

**KEÇİBOYNUZU (Ceratonia Siliqua) ÇEKİRDEĞİ POLİMERİNİN
KARAKTERİZASYONU ve YENİLEBİLİR FİLM ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

T910/1-1

Meltem AYDINLI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

1997

**AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ**

1910

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KEÇİBOYNUZU (Ceratonia Siliqua) ÇEKİRDEĞİ POLİMERİNİN
KARAKTERİZASYONU ve YENİLEBİLİR FİLM ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Meltem AYDINLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

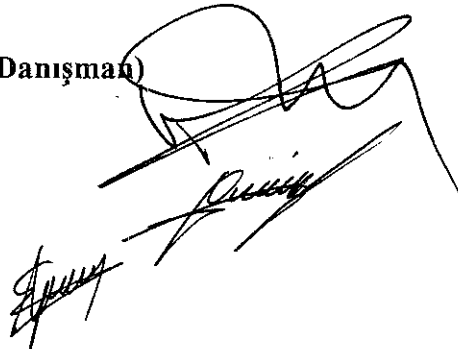
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 21/08/1997 tarihinde aşağıdaki jürü tarafından(.....) not takdir edilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Mehmet TUTAŞ (Danışman)

Prof.Dr. Güler AYRANCI

Prof.Dr. Erol AYRANCI



ÖZ

KEÇİBOYNUZU (*Ceratonia Siliqua*) ÇEKİRDEĞİ POLİMERİNİN KARAKTERİZASYONU ve YENİLEBİLİR FİLM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Meltem AYDINLI

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Ağustos 1997, 94 Sayfa

Bu çalışmada; keçiboynuzu çekirdeği polimerini karakterize etmek için polimerin elementel analizi yapılmış, viskozimetrik yöntemle molekül ağırlığı tayin edilmiş ve polimer hidroliz edilerek hidroliz ürünü şekerler tespit edilmiştir. Ayrıca polimerin termal analizleri (TG, DTG, DSC) yapılarak ısı karşısında davranışı incelenmiş ve kütle spektrometresi ile bozunma ürünleri saptanmıştır. Daha sonra polimerden yapılan ve PEG 200 içeren yenilebilir filmlerin farklı bağıl nem ortamlarında su buharı geçirgenlik hızları ve nem içerikleri tespit edilmiştir. Plastikleştirici içeren yenilebilir filmlerin bariyer, (su buharı, oksijen geçirgenlikleri) mekanik ve ışık geçirgenliği özelliklerine plastikleştirici miktarı ve molekül ağırlığının etkileri incelenmiştir.

Araştırma sonucunda, polimerin polisakkarit yapısında olduğu ve 300 °C'ye kadar bozunmadığı bulunmuştur. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin film özellikleri üzerinde yapılan çalışmalarda ortamın bağıl nemi arttıkça filmlerin su buharı geçirgenlik hızı ve nem sorpsiyon miktarlarının arttığı tespit edilmiştir. PEG 200 içeren polimer filmlerin, daha yüksek molekül ağırlıklı polietilen glikol içeren filmlere göre bariyer ve mekanik özelliklerinin daha iyi olduğu saptanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Keçiboynuzu, yenilebilir film, gerilme direnci, uzama

JÜRİ: Prof Dr. Mehmet TUTAŞ (Danışman)

Prof Dr. Güler AYRANCI

Prof Dr. Erol AYRANCI

ABSTRACT

CHARACTERIZATION of LOCUST BEAN (*Ceratonia Siliqua*) GUM POLYMER and INVESTIGATION of THE PROPERTIES of ITS EDIBLE FILMS

Meltem AYDINLI

Master of Science Thesis, Department of Chemistry

Adviser: Prof.Dr. Mehmet TUTAŞ

August 1997, 94 pages

In this study locust bean gum was characterized by elemental analysis, molecular weight determination with viscosimetric method and determination of its products upon hydrolysis. Additionally polymer's behavior against heat was investigated by thermal analysis (TG, DTC, DSC) and its decomposition products are determined using mass spectrometry. Later, rates of water vapor permeability and moisture content of edible films made from polymer were examined at different relative humidity conditions. The effect of the amount of plasticizers and its molecular weight to barrier (water vapor, oxygen permeability's), mechanic and light transmittance properties of these edible films were investigated. It was found that the polymer is in the structure of polysaccharide and does not decompose up to 300 °C. It was also found water vapor permeability and moisture content of films increase with increasing the relative humidity. It was determined that the barrier and mechanic properties of films with PEG 200 are better than those with having PEG higher molecular weights.

KEY WORDS: Locust Bean, edible film, tensile strength, elongation.

COMMITTEE: Prof.Dr Mehmet TUTAŞ (Adviser)

Prof.Dr. Güler AYRANCI

Prof.Dr Erol AYRANCI

ÖNSÖZ

Akdeniz, güney kıyı kuşağında doğal olarak yetişen ve yetiştiği yörelerde daha çok "harnup" adı ile bilinen keçiboynuzunun (*Ceratonia Siliqua*) meyvesi ve çekirdeği, gıda sanayiinde birçok açıdan önem taşımaktadır.

Ülkemizde yaygın olarak yetişen bu meyve ve çekirdeği öğütülerek veya bütün halinde doğrudan ihraç edilmektedir.

Bu çalışmada, keçiboynuzu çekirdeğinden elde edilen polimerin bileşenlerinin tayini, ısı karşısındaki davranışını ve yenilebilir film özelliklerini inceleyerek, çekirdek için yeni kullanım alanları yaratmak ve ekonomimize katkıda bulunmak amaçlanmıştır.

Bu çalışmanın her aşamasında büyük desteğini gördüğüm tez danışmanım Sayın Prof Dr. Mehmet TUTAŞ'a , bölümümüzün öğretim üyelerine, araştırma görevlisi arkadaşlarıma, bölümümüzün diğer çalışanlarına, projemize destek sağlayan Akdeniz Üniversitesi Güçlendirme Vakfına, polimerin termal analizlerini yapan Brisa Bridgestone Sabancı Lastik Sanayi ve Ticaret A.Ş.'ye, filmlerin mekanik ve ışık geçirgenliği özelliklerini ölçen Polinas Plastik Sanayi ve Ticaret A.Ş.'ye ve moral kaynağım sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Keçiboynuzu Meyvesinin Özellikleri.....	1
1.2 Keçiboynuzu Çekirdeği Polimerinin Yapısal Özellikleri.....	2
1.3 Keçiboynuzu Çekirdeği Polimerinin Çözelti Özellikleri.....	3
1.4 Yenilebilir Filmlerin Genel Özellikleri.....	5
1.5 Yenilebilir Filmlerin Sentetik Paketleme Materyallerine Göre Avantajları.....	6
1.6 Yenilebilir Filmlerin Yapımında Kullanılan Maddeler ve Bu Maddelerin Fonksiyonları.....	8
1.7 Yenilebilir Filmlerin Bariyer Özellikleri Konusunda Yapılan Çalışmalar.....	10
1.8 Yenilebilir Filmlerin Mekanik ve Işık Geçirgenlik Özellikleri Konusunda Yapılan Çalışmalar.....	12
1.9 Araştırmanın Amacı.....	14
2. MATERYAL ve METOD.....	15
2.1 Materyal.....	15
2.2 Metod.....	16
2.2.1. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin hazırlanması.....	16
2.2.2. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin karakterizasyonu.....	17
2.2.2.1. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin elementel analizi.....	17
2.2.2.2. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin viskozimetrik yöntemle molekül ağırlığının tayin edilmesi.....	17
2.2.2.3. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin hidrolizi ve hidroliz ürünü şekerlerin TLC yardımı ile belirlenmesi.....	18
2.2.2.4. Polimer hidroliz ürünü şekerlerin osazonları ile tanımlanmaları.....	19
2.2.2.5. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin Termal Analizi (TG: Termogravimetri, DTG: Diferansiyel Termogravimetri) ve Diferansiyel Skanning Kalorimetresi (DSC) yöntemleri ile incelenmesi.....	20
2.2.3. Polimer film çözeltilerinin hazırlanması.....	21
2.2.4. Polimer film tabakalarının hazırlanması.....	21
2.2.5. Filmlerin nem transfer hızının ölçülmesi.....	21
2.2.6. Nem sorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi.....	23
2.2.7. Film kalınlıklarının ölçülmesi.....	24
2.2.8. Polimer filmlerin oksijen transfer hızlarının ölçülmesi.....	24
2.2.9. Polimer filmlerin pusluluk (haze) ve ışık geçirgenliklerinin ölçülmesi.....	25
2.2.10. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin uzama (E) ve gerilme direncinin (TS) ölçülmesi.....	27
3. BULGULAR.....	28

3.1. Keçiboynuzu Çekirdeği Polimerinin Karakterizasyonu.....	28
3.1.1. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin elementel analizi.....	28
3.1.2. Keçiboynuzu çekirdeği polimeri molekül ağırlığının viskozimetrik yöntemle tayini.....	28
3.1.3. KÇP hidroliz ürünü şekerlerin TLC yardımı ile belirlenmesi.....	30
3.1.4. Polimer hidroliz ürünü şekerlerin karakteristik osazon kristalleriyle tanımlanması.....	30
3.1.5. KÇP'nin Termal Analiz Yöntemleri ile incelenmesi (TG: Termogravimetri, DTG: Diferansiyel Termogravimetri, DSC: Diferansiyel Skanning Kalorimetresi).....	32
3.1.6. KÇP'nin bozunma ürünlerinin Kütle Spektrometrisi (MS) ile incelenmesi.....	34
3.2. KÇP'nin Film Özelliklerinin (Bariyer, Işık Geçirgenliğinin ve Mekanik) İncelenmesi.....	34
3.2.1. Filmlerin su buharı geçirgenlik hızına ortamın bağıl neminin etkisi.....	34
3.2.2. KÇP'den yapılan filmlerde plastikleştirici olarak kullanılan PEG'nin molekül ağırlığının su buharı geçirgenliğine etkisi.....	38
3.2.2.1. PEG 200'ün miktarının filmlerin su buharı geçirgenlik hızına etkisi.....	38
3.2.2.2. PEG 400'ün miktarının filmlerin su buharı geçirgenlik hızına etkisi.....	40
3.2.2.3. PEG 600'ün miktarının filmlerin su buharı geçirgenlik hızına etkisi.....	42
3.2.2.4. PEG 1000'nin miktarının filmlerin su buharı geçirgenlik hızına etkisi.....	44
3.2.3. KÇP'den yapılan filmlerde plastikleştirici olarak kullanılan PEG'nin molekül ağırlığının oksijen permeabilitesine etkisi.....	46
3.2.3.1. PEG 200'ün miktarının filmlerin oksijen permeabilitesine etkisi.....	46
3.2.3.2. PEG 600'ün miktarının filmlerin oksijen permeabilitesine etkisi.....	47
3.2.4. Polimer filmlerin ışık geçirgenliğini ve mekanik özelliklerine plastikleştirici miktarı ve molekül ağırlığının etkisinin incelenmesi.....	48
3.2.4.1. PEG 200 miktarının polimer filmlerin pusluluk, parlaklık ve toplam ışık geçirgenliklerine etkisi.....	48
3.2.4.2. PEG 400'ün miktarının filmlerin pusluluk, parlaklık ve toplam ışık geçirgenliklerine etkisi.....	50
3.2.4.3. PEG 600'ün miktarının filmlerin pusluluk, parlaklık ve toplam ışık geçirgenliklerine etkisi.....	52
3.2.4.4. PEG 200'ün miktarının polimer filmlerin gerilme direnci ve uzama miktarına etkisi.....	53
3.2.4.5. PEG 400 miktarının polimer filmlerin gerilme direnci ve uzama miktarına etkisi.....	55
3.2.4.6. PEG 600'ün miktarının polimer filmlerin gerilme direnci ve uzama miktarına etkisi.....	56
4. TARTIŞMA.....	58
5. SONUÇ.....	71
6. ÖZET.....	74

7. SUMMARY	77
8. KAYNAKLAR	80
9. EKLER	84
EK.1.a: Şekil 3.8 a'daki grafiğe ait veriler	84
EK.1.b: Şekil 3.8 b'deki grafiğe ait veriler	85
EK.2.a: Şekil 3.11 a'daki grafiğe ait veriler	86
EK.2.b: Şekil 3.11 b'deki grafiğe ait veriler	87
EK.3.a: Şekil 3.13 a'daki grafiğe ait veriler	88
EK.3.b: Şekil 3.13 b'deki grafiğe ait veriler	89
EK.4.a: Şekil 3.15 a'daki grafiğe ait veriler	90
EK.4.b: Şekil 3.15 b'deki grafiğe ait veriler	91
EK.5.a: Şekil 3.17 a'daki grafiğe ait veriler	92
EK.5.b: Şekil 3.17 b'deki grafiğe ait veriler	93
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

- A : Film örneğinin alanı
 a_w : Su aktivitesi
E : Uzama
 E_e : Denge voltaj seviyesi
 E_o : Sıfır voltaj seviyesi
Q : Kalibrasyon sabiti
[η] : Viskozite sayısı
 η : Çözelti viskozitesi
 η_s : Çözücü viskozitesi
 η_r : Bağıl viskozite
 η_{sp} : Spesifik viskozite
 $\eta_{sp/c}$: İndirgenmiş viskozite
 P_{H_2O} : Doymuş tuz çözeltisinin desikatör ortamındaki su buharı basıncı
 $P_{H_2O}^0$: Saf suyun sıcaklıkla değişen buhar basıncı
t : Çözeltinin akış süresi
 t_s : Çözgen akış süresi
 T_t : Toplam geçirgenlik
 T_d : Saçılma geçirgenliği
TS : Gerilme direnci
 R_f : TLC tabakası üzerinde maddenin ilerlediği uzaklığın çözücünün ilerlediği uzaklığa oranı
 R_L : Yükleme direnci
 ΔP : Filmin iki tarafındaki su buharı kısmi basınç farkı
 ΔW : Film ve $CaCl_2$ içeren cam kabın sabit geçirgenlik hızına ulaşılmaya kadar ağırlığındaki artış
X : Film kalınlığı

Kısaltmalar

- CMC : Karboksimetil selüloz
DSC : Diferansiyel Skanning Kalorimetresi
DTG : Diferansiyel Termogravimetri
Gal. : Galaktoz
HPC : Hidroksipropil selüloz
HPMC : Hidroksipropilmetil selüloz
KÇP : Keçiyoynuzu çekirdeği polimeri
Man. : Mannoz
MC : Metil selüloz
PEG 200 : Polietilen glikol 200
PEG 400 : Polietilen glikol 400
PEG 600 : Polietilen glikol 600
PEG 1000 : Polietilen glikol 1000
PG : Propilen glikol
TG : Termogravimetri
TLC : İnce tabaka kromatografisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Guaranın yapısı	3
Şekil 2.1.	Oksijen geçirgenliği tayin cihazının çalışma prensibi	24
Şekil 2.2.	Hazemetrenin çalışma prensibi	26
Şekil 3.1.	İndirgenmiş viskozite değerlerinin konsantrasyonla değişimi grafiği (25 ± 0.1 °C: su (çözgen))	29
Şekil 3.2.	Polimer hidroliz ürünü osazonlarının karakteristik kristal şekilleri	31
Şekil 3.3.	Standart mannoz osazonlarının karakteristik kristal şekilleri	31
Şekil 3.4.	Standart galaktoz osazonlarının karakteristik kristal şekilleri	31
Şekil 3.5.	KÇP'nin Dinamik Termogravimetrik yöntemle alınan termogramı (Azot atmosferinde, 20 °C/dk ısıtma hızı ile önce 800 °C'ye ısıtma daha sonra hava atmosferinde 15 dakika sürü ile izotermal olarak bekleme)	32
Şekil 3.6.	KÇP'nin DSC eğrisi ((0 659 mg polimer)Azot atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızı ile 500 °C ye kadar ısıtma)	33
Şekil 3.7.	KÇP'nin Kütle Spektrumu (300 °C)	34
Şekil 3.8.	KÇP ve PEG 200 kullanılarak yapılan filmlerin, 25 °C sıcaklık ve farklı bağıl nem ortamlarında ağırlık artışının zamana karşı değişim grafikleri	36
Şekil 3.9.	KÇP ve PEG 200'den yapılan filmlerin 25 °C sıcaklıkta su buharı geçirgenlik hızının su aktivitesi ile değişimi	37
Şekil 3.10.	PEG 200 içeren ve KÇP'den yapılmış filmlerin 25 °C sıcaklıktaki su sorp siyon izotermi	38
Şekil 3.11.	PEG 200 kullanılarak yapılan filmlerin 25 °C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı grafiği	39
Şekil 3.12.	PEG 200'ün miktarıyla su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilitenin (c) değişimi	40
Şekil 3.13.	PEG 400 kullanılarak yapılan filmlerin 25 °C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı grafiği	41
Şekil 3.14.	PEG 400'ün miktarı ile su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilitenin (c) değişimi	42
Şekil 3.15.	PEG 600 kullanılarak yapılan filmlerin 25 °C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı grafiği	43
Şekil 3.16.	PEG 600'ün miktarı ile su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilitenin (c) değişimi	44
Şekil 3.17.	PEG 1000 kullanılarak yapılan filmlerin 25 °C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı grafiği	45
Şekil 3.18.	PEG 1000'nin miktarı ile su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilitenin (c) değişimi	46
Şekil 3.19.	PEG 200 miktarı ile filmlerin oksijen permeabilitelerinin değişimi	47
Şekil 3.20.	PEG 600 miktarı ile filmlerin oksijen permeabilitelerinin değişimi	48
Şekil 3.21.	Değişen miktarlarda PEG 200 içeren filmlerde plastikleştirici miktarı ile pusluluk (a) ve parlaklığın (b) değişimi (23 ± 2 °C sıcaklık, % 50 ± 5 bağıl nem ortamında)	49
Şekil 3.22.	Değişen miktarlarda PEG 200 içeren filmlerde toplam ışık geçirgenliğinin plastikleştirici miktarı ile değişimi (23 ± 2 °C sıcaklık, % 50 ± 5 bağıl nem ortamında)	50
Şekil 3.23.	Değişen miktarlarda PEG 400 içeren filmlerde plastikleştirici miktarı ile pusluluk (a) ve parlaklığın (b) değişimi	51

Şekil 3.24. Değişen miktarlarda PEG 400 içeren filmlerde toplam ışık geçirgenliğinin plastikleştirici miktarı ile değişimi (23 ± 2 °C sıcaklık, % 50 ± 5 bağıl nem ortamında)	51
Şekil 3.25. Değişen miktarlarda PEG 600 içeren filmlerde plastikleştirici miktarı ile pusluluk (a) ve parlaklığın (b) değişimi	52
Şekil 3.26. Değişen miktarlarda PEG 600 içeren filmlerde toplam ışık geçirgenliğinin plastikleştirici miktarı ile değişimi (23 ± 2 °C sıcaklık, % 50 ± 5 bağıl nem ortamında)	53
Şekil 3.27. Değişen miktarlarda PEG 200 içeren filmlerin plastikleştirici miktarı ile gerilme dirençleri (a) ve uzama miktarlarının değişimi (b) (23 ± 2 °C sıcaklık, % 50 ± 5 bağıl nem ortamında)	54
Şekil 3.28. Değişen miktarlarda PEG 400 içeren filmlerin plastikleştirici miktarıyla gerilme dirençleri (a) ve uzama miktarlarının değişimi (b) (23 ± 2 °C sıcaklık, % 50 ± 5 bağıl nem ortamında)	56
Şekil 3.29. Değişen miktarlarda PEG 600 içeren filmlerin plastikleştirici miktarıyla gerilme dirençleri (a) ve uzama miktarlarının değişimi (b) (23 ± 2 °C sıcaklık, % 50 ± 5 bağıl nem ortamında)	57
Şekil 4.1. KÇP ve PEG 200, 400, 600, 1000 kullanılarak yapılan filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b), permeabilite (c) değerleri	63
Şekil 4.2. KÇP ve PEG 200, 600 kullanılarak yapılan filmlerin oksijen permeabiliteleri	66
Şekil 4.3. KÇP ve PEG 200, 400, 600 kullanılarak yapılan filmlerin pusluluk (a), parlaklık (b), toplam ışık geçirgenliği (c) grafikleri	67
Şekil 4.4. KÇP ve PEG 200, 400, 600 kullanılarak yapılan filmlerin gerilme direnci (a), uzama miktarları (b)	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Keçiboynuzu meyve ve çekirdeğinin son yıllara ilişkin ihracat miktarları	2
Çizelge 2.1.	Viskozite ölçümlerinde kullanılan birimler	18
Çizelge 3.1.	Keçiboynuzu çekirdeği polimerinde bulunan elementler ve % miktarları	28
Çizelge 3.2.	Viskozimetrik yöntemle molekül ağırlığı tayininde hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonları, akış süreleri, spesifik ve indirgenmiş viskozite değerleri	29
Çizelge 3.3.	Hidroliz ürünü monosakkaritler ile standart mannoz ve galaktozun TLC tabakası üzerindeki R _f değerleri	30
Çizelge 3.4.	Doymuş tuz çözeltilerinin 25 °C sıcaklıktaki su aktivite değerleri	35
Çizelge 3.5.	Plastikleştirici olarak PEG 200 içeren KÇP'den yapılan filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25 °C sıcaklıkta ve farklı bağıl nem ortamlarında su buharı geçirgenlik hızı değerleri	37
Çizelge 3.6.	Plastikleştirici olarak PEG 200 içeren film çözeltilerinin bileşimi	38
Çizelge 3.7.	PEG 200'ün değişen miktarlarını içeren filmlerin ortalama kalınlıkları 25 °C sıcaklık, % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri	40
Çizelge 3.8.	Plastikleştirici olarak PEG 400 içeren film çözeltilerinin bileşimi	40
Çizelge 3.9.	PEG 400'ün değişen miktarlarını içeren filmlerin ortalama kalınlıkları ve 25 °C sıcaklık, % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri	42
Çizelge 3.10.	Plastikleştirici olarak PEG 600 içeren film çözeltilerinin bileşimi	42
Çizelge 3.11.	PEG 600'ün değişen miktarlarını içeren filmlerin ortalama kalınlıkları 25 °C sıcaklık, % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri	44
Çizelge 3.12.	Plastikleştirici olarak PEG 1000 içeren film çözeltilerinin bileşimi	41
Çizelge 3.13.	PEG 1000'nin değişen miktarlarını içeren filmlerin ortalama kalınlıkları ve 25 °C sıcaklık, % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri	46
Çizelge 3.14.	PEG 200 içeren filmlerin 25 °C sıcaklık ve % 0 bağıl nem ortamında belirlenen oksijen permeabilite değerleri	47
Çizelge 3.15.	PEG 600 içeren filmlerin 25 °C sıcaklık ve % 0 bağıl nem ortamında belirlenen oksijen permeabilite değerleri	48
Çizelge 3.16.	Değişen miktarlarda PEG 200 içeren polimer filmlerin kalınlık, pusluluk, parlaklık ve toplam ışık geçirgenlikleri	49
Çizelge 3.17.	Değişen miktarlarda PEG 400 içeren polimer filmlerin kalınlık, pusluluk, parlaklık ve toplam ışık geçirgenlikleri	50
Çizelge 3.18.	Değişen miktarlarda PEG 600 içeren polimer filmlerin kalınlık, pusluluk, parlaklık ve toplam ışık geçirgenlikleri	52
Çizelge 3.19.	Plastikleştirici olarak PEG 200 içeren film çözeltilerinin bileşimi	53
Çizelge 3.20.	Değişen miktarlarda PEG 200 içeren polimer filmlerinin gerilme dirençleri ve uzama miktarları	54
Çizelge 3.21.	Plastikleştirici olarak PEG 400 içeren film çözeltilerinin bileşimi	55
Çizelge 3.22.	PEG 400'ün değişen miktarlarını içeren filmlerin gerilme dirençleri ve uzama miktarları	55

Çizelge 3.23.	Plastikleştirici olarak PEG 600 içeren film çözeltilerinin bileşimi.....	56
Çizelge 3.24.	Değişen miktarlarda PEG 600 içeren polimer filmlerinin gerilme di- rençleri ve uzama miktarları.....	57
Çizelge 3.25.	Keçiboynuzu çekirdeği polimerinde PEG kullanılarak yapılan filmler ile polisakkarit bazlı, protein bazlı ve sentetik filmlerin su buharı permeabiliteleri, oksijen permeabiliteleri ve mekanik özellikleri.....	70

1. GİRİŞ

1.1. Keçiboynuzu Meyvesinin Özellikleri

Keçiboynuzu (*Ceratonia Siliqua*); Leguminosae familyasına ait, Akdeniz iklimi özelliği taşıyan bölgelerin tipik bir bitkisi olup Türkiye, Kıbrıs, Yunanistan, İtalya, İspanya, Portekiz, Cezayir, Tunus, İsrail gibi Akdeniz ülkeleri ile Amerika Birleşik Devletleri, Avustralya ve Güney Afrika'da yaygın olarak yetişmekte ve yetiştirilmektedir (Davis 1970, Maza 1989).

Halk arasında "harnup" adı ile bilinen keçiboynuzu meyvesi genellikle 10-20 cm uzunluğunda, 1.9-5 cm genişliğinde, 6.5-9.5 mm kalınlığında, kahverengi renkte ve her iki kısmı da endüstriyel öneme sahip olan çekirdek ile etli kısımdan oluşmaktadır. Keçiboynuzu meyvesinin etli kısmı, oldukça zengin bir besin kaynağı olup az miktarda yağ içermesine karşın protein ve doğal şekerler yönünden çok zengindir. % 4-5 protein, % 15 glukoz ve fruktoz ile % 30 sakkaroz olmak üzere toplam % 45-50'ye ulaşan oldukça yüksek bir şeker içeriğine sahiptir. Keçiboynuzu meyveleri yüksek miktarda A ve B kompleksi vitaminleri de içermektedir (Eti ve Kaşka 1990).

Keçiboynuzu meyvesi mahalli olarak tüketildiği gibi, öğütülerek kavrulmasıyla elde edilen keçiboynuzu unu, gıda sanayinde (pasta, çikolata, kahve) kullanılabilenekte, şeker içeriğinden yararlanılarak pekmezi ve şekerli şurubu da yapılmaktadır (Kızıltan 1989, Alumot vd. 1980).

Keçiboynuzu meyvesi çekirdeğinin önemi ise içerdiği galaktomannandan oluşan ve tragasol olarak bilinen endüstriyel polisakkaritten kaynaklanmaktadır (Yurdagel ve Teke 1985). Bu polisakkarit polimer ve türevleri; su emici özelliği, yavaş çözünmesi ve ısı şoklarına dayanıklılığı nedenleriyle birçok alanda kullanım imkanı bulmaktadır (Kızıltan 1989). Salam, sosis, sucuk gibi et ürünlerinde ve dondurmalarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Hidrofilik olması sebebi ile soslarda depolama süresince meydana gelen ağırlık azalmasını önemli ölçüde azaltmakta, ürünün niteliğini artırmakta, böylece hem teknik hem de ekonomik açıdan avantaj sağlamaktadır. Pasta ve

göreklerle ilave edilmesi durumunda ürünün yapısındaki gevşekliği önlemekte, ürünün kesilmesi sırasında ufalanmaların olmasını azaltmakta ve ürünün uzun süre bayatlamadan muhafaza edilmesini sağlamaktadır

Keçiboynuzu çekirdeği polimeri gıda sanayinin yanısıra kozmetik, boya, kağıt ve tekstil sanayiinde kullanıldığı gibi ayrıca eczacılıkta, kibrit, fotoğraf filmi endüstrisinde, petrol sondaj çalışmalarında ve matbaa mürekkebi yapımında da bu polimerden yararlanılmaktadır (Eti ve Kaşka 1990, Kızıltan 1989)

Böylesine çok çeşitli kullanım alanlarına sahip bulunan keçiboynuzu meyvesi ülkemizde özellikle Mersin ve Antalya'da özel işletmeler tarafından işlenerek meyvenin etli kısmı ile çekirdek kısmı birbirinden ayrılmakta ve her iki ham ürün direkt olarak ihraç edilmektedir. Son yıllarda meyvenin üretim miktarı 15 000-25 000 ton/yıl, çekirdeğin ise 1 500-2 500 ton/yıl'dır. Ürün miktarları mevsim şartlarına göre değişiklik göstermektedir. Türkiye'de son yıllara ilişkin keçiboynuzu meyvesi ve çekirdeğinin ihracat miktarları Çizelge 1 'de verilmiştir (İGEME 1997).

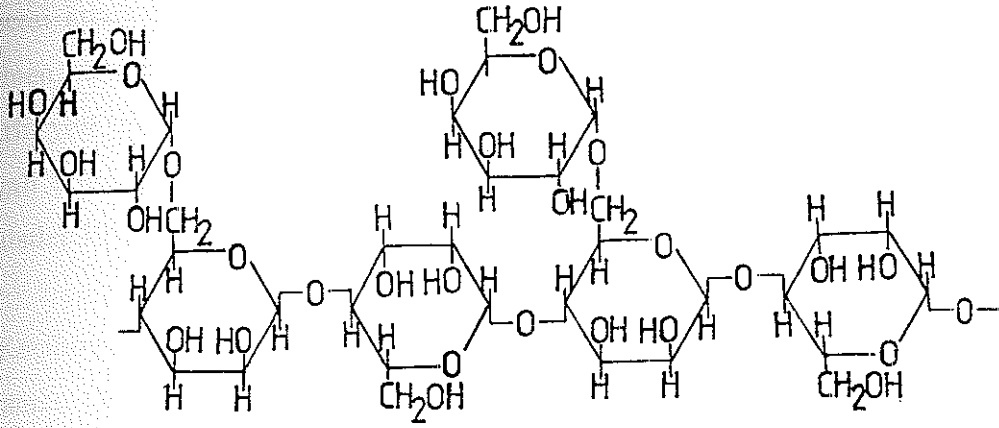
Çizelge 1.1. Keçiboynuzu meyve ve çekirdeğinin son yıllara ilişkin ihracat miktarları

Ürün Kg	1992 Kg	1993 Kg	1994 Kg	1995 Kg
Keçiboynuzu Meyvesi	10 660 027	11 582 137	7 023 270	2 355 705
Keçiboynuzu Çekirdeği	785 000	511 500	386 830	1 209 414
Toplam	11 445 027	12 093 637	7 410 100	3 565 119

1.2. Keçiboynuzu Çekirdeği Polimerinin Yapısal Özellikleri

Keçiboynuzu çekirdeği polimeri β -D-mannopranozil birimlerinin 1-4 glukozidik bağlarla bağlanması ile oluşan doğrusal ana polimer zincirine, α -D-galaktopranozil birimlerinin 1-6 şeklinde bağlanmasıyla meydana gelmiştir (Zhan vd. 1993, Fernandes vd. 1993). Yan zincirleri oluşturan galaktopranozil birimlerinin asıl mannan zincirine bağlanması düzensizdir ve mannan zincirindeki tüm mannopranozil birimleri tamamen süstitüe olmamıştır (McCleary vd. 1985).

Ticari olarak kullanılan keçiyoynuzu çekirdeği polimerinin yapısı, bir galaktomannan polimeri olan ve aşağıda yapısı verilen guaran polimerine benzemektedir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Guaranın yapısı

Guaran ile aralarındaki tek fark, keçiyoynuzu çekirdeği ana polimer zincirine 1-6 şeklinde glukozidik bağlarla bağlı bulunan ve α -D galaktopiranozil birimlerinden oluşan yan zincirlerin sayısının daha az olmasıdır (Fernandes vd 1993). Bir başka deyişle; galaktomannan zincirindeki mannoz/galaktoz (Man /Gal.) oranı, keçiyoynuzu çekirdeği polimerinde daha yüksektir. Keçiyoynuzu çekirdeği polimerinin Man /Gal. oranı; meyvenin orijinine ve bitkinin büyüme şartlarına göre değişmektedir (Zhan vd. 1993).

1.3. Keçiyoynuzu Çekirdeği Polimerinin Çözelti Özellikleri

Polisakkaritlerin sudaki çözünürlüğü, yapısal özellikleri ile yakından ilgilidir. Doğal olarak meydana gelen polisakkaritlerin sudaki çözünmeleri ekseriya sülfat, karboksil gibi iyonlaşabilen anyonik gruplar ile ana zincire 1-6 bağlanmalarından ortaya çıkan dallanmış yapıların varlığından kaynaklanmaktadır. 1-6 glukozidik bağlanmalarla zincirin homojen lineer yapısı bozulmaktadır. Lineer polimer yapısındaki düzensizlik, polimer zincirleri arasındaki düzgün yerleşme ihtimalini azaltmakta ve böylece çözünürlüğe ve çözelti dayanıklılığına katkıda bulunmaktadır.

