

**MONOTERPENİK FENOL POLİMERLERİ
KATKILI POLİMER KOMPOZİTLERİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Yüksek Lisans Tezi

Elif GÜNEŞ

Eskişehir, 2017

**MONOTERPENİK FENOL POLİMERLERİ KATKILI POLİMER
KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Elif GÜNEŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hande ÇELEBİ

**Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Ocak, 2017**

Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1508F601 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Elif GÜNEŞ'in "Monoterpenik Fenol Polimerleri Katkılı Polimer Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu" başlıklı tezi 16/01/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Unvanı-Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Yrd. Doç. Dr. Hande ÇELEBİ
Üye	: Prof. Dr. Göknur BAYRAM
Üye	: Prof. Dr. Aydın DOĞAN
Üye	: Prof. Dr. Fatih DEMİRCİ
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Suzan Biran AY

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

MONOTERPENİK FENOL POLİMERLERİ KATKILI POLİMER KOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Elif GÜNEŞ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak, 2017

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hande ÇELEBİ

Poli(laktik asit) (PLA) yenilenebilir kaynaklardan üretilen biyobozunur polyesterdir ve birçok uygulama için kullanılır. Bu çalışmada PLA'nın özelliklerini geliştirmek ve PLA'nın uygulama alanlarını daha fazla genişletmek amacıyla monoterpenik fenol monomerleri ve polimerleri kullanılmıştır. PLA ve çeşitli kompozisyonlardaki kompozitlerin üretimi eriyik karıştırma yöntemi ile ekstrüderde yapılmıştır. PLA ve diğer numunelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri monoterpenik fenol monomerleri ve polimerleri eklenmesiyle araştırılmıştır. Hazırlanan kompozit malzemelere mekanik testler (çekme testleri), DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre), TGA (Termogravimetrik Analiz), FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), DMA (Dinamik Mekanik Analiz) karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile kompozitlerin morfolojik özellikleri gözlemlenmiştir. Kompozit malzemelerin antibakteriyel özellik testleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Poli(laktik asit), Biyobozunur Kompozit, Monoterpenik Fenol, Mekanik Özellikler, Antibakteriyel Özellikler

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MONOTERPENIC PHENOL POLYMERS ADDITIVE POLYMER COMPOSITES

Elif GÜNEŞ

Department of Chemical Engineering Program

Anadolu University Graduate School of Science, January, 2017

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Hande ÇELEBİ

Poli(lactic acid) (PLA) is biodegradable polyester produced from renewable resources and used for numerous applications. In this study, monoterpene phenol monomers and polymers were used to improve the PLA properties and expand the PLA's application areas. PLA and various compositions for production of the composite were done by using melt compounding method at the extruder. The physical and chemical properties of PLA and other samples were investigated by the addition of monoterpene phenol monomers and polymers. The prepared composites were characterized by mechanical tests (tensile tests), DSC (Differential Scanning Calorimetry), TGA (Thermogravimetric analysis), FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy), DMA (Dynamic Mechanical Analysis). Morphological features were investigated with SEM (Scanning electron microscope) analysis. Antibacterial property tests of composite materials were carried out.

Keywords: Poly(lactic acid), Biodegradable Composite, Monoterpene Phenol, Mechanical Properties, Antibacterial Properties

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince rehberliği, ilgisi, güleryüzü, anlayışı ile her zaman yanımda olan motivasyonu ile destek olan ve elinden gelen tüm imkanları sağlayan çok değerli sevgili danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Hande ÇELEBİ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince her konuda rehberlik eden, ihtiyacımız olan tüm imkanları sağlayan saygı değer hocam Doç. Dr. Tuğrul SEYHAN'a sonsuz teşekkür ederim. Yaptığımız çalışmalarda danışmanlığını ve desteğini esirgemeyen, antibakteriyel testlerin yapımında yardımcı olan Prof. Dr. Fatih DEMİRCİ ve öğrencisi Nursenem KARACA'ya, deneysel çalışmalarda kullandığımız malzemelerin sentezlenmesinde yardımcı olan başta Prof. Dr. Ahmet ÇABUK ve Gökhan GÜNGÖRMEDİ olmak üzere tüm Osmangazi Üniversitesi Biyoteknoloji laboratuvarı ekibine çok teşekkür ederim.

Deneysel süreçte yaşadığımız malzeme sıkıntısı konusunda yardımcı ve destek olan Prof. Dr. Göknur BAYRAM'a, ihtiyacımız olduğunda laboratuvar imkanlarını olabildiği ölçüde sağlayan Doç. Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN'e, dinamik mekanik analiz ölçümlerinde yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Kadri Can ATLI'ya çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalara başladığımda ve sonrasında tecrübesiyle gereken tüm desteği veren sevgili arkadaşım Merve ILGAR'a, yardımlarını, destek ve motivasyonlarını biran olsun eksik etmeyen sevgili arkadaşlarım Şükran GÜRCAN ve İlhan KAHRAMAN'a, deneysel süreçte benimle birlikte çalışıp emek veren tez yazım aşamasında her konuda destek olan Özge KURT'a, tezimi bitirmemdeki katkılarından dolayı canım arkadaşım Melis ÖKSÜZ'e, danıştığım her konuda yardımcı olan, yol gösteren Ayşegül TUNA ve Yiğitalp OKUMUŞ'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince hiçbir konuda desteğini esirgemeyen, her daim motive eden ve yanımda olan Sedat ŞİŞMAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Aldığım tüm kararlarda arkamda duran, hiçbir konuda desteğini esirgemeyen, her türlü motivasyon ve yardımı sağlayan çok sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışma TÜBİTAK 2211 Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı ile desteklenmiştir. Desteğinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Elif GÜNEŞ

Ocak 2017

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Elif GÜNEŞ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
GÖRSELLER DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	2
2.1. Kompozit Malzemeler	2
2.2. Kompozitlerin Sınıflandırılması	3
2.3. Polimer Matrisli Kompozitler	4
2.4. PLA Sentezi	5
2.4.1. Laktik asit kondenzasyonu ve bağlama.....	6
2.4.2. Azeotropic dehidrasyon ve kondenzasyon	7
2.4.3. Laktidin halka açılması polimerizasyonu.....	7
2.5. Laktik Asit	7
2.6. Laktid	8
2.7. Poli(laktik asit) (PLA)	8
2.8. PLA Özellikleri.....	9
2.8.1. Kristalinite ve termal özellikleri.....	9
2.8.2. Mekanik özellikleri	10
2.8.3. PLA antimikrobiyal kullanımı	11
2.8.4. PLA uygulamaları	11
2.9. Poli(laktik asit) ile Yapılan Çalışmalar.....	13
2.10. Monoterpenik Fenoller	15
2.11. Karvakrol	16

2.12. Karvakrol ile Yapılan Çalışmalar	17
2.13. Timol.....	18
2.14. Timol ile Yapılan Çalışmalar.....	19
2.15. Karvakrol ve Timol polimerizasyonu	20
2.16. Plastikleştiriciler	20
2.17. Plastikleştirici sınıflandırması	22
2.18. PLA'nın Plastikleştirilmesi.....	22
2.19. ATBC ile yapılmış çalışmalar	24
2.20. Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler	26
2.20.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FTIR) spektroskopisi	26
2.20.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	26
2.20.3. Termal gravimetrik analiz (TGA)	27
2.20.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	27
2.20.5. Dinamik mekanik analiz (DMA).....	28
2.20.6. Çekme testi.....	29
2.20.7. Antibakteriyel test	29
3. DENEYSEL YÖNTEM.....	31
3.1. Polimer Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	31
3.1.1. Polimer kompozitlerin hazırlanması	31
3.1.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FTIR) Spektrometresi	39
3.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	40
3.1.4. Termal gravimetrik analiz (TGA)	40
3.1.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	41
3.1.6. Dinamik mekanik analiz (DMA).....	41
3.1.7. Çekme testi cihazı	42
3.1.8. Antibakteriyel aktivite testi	43
4. BULGULAR.....	44
4.1. Polilaktik Asit ve Kompozitlerinin Karakterizasyonu.....	44
4.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FTIR) Spektrometresi	44
4.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	53
4.1.3. Termal gravimetrik analiz (TGA)	61
4.1.4. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	68
4.1.5. Dinamik mekanik analiz (DMA).....	78

4.1.6. Çekme testi.....	83
4.1.7. Antibakteriyel aktivite testi	94
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	98
KAYNAKÇA.....	100
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. PLA (PLI 005) matrisinin özellikleri .	39
Çizelge 3.2. Karvakrolün fiziksel özellikleri	39
Çizelge 3.3. Timolün fiziksel özellikleri	39
Çizelge 3.4. Hazırlanan numunelerin kompozisyonları	41
Çizelge 4.1. PLA, PLA-ATBC numunelerinin TGA verileri	69
Çizelge 4.2. PLA, PLA-K, PLA-K-ATBC numunelerinin TGA verileri	70
Çizelge 4.3. PLA, PLA-PK, PLA-PK-ATBC numunelerinin TGA verileri	70
Çizelge 4.4. PLA, PLA-T, PLA-T-ATBC numunelerinin TGA verileri	71
Çizelge 4.5. PLA, PLA-PT, PLA-PT-ATBC numunelerinin TGA verileri	71
Çizelge 4.6. P, MK, PK, MT, PT, P-ATBC numunelerinin DSC verileri	77
Çizelge 4.7. P, P-K, P-K-ATBC numunelerinin DSC verileri	77
Çizelge 4.8. P, P-PK, P-PK-ATBC numunelerinin DSC verileri	78
Çizelge 4.9. P, P-T, P-T-ATBC numunelerinin DSC verileri	78
Çizelge 4.10. P, P-PT, P-PT-ATBC numunelerinin DSC verileri	79
Çizelge 4.11. Numunelerin Camsı Geçiş Sıcaklıkları	87
Çizelge 4.12. P, P-ATBC numunelerinin çekme testi sonuçları	93
Çizelge 4.13. P, P-K, P-K-ATBC numunelerinin çekme testi sonuçları	93
Çizelge 4.14. P, P-PK, P-PK-ATBC numunelerinin çekme testi sonuçları	93
Çizelge 4.15. P, P-T, P-T-ATBC numunelerinin çekme testi sonuçları	94
Çizelge 4.16. P, P-PT, P-PT-ATBC numunelerinin çekme testi sonuçları	94
Çizelge 4.17. Numunelerin disk difüzyon yöntemi ile belirlenen inhibisyon zon çapları (cm)	104

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Kompozitlerin Sınıflandırılması	3
Şekil 2.2. Yüksek molekül ağırlıklı PLA için sentez yöntemleri	6
Şekil 2.3. L-, meso- ve D- laktidlerinin kimyasal yapısı	8
Şekil.2.4. Poli(laktik asit)'in kimyasal yapısı	9
Şekil 2.5. (a) PLA'dan yapılan vidalar ve plaka (b) vida ve plakaların yerinde olduğu üst çene (c) ve (d) sırasıyla ameliyattan hemen sonra ve altı hafta sonra alınan plaka ve vidalarla birlikte yanıl kafatası	13
Şekil 2.6. İzopren birimi yapısı	15
Şekil 2.7. Karvakrolün kimyasal yapısı	16
Şekil 2.8. Timolün kimyasal yapısı	19
Şekil 2.9. ATBC kimyasal yapısı	23
Şekil 2.10. PLA ve ATBC arasında olası moleküler etkileşim	24
Şekil 4.1. PLA FTIR spektrumu	44
Şekil 4.2. Karvakrol FTIR spektrumu	45
Şekil 4.3. Timol FTIR spektrumu.....	45
Şekil 4.4. Polikarvakrol FTIR spektrumu.....	46
Şekil 4.5. Politimol FTIR spektrumu.....	47
Şekil 4.6. ATBC FTIR spektrumu.....	47
Şekil 4.7. P, P15ATBC, P30ATBC numunelerinin FTIR spektrumu	48
Şekil 4.8. P, P15ATBC, P15K15ATBC numunelerinin FTIR spektrumu	49
Şekil 4.9. P, P15ATBC, P15T15ATBC numunelerinin FTIR spektrumu.....	49

Şekil 4.10. P, P15K, P15K15ATBC numunelerinin FTIR spektrumu	50
Şekil 4.11. P, P15T, P15T15ATBC numunelerinin FTIR spektrumu	51
Şekil 4.12. P, P15PK, P15PK15ATBC numunelerinin FTIR spektrumu.....	52
Şekil 4.13. P, P15ATBC, P15PK15ATBC numunelerinin FTIR spektrumu	52
Şekil 4.14. P, P20PT, P15PT15ATBC numunelerinin FTIR spektrumu	53
Şekil 4.15. P, P15ATBC, P15PT15ATBC numunelerinin FTIR spektrumu	53
Şekil 4.16. PLA ve PLA-ATBC numunelerinin SEM görüntüleri a) Saf PLA (500X), b) Saf PLA (3000X), c) P15ATBC (500X), d) P15ATBC (3000X)	54
Şekil 4.17. PLA-K ve PLA-K-ATBC numunelerinin SEM görüntüleri a) P10K (500X), b) P10K (3000X), c) P15K (500X), d) P15K (3000X), e) P20K (500X), f) P20K (3000X), g) P10K15ATBC (500X), h) P10K15ATBC (3000X)	55
Şekil 4.18. PLA-T ve PLA-T-ATBC numunelerinin SEM görüntüleri a) P10T (500X), b) P10T (3000X), c) P15T (500X), d) P15T (3000X), e) P20T (500X), f) P20T (3000X), g) P10T15ATBC (500X), h) P10T15ATBC (3000X)	56
Şekil 4.19. Polikarvakrol ve politimolün SEM görüntüleri, a) Polikarvakrol (10000X), b) Politimol (10000X)	58
Şekil 4.20. PLA-PK ve PLA-PK-ATBC numunelerinin SEM görüntüleri a) P10PK (500X), b) P10PK (3000X), c) P15PK (500X), d) P15PK (3000X), e) P20PK (500X), f) P20PK (3000X), g) P10PK15ATBC (500X), h) P10PK15ATBC (3000X)	59
Şekil 4.21. PLA-PT ve PLA-PT-ATBC numunelerinin SEM görüntüleri a) P10PT (500X), b) P10PT (3000X), c) P15PT (500X), d) P15PT (3000X), e) P20PT (500X), f) P20PT (3000X), g) P10PT15ATBC (500X), h) P10PT15ATBC (3000X)	60
Şekil 4.22. PLA, PLA-ATBC numunelerinin TGA termogramları	63
Şekil 4.23. PLA, PLA-ATBC numunelerinin TGA termogramları	64
Şekil 4.24. PLA, PLA-K, PLA-K-ATBC numunelerinin TGA termogramları.....	64
Şekil 4.25. PLA, PLA-K, PLA-K-ATBC numunelerinin TGA termogramları.....	65
Şekil 4.26. PLA, PLA-PK, PLA-PK-ATBC numunelerinin TGA termogramları	65

Şekil 4.27. PLA, PLA-PK, PLA-PK-ATBC numunelerinin TGA termogramları	66
Şekil 4.28. PLA, PLA-T, PLA-T-ATBC numunelerinin TGA termogramları	66
Şekil 4.29. PLA, PLA-T, PLA-T-ATBC numunelerinin TGA termogramları	67
Şekil 4.30. PLA, PLA-PT, PLA-PT-ATBC numunelerinin TGA termogramları.....	67
Şekil 4.31. PLA, PLA-PT, PLA-PT-ATBC numunelerinin TGA termogramları	68
Şekil 4.32. PLA, PLA-ATBC numunelerinin DSC ısıtma diyagramı	70
Şekil 4.33. PLA, PLA-ATBC numunelerinin DSC soğutma diyagramı	71
Şekil 4.34. PLA, PLA-K numunelerinin DSC ısıtma diyagramı.....	72
Şekil 4.35. PLA, PLA-K numunelerinin DSC soğutma diyagramı	72
Şekil 4.36. PLA, PLA-K, PLA-K-ATBC numunelerinin DSC ısıtma diyagramı	72
Şekil 4.37. PLA, PLA-K, PLA-K-ATBC numunelerinin DSC soğutma diyagramı ..	73
Şekil 4.38. PLA, PLA-T numunelerinin DSC ısıtma diyagramı	73
Şekil 4.39. PLA, PLA-T numunelerinin DSC soğutma diyagramı	73
Şekil 4.40. PLA, PLA-T, PLA-T-ATBC numunelerinin DSC ısıtma diyagramı.....	74
Şekil 4.41. PLA, PLA-T, PLA-T-ATBC numunelerinin DSC soğutma diyagramı ...	74
Şekil 4.42. PLA, PLA-PK numunelerinin DSC ısıtma diyagramı	75
Şekil 4.43. PLA, PLA-PK numunelerinin DSC soğutma diyagramı.....	75
Şekil 4.44. PLA, PLA-PK, PLA-PK-ATBC numunelerinin DSC ısıtma diyagramı .	75
Şekil 4.45. PLA, PLA-PK, PLA-PK-ATBC numunelerinin DSC soğutma diyagramı	76
Şekil 4.46. PLA, PLA-PT numunelerinin DSC ısıtma diyagramı	76
Şekil 4.47. PLA, PLA-PT numunelerinin DSC soğutma diyagramı	77

Şekil 4.48.	PLA, PLA-PT, PLA-PT-ATBC numunelerinin DSC ısıtma diyagramı ..	77
Şekil 4.49.	PLA, PLA-PT, PLA-PT-ATBC numunelerinin DSC soğutma diyagramı	77
Şekil 4.50.	P, P15ATBC numunelerinin Depolama Modülü eğrileri	79
Şekil 4.51.	P, P15ATBC numunelerinin Tan δ eğrileri	79
Şekil 4.52.	P, P-K, P-K-ATBC numunelerinin Depolama Modülü eğrileri	80
Şekil 4.53.	P, P-K, P-K-ATBC numunelerinin Tan δ eğrileri	80
Şekil 4.54.	P, P-T, P-T-ATBC numunelerinin Depolama Modülü eğrileri	81
Şekil 4.55.	P, P-T, P-T-ATBC numunelerinin Tan δ eğrileri	81
Şekil 4.56.	P, P-PK, P-PK-ATBC numunelerinin Depolama Modülü eğrileri	82
Şekil 4.57.	P, P-PK, P-PK-ATBC numunelerinin Tan δ eğrileri	82
Şekil 4.58.	P, P-PT, P-PT-ATBC numunelerinin Depolama Modülü eğrileri	83
Şekil 4.59.	P, P-PT, P-PT-ATBC numunelerinin Tan δ eğrileri	83
Şekil 4.60.	PLA, PLA-ATBC Numunelerinin Çekme Dayanımı Grafiği	86
Şekil 4.61.	PLA, PLA-ATBC Numunelerinin Young Modülleri	86
Şekil 4.62.	PLA, PLA-ATBC Numunelerinin Kopmada Uzama (%) Miktarları	86
Şekil 4.63.	PLA, P15ATBC, PLA-K-ATBC, PLA-PK-ATBC Numunelerinin Çekme Dayanımı Grafiği	87
Şekil 4.64.	PLA, P15ATBC, PLA-K-ATBC, PLA-PK-ATBC Numunelerinin Young Modülleri	87
Şekil 4.65.	PLA, P15ATBC, PLA-K-ATBC, PLA-PK-ATBC Numunelerinin Kopmada Uzama (%) Miktarları	87
Şekil 4.66.	PLA, P15ATBC, PLA-T-ATBC, PLA-PT-ATBC Numunelerinin Çekme Dayanımı Grafiği	88
Şekil 4.67.	PLA, P15ATBC, PLA-T-ATBC, PLA-PT-ATBC Numunelerinin Young Modülleri	88

Şekil 4.68. PLA, P15ATBC, PLA-T-ATBC, PLA-PT-ATBC Numunelerinin Kopmada Uzama (%) Miktarları.....	89
Şekil 4.69. PLA, PLA-K, PLA-K-ATBC Numunelerinin Çekme Dayanımı Grafiği	89
Şekil 4.70. PLA, PLA-K, PLA-K-ATBC Numunelerinin Young Modülleri.....	90
Şekil 4.71. PLA, PLA-K, PLA-K-ATBC Numunelerinin Kopmada Uzama (%) Miktarları	90
Şekil 4.72. PLA, PLA-PK, PLA-PK-ATBC Numunelerinin Çekme Dayanımı Grafiği	91
Şekil 4.73. PLA, PLA-PK, PLA-PK-ATBC Numunelerinin Young Modülleri	91
Şekil 4.74. PLA, PLA-PK, PLA-PK-ATBC Numunelerinin Kopmada Uzama (%) Miktarları	91
Şekil 4.75. PLA, PLA-T, PLA-T-ATBC Numunelerinin Çekme Dayanımı Grafiği	92
Şekil 4.76. PLA, PLA-T, PLA-T-ATBC Numunelerinin Young Modülleri	92
Şekil 4.77. PLA, PLA-T, PLA-T-ATBC Numunelerinin Kopmada Uzama (%) Miktarları	93
Şekil 4.78. PLA, PLA-PT, PLA-PT-ATBC Numunelerinin Çekme Dayanımı Grafiği	93
Şekil 4.79. PLA, PLA-PT, PLA-PT-ATBC Numunelerinin Young Modülleri	94
Şekil 4.80. PLA, PLA-PT, PLA-PT-ATBC Numunelerinin Kopmada Uzama (%) Miktarları	94
Şekil 4.81. İnhibisyon zon çapı görüntüleri.....	96

GÖRSELLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Görsel 3.1. Vakumlu Etüv.....	34
Görsel 3.2. Ekstrüder.....	35
Görsel 3.3. Enjeksiyon	35
Görsel 3.4. Kompozitlerin Şekillendirildiği Kalıp	36
Görsel 3.5. Saf PLA, PLA-(%5, %10, %15, %20) karvakrol numuneleri.....	36
Görsel 3.6. PLA-(%5, %10, %15, %20) karvakrol-(%15) ATBC numuneleri.....	37
Görsel 3.7. PLA-(%5, %10, %15, %20) polikarvakrol numuneleri.....	37
Görsel 3.8. PLA-(%5, %10, %15, %20) polikarvakrol-(%15) ATBC numuneleri.....	37
Görsel 3.9. PLA-(%5, %10, %15, %20) timol numuneleri.....	38
Görsel 3.10. PLA-(%5, %10, %15, %20) timol-(%15) ATBC numuneleri.....	38
Görsel 3.11. PLA-(%5, %10, %15, %20) politimol numuneleri	38
Görsel 3.12. PLA-(%5, %10, %15, %20) politimol-(%15) ATBC numuneleri	39
Görsel 3.13. FTIR Cihazı	39
Görsel 3.14. Termal gravimetrik analiz cihazı (TGA)	40
Görsel 3.15. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Cihazı (DSC)	41
Görsel 3.16. Dinamik Mekanik Analiz Cihazı.....	42
Görsel 3.17. Çekme Testi Cihazı	42

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PLA	: Poli(laktik asit)
MMCs	: Metal matrisli kompozitler
CMCs	: Seramik matrisli kompozitler
PMCs	: Polimer matrisli kompozitler
PEEK	: Polieter eter keton
OH	: Hidroksil
PLLA	: Poli(L-laktid)
PDLA	: Poli(D-laktid)
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
T _g	: Camsı geçiş sıcaklığı
T _e	: Erime sıcaklığı
M _w	: Moleküler ağırlık
PLGA	: Poli(d, l-laktik-ko-glikolik asit)
IC	: İnküzyon kompleksi
β-CD	: β-siklodekstrin
β-CD-PLA-CFs	: β-CD içeren PLA kompozit filmler
IC-PLA-CFs	: PLA-IC-kompozit filmler
TS	: Çekme dayanımı
E	: Kopmada uzaması
WVP	: Su buharı geçirgenliği
LDPE	: Düşük yoğunluklu polietilen
MMT	: Montmorillonit
GSE	: Üzüm çekirdeği ekstresi
PP	: Polipropilen
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Ag-NPs	: Gümüş nanopartikülleri
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
ATBC	: Asetil tribütül sitrat

TBC	: Tribütil sitrat
TEC	: Trietil sitrat
PEG	: Poli(etilen glikol)
PBAT	: Poli(bütülen adipat-ko-tereftalat)
T_{cc}	: Soğuk kristalizasyon sıcaklığı
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın
NIR	: Yakın dalga boylu kızıl ötesi
MIR	: Orta dalga boylu kızıl ötesi
FIR	: Uzak dalga boylu kızıl ötesi
TGA	: Termogravimetrik analiz
TG	: Termogravimetri
DSC	: Diferansiyel tarama kalorimetrisi
T_c	: Kristallenme sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
X_c	: Kristalinite derecesi
ΔH_m	: Erime entalpisi
ΔH_f	: 100% kristalin maddenin erime entalpisi
DMA	: Dinamik mekanik analiz
E'	: Depolama modülü
E''	: Yitirilme modülü
$\tan \delta$: Malzeme yitirilme faktörü
s	: Nominal gerilme
F	: Çekme kuvveti
A_0	: Numunenin başlangıçtaki enine kesit alanı
L_0	: Başlangıç ölçü uzunluğu
ΔL	: Ölçü boyutundaki değişim
E	: Elastik modülü
MİK	: Minimal inhibisyon konsantrasyonu
MLK	: Minimal letal konsantrasyonu
K	: Karvakrol

PK	: Polikarvakrol
T	: Timol
PT	: Politimol
<i>E.coli</i>	: <i>Escherichia coli</i>
<i>S. aureus</i>	: <i>Staphylococcus aureus</i>
<i>S. typhimurium</i>	: <i>Salmonella typhimurium</i>
<i>L. monocytogenes</i>	: <i>Listeria monocytogenes</i>
MHA	: Mikroorganizmalar Mueller Hinton Agar
MHB	: Mueller Hinton Broth
T_{onset}	: İlk kütle kaybının gözleendiği sıcaklık
M_{onset}	: İlk kütle kaybının gözleendiği noktadaki kütle miktarı
T_{max}	: Kütle kaybının maksimum olduğu sıcaklık
M_{max}	: Kütle kaybının maksimum olduğu noktadaki kütle miktarı
k^*	: Kısmi zon

1. GİRİŞ

Biyobozunur polimerler son yıllarda giderek artan bir önem kazanmaya başlamışlardır. Doğada parçalanamayan ve çevresel atık sorunu oluşturan petrokimyasal malzemelerin yerine biyopolimerler kullanılarak biyobozunur malzemelerin geliştirilmesi tercih edilmektedir. Biyobozunur polimerlerden biri olan Poli(laktik asit) (PLA)'nın monomeri laktik asit mısır, nişasta ve şeker pancarı gibi tamamen yenilenebilir kaynaklardan elde edilir [1].

İlaç, ambalaj, tarım ve otomotiv endüstrisi biyopolimer uygulaması olan sektörler arasındadır. Biyopolimerlerin yenilenebilir ve biyolojik olarak bozunabilir olmaları onlara yenilikçi ambalajlama uygulamalarında avantaj sağlar. Bu malzemelerden elde edilen ürünlerin son kullanım tarihleri geniş ölçüde değişir. Biyopolimer esaslı ambalaj malzemeleri gıda kalitesinin geliştirilmesi ve ürünlerdeki antimikrobiyal aktiviteyi minimize etmesi gibi avantajlara sahiptir [1]. Tıp dünyasındaki gelişmelerle birlikte bu alanda kullanılan malzemeler de sürekli olarak yenilenmektedir [2].

Biyolojik olarak bozunabilen polimerlerin özellikleri geniş bir aralık içerisindedir. Biyolojik olarak bozunamayan polimerlerle farklı alanlarda (ambalaj, tekstil, biyomedikal vb.) kullanım açısından yarışabilirler. PLA da en çok ilgi çeken biyobozunur polimerlerden biridir. Ticari bir malzeme olan PLA geniş aralıktaki özellikleri ile ilgi çekmektedir [3].

PLA alifatik polyesterler ailesine aittir. Yüksek dayanım ve modüllü, endüstriyel ambalaj alanında veya medikal alanında biyoyoumlu, yenilenebilir kaynaklardan üretilebilen bir termoplastiktir [4].

PLA çevre dostudur ve üretimi aynı zamanda karbondioksit tüketir [5]. Biyoyoumlu olması PLA'yı özellikle biyomedikal uygulamalarda ön plana çıkarır. Biyoyoumlu malzemeler bölgesel dokularda toksik ve kanserojen etkiler üretmemeli ayrıca bozunan ürünler doku iyileşmesine engel olmamalıdır. Bozunan PLA ürünlerinin toksik olmaması onu medikal uygulamalar için uygun bir seçenek kılar [6]. Bunların yanı sıra kolay işlenebilirliği bir diğer avantajıdır [7].

Polimer malzemelerin antibakteriyel özelliklerini geliştirmek amacıyla farklı malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler sentetik kimyasallar ve az miktarda da olsa doğal kimyasallar olarak karşımıza çıkar. Uçucu yağlar bakteri ve mantarlara karşı antimikrobiyel direnç gösterirler [8].

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1. Kompozit Malzemeler

Kompozitler iki veya daha fazla kimyasal ve fiziksel olarak farklı fazların bir arayüz ile ayrılmasından oluşan malzemeler olarak tanımlanabilir. Farklı sistemler, bileşenin herhangi birinin tek başına ulaşamayacağı daha kullanışlı yapısal veya fonksiyonel özellikleri elde etmek amacıyla birleştirilir. Kompozitler düşük ağırlık, korozyon direnci, yüksek yorulma dayanımı ve hızlı montaj gibi avantajlarından dolayı günümüzün vazgeçilmez parçası haline gelmektedir. Uçak yapılarının malzemelerinde, tıbbi cihazlar için elektronik ambalajda ve uzay araçlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [9]. En önemli polimerik kompozitler doğada bulunur ve doğal kompozitler olarak bilinirler. Memelilerdeki bağ dokusu insanoğlu için en gelişmiş polimer kompozittir. Lifli protein matris, kollajen de takviyeleridir. Fonksiyonları hem yumuşak hem de güçlü bağ dokusu oluşturmaktadır [10].

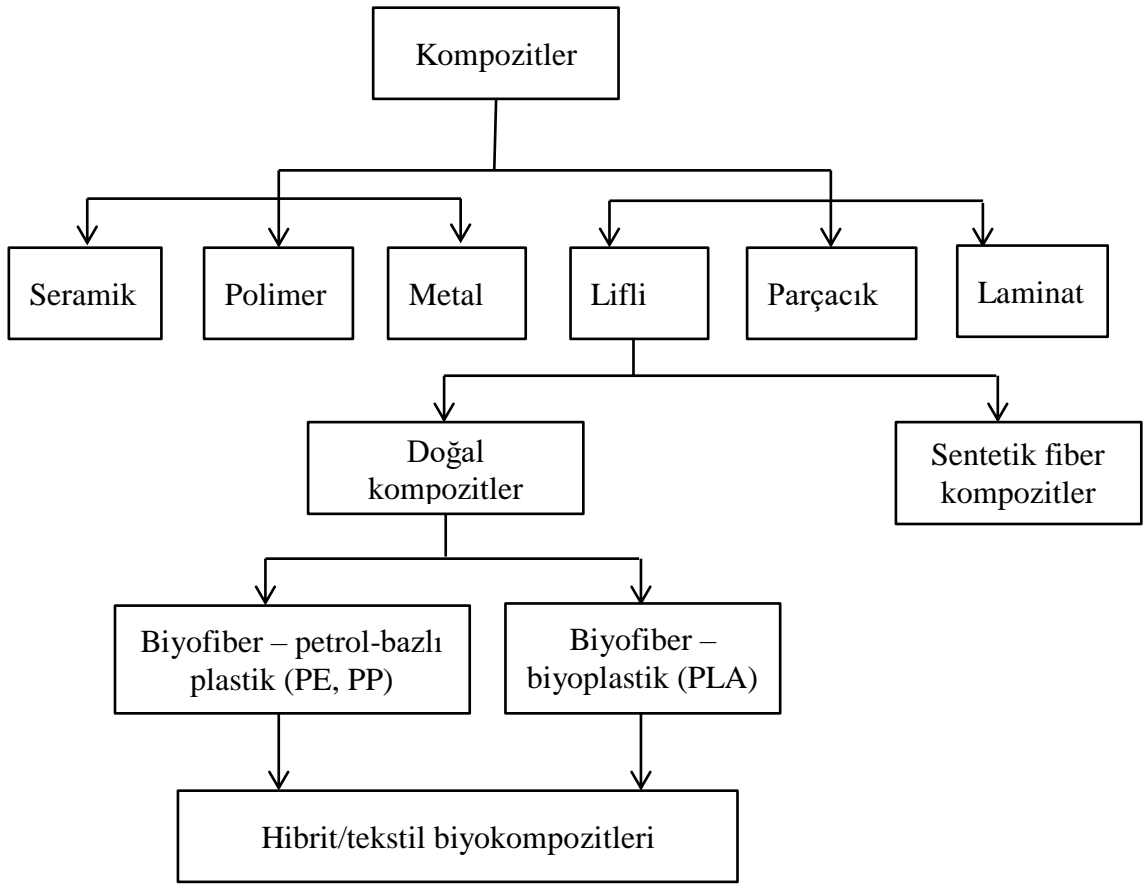
Kompozitler her bir bileşenin kendine ait özellikleri koruduğu farklı kompozisyondaki maddelerin kombinasyonudur. Bu ayrı bileşenler gerekli mekanik dayanım veya kompozit için gerekli sertliği oluşturmak için birlikte hareket eder. Kompozit malzeme iki ve daha fazla farklı fazların (matris fazı ve dağılım fazı) birleşiminden oluşur. Matris fazı sürekli karaktere sahip birincil fazdır. Matris fazı genellikle daha sünek ve daha az serttir. Dağılım (kuvvetlendirme) fazı süreksiz bir biçimde matris içine gömülür. Bu ikincil faz dağılım faz olarak adlandırılır. Dağılım fazı genellikle matristen daha kuvvetlidir bu yüzden bazen güçlendirici faz olarak isimlendirilebilir.

Yapısal uygulamalardaki kompozitler aşağıdaki özelliklere sahiptir:

- Genellikle fiziksel olarak farklı ve mekanik olarak ayrılabilir iki veya daha fazla malzemeden oluşur.
- Bileşenlerin kontrol edilebilir ve homojen dağılımını sağlamak için farklı malzemelerin karışımıyla yapılır.
- Üstün özelliklere sahiptirler ve bazı durumlarda bileşenlerin özelliklerinden oldukça farklıdır [10].

2.2. Kompozitlerin Sınıflandırılması

Kompozitler matris fazı temel alınarak; metal matrisli kompozitler (MMCs), seramik matrisli kompozitler (CMCs) ve polimer matrisli kompozitler (PMCs) olarak sınıflandırılabilirler (Şekil 2.1) [11]. Güçlendirici türüne göre sınıflandırmalar; partiküler kompozitler, lifli kompozitler ve lamine kompozitler şeklindedir. Lifli kompozitler kendi içerisinde de doğal/biyofiber veya sentetik fiber olarak ayrılabilir. Biyofiberler de kendi içerisinde matris esas alınarak biyobozunur veya biyobozunmaz matris olarak tekrar ayrılabilir [12]. Biyobazlı kompozitler yeşil kompozitler olarak ifade edilen doğal/biyofiber veya biyobozunur polimerlerden oluşur. Bunlar da hibrid kompozitleri ve tekstil kompozitleri olarak bölünebilir. Hibrid kompozitleri iki veya daha fazla tür fiberin kompozitlerini içermektedir.



Şekil 2.1. Kompozitlerin Sınıflandırılması [13]

2.3. Polimer Matrisli Kompozitler

Hammaddelerine bağılı olarak birçok farklı polimer vardır. Her biri için çok sayıda varyasyonlarla birlikte birkaç geniş kategorileri vardır. Vinil ester, epoksi, fenolik poliimid, poliamid, polipropilen, polieter eter keton (PEEK), ve diğerleri en yaygın olarak bilinenleridir. Takviye malzemeleri genellikle liflerdir ama aynı zamanda yaygın mineraller de olabilir [14]. Son ürünlerdeki reçine içeriğini azaltmak amacıyla çeşitli metodlar geliştirilmiştir.

Düşük maliyet ve kolay üretim yöntemlerinden dolayı PMCs çok popülerdir. Yapı malzemesi olarak takviyesiz polimerlerin kullanımı mukavemeti, modülüsü ve darbe dayanımı gibi mekanik özelliklerin düşük olması sebebiyle sınırlıdır. Dolgu maddeleri ilave edilmiş polimerlerin nitelikleri aşağıda sıralanmıştır:

- Yüksek dayanım
- Yüksek sertlik
- Yüksek kırılma direnci
- Yüksek aşınma dayanımı
- Yüksek darbe dayanımı
- Yüksek korozyon dayanımı
- Yüksek yorulma dayanımı
- Düşük maliyet

Başlıca PMCs dezavantajları:

- Düşük ısı direnç
- Yüksek termal genişleme katsayısı [15]

Farklı polimerlerin özellikleri uygulama için uygun olanını belirleyecektir. Matris olarak polimerlerin başlıca avantajları düşük maliyet, kolay işlenebilirlik, iyi kimyasal direnç ve düşük özgül ağırlıklı olmalarıdır. Diğer bir yandan düşük dayanım, düşük modülüs ve düşük işlem sıcaklıkları kullanımlarını sınırlar [16]. Kompozitler için polimerlerin çeşitliliği termoplastik polimerler, termoset polimerler, elastomerler ve karışımları şeklindedir.

Termoplastik polimerler: Termoplastikler düz veya dallanmış güçlü molekül içi bağları fakat zayıf moleküller arası bağa sahip zincir moleküllerinden oluşmaktadır. Sıcaklık ve basınç uygulanarak tekrar şekillendirilebilirler. Yarı kristalin veya amorf yapıdadırlar.

Örnek olarak; polietilen, polipropilen, polistiren, naylon, polikarbonat, poliasetal, poliamid-imidler, polieter eter keton, polisülfon, polifenilen sülfid, polieter imid, vb.

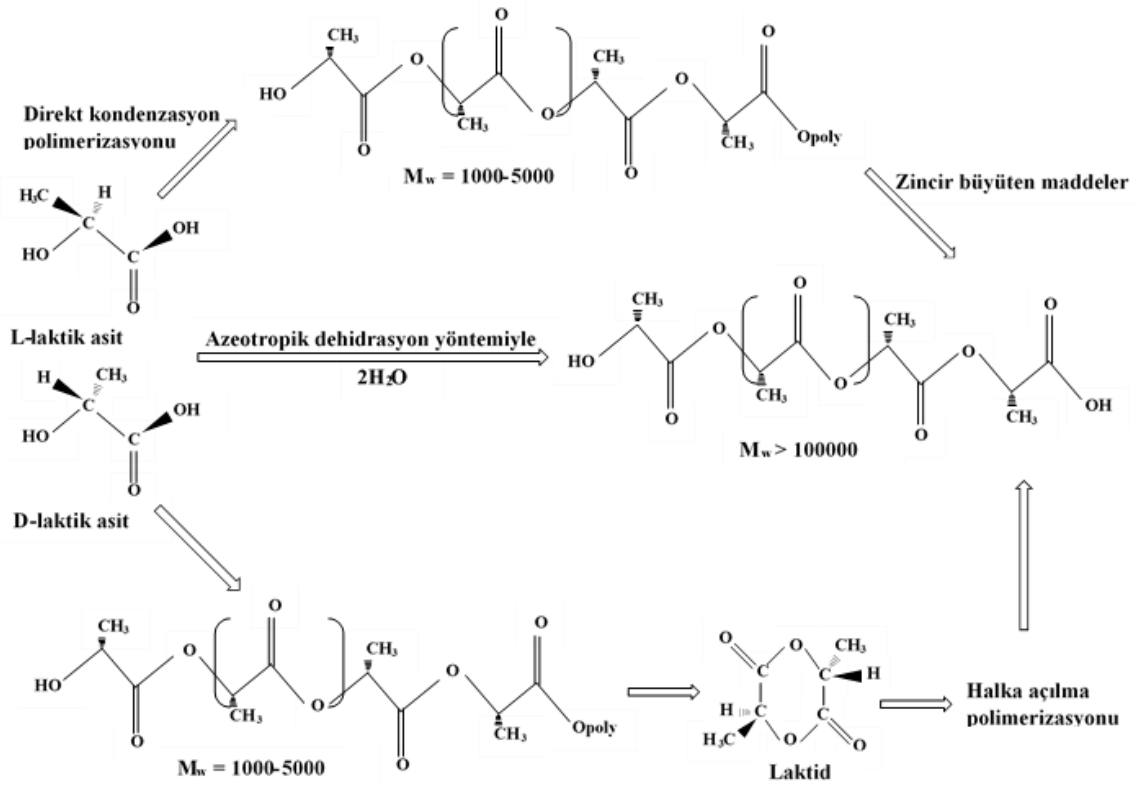
Termoset polimerler: Termosetler çapraz bağlara veya bütün molekülleriyle kovalent bağlı ağ yapılarına sahiptir. Yumuşamazlar fakat ısıtıldıklarında bozunurlar. Çapraz bağlanma sonucu bir kez katılaştırıldığında yeniden şekillendirilemezler. Örnek olarak; epoksi, polyester, fenolikler, üreler, melamin, silikon ve poliimidler.

Elastomerler: Elastomer viskoelastiklik özelliği olan polimerlerdir. Diğer malzemelerle karşılaştırıldığında düşük Young modülü ve yüksek ürün gerilmesine sahiptir. Elastik polimerden türetilen bu terim genellikle kauçuk terimi ile birbirlerinin yerine kullanılır. Monomerlerin her biri genellikle karbon, hidrojen, oksijen ve silikondan oluşur. Elastomerler kendi camsı geçiş sıcaklıklarının üzerinde var olan amorf polimerlerdir. Bu yüzden segmental hareket mümkündür. Çevre sıcaklıklarında kauçuklar yumuşak ve deforme olabilir durumdadır. Birincil kullanım alanları yapıştırıcılar, mühürler ve kalıplanmış esnek parçalardır.

Doğal kauçuk, sentetik poliizopren, polibutadien, kloropren kauçuk, butil kauçuk, etilen propilen kauçuk, epiklorohidrin kauçuk, silikon kauçuk, fluoroelastomerler, termoplastik elastomerler, polisülfür kauçuk elastomerlerin bazı örneklerindendirler [15].

2.4. PLA Sentezi

PLA sentezi laktik asit üretimi ile başlayıp onun polimerizasyonu ile biten çok aşamalı bir süreçtir [17]. Ara basamak genellikle laktid oluşumudur. Şekil 2.2’de PLA sentezinde üç farklı yöntem izlendiğini göstermektedir. Laktik asitten kondenzasyon polimerizasyonu ile düşük molekül kütleli, kırılğan polimer ürünü oluşur. İkinci yöntem, laktik asitin azeotropik dehidratif sıkıştırılmasıdır. Bu yöntemde özel yardımcı maddeler ve zincir uzatıcılar kullanılmadan yüksek molekül kütleli PLA oluşturabilir [18]. Üçüncü yöntem ise 1992’de Cargill (US) tarafından patentlenen yüksek moleküler kütleli PLA elde etmek için laktidin halka açılması polimerizasyonudur [19].



Şekil 2.2. Yüksek molekül ağırlıklı PLA için sentez yöntemleri [18]

2.4.1. Laktik asit kondenzasyonu ve bağlama

Kondenzasyon polimerizasyonu en ekonomik yoludur fakat bu metod ile yüksek molekül ağırlıklı PLA elde etmek zordur. Zincir uzunluğunu artırmak için bağlayıcı veya esterifikasyon arttırıcı bir maddenin kullanılması gerekir [18, 20].

Zincir bağlayıcı maddelerin rolü, hidroksil (OH) veya karboksil ile PLA'nın uç gruplarıyla etkileşmesidir [18, 20-22]. Uç zincir gruplarının yapısı tamamen kontrollü olmalıdır [23, 18]. Zincir uzatıcı maddelerin kullanımı bazı avantajlar getirmektedir, çünkü reaksiyonların az miktarlar içermesi ekonomiktir ve erirmede farklı proses adımlarını ayırmaya ihtiyaç olmadan gerçekleştirebilir. Çeşitli fonksiyonel gruplar ile tasarım kopolimerlerinin ayarlanabilirliği büyük ölçüde genişletilmiştir. Dezavantajları; polimer yapısının sonu tepkimeye girmemiş zincir uzatıcı maddeler, oligomerler ve katalizörden kalan metalik safsızlıklar içerebilir. Ayrıca bazı uzatma maddeleri biyobozunurluk eksikliği ile ilişkilendirilebilir [23]. Zincir uzatma maddelerinin örnekleri arasında anhidritler, epoksitler ve izosiyanatlar bulunmaktadır [24]. PLA bazlı blendlerde uyumlu olmasını geliştirmek için benzer ürünler kullanılır. Zincir uzatıcı olarak izosiyanat kullanımının dezavantajı toksisiteledir [18].

Esterleşme arttırıcı yardımcı maddelerin avantajı son ürünün yüksek ölçüde saflaştırılmış ve katalizör veya oligomer kalıntılarından uzak olmasıdır. Dezavantajları ise gerekli adımların sayısından dolayı yüksek maliyetler ve ürünlerden kalan malzemelerin ek olarak saflaştırılmasıdır [18].

2.4.2. Azeotropic dehidrasyon ve kondenzasyon

Azeotropic dehidrasyon ve kondenzasyon yöntemi, zincir uzatıcı veya yardımcı madde kullanılmadan uzun PLA zincirleri elde etmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ile yüksek molekül ağırlıklı PLA ($M_w \geq 300000$) elde edilir [18, 23].

2.4.3. Laktidin halka açılması polimerizasyonu

Bu method saf ve yüksek moleküler ağırlıklı PLA ($M_w \geq 100000$) üretimi için tek metottur [25]. Bu polimerizasyon; çözelti, kütle, eriyik veya süspansiyon gibi çeşitli yöntemlerle birlikte başarıyla gerçekleştirilmektedir.

2.5. Laktik Asit

Laktik asit birçok biyokimyasal süreçte önemli bir rol oynayan bileşiktir. Örneğin laktat sürekli üretilir ve normal metabolizma, fiziksel egzersizler sırasında yok edilir. Laktik asit, 19.yüzyılın sonundan beri endüstriyel ölçekte üretilmektedir. Karbonhidrat fermantasyonu ile veya genelde kimyasal sentez yoluyla elde edilebilir. Aynı zamanda ‘süt asit’ olarak bilinen laktik asit, asimetrik karbon atomu ve L ve D izomerleri olarak adlandırılan optik olarak iki aktif konfigürasyonu en basit hidroksi asittir [3].

Laktik asit karbonhidratların bakteriyel fermantasyonu ile genellikle büyük miktarlarda hazırlanır. Bu fermantasyon prosesleri kullanılan bakteri türüne göre sınıflandırılabilir:

Hetero fermantatif yöntem; her bir heksoz molüne karşılık önemli miktarlarda asetik asit, etanol, gliserol, manitol, ve karbon dioksit gibi diğer metabolitler ile 1.8 molden az laktik asit üretir [3].

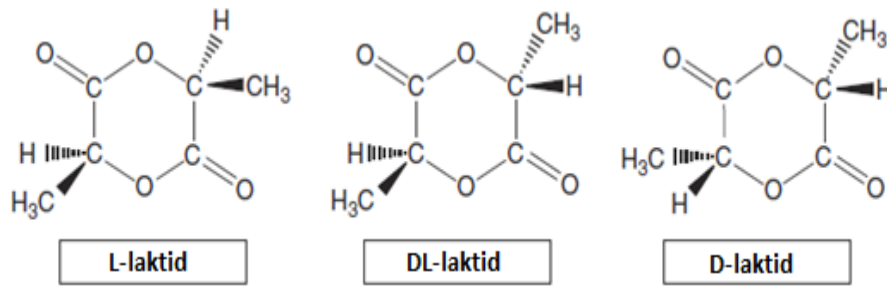
Genellikle endüstriyel proseslerde kullanılan homo fermantatif yöntem; daha büyük laktik asit ürünlerinin oluşumuna ve yan ürünlerin daha düşük düzeylerde oluşumuna neden olur [18]. Glikozdan laktik aside ürün dönüşümü %90’dan fazladır.

Fermantasyon proseslerinin çoğu yüksek laktik asit ürünü veren *Lactobacilli* türünü kullanır. *L. delbrueckii*, *L. jensenii*, and *L. acidophilus* D izomeri veya L ve D’nin karışımını üretiyorken *Lactobacilli amylophilus*, *L. bavaricus*, *L. casei*, ve *L.*

maltaromicus gibi bazı organizmalar ağırlıklı olarak L izomeri üretir [18, 20]. Genel olarak basit şekerlerin kaynakları glikoz, maltozun mısır veya patates ve sakarozun şeker pancarı veya kamışıdır. Karbonhidratlara ek olarak B vitaminleri, amino asitler ve farklı nükleotidler oluşturulmaktadır. Proses şartları pH 6'ya yakın, sıcaklık 40°C civarında ve düşük oksijen konsantrasyonu şeklindedir [3].

