

T1149

MİSİRİNİN İÇİNE

**KEÇİBOYNUZU (Ceratonia siliqua) ÇEKİRDEĞİ POLİMERİNDEN YAPILAN  
YENİLEBİLİR FİMLERİN FİLM ÖZELLİKLERİNE PLASTİKLEŞTİRİCİ  
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

T 1149/1-1

**Özgür Altan BOZDEMİR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**2001**

T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KEÇİBOYNUZU (*Ceratonia siliqua*) ÇEKİRDEĞİ POLİMERİNDEN YAPILAN  
YENİLEBİLİR FİMLERİN FİLM ÖZELLİKLERİNE PLASTİKLEŞTİRİCİ  
ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Özgür Altan BOZDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 26/01/2001 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından (95) not takdir edilerek  
Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof Dr. Mehmet TUTAŞ (Danışman).....

Prof Dr. Erol AYRANCI .....

Prof Dr. Muharrem CERTEL .....

## ÖZET

### KEÇİBOYNUZU (*Ceratonia siliqua*) ÇEKİRDEĞİ POLİMERİNDEN YAPILAN YENİLEBİLİR FİMLERİN FİLM ÖZELLİKLERİNE PLASTİKLEŞTİRİCİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Özgür Altan BOZDEMİR

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet TUTAŞ

Aralık 2000, 129 Sayfa

Bu çalışmada; mükemmel film yapma özelliğine sahip keçiboynuzu çekirdeği polimerinden (locust bean gum) çeşitli plastikleştiriciler (gliserol, propilen glikol, sorbitol, PEG 200) ve stearopten, balmumu gibi hidrofob karakterli modifiye ediciler kullanılarak hazırlanan yenilebilir filmlerin bariyer özellikleri (su buharı ve oksijen permeabiliteleri) standart metotlarla (ASTM E 96-93) incelenmiştir.

Çalışmada kullanılan plastikleştiricilerin hidrofilik karakter sıralamasına benzer şekilde, PEG 200 ve sorbitol içeren filmlerin en düşük, gliserol içeren filmlerin ise en yüksek su buharı permeabilitelerine sahip olduğu bulunmuştur. Bu bulgulara göre keçiboynuzu çekirdeği bazlı yenilebilir film yapmak için en uygun plastikleştiricinin PEG 200 olduğu bulunmuştur.

Hazırlanan polisakkarit bazlı yenilebilir filmlerin sentetik filmlere göre göreceli yüksek olan su buharı permeabilitelerini düşürmek için filmler balmumu ve stearopten ile modifiye edilerek hidrofob karakter kazandırılmaya çalışılmıştır. Modifiye edilmiş filmlerin su buharı permeabilitelerinin her durumda modifiye edilmemiş filmlerinkinden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Modifiye yenilebilir filmler arasında en düşük su buharı permeabilitesi değerleri PEG 200 içeren filmlerde bulunmuştur.

Plastikleştirici olarak sorbitol, propilen glikol ve gliserol içeren yenilebilir filmlerin oksijen permeabiliteleri ölçülmüş olup en düşük oksijen permeabilitesine sorbitol içeren yenilebilir filmlerin sahip olduğu tespit edilmiştir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Keçiboynuzu, yenilebilir film, su buharı permeabilitesi, oksijen permeabilitesi

**JÜRİ:** Prof. Dr. Mehmet TUTAŞ

Prof. Dr. Erol AYRANCI

Prof. Dr. Muharrem CERTEL

## ABSTRACT

### INVESTIGATION of PLASTICIZER EFFECT on FILM PROPERTIES of EDIBLE FILMS MADE of LOCUST BEAN (*Ceratonia siliqua*) GUM

Ozgur Altan BOZDEMIR

Master of Science Thesis, Department of Chemistry

Adviser: Prof.Dr. Mehmet TUTAŞ

December 2000, 129 pages

In this study the barrier properties of edible films prepared with polymer (locust bean gum) forming an excellent film and different plasticizers (glycerol, propylene glycol, sorbitol-PEG 200) together with hydrophobic modifiers (stearopten, Beeswax) were investigated by using standart methods (ASTM E 96-93).

It is determined that the film which has the lowest water vapor permeabilities contains plasticizers PEG 200 and sorbitol, while the film which has the highest water vapor permeability conatins plasticizer glycerol. This is probably due to the degree of hydrophilic character of plasticizer. It was found that the most reasonable plasticizer amongs the ones studies to make any edible film former Locust Bean Gum) was PEG 200.

Polysaccharide based edible films have higher water vapor permeabilities than those of synthetic films. In order to reduce the water vapor permeability of the above polysaccharide based edible films they were modified by adding Beeswax and stearopten to the film structure. It is determined that the water vapor permeabilities of such modified films are always lower than those of unmodified films.

The oxygen permeabilities were determined for the films having plasticizers as sorbitol, propylene glycol or glycerol. It was found that films with sorbitol have the lowest oxygen permeabilities.

**KEY WORDS:** Locust Bean, edible film, water vapor permeability, oxygen permeability

**COMMITTEE :** Prof. Dr. Mehmet TUTAŞ (Adviser)

Prof. Dr. Erol AYRANCI

Prof. Dr. Muharrem CERTEL



## ÖNSÖZ

Ülkemizde Akdeniz kıyı kuşağında doğal olarak yetişen ve kültüre edilerek tarımı yapılan keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua*) bitkisinin meyve ve çekirdekleri, gıda sanayiinde oldukça büyük öneme sahiptir.

Böylesine ekonomik değere sahip keçiboynuzu bitkisinin meyvesi ve çekirdekleri ya öğütülerek ya da bütün halinde dış ülkelere ihraç edilmektedir.

Bu doğal zenginliğimizin ülke ekonomisine yaptığı katkıların daha da artırılabilmesi için keçiboynuzu bitkisi üzerine daha fazla çalışmalar yapılmalı ve yeni kullanım alanları bulunmalıdır. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinden yapılan yenilebilir filmlerin bu amaca hizmet edebileceği yapılan çalışmalar sonucunda ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmanın her aşamasında büyük desteğini gördüğüm tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet TUTAŞ' a, bölümümüzün öğretim üyelerine, başta Araştırma Görevlisi Sayın Meltem AYDINLI olmak üzere diğer araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve bölümümüzün diğer çalışanlarına, projemize destek sağlayan Akdeniz Üniversitesi Araştırma Fonu'na teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Keçiboynuzu Meyvesinin Özellikleri.....	1
1.2. Keçiboynuzu Çekirdeği Polimerinin Kullanım Alanları.....	1
1.3. Keçiboynuzu Çekirdeği Polimerinin Yapısal Özellikleri.....	2
1.4. Keçiboynuzu Çekirdeği Polimerinin Çözelti Özellikleri.....	3
1.5. Yenilebilir Filmlerin Genel Özellikleri.....	4
1.6. Yenilebilir Filmlerin Sentetik Filmlere Kıyasla Üstün Özellikleri.....	6
1.7. Yenilebilir Filmlerin Yapımında Kullanılan Maddeler ve Bu Maddelerin Fonksiyonları.....	8
1.8. Yenilebilir Filmlerin Bariyer Özellikleri ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	12
1.9. Araştırmanın Amacı.....	23
2. MATERYAL ve METOD.....	24
2.1. Materyal.....	24
2.2. Metod.....	25
2.2.1. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin elde edilmesi ve saflaştırılması.....	25
2.2.2. Yenilebilir film çözeltilerinin hazırlanması.....	25
2.2.3. Yenilebilir film tabakalarının hazırlanması.....	26
2.2.4. Filmlerin su buharı transfer hızlarının ölçülmesi.....	26
2.2.5. Film kalınlıklarının ölçülmesi.....	28
2.2.6. Yenilebilir filmlerin oksijen transfer hızlarının ölçülmesi.....	28
3. BULGULAR.....	29
3.1. KÇP ve Gliserolden Yapılan Yenilebilir Filmlerin Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici (Gliserol) Miktarının Etkisi.....	29

3.2. KÇP ve Propilen Glikolden Yapılan Yenilebilir Filmlerin Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici (Propilen Glikol) Miktarının Etkisi...	33
3.3. KÇP ve Sorbitolden Yapılan Yenilebilir Filmlerin Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici (Sorbitol) Miktarının Etkisi.....	37
3.4. KÇP ve PEG 200' den Yapılan Yenilebilir Filmlerin Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici (PEG 200) Miktarının Etkisi.....	41
3.5. KÇP ve Stearopten ile Plastikleştirici Olarak Kullanılan Gliserolden Yapılmış Yenilebilir Filmlerin Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi .....	45
3.6. KÇP ve Stearopten ile Plastikleştirici Olarak Kullanılan Propilen Glikolden Yapılmış Yenilebilir Filmlerin Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi.....	49
3.7. KÇP ve Stearopten ile Plastikleştirici Olarak Kullanılan Sorbitolden Yapılmış Yenilebilir Filmlerde Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi.....	53
3.8. KÇP ve Stearopten ile Plastikleştirici Olarak Kullanılan PEG 200' den Yapılmış Yenilebilir Filmlerde Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi.....	57
3.9. KÇP ve Balmumu ile Plastikleştirici Olarak Kullanılan Gliserolden Yapılmış Yenilebilir Filmlerde Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi.....	61
3.10. KÇP ve Balmumu ile Plastikleştirici Olarak Kullanılan Propilen Glikolden Yapılmış Yenilebilir Filmlerde Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi.....	65
3.11. KÇP ve Balmumu ile Plastikleştirici Olarak Kullanılan Sorbitolden Yapılmış Yenilebilir Filmlerde Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi.....	69
3.12. KÇP ve Balmumu ile Plastikleştirici Olarak Kullanılan PEG 200' den Yapılmış Yenilebilir Filmlerde Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi.....	73

3.13. KÇP ve Plastikleştirici Olarak Propilen Glikol Kullanılarak Yapılmış Yenilebilir Filmlerin O <sub>2</sub> Permeabilitesi Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi.....	77
3.14. KÇP ve Plastikleştirici Olarak Sorbitol Kullanılarak Yapılmış Yenilebilir Filmlerin O <sub>2</sub> Permeabilitesi Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi.....	78
3.15. KÇP ile 0.1g Stearopten ve Gliserolden Yapılmış Modifiye Yenilebilir Filmlerin O <sub>2</sub> Permeabiliteleri Üzerine Gliserol Miktarının Etkisi.....	79
4. TARTIŞMA.....	80
5. SONUÇ.....	94
6. KAYNAKLAR.....	97
7. EKLER.....	104
Ek-1 a: Stearoptenin hidrokarbon bileşenleri.....	104
Ek-1 b: Stearoptenin bileşimindeki uzun zincirli yağ asitleri ve alkoller.....	105
Ek-2 a: Şekil 3.1.a' daki grafiğe ait veriler.....	106
Ek-2 b: Şekil 3.1.b' deki grafiğe ait veriler.....	107
Ek-3 a: Şekil 3.3.a' daki grafiğe ait veriler.....	108
Ek-3 b: Şekil 3.3.b' deki grafiğe ait veriler.....	109
Ek-4 a: Şekil 3.5.a' daki grafiğe ait veriler.....	110
Ek-4 b: Şekil 3.5.b' deki grafiğe ait veriler.....	111
Ek-5 a: Şekil 3.7.a' daki grafiğe ait veriler.....	112
Ek-5 b: Şekil 3.7.b' deki grafiğe ait veriler.....	113
Ek-6 a: Şekil 3.9.a' daki grafiğe ait veriler.....	114
Ek-6 b: Şekil 3.9.b' deki grafiğe ait veriler.....	115
Ek-7 a: Şekil 3.11.a' daki grafiğe ait veriler.....	116
Ek-7 b: Şekil 3.11.b' deki grafiğe ait veriler.....	117
Ek-8 a: Şekil 3.13.a' daki grafiğe ait veriler.....	118
Ek-8 b: Şekil 3.13.b' deki grafiğe ait veriler.....	119
Ek-9 a: Şekil 3.15.a' daki grafiğe ait veriler.....	120
Ek-9 b: Şekil 3.15.b' deki grafiğe ait veriler.....	121
Ek-10 a: Şekil 3.17.a' daki grafiğe ait veriler.....	122

Ek-10.b: Şekil 3.17.b' deki grafiğe ait veriler.....	123
Ek-11.a: Şekil 3.19.a' daki grafiğe ait veriler.....	124
Ek-11.b: Şekil 3.19.b' deki grafiğe ait veriler.....	125
Ek-12.a: Şekil 3.21.a' daki grafiğe ait veriler.....	126
Ek-12.b: Şekil 3.21.b' deki grafiğe ait veriler.....	127
Ek-13.a: Şekil 3.23.a' daki grafiğe ait veriler.....	128
Ek-13 b: Şekil 3.23.b' deki grafiğe ait veriler.....	129
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler:

- A : Film örneğinin alanı  
 $a_w$  : Su aktivitesi  
 $P_{H_2O}$  : Doygun tuz çözeltisinin desikatör ortamındaki su buharı basıncı  
 $P^0_{H_2O}$  : Saf suyun sıcaklıkla değişen su buharı basıncı  
 $\Delta P$  : Filmin iki tarafındaki su buharı kısmi basınç farkı  
 $\Delta W$  : Film ve  $CaCl_2$  içeren cam kabın sabit geçirgenlik hızına ulaşılmaya kadar ağırlığındaki artış  
X : Film kalınlığı

### Kısaltmalar:

- AM : Asetillenmiş monogliserid  
BW : Balmumu  
CC : Kalsiyum kazeinat  
CMC : Karboksimetil selüloz  
G : Gliserol  
Gal. : Galaktoz  
HDPE : Yüksek yoğunluklu polietilen  
HPC : Hidroksipropil selüloz  
HPMC : Hidroksipropilmetil selüloz  
KÇP : Keçiyoynuzu çekirdeği polimeri  
LDPE : Düşük yoğunluklu polietilen  
Man. : Mannoz  
MC : Metil selüloz  
PA : Palmitik asit  
PEG 200 : Polietilen glikol 200  
PEG 400 : Polietilen glikol 400  
PEG 600 : Polietilen glikol 600  
PEG 1000 : Polietilen glikol 1000  
PG : Propilen glikol  
PW : Parafin vaksı  
S : Sorbitol

SA : Stearik asit  
SC : Sodyum kazeinat  
SPI : Soya proteini izolatu  
St : Stearopten  
WG : Buğday gluteni  
WPI : Süt proteini izolatu

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin yapısı.....	2
Şekil 3.1. KÇP ve plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25°C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi.....	29
Şekil 3.2. KÇP ve plastikleştirici (gliserol) kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin değişimi.....	32
Şekil 3.3. KÇP ve plastikleştirici olarak propilen glikol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25°C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi.....	34
Şekil 3.4. KÇP ve plastikleştirici (Propilen glikol) kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin değişimi.....	36
Şekil 3.5. KÇP ve plastikleştirici olarak sorbitol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25°C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi.....	38
Şekil 3.6. KÇP ve plastikleştirici (sorbitol) kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin değişimi.....	40
Şekil 3.7. KÇP ve plastikleştirici olarak PEG 200 kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25°C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi.....	42
Şekil 3.8. KÇP ve plastikleştirici (PEG 200) kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin PEG 200 miktarı ile değişimi.....	44
Şekil 3.9. KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25°C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi.....	46



Şekil.3.10. KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin gliserol miktarı ile değişimi.....	48
Şekil 3.11. KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak propilen glikol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25 <sup>0</sup> C sıcaklık ve %84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi.....	50
Şekil.3.12. KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak propilen glikol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin propilen glikol miktarı ile değişimi.....	52
Şekil 3.13. KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak sorbitol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25 <sup>0</sup> C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi.....	54
Şekil.3.14. KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak sorbitol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin sorbitol miktarı ile değişimi.....	56
Şekil 3.15. KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak PEG 200 kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25 <sup>0</sup> C sıcaklık ve %84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi.....	58
Şekil.3.16. KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak PEG 200 kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin PEG 200 miktarı ile değişimi.....	60
Şekil 3.17. KÇP ile 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25 <sup>0</sup> C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi.....	62
Şekil.3.18. KÇP ile 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin gliserol miktarı ile değişimi.....	64
Şekil 3.19. KÇP ile 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak propilen glikol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25 <sup>0</sup> C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi.....	66

Şekil 3.20. KÇP, 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak propilen glikol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin propilen glikol miktarı ile değişimi.....	68
Şekil 3.21. KÇP ile 0.1g balmumu içeren ve plastikleştirici olarak sorbitol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25 <sup>0</sup> C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi.....	70
Şekil 3.22. KÇP, 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak sorbitol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin sorbitol miktarı ile değişimi.....	72
Şekil 3.23. KÇP ile 0.1g balmumu içeren ve plastikleştirici olarak PEG 200 kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25 <sup>0</sup> C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı artışı değişimi.....	74
Şekil 3.24. KÇP, 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak PEG 200 kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin PEG 200 miktarı ile değişimi.....	76
Şekil 3.25. Propilen glikol miktarı ile oksijen permeabilitesinin değişimi.....	77
Şekil 3.26. Sorbitol miktarı ile oksijen permeabilitesinin değişimi.....	78
Şekil 3.27. Gliserol miktarı ile oksijen permeabilitesinin değişimi.....	79
Şekil 4.1. KÇP' den hazırlanan yenilebilir filmlerin su buharı permeabiliteleri üzerine farklı plastikleştiricilerin etkisi.....	82
Şekil 4.2. KÇP ile farklı plastikleştirici ve 0.1g stearoptenden yapılan modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeabilitelerinin plastikleştirici cinsi ve miktarıyla değişimi.....	84
Şekil 4.3. KÇP ile dört farklı plastikleştirici ve 0.1g balmumu ile hazırlanan modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeabilitelerinin plastikleştiricinin cinsi ve miktarları ile değişimi.....	86
Şekil 4.4. KÇP' den yapılan ve plastikleştirici olarak gliserol içeren modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeabilitesi değişimleri.....	87
Şekil 4.5. KÇP' den yapılan ve plastikleştirici olarak propilen glikol içeren üç farklı bileşimdeki modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeabilitesi değişimleri.....	88

Şekil 4.6. KÇP' den yapılan ve plastikleştirici olarak sorbitol içeren üç farklı bileşimdeki yenilebilir filmin su buharı permeabilitesi değişimleri.....	88
Şekil 4.7. KÇP' den yapılan ve palstikleştirici olarak PEG 200 içeren üç farklı bileşimdeki modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeabilitesi değişimleri.....	89

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. KÇP ve plastikleştirici olarak gliserol içeren film çözeltilerinin bileşimi.....	29
Çizelge 3.2. KÇP ve gliserolün değişen miktarlarını içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25 <sup>0</sup> C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri.....	31
Çizelge 3.3. KÇP ve plastikleştirici olarak propilen glikol içeren film çözeltilerinin bileşimi.....	33
Çizelge 3.4. KÇP ve propilen glikolün değişen miktarlarını içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25 <sup>0</sup> C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri.....	35
Çizelge 3.5. Plastikleştirici olarak sorbitol içeren film çözeltilerinin bileşimi.....	37
Çizelge 3.6. KÇP ve sorbitolün değişen miktarlarını içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25 <sup>0</sup> C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri.....	39
Çizelge 3.7. KÇP ve plastikleştirici olarak PEG 200 içeren film çözeltilerinin bileşimi.....	41
Çizelge 3.8. KÇP ve PEG 200' ün değişen miktarlarını içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25 <sup>0</sup> C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri.....	43
Çizelge 3.9. KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak gliserol içeren film çözeltilerinin bileşimi.....	45
Çizelge 3.10. 0.1g stearopten ile değişen miktarlarda gliserol içeren KÇP' den yapılmış yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25 <sup>0</sup> C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri.....	47
Çizelge 3.11. KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak propilen glikol içeren film çözeltilerinin bileşimi.....	49
Çizelge 3.12. 0.1g stearopten ile ve değişen miktarlarda propilen glikol içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25 <sup>0</sup> C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri.....	51

Çizelge 3.13. KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak sorbitol içeren film çözeltilerinin bileşimi .....	53
Çizelge 3.14. 0.1g stearopten ile değişen miktarlarda sorbitol içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25 <sup>0</sup> C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri .....	55
Çizelge 3.15. KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak PEG 200 içeren film çözeltilerinin bileşimi .....	57
Çizelge 3.16. 0.1g stearopten ile değişen miktarlarda PEG 200 içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25 <sup>0</sup> C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri .....	59
Çizelge 3.17. KÇP ile 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak gliserol içeren film çözeltilerinin bileşimi .....	61
Çizelge 3.18. 0.1g balmumu ile değişen miktarlarda gliserol içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25 <sup>0</sup> C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri .....	63
Çizelge 3.19. KÇP ile 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak propilen glikol içeren film çözeltilerinin bileşimi .....	65
Çizelge 3.20. 0.1g balmumu ile değişen miktarlarda propilen glikol içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25 <sup>0</sup> C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri .....	67
Çizelge 3.21. 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak sorbitol içeren film çözeltilerinin bileşimi .....	69
Çizelge 3.22. 0.1g balmumu ile değişen miktarlarda sorbitol içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25 <sup>0</sup> C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri .....	71
Çizelge 3.23. 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak PEG 200 içeren film çözeltilerinin bileşimi .....	73
Çizelge 3.24. 0.1g balmumu ile değişen miktarlarda PEG 200' ün içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25 <sup>0</sup> C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri .....	75
Çizelge 3.25. KÇP ve propilen glikolden hazırlanan filmlerin 23 <sup>0</sup> C ve % 0 bağıl nem ortamında belirlenen oksijen permeabiliteleri .....	77

Çizelge 3.26	KÇP ve sorbitolden hazırlanan yenilebilir filmlerin 23°C ve % 0 bağıl nem ortamında belirlenen oksijen permeabiliteleri.....	78
Çizelge 3.27	KÇP ile 0.1g stearopten ve gliserolden hazırlanan filmlerin 23°C ve % 0 bağıl nem ortamında belirlenen oksijen permeabiliteleri.....	79
Çizelge 4.1	KÇP ile farklı plastikleştiriciler (gliserol, sorbitol, propilen glikol ve PEG 200) kullanılarak hazırlanan, stearopten ve / veya balmumu ile modifiye edilen yenilebilir filmler ile polisakkarit, protein ve lipid bazlı yenilebilir filmlerin ve sentetik filmlerin su buharı ve oksijen permeabiliteleri.....	91

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Keçiboynuzu Meyvesinin Özellikleri

Baklagiller familyasından olan keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua*); Akdeniz iklimi taşıyan bölgelerin tipik bir bitkisi olup, bu iklim kuşağında eski çağlardan beri doğal olarak yetişmektedir. Zamanımızda Akdeniz iklimine sahip Kıbrıs, Güney Yunanistan, Girit, Güney İtalya, Sicilya, Sardunya, Portekiz, Cezayir, Tunus, Amerika Birleşik Devletleri ve İsrail'de yoğun bir şekilde keçiboynuzu tarımı yapılmaktadır (Davis 1970, Moza 1989). Yurdumuzda ise Akdeniz ve Ege kıyılarında doğal olarak yetişmekle birlikte Antalya, Mersin ve Muğla illeri ve ilçelerinde yaygın olarak tarımı yapılmaktadır.

Keçiboynuzu meyvesi; çok az miktarda yağ içermesine karşın; şeker ve protein bakımından çok zengindir. % 4 – 5 protein, % 15 glukoz ve fruktoz ile % 30 sakkaroz olmak üzere toplam % 45 – 50 şeker içeriğine sahiptir. Ayrıca A ve B kompleks vitaminleri ile kalsiyum, fosfor, demir, bakır ve magnezyum gibi mineralleri de içermektedir (Eti ve Kaşka 1990).

Keçiboynuzu meyvesi çekirdeği ise kabuk, endosperm ve embriyo gibi üç ana kısımdan oluşur ve endosperm içerdiği galaktomannandan oluşan tragasol olarak bilinen polisakkaritten dolayı büyük endüstriyel öneme sahiptir (Yurdagel ve Teke 1985).

### 1.2. Keçiboynuzu Çekirdeği Polimerinin Kullanım Alanları

Bu polisakkarit polimer ve türevleri; su emici özelliği, yavaş çözünmesi ve ısı şoklarına dayanıklılığı nedeniyle pek çok alanda kullanım imkanı bulmaktadır (Kızıltan 1989).

- Salam, sosis, sucuk gibi et ürünlerinde ve dondurmalarda katkı maddesi olarak,

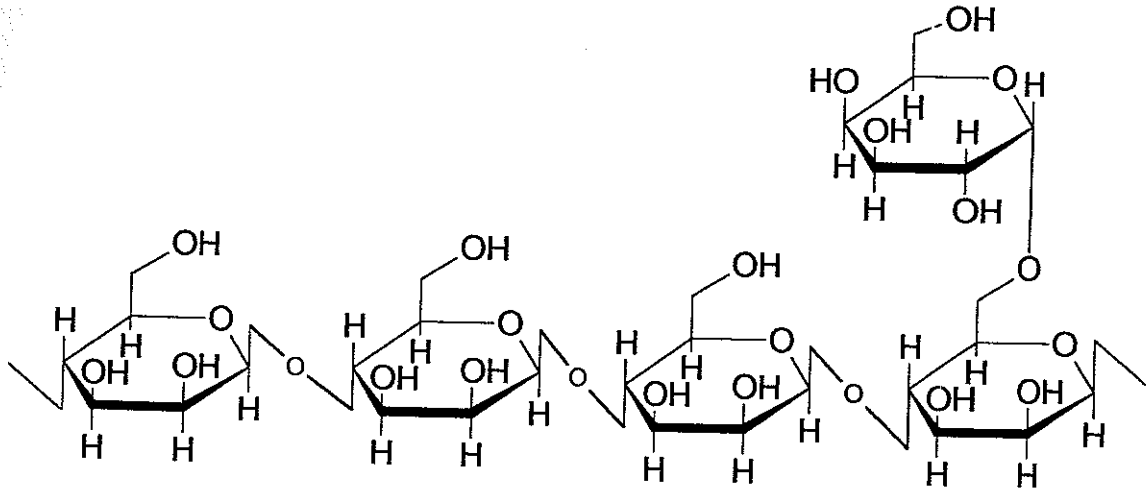
- Hidrofilik karakterli olması nedeniyle soslarda depolama süresince meydana gelen ağırlık azalmasını önemli ölçüde azaltmak ve ürünün niteliğini arttırmak için,



- Pasta ve çöreklerde ürün yapısındaki gevrekliği ve ufalanmalarını azaltarak ürünün uzun süre bayatlamadan muhafaza edilmesini sağlamak,
- Kozmetik, boya, kağıt ve tekstil sanayiinde,
- Eczacılıkta,
- Petrol sondaj çalışmalarında kullanılmaktadır (Kızıltan 1989, Eti ve Kaşka 1990).

### 1.3. Keçiboynuzu Çekirdeği Polimerinin Yapısal Özellikleri

Keçiboynuzu çekirdeği polimeri; (4:1) oranında  $\beta$ -D-mannopiranozil ve  $\alpha$ -D-galaktopiranozil birimlerinden oluşan nötral bir polisakkarit olup  $\beta$ -D-mannopiranozil birimlerinin 1-4 glukozidik bağlarla bağlanması ile oluşan doğrusal ana polimer zincirine,  $\alpha$ -D-galaktopiranozil birimlerinin 1-6 şeklinde bağlanmasıyla meydana gelmiştir (Zhan vd 1993, Fernandes vd 1993, Nisperos-Carriedo 1994). (Şekil 1.1.).



Şekil 1.1. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin yapısı

Bununla beraber, keçiboynuzu çekirdeği polimerinde bulunan (Man / Gal) oranı; meyvenin orijinine ve bitkinin büyüme şartlarına göre değişmektedir (Zhan vd 1993).



#### 1.4. Keçiboynuzu Çekirdeği Polimerinin Çözelti Özellikleri

Doğal olarak meydana gelen polisakkaritlerin sudaki çözünürlükleri daha çok sülfat, karboksil gibi iyonlaşabilen gruplar ile ana zincire 1-6 bağlanmalarıyla gerçekleşen dallanmalardan kaynaklanmaktadır. 1-6 glukozidik bağlanmalarla polimer zincirinin homojen doğrusal yapısı bozulmakta, polimer zincirleri arasındaki düzgün yerleşme azaltılarak çözünürlüğe ve çözelti dayanıklılığına katkıda bulunmaktadır. Polimer zincirindeki dallanma, polimer zincirleri arasındaki etkileşimleri azaltmaktadır. Bir molekülün çözelti viskozitesine katkısı dallanma derecesi artarken üstel olarak azalır. Yaygın olarak kullanılan polisakkaritler; suda çözünen, moleküller arası etkileşimleri etkin bir şekilde azaltan ve üzerinde sadece yeterli yan zincirlerin bulunduğu lineer polisakkaritlerdir. Keçiboynuzu çekirdeği polimeri bu özellikleri taşıyan önemli doğal polisakkarit polimerlerden biridir (Whistler 1973).

Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin çözünürlük ve çözelti özellikleri; polimerin dallanma ve (Man / Gal) oranına göre değişmektedir (Ochoa ve Casas 1992). Polimer yapısında (Man / Gal) oranı arttıkça, sudaki çözünürlüğü azalmaktadır (Fernandes vd 1991) Polimerin sıcak ve soğuk sudaki farklı çözünürlüklerinin de (Man / Gal) oranı ile yakından ilgili olduğu belirlenmiştir. Polimerin sudaki çözeltisinde, konsantrasyon arttıkça görünür viskozite önemli miktarda artmakta ve sıcaklığın artmasıyla ise azalmaktadır. Bu tersine etki muhtemelen yüksek sıcaklıkta çözeltideki moleküller arası etkileşimlerin daha zayıf olmasından kaynaklanmaktadır (Ochoa ve Casas 1992). Çözünürlük sıcaklığı arttıkça; görünür viskozite artmakla birlikte, sıcaklık 80°C'nin üzerine çıkartılırsa azalmaktadır. Bunun nedeni molekül içi bağların sayısındaki farklılık ve düşük sıcaklıklarda çözünmeyen bazı maddelerin yüksek sıcaklıklarda çözünmesidir. 80°C ve üstündeki sıcaklıklarda, çözeltideki moleküllerin ısısal bozunması veya molekül içi bağların zayıflayarak kopması nedeniyle viskozite düşmektedir. Keçiboynuzu çekirdeği polimeri homojen bir polisakkarit olmadığından, düşük sıcaklıkta çözünen moleküller yüksek sıcaklıkta çözünen moleküllerden biraz daha farklı olabilmektedir. Bu farklılık molekül ağırlığı ve dallanma şeklinden kaynaklanabilir. Çözünme sıcaklığı arttıkça, yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek (Man /

Gal) oranına sahip moleküller çözünür ve bunun sonucu olarak da viskozite artar (Ochoa ve Casas 1992).

