

**GLUTARALDEHİT KULLANILARAK ÇAPRAZ BAĞLI MISIR
NIŞASTASI ESASLI FİLMİNİN ÜRETİMİ VE BU
FİLMİNİN GEÇİRGENLİK, MEKANİKSEL VE YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

**PRODUCTION AND DETERMINATION OF PERMEABILITY,
MECHANICAL AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF
CORN STARCH FILMS CROSSLINKED WITH
GLUTARALDEHYDE**

LKNUR GÖNENÇ

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim, Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2012

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışmada jürimiz tarafından **GIDA MÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI** 'nda **DOKTORA TEZ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :ö
Prof. Dr. Halil Vural

Üye (Danışman) :ö
Prof. Dr. Ferhunde US

Üye :ö
Prof. Dr. Serpil Şahin

Üye :ö
Prof. Dr. Smail Hakkı Boyacı

Üye :ö
Doç. Dr. Arzu Baştan

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği için ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından 15/08/2012 tarihinde uygun görülmesi ve Enstitü Yönetim Kurulunca/...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Fatma Sevin Düz
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

GLUTARALDEHİT KULLANILARAK ÇAPRAZ BAĞLI MİSİR Nİ ASTASI ESASLI FİLMLEİN ÜRETİMİ İLE BU FİLMLEİN GEÇİRGENLİK, MEKANİKSEL VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

İknur Göneng

ÖZ

Bu çalışmada mısır ni astası, ni asta/metilselüloz, ni asta/karboksimetilselüloz ve ni asta/polivinil alkol esaslı filmler ve çapraz bağlanmalarının üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Filmler gliserol ve polietilen glykol ile plastikte dökülmüştür. Filmlerin yapısal analizleri FTIR spektrofotometresi, x-ışın difraksiyonu, diferansiyel taramalı kalorimetri, taramalı elektron mikroskobu, polarize mikroskop ve nem adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi yöntemleriyle yapılmıştır. Filmlere ait opaklık ve bulanıklık, çözünürlük, mekanik özellikler ve su buharı geçirgenliği gibi fiziksel özellikler belirlenmiştir.

Filmlerin FTIR spektrumları incelenmiş, film bileşenleri arasında hidrojen bağımlılığını gösteren frekans kayması değerlendirilmiştir. Gliserol içeren bileşik film örneklerinde, polietilen glykol içerenlere göre daha fazla hidrojen bağımlılığı belirlenmiştir. Film formülasyonlarının x-ışın difraksiyonu desenleri incelendiğinde örneklerin tümünde yarı-kristalin yapı izlenmiştir. Filmlerde kristalinite oranı % 30.6 - 51.2, çapraz bağlanmalarında ise % 23.9 - 42.6 aralığında ölçülmüştür. Kristal bölgelerin nitelendirilmesi polarize mikroskop tekniği kullanılarak yapılmıştır. Mısır ni astası/metilselüloz esaslı filmlerde çift kırma özelliği gösteren bölgelerin varlığı saptanmıştır. Film örneklerinin taramalı elektron mikroskopları incelenerek filmlerin yüzey özellikleri değerlendirilmiştir. Gliserol içeren bileşik filmlerde ve çapraz bağlanmalarında çözümlü yapısal bütünlük korunduğunu gösteren homojen yüzey özellikleri izlenmiştir. Ancak polietilen glykol içeren bileşik film örneklerinin tamamında faz ayrımı meydana geldiği saptanmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizleri sonucunda, filmlerin termal özelliklerini etkileyen en önemli etmenin plastikleştirici türü ve çapraz bağlanma ajanının varlığı olduğu belirlenmiştir. Gliserol içeren film örneklerinde (-63) - (-42)°C aralığında bir adet, polietilen glykol içeren filmlerde ise biri (-75) - (-67)°C aralığında ve diğeri (46) - (52)°C aralığında olmak üzere iki adet cam geçişi izlenmiştir. Ayrıca polietilen glykol içeren filmlerden çapraz bağlanmalarını astası/metilselüloz esaslı

örne in d² 2nda filmlerin termogramlar2nda bir adet endotermik geçi gözlenmi tir. Polietilen glikol içeren filmlerde hem iki farkl2 cams2 geçi s2cakl2 2 izlenmesi hem de polietilen glikolun erimesine ait endotermik pikin varl2 2ndan yola ç2k2arak, bu örneklerde faz ayr2m2 oldu una karar verilmi tir. Ayr2ca çapraz ba lanma sonucunda, gliserol içeren filmlerin cams2 geçi s2cakl2 2n2n artt2 2, polietilen glikol içeren filmlerde ise dü ük s2cakl22ta gözlenen cams2 geçi s2cakl2 2n2n artt2 2 belirlenmi tir.

Filmlerin su buhar2 geçirgenli inin $0.52 \times 10^{-10} - 1.28 \times 10^{-10} \text{ g.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, çapraz ba l2 olanlar2n ise $0.25 \times 10^{-10} - 0.77 \times 10^{-10} \text{ g.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ de erleri aras2nda de i ti i görülmü tür. Bile ik film örnekleri aras2nda en dü ük geçirgenlik de erleri çapraz ba l2 filmlerde izlenmi tir. Bile imine ba l2 olarak filmlerin gerilme direncinin 3.56 - 12.39 MPa, çapraz ba l2 olanlar2n ise 6.87 - 17.62 MPa oldu u, yüzde uzaman2n ise 3 - 108, çapraz ba l2larda 3 - 93 aral2 2nda de i ti i görülmü tür. Bile ik filmlerin tamam2n2n mekanik dayan2m2n2n ni asta esasl2 filmlere göre daha yüksek oldu u saptanm2 t2r. Bu nedenle ni asta esasl2 filmlerin mekanik direncinin metilselüloz, karboksimetilselüloz veya polivinilalkol eklenerek veya çapraz ba lama yoluyla geli tirilmesinin mümkün oldu u sonucuna var2lm2 t2r.

Anahtar Kelimeler: Biyobozunur film, Glutaraldehit, M2s2r ni astas2, Metilselüloz, Karboksimetilselüloz, Polivinil alkol.

Danİ man: Prof. Dr. Ferhunde Us, Hacettepe Üniversitesi, G2da Mühendisli i Bölümü

PRODUCTION AND DETERMINATION OF PERMEABILITY, MECHANICAL AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF CORN STARCH FILMS CROSSLINKED WITH GLUTARALDEHYDE

İknur Gönenc

ABSTRACT

In this study, the films composed of corn starch, starch/methylcellulose starch/carboxymethylcellulose and starch/polyvinyl alcohol plasticized by glycerol and polyethyleneglycol were prepared with and without crosslinking with glutaraldehyde. The structural properties of the films were analyzed by using FTIR, x-ray diffraction, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy and adsorption isotherm methods. The films were also tested for their physical properties such as the water vapor permeability, tensile strength, elongation (%), opacity-haziness and solubility.

The hydrogen bond formation between film constituents was observed by the shift in peak position in FTIR spectra of the films. A comparison of the spectra showed that the glycerol plasticized composite films had a greater hydrogen bond formation capability than the polyethyleneglycol plasticized ones. X-ray diffraction patterns indicated that all of the films had the semi-crystalline structure. The degree of crystallinity was detected in the range of 23.9 - 42.6 % for the crosslinked films and between 30.6 - 51.2 % for the uncrosslinked ones.. The crystalline fractions were qualified with polarized light microscopy. Corn starch/methylcellulose based films displayed a double refraction pattern under polarized light. SEM observations showed the surface homogeneity of composite films. The homogeneous matrices of glycerol plasticized films and also the crosslinked ones were taken as an indicator of their structural integrity. The surfaces of polyethyleneglycol plasticized films were less homogeneous, and this might be due to the phase separation in the polymer matrix. The DSC analysis showed that the main factors that control the thermal properties of the films were the type of the plasticiser and presence of the crosslinking agent. The glycerol plasticized films showed a glass transition temperature in the range of (-63) - (-42)°C. In the DSC thermograms of the polyethyleneglycol plasticized films, two step transitions were observed between (-75)-(-67)°C and (46)-(-52)°C. In addition, the

presence of an endothermic peak in the thermograms of the polyethylenglycol plasticized films was taken as another indicator of the phase separation of polymer matrix. The water vapor permeability was found to be in the range of 0.52×10^{-10} - 1.28×10^{-10} $\text{g.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ for the uncrosslinked films and 0.25×10^{-10} - 0.77×10^{-10} $\text{g.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ for the crosslinked ones. The crosslinked films showed significant improvement in water vapor permeability. Depending on the composition and plasticizer type, tensile strength was determined to be between 3.56 - 12.39 MPa and % elongation between 3 - 108 for uncrossed films and the same parameters ranged between 6.87 - 17.62 MPa and 3 - 93 for crossed ones. The results also have shown that the tensile strength of composite films whether crossed or uncrossed increased, compared to those of starch based films. Consequently, a significant improvement can be achieved in physical properties of starch-based films by blending and crosslinking.

Keywords: Biodegradable films, Glutaraldehyde, Corn starch, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Poliviny alcohol.

Advisor: Prof. Dr. Ferhunde Us, Hacettepe University, Department of Food Engineering

TE EKKÜR

Yüksek lisans ve doktora çalışmam süresince her a amada benden yardımını, ilgisini ve deste ini esirgemeyen, akademik çalışma hayatını bana sevdiren ve en önemlisi okuma a kıyla her zaman hayran oldu um de erli tez dan manım Sayın Prof. Dr. Ferhunde Uşen içten saygı, sevgi ve te ekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmaların yürütülmesi sırasında bilimsel te vik, katkı ve yardımlarını esirgemeyen Tez zleme Komitesinin de erli üyeleri Sayın Prof. Dr. Halil Vural, Prof. Dr. Serpil ahin ve Prof. Dr. Gülüm umnuya,

07 01 602 008 noğlu Ara tırma Projesi ile sa lanan olanaklardan dolayı Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Ara tırmalar Birimine,

Adsorpsiyon izotermelerinin modellenmesi ve x^{-2} ın kırıkmı analizleri sonuçlarının de erlendirilmesinde kullandım OriginPro 7.5 programını kullandımda yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. mail Hakkı Boyacıya

X^{-2} ın kırkmı analizlerinin gerçekte tirilmesini sa layan Prof. Dr. Abidin Temel,

Filmlerin polarize mikroskop ile foto raflanmasında yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Ayhan Temiz,

Taramalı elektron mikroskobu görüntülerinin elde edilmesinde yardımcı olan Dr. Evren Çubukçuya,

Tez çalışmam süresince yardımlarını gördüğüm Sayın Dr. E. Aytunga Arık Kibar ve tüm H.Ü. Gıda Mühendisli i Bölümü elemanlarına,

Tez çalışmam boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, en güzel anılarımı payla tım sevgili dostlarım Dr. Berna Bilgi Boyacı, Doç. Dr. Arzu Ba man, Ara . Gör. Eren Numano lu, Ara . Gör. Tu ba Bulat, Ara . Gör. Nur Yazgan ve Ara . Gör. Burcu Güven,

Tüm ya amım boyunca büyük bir özveri ile bana ellerinden gelen maddi manevi tüm yardım yapan, destek olan ve bugünlere gelmemi sa layan sevgili annem Ay e Gönenç ve babam Orhan Gönenç, ikinci annem olarak gördüğüm sevgili teyzem Naime Cıvcıv ve sevgili dedem Halil Cıvcıv ve 2008 yılında kaybetti im sevgili anneannem Adile Cıvcıv,

En içten te ekkürlerimi sunuyorum.

İknur Gönenç

Ç NDEK LER D Z N

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| ÖZ | i |
| ABSTRACT | iii |
| TE EKKÜR | v |
| Ç NDEK LER D Z N | vi |
| S MGELER VE KISALTMALAR D Z N | ix |
| EK LLER D Z N | xi |
| Ç ZELGELER D Z N | xiv |
| 1. G R | 1 |
| 2. L TERATÜR ÖZET | 3 |
| 2.1. Biyobozunur Polimerler | 3 |
| 2.2. Ni asta Esaslı ² Biyobozunur Filmler | 4 |
| 2.3. Metilselüloz, Karboksimetilselüloz ve Polivinil Alkolün Özellikleri | 8 |
| 2.4. Gliserol ve Polietilen Glikolün Özellikleri..... | 12 |
| 2.5. Glutaraldehitin Özellikleri..... | 12 |
| 2.6. Su Buhar ² Geçirgenli i..... | 14 |
| 2.6.1. Su buhar ² geçirgenli inin modellenmesi | 14 |
| 2.6.2. Su buhar ² geçirgenli ini etkileyen faktörler | 17 |
| 2.7. Mekanik Özellikler | 19 |
| 2.8. Optik Özellikler | 24 |
| 2.9. Degradasyon Özellikleri..... | 27 |
| 2.10. Adsorpsiyon zotermli | 28 |
| 2.11. Polimerlerde Isı ² Geçirgenli ler..... | 29 |
| 2.12. Ara tırma ile İlgili Literatür Özeti..... | 33 |
| 3. MATERYAL VE METOD | 39 |
| 3.1. Çapraz Ba lı ² Ni asta Üretimi | 39 |
| 3.1.1. Çapraz ba lanma derecesinin belirlenmesi..... | 42 |
| 3.1.2. Çapraz ba lı ² ni astaların karakterizasyonu, çözünürlük ve i me gücü..... | 43 |
| 3.2. Film Çözeltilerinin Hazırlanması ² ve Filmlerin Eldesi | 44 |
| 3.3. Yapısal Özelliklerin Saptanması ² | 49 |
| 3.3.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi | 49 |
| 3.3.2. X-ışın ² kırınım ² yöntemi..... | 49 |
| 3.3.3. Polarize mikroskop | 49 |

| | |
|---|-----|
| 3.3.4. Taramalı elektron mikroskobu | 49 |
| 3.3.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri | 49 |
| 3.3.6. Nem adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi | 50 |
| 3.4. Mekanik Özelliklerin Saptanması..... | 51 |
| 3.5. Su Buhar Geçirgenliğinin Saptanması..... | 51 |
| 3.6. Opaklık ve Bulanıklık Değerlerinin Saptanması..... | 52 |
| 3.7. Çözünme Yüzdesinin Belirlenmesi | 52 |
| 3.8. İstatistiksel Analiz | 53 |
| 3.9. Kimyasallar ve Özellikleri..... | 54 |
| 3.10. Cihazların Marka ve Model Bilgileri | 55 |
| 4. ARA TIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA..... | 56 |
| 4.1. Çapraz Bağlanma Niçastanın Üretimi ve Karakterizasyonu | 56 |
| 4.1.1. Çapraz bağlanma derecesi..... | 56 |
| 4.1.2. Çapraz bağlanma derecesinin çözünürlük ve iştirme davranışları..... | 57 |
| 4.2. Filmlerin Görsel Özellikleri..... | 59 |
| 4.3. FTIR Spektrofotometrisi..... | 62 |
| 4.3.1. FTIR spektrumlarındaki temel fonksiyonel grupların tanımlanması..... | 62 |
| 4.3.2. Film örneklerine ait FTIR spektrumlarının değerlendirilmesi..... | 66 |
| 4.4. X-ışın Kırınım Analizi | 71 |
| 4.4.1. X-ışın kırınım desenlerinin genel değerlendirilmesi | 71 |
| 4.4.2. Filmlere ait x-ışın kırınım desenlerinin değerlendirilmesi | 75 |
| 4.4.3. Kristalinite derecesinin belirlenmesi..... | 80 |
| 4.5. Çift Kırınım ve Polarizasyon | 82 |
| 4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri | 87 |
| 4.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Yöntemi | 91 |
| 4.7.1. Çapraz bağlanma derecesine ait termogramlarının değerlendirilmesi..... | 91 |
| 4.7.2. Filmlere ait termogramlarının değerlendirilmesi..... | 93 |
| 4.8. Opaklık ve Bulanıklık..... | 105 |
| 4.9. Nem Adsorpsiyon İzotermi | 107 |
| 4.9.1. Nem adsorpsiyon izotermi'nin genel değerlendirilmesi..... | 108 |
| 4.9.2. Nem adsorpsiyon izotermi'nin matematiksel modellenmesi | 109 |
| 4.10. Çözünme Yüzdesi | 113 |
| 4.11. Su Buhar Geçirgenliği..... | 115 |
| 4.12. Mekanik Özellikler | 118 |

| | |
|----------------------------|-----|
| 5. SONUÇ ve ÖNER LER | 123 |
| KAYNAKLAR..... | 128 |
| EKLER..... | 143 |
| EK-I | 143 |
| EK-II | 153 |
| ÖZGEÇM | 157 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|----------------|---|
| % BN | % Bağıl nem |
| % GKO | Yüzde göreceli kareler ortalaması ² |
| Abs.nm | Absorbans x dalga boyu |
| A | Su buharı ile temas eden filmin alanı (m ²) |
| a _w | Su aktivitesi |
| C | Su buharı konsantrasyonu (g/m ³) |
| D | Difüzyon katsayısı (m ² /s) |
| dev/dak | Devir/dakika |
| DYPE | Düşük yoğunluklu polietilen |
| EG | Etilen glikol |
| FDA | Gıda ve ilaç daresi |
| GL | Gliserol |
| GLU | Glutaraldehit |
| GRAS | Tüketimi Sakıncalı Olmayan Maddeler |
| HPMS | Hidroksipropil metilselüloz |
| HPS | Hidroksipropilselüloz |
| J | Su buharının kütleli akışı (g/m ² .s) |
| km | kuru madde |
| KMS | Karboksimetil selüloz |
| L | Filmlerin son uzunluğu (mm) |
| L ₀ | Filmlerin ilk uzunluğu (mm) |
| MN | Molaritesi |
| MS | Metilselüloz |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (DEVAM EDİYOR)

| | |
|------------|--|
| P | Su buharı geçirgenliği (g/m.s.Pa) |
| PEG | Polietilen glikol |
| PHA | Polihidroksialkonatlar |
| PVA | Polivinil alkol |
| SD | Süstitüsyon derecesi |
| S | Gazın katıdaki çözünürlüğü ($\text{g/m}^3.\text{Pa}$) |
| T_g | Cam geçi sıcaklığı |
| X | Denge nem miktarı (g nem / g km veya g nem / 100 g km) |
| X_{di} | Deneysel denge nem miktarı (g nem/g km) |
| x | Film kalınlığı (m) |
| X_{hi} | Hesaplama ile bulunan denge nem miktarı (g nem/g km) |
| X_m | Tek tabaka nem derisi (g nem / g km veya g nem / 100 g km) |
| YYPE | Yüksek yoğunlukta polietilen |
| Δp | Uygulanan basınç farkı (Pa) |

EKLER DİZİNİ

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| ekil 2.1. M ² s ² r ni astas ² n ² n granül yap ² s ² (Singh et al., 2003)ö ö ö ö ö ö ö | 5 |
| ekil 2.2. (a) Amiloz (b) amilopektin molekülünün ematik gösterimiö ö ö | 6 |
| ekil 2.3. Selüloz molekülünün ematik gösterimiö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö . | 8 |
| ekil 2.4. (a) Metilselüloz (b) karboksimetilselüloz ve (c) polivinil alkol molekülünün ematik gösterimi ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö .ö | 9 |
| ekil 2.5. a) Gliserol ve b) polietilen glikol molekülünün ematik gösterimiö ... | 12 |
| ekil 2.6. Glutaraldehitin asidik ortamda polimerizasyonu. a) Monomer, b) siklik hemiasetal, c) asetal benzeri polimer, d) monohidrat, e) dihidrat ö ö .ö . | 13 |
| ekil 2.7. Gerilim-gerinim e risi ö | 21 |
| ekil 2.8. Amorf polimerlerde ² s ² geçi lerö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö | 29 |
| ekil 2.9. Yar ² kristalin polimerlerde ² s ² geçi ler ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ...ö ö | 31 |
| ekil 3.1. Çapraz ba lanma reaksiyonunun gerçekleştirildi i deney düzene i | 41 |
| ekil 3.2. Çapraz ba l ² ni asta üretim-ak ² m emas ² ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö . | 42 |
| ekil 3.3. M ² s ² r ni astas ² esasl ² film çözeltisinin haz ² rlanmas ² ö ö ö ö ö ö . | 45 |
| ekil 3.4. Metilselüloz, karboksimetilselüloz ve polivinil alkol esasl ² filmlerin haz ² rlanmas ² ö .. | 47 |
| ekil 3.5. Su buhar ² geçirgenlik kab ² ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö | 52 |
| ekil 4.1. Kalibrasyon grafi iö .. | 56 |
| ekil 4.2. Film örneklerinin görsel özellikleriö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö | 60 |
| ekil 4.3. Film hammaddelerine ait FTIR spektrumlar ² ö ö ö ö ö ö ö ö ö . | 63 |
| ekil 4.4. Plastikle tiricilere ve glutaraldehite ait FTIR spektrumlar ² ö ö ö ... | 65 |
| ekil 4.5. Çapraz ba l ² m ² s ² r ni astas ² na ait FTIR spektrumuö ö ö ö ö ö . | 66 |
| ekil 4.6. Filmlere ait FTIR spektrumlar ² (plastikle tirici = gliserol)ö ö ö ö ö . | 69 |
| ekil 4.7. Filmlere ait FTIR spektrumlar ² (plastikle tirici = polietilen glikol)ö | 70 |
| ekil 4.8. Çapraz ba l ² filmlere ait FTIR spektrumlar ² (plastikle tirici = gliserol)ö | 70 |
| ekil 4.9. Çapraz ba l ² filmlere ait FTIR spektrumlar ² (plastikle tirici = polietilenglikol)ö .. | 71 |
| ekil 4.10. M ² s ² r ni astas ² , metilselüloz, karboksimetilselüloz ve polivinil alkolun x ⁻² ² n ² k ² r ² n ² m ² desenleriö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö ö | 72 |
| ekil 4.11. Çapraz ba l ² ni astan ² n x ⁻² ² n ² k ² r ² n ² m ² deseni (% 20 GLU,süre= 2 | 74 |

(plastikle tirici = gliserol) 0

| | |
|---|-----|
| ekil 4.31. Filmlere ait (a) Termogramlar, (b) Birinci dereceden türev verileri (plastikle tirici = polietilen glikol) 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 ... 0 0 0 | 98 |
| ekil 4.32. Çapraz ba l ² filmlere ait (a) Termogramlar, (b) Birinci dereceden türev verileri (plastikle tirici = gliserol) 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 .. | 100 |
| ekil 4.33. Çapraz ba l ² filmlere ait (a) Termogramlar, (b) Birinci dereceden türev verileri (plastikle tirici = polietilen glikol) 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 . 0 0 | 101 |
| ekil 4.34. Filmlere ait opaklık de erleri 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 .. | 106 |
| ekil 4.35. Film örneklerinin bulanıklık de erleri 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 ... | 107 |
| ekil 4.36. M ² s ² r ni astas ² esaslı film örneklerine ait adsorpsiyon izotermi.. | 109 |
| ekil 4.37. M ² s ² r ni astas ² /metilselüloz esaslı film örneklerine ait adsorpsiyon izotermi 0 . | 110 |
| ekil 4.38. M ² s ² r ni astas ² /karboksimetilselüloz esaslı film örneklerine ait adsorpsiyon izotermi 0 ... | 110 |
| ekil 4.39. M ² s ² r ni astas ² /polivinil alkol esaslı film örneklerine ait adsorpsiyon izotermi 0 . | 111 |
| ekil 4.40. CaCl ₂ a 2r ² 3n ² n zamanla de i imi 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 | 116 |
| ekil 4.41. Filmlere ait gerilme direnci de erleri 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 . | 121 |
| ekil 4.42. Filmlere ait % uzama de erleri 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 .. | 121 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Çizelge 2.1. Çe itli ambalaj malzemelerinin su buhar ² geçirgenlik de erleri | 20 |
| Çizelge 2.2. Çe itli ambalaj malzemelerinin mekanik özellikleri | 25 |
| Çizelge 2.3. Çe itli ambalaj malzemelerin ² k geçirgenlikleri | 26 |
| Çizelge 2.4. Yar ² -kristalin polimerlerin s ² n ² fland ² r ² mas ² | 32 |
| Çizelge 3.1. Üretilen ni astalar ² n s ² n ² fland ² r ² mas ² | 41 |
| Çizelge 3.2. Film formülasyonlar ² n ² n s ² n ² fland ² r ² mas ² | 48 |
| Çizelge 4.1. Süre ve glutaraldehit miktar ² n ² n çapraz ba lanma miktar ² na etkileri | 57 |
| Çizelge 4.2. Çapraz ba l ² ni astalara ait çözünürlük ve i me gücü (s ² cakl ² k=95°C) | 75 |
| Çizelge 4.3. FTIR spektrumlar ² ndaki temel gruplar ² n spektral karakteristikleri | 64 |
| Çizelge 4.4. Film hammaddelerine ait OH gerilme titre imi frekanslar ² | 66 |
| Çizelge 4.5. Filmlere ait OH gerilme titre imi frekanslar ² | 67 |
| Çizelge 4.6. Film hammaddelerine ait x ⁻² ² n ² k ² r ² n ² m ² desenlerinin analiz sonuçlar ² | 73 |
| Çizelge 4.7. Filmlere ait x ⁻² ² n ² k ² r ² n ² m ² desenlerinin analiz sonuçlar ² (plastikle tirici = gliserol) | 78 |
| Çizelge 4.8. Filmlere ait x ⁻² ² n ² k ² r ² n ² m ² desenlerinin analiz sonuçlar ² (plastikle tirici = polietilen glikol) | 78 |
| Çizelge 4.9. Çapraz ba l ² filmlere ait x ⁻² ² n ² k ² r ² n ² m ² desenlerinin analiz sonuçlar ² (plastikle tirici = gliserol) | 79 |
| Çizelge 4.10. Çapraz ba l ² filmlere ait x ⁻² ² n ² k ² r ² n ² m ² desenlerinin analiz sonuçlar ² (plastikle tirici = polietilen glikol) | 79 |
| Çizelge 4.11. Filmlerin % kristalinite de erleri | 82 |
| Çizelge 4.12. Çapraz ba l ² ni astalar ² n jelatinizasyon parametrelerine glutaraldehit miktar ² ve reaksiyon süresinin etkisi | 93 |
| Çizelge 4.13. Gliserol içeren film örneklerinin cams ² geçi s ² cakl ² klar ² | 102 |
| Çizelge 4.14. Polietilen glikol içeren film örneklerinin cams ² geçi s ² cakl ² klar ² | 102 |
| Çizelge 4.15. Polietilen glikol içeren film örneklerindeki endotermik geçi in termal özellikleri | 103 |
| Çizelge 4.16. Film örneklerinin GAB e itli ine ait tek tabaka nem de erleri... | 113 |
| Çizelge 4.17. Film örneklerine ait çözünme yüzdesi de erleri | 114 |

Çizelge 4.18. Filmlerin su buhar² geçirgenlik değerleri 117

1. G R

Günümüzde petrol kaynaklı olan plastikler uzun ömürlü ve dayanıklı olmaları nedeniyle ambalaj yapımında geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu sentetik polimerlerin doğada bozunmaması ve birikimi çevre kirliliğine yol açmakta ve bu durum ciddi bir çevresel tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle son yıllarda ambalaj yapımında biyobozunur polimerlerin kullanılması önem kazanmıştır. Bu amaçla kullanılabilen doğal biyopolimerler arasında en yaygın kullanım alanı bulan polisakkaritlerdir. Polisakkaritler arasında doğal bir polimer olan ve doğada fazla miktarda bulunan niasta, sentetik plastiklere göre düşük maliyetli bir alternatif olarak düşünülmektedir. Özellikle niastayı dünyanın en önemli tahıllarından biri olan mısırda üretilmekte ve ülkemizde de endüstriyel düzeyde ara maddesi olarak kullanılmaktadır. Ancak doğal niastanın endüstriyel uygulamalarında bazı kısıtlamalar mevcuttur. Bunlar hammaddenin inelenmesinde karşılaşılan zorluklar ve elde edilen ürünlerin mekanik ve nem geçirgenliği özelliklerinin yetersiz olmasıdır.

Niasta esaslı film ve kaplamaların gaz bariyer özellikleri diğer film ve kaplamalara göre daha iyi olmasına rağmen, mekanik ve su buharı geçirgenlik özellikleri zayıf kalmaktadır. Bu nedenle niastanın film oluşturma özelliklerini geliştirmek amacıyla, ya genetik modifikasyon (yüksek amiloz içerikli niasta eldesi), ya çapraz bağlama gibi bir kimyasal modifikasyon ya da uygun bir malzeme ile harmanlama işlemi uygulamak gerekmektedir. Bir maddenin mevcut özelliklerini geliştirmek amacıyla özellikleri iyi bilinen ikinci bir madde ile harmanlama işlemi, hem daha kısa sürede, hem de daha az maliyetle gerçekleştirilebildiğinden kimyasal veya genetik modifikasyona göre daha etkin bir yöntem olmaktadır. Böylece niastayı farklı polimerlerle karşılaştırarak yeni ve istenen özelliklere sahip bileşik polimerik materyal elde etmek mümkündür.

Niasta esaslı filmlerin mekaniksel özelliklerinin geliştirilmesi ve suya dayanıklılığının artırılması amacıyla çeşitli çapraz bağlama ajanları kullanılarak kimyasal modifikasyon işlemleri de uygulanmaktadır. Uygulanan çapraz bağlama işlemi sonucunda elde edilen filmlerin mekanik özellikleri ve saydamlığı artmakta, yüzey homojenitesi gelişmekte, su buharı geçirgenliği ve nem adsorpsiyonu ise azalmaktadır.

Metilselüloz, karboksimetilselüloz ve polivinil alkol biyobozunur ambalaj üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Her üçü de beyaz, kokusuz, tatsız ve toksik olmayan katılardır ve biyolojik açıdan uyumlu ve parçalanabilir, hidrofil özellikte ve üstün film oluşturma yeteneğine sahip maddelerdir. Glutaraldehit ise çapraz bağlanma ajanı olarak kullanılan reaktif, alifatik bir aldehittir. Glutaraldehit, endüstride protein ve polisakkaritlerin çapraz bağlanmasında kullanılmaktadır.

Tez çalışmaları kapsamında mısır niastası esaslı filmlerin yetersiz mekanik ve geçirgenlik özelliklerini iyileştirmek ve diğer film oluşturma özelliklerini geliştirebilmek amaçlanmıştır. Film oluşturma ortamında niasta çapraz bağlanarak ve aynı zamanda doğada bozunabilen selüloz türevi malzemelerle ve polivinil alkol ile harmanlanmıştır. Yapılan çalışmanın sonucunda;

- fonksiyonel özellikleri geliştirilmiş çapraz bağlanma niasta esaslı ambalaj üretimi ve karakterizasyonu,
- çevre kirliliği yaratan polimerlere alternatif olarak doğada bozunabilen niasta esaslı kompozit güncel bir ambalaj türü üretimi,
- çapraz bağlanma sonucu geçirgenlik özelliği azaltılmış, mekanik özellikleri geliştirilmiş, ucuz maliyetli ve çevre dostu filmlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2. L TERATÜR ÖZET

Plastikler do ada bozunmayan petrol esaslı sentetik polimerlerdir. Bu sentetik polimerler, ambalajdan yapı malzemelerine, tarımdan medikal sektörüne kadar pek çok farklı kullanım alanı bulmaktadır. Bu ürünler kolay işlenebilmesi, üretim ve işleme sırasında özelliklerine kolaylıkla yön verilebilmesi ve düşük maliyete sahip olması gibi avantajları sebebiyle tercih edilmektedir (Martino et al., 2006; Sorrentio et al., 2007). Ancak petrol kökenli sentetik polimerler doğaya bırakıldıklarında uzun sürede bozunduklarından çevre kirliliğine yol açarak ciddi bir çevresel tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle, son yıllarda petrol kökenli polimerlerin yerini alabilecek çevre dostu, biyobozunur polimerlerin üretimine yönelik çalışmalar artmıştır (Yang, 2007). Temiz ve sürdürülebilir bir çevre için istenilen biyobozunur polimerlerin tarımsal kaynaklı olması veya yenilebilir kaynaklardan elde edilmesidir (Ramaraj, 2007).

2.1. Biyobozunur Polimerler

Isı, ışık, nem, kimyasal ve biyolojik aktivite gibi çevresel etmenler sonucu polimerlerin fiziksel veya kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimlerin tümü biyobozunma (degradasyon) olarak tanımlanmaktadır (Shah et al., 2008). American Society for Testing Materials (ASTM) tarafından biyobozunur polimerler; doğada bulunan bakteri, mantar, alg, maya ve diğer mikroorganizmaların etkisi ile çözünebilen polimerler olarak tanımlanmaktadır (Narayan and Schaaf, 1992). Biyobozunur polimerler ancak biyolojik yolla bozunmaktadır. Biyobozunmanın gerçekleşmesi için temel olarak üç ana koşulun sağlanması gerekir. Bu koşullar organizma, substrat ve çevre etkisidir. Bunlardan herhangi biri sağlanmadıkça zamanla biyobozunma gerçekleşmez (Kaplan et al., 1993). Oksijenli ortamda gerçekleşen en biyobozunma sonucunda karbondioksit ve su, oksijensiz ortamda gerçekleşen en biyobozunma sonucunda ise karbondioksit, su ve metan açığa çıkmaktadır (Siracusa et al., 2008). Standart test yöntemlerinde polimerlerin biyobozunur özelliklerinin tespiti, biyobozunma sonucu açığa çıkan metabolit miktarının tayin edilmesine dayandırılmaktadır.

Genel olarak doğal polimerler elde edildikleri kaynağa göre üç ana gruba ayrılmaktadır. Birinci grup bitkisel kaynaklı doğal polimerlerdir. Polisakkaritlerden selüloz, nişasta, aljinat, agar, karraginan, çeyitli zamlar (guar) ve pektin bu grup

içinde yer almaktadır. İkinci grup, hayvansal kaynaklı doğal polimerlerdir. Bu grupta polisakkarit esaslı kitin ve kitosan, protein esaslı olanlara ise kollajen, albümin, fibronejen, kazein, elastin, soya ve buğday gluteni örnek olarak verilebilir. Üçüncü gruptaki mikrobiyal esaslı olanlara ise bakteriyel poliestерler örnek olarak verilebilir.

Poliesterler arasında en yaygın kullanım alanı olan polimer PLA'dır. PLA, laktik asitten üretilen, biyobozunur özellikteki termoplastik poliester olarak tanımlanmaktadır. Niasta, şeker pancarı gibi kaynaklardan elde edilen dekstroz kullanılarak bakteriyel fermentasyon ile laktik asit üretilmektedir. Daha sonrasında laktik asitten klasik polimerizasyon reaksiyonları kullanılarak PLA elde edilmektedir. PLA, tıbbi uygulamalar için biyomalzeme üretiminde, paket ve kaplama kaplamaları, tarım ilaçlarının kontrollü salınım sistemlerinin, sera örtülerinin ve organik atıkların kompostlama torbalarının üretiminde kullanılmaktadır (Shah et al., 2008). Laktik asit polimeri, son yıllarda satış fiyatlarının aşırıya çekilmesiyle birlikte sıcaklığına dayanıklı, yüksek mukavemet direncine sahip, petrole bağımlı olmayan ve ümit vadeden bir ambalaj malzemesi olarak çok hızlı bir şekilde önem kazanmaktadır (Ou and Cakmak, 2008).

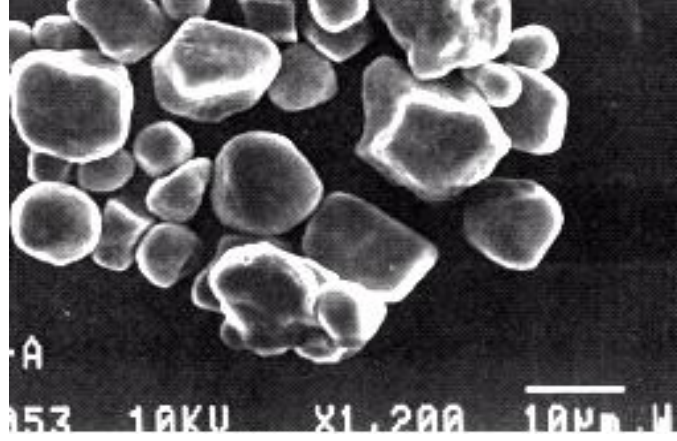
Doymamış bitkisel yağlar da plastik malzeme yapımı için düşük maliyetle polimerleştirilebilmektedir. Hint yağı, keten tohumu yağı, soya yağı, susam yağı gibi doğal bitkilerden elde edilen doğal yağlar biyopolimer sentezi için uygun kaynaklardır. Özellikle soya yağının polimerleri üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Çakmaklı et al., 2005).

Niasta doğal olarak tamamen biyobozunur özelliktedir. Bu nedenle farklı alanlarda kullanılan pek çok biyobozunur ürünün üretimi için yüksek potansiyel taşımaktadır. Biyobozunur olma özelliğinin yanı sıra ucuzluğu ve yenilenebilir bir hammadde olması da niastaya biyobozunur film üretimi konusunda çekici kılmaktadır (Bastioli, 2001).

2.2. Niasta Esaslı Biyobozunur Filmler

Niasta bitki hücrelerinde suda çözünmeyen granüller halinde bulunmaktadır. Niasta granülleri, kaynağına bağlı olarak çok değişik ekil ve büyüklükte

olabilmektedir. Farklı bitkisel kaynaklardan elde edilen ni astaların fonksiyonel ve fizikokimyasal özellikleri de birbirinden farklıdır. Örneğin, mısır ni astasının granülleri ortalama 20 µm çapındadır ve ekleli poligonal veya küreseldir. Mısır ni astasının granül yapısı ekil 2.1 de verilmektedir.



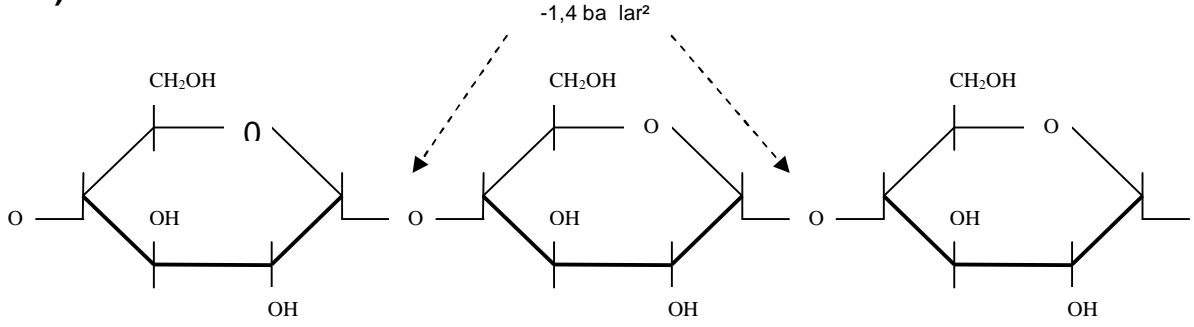
ekil 2.1. Mısır ni astasının granül yapısı (Singh et al., 2003)

Ni asta, doğal halde, yarı kristal, su ile uyumlu ancak suda çözünmeyen granüller halinde bulunmaktadır (Miles et al., 1985; Hosney, 1994). Ni asta granülü kimyasal olarak doğal bir polimer olan amiloz ve oldukça dallanmış bir polimer olan amilopektinden oluşmaktadır. Doğal bir polimer olan amiloz genel olarak α -1,4 glikozidik bağlarla α -D-glukoz birimlerinden oluşan doğal bir polimer olarak kabul edilir. Amilopektin de amiloz gibi birbirine α -1,4 bağlarla α -D-glukoz birimleri ile α -1,6 bağlarla dallanma noktalarından oluşur. ekil 2.2 de amiloz ve amilopektin moleküllerinin tematik gösterimleri ve moleküllerde yer alan α -1,4 ve α -1,6 bağları sunulmuştur.

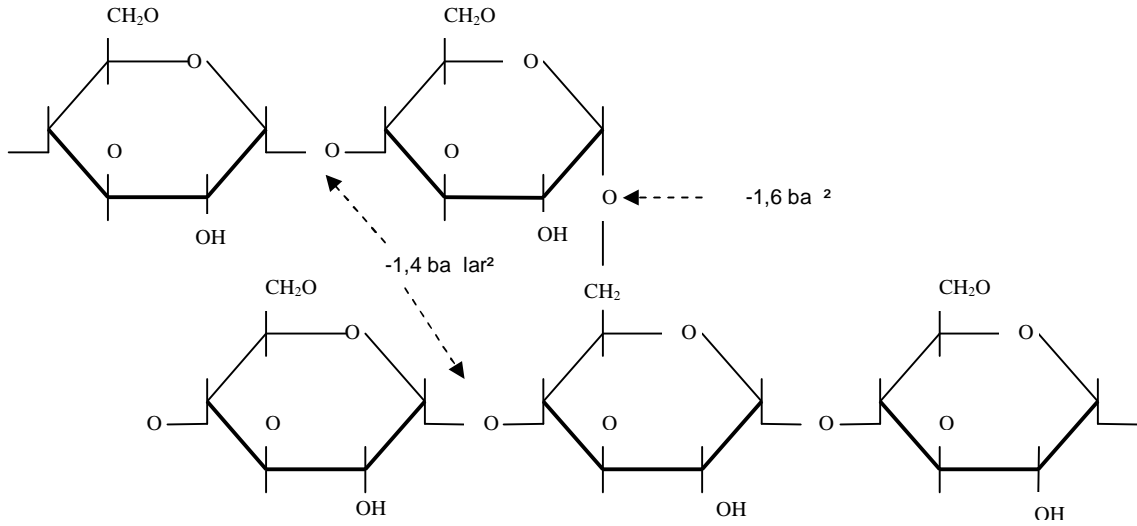
Ni astanın kimyasal modifikasyonu belirli uygulamalar için ni astaya istenilen özellikleri kazandırmak amacıyla yapılmaktadır. Çapraz bağlama, modifiye ni asta üretiminde geniş ölçüde kullanılan bir yöntemdir. Genellikle genel olarak ni asta çirinin dayanıklılığı ve ni astanın fonksiyonel özelliklerini geliştirmek amacıyla uygulanır. Çapraz bağlama ni astanın yeni bir besinsel lif kaynağı olarak yararlı olabileceği bildirilmiştir. (Chung et al., 2004). Ayrıca çapraz bağlama ni astaların gıda, hayvan yemlerinde, içecek ve eczacılık endüstrisinde ni asta esaslı kağıt ambalaj ve suya dayanıklı yapı malzemesi üretiminde geniş ölçüde

kullanılmaktadır. (Liu et al., 1999; Hung and Morita, 2005; Gui-Jie et al., 2006; Jyothi et al., 2006; Hwang et al, 2009).

a)



b)



ekil 2.2. (a) Amiloz (b) amilopektin molekülününematik gösterimi

Ni asta esaslı film üretimi, ni astanın granüler yapısının tamamen da olarak amorf bir faz olu turulması gerektirmektedir. Bu i lem iki ekilde yapılabilmektedir. Bunlardan ilki yüksek nem içeri inde etkisiyle meydana gelen jelinizasyondur; ikincisi ise dü ük nem içeri inde (<% 45) termomekanik etki yoluyla gerçekte tirilen ekstrüzyon i lemidir (Bastioli et al., 1990).

Polimerlerin üretim teknolojisinde bazı yardımcı malzemelere de ihtiyaç duyulmaktadır. Polimeri yumu atmak ve i lenir hale getirmek için kullanılan bu maddelere plastikler denilmektedir. Plastikler film olu turan polimerlere katılması gereken temel bileşenlerdir (McHugh and Krochta, 1994; Ke

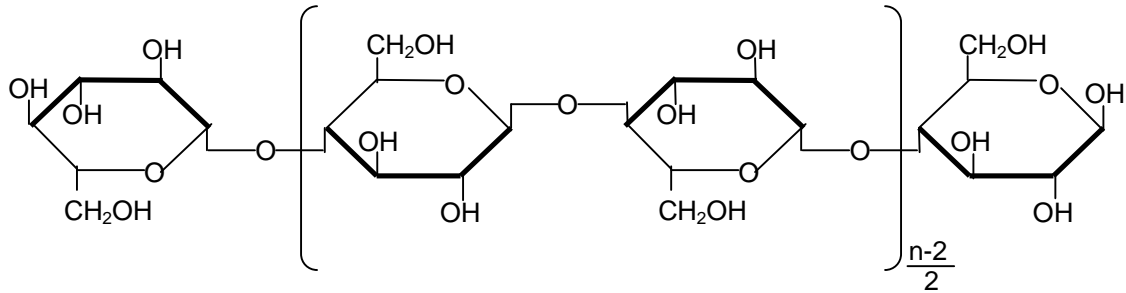
and Sun, 2001; Lazaridou and Biliaderis, 2002; Aydın et al., 2004). Plastikle tiriciler polimer molekülleri arasındaki kuvvetleri azaltarak, biyopolimer zincirlerinin hareketliliğini artırır ve filmlerin mekanik özelliklerini geliştirir. Her ne kadar filmlerin geçirgenliğini arttırsa da plastikle tiriciler film çözümlerine filmlerin kalınlığını azaltmak, filmlere esneklik kazandırmak ve kohezyonu azaltmak amacıyla katılması gerekmektedir. Plastikle tiricilerin film oluşturan polimerle uyumlu olması hatta çözücü ile çözünebilmesi gerekmektedir. Gliserol, ksilitol, sorbitol, maltitol, sitrik asit, etilenglikol gibi polioller ile monosakkaritler, niasta esaslı filmlerin üretiminde kullanıldığı literatürde bildirilen plastikle tiricilerdir (Arvanitoyannis and Biliaderis, 1999; Fishman et al., 2000; Park and Ruckenstein, 2001; Garcia et al., 2000; Mathew and Dufrense, 2002; Myllarinen et al., 2002; Aydın et al., 2004; Talja et al., 2007; Teixeira et al., 2007; Yoon et al., 2007; Zhang and Han, 2006b) Bunlar arasından niasta esaslı filmler üzerinde en etkin plastikle tirici etkiyi başta gliserol olmak üzere, polietilenglikol ve sorbitolun gösterdiği rapor edilmektedir (McHugh and Krochta, 1994; Yang and Paulson, 2000; Mali et al., 2002; Sothornvit and Krochta, 2005). Ancak filmlerin yapısına gliserol ve polietilen glikol gibi plastikle tiricilerin katılması sonucu filmlerin hidrofilik özelliği artmaktadır. Filmlerin hidrofilik özelliğinin artması su buharı geçirgenliğini ve mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Glutaraldehit gibi polimerleri hidrofilik uçlarından bağlayan çapraz bağlama ajanlarının kullanılması sonucu biyobozunur filmlerin geçirgenlik ve mekaniksel özelliklerinin geliştirildiği bilinmektedir (Park and Ruckenstein, 2001).

Niasta esaslı filmlerin üretimi ve karakterizasyonu konusunda yapılan pek çok araştırmada bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda filmlerin yapısal özellikleri ile mekanik, fizikokimyasal ve geçirgenlik özellikleri araştırılmıştır (Parra et al., 2004; Mali et al., 2005; 2007; Romero-Batisda et al., 2005; Bertuzzi et al., 2006; Chang et al., 2006; Talja et al., 2007; Fama et al., 2006; Flores et al., 2006; Kristo and Biliaderis, 2006; Rodriguez et al., 2006; Zhang and Han 2006a;b; Galdeano et al., 2008; Wu et al., 2009; Arık Kibar 2010). Niasta esaslı filmlerin kurdukları zincirler arasındaki interaksiyonlar sonucu gaz bariyer özellikleri diğer filmlere göre daha iyi olmasına rağmen, mekanik ve su buharı geçirgenlik özellikleri zayıf kalmaktadır (Kester and Fennema, 1986; Donhowe and Fennema, 1994; McHugh and Krochta, 1994; Martin et al., 2001; Aydın et al., 2004; Wu et al., 2009). Bu nedenle

ni astan²n film olu turma özelliklerini geli tirmek amac²yla, ya genetik modifikasyon (yüksek amiloz içerikli ni asta eldesi), ya çapraz ba lama gibi bir kimyasal modifikasyon ya da uygun bir malzeme ile harmanlama i lemi uygulamak gerekmektedir (Ryu et al., 2002; Parra et al., 2004).

2.3. Metilselüloz, Karboksimetilselüloz ve Polivinil Alkolün Özellikleri

Selüloz, β -1,4 ba lar²yla ba lanm² D-glukopiranoz birimlerinin suda çözünmeyen dallanmam² yap²daki polimer bile ikleridir (ekil 2.3) Moleküler büyüklük selülozun kayna ²na göre de i im göstermekte, ortalama molekül a r² $2 \cdot 10^6$ olmaktadır. Selüloz molekülünde hidroksil gruplar² zincirden d² ar²ya do ru yönelerek birbiriyle hidrojen ba lar² olu turmaktadır. Moleküller tek tek kolayl²kla yan yana dizilebilmekte ve bu yap² çok say²daki güçlü hidrojen ba lar² içerdi inden oldukça karar² olmaktadır. Kristal yap²daki bölgeler enzim ve kimyasal maddelere kar ²daha dirençlidir ve bu bölgeler suyu daha az adsorbe etmektedir. Bu nedenle, kristal yap²n²n fazla olu u selüloz içeren g²dalarda daha sert bir tekstüre yol açmaktadır (O'Connor, 1972).

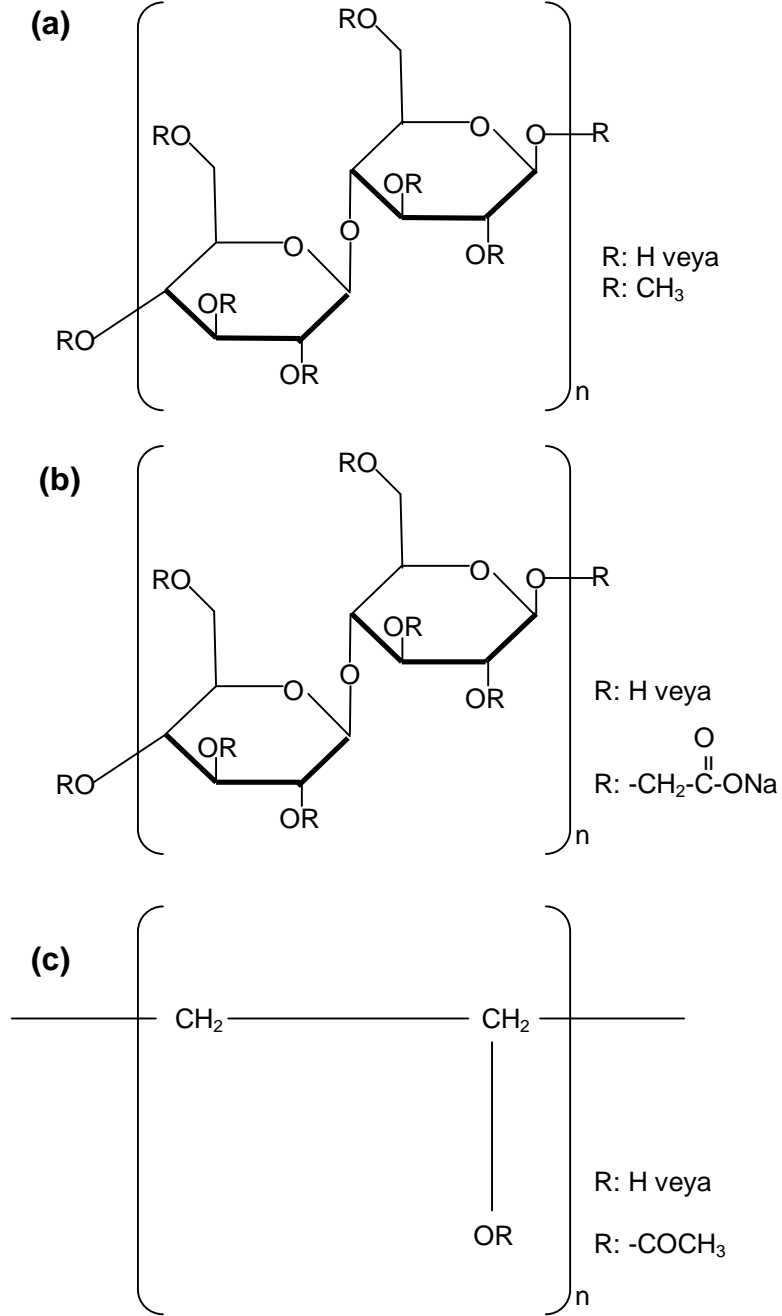


ekil 2.3. Selüloz molekülünün ematik gösterimi

Kimyasal modifikasyonlara u rat²m² selüloz türevleri g²dalar²n yap²s²n² hidrofil özelliklerini ve fonksiyonel kalitesini olumlu yönde etkilemekte ve çe itli tipteki selüloz modifikasyonlar² g²da endüstrisinde katk² maddeleri olarak ve ba ka amaçlarla kullan²ılmaktadır. Bunlar aras²nda metilselüloz, karboksimetilselüloz, hidroksipropilmetilselüloz ve hidroksipropilselüloz bulunmaktadır (Köksel, 2005).

Safra t²r²m² odun pulpu % 18 lik NaOH ile muamele edildi inde alkali selüloz elde edilir. Metilselüloz, alkali selülozun kontrollü s²cakl²k ve bas²nç alt²nda metilklörür ile tepkimeye girmesi sonucu olu maktadır. Bu tepkimede metilselüloza

ait bazı hidroksil gruplarındaki protonlar metil grupları ile yer değiştirilmektedir (Şekil 2.4.a). Alkali selülozun kloroasetik asidin sodyum tuzu ile tepkimeye girmesiyle ise karboksimetilselüloz oluşmaktadır (Şekil 2.4.b) (Feller and Wilt, 1990; Nisperos-Carriedo, 1994).



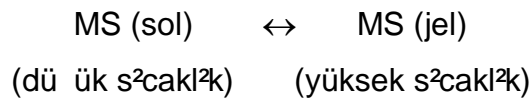
Şekil 2.4. (a) Metilselüloz (b) karboksimetilselüloz ve (c) polivinil alkol molekülününematik gösterimi

Metilselüloz ticari olarak farklı moleküler ağırlıklarında toz veya tanecik halinde üretilmektedir. Selüloz enzimleri tarafından kolayca hidroliz edilememekte ve

mikrobiyal bozunmaya kar 2 bir dereceye kadar dirençli olmaktadır. Substitüsyon derecesi (SD) "yerde i tiren hidroksil grubu/monomerik birim" say2s2 olarak tan2mlanmaktadır. Metilselülozun çözünlü ü substitüsyon derecesi ile de i mekte ve substitüsyon derecesi azald2kça artmaktadır (Nisperos-Carriedo, 1994). Metilselülozun substitüsyon derecesine ba l2 olarak çözünlü ü u ekilde de i mektedir (Kirk and Othmer, 1963-1972).

| SD | Çözücü |
|---------|-------------------|
| 0.1-0.6 | % 4-8 NaOH |
| 1.3-2.6 | so uk su |
| 2.1-2.6 | alkoller |
| 2.4-2.7 | organik çözücüler |
| 2.6-2.8 | hidrokarbonlar |

Metilselüloz çözeltisi metilselülozun s2cak suda 2slat2lmas2 ve daha sonra 5-10°C a so utulmas2yla haz2rlanmaktadır. Bu ekilde elde edilen çözelti berrak, ak2c2 ve oda s2cakl2 2nda dayan2kl2 olmaktadır. Metilselülozun dü ük s2cakl2klarda çözünlü oldu u ve çözünlümenin hidrasyon ile sa land2 2 bilinmekte ve çözünlüme polimer zincirleri aras2ndaki çekimi azaltmaktadır. Metilselüloz jeli so utuldu unda sol haline dönü mekte, jel-sol geçi i s2cakl2 a ba l2 ve tersinir olmaktadır (Kirk and Othmer, 1963-1972).



Üretim tepkimesi ilk olarak 1947 y22nda yay2mlanan karboksimetilselüloz (ekil 2.4b), ticari olarak 1973 tarihinden itibaren üreilmeye ba lanm2 t2r. Ticari karboksimetilselüloz ürünlerinin ço unda substitüsyon derecesi 0.4-0.8 aras2nda de i mektedir. Sudaki çözünlü 0.4 den yüksek substitüsyon derecesinde ba lamaktadır ve hem s2cak hem de so uk suda çözünebilme özelli ine sahiptir. Dü ük substitüsyon derecesinde (<0.4) ise bazik ortamda çözünebilmektedir (Feller and Wilt, 1990). Karboksimetilselüloz iyonla m2 karboksil gruplar2 sebebiyle negatif yüklü, uzun ve bükülmez özellikteki moleküllerden olu maktadır. Bu nedenle karboksimetilselüloz çözeltilerinde moleküller birbirini itti i için

çözeltilerin stabiliteleri ve viskoziteleri yüksektir. Çift değerli kationlar karboksimetilselülozu çöktürmekte, üç değerli kationların varlığında ise jel oluşmaktadır (Köksel, 2005).

Karboksimetilselüloz oldukça hidrofilik bir yapıya sahiptir. Nem içeriği substitüsyon derecesi ve ortamın bağıl nemine göre değişimlik göstermekte, substitüsyon derecesi arttıkça nem içeriği de artmaktadır. Karboksimetilselülozun effaf, esnek ve yapışkan ile organik çözücülere dirençli filmler oluştuğu bilinmektedir. Karboksimetilselüloz yüksek sodyum içeriğinden dolayı bakteriyel gelişime de dirençli olmaktadır (Feller and Wilt, 1990).

Karboksimetilselüloz suda kolay çözünebilmesine rağmen, metilselülozda olduğu gibi çözelti hazırlanırken topaklanma eğilimi göstermektedir. Bu nedenle çok iyi karıştıran suya toz haldeki karboksimetilselülozun yavaş yavaş eklenerek çözeltisinin hazırlanması önerilmektedir. Eklenme hızının partiküllerin süslenmesine ve birbirinden ayrılmalarına olanak verecek kadar yavaş olması gerekmektedir (Feller and Wilt, 1990).

Polivinil alkol pek çok endüstriyel uygulamada kullanılan ve suda çözünebilir polar bir polimerdir. Polivinil alkol bir polivinil esteri olan polivinil asetatın hidrolizinden elde edilmektedir. Ana zinciri temelde C-C bağlarından oluşan polivinil alkol doğada mikroorganizmalar ve enzimler tarafından parçalanabilmektedir (Yoon et al., 2007). Polivinil alkolün kimyasal formülü şekil 2.4 c de sunulmuştur.

Doğada yüksek bozunabilirliği ile üstün film oluşurma ve mekanik özellikleri nedeniyle, polivinil alkol pek çok arastırmanın ilgisini çekmiş ve üzerinde çalışılmıştır (Srinivasa et al., 2003; Sudhamani et al., 2003; Ramaraj, B., 2007; Shi et al., 2008). Pahalı ve hidrofil bir polimer olan polivinil alkol niasta ile harmanlanarak kullanılmak üzere ekonomik hale getirilmiştir. Polivinil alkol ve niasta film çözeltisinde homojen olarak dağılmakta ve yapılarındaki hidroksil grupları sayesinde güçlü hidrojen bağları oluşmaktadır. Bu durum polivinil alkol ve niasta karışımından oluşan filmlerin daha dayanıklı ve homojen olmasını sağlamaktadır (Sin et al., 2010).

2.4. Gliserol ve Polietilen Glikolün Özellikleri

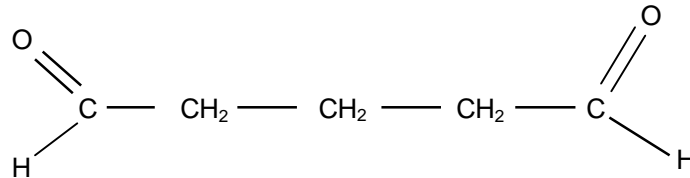
Gliserol (1,2,3-propanetriol) polihidrik bir alkoldür. Molekül ağırlığı 92.1 dir. Gliserol oda sıcaklığında sıvıdır ve suda tamamen çözünür özelliğindedir. Ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 200 ün üstünde olan etilenglikoller genellikle polietilen glikol olarak sınıflandırılmaktadır. Ortalama molekül ağırlığı 700 ve daha düşük olan polietilen glikoller oda sıcaklığında sıvı, 700 ile 900 arasında olanlar katı; 900-1000 ve daha yüksek olanlar ise katı olmaktadır. Tez çalması kapsamında kullanılan polietilen glikolün ortalama molekül ağırlığı 400 dür. Oda sıcaklığında sıvıdır ve suda tamamen çözünmektedir (Kirk and Othmer, 1963-1972). Gliserol ve polietilen glikolün molekül yapıları ekil 2.5 de gösterilmiştir.



ekil 2.5. a) Gliserol ve b) polietilen glikol molekülünün sematik gösterimi

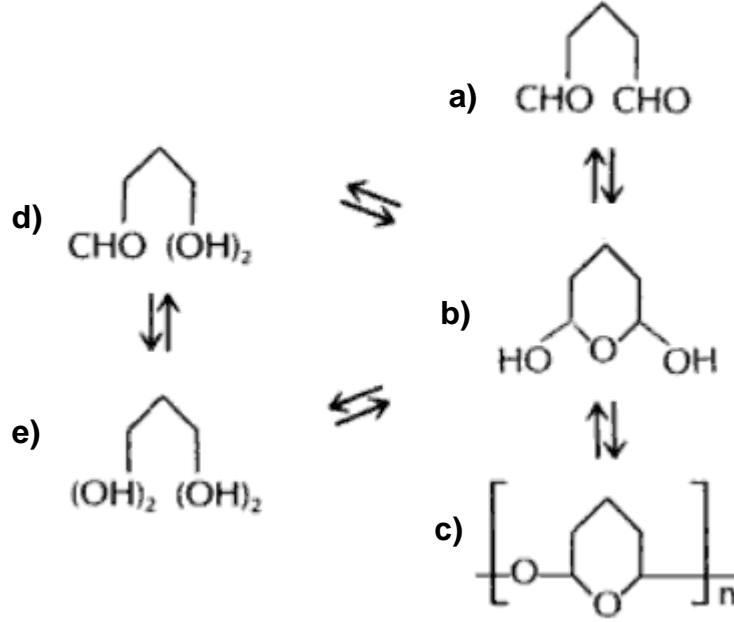
2.5. Glutaraldehitin Özellikleri

Glutaraldehit (1,5-pentandial) çapraz bağlanma ajanı olarak kullanılan 5 karbonlu oldukça reaktif bir dialdehittir. Molekül yapısı aşağıda gösterilmiştir.



Glutarik asit dialdehit, glutarik aldehit ve glutarik dialdehit olarak da adlandırılan glutaraldehit oldukça sert ve meyvemsi bir kokuya sahiptir. Diğer aldehitlere göre buhar basıncı daha düşüktür (20°C da 0.20 mm Hg). Bu nedenle de oldukça yavaş buharlaşır (Garcia, 1996; Godish, 2000; Bigi, 2001; Coma et al., 2003). Glutaraldehit esnek olmayan bir yapıya sahiptir ve hidrofil grup içermez. Bu nedenle bağlanma molekülün hidrofil özelliğini, hidrasyon yeteneğini ve esnekliğini azaltır. Glutaraldehit çapraz bağlanma maddenin rengini kaybetmesine ve hafif sarımsı bir renge dönüşmesine neden olur (Okoshi and Noishiki, 1995).

Glutaraldehitin çapraz ba olu turma kapasitesi ortamın pH sına ba l olarak de i ir. Glutaraldehitin aktif olma hali serbest aldehit grupların varlığı ile ili kilidir. Asidik ortamda, glutaraldehit siklik hemiasetal ve polimerik siklik hemiasetal formları ile denge halindedir (ekil 2.6).



ekil 2.6. Glutaraldehitin asidik ortamda polimerizasyonu. a) Monomer, b) siklik hemiasetal, c) asetal benzeri polimer, d) monohidrat, e) dihidrat (Scott and Gorman, 1977).

Sıcaklığın artması ile asidik çözeltide daha fazla serbest aldehit grubu olurken, alkali çözeltide sıcaklığın artmasıyla reaktif aldehit gruplarının kayboldu u dü ünülmektedir. Ortam pH sı nötr veya az bazik oldu unda glutaraldehit aldol kondenzasyonuna u rar ve su kaybederek - -doymam glutaraldehit polimerlerini olu turur. Zaman ve pH nın artmasıyla daha büyük polimerik formlar olu ur. Literatürde glutaraldehitin alkali ortamda depolanması sonucu reaktif aldehit grupların kaybetti i ve dolayısıyla etkinli inin hızlı bir ekilde azaldığı bildirilmektedir (Scott and Gorman, 1977; Hayat, 2000).

Metilselüloz, karboksimetilselüloz ve polivinil alkol biyobozunur ambalaj üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Her üçü de beyaz, kokusuz, tatsız ve toksik olmayan katılardır ve biyolojik açıdan uyumlu ve parçalanabilir, hidrofil özellikte ve üstün film olu turma yetene ine sahip maddelerdir. Metilselüloz, karboksimetilselüloz ve

polivinil alkol FDA (G²da ve laç dairesi) tarafından onaylanan ve GRAS (Tüketimi Sak²ncal² Olmayan Maddeler) listesinde yer almaktadır. ID kodlar² sırasıyla 9004-67-5, 9000-11-7 ve 9002-89-5 dir. Plastikte tirici olarak kullanılan gliserol ve polietilen glikol ile çapraz bağlanma ajan² olarak kullanılan glutaraldehitte FDA (G²da ve laç dairesi) tarafından onaylanan ve GRAS (Tüketimi Sak²ncal² Olmayan Maddeler) listesinde g²da katkı maddesi olarak sırasıyla 182.1320, 172.820 ve 184.1372-173.357 ID kodlar² ile yer almaktadır.