Polimer zincirindeki dallanma, polimer zincirleri arasındaki etkileşimleri azaltmaktadır. Doğrusal bir polisakkarit, eşdeğer molekül ağırlığındaki dallanmış bir molekülden daima daha viskoz çözelti verir. Çözelti viskozitesine bir molekülün katkısı dallanma derecesi artarken üstsel olarak düşer. Yaygın olarak kullanılan polisakkaritler, suda çözünen, moleküller arası etkileşimleri etkin bir şekilde azaltan ve üzerinde sadece yeterli yan zincirlerin bulunduğu lineer polisakkaritlerdir. Bu özellikleri taşıyan önemli doğal polisakkarit polimerleri guaran ve keçiyoynuzu çekirdeği polimeridir (Whistler 1973)

Keçiyoynuzu çekirdeği polimeri çok homojen bir polisakkarit olmayıp, polimerin dallanma (Man./Gal.) oranına göre çözünürlük ve çözelti özellikleri değişmektedir (Ochoa ve Casas 1992). Polimer yapısında Man./Gal. oranı arttıkça, sudaki çözünürlüğü azalmaktadır (Fernandes vd 1991). Keçiyoynuzu çekirdeği polimerinin sıcak ve soğuk sudaki çözünürlükleri de farklı olup, bu farklılığın Man./Gal. oranı ile yakından ilgili olduğu saptanmıştır. Polimerin sudaki çözeltisinde, konsantrasyon arttıkça görünür viskozitesi önemli miktarda artar. Görünür viskozite sıcaklığın artmasıyla azalır. Bu tersinir etki muhtemelen yüksek sıcaklıkta çözeltideki moleküller arası etkileşimlerin daha zayıf olmasından kaynaklanmaktadır (Garcia-Ochoa ve Casas 1992). Çözünürlük sıcaklığı arttıkça görünür viskozite artmaktadır. Fakat sıcaklık daha fazla artırılarak 80°C'nin üzerine çıkarılırsa görünür viskozite azalır. Bunun nedeni molekül içi bağların sayısındaki farktan ve düşük sıcaklıklarda çözünmeyen bazı moleküllerin yüksek sıcaklıklarda çözünmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca 80°C ve yukarıdaki sıcaklıklarda çözeltideki moleküllerin ısısal bozunması veya molekül içi bağların zayıflayarak kopması durumunda viskozite düşmektedir. Keçiyoynuzu çekirdeği polimeri, homojen bir polisakkarit olmadığından düşük sıcaklıkta çözünen moleküller, yüksek sıcaklıkta çözünenlerden biraz farklı olabilmektedir. Bu farklılık, molekül ağırlığı ve dallanma şeklinden kaynaklanabilir. Çözünürlük sıcaklığı arttıkça, yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek Man./Gal. oranlı moleküller çözünür ve bunun sonucu olarak viskozite artar (Garcia-Ochoa ve Casas 1992).

Bu polisakkarit polimerin en önemli özelliği geniş bir sıcaklık ve pH aralığında sulu çözelti viskozitelerinin yüksek oluşudur. Bu özelliğinden dolayı başlıca gıda

endüstrisinde olmak üzere koyulaştırıcı, viskozite ayarlayıcısı ve dispersiyeye yapıcı olarak kullanılmaktadır.

1.4. Yenilebilir Filmlerin Genel Özellikleri

Gıdaların tüketimine kadar geçen süre içerisinde niteliklerini kaybetmeden korunması önemli bir konudur. Gıda maddesi ve onu çevreleyen atmosfer arasındaki nem transferi, gıdanın yapısı ve görünümünde değişikliklere neden olmakta ve nem transferine ek olarak oksijen, karbondioksit gibi gazların geçişi de gıdanın raf ömrüne etki etmektedir.

Doğa bu problemi çözmüştür. Örneğin bitki zarları, doğal nem bariyeri olarak düşünülebilir. Yapraklar ve meyveler, yapısal polisakkarit ve vaks içeren filmlerle kaplıdır. 2 ile 5 μm kalınlıkta olan bu filmler su geçirmez özellikte olup bu özellikleri sayesinde yaprak ve meyvenin bünyesindeki su kaybını azaltır. Bitki zarlarının içerdiği vaksın uzaklaştırılması, bu doğal filmin verimliliğini 350-500 kez azaltır.

Gıdanın içerisinde farklı su içeriğine sahip katmanlar arasında veya gıda ile dış atmosfer arasındaki nem transferinin, su buharının farklı noktalarda farklı kimyasal potansiyele sahip olmasından kaynaklandığı bilinmektedir. Su aktivitesi (a_w) bu kimyasal potansiyelin bir ölçüsüdür. Nem transferi, yüksek a_w 'li fazdan düşük a_w 'li faza doğru gerçekleşir (Labuza ve Biquet 1988)

Gıda yüzeyine uygulanan film ve kaplamalar, gıdanın su kaybını azaltabilir, dahili oksijen konsantrasyonunu düşürebilir ve dahili karbondioksit konsantrasyonunu artırabilir. Böylece oluşan anaerob ortamda etilalkol ve asetaldehit miktarı artar.

Yenilebilir filmler gıdanın görünümünü iyileştirdiği gibi, elle tutulma veya depolama sırasında özelliğinin muhafaza edilmesini sağlar. Gıda üzerinde yapışkan ve yağlı olmayan bir yüzey oluşturur.

Gıdalardaki su aktivitesi veya su içeriğinin belli değerlerde sabit tutulması, gıdanın kalitesi açısından önemlidir. Örneğin Katz ve Labuza'nın yaptığı çalışmada, tahıl bazlı kahvaltılıklarda su aktivitesinin 0.40-0.45 değerinin üzerine çıkması sonucunda, gevrekliklerinde azalma olduğu görülmüştür (Kester ve Fennema 1986)

Kimyasal ve enzimatik bozunma reaksiyonlarında da su aktivitesi veya su içeriği önemli rol oynamaktadır (Labuza 1980) Gıdalarda, mikrobiyal çoğalmanın başladığı kritik su aktivite değerleri olduğu bilinmektedir. Genel olarak bakteriler 0.85, mayalar 0.70 ve küfler 0.60 değerinin altında kontrol altındadırlar. Kuru gıdalar için maksimum dayanıklılık 0.2-0.3 su aktivitesi değerinde elde edilir. Bu değerlerin üzerinde kimyasal ve enzimatik reaksiyonların hızlarının arttığı ve enzimatik olmayan kararma, vitamin, pigment ve yağ bozunma reaksiyonlarının da başladığı tespit edilmiştir (Labuza 1984) Su, bu reaksiyonlarda çözücü, katalizör ve reaktif olarak rol oynamaktadır.

1.5. Yenilebilir Filmlerin, Sentetik Paketleme Materyallerine Göre Avantajları

Gıda ile atmosfer arasındaki nem geçiş hızı; ürünün yenilebilir ya da yenilemeyen paketleme materyalleri ile paketlenmesiyle azaltılabilir. Fakat heterojen gıda ürünlerinin farklı su aktivitesine sahip katmanları arasında meydana gelen nem transferini önlemek, çok daha zordur. Gıda ürününün içerisine sentetik bir maddenin konması düşünülemez. Bu durumda en etkili yöntem, gıdanın katmanları arasına yenilebilir filmlerin yerleştirilmesidir.

Yenilebilir gıda filmi; film yapıcı yüksek molekül ağırlıklı yenilebilir gıda maddelerinden yapılan; nem, oksijen ve katı hareketliliğine karşı bariyer özelliği taşıyan ince bir tabaka olup, tüketici tarafından gıda ile birlikte yenilmektedir.

Gıda ürünlerinde yağların ve vitaminlerin oksidasyonu ile koku ve aromanın kaybedilmesi istenmez. Pekçok gıda, oksijenin gıda içine diffüze olması sonucu oksidasyona uğraması neticesinde taze karakterini kaybeder. Gıdayı oksijen geçirmeyen bir filmle kaplayarak, kontrollü atmosfer ortamında fazla bir maliyet getirmeden aerobik

solunum önlenabilir veya iç oksijen konsantrasyonu azaltılıp, karbondioksit ve etilen konsantrasyonu artırılarak olgunlaşma süreçleri geciktirilebilir. Yenilebilir filmler, mekanik ve mikrobiyal hasar riskini de azaltırlar (Kester ve Fennema 1986)

Koku değişimi bariyerleri, gıdanın bileşiminde bulunan maddelerin sensor özelliklerini korumak için gereklidir. Işığa karşı bariyer filmler; boyar maddeleri, kokuları ve besinleri ışık etkisi ile bozunmaya (fotodegradasyon) karşı korur (Torres 1994)

Özellikle son birkaç yılda yenilebilir filmler üzerinde hız kazanan araştırmalar sonucu, üstün özelliklere sahip gıda filmleri yapılmakta veya yapılmış filmlerin mekanik ve bariyer özelliklerinin geliştirilmesine çalışılmaktadır. Yenilebilir filmlerin sentetik filmlere kıyasla üstün özellikleri şöyle sıralanabilir;

- 1 Yenilebilir gıda filmleri; gıda ürünü ile birlikte tüketilebileceği için çevre kirliliğine yol açmaz.
2. Ürünle birlikte tüketilmese bile, doğal maddelerden oluştuğu için kolayca bozunup doğaya geri dönebilir
3. Koku, renk ve tatlandırıcılarla zenginleştirilen filmler, ürünün sensör özelliklerini geliştirmektedir.
- 4 Özellikle protein esaslı filmler ürünlerin besleyici değerini artırmaktadır.
5. Filmler heterojen gıdalarda, gıda içi nem, yağ ve katı geçişlerini önlemede mükemmel sonuçlar vermektedir.
6. Yenilebilir fimler, antimikrobiyal ve antioksidant maddeleri taşıyabilir. İstenen kısımda lokal bir koruma sağlar.
- 7 Filmler mikrokapsülleme yoluyla gıda ürünündeki uçucu bazı kokuların korunmasını sağlar.
8. Yenilebilir gıda filmleri, sentetik filmlerle birlikte kullanılmayı olağan kılar. Bu gibi durumlarda yenilebilir film, gıdanın iç kısmında gıdayla direkt temas halinde kullanılır.
9. Doğal ve kolay elde edilebilir maddelerden yapılmış oldukları için maliyetleri düşüktür.

1.6. Yenilebilir Filmlerin Yapımında Kullanılan Maddeler ve Bu Maddelerin Fonksiyonları

Yenilebilir filmler, film yapıcı yüksek molekül ağırlıklı bir polimer ile plastikleştirici ve çözgen olmak üzere üç ana bileşenden oluşmuştur. Film yapımında kullanılan bu maddeler, filmin yapısı ve özelliklerine direkt etki etmektedir (Kester ve Fennema 1986).

Yenilebilir filmlerin yapımında kullanılan maddelerin tüketicinin kabul edebileceği bir lezzet ve yapıya sahip olması gerekir. Bunun yanı sıra plastikleştiriciler, tatlandırıcılar, antimikrobiyal, antioksidant ve ışık absorplayici maddeler filmlerin mekanik, bariyer, duyuusal ve besleyici özelliklerini geliştirmek için film çözeltisine eklenebilir.

Yenilebilir film yapımında kullanılan film yapıcı maddeler lipidler, polisakkarit ve protein esaslı polimerlerdir (Guilbert 1986, Kester ve Fennema 1986). En çok kullanılan polisakkaritler, selüloz türevleri olup metil selüloz (MC), karboksimetil selüloz (CMC), hidroksipropil selüloz (HPC) ve hidroksipropil metil selüloz (HPMC) dur. Daha az kullanılanlar ise agar, karragenan, nişasta, dekstrin gibi diğer polisakkaritlerdir. Film yapımında kullanılan proteinler arasında kollagen, jelatin, buğday gluteni, soya proteini, kazein, peynir suyu proteini, mısır proteini fraksiyonu sayılabilir.

Polisakkaritler, hidrofilik karakterde olmaları nedeniyle bunlardan yapılan filmlerin su buharı bariyer özellikleri zayıftır. Proteinler ve diğer sentetik polimerler, polisakkaritlere oranla daha hidrofobik karakterdedirler. Vakıslar ve trigliseritler daha ince ve kırılğan film oluştururlar. Bu tür hidrofobik maddelerden yapılan filmlerin özelliklerini geliştirmek için protein gibi maddelerle modifiye edilmeleri gerekir. Yağ içeren filmler daha az su buharı absorblar ve bu filmlerin su buharı, oksijen ve karbondioksit bariyer özellikleri iyidir. Yağ içeren filmlerin bariyer özellikleri, yağın doyunluk derecesine, erime noktasına ve hidrofobluğuna bağlıdır. Kamper ve Fennema (1984a) emülsiyon tekniği ile hazırlanmış parafin, balmumu ve mısır yağı içeren filmlerin su buharı geçirgenliklerini kıyaslamışlardır. Parafin ve balmumu içeren filmler mısır yağı içeren

filmlere göre daha az su buharı geçirmişlerdir. Sıvı ve katı yağ içeren filmlerin permeabilite değerleri arasında büyük fark vardır. Bu farklılık lipidlerin moleküler organizasyonundan ve lipid fazında su-buhar çözünürlüğünden kaynaklanmaktadır (Kamper ve Fennema 1984a)

Hidrofilik film yapıcı polimerik maddelerin hidrofob özelliklerini geliştirmek için hidrofobik özellikte olan balmumu, karnauba vaksı, parafin vaksı, yağ asitleri ve asettillenmiş trigliseritler kullanılabilir. Emülsiyon yöntemi ile hazırlanmış filmler saf protein ve polisakkarit filmlerden daha çok etkilidir. Çünkü emülsiyon filmlerinin özellikleri bu filme konulan her bir komponentin özelliği ile geliştirilmiş ve daha iyi hale getirilmiştir (Torres 1994).

Yenilebilir filmlerin yapımında kullanılabilen çözgen sistemi; su ve etanol veya bunların karışımlarıyla sınırlıdır.

Plastikleştiriciler, film yapıcı polimere ilave edilen temel bileşen olup, filmi oluşturan polimer yapıdaki polimer zincirleri arasındaki ve moleküller arası kuvvetleri zayıflatarak, zincirlerin hareketliliğini artırmakta ve gerilme direncini azaltmaktadır (Gennadios ve Weller 1990). Film özelliklerindeki bu iyileşmeler daha sonraki depolama ve nakledilme esnasında filmin bariyer özelliklerini bozan çatlama ve ufalanmaları önler. Diğer taraftan plastikleştiriciler genel olarak filmin gaz, su buharı ve çözünebilen katı maddelerin geçirgenliğini artırır (McHugh vd. 1993). Bunun sebebi filmde geçen gaz veya buharın difüzyonu için aktivasyon enerjisi, komşu zincirleri ayırmak için gerekli enerji ile ilişkilidir. Bu yüzden plastikleştiricilerin polimer zincirleri arası çekim kuvvetlerini azaltması sonucunda enerji düşer ve difüzyon sabiti artar. Dolayısıyla filmlerin buhar ve gaz geçirgenlikleri artar. Plastikleştiriciler, film yapıcı polimer ile uyumlu olmalı ve polimerin sertliğine bağlı olarak film çözeltisi içerisinde % 10 ile % 60 oranında (kuru baza göre) eklenmelidir. Aksi takdirde filmin gücü, elastikiyeti ve su buharı bariyer özellikleri üzerinde ters etki yaparlar (Gontard vd. 1993).

İyi bir plastikleştiricide bulunması gereken en önemli özellik yüksek kaynama noktası ve filmi oluşturan polimerle kolayca karışabilmesidir. Hatta, plastikleştiricinin film yapıcı polimerin çözündüğü çözücü içerisinde önceden çözülerek eklenmesi, filmin kurutulması sırasında oluşabilecek erken ayrılmaları önleme açısından daha iyi sonuçlar vermektedir.

Gıda sanayinde kullanılan başlıca plastikleştiriciler aşağıdaki şekilde gruplandırılabilir:

- a. Mono-, di- ve oligosakkaritler (genelde glukoz, fruktoz-glukoz şurupları, bal),
- b. Polioller (genelde sorbitol, gliserol, gliseril türevleri, farklı molekül ağırlıklı polietilen glikol),
- c. Lipidler ve türevleri (genelde yağ asitleri, monogliseritler ve ester türevleri, fosfolipidler, yüzey aktif maddeler),

Yenilebilir filmlerin yapımında en çok kullanılan plastikleştirici polietilen glikol (PEG)' dir. PEG' nin molekül ağırlığı yenilebilir filmlerin su buharı geçirme özellikleri üzerinde önemli etkiler yapmaktadır. Ayrancı vd. (1997), on farklı molekül ağırlıklı PEG kullanılarak yapılan selüloz bazlı filmlerde plastikleştiricinin molekül ağırlığının filmlerin su buharı geçirgenlik hızı, permeans, permeabilite ve opasite üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Filmlerde PEG' nin molekül ağırlığı arttıkça permeabilitelerinin hızlı bir şekilde azaldığı fakat PEG' nin molekül ağırlığı binin üzerine çıktığında permeabilitenin hafifçe arttığı görülmüştür. Aynı çalışmada HPMC filmlerin opasitelelerinin de PEG' nin molekül ağırlığı 1450' nin üzerine çıktığında arttığı gözlenmiştir.

1.7. Yenilebilir Filmlerin Bariyer Özellikleri Konusunda Yapılan Çalışmalar

Yenilebilir filmlerin su buharı, gaz ve mekanik özellikleri; bağıl nem ve sıcaklık gibi çevre şartlarından oldukça fazla etkilenmektedir. Yüksek su aktivite değerlerinde filmlerin, su buharı geçirgenliklerinde büyük bir artış gözlenmiştir. Metil selüloz filmlerin sabit sıcaklıktaki permeabilite değerlerinin % 84 bağıl nem ortamında, % 52 bağıl nem ortamındakine göre daha yüksek olduğu görülmüştür (Çetin 1995). Hidrofilik filmler bağıl nem arttıkça şişerek elastikleşmektedir.

McHugh ve Krochta (1994) plastikleştirici beraberinde süt proteini ile yapılmış filmlerin su buharı ve oksijen permeabilite değerleri üzerinde, ortamın bağıl neminin üstsel bir etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır. Buğday proteinli emülsiyon filmlere, lipidlerin eklenmesiyle permeabilite üzerinde bağıl nemin etkisinin azaldığı görülmüştür. Hidrofilik yenilebilir filmlerde, filmlerin zayıf olan su buharı bariyer özelliklerini geliştirmek üzere yağ asitlerinin eklendiği bilinmektedir (Kamper ve Fennema 1984b)

Park vd. (1993), MC ve HPC'nin molekül ağırlıklarının filmlerin oksijen ve su buharı permeabilitelerine etkilerini incelemiş ve molekül ağırlığı arttıkça filmlerin geçirgenliklerinin arttığı gözlenmiştir.

Kullanılan plastikleştirici tipi ve konsantrasyonu oksijen ve su buharı geçirgenliklerine de etki etmektedir. Park ve Weller (1993), Propilen Glikol (PG) içeren MC ve HPC filmlerin bariyer özelliklerini inceleyerek PG konsantrasyonu arttıkça filmlerin oksijen ve su buharı geçirgenliklerinin arttığını, PEG içeren MC ve HPC filmlerin ise oksijen ve su buharı geçirgenliğine genellikle plastikleştirici konsantrasyonunun etki etmediğini bulmuşlardır. PEG, PG ile fonksiyonel hidroksil gruplarının sayısı bakımından karşılaştırıldığında daha hidrofobiktir.

Süt proteini bazlı filmlerde su buharı permeabilitesine çeşitli plastikleştiricilerin etkileri McHugh ve Krochta (1994) tarafından incelenmiş ve eşit konsantrasyonlarda plastikleştirici olarak sorbitolün kullanıldığı filmlerin, gliserol, PEG 200 ve 400' ün kullanıldığı filmlerinkinden daha az su buharı permeabilitesi gösterdiği belirlenmiştir.

Yenilebilir filmlerin birçoğu hidrofilik karakterli olması nedeniyle bu tür filmlerin oksijen ve su buharı geçirgenlik (permeabilite) değerleri film kalınlıklarıyla ilişkili olup film kalınlığı arttıkça, geçirgenlik değerleri de artmaktadır. Selüloz bazlı filmlerin su buharı geçirgenlikleri, protein bazlı filmlerin su buharı geçirgenlik değerlerinden daha azdır.

Gennadios vd. (1993) mısır proteini, buğday gluteni ve buğday/soya protein izolatlı filmlerde oksijen permeabilitesine sıcaklığın etkisini incelemiş ve sıcaklık arttıkça oksijen permeabilitesinin arttığını tespit etmişlerdir. Oksijen permeabilite değerinin sıcaklıkla artmasının nedeni, sıcaklıkla polimer zincirlerinin hareketinin artması ile filmde geçen moleküllerin sayısının artmasıdır. Buğday proteini/soya protein izolatlı filmlerin buğday proteinli filme göre daha az oksijen permeabilitesine sahip olduğu bulunmuştur. Buğday proteinli filmler mısır proteini içeren filmlerden daha iyi oksijen bariyerleridir.

Buğday proteinli filmlerin daha düşük oksijen permeabilitelerine sahip olması; tahminen buğday proteinli filmlerin daha kompleks ve sıkı bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bu üç protein bazlı filmin oksijen permeabilite değerleri; alçak ve yüksek yoğunluklu polietilen, polipropilen, polystiren gibi yaygın olarak kullanılan sentetik plastik filmlerinkinden daha düşüktür.

1.8. Yenilebilir Filmlerin Mekanik ve Işık Geçirgenlik Özellikleri Konusunda Yapılan Çalışmalar

Yenilebilir filmler, dış etkenlerden sentetik paketleme materyallerine göre daha fazla etkilenmektedir. Polar polimerler içeren yenilebilir filmler, düşük nem ortamında kırılmaya yatkın olmakta, yüksek nem ortamında ise şişerek bariyer özelliklerini kaybetmektedirler.

PG, PEG ve gliserin gibi farklı plastikleştiricilerin selüloz bazlı filmlerin mekanik özellikleri üzerine etkileri Park vd. (1993) tarafından incelenmiştir. Çalışmada plastikleştirici konsantrasyonu arttıkça gerilme dirençlerinin azaldığı, uzamaların ise arttığı tespit edilmiştir. Protein bazlı filmler içinde benzer sonuçlar bulunmuştur. Yine aynı çalışmada MC ve HPC' un molekül ağırlığının filmlerin mekanik özellikleri üzerinde ki etkileri incelenmiştir. MC ve HPC' un molekül ağırlığı arttıkça filmlerin gerilme dirençleri de artmıştır. MC filmlerdeki uzama miktarı HPC filmlerden daha fazla olmuştur. HPC' un molekül ağırlığının artmasıyla çapraz bağlanma (cross linking) artmakta ve uzama miktarı da azalmaktadır.

Vakslar ve yağ asitleri, filmlerin su buharı bariyer özelliklerini artırmalarına karşın; film yapma karakterlerinin zayıf olması nedeni ile filmlerin mekanik özelliklerini zayıflatırlar.

Yağ asitlerinin zincir uzunluğunun filmlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkileri Park vd. (1994) tarafından incelenmiştir. Mısır proteini ve palmitik asit içeren filmlerde, palmitik asit miktarı arttıkça filmlerin gerilme direncinin azaldığı görülmüştür. En yüksek gerilme direnci, % 10 oranında palmitik asit içeren filmlerde olmuştur. Palmitik asit-stearik asit içeren filmlerde palmitik asit, stearik asit konsantrasyonunun artmasının filmlerin gerilme direnci üzerinde önemli bir etki yapmadığı görülmüştür. % 20 oranında laurik asit içeren filmlerde gerilme direncinin en az, % 30-40 oranında laurik asit içeren filmlerde ise en fazla olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada yağ asiti içeren filmlerin gerilme dirençleri, yağ asiti içermeyen filmlerle karşılaştırılmış ve yağ asiti içermeyen filmlerin gerilme dirençleri daha yüksek bulunmuştur (Park vd. 1994).

Yenilebilir filmlerde yüksek delinme dirençleri aranan bir özelliktir. Fakat delinme dirençleri filmin uygulanma alanına göre ayarlanmaktadır. Buğday proteini bazlı filmlerde diasetiltartarik esterinin monogliseritleri ve palmitik asit; proteinin yapısal matrisini kuvvetlendirerek delinmeye karşı direnci artırırken balmumu azaltmıştır. Özellikle balmumu ve palmitik asitin yüksek konsantrasyonlardaki sü kroesterleri filmlerin uzama kabiliyetlerini azaltmıştır (Gontard vd 1994).

Yenilebilir filmler yüzeysel gıda kaplamalarında kullanılacaksa şeffaflık çok önemlidir. Gontard vd (1994) buğday gluteni ve çeşitli lipidler kullanılarak yapılan filmlerle lipid içermeyen filmi karşılaştırmışlar ve lipid içeren filmlerde opasitenin çok fazla arttığı gözlenmiştir. Sadece diasetil tartarik esterinin monogliseritlerinin, protein ağ örgüsünde tamamen dağılmasından filmin şeffaflığına hemen hemen hiç etki etmediği görülmüştür.

1.9. Araştırmanın Amacı

Ülkemizde Akdeniz iklimine sahip bölgelerde doğal olarak yetişen keçiboynuzu bitkisi meyvesinin etli kısmı ve çekirdeği; ekonomik değeri olan kendine özgü birçok kullanım alanlarına sahip, kıymetli bir besin ve gıda katkı maddeleridir

Böylesine öneme sahip olan bu doğal ürünümüz, dış ülkelere ham madde olarak ihraç edilmektedir. Direkt olarak ihraç edilmeyip yarı mamul veya daha iyisi mamul hale dönüştürölüp ihraç edilmesi; ekonomimize daha büyük katkılar sağlayacaktır.

Bu nedenle çalışmada; keçiboynuzu çekirdeği polimerinin özelliklerini, polimeri oluşturan şekerleri ve polimerin ısı karşısında termal davranışını, ısısız bozunma ürünlerini belirleyerek bu polimerden (polisakkarit) plastikleştirici olarak farklı molekül ağırlıklı PEG'nin kullanılması ile yapılan yenilebilir filmlerin film özelliklerini (bariyer ve mekanik ve ışık geçirgenliği) inceleyerek yeni kullanım alanlarının bulunması amaçlanmıştır

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan keçiboynuzu meyvesi, Antalya'da faaliyet gösteren Seryem Yem Hammaddeleri Tic. Ltd. Şti 'den temin edilmiştir.

Keçiboynuzu meyvesi çekirdeği polimerinin izole edilmesi ve çalışılmasında aşağıda verilen cihaz ve aletlerden yararlanılmıştır.

- a. Mekanik karıştırıcı (Janke and Kunkel RW 20)
- b. Elek (0.160 mm)
- c. Vakum etüvü (Nüve EV 018)
- d. Santrifüj (Hettich D-7200 Tuttlingen)
- e. Mikroskop (James Swift)
- f. Oswald viskozimetresi (Analis Sı 100 F 485)
- g. Homojenizatör (Ultra-turrax I25)
- h. Evaporatör (Bibby RE 100)
- i. TLC (Camag)
- j. Desikatör
- k. Elektronik terazi (Chyo SL-200)
- l. Mikrometre (Mitutoyo)
- m. Blender (Woring)

Polisakkarit polimerin saflaştırılması ve saflaştırılan polimerin hidrolizi ve osazonların yapımında: C_2H_5OH (Merk), H_2SO_4 (Merk), CaO (Merk), hidroliz sonucu elde edilen monosakkaritlerin osazonlarının yapılmasında $Ph-NH-NH_2$ (Aldrich), CH_3COONa (Merk) ve buzlu CH_3COOH 'dan yararlanılmıştır.

Polimerin hidrolizinden oluşan monosakkarit şekerlerin ince tabaka kromatografisi ile tayininde silikajel (Merk) ve anisaldehyt (Fluka) kullanılmıştır. Hidroliz ürünü şekerlerin tespit edilmesi işleminde standart olarak galaktoz ve mannozdan (Sigma)

yararlanılmıştır.

Film yapılmasında plastikleştirici olarak farklı molekül ağırlıklı polietilen glikoller (PEG 200, 400, 600, ve 1000, Aldrich) kullanılmıştır.

Farklı nem ortamlarının sağlanmasında; KCl, KNO₃, NaBr, MgCl₂, LiCl (Merk), NH₄Cl (Merk), NaNO₂ (Merk) tuzları ve desikant olarak da CaCl₂ kullanılmıştır. Bütün çalışmalarda deiyonize su kullanılmıştır.

2.2. Metod

2.2.1. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin hazırlanması

100 gram keçiboynuzu çekirdeği blender ile mekanik olarak parçalanıp elemek suretiyle polimer, çekirdeğin orta kısmında bulunan protein ve dış kabuğundan ayrılmıştır. Proteinsiz çekirdek içleri önce saf su, daha sonra deiyonize su ile yıkanarak kalabilecek tozlardan temizlenmiş ve üzerine 500 ml deiyonize su ilave edilip bir gün süre ile oda sıcaklığında bekletilerek şişme sağlanmıştır. Daha sonra karışım 70 °C'ye ısıtılarak mekanik karıştırıcı yardımıyla yüksek devirde yarım saat karıştırılarak çözmeye çalışılmıştır. Elde edilen viskoz çözelti, elekten süzülerek katı kısımdan ayrılmış, süzüntü ise mekanik karıştırıcı ile yüksek devirde karıştırılan ve 2 litre % 96'lık etanol içeren kaba yavaş yavaş ilave edilerek polimer çöktürülmüştür. Bu işlem iki kez tekrarlanarak polimer saflaştırılmıştır.

Saflaştırılan polimer küçük parçalara ayrılarak cam levhalar üzerinde oda sıcaklığında bir gün bekletilerek kurutulmuş, sonra vakum etüvünde 50 °C sıcaklık ve 20 mmHg basıncında 8 saat süre ile bekletilmiştir. Polimer, CaCl₂ içeren desikatörde saklanmıştır.

2.2.2. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin karakterizasyonu

2.2.2.1. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin elementel analizi

Saflaştırılan keçiboynuzu çekirdeği polimeri üzerinde özelliklerini belirlemek amacıyla muhtelif çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla ilk olarak elementel analizi yapılarak polisakkarit yapısında olup olmadığı incelenmiştir.

2.2.2.2. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin viskozimetrik yöntemle molekül ağırlığının tayin edilmesi

Tamamen kuru ve toz haline getirilmiş keçiboynuzu çekirdeği polimerinden 0.575 gram alınıp üzerine 100 ml su ilave edildikten sonra oda sıcaklığında bir gece bekletilmiştir. Elde edilen çözelti; 70 °C'de manyetik karıştırıcı ile bir saat karıştırılıp, çözünmeyen kısımları ayırmak için 3200 dev/dk hızla bir saat süre ile santrifüj edilmiş ve çözünmeyen kısımlar dekantasyon ile ayrılmıştır. Hazırlanan polimer çözeltisinin gerçek konsantrasyonu, çözeltide geri konsantrasyon tayini yapılarak 0.5/100 ml olarak bulunmuştur. Hazırlanan bu stok çözeltiden sırası ile 4, 8, 12, 16, 20 ve 24 ml alınıp su ile 100 ml'ye tamamlanarak farklı konsantrasyonlarda polimer çözeltileri hazırlanmıştır.

Çözgen olarak kullanılan suyun ve hazırlanan 6 farklı konsantrasyondaki polimer çözeltilerinin Ostwalt viskozimetresinde 25±0.1 °C'de akış süreleri saptanmıştır. Sabit sıcaklıkta, belirli hacimdeki polimer çözeltilerinin kapiler borudan akış sürelerinin viskozite ile orantılı olduğu bilindiğinden indirgenmiş viskozite değerleri ($\eta_{sp/c}$) konsantrasyona karşı grafiğe geçirilip, ekstrapolasyonla konsantrasyonun sıfır olduğu yani ordinat eksenini kesim noktasından viskozite sayısı (intrinsik viskozite) bulunmuştur. Bulunan viskozite sayısı değeri Mark-Houvinck-Sakurada eşitliğinde (1) yerine konularak \bar{M}_v bulunmuştur.

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a \quad (1)$$

Bu eşitlikte (η) viskozite sayısı, a ve K çözügen ve polimere bağlı sabitler olup \bar{M}_v , viskozite ortalama molekül ağırlığını ifade etmektedir (Pişkin 1987).