Keçiboynuzu çekirdeği polimeri; pek çok organik çözücüde çözünmez. Diğer hidrokolloidlerle olduğu kadar karbohidratlarla ve proteinlerle de uyumludur. Karrageenan, agar veya ksantan gumlarıyla birlikte jeller oluşturabilir (Nisperos – Carriedo 1994).

Bu polisakkarit polimerin en önemli özelliği; geniş bir sıcaklık ve pH aralığında sulu çözelti viskozitesinin yüksek oluşudur. Polimer; pH : 2 - 10 arasında kararlıdır (Nisperos – Carriedo 1994).

### 1.5. Yenilebilir Filmlerin Genel Özellikleri

Gıdaların raf ömürlerini uzatmak ve gıda kalitesini korumak amacıyla yenilebilir film ve kaplamaların kullanımı yeni değildir. Çin'de bozulmalarını geciktirmek için portakal ve limonların vaksle kaplanmaları 12. ve 13. yüzyıllara rastlamaktadır. 16. yüzyılda gıdalar, nem kaybı hızını yavaşlatmak için yağla kaplanmışlardır. 1930'lu yıllarda parafin vaksları, narenciye ürünlerinin nem kaybını azaltmak amacıyla kullanılmak üzere ticarileşmiştir. 1950'lerde karnauba vaks yağı - su emülsiyonları geliştirilerek taze meyve ve sebzelerin kaplanmasında kullanılmışlardır (Kester ve Fennema 1986).

Pek çok gıda, üniform şekilde dağılmamış halde büyük miktarlarda su içerir. Böyle bir durumda gıda içerisinde su aktivitesi ( $a_w$ ) gradyentleri mevcuttur ki bu da suyun yüksek  $a_w$ 'li bölgelerden düşük  $a_w$ 'li bölgelere göç etmesine yol açar. Bir gıdanın su aktivitesindeki değişiklikler; gıdayla onu çevreleyen atmosfer arasındaki etkileşimlerden de kaynaklanabilir. Gıda ürününün veya gıda ürününün belirli bir bileşeninin optimum kaliteye ve kabul edilebilir düzeyde güvenliğe sahip olabilmesi için gıda içerisinde kritik seviyelerde su aktivitesinin sürdürülebilir olması gerekmektedir. Bu nedenle pek çok gıda uygulaması için, bir yenilebilir filmin sahip olması gereken en önemli fonksiyonel özellik; nem göçüne karşı göstereceği dirençtir

(Labuza ve Biquet 1988). Gıda ürünlerini ve bileşenlerini yenilebilir filmlerle kaplamak suretiyle bu tür nem transferleri önlenmiş olur.

Su buharı geçişinin yanı sıra  $O_2$  ve  $CO_2$  gibi gazların geçişi de gıdaların raf ömürlerini etkilemektedir. Pek çok gıda ürünüde bozulmanın birinci nedeni; lipidlerin, vitaminlerin, tat bileşiklerinin veya pigmentlerin oksidasyonudur. Bu tür bir bozulmaya uğrayacağı düşünülen gıda maddelerinin  $O_2$  geçirmeyen ve antioksidantlar içeren yenilebilir filmlerle kaplanması; raf ömrünü arttıracığı gibi, dıştan uygulanan sentetik filmin maliyetini de düşürecektir.

Özellikle hidrofilik polimerlere dayalı bazı yenilebilir filmler; katı ve sıvı yağların geçişlerine karşı oldukça dirençlidirler. Bu özellikteki bir yenilebilir film, yağın gıda içerisine difüzyonunu önleyerek gıdanın besin değerini ve sensör özelliklerini korur ve geliştirir.

Yenilebilir filmlerin önemli bir başka kullanım alanı ise, tat ve koku verici maddelerin mikrokapsüllenmesidir. Yenilebilir filmler; tat ve koku verici maddelerin gıda içerisinde serbest halde bulunabilmesini sağlamak, tat ve koku verici maddeyi gıda ile etkileşimden veya oksidasyon gibi bozucu reaksiyonlardan korumak, depolama süresince alıkoymak ve kontrollü olarak serbest bırakmak gibi pek çok amaçla kullanılabilirler.

Gıdalarda ayrıca, mikrobiyal çoğalmanın başladığı kritik  $a_w$  değerleri de bulunmaktadır. Genellikle bakteri, maya ve küf gelişimleri sırasıyla; 0,85, 0,70 ve 0,60  $a_w$  değerlerinin altında kontrol altındadırlar (Troller 1980). Kuru gıdalarda maksimum dayanıklılık 0,2, - 0,3  $a_w$  değerlerinde elde edilmektedir. Bu değerlerin üzerinde enzimatik olmayan kararın, vitaminlerin, pigmentlerin ve lipidlerin bozunmaları gibi kimyasal ve enzimatik pek çok reaksiyonun hızında artış gözlenir (Labuza 1984). Bu reaksiyonlarda su; çözügen, katalizör ve reaktif olarak rol oynamaktadır.

Antimikrobiyal maddeler içeren yenilebilir filmler, uzun bir süre için gıda yüzeylerinde mikrobiyal gelişimi önleme kapasitesine sahiptirler.

Bazı durumlarda, bir gıdanın yapısal olarak kuvvetlendirilmesi, gıdayı yenilebilir film ile kaplamak suretiyle gerçekleştirilebilir. Bunun sonucunda işleme, depolama ve dağıtım esnasında gıdanın dayanıklılığı önemli ölçüde arttırılır. Böyle bir uygulamaya örnek; elle tutma esnasında epidermal hücrelerin zedelenmesi ve böylece meydana gelebilecek yüzey kararmasını önlemek amacıyla taze gıdaların yenilebilir filmle kaplanmasıdır.

#### 1.6. Yenilebilir Filmlerin Sentetik Filmlere Kıyasla Üstün Özellikleri

Bazı gıdalar; içerdikleri nem buldukları çevreye buharlaştığında taze karakterlerini kaybederlerken bazıları da nem kazandıkları zaman tazeliklerini kaybederler. Daha karmaşık gıda sistemlerinde, nemin gıdanın bir bileşeninden diğer bir bileşenine transfer olmasıyla da kalite kaybı meydana gelir. Gıdanın içerisine sentetik bir madde konulamayacağından, bu durumda en etkin yol, gıda katmanları arasına yenilebilir filmlerin yerleştirilmesidir (Krochta 1992).

Taze meyve ve sebzeler henüz canlılıklarını sürdürdükleri için, solunum ve terleme yapmaya devam ederler. Solunum esnasında oksijen alınır ve karbondioksit verilir. Terleme; atmosfere nem salınarak gerçekleştirilir. Gıda ürünlerinin içerisine oksijenin difüzyonu sonucunda olgunlaşma, oksidasyon reaksiyonları ve etilen üretimi gibi pek çok biyokimyasal reaksiyon meydana gelir. Bu reaksiyonlar; aroma, koku ve renk kayıplarına ve raf ömrünün kılmasına yol açarlar. Bu tür kalite kayıplarını önlemek için, gıda içerisine difüze olan oksijen düzeyinin, yine gıda kalitesini bozan anaerobik solunuma yol açmayacak şekilde belirli bir düzeye düşürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla, kontrollü gaz değiş - tokuşuna imkan veren yenilebilir filmlerin kullanılması uygundur (Wong vd 1994).

İşlenmiş meyve ve sebzelerde de, işleme esnasında hücre dokusunda ve hücre membranlarında meydana gelen bozulmalar sonucunda, membranla ilişkili binlerce olay meydana gelir (Davies 1987). Hücre dokusu bütünlüğünün bozulması, endojenik enzim ve maddelerin kompartmantasyonunu bozar ve enzim katalizli pek çok değişiklikler meydana gelir. Enzim katalizli bu reaksiyonlar gıdanın görünümünde, renginde, koku

ve lezzetinde olumsuz değişiklikler yaparak kalitesini bozarlar. Fiziksel hasarlar etilen oluşumunu ve solunumu arttırırken mikroorganizmaların saldırılarına da imkan verirler (Wong 1994). Bu olayları önlemek, gıdanın yapısal bütünlüğünü, koku ve tat bileşiklerini korumak amacıyla yenilebilir filmler kullanılabilirler.

Antimikrobiyal maddeler ve antioksidantlar içeren yenilebilir filmler gıdaların korunmasında etkindirler (Kester ve Fennema 1986).

Işığa karşı bariyer filmler; boyar maddeleri, kokuları ve besinleri ışık etkisiyle bozunmaya karşı korurlar (Torres 1984).

Yenilebilir gıda filmi; film yapıcı yüksek molekül ağırlıklı yenilebilir maddelerden yapılan; nem, oksijen, karbondioksit ve katı hareketliliğine karşı bariyer özelliği taşıyan, gıda katkı maddeleri için taşıyıcı olarak kullanılabilen ince ve sürekli bir tabakadır.

Bütün bu özelliklerine rağmen yenilenilir film ve kaplamalar; uzun süreli depolama amacıyla yenilemeyen sentetik paketleme materyallerinin yerine kullanılamazlar. Yenilebilir filmlerin kullanımı; toplam gıda kalitesini arttırabilme, raf ömrünü uzatabilme ve paketleme maliyetlerini düşürebilme kabiliyetlerine dayanmaktadır (Kester ve Fennema 1986).

Yenilebilir filmlerin sentetik filmlere kıyasla üstün özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

1. Yenilebilir gıda filmleri; gıda ürünü ile birlikte tüketilebilecekleri için çevre kirliliğine yol açmazlar.
2. Ürünle birlikte tüketilmeler bile, doğal maddelerden oluştukları için kolayca bozunup doğaya geri dönebilirler.
3. Koku, renk ve tatlandırıcılarla zenginleştirilen filmler, ürünün sensör özelliklerini geliştirmektedirler.

4 Özellikle protein esaslı filmler, gıda ürünlerinin besin değerini arttırmaktadırlar

5. Filmler heterojen gıdalarda, gıda içi nem, yağ ve katı geçişlerini önlemede mükemmel sonuçlar vermektedirler

6. Yenilebilir filmler, antioksidant ve antimikrobiyal maddeleri taşıyabilirler ve bu sayede istenen kısımda lokal bir koruma sağlarlar

7. Filmler mikrokapsülleme yoluyla gıda ürünündeki uçucu bazı kokuların korunmasını sağlarlar

8. Yenilebilir gıda filmleri, sentetik filmler ile birlikte kullanılmaya müsaittirler. 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.

Görüldüğü gibi, yenilebilir filmlerin gösterdikleri fonksiyonların çoğu sentetik paketleme materyallerinkiler ile aynıdır. Özel bir uygulama için önemli olan fonksiyonel özellikler, gıda ürününe ve onun bozulma şekline bağlıdır. Örneğin gıdanın kendisi veya heterojen bir gıda sisteminde bileşenlerden biri doymamış yağlar bakımından zengin ise, oksijen geçişine son derece dirençli bir yenilebilir film gerekir. Bununla beraber eğer yenilebilir film taze meyve ve sebzelerde kurumayı geciktirmek amacıyla kullanılacaksa, fizyolojik bozulmaları ve hızla kalite kaybına neden olan anaerobik solunumu önlemek için, belli bir dereceye kadar oksijen ve karbondioksit geçişine imkan veren ancak su geçişine engel olan yenilebilir filmlerin kullanımı gerekir.

### **1.7. Yenilebilir Filmlerin Yapımında Kullanılan Maddeler ve Bu Maddelerin Fonksiyonları**

Yenilebilir filmler, film yapıcı yüksek molekül ağırlıklı bir polimer ile plastikleştirici ve çözügen olmak üzere üç ana bileşenden oluşurlar. Yenilebilir film yapımında kullanılan bu maddeler filmin yapısı ve özelliklerine doğrudan etki ederler (Kester ve Fennema 1986).



Yenilebilir filmlerin yapımında kullanılan maddelerin tüketici tarafından kabul edilebilecek bir lezzet ve yapıya sahip olmaları gerekir. Bunlara ilave olarak plastikleştiriciler, tatlandırıcılar, antimikrobiyaller, fungusitler ve doğal antagonistler, antioksidantlar ve ışık absorplayıcı maddeler filmlerin mekanik, bariyer, duyuşal ve besleyici özelliklerini geliştirmek için film çözeltisine eklenebilirler.

Yenilebilir film yapımında kullanılan film yapıcı maddeler; lipidler, polisakkaritler ve proteinlerdir (Guilbert 1986). En çok kullanılan polisakkaritler selüloz türevleri olup metil selüloz (MC), karboksimetil selüloz (CMC), hidroksipropil selüloz (HPC) ve hidroksipropilmetil selüloz (HPMC) bunlardandır. Bunların yanı sıra; nişasta ve türevleri, pektinler, karrageenan, alginatlar agar ve furcellaran, gum arabik, gum tragakanth, gum gatthi ve gum karaya, guar gum ve keçiboynuzu çekirdeği polimeri (KÇP), ksantan gum ve gellan gum ile kitosan polisakkarit polimerleri de kullanılmaktadırlar (Nisperos – Carriedo 1994).

Yenilebilir film yapımında kullanılan proteinler arasında; mısır zeini, buğday gluteni, soya proteini, fıstık proteini, keratin, kollagen, jelatin, kazein ve peynir suyu proteinleri sayılabilir. Bunların yanı sıra film yapıcı özelliğe sahip olan diğere proteinler; yumurta albumini, pamuk tohumu proteini, serum albumin ve balık proteindir (Gennadios vd 1994).

Yenilebilir film yapımında kullanılan lipid bileşikleri ise nötral lipidleri (gliserol ve yağ asidi esterleri) ve vaksları (uzun zincirli monohidrik alkollerin ve yağ asitlerinin esterleri) içermektedirler. Bu grupta asetillenmiş monogliseridler, doğal vakslar ve sürfektantlar yaygınca kullanılan yenilebilir film materyalleridir (Kester ve Fennema 1986). Reçineler ise asidik maddelerdir ve genellikle pek çok ağaç, çalı ve fundada özel bitki hücrelerinde damar ve kanallarda saklanan, yaralanmalarda ve enfeksiyonlarda iyileştirme amacıyla salgılanan özel bileşiklerdir. Karnaubu, balmumu, parafin, piriñ kepeği ve kandelila gibi vakslar yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Shellac ve odun resinleri gibi reçineler de yenilebilir film yapımında kullanılırlar.

Polisakkaritler, hidrofilik karakterde olduklarından su buharına karşı bariyer özellikleri zayıftır. Oksijen ve karbondioksit karşı seçimli geçirgenliklerinden dolayı suda çözünebilir polisakkaritlerden geliştirilen film ve kaplamalar, sebze ve meyvelerin raf ömrünün uzatılmasında kullanılmaktadırlar (Nisperos - Carriedo 1994). Proteinler ve diğer sentetik polimerler, polisakkaritlere oranla daha hidrofobiktirler. Lipidlere dayalı yenilebilir filmler daha ince ve kırılğan yenilebilir filmler oluştururlar. Lipid filmlerin; su buharı, oksijen ve karbondioksit bariyer özellikleri hidrokolloid filmlere kıyasla oldukça iyidir. Balmumu, karnauba, kandelila, parafin vaksı, yağ asitleri ve asetillenmiş trigliseridler; uzun zincirli alkoller ve uzun zincirli yağ asitlerinden oluştukları için emülsifiye edici özelliklere sahiptirler. Hidrofobik özellikteki bu maddeler hidrofilik film yapıcı polimerik maddelerin hidrofob özelliklerini geliştirmek amacıyla kullanılabilirler. Emülsiyon tekniği ile hazırlanan filmler, sadece protein ve polisakkaritten yapılmış filmlerden çok daha etkindirler (Torres 1994).

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

Plastikleştiriciler, film formülasyonlarına ilave edilen temel bileşenler olup, film yapıcı polimer zincirleri arasında ve moleküller arası kuvvetleri zayıflatarak, zincirlerin hareketliliğini ve elastik özelliği arttırmakta, gerilme direncini ve kırılğanlığı azaltmakta ve işleme kolaylığı sağlamaktadırlar (Gennadios ve Weller 1990).

Yenilebilir filmin mekanik özelliklerinde yapılan bu tür iyileştirmeler; depolama ve nakil esnasında filmin bariyer özelliklerini bozan çatlama ve ufalanmaları önlemektedir. Bununla beraber plastikleştiriciler genel olarak filmin gaz, su buharı ve çözünebilir katı madde geçirgenliğini arttırırlar (McHuhg vd 1993).

Plastikleştiricilerin film yapıcı polimer ile uyumlu olmaları ve polimer sertliğine bağlı olarak film çözeltisi içerisinde kuru bazda % 10 ile % 60 oranında eklenmeleri gerekir. Aksi halde filmin dayanıklılığı, elastikiyeti ve su buharı bariyer özellikleri üzerine ters etki yaparlar (Gontard 1993).



İyi bir plastikleştiricide bulunması gereken en önemli özellik yüksek kaynama noktası ve filmi oluşturan polimer ile kolayca karışabilmesidir (Gontard 1993).

Gıda sanayiinde kullanılan başlıca plastikleştiriciler aşağıdaki şekilde gruplandırılabilirler;

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

Antimikrobiyal maddeler yenilebilir filmlere depolama ve nakilleri esnasında küf, mantar ve bakterilerin gelişimini önlemek amacıyla eklenirler. Yaygın olarak kullanılan antimikrobiyaller; benzoik asit, sodyum benzoat, sorbik asit, potasyum sorbat ve propiyonik asittir.

Gıdalarda kullanılan kimyasal madde düzeylerinin daha düşük olmasına ilişkin tüketici talepleri, antagonistik mikroorganizmaların kullanımıyla ilgili alternatif tekniklerin araştırılmasına yol açmıştır.

Wilson ve Pusey (1985) ve Pusey vd (1986), şeftalilerde çürümeyi önlemek amacıyla, ticari meyve vakslarıyla kombinasyon halinde, bir biyolojik kontrol ajanı olan *Bacillus subtilis*' i kullanmışlardır.

Antioksidantlar; yenilebilir filmlere oksidatif bozunma ve renksizleşmeye karşı koruma sağlayarak gıdanın besin değerini, rengini muhafaza etmek ve gıdanın dayanıklılığını arttırmak amacıyla ilave edilmektedirler.

Gıda antioksidantlarının iki türü; asitler (ve onların tuz ve esterleri) ve fenolik bileşiklerdir (Sherwin 1990). Sitrik ve askorbik asit ile bunların esterleri, tek başlarına

veya fenolik antioksidantlarla birlikte kullanılmaktadırlar. Bütillenmiş hidroksianisol (BHA), bütillenmiş hidroksitoluen (BHT), tersiyer-bütillenmiş hidroksikinon (TBHQ), propilgallat ve tokoferoller gibi fenolik bileşikler gıdalarda yağlarla ilgili oksidasyonları kontrol altında tutarlar.

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar; gıdalarda antioksidantların yüzey konsantrasyonlarının yenilebilir filmler vasıtasıyla kontrol edilebileceğini göstermiştir. Antioksidant içeren yenilebilir filmler ile kaplanmış gıda sistemlerinde, bir yüzey olayı olan lipid oksidasyonu engellenebilmiştir (Guilbert 1988).

Bütünleyici bir ajan olan kalsiyum klorür, gıda ürününün doku ve rengini geliştirmek amacıyla yenilebilir filmlere ilave edilmektedir. Kalsiyum klorür çözeltileri alginat ve düşük metoksi pektin kaplamaların jelleşmesini sağlarlar. Gum akasya veya gum akasya / jelatin filmlerine kalsiyum klorür ilavesi patateslerde pişirme sonrası kararmayı kontrol altına almıştır (Mazza ve Qi 1991).

### **1.8. Yenilebilir Filmlerin Bariyer Özellikleri ile İlgili Yapılan Çalışmalar**

Yenilebilir filmlerin su buharı, mekanik ve gaz ( $O_2$ ,  $CO_2$ ) bariyer özellikleri; sıcaklık, filmin her iki tarafındaki bağıl nem ve filmin hidratlanabilirliğine oldukça bağlıdır. Yüksek  $a_w$  değerlerinde yenilebilir filmlerin sentetik filmlere göre genelde daha yüksek su buharı,  $O_2$  ve  $CO_2$  permeabilitesine sahip oldukları bulunmuştur (Guilbert 1986).

Selüloz eterlerinin hidrofilik karakteri  $HPC < MC < HPMC < CMC$  sırasında artarken, bunlardan MC, HPC ve HPMC filmleri suda çözünürler ve yağ geçişlerine karşı dirençlidirler (Gennadios 1997). MC bazlı yenilebilir filmler göreceli yüksek su buharı permeabilitesine sahiptir (Nisperos - Carriedo 1994). MC filmlerin sabit sıcaklıktaki permeabilite değerlerinin % 84 bağıl nem ortamında, % 52 bağıl nem ortamındakine göre daha yüksek olduğu görülmüştür (Çetin 1995).

Özellikle MC ve HPMC filmlerin yağ göçünü önlemekte etkin oldukları bulunmuştur. Bu filmler; özellikle kuru gıdalarla kullanım için uygun olup ürünün yağ absorplamasına ve doğal nemini kaybetmesine karşı bariyer oluştururlarken, yağın gıdaya adsorpsiyonunu da geliştirmektedirler (Nisperos - Carriedo 1994).

Ürünler için; yağ içinde su emülsiyonu, MC, tat verici ve koruyucu maddelerden oluşan yenilebilir bir film Bauer ve Neuser (Gennadios 1991) tarafından yapılmıştır. Soğukta depolama esnasında film içerisinde katılaştıran yağ, su buharı bariyeri olarak fonksiyon gösterirken, pişirme esnasında sıvılaşma ve bozulma, termojelleşme nedeniyle meydana gelen MC matriksi tarafından engellenir (Gennadios1997). Balasubranian vd (1994) tarafından, tavuk göğsü etleri HPMC ile kaplanmış ve fıstık yağı içerisinde yapılan kızartma sonrasında, yenilebilir filmle kaplanmamış kontrol numunelerine göre % 33,7 daha az yağ absorpsiyonu ve % 16,4 daha fazla nem tutulduğu tespit edilmiştir.

Park vd (1993); MC ve HPC' nin molekül ağırlıklarının filmlerin oksijen ve su buharı permeabiliteleri üzerine etkilerini incelemiş ve molekül ağırlığı arttıkça filmlerin permeabilitelerinin arttığını gözlemlemişlerdir.

Polisakkarit bazlı yenilebilir filmlerin oksijen ve karbondioksit permeabiliteleri; pek çok meyvede olgunlaşmayı geciktirecek, raf ömrünü arttıracak ve anaerobik koşulların oluşumunu önleyecek düzeydedir.

Kullanılan plastikleştiricinin tür ve konsantrasyonu da oksijen ve su buharı geçirgenliklerine 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, polietilen glikol (PEG) içeren MC ve HPC filmlerin oksijen ve su buharı geçirgenliklerine ise, genellikle plastikleştirici konsantrasyonunun etki etmediğini bulmuşlardır.

Ayrancı vd (1997), on farklı molekül ağırlıklı Polietilen glikol (PEG) kullanılarak hazırlanan selüloz bazlı filmlerde plastikleştiricinin molekül ağırlığının

filmlerin su buharı geçirgenlik hızı, permeans, permeabilite opasite üzerindeki etkilerini incelemiştir. PEG' nin molekül ağırlığı arttıkça permeabilitelerin hızla azaldığı fakat PEG' nin molekül ağırlığı 1000' in üzerine çıktığında permeabilitenin hafifçe arttığı görülmüştür.

1980'li yıllarda film yapıcı olarak CMC, sukrozun yağ asiti esterleri (mono- ve di-gliseridler) ve diğer bileşenlerden oluşan suda çözünebilir kompozit filmler ticari olarak elde edilebilir hale gelmişlerdir (Drake vd 1987). Bu tipte ticari olarak elde edilen ilk yenilebilir film, önce TAL-Pro-Long (Courtaulds Group, London) ve daha sonra Pro-Long adını almış ve yağ asitlerinin (laurat, palmitat, miristat, stearat) sukroz esterleriyle sodyum-CMC' den yapılmıştır (Baldwin 1994).

Bir başka ticari kaplama olan Semperfresh (United Agriproducts, Greeley Colorado); TAL-Pro-Long ile benzer bir kompozisyona sahiptir. Toz veya granüler formda piyasaya sürülmekte olup % 0,75 – 2 konsantrasyonlarda suyla karıştırıldığında meyve ve sebzeleri kaplamak amacıyla kullanılabilir. Semperfresh, TAL-Pro-Long gibi higroskopik olup ince bir su filmi tabakası taşır. Karbondioksit, oksijene göre su içerisinde 21 kat daha fazla çözünüp difüze olduğundan; oksijen, karbondioksitin dışarı kaçışına göre meyve içerisine daha az girer. Bunun bir sonucu olarak, daha önceki vaks kaplamalarında gözlenen aksine, meyvelerin dahili karbondioksit konsantrasyonu artış göstermesine rağmen zararlı seviyelere ulaşamazken dahili oksijen düzeyi de azaltılmış olur. Bununla beraber Semperfresh ve benzeri kaplamalar suyun hareketine karşı iyi bariyerler değildirler.

Bu tür sukroz ester-CMC bazlı yenilebilir filmler elma, armut, erik, narenciye ürünleri, muz, mango ve çileklere uygulandıklarında olgunlaşmada ve renk değişiminde gecikmeler sağlanarak raf ömrü uzatılmıştır (Baldwin 1994).

Jelatinlenmiş amilozun su – bütanol çözeltilerinden çekilen şeffaf ve yağ geçirmez filmlerin kuru koşullarda oldukça düşük oksijen permeabilitesine sahip oldukları bulunmuştur. DMSO ile ön muameleye tabi tutulmuş yüksek amiloz içerikli

(% 71) nişastanın etanol – su dispersiyonlarından çekilen filmleri, yüksek bağıl nem değerlerinde bile düşük oksijen permeabilitelerine sahiptirler (Wolff vd 1951).

Yüksek amilozlu nişastanın hidrokisipropil türevleri oldukça zayıf nem bariyer özelliğine sahipken % 78 bağıl nem değerlerine kadar dahi önemli derecede oksijen bariyeri özelliklerine sahiptirler (Roth vd 1967). Bu tür yenilebilir filmler 1960'lı yılların sonlarından itibaren Ediflex ticari ismi ile (American Maize Products Company) üretilmeye başlanmıştır. Gıda ambalajlanması bakımından bu malzeme ilk olarak etler, kümes hayvanları ve balıkları içeren donmuş gıdalarda kullanılmıştır. Ediflex filmlerin esnek, şeffaf, oksijen geçirmez, yağa dirençli ve sıcak veya soğuk suda çözünebilir oldukları bildirilmiştir (Sacharow 1972).

Aydınlı vd (1997, 2000), dört farklı molekül ağırlıklı PEG kullanarak hazırladıkları KÇP bazlı yenilebilir filmlerin su buharı ve oksijen permeabiliteleri ile, % pisluluk, % parlaklık, % toplam ışık geçirgenliği, gerilme direnci ve uzama özelliklerini incelemiştir. Yapılan çalışmada genellikle, yenilebilir filmlerin permeans ve permeabilite değerlerinin PEG' nin molekül ağırlığı ile artış gösterdiği bulunmuştur. PEG' nin hidrofobik özellikleri, molekül ağırlığı arttıkça artış göstermektedir. KÇP için en uygun plastikleştiricinin, düşük hidrofobik özelliği nedeniyle PEG 200' ün olduğu ve PEG 400 ve PEG 600' a kıyasla daha düşük molekül ağırlığına sahip olduğundan polimer zincirleri arasında kolaylıkla girebildiği tespit edilmiştir. Bu nedenle en iyi bariyer özelliğe sahip filmler PEG 200 ile plastikleştirilmiş filmler iken, PEG 400 ve PEG 600' ün daha hidrofobik oluşları nedeniyle özellikle düşük plastikleştirici içeriklerinde daha düşük permeans ve permeabilite değerlerine sahiptirler. PEG 200, PEG 400 ve PEG 600 içeren filmlerde plastikleştirici konsantrasyonu arttıkça permeans ve permeabilite değerleri artmıştır. PEG 1000 içeren filmlerde ise bu plastikleştiricinin oda sıcaklığında katı oluşu ve kurutma esnasında film yüzeylerinde katılarak heterojen ve opak bir yapı oluşturması nedeniyle, plastikleştirici konsantrasyonu arttıkça permeans ve permeabilite değerleri azalmıştır.

Alginat filmleri yağ geçişlerine karşı dirençlidirler fakat diğer hidrofilik polisakkaritlerde olduğu gibi yüksek su buharı geçirgenliklerine sahiptirler. Alginat

filmleri kuru olduklarında oldukça kırılırlar fakat plastikleştirici ilavesi ile elastik hale getirilebilirler (Glicksman 1983). Alginatların iki ve üç değerli iyonlarla reaksiyon verebilme kabiliyetlerinden dolayı alginat filmlerin oluşturulmasında bu özelliklerinden yararlanılır. Bu amaçla kullanılan en etkin iyon; jel yapıcı ajan kalsiyum iyonudur. Allen vd (1963), kalsiyum klorür kullanılarak elde edilen filmlerin, kalsiyum glukonat, kalsiyum nitrat veya kalsiyum propiyonat kullanılarak hazırlanan filmlerden daha iyi olduklarını bulmuşlardır. Bir kalsiyum alginat filmi olan Flavor – Tex; (D. H. McKee Inc. 1989) et, kümes hayvanları, deniz ürünleri, hamur işi gıdaları ve peynirleri içeren çeşitli ürünlerde büzülmeyi, oksidatif bozunmayı, nem göçünü, yağ absorpsiyonunu azaltmak ve uçucu tat ve koku bileşiklerini alıkoymak amacıyla kullanılmıştır. Alginat filmleri ayrıca gıda bileşenlerini lipid oksidasyonuna karşı da koruyabilirler (Nisperos – Carriedo 1994). Bu filmlerin sağladıkları avantajların yanı sıra kalsiyum klorür tarafından verilen acı bir tat da mevcuttur. Kalsiyum propiyonat içeren filmlerin bu tür filmlerden daha iyi tat özelliklerine sahip oldukları bulunmuştur (Gennadios 1997).

