

84/55

**DEGRADE OLABİLEN METİLSELÜLOZ
ESASLI FİMLERİN ÜRETİMİ
ve
KARAKTERİZASYONU**

**PRODUCTION and CHARACTERIZATION
of DEGRADABLE METHYLCELLULOSE BASED
FILMS**

K.Nazan TURHAN

**Hacettepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü
DOKTORA TEZİ
olarak hazırlanmıştır.**

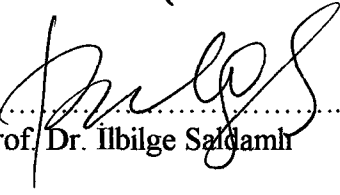
**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

1999

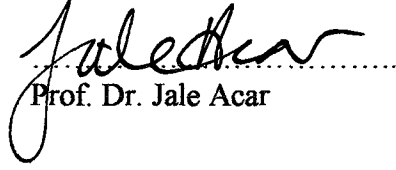
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ' ne,

Bu çalışma, jürimiz tarafından GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI' nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan:


Prof. Dr. İlbilge Saldamlı

Üye:


Prof. Dr. Jale Acar

Üye:


Doç. Dr. H. İbrahim Ekiz

Üye:


Doç. Dr. Süleyman A. Tuncel

Üye:


Doç. Dr. Ferhunde Şahbaz (Tez Danışmanı)

ONAY

Bu tez .../.../1999 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

.../09/1999


Prof. Dr. Seyfi KULAKSIZ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

ÖZET

Bu araştırmada değişik formülasyonlu metilselüloz (MS) esaslı filmler üretilmiş, bunların yapısal, mekanik ve geçirgenlik özellikleri belirlenmiş ve çözünme yüzdeleri saptanmıştır. Filmler MS, su, etanol ve farklı molekül ağırlığındaki polietilen glikol (PEG) kullanılarak hazırlanmıştır. Filmlerin bileşimi oluşturulurken çözücüdeki su-etanol oranı (etanol: %0-75), MS miktarı (1.5-6 g/100 ml çözücü), PEG400 miktarı (0.11-0.88 g/g MS) değiştirilmiş ve formülasyona değişik molekül ağırlıklı PEG ler (PEG 1450, 4000 ve 8000) eklenmiştir.

Filmlerin FTIR spektrumları incelendiğinde 3466.5 cm^{-1} de görülen simetri bozulması MS molekülleri arasında intra ve intermoleküler hidrojen bağının varlığını göstermiştir. Simetri kayması etanol derişiminden etkilenmezken, PEG400 miktarındaki artıştan ve farklı molekül ağırlığındaki PEG lerden etkilenmiştir. Bu frekanstaki simetri kayması, MS ile PEG arasında hidrojen bağı oluşumunu gösterirken PEG un molekül ağırlığındaki artışla PEG molekülünün hidrojen bağı oluşturma kapasitesinin azaldığı görülmüştür.

MS formülasyonlarının x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, bileşime bağılı olarak üç boyutlu düzeni gösteren keskin bir pik ($2\theta=7.6-8.0$) ve küçük kristalit yapılar bağılı yayvan bir pik ($2\theta=20.0-20.8$) saptanmıştır. Bu pikler MS filmlerde $2\theta=7.9-8.4$ ve $2\theta=15.9-28.0$ de görülmüştür. Yapıdaki kristalinite belirlenmiş, formülasyonlara ait kristalinite bileşime bağılı olarak %39-56, filmde ise %51-75 değerleri arasında bulunmuştur. Yönlendirme işleminin genelde filmlerdeki kristaliniteyi arttırdığı saptanmıştır. MS filmlerin yüzey morfolojisi alttan aydınlatmalı polarizan mikroskobu ile incelenmiştir. Çift nikol X2.5 ve X10 büyütme ile görüntüler fotoğraflanmıştır. Çift kırma özelliği PEG içeren filmlerde görülmüş, bu filmlerdeki kristal yapılanmanın daha boyutlu olduğu saptanmış ve bunlar sferülit olarak nitelendirilmiştir.

Filmlerin nem adsorpsiyon özelliklerini belirlemek amacıyla iki farklı sıcaklık (5 ve 25°C) ve beş farklı % bağıl nemde (%52-98) deneyler gravimetrik olarak gerçekleştirilmiştir. Nem miktarının sıcaklık, ortamın % bağıl nemi ve formülasyonun bileşimine bağılı olarak değiştiği görülmüştür. Nem adsorpsiyonu PEG400 varlığına ve PEG400 miktarındaki artışa bağılı olarak artmıştır.

Filmlerin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla gerilme direnci ve kopma uzaması saptanmış ve gerilme direnci $8-44 \text{ N/mm}^2$ ve kopma yüzdesi %6-97 arasında değişmiştir. Filmlerin su buharı geçirgenliği 25°C da ve %52-0 bağıl nem aralığında gravimetrik olarak ölçülmüş ve $0.232-1.160 \cdot 10^{-10} \text{ g/s.m.Pa}$ değerleri arasında saptanmıştır. Filmlerin oksijen geçirgenliği 25°C da saptanmış ve $0.04-0.92 \cdot 10^{-15} \text{ mol/s.m.Pa}$ değerleri arasında bulunmuştur. Filmin ışık geçirgenliğini ölçmek amacıyla riboflavinin ışık varlığında bozunma kinetiğini esas alan bir yöntem geliştirilmiştir. Filmlerin ışık geçirgenliği %52-96 olarak bulunmuştur. MS filmlerin mekanik ve geçirgenlik özellikleri çözücü bileşimi, plastikleştirici miktarı, PEG un molekül ağırlığı ve MS miktarına bağlı olarak değişmiştir.

MS filmlerin çözünme yüzdesi karıştırılmalı ve karıştırmasız ortamda, 25°C da zamanın fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Filmlerin çözünme yüzdeleri karıştırılmalı ortamda 90 dakika için %24-96, durağan ortamda ise 8 saat için %38-85 aralığında bulunmuştur. Çözünme yüzdesi çözücü bileşimine ve PEG varlığına bağlı değişmiştir. Etanol varlığı ve ortama PEG400 eklenmesi çözünme hızında artışa neden olmuştur. PEG400 miktarında artış ve PEG molekül ağırlığındaki azalmaya bağlı olarak çözünme hızı artmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER: metilselüloz film, yapısal özellikler, geçirgenlik özellikleri, mekanik özellikler, adsorpsiyon, çözünme

ABSTRACT

In this research, methylcellulose (MC) based films with various formulations were produced and their structural and mechanical properties, permeabilities and solubilities were investigated. The films were produced by using MC, water, ethanol and polyethylene glycol (PEG) with different molecular weights. The film solutions were prepared by using different proportions of water and ethanol (ethanol: 0-75 %), different amounts of MC (1.5-6 g/100 ml solvent) and PEG400 (0.11-0.88 g/g MC), and PEG (MW=1450, 4000 and 8000) were added into the formulation.

FTIR spectrum of the films at 3466.5 cm^{-1} exhibited symmetry distortion pointing existence of inter- and intra-molecular hydrogen bonds between MC molecules. While the ethanol concentration did not affect the symmetry distortion, it was influenced by both the amount of PEG400 as well as the its molecular weight. The symmetry distortion at the given frequency showed the formation of hydrogen bonds between MC and PEG, and also the decreasing hydrogen bond formation capability of PEG molecule with increasing molecular weight.

X-ray diffraction patterns of MC formulations displayed two peaks depending on the formulation, namely a sharp peak due to three dimensional structures ($2\theta=7.6-8.0$) and a broad peak due to the small crystallite structure ($2\theta=20.0-20.8$). These peaks were obtained at $2\theta=7.9-8.4$ and $2\theta=15.9-28.0$ for the MC films. The crystallinities of the formulations and films were in the range of 39-56 % and 51-75 % respectively. In general orientation increased the crystallinity. Surface morphology of MC films were investigated through polarized microscopy. Images were taken at magnifications of 2.5X and 10X. Birefringence was observed in PEG including films. The size of crystals in the PEG including films were observed to be larger, compared to the others and they were considered to be spherulites.

Moisture adsorption properties of films were determined gravimetrically at two temperatures (5 and 25°C) and five relative humidities (52-98 %). Temperature, relative humidity and the formulation affected moisture content of the films. The moisture adsorption increased with increasing amount of PEG400.

Mechanical properties of the films were evaluated through tensile strength and elongation. The tensile strength and elongation were in the range of 15-44 N/mm² and 11-97 %, respectively. Water vapour permeability of the films was gravimetrically determined at 25°C and 52-0 % RH and found to be between 0.232 and 1.160*10⁻¹⁰ g/s.m.Pa. Oxygen permeability of the films was measured at 25°C and determined to be 0.04-0.92*10⁻¹⁵ mol/s.m.Pa. A method based on photodecomposition kinetics of riboflavin was developed to determine the light permeability of the films. The light permeability was obtained between 52 and 96 %. Mechanical properties and permeability of the films were affected by solvent composition, amount of plasticizer, molecular weight of PEG and amount of MC.

Solubility of MC films were estimated as a function of time at 25°C in stirred and stagnant mediums. The solubility was found between to be 24 and 96 % in the stirred medium for 90 min and between 38 and 85 % in the stagnant medium for 8 h. The solubility was affected by composition of the solvent and presence of PEG such that the addition of PEG increased the solution rate. The solution rate increased as the amount of PEG increased and the molecular weight of PEG decreased.

KEY WORDS: methylcellulose film, structural properties, permeability properties, mechanical properties, adsorption, solubility

TEŞEKKÜR

Araştırma konusunun seçiminde, çalışmanın yönlendirilmesinde ve yazılmasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli tez danışmanım Doç.Dr. Ferhunde Şahbaz' a en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmama her zaman destek olan Mersin Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölüm Başkanı Doç.Dr. H.İbrahim Ekiz' e,

Çalışmalarım sırasında kullandığım film çekme aparatını ve her türlü çalışma olanağını sağlayan Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof.Dr. Jale Acar'a,

Çalışmalarımın her aşamasında beni gönülden destekleyen değerli hocam Prof.Dr. İlbilge Saldamlı' ya,

Araştırma materyalinin temini ve deney dizaynında yardımcı olan Doç.Dr. A. Süleyman Tuncel' e,

X-ışını datalarının değerlendirilmesinde hazırladığı matematik programı ile bana yardımcı olan Doç.Dr. Haluk Utku' ya,

FTIR sonuçlarının değerlendirilmesinde yardımlarını esirgemeyen Doç.Dr. Ali Güner' e,

X-ışını ölçümlerini gerçekleştirme olanağı sağlayan Doç.Dr. Abidin Temel' e,

Filmlerin polarize ışık mikroskobu ile fotoğraflanmasında yardımcı olan A. Murat Ay'a,

Mekanik özelliklerin belirlenmesinde yardımcı olan Dr. G.Asiye Ayçık, Ömer Kantoğlu' na ve Atom Enerjisi Kurumu'na,

Oksijen ölçümlerinin gerçekleştirilmesinde yardımcı olan Dr. Ferhunde Özer' e ve TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi' ne,

Tezimle ilgili çalışmalarda yardımlarını gördüğüm Didem Uzman, Yelda Zencir ve H. İsmail Boyacı' ya,

Her zaman yanımda olan ve bana her konuda destek olan sevgili arkadaşım Dr. Özen Özboy' a, sevgili aileme ve eşim Mahir Turhan' a

içten teşekkürlerimi sunuyorum.

K.Nazan Turhan

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Gıda Ambalajlaması ve Önemi.....	3
2.2. Yenilebilir Filmlerin Özellikleri ve Kullanımı.....	5
2.3. Ambalaj Malzemelerinin Geçirgenlik Özellikleri.....	7
2.3.1. Su Buharı ve Oksijen Geçirgenliğinin Modellenmesi.....	10
2.3.2. Su Buharı ve Oksijen Geçirgenliği.....	14
2.3.3. Işık Geçirgenliği.....	19
2.4. Mekanik Özellikler.....	21
2.5. Degradasyon Özellikleri.....	27
2.6. Metilselüloz ve Özellikleri.....	30
2.6.1. Etil Alkol ve Polietilen Glikol.....	34
2.7. Araştırma ile İlgili Literatür Özeti.....	35
3. MATERYAL VE METOT	43
3.1. MS Filmlerin Hazırlanması.....	43
3.2. Yapısal Özelliklerin Saptanması.....	45
3.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR).....	45
3.2.2. X-Işını Difraksiyon Yöntemi.....	45
3.2.3. Polarize Mikroskop.....	45
3.2.4. Nem Adsorpsiyonunun Saptanması.....	45
3.3. Mekanik Özelliklerin Saptanması.....	45
3.4. Geçirgenlik Özelliklerinin Saptanması.....	46

3.4.1. Su Buharı Geçirgenliği.....	46
3.4.2. Oksijen Geçirgenliği.....	47
3.4.3. Işık Geçirgenliği.....	47
3.5. Çözünme Yüzdesinin Belirlenmesi.....	49
3.6. Reaktifler ve Özellikleri.....	50
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	51
4.1. MS Filmlerin Üretimi ve Görsel Özellikleri.....	51
4.2. FTIR Spektrofotometrisi.....	51
4.3. X-Işını Difraksiyonu.....	59
4.3.1. X-Işını Kırınım Desenlerinin Genel Değerlendirilmesi.....	59
4.3.2. Yapıdaki Kristalinitenin Belirlenmesi.....	60
4.3.3. d Değeri.....	64
4.3.4. Yönlenmenin Etkisi.....	65
4.4. Çift Kırma ve Polarizasyon.....	68
4.5. Nem Adsorpsiyonu.....	69
4.6. Mekanik Özellikler.....	78
4.7. Su Buharı Geçirgenliği.....	82
4.8. Oksijen Geçirgenliği.....	85
4.9. Işık Geçirgenliği.....	87
4.9.1. Riboflavinin Fotokimyasal Bozunması.....	87
4.9.2. Işık Geçirgenliğinin Modellenmesi.....	88
4.9.3. MS Filmlerin Işık Geçirgenliği.....	90
4.10. Çözünme.....	94
5. SONUÇLAR.....	98
6. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	100
7. ÖZGEÇMİŞ.....	109

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Film alanı (m^2)
a_w	: Su aktivitesi
BN	: Bağıl nem
BPK	: Buğday protein konsantrasyonu
BPI	: Buğday protein izolasyonu
C	: Su buharı veya oksijenin konsantrasyonu (g/m^3)
d	: Düzlemler arası uzaklık
D	: Difüzyon katsayısı (m^2/s)
DYPE	: Düşük yoğunlukta polietilen
E	: Elastik modül (Young modülü)
EVA	: Etilenvinil asetat
EVOH	: Etilenvinil alkol
FDA	: Gıda ve ilaç idaresi (Food and Drug Administration)
FTIR	: Kırmızı ötesi spektrofotometresi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
G	: Gliserol
GRAS	: Tüketimi sakıncalı olmayan maddeler (Generally Recognize as Safe)
HPMS	: Hidroksipropil metilselüloz
HPS	: Hidroksipropil selüloz
IG	: Işık geçirgenliği
J	: Su buharı veya oksijen kütleli akışı ($g/m^2.s$)
k	: Reaksiyon hız sabiti
MA	: Molekül ağırlığı
MS	: Metilselüloz
OG	: Oksijen geçirgenliği
p	: Gazın kısmi basıncı (Pa)
P	: Geçirgenlik ($g.m/m^2.s.Pa$)
PG	: Propil glikol
PEG	: Polietilen glikol
PET	: Polietilenteraftalat

PVDK	: Polivinilidin klorür
PVK	: Polivinilklorür
Q	: Film boyunca difüzlener gazın miktarı (g)
S	: Çözünürlük ($\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{Pa}$)
S	: Sorbitol
SBG	: Su buharı geçirgenliği
SD	: Substitüsyon derecesi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
t	: Zaman
T	: Sıcaklık
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
W	: Işık kaynağının gücü
x	: Film kalınlığı (m)
YYPE	: Yüksek yoğunlukta polietilen
YPP	: Yönlendirilmiş polipropilen
YPS	: Yönlendirilmiş polistiren
Φ	: Orantı sabiti
$\Delta v_{1/2}$	: 1/2 sağ-1/2 sol

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Biyodegrade olabilen polimerlerin üretiminde kullanılan teknikler.....	5
Şekil 2.2. Gerilim-gerinim eğrisi.....	23
Şekil 2.3. Polimerlerin karakteristik gerilim-gerinim eğrileri.....	24
Şekil 2.4. (a) Selülozun yapısı, (b) Metilselülozun yapısı	31
Şekil 3.1. Su buharı geçirgenlik hücresi.....	47
Şekil 3.2. Işık geçirgenliğinin saptanmasında kullanılan düzenek.....	48
Şekil 4.1. Farklı bileşimlerdeki MS filmlerin 3466.5 cm^{-1} deki OH gerilme titreşimi.....	53
Şekil 4.2. MS miktarının simetri bozulması üzerine etkisi.....	54
Şekil 4.3. PEG400 miktarının simetri bozulması üzerine etkisi.....	55
Şekil 4.4. PEG un molekül ağırlığının simetri bozulması üzerine etkisi.....	56
Şekil 4.5. MS filmlerin FTIR spektrumu.....	57
Şekil 4.6. MS un oluşturabileceği muhtemel hidrojen bağları.....	59
Şekil 4.7. MS filmlerin x-ışını kırınım desenleri.....	61
Şekil 4.8. Yapıdaki kristalinitenin belirlenmesi.....	62
Şekil 4.9. Çözücüdeki etanol miktarının pik şiddetine etkisi ($2\theta=7.6-8.0$).	64
Şekil 4.10a. Polarizan mikroskopta %100 su formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (2.5X objektifte).....	70
Şekil 4.10b. Polarizan mikroskopta 1.5g/100 ml çözücü formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (2.5X objektifte).....	70
Şekil 4.10c. Polarizan mikroskopta %50 su formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (10X objektifte).....	71
Şekil 4.10d. Polarizan mikroskopta %50su+PEG400 formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (10X objektifte).....	71
Şekil 4.10e. Polarizan mikroskopta P1450 formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (2.5X objektifte).....	72
Şekil 4.10f. Polarizan mikroskopta P4000 çözücü formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (10X objektifte).....	72

Şekil 4.10g.	Polarizan mikroskopta P8000 formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (2.5X objektifte).....	73
Şekil 4.10h.	Polarizan mikroskopta P1450 çözücü formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (10X objektifte).....	73
Şekil 4.10ı.	Polarizan mikroskopta P1450 formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (10X objektifte).....	74
Şekil 4.10j.	Polarizan mikroskopta 6g/100 ml çözücü formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (2.5X objektifte).....	74
Şekil 4.11.	Değişik formülasyonlardaki filmlere ait adsorpsiyon eğrileri (T=5°C).....	76
Şekil 4.12.	Değişik formülasyonlardaki filmlere ait adsorpsiyon eğrileri (T=25°C).....	76
Şekil 4.13.	Farklı miktarda PEG400 içeren filmlere ait adsorpsiyon eğrileri (T=5°C).....	77
Şekil 4.14.	Farklı miktarda PEG400 içeren filmlere ait adsorpsiyon eğrileri (T=25°C).....	78
Şekil 4.15.	CaCl ₂ ağırlığının zamanla değişimi.....	83
Şekil 4.16.	Riboflavin çözeltisinin (a) boş ve (b) filmle kaplı hücrede ışınlanması.....	89
Şekil 4.17.	Riboflavinin fotokimyasal bozunmasına pH'nın etkisi.....	91
Şekil 4.18.	Geçirgenlik deneyinde riboflavinin bozunması.....	92
Şekil 4.19.	Çözücü oranının ve PEG'un çözücü yüzdesine etkisi.....	95
Şekil 4.20.	PEG molekül ağırlığının çözünme yüzdesine etkisi.....	96
Şekil 4.21.	PEG miktarının çözünme yüzdesine etkisi.....	96
Şekil 4.22.	MS miktarının çözünme yüzdesine etkisi.....	97

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Yenilebilir filmler ve kaplamalara ait uygulamalar.....	8
Çizelge 2.2. Çeşitli ambalaj malzemelerinin su buharı geçirgenlik değerleri..	15
Çizelge 2.3. Çeşitli filmlerin su buharı geçirgenliği üzerine kaplama işleminin etkisi.....	17
Çizelge 2.4. Çeşitli ambalaj malzemelerinin oksijen geçirgenlik değerleri....	18
Çizelge 2.5. Çeşitli ambalaj malzemelerin ışık geçirgenlikleri.....	21
Çizelge 2.6. Çeşitli ambalaj malzemelerinin mekanik özellikleri.....	26
Çizelge 2.7. Selüloz ve MS a ait x-ışını kırınım ölçümleri	35
Çizelge 3.1. Çözücü bileşimi farklı MS filmler.....	43
Çizelge 3.2. PEG400 içeren filmler.....	44
Çizelge 4.1. Selülozun yapısında bulunan temel gruplar ve ilgili spektral bölgeler.....	52
Çizelge 4.2. MS filmlere ait temel gruplar ve spektral değerleri.....	58
Çizelge 4.3. MS formülasyonlarına ait % kristalinite değerleri.....	63
Çizelge 4.4. MS filmlere ait % ristalinite değerleri.....	66
Çizelge 4.5. Etanol miktarının gerilme direnci ve % uzamaya etkisi.....	78
Çizelge 4.6. Etanol miktarının PEG400 içeren filmlerde gerilme direnci ve % uzamaya etkisi.....	79
Çizelge 4.7. PEG un molekül ağırlığının gerilme direnci ve % uzamaya etkisi.....	79
Çizelge 4.8. PEG400 miktarının gerilme direnci ve uzamaya etkisi	80
Çizelge 4.9. MS miktarının gerilme direnci ve % uzamaya etkisi.....	80
Çizelge 4.10. Etanol miktarının su buharı geçirgenliğine etkisi.....	84
Çizelge 4.11. PEG400 ün su buharı geçirgenliğine etkisi.....	84
Çizelge 4.12. PEG400 miktarının su buharı geçirgenliğine etkisi.....	84
Çizelge 4.13. PEG un molekül ağırlığının su buharı geçirgenliğine etkisi.....	85
Çizelge 4.14. MS miktarının su buharı geçirgenliğine etkisi.....	85
Çizelge 4.15. MS filmlerin oksijen geçirgenlikleri.....	86
Çizelge 4.16. Etanol miktarının ışık geçirgenliğine etkisi.....	93

Çizelge 4.17.	PEG400 ün ışık geçirgenliğine etkisi.....	93
Çizelge 4.18.	MS miktarının ışık geçirgenliğine etkisi.....	93
Çizelge 4.19.	PEG400 miktarının ışık geçirgenliğine etkisi.....	93
Çizelge 4.20.	PEG un molekül ağırlığının ışık geçirgenliğine etkisi.....	94
Çizelge 4.21.	MS filmlerin durağan ortamda çözünme yüzdeleri	97



1. GİRİŞ

Gıdalar kimyasal, biyokimyasal, fizikokimyasal, mikrobiyolojik ve mekanik bozulmalara karşı ambalajlanarak korunurlar. Bu amaçla değişik özelliklerde çok sayıda ambalaj materyali kullanılır. Yenilebilir film ve kaplamalarla ilgili araştırmalar yeni olmasına rağmen kullanımları çok eski yıllara dayanır. Son yıllarda karbonhidrat, protein ve lipid esaslı materyaller, tek veya karışım halinde ve değişik formlarda (tek ve çok tabakalı) yenilebilir film ve kaplamaların formülasyonunda kullanılmıştır. Kaplamalar doğrudan gıda üzerine uygulanabilirken, filmler ayrı olarak oluşturulduktan sonra uygulanan yapılardır. Bu filmlerin gıdanın bir parçası olarak, tüketici tarafından yenilebilir özellikte olması gereklidir. Bu nedenle film ve kaplamalar bileşimleri açısından gıda ürünü için uygulanan düzenlemelere uymak zorundadırlar. Sağlık açısından güvenilir olması, basit teknoloji gerektirmesi, üretim maliyetlerinin düşük olması, çevreyi kirletici etkisinin olmaması yenilebilir filmlerin en önemli avantajlarıdır.

Yenilebilir filmlerin önemli özelliklerinden birisi de gaz, yağ ve özellikle de nem göçüne karşı bariyer olma yeteneğidir. Gıdalarda nem seviyesi, tazeliğin korunması, mikrobiyal gelişimin kontrolü ve yapı gelişimi için önemlidir. Yenilebilir filmler, gıdanın nem kaybı veya kazanımını engelleyerek su aktifliğini kontrol edebilir. Özellikle heterojen yapıdaki gıdaların (pizza, meyve dolgulu kekler gibi) bölümleri arasındaki nem farklılıkları bir süre sonra ürünün özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Bölümler arasına yerleştirilen yenilebilir filmler nem aktarımına karşı bariyer oluşturur. Bunun yanı sıra düşük oksijen geçirgenliğine sahip filmler oksidasyona duyarlı gıdaların muhafazasında önem taşır. Ayrıca yenilebilir filmlere aroma karışımları, antioksidanlar, antimikrobiyal ajanlar, pigmentler, esmerleşme reaksiyonlarını önleyici iyonlar, vitamin ve besleyici maddeler eklenerek gıdanın bozunmalara karşı korunması arttırıldığı gibi besleyici özelliği de zenginleştirilebilmektedir.

Yenilebilir filmlerin mekanik özellikleri genellikle sentetik filmlere göre daha zayıftır. Sentetik ve yenilebilir filmlerin birlikte uygulamaları bu tip olumsuzlukların giderilmesi açısından birbirini tamamlayıcı özelliktedir. Gıdaların korunması gıda ile ambalaj arasındaki uygunluğa bağlıdır. Bu nedenle ambalaj materyalinin özelliklerinin iyi

bilinmesi ve amaca uygun seçilmesi gereklidir. Bu tip filmler genellikle taze, işlenmiş ve donmuş gıdaların stabilitesi ve kalitesi için tamamlayıcı parametre olarak görülmekte, gıda bileşeni gibi düşünülmektedir. Gelişmiş ülkelerde ambalaj teknolojisi konusunda sentetik ve yenilebilir filmler ile bunların kombinasyonları üzerine yapılan çalışmalarda sürekli artış gözlenmektedir. Oluşturulan teknolojik yeniliklerin sonucunda özellikle sentetik filmlerin kullanım alanları genişletilmekte, yenilebilir filmlerin kullanımı artmaktadır. Ülkemizde yenilebilir filmlerle ilgili çalışmalar az olmakla beraber son yıllarda önem kazanmıştır.

Bu çalışmada, yenilebilir filmlerde yaygın olarak kullanılan metilselüloz ile farklı formülasyonlarda filmler hazırlanmış ve bu filmlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Üretilen filmlerin yapısal, mekanik ve geçirgenlik özellikleri belirlenmiştir. Yapıya eklenen plastikleştiricilerin filmlerin kimyasal yapısına etkisi, geçirgenlik ve mekanik özelliklerinde yaptığı değişiklikler incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon özellikleri belirlenmiş ve çözünme yüzdeleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların, metilselüloz ile birlikte kullanabilecek diğer materyallerin kullanımına yol göstereceği düşünülmektedir. Yenilebilir filmlerin gıdanın raf ömrü ve kalitesini arttırmada pek çok avantajı olmasına karşın, endüstriyel uygulamaları kısıtlıdır. Bu çalışmanın endüstriyel uygulamalara da yardımcı olacağına inanılmaktadır. Ayrıca yenilebilir film alanındaki çalışmaların başarısı gıda teknolojisi ile polimer biliminin kaynaşmasını gerektirir. Yapılan bu çalışmada bu konunun önemi bir kez daha ortaya çıkmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Gıda Ambalajları ve Önemi

Tarihin ilk çağlarından beri insanoğlu gıdasını daha sonraki tüketimi için korumak ve taşımak amacı ile ambalajlamıştır. Bu nedenle ambalaj kabı yeryüzünde üretilen araç ve gereçlerin başında gelmiştir. Bugüne kadar kaydedilmiş olan gelişmelerde amaç ve fonksiyon değişmemiş ve ambalaj çağdaşlığın bir göstergesi sayılmıştır. Ambalaj genelde, içine konan ürünleri dış etkenlerden koruyan sargı ve kaplar olarak tanımlanır. Gıda ambalajı ise, depolama, pazarlama ve tüketim aşamalarında gıdaları yabancı madde, mikroorganizma ve canlı etkilerden koruyan, ağırlık, nem, koku ve aroma kayıplarını önleyen sistemlerdir. Bu yolla gıdaların hava, gaz ve ışık gibi atmosfer olayları ile teması kesilerek bozulması önlenmiş veya geciktirilmiş olur.

Gıda ve ambalaj birbirini tamamlayan bir sistemdir. Çünkü çok az gıda maddesi doğrudan tüketilebilir özelliktedir. Bunun dışında gıdayı saklamak, dış etkilerden korumak, dayanıklı hale getirmek ve tüketime hazır şekilde işlemek gerekir. Gıda işleme ve koruma yöntemlerindeki gelişmeleri ambalaj teknolojisi de izlemek durumundadır. Her yeni teknolojiye bir ambalaj sistemi uygulanmıştır. Bazen de ambalaj teknolojisindeki gelişmeye paralel olarak gıda koruma yöntemi ortaya konmuştur. Örneğin, günümüzde aseptik ambalajlama uygulamalarının gösterdiği büyük aşama ambalaj tekniğinden kaynaklanmaktadır. Özellikle gıda ve ilaç gibi insan sağlığını doğrudan ilgilendiren maddeler, ne kadar yüksek teknoloji ve hijyenik koşullarda üretilirse üretilsin, eğer depolama, taşıma ve satış aşamalarında yeterli önlemler alınmıyorsa ve ürünün niteliklerine uygun ambalajlanmıyor veya ambalaj gereci kullanılmıyorsa, insanların sağlıklı ve kaliteli bir ürün tüketeyeceğinden söz etmek mümkün değildir. Ambalaj malzemelerinin %50 si gıda sektöründe kullanılmaktadır. Gıda maddelerinin ambalajlanmaması halinde %30 dolayında kayba uğradığı, ancak ambalajlandığında bu kaybın %2-3 arasında değiştiği saptanmıştır. Değişik gıdalar ve uygulanan koruma işlemine göre ambalaj seçimi için ambalaj özellikleri ve istekleri şöyle sıralanabilir (Acar, 1998):

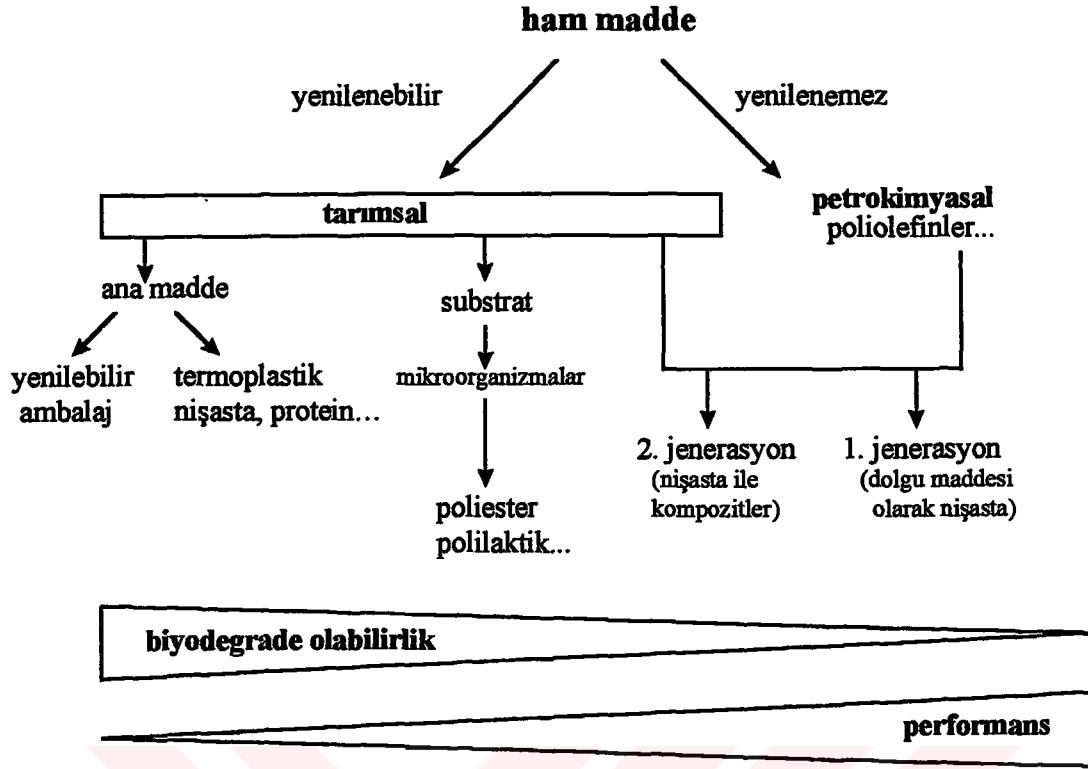
- Ambalajın en önemli işlevi, gıdayı kalitesi bozulmadan ve taze olarak tüketiciye iletmesidir. Bu nedenle seçilecek ambalaj, gıdanın özgün yapısı ve hassasiyetine uyumlu olmalıdır. Ayrıca iklim koşulları ve mekanik etkilerden en az zarar görmelidir.
- Ambalajın kendisi ve yapıldığı malzeme gıdanın aroma ve koku gibi özelliklerini korumalı, bu etkilerin dıştan girişini önlemelidir. Seçilen ambalaj ve malzemesi gıda içinde çözünebilir

olmamalı ve karşılıklı etkileşim yapmadığı gibi toksik etkileri de bulunmamalıdır. Kısaca gıda ambalajında kullanılacak malzemeler, gıdanın kendisi ile fiziksel veya kimyasal bir etkileşim içinde bulunmamalıdır.

- Seçilen ambalaj, amaca pratik bir şekilde cevap vermelidir. Gıda maddesi kolay ambalajlanabilmeli, süratli ve güvenli olarak kapatılabilmelidir. Dağıtıcı yönünden, kolayca açılabilmesi veya ürüne göre tekrar kapatılabilmelidir. Ayrıca ambalaj ürünün görünüşü, kalite ve miktarını en iyi şekilde yansıtmalıdır.
- Ürünün içeriği, raf ömrü, standart ve spesifikasyonları konusunda gerekli tüm bilgileri bulundurmamalıdır.
- Ambalaj malzemeleri kullanıldıktan sonra çevre kirliliği yaratmamalı, aynı veya farklı amaçla tekrar kullanılabilir olmalı, diğer bir ifade ile geri kazanılabilir veya değerlendirilebilir özellikte olmalıdır.

Ambalaj seçiminde ilk aşama; içine konulan gıdanın, nem veya su buharı geçirgenliği, oksijen, gaz geçirgenliği gibi özelliklerinin ve bunlara ait katsayıların iyi saptanmasıdır. İkinci aşamada; gıda işleme yöntemi ve bunun için gerekli özelliklerin aranmasıdır. Örneğin ısıya, basınca dayanıklılık, hermetik olma, sızdırmazlık istekleri irdelenmelidir. Üçüncü aşamada ise, ulaşım, raf ömrü ve depolama koşullarına uygun seçimler yapılmalıdır (Robertson, 1993).

Gıdaların ambalajlanmasında yaygın olarak kullanılan sentetik malzemeler polietilen, polipropilen, polistiren, polivinil klorür, polivinil alkol, Naylon 6 ve selofan gibi polimerlerdir. Son yıllarda üretilen biyodegrade olabilen paketlenme malzemelerinin yaygın olarak kullanılan polimerlere göre çevre dostu özelliğinde olduğu görülmektedir. Bu filmlerin üretiminde kullanılan sürekli matriks makromoleküllerden oluşmaktadır. Makromolekül ise doğal biyopolimer olduğu gibi sentetik polimer de olabilir. Kullanılan biyopolimerler dört gruba ayrılır. Bunlar polisakkaritler, proteinler, lipid ve poliesterlerdir. Tarımsal kaynaklı polimerler düşük hammadde maliyetiyle ekonomik olmalarının yanı sıra üretimlerini sırasında eklenen katkıları gıdada kullanılabilir nitelikte olduğu zaman yenilebilir özellik de taşımaktadır. Biyodegrade olabilen polimerlerin üretiminde kullanılan teknikler Şekil 2.1 de gösterilmiştir (Gontard and Guilbert, 1994).



Şekil 2.1. Biyodegrade olabilen polimerlerin üretiminde kullanılan teknikler

2.2. Yenilebilir Filmlerin Özellikleri ve Kullanımı

Biyodegrade olabilen filmlerin bir alt grubunu oluşturan yenilebilir filmlerin kullanımı yeni bir uygulama olmamakla birlikte, son yıllarda gittikçe önem kazanmaktadır. Örneğin kurumayı önlemek amacıyla 12 ve 13. yüzyıllarda Çin’de taze limon ve portakalların muhafazası amacıyla yüzeylerin mumlandığı bilinmektedir. Bu uygulama ile üründen su kaybı önlendiği gibi, gaz alışverişinin de engellenmesi sonucu solunum hızı da yavaşlatılabilmektedir. 16. yüzyılda İngiltere’de gıdaların yüzeyinin yağ ile kaplanması aynı amaçla gerçekleştirilmiştir. 19. yüzyılda et ve diğer ürünlerin jelatin filmlerle kaplanması üzerinde çalışılmıştır. 1930 yılında turunçgil meyvelerinin parafin mumu ile kaplanması ticari boyuta geçmiştir. 1950 li yılların başlarında taze meyve ve sebzelerin kaplanmaları için Brezilya’ya özgü bir palmye ağacından elde edilen carnauba mumunun su içindeki yağlı emülsiyonları kullanılmıştır. 1980 li yıllardan itibaren meyve ve sebzelerde nem kaybını önlemek için mum kaplamalar kullanılmaktadır (Kester and Fennema, 1986). Yenilebilir filmlere diğer bir örnekte sosis hamurunu belli bir formda tutan hayvan bağırsağı yerine son zamanlarda

kollojenden yapılan sosis kılıflarının kullanımıdır. Diğer bir örnek ise çikolata drajeleri olup bu tip kaplamayla işleme ve raf ömrü sırasında eriyen çikolata damlalarının birbiriyle temas etmesi ve taşıma problemleri çözülmüştür. Özellikle son yıllarda, taze, dondurulmuş veya işlenmiş bir çok ürünün hem raf ömürlerini uzatmak hem de kalitesini geliştirmek amacıyla yenilebilir kaplamaların kullanımı ile ilgili çalışmalar daha yoğun bir şekilde yürütülmektedir (Kester and Fennema, 1986; Rico-Pena and Torres, 1990; Gontard and Guilbert, 1994).