2.6. Laktid

Laktidin farklı stereoformları Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Laktik asidin halkalı dimeri kendi molekülünün ikisini birleştirir ve L-laktid veya LL-laktid, D-laktid veya DD-laktid ve *meso*-laktid veya LD-laktid (L-laktik asit ile diğer bir D-laktik asidin birleşimi) oluşumuna yol açar. L- ve D- laktidlerinin karışımı rasemik laktittir. Laktid genellikle düşük moleküler kütleli PLA'nın L-, D-, ve *meso*-laktidlerinin karışımını vermek için indirgenmiş basınç altında depolimerizasyonu ile elde edilir. Farklı yüzdelerdeki laktid izomerleri, laktik asit izomer hammaddesi, sıcaklığı, katalizörün sıcaklığı ve yapısına bağlı olarak oluşur [18, 20]. Birçok prostedeki anahtar nokta, PLA'nın son yapısının kontrolü için, *meso*- ve L- veya D-laktidleri arasındaki kaynama noktaları farklarına dayanan, her bir stereoizomer arasındaki ayırmadır.

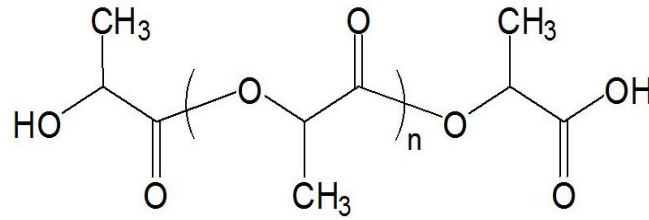


Şekil 2.3. L-, *meso*- ve D- laktidlerinin kimyasal yapısı [3]

2.7. Poli(laktik asit) (PLA)

Poli(laktik asit), laktik asit monomerlerinden meydana gelen lineer alifatik bir polyesterdir [26]. PLA yüksek mukavemetli, yüksek modüllü, yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilen termoplastik bir polimerdir. Yüksek moleküler kütleli amorf veya kristalin polimerler elde etmek için L- ve D- izomer karışımlarının kontrollü polimerizasyonu ile stereokimyasal yapısının kolaylıkla modifiye edilebilen birkaç polimerden bir tanesidir [27].

PLA ester bağlarının hidrolizi ile kolayca bozunur ve bu hidrolizi katalize etmesi için enzim gerektirmez. Bozunma hızı örneğin boyut ve şekline, izomer oranına ve hidroliz sıcaklığına bağlıdır [4]. PLA potansiyel uygulamalarında gerekli özelliklerinin gerisinde kalmaktadır. PLA kullanımını başlıca sınırlandıran etkenler yüksek kırılabilirliği, düşük tokluğu ve düşük uzama miktarıdır [28]. PLA'nın bu özelliklerini geliştirmenin yolu plastikleştirici eklenmesidir. PLA'nın plastikleştiricilerle blend edilip mekanik özellikleri ve esnekliğinin artırılması konusunda çalışmalar yapılmaktadır [26]. PLA kimyasal yapısı Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil.2.4. Poli(laktik asit)'in kimyasal yapısı [29]

2.8. PLA Özellikleri

2.8.1. Kristalinite ve termal özellikleri

Diğer polimerler gibi PLA'nın özellikleri de moleküler özelliklerine, kristal yapısı ve morfolojisine bağlıdır. Polilaktidin fiziksel özellikleri laktik asidin stereo kopolimerlerinin enantiyomerik saflığı ile ilgilidir. PLA tamamen amorf veya %40 kristaliniteye kadar üretilebilir. PLA ağırlıklı olarak yarı kristalin olan L-laktik asidin (PLLA) yaklaşık %93'ten daha fazlasını bulundurmaktadır. *meso*- ve D-laktid çok düzenli PLLA yapısında kıvrıma neden olur. Makromoleküler kusurlar, PLLA kristallenme derecesi ve hızındaki düşüşten sorumludur. Uygulamada PLA'nın çoğu L- ve D, L- laktid kopolimerlerinden oluşur [3].

Hazırlama şartlarına bağlı olarak PLLA kristalleri farklı formlardadır. α formu iyi tanımlanmış bir kırınım modeli sergiler [30]. Bu yapı 185 ° C erime sıcaklığı ile erime sıcaklığı 175 ° C olan β' ye karşı daha stabildir [30]. γ formu epitaksiyel kristalleşme ile hazırlanmıştır [31]. Eşit poli(L-laktid) PLLA ve poli(D-laktid) PDLA içeriklerinin blendi, her iki polimerin stereokompleksleşmesini (rasemik kristalit) verir. Bu stereokompleks, her iki tür PLA'dan da daha yüksek mekanik özellik ve daha yüksek erime sıcaklığına sahiptir. Literatüre göre PLA için farklı yoğunluk verileri mevcuttur. Çoğu değer yaklaşık olarak kristalin polimer için 1.29 amorf malzeme için 1.25 tir [20].

Moleküler ağırlığın azalması ile kristalizasyon oranı artar ve bu durum önemli ölçüde ko(polimer) kompozisyonuna bağlıdır [20]. D-laktidi varlığında PLLA kristalize olabilir ama yapı daha düzensiz hale geldiğinde kristalizasyon oranı düşer [32]. Kristalleşme oranı farklı kopolimerlerin erime noktalarındaki azalma ile belirlenir.

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile kristalinite seviyesine karar vermek için, PLA'nın %100 kristaliniteyedeki erime entalpisiyle ilgili olarak literatürde en sık başvurulan değer 93 J g^{-1} dir [19, 21, 33, 34].

PLA camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 50°C ile 80°C , erime sıcaklığı (T_e) ise 130°C ile 180°C aralığındadır. Yarı kristalin PLA için, T_m farklı proses parametreleri ve başlangıç PLA yapısının bir fonksiyonudur [3]. Artan moleküler ağırlık (M_w) ile T_e artar, ama gerçek kristallik moleküler ağırlık (M_w) artmasıyla azalır [32]. T_e ayrıca yapıda *meso*-laktid birimleri varlığında azalır [20]. PLA'nın T_g değeri aynı zamanda makromoleküler zincirindeki farklı tür laktidlerin oranıyla belirlenir [3].

2.8.2. Mekanik özellikleri

Laktik asit-bazlı polimerlerin mekanik özellikleri, yumuşak ve elastik plastiklerden sert ve yüksek mukavemetli malzemelere kadar büyük ölçüde değişebilir. Yüksek mekanik özellikler istenildiğinde yarı kristalin PLA tercih edilir. Yarı kristalin PLA yaklaşık 3 GPa çekme modülüne, 50-70 MPa çekme dayanımına ve % 4 kopmada uzamaya sahiptir [21, 35].

PLA'nın termal özellikleri, mekanik özellikleri ve kristalleşme davranışındaki farklılık büyük ölçüde moleküler ağırlığına (M_w) ve iskeletin stereo kimyasal düzenine bağlıdır [23]. Örneğin; PLLA'nın moleküler ağırlığı (M_w) 50'den 100 kDa'ya artırıldığında çekme modülünün 2'nin bir faktörü olarak arttığı gösterilmiştir [21]. Aynı şekilde sırasıyla 15.5, 80, 150 MPa çekme dayanımlarına karşılık M_w 'nin 50, 150, 200 kDa değerlerinde olduğu görülmüştür [36]. Diğer bir taraftan M_w doğrudan hidroksilik bileşiklerinin (laktik asit, su, alkoller) eklenmesiyle kontrol ediliyorken, stereo kimyasal düzen rastgele ya da blok kopolimerleri oluşturmak için, *D*-laktid, *L*-laktid, *D*, *L*-laktid, or *meso*-laktid polimerizasyonu ile kolayca kontrol edilebilir [18]. Stereokimyasal mimarisini kontrol etme yeteneği malzemenin kristalinite derecesi ve hızı, mekanik özellikleri ve proses sıcaklıkları üzerinde tam kontrol sağlar [37].

2.8.3. PLA antimikrobiyal kullanımı

Son yıllarda antimikrobiyal ambalajlama uygulamalarında kullanılmak için PLA potansiyeli araştırılmaktadır [38]. Organik asitler, bakteriosin (örneğin, nişin), bitki ekstraktları (örneğin, limon özü), uçucu yağlar ve ekstraktlar (örneğin, timol), enzimler (örneğin, lizozim), metaller (örneğin, gümüş) gibi birçok malzeme PLA'nın antimikrobiyal etkinliğini artırmak amacıyla içerisine katılmaktadır [39]. PLA özellikle lizozim ve gümüş zeolit gibi doğal antimikrobiyal maddelerin eklenmesiyle *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, ve *Micrococcus lysodeikticus* gibi mikroorganizmalara karşı engelleyici etkiler göstermiştir [39]. PLA yüzeyindeki kaplama içerisine doğal antimikrobiyal maddeler ilave edilmiş ve bunların bozulma ve patojenik mikroorganizmalara karşı etkili olduğu görülmüştür [40, 41].

Günümüz teknolojileri PLA'nın kendisiyle uyumlu farklı malzeme ve plastikleştiricilerle biraraya getirilmesiyle hazırlanan karışımlardan etkili antimikrobiyal ambalajlar sağlar. Tüketicinin sürdürülebilir ambalajları kullanırken az ya da hiçbir koruyucu madde içermeyen, minimal mikrobiyal atık ile doğal gıda ürünleri tercihi PLA'nın ambalajlamada kullanımında artan bir ilgi oluşturmuştur [42].

2.8.4. PLA uygulamaları

Poli(laktik asit) biyobozunurluk, biyouyumluluk, termoplastik proses edilebilme yeteneği ve çevre dostu olması gibi eşsiz özellikler sunar. Bu özellikler ambalaj, tarım ürünleri, tek kullanımlık malzemeler ve tıbbi tekstil sektöründe olduğu gibi plastik hammadde gibi alanlarda da potansiyel uygulamalar sağlar. Avantajlı karakteristik özelliklerinden dolayı PLA ekolojik malzemenin yanı sıra, cerrahi implant malzemesi olarak ve ilaç taşıyıcı sistemlerde de kullanılmaktadır [43, 44]. Poli(laktik asit)'in bu tür uygulamalarda kullanılması sadece biyobozunurluğuna değil aynı zamanda yenilenebilir kaynaklardan yapılmasına da dayanmaktadır. PLA düşük fiyatının yanında uyumluluğu ve mükemmel özellikler sunmasından dolayı da tercih edilmektedir [45]. Farklı PLA türlerinden parçalanabilir dikişler, ilaç salınımı yapan mikro ve nanopartiküller ve hücresel uygulamalar için gözenekli iskeleler dahil çeşitli malzemeler yapılmaktadır. PLA uygulamalarının çeşitliliği, tek bir polimerin fiziksel ve kimyasal yapısındaki basit modifikasyonlarla birçok uygulamada kullanılabilirliğini göstermektedir. Birçok durumda PLA polimerik veya polimerik olmayan bileşenlerle istenilen özellikleri elde etmek için karışım veya kompozit hazırlanabilir. Malzemenin yüzey özellikleri

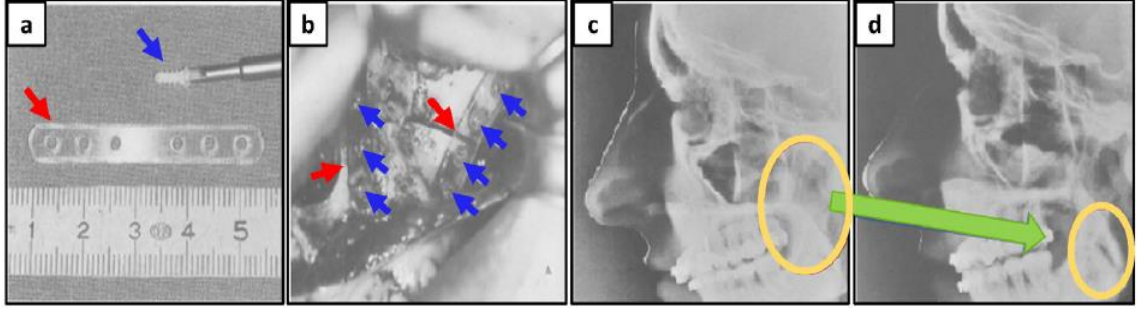
uygulamalarına karar verilmesinde özellikle biyomalzemelerde biyouyumluluk için kritik rol oynar. PLA biyomalzemelerinin istenilen yüzey özelliklerine ulaşmak için fiziksel, kimyasal, plazma ve radyasyon kaynaklı yöntemler gibi farklı yüzey modifikasyon yöntemleri çalışılmıştır [46].

Poli(laktik asit)'in başlıca uygulama alanlarından birisi doku mühendisliğidir. PLA önemli alifatik bir tür olması sebebiyle dikiş, kemik sabitleştirme malzemesi ve doku mühendisliği gibi biyomedikal alanında birçok uygulamaya sahiptir. PLA uygulama çeşitliliği dolayısıyla fiziksel-kimyasal yapısındaki basit varyasyonlar ile çeşitli uygulamalar için yararlı olabilir. Uygulamalar tendon, bağdoku ve stentlerin yeniden yapılandırılması gibi durumlarda daha fazla alıkoyma süresi gerektirir. PLA nörolojik, kardiyovasküler ve ortopedik koşullar için hücre temelli gen tedavisini içeren farklı hücre tiplerini kültür için üretilmektedir [46, 47].

PLA ve kopolimerlerinin kullanıldığı diğer bir alan ise dental ekstraksiyon gibi yara tedavisidir. PLA'dan yapılan stentler savaş yaralanmalarının tedavisinde etkili olmuştur [46]. Biyobozunur polimer implantlar geçici olarak vücutta kalır ve bozunma üzerine kaybolur bu sebeple sorunlu bölge iyileştikten sonra onları kaldırmak için ikinci bir işlem gerekmez.

İyileştirici potansiyelin maksimizasyonu ve yan etkilerin en aza indirgenmesi için, vücudun özel bölümlerine yönelik hedeflenen biyoaktif dağıtım malzemelerine ihtiyaç vardır. PLA ve Poli(d, l-laktik-ko-glikolik asit) PLGA gibi biyobozunur polyesterler, katı sıvı nanopartiküller lipozomlar gibi çeşitli türdeki partiküller biyomedikal alanlarda taşıma araçları olarak kullanılmaktadır [48]. Biyouyumluluk, biyobozunurluk, daha iyi kapsülleme ve daha düşük toksisite özelliklerinden dolayı PLA gibi biyobozunur polimerler ilaç dağıtım sistemleri olarak kullanılırlar [46].

Ortopedik aletler bir başka uygulama alanıdır. Biyobozunur polimerler çeşitli amaçlar için ortopedik uygulamalarda kullanılabilir. En önemli amaçlardan bir tanesi gereksiz donanımları kaldırarak ikinci bir cerrahi operasyondan uzak durmaktır. Geçmişte PLA biyobozunur vida, sabitleme pimleri, plakalar ve dikiş malzemelerinde kullanılmıştır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. (a) PLA'dan yapılan vidalar ve plaka (b) vida ve plakaların yerinde olduğu üst çene (c) ve (d) sırasıyla ameliyattan hemen sonra ve altı hafta sonra alınan plaka ve vidalarla birlikte yanal kafatası [49]

Biyomedikal uygulamalarının yanında PLA kompozit malzemelerde, nanoteknolojide ve ambalajlama uygulamalarında da kullanılmaktadır. Geçtiğimiz on yılda PLA'nın ambalajlama malzemesi olarak kullanımı Avrupa, Japonya ve Amerika Birleşik Devletleri'nin her yerinde özellikle taze ürünlerin bulunduğu alanlarda artmıştır. Bu alanlarda PLA sebze ve meyve gibi kısa raf ömrü olan gıdaların ambalajlanmasında kullanılmıştır. Ambalaj uygulamaları içecek kaplarını, dondurma ve salata kaplarını, tatlılar için paket kağıtlarını ve su şişelerini de içerir [50].

2.9. Poli(laktik asit) ile Yapılan Çalışmalar

2015 yılında Byun ve ark. tarafından yapılan çalışmada, PLA- β -siklodekstrin inklüzyon kompleksi (IC) ve biyopoliester PLA filmler β -siklodekstrin (β -CD) birleşmesinin etkileri araştırılmıştır. Termal stabilite, yüzey morfolojisi, geçirgenlik ve filmlerin mekanik özellikleri farklı IC (1, 3, 5 ve %7) ve β -CD (1 ve 5%) konsantrasyonlarında ölçülmüştür. β -CD içeren PLA kompozit filmler (β -CD-PLA-CFs), β -CD ve PLA parçaları arasındaki zayıf ara yüzey etkileşimden dolayı yüksek β -CD yığılımı göstermişken, PLA-IC-kompozit filmler (IC-PLA-CFs) aynı morfolojik yapıyı göstermiştir. Termal özellik analizlerine göre; %5 IC-PLA-CFS, saf PLA'dan (43 %) 20–80 °C sıcaklık aralığında 6.6 kat daha düşük boyutsal değişiklikler (6.5%) göstermiştir. PLA kompozit filmlerde IC ya da β -CD içeriğinin artışı camsı geçiş sıcaklığı ve kristalleşme sıcaklığını daha yüksek sıcaklık değerlerine değiştirmiştir. IC veya β -CD içeriği artırılarak her iki filmin de kristalitesi geliştirilmiştir. IC veya β -CD içeriği artan her iki kompozit filmin de saf PLA filmle karşılaştırıldığında daha yüksek oksijen ve su buharı geçirgenliklerine sahip olduğu görülmüştür. Tüm kompozit filmler, saf PLA filminden daha az esneklik ve çekme dayanımına sahiptir [51].

2008 yılında Rhim ve ark. tarafından yapılan çalışmada PLA bazlı kompozit filmler nanokillerin farklı türleriyle, Cloisite Na⁺, Cloisite 30B and Cloisite 20A, çözelti dökme metoduyla hazırlanmış ve su buharı geçirgenliği antimikrobiyal özellikleri ve gerinimi test edilmiştir. PLA filminin çekme dayanımı (TS), kopmada uzaması (E) ve su buharı geçirgenliği (WVP) değerleri sırasıyla 50.45 ± 0.75 MPa, $3.0 \pm 0.1\%$, ve 1.8×10^{-11} g m/m² s Pa olarak elde edilmiştir. Kütlece %5 'lik killer ile hazırlanan nanokompozit filmin TS ve E değerleri sırasıyla 10–20% ve 11–17% olarak azalmıştır. Bunun aksine nanokil birleşimiyle hazırlanan nanokompozit filmlerin WVP'si 6–33% oranında azalmıştır. Kullanılan kil türleri arasında, Cloisite 20A çekme özelliklerinden en az ödün verirken su buharı geçirgenliği özelliğini iyileştirmede en etkilisi olmuştur. Cloisite 20A kullanılarak kil konsantrasyonunun etkisi test edilmiş ve kil konsantrasyonunun artmasıyla TS ve WVP değerlerinde önemli bir düşüş olduğu görülmüştür. Test edilen PLA/kil kompozit filmleri arasında sadece PLA/Cloisite 30B kompozit filmi *Listeria monocytogenes*'a karşı antibakteriyel özellik göstermiştir [52].

2013 yılında Bonilla ve ark. tarafından yapılan çalışmada, PLA esaslı filmler farklı miktarlarda kitosan eklenmesiyle ekstrüzyon yoluyla hazırlanmıştır. PLA matrisine eklenen kitosan partiküllerinin boyutu (715 ve 180 µm) ve miktarının (5% veya 10%) etkisi fizikokimyasal özellikleri ve filmlerin antimikrobiyal aktiviteleri bakımından araştırılmıştır. Kitosan parçacıklarının ilave edilmesi, daha az sert ve daha az esnek filmlerin oluşumuna yol açmıştır. PLA'nın termal özellikleri kitosan ilavesinden etkilenmemiştir. Kompozit filmlerin su buharı geçirgenliği, saf PLA filmlerden daha yüksektir. PLA-kitosan kompoziti özellikle kitosanın partikül boyutu azaltıldığında bütün aerobik ve koliform mikroorganizmalara karşı önemli antimikrobiyal aktivite göstermiştir [53].

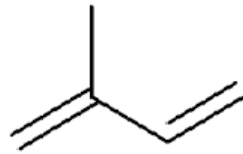
2011 yılında Kowalczyk ve ark. tarafından yapılan çalışmada, selüloz nanolifleri ile standart boyuttaki liflerin PLA ile oluşturdukları kompozitler incelenmiştir. Yeni kompozit malzeme her ikisi de biyobozunur olan PLA matris içerisinde iyice dağılmış kütlece %2 selüloz nanolifler içermektedir. Aynı zamanda standart çaplarda selüloz liflerinin ağırlıkça %2 ve %20 olduğu biyobozunur kompozitler elde edilmiş ve kompozitlerin karşılaştırılması incelenmiştir. Nanokompozit, PLA ve aynı içerikteki standart selüloz lifleri ile kıyaslandığında belirgin derecede yüksek depolama modülü göstermiştir. Standart ve nanoliflerin PLA matris üzerinde negatif etkisinin olmadığı

gözlemlenmiştir. Aynı zamanda nanokompozit olarak hazırlanan malzemeler 300°C'e kadar kütle kaybı göstermemiştir [54].

Bulota ve ark. tarafından 2015 yılında yapılan bir çalışmada, polilaktik asidin matris olarak ve kırmızı, mavi, yeşil alglerin dolgu olarak kullanıldığı biyokompozitler erime karıştırma yolu ile elde edilmiştir. Alglerin başlangıç boyutu ($\leq 50 \mu\text{m}$ ve 200-400 μm) ve konsantrasyonu (kütlece %2- %40) değiştirilmiştir. İlk olarak alglerin morfolojisi, kompozisyonu ve yüzey özellikleri her bir alg türü için analiz edilmiştir. Daha sonra verilen işlem sırasında alg parçacıklarının boyutu azaltılmıştır. Son olarak da kompozitlerin gerilme özellikleri analiz edilmiştir. Kütlece %40 olacak şekilde büyük yeşil alg eklendiğinde Young modülüsü saf PLA ile karşılaştırıldığında artmıştır fakat çekme dayanımı ve kopmada gerilme değerleri düşmüştür. Çoğu durumda yosun türünün etkisi küçük olmuştur. Büyük tanecikler küçük olanlarla karşılaştırıldığında daha iyi mekanik özellik sağlamışlardır. Alglerin hidrofilikliği ve yüzeyindeki inorganik maddeler matris ve dolgu arasında düşük adhezyon ile sonuçlanmıştır. Yapılan çalışmalara bağlı olarak elde edilen sonuçlar, alglerin termoplastik kompozitlerde kütlece en az %40'a kadar kullanılabileceğini göstermiştir [55].

2.10. Monoterpenik Fenoller

Terpenler uçucu yağların en önemli bileşenlerindedir. İzopren (2-metilbütadien) birimlerinin oluşturduğu madde olarak tanımlanırlar. İzopiren biriminin yapısı Şekil 2.6'da verilmiştir [56]. Monoterpenler 10 karbon atomu içeren doğal ürünlerin bir sınıfıdır ve çoğu uçucu yağ bitkisinin ana bileşenidir [57].



Şekil 2.6. İzopren birimi yapısı [56]

Karbonhidratlar, fenoller, alkoller, eterler, aldehitler ve ketonlar içeren monoterpenler uçucu yağların ana bileşenlerindedir ve aromatik, ilaç özelliği olan bitkilerin biyolojik etkinliklerinden sorumludurlar. Aynı zamanda aromatik yapıda olmalarından dolayı kokulu yapıları vardır. Bu özelliklerinden dolayı sadece lezzet verici değil aynı zamanda koruyucu madde özellikleriyle gıdalara baharat olarak eklenmişlerdir

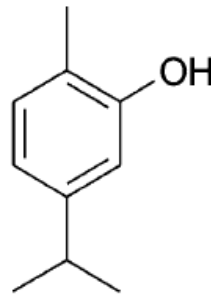
[58]. Monoterpenler büyük ölçüde böcek öldürücü, mantar önleyici, antibakteriyel aktiviteye sahiptirler [57].

Karvakrol ve timol iyi bilinen fenolik izomerik monoterpenlerdir. *Thymus vulgaris* L., *Origanum vulgare* L., *Satureja hortensis* L. ve *Thymus pectinatus* L. Fisch. Et Mey. Var. Pektinatus bitkilerinde diğer maddelerle karışım halinde bulunurlar. Bu bileşikler bakteri, maya ve mantarlara karşı geniş antimikrobiyal aktivite gösterirler [59].

2.11. Karvakrol

Karvakrol ağırlıklı olarak *Origanum vulgare*, *Thymus vulgaris*, *Lepidium flavum* ve yabani bergamotda bulunur, aynı zamanda bazı bitkilerden uçucu yağların izolasyonu ile doğal yoldan elde edilen monoterpenik fenoldür [60-65]. Birçok *in vitro* ve *in vivo* çalışmalar karvakrolün antibakteriyel, antioksidan, antiseptik, mantar önleyici, antivirütik, balgam söktürücü, öksürük kesici gibi farklı biyoaktivitesini açıklar [66, 67].

Karvakrol hayvan fizyolojisi ve metabolizması üzerinde önemli biyoaktiviteye sahip moleküldür [68]. Karvakrol hücresel zarların oksidatif olarak yok edilmesine yol açan lipid peroksidasyonunun azalmasında doğal antioksidan olarak kritik bir rol oynar [69, 70]. Ayrıca bu bileşiklerin zararlı etkisi toksik metabolitlerin üretiminde artışa yol açabilir. Karvakrol fenolün bir türevidir ve kimyasal formülü $C_6H_3CH_3(OH)(C_3H_7)$ olan monoterpenoid fenoldür [71, 72]. Karvakrol aynı zamanda 5-izopropil-2-metilfenol veya 2-metil-5-(1metiletil)-fenol olarak da adlandırılır. Karvakrolün yapısı Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Karvakrolün kimyasal yapısı [73]

Karvakrolün antimikrobiyal özellikleri ve mikroorganizmalara karşı geniş spektrumlu etkileri incelenmektedir [74-78]. Bakterilerin Gram-pozitif bakteri, Gram-negatif bakteri, gıda bozundurucular ve patojenik mantar gibi farklı türlerin üyesidirler

[79-84]. Antimikrobiyal aktivitelerin bu geniş spektrumu karvakrolü, antimikrobiyal aktif ambalaj sistemleri uygulamaları için uygun bir aday yapar.

Çok çeşitli polimerler karvakrol ile bir araya getirilerek kullanılmış ve termal, mekanik, optik gibi farklı özellikleri değerlendirilmiştir. Karvakrolün polimer matristen salınımının yanı sıra polimer yapısı ve mikroorganizma çoğalmalarından gıda korunumu incelenmiştir [85].

Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), farklı organomodifiye montmorillonitler (MMT) ve karvakrol bileşimi antimikrobiyal aktif ambalaj kompozitlerini geliştirmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu üçlü sistemler LDPE ve karvakrol birleşimden oluşan ikili sistemlere göre *E.coli*'ye karşı daha fazla etkinlik göstermişlerdir [86]. Aynı zamanda yüksek frekanslı ses dalgaları ve bentonit kullanılarak hazırlanan bu nanokompozitlerin meyve ve sebzelerde biriken en yaygın küflerden biri olan *Alternaria alternata*'ya karşı antifungal aktivitesi değerlendirilmiştir. Bu mikroorganizma düşük sıcaklıklarda bile gelişir ve depolama esnasında negatif etkilere sebep olur. 10 gün karanlık boyunca laboratuvar ortamında 28°C'de yapılan çalışmalar bu nanokompozitlerin antifungal aktivitesini sürdürdüğünü ve fungal büyümesini tamamen ortadan kaldırdığını göstermiştir [86].

Bir diğer çalışmada, LDPE esaslı maleik anhidrit, karvakrol ve organik MMT'nin kullanıldığı nanokompozitler elde edilmiştir [87]. Nanokompozitlerin *E.coli* ve *S.aureus*'a karşı etkisi gösterilmiştir. Antimikrobiyal testler 24 saat üzerinde mikroorganizmaların üremesini engellemek için malzemelerin yeterliklerinin kantitatif değerlendirilebilmesi amacıyla ISO-22196 standardındaki gösterilen prosedürlere dayanmaktadır. Sonuçlar nanokompozitin mikrobiyal gelişmeyi 100% engellediğini göstermiştir.

2.12. Karvakrol ile Yapılan Çalışmalar

2009 yılında yapılan çalışmada Persico tarafından LDPE matrisli, karvakrol ve organomodifiye montmorillonitlerden oluşan nanokompozit filmler karakterize edilmiştir. Aynı zamanda güçlü etkileşimler ve karvakrol ile organosilikat arasındaki iyi dağılım gözlemlenmiştir. Karvakrolün antimikrobiyal katkı maddesi olarak etkili olmasının yanında aynı zamanda malzemeyi, termal oksidatif stabilitesini ve oksijen geçirgenliği özelliklerini geliştirerek termal bozunmaya karşı koruduğu görülmüştür. [88].

Ramos tarafından 2012 yılında yapılan çalışmada polipropilen (PP) matris malzemesi olarak kullanılmış timol ve karvakrolün de dolgu malzemesi olarak kullanıldığı filmlerin gram-pozitif olarak seçilen *S.aureus* ve gram-negatif olarak seçilen *E.coli* mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal aktivitesi değerlendirilmiştir. Gram-pozitif bakterisinde her iki katkı sayesinde inhibisyon bölgesi gözlemlenmiştir. Bu malzemeler *E.coli* ile kullanıldığında düşük inhibisyon gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar gram-negatif mikroorganizmalarının karvakrol ve timole karşı daha yüksek direnci olması ile ilişkilendirilebilir. Bu durum filmlerde ya daha yüksek konsantrasyonları ya da bu aktif maddelerin buhar fazında kullanılmasını gerekli kılar [89].

2013 yılında Rubilar ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada karvakrol, üzüm çekirdeği ekstresi (GSE) ve kitosanın farklı oranlardaki bileşiminden oluşan 3 filmin fiziko-mekanik özellikleri çalışılmıştır. Filmler çözelti dökme yöntemiyle hazırlanmıştır. Filmlerin mekanik, yapısal, geçirgenlik ve renk özellikleri değerlendirilmiştir. Filmler karvakrol konsantrasyonunun artmasıyla düşük su buharı ve karbon dioksit geçirgenliğini, çekme dayanımı değerlerini ve en yüksek oksijen geçirgenliğini sunmuştur. Bu çalışma karvakrol ve GSE'nin film yapısına etkisini ve hidrofilik (GSE) ve hidrofobik (karvakrol) bileşimlerden dolayı filmlerin mekanik özelliklerini ortaya koymaktadır. Özetle; GSE ve karvakrol karışımlarının kitosan polimer matrisine eklenebileceğini göstermiştir. Aynı zamanda şeffaf biyobozunabilir filmler başarıyla hazırlanmıştır ve bu doğal maddelerin katılması kitosan filminin mekanik, geçirgenlik ve renk özelliklerini etkilemiştir. GSE, karvakrol gibi bileşenlerin katılması aynı zamanda gıdaları UV kaynaklı bozulmalara karşı koruduğu görülmüştür [90].

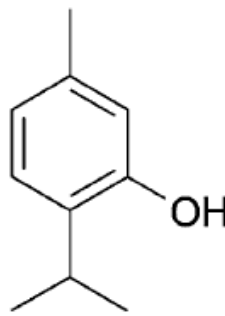
2.13. Timol

Timol (2-izopropil-5-metilfenol) kekik yağı içinde bulunan ve *Thymus vulgaris*'den ekstre edilen bir monoterpenoittir [91]. Timol antiseptik özelliklere ve aromatik kokuya sahip bir maddedir [74]. Timol tek başına veya karvakrol gibi diğer bileşiklerle kombinasyon halinde kullanıldığında antimikrobiyal özellikleriyle güçlü bir biyosit olarak bilinmektedir. Bakteri azaltıcı etki yapar [92]. Ayrıca, timolün antifungal, akarisidal, antidiyabetik, antiinflamatuvar, antioksidan, antiliskimyasal, antialerjik ve antitümöral olduğu bilinmektedir [93].

Yaygın bir antimikrobiyal etken olarak bilinen timol ağız içerisindeki bakterilere karşı bakterisit etkisi ile bilinir ve çoğunlukla ağız gargaralarına dahil edilir. Timolün

hareket mekanizması başlıca hücrel sitoplazmik membran (perforasyon) üzerindeki zararlı etkisiyle ilgili olarak görülmektedir [94, 95]. Ayrıca bu terpenin membran üzerinde etkisi gerekli olabilecek önemli bir fungusit özelliği görülmüştür [96].

Timolün kimyasal yapısının (Şekil 2.8) analizinden bu bileşiğin amfipatik ve / veya hidrofobik davranışa sahip olduğu çıkarılabilir. Bu durum da timolün membran içerisinde bölünebilme yeteneğine, membran organizasyonunu ve yüzey elektrostatik yapısını etkileme kapasitesine işaret edebilir. Bu varsayım membranların geçirgenliği ve membran intrinsik proteinleri aktivitesi üzerinde timolün etkilerini açıklayabilir [97].



Şekil 2.8.Timolün kimyasal yapısı [73]

2.14. Timol ile Yapılan Çalışmalar

2011 yılında Ramos ve ark. tarafından yapılan çalışmada katkı maddesi olarak timol ve karvakrolün ayrı ayrı ve birarada kullanıldığı polipropilen (PP) bazlı antimikrobiyal aktif filmler hazırlanmış ve etkileri incelenmiştir. Termal, yapısal, mekanik ve fonksiyonel özellikleri incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri yüksek konsantrasyondaki katkı maddeleri ile hazırlanan filmlerde gözenekli bir yapının olduğunu göstermiştir. Saf PP ile karşılaştırıldığında katkı maddeleri ile hazırlanan numunelerde elastik modülünün düştüğü görülmüştür. Katkı maddelerinin varlığı numunelerdeki termal stabiliteyi etkilememiştir fakat PP kristalinitesini ve oksijen geçirgenliği özelliklerini düşürmüştür. Timol ve karvakrolün olması termooksidatif bozunmaya karşı stabilizasyonu artırmıştır. Son olarak timol karvakrol ile karşılaştırıldığında daha yüksek antimikrobiyal aktivite sebebiyle gıda içindeki bakterilere karşı daha yüksek inhibisyon göstermiştir [98].

Peltzer ve ark. tarafından 2012 yılında yapılan bir çalışmada PLA bazlı, aktif katkı maddesi olarak timolün kullanıldığı, farklı iki kompozisyondaki montmorillonit (D43B) ile modifiye edilen nano-biyokompozit filmler hazırlanmıştır. Numunelerin termal,

mekanik, yapısal ve fonksiyonel karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Timolün eklenmesi termal stabilite üzerinde büyük bir değişiklik oluşturmamıştır. D43B ilavesi mekanik özellikleri geliştirmiş, oksijen geçirgenliği hızını azaltmıştır. Timol ilavesi polimerin plastikleşmesinin sonucu olarak camsı geçiş sıcaklığını düşürmüştür, elastik modülüs ve kopmadaki uzamanın değişmesine neden olmuştur [99].

2015 yılında Ramos ve ark. tarafından yapılan çalışmada timol ve gümüş nanopartikülleriyle (Ag-NPs) PLA esaslı nanokompozit filmler hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Kütlece %6-8 timol, %1 Ag-NPs içeren PLA filmler ekstrüzyon metodu ile hazırlanmıştır. PLA'ya timol ve Ag-NPs eklenmesi termal, optik ve geçirgenlik özelliklerini değiştirmiştir. Su buharı geçirgenliği, oksijen geçirgenliği değerleri değişmemiştir. Aktif katkı maddelerinin varlığı PLA'nın bozunma şartları altında parçalanma hızını geliştirmiştir. Sonuçlar nanokompozit filmlerin düşük çevresel etkiyle beraber bozunabilir aktif ambalaj malzemeleri olarak kullanılabilmesini ortaya koymuştur [100].

2.15. Karvakrol ve Timol polimerizasyonu

Timol ve karvakrol ayrı ayrı etil alkol ile çözülür. Lakkaz enzimi, karvakrol ya da timol çözeltisine eklenir ve üstüne sodyum asetat tamponu eklenerek, reaksiyon ortamı hazırlanır ve sonrasında inkübe edilir. İnkübasyon sonunda santrifüj yapılır polimerler toplanır, bol ılık su ile yıkama işlemi gerçekleştirilir [101].

2.16. Plastikleştiriciler

Plastikleştiriciler, yaygın bir şekilde polimer sektöründe katkı maddesi olarak kullanılan düşük moleküler ağırlığa sahip uçucu olmayan bileşiklerin önemli bir sınıfıdır [102]. Bu tür maddelerin birincil rolü ikinci derece geçiş sıcaklığını, camsı geçiş sıcaklığı (T_g), düşürerek polimerin esnekliği ve işlenebilirliğini geliştirmektir. IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) bir plastikleştiriciyi “esnekliği, işlenebilirliği veya uzayabilirliğini artırmak için bir malzemeye katılan (genellikle plastik veya elastomer) madde veya malzeme” olarak tanımlar. Bu maddeler bir polimerin deformasyon gerilimini, sertliğini, yoğunluğunu, viskozitesini ve elektrostatik yükünü azaltır [103]. Kristalinite derecesi, optik berraklık, elektrik iletkenliği, yanma davranışı ve biyolojik bozunmaya olan direnci etkilenen diğer özellikleri arasındadır [104].

Genel olarak plastikleştiriciler doğrusal veya halkalı karbon zincirleri olan (14-40 karbonlu), yüksek kaynama noktalı sıvılardır [105, 106]. Plastikleştiricilerin düşük molekül boyutları onlara polimer zincirleri arasında moleküller arası boşluklarda aralarındaki ikincil kuvvetleri azaltarak yer tutmaları için olanak sağlar. Aynı zamanda bu moleküller, moleküler hareket ve zincirler arasındaki hidrojen bağı formasyonunu için gerekli olan enerjiyi düşürerek polimerlerin üç boyutlu moleküler organizasyonunu değiştirir. Sonuç olarak serbest hacim artışı ile moleküler hareketlilik gözlenmiştir [107]. Bu yüzden polimerin plastisite derecesi büyük ölçüde plastikleştiricinin kimyasal yapısına, kimyasal bileşimine, moleküler ağırlığı ve fonksiyonel gruplarına bağlıdır [108]. Plastikleştiricinin türü ve seviyesindeki bir değişiklik en sondaki esnek ürün özelliklerini etkileyecektir [109, 110]. Belirlenmiş bir sistem yapılacak seçim bileşenler arasındaki uyuma; plastikleştirme için gerekli olan miktara; proses özelliklerine; son ürün için istenen termal, elektrik ve mekanik özelliklere; su, kimyasal ve güneş ışınlarına karşı direncine; toksisite ve maliyetine dayanır [110, 111].

Plastikleştirici ve polimer arasındaki uyumluluk etkili plastikleştirme için başlıca etkidir ve polarite hidrojen bağı, dielektrik sabiti ve çözünürlük parametreleri dahil çeşitli parametreler bu özelliği işaret edebilir [112, 113].

Plastik ürünlerin çoğu “sıcak birleştirme” olarak adlandırılan teknikler ile hazırlanır. Sıcak birleştirme ekstrüzyon, enjeksiyon ve sıkıştırarak kalıplama içerir. Plastik prosesin kolaylığı veya zorluğu diğer katkı maddelerinin yanı sıra plastikleştiricinin türü veya konsantrasyonundan da önemli ölçüde etkilenebilir. Bu yüzden sadece polimerin fiziksel özellikleri modifiye edilmez aynı zamanda proses özellikleri geliştirilebilir. Plastikleştiriciler aynı zamanda prosese katkı maddesi olarak düşünülebilirler. Plastikleştiriciler; viskoziteyi düşürerek, dolgu malzemelerinin birleşimini hızlandırarak, daha kolay dağılım, daha az güç kullanımı ve proses sırasında daha az ısı üretimiyle, daha iyi akışla ve geliştirilmiş salınım ile prosesi etkileyebilirler. Örneğin plastikleştiriciler camsı geçiş sıcaklığını ve elastisite modülünü düşürebilirler bunun sonucu olarak soğuk esneklik geliştirilir. Plastikleştiricilerin yumuşatma etkisi dolgu maddesinin daha kolay birleşimi ve dağılımıyla, daha düşük proses sıcaklıkları ve daha iyi akış özellikleri ile çoğunlukla prosesi geliştirmeyi sağlar [114].

2.17. Plastikleştirici sınıflandırması

Polimer biliminde plastikleştiriciler iç veya dış olarak sınıflandırılabilir. Dış plastikleştiriciler polimerlere eklenen düşük uçuculuğu olan maddelerdir. Bu durumda, plastikleştirici molekülleri polimer zincirleri ile etkileşir fakat kimyasal olarak birincil bağlarla bunlara bağlanmaz bu yüzden buharlaşma veya ekstraksiyon ile kaybolabilir. Diğer bir yandan iç plastikleştiriciler, polimer moleküllerinin doğal parçalarıdır ve ürünün bir kısmı haline gelirler. İç plastikleştiriciler polimer yapısına kopolimerize edilebilir veya orjinal polimer ile tepkimeye girebilirler [115]. İç plastikleştiriciler genellikle hareket için daha fazla boş alan sağlayan ve polimerlerin birbirine yaklaşmasını önleyen büyük yapılardır. İç plastikleştiriciler T_g 'yi düşürerek polimeri yumuşatır ve bu yüzden elastik modülü azaltır. İç plastikleştiriciler için daha belirgin olsa da her iki tür için de malzeme özelliklerinin güçlü bir sıcaklığa bağlılığı gözlemlenmiştir. İç plastikleştiriciler ile karşılaştırıldığında dış plastikleştiricileri kullanmanın faydaları doğru madde seçiminin istenilen ürün özelliklerine bağlı olmasıdır [116].

Plastikleştiriciler aynı zamanda birincil ve ikincil olarak da sınıflandırılabilir [117]. Eğer bir polimer polimerin yüksek konsantrasyonları için plastikleştirici içinde çözünüyorsa, birincil plastikleştirici olduğu söylenebilir. Bu tür plastikleştiriciler sadece plastikleştirici veya plastikleştiricinin ana unsuru olarak kullanılır. Normal proses sıcaklığı aralığında polimeri jel haline getirmeli ve plastikleştirilmiş malzemeden sızdırmamalıdır. İkincil plastikleştiriciler daha düşük jel yapma kapasitesine ve polimer ile sınırlı uyumluluğa sahiptir. İkincil plastikleştiriciler tipik olarak ürün özelliklerini iyileştirmek veya maliyeti düşürmek amacıyla birincil plastikleştiriciler ile karıştırılır [118].

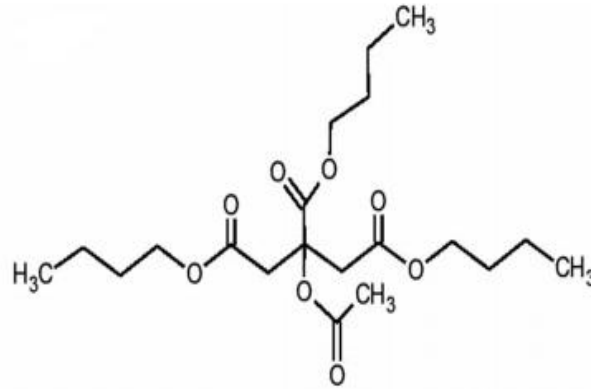
2.18. PLA'nın Plastikleştirilmesi

PLA; proses kolaylığı, camsı geçiş sıcaklığının oda sıcaklığının üzerinde olması, oldukça iyi optik, fiziksel, mekanik ve bariyer özelliklerinin olması, ısı yalıtımı için yeterliğinin olması, yüksek şeffaflık, iyi basılabilirlik özellikleri gibi birçok avantaja sahiptir [20, 119, 120].

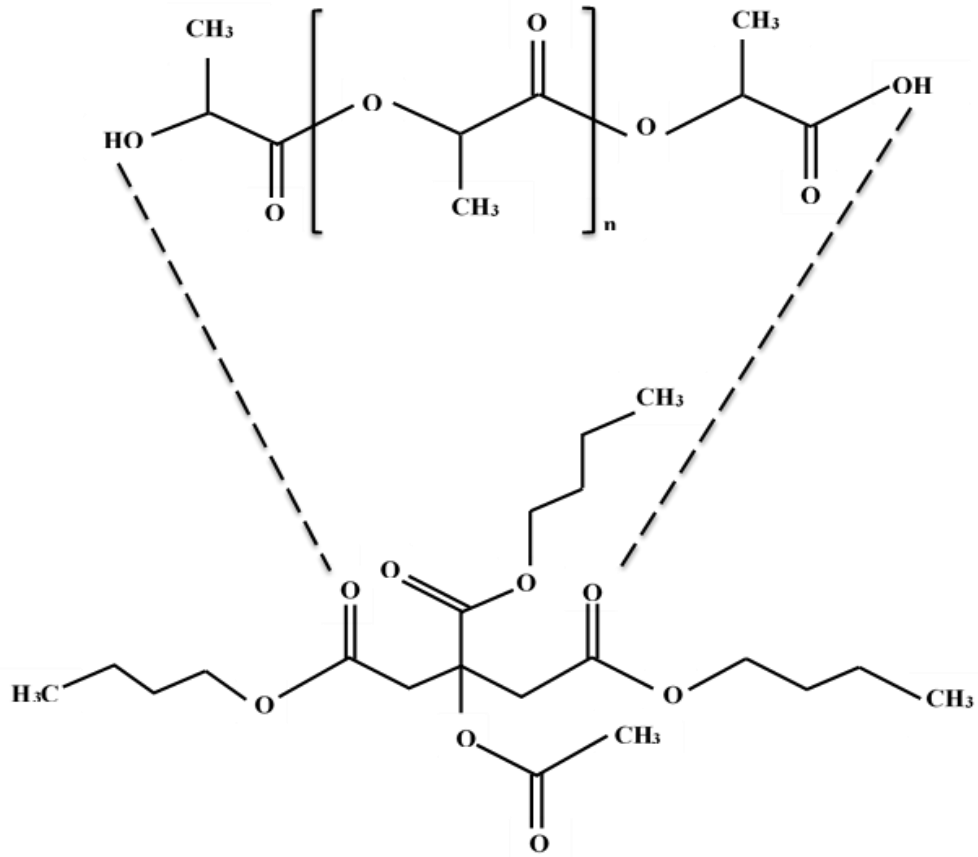
Birçok avantajına rağmen PLA'nın kırılma doğası özellikle ambalaj sektöründe geniş ölçüde ticaretleştirilmesini önleyen en büyük unsurdur [119, 121, 122]. Bu problemin üstesinden gelebilmek ve PLA'nın işlenebilirliği, esneklik ve sünekliğini

geliştirmek için plastikleştirme kullanımı başlıca yaklaşımlardan biridir [123, 124]. Bu yüzden plastikleştiriciler geniş bir yelpazede araştırılmış ve sitrat esterlerin PLA ile birlikte kullanımının etkili olduğu bulunmuştur. Sitrat esterler arasında asetil tribütil sitrat (ATBC) [122, 123, 125] ve tribütil sitrat (TBC) [126, 127] kullanımının en iyi sonuçları verdiği görülmüştür.