Schultz vd (1949) tarafından oluşturulan pektin filmleri yüksek su buharı permeabilitesine sahiptirler. Orijinal filmin lipidlerle kaplanması nem bariyer özelliklerini geliştirir.

Karrageenandan elde edilen yenilebilir filmler; yağlı balıkların dondurulmuş halde depo ömürlerinin uzatılması için kullanılmışlardır. Uskumru fletolarının dondurulmadan önce sulu karrageenan çözeltilerine daldırılmaları (10g / kg) ve bundan sonra  $-18^{\circ}\text{C}$ ' de depolanmaları sonucunda beş aya kadar hiçbir duyusal değişimin meydana gelmediği, kaplanmamış balıklarda ise, üç ay sonra tüketimin mümkün olamayacağı bulunmuştur. Karrageenan film çözeltilerine gallik asit veya askorbik asit gibi antioksidantların ilave edilmesi ile  $-18^{\circ}\text{C}$ ' de çürüme yedi sekiz ay kadar engellenmiştir (Stoloff 1948). Karrageenan et kaplamalarına lesitin eklendiğinde de ette oksidasyon azaltılmıştır. Karrageenan kaplamalar ayrıca Meyer vd (1959) tarafından kümes hayvanlarına da uygulanmıştır. Taze tavuk parçaları  $64^{\circ}\text{C}$ ' de 40g/L' lik sulu karrageenan çözeltilerine daldırılmıştır.  $2^{\circ}\text{C}$ ' de depolama süresince kaplanmış parçaların raf ömrü çok az artmıştır.



Orta nemli peynirlerde yüzey mikroorganizma gelişimini önlemek amacıyla ürün, sorbik asit içeren bir karrageenan / agaroz jel matrisi ile sarılmış ve direnç artırılmıştır (Torres vd 1985). Kesilmiş greyfurt dilimleri üzerine uygulanmış olan karrageenan bazlı bir kaplama 40°F da iki hafta süreli depolama sonucunda daha az büzülme, sızma ve tat bozulmasına yol açmıştır (Nisperos – Carriedo 1994).

Natrajan ve Sheldon (1995), taze kümes hayvanlarında bakteriosin nisin ilavesi için agar kaplamaların taşıyıcı olarak kullanılabilirliğini incelemiştir. EDTA, sitrik asit, polioksietilen sorbitan monolaurat ve 500mg/ml nisin ilave edilen agar filmleri, 1:2 ağırlık oranına sahip (kaplama / deri) olan ve *Salmonella typhimurium* bulaştırılmış tavuk derilerine uygulanmıştır. 4°C' de 96 saat sonunda *Salmonella typhimurium* popülasyonunda önemli oranda azalma gözlenmiştir.

Dekstran bazlı yenilebilir film ve kaplamalar, balık ve et ürünlerinde tat, koku, renk ve tazeliğin korunması amacıyla soğutma ve dondurma depolamaları esnasında kullanılmışlardır (Gennadios 1997).

Sırasıyla akasya gumu ve jelatin ile akasya gumu esaslı Spraygum ve Sealgum (Colloides Naturels Inc. 1988) isimli suda çözünebilir iki film yapıcı polimer; çikolata, fındık, peynir ve ilaç tabletlerini içeren yağimsı ve yağimsı olmayan gıdalarda koruyucu film olarak kullanılmaktadır. Bu iki yenilebilir filmin, kalsiyum klorür ile kombinasyon halinde, pişirmeden sonra patateslerin kararmasını önleme özelliğine sahip oldukları belirtilmektedir (Mazza ve Qi 1991).

Kitinin alkali ortamda hidrolizi ile elde edilen ve çeşitli deasetilasyon ve depolimerizasyon derecelerine sahip heterojen bir madde olan kitosan; dahili atmosferi değiştirip solunum hızını yavaşlatarak meyve ve sebzelerde olgunlaşmayı geciktiren yarı geçirgen yenilebilir filmler oluşturmaktadır (Nisperos - Carriedo 1994). Bu yenilebilir filmler, fungi ve fitopatojenlerin gelişimini kontrol altında tutabilmekte (El Ghaouth vd 1991) ve bir savunma enzimi olan kitinazı indükleyebilmektedir (Mauch vd 1984).

Carolan vd (1991), geniş zirai ve endüstriyel uygulama alanları olan bir kitosan türevi hazırlama yöntemi geliştirmişlerdir. Bu yöntemle bazik ortamda, monokloroasetik asit ile kitosanın reaksiyonundan N,O - karboksimetil kitosan (NOCC) hazırlanmıştır. NOCC; suda çözünebilir, biyolojik olarak bozunabilen ve seçimli geçirgen yenilebilir filmlerin oluşumunu sağlar. NOCC bazlı bir yenilebilir film olan Nutri - Save, taze meyvelerde kullanıldığında başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Meheriuk 1990, El Ghaouth vd 1991).

Butler vd (1996), plastikleştirici olarak gliserol kullanarak hazırladıkları yenilebilir kitosan filmlerin; poliviniliden klorür ve etilen - vinil alkol kopolimer filmlerine kıyasla kusursuz oksijen bariyeri olduklarını, fakat göreceli olarak düşük su buharı bariyer özelliğine sahip olduklarını bulmuşlardır. Bu filmlerin etilen permeabilitelerinin de oldukça düşük olduğu bulunmuştur. Filmlerin plastikleştirici konsantrasyonundaki artış da bariyer özelliklerini olumsuz yönde etkilemiştir.

Yenilebilir kitosan filmlerin kusursuz oksijen ve karbondioksit bariyer özelliklerine sahip oldukları başka araştırmacılar tarafından da kanıtlanmıştır (Hosokawa vd 1990, Conca ve Yang 1993, Anker 1996).

Caner vd (1998), kitosan filmlerin mekanik ve bariyer özellikleri üzerine asit, plastikleştirici ve depolama süresinin etkilerini incelemiştir. Hazırlanan dört farklı filmde plastikleştirici olarak PEG 400 ve asit olarak da asetik asit, formik asit, laktik asit ve propiyonik asit kullanılmıştır. Bu filmlerin su buharı ve oksijen permeabilitelerinin depolama süresinden bağımsız oldukları fakat plastikleştirici konsantrasyonunun ise oldukça etkin olduğu bulunmuştur. Asetik, propiyonik ve laktik asit içeren filmlerde plastikleştirici konsantrasyonundaki artış, oksijen permeabilitesini çok büyük ölçüde arttırmıştır. Bunun yanı sıra; asetik asit kullanılarak hazırlanan filmlerin, laktik asit kullanılarak hazırlanan filmlerden daha yüksek oksijen permeabilitesi ve daha düşük su buharı permeabilitesi gösterdiği bulunmuştur.

Gennadios vd (1993), mısır zeini, buğday gluteni ve buğday / soya proteini izolatlı filmlerde oksijen permeabilitesinin sıcaklıkla arttığını tespit etmişlerdir. Buğday



proteini / soya proteini izolatu filmlerin oksijen permeabilitesinin buğday proteinli filmlerinkinden daha az olduğunu tespit etmişlerdir. Buğday proteinli filmler, mısır zeini içeren filmlerden daha iyi oksijen bariyerleridirler. Bu üç protein bazlı filmlerin oksijen permeabilite değerleri; alçak ve yüksek yoğunluklu polietilen, polipropilen ve polistiren gibi yaygın olarak kullanılan sentetik filmlerinkinden daha düşüktür.

Herald vd (1996), pişirilmiş hindi göğsü dilimlerini; bir antioksidant (BHA), bir emülsiyeye edici (asetillenmiş monoglisericid) ve plastikleştirici (trietilen glikol ve sorbitol) içeren mısır zeini filmleriyle kaplamışlardır. 4<sup>0</sup>C' de üç gün süreyle depolama sonrasında; mısır zeini ile kaplanmış numunelerde poliviniliden klorür ile kaplanmış numunelere göre daha az lipid oksidasyonuna rastlanmış ve bu numunelerin tat ve koku özellikleri iyi bulunmamıştır.

Bir etilen glikol / jelatin yenilebilir filmi ile kaplanmış ve tütsülenmiş tavuk eti numunelerinin, kaplanmamış numunelere göre, 27 – 31<sup>0</sup>C'de yedi günlük depolama süresi sonunda % 15 – 21 daha fazla nem içeriğine sahip oldukları bulunmuştur. Jelatin kaplamalar balık, kümes hayvanları ve et ürünlerinde kızartma esnasında yağ absorpsiyonunu önemli ölçüde azaltmaktadır (Moorjani 1978).

Gontard vd (1993) gliserol ile plastikleştirilmiş buğday gluteni filmlerinin su buharı permeabiliteleri üzerine plastikleştirici konsantrasyonunun etkisini incelemişler ve plastikleştirici miktarındaki artışın, su buharı permeabilitesini arttırdığını tespit etmişlerdir.

McHuhg vd (1994), süt proteini bazlı yenilebilir filmlerin su buharı permeabilitesine çeşitli plastikleştiricilerin etkisini inceleyerek, eşit konsantrasyonlarda plastikleştirici olarak sorbitolün kullanıldığı filmlerin gliserol, PEG 200 ve PEG 400' ün kullanıldığı filmlerinkinden daha az su buharı permeabilitesine sahip olduklarını belirlemişlerdir.

Chick ve Ustunol (1998) tarafından laktik asit ve rennet (yoğurt veya peynir mayası) ile çöktürülmüş kazein bazlı yenilebilir filmler üzerine farklı plastikleştiricilerle

yapılan çalışmalarda, sorbitol içeren filmlerin, gliserol içeren filmlere göre daha iyi oksijen bariyeri oldukları bulunmuştur. Protein konsantrasyonundaki artış ve plastikleştirici miktarındaki azalma, gliserolle plastikleştirilmiş rennet kazein filmleri hariç, filmin oksijen bariyeri özellikleri üzerine hiç etki yapmamıştır. Oksijen permeabilitesi verilerine benzer şekilde, protein konsantrasyonundaki artış veya plastikleştirici miktarındaki azalma filmin su buharı permeabilitesi üzerine bir etki yapmamıştır. Kazein bazlı yenilebilir filmler, gliserolle plastikleştirilmiş buğday gluteni filmlerinden veya gliserol veya sorbitol ile plastikleştirilmiş süt proteini filmlerinden daha iyi nem bariyerleridirler.

McHugh ve Krochta (1994), çeşitli bağıl nemlerde, sorbitol ile plastikleştirilmiş süt proteini izolatu filmlerinin gliserol ile yapılmış filmlerinkine göre daha düşük oksijen permeabilitesine sahip olduklarını bulmuşlardır. Yenilebilir filmlerde bağıl nemin, oksijen permeabilitesi üzerine üstel bir etkisinin olduğu bildirilmiştir.

Proteinlerin camsı geçiş sıcaklıklarının (Tg) suyun plastikleştirici etkisiyle düşürüldüğü bilinmektedir (Gontard vd 1993). Su, polimerin serbest hacmini artırır ve bu sayede polimer mobilitesi ve permeabilitesi artmış olur. Poliol plastikleştiricilerin de benzer şekilde etki yaptığı bilinmektedir.

Süt proteini, ışık geçiren, esnek, kusursuz oksijen ve aroma bariyer özelliklerine sahip su bazlı yenilebilir filmler oluşturmaya karşın bu filmler hidrofilik karakterde olmalarından dolayı fazla etkin olmayan su buharı bariyerleridirler (Miller ve Krochta 1997).

Gliserol ile plastikleştirilmiş buğday gluteni filmlerinin su buharı permeabilitesi değerlerinin sorbitol ile plastikleştirilmiş filmlerden daha yüksek olduğu bulunmuştur (Cherian vd 1995).

Gennadios vd (1996) tarafından gliserol, PEG ve sorbitol kullanılarak hazırlanan yumurta albumini bazlı yenilebilir filmlerin su buharı permeabilitelerinde farklılıklar gözlenmiştir. Sorbitol içeren filmler en düşük su buharı permeabilitesine sahipken bunu

PEG içeren filmler izlemiştir. Gliserol, PEG ve sorbitol ile plastikleştirilmiş albumin filmlerin su buharı permeabilitelerindeki farklılıklar; kullanılan plastikleştiricilerin hidrofilik karakterlerindeki farklılıklara atfedilmiştir. Bu plastikleştiricilerin hidrofilik karakterindeki artış, sorbitol, PEG, gliserol sırasında artış göstermekte olup, filmlerde plastikleştirici konsantrasyonundaki artışın su buharı permeabilitesinde artışa neden olduğu bulunmuştur.

Shellac ve diğer polar reçinelerden hazırlanan filmler, oksijen, karbondioksit ve etilen gibi gazlara karşı vakslardan hazırlanan filmlere göre daha düşük permeabiliteye sahiptirler. Genellikle polar gruplar taşıyan polimer filmler, oksijene karşı en düşük permeabilite gösterme eğilimindedirler (Hagenmaier ve Shaw 1991).

Genellikle, lipid bazlı yenilebilir filmlerin oksijen permeabilitesi doymamışlık derecesiyle doğru ve zincir uzunluğu ile ters orantılı olarak değişim göstermektedir (Hernandez 1994).

Balmumu gibi vaksların su buharı permeabilite değerlerinin; asetostearin filmlerden 10, genel lipid filmlerden 25, kazein gibi protein filmlerinkinden 100 – 200 kat daha düşük olduğu bildirilmiştir (Kester ve Fennema 1989a).

Yenilebilir filmler genellikle  $0,90 < a_w$  değerlerinde kullanışsızdırlar. Bununla beraber vaksların  $0,95 < a_w$  değerlerinde bile bozulmadan kaldıkları bulunmuştur (Kester ve Fennema 1989b).

Kester vd (1989c) tarafından yapılan çalışmada; % 80 bağıl nem ortamında, balmumu ve etilselülozdan hazırlanan filmlerin su buharı geçirgenliklerinin balmumu ve CMC 'den hazırlanan emülsiyon filmlerinkinden daha az olduğu tespit edilmiştir.

Yenilebilir filmler, dış etkenlerden sentetik filmlere kıyasla daha fazla etkilenmektedirler. Polar polimerler içeren yenilebilir filmler; düşük bağıl nem ortamlarında kırılmaya yatkın olmakta, yüksek bağıl nem ortamında ise şişerek bariyer özelliklerini kaybetmektedirler.

Park vd (1993), propilen glikol, polietilen glikol ve gliserin gibi farklı plastikleştiriciler kullanılarak hazırlanan selüloz bazlı filmlerin mekanik özelliklerini inceleyerek plastikleştirici konsantrasyonu arttıkça gerilme direncinin azaldığını, uzamanın ise arttığını bulmuşlardır. Aynı çalışmada MC ve HPC' un molekül ağırlığının filmlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini de inceleyerek film yapıcı polimer MC ve HPC' un molekül ağırlığı arttıkça, filmlerin gerilme dirençlerinin arttığını saptamışlardır. MC filmlerdeki uzama miktarı HPC filmlerden daha fazla olup, HPC' un molekül ağırlığının artmasıyla çapraz bağlanma artmakta ve uzama miktarı azalmaktadır.

Gennadios vd (1996), gliserol, PEG ve sorbitol ile plastikleştirilmiş yumurta albumini filmlerinin gerilme direnci ve uzama değerlerini incelemişlerdir. Kullanılan plastikleştiricilerin tümünde, plastikleştirici konsantrasyonu arttıkça gerilme direncinin azaldığını ve uzamanın ise arttığını saptamışlardır.

Plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak hazırlanan kitosan filmlerinde plastikleştirici konsantrasyonu arttıkça gerilme direncinin azaldığı gözlenmiştir (Butler vd 1996).

Kazein bazlı yenilebilir filmlerde gerilme direnci; artan protein ve azalan plastikleştirici konsantrasyonuyla artmaktadır. Sorbitol ile yapılan filmlerin gerilme direnci, gliserol ile yapılan filmlerinkinden daha yüksektir. Gliserol ile yapılan filmler ise sorbitol ile yapılan filmlere göre daha elastik özellikte olup, daha fazla uzayabilmektedir.

Rennet kazeini filmlerinin yüzde uzaması; protein içeriğindeki artışla ve plastikleştirici konsantrasyonundaki azalmayla artmaktadır (Chick ve Ustunol 1998). Bu durum; Gennadios vd (1996) tarafından bildirilen sonuçlara terstir. Gennadios vd, filmdeki uzamanın; protein içeriğindeki azalma ve plastikleştirici konsantrasyonundaki artışla artacağını göstermişlerdir.

## 1.9. Araştırmanın Amacı

Yurdumuzda Akdeniz iklimine sahip bölgelerde doğal olarak yetişen ve kültüre edilerek tarımı yapılan keçiboynuzu bitkisi; meyvesinin etli kısmı ile çekirdeğinin bir çok endüstriyel alanda (tekstil, gıda, kağıt, petrol sondajı v.b.) kullanılma imkanına sahip değerli bir besin ve ham madde kaynağı olması nedeniyle ekonomik öneme haiz bir bitkidir.

Böylesine ekonomik değere sahip keçiboynuzu meyvesi ve çekirdeğinin doğrudan doğruya ham madde olarak ihraç edilmesi yerine yarı mamul veya mamul madde olarak ihraç edilmesi ülkemiz ekonomisine daha büyük katkılar yapabilecektir.

Bu nedenle çalışmada; keçiboynuzu çekirdeği polimeri (polisakkarit) ve farklı plastikleştiriciler (gliserol, propilen glikol, sorbitol ve PEG 200) kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin bariyer özelliklerinin (su buharı ve oksijen) incelenmesi ve çekirdek polimerinin yeni kullanım alanlarının bulunması amaçlanmıştır.

## 2. MATERYAL ve METOD

### 2.1. Materyal

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

Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin izole edilmesinde ve bu polimerden yenilebilir filmlerin hazırlanmasında aşağıdaki cihaz ve aletlerden yararlanılmıştır.

- a. Blender (Woring)
- b. Mekanik karıştırıcı (Janke and Kunkel RW 20)
- c. Elek (0.160 mm)
- d. Vakumlu etüv (Nüve EV 018)
- e. Homojenizatör (Ultra - turrax T25)
- f. Evaporatör (Bibby RE 100)
- g. TLC (Camag)
- h. Desikatör
- i. Elektronik terazi (Chyo SL - 200)
- j. Mikrometre (Mitutoyo)

Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin (polisakkarit) elde edilmesi ve saflaştırılmasında çöktürücü  $C_2H_5OH$  (Merck) kullanılmıştır. Yenilebilir filmlerin hazırlanmasında plastikleştirici olarak gliserol, propilen glikol (Fluka), sorbitol (Sigma) ve polietilen glikol (PEG 200, Sigma) kullanılmıştır.

Yenilebilir modifiye filmlerin hazırlanmasında ise modifiye edici olarak balmumu (Beeswax, Aldrich) ve gül absölü üretimi yan ürünü olan stearopten kullanılmıştır. Stearoptenin bileşimi Ek-1' de verilmiştir.

% 84.34 bağıl nem ortamının sağlanabilmesi için KCl (Merck) tuzu ve desikant olarak da  $CaCl_2$  kullanılmıştır. Tüm çalışmada deiyonize su kullanılmıştır.



## 2.2. Metod

### 2.2.1. Keçiboynuzu çekirdeği polimerinin elde edilmesi ve saflaştırılması

100 gram keçiboynuzu çekirdeği, blender ile parçalanıp elenerek polimer, dış kabuk ve çekirdeğin orta kısmında yer alan proteinden ayrılmıştır. Proteinden ayrılan çekirdek içleri önce saf su, daha sonra deiyonize su ile yıkanarak kalabilecek toz ve kabuk parçalarından temizlenmiş ve üzerine 500 ml deiyonize su ilave edilerek şişme sağlanması için bir gün süre ile oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra karışım  $70^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılarak mekanik karıştırıcı yardımıyla yüksek devirde yarım saat süreyle karıştırılmış ve polimerin suda çözünmesi sağlanmıştır. Elde edilen viskoz çözelti, elekten süzülerek katı parçacıklardan ayrılmış, süzüntü ise mekanik karıştırıcı ile yüksek devirde karıştırılan ve % 96'lık etanol içeren çöktürme kabına azar azar ilave edilerek polimerin çökmesi sağlanmıştır. Aynı işlem iki kez tekrarlanarak polimer saflaştırılmıştır.

Saflaştırılan polimer küçük parçalara ayrılarak cam levhalar üzerinde oda sıcaklığında bir gün bekletilerek kurutulmuş ve daha sonra vakum etüvünde  $50^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta ve 10 mmHg basınçta 10 saat bekletilerek tamamen neminden arındırılmıştır. Kurutulan polimer silika gel içeren desikatörde muhafaza edilmiştir.

### 2.2.2. Yenilebilir film çözeltilerinin hazırlanması

0,7 gram saflaştırılmış kuru polimer, 75 ml suda bir gün süreyle  $4^{\circ}\text{C}$ 'de bekletildikten sonra, çözelti  $70^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılarak sıcak çözelti homojenizatörle 13500 dev/dk hızla dört dakika süreyle karıştırılıp homojenize edilmiştir. Daha sonra her bir çözeltiye plastikleştirici olarak gliserol, propilen glikol, ve PEG 200' den sırasıyla 0.3, 0.6, 0.9, 1.2 ml ve sorbitolden 0.364, 0.728, 1.092, 1.456 g eklenerek 18000 dev/dk hızla beş dakika süreyle homojenize edilmiştir.

Modifiye polimer filmlerinin hazırlanmasında ise; yukarıdaki işlemler aynen uygulanmış ve hazırlanan film çözeltileri 18000 dev/dk hızla beş dakikalık homojenizasyondan sonra  $75^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılmış ve modifiye edici olarak stearopten ve



bal mumundan 0.1 g eklenerek 25500 dev/dk hızla sekiz dakika süreyle homojenize edilmiştir.

Hazırlanan film çözeltilerinde homojenizasyon esnasında ortaya çıkan hava kabarcıklarının uzaklaştırılması için 40° C' de vakum ile evaporasyon işlemi uygulanmış ve bu işlem esnasında çözeltinin 5 ml suyu da uzaklaştırılmıştır.

### **2.2.2. Yenilebilir film tabakalarının hazırlanması**

Yenilebilir film tabakalarının hazırlanmasında ince tabaka kromatografisi (TLC) film yayma ünitesinden yararlanılmıştır. Bunun için önce TLC cam plakaları temizlenmiş ve etanol ile silinip kurutulmuştur. Daha sonra, evaporatörde hava kabarcıkları uzaklaştırılmış 40° C sıcaklıktaki film çözeltisi, TLC yardımı ile 20x20 cm'lik cam plakalar üzerine kaplanmıştır. Kaplanan cam plakalar oda sıcaklığında bir gün süre ile bekletilerek kurumaları sağlanmıştır.

### **2.2.3. Filmlerin su buharı transfer hızlarının ölçülmesi**

Yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlikleri ASTM E 96-93 standart yöntemine göre tayin edilmiştir (ASTM 1993). Su buharı geçirgenliklerinin ölçülmesi amacıyla çapı 4.1 cm, derinliği 3 cm olan ve üzerinde filmin kaplanabilmesi için bir oluk bulunan özel cam kaplar kullanılmıştır.

Hazırlanan yenilebilir filmler dairesel olarak kesildikten sonra içerisinde 3 g CaCl<sub>2</sub> bulunan cam kaplar üzerine oluklara eritilmiş parafin yardımıyla sabitlenerek kaplanmıştır. Filmlerle kaplanan cam kapların ağırlık değişimleri ölçülmüştür. Tartımları alınan cam kaplar, içerisinde doymuş KCl çözeltisi bulunan küçük beherler içeren desikatörlere konulmuştur. Sabit bağıl nem ortamına sahip olan desikatörler 25±1°C sıcaklıktaki inkübatöre yerleştirilmiştir. Yenilebilir filmlerden geçen ve desikant tarafından absorplanan su buharı miktarı, her 24 saatte bir cam kapların ağırlıklarının ölçülmesi suretiyle tespit edilmiştir. Ağırlık artışlarının zamana göre değişim grafikleri çizilerek, lineer değişime ulaşıldığı zaman hesaplanan eğimden (en

küçük kareler metodu ile) yararlanılarak su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerleri hesaplanmıştır. Su buharı, permeans ve permeabilite değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır:

Su buharı geçirgenlik hızı, film ve  $\text{CaCl}_2$  içeren cam kabın zamana karşı ağırlık artışı grafiğinden hesaplanan eğimin  $(\Delta W/\Delta t)$  film alanına (A) bölünmesiyle elde edilmiştir.

$$\text{Su buharı geçirgenlik hızı} = \frac{\Delta W}{\Delta t \cdot A} \quad (1)$$

Permeans değeri, su buharı geçirgenlik hızının filmin her iki tarafındaki su buharı basıncı farkına bölünmesiyle elde edilmiştir. Kabın içerisindeki su buharı basıncı  $P_1$ , kap içerisinde desikant ( $\text{CaCl}_2$ ) bulunması nedeniyle sıfır olarak kabul edilmiştir. Kabın dışındaki su buharı basıncı,  $P_2$ , ise aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ denge bağıl nemi} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100 \quad (2)$$

Bu eşitlikte % denge bağıl nemi,  $\text{KCl}$ ' ün kap içerisine sağladığı, sıcaklık ile değişen bağıl nem,  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  ( $P_2$ ),  $\text{KCl}$  ile hazırlanan doymuş tuz çözeltisinin desikatör ortamındaki su buharı basıncıdır.  $P^0_{\text{H}_2\text{O}}$ , saf suyun sıcaklıkla değişen buhar basıncıdır.

$$\text{Permeans} = \frac{\Delta W}{\Delta t \cdot A \cdot \Delta P} \quad (3)$$

Permeabilite, permeans değerinin film kalınlığı ile çarpılmasıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Permeabilite} = \frac{\Delta W \cdot X}{\Delta t \cdot A \cdot \Delta P} \quad (4)$$

Eşitliklerde:

$\Delta W$  = Film ve  $\text{CaCl}_2$  içeren cam kabın  $\Delta t$  zamanında sabit su buharı geçirgenlik hızına ulaşıncaya kadar ağırlığındaki artış

$X$  = Film kalınlığı

$A$  = Film alanı

$\Delta P$  = Filmin iki tarafındaki su buharı kısmi basınç farkı

### 2.2.2. Film kalınlıklarının ölçülmesi

Yenilebilir filmlerin kalınlıkları, 0.001mm duyarlıklı el mikrometresi ile filmlerin beş farklı bölgesinden alınan ölçümlerle yapılmış ve daha sonra bunların aritmetik ortalamasının alınmasıyla elde edilmiştir.

### 2.2.3. Yenilebilir filmlerin oksijen transfer hızlarının ölçülmesi

Kuru test ortamında (% 1' den daha az bağıl nem içeren ortam) iki gün süre ile bekletilerek dengeye getirilen yenilebilir film numunelerinin oksijen gazı transfer hızları, ASTM D 3985 – 81 standart metoduna göre tayin edilmiştir (ASTM 1981).

### 3. BULGULAR

Bu bölümde, KÇP' den farklı plastikleştiriciler ve modifiye ediciler kullanılarak hazırlanan yenilebilir filmlerin su buharı ve oksijen bariyeri özellikleri ile ilgili tüm bulgular, şekil ve çizelgeler halinde sunulmuştur.

#### 3.1. KÇP ve Gliserolden Yapılan Yenilebilir Filmlerin Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici (Gliserol) Miktarının Etkisi

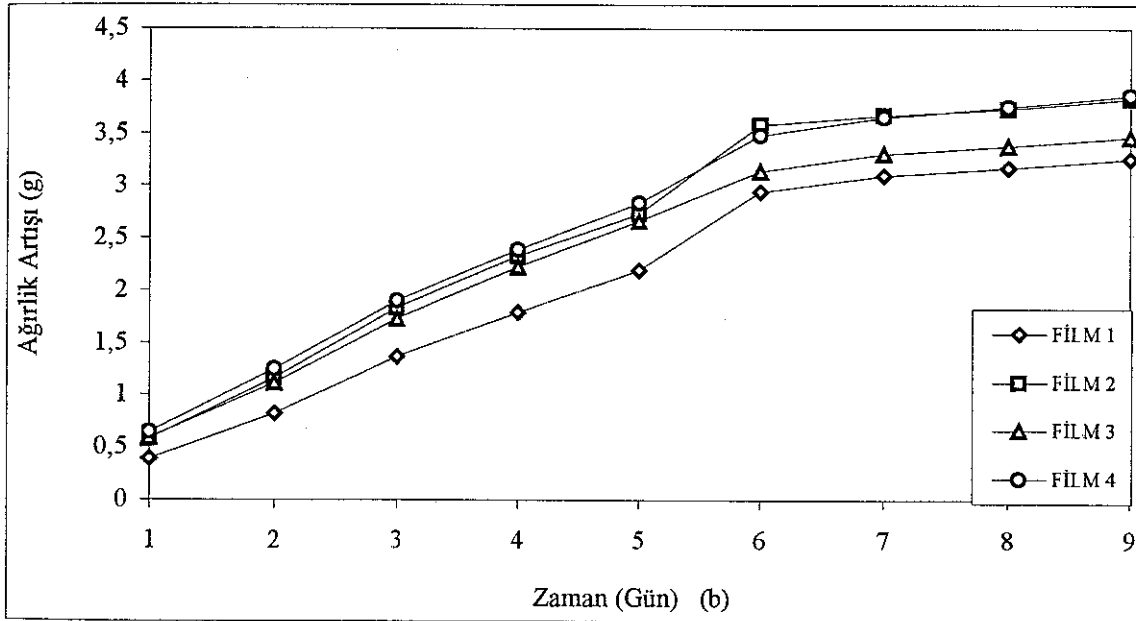
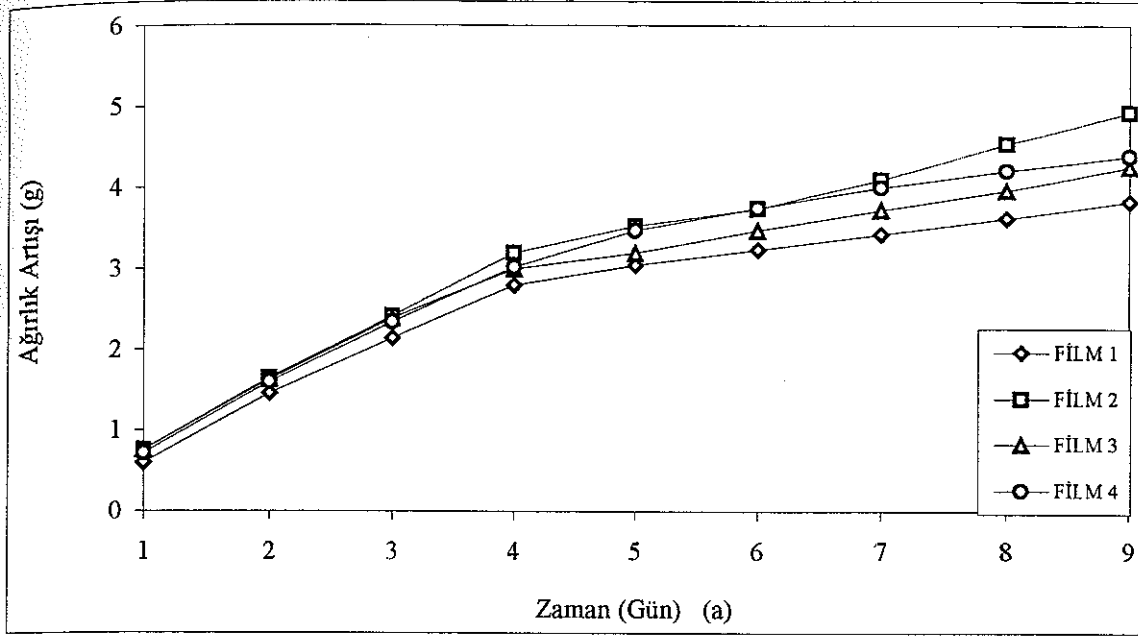
KÇP ile plastikleştirici olarak değişen miktarlarda gliserol içeren yenilebilir filmlerin hazırlanmasında kullanılan çözeltilerin bileşimi Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. KÇP ve plastikleştirici olarak gliserol içeren film çözeltilerinin bileşimi

Film No	KÇP (g)	Gliserol (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  $\text{CaCl}_2$  içeren cam kapların paralel tartımları alınarak elde edilen zamana karşı ağırlık artışı değişimleri Şekil 3.1.a ve Şekil 3.1.b' de, bu şekillere ilişkin veriler ise Ek-2.a ve Ek-2.b' de verilmiştir.