Yenilebilir film ve kaplamalar genellikle gıda yüzeyine veya içine çeşitli yöntemlerle uygulanan ince, yenilebilir nitelikteki bir materyal tabakası olarak tanımlanabilir. Uygulamada kullanılacak, film ve kaplamaların seçimi, gıdanın niteliği ile film ve kaplamadan istenen fonksiyonlara göre değişir. Yenilemeyen polimerik ambalaj materyaline göre yenilebilir filmin avantajları şu şekilde özetlenebilir (Alper ve Acar, 1998);

- Ambalajlanmış ürün ile birlikte tüketilebilmektedir. Bu nedenle, çevre temizliği açısından ideal bir ambalaj olmaktadır.
- Tüketilmeseler bile, yenilebilir maddelerden üretildiklerinden, doğada polimerik materyallerden daha hızlı şekilde parçalanmaktadır.
- İçine eklenen bileşenlerle (tat ve aroma maddeleri, renk maddeleri, tatlandırıcı maddeler) desteklenerek, uygulandıkları gıdanın organoleptik özelliklerini artırmaktadır.
- Gıdanın beslenme değerlerini desteklemektedir. Özellikle proteinlerden yapılan filmler bu açıdan önem taşır.
- Bezelye, fasulye, fındık, çilek gibi ayrı ayrı ambalajlanamayan ürünlerin, küçük porsiyonlar halinde ayrı olarak ambalajlanmasında kullanılmaktadır.
- Heterojen gıdalarda farklı tabakalar arasına uygulanabilmektedir. Örneğin, pizza, börek ve şekerli gıdalarda farklı nitelikteki maddeler arası nem göcünün neden olduğu bozulmaları önlemek için kullanılmaktadır.

- Antimikrobiyal ve antioksidan maddeler için taşıyıcı görevi görmektedir. Gıda yüzeyine uygulanarak, yüzeydeki koruyucu maddelerin iç kısımlara difüzyon hızını kontrol etmek amacıyla da kullanılmaktadır.
- Tat, aroma ve benzeri maddelerin mikrokapsülasyonunda da kullanılmaktadır. Böylece bu maddelerin gıdaya geçişleri kontrol edilebilmektedir.
- Yenilebilir filmler yenilemeyen filmler ile birlikte çok katlı ambalaj materyalleri olarak da kullanılabilir.

Yenilebilir filmler genel olarak hidrokoloid, lipid ve kompozit filmler olarak sınıflandırılmaktadır. Uygun hidrokoloidler; proteinler, selüloz ve türevleri, aljinatlar, pektinler, nişastalar ile diğer polisakkaritlerdir. Uygun lipidler ise; mumlar, açıl gliseroller ve yağ asitleridir. Kompozit filmler ise hem lipid hem de hidrokoloid bileşenlerini içerir (Gontard and Guilbert, 1994). Yenilebilir filmde beklenen fonksiyonel özellikler şu şekilde sıralanabilir. Bunlar nem, gaz ve yağ göçünün yavaşlatılması, gıdanın mekanik-işleme özelliklerinin geliştirilmesi, uçucu aroma bileşiklerinin yapıda tutulmasıdır. Ayrıca amaca göre gıdanın yapısal bütünlüğünün oluşturulması ve gıda katkı maddelerinin taşınması gibi özellikler de taşınmalıdır. Yenilebilir film ve kaplamalara ait bazı uygulamalar Çizelge 2.1 de sunulmuştur.

2.3. Ambalaj Malzemelerinin Geçirgenlik Özellikleri

Üretimden tüketime kadar geçen süre içerisinde gıdanın kalite özellikleri, bulunduğu ortamın koşullarına ve ambalaj özelliklerine bağlı olarak değişir. Gıda maddelerinin ana bileşenlerinden biri olan su, bozulma hızını da kontrol eden önemli bir etmendir. Nem içeriği ve su aktivitesi, gıda maddelerinin duyu niteliklerini ve depolama stabilitesini etkiler. Ayrıca bazı kimyasal ve enzimatik bozulma reaksiyonlarının hızı gıdanın nem miktarına bağlıdır. Bu reaksiyonların hızlanması gıdanın tad, renk, yapı, ve besin değerlerinde olumsuz değişikliklere yol açar. Böylece gıdanın raf ömrü sınırlanmış olur. Nem kaybı veya kazanımının önlenmesi ile gıdaların depolama süresinin arttırılması mümkündür. Kuru ve orta nemli gıda maddelerinin nem miktarında dolayısıyla su aktivitesinde oluşabilecek değişimler, gıdanın çevresi ile nem değişimini kontrol eden uygun bir ambalaj malzemesinin seçimi ile önlenir. Bu durumda gıda maddesini

Özellikler	Uygulamalar
Ürün	Taze balık, peynir, et ve et ürünleri
oksijen ve/veya neme	Orta seviyede nem içeren gıdalar
birlikte kuruması)	Kuru gıdalar, badem, ceviz, bisküvi, cips, taze ve kurutulmuş meyveler
anların katılması	Derin dondurulmuş ürünler
zellene özellikleri	Taze veya derin dondurulmuş ürünler
nayan yüzey	Peynir blokları, kurutulmuş ürünler, kızartılmış ürünler, derin dondurulmuş ürünler
ijen	Fırıncılık ürünleri, şeker, taze ve kurutulmuş meyveler, snack gıdalar
ı maddeleri, baharatlar iyi engelleme özellikleri	Çoklu uygulamalar
ya yağlara karşı iyi eri	Orta seviyede nem içeren ürünler

Çizelge 2.1. Devamı

Üretim hattı veya depolama sırasında işlemeyi kolaylaştırmak için mekanik özellikleri geliştirmek ve gıda maddesindeki bozulmayı azaltmak ve yapısını kuvvetlendirmek	Çözücüler ve/veya yağlara karşı iyi engelleme özellikleri İyi yapışma ve birleşme	iyi Heterojen gıdalar (kekler, bisküviler, pizzalar, şekerler vb.) Kahvaltılıklar, çorbalar için kuru ürün karışımları, heterojen derin dondurulmuş gıdalar Salamurada (karides, yengeç vb.) derin dondurulmuş gıdalar, ozmoz veya kızartarak kurutulmuş gıdalar
Gıda ürünlerindeki bireysel maddeleri korumak	Yapışkan olmayan yüzey, iyi mekanik ve engelleme özellikleri	Peynir, kurutulmuş ve orta düzeyde nem içeren meyveler, dondurulmuş porsiyonlar ve şerbetler
Gıda maddelerinin renk, aroma veya tat-kokusunu modifiye etmek veya geliştirmek	İyi engelleme özellikleri	Orta düzeyde nem içeren meyveler, kurutulmuş gıda maddeleri vb.
Üretim ve depolama sırasında tat-koku tutulması	Çözünabilir kapsül uygunluk, sıcak veya soğuk koşullar altında dağılabilme	Besleyici katkılar, gıda katkı maddeleri, konsantre edilmiş mayalar veya enzimler, tat-koku vericiler baharatlar, soslar vb.
Gıda içinde dispers olması beklenen daha önceden ölçülmüş ingrediyen porsiyonlarının ambalajlanması	Suda çözünür kapsül uygunluk	Soslar
Gıda veya gıdada çözünmesi beklenen hazır gıda porsiyonlarının muhafazası ve ambalajlanması		Hazır çorbalar, instant içecekler, lezzet vericiler, renklendiriciler, tat-koku maddeleri

Su buharının yanı sıra oksijen ve karbondioksit gibi gazların aktarımı da gıdaların depolama kararlılığını etkilemektedir. Oksijenin varlığı ransidite ve yükseltgenebilen vitaminlerin kaybına neden olabilir ve böylece gıdalarda istenmeyen değişiklikler meydana gelebilir. Bileşimlerine bağlı olarak gıda maddelerinde istenmeyen fotokimyasal reaksiyonlar meydana gelebilir. Bunlar arasında yağların oksidasyonu, yağda çözünen vitamin kayıpları, riboflavin, karoten, tiamin ve askorbik asit gibi vitaminlerin bozunması sayılabilir. Gıda maddesinin ışık ile etkileşimi, ambalaj malzemesi ile ışık arasındaki ilişkiye bağlı olarak değişmektedir. Bu açıdan ambalaj malzemesinin optik özelliklerinin bilinmesi önem kazanmaktadır.

2.3.1. Su Buharı ve Oksijen Geçirgenliğinin Modellenmesi

Gaz ve buharın ambalaj materyallerindeki kütle aktarımı ile ilgili iki mekanizma mevcuttur. Bunlar kapiler akış ve aktiflenmiş difüzyondur. Kapiler akışta, küçük moleküllerin iğne deliği ve/veya oldukça gözenekli ortamda hareketi söz konusudur. Bu durumda penetrantın akış hızı kapillerlerin ve penetrant molekülünün büyüklüğüne, film boyunca uygulanan basınç farkına ve toplam basınca bağlıdır. Aktiflenmiş difüzyon mekanizmasında ise, gözeneksiz ortamda penetrantın bir yüzeyde çözünmesi, belli bir konsantrasyon farkı altında film boyunca difüzyonlanması ve diğer yüzeyden ortama ayrılması söz konusudur. Bu durumda işlem üç kademeden oluşur. Bunlar adsorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyondur. Adsorpsiyon ve desorpsiyon penetrantın filmdeki çözünürlüğüne bağlı olup polimer film ile penetrant arasındaki termodinamik uyumdan etkilenir. Difüzyonda ise molekül gelişigüzel moleküler hareketle sistem boyunca taşınır. Polimer matriks içinde penetrantın oldukça belirsiz boşlukların birinden diğerine “aktiflenmiş sıçrama” yapması sonucu difüzyon meydana gelir. Dolayısıyla difüzyon hızı polimer matriksin yapısına bağlıdır (Chao and Rizvi, 1988).

Polimer matriks boyunca gazın geçişi, ilk kez 1829 da Graham tarafından gözlenmiştir. Bu konudaki ikinci adım Adolf Fick’ in kendi adıyla anılan difüzyon yasasını türetmesi olmuştur (1855). Graham, 1866 da penetrant molekülün polimer yapıdaki difüzyonu için çözünmesinin gerekli olduğunu öne sürmüştür. 1879 da Wroblewski gazın çözünürlüğünün polimer yüzeyindeki kısmi basınçla orantılı

olduğunu (Henry Yasası) göstermiş ve Fick Yasası'nı da kullanarak geçirgenlik eşitliğini türetmiştir (İlter, 1989).

Ambalaj malzemesi olarak kullanılan polimer film boyunca gazların difüzyonunu açıklamak amacıyla Fick'in I. Yasası kullanılır. Bu tip difüzyonun, katının yapısına bağlı olmadığı düşünülür. Difüzyonun oluşabilmesi için difüzlenen gazın katı içinde çözünmesi gereklidir. Kütlesel akı konsantrasyon farkı ile orantılı olup tek boyutlu, kararlı hal difüzyonu için aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Geankoplis, 1983; Park and Chinnan, 1995).

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

Burada,

J : su buharı veya oksijenin kütlesel akısı ($\text{g/m}^2 \cdot \text{s}$),

D : difüzyon katsayısı (m^2/s),

C : su buharı veya oksijenin konsantrasyonu (g/m^3),

x : film kalınlığıdır (m).

Film boyunca difüzlenen gazın miktarı Q (g), film alanı A (m^2) ve difüzyon süresi t (s) ise kütlesel akı,

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

şeklinde 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 katıdaki 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 (g/m.s.Pa) ile gösterilip difüzyon katsayısı (D) ile çözünürlüğün (S) çarpımı şeklindedir.

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

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

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

Bu durumda su buharı veya oksijenin geçirgenliği aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

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

Eşitlik 2.8 in türetilmesiyle yapılan diğer bir varsayım da D ve S ün 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 değildir. Varsayımlar nedeniyle türetilen eşitliğin gözeneksiz, hidrofob, su çözünürlüğü düşük, şişmeyen ve bu nedenle geçirgenliği zamanla değişmeyen polimer matrikste geçerli olacağı unutulmamalıdır (Chao and Rizvi, 1988).

Geçirgenlik difüzyon katsayısı (D) ile çözünürlüğün (S) çarpımına eşittir. Bu nedenle bu iki parametreyi etkileyen faktörler geçirgenliği de etkileyecektir. Bu faktörler aşağıda kısaca özetlenmiştir (Chao and Rizvi, 1988; Jasse et al., 1994; McHugh and Krochta, 1994a; b).

- **Penetrantın çözünürlüğü**

Kauçuğumsu polimerlerde gaz sorpsiyonu konsantrasyonunun düşük olduğu durumlar için Henry kanunu ile tanımlanır. Denge sorpsiyonu aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$C = K_d * p \quad (2.9)$$

burada C polimerdeki gazın konsantrasyonu, K_d Henry katsayısı, p basınçtır. Sonuçta

$$P = K_d * D \quad (2.9)$$

elde edilir. Polimer ile penetrant arasında etkileşim olduğunda Henry Yasası'ndan sapmalar meydana gelir.

Camsı polimerlerde, gaz çözünürlüğü Henry kanununa uymaz ve çift taraflı sorpsiyon modeli (dual-mode sorption model) ile tanımlanabilir.

$$C = K_d * p + \frac{C'_H * b * p}{1 + b * p} \quad (2.10)$$

Burada C'_H ve b sırasıyla Lagmuir kapasite ve afinite sabitleridir.

- **Penetrant molekülünün büyüklüğü**

Küçük molekül ağırlığındaki penetrant büyük molekül ağırlığındakilere göre daha hızlı difüzenir. Benzer şekilde düz zincir yapıya sahip olanlar dallanmışlara göre, polar moleküller polar olmayan moleküllere göre ve özellikle polar filmlerde daha hızlı difüzenirler.

- **Polimerin yapısı**

Polimerdeki boşlukların sayısı, büyüklüğü ve dağılımı difüzyon üzerinde etkilidir.

- **Kristalinite**

Ambalaj malzemeleri amorf ve yarı kristalin yapıdadır. Yarı kristalin maddelerde yapının bir kısmı amorf, diğer bir kısmı ise “kristalit” adı verilen düzenli polimer zincir kümelerinden oluşmuştur. Polimerdeki kristal bölgelerin gaz geçirgenliğinin ihmal edilebilecek düzeyde olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle, geçirgenlik polimerdeki amorf kesrin artması ile artar.

- **Camsı geçiş**

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) polimere ait önemli özelliklerden birisidir. Bu sıcaklık polimerin camsı halden sıvı benzeri (kauçuğumsu) hale geçiş sıcaklığıdır. Camsı halde, polimer segmentlerinin hareketi minimum düzeydedir, kauçuğumsu halde ise

segmentler hareketlidir. T_g nın üzerindeki sıcaklıklarda, segmental hareketler arttığından, penetrantın polimerdeki difüzyonu da artar.

- **Çapraz bağlar**

Polimerdeki çapraz bağların artması difüzyon katsayısını azaltır. Bunun nedeni, çapraz bağlamanın zincir hareketlerini sınırlaması, serbest hacmi azaltması ve T_g nı yükseltmesidir.

- **Plastikleştiricinin etkisi**

Plastikleştiriciler polimerlere zincirler arası kohesif kuvvetleri azaltmak ve zincir hareketliliğini artırmak amacıyla katılır ve böylece geçirgenliği de artırır. Diğer bir görüş plastikleştiricilerin serbest hacmi artırdığı şeklindedir ki serbest hacimdeki artışta geçirgenlikteki artışa neden olmaktadır.

- **Yönlendirme**

Yarı kristalin polimerlerde yönlendirme kristaliniteyi artırır ve amorf fazdaki serbest hacim kesrini değiştirir, bunun sonucunda geçirgenlik azalır.

- **Sıcaklık ve basınç**

Camsı geçiş sıcaklığının (T_g) serbest hacimle ilişkisinin önemi bilinmektedir. T_g da gerçekleşen yapısal değişiklikler gazların ve düşük molekül ağırlıklı organik buharların difüzyonunu etkiler. Polimerle etkileşime girmeyen gazlar ve buhar için geçirgenlik katsayısı, polimerden geçen molekülün gaz basıncından bağımsızdır. Etkileşim durumunda ise geçirgenlik basınçtaki artışla beraber artar. Geçirgenliğin sıcaklığa bağımlılığı ise Arrhenius tipi eşitlikle ifade edilir.

2.3.2. Su Buharı ve Oksijen Geçirgenliği

Bazı yenilebilir ve sentetik filmlerin su buharı geçirgenlikleri Çizelge 2.2 de verilmiştir. Karşılaştırma amacıyla, bazı yaygın ambalaj malzemelerine ait geçirgenlik değerleri de aynı çizelgeye eklenmiştir. Ambalaj malzemesinin gaz geçirgenliği çevresel faktörlere bağlı olarak tanımlanır. Bu nedenle çizelgede yer alan değerler verilirken ölçümün yapıldığı % bağıl nem aralığı ve sıcaklık da belirtilmiştir. Çizelgeden de görüleceği gibi hidrofil maddelerden oluşan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenliği yüksektir.

Çizelge 2.2. Çeşitli ambalaj malzemelerinin su buharı geçirgenlik değerleri

Film	Su buharı geçirgenliği*10 ¹⁰ (g m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹)	T (°C)	Kalınlık*10 ³ (m)	BN (%)
Nişasta, selüloz asetat ⁽¹⁾	25.56	38	1.190	100-30
Buğday gluteni ⁽³⁾	12.55	26	-	100-50
Kazein-jelatin ⁽¹⁸⁾	6.17	30	0.250	60-22
Buğday gluteni ⁽¹³⁾	6.16	21	0.400	85-0
Sodyum kazeinat ⁽²⁾	4.45	25	-	100-0
Mısır zein ⁽³⁾	4.10	26	-	100-50
HPS/PEG ⁽¹⁶⁾	2.47	21	0.130	85-0
MS/PEG ⁽¹⁶⁾	2.45	21	0.100	85-0
MS/PEG ⁽⁶⁾	1.40	25	0.025	52-0
Mısır zein ⁽¹⁶⁾	1.16	21	0.200	85-0
HPMS ⁽¹¹⁾	1.07	27	0.019	85-0
Gliserol monostearat ⁽¹⁴⁾	1.05	21	1.750	100-75
MS ⁽¹⁴⁾	0.94	30	0.075	11-0
Buğday gluteni ve gliserol ⁽⁷⁾	0.91	30	0.050	100-0
MS ⁽⁵⁾	0.87	25	0.025	52-0
Buğday gluteni ve oleik asit ⁽⁸⁾	0.75	30	0.050	100-0
Buğday gluteni ve carnauba mumu ⁽⁸⁾	0.70	30	0.050	100-0
HPS ⁽¹⁷⁾	0.52	30	0.075	11-0
Mısır zein ve oleik asit ⁽¹⁰⁾	0.27	38	0.040	95-0
HPMS ve palmitik asit ⁽¹²⁾	0.22	25	0.040	97-67
Siyah çikolata ⁽⁴⁾	0.13	20	0.610	81-0
MS ve balmumu ⁽⁹⁾	0.036	25	-	100-0
DYPE ⁽¹⁵⁾	0.0087	38	0.025	95-0
HPMS/MS ve balmumu ⁽¹³⁾	0.0065	25	0.051	97-0
Balmumu ⁽⁷⁾	0.0058	25	0.100	100-0
Buğday gluteni-balmumu ⁽⁷⁾	0.0041	30	0.090	100-0
Carnauba mumu ⁽⁷⁾	0.0033	25	0.100	100-0
YYPE ⁽¹⁰⁾	0.0022	38	0.025	97-0
Balmumu ⁽¹⁴⁾	0.0022	25	0.120	97-0
Aluminyum folyo ⁽¹⁵⁾	0.000052	38	0.025	95-0

Allen et al., 1963⁽¹⁾, Avena-Bustillos and Krochta, 1993⁽²⁾, Aydt et al., 1991⁽³⁾, Biquet and Labuza, 1988⁽⁴⁾, Donhowe and Fennema, 1993a⁽⁵⁾, Donhowe and Fennema, 1993b⁽⁶⁾, Greener and Fennema, 1989b⁽⁷⁾, Gontard et al., 1994⁽⁸⁾, Greener and Fennema, 1989a⁽⁹⁾, Guilbert and Biquet, 1996⁽¹⁰⁾, Hagenmaier and Shaw, 1990⁽¹¹⁾, Kamper and Fennema, 1984a⁽¹²⁾, Kester and Fennema, 1989a⁽¹³⁾, Landman et al., 1960⁽¹⁴⁾, Myers et al., 1961⁽¹⁵⁾, Park and Chinnan, 1995⁽¹⁶⁾, Park et al., 1994⁽¹⁷⁾, Schultz et al., 1949⁽¹⁸⁾,

(HPS: hidroksipropilselüloz; YYPE: yüksek yoğunlukta polietilen; HPMS: hidroksipropil metilselüloz; DYPE: düşük yoğunlukta polietilen; MS: metilselüloz; PEG: Polietilen glikol; BN: bağıl nem; T: sıcaklık)

Hidrofil filmlerde a_w ne bağlı su buharı geçirgenliğindeki değişimler, Fick Yasası'ndan sapmalara neden olur. Düşük a_w lerinde nem difüzyonu ve özellikle suyun çözünürlük katsayısı düşüktür ve bu noktada film geçirgenliği minimum düzeydedir. Hidrofil bir filmde a_w nin artması, filmin nem içeriğinin ve dolayısıyla su buharı geçirgenliğinin

artmasına neden olur. Yüksek a_w lerinde matriksin su ile şişmesi su moleküllerinin difüzyonunu artırır. Bu nedenle bu tip filmlerin su buharı geçirgenlikleri yüksektir. Bu tip filmler sadece kurutulmuş meyveler gibi düşük nemli gıdalarda veya kısa dönemli uygulamalar için koruyucu tabaka olarak kullanılabilir (Barrie, 1968; Crank, 1975; Kamper and Fennema, 1984a; Schwartzberg, 1985; Pascat, 1985; Biquet and Labuza, 1988; De Leiris, 1994).

Lipid esaslı bileşikler ise genellikle film ve kaplamalarda nem göçünü engellemek amacıyla kullanılır. Örneğin, taze sebze ve meyvelerin mum ile kaplanması, depolama boyunca kurumunun neden olduğu ağırlık kaybını %40-75 oranında engellemektedir. Lipid esaslı filmlerin nem göçüne karşı gösterdikleri direnç lipidlerin polaritesiyle ilişkilidir. Hidrofil lipidlerin (örneğin yağ asitleri) polar grupları su molekülleriyle etkileşir ve bu suretle nem aktarımı kolaylaştığından bu tip lipidlerin su buharı geçişine karşı dirençleri çok azdır (Cuq, 1995). Diğer taraftan hidrofob alkanlar ve mumlar (örneğin parafin mumu ve balmumu) en etkili engelleyicilerdir. Kester and Fennema (1989a) tarafından yapılan bir çalışmada farklı lipidlerin nem göçünü engelleme özellikleri mumlar > katı yağlar > sıvı yağlar şeklinde sıralanmıştır.

Bileşim, erime ve katılaşma aralıkları, kristalin yapı, su, oksijen ve gıda maddelerinin diğer bileşenleri ile etkileşim, lipid esaslı filmlerin fizikokimyasal, fonksiyonel ve organoleptik özelliklerini etkiler (Kamper and Fennema, 1984a; b; Kester and Fennema, 1989a; Fennema et al., 1994). Lipid esaslı film boyunca su buharı aktarım hızı genellikle hidrokarbon zincirinin uzunluğu azaldıkça, doymamışlık derecesi ve açıl zincirlerindeki dallanmalar arttıkça artar (Cuq et al., 1995).

Lipid hidrokolloid karma filmlerin su buharı geçirgenlik özellikleri Çizelge 2.3 de verilmiştir. Kaplama işlemi, emülsiyon oluşturma ve çok tabakalı film üretimi bu filmlerin su buharı geçirgenlik özelliklerini etkiler (Çizelge 2.3).

Schultz et al. (1949), Debeaufort et al. (1993), Gontard et al. (1994) Martin-Polo et al. (1995) yaptıkları çalışmalarda MS, pektinat, gluten ve çeşitli lipidleri (mumlar, yağ asitleri vb.) içeren çok bileşenli filmlerin su buharı geçirgenliğini araştırmışlar ve ardarda iki tabakadan oluşan filmlerin, çözücü de dispersiyon uygulamasından daha iyi sonuç verdiğini vurgulamışlardır (Cuq et al., 1995). Kamper and Fennema (1984a; b)

tarafından palmitik ve stearik asitlerin karışımı ile çözünebilen selüloz esterlerinin bileşiminden oluşan filmler üzerine detaylı çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda emülsiyon uygulamalarının, tek tabaka sistemlere göre su buharı geçirgenliğini 10 kat azalttığı görülmüştür. Lipidlerin oranı arttığı zaman karma filmlerin geçirgenliği azalır. Örneğin, gluten, kazeinat veya hidroksipropil metilselüloz esaslı karma filmlerde, balmumu, stearik asit veya monogliseridler gibi gliserid sukroz esterlerin oranının artması, su buharı geçirgenliklerinde belirgin bir azalmaya neden olmuştur (Hagenmaier and Shaw, 1990; Avena-Bustillos and Krochta, 1993; Gontard et al., 1994).

Çizelge 2.3 Çeşitli filmlerin su buharı geçirgenliği üzerine kaplama işleminin etkisi

Film	Su Buharı Geçirgenliği*10 ¹⁰ (g m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹)	T (°C)	Kalınlık*10 ³ (m)	BN (%)
MS ⁽¹⁾	5.40	25	0.020	84-22
MS ve parafin mumu (emülsiyon) ⁽¹⁾	1.33	25	0.090	84-22
MS ve parafin mumu (tek tabaka) ⁽¹⁾	0.05	25	0.130	84-22
Gluten ⁽²⁾	10.1	30	0.050	100-0
Gluten ve balmumu (emülsiyon) ⁽²⁾	1.82	30	0.120	100-0
Gluten ve balmumu (tek tabaka) ⁽²⁾	0.0046	30	0.090	100-0
HPMS ⁽³⁾	1.44	25	0.040	85-0
HPMS ve yağ asitleri (emülsiyon) ⁽³⁾	0.0012	25	0.040	85-0
HPMS ve yağ asitleri (tek tabaka) ⁽³⁾	0.19	25	0.125	85-0

(Debeaufort et al., 1993⁽¹⁾; Gontard et al., 1994⁽²⁾; Kamper and Fennema, 1984b⁽³⁾.)

(HPMS: Hidroksipropil metilselüloz; MS: metilselüloz)

Çizelge 2.4 de çeşitli yenilebilir ve sentetik filmlerin oksijen geçirgenlikleri verilmiştir. Protein, polisakkarit gibi hidrokolloidlerden oluşan filmlerin oksijen geçirgenliği özellikle düşük nemli ortamlarda düşüktür. Bu filmlere ait geçirgenlik (%0 BN de) polietilen ve plastik olmayan PVK gibi sentetik filmlerinkinden daha düşük değerdedir. Örneğin, buğday gluteni filminin geçirgenliği, düşük yoğunluklu polietileninkinden 800 kat, poliamid 6 nınkinden 2 kat daha azdır (Bakker, 1986; Gontard et al., 1994).

Çizelge 2.4. Çeşitli ambalaj malzemelerinin oksijen geçirgenlik değerleri

Film	O ₂ geçirgenliği*10 ¹⁵ (mol m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹)	T (°C)	a _w
Polibütadien ⁽³⁾	19.40	23	0.50
Pektin ⁽⁸⁾	1.34	25	0.96
Buğday gluteni ⁽⁸⁾	1.29	25	0.95
Polipropilen ⁽³⁾	1.17	23	0.50
DYPE ⁽³⁾	1.00	23	0.00
Buğday gluteni ⁽⁸⁾	0.98	25	0.91
DYPE ⁽¹³⁾	0.96	23	0.50
Buğday gluteni ve balmumu ⁽⁸⁾	0.69	25	0.91
Esnek PVK film ⁽³⁾	0.68	23	0.50
MS ve PEG ⁽¹⁰⁾	0.52	30	0.00
MS ve balmumu ⁽⁹⁾	0.50	25	0.00
Balmumu ⁽⁵⁾	0.48	25	0.00
HPS ve PEG ⁽¹⁰⁾	0.47	30	0.00
Çitosan ⁽⁸⁾	0.47	25	0.93
MS ve palmitik asit ⁽¹²⁾	0.41	24	0.79
Selüloz ⁽¹⁾	0.41	23	1.00
YYPE ⁽³⁾	0.29	23	0.00
YYPE ⁽³⁾	0.23	23	0.50
YYPE ⁽¹⁾	0.22	23	1.00
MS ve palmitik asit ⁽¹²⁾	0.19	24	0.00
Selofan ⁽¹⁴⁾	0.13	23	0.95
Katı PVK ⁽¹¹⁾	0.02	23	0.00
Carnauba mumu ⁽⁵⁾	0.0811	25	0.00
Polivinil alkol ⁽¹³⁾	0.0508	23	1.00
Mısır zein ⁽²⁾	0.0348	38	0.00
PET ⁽³⁾	0.0243	23	0.50
Buğday gluteni ve gliserin ⁽⁷⁾	0.0196	23	0.00
Mısır zein ⁽¹⁰⁾	0.0161	30	0.00
PET ⁽¹⁾	0.0122	23	1.00
PET ⁽³⁾	0.0119	23	0.00
Poliamid 6 ⁽³⁾	0.0116	23	0.00
Naylon 6 ⁽¹⁾	0.0102	23	1.00
Buğday gluteni -protein ⁽¹⁰⁾	0.0089	30	0.00
Selofan ⁽¹⁴⁾	0.0083	23	0.50
EVOH ⁽¹³⁾	0.0062	23	0.95
Buğday gluteni-protein ⁽²⁾	0.0035	38	0.00
Soy protein ⁽⁷⁾	0.0023	23	0.00
PVDK ⁽³⁾	0.0019	23	0.00
Buğday gluteni ve mineral yağ ⁽⁶⁾	0.0017	23	0.00
Selofan ⁽³⁾	0.0013	23	0.00
Buğday gluteni ⁽⁸⁾	0.0012	25	0.00
Buğday gluteni ve soy protein ⁽⁴⁾	0.0012	25	0.00
EVOH ⁽¹¹⁾	0.0001	23	0.00

Ashley, 1985⁽¹⁾; Aydt et al., 1991⁽²⁾; Bakker, 1986⁽³⁾; Brandenburg et al., 1993⁽⁴⁾; Donhowe and Fennema, 1993b⁽⁵⁾; Gennadios et al., 1993a⁽⁶⁾; Gennadios et al., 1993b⁽⁷⁾; Gontard and Guilbert, 1994⁽⁸⁾; Greener and Fennema, 1989a⁽⁹⁾; Park and Chinnan, 1995⁽¹⁰⁾; Cuq et al., 1995⁽¹¹⁾; Rico-Pena and Torres, 1990⁽¹²⁾; Salame, 1986⁽¹³⁾; Taylor, 1986⁽¹⁴⁾

(a_w : su aktivitesi; EVOH: etilenvinil alkol; YYPE: yüksek yoğunlukta polietilen; DYPE: düşük yoğunlukta polietilen; MS: metilselüloz; PEG: Polietilen glikol; PET: poliester, PVDK: Polivinilidinden klorür, PVK: polivinilklorür)

Lipid türevlerinden oluşmuş filmler uygun oksijen bariyer özelliğine sahiptir. Örneğin, balmumundan yapılan filmler için oksijen geçirgenlik değeri, düşük ve yüksek yoğunluklu polietilene ait geçirgenlik değerlerinin arasındadır (Çizelge 2.4). Blank (1962 ve 1972) e göre en yüksek oksijen geçirgenliğine sahip olan lipidler düz zincirli ve doymamışlık, dallanma ve karbon zincir uzunluğundaki azalmalar oksijen geçirgenliğini azaltır. Kester and Fennema (1989c) tarafından bazı filmlerin bariyer kapasiteleri verimlilik derecelerindeki artışa göre şöyle sıralanmıştır: stearik alkol > tristearin > balmumu > asetillenmiş monogliseridler > stearik asit > alkanlar. Geçirgenlikte gözlenen bu farklılıklar filmdeki gözenek ve yarıkların varlığına, ağ yoğunluğuna, lipid tabakasındaki morfolojik farklılıklara ve zincirlerin oryantasyonuna bağlıdır (Kester and Fennema, 1989b; c).

Yüksek a_w i hidrofil filmlerin gaz geçirgenliğinde artışa neden olur. Su aktivitesinin artmasıyla, polimer zincirlerinin hareketliliğinin artmasına bağlı gaz difüzyonu, matriksin su alıp şişmesine bağlı olarak da gaz çözünürlüğü artar. Bu da gaz geçirgenliğinde belirgin bir artışa neden olur. Bu olay neme duyarlı olmayan sentetik hidrofob filmlerde görülmez (Cuq et al., 1995).

Karma film formülasyonları kullanılarak, her bileşenin tamamlayıcı bariyer özelliğinden yararlanılır. Hidrofil materyallerin gaz bariyeri olarak etkili olmadığı yüksek su aktivitelerinde lipid bileşenlerinin ilavesiyle filmin gaz geçirgenliği azaltılabilir. Örneğin, gluten ve balmumu karma filmine lipid ilavesiyle 0.91 su aktivitesinde oksijen geçirgenliği %30 oranında düşürülmüştür (Gontard et al., 1994).

Gaz geçirgenliği üzerine sıcaklığın etkisi, su buharı geçirgenliği için elde edilen sonuçlara benzerdir (Donhowe and Fennema, 1993b; Gennadios et al., 1993a). Bu değişimler Arrhenius-tipi eşitlikle ifade edilebilir. Sıcaklığın oksijen geçirgenliği üzerindeki etkisi su buharı geçirgenliğine göre daha azdır (Gontard et al., 1994).

2.3.3. Işık Geçirgenliği

Doğal ve yapay ışığa duyarlılık her gıda için farklıdır. Işık etkisinde kalan gıda maddelerinde mikrobiyal bozunma ile beraber ışık dönüşüm reaksiyonları da

olmaktadır. Işığın zararlı etkisi, görünür bölgedeki kısa dalga boylarından ve mor ötesi bölgeden gelen ışıklardan kaynaklanmaktadır. 450-550 nm nin altındaki dalga boylarında gelen ışık, gıda maddelerinde bir seri reaksiyonlara neden olmakta veya katalizör rolü oynamaktadır. Gıda maddelerinde 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, peroksit değerinin azalması, duyuşsal olarak hissedilebilir istenilmeyen uçucu bileşiklerin (methional, aldehytler ve metilketonlar) oluşumu ve renk değışiklikleri sayılabilir. Bu reaksiyonların oluşabilmesi ancak iki yolla gerçekleşmektedir. Gıda maddesinde bulunan bileşenlerden biri, doğrudan doğruya ışığı absorplayarak kimyasal reaksiyona uğramakta veya gıda maddesinde bulunan bileşenlerden biri ışığı absorplamakta fakat bir diğer bileşenin reaksiyon oluşturmaya neden olabilmektedir. Ambalaj malzemesinin seçiminde ışık geçirgenliğinin de göz önüne alınması gerekmektedir. Işığa hassas bileşenler içeren gıda maddelerinin, ışık geçirgenliği az olan ambalaj malzemeleri ile paketlenmeleri daha uygun olacaktır (Bekbölet, 1988).

Gıda maddelerinin etki altında kaldıkları ışık kaynakları güneş ışınları, bina içi genel aydınlatma amacı ile kullanılan lambalardır. Bu belirtilen kaynaklardan herhangi biri ile etkileşen gıda maddesinin ışık hassasiyeti bazı faktörlere dayanmaktadır. Bunlar ışık kaynağının gücü ve yayılan ışığın cinsi, ışığa maruz kalma koşulları (geometri, süre vb.), ışık kaynağı ile gıda maddesi arasındaki uzaklık, ışık geçiş derecesi ve ambalaj materyalinin optik özelliklerinin yanı sıra ürünün depolama sıcaklığıdır. Bu faktörlerin ürünün ışığa duyarlılığından sorumlu iç faktörler de dikkatlice düşünüldükten sonra seçilmesi gerekir. Bu iç faktörler ürünün bileşimi (özellikle oksidan ve antioksidan içeriği), pH, redoks potansiyeli ve işlenmesini içerir. Ayrıca ambalaj ortamında çözünmüş veya serbest oksijen içeriği, fotooksidatif reaksiyonların enerji seviyesini belirleyen ambalajın ışık geçirgenliği, ürünlerin geçirgenliği ve absorpsiyonu da etkili faktörler arasındadır. Gıda maddesinin katı veya sıvı oluşu da etkili bir kriterdir. Katı maddelerde ışık sadece yüzeyde absorbe olacağından, oluşacak bozunma, üst yüzey tabakasında kalacaktır. Bu durumda en önemli sorunlardan biri de renk bozunmalarıdır. Işık geçirgenliğinin daha fazla olduğu sıvı gıda maddelerinde bozunma gıda maddesinin tümüne yayılabilmektedir (Bosset et al., 1994).

Korman et al. (1991) tarafından yapılan bir çalışmada riboflavin gibi ışığa duyarlı besinleri içeren gıdaların paketlenmesinde kullanılan polimer filmlerin koruyucu etkilerini tayin etmek için basit bir yöntem geliştirilmiştir. Bu araştırmada yüksek yoğunluklu polietilen filmin tek katı, düşük yoğunluklu polietilen filmin iki katı kullanılarak söz konusu ambalaj malzemelerinin ışık geçirgenliği incelenmiştir. Riboflavinin degradasyonuna ait reaksiyonun hız sabitleri pH=8 ve 20°C da 25, 60, 100 ve 200 W lık beyaz ışık lambaları kullanılarak hesaplanmıştır. Reaksiyon hız sabitlerinin sayısal değerlerinin ışık kaynağının gücüyle orantılı olduğu ve polimer filmin kat sayısı ile değiştiği görülmüştür. Reaksiyon hız sabitinin ışık kaynağının gücüyle olan ilişkisi şu şekilde ifade edilmiştir: $k = \Phi W$. Orantı sabiti, Φ , polimer koruyucu indeksi olarak tanımlanmış ve daha küçük koruyucu indekse sahip filmlerin degradasyon hız sabitlerinin de daha küçük olduğu görülmüştür. Ancak bu araştırma kapsamında filmlerin ışık geçirgenliğine ait herhangi bir hesaplama yapılmamıştır.

Bazı ambalaj malzemelerine ait ışık geçirgenlik değerleri Çizelge 2.5 te sunulmuştur (Zagory, 1995).