2.6. Su Buharî Geçirgenli i

Üretimden tüketime kadar geçen süre içerisinde g²dan²n kalite özellikleri, bulunduğu ortam²n koşullarına ve ambalaj özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. G²dalar²n ana bileşenlerinden biri olan su, bozulma hızında kontrol eden önemli bir etmendir. Nem içeriği ve su aktifliği, g²dalar²n duyuşal niteliklerini ve depolama stabilitesini etkilemektedir. Ayrıca bazı kimyasal ve enzimatik bozulma reaksiyonlarının hızı g²dan²n nem miktarına bağlı olmaktadır. Bu reaksiyonların hızlanması g²dan²n tat, renk, yapı, ve besleyici değerlerinde olumsuz değişimlere yol açmaktadır. Nem kaybı veya kazanımının önlenmesi ile g²dalar²n depolama süresinin arttırılması mümkün olmaktadır. Kuru ve orta nemli g²dalar²n nem miktarında dolayısıyla su aktifliğinde oluşabilecek değişimler, g²dan²n çevresi ile nem değişimini kontrol eden uygun bir ambalaj malzemesinin seçimi ile önlenebilir. Bu durumda g²dayı etkileyen faktör ambalaj malzemesinin su buharı geçirgenliği olmaktadır.

2.6.1. Su buharî geçirgenli i nin modellenmesi

Gaz ve buharın ambalaj materyallerindeki kütle aktarımı ile ilgili iki mekanizma bulunmaktadır. Bunlar kapiler akış ve aktiflenmiş difüzyondur. Kapiler akışta, küçük moleküllerin i ne deliği ve/veya oldukça gözenekli ortamda hareketi söz konusu olmaktadır. Bu durumda penetrantın akışı hızı kapillerlerin ve penetrant molekülünün büyüklüğüne, film boyunca uygulanan basınç farkına ve toplam basınçla bağlıdır. Aktiflenmiş difüzyon mekanizmasında ise, gözeneksiz ortamda penetrantın bir yüzeyde çözünmesi, belli bir konsantrasyon farkı altında film boyunca difüze olması ve diğer yüzeyden ortama ayrılması söz konusu olmaktadır. Bu durumda işlem üç kademeden oluşmaktadır. Bunlar adsorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyondur. Adsorpsiyon ve desorpsiyon penetrantın filmdeki

çözünürlü üne ba l² olmakta, polimer film ile penentrant arasındaki termodinamik uyumdan etkilenmektedir. Difüzyonda ise molekül geli igüzel moleküler hareketle sistem boyunca ta 2nmaktadır. Polimer matriks içinde penentrantın oldukça belirsiz bo lukların birinden di erine %aktiflenmi s2çrama+ yapması sonucu difüzyon meydana gelmektedir. Dolayısıyla difüzyon hızı polimer matriksin yapısına ba lı olmaktadır (Chao and Rizvi, 1988).

Polimer matriks boyunca gazın geçi i, ilk kez 1829 da Graham tarafından gözlenmiştir. Bu konudaki ikinci adımla Adolf Fick'in kendi adıyla anılan difüzyon yasasının türetmesi olmuştur (1855). Graham, 1866 da penentrant molekülün polimer yapıdaki difüzyonu için çözünmesinin gerekli olduğunu öne sürmüştür. 1879 da Wroblewski gazın çözünürlü ünün polimer yüzeyindeki kısmi basınçla orantılı olduğunu (Henry Yasası) göstermiş ve Fick Yasasını da kullanarak geçirgenlik e itli ini türetmiştir.

Ambalaj malzemesi olarak kullanılan polimer film boyunca gazların difüzyonunu açıklamak amacıyla Fick'in I. Yasası kullanılmaktadır. Bu tip difüzyonun, katının yapısına ba lı olmadığı dü ünülmektedir. Difüzyonun olabilmesi için difüzlene gazın katı içinde çözünmesi gereklidir. Kütleli akış konsantrasyon farkı ile orantılı olup tek boyutlu, kararlı hal difüzyonu için aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Geankoplis, 1983; Park and Chinnan, 1995).

$$J = \frac{D \cdot (C_2 - C_1)}{x} \quad (2.1)$$

Burada:

J= su buharının kütleli akışı (g/m².s),

D= difüzyon katsayısı (m²/s),

C= su buharı konsantrasyonu (g/m³),

X= film kalınlığıdır (m).

Film boyunca difüzlene gazın miktarı Q (g), film alanı A (m²) ve difüzyon süresi t (s) ise kütleli akış,

$$J = \frac{Q}{A t} \quad (2.2)$$

eklinde de ifade edilebilir. Bu durumda,

$$J = \frac{D (C_2 - C_1)}{x} = \frac{Q}{A t} \quad (2.3)$$

olur.

Difüzyona neden olan sürücü güç Henry Yasası kullanılarak gazın kısmi basınç farkı cinsinden de ifade edilebilir.

$$C = S p \quad (2.4)$$

Burada,

S= gazın katındaki çözünürlüğü ($\text{g/m}^3 \cdot \text{Pa}$),

p= gazın kısmi basıncıdır (Pa).

Konsantrasyon terimi Eşitlik (2.3) de yerine konduğunda, Eşitlik (2.5) elde edilir.

$$J = \frac{D S (p_2 - p_1)}{x} = \frac{Q}{A t} \quad (2.5)$$

Geçirgenlik ise P ($\text{g/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) ile gösterilip difüzyon katsayısı (D) ile çözünürlüğün (S) çarpımı şeklinde ifade edilebilir.

$$P = D S \quad (2.6)$$

Eşitlik (2.6), Eşitlik (2.5) de yerine konduğunda Eşitlik (2.7) elde edilir.

$$\frac{P \Delta p}{x} = \frac{Q}{A t} \quad (2.7)$$

Bu durumda su buharı geçirgenliği a ve a katındaki şekilde ifade edilebilir.

$$P = \frac{Q x}{A t \Delta p} \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.8 in türetilmesinde yapılan diğer bir varsayım da D ve S in penetrant konsantrasyonuna bağımlı olmadığıdır. Bu varsayım O_2 , H_2 , N_2 ve belli ölçüde CO_2 için doğru ise de su buharı gibi polimer ile penetrant arasında etkileşimin olduğu

hallerde geçerli de ildir. Varsaymlar nedeniyle türetilen e itli in gözeneksiz, hidrofob, su çözünlü ü dü ük, i meyen ve bu nedenle geçirgenli i zamanla de i meyen polimer matrikste geçerli olaca 2 unutulmamalıdır (Chao and Rizvi, 1988).

2.6.2. Su buharı geçirgenli ini etkileyen faktörler

Geçirgenlik, difüzyon katsayısı (D) ile çözünlü ün (S) çarpımına e ittir. Bu nedenle bu iki parametreyi etkileyen faktörlerin geçirgenli i de etkileyece i bildirilmektedir. Bu faktörler a a 2da k2saca özetlenmi tir (Chao and Rizvi, 1988; Jasse et al., 1994; McHugh and Krochta, 1994).

- **Penetrantın çözünlü ü**

Kauçu umsu polimerlerde gaz sorpsiyonu konsantrasyonunun dü ük oldu u durumlar için Henry kanunu ile tanımlanmaktadır. Polimer ile penetrant arasnda etkile im oldu unda Henry Yasasından sapmalar meydana gelmektedir. Cams polimerlerde, gaz çözünlü ü Henry kanununa uymamakta ve çift taraflı sorpsiyon modeli (dual-mode sorption model) ile tanımlanmaktadır.

- **Penetrant molekülünün büyüklü ü**

Küçük molekül a 2r2 2daki penetrant büyük molekül a 2r2 2dakilere göre daha hızlı difüzenmektedir. Benzer ekilde dü z zincir yapıya sahip olanlar dallanmış lara göre, polar moleküller polar olmayan moleküllere göre ve özellikle polar filmlerde daha hızlı difüzenmektedir.

- **Polimerin yapısı**

Polimerdeki bo lukların sayısını, büyüklü ü ve da 2m2 difüzyon üzerinde etkili olmaktadır.

- **Kristalinite**

Ambalaj malzemeleri genellikle amorf veya yar-kristalin yapıdadır. Yar-kristalin maddelerde yapının bir kısmı amorf, di er bir kısmı ise %kristalit+ad verilen düzenli polimer zincir kümelerinden olu mu tur. Polimerdeki kristal bölgelerin gaz geçirgenli inin ihmal edilebilecek düzeyde oldu u dü ünülmektedir. Bu nedenle, geçirgenlik polimerdeki amorf kesrin artması ile artmaktadır.

- **Camsi geçi sicakli i**

Camsi geçi sicakli T_g polimere ait önemli özelliklerden birisidir. Bu sicaklik polimerin camsi halden sivi benzeri (kauçu umsu) hale geçi sicakli dır. Camsi halde, polimer segmentlerinin hareketi minimum düzeydedir, kauçu umsu halde ise segmentler hareketlidir. T_g üzerindeki sicakliklarda, segmental hareketler arttırdıktan, penetrantın polimerdeki difüzyonun da artması beklenmektedir.

- **Çapraz ba lar**

Polimerdeki çapraz ba ların artması difüzyon katsayısını azaltmaktadır. Bunun nedeni, çapraz ba lamanın zincir hareketlerini sınırlaması, serbest hacmi azaltması ve camsi geçi sicakli nı yükseltmesidir.

- **Plastikle tiricinin etkisi**

Plastikle tiriciler polimerlere zincirler arasını etkilemeyi azaltmak ve zincir hareketliliğini artırmak amacıyla katılır ve böylece geçirgenliği de artırır. Diğer bir görüşe göre plastikle tiricilerin serbest hacmi artırdığı eklindedir ki serbest hacimdeki artış da geçirgenlikteki artışa neden olmaktadır.

- **Sicaklik ve basınç**

Polimerle etkilemeye girmeyen gazlar ve buhar için geçirgenlik katsayısı, polimerden geçen molekülün gaz basıncından bağımsız olmaktadır. Etkileme durumunda ise geçirgenlik basınçtaki artışla beraber artmaktadır. Geçirgenlik in sicakli a bağımlılığı ise Arrhenius tipi eklele ifade edilmektedir.

Bazı biyobozunur ve sentetik filmlerin su buharı geçirgenlikleri Çizelge 2.1 de verilmiştir. Karşılaştırma amacıyla, bazı yaygın ambalaj malzemelerine ait geçirgenlik değerleri de aynı çizelgeye eklenmiştir.

Ambalaj malzemesinin gaz geçirgenliği çevresel faktörlere bağılı olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle çizelgede yer alan değerler verilirken ölçümün yapıldığı yüzde bağıl nem aralığı ve sicaklik da belirtilmiştir. Çizelge 2.1 den de görüleceği gibi hidrofil maddelerden oluşan biyobozunur filmlerin su buharı geçirgenliği yüksektir.

Hidrofil filmlerde su aktifli ine ba l² su buhar² geçirgenli indeki de i meler, Fick Yasas²ndan sapmalara neden olur. Dü ük su aktifliklerinde nem difüzyonu ve özellikle suyun çözünürlük katsay²s² dü üktür ve bu noktada film geçirgenli i minimum düzeydedir. Hidrofil bir filmde su aktifli inin artmas², filmin nem içeri inin ve dolay²s²yla su buhar² geçirgenli inin artmas²na neden olur. Yüksek su aktifliklerinde matriksin su ile i mesi su moleküllerinin difüzyonunu art²r². Bu nedenle bu tip filmlerin su buhar² geçirgenlikleri yüksektir (Barrie, 1968; Crank, 1975; Kamper and Fennema, 1984; Schwartzberg, 1985; Pascat, 1985; Biquet and Labuza, 1988; De Leiris, 1994).

2.7. Mekanik Özellikler

Ambalaj malzemelerinin mekanik davran² lar²n²n bilinmesi, öncelikle kullan²m alanlar²n²n belirlenmesi ve ayr²ca i leme s²ras²nda ortaya ç²kabilecek zorluklar²n üstesinden gelinebilmesi için gerekmektedir. Mekanik özellikler, yap²sal farklılıklardan kaynaklanarak farklı olabilece i gibi polimerin i lenmesinden do an farklılıklardan da etkilenmektedir. Polimerik bir malzemedeki beklenenlerin ba 2nda, kullan²lacak² yere göre belli bir sertlik ve sa lamlı²kte olmas² ve mekanik özelliklerini istenen süre koruyabilmesi gelmektedir. Genel olarak polimerik malzemenin mekanik özellikleri denince, d² kuvvetlerin etkisiyle ortaya ç²kan, uzama, akma, kopma vb. gibi deformasyonlar akla gelmektedir. Polimerik malzemelerin en önemli özelli i bu deformasyonlar²n s²caklı²k ve zamana ba 2mlı² 2 olmaktadır. Dört ana de i ken, kuvvet, deformasyon, s²caklı²k ve zaman arasındaki ili kiler son derece karma 2kt²r. Deformasyon elastik, viskoz ve viskoelastik deformasyon olarak üç grupta incelenmektedir. Bir d² kuvvetin etkisiyle ekil ve boyut de i tiren malzeme ilk haline dönüyorsa bu deformasyon elastik deformasyon (tersinir deformasyon) olarak tan²mlanmaktadır. Viskoz deformasyon (tersinmez deformasyon) ak² halini ifade etmekte ve uygulanan kuvvetin etkisiyle yap²daki moleküller birbiri üzerinde kayarak tersinmez olarak yer de i tirmektedir. Viskoelastik deformasyon ise tan²mlanan bu iki deformasyon eklinin kar² 2m²ndan oluşmaktadır (Pikin, 1987).

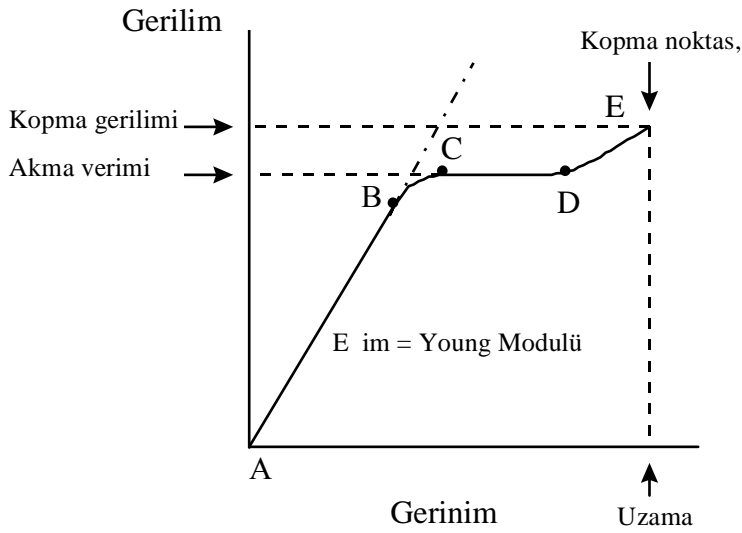
Çizelge 2.1. Çe itli ambalaj malzemelerinin su buhar² geçirgenlik de erleri

| Film | Px10 ¹⁰ (g m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹) | T (°C) | % BN |
|--|--|--------|--------|
| Selüloz asetat ⁽¹⁾ | 25.56 | 38 | 100-30 |
| Patates ni astas ² /40Gli ⁽²⁾ | 51.5 | 23.5 | 54-0 |
| Bezelye ni astas ² /Gli ⁽³⁾ | 7.6 | 22 | 100-10 |
| Yüksek amiloz içerikli ni asta ⁽⁴⁾ | 2.0-1.10 | 5-40 | 100-10 |
| HPS/PEG ⁽⁵⁾ | 2.47 | 21 | 85-0 |
| MS/Ni asta/Gli ⁽⁶⁾ | 1.65-2.01 | 25 | 100-22 |
| MS/Ni asta/Soya ya z ⁽⁶⁾ | 1.17-1.38 | 25 | 100-22 |
| M ² s ² r zein ⁽⁷⁾ | 1.16 | 21 | 85-0 |
| HPMS ⁽⁷⁾ | 1.07 | 27 | 85-0 |
| MS ⁽⁸⁾ | 0.87 | 25 | 52-0 |
| Pirinç ni astas ² /Kitozan ⁽⁹⁾ | 0.48-0.82 | 25 | 60-0 |
| HPS ⁽¹⁰⁾ | 0.52 | 30 | 11-0 |
| M ² s ² r zein ve oleik asit ⁽¹¹⁾ | 0.27 | 38 | 95-0 |
| HPMS ve palmitik asit ⁽¹²⁾ | 0.22 | 25 | 97-67 |
| Yulaf ni astas ² /Gli ⁽¹³⁾ | 0.042 | 25 | 75-0 |
| MS ve balmumu ⁽¹⁴⁾ | 0.036 | 25 | 100-0 |
| DYPE ⁽¹⁵⁾ | 0.0087 | 38 | 95-0 |
| HPMS/MS ve balmumu ⁽¹⁶⁾ | 0.0065 | 25 | 97-0 |
| YYPE ⁽¹¹⁾ | 0.0022 | 38 | 97-0 |
| Aluminyum folyo ⁽¹⁷⁾ | 0.000052 | 38 | 95-0 |
| WPI/Gli ⁽¹⁸⁾ | 0.0388 | 37.8 | 90 |
| WPI/Gli/GLU ⁽¹⁸⁾ | 0.0545 | 37.8 | 90 |
| WPI/Gli/FA ⁽¹⁸⁾ | 0.0474 | 37.8 | 90 |
| WPI/Gli/DAN ⁽¹⁸⁾ | 0.0471 | 37.8 | 90 |
| WPI/Gli/KD ⁽¹⁸⁾ | 0.0496 | 37.8 | 90 |

Allen, 1963⁽¹⁾; Talja et al., 2007⁽²⁾; Zhang and Han, 2006a-b⁽³⁾; Bertuzzi, 2007⁽⁴⁾; Park and Chinnan, 1995⁽⁵⁾; Bravin et al., 2006⁽⁶⁾; Hagenmaier and Shaw, 1990⁽⁷⁾; Donhowe, 1993a⁽⁸⁾; Bourtoom and Chinnan, 2008⁽⁹⁾; Park, 1994⁽¹⁰⁾; Guilbert and Biquet, 1996⁽¹¹⁾; Kamper and Fennema, 1984⁽¹²⁾; Galdeano et al., 2008⁽¹³⁾; Greener and Fennema, 1989a⁽¹⁴⁾; Myers et al., 1961⁽¹⁵⁾; Kester and Fennema, 1989⁽¹⁶⁾; Myers, 1961⁽¹⁷⁾; Ustunol and Mert, 2004⁽¹⁸⁾.

(GL : gliserol; HPS: hidroksipropilselüloz; YYPE: yüksek yo unlukta polietilen; HPMS: hidroksipropil metilselüloz; DYPE: dü ük yo unlukta polietilen; MS: metilselüloz; PEG: Polietilen glikol; WP : Whey protein izolat²; GLU: Glutaraldehit; FA: Formaldehit; DAN: Dialdehit ni asta; KD : Karbonildiimidazol; % BN: % ba 2 nem; T: s²cakl2k)

Polimerlerde en yaygın ve sık uygulanan mekanik özellik deneyi, gerilim direnci-uzama dır. Bir malzemenin geometrik durumundaki de i im %uzama+, malzeme içinde, d² kuvvetleri dengelemek için olu an tepki de %gerilim+ olarak adlandırılmaktadır. zotropik malzemelerde uygulanan kuvvetin türüne göre, üç de i ik uzama olu maktadır. Bunlar basit çekme, basit kayma ve e de er s²k² t²rmadır. Basit çekmede, malzeme tek yönde çekilince boyu uzamaktadır. Uzama ile çekme gerilimi arasındaki ili ki elastik modülü (Young modülü) ile açıklanmaktadır. Elastik modülü polimerlerde kat²k veya sertli in bir ölçüsü olmaktadır. Basit kayma uzamasında, malzeme hacmi sabit kalmakta, buna kar ²k uygulanan gerilim ile kayma ortaya ç²kmaktadır. E de er s²k² t²rmada ise s²k² maya neden olan gerilim bas²nc olup, bas²nc uygulamasıyla malzemenin ekli ayn² kalırken, hacmi küçülmektedir.



ekil 2.7. Gerilim-gerinim e risi

Pi kin (1987) den al²nm² t²r.

Uzamaya kar ² gerilimin grafi e geçirilmesi ile elde edilen e riler, polimerik malzemelerin mekanik özellikleriyle ilgili bir çok bilgi vermektedir (ekil 2.7). E rinin AB bölgesinde gerilim direnci uzama ile artm² t²r ve bu bölge do rsal olup elastik deformasyonu temsil etmektedir. Do runun e imi, polimerik malzemenin sertli ini gösteren Young modülünü (elastik modül, E) vermektedir. BC bölgesinde gerilim direnci, uzamanın artmasına kar ²n bir miktar artm² ve tam C noktasında maksimuma ula m² t²r, dolayısıyla e im daha az olmaktadır. Bu bölgede viskoelastik deformasyon görülmekte ve malzemede az da olsa kal²c²

deformasyon olmaktadır. C noktasına akma verimi denmektedir. Bu noktadan okunan değer, polimerik malzemenin önemli bir kalıcı deformasyon olmadan taşıyacağı yük miktarı, x ekseninden bulunan değer ise polimerin önemli bir kalıcı deformasyon olmadan uzayacağı değeri vermektedir. Bu değer malzemenin elastikiyetini göstermektedir. CD bölgesinde gerilim direnci hemen hemen sabit olmaktadır.

Şekil 2.7 de görüldüğü gibi uygulanan gerilim değeri meden, malzeme önemli oranda uzamaktadır. Elastik akma olarak tanımlanan ve birçok plastik malzemede gözlenen bu durumda, polimerik yapıda grift halde bulunan polimer zincirlerinin ayrılarak, birbiri üzerinden kayması, dolayısıyla iddettirilen viskoz deformasyonun olduğu söylenmektedir. Plastik akma plastik malzemelerde gözlenen bir deformasyondur. Gerilim-uzama eğrisinin DE bölgesinde gerilim direncinde önemli bir artış gözlenmektedir. Bu artış polimer zincirlerinin yapı içinde yönlendirilmesi sonucu sertliğin artması ifade etmektedir. Polimer, E noktasında uzamada ve yüksek bir gerilim direncinde kopmaktadır. E noktasında okunan değer kopmada uzama olarak adlandırılmakta ve ne kadar büyükse malzeme o kadar dayanıklı olmaktadır. E noktasından bulunan gerilim direnci değeri, polimerik malzemenin kopmadan taşıyabileceği yükü göstermekte ve kopma gerilimi olarak adlandırılmaktadır. ABCDE eğrisinin altında kalan alan malzemenin sağlamlığı (kırılmazlığı) bir ölçüsü olmakta, bu değer ne kadar küçükse malzeme o kadar kırılabilir olmaktadır (Pikin, 1987).

Polimerlerin fiziksel ve yapısal farklılıkları, farklı mekanik özellikler göstermesine sebep olmaktadır. Bazı önemli yapısal özellikler ve bunların mekanik özellikler üzerindeki etkileri aşağıda sıralanmıştır (Tinçer ve Aras, 1984; Pikin, 1987).

- **Moleküler ağırlığı**

Moleküler ağırlığı artmasıyla polimer zincirlerinin griftli ve moleküller arasındaki çekim kuvvetleri artmaktadır. Bunun sonucu olarak, Young modülü artmakta, malzeme sertleşmektedir. Ancak belli bir moleküler ağırlığı üzerinde bir plato değerine ulaşmakta, Young modülü daha fazla artmamaktadır. Moleküler ağırlığı artmasıyla kopma gerilimi ve kopmada uzama da, aynı şekilde önce artmakta, daha sonra fazla değeri almamaktadır. Sonuç olarak moleküler ağırlığı

artmasıyla malzeme daha sert ve dayanıklı olmakta, ancak belli bir deerin üzerinde mekanik özelliklerde önemli bir deiri gözlenmemektedir.

- **Kohezyon**

Kohezyon polimerik zincirler arasında kuvvetli ve/veya sayısız moleküler bağolu turma yeteneinin bir sonucu olmaktadır. Bu şekilde oluşan bağlar zincirlerin ayrılmasını engellemektedir. Söz konusu özellik polimerin yapısına ve özellikle molekülün uzunluğuna, geometrisine, moleküler ağırlık dağılımına ve yan grupların moleküldeki konumuna bağlı olmaktadır.

- **Camsi geçi**

Mekanik özellikler, sıcaklıkta camsi geçi sıcaklığının (T_g) üzerindeki sıcaklıklarda önemli düzeyde deirmektedir. Camsi geçi sıcaklığına dikkate alındığında, materyal belirgin yapı ve özellik farklılıklarına göre iki ana gruba ayrılmakta, böylece materyalin potansiyel uygulamaları belirlemektedir. T_g nin altında materyal camsi ve kırılğan, T_g nin üzerinde ise materyal viskoelastik ve akıcı olmaktadır.

- **Polarite**

Polarite ve diğer moleküller arasında çekim kuvvetlerinin artması, moleküler hareketliliği düşürmekte, malzeme daha sert ve sağlam olmaktadır. Kopmada uzama azalmaktadır.

- **Kristalinite**

Kristallik oranının artmasıyla moleküler hareketlilik azalmakta, malzeme sert ve daha dayanıklı olmakta, ancak kopmada uzama azalmaktadır.

- **Plastikle tiricinin etkisi**

Mekanik özellikler polimer ağırlığının plastikle tirilmesi ile deiri tirilmektedir. Bu şekilde polimer zincirleri arasındaki moleküller arasında kuvvetlerin azaltılması, kohezyonu düşürmekte ve filmin esnekliğini artmakta (daha az kırılğan, daha çok katlanabilir) ve camsi geçi sıcaklığına düşürmektedir. Bu durumda kopmada uzamanın önemli oranda artmasına karşılık kopma gerilimi düşmektedir.

Sentetik polimerlerin mekanik özelliklerini de erlendiren standart teknikler biyobozunur ambalaj maddelerine de uygulanmaktadır. Bazı biyobozunur ve sentetik filmlerin mekanik özellikleri Çizelge 2.2 de verilmiştir.

Çizelgeden görüldüğü gibi, sentetik filmlerin mekanik özellikleri genellikle biyobozunur filmlere göre daha iyi olmaktadır. Biyobozunur filmler kendi içinde karışık yapıda olan niasta ve selüloz esaslı filmlerin gerilme dirençlerinin protein esaslı filmlere göre daha yüksek olduğu, bu da gluteni esaslı filmlerin ise uzama yüzdelerinin diğer biyobozunur filmlere göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir (Aydt et al., 1991; Gennadios et al., 1993; Donhowe and Fennema, 1993a, b; Park et al., 1994).

2.8. Optik Özellikler

Doğal ve yapay ışığa duyarlılık her gıda için farklıdır. Işık etkisinde kalan gıdalarda mikrobiyal bozunma ile beraber ışık dönüştürme reaksiyonları da olmaktadır. Işığın zararlı etkisi, görünür bölgedeki kısa dalga boylardan ve mor ötesi bölgeden gelen ışıklardan kaynaklanmaktadır. 450-550 nm nin altındaki dalga boylarında gelen ışık, gıdalarda bir seri reaksiyonlara neden olmaktadır veya katalizör rolü oynamaktadır. Gıdalarda ışıkla oluşan istenmeyen reaksiyonlar arasında yağların oksidasyonu, vitamin kayıpları (özellikle riboflavin, β -karoten, tiamin ve C vitamini), protein denatürasyonu, serbest amino asitlerin üretimi veya bozulması, peroksitlerin azalması, duyuşsal olarak hissedilebilir istenilmeyen uçucu bileşiklerin (metional, aldehitler ve metilketonlar) oluşumu ve renk değişimleri sayılabilir. Bu reaksiyonların önlenmesi ancak iki yolla gerçekleştirilmektedir. Gıdadada bulunan bileşenlerden biri, doğrudan doğruya ışığı absorplayarak kimyasal reaksiyona girmezken veya gıdadada bulunan bileşenlerden biri ışığı absorplamakta fakat diğer bileşenin reaksiyon oluşturmamasına neden olabilmektedir. Ambalaj malzemesinin seçiminde ışık geçirgenliğinin de göz önüne alınması gerekmektedir. Işığa hassas bileşenler içeren gıdaların, ışık geçirgenliği az olan ambalaj malzemeleri ile paketlenmeleri daha uygun olacaktır (Bekbölet, 1988).

Çizelge 2.2. Çe itli ambalaj malzemelerinin mekanik özellikleri

| Bile im | Gerilme direnci | Uzama |
|--|-----------------|-------------|
| Polipropilen, yönlendirilmi ⁽¹⁾ | 50-267 | 35-475 |
| Poliester ⁽¹⁾ | 133-233 | 60-165 |
| Naylon-6 ⁽¹⁾ | 60-120 | 250-550 |
| Selofan, polimer kaplı ⁽¹⁾ | 47-120 | 25-50 |
| Selofan ⁽²⁾ | 48-110 | 15-25 |
| Selüloz asetat ⁽¹⁾ | 47-109 | 15-70 |
| Polivinil klorid ⁽²⁾ | 45-55 | 120 |
| YYPE ⁽¹⁾ | 16-41 | 10-650 |
| DYPE ⁽¹⁾ | 10-20 | 100-700 |
| Ni asta/Su (9/1) ⁽⁴⁾ | 50.5±5.4 | 4.2±0.5 |
| Ni asta/MS/Su (4.5/4.5/1) ⁽⁴⁾ | 62.1±6.5 | 8.9±0.9 |
| Ni asta/MS/Gli/Su (4/4/1.5/0.5) ⁽⁴⁾ | 43.3±5.0 | 25.3±1.9 |
| Ni asta/MS/S/Su (4/4/1.5/0.5) ⁽⁴⁾ | 35.2±2.0 | 28.7±2.4 |
| Ni asta/MS/Ksi/Su (4/4/1.5/0.5) ⁽⁴⁾ | 32.5±3.0 | 21.5±2.3 |
| Ni asta/Gli (1/1) ⁽¹⁰⁾ | 0.357 | 11.0 |
| Ni asta/Gli/GLU ⁽¹⁰⁾ | 0.288-0.421 | 9.86-15.9 |
| Ni asta/Gli/PEG ⁽¹⁰⁾ | 0.058-0.473 | 15.6-72.9 |
| Ni asta/Gli/PEG/GLU ⁽¹⁰⁾ | 0.352-0.399 | 10.92-11.16 |
| Ni asta/PVA/Gli ⁽¹¹⁾ | 20.1 | 36.9 |
| Ni asta/PVA/Gli/Sitrik asit ⁽¹²⁾ | 42-48 | 101.8-207.8 |
| MS ⁽⁵⁾ | 71.2 | 7.3 |
| MS (Su:ETOH) ⁽⁵⁾ | 63.5 | 5.7 |
| MS ⁽³⁾ | 56-66 | 11-26 |
| MS-PEG1450 ⁽⁵⁾ | 50.3 | 41.2 |
| MS-Gli ⁽⁵⁾ | 48.6 | 36.7 |
| MS-PEG400 ⁽⁵⁾ | 41.3 | 33.0 |
| M ² s ² r zein/Oleik asit (2/1) ⁽⁶⁾ | 8.0-8.7 | 11.9-28.4 |
| Bu day gluteni/Gli (2.5/1) ⁽⁷⁾ | 1.4-3.8 | 162-417 |
| Kazein/Gli (5.7/1) ⁽⁸⁾ | 29.1 | 4.1 |
| Kazein/Gli (2.3/1) ⁽⁸⁾ | 13.9 | 30.8 |
| Pektin (DE=%32)/Gli (1.5/0.6) ⁽⁹⁾ | 14.1-52.9 | 2.1-8.7 |
| WPI/Gli ⁽¹⁷⁾ | 4.68 | 114 |
| WPI/Gli/GLU ⁽¹⁷⁾ | 8.30 | 107.1 |
| WPI/Gli/FA ⁽¹⁷⁾ | 7.30 | 94.5 |
| WPI/Gli/DAN ⁽¹⁷⁾ | 7.73 | 111 |

Cuq et al., 1995⁽¹⁾; Briston, 1986⁽²⁾; Park et al., 1994⁽³⁾; Arvanitoyannis and Biliaderis, 1999⁽⁴⁾; Gennadios et al., 1993⁽⁵⁾; Lai and Padua, 1998⁽⁶⁾; Gennadios et al., 1993⁽⁷⁾; McHugh and Krotcha, 2000⁽⁸⁾; Pavlath et al., 1999⁽⁹⁾; Para et al., 2004⁽¹⁰⁾; Yoon et al., 2006⁽¹¹⁾; Shi et al., 2008⁽¹²⁾; Ustunol and Mert, 2004⁽¹³⁾

MS: metilselüloz, PEG: polietilen glikol, PG: propil glikol, Gli: gliserol, S: sorbitol; Ksi: Ksilitol, ETOH: Etil alkol, DYPE: dü ük yo unluklu polietilen; YYPE: yüksek yo unluklu polietilen; PVA: Polivinil alkol; GLU: Glutaraldehit; WPI: Whey protein izolat²; FA: Form aldehit; DAN: Dialdehit ni asta; KD : Karbonil diimidazol; UV: Ultraviyole ² 2mas²

Optik özellikler polimerin atomik, iyonik ve elektronik yapılarıyla yakından ilgilidir. Polimerik malzemelerin görünür ışık bölgesindeki özelliklerini belirleyen yapı içindeki elektronların konsantrasyonu ve hareketliliği olmaktadır. Işık bir malzemenin üzerine geldiği zaman, ışığın bir bölümü yüzeyden yansımakta, bir bölümü yapıya girip ve ışık enerjisine dönüşerek absorplanmakta, kalan bölümü ise malzemedan geçmektedir. Metal kristalin malzemelerde yüksek elektron yoğunluğu ve hareketliliği gelen ışığın büyük bir bölümünün yansımaya yol açmaktadır. Bu durum metalik kristalin malzemelerin yüksek opaklık göstermesine neden olmaktadır. Polimerlerde ise durum tamamen farklı olmaktadır. Bu yapılarda elektron hareketliliği çok düşüktür ve dolayısıyla görünür ışık absorpsiyonu elektronların ancak titreşime neden olacak kadardır. Bu nedenle çoğu polimer effaf olmaktadır. Polimerlerin effaf olmaları, görünür bölgede ışık absorpsiyonlarının düşük olduğunu ifade etmektedir (Pikin, 1987). Polimerlerin optik özelliklerini, effaflık, opaklık, bulanıklık, kırılma indisi ve ışık geçirgenliği gibi özelliklerinin ölçümüyle ifade edilmesi mümkün olmaktadır. Bazı ambalaj malzemelerine ait ışık geçirgenlik değerleri Çizelge 2.3 de sunulmuştur.

Çizelge 2.3. Çeşitli ambalaj malzemelerin ışık geçirgenlikleri

| Film* | Işık geçirgenliği (%) |
|-------------------------------|-----------------------|
| DYPE ⁽¹⁾ | 65 |
| EVA | 55-75 |
| YPP ⁽¹⁾ | 80 |
| PET ⁽¹⁾ | 88 |
| PVK ⁽¹⁾ | 90 |
| PVDK ⁽¹⁾ | 90 |
| YPS ⁽¹⁾ | 92 |
| EVOH | 90 |
| MS/su ⁽²⁾ | 95 |
| MS/su/PEG ⁽²⁾ | 96 |
| MS/su/EtOH/PEG ⁽²⁾ | 77 |

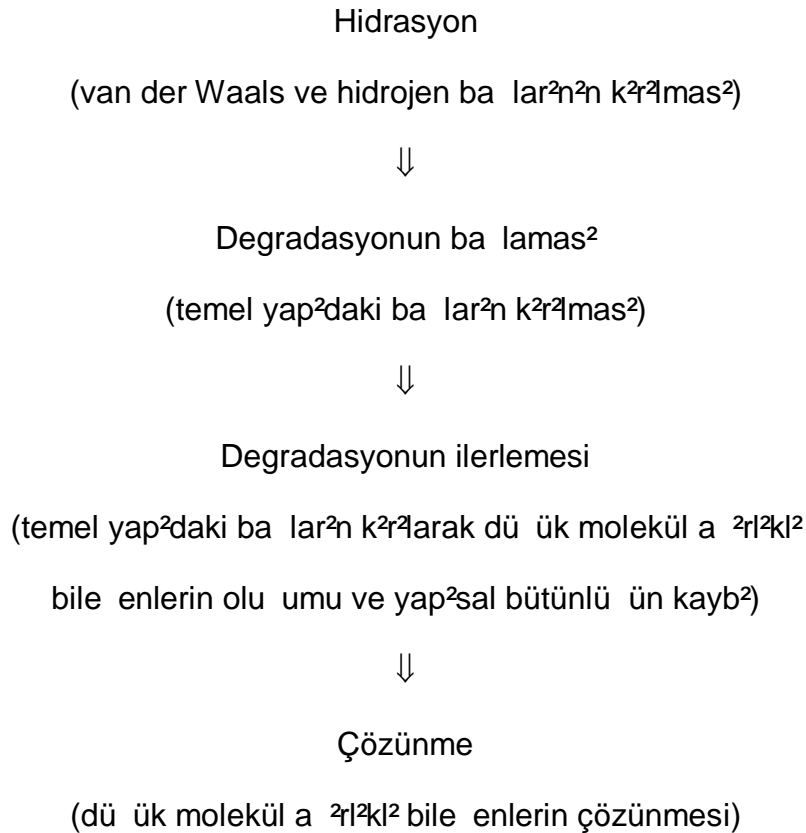
⁽¹⁾ Zagory, 1995, ⁽²⁾ Turhan and Şahbaz, 2001.

DYPE: düşük yoğunluklu polietilen, EVA: etilvinil asetat, YPP: yönlendirilmiş polipropilen, PET: polietilenteraftalat, PVK: polivinil klorür, PVDK: polivinilidın klorür, YPS: yönlendirilmiş polistiren, EVOH: etilvinil alkol, MS: metiselüloz, EtOH: etil alkol, PEG: polietilen glikol.

2.9. Degradasyon Özellikleri

Polimerler kimyasal çevre ile çok farklı mekanizmalarla de i ik hız ve derecelerde etkile irler. Bu etkile im kimyasal reaksiyon, solvasyon, absorpsiyon veya plastik tirme ekinde olabilir. Kimyasal reaksiyon polimer zinciri üzerindeki aktif grupların kimyasal çevre ile etkile mesidir. Kimyasal reaksiyon sonucu zincir kesilmesi ve dolayısıyla molekül a rlık nda dü me gözlenir. Örne in zincir üzerindeki esterler ve amidler kolayca hidroliz olur ve bir tür kimyasal bozunma ortaya ç kar. Polimerik malzemeler (e er çapraz ba lı de illerse) uygun çözücülerle etkile tikleri zaman solvatize olurlar, daha sonra i erek boyutlar de i ir ve sonunda, yeteri kadar etkile irlerse çözünürler. Ancak polimerler çok uzun zincirli moleküller olduklarından bu çözünme i lemi çok uzun zaman alır. E er çözücü polimer için iyi bir çözücü de ilse, çözücü az da olsa polimerik yapıda absorbe olur ve plastik tirci gibi hareket eder (Pikin, 1987).

Polimerin degradasyonu oldukça karma şık bir i lemdir. Degrade olabilen tüm polimerler hidrolizlenebilen ba lar içerirler. Degradasyon dört a amadan olu maktadır:



Polimerin degradasyon hızı kimyasal yapı, molekül ağırlığı, kristalinite, cam geçi sıcaklığı ve i lenme tekni inden kaynaklanan yüzey morfolojisindeki farklılıklara bağlıdır. Yapıdaki hidrofob grupların varlığı suyun matrikse nüfuz etmesini engellemektedir (Pikin, 1987). Polimerik yapıdaki heterojenite degradasyon hızını etkileyebilir. Örneğin yarı kristalin polimerlerde amorf bölümler seçimli olarak absorpsiyon yapabilirler (Zhu et al., 1991).

2.10. Adsorpsiyon izotermi

Maddeler sıcaklık ve nemde bulunan bir ortamda bekletildiğinde su alırsa ya da su verirler. Yeterli süre sonunda nem içerikleri açısından buldukları ortam ile dengeye ulaşırlar. Bu koşullarda maddenin nem miktarı sabit kalmakta ve bu nem miktarı denge nem miktarı olarak bilinmektedir. Denge nem miktarı, ortamın sıcaklığı ve bağıl nemine bağlı olarak değişmektedir. Sabit sıcaklıkta farklı bağıl nemde tutulan örneklerin denge nem miktarları, ortamın bağıl nemine bağlı olarak artmaktadır. Denge nem miktarları ortamın bağıl nemine (veya su aktivitesine) karşı grafiğe alındığında sorpsiyon izotermi elde edilmektedir. Denge nem miktarı dengeye ulaşma yönüne de bağlı olmaktadır. Tamamen kuru maddenin nem kazanarak dengeye ulaşması sonucu çizilen izoterm adsorpsiyon; nemli bir maddenin nem kaybederek dengeye ulaşması sonucu çizilen izoterm desorpsiyon izotermi olarak adlandırılmaktadır.

Literatürde sorpsiyon izotermi modellerinin modellenmesinde kullanılan 200'den fazla kuramsal ve ampirik eşitlik bulunmaktadır. İzotermi modellerinin matematiksel modellenmesinde esas itibarıyla üç farklı yaklaşım mevcuttur. Bunlar, kinetik (Langmuir izotermi), potansiyel (Harkins-Jura izotermi) ve kılcallarda yo unlaşma esas alan (Zsigmondy teorisi) yaklaşımlardır (Us, 2005).

Son yıllarda Avrupa ve ABD'deki ara tırma laboratuvarlarında izotermi modellerinin ve karşılaştırmalarında standart yöntem olarak Guggenheim, Anderson ve Boer (GAB) Eşitliği kullanılmaktadır. BET eşitliğinin geliştirilmiş bir ekli olup çoklu tabakada adsorplanan maddenin özellikleri de dikkate alınarak türetilmiştir. Bu nedenle eşitlik, $a_w = 0.9$ değerine kadar uyum sağlamaktadır. Ayrıca GAB tek tabaka deseri (X_m), BET eşitliğindeki tek tabaka deseri olarak değerlendirilebilmektedir (Canovas and Mercado, 1996). Eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$\frac{X}{X_m} = \frac{C k a_w}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)} \quad (2.9)$$

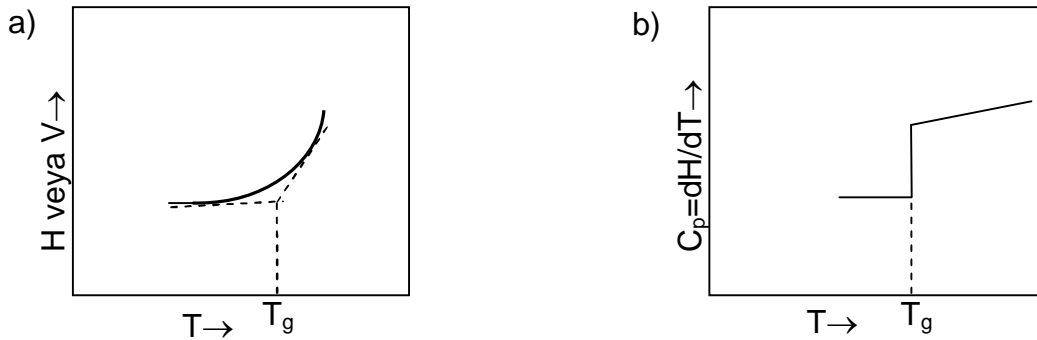
Burada;

C= Guggenheim sabiti,

k= Çoklu tabakaya ait düzeltme faktörüdür.

2.11. Polimerlerde Isil Geçiler

Katı haldeki polimerik yapılarda moleküller arası düzenin iki türüne yaygın olarak rastlanmaktadır. Bunlar amorf ve yarı-kristalin yapılardır. Polimer zincirlerinin yapı içerisinde gelişi güzel bir düzende bulunduğu amorf bir polimer sıcaklığa bağlı olarak camsı, kauçumsu veya akıcı hallerde bulunmaktadır. Düşük sıcaklıklarda camsı halde bulunan amorf yapıda serbest hacim oranı çok düşüktür ve sıvı Brownian hareketler tamamen kısıtlanmıştır. Böyle bir yapıde sıcaklıkta, şekil 2.8 a da spesifik entalpi ya da spesifik hacim - sıcaklık grafiklerinde görüldüğü gibi önce spesifik entalpi ya da spesifik hacimde çok az bir artma gözlenmektedir. Belli bir sıcaklıkta emiler dönüşüm noktasına ulaşmakta ve emilerin emimleri önemli oranda artmaktadır. Bu değişimin gözlemlendiği sıcaklık camsı geçi sıcaklığı (T_g) olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 2.8. Amorf polimerlerde ısıl geçiler

Pi kin (1987) den alınmıştır.

Serbest hacim, toplam polimer hacmi içerisinde polimer zincirlerinin kendi hacimleri dışında kullanabilecekleri boşlukların tamamı olarak tanımlanmaktadır. Serbest hacmin sayısal değeri toplam polimer hacminin

yaklaşık % 2.5 de erime ula t² ında polimer zincirleri e ilip-bükülme hareketleri yapabilecek uygun boşluk bulmaktadır. Buna göre cams² geçi s²cakl² 2, serbest hacim de erinin toplam polimer hacminin % 2.5 de erime karışık geldi i s²cakl²k de eri olarak da tanımlanmaktadır (Pikin 1987).

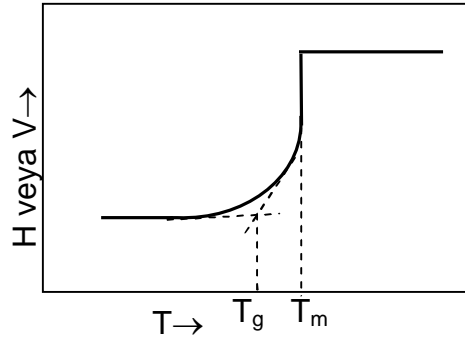
Cams² geçi s²cakl² 2ndaki geçi bir faz geçi i gibi de ildir. Ancak, bu geçi te polimerin süpermoleküler yapı²sında bir de i ikli in oldu u açıktır. Cams² geçi ikinci dereceden geçi + olarak adlandırılmaktadır. ekil 2.8.a da görüldü ü gibi cams² geçi s²cakl² 2nda spesifik entalpi ya da spesifik hacim e risinde bükülme ekinde artış gözlenmekte, bir kesiklik bulunmamaktadır. ekil 2.8. b de özgül 2s²n²n s²cakl²kla de i imi gösterilmiştir. Özgül 2s², entalpinin birinci dereceden türevine e ittir ve s²cakl²kla de i imi cams² geçi s²cakl² 2nda bir s²çrama yapmaktadır. Bu s²çrama faz geçi lerinin görüldü ü birinci dereceden geçi lere benzetme yapılarak ikinci dereceden geçi olarak ifade edilmiştir (Billmeyer, 1972; Pikin, 1987)

Polimer zincirleri e ilip-bükülme türü hareketleri cams² geçi s²cakl² 2 altında gerçekleşmemektedir. Başka bir ifadeyle d² kuvvet altında yapı içerisindeki biçimlerini de i tirememekte ve a² zorlamalarda kovalent bağlar üzerinden kırılmaktadırlar. Cams² geçi s²cakl² 2nda amorf bölgelerdeki zincirlerin kimyasal bağlar etrafında dönmesi için gerekli enerji karışmaktadır ve polimer zincirleri e ilip-bükülme hareketlerini yapabilmektedir. Cams² geçi s²cakl² 2, zincir hareketlerinin bağı² s²cakl²k olarak da adlandırılmaktadır. Yarış-kristalin polimerlerin kristal bölgelerine d² ar²dan etki gelmedikçe erime noktasına kadar birbirlerinden ayrılmazlar. Bu özelliklerinden dolayı yarış-kristalin polimerler cams² geçi ve erime s²cakl²klar² arasında esnek termoplastik+özelli² göstermektedirler. Tamamen amorf polimerlerde ise T_g geçildikten sonra s²cakl² 2n yükseltilmesine bağı² olarak zincir hareketlili i dereceli olarak artmaktadır. Polimer kauçuk, zamks² halden sonra yeterince yüksek s²cakl²klarda s²v² özelli i kazanmaktadır.

Polimer zincirleri, polimer örgüsü içerisinde düzenli bir şekilde istiflenerek kristal yapıda bölgeler de olu turabilmektedir. Yarış-kristalin bir polimerin kristalize olmu zincirlerinin erimeye bağı² s²cakl²k polimerin erime s²cakl² 2 (T_e) olarak kabul edilmektedir. ekil 2.9 da görüldü ü gibi bu geçi birinci dereceden faz de i tirme ekinde bir geçi tir. Tamamen amorf polimerlerde sadece T_g gözlenirken, yarış-

kristalin polimerler için hem T_g hem T_e gözlenmektedir. T_e de eri her zaman T_g de erinden daha büyüktür ve kabaca T_m/T_g oranının 1.4 ile 2.0 arasında oldu u belirtilmektedir (Pi kin, 1987).

Cams² geçi s²cakl² ², polimerin bulundu u s²cakl²ktaki fiziksel özelliklerini etkileyen en önemli unsur oldu u için, polimerlerin kullanım alanlar²n² belirlemektedir. Örne in al² veri po etlerinin yap²m²nda kullan²lan polietilenin cams² geçi s²cakl² ²-100 °C civarlar²ndadır. Bu nedenle oda s²cakl² ²nda esnektir ve d² ar²dan gelen etkiler sonucunda k²rlmamaktadır. Plastik su i elerinin ambalajlanmas²nda kullan²lan Poli(etilen teraftalat) ²n cams² geçi s²cakl² ²80°C civar²ndadır. Dolay²s²yla oda s²cakl² ²nda serttir ve d² ardan gelen etkiler sonucunda kolayca deforme olmamaktadır (Robertson, 1993). Yar²-kristalin polimerlerin kristalinite oranlar² ve bulduklar² s²cakl² ²n cams² geçi s²cakl² ²ndan dü ük veya yüksek olu na göre mekanik özelliklerini Çizelge 2.4 deki gibi s²n²land²rmak mümkündür (Billmeyer, 1972).



ekil 2.9. Yar² kristalin polimerlerde ²s²l geçi ler

Pi kin (1987) den al²nm² t²r.

Polimerin cams² geçi s²cakl² ² kimyasal ya da fiziksel özelliklerine ba l² olmaktadır. Polimer zincirlerinin esnekli i ve molekülleraras² çekim kuvvetleri cams² geçi s²cakl² ²n² önemli oranda de i tirmektedir. Cams² geçi s²cakl² ²n² etkileyen yap²sal etkenler unlardır (Robertson, 1993);

• Zincir esnekli i

Zincir esnekli i, polimer zincirinin kimyasal ba lar etraf²nda dönme yetene inin bir ölçüsüdür ve cams² geçi s²cakl² ²n² en fazla etkileyen faktördür. Esnek zincirlere

sahip polimerlerin cams² geçi s²cakl² ², sert zincirli polimerlerden daha dü ük olmaktadır. Ba etraf²nda dönmesi kolay olan esnek gruplar, polimerlerin cams² geçi s²cakl² ²n² dü ürmektedir. Polimer zincirlerinin esnekli i, yan gruplar²n veya ana zincirin polaritesine de ba l²d²r. Polar yan gruplar, zincirler aras² etkile imi artt²rarak zincirlerin yak²nla mas²n² sa lamakta ve bu da serbest hacmi azaltmaktadır. Bunun sonucunda ise cams² geçi s²cakl² ² artmaktadır.

Çizelge 2.4. Yar²-kristalin polimerlerin s²n²fland²r²lmas²*

| S ² cakl ² k | Kristalinite derecesi (%) | | |
|---|--|-------------------|--|
| | 5-10 (dü ük) | 20-60 (orta) | 70-90 (yüksek) |
| T _g nin üzerinde | Kauçu umsu | Deri benzeri, tok | Sert, dayan ² kl ² |
| T _g nin alt ² nda | Cams ² , k ² r ² lgan | Boynuzumsu, tok | Sert, k ² r ² lgan |

* Billmeyer (1972) den al²nm² t²r.

• Yan gruplar

Büyük yan gruplara sahip asimetric monomerlerden olu an polimerlerde, ba lar etraf²nda dönme zor olmakta, cams² geçi s²cakl² ² yükselmektedir. Yan grubun büyüklü ünün yan² s²ra fiziksel ekli de cams² geçi s²cakl² ²n² etkilemektedir. Dallanm² bir polimerde yan gruplar polimer zincirlerinin iyi paketlenmelerini engelleyerek serbest hacmin artmas²na, cams² geçi s²cakl² ²n²n dü mesine neden olmaktadır.

• Dallanma ve çapraz ba lanma

Zincirdeki dallanmalar serbest hacmi artt²r²c² yönde etki yapmaktadır. Bu nedenle, dallanm² polimerlerin cams² geçi s²cakl² ² do rusal yap²lar²ndan daha dü ük olmaktadır. Polimer zincirleri aras²ndaki çapraz ba lar ise serbest hacmi azaltarak cams² geçi s²cakl² ²n²n yükselmesine neden olmaktadır.

• Molekül a irli i

Molekül a irli i ²n²n artmas²yla cams² geçi s²cakl² ² önce h²zla artmakta, daha sonra art² yava layarak, cams² geçi s²cakl² ² sabit bir de ere ula maktadır.

Polimerlerin cams² geçi s²cakl² ² plastikle tiricilerin eklenmesiyle de dü ürelebilmektedir. Bu duruma tipik bir örnek sert ve k²r²lgan polivinil klorürürün (T_g= 80°C) plastikle tiricilerin etkisiyle yumu at²lmas²d²r. Polivinil klorürüre yakla 2k % 2-5 oran²nda plastikle tirici eklenerek malzemenin cams² geçi s²cakl² ² 10-15°C a kadar dü ürlmektedir (Robertson, 1993).

2.12. Ara tırma ile lgili Literatür Özeti

Ara tırma ile ilgili literatür özeti a a ²da sunulmu tur.

Ni asta esasl² filmlerin yetersiz mekanik özelliklerini geli tirebilmek amac²yla pek çok farkl² materyalin formülasyona eklendi i çal² malar yap²lm² t²r. Bu çal² malardan birinde gliserolle plastikle tirilmi ni asta/agar bile ik filmleri üretilmi ve karakterize edilmi tir (Wu et al., 2009). Agar eklenmesinin gerilme direncini önemli ölçüde artt²rd² ² ve filminin nem bariyer özelli ini de iyile tirdi i belirtilmi tir.

Ni asta esasl² filmlerin mekanik özelliklerini geli tirmek amac²yla eklenen bir di er polisakkarit kitin türevi olan kitozand²r. Yap²lan çal² malarda ni asta ve kitozan²n birbiri ile uyumlu bile ikler oldu u belirtilmi tir (Bourtoom and Chinnan, 2008; Mathew and Abraham, 2008). Kitozan ilavesinin ni asta esasl² filmlerin mekanik direncini artt²rd² ² ve nem bariyer özelli ini azaltt² ² rapor edilmi tir (Bourtoom and Chinnan, 2008).

Ma et al. (2005) taraf²ndan yap²lan çal² mada ni asta esasl² filmlere do al selüloz lifleri eklenerek film yap²s²n² güçlendirmek amaçlanm² t²r. Lif ilavesiyle film örneklerinin gerilme direnci art² göstermi tir. Di er taraftan filmlerin uzama de erleri gerilemi tir. Gerilme direncindeki art² ni asta ile selüloz aras²ndaki moleküler yap² benzerli inin ni asta-selüloz arayüzündeki etkile imi kuvvetlendirmesiyle aç²klanm² t²r. Bunun yan²s²ra selülozik liflerin filmlerin nem bariyer özelli ini de iyile tirdi i belirtilmi tir.

Ni asta esasl² filmlerin en önemli dezavantajlar²ndan biri nem bariyeri özelli inin dü ük olmas²d²r. Di er ni asta türlerine göre do al lipid içeri i daha yüksek olan yulaf ni astas² kullan²arak, daha hidrofob ni asta esasl² filmler üretilmek

istenmi tir (Galdeano et al., 2008). Filmler gliserol, üre ve sorbitol kullanılarak plastikte tirilmi tir. Filmlerin su buhar geçirgenliklerinin düük yo unluklu polietilen filmlerden 9 kat daha daha yüksek, ancak ni asta, keratin ve jelatin esaslı di er biyobozunur filmlere göre daha düük oldu u bildirilmi tir.

Yapılan bir di er çal mada antimikrobiyal ajan eklenmi ni asta esaslı filmler hazırlanmıştır. Filmler gliserolle plastikte tirilmi ve antimikrobiyal ajan olarak potasyum sorbat kullanılmıştır (Fama et al., 2006). Hazırlanan filmlerin kristalinite derecelerinin % 17.9 - 33.4 aralığında oldu u belirlenmi tir. Yar-kristalin yapıda olan filmlerin cams geçi sıcaklıkları ölçülmü tür. Filmlerde biri -62°C civarında, di eri de (-30) - (10)°C aralığında olmak üzere iki adet cams geçi sıcaklığı belirlenmi tir. Bu sıcaklıklardan düük sıcaklıkta olan gliserolce zengin bölgelerle, yüksek sıcaklıkta olan ise ni asta açısından zengin bölgelerle ili kilendirilmi tir.

Turhan and ahbaz (2004) tarafından yapılan çal mada metilselüloz esaslı filmlerin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmi tir. Plastikte tirici olarak farklı molekül a rlıklarına sahip polietilen glikol kullanılmıştır. Formülasyondaki metilselüloz ve çözücü miktar ile plastikte tirici özelliklerine ba lı olarak, filmlerin su buhar geçirgenli i 0.2×10^{-10} - 1.2×10^{-10} g.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹, gerilme dirençleri 17 - 44 MPa, uzama de erleri % 14 - 97 aralığında bulunmu tur. Formülasyondaki metilselüloz ve çözücü miktarın film yapısından önemli ölçüde etkiledi i ve yüksek konsantrasyonların film kalitesini azalttığı sonucuna varılmıştır. Filmlere eklenen plastikte tiricilerin filmlerin uzama de erlerini arttırdığı, ancak gerilme direncini azalttığı belirlenmi tir. Plastikte tirici içeren ve içermeyen filmlerin davranışları arasındaki fark polietilen glikol ile metilselüloz arasındaki hidrojen ba ı olumu yoluyla açıklanmıştır.

Bir di er çal mada ni asta esaslı filmlere karboksimetilselüloz ve mikrokristalin selüloz ilavesinin film özellikleri üzerindeki etkisi incelenmi tir (Ma et al., 2008). Film örneklerinin cams geçi sıcaklıkları ölçülmü tür. Biri -37°C, di eri 42°C civarında olmak üzere iki adet cams geçi sıcaklığı belirlenmi tir. Bunlardan düük sıcaklıkta olan ni asta açısından fakir, yüksek sıcaklıkta olan ise ni asta açısından zengin bölgelerle ili kilendirilmi tir. Karboksimetilselüloz ve mikrokristalin selüloz içeren bile ik filmlerde, selülozik materyal oranındaki artışın,

sadece yüksek sıcaklıkta gözlenen camsı geçi sıcaklık ın etkiledi i gözlenmi tir. Bu durumdan yola çıkılarak selülozik katkıların ni asta açısından zengin bölgelerde molekülüçi etkile imi arttırarak serbest hacmi azalttı ve camsı geçi sıcaklık ın arttırıldı belirtim tir. Bunların yan ında s ıra selülozik katkıların filmlerin su buharı geçirgenli i de erlerini azalttı gözlenmi tir.

Müller et al. (2009) tarafından yapılan çalı mada selülozik liflerin ni asta esaslı filmler üzerindeki etkileri incelenmi tir. Mekanik analiz testleri sonucunda selülozik lif ilavesinin gerilme direncini arttırdı , ancak uzama de erlerini azalttı belirlenmi tir. Bu durum gliserolün, ni asta ve selüloz lifleri arasındaki dengesiz da ı sonucunu ni asta üzerindeki plastikle tirici etkisinin azalmasıyla açıklanm ıdır.

Bertuzzi et al. (2007) tarafından yapılan bir çalı mada gliserolle plastikle tirilmi yüksek amiloz içerikli ni asta esaslı filmler üretilmi tir. Filmlerin plastikle tirici içeri inin su buharı geçirgenli i üzerindeki etkisi ara ştırılm ıdır. Film örneklerinin 5, 25, 35 ve 45°C da nem adsorpsiyon izotermi çizilmi tir. Adsorpsiyon izotermi do rusal olmadı ve BET e itli i kullanılarak modellenmi tir. Su buharı geçirgenli inin sıcaklıkla arttı ve 2×10^{-10} . 10×10^{-10} g.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹ arasında de i ti i belirlenmi tir.

Farklı plastikle tiricilerin patates ni astası esaslı filmlerin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine yaptı etki Talja et al. (2007) tarafından incelenmi tir. Plastikle tirici olarak ksilitol, sorbitol ve gliserol kullanılm ıdır. Filmlerin nem adsorpsiyon izotermi 25°C da çizilmi tir. BET ve GAB e itlikleri kullanılarak modellenmi ve tek tabaka nem de erleri hesaplanm ıdır. Filmlerin su buharı geçirgenli inin ba ı nem ve plastikle tirici miktarındaki artış la orantılı olarak arttı gösterilmi tir. Filmlerin camsı geçi sıcaklıklar ölçülmü ve nem miktarı ve plastikle tirici içeri ine ba ılı olarak de i ti i saptanm ıdır. Gliserolle plastikle tirilmi filmlerin camsı geçi sıcaklık , % 0 nem+% 30 gliserol bile iminde -23.6°C olarak ölçülmü tür. Ayrıca nem içeri inde ve plastikle tirici miktarındaki artış ın filmlerin kopma anındaki uzamayı arttırdı , gerilme direncini ise azalttı belirlenmi tir. Termogramlarındaki endotermik pikten, mekanik analiz sonuçlarından ve filmler üzerinde gözlenen beyaz noktalardan yola çıkılarak ksilitol

ve sorbitol içeren filmlerde plastikle tiricinin faz ayrışmasına u rad^2 2 belirlenmiştir. Bunun yanı sıra gliserolün fiziksel ve mekanik özellikleri geli tirme konusunda en etkili plastikle tirici oldu u sonucuna varılmıştır.

Polioller ve monosakkaritlerle plastikle tirilmi bezelye ni astas² esaslı filmlerle yapılan bir dizi çalışmada, mekanik, ısı ve nem adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir (Zhang and Han, 2006a; 2006b). Mannoz, fruktoz, glukoz, gliserol ve sorbitolun plastikle tirici olarak kullanıldığı filmlerde, monosakkaritlerle plastikle tirilmi filmlerin, gliserol ve sorbitol içerenlere göre, daha yüksek gerilme direnci ve uzama yüzdesine ve daha düşük su buharı geçirgenliğine sahip oldu u belirlenmiştir. Bu sonuçtan yola çıkarak, monosakkaritlerin poliollere göre fiziksel özellikleri daha fazla geli tirdikleri, ba ka bir ifadeyle daha etkin plastikle tirici etki gösterdikleri öne sürülmüştür. Gliserol içeren filmlerde daha düşük camsı geçiş sıcaklığında erlerinin gözlenmesi nedeniyle gliserolün termomekanik özellikler söz konusu oldu unda daha etkin bir plastikle tirici oldu u belirtilmiştir (Zhang and Han, 2006a).

Bir di er çalışmada etilen glikol, gliserol, sorbitol, maltitol, glukoz, fruktoz ve mannozun ni asta esaslı filmler üzerindeki plastikle tirici etkileri karşılaştırılmıştır. Monosakkarit içeren filmlerin gerilme direnci, uzama yüzdesi, elastik modülü ve effaflıklarının polioller içeren filmlerle karşılaştırılabilir düzeyde oldu u belirtilmiştir. Ayrıca ni asta esaslı filmlerde kullanılabilecek iyi bir plastikle tiricinin; ni asta molekülleri arasında iyi bir dağılım göstermesi gerekti i, ni asta matrisinden ayrışıp kristallenerek faz ayrışmasına uğramaması için ni asta zincirleri ile hidrojen ba nda yoluyla etkileşime girmesi gerekti i, moleküler ağırlıklarının ni asta zincirlerinin hareketini engellemeyip belli bir serbest hacim bırakacak büyüklükte olması ve belli miktarda nem tutarak plastikle tirici etkinliğini arttırması gerekti i rapor edilmiştir (Zhang and Han, 2006b).

Ba ka bir çalışmada plastikle tirici olarak gliserol ve polietilen glikol ile çapraz bağlama ajanı olarak glutaraldehit birlikte kullanılarak ni asta esaslı filmler üretilmiştir (Parra et al., 2004). Filmlerin gerilme direnci 0.069 - 0.473 MPa ve uzama değerleri ise % 10 - 73 aralığında ölçülmüştür. Glutaraldehit/ni asta oranının 1/2 ve daha yüksek oldu u durumda polietilen glikolun plastikle tirici

etkisinin engellendi i, gliserolde ise böyle bir durumun gözlenmedi i rapor edilmi tir.

Ramaraj (2007) tarafından yapđan bir alđ mada ise, glutaraldehit varlı ında polivinil alkol ile ni asta arasında güçlü bir çekim kuvvetinin olu tu u, böylece karđ mđn mekanik özelliklerinin önemli ölçüde geli ti i bildirilmektedir. alđ mada gerilme direncinin, glutaraldehit varlı ında ni asta/polivinil alkol ara yüzeyinde olu an kovalent ba lar sonucu geli ti i, ayrđca bu adhezyon kuvvetlerinin filmlerin uzamasđn azaltmadđ 2, aksine iki yapđnđ düzgün bir ekilde birbirinin içine girmesi sonucu matrisin gerilmesine olanak sa ladđ 2 sonucuna varđmđ tđr. Glutaraldehit ile çapraz ba lı mđsđr ni astasđ/polivinil alkol esaslı filmlerin üretimi ile ilgili di er bir alđ mada ise, çapraz ba lanma sonucunda filmlerin gerilme direncinin arttı 2, yüzde uzama ve çözünürlü ünün ise azaldı 2 rapor edilmi tir (Yoon et al., 2006; Yoon et al., 2007).