Şekil 3.1.a ve Şekil 3.1.b' deki ağırlık artışı / zaman eğrilerinden sabit geçirgenlik hızına ulaşıldığı varsayılan ilk dört nokta kullanılarak (lineer regresyon yoluyla) hesaplanan filmlere ilişkin su buharı geçirgenlik değerleri, paralel tartımların ortalaması olarak film kalınlıklarıyla birlikte Çizelge 3.2' de verilmiştir.

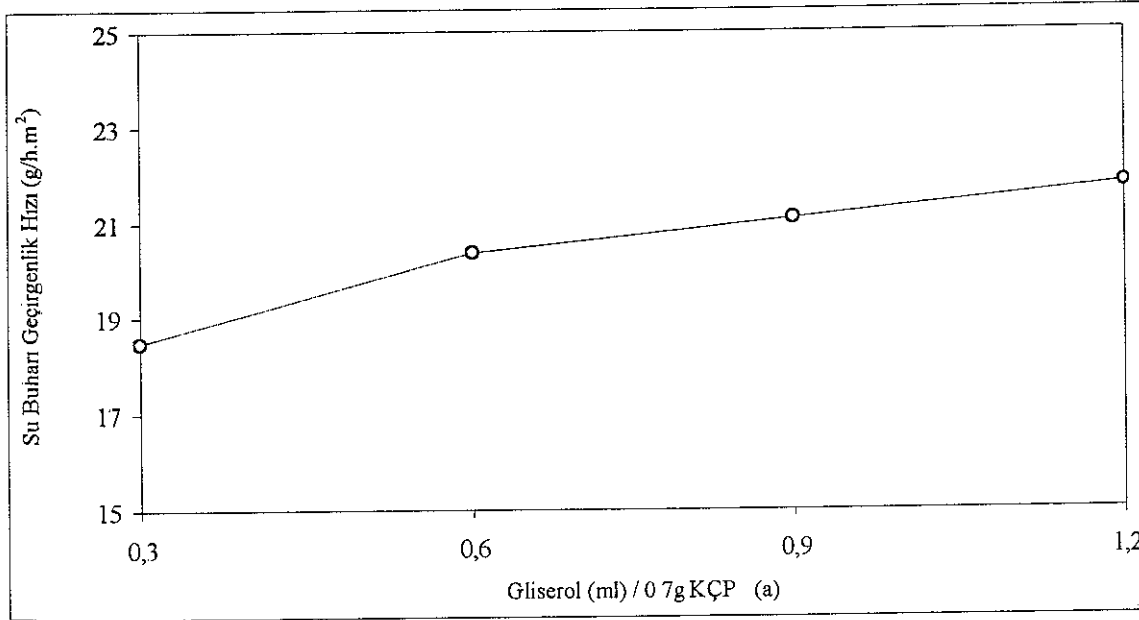


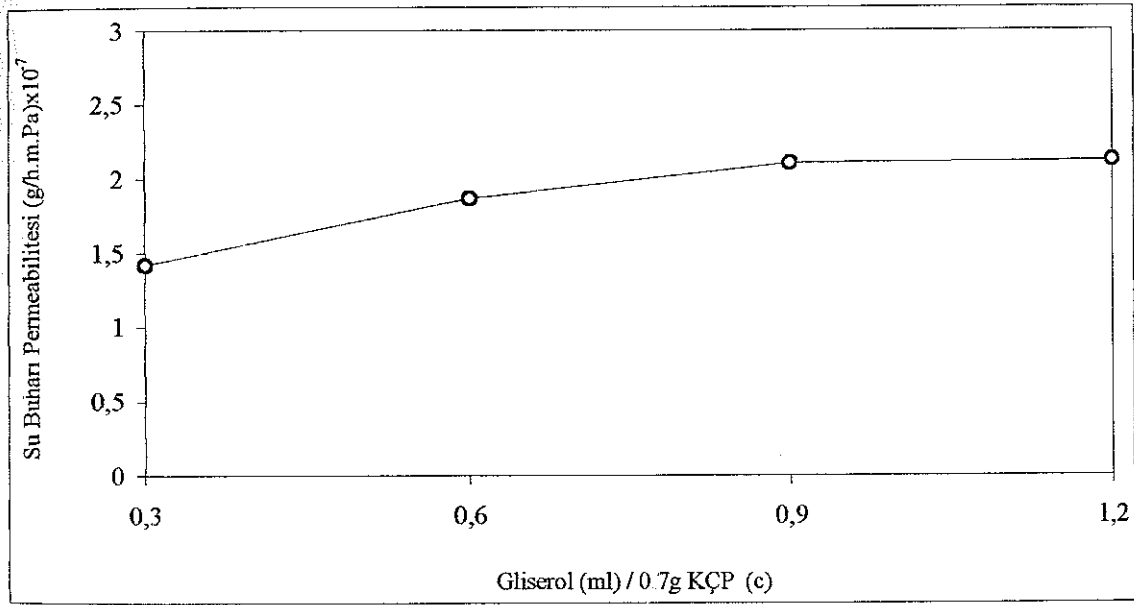
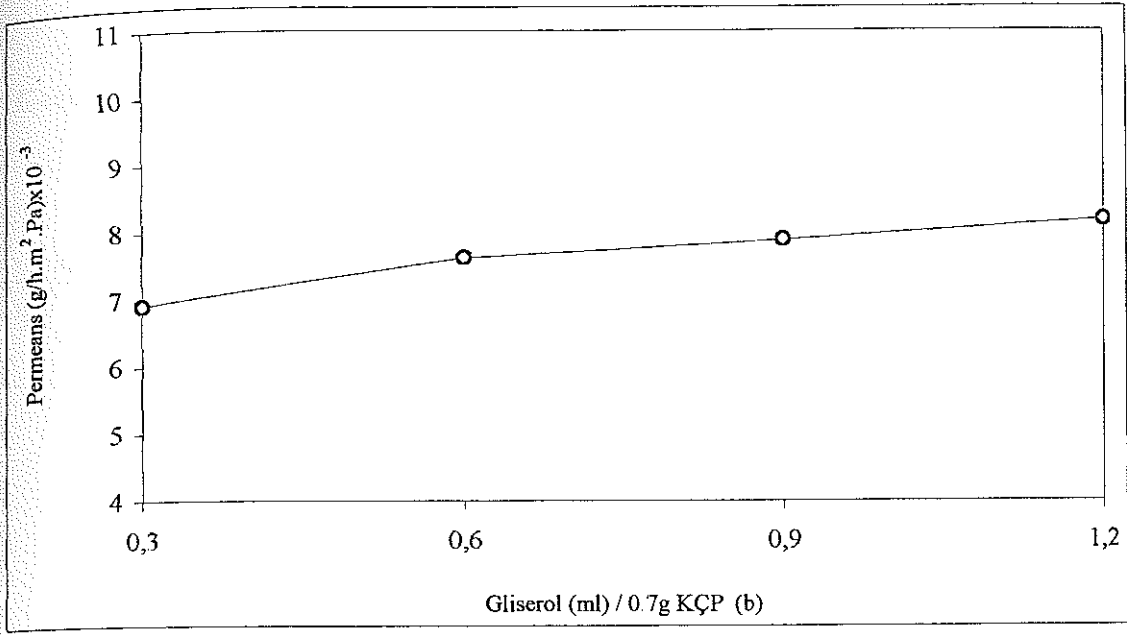
Şekil 3.1. KÇP ve plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25<sup>0</sup>C sıcaklık ve % 84 34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi (a ve b paralel ölçümlerdir)

Çizelge 3.2 KÇP ve gliserolün değişen miktarlarını içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25<sup>0</sup> C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri

Film No	Ortalama Film Kalınlığı m	Su Buharı Geçirgenlik Hızı g/(h.m <sup>2</sup> )	Permeans g/(h m <sup>2</sup> .Pa)	Permeabilite g/(h m Pa)
1	2.05x10 <sup>-5</sup>	19.587±3.34	(6.918±1.25)x10 <sup>-3</sup>	(1.418±0.26)x10 <sup>-7</sup>
2	2.85x10 <sup>-5</sup>	20.355±3.90	(7.621±1.46)x10 <sup>-3</sup>	(1.867±0.36)x10 <sup>-7</sup>
3	2.70x10 <sup>-5</sup>	21.067±3.65	(7.889±1.37)x10 <sup>-3</sup>	(2.106±0.39)x10 <sup>-7</sup>
4	2.40x10 <sup>-5</sup>	21.785±3.50	(8.177±1.31)x10 <sup>-3</sup>	(2.120±0.41)x10 <sup>-7</sup>

KÇP ve plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak yapılan filmlerin su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin gliserol miktarı ile değişimi Şekil 3.2' de verilmiştir





Şekil 3.2. KÇP ve plastikleştirici (gliserol) kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin değişimi



### 3.2. KÇP ve Propilen Glikolden Yapılan Yenilebilir Filmlerin Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici (Propilen Glikol) Miktarının Etkisi

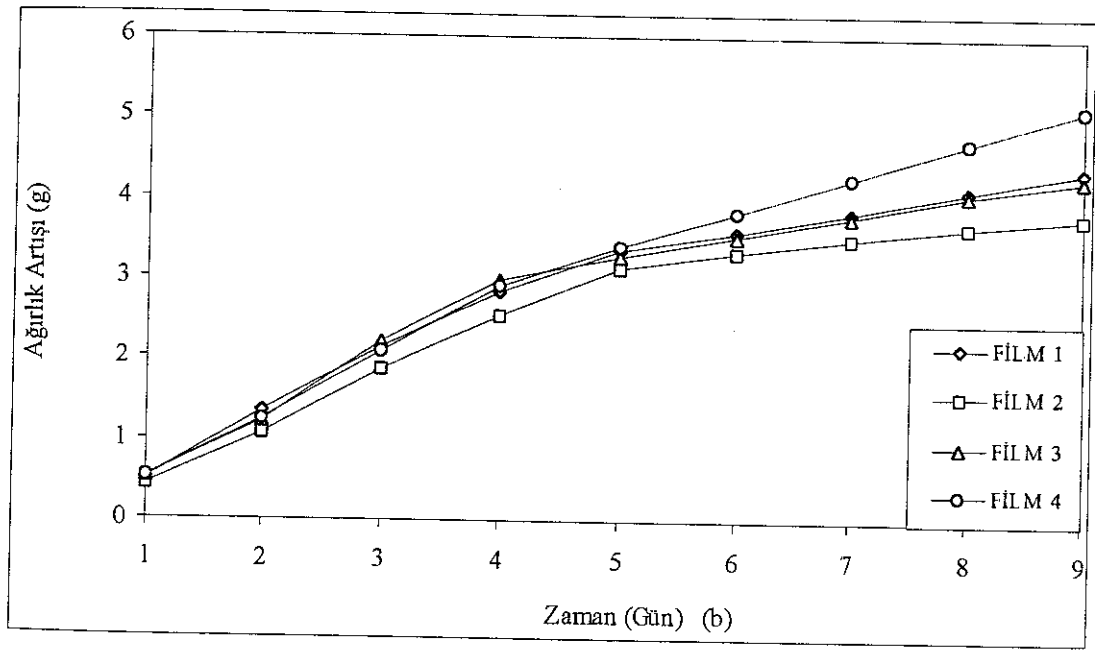
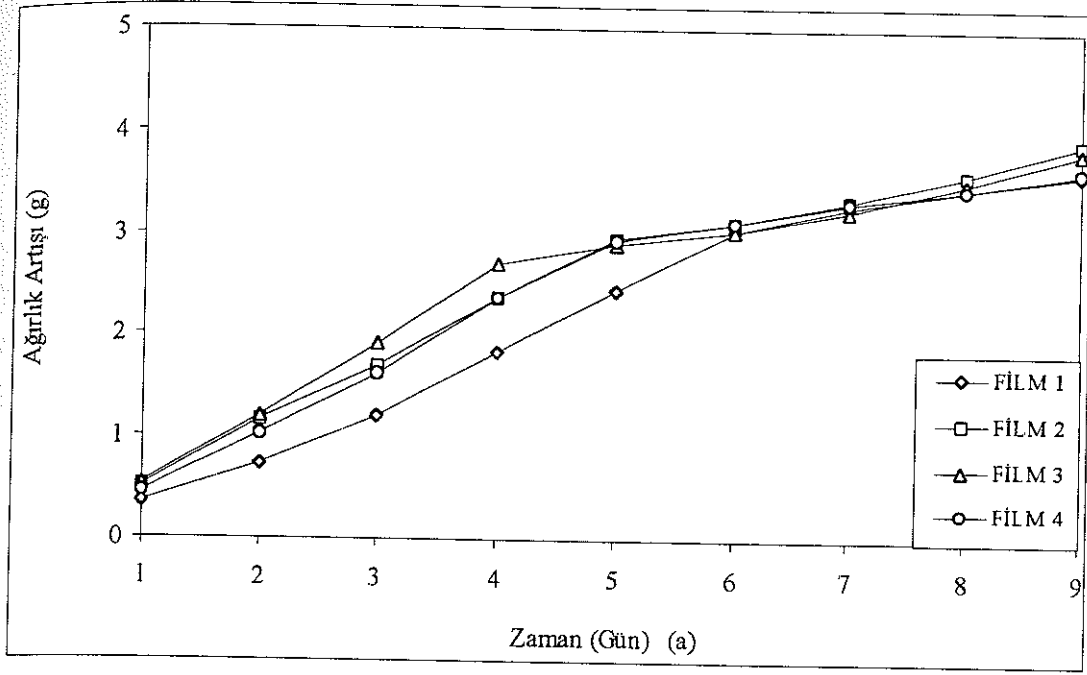
KÇP ile plastikleştirici olarak değişen miktarlarda propilen glikol içeren yenilebilir filmlerin hazırlanmasında kullanılan film çözeltilerinin bileşimi Çizelge 3 3' de verilmiştir

Çizelge 3.3. KÇP ve plastikleştirici olarak propilen glikol içeren film çözeltilerinin bileşimi

Film No	KÇP (g)	Propilen glikol (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  $\text{CaCl}_2$  içeren cam kapların paralel tartımları alınarak elde edilen zamana karşı ağırlık artışı değişimleri Şekil 3 3.a ve Şekil 3 3.b' de, bu şekillere ait veriler ise Ek-3 a ve Ek-3 b' de verilmiştir.

Şekil 3 3 a ve Şekil 3 3 b' deki ağırlık artışı / zaman eğrilerinden sabit geçirgenlik hızına ulaşıldığı varsayılan ilk dört nokta kullanılarak (lineer regresyon yoluyla) hesaplanan filmlere ilişkin su buharı geçirgenlik değerleri, paralel tartımların ortalaması olarak film kalınlıklarıyla birlikte Çizelge 3 4' de verilmiştir

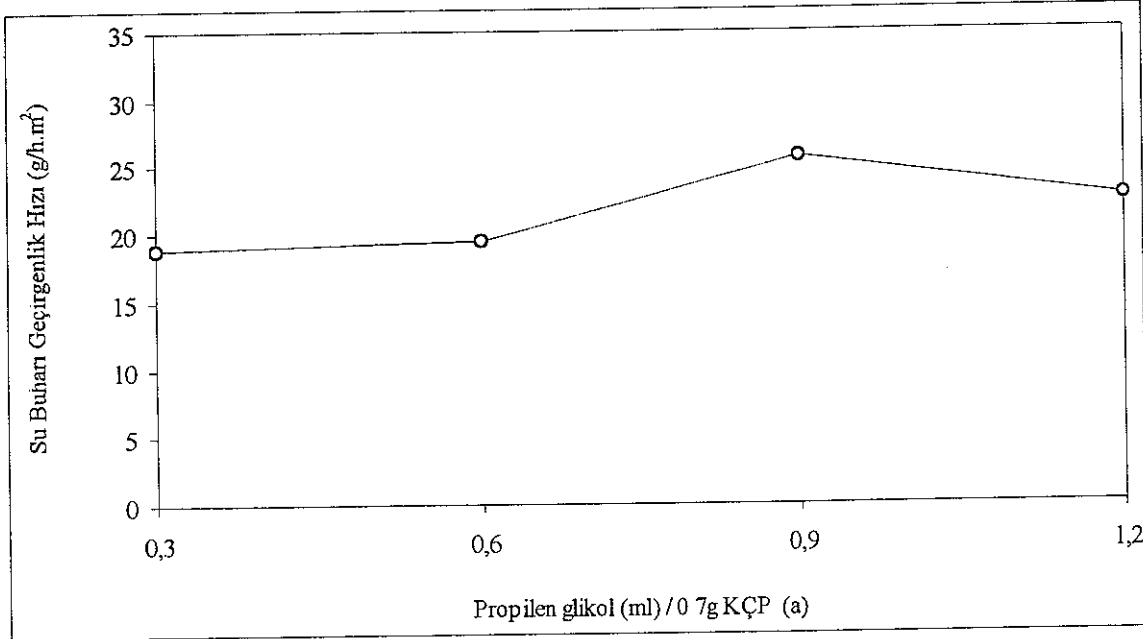


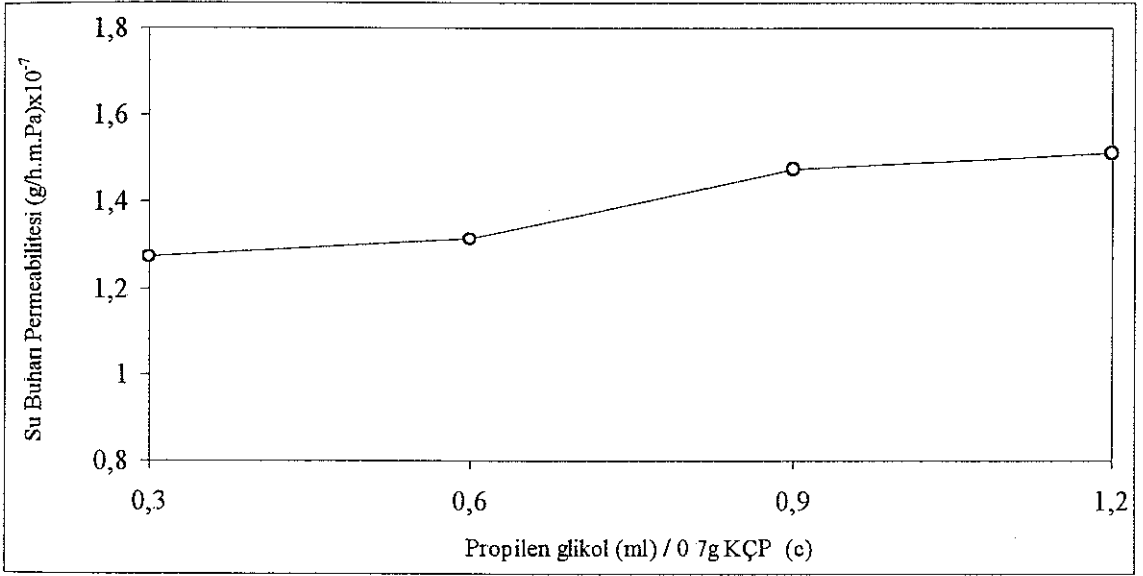
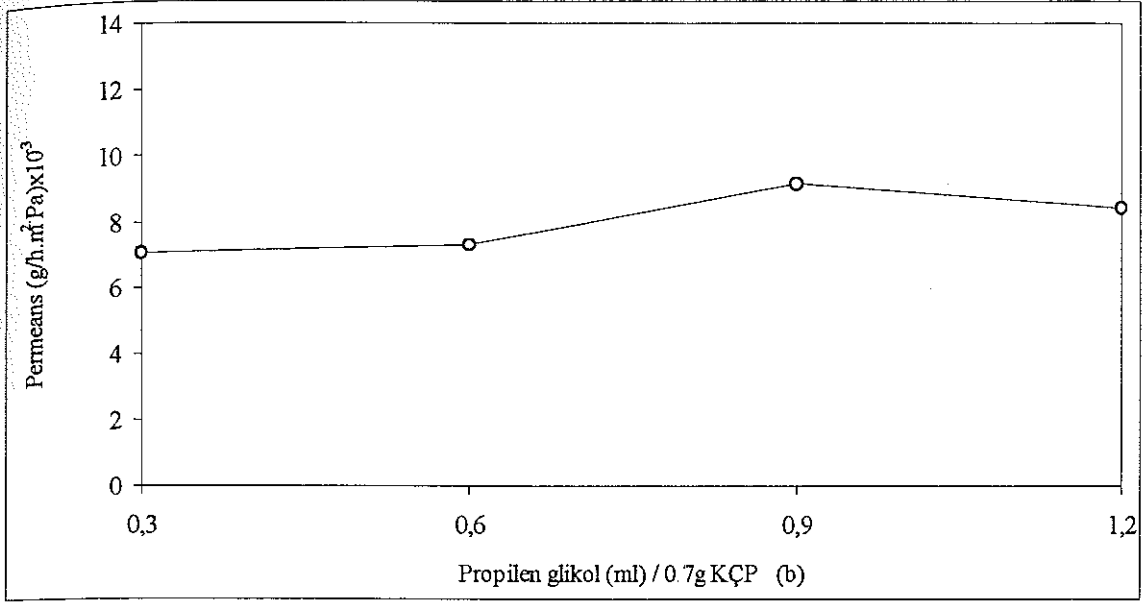
Şekil 3.3. KÇP ve plastikleştirici olarak propilen glikol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25<sup>0</sup>C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi (a ve b paralel ölçümlerdir)

Çizelge 3 4 KÇP ve propilen glikolün değişen miktarlarını içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25° C ve % 84 34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri

Film No	Ortalama Film Kalınlığı m	Su Buharı Geçirgenlik Hızı g/(h.m <sup>2</sup> )	Permeans g/(h.m <sup>2</sup> Pa)	Permeabilite g/(h m Pa)
1	1.80x10 <sup>-5</sup>	18.903±2.68	(7.078±1.00)x10 <sup>-3</sup>	(1.274±0.18)x10 <sup>-7</sup>
2	1.80x10 <sup>-5</sup>	19.492±1.11	(7.289±0.42)x10 <sup>-3</sup>	(1.314±0.07)x10 <sup>-7</sup>
3	1.90x10 <sup>-5</sup>	25.654±1.94	(8.875±0.25)x10 <sup>-3</sup>	(1.476±0.31)x10 <sup>-7</sup>
4	1.80x10 <sup>-5</sup>	22.481±1.53	(8.418±1.03)x10 <sup>-3</sup>	(1.515±0.10)x10 <sup>-7</sup>

KÇP ve plastikleştirici olarak propilen glikol kullanılarak yapılan filmlerin su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin propilen glikol miktarı ile değişimi Şekil 3.4' de verilmiştir





Şekil 3 4. KÇP ve plastikleştirici (Propilen glikol) kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin değişimi

### 3.3. KÇP ve Sorbitolden Yapılan Yenilebilir Filmlerin Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici (Sorbitol) Miktarının Etkisi

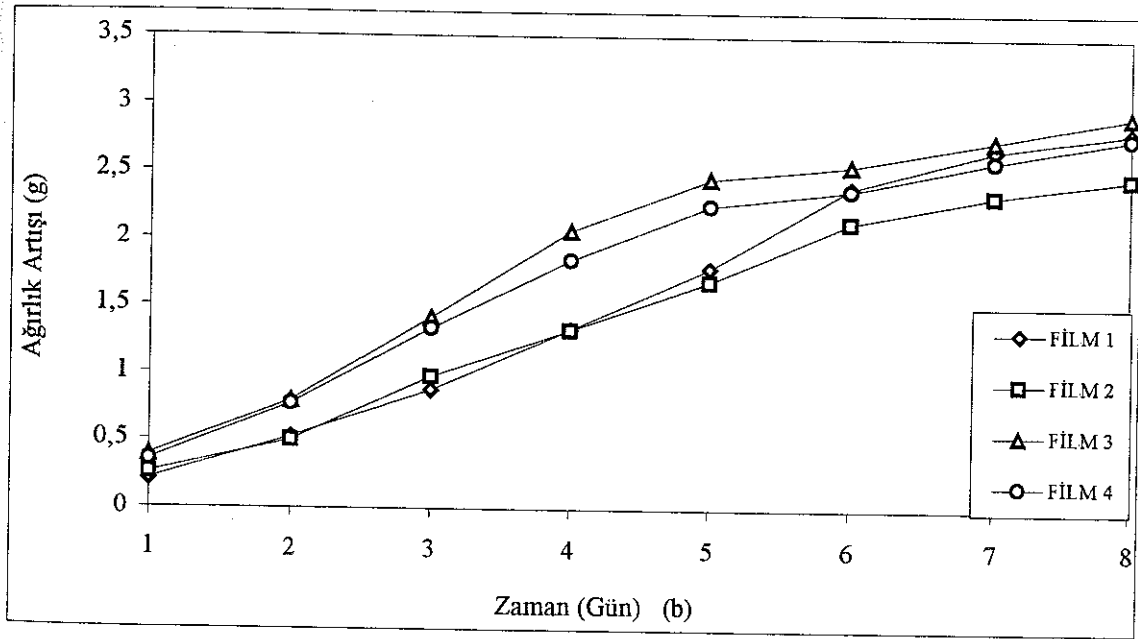
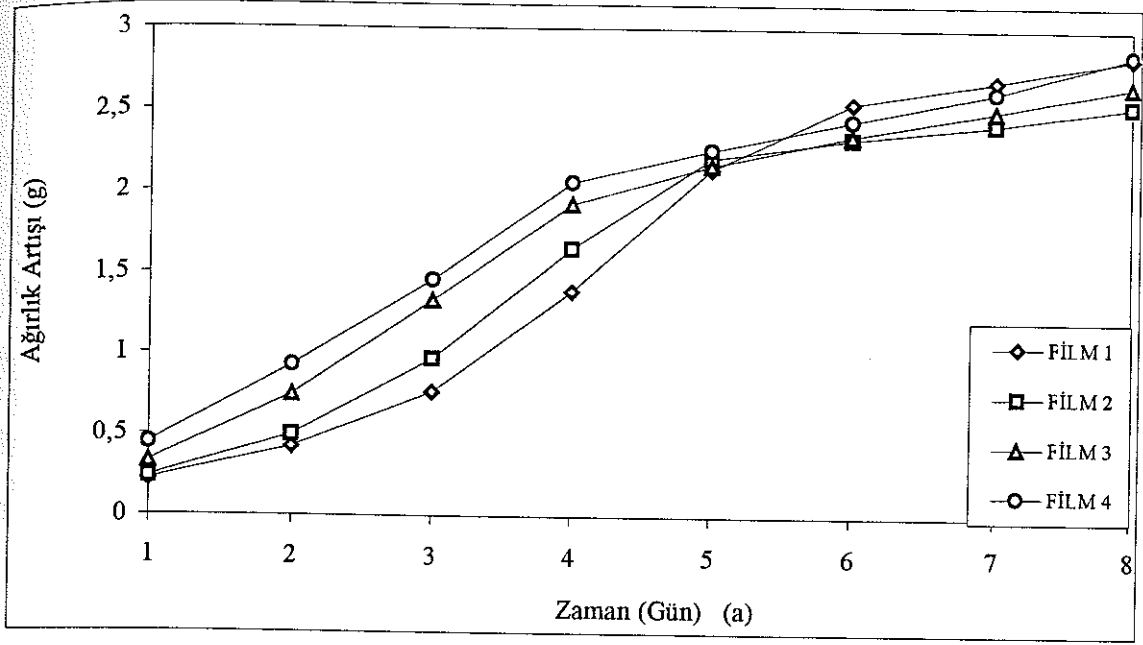
KÇP ile plastikleştirici olarak değişen miktarlarda sorbitol içeren yenilebilir filmlerin hazırlanmasında kullanılan film çözeltilerinin bileşimi Çizelge 3 5' de verilmiştir.

Çizelge 3 5. Plastikleştirici olarak sorbitol içeren film çözeltilerinin bileşimi

Film No	KÇP (g)	Sorbitol (g)	Su (ml)
1	0.7	0.364	70
2	0.7	0.728	70
3	0.7	1.092	70
4	0.7	1.456	70

Film ve  $\text{CaCl}_2$  içeren cam kapların paralel tartımları alınarak elde edilen zamana karşı ağırlık artışı değişimleri Şekil 3 5 a ve Şekil 3 5 b' de, bu şekillere ait veriler ise Ek-4 a ve Ek-4 b' de verilmiştir.