Çizelge 2.5. Çeşitli ambalaj malzemelerin ışık geçirgenlikleri

Film*	Işık geçirgenliği (%)
DYPE	65
EVA	55-75
YPP	80
PET	88
PVK	90
PVDK	90
YPS	92
EVOH	90

*film kalınlığı=6.24*10⁻⁴ m

DYPE: düşük yoğunluklu polietilen, EVA: etilenvinil asetat, YPP: yönlendirilmiş polipropilen, PET: polietilenteraftalat, PVK: polivinilklorür, PVDK: polivinilidin klorür, YPS: yönlendirilmiş polistiren, EVOH: etilenvinil alkol

2.4. Mekanik Özellikler

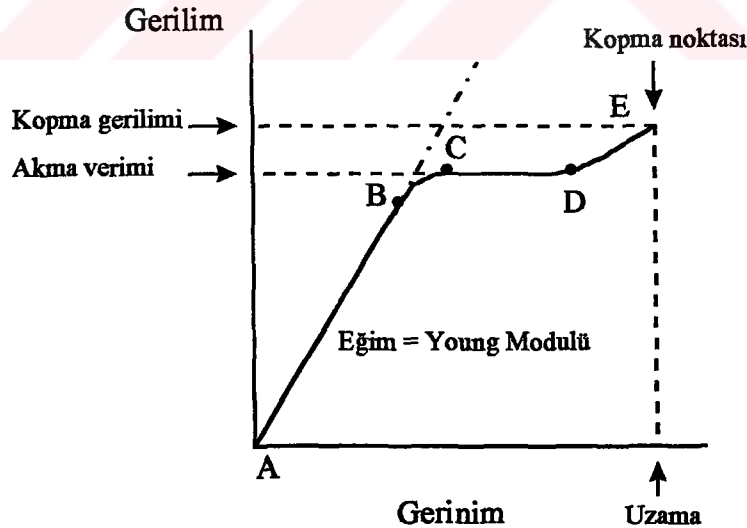
Ambalaj malzemelerinin mekanik davranışlarının bilinmesi, öncelikle kullanım alanlarının belirlenmesi ve ayrıca işleme sırasında ortaya çıkabilecek zorlukların üstesinden gelinmesi için gereklidir. Mekanik özellikler, yapısal farklılıklardan kaynaklanarak farklı olabileceği gibi polimerin işlenmesinden doğan farklılıklardan da etkilenebilir. Polimerik bir malzemeden beklenenlerin başında, kullanılacağı yere göre

belli bir sertlik ve sağlamlıkta olması ve mekanik özelliklerini istenen süre koruyabilmesi gelir. Genel olarak polimerik malzemenin mekanik özellikleri deyince, dış kuvvetlerin etkisiyle ortaya çıkan, uzama, akma, kopma vb. gibi deformasyonlar akla gelir. Polimerik malzemelerin en önemli özelliği bu deformasyonların sıcaklık ve zamana bağımlılığıdır. Dört ana değişken, kuvvet, deformasyon, sıcaklık ve zaman arasındaki ilişkiler son derece karmaşıktır. Deformasyon elastik, viskoz ve viskoelastik deformasyon olarak üç grupta incelenebilir. Bir dış kuvvetin etkisiyle şekil ve boyut değiştiren malzeme ilk haline dönüyorsa bu deformasyon elastik deformasyon (tersinir deformasyon) olarak tanımlanır. Viskoz deformasyon (tersinmez deformasyon) akış halini ifade eder ve uygulanan kuvvetin etkisiyle yapıdaki moleküller birbiri üzerinde kayarak tersinmez olarak yer değiştirirler. Viskoelastik deformasyon ise tanımlanan bu iki deformasyon şeklinin karışımından oluşur (Pişkin, 1987).

Polimerlerde en yaygın ve sık uygulanan mekanik özellik deneyi, gerilim direnci-uzamadır. Bir malzemenin geometrik durumundaki değişim “uzama”, malzeme içinde, dış kuvvetleri dengelemek için oluşan tepki de “gerilim” olarak adlandırılır. İzotropik malzemelerde uygulanan kuvvetin türüne göre, üç değişik uzama oluşabilir. Bunlar basit çekme, basit kayma ve eşdeğer sıkıştırmadır. Basit çekmede, malzeme tek yönde çekilince boyu uzar. Uzama ile çekme gerilimi arasındaki ilişki elastik modülü (Young modülü) ile açıklanır. Elastik modülü polimerlerde katılık veya sertliğin bir ölçüsüdür. Basit kayma uzamasında, malzeme hacmi sabit kalır, buna karşılık uygulanan gerilim ile kayma ortaya çıkar. Eşdeğer sıkıştırmada ise sıkışmaya neden olan gerilim basınç olup, basınç uygulamasıyla malzemenin şekli aynı kalırken, hacmi küçülür.

Uzamaya karşı gerilimin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen eğriler, polimerik malzemelerin mekanik özellikleriyle ilgili bir çok bilgi verir (Şekil 2.2). Eğrinin AB bölgesinde gerilim direnci uzama ile artmıştır ve bu bölge doğrusal olup elastik deformasyonu temsil eder. Doğrunun eğimi, polimerik malzemenin sertliğini gösteren Young modülünü (elastik modül, E) verir. BC bölgesinde gerilim direnci, uzamanın artmasına karşın bir miktar artmış ve tam C noktasında maksimuma ulaşmıştır, dolayısıyla eğim daha azdır. Bu bölgede viskoelastik deformasyon görülür ve malzemede az da olsa kalıcı deformasyon oluşur. C noktasına “akma verimi” denir. Bu noktadan okunan değer, polimerik malzemenin önemli bir kalıcı deformasyon olmadan

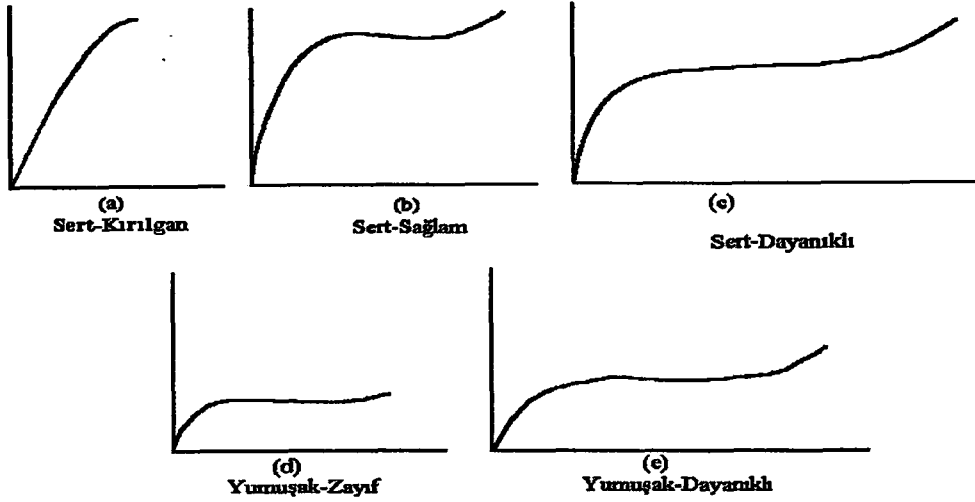
taşıyacağı yük miktarını, x ekseninden bulunan değer ise polimerin önemli bir kalıcı deformasyon olmadan uzayacağı değeri verir. Bu değer malzemenin elastikiyetini gösterir. CD bölgesinde gerilim direnci hemen hemen sabittir. Şekil 2.2 de görüldüğü gibi uygulanan gerilim değişmeden, malzeme önemli oranda uzamaktadır. “Plastik akma” olarak tanımlanan ve birçok plastik malzemede gözlenen bu durumda, polimerik yapıda grift halde bulunan polimer zincirlerinin ayrılarak, birbiri üzerinden kaydığı, aktığı, dolayısıyla şiddetli viskoz deformasyonun olduğu söylenebilir. Plastik akma plastik malzemelerde gözlenen bir deformasyondur. Gerilim-uzama eğrisinin DE bölgesinde gerilim direncinde önemli bir artış gözlenir. Bu artış polimer zincirlerinin yapı içinde aşırı yönlenmesi sonucu sertliğin artmasını ifade eder. Polimer, E noktasında uzamada ve yüksek bir gerilim direncinde kopar. E noktasında okunan değer “kopmada uzama” olarak adlandırılır ve ne kadar büyükse malzeme o kadar dayanıklıdır. E noktasından bulunan gerilim direnci değeri, polimerik malzemenin kopmadan taşıyabileceği yükü gösterir ve “kopma gerilimi” olarak adlandırılır. ABCDE eğrisinin altında kalan alan malzemenin sağlamlığının (kırılmazlığının) bir ölçüsüdür. Bu değer ne kadar küçükse malzeme o kadar kırılgandır (Pişkin, 1987).



Şekil 2.2. Gerilim-gerinim eğrisi

Polimerlerin fiziksel ve yapısal farklılıkları, çeşitli mekanik özellikleri ve gerilim direnci-uzama eğrileri göstermesine sebep olur. Bu çeşitlilik ve özellikler yardımı ile

polimerin mekanik özelliklerinin ne tür olduğu ve sınıflandırması yapılabilir. Şekil 2.3 de çeşitli gerilim-uzama eğrilerinden örnekler sunulmuştur (Pişkin, 1987).



Şekil 2.3. Polimerlerin karakteristik gerilim-gerinim eğrileri

Bir çekme testinde elde edilen gerilim-uzama eğrisinin tipi ve buradan hesaplanan mekanik özellikler polimerik yapıyla yakından ilgilidir. Bazı önemli yapısal özellikler ve bunların mekanik özellikler üzerindeki etkileri şöyle sıralanabilir (Tinçer ve Aras, 1984; Pişkin, 1987):

- **Molekül ağırlığı**

Molekül ağırlığının artmasıyla polimer zincirlerinin griftliği ve moleküller arası çekim kuvvetleri artar. Bunun sonucu olarak, Young modülü artar, malzeme sertleşir. Ancak belli bir molekül ağırlığının üzerinde bir plato değerine ulaşılır. Young modülü daha fazla artmaz. Molekül ağırlığının artmasıyla kopma gerilimi ve kopmada uzama da, aynı şekilde önce artar, daha sonra fazla değişmez. Sonuç olarak molekül ağırlığının artmasıyla malzeme daha sert ve dayanıklı olur, ancak belli bir değerin üzerinde mekanik özelliklerde önemli bir değişme gözlenmez.

- **Kohezyon**

Kohezyon polimerik zincirler arasında kuvvetli ve/veya sayısız moleküler bağ oluşturma yeteneğinin bir sonucudur. Bu şekilde oluşan bağlar zincirlerin ayrılmasını

engeller. Söz konusu özellik polimerin yapısına ve özellikle molekülün uzunluğuna, geometrisine, moleküler ağırlık dağılımına ve yan grupların moleküldeki konumuna bağlıdır.

- **Camsı geçiş**

Amorf materyallerin mekanik özellikleri, bu bileşiklerin sıcaklığı camsı geçiş sıcaklığını (T_g) aştığı zaman önemli düzeyde değişir. Camsı geçiş dikkate alındığında, materyal belirgin yapı ve özellik farklılıklarına göre iki ana gruba ayrılır, böylece materyalin potansiyel uygulamaları belirir. T_g nın altında materyal katıdır, T_g nın üzerinde ise materyal viskoelastik ve hatta sıvıdır. Daha da ötesi, bu kritik eşiğin altında zayıf, birbirinden bağımsız bölgesel titreşim ve dönme hareketleri mümkündür. T_g eşiğinin üzerinde, tüm molekülün ve polimer segmentlerinin birlikte hareketi gözlenir.

- **Polarite**

Polarite ve diğer moleküller arası çekim kuvvetlerinin artması, moleküler hareketliliği düşürür, malzeme daha sert ve sağlam olur. Kopmada uzama azalır.

- **Kristalinite**

Kristallik oranının artmasıyla moleküler hareketlilik azalır, malzeme sert ve daha dayanıklı olur, ancak kopmada uzama azalır.

- **Yönlenme**

Yönlenme yönünde elastik modül, sertlik ve dayanıklılık artar. Yönlenmeye dik yönde ise malzeme mekanik olarak zayıflar. Yönlenme çok fazla değilse kopmada uzama da aynı şekilde değişir. Ancak fazla yönlenmede kopmada uzama azalır.

- **Plastikleştiricinin etkisi**

Mekanik özellikler polimer ağının plastikleştirilmesi ile artırılabilir. Bu şekilde polimer zincirleri arasındaki moleküller arası kuvvetlerin azaltılması, kohezyonu düşürmekte ve filmin esnekliği artmakta (daha az kırılğan, daha çok katlanabilir) ve camsı geçiş sıcaklığı düşmektedir. Bu durumda kopmada uzamanın önemli oranda artmasına karşılık kopma gerilimi düşer.

Mekanik özellikler aynı zamanda film oluşum şartları (işlem ve çözücü tipi, soğutma veya evaporasyon hızı vb.) ve kaplama teknikleri (püskürtme, yayma vb.) ile de yakından ilişkilidir.

Ambalaj maddelerinin mekanik özelliklerini değerlendiren standart teknikler biyoambalaj maddelerine de uygulanabilir. Bazı yenilebilir ve sentetik filmlerin mekanik özellikleri Çizelge 2.6 da verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi, sentetik filmlerin mekanik özellikleri genellikle yenilebilir filmlere göre daha iyidir. Yenilebilir filmler kendi içinde karşılaştırıldığında selüloz esaslı filmlerin gerilme dirençleri protein esaslı filmlere göre daha yüksektir (Aydt et al., 1991; Gennadios et al., 1993; Donhowe and Fennema, 1993a, b; Park et al., 1994).

Çizelge 2.6. Çeşitli ambalaj malzemelerinin mekanik özellikleri

Film	Gerilme direnci (N/mm ²)	Uzama (%)
Polipropilen, yönlendirilmiş ⁽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⁾	114	20
Selüloz asetat ⁽¹⁾	47-109	15-70
Polivinil klorid ⁽¹⁾	9-107	3-500
Polistiren, yönlendirilmiş ⁽¹⁾	53-80	3-40
Polipropilen, yönlendirilmemiş ⁽¹⁾	30-47	550-1000
YYPE ⁽¹⁾	16-41	10-650
DYPE ⁽¹⁾	10-20	100-700
DYPE ⁽³⁾	13.10	100
MS ⁽⁴⁾	80.4	-
MS ⁽⁵⁾	71.2	7.3
MS-PG ⁽⁵⁾	70.9	11.6
MS (su:ETOH) ⁽⁵⁾	63.5	5.7
MS ⁽³⁾	56-66	11-26
MS-PEG1450 ⁽⁵⁾	50.3	41.2
MS-G ⁽⁵⁾	48.6	36.7
MS-PEG20000 ⁽⁵⁾	45.0	13.3
MS-PEG8000 ⁽⁵⁾	43.7	17.8
MS-PEG400 ⁽⁵⁾	41.3	33.0
BPI:G (5.7:1) ⁽⁶⁾	29.1	4.1
Mısır proteini ⁽²⁾	20.4	-
HPS ⁽⁴⁾	19.8	-
HPS ⁽³⁾	15-29	33-64
BPI:S (1:1) ⁽⁶⁾	14.7	8.7
BPI:S (2.3:1) ⁽⁶⁾	14.0	1.6
BPI:G (2.3:1) ⁽⁶⁾	13.9	30.8
Mısır zein ⁽⁴⁾	13.3	-
BPI:G (2:1) ⁽⁷⁾	5.94	22.74

Ca kazeinat:G (2:1) ⁽⁷⁾	4.25	1.45
Buğday gluteni ⁽⁴⁾	3.8	
BPK:G (2:1) ⁽⁷⁾	3.36	20.84
Na kazeinat:G (2:1) ⁽⁷⁾	2.98	29.89
K kazeinat:G (2:1) ⁽⁷⁾	2.97	42.8
Aljinat-laktat ⁽⁸⁾	2.92	3.18
Aljinat-G ⁽⁸⁾	2.77	4.86
Aljinat-S ⁽⁸⁾	2.14	1.09
Buğday gluteni ⁽²⁾	1.8	25

Cuq et al., 1995⁽¹⁾, Aydt et al., 1991⁽²⁾, Park et al., 1994⁽³⁾, Gennadios et al., 1993⁽⁴⁾, Donhowe and Fennema, 1993a; b⁽⁵⁾, McHugh and Krochta, 1994⁽⁶⁾, Chen et al., 1994⁽⁷⁾, Parris et al., 1995⁽⁸⁾, MS: metilselüloz, HPS: hidroksipropil selüloz, PEG: polietilen glikol, PG: propil glikol, G: gliserol, S: sorbitol, BPK: Buğday protein konsantratu, BPI: Buğday protein izolatu, DYPE; düşük yoğunluklu polietilen; YYPE; yüksek yoğunluklu polietilen

Protein ve polisakkarit esaslı yenilebilir filmlerin mekanik özelliklerini geliştirmek için plastikleştirici kullanımı gerekliliği birçok araştırmacı tarafından vurgulanmıştır (Donhowe and Fennema, 1993a, b; Torres, 1994; McHugh and Krochta, 1994a; Chen et al., 1994; Parris et al., 1995). Diğer taraftan su ve poliol, lipid gibi plastikleştiricilerin kullanımı yenilebilir ambalajların aktarım özelliklerini artırmaktadır (Hernandez, 1993; Park et al., 1993; McHugh and Krochta, 1994b). Çizelge 2.6 da görüldüğü gibi yapıya plastikleştirici eklenmesi filmlerin gerilme dirençlerini azaltarak uzama yüzdelelerini arttırmıştır (Donhowe and Fennema, 1993b, McHugh and Krochta, 1994a, Chen et al., 1994).

2.5. Degradasyon Özellikleri

Polimerler kimyasal çevre ile çok farklı mekanizmalarla değişik hız ve derecelerde etkileşirler. Bu etkileşim kimyasal reaksiyon, solvasyon, absorpsiyon veya plastikleştirme şeklinde olabilir. Kimyasal reaksiyon polimer zinciri üzerindeki aktif grupların kimyasal çevre ile etkileşmesidir. Kimyasal reaksiyon sonucu zincir kesilmesi ve dolayısıyla molekül ağırlığında düşme gözlenir. Örneğin zincir üzerindeki esterler ve amidler kolayca hidroliz olur ve bir tür kimyasal bozunma ortaya çıkar. Polimerik malzemeler (eğer çapraz bağlı değillerse) uygun çözücülerle etkileştikleri zaman solvatize olurlar, daha sonra şişerek boyutları değişir ve sonunda, yeteri kadar etkileşirlerse çözünürler. Ancak polimerler çok uzun zincirli moleküller olduklarından bu çözünme işlemi çok uzun zaman alır. Eğer çözücü polimer için iyi bir çözücü değilse, çözücü az da olsa polimerik yapıda absorbe olur ve plastikleştirici gibi hareket eder (Pişkin, 1987).

Polimerin degradasyonu oldukça karmaşık bir işlemdir. Degrade olabilen tüm polimerler hidrolizlenebilen bağlar içerirler. Bu nedenle en önemli degradasyon mekanizması hidroliz veya enzim katalizli hidroliz yoluyla oluşan kimyasal degradasyondur. Degrade olabilen polimerlerin büyük bir kısmında degradasyon kararsız hidrolitik bağların (ester, amid ve anhidrit bağları gibi) hidrolizi ile gerçekleşir. Degrade olabilen polimerden oluşan matriks sulu ortama konduğunda su polimer matriks içine nüfuz eder ve bunu hidrolitik bağların hidrolizi takip eder. Polimerin degradasyonu, ana zincir, yan zincirler ya da her ikisinin hidrolizi ile oluşmaktadır. Polimerler iki farklı mekanizma ile degrade olabilirler. Bu mekanizmalar yığın veya yüzey degradasyonudur. Polimer yığın olarak degrade olduğunda, matriks içine suyun giriş hızı polimerin degradasyon hızından daha yüksektir. İşlem homojen olup degradasyon matriks boyunca aynı hızla gerçekleşir. Yüzey degradasyonunun meydana geldiği polimerde matriks içine suyun giriş hızı, polimer degradasyon hızından daha düşüktür ve işlem polimerin yüzeyinde sınırlanmış heterojen bir olaydır (Heller, 1985).

Degradasyon dört aşamadan oluşur:

- İlk basamakta polimer suyu absorplar ve az miktarda şişme meydana gelir. Su polimerin amorf bölgelerine sızar ve van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağlarıyla bir arada tutulan ikincil yapıları bozar. Bu basamakta, ana yapıdaki bazı kovalent bağlar da ayrılabilir, fakat polimerik yapıda hemen hemen ağırlık kaybı gözlenmez.
- İkinci basamakta, hidrolizin başlamasıyla polimerin temel yapısındaki kovalent bağlar ayrılır.
- Degradasyonun üçüncü basamağı temel yapıdaki kovalent bağların yığın olarak ayrılmasıyla karakterize edilir ve bu aşamada yapıda ağırlık kaybı başlar. Polimer boyunca gelişigüzel zincir ayrılmaları meydana gelir ve kütle küçülmeye başlar.
- Dördüncü basamakta, polimer ağırlık kaybeder. Bu süreçte oligomerler çevresel ortamda çözünürler (Kozluca, 1998).

Polimerin degradasyonu şematik olarak aşağıda gösterilmiştir.

Hidrasyon

(van der Waals ve hidrojen bağlarının kırılması)



Degradasyonun başlaması

(temel yapıdaki bağların kırılması)



Degradasyonun ilerlemesi

(temel yapıdaki bağların kırılarak düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin oluşumu ve yapısal bütünlüğün kaybı)



Çözünme

(düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin çözünmesi)

Polimerin degradasyon hızı kimyasal yapı, molekül ağırlığı, kristalinite, camsı geçiş sıcaklığı ve işleme tekniğinden kaynaklanan yüzey morfolojisindeki farklılıklara bağlıdır. Ayrıca degradasyon sırasında oluşan yapısal değişikliklerde hızı etkiler. Yapıdaki hidrofob grupların varlığı suyun matrikse nüfuz etmesini engeller. Diğer taraftan hidrofil gruplar matrikste daha fazla suyun tutulmasını sağlar. Sonuçta lipolitik polimerlerin degradasyon hızı hidrofillere göre daha yavaştır. Polimer zinciri üzerindeki polar gruplar seçimli olarak polar çözücülerle etkileşir veya yapıdaki düşük molekül ağırlıklı polimerler (oligomerler) çözücü ile seçimli olarak solvatize olur ve zayıf noktalar oluşturabilir (Pişkin, 1987).

Polimerik yapıdaki heterojenite degradasyon hızını etkileyebilir. Örneğin yarı kristalin polimerlerde amorf bölümler seçimli olarak absorpsiyon yapabilirler. Degradasyon sırasında kristalinite de değişim gözlenebilir. Şöyleki yarı kristalin yapıdaki amorf bölgelerin öncelikle degrade olması sonucu, kalan polimerde kristalinite artar, ya da oluşan oligomer ve monomerler kristallenerek polimerin kristalinitesini yükseltir (Zhu et al., 1991).

Camsı geçiş sıcaklığı polimerdeki zincirlerin hareketliliğini yansıtır. Suyun veya kimyasalların yapıya nüfuz etmesi zincirlerin hareketliliği ile ilişkilidir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı degradasyon sıcaklığından düşükse moleküller daha fazla hareketliliğe sahiptir ve bu durumda kimyasal reaksiyonlar daha hızlı oluşur. Diğer taraftan polimerin camsı geçiş sıcaklığı degradasyon sıcaklığından daha yüksekse moleküllerin hareketliliği düşüktür ve bu durumda degradasyon daha yavaş olur.

İşleme tekniğinden kaynaklanan malzeme yüzeyindeki çatlaklardan sızan su burada degradasyonu başlatabilir. Ayrıca degradasyon sırasında oligomer ve monomerlerin ortamı terk etmesiyle oluşan gözenekler de mikroyapıyı değiştirir ve degradasyonun ilerlemesi ile polimer daha gözenekli bir yapıya sahip olur (Pişkin, 1987; Göpferich, 1996).

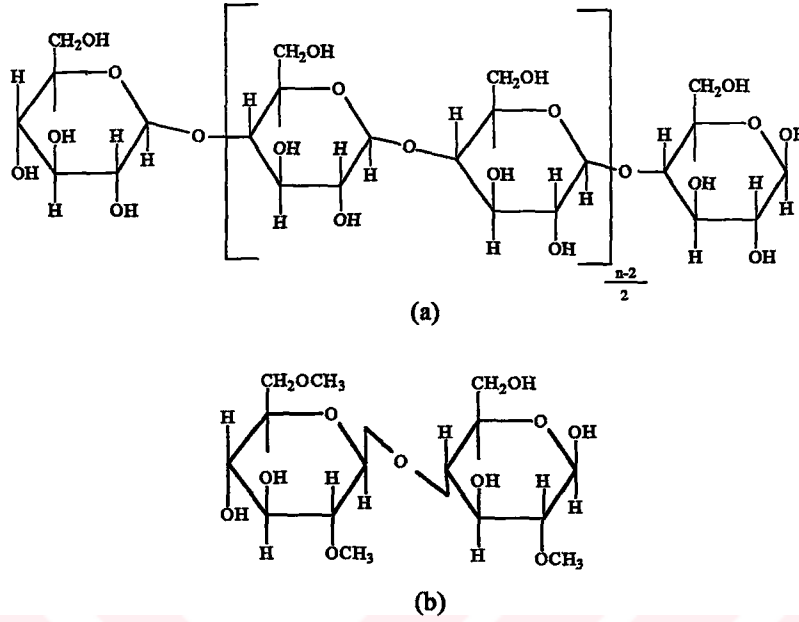
2.6. Metilselüloz ve Özellikleri

Selüloz, β -1,4 bağlarıyla bağlanmış D-glukopiranoz birimlerinin suda çözünmeyen dallanmamış yapıdaki polimer bileşikleridir (Şekil 2.4a). Moleküler büyüklük selülozun kaynağına göre değişim gösterir. Ortalama molekül ağırlığı 1 000 000 dur. Selüloz molekülünde hidroksil grupları zincirden dışarıya doğru yönelerek birbiriyle hidrojen bağları oluşturabilir. Moleküller tek tek kolaylıkla yan yana dizilebilmektedir ve bu yapı çok sayıdaki güçlü hidrojen bağları sebebiyle oldukça kararlıdır. Kristal yapıdaki bölgeler enzim ve kimyasal maddelere karşı daha dirençlidir. Kristal bölgeler suyu daha az absorbe eder. Bu nedenle, kristal yapının fazla oluşu selüloz içeren gıdalarda daha sert bir tekstüre yol açar (O'Connor, 1972).

Kimyasal modifikasyonlara uğratılmış selüloz türevleri gıdaların yapısını hidrofil özelliklerini ve fonksiyonel kalitesini olumlu yönde etkilemekte ve çeşitli tipteki selüloz modifikasyonları gıda endüstrisinde katkı maddeleri olarak ve başka amaçlarla kullanılmaktadır. Bunlar arasında karboksimetilselüloz, metilselüloz, hidroksipropil metilselüloz, hidroksipropil selüloz sayılabilir (Nisperos-Carriedo, 1994).

Saflaştırılmış odun pulpu %18 lik NaOH ile muamele edildiğinde alkali selüloz elde edilir. Metilselüloz (MS), alkali selülozun kontrollü sıcaklık ve basınç altında metilklorür ile reaksiyona girmesi sonucu oluşur. Bu reaksiyonda MS ait bazı hidroksil

gruplarındaki protonlar metil grupları ile yer değiştirir (Şekil 2.4b) (Nisperos-Carriedo, 1994).



Şekil 2.4. (a) Selülozun yapısı, (b) Metilselülozun yapısı

MS beyaz, kokusuz, tatsız ve toksik olmayan bir katıdır. MS, FDA (Gıda ve İlaç İdaresi) tarafından onaylanan ve GRAS (Tüketimi Sakıncalı Olmayan Maddeler) listesinde yer alan bir maddedir (21 CFR No: 182.1480) (Krochta and Mulder-Johnston, 1997). Ticari olarak farklı molekül ağırlıklarında toz veya tanecik halinde üretilir. MS selüloz enzimleri tarafından kolayca hidroliz edilemez ve mikrobiyal bozunmaya karşı bir dereceye kadar dirençlidir. Substitüsyon derecesi (SD) "yerdeğiştiren hidroksil grubu/monomerik birim" sayısı olarak tanımlanır. MS un çözünürlüğü substitüsyon derecesi ile değişir ve substitüsyon derecesi azaldıkça artar (Nisperos-Carriedo, 1994). MS un substitüsyon derecesine bağlı olarak çözünürlüğü şu şekilde değişir (Kirk and Othmer, 1963-1972).

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

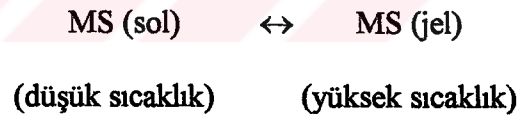
Ticari olarak önemi olan MS un substitüsyon derecesi 1.6-2.0 dir. Bu da %27.5-31.5 metoksil substitüsyonuna karşılık gelir ve soğuk suda çözünür. MS un organik çözücülerde kısmi çözünürlüğü $SD=2.1$ dedir, bu da %34 metoksil içeriğine karşılık gelir. Organik çözücülerde tam çözünürlük için SD 2.6 dır, bu değer de %40 veya daha yüksek metoksil substitüsyonuna karşılık gelir (Nisperos-Carriedo, 1994).

Polimerler sıvılarla temas edince jel oluşumu veya gerçek çözünme gözlenir. İkincil kuvvetlerin etkin olduğu bir polimer, bir çözücü içine konduğu zaman, küçük çözücü molekülleri polimer içine difüzenir ve polimeri şişirir. Bu durumda polimerik yapı, çözücü ile etkileşime bağlı olarak belli miktarda çözücü absorbe eder. Polimer ile iyi uyuşan, başka bir ifadeyle “iyi çözücü” durumunda şişme çok daha hızlı ve daha fazladır. Şişmiş durumdaki yapıda polimer molekülleri ve segmentleri arasında çözücü girmiş ve yapı solvatize olmuştur. Ancak polimer zincirleri veya segmentleri bazı bölgelerde ikincil kuvvetlerle birbirine bağlı, assosiye durumdadır. İyi çözücü durumunda assosiyasyon çok az, buna karşılık şişme o derece fazladır. Polimerik yapının çözücü ile şişmiş haline “jel hali” denir. Jel halinde hem moleküller arasında hem de molekül segmentleri arasında assosiyasyon mevcuttur (Pişkin, 1987; Baysal, 1994). Bir polimerin çözünmesi iki aşamada gerçekleştirilebilen yavaş bir olaydır. Çözücü molekülleri, önce polimer içine yavaş yavaş girerek şişkin bir jel oluşturur. Polimer molekülleri ile çözücü arasındaki karşılıklı etkileşimler kuvvetli ise, ikinci aşamada polimer çözücü içinde gerçek bir çözelti vermek üzere çözülebilir.

Kolloidler boyut büyüklüğü 10^{-4} - 10^{-7} cm olan tanecikleri içerir ve liyofil (çözücü seven) ve liyofob (çözücü sevmeyen) kolloidler olarak iki sınıfa ayrılır. Liyofil kolloidler jel, liyofob kolloidler sol olarak adlandırılır. Liyofil kolloidler genellikle çözünür özelliktedir. Liyofob kolloidler ise genellikle çözünmezler, ancak özel yöntemlerle çözücüde dağıtırlar (Castellan, 1973). MS un sulu çözeltisi 60° - 70°C a ısıtıldığında jelleşme meydana gelir. Kuhn et al. (1961) a göre dipolar kuvvetlerce bir arada tutulan MS moleküllerinin topaklaşması jelleşmeye neden olmaktadır (Kato et al., 1978). Diğer taraftan misel oluşumu olarak adlandırılan sıvı-sıvı faz ayrımının MS çözeltisinin jelleşmesine neden olabileceği öne sürülmüştür (Rees, 1969). Bu görüşe göre, heterojen reaksiyonla hazırlanan MS polimeri jel oluştururken, homojen olarak substitute edilen polimer jel oluşturmaz. Heterojen MS blok kopolimerdir. Eğer

polimer iki monomerin karışımından oluşuyorsa “kopolimer” adını alır ve ardışık, blok ve gelişigüzel olabilir. Blok kopolimerde dizilim -A-B-B-B-A- şeklindedir. Heterojen MS da blok kopolimer yoğun şekilde substituye edilmiş hidrofob ve daha az substituye edilmiş hidrofil dizilimlerinden oluşmuştur. Rees (1969) tarafından öne sürülen teoriye göre, hidrofob kısımların etrafında su yapıları oluşmakta ve sıcaklığın yükselmesiyle bu yapılanma bozulmaktadır. Böylece yoğun substituye kısımlar damlacıklar oluştururken, hidrofil kısımlar suda kalarak damlacıkların çökmesine engel olmaktadır. Bu nedenle damlacıklar misel olarak tanımlanabilir ve çapraz bağ oluşturan merkezler olarak davranırlar. Bu durum bir tür sıvı-sıvı ayırımıdır ve MS un jelatinizasyonunu açıklamada kullanılmaktadır.

MS çözeltisi MS un sıcak suda ısıtılması ve daha sonra 5-10 °C a soğutulmasıyla hazırlanır. Bu şekilde elde edilen çözelti berrak, akıcı ve oda sıcaklığında dayanıklıdır (Kirk and Othmer, 1963-1972). MS un düşük sıcaklıklarda çözünür olduğu ve çözünmenin hidrasyon ile sağlandığı bilinmekte ve çözünme polimer zincirleri arasındaki çekimi azaltmaktadır. MS jellerinde liyotropik seri ile yapılan deney sonuçları da MS un çözünmesinde hidrasyonun etkili olduğunu göstermektedir (Kirk and Othmer, 1963-1972). MS jeli soğutulduğunda sol haline dönüşür, jel-sol geçişi sıcaklığa bağlı ve tersinirdir (Heymann, 1935).



Sudaki jelatin ve agarın oluşturduğu jeller de sıcaklığa bağlı olarak tersinir davranış gösterirler. Ancak bunlar düşük sıcaklıklarda jel, yüksek sıcaklıklarda sol halindedirler. Bu açıdan MS un jelatin ve agara göre farklı davranış gösterdiği belirtilmelidir. Bir jelin tersinir olabilmesi için yapısında tersinir çapraz bağların bulunması gereklidir. Çapraz bağlar, polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağları, hidrofob bağlar ve dipolar etkileşimlerdir. Ayrıca Fringed misel tipi kristalitler de çapraz bağlar oluşturabilirler (Kato et al., 1978).

MS iyonik olmayan soğuk suda çözünen bir eterdir. Çözünmesi iki basamaklı bir işlem şeklinde düşünülebilir. Bunlar dağılma ve hidrasyondur. MS partiküllerinin tam çözünmemesi, "balık gözü" olarak adlandırılan dış yüzeyi şişmiş kümeciklerin

oluşumuna neden olur. Bu oluşumun engellenmesi için dört farklı yöntem önerilmektedir. İlk yöntemde, oda sıcaklığında çok iyi karıştırılan suyun oluşturduğu girdaba MS ilave edilir. Ekleme hızı, partiküllerin su içinde ayrılmasına ve her birinin yüzeyinin ıslanmasına izin verecek kadar yavaş olmalıdır. Karıştırma tüm partiküller çözünene ve mevcut jel yapı giderilene kadar devam eder. İkinci yöntem kuru karıştırma yöntemidir. Formülasyonda yer alan herhangi bir inert veya iyonik olmayan çözünür madde ile MS un kuru karıştırılması etkili bir yöntemdir. Üçüncü yöntem ise gliserin, etanol veya propilen glikol gibi su ile karışan ancak MS için çözücü olmayan bir maddede MS un dağılmasını ve sonra bu karışımın suya ilavesini içerir. Dördüncü yöntemde ise mekanik bir karıştırıcı kullanılarak MS un dağılımı sağlanır (Nisperos-Carriedo,1994).

2.6.1. Etil Alkol ve Polietilen Glikol

Etil alkol normal şartlarda uçucu, şeffaf ve renksiz bir sıvıdır. Etil alkolün fiziksel ve kimyasal özellikleri esas olarak içerdiği hidroksil grubuna bağlıdır. Bu gruplar moleküle polarite kazandırır ve hidrojen bağı oluşturmasını sağlar. Etil alkol suda kolay ve her oranda çözünür. Kaynama noktası 78 °C dır (Kirk and Othmer, 1963-1972).

Ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 200 ün üstünde olan etilen glikoller genellikle polietilen glikol (PEG) olarak sınıflandırılır ve yapısı $HO(CH_2CH_2O)_nH$ şeklindedir. Ortalama molekül ağırlığı 700 ve daha düşük olan PEG ler oda sıcaklığında sıvı, 700 ile 900 arasında olanlar yarı katı, 900-1000 ve daha yüksek olanlar ise katıdır. Daha düşük molekül ağırlıklı katı mumlar yumuşak iken, daha yüksek molekül ağırlıklı olanlar sert ve yarı kristal yapıdadırlar. Genel olarak, mumun molekül ağırlığı arttıkça, donma veya erime aralığı ve viskozitesi artmakta, buna karşılık su buharı basıncı, higroskopik özelliği ve organik çözücülerde çözünürlüğü azalmaktadır. Ticari uygulamalarda, ortalama molekül ağırlığı 700 e kadar olanlar sıvı olarak satılırken, 1000 den 1540 a kadar olanlar yığın katı, 4000 ve daha yüksek moleküler ağırlığı ise tanecik ya da pulcuklar şeklinde satılmaktadır. PEG un molekül ağırlığı arttıkça sudaki çözünürlüğü azalır. PEG400 suda tamamen çözünür, PEG1200 ün çözünürlüğü 1.96

g/100 g çözelti (20°C da) değerindedir. PEG2000 için bu değer 0.1 g/100 g çözelti den düşüktür (Kirk and Othmer, 1963-1972).

2.7. Araştırma ile İlgili Literatür Özeti

Araştırma ile ilgili literatür özeti aşağıda sunulmuştur.

Selülozun doğal yapısı ilk kez 1920 lerde selülozun x-ışını kırınım desenlerinin belirlenmesiyle ortaya çıkmış ve sonuçlar moleküllerin çok düzenli üç boyutlu yapı içinde yer aldığını göstermiştir. Selülozun x-ışını kırınım deseninde dört farklı pik mevcuttur (Çizelge 2.7). Bunlar $2\theta=22.4$ de oldukça şiddetli, $2\theta=14.5$ ve 16.1 de orta şiddette ve $2\theta=34$ de ise oldukça zayıf piklerdir. Amorf selülozda bu piklerin tamamen kaybolduğu gözlenmiştir (Nara et al.,1978).

Çizelge 2.7. Selüloz ve MS a ait x-ışını kırınım ölçümleri (Kato et al., 1978)

Örnekler	2θ	d (Å)
Selüloz	14.5	6.11
	16.1	5.50
	22.4	3.95
	34.0	2.64
MS jel (SD=1.81)	8.1	10.9
	13.2	6.71
	21.1	4.21
	26.9	3.30
MS film (SD=1.81)	7.6	11.6
	20.2	4.40

Kato et al. (1978) tarafından yapılan çalışmada MS jeli ve filminin x-ışını difraktogramları çekilmiş film ve jelden elde edilen difraktogramların selülozunkinden farklı olduğu görülmüştür. MS film ve jeline ait pikler ve 2θ açıları Çizelge 2.7 de verilmiştir. MS jelinde 4, filmde 2 pik mevcuttur. Jeldeki pikler, 8.1 (orta şiddette), 13.2 (orta şiddette), 21.1 (kuvvetli) ve 26.9 (zayıf) 2θ değerlerindedir. MS filmlere ait pik değerlerinin SD ne bağlı olduğu, SD sinin artmasıyla küçük açı değerlerine kaydığı görülmüştür. SD=1.81 olan MS ile hazırlanan filme ait pikler ise $2\theta=7.6$ (çok şiddetli)

ve 20.2 (şiddetli) değerlerindedir. Film ve jelde ortak olan iki pik vardır. Bunlar filmde $2\theta=7.6$ ve 20.2 de, jelde ise $2\theta=8.1$ ve 21.1 de gözlenmiştir. Ancak jel yapıda bu pikler küçülmüş ve genişlemiştir. Ayrıca MS jeline ait x-ışını kırınım deseni, jel yapıda kristal düzenin hala var olduğunu göstermektedir. Jelde $2\theta=8.1$ ve 21.1 de, filmde $2\theta=7.6$ ve 20.2 de gözlenen pikler trimetilselülozunun pik pozisyonları ile çakışmaktadır. Araştırmacılar çapraz bağlı MS jellerinin trimetilglukoz kristalit dizilimlerini içerdiğini ifade etmişlerdir (Kato et al., 1978). Jelde mevcut olup filmde gözlenmeyen diğer iki pik ise $2\theta=13.2$ ve 26.9 dadır. Araştırmacılar bu piklerin suya ait olabileceğini belirtmişlerdir (Morgan and Warren, 1938).

