



POLİTEKNİK DERGİSİ

*JOURNAL of POLYTECHNIC*

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



**Borik asit, sitrik asit, askorbik asit içeren polikaprolakton/halloysit filmlerin ambalaj malzemesi olarak değerlendirilmesi**

*Evaluation of polycaprolacton/halloysite films containing boric acid, citric acid, ascorbic acid as packaging materials*

Yazar(lar) ((Author(s)): Müjgan OKUR

ORCID: 0000-0002-1533-9408

**Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article):** Okur M., “Borik asit, sitrik asit, askorbik asit içeren polikaprolakton/halloysit filmlerin ambalaj malzemesi olarak değerlendirilmesi”, *Politeknik Dergisi*, 24(1): 315-321, (2021).

**Erişim linki (To link to this article):** <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

**DOI:** 10.2339/politeknik.709248

# Borik Asit, Sitrik Asit, Askorbik Asit İçeren Polikaprolakton/Halloysit Filmlerin Ambalaj Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi

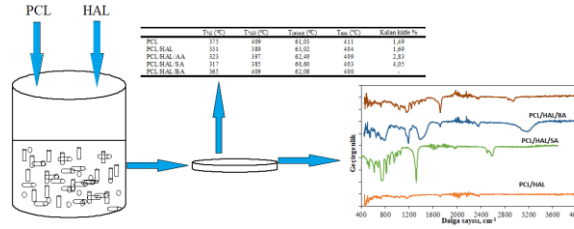
## Evaluation of Polycaprolacton/Halloysite Films Containing Boric Acid, Citric Acid, Ascorbic Acid as Packaging Materials

### Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ PCL/HAL filmler çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır./ PCL/HAL films were prepared by solvent casting method.
- ❖ PCL/HAL filmlere yapısal, termal ve mekanik testler yapılmıştır./ Structural, thermal and mechanical analysis were performed on PCL/HAL films.
- ❖ Antimikrobiyal aktiviteyi incelemek için PCL/HAL filmlere SA/BA/AA eklenmiştir./SA/BA/AA was added to the PCL/HAL films to investigate the antimicrobial activity.
- ❖ Antimikrobiyal aktivite *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı incelenmiştir./The antimicrobial effect was investigated against *S. aureus* and *E. coli* bacteria.
- ❖ PCL'ye HAL eklenmesi filmlerin mekanik özelliklerini arttırmıştır./The addition of HAL to PCL increased in the mechanical properties of the films.

### Grafik Özet (Graphical Abstract)

Bu çalışmada PCL/HAL kompozit filmleri çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmış ve bu filmlerin yapısal, mekanik, termal ve antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir./In this study, PCL/HAL composite films were prepared by solvent casting method and the structural, mechanical, thermal and antimicrobial properties of these films were investigated.



Şekil. Deneysel Yöntem /Figure. Experimental Method

### Amaç (Aim)

PCL/HAL filmlere sitrik asit, askorbik asit ve borik asit eklenerek, bu filmlerin ambalaj malzemesi olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Citric acid, ascorbic acid and boric acid were added to the PCL/HAL films and the usability of these films as packaging materials were investigated.

### Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

PCL ve PCL/HAL kompozit filmler çözelti döküm metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Kompozit filmlere % 0,25 (w/v) oranında SA, AA ve BA eklenmiştir. / PCL and PCL/HAL composite films were prepared by solvent casting method. SA, AA and BA were added to composite films as ratio 0.25 % (w / v).

### Özgünlük (Originality)

Bazı çalışmalarda AA,SA,BA filmlere eklenerek antimikrobiyal etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada ise bu asitlerin PCL/HAL filmlere eklenerek antimikrobiyal aktiviteye etkisi incelenmiştir./ In some studies, the antimicrobial effect was investigated by adding AA, SA, BA to the films. In this study, these acids were added to PCL/HAL films and their effect on antimicrobial activity was investigated.

### Bulgular (Findings)

PCL/HAL filmlerin  $T_{erime}$  sıcaklığı, sertlik ve gerilme dayanımlarında saf PCL filmlere göre artış gözlenmiştir. Hazırlanan filmlerin *S.aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı yeterli inhibisyon etkisi gösteremediği gözlenmiştir.  $T_{erime}$ , hardness and tensile strength of PCL/HAL films increased compared to pure PCL films. It was observed that the prepared films did not show sufficient inhibition effect against *S. aureus* and *E. coli* bacteria.

### Sonuç (Conclusion)

Sonuç olarak saf PCL'ye HAL eklenmesi filmlerin mekanik özelliklerinde artışa sebep olmuştur ve bu nedenle ambalaj malzemesi olarak kullanılabilir potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir. / As a result, the addition of HAL to pure PCL caused an increase in the mechanical properties of the films. Therefore it is thought to have potential to be used as packaging material.

### Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

# Borik Asit, Sitrik Asit, Askorbik Asit İçeren Polikaprolakton/Halloysit Filmlerin Ambalaj Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi

*Araştırma Makalesi / Research Article*

**Müjgan OKUR\***

Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü, Gazi Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 25.03.2020 ; Kabul/Accepted : 22.05.2020)

## ÖZ

Biyopolimerlerin ambalaj malzemesi olarak kullanımı düşük mekanik, termal ve bariyer özelliklere sahip olması nedeniyle kısıtlıdır. Bu kısıtlama biyopolimerlere dolgu malzemeleri eklenerek giderilebilmektedir. Bu çalışmada saf polikaprolakton (PCL) ve % 0,5 w/v oranında halloysit (HAL) karıştırılarak, PCL/HAL filmler çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu filmlere yapısal (ATR-FTIR ve XRD), termal (TGA) ve mekanik (çekme-kopma, sertlik) testler yapılmıştır. PCL/HAL filmlerin  $T_{erime}$  sıcaklığı, sertlik ve gerilme dayanımlarında saf PCL filmlere göre artış gözlenmiştir. PCL filmlerin antimikrobiyal etkisini incelemek için PCL/HAL filmlere borik asit, sitrik asit ve askorbik asit (% 0,25) eklenmiştir. Bu filmlerin antimikrobiyal etkisi gram pozitif *Staphylococcus aureus* 29213 ve gram negatif *Escheria coli* 35218 bakterilerine karşı incelenmiştir. Antimikrobiyal aktivite deneyi sonucunda filmlere eklenen borik asit, sitrik asit ve askorbik asit miktarının yeterli inhibisyon etkisi göstermediği gözlenmiştir. Sonuç olarak saf PCL'ye HAL eklenmesi filmlerin mekanik özelliklerinde artışa sebep olmuştur ve bu nedenle ambalaj malzemesi olarak kullanılabilir potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Polikaprolakton, HAL, ambalaj malzemesi, organik asit.