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} = \eta_r - 1 \quad (2)$$

$$\eta_{sp}/c = \frac{(\eta - \eta_s)/\eta_s}{c} = \left(\frac{\eta_r - 1}{c} \right) \quad (3)$$

$\eta \propto t$ (çözeltinin akış süresi)

$\eta_s \propto t_s$ (çözgen akış süresi)

Polimer çözeltilerinin viskozite ölçümlerinde aşağıda verilen birimler kullanılmıştır.

Çizelge 2.1. Viskozite ölçümlerinde kullanılan birimler

Viskozite Tanımları	Sembol
Çözelti viskozitesi	η
Çözücü viskozitesi	η_s
Bağlı viskozite	$\eta_r = \eta/\eta_s$
Spesifik viskozite	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$
İndirgenmiş viskozite	η_{sp}/c
Viskozite sayısı	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c$

2.2.2.3. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin hidrolizi ve hidroliz ürünü şekerlerin TLC yardımı ile belirlenmesi

Tamamen kuru olan polimerden 3 g alınarak üzerine 160 ml 6 M'lık H_2SO_4 ilave edilip elde edilen çözelti geri soğutucu altında 4 saat kaynatılmıştır (Garcia-Ochoa ve Casas). Daha sonra CaO çözeltisi ile nötrleştirme işlemi yapılarak oluşan $CaSO_4$ çökeltisi, süzülerek ve çökelti deiyonize su ile bir kaç kez yıkanarak elde edilen süzüntüler 50 ml kalana kadar evaporatörde buharlaştırılmıştır.

Hidroliz ürünlerinin tayini için ince tabaka kromatografisi (TLC) yöntemi kullanılmıştır. Bunun için 30 g silikajel 0.02 M CH₃COONa 'nın 60 ml' si ile karıştırılmasıyla elde edilen karışım TLC yardımı ile cam plakalar üzerine yayılmıştır. Tabakalar 100 °C'de 3 saat süre ile kurutulup aktifleştirilmiştir.

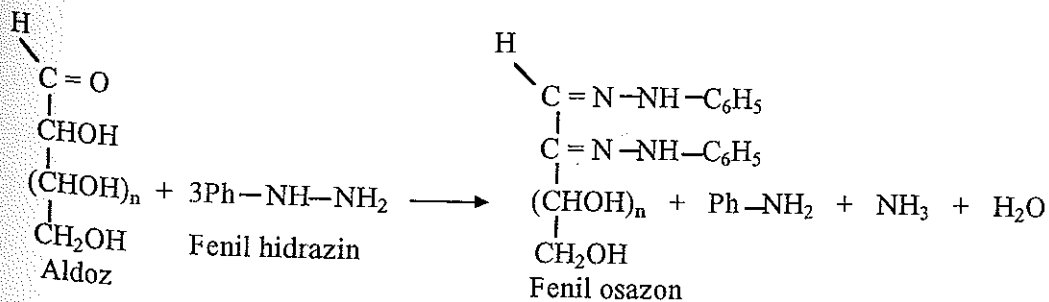
Mannoz ve galaktozun standart çözeltileri ile polimer hidroliz çözeltisinin herbirinden 10 µl alınıp, aktifleştirilmiş tabakaya belli aralıklarla uygulanmıştır. Tabaka yarım saat önceden hazırlanmış 15ml etil asetat ve 15 ml % 65' lik izopropil alkol içeren TLC tankına yerleştirilmiştir. Yaklaşık 3 saatlik bir yürütme işleminden sonra tabaka çıkarılıp, oda sıcaklığında kurutulmuş ve kuruyan tabakadaki maddeler; şekerleri tanımda kullanılan taze hazırlanmış anisaldehyt ve H₂SO₄'den oluşan belirteç ile görünür hale getirilip tanımlanmışlardır (Lewis ve Smith, 1984).

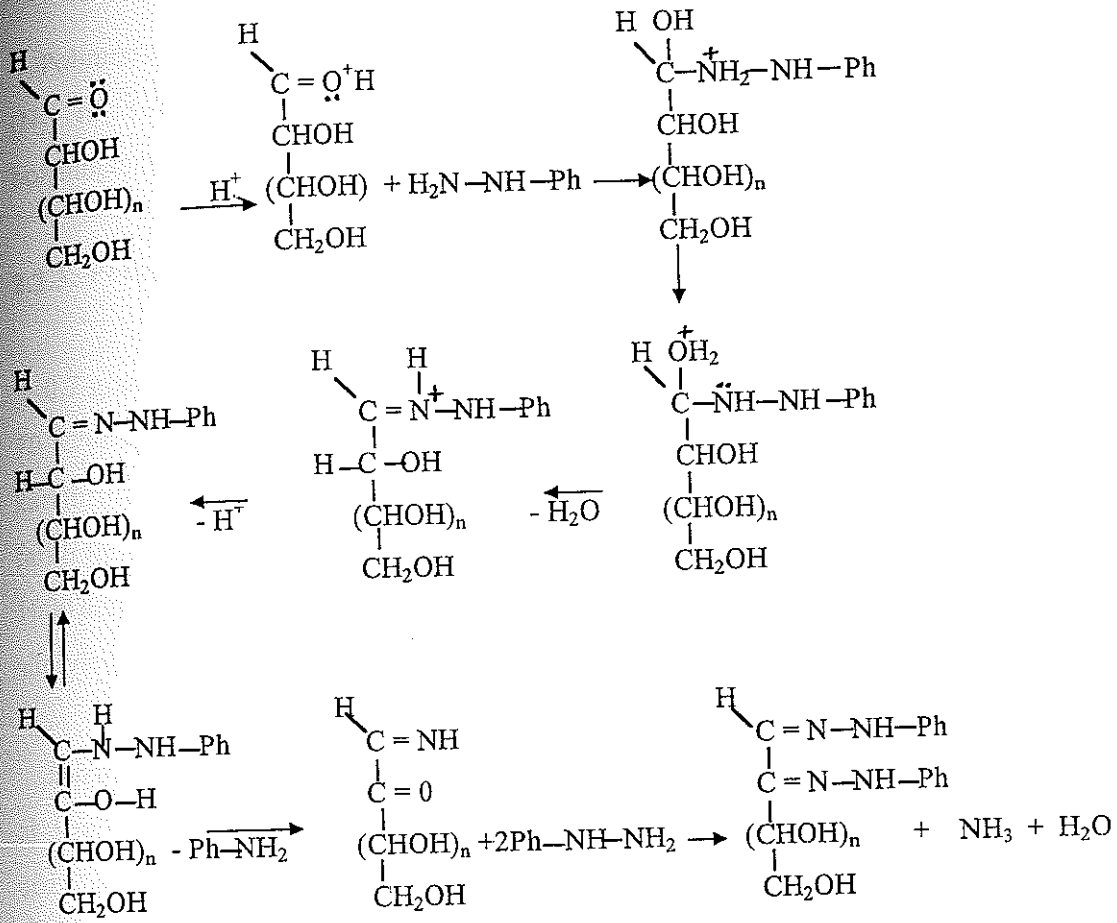
2.2.2.4. Polimer hidroliz ürünü şekerlerin osazonları yardımı ile tanımlanmaları

Polimer hidroliz ürünleri çözeltisinden 4 ml alınıp üzerine 100 mg CH₃COONa ilave edildikten sonra çözeltiye 5-6 damla fenil hidrazin ve 6-7 damla buzlu asetik asit ilave edilmiştir. Elde edilen karışım kaynamakta olan suya daldırılmış ve osazon kristallerinin gözlenmesi için geçen süreler kaydedilmiştir. Aynı işlemler standart, mannoz ve galaktoz içinde yapılarak osazonlarının oluşması için geçen süreler tespit edilip karşılaştırılmıştır.

Elde edilen tüm osazon örneklerinin karakteristik kristal şekilleri mikroskop ile incelenerek şekerlerin cinsi tanımlanmaya çalışılmıştır (Furniss 1989).

Osazonların oluşumu aşağıdaki şekilde formüle edilebilir





2.2.2.5. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin Termal Analizi (TG: Termogravimetri, DTG: Diferansiyel Termogravimetri) ve Diferansiyel Skanning Kalorimetresi (DSC) yöntemleri ile incelenmesi

Dinamik termogravimetrik yöntem ile polimerin, sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak kontrollü ısıtma ortamında ağırlık değişimleri ölçülmüş ve DSC ile de ısıl bozunma sırasındaki entalpi değişimi saptanmıştır

Termogravimetrik analizde, 14.6770 mg polimer örneği 20 °C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar inert atmosferde (N₂), daha sonra 800 °C'de hava (O₂) atmosferinde izotermal olarak 15 dk bekletilmiştir. Bu sıcaklık programına göre yapılan çalışmada polimer örneğinin sıcaklık değişimi ile ağırlık kaybı, ağırlık kaybı hızı ve bozunmadan geri kalan madde miktarı belirlenmiştir.

Polimerin DSC ile analizinde ise, 6.59 mg polimer örneği alınarak inert atmosferde (N_2) $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla oda sıcaklığından $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmış ve tüm bozunmanın ekzotermik olduğu saptanmıştır.

2.2.3. Polimer film çözeltilerinin hazırlanması

0.7 gram saflaştırılmış kuru polimer 75 ml suda bir gün bekletildikten sonra çözelti $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılarak sıcak çözelti homojenizatörle $13\ 500\ \text{dev}/\text{dk}$ hızla iki dakika süreyle karıştırılıp homojenize edilmiştir. Daha sonra her bir çözeltiye plastikleştirici olarak farklı molekül ağırlıklı PEG 200, 400, 600'den sırası ile 0.3, 0.6, 0.9, 1.2 ml ve PEG 1000'den 0.3338, 0.6539, 0.9722, 1.301 g eklenerek $18\ 000\ \text{dev}/\text{dk}$ hızda beş dakika süreyle homojenize edilmiştir.

Hazırlanan film çözeltilerindeki karıştırmaya bağlı hava kabarcıklarının yok edilmesi için $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de vakum ile evaporasyon işlemi yapılmış ve bu işlem sırasında çözeltinin 5 ml suyu da uzaklaştırılmıştır.

2.2.4. Polimer film tabakalarının hazırlanması

İnce tabaka kromatografisi (TLC) film yayma ünitesinden yararlanılarak hazırlanmıştır. Bunun için önce TLC cam plakaları temizlenip etanol ile silinip kurutulmuştur. Daha sonra evaporatörde hava kabarcıkları uzaklaştırılmış $40\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki film çözeltisi, TLC'nin yayıcısı yardımı ile $20\times 20\ \text{cm}$ 'lik cam plakalara kaplanmıştır. Kaplanan cam tabakalar oda sıcaklığında bir gün bekletilerek kurumaları sağlanmıştır.

2.2.5. Filmlerin nem transfer hızının ölçülmesi

Polimer filmlerin su buharı geçirgenlikleri ASTM E 96-93 standart yöntemine göre tayin edilmiştir (ASTM 1993). Nem geçirgenliğini tespit amacıyla çapı $4.1\text{-}4.3\ \text{cm}$, derinliği $3\ \text{cm}$ olan ve üzerinde filmin kaplanabilmesi için bir oluk bulunan özel cam kaplar kullanılmıştır.

Hazırlanan polimer filmler dairesel olarak kesilerek içinde 3 g CaCl_2 bulunduran özel cam kapların oluklarına eritilmiş parafin yardımı ile kaplanarak cam kabın tartımları alınmıştır. Tartımları alınan cam kaplar, içinde doymuş tuz çözeltisi bulunan küçük beherler içeren desikatörlere konmuştur. Sabit bağıl nem ortamını koruyan desikatörler 25 ± 1 °C sıcaklıktaki inkübatöre yerleştirilmiştir. Filmden geçen ve desikat tarafından absorplanan su buharı miktarı, her 24 saatte bir kez kabın ağırlığı tartılmak suretiyle tespit edilmiştir. Ağırlık artışlarının zamana göre değişim grafiği çizilip lineer değişime ulaşıldığı zaman hesaplanan eğimden (en küçük kareler metodu ile) yararlanarak su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri bulunmuştur. Su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri aşağıdaki eşitliklere göre tayin edilmiştir:

Su buharı geçirgenlik hızı; film ve CaCl_2 içeren cam kabın zamana karşı ağırlık artışı grafiğinden hesaplanan eğimin ($\Delta W/\Delta t$) film alanına (A) bölünmesiyle elde edilmiştir.

$$\text{Su buharı geçirgenlik hızı (WVTR)} = \frac{\Delta W}{\Delta t \cdot A} \quad (4)$$

Permeans değeri, su buharı geçirgenlik hızının filmin iki tarafındaki su buharı basıncı farkına bölünmesiyle elde edilmiştir. Kabın içerisindeki su buharı basıncı; P_1 kabın içerisinde desikat olarak CaCl_2 'nin kullanılmasından dolayı sıfır olarak alınmıştır. Kabın dışındaki su buharı basıncı; P_2 ise aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ denge bağıl nemi} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}} 100 \quad (5)$$

Bu eşitlikte % denge bağıl nemi, seçilen tuzun desikatör içerisine sağladığı sıcaklık ile değişen bağıl nem, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (P_2) seçilen tuzdan hazırlanan doymuş tuz çözeltisinin desikatör ortamındaki su buharı basıncıdır. $P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$, saf suyun sıcaklıkla değişen buhar basıncıdır.

$$\text{Permeans} = \frac{\Delta W}{\Delta t \cdot A \cdot \Delta P} \quad (6)$$

Permeabilite; permeans değerinin film kalınlığı ile çarpılmasıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Permeabilite} = \frac{\Delta W \cdot X}{\Delta t \cdot A \cdot \Delta P} \quad (7)$$

eşitliklerde;

ΔW = Film ve CaCl_2 içeren cam kabın sabit su buharı geçirgenlik hızına ulaşıncaya kadar ağırlığındaki artış

X = Film kalınlığı (m)

A = Film alanı (m^2)

ΔP = Filmin iki tarafındaki su buharı kısmi basınç farkı (atmosfer basıncı).

2.2.6. Nem sorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi

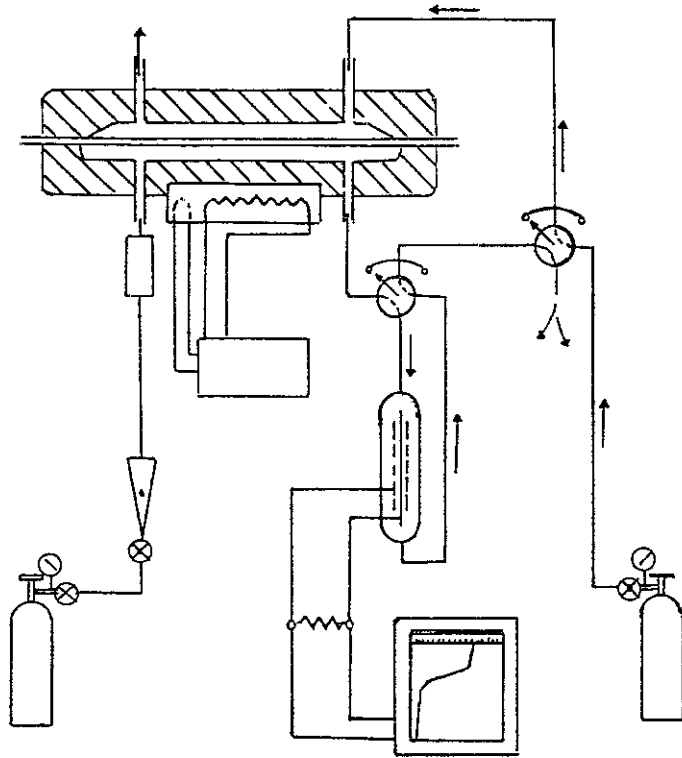
Nem sorpsiyon izotermelerinin tespiti için İzopiastik Metod kullanılmıştır (Labuza 1984) LiCl , MgCl_2 , NaNO_2 , NH_4Cl , KCl , KNO_3 tuzlarının doymuş tuz çözeltileri hazırlanarak ayrı kavanozlara yaklaşık 1 cm yüksekliğinde konulmuştur. Çözeltilerin doymuş olduğundan emin olmak için katı tuzun bir miktar fazlası ilave edilmiştir. Her bir kavanoza sehpa yerleştirilmiştir. Filmler kenar uzunluğu 2 cm olan kare şeklinde kesilerek alüminyum folyodan yapılmış ağırlığı yaklaşık olarak 0.2 g olan kaplara konmuştur. Herbir kavanoza iki adet kap yerleştirilmiştir. Kavanozların ağızları sıkıca kapatılarak 25°C 'ye ayarlanmış inkübatörde filmlerin dengeye gelmesi için 10 gün bekletilmiştir (Ayrancı 1996). Filmlerin nem içeriklerinin tespitinde vakum etüvü metodu kullanılmıştır (Karmas 1980) Dengeleyen nem içeriğindeki % fark yaklaşık %'den daha az olduğu durumdaki değerlerin ortalaması, nem sorpsiyon izotermelerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

2.2.7. Film kalınlıklarının ölçülmesi

Film kalınlıkları, 0.001 mm duyarlıklı el mikrometresi ile filmin beş farklı bölgesinde kalınlıkların ölçülmesi ve bunların aritmetik ortalamasının alınmasıyla elde edilmiştir.

2.2.8. Polimer filmlerin oksijen transfer hızlarının ölçülmesi

Kuru test ortamında (% 1'den daha az relatif rutubet içeren ortam) en az iki gün bekletilerek dengeye getirilen polimer film örneklerinin oksijen gazı transfer hızları, ASTM D 3985-81 standart yöntemine göre tayin edilmiş olup denemede kullanılan sistem Şekil 2.1'de verilmiştir (ASTM 81).



Şekil 2.1. Oksijen geçirgenliği tayin cihazının çalışma prensibi

Hazırlanan film örnekleri dengeye getirildikten sonra sızdırmazlık sağlayan yüksek vakum yağı kullanılarak bir tarafı azot gazı (taşıyıcı gaz), diğer tarafı da oksijen gazı (test gazı) içeren iki yarı hücreden oluşan test hücrelerine yerleştirilmiştir. Oksijen gazı

filmden geçerek azot taşıyıcı gazının bulunduğu yarı hücreye geçer ve taşıyıcı azot gazı tarafından elektrik akımının meydana geldiği kulometrik dedektöre taşınır. Oluşan akım miktarı birim zamanda dedektöre gelen oksijen miktarı ile orantılıdır.

Difüzyon hücresinden, 3-4 dakika süre ile 50-60 ml/dk akış hızında azot gazı geçirilerek havası uzaklaştırılmıştır. Daha sonra akış hızı 5-15 ml/dk'ya indirilerek 30 dk işleme devam edilmiştir. Bu süre sonunda dedektör devreye sokulmuştur. Taşıyıcı gaz ile birlikte gelen oksijenden dolayı voltaj kaydedicisi göstergesinde ani bir artış gözlenmiştir. Bu artış ya kaçak oksijen veya filmin içerebileceği gazın dedektöre taşınmasından kaynaklanabilmektedir. Bu sapma miktarı E_0 olarak işaretlenmiştir. Daha sonra oksijen gazı hücreye verilerek azot gazının difüzyon hücresinin test gazı bölümüne geçişi durdurulup, oksijen gazının akışı sağlanmıştır. Bu durumda dedektörde akım verimi gittikçe artar ve neticede sabit bir dengeye ulaşır. Bu sabit değer E_e olarak belirlenmiştir. Elde edilen verilerden ve aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak oksijen gazı transfer hızı hesaplanmıştır.

$$O_2GTR \text{ (oksijen gazı transfer hızı)} = \frac{(E_e - E_0) \cdot Q}{A \cdot R_L} \quad (8)$$

eşitlikte;

E_e = Denge voltaj seviyesi

E_0 = Sıfır voltaj seviyesi

A = Film örneğinin alanı

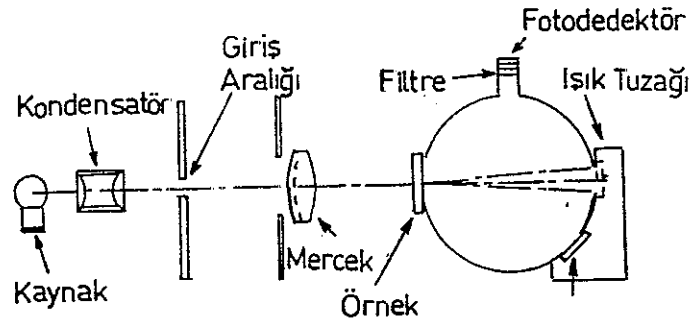
Q = Kalibrasyon sabiti

R_L =Yükleme direnci değeridir.

2.2.9. Polimer filmlerin pusluluk (haze) ve ışık geçirgenliklerinin ölçülmesi

Polimer filmin yüzey veya içinden saçılan ışığın neden olduğu filmin görünümünde gözlenen pusluluk veya bulanıklılık Haze olarak tanımlanmaktadır. Işık geçirgenliği (Luminous transmittance) ise polimer filmden geçen ışık akısının film yüzeyine gelen ışık akısına oranı olarak tanımlanmaktadır.

Filmlerin pusluluk ve ışık geçirgenlikleri ASTM D 1003-92 standart yöntemine göre % 50±5 bağıl nem ortamında ve 25±2 °C sıcaklıkta tayin edilmiş olup denemede kullanılan sistem Şekil 2.2'de verilmiştir (ASTM 1992).



Şekil 2.2. Hazemetrenin çalışma prensibi

Tayin yapılmadan önce filmler 23±2 °C ve % 50±5 bağıl nem ortamında en az 40 saat bekletilerek koşullandırılmıştır. Daha sonra film örnekleri kürenin giriş aralığını kaplayacak büyüklükte 50 mm çapında disk şeklinde veya kenar uzunluğu 50 mm olan kare şeklinde kesilerek, Şekilde 2.2 'de verilen Hazemetre ile aşağıdaki 4 okuma gerçekleştirilmiştir.

Okuma	Örnek Pozisyonu	Işık absorblayıcısı	Yansıtıcı (Reflaktans) standart
T ₁	yok	yok	var (gelen ışık)
T ₂	var	yok	var (örnekten geçen toplam ışık)
T ₃	yok	var	yok (cihaz tarafından saçılan ışık)
T ₄	var	var	yok (örnek ve cihaz tarafından saçılan ışık)

Hesaplama;

$$T_1 (\text{Toplam geçirgenlik}) = \frac{T_2}{T_1} \quad (8)$$

$$T_d (\text{Işık geçirgenliği (difüze)}) = \frac{T_4 - T_3 \cdot \left(\frac{T_2}{T_1}\right)}{T_1} \quad (9)$$

$$\% \text{ Haze miktarı} = \frac{T_d}{T_t} \cdot 100 \quad \text{şeklinde ifade edilmektedir} \quad (10)$$

2.2.10. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin uzama (E) ve gerilme direncinin (TS) ölçülmesi

Filmlerin uzama ve gerilme dirençleri ASTM D 882-91 standart yöntemine göre tayin edilmiştir (ASTM 91). Filmler 15 mm genişliğinde şeritler halinde kesilmiştir. Bu şeritler bantla kartonlara tutturulmuştur. Daha sonra filmler 23 ± 2 °C sıcaklık ve % 50 ± 5 bağıl nem ortamında en az iki gece bekletilerek koşullandırılmıştır.

Uygun yük oranı seçilip film örneklerinin boyu, eni ve kalınlığı ölçülmüştür. Filmlerin tutturulacağı kıskaçların başlangıç mesafesi ayarlanıp filmler test süresince kaymamaları için sıkıca tutturulmuştur. Makina çalıştırılarak karşı gerilme yükü ve karşı kıskaç ayırma yükü kaydedilmiştir. Kıskaçlar arasındaki toplam uzunluk test alanı olarak kullanılmıştır. Test alanı film üzerinde işaretlenerek kesici yardımıyla filmin kenar sınırları kesilmiştir.

Gerilme direnci (TS) maksimum yük, minimum etkileşim alanına bölünerek hesaplanmıştır. % Uzama (E) ise filmin kopma anındaki uzamasının başlangıçtaki uzunluğa bölünüp 100 ile çarpılmasıyla hesaplanmıştır.

3. BULGULAR

3.1. Keçiboynuzu Çekirdeği Polimerinin Karakterizasyonu

Keçiboynuzu çekirdeği polimerini karakterize etmek için polimerin elementel analizi yapılmış, hidroliz edilerek hidroliz ürünleri tespit edilmiş, viskozimetrik yöntemle ortalama molekül ağırlığı saptanmış, termal analizleri de yapılarak elde edilen bulgular aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

3.1.1. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin elementel analizi

Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin (KÇP) elementel analiz sonuçları Çizelge 3.1' de verilmiştir

Çizelge 3.1 Keçiboynuzu çekirdeği polimerinde bulunan elementler ve % miktarları

Element	C	H	O
% Miktarları	43.24	6.40	49.49

Çizelge 3.1' de verilen bulgulardan yararlanılarak elementel analiz sonucu bulunan $(C_6H_{10}O_5)_x$ kaba formülü, polimerin polisakkarit yapıda olduğunu göstermektedir.

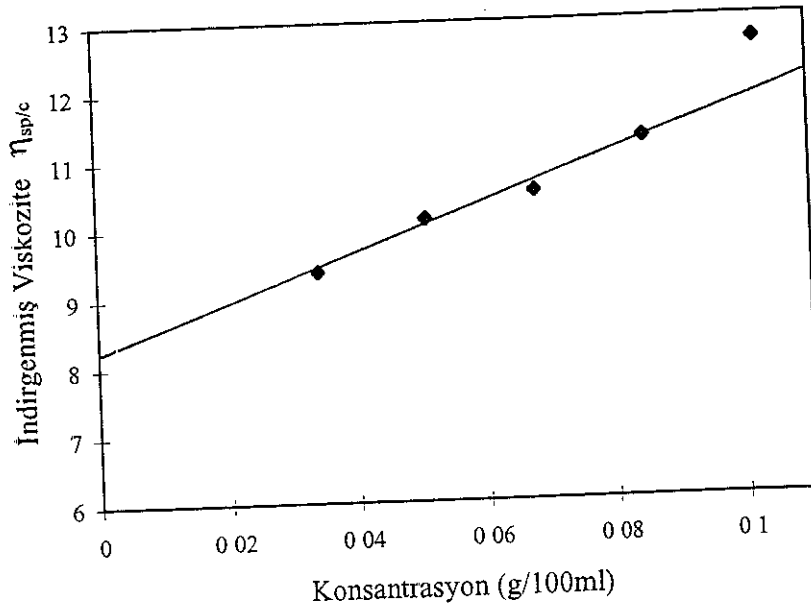
3.1.2. Keçiboynuzu çekirdeği polimeri molekül ağırlığının viskozimetrik yöntemle tayini

0.575 g KÇP'nin 100 ml suda çözülmesiyle hazırlanan polimer çözeltisinin gerçek konsantrasyonu, geri konsantrasyon tayini yapılarak 0.5 g/100ml olarak bulunmuştur. Stok çözeltiden altı farklı konsantrasyonda çözelti hazırlanmış ve hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonları, 25 ± 0.1 °C sıcaklıktaki akış süreleri, spesifik (η_{sp}) ve indirgenmiş viskozite ($\eta_{sp/c}$) değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Viskozimetrik yöntemle molekül ağırlığı tayininde hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonları, akış süreleri, spesifik ve indirgenmiş viskozite değerleri

Çözelti	Konsantrasyon g/100ml	Akış Süresi sn	Spesifik Viskozite η_{sp}	İndirgenmiş Viskozite $\eta_{sp/c}$
1	4.0×10^{-2}	77	0.3750	9.3750
2	6.0×10^{-2}	90	0.6071	10.119
3	8.0×10^{-2}	103	0.8393	10.491
4	1.0×10^{-1}	119	1.125	11.250
5	1.2×10^{-1}	141	1.518	12.649
Su	çözgen	56	-	-

Hazırlanan farklı konsantrasyondaki polimer çözeltileri indirgenmiş viskozite değerlerinin ($\eta_{sp/c}$) konsantrasyonla değişimi Şekil 3.1'de verilmiştir



Şekil 3.1. İndirgenmiş viskozite değerlerinin konsantrasyonla değişimi grafiği
(25 ± 0.1 °C; su (çözgen))

İndirgenmiş viskoziteye karşı konsantrasyon grafiğinden yararlanılarak, konsantrasyonun sıfır olduğu noktadaki indirgenmiş viskozite değeri (viskozite sayısı) 8.2098 olarak bulunmuştur. Bu değer Mark-Houwink-Sakurada eşitliğinde yerine koyularak

KÇP'nin viskozite ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır (Fernandes vd 1991).

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_v^a$$

$$8.2098 = 4.56 \cdot 10^{-4} \bar{M}_v^{0.723}$$

$$\bar{M}_v = 768.615 \sim 7.7 \times 10^5$$

3.1.3. KÇP hidroliz ürünü şekerlerin TLC yardımı ile belirlenmesi

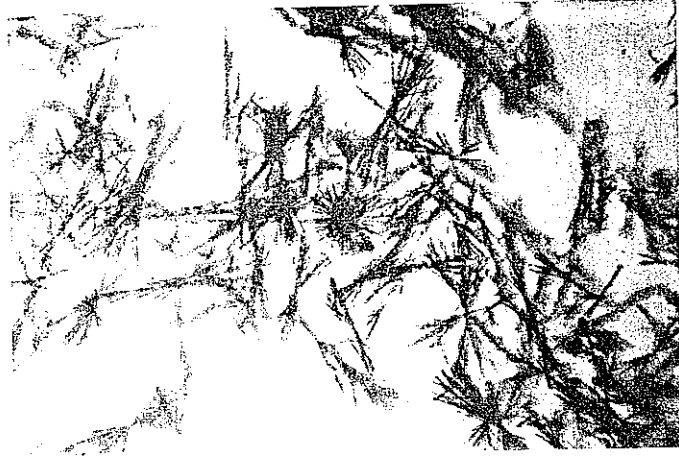
Mannoz ve galaktozun standart çözeltileri ile polimerin hidroliz çözeltisinin her birinin TLC tabakası üzerindeki R_f (TLC tabakası üzerinde maddenin ilerlediği uzaklık/çözücünün ilerlediği uzaklık) değerleri Çizelge 3.3'de görülmektedir.

Çizelge 3.3. Hidroliz ürünü monosakkaritler ile standart mannoz ve galaktozun TLC tabakası üzerindeki R_f değerleri

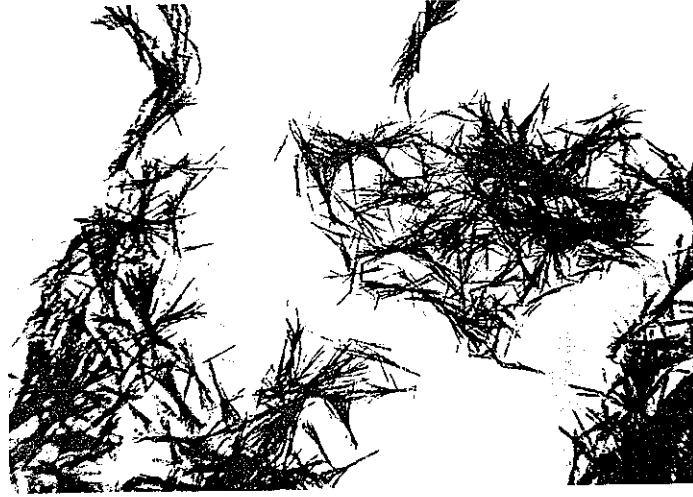
Şeker	R_f
Galaktoz	0.68
Mannoz	0.56
Hidroliz Ürünü Monosakkarit (Gal.)	0.66
Hidroliz Ürünü Monosakkarit (Man.)	0.55

3.1.4. Polimer hidroliz ürünü şekerlerin karakteristik osazon kristalleriyle tanımlanması

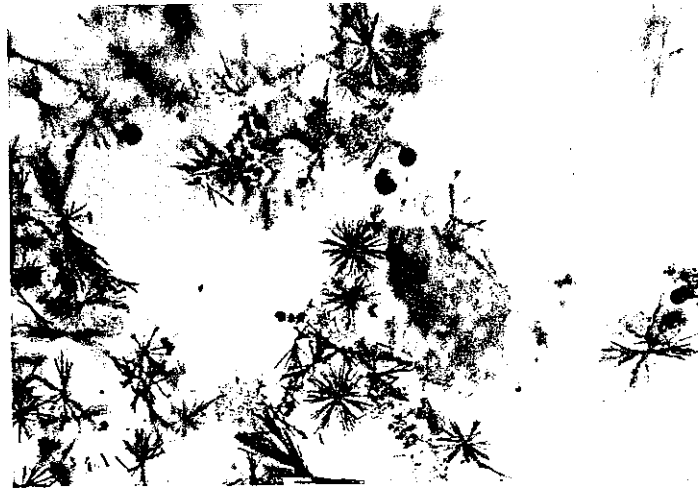
Polimer hidroliz ürünü ile standart mannoz ve galaktozun, osazonları yapıp elde edilen kristaller mikroskop ile incelenerek fotoğrafları çekilmiş ve bu fotoğraflar karşılaştırılmıştır. Şekil 3.2, 3.3, 3.4'de polimer hidroliz ürünü ile standart galaktoz ve mannozun osazonlarının karakteristik kristal şekilleri görülmektedir.