Farklı etanol derişimlerinde (%0-75) hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda (25-100°C) kurutulan MS filmlerin x-ışını difraksiyon desenleri Donhowe and Fennema (1993a) tarafından incelenmiştir. Oda sıcaklığında ($T=25^\circ\text{C}$) kurutulan filmlerde iki pik gözlenmiştir. Filmlerde $2\theta=8.25$ de keskin bir pik, $2\theta=20.5-21.5$ de ise geniş bir pik oluşmuştur. $2\theta=8.25$ deki keskin pikin $10.71\text{\AA}$ değerindeki d değerine (düzlemler arası uzaklık) karşılık geldiği ve selüloz eter kristal kafesindeki d_{101} yansımasını gösterdiği ifade edilmiştir. Bu pikin tekrarlanan trimetilglukoz birimlerine bağlı olduğu ve glukoz molekülündeki substitüsyon derecesinin artmasıyla daha büyük d değerlerine kaydığı kaydedilmiştir. $2\theta=20.5-21.5$ daki geniş pikin $4.13-4.33\text{\AA}$ d değerine karşılık geldiği ve selüloz eter kristal kafesinde d_{-101} yansımasını gösterdiği ifade edilmiştir. Bu pike ait d değerinin molekülün substitüsyon derecesinden etkilenmediği ve pik şiddetinin kurutma koşulları ve etanol derişimine bağlı olmayıp sabit kaldığı belirtilmiştir. Diğer taraftan, $2\theta=8.25$ deki pikin şiddeti kurutma sıcaklığının artmasıyla artmış ve aynı zamanda çözücünün bileşimine de bağlı olarak değişiklik göstermiştir.

Aynı araştırmaya göre, değişik miktarlarda etanol kullanılarak hazırlanan filmlerde $2\theta=8.25$ deki pik şiddeti esas alınmış ve değerlendirme buna göre yapılmıştır. Sadece suyun çözücü olarak kullanıldığı filmlere göre, ortama etanol ilavesinin pik şiddetini arttırdığı gözlenmiştir. %25 oranında etanol içeren filmlerde ve özellikle 80°C ve 100°C deki kurutma sıcaklıklarında en yüksek pik şiddetlerine ulaşılmıştır. Diğer taraftan, %75 oranında etanol içeren ve 80°C ve 100°C da kurutulan filmlerde pik

şiddetinin sadece su ile hazırlanan filmlere kıyasla daha düşük olduğu saptanmıştır. Donhowe and Fennema (1993a) tarafından yapılan bu araştırmanın sonuçlarına göre, çözücü bileşimi ve kurutma sıcaklığı filmlerin morfolojik yapısı üzerine etkili olmaktadır. Sıcaklığın etkisi filmde jel yapının oluşmasına bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Ortama etanol ilavesi ve/veya yüksek sıcaklıklarda kurutma yapılarak jel yapının oluşturulması kristal oluşumunu teşvik etmektedir.

Çeşitli plastikleştiricilerin PEG (MA: 400, 1450, 8000 ve 20000), gliserol (G), propilen glikol (PG) MS filmlerin kristaliniteleri üzerine etkileri incelenmiştir (Donhowe and Fennema, 1993b). Plastikleştirici içeren filmlerin x-ışını kırınım desenlerinin plastikleştirici içermeyen filmlere benzer olduğu görülmüştür. Yine $2\theta=8.25$ de keskin bir pik (d_{101}), $2\theta=20.5-21.5$ da geniş bir pik (d_{-101}) görülmüştür. $2\theta=8.25$ deki pik bu filmlerde de trimetil glukoz tipi kristal düzenin varlığını göstermektedir. Ortama plastikleştirici ilavesi pik şiddetini önemli ölçüde değiştirmezken, d değerinde plastikleştiricinin molekül ağırlığına bağlı değişiklik saptanmıştır. Düşük molekül ağırlıklı plastikleştiricilerin (G ve PEG400) d değerini arttırdığı ifade edilmiştir. Filmlerde $10.71 \text{ \AA}$ olarak belirlenen d değeri gliserol ve PEG400 varlığında $11.1-11.2 \text{ \AA}$ değerine ulaşmıştır.

Chinnan and Park (1995) MS filmlerin sorpsiyon izotermelerini 5°C ve 21°C da saptamışlardır. Araştırmacılar, denge nem miktarının yüksek sıcaklıkta daha düşük olduğunu, izotermi iki bölümden oluştuğunu, $0.75 a_w$ ne kadar denge neminin a_w ile çok yavaş arttığını, bu noktadan sonra artışın hızlı olduğunu belirtmişlerdir. Ayrancı (1996) ise PEG400 içeren MS filmlerin $a_w < 0.35$ teki su absorpsiyonunun ihmal edilebilecek düzeyde olduğunu, $a_w=0.35-0.80$ arasında denge nem miktarının az da olsa arttığını, $a_w > 0.80$ de ise artışın çok hızlı olduğunu belirtmiştir. Ayrıca, PEG miktarındaki artışın denge nemini arttırdığını da ifade etmiştir.

Donhowe and Fennema (1993a) tarafından yapılan çalışmada MS filmlerin hazırlandığı değişik çözücü kompozisyonlarının (%0-%75 etanol) su buharı geçirgenliği üzerine yaptığı etki incelenmiştir. Deneyler 25°C da ve %52-0 bağıl nem farkında gerçekleştirilmiştir. Kalınlığı $0.025\pm0.005 \text{ mm}$ arasında değişen MS filmlerin su buharı geçirgenlikleri $0.87-1.47\cdot10^{-10} \text{ g/m.s.Pa}$ olarak bulunmuştur. %0 ve %25 etanol

formüllü filmler için elde edilen değerler arasında belirgin bir fark görülmezken, %50 ve %75 etanol içeren filmlerin su buharı geçirgenlikleri diğer formülasyonlu filmlerden belirgin şekilde yüksek bulunmuştur. Bunun nedeninin yapıdaki çözünmeyen MS den kaynaklanabileceği öne sürülmüştür.

Donhowe and Fennema (1993b) tarafından yapılan diğer bir çalışmada MS filmlere eklenen farklı molekül ağırlığındaki PEG lerin (MA: 400, 1450, 8000 ve 20000) su buharı geçirgenliği üzerine yaptıkları etki incelenmiş ve sonuçlar yine aynı çalışmada hazırlanan G ve PG içeren örneklerinki ile karşılaştırılmıştır. Plastikleştirici içermeyen filmle ortama plastikleştirici eklenen karşılaştırıldığında, su buharı geçirgenliğinin arttığı görülmüştür. Plastikleştirici olarak PEG içeren örnekler arasında, en düşük su buharı geçirgenliği PEG 20000 varlığında gözlenmiştir. Uzun polietilen zincirine sahip olan PEG 20000 in filmin hidrofobitesini artırdığı ve bu nedenle suyun çözünürlüğünü azalttığı ileri sürülmüştür. PEG 400, 1450 ve 8000 içeren filmlerin su buharı geçirgenlikleri arasında belirgin bir fark görülmezken, sonuçlar G ve PG filmlerin su buharı geçirgenlikleri ile karşılaştırıldığında farkın belirgin olduğu saptanmıştır. Glikol suya karşı yüksek afiniteye sahip olduğundan film boyunca su moleküllerinin difüzyonunu kolaylaştırarak en yüksek su buharı geçirgenliğini göstermiştir. Düşük molekül ağırlıklı bir plastikleştirici olmasına rağmen, PG eklenen filmlerin su buharı geçirgenliğindeki artış beklenilenin tersine diğerlerinden daha az olmuştur. Bunun nedeni olarak PG un polaritesinin (20°C de dielektrik sabiti 32) G den (25°C de dielektrik sabiti 42.5) daha düşük olması ve bu nedenle MS-MS etkileşimini azaltacak dipol kuvvetine sahip olmaması gösterilmiştir.

Park et al. (1993) tarafından MS filmlerin su buharı geçirgenliğini etkileyen faktörler incelenmiştir. Filmlerin su buharı geçirgenlikleri $0.84-1.21 \cdot 10^{-10}$ g/m.s.Pa olarak bulunmuştur. MS (MA: 13000-86000) filmlerin su buharı geçirgenlikleri selülozun molekül ağırlığı artıkça artmıştır. Filmlere eklenen PEG400 konsantrasyonuna (0-0.66 ml PEG/ g MS) bağlı olarak geçirgenliklerde önemli bir değişiklik görülmemiştir.

Chinnan and Park (1995) tarafından yapılan çalışmada MS (25 cp) esaslı filme eklenen değişik PEG400 miktarlarının (0-0.33 ml/g MS) filmlerin su buharı geçirgenliğine etkisi incelenmiştir. PEG içermeyen MS filmlerin su buharı geçirgenliği $1.14 \pm 0.06 \cdot 10^{-10}$

g/m.s.Pa ($T=21^{\circ}\text{C}$, BN farkı=%33-0) ve $1.54\pm 0.04*10^{-10}$ g/m.s.Pa ($T=21^{\circ}\text{C}$, BN farkı=%75-0) olarak bulunmuştur. Her iki bağıl nem farkında 0.22 ml PEG/g MS içeren filmin su buharı geçirgenliğinin diğer PEG içeriklilerinkinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Filmlerin su buharı geçirgenliği bu değere doğru azalmış ve daha sonra hızla artmıştır. Park and Chinnan (1995) tarafından yapılan diğer bir çalışmada MS (25 cp) esaslı filme eklenen iki farklı PEG 400 derişiminin (0.11 ve 0.33 ml PEG/g MS) su buharı geçirgenliğine yaptığı etki 21°C da ancak diğer araştırmadan farklı olarak BN farkı=%85-0 da incelenmiştir. 0.11 ml PEG/g MS içeren filmin su buharı geçirgenliği $0.92\pm 0.01*10^{-10}$ g/m.s.Pa, 0.33 ml PEG/g MS içeren filmin ise $2.45\pm 0.02*10^{-10}$ g/m.s.Pa olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi PEG miktarının artmasıyla su buharı geçirgenliği 2.7 kat artmıştır. Yapıda PEG miktarının artması MS filmin yüzeyini daha düzgün hale getirmiş ve esnekliğini de arttırmıştır. Yapıdaki hava kabarcıklarının ve olası iğne deliklerin oluşumu film hazırlama tekniğinden, filmin kimyasal yapısından ve plastikleştirici düzeyinden etkilenmekte ve bu oluşumlar filmin geçirgenlik karakteristiklerini değiştirmektedir.

Kester and Fennema (1989a) tarafından yapılan çalışmada MS-HPMS karışımından hazırlanan film çözeltisine plastikleştirici olarak PEG400 ve su buharı geçişini engellemek amacıyla da stearik-palmitik asit karışımı ilave edilmiştir. Filmlerin su buharı geçirgenliği $1.96*10^{-4}$ g/m.s.Pa ($T=25^{\circ}\text{C}$, BN farkı=%97-0) ve $10.34*10^{-4}$ g/m.s.Pa ($T=25^{\circ}\text{C}$, BN farkı=%97-65) olarak hesaplanmıştır.

Donhowe and Fennema (1993a) tarafından yapılan çalışmada MS filmlerde çözücü bileşiminin oksijen geçirgenliği üzerine etkisi incelenmiştir. Filmlerin oksijen geçirgenliği $0.05-0.06*10^{-15}$ mol/m.s.Pa olarak bulunmuştur. Sadece su kullanılarak hazırlanan filmle karşılaştırıldığında çözeltiye az miktarda eklenen etanolün (%25) oksijen geçirgenliğinde önemli düzeyde bir azalma sağladığı görülmüştür. Etanol miktarındaki artışla birlikte filmlerin oksijen geçirgenliği artmıştır. Ancak değerler sadece su kullanılarak hazırlanan filmlerin oksijen geçirgenliği ile karşılaştırıldığında farkın önemli olmadığı ifade edilmiştir.

MS filmlere eklenen çeşitli plastikleştiricilerin (PG, G, PEG400, 1450, 8000 ve 20000) oksijen geçirgenliği üzerine etkisi de incelenmiştir (Donhowe and Fennema,

1993b). Plastikleştirici içermeyen filmlerle karşılaştırıldığında, plastikleştiricilerin filmlerin oksijen geçirgenliğini önemli düzeyde arttırdığı izlenmiştir. Bu artışın plastikleştiricilerin polimer zincirlerinin hareketini arttırdığı ve böylece oksijen geçişine karşı film direncini azaltması sonucu olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, plastikleştirici içeren MS filmlerin oksijen geçirgenlikleri arasındaki farklılıkların bazı faktörlere bağlı olabileceği ifade edilmiştir. Bu faktörler değişen film yapısı, plastikleştiricinin fiziksel durumu, molekül ağırlığı ve oksijenle arasındaki kimyasal etkileşimler şeklinde sayılabilir. Oksijen geçirgenliğindeki en fazla artış PEG400 de görülmüştür. PEG400 oda sıcaklığında sıvıdır ve bu sıcaklıkta katı halde olan diğer PEG lere göre difüzyona daha az direnç göstermektedir. PG ve G içeren filmlerin oksijen geçirgenlikleri plastikleştirici içermeyen filmlere benzerdir. PEG un molekül ağırlığı artarken oksijen geçirgenliğinde az olsa bir azalma gözlenmiş, bu durum PEG ve MS arasındaki etkileşimin azalmasına bağlanmıştır. Bu etkinin aynı zamanda PEG un molekül ağırlığındaki artışla film yapısındaki akıcılığın azalmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

Rico-Pean and Torres (1990) tarafından MS ve palmitik asitten yapılan yenilebilir emülsiyon filmin oksijen geçirgenliği 24°C da farklı bağıl nemlerde ölçülmüş ve %0-57 bağıl nem aralığında oksijen geçiş hızında belirgin bir fark görülmemiştir. Bu bağıl nem aralığında oksijen geçiş hızı $3.37-3.77 \cdot 10^{-15}$ mol/m.s.Pa değerleri arasında bulunmuştur. %79 bağıl nemde, oksijen geçiş hızı yaklaşık iki kat artarak $7.64 \cdot 10^{-15}$ mol/m.s.Pa değerine yükselmiştir.

Park et al. (1993) tarafından MS esaslı filmlerin oksijen geçirgenliğine molekül ağırlığının (MA: 13000-86000) etkisi 30°C da incelenmiş ve geçirgenlikler $0.14-0.23 \cdot 10^{-15}$ mol/m.s.Pa olarak bulunmuştur. MS filmlerin oksijen geçirgenlikleri genellikle MS un molekül ağırlığının yükselmesiyle birlikte artmıştır. 63000 ve 86000 molekül ağırlığındaki MS filmlerin oksijen geçirgenlikleri arasında belirgin bir fark görülmemiştir. Tüm molekül ağırlıklarında test edilen MS filmlerin oksijen geçirgenlikleri, düşük yoğunluklu polietilen filmin oksijen geçirgenlik değerinden 8 kez daha düşük bulunmuştur. Selüloz esaslı filmlerin oksijen geçirgenlik değerleri düşük yoğunluklu polietilen filmin oksijen geçirgenlik değerinden düşük olarak

belirlenirken, polivinilklorürünkiyle yaklaşık aynı bulunmuştur (Park and Chinnan, 1995).

Selüloz ve protein esaslı filmler polietilen gibi plastik filmlere göre daha etkin oksijen bariyer özelliğine sahiptir ve bu gibi filmler ile yapılan kaplamalar yüksek yağ içeriğine sahip gıdaların oksidasyonunu geciktirebilir. Bu nedenle bu tip filmler derin yağda kızartılmış ürünler veya fındık içeren gıdalar gibi yağ içeriği yüksek ürünlerin raf ömrünün uzatılmasında kullanılabilmektedir. (Cuq et al., 1995).

Donhowe and Fennema (1993a) tarafından yapılan çalışmada MS filmlerde çözücü bileşiminin mekanik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Filmler arasında en yüksek gerilme direncini (79.5 N/mm^2) ve uzamayı (%8.4) %25 etanol formüllü film vermiştir. Bunun nedeni olarak düşük etanol konsantrasyonunda MS molekülleri arasındaki hidrojen bağı oluşumu gösterilmiştir. En düşük gerilme direnci (36.6 N/mm^2) ve uzama (%5.7) da %75 EtOH filmde görülmüş, bu da MS un çözücüde iyi çözünmemesine bağlanmıştır.

Aynı araştırmacılar tarafından MS filmlere eklenen çeşitli plastikleştiricilerin (PG, G, PEG400-20000) etkisi incelenmiştir (Donhowe and Fennema, 1993b). Tüm plastikleştiriciler filmin gerilme direncini azaltırken, uzamasını arttırmışlardır. PG un etkisi, diğerlerine göre en az olmuştur. En yüksek gerilme direnci (50.3 N/mm^2) ve uzama (%41.2) PEG1450 içeren filmde elde edilmiştir.

Park et al. (1993) tarafından yapılan çalışmada değişik molekül ağırlıklı MS ($MA=13000-86000$) kullanılarak üretilen filmlerin gerilme direnci ve uzama özellikleri incelenmiştir. MS un molekül ağırlığı arttıkça gerilme direnci ve uzama yüzdesinin arttığı görülmüştür.

Park et al. (1993) tarafından çalışmada MS filmlere üç farklı tip plastikleştirici (PEG, PG ve G) dört farklı konsantrasyonda ($0.17-0.66 \text{ ml/g MS}$) ilave edilmiştir. Plastikleştirici konsantrasyonu artarken gerilme direncinin azaldığı, uzamanın arttığı gözlenmiştir. PEG eklenen örneklerin gerilme direnci yaklaşık $20-55 \text{ N/mm}^2$, PG için $40-57 \text{ N/mm}^2$ ve G için $20-60 \text{ N/mm}^2$ aralığında bulunurken, uzama yüzdesi PEG lü film için %15-90, PG için %19-44, G için %18-100 aralığında bulunmuştur. Gennadios et al.(1993b) tarafından MS filmlerin yüzey yanıt yöntemiyle $5-45 \text{ }^\circ\text{C}$ ve

%23-75 bağıl nem aralığında gerilme direnci ölçülmüş ve 62-104 N/mm² olarak bulunmuştur. En düşük değer 5°C da 62 N/mm² ve en yüksek değer ise 45°C da 104 N/mm² olarak saptanmıştır.

Filmlerin a_w si mekanik direnç ölçümlerinde önem taşır. Debeaufort and Voilley (1997) tarafından yapılan bir araştırmada PEG400 esaslı MS filmler 4 farklı bağıl nemdeki ortamda (%22, 53, 75 ve 84) dengeye getirilmiş ve bu bağıl nemlerde filmlerin mekanik özellikleri plastikleştirici içeriğinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Araştırmanın yapıldığı tüm yüzde bağıl nemlerde, filmlerin PEG içeriği arttıkça gerilme direncinin azaldığı saptanmıştır. PEG400 konsantrasyonunun %0 dan %30 a artmasıyla, gerilme direnci ortamın bağıl nemine bağlı olarak 2-10 kat azalmıştır. Mekanik özelliklerin ortamın bağıl nemine önemli ölçüde bağlı olduğu görülmüştür. Bağıl nemin %75 den daha yüksek olduğunu ortamlarda PEG400 içeriğinin uzama miktarı üzerindeki etkisi daha fazla olmuştur. Gerilme direncinin ise PEG400 içeriğinden daha çok bağıl neme duyarlı olduğu gözlenmiştir; çünkü yüksek bağıl nemde gerilme direnci PEG400 içeriğinden etkilenmemiştir. Gerilme direnci. bağıl nem değeri %22-53 aralığında, hatta yüksek PEG400 konsantrasyonlarında bile hemen hemen sabit kalmıştır. Park et al. (1993) tarafından yapılan çalışmada da MS içindeki plastikleştirici içeriği %15 den daha yüksek olduğunda, 25 °C ve %50 bağıl nemde yapılan mekanik ölçümlerde gerilme direncinin aynı davranışı verdiği gözlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. MS Filmlerin Hazırlanması

Araştırma materyali olarak farklı formülasyonlarda hazırlanan metilselüloz (MS) esaslı filmler kullanılmıştır. MS kullanılarak yirmi farklı bileşimde örnek hazırlanmıştır. Filmlerin hazırlanmasında MS un yanısıra damıtık su, etanol (EtOH), farklı molekül ağırlığındaki PEG (MA: 400, 1450, 4000 ve 8000) kullanılmıştır. Farklı bileşimlerde hazırlanan yirmi film örneğini aşağıdaki şekilde gruplandırmak mümkündür.

A. Çözücü bileşimi farklı filmler

Bu filmlerin bileşimi Çizelge 3.1 de verilmiştir. 3 g MS tartılıp 60°C da uygun miktardaki etanol eklenmiş ve buna hacmi 100 ml ye tamamlayacak şekilde oda sıcaklığındaki su ilave edilmiştir. Çözünme işlemi mekanik karıştırıcı yardımıyla sağlanmıştır. Bu amaçla Clifton marka karıştırıcı (karıştırma hızı~500 devir sayısı) kullanılmıştır. Çözücü olarak sadece su kullanılan filmin hazırlanmasında ise MS, 90°C daki 50 ml su içinde çözünmüş ve daha sonra bu çözeltiye 10°C daki 50 ml su eklenmiştir. Topaklamanın dağılması ve homojenizasyonun sağlanması amacıyla çözeltiler ultrasonik banyoda (Ultrasonic LC30H) yaklaşık 3 saat süreyle tutulmuş ve hidrasyonun tamamlanması ve hava kabarcıklarının uzaklaştırılması için 5°C da bir gece buzdolabında bekletilmiştir. Bu şekilde hazırlanan film çözeltileri 225 cm² lik cam levhalara ince tabaka kromotografi aletinin film çekme düzeneği yardımıyla yayılmıştır. Filmler oda sıcaklığında (23-25°C) bir gece bekletilerek kurutulmuştur.

Çizelge 3.1. Çözücü bileşimi farklı MS filmler

MS (g/100 ml çözücü)	Çözücü bileşimi (h/h)
3	%100su
3	%75 su-%25 EtOH
3	%50 su-%50 EtOH
3	%33 su-%67 EtOH
3	%25 su- %75 EtOH

B. Farklı miktarda MS içeren filmler

Bu filmlerin hazırlanmasında %50 su-%50 etanol içeren çözücü bileşimi kullanılmıştır. MS miktarı ise 100 ml çözücüde 1.5, 3, 4, 5 ve 6 g olacak şekilde seçilmiştir.

C. PEG400 içeren MS filmlerin bileşimi

Bu filmlerin hazırlanmasında yapıya plastikleştirici olarak molekül ağırlığı 400 olan PEG ilave edilmiştir. PEG ortama su eklendikten sonra konulmuştur. Formülasyona eklenen PEG400 miktarı 0.33 ml (0.33 g) değerindedir. Bu grubu oluşturan filmlerin bileşimi Çizelge 3.2 de verilmiştir.

Çizelge 3.2. PEG400 içeren filmler

MS (g/100 ml çözücü)	Çözücü bileşimi (h/h)	PEG400 (g/g MS)
3	%100 su	0.22
3	%75 su-%25 EtOH	0.22
3	%50 su-%50 EtOH	0.22
3	%33 su-%67 EtOH	0.22
3	%25 su-%75 EtOH	0.22

D. Farklı miktarda PEG400 içeren filmler

Dördüncü gruptaki film formülasyonlarında MS (3 gr/100 ml çözücü) ve çözücü bileşimi (%50 su-%50 etanol) sabit tutularak PEG400 miktarı değiştirilmiştir. PEG miktarı 100 ml çözücüde 0.33, 0.66, 1.32 ve 2.64 g olacak şekilde seçilmiştir. Bu değerlerin MS un birim ağırlığına düşen miktarları 0.11, 0.22, 0.44 ve 0.88 g dır.

E. Farklı molekül ağırlığında PEG içeren filmler

Bu amaçla molekül ağırlığı 400, 1450, 4000 ve 8000 olan PEG kullanılmıştır. Farklı molekül ağırlıkları ile hazırlanan örneklere aynı miktarda PEG (0.22 g/g MS) eklenmiştir. Çözücü sistemi olarak yine %50 su-%50 etanol kullanılmıştır.

3.2. Yapısal Özelliklerin Saptanması

3.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Değişik formülasyonlarda hazırlanan MS filmlerin kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla FTIR-ATR spektrofotometresi (Shimadzu, FTIR8000) ile çalışılmıştır. Filmlerin spektrumları doğrudan ve oda sıcaklığında alınmıştır.

3.2.2. X-Işını Difraksiyon Yöntemi

MS filmlerinin x-ışını kırınım desenleri Norelco x-ray powder diffractometer (Philips PW1140 Electronic Instruments, Mt.Vernon, NY) ile çekilmiştir. Örnekler bir monokromotör yardımıyla Cu tüpten 40 kV voltaj ve 18 mA akım altında yayılan k_{α} ışını ile ışınlanmıştır. Tarama hızı 2 derece/dk dır. Tarama $2\theta=5-35$ kırınım açısı aralığında yapılmıştır.

Bölüm 3.1 de belirtilen formülasyonlar lam üzerine dökülmüş ve oda sıcaklığında kurutulduktan sonra x-ışınları spektrumları alınmıştır. Ayrıca aynı formülasyonlardan üretilen filmlerin x-ışınları spektrumları da saptanmıştır.

3.2.3. Polarize Mikroskop

MS filmlerin yüzey morfolojisi Zeiss marka alttan aydınlatmalı polarizan mikroskopu ile incelenmiştir. Çift nikol X2.5 ve X10 büyütme ile görüntüler fotoğraflanmıştır.

3.2.4. Nem Adsorpsiyonunun Saptanması

Nem adsorpsiyonunun belirlenmesinde Gal (1975) tarafından önerilen gravimetrik yöntem kullanılmıştır. Örnekler kuru madde analizi için 80°C da sabit ağırlığa gelinceye kadar etüvde bekletilmiştir.

3.3. Mekanik Özelliklerin Saptanması

Filmlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla INSTRON 1011 Model mekanik test cihazı (TAEK) kullanılmıştır. Örneklerin gerilme direnci (veya kopma kuvveti) ve gerinim (veya kopmada uzama) ASTM D638 (1993) standart yöntemine göre belirlenmiştir. Mekanik test cihazının standart kalıptaki kesme aparatı yardımıyla 38x5.79 mm boyutlarında kesilen örneklerden her bir formülasyon için en az 5 defa ölçüm yapılmıştır. Aletin iki çenesi arasına sıkıştırılan film örnekleri 50 mm/dk çekme

hızıyla test edilmiştir. Çekme oda sıcaklığında ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$) yapılmıştır. Filmlerin su aktifliği 0.52 ± 0.02 dir.

Çekme işlemi, metalden yapılmış iki çene arasına sıkıştırılan polimer örneklerinin bir taraftan sabit hızla uzatılmasıdır. Çekme sırasında polimer üstüne binen yük, uzama ile birlikte bir kayıt ediciye aktarılır. Gerilme direnci taşıdığı yükün kesit alana bölünmesiyle elde edilmiştir. Kesit alan olarak filmin çekme öncesindeki alanı kullanılmıştır.

Yüzde uzama γ ile gösterilir ve aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\gamma = \frac{L - L_0}{L_0} * 100 \quad (3.1)$$

Burada L_0 polimerin ilk uzunluğu ve L ise polimerin son uzunluğudur. Kullanılan yöntemde uzama yüzde olarak kayıt ediciden alınmıştır.

3.4. Geçirgenlik Özelliklerinin Saptanması

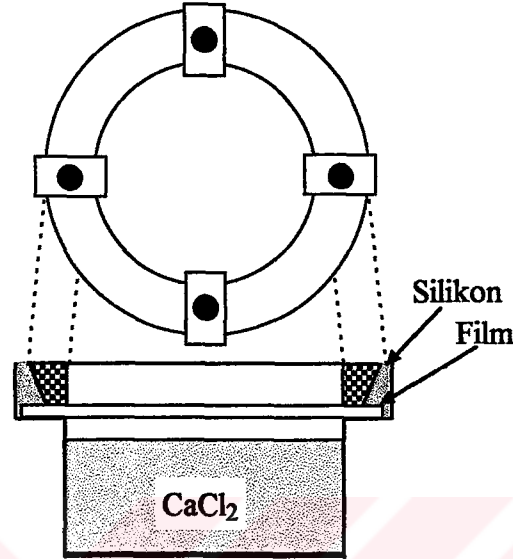
3.4.1. Su Buharı Geçirgenliği

Filmlerin su buharı geçirgenliğini ölçmek için 25°C da gravimetrik olarak gerçekleştirilen ASTM E96-80 (1983) yöntemi kullanılmıştır. Deney kabı olarak su buharı geçirmeyen ve korrozif olmayan bir materyal olan pleksiglasdan kaplar yaptırılmıştır (Şekil 3.1). Deney kabının içine susuz kalsiyum klorür ($\text{BN}=\%0$, 0 mmHg su buharı basıncı) konmuş ve kabın yüzeyi film ile kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan deney kabı doymuş magnezyum nitrat çözeltisi ($\text{BN}=\%52\pm 2$) içeren desikatöre (iç çap=5 cm) yerleştirilmiştir. Desikatör 25°C daki su banyosuna (Clifton Marka, kullanım aralığı= $20-100^{\circ}\text{C}$, duyarlık= $\pm 1^{\circ}\text{C}$) konulmuştur. Deney kabının ağırlığı zamana karşı saptanmıştır. Tartımların yapıldığı terazi Gec Avery VA/WA analitik terazi olup duyarlılığı ± 0.0001 gramdır.

Eşitlik 2.7 dikkate alındığında, ağırlık-zaman ilişkisinin doğrusal olduğu görülmektedir. Bu nedenle deney verileri doğrusal regresyon programı (Microsoft Excel 7.0) ile değerlendirilerek doğrunun eğimi bulunmuştur. Eğim değerinden de filmin su buharı geçirgenliği saptanmıştır.

$$\text{Eğim} = \frac{P \cdot A \cdot \Delta p}{x} \quad (3.2)$$

Filmin kalınlığı dijital mikrometre (Mitutoyo marka, duyarlık=0.001mm) ile ölçülmüştür. Her bir film için en az beş farklı bölgeden ölçüm alınmış ve bu değerlerin ortalaması kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Su buharı geçirgenlik hücresi

3.4.2. Oksijen Geçirgenliği

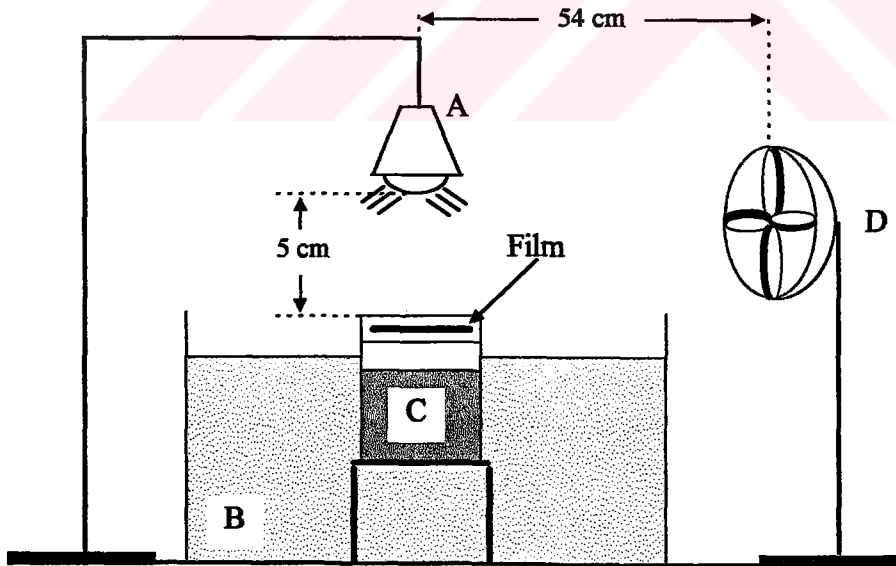
MS filmlerin oksijen geçirgenlik analizleri TÜBİTAK-MAM (Gebze) da yaptırılmıştır. Bu amaçla Brugger GDP/E (Almanya) cihazı kullanılmıştır. 25°C da yapılan ölçümlerde cihazın su banyosu bu sıcaklık değerine ayarlanmış ve filmten kesilen 10 cm çapında parça ölçüm haznesine yerleştirilmiştir. Vakum pompası yardımıyla önce bu haznedeki hava boşaltılmış, daha sonra vakum kapatılarak hazneye 100 ml/dak debide O₂ verilmiştir. Filmin geçirgenliğine bağlı olarak gaz geçiş hızı cihaza bağlı bir yazıcıda kaydedilmiştir. Elde edilen grafikte seçilen iki nokta arasındaki mesafe ve bu noktalar arasında geçen süre belirlenerek filmlerin oksijen geçirgenliği hesaplanmıştır (Anonymous, 1995).

3.4.3. Işık Geçirgenliği

Filmin ışık geçirgenliğini ölçmek amacıyla riboflavin çözeltisinin ışık varlığında bozunma kinetiğini esas alan bir yöntem geliştirilmiştir. Riboflavin çözeltisinin ışık varlığında bozunma kinetiği açık ve polimer film ile kapatılmış hücrede spektrofotometrik (Shimadzu UV-VIS Scanning Spectrophotometer, UV-2101 PC)

olarak izlenmiştir. Bu amaçla 20 W güçte düşük basınçta civa içeren floresan lamba (tungsten lambada 100 W a eşdeğer) kullanılmıştır. 12×10^{-6} M konsantrasyonunda ve pH 9.0 ± 0.2 fosfat tamponunda hazırlanan riboflavin çözeltisinden alınan 50 ml örnek, 60 dakika süreyle ışığa maruz bırakılmıştır. Deneyler karanlık odada yapılmış ve çözelti sıcaklığını sabit tutmak amacıyla içinde 50 ml çözelti bulunan hücre 25°C daki su banyosuna yerleştirilmiştir. Kullanılan ışığın çözelti sıcaklığını yükseltmesini önlemek amacıyla bir de vantilatör kullanılmıştır. Vantilatörün lambaya olan uzaklığı ve devri sabit tutulmuştur. Film örnekleri 10×10 cm boyutlarındaki ayaklı tahta plakanın ortasında yer alan 5cm çapındaki deliğin yüzeyine kaplanmış ve bu plaka hücrenin üstüne yerleştirilmiştir. Tahtanın boyutları ışık kaynağından beherin yan yüzeylerine gelebilecek ışığa engel olacak kadar büyük tutulmuş, böylece ışığın beher tek yönden gelmesi sağlanmıştır. Tüm deneylerde örnek yüzeyi ile ışık arasındaki mesafe (5 cm) sabit tutulmuştur. Belirli zaman aralıklarında ışık kaynağı kapatılarak beherden örnek alınmış ve 445 nm deki riboflavine ait absorbans ölçülmüştür. Kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak, riboflavin konsantrasyonu zamanın fonksiyonu olarak bulunmuştur.

Bu amaçla oluşturulan düzenek aşağıdaki gibidir (Şekil 3.2)



Şekil 3.2. Işık geçirgenliğinin saptanmasında kullanılan düzenek

A→ Işık kaynağı, B→Su banyosu (25°C),

C→Riboflavin çözeltisi (12×10^{-6} M), D→Vantilatör

3.5. Çözünme Yüzdesinin Belirlenmesi

MS filmlerin çözünme yüzdesini saptamak için şu şekilde bir yol izlenmiştir. Filmlerin çözünmesini zamanın (10, 20, 30, 45, 60, 75 ve 90. dakika) fonksiyonu olarak belirleyebilmek amacıyla yedi adet örnek içeren bir deney grubu hazırlanmıştır. Deneyin başlangıcında 150 ml lik behere 100 ml tampon çözelti ($\text{pH}=7.4\pm0.2$, $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ tamponu) konmuş (Tuncel et al., 1995) ve beher mekanik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Deneyler 25°C da gerçekleştirilmiş ve takometre ile 500 devir sayısına ayarlanan mekanik karıştırıcı ile ortam sürekli olarak karıştırılmıştır. Başlangıç ağırlığı belirlenen $5\times5\text{ cm}^2$ lik film, delikli bir metal kürenin içine yerleştirilmiş, küre kapatılmış ve tampon çözelti içeren beherin içine sallandırılmıştır. Onuncu dakikada metal küre ortamdaki uzaklaştırılmış ve tamponun hacmi 100 ml ye tamamlanmıştır. Bu işlem, aynı film den hazırlanan yeni bir örnek ile de 20-90 dakikalık süreler için yukarıda belirtildiği şekilde tekrarlanmıştır.

Kuru madde analizi için cam krozel, 110°C daki etüvde yarım saat bekletilmiş ve kapakları kapatılmadan eğimli konumda desikatörde soğutulmuştur. Son iki ölçüm arasında fark 0.3 mg olana kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Sabit tartıma gelmiş krozelere, deney sonunda 100 ml ye tamamlanmış tampon çözeltisinden 25 ml aktarılmıştır. Krozeler 80°C daki etüvde bir gece bekletilmiştir. Etüv sıcaklığı 80°C ın üzerine çıkarıldığı zaman, film örneklerinin renginde kararın gözlenmiş, bu nedenle kuru madde analizi için 80°C da çalışılmıştır. Süre sonunda krozeler desikatörde soğutulmuş ve son iki ölçüm arasında fark 0.3 mg olana kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Hesaplamalar sırasında tampondan gelen ağırlık kuru madde sonucunu etkilediğinden tampon çözeltinin kuru madde içeriği yukarıda belirtilen şekilde her deney için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Daha sonra tampon çözeltinin kuru maddeye katkısı göz önüne alınıp ve gerekli hacim düzeltilmesi yapıldıktan sonra, % çözünme aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.

$$\% \text{ çözünme} = \frac{\text{filmin ağırlık kaybı (g)}}{\text{filmin başlangıç ağırlığı (g)}} * 100 \quad (3.3)$$

Deneyler karıştırmanın olmadığı durağan ortamda da benzer şekilde yürütülmüş ve bu durumda çözünme 8 saat süre ile izlenmiştir.

3.6. Reaktifler ve Özellikleri

Bu araştırma kapsamında kullanılan reaktifler ve özellikleri aşağıda verilmiştir.