## Evaluation of Polycaprolacton/Halloysite Films Containing Boric Acid, Citric Acid, Ascorbic Acid as Packaging Materials

### ABSTRACT

The using of biopolymers as packaging materials is limited because they have low mechanical, thermal and barrier properties. This limitation can be eliminated by adding fillers to the biopolymers to prepare bionanocomposites. In this study, PCL/HAL films were prepared by solvent casting method by mixing 0.5% (w/v) and halloysite (HAL) to pure PCL. Structural (ATR-FTIR and XRD), thermal (TGA) and mechanical (tensile strength, hardness) analysis were performed on these films. Tmelting, hardness and tensile strength of PCL/HAL films increased compared to pure PCL films. To investigate the antimicrobial effect of PCL films, boric acid, citric acid and ascorbic acid (% 0.25) were added to PCL/HAL films. The antimicrobial effect of these films was investigated against gram positive *Staphylococcus aureus* 29213 and gram negative *Escheria coli* 35218 bacteria. As a result of the antimicrobial activity test, it was observed that the amount of boric acid, citric acid and ascorbic acid added to the films did not show sufficient inhibition effect. As a result, the addition of HAL to pure PCL caused an increase in the mechanical properties of the films. Therefore it is thought to have potential to be used as packaging material.

**Keywords:** Polycaprolacton, HAL, packaging material, organic acid.

### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Ambalaj malzemeleri gıda tedarik zincirinde önemli bir rol oynamaktadır. Ambalajlamanın birincil işlevi, gıda malzemelerinin tüm tedarik zinciri içinde verimli bir şekilde taşınmasını sağlamak ve herhangi bir fiziksel hasarı önlemek için bir kap görevi görmektir. Gıda ambalajlama ayrıca, istenmeyen kimyasal ve biyolojik değişiklikleri önleyerek gıda kalitesini korumak ve üretimden nihai tüketime olan sürede gıda güvenliğini koruma görevini yerine getirmektedir. Dolayısıyla ambalaj malzemeleri, gıdayı oksijen, nem, ışık, toz,

zararlılar, uçucular ve hem kimyasal hem de mikrobiyolojik kontaminasyon gibi çevresel etkilerden korumak için bir bariyer görevi görmektedir [1,2]. Günümüzde petrol bazlı plastik malzemeler gıda ambalajlamada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Fakat petrol bazlı plastik malzemeler yavaş bozunma süreci nedeniyle arazi kaybı ve çevre kirliliğine neden olmaktadır [3]. Son zamanlarda, petrol esaslı plastik ambalaj malzemelerinin biyobozunur olmaması ve doğal kaynakların tükenmesi nedeniyle, çevresel sorunlara neden olmayan, güvenilir, biyolojik olarak bozunabilen biyopolimerlerin ambalaj malzemesi olarak kullanılmasına ilgi giderek artmaktadır [4]. Polikaprolakton,  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin halka

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)  
e-posta : mtelli@gazi.edu.tr

açılım polimerizasyonu ile elde edilen, biyolojik olarak parçalanabilen bir biyopolimerdir. Polikaprolakton ve kopolimerleri biyobozunur ve biyouyumlu olmaları, toksik olmamaları gibi özellikleri nedeniyle gıda ambalajlamada, kontrollü ilaç salım sistemlerinde ve doku mühendisliği çalışmalarında yaygın kullanım alanı bulmaktadır [3]. Her ne kadar biyopolimerler çevre dostu olsa da, gıda güvenliğini ve kalitesini korurken gıdaların korunmasını geliştirme potansiyeline sahip olsa da, bu malzemelerin en büyük eksikliği, petrol bazlı ambalaj malzemelerine kıyasla daha zayıf bariyer ve mekanik özelliklere sahip olmalarıdır. Bu eksiklik, birçok gıda paketleme uygulamasında biyopolimer kullanımını kısıtlamaktadır [5]. Biyopolimerlerin bu zayıf özelliklerini iyileştirmek için montmorillonit, bentonit, HAL gibi killer biyopolimer matrikse katılmaktadır. Bu killer arasında bulunan HAL nanotüpler birçok biyopolimerin özelliklerinin iyileştirilmesine katkıda bulunmaktadırlar. Esas olarak alüminosilikattan ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ ) oluşan HAL nanotüplerin uzunluğu 0,1-2 mm, iç çapları 1-30 nm ve dış çapları 30-50 nm aralığında değişmektedir [6,7]. HAL'in dış yüzeyi silika (Si-O-Si), iç yüzeyi ise alüminadan ( $Al_2O_3$ ) oluşmaktadır [8]. Boş tüp yapısındaki HALler, yüksek yüzey alanı ve uyarlanabilir yüzey kimyasına sahip olması, biyouyumlu olması ve toksik olmaması nedeniyle kontrollü ilaç salım sistemlerinde, doku mühendisliği uygulamalarında, enzim ve hücre immobilizasyonu çalışmalarında umut vadeden bir malzemedir [9]. HAL nanotüpler aljinat [4], kitosan [10], polikaprolakton [6] ve polietilen tereftalat [8] gibi çeşitli polimer matrislerle uyumlu kompozit filmler oluşturabilmektedir. HAL nanotüplerin içi boş ve boru şeklindeki yapısı, belirli bir monomer veya polimer matrisinde kolayca dağılmasını sağlar [6]. Polikaprolakton (PCL) ve HAL ile oluşturulan kompozit malzemeler ilaç salınımı, doku mühendisliği alanlarında sıklıkla kullanılmaktadır. Lahcini ve arkadaşları (2016)  $\epsilon$ -kaprolakton ve HAL ile tetra(phenylethynyl)tin katalizörlüğünde PCL/HAL kompozit malzemesinin sentezini gerçekleştirmişler ve elde ettikleri kompozit malzemenin yapısal ve termal etkinliğini test etmişlerdir (6). PCL/HAL kompozit filminin hazırlandığı diğer bir çalışmada, Torres ve arkadaşları (2017) kompozit filmleri ekstruderde hazırlamış ve malzemelerin mekanik ve biyolojik özellikleri incelemişlerdir (11). Lee ve Chang (2013) PCL/HAL kompozitlerini eriyik harmanlama metodu ile hazırlamışlar ve bu kompozitlerin termal, mekanik ve akış özelliklerini incelemişlerdir (12). Bu çalışmada ise PCL/HAL kompoziti çözelti döküm yöntemiyle hazırlanarak termal, mekanik ve yapısal özelliklerindeki değişim incelenmiştir. HAL nanotüpler, karboksimetil selüloz [13], salisilik asit [7] ve nişastanın [9,14,15] mekanik özelliklerini iyileştirmek için nanodolgu malzemesi olarak eklenebilmektedir. HAL ve biyopolimerler ile