PLA gibi yarı kristalin polimerler durumunda, plastikleştiriciden beklenen sadece amorf alandaki camsı geçişi azaltmak değil aynı zamanda kristalin fazın erime noktasını düşürmektir [128, 129]. PLA için modifiye amaçlı polimer veya plastikleştiricilerin kullanımının seçimi uygulamanın gereksinimlerine göre sınırlıdır. Gıda ambalaj malzemelerinde sadece plastikleştirici maddeler olarak gıda ile teması kabul edilebilir toksik olmayan maddeler uygun bulunur. Düşük moleküler kütleli plastikleştirici için önemli bir ihtiyaç PLA ile karışabilir olması ve böylece homojen bir karışım oluşturmasıdır. Plastikleştirici proses sırasında kullanılan belirlenmiş sıcaklıklarda buharlaşacak kadar uçucu olmamalıdır. PLA için plastikleştirici olarak sitrat esterler araştırılmıştır [125]. Trietil sitrat (TEC), gliseril triasetat, tribütil sitrat (TBC), asetil tribütil sitrat gibi düşük moleküler ağırlıklı plastikleştiriciler PLA ile etkileşir ve kristallenme hızı ve mekanik özelliklerini geliştirir. TEC, TBC, asetil TEC ve ATBC gibi farklı sitrat esterlerin plastikleşme etkisi araştırılmış ve bu maddelerin camsı geçiş sıcaklığını (T_g) yeterli miktarda düşürdüğü ve PLA esnekliğini arttırdığı görülmüştür [130]. ATBC kimyasal yapısı Şekil 2.9'da ATBC ile PLA arasındaki olası moleküler etkileşim Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.9. ATBC kimyasal yapısı [131]



Şekil 2.10. PLA ve ATBC arasında olası moleküler etkileşim [132]

2.19. ATBC ile yapılmış çalışmalar

2011 yılında Courgneau ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, PLA için büyük ölçüde tavsiye edilen plastikleştiriciler olan asetil tribütül sitrat (ATBC) ve poli(etilen glikol)-300 (PEG) PLA'ya eklenmiştir. PEG eklendiğinde plastikleştirici içeriği kütlece %5'ten fazla olduğu durumlarda faz ayrımı gözlenmiştir. Kütlece %17'ye kadar ATBC eklendiğinde T_g 'de azalma olmuş ve faz ayrılması olmadığı görülmüştür. Bu durum PLA ile ATBC'nin karıştırılabilirliğini doğrular. Kütlece %13 ATBC eklenmesiyle birlikte kopmada uzama değerinde oldukça büyük (%300'den daha fazla) gelişme görülmüştür. Bu durum Young modülünün düşüşü ile ilişkilidir. ATBC'nin kütlece %13 ilavesine kadar PLA gaz geçirgenliği özelliklerini korumuştur fakat kütlece miktarın artması ile beraber oksijen geçirgenliği katsayısı ve su buharı geçirgenliği artmıştır. Yine de bu artışın PEG ile karşılaştırıldığında daha önemsiz olduğu görülmektedir çünkü PEG içeriği ağırlık itibariyle %9'da bile bariyer özelliklerinde bir azalma göstermiştir. Bu farklı sonuçlar göz önüne alındığında ATBC'nin PEG'den daha uyumlu bir plastikleştirici olduğu görülmüştür [123].

2007 yılında Coltelli ve ark. tarafından yapılan çalışmada, düşük moleküler ağırlıklı plastikleştirici olan ATBC ve biyobozunur alifatik-aromatik kopolyester, poli(bütillen adipat-ko-tereftalat) (PBAT)'ın PLA üzerine etkileri incelenmiştir. PLA/PBAT, PLA/ATBC ve PLA/PBAT/ATBC karışımları farklı yüzdeler için kalıp sıkıştırma yöntemi ile hazırlanmış ve termal, morfolojik ve mekanik testler ile karakterizasyonu yapılmıştır. Gıda ambalaj uygulamalarında olası kullanımını belirlemek amacıyla gaz geçirgenliği testleri gerçekleştirilmiştir. Her iki katkı maddesi de saf PLA'ya eklendiğinde plastikleştirici özelliklerini numunelere yansıttığı ve camsı geçiş sıcaklığını 27°C 'ye kadar düşürerek esnekliği geliştirdiği görülmüştür. PLA'nın ATBC ile plastikleştirilmesi ile hızlı soğutma sırasında kristalinite artış gözlenmiştir. PLA üzerine PBAT eklenmesi küçük bir ikincil faz etkisi yaratmıştır. ATBC'nin PLA/PBAT üzerine eklenmesi malzemenin plastikleşmesini sağlamıştır. ATBC'nin PBAT fazı içerisindeki tercih edilebilir çözündürülmesi blendin termal özelliklerinin analizi ile ortaya çıkmıştır ve bu durum ATBC ve PBAT'ın benzer lokal dipol değerlerine dayandırılmıştır. PLA matris üzerine kütlece en az %20 'ye kadar PBAT ilavesi kırılğan PLA matrisinin sertleşmesiyle sonuçlanmıştır ancak düşük bir miktar ATBC ile plastikleştirilmesi uygun koşullarda kopmada uzamanın iyileştirilmesi ile sonuçlanmıştır [133].

Maiza ve ark. tarafından 2015 yılında yapılan bir çalışmada, PLA trietil sitrat (TEC) ve asetil tribütül sitrat (ATBC) olmak üzere iki farklı plastikleştiriciyle eritilip plastikleştirilmiştir. Daha sonra karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), TEC ve ATBC eklenmesinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g)'yi, erime sıcaklığı (T_e)'yi ve soğuk kristalizasyon sıcaklığı (T_{cc})'yi düşürdüğünü göstermiştir. Ayrıca artan plastikleştirici miktarı ile birlikte kristalinite artmıştır. Aynı zamanda plastikleştirilmiş numunelerin saf PLA ile karşılaştırıldığında plastikleştirici etkisi olarak viskozite ve depolama modülünü düşürdüğü görülmüştür, bu TEC ve ATBC etkisiyle PLA'nın amorf fazının esneklik ve hareketlilik kazandığını göstermektedir. TGA sonuçları ATBC ve TEC'in PLA'nın termal stabilitesinde azalmaya neden olduğunu bildirmiştir. ATBC ve TEC'in numunelerin renk değişimi konusunda etkisi olmamıştır. Yapılan karşılaştırmalar sonucu ATBC'nin PLA üzerinde daha büyük bir plastikleştirme etkisi sergilediği anlaşılmıştır [131].

2.20. Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

2.20.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FTIR) spektroskopisi

FTIR ışığın infrared yoğunluğuna karşılık dalga sayısını matematiksel Fourier dönüşümü yöntemiyle ölçen kimyasal analitik yöntemdir. Elektromanyetik ışık dizisinde 14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasında kızıl ötesi bölge bulunur. Üç ana bölgeden oluşur; ve yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR; $4000\sim 14000\text{ cm}^{-1}$), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR; $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR; $4\sim 400\text{ cm}^{-1}$) [134]. Hücre duvarı bileşenleri, proteinler ve nükleik asitler gibi bakteri hücrelerinin toplam bileşenleri MIR bölgesindeki bantlarla belirlenebilir [135].

Kimyasal açıdan belirgin, tekrar edilebilir biyokimyasal parmak izlerini oluşturan organik bileşenlerin tanınmasını sağlayan MIR spektroskopisidir [136]. Fonksiyonel gruplar bölgesi, bir organik madde için ışık dizisinde $3600\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Parmak izi bölgesi olarak adlandırılan ikinci bölge $1200\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ arasındadır. Molekül içerisindeki bileşim ve küçük yapısal değişiklikleri incelemek amacıyla bu bölge kullanılır [134, 135, 137]. Molekül yapısı, bileşiminde oluşan küçük değişiklikler, bu bölgede yer alan absorpsiyon piklerinin büyük miktarda yer değiştirmesine sebep olur. Bu sebeple, bu bölge içinde çakışan iki ışık dizisi, bu iki ışık dizisinin aynı maddeye ait olduğunun bir göstergesidir. Bu aralık veya bölge içerisinde tek bağların büyük bir çoğunluğu absorpsiyon bandı verir. Bölgedeki titreşim frekansları bu bölgenin fazlaca dar olması sebebiyle enerjileri birbirine çok yakın olduğundan birbirlerini fazlaca etkilerler. Bu sebeple, maddeler için ışık dizilerindeki absorpsiyon bantları kompozit bantlardır sonuç olarak bir bağ frekansı sonucu oluşmuş saf bir bant değildir. Işık dizisinin en karmaşık kısmı olsa da bölge için diğer bölgelerden elde edilen bilgiler de göz önüne alınarak bir sonuç çıkarılabilir [134, 138]. Kızıl ötesi ışık dizisindeki bantların yoğunluğu madde miktarlarına bağlı olarak orantılı olarak değişir ve kantitatif analizde bu özellikten yararlanır [135].

2.20.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı mikroskop yüksek çözünürlükte ve iki boyutlu taranmış görüntü elde etmeyi sağlar. Numune yüzeyi taranarak bu yüzey elektron ışını ile kontrol edilir ve daha özel olarak taramalı elektron mikroskobu düşük ivmeli gerilim bölgesinde tarama yapmak için uygundur.

Taramalı elektron mikroskopunda bir ısıtma veya alan emisyon tipinin elektron kaynağından yayılan elektronlar vasıtasıyla iki boyutlu taranan resim elde edilir. Genel olarak taramalı elektron mikroskopunda, elektron kaynağından yayılan elektronlar negatif elektrik potansiyeli uygulandığında elektron kaynağı arasındaki bir boşlukta hızlandırılır [139].

2.20.3. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA) veya termogravimetri (TG) bir polimerin kütlesinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniktir [140]. Ticari TGA için sıcaklık aralığı tipik olarak ortam sıcaklığından 1000°C veya daha yüksek sıcaklıklara kadardır ve bu sıcaklık polimer uygulamalarında üst limit için yeterlidir. Denge halinde bir uçtan bir uca akan süpürücü gaz (nitrojen, argon, helyum gibi) inert bir atmosfer oluşturabilir. Polimerlerle birlikte bir indirgeme atmosferi nadiren gereklidir. Süpürücü gaz için nem içeriği değişebilir.

Bozunma öncesi düşük ısıtma hızlarında oksidasyon atmosferinde kütle artışı gözlemlenebilmesine rağmen, polimerler genellikle kütle kaybı gösterir. Kütle kaybı, genellikle ortam sıcaklığı ile 300°C arasında buharlaşan artık solventler, düşük moleküler kütleli katkı maddeleri, oligomerler veya absorblanan nem gibi uçucu bileşenler olarak kategorize edilebilir. Su ve formaldehit gibi reaksiyon ürünleri genellikle 100°C ve 250°C arasında belirlenir. Uçucu bozunma ürünlerinin oluşumu genellikle 200°C üzerinde ve 800°C' den az sıcaklık gerektiren zincir ayrılmasından kaynaklanır. Kütle kaybı prosesleri bileşim, termal stabilite gibi bilgileri elde etmek için TGA ile karakterize edilebilir [141].

2.20.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) en popüler termal analiz tekniğidir. DSC terimi lineer sıcaklık artışının, numune üzerinden kantitatif kalorimetrik bilgilerinin elde edilebilirliğini gösterir. ASTM E473 standardına göre DSC örnek madde ve referanstaki ısı akış hızının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniktir. Bu süreçte örnek numune de kontrollü bir sıcaklık programına tabidir.

DSC tekniğinin başlıca uygulama alanları polimer ve eczacılığa ait alanlardır, fakat aynı zamanda organik ve inorganik kimya da DSC'den faydalanabilir. DSC uygulamaları arasında camsı geçiş sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığındaki ısı kapasitesi değişimi, erime ve kristallenme sıcaklıkları, reaksiyon ısıları gibi değerlerinin belirlenmesi bulunur. Bazen

kürlenme, termal ve termooksidatif bozunma gibi kimyasal reaksiyonların kinetik değerlendirmesi de mümkündür. Aynı zamanda polimer kristalizasyon kinetiği de değerlendirilebilir [141].

DSC tekniği ile polimer numunelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristallenme sıcaklığı (T_c), erime sıcaklığı (T_m) ölçülebilmektedir. Ayrıca polimer malzemelerdeki kristalinite hesaplanabilmektedir.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_f} * \frac{1}{W} * 100\% \quad (2.1)$$

Burada X_c kristalinite derecesi, ΔH_m değeri numunenin erime entalpisi, ΔH_f 100% kristalin PLA'nın entalpisi olup 93 J/g kabul edilmektedir [142]. W ise PLA'nın kütle fraksiyonudur [143].

2.20.5. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Polimerler, mekanik davranışları ile hem sıvı hem katuların karakteristik özelliklerini sergileyen viskoelastik malzemelerdir [141].

Dinamik mekanik analiz örnek üzerinde küçük döngüsel bir gerinme uygulamayı ve numunenin verdiği gerilme yanıtını ölçmeyi gerektirir. Ticari olarak kullanılan birçok DMA cihazında gerinme giriş kısmından kontrol edilirken, gerilme sonucu ölçülür [141].

DMA moleküler hareket veya gevşemeden kaynaklanan geçişleri, mekanik özellikleri belirlemekle beraber yapısal özellik veya morfoloji ilişkilerini de geliştirir. DMA'nın polimer yapı-özellik karakterizasyonu ise camsı geçiş, moleküler kütle/çapraz bağlanma, faz ayrılması (polimer blendler, kopolimerler, polimer alaşımları), kompozitler, kimyasal ve fiziksel aging, ağların kürlenmesi, uyum sağlama, katkı etkisine (plastikleştirici, nem) yönelik olabilir [141].

E' , depolama modülü olarak bilinir ve malzemenin elastik karakterinin ölçümüdür. E'' , yitirilme modülü olarak bilinir ve malzemenin sıvı benzeri doğasının viskoz karakterinin ölçümüdür. İdeal elastik bir katı için faz gecikmesi sıfırdır bu yüzden E' malzemenin basitçe Young modülüdür ve E'' sıfırdır [141].

Bunlara ek olarak yitirilme modülünün depolama modülüne oranı alınarak üçüncü bir nicelik tanımlanabilir:

$$\frac{E''}{E'} = \frac{\sin(\delta)}{\cos(\delta)} = \tan \delta \quad (2.2)$$

Bu nicelik *malzeme yitirilme faktörü* veya *yitirilme tanjantı* olarak veya daha genel olarak “tan δ ” olarak bilinir [137].

2.20.6. Çekme testi

Çekme özellikleri malzemenin yük altındaki davranışını belirlemek amacıyla kullanılır. Çekme testi sonuçları mühendislik uygulamalarında malzeme seçiminde kullanılır. Çekme özellikleri genellikle kaliteyi sağlamak için malzemenin özelliklerini içerir. Çoğu zaman farklı malzeme ve prosesleri karşılaştırabilmek amacıyla yeni malzeme veya proses geliştirildiğinde ölçülür.

Bir malzemenin dayanıklılığı genellikle birincil konudur. İlgili gerilme, farkedilebilir plastik deformasyona sebep olan gerekli gerilme olarak veya malzemenin dayanabileceği maksimum gerilme olarak ölçülebilir. Aynı zamanda malzemenin sünekliği, kırılmadan önce ne kadar deforme edilebileceğinin bir ölçüsüdür.

Mühendislik gerilmesi veya nominal gerilme, s , F çekme kuvveti ve A_0 numunenin başlangıçtaki enine kesit alanıyken şu şekilde tanımlanır;

$$s = F/A_0 \quad (2.3)$$

Mühendislik gerinmesi veya nominal gerinme, e , L_0 başlangıç ölçü uzunluğu ve ΔL ölçü boyutundaki değişimken ($L - L_0$);

$$e = \Delta L / L_0 \quad (2.4)$$

Birçok malzeme için gerilme-gerinme eğrisinin ilk kısmı doğrusaldır. Bu doğrusal kısmın eğimi *elastik modülü* veya *Young modülü*, E , olarak adlandırılır ve gerilmenin gerinmeye oranı olarak hesaplanır [144].

$$E = s/e \quad (2.5)$$

2.20.7. Antibakteriyel test

Mikroorganizmaların yaşamını olumsuz olarak etkileyen, faaliyetlerini etkileyen moleküllere antimikrobiyel madde denir. Bu etki bakterilerle ilgiliyse antibakteriyel etki denir [145].

Antibakteriyel aktivite testinde bakteriler test edilmek istenen maddenin çözeltisine inoküle edilir ve belirli şartlarda belirli süre beklenildikten sonra bakteri üremeyen zonlar bulunup çapları ölçülerek değerlendirilir.

Mikroorganizmaların antibakteriyellere karşı duyarlılık testlerinde difüzyon ve dilüsyon olmak üzere iki temel yöntem vardır.

1. Difüzyon yöntemi: Test için seçilen mikroorganizma aşılansmış petride uygun agarlı besiyere eklenen antimikrobiyal maddenin, besiyere difüze olup, difüze olduğu bölgede seçilen mikroorganizmanın gelişimini engelleyip engellememesi prensibine dayanır.

Antimikrobiyal madde seçilen mikroorganizmaya karşı etkiliyse antibakteriyel madde etrafında mikroorganizma gelişiminin olmadığı inhibisyon zonu oluşur. Farklı şekillerde uygulanabilen bu yöntemin en yaygını disk agar difüzyon ve delik agar difüzyon yöntemleridir.

Kirby-Bauer yöntemi olarak da bilinen bu yöntem ekonomik olması, kolay uygulanabilmesinin yanı sıra bir petride 5-6 antibakteriyel maddeye karşı duyarlılığın belirlenebilmesi gibi avantajlara sahiptir ve çok fazla tercih edilmektedir [146].

Disk agar difüzyon yöntemi: Petri kabına dökülen ve katılaştırılan agarlı besiyerin kuru yüzeyine pipetle 0,1 ml sıvı kültür örneği aktarılır ve agar yüzeyine yayılır. Absorblama gücü yüksek kâğıt filtreler kullanılarak hazırlanan antimikrobiyal madde çözeltisinin absoblandığı 5-6 disk (yaklaşık 1 cm çapında) uygun aralıklarla petriye yerleştirilir ve etüve düz bir şekilde konularak 37°C'de 24-48 saat inkübasyonu sağlanır. İnkübasyon sonrası disk çevresinde oluşan inhibisyon zon çapları ölçülür [146].

Delik agar difüzyon yöntemi: Seçilen mikroorganizma ile aşılınmış agarlı besiyere uygun aralıklarla delikler açılır ve her birine denenecek antimikrobiyal madde çözeltisi, kontrol deliğine de damıtılmış su dökülür. 37°C'de 48 saat etüvede inkübe edilip sonrasında deliklerin çevresindeki inhibisyon zon çapları ölçülür [146].

2. Dilüsyon yöntemi: Bu yöntem ile antimikrobiyal ilaçların MİK (minimal inhibisyon konsantrasyonu) ve MLK (minimal letal konsantrasyonu) değerleri belirlenebilir. MİK değeri, seçilen mikroorganizma konsantrasyonunda, test koşulları altında bakteri üremesini inhibe eden antimikrobiyal maddeye ait en düşük konsantrasyondur. MİK değeri üremenin olmadığı en düşük konsantrasyon olarak belirlenir [146].

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Polimer Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

3.1.1. Polimer kompozitlerin hazırlanması

Yapılan çalışmada matris malzemesi olarak PLA (PLI 005, pellet formunda, geri dönüştürülebilir, ekstrüzyon uygulamalarına uygun, NaturePlast, Fransa menşeli) kullanılmıştır. PLA'nın özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. *PLA (PLI 005) matrisinin özellikleri [147].*

Yoğunluk (20 °C'de) (g/ml)	0.976 (ISO 1183)
Erime sıcaklığı (°C)	145-155
Çekme Dayanımı (Mpa)	55 (ISO 3527)
Çekme Modülü (Mpa)	3300 (ISO 527)
Kopmada Uzama (%)	3 (ISO 527)

Plastikleştirici olarak asetil tribütül sitrat (ATBC, yoğunluğu 1.05 g/mL (25 °C'de)) kullanılmıştır. Dolgu malzemesi olarak karvakrol, timol ile polikarvakrol ve politimol kullanılmıştır. Polikarvakrol ve politimol Eskişehir Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi ve Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Biyoteknoloji laboratuvarında yapılan ortak çalışmalardan temin edilmiştir. Karvakrol ve timolün fiziksel özellikleri Çizelge 3.2-3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.2. *Karvakrolün fiziksel özellikleri [148]*

Molekül kütlesi (g/mol)	150.22
Kaynama noktası (°C)	236-237
Erime noktası (°C)	3-4
Yoğunluk (20 °C'de) (g/ml)	0.976

Çizelge 3.3. *Timolün fiziksel özellikleri [148]*

Molekül kütlesi (g/mol)	150.22
Kaynama noktası (°C)	232
Erime noktası (°C)	48-51
Yoğunluk (25 °C'de) (g/ml)	0.965

Yapılan laboratuvar çalışmalarında polimer kompozitler ekstrüzyon metodu ile elde edilmiştir. Hazırlanan malzemelerin içerikleri Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Kısaltmalar

PLA: Polilaktik asit

ATBC: Asetil tribütül sitrat

K: Karvakrol

PK: Polikarvakrol

T: Timol

PT: Politimol

Çizelge 3.4. Hazırlanan numunelerin kompozisyonları

Kısaltmalar	%PLA	%ATBC	%K	%PK	%T	%PT
P	100	0	0	0	0	0
P5ATBC	95	5	0	0	0	0
P10ATBC	90	10	0	0	0	0
P15ATBC	85	15	0	0	0	0
P20ATBC	80	20	0	0	0	0
P25ATBC	75	25	0	0	0	0
P30ATBC	70	30	0	0	0	0
P5K	95	0	5	0	0	0
P10K	90	0	10	0	0	0
P15K	85	0	15	0	0	0
P20K	80	0	20	0	0	0
P5K15ATBC	80	15	5	0	0	0
P10K15ATBC	75	15	10	0	0	0
P15K15ATBC	70	15	15	0	0	0
P20K15ATBC	65	15	20	0	0	0
P5PK	95	0	0	5	0	0
P10PK	90	0	0	10	0	0
P15PK	85	0	0	15	0	0
P20PK	80	0	0	20	0	0
P5PK15ATBC	80	15	0	5	0	0
P10PK15ATBC	75	15	0	10	0	0
P15PK15ATBC	70	15	0	15	0	0
P20PK15ATBC	65	15	0	20	0	0
P5T	95	0	0	0	5	0
P10T	90	0	0	0	10	0
P15T	85	0	0	0	15	0
P20T	80	0	0	0	20	0
P5T15ATBC	80	15	0	0	5	0
P10T15ATBC	75	15	0	0	10	0
P15T15ATBC	70	15	0	0	15	0
P20T15ATBC	65	15	0	0	20	0
P5PT	95	0	0	0	0	5
P10PT	90	0	0	0	0	10
P15PT	85	0	0	0	0	15
P20PT	80	0	0	0	0	20
P5PT15ATBC	80	15	0	0	0	5
P10PT15ATBC	75	15	0	0	0	10
P15PT15ATBC	70	15	0	0	0	15
P20PT15ATBC	65	15	0	0	0	20

PLA kullanılmadan önce 80°C de 12 saat boyunca Görsel 3.1’de gösterilen vakumlu etüvde (Mammert, VO200) kurutulmuştur. PLA nem tuttuğu ve bu durum proses sırasında hidrolize neden olup istenmeyen sonuçlar oluşturduğundan dolayı ön işlem ile nem gidermek PLA için önemli bir aşamadır.



Görsel 3.1. *Vakumlu Etüv*

Karvakrol, polikarvakrol, timol ve politimol ile plastikleştirici olarak kullanılan ATBC etüvde 30°C de yaklaşık olarak 24 saat kurutulmuştur.

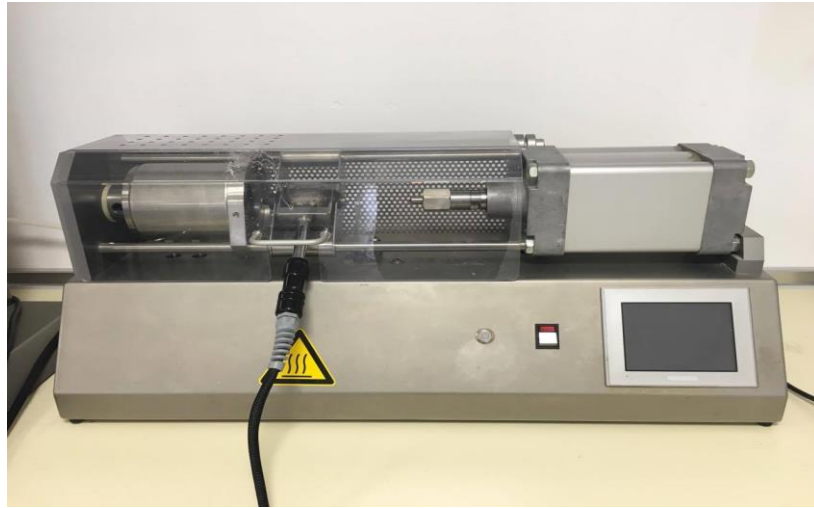
Ekstrüdere beslenen üçlü karışımlarda homojenliği sağlamak amacıyla kurutulan plastikleştirici ve katkı maddeleri 2 saat boyunca gerekli kompozisyonlarda hazırlanarak manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. PLA ilave edilerek ekstrüdere 35 g’lık karışımlar olarak beslenmiştir. Daha sonra enjeksiyon cihazı ile kalıplara basılarak ISO 527-5A standartlarında dog bone olarak adlandırılan numuneler testler için hazırlanmıştır.

Ekstrüzyonda gerçekleştirilen proses için sıcaklık, basınç, süre ve dönme hızı gibi faktörler çok önemlidir. Ekstrüderin sıcaklık parametresi malzemenin akışkanlığı ve ekstrüderde tutulduğu süre ile birlikte termal bozunurluğu direkt etkilemektedir. Ekstrüderin farklı bölgelerinde sıcaklık ayarlanabilmektedir. Ekstrüder için sıcaklık değeri tüm bölgelerde 180°C olarak belirlenmiştir. Belirtilen sıcaklık değeri altında PLA için akışkanlık değeri yeterli miktarda olmayıp karışımlar homojen olmamaktadır. Kompozit malzemeleri oluşturmak için hazırlanan karışımlar ekstrüdere beslenip 3’er dakika karıştırılmıştır. Vidaların dönme hızı 100 rpm olarak ayarlanmıştır. Kompozit malzemeleri hazırlamak için kullanılan laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüder (DSM Xplore, Micro 15 cc Twin Screw Compounder) Görsel 3.2’de gösterilmiştir.



Görsel 3.2. *Ekstrüder*

Homojen olarak hazırlanan karışımlar ekstrüdere beslenip burada 3 dakika karışıktan sonra sıcaklığı 170°C olarak ayarlanan enjeksiyona alınmıştır. Test numunelerini basmak amacıyla kullanılan kalıbın sıcaklığı 38°C olarak ayarlanmıştır. Enjeksiyon aletinde uygulanan 8 barlık basınç ile polimer kompozitlerin şekillendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Deneysel süreçte kullanılan enjeksiyon (DSM Explore, Micro 12 cc Injection Molding Machine) Görsel 3.3'te numunelerin enjekte edilip daha sonra basılarak çıkarıldığı kalıp ise Görsel 3.4'te gösterilmiştir.



Görsel 3.3. *Enjeksiyon*



Görsel 3.4. *Kompozitlerin Şekillendirildiği Kalıp*

Farklı kompozisyonlar için hazırlanan karışımlar için en az 8 adet test numunesi çıkarılmıştır. Böylelikle yapılan testlerin ortalaması alınarak daha güvenilir test sonuçlarının elde edilmesi amaçlanmıştır. Üretilen test numuneleri Görsel 3.5-3.12’de verilmiştir.



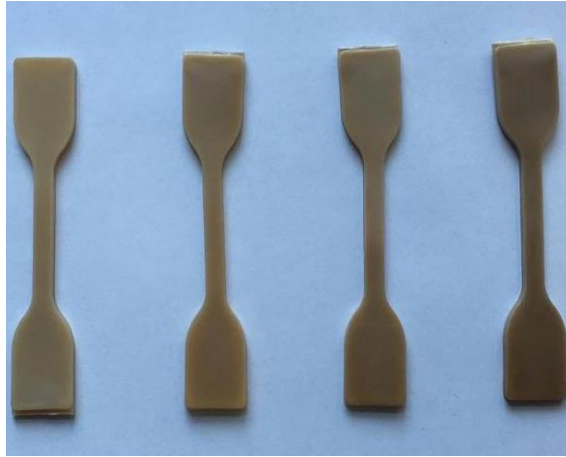
Görsel 3.5. *Saf PLA, PLA-(%5, %10, %15, %20) karvakrol numuneleri*



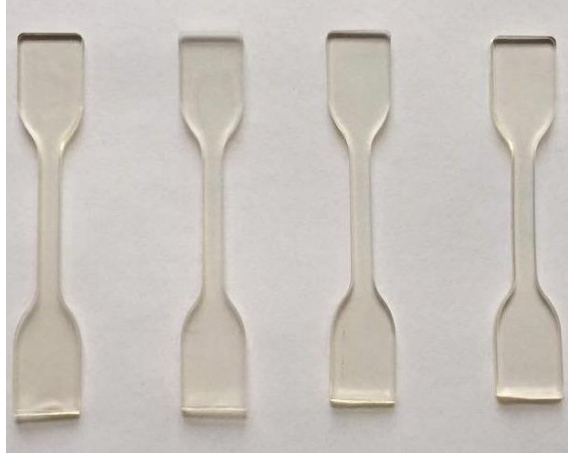
Görsel 3.6. *PLA-(%5, %10, %15, %20) karvakrol-(%15) ATBC numuneleri*



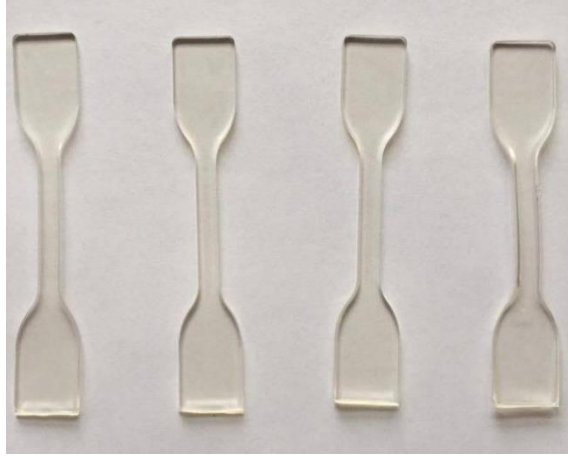
Görsel 3.7. *PLA-(%5, %10, %15, %20) polikarvakrol numuneleri*



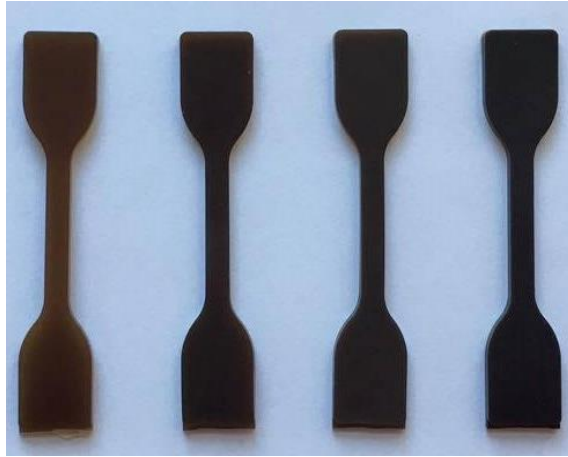
Görsel 3.8. *PLA-(%5, %10, %15, %20) polikarvakrol-(%15) ATBC numuneleri*



Görsel 3.9. *PLA-(%5, %10, %15, %20) timol numuneleri*



Görsel 3.10. *PLA-(%5, %10, %15, %20) timol-(%15) ATBC numuneleri*



Görsel 3.11. *PLA-(%5, %10, %15, %20) politimol numuneleri*



Görsel 3.12. PLA-(%5, %10, %15, %20) polilaktol-(%15) ATBC numuneleri

3.1.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FTIR) spektrometresi

Polilaktik asit (PLA) ve kompozitlerinden oluşan numunelerin fonksiyonel gruplarını inceleyebilmek ve etkisini gözlemleyebilmek amacıyla FTIR analizleri yapılmıştır. Analizler Bruker Tensor 27 serisi FTIR-ATR kullanılarak $4000-600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yapılmıştır (Görsel 3.13). 64 kez taranarak yapılan analizler, kendi içerisinde tutarlılık göstermesi amacıyla üçer kez tekrarlanmıştır. Farklı numuneler için farklı bölgeler üzerinde analizler yapılmıştır. Elde edilen spektrumlarda PLA'nın kimyasal yapısında dolgu malzemesi ilaveleriyle herhangi bir değişiklik olup olmadığı gözlemlenmiştir.



Görsel 3.13. FTIR Cihazı

3.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Hazırlanan saf PLA ve kompozit numunelerin yüzey morfolojileri Zeiss Evo 50 EP markalı taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Yüzey morfolojileri incelenmeden önce her bir numune AGAR sputter kaplama cihazında 40 saniye paladyumla kaplanmıştır. İncelemesi yapılan numune olarak çekme testi yapılan numunelerin kopan yüzeyleri tercih edilmiştir. Numunelerden farklı büyütme oranlarında, 5-10 kV voltaj altında görüntüler alınmıştır.

3.1.4. Termal gravimetrik analiz (TGA)

PLA ve PLA ile hazırlanan kompozit numunelerin ısıl bozunma sıcaklıkları TGA Q500 - TA cihazı kullanılarak ölçülmüştür (Görsel 3.14). TGA analizi için 10-20 mg arasında hazırlanan numuneler, numunelerle reaksiyon vermeyen ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olan platin panlar içerisine konularak ölçümler yapılmıştır. Analizler azot atmosferinde gerçekleştirilmiş olup, oda sıcaklığından 600°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızıyla yapılmıştır.



Görsel 3.14. Termal gravimetrik analiz cihazı (TGA)

3.1.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC analizleri, DSC Q2000 – TA cihazı ile yapılmıştır (Görsel 3.15). 5-10 mg arasında hazırlanan numunelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığını (T_e)'i belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Belirlenen ağırlıkta hazırlanan numuneler standart pana yerleştirilip hava almayacak şekilde kapağı kendi özel aparatı kullanılarak kapatılmıştır. İçine numune koymadan aynı şekilde hazırlanan referans pan ile numune içeren pan aynı sıcaklıklarda tutulup, ısı akış hızı farkı ölçülerek ısı akışı-sıcaklık eğrileri elde edilmiştir. Ölçümler azot atmosferinde ısıtma-soğutma-ısıtma şeklinde gerçekleştirilmiştir. DSC analizlerinde oda sıcaklığından $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla 200°C 'ye kadar çıkılıp burada 2 dakika bekletildikten sonra aynı hızla oda sıcaklığına inilip 2 dakika bekletilip sonra yine $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla 200°C 'ye çıkılmıştır.



Görsel 3.15. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Cihazı (DSC)

3.1.6. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Hazırlanan numunelerin dinamik mekanik ölçümleri, DMA Q800 – TA cihazı ile yapılmıştır (Görsel 3.16). Bu ölçümlerle birlikte sıcaklık değişimine bağlı olarak numunelerdeki mekanik özellikler ve camsı geçiş sıcaklıkları incelenmiştir. $8*4*2$ mm boyutlarında hazırlanan numunelerin ölçümleri 1 Hz frekans ile % 0,1' lik dinamik gerinme uygulanarak, $3^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 110°C 'ye çıkılarak gerçekleştirilmiştir.



Görsel 3.16. *Dinamik Mekanik Analiz Cihazı*

3.1.7. Çekme testi cihazı

Numunelerin mekanik ölçümleri Instron 5944 model çekme testi cihazı kullanılarak yapılmıştır (Görsel 3.17). Numuneler uç kısımlarından çenelere yerleştirilerek, çekme testi cihazına yerleştirilmiş ve 5 mm/dakika çekme hızıyla ölçümler gerçekleştirilmiştir. ISO 527-5A standartlarında her bir kompozisyon için en az 5 numune ile ölçüm yapılarak bunların ortalamaları alınmış ve standart sapmaları hesaplanmıştır.



Görsel 3.17. *Çekme Testi Cihazı*

3.1.8. Antibakteriyel aktivite testi

Antibakteriyel aktivite testleri Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmakognozi Anabilim Dalı araştırma laboratuvarında yapılmıştır.

Escherichia coli (*E. coli*) NRRL B-3008, *Staphylococcus aureus* (*S. Aureus*) ATCC 6538, *Salmonella typhimurium* (*S. Typhimurium*) ATCC 13311 ve *Listeria monocytogenes* (*L. Monocytogenes*) ATCC 19111 standart suşları antimikrobiyal etkinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Mikroorganizmalar Mueller Hinton Agar (MHA) besiyerine aşılanarak bakteriyolojik etüvde 37 °C’de 24 saat inkübasyona bırakılmıştır. Gelişen tekli kolonilerden alınarak (Mueller Hinton Broth) MHB besi yerine inokule edilmiştir ve 24 saat 37 °C’de inkübasyona bırakılmıştır. 24 saatlik inkübasyondan sonra sıvı besiyerinde gelişen kültürler, Mc Farland No: 0.5 (bakteriler için yaklaşık 10^8 CFU/mL) tüpüne göre bulanıklık ayarı türbidometre kullanılarak yapılmıştır [149, 150].

Numuneler 80 mg olarak tartılmıştır ve 1 mL kloroformda çözülmüş ve testler disk difüzyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

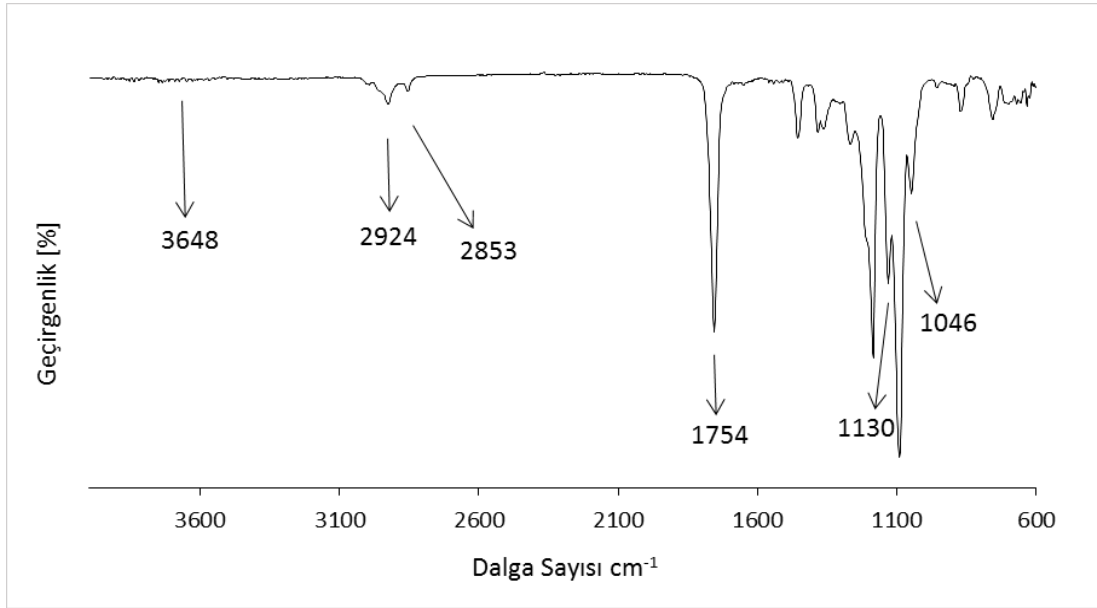
Mc Farland No: 0.5 tüpüne göre türbidometre kullanılarak yoğunluğu ayarlanmış bakteriyel suşlar 100’er μ L, 10 mL MHA içeren petrilere yayılarak inokule edilmiştir. 0.6 cm çapındaki steril diskler agar yüzeyine yerleştirilerek 30 μ L 80 mg/mL konsantrasyondaki numunelerden aktarılmıştır. 37°C’de 24 saat inkübasyondan sonra diskler etrafındaki inhibisyon zon çapı ölçülerek antibakteriyel aktivite değerlendirilmiştir [151]. 64 μ g/mL konsantrasyonda amoksisilin, klaritromisin, kloramfenikol içeren diskler pozitif kontrol olarak değerlendirilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. Polilaktik Asit ve Kompozitlerinin Karakterizasyonu

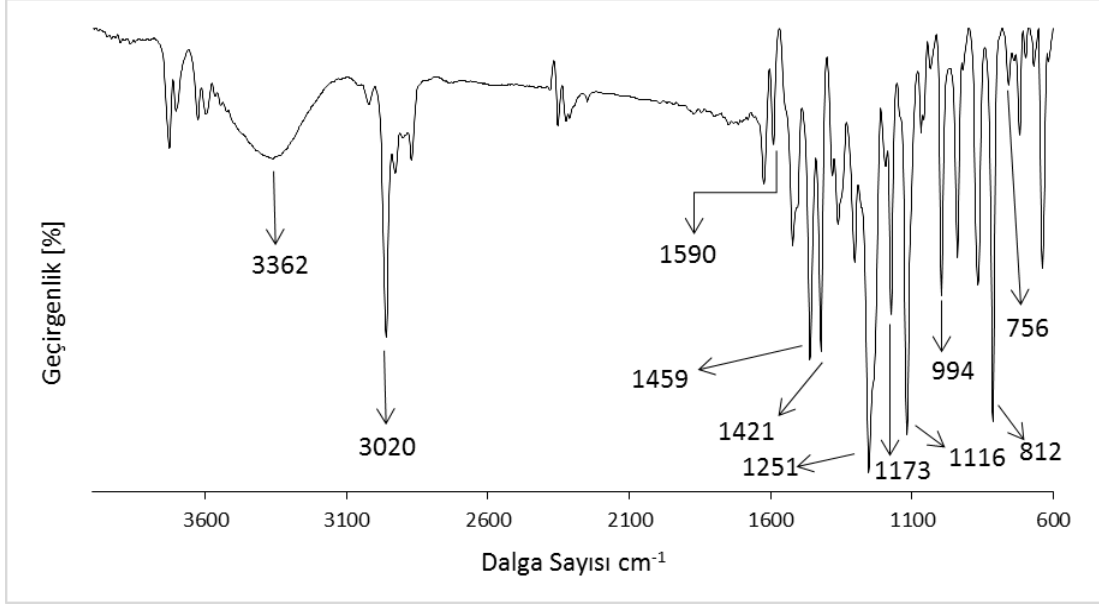
4.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi ışın (FTIR) Spektrometresi

PLA yapısına katılan karvakrol ve timol monomerleri ile polimerlerinin ve ATBC'nin PLA'nın kimyasal yapısına etkisini görmek amacıyla yapılan FTIR analizleri Şekil 4.1-4.15'de verilmiştir. PLA spektrumu (Şekil 4.1), 3648 cm^{-1} 'de C=O overtone gerilmesi gösterir [152]. Karbonil grubu gerilmesinden dolayı 1754 cm^{-1} 'de güçlü bir pik olan C=O gerilmesi görülür [153]. 1754 cm^{-1} 'deki C=O ve $1130\text{-}1046\text{ cm}^{-1}$ 'deki O-C=O bağları ester bağlarının karakteristik pikleridir. 2924 cm^{-1} ve 2853 cm^{-1} 'de CH_3 gerilmeleri vardır [152].

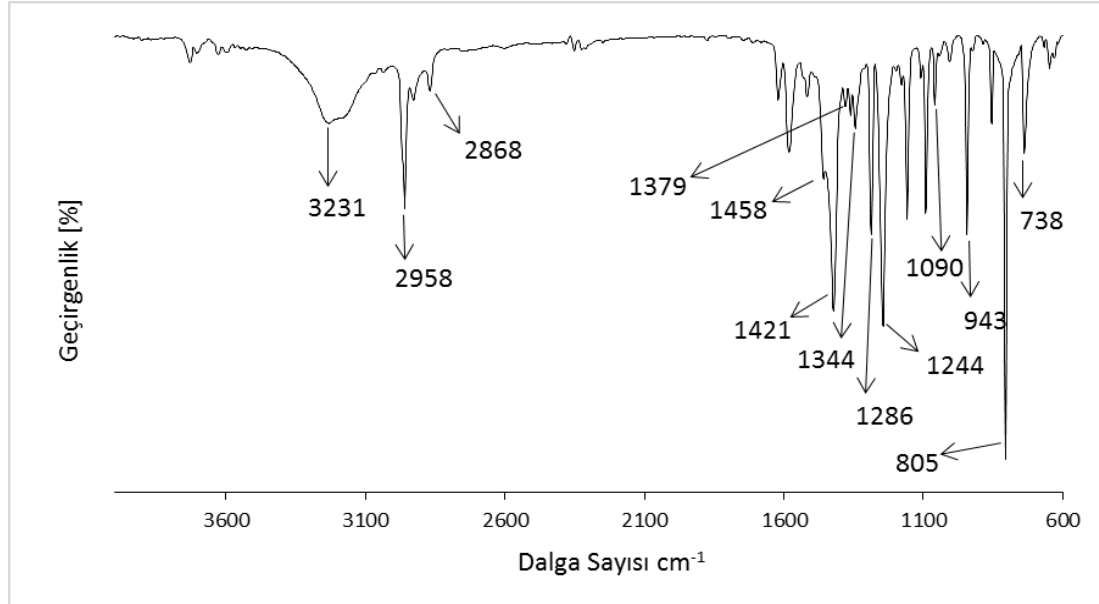


Şekil 4.1. PLA FTIR spektrumu

Birbirinin yapı izomeri ve fenolik komponentler olan karvakrol ve timol $900\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ arasında olan parmak izi bölgesinde farklı karakteristik özellikler göstermişlerdir (Şekil 4.2, 4.3). Dolayısıyla bu iki izomerin nitel ayırımı görsel olarak mümkündür. Karvakrolün karakteristik bandı 994 cm^{-1} , 1116 cm^{-1} , 1173 cm^{-1} 'de iken, timolün 943 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} , 1286 cm^{-1} 'dedir [73]. Timole ait halka titreşimi 738 cm^{-1} 'de iken karvakrolde bu titreşim 756 cm^{-1} 'dedir. 805 cm^{-1} 'de timole ait şiddetli bir pik, 812 cm^{-1} 'de ise karvakrole ait şiddetli bir pik görülmektedir [154].



Şekil 4.2. Karvakrol FTIR spektrumu

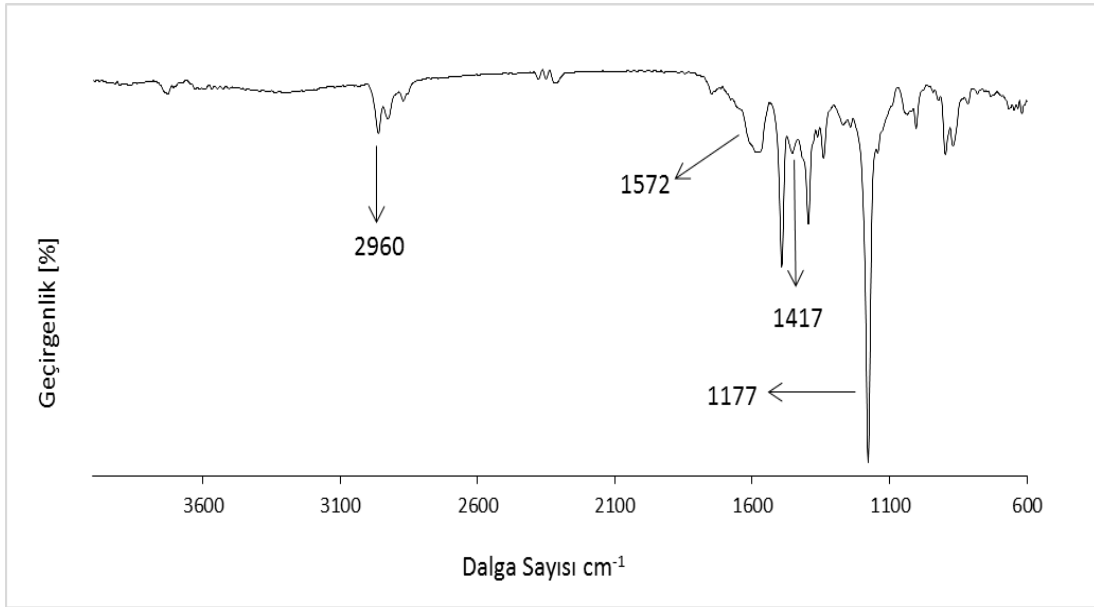


Şekil 4.3. Timol FTIR spektrumu

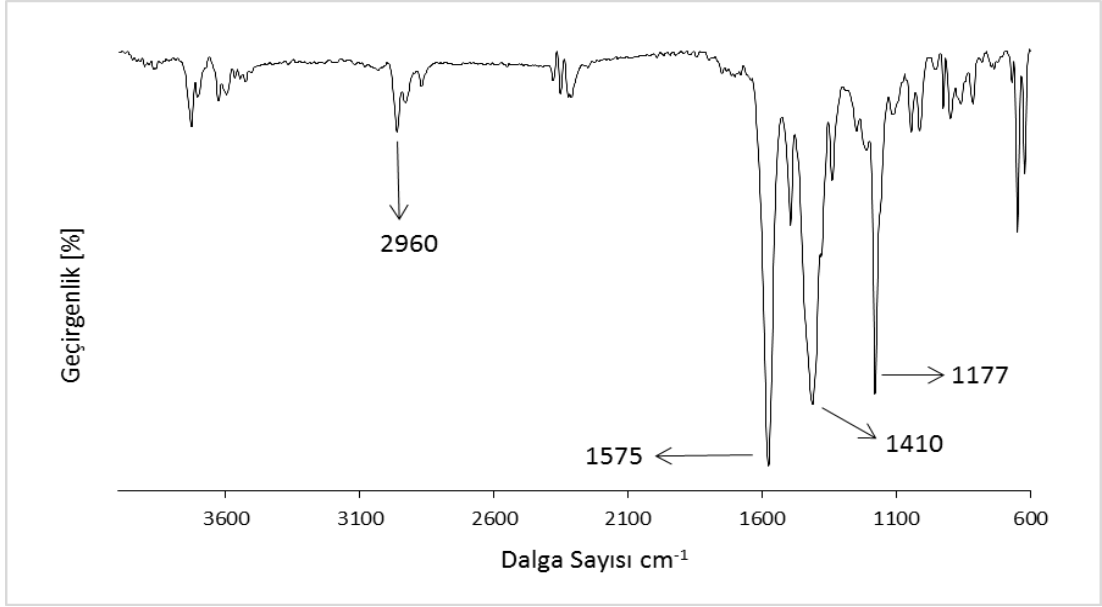
Karvakrol spektrumu incelendiğinde 3362 cm^{-1} 'de, fenolik O-H grubunun gerilme titreşimine ait geniş bir bant görülmektedir. 3020 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, $2960\text{-}2869\text{ cm}^{-1}$ 'de dallanmış alkandan kaynaklanan C-H gerilmesi, $1590\text{-}1459\text{ cm}^{-1}$ 'de C-C halka gerilmesine ait bant, $1459\text{-}1421\text{ cm}^{-1}$ 'de O-H eğilme titreşimi, 1361 cm^{-1} 'de izopropil grubundan kaynaklanan pik, 1251 cm^{-1} 'de C-O gerilmesinden kaynaklanan pik görülmektedir [155].