Sitrik asit kullanđarak çapraz ba lı hidroksipropil metilselüloz esaslı filmler üretilmi tir. Ara tđrmaya göre çapraz ba lanma reaksiyonunun selüloz gibi hidrofil bir polimerin su buharı geçirgenli ini ve suda çözünürlü ünü azalttı 2 rapor edilmi tir Coma et al, (2003). Shi et al. (2008) tarafından yapđan di er bir alđ mada ise sitrik asit kullanđarak ni asta/polivinil alkol esaslı çapraz ba lı filmler olu turulmu tur. Ara tđrma sonucunda çapraz ba lanma reaksiyonu ile kompozit filmlerin 2s2sal kararlığ 2nđ ve gerilme direncinin arttı 2, nem adsorpsiyonunun ise azaldı 2 saptanmđ tđr.

Reddy and Yang (2010) tarafından yapđan bir di er alđ mada çapraz ba lanma ajanı olarak sitrik asit kullanđarak ni asta esaslı filmler elde edilmi tir. Çapraz ba lama reaksiyonu yoluyla ni asta esaslı filmlerin gerilme direnci ve 2s2ya kararlığ 2nđ arttı 2, çözünürlü ün ise azaldı 2 saptanmđ tđr.

Bir di er ara tđrmada ni asta/kitozan bile ik filmlere çapraz ba lama ajanı olan ferulik asit eklenerek film özellikleri geli tirilmek istenmi tir. Filmlerde moleküliçi ve moleküllerarası hidrojen ba 2 olu umu gözlenmi tir. Elde edilen filmlerin gerilme dirençlerinin ve bariyer özelliklerinin önemli ölçüde iyile ti i belirlenmi tir. Ayrđca

taramalı elektron mikroskopu analizi sonucunda ise yüzey morfolojisinin daha düzgün ve homojen olduğu saptanmıştır (Mathew and Abraham, 2008).

3. MATERYAL VE METOD

Tez çalışması kapsamında kullanılan materyaller ve analiz yöntemleri aşağıda sıralanmıştır. Doğal ve çapraz bağlanmış niastalar²ın karakterizasyonunda; örneklerde çapraz bağlanma derecesinin tayini, diferansiyel taramalı kalorimetre, iletkenlik ve çözünürlük, Fourier Transform Infrared spektroskopisi ile x^{-2} λ^2 k^2 n^2 m^2 yöntemleri kullanılmıştır. Film örneklerinin yapısal özellikleri, Fourier Transform Infrared spektroskopisi, x^{-2} λ^2 k^2 n^2 m^2 analizi, polarize mikroskop, diferansiyel taramalı kalorimetri, taramalı elektron mikroskobu ve adsorpsiyon izotermelerinin çizilmesi ile belirlenmiştir. Ardından mekanik özellikler, su buharı geçirgenliği, opaklık ve bulanıklık değerleri ile çözünme yüzdeleri belirlenerek filmlerin fiziksel özellikleri karakterize edilmiştir.

Çapraz bağlanmış niasta üretiminde niastalar² (N, Sigma-Aldrich) ve çapraz bağlama ajanı olarak glutaraldehit çözeltisi (GLU, Fluka) kullanılmıştır. Film çözeltilerinin hazırlanmasında ise niastalar² (N), metilselüloz (MS, Sigma-Aldrich), karboksimetilselüloz (KMS, Acros Organics) ve polivinil alkol (PVA, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Plastikletici olarak gliserol (GL, Sigma-Aldrich) ile molekül ağırlığı ≈ 400 olan polietilen glikol (PEG 400, Fluka) film çözeltilerine eklenmiştir. Çapraz bağlama ajanı olarak da glutaraldehit çözeltisi (GLU) kullanılmıştır.

3.1. Çapraz Bağlanmış Niasta Üretimi

Çapraz bağlanmış niastalar², doğal niastalar² ve glutaraldehit kullanılarak üretilmiştir. Yapılan ön denemeler sonucu çapraz bağlanma reaksiyonu için hazırlanacak niasta-su karışımında kuru niasta:su oranı 1:2.5 ve reaksiyon sıcaklığı 50°C olarak belirlenmiştir. Çapraz bağlanma reaksiyonunun gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 3.1'de sunulmuştur. Üç boyunlu balonda kuru ağırlığı ≈ 10 g olacak şekilde niasta tartılmış ve üzerine 25 mL saf su eklenmiştir. Daha sonra balon 50°C sıcaklığa ayarlanmış ve ya banyosuna yerleştirilmiştir. Deneyin başlangıcında karışımına 1 mL 1N hidroklorik asit ve örnekte belli yüzde derimlerde olacak şekilde glutaraldehit eklenmiştir. Balon içeriği deney süresince mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Üç boyunlu balonun yan boyunlarından birine adaptörü ile birlikte termometre yerleştirilerek reaksiyon boyunca balon içi sıcaklığı ölçülmü ve kaydedilmiştir. Balonun diğer yan boynuna

ise bir ucu muslu un so uk suyuna ba l² olan bullu so utucu tak²m² t²r. Reaksiyon süresi balon iç s²cakl² 2 50°C a eri tikten sonra ölçülmü tür.

Belli sürelerde yap²lan kar² t²rma i leminden sonra, ortama 2 mL etanol eklenerek reaksiyon durdurulmu tur. Elde edilen çapraz ba l² ni asta dam²ık su ile y²kanarak santrifüj edilmi tir. Bu i lem 3 kez tekrarlanm² t²r. Y²kama sonras²nda elde edilen çapraz ba l² ni asta dondurarak kurutma cihaz²nda vakum alt²nda 3 gün boyunca kurutulmu tur. Kurutulan ni asta havanda dövüldükten sonra 150 mesh elekten geçirilmi tir. Santrifüj tüpünün üstünde kalan çözeltiler birle tirilerek, elde edilen çapraz ba l² ni astalara ait çapraz ba lanma dereceleri Bölüm 3.1.1 de anlat²d² 2 ekilde belirlenmi tir.

Deneyin bundan sonraki a mas²nda ise iki yöntem izlenmi tir. Birinci yöntemde kat²lan glutaraldehit miktar²n² ni astan²n çapraz ba lanma derecesine etkisi incelenmi tir. Bu amaçla m²s²r ni astas²na kuru a 2rl² 2n² % 5, % 10 ve % 20 si kadar glutaraldehit kat²lararak farklı çapraz ba lanma derecesine sahip ni astalar üretilmi tir. Üretim süresi 2 saattir. kinci yöntemde ise reaksiyon süresinin çapraz ba olu umuna etkisi incelenmi tir. Bu amaçla % 10 oran²nda glutaraldehit kat²lan ni asta örnekleri 1, 2 ve 4 saat boyunca çapraz ba lanma reaksiyonuna tabi tutulmu tur.

Glutaraldehit miktar²n² ni astan²n çapraz ba lanma derecesine etkisini incelemek ve uygulanan kimyasal modifikasyon i leminin etkilerini ara t²rma ve yorumlamak için ni asta örne i glutaraldehit kat²madan da reaksiyon ko ullar²na maruz b²rak²m² t²r. Y²kanan ni asta örne i çapraz ba l² ni astalar ile ayn² ekilde kurutulup elekten geçirilmi tir. Elde edilen ni astalar kontrol örne i olarak kullan²m² t²r. Üretilen çapraz ba l² ni astalar²n s²n²fland²r²lmas² Çizelge 3.1 de ve deneyin yap²2 2 ekil 3.2 de gösterilmi tir.

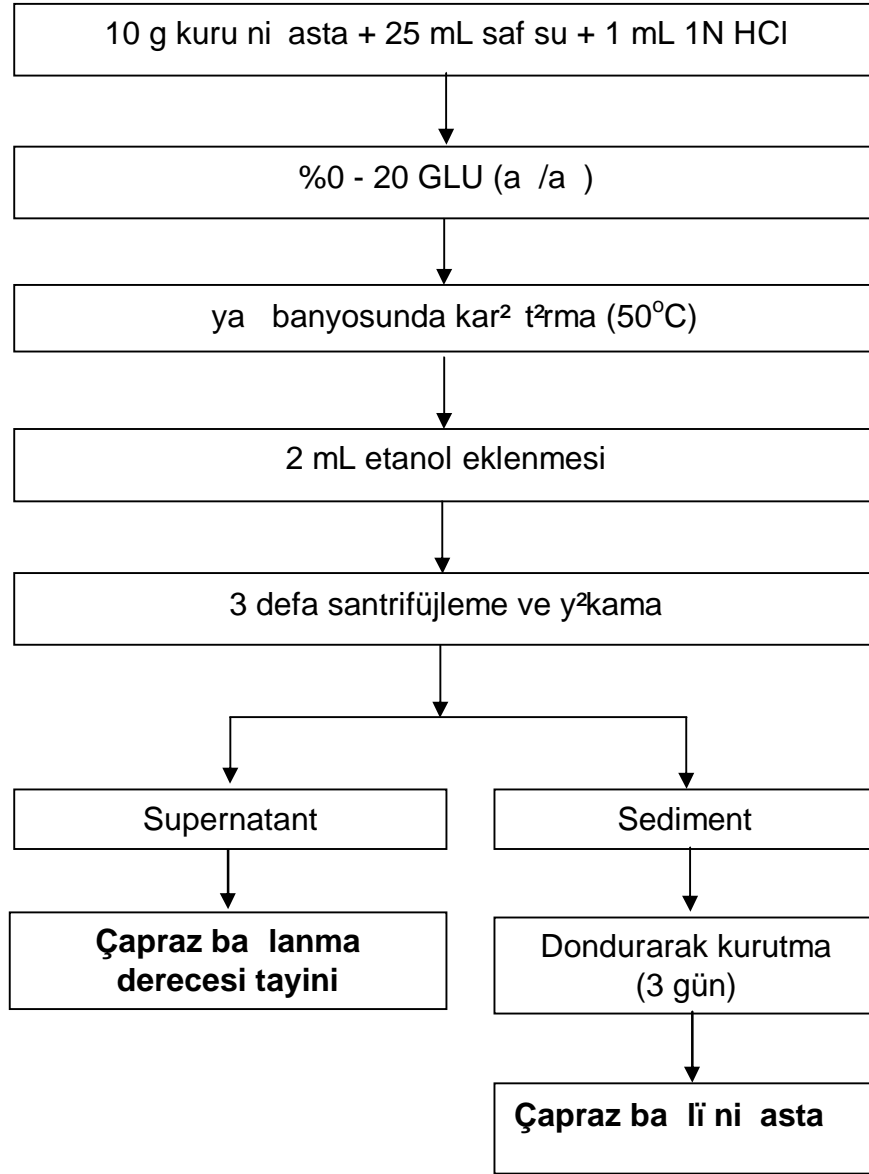
M²s²r ni astas² ve üretilen çapraz ba l² ni astalarda nem tayini AOAC standart yöntemi (1990) kullan²lararak gerçekte tirilmi tir. Tüm tart²mlar duyarlı² 2 ± 0,0001 gram olan analitik terazide yap²m² t²r.



ekil 3.1. Çapraz beslenme reaksiyonunun gerçekleştirildiği deney düzeni

Çizelge 3.1. Üretilen niastaların sınıflandırılması

| % GLU | Süre (saat) | Örnek adı |
|-------|-------------|-------------------|
| 0 | 2 | Kontrol |
| 5 | 2 | % 5 GLU . 2 saat |
| 10 | 2 | % 10 GLU . 2 saat |
| 20 | 2 | % 20 GLU . 2 saat |
| 10 | 1 | % 10 GLU . 1 saat |
| 10 | 2 | % 10 GLU . 2 saat |
| 10 | 4 | % 10 GLU . 4 saat |



ekil 3.2. Çapraz ba l2 ni asta üretim-ak2m emas2

3.1.1. Çapraz ba lanma derecesinin belirlenmesi

Üretilen çapraz ba l2 ni astaların çapraz ba lanma derecelerini belirlemek amacıyla Boratynski and Zal (1990) tarafından glutaraldehit miktar tayini için önerilen spektrofotometrik yöntem kullanılm2 t2r. Yönteme göre, glutaraldehit çözeltileri % 70 lik perklorik asit içerisinde % 5 lik fenolün çözünmesi sonucu elde edilen ayraç çözeltilisi ile kar2 t2r2p 30 dakika bekletildi inde sar2 renkli bir çözelti elde edilmektedir. Sar2 renkli bile ik 480 nm de absorpsiyon göstermektedir. Ölçüm yönteminin esas2, olu an bu sar2 renkli bile i in absorpsiyonuna dayanmaktadır.

Bu yöntemle ni astan²n yap²s²na giren glutaraldehit miktar²n²n tayini yap²lamad² için çapraz ba lanma reaksiyonu sonucunda supernatantta kalan glutaraldehit miktar²n²n tayini gerçekle tirilmi tir. Supernatantta glutaraldehit miktar tayinine esas olmak üzere bir kalibrasyon e risi olu turulmu tur. Bu amaçla öncelikle 5.6M ticari glutaraldehit çözeltilerinden 100 mL 0.01M stok çözeltileri haz²rlanm² t²r. Stok çözeltileri kullan²larak 1×10^{-5} - 10×10^{-5} M deri im aral² 2²nda 100 mL hacminde standart çözeltiler haz²rlanm² t²r. Bu çözeltilerden 0.5 er mL al²narak cam tüplere konmu ve üzerine 5 er mL ayraç eklenmi tir. Tüplerin a z² kapaklar² ile kapat²l² iyice kar² t²rlm² t²r. Çözeltiler 30 dakika bekletildikten sonra 480 nm deki absorbanslar² okunmu tur. Deri ime kar² okunan absorbans de erleri grafi e al²narak çapraz ba lanma derecesi tayini için kullan²lacak olan kalibrasyon grafi i elde edilmi tir.

Üretilen her bir çapraz ba l² ni astan²n santrifüj ve y²kanmas² sonucu elde edilen glutaraldehit çözeltileri birle tirilerek cam balona al²nm² ve hacmi 250 mL ye tamamlanm² t²r. Bu çözeltilerden 0.2 mL 100 mL lik balon jöjeye al²nm² ve hacmi dam²ık su ile tamamlanm² t²r. Bu ekilde elde edilen çözeltilerden 0.5 mL al²nm² , cam tüpe konmu ve üzerine 5 mL ayraç eklenmi tir. Çözeltiler 30 dakika bekletildikten sonra 480 nm deki absorbans² okunmu tur. Okunan absorbans de erine kar² gelen konsantrasyon kalibrasyon e risinden belirlenmi tir. Seyreltmeler dikkate al²narak birle tirilmi supernatant çözeltilerindeki glutaraldehit miktar² saptanm² ve böylece çapraz ba olu um reaksiyonuna kat²lmayan glutaraldehit miktar² belirlenmi tir. Reaksiyona kat²lmayan glutaraldehit miktar² ba lang²çta reaksiyon ortam²na eklenen glutaraldehit miktar²ndan ç²kart²larak her bir örne e kat²lan glutaraldehit miktar² g GLU/100g kn (kn = kuru ni asta) olarak bulunmu tur. Deneyler her bir glutaraldehit miktar² ve reaksiyon süresi için üç kere tekrarlanm² ve sonuçlar²n bildirilmesinde tekrarlar²n ortalamas² kullan²lm² t²r.

3.1.2. Çapraz ba l² ni astaların karakterizasyonu, çözünlülük ve i me gücü

Çapraz ba l² ni astaların karakterizasyonunda diferansiyel taramal² kalorimetri yöntemi (DTK), Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi ve x-² 2²n² k²rl²m² yöntemleri kullan²lm² t²r. DTK, FTIR ve x-² 2²n² k²rl²m² yöntemlerine Bölüm 3.3.1, 3.3.2 ve 3.3.5 de de inilecektir.

Çapraz bağlanma reaksiyonunun ni astanın çözünürlük ve i me gücüne etkisini incelemek amacıyla Leach, McCowen and Schoch (1959) un önerdiği yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemin esasını astanın ağırlık su varlığında, 50-95°C sıcaklık aralığında 30 dakika tutularak jelatinize edilmesi, jelatinizasyon ile çözünür hale geçen kâsmın santrifüjlenerek ayrılması prensibine dayanmaktadır. Çözünür hale geçen kâsmın ağırlık etüvde kurutularak tayin edilmekte ve kuru ni astanta miktarı üzerinden % çözünürlük olarak hesaplanmaktadır.

$$\text{Çözünürlük} = \frac{\text{Çözünen kâsmın ağırlığı (g)}}{\text{Kuru ni astanta ağırlığı (g)}} \quad (3.1)$$

$$\% \text{ Çözünürlük} = \text{Çözünürlük} * 100$$

Geriye kalan sedimentin de ağırlık belirlenerek, çözünür kâsm ile ilgili düzeltme yapıldıktan sonra kuru ni astanta miktarı üzerinden i me gücü hesaplanmaktadır.

$$\text{i me Gücü} = \frac{\text{Sedimentin ağırlığı (g)}}{\text{Kuru ni astanta ağırlığı (g) * (1 - çözünürlük)}} \quad (3.2)$$

Tez kapsamında yapılan bu deneyde ni astalara ait çözünürlük ve i me gücü 95°C da belirlenmiştir. Deneyler her bir örnek için üç kere tekrarlanmış ve sonuçların bildirilmesinde tekrarların ortalaması kullanılmıştır.

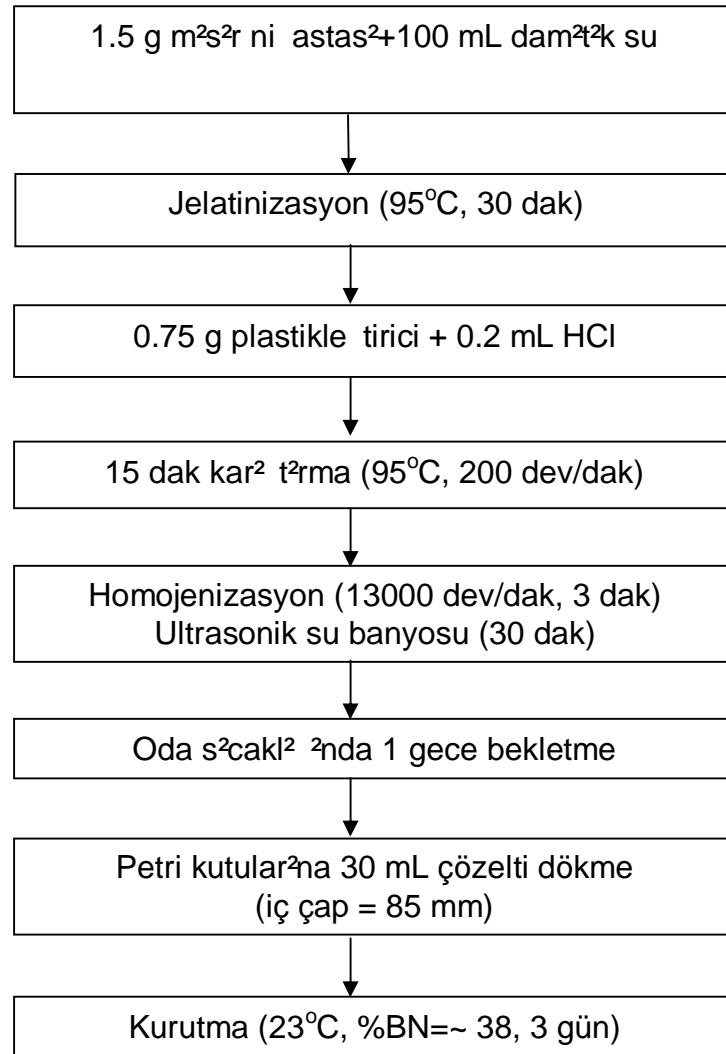
3.2. Film Çözeltilerinin Hazırlanması ve Filmlerin Eldesi

A. Mısır ni astası esaslı filmin hazırlanması

Oda sıcaklığındaki 100 mL damıtık suya kuru ağırlık 1.5 g olan mısır ni astası eklenerek üç boyunlu balonda hazırlanan karışım, 95°C daki ya banyosunda 30 dakika süreyle 200 dev/dak hızda karıştırılarak jelatinize edilmiştir. Üç boyunlu balonun yan boyunlarından birine adaptörü ile birlikte termometre yerleştirilerek reaksiyon boyunca balon içi sıcaklık ölçülmü ve kaydedilmiştir. Balonun diğer yan boynuna ise bir ucu musluğun suya bulaşık suyunun bulaşık olan bulut su tutucu takılmıştır. Jelatinizasyon süresi balon içi sıcaklık 95°C a eriştikten sonra ölçülmüştür. Jelatinize edilen mısır ni astasına 0.75 g plastik tirci ve 0.2 mL hidroklorik asit katılarak 95°C da ya banyosunda 200 dev/dak hızda 15 dakika

kar² t²r²m² t²r. Film formülasyonlar²na kat²lan hidroklorik asit miktar² yap²lan ön denemeler sonucunda belirlenmi tir.

Elde edilen çözelti, topaklanman²n da ²lmas² amacıyla 13000 dev/dak h²z²nda 3 dakika homojenize edilmi tir. Ard²ndan homojenizasyonun tamamlanmas²n² sa lamak amacıyla ultrasonik su banyosunda 30 dakika süreyle tutulmu tur. Hava kabarc²klar²n²n uzakla t²r²lmas² için oda s²cakl² ²nda 1 gece bekletilen çözeltiden 30 mL al²narak, iç çap² 85 mm olan petri kaplar²na dökülmü tür. Filmler ortam ko ullar²nda 3 gün bekletilerek kurutulmu tur. leme ait ak²m emas² ekil 3.3 de sunulmu tur.



ekil 3.3. M²s²r ni astas² esasl² film çözeltisinin haz²rlanmas²

B. Mısır ni astası ile metilselüloz, karboksimetilselüloz ve polivinil alkol esaslı filmlerin hazırlanması

Bileşik film çözeltileri hazırlanırken mısır ni astası ile metilselüloz, karboksimetilselüloz ve polivinil alkol 1:1 oranında harmanlanmıştır. Her bir formülasyonda kuru madde miktarı diğer filmlerde olduğu gibi 1.5 g/100 mL su olacak şekilde sabit tutulmuştur. Plastiklere ilgili tüm formülasyonlara 0.75 g/100 mL su oranında eklenmiştir.

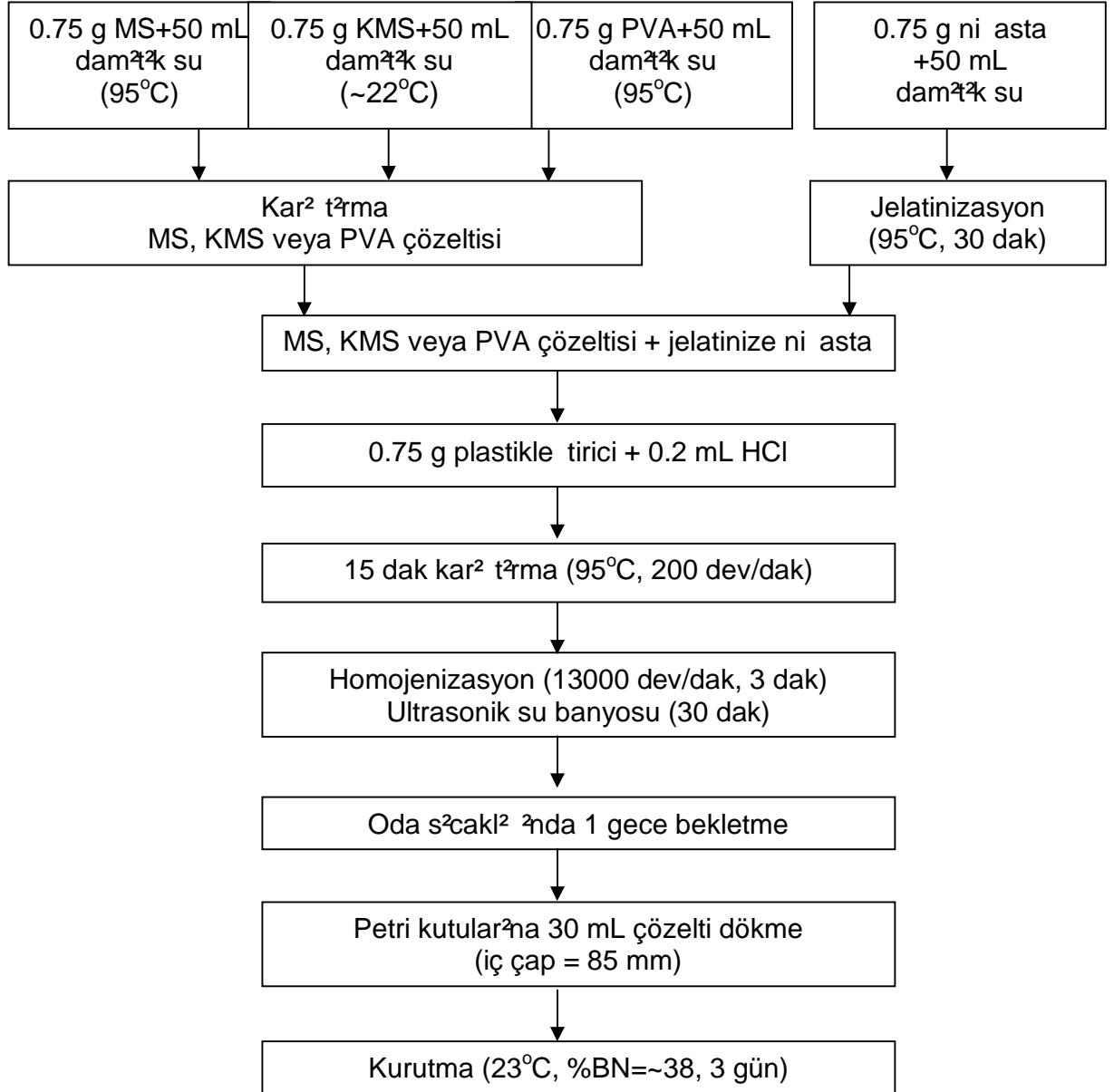
Mısır ni astası ile metilselüloz, karboksimetilselüloz ve polivinil alkol esaslı bileşik filmlerin hazırlanması için önce oda sıcaklığındaki (~22°C) 50 mL damıtık suya 0.75 g mısır ni astası eklenerek yukarıda anlatıldığı gibi 95°C'deki ya banyosunda karıştırılarak jelatinize edilmiştir. Diğer taraftan metilselüloz ve polivinil alkol 95°C'deki saf su ile karboksimetilselüloz ise oda sıcaklığındaki saf su ile karıştırılarak çözündürülmüştür. Böylece elde edilen polimer çözeltileri mısır ni astası-metilselüloz, mısır ni astası-karboksimetilselüloz ve mısır ni astası-polivinil alkol olacak şekilde harmanlanmıştır. Elde edilen karışımına 0.75 g plastiklere ilgili ve 0.2 mL HCl katılarak 95°C'de ya banyosunda ve 200 dev/dak hızında 15 dakika süreyle karıştırılmıştır.

Elde edilen çözelti oluştuktan sonra topaklanmanın önlenmesi amacıyla 13000 dev/dak hızda 3 dakika süreyle homojenize edilmiştir. Ardından homojenizasyonun tamamlanmasını sağlamak için ultrasonik su banyosunda 30 dakika süreyle tutulmuştur. Hava kabarcıklarının uzaklaştırılması için oda sıcaklığında 1 gece bekletilen çözeltiden 30 mL alınarak iç çapı 85 mm olan petri kaplarına dökülmüştür. Filmler ortam koşullarında 3 gün bekletilerek kurutulmuştur. İle ilgili detaylar ekil 3.4'de sunulmuştur.

C. Çapraz bağlı filmlerin eldesi

Glutaraldehit ile çapraz bağlı filmlerin hazırlanması amacıyla, yukarıda anlatıldığı gibi jelatinize edilen mısır ni astası, ni astası/metilselüloz, ni astası/karboksimetilselüloz ve ni astası/polivinil alkol karışımlarına, 0.75 g plastiklere ilgili, 0.2 mL HCl ve kuru ni astası ağırlığına %10'u kadar glutaraldehit katılarak 95°C'de ya banyosunda 200 dev/dak hızında 15 dakika karıştırılmıştır. Glutaraldehit çözeltisi plastiklere ilgili (gliserol veya polietilen glikol 400) ve

hidroklorik asit ile aynı basamakta katılmıdır. Daha sonrasında ekil 3.3 ve 3.4 te gösterilen işlemler aynı izlenerek çapraz bağlanmasını amaçlayan metilselüloz, karboksimetilselüloz ve polivinil alkol esaslı filmler elde edilmiştir. Film formülasyonları Çizelge 3.2 de gösterilmiştir.



ekil 3.4. Metilselüloz, karboksimetilselüloz ve polivinil alkol esaslı filmlerin hazırlanması

Elde edilen filmlerin kalınlıkları dijital mikrometre ile ölçülmü tür. Her bir film için en az be farklı bölgeden ölçüm alınmış ve bu değerlerin ortalaması kullanılmıştır. Takip eden analizlerde kullanılmak üzere film örneklerinin bir cm^2 P_2O_5 içeren (% BN = 0), bir cm^2 ise $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 'ın doymuş çözeltisini içeren desikatör ortamında (% BN= 52±0.8) 10 gün süreyle bekletilmiştir.

Fosfor pentoksit içeren desikatörde bekletilen örnekler, filmlerin Fourier Transform Infrared spektrumları ve x^{-2} 'ın cm^2 desenlerinin elde edilmesi, termal özelliklerinin belirlenmesi, polarize mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu görüntülerinin belirlenmesi ile nem adsorpsiyon izoterminin çizilmesi amacıyla kullanılmıştır. Magnezyum nitratlı ortamda bekletilen örnekler ise mekanik analizler, opaklık ve bulanıklık ölçümleri ile çözünürlük analizlerinde kullanılmıştır. İndi sırasıyla yukarıda belirtilen analiz yöntemlerine de inilecektir.

Çizelge 3.2. Film formülasyonlarının sınıflandırılması

| Örnek Numarası | Örnek Adı |
|----------------|----------------|
| 1 | MN/GL |
| 2 | MN/GL /GLU |
| 3 | MN/MS/GL |
| 4 | MN/MS/GL /GLU |
| 5 | N/KMS/GL |
| 6 | MN/KMS/GL /GLU |
| 7 | MN/PVA/GL |
| 8 | MN/PVA/GL /GLU |
| 9 | MN/PEG |
| 10 | MN/PEG/GLU |
| 11 | MN/MS/PEG |
| 12 | MN/MS/PEG/GLU |
| 13 | MN/KMS/PEG |
| 14 | MN/KMS/PEG/GLU |
| 15 | MN/PVA/PEG |
| 16 | MN/PVA/PEG/GLU |

3.3. Yapısal Özelliklerin Saptanması

3.3.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

Üretilen farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip ni astalar ve filmlerin karakterizasyonunu yapmak amacıyla örneklere ait FTIR spektrumları elde edilmiştir. Bu amaçla FTIR-ATR spektrofotometresi ile çalınmıştır. Tüm örnekler analiz öncesi oda sıcaklığında fosfor pentoksit üzerinde 10 gün süresince kurutulmuştur. Filmlerin spektrumları doğrudan ve oda sıcaklığında alınmıştır. Film hammaddeleri olan ni astas, metilselüloz, karboksimetilselüloz, polivinil alkol ile çapraz bağlanma ni astalara ait olanlar ise potasyum bromür (KBr) ile karıştırılarak pelet haline getirildikten sonra alınmıştır.

3.3.2. X-ışını kırınımı yöntemi

Çapraz bağlanma ni astaların ve filmlerinin x -ışını kırınım desenleri x -ışını difraktometresi ile belirlenmiştir. Örnekler bir monokromatör yardımıyla Cu tüpten 40 kV voltaj ve 18 mA akım altında 2 saniye süreyle tarama hızı 2°/dakika'dır. Tarama $2\theta=5-35^\circ$ kırınım açısı aralığında yapılmıştır.

3.3.3. Polarize mikroskop

Filmlerin yüzey morfolojisi alttan aydınlatmalı polarize mikroskop ile incelenmiştir. Çift nikol 10X büyütme ile görüntüler fotoğraflanmıştır.

3.3.4. Taramalı elektron mikroskobu

Film örnekleri 4x4 mm boyutlarında kesilmiştir ve kaplama cihazıyla 35 mA akımda ve vakum ortamında 2 dakika süreyle altın (19.32 g.cm^{-3}) ile kaplanmıştır. Daha sonra filmlerin yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiştir.

3.3.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri

Çapraz bağlanma ni astaların ve filmlerin termal özellikleri belirlenmesi amacıyla diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı kullanılmıştır. Cihazın sıcaklık kalibrasyonu indium (erime noktası 156.6°C ve erime entalpisi 28.5 J/g) ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler 50 mL/dakika akım hızındaki azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Çapraz bağlanma ni astaların analizi için örnekler uygun şekilde hazırlanmıştır: Alüminyum hermetik DTK kabı ve kapasite analitik terazi ile tartılmıştır. DTK kabına yaklaşık 1-3

mg ni asta konmu ve tekrar tartılarak a 2rl2k fark2ndan ni astan2n a 2rl2 2 hesaplanm2 t2r. Bir 2r2nga yard2m2yla a 2r2 miktardaki su (yakla 2k 10 mg) ni asta üzerine eklenmi ve istenilen nem miktar2na dü ünçeye kadar kap ve içeri i oda s2cakl2 2nda bekletilmi tir. Örnekler a 2rl2kça nem:kuru ni asta = 3:1 oran2ndad2r. istenilen nem oran2na ula 2r2nca hemen kapak kapat2larak hermetik kapatma düzene ine yerle tirilmi ve örnek kapat2lm2 t2r. Örnekler analize al2nmadan önce 1 gece oda s2cakl2 2nda bekletilerek suyun ni astada homojen da 2lmas2 sa lanm2 t2r. M2s2r ni astas2 ve çapraz ba l2 ni astalara kat2lacak nem miktar2 hesaplan2rken ni astan2n ba lang2ç nemi dikkate al2nm2 t2r. Haz2rlanan ni asta örnekleri DTK ile 10°C/dak 2s2tma h2z2yla oda s2cakl2 2ndan 120°C a 2s2t2lm2 ve termogramlar2 belirlenmi tir.

Film örneklerinin analizi için alüminyum hermetik DTK kaplar2na 2-3 mg film örne i tart2lm2 t2r. Örnekler (-90) - (100)°C aral2 2nda 10°C/dak h2zla taranarak termogramlar2 elde edilmi tir. Termogramlar TA Instruments Universal Analysis 2000 program2 kullan2larak de erlendirilmi tir. Yap2lan tüm ölçümler s2ras2nda referans olarak bo DTK kab2 ve kapa 2 kullan2lm2 t2r.

3.3.6. Nem adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi

Film örnekleri analiz öncesi oda s2cakl2 2nda fosfor pentoksit üzerinde 4 hafta süresince kurutulmu tur. Nem adsorpsiyonunun belirlenmesi 22±1°C da 0.11-0.92 aral2 2nda de i en su aktifli ine (a_w) sahip doygun tuz çözeltileri kullan2larak gerçekte tirilmi tir. Bu amaçla a a 2da belirtilen tuzlar2n doygun çözeltileri kullan2lm2 t2r.

| | a_w |
|-----------------------------------|-------|
| LiCl | 0.11 |
| CH ₃ COOK | 0.22 |
| MgCl ₂ | 0.33 |
| K ₂ CO ₃ | 0.43 |
| Mg(NO ₃) ₂ | 0.52 |
| NaNO ₂ | 0.64 |
| NaCl | 0.75 |
| KCl | 0.84 |
| KNO ₃ | 0.92 |

Örnekler belli zaman aralıklarında tartılarak ağırlıklar kaydedilmiştir. Birbirini takip eden iki tartım arasındaki fark 1 mg/g kuru madde (km =kuru madde) az olunca dengeye erişilmiştir (varsayılmıştır (145 gün). Örnekler kuru madde analizi için 130°C da 1 saat etüvde bekletilmiştir (AACC, 1995). Doygun tuz çözeltilerinin ve örneklerin su aktivitesi ölçümleri AquaLab CX-2 model su aktivitesi ölçüm cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

3.4. Mekanik Özelliklerin Saptanması

Filmlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla TA Plus Texture Analyzer mekanik test cihazı kullanılmıştır. Örnekler analiz öncesinde 25x60 mm boyutlarında kesilmiştir. Test cihazında çekme hızı 1 mm/s sabit hızda gerçekleştirilmiştir ve çenelerin arasındaki başlangıç aralığı 20 mm olarak ayarlanmıştır. Kopma anına kadar olan uzama süresince uygulanan kuvvet (N) ve uzama miktarı (mm) kaydedilmiştir. Gerilme direnci (MPa), kopma anındaki kuvvetin filmlerin kesit alanına bölünmesiyle hesaplanmıştır. Kopma anındaki % uzama ise aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$\% \text{ uzama} = \frac{(L - L_0)}{L_0} \times 100 \quad (3.3)$$

Burada,

L_0 : filmlerin ilk uzunluğu (mm),

L : filmlerin son uzunluğudur (mm).

Her bir formülasyon için en az 10 defa ölçüm yapılmıştır.

3.5. Su Buharı Geçirgenliğinin Saptanması

Filmlerin su buharı geçirgenliğini ölçmek için 21±1.5°C da gravimetrik olarak gerçekleştirilen ASTM E96-80 (1983) yöntemi kullanılmıştır. Deney kabı olarak su buharı geçirmeyen ve korozif olmayan bir materyal olan pleksiglas kaplar yapılmıştır (Şekil 3.5). Deney kabının içine susuz CaCl_2 (BN= % 0.0 mmHg su buharı basıncı) konmuş ve kabın yüzeyi film ile kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan deney kabı (iç çap= 5 cm) doymuş $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi (BN= % 52±1) içeren desikatöre yerleştirilmiştir. Deney kabının ağırlığı ± 0.0001 g olan analitik terazi kullanılarak zamanın fonksiyonu olarak saptanmıştır. Aşağıdaki zaman aralıklarından yararlanılarak filmin su buharı geçirgenliği hesaplanmıştır. Aşağıdaki

zaman e rilerinin do rusal oldu u bölge de erlendirilerek do runun e imi bulunmu tur. E imden ise a a 2daki e itlik kullanılarak geçirgenlik saptanm tır.

$$E_{im} = \frac{P A \Delta p}{x} \quad (3.4)$$

Burada;

P= su buhar geçirgenli i (g/m.s.Pa),

x= filmin kalınlığı (m),

A= su buhar ile temas eden filmin alanı (m²),

p= uygulanan basınç farkı (Pa).



ekil 3.5. Su buhar geçirgenlik kabı

3.6. Opaklık ve Bulanıklık Değerlerinin Saptanması

Filmlerin opaklık analizinde Gontard et al. (1994) tarafından önerilen yöntem kullanılmaktadır. Örnekler 10x50 mm boyutlarında kesilerek spektrofotometre küvetinin iç yüzeyine yerleştirilmiştir. Spektrofotometre ile örneklerin görünür bölgedeki (400-800nm) absorbans spektrumları elde edilmiştir. Filmlerin opaklıkları, absorbans spektrumlarının dalga boyunun fonksiyonu olarak integre edilmesiyle hesaplanmıştır ve absorbansxdalgaboyu (abs.nm) olarak ifade edilmiştir. Filmlere ait bulanıklık (haziness) değerleri ise Minolta spektrofotometre (CM-3600d) kullanılarak ölçülmüştür.

3.7. Çözünme Yüzdesinin Belirlenmesi

Filmlerin çözünürlük yüzdesinin saptanmasında Tuncel et al. (1995) tarafından önerilen yöntem kullanılmaktadır. Filmlerin çözünme yüzdesi 30, 60 ve 90 dakika olmak üzere üç zaman dilimi için belirlenmiştir. Bu amaçla her bir formülasyon için iki adet örnek içeren bir deney grubu hazırlanmıştır. Deneyin başlangıcında 150 ml

lik behere 100 ml tampon çözelti (pH=7.4±0.2, KH₂PO₄/Na₂HPO₄ tamponu) konmu ve beher mekanik karıştırmaya üzerine yerleştirilmiştir. Deneyler 25°C da gerçekleştirilmiştir ve 500 devir sayısına ayarlanan mekanik karıştırmaya ile ortam sürekli olarak karıştırılmıştır. Başlangıçta belirlenen 5x5 cm² lik film örneği, delikli bir metal kürenin içine yerleştirilmiştir, küre kapatılmış ve tampon çözelti içeren beherin içine sallanmıştır. Belirlenen süre dolunca metal küre ortamdaki uzaklaştırılmış ve tamponun hacmi 100 mL ye tamamlanmıştır.

Kuru madde analizi için cam krezeler, 110°C daki etüvde bekletilmiştir ve sabit tartıma getirilmiştir. Ardından, deney sonunda her bir cam krezeye 100 mL ye tamamlanmış tampon çözeltisinden 25 mL aktarılmıştır. Krezeler 80°C daki etüvde bir gece bekletilmiştir. Süre sonunda krezeler desikatörde soğutulmuş ve sabit tartıma getirilmiştir. Hesaplamalar sırasında tampon çözeltiden gelen başlangıçta kuru madde sonucunu etkilediğinden tampon çözeltinin kuru madde içeriğini yukarıda belirtilen şekilde her deney için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Daha sonra tampon çözeltinin kuru maddeye katkısı göz önüne alınmış ve gerekli düzeltme yapıldıktan sonra, % çözünme başlangıçta ekilde ifade edilmiştir.

$$\% \text{ çözünme} = \frac{\text{Filmin başlangıçta kaybı (g)}}{\text{Filmin başlangıçta ağırlığı (g)}} \times 100 \quad (3.5)$$

3.8. Statistiki Analiz

Tez çalışması sırasında elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde SPSS 15.0 istatistik paket programı kullanılmıştır. Statistiki analizlerde öncelikle Levene testi ile varyans homojenliği kontrolü yapılmıştır, gerektiğinde dönüşüm uygulanarak varyans homojenliği sağlanmıştır. Homojen olmayan varyanslar arasındaki farklılıkların önem kontrolü ANOVA testi ile gerçekleştirilmiştir, çoklu karşılaştırmalar ise Duncan testi ile yapılmıştır.

3.9. Kimyasallar ve Özellikleri

Tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasallar ve özellikleri aşağıda sıralanmıştır.

| | |
|---|--|
| M ² S ² r ni astas ² : | Sigma-Aldrich (St. Luis, Missouri, ABD) |
| Metilselüloz: | Sigma-Aldrich (St. Luis, Missouri, ABD) |
| | Molekül ağırlığı 41 000, SD = 1.9 |
| Karboksimetilselüloz: | Acros Organics (Geel, Belçika) |
| | Molekül ağırlığı 90 000, SD = 0.7 |
| Polivinil Alkol: | Sigma-Aldrich (St. Luis, Missouri, ABD) |
| | Molekül ağırlığı 89 000-98 000 |
| Glutaraldehit: | Fluka, Analytical (ABD) |
| Gliserol: | Sigma-Aldrich (St. Luis, Missouri, ABD) |
| Polietilen glikol 400: | Fluka, Sigma-Aldrich (St. Luis, Missouri, ABD) |
| Perklorik asit: | Merck Chemicals (Darmstadt, Almanya) |
| Etil alkol: | Riedel-deHaen (Seelze, Almanya) |
| P ₂ O ₅ : | Sigma-Aldrich (St. Luis, Missouri, ABD) |
| Mg(NO ₃) ₂ : | Riedel-deHaen (Seelze, Almanya) |
| KBr: | Merck Chemicals (Darmstadt, Almanya) |
| LiCl: | Fluka, Sigma-Aldrich (St. Luis, Missouri, ABD) |
| CH ₃ COOK: | Sigma-Aldrich (St. Luis, Missouri, ABD) |
| MgCl ₂ : | Fluka, Sigma-Aldrich (St. Luis, Missouri, ABD) |
| K ₂ CO ₃ : | Sigma-Aldrich (St. Luis, Missouri, ABD) |
| NaNO ₂ : | Sigma-Aldrich (St. Luis, Missouri, ABD) |
| NaCl: | Fluka, Sigma-Aldrich (St. Luis, Missouri, ABD) |
| KCl: | Sigma-Aldrich (St. Luis, Missouri, ABD) |
| KNO ₃ : | Fluka, Sigma-Aldrich (St. Luis, Missouri, ABD) |
| CaCl ₂ : | Merck Chemicals (Darmstadt, Almanya) |
| KH ₂ PO ₄ : | Sigma-Aldrich (St. Luis, Missouri, ABD) |
| Na ₂ HPO ₄ : | Sigma-Aldrich (St. Luis, Missouri, ABD) |

3.10. Cihazlarin Marka ve Model Bilgileri

Tez çal² mas² kapsam²nda kullan²lan cihazlar²n marka ve model bilgileri a a ²da s²ralanm² t²r.

| | |
|--|--|
| Ya banyosu | Memmert |
| Mekanik kar ² t ² r ² c ² | IKA-Werke (Staufen, Germany) |
| Dondurarak kurutma cihaz ² | Hetosicc, Heto Lab. Equipment, Danimarka |
| Homojenizatör | Ika Labortechnik, Ultra Turrax T25, Staufen, Almanya |
| Ultrasonik su banyosu | Elma, LC 30H, Singen, Almanya |
| Manyetik kar ² t ² r ² c ² | Clifton, MSH-1, North Somerset, ngiltere |
| Dijital mikrometre | Mitutoyo, Manufacturing Co. Ltd., Kawasaki, Japonya |
| Analitik terazi | Gec Avery VAWA, GEC Avery Ltd., West Midlands, ABD |
| Etüv | Venticell, MMM Einrichtungen GmbH, Münih, Almanya |
| FTIR-ATR spektrofotometresi | FTIR8000, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan |
| X- ² ² n ² difraktometresi | RIGAKU D/MAX 2200 PC, Rigaku Corp, Tokyo, Japonya |
| Polarize mikroskop | Olympus BH-2, Newyork, ABD |
| Kaplama cihaz ² | EMS 550X, EMS Inc., Pensilvanya, ABD |
| Taramal ² elektron mikroskobu | JEOL JSM 5400LV, Tokyo, Japonya |
| Diferansiyel taramal ² kalorimetre | TA Q20, TA Instruments, New Castle, ABD |
| Su aktifli i ölçüm cihaz ² | Decagon Devices, Inc., Pulman, Washington, ABD |
| Mekanik analiz cihaz ² | TA Plus, Lloyd Instruments Ltd., West Sussex, ngiltere |
| Spektrofotometre | Agilent 8453 UV-Visible Spektrophotometer, ABD |
| Spektrofotometre | CM-3600d, Minolta, Osaka, Japonya |
| pH metre | Jenway 3010 Bibby Sci. Ltd., staffordshire, ngiltere |

4. ARA TIRMA SONUÇLARI VE TARTI MA

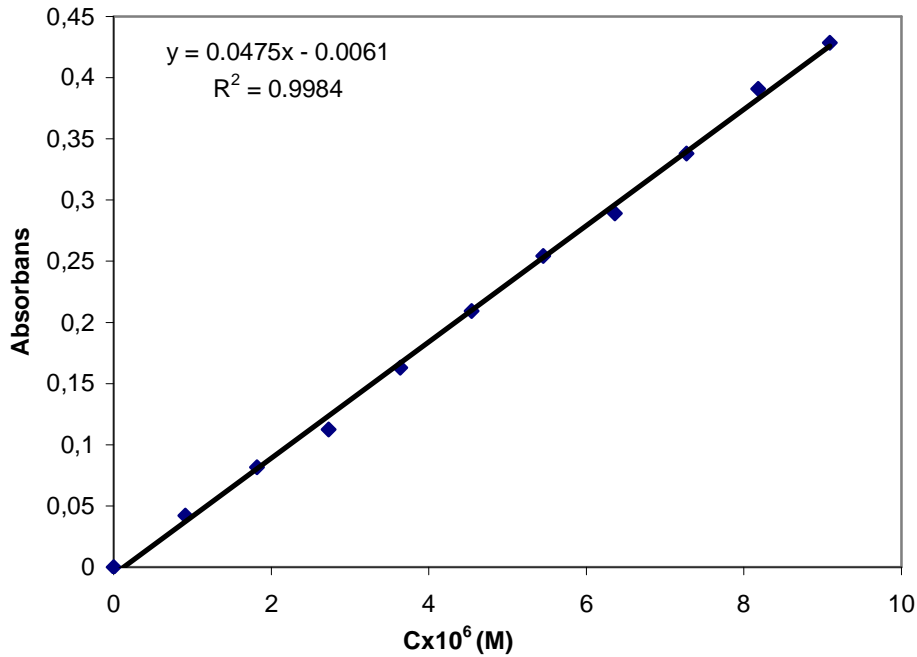
Bu ara tırmanın ba lıca amacını mısır ni astası filmlerinin özelliklerini metilselüloz, karboksimetilselüloz veya polivinil alkol ile harmanlayarak veya glutaraldehit ile çapraz bağlayarak geli tirmektir. Öncelikle ni astaya glutaraldehit katılarak çapraz bağ mısır ni astası üretilmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonra farklı bileşimlerdeki normal ve çapraz bağ lı filmler üretilmiştir. Filmlerin yapısal, geçirgenlik ve mekaniksel özellikleri belirlenmiştir. Bu bölümde ara tırmada elde edilen sonuçlar sunulacak ve tartışılacaktır.

4.1. Çapraz Bağ lanmış Ni astanın Üretimi ve Karakterizasyonu

Ara tırmanın başlangıcında, mısır ni astası ve glutaraldehit kullanılarak çapraz bağ lı ni astası üretilmiştir. Üretim, farklı glutaraldehit miktarları ve farklı sürelerde yapılmıştır. Çapraz bağ lı ni astası üretim akışı eması ekil 3.2 de verilmiştir.

4.1.1. Çapraz bağ lanma derecesi

Çapraz bağ lanma derecesinin tayininde Bölüm 3.1.1 de belirtilen yol izlenmiştir. 1×10^{-5} . 10×10^{-5} M derim aralığında hazırlanan stok çözeltilerin absorbansları okunarak elde edilen kalibrasyon grafi ekil 4.1 de sunulmuştur. Kalibrasyon eğrisinden ölçüm yapılan $(0.909 \text{ . } 9.09) \times 10^{-6}$ M derim aralığında absorbansın doğrusal olarak değiştiği ($R^2 = 0.9984$) görülmektedir.



ekil 4.1. Kalibrasyon grafiği

Reaksiyon ortamına katılan glutaraldehit miktarının ni astanın çapraz ba lanma derecesine etkisini incelemek amacıyla, m²s²r ni astasına kuru a r² r² n² % 5, % 10 ve % 20 si kadar glutaraldehit katılarak farklı çapraz ba lanma derecesine sahip ni astalar üretilmiştir. Reaksiyon 50°C da 2 saat süreyle yürütülmü tür. Ayrıca reaksiyon süresinin çapraz ba lu umuna etkisini incelemek amacıyla, % 10 oranında glutaraldehit katılan ni asta örnekleri 1, 2 ve 4 saat boyunca çapraz ba lanma reaksiyonuna tabi tutulmu tur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1 de sunulmu tur. Yapılan istatistiksel analiz sonucunda, glutaraldehit miktar² veya reaksiyon süresi arttıkça ni astaya katılan glutaraldehit miktarının da önemli ölçüde arttığını saptanmıştır (p<0.05). Reaksiyona giren glutaraldehit yüzdesi dikkate alındığında, glutaraldehit miktarındaki artışın katılma yüzdesini arttırmadığı, ancak reaksiyon süresi arttıkça ni astanın yapısına katılan glutaraldehit yüzdesinin arttığını görülmü tür (Çizelge 4.1). Konu ile ilgili çalılar malarda da benzer sonuçlara erişilmiştir (Kim and Lee, 2002; Hung and Morita, 2005; Gui-Jie et al., 2006; Jyothi et al., 2006; Kaur et al., 2006).

Çizelge 4.1. Süre ve glutaraldehit miktarının çapraz ba lanma miktarına etkileri

| % GLU | Süre (h) | Katılan miktar | Reaksiyona giren |
|-------|----------|------------------------|------------------|
| | | (g /100 g kn) | miktar (%) |
| 5 | 2 | 1.23±0.03 ^a | 25 |
| 10 | 2 | 1.55±0.31 ^b | 16 |
| 20 | 2 | 1.98±0.29 ^c | 10 |
| 10 | 1 | 1.29±0.21 ^a | 13 |
| 10 | 2 | 1.55±0.31 ^b | 16 |
| 10 | 4 | 2.18±0.28 ^c | 22 |

*Aynı sütunda, farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05).

4.1.2. Çapraz ba lı ni astaların çözünürlük ve i me davranışları

M²s²r ni astasına göre çapraz ba lı ni astanın i me özelliğinin daha az olduğu, çapraz ba lanma derecesi arttıkça ni astanın i me gücünün de azaldığını bilinmektedir. Çapraz ba lanma, ni asta granülünün i mesini engellerken, aynı

zamanda ni asta zincirlerini birbirine ba lad² 2 ve amilozun granül d² 2na s²zmas²n² önledi i için, çözünürlü ünü de azaltmaktadır. Granüldeki hem amilopektin hem de amiloz zincirlerinin çapraz ba land² 2 bilinmektedir (Quan et al., 1997; Liu et al, 1999; Gui-Jie et al, 2006; Jyothi et al., 2006; Hwang et al., 2009).

M²s²r ni astas² ve üretilen çapraz ba l² ni astalara ait yüzde çözünürlük ve i me gücü de erleri Bölüm 3.1.2 de belirtildi i ekilde tespit edilmi tir. Yüzde çözünürlük ve i me gücü tayininde deneyler üç kez tekrarlanm² ve ortalama de erler Çizelge 4.2 de sunulmu tur. Çapraz ba l² ni astalara ait çözünürlük ve i me gücü de erlerinin kar 2la t²r²mas²nda, ba vuru noktas² olarak do al m²s²r ni astas² ve asidik ortamda hidrolizlenmi m²s²r ni astas² kullan²lm² t²r. Asidik ortamda hidrolizlenerek üretilen ni asta kontrol örne i olarak isimlendirilmi tir.

Çizelge 4.2. Çapraz ba l² ni astalara ait çözünürlük ve i me gücü (s²cakl²k=95^oC)

| | | % Çözünürlük | i me gücü |
|---|----------|------------------------|-------------------------|
| M ² s ² r ni astas ² | | 26.6±1.19 ^c | 25.5±0.39 ^{ab} |
| % GLU | Süre (h) | | |
| 0 | 2 | 75.5±0.13 ^d | 28.6±2.49 ^a |
| 5 | 2 | 8.1±0.61 ^b | 7.2±0.20 ^c |
| 10 | 2 | 8.3±0.59 ^b | 6.6±0.28 ^e |
| 20 | 2 | 5.7±0.62 ^a | 6.6±0.16 ^e |
| 10 | 1 | 5.1±0.48 ^a | 6.1±0.18 ^f |
| 10 | 2 | 8.3±0.59 ^b | 6.6±0.28 ^e |
| 10 | 4 | 9.4±1.07 ^b | 6.9±0.14 ^d |

* a-f Ayn, sütunda, farklı, üstel harflere sahip örnekler aras,ndaki fark önemlidir (p<0.05).

Çizelgedeki çözünürlük de erleri incelendi inde % 75.5 olan en yüksek de erin kontrol örne ine ait ve m²s²r ni astas²n²n çözünürlü ünün % 26.6 oldu u saptanm² t²r. Çapraz ba l² ni astalara ait de erler % 5.1-9.4 olup, çapraz ba lanma sonucu çözünürlü ün önemli ölçüde dü tü ü görülmü tür. Kontrol

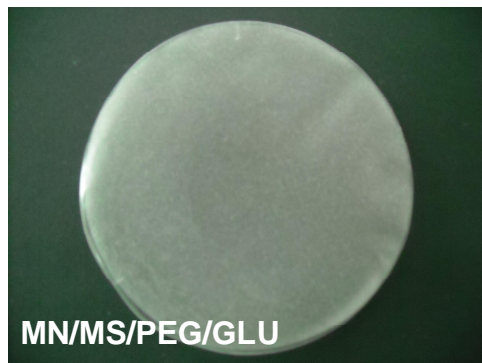
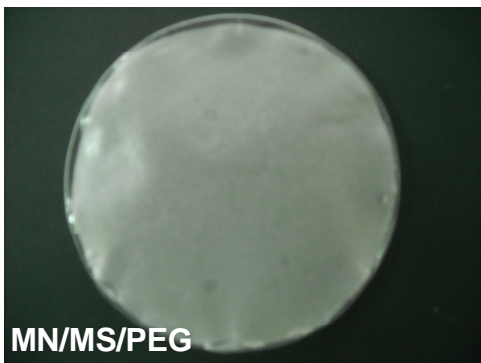
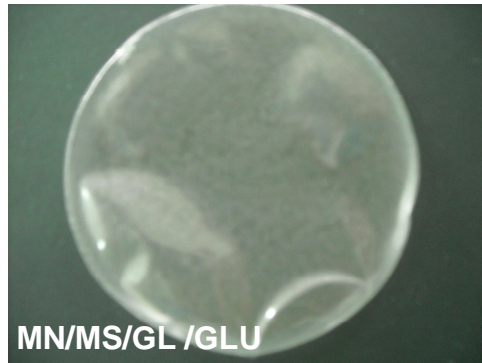
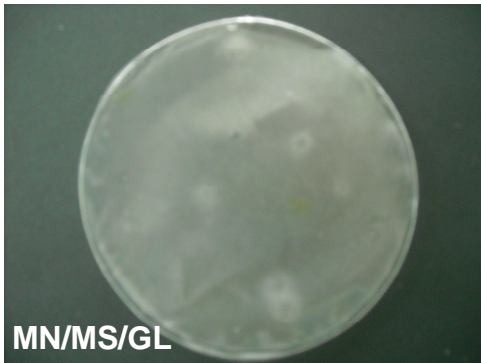
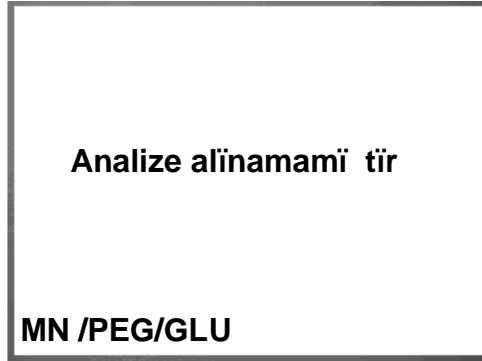
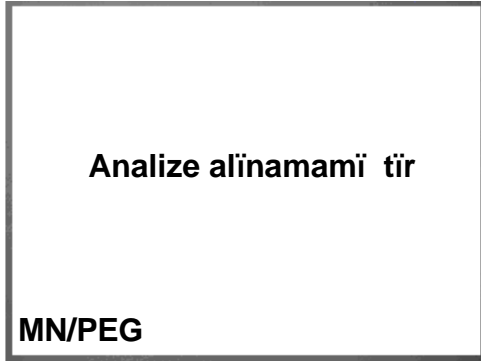
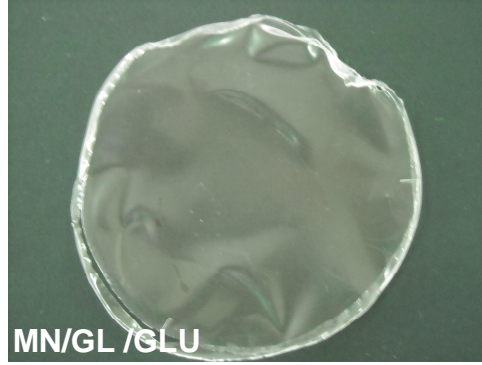
örne inin üretimi sırasında ni asta asidik ortamda hidrolize olmakta ve böylece çözünür ni asta miktarı (amiloz) artmaktadır. Ni asta hidroklorik asit ile 25-55°C de i lem gördü ünde, asit amorf bölgeleri etkilemekte, granülden sızan amiloz miktarını arttırmakta ve dolayısıyla çözünürlük de yükselmektedir (Baumann and Conner, 2003; Gunaratne and Corke, 2007; Sodhi 2009; Chang et al, 2010).

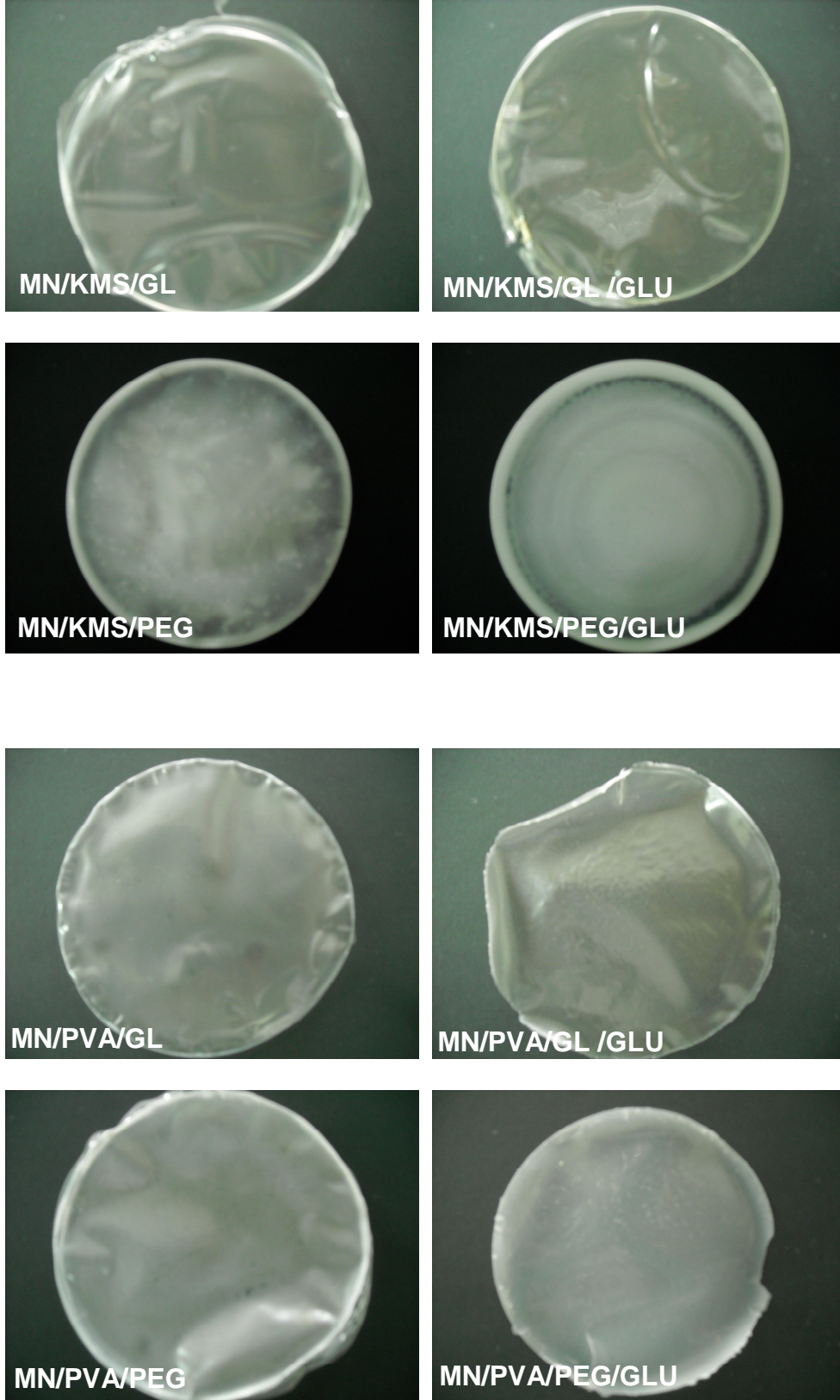
Çizelge 4.2 incelendi inde mısır ni astası ve kontrol örne inin i me gücü de erleri arasındaki farkın önemli olmadığını, di er taraftan çapraz ba lı ni astaların i me gücünün önemli ölçüde azaldığını görülmektedir. Sonuç olarak, üretilen çapraz ba lı ni astaların i me ve çözünürlük de erlerinin hem mısır ni astasına hem de kontrol ni asta örne ine ait de erlerden çok daha düşük olması glutaraldehitin ni astayı etkili bir şekilde çapraz ba lı göstermektedir.

Çapraz ba lı ni astaların karakterizasyonunu yapmak amacıyla FTIR, DTK ve x-ışın kırınım analizleri de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ilgili bölümlerde sunulmaktadır.