oluşturulan kompozit malzemeler patojen organizmalar üzerinde antimikrobiyal etki göstermemektedirler. Aljinat/HAL ile hazırlanan filmlere çinko oksit ilavesi antimikrobiyal etkisini arttırabilmektedir [4]. Ayrıca Ag, Zn ve Cu ile muamele edilen HAL'e karboksimetil ilavesi ile hazırlanan kompozit filmlerin antimikrobiyal etkisinin arttığı belirtilmiştir [13]. Bununla birlikte, borik asit, sitrik asit ve askorbik asit antimikrobiyal aktiviteye sahip ve gıdalarda koruyucu olarak kullanılan organik asitlerdir [16,17]. Organik asitlerin antimikrobiyal etkisi, asidin türü ve konsantrasyonu, kullanım koşulları, pH, sıcaklık ve hedef mikroorganizmanın yapısı gibi değişkenlere bağlı olarak değişmektedir [17]. Askorbik asit, sitrik asit ve borik asitin polimer kompozitlere ilavesi ile ilgili çalışmalar oldukça limitlidir. Askorbik asit PLGA ile hazırlanan filmlere antimikrobiyal etkisi için (18), sitrik asit patates nişasta/kitosan filmlere (19), jelatin/kitosan filmlere (20), sodyum karboksimetil selüloz/hidroksi propil metil selüloz filmlere (21), montmorillonit/peynir proteininden oluşan filmlere (22), borik asit kitosan/sodyum metaborat tetrahidrata (23) antimikrobiyal etki kazandırmak için eklenmiştir. Bu çalışmada ise bu asitlerin PCL/HAL filmlere eklenerek antimikrobiyal aktiviteye etkisi incelenmiştir.

Bu çalışmada HAL içeren polikaprolakton/HAL kompozit filmleri hazırlanarak, bu filmlerin yapısal, mekanik ve fiziksel özellikleri incelenmiştir. Kompozit filmler çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Ayrıca sitrik asit (SA), askorbik asit (AA) ve borik asit (BA) eklenerek elde edilen filmlerin antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. SA, AA ve BA içeren filmlerin antimikrobiyal aktivitesi gram pozitif *Staphylococcus aureus* 29213 ve gram negatif *Escheria coli* 35218 bakterileri ile incelenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

### 2.1. Malzemeler (Materials)

PCL pelletleri (ortalama molekül ağırlığı 80,000 and ~3 mm), HAL nanotüp (30-70 nm çapında, 1-3  $\mu$ m uzunluğunda), kloroform ( $\geq 99\%$ ) Sigma Aldrich (St. Louis, USA) firmasından temin edilmiştir. Sitrik asit, askorbik asit ve borik asit ise Merck firmasından temin edilmiştir.

### 2.2. PCL/HAL Filmlerin Hazırlanması (Preparation of PCL/HAL Films)

PCL ve PCL/HAL kompozit filmler çözelti döküm metodu kullanılarak hazırlanmıştır. PCL/HAL filmler %10'luk PCL çözeltisi ve % 0,5 (w/v) oranında HAL içermektedir. Bu amaçla HAL % 0,5 (w/v) olacak şekilde kloroforma eklenerek 1 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra HAL/kloroform içine PCL eklenerek 24 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde

**Çizelge 1.** Kompozit filmlerin yüzde bileşenleri (Percent composition of composite films)

	Polikaprolakton (PCL) %	HAL (HAL) %	Askorbik Asit (AA) %	Sitrik Asit (SA) %	Borik Asit (BA) %
PCL	10	-	-	-	-
PCL/HAL	10	0,5	-	-	-
PCL/HAL/AA	10	0,5	0,25	-	-
PCL/HAL/SA	10	0,5	-	0,25	-
PCL/HAL/BA	10	0,5	-	-	0,25

karıştırılmıştır. Oluşan malzeme petri kabına ince bir film oluşturacak şekilde dökülmüş ve oda sıcaklığında yavaşça kuruması beklenmiştir. Saf PCL filmler ise PCL/HAL hazırlama metodu ile aynı şekilde hazırlanmıştır. SA, AA ve BA içeren filmlerin hazırlanmasında ise SA, AA ve BA % 99 etanol içerisinde çözülmüştür. Bu karışıma sırasıyla HAL ve kloroform eklenerek 1 saat karıştırılmış, daha sonra bu karışıma PCL yavaş yavaş eklenerek 24 saat boyunca homojen bir karışım elde edinceye kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. SA, AA ve BA kompozit filmlere % 0,25 (w/v) oranında eklenmiştir (Çizelge 1).