Şekil 3 5 a ve Şekil 3 5 b' deki ağırlık artışı / zaman eğrilerinden sabit geçirgenlik hızına ulaşıldığı varsayılan ilk dört nokta kullanılarak (lineer regresyon yoluyla) hesaplanan filmlere ilişkin su buharı geçirgenlik değerleri, paralel tartımların ortalaması olarak film kalınlıklarıyla birlikte Çizelge 3 6' da verilmiştir.

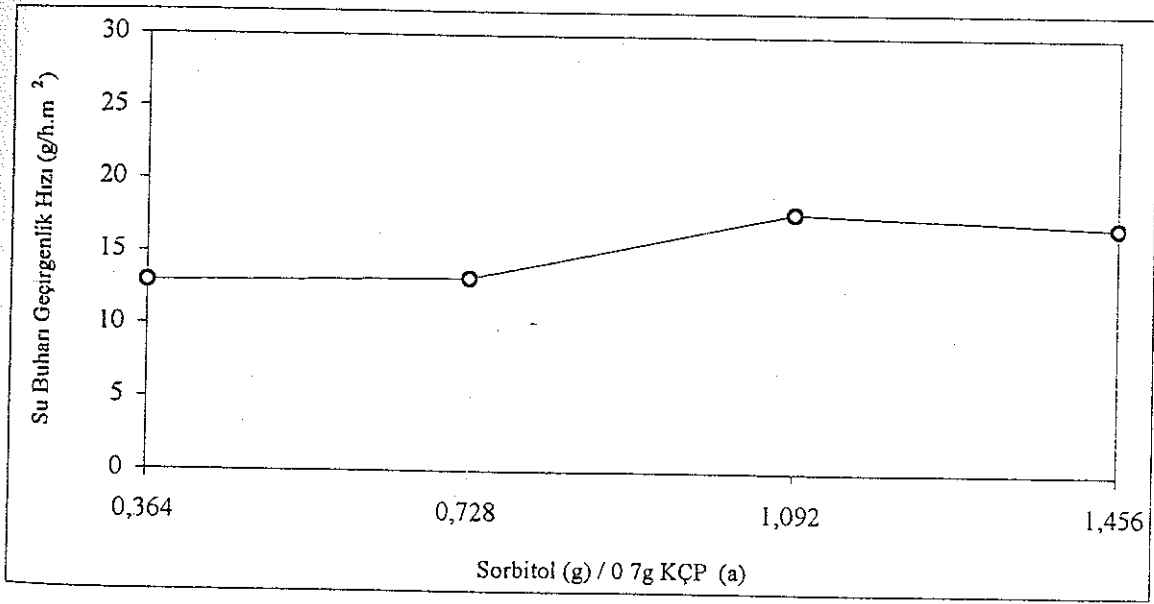


Şekil 3.5 KÇP ve plastikleştirici olarak sorbitol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25<sup>0</sup>C sıcaklık ve % 84 34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi (a ve b paralel ölçümlerdir)

Çizelge 3.6 KÇP ve sorbitolün değişen miktarlarını içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25<sup>0</sup> C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri

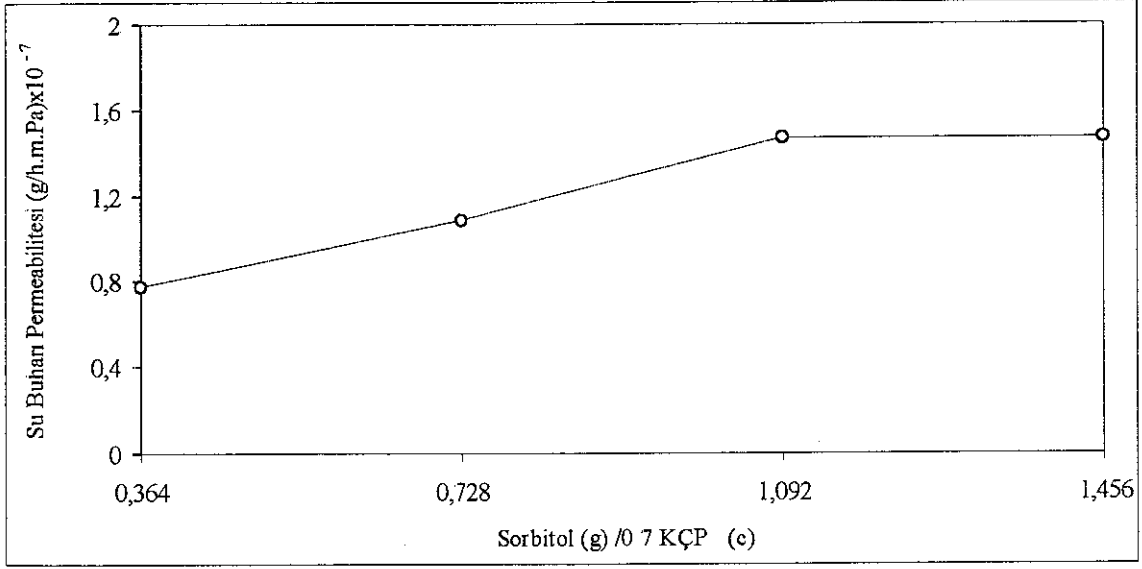
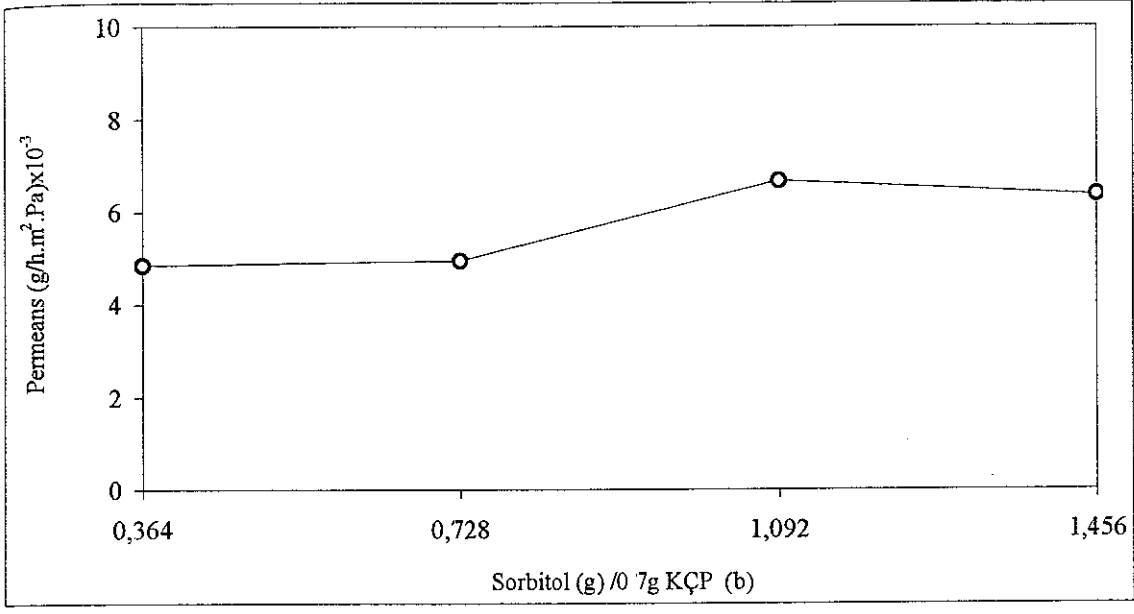
Film No	Ortalama Film Kalınlığı m	Su Buharı Geçirgenlik Hızı g/(h.m <sup>2</sup> )	Permeans g/(h m <sup>2</sup> .Pa)	Permeabilite g/(h m Pa)
1	1.60x10 <sup>-5</sup>	12.924±0.18	(4.839±0.07)x10 <sup>-3</sup>	(0.774±0.01)x10 <sup>-7</sup>
2	2.20x10 <sup>-5</sup>	13.179±0.97	(4.935±0.37)x10 <sup>-3</sup>	(1.084±0.09)x10 <sup>-7</sup>
3	2.20x10 <sup>-5</sup>	17.800±0.08	(6.665±0.03)x10 <sup>-3</sup>	(1.466±0.06)x10 <sup>-7</sup>
4	2.30x10 <sup>-5</sup>	16.948±0.79	(6.346±0.30)x10 <sup>-3</sup>	(1.464±0.06)x10 <sup>-7</sup>

KÇP ve plastikleştirici olarak sorbitol kullanılarak yapılan filmlerin su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin sorbitol miktarı ile değişimi Şekil 3.6' da verilmiştir.



Selül alt yansıması





Şekil 3.6. KÇP ve plastikleştirici (sorbitol) kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin değişimi

### 3.4. KÇP ve PEG 200' den Yapılan Yenilebilir Filmlerin Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici (PEG 200) Miktarının Etkisi

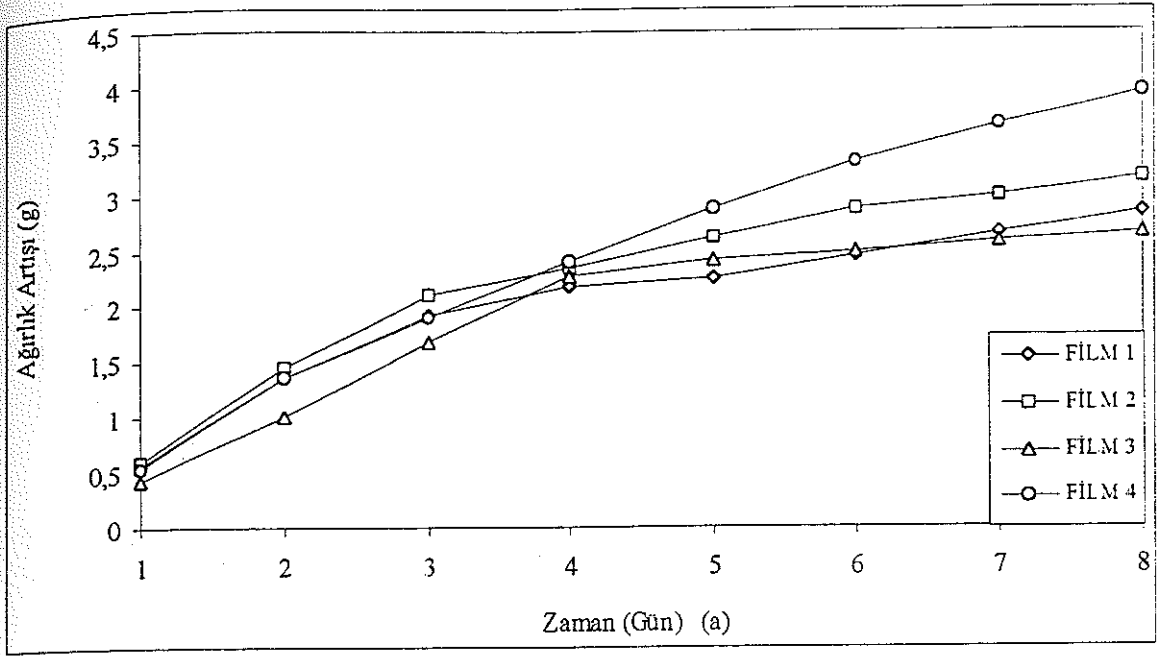
KÇP ile plastikleştirici olarak değişen miktarlarda PEG 200 içeren yenilebilir filmlerin hazırlanmasında kullanılan çözeltilerin bileşimi Çizelge 3 7' de verilmiştir

Çizelge 3.7. KÇP ve plastikleştirici olarak PEG 200 içeren film çözeltilerinin bileşimi

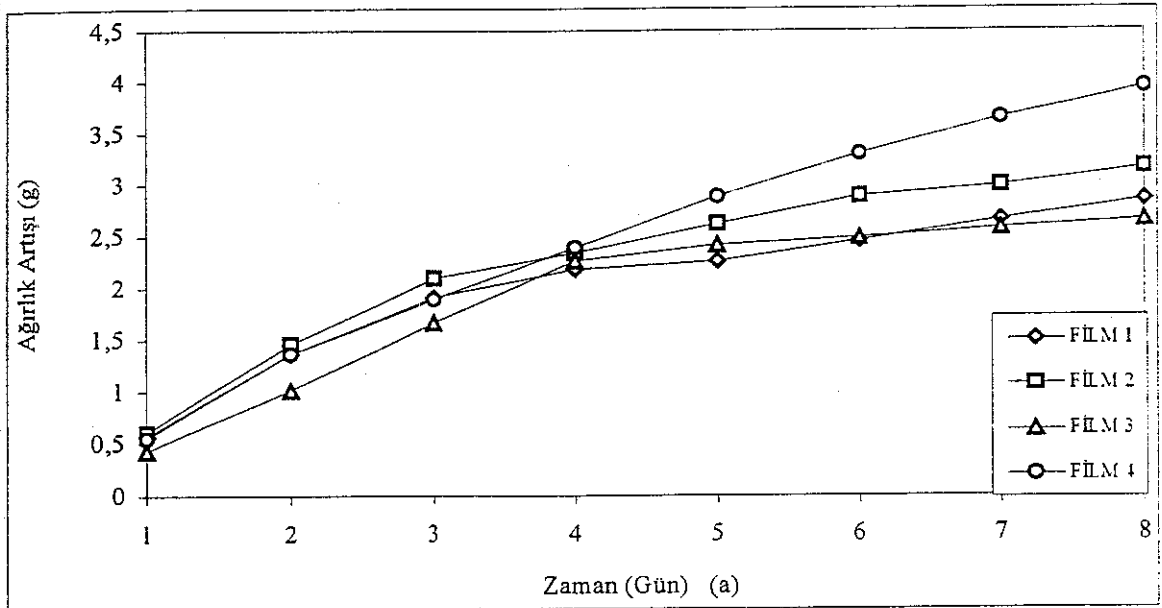
Film No	KÇP (g)	PEG 200 (ml)	Su (ml)
1	0.7	0.3	70
2	0.7	0.6	70
3	0.7	0.9	70
4	0.7	1.2	70

Film ve  $\text{CaCl}_2$  içeren cam kapların paralel tartımları alınarak elde edilen zamana karşı ağırlık artışı değişimleri Şekil 3.7.a ve Şekil 3.7.b' de, bu şekillere ait veriler ise Ek-5.a ve Ek-5.b' de verilmiştir.

Şekil 3.7.a ve Şekil 3.7.b' deki ağırlık artışı / zaman eğrilerinde sabit geçirgenlik hızına ulaşıldığı varsayılan ilk dört nokta kullanılarak (lineer regresyon yoluyla) hesaplanan filmlere ilişkin su buharı geçirgenlik değerleri, paralel tartımların ortalaması olarak film kalınlıklarıyla birlikte Çizelge 3.8' de verilmiştir



a ?



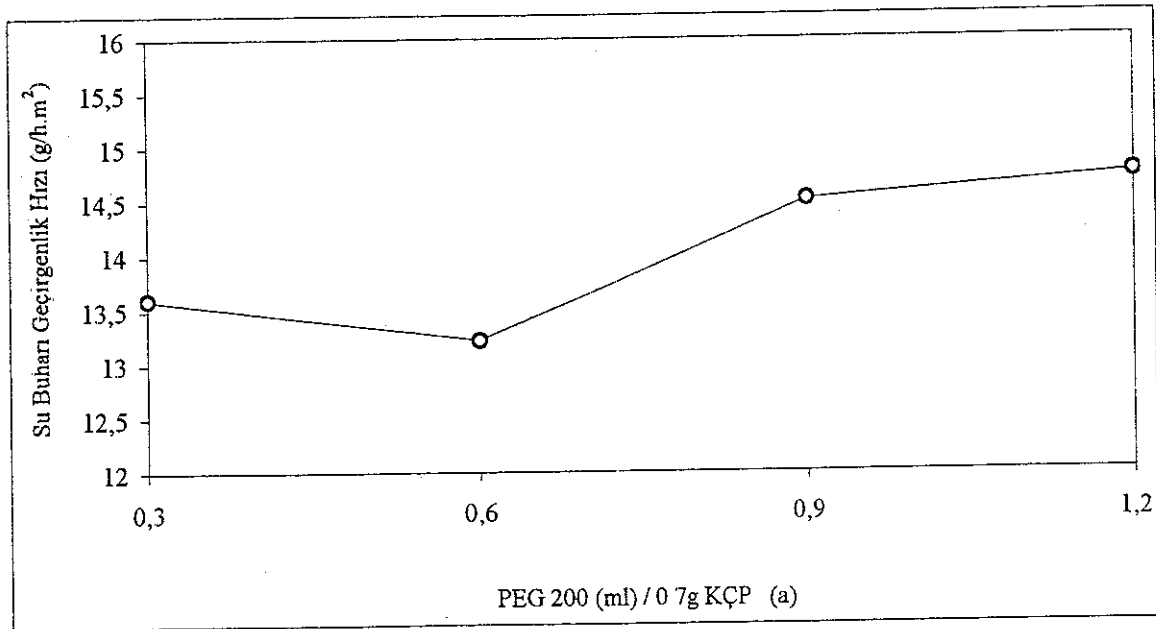
b ?

Şekil 3.7. KÇP ve plastikleştirici olarak PEG 200 kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25<sup>0</sup>C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi (a ve b paralel ölçümlerdir)

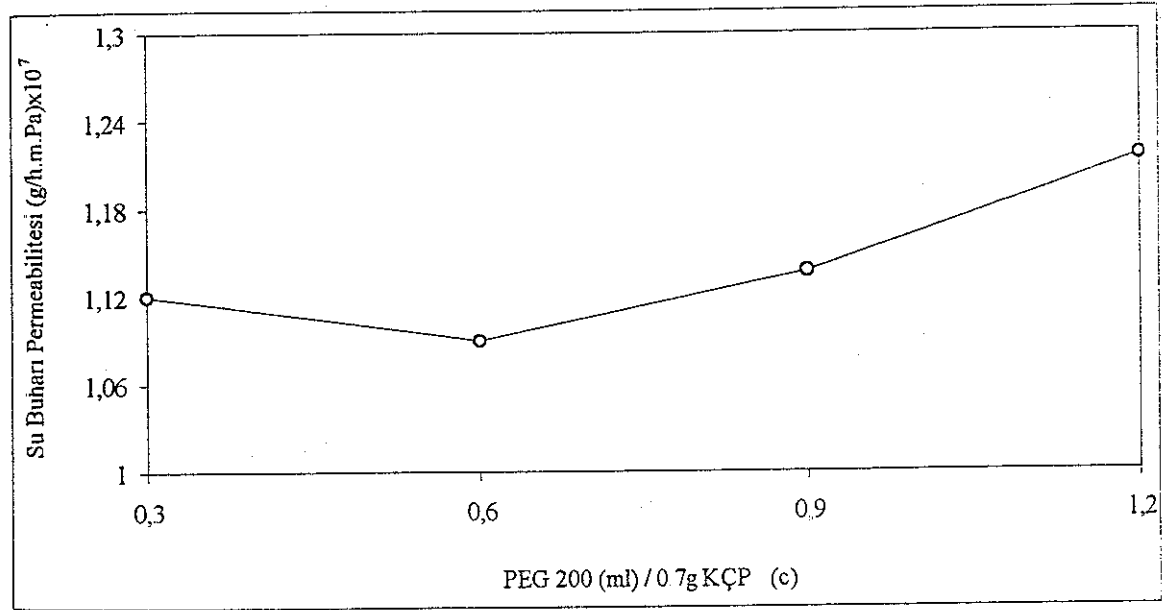
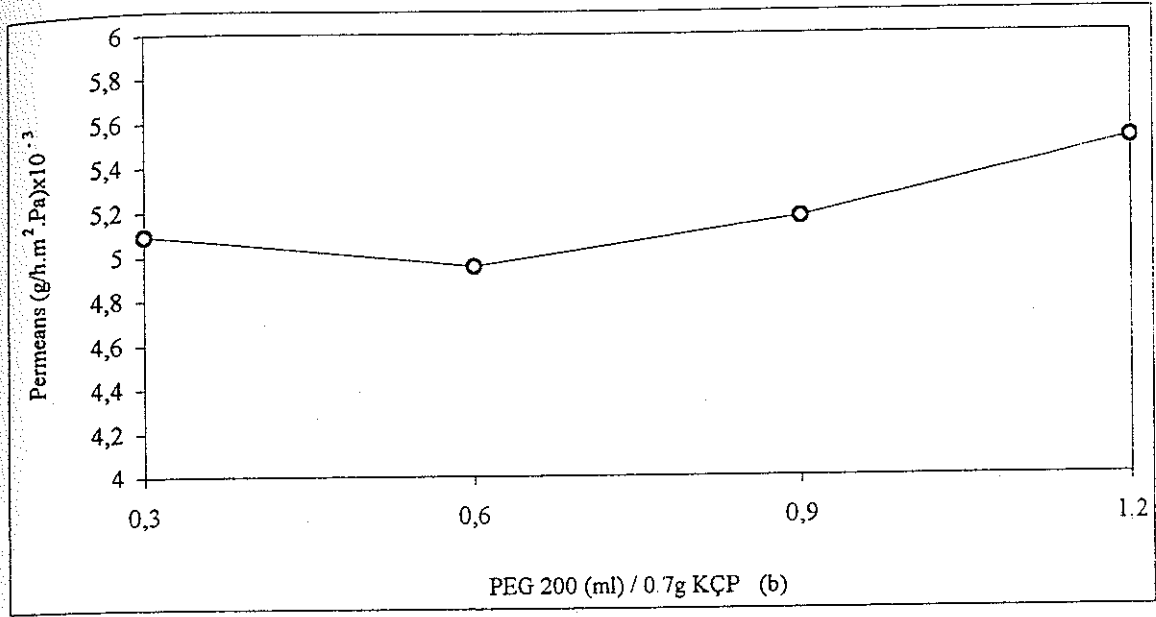
Çizelge 3.8. KÇP ve PEG 200' ün değişen miktarlarını içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25<sup>0</sup> C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri

Film No	Ortalama Film Kalınlığı m	Su Buharı Geçirgenlik Hızı g/(h.m <sup>2</sup> )	Permeans g/(h m <sup>2</sup> .Pa)	Permeabilite g/(h.m Pa)
1	2.20x10 <sup>-5</sup>	13.594±0.26	(5.090±0.08)x10 <sup>-3</sup>	(1.120±0.02)x10 <sup>-7</sup>
2	2.20x10 <sup>-5</sup>	13.219±1.90	(4.945±0.71)x10 <sup>-3</sup>	(1.088±0.15)x10 <sup>-7</sup>
3	2.20x10 <sup>-5</sup>	14.511±2.30	(5.169±0.79)x10 <sup>-3</sup>	(1.137±0.17)x10 <sup>-7</sup>
4	2.20x10 <sup>-5</sup>	14.742±2.80	(5.519±1.08)x10 <sup>-3</sup>	(1.214±0.23)x10 <sup>-7</sup>

KÇP ve plastikleştirici olarak sorbitol kullanılarak yapılan filmlerin su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin sorbitol miktarı ile değişimi Şekil 3.6' da verilmiştir.



Sorbitol miktarı arttıkça geçirgenlik hızı artıyor



Şekil 3.8. KÇP ve plastikleştirici (PEG 200) kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin PEG 200 miktarı ile değişimi

### 3.5. KÇP ve Stearopten ile Plastikleştirici Olarak Kullanılan Gliserolden Yapılmış Yenilebilir Filmlerin Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi

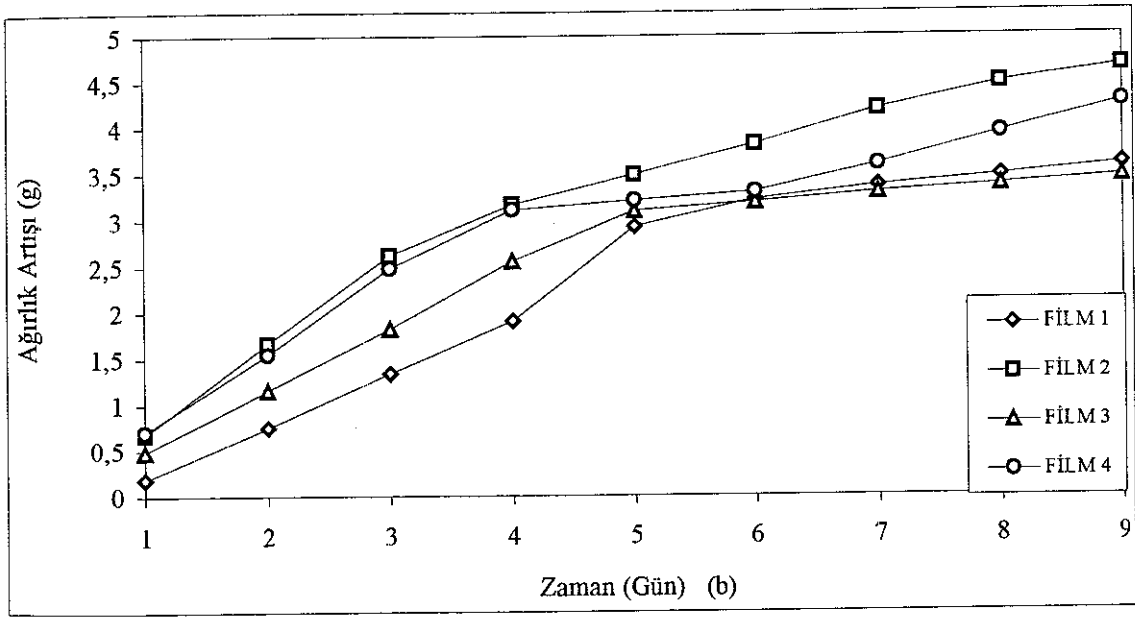
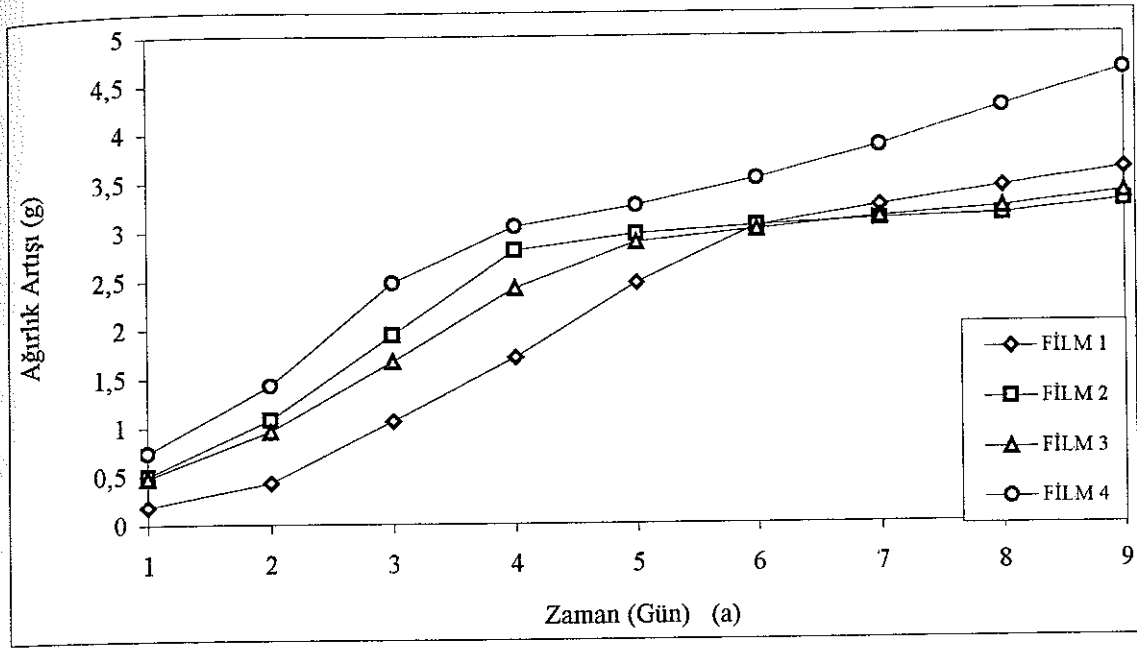
0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak değişen miktarlarda gliserol içeren KÇP' den yapılan yenilebilir filmlerin hazırlanmasında kullanılan film çözeltilerinin bileşimi Çizelge 3.9' da verilmiştir.

Çizelge 3.9. KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak gliserol içeren film çözeltilerinin bileşimi

Film No	KÇP (g)	Stearopten (g)	Gliserol (ml)	Su (ml)
1	0.7	0.1	0.3	70
2	0.7	0.1	0.6	70
3	0.7	0.1	0.9	70
4	0.7	0.1	1.2	70

Film ve  $\text{CaCl}_2$  içeren cam kapların paralel tartımlar alınarak elde edilen zamana karşı ağırlık artışı değişimleri Şekil 3.9.a ve Şekil 3.9.b' de, bu şekillere ait veriler ise Ek-6 a ve Ek-6 b' de verilmiştir.

Şekil 3.9.a ve Şekil 3.9.b' deki ağırlık artışı / zaman eğrilerinde sabit geçirgenlik hızına ulaşıldığı varsayılan ilk dört nokta kullanılarak (lineer regresyon yoluyla) hesaplanan filmlere ilişkin su buharı geçirgenlik değerleri, paralel tartımların ortalaması olarak film kalınlıklarıyla birlikte Çizelge 3.10' da verilmiştir.



