. Bu sonuç, daha önce literatürde bildirilen benzer bileşimlerin bulgularıyla tutarlıdır. Zhang ve arkadaşları ile Persico ve arkadaşları LDPE/organokil nanokompozitlerinin termal özelliklerini incelemiş ve erime sıcaklığında bir değişiklik

olmadığı sonucuna varmışlardır [110, 119]. Efrati ve arkadaşları LDPE, nanokil ve kekik yağı ile hazırlanan kompozitlerde esansiyel yağların LDPE'nin kristalleşme sıcaklığını (T_c) etkilemediğini bildirmiştir [2]. Numunelerin kristalleşme derecesi (X_c) değerleri, KKT ve OK ilavesinin LDPE'nin X_c değerini hafifçe artırdığını göstermiştir. X_c 'deki en yüksek artış (yaklaşık %5) S2 numunesinde gözlenmiştir. Bu sonuç, karvakrolün polimer matrisi ve lignoselülozik dolgu maddesi arasında bir arayüzey maddesi olarak hareket edebileceği gerçeğine bağlanabilir.

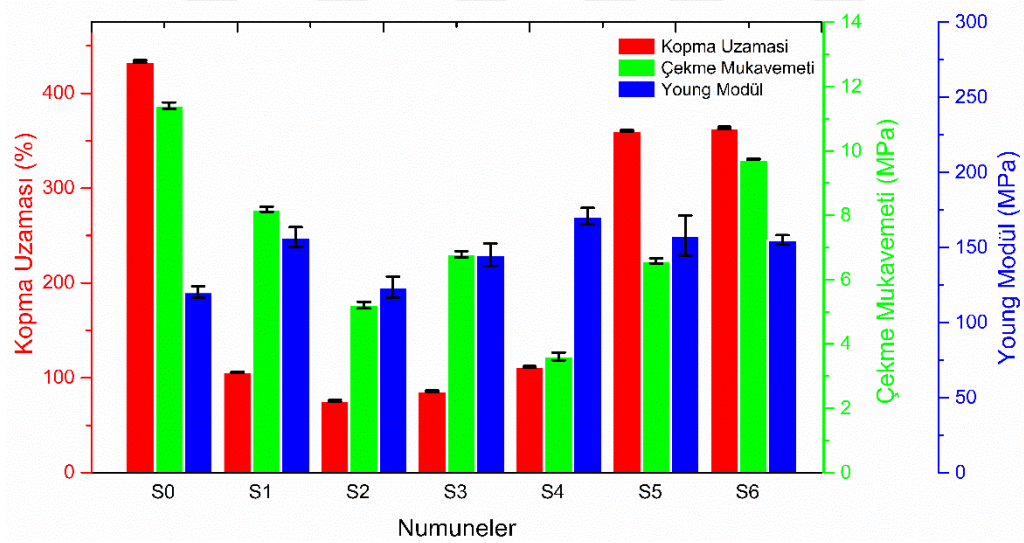


3.4.3.2 Çekme testi

Şekil 3.26, numunelerin çekme testi sonuçlarından elde edilen mekanik özellik parametrelerini karşılaştırmaktadır. Şekil 3.25, bazı numunelerin kopma anı görüntülerini vermektedir.



Şekil 3.25. Bazı numunelerin kopma anı görüntüleri



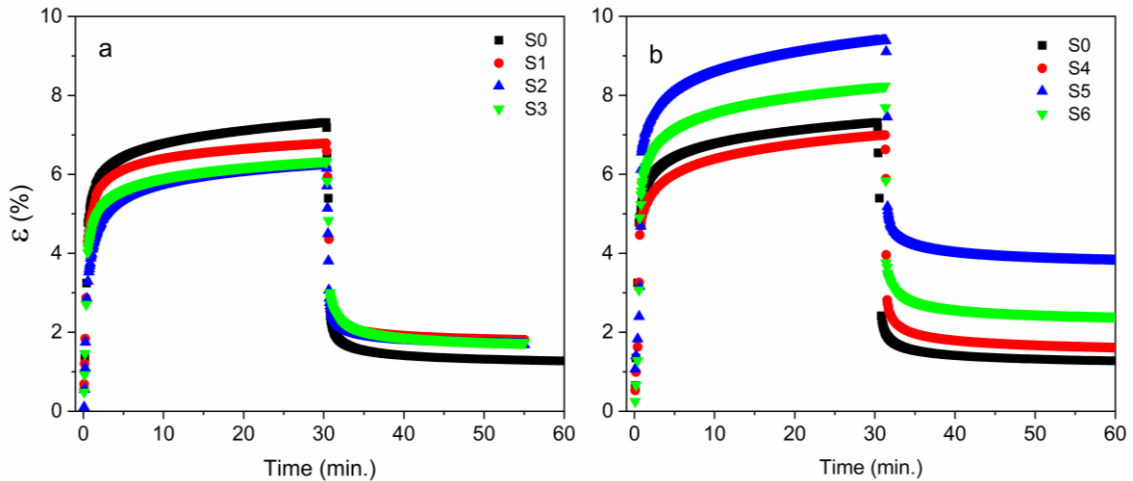
Şekil 3.26. Numunelerin mekanik özellikleri

KKT (S1) ve OK (S4) ilavesinin, beklendiği gibi katı dolgu maddelerinin takviye edici etkisinin bir sonucu olarak LDPE'nin Young modülünü iyileştirdiği bulunmuştur. Bu iyileşme, nano yapısı nedeniyle ağırlıkça %5 OK ilavesinde KKT'ye kıyasla daha belirgin olmuştur. Ağırlıkça %5 KKT ve OK ilavesi LDPE'nin kopma uzaması değerini önemli ölçüde azaltmıştır. Benzer şekilde, dolgu maddesi ilavesi LDPE'nin çekme

mukavemetini hafifçe azaltmıştır. S1'deki çekme mukavemetindeki azalma S4'ten daha düşüktü. Bu sonuç muhtemelen daha önce bahsedildiği ve KKT yüklü numunenin SEM görüntülerinde görüldüğü gibi daha iyi arayüzey etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar daha önce bildirilen bulgularla tutarlıdır. Leow ve arkadaşları, KKT dolgu maddelerinin eklenmesinin kompozitlerde arayüzey kusurları olarak hareket ettiğini ve çekme mukavemetini azalttığını bildirmiştir [65]. LDPE/KKT (S1) ve LDPE/OK (S4) numunelerine sıvı fonksiyonel katkı maddelerinin eklenmesi kompozit filmlerin Young modüllerini önemli ölçüde değiştirmemiş ancak çekme mukavemeti ve kopma uzaması değerleri üzerinde farklı etkiler ortaya çıkarmıştır. Karvakrol ve *Liquidambar Orientalis* yağı S1 numunesinin gerilme mukavemeti ve kopma uzaması değerlerini hafifçe düşürürken, bu katkı maddeleri S4 numunesinin gerilme mukavemeti ve kopma uzaması değerlerini önemli ölçüde iyileştirmiştir. Bu durum, organik sıvıların polimer matris ile hidrofobik organokil tabakaları arasında daha iyi bir etkileşim oluşmasına katkıda bulunmasından ve sistemlerde plastikleştirici olarak hareket etmesinden kaynaklanabilir. Benzer bir etki literatürde daha önce de tartışılmıştır. Coelho ve arkadaşları, uçucu yağ ilavesinin polimerik matris üzerinde plastikleştirici bir etkiye neden olduğunu ve uzama ve sünekliği arttırdığını belirtmiştir [10].

3.4.3.3 DMA - viskoelastik özellikler

Bu çalışmada LDPE filmlerin katı hal viskoelastik davranışları sürünme testleri ile karakterize edilmiş ve Findley ve Burger modelleri olmak üzere iki farklı matematiksel yaklaşımla ölçülmüştür. Filmlerin sürünme ve toparlanma grafikleri KKT ve OK ile hazırlanan numune serileri için sırasıyla Şekil 3.27(a) ve 3.27(b)'de verilmiştir. KKT ve OK+sıvı katkı maddesi yüklü filmlerin deneysel 30 dakikalık sünm gerinim değerlerinin LDPE'den daha düşük olduğu, OK+sıvı katkı maddesi yüklü numunelerin ise LDPE ve OK dolgu filmden daha yüksek gerinim değerleri sergilediği görülmektedir. Bu bulgu, numune mikroyapılarındaki farklılıklardan ve sıvı bileşenler ile katı dolgu maddeleri arasındaki etkileşimden kaynaklanıyor olabilir. SEM görüntülerinde belirtildiği gibi, polietilen ve KKT arasındaki güçlü arayüzey yapışması muhtemelen LDPE/KKT filmde daha yüksek sürünme direnci ve daha düşük sürünme gerinimi ile sonuçlanmıştır. KKT yüzeylerinin oldukça polar organik bileşiklerle iyi uyumluluğu nedeniyle ilave sıvı bileşen eklenmesi sürünme direncini biraz artırmıştır. OK ilavesinin beklendiği gibi LDPE'nin sürünme gerinimini de azalttığı elde edilmiştir. Öte yandan, polar organik bileşikler polar olmayan LDPE+OK kompozit filmlerin sürünme davranışı üzerinde olumsuz bir etki sergilemiştir. Bu etki, bir monoterpenoid fenol olan karvakrol ilavesiyle daha belirgin hale gelmiştir.