### 2.3. Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies)

#### 2.3.1. Filmlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi (Determination of structural analysis of films)

Filmlerin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan ATR-FTIR analizi için, 0,4 cm<sup>-1</sup> çözünürlüğe sahip Jasco FT/IR-4700 cihazı kullanılmıştır. Hazırlanan filmlerin spektrumları 400-4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında ve % geçirgenlik modu kullanılarak oda sıcaklığında alınmıştır. ATR aksesuarı sayesinde, filmlerden doğrudan ölçüm alınmıştır. Kompozit filmlerin X-ışını Kırınımı (XRD) desenleri; Rigaku marka CuK $\alpha$  içeren bir X-ışını kırınım cihazı kullanılarak, 36 kV ve 26mA' de 2 $\theta$  2-70 derece aralığında kaydedilmiştir. Analizlerde, 1,5406 Å ( $\lambda$ ) olan CuK $\alpha$  ışınlarının birinci mertebeden (n=1) saçılma açıları ölçülerek XRD desenleri belirlenmiştir.

Filmlerin termal kararlılığını belirlemek için HITACH STA 7200 Serisi Eşzamanlı Termogravimetrik Analiz Cihazı ile Termal Gravimetrik Analizi (TGA) yapılmıştır. Kompozit filmlerin termal dayanımları, 30 ml/dk'lık azot gazı hızında, 10° C/dk ısıtma hızı ile 30–600°C sıcaklık aralığında incelenmiştir.

#### 2.3.2. Mekanik analizler (Mechanical analysis)

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

PCL/HAL kompozit filmlerin çekme dayanımı (TS) ve kopma uzaması ( $\epsilon$ ) Gibitre marka çekme-kopma cihazı ile ölçülmüştür. Kompozit filmlerin çekme dayanımı ve kopma uzaması ASTM D-638 standard test metoduna

göre belirlenmiştir. Standartta yer alan Tip 4'e göre, film örnekleri halter (kaşık) şeklinde 6 mm\*33 mm ve toplam uzunluk 115 mm olacak şekilde kesilmiştir. İlk gösterge uzunluğu 20 mm ve çekme hızı 50 mm/dak olarak ayarlanmıştır.

Sertlik testi Sheen ecotest plus marka sertlik cihazı ile Shore D yöntemiyle ölçülmüştür. Ucunda yer alan iğnenin malzemeye batırılmasıyla, malzemenin deformasyona karşı gösterdiği direnci ölçülmektedir.

#### 2.3.3. Filmlerin antimikrobiyal özellikleri (Antimicrobial properties of films)

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

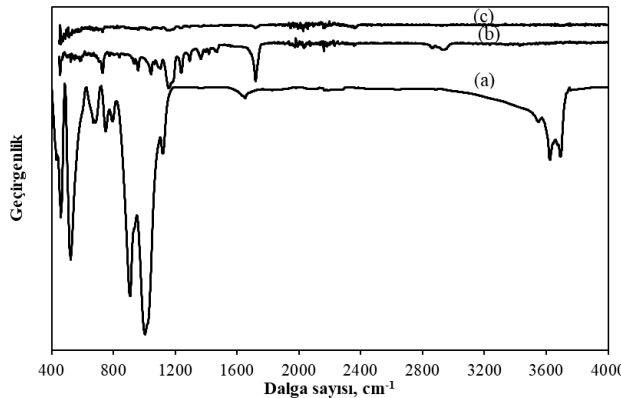
## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

### 3.1. Yapısal Analizler (Structural Analysis)

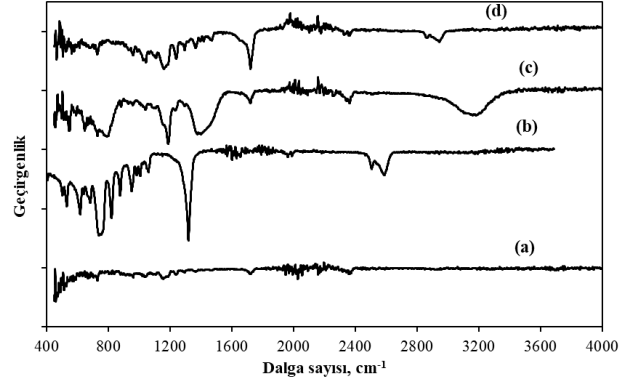
Bu çalışmada saf PCL, saf HAL, PCL/HAL kompozit filmlerin yapısal incelenmesi için edinilen 4000-400 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığındaki ATR-FTIR spektrumları Şekil 1'de verilmiştir. Saf PCL'ye ait ATR-FTIR spektrumunda 2937 cm<sup>-1</sup> ve 2863 cm<sup>-1</sup>'deki pikler

asimetrik ve simetrik C-H gerilmesini, 1720 cm<sup>-1</sup>'deki şiddetli pik ise C=O karbonil grubunun gerilmesini göstermektedir. 1292 cm<sup>-1</sup> ve 1239 cm<sup>-1</sup> C-C ve C-O gerilmesini, 1159 cm<sup>-1</sup> simetrik C-O titreşimini, 730 cm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub> titreşimini göstermektedir [24,25].