Şekil 3.2. Polimer hidroliz ürünü osazonlarının karakteristik kristal şekilleri



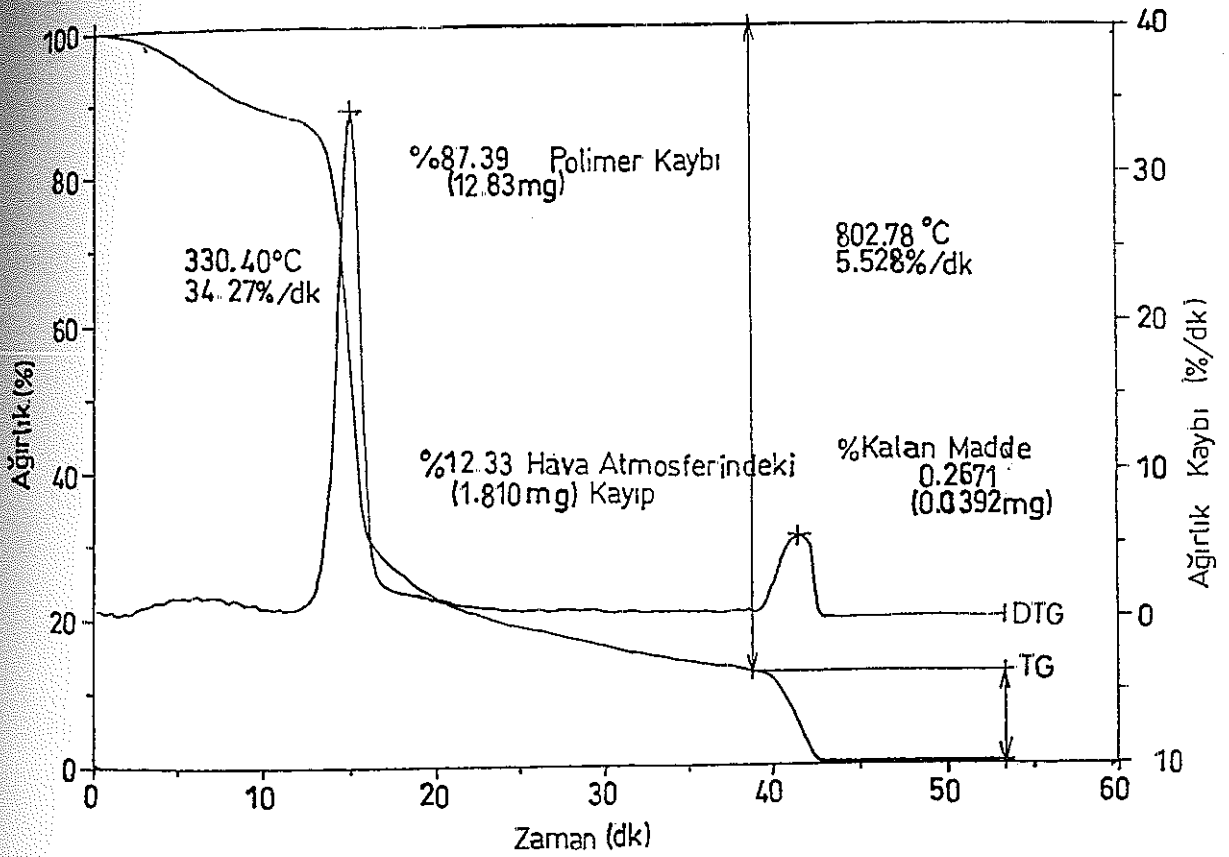
Şekil 3.3. Standart mannoz osazonlarının karakteristik kristal şekilleri



Şekil 3.4. Standart galaktoz osazonlarının karakteristik kristal şekilleri

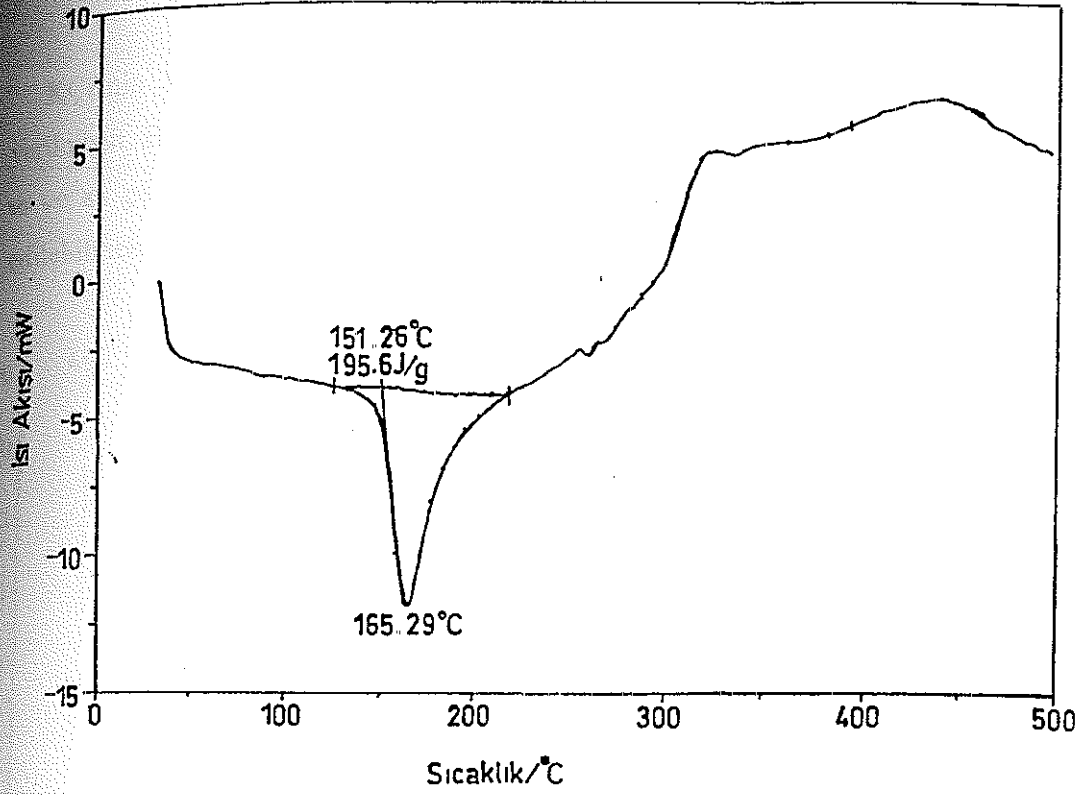
3.1.5. KÇP'nin Termal Analiz yöntemleri ile incelenmesi (TG: Termogravimetri, DTG: Diferansiyel Termogravimetri, DSC: Diferansiyel Skanning Kalorimetresi)

14.677 mg KÇP'nin azot atmosferinde, 20 °C/dk ısıtma hızı ile 25 °C'den 800 °C'ye kadar ısıtılması sırasında polimerin ağırlık değişimleri saptanmış olup elde edilen termogram Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5. KÇP'nin Dinamik Termogravimetrik yöntemle alınan termogramı (Azot atmosferinde, 20 °C/dk ısıtma hızı ile önce 800 °C'ye ısıtma daha sonra hava atmosferinde 15 dakika süre ile izotermal olarak bekleme)

KÇP'nin inert atmosferde ve 10 °C/dk ısıtma hızı ile 500 °C'ye kadar ısıtılırken, ısısal bozunması sırasında bozunmanın ekzotermik veya endotermik olduğunu saptamak için DSC ile sıcaklık artışına karşı ısı akışı belirlenmiş ve elde edilen bulgular Şekil 3.6'da grafik şeklinde verilmiştir.

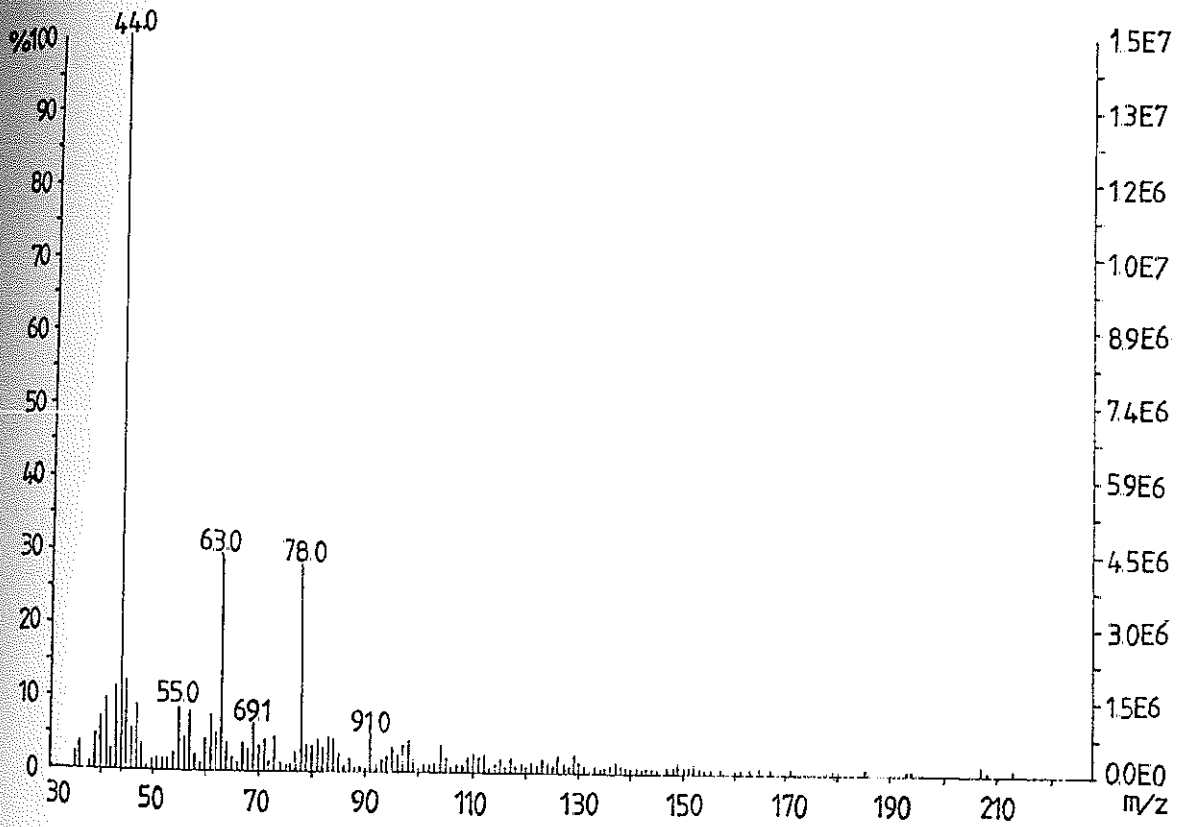


Şekil 3.6. KÇP'nin DSC eğrisi ((0.659 mg polimer) Azot atmosferinde, $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile 500°C 'ye kadar ısıtma)

Şekil 3.6'da görüldüğü gibi polimerde 330°C ' civarında gözlenen büyük ağırlık kaybı veya bozunmanın ekzotermik olduğu belirlenmiştir. DSC eğrisinde, 151.26°C 'de gözlenen endotermik değişimin ise suyun buharlaştırılmasına ait olması muhtemeldir. Eğer erime noktası olsaydı faz değişimi nedeniyle ağırlık kaybı olmayıp sadece sistemin enerjisinde artma olacaktı. Halbuki Şekil 3.5'de verilen termogramdan görüldüğü gibi bu sıcaklık bölgesinde ağırlık değişimi gözlenmektedir. Bu ise suyun uzaklaşması anlamına gelmektedir.

3.1.6. KÇP'nin bozunma ürünlerinin Kütle Spektrometresi (MS) ile incelenmesi

KÇP'nin MS ile 300 °C de yapılan çalışmada elde edilen spektrumu, Şekil 3.7'de verilmiştir. Bu spektrumda ana bozunma ürününün CO₂ olduğu (M/Z = 44) görülmekte ve su piki gözlenmemektedir. Çünkü bu cihazda M/Z = 30'dan itibaren kayıt edilebilmektedir.



Şekil 3.7. KÇP'nin Kütle Spektrometresi (300 °C)

3.2. KÇP'nin Film Özelliklerinin (Bariyer, Işık Geçirgenliği ve Mekanik) İncelenmesi

3.2.1. Filmlerin su buharı geçirgenlik hızına ortamın bağıl neminin etkisi

0.7 g KÇP ve 0.3 ml PEG 200 içeren filmlerde, ortamın bağıl neminin filmlerin su buharı geçirgenlik hızına etkisini incelemek amacıyla LiCl, MgCl₂, NaBr, NaNO₂,

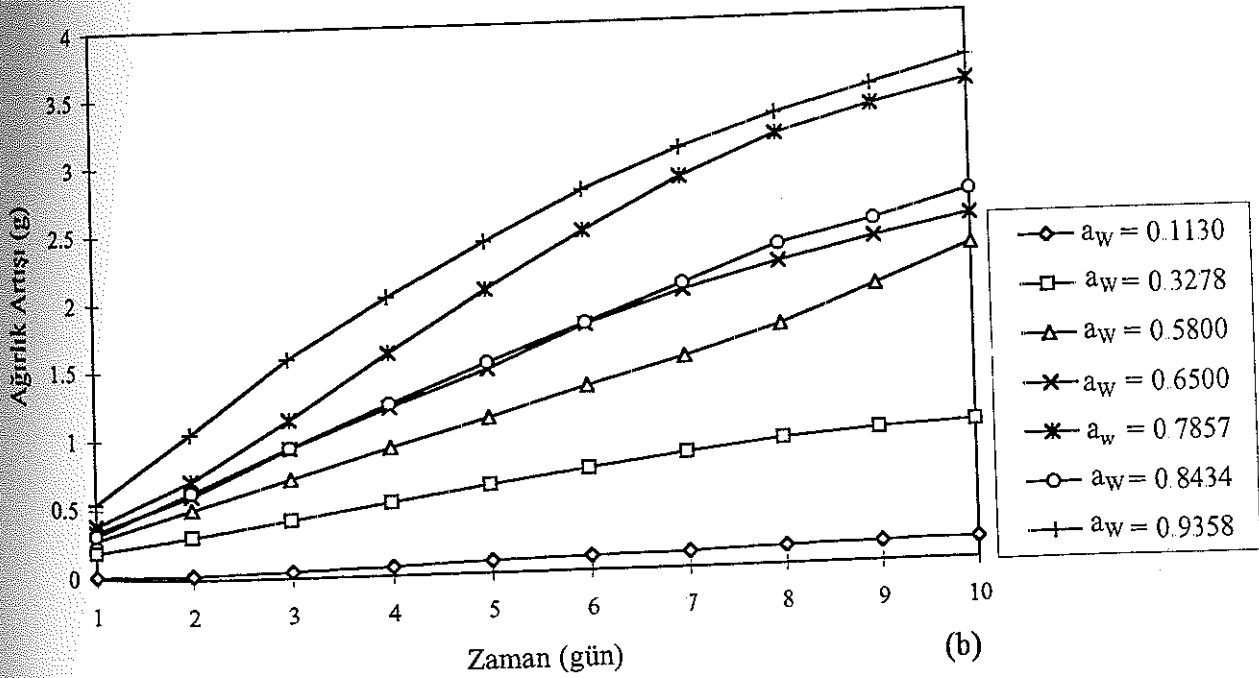
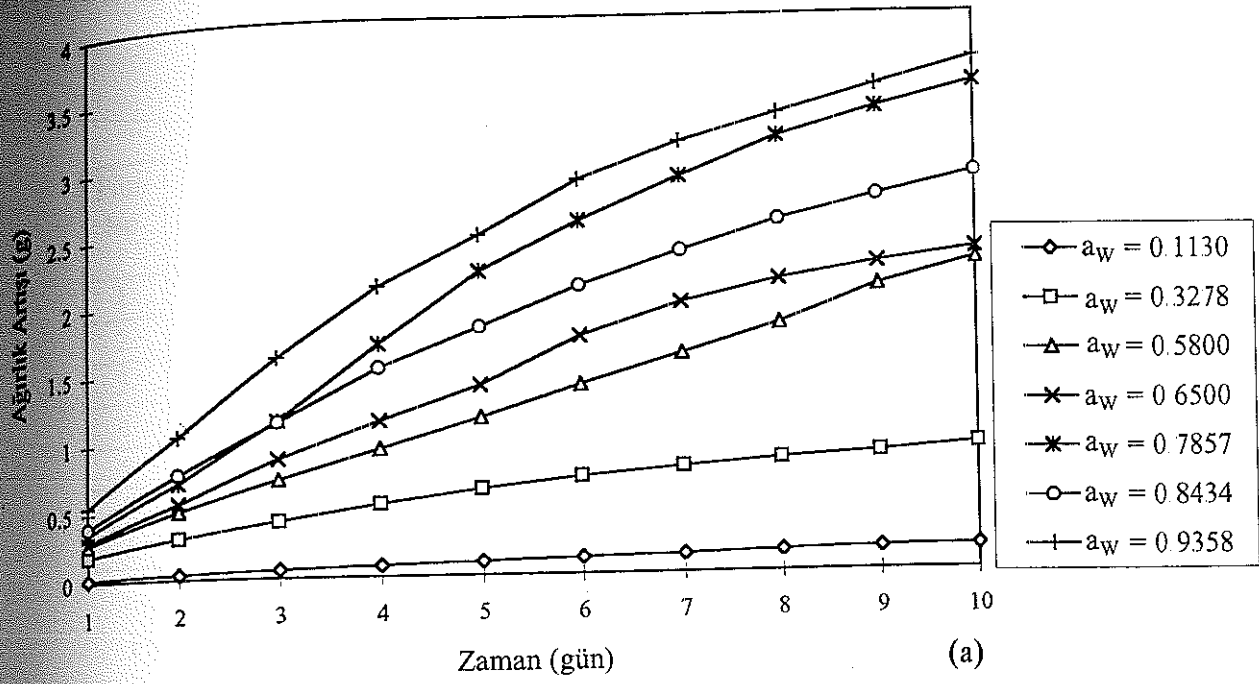
NH_4Cl , KCl ve KNO_3 tuzları kullanılmıştır. Bu tuzların 25°C sıcaklıktaki su aktivite (a_w) değerleri Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Doymun tuz çözeltilerinin 25°C sıcaklıktaki su aktivite değerleri

Tuz	a_w 25°C
Lityum Klorür	0.1130
Magnezyum Klorür	0.3278
Sodyum Bromür	0.5800
Sodyum Nitrit	0.6500
Amonyum Klorür	0.7857
Potasyum Klorür	0.8434
Potasyum Nitrat	0.9358

Farklı bağıl nem ortamlarında film ve CaCl_2 içeren cam kabın paralel çalışılarak zamana karşı ağırlık artışı grafikleri Şekil 3.8 a ve 3.8.b'de, bu grafiklere ait veriler ise Ek.1 a ve Ek.1 b'de verilmiştir.

Şekil 3.8.a ve Şekil 3.8.b'deki grafiklerde sabit geçirgenlik hızına ulaşıldığı varsayılan ilk dört veriden doğrusal regresyon yoluyla hesaplanan su buharı geçirgenlik değerleri (paralel ölçümlerin ortalaması olarak), % nem içerikleri ve film kalınlıkları, Çizelge 3.5' de verilmiştir.

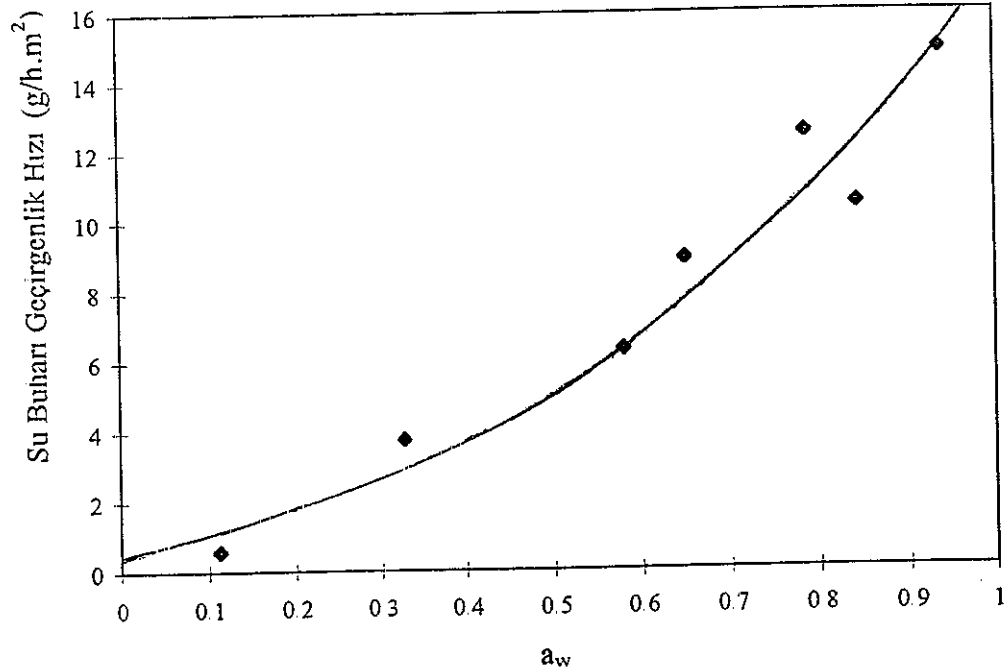


Şekil 3.8. KÇP ve PEG 200 kullanılarak yapılan filmlerin, 25 °C sıcaklık ve farklı bağıl nem ortamlarında ağırlık artışının zamana karşı değişimi grafikleri (a ve b paralel ölçümlerdir)

Çizelge 3.5. Plastikleştirici olarak PEG 200 içeren KÇP'den yapılan filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25 °C sıcaklıkta ve farklı bağıl nem ortamlarında su buharı geçirgenlik hızı değerleri

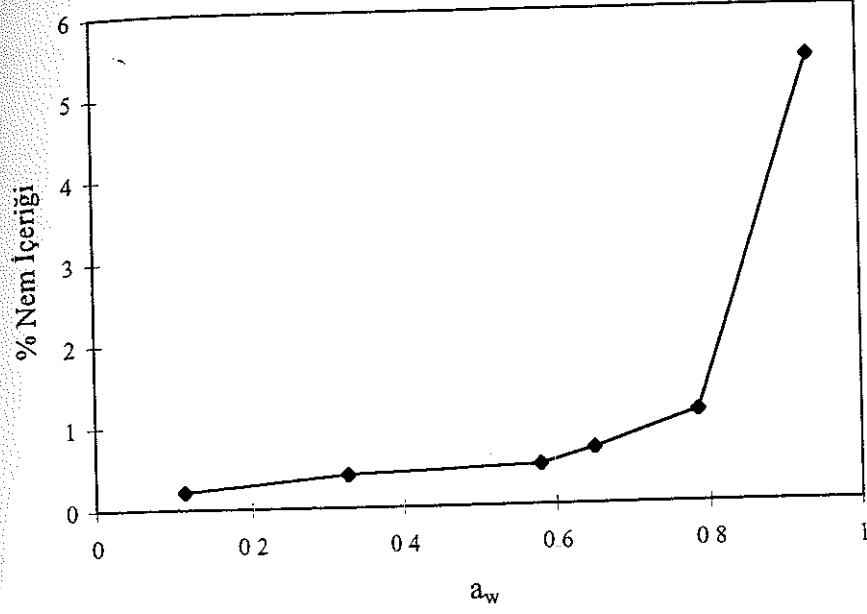
Film No	a_w 25 °C	Ortalama Film Kalınlığı m	Su Buharı Geçirgenlik Hızı g/(h.m ²)	% Nem İçeriği
1	0.1130	1.83×10^{-3}	0.582 ± 0.027	0.2099
2	0.3278	1.85×10^{-3}	3.75 ± 0.375	0.3964
3	0.5800	1.98×10^{-3}	6.31 ± 0.090	0.4891
4	0.6500	1.98×10^{-3}	8.91 ± 0.112	0.6727
5	0.7857	2.02×10^{-3}	12.5 ± 0.619	1.106
6	0.8434	1.68×10^{-3}	10.5 ± 1.11	1.637
7	0.9358	2.08×10^{-3}	14.9 ± 0.13	5.382

Filmlerin 25 °C sıcaklıkta su buharı geçirgenlik hızının su aktivitesi ile değişimi Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. KÇP ve PEG 200'den yapılan filmlerin 25 °C sıcaklıkta su buharı geçirgenlik hızının su aktivitesi ile değişimi

0.7 g KÇP ve 0.3 ml PEG 200 içeren filmlerin 25 °C sıcaklıktaki su absorpsiyon izotermi grafiği Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. PEG 200 içeren ve KÇP'den yapılmış filmlerin 25 °C sıcaklıktaki su sorpsiyon izotermi

3.2.2. KÇP'den yapılan filmlerde plastikleştirici olarak kullanılan PEG'nin molekül ağırlığının su buharı geçirgenliğine etkisi

3.2.2.1. PEG 200'ün miktarının filmlerin su buharı geçirgenlik hızına etkisi

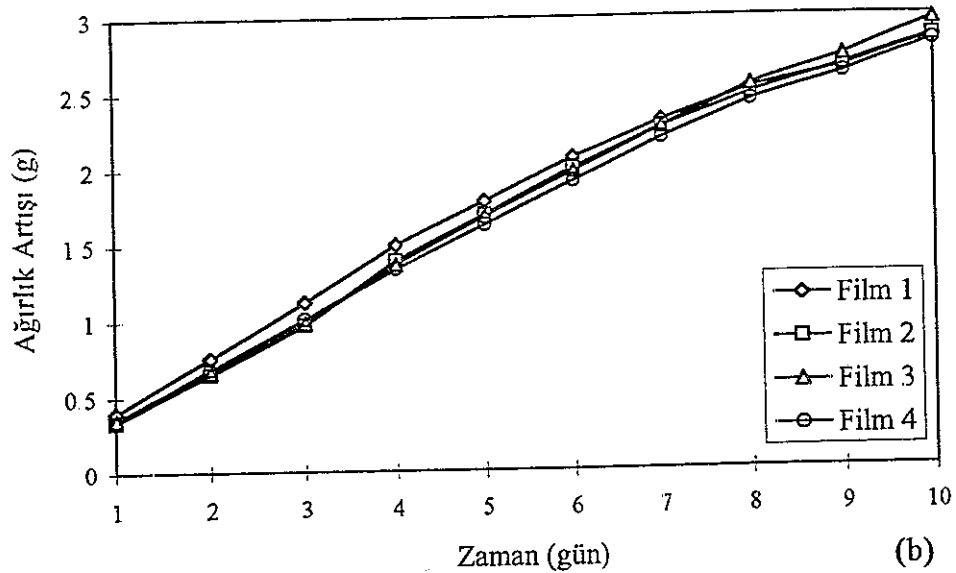
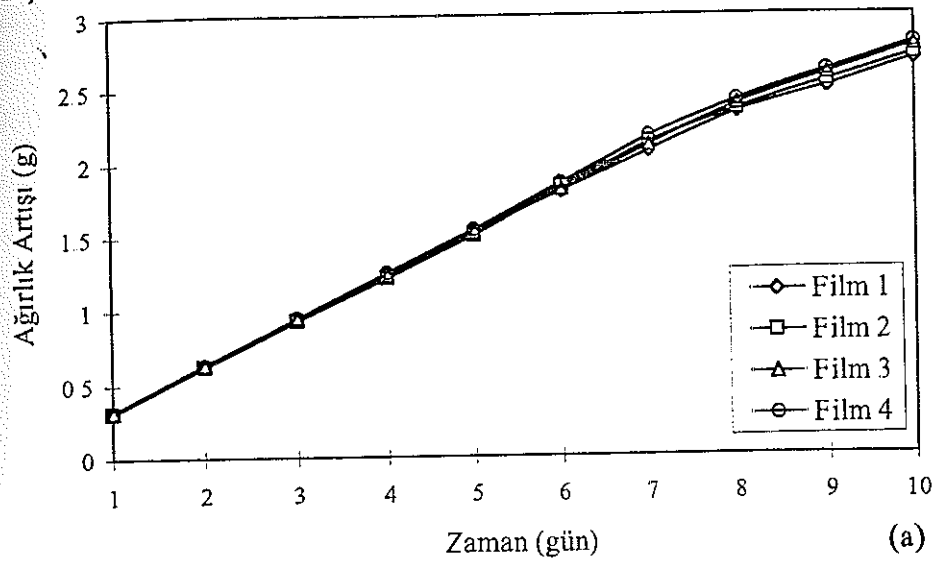
Plastikleştirici olarak değişen miktarlarda PEG 200 içeren polimer filmlerin su buharı geçirgenlik hızları çalışılmış olup filmlerin hazırlanmasında kullanılan çözeltilerin bileşimi Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Plastikleştirici olarak PEG 200 içeren film çözeltilerinin bileşimi

Film No	KÇP g	PEG 200 ml	Su ml
1	0.7	0.3	70
2	0.7	0.6	70
3	0.7	0.9	70
4	0.7	1.2	70

Film ve CaCl_2 içeren cam kabın paralel çalışılarak elde edilen zamana karşı ağırlık artışı grafikleri Şekil 3.11.a ve 3.11.b'de, bu grafiklere ait veriler ise Ek.2 a ve Ek.2.b'de verilmiştir.

Şekil 3.11.a ve 3.11.b'deki grafiklerde sabit geçirgenlik hızına ulaşıldığı varsayılan ilk dört noktadan doğrusal regresyon yoluyla hesaplanan su buharı geçirgenlik değerleri, film kalınlıkları ile birlikte paralel ölçümlerin ortalaması olarak Çizelge 3.7'de verilmiştir.