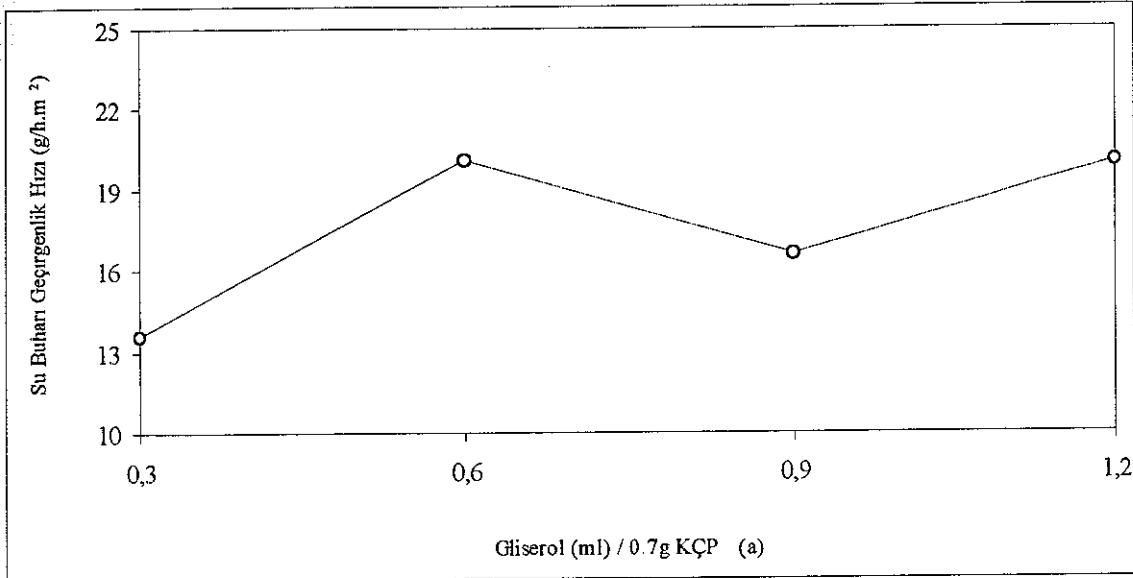
Şekil 3.9. KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25<sup>0</sup>C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi (a ve b paralel ölçümlerdir)

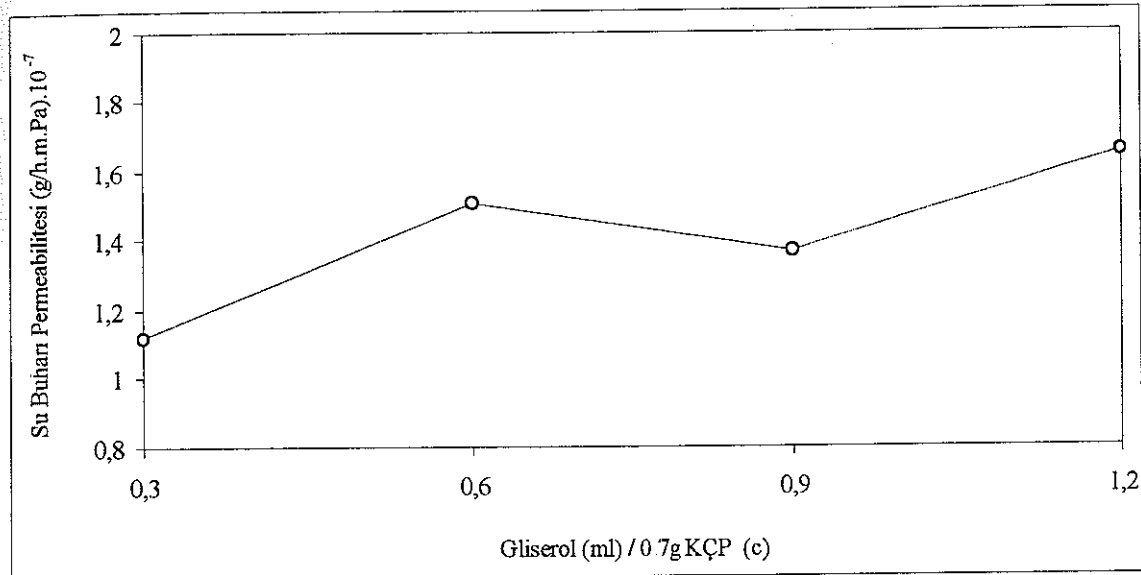
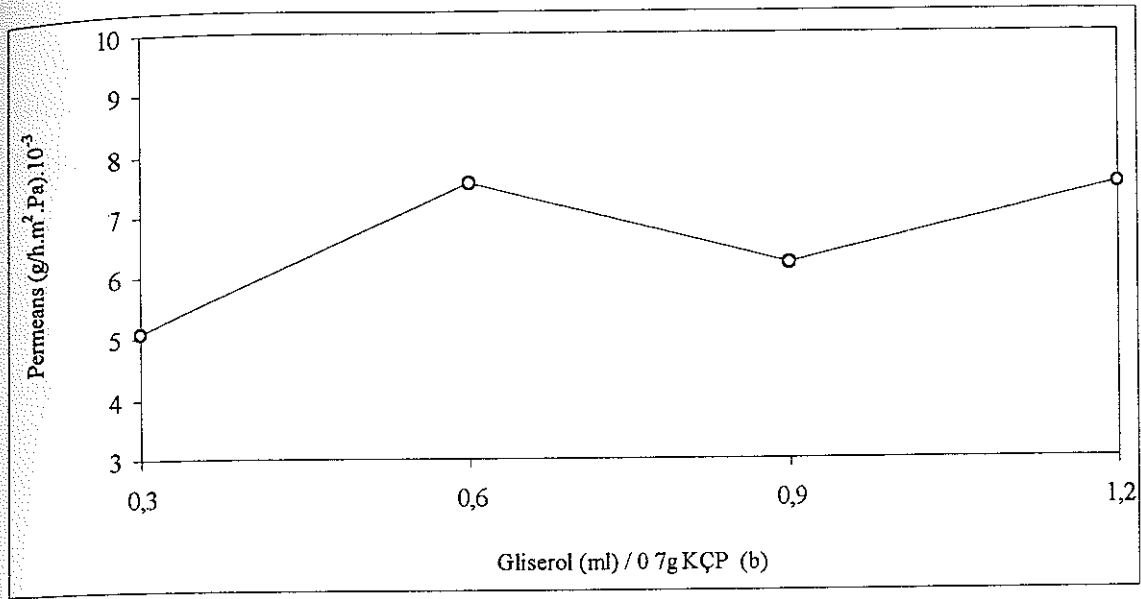


Çizelge 3.10 0.1g stearopten ile değişen miktarlarda gliserol içeren KÇP' den yapılmış yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25<sup>0</sup> C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri

Film No	Ortalama Film Kalınlığı m	Su Buharı Geçirgenlik Hızı g/(h.m <sup>2</sup> )	Permeans g/(h m <sup>2</sup> Pa)	Permeabilite g/(h m Pa)
1	2.20x10 <sup>-5</sup>	13.602±0.96	(5.093±0.36)x10 <sup>-3</sup>	(1.120±0.08)x10 <sup>-7</sup>
2	2.20x10 <sup>-5</sup>	20.103±1.18	(7.527±0.44)x10 <sup>-3</sup>	(1.508±0.09)x10 <sup>-7</sup>
3	2.20x10 <sup>-5</sup>	16.609±0.62	(6.219±0.23)x10 <sup>-3</sup>	(1.370±0.05)x10 <sup>-7</sup>
4	2.20x10 <sup>-5</sup>	20.005±0.35	(7.490±0.13)x10 <sup>-3</sup>	(1.650±0.03)x10 <sup>-7</sup>

KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak yapılan filmlerin su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin gliserol miktarı ile değişimi Şekil 3.10' da verilmiştir.





Şekil 3.10. KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin gliserol miktarı ile değişimi

### 3.6. KÇP ve Stearopten ile Plastikleştirici Olarak Kullanılan Propilen Glikolden Yapılmış Yenilebilir Filmlerin Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi

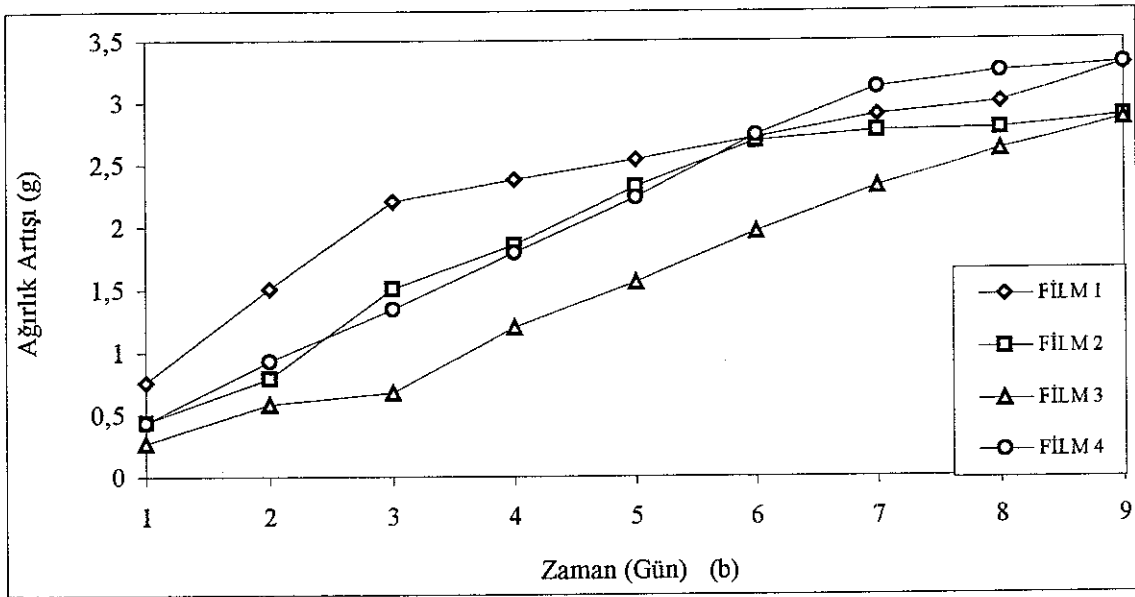
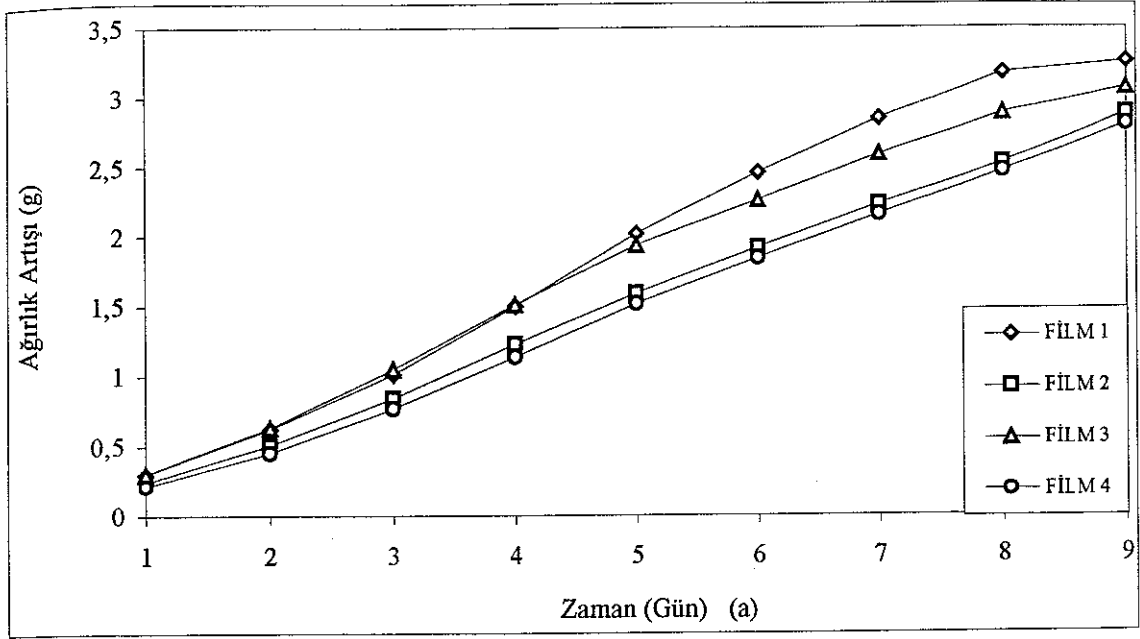
0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak değişen miktarlarda propilen glikol içeren yenilebilir filmlerin hazırlanmasında kullanılan film çözeltilerinin bileşimi Çizelge 3.11' de verilmiştir.

Çizelge 3.11 KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak propilen glikol içeren film çözeltilerinin bileşimi

Film No	KÇP (g)	Stearopten (g)	Propilen glikol (ml)	Su (ml)
1	0.7	0.1	0.3	70
2	0.7	0.1	0.6	70
3	0.7	0.1	0.9	70
4	0.7	0.1	1.2	70

Film ve CaCl<sub>2</sub> içeren cam kapların paralel tartımları alınarak elde edilen zamana karşı ağırlık artışı değişimleri Şekil 3.11.a ve Şekil 3.11.b' de, bu şekillere ait veriler ise Ek-7.a ve Ek-7.b' de verilmiştir.

Şekil 3.11.a ve Şekil 3.11.b'deki ağırlık artışı / zaman eğrilerinde sabit geçirgenlik hızına ulaşıldığı varsayılan ilk dört nokta kullanılarak (lineer regresyon yoluyla) hesaplanan filmlere ilişkin su buharı geçirgenlik değerleri, paralel tartımların ortalaması olarak film kalınlıklarıyla birlikte Çizelge 3.12' de verilmiştir.

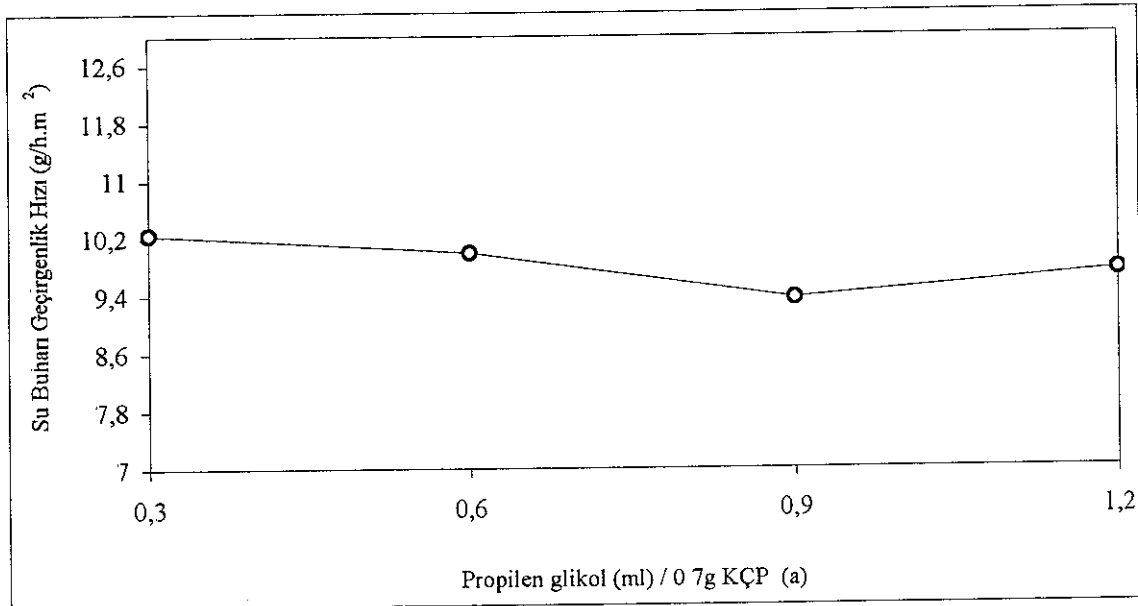


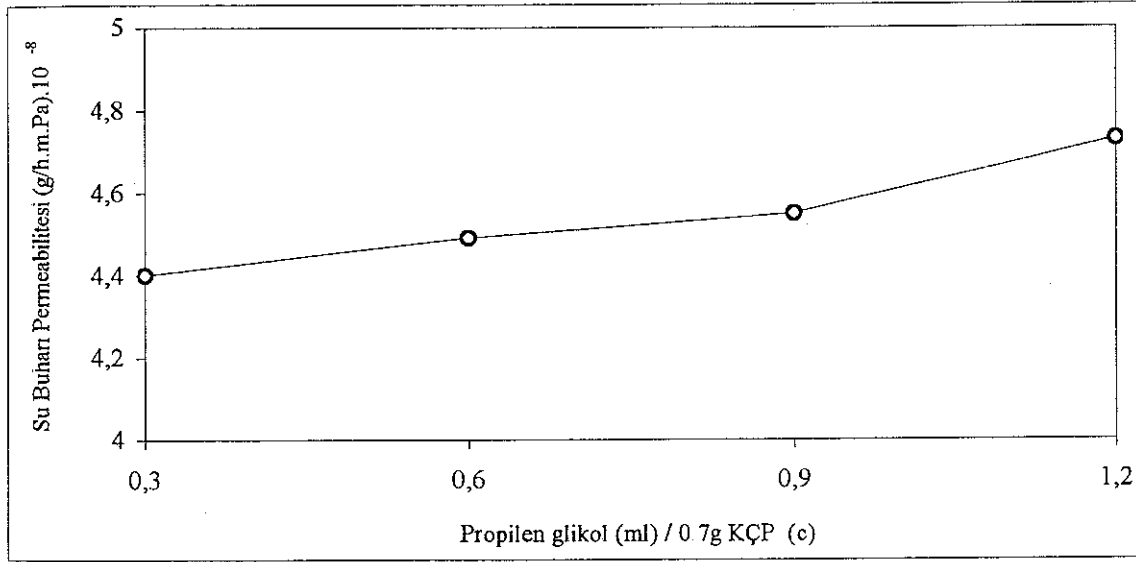
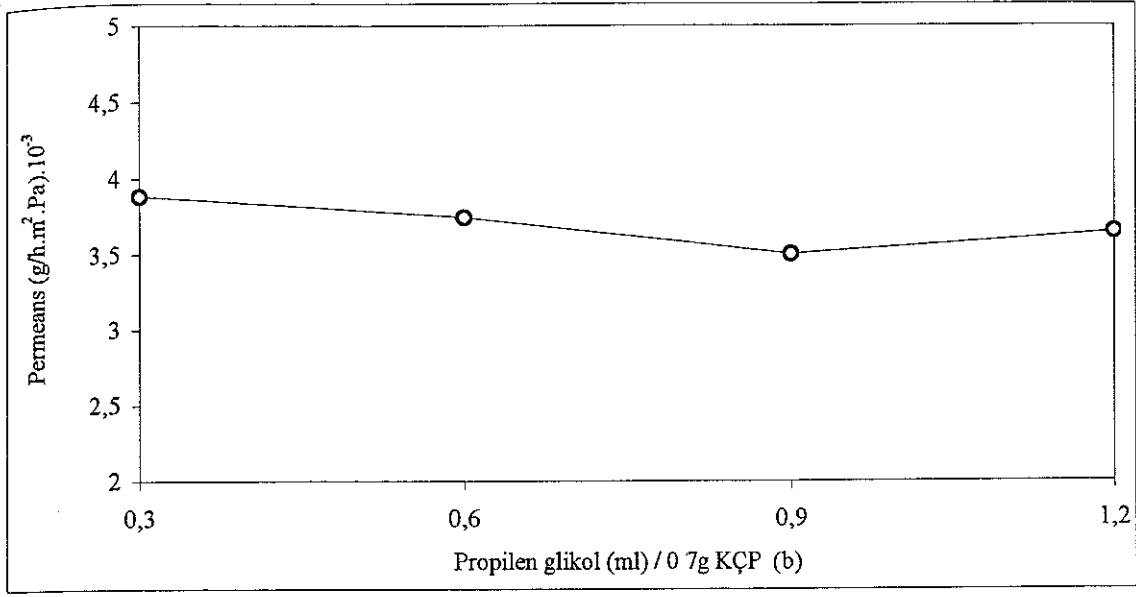
Şekil 3.11 KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak propilen glükol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25°C sıcaklık ve %84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi (a ve b paralel ölçümlerdir)

Çizelge 3.12. 0 lg stearopten ile ve değişen miktarlarda propilen glikol içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25<sup>0</sup> C ve % 84 34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri

Film No	Ortalama Film Kalınlığı m	Su Buharı Geçirgenlik Hızı g/(h.m <sup>2</sup> )	Permeans g/(h.m <sup>2</sup> Pa)	Permeabilite g/(h.m Pa)
1	1.20x10 <sup>-5</sup>	9.985±0.63	(3.672±0.24)x10 <sup>-3</sup>	(4.400±0.40)x10 <sup>-8</sup>
2	1.20x10 <sup>-5</sup>	9.984±2.11	(3.743±0.55)x10 <sup>-3</sup>	(4.490±0.67)x10 <sup>-8</sup>
3	1.30x10 <sup>-5</sup>	9.346±1.29	(3.499±0.48)x10 <sup>-3</sup>	(4.550±0.62)x10 <sup>-8</sup>
4	1.30x10 <sup>-5</sup>	9.709±2.17	(3.640±0.81)x10 <sup>-3</sup>	(4.730±1.05)x10 <sup>-8</sup>

KÇP ile 0 lg stearopten ve plastikleştirici olarak propilen glikol kullanılarak yapılan filmlerin su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin propilen glikol miktarı ile değişimi Şekil 3.12' de verilmiştir





Şekil 3.12 KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak propilen glikol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a) permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin propilen glikol miktarı ile değişimi

### 3.7. KÇP ve Stearopten ile Plastikleştirici Olarak Kullanılan Sorbitolden Yapılmış Yenilebilir Filmlerde Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi

0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak değişen miktarlarda sorbitol içeren yenilebilir filmlerin hazırlanmasında kullanılan film çözeltilerinin bileşimi Çizelge 3.13' de verilmiştir

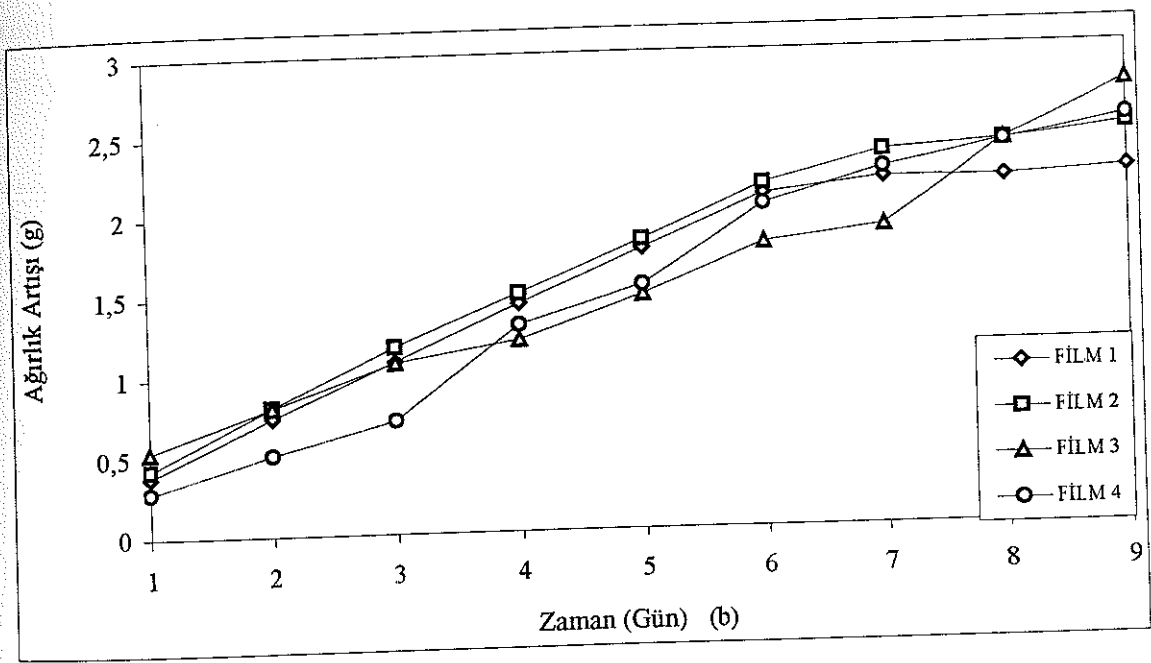
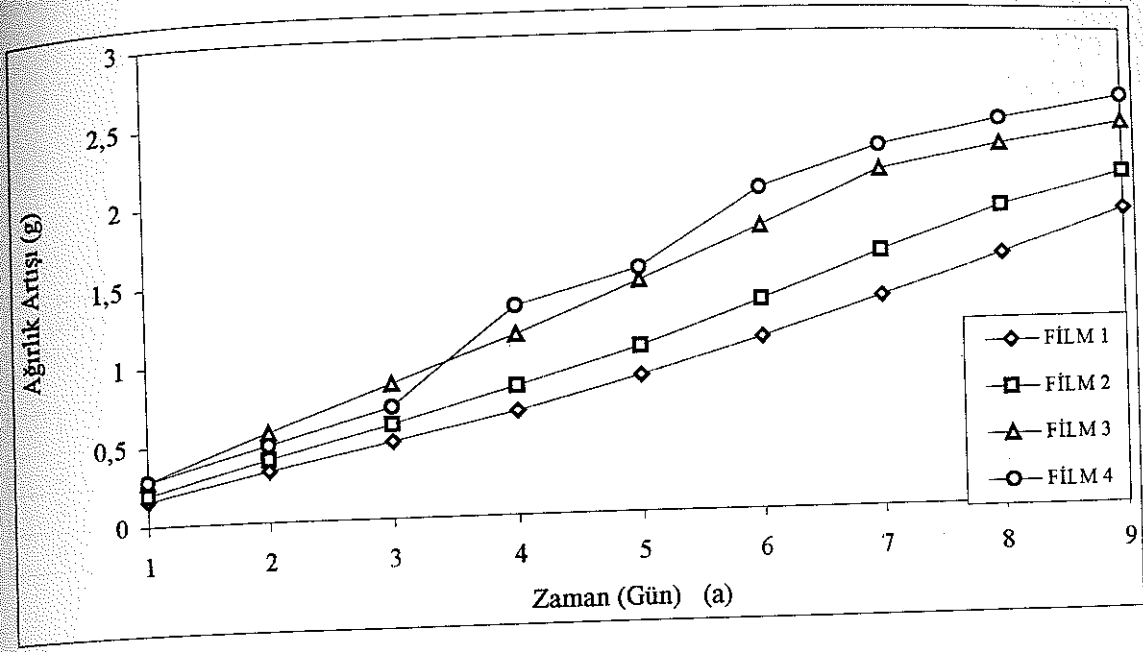
Çizelge 3.13. KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak sorbitol içeren film çözeltilerinin bileşimi

Film No	KÇP (g)	Stearopten (g)	Sorbitol (g)	Su (ml)
1	0.7	0.1	0.364	70
2	0.7	0.1	0.728	70
3	0.7	0.1	1.092	70
4	0.7	0.1	1.456	70

Film ve  $\text{CaCl}_2$  içeren cam kapların paralel tartımlar alınarak elde edilen zamana karşı ağırlık artışı değişimleri Şekil 3.13 a ve Şekil 3.13 b' de, bu şekillere ait veriler ise Ek-8 a ve Ek-8 b' de verilmiştir.