Şekil 3.27. (a) KKT ve (b) OK ile hazırlanan film örneklerinin sürünme ve toparlanma grafikleri.

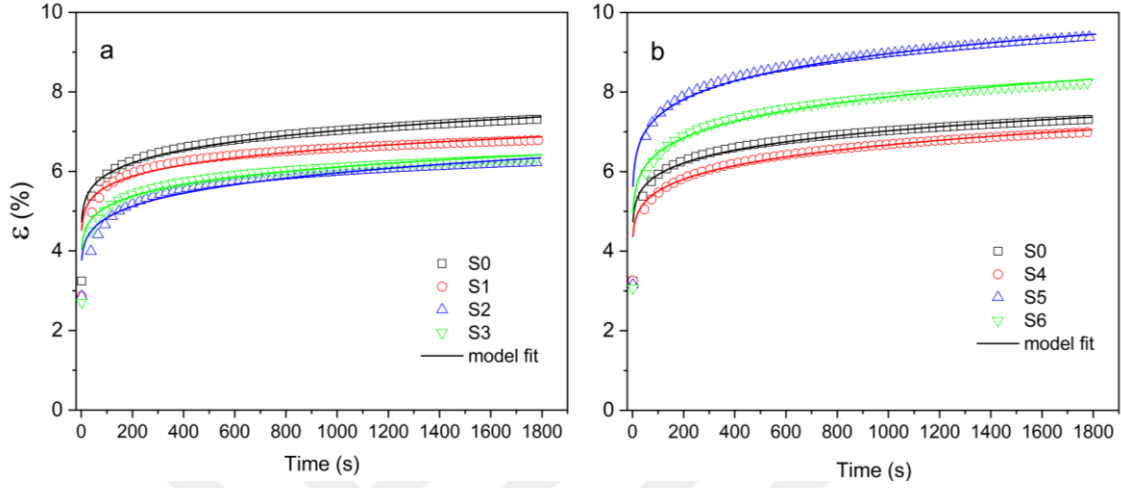
Bir diğerk ilginç sonuç ise numunelerin iyileşme davranışları ve kalıcı deformasyonlarındaki önemli farktır. Şekil 3.27'de KKT yüklenen numunelerin neredeyse aynı kalıcı deformasyonu ve LDPE'ye yakın olduğu görölmektedir. Ancak, OK yüklenen filmlerin kalıcı deformasyonu 30 dakikalık iyileşme süresinden sonra LDPE'den önemli ölçüde daha yüksektir. İyileşme yüzdesi (İY, %) 30 ve 60 dakikalardaki deformasyon değerleri dikkate alınarak hesaplanabilir. LDPE'nin İY değeri %82,5'tir. KKT yüklenen numuneler S1, S2 ve S2'nin İY değerleri sırasıyla %73,3, %72,9 ve %72,6 olarak bulunmuştur. OK yüklenen numuneler S4, S5 ve S6 ise sırasıyla %77,0, %59,5 ve %70,7 İY değerleri vermiştir. Bu değerler, katı dolgu maddelerinin ve sıvı katkı maddelerinin polietilenin geri kazanım yüzdesini azalttığını ve bunun da oda sıcaklığında 5 MPa'lık stres altında daha yüksek kalıcı deformasyona karşılık geldiğini göstermiştir.

Film numunelerinin sürünme davranışları Findley modeliyle [120] niceliksel olarak belirlendi. Findley modeli, aşağıdaki gibi tanımlanan basit bir kuvvet yasası denklemidir;

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 + A \cdot t^n$$

Burada $\epsilon(t)$ t anındaki toplam sürünme gerinimi, ϵ_0 zamandan bağımsız anlık elastik gerinim, A zamana bağı gerinim ve n, gerilimden bağımsız bir parametre, gerilimden bağımsız kuvvet yasası sabiti veya malzeme sabiti olan zaman sabitini temsil eder. Findley parametrelerinin esas olarak kristalinite derecesi, dolanıklık veya çapraz bağı yoğunluk, polimer zincirleri arasındaki fiziksel etkileşim seviyesi, uygulanan gerilim ve test sıcaklığı gibi polimerlerin mikro yapısal özelliklerinden etkilendiği bilinmektedir. Dolgu içeren sistemde, numunelerin sürünme davranışları ayrıca dolgu maddesinin boyutu ve miktarına, dolgu maddesi dispersiyonunun kalitesine ve polimer-dolgu maddesi arayüz etkileşimlerine de bağıdır. Bu çalışmada, numunelerin sürünme davranışlarındaki farklılaşmanın, Tablo 3.4'de verildiği gibi numunelerin kristalinite derecesi değerlerinin dolgu maddesi ve katkı maddesi türüne bağı olarak %3-5 arasında değişmesi nedeniyle kompozisyonel ve mikro yapısal değişikliklerden kaynaklandığı sonucuna varılabilir. Şekil 3.28'de görüldüğü gibi, Findley denklemi numunelerin

sürünme davranışlarına başarılı bir şekilde uymaktadır. Findley modeli parametreleri Tablo 3.5'te listelenmiştir.



Şekil 3.28. (a) KKT ve (b) OK ile hazırlanan film örneklerinin sürünme eğrilerinin Findley modeli uyumu

Tablo 3.5. Numunelerin Findley parametreleri

Numuneler	ϵ_0	A	n	R ²
S0	3.24	1.35	0.15	0.964
S1	2.87	1.52	0.13	0.921
S2	2.86	0.80	0.20	0.939
S3	2.71	1.20	0.15	0.955
S4	3.26	0.98	0.18	0.979
S5	3.16	2.25	0.14	0.952
S6	3.07	1.70	0.15	0.959

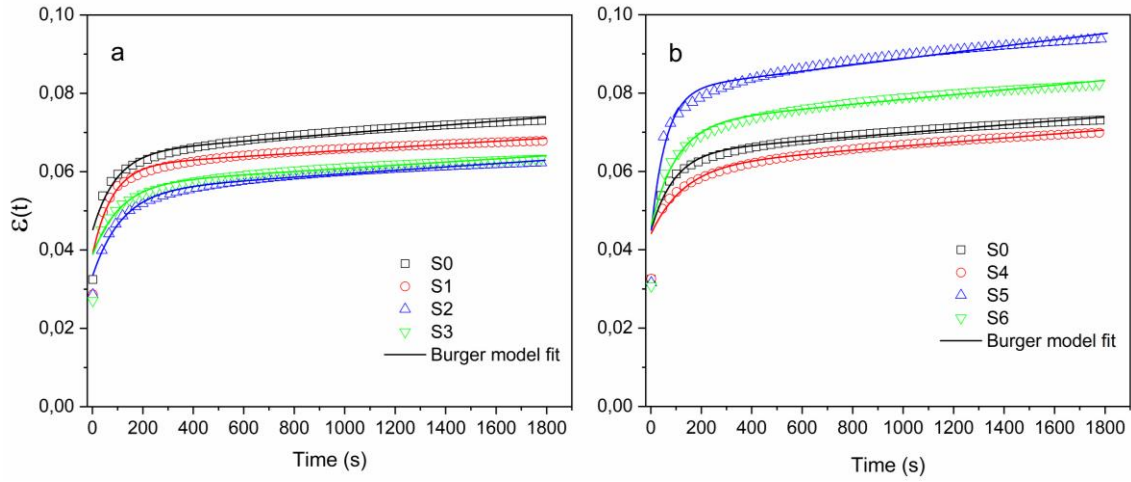
KKT yüklenen filmlerin, LDPE'den daha yüksek elastik modülü nedeniyle LDPE'nin anlık elastik gerinimini (ϵ_0) azalttığı elde edildi. OK yüklenen numunelerin ϵ_0 değerlerinin LDPE'ye yakın olduğu bulundu ancak sıvı katkı maddeleri bu numune

serisinde ε_0 değerlerini hafifçe düşürürken, KKT yüklenen numunelerde ε_0 sıvı ilavesiyle çok fazla etkilenmedi. A değerleri dolgu maddesi ve katkı maddesi türüyle bir korelasyon göstermediği görüldü ancak, S2 ve S4'ün daha düşük A değerleri ve S5'in en yüksek A değeri LDPE ile karşılaştırıldığında ilginç bir sonuç olarak düşünülebilir. S4'ün daha düşük A değeri, 2 boyutlu kil nano tabakalarının polietilen zincirlerinin hareketliliği üzerindeki kısıtlama etkisine karşılık gelir. Aksine, S5 ve S6'nın daha yüksek A değerleri, sıvı ilavesiyle zincir hareketliliğindeki artışla ve S4 ve S0'a kıyasla daha yüksek sürünme gerinimi ile açıklanabilir. Numunelerin kuvvet yasası indeksinin (n) 0,13-0,20 aralığında değiştiği bulundu.