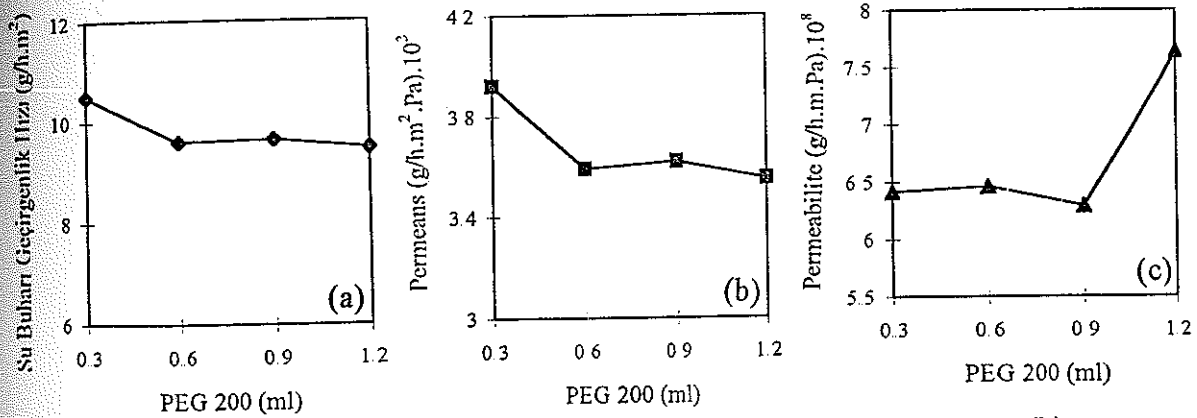


Şekil 3.11. PEG 200 kullanılarak yapılan filmlerin 25°C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı grafiği (a ve b paralel ölçümlerdir)

Çizelge 3.7. PEG 200'ün değişen miktarlarını içeren filmlerin ortalama kalınlıkları ve 25 °C sıcaklık, % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri

Film No	Ortalama Film Kalınlığı m	Su Buharı Geçirgenlik Hızı g/(h.m ²)	Permeans g/(h.m ² .Pa)	Permeabilite g/(h.m.Pa)
1	1.64x10 ⁻⁵	10.46 ±1.10	(3.92±0.41)x10 ⁻³	(6.41±0.52)x10 ⁻⁸
2	1.80x10 ⁻⁵	9.587±0.92	(3.59±0.34)x10 ⁻³	(6.46±0.62)x10 ⁻⁸
3	1.74x10 ⁻⁵	9.649±0.47	(3.62±0.18)x10 ⁻³	(6.29±0.31)x10 ⁻⁸
4	2.15x10 ⁻⁵	9.480±0.09	(3.55±0.03)x10 ⁻³	(7.64±0.96)x10 ⁻⁸

KÇP ve plastikleştirici olarak PEG 200'ün kullanılması ile yapılan filmlerin su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin PEG 200'ün miktarı ile değişimi Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.12. PEG 200'ün miktarı ile su buharı geçirgenlik hızı(a), permeans (b) ve permeabilitenin (c) değişimi

3.2.2.2. PEG 400'ün miktarının filmlerin su buharı geçirgenlik hızına etkisi

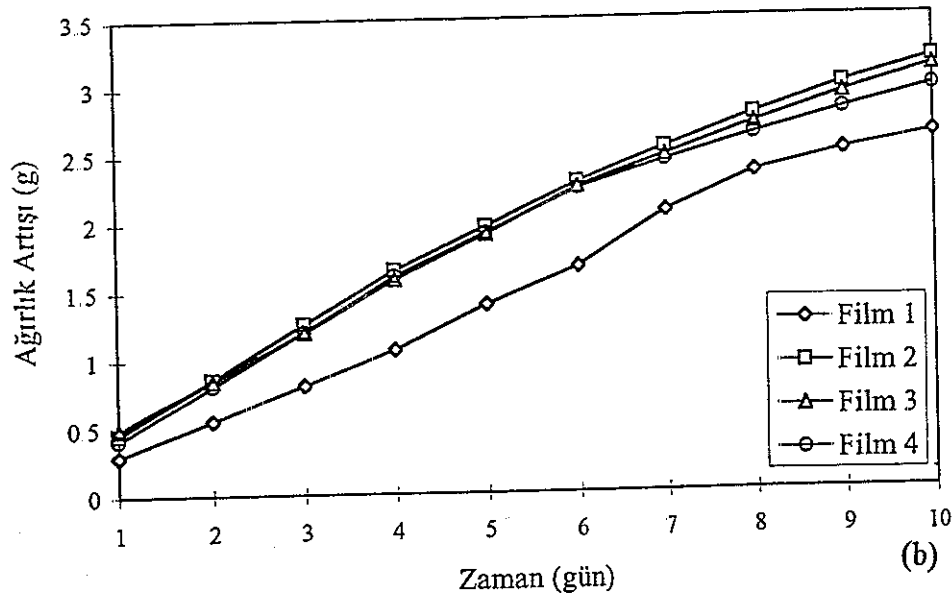
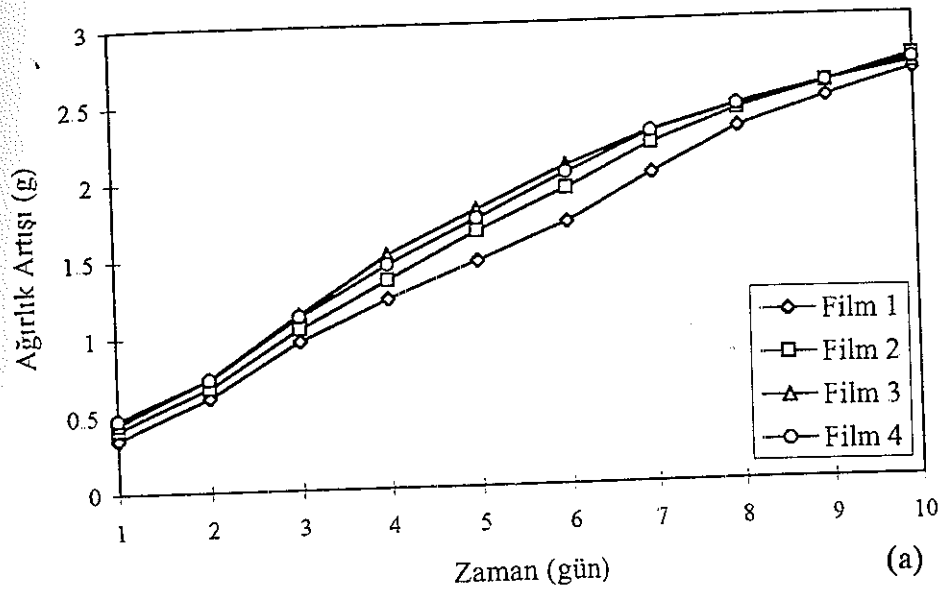
PEG 400 içeren film çözeltilerinin bileşimi Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Plastikleştirici olarak PEG 400 içeren filmlerin bileşimi

Film No	KÇP g	PEG 400 ml	Su ml
1	0.7	0.3	70
2	0.7	0.6	70
3	0.7	0.9	70
4	0.7	1.2	70

PEG 400 ile hazırlanan polimer film ve CaCl_2 içeren cam kabın paralel çalışılarak elde edilen zamana karşı ağırlık artışı grafikleri Şekil 3.13 a ve 3.13.b'de, bu grafiklere ait veriler de Ek.3.a ve Ek.3.b'de verilmiştir.

Şekil 3.13.a ve 3.13.b'deki grafiklerde sabit geçirgenlik hızına ulaşıldığı varsayılan ilk dört noktadan doğrusal regresyon yoluyla hesaplanan su buharı geçirgenlik değerleri, film kalınlıkları ile birlikte paralel ölçümlerin ortalaması olarak Çizelge 3.9'da verilmiştir.

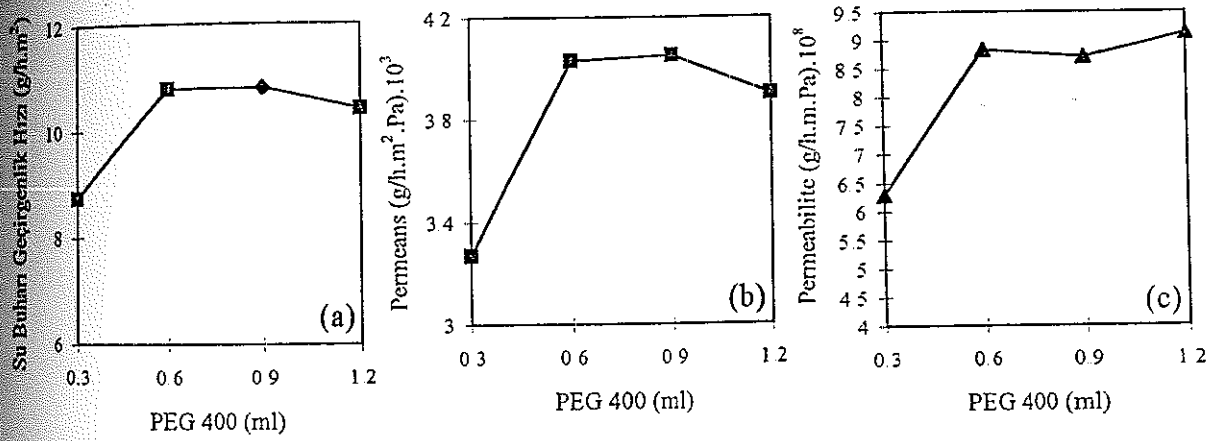


Şekil 3.13. PEG 400 kullanılarak yapılan filmlerin 25°C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı grafiği (a ve b paralel ölçümlerdir)

Çizelge 3.9. PEG 400'ün değişen miktarlarını içeren filmlerin ortalama kalınlıkları ve 25°C sıcaklık, %84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri

Film No	Ortalama Film Kalınlığı m	Su Buharı Geçirgenlik Hızı g/(h.m ²)	Permeans g/(h.m ² .Pa)	Permeabilite g/(h.m Pa)
1	1.96x10 ⁻⁵	8.736±0.664	(3.27±0.25)x10 ⁻³	(6.29±0.05)x10 ⁻⁸
2	2.19x10 ⁻⁵	10.77±1.23	(4.03±0.46)x10 ⁻³	(8.83±0.97)x10 ⁻⁸
3	2.15x10 ⁻⁵	10.82±0.045	(4.05±0.02)x10 ⁻³	(8.71±1.1)x10 ⁻⁸
4	2.32x10 ⁻⁵	10.43±0.931	(3.90±0.35)x10 ⁻³	(9.13±1.7)x10 ⁻⁸

PEG 400 ile hazırlanan polimer filmlerin, su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin PEG 400 miktarı ile değişimi Şekil 3.14'de verilmiştir.



Şekil 3.14. PEG 400'ün miktarı ile su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilitenin (c) değişimi

3.2.2.3. PEG 600'ün miktarının filmlerin su buharı geçirgenlik hızına etkisi

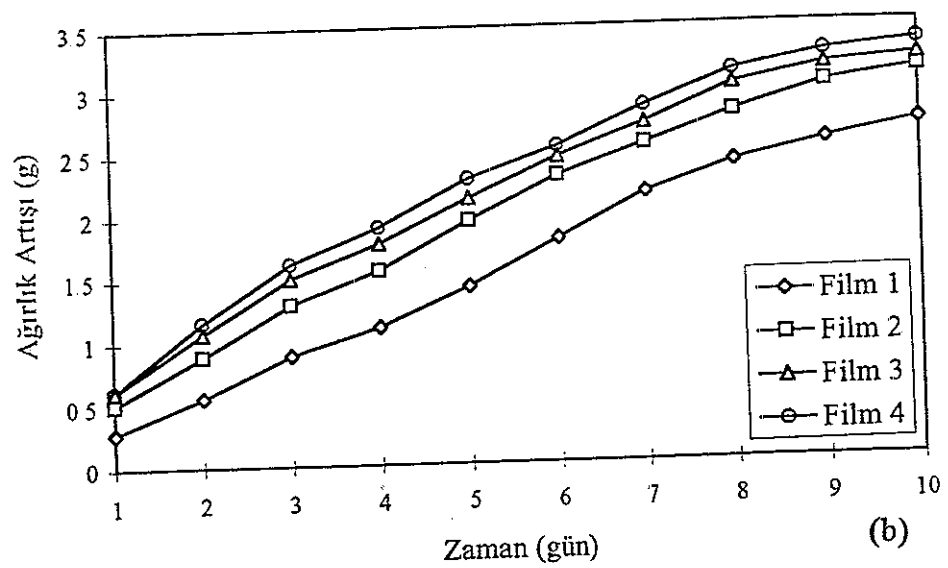
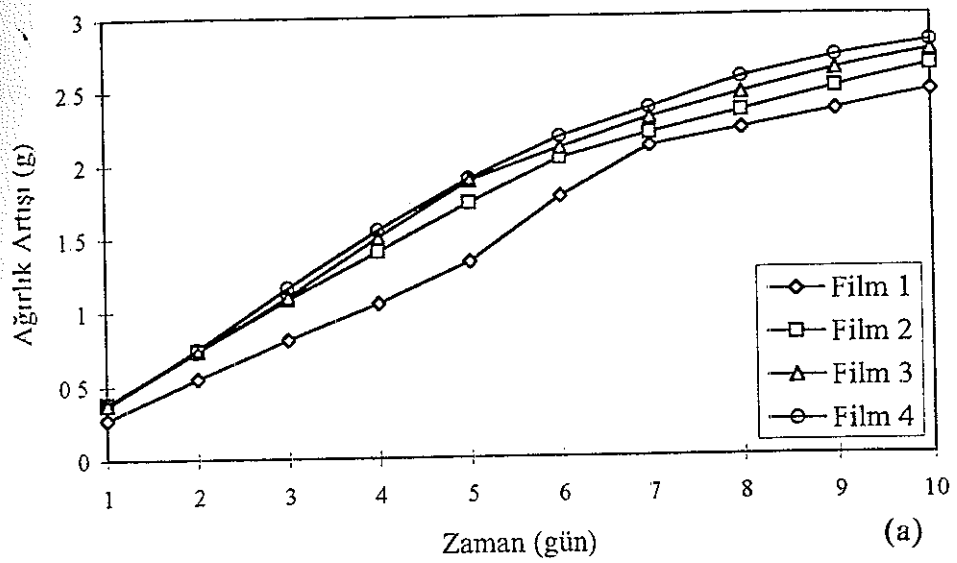
PEG 600 içeren film çözeltilerinin bileşimi Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.10. Plastikleştirici olarak PEG 600 içeren film çözeltilerinin bileşimi

Film No	KÇP g	PEG 600 ml	Su ml
1	0.7	0.3	70
2	0.7	0.6	70
3	0.7	0.9	70
4	0.7	1.2	70

PEG 600 ile hazırlanan polimer film ve CaCl_2 içeren cam kabın paralel çalışarak elde edilen zamana karşı ağırlık artışı grafikleri Şekil 3.15.a ve 3.15.b'de, bu grafiklere ait veriler de Ek 4.a ve Ek 4.b'de verilmiştir.

Şekil 3.15.a ve 3.15.b'deki grafiklerde sabit geçirgenlik hızına ulaşıldığı varsayılan ilk dört noktadan doğrusal regresyon yoluyla hesaplanan su buharı geçirgenlik değerleri ve film kalınlıkları ile birlikte paralel ölçümlerin ortalaması olarak Çizelge 3.11'de verilmiştir.

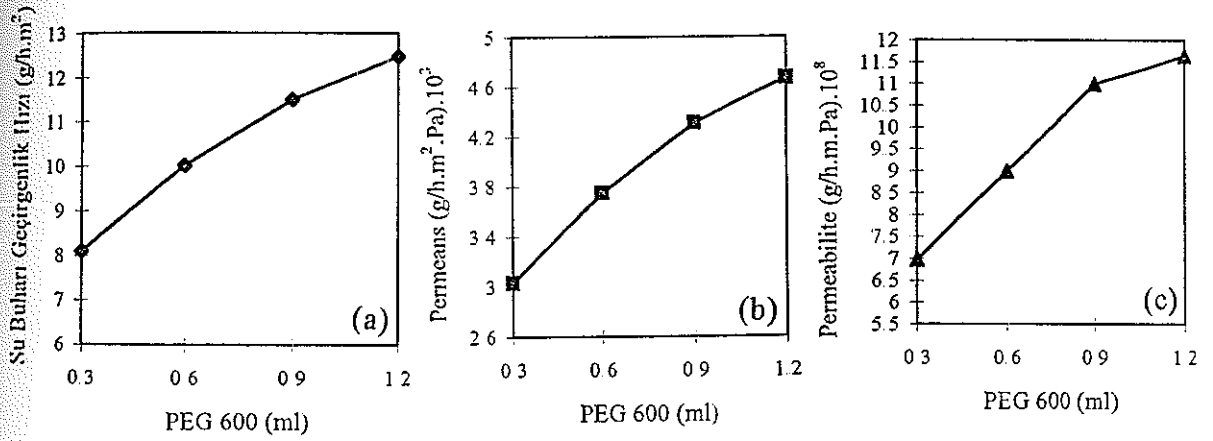


Şekil 3.15. PEG 600 kullanılarak yapılan filmlerin 25°C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı grafiği (a ve b paralel ölçümlerdir)

Çizelge 3.11. PEG 600'ün değişen miktarlarını içeren filmlerin ortalama kalınlıkları ve 25°C sıcaklık, % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri

Film No	Ortalama Film Kalınlığı m	Su Buharı Geçirgenlik Hızı g/(h.m ²)	Permeans g/(h m ² .Pa)	Permeabilite g/(h.m.Pa)
1	1.96x10 ⁻⁵	8.093±0.296	(3.03±0.11)x10 ⁻³	(6.97±0.26)x10 ⁻⁸
2	2.05x10 ⁻⁵	10.01±0.198	(3.75±0.08)x10 ⁻³	(8.99±0.17)x10 ⁻⁸
3	2.07x10 ⁻⁵	11.51±0.245	(4.31±0.09)x10 ⁻³	(10.9±0.88)x10 ⁻⁸
4	2.18x10 ⁻⁵	12.47±0.567	(4.67±0.21)x10 ⁻³	(11.6±1.4)x10 ⁻⁸

PEG 600 ile hazırlanan polimer filmlerin su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin PEG 600'ün miktarı ile değişimi Şekil 3.16'da verilmiştir.



Şekil 3.16. PEG 600'ün miktarı ile su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilitenin (c) değişimi

3.2.2.4. PEG 1000'nin miktarının filmlerin su buharı geçirgenlik hızına etkisi

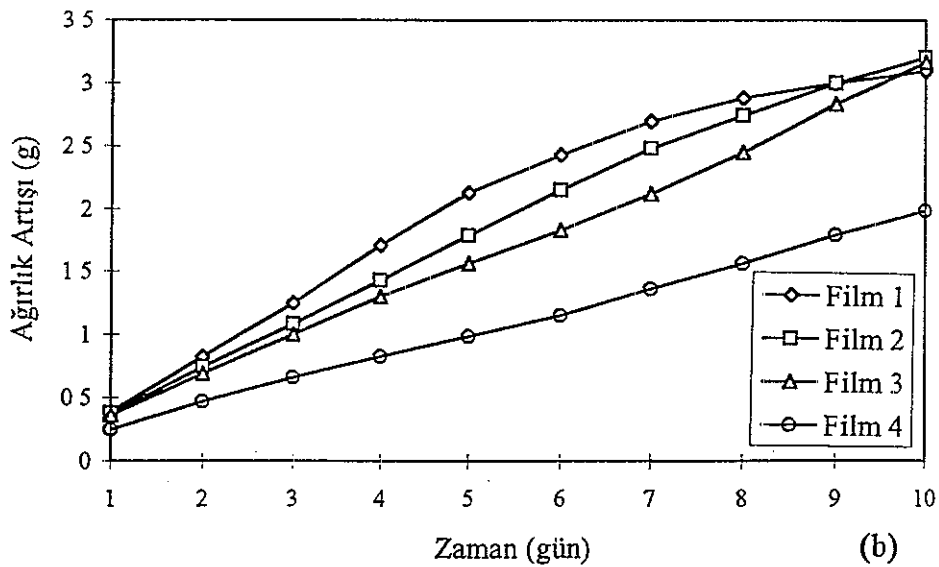
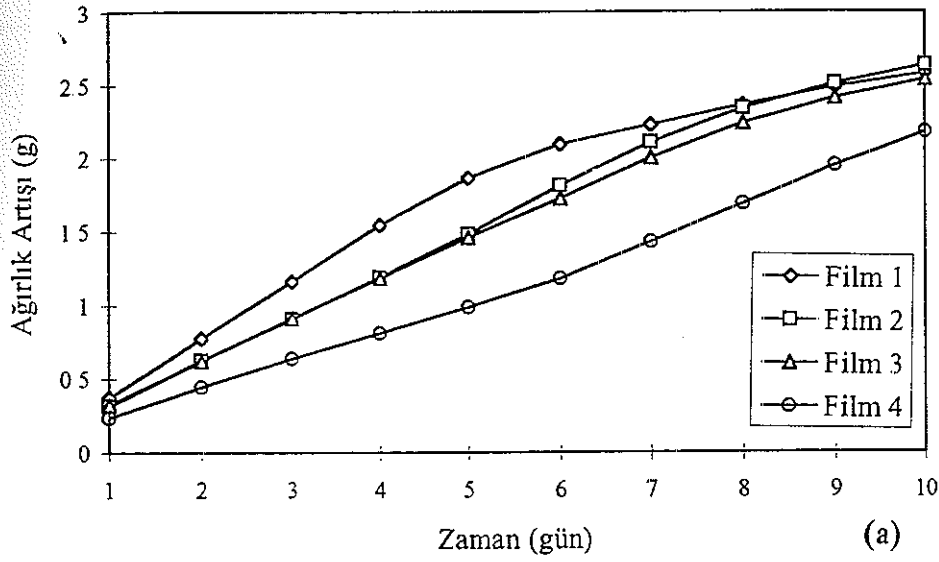
PEG 1000 içeren film çözeltilerinin bileşimi Çizelge 3.12'de verilmiştir

Çizelge 3.12. Plastikleştirici olarak PEG 1000 içeren film çözeltilerinin bileşimi

Film No	KÇP g	PEG 1000 g	Su ml
1	0.7	0.3338	70
2	0.7	0.6539	70
3	0.7	0.9722	70
4	0.7	1.301	70

PEG 1000 ile hazırlanan polimer film ve CaCl_2 içeren cam kabın paralel çalışılarak ölçülen zamana karşı ağırlık artışı grafikleri Şekil 3.17.a ve 3.17.b'de, bu grafiklere ait veriler de Ek.5.a ve Ek.5.b'de verilmiştir.

Şekil 3.17.a ve 3.17.b'deki grafiklerde sabit geçirgenlik hızına ulaşıldığı varsayılan ilk dört noktadan doğrusal regresyon yoluyla hesaplanan su buharı geçirgenlik değerleri, film kalınlıkları ile birlikte paralel ölçümlerin ortalaması olarak Çizelge 3.13'de verilmiştir.

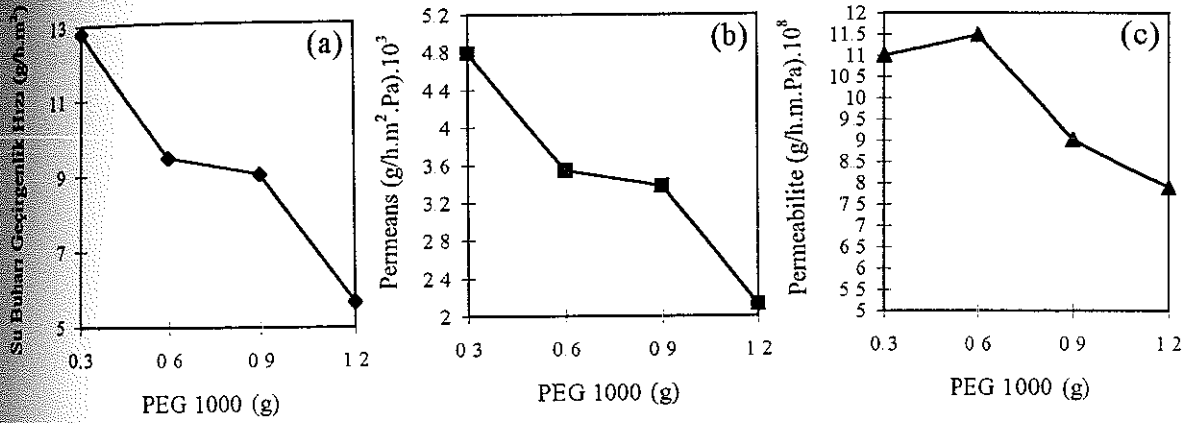


Şekil 3.17. PEG 1000 kullanılarak yapılan filmlerin 25°C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı grafiği (a ve b paralel ölçümlerdir)

Çizelge 3.13. PEG 1000'nin değişen miktarlarını içeren filmlerin ortalama kalınlıkları ve 25 °C sıcaklık, % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri

Film No	Ortalama Film Kalınlığı m	Su Buharı Geçirgenlik Hızı $g/(h.m^2)$	Permeans $g/(h.m^2 Pa)$	Permeabilite $g/(h.m Pa)$
1	2.31×10^{-5}	12.79 ± 1.05	$(4.79 \pm 0.39) \times 10^{-3}$	$(11.1 \pm 0.91) \times 10^{-8}$
2	3.25×10^{-5}	9.438 ± 1.13	$(3.54 \pm 0.42) \times 10^{-3}$	$(11.5 \pm 1.4) \times 10^{-8}$
3	2.67×10^{-5}	9.012 ± 0.382	$(3.38 \pm 0.14) \times 10^{-3}$	$(9.01 \pm 0.38) \times 10^{-8}$
4	3.72×10^{-5}	5.663 ± 0.105	$(2.12 \pm 0.04) \times 10^{-3}$	$(7.89 \pm 0.15) \times 10^{-8}$

PEG 1000 ile hazırlanan polimer filmlerin su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin PEG 1000'nin miktarı ile değişimi Şekil 3.18'de verilmiştir



Şekil 3.18. PEG 1000'nin miktarı ile su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilitenin (c) değişimi

3.2.3. KÇP'den yapılan filmlerde plastikleştirici olarak kullanılan PEG'nin molekül ağırlığının ve miktarının oksijen permeabilitesine etkisi

3.2.3.1. PEG 200'ün miktarının filmlerin oksijen permeabilitesine etkisi

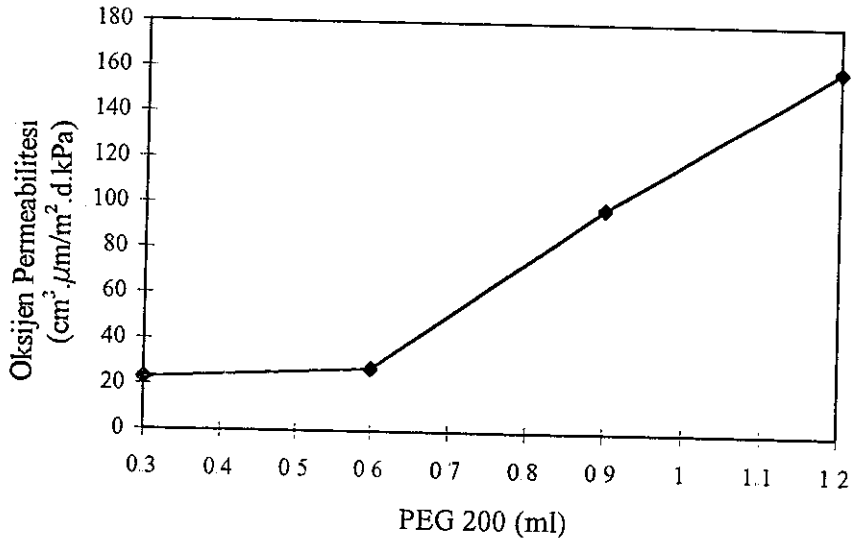
Plastikleştirici miktarının KÇP'den yapılan filmlerin oksijen permeabilitesine etkisini incelemek amacıyla polimer film çözeltileri daha önce Çizelge 3.6'da belirtilen bileşimde hazırlanmıştır. Filmlerin oksijen permeabiliteleri 25 °C sıcaklık ve % 0 bağıl

nem ortamında ASTM D 3985-81'e göre belirlenmiş olup elde edilen sonuçlar Çizelge 3.14'de verilmiştir.

Çizelge 3.14. PEG 200 içeren filmlerin 25 °C sıcaklık ve % 0 bağıl nem ortamında belirlenen oksijen permeabilite değerleri

Film No	PEG 200 ml	Ortalama Film Kalınlığı μm	Oksijen Permeabilitesi $\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{gün kPa}$
1	0.3	12	22.9
2	0.6	13	27.2
3	0.9	14	98.2
4	1.2	16	160

PEG 200 miktarına bağlı olarak filmlerin oksijen permeabilitelerinin değişimi Şekil 3.19'da verilmiştir



Şekil 3.19. PEG 200 miktarı ile filmlerin oksijen permeabilitelerinin değişimi

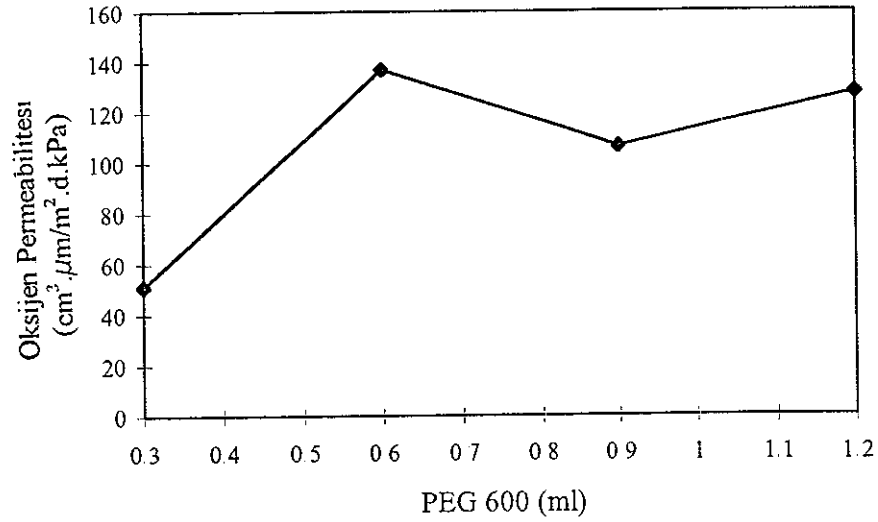
3.2.3.2. PEG 600'ün miktarının filmlerin oksijen permeabilitesine etkisi

Film çözeltileri daha önce Çizelge 3.10'da belirtilen bileşimde hazırlanmış ve bu çözeltilerden yapılan filmlerin 25 °C sıcaklık, % 0 bağıl nem ortamında ölçülen oksijen permeabilite değerleri Çizelge 3.15'de verilmiştir.

Çizelge 3.15. PEG 600 içeren polimer filmlerin 25 °C sıcaklık ve % 0 bağıl nem ortamında belirlenen oksijen permeabilite değerleri

Film No	PEG 400 ml	Ortalama Film Kalınlığı μm	Oksijen Permeabilitesi $\text{cm}^3 \mu\text{m}/\text{m}^2 \text{gün.kPa}$
1	0.3	20	51.1
2	0.6	15	137
3	0.9	18	106
4	1.2	16	128

PEG 600 miktarına bağlı olarak filmlerin oksijen permeabilitelerinin değişimi Şekil 3.20'de verilmiştir.



Şekil 3.20. PEG 600 miktarı ile filmlerin oksijen permeabilitelerinin değişimi

3.2.4. Polimer filmlerin ışık geçirgenliği ve mekanik özelliklerine plastikleştirici miktarı ve molekül ağırlığı etkisinin incelenmesi

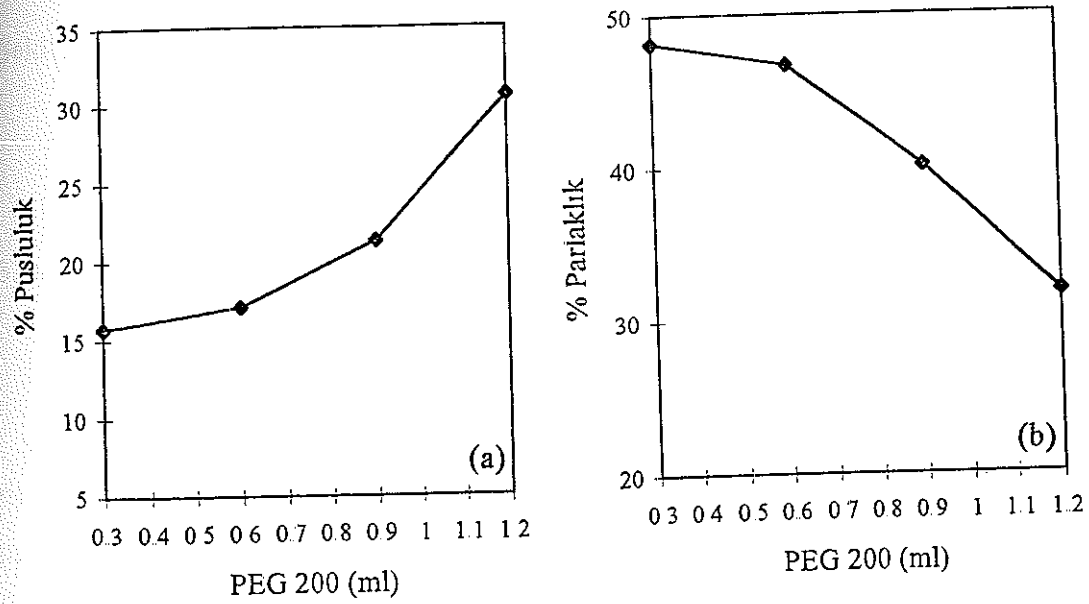
3.2.4.1. PEG 200 miktarının polimer filmlerin pusluluk, parlaklık ve toplam ışık geçirgenliklerine etkisi

Polimer film çözeltileri Çizelge 3.6'da belirtilen bileşimde hazırlanıp bu çözeltilerden yapılan filmlerin, 23 ± 2 °C sıcaklık ve % 50 ± 5 bağıl nem ortamında hazemetre ile pusluluk, parlaklık ve toplam ışık geçirgenlikleri ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.16'da verilmiştir.