Metilselüloz : BDH firmasından (SD: 1.9, viskozite: 500-600 cP)

PEG400 : Hopkins&Willams Ltd. Firmasından,

PEG1450 : Sigma firmasından,

PEG4000 : BDH firmasından,

PEG8000 : Aldrich firmasından,

Riboflavin : BDH firmasından,

MgNO₃ : Merck firmasından,

KH₂PO₄ : Merck firmasından,

Na₂HPO₄ : Merck firmasından,

Sitrik asit : Merck firmasından,

CaCl₂ : Merck firmasından,

EtOH : Merck firmasındandır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu araştırma kapsamında MS esaslı filmlerin üretimi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla pek çok yöntemden yararlanılmıştır. Bu bölümde araştırmada elde edilen sonuçlar sunulacak ve tartışılacaktır. Öncelikle farklı bileşimlerdeki filmlerin üretimi ve görsel özelliklerine kısaca değinilecektir. Daha sonra filmlerin yapısal özellikleri sunulacaktır. Filmlerin geçirgenlik, mekanik ve çözünme özellikleri verilir ve bu özellikler yapısal özelliklerle ilişkilendirilecektir.

4.1. MS Filmlerin Üretimi ve Görsel Özellikleri

Bölüm 3.1 de A grubu altında tanımlanan ve farklı oranlarda etanol içeren örneklerin genel özelliği yarı şeffaf ve kırılkan olmalarıdır. Sadece su ile hazırlanan örnek kırılkan olmasının yanı sıra şeffaf görünümündedir. Çözücüdeki su oranı azaldıkça filmlerin çekilmesi zorlaşmıştır. Su oranı azaldıkça MS un çözünürlüğündeki azalmaya bağlı olarak filmde çözünmemiş kısımlar belirginleşmekte ve bu kısımlar özellikle %25 su içeren ortamda gözle bile görülebilmektedir. Yapıdaki MS miktarı arttıkça (Bölüm 3.1-B) örneklerin esnekliği azalmış ve yüksek MS derişimlerinde çözünmemiş MS kısımlar gözlenmiştir.

PEG400 içeren örneklerin yarı şeffaf ancak puslu görünümüne olduğu, yüksek etanol derişiminde çözünmeyen MS içerdiği saptanmıştır. Bu örnekler A grubu filmlere göre daha esnek yapıdadır ve hazırlanması sırasında kolaylıkla çekilebilmişlerdir. Örneklerin PEG400 miktarı arttıkça daha şeffaflaşmışlar, daha ince ve esnek yapıya kavuşmuşlar görülmüştür. Yapıya farklı molekül ağırlıklı PEG ilave edildiğinde yarı şeffaf ancak oldukça puslu ve kaygan filmler elde edilmiştir.

4.2. FTIR Spektrofotometrisi

MS filmlerin kimyasal yapısını tanımlamak amacıyla filmlerin IR spektrumları incelenmiştir. Yapısal analiz, filmlerin yapısındaki organik fonksiyonel grupların tanımlanmasını ve bu grupların etkileşimlerini içerir. Bu gruplar IR ışığına maruz kaldıklarında farklı titreşim ve bükülme (düzlem dışı ve düzlem içi) frekanslarında karakteristik pikler şeklinde ortaya çıkar. Literatürde MS a ait spektroskopik çalışma saptanamamıştır. Bu nedenle bu çalışmada MS filmlerin analizi selüloz ve selüloz türevlerine ait spektrumlar (Nakamoto, 1963; O'Connor, 1972) esas alınarak

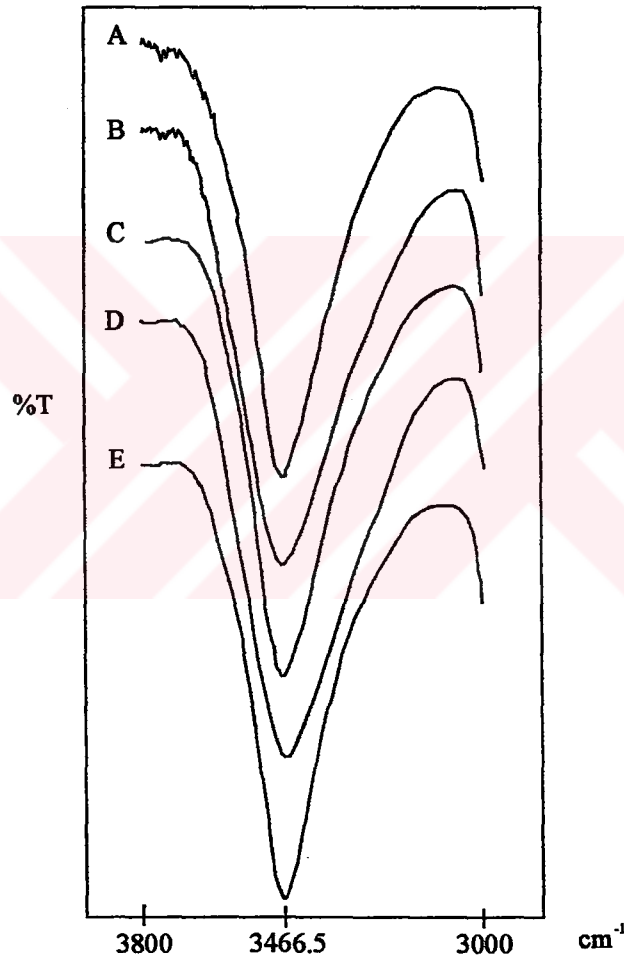
yapılmıştır. Selüloz ve selüloz türevlerine ait temel fonksiyonel grupların spektral karakteristikleri Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Selülozun yapısında bulunan temel gruplar ve ilgili spektral bölgeler (O'Connor, 1972).

Fonksiyonel grup titreşim türü	Frekans (cm^{-1})
OH gerilmesi	3200-3500
OH düzlem içi bükülmesi	1455
OH düzlem içi bükülmesi	1336
C-O-C gerilmesi	1119
OH düzlem dışı bükülmesi	663

IR spektrumları spektrum-yapı değerlendirilmesini kolaylaştırmak amacıyla basitçe, fonksiyonel grup bölgesi ($4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) ve parmak izi bölgesi ($1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) olarak iki bölgeye ayrılabilir. Parmak izi bölgesi küçük gruplardan çok molekülün temel bölgelerinin ve molekülü oluşturan atom iskeletinin izlenmesini sağladığından bu bölgeye iskelet titreşim bölgesi de denir. Molekül yapısına bağlı olarak yapısal etkenler (çeşitli etkileşimler) IR spektrumlarında izlenen bantların yerlerinin kaymasına (frekans kaymasına) neden olur. Yapısal etkenlerden biri, belki de en önemlisi bileşenler arasında hidrojen bağı oluşumudur. Hidrojen bağı, proton verici A-H grubu ile proton alıcı B nin bulunduğu sistemlerde oluşur. Proton verici gruplar -COOH , -OH , -NH_2 ve proton alıcı atomlar O, N, S ve halojenler olabilir. Hidrojen bağının oluşması ile A-H bağına ait gerilme frekansı daha düşük değerlere kayar, bant simetrisi bozulur ve bant genişler. Çünkü hidrojen bağının oluşması ile A-H bağının uzunluğu ve dipol momentleri artar. Serbest OH gerilmesi $3650\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ de keskin bir pik olarak gözlenirken, hidrojen bağlı sistemlerde OH gerilmesi 3200 cm^{-1} e kadar kayabilir, geniş ve asimetric bir bant olarak görülür. Ayrıca serbest ve hidrojen bağlı OH soğurmaları arasındaki frekans farkı, hidrojen bağının niteliğinin bir ölçüsü olarak da değerlendirilebilir. MS da hidrojen verici grup OH, hidrojen alıcı atom ise O atomudur. Bu nedenle farklı bileşimlerdeki MS filmlerin spektrumları öncelikle 3466.5 cm^{-1} deki OH gerilme titreşimi esas alınarak izlenmiştir (Şekil 4.1). Film bileşimlerine bağlı olarak frekansta belirli bir değişme görülmemiştir. Ancak bu banda ait simetri dikkatle incelendiğinde simetri bozulmalarının meydana geldiği saptanmıştır. Bu

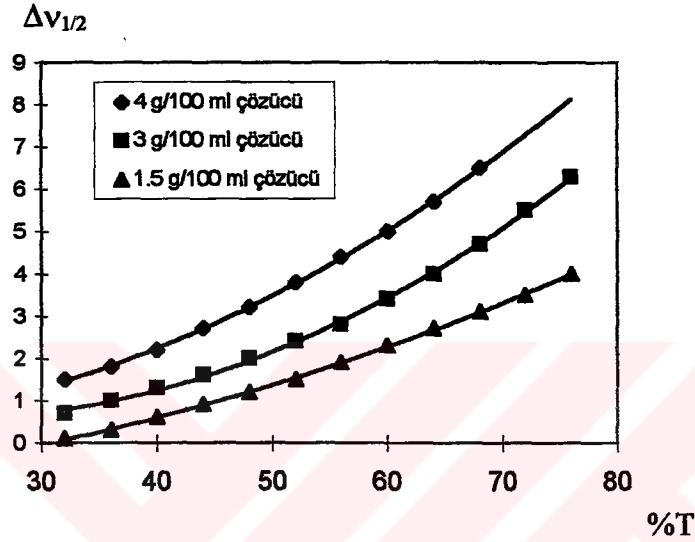
amaçla $\Delta\nu_{1/2}$ (1/2 sağ-1/2 sol) değerleri hesaplanmıştır. Absorpsiyon pikinin başladığı ve bittiği noktalar birleştirilerek pikin uç noktasından bu hatta bir doğru çizilmiştir. Farklı yüzde geçirgenlik (%T) değerlerinde pikin sağ ve sol noktalarının bu doğruya olan uzaklığı ölçülmüştür. İki ölçüm arasındaki fark belli yüzde geçirgenlik değerindeki $\Delta\nu_{1/2}$ değerini vermektedir. Farklı miktarlarda MS içeren filmlere ait $\Delta\nu_{1/2}$ değerleri %T in fonksiyonu olarak Şekil 4.2 de verilmiştir. Yapıdaki MS miktarının artması ile simetri bozulmasının da arttığı görülmektedir. Bu sonuç, MS molekülleri arasında intra ve intermoleküler hidrojen bağının varlığını göstermektedir.



Şekil 4.1. Farklı bileşimlerdeki MS filmlerin 3466.5 cm⁻¹ deki OH gerilme titreşimi

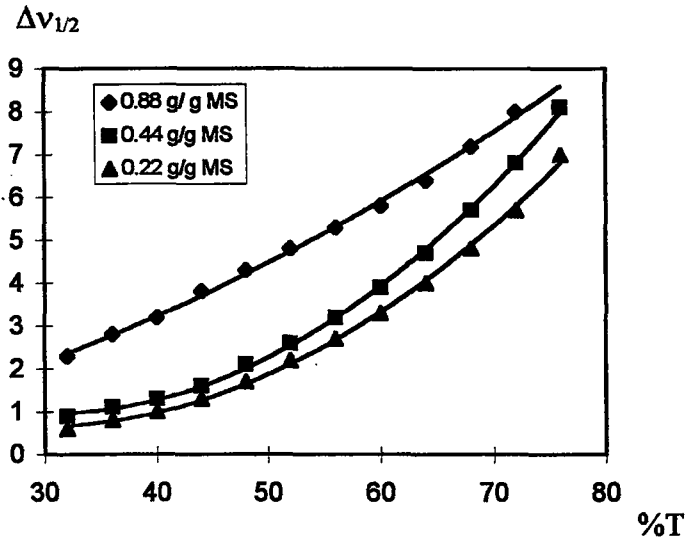
- A 1.5 g MS/100 ml çözücü
- B 4 g MS/100 ml çözücü
- C 0.22 g PEG 400/ g MS
- D 0.88g PEG400 /g MS
- E 0.22 g PEG8000/g MS

Filmlerin hazırlanmasında kullanılan farklı etanol derişimlerinin simetri bozulmasını etkilemediği görülmüştür. Bu beklenen bir sonuçtur. Bölüm 2.6 da belirtildiği gibi etanol ortama MS un dağılmasını sağlamak amacıyla eklenmekte ve çözünmesi su ile sağlanmaktadır. Oda sıcaklığında kurutulan filmlerden, düşük kaynama noktası nedeniyle (78°C) önce etanol buharlaşmakta ve böylece kurumanın daha hızlı olmasını sağlamaktadır.



Şekil 4.2. MS miktarının simetri bozulması üzerine etkisi
($\nu=3466.5 \text{ cm}^{-1}$, çözücü=%50 etanol+%50 su)

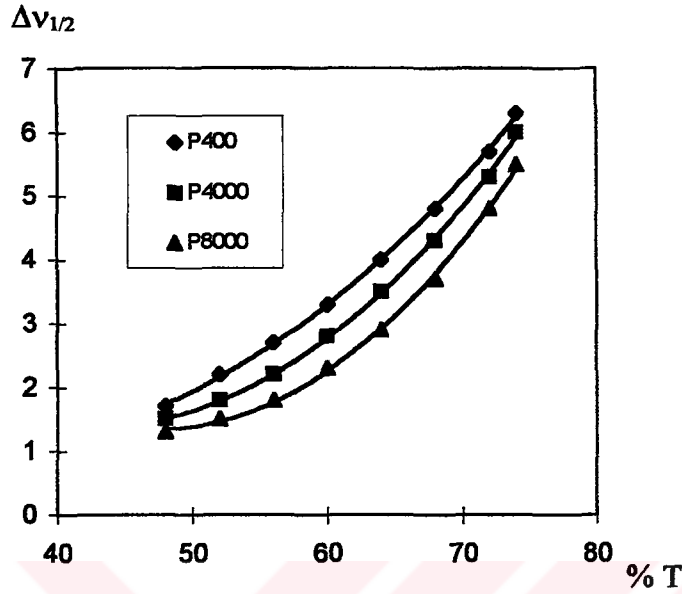
MS yapısına PEG400 (0.22 g/g MS) ilave edildiğinde aynı bölgede $\Delta v_{1/2}$ nin değişimi de incelenmiştir (Şekil 4.3). Burada da sabit MS derişiminde PEG400 miktarındaki artışla birlikte pik simetrilerinde bozulmalar görülmüştür. Gözlenen bu davranış iki nedene bağlanabilir. Bunlardan ilki, PEG molekülündeki OH uç gruplarının da aynı bölgede yer almasıdır (PEG un OH gerilme titreşimi 3431 cm^{-1} de izlenmiştir). Diğeri ise MS daki OH gruplarının PEG molekülündeki OH uç gruplarıyla ya da PEG un tekrarlanan birimlerinde yer alan eterik O atomu ile hidrojen bağı yapmasının sonucu olarak yorumlanabilir. Kuşkusuz ortama PEG400 eklendiğinde MS moleküllerindeki OH gruplarının molekül içi hidrojen bağı yapması ile, PEG molekülü ile hidrojen bağı oluşturması arasında bir rekabet söz konusudur.



Şekil 4.3. PEG400 miktarının simetri bozulması üzerine etkisi
($\nu=3466.5 \text{ cm}^{-1}$, çözücü=%50 etanol+%50 su, MS=3g/100 ml çözücü)

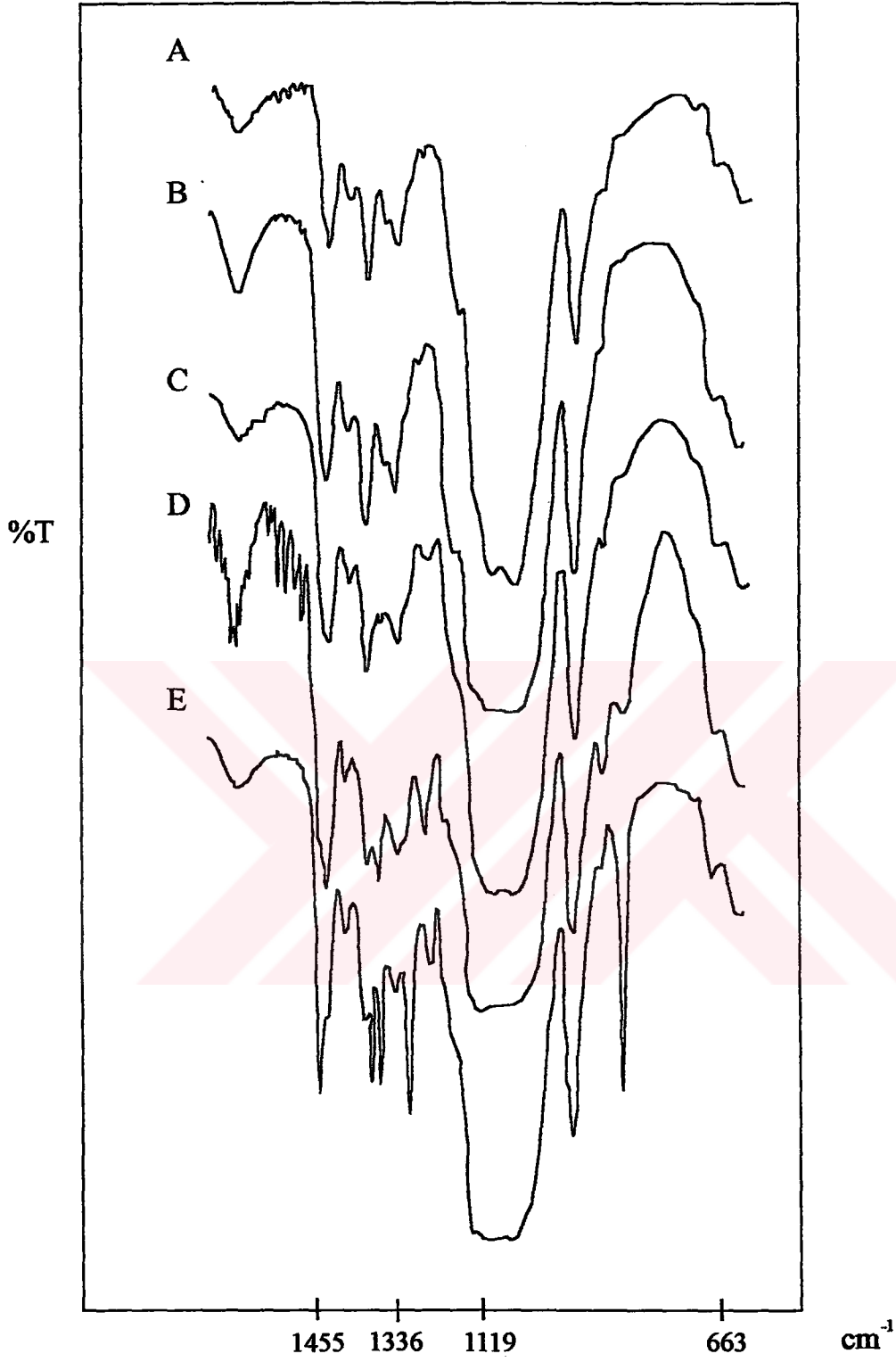
MS yapısına aynı miktarda (0.22 g/g MS) ancak farklı molekül ağırlığında (400, 4000 ve 8000) PEG eklendiğinde gözlenen $\Delta\nu_{1/2}$ -%T davranışı Şekil 4.4 de verilmiştir. PEG un molekül ağırlığındaki artışla kaymaların azaldığı saptanmıştır. Bu noktada farklı molekül ağırlığındaki PEG moleküllerinin MS ile hidrojen bağı oluşturabilme kapasiteleri bazı kriterler gözönüne alınarak karşılaştırılmalıdır. Bu kriterler PEG molekülündeki OH grubu sayısı başta olmak üzere, molekül büyüklüğü, çözünürlük ve polaritedir. Ortamdaki PEG miktarının sabit olduğu düşünülürse, polimer zinciri başına en fazla OH grubu içeren PEG un PEG400 olduğu açıktır. Diğer taraftan, molekül ağırlığındaki artış ile PEG un polimer zinciri başına sahip olduğu OH grubu sayısı azalır ve bu nedenle hidrojen bağı yapabilme yeteneği de düşer. Dikkate alınması gereken bir diğer husus da PEG moleküllerinin büyüklüğüdür. Molekül ağırlığının artması ile PEG moleküllerinin MS yapısına nüfuz etmesi güçleşebilir. Ayrıca PEG un çözücünde çözünebilmesi de molekül ağırlığındaki artış ile azalmaktadır (Bölüm 2.6.1) ve bu etken yüksek molekül ağırlıklı PEG moleküllerinin polimer segmentleri arasına sızmasını güçleştirmektedir. PEG un MS zincirleri arasına girebilmesini sağlayan bir diğer özelliği de polaritesidir. PEG un molekül ağırlığındaki artışla birlikte, zincir uzunluğuna bağlı olarak polaritesi azalır. Bunun sonucunda, PEG un MS-MS zincirleri arasındaki etkileşimleri kırabilme gücü de azalır ve sonuçta iyi bir dağılım gözlenemez. Bütün bu değerlendirmelerin ışığında düşük molekül ağırlıklı PEG

moleküllerinin MS ile hidrojen bağı oluşturabilme kapasitelerinin daha yüksek olduğu söylenebilir.



Şekil 4.4. PEG un molekül ağırlığının simetri bozulması üzerine etkisi
($\nu=3466.5 \text{ cm}^{-1}$, çözücü=%50 etanol+%50 su, MS=3g/100 ml çözücü)

Hidrojen bağı oluşumuna bağlı olarak spektral değişikliğin bekleneceği bir başka bölge ise $1455\text{-}1336 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralığıdır (Şekil 4.5). Bu aralıkta O-H düzlem içi bükülmeleri gözlenir (O'Connor, 1972). Bu frekans bölgesinde bileşenler arasında hidrojen bağının oluşmasıyla düzlem içi bükülmenin zorlaşması ve absorpsiyon piklerinin yüksek frekanslara kaymaları beklenir. Çizelge 4.2 de görülebileceği gibi düzlem içi bükülme frekansı yüksek değerlere kaymaktadır. Bu MS ve PEG400 derişimlerindeki artışla birlikte OH düzlem içi bükülmelerine karşılık gelen frekans değerlerinden açıkça görülmektedir. Hidrojen bağı oluşumunun izlenebileceği bir diğer frekans 663 cm^{-1} de beklenen OH düzlem dışı bükülmesidir (O'Connor, 1972). Hidrojen bağının oluşumu ile bu bükülmenin de güçleşmesi ve absorpsiyonun yüksek frekanslara kayması doğaldır (Çizelge 4.2). MS miktarındaki artışla birlikte absorpsiyon frekansı daha yüksek değerlere kaymakta ve en yüksek değere PEG400 içeren filmde ulaşılmaktadır. Diğer taraftan, absorpsiyon frekansının PEG400 derişiminden etkilenmediği de görülmüştür.



Şekil 4.5. MS filmlerin FTIR spektrumu

- A 1.5 g MS/100 ml çözücü
- B 4 g MS/100 ml çözücü
- C 0.22 g PEG 400/ g MS
- D 0.88g PEG400 /g MS
- E 0.22 g PEG8000/g MS

Selüloza ait C-O-C gerilme titreşimi 1119 cm^{-1} olarak verilmektedir (O'Connor, 1972). MS daki eterik O atomunun hidrojen bağı oluşumu ile birlikte düşük frekanslara kayması da beklenebilecek bir başka değişikliktir. Bunun en açık örneği MS a değişik miktarlarda PEG400 ilavesi ile düşük frekanslara kayma şeklinde görülmektedir. İncelenen bu frekans değerinde MS miktarına bağlı olarak bir değişiklik saptanmamıştır.

Çizelge 4.2. MS filmlere ait temel gruplar ve spektral değerleri*

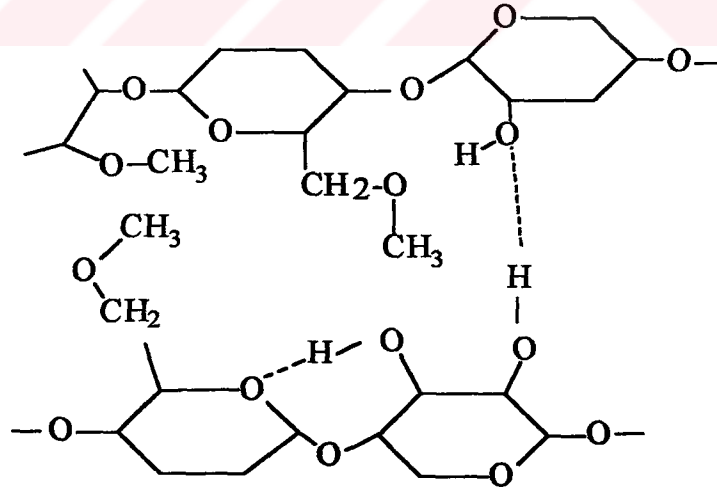
Film	OH düzlem içi bükülmesi	OH düzlem içi bükülmesi	C-O-C gerilmesi	OH düzlem dışı bükülmesi
^a 1.5 g	1455.6	1334.9	1116.9	657.8
^a 3 g	1456.4	1335.8	1116.9	659.7
^a 4 g	1458.0	1338.8	1116.9	663.6
^b 0.22 g	1454.5	1348.4	1120.8	667.5
^b 0.44 g	1456.4	1349.6	1118.8	667.5
^b 0.88 g	1458.0	1350.3	1116.9	667.5

*çözücü=%50 etanol+%50 su

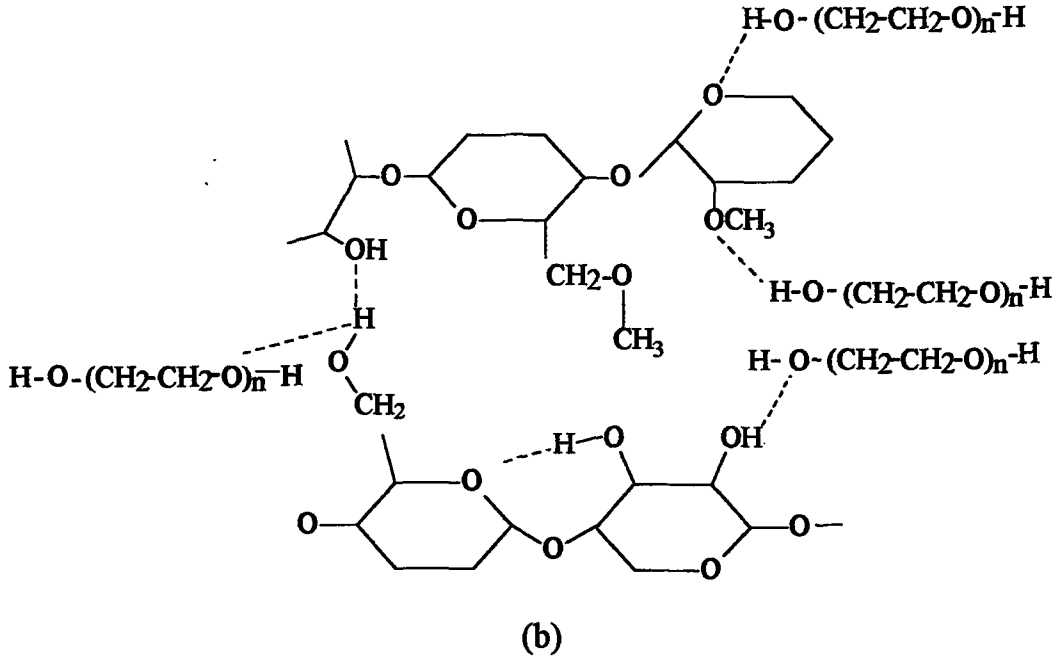
^ag MS/100 ml çözücü

^bg PEG400/ g MS

MS filmlerin spektroskopik analizi sonucu, filmlerde MS un oluşturabileceği muhtemel hidrojen bağları Şekil 4.6 da gösterilmiştir.



(a)



Şekil 4.6. MS un oluşturabileceği muhtemel hidrojen bağları
a. MS-MS b. MS-PEG

4.3. X-Işını Difraksiyonu

4.3.1. X-Işını Kırınım Desenlerinin Genel Değerlendirilmesi

Toz halindeki MS a ait x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde dört adet pik gözlenmiştir. Bunlar $2\theta=8.1$ (şiddetli), 13.2 (orta şiddette), 20.0 (şiddetli), 29.1 (zayıf şiddette) gözlenen piklerdir. Bu 2θ değerlerinin karşılığı olan d değerleri ise sırasıyla 10.9 , 6.8 , 4.4 ve $3.1\text{\AA}$ dur (ASTM, 1972). Aynı pikler Kato et al. (1978) tarafından MS jeline ait kırınım deseninde de gözlenmiştir. Ancak jelde pik şiddetlerinin azaldığı ve jelatinizasyona bağlı olarak amorf yapının arttığı da görülmüştür. Sadece su ile hazırlanan MS çözeltilerinde jel oluşumunun 54°C da başladığı, su miktarı %75 olduğunda jelatinizasyon sıcaklığının 75°C a yükseldiği ve %50 ve %25 su miktarlarındaki çözeltilerde ısıtma ile jel oluşmadığı bildirilmiştir (Donhowe and Fennema, 1993a). MS un jel-sol geçişi sıcaklığa bağlı olarak tersinirdir ve MS jeli soğutulduğunda sol haline dönmektedir. Bu araştırma kapsamında uygulanan film hazırlama tekniği ve filmlerin x-ışını kırınım desenleri dikkate alındığında, tüm film çözeltilerinin sol halinde olduğu belirtilmelidir. 60°C daki etanole MS ve su eklendiğinde jel oluşumu gözlenmişse de, ultrasonik banyoda yaklaşık üç saat ve

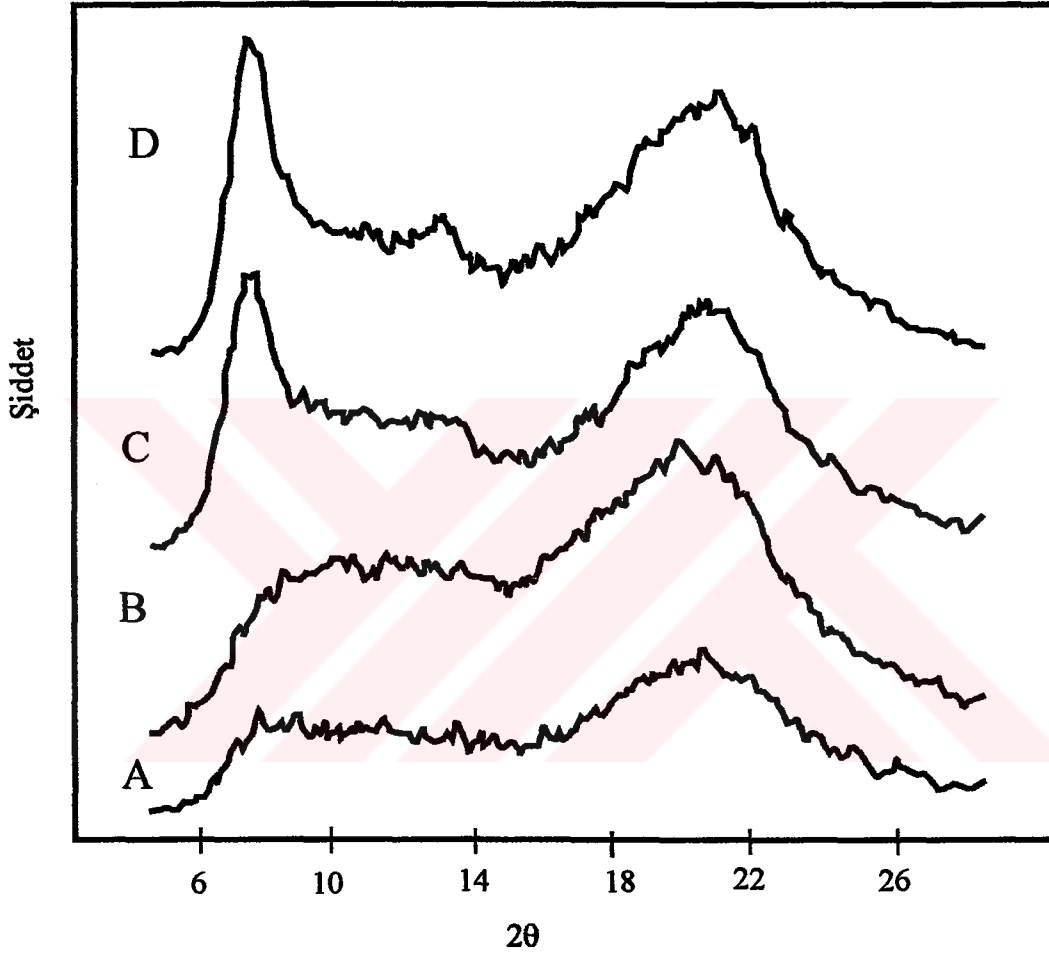
buzdolabında bir gece bekletilen çözeltilerin berrak bir görünüm kazanması sol halinde olduğuna işaret etmektedir.

Yapıda, polimerin yerel yapısını belirleyen kimyasal formülün yanısıra, makro yapısını belirleyen morfolojisi de önemlidir. Morfoloji denilince polimerin katı haldeki yapısında kristalin veya amorf bölgelerin varlığı, bunların büyüklüğü, yerleşme düzeni ve yapı içindeki dağılımı akla gelir. 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. Bu nokta göz önüne alınarak, MS formülasyonlarının x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, üç boyutlu düzeni gösteren keskin bir pik ($2\theta=7.6-8.0$), küçük kristalit yapıya bağlı yayvan bir pik ($2\theta=20.0-20.8$) ile moleküler düzeyde düzensizliği gösteren bölgelerin var olduğu saptanmıştır. Bu tip spektrumlar söz konusu polimer yapıda kristal ve amorf yapıların birarada bulunduğunu göstermektedir (Şekil 4.7). Ayrıca piklerin oluşumu, şekli ve 2θ açısı formülasyonun bileşimine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin çözücü olarak su içeren MS filmin spektrumunda sadece $2\theta=19.8$ de geniş bir pik izlenmiştir (Şekil 4.7). Benzer durum %50 oranında etanol içeren çözücüde hazırlanan ve MS miktarı 1.5 g/100 ml çözücü olan filme ait spektrumda da mevcuttur (Şekil 4.7). Polimer yapıdaki kristalin bölgeler "kristalit" olarak nitelenmektedir. Bu geniş pikin polimer yapıda mevcut küçük kristalitler nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir. $2\theta=7.6-8.0$ deki keskin pik ise ortama etanol eklendiğinde oluşmaktadır. Spektrumlarda $2\theta=7.6-8.0$ deki keskin ve $2\theta=20.0-20.8$ deki geniş pikler trimetil selülozun pik pozisyonları ile çakışmakta ve filmlerde trimetil glukoz tipi kristal düzenin mevcut olduğunu göstermektedir (Donhowe and Fennema, 1993a).

4.3.2. Yapıdaki Kristalinitenin Belirlenmesi

Kristalinitenin belirlenmesinde uygulanan genel yöntem spektrumdaki kristal ve amorf bölgelerin birbirinden ayrılması ve bu bölgelere ait alanların ölçülmesidir. Bu şekilde, yüzde kristalinite (kristal alanın toplam alana oranı) bulunabilir. Diğer bir yöntemde ise difraktogramdaki kristal ve amorf alanlar aynı maddenin %100 amorf ve %100 kristal formuna ait spektrumlarla karşılaştırılır ve % kristalinite buna bağlı olarak

hesaplanabilir (Nara et al., 1978). Bu araştırmada polimerin % kristalinitesini saptamak amacıyla şu şekilde bir yol izlenmiştir (şekil 4.8). Düşük açıdan ($2\theta=6$) daha yüksek açıya ($2\theta=26$) doğru bir doğru çizilmiştir. Kristal bölge bir eğri çizilerek amorf bölgeden ayrılmıştır. Bu eğrinin üstünde kalan alanın polimerdeki kristal kesri, altında kalan alanın ise amorf kesri gösterdiği kabul edilmiştir.

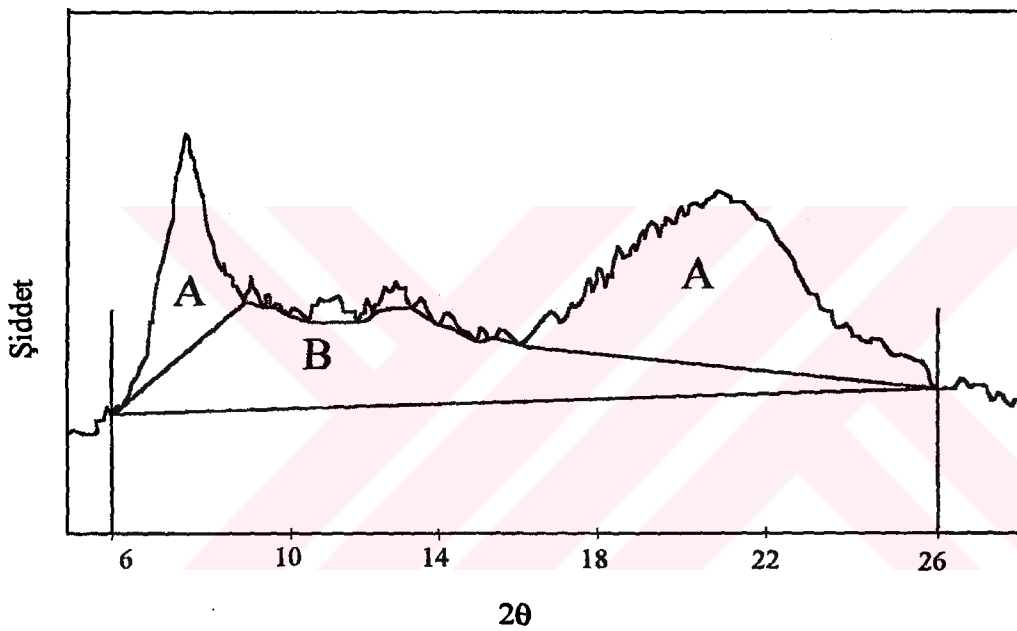


şekil 4.7. MS filmlerin x-ışını kırınım desenleri

- A 1.5 g MS/100 ml çözücü (su:etanol, 1:1)
- B 3 g MS/100 ml su
- C 3 g MS/100 ml çözücü (su:etanol, 1:1)
- D 3 g MS/100 ml çözücü (su:etanol, 1:1)/PEG400

Daha sonra eğri altında kalan toplam alan, kristal ve amorf kısımlara ait alanlar Mat Lab (Windows 3.1) paket programı kullanılarak ayrı ayrı hesaplanmıştır. Kristal bölgeye ait alanın toplam alana oranlanmasıyla polimer yapılanmadaki % kristalinite bulunmuştur. Diğer yandan, polimerdeki kristalinitenin saptanması ve belli bir yüzde değeri verilmesi bazı kısıtlamaların dikkate alınması şartıyla mümkündür. şöyleki,

inorganik maddelerin ve minerallerin spektrumlarındaki keskin piklerin aksine bunların spektrumlarında geniş pikler mevcuttur; elde edilen desenler, iyi gelişmiş basit kristal yapılara göre geniş ve dağınıktır. Piklerdeki genişlemeler yapıdaki küçük boyutlu kristalitler ve örgü hatalarına bağlıdır ve bunların varlığı kristalinitenin ölçülmesini zorlaştırmaktadır. Her formülasyona ait % kristalinite hesaplanmışsa da, yukarıda belirtilen noktalar dikkate alınarak, her bir grup için bu değerin verilmesinin daha doğru bir yaklaşım olduğu düşünülmüştür. Bu şekilde bulunan ortalama % kristalinite değerleri bir ve ikinci pikin % kristaliniteye katkılarıyla birlikte Çizelge 4.3 te verilmiştir.