4.2. Filmlerin Görsel Özellikleri

Formülasyona ba lı olarak görsel özellikleri opaktan effafa kadar, geni bir aralıkta de i en film örnekleri elde edilmiştir. Filmlerin kurutma sonunda Petri kaplarından kolaylıkla ayrıldıkları ve yapısal bütünlüklerini koruyarak di er analizlerde kullanılabildikleri görülmüştür. Mısır ni astası gliserol ile saydam ve elastik filmler oluşturunca, moleküler ağırlığı 400 olan polietilen glikol ile oldukça kırılgan ve beyaz renkli analizi oldukça zor filmler oluşturmaktadır. Mısır ni astası/metilselüloz, mısır ni astası/karboksimetilselüloz ve mısır ni astası/polivinil alkol esaslı filmler de gliserol ile plastikleştirildi inde saydam ve elastik filmler elde edilmiştir. Di er taraftan, bu formülasyonlar polietilen glikol ile plastikleştirildi inde beyaz renkli ve kısmen kırılgan filmler elde edilmiştir. Plastikleştirici olarak polietilen glikolün kullanıldığı mısır ni astası esaslı film örnekleri kurutma sonunda Petri kabı içerisinde parçalanmış ve analize alınamamıştır. Sonuç olarak tez çalışması kapsamında toplam 14 film formülasyonu üzerinde çalışılmış ve bu örneklerin foto rafları ekil 4.2 de gösterilmiştir.





ekil 4.2. Film örneklerinin görsel özellikleri

4.3. FTIR Spektrofotometrisi

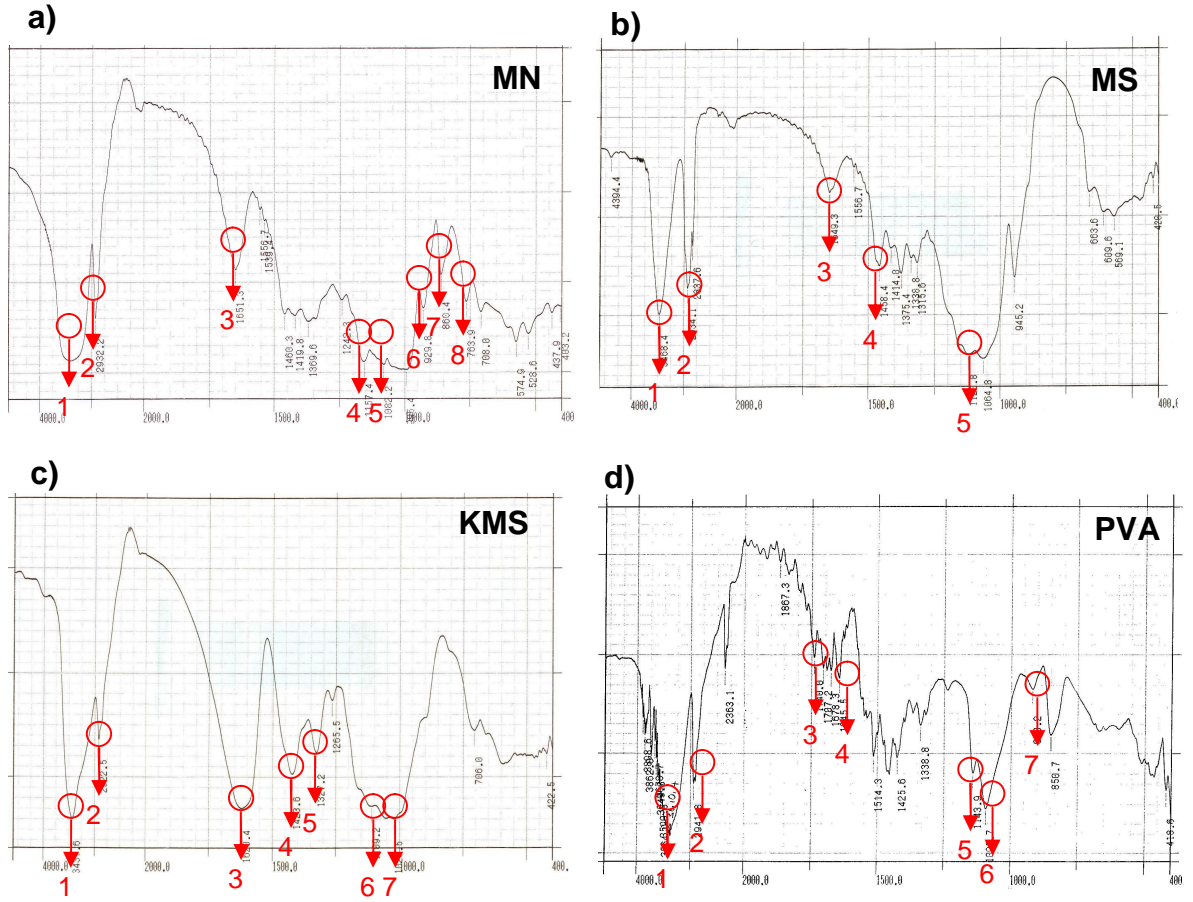
Do al m²s²r ni astas² ve üretilen çapraz ba l² ni astalar ile filmlerin kimyasal yap²s²n² tan²mlamak ve film bile enleri aras²ndaki etkile imi ortaya koymak amacıyla IR spektrumlar² incelenmi tir. Yap²sal analiz, ni asta ve filmlerin yap²s²ndaki organik fonksiyonel gruplar²n tan²mlanmas²n² ve bu gruplar²n etkile imlerini içerir. Bu gruplar IR ² ² ²na maruz kald²klar²nda farkl² gerilme ve bükülme titre im frekanslar²nda karakteristik pikler ekinde ortaya ç²kar. IR spektrumlar² spektrum-yap² de erlendirilmesini kolayla t²rmak amacıyla basitçe, fonksiyonel grup bölgesi (4000 - 1500 cm⁻¹) ve parmak izi bölgesi (1500 - 400 cm⁻¹) olarak iki bölgeye ayr²abilir. Parmak izi bölgesi küçük gruplardan çok molekülün temel bölgelerinin ve molekülü olu turan atom iskeletinin izlenmesini sa lad² ²ndan bu bölgeye iskelet titre im bölgesi de denir (Erdik, 2008).

Molekül yap²s²na ba l² olarak hidrojen ba ² olu umu gibi çe itli yap²sal etkenler, IR spektrumlar²nda izlenen bantlar²n yerlerinin kaymas²na (frekans kaymas²na) neden olmaktadır. Hidrojen ba ² proton verici A-H grubu ile proton al²c² B nin bulundu u herhangi bir sistemde olu maktaki ve tipik bir hidrojen ba ², A-H...B veya A-H...A ekinde olmaktadır. Organik bile ikler için proton verici gruplar . COOH, -OH, -NH₂. ve proton al²c² atomlar O, N, halojenler ve etilenik çift ba olmaktadır. Hidrojen ba ² olu tu unda A-H ba ²na ait gerilme frekans² daha dü ük de erlere kaymakta ve bant geni lemektedir. Çünkü hidrojen ba ² olu mas² ba ²n uzunlu unu artt²rarak kuvvet sabitinin de erini azaltmaktadır. Fakat hidrojen ba l² A-H ba ²na ait bükülme titre imleri yüksek frekansa kaymaktadır. Serbest O-H gerilmesi 3650 - 3600 cm⁻¹de keskin bir pik, hidrojen ba l² sistemlerde O-H gerilmesi ise 3500 - 3200 cm⁻¹ de geni bir bant olarak görölmektedir. Bu durumda pik iddeti artmakta, bant geni lemekte ve asimetrik bir bant ortaya ç²kmaktadır. Ayr²ca serbest ve hidrojen ba l² OH so urmalar² aras²ndaki frekans fark², hidrojen ba ²n²n niteli inin bir ölçüsü olarak da de erlendirilebilmektedir (Erdik, 2008).

4.3.1. FTIR spektrumlarındaki temel fonksiyonel grupların tanımlanması

Yap²lan çal² mada öncelikli olarak toz haldeki film hammaddelerine ait FTIR spektrumlar² elde edilmi tir. M²s²r ni astas², metilselüloz, karboksimetilselüloz ve polivinil alkolün spektrumlar² incelenmi ve piklerin gözlendi i frekans de erleri

saptanm² t²r. Literatürde m²s²r ni astas², metilselüloz, karboksimetil selüloz ve polivinil alkole ait spektroskopik çal² malar mevcuttur. ekil 4.3 üzerinde i aretlendirilerek numaraland²an pikler literatürde belirtilen spektral karakteristiklerle kar 2a t²r²m² t²r. Böylece moleküler yap²da bulunan temel fonksiyonel gruplar²n frekans de erleri saptanm² ve ula 2an sonuçlar ekil 4.3 de verilen pik numaralar² ile birlikte Çizelge 4.3 de sunulmu tur. Ayr²ca gliserol, polietilen glikol ve glutaraldehite ait spektrumlarda ekil 4.4 de verilmi tir.



ekil 4.3. Film hammaddelerine ait FTIR spektrumlar²

Film hammaddelerine ait spektrumlardan okunan OH gerilme titre imine ait frekans de erleri Çizelge 4.4 de sunulmu tur. De erlerin 3500 - 3200 cm⁻¹ aral² 2nda olmas² hidrojen ba l² OH varl² 2n²n göstergesidir.

M²s²r ni astas²na glutaraldehit ba lanarak çapraz ba l² ni asta da üretilmi tir. Bu amaçla Bölüm 3.1 de belirtilen yol izlenmi tir. % 10 - 20 lik glutaraldehit içeren ortamda 1 - 4 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen çapraz ba l² ni asta

örneklerinin spektrumları $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ tır. Tüm örneklerde OH gerilme titre im frekansı 3431.8 cm^{-1} olarak saptanmıştır (ekil 4.5).

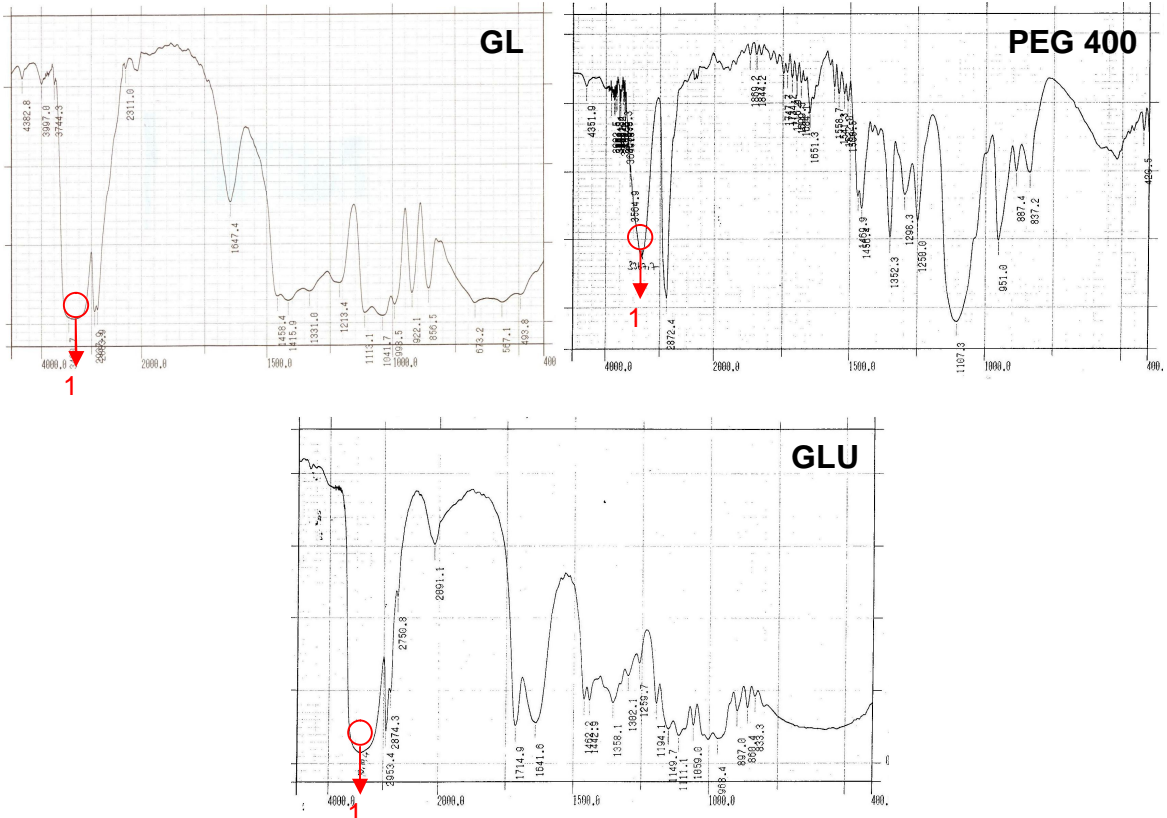
Çizelge 4.3. FTIR spektrumlarındaki temel grupların spektral karakteristikleri

| MN | Frekans (cm^{-1}) |
|---|------------------------------|
| 1. O-H gerilme titre imi ^(6;7;9;15;16) | 3410.4 |
| 2. Alifatik C-H gerilme titre imi ^(6-8;15;16) | 2932.2 |
| 3. Amorf bölgedeki bağırsuya ait . OH makaslama titre imi ^(2;6-9;16) | 1649.3 |
| 4. C-O-H grubundaki C-O gerilme titre imi ^(6-9;15;16) | 1159.4 |
| 5. C-O-H grubundaki C-O gerilme titre imi ^(6-9;15;16) | 1082.2 |
| 6. C-O-C gerilme titre imi ^(6;7;16) | 929.8 |
| 7. C-O-C gerilme titre imi ^(6;7;16) | 860.4 |
| 8. C-O-C bükülme titre imi ^(6;7;16) | 765.8 |
| MS | |
| 1. O-H gerilme titre imi ^(1-5;16) | 3468.4 |
| 2. Alifatik C-H gerilme titre imi ^(1-5;16) | 2934.1 |
| 3. Amorf bölgedeki bağırsuya ait . OH makaslama titre imi ^(2;6-9;16) | 1649.3 |
| 4. OH düzlem içi bükülme titre imi ^(10;16) | 1458.4 |
| 5. C-O-C gerilme titre imi ^(1;2;5;16) | 1120.8 |
| 6. C-O-C gerilme titre imi ^(2;3) | 1064.8 |
| KMS | |
| 1. O-H gerilme titre imi ^(1;11-13;16) | 3437.6 |
| 2. Alifatik C-H gerilme titre imi ^(1;11-13;16) | 2922.5 |
| 3. Karboksilat anyonuna (COO ⁻) ait gerilme titre imi ^(1;11-14;16) | 1620.0 |
| 4. -CH ₂ makaslama titre imi ^(11;13;16) | 1424.0 |
| 5. OH düzlem içi bükülme titre imi ^(10;11-13;16) | 1327.0 |
| 6. C-O-CH ₂ gerilme titre imi ^(11-13;16) | 1070.0 |
| PVA | |
| 1. O-H gerilme titre imi ⁽¹⁸⁾ | 3410.4 |
| 2. Alifatik C-H gerilme titre imi ⁽¹⁷⁾ | 2941.8 |
| 3. C=O asetat kalıtısına ait karbonil gerilme titre imi ⁽¹⁹⁾ | 1740.0 |
| 4. Amorf bölgedeki bağırsuya ait . OH makaslama titre imi ^(2;6-9;16;19) | 1645.5 |
| 5. Kristaliniteye bağırsuya gerilme titre imi ⁽²⁰⁾ | 1143.9 |
| 6. C-O-H bağırsudaki C-O gerilme titre imi ⁽¹⁹⁾ | 1095.7 |
| 7. C-O-C bağırsudaki C-O gerilme titre imi ⁽¹⁹⁾ | 920.2 |

¹⁾Feller and Wilt, 1990; ²⁾Pinotti et al., 2007; ³⁾Douroumis and Fahr, 2007; ⁴⁾Rokhade et al., 2007; ⁵⁾Filho et al., 2007; ⁶⁾Chen et al., 2006; ⁷⁾Chen et al., 2008; ⁸⁾Zhang and Han, 2006b; ⁹⁾Jayasekara et al., 2004; ¹⁰⁾O'Connor, 1972; ¹¹⁾Pushpamalar et al., 2006; ¹²⁾Vasile et al., 2004;

(¹³)Biswal and Singh, 2004; (¹⁴)Adinugrata et al., 2005; (¹⁵)Yin et al., 2003; (¹⁶)Arık Kibar, 2010; (¹⁷)Srinivasa et al., 2003; (¹⁸)Sudhamani et al., 2003; (¹⁹)Chen et al., 2008; (²⁰)Han et al., 2009a.

Ni astan²n glutaraldehit ile çapraz ba lanma reaksiyonu, ni asta molekülündeki hidroksil gruplar²n²n glutaraldehit molekülündeki karbonil gruplara nükleofilik olarak eklenmesi sonucu yar² asetal ba lar²n olu mas²yla gerçekle mektedir (El-Tahlawy et al., 2007). M²s²r ni astas²nda 3410.4 cm⁻¹ de gözlenen geni bant ni astadaki hidroksil gruplar²n²n hidrojen ba l² oldu unun göstergesidir. Di er taraftan, çapraz ba l² ni astalar²n OH band²na ait frekans de eri m²s²r ni astas²nda gözlenen frekans de erinden 21.4 cm⁻¹ kadar yüksek frekansa kaym² t²r. OH band²n²n daha yüksek frekansa kaymas², çapraz ba lanma sonucunda ni astadaki hidrojen ba lar²n²n azald² 2'n²n bir göstergesi olarak d nlmektedir. Literatürde de yeni ba lar²n olu mas² sonucu ni astan²n yap²s²ndaki hidrojen ba lar²n²n azald² 2 ve bunun sonucunda FTIR spektrumunda OH band²n²n daha yüksek frekansa kayd² 2 belirtilmektedir (Delval et al., 2004).



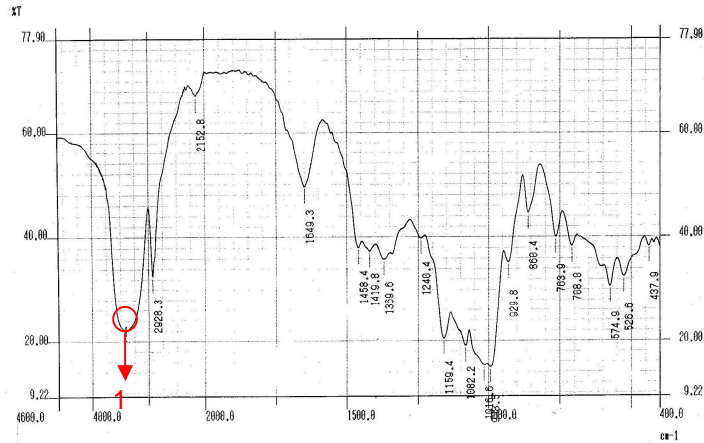
ekil 4.4. Plastikler tiricilere ve glutaraldehite ait FTIR spektrumlar²

Çizelge 4.4. Film hammaddelerine ait OH gerilme titre imi frekanslar²

| Örnek adı | Frekans (cm ⁻¹) | Örnek adı | Frekans (cm ⁻¹) |
|-----------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|
| MN | 3410.4 | GL | 3460.7 |
| MS | 3468.4 | PEG400 | 3367.7 |
| KMS | 3437.6 | GLU | 3410.4 |
| PVA | 3410.4 | | |

4.3.2. Film örneklerine ait FTIR spektrumlarının de erlendirilmesi

Bile ik film örneklerine ait spektrumlar ekil 4.6 - 4.9 da sunulmu tur. FTIR spektrumlar² incelendi inde Çizelge 4.3 de gösterilen karakteristik pikler d² 2nda yeni bir pik olumu izlenmemi tir. M²s²r ni astas², metilselüloz, karboksimetilselüloz ve polivinil alkolun yap²s² göz önüne al²nd² 2nda, hidrojen ba ² olumu için proton verici grubun OH, proton al²c² atomun ise oksijen atomu oldu u görülmektedir. Film olumu s²ras²nda meydana gelebilecek hidrojen ba ² olumu gibi yap²sal de i iklikleri saptamak amacıyla OH gerilme frekans de erleri saptanm² ve Çizelge 4.5 de sunulmu tur. Çizelgeden de görülece i gibi film örneklerinin tamam²nda OH gerilme titre imi toz haldeki m²s²r ni astas², metilselüloz, karboksimetilselüloz ve polivinil alkole göre daha dü ük frekans de erine kaym² t²r. Görülen bu kaymalar tüm filmlerde hammadde molekülleri aras²nda moleküliçi ve molekülleraras² ve plastikle tirici ile hammadde molekülleri aras²nda hidrojen ba 2n² varl² 2n² göstermektedir.



ekil 4.5. Çapraz ba l² m²s²r ni astas²na ait FTIR spektrumu (örnek: % 20 GLU . 2 saat)

M²s²r ni astas² ile m²s²r ni astas² esas² filmlerin spektrumlar²nda gözlenen OH gerilme titre im frekans de erleri kar 2a t²r²d² 2nda, frekans de erlerinde de i iklik saptanm² t²r (Çizelge 4.4 ve 4.5). OH gerilme titre imi gösteren bant gliserol içeren m²s²r ni astas² filminde 64.1 cm⁻¹ kadar kayarak 3346.3 cm⁻¹ de izlenmi tir. Çizelge 4.4 incelendi inde, toz ni asta ve toz polivinil alkole ait OH gerilme titre im frekans²n²n 3410.4 cm⁻¹ de oldu u görülmektedir. Dolay²s²yla m²s²r ni astas²/polivinil alkol kar² 2mlar²ndan olu an filmlerdeki frekans kaymas² bu de er esas al²narak hesaplanabilir. Gliserol kullan²d² 2 durumda kayman²n 78.9 cm⁻¹, polietilen glikol kullan²d² 2 durumda ise 77.0 cm⁻¹ oldu u görülmü tür.

Çizelge 4.5. Filmlere ait OH gerilme titre imi frekanslar²

| Plastikle tirici | Örnek | Frekans (cm ⁻¹) | |
|------------------|--------|-----------------------------|-------------------|
| | | Film | Çapraz Ba li Film |
| GL | MN | 3346.3 | 3367.7 |
| | MN/MS | 3389.1 | 3443.4 |
| | MN/KMS | 3366.2 | 3391.3 |
| | MN/PVA | 3331.5 | 3346.9 |
| PEG400 | MN | - | - |
| | MN/MS | 3456.9 | 3456.9 |
| | MN/KMS | 3366.2 | 3368.1 |
| | MN/PVA | 3333.4 | 3367.7 |

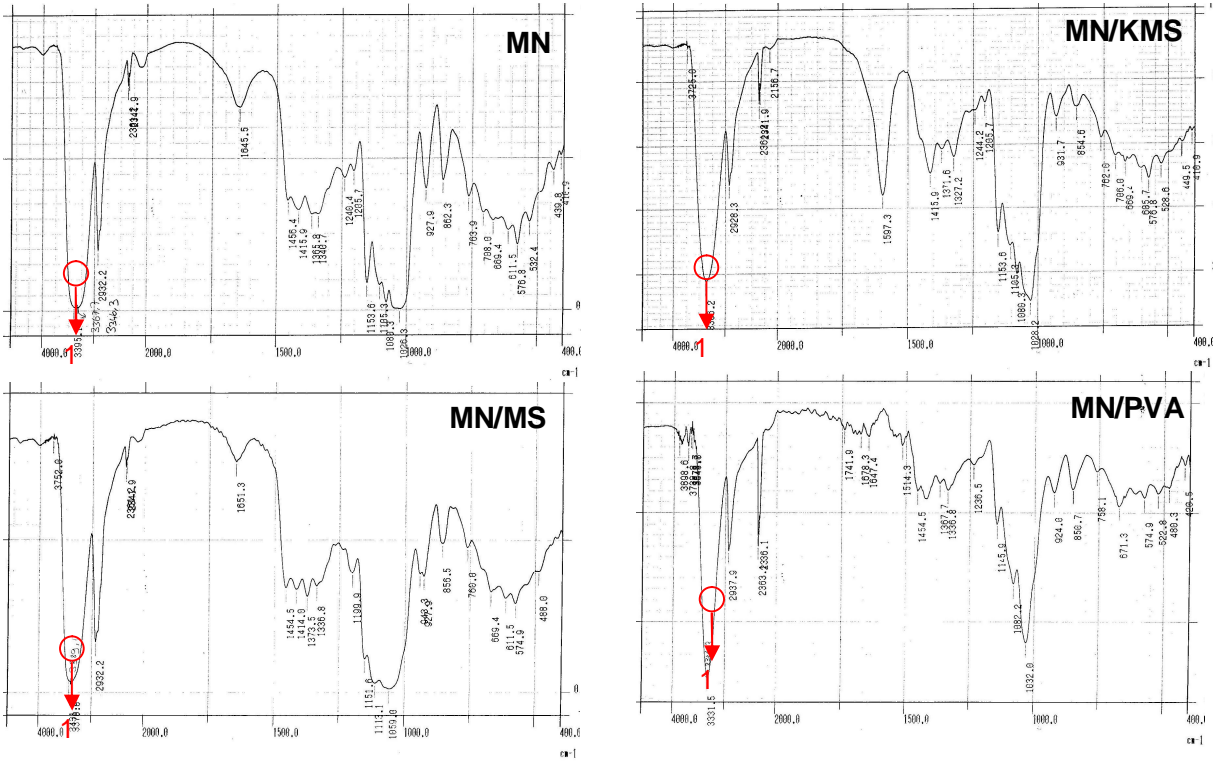
Metilselüloz ve metilselüloz esas² filmlere ait frekans de erlerinin kar 2a t²r²mas² ile ilgili Ar²k Kibar (2010) taraf²ndan yap²lan çal² maya ba vurulmu tur. Ara t²rma sonuçlar²na göre filmlerde, plastikle tirici olarak gliserol kullan²d² 2 durumda frekans de eri 63.1 cm⁻¹, polietilen glikol kullan²d² 2 durumda ise 11.5 cm⁻¹daha dü ük frekans de erine kaym² t²r. Karboksimetilselüloz ve karboksimetilselüloz esas² filmlerin FTIR spektrumlar² kar 2a t²r²d² 2nda, hem gliserol hem de polietilen glikol varl² 2nda 42.5 cm⁻¹ lik daha dü ük frekans de erinde absorpsiyon izlenmi tir (Ar²k Kibar, 2010). Yine ayn² ara t²rmaya göre, gliserolun plastikle tirici olarak kullan²d² 2 durumda, filmdeki ni asta oran² artt²kça hem metilselüloz hem de karboksimetilselüloz filmlerde OH titre im frekans² daha dü ük frekans de erlerine kaym² t²r. Ayn² sonuç, Çizelge 4.5 de görülmektedir. Sadece ni asta

ile hazırlanan formulasyondaki gerilme titre im frekans² metilselüloz ilavesiyle 42.8 cm⁻¹, karboksimetilselüloz ilavesiyle ise 19.9 cm⁻¹ kadar büyük de erlere kaymaktadır. Di er taraftan, polivinil alkol içeren ortamda ise 14.8 cm⁻¹ kadar daha dü ük de erlere kayma oldu u görülmektedir.

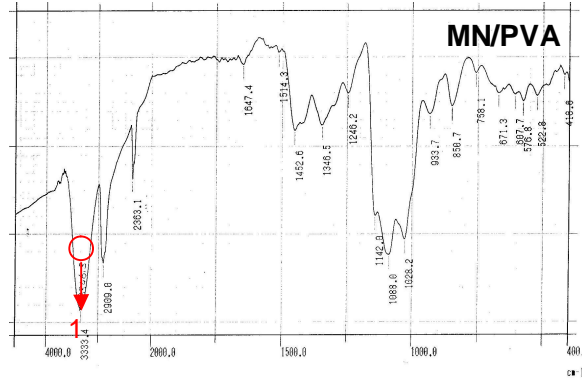
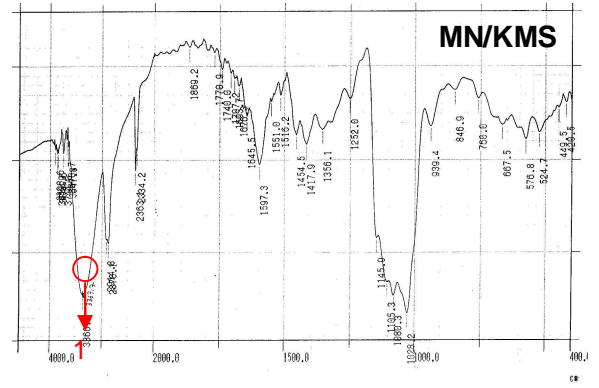
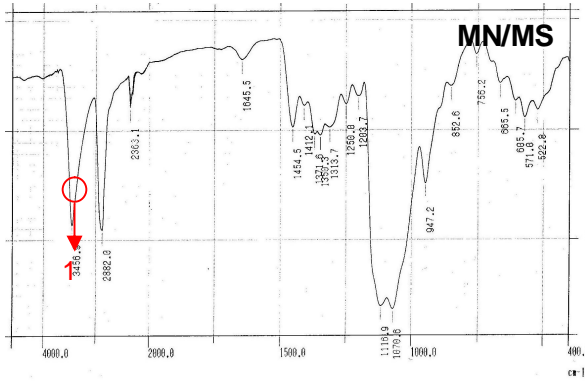
Sonuç olarak, sadece ni asta ile üretilen film yerine, ayn² filmde m²s²r ni astas² ve metilselüloz veya karboksimetilselüloz veya polivinilalkol kullan²m²n²n hidrojen ba ² olu umu aç²s²ndan farklı sonuçlar olu turdu u ortaya ç²km² t²r. Gliserol varlı² ında polivinil alkol hidrojen ba ² olu umunu arttı²r²rken, s²ras²yla metilselüloz ve takiben de karboksimetilselüloz filmlerin hidrojen ba ² olu turma kapasitelerinde dü me görülmü tür. Gliserol içeren örneklere ait frekans de erleri polietilenglikol içeren e lenikleri ile kar ıla t²r²d² ında, OH gerilme titre im band²n²n sadece m²s²r ni astas²/metilselüloz örneklerinde daha yüksek frekans de erlerine kayd² ² görülmü tür (Çizelge 4.5). Bu sonuç, gliserolun polietilen glikole göre daha fazla hidrojen ba ² olu turdu unun göstergesidir. Metilselülozlu ortamda gliserolun hidrojen ba ² yapma ilgisinin polietilen glikole göre daha yüksek oldu u bilinmektedir (Ar²k Kibar, 2010).

Hidrojen ba ² yapma kapasitesi aç²s²ndan gliserol ve polietilen glikol kar ıla t²r²rken dikkate alınmas² gereken kriterler; moleküldeki OH grubu say²s² ba ta olmak üzere, molekül büyüklü ü ve polarite olmaktadır. Ortamdaki plastikle tirici miktar²n²n sabit kald² ² dü ünülürse, polimer zinciri ba ına en fazla OH grubunu gliserolun içerdi i aç²kt²r. Bu nedenle hidrojen ba ² yapabilme yetene i gliserolde daha yüksek olmaktadır. Dikkate alınmas² gereken bir di er husus da moleküllerin büyüklü üdür. Molekül a ırlı² ın²n gliserole göre büyük olmas² sebebiyle polietilen glikol moleküllerinin polimerik yap²ya nüfuz etmesi güçle ebilir. Plastikle tiricinin polimer zincirleri arasına girebilmesini sa layan bir di er özelli i de polaritesi olmaktadır. Polietilen glikolun büyük molekül a ırlı² ² nedeniyle, gliserole göre polaritesi dü üktür. Bunun sonucunda, polietilen glikolun polimer zincirleri arasındaki etkile meleri k²rabilme gücü de azal²r ve sonuçta iyi bir da ılım gözlenememektedir. Bütün bu de erlendirmelerin ² ² ında gliserolun polimer zincirleri ile hidrojen ba ² olu turabilme kapasitesinin yüksek oldu u söylenebilmektedir.

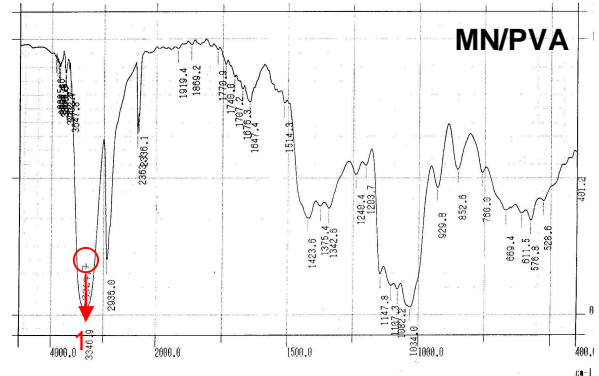
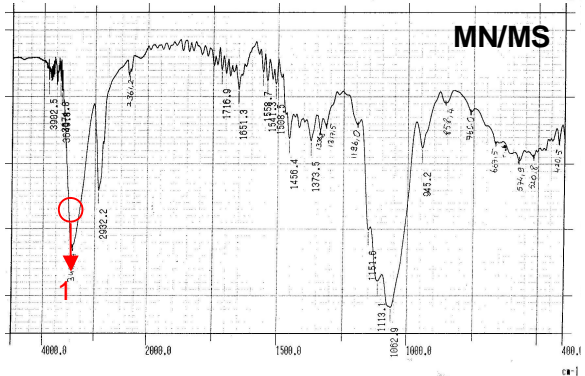
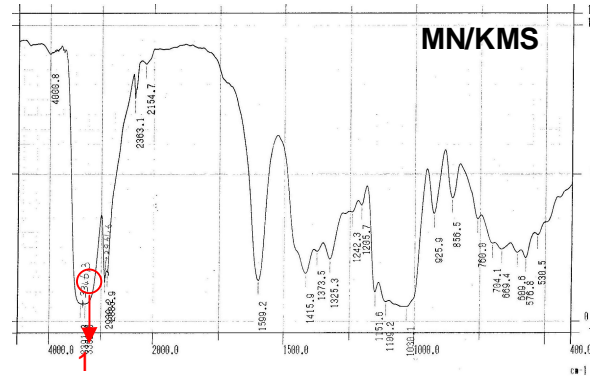
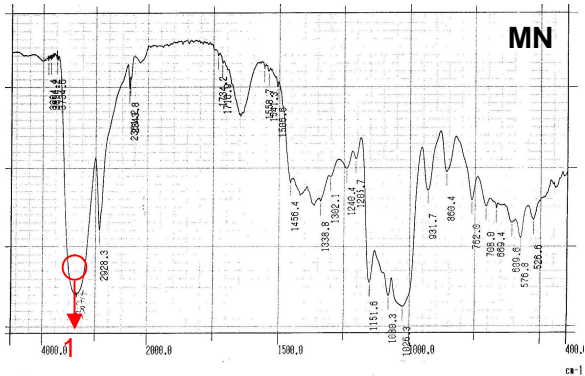
Çizelge 4.5 te sunulan filmlerde hidrojen ba l² OH gerilme titre im band²n²n 3331.5 - 3456.9 cm⁻¹ de oldu u görölmektedir. Çapraz ba l² filmlerde bu de er 3346.9 - 3456.9 cm⁻¹ aral² 2ndaki daha yüksek frekans de erlerine kaym² t²r. Sadece polietilen glykol ile haz²rlanan m²s²r ni astas²/metilselüloz esasl² filmlerde OH titre im frekans²nda de i iklik saptanmam² t²r. Bu film d² 2ndaki tüm filmlerin çapraz ba l² e leniklerinde gözlenen frekans daha yüksek de erde olmaktadır. Bu durumun olu an çapraz ba lar nedeniyle filmlerin yap²s²ndaki hidrojen ba lar²n²n azalmas²ndan kaynakland² 2 dü ünölmektedir. Üretilen çapraz ba l² ni astalar²n FTIR spektrumlar²nda da çapraz ba lanma sonucunda OH band²n²n daha yüksek frekansa kaymas² bu sonucu do rulamaktadır. Ayr²ca, glutaraldehit içeren filmlerde 1707.2 - 1724.6 cm⁻¹ frekans aral² 2nda çapraz ba olu umuna kat²lmayan glutaraldehitin karbonil ba 2na(C=O) ait pik gözlenmi tir.



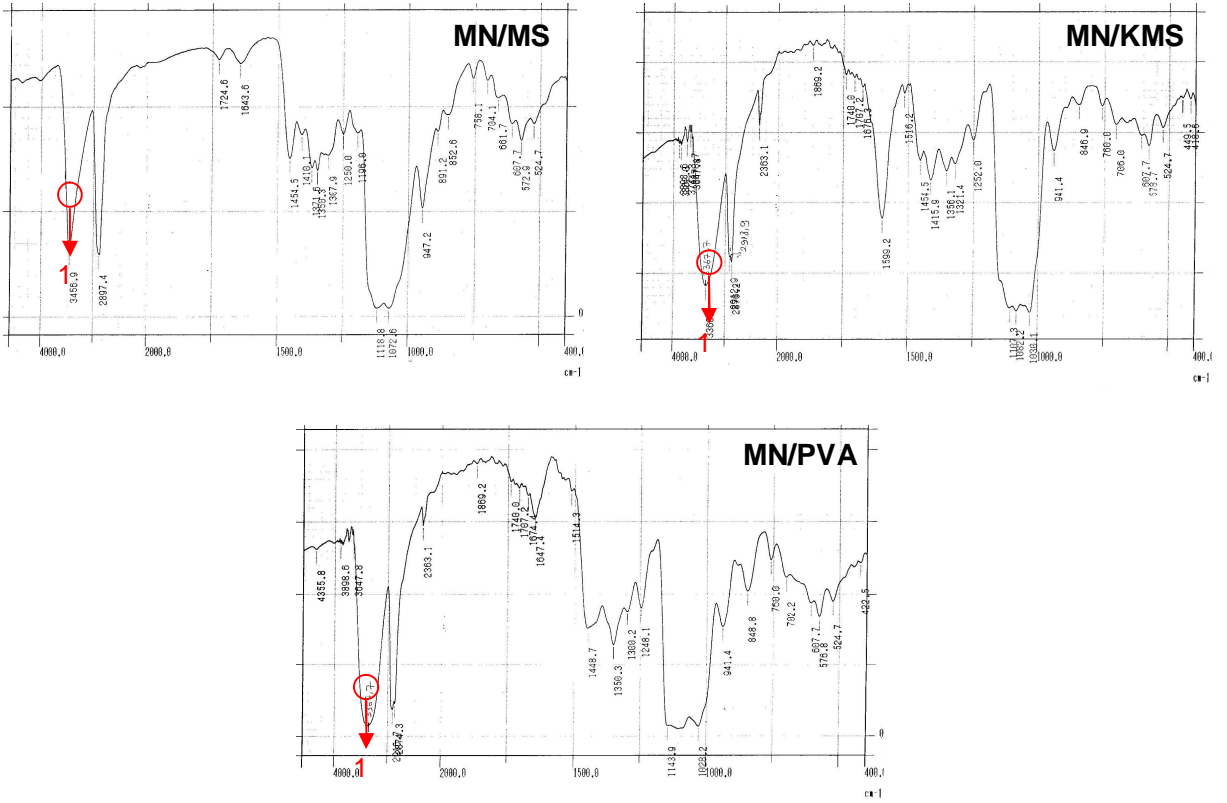
ekil 4.6. Filmlere ait FTIR spektrumlar² (plastikle tirici = gliserol)



ekil 4.7. Filmlere ait FTIR spektrumlar² (plastikle tirici = polietilen glikol)



ekil 4.8. Çapraz ba l² filmlere ait FTIR spektrumlar² (plastikle tirici = gliserol)



ekil 4.9. Çapraz ba l² filmlere ait FTIR spektrumlar² (plastikle tirici = polietilen glikol)

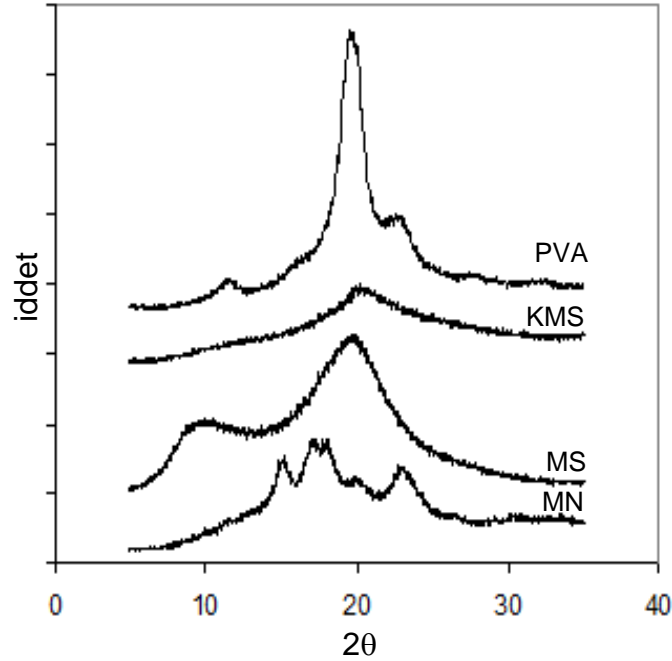
4.4. X-I İni Kirinimi Analizi

4.4.1. X-İ İni Kirinimi Desenlerinin Genel de erlendirilmesi

Polimerin genel yap²s²n² belirleyen kimyasal formülün yan²s²ra, makro yap²s²n² belirleyen morfolojisi de önemlidir. Morfoloji denilince polimerin kat² haldeki yap²s²nda kristalin veya amorf bölgelerin varl² 2, bunlar²n büyüklü ü, yerle me düzeni ve yap² içindeki da 2²m² akla gelir. X-2 2² k²2²n²m tekni i ni astada oldu u gibi k²smen veya di er baz² maddelerde oldu u gibi tamamen kristal yap²da olan maddeleri incelemek için güçlü bir araçtır. Bu nokta göz önüne al²arak, toz haldeki m²s²r ni astas², metilselüloz, karboksimetilselüloz ve polivinil alkolün x-2 2² k²2²n²m desenleri incelenmi tir (ekil 4.10).

Örneklere ait x-2 2² k²2²n²m desenleri PeakFit v4.12 (SeaSolve Software Inc., ABD) program² ile analiz edilm i ve program ç²kt²lar² Ekler-I de sunulmu tur. Böylelikle üst üste ç²ak² an piklerin ayr² t²2²arak 20 de erlerinin saptanmas² mümkün olmu tur. X-2 2²lar² kristalografisinin temel ba 2²nt²s² olan Bragg Yasas² na göre kristal yap²daki düzlemler aras² uzakl²ık (d de eri) ile par²ldama aç²s² (θ)

ili kilidir. Bir x - 2 $2n^2$ $k^2r^2n^2m^2$ deseninde olu an piklerin 2θ de erleri belirlendi i zaman bu de er kullanılarak d de eri de bulunabilmektedir (www.enccalc.com/formulas/bragg-law). Belirlenen d de erleri Çizelge 4.6 da verilmi tir.



ekil 4.10. M^2s^2r ni astas², metilselüloz, karboksimetilselüloz ve polivinil alkolun x - 2 $2n^2$ $k^2r^2n^2m^2$ desenleri

Ni asta granülleri A, B ve C olmak üzere üç tip x - 2 $2n^2$ $k^2r^2n^2m^2$ deseni verirler. Hububat ni astalar² genellikle A tipi x - 2 $2n^2$ $k^2r^2n^2m^2$ deseni veririrken, patates ve benzeri yumru ni astalar² ve retrograde ni astalar B tipi x - 2 $2n^2$ $k^2r^2n^2m^2$ desenine sahiptir. Bezelye ve fasulye gibi baklagil ni astalar² ise C tipi x - 2 $2n^2$ $k^2r^2n^2m^2$ deseni vermektedir. Kristal amiloz ise V desenine sahiptir. Bu desen do ada bulunmamaktadır, ancak ni astan²n jelatinizasyonu ve lipit ya da benzeri bile enler ile muamele edilmesinden sonra olu maktadır. Granüler yap²daki m^2s^2r ni astas²n²n x - 2 $2n^2$ $k^2r^2n^2m^2$ deseninde ise dört pik ay²rt edilmi tir. Bunlar $2\theta= 14.9, 17.5, 20.0$ ve 23.1 de gözlenen piklerdir. Bu piklere kar ²k gelen d de erleri s²rasıyla $6.00, 5.13, 4.51$ ve 3.93 Å dur (Çizelge 4.6). Bu de erler literatürde ni asta için verilen de erlerle uyumludur ve A-tipi kristal yap² olarak s²n²fland²rılmaktadır (Hoseney, 1990).

X-² 2n² k²r²n²m desenleri incelendi inde, metilselüloza ait üç adet pik belirlenmi tir. Bunlar 2θ= 9.8, 13.7 ve 19.7 de gözlenen piklerdir. Bu 2θ de erlerinin kar 2² olan d de erleri ise sırasyla 9.06, 6.51 ve 4.57Å dur. Ayn² pikler Turhan ve ahbaz (2004) ve Ar²k Kibar (2010) tarafından da toz metilselüloza ait x-² 2n² k²r²n²m deseninde gözlenmi tir. Metilselülözün x-² 2n² k²r²n²m² desenleri üzerine ayrıntılı bir çalı ma Kato et al. (1978) tarafından yapılmı tır. Ara tırmacılar metilselülöz jelinde 2θ= 8.1 ve 21.1 de, filminde ise 2θ= 7.6 ve 20.2 de gözlenen piklerin trimetilselülözün pik pozisyonlar ile çakı tı 2n² belirtmi lerdir.

Çizelge 4.6. Film hammaddelerine ait x-² 2n² k²r²n²m² desenlerinin analiz sonuçlar

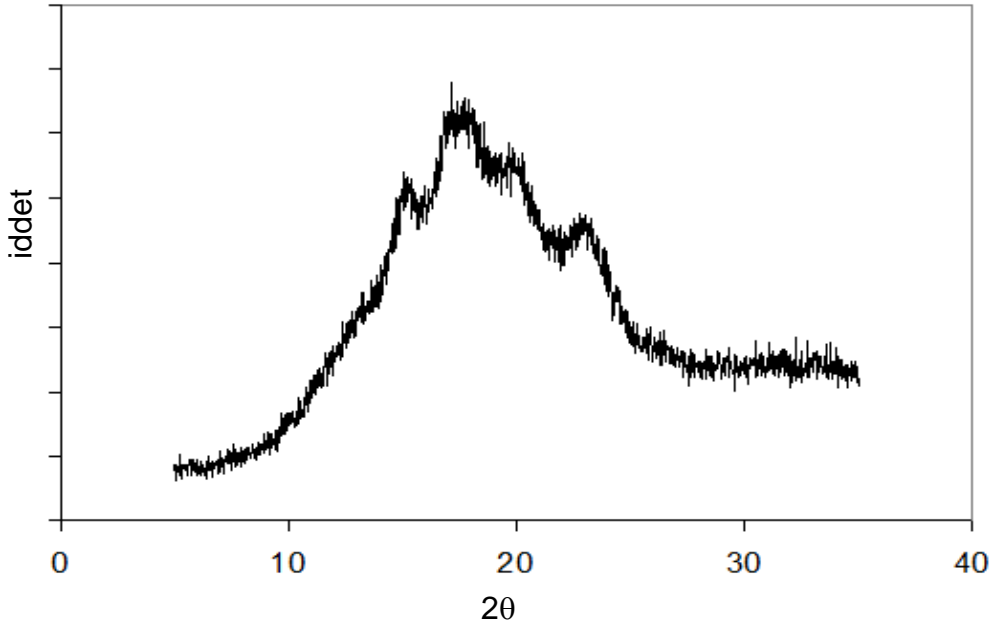
| Örnek adı | Pik # | 2θ(°) [d(Å)] |
|-----------|-------|---|
| MN | 4 | 14.9; 17.5; 20.0; 23.1 [6.0; 5.13; 4.51; 3.93] |
| MS | 3 | 9.8; 13.7; 19.7 [9.06; 6.51; 4.57] |
| KMS | 1 | 20.6 [4.38] |
| PVA | 6 | 11.6; 16.3; 19.7; 22.9; 26.9; 31.5 [7.6; 5.5; 4.6; 3.9; 3.4; 2.9] |

Karboksimetilselülözün k²r²n²m deseninde ise 2θ= 20.6 da, d de eri 4.38Å olan, tek ve geni bir pik gözlenmi tir. Ayn² pik Ar²k Kibar (2010) tarafından da toz karboksimetilselüloza ait k²r²n²m deseninde gözlenmi tir. Karboksimetilselülözün x-² 2n² k²r²n²m² analizine yönelik pek çok ara tırma bulunmaktadır. Bu çalı malarda kullanılan karboksimetilselülözün üretim yöntemine ve süstitüsyon derecesine göre de i en sonuçlar rapor edilmi tir. Tez çalı masında karboksimetilselülöz için elde edilen x-² 2n² k²r²n²m² deseni literatürle uyumludur (Adinugraha et al., 2005; Biswal and Singh, 2004; Quian et al., 2009; Yang et al., 2009; Zhao et al., 2009).

Polivinil alkolün k²r²n²m deseninde ise altı adet pik belirlenmi tir. Bunlar 2θ= 11.6, 16.3, 19.7, 22.9, 26.9 ve 31.5 de gözlenen piklerdir. Bu 2θ de erlerinin kar 2² olan d de erleri ise sırasyla 7.6, 5.5, 4.6, 3.9, 3.4 ve 2.9 Å dur. Polivinil alkolün x-² 2n² k²r²n²m² deseninde 2θ de eri 19.7 de gözlenen pik oldukça belirgin olup

literatürde de yaklaşık 19.3 - 19.4 aralığında gözlenmiştir (Chen et al., 2008; Shi et al., 2008).

Ekil 4.11 de araştırma kapsamında üretilen çapraz bağlanma astaya ait x - 2θ desenleri görülmektedir. Örneklere ait x - 2θ desenlerinde dört belirgin pik gözlenmiştir. Bunlar $2\theta = 15.3^\circ, 17.9^\circ, 20.2^\circ$ ve 22.8° de gözlenen piklerdir. Bu desenler literatürde ni astaya için verilen desenlerle uyumludur ve A-tipi kristal yapı olarak sınıflandırılmaktadır. Ni astaların x - 2θ desenleri arasında belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. Literatürde de çapraz bağlanma reaksiyonunu sonucu, ni astanın x - 2θ deseninde pik şiddetinin azalması durumunda, belirgin bir değişiklik gözlenmediği bildirilmektedir (Hoseney, 1994; Yoon et al., 2007; Hwang et al., 2009).



Ekil 4.11. Çapraz bağlanma astanın x - 2θ deseni (% 20 GLU, süre= 2 saat)

Polimerler katı halde iken, genellikle yüzde yüz kristalin yapı yerine amorf ve kristalin karışımı bir yapı gösterir. Başka bir ifadeyle kristalin polimerler çeşitli parametrelere bağlı olarak belli bir kristallik yüzdesine sahiptir. Örneklere ait x - 2θ desenleri incelendiğinde yapıda üç boyutlu düzeni gösteren keskin pikler ile küçük kristalit yapılarına bağlı yayvan piklerin ve moleküler düzeyde düzensizliği gösteren bölgelerin varlığı saptanmıştır. Örneğin ni astaya ait x - 2θ

k²r²n²m² deseninde küçük kristalitlerin varlığına işaret eden dört adet düşük iddette pik ayrıntı edilmiştir.

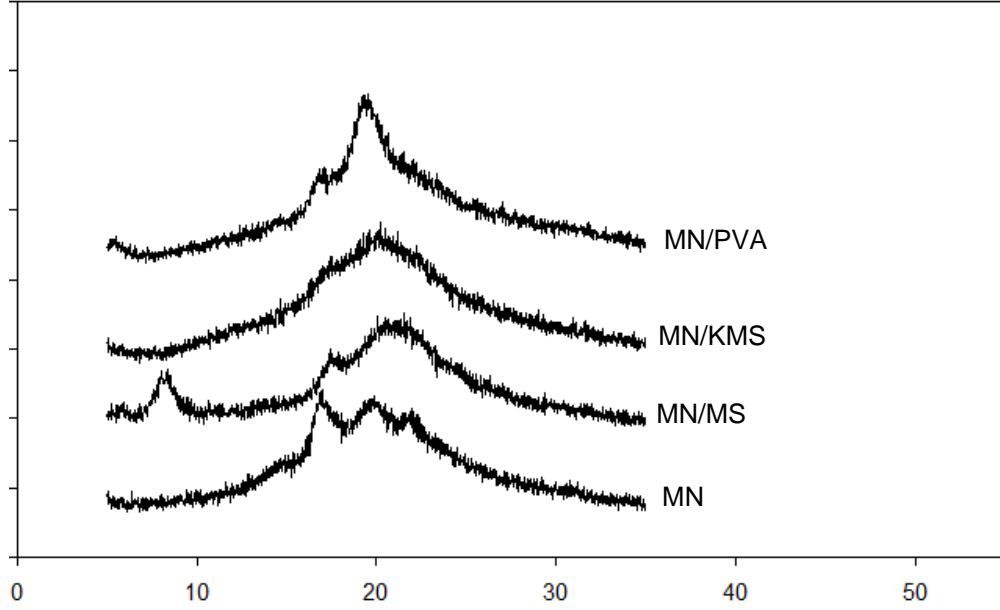
4.4.2. Filmlere ait x-ışını kırınımı desenlerinin değerlendirilmesi

Film örneklerine ait x-ışını kırınımı desenleri Şekil 4.12 - 4.15 de gösterilmiştir. Desenlerin PeakFit v4.12 programı ile elde edilen analiz sonuçları, diğerleri ile birlikte Çizelge 4.7 - 4.10 da sunulmuştur. Veriler incelendiğinde, bileşik ni astas²/metilselüloz esaslı film örneklerinin x-ışını kırınımı desenlerinin içerdikleri polimerlerin desenlerinin toplamından oluştuğu görülmektedir. Ancak, ni astas²/metilselüloz esaslı filmlerde sadece karboksimetilselüloza ait pik izlenmiştir. Ni astas²/polivinil alkol esaslı filmlerde ise polivinil alkole ait pikler baskın olmuştur.

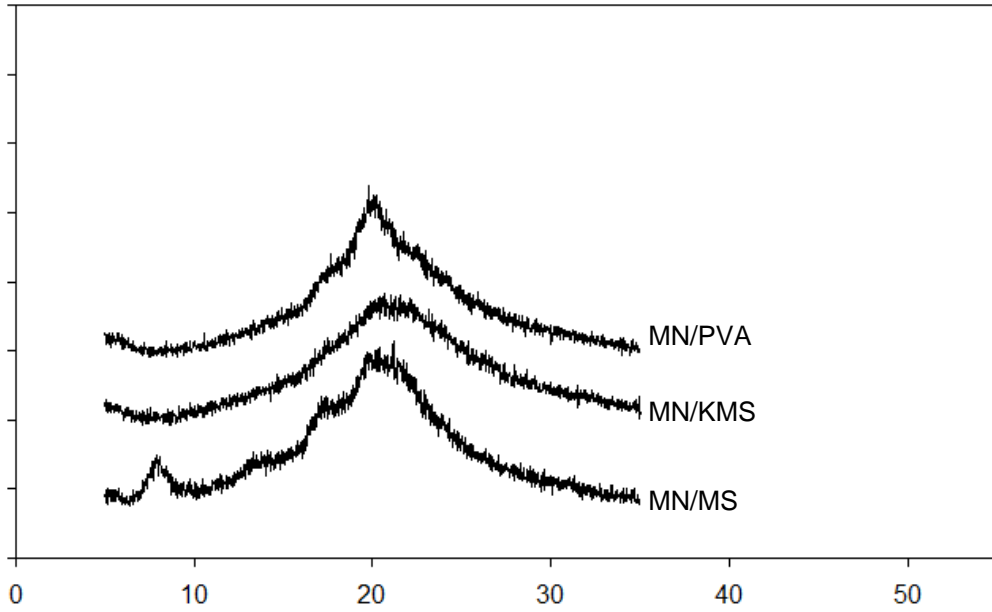
Ni astas granülleri kısmen kristal ve kısmen amorf polimerik sistemler olarak değerlendirilebilir (Donavan, 1979; Hosoney, 1990; Zobel, 1992; Karim et al., 2000). Ni astas molekülleri yeterince su varlığında zamanla jelatinizasyon meydana gelmektedir. Jelatinizasyon işlemi sırasında granül çift-kırma özelliğini kaybetmekte, kristal düzen kaybolmaktadır (Leach, 1965; Lund, 1984; Singh et al., 2003). Ni astas jelleri termodinamik olarak kararsız sistemlerdir. Bu nedenle jellerde bulunan ni astas molekülleri bekletme sırasında, birbirleriyle iliştirilerek kurma işlemindedirler ve düzenli bir yapı oluşturacak şekilde tekrar düzenlenirler. Bunun sonucunda jellerin reolojik özelliklerinde, kristalinitelerinde ve su tutma kapasitelerinde değişimler meydana gelmektedir. Bu olayların tamamına %retrogradasyon+denmektedir (Biliaderis, 1990; Gudmundsson, 1994; Karim et al., 2000; Eliasson and Tatham, 2001). Retrogradasyon en geniş anlamıyla tekrar kristallenme olayı olduğu için x-ışını kırınımı desenlerindeki değişimlerden izlenebilmektedir. Hububat ni astalarında jelatinizasyon sırasında A tipi kristal desen kaybolmakta ve jellerin bekletilmesi sonucu B tipi kristal desen gelişmektedir (Miles et al., 1985; Gudmundsson, 1994; Kim et al., 1997).

Ni astas esaslı filmlerin kristal yapılarının araştırılmasında, başlangıçta tamamen amorf olan film yapısının, ni astas jellerinde olduğu gibi zamanla retrograde olarak yarı-kristalin yapı gösterdiği belirtilmektedir. Ayrıca yapılan araştırmalarda film örneklerinde retrograde ni astaya özgü B-tipi kristal düzeni gösteren kırınım deseninin saptandığı rapor edilmiştir (Myllarinen et al., 2002;

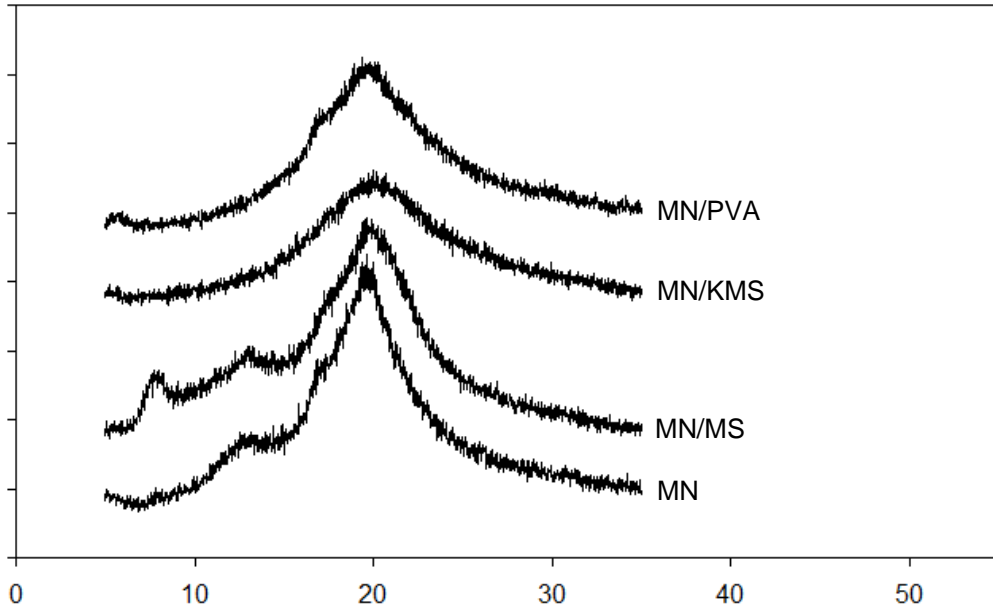
Fama et al., 2007). Tez çalışmasında da ni astafilm için benzer bir sonuca ulaşılmıştır. Ni astafilm ve gliserol ile hazırlanan filmde $2\theta = 14.4, 17.0, 19.5, 21.9, 24.3$ olmak üzere küçük kristalitlerin varlığına işaret eden beş adet düşük şiddette pik ayrırt edilmiştir (ekil 4.12 ve Çizelge 4.7). Bu piklere karşılık gelen d değerleri sırasıyla 6.20, 5.27, 4.62, 4.13 ve 3.75Å olmaktadır.



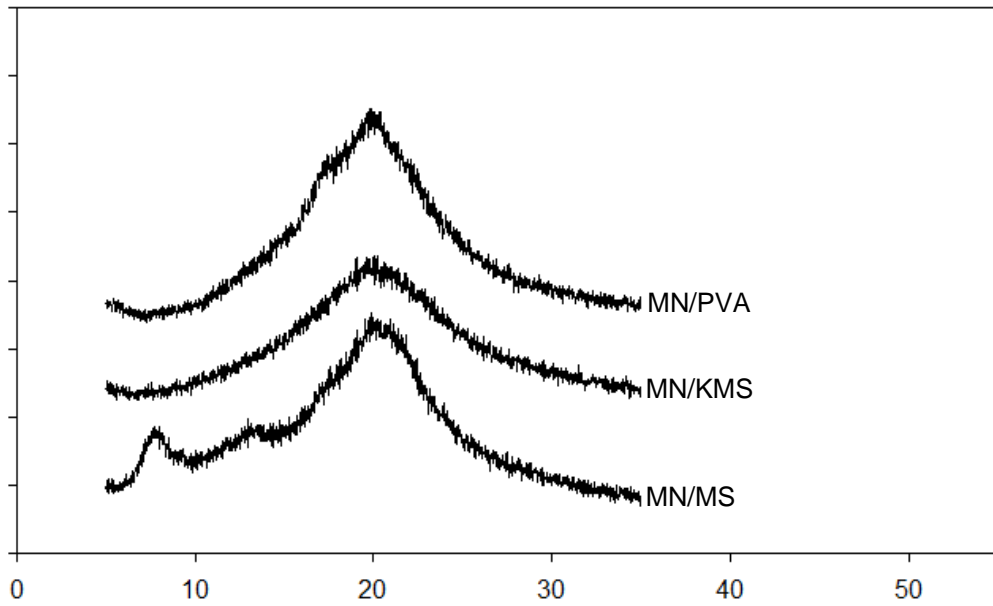
ekil 4.12. Filmlere ait x -ray desenlerinin analiz sonuçları (plastikleştirici = gliserol)



ekil 4.13. Filmlere ait x -ray desenlerinin analiz sonuçları (plastikleştirici = polietilen glikol)



ekil 4.14. Çapraz ba l² filmlere ait x⁻² 2n² k^{2r}2n²m² desenlerinin analiz sonuçlar² (plastikle tirici= gliserol)



ekil 4.15. Çapraz ba l² filmlere ait x⁻² 2n² k^{2r}2n²m² desenleri (plastikle tirici = polietilen glikol)

Bu de erler literatürde retrograde olmu ni asta filmi için verilen de erlerle uyumludur ve B-tipi kristal yap² olarak s²n²fland²rılmaktad²r (Myllarinen et al., 2002; Fama et al., 2007; Singh et al., 2010). Ba ka bir ifadeyle bu filmin eldesi s²ras²nda granüler ni astada bulunan kristalin yap² kaybolmu tur. Filmin kurutulmas² ve analize al²nmadan önce bekletilmesi s²ras²nda ise ni asta molekülleri tekrar düzenlenerek retrograde olmu tur. Bu nedenle filmin x⁻² 2n² k^{2r}2n²m² deseninde

belirlenen kristalin yapı retrogradasyon sonucu oluşan B tipi kristal yapıyı üretmektedir. $2\theta = 22$ ve 24° de oluşan yeni piklerin B tipi açışından karakteristik olduğu belirtilmiştir (Myllarinen et al., 2002).

Çizelge 4.7. Filmlere ait x -ray kırınım desenlerinin analiz sonuçları (plastikleştirici = gliserol)

| Örnek adı | Pik # | $2\theta(^\circ)$ [d(Å)] |
|-----------|-------|---|
| MN | 5 | 14.4; 17.0; 19.5; 21.9; 24.3 [6.2; 5.27; 4.62; 4.13; 3.75] |
| MN/MS | 5 | 8.2; 14.5; 17.4; 20.8; 24 [10.81; 6.15; 5.16; 4.34; 3.79] |
| MN/KMS | 1 | 20.2 [4.47] |
| MN/PVA | 6 | 14.0; 16.7; 19.5; 22.9; 26.7; 31.2 [6.4; 5.4; 4.6; 3.9; 3.4; 2.9] |

Çizelge 4.8. Filmlere ait x -ray kırınım desenlerinin analiz sonuçları (plastikleştirici = polietilen glikol)

| Örnek adı | Pik # | $2\theta(^\circ)$ [d(Å)] |
|-----------|-------|---|
| MN/MS | 5 | 7.9; 13.9; 16.8; 20.8; 25.5 [11.22; 6.42; 5.34; 4.34; 3.58] |
| MN/KMS | 1 | 20.6 [4.38] |
| MN/PVA | 6 | 14.9; 17.4; 19.9; 22.7; 25.5; 31.1 [6.0; 5.2; 4.5; 4.0; 3.6; 2.9] |

Gliserol içeren niastasin/metilselüloz esaslı film örneklerinde, $2\theta = 7.9 - 8.2$ aralığında ortaya çıkan keskin pik kristalin bölgeleri, iki adet yayvan pik ise küçük kristalitlerin varlığına işaret etmektedir. Niastasin/karboksimetil selüloz esaslı film örneklerinde, $2\theta = 20.2 - 20.6$ civarında küçük kristalitlerden oluşan yapılanmayı gösteren tek ve geni bir pik belirlenmiştir. Niastasin/polivinil alkol esaslı film örneklerinde ise $2\theta = 19.3 - 19.9$ aralığında ortaya çıkan keskin pikin düzensiz kristal bölgelere, gözlenen diğer düşük iddetli yayvan piklerin ise

küçük kristallitlere ait oldu u dü ünülmektedir. Bu tip spektrumlar söz konusu polimer yap2da kristal ve amorf yap2lar2n bir arada bulundu unu göstermektedir.