Dört parametrelili Burger modeli ayrıca film örneklerinin sürünme davranışlarını ve viskoelastik özelliklerini ölçmek için de kullanıldı [120]. Burger modeli, doğrusal viskoelastisite teorisindeki Maxwell ve Kelvin-Voigt elemanlarının basit bir kombinasyonudur ve matematiksel olarak şu şekilde tanımlanır;

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E_M} + \frac{\sigma}{E_K} \left[1 - \exp\left(-\frac{E_K \cdot t}{\eta_K}\right) \right] + \frac{\sigma \cdot t}{\eta_M}$$

Burada σ uygulanan gerilimdir (bu çalışmada 5 MPa), E_M ve η_M Maxwell elemanının elastik ve viskoz bileşenleridir ve E_K ve η_K sırasıyla Kelvin elemanının elastik ve viskoz bileşenleridir. Bu parametrelere ek olarak, sürünme hızı ($\dot{\varepsilon} = \sigma/\eta_M$, s^{-1}) ve gecikme süresi (τ), yani η_K/E_K (s) oranı da Burger analizinden belirlenebilir. Burger denkleminin ve model parametrelerinin fiziksel anlamlarının ayrıntılı bir açıklaması farklı yayınlarda bulunabilir [121-125]. Doğrusal olmayan eğri uydurma, OriginPro 2018 yazılımı tarafından gerçekleştirildi. Burger uydurmaları Şekil 3.29'da gösterilmiştir ve hesaplanan model parametreleri Tablo 3.6'da listelenmiştir.



Şekil 3.29. (a) KKT ve (b) OK ile hazırlanan film örneklerinin sürünme eğrilerinin Burger model uyumu.

Tablo 3.6. Numunelerin Burger parametreleri

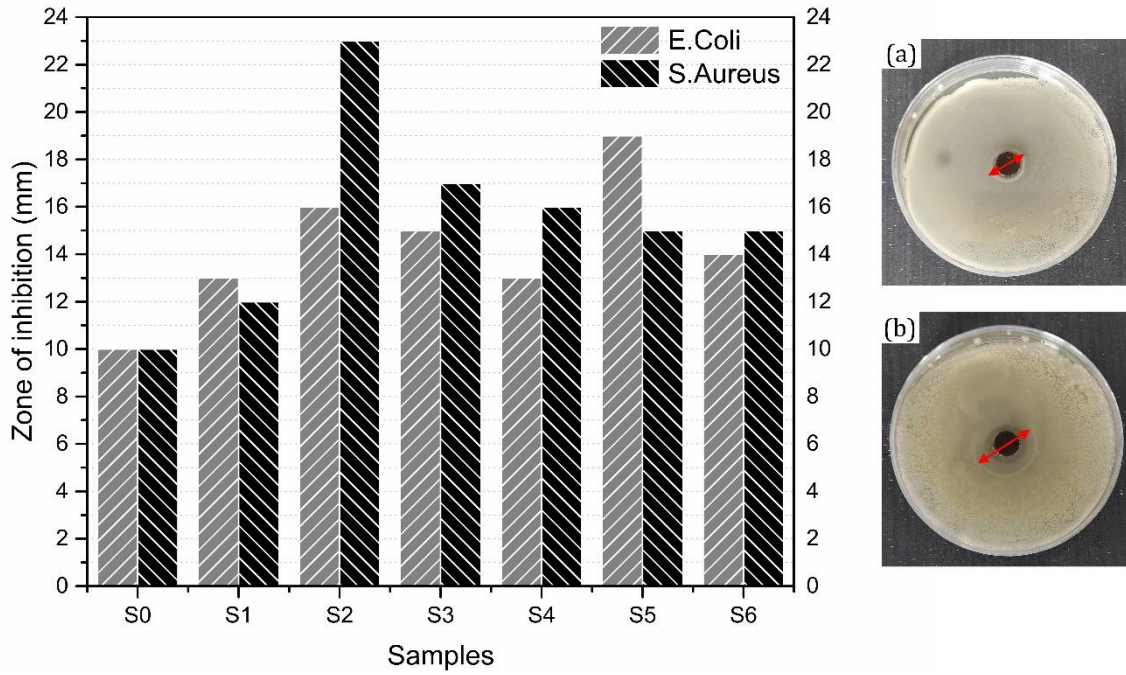
Numuneler	E_M (MPa)	E_K (MPa)	η_M (MPa.s)	η_K (MPa.s)	τ (s)	$\dot{\epsilon}$ ($\times 10^{-5}, s^{-1}$)	R^2
S0	22.3	49.9	197450	4567	92	2.53	0.974
S1	25.9	43.6	257450	3380	78	1.94	0.975
S2	30.1	45.6	230160	5194	114	2.17	0.991
S3	25.9	54.8	249020	5880	107	2.00	0.977
S4	22.7	57.3	195650	7490	130	2.55	0.982
S5	22.8	27.1	124590	1600	59	4.01	0.964
S6	21.8	37.7	163910	3763	100	3.05	0.974

Şekil 3.29'da Burger modelinin numunelerin sürünme davranışlarına başarılı bir şekilde uyduğu görülmektedir. E_M ve E_K parametreleri anlık ve geri kazanılabilir elastikiyete, başka bir deyişle sırasıyla Young modülüne ve sistemin geciktirici elastikiyetine karşılık gelmektedir. KKT ilavesinin LDPE'nin elastikiyetini iyileştirdiği bulunmuştur. Bu sonuç daha önce belirtilen çekme testi sonuçlarıyla oldukça tutarlıdır. η_M , reolojik ölçümlerde sıfır kayma hızı viskozitesi (η_0) parametresinin analoğu olarak

düşünülebilir. LDPE matrisine KKT ve KKT+sıvı katkı maddelerinin eklenmesi, PE'nin η_M değerini önemli ölçüde artırmıştır. Bu etki, katı dolgu maddesinin polimer zincirlerinin hareketliliği üzerindeki kısıtlama etkisini açıkça ima etmektedir. Öte yandan, LDPE/OK kompozitine sıvı katkı maddelerinin eklenmesi, η_M değerini önemli ölçüde azaltmıştır. Bu sonuç, karvakrol ve *Liquidambar Orientalis* yağının LDPE/OK sistemi için plastikleştirme etkisinden kaynaklanabilir. S4 örneği en yüksek gecikme süresini, S5 ise en düşük gecikme süresini vermiştir. Bu bulgu, katı dolgu maddelerinin ve sıvı katkı maddelerinin zincir hareketliliği ve dolayısıyla sistemin viskoelastik davranışı üzerindeki farklı etkilerini anlamamızı sağlar. KKT ilavesinin LDPE'nin sürünme hızını azalttığı bulundu. En yüksek sürünme hızı, OK ve karvakrol ile hazırlanan S5 örneği için elde edildi.

3.4.4 Antimikrobiyal özellikler

Antimikrobiyal performans testlerinde, Gram-pozitif (*S. aureus*) ve Gram-negatif (*E. coli*) bakteri ortamında 1 cm çapında ve 2 mm kalınlığında disk şeklindeki numuneler kullanıldı. Şekil 3.30, numunelerin inhibisyon zonlarının çaplarını sütun grafiği olarak karşılaştırır ve iki bakterinin temsili fotoğraflarını gösterir.



Şekil 3.30. Numunelerin antimikrobiyal sonuçları (a) *E. coli* zonu ve (b) *S. aureus* zonu.