Timol spektrumu incelendiğinde 3231 cm^{-1} 'de OH grubunun gerilim titreşimine karşılık gelen geniş bir bant görülmektedir. $2958\text{-}2868\text{ cm}^{-1}$ 'de CH_3 grubu gerilmesi, $1458\text{-}1421\text{ cm}^{-1}$ 'de C-C halka gerilmesi, $1379\text{-}1344\text{ cm}^{-1}$ 'de düzlemdeki O-H eğilme titreşimi, 1286 cm^{-1} 'de izopropil gruptan kaynaklanan pik, 1244 cm^{-1} 'de fenol ürünü olan C-O gerilmesine bağlı oluşan güçlü bir bant gözlenmiştir [155].

Polikarvakrol ve politimolde (Şekil 4.4, 4.5) ise 2960 cm^{-1} 'da asimetrik CH_3 gerilmesine ait pik görülmektedir. $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ 'de C=C gerilmesi, 1177 cm^{-1} 'de C-O-C gerilmesine bağlı olarak şiddetli bir pik ve $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ 'de her iki polimer için aromatik halkalarına bağlı olarak =C-H bağlarının düzlem dışı eğilimi vardır. Polikarvakrolde 1572 cm^{-1} 'de aromatik bileşiklerde görülen aromatik halka gerilmesi ve 1417 cm^{-1} 'de uçucu yağ esterleri veya terpenik bileşiklerdeki C-O-C gerilmesi ve C-H bükülmesi dikkat çekmektedir [156].

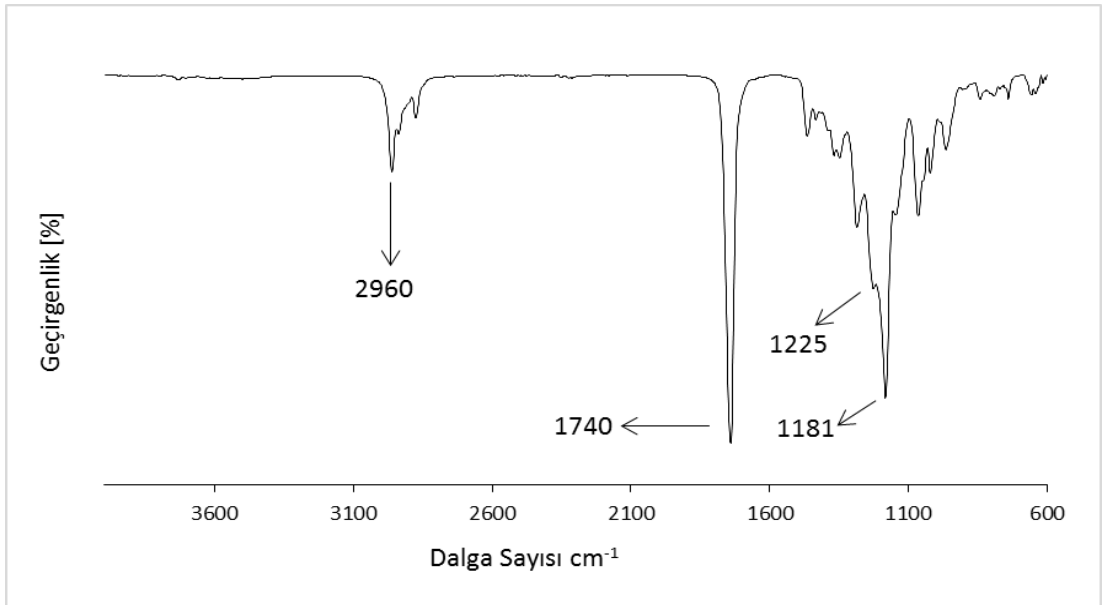


Şekil 4.4. Polikarvakrol FTIR spektrumu



Şekil 4.5. Politol FTIR spektrumu

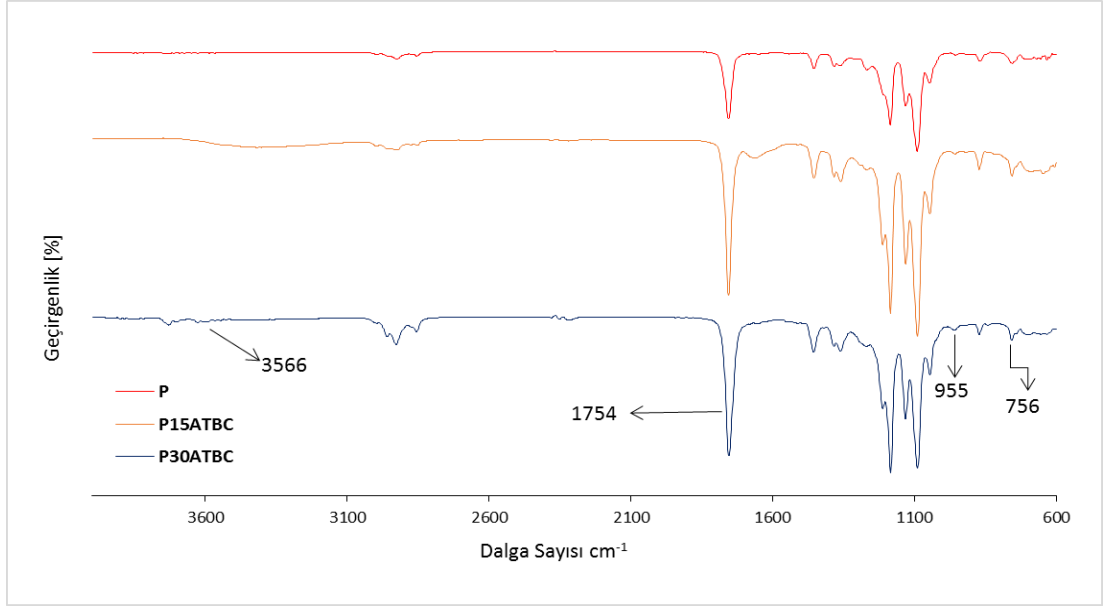
ATBC spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.6) 2960 cm⁻¹ 'de CH₃ gerilmesi vardır [156]. 1740 cm⁻¹ 'de ATBC'ye ait karbonil grubu, 1225 cm⁻¹ 'de alifatik esterlere ait pik yer almaktadır [157]. 1181 cm⁻¹ C-O gerilmesi bulunmaktadır [156].



Şekil 4.6. ATBC FTIR spektrumu

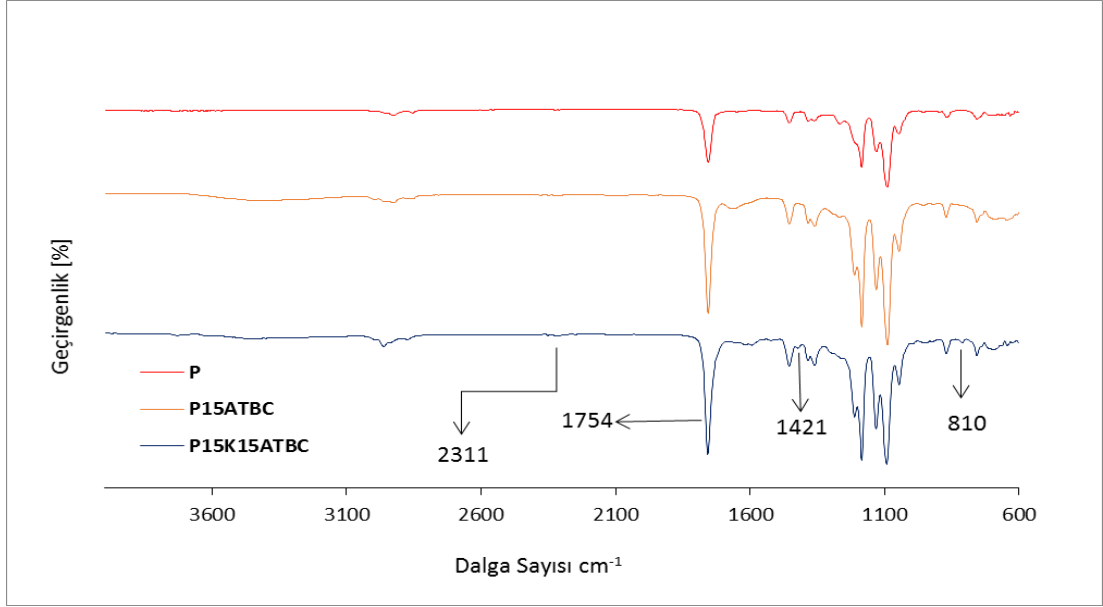
ATBC eklenen PLA'da (Şekil 4.7) 3566-3680 cm⁻¹'de O-H gerilme titreşimleri vardır [132]. 756 cm⁻¹ ve 871 cm⁻¹ 'deki pikler sırasıyla kristal ve amorf fazlara karşılık olup plastikleştirilmiş PLA'nın da yarıkristalin bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Plastikleştirilmiş PLA'da 3566-3680 cm^{-1} 'de serbest O-H titreşimlerinin pik yoğunluğunda ve 3000-2800 cm^{-1} 'de C-H titreşimlerinde plastikleştirici kompozisyonuna bağlı olarak bir artış gözlenmiştir. Karışımdaki hidroksil gruplarının (O-H) az bir miktarı PLA-ATBC arasındaki etkileşim sırasında PLA ana zincirindeki uç hidroksil gruplarının serbest bırakılmasıyla da ilişkili olabilir. Ancak 1500-1650 cm^{-1} 'deki yeni oluşum COO-grubunun gerilim titreşimine karşılık gelmektedir [26].

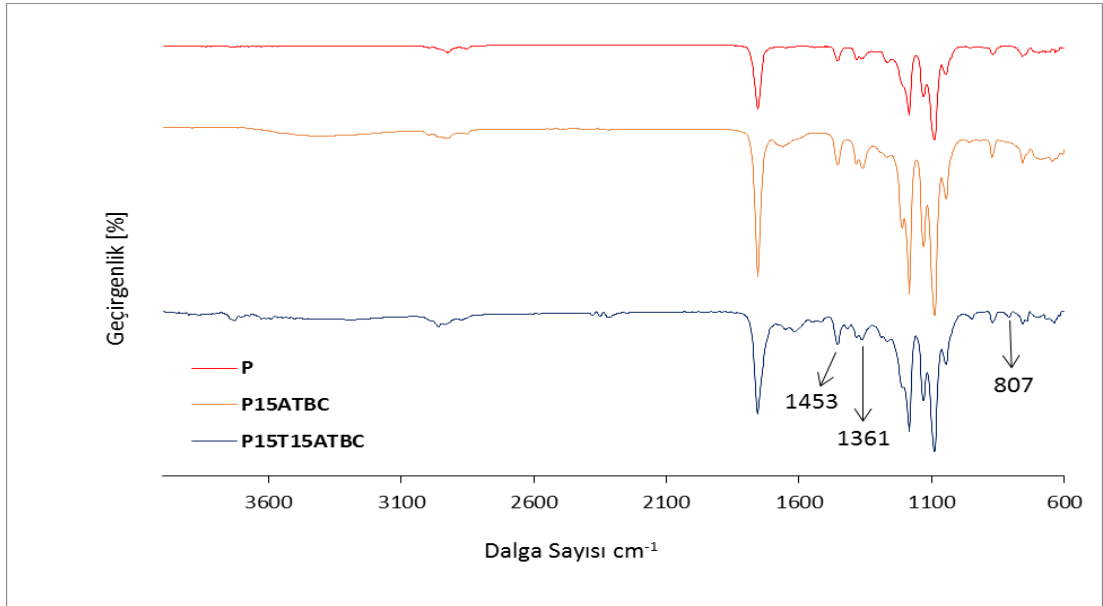


Şekil 4.7. P, P15ATBC, P30ATBC numunelerinin FTIR spektrumu

P15K15ATBC ve P15T15ATBC numunelerinin (Şekil 4.8, 4.9) 3300-3600 cm^{-1} bandı arasında karvakrol ve timolün yapısındaki fenolik gruplardan gelen -OH gruplarının da etkisiyle küçük bir genişleme görülmüştür [158].



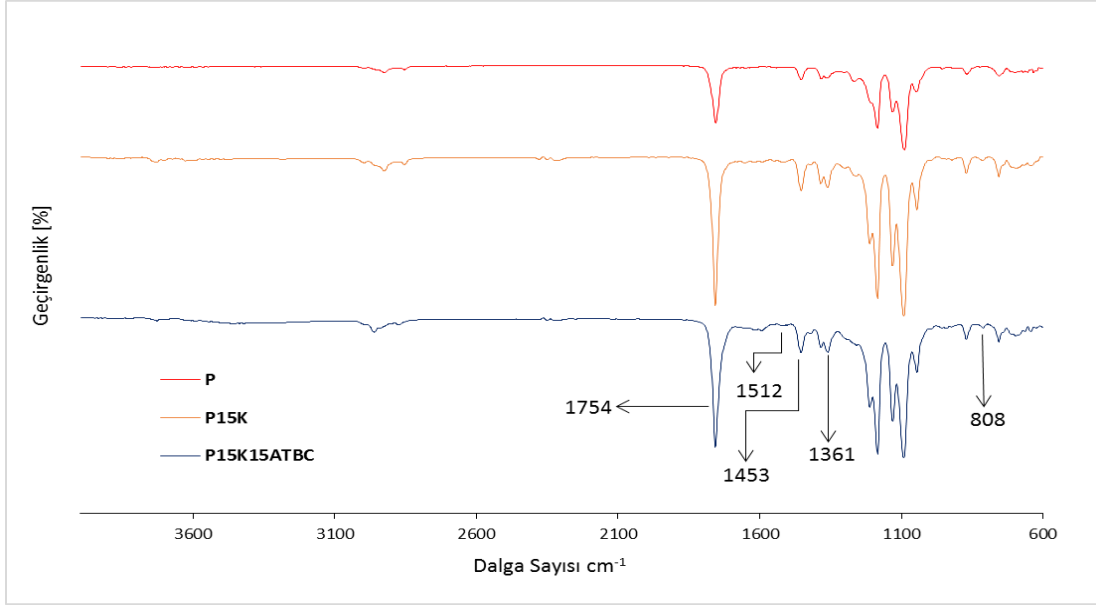
Şekil 4.8. *P, P15ATBC, P15K15ATBC* numunelerinin FTIR spektrumu



Şekil 4.9. *P, P15ATBC, P15T15ATBC* numunelerinin FTIR spektrumu

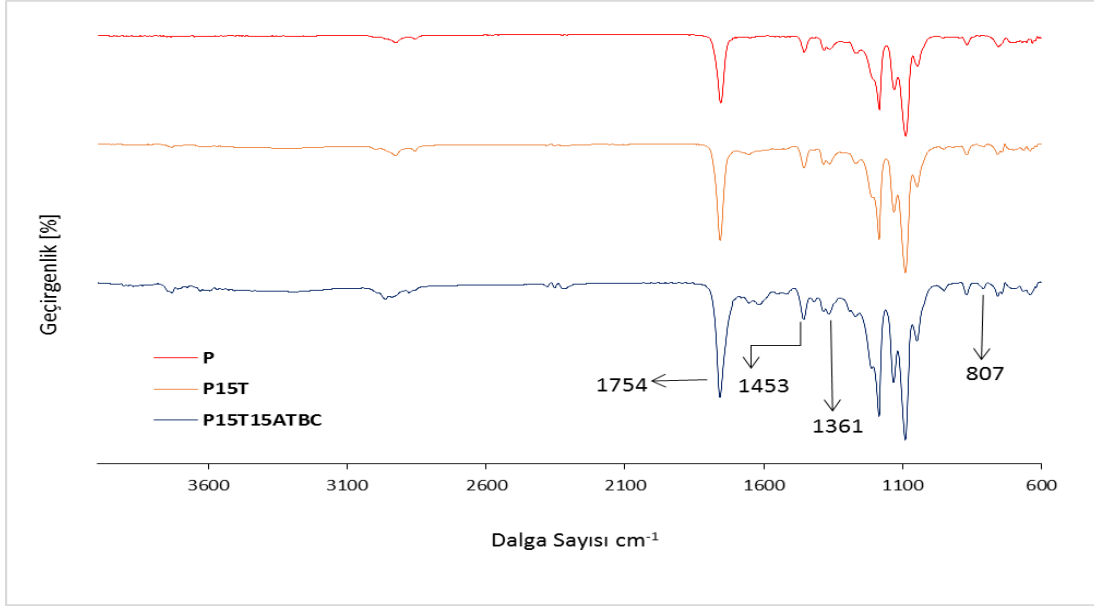
Karvakrol ile hazırlanan numunelerde (Şekil 4.10) 3020 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, $2960\text{-}2868\text{ cm}^{-1}$ arasında dallanmış alkandaki C-H gerilmesi, $1585\text{-}1458\text{ cm}^{-1}$ 'de C-C halka gerilmesinden bu bölgelerdeki piklerin şiddetinde karvakrol ilavesiyle birlikte bir artış görülmüştür. $1455\text{-}1421\text{ cm}^{-1}$ 'de O-H bükülme titreşiminden pik oluşumu gözlenirken, 1360 cm^{-1} da karvakrol yapısında bulunan izopropil grubu dolayısıyla saf PLA ile karşılaştırıldığında buradaki pikin şiddetinde büyük miktarda artış olmuştur [155]. P15K numunesinde 1512 cm^{-1} 'de karvakrol gibi başlıca fenolik bileşiklerde

bulunan benzen halkasından kaynaklanan pik görülmektedir [156]. Karvakrol ve timol ile hazırlanan numunelerde 808 cm^{-1} ve 809 cm^{-1} 'de ikili ve üçlü sübstitute aromatik bileşiklerdeki $-\text{OH}$ bükülmesi görülmektedir [159].



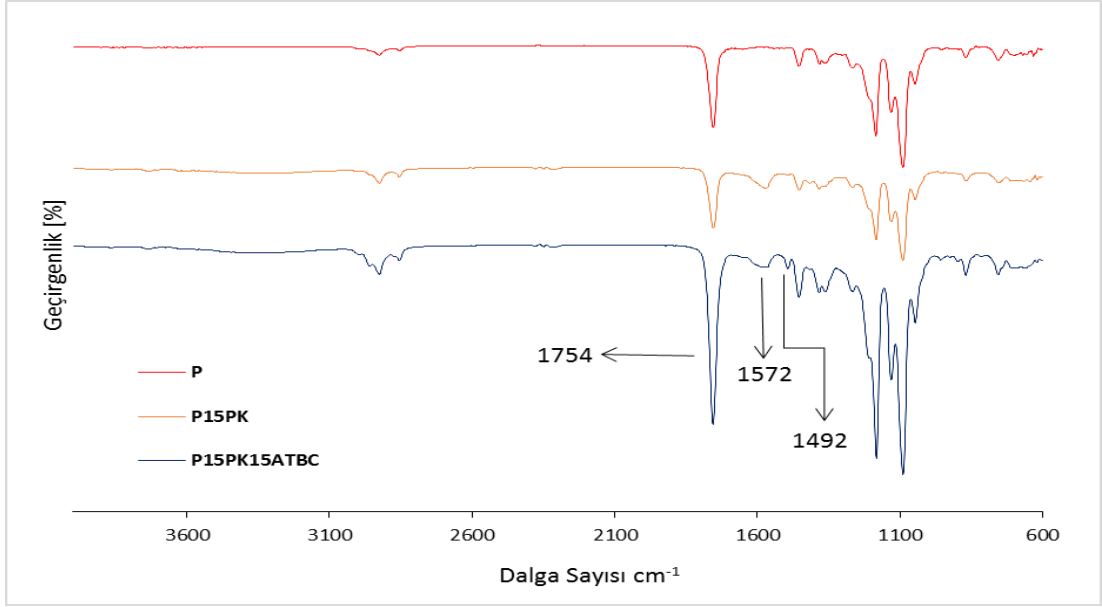
Şekil 4.10. *P, P15K, P15K15ATBC numunelerinin FTIR spektrumu*

Timol kullanılarak hazırlanan numunelerde (Şekil 4.11) $-\text{OH}$ gerilmesinin titreşimine bağlı olarak $3250\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ arasında bantta bir genişleme görülmektedir. $2962\text{-}2867\text{ cm}^{-1}$ 'de CH_3 grubu gerilmesi, $1458\text{-}1419\text{ cm}^{-1}$ 'de C-C halka gerilmesi ve bunlara bağlı olarak buradaki piklerin şiddetlerinde artış olmuştur. $1380\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$ 'de düzlemdeki O-H bükülme titreşimi, 800 cm^{-1} 'de ise düzlem dışı aromatik C-H bükülmesi görülür [155].

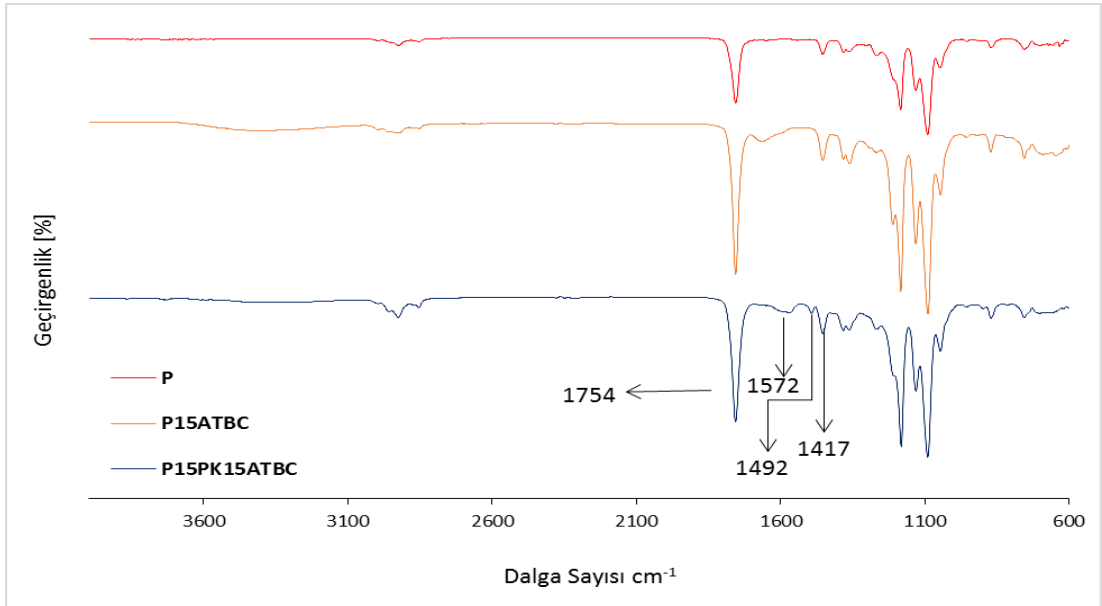


Şekil 4.11. *P, P15T, P15T15ATBC* numunelerinin FTIR spektrumu

PLA'ya polikarvakrol eklenmesiyle (Şekil 4.12, 4.13) birlikte 3500-3700 cm^{-1} 'de ağırlıklı olarak fenolik bileşiklerden gelen -OH gruplarından dolayı daha geniş bir bant gözlemlenmiştir [158]. 2924 cm^{-1} ve 2853 cm^{-1} 'de CH_3 gerilmesinden kaynaklanan piklerde [152] polikarvakrol ile beraber artış olmuştur. PLA'nın 1754 cm^{-1} 'de ester bağları dolayısıyla görülen C=O gerilmesi pikinin şiddetinde bir azalma görülmüştür. 1455 cm^{-1} ve 1382 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_3$ grubunun asimetric ve simetric deformasyonlarıyla ilgili olarak PLA'da bükülme titreşimleri görülmektedir [160]. Polikarvakrolün eklenmesiyle bu piklerde azalma olmuştur. PLA'daki 1266 cm^{-1} ve 1184 cm^{-1} frekans bantları esterlerdeki C-O-C 'nin asimetric ve simetric gerilimidir. 1130 cm^{-1} , 1089 cm^{-1} ve 1046 cm^{-1} 'daki pikler C-O gerilimi titreşimlerine karşılık gelmektedir [161]. Bu pikler ile birlikte 869 cm^{-1} ve 755 cm^{-1} 'de görülen PLA'nın amorf ve kristalin fazlarının [162] şiddetinde polikarvakrol eklenmesiyle beraber azalma gözlemlenmiştir. En belirgin farklılıklar 1572 cm^{-1} 'de aromatik halka gerilmesi, 1417 cm^{-1} 'de C-O-C gerilmesi ve C-H bükülmesine bağlı olarak görülmüştür [156]. 1492 cm^{-1} 'de aromatik yapıdan dolayı C=C gerilmesi vardır.



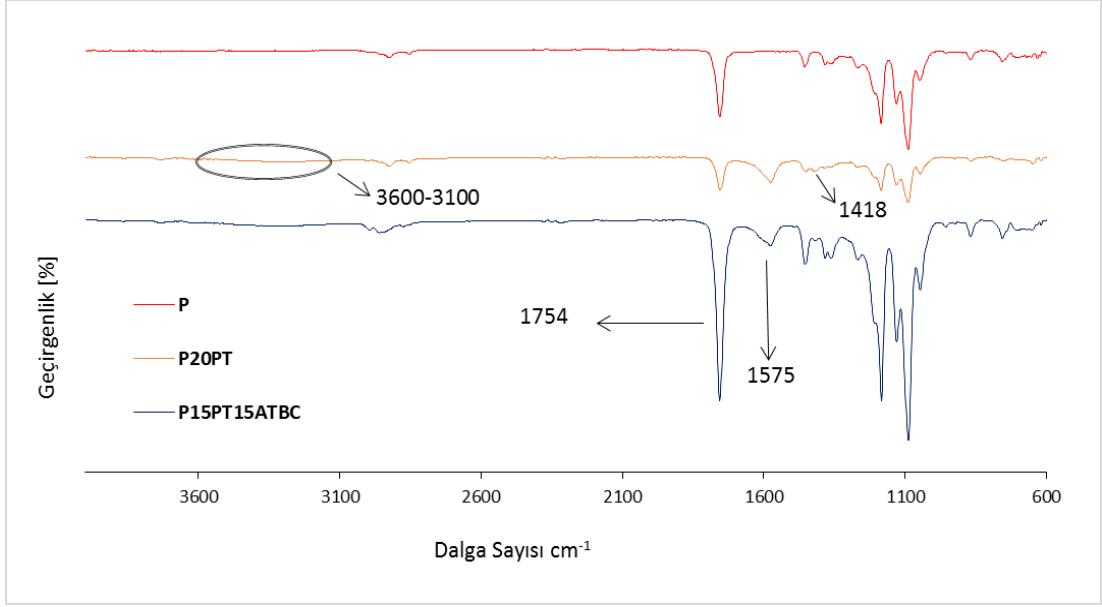
Şekil 4.12. P, P15PK, P15PK15ATBC numunelerinin FTIR spektrumu



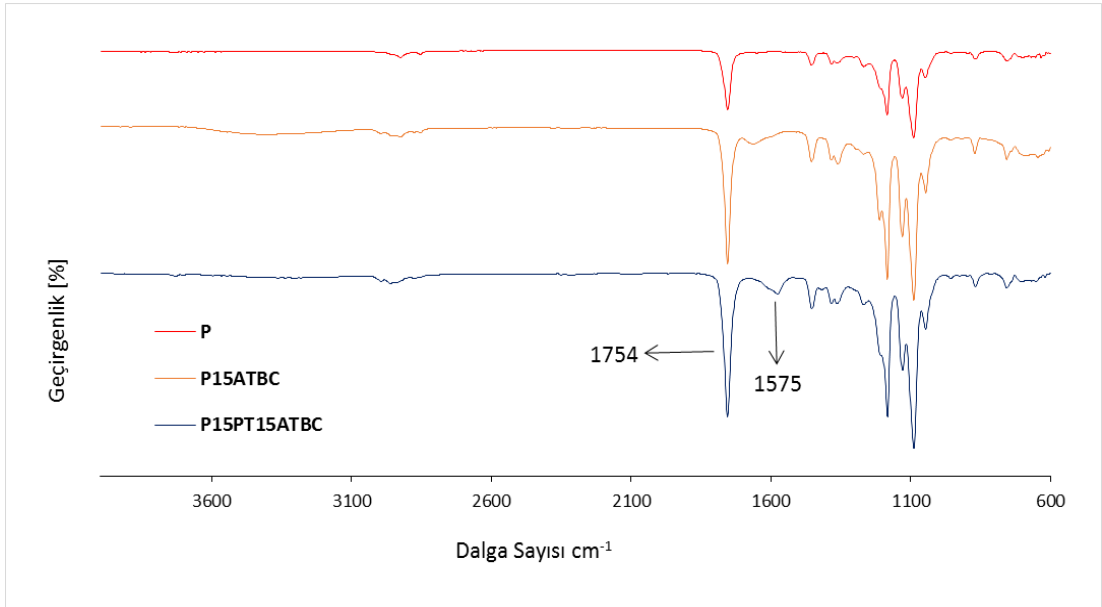
Şekil 4.13. P, P15ATBC, P15PK15ATBC numunelerinin FTIR spektrumu

Politimol ve PLA kullanılarak hazırlanan numunelerde PLA'dan farklı olarak 1575 cm^{-1} 'de ve 1418 cm^{-1} 'de pikler dikkat çekmektedir (Şekil 4.14, 4.15). Bunlardan 1575 cm^{-1} 'deki pik politimolün aromatik yapısından kaynaklı aromatik halka gerilmesinden oluşmaktayken, 1418 cm^{-1} 'deki pik polikarvakrolde olduğu gibi C-O-C gerilmesi ve C-H bükülmesinden kaynaklanmaktadır [156]. PLA-politimol ikili karışına ATBC eklendiğinde 1575 cm^{-1} 'deki pikte bir değişiklik olmazken 1418 cm^{-1} 'deki pikin kaybolduğu dikkat çekmektedir. Ayrıca karvakrol ve timol polimerleri ile hazırlanan

PLA'nın ikili karışımlarda 3600-3100 cm^{-1} aralıklarında aromatik ve fenolik yapılarıdaki -OH gerilmesi görülmektedir [156].



Şekil 4.14. P, P20PT, P15PT15ATBC numunelerinin FTIR spektrumu



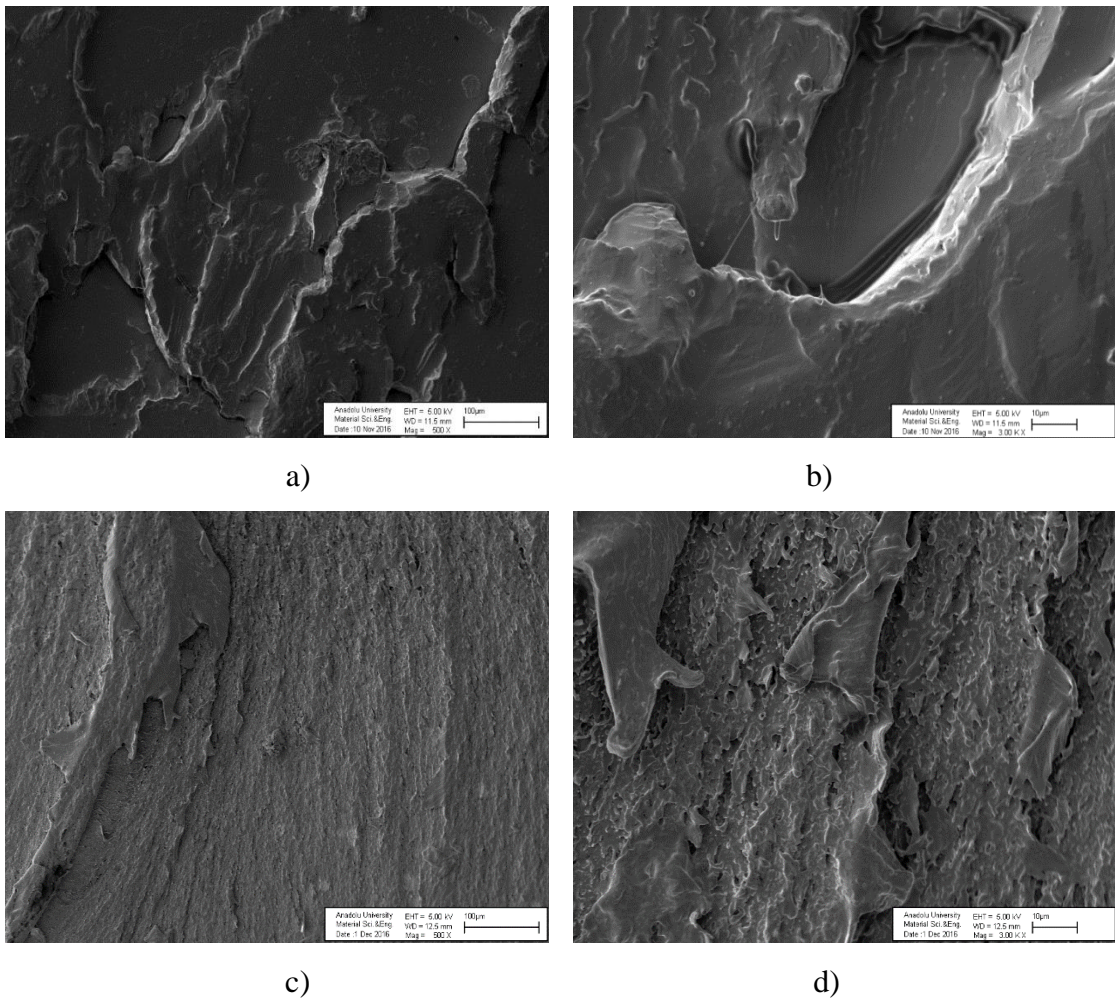
Şekil 4.15. P, P15ATBC, P15PT15ATBC numunelerinin FTIR spektrumu

4.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

PLA, ATBC ve katkı maddeleri ile hazırlanan numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4.16-4.21'de verilmiştir. Numunelerde oluşan arayüzey bağıllığını daha iyi gözlemleyebilmek amacıyla çekme testi sonucu numunelerin kırık yüzeylerinden görüntü

alınmıştır. PLA'nın kırılma yapısı sonucu meydana gelen kırık yüzey görüntülenmiştir [122].

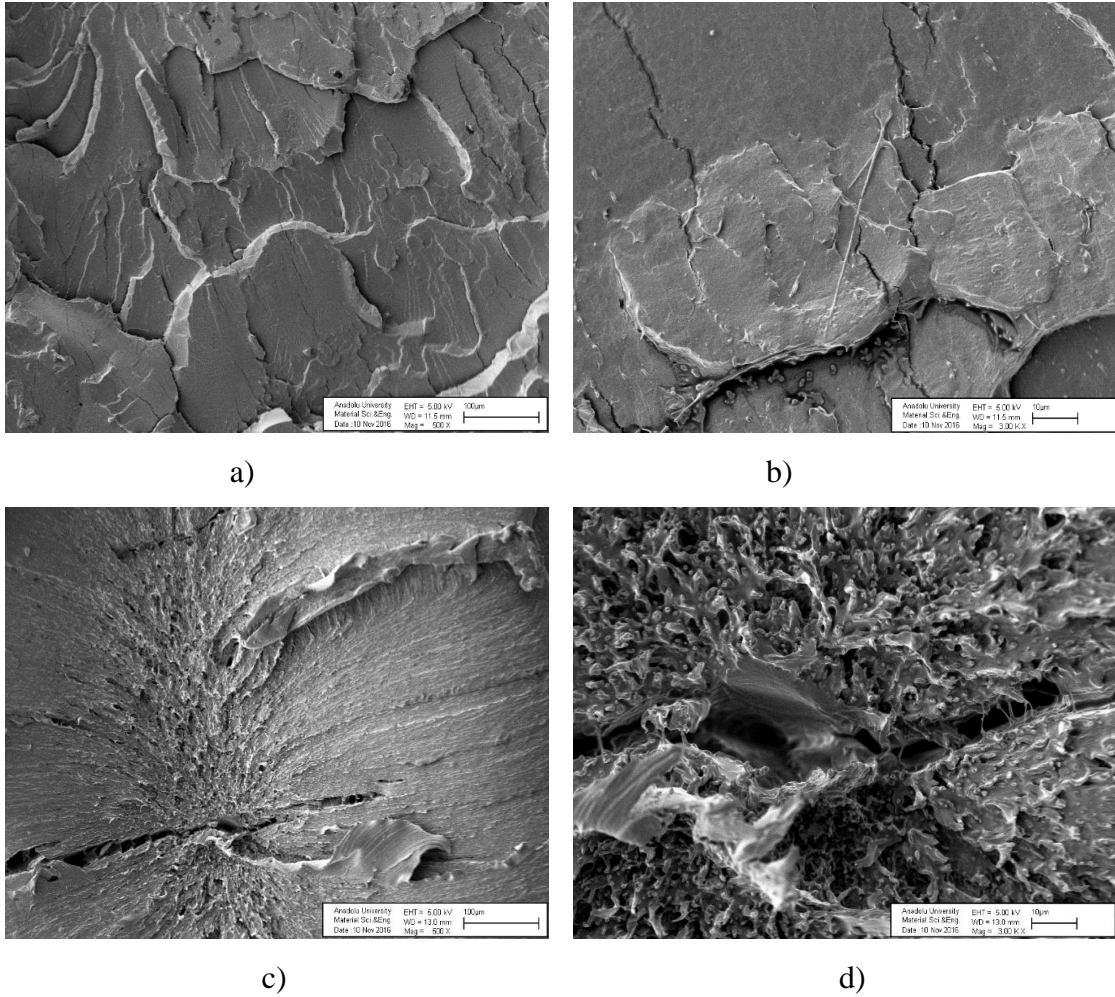
Hazırlanan numunelerde en fazla %30 kompozisyona kadar ATBC kullanılmış ve SEM analizlerinde herhangi bir faz ayrımı gözlenmemiştir (Şekil 4.16). Yapılan araştırmalar %45'in üzerindeki ATBC konsantrasyonlarında, faz ayrımının meydana geldiğini ve ATBC fazının oluşumuna neden olduğuna işaret etmektedir [124]. PLA hidroksil grubu ile ATBC arasındaki varsayılan hidrojen bağı etkileşimi SEM analizi ile elde edilen gelişmiş morfolojik özelliklerle de desteklenebilir.



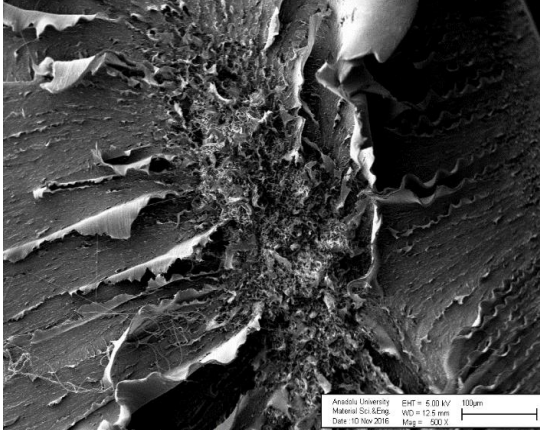
Şekil 4.16. PLA ve PLA-ATBC numunelerinin SEM görüntüleri a) Saf PLA (500X), b) Saf PLA (3000X), c) P15ATBC (500X), d) P15ATBC (3000X)

P10K, P10T numunelerinin (Şekil 4.17, 4.18) yüzey morfolojileri de saf PLA ile benzer özellik göstermektedir. Plastikleştirici olarak kullanılan ATBC'nin eklenmesi ve arayüz bağıllığı ve dağılımının da geliştirilmesiyle birlikte morfolojide belirgin bir değişiklik oluşmuştur [163]. ATBC içeren ve %15-20 kompozisyondaki karvakrol ve

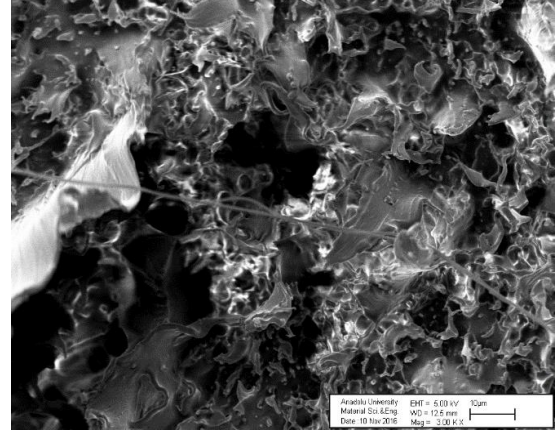
timol ile hazırlanan numunelerinin kopma yüzeyleri incelendiğinde plastik deformasyona uğradıkları görülmektedir [122]. Bu numuneler sünümlü kırılma şekilleri göstermiştir. Bu durum ATBC’de olduğu gibi nispeten küçük boyutlu moleküllerin, polimer zincirindeki atomlar arasındaki moleküler etkileşimi azaltması olarak bilinmektedir. Böylece plastikleştiricinin matris içerisinde çözünmesini kolaylaştırarak malzemeye sünek bir davranış kazandırmaktadır [164]. Plastik deformasyona uğrayan bu numunelerin PLA matrisinde lifli yapıları oluştuğu dikkat çekmektedir [165].



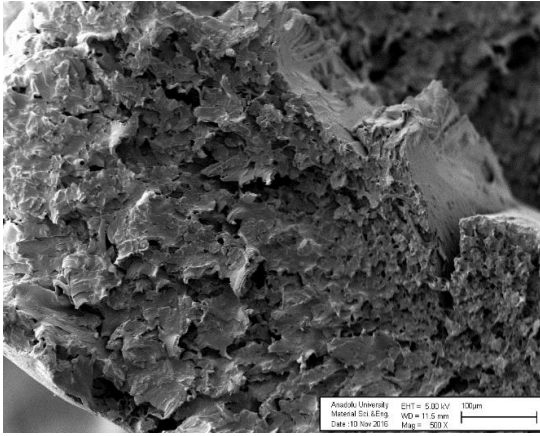
Şekil 4.17. *PLA-K ve PLA-K-ATBC numunelerinin SEM görüntüleri a) P10K (500X), b) P10K (3000X), c) P15K (500X), d) P15K (3000X), e) P20K (500X), f) P20K (3000X), g) P10K15ATBC (500X), h) P10K15ATBC (3000X)*



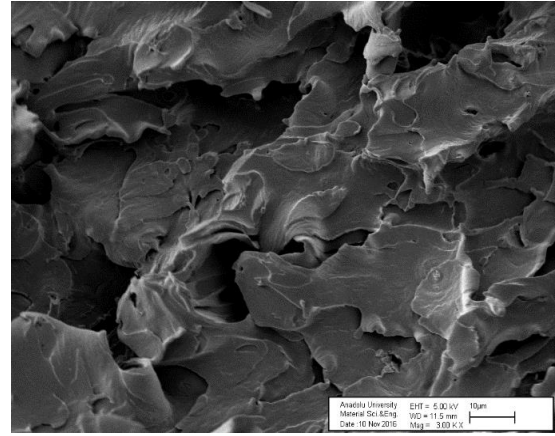
e)



f)

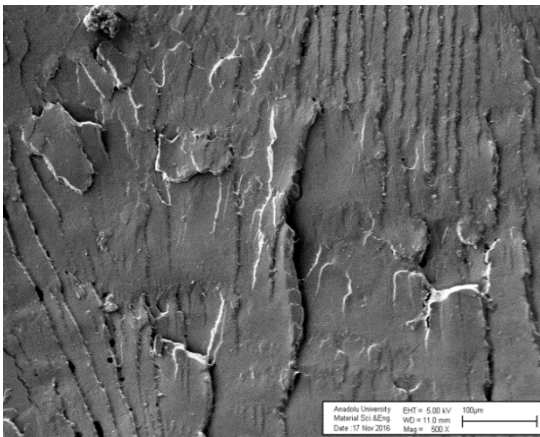


g)

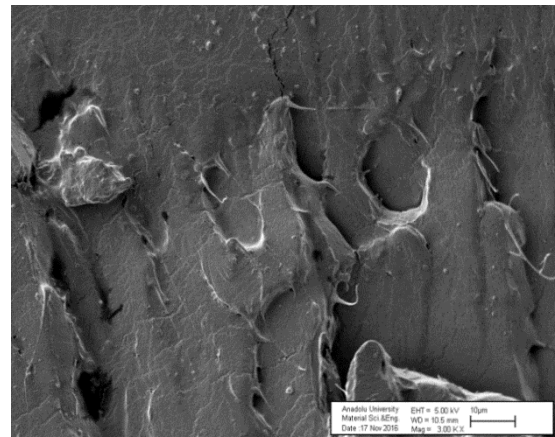


h)

Şekil 4.17. (Devam) PLA-K ve PLA-K-ATBC numunelerinin SEM görüntüleri a) P10K (500X), b) P10K (3000X), c) P15K (500X), d) P15K (3000X), e) P20K (500X), f) P20K (3000X), g) P10K15ATBC (500X), h) P10K15ATBC (3000X)

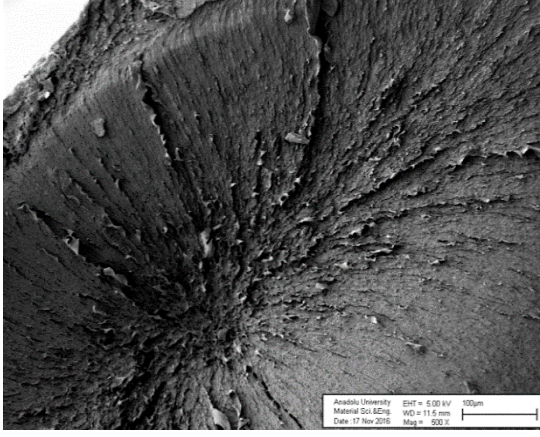


a)

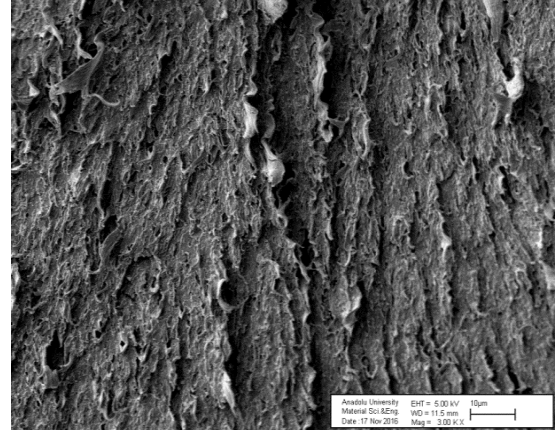


b)

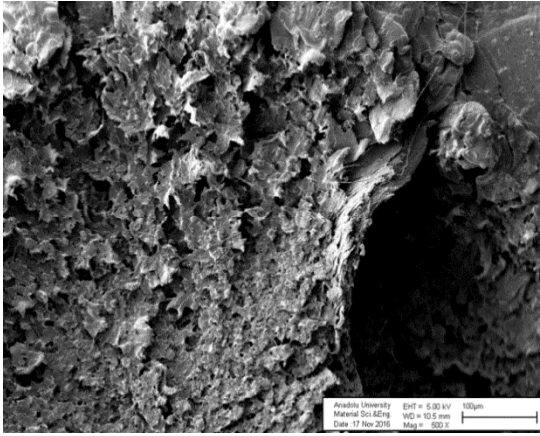
Şekil 4.18. PLA-T ve PLA-T-ATBC numunelerinin SEM görüntüleri a) P10T (500X), b) P10T (3000X), c) P15T (500X), d) P15T (3000X), e) P20T (500X), f) P20T (3000X), g) P10T15ATBC (500X), h) P10T15ATBC (3000X)



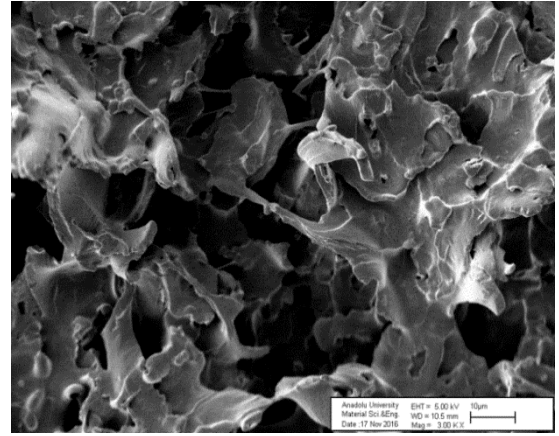
c)



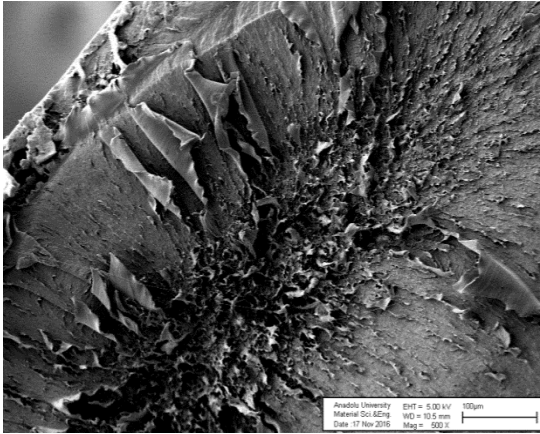
d)



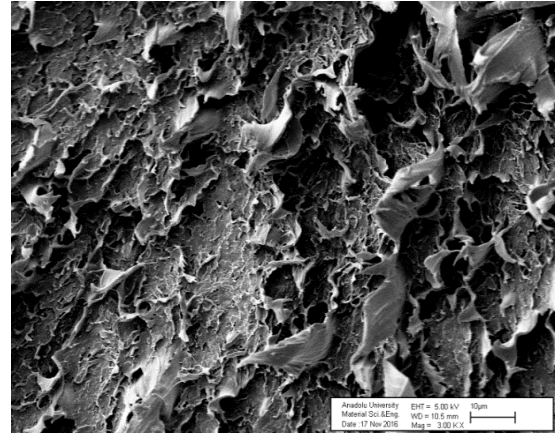
e)



f)



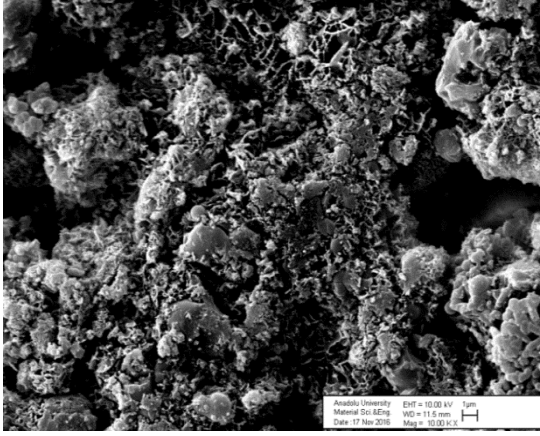
g)



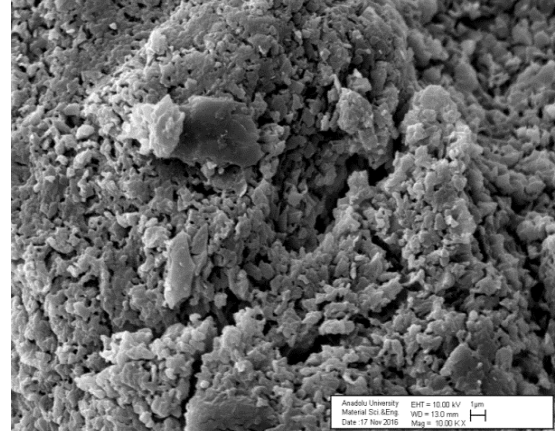
h)

Şekil 4.18. (Devam) PLA-T ve PLA-T-ATBC numunelerinin SEM görüntüleri a) P10T (500X), b) P10T (3000X), c) P15T (500X), d) P15T (3000X), e) P20T (500X), f) P20T (3000X), g) P10T15ATBC (500X), h) P10T15ATBC (3000X)

Şekil 4.19’da düzensiz bir şekilde dağılım gösteren ve belli bölgelerde yığılmaların gözlemlendiği karvakrol ve timol polimerlerine ait SEM görüntüleri verilmiştir.