Çizelge 4.9. Çapraz ba l2 filmlere ait x-2 2n2 k2r2n2m2 desenlerinin analiz sonuçlar2 (plastikle tirici = gliserol)

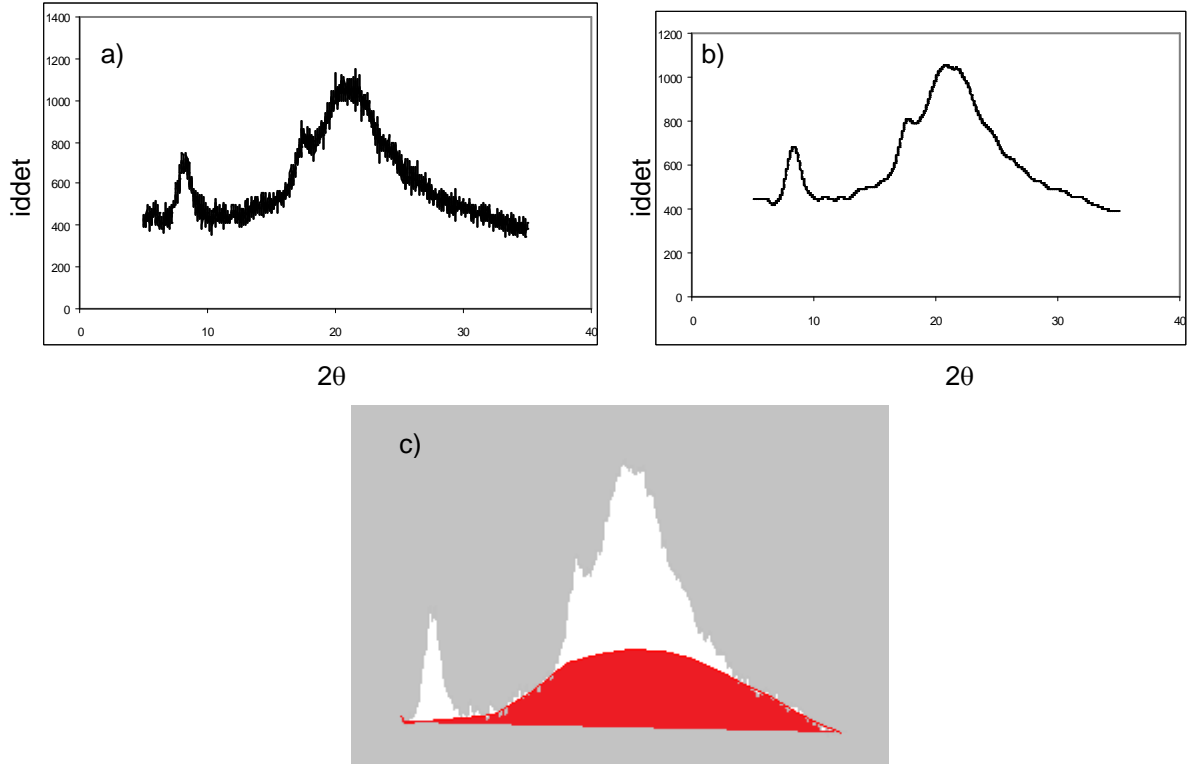
| Örnek adı | Pik # | 2θ(°) [d(Å)] |
|-----------|-------|---|
| MN | 5 | 13.2; 16.8; 19.6; 23.3; 26.1 [6.75; 5.34; 4.59; 3.89; 3.51] |
| MN/MS | 5 | 7.9; 12.7; 17.2; 20.0; 24.2 [11.22; 7.01; 5.21; 4.51; 3.76] |
| MN/KMS | 1 | 20.2 [4.47] |
| MN/PVA | 6 | 14.1; 16.9; 19.8; 23.4; 27.5; 30.8 [6.3; 5.3; 4.6; 3.9; 3.4; 3.0] |

Çizelge 4.10. Çapraz ba l2 filmlere ait x-2 2n2 k2r2n2m2 desenlerinin analiz sonuçlar2 (plastikle tirici = polietilen glikol)

| Örnek adı | Pik # | 2θ(°) [d(Å)] |
|-----------|-------|---|
| MN/MS | 5 | 7.9; 12.9; 17.4; 20.6; 24.8 [11.22; 6.91; 5.15; 4.38; 3.67] |
| MN/KMS | 1 | 20.1 [4.49] |
| MN/PVA | 6 | 14.3; 17.1; 19.9; 22.8; 25.7; 30.6 [6.2; 5.2; 4.5; 3.9; 3.6; 3.0] |

X-2 2nlar2 spektrumundaki sinyalin iddeti kristal örgü düzlemlerinin s2kl2 2n2n bir ölçüsüdür ve bu teknikte birim eleman2 belli bir boyutun üstünde olanlar "kristalin" olarak nitelenmektedir. Örne in, selülozda x-2 2nlar2 yönteminin 10-15Å dan büyük düzenli bölgelere duyarlı oldu u bilinmektedir (O'Connor, 1972). Daha önce de belirtildi i gibi karboksimetilselüloz ve m2s2r ni astas2 filmlerinde kristal yap2 küçük kristalitlerden olu maktad2r ve metilselülozun kristalin olarak nitelenebilecek piki, dü ük 2θ aç2s2nda yer alan dolay2s2yla yüksek d de erine (d= 10.81 - 11.22Å) kar 2k gelen ilk piktir. Dolay2s2yla film olu umunun kristalin bölge üzerindeki etkisinin ara t2r2lmas2nda söz konusu pike ait d de erleri kullanılm2 t2r. X-2 2nlar2 spektrumlar2n2n de erlendirilmesinde ayn2 pik di er ara t2r mac2lar taraf2ndan da

hesaplanmasında kullanılan k^2 desenleri $\%KLER-II+$ bölümünde ayrıca sunulmu tur.



ekil 4.16. Filmlerin kristalinite derecesinin hesaplanmas²

[Örnek: MN/MS/GL , a; i lenmemi k^2 desen, b; Savitzky. Golay algoritmas² uygulanarak gürültüden ar²nd²rlm² , c; kristal bölge (beyaz), amorf bölge ($k^2m^2z^2$) ve e ri d² $\%$ nda kalan alan²n (gri) renklendirilerek birbirinden ayr²ld² x^{-2} $\%$ n² k^2 desenlerini göstermektedir.]

Film örneklerine ait yüzde kristalinite de erleri 30.6 - 51.2 aral² $\%$ nda bulunmu tur (Çizelge 4.11). En yüksek kristalinite de eri % 51.2 ve % 44.6 de erleriyle metilselülozlu filmler ve çapraz ba l² e leniklerindedir. Ni asta esasl² filmlere metilselüloz eklenmesiyle kristal yap²lanman²n artt² $\%$, ba ka bir ifade ile selülozik materyalin ni asta filmlerin yap²s²n² peki tirdi i belirtilmelidir.

Çapraz ba l² filmlere ait yüzde kristalinite de erleri 23.9 - 42.6 aral² $\%$ ndad²r ve kristaliniteleri e lenik filmlerinkine k²yasla daha dü üktür. Polimerlerin kristalizasyonu ve miktar² moleküldeki yap² birimlerinin kristal düzene kolayca girebilmesi ve zincirler aras² çekim kuvvetine ba l²d²r. M²s²r ni astas² jeli haz²rlan²rken ni asta granülleri di er polimerden farklı olarak $\%s^2$ etkisiyle jelatinize

edilmektedir. Jelatinizasyon sırasında ni astazincirleri çözünür hale gelmekte ve kristal yapı tamamen dağılmaktadır.

Çizelge 4.11. Filmlerin % kristalinite değerleri

| Plastikleştirici | Örnek | % Kristalinite | |
|------------------|--------|------------------------|------------------------|
| | | Film | Çapraz Bağlı Film |
| GL | MN | 33.4±1.0 ^{de} | 27.5±0.6 ^b |
| | MN/MS | 51.2±1.3 ^h | 42.6±3.2 ^{fg} |
| | MN/KMS | 33.1±1.2 ^{de} | 28.1±0.6 ^{bc} |
| | MN/PVA | 35.2±0.4 ^e | 23.9±1.4 ^a |
| PEG400 | MN | - | - |
| | MN/MS | 44.6±0.1 ^g | 41.5±1.6 ^f |
| | MN/KMS | 30.6±0.5 ^{cd} | 25.1±0.3 ^{ab} |
| | MN/PVA | 35.4±1.9 ^e | 25.8±0.1 ^{ab} |

^{a-h} Farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05)

Ni astazincirleri de birbirleriyle etkileşime girerek tekrar düzenlenmektedir. Bir önceki bölümde de belirtildiği gibi film oluşumu ile granül ni astaya özgü A tipi kristal desen kaybolmakta ve film örneklerinde retrograde ni astayapısına özgü B tipi kristal desen gelişmektedir. Çapraz bağlanma sonucu ni astanın hidroksil gruplarının sayısında azalma olmaktadır. Kristal yapılanmanın polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağı oluşumu yoluyla meydana geldiği düşünüldüğünde, hidroksil grubu sayısı azalan çapraz bağlı filmlerde kristalinitenin daha düşük olması beklenen bir sonuçtur.

4.5. Çift Kırma ve Polarizasyon

Kristaller optik davranışlarına ve kristalografik eksenlerinin değer olup olmadıklarına göre izotropik ve anizotropik olarak sınıflandırılmaktadır. izotropik kristallerin kristal örgüdeki eksenleri birbirine eşit olmaktadır. Böyle bir kristal yapıya giren ışık sabit bir açı ile kırılmakta ve kristalin içinden sabit bir hızla geçmektedir. Bu esnada kristal örgüdeki elektronik bileşenlerle etkileşime girerek polarize olmamaktadır. Anizotropik bir kristale ışık girdiği zaman birbirine dik ve farklı hızlarda hareket eden iki ışığa kırılmaktadır. Bu olay çift kırma (double

refraction, birefringence) olarak tanımlanmakta ve tüm anizotropik kristallerde gözlenmektedir. Anizotropi özelliği gösteren yapıların incelenmesinde polarize mikroskop kullanılmaktadır. Bu tür mikroskopta ışık nikol prizmasından geçerken tek yönde kırılmaktadır. Polarizör ve analizör adı verilen ve birbirine dik olarak konulan iki nikol prizması karanlık alan meydana getirmektedir. İki prizma arasına konan cisim ise anizotropi özelliği gösteriyorsa karanlık alan içinde parlak olarak görülmektedir. Yüksek simetrikli kübik kristaller ve sıvılarda çift kırma gözlenmemektedir, çünkü bunlar izotrop ortamlardır (Murphy et al., 2000).

Çift kırma yüksek düzeyde moleküler düzeni göstermekte ve yapıdaki kristaliniteden farklı olmaktadır. Örneğin kağıttaki selüloz yarı kristalin yapıdadır ve x-ışınları spektrumunda kristalin alanlar mevcuttur. Kristaller yapıda gelişi güzel dağılmıştır ve bu nedenle kağıt çift kırma özelliği göstermez (Hoseney, 1990). Diğer taraftan çok küçük kristallerin x-ışınları spektrumlarına bakıldığında kristal bölgelere ait sinyal şiddetinin düşük olduğu görülmüştür. Bu çok küçük kristaller yapı içinde bir düzene sahip ise çift kırma özelliği gösterir (O'Connor, 1972). Bu nedenle yarı-kristalin yapıların x-ışınları ve çift kırma özelliklerinin birlikte değerlendirilmesinde dört farklı gözlem söz konusu olabilir. Bunlar ve yöntemlere duyarlılıkları aşağıda verildiği gibi olmaktadır (Turhan, 1999). Bu sıralandırmada 2. sırada, filmlerin kristal yapılarının nitelendirilmesi amacıyla polarize mikroskop görüntüleri x-ışınları spektrumları ile birlikte değerlendirilmiştir.

| | X-ışınları | Çift kırma |
|--------------------------------|------------|------------|
| 1. düzenli kristalin yapı | + | + |
| 2. düzensiz kristalin yapı | + | - |
| 3. düzenli küçük kristalitler | - | + |
| 4. düzensiz küçük kristalitler | - | - |

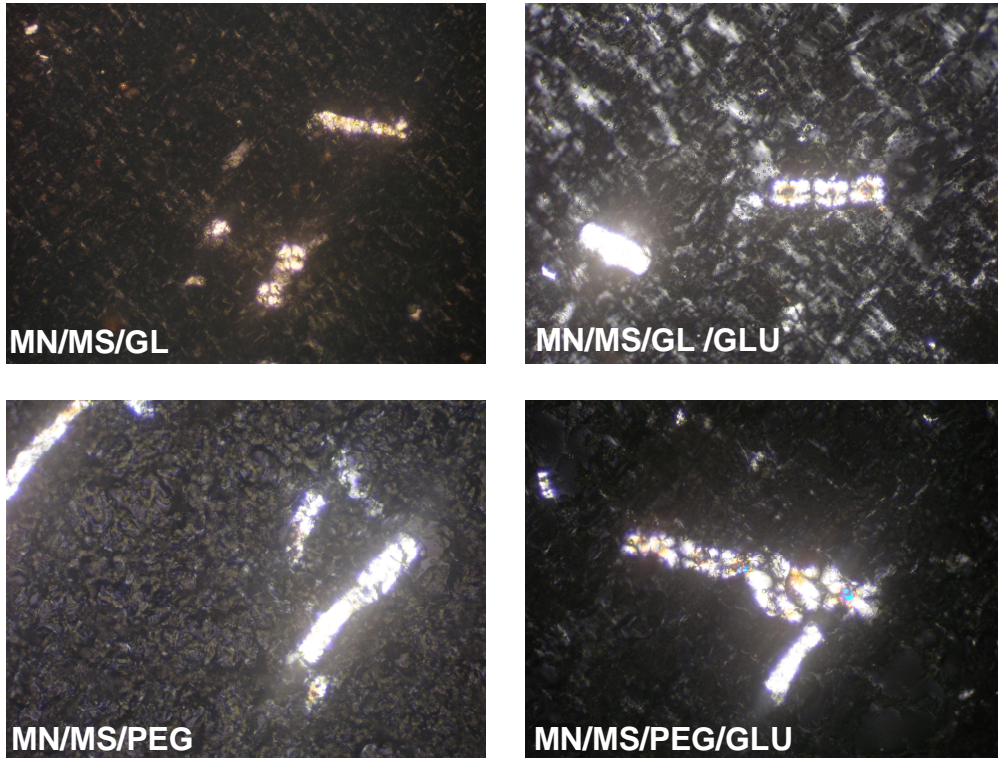
Film örneklerine ait polarize mikroskop görüntüleri ekil 4.17 - 4.20 de sunulmuştur. Metilselüloz içeren normal ve çapraz bakış film örneklerinde optikçe aktif, bakış bir diğeriyle çift kırma özelliğine sahip bölgeler tespit edilmiştir. Film örnekleri incelendiğinde, söz konusu bölgelerin film matriksi içerisinde gelişi güzel dağıldığı gözlenmektedir. Çift kırma özelliğine sahip bu bölgeler incelendiğinde

bunların bir kısmının dairesel, geri kalanının ise çubuk benzeri yapılar oldu u görülmektedir. Söz konusu dairesel yapılanmaların eriyik halden polimerin kristallenmesi sırasında ortam koşullarına bağlı olarak oluşan sferülitik yapılar oldu u düşünülmektedir (Turhan, 1999; Arık Kibar, 2010). Sferülitler polarize ışık altında, parlak bir daire içerisindeki koyu renkli tipik Malta Haç görüntüleri ile kolaylıkla ayırt edilebilen (Billmeyer, 1972) ve çapları $\sim 1 \mu\text{m}$ den 1 mm ye kadar değişen, boyut açısından lamelardan daha büyük kristal organizasyonlardır (Marentette and Brown, 1993). Sferülitler genellikle yüksek viskoziteye sahip, ağırlıkça uygun çözeltilerden film dökülürken oluşmaktadır (Pikin, 1987). Optikçe aktif çubuk benzeri yapılar ise selüloz için karakteristik kabul edilmektedir (Batista, 1975; Sharples, 1966).

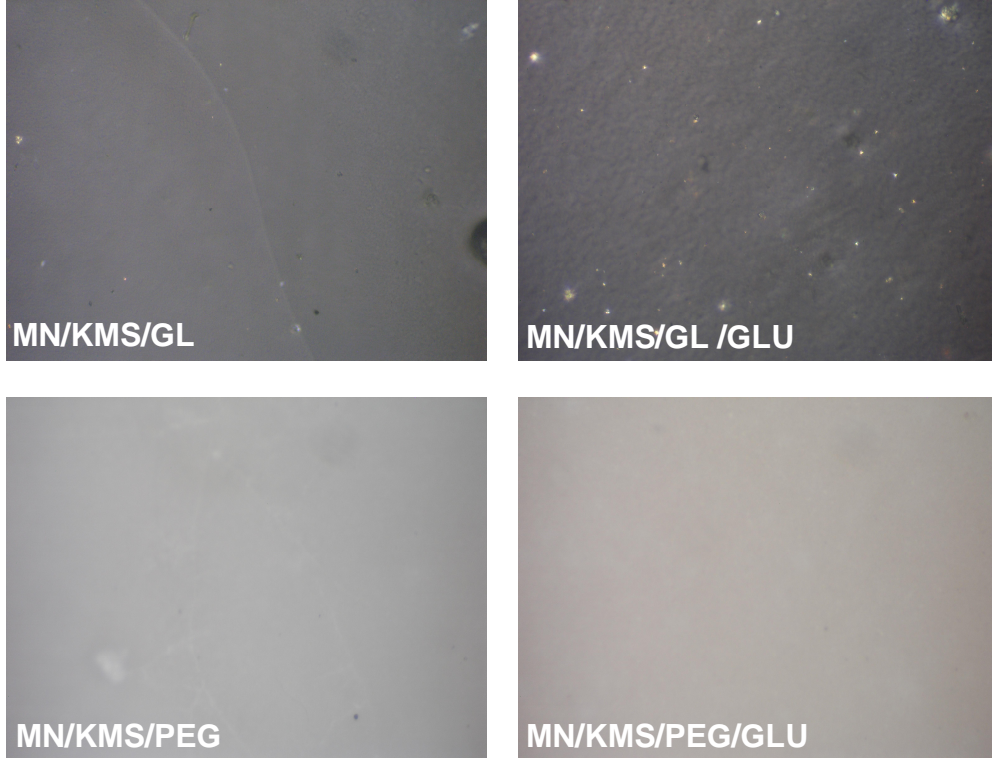
Bu noktaya kadar ulaşılan sonuçlar gözden geçirilecek olursa, polarize mikroskop görüntülerinin x^{-2} ve $k^2n^2m^2$ desenleri ile uyumlu sonuçlara ulaşıldığı görülmektedir. Böylece; Bölüm 4.4.3 de film örneklerinin kristalinite dereceleri hesaplanmıştır ve en yüksek değerlerin gliserol ve polietilen glikol içeren metilselüloz ni astas/metilselüloz örneklerinde olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.11). Bu örneklerin çapraz polarizasyonlu filmlerinde de yüzde kristalinite en yüksek olanlardır. Bileşik filmlerde metilselüloz oranındaki artışla birlikte yüzde kristalinite değerlerinin de önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir (Arık Kibar, 2010). Metilselüloz esaslı film örneklerinde $d = 10.81 - 11.22 \text{ \AA}$ arasında gözlenen keskin pikin düzenli kristalin bölgelerin varlığına ulaşıldığı ve çift kırma özelliğine sahip yapılanmaya katkı geldiği sonucuna ulaşılmıştır. Diğer taraftan, metilselüloz ni astas/karboksimetilselüloz ve metilselüloz ni astas/polivinil alkol esaslı film örnekleri çift kırma özelliği göstermemiştir. Bu örneklerin x^{-2} ve $k^2n^2m^2$ desenlerinde küçük kristalitlerin varlığına ulaşılan yaygın bir pik izlenmesi nedeniyle, örneklerdeki kristal yapılanma düzensiz küçük kristalitler olarak değerlendirilmiştir.



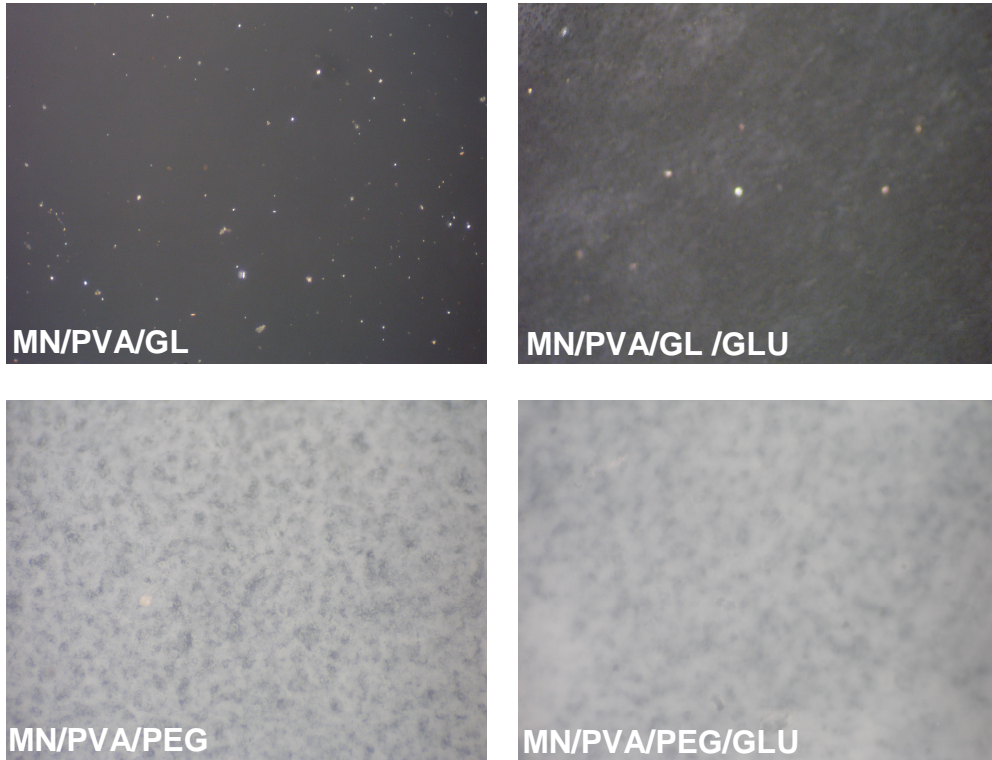
ekil 4.17. Ni asta içeren film örneklerinin polarize mikroskop görüntüleri



ekil 4.18. Mn^{2+}/Ni^{2+} ni astas²/metilselüloz içeren film örneklerinin polarize mikroskop görüntüleri



ekil 4.19. Mn^{2+} ni astas²/karboksümetilselüloz içeren film örneklerinin polarize mikroskop görüntüleri



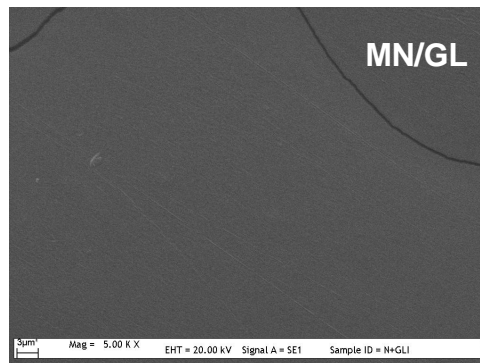
ekil 4.20. Mn^{2+} ni astas²/polivinil alkol içeren film örneklerinin polarize mikroskop görüntüleri

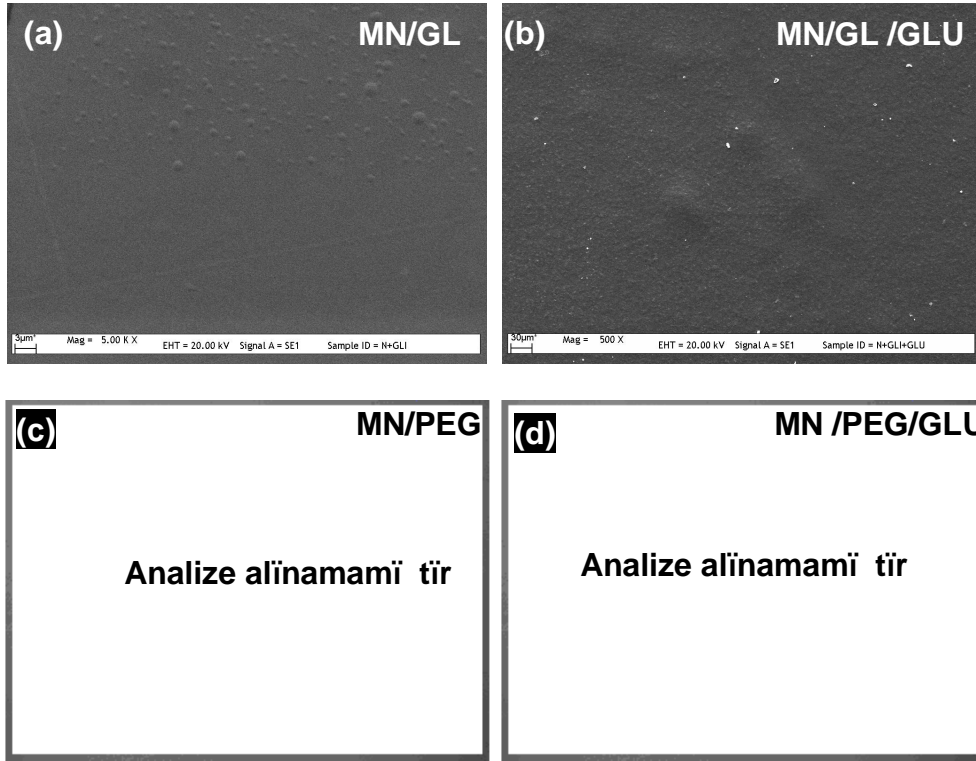
4.6. Taramalı Elektron Mikroskopu Analizleri

Taramalı elektron mikroskopu görüntüleri filmlerin yüzey homojenitesi hakkında bilgi vermektedir. Homojen bir film yüzeyi, yapısal bütünlük göstergesi olarak kabul edilmekte ve böyle filmlerin mekanik özelliklerinin de iyi olması beklenmektedir (Mali et al., 2005). Yapılan çalşımada mikrograf sonuçlarının mekanik özelliklerle ilişkilendirilerek mümkün olacaktır. Film formülasyonları arasında daha homojen bir yüzeye sahip olan filmlerin gerilme direncinin daha yüksek, başka bir ifadeyle daha sağlam olması; pürüzlü yüzeye sahip filmlerin ise uzama direncinin başka bir ifadeyle esnekliklerinin daha düşük olması beklenmektedir. Ayrıca filmlerin su buharı geçirgenliği direncinin de yapısal bütünlükten etkileneceğini, gözenekli bir yapının geçirgenlik direncini arttıracak olduğunu düşünmektedir. Bunların yanı sıra yüzey homojenitesinde meydana gelen kayıpların filmlerin opaklık direncini de etkileyeceğini tahmin edilmektedir. Film örneklerinin taramalı elektron mikroskopuyla elde edilen yüzey mikrografları ekil 4.21-4.24 de sunulmuştur.

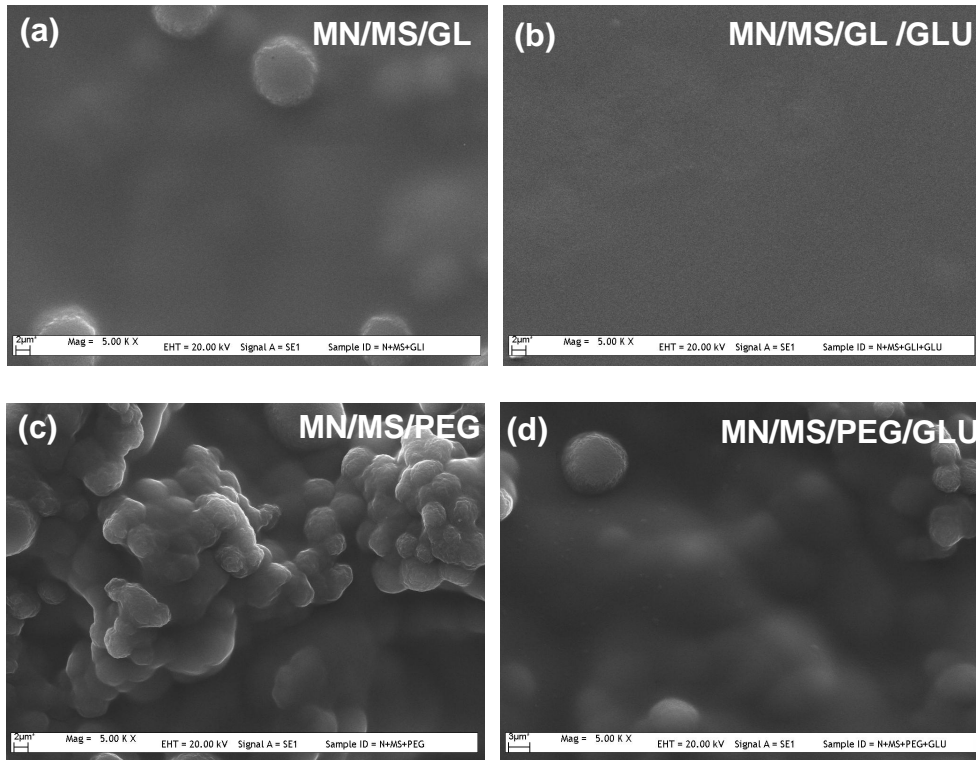
Yüzey mikrografları incelendiğinde en homojen yüzeye sahip örneklerin çapraz bağımlı filmler olduğu söylenebilir. Genel olarak filmlerin yüzey mikrograflarına bakıldığında çapraz bağımlı filmlerde yüzey homojenitesinin normal filmlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Gliserol içeren mısır niastası filmine ait yüzey mikrografları incelendiğinde, yüzeyde az da olsa çatlakların mevcut olduğu görülmüştür. Çapraz bağımlı filmde ise çatlaklar bulunmamıştır. Ayrıca burada bu yapısal kusurunu gösteren bir mikrograf sunulmuştur.

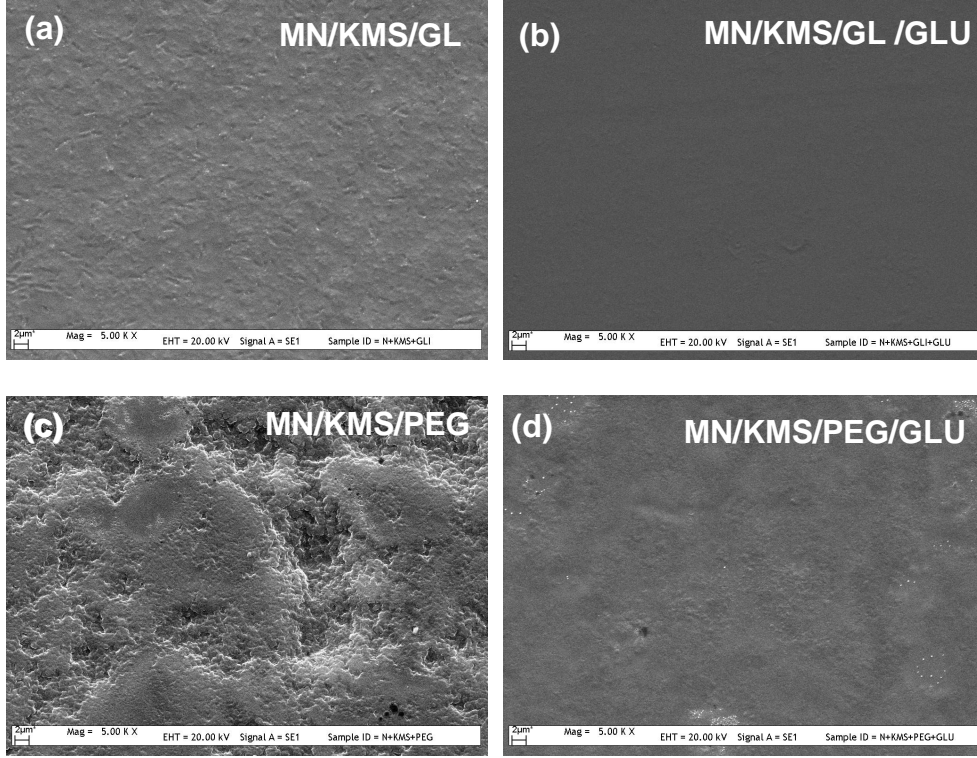




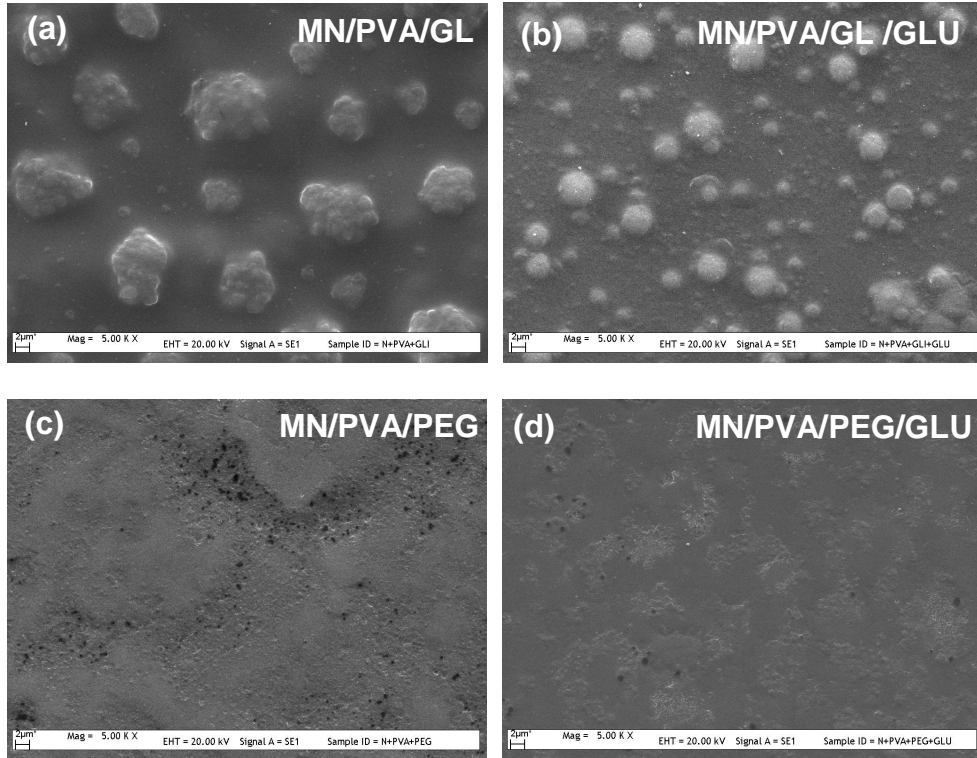
ekil 4.21. Mn^{2+} ni $astas^2$ içeren film örneklerinin yüzey mikrografları (5000x)



ekil 4.22. Mn^{2+} ni $astas^2$ /metilselüloz içeren film örneklerinin yüzey mikrografları (5000x)



ekil 4.23. Mn^{2+} ni astas²/karboksimetilselüloz içeren film örneklerinin yüzey mikrograflar² (5000x)



ekil 4.24. Mn^{2+} ni astas²/polivinil alkol içeren film örneklerinin yüzey mikrograflar² (5000x)

Yüzey mikrograflar² incelendi inde en homojen yüzeye sahip örneklerin ni asta /karboksimetilselüloz /gliserol esas² filmler oldu unu söylemek mümkündür (ekil 4.23a ve b). Bu filmlerin hiçbirinde i ne deli i ve hava kabarc² 2na rastlanmam² t²r. Yüzey mikrograflar²ndaki yap²sal bütünlük ayn² zamanda bile enlerin birbiri ile uyumlar²n²n bir göstergesidir. Bu nokta dikkate al²nd² 2nda gliserol varl² 2nda m²s²r ni astas²n²n karboksimetilselüloz ile uyumlu oldu unu söylemek mümkündür.

Polietilenglikol içeren m²s²r ni astas²/karboksimetilselüloz esas² filmlerin mikrograflar² ekil 4.23c ve d de sunulmu tur. Ar²k Kibar (2010) polietilenglikol varl² 2nda sadece karboksimetilselüloz ile haz²rlanan örneklerin homojen bir yüzeye sahip oldu unu, formülasyona ni asta eklenmesiyle birlikte yüzey pürüzlülü ünün artt² 2n² belirtmi tir. Benzer sonuç bu ara t²rma kapsam²nda üretilen m²s²r ni astas²/karboksimetilselüloz filminde de görülmü tür. Yap²sal bütünlükte meydana gelen bu kay²p, bile enler aras²nda faz ayr²m² olu tu unu göstermektedir. Karboksimetilselüloz/m²s²r ni astas²/gliserol örneklerindeki homojen yap² dikkate al²nd² 2nda, karboksimetilselüloz/m²s²r ni astas²/polietilen glikol örnek grubundaki faz ayr²m²n²n karboksimetilselüloz ile m²s²r ni astas² aras²nda de il, polimerik matriks ile plastikle tirici aras²nda olu tu unu söylemek mümkündür (Ar²k Kibar, 2010). Di er taraftan, çapraz ba l² filmlerde homojen ve pürüzsüz yüzeyin var oldu u görülmü tür.

Gliserolle haz²rlanan m²s²r ni astas² /metilselüloz filmlerinin homojen bir yüzeye sahip oldu u ve ni asta miktar²ndaki art² la pürüzlülü ün artt² 2 bilinmektedir (Ar²k Kibar, 2010). M²s²r ni astas²/metiselüloz ile haz²rlanan filmlerin gliserol içerenlerinde hava kabarc²klar²na, polietilenglikol içerenlerde ise süngerimsi ve gözenekli yap²ya rastlanm² t²r (ekil 4.22a ve c). Ancak çapraz ba lanma ile birlikte, gliserol varl² 2nda homojen yüzeyler elde edilirken, polietilenglikol varl² 2nda süngerimsi gözenekli yap² kaybolmu , film örneklerinde hava kabarc²klar² gözlenmi tir (ekil 4.22b ve d).

Yüzey mikrograflar² incelendi inde, gliserol ile plastikle tirilen polivinil alkol filmlerin yüzeyinde hava kabarc²klar² olu umu tesbit edilmi tir. Çapraz ba l² e leni inde ise daha küçük ancak say² olarak daha fazla kabarc²k gözlenmi tir (ekil 4.24a ve b). Polietilenglikol ile plastikle tirilen tüm filmlerin yüzeylerinin

pürüzlü oldu u ve özellikle polivinil alkol içerenlerde i ne deliklerinin mevcut oldu u belirlenmi tir (ekil 4.24c ve d). Ancak çapraz ba lanma sonucunda pürüzlülü ün ve i ne deli i say²s²n²n azald² ²da görülmü tür. Literatürde de çapraz ba lanma sonucunda ni asta esasl² filmlerin yüzey homojenitesinin artt² ² ve daha pürüzsüz bir film yüzeyinin olu tu u bildirilmi tir (Garg and Jana, 2007).

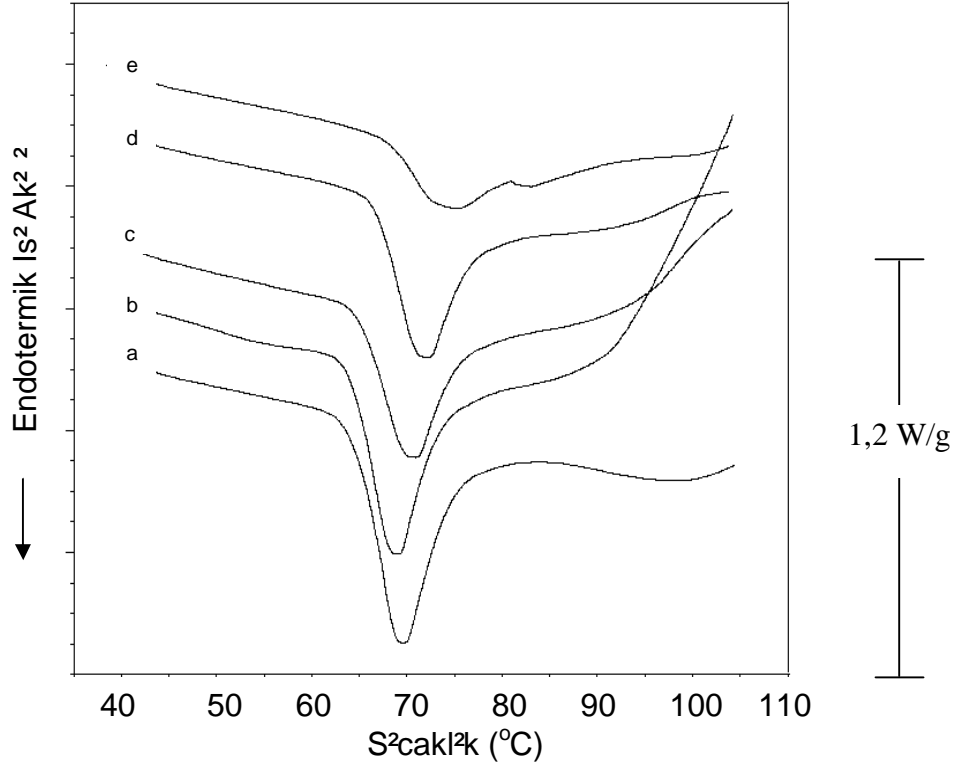
Filmlerin yüzey yap²s² plastikle tiricinin türünden önemli ölçüde etkilenmektedir. Gliserolle hazırlanan ni asta, ni asta /metilselüloz ve ni asta /karboksimetilselüloz filmlerinin polietilen glikol ile hazırlanan e leniklerine göre daha homojen yüzeye sahip olduklar² izlenmi tir. Sadece polivinil alkol içeren örneklerde gözlenen kabarcıklar nedeniyle durum farkl² olmaktadır. Sonuç olarak yüzey mikrograflar² incelendi inde, filmlerin yüzey homojenitesinin çapraz ba lanma sonucu artt² ² ve plastikle tirici türünden önemli ölçüde etkilendi ini söylemek mümkündür. Plastikle tirici olarak polietilenglikol yerine gliserol kullan²m² tüm filmlerde özellikleri geli tirmi se de polivinil alkol içeren filmlerde polietilen glikol kullan²m² homojen yüzeylerin olu masına neden olmu tur.

4.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Yöntemi

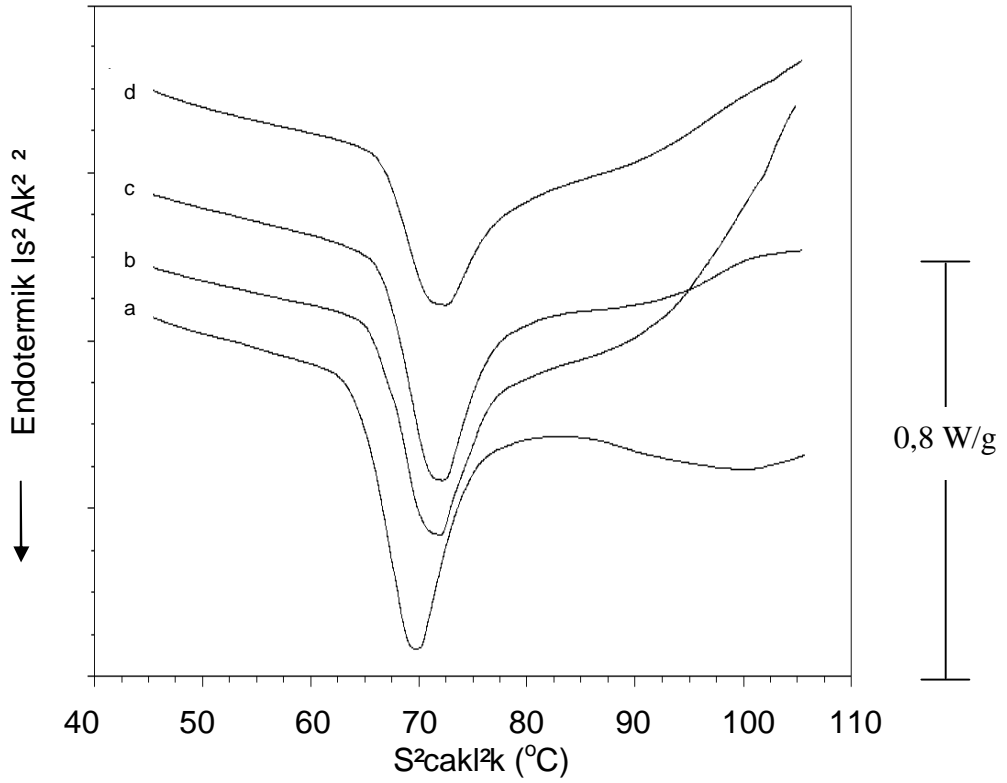
Bu ara tırma kapsamında önce çapraz ba l² ni asta, daha sonra da normal ve çapraz ba l² filmler üretilmi tir. Bu bölümde çapraz ba l² ni asta ve filmlere ait termogramlar²n analizi yer almaktadır.

4.7.1. Çapraz ba lı ni astalara ait termogramların de erlendirilmesi

Üretilen çapraz ba l² ni astalara ait jelatinizasyon termogramlar² ekil 4.25 ve 4.26 da, jelatinizasyon endotermilerine ait parametreler ise Çizelge 4.12 de gösterilmi tir. Çizelge incelendi inde, ölçülen tüm jelatinizasyon entalpi de erlerinin m²s²r ni astas²n²n entalpi de eri olan 12.6 J/g kn den daha dü ük de erler oldu u görülmü tür. Ayrca, çapraz ba l² ni astalara ait jelatinizasyon sıcaklıklar² (T_b, T_p ve T_s) da yükselmektedir. Çapraz ba lanma reaksiyonu sonucunda ni astanın jelatinizasyon sıcaklıklarındaki art² ²n nedeni öyle açıklanabilir; çapraz ba olu umu ile birlikte ni astanın yap²s²nda meydana gelen kovalent ba lar nedeniyle ni asta zincirleri birbirlerine kuvvetli bir ekilde ba lanmakta ve bu ba lar ni asta moleküllerinin hareketlili ini k²s²tlayarak ni astanın daha yüksek sıcaklıkta jelatinizasyonuna neden olmaktadır.



ekil 4.25. Glutaraldehit miktarının jelatinizasyona etkisi a) M²s²r ni astas², b) Kontrol ni asta, c) % 5 GLU, d) % 10 GLU ve e) % 20 GLU (reaksiyon süresi = 2 h)



ekil 4.26. Reaksiyon süresinin jelatinizasyona etkisi a) M²s²r ni astas², b) 1 h, c) 2 h ve d) 4 h (GLU miktarı = % 10)

Jelatinizasyon sırasında ni astadaki serbest hidroksil grupları su ile etkilemektedir. Çapraz bağlanma reaksiyonu sonucu, ni astadaki hidroksil gruplarına glutaraldehit bağlanmakta ve böylece jelatinize olabilecek ni astanın miktarı azalmaktadır. Böylece ni astanın jelatinizasyonu için gereken enerji miktarı da azalmakta ve çapraz bağlanma ni astanın jelatinizasyon entalpisi miktarı ni astasına göre daha düşük de erde olmaktadır. Benzer sonuçlar ilgili literatürde de yer almaktadır (Quan et al., 1997; Jyothi et al., 2006; Kaur et al., 2006).

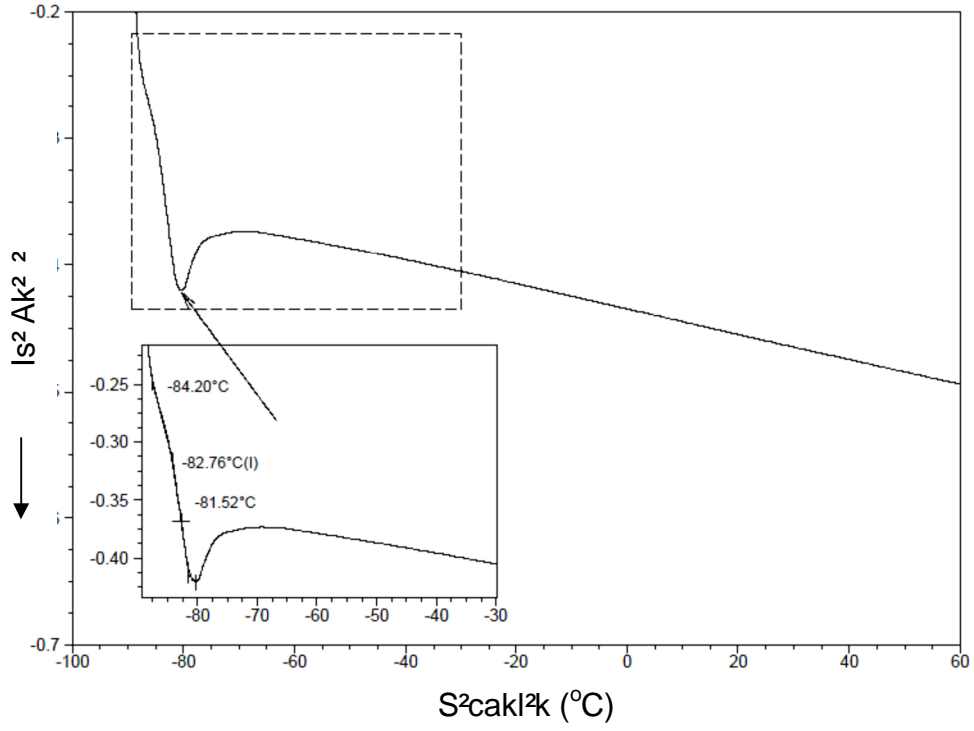
Çizelge 4.12. Çapraz bağlanma ni astaların jelatinizasyon parametrelerine glutaraldehit miktarı ve reaksiyon süresinin etkisi

| Örnek | | Jelatinizasyon parametreleri | | | |
|-------------------------|----------|------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| (%) GLU | Süre (h) | T _b | T _p | T _s | H (J/g kn) |
| 5 | 2 | 64.9±0.09 ^c | 70.1±0.11 ^c | 75.7±0.14 ^c | 10.4±0.19 ^c |
| 10 | 2 | 66.2±0.09 ^d | 71.5±0.23 ^e | 76.8±0.62 ^d | 10.1±0.32 ^c |
| 20 | 2 | 68.0±0.26 ^e | 72.9±0.02 ^f | 82.6±0.29 ^e | 6.2±0.14 ^a |
| 10 | 1 | 66.3±0.01 ^d | 71.1±0.06 ^f | 77.1±0.58 ^d | 10.4±0.49 ^c |
| 10 | 2 | 66.2±0.09 ^d | 71.5±0.23 ^e | 76.8±0.62 ^d | 10.1±0.32 ^c |
| 10 | 4 | 66.5±0.03 ^d | 71.1±0.24 ^d | 77.5±0.16 ^d | 7.9±0.21 ^b |
| Do al miktarı ni astası | | 64.6±0.26 ^{bc} | 69.2±0.11 ^b | 74.9±0.05 ^{bc} | 12.6±0.82 ^e |

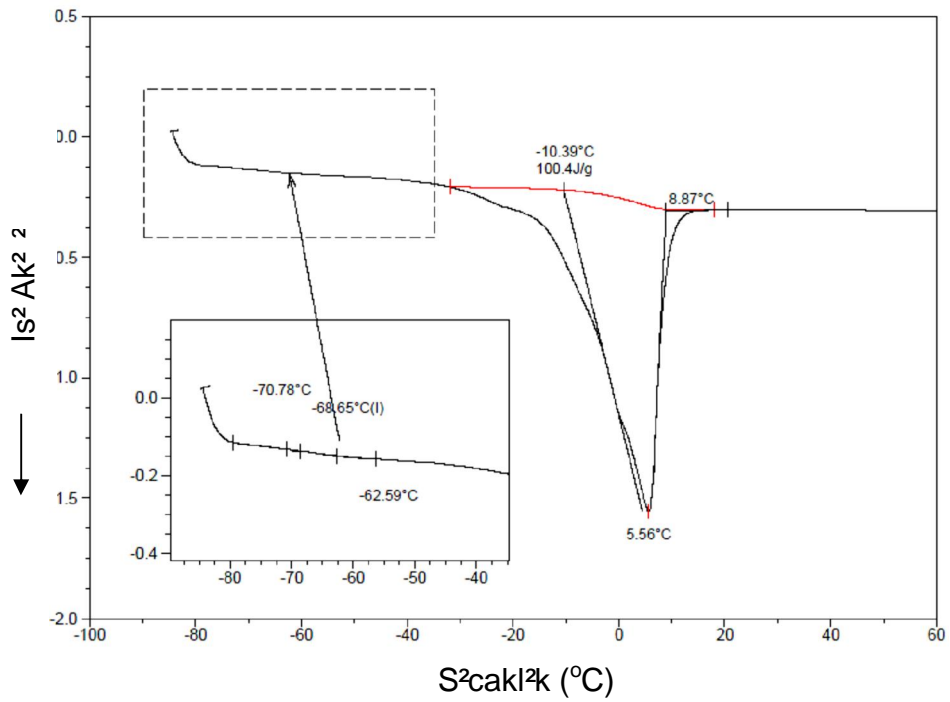
*Aynı sütunda, farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05).

4.7.2. Filmlere ait termogramlarının değerlendirilmesi

Filmlerin iletkenliliğini arttırmak için eklenen plastikle tiricilerin filmlerin termal özelliklerini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Plastik tiricilerin cam geçiş sıcaklığı (T_g) düşürdüğü, polimerin serbest hacmini arttırdığı ve böylece zincirlerin daha uzun segmental hareketleri için uygun boşlukları oluşturduğunu kabul edilmektedir (Mali et al., 2005). Bu nedenle önce plastik tirici olarak kullanılan gliserol ve polietilen glikol ile çapraz bağlanma ajanı olan glutaraldehitin, ardından ise film örneklerinin termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre ile incelenmiştir. Gliserol, polietilen glikol ve glutaraldehitin termogramları Şekil 4.27-4.29'da sunulmuştur.



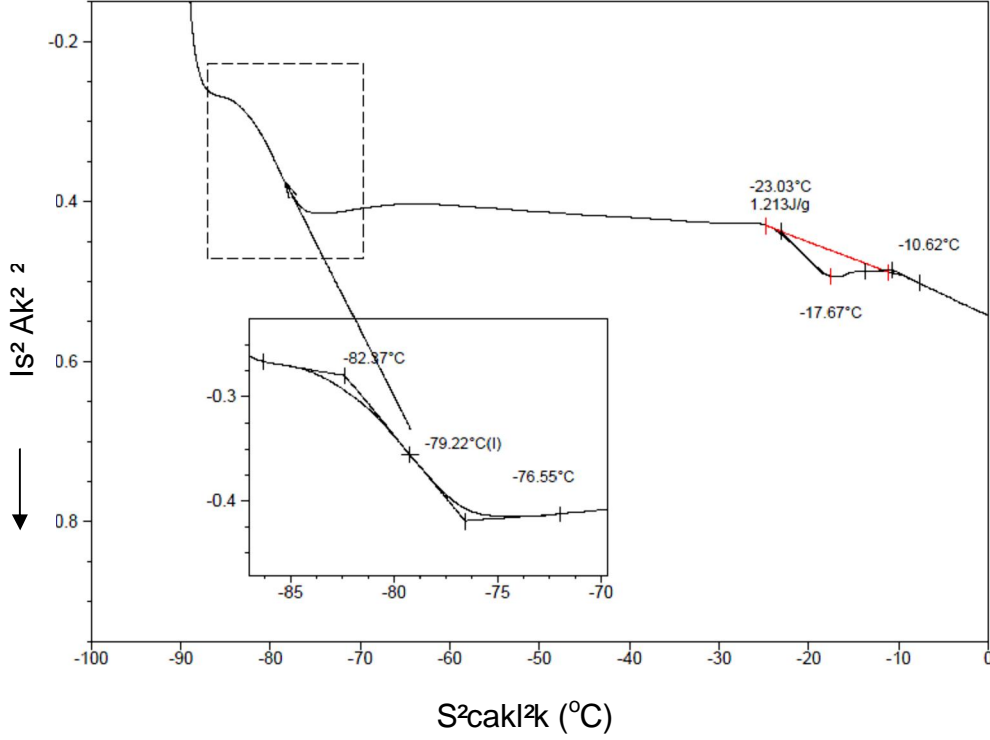
ekil 4.27. Gliserolun DTK termogram²



ekil 4.28. Polietilen glikolun DTK termogram²

Gliserolun termogram²nda $-82.8 \pm 0.02^\circ\text{C}$ da cams² geçi s²cakl² ² belirlenmi tir. Elde edilen de ere benzer sonuçlar pek çok ara t²rmac² taraf²ndan da rapor edilmi tir: saf gliserolun cams² geçi s²cakl² ², diferansiyel taramal² kalorimetre

yöntemi kullanılarak Averous et al. (2000) ve Buera et al. (1999) tarafından sırasıyla -78°C ve -77°C olarak ve adyabatik kalorimetri yöntemi ile Harran (1978) tarafından -89°C olarak, Arık Kibar (2010) tarafından yapılan bir çalışmada ise -78.6°C olarak ölçülmü tür.



ekil 4.29. Glutaraldehitin DTK termogramı

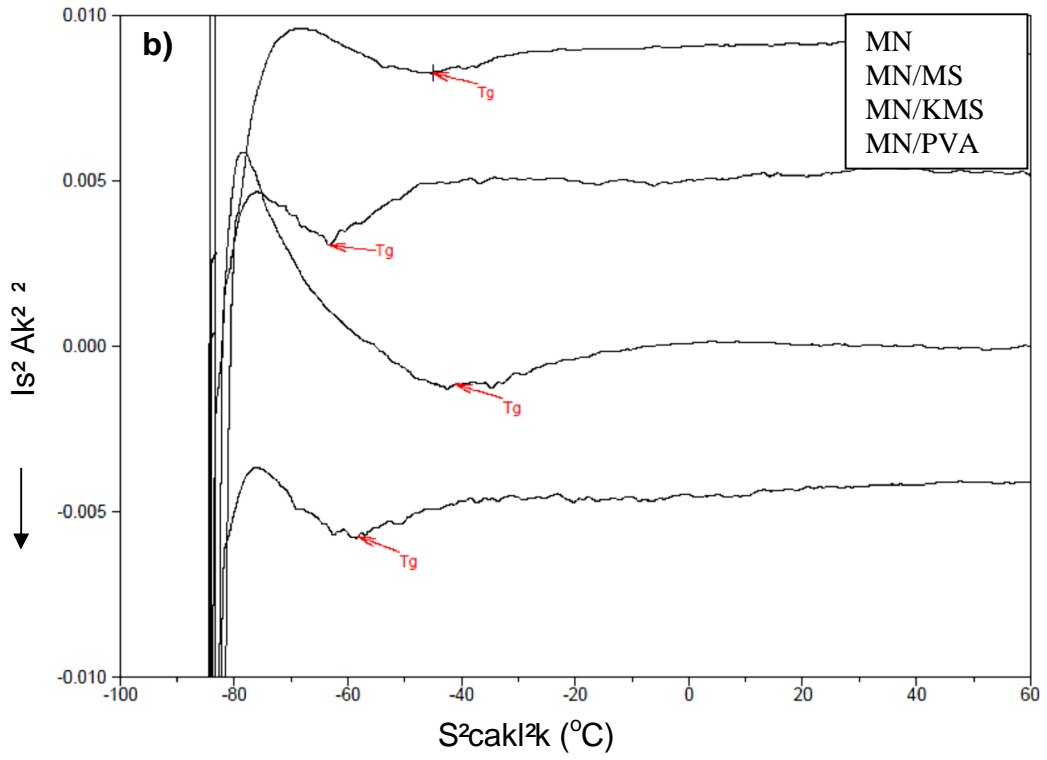
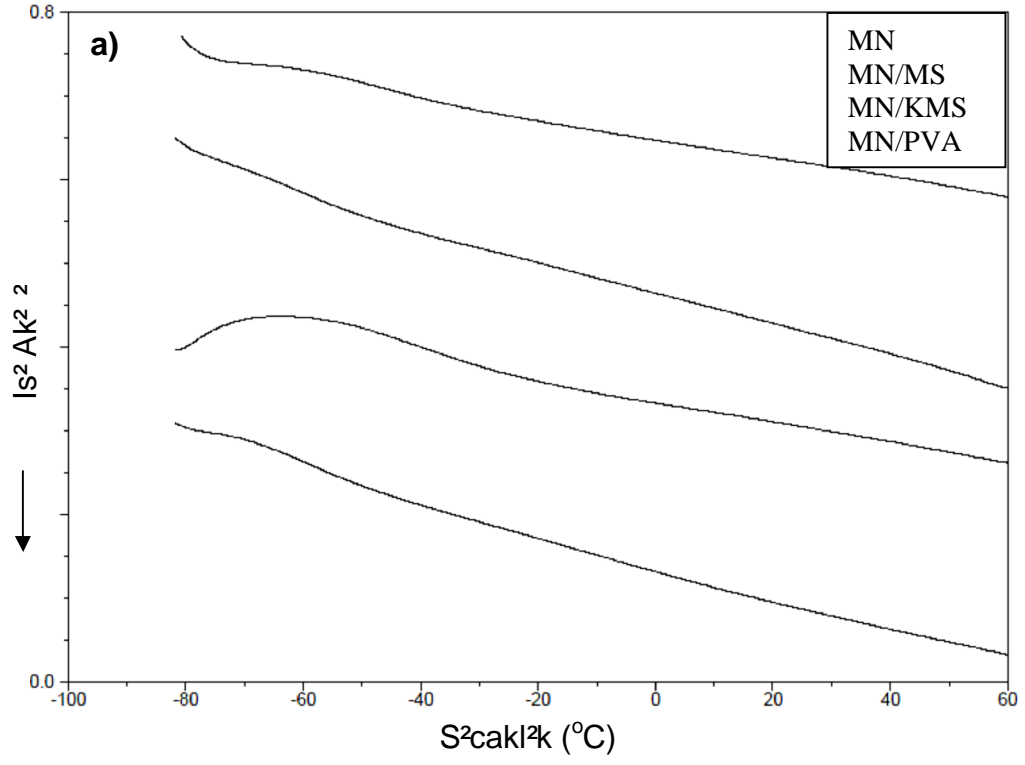
Literatürde polietilen glükolün -67°C da camsı geçi gösterdi i, erime noktasının $4-8^{\circ}\text{C}$ aralığında ve erime entalpisinin ise 118 J/g oldu u bildirilmektedir (Feldstein, 2001; Feldstein et al., 2003; Langmaier et al., 2008). Ayrıca Arık Kibar (2010) tarafından yapılan bir çalışmada ise polietilen glükolün -65.0°C da camsı geçi gösterdi i, erime noktasının 6.5°C ve erime entalpisinin ise 107.1 J/g oldu u saptanmıştır. Yapılan çalışmada benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Polietilen glükolün camsı geçi sıcaklığı $-69.0 \pm 0.6^{\circ}\text{C}$, erime noktası $6.5 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ve erime entalpsi $103.1 \pm 3.7 \text{ J/g}$ olarak ölçülmü tür.

Literatürde glutaraldehitin camsı geçi ve erime entalpsi ile ilgili herhangi bir veriye rastlanmamıştır. Tez kapsamında yapılan glutaraldehit çözeltisi yaklaşık % 50 su içermektedir. Çözeltinin camsı geçi sıcaklığı $-80.4 \pm 1.7^{\circ}\text{C}$, erime noktası -18.29 ± 0.87 ve erime entalpsi ise $1.25 \pm 0.05 \text{ J/g}$ olarak ölçülmü tür.

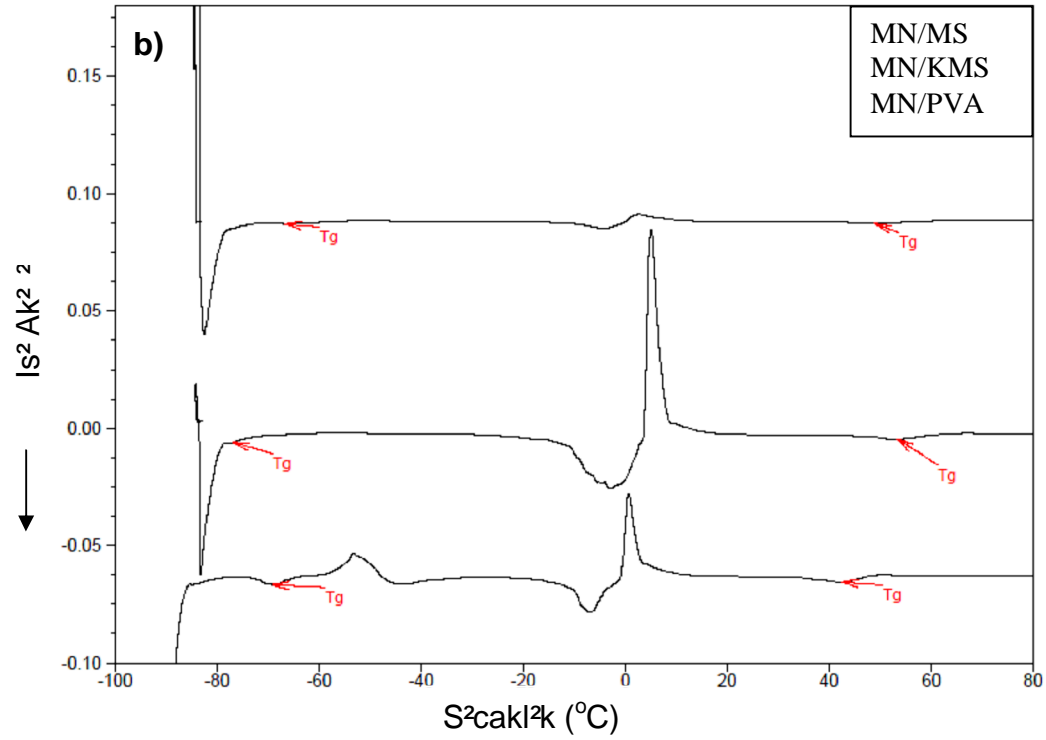
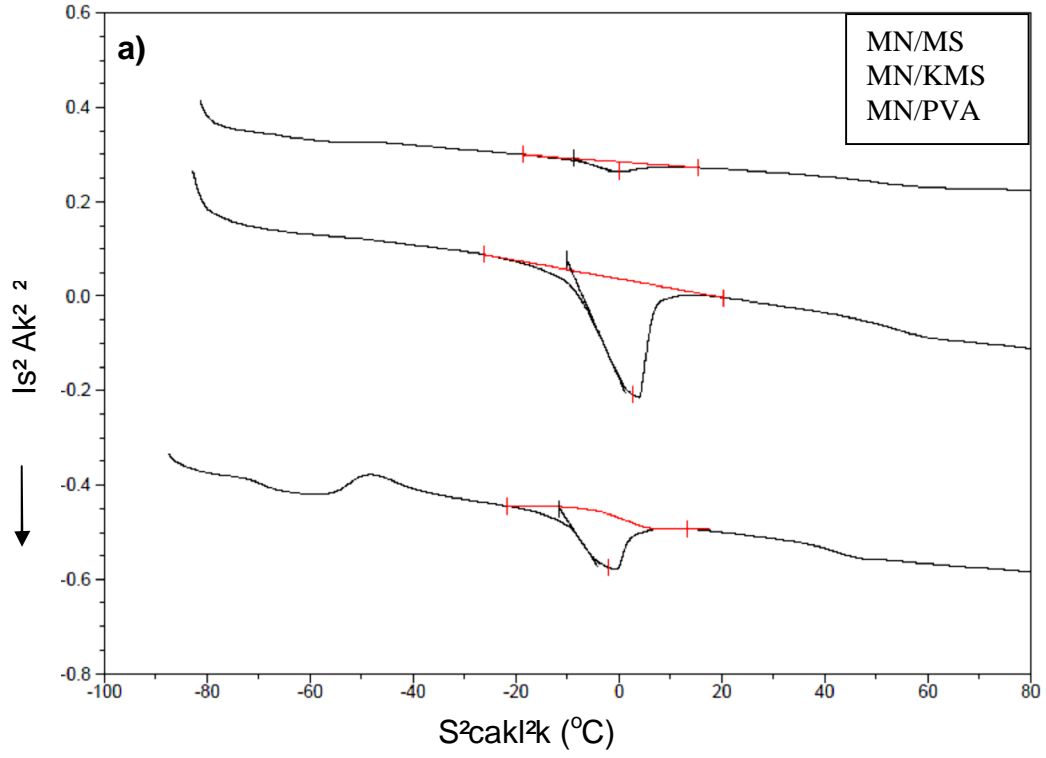
Cams² geçi s²cakl² n²n ölçülmesi, s² kapasitesinde meydana gelen de i imin, termogramda olu turdu u basamak etkisinin belirlenmesi esas²na dayanmaktadır. Cams² geçi s²cakl² n²n ölçülmesinde kullanılan bir di er yöntem ise diferansiyel taramal² kalorimetre termogramlar²n 1. dereceden türevinin alınmas²dır (Levine and Slade, 1990; Huang et al., 1994; Chung et al., 2002, Arık Kibar, 2010). Bu ekilde cams² geçi 1. dereceden türev e risinde bir pik olarak kendini göstermektedir. Bu yöntem cams² geçi s²cakl² n²n belirlenmesini kolayla tırmaktadır. Film örneklerine ait termogramlar 1. dereceden türevleri ile birlikte ekil 4.30 - 4.33 de sunulmu tur. Termogramlardan elde edilen cams² geçi s²cakl²klar² Çizelge 4.13 ve 4.14 de verilmi tir.

ekil 4.30 - 4.33 den de görüldü ü gibi, filmlerin termal özelliklerini etkileyen en önemli etmen kullanılan polimer ve plastikle tirici türü ile çapraz ba lanma ajan² olan glutaraldehitin varl² dır. Termogramlar plastikle tirici türü aç²s²ndan de erlendirildi inde, gliserol içeren film örneklerinde yakla k (-63) - (-42)^oC aral² nda bir adet cams² geçi s²cakl² izlenmektedir (Çizelge 4.13). Plastikle tirici olarak polietilen glikol içeren örneklerde biri dü ük s²cakl²ta (-75) - (-67)^oC, di eri ise daha yüksek s²cakl²ta 46 . 52^oC olmak üzere iki adet cams² geçi s²cakl² ile birlikte bir adet endotermik faz geçi i görülmektedir (Çizelge 4.14 ve ekil 4.31).