Gram-pozitif ve Gram-negatif bakteriler için benzer sonuçların elde edildiği sonucuna varılabilir. KKT ve OK yüklü numunelerin inhibisyon zonları LDPE'den daha yüksekti. LDPE/KKT numunesine karvakrol ve *Liquidambar Orientalis* eklenmesi, antimikrobiyal performansta iyileşmeye karşılık gelen inhibisyon zonunun çapını artırdı. Öte yandan, LDPE/OK numunesine karvakrol ve *Liquidambar Orientalis* yağı eklenmesi, Gram-negatif bakteriler için inhibisyon zonu çapını artırdı ve Gram-pozitif bakteriler için azalttı. Polimer yapıdan sıvı katkı maddelerinin desorpsiyon veya difüzyonunun bakteriyel ortamda hale oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuç, mikroorganizma büyümesinin film yüzeyinde kesinlikle inhibe edilebileceğini göstermektedir. Ayrıca, bu filmlerin uzun süreli depolama koşulları durumunda mikroorganizmaların büyümesini de

inhibe edebileceği sonucuna varılabilir. Karvakrol ve *Liquidambar Orientalis*'in üstün antimikrobiyal etkileri hakkında daha önce benzer sonuçlar bildirilmiştir [94, 95, 113, 126]. Shemesh ve arkadaşları nanokilleri karvakrol taşıyıcıları olarak tasarladılar ve LDPE/(kil/karvakrol) nanokompozitlerinin *E. coli* bakterilerine karşı mükemmel ve uzun vadeli antimikrobiyal aktivite gösterdiğini, LDPE/karvakrol filmlerinin ise birkaç gün içinde antimikrobiyal işlevlerini kaybettiğini bildirdiler [93]. Efrati ve arkadaşları, nanokiller ve timol yüklü farklı polimerik filmlerin yaygın bir gıda kaynaklı bakteriyel patojen olan *E. coli*'ye karşı antimikrobiyal özelliklerini test ettiler. Timolün film örneği boyunca göçünün polietilenin kristalinitesinden önemli ölçüde etkilendiğini bildirdiler [2]. Shemesh ve arkadaşları, halloysit nanotüpler (HNT'ler) tarafından kapsüllenmiş antimikrobiyal ajan olarak karvakrolü içeren LDPE kompozitlerini incelediler ve bu kompozitlerin *E. coli* ve *L. innocua*'ya karşı mükemmel ve uzun süreli antibakteriyel özellikler gösterdiğini bildirdiler [3]. Lopez ve arkadaşları, kekik yağının polipropilen (PP) için antimikrobiyal etki gösterdiğini belirttiler [107]. Krepker ve arkadaşları, in vitro mikro atmosfer analizi ile LDPE/karvakrol filmlerinin *E. coli* ve *A. alternata* ile *Rhizopus* türlerine karşı mükemmel antimikrobiyal aktivite gösterdiği bildirilmiştir [11]. Fatima ve arkadaşları, KKT özütünün çeşitli ve zengin kimyasal bileşimi nedeniyle antioksidan ve antibakteriyel aktivite gösterdiğini ortaya koymuştur [127].

BÖLÜM 4

SON DEĞERLENDİRMELER ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) matrisine eriyik bileşikleme yöntemi ile doğal ve dayanıklı katı ve sıvı dolgu maddeleri ve katkı maddeleri eklenerek antimikrobiyal polietilen filmler hazırlanmıştır. Numunelerin morfolojik, mekanik, termal, viskoelastik ve antimikrobiyal özellikleri karakterize edilmiş ve filmlerin yapı-özellik ilişkileri kompozisyonel değişimlere bağlı olarak niceliksel olarak belirlenmiştir. Katı dolgu maddelerinin filmlerin mekanik özelliklerini iyileştirdiği, sıvı katkı maddelerinin ise sürünme hızında önemli bir artış sağladığı bulunmuştur. Filmlerin antimikrobiyal performansları, mikroorganizma büyümesinin film yüzeylerinde başarılı bir şekilde engellendiğini ortaya koymuştur. Doğal, sürdürülebilir ve işlevsel katkı maddeleri ile güçlendirilmiş antimikrobiyal LDPE filmlerinin yapısal ve fiziksel özelliklerini uzun süre koruyabileceği ve gıda ambalajlama uygulamaları için uygun ve gelecek vaat eden malzemeler olarak kabul edilebileceği sonucuna varılmıştır.

REFERANSLAR

1. Gustavsson, J., et al., *Global food losses and food waste*. 2011, FAO Rome.
2. Efrati, R., et al., *The effect of polyethylene crystallinity and polarity on thermal stability and controlled release of essential oils in antimicrobial films*. Journal of Applied Polymer Science, 2014. **131**(11).
3. Shemesh, R., et al., *LDPE/clay/carvacrol nanocomposites with prolonged antimicrobial activity*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**(2).
4. Dehghani, S., et al., *Improved mechanical and antibacterial properties of active LDPE films prepared with combination of Ag, ZnO and CuO nanoparticles*. Food Packaging and Shelf Life, 2019. **22**: p. 100391.
5. Idumah, C.I., A. Hassan, and D.E. Ihuoma, *Recently emerging trends in polymer nanocomposites packaging materials*. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2019. **58**(10): p. 1054-1109.
6. Gamage, G.R., H.-J. Park, and K.M. Kim, *Effectiveness of antimicrobial coated oriented polypropylene/polyethylene films in sprout packaging*. Food Research International, 2009. **42**(7): p. 832-839.
7. Wang, H., et al., *Preparation and properties of nonleaching antimicrobial linear low-density polyethylene films*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015. **54**(6): p. 1824-1831.
8. Valderrama Solano, A.C. and C. de Rojas Gante, *Two different processes to obtain antimicrobial packaging containing natural oils*. Food and Bioprocess Technology, 2012. **5**: p. 2522-2528.
9. Wong, L.-W., et al., *Preparation of antimicrobial active packaging film by capacitively coupled plasma treatment*. Lwt, 2020. **117**: p. 108612.
10. Coelho, L.B., et al., *Characterization of films of low density polyethylene incorporated with oregano essential oil*. Research, Society and Development, 2020. **9**(10): p. e3849108722-e3849108722.
11. Krepker, M., et al., *Antimicrobial LDPE/EVOH layered films containing carvacrol fabricated by multiplication extrusion*. Polymers, 2018. **10**(8): p. 864.
12. Ramos, M., et al., *Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging*. Journal of food engineering, 2012. **109**(3): p. 513-519.
13. Tas, B.A., et al., *Carvacrol loaded halloysite coatings for antimicrobial food packaging applications*. Food Packaging and Shelf Life, 2019. **20**: p. 100300.
14. Moradi, D., et al., *Plasma-treated LDPE film incorporated with onion and potato peel extract—A food packaging for shelf life extension on chicken thigh*. Food Packaging and Shelf Life, 2023. **35**: p. 101012.
15. Lee, Y.-S., et al., *Effects of plant essential oils and components from Oriental sweetgum (*Liquidambar orientalis*) on growth and morphogenesis of three*

- phytopathogenic fungi*. Pesticide Biochemistry and Physiology, 2009. **93**(3): p. 138-143.
16. Oskay, M. and D. Sarı, *Antimicrobial screening of some Turkish medicinal plants*. Pharmaceutical Biology, 2007. **45**(3): p. 176-181.
 17. Sağdıç, O., et al., *A Study on inhibitory effects of sığla tree (Liquidambar orientalis Mill. var. orientalis) storax against several bacteria*. Phytotherapy Research, 2005. **19**(6): p. 549-551.
 18. Sıcak, Y. and E.A.E. Eliuz, *chemical composition and antimicrobial activity of anatolian sweetgum (Liquidambar orientalis Mill.) leaf oil*. Turkish Journal of Life Sciences, 2018. **3**(2): p. 277-281.
 19. Hasanoglu, Z., et al., *Preparation of polylactic acid (PLA) films plasticized with a renewable and natural Liquidambar Orientalis oil*. International Journal of Biological Macromolecules, 2024. **257**: p. 128631.
 20. Jois, Y. and J.B. Harrison, *Modification of polyolefins: an overview*. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 1996. **36**(3): p. 433-455.
 21. Vasile, C., *Handbook of polyolefins*. 2000: CRC press.
 22. Ciolino, A.E., et al., *From atoms to Macromolecules: 100 years of Polymer Research*. Advances in Organic Synthesis: Volume 16, 2022. **16**: p. 212.
 23. Muralisrinivasan, N.S., *Polymer blends and composites: chemistry and technology*. 2017: John Wiley & Sons.
 24. Vasile, C. and A.K. Kulshreshtha, *Handbook of polymer blends and composites*. Vol. 3. 2002: iSmithers Rapra Publishing.
 25. Weiss, P., *Polymer blends and composites*, JA Manson and LH Sperling, Plenum Press, New York, 1976, 513 pp. 1977, Wiley Online Library.
 26. Utracki, L.A. and C.A. Wilkie, *Polymer blends handbook*. Vol. 1. 2002: Kluwer academic publishers Dordrecht.
 27. Olatunji, O. and O. Richard, *Processing and characterization of natural polymers*. Natural Polymers: Industry Techniques and Applications, 2016: p. 19-61.
 28. Usuki, A., M. Kawasumi, and Y. Kojima, *Y. fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito*. J. Mater. Res, 1993. **8**: p. 1185.
 29. Giannelis, E.P., R. Krishnamoorti, and E. Manias, *Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes*. Polymers in confined environments, 1999: p. 107-147.
 30. Jagadeesh, P., et al., *Thermal analysis of sustainable and micro-filler Basalt reinforced polymer biocomposites for lightweight applications*. Journal of Building Engineering, 2023. **79**: p. 107869.
 31. da Silveira, P.H.P.M., et al., *Impact of different mineral reinforcements on HDPE COMPOSITES: effects of melt flow index and particle size on physical and mechanical properties*. Polymers, 2024. **16**(14): p. 2063.