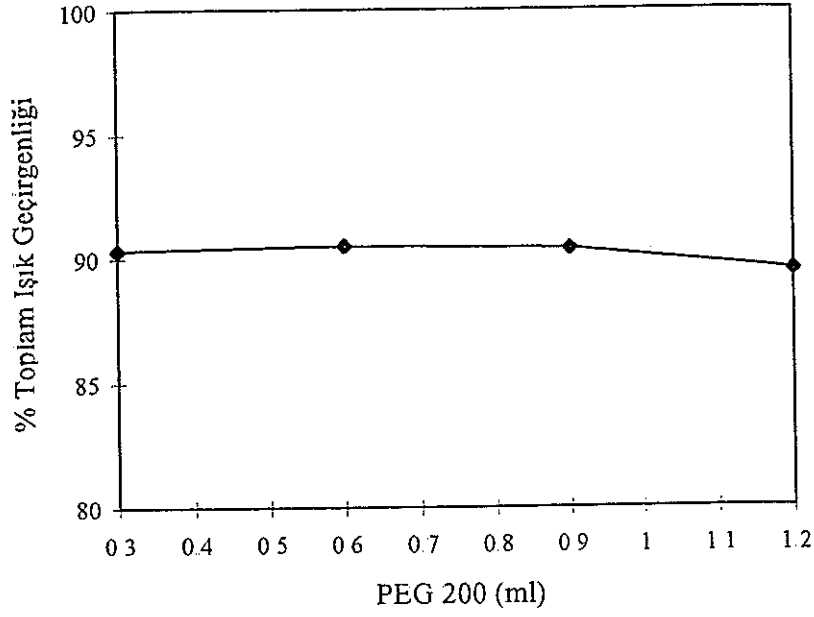
Çizelge 3.16. Değişen miktarlarda PEG 200 içeren polimer filmlerin kalınlık, pusluluk, parlaklık ve toplam ışık geçirgenlikleri

Film No	PEG 200 ml	Kalınlık m	Pusluluk %	Parlaklık %	Toplam Işık Geçirgenliği %
1	0.3	1.2×10^{-5}	15.7	48.2	90.3
2	0.6	1.3×10^{-5}	17.1	46.7	90.5
3	0.9	1.4×10^{-5}	21.3	40.1	90.4
4	1.2	1.6×10^{-5}	30.6	31.8	89.5

PEG 200 miktarına bağlı olarak filmlerin pusluluk ve parlaklıklarının değişimi Şekil 3.21'de, toplam ışık geçirgenliğinin değişimi ise Şekil 3.22'de verilmiştir.



Şekil 3.21. Değişen miktarlarda PEG 200 içeren filmlerde plastikleştirici miktarı ile pusluluk (a) ve parlaklığın (b) değişimi
(23 ± 2 °C sıcaklık, 50 ± 5 bağıl nem ortamında)



Şekil 3.22. Değişen miktarlarda PEG 200 içeren filmlerde toplam ışık geçirgenliğinin plastikleştirici miktarı ile değişimi (23 ± 2 °C sıcaklık, % 50 ± 5 bağıl nem ortamında)

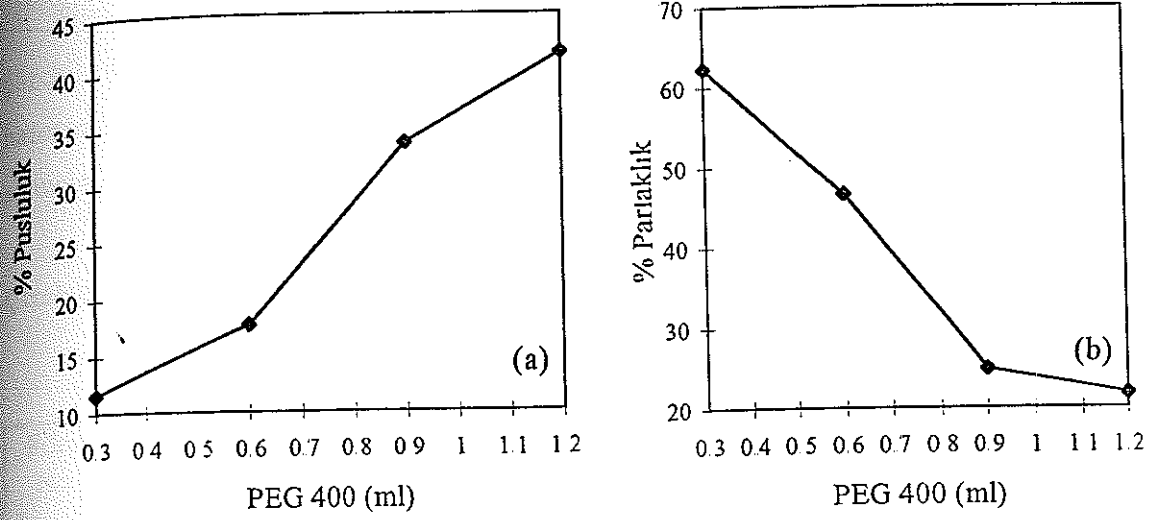
3.2.4.2. PEG 400'ün miktarının filmlerin pusluluk, parlaklık ve toplam ışık geçirgenliklerine etkisi

Polimer film çözeltileri Çizelge 3.8'de belirtilen bileşimde hazırlanıp bu çözeltilerden yapılan filmlerin, 23 ± 2 °C sıcaklık ve % 50 ± 5 bağıl nem ortamında hazmetre ile pusluluk, parlaklık ve toplam ışık geçirgenlikleri saptanmış ve bulunan sonuçlar Çizelge 3.17'de verilmiştir.

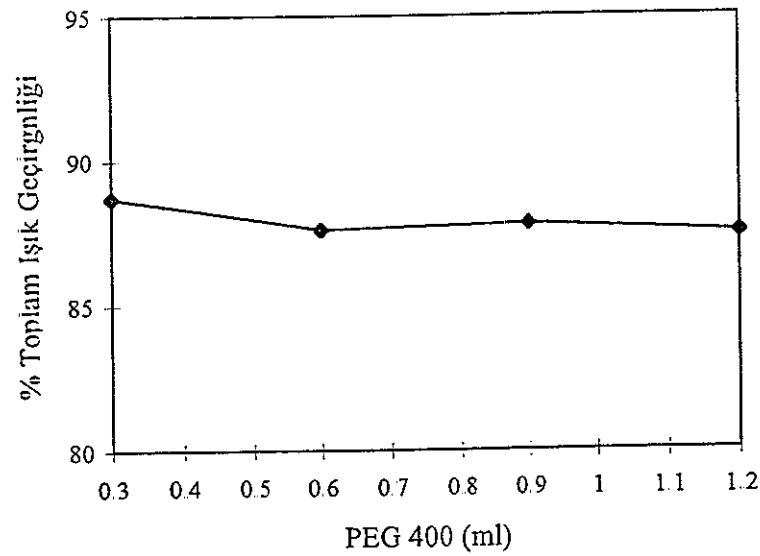
Çizelge 3.17. Değişen miktarlarda PEG 400 içeren polimer filmlerin kalınlık, pusluluk, parlaklık ve toplam ışık geçirgenlikleri

Film No	PEG 400 ml	Kalınlık m	Pusluluk %	Parlaklık %	Toplam Işık Geçirgenliği %
1	0.3	1.7×10^{-5}	11.6	62.4	88.7
2	0.6	1.5×10^{-5}	17.7	46.7	87.6
3	0.9	1.5×10^{-5}	33.6	24.8	87.8
4	1.2	2.1×10^{-5}	41.5	21.8	87.5

PEG 400 miktarına bağı olarak filmlerdeki pusluluk ve parlaklığın değişimi Şekil 3.23'de, toplam ışık geğirgenliğinin değişimi ise Şekil 3.24'de verilmiştir.



Şekil 3.23. Değişen miktarlarda PEG 400 içeren filmlerin plastikleştirici miktarı ile pusluluk (a) ve parlaklığın (b) değişimi (23 ± 2 °C sıcaklık, % 50 ± 5 bağıl nem ortamında)



Şekil 3.24. Değişen miktarlarda PEG 400 içeren filmlerde toplam ışık geğirgenliğinin plastikleştirici miktarı ile değişimi (23 ± 2 °C sıcaklık, % 50 ± 5 bağıl nem ortamında)

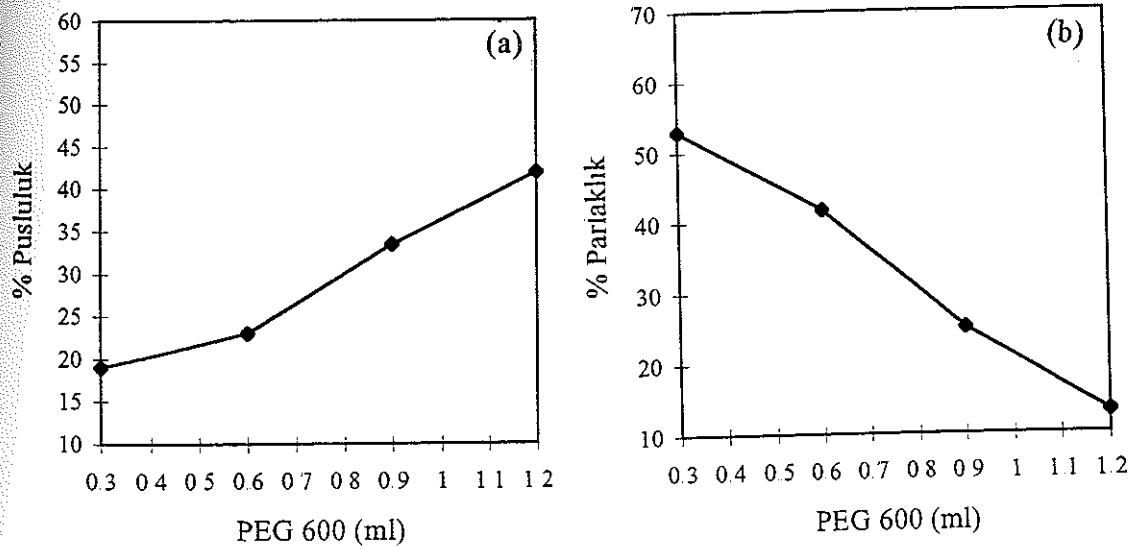
3.2.4.3. PEG 600'ün miktarının filmlerin pusluluk, parlaklık ve toplam ışık geçirgenliklerine etkisi

Film çözeltileri daha önce Çizelge 3.10'da belirtilen bileşimde hazırlanıp bu çözeltilerden yapılan filmlerin, 23 ± 2 °C sıcaklık ve % 50 ± 5 bağıl nem ortamında hazemetre ile pusluluk, parlaklık ve toplam ışık geçirgenlikleri saptanmış ve bulunan sonuçlar Çizelge 3.18'de verilmiştir.

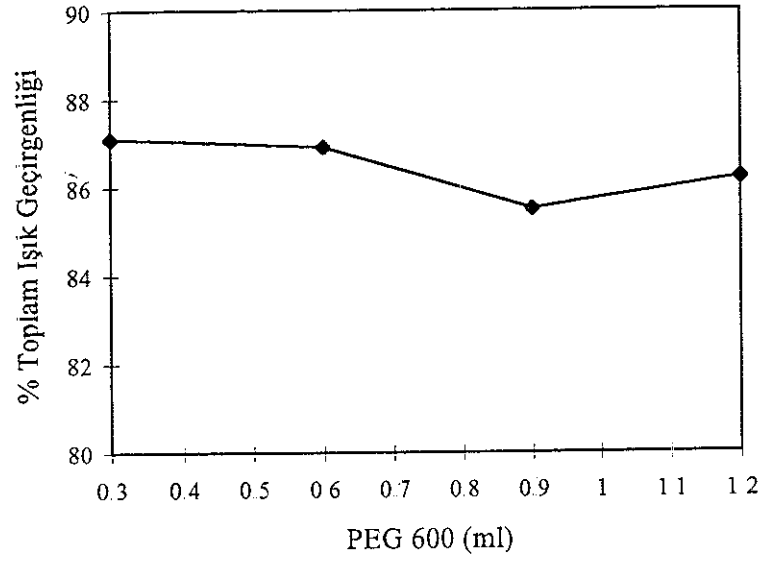
Çizelge 3.18. Değişen miktarlarda PEG 600 içeren polimer filmlerin kalınlık, pusluluk, parlaklık ve toplam ışık geçirgenlikleri

Film No	PEG 600 ml	Kalınlık m	Pusluluk %	Parlaklık %	Toplam Işık Geçirgenliği %
1	0.3	2.1×10^{-5}	19	53	87.1
2	0.6	1.5×10^{-5}	23	42	86.9
3	0.9	1.8×10^{-5}	34	25	85.5
4	1.2	1.6×10^{-5}	42	13	86.2

PEG 600 miktarına bağlı olarak filmlerin pusluluk ve parlaklığının değişimi Şekil 3.25'de, toplam ışık geçirgenliğinin değişimi ise Şekil 3.26'da verilmiştir.



Şekil 3.25. Değişen miktarlarda PEG 600 içeren filmlerde plastikleştirici miktarı ile pusluluk (a) ve parlaklığın (b) değişimi (23 ± 2 °C sıcaklık, % 50 ± 5 bağıl nem ortamında)



Şekil 3.26. Değişen miktarlarda PEG 600 içeren filmlerde toplam ışık geçirgenliğinin plastikleştirici miktarı ile değişimi (23 ± 2 °C sıcaklık, % 50 ± 5 bağıl nem ortamında)

3.2.4.4. PEG 200 miktarının polimer filmlerin gerilme direnci ve uzama miktarına etkisi

PEG 200 içeren filmlerin hazırlanmasında kullanılan çözeltilerin bileşimi Çizelge 3.19'da verilmiştir.

Çizelge 3.19. Plastikleştirici olarak PEG 200 içeren film çözeltilerinin bileşimi

Film No	KÇP g	PEG 200 ml	Su ml
1A	0.7	0.1	70
1	0.7	0.3	70
2	0.7	0.6	70
3	0.7	0.9	70
4	0.7	1.2	70

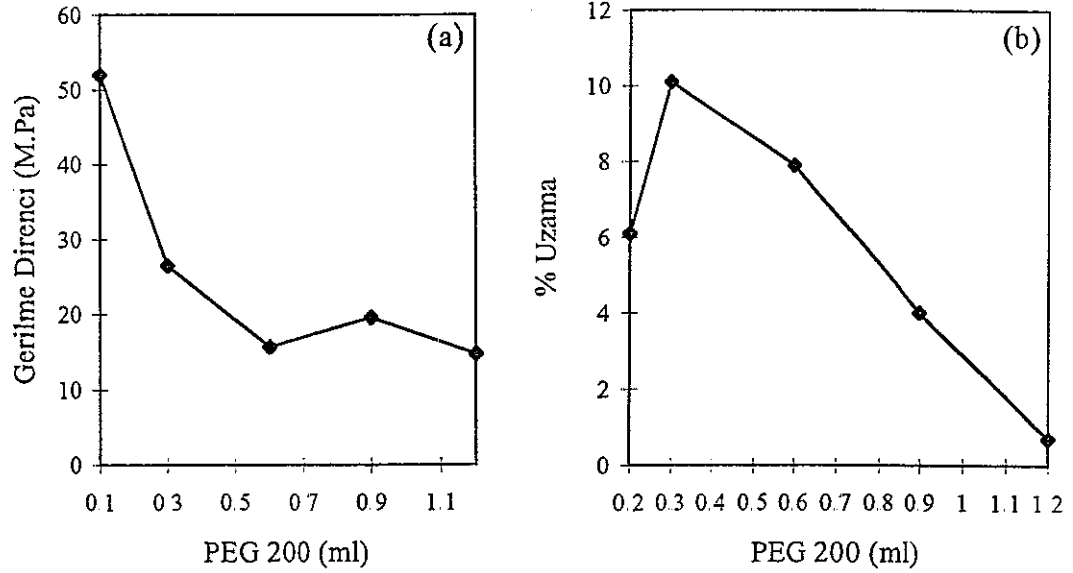
PEG 200 içeren filmlerin gerilme dirençleri ve uzama miktarları 23 ± 2 °C sıcaklık,

% 50±5 bağıl nem ortamında tespit edilmiş ve bulunan sonuçlar Çizelge 3.20' de verilmiştir.

Çizelge 3.20. Değişen miktarlarda PEG 200 içeren polimer filmlerin gerilme dirençleri ve uzama miktarları

Film No	PEG 200 ml	Kalınlık m	Gerilme Direnci M.Pa	Uzama %
1A	0.1	1.3×10^{-5}	51.9	6.1
1	0.3	1.2×10^{-5}	26.5	10
2	0.6	1.3×10^{-5}	15.7	7.9
3	0.9	1.4×10^{-5}	19.6	4.1
4	1.2	1.6×10^{-5}	14.7	0.7

PEG 200 miktarına bağlı olarak filmlerin gerilme dirençleri ve uzama miktarları değişimi Şekil 3.27'de verilmiştir.



Şekil 3.27. Değişen miktarlarda PEG 200 içeren filmlerin plastikleştirici miktarı ile gerilme dirençleri (a) ve uzama miktarlarının (b) değişimi (23 ± 2 °C sıcaklık, % 50±5 bağıl nem ortamında)

3.2.4.5. PEG 400 miktarının polimer filmlerin gerilme direnci ve uzama miktarına etkisi

PEG 400 içeren filmlerin hazırlanmasında kullanılan çözeltilerin bileşimi Çizelge 3.21'de verilmiştir.

Çizelge 3.21. Plastikleştirici olarak PEG 400 içeren film çözeltilerinin bileşimi

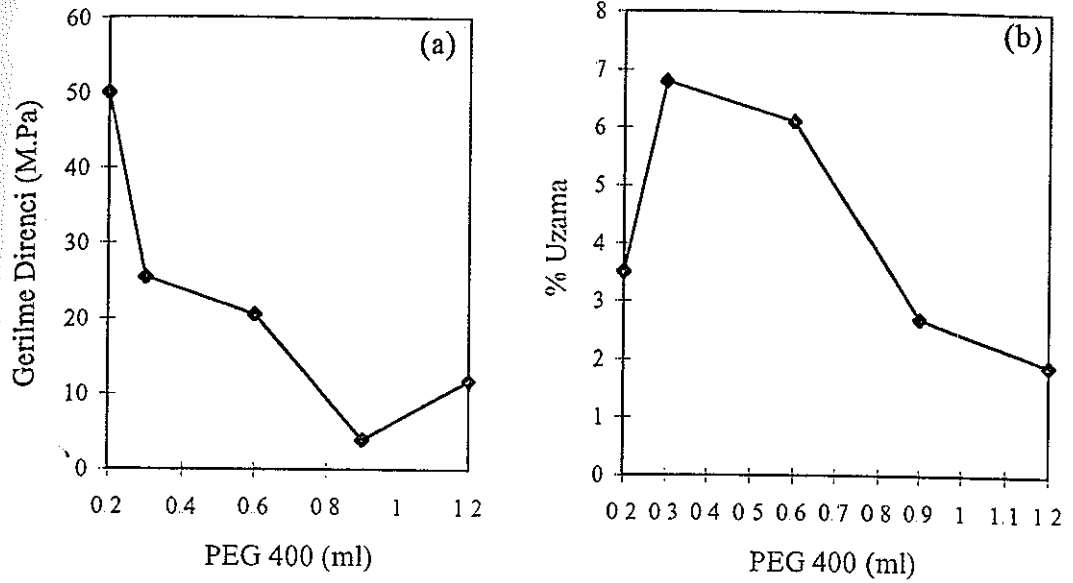
Film No	KÇP g	PEG 400 ml	Su ml
1A	0.7	0.2	70
1	0.7	0.3	70
2	0.7	0.6	70
3	0.7	0.9	70
4	0.7	1.2	70

PEG 400 içeren filmlerin gerilme dirençleri ve uzama miktarları 23 ± 2 °C sıcaklık, % 50 ± 5 bağıl nem ortamında tespit edilmiş, bulunan sonuçlar Çizelge 3.22'de verilmiştir.

Çizelge 3.22. PEG 400'ün değişen miktarlarını içeren filmlerin gerilme dirençleri ve uzama miktarları

Film No	PEG 400 ml	Kalınlık m	Gerilme Direnci M.Pa	Uzama %
1A	0.2	1.5×10^{-5}	50	3.5
1	0.3	1.7×10^{-5}	26	6.8
2	0.6	1.5×10^{-5}	21	6.1
3	0.9	1.5×10^{-5}	3.9	2.7
4	1.2	2.1×10^{-5}	12	1.9

PEG 400 miktarına bağlı olarak filmlerin gerilme dirençleri ve uzama miktarı değişimi Şekil 3.28'de gösterilmiştir.



Şekil 3.28. Değişen miktarlarda PEG 400 içeren filmlerin plastikleştirici miktarıyla gerilme dirençleri (a) ve uzama miktarlarının (b) değişimi (23 ± 2 °C sıcaklık, % 50 ± 5 bağıl nem ortamında)

3.2.4.6. PEG 600'ün miktarının polimer filmlerin gerilme direnci ve uzama miktarına etkisi

PEG 600 içeren filmlerin hazırlanmasında kullanılan çözeltilerin bileşimi Çizelge 3.23'de verilmiştir.

Çizelge 3.23. Plastikleştirici olarak PEG 600 içeren film çözeltilerinin bileşimi

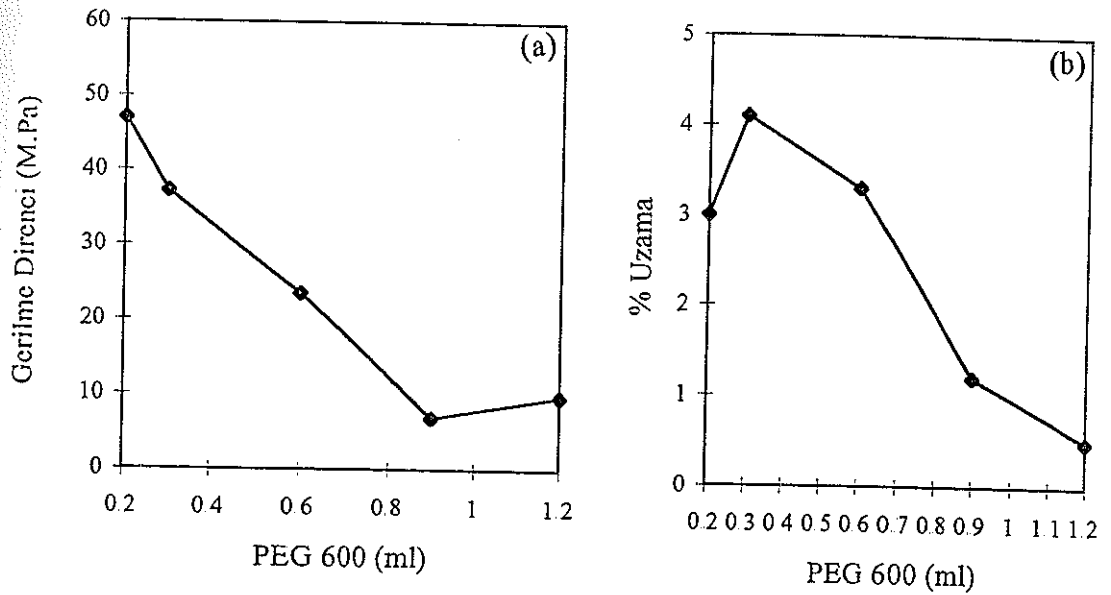
Film No	KÇP g	PEG 600 ml	Su ml
1A	0.7	0.2	70
1	0.7	0.3	70
2	0.7	0.6	70
3	0.7	0.9	70
4	0.7	1.2	70

PEG 600 içeren filmlerin, gerilme dirençleri ve uzama miktarları, 23 ± 2 °C sıcaklık, % 50 ± 5 bağıl nem ortamında tespit edilmiş ve bulunan sonuçları Çizelge 3.24'de verilmiştir.

Çizelge 3.24. Değişen miktarlarda PEG 600 içeren polimer filmlerin gerilme dirençleri ve uzama miktarları

Film No	PEG 600 ml	Kalınlık m	Gerilme Direnci M.Pa	Uzama %
1A	0.2	1.6×10^{-5}	47	3.1
1	0.3	2.0×10^{-5}	37	4.1
2	0.6	1.5×10^{-5}	24	3.3
3	0.9	1.8×10^{-5}	6.9	1.2
4	1.2	1.6×10^{-5}	9.8	0.5

PEG 600 miktarına bağlı olarak filmlerin gerilme dirençleri ve uzama miktarlarının değişimi Şekil 3.29'da gösterilmiştir.



Şekil 3.29. Değişen miktarlarda PEG 600 içeren filmlerin plastikleştirici miktarıyla gerilme dirençleri (a) ve uzama miktarlarının (b) değişimi (23 ± 2 °C sıcaklık, % 50 ± 5 bağıl nem ortamında)

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada keçiboynuzu çekirdeği polimerinin karakterizasyonu ve bu polimerden yapılan yenilebilir filmlerin film özellikleri (bariyer, mekanik ve ışık geçirgenliği) incelenmiştir.

İlk önce çekirdekten polimer izole edilip saflaştırıldıktan sonra vakum etüvünde 20 mmHg basıncında ve 60 °C sıcaklıkta bir gece bekletilerek kurutulmuş ve daha sonra elementel analizi yapılmıştır. Yapılan elementel analizde polimerin, % 43.24 C, % 6.4 H, % 49.49 oranında O içerdiği bulunmuştur. Selüloz için bulunan elementel analiz sonuçlarından (% 44.4 C, % 6.2 H, % 49.2 O) (Alpar ve Civelekoğlu 1962) izole edilen maddenin kaba formülü $(C_6H_{10}O_5)_x$ olarak bulunmuş ve bu maddenin polisakkarit yapısında polimer olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuç Zhan ve Fernandes tarafından keçiboynuzu çekirdeği polimeri için önerilen yapı ile uyumludur (Zhan vd. 1993, Fernandes vd. 1993)

Daha sonra saflaştırılmış polimerin molekül ağırlığı viskozimetrik yöntemle tayin edilmiştir. 25±0.1 °C sıcaklıkta 4×10^{-2} , 6×10^{-2} , 8×10^{-2} , $1,0 \times 10^{-1}$, $1,2 \times 10^{-1}$ g (KÇP)/100ml su konsantrasyonlardaki polimer çözeltilerinin viskoziteleri saptanarak indirgenmiş viskozite ($\eta_{sp/c}$) ile konsantrasyonlar arasında çizilen grafikten (Şekil 3.1) viskozite sayısı 8 2098 olarak tespit edilmiş ve $[\eta] = K \bar{M}_v^a$ eşitliğinden yararlanılarak $\bar{M}_v = 770 000$ olarak bulunmuştur. Polimerin viskozimetrik yöntemle saptanan molekül ağırlığı literatürde bulunan değerler arasında yer almaktadır (Fernandes vd 1991). Bu konuda yapılan çalışmalarda bulunan değerler 320 000 ile 1 800 000 arasında değişmektedir. Keçiboynuzu çekirdeği polimeri çok homojen bir polisakkarit olmayıp meyvenin orijini ve bitkinin büyüme şartlarına göre mannoz/galaktoz oranı değişebilmektedir ve bu nedenle çözelti viskoziteleri farklı olabilmektedir. Bunun neticesi olarak da molekül ağırlığı farklı değerler alabilmektedir.

Bir polisakkarit olduğu belirlenen keçiboynuzu çekirdeği polimerini oluşturan şekerleri saptamak için Bölüm 2.2.2.3'de verilen yöntemle polimer, hidroliz edilerek hidroliz ürünleri ince tabaka kromatografisi ile incelenmiştir (Lewis ve Smith 1969)

Hidroliz ürünü şekerler ile standart galaktoz ve mannozun R_f değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 3.3'den görüleceği gibi galaktoz ve mannozun R_f değerleri ile hidroliz ürünü monosakkarit (Gal.) ve hidroliz ürünü monosakkarit (Man.)'nin R_f değerleri oldukça yakındır.

Karbohidratlar fenil hidrazin ile standart deney koşullarında osazonlarının oluşması için gerekli zaman ile tanımlanabilirler (Furniss vd. 1989). Polimer hidroliz ürünü ile standart mannoz ve galaktozun osazonları yapılarak hidroliz ürününün ve standart galaktoz ve mannozun osazonlarının oluşması için geçen süreler kaydedilmiştir. Hidroliz ürünüde ilk osazon kristali 0.5-1 dakika içerisinde oluşmuştur. Bu süre standart mannozun osazonlarının oluşması için geçen süre ile aynıdır. Daha sonraki osazon kristalleri 15 dakika sonra oluşmuş olup, bu süre ise standart galaktozun osazonlarının oluşması için geçen süre ile aynı olmaktadır.

Elde edilen osazon kristallerinin mikroskop altındaki görünüşleri Şekil 3.2, 3.3, 3.4'de verilmiştir. Bunlardan Şekil 3.3'de ekin demeti şeklinde görülen kristaller standart mannoz osazonu kristallerini, Şekil 3.4'de at kestanesi şeklinde görülen kristaller ise standart galaktoz osazonu kristallerini göstermektedir.

Polimer hidroliz ürünü osazon kristalleri, Şekil 3.2'de görüldüğü gibi hem ekin demeti hemde at kestanesi şeklinde kristaller içermektedir. Standart şeker osazonlarının görünümü ile hidroliz ürünü şekerlerin osazonlarının görünüşlerinin aynı olması, keçiyoynuzu polimerinin galaktoz ve mannozdan oluştuğunu göstermektedir. Şekil 3.2'den görülen hidroliz ürünü osazonları içinde galaktoz osazonlarının daha az olmasından, polisakkaritin daha az oranda galaktoz içerdiği sonucuna varılmıştır. Bu sonuç Zhan ve Fernandes'in çalışmaları ile uyum içindedir (Zhan vd. 1993, Fernandes vd. 1993).

Keçiyoynuzu çekirdeği polimerinin ısı karşısındaki davranışını belirlemek için Bölüm 2.2.2.5'de verilen çalışma koşullarında termal analizleri yapılarak termogramları (TG, DTG) alınmıştır (Şekil 3.5). Bu termogramdan görülebileceği gibi N_2 atmosferinde polimer ısı etkisi ile $300^\circ C$ civarında şiddetli ağırlık kaybı ile bo-

zunmakta (TG) ve bu bozunmanın hızı 330 °C'de % 34.27 ağırlık kaybı/dk'yı bulmaktadır (DTG). 400 °C'ye kadar polimer ağırlığının % 80'nini kaybetmekte ve 20 °C/dk ısıtma hızı ile 800 °C'ye kadar ısıtıldığı zaman % 87.39'luk ağırlık kaybı gözlenmektedir. 802.78 °C'de hava atmosferinde hızlı bir ağırlık kaybı (% 5.53/dk) ile bozunma gerçekleşmektedir. O₂ atmosferinde belirlenen ağırlık kaybı % 12.33'tür.

Termogramdan görülebileceği gibi (Şekil 3.5) 803 °C'de, O₂ atmosferindeki oksidasyon tamamlanmış olup, ağırlık kaybı eğrisi (TG) doğrusaldır. Bozunma sonucu kalan madde miktarı % 0.2671, kül içeriğini ifade etmektedir.

Termogramın başlangıç bölümünde gözlenen ve yaklaşık olarak 175 °C'ye kadar devam eden % 10'luk ağırlık kaybı muhtemelen polimerin nem içeriğinden kaynaklanmaktadır.

Polimerin ısıl bozunması esnasındaki ısı değişimini belirlemek için N₂ atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızı ile 500 °C'ye kadar ısıtılarak DSC analizinde yapılmıştır. Yapılan analizde Şekil 3.6'da görülebileceği gibi yaklaşık olarak 150°C civarında endotermik bir değişim ve 300 °C'den sonra ise kuvvetli ekzotermik değişim saptanmıştır. Belirlenen endotermik değişim; aynı polimerin termogramında (Şekil 3.5) ve 175 °C'ye kadar gözlenen başlangıç ağırlık kaybına karşı gelmektedir. Bu endotermik değişim polimerin erimesi olayı olarak dikkate alınmaz. Şayet erime olayı olsa idi TG eğrisinde ağırlık kaybı olmaması gerekirdi.

300 °C de ve sonrasında gözlenen ekzotermik değişim ise polimerin büyük ağırlık kaybı ile meydana gelen bozunmasına karşılık gelmektedir. Termal analizlerin sonucu olarak; keçiboynuzu çekirdeği polimerinin inert atmosferde erimeksizin 300 °C'ye kadar ısıya dayanıklı olduğu, daha yüksek sıcaklıklarda ise dışarıya ısı vererek bozunduğu tespit edilmiştir.

Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin ısı karşısındaki davranışı tespit edildikten sonra bozunma ürünlerinin neler olabileceği araştırılmış ve polimerin ısı etkisi ile bozunması

sonucu oluşan ürünlerin kütle spektrumu alınmıştır (Şekil 3.7). Dimetil sülfoksitte gözülerek alınan kütle spektrumunda en kuvvetli pik, $M/Z = 44$ olan CO_2 pikidir. $M/Z = 78$ ve $M/Z = 63$ kütleli pikler ise dimetil sülfoksitten kaynaklanmaktadır. $M/Z = 44$ olan pik, ısısız bozunma ana ürününün CO_2 olduğunu göstermektedir. H_2O 'ya ait olan pik ($M/Z = 18$), cihazın ölçüm sınırı dışında ($M/Z = 30$ 'dan başlamakta) kaldığından kütle spektrumunda gözlenememiştir.

Polisakkaritler, lipitler ve protein esaslı maddeler yenilebilir filmlerin yapımında kullanılan film yapıcı maddelerdir. Keçiboynuzu çekirdeği polimeri de polisakkarit yapıda olup film yapabilme özelliğine sahiptir.

Yenilebilir gıda filmlerinin bariyer ve mekanik özelliklerine etki yapan en önemli faktörlerden birisi ortamın bağıl nemidir (McHugh vd., 1993, Gontard vd. 1993). Özellikle hidrofilik karakterli filmler; bağıl nem miktarı arttıkça su ile şişerek elastikleşmekte ve filmlerin su buharı geçirgenlik hızları da artmaktadır. Çizege 3.5'de görüldüğü gibi, ortamın bağıl nemi arttıkça 0.3 ml PEG 200 içeren KÇP'den yapılmış filmlerin su buharı geçirgenlik hızları da artmaktadır ($a_w = 0.1130$, $a_w = 0.5800$, $a_w = 0.8434$ su aktivite artışlarına karşılık su buharı geçirgenlik hızları sırasıyla 0.582, 6.31 ve 10.5 $g/h \cdot m^2$ 'dir).

Su buharı geçirgenlik hızının su aktivitesi ile değişim grafiği olan Şekil 3.9 incelendiğinde su aktivitesi ile su buharı geçirgenlik hızının yaklaşık $a_w = 0.6$ 'ya kadar orantılı bir şekilde arttığı, $a_w > 0.6$ değerlerinde ise su buharı geçirgenlik hızının daha çok arttığı (üstel olarak) gözlenmektedir. Benzeri bir çalışma buğday gluteni içeren protein bazlı filmlerde yapılmıştır. Bu filmlerde yüksek su aktivite değerlerinde, su ile protein ağ örgüsünün şişmesi ile su buharı geçirgenlik hızı değerlerinde artma gözlenmiştir (Gontard vd. 1993). KÇP'de hidrofilik karakterli olup yüksek su aktivite değerlerinde polimerin hidroksil gruplarıyla, su molekülleri arasında hidrojen köprüleri oluşması sonucu şişerek su buharı geçirgenlik hızlarında da artmanın olduğu düşünülmektedir.

PEG 200 içeren KÇP'den yapılmış filmlerin, su sorpsiyon izoterm eğrisinden görülebileceği gibi (Şekil 3.10) $a_w = 0.65$ 'e kadar, filmlerin nem içeriklerinde önemli bir değişme olmadığı fakat $a_w > 0.65$ olan bağıl nem ortamlarında ise filmlerin nem içeriklerinin hızla arttığı belirlenmiştir. Bu deneysel verilere göre KÇP'den yapılan yenilebilir gıda filmlerinin düşük su aktivitesi değerlerinde su buharı bariyer özelliklerinin oldukça iyi olduğu kanıtlanmıştır.

Laboratuvarımızda yapılan benzer bir çalışmada, plastikleştirici olarak PEG 400'ün kullanıldığı MC'den yapılan filmlerde, $a_w < 0.35$ değerlerinde filmlerin nem içeriklerinin çok düşük olduğu, $a_w > 0.35$ değerlerinde ise filmlerin nem içeriklerinin hızla arttığı belirlenmiştir (Ayrancı 1996). Düşük a_w değerlerinde keçiyoynuzu çekirdeği polimerinden yapılmış filmlerin nem içeriği metil selülozdan yapılan yenilebilir filmlerinkinden daha fazladır. Bu durumun KÇP'nin MC'ye göre daha hidrofilik yapıda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

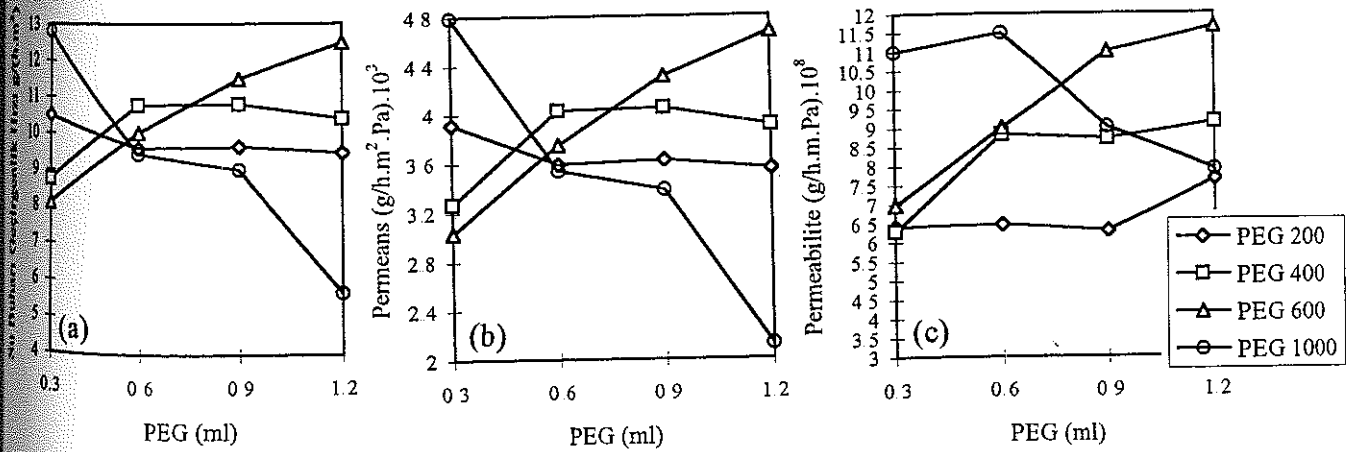
Film yapıcı komponente filmleri daha esnek yapmak için ilave edilen plastikleştiriciler arasında, en yaygın olarak kullanılanı PEG'dir. Plastikleştiricinin cinsi, miktarı ve molekül ağırlığının filmlerin bariyer ve mekanik özelliklerine etkisi bir çok çalışmanın araştırma konusu olmuştur (Park vd, 1993, Gontard vd, 1993, Ayrancı vd, 1997, McHugh ve Krochta, 1994).

PEG'nin molekül ağırlığı ve miktarının KÇP'den yapılan yenilebilir gıda filmlerinin bariyer ve mekanik özelliklerinin yanısıra ışık geçirgenliklerine etkisi konusunda herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle KÇP'den yapılan ve farklı molekül ağırlıklı ve değişen miktarlarda PEG içeren filmlerin bariyer, mekanik ve ışık geçirme özellikleri incelenmiştir.

KÇP ve PEG 200'ün değişen miktarları kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin permeans ve permeabilite değerleri Çizelge 3.7 ve Şekil 3.12'de verilmiştir. Çizelge 3.7'den görülebileceği gibi 0.3 ml PEG 200 içeren filmin permeans değerinin fazla olduğu ($3.92 \pm 0.41 \cdot 10^{-3}$), 0.6 ml ve daha fazla plastikleştirici içeren filmlerde ise küçük oranda bir değişme ile azaldığı (1.2 ml PEG 200 içeren film için permeans değeri:

$3.55 \pm 0.03 \cdot 10^{-3}$) belirlenmiştir. Şekil 3.12 ve Çizelge 3.7'de aynı filmlerin permeabilite değerleri incelendiğinde, genel olarak plastikleştirici miktarı ile permeabilite değerlerinin fazla değişmediği, 1.2 ml PEG 200 içeren filmde permeabilitenin yüksek olduğu bulunmuştur (Şekil 3.12). Permeabilitedeki bu artışa, film kalınlığının artması neden olmaktadır. Hidrofilik filmlerin nem adsoplama ve şişme özelliklerinden dolayı Ficks yasasına uymayan su buharı geçirgenliklerine sahip olabildiği ve dolayısıyla permeabilite değerinin hidrofilik filmler için kesin bir ölçü olmadığı bilinmektedir (McHugh 1993). Hagenmaier ve Shaw (1990) tarafından film kalınlıklarının hidrofilik filmlerin permeabilite değerlerini önemli ölçüde etkilediği belirtilmiştir.

KÇP ve plastikleştirici olarak PEG 400'ün kullanıldığı filmlerde, plastikleştirici miktarı arttıkça permeans değerlerinin başlangıçta arttığı, (Çizelge 3.9 ve Şekil 3.14) 0.6 ml ve daha fazla plastikleştirici içeren filmlerde ise permeans değerlerinin çok fazla değişmediği görülmektedir. Şekil 3.14 incelendiğinde aynı filmlerin permeabilite değerlerinde de benzeri sonuçlar (permeabilite artışı) elde edilmiştir. Plastikleştirici olarak kullanılan PEG'nin molekül ağırlığı ve miktarının su buharı geçirgenlik değerlerine etkisini daha iyi anlayabilmek için Şekil 4.1'de PEG 200, PEG 400, PEG 600 ve PEG 1000'e ilişkin su buharı geçirgenlik değerleri toplu halde verilmiştir.



Şekil 4.1. KÇP ve PEG 200, 400, 600, 1000 kullanılarak yapılan filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b), permeabilite (c) değerleri

Not: PEG 1000'nin katı olmasından dolayı filmlerde 0.3, 0.6, 0.9, 1.2 ml PEG 1000 yerine 0.3338, 0.6539, 0.9722, 1.301 g kullanılmıştır.

Şekil 4.1 'in incelenmesinden, PEG 200 içeren filmlerin permeabilitelerinin PEG 400 içeren filmlerinkinden daha az olduğu görülmüştür.

PEG 600 içeren filmlerde başlangıçta permeans değerlerinin, PEG 400 içeren filmlerden daha az olduğu fakat 0.6 ml ve daha fazla miktarlarda PEG 600 içeren filmlerde ise permeans ve permeabilite değerlerinin hızla arttığı görülmektedir (Şekil 4.1). Şekil 4.1 incelendiğinde genel olarak PEG'nin molekül ağırlığı arttıkça, filmlerin permeans ve permeabilite değerlerinin arttığı gözlenmektedir.

KÇP, ana mannan zincirine 1-6 glukozidik bağlarla bağlı olan galaktoz birimlerinden dolayı düz zincirli bir polisakkarit değildir (Şekil 2.1). Bu polimer zincirleri arasında düzenli hidrojen bağları oluşmaz. PEG 400 ve PEG 600'e göre molekül ağırlığı daha küçük olan PEG 200, polimer zincirleri arasına girerek zincirler arası hidrojen bağları yapabilmekte ve bunun sonucu olarak polimer daha sıkı bir yapı oluşturmaktadır. Sağlam yapı oluşması sonucu su buharı geçirgenlik hızı da azalacaktır. Molekül ağırlığı daha büyük olan PEG 400 ve 600 içeren filmlerde, plastikleştirici moleküllerinin (daha uzun zincirli) ana polimer zincirleri arasına girerek hidrojen bağı yapabilme ihtimali daha az olacaktır. Fakat bu plastikleştiricilerin PEG 200'e göre daha hidrofobik karakterde olmasından 0.3 ml PEG 400 ve PEG 600 içeren filmlerde permeans değerleri aynı miktarda PEG 200 içeren filme göre daha az olmuştur (Şekil 4.1). PEG miktarı arttıkça oda sıcaklığında sıvı olan PEG 200, PEG 400, PEG 600 filmde seyreltici etki yaratacaktır. 0.9 ml ve 1.2 ml plastikleştirici içeren filmlerde film yapıcı polimer miktarına göre plastikleştirici daha fazla olduğundan seyreltme etkisi daha da artacaktır. Bu nedenle özellikle 0.9-1.2 ml PEG 400 ve PEG 600 içeren filmlerde permeans ve permeabilite değerleri de artmaktadır.

Şekil 3.18 incelendiğinde, PEG 1000 içeren filmlerde tam tersi bir durum görülür. Filmlerde PEG 1000'nin miktarı arttıkça filmlerin, su buharı geçirgenlik değerlerinin hızlı bir şekilde azaldığı gözlenmiştir.

Şekil 4.1'de de görüldüğü gibi, PEG 1000 içeren filmlerin permeans değerleri, PEG 200, 400 ve 600 içerenlere göre başlangıçta çok yüksek fakat plastikleştirici miktarı arttıkça geçirgenlik hızları azalmaktadır. PEG 1000 oda sıcaklığında katı olup hazırlanan film çözeltilerinin TLC yardımıyla tabakaya çekilip kurutulmaları sırasında plastikleştirici film yüzeyinde katılaşmadan dolayı saydam olmayan heterojen bir tabaka oluşturmaktadır. Bu durumda PEG 1000 plastikleştiriciden çok hidrofobik film yapıcı madde görevi görmektedir. 0.3 ml PEG 1000 içeren filmde, PEG'nin miktarı tüm film yüzeyini kaplayacak kadar fazla olmadığından permeans da fazla olmaktadır (Şekil 3.18). 0.9 ml ve daha fazla miktarda PEG 1000 içeren filmlerde; plastikleştirici miktarı film yapıcı polimerden daha fazla olduğundan, hidrofob etkisi de daha fazla olacaktır.

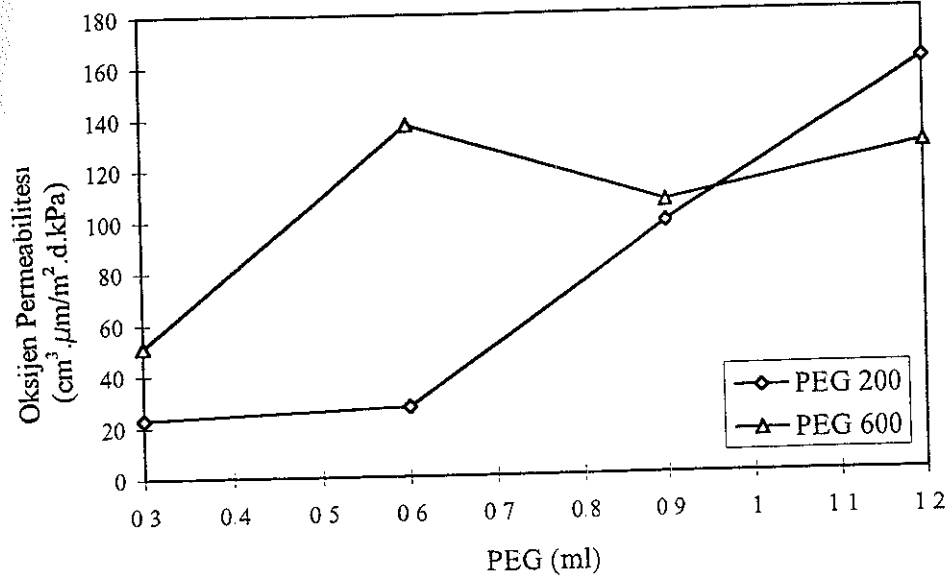
PEG'nin molekül ağırlığının filmlerin permeans ve permeabilite değerleri üzerinde laboratuvarımızda da benzeri bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada film yapıcı olarak molekül ağırlığı 22 000 olan HPMC ve plastikleştirici olarak 10 farklı molekül ağırlıklı PEG kullanılmıştır. HPMC bazlı filmlerde PEG'nin molekül ağırlığı arttıkça permeabilitenin azaldığı, PEG 1000 ve daha yüksek molekül ağırlıklı plastikleştirici içeren filmlerde ise permeabilitenin hafifçe arttığı görülmüştür (Ayrancı vd. 1997).

Park vd.'nin (1993) yaptığı çalışmada ise, plastikleştirici olarak PEG içeren MC ve HPC filmlerin su buharı geçirgenliklerinin genel olarak PEG'nin konsantrasyonu ile değişmediği görülmüştür.

Pek çok gıda maddesinde, gıdanın raf ömrünü uzatmak açısından oksidasyonu önlemek önemlidir. Solunum ve oksidasyonun düşmesi ile gıdanın bozunma reaksiyonları yenilebilir filmlerin kullanılması ile kontrol altında tutulabilir.

KÇP'den yapılan filmlerde oksijen geçirgenliklerine PEG'nin molekül ağırlığı ve miktarının etkisi incelenmiştir. Oksijen geçirgenlikleri ölçümleri için PEG 200 ve PEG 600 içeren filmler kullanılmıştır. Çizelge 3.14'e bakıldığında PEG 200'ün miktarı arttıkça Oksijen permeabilitesinin de arttığı görülmektedir. Özellikle 0.9ml ve 1.2 ml içeren filmlerde permeabilite daha hızlı artmaktadır. PEG 600 içeren filmlerde de

benzer sonuçlar bulunmuştur. Plastikleştiricini molekül ağırlığı ve miktarının filmlerin oksijen permeabilitesine etkisini daha iyi görebilmek için Şekil 4.2'de PEG 200 ve PEG 600 içeren filmlere ilişkin permeabilite değerleri aynı grafik üzerinde verilmiştir. Şekil 4.2'nin incelenmesinden PEG'nin molekül ağırlığı ve miktarı arttıkça permeabiliteninde arttığı görülmektedir.



Şekil 4.2. KÇP ve PEG 200, 600 kullanılarak yapılan filmlerin oksijen permeabilitesi

Yenilebilir filmler yüzeysel gıda kaplamalarında kullanılacaksa filmin şeffaf olması çok önemlidir. Bu nedenle plastikleştirici olarak kullanılan PEG'nin molekül ağırlığı ve miktarının filmlerin ışık geçirgenliği özelliklerine etkisi de incelenmiştir.

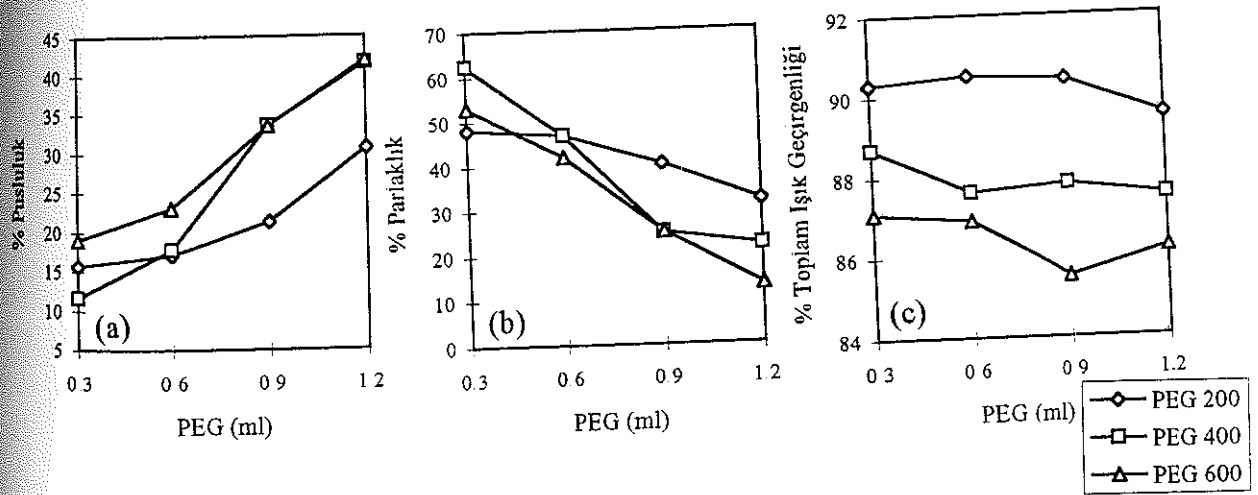
PEG 1000'nin kullanıldığı filmlerde, filmlerin tabakadan çıkarılması sırasında kopmalar sonucu mekanik ve ışık geçirgenliği için gereken boyutta film elde edilemediğinden bu ölçümler yapılamamıştır.

Çizelge 3.16'da PEG 200'ün değişen miktarlarını içeren filmlerin pusluluk, parlaklık ve toplam ışık geçirgenliği değerleri incelendiğinde, pusluluğun PEG 200'ün miktarı ile orantılı olarak arttığı, parlaklığın azaldığı ve toplam ışık geçirgenliğinde çok az bir

azalma olduğu bulunmuştur. Şekil 3.21'de verilen grafiklerde pusluluk ve parlaklığın ters orantılı olarak değiştiği görülmektedir.

Plastikleştirici olarak PEG 400 ve 600 içeren filmlerde de PEG 200 içeren filmlere benzer sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 3.17, 3.18). Plastikleştiricinin molekül ağırlığı ve miktarının filmlerin ışık geçirgenliklerine etkisini daha iyi görebilmek için PEG 200, PEG 400 ve PEG 600 içeren filmlerin ışık geçirgenliği grafikleri Şekil 4.3'de toplu halde verilmiştir. Şekil 4.3 incelendiğinde genel olarak PEG'nin molekül ağırlığı ve miktarı arttıkça filmlerin pusluluklarında da artma olduğu gözlenmektedir.

Pusluluk filmin yüzeyi veya içerisinden geçen ışığın saçılması sonucu meydana geldiğinden, film içerisindeki plastikleştirici konsantrasyonu arttıkça ışığın saçılması da artacaktır. PEG'nin molekül ağırlığı arttıkça, filmin hidrofob karakteri artacağından hidrofob karakterli olan film yapıcı polimerle uyumsuzluk artacak ve bu nedenle daha heterojen yapıda filmler elde edilecektir. Heterojen karakterin artması ile pusluluk da artacaktır.



Şekil 4.3. KÇP ve PEG 200, 400, 600 kullanılarak yapılan filmlerin pusluluk (a), parlaklık (b), toplam ışık geçirgenliği (c) grafikleri

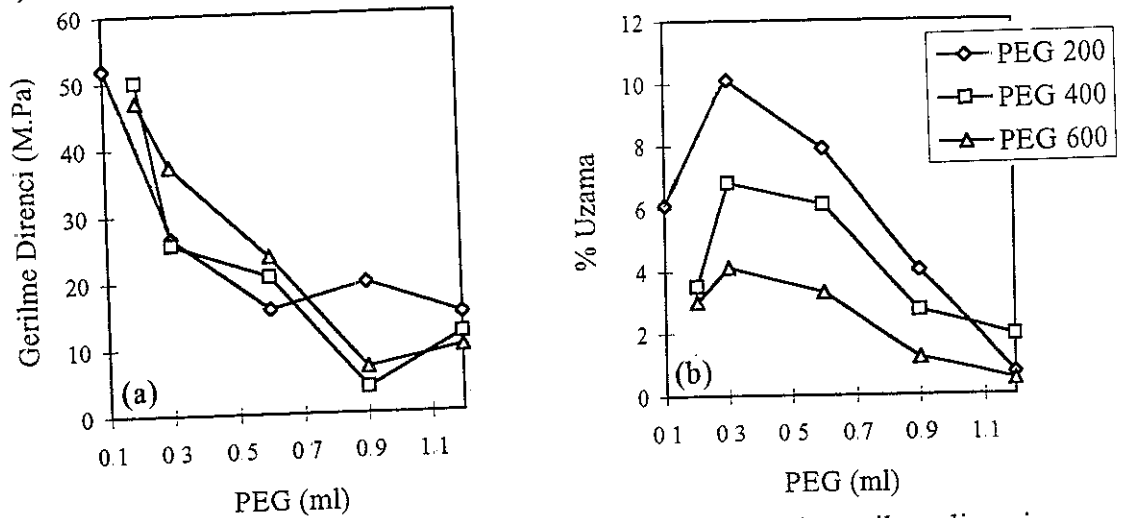
Şekil 4.3'nin incelenmesinden toplam ışık geçirgenliğinin PEG 200, PEG 400, PEG 600 sırasında azaldığı belirlenmiştir. PEG'nin molekül ağırlığı ve miktarı arttıkça

birim hacimdeki plastikleştirici miktarı da artacağından saçılma nedeni ile toplam ışık geçirgenliğinde de azalma olması beklenen bir durumdur

Ayrancı vd. (1997) molekül ağırlığı 22 000 olan HPMC'un kullanıldığı filmlerin opasitelerine PEG'nin molekül ağırlığının etkisini incelemişler ve molekül ağırlığı 1450'ye kadar olan PEG içeren filmlerin spektrofotometrede 400-800 nm arasında herhangi bir absorpsiyon yapmadığını, 1450 ve daha yüksek molekül ağırlıklı PEG içeren filmlerde ise opasitenin hızla arttığını tespit etmişlerdir.

Plastikleştiriciler filmlerin hem bariyer özelliklerine hem de mekanik özelliklerine etki yapmaktadır. KÇP ve PEG 200 kullanılarak yapılan filmlerin gerilme dirençleri incelendiğinde (Çizelge 3.20) PEG 200'ün miktarı arttıkça, filmlerin gerilme direncinin azaldığı görülmektedir (Şekil 3.27) Kopma anındaki uzama miktarı ise önce PEG konsantrasyonu arttıkça artmış, 0.3 ml ve daha fazla plastikleştirici içeren filmlerde azalmıştır PEG 400 ve PEG 600 içeren filmlerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 3.22, 3.24, Şekil 3.28, 3.29).

Plastikleştiricinin molekül ağırlığı ve miktarının filmlerin mekanik özelliklerine etkisini daha iyi görebilmek için değişen miktarlarda PEG 200, PEG 400 ve PEG 600 içeren filmlerin gerilme direnci ve uzama miktarı değişimleri Şekil 4.4'de toplu halde verilmiştir.



Şekil 4.4. KÇP ve PEG 200, 400, 600 kullanılarak yapılan filmlerin gerilme direnci (a), uzama miktarları (b)

PEG'nin molekül ağırlığının artması ile filmlerin gerilme dirençlerinin değişimi arasında düzenli bir değişim saptanamamıştır. PEG 200 içeren filmlerin gerilme dirençlerinin genellikle aynı oranda plastikleştirici içeren filmlerden (PEG 400, PEG 600) daha iyi olduğu fakat 0.3 ml ve 0.9 ml PEG 600 içeren filmlerin gerilme direncinin ise daha yüksek olduğu bulunmuştur (Şekil 4.4).

Plastikleştirici miktarının 0.1 ve 0.2 ml olduğu filmlerde uzama miktarının PEG 'nin molekül ağırlığı arttıkça azaldığı saptanmıştır. 0.3 ml ve daha fazla plastikleştirici içeren filmlerde uzama miktarının azalması film yapıcı madde miktarının plastikleştiriciye göre daha az olmasından kaynaklanmaktadır.

Benzer bir çalışma MC ve HPC esaslı filmlerde yapılmıştır. Bu çalışmada plastikleştiricinin cinsi ve miktarının filmlerin gerilme direnci ve uzama miktarına etkileri incelenmiş, plastikleştirici konsantrasyonu arttıkça gerilme direncinin azaldığı fakat uzamanın arttığı tespit edilmiştir (Park vd 1993). Halbuki bizim filmlerimizde plastikleştirici miktarı arttıkça uzama miktarı önce artıp daha sonra azalmaktadır. 0.2 ml PEG 200 içeren filmin gerilme direncinin (51.94 M Pa) molekül ağırlığı 13.000 olan MC için bulunan gerilme direnci değerine (55.65 M Pa) yakın olduğu, HPC bazlı ve düşük yoğunluklu polietilen filmlerden ise daha iyi olduğu bulunmuştur. Uzama miktarındaki sonuçların farklılığının film yapıcı maddenin plastikleştiriciden daha az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 0.9 ml ve 1.2 ml plastikleştirici içeren filmlerde plastikleştirici miktarı film yapıcı maddeden daha fazla olduğundan plastikleştiriciler, polimer zincirleri arasındaki bağlara zarar verecektir. Zincir içi bağların kopması sonucunda polimer zincirleri daha hareketli olacak, dolayısıyla uzama da ortadan kalkacaktır. Gontard vd (1993) protein bazlı filmlerde suyun plastikleştirici etkisini incelemişler. Bu çalışmada ortamın bağıl nemi arttıkça protein molekülleri arasındaki bağların kopması sonucu, protein ağ örgüsünün daha hareketli olduğu ve dolayısıyla filmin elastikiyetini kaybettiği görülmüştür. Çizelge 4.1'de keçiyoynuzu çekirdeği polimerinden PEG kullanılarak yapılan filmler ile polisakkarit bazlı, protein bazlı ve sentetik filmlerin su buharı permeabiliteleri, oksijen permeabiliteleri ve mekanik özellikleri toplu halde verilmiştir.

Çizelge 3.25. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinden PEG kullanılarak yapılan filmler ile polisakkarit bazlı, protein bazlı ve sentetik filmlerin su buharı permeabilite, oksijen permeabilite ve mekanik özellikleri

Film	Kalınlık mm	Deney Şartları	Su Buharı Permeabilitesi g/(h.m.Pa)	
KÇP:PEG 200 (0.7:0.3)	0.0164	25 °C, % 84.34RH	6.41x10 ⁻⁸	
KÇP:PEG 200 (0.7:0.3)	0.0183	25 °C, % 58 RH	4.71x10 ⁻⁸	
KÇP:PEG 400 (0.7:0.3)	0.0196	25 °C, % 84.34 RH	6.29x10 ⁻⁸	
KÇP:PEG 600 (0.7:0.3)	0.0196	25 °C, % 84.34 RH	6.97x10 ⁻⁸	
KÇP:PEG 1000 (0.7:0.3)	0.0231	25 °C, % 84.34 RH	11.1x10 ⁻⁸	
*Zein:Gliserin (4.9:1)	0.12-0.33	21 °C, % 85 RH	(3.20-4.78)x10 ⁻⁷	
*Gluten:Gliserin (3.1:1)	0.38-0.42	21 °C, % 85 RH	(2.13-2.27)x10 ⁻⁶	
*Süt Proteini:Gliserin (4:1)	0.129	25 °C, % 79 RH	2.92x10 ⁻⁶	
**HPMC (22 000):PEG 400 (3:1.8)	0.014	25 °C, % 52 RH	5.67x10 ⁻⁸	
Film	Kalınlık µm	Deney Şartları	O ₂ Permeabilitesi cm ³ .µm./m ² .d.kPa	
KÇP:PEG 200 (0.7:0.3)	12	25 °C, % 0 RH	22.9	
KÇP:PEG 200 (0.7:1.2)	16	25 °C, % 0 RH	160	
KÇP:PEG 600 (0.7:0.3)	20	25 °C, % 0 RH	51.1	
KÇP:PEG 600 (0.7:1.2)	16	25 °C, % 0 RH	128	
*MC:PEG (9:1)	40-70	30 °C, % 0 RH	149-226	
*MC:PEG (9:3)	110-150	30 °C, % 0 RH	1003-1015	
*HPC:PEG (9:3)	100	30 °C, % 0 RH	910	
*LDPE		23 °C, % 50 RH	1865	
*Selofan		23 °C, % 0 RH	0.7	
Film	Kalınlık µm	Deney Şartları	TS M.Pa	E %
KÇP:PEG 200 (0.7:0.3)	13	23 °C, % 50 RH	51.9	6.1
KÇP:PEG 400 (0.7:1.2)	17	23 °C, % 50 RH	26	6.8
KÇP:PEG 600 (0.7:0.3)	20	23 °C, % 50 RH	37	4.1
*MC (13 000)			55.6	11.2
*HPC (100 000)			14.8	32.8
*LDPE			13.1	100

* Krochta (Advances in Food Engineering isimli kitabın 39. bölümünden alınmıştır).