Şekil 3.13 a ve Şekil 3.13 b' deki ağırlık artışı / zaman eğrilerinde sabit geçirgenlik hızına ulaşıldığı varsayılan ilk dört nokta kullanılarak (lineer regresyon yoluyla) hesaplanan filmlere ilişkin su buharı geçirgenlik değerleri, paralel tartımların ortalaması olarak film kalınlıklarıyla birlikte Çizelge 3.14' de verilmiştir



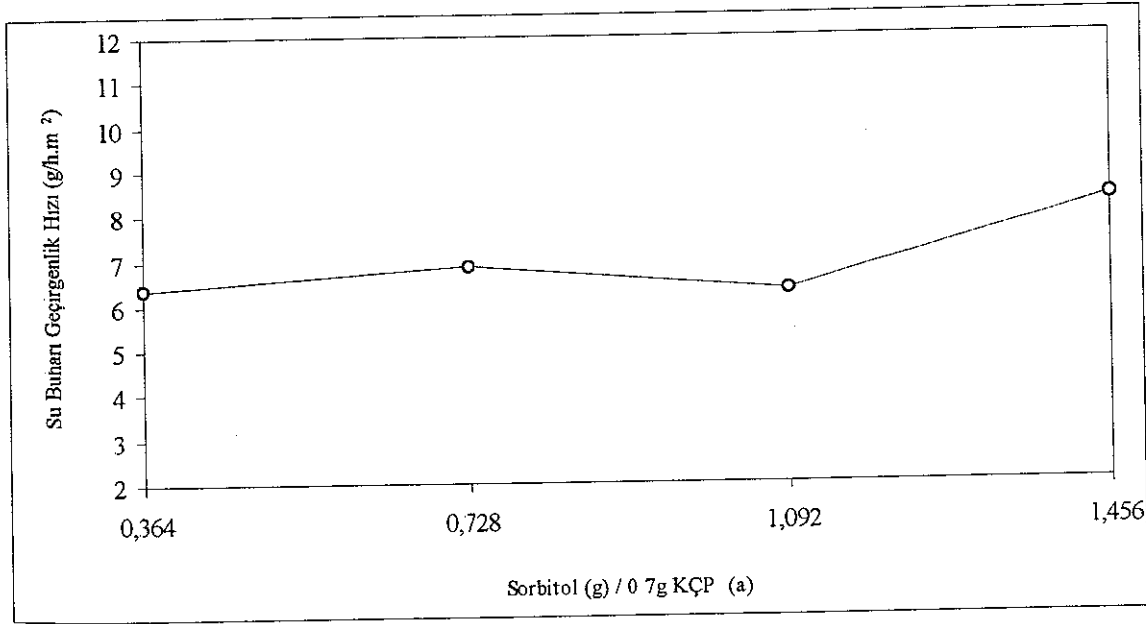


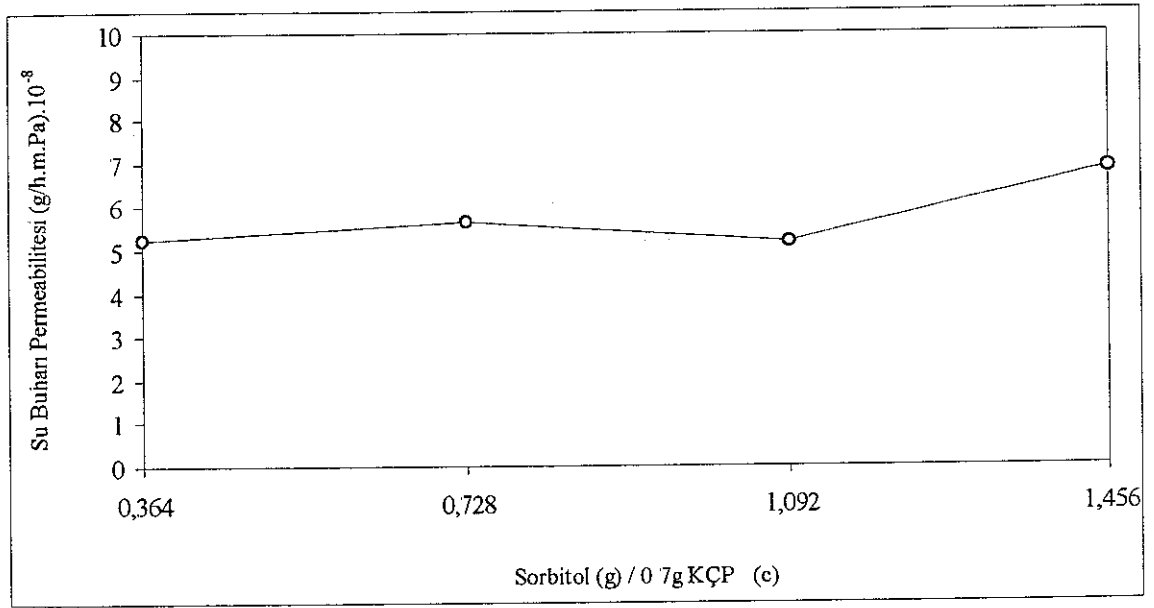
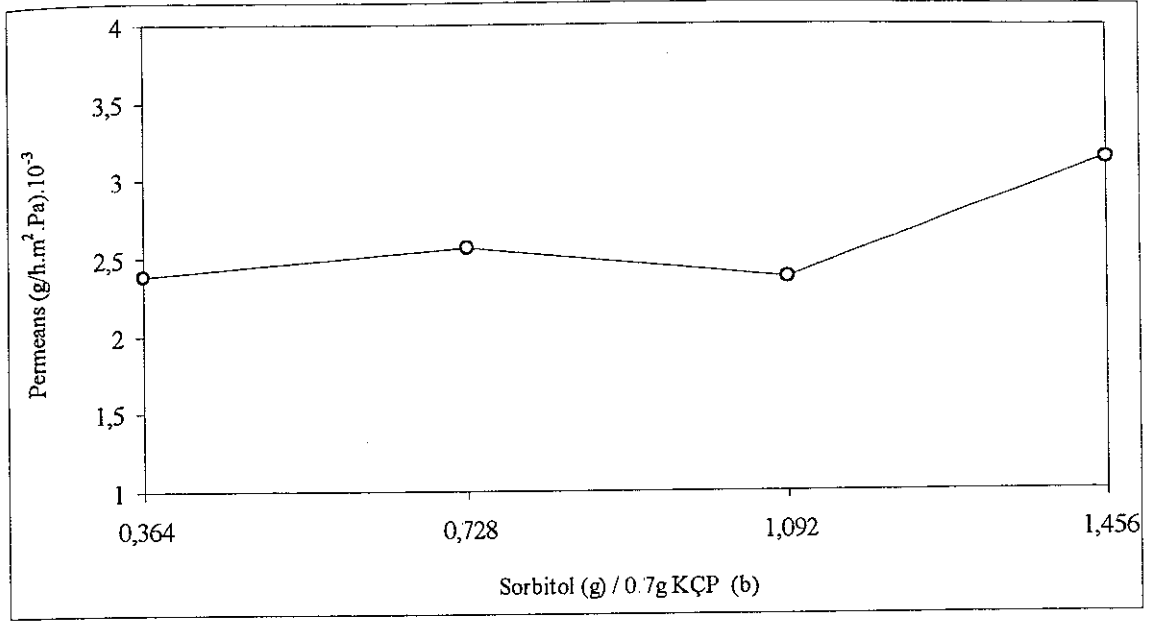
Şekil 3 13 KÇP ile 0 1g stearopten ve plastikleştirici olarak sorbitol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25<sup>0</sup>C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi (a ve b paralel ölçümlerdir)

Çizelge 3.14 0.1g stearopten ile değişen miktarlarda sorbitol içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25° C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri

Film No	Ortalama Film Kalınlığı m	Su Buharı Geçirgenlik Hızı g/(h.m <sup>2</sup> )	Permeans g/(h m <sup>2</sup> .Pa)	Permeabilite g/(h m.Pa)
1	2.20x10 <sup>-5</sup>	6.371±2.85	(2.385±1.10)x10 <sup>-3</sup>	(5.248±2.43)x10 <sup>-8</sup>
2	2.20x10 <sup>-5</sup>	6.851±2.33	(2.566±0.89)x10 <sup>-3</sup>	(5.645±1.92)x10 <sup>-8</sup>
3	2.20x10 <sup>-5</sup>	6.315±1.00	(2.365±0.37)x10 <sup>-3</sup>	(5.203±0.83)x10 <sup>-8</sup>
4	2.20x10 <sup>-5</sup>	8.325±0.34	(3.117±0.15)x10 <sup>-3</sup>	(6.858±0.28)x10 <sup>-8</sup>

KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak sorbitol kullanılarak yapılan filmlerin su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin sorbitol miktarı ile değişimi Şekil 3.14' de verilmiştir





Şekil 3.14 KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak sorbitol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin sorbitol miktarı ile değişimi

### 3.8. KÇP ve Stearopten ile Plastikleştirici Olarak Kullanılan PEG 200' den Yapılmış Yenilebilir Filmlerde Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi

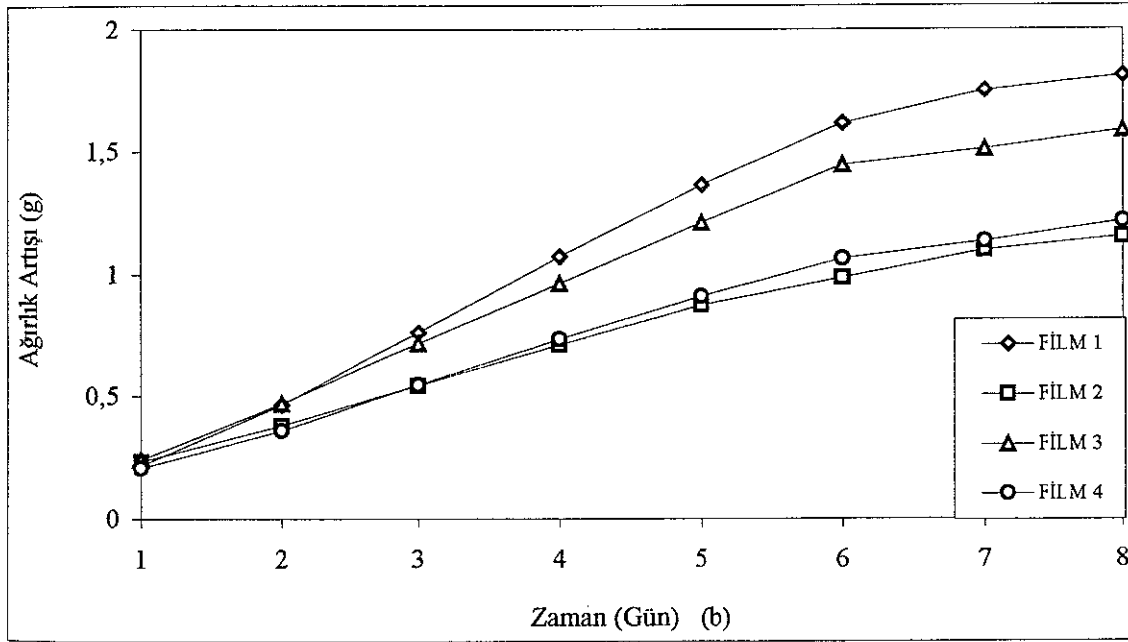
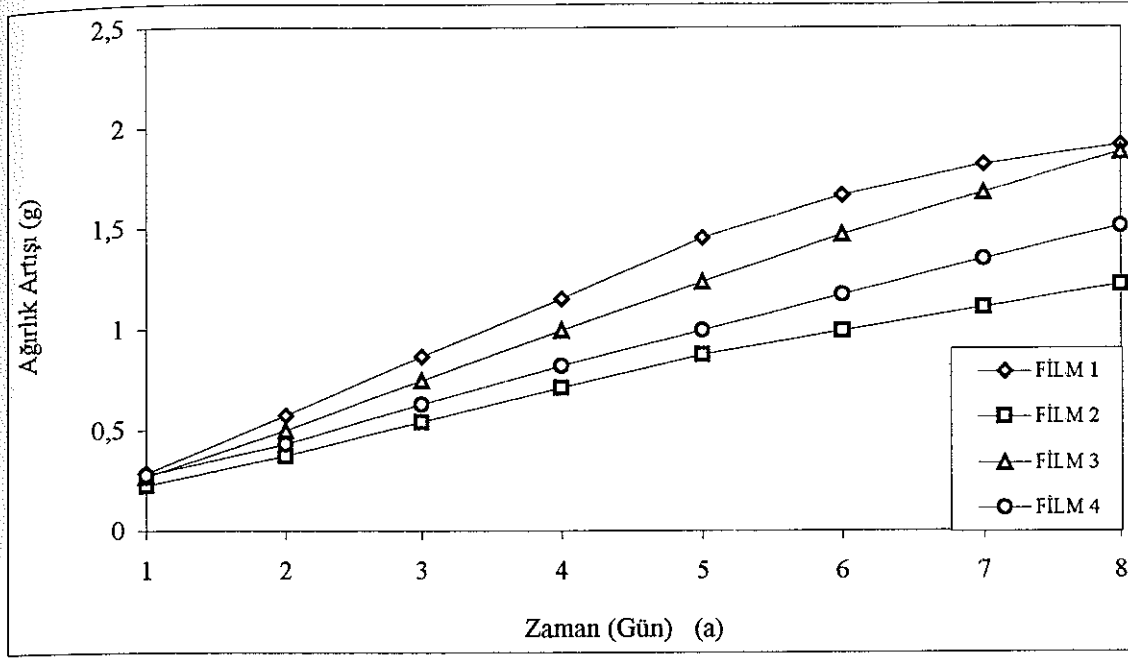
0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak değişen miktarlarda PEG 200 içeren yenilebilir filmlerin hazırlanmasında kullanılan çözeltilerin bileşimi Çizelge 3 15' de verilmiştir

Çizelge 3 15 KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak PEG 200 içeren film çözeltilerinin bileşimi

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

Film ve  $\text{CaCl}_2$  içeren cam kapların paralel tartımlar alınarak elde edilen zamana karşı ağırlık artışı değişimleri Şekil 3 15 a ve Şekil 3.15 b' de, bu şekillere ait veriler ise Ek-9 a ve Ek-9 b' de verilmiştir.

Şekil 3.15 a ve Şekil 3 15 b' deki ağırlık artışı / zaman eğrilerinde sabit geçirgenlik hızına ulaşıldığı varsayılan ilk dört nokta kullanılarak (lineer regresyon yoluyla) hesaplanan filmlere ilişkin su buharı geçirgenlik değerleri, paralel tartımların ortalaması olarak film kalınlıklarıyla birlikte Çizelge 3 16' da verilmiştir

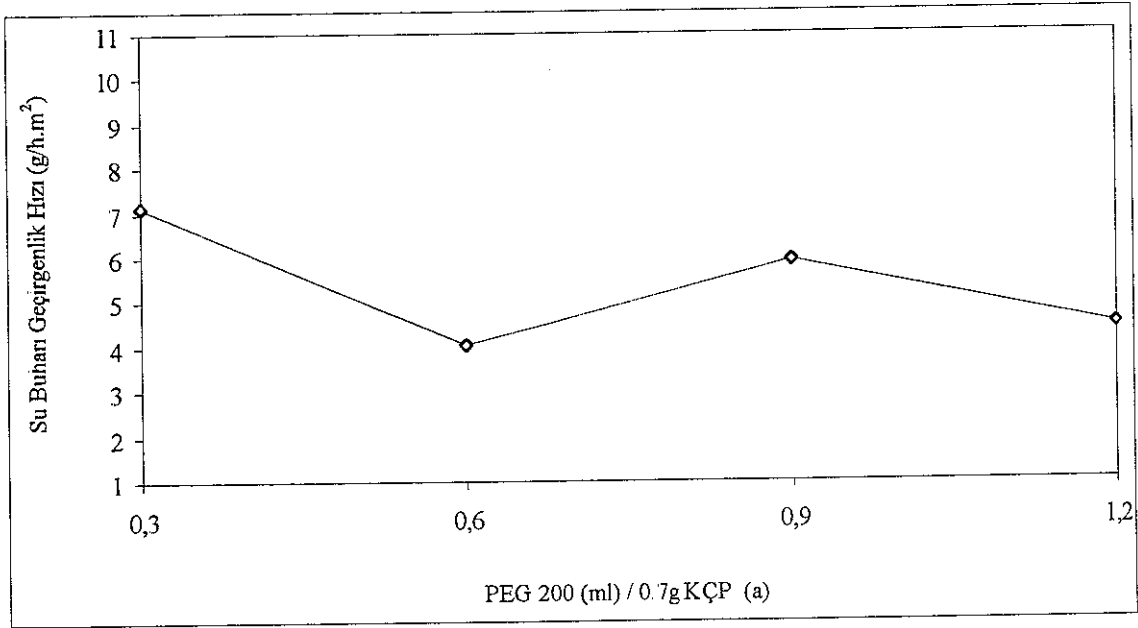


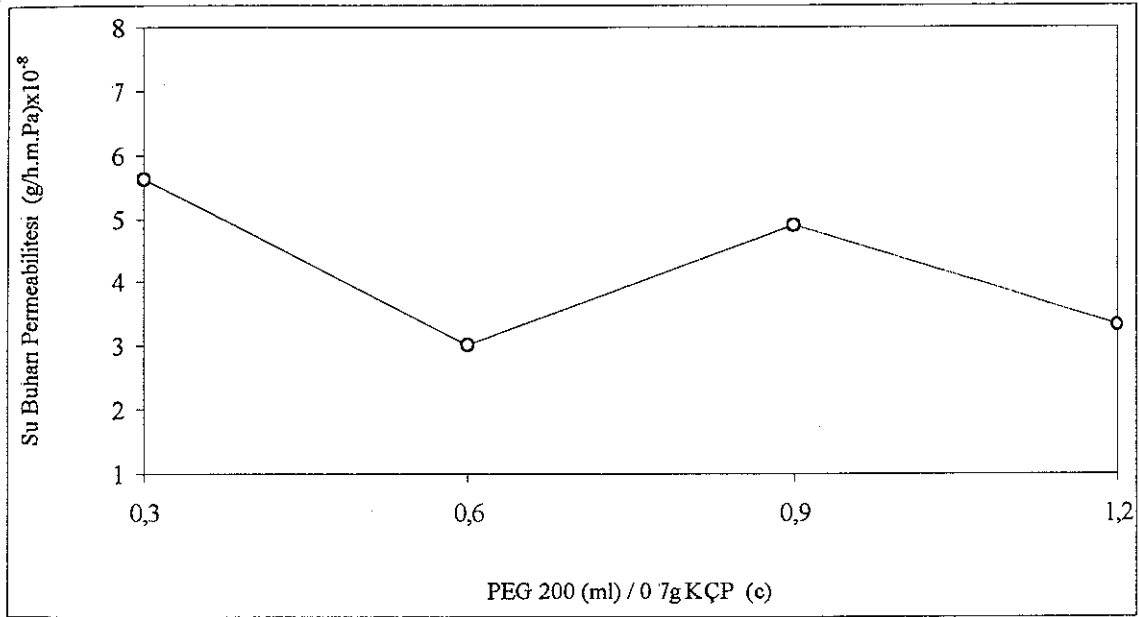
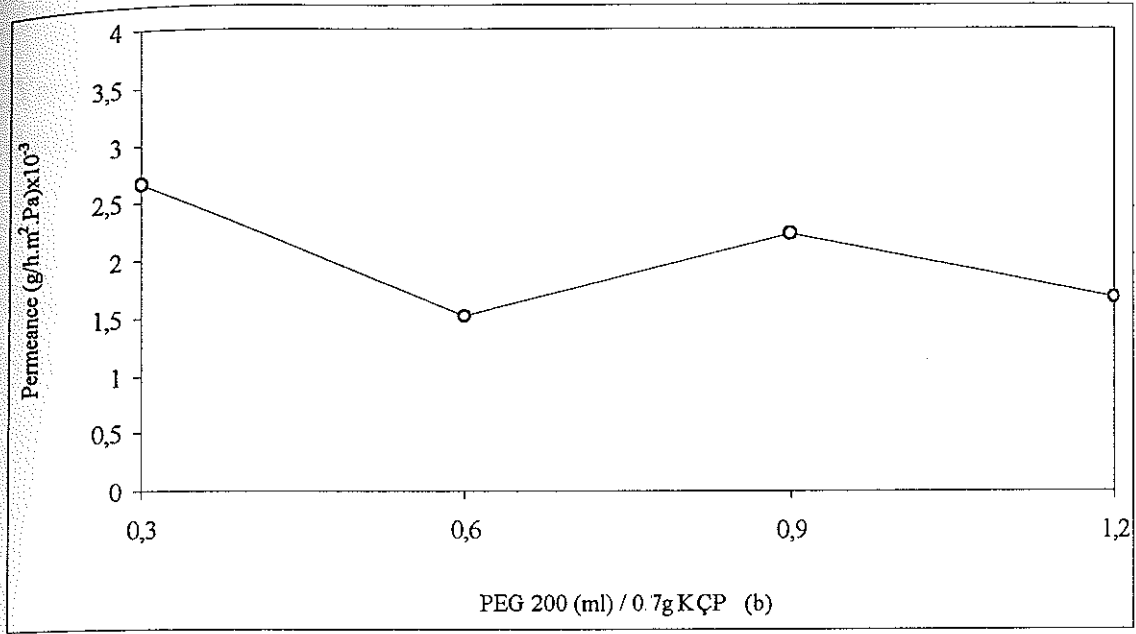
Şekil 3 15 KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak PEG 200 kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25<sup>0</sup>C sıcaklık ve %84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi (a ve b paralel ölçümlerdir)

Çizelge 3.16. 0.1g stearopten ile değişen miktarlarda PEG 200 içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25<sup>0</sup> C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri

Film No	Ortalama Film Kalınlığı m	Su Buharı Geçirgenlik Hızı g/(h.m <sup>2</sup> )	Permeans g/(h m <sup>2</sup> Pa)	Permeabilite g/(h m Pa)
1	2.10x10 <sup>-5</sup>	7,122±0.03	(2.666±0.02)x10 <sup>-3</sup>	(5.600±0.03)x10 <sup>-8</sup>
2	2.00x10 <sup>-5</sup>	4.023±0.08	(1.506±0.03)x10 <sup>-3</sup>	(3.012±0.07)x10 <sup>-8</sup>
3	2.20x10 <sup>-5</sup>	5.927±0.06	(2.219±0.01)x10 <sup>-3</sup>	(4.882±0.05)x10 <sup>-8</sup>
4	2.00x10 <sup>-5</sup>	4.439±0.10	(1.662±0.04)x10 <sup>-3</sup>	(3.324±0.12)x10 <sup>-8</sup>

KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak PEG 200 kullanılarak yapılan filmlerin su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin PEG 200 miktarı ile değişimi Şekil 3.16' da verilmiştir





Şekil 3.16. KÇP ile 0.1g stearopten ve plastikleştirici olarak PEG 200 kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin PEG 200 miktarı ile değişimi



### 3.9. KÇP ve Balmumu ile Plastikleştirici Olarak Kullanılan Gliserolden Yapılmış Yenilebilir Filmlerde Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi

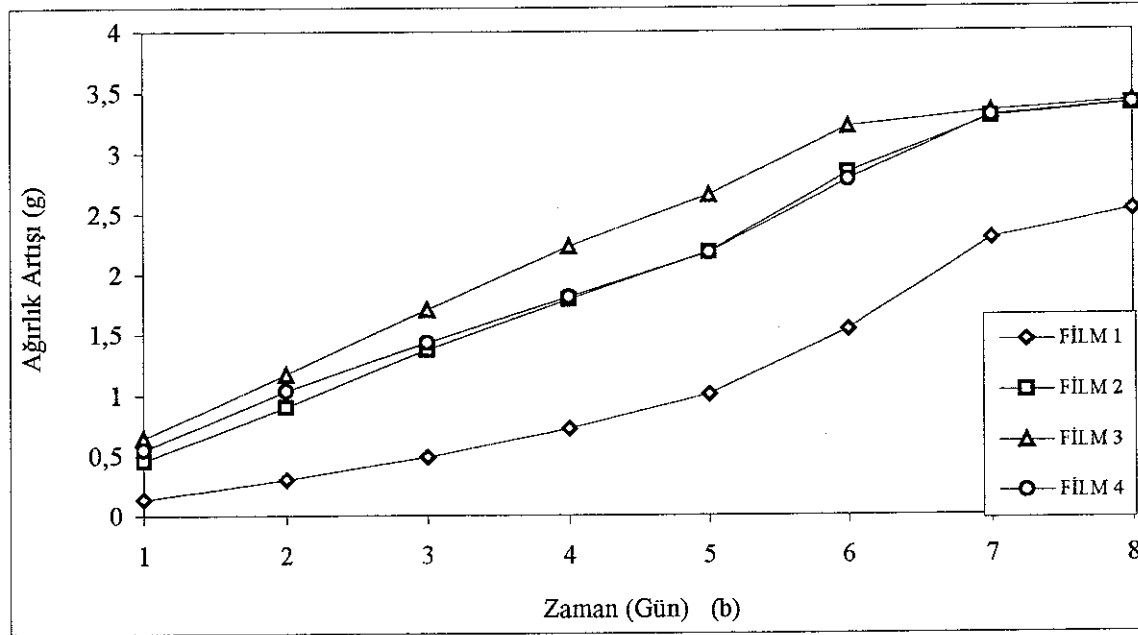
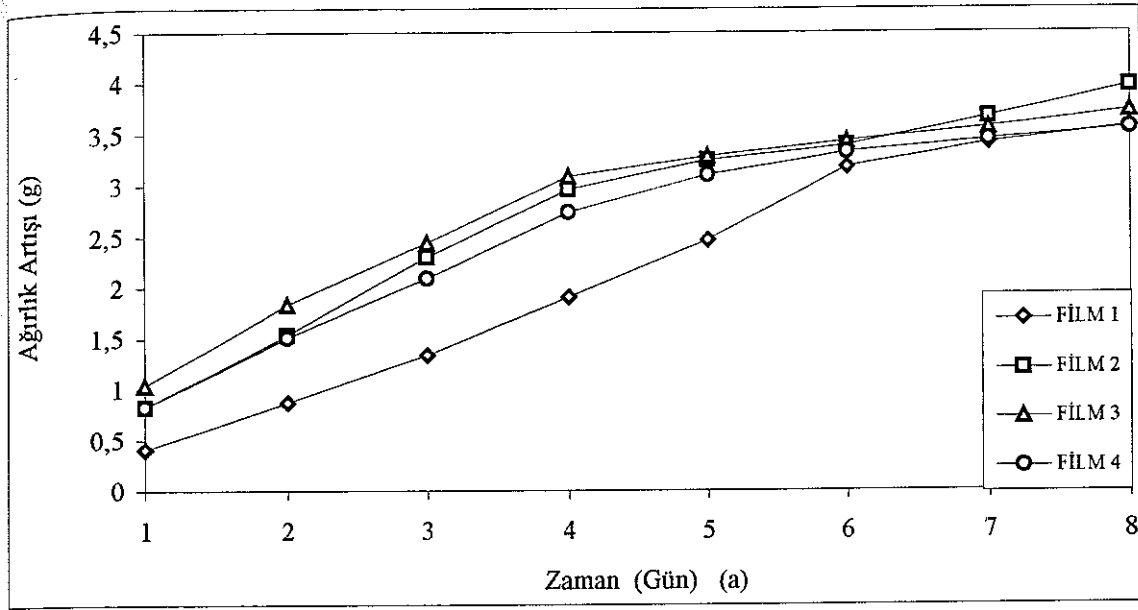
0.1 g balmumu ve plastikleştirici olarak değişen miktarlarda gliserol içeren yenilebilir filmlerin hazırlanmasında kullanılan çözeltilerin bileşimi Çizelge 3.17' de verilmiştir.

Çizelge 3.17. KÇP ile 0.1 g balmumu ve plastikleştirici olarak gliserol içeren film çözeltilerinin bileşimi

Film No	KÇP (g)	Balmumu (g)	Gliserol (ml)	Su (ml)
1	0.7	0.1	0.3	70
2	0.7	0.1	0.6	70
3	0.7	0.1	0.9	70
4	0.7	0.1	1.2	70

Film ve  $\text{CaCl}_2$  içeren cam kapların paralel tartımlar alınarak elde edilen zamana karşı ağırlık artışı değişimleri Şekil 3.17.a ve Şekil 3.17.b' de, bu şekillere ait veriler ise Ek-10.a ve Ek-10.b' de verilmiştir.

Şekil 3.17.a ve Şekil 3.17.b' deki ağırlık artışı / zaman eğrilerinde sabit geçirgenlik hızına ulaşıldığı varsayılan ilk dört nokta kullanılarak (lineer regresyon yoluyla) hesaplanan filmlere ilişkin su buharı geçirgenlik değerleri, paralel tartımların ortalaması olarak film kalınlıklarıyla birlikte Çizelge 3.18' de verilmiştir.

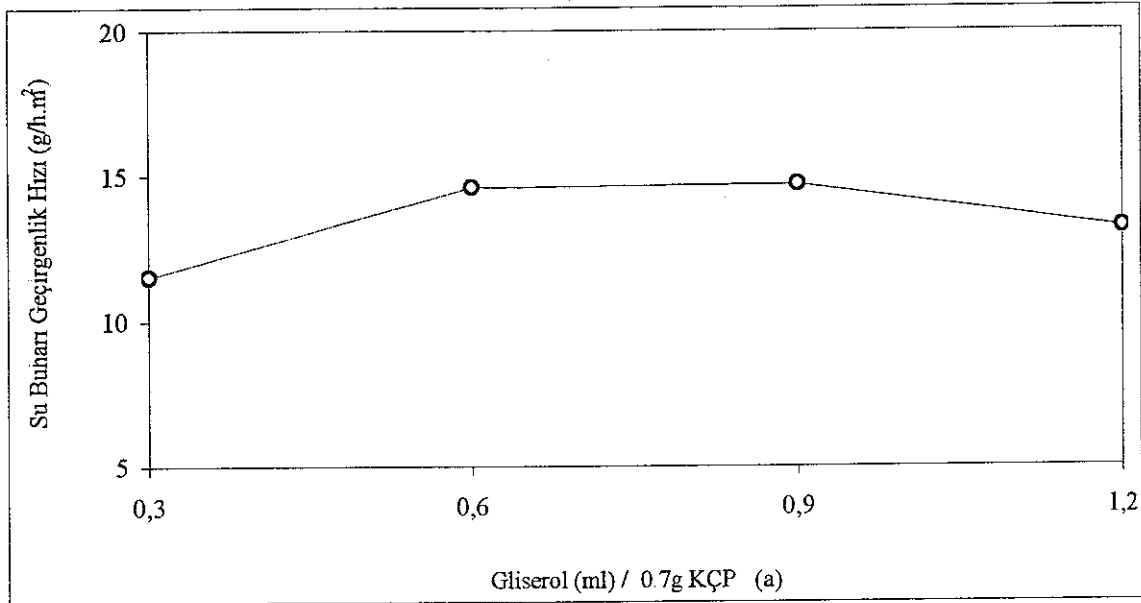


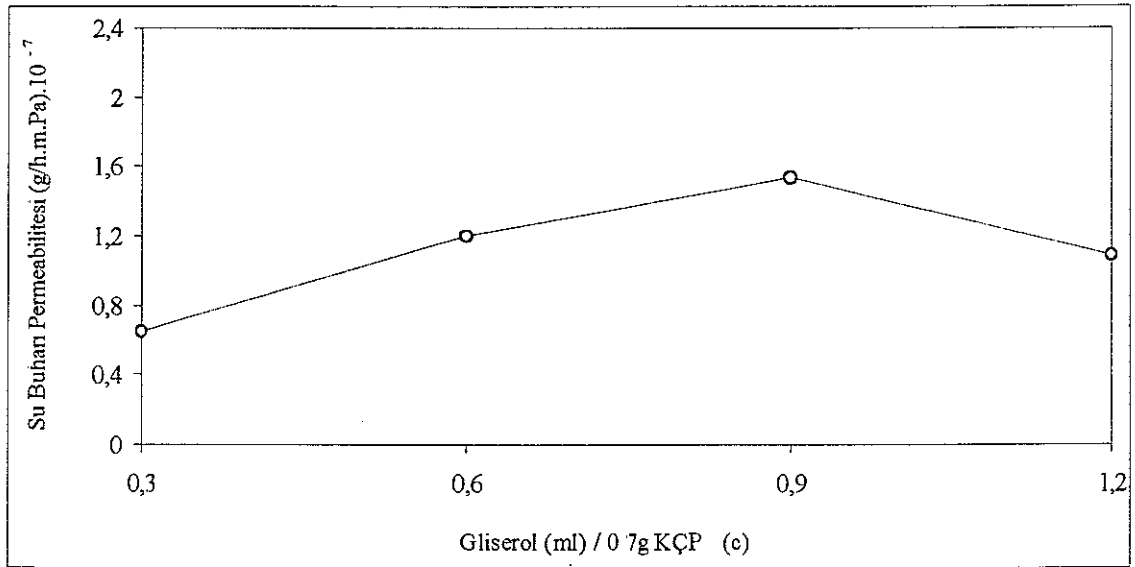
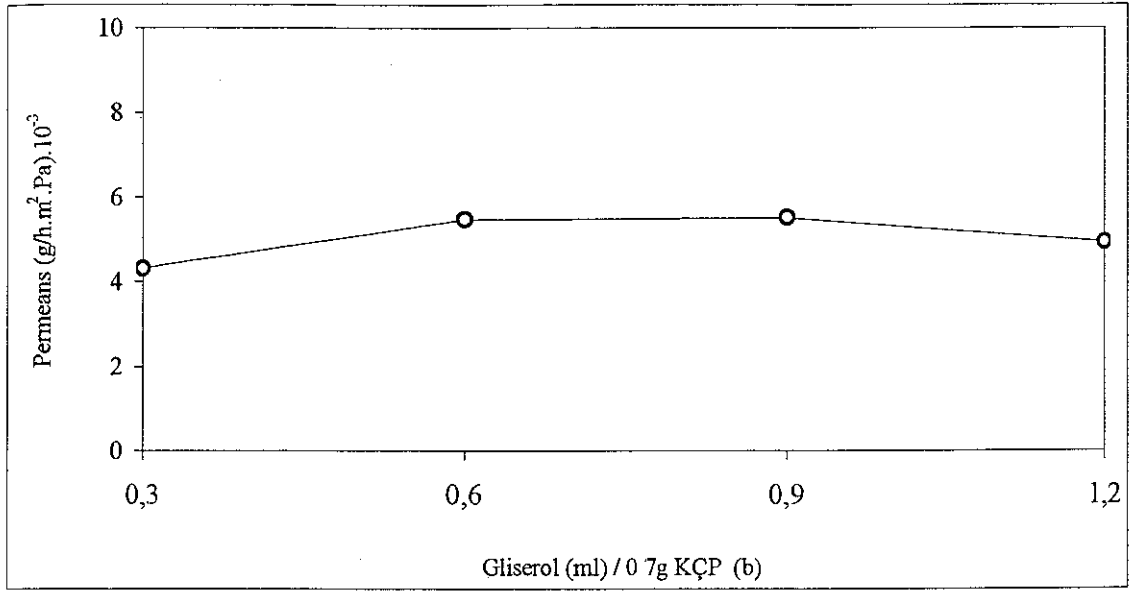
Şekil 3 17. KÇP ile 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25<sup>0</sup>C sıcaklık ve % 84 34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi ( a ve b paralel ölçümlerdir)