32. Ponnusamy, P.G. and S. Mani, *Life cycle assessment of manufacturing cellulose nanofibril-reinforced chitosan composite films for packaging applications*. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2022. **27**(3): p. 380-394.
33. Olejnik, M., *Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorylonitu-otrzymywanie, metody oceny, właściwości i zastosowanie*. Techniczne wyroby włókiennicze, 2008. **16**: p. 67-74.
34. Jang, B.N., M. Costache, and C.A. Wilkie, *The relationship between thermal degradation behavior of polymer and the fire retardancy of polymer/clay nanocomposites*. Polymer, 2005. **46**(24): p. 10678-10687.
35. Pirsá, S., et al., *Investigating microbial properties of traditional Iranian white cheese packed in active LDPE films incorporating metallic and organoclay nanoparticles*. Chemical Review and Letters, 2020. **3**(4): p. 168-174.
36. Fasihnia, S., S. Peighambardoust, and S. Peighambardoust, *Preparation and Characterization of LDPE-Organoclay Nanocomposite Films for Food Packaging Applications*.
37. Sorrentino, A., G. Gorrasi, and V. Vittoria, *Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications*. Trends in food science & technology, 2007. **18**(2): p. 84-95.
38. Kirwan, M.J. and J.W. Strawbridge, *Plastics in food packaging*. Food packaging technology, 2003. **1**: p. 174-240.
39. Majeed, K., et al., *Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites*. Materials & Design (1980-2015), 2013. **46**: p. 391-410.
40. John, M.J. and S. Thomas, *Biofibres and biocomposites*. Carbohydrate polymers, 2008. **71**(3): p. 343-364.
41. Pickering, K., *Properties and performance of natural-fibre composites*. 2008: Elsevier.
42. Mohanty, A.K., M. Misra, and L. Drzal, *Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world*. Journal of Polymers and the Environment, 2002. **10**: p. 19-26.
43. Eichhorn, S., et al., *Current international research into cellulosic fibres and composites*. Journal of materials Science, 2001. **36**: p. 2107-2131.
44. Hirvikorpi, T., et al., *Thin Al₂O₃ barrier coatings onto temperature-sensitive packaging materials by atomic layer deposition*. Surface and Coatings Technology, 2011. **205**(21-22): p. 5088-5092.
45. Al-Oqla, F.M. and Y. El-Shekeil, *Investigating and predicting the performance deteriorations and trends of polyurethane bio-composites for more realistic sustainable design possibilities*. Journal of Cleaner Production, 2019. **222**: p. 865-870.
46. Alaaeddin, M., et al., *Physical and mechanical properties of polyvinylidene fluoride-Short sugar palm fiber nanocomposites*. Journal of Cleaner Production, 2019. **235**: p. 473-482.

47. Thakur, V.K. and M.K. Thakur, *Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites*. Carbohydrate polymers, 2014. **109**: p. 102-117.
48. Al-Oqla, F.M., et al., *Combined multi-criteria evaluation stage technique as an agro waste evaluation indicator for polymeric composites: date palm fibers as a case study*. BioResources, 2014. **9**(3): p. 4608-4621.
49. Black, M., et al., *Life Cycle Assessment and sustainability methodologies for assessing industrial crops, processes and end products*. Industrial Crops and Products, 2011. **34**(2): p. 1332-1339.
50. Sommerhuber, P.F., et al., *Life cycle assessment of wood-plastic composites: Analysing alternative materials and identifying an environmental sound end-of-life option*. Resources, Conservation and Recycling, 2017. **117**: p. 235-248.
51. Abdal-Hay, A., et al., *Effect of diameters and alkali treatment on the tensile properties of date palm fiber reinforced epoxy composites*. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2012. **13**: p. 1199-1206.
52. Abrial, H., et al., *Mechanical properties of water hyacinth fibers–polyester composites before and after immersion in water*. Materials & Design, 2014. **58**: p. 125-129.
53. AL-Oqla, F.M. and M. Rababah, *Challenges in design of nanocellulose and its composites for different applications*, in *Cellulose-reinforced nanofibre composites*. 2017, Elsevier. p. 113-127.
54. Al-Oqla, F.M., et al., *A Novel Evaluation Tool for Enhancing the Selection of Natural Fibers for Polymeric Composites Based on Fiber Moisture Content Criterion*. BioResources, 2015. **10**(1).
55. Alaaeddin, M., et al., *Lightweight and durable PVDF–SSPF composites for photovoltaics backsheet applications: thermal, optical and technical properties*. Materials, 2019. **12**(13): p. 2104.
56. Canakci, A., S. Ozsahin, and T. Varol, *Prediction of Effect of Reinforcement Size and Volume Fraction on the Abrasive Wear Behavior of AA2014/B 4 C p MMC s Using Artificial Neural Network*. Arabian Journal for Science and Engineering, 2014. **39**: p. 6351-6361.
57. Al-Oqla, F.M. and S. Sapuan, *Advanced processing, properties, and applications of starch and other bio-based polymers*. 2020: Elsevier.
58. Al-Oqla, F.M., M.T. Hayajneh, and O. Fares, *Investigating the mechanical thermal and polymer interfacial characteristics of Jordanian lignocellulosic fibers to demonstrate their capabilities for sustainable green materials*. Journal of Cleaner Production, 2019. **241**: p. 118256.
59. Hamza, S., et al., *Physico-chemical characterization of Tunisian plant fibers and its utilization as reinforcement for plaster based composites*. Industrial Crops and Products, 2013. **49**: p. 357-365.
60. Wong, K., B. Yousif, and K. Low, *The effects of alkali treatment on the interfacial adhesion of bamboo fibres*. Proceedings of the institution of mechanical

- engineers, part L: Journal of materials: design and applications, 2010. **224**(3): p. 139-148.
61. Al-Oqla, F.M., *Performance trends and deteriorations of lignocellulosic grape fiber/polyethylene biocomposites under harsh environment for enhanced sustainable bio-materials*. Cellulose, 2021. **28**(4): p. 2203-2213.
 62. AL-Oqla, F., M. Alaaeddin, and Y. El-Shekeil, *Thermal stability and performance trends of sustainable lignocellulosic olive/low density polyethylene biocomposites for better environmental green materials*. Engineering Solid Mechanics, 2021. **9**(4): p. 439-448.
 63. Al-Oqla, F.M., *Flexural characteristics and impact rupture stress investigations of sustainable green olive leaves bio-composite materials*. Journal of Polymers and the Environment, 2021. **29**(3): p. 892-899.
 64. Ramón-Gonçalves, M., et al., *Extraction, identification and quantification of polyphenols from spent coffee grounds by chromatographic methods and chemometric analyses*. Waste Management, 2019. **96**: p. 15-24.
 65. Leow, Y., et al., *Recycling of spent coffee grounds for useful extracts and green composites*. RSC advances, 2021. **11**(5): p. 2682-2692.
 66. Angeloni, S., et al., *Antioxidant and anti-inflammatory profiles of spent coffee ground extracts for the treatment of neurodegeneration*. Oxidative Medicine and Cellular Longevity, 2021. **2021**: p. 1-19.
 67. Díaz-Hernández, G.C., et al., *Antibacterial, antiradical and antiproliferative potential of Green, Roasted, and spent coffee extracts*. Applied Sciences, 2022. **12**(4): p. 1938.
 68. Silvestre, W., et al., *Pervaporation in the separation of essential oil components: A review*. Trends in food science & technology, 2019. **93**: p. 42-52.
 69. Vergis, J., et al., *Essential oils as natural food antimicrobial agents: A review*. Critical reviews in food science and nutrition, 2015. **55**(10): p. 1320-1323.
 70. Edris, A.E., *Pharmaceutical and therapeutic potentials of essential oils and their individual volatile constituents: a review*. Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives, 2007. **21**(4): p. 308-323.
 71. Kumari, S., et al., *EssOilDB: a database of essential oils reflecting terpene composition and variability in the plant kingdom*. Database, 2014. **2014**: p. bau120.
 72. Kim, H., S.-E. Beak, and K.B. Song, *Development of a hagfish skin gelatin film containing cinnamon bark essential oil*. Lwt, 2018. **96**: p. 583-588.
 73. Benavides, S., et al., *Development of alginate microspheres containing thyme essential oil using ionic gelation*. Food chemistry, 2016. **204**: p. 77-83.
 74. Sánchez-González, L., et al., *Physical and antimicrobial properties of chitosan–tea tree essential oil composite films*. Journal of Food Engineering, 2010. **98**(4): p. 443-452.