** Ayrancı vd. 1997.

5. SONUÇ

Keçiboynuzu çekirdeği polimeri üzerinde yapılan çalışmalarda elde edilen bulgulardan aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

1. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin elementel analizi sonucunda, (% 43.24 C, % 6.4 H, % 49.49 O) polimerin kaba formülü $(C_6H_{10}O_5)_x$ olan polisakkarit olduğu saptanmıştır.
2. Polimerin molekül ağırlığı sabit sıcaklıkta (25 ± 0.1 °C) viskozimetrik yöntemle tayin edilmiş ve $\bar{M}_v = 770\,000$ olarak bulunmuştur.
3. Polimer hidroliz ürününün TLC ile elde edilen R_f değerlerinden ve osazon kristallarının oluşma süreleri ile kristal şekillerinden yararlanılarak, polimerin mannoz ve galaktoz birimlerinden oluştuğu tespit edilmiştir.
4. Termal analiz sonucu, polimerin 20 °C/dk ısıtma hızında 330 °C civarında hızlı bir ağırlık kaybı ile bozunduğu, (330 °C'de ağırlık kaybı hızı % 34.27/dk) 400 °C'ye kadar ağırlığının % 80'nini, 800 °C'ye kadar %87.39'unu kaybettiği tespit edilmiştir. Hava atmosferinde 802.78 °C'de belirlenen ağırlık kaybı, % 12.33 olup kül miktarı ise % 0.2671 olarak bulunmuştur.
5. TG ve DSC eğrilerinden sözkonusu polimerin erimeği, 300 °C' ye kadar ısıya dayanıklı olduğu fakat daha yüksek sıcaklıklarda ekzotermik bir bozunmanın gerçekleştiği belirlenmiştir.
6. Kütle spektrumunda $M/Z = 44$ olan pikin, en kuvvetli ve CO_2 'ye ilişkin olduğu görülmüştür. Polimerin bozunma ürünleri içinde en çok CO_2 'nin ($M/Z = 44$) bulunduğu kütle spektrometresi ile saptanmıştır.
7. PEG 200 kullanılarak yapılan filmlerin su buharı geçirgenlik hızlarının sabit sıcaklıkta (25 °C) ortamın bağıl nemi arttıkça arttığı bulunmuştur. Aynı filmlerin nem sorpsiyon miktarlarında da ortamın bağıl nemi arttıkça, artma olduğu tespit edilmiştir.

8. PEG 200'ün kullanıldığı filmlerde, başlangıçta permeans değerlerinin belirgin bir şekilde azaldığı, 0.6 ml ve daha fazla miktarlarda plastikleştirici içeren filmlerde ise permeans değerlerinde daha az miktarlarda azalma olduğu bulunmuştur. Aynı filmlerin permeabilite değerleri için belirgin bir değişme gözlenmemekle beraber, 1.2 ml PEG 200 içeren filmin kalın olmasından dolayı permeabilitesinin yüksek olduğu görülmüştür.

9. PEG 400'ün kullanıldığı filmlerde, PEG 400'ün miktarı arttıkça permeans değerlerinin başlangıçta arttığı; 0.6 ml ve daha fazla miktarda plastikleştirici içeren filmlerde permeans değerlerinde belirgin bir artış eğilimi saptanamamıştır. Permeabilite değerleri için de benzer sonuçlar elde edilmiştir.

10. PEG 600'ün kullanıldığı filmlerde ise permeans ve permeabilite değerlerinin PEG'nin miktarı ile orantılı olarak arttığı tespit edilmiştir.

11. PEG 1000 içeren filmlerde permeans ve permeabilite değerleri, plastikleştirici miktarı arttıkça azalmıştır.

12. PEG 200 ve PEG 600 içeren filmlerin, oksijen permeabilitelerinin plastikleştiricinin miktarı ve molekül ağırlığı arttıkça arttığı bulunmuştur.

13. PEG'nin molekül ağırlığı ve miktarı arttıkça; filmlerin pusluluklarının (haze) arttığı, parlaklıkları ve toplam ışık geçirgenliklerinin ise azaldığı görülmüştür.

14. PEG'nin miktarı arttıkça filmlerin gerilme dirençlerinin azaldığı fakat bu değişimin plastikleştirici molekül ağırlığı ile düzenli bir değişim izlemediği saptanmıştır. PEG 200 içeren filmlerin gerilme dirençlerinin, genellikle aynı miktarlarda plastikleştirici içeren filmlerinkinden (PEG 400, PEG 600) daha iyi olduğu fakat 0.3 ve 0.6 ml PEG 600 içeren filmlerin gerilme direncinin ise yüksek olduğu bulunmuştur.

15. PEG'nin molekül ağırlığı ve miktarı arttıkça filmlerin uzama miktarlarının başlangıçta arttığı, 0.3 ml ve daha fazla plastikleştirici içeren filmlerde ise azaldığı

bulunmuştur. PEG 200 içeren filmlerdeki uzama miktarının diğer filmlerden daha fazla olduğu saptanmıştır.

16. PEG 200 içeren filmlerin genel olarak su buharı ve oksijen permeabilitelerinin, yüksek molekül ağırlıklı plastikleştirici içeren filmlerden daha düşük, parlaklık ile toplam ışık geçirgenliklerinin ise daha fazla olduğu bulunmuştur. Gerilme dirençleri ile uzama miktarları da diğer filmlere göre daha iyi olduğundan gıda maddelerinde kullanılabilir en uygun yenilebilir film olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca film yapıcı polimerin 300 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda bozunmaması nedeniyle fırına girmesi gereken gıdalarda da kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır.

6. ÖZET

Keçiboynuzu (*Ceratonia Siliqua*), tipik bir Akdeniz iklimi bitkisi olup ülkemizde yaygın olarak yetişmektedir. Özel firmalar tarafından işlenen meyvelerin çekirdekleri ve meyve unu dış ülkelere ihraç edilmektedir. Çekirdek polimeri üzerinde yapılan bu çalışma, iki farklı alanda gerçekleştirilmiş olup bunlardan birincisi çekirdek polimerinin karakterizasyonu, diğeri ise çekirdek polimerinden yapılan yenilebilir filmlerin film özelliklerinin (bariyer, mekanik ve ışık geçirgenliği) incelenmesidir.

Saflaştırıldıktan sonra elementel analizi yapılan polimerin (% 43.24 C, % 6.4 H ve % 49.49 O) kaba formülü $(C_6H_{10}O_5)_x$ olan polisakkarit yapısında olduğu tespit edilmiştir. Polimerin molekül ağırlığı sabit sıcaklıkta (25 ± 0.1 °C) viskozimetrik yöntemle saptanmış ve viskozite ortalama molekül ağırlığı $\bar{M}_v = 790\ 000$ olarak bulunmuştur. Polimer, (polisakkarit) H_2SO_4 ile hidroliz edilerek hidroliz ürünü şekerlerin TLC ile analizinden ve bu şekerlerin osazonlarının karakteristik kristal şekillerinden, yapısının galaktoz ve mannozdan oluştuğu tespit edilmiştir.

Polimerin termal analizleri yapılarak (TG, DTG, DSC) alınan termogramlar incelenmiştir. Polimerin inert atmosferde, 20 °C/dk ısıtma hızıyla 300 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda dayanıklı olduğu, 330 °C'de şiddetli bir ağırlık kaybı hızı (% 34.27/dk) ve ekzotermik bir değişimle bozunduğu saptanmıştır. Aynı ısıtma hızı ile 400 °C'ye kadar ısıtmada ağırlığının % 80'nini, 800 °C'ye kadar ısıtmada ise, % 87.39'unu kaybettiği tespit edilmiştir (Şekil 3.5).

TG ve DSC eğrilerinden polimerin erimediği, 300 °C'ye kadar ısıya dayanıklı olduğu fakat yüksek sıcaklıklarda ekzotermik bir bozunmanın gerçekleştiği belirlenmiştir. Polimerin bozunma ürünleri içinde en çok CO_2 'nin ($M/Z = 44$) bulunduğu kütle spektrometresi ile saptanmıştır (Şekil 3.7).

Polisakkarit yapısında olan keçiboynuzu çekirdeği polimerinden plastikleştiriciler yardımı ile yenilebilir filmler yapılmış; film çözeltilerinde polimer-su oranı $0,7$ g/75ml olarak alınmıştır.

Hidrofilik karakterli filmler, ortamın bağıl nem miktarından oldukça fazla etkilenmektedir. KÇP'den yapılan filmler de hidrofilik karakterli olduğundan ortamın bağıl nem miktarı arttıkça, su buharı geçirgenlik hızları ve % nem içerikleri artmıştır (Şekil 3.9, 3.10)

Plastikleştiriciler, film yapıcı polimer zincirleri arasındaki çekim kuvvetlerini düşürerek filmlerin kırılgenliğini ve genel olarak bariyer özelliklerini azaltırlar. Bu çalışmada film yapımında plastikleştirici olarak PEG 200, PEG 400, PEG 600 ve PEG 1000 kullanılmıştır. Genel olarak plastikleştiricinin molekül ağırlığı arttıkça filmlerin permeans ve permeabilitelerinin arttığı fakat PEG 1000 içeren filmlerde tam tersi bir durumun olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.1). Plastikleştirici miktarı ile permeans ve permeabilite değerlerinin değişiminde ise farklı durumlar gözlenmiştir. Filmlerde PEG 200'ün miktarı arttıkça permeansın azalmasının nedenleri: i) PEG 200'ün diğerlerine göre daha hidrofilik karakterde olması ii) daha küçük molekül ağırlıklı olması iii) polimer zincirleri arasına girerek zincirler arası hidrojen bağı yapmasından kaynaklanmaktadır. Bunun sonucu olarak daha sağlam bir yapı meydana gelecek ve permeans değerleri de düşecektir. PEG 400, PEG 600 içeren filmlerde plastikleştirici moleküllerinin polimer zincirleri arasına girerek hidrojen bağı yapabilme olasılığı PEG 200 içeren filmlere göre daha az olacaktır. Ayrıca oda sıcaklığında sıvı olan plastikleştiricilerin miktarı arttıkça (PEG 200, PEG 400, PEG 600) filmde seyreltici etki yaratacaktır. 0.9 ml ve 1.2 ml PEG içeren filmlerde film yapıcı polimer miktarına göre plastikleştirici miktarı daha fazla olduğundan seyreltme etkisi, 0.3 ml ve 0.6 ml plastikleştirici içeren filmlerden daha fazladır.

PEG 1000 içeren filmlerde (Şekil 4.1), permeabilite değerleri PEG 200, PEG 400 ve PEG 600 içeren filmlere göre başlangıçta (0.3338 g plastikleştirici) çok yüksek olmakta fakat plastikleştirici miktarı arttıkça PEG 1000 içeren filmin permeans ve permeabilite değerleri de azalmaktadır. PEG 1000 oda sıcaklığında katı olduğundan, PEG 1000 ile hazırlanan film çözeltilerinin kurumaması sırasında plastikleştirici film yüzeyindeki katılaşmadan dolayı saydam olmayan heterojen bir tabaka oluşturmaktadır. Bu etkinin 0.3338 g PEG 1000 içeren filmde daha az olması nedeniyle, filmlerin geçirgenlik hızı da fazla olmaktadır (Şekil 4.1). PEG 1000'nin miktarı arttıkça,

hidrofobik etkisinin artmasından dolayı permeans ve permeabilite değerleride azalmıştır.

Gıda maddelerinde, gıdanın raf ömrünü uzatmak için oksidasyonu önlemek önemlidir. Bu nedenle KÇP'den yapılan yenilebilir filmlerin oksijen permeabiliteleri incelenmiş ve kullanılan PEG'nin molekül ağırlığı arttıkça oksijen permeabilitesinin arttığı saptanmıştır (Şekil 4.2).

KÇP'den yapılan filmlerde, PEG miktarı ve molekül ağırlığı arttıkça pusluluğun (haze) arttığı, parlaklığın azaldığı, toplam ışık geçirgenliğinde ise çok az bir azalma olduğu bulunmuştur. PEG'nin miktarı ve molekül ağırlığının artması ile birim hacimdeki tanecik sayısı artacağından, filmin yüzeyine çarpan ışığın saçılma miktarı ve dolayısıyla pusluluk artacaktır (Şekil 4.3).

PEG miktarının ve molekül ağırlığının filmlerin gerilme dirençlerine ve uzama miktarlarına etkisi incelenmiştir. Plastikleştiricinin miktarı arttıkça filmlerin gerilme dirençlerinin azaldığı bulunmuş, öte yandan plastikleştiricinin molekül ağırlığı ile gerilme direnci arasında ise belirgin bir eğilim gözlenememiştir (Şekil 4.4). PEG 200 içeren filmlerin gerilme dirençlerinin PEG 400 ve PEG 600 içeren filmlerden daha iyi olduğu fakat 0.3 ml ve 0.9 ml PEG 600 içeren filmlerin gerilme direncinin ise daha yüksek olduğu saptanmıştır (Şekil 4.4). Filmlerin uzama miktarlarının başlangıçta arttığı, 0.3 ml ve daha fazla plastikleştirici içeren filmlerde ise azaldığı tespit edilmiştir.

6. SUMMARY

Locust Bean (*Ceratonia Siliqua*) is a special plant of Mediterranean climate and grown widespread in our country. Seeds and flour of fruit are processed by the commercial firms and imported to the foreign countries. This study which is related to the seeds of locust bean has been fulfilled in two different areas. First is the characterization of seed polymer and the other is study of properties of edible films (barrier, mechanic and light transmittance) prepared from seed polymer.

The elemental analysis of the polymer (43.24 % C, 6.4 % H, 49.49 % O) was made after purifying processes and it was determined that the structure of the polymer is $(C_6H_{10}O_5)_x$. The molecular weight of polymer is determined by viscosimetric method at constant temperature (25 ± 0.1 °C) and viscosity average molecular weight of polymer was determined as a $\bar{M}_v = 770\ 000$. Polymer (polysaccharide) was hydrolyzed with H_2SO_4 and it was determined that structure of the hydrolyzed sugars are galactose and mannose by the TLC analysis of the sugars and characteristic shapes of osasons crystal of them.

The thermograms which are obtained from the thermal analysis (TG, DTG, DSC) of the polymers at a heating velocity of 20 °C/min. under inert atmosphere has shown the polymer is stable until 300 °C. However a weight lost velocity (34.77% min) and exothermic degradation of polymer were observed at 330 °C. It is also seen that the weight loss is 80% until 400 °C, 87.39% until 800 °C with the same heating velocity (Figure 3.5)

It is observed from the TG and DSC curves that the polymer does not melt and stable until 300 °C but an exothermic degradation occur at the higher temperatures. The most abundant degradation products is CO_2 which determined by the mass spectrometer (Figure 3.7)

Edible films were made from the polysaccharide based polymer with the help of a plasticizer. Polymer/water ratio was taken as a $0.7g/75$ ml in the film solution.

Hydrophilic films are affected largely from the relative humidity of the atmosphere. Because of the hydrophilic character of edible films made from locust bean gum, as the relative humidity of atmosphere increases, water vapor transmittance rate and % moisture content of edible films also increase.

Generally, plasticizers decrease brittleness and barrier properties of films by decreasing attractive forces between the film-forming polymer chains. At this study PEG 200, PEG 400, PEG 600 and PEG 1000 were used as a plasticizer to make film solutions. Generally, permeance and permeability values of edible films increase with increasing molecular weight of plasticizers. However, this situation is reverse for the edible films which contain PEG 1000 (Figure 4.1). The change in the permeance and permeability values of edible films with the amount of plasticizers show different trends. The decrease in the permeance values with increasing amount of PEG 200 can be explained by the following facts: i) PEG 200 has more hydrophilic character than the others, ii) it has smaller molecular weight, iii) it enters between the polymer chains and it makes hydrogen bonds between the polymer chains. As a result of these a more stable structure is formed and permeance values are decreased. In films, with PEG 400 or PEG 600, the possibility of hydrogen bond formation of plasticizer molecules by entering between the polymer chains is lower than the film with PEG 200. On the other hand, as the amount of plasticizers (PEG 200, PEG 400, PEG 600) which are liquid at room temperature increase, they cause a diluting effect in the film solution. The diluting effect is larger in the films containing 0.9 and 1.2 ml PEG than the films containing 0.3 ml and 0.6 ml PEG.

The permeance values of the film containing PEG 1000 (Figure 4.1) is larger than those of films containing PEG 200, PEG 400, and PEG 600 at the beginning (0.3338 g plasticizer). However, as the amount of plasticizer increases, the permeance of the films containing PEG 1000 decreases. Since PEG 1000 is solid at room temperature, plasticizers cause creaming at the surface of the film during the drying of the films containing PEG 1000. As a result of this, a heterogeneous and opaque layer is formed. Hydrophobicity is smaller for film containing 0.3338 g/ml than for films containing larger amount of PEG 1000.

As the amount of plasticizer increases, the hydrophobic effect of PEG 1000 also increases. As a result of this, permeance and permeability values of the films decrease.

In the food materials, it is important to prevent the oxidation to increase the shelf life of a food. That is why, O_2 permeabilities of edible films which are made of locust bean gum has been investigated. It has been determined that O_2 permeability increases with the molecular weight and the amount of PEG (Figure 4.2).

In the films which are made of locust bean gum, it has been found that haze increases, brightness decreases and there is a little decrease in the total light transmittance with the amount of PEG and its molecular weight. Since the number of particles per unit volume increases with the increasing amount of PEG and its molecular weight, the amount of scattering of the light sent toward film surface also increases and as a result of this the haze will be increased.

The effect of the amount of PEG and its molecular weight to the tensile strength and elongation of films has been investigated. With the increasing amount of plasticizers, it is seen that the tensile strength of films decreases. On the other hand there isn't any evident relation between the molecular weight of plasticizers and tensile strength (Figure 4.4). It is determined that the tensile strengths of films having PEG 200 are higher than the films having PEG 400 and PEG 600, but the tensile strength of films having 0.3 ml and 0.9 ml PEG 600 are higher (Figure 4.4). It is found that the elongation of films increases at the beginning, but with the increasing amount of plasticizers it decreases.

8. KAYNAKLAR

ALPAR, S.F., CİVELEKOĞLU, H. 1962. Kimyasal Teknoloji İstanbul Üniversitesi Yayınları. Cilt 1: 23.

ALUMOT, E., HARDUF, J., HARDUF, Z. 1980. Sugars from Carobs Portug *Acta Biol. (A)* XVI (1-4): 249-252.

ASTM 1981. Standart Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor. Annual Book of ASTM Standart, Designation: D 3985-81, p. 382-389.

ASTM 1991. Standart Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting Annual Book of ASTM Standart, Designation: D 882-91, p. 182-190.

ASTM 1992. Standart Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics. Annual Book of ASTM Standart, Designation: 1003-92. p. 220-224.

ASTM 1993. Standart Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials Annual Book of ASTM Standart, Designation: E 96-93, p. 701-708.

AYRANCI, E., 1996. Moisture sorption of cellulose based edible films. *Nahrung.*, 40(5): 274-276.

AYRANCI, E., BÜYÜKTAŞ, B.Ş., ÇETİN, E.E., 1997. The effect of molecular weight of constituents on properties of cellulose-based edible films. *Lebens - Wiss u. -Technol.*, 30:10, 101-104.

ÇETİN, E.E., 1995. Yenelir gıda filmlerinin nem transfer özellikleri Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, 47 ss.

DAVIS, P.H., 1969. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. 3: 7-8 Ebinburg

ETİ, S. ve KAŞKA, N. 1990. Türkiye'de keçiboynuzu yetiştiriciliği ve ekonomik önemi. *Derim*, 7(3): 123-129.

- FERNANDES, P.B., GONÇALVES, M.P. and DOUBLIER, J.L. 1991.** A rheological characterization of kappa-carregeenan, galactomannan mixed gels: A comparison of locust bean gum samples. *Carbohydrate Polymers*, 16: 253-274.
- FERNANDES, P.B., GONÇALVES, M.P. and DOUBLIER, J.L. 1993.** Influence of locust bean gum on the rheological properties of kappa-carregeenan systems in the vicinity of the gel point *Carbohydrate Polymers*, 22: 99-106.
- FURNISS, B.S., HANNAFORD, A.J., SMITH, P.W., TATCHELL, A.R. (Editors). 1989.** Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. 1245-1247, London.
- GENNADIOS, A. and WELLER, C.L. 1990.** Edible films and coatings from wheat and corn proteins *Food Technology*, October: 63-69
- GENNADIOS, A. and WELLER, C.L. and TESTIN, R.F. 1993.** Temperature effect on oxygen permeability of edible protein-based films. *Journal of Food Science*, 58 (1), 212-214.
- GONTARD, N., DUCHEZ, C., CUQ, J.L., 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.
- GUILBERT, S. 1986.** Food packaging and preservation theory and practice: Technology and application of edible protective films p. 371-393, Montpellier.
- İHRACATI GELİŞTİRME ETÜD MERKEZİ 1997** Dış Ticaret Müsteşarlığı İstatistik bülteni. Sayfa No: 1-2.
- KAMPER, S.L. and FENNEMA, O. 1984a.** Water vapor permeability of an edible bilayer films. *Journal of Food Science*, 49: 1478-1481.

- KAMPER, S.L. and FENNEMA, O. 1984b.** Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer film. *Journal of Food Science*, 49: 1482-1485
- KARMAS, E. 1980.** Techniques for measurement of moisture content of foods. *Food Technology*, April: 52-58
- KESTER, J.J. and FENNEMA, O.R. 1986.** Edible films and coatings: A review. *Food Technology*, December: 47-59.
- KIZILTAN, M. 1989.** Araştırma Ziraat Mühendisliği, 58-64.
- LABUZA, T.P. 1980.** The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. *Food Technology*, 34(4): 36.
- LABUZA, T.P. 1984.** Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use. American Association of Cereal Chemists, p. 25-27, Minnesota
- LABUZA, T.P. and BIQUET, B. 1988.** Evaluation of the moisture permeability characteristics of chocolate films as an edible moisture barrier. *Journal of Food Science*, 53(4): 989-996
- LEWIS, B.A. and SMITH, F. 1969.** Thin-Layer Chromatography A Laboratory Hand Book, 2:807-837, Berlin
- MAZA, M.P., ZAMARA, R., ALAIZ, M., HIDALGO, F.J., MILLAN, F. and VIOQUE, E. 1989.** Carob bean germ seed (*Ceratonia siliqua*): Study of the oil and proteins. *Journal of Science Food Agricultural*, 46: 495-502.
- Mc. CLEARY, B.V., CLARK, H.A., DEA, M.C. and REES, A.D. 1985.** The Fine Structure of carob and guar galactomannans. *Carbohydrate Research*. 199:237-260.
- McHUGH, T.H., AVENA-BUSTILLOS, R.J. and KROCHTA, J.M. 1993.** Hydrophilic edible films: Modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *Journal of Food Science* 58(4): 899-903.

- McHUGH, T.H. and KROCHTA, J.M. 1994.** Sorbitol- vs glycerol-plasticized whey protein edible films: Integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 42 (4): 841- 845
- McHUGH, T.H., AUJARD, J.-F., and KROCHTA, J.M. 1994.** Plasticized whey protein edible films: Water vapor permeability. *Journal of Food Science*. 59 (2): 416-419.
- OCHOA, F. and CASAS, J.A. 1992.** Viscosity of locust bean (*Ceratonia siliqua*) gum solutions. *Journal of Agriculture Science* 59: 97-100.
- PARK, H.J., WELLER, C.L., WERGANO, P.J. and TESTIN, R.F. 1993.** Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. *Journal of Food Science*, 58(6): 1361-1364.
- PARK, J.W., TESTIN, R.F., PARK H.J., VERGANO, P.J. and WELLER, C.L. 1994.** Fatty acid concentration effect on tensile strength, elongation and water vapor permeability of laminated edible films. *Journal of Food Science*. 59 (4): 916-919.
- PİŞKİN, E., 1987.** Polimer Teknolojisine Giriş İnkılap Kitabevi, 64-68, İstanbul
- SING, R.P., WIRAKARTASUMAH, M.A. , 1992.** Advances in Food Engineering, CRC Press, p 517-538, Tokyo
- TORRES, J.A. 1994.** Edible films and coatings from proteins. Protein functionality in food systems, Oregon State University, Corvallis, Oregon, 507 pp.
- YURDAGEL, Ü. ve TEKE, İ. 1985.** Keçiyoynuzu meyvesinin kavrulması ile oluşan renk değişimlerinin araştırılması. *Gıda*, Yıl: 10 Sayı: 1.
- WHISTLER, R.L. 1973.** Industrial Gums, Academic Press, pp. 179-185. New York.
- ZHAN, D.F., RIDOUT, M.J., BROWNSOY, G.S., , MORRIS V.J. 1993.** Xanhan-locust bean gum interactions and gelation. *Carbohydrate Polymers* 21: 53-58.

9. EKLER

EK.1.a: Şekil 3.8.a'daki grafiğe ait veriler

Film (0.7 g KÇP ile plastikleştirici olarak 0.3 ml PEG 200 içeren film) ve CaCl_2 içeren cam kabın, 25°C sıcaklık ve farklı bağıl nem ortamlarında zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	LiCl a_w (0.1130)	MgCl ₂ a_w (0.3278)	NaBr a_w (0.5800)	NaNO ₂ a_w (0.6500)	NH ₄ Cl a_w (0.7857)	KCl a_w (0.8434)	KNO ₃ a_w (0.9358)
1	0.0165	0.1845	0.2749	0.2882	0.3542	0.3953	0.5467
2	0.0349	0.2978	0.4938	0.5460	0.6968	0.7550	1.032
3	0.0583	0.4092	0.7063	0.8524	1.129	1.120	1.585
4	0.0792	0.5210	0.9125	1.115	1.664	1.494	2.077
5	0.0990	0.6183	1.127	1.360	2.176	1.779	2.436
6	0.1178	0.6957	1.356	1.704	2.531	2.066	2.824
7	0.1279	0.7577	1.567	1.935	2.838	2.305	3.093
8	0.1466	0.8065	1.779	2.092	3.116	2.519	3.284
9	0.1631	0.8438	2.042	2.205	3.317	2.688	3.481
10	0.1713	0.9013	2.228	2.300	3.501	2.851	3.673

EK.1.b: Şekil 3.8.b'deki grafiğe ait veriler

Film (0.7 g KÇP ile plastikleştirici olarak 0.3 ml PEG 200 içeren film) ve CaCl₂ içeren cam kabın, 25 °C sıcaklık ve farklı bağıl nem ortamlarında zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	LiCl a _w (0.1130)	MgCl ₂ a _w (0.3278)	NaBr a _w (0.5800)	NaNO ₂ a _w (0.6500)	NH ₄ Cl a _w (0.7857)	KCl a _w (0.8434)	KNO ₃ a _w (0.9358)
1	0.0125	0.1887	0.2773	0.3340	0.3822	0.3118	0.5402
2	0.0274	0.3073	0.5057	0.6054	0.7139	0.6301	1.055
3	0.0489	0.4191	0.7183	0.9390	1.147	0.9450	1.590
4	0.0667	0.5350	0.9282	1.222	1.618	1.245	2.026
5	0.0881	0.6438	1.131	1.482	2.063	1.531	2.411
6	0.1060	0.7391	1.339	1.789	2.474	1.801	2.772
7	0.1144	0.8352	1.533	2.023	2.846	2.070	3.062
8	0.1311	0.9150	1.746	2.204	3.140	2.493	3.294
9	0.1426	0.9701	2.018	2.367	3.333	2.587	3.481
10	0.1512	1.001	2.294	2.511	3.502	2.691	3.674

EK.2.a: Şekil 3.11.a'daki grafiğe ait veriler

Çizelge 3.6'da bileşimi verilen plastikleştirici olarak PEG 200 içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl₂, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.3118	0.3072	0.3195	0.3129
2	0.6301	0.6184	0.6288	0.6258
3	0.9450	0.9245	0.9440	0.9447
4	1.245	1.212	1.232	1.247
5	1.531	1.501	1.521	1.539
6	1.801	1.830	1.814	1.853
7	2.070	2.133	2.108	2.172
8	2.332	2.353	2.387	2.415
9	2.503	2.539	2.589	2.610
10	2.691	2.721	2.783	2.802

EK.2.b: Şekil 3.11.b'deki grafiğe ait veriler

Çizelge 3.6'da bileşimi verilen plastikleştirici olarak PEG 200 içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl₂, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.3953	0.3352	0.3518	0.3319
2	0.7550	0.6483	0.6654	0.6822
3	1.120	0.9678	0.9808	1.008
4	1.494	1.392	1.367	1.334
5	1.779	1.691	1.680	1.627
6	2.066	1.997	1.976	1.910
7	2.305	2.264	2.264	2.190
8	2.519	2.482	2.519	2.435
9	2.652	2.664	2.727	2.614
10	2.851	2.854	2.967	2.823

EK.2.b: Şekil 3.11.b'deki grafiğe ait veriler

Çizelge 3.6'da bileşimi verilen plastikleştirici olarak PEG 200 içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl₂, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.3953	0.3352	0.3518	0.3319
2	0.7550	0.6483	0.6654	0.6822
3	1.120	0.9678	0.9808	1.008
4	1.494	1.392	1.367	1.334
5	1.779	1.691	1.680	1.627
6	2.066	1.997	1.976	1.910
7	2.305	2.264	2.264	2.190
8	2.519	2.482	2.519	2.435
9	2.652	2.664	2.727	2.614
10	2.851	2.854	2.967	2.823

EK.3.a: Şekil 3.13.a'daki grafiğe ait veriler

Çizelge 3.8'de bileşimi verilen plastikleştirici olarak PEG 400 içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl₂, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.2927	0.4492	0.4917	0.4141
2	0.5515	0.8560	0.8457	0.8082
3	0.8079	1.257	1.195	1.199
4	1.059	1.645	1.578	1.602
5	1.387	1.965	1.907	1.917
6	1.663	2.285	2.251	2.237
7	2.066	2.537	2.479	2.439
8	2.346	2.774	2.707	2.626
9	2.504	2.997	2.926	2.804
10	2.624	3.183	3.120	2.974

EK.3.b: Şekil 3.13.b'deki grafiğe ait veriler

Çizelge 3.8'de bileşimi verilen plastikleştirici olarak PEG 400 içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl₂, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.3478	0.4099	0.4496	0.4730
2	0.6078	0.6727	0.7320	0.7287
3	0.9611	1.043	1.135	1.122
4	1.222	1.343	1.508	1.444
5	1.458	1.651	1.790	1.730
6	1.696	1.918	2.064	2.019
7	2.000	2.195	2.274	2.267
8	2.287	2.401	2.433	2.427
9	2.471	2.563	2.567	2.569
10	2.638	2.728	2.679	2.706

EK.4.a: Şekil 3.15.a'daki grafiğe ait veriler

Çizelge 3.10'da bileşimi verilen plastikleştirici olarak PEG 600 içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl₂, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.2745	0.3789	0.3772	0.3668
2	0.5459	0.7358	0.7323	0.7469
3	0.8070	1.080	1.100	1.160
4	1.051	1.404	1.501	1.548
5	1.327	1.730	1.878	1.894
6	1.771	2.029	2.098	2.175
7	2.109	2.197	2.302	2.369
8	2.224	2.344	2.465	2.572
9	2.349	2.503	2.626	2.712
10	2.478	2.653	2.753	2.816

EK.4.b: Şekil 3.15.b'deki grafiğe ait veriler

Çizelge 3.10'da bileşimi verilen plastikleştirici olarak PEG 600 içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl₂, film) zamana göre ağırlık artışları

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.2841	0.5113	0.6142	0.6134
2	0.5600	0.8880	1.070	1.158
3	0.8847	1.295	1.501	1.615
4	1.105	1.561	1.771	1.906
5	1.421	1.946	2.122	2.282
6	1.791	2.294	2.444	2.529
7	2.147	2.541	2.706	2.841
8	2.391	2.791	3.008	3.117
9	2.550	3.011	3.153	3.262
10	2.698	3.120	3.219	3.339

EK.5.a: Şekil 3.17.a'daki grafiğe ait veriler

Çizelge 3.12'de bileşimi verilen plastikleştirici olarak PEG 1000 içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl₂, film) zamana göre ağırlık artışları

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.3725	0.3153	0.3265	0.2361
2	0.7735	0.6242	0.6185	0.4450
3	1.163	0.9067	0.9104	0.6378
4	1.543	1.186	1.185	0.8107
5	1.865	1.484	1.462	0.9837
6	2.095	1.813	1.724	1.177
7	2.224	2.109	2.003	1.429
8	2.361	2.338	2.239	1.688
9	2.484	2.509	2.410	1.947
10	2.577	2.636	2.538	2.177

EK.5.b: Şekil 3.17.b'deki grafiğe ait veriler

Çizelge 3.12'de bileşimi verilen plastikleştirici olarak PEG 1000 içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl₂, film) zamana göre ağırlık artışları

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.3874	0.3762	0.3632	0.2458
2	0.8277	0.7421	0.6937	0.4690
3	1.251	1.086	1.004	0.6614
4	1.707	1.432	1.300	0.8271
5	2.127	1.787	1.563	0.9838
6	2.425	2.145	1.825	1.152
7	2.697	2.478	2.117	1.361
8	2.879	2.739	2.447	1.566
9	2.999	3.000	2.835	1.790
10	3.098	3.207	3.171	1.988

ÖZGEÇMİŞ

Meltem AYDINLI, 1972 yılında Karaman'nın Ermenek ilçesinde doğdu İlk, orta ve lise öğrenimini Konya'da tamamladı. 1989 yılında girdiği Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1993 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 1995 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen bu görevi sürdürmektedir.

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
MEDİA