Çoklu polimerik kar² nmlarda tek bir cams² geçi s²cakl² gözlenmesi iki yakla mla aç²klanmaktadır: bunlardan ilki söz konusu polimerlerin bireysel cams² geçi s²cakl²klar²n birbirine yak²n de erlerde olmas², ikincisi ise plastikle tirici varl² nda benzer plastikle me davran² göstermeleridir (Arvanitoyannis and Biliaderis, 1999). Bizot et al. (1997) taraf²ndan ni asta, pullulan, dekstran, fitoglikojen, amiloz ve amilopektin gibi moleküler yapılar², dallanma özellikleri ve glikozidik ba lar²n konformasyonu birbirinden farklı olan polisakkaritler kullan²ılarak cams² geçi s²cakl² n²n belirlenmesi üzerine bir çal² ma yapılm² tır. Yapılan çal² mada ad² geçen polimerlerin kütlece % 5 - 25 nem aral² nda cams² geçi s²cakl²klar²n birbirinden sadece 5 - 20^oC farklı oldu u ve benzer plastikle me e ilimi gösterdikleri belirlenmi tir. Bunun yan²s²ra Olabisi et al. (1979) taraf²ndan cams² geçi s²cakl²klar² aras²ndaki fark 20^oC dan az olan polimerlerden olu an kar² nmlarda, diferansiyel taramal² kalorimetre yöntemi ile faz ayr²m² olu up



ekil 4.30. Filmlere ait **(a)** Termogramlar, **(b)** Birinci dereceden türev verileri (plastikle tirici = gliserol)

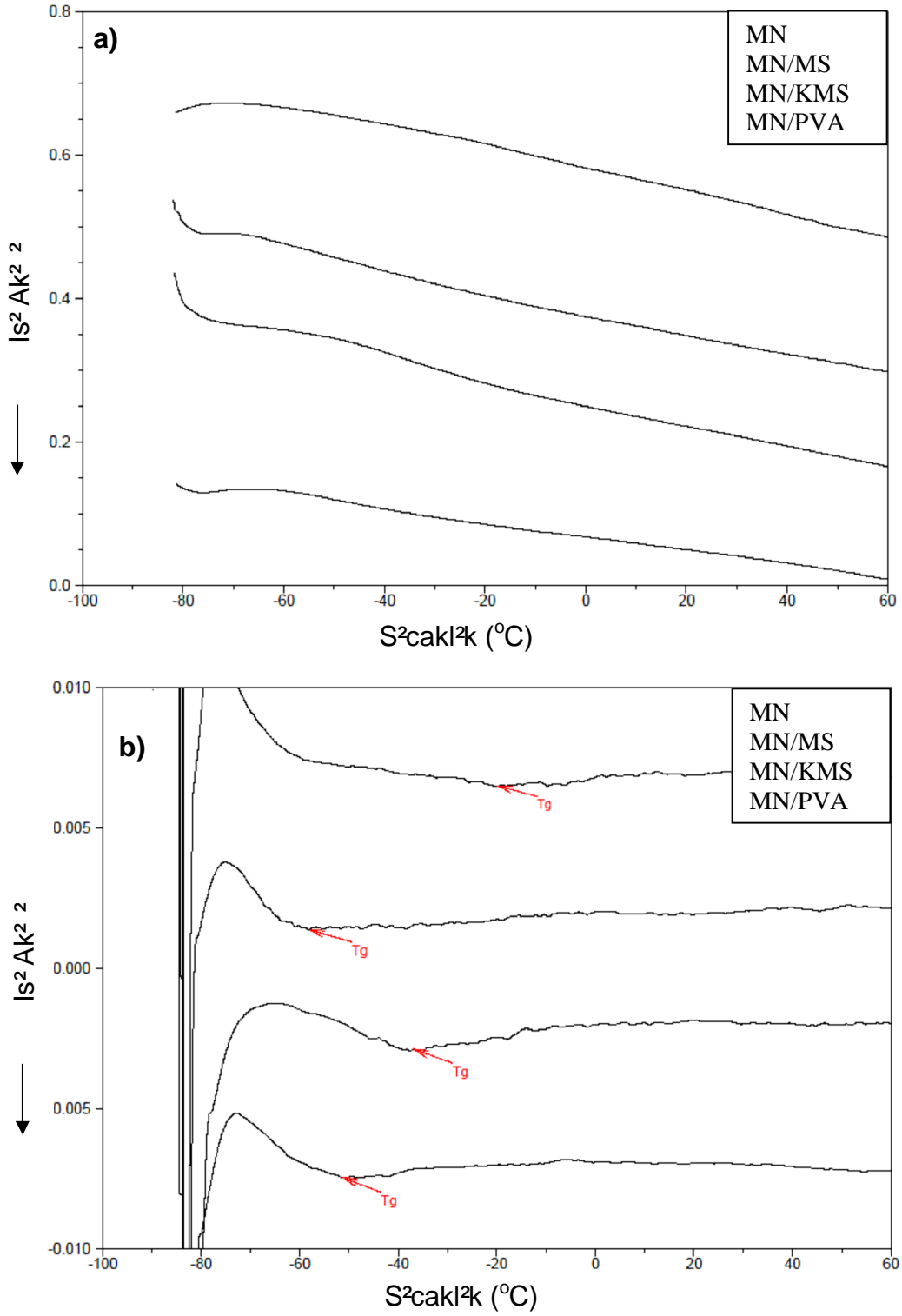


ekil 4.31. Filmlere ait **(a)** Termogramlar, **(b)** Birinci dereceden türev verileri (plastikle tirici = polietilen glikol)

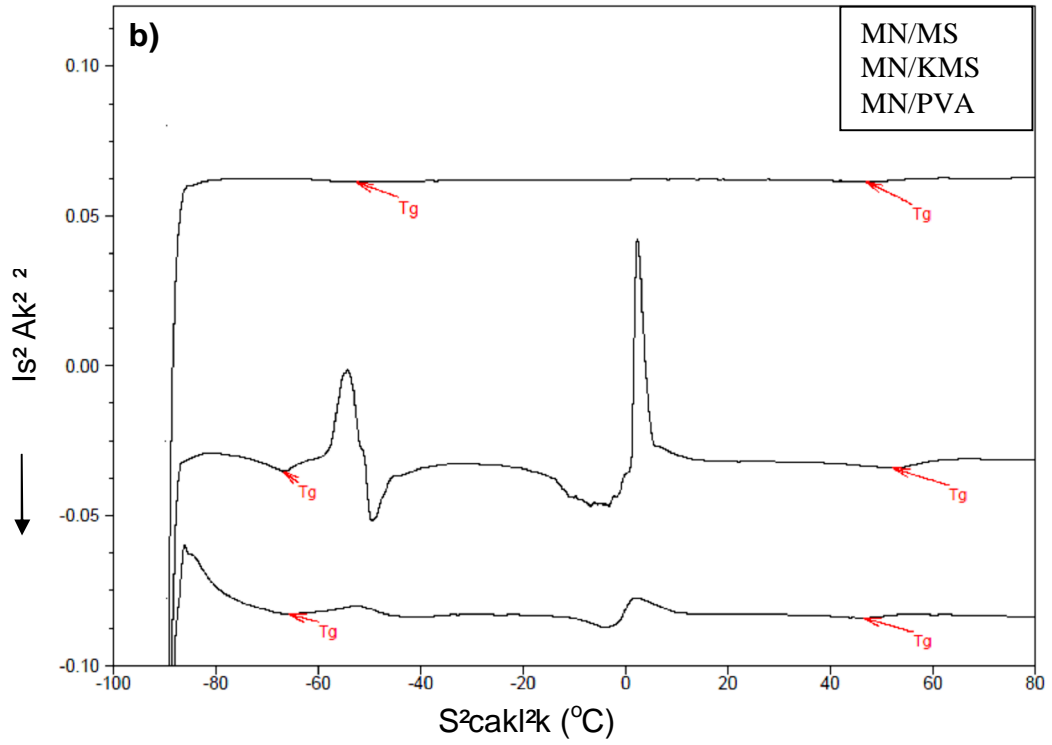
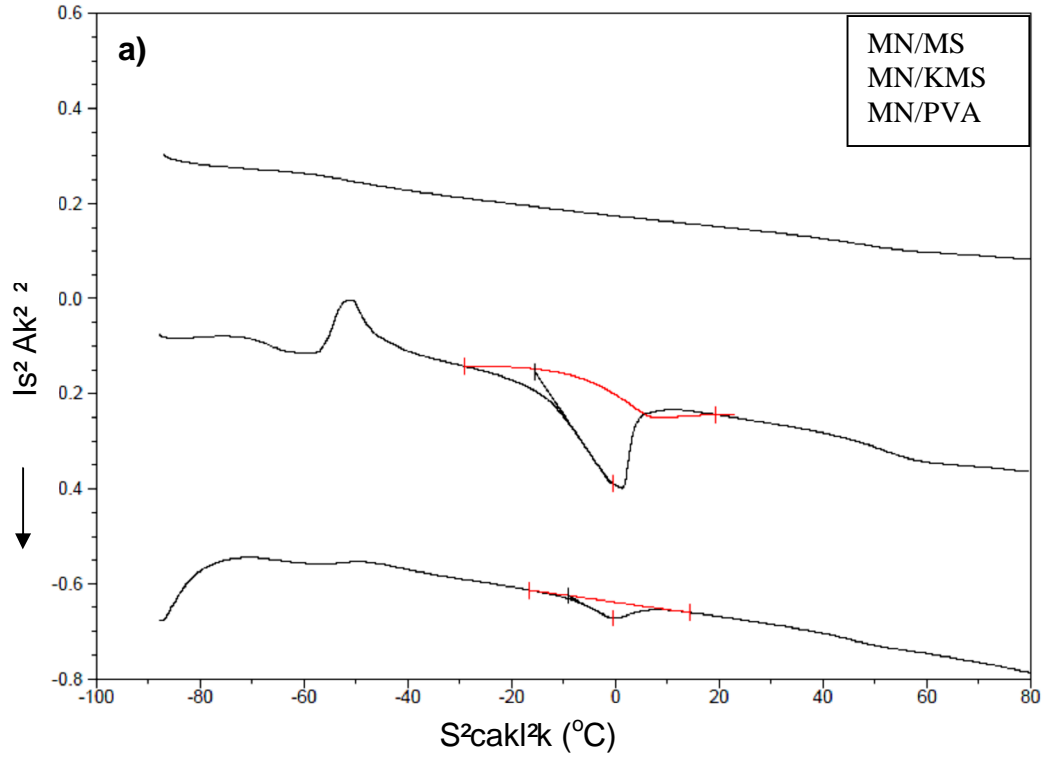
olu madde için belirlenmesinin mümkün olmadığı öne sürülmüştür. Bu nedenle çalınan polimerik yapıların birbirine benzerliği de göz önüne alındığında, bileşik film örneklerinde mısırsız niastaz, metilselüloz, karboksimetilselüloz ve polivinil alkol arasında bir faz ayrışması ve dolayısıyla birden fazla cam geçiş sıcaklığı beklenmemektedir. Nitekim gliserol içeren film örneklerinin tamamında bir adet cam geçiş sıcaklığı belirlenmiştir (ekil 4.30). Söz konusu cam geçiş sıcaklığı için polimerik matrise ait olduğu düşünülmüştür. Benzer şekilde Arvanitoyannis and Biliaderis (1999) tarafından gliserol ile plastikte tirilmiş metilselüloz ve çözünür niasta esaslı bileşik film örnekleriyle yapılan çalınan madde bir adet cam geçiş sıcaklığı belirlenmiş ve bu değer polimerik matrisin bütününe atfedilmiştir.

Polietilen glikol içeren örneklerde ise iki adet cam geçiş sıcaklığı belirlenmiştir (ekil 4.31). Bileşik bir yapıda birden fazla cam geçiş sıcaklığı bulunması daha önce de belirtildiği gibi faz ayrışmasının bir göstergesidir. Ancak gliserol içeren lenik film grubunda böyle bir durumun izlenmemesi, söz konusu faz ayrışmasının polietilen glikolden kaynaklandığını göstermektedir. Literatürde biyopolimerik filmlerde plastikte tiriciden kaynaklı faz ayrışmasıyla bildirilmektedir. Feldstein et al. (2003) tarafından yapılan çalınan madde hidrojen bağı Poli-n-vinil pirolidon (PVP)-PEG sistemlerinde harmanlanma oranına bağlı olarak (-64°)-(-47)°C ve 128°C-178°C aralığında olmak üzere iki cam geçiş sıcaklığı belirlenmiştir. Benzer şekilde Forssell et al. (1997) tarafından arpa niastaz esaslı filmlerde ve Myllarinen et al., (2002) tarafından ise amiloz ve amilopektin esaslı filmlerde iki adet cam geçiş sıcaklığı izlenmiştir. Ayrıca Arık Kibar (2010) tarafından yapılan bir çalınan madde polietilen glikol içeren mısırsız niastaz/metilselüloz ve mısırsız niastaz/karboksimetil selüloz esaslı filmlerinin termogramlarında biri düşük sıcaklıkta diere yüksek sıcaklıkta olmak üzere iki adet cam geçiş sıcaklığı ölçülmüştür. Bu araştırmaların tümünde plastikte tirici ile polimer matrisi arasında bir faz ayrışması olduğu rapor edilmiştir. Düşük sıcaklıkta gözlenen cam geçiş sıcaklığı, plastikte tiricinin daha yoğun olarak bulunduğu bölgelere, yüksek sıcaklıkta gözlenen cam geçiş sıcaklığı ise polimerce zengin olan bölgelere atfedilmiştir. Bu noktadan hareketle, polietilen glikol içeren filmlerde polimer matrisi ile plastikte tirici arasında faz ayrışması olduğu sonucuna varılmıştır. Düşük sıcaklıkta gözlenen cam geçiş

(-75) - (-67)°C polietilen glikolce zengin bölgelerle, yüksek sıcaklıktaki 46 - 52°C ise polimerce zengin bölgelerle ili kilendirilmi tir.



ekil 4.32. Çapraz ba l² filmlere ait (a)Termogramlar, (b) Birinci dereceden türev verileri (plastikle tirici = gliserol)



ekil 4.33. Çapraz ba l² filmlere ait **(a)**Termogramlar, **(b)** Birinci dereceden türev verileri (plastikle tirici = polietilen glikol)

Çizelge 4.13. Gliserol içeren film örneklerinin cams² geçi s²cakl²klar²

| | Örnek | T _{g,1} (°C) |
|-------------------|--------|------------------------|
| Film | MN | -46.9±1.1 ^d |
| | MN/MS | -63.1±0.1 ^a |
| | MN/KMS | -41.9±1.0 ^e |
| | MN/PVA | -57.8±1.1 ^b |
| Çapraz Ba li Film | MN | -19.5±1.2 ^g |
| | MN/MS | -57.3±0.5 ^b |
| | MN/KMS | -37.2±0.5 ^f |
| | MN/PVA | -53.5±0.8 ^c |

^{a-g} Farklı, üstel harflere sahip örnekler aras,ndaki fark önemlidir (p<0.05).

Çizelge 4.14. Polietilen glikol içeren film örneklerinin cams² geçi s²cakl²klar²

| | Örnek | T _{g,1} (°C) | T _{g,2} (°C) |
|-------------------|--------|------------------------|-----------------------|
| Film | MN | - | - |
| | MN/MS | -66.7±0.7 ^b | 48.6±0.4 ^a |
| | MN/KMS | -75.1±0.1 ^a | 52.3±0.9 ^b |
| | MN/PVA | -68.5±0.7 ^b | 45.8±0.1 ^a |
| Çapraz Ba li Film | MN | - | - |
| | MN/MS | -50.5±2.0 ^d | 47.2±0.7 ^a |
| | MN/KMS | -67.0±0.2 ^b | 53.0±2.4 ^b |
| | MN/PVA | -61.8±0.4 ^c | 47.7±1.5 ^a |

^{a-d} Aynı, sütundaki farklı, üstel harflere sahip örnekler aras,ndaki fark önemlidir (p<0.05).

Bunlar²n d² ²nda polietilen glikol içeren filmlerin diferansiyel taramal² kalorimetre termogramlar²nda -12.4 - 9.7 °C aral² ²nda gözlenen endotermik geçi (ekil 4.31a), saf polietilen glikolün termogram²nda 6.5°C da gözlenen erime endotermi (ekil 4.28) ile uyu maktadır. Böyle bir erime pikinin gözlenmesi faz ayr²m²n²n bir di er göstergesi olmaktadır. Bu nedenle film örneklerinde izlenen söz konusu pikin faz ayr²m²na u ram² polietilen glukolün erime endotermi oldu u dü ünülmektedir. Ar²k Kibar (2010) taraf²ndan plastikle tirici olarak gliserol ve polietilen glikol kullan²ılarak m²s²r ni astas²/metilselüloz ve m²s²r ni astas²/karboksimetil selüloz

esaslı filmlerin üretimi ile ilgili yapılan çalışmada da benzer sonuçlar gözlenmiştir. Sonuç olarak; polietilen glikol içeren filmlerde, hem oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda ikinci bir cam geçi sıcaklığının gözlenmesi, hem de faz ayrımının olması nedeniyle, gliserole göre polietilen glikolün göre daha az etkin bir plastikle tirici oldu u sonucuna varılmıştır.

Plastikle tiricilerin cam geçi sıcaklığının düürme derecesi, plastikle tiricinin etkinliğinin bir göstergesidir. Gliserol içeren filmlerin cam geçi sıcaklıklarında polimer türü açısından karşılaştırıldığında, en düşük cam geçi sıcaklığının -63°C ile mısır ni astası/metilselüloz filminde, en yüksek -42°C ile mısır ni astası/karboksimetilselüloz filminde oldu u görülmektedir. Bu durumda gliserolün plastikle tirici etkinliğinin en yüksek metilselülozda en düşük karboksimetilselülozda gözlemlendiği açıktır (Çizelge 4.13).

Çizelge 4.15. Polietilen glikol içeren film örneklerindeki endotermik geçi in termal özellikleri

| | Örnek | $T_b(^{\circ}\text{C})$ | $T_p(^{\circ}\text{C})$ | $T_s(^{\circ}\text{C})$ | $\Delta H(\text{J/g})$ |
|-------------------|--------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| Film | MN/MS | -9.8 ± 0.1^b | 0.3 ± 0.3^b | 9.7 ± 1.1^b | 1.4 ± 0.2^a |
| | MN/KMS | -10.7 ± 1.2^{ab} | 2.3 ± 0.6^a | 8.5 ± 0.2^b | 16.7 ± 1.6^d |
| | MN/PVA | -12.4 ± 0.1^a | 0.3 ± 0.1^b | 9.1 ± 0.2^b | 9.0 ± 0.4^b |
| Çapraz Bağlı Film | MN/MS | - | - | - | - |
| | MN/KMS | -11.3 ± 0.8^{ab} | 2.4 ± 0.5^a | 6.0 ± 0.3^a | 13.7 ± 0.5^c |
| | MN/PVA | -9.8 ± 1.2^b | -0.3 ± 0.1^b | 9.4 ± 1.6^b | 1.6 ± 0.7^a |

^{a-d} Aynı sütundaki farklı üstel harflere sahip örnekler arasında, farklı fark önemlidir ($p < 0.05$).

Daha öncede belirtildiği gibi polietilen glikol içeren filmlere ait termogramlarda birinin düşük di eri yüksek sıcaklıkta olmak üzere iki adet cam geçi gözlenmiştir. Dolayısıyla polietilen glikolün plastikle tirici etkinliği değerlendirilirken her iki cam geçi sıcaklığının göz önünde bulundurulmalıdır. Çizelge 4.15 de sunulan veriler faz ayrımına u rayan polietilen glikolün erime endotermine aittir. Söz konusu erime endotermiminin entalpi değeri birim örnek miktarına (J/g) hesaplandığı için, film yapısındaki serbest polietilen glikol miktarının bir ölçüsü olmaktadır. Bu durumda

daha yüksek entalpi de erleri daha fazla polietilen glükolun serbest kaldı ını göstermektedir. Benzer şekilde erime endoterminin izlendi i sıcaklıkta da polimer matriksi ile plastikle tirici etkileiminin bir ölçüsü olarak nitelendirilebilir. Bu etkileimin ne kadar fazlaysa, erime sıcaklığı saf polietilen glükolun erime noktası olan 6.5°C dan o kadar uzaklaşmaktadır.

Film örneklerinin içerdiği polietilen glükolun erime endoterminine ait veriler incelendiğinde, polietilen glükole ait en yüksek erime entalpisi karboksimetilselüloz içeren filmlerde gözlemlenmiştir. Bu noktadan hareketle polietilen glükolun ni astas/karboksimetilselüloz içeren filmlerle uyumluluğunun ni astas/metilselüloz ve ni astas/polivinil alkol içeren filmlerle olan uyumluluğundan daha düşük olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca ni astas/metilselüloz ve ni astas/polivinil alkol içeren filmlere nazaran karboksimetilselüloz içeren filmlerde polietilen glükolun erime sıcaklığı saf polietilen glükolun erime sıcaklığı olan 6.5°C a daha yakın olması bu sonucu doğrular niteliktedir.

Çizelge 4.13 ve 4.14 incelendiğinde, gliserol içeren çapraz bağlanmış filmlerde yaklaşık (-57)-(-20)°C aralığında bir adet cam geçi sıcaklığı izlenmektedir. Plastikle tirici olarak polietilen glükol içeren örneklerde biri düşük sıcaklıkta (-67) . (-51)°C, diğeri ise daha yüksek sıcaklıkta (47 . 53°C) olmak üzere iki adet cam geçi sıcaklığı görülmektedir. Çapraz bağlanmış filmlere ait cam geçi sıcaklıklarına lenikleri ile karşılaştırıldığında cam geçi sıcaklıklarının yükseldiği saptanmıştır. Polimer zincirlerinin çapraz bağlanması sonucu zincirlerin hareketliliğinden filmlerin cam geçi sıcaklığındaki artış beklenen bir sonuçtur. Literatürde de çapraz bağlama gibi zincir hareketliliğini ve dolayısıyla serbest hacmi azaltan işlemlerin cam geçi sıcaklığını yükselttiği ve polimerlerin ısısal kararlılığını arttırdığı bildirilmektedir (Bigi et al., 2001; Ramaraj, 2006; Shi et al., 2008).

Gliserol içeren çapraz bağlanmış filmlerin cam geçi sıcaklıklarını polimer türü açısından karşılaştırıldığında, en düşük cam geçi sıcaklığı -57°C ile ni astas/metilselüloz filminde, en yüksek -20°C ile ni astas filminde olduğu görülmektedir. Bu durumda da gliserolün çapraz bağlanmış filmdeki plastikle tirici etkinliğinin yine en yüksek metilselülozlu filmde gözlemlendiği açıktır.

Ni asta ve çapraz ba l² e leni inin cams² geçi s²cakl²klar² aras²nda 27°C büyüklü ünde belirgin bir fark gözlenmi tir. Bu fark di er filmler için 4-6°C de erinde olmaktadır. Bu sonuç, glutaraldehit ile çapraz ba lanan polimerin esas itibar²yla ni asta oldu unun bir göstergesi olarak dü ünülmektedir.

4.8. Opaklık ve Bulanıklık

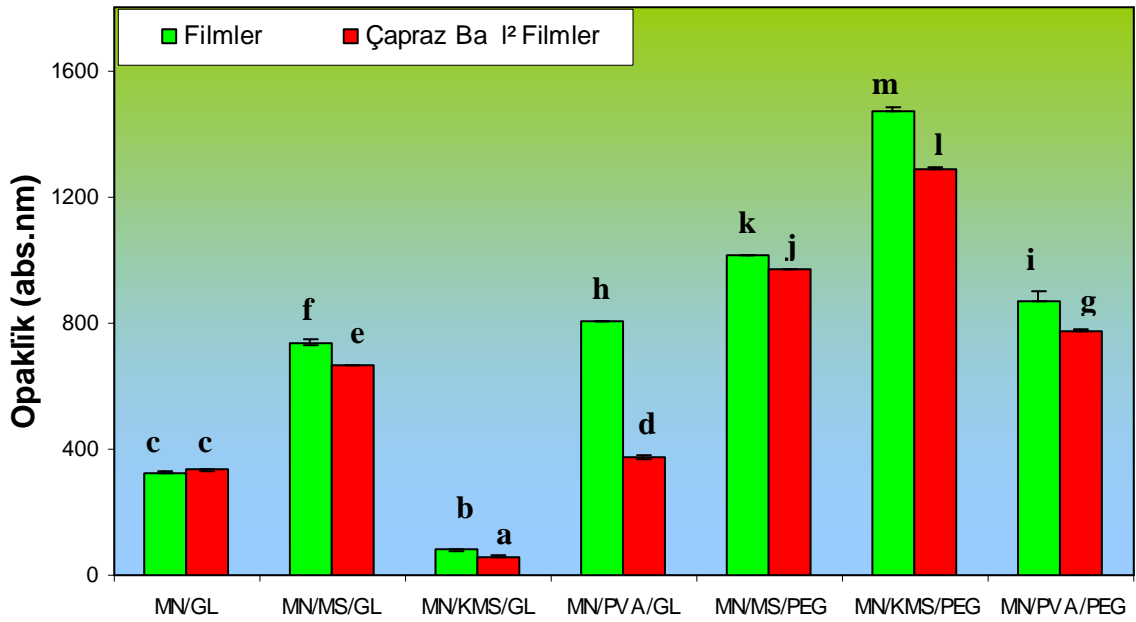
Filmlerin effafl²k de erleri opaklık ve bulanıklık olmak üzere iki farklı yakla 2mla ölçülmü tür. Opaklık bir cismin 2 2 2 ne kadar absorplad² 2n² bir ölçüsüdür. Opaklık ölçümleri UV-görünür spektrofotometre ile ölçülmü tür. Bu yöntemde görünür bölgede (400-800nm) absorplanan 2 2k miktar² esas alınmaktadır. Bulanıklık ise bir cismin üzerine gönderilen 2 2 2 ne kadar saçt² 2n² bir ölçüsü olmaktadır. Bulanıklık ölçümleri Minolta renk ölçüm cihaz² kullanılarak gerçekleştirilmi tir. Filmlere ait ölçüm sonuçlar² ekil 4.25 ve 4.26 da gösterilmi tir.

Filmlerin effafl²klar²n² etkileyen en önemli faktörün plastikle tirici türü oldu u aç²kt²r. Gliserol polietilen glikole göre daha dü ük molekül a 2rl² 2na sahip bir plastikle tiricidir. Literatürde hidrofil polimerlerin yüksek molekül a 2rl²kl² plastikle tiriciler ile olu turduklar² filmlerin daha heterojen ve opak oldu u belirtilmektedir. Bu durumun polimer ile yüksek molekül a 2rl²kl² plastikle tiricinin uyumlu olmamas²ndan kaynakland² 2 belirtilmektedir (Ayd²nl² et al., 2004, Ar²k Kibar, 2010). Ayr²ca Miles et al. (1985) e göre opaklık art² 2 polimerce zengin ve polimerce yoksun bölgelerdeki geri dönü ümsüz faz ayr²m² ile ili kilendirilmektedir.

Elde edilen sonuçlardan, en dü ük opaklık ve bulanıklık de erleri gliserol ile plastikle tirilen m²s²r ni astas²/karboksimetilselüloz filmlerinde, en yüksek de erler ise polietilen glikol ile plastikle tirilen ayn² formülasyonlarda görülmektedir (ekil 4.34 ve 4.35). Polietilen glikol, kompozit filmlerin hepsinde opaklık ve bulanıklık de erlerini önemli ölçüde art²rmaktadır. Bu art² özellikle m²s²r ni astas²/karboksimetilselüloz içeren filmlerde daha da fazla olmaktadır. Filmlerin elde edilmesi s²ras²nda görsel olarak da bu sonuçlar² gözlemlenmek mümkün olmu tur. öyleki gliserol içeren filmler oldukça effaf bir yapıya sahiptir. Filmlere polietilen glikol ilavesi sonucu, karboksimetilselüloz içeren filmler polietilen glikol içeren di er filmlere göre beyaz bir renk almakta ve neredeyse tamamen opak olmaktadır. Metilselüloz ve polivinil alkol içeren filmlerde ise polietilen glikol

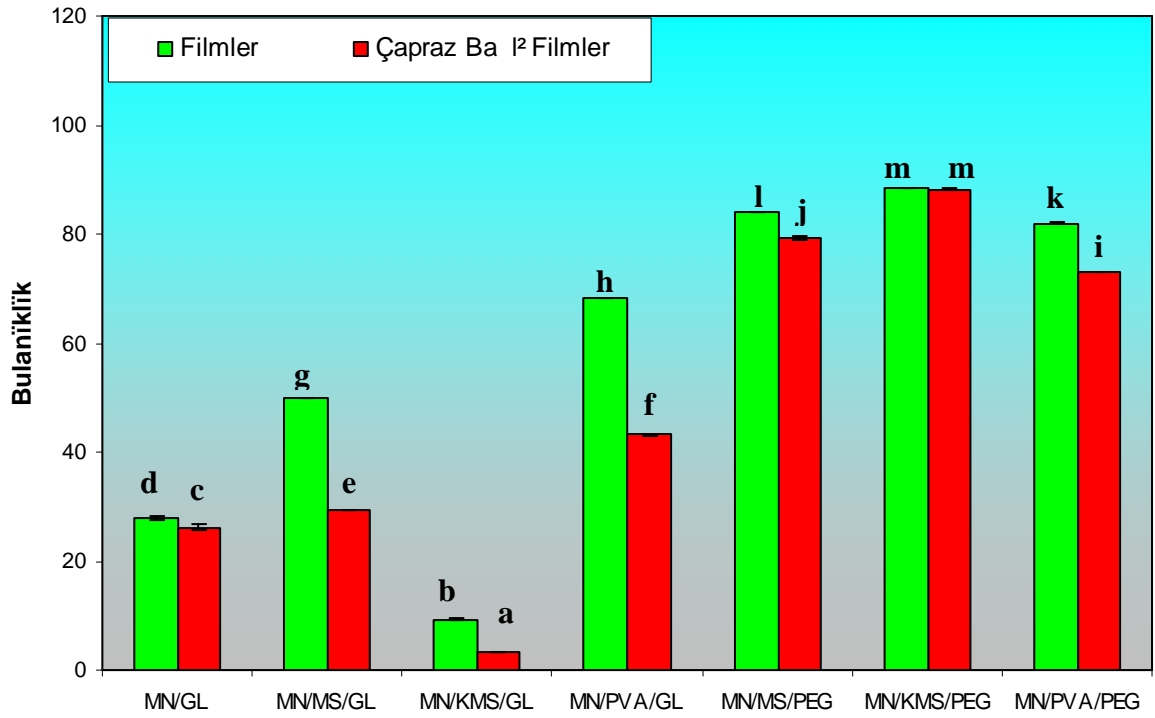
ilavesiyle daha az opak ve puslu filmler elde edilmektedir. Plastikte tiricinin faz ayrışmasına u raması durumunda polimerik filmlerde beyaz bölgeler ekinde kendini gösterdiği belirtilmektedir. Bu durum çiçeklenme (blooming) olarak adlandırılmaktadır (Aulton et al., 1981; Jangcud and Chinnan, 1999; Zhang and Han, 2006a). Dolayısıyla, polietilen glikol ilavesiyle karboksimetilselüloz ve polivinil alkol içeren filmlerde meydana gelen opaklık ve bulanıklıktaki artışın, bu örneklerdeki faz ayrışması ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Bu filmlerde faz ayrışması olumsuz meydana geldiği Bölüm 4.7.1 de tartışılmaktadır.

Metilselüloz içeren filmlerde faz ayrışması saptanmamıştır. Dolayısıyla bu filmlerde görülen opak ve puslu görünümü faz ayrışması ile açıklamak mümkün değildir. Polimerlerin opaklıklarının kristalinitenin bir fonksiyonu olduğu u, kristal kümelerin oluşumuna, kristalit veya lamelar ve sferülitler gibi bölgelerin boyut ve büyüklüğüne bağılı olarak değerlendirilir ve sferülitlerin boyutu arttıkça opak bir görünüme kayma olduğu bilinmektedir (Robertson, 1993; Billmeyer, 1972). Bölüm 4.5 te yer alan polarize mikroskop görüntülerine bakıldığında, çapraz bağlanmış filmler içinde kristal yapılanmanın sadece metilselülozlu filmlerde var olduğu u açıklanmıştır (ekil 4.18). X-ışın kırınım desenleri ve yüzde kristalinite değerleri de bu filmlerde düzenli kristal yapılanmayla desteklenmektedir.



ekil 4.34. Filmlere ait opaklık değerleri

(Standart sapma değerleri hata barlarıyla gösterilmiştir, ^{a-m} Farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir, $p < 0.05$).



ekil 4.35. Film örneklerinin bulanıklık değerleri

(Standart sapma değerleri hata barlarıyla gösterilmiştir, ^{a-m} Farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir, $p < 0.05$).

4.9. Nem Adsorpsiyon izotermi

Polar yapıya ve küçük moleküller nedeniyle su güçlü bir plastikle tiricidir. Özellikle hidrofil polimerlerde suyun yapıya sızmasını engellemek oldukça zordur. Sabit sıcaklıkta matriksteki nem miktarındaki artış sabit nemde sıcaklıktaki artışın yarattığı etkiyi salamakta ve moleküller arasındaki boşluğu (serbest hacim) ve dolayısıyla zincir hareketlerini arttırmaktadır. Serbest hacim teorisine göre, serbest hacim plastikle tiricinin moleküllerle ters orantılıdır. Diğer bir ifade ile su gibi düşük moleküllerle plastikle tiriciler serbest hacmi ve dolayısıyla segmental hareketleri arttırmaktadır (Slade and Levine, 1991). Polimerlerin su ile plastikle tirilmesi aynı zamanda su buharı ve oksijen geçirgenliğini arttırmakta ve mekanik özelliklerini de de i tirmektedir. Çeşitli filmlerin çevre koşullarına bağlı olarak ne ölçüde su adsorplayacağını bilmesi, film özellikleri açısından gerekli parametrelerden biridir. Bu nedenle üretilen filmlerin nem adsorpsiyon izotermi deneysel olarak saptanmış ve modellenmiştir.

4.9.1. Nem adsorpsiyon izotermelerinin genel de erlendirilmesi

Nem adsorpsiyon özelliklerini belirlemek amacıyla $22\pm 1^\circ\text{C}$ da dokuz farklı yüzde ba ı nemde (% BN= 10 - 92) deneyler yapılmıştır. Film örneklerine ait adsorpsiyon miktarları yüzde ba ı nemin fonksiyonu olarak ekil 4.36 - 4.39 da sunulmu tur.

Filmlere ait adsorpsiyon izotermelerinden de görüldü ü gibi filmlerin nem miktarları % 70 - 75 ba ı nem de erine kadar do rusal olarak artmıştır. Daha yüksek ba ı nemlerde ise nem miktarında hızlı bir artış gözlenmiştir. Bu tip davranış hidrofil filmlerde gözlenen bir özelliktir. Düşük ba ı nemlerde (<% 70) filmlerin su adsorpsiyonları arasında az da olsa fark bulunmakta ve yüksek ba ı nemli ortamlarda farklılık belirgin hale gelmektedir. Düşük ba ı nemli ortamlarda, kullanılan polimerlere suyun adsorpsiyonu, öncelikle hidroksil gruplarına hidrojen ba ı ile bağlanma ve daha sonra su-su molekülleri arasındaki asosiyasyonla gerçekleşmektedir. Yüksek ba ı nemli ortamda ise polimer matris su adsorpsiyonuna ba ı olarak i mekte ve böylece adsorpsiyon için elverişli yeni uçlar açışa geçmektedir (Turhan, 1999; Talja et al., 2007; Arık Kibar, 2010).

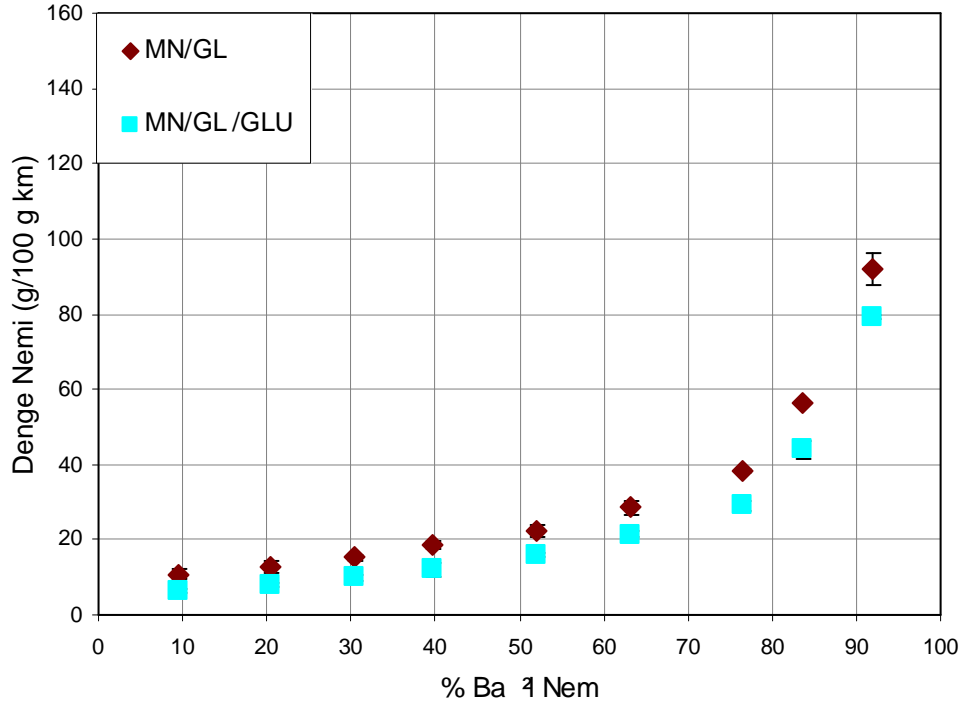
Adsorpsiyon kapasitesi yapıda bulunan fonksiyonel gruplara ve bunların etkileşimine ba ı olarak de i mektedir. ekil 4.36 - 4.39 dan da görüldü ü gibi filmlerin nem kapasiteleri polimer türü ve plastik türü ile çapraz bağlanma ajanlarının varlığından etkilenmektedir. Filmler polimer türü açısından kar ılaştırıldığında, en yüksek denge nem miktarını m²s⁻¹ ni astas²/karboksimetilselüloz içeren filmlerde gözlenmektedir (ekil 4.38). Bu örneklerde daha yüksek nem de erlerine sahip olunmasının hidroksil gruplarının yanısıra karboksimetilselülozda yer alan eterik gruplardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Arık Kibar (2010) tarafından yapılan bir çalışmada FTIR analizleri sonucunda, karboksimetil selüloz esaslı filmlerde karboksilat anyonu ile C-O-CH₂ grubunun hidrojen ba ı olumunda yer aldığı belirlenmiştir. M²s⁻¹ ni astas² ile kar ılaştırıldığında hidrojen ba ı yapma potansiyeli daha yüksek olan bu grupların, yüksek nem içeriğinde i en polimerik yapıda açışa geçmesi ve adsorpsiyonu arttırıcı etki gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Gliserol içeren filmlerin nem de erleri polietilen glikol içerenlere göre daha yüksek olmaktadır. Plastikle tirici türünün nem adsorpsiyonu üzerindeki etkisi u ekilde açkklanabilir. Diferansiyel taramalı² kalorimetre analizleri sonucunda gliserolun polietilen glikole göre daha iyi plastikle tirici etki gösterdi i sonucuna varılm² tır. Bu nedenle gliserolun yapın² yumu amas² ve segmental hareketlerin artmas² konusunda daha etkili oldu u söylenebilir. Bu etkiye ba l² olarak suyun film yapıs²na nüfuz etmesi kolayla maktadır. Adsorpsiyon arttıkça polimerik yap² i mekte ve su ba layan yeni aktif uçlar aç² a çkmaktadır. Ayrıca me ile olu an gözeneklerde su yo unla maktadır. Bu nedenle gliserol içeren filmlerin nem miktar² polietilen glikol içeren e leniklerine göre daha yüksek olmaktadır. Literatürde de benzer sonuçlar rapor edilmektedir. Bu durum gliserolun dü ük moleköl a rlı² ve polaritesi nedeniyle zincirler arasına daha kolay girmesiyle açkklanm² tır (Talja et al., 2007; Zhang and Han, 2008; Arık Kibar 2010).

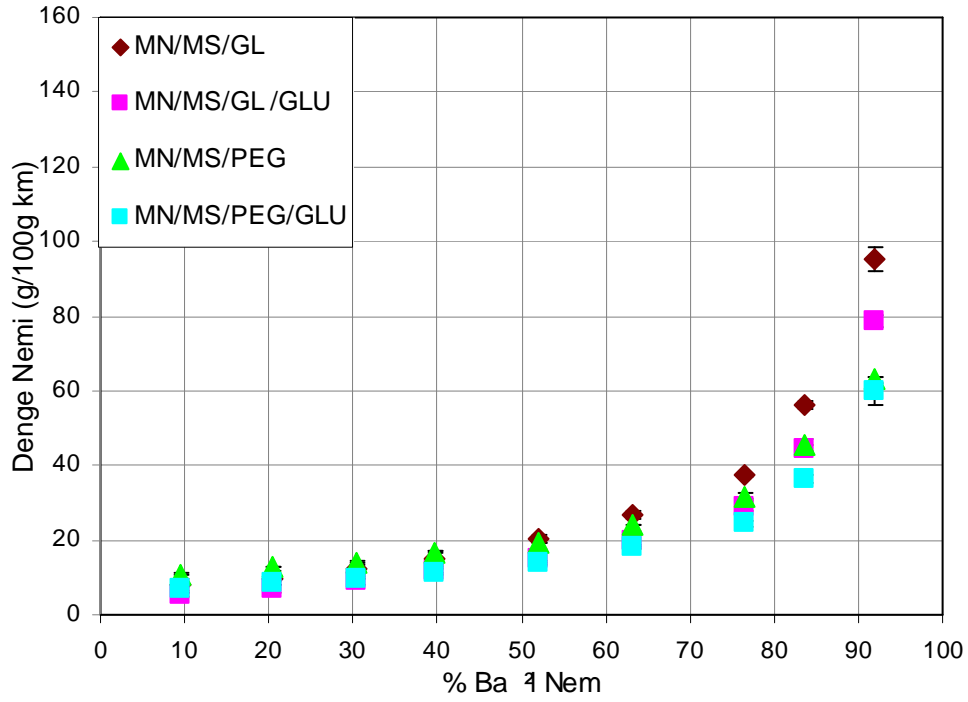
Filmlerin adsorpsiyon izotermi incelendi inde, çapraz ba l² filmlerde nem adsorpsiyonunun az da olsa dü tü ü görülmektedir. Bu durum çapraz ba lanma sonucu, aktif uçların sayısındaki azalmaya ba l² olarak açkklanabilir. Literatürde de çapraz ba l² ni asta esaslı² filmlerin çapraz ba l² olmayan e leniklerine göre daha dü ük nem adsorpsiyonuna sahip oldu u bilinmektedir (Ramaraj, 2007).

4.9.2. Nem adsorpsiyon izotermiinin matematiksel modellenmesi

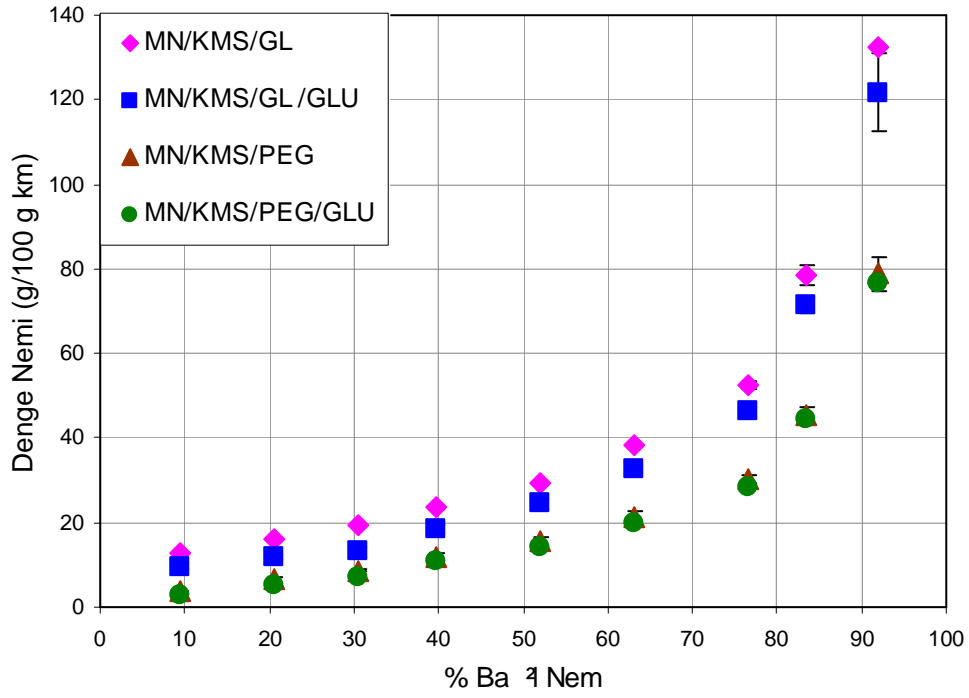
Literatürde adsorpsiyon izotermiinin modellenmesinde kullanılan 200 den fazla e itlik bulunmaktadır. Bu e itlikler arasında ampirik modeller, teorik modeller ve BET modeli temel alınarak türetilmi e itlikler yer almaktadır (Canovas and Mercado, 1996). Bu e itlikler içinde en sık kullanılan ve en güvenilir bulunan Guggenheim, Anderson ve Boer (GAB) e itli idir. E itli in üstünlü ü tüm izoterm verileri kullanıldında, yüksek uyuma sahip olmasındadır. Yukarıda belirtilen nedenlerle, deneysel sorpsiyon verilerinin de erlendirilmesinde GAB e itli i tercih edilmi tir.



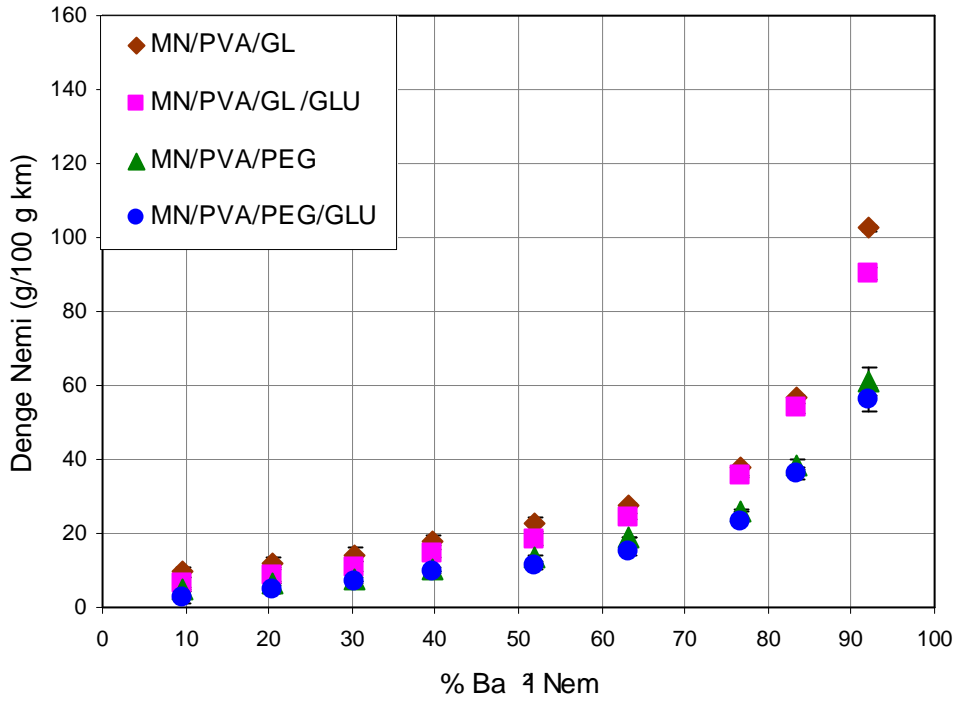
ekil 4.36. M²s²r ni astas² esas² film örneklerine ait adsorpsiyon izotermleri



ekil 4.37. M²s²r ni astas²/metilselüloz esas² film örneklerine ait adsorpsiyon izotermleri



ekil 4.38. M²s²r ni astas²/karboksimetilselüloz esasl² film örneklerine ait adsorpsiyon izotermleri



ekil 4.39. M²s²r ni astas²/polivinil alkol esasl² film örneklerine ait adsorpsiyon izotermleri

Deneyisel verilerin GAB e itli ine uyarlama i lemleri Origin 7.5 (OriginLab Corporation, Northampton, ABD) program² kullanılarak yap²lm² t²r. Deney verilerinin modele uyumunu ifade etmek için, korelasyon katsay²s² (R²) ve yüzde görelî kareler ortalamas² (% GKO) kullan²lm² t²r (E 4.1).

$$\%GKO = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left[\frac{X_{di} - X_{hi}}{X_{di}} \right]^2}{N}} \quad (4.1)$$

Burada;

X_{di}= deneyisel denge nem miktar² (g nem/g km),

X_{hi}= hesaplama ile bulunan denge nem miktar² (g nem/g km),

N= deneyisel noktalar²n say²s²d²r.

% GKO olarak % 10 dan küçük de erleri veren e itliklerin deneyisel verileri aç²klamada uygun modeller olabilece i kabul edilmi tir (Yanniotis et al., 1990). GAB e itli inin deneyisel verileri aç²klamak için uygun bir model oldu u görülmü tür (R² = 0.99 ve % GKO= 3.2 - 9.1).

Çizelge 4.16 incelendi inde film örnekleri için GAB e itli inden saptanan tek tabaka nem de erlerinin literatürde yüksek amiloz içerikli m²s²r ni astas² (Bertuzzi et al., 2006), patates ni astas² (Talja et al., 2007), bezelye ni astas² esas² filmler (Zhang and Han, 2008), metil ve etilselüloz esas² filmler (de la Cruz et al., 2001) ile m²s²r ni astas²/metil selüloz ve m²s²r ni astas²/karboksimetil selüloz esas² filmler (Ar²k Kibar, 2010) için bildirilen de erler ile uyumlu oldu u görülmektedir.

Tek tabaka nem de eri, kuru maddede su moleküllerince ula şabilen aktif uçlar üzerinde tek tabaka olu turmak için gerekli su miktar²n² göstermektedir (Us, 2005). Ba ka bir ifadeyle tek tabaka de erleri, bile ik polimer matrikste adsorpsiyon için elveri li aktif uç say²s²n²n bir ölçüsü olmaktadır. Polietilen glikol ile plastikte tirilen filmlere ait tek tabaka nem de erlerinin, gliserol içeren örneklere göre daha dü ük oldu u görülmektedir. Bu durum, gliserol içeren filmlerde daha fazla adsorpsiyona elveri li uç bulundu unu göstermektedir. Ayn² plastikte tirici miktar²nda gözlenen

bu durum, daha düşük molekül ağırlığına sahip gliserolün polietilen glikole göre daha fazla hidroksil grubunu polimer yapısına taşıması sonucudur. Çizelge 4.16 da yer alan çapraz bağlı filmlere ait tek tabaka değerlerinin oranlarına göre daha düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.16. Film örneklerinin GAB değeri için tek tabaka nem değerleri

| | | Tek tabaka nem değeri (g/100 g km) | |
|------------------|--------|---------------------------------------|-------------------|
| Plastikle tirici | Örnek | Film | Çapraz Bağlı Film |
| GL | MN | 11.1 | 7.9 |
| | MN/MS | 10.5 | 7.9 |
| | MN/KMS | 14.8 | 13.0 |
| | MN/PVA | 10.4 | 10.1 |
| PEG400 | MN | - | - |
| | MN/MS | 10.3 | 7.0 |
| | MN/KMS | 8.9 | 8.7 |
| | MN/PVA | 7.9 | 7.5 |

Sonuç olarak, niasta filmlere selüloz eterlerin katılması higroskopik özelliğini arttırmaktadır. Hidrofil özelliği ve üstün plastikle tirici etkisiyle gliserol nem adsorpsiyonunu teşvik etmektedir.

4.10. Çözünme Yüzdesi

Filmlerin çözünme deneyleri Bölüm 3.7 de belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Karbon tuzlu ortamda gerçekleştirilen deneylerde filmlerin çözünme yüzdeleri 30, 60 ve 90 dakika süreyle takip edilmiştir.

Polimerlerin degradasyonunun dört aşamadan oluştuğu bilinmektedir. İlk basamakta polimerin suyu absorptması, ısıtılması ve bunu takiben polimer zincirlerini bir arada tutan hidrojen bağları ve Van der Waals kuvvetlerinin kopması gelmektedir. Temel yapıdaki kovalent bağların ayrılması hidroliz yoluyla olmaktadır. Bazı ortamda niasta ve eterlerin hidroliz olamayacağı dikkate alınırken, pH 7.4 olan tampon çözeltiye konulan filmlerde sadece hidrasyon

ve çözünmenin oldu u dü ünülmelidir. Çizelge 4.17 de üretilen filmlere ait çözünme yüzdeleri verilmiştir.

Çizelgeden de görüldü ü gibi filmlere ait çözünme yüzdesi de erleri polimer ve plastiklerle tirici türü ile çapraz bağlanma ajanlarının varlığına bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca çözünme süresi arttıkça filmlerin çözünürlüğü de artmaktadır. Plastiklerle tirici türüne göre de erlendirildi inde polietilen glikol içeren filmlerin çözünme yüzdeleri gliserol içeren emeliklerine göre daha yüksek olmaktadır. Polimerler arasında karboksimetilselüloz içeren filmlerin yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmektedir.

Çözünme karmaşık bir olaydır ve iletimin bağlanmasında suyun polimer yapısına sızması ve iletimi ile denetlenir. Su polimerin amorf bölgelerine sızar ve van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları ile bir arada tutulan ikincil yapıları bozar. Suyun difüzyonu matriksin yapısal özelliklerine bağlı olup boşluk ve gözeneklerin varlığı suyun yapısına sızmasını kolaylaştırmaktadır. Çözünmenin bağlanmasında suyun yapısına girmesi ile birlikte filmi oluşturan bileşenler matriksten ayrılmakta ve suyun difüzelebileceği yeni boşluklar oluşmaktadır.

Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi sonuçlarından ve filmlerin yüzey mikyograflarından görüldü ü gibi, polietilen glikol içeren filmlerde plastiklerle tiricinin faz ayrışmasına uğraması sonucu heterojen bir yapı oluştu u açıktır. Yüzeyde yer alan gözenekler suyun yapısına kolayca sızmasını sağlamaktadır. Dolayısıyla da polietilen glikol içeren filmlerin çözünürlük de erlerinin artması beklenen bir sonuçtur. Ayrıca faz ayrışmasına uğramayan polietilen glikolün de yapıdan kolaylıkla ayrılmalarının çözünmeyi hızlandırdığı da dü ünülmektedir. Polimerik yapıdaki heterojenitenin çözünme hızını etkileyebileceği bilinmektedir. Bu noktadan hareketle, yüzey morfolojileri arasındaki farklılık, filmler ile çapraz bağlanmalarının çözünme davranışları da açıklanmaktadır.

Polimer türü açısından karşılaştırıldığında, en yüksek çözünürlük de erleri karboksimetilselüloz ile hazırlanan formülasyonlarda görülmüştür. Nem adsorpsiyon izotermelerinden, diğer polimerlere göre karboksimetilselülozun daha hidrofil bir polimer oldu unu söylemek mümkündür (Bölüm 4.9). Bunun nedeni hidroksil gruplarının yanısıra molekülde yer alan karboksilat grubunun da su ile

seçici olarak hidrojen ba² yapmasıdır. Sonuçta su karboksimetilselüloz matrikse h²zla s²zacaktır. Ayrıca karboksimetilselüloz çözeltilerinde iyonla m² karboksilat anyonu nedeniyle negatif yüklüdür ve moleküllerin birbirini ittiği de bilinmektedir. Yukarıda sözü edilen faktörlerin karboksimetilselülozun çözünürlüğüne önemli katkıları olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.17. Film örneklerine ait çözünme yüzdesi değerleri

| Plastikle tirici | Örnek | Çözünürlük (%) | | | | | |
|------------------|--------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| | | Film | | | Çapraz Bağlı Film | | |
| | | Süre (dak) | | | Süre (dak) | | |
| | | 30 | 60 | 90 | 30 | 60 | 90 |
| GL | MN | 22±2 ^{cd} | 28±1 ^d | 32±3 ^c | 20±0 ^{cd} | 19±2 ^b | 20±0 ^a |
| | MN/MS | 20±2 ^{cd} | 24±1 ^{cd} | 37±4 ^d | 13±1 ^b | 20±1 ^{bc} | 27±1 ^b |
| | MN/KMS | 67±2 ^f | 83±3 ^h | 88±1 ^h | 35±3 ^e | 43±3 ^f | 54±1 ^f |
| | MN/PVA | 15±3 ^{bc} | 20±2 ^b | 25±1 ^b | 4±2 ^a | 15±2 ^a | 19±2 ^a |
| PEG400 | MN | - | - | - | - | - | - |
| | MN/MS | 34±4 ^e | 42±0 ^{ef} | 56±2 ^f | 28±1 ^{de} | 33±1 ^e | 45±0 ^e |
| | MN/KMS | 72±2 ^f | 75±1 ^h | 79±1 ^h | 58±2 ^f | 60±4 ^g | 66±4 ^g |
| | MN/PVA | 34±1 ^e | 41±0 ^{ef} | 43±4 ^e | 28±4 ^{de} | 36±1 ^{ef} | 38±1 ^d |

^{a-f} 30. ncü dakika için farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05).

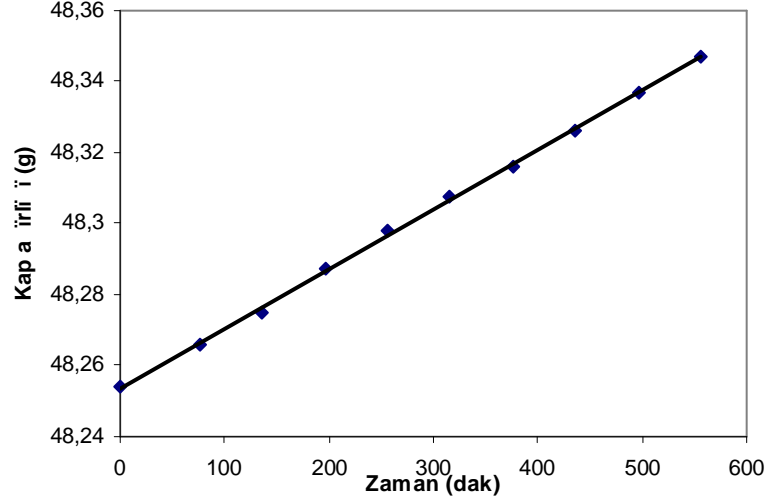
^{a-h} 60. ncü dakika için farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05).

^{a-h} 90. ncü dakika için farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05).

4.11. Su Buharı Geçirgenliği

Filmlerin su buharı geçirgenliğini ölçmek için ASTM (1983) yöntemi kullanılmış ve geçirgenlik 21±1.5°C da ve % 0-52±1 bağıl nem farkında belirlenmiştir. Kalsiyum klorür içeren deney kabına 2 litre su zamana karşı grafiğe geçirildiğinde, elde edilen verilerin emiminden filmin su buharı geçirgenliği saptanmıştır. Deney verilerinin dorusal regresyonu sonucu korelasyon katsayısı (R²) 0.994-1.0 olarak bulunmuştur. Bu şekilde yürütülen bir su buharı geçirgenliği deneyine ait veriler ekil 4.40 da sunulmuştur. Tüm filmler için her deney en az iki kez tekrarlanmış ve ortalama su buharı geçirgenliği değerleri standart sapmasıyla birlikte verilmiştir (Çizelge 4.18). Polietilen glikol ile plastikle tirilen niasta/karboksimetilselüloz

esaslı film ve çapraz bağlanmış leni olduğu oldukça kâğıt oldukları için, bu filmlere ait su buharı geçirgenlikleri de belirlenememiştir.



ekil 4.40. CaCl₂ ağırlık zamanla değişimi
(Örnek; MN/MS/PEG/GLU; $e_{im} = 0.28 \times 10^{-5}$ g/s; SBG = 0.77×10^{-10} g.s⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹)

Bileşimlerine bağlı olarak üretilen filmlerin su buharı geçirgenliklerinin 0.52×10^{-10} - 1.28×10^{-10} g.s⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹, çapraz bağlanmış olanların ise 0.25×10^{-10} - 0.77×10^{-10} g.s⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹ değerleri arasında değiştiği görülmüştür. Çapraz bağlanma yoluyla geçirgenliklerin % 30-65 kadar düürüldüğü saptanmıştır. Hidrofil özellikleri nedeniyle polisakkarit filmlerin nem bariyer özelliği düşük olarak nitelendirilmektedir (Barrie, 1968; Biquet, 1988; Kamper, 1984; Crank, 1975; De Leiris, 1985; Pascat, 1985; Schwartzberg, 1985;). Örneğin düşük ve yüksek yoğunluklu polietilen için bu değerler 0.0087×10^{-10} ve 0.0022×10^{-10} g.s⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹ dır. Sentetik ambalaj malzemeleri ile karşılaştırıldığında, çalınan filmlerin geçirgenlikleri yaklaşık 100 kez daha yüksektir. Diğer taraftan, hidrofil yapılar olan selüloz asetat, kazein, buğday gluteni, mısır proteini esaslı filmlere göre su buharı bariyer özellikleri daha üstündür.

Su buharı geçirgenliğini etkileyen faktörlere Bölüm 2.6.2 de değinilmiştir. Filmlerin su buharı geçirgenliğinin belirlenmesinde dikkate alınması gereken faktörler polimerin yapısı, penetrantın polimer ile etkileşimi, plastikler ticilerinin etkisi ve çapraz bağlanmadır. Çalınan filmler yapılarındaki hidroksil grupları nedeniyle hidrofil özelliktedir. Bu filmlerin adsorpsiyonundaki önemli artış % 70-75 den yüksek bağı nemli ortamlarda görülmekteyse de, geçirgenlik deneylerinin

gerçekle tirildi i ba 2 nem aralı 2 nda (% 0 - 52) filmler az da olsa su adsorplamaktadır (ekil 4.36 - 4.39). Di er taraftan yapıya giren su, polisakkaritin hidroksil grupları ile hidrojen ba 2 ları olu turmakta, yapı az da olsa i mekte, buna ba 2 olarak zincirler aras 2 uzaklık ve dolayısıyla serbest hacim artmaktadır. Bu da su difüzyonunun daha kolay olmasına neden olmaktadır. Henry Yasası gere i ölçümün, izotermin do rusal oldu u bölümünde yapılması gereklidir. Bu ara tırmada ölçümün yapıldı 2 ba 2 nem fark 2 % 0 - 52 dir ve filmlerin adsorpsiyon e rilerinde nemdeki art 2 % 75 ba 2 nemden sonra olmaktadır.