HAL'e ait ATR\_FTIR spektrumunda 3692 ve 3622 cm<sup>-1</sup>'deki pikler Al-OH gerilme titreşimlerini, 3544 cm<sup>-1</sup>'deki pik kristal suyun titreşimlerini, 1653 cm<sup>-1</sup> ise hidroksil grupların titreşimlerini göstermektedir. Yanısıra 1119 ve 1004 cm<sup>-1</sup>'deki pikler HAL yapısındaki Si-O-Si titreşimlerini, 907 cm<sup>-1</sup>'deki pik Al-OH'daki O-H bükülmesini göstermektedir [10,26]. Şekil 1'de PCL/HAL'e ait FT-IR spektrumunda (c) saf PCL ve HAL'e ait karakteristik pikler görülmüştür. PCL/HAL filmlerde, PCL ve HAL arasındaki etkileşim nedeniyle pik şiddetlerinde azalma görülmüştür. Bu durum PCL'nin karbonil grupları ile HAL'in hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağlarından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir [26]. Benzer sonuç Devi ve Dutta tarafından kitosan-HAL kompozit filmlerinde elde edilmiştir (10). PCL/HAL/AA, PCL/HAL/BA, PCL/HAL/SA filmlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 2'de verilmiştir. Bu spektrumlarda PCL ve HAL'e ait karakteristik piklere ilaveten SA, BA ve AA'ya ait piklerde gözlenmiştir. PCL/HAL/AA filmine ait spektrumda askorbik asite ait karakteristik pikler (1780, 1470, 1295, 1160 ve 1040 cm<sup>-1</sup>) gözlenmekle beraber bu pikler PCL'ye ait pikler ile çakışmıştır (27). PCL/HAL/BA'ya ait spektrumda HAL ve PCL'ye ait karakterisipik pikler yanında 1400 (B-O) ve 1170 (B-O-H) cm<sup>-1</sup>'de borik asite ait karakteristik pikler görülmüştür (28). PCL/HAL/SA ait spektrumda ise 1320, 1061, 950'de sitrik asite karakteristik pikler görülmüştür (29). Bu durum kompozit filmlerin iyi bir karışım oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

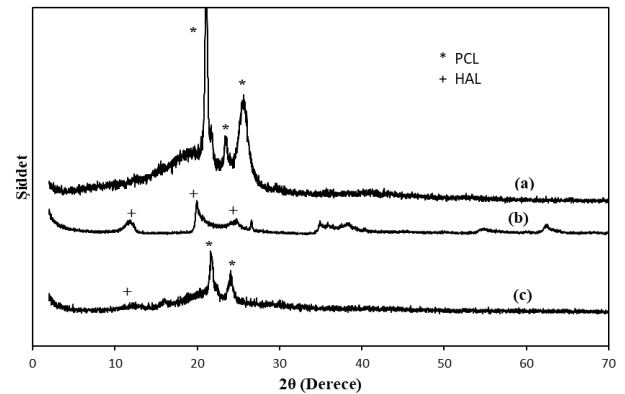


Şekil 1. HAL (a), PCL (b) ve PCL/HAL (c) ait ATR-FTIR spektrumları (ATR/FTIR spectrums for HAL (a), PCL (b) ve PCL/HAL (c))



Şekil 2. PCL/HAL (a), PCL/HAL/SA (b), PCL/HAL/BA (c) ve PCL/HAL/AA (d)'ya ait ATR-FTIR spektrumları (ATR/FTIR spectrums for PCL/HAL (a), PCL/HAL/SA (b), PCL/HAL/BA (c) and PCL/HAL/AA (d))

PCL ve farklı oranlarda HAL içeren kompozit filmlerin XRD desenleri 2-70 2θ aralığında incelenmiştir (Şekil 3). PCL'ye ait kırınım desenlerinde, 21,64, 25,74 ve 23,88 2θ değerlerindeki pikler PCL'ye ait karakteristik piklerdir [30,31]. Saf HAL'ye ait XRD desenlerinde, 11,80; 19,88 ve 24,80 2θ'daki pikler HAL'e ait karakteristik pikleri göstermektedir [32]. HAL'e ait XRD kırınım desenlerinde, 2θ=11,80 açısında keskin bir pik vermiştir ve bu açığa karşılık gelen kırınım piki 7,5 Å (d001) bazal boşluğa karşılık gelmektedir. Bu değer HAL'nin kısmi hidrate yapıda olduğunu göstermektedir. PCL ve HAL kristal yapıda olup, PCL/HAL kompozit filmlerinin de kristal yapıya sahip olduğu görülmüştür. PCL/HAL kompozit filmde, yapıdaki PCL'ye ait karakteristik piklerin yanı sıra HAL'e ait karakteristik piklerde görülmüştür. Bu durumun PCL ve HAL'nin birbiri ile iyi bir karışım oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3. PCL (a), HAL (b), PCL/HAL (c) filmlere ait XRD Spektrumları (XRD spectrums for films of PCL (a), HAL (b), PCL/HAL (c))

### 3.2. Termal Analizler (Thermal Analysis)

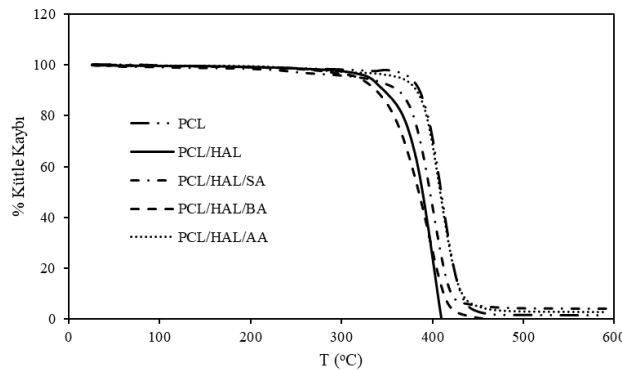
Saf PCL ve HAL katkılı PCL/HAL kompozit filmlerin termal özelliklerini incelemek için termogravimetrik analiz (TGA) yapılmıştır. TGA analizi inert azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan filmlerin;

Saf PCL filminin ve % 0,5 oranında HAL içeren filmlerin çekme kopma testleri gerçekleştirilerek gerilme dayanımları ve % uzama miktarları belirlenmiştir. PCL filmlere HAL eklenmesi, filmlerin gerilme dayanımlarını 14,14 N/mm<sup>2</sup>'den 22,72 N/mm<sup>2</sup>'ye arttırmıştır. Diğer