75. Wang, Y., et al., *Physical characterization and pork packaging application of chitosan films incorporated with combined essential oils of cinnamon and ginger*. Food and Bioprocess Technology, 2017. **10**: p. 503-511.
76. Varghese, S.A., S. Siengchin, and J. Parameswaranpillai, *Essential oils as antimicrobial agents in biopolymer-based food packaging-A comprehensive review*. Food Bioscience, 2020. **38**: p. 100785.
77. Lucera, A., et al., *Food applications of natural antimicrobial compounds*. Frontiers in microbiology, 2012. **3**: p. 287.
78. Burt, S., *Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review*. International journal of food microbiology, 2004. **94**(3): p. 223-253.
79. Hyldgaard, M., T. Mygind, and R.L. Meyer, *Essential oils in food preservation: mode of action, synergies, and interactions with food matrix components*. Frontiers in microbiology, 2012. **3**: p. 12.
80. Rao, J., B. Chen, and D.J. McClements, *Improving the efficacy of essential oils as antimicrobials in foods: Mechanisms of action*. Annual review of food science and technology, 2019. **10**(1): p. 365-387.
81. Nazzaro, F., et al., *Effect of essential oils on pathogenic bacteria*. Pharmaceuticals, 2013. **6**(12): p. 1451-1474.
82. Cristani, M., et al., *Interaction of four monoterpenes contained in essential oils with model membranes: implications for their antibacterial activity*. Journal of agricultural and food chemistry, 2007. **55**(15): p. 6300-6308.
83. Vaara, M., *Agents that increase the permeability of the outer membrane*. Microbiological reviews, 1992. **56**(3): p. 395-411.
84. Nikaido, H., *Prevention of drug access to bacterial targets: permeability barriers and active efflux*. Science, 1994. **264**(5157): p. 382-388.
85. Di Pasqua, R., et al., *Membrane toxicity of antimicrobial compounds from essential oils*. Journal of agricultural and food chemistry, 2007. **55**(12): p. 4863-4870.
86. Bajpai, V.K., A. Sharma, and K.H. Baek, *Antibacterial Mechanism of Action of *Taxus cuspidata* Stem Essential Oil against Selected Foodborne Pathogens*. Journal of Food Safety, 2013. **33**(3): p. 348-359.
87. Lv, F., et al., *In vitro antimicrobial effects and mechanism of action of selected plant essential oil combinations against four food-related microorganisms*. Food Research International, 2011. **44**(9): p. 3057-3064.
88. Cui, H., et al., *Antimicrobial activity and mechanisms of *Salvia sclarea* essential oil*. Botanical studies, 2015. **56**: p. 1-8.
89. Lakehal, S., et al., *Essential oil composition and antimicrobial activity of *Artemisia herba-alba* Asso grown in Algeria*. Med. Chem, 2016. **6**(6): p. 435-439.
90. Helander, I.M., et al., *Characterization of the action of selected essential oil components on Gram-negative bacteria*. Journal of agricultural and food chemistry, 1998. **46**(9): p. 3590-3595.

91. Macwan, S.R., et al., *Essential oils of herbs and spices: their antimicrobial activity and application in preservation of food*. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, 2016. **5**(5): p. 885-901.
92. Mancarz, G.F.F., et al., *Chemical composition and biological activity of Liquidambar styraciflua L. leaf essential oil*. Industrial Crops and Products, 2019. **138**: p. 111446.
93. Shemesh, R., et al., *Novel LDPE/halloysite nanotube films with sustained carvacrol release for broad-spectrum antimicrobial activity*. RSC advances, 2015. **5**(106): p. 87108-87117.
94. Ayrimis, N., et al., *Properties of biocomposite films from PLA and thermally treated wood modified with silver nanoparticles using leaf extracts of oriental sweetgum*. Journal of Polymers and the Environment, 2021. **29**: p. 2409-2420.
95. Aşkun, T., M. Kürkçüoğlu, and P. GÜNER, *Anti-mycobacterial activity and chemical composition of essential oils and phenolic extracts of the balsam of Liquidambar orientalis Mill.(Altingiaceae)*. Turkish Journal of Botany, 2021. **45**(8): p. 800-808.
96. Arvanitoyannis, I.S., *Totally and partially biodegradable polymer blends based on natural and synthetic macromolecules: preparation, physical properties, and potential as food packaging materials*. 1999.
97. Salt, D., *Making packaging greener: biodegradable plastics*. Chemistry in Australia, 2002. **69**(5): p. 15-17.
98. Auras, R., B. Harte, and S. Selke, *Effect of water on the oxygen barrier properties of poly (ethylene terephthalate) and polylactide films*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **92**(3): p. 1790-1803.
99. Auras, R., S.P. Singh, and J. Singh, *Performance evaluation of PLA against existing PET and PS containers*. Journal of testing and Evaluation, 2006. **34**(6): p. 530-536.
100. Bao, L., et al., *Gas permeation properties of poly (lactic acid) revisited*. Journal of membrane science, 2006. **285**(1-2): p. 166-172.
101. Franz, R., *Permeation of flavour compounds across conventional as well as biodegradable polymer films*. 1995.
102. Johansson, F., *Food packaging polymers as barriers against aroma vapours and oxygen in fat or humid environments*. Foods and Packaging Materials Chemical Interactions, 1995.
103. Gajdoš, J., Ž. Kurtanjek, and N. Ciković, *Gas permeability and DSC characteristics of polymers used in food packaging*. Polymer Testing, 2000. **20**(1): p. 49-57.
104. Michaels, A.S. and H.J. Bixler, *Flow of gases through polyethylene*. Journal of Polymer Science, 1961. **50**(154): p. 413-439.
105. Hernandez, R. and J. Giacin, *Factors affecting permeation, sorption, and migration processes in package-product systems*. 1998.

106. Chu, F. and Y. Kimura, *Structure and gas permeability of microporous films prepared by biaxial drawing of β -form polypropylene*. Polymer, 1996. **37**(4): p. 573-579.
107. López, P., et al., *Development of flexible antimicrobial films using essential oils as active agents*. Journal of agricultural and food chemistry, 2007. **55**(21): p. 8814-8824.
108. Fasihnia, S.H., S.H. Peighambaroust, and S.J. Peighambaroust, *Nanocomposite films containing organoclay nanoparticles as an antimicrobial (active) packaging for potential food application*. Journal of Food Processing and Preservation, 2018. **42**(2): p. e13488.
109. Yusoff, N.H.A., et al., *Development and evaluation of low-density polyethylene-based antimicrobial food packaging films containing essential oils for jackfruit*. Int. J. Agric. For. Plant, 2020. **10**: p. 79-83.
110. Persico, P., et al., *Nanocomposite polymer films containing carvacrol for antimicrobial active packaging*. Polymer Engineering & Science, 2009. **49**(7): p. 1447-1455.
111. Lange, J. and Y. Wyser, *Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging—a review*. Packaging Technology and Science: An International Journal, 2003. **16**(4): p. 149-158.
112. Rezaei, M., et al., *Effect of general montmorillonite and Cloisite 15A on structural parameters and performance of mixed matrix membranes contactor for CO₂ absorption*. Chemical engineering journal, 2015. **260**: p. 875-885.
113. Sharma, S., et al., *Characterization and antimicrobial activity of biodegradable active packaging enriched with clove and thyme essential oil for food packaging application*. Foods, 2020. **9**(8): p. 1117.
114. Brown, N., *Plastics in food packaging: properties: design and fabrication*. Vol. 5. 1992: CRC Press.
115. Arunvisut, S., S. Phummanee, and A. Somwangthanaroj, *Effect of clay on mechanical and gas barrier properties of blown film LDPE/clay nanocomposites*. Journal of applied polymer science, 2007. **106**(4): p. 2210-2217.
116. Dadbin, S., M. Noferesti, and M. Frounchi. *Oxygen barrier LDPE/LLDPE/organoclay nano-composite films for food packaging*. in *Macromolecular symposia*. 2008. Wiley Online Library.
117. Wang, H.s., D. Chen, and C.z. Chuai, *Mechanical and barrier properties of LLDPE/chitosan blown films for packaging*. Packaging Technology and Science, 2015. **28**(10): p. 915-923.
118. Bula, K., et al., *The role of inorganic-organic bio-fillers containing kraft lignin in improvement in functional properties of polyethylene*. Materials, 2021. **14**(9): p. 2114.
119. Zhang, M. and U. Sundararaj, *Thermal, rheological, and mechanical behaviors of LLDPE/PEMA/clay nanocomposites: effect of interaction between polymer, compatibilizer, and nanofiller*. Macromolecular Materials and Engineering, 2006. **291**(6): p. 697-706.