Çizelge 4.18. Filmlerin su buhar 2 geçirgenlik de erleri

| Su Buharı Geçirgenli i (g.s⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹)x10¹⁰ | | | |
|---|--------------|------------------------|----------------------------|
| Plastikle tirici | Örnek | Film | Çapraz Ba 2 li Film |
| GL | MN | 0.56±0.10 ^c | 0.25±0.01 ^a |
| | MN/MS | 0.78±0.04 ^d | 0.36±0.01 ^b |
| | MN/KMS | 0.47±0.02 ^c | 0.35±0.01 ^b |
| | MN/PVA | 0.52±0.07 ^c | 0.30±0.06 ^{ab} |
| PEG400 | MN | - | - |
| | MN/MS | 1.28±0.00 ^e | 0.77±0.00 ^d |
| | MN/KMS | - | - |
| | MN/PVA | 0.85±0.06 ^d | 0.30±0.03 ^{ab} |

^{a-e} *Farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir (p<0.05).

Filmlerin su buhar 2 geçirgenlik de erleri formülasyondaki polimer ve plastikle tiricinin türüne ve polimerin çapraz ba lanma durumuna ba 2 olarak de i mektedir. En dü ük geçirgenlik de erleri çapraz ba 2 filmlerde izlenmi tir (Çizelge 4.18). Su buharının polimer boyunca aktarım 2 suyun önce yapıda çözünmesi ve daha sonra difüzyonu ile olmaktadır. Bu nedenle polimer zincirleri arasında kurulan çapraz ba lanma suyun difüzyonunu zorla tırmakta ve böylece difüzyon katsayısının azaltılmaktadır. Bunun nedeni, çapraz ba lanmanın zincir hareketlerini sınırlaması, serbest hacmi azaltması ve camsı geçi sıcaklığının yükseltilmesidir. Diferansiyel taramalı kalorimetri analizi sonucunda dü ük sıcaklıkta gözlenen camsı geçi sıcaklıklarının çapraz ba 2 filmlerde yükselmesi bu sonucu do rulamaktadır. Mekanik analiz ile belirlenen gerilme direnci de erleri de bu

durumu desteklemektedir. Polimer zincirleri arasındaki etkileşimin bir göstergesi olan gerilme direnci değerleri, çapraz bağlanmış filmlerde çapraz bağlanmamışlara göre daha yüksek olmaktadır. Literatürde de glutaraldehit katılarak elde edilen ni astas esaslı çapraz bağlanmış filmlerin su buharı geçirgenliğinin azaldığı bildirilmektedir (Para et al., 2004).

Plastikle tirici açısından değerlendirildiğinde, polietilen glikol içeren filmlerin su buharı geçirgenliği değerlerinin gliserol içeren filmlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu noktada su buharı geçirgenliği değerlerini yüzey mikrograflarından elde edilen sonuçlarla ilişkilendirmek mümkündür. Yüzey mikrograflarında polietilen glikol içeren örneklerde faz ayrımı ile birlikte heterojen yüzey oluşumu ve yüzey pürüzlülüğü gözlenmiştir (ekil 4.22 ve 4.24). Heterojen yüzey oluşumuyla kendini gösteren yapısal bütünlükteki kayıp, gözenekli bir yapı oluşumuna ve dolayısıyla daha yüksek su buharı geçirgenliği değerlerine yol açmaktadır. Diğer taraftan, çapraz bağlanmış filmlerin özelliklerine göre daha homojen bir yüzeye sahip olması filmlerin çapraz bağlanması sonucu su buharı geçirgenliğinin de azalması açıklanmaktadır.

4.12. Mekanik Özellikler

Filmlere ait gerilme direnci ve yüzde uzama miktarları Bölüm 3.4 de belirtildiği şekilde saptanmış ve ekil 4.41 ve 4.42 de gösterilmiştir. Filmlerin mekanik özellikleri formülasyondaki polimer ve plastikle tirici türü ile glutaraldehit varlığına bağlı olarak değişmektedir. Bileşimine bağlı olarak filmlerin gerilme direncinin 3.56-12.39 MPa, çapraz bağlanmış olanların ise 6.87-17.62 MPa olduğu, yüzde uzamanın filmlerde 3-108, çapraz bağlanmasında ise 3-93 aralığında değiştiği görülmüştür.

Filmlerin mekanik özellikleri gerilme direnci ve yüzde uzama değerleriyle belirtilir. Gerilme direnci filmlerin kopmadan taşıyabileceği yük miktarını, başka bir ifadeyle filmlerin mekanik dayanıklılığını göstermektedir. Yüzde uzama ise filmin esnekliğinin bir ölçüsüdür. Genelde istenilen bu değerlerin yüksek olmasıdır. Ark Kibar (2010) sadece ni astas, metilselüloz veya karboksimetilselüloz ile hazırladığı filmlerin gerilme direnci ve yüzde uzama değerlerini ölçmüştür. Ni astaslı filmle karşılaştırıldığında, gliserol veya polietilen glikol içeren ortamda tüm filmlerin gerilme direnci ve yüzde uzama değerlerinin arttığı görülmüştür. Bu

noktadan hareketle, metilselüloz ve karboksimetilselüloz esaslı filmlerin mekanik özelliklerinin m²s²r ni astas² esaslı filmlere göre daha iyi olduğunu, başka bir ifadeyle, daha dayanıklı ve elastik olduğunu söylemek mümkündür. Bu nedenle, metilselüloz ve karboksimetilselüloz ile harmanlanmanın m²s²r ni astas² esaslı filmlerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirilmesi beklenmektedir. Bu noktaya dikkate alınarak tez kapsamında üretilen filmler de ni astas², metilselüloz, karboksimetilselüloz veya polivinil alkol ile harmanlanmıştır. Polivinil alkol üstün film oluşturma özelliği nedeniyle seçilmiştir. Literatürde de metilselüloz, karboksimetilselüloz ve polivinil alkol gibi film oluşturma özelliği iyi olan polimerlerle harmanlanma sonucu, ni astas² esaslı filmlerin mekanik özelliklerinin geliştirildiği bildirilmektedir (Sudhamani et al., 2002; Arık Kibar, 2010).

Formülasyona yukarıda belirtilen maddelerin eklenmesi sonucunda tüm filmlerin gerilme direncinde önemli bir artış kaydedilmiştir (ekil 4.41). Gliserolle hazırlanan filmlerde yüzde uzama da önemli artarken, polietilen glikollü ortamda sadece metilselüloz ile harmanlanan film elastik özellik göstermiştir. Yine polietilen glikollü ortamda karboksimetilselüloz veya polivinil alkol katılan filmlerin elastikliğinin önemli ölçüde düştüğü izlenmiştir (ekil 4.42).

ekil 4.41 den en düşük gerilme direncinin gliserol ile plastikleştirilen m²s²r ni astas² esaslı filmde (3.56 MPa) en yüksek ise m²s²r ni astas²/metilselüloz esaslı filmde (12.39 MPa) olduğu görülmektedir. En yüksek gerilme direncinin gliserol ile plastikleştirilen m²s²r ni astas²/metilselüloz örneğinde görülmesi, kullanılan polimerler içinde en fazla metilselülozun bileşik filmlerin mekanik dayanıklılığına arttırıcı etki gösterdiğini ortaya koymaktadır. Arık Kibar (2010) tarafından yapılan bir çalışmada metilselüloz/m²s²r ni astas² esaslı bileşik filmlerin mekanik özellikleri harmanlanma açısından karışılabilir ve filmlerin gerilme direncinin formülasyondaki metilselüloz oranıyla orantılı olarak arttırılmaktadır.

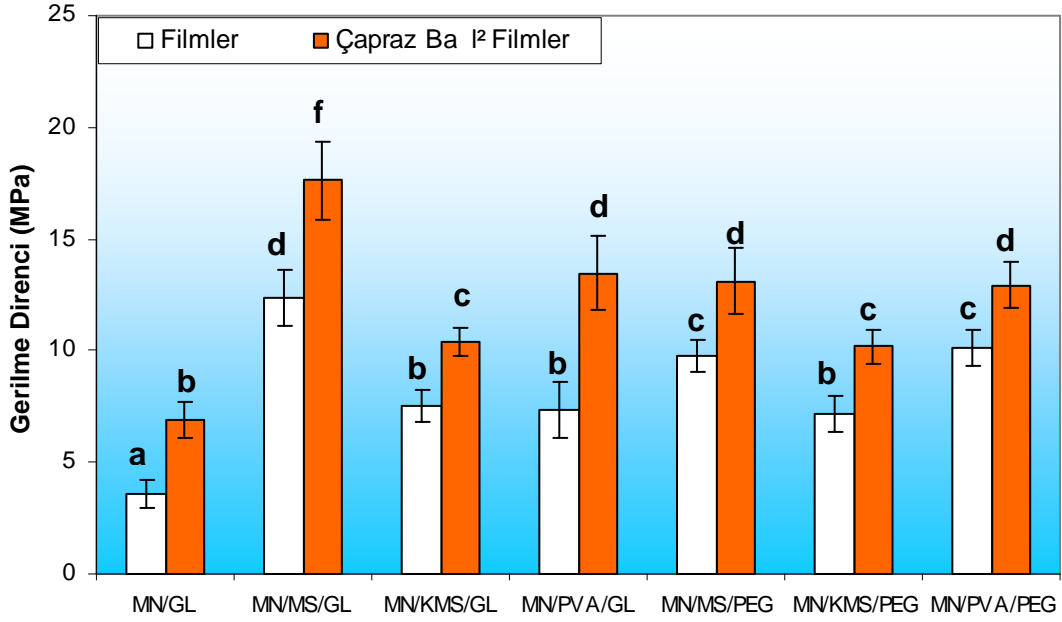
Plastikleştirici türü mekanik özellikler üzerinde önemli ölçüde etkili olmaktadır. Böylece; plastikleştiriciler moleküller arasında kuvvetlerin oluşturulduğu ortadan kaldırmak ve böylece yapıya esneklik kazandırmak veya polimere ilenebilirlik özelliği sağlamak amacıyla katılırlar. Plastikleştiricilerin etki mekanizmasının açıklayan çeşitli modeller mevcuttur. Plastikleştiricilerin yapısal madde gibi

dağılım ve moleküller arası etkileşimi azaltır ve böylece polimer zincirlerine daha hareket serbestliği sağlar. Diğer bir görüş ise, özellikle yüksek miktarlarda kullanılan plastikle tiricinin polimer zincirindeki polar uçları solvate ettiği ve böylece moleküller arası çekimi azalttığı öne sürülmektedir. Bir üçüncü hipotez ise, düşük molekül ağırlıklı plastikle tirici moleküllerindeki termal hareketlerin polimerin serbest hacmini artıracağı ve böylece zincirlerin daha uzun segmental hareketleri için uygun boşluk oluşturulduğunu ekler (Martin-Polo, 1995).

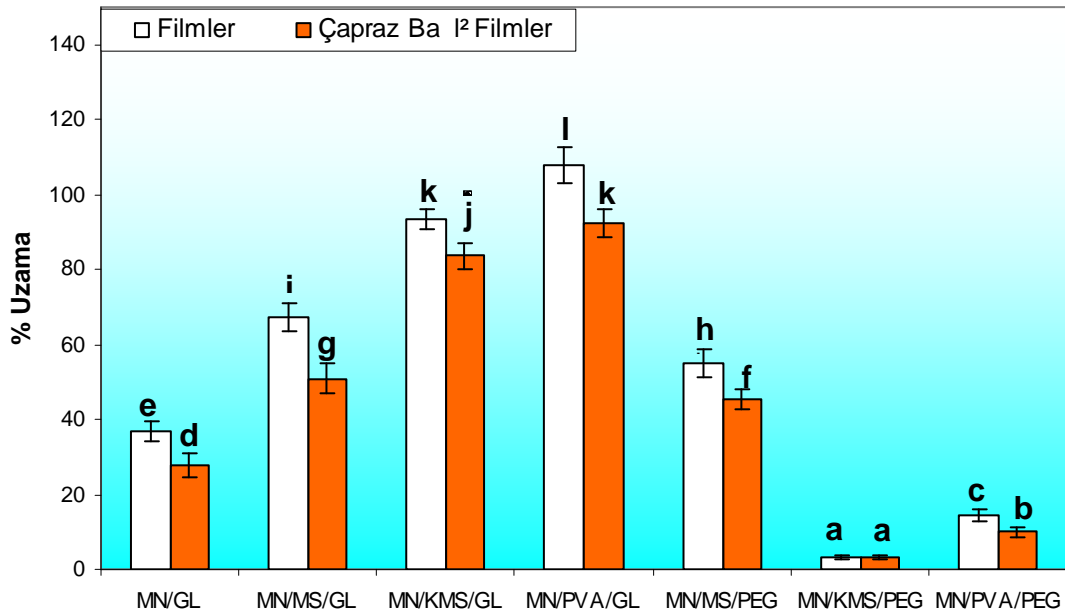
Plastikle tirici ilavesiyle beklenen gerilme direncinde düşme, buna karşın uzamada arttır. M2s2r ni astas2/metilselüloz filmlerde plastikle tirici türünün mekanik özellikler üzerinde fazla etkili olmadığı görülmüştür (ekil 4.41-4.42). Bu durum metilselülozun hem gliserol hem de polietilen glikol ile plastikle tirilmesinin sonucu olarak açıklanmıştır. Diğer taraftan m2s2r ni astas2/karboksimetilselüloz ve m2s2r ni astas2/polivinil alkol filmlerinde gliserol veya polietilen glikol kullanılmada gerilme direnci fazla değildir, polietilen glikollu ortamda filmin esnekliği önemli ölçüde azalmıştır (ekil 4.42). Bu durum polietilen glikolun polimerlerle uyumlu olmaması ve faz ayrımının gerçekleşmesiyle açıklanmıştır. Diğer taraftan karboksimetilselüloz ve polivinil alkol esaslı filmlerde gliserolun polietilen glikole göre daha etkin bir plastikle tirici etki gösterdiği yapısal analiz sonuçlarıyla da ortaya konulmuştur. Mekanik analiz sonuçlarında bu durumu destekler niteliktedir.

Polimer zincirleri arasındaki çekim kuvvetleri ne kadar fazlaysa malzeme o kadar sert ve dayanıklı olur. ekil 4.41 ve 4.42 den de görüldüğü gibi, glutaraldehit katılan filmlerin gerilme dirençleri katılmayanlara göre daha yüksek, yüzde uzamada erleri ise daha düşüktür. Bu noktada çapraz bağlı filmlerin gerilme direncindeki artış polimer zincirleri arasında oluşan kuvvetli çapraz bağlarla ilişkilendirilmeye mümkündür. Çünkü çapraz bağlama polimerlerin molekül ağırlığı ve zincirleri arasındaki etkileşimi artırarak filme yüksek mukavemet sağlamaktadır (Reddy and Yang, 2010). Gerilme analizi sonuçlarına göre çapraz bağlı filmlerin gerilme direnci de erleri e leniklerine göre % 28-93 kadar artmıştır. Dolayısıyla glutaraldehit ile çapraz bağlanma sonucu ni asta esaslı filmlerin mekanik özelliklerinin geliştirmesi söylemek mümkün olmaktadır. Literatürde de çapraz bağlama işlemi sonucunda

biyobozunur filmlerin gerilme direncinin artt², yüzde uzama de erlerinin ise azald² bildirilmektedir (Parra et al., 2004; Yoon et al., 2006; Yoon et al., 2007).



ekil 4.41. Filmlere ait gerilme direnci de erleri
(Standart sapma de erleri hata barlarıyla gösterilmi tir. ^{a-f} Farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir, p<0.05).



ekil 4.42. Filmlere ait % uzama de erleri
(Standart sapma de erleri hata barlarıyla gösterilmi tir. ^{a-l} Farklı üstel harflere sahip örnekler arasındaki fark önemlidir, p<0.05).

Mekanik analiz sonuçları yüzey mikrografları ile de değerlendirilebilir. Yapısal bütünlüğe sahip filmlerin mekanik özelliklerinin de iyi olması beklenmektedir. Çapraz bağlanmış filmlerin özelliklerine göre daha homojen bir yüzeye sahip olmaları daha üstün mekanik özelliklere sahip olmaları sonucunu doğurmaktadır.

Mekanik analiz sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde; gliserolün polietilen glikole göre filmlerin mekanik özelliklerini daha iyi geliştirdiğini ve glutaraldehit katılması sonucu çapraz bağlanmış filmlerin dayanıklılığının arttığını söylemek mümkündür.

5. SONUÇ ve ÖNER LER

Bu ara tırma kapsamında ula ılan sonuçlar a a ıda sralanmı tır.

Üretilen çapraz ba lı ni asta ve filmlerin IR spektrumları incelenmesi sonucunda, film örneklerinin tamamında hidrojen ba ı olu umu gözlenmi tir. Bu noktadan hareketle polimer zincirlerinde, moleküliçi veya moleküllerarası ve/veya polimer zincirleri ile plastikle tirici arasında hidrojen ba ı olu tu u sonucuna varılmı tır. Çapraz ba lı ni asta ve filmlerin IR spektrumlarındaki OH gerilme titre im frekans de erlerinin daha yüksek frekanslara kayması de erlendirilmi ve çapraz ba ı olu umu nedeniyle yapıdaki hidrojen ba larının azaldı ı sonucuna varılmı tır. OH gerilme titre imi frekans de erlerindeki sapma kullanarak plastikle tiriciler ile polimerler arasındaki etkile im kar ıla tırılmı tır. Gliserol ile plastikle tirilen filmlerde polietilen glikol içerenlere göre daha fazla miktarda hidrojen ba ı olu tu u belirlenmi tir. Moleküldeki OH grubu sayısı, molekül büyüklü ü ve polarite gibi ölçütlerin de erlendirilmesi ında, gliserolun polimer zincirleri ile hidrojen ba ı olu turabilme kapasitesinin polietilen glikole göre daha yüksek oldu u sonucuna varılmı tır.

Film örneklerinin morfolojisi x-ışın kırınımı ve polarize mikroskop teknikleri kullanarak ara tırılmı tır. Film örneklerinin tamamında yarıkristalin yapı belirlenmi tir. Filmlerin kristalinite derecesi % 30.6 - 51.2 çapraz ba lı olanlarda ise % 23.9 - 42.6 aralı ında ölçümü ve kristal bölgelerin nitelendirilmesi polarize mikroskop tekni i kullanarak yapılmı tır. Mısır ni astası/metilselüloz esaslı filmlerde çift kırma özelli i gösteren bölgelerin varlı ı saptanmı , ancak mısır ni astası, mısır ni astası/karboksimetilselüloz ve mısır ni astası/polivinil alkol esaslı film örneklerinde çift kırma özelli i izlenmemi tir.

Mısır ni astası/metilselüloz esaslı filmlerin x-ışın kırınımı desenlerinde $d = 10.81 - 11.2 \text{ \AA}$ arasında gözlenen keskin pikin, düzenli kristalin bölgelerin varlı ına i aret etti i ve çift kırma özelli ine sahip yapılanmaya kar ık geldi i sonucuna ula ılmı tır. Di er taraftan, mısır ni astası /karboksimetilselüloz ve mısır ni astası /polivinil alkol esaslı film örnekleri çift kırma özelli i göstermemi tir. Bu örneklerin x-ışın kırınımı desenlerinde küçük kristalitlerin varlı ına i aret eden yayvan bir pik izlenmesi nedeniyle, örneklerdeki kristal yapılanma düzensiz küçük kristalitler

olarak de erlendirilmi tir. Filmlerdeki yapılanmay² polimer türünün denetledi i ve ni asta esaslı² filmlere metilselüloz eklenmesiyle kristal yapılanmanın arttı² 2, di er bir ifade ile selülozik materyalin ni astanın yapısın² peki tirdi i sonucuna varılm² tır.

Film örneklerinin taramalı² elektron mikrograflar² incelenerek filmlerin yüzey özellikleri de erlendirilmi tir. Film örneklerinde yüzey özelliklerinin plastikle tirici türünden önemli ölçüde etkilendi i belirlenmi tir. Homojen film yüzeyi yapısallık bütünlü ün göstergesi olarak kabul edilmektedir. Gliserol içeren bile ik filmlerde ço unlukla yapısallık bütünlü ün korundu unu gösteren homojen yüzey özellikleri izlenmi tir. Ancak polietilen glikol içeren bile ik film örneklerinin tamamında faz ayrım² meydana geldi i saptanm² tır. Bu durum polietilen glikolün polimer zincirleri arasına kolay girememesinin bir göstergesi olarak yorumlanm² tır. Çapraz bağlanmanın yüzey homojenli ini arttırdı² 2 gözlenmi tir.

Diferansiyel taramalı² kalorimetri analizleri sonucunda, filmlerin termal özelliklerini etkileyen en önemli etmenin polimer ve plastikle tirici türü ile çapraz bağlanma ajanının varlığı oldu u belirlenmi tir. Gliserol içeren film örneklerinde yakla ık (-63) - (-42)°C aralığında bir adet, polietilen glikol içeren filmlerde ise biri (-75) - (-67)°C aralığında ve di eri (46) - (52)°C aralığında olmak üzere iki adet camsı geçi sıcaklık izlenmi tir. Ayrıca polietilen glikol içeren filmlerden çapraz bağlanma ni astası/metilselüloz esaslı örneğin d² 2nda, filmlerin termogramlarında bir adet endotermik geçi gözlenmi tir. Polietilen glikol içeren filmlerde hem iki farklı camsı geçi sıcaklık izlenmesi hem de polietilen glikolün erimesine ait endotermik pikin varlığından yola çıkılarak, bu örneklerde faz ayrımı oldu una karar verilmi tir. Söz konusu örnek grubunda düşük sıcaklıkta gözlenen camsı geçi , polietilen glikolce zengin bölgelerle, yüksek sıcaklıktaki ise polimerce zengin bölgelerle ili kilendirilmi tir. Bunların yanı sıra gliserol içeren filmlerin camsı geçi sıcaklıkları karşılaştırılarak, gliserolün plastikle tirici etkinli inin en yüksek metilselülozda, en düşük ise karboksimetilselülozda oldu una karar verilmi tir. Polietilen glikol içeren örneklerdeki camsı geçi sıcaklıkları ve erime endoterminin termal özellikleri karşılaştırılarak, polietilen glikolün ni asta/karboksimetilselüloz içeren filmlerle uyumlulu unun di er filmlerle olan uyumlulu undan daha düşük oldu u saptanm² tır. Ayrıca çapraz bağlanma sonucunda, gliserol içeren filmlerin camsı

geçi sıcaklığının artması, polietilen glikol içeren filmlerde ise düşük sıcaklıkta gözlenen cam geçi sıcaklığının artması belirlenmiştir. Dolayısıyla çapraz bağlanmanın biyobozunur filmlerin 25°C'ye kadar arttırılması sonucuna varılmıştır.

FTIR spektrumlarında gliserol içeren filmlerde daha fazla hidrojen bağlarının tespit edilmesi ve polietilen glikol içeren örneklerin taramalı elektron mikyografında ve diferansiyel taramalı kalorimetre termogramlarında faz ayrımı meydana gelmesinin belirlenmesi nedeniyle, gliserolün polietilen glikole göre daha etkin bir plastikle tirici olduğu sonucuna varılmıştır.

Filmlerin optik özellikleri opaklık ve bulanıklık yaklaşımlarıyla saptanmıştır. Filmlerin optik özelliklerini etkileyen en önemli faktörün plastikle tirici türü olduğu sonucuna varılmıştır. Tüm örnek gruplarında formülasyona polietilen glikol ilavesi filmlerin daha opak ve bulanık olmasına neden olmuştur. Polietilen glikol ilavesiyle meydana gelen opaklık ve bulanıklıktaki artışın, bu örneklerdeki faz ayrımı ile ilişkili olabileceği düşünülmüştür. Söz konusu durumun literatürde açıklanması olarak tanımlanmıştır belirtilmiştir. Film örnekleri arasında en düşük opaklık ve bulanıklık değerleri, gliserolle plastikle tirilmiş niastasin/karboksimetilselüloz esaslı film ve çapraz bağlanmasında izlenmiştir. Ayrıca çapraz bağlanma sonucunda tüm filmlerin opaklık ve bulanıklık değerlerinin azaldığı belirlenmiştir.

Filmlerin nem adsorpsiyon kapasitesinin, plastikle tirici ve polimer türü ile çapraz bağlanma ajanının varlığından etkilendiği belirlenmiştir. Polietilen glikole göre gliserolün ve niastasin, metilselüloz ve polivinil alkolle göre karboksimetilselülozün nem adsorpsiyon kapasitesini arttırıcı etkisi gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum gliserolün polietilen glikole göre daha iyi plastikle tirici etkisi göstermesi ve karboksimetilselülozün yapısında su adsorplayan aktif uçları varlığı ile açıklanmıştır. Çapraz bağlanma filmlerde nem adsorpsiyonunun az da olsa düştüğü görülmüştür ve bu durum çapraz bağlanma sonucu, aktif uçların sayısındaki azalmaya bağlanarak açıklanmıştır. GAB e titli film örneklerinin adsorpsiyon verileri ile uyum sağlandığı belirlenmiştir. E titlik kullanılarak tek tabaka nem değerleri elde edilmiştir. Çapraz bağlanma filmlere ait tek tabaka değerlerinin e leniklerine göre daha düşük olduğu saptanmıştır.

Filmlerin biyobozunurluk özelliğine 2 2k tutması amacıyla çözünürlük özellikleri incelenmiştir. Filmlerin çözünme yüzdelerinin polimer ve plastikle tirici türü ile kullanılan çapraz bağlanma ajanlarının varlığından etkilendiği belirlenmiştir. Polimerler arasında karboksimetilselüloz içeren filmlerin en yüksek çözünürlüğe sahip olduğu, plastikle tirici olan polietilen glikol varlığına çözünürlüğü arttırdığı görülmüştür. Polietilen glikol içeren filmlerde plastikle tiricinin faz ayrımına uğramaması sonucu heterojen bir yapı oluştuğu ve bu yapının çözünmeyi teşvik edeceği açıklanmıştır. Karboksimetilselüloz içeren filmlerin yüksek çözünürlüğü ise molekülün yapısal özellikleri ile açıklanmıştır.

Filmlerin su buharı geçirgenliğinin 0.52×10^{-10} - 1.28×10^{-10} g.s⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹, çapraz bağlanmış olanların ise 0.25×10^{-10} - 0.77×10^{-10} g.s⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹ değerleri arasında olduğu görülmüştür. Bileşik film örnekleri arasında en düşük geçirgenlik değerleri çapraz bağlanmış filmlerde izlenmiştir. Elde edilen bu sonuçların diferansiyel taramalı kalorimetre ile belirlenen camsı geçiş sıcaklıkları, mekanik analiz ile belirlenen gerilme direnci değerleri ve yüzey mikrograflarında izlenen sonuçlarla da uyumlu olduğu görülmüştür.

Bileşimine bağlı olarak filmlerin gerilme direncinin 3.56 - 12.39 MPa, çapraz bağlanmış olanların ise 6.87 - 17.62 MPa olduğu, yüzde uzamanın ise 3 - 108, çapraz bağlanmada 3 - 93 aralığında olduğu görülmüştür. Bileşik filmlerin tamamının mekanik dayanımının niasta esaslı filmlere göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu nedenle niasta esaslı filmlerin mekanik direncinin metilselüloz, karboksimetilselüloz veya polivinilalkol eklenerek veya çapraz bağlama yoluyla geliştirilmesinin mümkün olduğu sonucuna varılmıştır. Plastikle tirici türünün de polimerin esnekliği üzerinde etkili olduğu gözlemlenmiştir. Gliserolle hazırlanan filmlerde yüzde uzama derecesi artarken, polietilen glikollü ortamda sadece metilselüloz ile harmanlanan film esneklik göstermiştir.

Bu çalışmada sonucunda yapısal ve fiziksel özellikleri karakterize edilmiş ve birbiri ile ilişkilendirilmiş niasta, niasta/metilselüloz, niasta/karboksimetilselüloz ve niasta/polivinilalkol esaslı bileşik filmlerin ve çapraz bağlanmış leniklerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Niasta esaslı filmlerin mekanik ve su buharı geçirgenliklerinin

metilselüloz, karboksimetilselüloz veya polivinil alkol eklenerek veya çapraz ba lama yoluyla önemli ölçüde geli tirilebildi i ve filmlerde gliserolun polietilen glikole göre daha etkin bir plastikle tirici oldu u ortaya konmu tur.

KAYNAKLAR

- AACC, 1995, Approved methods of the AACC (American Association of Cereal Chemists, 9th ed.), S. Paul, Minnesota: The Association.
- Adinugraha, M.P., Marseno, D.W., Haryadi, 2005, Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (*Musa cavendishii* LAMBERT), *Carbohydrate Polymers* 62, 164. 169.
- Allen, L., Nelson, A.I., Steinberg, M.P. and McGill, J.N., 1963, Edible Corn-Carbohydrate Food Coatings, 1. Development and Physical Testing of a Starch-Algin Coating, *Food Technology*, 17, 1437-1442.
- AOAC, 1990, Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Association of Official Chemists, Inc., Virginia, 1298p.
- Arvanitoyannis, I. and Biliaderis, C.G., 1999, Physical properties of polyolplasticized edible blends made of methyl cellulose and soluble starch, *Carbohydrate Polymers*, 38, 47-58.
- ASTM, 1983. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, E 96-80, Annual Book of ASTM Standards Philadelphia, PA, 761-770.
- ASTM, 1983. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, E 96-80, Annual Book of ASTM Standards Philadelphia, PA, 761-770.
- ASTM, 1972, Inorganic Index to the Powder Diffraction File: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, PA, 1432 p.
- Aulton, M.E., Abdul-Rassk, M.H. and Hogan, J.H., 1981, The mechanical properties of hydroxypropyl methylcellulose films derived from aqueous systems. Part 1. The influence of plasticizers, *Drug Develop Ind Pharm*, 76(6), 649-668.
- Averous, L. Moro, L., Doleb, P. and Fringant, C., 2000, Properties of thermoplastic blends: starch. polycaprolactone, *Polymer* 41, 4157. 4167.
- Aydınlı, M., Tutaş, M., & Bozdemir, Ö. A. (2004). Mechanical and light transmittance properties of locust bean gum based edible films. *Turkish Journal of Chemistry*, 28, 163. 172.
- Aydt, T.P., Weller, C.L. and Testin, R.F., 1991, Mechanical and Barrier Properties of Edible Corn and Wheat Protein Films, *Transactions of the ASAE*, 34 (1), 207-211.
- Barrie, J.A., 1968, Water in Polymer, in *Diffusion in Polymers*, J.Crank and G.S. Park (eds.), Academic Press, NY, 259p.
- Bastioli, C., 2001, Global status of the production of biobased packaging materials, *Starch/Starke*, 53, 351-355.
- Bastioli, C., Romano, G. and Migliaresi, C., 1990, Water sorption and mechanical properties of dental composites, *Biomaterials*, 11, 219-223.

- Batista, O. A., 1975, Microcrystal polymer science, New York: McGraw-Hill.
- Baumann, M. G. D. and Conner, A. H., 2003, Handbook of adhesive technology, Pizzi, A. and Mittal, K. L. (eds.), 502p.
- Bekbölet, M., 1988, G²da Maddelerinde I²k Etkile imi ve Olu an De i imler, G²da Sanayii, 10, 31-35.
- Bertuzzi M.A., Vidaurre, E.F., Armada, M. and Gottifredi, J.C., 2006, Water vapor permeability of edible starch based films, Journal of Food Engineering, 80(3), 972-978.
- Bigi, A., Cojazzi, G., Panzavolta, S., Rubini, K. and Roveri, N., 2001, Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking, Biomaterials, 22, 763-768.
- Billmeyer, F.W., 1972, Textbook of Polymer Science, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., NY, 597p.
- Biliaderis, C.G., 1990, Thermal analysis of food carbohydrates. Thermal analysis of foods. Harwalkar, V.R. and Ma, C.-Y. (eds.), Elsevier Applied Science Publishers, New York. pp 168-220.
- Biquet, B. and Labuza, T.P., 1988, Evaluation of the Moisture Permeability Characteristic of Chocolate Films as an Edible Moisture Barrier, Journal of Food Science, 53(4), 989-998.
- Biswal, D.R. and Singh, R.P., 2004, Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer, Carbohydrate Polymers 57, 379. 387.
- Bizot, H., Le Bail, P., Leroux, B., Davy, J., Roger, P. and Buleon, A., 1997, Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglucose compounds, Carbohydrate Polymers, 32, 33 50.
- Boratynski, J., Zal, T., 1990, Colorimetric micromethods for glutaraldehyde determination by means of phenol and sulfuric acid or phenol and perchloric acid, Analytical Biochemistry, 184, 259-262.
- Bourtoom, T. and Chinnan, M.S., 2008, Preperation and properties of rice starchchitosan blend biodegradable film, LWT-Food Science and Technology, 41, 1633-1641.
- Bragg's law calculator, www.encalc.com/formulas/braggs-law
- Bravin, B., Peressini, D. and Sensidoni, A., 2006, Development and application of polysaccharide-lipid edible coating to extent shelf-life of dry bakery products, Journal of Food Engineering, 76, 280-289.

- Briston, J.H. 1986, Films, Plastic. The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology; Bakker, M., Ed.; John Wiley and Sons: New York, pp. 329. 335.
- Buera, M.P., Rossi, S., Moreno, S. and Chirife, J., 1999, DSC Confirmation That Vitrification Is Not Necessary for Stabilization of the Restriction Enzyme EcoRI Dried with Saccharides, *Biotechnol. Prog.*, 15, 577-579.
- Canovas, G.V.B. and Mercado, H.V., 1996, Physiscal, Chemical and Microbiological Charecteristics of Dehydrated Foods, in *Dehydration of Foods*, Canovas, G.V.B. (eds.), Food Engineering Series Chapman and Hall, New York, 29-99.
- Chang, Y-H., Lin, J-H. and Pan, C-L., 2010, Type and concentration of acid on solubility and molecular size of acid-methanol-treated rice starches differing amylose content, *Carbohydrate Polymers*, 79, 762-768.
- Chang, Y.P., Abd Karim, A. and Seow, C.C., 2006, Interactive plasticizing antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films, *Food Hydrocolloids*, 20,1. 8.
- Chen, Y., Liu, S. and Wang, G., 2006, Kinetics and absorption behavior of carboxymethyl starch on γ -alumina in aqueous medium, *Journal of Colloid and Interface Science*, 303, 380-387.
- Chen, Y., Cao, X., Chang, P.R. and Huneault, M.A., 2008, Comparative study on the films of polyvinyl alcohol/pea starch nanocrystals and polyvinyl alcohol/native pea starch, *Carbohydrate Polymers*, 73, 8-17.
- Chao, R.R. and Rizvi, S.H., 1988, Oxygen and Water Vapor Transport Through Polymeric Film, in *Food and Packaging Interaction*, M.J. Comstock (ed.), American Chemical Society Symposium Series 365, 305p.
- Chung, H., Lee, E. and Lim, S., 2002, Comparison in Glass Transition and Enthalpy Relaxation Between Native and Gelatinized Rice Starches, *Carbohydrate Polymers*, 48, 287-298.
- Chung, H-J., Woo, K-S. and Lim, S-T., 2004, Glass transition and enthalpy relaxation of cross-linked corn starch, *Carbohydrate Polymers*, 55, 9-15.
- Coma, V., Sebiti, I., Pardon, P., Pichavant, F. H. and Deschamps, A., 2003, Film properties from crosslinking of cellulosic derivatives with a polyfunctional carboxylic acid, *Carbohydrate Polymers*, 51, 265-271.
- Crank, J., 1975, Non-Fickian diffusion. in *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford.
- Cuq, B., Gontard, N. and Guilbert, S., 1995, Edible Films and Coatings as Active Layers, in *Active Food Packaging*, Rooney, M.L. (ed.), Chapman & Hall, UK, 111-142.

- Çakmaklı², B., Hazer, B., Tekin, . Ö. And Cömert, F. B., 2005, Synthesis and Characterization of Polymeric Soybean Oil-g-Methyl Methacrylate (and n-Butyl Methacrylate) Graft Copolymers: Biocompatibility and Bacterial Adhesion, *Biomacromolecules*, 6, 1750-1758.
- El-Tahlawy, K., Venditti, R.A. and Pawlak, J.J., 2007, Aspects of the preparation of starch microcellular foam particles crosslinked with glutaraldehyde using a solvent Exchange technique, *Carbohydrate Polymers*, 67, 319-331.
- Eliasson A.C., and Tatham, A., 2001, Cereal starches and proteins. *Cereal and cereal products chemistry and technology*. Dendy, D.A.V., and Dobraszczyk, B.J. (eds.), Aspen Publishers Inc., ISBN 0-8342-1767-8, Maryland, pp 68-89.
- de la Cruz , G.V., Torres, J.A., Martin-Polo, M.O., 2001, Temperature effect on the moisture sorption isotherms for methylcellulose and ethylcellulose films, *Journal of Food Engineering*, 48, 91-94.
- De Leiris, J.P., 1994, Water Activity and Permeability, in *Food Packaging and Preservation*, M. Mathlouthi (ed.) Elsevier Applied Science Publishers, NY, 213-233.
- Delval, F., Crini, G., Bertini, S., Morin-Crini, N., Badot, P-M., Vebrel, J. and Torri, G., 2004, Characterization of Crosslinked Starch Materials with Spectroscopic Techniques, *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 2650-2663.
- Donavan, J.W., 1979, Phase transitions of the starch-water system, *Biopolymers*, 18, 263-275.
- Donhowe, I.G. and Fennema, O., 1993a, The Effects of Solution Composition and Drying Temperature on Crystallinity, Permeability and Mechanical Properties of Methylcellulose Films. *J. Food Proc. Pres.*, 17, 231-246.
- Donhowe, I.G. and Fennema, O., 1993b, The Effects of Plasticizers on Crystallinity, Permeability and Mechanical Properties of Methylcellulose Films. *J. Food Proc. Pres.*, 17, 247-257.
- Douroumis, D. and Fahr, A., 2007, Enhanced dissolution of Oxcarbazepine microcrystals using a static mixer process, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 59(2), 208-214.
- El-Tahlawy, K., Venditti, R. A. and Pawlak, J.J., 2007, Aspects of the preparation of starch microcellular foam particles crosslinked with glutaraldehyde using a solvent exchange technique, *Carbohydrate Polymers*, 67, 319-331.
- Erdik, E., 2008, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, Ankara, 531 s.
- Fama, L., Gerschenson, L., and Goyanes, S., 2006, Physical characterization of cassava starch biofilms with special reference to dynamic mechanical properties at low temperatures, *Carbohydrate Polymers*, 66, 8-15.

- Fama, L., Goyanes, S. and Gerschenson, L., 2007, Influence of storage time at room temperature on the physicochemical properties of cassava starch films, *Carbohydrate Polymers*, 70, 265-273.
- Feldstein, M.M., 2001, Peculiarities of glass transition temperature relation to the composition poly(N-vinyl pyrrolidone) blends with short chain poly(ethylene glycol), *Polymer*, 42, 7719-7726.
- Feldstein, M.M., Roos, A., Chevallier, C., Creton, C. Dormidontova, E.E., 2003, Relation of glass transition temperature to the hydrogen bonding degree and energy in poly(N-vinyl pyrrolidone) blends with hydroxyl-containing plasticizers: 3. Analysis of two glass transition temperatures featured for PVP solutions in liquid poly(ethylene glycol), *Polymer*, 44, 1819-1834.
- Feller, R.L. and Wilt, M., 1990, *Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation*, J. Paul Getty Trust., 163p.
- Filho G.R., de Assunc, R.M.N, Vieira, J.G., Meireles, C.S., Daniel A. Cerqueira, D.A., Barud, H.S., Ribeiro, S.J.L and Younes Messaddeq, 2007, Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties, *Polymer Degradation and Stability*, 92, 205-210.
- Fishman, M.L., Coffin, D.R., Konstance, R.P. and Onwulata, C.I., 2000, Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol, *Carbohydrate Polymers*, 41, 317-25.
- Flores, S., Fama, L., Rojas, A.M., Goyanes, S., and Gerschenson, L., 2006, Physical properties of tapioca-starch edible films: Influence of filmmaking and potassium sorbate, *Food Research International*, 40(2), 257-265.
- Forssell, P.M., Mikkilti, M.J., Moates, G.K. and Parker, R., 1997, Phase and glass transition behaviour, of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch, *Carbohydrate Polymers*, 34, 275-282.
- Galdeano, M.C., Grossmann, M.V.E., Mali, S., Bello-Perez, L.A., Garcia, M.A. and Zamudio-Flores, P.B., 2008, Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch, *Materials Science and Engineering C*. (doi:10.1016/j.msec.2008.08.031).
- Garcia, H. D., 1996, *Glutaraldehyde, Spacecraft maximum allowable concentrations for selected airborne contaminants*, Vol 3, 271p.
- Garcia, M. A., Martino, M. N., and Zaritzky, N. E., 2000, Microstructural, characterization of plasticized starch-based films. *Starch/Stärke*, 52(4), 118-124.
- Garg, S. and Janna, A. K., 2007, Studies on the properties and characteristics of starch-LDPE blend films using cross-linked, glycerol modified, cross-linked and glycerol modified starch, *European Polymer Journal*, 42, 3976-3987.

- Geankoplis, C.J., 1983, Transport Processes and Unit Operations, 2nd edition, Allyn and Bacon, Inc., 862p.
- Gennadios, A., Park, H.J. and Weller, C.L., 1993, Relative Humidity and Temperature Effects on Tensile Strength of Edible Protein and Cellulose Ether Films, Transactions of the ASAE, 36(6), 1867-1872.
- Gennadios, A., Brandenburg, A.H., Weller, C.L. and Testin, R.L., 1993a, Effect of pH on Properties of Wheat Gluten-Based Films. J. Agric. Food Chem. 41, 1835.
- Gennadios, A., Weller, C.L. and Testin, R.L. 1993b, Modification of Physical and Barrier Properties of Edible Wheat Gluten-Based Films, Cereal Chem, 70(4), 426.
- Godish, T., 2000, Indoor environmental quality, 108p.
- Gontard, N., Duchez, C., Cuq, J. L., and Guilbert, S., 1994, Edible Composite Films of Wheat Gluten and Lipids - Water-Vapor Permeability and Other Physical-Properties, International Journal of Food Science and Technology, 29(1), 39-50.
- Greener, I.K. and Fennema, O., 1989a, Barrier Properties and Surface Characteristics of Edible, Bilayer Films, Journal of Food Science, 54(6), 1393-1399.
- Gudmundsson, M., 1994, Retrogradation of starch and role of its components, Thermochemica Acta, 246, 329-341.
- Gui-Jie, M., Peng, W., Xiang-Sheng, M., Xing, Z. and Tong, Z., 2006, Crosslinking of corn starch with sodium trimetaphosphate in solid state by microwave irradiation, Journal of Applied Polymer Science, 102, 5864-5860.
- Guilbert, S. and Biquet, B., 1996, Edible Films and Coatings, in Food Packaging Technology, G. Bureau and J.L. Multon (eds), Volume 1, VCH Publishers, NY, 528p.
- Gunaratne, A. and Corke, H., 2007, Influence of prior acid treatment on acetylation of wheat, potato and maize starches, Food Chemistry, 105, 917-925.
- Hagenmaier, R.D. and Shaw, P.E., 1990, Moisture Permeability of Edible Films Made with Fatty Acid and (Hydroxypropyl)methylcellulose. J. Agric. Food Chem., 38, 1799-1803.
- Harran, D., 1978, Thermal Behavior and Glass-Phase Transition Diagram of Glycerol-Water Binary Mixture. Bulletin de la Societe Chimique de France Partie I-Physicochimie des Systemes Liquides Electrochimie Catalyse Genie Chimique, 1, 40-44.

- Hayat, M. A., 2000, Principles and techniques of electron microscopy: biological applications, Ed. By M. A. Hayat - 4th edition, 28-42p.
- Hoseney, R.C., 1990, Principles of Cereal Science and Technology, 2nd Printing, AACC Inc. St. Paul, MN, USA, 327p.
- Hoseney, R.C., 1994, Principles of cereal science and technology, AACC Inc., ISBN 0-913250-79-1, St Poul, Minnesota, 378p.
- Huang, R., Chang, W., Chang, Y., and Lii, C., 1994, Phase Transition of Rice Starch and Flour Gels, *Cereal Chem.*, 71, 2, 202 - 207.
- Hung, P.V. and Morita, N., 2005, Effects of granule sizes on physicochemical properties of cross-linked and acetylated wheat starches, *Starch/Starke*, 57, 413-420.
- Hwang, D-K., Kim, B-Y. And Baik M-Y., 2009, Physicochemical properties of non-thermally cross-linked corn starch with phosphorus oxychloride using ultra high pressure (UHP), *Starch*, 61, 438-447.
- Jangcud, A. and Chinnan, M.S., 1999, Properties of peanut protein film: Sorption Isotherm and Plasticizer effect. *Lebensm Wiss Technol*, 32, 89-94.
- Jasse, B., Seuvre, A.M. and Mathlouthi, M., 1994, Permeability and Structure in Polymeric Packaging Materials, in *Food Packaging and Preservation*, M.Mathlouthi (ed.), Chapman and Hall, UK, 1-21.
- Jayasekara, R., Harding, I., Bowater, I., Christie, G.B.Y. and Lonergan, G.T., 2004, Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films, *Polymer Testing*, 23, 17. 27.
- Jyothi, A.N., Moorthyet, S.N. and Rajasekharan, K.N., 2006, Effect of cross-linking with epichlorohydrin on the properties of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) starch, *Starch/Starke*, 58, 292-299.
- Kamper, S.L. and Fennema, O., 1984, Water Vapor Permeability of Edible Bilayer Films, *Journal of Food Science*, 49, 1478-1481.
- Kaplan, D.L., Mayer, J.M., Ball, D., McCassie, J., Allen, A.L. and Stenhouse, P., 1993, Fundamentals of biodegradable polymers, in: *Biodegradable Polymers and Packaging*, Ching, C., Kaplan, D. L., eds., Technomic Publishing Company, Inc, Basel, 1-42.
- Karim, A. A., Norziah, M.H. and Seow, C.C., 2000, Methods for the study of starch retrogradation, *Food Chemistry*, 71, 9-39.
- Kaur, L., Singh, J. and Singh, N., 2006, Effect of cross-linking on some properties of potato starches, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 1945-1954.

- Kato, T., Yokoyama, M. and Takahashi, A., 1978, Melting Temperatures of Thermally Reversible Gels, IV. Methyl Cellulose-Water Gels, *Colloid and Polymer Sci.*, 256, 15-21.
- Ke, T. and Sun, X, 2001, Thermal and mechanical properties of poly (lactic acid) and starch blends with various plasticizers, *Trans ASAE*, 44, 945. 53.
- Kester, J.J. and Fennema, O., 1986, Edible Films and Coatings: A Review, *Food Technology*, 40 (12); 47-59.
- Kester, J.J. and Fennema, O., 1989, An Edible of Lipids and Cellulose Ethers: Barrier Properties to Moisture Vapor Transmission and Structural Evaluation, *Journal of Food Science*, 54(6), 1383-1389.
- Kibar Arık, E. A., 2010, Biyobozunur metilselüloz-mısır ni astas² ve karboksimetilselüloz-mısır ni astas² esaslı filmlerin üretimi ile geçirgenlik, mekaniksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 160s.
- Kim, J.O., Kim, W.S. and Shin, M.S., 1997, A comparative study on retrogradation of rice starch gels by DSC, X-ray and α -amylase methods, *Starch/Stärke*, 49, 2, 71-75.
- Kim, M. and Lee, S.-J., 2002, Characteristics of crosslinked potato starch and starch-filled linear low density polyethylene films, *Carbohydrate Polymers*, 50, 331-337.
- Kirk, R.E. and Othmer, D.F., 1963-1972, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 6, 1-24. Wiley-Interscience Publishers, NY.
- Köksel, H., 2005, Karbonhidratlar, Gıda Kimyası. Saldamlı (eds), HÜ Yayınları, Ankara, 587 s.
- Köksel, H., Şahbaz, F. and Özboy, Ö., 1993, The influence of wheat drying temperatures on the birefringence and X-ray diffraction patterns of wet harvested wheat starch, *Cereal Chemistry*, 70(4), 481-483.
- Kristo, E. and Biliaderis, C.G., 2007, Physical properties of starch nanocrystalreinforced pullulan films, *Carbohydrate Polymers*, 68, 146. 158.
- Lai, H.-M. and Padua, G.W., 1988, Water Vapor Barrier Properties of Zein Films Plasticized with Oleic Acid, *Cereal Chemistry*, 75(2), 194. 199.
- Langmaier, F., Mokrejs, P., Kolomaznik, K. and Mladek, M., 2008, Plasticizing collagen hydrolysate with glycerol and low-molecular weight poly(ethylene glycols), *Thermochimica Acta* 469,52. 58.
- Lazaridou A, and Biliaderis C.G, 2002, Thermophysical properties of chitosan, chitosan starch and chitosan-pullulan films near the glass transition, *Carbohydrate Polymers*, 48,179. 90.

- Leach, H.W., McCowen, L.D. and Schoch, T., 1959, Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chemistry*, 36, 6, 534-544.
- Levine and Slade, 1990. *Cryostabilization Technology: Thermoanalytical Evaluation of Food Ingredients and Systems*, in *Thermal Analysis of Foods*, eds Ma, C. -Y. and Harwalkar, V. R., Elsevier Applied Science, London, pp: 221.
- Liu, H., Ramsden, L. and Corke, H., 1999, Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch, *Starch*, 51, 249-252.
- Mali, S, Grossmann, M.V.E, Garcia, M.A., Martino, M.N. and Zaritzky, N.Z., 2005, Mechanical and thermal properties of yam starch films, *Food Hydrocolloids*, 19,157. 64.
- Marentette, J.M. and Brown, G.R., 1993, Polymer Spherulites, I. Birefringence and Morphology, *Journal of Chemical Education*, 70(6), 435-439.
- Martin, O., Schwach, E., Averous, L., and Couturier, Y., 2001, Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch, *Starch/Stärke*, 53(8), 372. 380.
- Martin-Polo, M.O., 1995, Biopolymers in the Fabrication of Edible and Biodegradable Materials for Food Preservation, in *Food Preservation by Moisture Control*, G.V. Barbosa-Cánovas and J. Welti-Chanes (eds.), Technomic Publishing Co., Inc.,USA, 849-861.
- Martino, V.P., Ruseckaite, R.A., and Jimenez, A., 2006, Thermal and mechanical characterization of plasticized poly (L-lactide-co-D,L-lactide) films for food packaging, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 86, 3, 707-712.
- Ma, X., Yua, J. and Kennedy, J.F., 2005, Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites, *Carbohydrate Polymers*, 62,19. 24.
- Mathew, S. and Abraham, T., E., 2008, Characterisation of ferulic acid incorporated starch-chitosan blend films, *Food Hydrocolloids*, 22, 826-835.
- Mathew, A.P., and Dufresne, A., 2002, Plasticized waxy maize starch: Effect of polyols and relative humidity on material properties, *Biomacromolecules*, 3(5), 1101. 1108.
- McHugh, T. H. and Krochta, J. M., 1994, Permeability Properties of Edible Films, in *Edible Coatings and Films To Improve Food Quality*, J. M. Krochta, E. A. Baldwin and M. O. Nisperos-Carriedo (eds.), Technomic Publishing Co., Inc., USA, 139-189.

- McHugh, T.H. and Krotcha, J.M., 2000, Sorbitol vs. Glycerol-Plasticized Whey Protein Edible Films: Integrated Oxygen Permeability and Tensile Property Evaluation, *J. Agric. Food Chem.*, 2000, 42 (4), 841.
- Mert, B. and Ustunol, Z., 2004, Water solubility, mechanical, barrier and thermal properties of cross-linked whey protein isolate based films, *J. Food Sci.* 69(3),129-133.
- Miles M.J., Morris V.J., Orford P.D. and Ring S.G., 1985, The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch, *Carbohydrate Research*, 135, 271-281.
- Murphy, D.R., Spring, K.B., Fellers, T.J. and Davidson, W.M., 2000, Introduction to Optical Birefringence, <http://www.microscopyu.com/articles/polarized/birefringenceintro.html>.
- Müller, C.M.O., Laurindo, J.B. and Yamashita, F., 2009, Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values, *Carbohydrate Polymers*, 77, 293. 299.
- Myers, A.W., Meyer, J.A., Rogers, C.E., Stannet, V. and Szwarc, M., 1961, Studies in the Gas and Vapor Permeability of Plastic Films and Coated Papers, *The Permeation of Water Vapor*, TAPPI, 45-58.
- Myllarinen, P., Buleon, A., Lahtinen, R. And Forssell, P., 2002, The crystallinity of amylose and amylopectin films, *Carbohydrate Polymers*, 48, 41-48.
- Narayan, R. and Schaaf, K., 1992, Plastics subcommittee establishing new criteria for materials degradability, *ASTM Standardization News*, July, 23-26.
- Nisperos-Carriedo, M.O., 1994, Edible Coatings and Films Based on Polysaccharides, in *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*, J.M. Krochta, E.A. Baldwin and M.O. Nisperos-Carriedo (eds.), Technomic Publishing Co., Inc., USA, 305-335.
- OqConnor, R., 1972, *Instrumental Analysis of Cotton Cellulose and Modified Cotton Cellulose*, Marcel Dekker, Inc., NY, 490p.
- Okoshi, T. and Noishiki, Y., 1995, *Encyclopedic handbook of biomaterials and bioengineering*, Part B: Applications, Vol. 2, 1154-1156p.
- Olabisi, O, Robeson, L.M. and Shaw, M.T., 1979, *Polymer-polymer miscibility*, New York, Academic Press.
- Ou, X. And Cakmak, M., 2008, Influence of baxial stretching mode on the crystalline texture in polylactic acid films, *Polymer*, 49, 5344-5352.
- Park, H.J. and Chinnan, M.S., 1995, Gas and Water Vapor Barrier Properties of Edible Films from Protein and Cellulosic Materials, *Journal of Food Process Engineering*, 25, 497-507.

- Park, J.-S. and Ruckenstein, E., 2001, Viscoelastic properties of plasticized methylcellulose and chemically crosslinked methylcellulose, *Carbohydrate Polymers*, 46, 373-381.
- Parra, D. F., Tadini, C.C., Ponce, P. and Lugao, A. B., 2004, Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films, *Carbohydrate Polymers*, 58, 475-481.
- Pascat, B., 1985, Study of Some Factors Affecting Permeability, in *Food Packaging and Preservation*, M. Mathlouthi (ed.), Elsevier Applied Science Publishers, NY, 7-24.
- Pavlat, A., Voisin, A. and Robertson, G., 1999, Pectin-Based Biodegradable Water Insoluble Films. *Macromol. Symp.*, 140, 107. 113.
- Pinotti, A., Garcia, M.A., Martino, M.N. and Zaritzky, N.E., 2007, Study on microstructure and physical properties of composite films based on chitosan and methylcellulose, *Food Hydrocolloids* 21, 66. 72.
- Pi kin, E., 1987, *Polimer Teknolojisi Giriş*, nkşap Kitapevi, stanbul
- Pushpamalar, V., Langford, S.J., Ahmad, M. and Lim, Y.Y., 2006, Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from sago waste, *Carbohydrate Polymers*, 64, 312. 318.
- Robertson, G.L., 1993, *Food Packaging: Principles and Practice*, Marcel Dekker, Inc., NY, 676p.
- Rodriguez, M., Osés, J., Ziani, K. and Mate, J.I., 2006, Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films, *Food Research International*, 39, 840-846.
- Romero-Bastida, C., Perez-Bello, L.A., Garcia, M.A., Martino, M.N., Solorza-Feria, J. and Zaritzky, N.E., 2005, Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold gelatinization from non-conventional sources, *Carbohydrate Polymers*, 60, 235-244.
- Quian, J.Y., Chen, W., Zhang, W.M. and Zhang, H., 2009, Adulteration identification of some fungal polysaccharides with SEM, XRD, IR and optical rotation: A primary approach, *Carbohydrate Polymers* 78, 620. 625.
- Quan, Y., Kweon, M.R. and Sosulski, F.W., 1997, Effect of Cross linking on functional properties of cationic corn starch, *Starch/Starke* , 11, 458-464.
- Ramaraj, B., 2007, Crosslinked polyvinyl alcohol and starch composite films: study of their physicomechanical, thermal and swelling properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 1127-1132.
- Reddy, N. and Yang, Y., 2010, Citric acid cross-linking of starch films, *Food Chemistry*, 118, 702-711.

- Robertson, G.L., 1993, Food Packaging: Principles and Practice, Marcel Dekker, Inc., NY, 676p.
- Rodriguez, M., Oses, J., Ziani, K. and Mate, J.I., 2006, Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films, Food Research International, 39, 840-846.
- Rokhade, A.P., Shelke, N.B., Patil, S.A. and Aminabhavi, T.M., 2007, Novel interpenetrating polymer network microspheres of chitosan and methylcellulose for controlled release of theophylline, Carbohydrate Polymers, 69, 678-687.
- Ryu, S.Y., Rhim, J.W., Roh, H.J. and Kim, S.S., 2002, Preparation and physical properties of zein-coated high amylose corn starch film, Lebensm.-Wiss. u.-Technol., 35, 680-686.
- Schwartzberg, H.G., 1985, Modelling of Gas and Vapour Transport Through Hydrophilic Films, in Food Packaging and Preservation, M.Mathlouthi (ed.), Elsevier Applied Science Publishers, NY, 115-135.
- Scott, E. M. and Gorman, S. P., 1977, Disinfection, sterilization and preservation, Block, S. S. (ed.), 361-363p.
- Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A. and Ahmed, S., 2008, Biological degradation of plastics: A comprehensive review, Biotechnology Advances, 26, 246-265.
- Sharples, A., 1966, Introduction to Polymer Crystallization, St. Martin's Press, New York.
- Shi, R., Bi, J., Zhang, Z., Zhu, A., Chen, D. and Zhou, X., 2008, The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature, Carbohydrate Polymers, 74, 763-770.
- Sin, L.T., Rahman, W.A.W.A., Rahmat, A.R., Khan, M.I., 2010, Detection of synergistic interactions of polyvinyl alcohol-cassava starch blends through DSC, Carbohydrate Polymers, 79, 224-226.
- Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Soghi, N.S. and Gill, B.S., 2003, Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources, Food Chemistry, 81, 219-231.
- Singh, J., Lelane, C., Stewart, R.B. and Singh, H., 2010, Formation of starch spherulites: Role of amylose content and thermal events, Food Chemistry, 10.1016/j.foodchem.2010.01.032.
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S. and Rosa, M.D., 2008, Biodegradable polymers for food packaging: a review, Trends in Food Science and Technology, 19, 634-643.

- Slade, L. and Levine, H., 1991, Beyond water activity: Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 30, 2-3, 115-360.
- Srinivasa, P.C., Ramesh, Kumar, M.N. and Tharanathan, R.N., 2003, Properties and sorption studies of chitosan-polyvinyl alcohol blend films, *Carbohydrate Polymers*, 52, 431-438.
- Sodhi, N. S., Chang, Y-H., Kaur, N. and Kohyama, K., 2009, effect of acid-methanol treatment on the molecular structure and physicochemical properties of lentil (*Lens culinaris Medik*) starch, *Food Hydrocolloids*, 23, 2219-2225.
- Sorrentio, A., Gorrasi, G. and Vittoria, V., 2007, Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications, *Trends in Food Science and Technology*, 18, 84-95.
- Sothornvit, R., and Krochta, J. M., 2005, Plasticizers in edible films and coatings. *Innovations in Food Packaging*. Han, J.H. (eds.), Elsevier, pp. 403-433.
- Sudhamani, S.R., Prasad, M.S. and Udaya, Sankar, K., 2003, DSC and FTIR studies on Gellan and Polyvinyl alcohol (PVA) blend films, *Food Hydrocolloids*, 17, 245-250.
- Talja, R.A., Helen, H., Roos, Y.H. and Jouppila, K., 2007, Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films, *Carbohydrate Polymers*, 67(3), 288-295.
- Teixeira, E.M., Da Roz, A.L., Carvalho, A.J.F., and Curvelo, A.A.S., 2007, The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch, *Carbohydrate Polymers*, 69(4), 619-624.
- Tinçer, A. ve Aras, T., 1984, *Polimer Temel ve Uygulamalar²*, Polimer yaz okulu ders notlar², G.Akoval² (ed.), TUMKA, Ankara.
- Tuncel, A., Çiçek, H., Hayran, M. and Pi kin, E., 1995, Monosize Poly(ethylcyanoacrylate) Microspheres: Preparation and Degradation Properties, *Journal of Biomedical Materials Research*, 29, 721-728.
- Turhan, N.K., 1999, Degrade olabilen metilselüloz esaslı filmlerin üretimi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 109s.
- Turhan, K.N., and Ahbaz, F., 2001, A simple method for determining light transmittance of polymer films used for packaging foods, *Polymer International*, 50, 1138-1142.
- Turhan N.K. and Ahbaz, F., 2004, Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films, *Journal of Food Engineering*, 61, 459-466.

- Us, F., 2005, Su ve Buz, Gıda Kimyası, . Saldamlı (eds), HÜ Yayınları, Ankara, 587 s.
- Vasile, C., Bumbu, G. G., Dumitriu, R. P., and Staikos, G., 2004, Comparative study of the behavior of carboxymethyl cellulose-g-poly(Nisopropylacrylamide) copolymers and their equivalent physical blends, *European Polymer Journal*, 40(6), 1209-1215.
- Wu, Y., Geng, F., Chang, P.R., Yu, J. and Ma, X., 2009, Effect of agar on the microstructure and performance of potato starch film, *Carbohydrate Polymers*. (doi:10.1016/j.carbpol.2008.10.031).
- Yang, F., Gang Li, G., He, Y.G., Ren, F.X. and Wang G.X., 2009, Synthesis, characterization, and applied properties of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer, *Carbohydrate Polymers* 78, 95. 99.
- Yanniotis, S., Nikolettopoulos, P. and Pappas, G., 1990, Sorption models for dried fruits, in *Engineering and Food Physical Properties and Process Control*, Spiess, W.E.L., and Schubert, H. (eds.) Elsevier Sci. Publishers Ltd, Essex, England, 1, 574-582.
- Yin, B.J. and Zhao, X.P., 2003, Electro rheological fluids based on glycerolactivated titania gel particles and silicone oil with high yield strength, *Journal of Colloid and Interface Science*, 257, 228. 236.
- Yoon, S-D., Chough, S.-H., Park, H.-R., 2006, Properties of starch-based blend films using citric acid as additive. II, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 2554. 2560.
- Yoon, S.-D., Chough, S.-H., Park, H.-R., 2007, Preparation of resistant starch/poly(vinyl alcohol) blend films with added plasticizer and crosslinking agents, *Journal of Applied Polymer science*, 106, 2485-2493.
- Yang, L. and Paulson, A.T., 2000, Mechanical and water vapor barrier properties of edible gellan films, *Food Research International*, 33, 563. 70. Zagory, 1995, nazan tezi
- Zhang, Y. and Han, J.H., 2006a, Mechanical and thermal characteristics of pea starch films plasticized with monosaccharides and polyols, *Journal of Food Science*, 71(2), 109-118.
- Zhang, Y. and Han, J.H., 2006b, Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols, *Journal of Food Science*, 71(6), 253-261.
- Zhang, Y. and Han, J.H., 2008, Sorption isotherm and plasticization effect of moisture and plasticizers in pea starch film, *Journal of Food Science*, 73(7), 313-324.
- Zhao, Q., Qiana, J., Ana, Q., Gaob, C., Guia, Z. and Jin, H., 2009, Synthesis and characterization of soluble chitosan/sodium carboxymethyl cellulose

polyelectrolyte complexes and the pervaporation dehydration of their homogeneous membranes, *Journal of Membrane Science*, (doi:10.1016/j.memsci.2009.02.001).

Zhu, J.H., Shen, Z.R., Wu, L.T. and Yang, S.L., 1991, In Vitro Degradation of Polylactide and Poly(lactide-co-glycolide) Microspheres, *J. Appl. Polym. Sci.*,43,2099-2106.

Zobel, H.F., 1992, Starch granule structure. *Developments in carbohydrate chemistry*. Alexander, R.J. and Zobel, H.J. (eds.), AACC Inc., St Paul, Minnesota. pp 1-28.