**Çizelge 2.** Kompozit filmlerin termal özellikleri (Thermal properties of composite films)

	T <sub>%5</sub> (°C)	T <sub>%50</sub> (°C)	T <sub>(erime)</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Kalan kütle %
PCL	375	409	61,03	411	1,49
PCL/HAL	331	389	63,02	404	1,69
PCL/HAL/AA	323	397	62,49	409	2,83
PCL/HAL/SA	317	385	60,60	403	4,05
PCL/HAL/BA	365	409	62,08	400	-

sıcaklıkla kütle kaybı eğrileri çizilmiştir (Şekil 4). Bu eğriler yardımıyla ilk bozunmaya başladığı sıcaklık (T<sub>%5</sub> =Tonset), % 50 sinin bozunduğu sıcaklık (T<sub>%50</sub>), maksimum bozunma sıcaklığı (T<sub>max</sub>) ve erime sıcaklığı (T<sub>erime</sub>) değerleri belirlenmiştir (Çizelge 2). Saf PCL'nin maksimum bozunma sıcaklığı 411 °C iken, PCL/HAL filmi için bu değer 404 °C'ye düşmüştür. Diğer yandan PCL/HAL kompozit filme SA, AA ve BA eklenmesiyle T<sub>max</sub> değeri 400-409 °C aralığında kalmıştır. Yanısıra PCL'ye kil, BA ve AA eklenmesi Terime sıcaklıklarının artmasına neden olmuştur. Sitrik asit içeren filmler oluşturulduktan 30 gün sonra parçalanmıştır. Bunlara ilaveten PCL/HAL kompozitlerin T<sub>%50</sub> ve T<sub>%5</sub> sıcaklıklarının saf PCL filminin sıcaklıklarından düşük olduğu, ancak borik asit içeren filmlerin T<sub>%50</sub> ve T<sub>%5</sub> sıcaklıklarının saf PCL ile aynı olduğu görülmüştür. Bu durum borik asit içeren filmin PCL'nin termal özelliklerini azda olsa iyileştirdiği görülmüştür



**Şekil 4.** Filmlerin TGA eğrileri (TGA curves of films)

### 3.3. Mekanik Özellikler (Mechanical Properties)

Kompozit filmlerin kalınlığı, filmlerin mekanik ve geçirgenlik özelliklerini etkileyen önemli parametrelerden biridir. HAL içermeyen PCL filmin kalınlığı 85 µm iken filmlere HAL eklenmesiyle 86,8 µm'ye artış göstermiştir. Film kalınlıkları biyopolimere eklenen kil ve antimikrobiyal ajanlar gibi katkı maddelerine (yapısı ve konsantrasyonu) bağlı olarak değişiklik göstermektedir [15, 33]. HAL içermeyen saf PCL filmin sertlik değeri 72,4 olarak ölçülmüştür. Filmlere % 0,5 oranında HAL eklendiğinde ise sertlik değerinde 97'ye artış olmuştur.

yandan HAL içeren filmlerin % uzama değerleri % 479,1'den % 399,1'e düşmüştür. Saf PCL ile karşılaştırıldığında, PCL/HAL filmlerin daha yüksek mekanik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Saf PCL, Ag-MMT [34], PE/ZnO [25], cloisite killeri [35] ile oluşturduğu kompozitlerin gerilme dayanımları saf PCL'ye göre artış göstermiş yani mekanik dayanımları artmıştır. Saf PCL'ye dolgu malzemesi (kil) ilavesi ile oluşan kompozit malzemenin mekanik özelliklerini, polimer- dolgu malzemesi etkileşimi nedeniyle tahmin etmek oldukça zordur. Polimer-kil dolgu malzemesi arasındaki bir arayüzey genellikle zayıf noktaya sebep olur ki bu durum malzemede çatlak veya yırtılma (çatlama) meydana getirir. Malzemenin mekanik özelliklerindeki bu zayıflık, polimer ve dolgu malzemesinin iyi bir karışım oluşturamamasından kaynaklanmaktadır. Yanısıra bu malzemelerin iyi bir karışım oluşturabilmesi, kompozit hazırlama metoduna ve koşullarına bağlı olmaktadır [25]. Bu çalışmada PCL/HAL kompozit malzemesinin gerilme dayanımının saf PCL'ye göre yüksek olması PCL ve HAL'in birbiri içinde iyi dağılmış, homojen bir karışım oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

### 3.4. Filmlerin Antimikrobiyal Özelliği (Antimicrobial properties of the films)

Kompozit filmlerin antimikrobiyal aktivitesi agar difüzyon metodu ile belirlenmiştir. Bu amaçla filmlerden 1 cm x 1 cm boyutlarında örnekler kesilmiş ve 24 saatlik inkübasyon süresi sonunda filmlerin etrafında oluşan inhibisyon bölgesinin büyüklüğü cetvelle ölçülmüştür. HAL katkılı PCL/HAL filmler S. aureus'a ve E. coli'ye karşı herhangi bir inhibisyon etkisi göstermemiştir. Bu nedenle PCL/HAL kompozit filmlere SA, AA ve BA % 0,25 (w/v) olacak şekilde eklenmiştir. SA, BA ve AA içeren filmlerin antimikrobiyal etkisi S. aureus'a ve E. coli'ye karşı incelenmiştir. SA, BA ve AA içeren filmlerin S. aureus ve E. coli bakterileri üzerinde yeterli bir inhibisyon etkisi gözlenmemiştir. Bu durum filmlere eklenen SA, BA ve AA miktarlarının düşük kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. SA, BA ve AA organik asitleri daha yüksek derişimlerde PCL/HAL filmlere eklendiğinde, düzgün filmler elde edilememekle beraber, filmlerin düşük mekanik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. SA, AA ve BA düşük miktarlarda olduğu zaman hücreler için oldukça yararlı olup, yüksek konsantrasyonlarda toksik etki göstermektedirler. Bu

nedenle gıdalarda koruyucu katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Organik asitlerin antimikrobiyal etkisi, asidin türü ve konsantrasyonu, kullanım koşulları, pH, sıcaklık ve hedef mikroorganizmanın yapısı gibi değişkenlere bağlı olarak değişmektedir [17]. Gyawali ve arkadaşları, % 0,3 oranında AA içeren ortamda *S. aureus*'a karşı inhibisyon etkisi göstermediğini belirtmişlerdir [36]. Firouzabadi ve arkadaşları % 1'in altında SA içeren ortamda *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı inhibisyon etkisi göstermediği, sitrik asit yüzdesi %1'in üzerine çıkarıldığında antimikrobiyal etkisinin arttığını belirtmişlerdir [37].