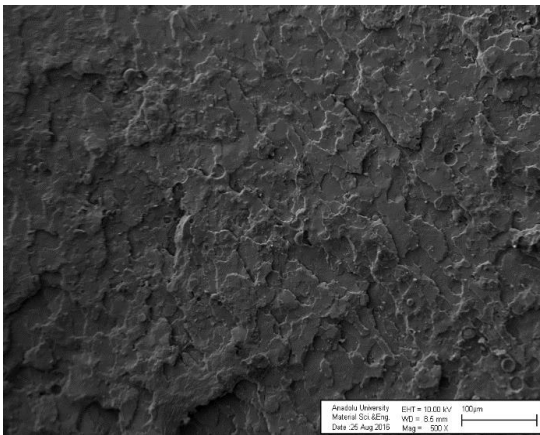
a)



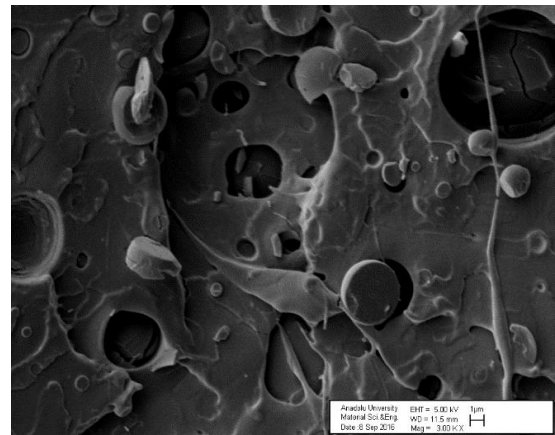
b)

Şekil 4.19. Polikarvakrol ve politimolün SEM görüntüleri, a) Polikarvakrol (10000X), b) Politimol (10000X)

Polikarvakrol ve PLA ile hazırlanan ikili numunelerde tanecikli yapının olduğu ve bu yapının bazı bölgelerde topaklanmaya neden olduğu görülmektedir. Genel olarak PLA ve polikarvakrolün hidrofobik yapısı dolayısıyla birbiriyle etkileşimlerinin yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 4.20). Çekme testi sonucu incelenen polikarvakrol ile hazırlanmış ikili karışım numuneleri tokluğun iyileştirildiğini doğrular. SEM görüntüleri sürekli fazın PLA matrisi, dağılım fazının polikarvakrol olduğu iki fazlı bir morfoloji sergiler [166].

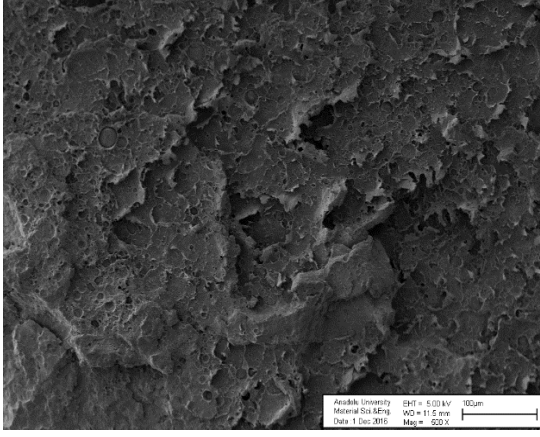


a)

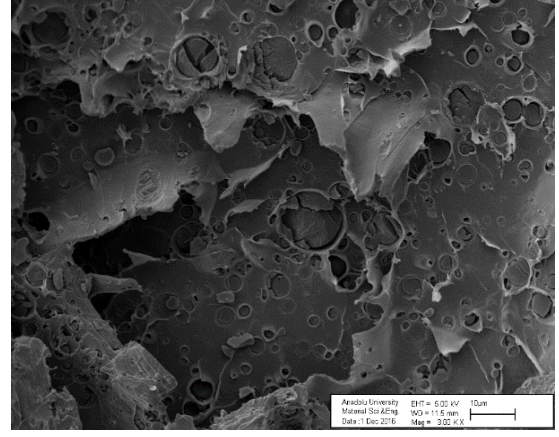


b)

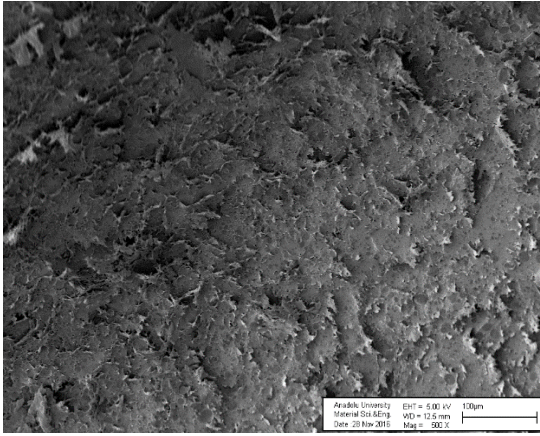
Şekil 4.20. PLA-PK ve PLA-PK-ATBC numunelerinin SEM görüntüleri a) P10PK 500X, b) P10PK 3000X, c) P15PK 500X, d) P15PK 3000X, e) P20PK 500X, f) P20PK 3000X, g) P10PK15ATBC 500X, h) P10PK15ATBC 3000X



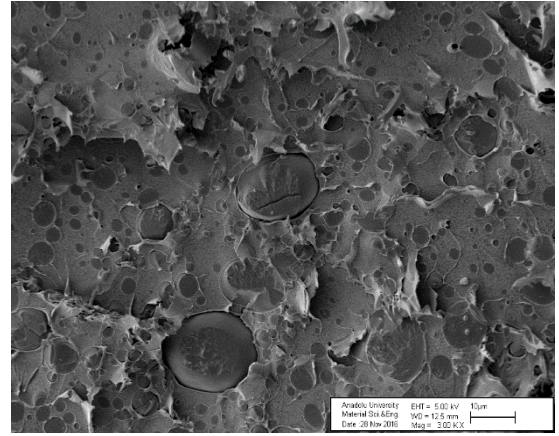
c)



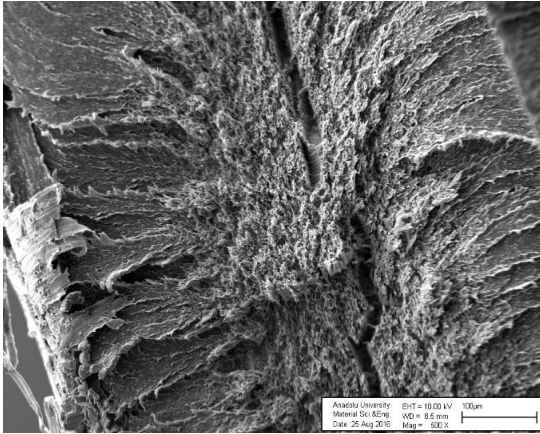
d)



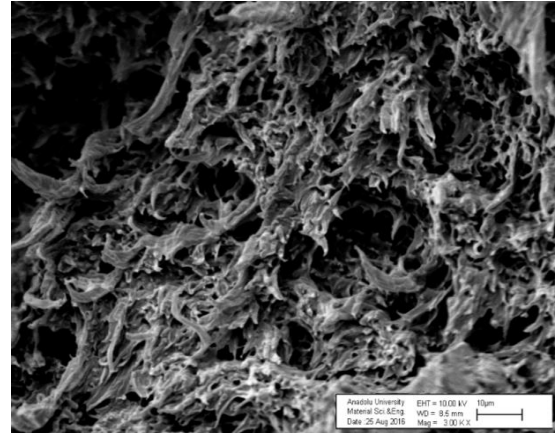
e)



f)



g)

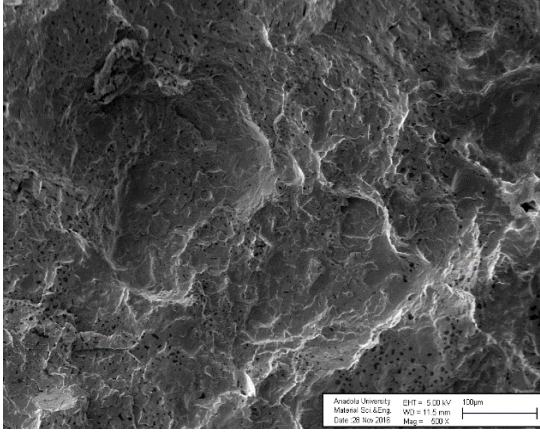


h)

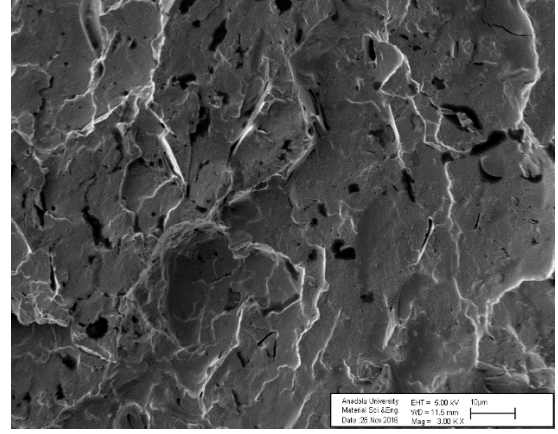
Şekil 4.20. (Devam) PLA-PK ve PLA-PK-ATBC numunelerinin SEM görüntüleri a) P10PK 500X, b) P10PK 3000X, c) P15PK 500X, d) P15PK 3000X, e) P20PK 500X, f) P20PK 3000X, g) P10PK15ATBC 500X, h) P10PK15ATBC 3000X

PLA ve politolimol ikili numuneleri (Şekil 4.21) incelendiğinde boşlukların oluşturduğu siyah kısımlar dikkat çekmektedir. Bu boşlukların varlığı düşük mekanik güç

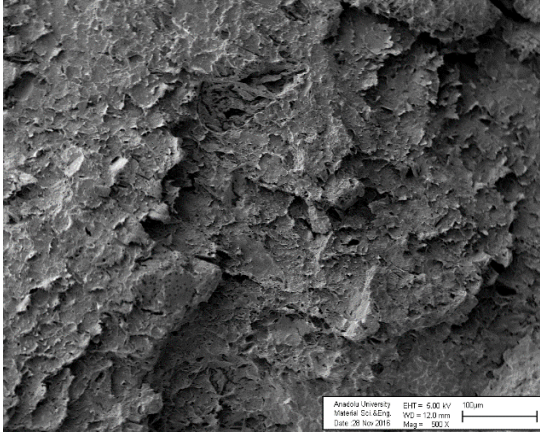
ile sonuçlanır [167]. PLA matrisinde boşlukların olması düşük arayüzey bağlılığını gösterir [168].



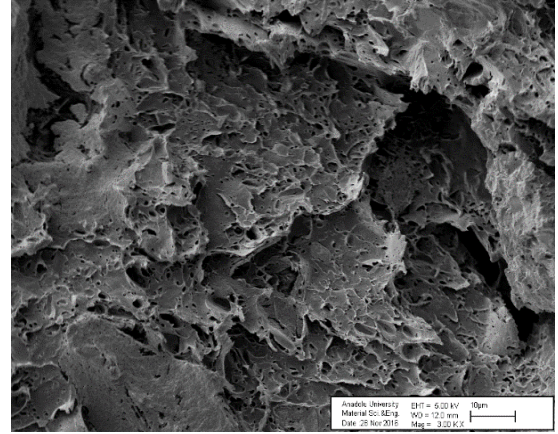
a)



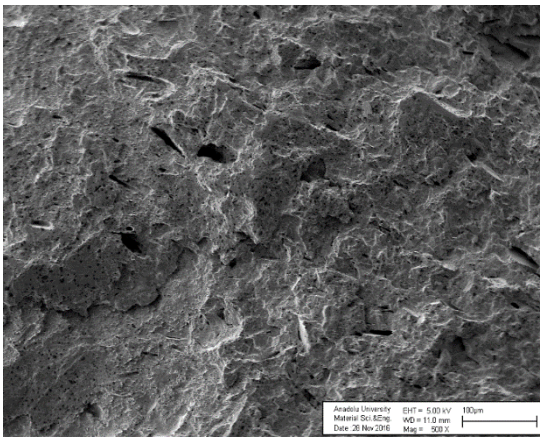
b)



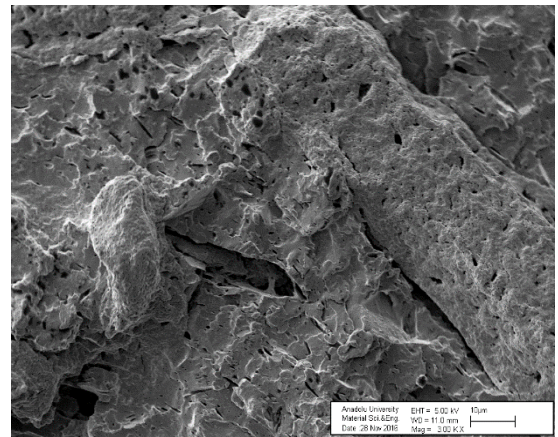
c)



d)

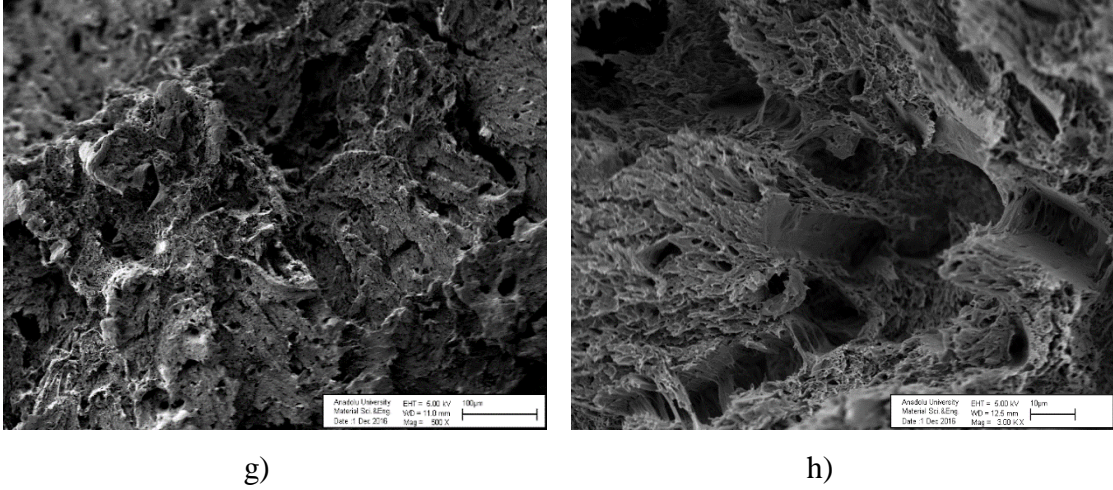


e)



f)

Şekil 4.21. PLA-PT ve PLA-PT-ATBC numunelerinin SEM görüntüleri a) P10PT 500X, b) P10PT 3000X, c) P15PT 500X, d) P15PT 3000X, e) P20PT 500X, f) P20PT 3000X, g) P10PT15ATBC 500X, h) P10PT15ATBC 3000X



Şekil 4.21. (Devam) PLA-PT ve PLA-PT-ATBC numunelerinin SEM görüntüleri a) P10PT 500X, b) P10PT 3000X, c) P15PT 500X, d) P15PT 3000X, e) P20PT 500X, f) P20PT 3000X, g) P10PT15ATBC 500X, h) P10PT15ATBC 3000X

4.1.3. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Çizelge 4.1-4.5.'te saf PLA ve diğer numunelere ait ilk kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık (T_{onset}), bu noktadaki kütle miktarı (%) (M_{onset}), kütle kaybının maksimum olduğu sıcaklık (T_{max}), bu noktadaki kütle miktarı (%) (M_{max}) sonuçları verilmiştir. Plastikleştirici ve diğer maddelerin PLA'nın termal bozunma özelliklerine olan etkisini incelemek amacıyla yapılan TGA grafikleri Şekil 4.22-4.31'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. PLA, PLA-ATBC numunelerinin TGA verileri

Numune	T_{onset} (°C)	M_{onset} (%)	T_{max} (°C)	M_{max} (%)
P	356	84	376	37
K	117	73	143	17
PK	365	87	397	54
T	117	74	146	14
PT	278	82	364	67
P5ATBC	353	82	374	34
P10ATBC	352	82	374	33
P15ATBC	349	75	374	30
P20ATBC	346	74	374	29
P25ATBC	345	73	373	30
P30ATBC	343	69	374	28

Çizelge 4.2. PLA, PLA-K, PLA-K-ATBC numunelerinin TGA verileri

Numune	T _{onset} (°C)	M _{onset} (%)	T _{max} (°C)	M _{max} (%)
P	356	84	376	37
P5K	351	82	371	34
P10K	353	78	373	34
P15K	353	75	372	33
P20K	352	71	371	31
P5K15ATBC	349	77	371	31
P10K15ATBC	349	76	372	31
P15K15ATBC	351	73	373	30
P20K15ATBC	350	72	372	31

Çizelge 4.3. PLA, PLA-PK, PLA-PK-ATBC numunelerinin TGA verileri

Numune	T _{onset} (°C)	M _{onset} (%)	T _{max} (°C)	M _{max} (%)
P	356	84	376	37
P5PK	355	85	376	39
P10PK	354	85	376	40
P15PK	338	83	368	38
P20PK	323	84	357	40
P5PK15ATBC	353	58	376	22
P10PK15ATBC	339	76	371	25
P15PK15ATBC	316	83	357	45
P20PK15ATBC	308	79	351	35

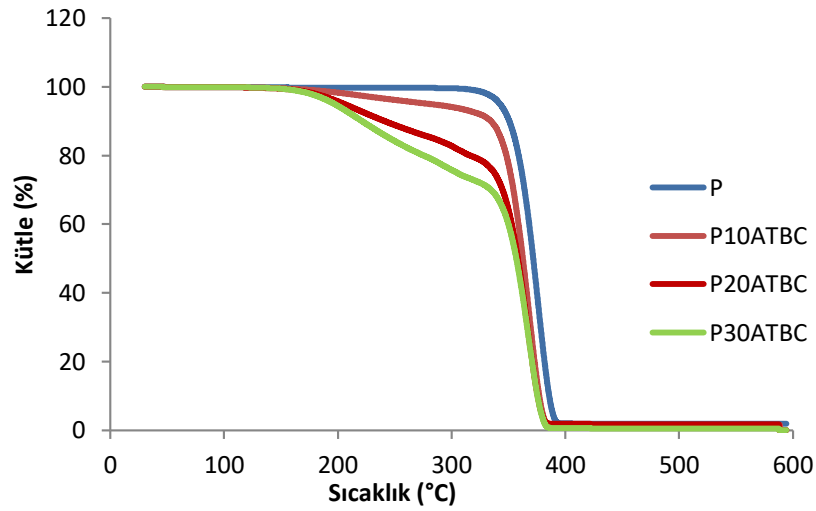
Çizelge 4.4. PLA, PLA-T, PLA-T-ATBC numunelerinin TGA verileri

Numune	T _{onset} (°C)	M _{onset} (%)	T _{max} (°C)	M _{max} (%)
P	356	84	376	37
P5T	354	83	373	38
P10T	355	79	373	36
P15T	356	75	374	33
P20T	353	73	373	33
P5T15ATBC	351	75	374	31
P10T15ATBC	351	78	375	31
P15T15ATBC	350	73	374	30
P20T15ATBC	350	66	374	27

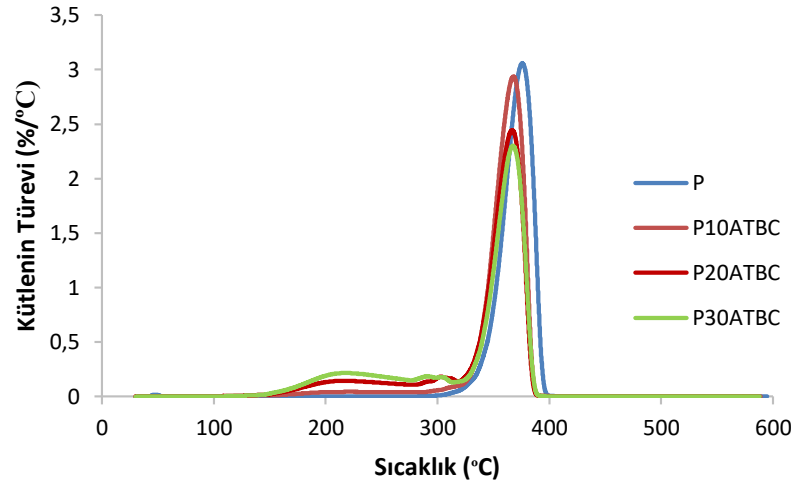
Çizelge 4.5. PLA, PLA-PT, PLA-PT-ATBC numunelerinin TGA verileri

Numune	T _{onset} (°C)	M _{onset} (%)	T _{max} (°C)	M _{max} (%)
P	356	84	376	37
P5PT	241	85	282	33
P10PT	232	88	264	46
P15PT	231	90	251	68
P20PT	230	88	247	66
P5PT15ATBC	249	79	293	33
P10PT15ATBC	228	87	272	37
P15PT15ATBC	217	89	246	62
P20PT15ATBC	213	89	241	65

PLA'nın termal bozunması tek adımda gerçekleşmiştir ve bu bozunma temelde ester gruplarının hidrolizi ile ilgilidir, uç gruplar (-COOH) ile hızlandırılmıştır [169]. Polyesterlerin hidrolizi zincir uçlarında asidik ürünler (-COOH) üretebilir ve bu ürünler reaksiyonu katalizleyebilir [170]. PLA üzerine ATBC ilavesi T_{onset} değerinde azalmalara neden olmuştur. PLA-ATBC numuneleri plastikleştiricinin buharlaşmasıyla ilgili olarak saf PLA'dan daha önce bir bozunma eğrisi verir (Şekil 4.22, 4.23) [171].

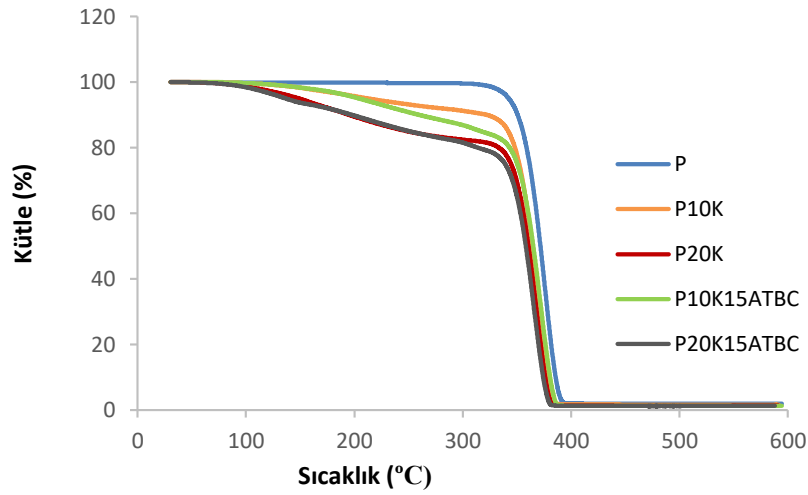


Şekil 4.22. PLA, PLA-ATBC numunelerinin TGA termogramları

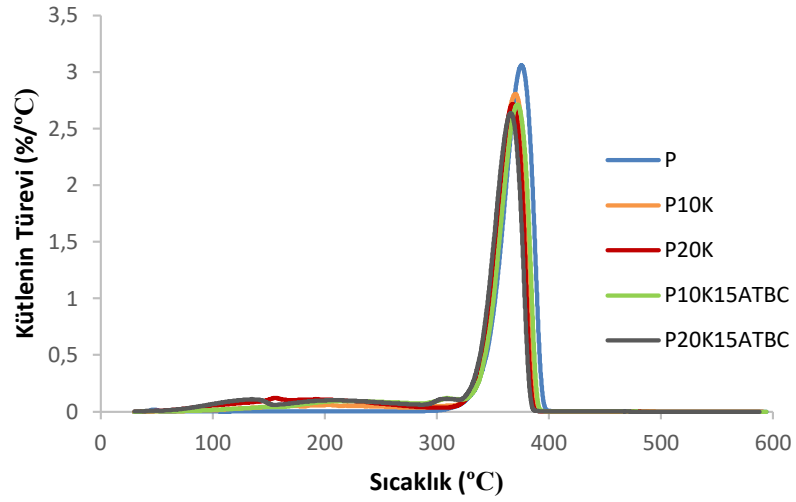


Şekil 4.23. PLA, PLA-ATBC numunelerinin TGA termogramları

Karvakrol eklenerek hazırlanan ikili ve üçlü karışım numunelerinin TGA sonuçları, saf PLA ile karşılaştırıldığında T_{onset} , T_{max} değerlerinde küçük miktarda azalmalar olduğunu göstermektedir (Şekil 4.24-4.25). Karvakrol ile hazırlanan numunelerde saf PLA'dan farklı olarak düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 117°C) karvakrolün termal bozunmasıyla ilgili olarak ilk bozunma gerçekleşmiştir. İkinci ve esas termal bozunma ise polimer matrisin bozunmasına karşılık gelmektedir. Karvakrol içeren numunelerdeki ilk bozunma adımı karvakrolün varlığının kanıtı olarak düşünülmektedir [171].

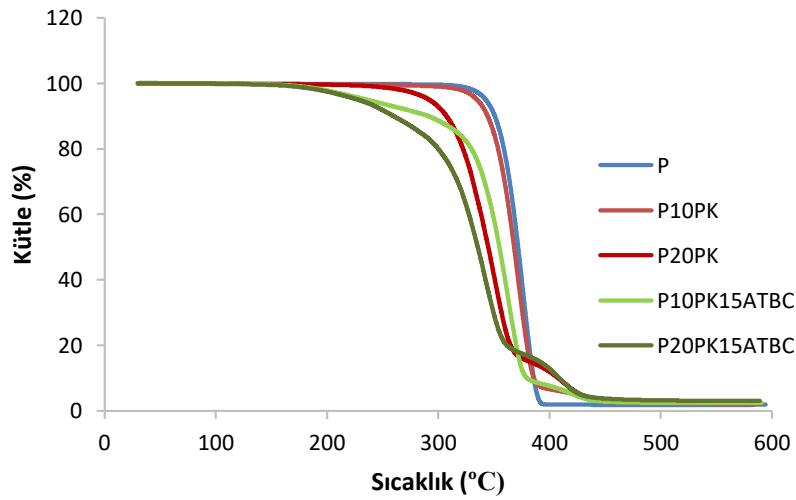


Şekil 4.24. PLA, PLA-K, PLA-K-ATBC numunelerinin TGA termogramları

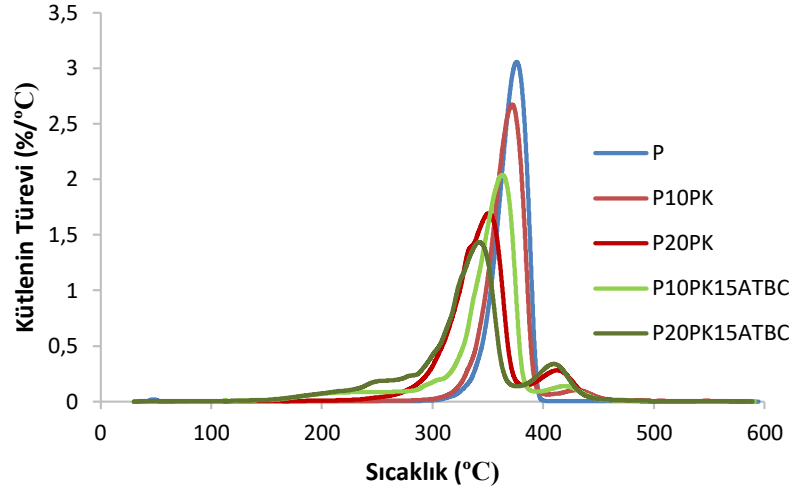


Şekil 4.25. PLA, PLA-K, PLA-K-ATBC numunelerinin TGA termogramları

Polikarvakrol ile hazırlanan karışımlarda artan polikarvakrol miktarı ile T_{onset} , T_{max} değerleri düşmüştür (Şekil 4.26, 4.27). Karvakrol ve timol kullanarak hazırlanan numunelerin T_{onset} , T_{max} değerlerindeki azalma ile karşılaştırıldığında polikarvakrol eklenerek hazırlanan numunelerdeki sıcaklık değerlerindeki azalmanın daha büyük değerlerde olduğu dikkat çekmektedir.

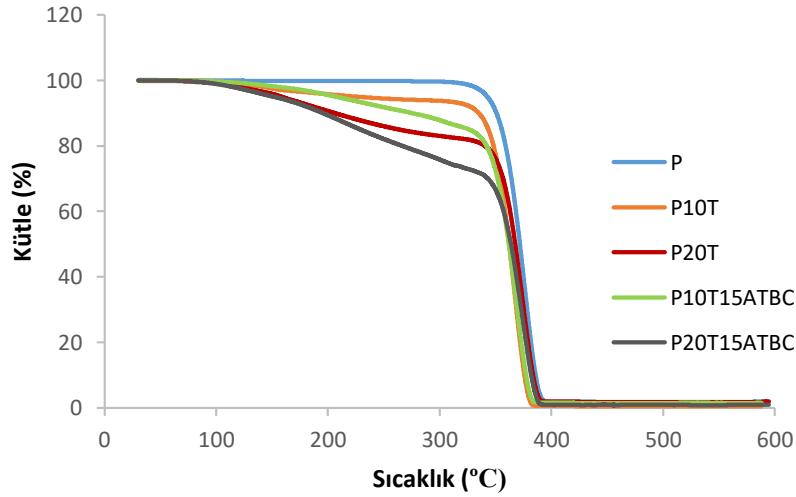


Şekil 4.26. PLA, PLA-PK, PLA-PK-ATBC numunelerinin TGA termogramları

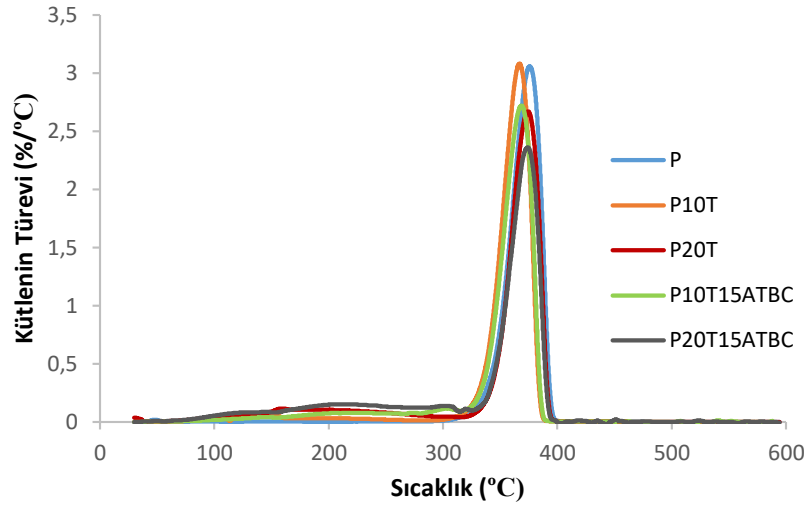


Şekil 4.27. PLA, PLA-PK, PLA-PK-ATBC numunelerinin TGA termogramları

Timol eklenen numunelerde (Şekil 4.28, 4.29) de karvakrolde olduğu gibi düşük sıcaklıklarda timolün termal bozunmasıyla ilişkili olarak ilk bozunma adımı görülmüştür. Karvakrol ve timol eklenen numunelerin T_{max} değerlerinde çok büyük farklılıklar olmamıştır. Bu durum polimer matrise eklenen karvakrol ve timolün PLA'nın termal bozunma eğrisini çok fazla etkilemediğini göstermektedir [172].

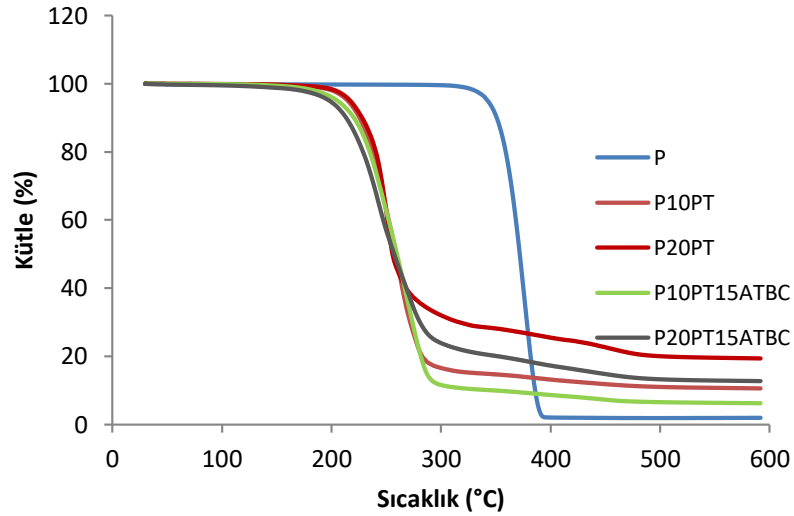


Şekil 4.28. PLA, PLA-T, PLA-T-ATBC numunelerinin TGA termogramları

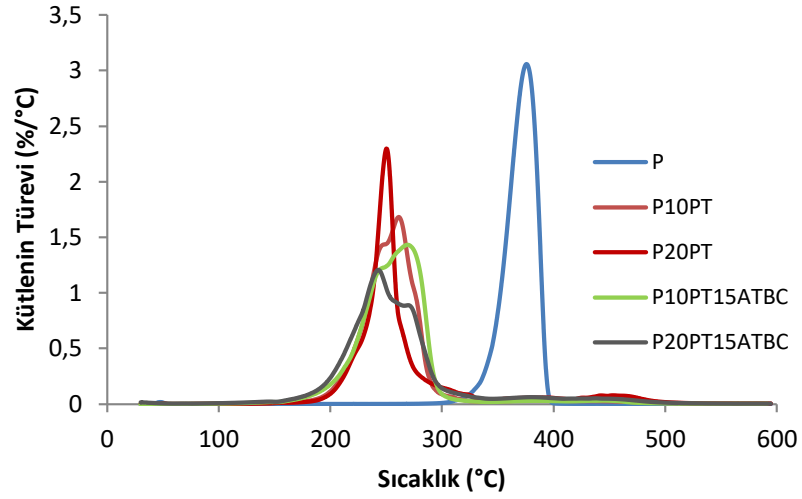


Şekil 4.29. PLA, PLA-T, PLA-T-ATBC numunelerinin TGA termogramları

PLA, polilitimol ve ATBC ile hazırlanan numunelerin T_{onset} değerlerinde ciddi bir düşüş gözlenmiştir (Şekil 4.30, 4.31). T_{max} değerlerinin de artan polilitimol yüzdesi ile azaldığı, bozunmadan kalan kütle miktarının da polilitimol yüzdesi ile doğru orantılı olduğu dikkat çekmektedir. Diğer numunelerle karşılaştırıldığında en düşük termal stabilite değerleri polilitimol ile hazırlanan numunelere aittir. Bu durumun muhtemel sebebi polilitimolün termal bozunma profilinden kaynaklanmaktadır. PLA matrisine eklenen polilitimol kompozisyonu ile numunelerin bozunmaya başlama sıcaklığının düşmesi bu durumun göstergesidir [173].



Şekil 4.30. PLA, PLA-PT, PLA-PT-ATBC numunelerinin TGA termogramları



Şekil 4.31. PLA, PLA-PT, PLA-PT-ATBC numunelerinin TGA termogramları

4.1.4. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Numunelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_e), erime entalpisi (ΔH_m) ikinci ısıtma eğrilerinden belirlenmiş ve buna bağlı olarak kristalinite değerleri hesaplanmıştır. Soğutma döngüsünde ise kristallenme sıcaklığı (T_c) gözlemlenmiştir. Saf PLA ve hazırlanan kompozit malzemelere ait DSC sonuçları Çizelge 4.6-4.10 ve bazı seçilen numunelerin DSC grafikleri Şekil 4.32-4.49'de gösterilmiştir. Saf PLA'ya ait camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 60°C , erime sıcaklığı (T_e) 154°C , kristallenme sıcaklığı (T_c) 91°C olarak ölçülmüştür. PLA'da erime sırasında iki farklı endotermik pikin görülmesi farklı büyüklükte kristal yapıların varlığını işaret etmektedir [174].

Çizelge 4.6. P, MK, PK, MT, PT, P-ATBC numunelerinin DSC verileri

Numune	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_e ($^\circ\text{C}$)	ΔH_m (J/g)	T_c ($^\circ\text{C}$)	Kristalinite (%)
P	61	154	29	91	31
K	-61	-2	47	-	-
PK	61	-	-	55	-
T	-	50	101	-	-
PT	61	-	-	63	-
P5ATBC	51	151	29	89	32
P10ATBC	45	148	30	87	35
P15ATBC	37	144	30	91	37
P20ATBC	33	141	28	93	38
P25ATBC	32	140	28	94	40
P30ATBC	32	137	28	92	43

Çizelge 4.7. *P, P-K, P-K-ATBC numunelerinin DSC verileri*

Numune	T _g (°C)	T _e (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	Kristalinite (%)
P	61	154	29	92	31
P5K	55	153	28	63	31
P10K	45	144	27	55	32
P15K	39	141	26	53	32
P20K	35	137	26	53	35
P5K15ATBC	38	147	27	84	36
P10K15ATBC	34	143	26	85	37
P15K15ATBC	33	139	24	81	37
P20K15ATBC	33	137	24	78	40

Çizelge 4.8. *P, P-PK, P-PK-ATBC numunelerinin DSC verileri*

Numune	T _g (°C)	T _e (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	Kristalinite (%)
P	61	154	29	92	31
P5PK	61	152	30	63	34
P10PK	60	152	28	63	34
P15PK	59	151	26	63	32
P20PK	58	149	22	63	29
P5PK15ATBC	40	148	27	64	36
P10PK15ATBC	37	147	25	64	36
P15PK15ATBC	35	147	24	64	37
P20PK15ATBC	34	146	22	64	36

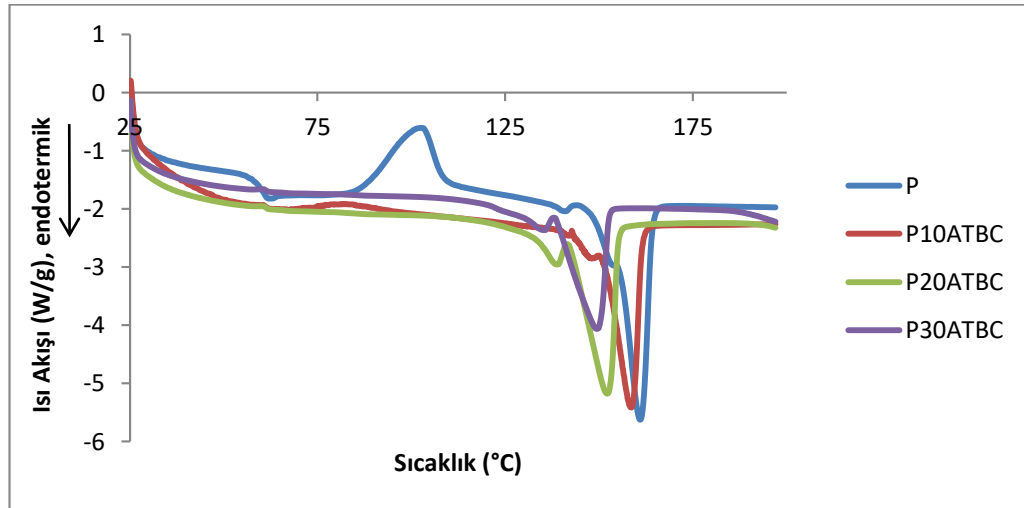
Çizelge 4.9. *P, P-T, P-T-ATBC numunelerinin DSC verileri*

Numune	T _g (°C)	T _e (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	Kristalinite (%)
P	61	154	29	92	31
P5T	56	154	26	63	29
P10T	47	148	26	54	31
P15T	38	142	26	53	32
P20T	35	135	24	53	33
P5T15ATBC	35	142	23	81	31
P10T15ATBC	35	145	24	84	35
P15T15ATBC	35	142	24	83	37
P20T15ATBC	34	133	22	80	37

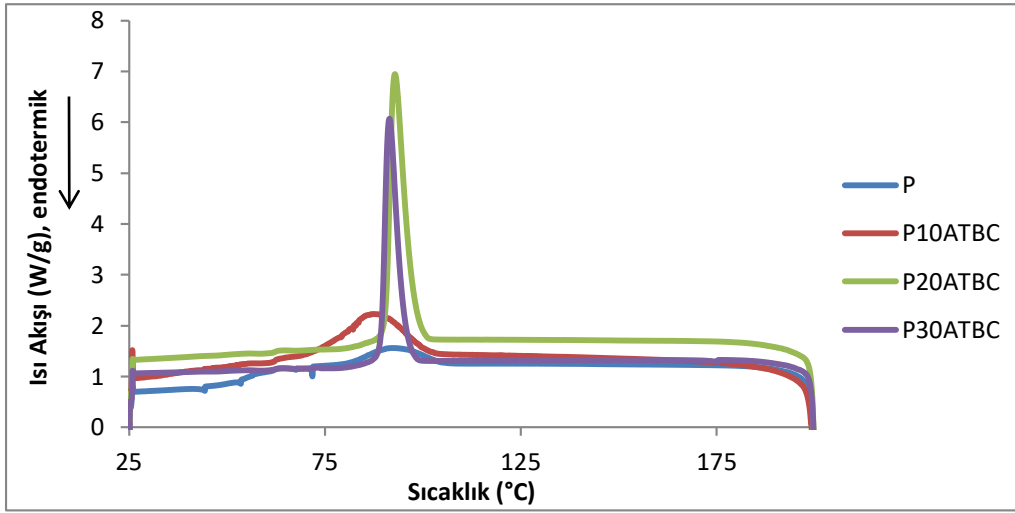
Çizelge 4.10. P, P-PT, P-PT-ATBC numunelerinin DSC verileri

Numune	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	Kristalinite (%)
P	61	154	29	92	31
P5PT	54	147	27	55	31
P10PT	54	146	25	55	30
P15PT	53	143	23	54	29
P20PT	51	136	20	53	27
P5PT15ATBC	33	135	24	74	32
P10PT15ATBC	34	130	22	73	32
P15PT15ATBC	33	127	21	65	32
P20PT15ATBC	33	121	19	64	31

PLA üzerine plastikleştirici olarak kullanılan ATBC eklenmesi (Şekil 4.32-4.33) camısı geçiş sıcaklığı (T_g)'nin düşmesine sebep olmuştur. Artan plastikleştirici kompozisyonu ile T_g değerinde de düşüş meydana gelmiştir. Plastikleştiricinin düşük moleküler boyutu polimer zincirleri arasındaki moleküler arası boşlukları doldurmasını sağlar. Plastikleştiriciler moleküler hareket için gerekli enerjiyi azaltır ve polimer zincirleri arasında hidrojen bağının oluşumunu sağlar bu durumda serbest hacim ve moleküler hareketliliğini artırır [131].