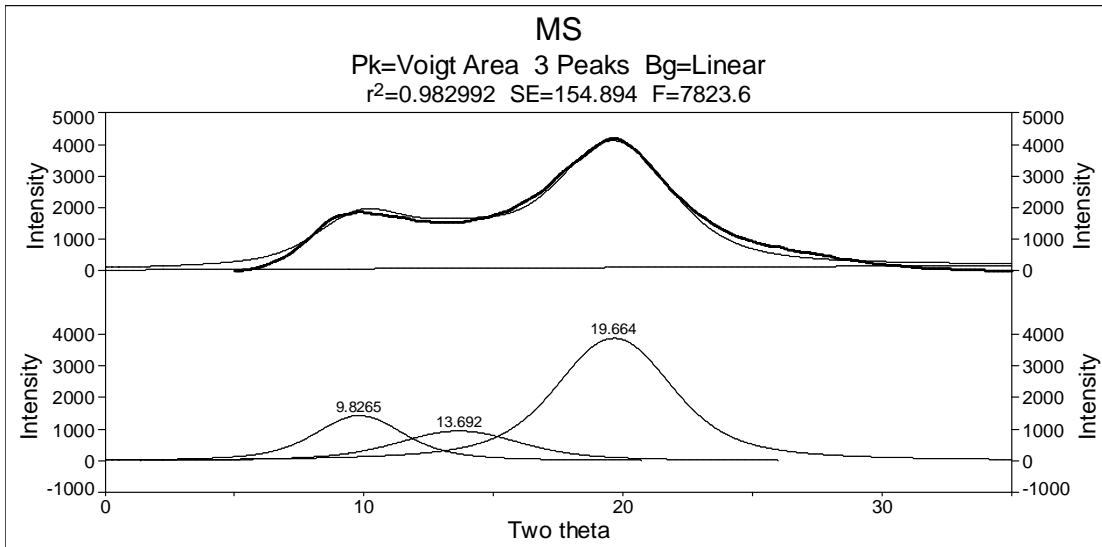
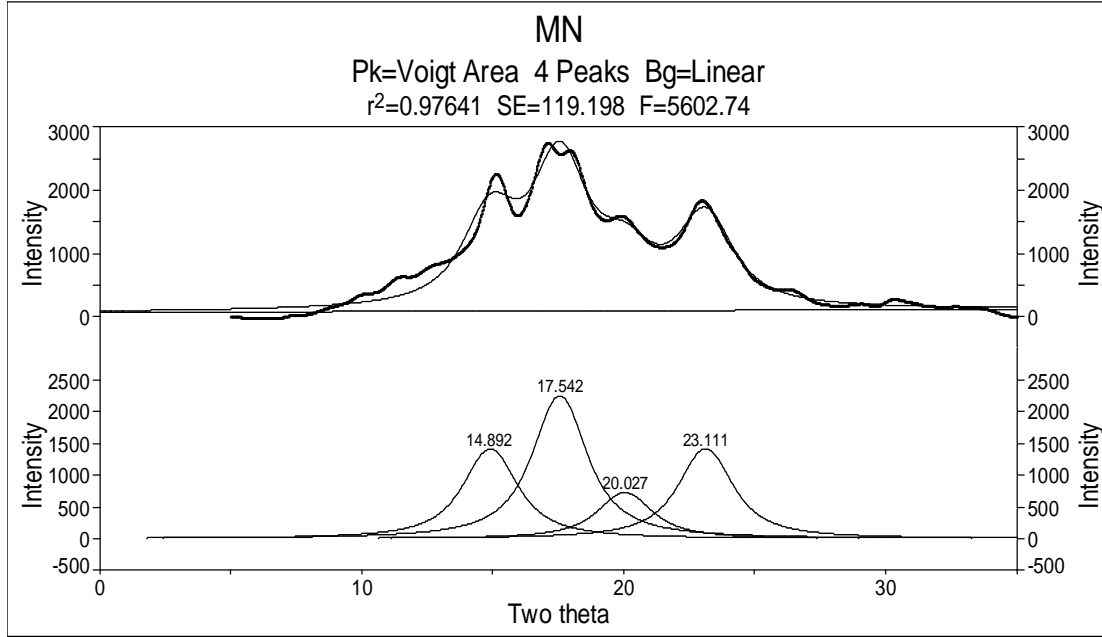
Garg, S. And Jana, A-K., 2007, Studies on the properties and characteristics of starch. LDPE blend films using cross-linked, glycerol modified, cross-linked and glycerol modified starch, *European Polymer Journal*, 43(9), 3976-3987.

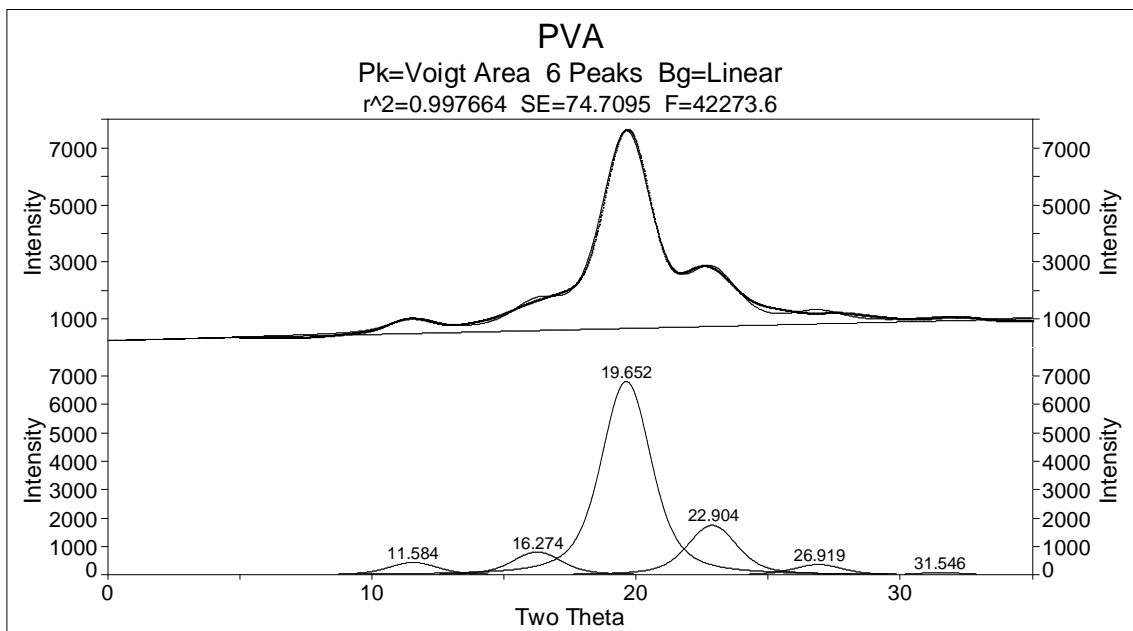
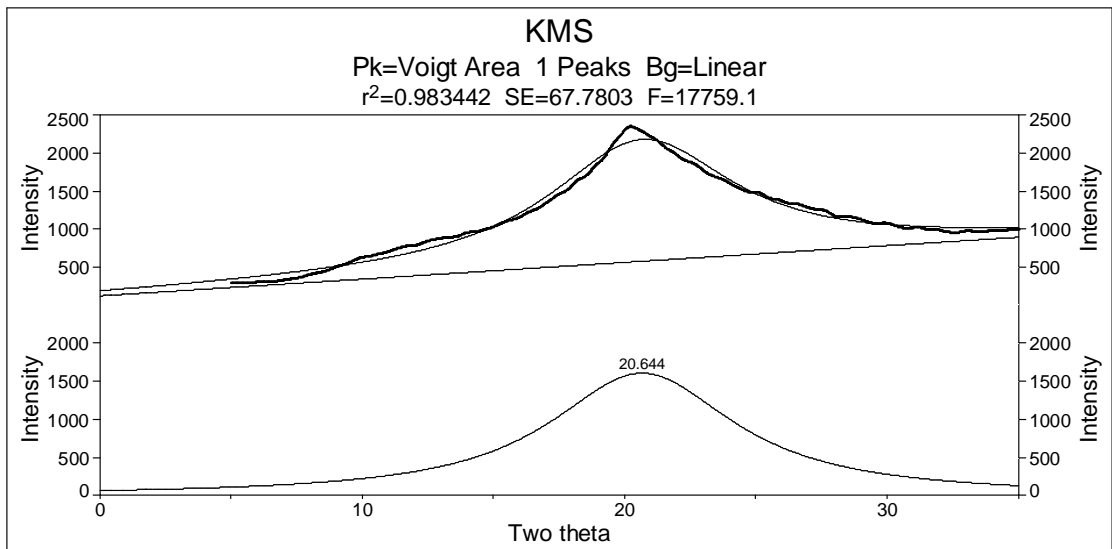
EKLER

EK-I

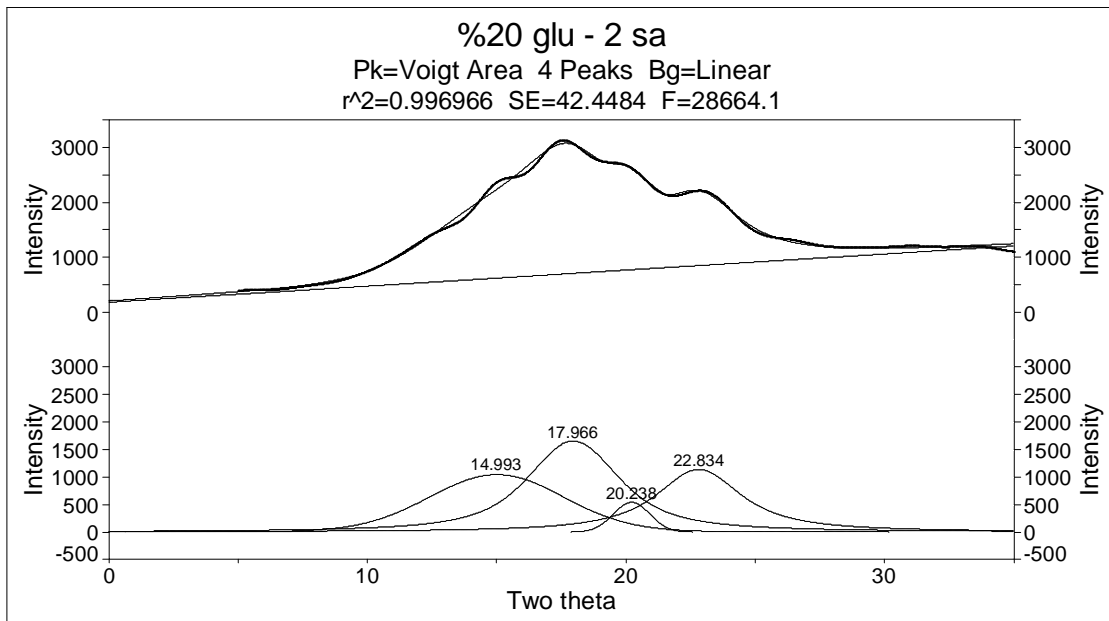
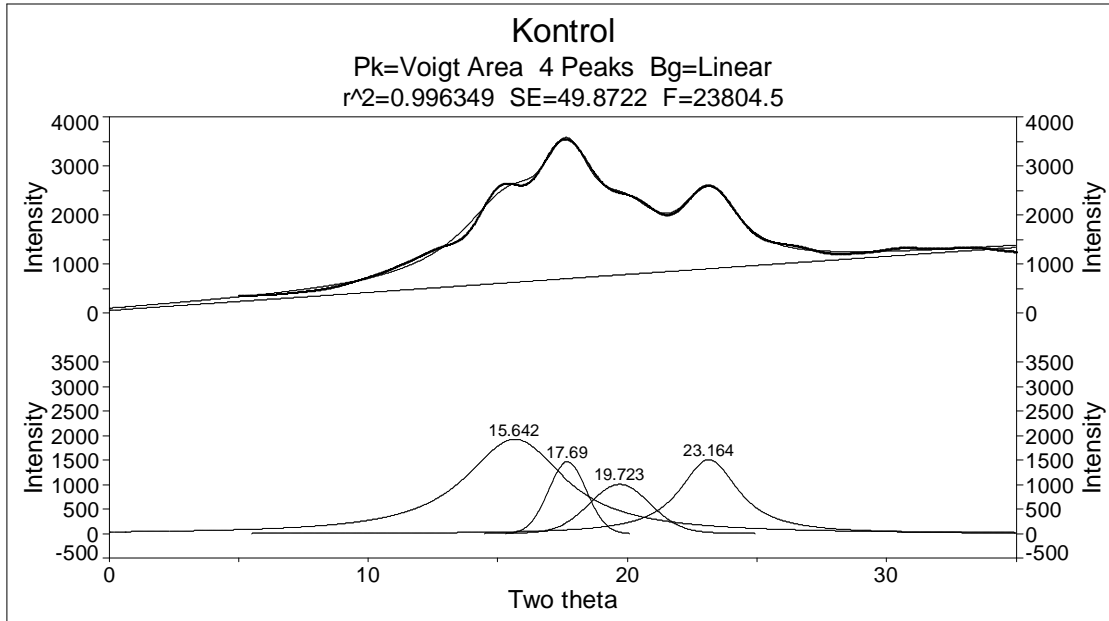
PeakFit v4.12 program² ile yap²lan x^{-2} $2\eta^2$ $k^2r^2\eta^2m^2$ analiz $\zeta^2kt^2lar^2$ a a 2da g²sterilmi tir.

A. Toz \ddot{r} neklere ait $x\text{-}\ddot{i}$ ini k \ddot{i} rinimi desenleri

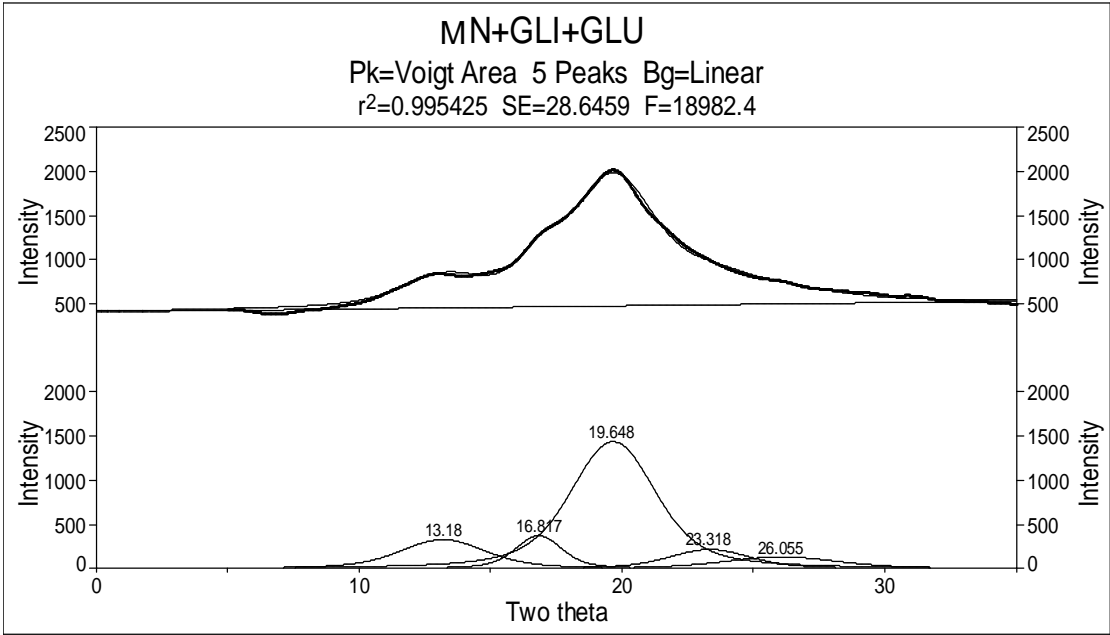
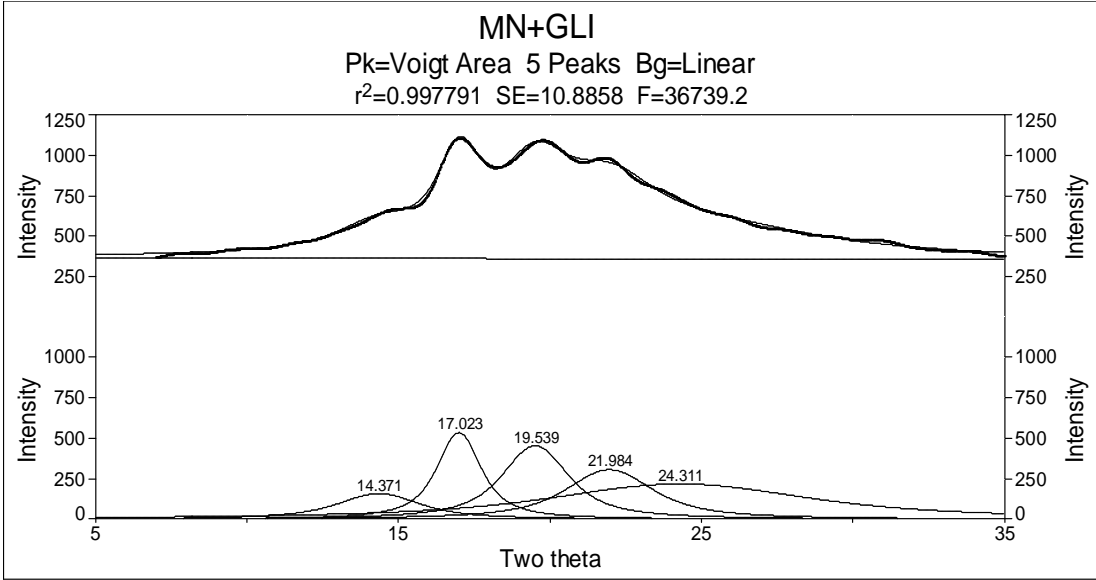


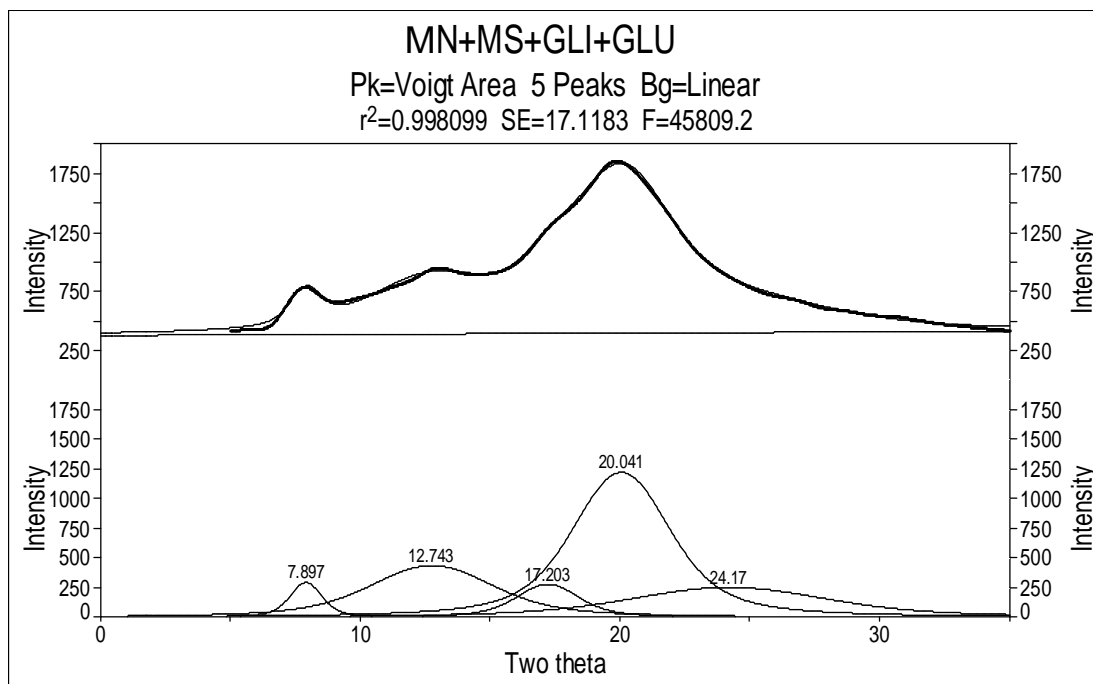
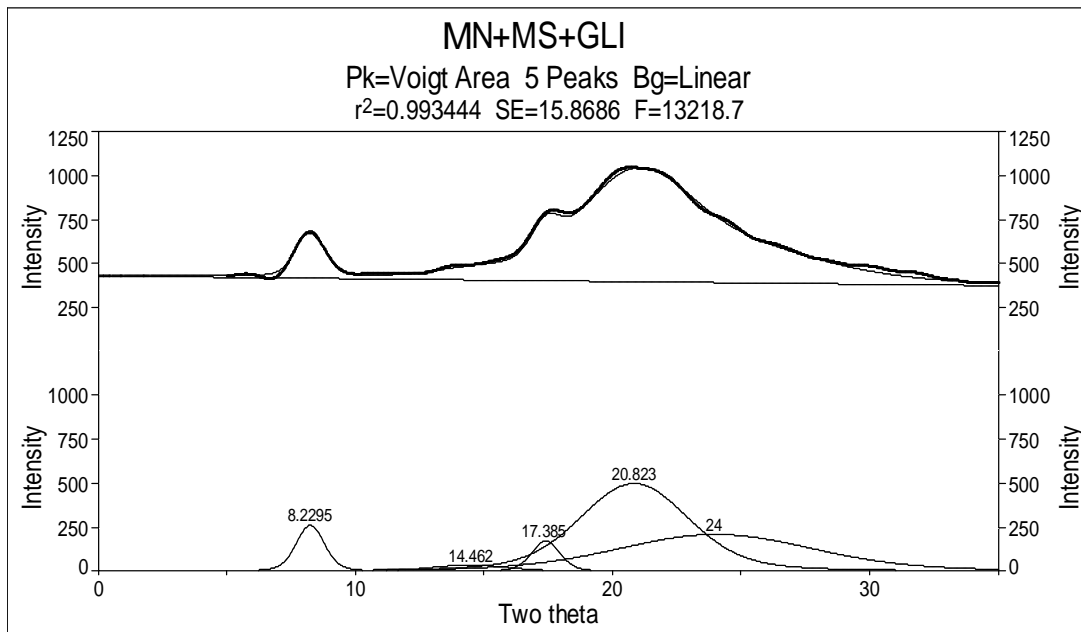


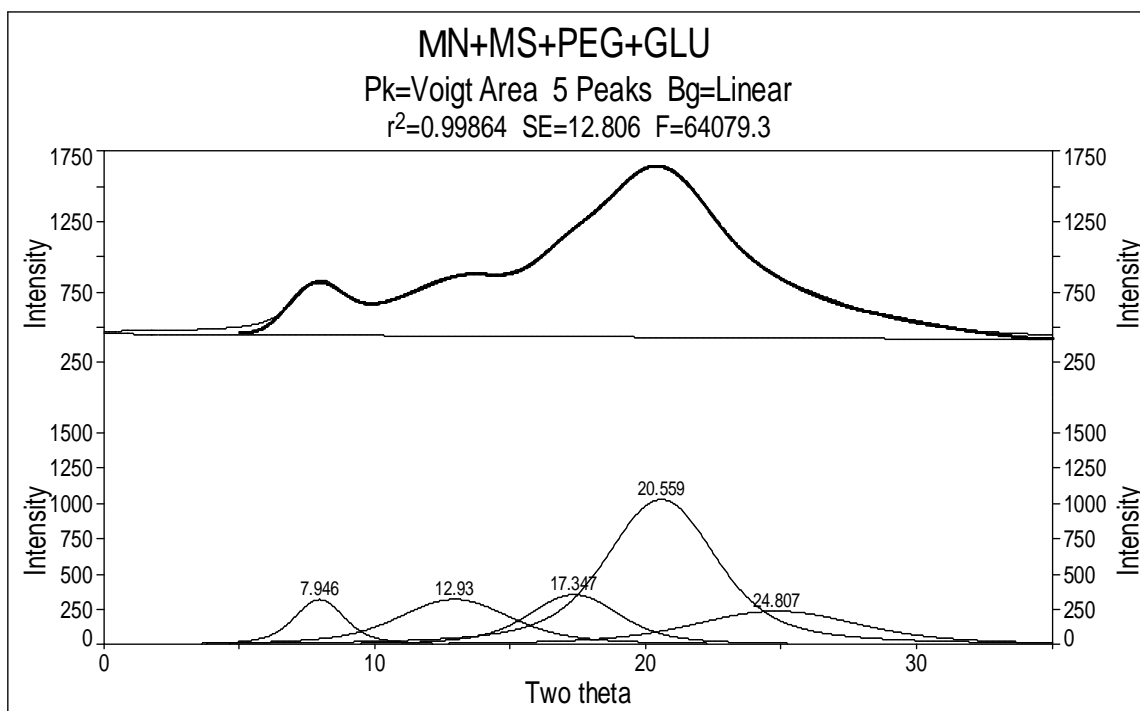
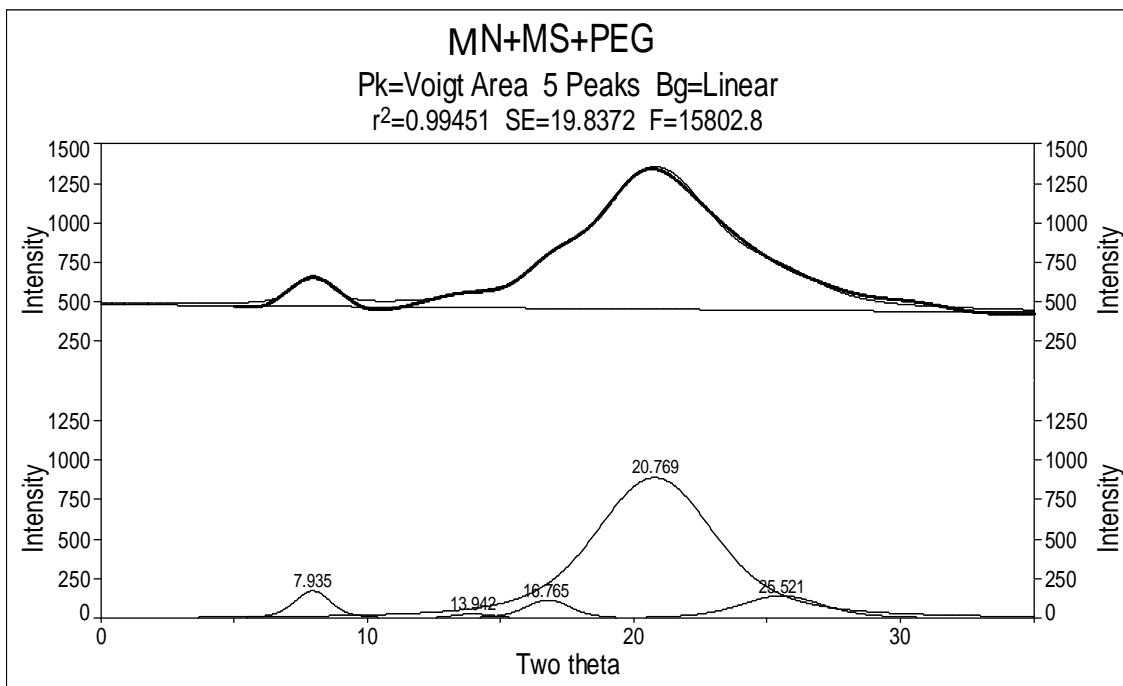
B. Kontrol ni asta ve çapraz ba li ni astaya ait x- i ini kirinimi desenleri

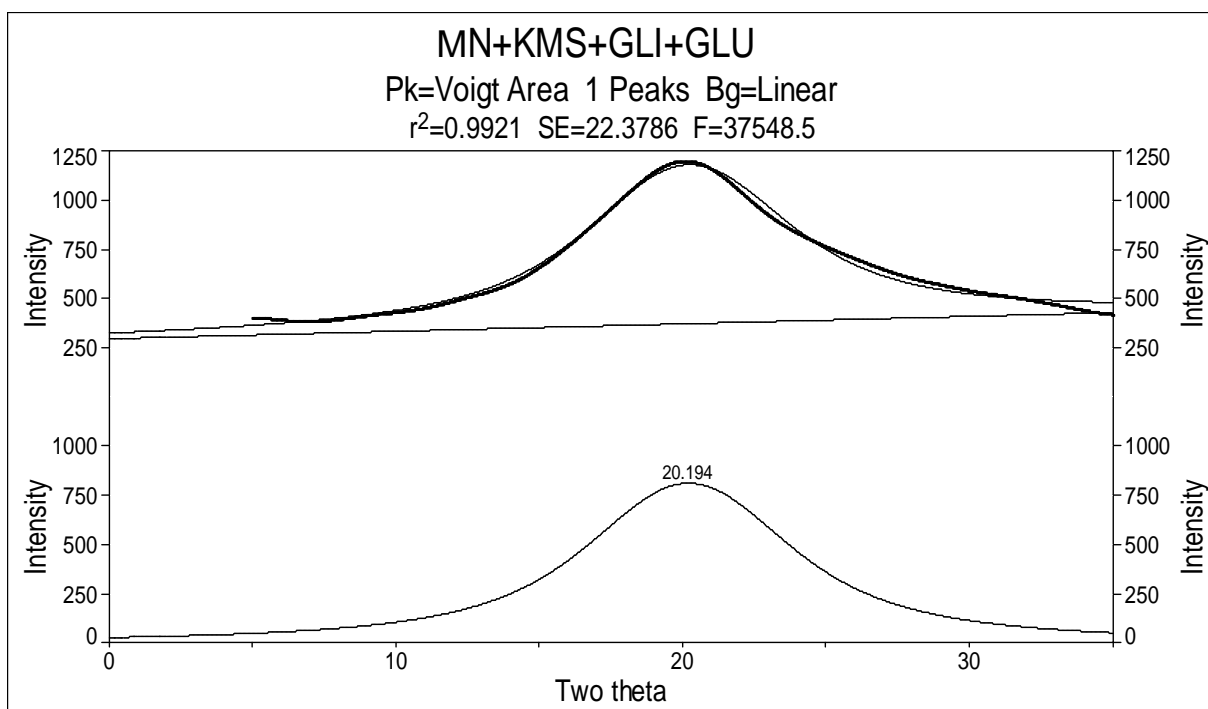
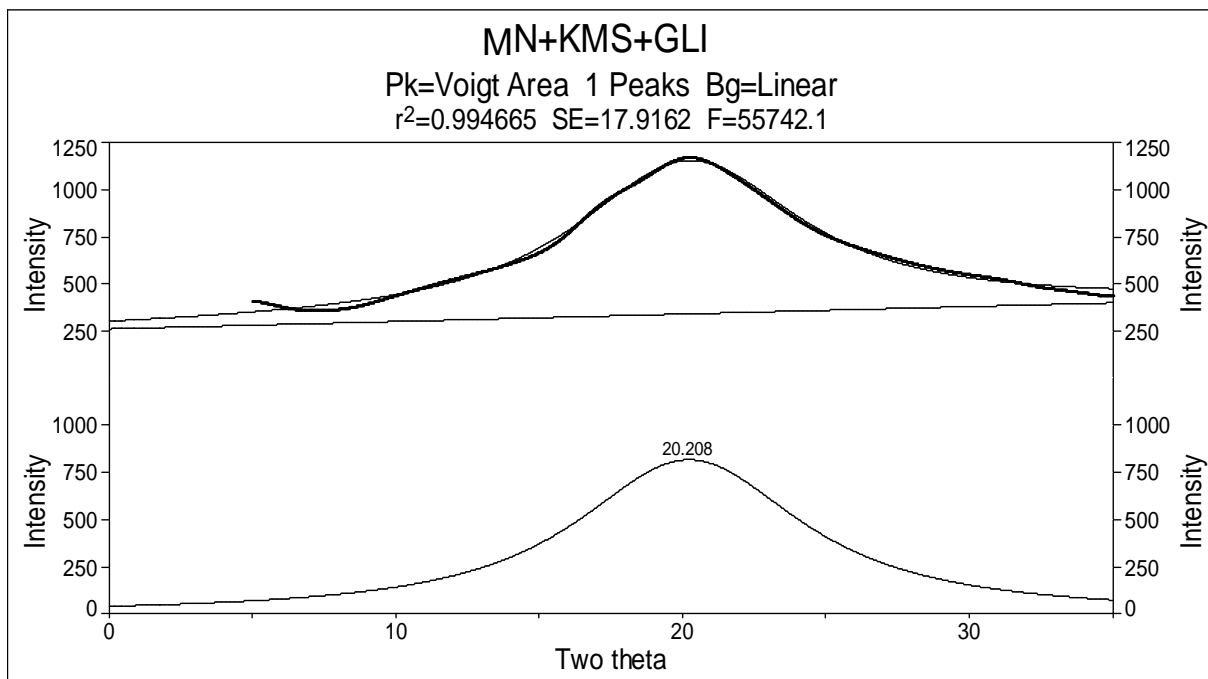


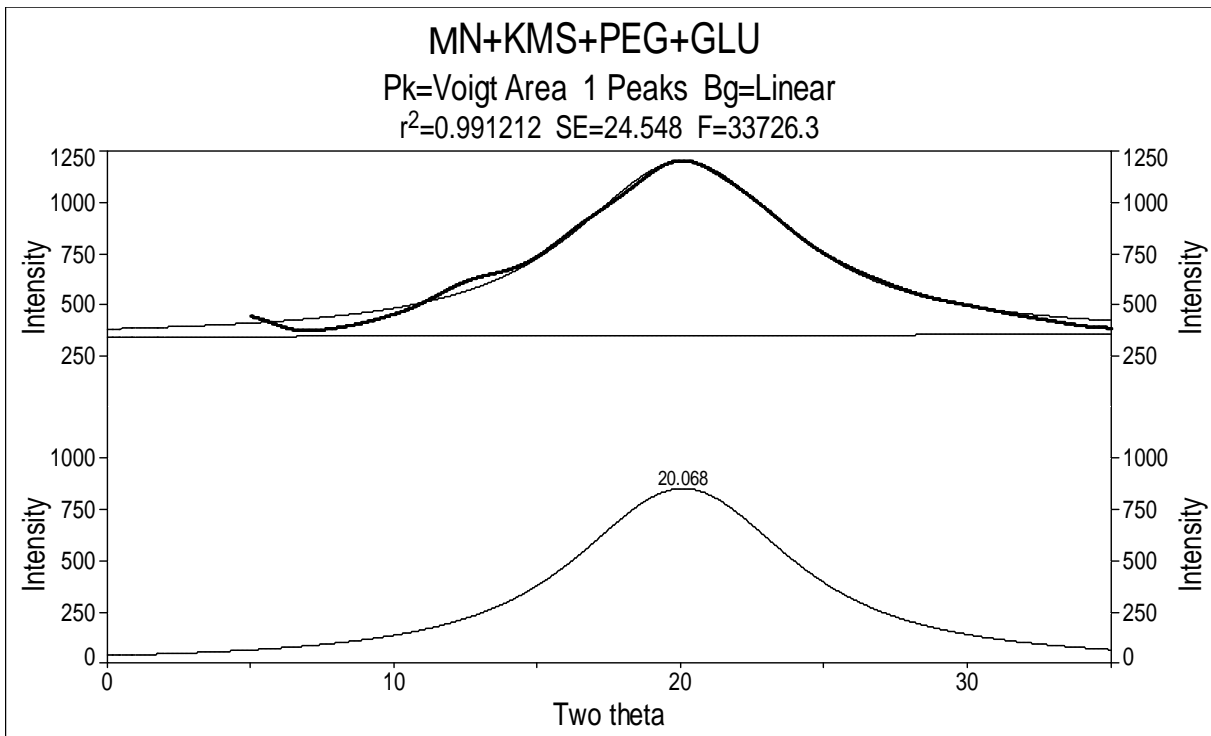
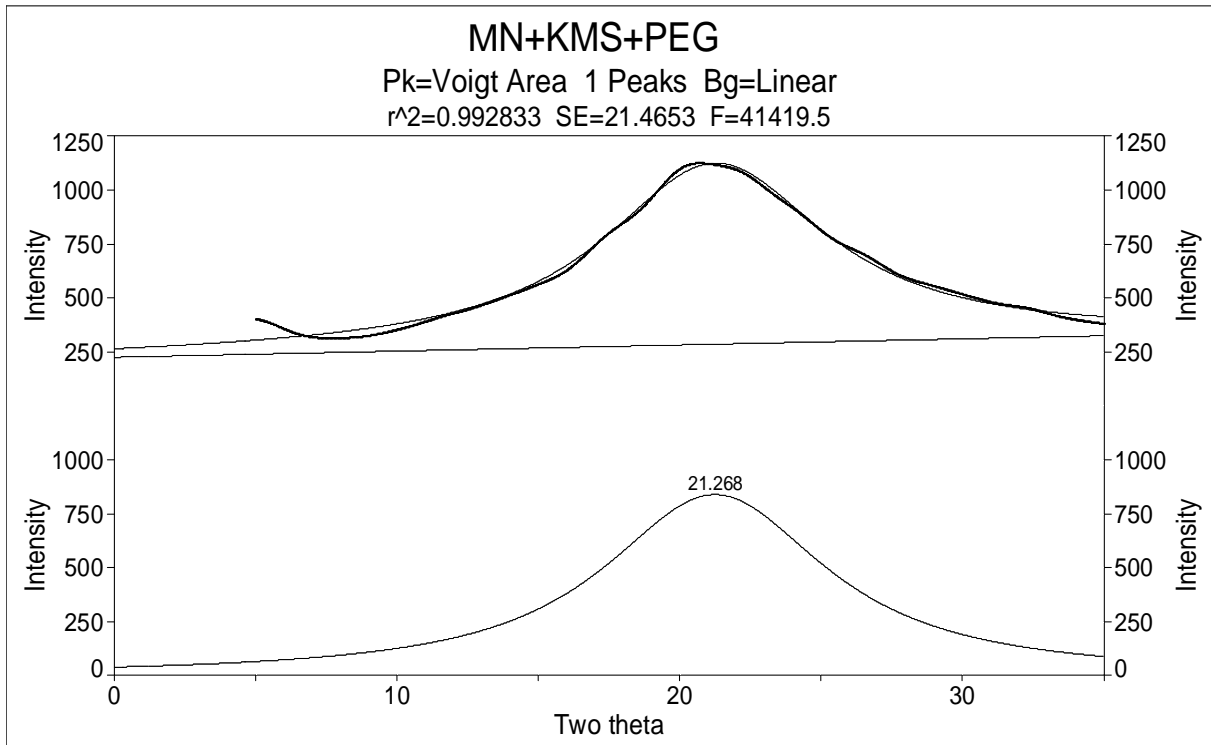
C. Film örneklerine ait x-î ini kîrînimî desenleri

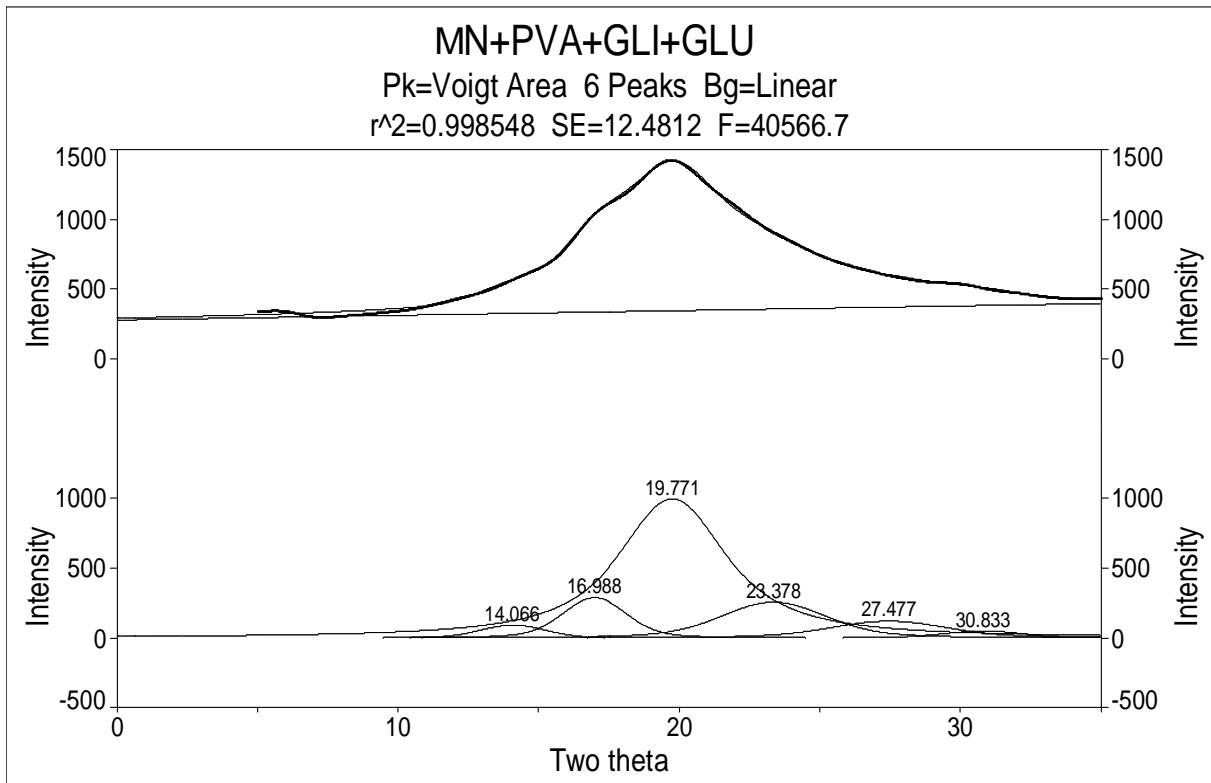
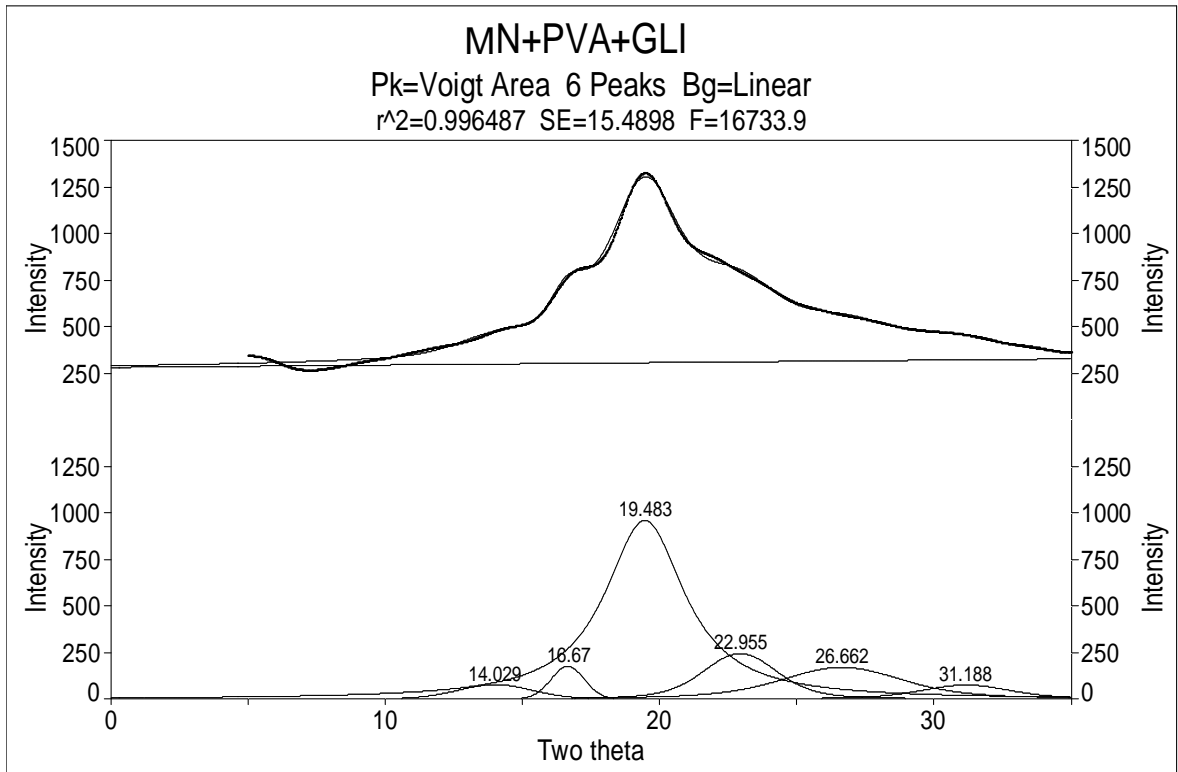


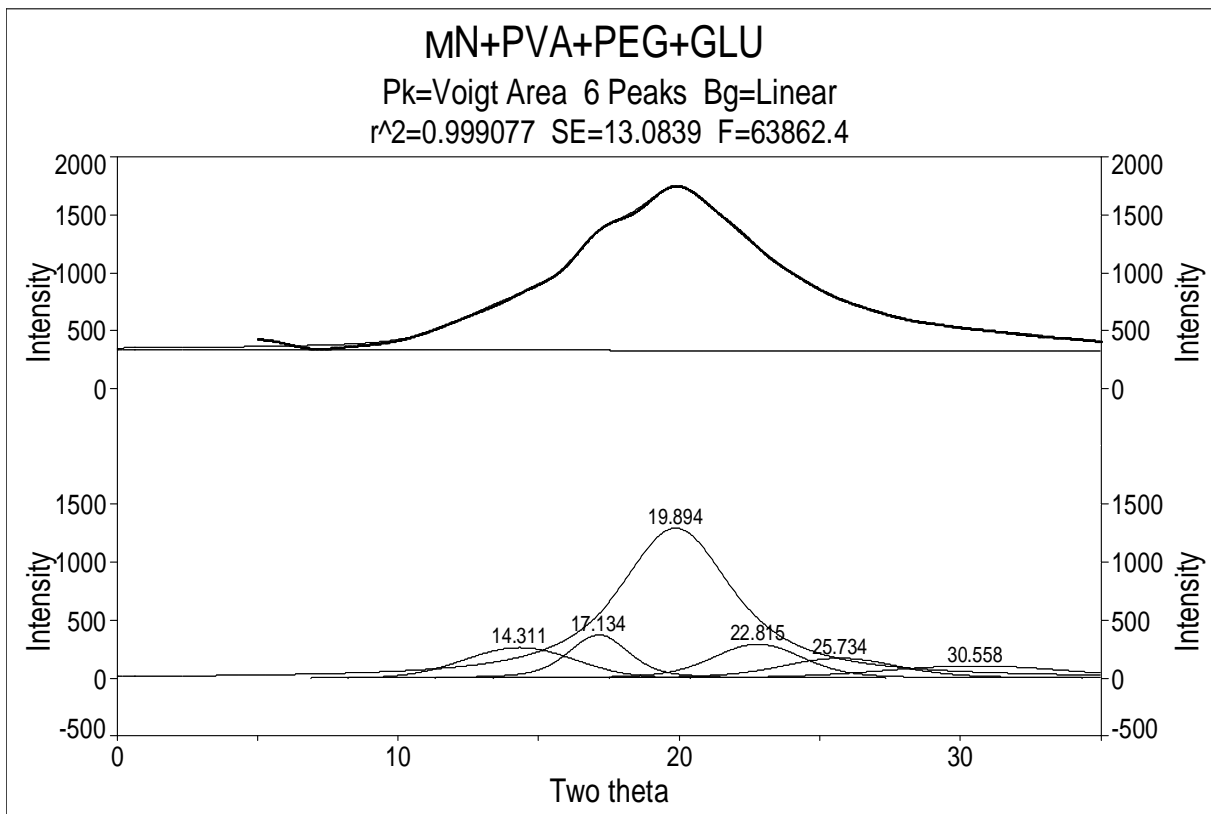
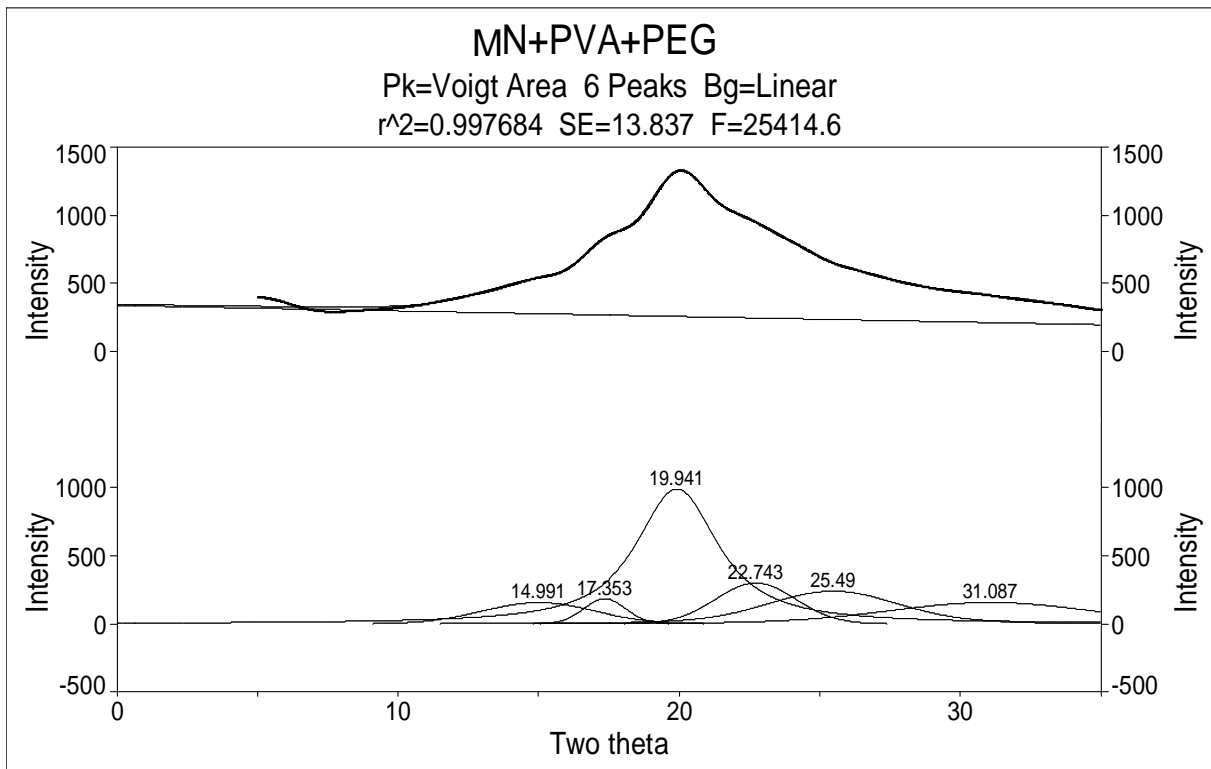










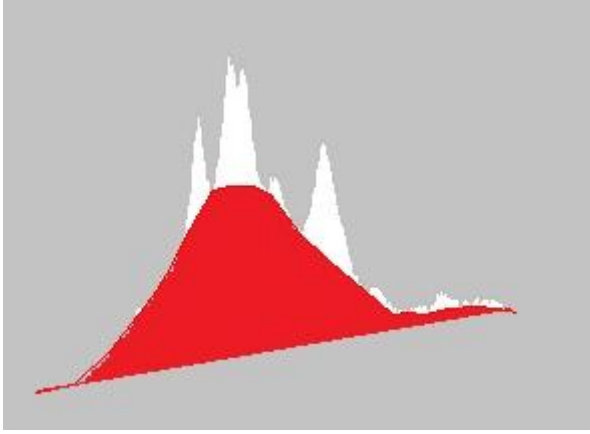


EK-II

% Kriticalinite hesaplarında kullanılan x - z n^2 k^2 n^2 m^2 desenleri a a z da gösterilmi tirA.

A. Toz örneklerine ait desenler

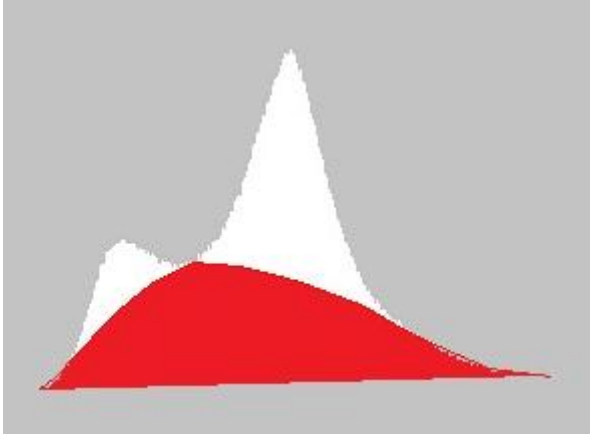
MN



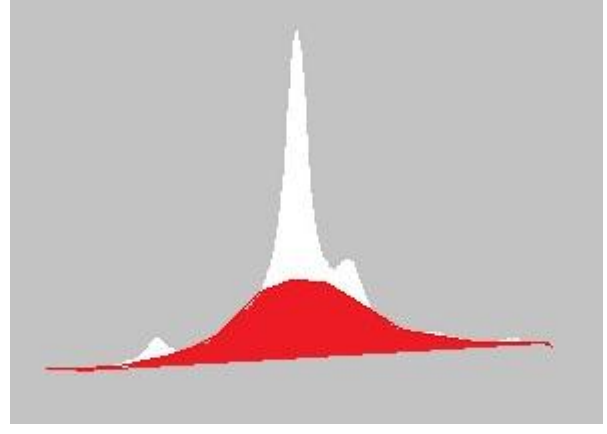
KMS



MS

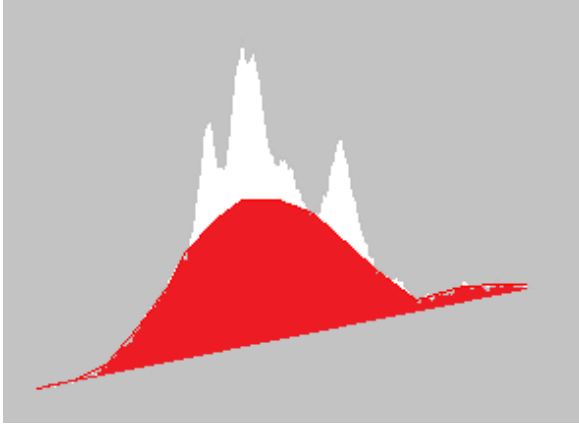


PVA

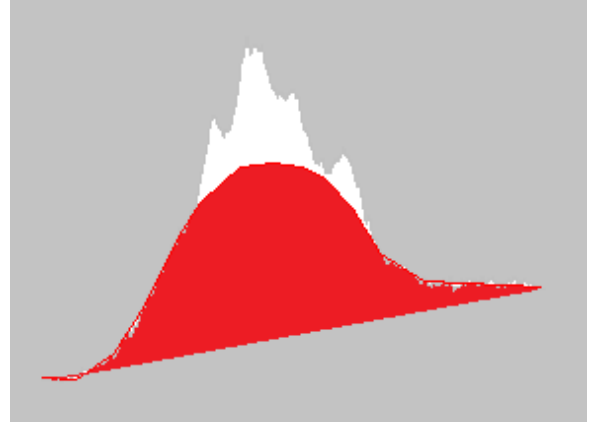


B. Kontrol ni asta ve çapraz ba li ni astaya ait desenler

Kontrol

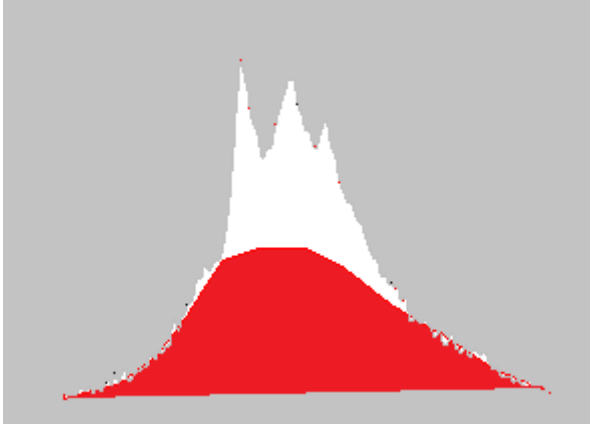


% 20 GLU Ė 2 sa

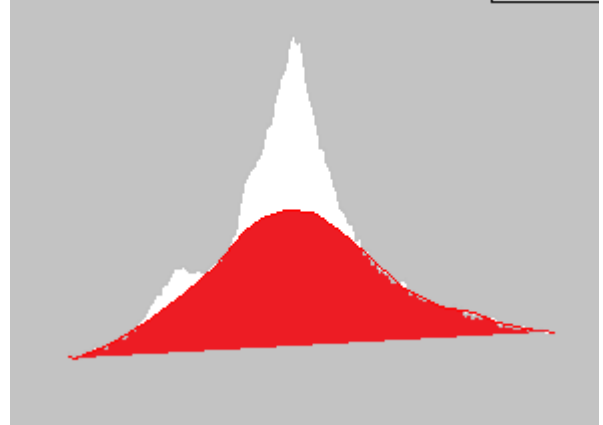


C. Film örneklerine ait desenler

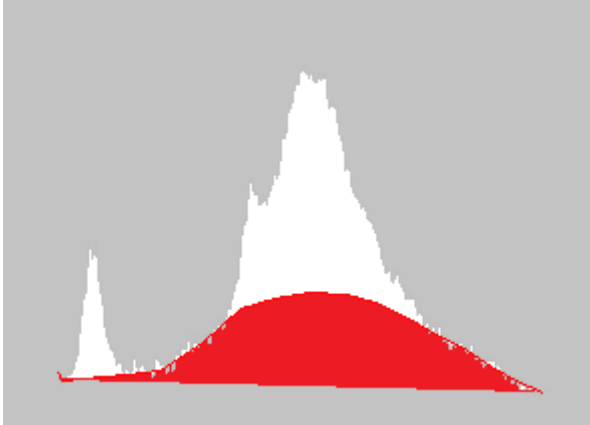
MN/GLI



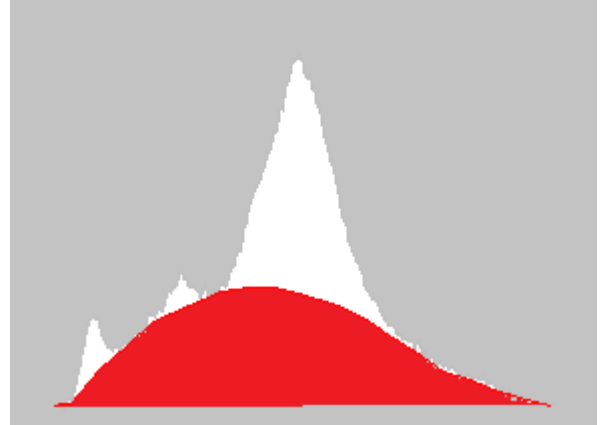
MN/GLI/GLU



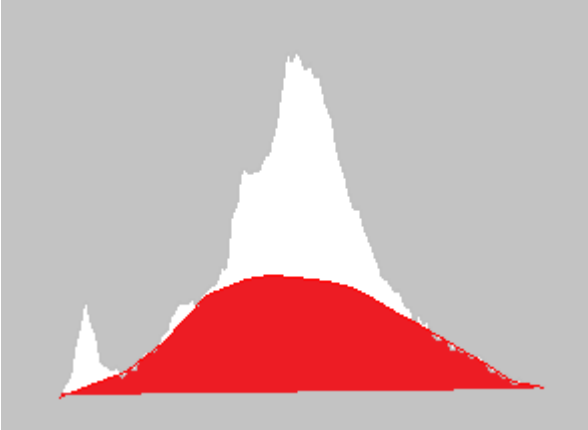
MN/MS/GL



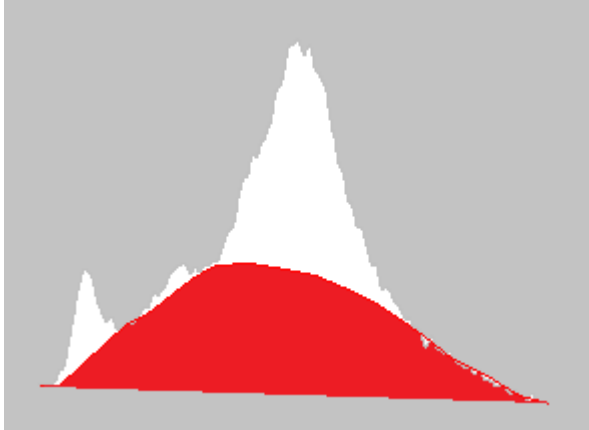
MN/MS/GL /GLU



MN/MS/PEG



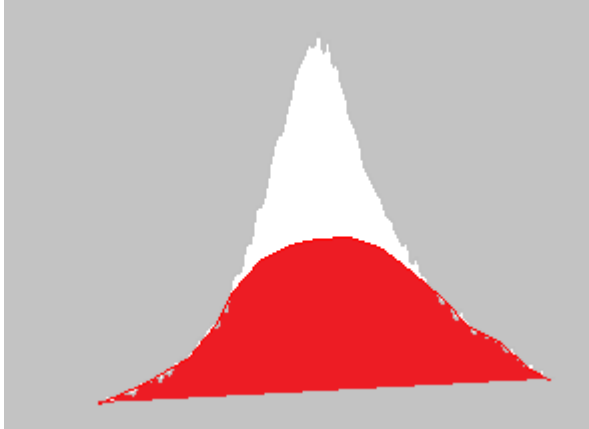
MN/MS/PEG/GLU



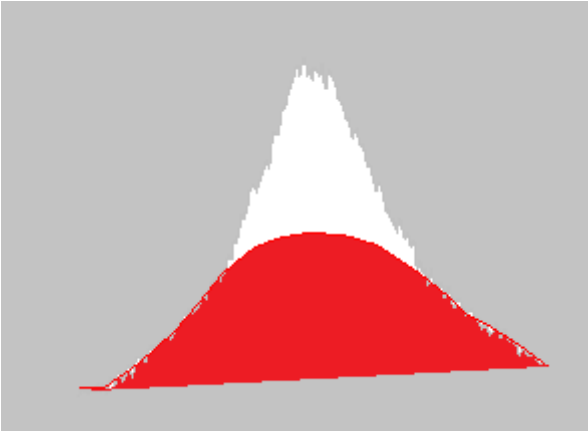
MN/KMS/GL



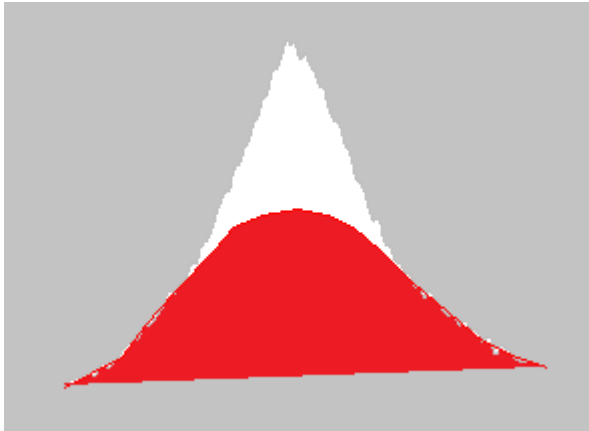
MN/KMS/GL /GLU



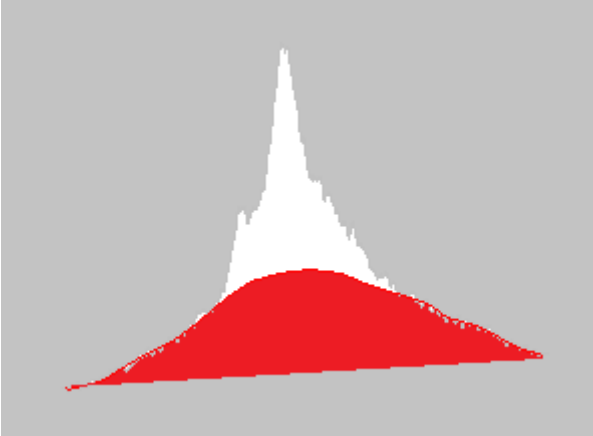
MN/KMS/PEG



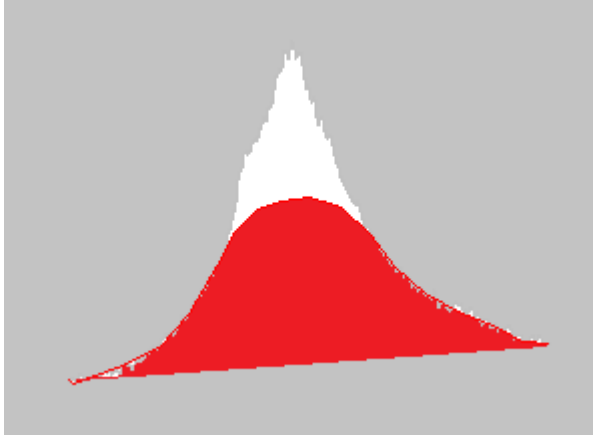
MN/KMS/PEG/GLU



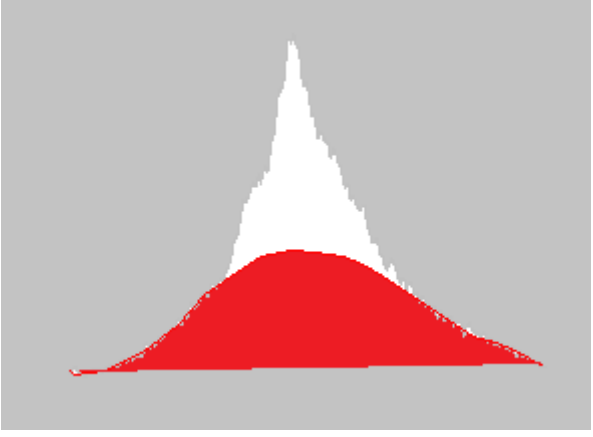
MN/PVA/GL



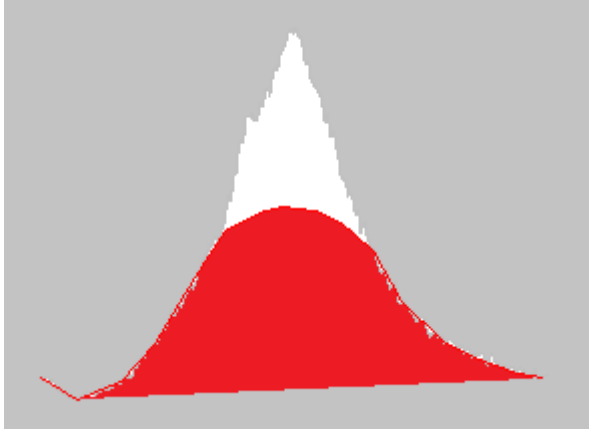
MN/PVA/GL /GLU



MN/PVA/PEG



MN/PVA/PEG/GLU



ÖZGEÇM

Ad² Soyad² : İknur GÖNENÇ

Do um Yeri : Kayseri

Do um Tarihi : 14.06.1979

Medeni Hali : Bekar

Adres : Hacettepe Üniversitesi G²da Mühendisli i Bölümü 06800 Beytepe Ankara

Tel : (312) 484 26 98
: (312) 258 77 88

E-posta : ilknurgonenc@hotmail.com
ilknur@hacettepe.edu.tr

E itim ve Akademik durumu :

Lise : 1993-1997 Doktor erafettin Tombul O lu Lisesi (Süper Lise)

Lisans :1998-2003 Hacettepe Üniversitesi G²da Mühendisli i Bölümü

Yüksek Lisans :2003-2006 Hacettepe Üniversitesi G²da Mühendisli i Bölümü

Yabanc² Dil : İngilizce

Tecrübesi :

2006 - 2012 : Ara tırma Görevlisi; Hacettepe Üniversitesi G²da Mühendisli i Böümü 06800

2012 : Mühendis; TC. G²da, Tarım ve Hayvanc²k Bakanl² 2