#### 4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada saf PCL ve HAL katkılı PCL/HAL kompozit filmleri hazırlanmıştır. Filmler çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmış ve bu filmlerin yapısal karakterizasyonları ATR-FTIR, ve XRD analizleri ile incelenmiştir. ATR-FTIR, ve XRD analizlerine göre filmlere ait spektrumlarında saf PCL ve HAL'e ait karakteristik pikler görülmüştür. Bu durumun PCL ve HAL'nin birbiri ile iyi bir karışım oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Filmlerin termal kararlılıkları TGA analizi ile belirlenmiştir. PCL/HAL filmlerin maksimum bozunma sıcaklığı saf PCL'ye göre daha düşük çıkmıştır. PCL/HAL kompozit filmlerine borik asit, sitrik asit ve askorbik asit eklenmesiyle Tmax değeri 400-409 °C aralığında kalmıştır. Bununla birlikte PCL'ye kil, BA ve AA eklenmesi Terime sıcaklıklarının artmasına neden olmuştur. Filmlere % 0,5 oranında HAL eklendiğinde ise sertlik değerinde 97'ye varan artış olmuştur. Saf PCL'ye HAL eklenmesi ile hazırlanan filmlerin saf PCL'ye göre daha yüksek mekanik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bu çalışmada PCL/HAL filmlere % 0,25 oranında eklenen borik asit, sitrik asit ve askorbik asitin antimikrobiyal etkisi *S. aureus* ve *E. coli* bakterilerine karşı incelenmiştir. Borik asit, sitrik asit ve askorbik asit ilave edilmiş filmler yeterli inhibisyon etkisi gösterememiştir. Sonuç olarak HAL katkılı filmin saf PCL filmin mekanik özelliklerini iyileştirdiği ve bu nedenle ambalaj malzemesi olarak kullanılabilirliği görülmüştür.

#### ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Yildirim S., Rocker B., Kvalvag Pettersen M., Nilsen-Nygaard J., Ayhan J., Rutkaite R., Radusin T., Suminska P., Marcos B., Coma V., "Active Packaging Applications for Food", *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17:165-199, (2018).
- [2] Ribeiro-Santos S., Andrade M., Ramos de Melo N., Sanches-Silva A., "Use of essential oils in active food packaging: Recent advances and future trends", *Trends in Food Science & Technology*, 61:132-140, (2017).
- [3] Xie J., Hung Y.C., "UV-A activated TiO<sub>2</sub> embedded biodegradable polymer film for antimicrobial food packaging application", *LWT - Food Science and Technology*, 96:307-314, (2018).
- [4] Shankar S., Kasapis S., Rhim J.W., "Alginate-based nanocomposite films reinforced with halloysite nanotubes functionalized by alkali treatment and zinc oxide nanoparticles", *International Journal of Biological Macromolecules*, 118:1824-1832, (2018).
- [5] Mihindukulasuriya S.D.F., Lim L.T., "Nanotechnology development in food packaging: A review", *Trends in Food Science & Technology*, 40:149-167, (2014).
- [6] Lahcini M., Elhakioui S., Szopinski D., Neuer B., El Kadib A., Scheliga F., Raihane M., Baltá Calleja F.J., Luinstra G.A., "Harnessing synergies in tin-clay catalyst for the preparation of poly(e-caprolactone)/ halloysite nanocomposites", *European Polymer Journal*, 81: 1-11, (2016).
- [7] Ghezzi L., Spepi A., Agnolucci M., Cristani C., Giovannettib M., Tinéa M.R., Duca C., "Kinetics of release and antibacterial activity of salicylic acid loaded into halloysite nanotubes", *Applied Clay Science*, 160:88-94, (2018).
- [8] Gorrasi G., Senatore V., Vigliotta G., Belviso S., Pucciariello R., "PET- halloysite nanotubes composites for packaging application: Preparation, characterization and analysis of physical properties", *European Polymer Journal*, 61:145-156, (2014).
- [9] Oliyaei N., Moosavi-Nasab M., Tamaddon A.M., Fazaeli M., "Preparation and characterization of porous starch reinforced with halloysite nanotube by solvent exchange method", *International Journal of Biological Macromolecules*, 123:682-690, (2019).
- [10] Devi N., Dutta J., "Development and in vitro characterization of chitosan/starch/ halloysite nanotubes ternary nanocomposite films", *International Journal of Biological Macromolecules*, 127: 222-231, (2019).
- [11] Torres E., Fombuena V., Vallés-Lluch A., Ellingham T., "Improvement of mechanical and biological properties of Polycaprolactone loaded with Hydroxyapatite and Halloysite nanotubes", *Materials Science and Engineering C*, 75:418-424, (2017).
- [12] Lee K.S., Chang Y.W., "Thermal, Mechanical, and Rheological Properties of Poly(e-caprolactone)/Halloysite Nanotube Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 2807-2816, (2013).
- [13] Wang L.F., Rhim J-W., "Functionalization of halloysite nanotubes for the preparation of carboxymethyl cellulose-based nanocomposite films", *Applied Clay Science*, 150:138-146, (2017).
- [14] Sadegh-Hassani F., Nafchi M.A., "Preparation and characterization of bionanocomposite films based on potato starch/halloysite nanoclay", *International Journal of Biological Macromolecules*, 67:458-462, (2014).
- [15] Meira S.M.M., Zehetmeyer G., Werner J.O., Brandelli A., "A novel active packaging material based on starch-halloysite nanocomposites incorporating antimicrobial peptides", *Food Hydrocolloids*, 63:561-570, (2017).