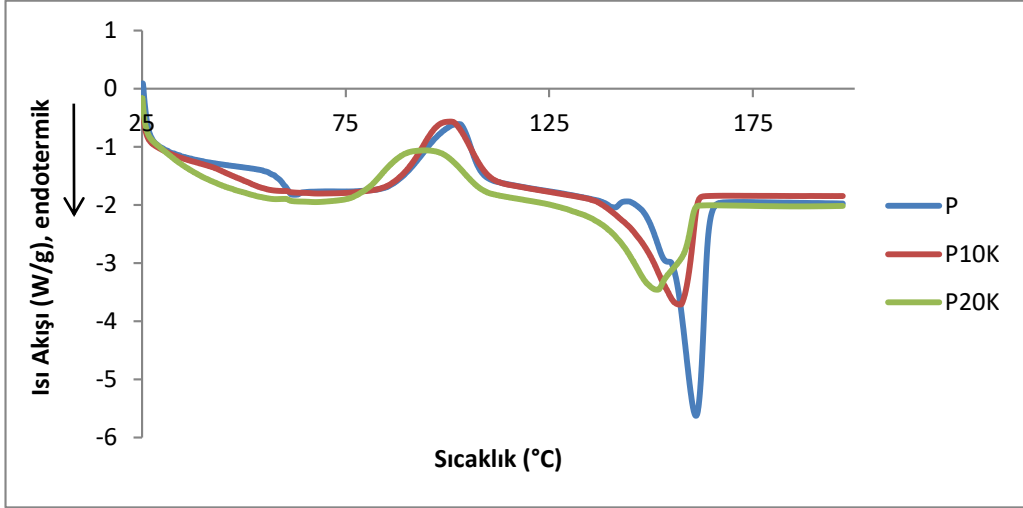
Şekil 4.32. PLA, PLA-ATBC numunelerinin DSC ısıtma diyagramı



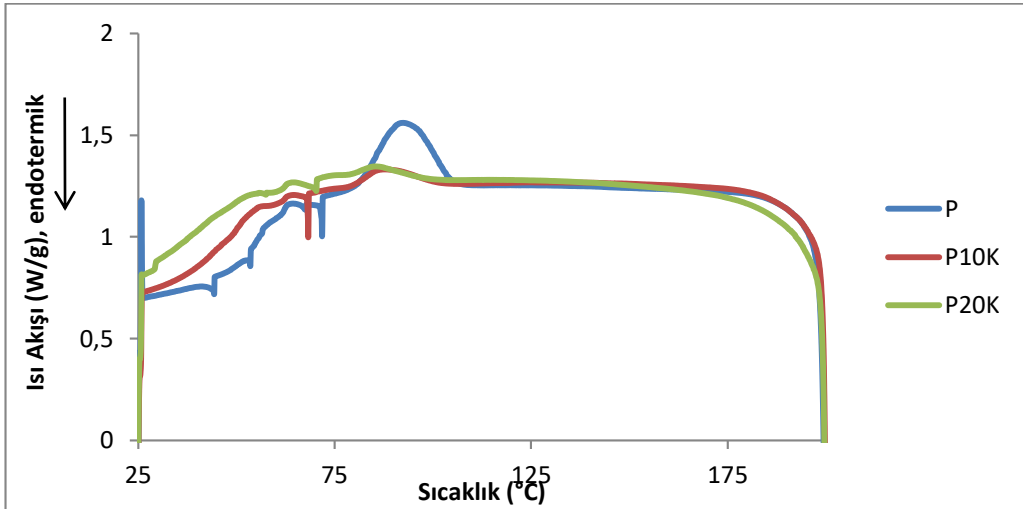
Şekil 4.33. PLA, PLA-ATBC numunelerinin DSC soğutma diyagramı

T_g , T_e değerlerinin düşüşü ve kristalinite değerinin artışı plastikleştirici miktarına bağlı olarak değişmiştir. Kristalinitedeki artış sitrat esterleri eklenmesi ile zincirlerin hareketliliğinin artması, PLA kristalleşmesinin artmasına sebep olmuştur. Plastikleştiricinin etkisi serbest hacmi artırmak ve düşük sıcaklıklarda daha yüksek zincir hareketliliği sağlamaktır. Plastikleştirmeye bağlı oluşan bu etki camsı geçiş sıcaklığının düşüşü ile ilişkilendirilir. PLA'nın sitrat plastikleştiricileriyle iyi çözünürlüğü, PLA'nın ester gruplarıyla plastikleştirici arasındaki polar etkileşimlerden kaynaklanmaktadır [131, 175].

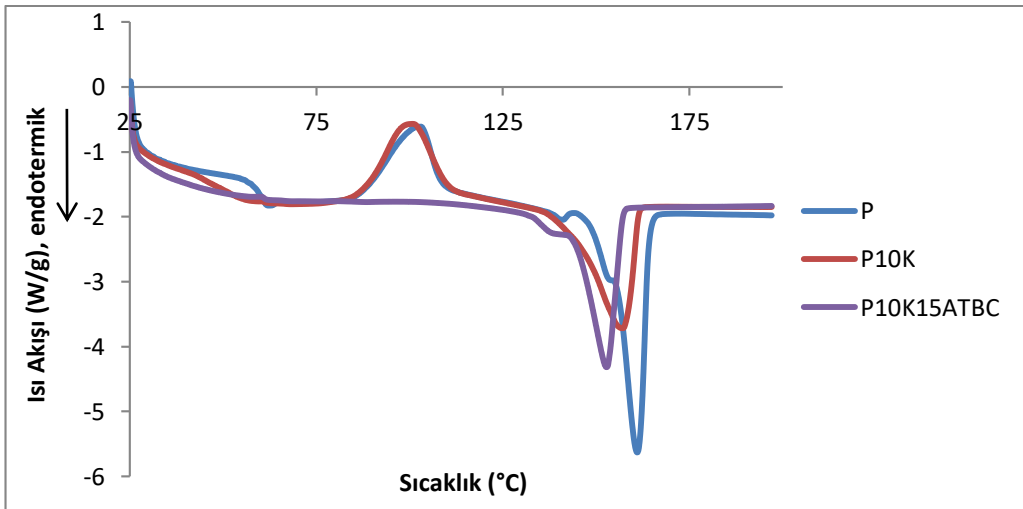
PLA üzerine eklenen karvakrol ve timolün de plastikleştirici etkisi oluşturduğu dikkat çekmektedir. Artan kompozisyonları ile birlikte ATBC ilavesinde olduğu gibi T_g ve T_e değerlerinin düşüşüne neden olmuştur. Diğer bir plastikleştirici etkisi olan kristalinite değerinin artması da karvakrol ve timol ile hazırlanan numunelerde gözlenmiştir. Bu numunelere ATBC ilave edilerek hazırlanan üçlü kompozitlerde T_g ve T_e için en düşük değerlere, kristalinite için de ikili numunelerle karşılaştırıldığında en yüksek değerlere ulaştığı görülmüştür (Şekil 4.34-4.41).



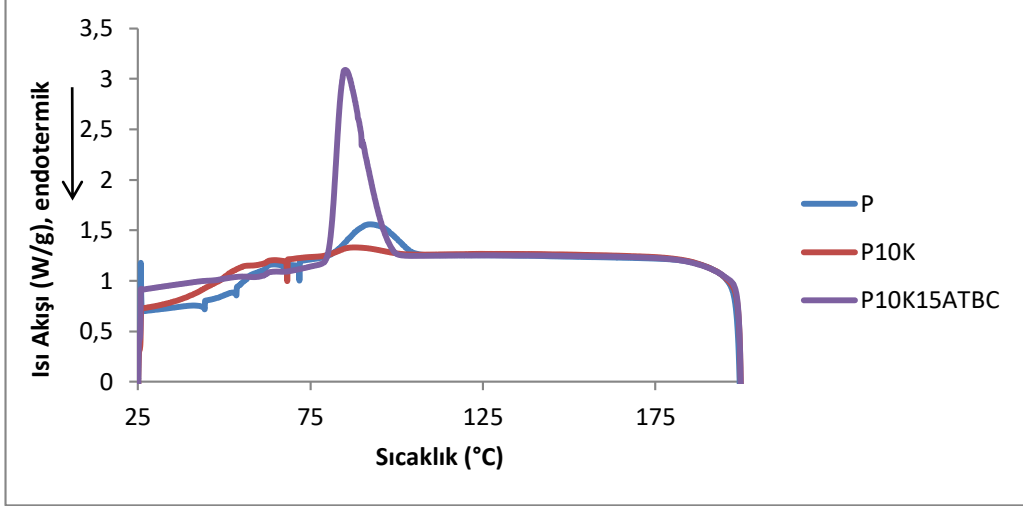
Şekil 4.34. PLA, PLA-K numunelerinin DSC ısıtma diyagramı



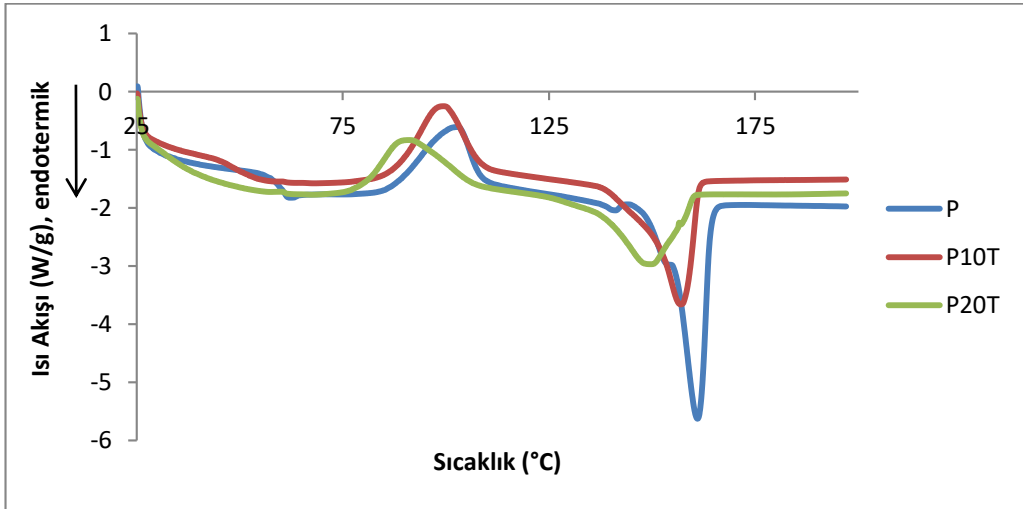
Şekil 4.35. PLA, PLA-K numunelerinin DSC soğutma diyagramı



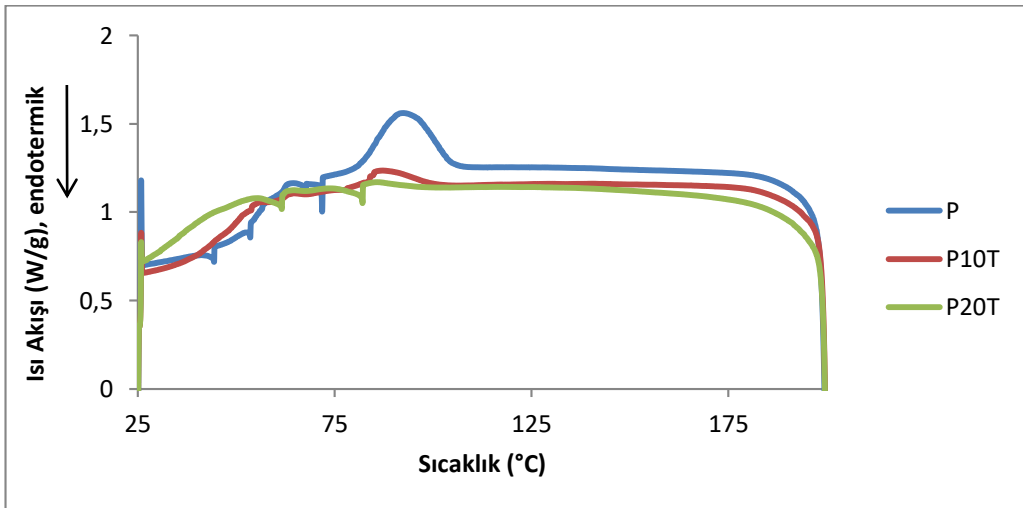
Şekil 4.36. PLA, PLA-K, PLA-K-ATBC numunelerinin DSC ısıtma diyagramı



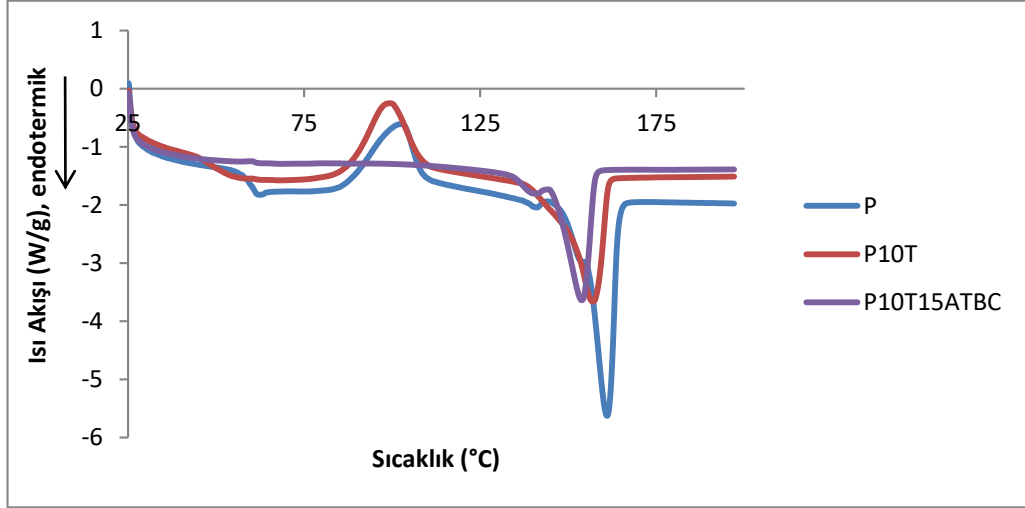
Şekil 4.37. PLA, PLA-K, PLA-K-ATBC numunelerinin DSC soğutma diyagramı



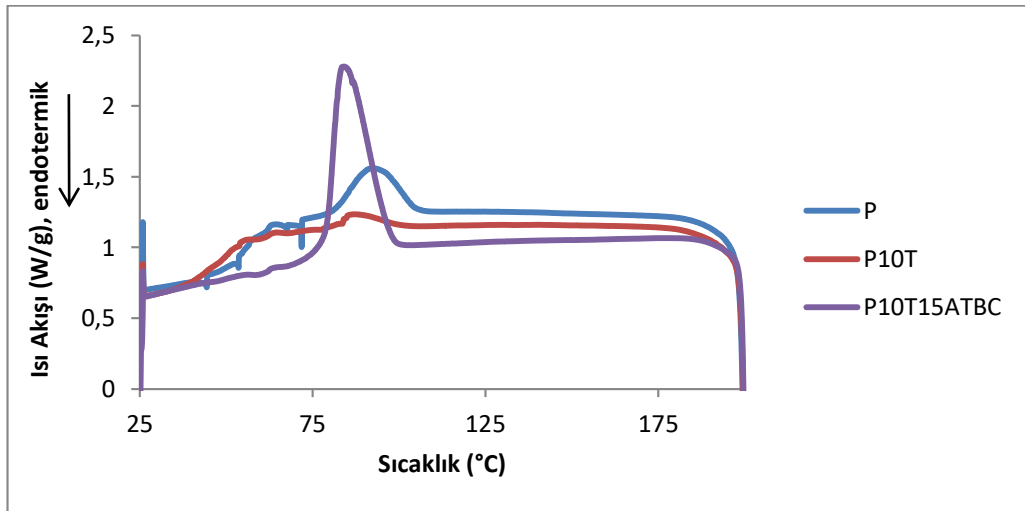
Şekil 4.38. PLA, PLA-T numunelerinin DSC ısıtma diyagramı



Şekil 4.39. PLA, PLA-T numunelerinin DSC soğutma diyagramı



Şekil 4.40. PLA, PLA-T, PLA-T-ATBC numunelerinin DSC ısıtma diyagramı

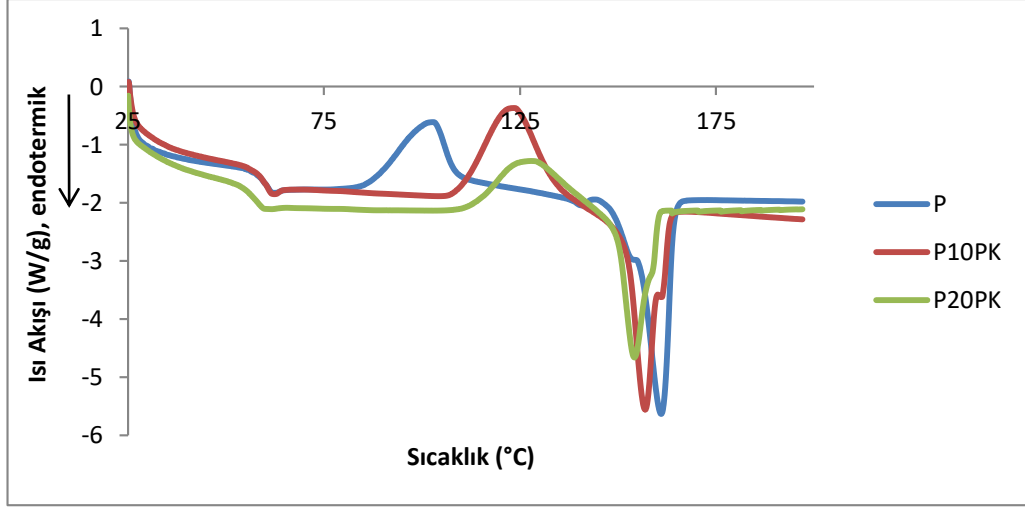


Şekil 4.41. PLA, PLA-T, PLA-T-ATBC numunelerinin DSC soğutma diyagramı

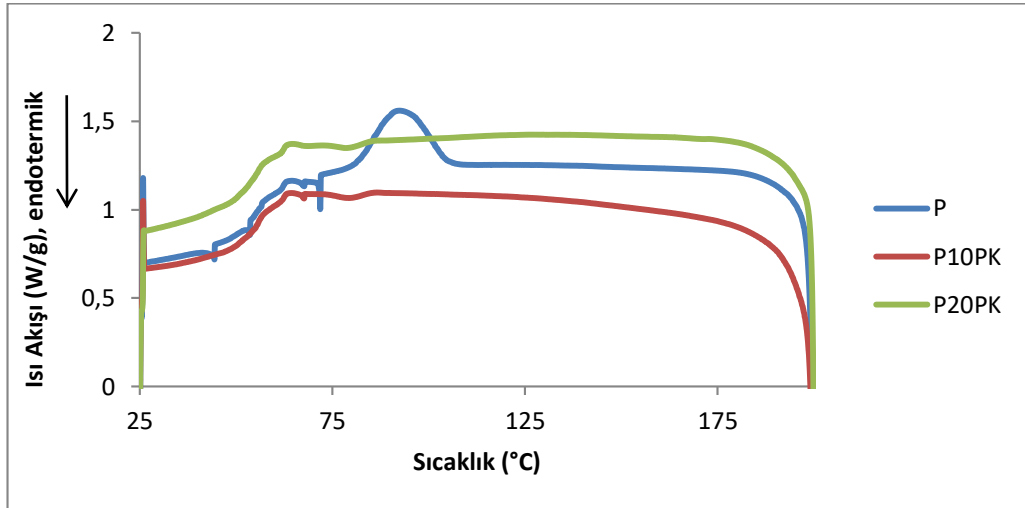
DSC analizi sonuçlarından da görüldüğü üzere plastikleştirici, karvakrol ve timol kullanılarak hazırlanan numunelerin camsı geçiş sıcaklığında bir düşüş gözlenmiştir. Bu düşüş ile %10 kompozisyonun üzerindeki numunelerde çekme testi sonuçlarından da anlaşılacağı üzere numunelerin elastikliği artmıştır. Çekme testi sonrası SEM ile kopma yüzeyleri incelenen numunelerin yüzeylerinde gözlenen plastik deformasyon diğer analizlerden elde edilen sonuçlarla paralellik göstermektedir.

PLA ve polikarvakrol ile hazırlanan numunelerde (Şekil 4.42-4.45) T_g ve T_e 'de çok büyük değişimlerin olmadığı bununla birlikte kristalinitenin de çok fazla değişmediği görülmüştür. Polikarvakrol ile PLA'nın T_g değerlerinin çok yakın olması ikili

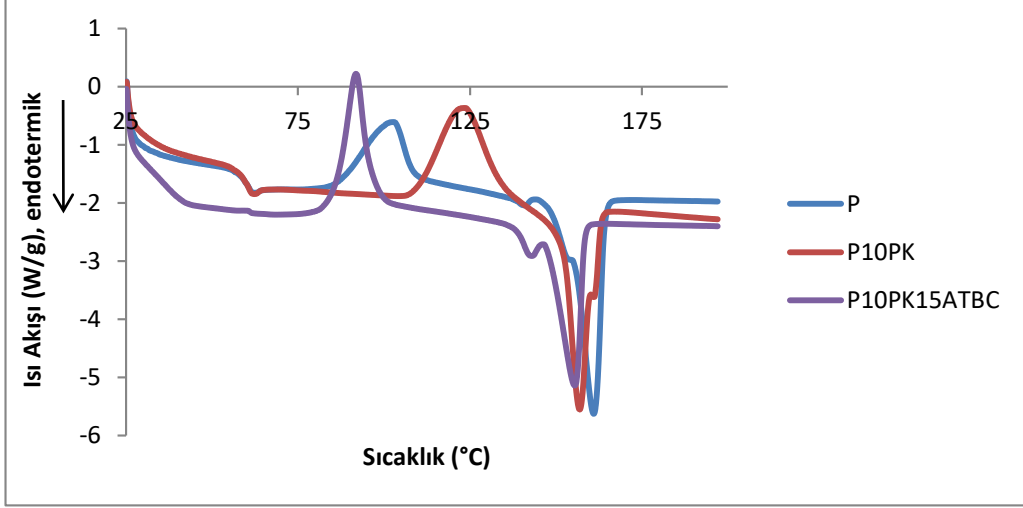
numunelerde bu değerin çok fazla değişmemesine neden olmuştur. İkili numunelere ATBC eklenmesiyle T_g ve T_e 'de bir miktar düşüş olmuştur.



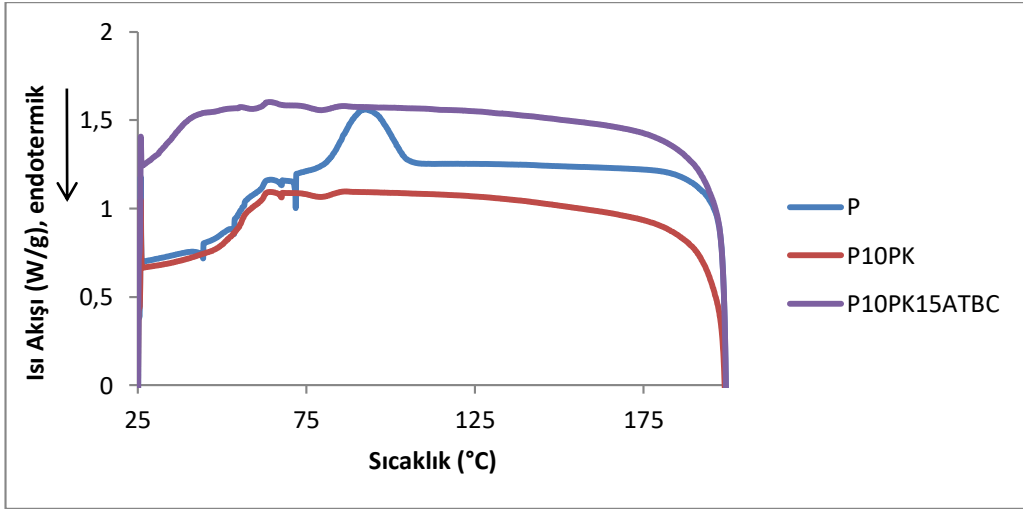
Şekil 4.42. PLA, PLA-PK numunelerinin DSC ısıtma diyagramı



Şekil 4.43. PLA, PLA-PK numunelerinin DSC soğutma diyagramı

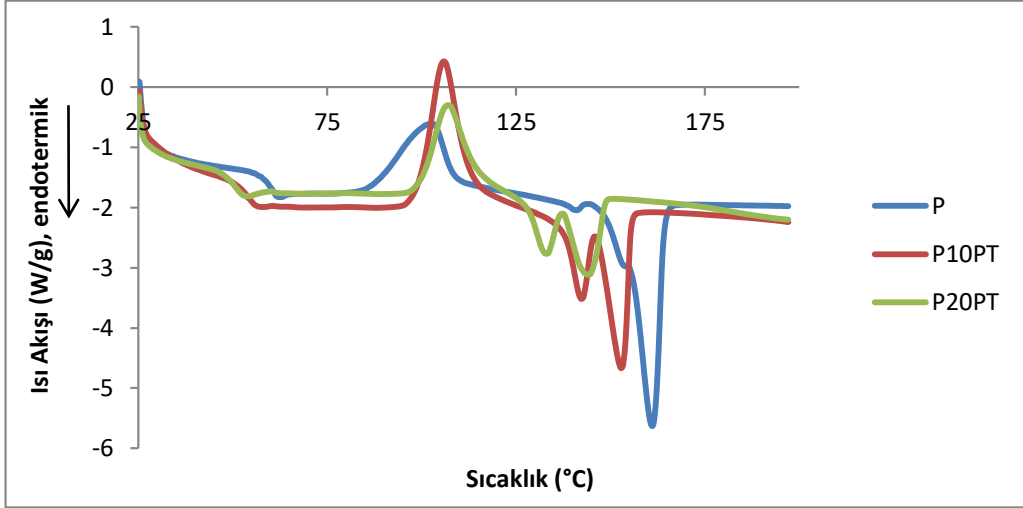


Şekil 4.44. PLA, PLA-PK, PLA-PK-ATBC numunelerinin DSC ısıtma diyagramı

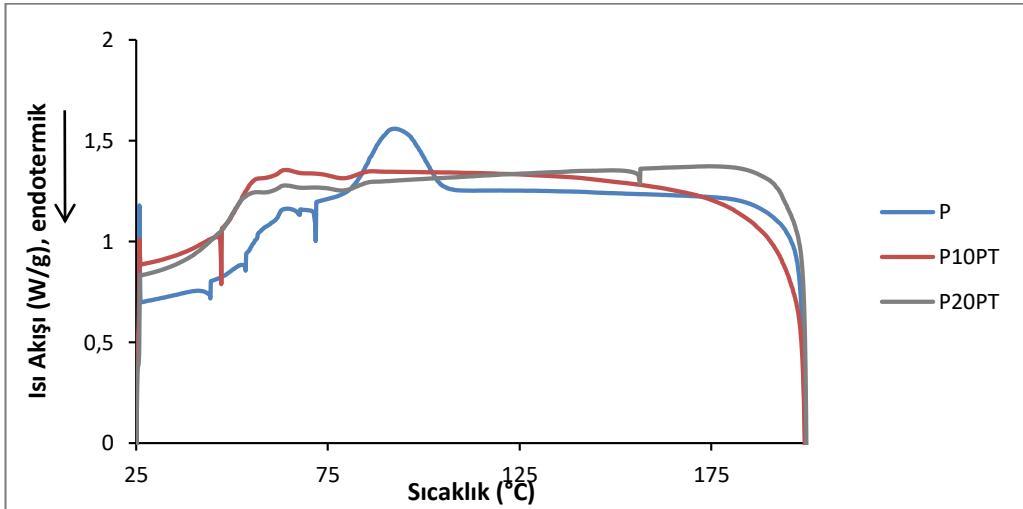


Şekil 4.45. PLA, PLA-PK, PLA-PK-ATBC numunelerinin DSC soğutma diyagramı

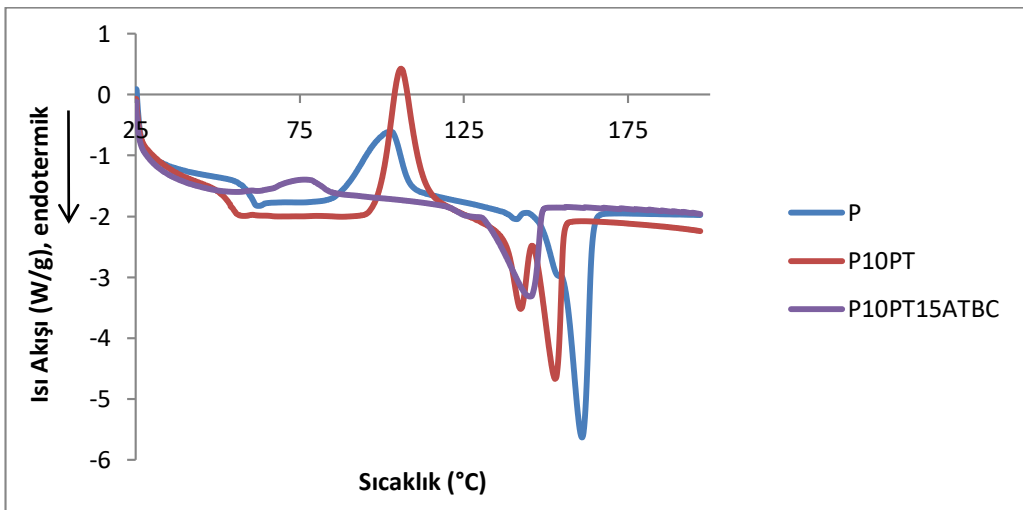
PLA ve politolimol ile hazırlanan numunelerde (Şekil 4.46-4.49) ise T_g ve T_e değerleri genel olarak azalma göstermiş bu numunelere ATBC eklendiğinde düşüş miktarı daha da artmıştır.



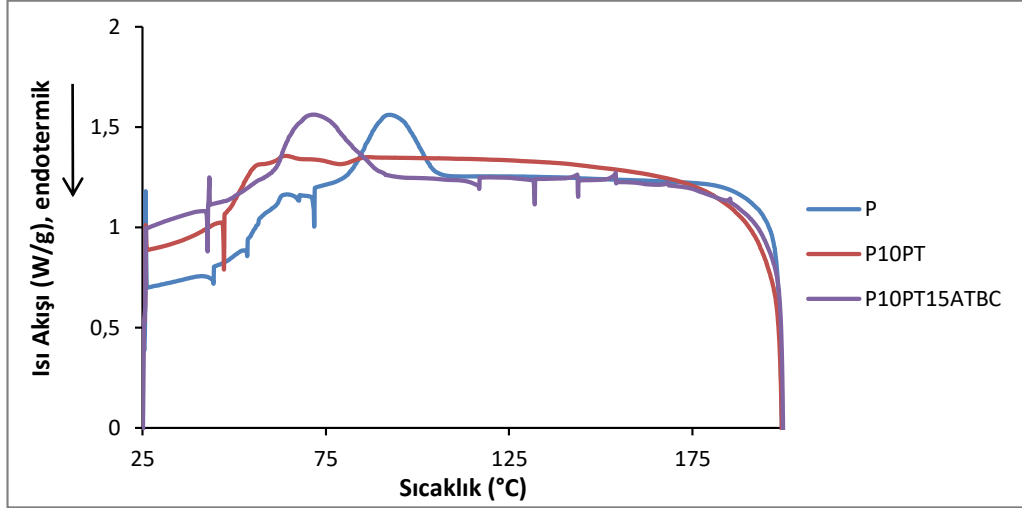
Şekil 4.46. PLA, PLA-PT numunelerinin DSC ısıtma diyagramı



Şekil 4.47. PLA, PLA-PT numunelerinin DSC soğutma diyagramı



Şekil 4.48. PLA, PLA-PT, PLA-PT-ATBC numunelerinin DSC ısıtma diyagramı



Şekil 4.49. PLA, PLA-PT, PLA-PT-ATBC numunelerinin DSC soğutma diyagramı

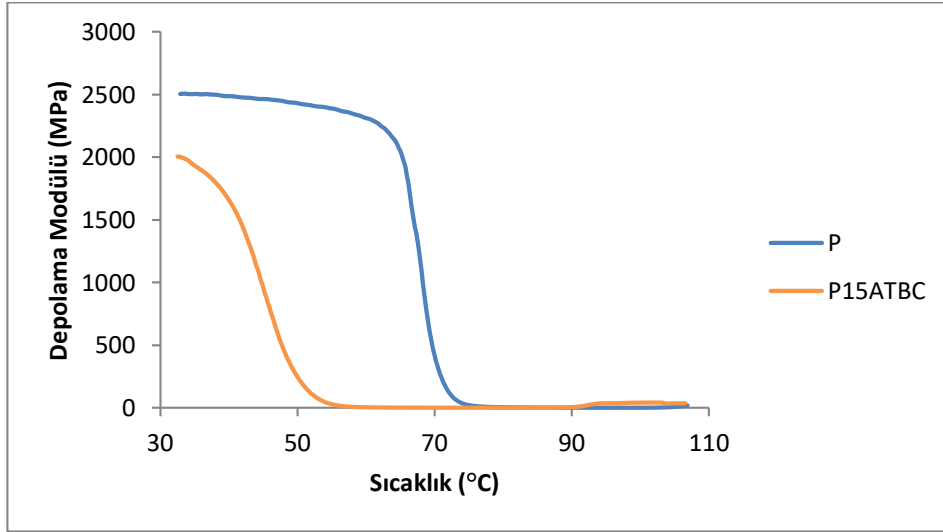
4.1.5. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Dinamik mekanik analiz (DMA) ölçümleri saf PLA ve seçilen kompozitlerin $\tan \delta$ ve depolama modüllerini incelemek amacıyla yapılmış olup elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Çizelge 4.11’de ve grafikler Şekil 4.50-4.59’de verilmiştir.

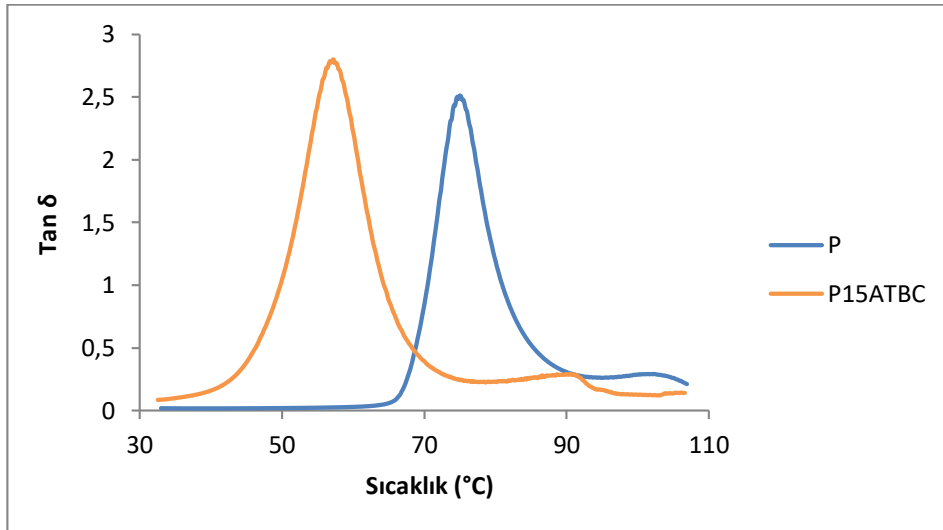
Çizelge 4.11. Numunelerin Camsı Geçiş Sıcaklıkları

Numune	T_g (°C)
P	74, 9
P15ATBC	57, 2
P10K	56, 8
P15K	44, 4
P15K15ATBC	45, 9
P10PK	75, 2
P15PK	75,0
P15PK15ATBC	- (Okunamıyor)
P10T	66, 0
P15T	51, 9
P15T15ATBC	35, 2
P10PT	73, 7
P15PT	72, 1
P15PT15ATBC	46, 9

PLA'nın T_g 'si saflık ve kristalinite derecesine bağılı olarak genellikle 50-72°C arasında değişmektedir [176]. Ölçümler sonucu elde edilen PLA'ya ait T_g değeri 74,9°C de literatür değerlerine oldukça yakındır (Şekil 4.50, 4.51).



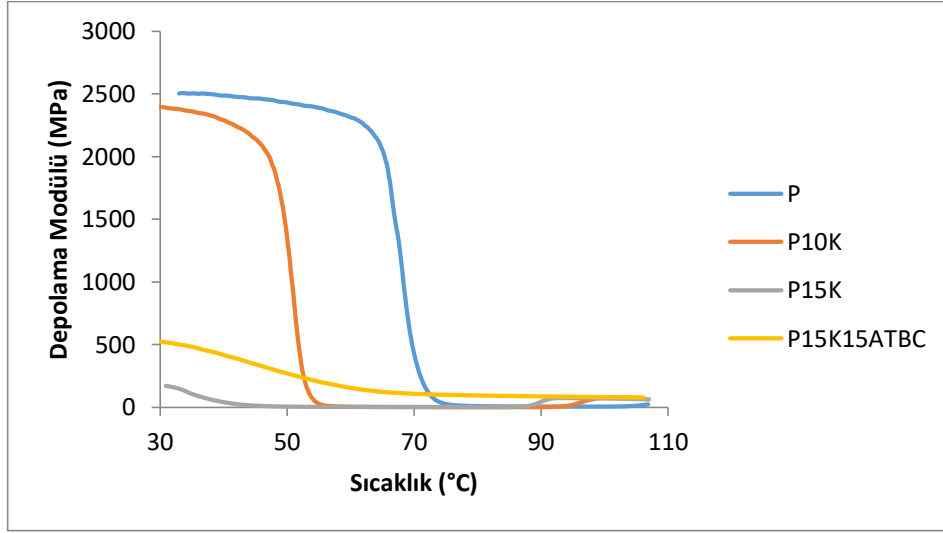
Şekil 4.50. P, P15ATBC numunelerinin Depolama Modülü eğrileri



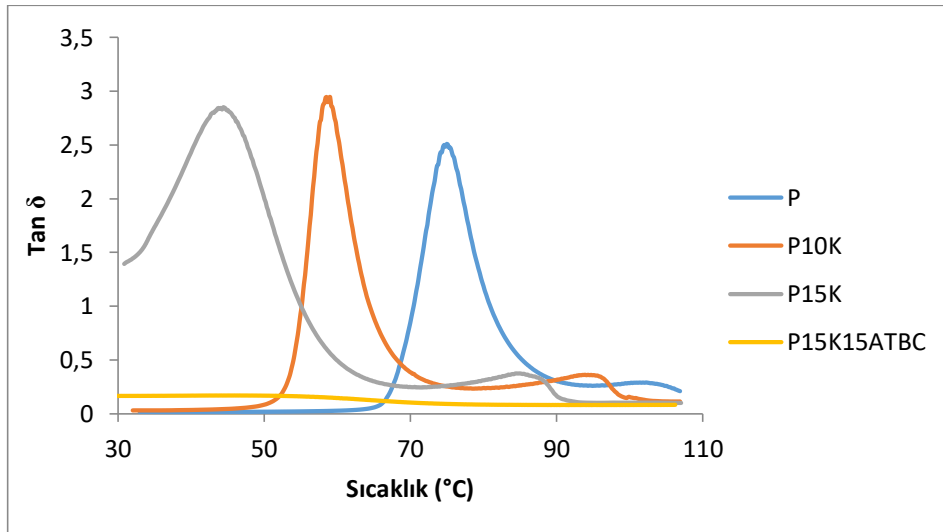
Şekil 4.51. P, P15ATBC numunelerinin Tan δ eğrileri

PLA-ATBC numunesinde plastikleştirici polimer zincirlerinin hareketliliğini arttırmaya devam ettiği için T_g değerinin altında depolama modül değerlerinde bir düşüş olmuştur. Depolama modülü eğrisi saf PLA ile karşılaştırıldığında PLA-ATBC numunesinde daha kısa bir tepe noktası göstermiştir bu durum ATBC ilavesi ile PLA'nın termal mekanik stabilite özelliklerinde düşüş olduğuna işaret etmektedir. PLA'ya plastikleştirici ilavesi genellikle rijitliğini azaltması ile açıklanmaktadır [131].

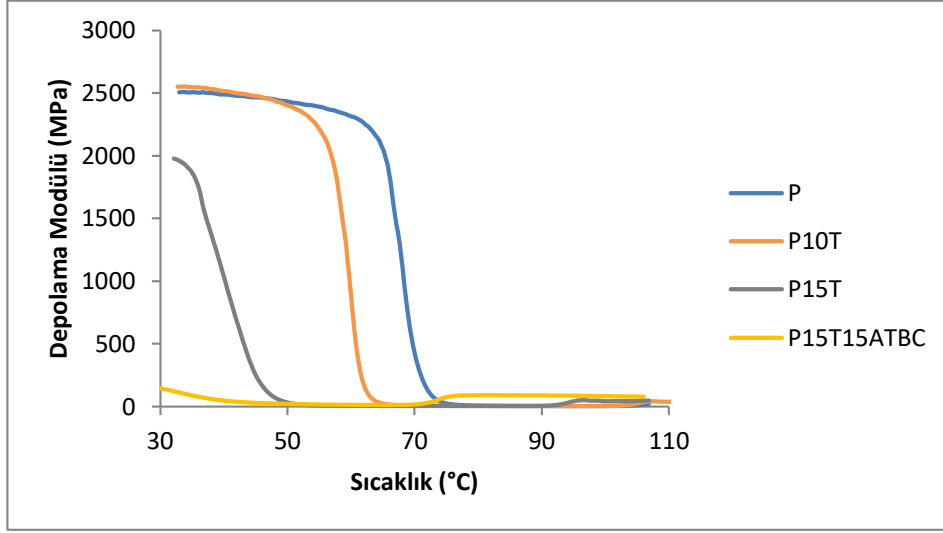
%10'un üzeri karvakrol ve timol PLA'ya eklendiğinde de plastikleştirici gibi davranmaları sebebiyle depolama modüllerinde düşüş olduğu görülmüştür. DSC analizlerinde olduğu gibi karvakrol, timol veya ATBC kullanılarak hazırlanan numunelerin T_g değerlerindeki düşüş DMA analizleri sonucunda da görülmüştür (Şekil 4.52-4.55).



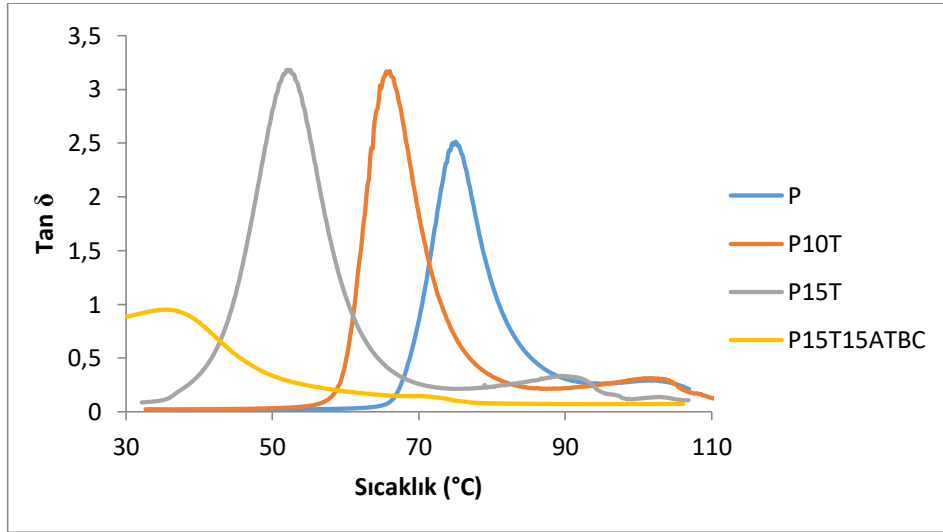
Şekil 4.52. P, P-K, P-K-ATBC numunelerinin Depolama Modülü eğrileri



Şekil 4.53. P, P-K, P-K-ATBC numunelerinin Tan δ eğrileri



Şekil 4.54. P, P-T, P-T-ATBC numunelerinin Depolama Modülü eğrileri



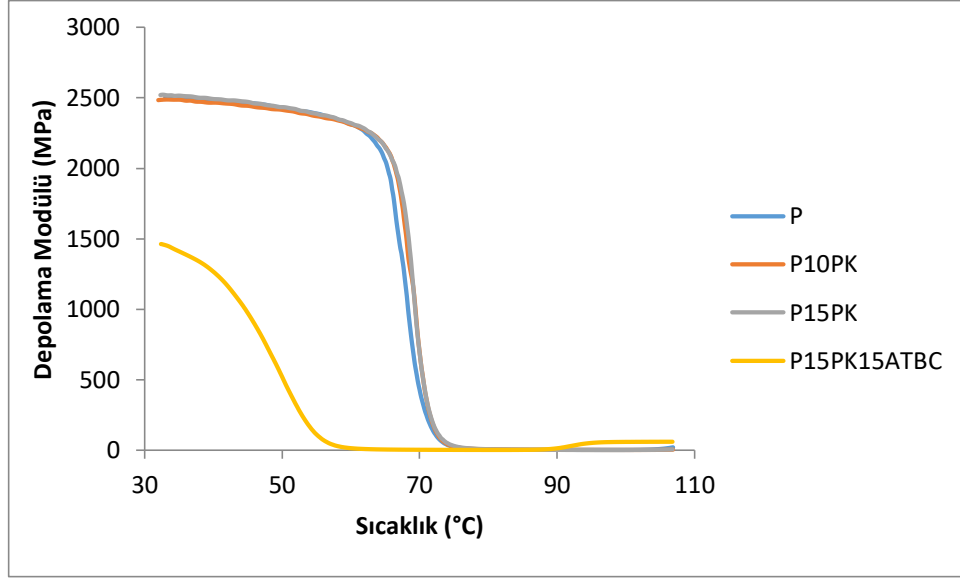
Şekil 4.55. P, P-T, P-T-ATBC numunelerinin Tan δ eğrileri

PLA-PK, PLA-PT numuneleri depolama modülü grafikleri genellikle birbirlerine benzer çıkmıştır. ATBC ilavesi ile üçlü olarak hazırlanan numunelerde ise depolama modülü ve beklenildiği üzere T_g değerlerinde belirgin bir düşüş olmuştur (Şekil 4.56-4.59).

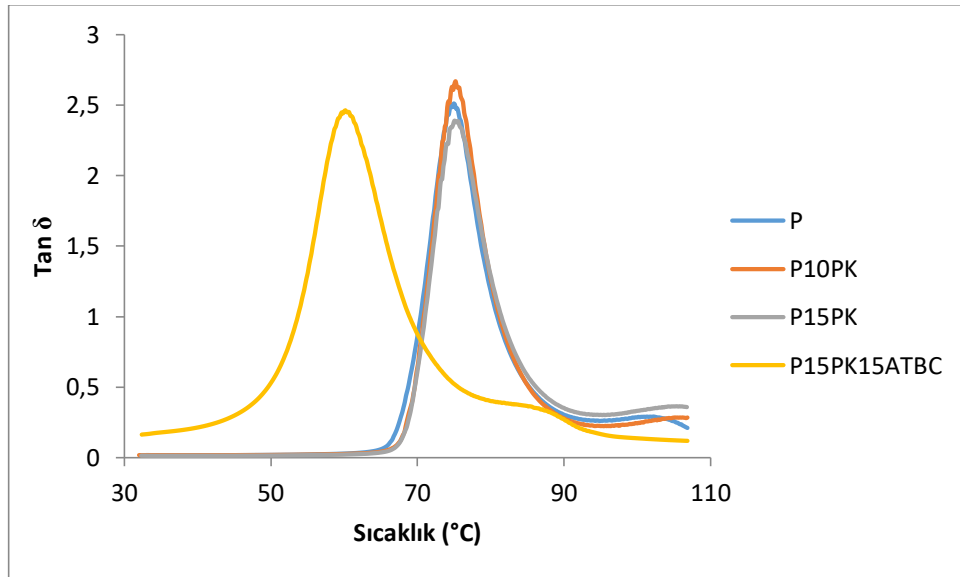
P10PK, P15PK, P10T, P10PT dışındaki tüm örnekler PLA'dan daha düşük depolama modülüne sahiptir. Bu durum düşük depolama modüllü numunelerde düşük T_g değerine bağlı olarak artan moleküler hareketliliği işaret eder [177].

Polikarvakrol ile hazırlanan ikili kompozitlerin DSC analizinde T_g değerleri saf PLA'nın değerine çok yakındır, DMA analizi sonucunda da bu değer çok fazla değişmediği görülmüştür. Polikarvakrol ile hazırlanan ikili numunelerin depolama

modülleri saf PLA ile karşılaştırıldıklarında bu değerlerin de çok yakın olduğu görülmektedir. Bu durum PLA matrise polikarvakrol eklenmesinin PLA'nın rijitlik özelliğini çok fazla değiştirmedığı, polimer matris hareketliliğinin sabit kaldığını işaret eder [178].