Şekil 4.8. Yapıdaki kristalinitenin belirlenmesi
A: Kristal bölge
B: Amorf bölge

Çizelge 4.3 den de görüleceği gibi MS formülasyonlarına ait kristalinite bileşime bağlı ve %39-56 değerleri arasındadır. En düşük yüzde kristalinite su ile hazırlanan formülasyona ait olup burada kristalinite sadece ikinci pik nedeniyle mevcuttur. Bu ortama PEG400 eklendiğinde ilk pik oluşmuş ise de yapıdaki kristalinite yine ikinci pikin katkısıyla sağlanmıştır (Çizelge 4.3, 3. satır). Bu durum her iki ortamda küçük kristalit yapıların varlığına işaret etmektedir. PEG400 ilavesi toplam kristaliniteyi %39 dan %56 ya artırmışsa da bu artışta ikinci pik etkili olmuştur. Plastikleştiricilerin camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü, bu nedenle polimerin amorf bölgelerine girebileceği ve

kristaliniteyi düşürmesi genelde beklenen bir davranışsa da, bazı durumlarda plastikleştiricilerin kristalizasyon kinetiğini etkileyerek kristaliniteyi artırdığı da bilinmektedir (Pişkin, 1987). Bu durumda kristalizasyon için çekirdek oluşturan ajan tek-düze dağılmış çok sayıda küçük kristalitin oluşumuna neden olur (Stevens, 1993). Sulu çözeltide ve durgun ortamdaki gelişigüzel kristallenmede, PEG400 ün MS un kristallenmesinde çekirdek görevi yaparak kristaliniteyi artırdığı düşünülmektedir (Çizelge 4.3, 1 ve 3. satır).

Çizelge 4.3. MS formülasyonlarına ait % kristalinite değerleri

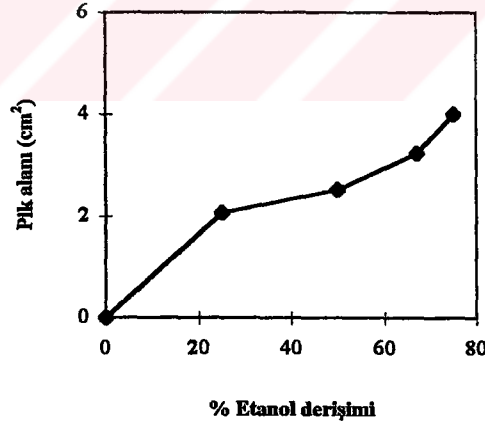
Bileşim	% Kristalinite (2θ=7.6-8.0)	% Kristalinite (2θ=20-20.8)	% Kristalinite
MS/su	ihmal edilebilir	39	39
MS/su/EtOH	16	38	54
MS/su/PEG400	3	53	56
MS/su/EtOH/PEG400	15	41	56
MS/su/EtOH/PEG1450	14	38	52
MS/su/EtOH/PEG4000	15	34	49
MS/su/EtOH/PEG8000	18	33	51

MS=3g/100ml çözücü, PEG=0.22 g/g MS

2θ=7.6-8.0 daki keskin pik ortama etanol eklendiğinde oluşmaktadır. Kristal olarak nitelenebilecek bu yapılanmanın oluşumuna bağlı olarak, küçük kristalitlerin kristal yapılanmadaki payı da azalmıştır (Çizelge 4.3). Etanol varlığında kristallenen örneklerin kristalinitesi %49 ile %56 arasında değişmektedir. X-ışınları yöntemiyle polimerik yapılarda kristalinitenin belirlenmesinde karşılaşılan kısıtlamalar dikkate alındığında ulaşılan sonuç, farklı molekül ağırlıklarındaki PEG lerin kristaliniteyi önemli ölçüde etkilemediği, bu örneklerde kristal yapılanmayı denetleyen faktörün etanol olduğu şeklindedir. Polimer zincirlerinin kristal boyutuna karşılık gelebilecek bir boyutta düzene girdiği önerilmekle birlikte, yapıda kristallenmeyen düzensiz segmentler çok daha fazladır ve bunlar amorf bölgede yer almaktadır. Diğer taraftan x-ışınları spektrumundaki sinyalin şiddeti kristal örgü düzlemlerinin sıklığının bir ölçüsüdür ve bu teknikte birim elemanı belli bir boyutun üstünde olanlar "kristalin" olarak nitelenmektedir. Örneğin, selülozda x-ışınları yönteminin 10-15Å dan büyük düzenli bölgelere duyarlı olduğu bilinmektedir (O'Connor, 1972). MS un kristalin olarak nitelenebilecek piki, düşük 2θ açısında yer alan dolayısıyla yüksek d değerine

($d=11.04-11.62\text{\AA}$) karşılık gelen ilk piktir. Formülasyona etanol ilavesi özellikle bu pikin şiddetinde değişikliklere yol açmaktadır. X-ışınları spektrumlarının değerlendirilmesinde aynı pik diğer araştırmacılar tarafından da seçilmiştir (Donhowe and Fennema, 1993a; b). Dolayısıyla etanol miktarının kristalizasyon üzerindeki etkisinin araştırılmasında ilk pike ait alan değerleri (sinyal şiddeti) kullanılmıştır.

İlk pik etanol varlığında oluşmaktadır (Çizelge 4.3, 1 ve 3. satır). Diğer bir ifade ile, polimerde kristalin olarak nitelenebilecek yapılanmanın oluşması için etanol gereklidir. Etanol derişiminin artmasıyla polimerin kristalinitesi az da olsa artmaktadır. Bir polimerin kristallenme derecesi, moleküldeki yapı birimlerinin kristal düzene kolayca girebilmesine ve polimer zincirleri arasındaki çekim kuvvetlerine bağlıdır. Oda sıcaklığında kurutulan formülasyonlarda kristalizasyon MS moleküllerinin su kaybetmesi ve böylece çözeltinin doygunluğa ulaşmasıyla gerçekleşmektedir. Artan etanol miktarıyla birlikte, etanol-su etkileşimleri artmakta, su-MS etkileşimleri azalmakta, MS zincirleri arasındaki çekim artmakta ve böylece kristalinite de artış oluşmaktadır. Etanol miktarına bağlı olarak kristalinite de görülen bağıl artış Şekil 4.9 da verilmiştir.



Şekil 4.9 Çözücüdeki etanol miktarının pik şiddetine etkisi ($2\theta=7.6-8.0$)

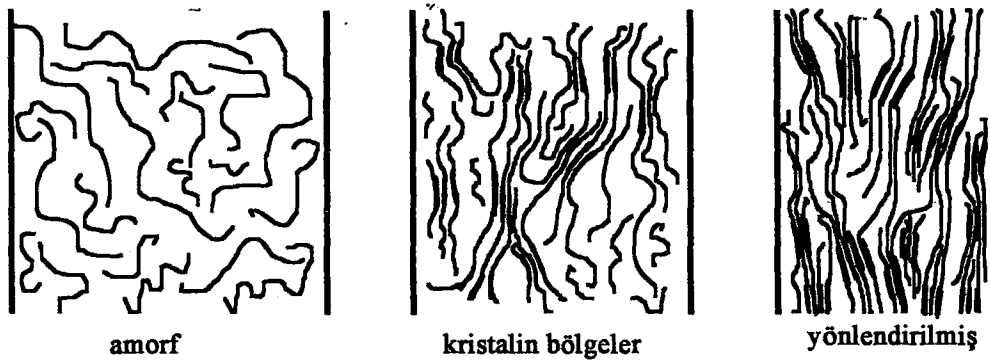
4.3.3. d Değeri

X-ışınları kristalografisinin temel bağıntısı olan Bragg Yasası' na göre kristal yapıdaki düzlemler arası uzaklık (d değeri) ile parıldama açısı (θ) ilişkilidir. Bir difraksiyon deseninde oluşan piklerin 2θ değerleri saptanır ve bu değer kullanılarak d değeri

bulunabilir. Su-etanol içeren çözücülerle hazırlanan formülasyonların spektrumlarında $2\theta=7.8-8.0$ de keskin bir pik saptanmıştır. Aynı ortamlara PEG400 ilave edildiğinde aynı pik $2\theta=7.6-7.8$ de gözlenmiştir. $2\theta=7.8-8.0$ açısı $11.04-11.32\text{\AA}$ büyüklüğündeki d değerine; $2\theta=7.6-7.8$ ise $11.32-11.62\text{\AA}$ luk d değerine karşılık gelmektedir (ASTM, 1972). Bu şekilde belirlenen d değerlerinin karşılaştırılması ortama PEG400 ilavesinin düzlemler arası uzaklığı arttırdığını göstermektedir. Yüzde 50 oranında etanol ile hazırlanan ve PEG400 içeren formülasyonda $2\theta=7.6$ olarak saptanmıştır. Bu açının karşılığı olan d değeri $11.62\text{\AA}$ dur. PEG1450, 4000 ve 8000 içeren formülasyonların hepsinde 2θ açısı 7.9 da izlenmiş ve d değeri $11.18\text{\AA}$ olarak belirlenmiştir. d Değerlerinin karşılaştırılması sonucu, ortama PEG400 eklenmesinin düzlemler arası uzaklığı arttırdığı, PEG1450, 4000 ve 8000 ilavesinin ise d değerinde önemli bir değişiklik yaratmadığı görülmüştür. Benzer sonuçlar Donhowe and Fennema (1993b) tarafından da gözlenmiştir. Aynı araştırmacılar, MS ve plastikleştiriciler arasındaki etkileşimin camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğünü ve bu nedenle de PEG un polimerin amorf bölgelerine girebileceğini önermişlerdir. Plastikleştiriciler ile MS segmentleri arasındaki hidrojen bağlarının bu bölgede oluşmasının daha muhtemel olduğunu, plastikleştiricilerin MS segmentlerinin hareketliliğini arttırdığını ve böylece filmin yapısını etkileyerek kristal bölgelerde düzlemler arası uzaklığı az da olsa büyüttüğünü belirtmişlerdir. PEG moleküllerinin MS ile hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğinin molekül ağırlığı ile değiştiği, molekül ağırlığındaki artış ile hidrojen bağı oluşturma yeteneğinin azaldığı, nedenleriyle birlikte Bölüm 4.2 de belirtilmiştir. Bu sonuç da, PEG400 ün MS ile hidrojen bağı oluşturabilme kapasitesinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

4.3.4. Yönlenmenin Etkisi

Bir polimer herhangi bir dış kuvvet uygulanmadan kristallendirilirse, gelişigüzel yönlenmede amorf veya yarı kristalin katı yapı oluşur. Katılaşma sırasında, polimerik malzeme çekilirse, polimer zincirleri yönlenir. Bu yapılanma aşağıdaki şekilde gösterilebilir (Groggins, 1958).



Yönlendirmenin oluşabilmesi için yapı içinde zincirlerin belli bir hareketliliğe sahip olmaları gerekir. Bu nedenle yönlendirme amorf bölgeler üzerinden olur. Kristalin bir yapıda yeteri kadar amorf bölge yoksa yönlendirme olmaz. Bölüm 4.3.2 de belirtildiği gibi film çözeltileri yarı kristalin yapıdadır ve amorf bölgeler içermektedir. Bu nedenle çekme ile yönlendirilmeleri mümkündür. MS filmlerin üretiminde ıslak çekme yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla MS önce sıvı ile şişirilip plastikleştirilmiş, çekme ile zincirler yönlendirilmiş ve daha sonra sıvı uzaklaştırılarak kalıcı yönlendirme sağlanmıştır. MS filmlerine ait % kristalinite değerleri Çizelge 4.4 de verilmiştir.

Çizelge 4.4. MS filmlere ait % kristalinite değerleri

Bileşim	% Kristalinite ($2\theta=7.9-8.4$)	% Kristalinite ($2\theta=15.9-28.0$)	% Kristalinite
MS/su	ihmal edilebilir	57	57
MS/su/EtOH	11	64	75
MS/su/PEG400	5	53	58
MS/su/EtOH/PEG400	16	45	61
MS/su/EtOH/PEG1450	17	49	66
MS/su/EtOH/PEG4000	14	38	52
MS/su/EtOH/PEG8000	13	38	51

MS=3 g/ 100 ml çözücü, PEG=0.22 g/g MS

MS filmlerinin kristalinitesinin bileşime bağlı olarak %51-75 arasında değiştiği saptanmıştır. Düşük yoğunluklu polietilenin kristalinitesinin %50-70 olduğu bilinmektedir (Robertson, 1993). MS filmler kristalinite açısından düşük yoğunluklu polietilene benzer özelliktedir.

Plastik malzemenin çekilmesiyle moleküller yönelir ve böylece birbirine yaklaşan polimer zincirleri kristalin düzenine girerler ve filmin toplam kristalinitesi artar (Groggins, 1958). Diğer taraftan, polimerde kristal yapı daha önce iyi bir şekilde

gelişmiş ise ıslak çekme ile kristalinitede önemli bir değişiklik olmaz (Billmeyer, 1972). Islak çekme işlemi su veya su/etanol ile hazırlanan filmlerin kristalinitesini artırmaktadır. Gelişigüzel kristallenmede, sulu ortamda %39 olan kristalinite yönlenme ile %57 ye yükselmekte, etanol varlığında %54 olan kristalinite yönlenme sonucu %75 olmaktadır (Çizelge 4.3 ve 4.4). Yönlenmiş yapıdaki bu artış yönlenme ile birbirine yaklaşan polimer zincirlerinin kristal düzene girmesi sonucudur. Kristalin olarak nitelenen ve filmlerde $2\theta=7.9-8.4$ de gözlenen pik su ile hazırlanan filmde yönlenme ile de sağlanamamış, kristalinitedeki artış ortamdaki küçük kristalitlerin artması sonucu olmuştur (Çizelge 4.4,1.satır). Yönlendirme etanol içeren formülasyonun kristalinitesini önemli ölçüde artırmışsa da, yönlenmiş yapıda kristalin olarak nitelenen yapılanma azalırken küçük kristalit yapılanmalar artmıştır (Çizelge 4.3 ve 4.4, 2. satır).

Çizelge 4.3 ve 4.4 incelendiğinde, yönlendirmenin PEG 1450 içeren film dışında, PEG lu örneklerin kristalinitesinde önemli bir farklılık yaratmadığı görülmektedir. Bu noktada kristal yapının daha önce iyi bir şekilde oluştuğu ve bu nedenle ıslak çekme ile kristalinitede önemli bir değişiklik olmadığı düşünülebilirse de, dikkate alınması gereken diğer bir nokta plastikleştiricilerin etki mekanizmasıyla ilişkilidir. Plastikleştiricilerin yağlayıcı madde (lubricant) gibi davrandığı ve moleküller arası etkileşimi azalttığı ve böylece polimer zincirlerine çekilme sırasında hareket serbestliği sağladığı bilinmektedir (Martin-Polo, 1995). Islak çekme sırasında, lamelar yapılar çekme yönüne doğru yönelir, daha fazla uzama ile mikro-lamelarlara ve daha sonra submikroskobik birimlere ayrılır (Billmeyer, 1972). Plastikleştirici varlığında çekme sırasında, MS zincirlerinin plastikleştiricinin sağladığı kaygan ortamda fazla bozulmadan çekildiği ve kristalinitesini büyük ölçüde koruduğu görülmektedir (Çizelge 4.3 ve 4.4).

Su-etanol içeren çözücülerle hazırlanan filmlerin spektrumunda ilk pik $2\theta=8.4$ de, aynı ortama PEG400 ilave edildiğinde ise $2\theta=7.9$ da gözlenmiştir. PEG1450, 4000 ve 8000 içeren formülasyonların hepsinde 2θ açısı 8.1 değerindedir. $2\theta=8.4$ açısı 10.52Å, $2\theta=8.1$ açısı 10.91Å ve $2\theta=7.9$ açısı 11.18Å luk d değerlerine karşılık gelmektedir. Aynı formülasyonlardan gelişigüzel kristallenmede elde edilen d değerleriyle (Bölüm 4.3.3) karşılaştırıldığında, yönlenmenin tüm örneklerde kristal yapıdaki düzlemler arası uzaklığı düşürdüğü saptanmıştır.

4.4. Çift Kırma ve Polarizasyon

Yüksek simetrikli kübik kristaller ve sıvılarda çift kırılma gözlenmez, çünkü bunlar izotrop ortamlardır. Diğer taraftan ışık yöne göre optik yoğunluğu değişen kristalin yapılardan geçerken kırılmaya uğrar, yani polarize olur. Işığın bir kristalden geçmesi esnasında genelde ışık şiddetinde absorpsiyona bağlı bir azalma meydana gelir. Beyaz ışık kullanılması halinde spektrumdaki dalga boylarının birinin veya birkaçının absorpsiyon ile ortadan kaldırılması sonucu kristaller renkli görülür (Müller and Raith, 1988). Çift kırma yüksek düzeyde moleküler düzeni gösterir. Bu, yapıdaki kristaliniteden farklıdır. Örneğin kağıttaki selüloz yarı kristalin yapıdadır ve x-ışınları spektrumunda kristalin alanlar mevcuttur. Kristaller yapıda gelişigüzel dağılmıştır ve bu nedenle kağıt çift kırma özelliği göstermez (Hoseney, 1990). Diğer taraftan çok küçük kristallerin x-ışını spektrumlarına bakıldığında kristal bölgelere ait sinyal şiddetinin düşük olduğu görülür. 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 verilmiştir.

	X-ışınları	Çift kırma
• düzenli kristalin yapı	+	+
• düzensiz kristalin yapı	+	-
• düzenli küçük kristalitler	-	+
• düzensiz küçük kristalitler	-	-

MS film örneklerine ait polarize mikroskop görüntüleri Şekil 4.10 da verilmiştir. Bu konuda yapılan gözlemler kısaca şu şekilde özetlenebilir:

Polimerdeki en basit kristal yapılanma çözücüsü su olan MS film ve düşük MS içerikli filmlerdir. Bu filmlerde çift kırma özelliği tespit edilememiştir. Su ile hazırlanan filmin x-ışınları spektrumuna göre %57 oranında kristalinite tespit edilmişse de, bu kristaliniteyi oluşturan spektrumdaki ikinci pik (Çizelge 4.4) ve bu filmlerde düzensiz küçük kristalitlerin oluşturduğu yapılanma mevcuttur (Şekil 4.10a ve b). Ortama etanol ilave edildiğinde kristallerin boyutlarında büyümeler görülmüştür (Şekil

4.10c). Ancak bu örneklerin de çift kırma özelliği yoktur. X-ışınları spektrumuna göre %75 olarak saptanan kristaliniteye küçük kristalit yapıların payı %64 tür. Bu örneklerdeki kristaller de düzensiz kristalit yapılar olarak nitelendirilebilir. PEG (400, 1450, 4000, 8000) içeren filmlerin hepsinde çift kırılma özelliği görülmüştür. Bu filmlerdeki kristal yapılanmanın daha büyük boyutlu olduğu saptanmıştır (Şekil 4.10d-g). Şekil 4.10d-j incelendiğinde görülen kristal yapılar sferülit olarak nitelendirilmiştir (H. Bayhan, 1999, sözlü görüşme). Polimerin kristallenmesi üç aşamadan oluşur. Bunlar, çekirdek oluşumu, moleküller arası assosiyasyonla kristalin büyümesi ve olgunlaşmasıdır. Kristallenme sırasında ortam koşullarına bağlı olarak tek tabakalı lamelar kristaller veya sferülitik yapılar meydana gelir. Sferülitler çift kırma özelliği gösteren, çapları $\sim 1 \mu\text{m}$ den 1 mm ye kadar değişen, boyut açısından lamelardan daha büyük kristal organizasyonlardır (Marentette and Brown, 1993). Sferülitik büyümede, yabancı bir madde çekirdek görevi yapabilmektedir (Billmeyer, 1972). Bu açıdan PEG un MS kristallenmesinde çekirdek oluşturduğu düşünülmektedir. MS filmlerdeki kristallenmenin filmin çekilmesi sırasında oluşan zayıf zonlar boyunca olduğu, bu zayıf zonların da kristallenmeyi teşvik ettiği gözlenmiştir (Şekil 4.10c).

PEG1450 içeren filmlerde radyal düzende gelişen sferülitler mevcuttur (Şekil 4.10e, h, i). Bu kristalizasyonun bir zon yerine nokta etrafında oluştuğunu göstermektedir. Ancak bu filmde görülen farklı noktasal yapılanmanın nedeni açıklanamamıştır.

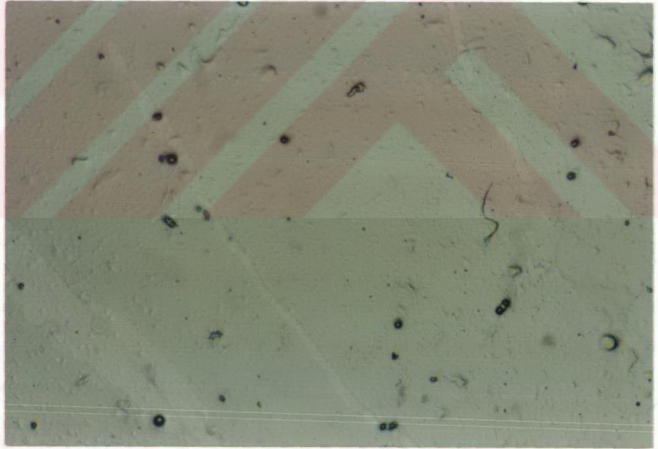
MS miktarının yüksek olduğu filmlerde (5-6 g/100 ml çözücü) yapıda hava kabarcıkları ve iğne delikleri görülmüştür (Şekil 4.10j).

4.5. Nem Adsorpsiyonu

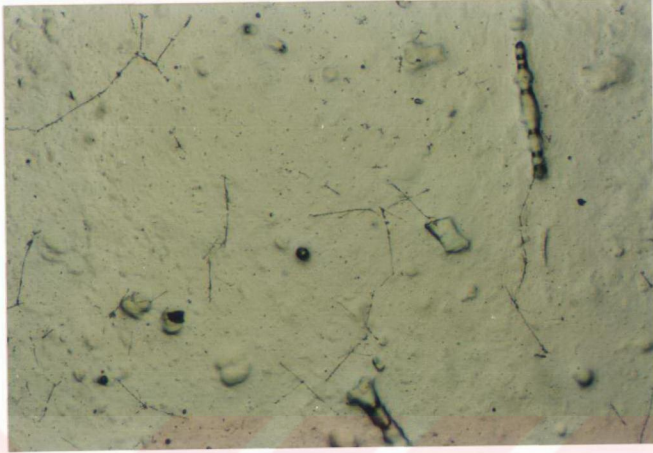
Polar yapısı ve küçük molekül ağırlığı nedeniyle su güçlü bir plastikleştiricidir. Özellikle hidrofil polimerlerde suyun yapıya sızmasını engellemek oldukça zordur. Ambalaj malzemesi olan MS filmlerinin çevre koşullarına bağlı olarak ne ölçüde su adsorplayacağını bilmesi, film özellikleri açısından gerekli parametrelerden biridir. Sabit sıcaklıkta matriksteki nem miktarındaki artış sabit nemde sıcaklıktaki artışın yarattığı etkiyi sağlamakta ve moleküller arası boşluğu (serbest hacim) ve dolayısıyla zincir hareketlerini arttırmaktadır. Serbest hacim teorisine göre, serbest hacim plastikleştiricinin molekül ağırlığı ile ters orantılıdır. Diğer bir ifade ile, su gibi düşük



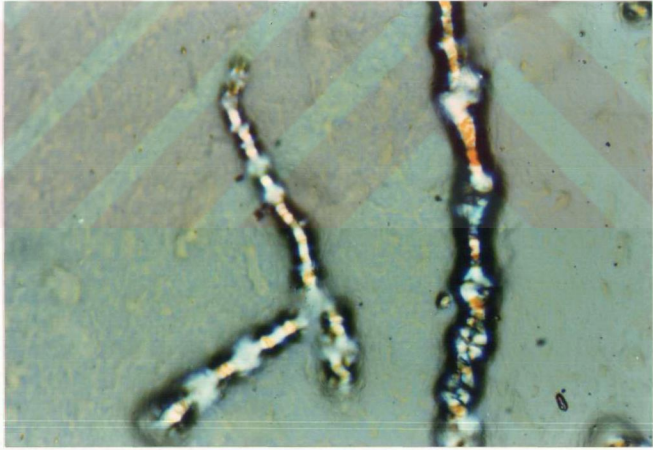
Şekil 4.10a. Polarizan mikroskopta %100 su formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (2.5X objektifte)



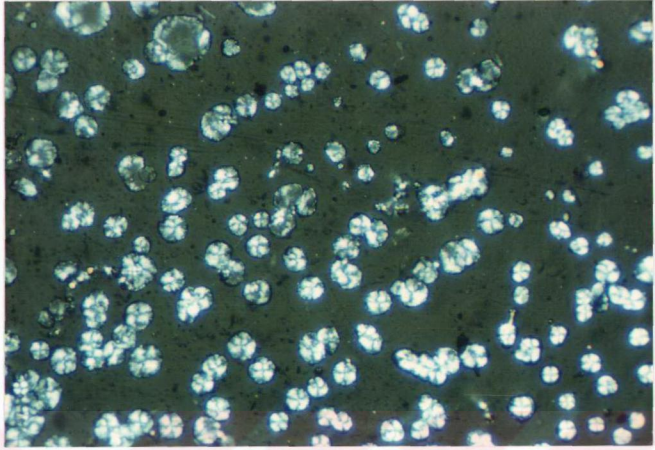
Şekil 4.10b. Polarizan mikroskopta 1.5g/100 ml çözücü formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (2.5X objektifte)



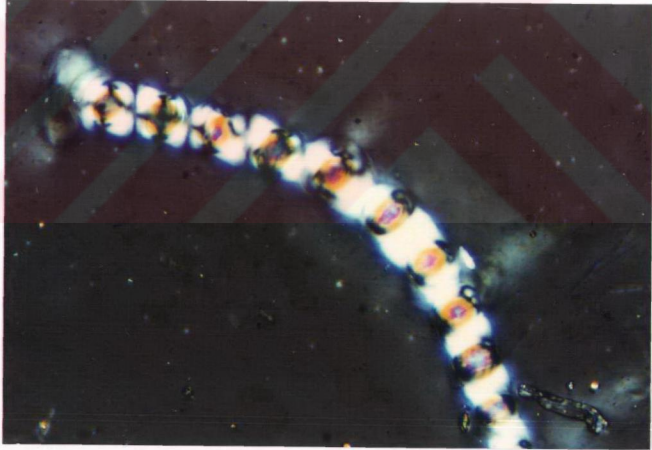
Şekil 4.10c. Polarizan mikroskopta %50 su formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (10X objektife)



Şekil 4.10d. Polarizan mikroskopta %50su+PEG400 formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (10X objektife)



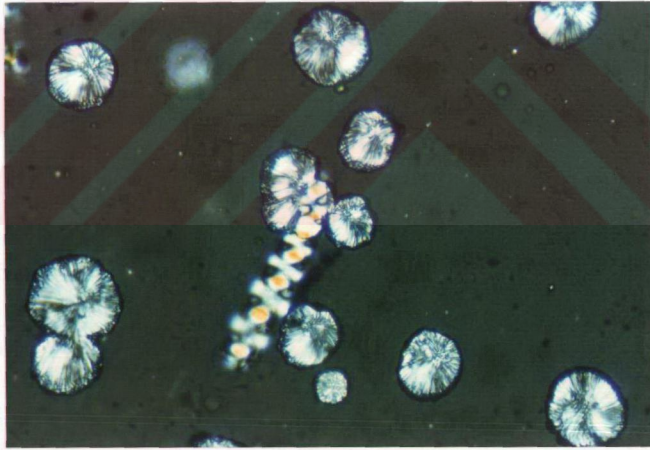
Şekil 4.10e. Polarizan mikroskopta P1450 formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (2.5X objektifte)



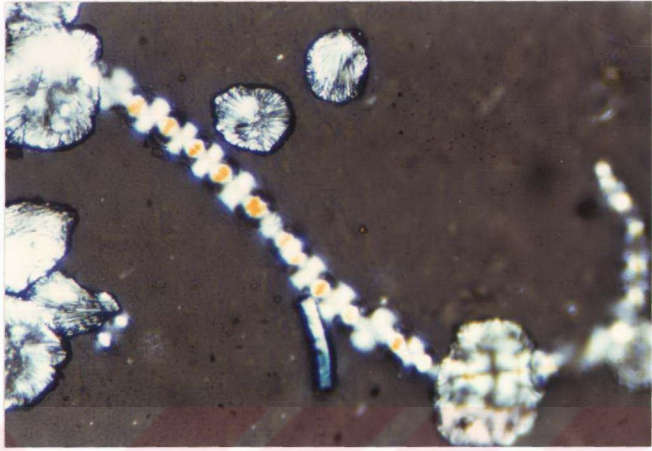
Şekil 4.10f. Polarizan mikroskopta P4000 çözücü formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (10X objektifte)



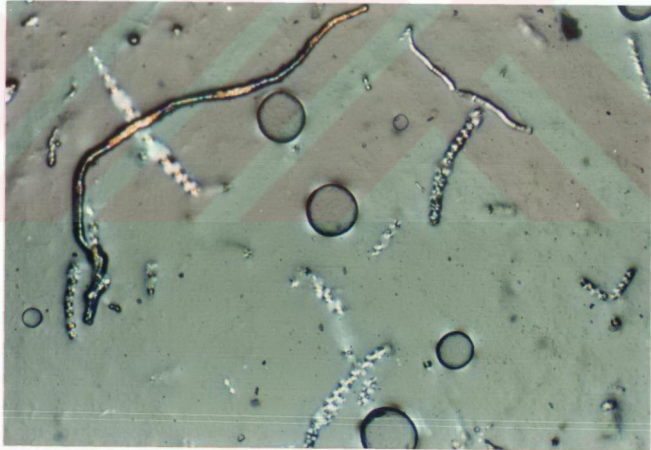
Şekil 4.10g. Polarizan mikroskopta P8000 formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (2.5X objektifte)



Şekil 4.10h. Polarizan mikroskopta P1450 çözücü formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (10X objektifte)



Şekil 4.10i. Polarizan mikroskopta P1450 formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (10X objektifte)

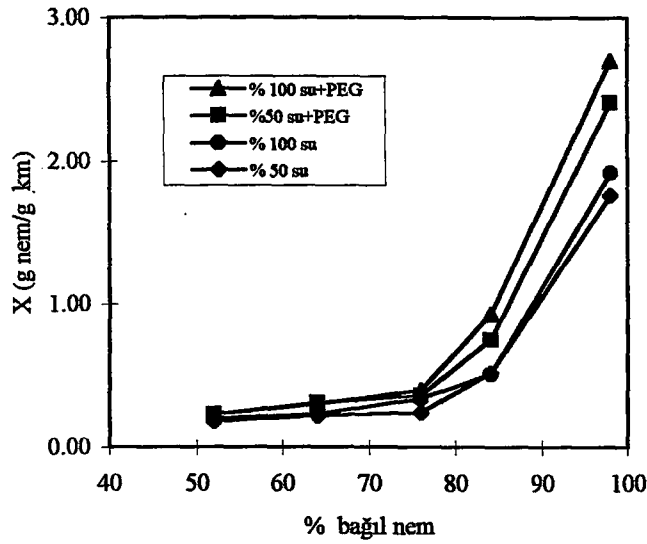


Şekil 4.10j. Polarizan mikroskopta 6g/100 ml çözücü formüllü filmin fotoğraf görüntüsü (2.5X objektifte)

molekül ağırlıklı plastikleştiriciler serbest hacmi ve dolayısıyla segmental hareketleri artırmaktadır (Slade and Levine, 1991). Bu nedenlerle MS filmin üretiminde su ile plastikleştirme bir avantaj ise de, filmin kullanımı sırasında bu özelliği dezavantaj olabilmektedir. Polimerlerin su ile plastikleştirilmesi aynı zamanda su buharı ve oksijen geçirgenliğini artırmakta ve mekanik özelliklerini de değiştirmektedir (Bölüm 2.3.2 ve 2.4).

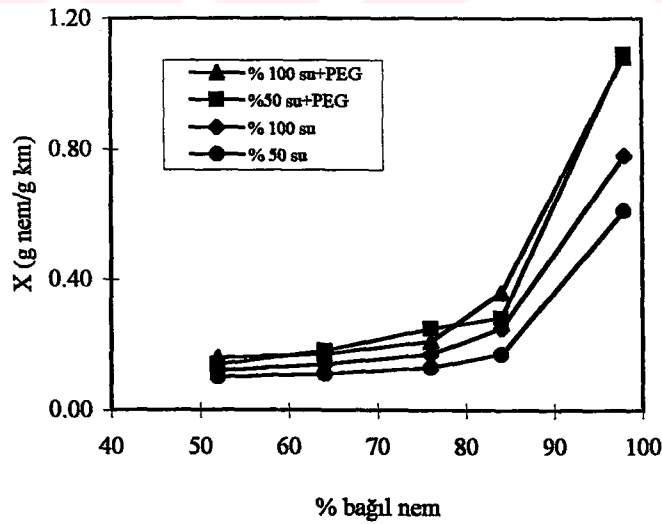
Su adsorpsiyon özelliklerini belirlemek amacıyla iki farklı sıcaklık ($T=5^{\circ}\text{C}$ ve 25°C) ve beş farklı % bağıl nemde ($\text{BN}=\%52-98$) deneyler yapılmıştır. Örnekler söz konusu ortamlarda 3-4 gün süre ile bekletildiğinden, bu eğrilerin sadece filmlerin su adsorpsiyonundaki farklılıkları belirlemek için saptandığı göz önüne alınmalıdır. Düşük a_w lerinde ($a_w<0.35$) filmlerin su adsorpsiyonunun çok düşük olduğu bilinmektedir (Ayrancı, 1996). Aynı araştırmada yer alan izotermeler incelendiğinde, $a_w<0.35$ te su adsorpsiyonunun olmadığı, adsorpsiyonun $a_w>0.35$ ten sonra başladığı ve $a_w=0.58$ de belirgin olduğu görülmüştür. Bu nokta dikkate alınarak, filmlerin nem adsorpsiyonu $\text{BN} > \%52$ de izlenmiştir. Değişik formülasyonlardaki filmlere ait 5°C ve 25°C daki adsorpsiyon miktarları % bağıl nemin fonksiyonu olarak Şekil 4.11-4.14 de verilmiştir. Nem miktarının sıcaklık, ortamın % bağıl nemi ve formülasyonun bileşimine bağlı olarak değiştiği görülmüştür. İncelenen formülasyonlarda sıcaklığın artmasıyla nem miktarı azalmıştır.

Şekil 4.11-4.14 den görüldüğü gibi, düşük bağıl nemli ortamlarda nem miktarı ortamın bağıl nemine bağlı olarak yaklaşık doğrusal olarak artmıştır. Yüksek bağıl nemlerde ise nem miktarında hızlı bir artış gözlenmiştir. Diğer bir ifade ile yüksek bağıl nemlerde Henry Yasası'ndan sapmalar mevcuttur. Bu tip davranış hidrofil filmlerde görülen bir özelliktir. Düşük bağıl nemlerde farklı filmlerin su adsorpsiyonları arasında önemli bir fark gözlenmezken, farklılık yüksek bağıl nemli ortamlarda belirgindir (Şekil 4.11 ve 4.12). Bu etki düşük sıcaklıkta %76 ve yüksek sıcaklıkta ise %84 bağıl nemden sonra gözlenmiştir. Belirtilen bağıl nemden yüksek değerlerde, ortama PEG400 eklenmesi filmlerin nem adsorpsiyonunu artırmaktadır. Ayrıca PEG400 miktarının artması da su adsorpsiyonunu artırmaktadır. PEG400 miktarının etkisi yüksek bağıl nemli ortamlarda oldukça belirgindir, ayrıca bu etki düşük bağıl nemli ortamlarda da hissedilir düzeydedir (Şekil 4.13 ve 4.14).



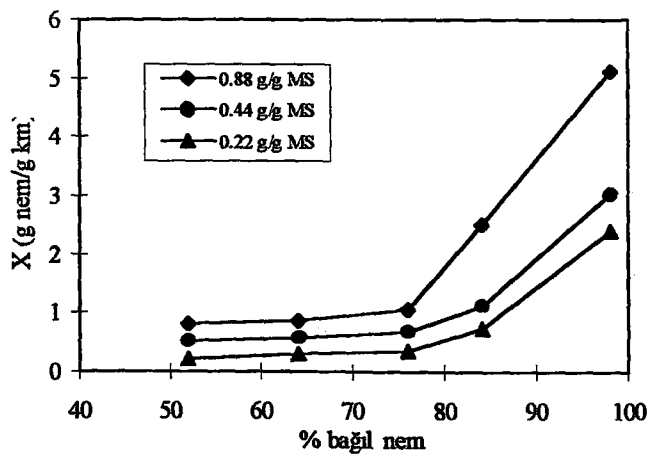
Şekil 4.11. Değişik formülasyonlardaki filmlere ait adsorpsiyon eğrileri (T=5°C)
PEG400 miktarı=0.22 g/g MS

Adsorpsiyon kapasitesi kristaliniteye, yapıda bulunan fonksiyonel gruplara ve bunların etkileşimine bağlı olarak değişir. Filmlerin nem adsorpsiyonu açısından değerlendirilmesi yapılırken, bunların kimyasal bileşim ve fiziksel yapı olarak heterojen sistemler olduğu dikkate alınmalıdır. Fiziksel heterojenite kristal ve amorf fazların yapıda birarada oluşu sonucudur. Filmler MS ile PEG400'un karışımı olarak düşünülmelidir. Bu karışımda her bileşenin suya karşı olan afinitesi farklıdır.