120. Findley, W.N., et al., *Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials With an Introduction to Linear Viscoelasticity*. Journal of Applied Mechanics, 1977. **44**(2): p. 364-364.
121. Ercan, N., A. Durmus, and A. Kasgoz, *Enhancement of physical properties of thermoplastic polyurethanes by blending with cyclic olefin copolymer elastomer*. Polymer Engineering & Science, 2023. **63**(11): p. 3577-3591.
122. Yang, J.-L., et al., *On the characterization of tensile creep resistance of polyamide 66 nanocomposites. Part I. Experimental results and general discussions*. Polymer, 2006. **47**(8): p. 2791-2801.
123. Yang, J.-L., et al., *On the characterization of tensile creep resistance of polyamide 66 nanocomposites. Part II: Modeling and prediction of long-term performance*. Polymer, 2006. **47**(19): p. 6745-6758.
124. Durmus, A., et al., *Effects of liquid crystal polymer and organoclay addition on the physical properties of high-density polyethylene films*. Polymer Engineering & Science, 2019. **59**(7): p. 1344-1353.
125. Shaito, A., et al., *Ethylene maleated amorphous propylene compatibilized polyethylene nanocomposites: Stress and temperature effects on nonlinear creep*. Polymer Engineering & Science, 2010. **50**(8): p. 1633-1645.
126. SICAK, Y. and E.A.E. ELIUZ, *chemical composition and antimicrobial activity of anatolian sweetgum (Liquidambar orientalis Mill.) leaf oil*. Turkish Journal of Life Sciences, 2018. **3**(2): p. 277-281.
127. Bouhlal, F., et al., *GC-MS analysis, phenolic compounds quantification, antioxidant, and antibacterial activities of the hydro-alcoholic extract of spent coffee grounds*. Journal of Biologically Active Products from Nature, 2020. **10**(4): p. 325-337.
128. Ait Cherif, G., et al., *Investigating the diffusional behaviour of Irganox® 1076 antioxidant in HDPE/Cloisite® 15A nanocomposite-based food contact packaging films: Effect of nanoclay loading*. Packaging Technology and Science, 2018. **31**(9): p. 621-629.
129. Akhidime, I.D., et al., *The antimicrobial effect of metal substrates on food pathogens*. Food and bioproducts processing, 2019. **113**: p. 68-76.
130. Al-Attar, F., et al., *Thermal, mechanical and rheological properties of low density/linear low density polyethylene blend for packing application*. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2018. **6**(1): p. 32-38.
131. Aliyari, M.A., et al., *Biophysical, rheological, and functional properties of complex of sodium caseinate and olive leaf aqueous polyphenolic extract obtained using ultrasound-assisted extraction*. Food Biophysics, 2021. **16**: p. 325-336.
132. Alshammari, B.A., et al., *A new study on characterization and properties of natural fibers obtained from olive tree (Olea europaea L.) residues*. Journal of Polymers and the Environment, 2019. **27**: p. 2334-2340.
133. An, J., et al., *Physical, chemical and microbiological changes in stored green asparagus spears as affected by coating of silver nanoparticles-PVP*. LWT-Food Science and Technology, 2008. **41**(6): p. 1100-1107.

134. Asyraf, M., et al., *Comparison of static and long-term creep behaviors between balau wood and glass fiber reinforced polymer composite for cross-arm application*. *Fibers and Polymers*, 2021. **22**: p. 793-803.
135. Aydin, A., *Poli (D, L-laktik asit) ve Laurus nobilis L. ile biyobozunur polimer kompozitlerin sentezi ve antibakteriyel etkisinin belirlenmesi*. Fen Bilimleri Enstitüsü.
136. Ballesteros, L.F., J.A. Teixeira, and S.I. Mussatto, *Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin*. *Food and bioprocess technology*, 2014. **7**: p. 3493-3503.
137. BaniHani, S., F.M. AL-Oqla, and S. Mutawe, *Mechanical performance investigation of lignocellulosic coconut and pomegranate/LDPE biocomposite green materials*. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*, 2021. **30**(1): p. 249-256.
138. Barros, C., et al., *LDPE-Nanoclay films for food packaging with improved barrier properties*. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2023: p. 87560879221151190.
139. Beall, G.W. and C.E. Powell, *Fundamentals of polymer-clay nanocomposites*. 2011: Cambridge University Press.
140. ÇANKAYA, N. and Ö. SÖKMEN, *Polimerler-Kil Nanokompozitlerinde Kullanılan Bazı Yüzey Analiz Yöntemleri*. *Teknik Bilimler Dergisi*. **11**(1): p. 20-32.
141. Dias, M.V., et al., *Development of low-density polyethylene films with lemon aroma*. *LWT-Food Science and Technology*, 2013. **50**(1): p. 167-171.
142. Díaz-Acosta, E., *Polyestylene and low density polyethylene oregano's essential oil functionalization for possible antimicrobial active packaging applications*. Instituto de Arquitectura Diseño y Arte, 2018.
143. Dong, Z., et al., *Characterization and preservation performance of active polyethylene films containing rosemary and cinnamon essential oils for Pacific white shrimp packaging*. *Food Control*, 2018. **92**: p. 37-46.
144. Durmuş, A., et al., *Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: structural, mechanical and barrier properties*. *European Polymer Journal*, 2007. **43**(9): p. 3737-3749.
145. Ehlers, W. and B. Markert, *A macroscopic finite strain model for cellular polymers*. *International Journal of Plasticity*, 2003. **19**: p. 961-976.
146. Ercan, N., A. Durmus, and A. Kaşgöz, *Comparing of melt blending and solution mixing methods on the physical properties of thermoplastic polyurethane/organoclay nanocomposite films*. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2017. **30**(7): p. 950-970.
147. Erdoğan, Z. and K. Turhan, *Olive leaf extract and usage for development of antimicrobial food packaging*. *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*. *Microbiol Book Ser*, 2011. **3**: p. 1094-1101.

148. Eskandari, M., et al., *Growth and investigation of antifungal properties of ZnO nanorod arrays on the glass*. Physica B: Condensed Matter, 2011. **406**(1): p. 112-114.
149. Fernández, A., P. Picouet, and E. Lloret, *Cellulose-silver nanoparticle hybrid materials to control spoilage-related microflora in absorbent pads located in trays of fresh-cut melon*. International journal of food microbiology, 2010. **142**(1-2): p. 222-228.
150. Funke, W., *Polymer—Polymer Miscibility: O. Olabisi, L. M. Robeson and M. T. Shaw, Academic Press, New York, 1979, 370 pages*. Progress in Organic Coatings, 1980. **8**.
151. Furukawa, Y., *Polymer chemistry*, in *Science in the Twentieth Century*. 2013, Routledge. p. 547-563.
152. García-García, D., et al., *Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder*. Composites part B: engineering, 2015. **78**: p. 256-265.
153. Georgiopoulos, P., E. Kontou, and A. Christopoulos, *Short-term creep behavior of a biodegradable polymer reinforced with wood-fibers*. Composites Part B: Engineering, 2015. **80**: p. 134-144.
154. Han, J.H., Y. Zhang, and R. Buffo, *Surface chemistry of food, packaging and biopolymer materials*, in *Innovations in food packaging*. 2005, Elsevier. p. 45-59.
155. Han, Y. and L. Nie, *The mechanism of protecting fresh and preparation of nano TiO₂ thin film*. Journal of Zhuzhou Institute of Technology, 2004. **18**: p. 148-150.
156. Javidi, Z., S.F. Hosseini, and M. Rezaei, *Development of flexible bactericidal films based on poly (lactic acid) and essential oil and its effectiveness to reduce microbial growth of refrigerated rainbow trout*. LWT-Food Science and Technology, 2016. **72**: p. 251-260.
157. Jing, Z., et al., *Comparative study of titania nanoparticles and nanotubes as antibacterial agents*. Solid State Sciences, 2011. **13**(9): p. 1797-1803.
158. Kaşgöz, A., *Compatibilization of polyoxymethylene (POM)/polypropylene (PP) blends and investigation of mechanical, rheological and solid-state creep properties*. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 2020. **35**(4): p. 2225-2238.
159. Kim, B., et al., *Bactericidal effect of TiO₂ photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria*. Chemosphere, 2003. **52**(1): p. 277-281.
160. Król, A., et al., *Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism*. Advances in colloid and interface science, 2017. **249**: p. 37-52.
161. Lagaron, J., R. Catalá, and R. Gavara, *Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials*. Materials science and technology, 2004. **20**(1): p. 1-7.
162. Landage, K.S., et al., *Biological approach to synthesize TiO₂ nanoparticles using Staphylococcus aureus for antibacterial and anti-biofilm applications*. Journal of Microbiology & Experimentation, 2020. **8**(1): p. 36-43.