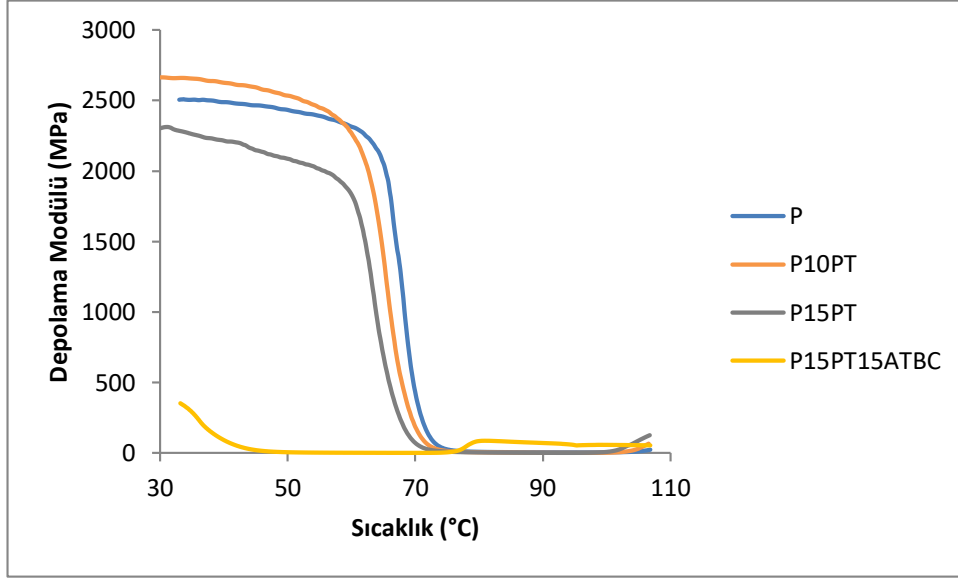
Şekil 4.56. P, P-PK, P-PK-ATBC numunelerinin Depolama Modülü eğrileri



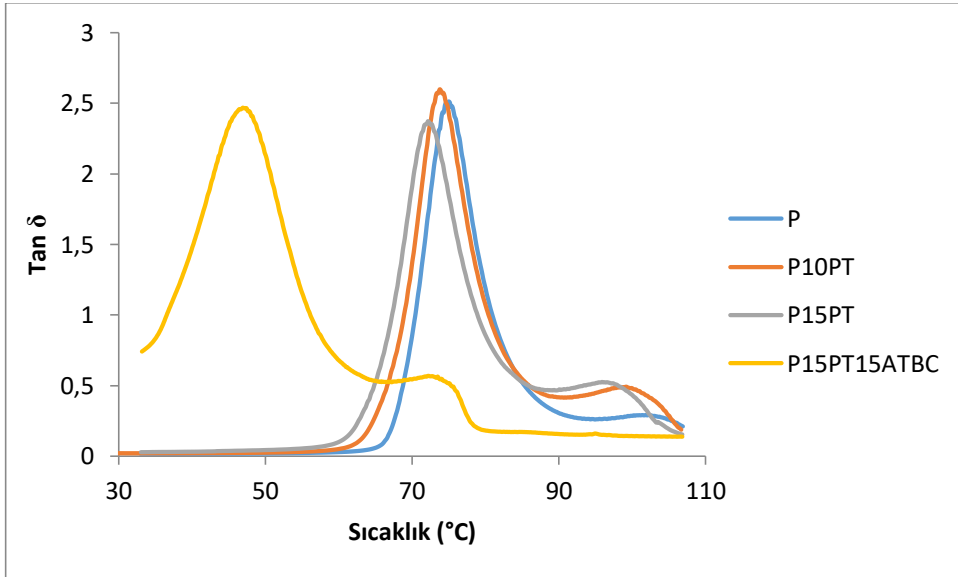
Şekil 4.57. P, P-PK, P-PK-ATBC numunelerinin Tan δ eğrileri

Şekil 4.57'de PLA'ya %10 kompozisyonda politimol eklenmesiyle artan depolama modülü, politimolün PLA'nın rijitlik yönünü geliştirdiği, gerilmenin PLA'dan politimole

doğru olabileceđini işaret eder. Bu sebeple matris hareketliliği ve deformasyonu azalır [178].



Şekil 4.58. P, P-PT, P-PT-ATBC numunelerinin Depolama Modülü eğrileri



Şekil 4.59. P, P-PT, P-PT-ATBC numunelerinin Tan δ eğrileri

4.1.6. Çekme testi

Çekme testine göre numunelerin çekme dayanımları, Young modülleri ve kopma noktasındaki uzama miktarları (%) incelenmiştir (Çizelge 4.12-4.16). PLA'ya ait mekanik özellikler; çekme dayanımı 52,7 MPa, Young modülü 3100 MPa, kopmada

uzama % 2,9 olarak ölçülmüştür. PLA yüksek çekme dayanımı ve modüle sahip olmakla beraber oldukça kırılğan yapıdadır [122].

Çizelge 4.12. *P, P-ATBC numunelerinin çekme testi sonuçları*

Numune	Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)
P	52,7±4,7	3100,4±31,9	2,9±0,3
P5ATBC	52,2±3,5	2971,2±93	2,5±0,3
P10ATBC	43,1±1,8	2664,4±81	3,43±1,2
P15ATBC	16,2±0,3	17,6±0,8	213,1±5,8
P20ATBC	14,7±0,4	126,7±17,6	118,2±2,5
P25ATBC	11,6±0,3	52±2,5	132,1±9,3
P30ATBC	8,1±1,5	119,7±5,3	99,4±6,6

Çizelge 4.13. *P, P-K, P-K-ATBC numunelerinin çekme testi sonuçları*

Numune	Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)
P	52,7±4,7	3100,4±31,9	2,9±0,3
P5K	55,5±3,2	3266,3±49,9	2,23±0,2
P10K	45,6±3,3	3016±105,5	1,99±0,1
P15K	17,1±1,7	1415,1±72,6	272,8±11,6
P20K	6,33±0,1	4±0,1	431,4±16,4
P5K15ATBC	21,5±0,2	17,3±1,9	334,8±19,9
P10K15ATBC	22,8±0,8	8,5±0,1	307,7±4,2
P15K15ATBC	15,4±0,4	7,4±0,4	324,8±26,3
P20K15ATBC	11,9±0,6	29,1±8,1	272,2±9,4

Çizelge 4.14. *P, P-PK, P-PK-ATBC numunelerinin çekme testi sonuçları*

Numune	Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)
P	52,7±4,7	3100,4±31,9	2,9±0,3
P5PK	45,2±2,5	3032,2±57,2	1,8±0,1
P10PK	40,7±2,3	3080,6±94,8	1,5±0,1
P15PK	23,7±1,3	3041±59,1	1,3±0,8
P20PK	8,2±0,1	2860,9±110,5	1,5±0,4
P5PK15ATBC	40,9±1,5	2544,7±115	4,9±0,5
P10PK15ATBC	25,8±0,2	1493,3±123,6	223,4±1,3
P15PK15ATBC	22,5±0,7	1287,4±9,3	206,4±6,8
P20PK15ATBC	24,3±1,3	1712,3±28,3	197,6±3,2

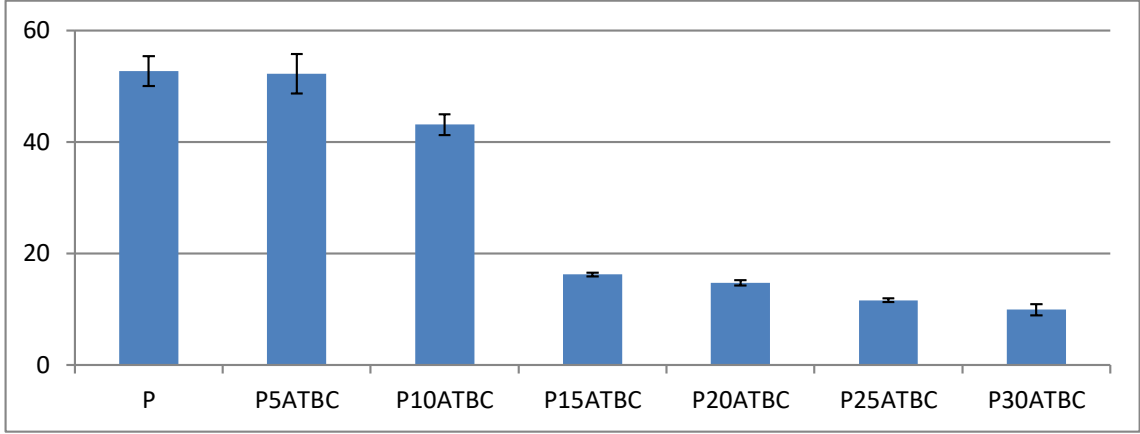
Çizelge 4.15. *P, P-T, P-T-ATBC numunelerinin çekme testi sonuçları*

Numune	Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)
P	52,7±2,7	3100,4±31,9	2,9±0,3
P5T	51,7±2,8	3221,2±63,5	4,1±0,9
P10T	40,8±0,3	2763±74,3	2,8±0,8
P15T	18,2±1	27,5±0,5	330,8±23,7
P20T	7,3±0,3	4,8±0,1	417,4±32,2
P5T15ATBC	27,9±1,27	487,8±29,1	276,1±28,4
P10T15ATBC	24,1±0,7	14,8±3	351±9,6
P15T15ATBC	17,6±2	9,1±0,6	371,2±27,8
P20T15ATBC	12,5±0,4	112,1±7,2	194,9±9,1

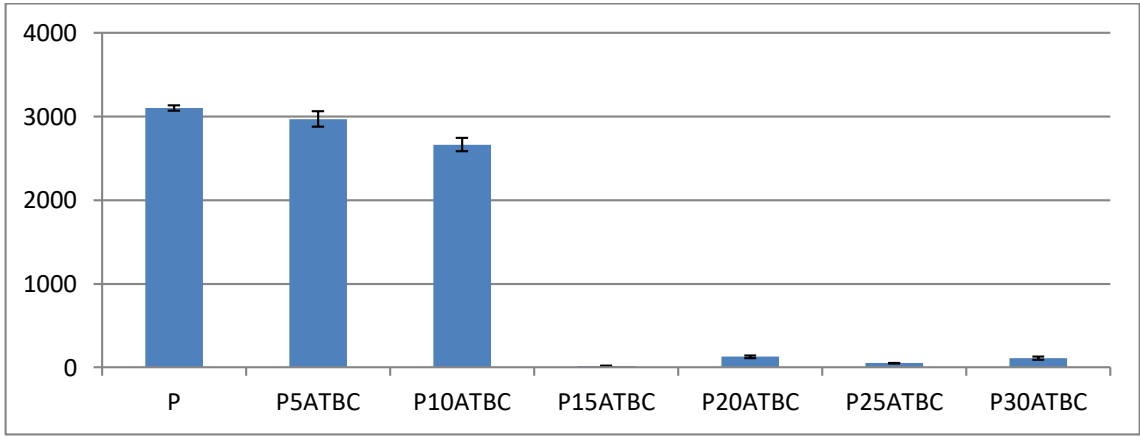
Çizelge 4.16. *P, P-PT, P-PT-ATBC numunelerinin çekme testi sonuçları*

Numune	Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)
P	52,7±4,7	3100,4±31,9	2,9±0,3
P5PT	29±2,5	3391,7±34,9	0,9±0,1
P10PT	31,2±0,7	3461±49,7	1±0,01
P15PT	27,9±3,1	3419±192,1	0,9±0,1
P20PT	17,2±2,5	3992,4±151,5	0,4±0,1
P5PT15ATBC	39,8±1,3	2789,2±135,9	2,2±0,2
P10PT15ATBC	12,9±1,9	1273,4±68,9	189,7±19,1
P15PT15ATBC	10±0,3	1033,1±47,4	193,4±8,4
P20PT15ATBC	10,6±0,5	1344,5±85	124,9±4,5

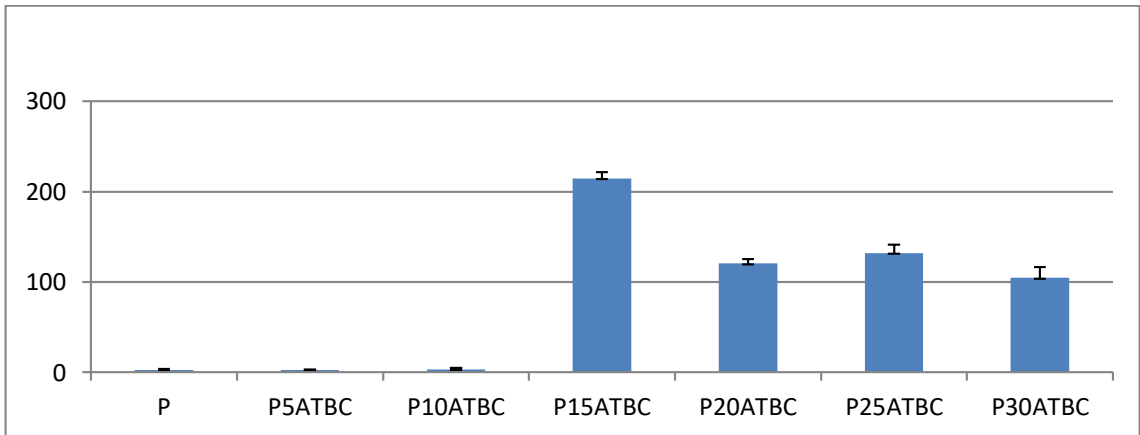
PLA'ya plastikleştirici eklememizdeki amaç plastik uzama miktarını arttırıp, kırılganlığı azaltmak bir yandan da maksimum polimer dayanımını korumaktır. Plastikleştirilmiş PLA'ya ait mekanik özellikler Şekil 4.60-4.62'de görülmektedir. Artan plastikleştirici kompozisyonu ile birlikte çekme dayanımı ve Young modülü değerleri azalırken, kopmada uzama (%) miktarı artmıştır. Bu etki %10 kompozisyonun üzerinde ATBC içeren numunelerde görülmüştür [122]. Daha düşük kompozisyonlarda ATBC miktarları yetersiz olup bu etkiyi göstermemiştir. DSC analizlerinden de görüldüğü üzere %10'un altındaki ATBC kompozisyonlarının T_g değerlerinde yeterli ölçüde düşüş görülmemiş dolayısıyla bu numunelerde elastik özelliği gelişmemiştir. PLA'nın kırılganlık özelliği ATBC plastikleştiricisi ile giderilmiştir. %15 kompozisyondaki ATBC numunesine optimum olarak karar verilmiştir.



Şekil 4.60. PLA, PLA-ATBC Numunelerinin Çekme Dayanımı Grafiği



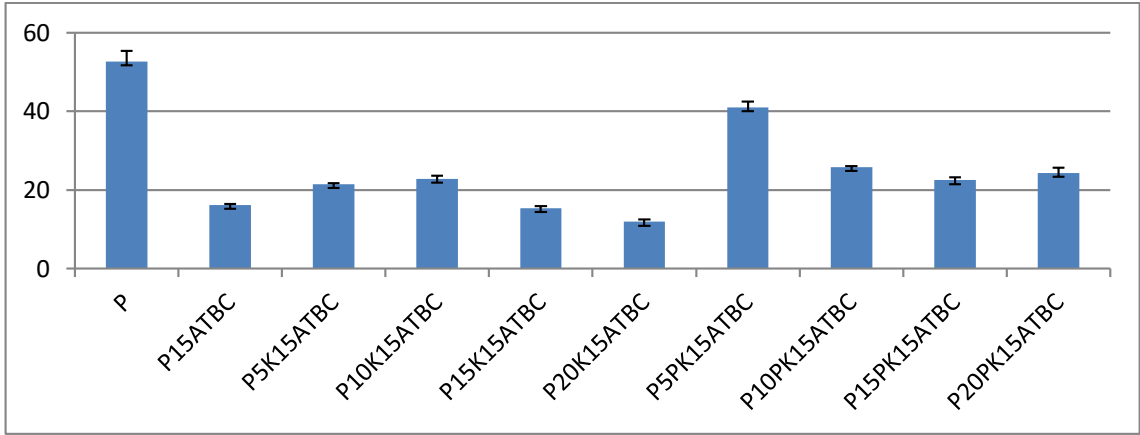
Şekil 4.61. PLA, PLA-ATBC Numunelerinin Young Modülleri



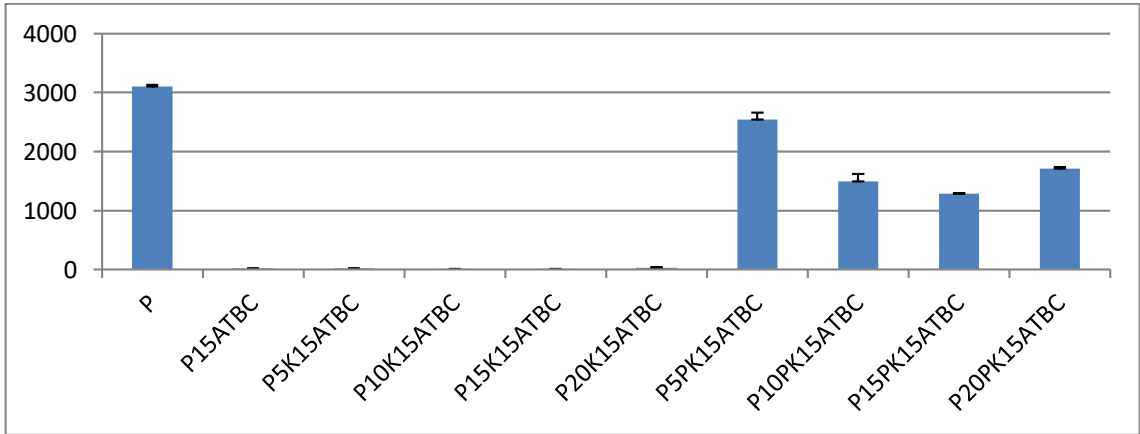
Şekil 4.62. PLA, PLA-ATBC Numunelerinin Kopmada Uzama (%) Miktarları

PLA, PLA-K-ATBC ile hazırlanan numuneler göz önüne alındığında (Şekil 4.63-4.65) kopma noktasındaki uzama miktarları P15ATBC numunesine göre daha fazla bir artış sergilerken çekme dayanımı ve Young modülleri düşmüştür. PLA-PK-ATBC ile

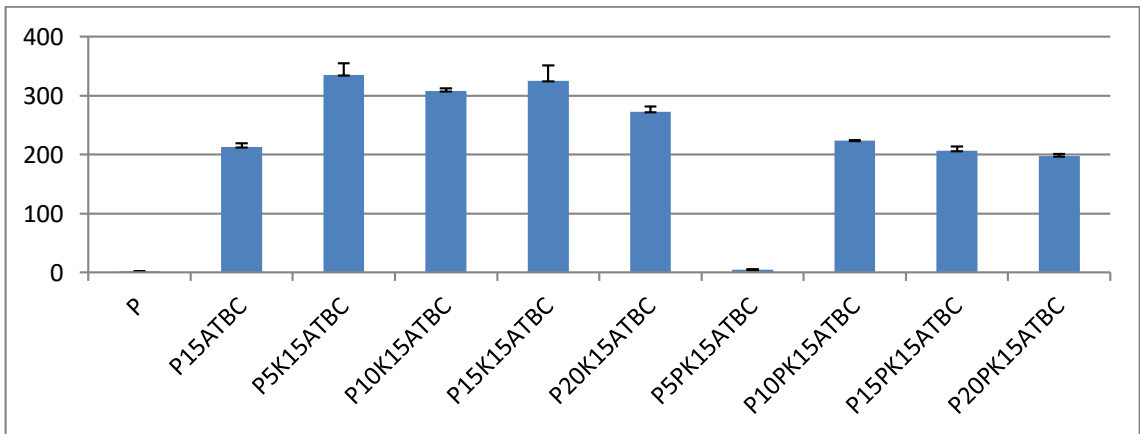
hazırlanan numunelerde ise çekme dayanımı ve Young modülünün P15ATBC'ye göre arttığı görülmüştür.



Şekil 4.63. PLA, P15ATBC, PLA-K-ATBC, PLA-PK-ATBC Numunelerinin Çekme Dayanımı Grafiği

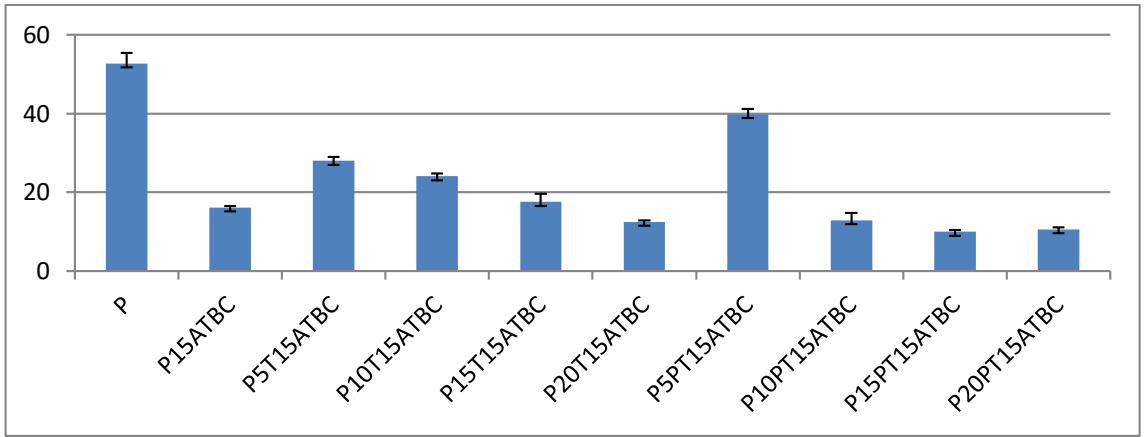


Şekil 4.64. PLA, P15ATBC, PLA-K-ATBC, PLA-PK-ATBC Numunelerinin Young Modülleri

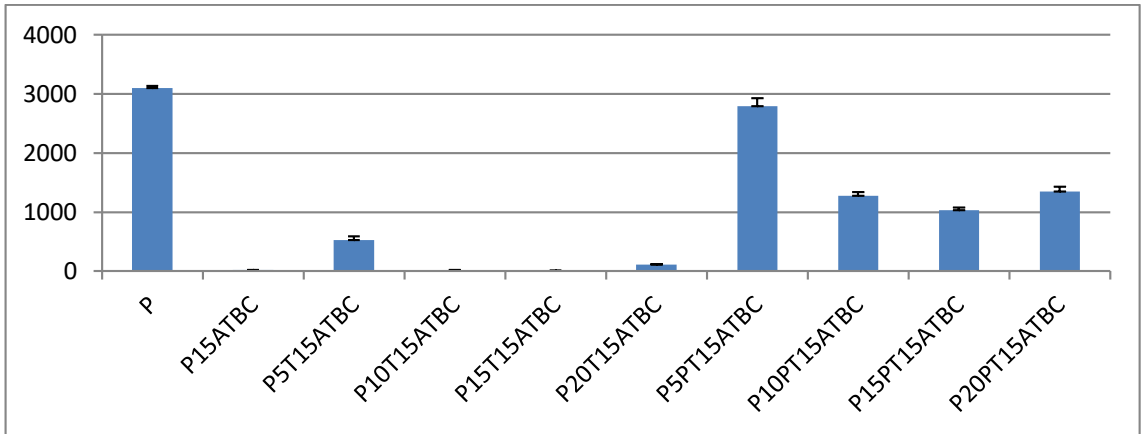


Şekil 4.65. PLA, P15ATBC, PLA-K-ATBC, PLA-PK-ATBC Numunelerinin Kopmada Uzama (%) Miktarları

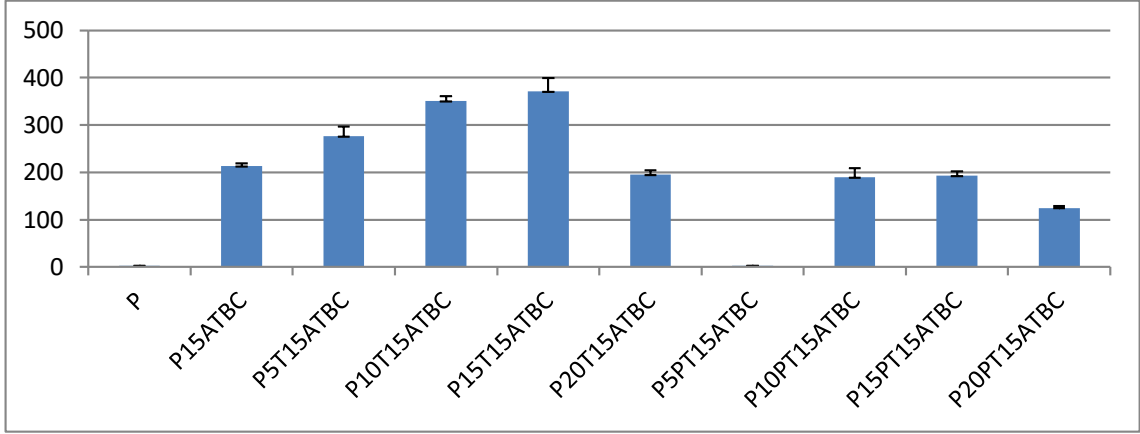
Timol ilavesi PLA ile karşılaştırıldığında çekme dayanımı ve Young modülünde azalmaya sebep olurken, kopma noktasında uzama (%) miktarını belirgin ölçüde artırmıştır [179]. PLA-T-ATBC numunelerinin P15ATBC numunesi ile karşılaştırıldığında çekme dayanımı ve kopmada uzama miktarlarını artırdığı görülmüştür. Ancak P20T15ATBC numunesi %20'lik timol kompozisyonunun fazla gelmesi sebebiyle bu artışı sürdürmemiştir. Timol ile hazırlanan üçlü karışımların politimole göre kopmada uzama ve çekme dayanımı değerlerini daha yüksek değerlerde tuttuğu dikkat çekmektedir (Şekil 4.66-4.68).



Şekil 4.66. PLA, P15ATBC, PLA-T-ATBC, PLA-PT-ATBC Numunelerinin Çekme Dayanımı Grafiği

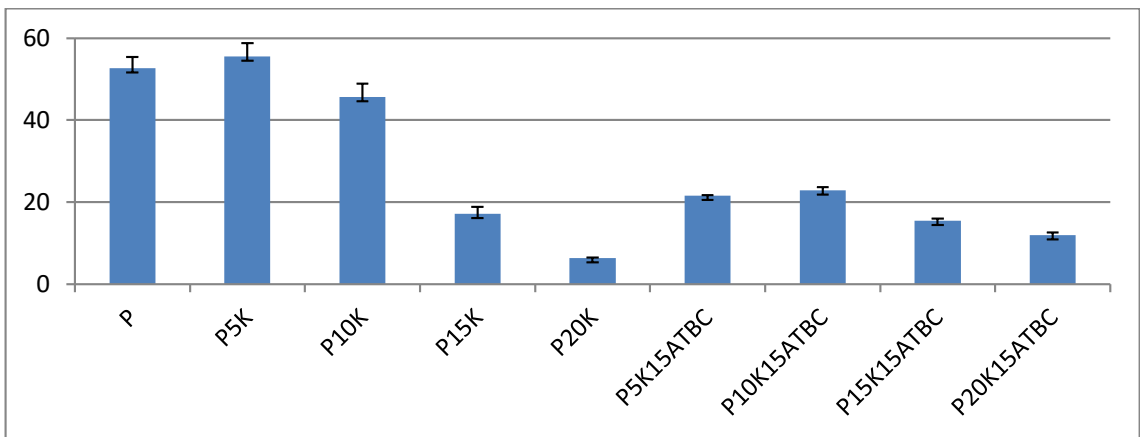


Şekil 4.67. PLA, P15ATBC, PLA-T-ATBC, PLA-PT-ATBC Numunelerinin Young Modülleri

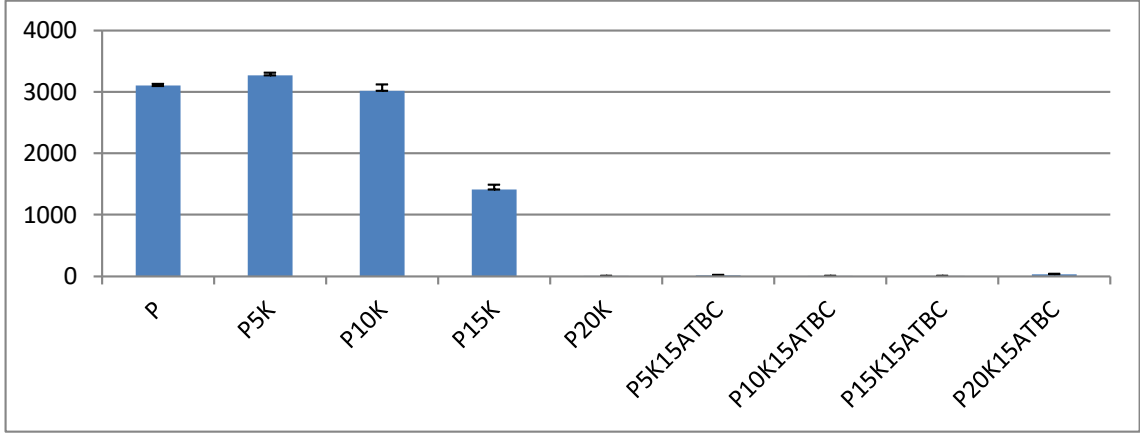


Şekil 4.68. PLA, P15ATBC, PLA-T-ATBC, PLA-PT-ATBC Numunelerinin Kopmada Uzama (%) Miktarları

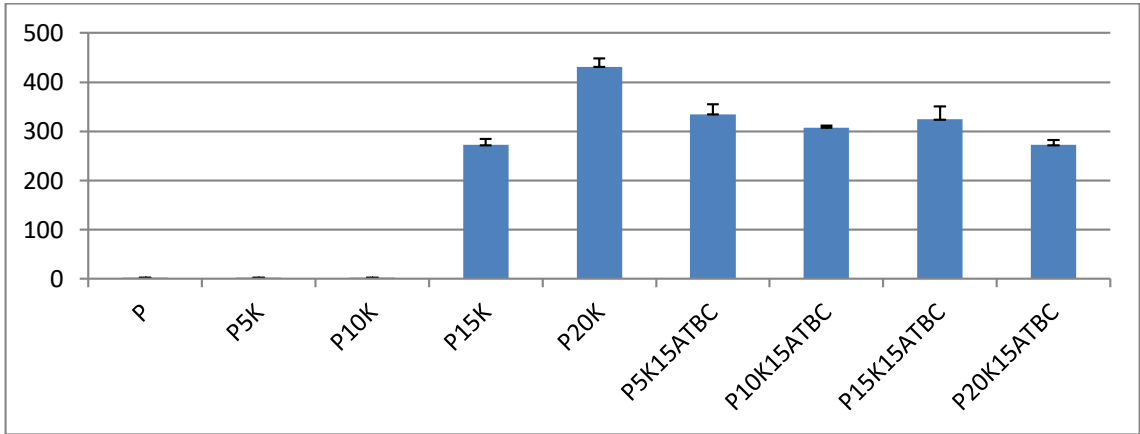
Karvakrol kullanılarak hazırlanan üçlü karışımlar için en iyi özelliklerin P5K15ATBC numunesine ait olduğu görülmüştür. %10 kompozisyonun üzerinde karvakrol ile hazırlanan numunelerin Young modülü ve çekme dayanımında karvakrolün plastikleştirici etkisinden dolayı belirgin bir azalma olmuştur [88]. Bu numunelerde plastiktikleştirici etkisine bağlı olarak kopmada uzama (%) miktarları artmıştır. P5K ve P10K numunelerinin kopma noktasındaki uzama değerinde saf PLA ile karşılaştırınca çok fazla değişiklik olmamıştır. P10K'ya ait SEM görüntülerindeki kırılma yüzey bu durumla paralellik göstermektedir. P15K ve P20K'da artan uzama miktarı DSC sonuçlarından elde edilen T_g değerlerinin, P5K ve P10K'ya nazaran daha büyük miktarlarda düşüşüne bağlıdır (Şekil 4.69-4.71).



Şekil 4.69. PLA, PLA-K, PLA-K-ATBC Numunelerinin Çekme Dayanımı Grafiği

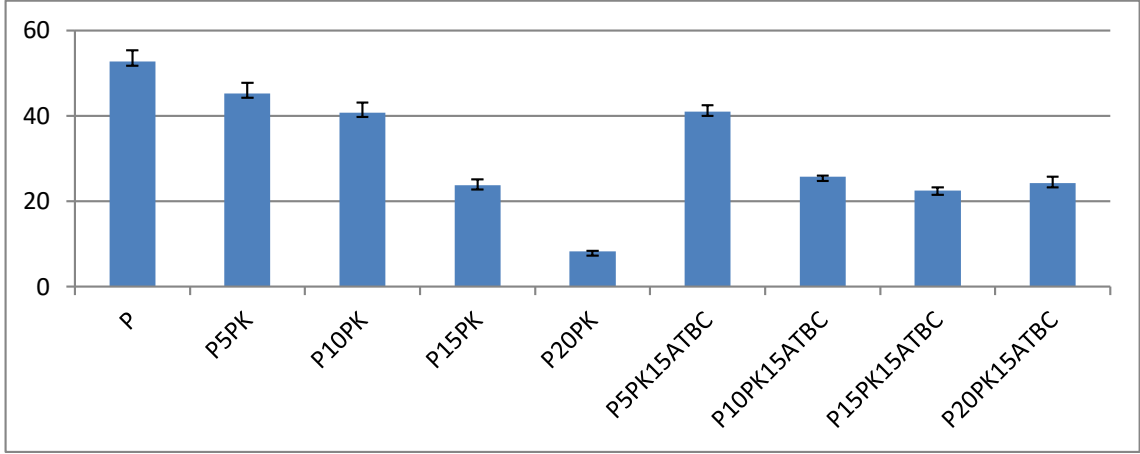


Şekil 4.70. PLA, PLA-K, PLA-K-ATBC Numunelerinin Young Modülleri

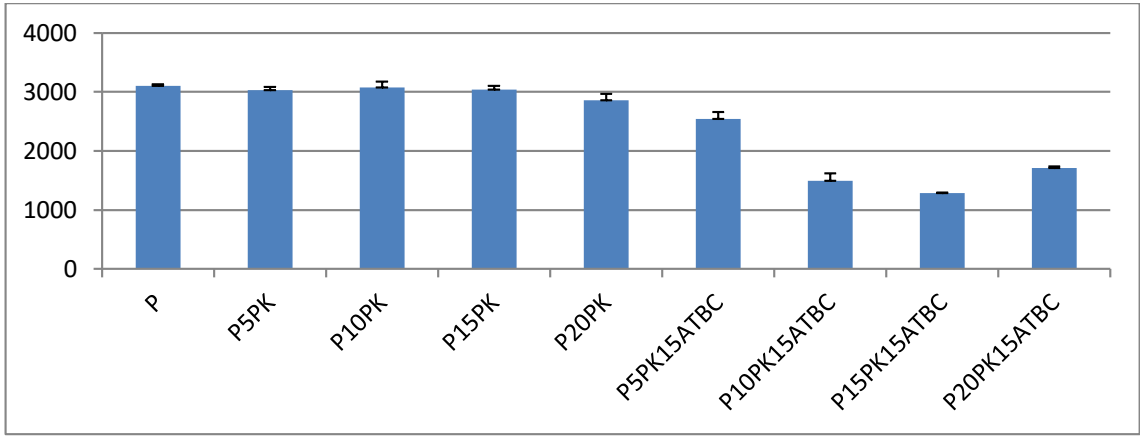


Şekil 4.71. PLA, PLA-K, PLA-K-ATBC Numunelerinin Kopmada Uzama (%) Miktarları

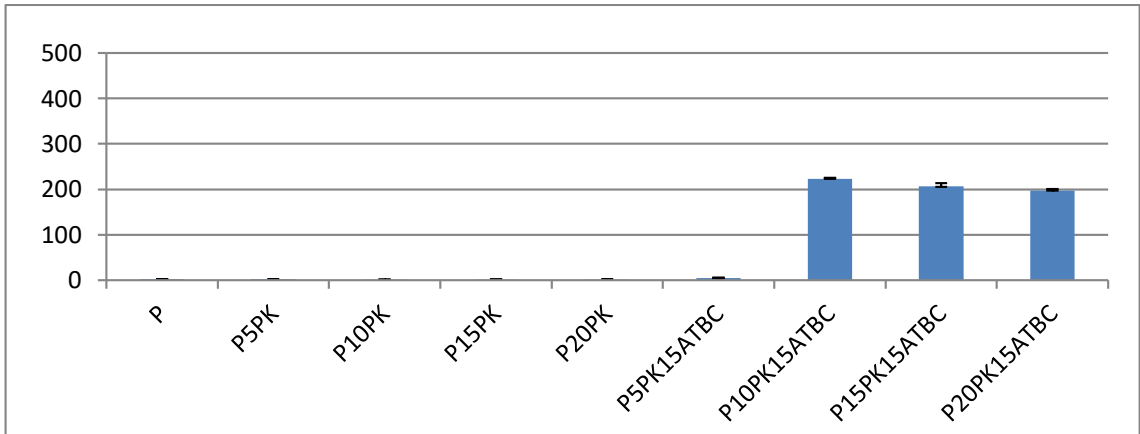
PLA-PK-ATBC numuneleri saf PLA ile karşılaştırıldıklarında çekme dayanımı ve Young modüllerinde düşüş, kopmada uzama miktarlarında artış gözlemlenmiştir (Şekil 4.72-4.74). Polikarvakrolün numuneler üzerine olan etkisi ise optimum değer seçilen %15'lik ATBC ve PLA ile hazırlanan ikili numune ile karşılaştırıldığında görülmüştür. Polikarvakrol ATBC ilavesiyle birlikte kopma noktasındaki uzama miktarlarını artırırken diğer yandan çekme dayanımı ve Young modülünü kontrol numunesi olarak kullanılan P15ATBC'ye göre önemli ölçüde artırmış mekanik özelliklerini geliştirmiştir.



Şekil 4.72. PLA, PLA-PK, PLA-PK-ATBC Numunelerinin Çekme Dayanımı Grafiği



Şekil 4.73. PLA, PLA-PK, PLA-PK-ATBC Numunelerinin Young Modülleri

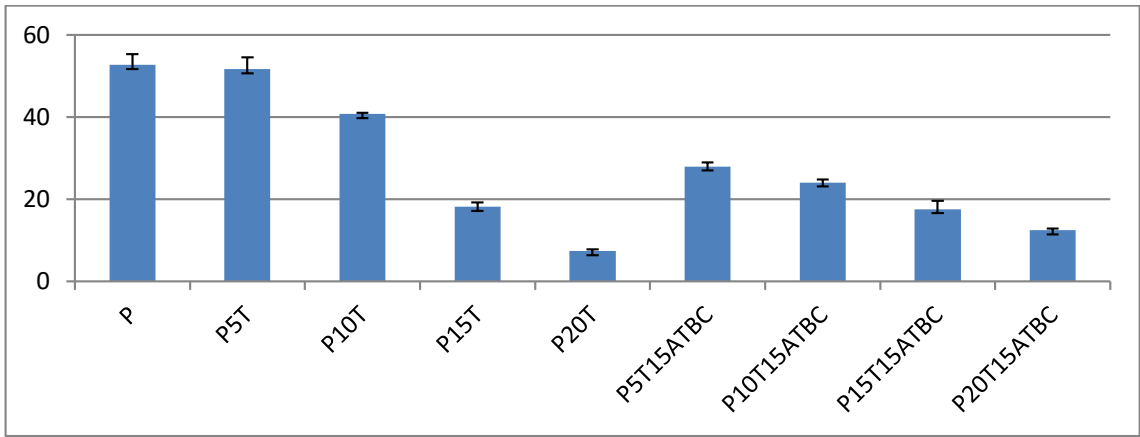


Şekil 4.74. PLA, PLA-PK, PLA-PK-ATBC Numunelerinin Kopmada Uzama (%) Miktarları

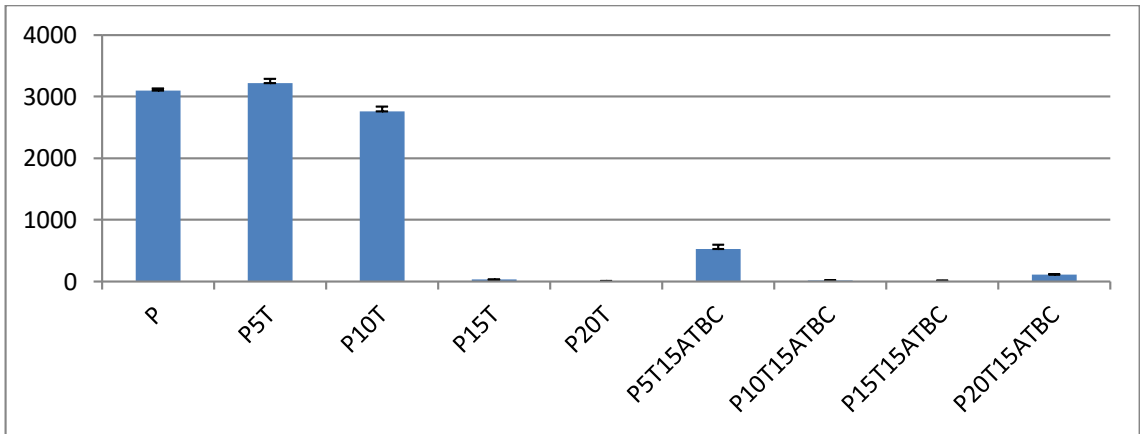
Polikarvakrol ile hazırlanan numuneler incelendiğinde, ikili numunelerde DMA ve DSC analizlerindeki T_g değerlerinden de anlaşılacağı üzere PLA'nın kırılma özelliğinin giderilemediği, PLA'nın kırılma özelliğinin P5PK15ATBC dışındaki üçlü

karışımlar ile giderildiği görülmüştür. Bu üçlü karışımlar içerisinde de çekme dayanımı ve Young modülü göz önüne alındığında P10PK15ATBC numunesinin optimum şartları sağladığı dikkat çekmektedir.

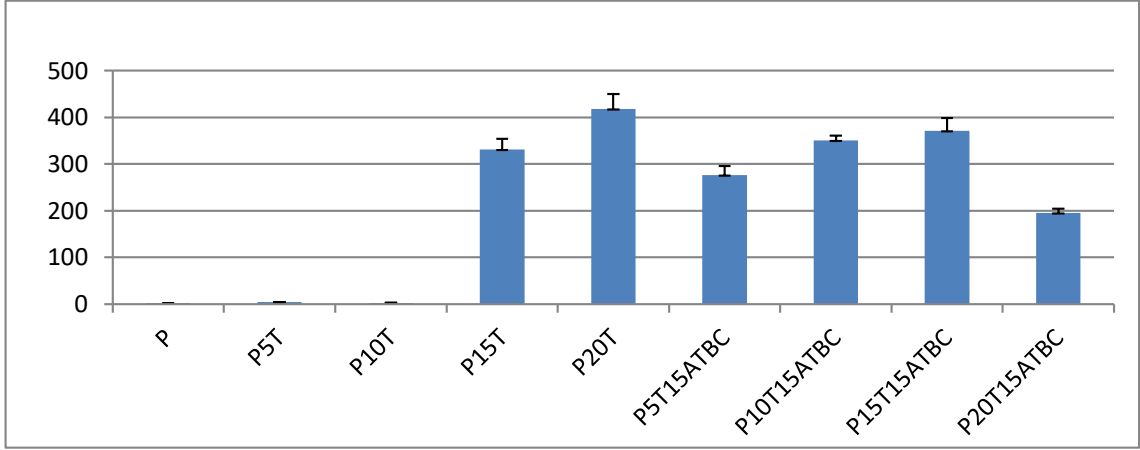
Timol ile yapılan testler incelendiğinde ise %15-20 timol-PLA ile hazırlanan numunelerin karvakrolde olduğu gibi kopmada uzama yüzdesinde artışa sebep olurken, diğer değerlerde azalmaya sebep olduğu görülmüştür (Şekil 4.75-4.77). PLA'ya timol eklenmesiyle Young modülünün belirgin ölçüde düşüp, kopmada uzama (%) miktarının artışı plastikleştirici etkisine bağlı olarak numunede sünek özelliklerin artışı ile açıklanmaktadır [99].



Şekil 4.75. PLA, PLA-T, PLA-T-ATBC Numunelerinin Çekme Dayanımı Grafiği

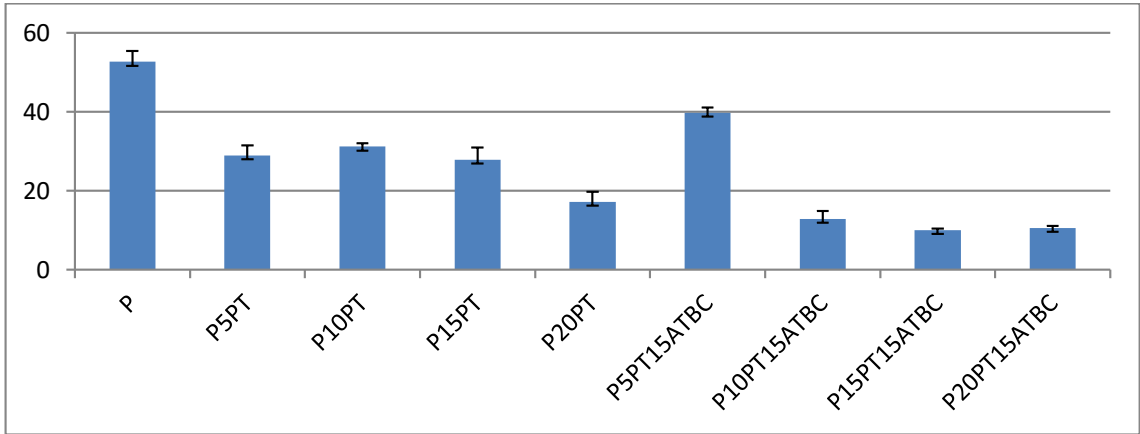


Şekil 4.76. PLA, PLA-T, PLA-T-ATBC Numunelerinin Young Modülleri

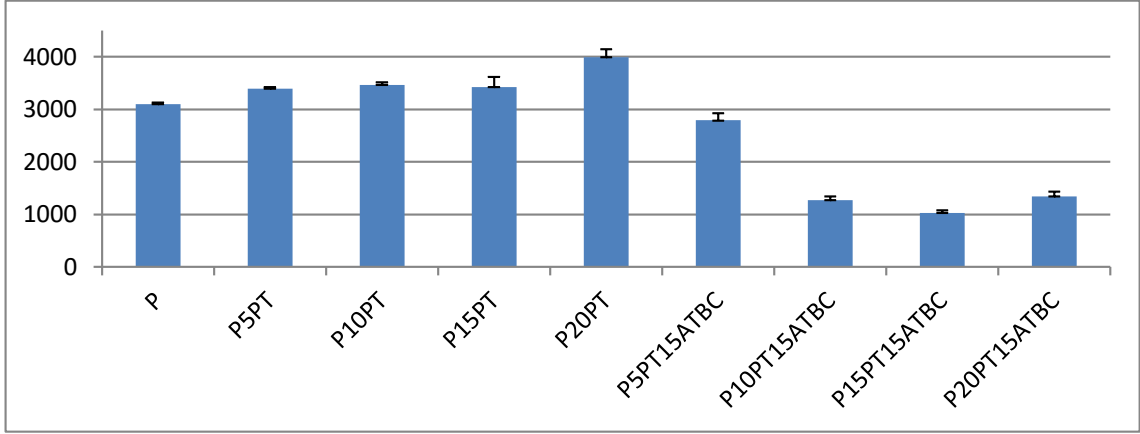


Şekil 4.77. PLA, PLA-T, PLA-T-ATBC Numunelerinin Kopmada Uzama (%) Miktarları

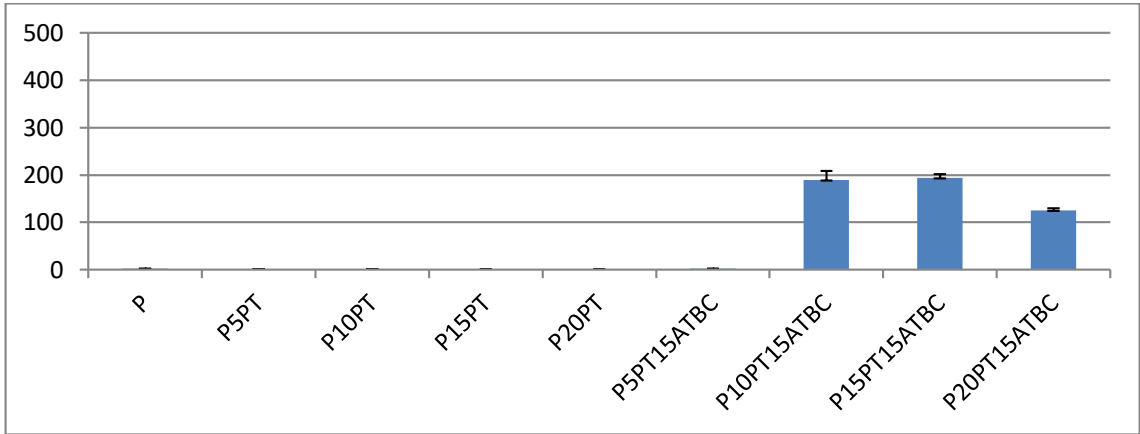
PLA ve politimol ile hazırlanan ikili karışımlarda artan politimol kompozisyonu ile doğru orantılı olarak Young modülü değerlerinde artış olmuş fakat PLA'nın kırılma özelliğinin PLA-politimol ikili karışımları ile giderilmediği görülmüştür (Şekil 4.78-4.80). PLA, politimol ve ATBC ile hazırlanan numunelerin test sonuçları incelendiğinde P5PT15ATBC numunesi dışında numunelerin elastiklik kazandığı dikkat çekmektedir. Buna bağlı olarak da Young modülü ve çekme dayanımı değerlerinde düşüş gözlenmiştir.