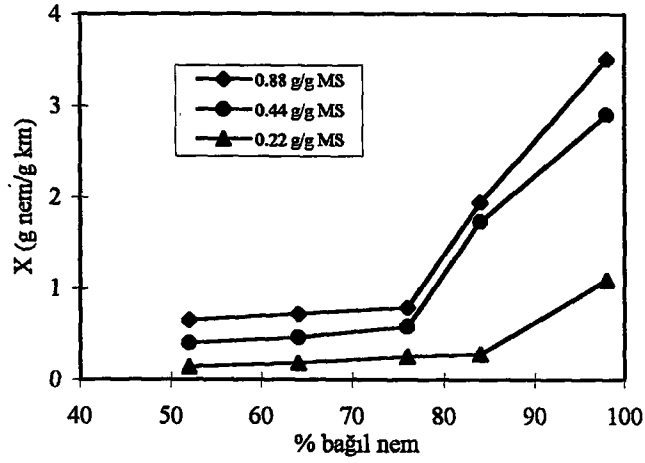


Şekil 4.12. Değişik formülasyonlardaki filmlere ait adsorpsiyon eğrileri (T=25°C)
PEG400 miktarı=0.22 g/g MS

Düşük bağıl nemli ortamlarda, filmi oluşturan MS ve PEG400 gibi bileşenlere suyun adsorpsiyonu, öncelikle hidroksil gruplarına suyun hidrojen bağı ile bağlanması ve daha sonra su-su molekülleri arasındaki assosiyasyonla olur. Ortama PEG400 eklenmesi bu bölgede ve düşük PEG400 derişimlerinde su adsorpsiyonu açısından önemli bir fark oluşturmamaktadır (Şekil 4.11 ve 4.12). Ancak düşük bağıl nemli ortamlarda, PEG400 miktarındaki artışa bağılı olarak adsorpsiyonun artması, PEG400 molekülündeki hidroksil gruplarının da su adsorpsiyonuna katıldığını göstermektedir (Şekil 4.13 ve Şekil 4.14). Ayrıca, PEG ilavesiyle yapının yumuşaması, suyun yapıya daha kolay nüfuz etmesini sağlamaktadır. Yüksek bağıl nemli ortamda ise polimer matriks su adsorpsiyonuna bağılı olarak şişer ve böylece adsorpsiyon için elverişli yeni uçlar açığa çıkar. Ayrıca şişme ile oluşan gözeneklerde su yoğunlaşır. Yüksek bağıl nemli ortamlarda PEG400 miktarındaki artış ile adsorpsiyonun artması iki nedene bağlanabilir. Bunlar, yüksek bağıl nemde PEG un plastikleştirici etkisine bağılı olarak MS da su bağlayan yeni aktif uçların açığa çıkması ve/veya PEG un suda çözünerek daha fazla su bağlamasıdır. Özetle, nem adsorpsiyonu PEG400 miktarına ve ortamın bağıl nemine bağılı olarak artmaktadır. PEG filmlere işlenebilirlik, esneklik ve çekilebilirlik özellikleri kazandırmak amacıyla katılır. Diğer taraftan, filmlerdeki PEG miktarı arttıkça su adsorpsiyonundaki artışa bağılı olarak filmin nem ve oksijen geçirgenlikleri de artar. Bu nedenle MS filmlerin üretiminde geçirgenlik ve mekanik direnç göz önüne alınarak optimum PEG derişiminin seçilmesi gereklidir.



Şekil 4.13. Farklı miktarda PEG400 içeren filmlere ait adsorpsiyon eğrileri (T=5°C)



Şekil 4.14. Farklı miktarda PEG400 içeren filmlere ait adsorpsiyon eğrileri (T=25°C)

4.6. Mekanik Özellikler

Filmlere ait gerilim direnci ve % uzama miktarları Bölüm 3.3 de belirtildiği şekilde saptanmış ve filmlerin mekanik özellikleri Çizelge 4.5-4.9 da verilmiştir.

En yüksek gerilme direnci (44 N/mm^2) su ile hazırlanan örnekte görülmüştür. Ortama etanol eklenmesiyle gerilme direnci $21\text{-}33 \text{ N/mm}^2$ ye düşmüştür. Farklı miktarlarda etanol içeren polimerlerin % uzaması 11-14 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.5). Ortama etanol eklenmesi uzama üzerine etkili olmamıştır. Bu örneklerin gerilim-gerinim eğrisinde, gerilim direnci uzama ile artmış ve çözücündeki etanol miktarındaki artışa paralel olarak az da olsa viskoelastik deformasyona ait bir bölge izlenmiştir. Bu tip polimerler plastikleştirilmenin başlangıcında olan yalancı-yumuşak (pseudo-ductile) olarak nitelendirilmiştir (Debeaufort and Voiley, 1997).

Çizelge 4.5. Etanol miktarının gerilme direnci ve % uzamaya etkisi

Çözücünün bileşimi % su	Gerilme direnci (N/mm^2)	Uzama (%)
100	44 ± 2	12 ± 3
75	21 ± 2	11 ± 2
50	33 ± 3	14 ± 1
33	28 ± 2	14 ± 2
25	31 ± 2	12 ± 1

MS=3 g/100 ml çözücü

Aynı ortamlara PEG400 eklendiğinde, gerilme direnci $15-25 \text{ N/mm}^2$ olarak saptanmış ve bu durumda uzama %26-38 e erişmiştir (Çizelge 4.6). PEG400 içeren örneklerin gerilim-gerinim eğrilerinde viskoelastik bölgenin PEG400 içermeyen örneklere göre arttığı saptanmış ise de, bu örnekler de Debeaufort and Voiley (1997) sınıflandırması esas alınarak yalancı-yumuşak olarak nitelendirilmiştir. Benzer davranış, aynı miktarda ancak farklı molekül ağırlığında PEG içeren filmlerin gerilim-gerinim eğrilerinde de gözlenmiştir. Bu örneklerin gerilme direnci $23-30 \text{ N/mm}^2$ ve uzama ise %17-32 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.7). Filmlerdeki PEG400 derişiminin artmasıyla, gerilim-gerinim eğrilerinde sabit gerilim direncinde plastik akışın oluştuğu izlenmiştir. Bu bölge yine Debeaufort and Voiley (1997) sınıflandırmasına göre tek-düze akışın olduğu ve polimerin kauçuğumsu özellik gösterdiği bölge olarak nitelenmiştir. Bu durumda, gerilme direnci PEG400 miktarındaki artışla düşmüş ve uzama %97 ye erişmiştir (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.6. Etanol miktarının PEG400 içeren filmlerde gerilme direnci ve % uzamaya etkisi

Çözücünün bileşimi % su	Gerilme direnci (N/mm^2)	Uzama (%)
100	22 ± 4	38 ± 1
75	20 ± 3	38 ± 2
50	25 ± 2	29 ± 1
33	22 ± 2	32 ± 2
25	15 ± 1	26 ± 1

MS=3 g/100 ml çözücü, PEG=0.22 g/g MS

Çizelge 4.7. PEG un molekül ağırlığının gerilme direnci ve % uzamaya etkisi

Molekül ağırlığı	Gerilme direnci (N/mm^2)	Uzama (%)
PEG400	25 ± 2	29 ± 1
PEG1450	23 ± 2	32 ± 2
PEG4000	30 ± 3	21 ± 2
PEG8000	25 ± 2	17 ± 1

MS=3 g/100 ml çözücü, Çözücü=%50 su+%50 etanol, PEG=0.22 g/g MS

Çizelge 4.8. PEG400 miktarının gerilme direnci ve uzamaya etkisi

PEG miktarı (g/g MS)	Gerilme direnci (N/mm ²)	Uzama (%)
0.22	25±2	29±2
0.44	19±2	74±4
0.88	17±2	97±4

MS=3 g/100 ml çözücü, Çözücü=%50 su+%50 etanol

MS miktarının mekanik özellikler üzerine etkisi Çizelge 4.9 da verilmiştir. Gerilme direnci ve % uzama MS miktarı ile önce artmış, 3 g MS/100 ml çözücü değerinden sonra azalmıştır. İncelenen filmler arasında en düşük gerilme direnci (8 N/mm²) ve % uzama (%6) 6 g MS/100 ml çözücü içeren filmde gözlenmiştir.

Çizelge 4.9. MS miktarının gerilme direnci ve % uzamaya etkisi

MS miktarı (g/100 ml çözücü)	Gerilme direnci (N/mm ²)	Uzama (%)
1.5	16±1	10±1
3	33±3	14±1
4	23±3	11±1
5	11±1	8±1
6	8±1	6±2

Çözücü=%50 su+%50 etanol

Kopma gerilimi ve uzama, filmlerin yapısı ve mekanik özellikleri arasındaki ilişkiyi gösterir. Deney sonuçlarına göre, filmlerin gerilme direnci ve % uzaması MS miktarı, çözücü bileşimi, plastikleştirici varlığı ve miktarına bağlı olarak değişmektedir. Gerilim direnci malzemenin kopmadan taşıyabileceği yük miktarını gösterir. Polimer zincirleri arasındaki çekim kuvvetleri ne kadar fazlaysa malzeme o kadar sert ve dayanıklı olur. En yüksek gerilim direnci su ile hazırlanan örnekte saptanmıştır (Çizelge 4.5). Bu filmde MS-MS zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının güçlü olması gerilme direncini artırmaktadır.

Plastikleştiriciler moleküller arası kuvvetlerin oluşturduğu kırılganlığı ortadan kaldırmak ve böylece yapıya esneklik kazandırmak veya polimere işlenebilirlik özelliği sağlamak amacıyla katılırlar. Plastikleştiricilerin etki mekanizmasını açıklayan çeşitli modeller mevcuttur. Plastikleştiricilerin yağlayıcı madde gibi davrandığı ve moleküller arası etkileşimi azalttığı ve böylece polimer zincirlerine daha hareket serbestliği

sağladığı düşünülmektedir. Diğer bir görüşte ise, özellikle yüksek miktarlarda kullanıldığında plastikleştiricinin polimer zincirindeki polar uçları solvate ettiği ve böylece moleküller arası çekimi azalttığı öne sürülmektedir. Bir üçüncü hipotez ise, düşük molekül ağırlıklı plastikleştirici moleküllerindeki termal hareketlerin polimerin serbest hacmini artırdığı ve böylece zincirlerin daha uzun segmental hareketleri için uygun boşluğun oluşturulduğu şeklindedir (Martin-Polo, 1995).

MS filmlerde yaygın olarak kullanılan plastikleştiricilerden birisi de PEG dur. Plastikleştirici ilavesiyle beklenen gerilme direncinde düşme, buna karşılık uzamada artıştır. Bu araştırma kapsamında kullanılan PEG lerin gerilme direncini düşürdüğü ve uzamayı artırdığı görülmüştür (Çizelge 4.6). Örneğin su ile hazırlanan filmin 44 N/mm^2 olan gerilme direnci, PEG400 ilavesiyle 22 N/mm^2 e düşmüş, %12 olan uzaması ise %38 e erişmiştir. Etanol varlığında PEG, filmlerin gerilme direncini düşürmüştür de esas etkisi uzama üzerinde olmuştur. PEG içermeyen filmlerde MS-MS zincirleri arasındaki hidrojen bağları polimerdeki segmental hareketliliği ve dolayısıyla esnekliği düşürmektedir (Çizelge 4.5). PEG, MS-MS zincirleri arasındaki hidrojen bağı oluşumunu engelleyerek, moleküller arası etkileşimi azaltmakta ve böylece polimer zincirlerine daha hareket serbestliği sağlamaktadır.

PEG un plastikleştirme özelliği miktarıyla da ilişkilidir (Çizelge 4.8). PEG400 miktarının artmasıyla, gerilme direnci düşmekte ve özellikle uzama artmaktadır. Polimerde gözlenen uzamanın, film kauçuğumsu özellik gösterdiğinde önemli ölçüde arttığı bilinmektedir. PEG400 içeren MS filmde, MS un camsı geçiş sıcaklığı -44°C ($a_w=0.56$) dır (Koelsch and Labuza, 1992). Bu nokta da dikkate alındığında PEG400 içeren tüm filmlerin kauçuğumsu özellikte olduğu düşünülebilir. Farklı molekül ağırlığındaki PEG lerin MS ile hidrojen bağı oluşturabilme kapasitelerinin farklı olduğuna ve bu kapasitenin molekül ağırlığındaki artışla azaldığına Bölüm 4.2 de değinilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklılara göre düşük molekül ağırlıklı PEG ler MS zincirleri arasına girip, MS un hidroksil grupları ile hidrojen bağı yapabilir ve böylece MS-MS zincirleri arasındaki etkileşimler azalarak, gerilim altında zincirlerin hareketi kolaylaşır (Çizelge 4.7).

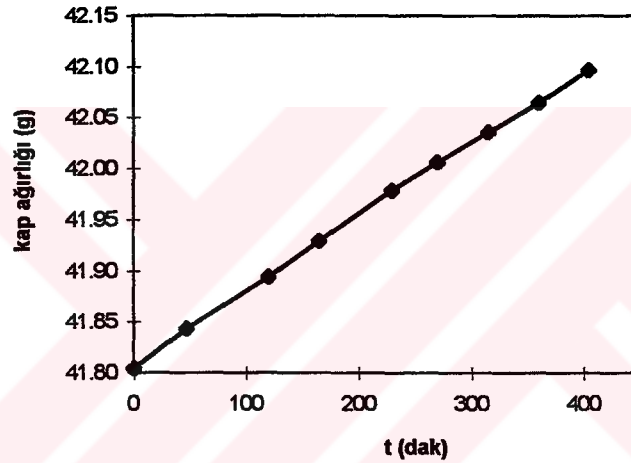
4.7. Su Buharı Geçirgenliği

MS filmlerin su buharı geçirgenliğini ölçmek için Bölüm 3.4.1 de detaylı olarak anlatılan ASTM (1983) yöntemi kullanılmış ve geçirgenlik $25\pm1^{\circ}\text{C}$ da ve $\%0-52\pm2$ bağıl nem farkında saptanmıştır. Kalsiyum klorür içeren deney kabının ağırlığı zamana karşı grafiğe geçirildiğinde, elde edilen doğrunun eğiminden filmin su buharı geçirgenliği saptanmıştır (Eşitlik 2.8 ve 3.2). Deney verilerinin doğrusal regresyonu sonucu korelasyon katsayısı (r^2) 0.998-0.999 olarak bulunmuştur. Bu şekilde yürütülen bir su buharı geçirgenlik deneyine ait veriler Şekil 4.15 de görülmektedir. Tüm filmler için her deney en az üç kez tekrarlanmış ve ortalama su buharı geçirgenliği standart sapmasıyla birlikte verilmiştir. (Çizelge 4.10-4.14). Bileşimine bağlı olarak filmlerin su buharı geçirgenliğinin $0.232\cdot10^{-10}$ - $1.160\cdot10^{-10}$ g/s.m.Pa değerleri arasında değiştiği görülmüştür. Literatürde MS filmlere ait su buharı geçirgenlik değerleri $0.87\cdot10^{-10}$ - $1.47\cdot10^{-10}$ g/s.m.Pa olarak verilmiştir (Çizelge 2.1). Bu araştırma kapsamında bulunan değerler literatürde bildirilenlerle uyumludur.

Hidrofil özellikleri nedeniyle MS filmler nem bariyer özelliği düşük olarak nitelendirilmektedir (Barrie, 1968; Biquet and Labuza, 1988; Kamper and Fennema, 1984a; Crank, 1975; De Leiris, 1985; Pascat, 1985; Schwartzberg, 1985). Örneğin düşük ve yüksek yoğunluklu polietilen için bu değerler $0.0087\cdot10^{-10}$ ve $0.0022\cdot10^{-10}$ g/s.m.Pa dır. Sentetik ambalaj malzemeleri ile kıyaslandığında MS filmlerin geçirgenlikleri yaklaşık 25-500 kez daha yüksektir. Diğer taraftan, hidrofil yapılar olan nişasta, kazein, buğday gluteni esaslı filmlere göre su buharı bariyer özellikleri daha üstündür (Çizelge 2.1).

Su buharı geçirgenliğini etkileyen faktörlere Bölüm 2.3.1 de değinilmiştir. MS filmlerin su buharı geçirgenliğinin değerlendirilmesinde dikkate alınması gereken faktörler polimerin yapısı, penetrantın özellikleri ve polimer ile etkileşimi ve plastikleştiricilerin etkisidir. Su buharının polimer boyunca aktarımı suyun önce yapıda çözünmesi ve daha sonra difüzyonu ile olmaktadır. MS filmler yapılarındaki hidroksil grupları nedeniyle hidrofil özelliktedir (Şekil 4.11-4.14). Bu filmlerin su adsorpsiyonundaki önemli artış $\%84$ den yüksek bağıl nemli ortamlarda ($T=25^{\circ}\text{C}$) görülmekteyse de, geçirgenlik deneylerinin gerçekleştirildiği bağıl nem aralığında

(%52-0) da filmler az da olsa su adsorplamaktadır (Şekil 4.12). Yine aynı şekilden görüleceği gibi, söz konusu bağıl nem aralığında filmlerin nem adsorpsiyonları arasında önemli bir farklılık yoktur. Diğer taraftan yapıya giren su, MS un hidroksil grupları ile hidrojen bağları oluşturmakta, yapı az da olsa şişmekte, buna bağlı olarak zincirler arası uzaklık ve dolayısıyla serbest hacim artmaktadır. Bu da su difüzyonunun daha kolay olmasına neden olmaktadır. Eşitlik 3.2 hidrofil filmlerin su buharı geçirgenliğinin hesaplanmasında kullanılabilir. Ancak, Henry Yasası gereği ölçümün, izotermin doğrusal olduğu bölümünde yapılması gereklidir. Bu araştırmada ölçümün yapıldığı bağıl nem farkı $\%0-52 \pm 2$ dir ve filmlerin adsorpsiyon eğrilerinde nemdeki artış $\%76-84$ bağıl nemden sonra olmaktadır (Şekil 4.12 ve 4.14).



Şekil 4.15. CaCl_2 ağırlığının zamanla değişimi
(MS miktarı=3 g/100 ml çözücü, çözücü=%50 su+%50 etanol
eğim= $7.19 \cdot 10^{-4}$ g/dak, su buharı geçirgenliği= $0.56 \cdot 10^{-10}$ g/s.m.Pa)

MS filmlerin su buharı geçirgenliği çözücü bileşimi, plastikleştirici varlığı ve miktarı, PEG un molekül ağırlığı ve MS miktarına bağlı olarak değişmektedir. Çizelge 4.10 ve 4.11 de MS filmlerin su buharı geçirgenliği verilmiştir. En düşük geçirgenlik su ile hazırlanan örnekte görülmüştür. Moleküler düzeyde su molekülünün film boyunca difüzyonu, MS zincirlerinin segmental hareketliliğine bağlıdır. Bu açıdan polimerin geçirgenlik özellikleri belli ölçüde mekanik özellikleri ile de ilişkilidir. Gerilim direnci en yüksek olan bu filmde MS-MS zincirleri arasındaki hidrojen bağları, segmental hareketleri engelleyerek geçirgenliği düşürmektedir.

Çizelge 4.10. Etanol miktarının su buharı geçirgenliğine etkisi

Çözücünün bileşimi (% su)	SBG (g/s.m.Pa)*10 ¹⁰
100	0.232±0.012
75	0.424±0.048
50	0.514±0.073
33	0.678±0.052
25	1.086±0.295

MS=3 g/100 ml çözücü

Filmlere PEG400 eklendiğinde su buharı geçirgenlik değerleri artmıştır (Çizelge 4.11). Plastikleştiricilerin polimer zincirleri arasındaki çekim kuvvetlerini azaltması ve serbest hacmi arttırması segmental hareketliliği arttırmakta ve böylece su buharının difüzyonu kolaylaşmaktadır. Yine aynı nedenle su buharı geçirgenliği PEG400 miktarına bağlı olarak artmaktadır (Çizelge 4.12). PEG un molekül ağırlığının artmasıyla geçirgenlik az da olsa düşmüştür. Bunun nedeni, PEG un molekül ağırlığının artmasıyla birlikte filmin hidrofob özellik kazanmasıdır (Çizelge 4.13).

Çizelge 4.11. PEG400 ün su buharı geçirgenliğine etkisi

Çözücünün bileşimi (% su)	SBG (g/s.m.Pa) *10 ¹⁰
100	0.697±0.010
75	0.745±0.042
50	0.747±0.075
33	0.829±0.054
25	1.160±0.247

MS=3g/100 ml çözücü, PEG=0.22 g/g MS

Çizelge 4.12. PEG400 miktarının su buharı geçirgenliğine etkisi

PEG miktarı (g/g MS)	SBG (*10 ¹⁰ g/s.m.Pa)
0.11	0.620±0.244
0.22	0.747±0.075
0.44	0.791±0.089
0.88	0.875±0.058

MS=3g/100 ml çözücü, çözücü=%50 H₂O+%50 EtOH

Çizelge 4.13. PEG un molekül ağırlığının su buharı geçirgenliğine etkisi

PEG Molekül Ağırlığı	SBG (g/s.m.Pa) *10 ¹⁰
PEG 400	0.747±0.075
PEG1450	0.741±0.048
PEG4000	0.732±0.045
PEG8000	0.667±0.042

MS=3 g/100 ml çözücü, PEG=0.22 g/g MS

Filmdeki MS miktarının su buharı geçirgenliğine etkisi Çizelge 4.14 de verilmiştir. Film yapısındaki MS miktarı artarken su buharı geçirgenliği belli bir değere kadar azalıp daha sonra artma eğilimi göstermiştir. MS miktarı 1.5 g/100 ml çözücü değerinden 4 g/100 ml çözücü değerine yükseldiğinde, geçirgenlik $0.598 \cdot 10^{-10}$ g/s.m.Pa dan $0.494 \cdot 10^{-10}$ g/s.m.Pa a azalmıştır. Yapıdaki MS miktarı arttıkça, çözünmeden kalan MS su buharı geçişini engellemiştir. Bu nedenle MS miktarı arttıkça geçirgenliğin azalması beklenirken, 5 ve 6 g MS/100 ml çözücü içeren filmlerde geçirgenliğin artması yapıda oluşan kabarcıklar ve olası iğne deliklerden kaynaklanmaktadır. Bu filmlerin yapısı polarize mikroskopta incelendiğinde bu yapılar açıkça görülmektedir (Şekil 4.10j). Kabarcık ve iğne deliklerin oluşumu ve miktarı filmin geçirgenlik karakteristiklerini etkiler. Kamper ve Fennema (1984b) stearik asit emülsiyon filmini delerek, iğne deliklerini %0.008 arttırdıklarında su buharı geçirgenliğinin 2.7 kez arttığını bulmuşlardır.

Çizelge 4.14. MS miktarının su buharı geçirgenliğine etkisi

MS miktarı (g/100 ml çözücü)	SBG (g/s.m.Pa) *10 ¹⁰
1.5	0.598±0.369
3	0.514±0.073
4	0.494±0.152
5	0.523±0.089
6	0.525±0.361

Çözücü: %50 su+%50 etanol

4.8. Oksijen Geçirgenliği

Filmlerin oksijen geçirgenliği Bölüm 3.4.2 de belirtildiği şekilde saptanmış ve Çizelge 4.15 de verilmiştir. İncelenen filmlere ait geçirgenlik değerleri $0.04 \cdot 10^{-15}$ - $0.92 \cdot 10^{-15}$

mol/s.m.Pa olarak bulunmuştur. Bu geçirgenlik aralığına yüksek MS derişimindeki filmlerin geçirgenlikleri dahil edilmemiştir. Bu değerlerin merteye açısından literatürde MS filmler için verilen değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür. MS filmlerin oksijen geçirgenliği sentetik ambalaj malzemelerine göre daha yüksektir (Çizelge 2.3). Filmin oksijen geçirgenliği ölçümün yapıldığı bağıl neme de bağlıdır. Bu araştırma kapsamında ölçümler $a_w=0.0$ da yapılmıştır. Kuru halde oksijen MS daki hidroksil grupları ile interaksyona girip difüzyonu zorlaştıracaktır.

Oksijen bariyer özellikleri yüksek filmler -OH, -CN, -Cl, -F, -COOCH₃ gruplarından en az birini içermelidir. MS bu gruplardan -OH grubunu içermekte olup gruba ait oksijen geçirgenlik değeri $0.05 \cdot 10^{-18}$ mol/s.m.Pa olarak verilmiştir (McHugh and Krochta, 1994a). Çizelge 4.15 incelendiğinde en düşük oksijen geçirgenliğinin su ve su/etanol ile hazırlanan örneklerde olduğu görülmektedir. MS daki OH grupları polimer zincirleri arasında etkileşim yaratarak zincir hareketlerini kısıtlar. Bu nedenle OH grubu içeren MS un kuru halde iken oksijen geçirgenliği oldukça düşüktür. Aynı ortama plastikleştiricinin eklenmesi segmental hareketliliği artırarak geçirgenliği yükseltmiştir (Çizelge 4.15). Plastikleştiriciler arasında en yüksek geçirgenlik PEG400 lü filmde görülmüştür. PEG ler arasında oda sıcaklığında sıvı olan da budur. Bu nedenle diğer PEG lere göre oksijenin bu ortamdaki difüzyonu daha kolay olmaktadır. Ayrıca PEG400 miktarındaki artış oksijen geçirgenliğini arttırmıştır. Örneğin 0.22 g/g MS derişiminde $0.92 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa olan geçirgenlik, PEG400 ün 0.88 g/g MS değerine yükselmesiyle $1.19 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa değerine ulaşmıştır. Şekil 4.14 den de görüleceği gibi, PEG400 miktarındaki artışla birlikte nem içeriği artmakta ve bu da oksijen geçirgenliğini artırmaktadır.

Çizelge 4.15. MS filmlerin oksijen geçirgenlikleri

Film bileşimi	OG ($\cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa)
MS/su	0.04
MS/su/etanol	0.23
MS/su/PEG400	0.74
MS/su/etanol/PEG400	0.92
MS/su/etanol/PEG1450	0.49
MS/su/etanol/PEG4000	0.45
MS/su/etanol/PEG8000	0.49

MS=3g/100 ml çözücü, PEG=0.22 g/g MS

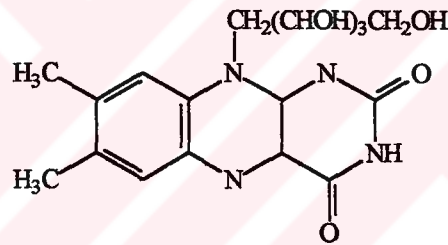
Film yapısındaki MS miktarı artarken oksijen geçirgenliği de artmıştır. Örneğin 3 g/100 ml çözücü içeren filmde $0.23 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa olan geçirgenlik, 6 g/100 ml çözücü içeren filmde $8.57 \cdot 10^{-15}$ mol/s.m.Pa değerine yükselmiştir. Oksijen geçirgenliğinde gözlenen bu olağanüstü artış filmlerin yapısında mevcut kabarcık ve iğne delikleri nedeniyle görülmüştür (Şekil 4.10j).

4.9. Işık Geçirgenliği

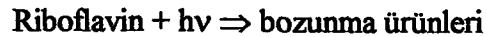
Bu araştırma kapsamında MS filmlerin ışık geçirgenliğini belirleyebilmek amacıyla riboflavinin fotokimyasal bozunmasını esas alan bir yöntem geliştirilmiştir.

4.9.1. Riboflavinin Fotokimyasal Bozunması

Riboflavin (vitamin B₂) ribitol yan zinciri olan bir isoalloksin türevidir. Doğada genellikle fosforlanmış halde bulunur ve bir koenzim olarak görev yapar. Bulunduğu formlardan biri flavin mononükleotid (FMN), diğeri ise flavin-adenin dinükleotid (FAD) dir (Fennema, 1985).



Riboflavin ısıya dayanıklıdır ve atmosferik oksijenden etkilenmez. Güçlü asit çözeltilerinde dayanıklı olmasına karşın, alkali varlığında dayanıksızdır. Sulu çözeltilerinde derişime bağlı olarak sarıdan turuncuya kadar renk değişimi gösteren riboflavinin UV ve görünür bölge spektrumu incelendiğinde 220, 266, 375 ve 445 nm civarında dört pik gözlenir. Bu nedenle görünür ışığa maruz kaldığında fotokimyasal olarak bozunur.



Bazik çözeltilerde, ışımaya ribitol kısmın fotokimyasal olarak ayrılmasına neden olur ve lumiflavin meydana gelir. Asit ve nötral çözeltilerinde, ışımaya uğradığı zaman değişik miktarlarda lumiflavin ile birlikte mavi floresans bir madde olan lumikrom da oluşur (Weimar and Neims, 1975).

4.9.2. Işık Geçirgenliğinin Modellenmesi

Monokromatik ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b olan bir ortamla temas ettiğinde, ışığın bir kısmı yansır, bir kısmı absorplanır ve bir kısmı da söz konusu ortamdan geçer. Birim alandan birim zamanda geçen ışığın kuantum sayısı ışık şiddeti olarak tanımlanır. Işık şiddetinde absorpsiyona bağlı azalma ortamdaki absorpsiyon gösteren molekül sayısına (n), maddenin molar absorptivitesine (α) ve hücre kalınlığına (x) bağlıdır. Ortama gelen ışığın şiddeti (I_0) ile ortamı terk eden ışık şiddeti (I) arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Castellan, 1973)

$$-\frac{dI}{I} = \alpha n dx \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1 in aşağıdaki sınır şartları kullanılarak integre edilmesi sonucu Eşitlik 4.2 elde edilir.

$$\begin{aligned} x = 0 & \quad I = I_0 \\ x = b & \quad I = I \\ I &= I_0 e^{-\alpha n b} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Absorplanan ışık şiddeti ise,

$$\begin{aligned} I_{abs} &= I_0 - I \\ I_{abs} &= I_0 (1 - e^{-\alpha n b}) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Bir fotokimyasal reaksiyonda kuantum verimi (Φ) şu şekilde tanımlanabilir:

$$\Phi = \frac{\text{oluşan (veya bozunan) molekül sayısı}}{\text{absorplanan kuantum sayısı}} \quad (4.4)$$

Riboflavinin fotokimyasal bozunmasına ait kuantum verimi ise şu şekildedir.

$$\Phi = \frac{-(dc / dt)}{\text{absorplanan kuantum sayısı} / dt} \quad (4.4)$$

Birim zamanda absorplanan kuantum sayısı, giren ışığın absorplanan şiddetidir. Bu durumda Eşitlik 4.4,

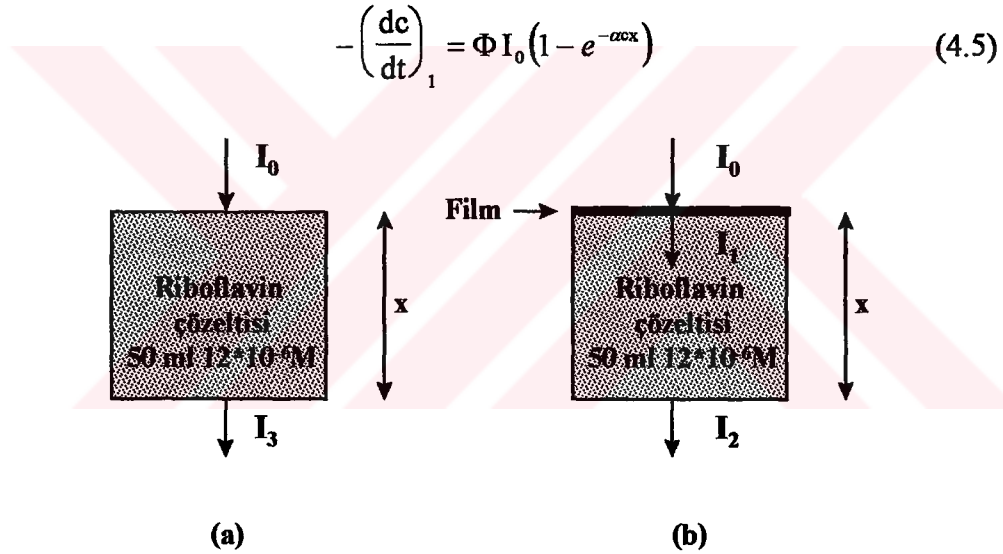
$$-\frac{dc}{dt} = \Phi I_{abs} \quad (4.4)$$

olur.

Boyutları belli bir hücreye belli ve sabit başlangıç derişiminde riboflavin çözeltisi konulup kap ışınlendiğinde, riboflavinin bozunma hızı kuantum verimi ve absorplanan ışığın şiddetiyle orantılıdır (Şekil 4.17a).

$$-\left(\frac{dc}{dt}\right)_1 = \Phi(I_0 - I_3)$$

Eşitlik 4.2 yukarıdaki eşitlikte yerine konduğunda, bu sistem için (Şekil 4.16a) Eşitlik 4.5 elde edilir.



Şekil 4.16. Riboflavin çözeltisinin (a) boş ve (b) filmle kaplı hücrede ışınlınması

Yüzeyi film tabakası ile kaplanan hücre Şekil 4.16b de görölmektedir. Bu hücreye aynı başlangıç derişiminde ve aynı miktarda riboflavin çözeltisi konulduğunda ve hücre aynı şiddetteki ışıkla ışınlendiğinde, filmin absorpsiyonuna bağlı olarak çözeltiye gelen ışığın şiddeti (I_0) azalır. Bu durumda riboflavin çözeltisi I_1 şiddetindeki ışığa maruz kalır ve bozunma hızı Eşitlik 4.3 ve 4.4 kullanılarak aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$-\left(\frac{dc}{dt}\right)_2 = \Phi(I_1 - I_2) = \Phi I_1(1 - e^{-\alpha x}) \quad (4.6)$$

Burada, α riboflavinin molar absorptivitesi, x hücrenin kalınlığı, c ise riboflavinin derişimidir. Aynı başlangıç riboflavin derişimindeki çözelti ile çalışıldığında deneyin başlangıcında, $(1-e^{-\alpha cx})$ terimi sabit olur. Bu durumda $-(dc/dt)_0$ riboflavinin fotokimyasal reaksiyonuna ait başlangıç hızıdır. Eşitlik 4.5 ve 4.6 oranlandığında, Eşitlik 4.7 elde edilir.

$$\frac{-(dc/dt)_{0,2}}{-(dc/dt)_{0,1}} = \frac{I_1}{I_0} \quad (4.7)$$

Şekil 4.16b den de görüleceği gibi I_1/I_0 oranı filmi terk eden ışığın şiddetinin filme gelen ışığın şiddetine oranıdır ve filmin geçirgenliği olarak tanımlanabilir.

Riboflavinin fotokimyasal bozunmasının birinci dereceden hız ifadesine uyduğu bilinmektedir (Singh et al., 1975; Toyosaki et al., 1987; Toyosaki et al., 1988; Toyosaki and Minesita, 1989; Korman et al., 1991).

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (4.8)$$

Sabit başlangıç derişiminde bozunma hızı birinci dereceden hız sabiti (k) ile orantılıdır ve bu durumda bozunma hızının ışık şiddetinden etkilenen bölümü hız sabiti olmaktadır. Böylece Eşitlik 4.7 aşağıdaki şekle dönüşür.

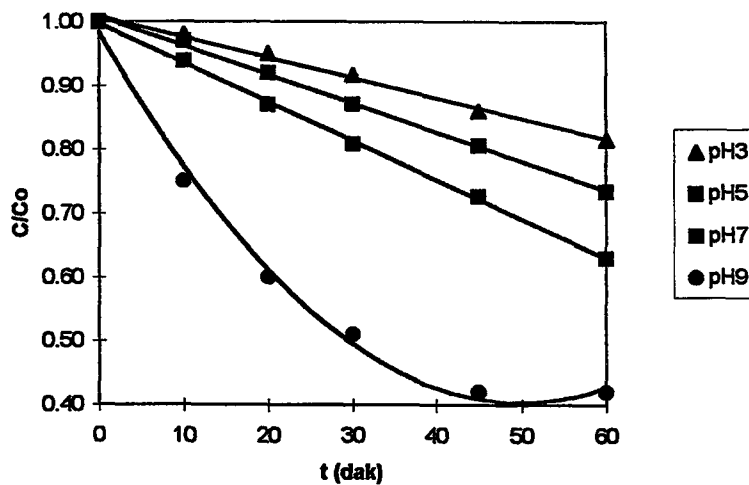
$$\% \text{ Geçirgenlik} = \frac{I_1}{I_0} * 100 = \frac{k_1}{k_0} * 100 \quad (4.9)$$

Aynı başlangıç derişimindeki ($12*10^{-6}$ M) 50 ml riboflavin çözeltisi içeren hücre açık veya filmle kapatılarak ışınlanmış ve riboflavinin reaksiyon kinetiği izlenmiştir. Zamana karşı saptanan riboflavin derişimi birinci dereceden hız ifadesi kullanılarak değerlendirilmiş ve her iki durum için k_0 ve k_1 bulunmuştur. Bu değerlerin oranlanmasından filme ait ışık geçirgenliği saptanmıştır.

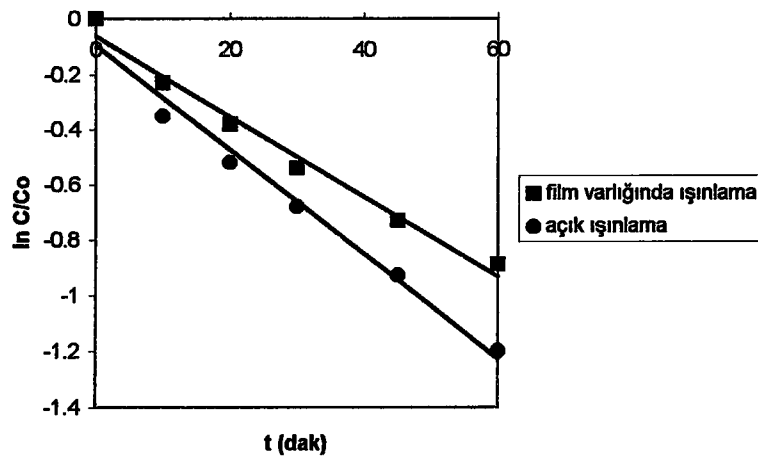
4.9.3. MS Filmlerin Işık Geçirgenliği

MS filmlerin ışık geçirgenliğini saptamak amacıyla riboflavinin fotokimyasal bozunma reaksiyonu izlenmiştir. Riboflavin çözeltisinin UV ve görünür bölge spektrumu incelendiğinde karakteristik dört pikten (220, 266, 375 ve 445 nm) görünür bölgede ve ekstinksiyon katsayısı yüksek olan ($\epsilon_{445}=12200 \text{ cm}^2\text{M}^{-1}$) 445 nm civarındaki pik,

referans pik olarak seçilmiş (Weimar and Neims, 1975) ve hesaplamalarda bu pik esas alınmıştır. İlk aşamada riboflavinin bozunma reaksiyonunun en hızlı olduğu ortamın pH sı bulmak amacıyla farklı pH larda hazırlanan tampon çözeltilerinde riboflavinin bozunması incelenmiştir. Bu amaçla dört farklı pH (pH=3.0, 5.0, 7.0 ve 9.0) da çalışılmış ve literatürde de belirtildiği gibi güçlü asit çözeltilerinde dayanıklı olan riboflavin, alkali varlığında dayanıksız bir özellik göstermiştir (Weimar and Neims, 1975). Şekil 4.17 den görüldüğü gibi ortam pH sıının artmasıyla riboflavinin fotokimyasal bozunma hızı artmaktadır. En hızlı bozunma pH sı 9.0 olan ortamda gözlenmiştir. Bu nedenle geçirgenlik ölçümleri için pH sı 9.0 olan fosfat tamponu seçilmiştir. Reaksiyon açık ve filmle kaplanmış hücrede 60 ar dakika süreyle izlenmiş ve her deney için riboflavinin derişimi zamanın fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Daha sonra derişim değerlerinin doğal logaritması zamana karşı doğrusal regresyon ile değerlendirilmiş ve doğruların eğiminden k_0 ve k_1 değerleri bulunmuştur. Regresyon katsayısının (r^2) 0.89-0.99 olduğu saptanmıştır. Bu şekilde yürütölen bir geçirgenlik deneyine ait bozunma eğrileri Şekil 4.18 de verilmiştir. Böylece her film için bulunan k_1 değeri, filmle kaplı olmayan boş hücredeki riboflavin bozunmasına ait k_0 değerine bölünerek % geçirgenlik hesaplanmıştır. Her deney üç kez tekrarlanmış ve ortalama % geçirgenlik standart sapmasıyla birlikte verilmiştir (Çizelge 4.16-4.20). İncelenen filmlerin bileşimine bağılı olarak %52 den %96 ya kadar değıştiğı görölmüştür.