- [16] Akarca G., Gök V., Tomar O., "Gıda Muhafasında Kullanılan Bazı Doğal Antimikrobialer", *Kocatepe Veterinary Journal*, 7(1): 58-68, (2014).
- [17] Şengün İ.Y., Öztürk B., "Bitkisel Kaynaklı Bazı Doğal Antimikrobialer", *Anadolu University Journal of Science and Technology C- Life Sciences and Biotechnology*, 7 (2):256-276, (2018).
- [18] Stevanovic M., Brac I., Milenkovic M., Filipovic N., Nunic J., Filipic M., Uskokovic D.P., "Multifunctional PLGA particles containing poly(L-glutamic acid)-capped silver nanoparticles and ascorbic acid with simultaneous antioxidative and prolonged antimicrobial activity", *Acta Biomaterialia*, 10:151-162, (2014).
- [19] Wu H., Lei Y., Lu J., Zhu R., Xiao D., Jiao C., Xia R., Zhang Z., Shen G., Liu Y., Li S., Li M., "Effect of citric acid induced crosslinking on the structure and properties of potato starch/chitosan composite films", *Food Hydrocolloids*, 97:105208, (2019).
- [20] Uranga J., Puertas A.I., Etxabide A., Duenas M.T., Guerrero P., de la Caba K., "Citric acid-incorporated fish gelatin/chitosan composite films", *Food Hydrocolloids*, 86:95-103, (2019).
- [21] Dharmalingam K., Anandalakshmi R., "Fabrication, characterization and drug loading efficiency of citric acid crosslinked NaCMC-HPMC hydrogel films for wound healing drug delivery applications", *International Journal of Biological Macromolecules*, 134: 815-829, (2019).
- [22] Azevedo V.M., Dias M.V., Elias H.H.S., Fukushima K.L., Silva E.K., Carneiro J.D.S., Soares N.F.F., Borges S.V., "Effect of whey protein isolate films incorporated with montmorillonite and citric acid on the preservation of fresh-cut apples", *Food Research International*, 107: 306-313, (2018).
- [23] Saita K., Nagaoka S., Shirotsaki T., Horikawa M., Matsuda S., Ihara H., "Preparation and characterization of dispersible chitosan particles with borate crosslinking and their antimicrobial and antifungal activity", *Carbohydrate Research*, 349: 52-58, (2012).
- [24] Reshmi C.R., Suja P.S., Manaf O., Sanu P.P., Sujith A., "Nanochitosan enriched poly  $\epsilon$ -caprolactone electrospun wound dressing membranes: A fine tuning of physicochemical properties, hemocompatibility and curcumin release profile", *International Journal of Biological Macromolecules*, 108:1261-1272, (2018).
- [25] Rescek A., Krehula L.K., Katancic Z., Hrnjak-Murgic Z., "Active bilayer PE/PCL films for food packaging modified with zinc oxide and casein", *Croatia Chemical Acta*, 88(4):461-473, (2015).
- [26] Pavlišnáková V., Fohlerová Z., Pavlišnák D., Khunová D., Vojtová L., "Effect of halloysite nanotube structure on physical, chemical, structural and biological properties of elastic polycaprolactone/gelatin nanofibers for wound healing applications", *Materials Science & Engineering C*, 91: 94-102, (2018).
- [27] Panicker C.Y., Varghese, H.T., Philip D., "FT-IR, FT-Raman and SERS spectra of vitamin C", *Spectrochimica Acta Part A*, 65:802-804, (2006).
- [28] Peak D., Luther G.W., Sparks D.L., "AT-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67:2551-2560, (2003).
- [29] Ramirez D.O.S., Carletto R.A., Toretti C., Giachet F.T., Varesano A., Vineis C., "Wool keratin film plasticized by citric acid for food packaging", *Food Packaging and Shelf Life*, 12:100-106, (2017).
- [30] Jing X., Mi H.-Y., Huang H.-X., Turng L.-S., "Shape memory thermoplastic polyurethane (TPU)/poly ( $\epsilon$ -caprolactone)(PCL) blends as self-knotting sutures", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 64:94-103, (2016).
- [31] Babu S.S., Kalarikkal N., Thomas S., Radhakrishnan E., "Enhanced antimicrobial performance of cloisite 30B/poly ( $\epsilon$ -caprolactone) over cloisite 30B/poly (l-lactic acid) as evidenced by structural features", *Applied Clay Science*, 153:198-204, (2018).
- [32] Zhang A.B., Pan L., Zhang H.Y., Liu S.T., Ye Y., Xia M.S., Chen X.G., "Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 396:182-188, (2012).
- [33] Söğüt E., Seydim A.C., "Development of chitosan and polycaprolactone based trilayer biocomposite films for food packaging applications", *Journal of Polytechnic*, DOI: 10.2339/politeknik.628222 (2020)(Baskıda).
- [34] Benhacine F., Hadj-Hamou A., Habi A., "Development of long-term antimicrobial poly ( $\epsilon$ -caprolacton)/silver exchanged montmorillonite nanocomposite films with silver ion release property for active packaging use", *Polymer Bulletin*, 73:1207-1227, (2016).
- [35] Luduena L.N., Kenny J.M., Vazquez A., Alvarez V.A., "Effect of clay organic modifier on the final performance of PCL/clay nanocomposites", *Materials Science and Engineering A*, 529:215-223, (2011).
- [36] Gyawali R., Zimmerman T., Aljaloud S.O., Ibrahim S.A., "Bactericidal activity of copper-ascorbic acid mixture against *Staphylococcus aureus* spp", *Food Control*, 111:107062, (2020).
- [37] Firouzabadi B.F., Noori M., Edalatpanah Y., Mirhosseini M., "ZnO nanoparticle suspensions containing citric acid as antimicrobial to control *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Bacillus cereus* in mango juice", *Food Control*, 42:310-314, (2014)