163. Lee, H.K., et al., *Green nanocomposites filled with spent coffee grounds*. Journal of applied polymer science, 2015. **132**(23).
164. Liu, Y., L.C. McKeever, and N.S. Malik, *Assessment of the antimicrobial activity of olive leaf extract against foodborne bacterial pathogens*. Frontiers in microbiology, 2017. **8**: p. 113.
165. Lorandi, N.P., et al., *On the creep behavior of carbon/epoxy non-crimp fabric composites*. Materials Research, 2018. **21**.
166. Majda, P. and J. Skrodzewicz, *A modified creep model of epoxy adhesive at ambient temperature*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009. **29**(4): p. 396-404.
167. Majeed, K., A. Hassan, and A.A. Bakar, *Influence of maleic anhydride-grafted polyethylene compatibiliser on the tensile, oxygen barrier and thermal properties of rice husk and nanoclay-filled low-density polyethylene composite films*. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2014. **30**(2): p. 120-140.
168. Maneerat, C. and Y. Hayata, *Gas-phase photocatalytic oxidation of ethylene with TiO₂-coated packaging film for horticultural products*. Transactions of the ASABE, 2008. **51**(1): p. 163-168.
169. Maneerat, C., et al., *Photocatalytic reaction of TiO₂ to decompose ethylene in fruit and vegetable storage*. Transactions of the ASAE, 2003. **46**(3): p. 725.
170. Markhali, F.S., J.A. Teixeira, and C.M. Rocha, *Olive tree leaves—A source of valuable active compounds*. Processes, 2020. **8**(9): p. 1177.
171. Menczel, J.D. and R.B. Prime, *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. 2009: John Wiley & Sons.
172. Mirmehdi, S.M., G.H.D. TONOLI, and F. Dabbagh, *Lignocellulose-polyethylene composite: influence of delignification, filler content and filler type*. Cellulose Chemistry and Technology, 2017. **51**(3-4): p. 341-346.
173. Mohammed Fayaz, A., et al., *Mycobased synthesis of silver nanoparticles and their incorporation into sodium alginate films for vegetable and fruit preservation*. Journal of agricultural and food chemistry, 2009. **57**(14): p. 6246-6252.
174. Moreno-Vásquez, M.J., et al., *Engineering and antibacterial properties of low-density polyethylene films with incorporated epigallocatechin gallate*. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2017. **33**(4): p. 413-437.
175. Nair, L.S. and C.T. Laurencin, *Biodegradable polymers as biomaterials*. Progress in polymer science, 2007. **32**(8-9): p. 762-798.
176. Noori Hashemabad, Z., et al., *Effect of TiO₂ nanoparticles on the antibacterial and physical properties of low-density polyethylene film*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2017. **56**(14): p. 1516-1527.
177. Okada, M., *Molecular design and syntheses of glycopolymers*. Progress in Polymer Science, 2001. **26**(1): p. 67-104.
178. Ornaghi, H.L., et al., *Time-temperature behavior of carbon/epoxy laminates under creep loading*. Mechanics of Time-Dependent Materials, 2021. **25**: p. 601-615.

179. Ozdemir, E., et al., *The effect of Ag, ZnO, and CuO nanoparticles on the properties of the compatibilized polyethylene/thermoplastic starch blend films*. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2021. **27**(3): p. 543-554.
180. Pelissari, F.M., et al., *Antimicrobial, mechanical, and barrier properties of cassava starch– chitosan films incorporated with oregano essential oil*. Journal of agricultural and food chemistry, 2009. **57**(16): p. 7499-7504.
181. Polat, S. and H. Fenercioğlu, *Applications of nanotechnology in food packaging: usage of inorganic nanoparticles*. GIDA-Journal of Food, 2014. **39**(3): p. 187-194.
182. Prince, L., *Microemulsions theory and practice*. 2012: Elsevier.
183. Ray, S.S. and M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in polymer science, 2003. **28**(11): p. 1539-1641.
184. Rech, J., et al., *Modeling of Creep Behavior of Particulate Composites with Focus on Interfacial Adhesion Effect*. International Journal of Molecular Sciences, 2022. **23**(22): p. 14120.
185. Reis, A.K.d., et al., *Creep behavior of polyetherimide semipreg and epoxy prepreg composites: structure vs. property relationship*. Journal of Composite Materials, 2020. **54**(27): p. 4121-4131.
186. Robertson, G.L., *Food packaging: principles and practice*. 2005: CRC press.
187. Ross, S., *Functional foods: the Food and Drug Administration perspective*. The American journal of clinical nutrition, 2000. **71**(6): p. 1735S-1738S.
188. Sabetzadeh, M., R. Bagheri, and M. Masoomi, *Effect of nanoclay on the properties of low density polyethylene/linear low density polyethylene/thermoplastic starch blend films*. Carbohydrate polymers, 2016. **141**: p. 75-81.
189. Sarac, N. and B. Şen, *Antioxidant, mutagenic, antimutagenic activities, and phenolic compounds of Liquidambar orientalis Mill. var. orientalis*. Industrial Crops and Products, 2014. **53**: p. 60-64.
190. Seyhan, A.T., et al., *Creep and recovery behaviors of chemically induced grafted low density polyethylene films containing silanized hexagonal boron nitride nanosheets*. Materials Express, 2018. **8**(1): p. 55-67.
191. Shankar, S., L.-F. Wang, and J.-W. Rhim, *Incorporation of zinc oxide nanoparticles improved the mechanical, water vapor barrier, UV-light barrier, and antibacterial properties of PLA-based nanocomposite films*. Materials Science and Engineering: C, 2018. **93**: p. 289-298.
192. Sung, S.-Y., et al., *Effects of Allium sativum essence oil as antimicrobial agent for food packaging plastic film*. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2014. **26**: p. 406-414.
193. Suppakul, P., et al., *Efficacy of polyethylene-based antimicrobial films containing principal constituents of basil*. LWT-Food science and technology, 2008. **41**(5): p. 779-788.

194. Suppakul, P., et al., *Loss of AM additives from antimicrobial films during storage*. Journal of food engineering, 2011. **105**(2): p. 270-276.
195. Turki, A., E.O. Asma, and M. Slah, *Characterization and Antimicrobial Activity Studies of Agave Sheets with Thymol and Clove Oil for Active Packaging*. Journal of Natural Fibers, 2023. **20**(1): p. 2178583.
196. Urbankova, M., et al., *Antibacterial polymer composites based on low-density polyethylene and essential oils immobilized on various solid carriers*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**(47).
197. Vigild, M.E., et al., *Influence of shear on the alignment of a lamellae-forming pentablock copolymer*. Macromolecules, 2001. **34**(4): p. 951-964.
198. Vijayakumar, S., et al., *Laurus nobilis leaf extract mediated green synthesis of ZnO nanoparticles: Characterization and biomedical applications*. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2016. **84**: p. 1213-1222.
199. Xie, X.-M., et al., *Effect of interfacial tension on the formation of the gradient morphology in polymer blends*. Journal of Colloid and interface science, 1998. **206**(1): p. 189-194.
200. Xing, Y., et al., *Effect of TiO₂ nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film*. Progress in Organic Coatings, 2012. **73**(2-3): p. 219-224.
201. Xu, Y., et al., *Creep behavior of bagasse fiber reinforced polymer composites*. Bioresource technology, 2010. **101**(9): p. 3280-3286.
202. Yamaguchi, M. and S. Abe, *LLDPE/LDPE blends. II. Viscoelastic properties in solid state*. Journal of applied polymer science, 1999. **74**(13): p. 3160-3164.
203. Yelkovan, S. and D. Yilmaz, *A study of organo-modified clay type on pet-clay based nanocomposite properties*. Usak University Journal of Material Sciences, 2014. **3**(1): p. 33-46.
204. Zhong, S., Q. Xu, and S. Wang, *Degradation and stability of polymers*. Chemical Engineering: Beijing, 2002: p. 96.