Şekil 4.78. PLA, PLA-PT, PLA-PT-ATBC Numunelerinin Çekme Dayanımı Grafiği



Şekil 4.79. PLA, PLA-PT, PLA-PT-ATBC Numunelerinin Young Modülleri



Şekil 4.80. PLA, PLA-PT, PLA-PT-ATBC Numunelerinin Kopmada Uzama (%) Miktarları

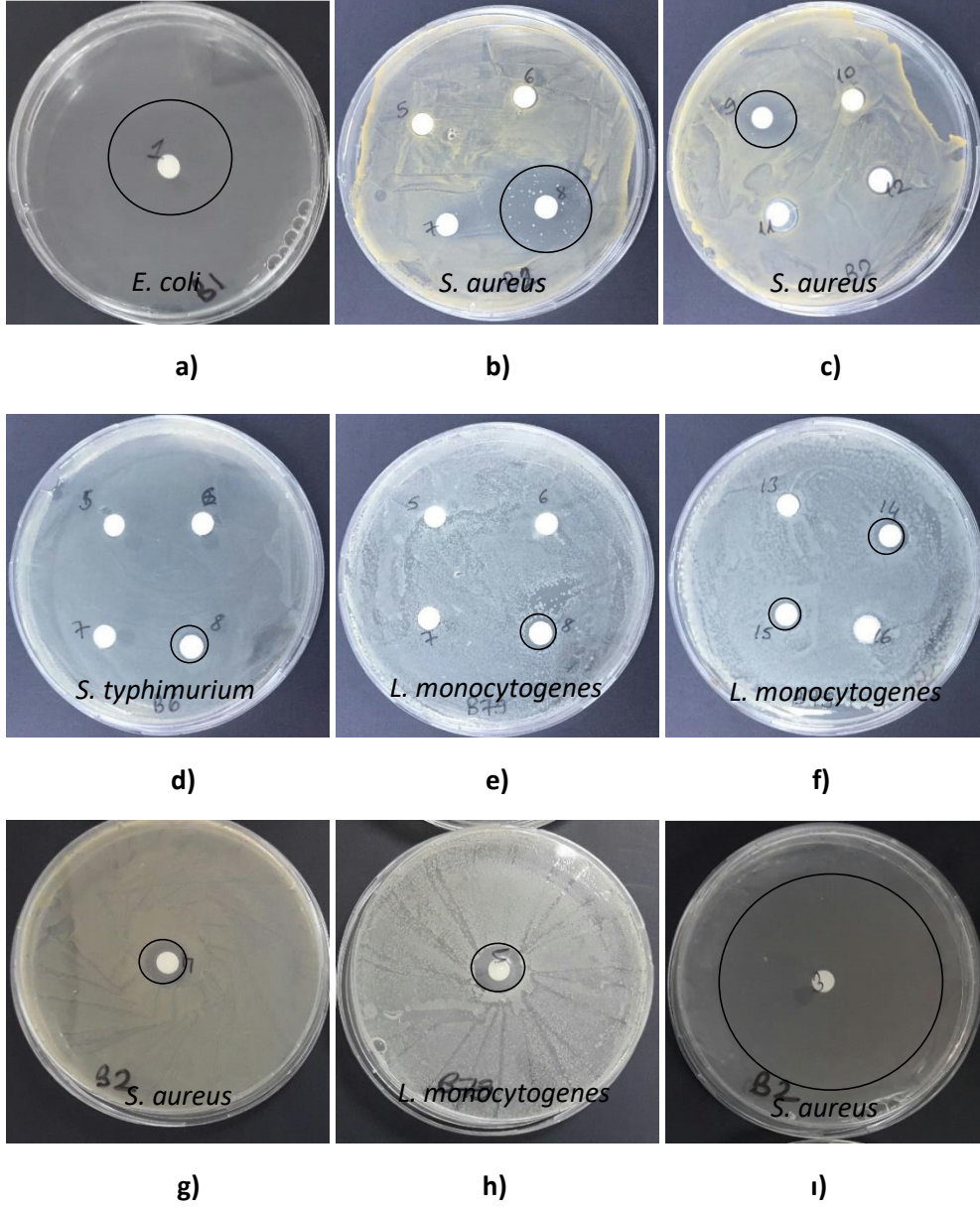
4.1.7. Antibakteriyel aktivite testi

Antibakteriyel aktivite testi yapılan numunelerin sonuçları Çizelge 4.17’de inhibisyon zon çapı görüntüleri ise Şekil 4.81’de verilmiştir.

Çizelge 4.17. Numunelerin disk difüzyon yöntemi ile belirlenen inhibisyon zon çapları (cm)

Numuneler	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Salmonella typhimurium</i>	<i>Listeria monocytogenes</i>
1-K	3.6	4.3	5.6	4.3
2-PK	0	0.8	0	0
3-T	4	6	Üreme yok.	7
4-PT	1	1.3	1.1	1.4
5-P	0	0	0	0
6-P15ATBC	0	0	0	0
7-P10K	0	0	0	0
8-P20K	0	2.5k	0.8	0.8
9-P20K15ATBC	0	1.5	0.7	0
10-P10PK	0	0	0.7k	0
11-P20PK	0	1	0.8k	0
12-P20PK15ATBC	0	0.8	0.9k	0
13-P10T	0	0	0	0
14-P20T	0	0	0	0.9
15-P20T15ATBC	0	0	0	0.9
16-P10PT	0	0	0	0
17-P20PT	0	0	0	0
18- P20PT15ATBC	0	0	0	0
Amoksisilin	1.5	2.8	2.5	2.7
Klaritromisin	2.2	3.2	2.5	2.5
Kloramfenikol	0.9	1.8	0.8	1.5
Kloroform	1.4	1.3	1k	1.2k

k*, kısmi zon



Şekil 4.81. *İnhibisyon zon çapı görüntüleri*

Disk difüzyon yöntemiyle antibakteriyel aktivite denemesinde karvakrol ve timol numuneleri kullanılan suşlara karşı diğerlerinden daha aktif bulunmuştur. 80 mg/mL konsantrasyonda karvakrol ve timol numunelerinin antibiyotiklerin 64 µg/mL konsantrasyonundan daha etkili olduğu saptanmıştır. *S. typhimurium* suşuna karşı T kodlu numunenin petride üremeyi tamamen engellediği gözlenmiştir. Bunun yanında üremenin tam olarak inhibe olmadığı kısmi zonlara rastlanmıştır.

Saf PLA için *S. aureus* ve diğer suşlara karşı antibakteriyel etki tespit edilmemiştir [180]. Karvakrol, timol ve polimerleri ile hazırlanan numunelerin değişen miktarlarda

gösterdikleri antibakteriyel etki, karvakrol ve timolün sitoplazmik membranı geçirgen hale getirmesi ve depolarize etmesine dayandırılmaktadır [181].

S.aureus'a karşı karvakrol ve polikarvakrol ile hazırlanan numunelerin antibakteriyel etki oluşturduğu timol ve politimol ile hazırlanan numunelerde herhangi bir etkinin olmadığı görülmüştür. *L. Monocytogenes* suşuna karşı da karvakrol ve timol etki göstermiş olup, timolün daha aktif olduğu görülmüştür.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı plastikleştirici olarak ATBC'nin kullanıldığı, katkı maddeleri olarak karvakrol, timol ve polimerlerinin kullanıldığı PLA esaslı kompozit numunelerin üretilmesi ve katkı maddelerinin etkilerinin analiz edilmesidir. Bu amaçla üretilen kompozit malzemelerin FTIR, SEM, TGA, DSC, DMA analizleri ile çekme testi ve antibakteriyel testleri yapılarak karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

FTIR analizi malzemeler arasında herhangi bir kimyasal tepkimenin, yapı değişiminin olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılmıştır. ATBC ile hazırlanan numunelerde hidrojen bağının oluşumu görülmüştür. Farklı aromatik yapılarıdaki katkı malzemelerinin eklenmesiyle hazırlanan numunelerin spektrumunda farklılıklar gözlemlenmiştir.

SEM analizi ile çekme testi sonucu numunelerin kırık yüzeylerinden alınan görüntüler ile morfolojik özellikler incelenmiş ve DSC, DMA analizleri sonucu T_g değerleri düşen numunelerin, çekme testinde elastiklik gösterdikleri, SEM analizi ile de bu numunelerin plastik deformasyona uğrayarak koptukları görülmüştür. T_g değerinde çok fazla düşüş olmayan numunelerde kırılma bir kesit alanı, polikarvakrol ile hazırlanan numunelerde de tanecikli ve yer yer topaklanmanın görüldüğü bir morfoloji dikkat çekmiştir.

Termal analiz yöntemi olan TGA analiz sonuçlarına göre, saf PLA ile karşılaştırıldığında hazırlanan tüm numunelerin T_{onset} ve T_{max} değerlerinde düşüş olduğu bu düşüşün en fazla politimolün bozunma sıcaklığına bağlı olarak politimol ile hazırlanan numunelerde olduğu görülmüştür.

DSC analiz sonuçlarına göre ATBC eklenmesi literatür çalışmalarından da beklenildiği üzere T_g değerlerinin düşmesini, bu sayede elastikliğin artmasını sağlamıştır. T_g değerleri ile birlikte T_e değerinde de artan ATBC kompozisyonuna bağlı olarak azalma olmuştur. Hazırlanan ikili karışımlardan karvakrol ve timol ATBC'de olduğu gibi plastikleştirici etkisi oluşturarak T_g ve T_e değerlerini düşürmüş bu etki aynı zamanda çekme testi sonuçlarından da görülmüştür. Polikarvakrol eklendiğinde küçük oranlarda düşen T_g ve T_e değerleri politimol eklendiğinde nispeten daha fazla düşüş göstermiştir.

DMA analizi ile numunelerin depolama modülleri ve $\tan \delta$ değerlerine bağlı olarak T_g değerleri incelenmiş elastiklik gösteren ve T_g değeri düşen numunelerde depolama modüllerinin düştüğü görülmüştür. DMA analizleri sonucu elde edilen T_g değerlerinin DSC'den elde edilen değerlerle genel olarak paralel olduğu görülmüştür.

Elde edilen kompozitlerin gıda ambalajlama başta olmak üzere ambalajlama sektöründe ve biyomedikal uygulamalarda kullanılması amaçlanmaktadır. Ambalaj malzemelerinin esneklikleri düşünüldüğünde PLA'nın çok kırılabilir yapısı plastikleştirici olarak kullanılan ATBC ile giderilmiştir. Esnekliği artıran ATBC çekme dayanımı ve Young modülü gibi diğer mekanik özelliklerin düşmesine neden olmuştur. Plastikleştirici kullanınca düşen mekanik özelliklerin katkı maddeleri ile geliştirilerek optimize edilmesi amaçlanmıştır. Karvakrol, timol ve polimerleri ile yapılan testler incelendiğinde polimerlerin çekme dayanımı, Young modülü ve kopmada uzama (%) değerleri birarada göz önüne alındığında mekanik özellikleri daha fazla geliştirdiği görülmüştür.

Escherichia coli, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella typhimurium* ve *Listeria monocytogenes* suşlarına karşı antibakteriyel aktivite testleri yapılmıştır. Katkı maddeleri ile hazırlanan tüm numunelerin PLA ile kıyaslandığında farklı suşlara karşı küçük miktarlarda da olsa antibakteriyel etki gösterdiği görülmüştür.

KAYNAKÇA

- [1] Dursun, S., Erkan, N., & Yesiltas, M. (2010). Dogal biyopolimer bazli (biyobozunur) nanokompozit filmler ve su ürünlerindeki uygulamalari. *Journal of FisheriesSciences. com*, 4(1), 50.
- [2] Kumar, A. A., Karthick, K., & Arumugam, K. P. (2011). Biodegradable Polymers and Its Applications. *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics*, 1(3), 173.
- [3] Averous, L. (2013). Synthesis, properties, environmental and biomedical applications of polylactic acid. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics; Ebnesajjad, S., Ed.; William Andrew Publishing: Boston, MA, USA*, 171-188.
- [4] Hartmann, M. H. (1998). in D. L. Kaplan (Ed.), *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer-Verlag, Berlin, pp. 367–411.
- [5] Dorgan, J. R., Lehermeier, H. J., Palade, L. I., & Cicero, J. (2001, October). Polylactides: properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 175, No. 1, pp. 55-66). WILEY-VCH Verlag GmbH.
- [6] Athanasiou, K. A., Niederauer, G. G., & Agrawal, C. M. (1996). Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid/polyglycolic acid copolymers. *Biomaterials*, 17(2), 93-102.
- [7] Rasal, R. M., Janorkar, A. V., & Hirt, D. E. (2010). Poly (lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*, 35(3), 338-356.
- [8] Carson, C. F., & Riley, T. V. (1995). Antimicrobial activity of the major components of the essential oil of *Melaleuca alternifolia*. *Journal of Applied Bacteriology*, 78(3), 264-269.
- [9] Shaw, A., Sriramula, S., Gosling, P. D., & Chryssanthopoulos, M. K. (2010). A critical reliability evaluation of fibre reinforced composite materials based on probabilistic micro and macro-mechanical analysis. *Composites Part B: Engineering*, 41(6), 446-453.
- [10] Mayer, C., Wang, X., & Neitzel, M. (1998). Macro-and micro-impregnation phenomena in continuous manufacturing of fabric reinforced thermoplastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 29(7), 783-793.
- [11] Avila, A. F., Rodrigues, P. C., Santos, D. B., & Faria, A. C. (2003). A dual analysis for recycled particulate composites: Linking micro-and macro-mechanics. *Materials Characterization*, 50(4), 281-291.

- [12] Ilie, N., & Hickel, R. (2009). Macro-, micro-and nano-mechanical investigations on silorane and methacrylate-based composites. *Dental Materials*, 25(6), 810-819.
- [13] Bunsell, A. R., & Harris, B. (1974). Hybrid carbon and glass fibre composites. *Composites*, 5(4), 157-164.
- [14] Mkaddem, A., Demirci, I., & El Mansori, M. (2008). A micro–macro combined approach using FEM for modelling of machining of FRP composites: cutting forces analysis. *Composites Science and Technology*, 68(15), 3123-3127.
- [15] Thomas, S., Joseph, K., Malhotra, S. K., Goda, K., & Sreekala, M. S. (2012). *Polymer Composites, Volume 1, Macro-and Microcomposites*.
- [16] Huang, H., & Talreja, R. (2006). Numerical simulation of matrix micro-cracking in short fiber reinforced polymer composites: initiation and propagation. *Composites Science and Technology*, 66(15), 2743-2757.
- [17] Mehta, R., Kumar, V., Bhunia, H., & Upadhyay, S. N. (2005). Synthesis of poly (lactic acid): a review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 45(4), 325-349.
- [18] Hartmann, M. H. (1998). High molecular weight polylactic acid polymers. In *Biopolymers from Renewable Resources* (pp. 367-411). Springer Berlin Heidelberg.
- [19] Doi, Y., Steinbüchel, A. (2002). *Biopolymers, Applications and Commercial Products e Polyesters III*, Wiley-VCH, Weinheim e Germany, p. 410.
- [20] Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 4(9), 835-864.
- [21] Södergård, A., & Stolt, M. (2002). Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science*, 27(6), 1123-1163.
- [22] Hiltunen, K., Härkönen, M., Seppälä, J. V., & Väänänen, T. (1996). Synthesis and characterization of lactic acid based telechelic prepolymers. *Macromolecules*, 29(27), 8677-8682.
- [23] Garlotta, D. (2001). A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63-84.
- [24] Hiltunen, K., Seppälä, J. V., & Härkönen, M. (1997). Lactic acid based poly (ester-urethanes): Use of hydroxyl terminated prepolymer in urethane synthesis. *Journal of Applied Polymer Science*, 63(8), 1091-1100.
- [25] Stridsberg, K. M., Ryner, M., & Albertsson, A. C. (2002). Controlled ring-opening polymerization: polymers with designed macromolecular

- architecture. In *Degradable aliphatic polyesters* (pp. 41-65). Springer Berlin Heidelberg.
- [26] Silverajah, V. S., Ibrahim, N. A., Zainuddin, N., Yunus, W. M. Z. W., & Hassan, H. A. (2012). Mechanical, thermal and morphological properties of poly (lactic acid)/epoxidized palm olein blend. *Molecules*, *17*(10), 11729-11747.
- [27] Garlotta, D. (2001). A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, *9*(2), 63-84.
- [28] Ljungberg, N.; Wesslén, B. Preparation and Properties of Plasticized Poly(lactic acid) Films. *Biomacromolecules* 2005, *6*, 1789–1796.
- [29] Petinakis, E., Simon, G., Dean, K., & Yu, L. (2013). *Natural Fibre Bio-Composites Incorporating Poly (Lactic Acid)*. INTECH Open Access Publisher.
- [30] Hoogsteen, W., Postema, A. R., Pennings, A. J., Ten Brinke, G., & Zugenmaier, P. (1990). Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly (L-lactide) fibers. *Macromolecules*, *23*(2), 634-642.
- [31] Cartier, L., Okihara, T., Ikada, Y., Tsuji, H., Puiggali, J., & Lotz, B. (2000). Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides. *Polymer*, *41*(25), 8909-8919.
- [32] Tsuji, H., & Ikada, Y. (1995). Properties and morphologies of poly (L-lactide): 1. Annealing condition effects on properties and morphologies of poly (L-lactide). *Polymer*, *36*(14), 2709-2716.
- [33] S. Domenek, C. Courgneau, V. Ducruet, Characteristics and Applications of PLA, in: S. Kalia, L. Averous (Eds.), *Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications*, first ed. Wiley-Scrivener, New-York, 2011, pp. 183e224. Chapter 8.
- [34] Martin, O., & Averous, L. (2001). Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, *42*(14), 6209-6219.
- [35] Jacobsen, S., & Fritz, H. G. (1999). Plasticizing polylactide—the effect of different plasticizers on the mechanical properties. *Polymer Engineering & Science*, *39*(7), 1303-1310.
- [36] Van de Velde, K., & Kiekens, P. (2002). Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer testing*, *21*(4), 433-442.
- [37] Farah, S., Anderson, D. G., & Langer, R. (2016). Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews*.

- [38] Mustapha, A., Ariyapitipun, T., & Clarke, A. D. (2002). Survival of Escherichia Coli 0157: H7 on Vacuum-Packaged Raw Beef Treated with Polylactic Acid, Lactic Acid, and Nisin. *Journal of Food Science*, 67(1), 262-267.
- [39] Tawakkal, I. S., Cran, M. J., Miltz, J., & Bigger, S. W. (2014). A Review of Poly (Lactic Acid) -Based Materials for Antimicrobial Packaging. *Journal of Food Science*, 79(8), R1477-R1490.
- [40] Jin, T., Liu, L., Zhang, H., & Hicks, K. (2009). Antimicrobial activity of nisin incorporated in pectin and polylactic acid composite films against *Listeria monocytogenes*. *International Journal of Food Science & Technology*, 44(2), 322-329.
- [41] Rhim, J.W., Hong, S.I., Ha, C.S. (2009). Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT-Food Sci Technol* 42(2):612–7.
- [42] Tawakkal, I. S., Cran, M. J., Miltz, J., & Bigger, S. W. (2014). A Review of Poly (Lactic Acid)-Based Materials for Antimicrobial Packaging. *Journal of Food Science*, 79(8), R1477-R1490.
- [43] Gupta, B.N., Revagade N., Hilborn, J. *ProgPolym. Sci.* (2007). 32, 455-482.
- [44] Yamane, H., & Sasai, K. (2003). Effect of the addition of poly (D-lactic acid) on the thermal property of poly (L-lactic acid). *Polymer*, 44(8), 2569-2575.
- [45] Gruber, P. R., Drumright, R. E., & Henton, D. E. (2000). Polylactic acid technology. *Adv. Mater*, 12(23), 1841-1846.
- [46] Alsaheb, R. A. A., Aladdin, A., Othman, N. Z., Malek, R. A., Leng, O. M., Aziz, R., & El Enshasy, H. A. (2015). Recent applications of polylactic acid in pharmaceutical and medical industries. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(12), 51-63.
- [47] Papenburg, B. J., Liu, J., Higuera, G. A., Barradas, A. M., de Boer, J., van Blitterswijk, C. A., & Stamatialis, D. (2009). Development and analysis of multi-layer scaffolds for tissue engineering. *Biomaterials*, 30(31), 6228-6239.
- [48] Morishita, M., & Park, K. (Eds.). (2009). *Biodrug Delivery Systems: Fundamentals, Applications and Clinical Development*. CRC Press.
- [49] Haers, P. E., Suuronen, R., Lindqvist, C., & Sailer, H. (1998). Biodegradable polylactide plates and screws in orthognathic surgery: technical note. *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*, 26(2), 87-91.
- [50] Domenek, S., Courgneau, C., & Ducruet, V. (2011). Characteristics and applications of poly (lactide). *Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications*, 183-197.

- [51] Byun, Y., Rodriguez, K., Han, J. H., & Kim, Y. T. (2015). Improved thermal stability of polylactic acid (PLA) composite film via PLA- β -cyclodextrin-inclusion complex systems. *International Journal of Biological Macromolecules*, 81, 591-598.
- [52] Rhim, J. W., Hong, S. I., & Ha, C. S. (2009). Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT-Food Science and Technology*, 42(2), 612-617.
- [53] Bonilla, J., Fortunati, E., Vargas, M., Chiralt, A., & Kenny, J. M. (2013). Effects of chitosan on the physicochemical and antimicrobial properties of PLA films. *Journal of Food Engineering*, 119(2), 236-243.
- [54] Kowalczyk, M., Piorkowska, E., Kulpinski, P., & Pracella, M. (2011). Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(10), 1509-1514.
- [55] Bulota, M., & Budtova, T. (2015). PLA/algae composites: Morphology and mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 73, 109-115.
- [56] Başer, K. H. C., & Buchbauer, G. (2010). Handbook of essential oils: science, technology and applications.
- [57] Rasoul, M. A. A., Marei, G. I. K., & Abdelgaleil, S. A. (2012). Evaluation of antibacterial properties and biochemical effects of monoterpenes on plant pathogenic bacteria. *African Journal of Microbiology Research*, 6(15), 3667-3672.
- [58] Soković, M., Glamočlija, J., Marin, P. D., Brkić, D., & van Griensven, L. J. (2010). Antibacterial effects of the essential oils of commonly consumed medicinal herbs using an in vitro model. *Molecules*, 15(11), 7532-7546.
- [59] Mazurova, J., Kukla, R., Rozkot, M., Lustykova, A., Slehova, E., Sleha, R. & Opletal, L. (2015). Use of natural substances for boar semen decontamination. *Veterinarni Medicina*, 60(5), 235-247.
- [60] Kintzios, S.E. (2002). Oregano: the genera *Origanum* and *Lippia*. Kintzios Se, ed. New York: Taylor and Francis. 277 p.
- [61] Sökmen, M., Serkedjieva, J., Daferera, D., Gulluce, M., Polissiou, M., Tepe, B. & Sokmen, A. (2004). In vitro antioxidant, antimicrobial, and antiviral activities of the essential oil and various extracts from herbal parts and callus cultures of *Origanum acutidens*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(11), 3309-3312.
- [62] Barnes, J., Anderson, L. A., & Phillipson, J. D. (2007). *Herbal medicines* (No. 3rd Edition). Pharmaceutical Press.

- [63] Tang, X., Chen, S., & Wang, L. (2011). Purification and identification of carvacrol from the root of *Stellera chamaejasme* and research on its insecticidal activity. *Natural Product Research*, 25(3), 320-325.
- [64] Jamali, C. A., El Bouzidi, L., Bekkouche, K., Lahcen, H., Markouk, M., Wohlmuth, H. & Abbad, A. (2012). Chemical composition and antioxidant and anticandidal activities of essential oils from different wild Moroccan Thymus species. *Chemistry & Biodiversity*, 9(6), 1188-1197.
- [65] Kim, E., Choi, Y., Jang, J., & Park, T. (2013). Carvacrol protects against hepatic steatosis in mice fed a high-fat diet by enhancing SIRT1-AMPK signaling. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2013.
- [66] Luna, A., Labaque, M. C., Zygadlo, J. A., & Marin, R. H. (2010). Effects of thymol and carvacrol feed supplementation on lipid oxidation in broiler meat. *Poultry Science*, 89(2), 366-370.
- [67] Soltanab, Y. A., Morsybc, A. S., Araujo, R. C., Elzaiatab, H. M., Sallama, S. M. A., Louvandinib, H., & Abdallab, A. L. (2011). Carvacrol and eugenol as modifiers of rumen microbial fermentation, and methane production in vitro. *Foreign Agricultural Relations (FAR), Egypt*, 3-5.
- [68] Reiner, G. N., Labuckas, D. O., & García, D. A. (2009). Lipophilicity of some GABAergic phenols and related compounds determined by HPLC and partition coefficients in different systems. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical analysis*, 49(3), 686-691.
- [69] Rhee, K. S., Anderson, L. M., & Sams, A. R. (1996). Lipid oxidation potential of beef, chicken, and pork. *Journal of Food Science*, 61(1), 8-12.
- [70] Yanishlieva, N. V., Marinova, E. M., Gordon, M. H., & Raneva, V. G. (1999). Antioxidant activity and mechanism of action of thymol and carvacrol in two lipid systems. *Food Chemistry*, 64(1), 59-66.
- [71] Bouchra, C., Achouri, M., Hassani, L. I., & Hmamouchi, M. (2003). Chemical composition and antifungal activity of essential oils of seven Moroccan Labiatae against *Botrytis cinerea* Pers: Fr. *Journal of Ethnopharmacology*, 89(1), 165-169.
- [72] De Vincenzi, M., Stamatii, A., De Vincenzi, A., & Silano, M. (2004). Constituents of aromatic plants: carvacrol. *Fitoterapia*, 75(7), 801-804.
- [73] Schulz, H., Quilitzsch, R., & Krüger, H. (2003). Rapid evaluation and quantitative analysis of thyme, origano and chamomile essential oils by ATR-IR and NIR spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 661, 299-306.
- [74] Burt, S. (2004). Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. *International Journal of Food Microbiology*, 94(3), 223-253.

- [75] Didry, N., Dubreuil, L., & Pinkas, M. (1994). Activity of thymol, carvacrol, cinnamaldehyde and eugenol on oral bacteria. *Pharmaceutica Acta Helveticae*, 69(1), 25-28.
- [76] Friedman, M. (2014). Chemistry and multibeneficial bioactivities of carvacrol (4-isopropyl-2-methylphenol), a component of essential oils produced by aromatic plants and spices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(31), 7652-7670.
- [77] Lambert, R. J. W., Skandamis, P. N., Coote, P. J., & Nychas, G. J. (2001). A study of the minimum inhibitory concentration and mode of action of oregano essential oil, thymol and carvacrol. *Journal of Applied Microbiology*, 91(3), 453-462.
- [78] Nostro, A., & Papalia, T. (2012). Antimicrobial activity of carvacrol: current progress and future perspectives. *Recent patents on anti-infective drug discovery*, 7(1), 28-35.
- [79] Arana-Sánchez, A., Estarrón-Espinosa, M., Obledo-Vázquez, E. N., Padilla-Camberos, E., Silva-Vázquez, R., & Lugo-Cervantes, E. (2010). Antimicrobial and antioxidant activities of Mexican oregano essential oils (*Lippia graveolens* HBK) with different composition when microencapsulated in β -cyclodextrin. *Letters in Applied Microbiology*, 50(6), 585-590.
- [80] Babili, F. E., Bouajila, J., Souchard, J. P., Bertrand, C., Bellvert, F., Fouraste, I. & Valentin, A. (2011). Oregano: chemical analysis and evaluation of its antimalarial, antioxidant, and cytotoxic activities. *Journal of Food Science*, 76(3), C512-C518.
- [81] Du, W. X., Avena-Bustillos, R. J., Hua, S. S. T., & McHugh, T. H. (2011). Antimicrobial volatile essential oils in edible films for food safety. *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*, A. Mendez-Vilas (ed.), 1124-1134.
- [82] Gutierrez, J., Barry-Ryan, C., & Bourke, P. (2009). Antimicrobial activity of plant essential oils using food model media: efficacy, synergistic potential and interactions with food components. *Food Microbiology*, 26(2), 142-150.
- [83] Hazzit, M., Baaliouamer, A., Veríssimo, A. R., Faleiro, M. L., & Miguel, M. G. (2009). Chemical composition and biological activities of Algerian *Thymus* oils. *Food Chemistry*, 116(3), 714-721.
- [84] Li, J. E., Nie, S. P., Qiu, Z. H., Che, M. J., Li, C., & Xie, M. Y. (2010). Antimicrobial and antioxidant activities of the essential oil from *Herba Moslae*. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90(8), 1347-1352.
- [85] Barros-Velazquez, J. (Ed.). (2015). *Antimicrobial Food Packaging*. Academic Press.

- [86] Frumin, I., Perl, O., Endevelt-Shapira, Y., Eisen, A., Eshel, N., Heller, I. & Sobel, N. (2015). A social chemosignaling function for human handshaking. *Elife*, 4, e05154.
- [87] Perez, R.H., Zendo, T. And Sonomoto, K. (2014). Novel bacteriocins from lactic acid bacteria: various structures and applications. *Microbial Cell Factories* 13:S3.
- [88] Persico, P., Ambrogi, V., Carfagna, C., Cerruti, P., Ferrocino, I., & Mauriello, G. (2009). Nanocomposite polymer films containing carvacrol for antimicrobial active packaging. *Polymer Engineering & Science*, 49(7), 1447-1455.
- [89] Becerril, R., Gómez-Lus, R., Goni, P., López, P., & Nerín, C. (2007). Combination of analytical and microbiological techniques to study the antimicrobial activity of a new active food packaging containing cinnamon or oregano against *E. coli* and *S. aureus*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388(5-6), 1003-1011.
- [90] Rubilar, J. F., Cruz, R. M., Silva, H. D., Vicente, A. A., Khmelinskii, I., & Vieira, M. C. (2013). Physico-mechanical properties of chitosan films with carvacrol and grape seed extract. *Journal of Food Engineering*, 115(4), 466-474.
- [91] Nabavi, S. M., Marchese, A., Izadi, M., Curti, V., Daglia, M., & Nabavi, S. F. (2015). Plants belonging to the genus *Thymus* as antibacterial agents: From farm to pharmacy. *Food Chemistry*, 173, 339-347.
- [92] Palaniappan, K., & Holley, R. A. (2010). Use of natural antimicrobials to increase antibiotic susceptibility of drug resistant bacteria. *International Journal of Food Microbiology*, 140(2), 164-168.
- [93] Ahmad, A., Khan, A., Yousuf, S., Khan, L. A., & Manzoor, N. (2010). Proton translocating ATPase mediated fungicidal activity of eugenol and thymol. *Fitoterapia*, 81(8), 1157-1162.
- [94] Shapiro, S., & Guggenheim, B. (1995). The action of thymol on oral bacteria. *Oral Microbiology and Immunology*, 10(4), 241-246.
- [95] Ogaard, B., Larsson, E., Glans, R., Henriksson, T., Birkhed, D., Orofaco, J. *Orthop.* 58 (1997) 206.
- [96] Montes-Belmont, R., & Carvajal, M. (1998). Control of *Aspergillus flavus* in maize with plant essential oils and their components. *Journal of Food Protection*, 61(5), 616-619.
- [97] Sánchez, M. E., del V Turina, A., García, D. A., Nolan, M. V., & Perillo, M. A. (2004). Surface activity of thymol: implications for an eventual pharmacological activity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 34(2), 77-86.

- [98] Ramos, M., Jiménez, A., Peltzer, M., & Garrigós, M. C. (2012). Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging. *Journal of Food Engineering*, 109(3), 513-519.
- [99] Ramos, M., Jiménez, A., Peltzer, M., & Garrigós, M. C. (2014). Development of novel nano-biocomposite antioxidant films based on poly (lactic acid) and thymol for active packaging. *Food Chemistry*, 162, 149-155.
- [100] Ramos, M., Fortunati, E., Peltzer, M., Jimenez, A., Kenny, J. M., & Garrigós, M. C. (2016). Characterization and disintegrability under composting conditions of PLA-based nanocomposite films with thymol and silver nanoparticles. *Polymer Degradation and Stability*.
- [101] Özmen, Ö., Aktaş, N., Demirci, F., Başer, K. H. C., Tanyolaç, A. (2011). Karvakrol'ün Enzimatik Polimerizasyon Kinetiğinin Modellenmesi, Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresinde Sunulan Bildiri.
- [102] Sejidov, F. T., Mansoori, Y., & Goodarzi, N. (2005). Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 240(1), 186-190.
- [103] Rosen, S. L. (1993). *Fundamental principles of polymeric materials*. New York: Wiley.
- [104] Bialecka-Florjańczyk, E., & Florjańczyk, Z. (2007). Solubility of Plasticizers, *Polymers and Environmental Pollution-Chapter 22*.
- [105] Donhowe, I. G., & Fennema, O. (1993). The effects of plasticizers on crystallinity, permeability, and mechanical properties of methylcellulose films. *Journal of Food Processing and Preservation*, 17(4), 247-257.
- [106] Wilson, A. S. (1995). *Plasticisers: principles and practice*. Institute of materials.
- [107] Wypych, G. (2004). Plasticizers in Various Industrial Products. *Handbook of Plasticizers*, 389.
- [108] Moreno, R. (1992). The role of slip additives in tape casting technology. II: Binders and plasticizers. *American Ceramic Society Bulletin*, 71(11), 1647-1657.
- [109] Rahman, M., & Brazel, C. S. (2004). The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress in Polymer Science*, 29(12), 1223-1248.
- [110] Cao, N., Yang, X., & Fu, Y. (2009). Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. *Food Hydrocolloids*, 23(3), 729-735.

- [111] Cheng, L. H., Karim, A. A., & Seow, C. C. (2006). Effects of Water-Glycerol and Water-Sorbitol Interactions on the Physical Properties of Konjac Glucomannan Films. *Journal of Food Science*, 71(2), E62-E67.
- [112] Choi, J. S., & Park, W. H. (2004). Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate). *Polymer Testing*, 23(4), 455-460.
- [113] Van Oosterhout, J. T., & Gilbert, M. (2003). Interactions between PVC and binary or ternary blends of plasticizers. Part I. PVC/plasticizer compatibility. *Polymer*, 44(26), 8081-8094.
- [114] Krauskopf, L.G. (2009). Plasticizers In: Zweifel, H., Maier, R.D., Schiller, M., editors. Munich: Hanser Publications. p. 485–511.
- [115] Frados, J. (1976). *Plastics engineering handbook of the Society of the Plastics Industry, inc.* Van Nostrand Reinhold.
- [116] Sothornvit, R., & Krochta, J. M. (2005). Plasticizers in edible films and coatings-23.
- [117] Krauskopf, L.G. (1993). Monomeric plasticizers. In: Wickson EJ, editor. New York: Wiley.
- [118] Chanda, M., Roy, S.K. (1986). Plastic polymers handbook. New York: Marcel Dekker, Inc.
- [119] Lim, L. T., Auras, R., & Rubino, M. (2008). Processing technologies for poly (lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33(8), 820-852.
- [120] Domenek, S., Courgneau, C., Ducruet, V. (2011). Characteristics and applications of Poly(lactide) S. Kalia, L. Avérous (Eds.), Biopolymers Biomedical and Environmental Application, Scrivener Publishing and John Wiley & Sons, New Jersey and Massachusetts, pp. 183–223
- [121] Nampoothiri, K. M., Nair, N. R., & John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, 101(22), 8493-8501.
- [122] Baiardo, M., Frisoni, G., Scandola, M., Rimelen, M., Lips, D., Ruffieux, K., & Wintermantel, E. (2003). Thermal and mechanical properties of plasticized poly (L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 90(7), 1731-1738.
- [123] Courgneau, C., Domenek, S., Guinault, A., Avérous, L., & Ducruet, V. (2011). Analysis of the structure-properties relationships of different multiphase systems based on plasticized poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 19(2), 362-371.

- [124] Jiménez, A., Peltzer, M., & Ruseckaite, R. (Eds.). (2014). *Poly (lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*(No. 12). Royal Society of Chemistry.
- [125] Murariu, M., Da Silva Ferreira, A., Alexandre, M., & Dubois, P. (2008). Polylactide (PLA) designed with desired end-use properties: 1. PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(6), 636-646.
- [126] Ljungberg, N., Andersson, T., & Wesslén, B. (2003). Film extrusion and film weldability of poly (lactic acid) plasticized with triacetine and tributyl citrate. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(14), 3239-3247.
- [127] Lemmouchi, Y., Murariu, M., Dos Santos, A. M., Amass, A. J., Schacht, E., & Dubois, P. (2009). Plasticization of poly (lactide) with blends of tributyl citrate and low molecular weight poly (d, l-lactide)-b-poly (ethylene glycol) copolymers. *European Polymer Journal*, 45(10), 2839-2848.
- [128] Eguiburu, J. L., Iruin, J. J., Fernandez-Berridi, M. J., & San Roman, J. (1998). Blends of amorphous and crystalline polylactides with poly (methyl methacrylate) and poly (methyl acrylate): a miscibility study. *Polymer*, 39(26), 6891-6897.
- [129] Loudin, D., Bizot, H., Colonna, P. J. (1997). *Applied Polymer Science*, 63, 1047–1053.
- [130] Labrecque, L. V., Kumar, R. A., Dave, V., Gross, R. A., & McCarthy, S. P. (1997). Citrate esters as plasticizers for poly (lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 66(8), 1507-1513.
- [131] Maiza, M., Benaniba, M. T., Quintard, G., & Massardier-Nageotte, V. (2015). Biobased additive plasticizing Polylactic acid (PLA). *Polímeros*, 25(6), 581-590.
- [132] Maiza, M., Benaniba, M. T., & Massardier-Nageotte, V. (2016). Plasticizing effects of citrate esters on properties of poly (lactic acid). *Journal of Polymer Engineering*, 36(4), 371-380.
- [133] Coltelli, M. B., Maggiore, I. D., Bertoldo, M., Signori, F., Bronco, S., & Ciardelli, F. (2008). Poly (lactic acid) properties as a consequence of poly (butylene adipate-co-terephthalate) blending and acetyl tributyl citrate plasticization. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(2), 1250-1262
- [134] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (1998). *Principles of Instrumental Analysis*. 5th Edition. Kılıç E, Köseoğlu F, Yılmaz H (çeviri ed) Bilim Yayıncılık, Ankara,. s. 850.
- [135] Van de Voort, F. R. (1992). Fourier transform infrared spectroscopy applied to food analysis. *Food Research International*, 25(5), 397-403.

- [136] Koca, N., Rodriguez-Saona, L. E., Harper, W. J., & Alvarez, V. B. (2007). Application of Fourier transform infrared spectroscopy for monitoring short-chain free fatty acids in Swiss cheese. *Journal of Dairy Science*, 90(8), 3596-3603.
- [137] Erkahveci, A., & Karaali, A. (1996). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopinin Gıda Analizlerine Uygulanması (İngilizce). *Gıda Dergisi*, 21(5).
- [138] Gündüz, T. (2002) İnrümental Analiz. 6. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, s. 1357
- [139] Todokoro, H., & Ezumi, M. (1999). *U.S. Patent No. 5,900,629*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [140] Earnest, C. M. (1988, January). Compositional analysis by thermogravimetry. ASTM.
- [141] Menczel, J. D., & Prime, R. B. (Eds.). (2014). *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [142] Ljungberg, N., & Wesslén, B. (2005). Preparation and properties of plasticized poly (lactic acid) films. *Biomacromolecules*, 6(3), 1789-1796.
- [143] Khoo, R. Z., Ismail, H., & Chow, W. S. (2016). Thermal and Morphological Properties of Poly (Lactic Acid)/Nanocellulose Nanocomposites. *Procedia Chemistry*, 19, 788-794.
- [144] Davis, J. R. (2004). Tensile testing second edition. *ASM International, The material information society*.
- [145] Altınok U. B., 2008. Tekstil yüzeylerinin antibakteriyel özelliklerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Türkiye.
- [146] Alataş, Z. (2011). *Bupleurum lancifolium hornem. türünün antibakteriyel etkilerinin belirlenmesi* (Doctoral dissertation, Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü).
- [147] Touffik, B. (2015). Modification De Resines Polyesters Par Des Additifs Naturels Et/Ou Synthetiques.
- [148] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/282197?lang=en®ion=TR>
- [149] CLSI, Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically; approved standard, M7-A7, Clinical and Laboratory Standards Institute, 26 (2) (2006).
- [150] CLSI, Performance standards for antimicrobial susceptibility testing; seventeenth informational supplement, M100-S17, Clinical and Laboratory Standards Institute 27 (1) (2007).

- [151] EUCAST, EUCAST Disk Diffusion Method for Antimicrobial Susceptibility Testing - Version 5.0 (2015).
- [152] Orozco, V. H., Brostow, W., Chonkaew, W., & Lopez, B. L. (2009, February). Preparation and Characterization of Poly (Lactic Acid)-g-Maleic Anhydride+ Starch Blends. In *Macromolecular symposia* (Vol. 277, No. 1, pp. 69-80). WILEY-VCH Verlag.
- [153] Erbetta, C. D. A. C., Alves, R. J., Resende, J. M., de Souza Freitas, R. F., & de Sousa, R. G. (2012). Synthesis and characterization of poly (D, L-lactide-co-glycolide) copolymer. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 3(02), 208.
- [154] Schulz, H., Özkan, G., Baranska, M., Krüger, H., & Özcan, M. (2005). Characterisation of essential oil plants from Turkey by IR and Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 39(2), 249-256.
- [155] Al-Sheibany, I. S., Kadhim, K. H., & Abdullah, A. S. (2005). Qualitative and Quantitative Evaluation of some Organic Compounds in Iraqi Thyme. *National Journal*, 19, 379.
- [156] Boumail, A., Salmieri, S., Klimas, E., Tawema, P. O., Bouchard, J., & Lacroix, M. (2013). Characterization of Trilayer Antimicrobial Diffusion Films (ADFs) Based on Methylcellulose–Polycaprolactone Composites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(4), 811-821.
- [157] Arrieta, M. P., López, J., López, D., Kenny, J. M., & Peponi, L. (2015). Development of flexible materials based on plasticized electrospun PLA–PHB blends: Structural, thermal, mechanical and disintegration properties. *European Polymer Journal*, 73, 433-446.
- [158] Khan, R. A., Salmieri, S., Dussault, D., Uribe-Calderon, J., Kamal, M. R., Safrany, A., & Lacroix, M. (2010). Production and properties of nanocellulose-reinforced methylcellulose-based biodegradable films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(13), 7878-7885.
- [159] Salmieri, S., Islam, F., Khan, R. A., Hossain, F. M., Ibrahim, H. M., Miao, C., & Lacroix, M. (2014). Antimicrobial nanocomposite films made of poly (lactic acid)–cellulose nanocrystals (PLA–CNC) in food applications—part B: effect of oregano essential oil release on the inactivation of *Listeria monocytogenes* in mixed vegetables. *Cellulose*, 21(6), 4271-4285.
- [160] Hossain, K. M. Z., Ahmed, I., Parsons, A. J., Scotchford, C. A., Walker, G. S., Thielemans, W., & Rudd, C. D. (2012). Physico-chemical and mechanical properties of nanocomposites prepared using cellulose nanowhiskers and poly (lactic acid). *Journal of Materials Science*, 47(6), 2675-2686.

- [161] Pamuła, E., Błażewicz, M., Paluszkiwicz, C., & Dobrzyński, P. (2001). FTIR study of degradation products of aliphatic polyesters–carbon fibres composites. *Journal of Molecular Structure*, 596(1), 69-75.
- [162] Goncalves, C. M. B., Coutinho, J. A. P., Marrucho, I. M. (2010). Optical properties. In: Auras R, Lim L-T, Selke SEM, Tsuji H (eds) Poly(lactic acid): Synthesis, structures, properties, pro-cessing and applications. Wiley, Hoboken, NJ, pp 97–112
- [163] Chieng, B. W., Ibrahim, N. A., Then, Y. Y., & Loo, Y. Y. (2014). Epoxidized vegetable oils plasticized poly (lactic acid) biocomposites: mechanical, thermal and morphology properties. *Molecules*, 19(10), 16024-16038.
- [164] Arrieta, M. P., Samper, M. D., López, J., & Jiménez, A. (2014). Combined effect of poly (hydroxybutyrate) and plasticizers on polylactic acid properties for film intended for food packaging. *Journal of Polymers and the Environment*, 22(4), 460-470.
- [165] Chieng, B. W., Ibrahim, N. A., Then, Y. Y., & Loo, Y. Y. (2016). Mechanical, Thermal, and Morphology Properties of Poly (lactic acid) Plasticized With Poly (ethylene glycol) and Epoxidized Palm Oil Hybrid Plasticizer. *Polymer Engineering & Science*.
- [166] Baouz, T., Acik, E., Rezgui, F., & Yilmazer, U. (2015). Effects of mixing protocols on impact modified poly (lactic acid) layered silicate nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(8).
- [167] Chieng, B. W., Ibrahim, N. A., Wan Yunus, W. M. Z., Hussein, M. Z., & Silverajah, V. S. (2012). Graphene nanoplatelets as novel reinforcement filler in poly (lactic acid)/epoxidized palm oil green nanocomposites: Mechanical properties. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(9), 10920-10934.
- [168] Silverajah, V. S., Ibrahim, N. A., Yunus, W. M. Z. W., Hassan, H. A., & Woei, C. B. (2012). A comparative study on the mechanical, thermal and morphological characterization of poly (lactic acid)/epoxidized palm oil blend. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(5), 5878-5898.
- [169] Ma, P., Jiang, L., Ye, T., Dong, W., & Chen, M. (2014). Melt free-radical grafting of maleic anhydride onto biodegradable poly (lactic acid) by using styrene as a comonomer. *Polymers*, 6(5), 1528-1543.
- [170] Piemonte, V., & Gironi, F. (2013). Kinetics of hydrolytic degradation of PLA. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(2), 313-318.
- [171] Arrieta, M. P., Fortunati, E., Dominici, F., López, J., & Kenny, J. M. (2015). Bionanocomposite films based on plasticized PLA–PHB/cellulose nanocrystal blends. *Carbohydrate Polymers*, 121, 265-275.

- [172] Ramos, M., Beltran, A., Valdes, A., Peltzer, M. A., Jimenez, A., Garrigos, M. C., & Zaikov, G. E. (2013). Carvacrol and thymol for fresh food packaging. *Journal of Bioequivalence & Bioavailability*, 2013.
- [173] Valapa, R., Pugazhenti, G., & Katiyar, V. (2014). Thermal degradation kinetics of sucrose palmitate reinforced poly (lactic acid) biocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 65, 275-283.
- [174] Fukushima, K., Tabuani, D., Abbate, C., Arena, M., & Rizzarelli, P. (2011). Preparation, characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica. *European Polymer Journal*, 47(2), 139-152.
- [175] Ren, Z., Dong, L., & Yang, Y. (2006). Dynamic mechanical and thermal properties of plasticized poly (lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 101(3), 1583-1590.
- [176] D'amico, S. 2014. Influence of Humidity on Glass Transition of Pla Films. *Research and Reviews in Materials Science and Chemistry*, 3(2), 115-122.
- [177] Hassan, E., Wei, Y., Jiao, H., & Muhuo, Y. (2013). Dynamic mechanical properties and thermal stability of poly (lactic acid) and poly (butylene succinate) blends composites. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 6(1), 85-94.
- [178] Cheng, S., Lau, K. T., Liu, T., Zhao, Y., Lam, P. M., & Yin, Y. (2009). Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites. *Composites Part B: Engineering*, 40(7), 650-654.
- [179] Kavosi, G., Dadfar, S. M. M., & Purfard, A. M. (2013). Mechanical, physical, antioxidant, and antimicrobial properties of gelatin films incorporated with thymol for potential use as nano wound dressing. *Journal of Food Science*, 78(2), E244-E250.
- [180] Suner, S., C. 2014. Antibakteriyel Poli (laktik asit) hazırlanması. Yüksek Lisans Tezi. Çanakkale: Onsekiz Mart Üniversitesi
- [181] Xu, J., Zhou, F., Ji, B. P., Pei, R. S., & Xu, N. (2008). The antibacterial mechanism of carvacrol and thymol against *Escherichia coli*. *Letters in Applied Microbiology*, 47(3), 174-179.