Şekil 4.17. Riboflavinin fotokimyasal bozunmasına pH'nın etkisi



Şekil 4.18. Geçirgenlik deneyinde riboflavin bozunması
 $k_0=0.0189 \text{ dak}^{-1}$ (●), $k_1=0.0145 \text{ dak}^{-1}$ (■), %T=77

Literatürde plastiklerin ışık geçirgenliğinin kristalinitelerinin bir fonksiyonu olduğu belirtilmiştir (Robertson, 1993). Polimerlerin ışık geçirgenliği kristalinite derecesine, kristal kümelerinin oluşumuna, kristalit veya lamelar ve sferülitler gibi bölgelerin boyut ve büyüklüğüne bağlıdır. Sferülitlerin boyutu küçüldükçe şeffaflık artar (Billmeyer, 1972). MS filmlerde ışık geçirgenliğini etkileyen faktörler çözücü bileşimi, kristalitlerin varlığı, MS miktarı ve film kalınlığıdır.

Görsel olarak en şeffaf olan filmler çözücü olarak suyun kullanıldığı ve sulu ortama PEG400 ün eklendiği filmlerdir. En yüksek ışık geçirgenliği (sırasıyla %95 ve %96) bu filmlerde bulunmuştur (Çizelge 4.16 ve 4.17). Bu filmlerde kristal olarak nitelenebilecek yapılanmanın düşük olduğu ve kristalinitenin küçük kristalitler nedeniyle olduğu Çizelge 4.4 de görülmektedir. Çözücüdeki su oranının azalmasıyla filmlerin ışık geçirgenliği azalmıştır. Bu durum PEG400 içeren ve içermeyen filmlerde gözlenmiştir (Çizelge 4.16 ve 4.17). Bunun nedeni su oranındaki azalmaya bağlı olarak MS un çözünürlüğünün azalması ve filmin yarı-şeffaf görünüm almasıdır. Yüksek MS içerikli filmlerde gözlenen düşük ışık geçirgenliği de aynı nedene bağlıdır (Çizelge 4.18). Farklı molekül ağırlığına sahip PEG lerden ışık geçirgenliği üzerinde etkili olan PEG1450 dir. Bu durumda, ışık geçirgenliğindeki azalma filmdeki sferülit yapıların sıklığına bağlı olmaktadır. PEG400 miktarının artmasıyla geçirgenlik artmıştır (Çizelge 4.19). Burada esas etmen film kalınlığıdır. PEG miktarındaki artışla birlikte film kalınlığı ve dolayısıyla ışık yolu azalmış ve geçirgenlik artmıştır.

Çizelge 4.16. Etanol miktarının ışık geçirgenliğine etkisi

Çözücünün bileşimi (% su)	IG (%)
100	95±5
75	84±4
50	77±3
33	70±2
25	68±3

MS=3 g/100 ml çözücü, film kalınlığı=0.019±0.003 mm

Çizelge 4.17. PEG400 ün ışık geçirgenliğine etkisi

Çözücünün bileşimi (% su)	IG (%)
100	96±3
75	86±2
50	77±4
33	76±6
25	71±2

MS=3g/100 ml çözücü, PEG=0.22 g/g MS, film kalınlığı=0.017±0.002 mm

Çizelge 4.18. MS miktarının ışık geçirgenliğine etkisi

MS miktarı (g/100 ml çözücü)	IG (%)
1.5	83±5
3	77±3
4	67±3
5	57±6
6	52±4

Çözücü=%50 su+%50 etanol, film kalınlığı=0.021±0.003 mm

Çizelge 4.19. PEG400 miktarının ışık geçirgenliğine etkisi

PEG miktarı (g/g MS)	IG (%)
0.11	73±2
0.22	77±4
0.44	81±2
0.88	83±1

MS=3g/100 ml çözücü, Çözücü=%50 H₂O+%50 EtOH, film kalınlığı=0.015±0.002 mm

Çizelge 4.20. PEG un molekül ağırlığının ışık geçirgenliğine etkisi

PEG molekül ağırlığı	IG(%)
PEG 400	77±4
PEG1450	66±2
PEG4000	75±3
PEG8000	78±4

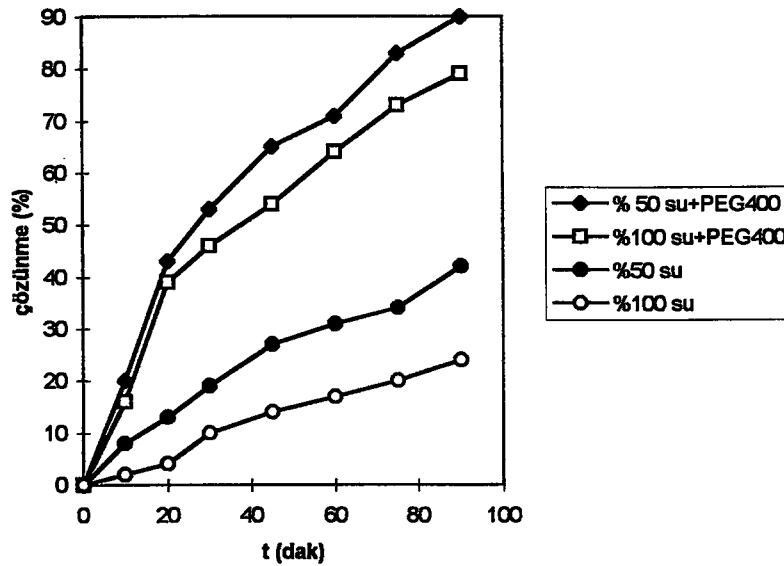
MS=3 g/100 ml çözücü, PEG=0.22 g/g MS, film kalınlığı=0.017±0.003 mm

4.10. Çözünme

MS filmlerin çözünme deneyleri Bölüm 3.5 de belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Karıştırmalı ve durağan olmak üzere iki farklı ortamda gerçekleştirilen deneylerde filmlerin çözünme yüzdeleri zamana karşı izlenmiştir (Eşitlik 3.3). Filmlerin çözünme yüzdeleri karıştırmalı ortamda 90 dakika, durağan ortamda ise 8 saat süreyle takip edilmiştir.

Polimerin degradasyonunun dört aşamadan oluştuğu bilinmektedir. İlk basamakta polimerin suyu absorplaması, şişmesi ve bunu takiben polimer zincirlerini bir arada tutan hidrojen bağları ve van der Waals kuvvetlerinin kopması gelir. Temel yapıdaki kovalent bağların ayrılması hidroliz yoluyla oluşur. Bazı ortamda eterlerin hidroliz olamayacağı dikkate alındığında, pH sı 7.4 olan tampon çözeltiye konulan MS filmlerde sadece hidrasyon ve çözünmenin olduğu düşünülmelidir. Şekil 4.19 da farklı çözücü bileşiminde ve PEG400 içeren filmlere ait çözünme yüzdeleri verilmiştir. En yavaş çözünme su ile hazırlanan filmde görülmüştür. Bu filmde MS-MS arasındaki hidrojen bağlarının güçlü olduğu yüksek gerilme direncinden de bilinmektedir. Çözücüdeki su miktarının azalmasıyla çözünme miktarı az da olsa artmıştır.

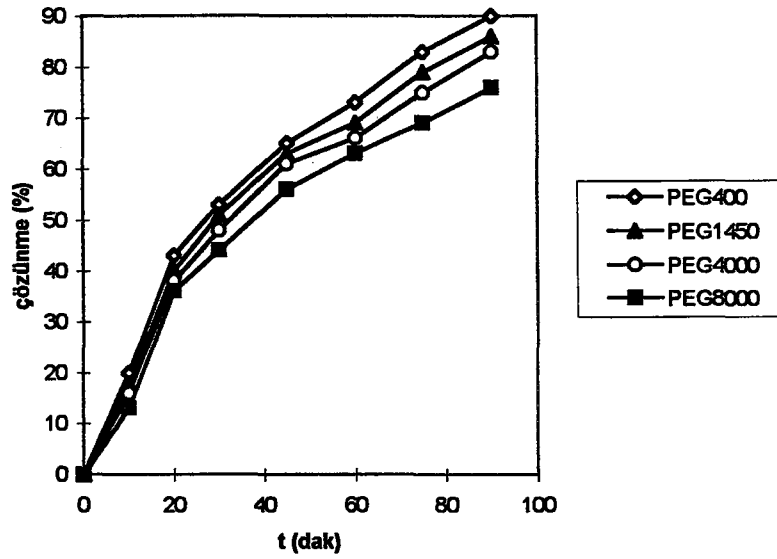
Aynı ortamlara PEG400 eklendiğinde çözünme hızında önemli bir artış görülmüştür. Bunun nedeni PEG un MS zincirlerinin hareketliliğini artırarak, suyun yapıya daha kolay nüfuz etmesini sağlaması olabilir. Ayrıca polimerik yapıdaki heterojenite de çözünme hızını etkileyebilir. Örneğin yarı kristalin polimerlerde amorf bölgeler seçimli olarak suyu absorbe ederler ve öncelikle bu bölgeler çözünür. Ortama PEG eklenmesi ile etanolü ortamda kristalinite azalma olduğu ve amorf bölgelerin arttığı Çizelge 4.4 den de görülmektedir.



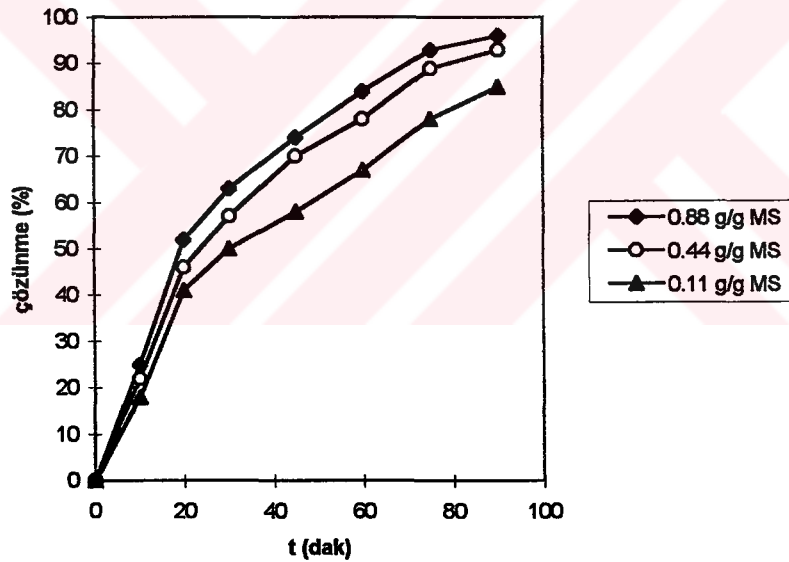
Şekil 4.19. Çözücü oranının ve PEG un çözünme yüzdesine etkisi

Çözünmenin başlangıcında PEG un molekül ağırlığının çözünme yüzdesi üzerindeki etkisi belirgin değilken, bu etki çözünme süresinin artmasıyla ortaya çıkmaktadır. Şekil 4.20 den görüleceği gibi PEG un molekül ağırlığı azaldıkça, küçük moleküllerin çözünürlüğünün daha yüksek olmasına bağlı olarak çözünme yüzdesi artmıştır. Yapıya küçük molekül ağırlıklı PEG lerin girdiği filmlerde uç grup yüzdesinin yüksek molekül ağırlıklarına göre daha fazla olması, polimer matriks içine suyun hızlı akışına izin verir ve matriks içinde su içeriği artar, böylece çözünürlük hızlanır. Ayrıca PEG un molekül ağırlığının artmasına bağlı olarak MS un bloklanması, olası hidrojen bağı sayısını azaltabilir.

PEG400 derişiminin çözünme yüzdesi üzerine etkisi Şekil 4.21 görülmektedir. Çözünme başlangıcında PEG derişiminin etkisi gözlenmezken bu etki süreç içinde önem kazanmaktadır. Ayrıca PEG derişiminin artması ile MS un çözünme yüzdesi de yükselmektedir. PEG derişiminin artmasıyla birlikte filmlerin kauçuğumsu özellik kazandığı Bölüm 4.7 de ifade edilmiştir. Bu durumda polimer segmentleri daha fazla hareketliliğe sahiptir ve suyun yapıya nüfuz edip ikincil bağları kırması daha kolay olmaktadır.



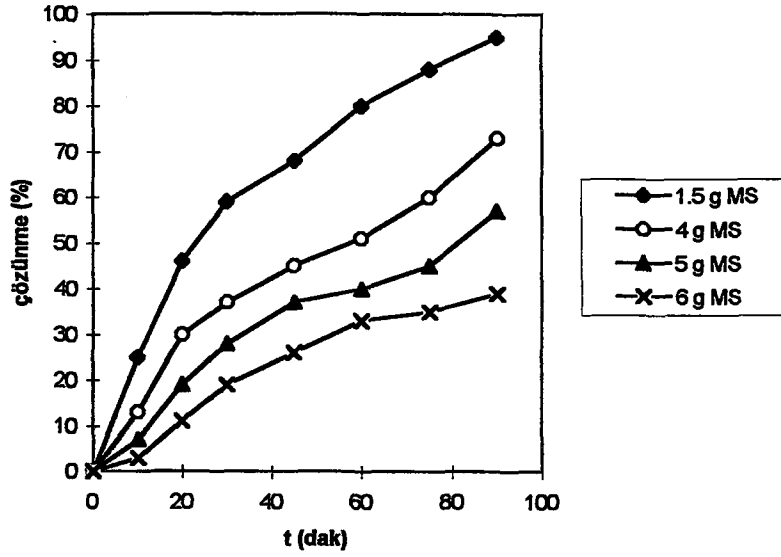
Şekil 4.20. PEG molekül ağırlığının çözünme yüzdesine etkisi



Şekil 4.21. PEG miktarının çözünme yüzdesine etkisi

Çizelge 4.22 de filmlerdeki MS miktarının çözünme yüzdesine etkisi görülmektedir. Yapıdaki MS miktarı arttıkça çözünme yüzdesi azalmıştır. Yapıdaki MS miktarının artmasıyla filmin birim alanına düşen MS miktarı da artmaktadır. Birim alandaki MS miktarı arttıkça yapıdaki metil gruplarının sıklığı da artar ve polimer daha hidrofob özellik kazanır. Metil grupları su moleküllerinin atağına karşı sterik engel oluşturur.

Ayrıca birim alandaki MS miktarının artması suyun sızabileceği boşlukların da azalmasına neden olur. Bunların sonucunda çözünme yüzdesi azalır.



Şekil 4.22. MS miktarının çözünme yüzdesine etkisi

Aynı eğilimler durağan ortamda 8 saat süre ile sürdürülen çözünme deneylerinde de görülmüştür. Seçilmiş deneylerin 8. saat sonundaki bozunma yüzdeleri Çizelge 4.21 de verilmiştir.

Çizelge 4.21. MS filmlerin durağan ortamda çözünme yüzdeleri

Film bileşimi	Çözünme(%)
MS/su	38
MS/su/etanol	55
MS/su/PEG400	69
MS/su/etanol/PEG400	83
MS/su/etanol/PEG1450	77
MS/su/etanol/PEG4000	70
MS/su/etanol/PEG8000	67

MS=3g/100 ml çözücü, çözücü=%50su+%50etanolPEG=0.22 g/g MS

5. SONUÇLAR

Bu araştırmada MS esaslı filmlerin üretimi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

- 1) MS filmlerin IR spektrumları incelenmiş, OH gerilme titreşiminin görüldüğü 3466.5 cm^{-1} frekansında belirli bir değişme görülmemiş, fakat formülasyondaki farklılıklara bağlı olarak simetrisinin bozulduğu tespit edilmiştir. Yapıdaki MS miktarının artmasıyla meydana gelen simetri bozulması, MS molekülleri arasında intra ve intermoleküler hidrojen bağının varlığını göstermiştir. Farklı etanol derişimleri simetri bozulmasını etkilememiştir. PEG400 miktarındaki artışla birlikte pik simetrisi bozulmuştur. PEG un molekül ağırlığındaki artışla kaymaların azaldığı saptanmıştır. Bu frekanstaki simetri kayması, MS ile PEG arasında hidrojen bağı oluşumunu gösterirken PEG un molekül ağırlığındaki artışla PEG molekülünün hidrojen bağı oluşturma kapasitesinin azaldığı görülmüştür.
- 2) MS formülasyonlarının x-ışını kırınım desenleri incelendiğinde bileşime bağı olarak $2\theta=7.6-8.0$ de keskin bir pik, $2\theta=20.0-20.8$ de yayvan bir pik saptanmıştır. Bu pikler MS filmlerde $2\theta=7.9-8.4$ ve $2\theta=15.9-28.0$ de görülmüştür. Kristalinite bileşime bağı olarak MS formülasyonlarında %39-56, filmlerinde ise %51-75 değerleri arasında bulunmuştur. Kristalin yapıda etkin olan bileşenin etanol olduğu görülmüştür.
- 3) MS filmlerin yüzey morfolojisi incelendiğinde PEG içeren filmler dışında, diğer örneklerde çift kırma özelliği görülmemiştir. Su ile hazırlanan filmde görülen düzensiz küçük kristalitlerin boyutunun, ortama etanol ilave edildiğinde büyüdüğü gözlenmiştir. PEG içeren filmlerde kristal yapılanmanın daha büyük boyutlu olduğu saptanmış ve bu yapılar sferülit olarak nitelendirilmiştir.
- 4) Filmlerin nem adsorpsiyon özellikleri incelendiğinde, nem miktarının sıcaklık, ortamın % bağıl nemi ve formülasyonun bileşimine bağı olarak değiştiği görülmüştür. Düşük bağıl nemlerde farklı filmlerin su adsorpsiyonları arasında fark gözlenmezken, adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki farklılık yüksek bağıl nemli ortamlarda saptanmıştır. Bu etki düşük sıcaklıkta %76 ve yüksek sıcaklıkta % 84

bağıl nemden sonra gözlenmiştir. Ayrıca su adsorpsiyonu PEG400 eklenmesine ve miktarına bağlı olarak artmıştır.

- 5) Filmlerin mekanik özellikleri incelendiğinde gerilme direncinin 8-44 N/mm² ve kopma yüzdesinin %6-97 arasında değiştiği saptanmıştır. En yüksek gerilme direnci su ile hazırlanan örnekte, en fazla uzama ise 0.88 g PEG400/g MS içeren filmde görülmüştür. Filmlerin gerilme direnci ve % uzaması MS miktarı, çözücü bileşimi, plastikleştirici varlığı ve miktarına bağlı olarak değişmiştir.
- 6) MS filmlerin su buharı geçirgenliğinin çözücü bileşimi, plastikleştirici varlığı ve miktarı, PEG un molekül ağırlığı ve MS miktarına bağlı olarak değiştiği saptanmıştır. Filmlerin bileşimine bağlı olarak su buharı geçirgenliğinin 0.232-1.160*10⁻¹⁰ g/s.m.Pa değerleri arasında değiştiği görülmüştür.
- 7) MS filmlerin oksijen geçirgenliği 0.04-0.92*10⁻¹⁵ mol/s.m.Pa aralığında bulunmuştur. En düşük oksijen geçirgenliğinin su ve su/etanol ile hazırlanan örneklerde olduğu görülmüştür. Ortama PEG eklenmesi geçirgenliği yükseltmiştir.
- 8) MS filmlerin ışık geçirgenliği %52-96 olarak saptanmıştır. En yüksek ışık geçirgenliği çözücü olarak suyun kullanıldığı ve sulu ortama PEG400 eklenen filmlerde görülmüştür. PEG400 içeren ve içermeyen filmlerde çözücüdeki su oranının azalmasıyla filmlerin ışık geçirgenliği azalmıştır. PEG400 miktarının artmasıyla geçirgenlik artmıştır. Filmlerin ışık geçirgenliği üzerine kristalinitenin ve film kalınlığının etkili olduğu görülmüştür.
- 9) Karıştırmalı ve karıştırmasız ortamlarda izlenen çözünme deneylerinde en yavaş çözünme su ile hazırlanan filmde görülmüştür. Çözünme yüzdesi çözücü bileşimine ve PEG varlığına bağlı değişmiştir. Etanol varlığı ve ortama PEG400 eklenmesi çözünme hızında artışa neden olmuştur. PEG400 miktarında artış ve PEG molekül ağırlığındaki azalmaya bağlı olarak çözünme hızı artmıştır.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Acar, H.S., 1998, Gıda ve Ambalaj, Gıda Mühendisliği Dergisi, Yıl:1, Sayı:4, 10-14.
- 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.
- Alper, N. ve Acar, J., 1998, Gıda ve Ambalaj, Gıda Mühendisliği Dergisi, Yıl:1, Sayı:4, 3-9.
- Anonymous, 1995, Operating Instructions for Gas Permeability Tester Type GDP/E, Machine no.132, Brugger Feinmechanik GmbH, Germany, 3-6.
- Ashley, R.J., 1985, Permeability and Plastics Packaging, in Polymer Permeability, J. Comyn (ed.), Elsevier, UK, 269-307.
- ASTM., 1972, Inorganic Index to the Powder Diffraction File: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, PA, 1432 p.
- ASTM, 1983. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, E 96-80, Annual Book of ASTM Standards Philadelphia, PA, 761-770.
- ASTM, 1993. Standard Test Methods for Tensile Properties of Plastics, D638M, Annual Book of ASTM Standards Philadelphia, PA, 59-67.
- Avena-Bustillos, R.J. and Krochta, J.M., 1993, Water Vapor Permeability of Caseinate-Based Edible Films as Affected by pH, Calcium Crosslinking and Lipid Content, Journal of Food Science, 58(4), 904-907.
- 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.
- Ayrancı, E., 1996, Moisture Sorption of Cellulose Based Edible Films, Nahrung 40, 5, 274-276.
- Bakker, M., 1986, The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, John Wiley & Sons, Inc., NY.
- Barrie, J.A., 1968, Water in Polymer, in Diffusion in Polymers, J.Crank and G.S. Park (eds.), Academic Press, NY, 259p.
- Baysal, B., 1994, Polimer Kimyası, 2.baskı, ODTÜ yayını, Ankara, 442 s.
- Bekbölet, M., 1988, Gıda Maddelerinde Işık Etkileşimi ve Oluşan Değişimler, Gıda Sanayii, 10, 31-35.
- Bekbölet, M., 1990, Light Effects on Food, Journal of Food Protection, 53(5), 430-440.

Billmeyer, F.W., 1972, Textbok of Polymer Science, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., NY, 597p.

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.

Bosset, J.O., Gallman, P.U. and Sieber, R., 1994, Influence of Light Transmittance of Packaging Materials on the Shelf-Life of Milk and Dairy Products-A review, in *Food Packaging and Preservation*, M.Mathlouthi (ed.), Chapman & Hall, UK, 222-263.

Brandenburg, A.H., Weller, C.L. and Testin, R.F., 1993, Edible Films and Coatings from Soy Protein, *Journal of Food Science*, 58(5), 1086-1089.

Castellan, G.W., 1973, *Physical Chemistry*, 2nd edition, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 866p.

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.

Chen, H., Banerjee, R. and Wu, J.R., 1994, Strenghts of Thin Films Derived from Whey Proteins, *ASAE Proceedings*, ASAE, St., Joseph, MI, Paper 93-6528.

Chinnan, M.S. and Park, H.J., 1995, Effect of Plasticizer Level and Temperature on Water Vapor Transmission of Cellulose-Based Edible Films, *Journal of Food Process Engineering*, 18, 417-429.

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.

Çiçek, H., Tuncel, A., Tuncel, M. and Pişkin, E., 1994, Degradation and Drug Release Characteristics of Monosize Polyethylcyanoacrylate Microspheres, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.* 6(9), 845-856.

Debeaufort, F., Martin-Polo, M. and Voilley, A., 1993, Polarity Homogeneity and Structure Affect Water Vapor Permeability of Model Edible Films, *Journal of Food Science*, 58(2), 426-429.

Debeaufort, F. and Voilley, A., 1995, Methylcellulose-Based Edible Films and Coatings: 1. Effect of Plasticizer Content on Water and 1-octen-3-ol Sorption and Transport. *Cellulose* 2, 205-213.

Debeaufort, F. and Voilley, A., 1997, Methylcellulose-Based Edible Films and Coatings: 2. Mechanical and Thermal Properties as a Function of Plasticizer Content. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 685-689.

De Leiris, J.P., 1994, Water Activity and Permeability, in *Food Packaging and Preservation*, M. Mathlouthi (ed.) Elsevier Applied Science Publishers, NY, 213-233.

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.

Fairley, P., Monahan, F.J., German, J.B. and Krochta, J.M., 1996, Mechanical Properties and Water Vapor Permeability of Edible Films from Whey Protein Isolate and Sodium Dodecyl Sulfate, *J. Agric. Food Chem.*, 44, 438-443.

Fennema, O.R., 1985, *Food Chemistry*, 2nd edition, Marcel Dekker, Inc., 991p.

Fennema, O.R., Donhowe, I.G. and Kester, J.J., 1994, Lipid Type and Location of the Relative Humidity Gradient Influence on the Barrier Properties of Lipids to Water Vapor, *Journal of Food Engineering*, 22, 225-239.

Gal, S., 1975, Recent Advances in Techniques for the Determination of Sorption Isotherms, in *Water Relations of Food*, R.B., Duckworth (ed.), Academic Press, UK, 139-153.

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., Weller, C.L. and Testin, R.F., 1993a, Temperature Effect on Oxygen Permeability of Edible Protein-Based Films, *Journal of Food Science*, 58(1), 212-214, 219.

Gennadios, A., Weller, C.L. and Testin, R.F., 1993b, Modification of Physical and Barrier Properties of Edible Wheat Gluten-Based Films, *Cereal Chemistry*, 70(4), 426-429.

Gennadios, A. and Weller, C.L., 1994, Moisture Adsorption by Grain Protein Films, *Transactions of the ASAE*, 37(2), 535-539.

Gontard, N., Guilbert, S. and Cuq, J.L., 1992, Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties Using Response Surface

Methodology, *Journal of Food Science*, 57(1), 190-195.

Gontard, N., Guilbert, S. and Cuq, J.L., 1993, Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film, *Journal of Food Science*, 58(1), 206-211.

Gontard, N., Duchez, C., Cuq, J.L. and Guilbert, S., 1994, Edible Composite Films of Wheat Gluten and Lipids: Water Vapour Permeability and Other Physical Properties, *International Journal of Food Science and Technology*, 29, 39-50.

Gontard, N. and Guilbert, S., 1994, Biopackaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin, in *Food Packaging and Preservation*, Mathlouthi, M., (ed.) Blackie Academic and Profesional, UK, 159-182.

Groggins, P.H., 1958, *Unit Processes in Organic Synthesis*, 5th edition, McGraw-Hill Book Company, Inc., NY, 1070p.

Göpferich, A., 1996, Mechanisms of Polymer Degradation and Erosion, *Biomaterials* 17, 103-114.

Greener, I.K. and Fennema, O., 1989a, Barrier Properties and Surface Characteristics of Edible, Bilayer Films, *Journal of Food Science*, 54(6), 1393-1399.

Greener, I.K. and Fennema, O., 1989b, Evaluation of Edible, Bilayer Films for Use as Moisture Barriers for Food, *Journal of Food Science*, 54(6), 1400-1406.

Greener, I. and Fennema, O., 1994, Edible Films and Coatings: Characteristics, Formation, Definitions, and Testing Methods, in *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*, Krocfia, J.K., Baldwin, E.A. and Nisperos-Carriedo, M.O. (eds.), Technomic Publishing Company, Inc., USA, 1-24.

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.

Gontard, N. and Guilbert, S., 1994, Bio-packaging: Technology and Properties of Edible and/or Biodegradable Material of Agricultural Origin, in *Food Packaging and Preservation*, M. Mathlouthi (ed.) Elsevier Applied Science Publishers, NY, 159-179.

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.

Heller, J., 1985, Controlled Drug Release from Poly(ortho ester)- A surface Eroding Polymer, *J. Controlled Rel.*, 2, 167-177.

Hernandez, R., 1993, Effect of Water Vapor on the Transport Properties of Oxygen Through Polyamide Packaging Materials. *J. Food Eng.*, 22, 495-507.

Hoseney, R.C., 1990, Principles of Cereal Science and Technology, 2nd Printing, AACC Inc. St. Paul, MN, USA, 327p.

İlter, M.H., 1989, Diffusion of Gases Through Polymer Films, M. Sc. Thesis, METU, 86 p (not printed).

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 & Hall, UK, 1-21.

Kamper, S.L. and Fennema, O., 1984a, Water Vapor Permeability of Edible Bilayer Films, Journal of Food Science, 49, 1478-1481.

Kamper, S.L. and Fennema, O., 1984b, Water Vapor Permeability of Edible, Fatty Acid, Bilayer Film, Journal of Food Science, 49, 1482-1485.

Kamper, S.L. and Fennema, O., 1985, Use of an Edible Film to Maintain Water Vapor Gradients in Foods. Journal of Food Science, 50, 382-384.

Kato, T., Yokoyama, M. and Takahashi, A., 1978, Melting Temperatures of Thermally Reversible Gels, IV. Methyl Cellulose-Water Gels, Colloid & Polymer Sci., 256, 15-21.

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., 1989a, An Edible of Lipids and Cellulose Ethers: Barrier Properties to Moisture Vapor Transmission and Structural Evaluation, Journal of Food Science, 54(6), 1383-1389.

Kester, J.J. and Fennema, O., 1989b, Resistance of Lipid Films to the Water Vapor Transmission, Journal of the American Oil Chemists' Society, 66(8), 1139-1146.

Kester, J.J. and Fennema, O., 1989c, Tempering Influence on Oxygen and Water Vapor Transmission Through a Stearyl Alcohol Film, Journal of the American Oil Chemists' Society, 66(7), 1154-1157.

Kester, J.J. and Fennema, O., 1989d, An Edible Film of Lipids and Cellulose Ethers: Performance in a Model Frozen-Food System. Journal of Food Science, 54(6), 1390-1392.

Kirk, R.E. and Othmer, D.F., 1963-1972, Encyclopedia of Chemical Technology, 6, 1-24. Wiley-Interscience Publishers, NY.

Koelsch, C.M. and Labuza, T.P., 1992, Functional, Physical and Morphological Properties of Methyl Cellulose and Fatty Acid-Based Edible Barriers, Lebensm. Wiss.u. Technol., 25(5), 404-411.

Korman, N., Orbey, N. and Özilgen, M., 1991, A Simple Procedure for Assessing the Protective Effect of Transparent Polymer Films Used for Packaging Foods Containing Light-Sensitive Nutrients, *Polymer International* 25, 163-166.

Kozluca, A., 1998, Production and Characterization of Poly(lactide) Based Biodegradable Nonwoven Matrices, Ph. D. Thesis, Hacettepe University, 111 p (not printed).

Köksel, H., 1998, Karbonhidratlar, Gıda Kimyası, İ. Saldamlı (ed), HÜ Yayınları, Ankara, 528 s.

Krochta, J.M. and Mulder-Johnston, C., 1997, Edible and Biodegradable Polymer Films: Challenges and Opportunities, *Food Techn.*, 51(2), 61-74.

Labuza, T.P., 1982, Moisture Gain and Loss in Packaged Foods, *Food Technol.*, 92-97.

Landman, W., Lovegren, N.V. and Feuge, R.O., 1960, Permeability of Some Fat Products to Moisture, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 37, 1-4.

Liang, C.Y., 1972, Infrared Spectroscopy and Physical Properties of Cellulose, in *Instrumental Analysis of Cotton Cellulose and Modified Cotton Cellulose*, R.T. O'Connor (ed.), Marcel Dekker, Inc., NY, 59-92.

Mallikarjunan, P., Chinnan, M.S., Balasubramaniam, V.M. and Phillips, R.D., 1997, Edible Coatings for Deep-Fat Frying of Starchy Products, *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, 30, 709-714.

Marentette, J.M. and Brown, G.R., 1993, Polymer Spherulites, I. Birefringence and Morphology, *Journal of Chemical Education*, 70(6), 435-439.

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.

McHugh, T. H., Avena-Bustillos, R. and Krochta, J. M., 1993, Hydrophilic Edible Films: Modified Procedure for Water Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects, *J. Food Sci.*, 58(4), 899-903.

McHugh, T. H. and Krochta, J. M., 1994a, 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 Krochta, J.M., 1994b, Water Vapor Permeability Properties of Edible Whey Protein-Lipid Emulsion Films, *JAOCS*, 71(3), 307-312.

Morgan, J. and Warren, B.E., 1938, X-Ray Analysis of the Structure of Water, *Journal of Chemical Physics*, 6, 666-673.

Müller, G. and Raith, M., 1988, Mikroskopta Çalışma Yöntemleri (Çeviren: Y. Erkan), Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayını No: 148, 114s.

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.

Nakamoto, K., 1963, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York.

Nara, S., Mori, A., Komiya, T. and Kamihama, T., 1978, Study on Relative Crystallinity of Moist Potato Starch, Starch, 30 (4), 111-114.

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.

O' Connor, R., 1972, Instrumental Analysis of Cotton Cellulose and Modified Cotton Cellulose, Marcel Dekker, Inc., NY, 490p.

Park, H.J., Weller, C.L., Vergano, P.J. and Testin, R.F., 1993, Permeability and Mechanical Properties of Cellulose Based Edible Films. J. Food Sci., 58(6), 1361-1364.

Park, H.J., Bunn, J.M., Weller, C.L., Vergano, P.J. and Testin, R.F., 1994a, Water Vapor Permeability and Mechanical Properties of Grain Protein-Based Films as Affected by Mixtures of Polyethylene Glycol and Glycerin Plasticizers, Transactions of the ASAE, 37(4), 1281-1285.

Park, J.W., Testin, R.F., Park, H.J., Vergano, P.J. and Weller, C.L., 1994b, Fatty Acid Concentration Effect on Tensile Strength, Elongation, and Water Vapor Permeability of Laminated Edible Films, J. Food Sci., 59(4), 916-919.

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.

Parris, N., Coffin, D.R., Joubran, R.F. and Pessen, H., 1995, Composition Factors Affecting the Water Vapor Permeability and Tensile Properties of Hydrophilic Films, J. Agric. Food Chem., 43, 1432-1435.

Pascat, B., 1985, Study of Some Factors Affecting Permeability, in Food Packaging and Preservation, M. Mathlouthi (ed.), Elsevier Applied Science Publishers, NY, 7-24.

Pişkin, E., 1987, Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitapevi, İstanbul

Porter, S., 1980, The Effect of Additives on the Properties of an Aqueous Film Coating, Pharm. Technol. 3, 67-75.

Potter, N.N. and Hotchkiss, J.H., 1995, Food Science, 5th Ed., Chapman&Hall, UK, 608p.

Rees, D.A., 1969, Structure, Conformation and Mechanism in the Formation of Polysaccharide Gels and Networks, in Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, M.L. Wolfrom and R.S. Tipson (eds.), Academic Press, NY, 267-332.

Rico Pena, D.C. and Torres, J.A., 1990, Oxygen Transmission Rate of an Edible Methylcellulose-Palmitic Acid Film, J. Food Proc. Eng., 13, 125-133.

Rico-Pena, D.C. and Torres, J.A., 1991, Sorbic Acid and Potassium Sorbate Permeability of an Edible Methylcellulose-Palmitic Acid Film: Water Activity and pH Effects, Journal of Food Science, 56(2), 1991.

Robertson, G.L., 1993, Food Packaging: Principles and Practice, Marcel Dekker, Inc., NY, 676p.

Salame, M., 1986, Barrier Polymer, in The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, M. Bakker (ed.), John Wiley & Sons, NY, 48-54.

Sapru, V. and Labuza, T.P., 1994, Dispersed Phase Concentration Effect on Water Vapor Permeability in Composite Methyl Cellulose-Stearic Acid Edible Films, Journal of Food Processing and Preservation 18, 359-368.

Schultz, T.H., Miers, J.C., Owens, H.S. and Maclay, W.D., 1949, Permeability of Pectinate Films to Water Vapour, J. Phys. Colloid Chem., 53, 1320-1330.

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.

Singh, R.P., Heldman, D.R. and Kirk, J.R., 1975, Kinetic Analysis of Light-Induced Riboflavin Loss in Whole Milk, J. Food Sci., 40, 164-167.

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.

Stevens, M.P., 1993, Polymer Additives, Part I. Mechanical Property Modifiers, Journal of Chemical Education, 70(6), 444-448.

Taylor, C.C., 1986, Cellophane, in The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, M. Bakker (ed.), John Wiley & Sons, NY, 159-163.

Torres, J.A., 1994, Edible Films and Coatings from Proteins, in Protein Functionality in Food Systems; Hettiarachchy, N. S. and Ziegler, G.R., (eds.), Marcel Dekker, Inc., NY, 467-507.

Toyosaki, T. and Mineshita, T., 1989, Mechanism of Milk Riboflavin Photolysis in Model Systems, *Milchwissenschaft*, 44(5), 292-295.

Toyosaki, T., Yamamoto, A. and Mineshita, T., 1987, Effects of Water Content and Light Intensity on Riboflavin Photodegradation in Dairy Products, *Milchwissenschaft*, 42(6), 364-367.

Toyosaki, T., Yamamoto, A. and Mineshita, T., 1988, Kinetics of Photolysis of Milk Riboflavin, *Milchwissenschaft*, 43(3), 143-146.

Tinçer, A. ve Aras, T., 1984, Polimer Temel ve Uygulamaları, Polimer yaz okulu ders notları, G.Akova (ed.), TUMKA, Ankara.

Tuncel, A., Çiçek, H., Hayran, M. and Pişkin, E., 1995, Monosize Poly(ethylcyanoacrylate) Microspheres: Preparation and Degradation Properties, *Journal of Biomedical Materials Research*, 29, 721-728.

Weimar, W.R. and Neims, A.H., 1975, Physical and Chemical Properties of Flavins; Binding of Flavins to Protein and Conformational Effects; Biosynthesis of Riboflavin, in *Riboflavin*, R.S. Rivlin (ed.), Plenum Press, NY, 2-47.

Yiğit, V., 1998, Gıda ve Ambalaj, *Gıda Mühendisliği Dergisi*, Yıl:1, Sayı:4, 15-18.

Zagory, D., 1995, Selection of Packaging Materials for Minimally Processed Foods: Technical Considerations, in *Food Preservation by Moisture Control*, Barbosa-Canovas, G. and Welti-Chanes, I. (eds.), Technomic Publishing Company, Inc., 793-819.

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.

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : K.Nazan Turhan
Doğum Tarihi : 27. 05.1969
Doğum Yeri : Ankara
Medeni Hali : Evli

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise : 1983-1986 Bursa Atatürk Lisesi
Lisans : 1986-1991 Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü
Y. Lisans : 1991-1994 Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü

Yabancı dil : İngilizce

İş Deneyimi : Araştırma Görevlisi, M.Ü. Gıda Mühendisliği Bölümü (1995-)