Çizelge 3.18. 0.1g balmumu ile değişen miktarlarda gliserol içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25°C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri

Film No	Ortalama Film Kalınlığı m	Su Buharı Geçirgenlik Hızı g/(h.m <sup>2</sup> )	Permeans g/(h.m <sup>2</sup> .Pa)	Permeabilite g/(h.m.Pa)
1	1.50x10 <sup>-5</sup>	11.529±2.71	(4.317±1.78)x10 <sup>-3</sup>	(0.647±0.93)x10 <sup>-7</sup>
2	2.20x10 <sup>-5</sup>	14.593±2.13	(5.464±1.66)x10 <sup>-3</sup>	(1.202±0.36)x10 <sup>-7</sup>
3	2.80x10 <sup>-5</sup>	14.684±1.87	(5.498±1.07)x10 <sup>-3</sup>	(1.540±0.30)x10 <sup>-7</sup>
4	2.20x10 <sup>-5</sup>	13.150±2.06	(4.924±1.34)x10 <sup>-3</sup>	(1.080±0.29)x10 <sup>-7</sup>

KÇP ile 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak yapılan filmlerin su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin gliserol miktarı ile değişimi Şekil 3.18'de verilmiştir





Şekil 3 18 KÇP ile 0 1g balmumu ve plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin gliserol miktarı ile değişimi

### 3.10. KÇP ve Balmumu ile Plastikleştirici Olarak Kullanılan Propilen Glikolden Yapılmış Yenilebilir Filmlerde Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi

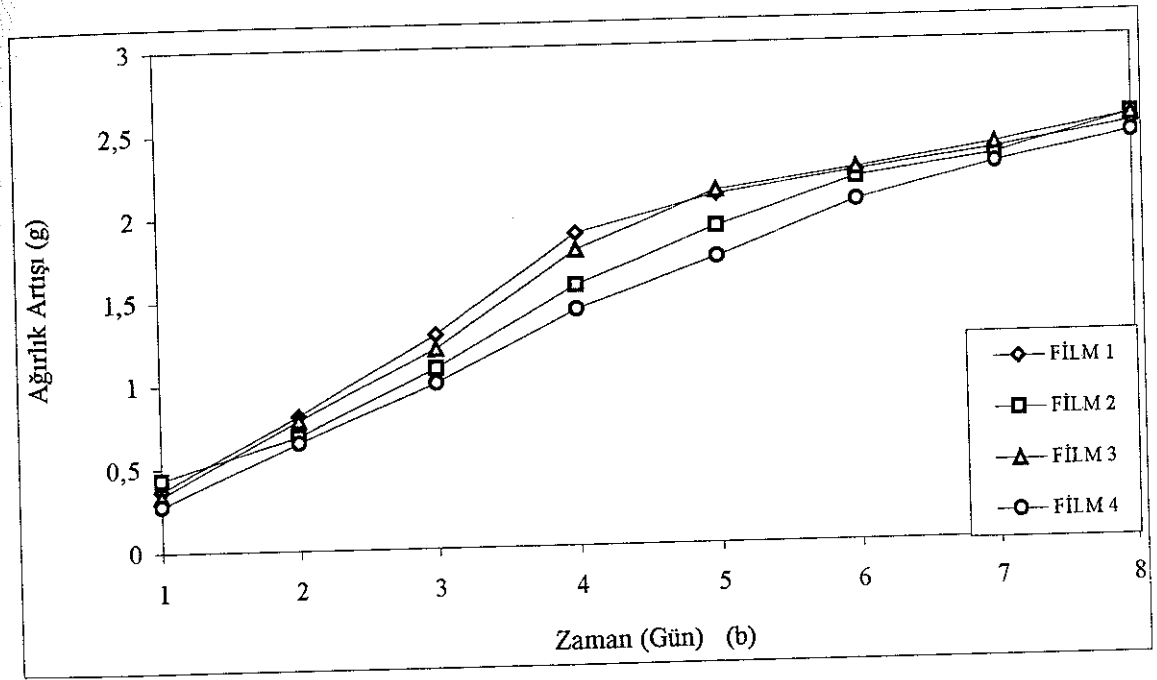
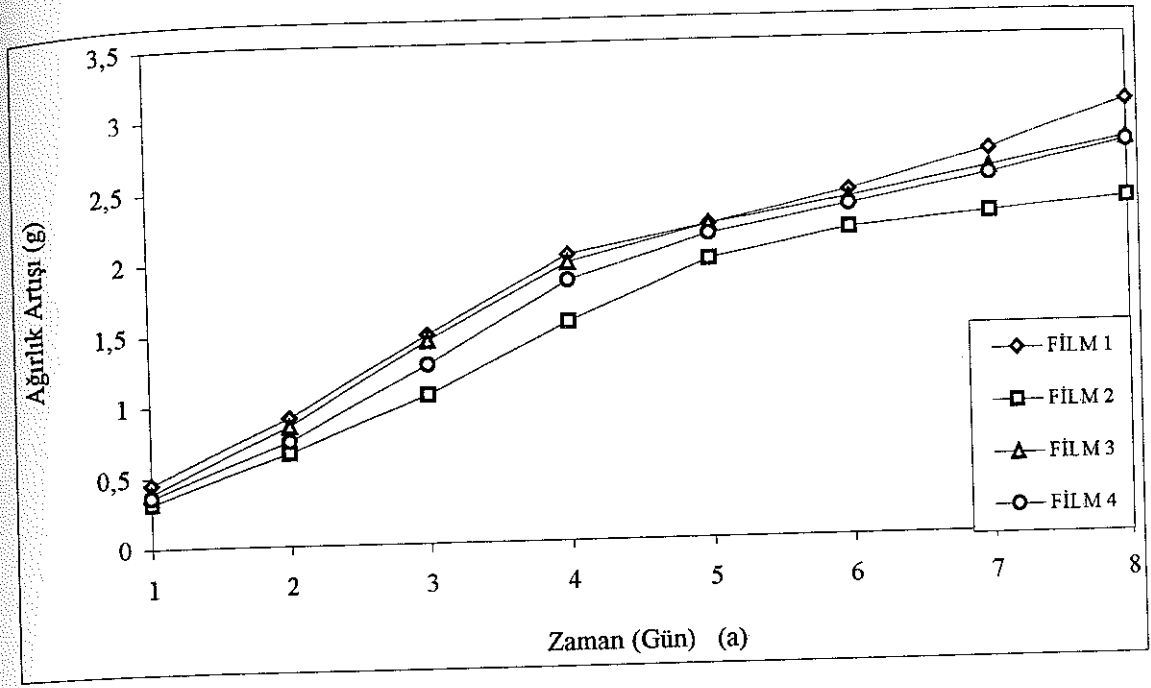
0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak değişen miktarlarda propilen glikol içeren yenilebilir filmlerin hazırlanmasında kullanılan çözeltilerin bileşimi Çizelge 3.19' da verilmiştir.

Çizelge 3.19 KÇP ile 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak propilen glikol içeren film çözeltilerinin bileşimi

Film No	KÇP (g)	Balmumu (g)	Propilen glikol (ml)	Su (ml)
1	0.7	0.1	0.3	70
2	0.7	0.1	0.6	70
3	0.7	0.1	0.9	70
4	0.7	0.1	1.2	70

Film ve  $\text{CaCl}_2$  içeren cam kapların paralel tartımlar alınarak elde edilen zamana karşı ağırlık artışı değişimleri Şekil 3.19 a ve Şekil 3.19 b' de, bu şekillere ait veriler ise Ek-11 a ve Ek-11 b' de verilmiştir.

Şekil 3.19.a ve Şekil 3.19 b' deki ağırlık artışı / zaman eğrilerinde sabit geçirgenlik hızına ulaşıldığı varsayılan ilk dört nokta kullanılarak (lineer regresyon yoluyla) hesaplanan filmlere ilişkin su buharı geçirgenlik değerleri, paralel tartımların ortalaması olarak film kalınlıklarıyla birlikte Çizelge 3.20' de verilmiştir.

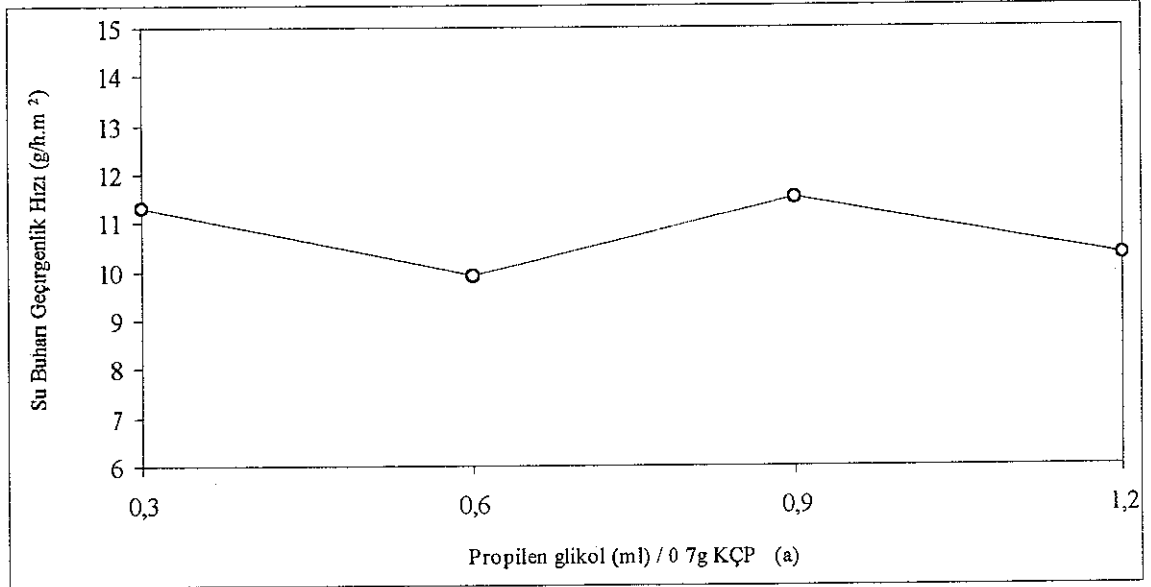


Şekil 3.19 KÇP ile 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak propilen glikol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25<sup>0</sup>C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi (a ve b paralel ölçümlerdir)

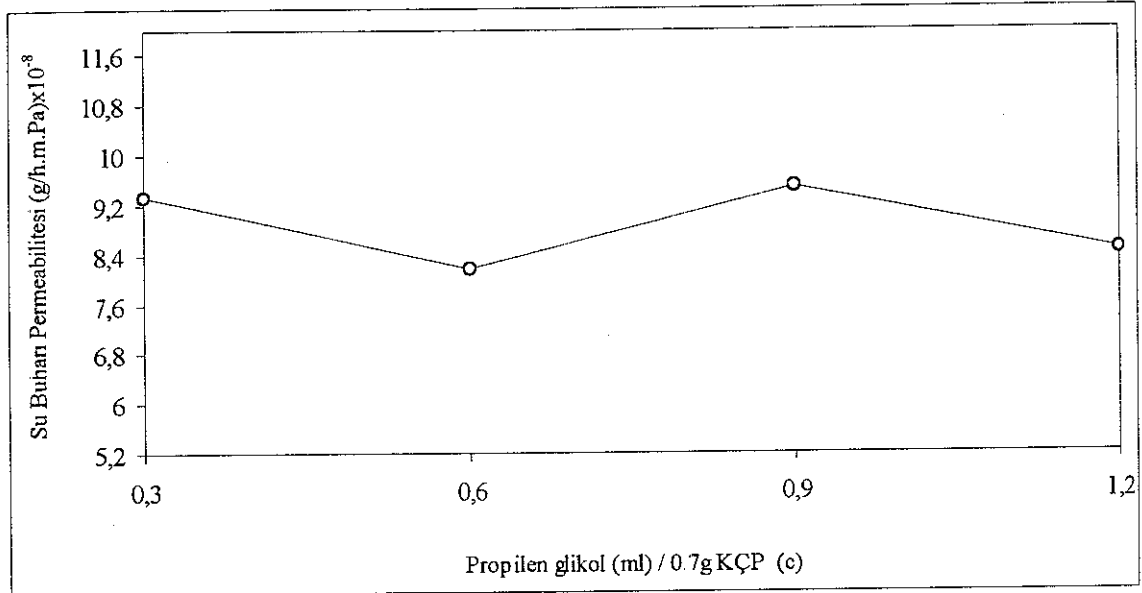
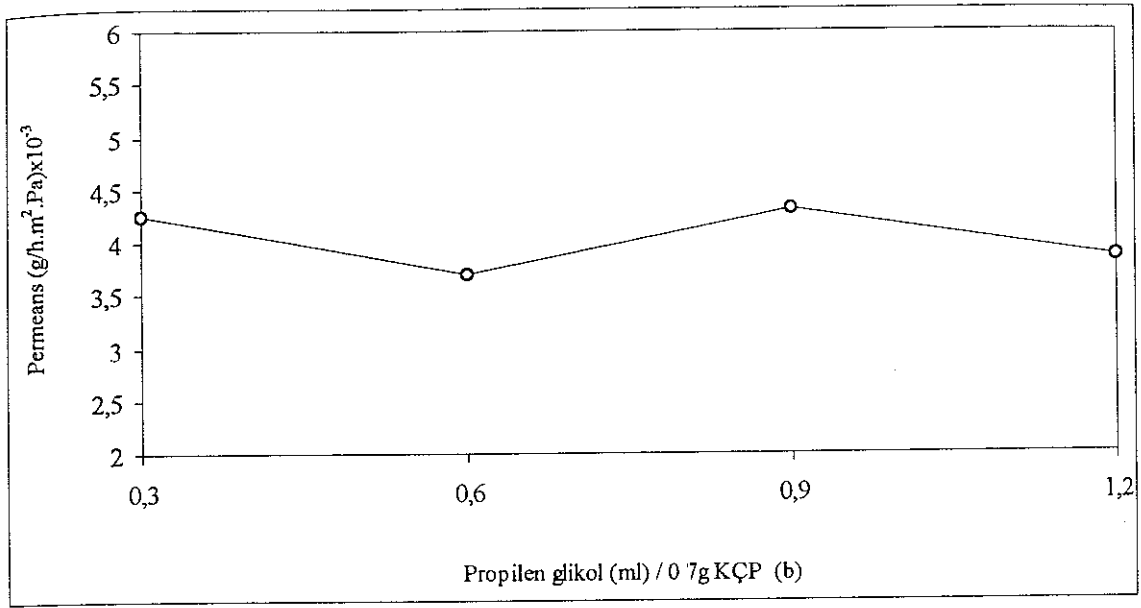
Çizelge 3 20. 0.1g balmumu ile değişen miktarlarda propilen glikol içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25<sup>0</sup> C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri

Film No	Ortalama Film Kalınlığı m	Su Buharı Geçirgenlik Hızı g/(h.m <sup>2</sup> )	Permeans g/(h m <sup>2</sup> .Pa)	Permeabilite g/(h m Pa)
1	2.20x10 <sup>-5</sup>	11.330±0.19	(4.242±0.07)x10 <sup>-3</sup>	(9.333±0.15)x10 <sup>-8</sup>
2	2.20x10 <sup>-5</sup>	9.989±0.64	(3.706±0.24)x10 <sup>-3</sup>	(8.154±0.52)x10 <sup>-8</sup>
3	2.20x10 <sup>-5</sup>	11.530±0.35	(4.317±0.13)x10 <sup>-3</sup>	(9.498±0.29)x10 <sup>-8</sup>
4	2.20x10 <sup>-5</sup>	10.289±1.70	(3.852±0.66)x10 <sup>-3</sup>	(8.475±1.26)x10 <sup>-8</sup>

KÇP ile 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak propilen glikol kullanılarak yapılan filmlerin su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin propilen glikol miktarı ile değişimi Şekil 3 20' de verilmiştir







Şekil 3.20. KÇP, 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak propilen glikol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin propilen glikol miktarı ile değişimi

### 3.11. KÇP ve Balmumu ile Plastikleştirici Olarak Kullanılan Sorbitolden Yapılmış Yenilebilir Filmlerde Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi

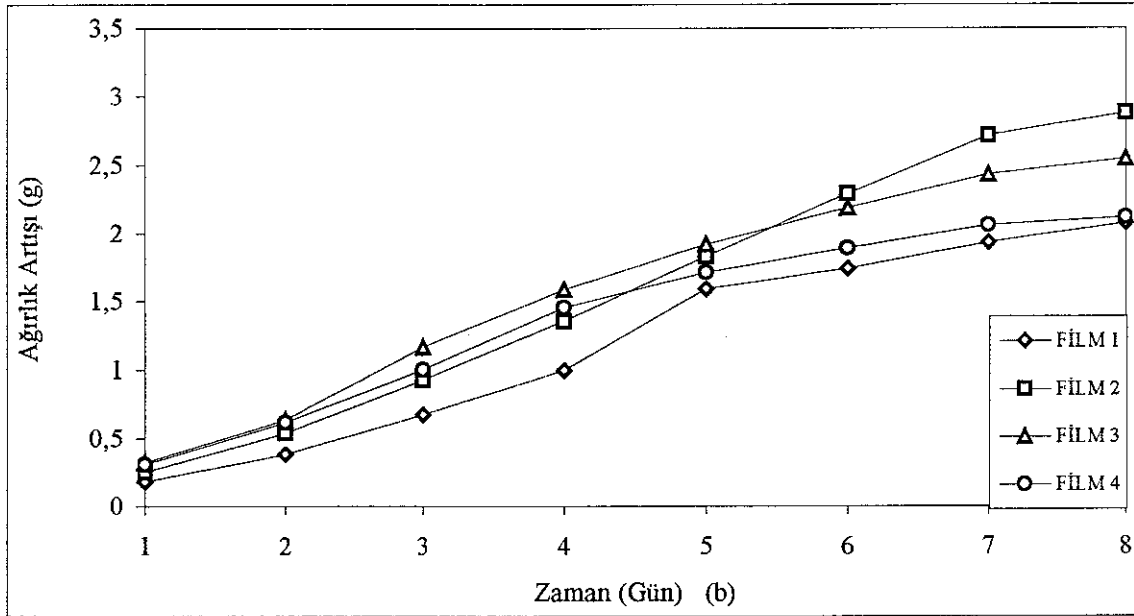
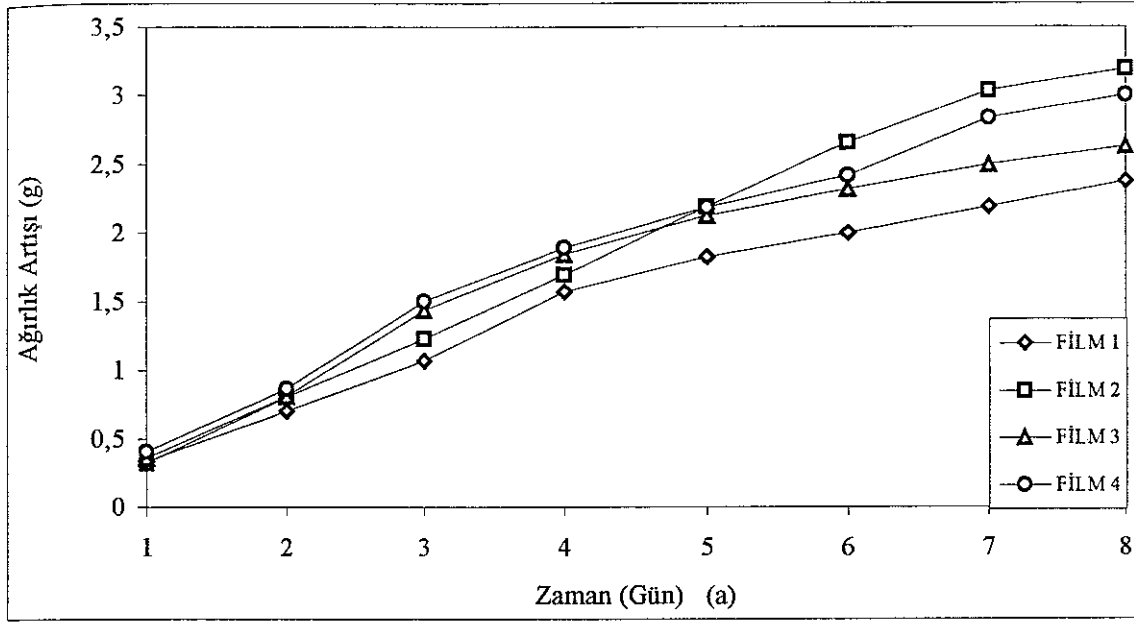
0.1 g balmumu ve plastikleştirici olarak değişen miktarlarda sorbitol içeren yenilebilir filmlerin hazırlanmasında kullanılan çözeltilerin bileşimi Çizelge 3.21' de verilmiştir.

Çizelge 3.21 0.1 g balmumu ve plastikleştirici olarak sorbitol içeren film çözeltilerinin bileşimi

Film No	KÇP (g)	Balmumu (g)	Sorbitol (g)	Su (ml)
1	0.7	0.1	0.364	70
2	0.7	0.1	0.728	70
3	0.7	0.1	1.092	70
4	0.7	0.1	1.456	70

Film ve  $\text{CaCl}_2$  içeren cam kapların paralel tartımları alınarak elde edilen zamana karşı ağırlık artışı değişimleri Şekil 3.21 a ve Şekil 3.21 b' de, bu şekillere ait veriler ise Ek-12 a ve Ek-12 b' de verilmiştir.

Şekil 3.21 a ve Şekil 3.21 b' deki ağırlık artışı / zaman eğrilerinde sabit geçirgenlik hızına ulaşıldığı varsayılan ilk dört nokta kullanılarak (lineer regresyon yoluyla) hesaplanan filmlere ilişkin su buharı geçirgenlik değerleri, paralel tartımların ortalaması olarak film kalınlıklarıyla birlikte Çizelge 3.22' de verilmiştir.

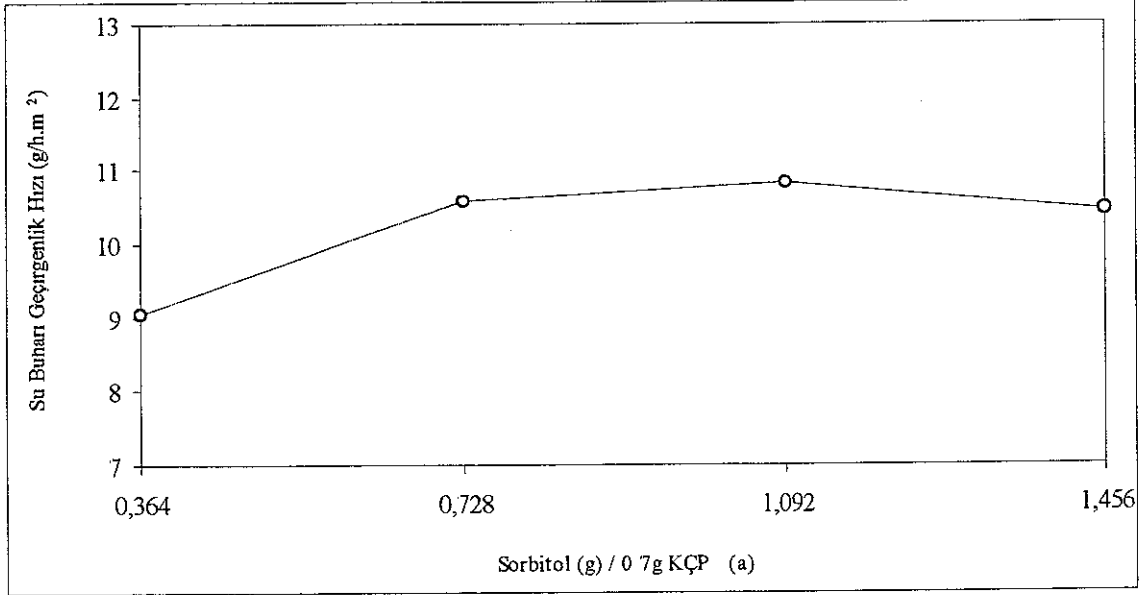


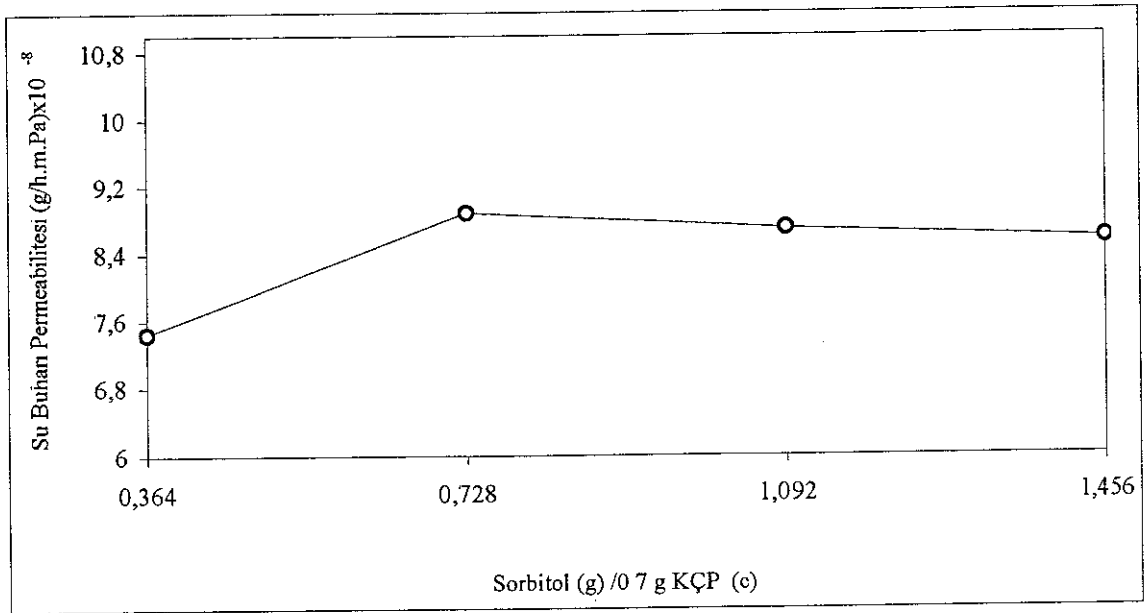
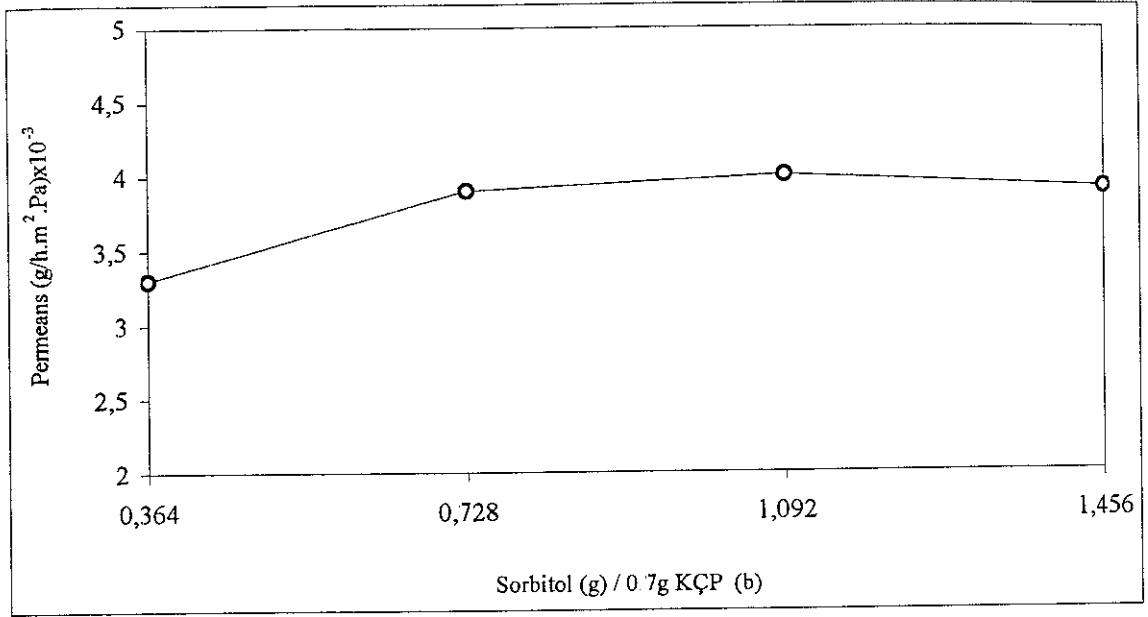
Şekil 3 21 KÇP ile 0.1g balmumu içeren ve plastikleştirici olarak sorbitol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25<sup>0</sup>C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı ağırlık artışı değişimi (a ve b paralel ölçümlerdir)

Çizelge 3 22 0 lg balmumu ile değişen miktarlarda sorbitol içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25<sup>0</sup> C ve % 84 34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri

Film No	Ortalama Film Kalınlığı m	Su Buharı Geçirgenlik Hızı g/(h.m <sup>2</sup> )	Permeans g/(h.m <sup>2</sup> .Pa)	Permeabilite g/(h m Pa)
1	2.20x10 <sup>-5</sup>	9.036±0.71	(3.383±0.29)x10 <sup>-3</sup>	(7.443±0.59)x10 <sup>-8</sup>
2	2.20x10 <sup>-5</sup>	10.557±0.98	(3.953±0.99)x10 <sup>-3</sup>	(8.881±0.54)x10 <sup>-8</sup>
3	2.20x10 <sup>-5</sup>	10.817±0.73	(4.050±0.25)x10 <sup>-3</sup>	(8.698±0.30)x10 <sup>-8</sup>
4	2.20x10 <sup>-5</sup>	10.439±1.32	(3.908±0.49)x10 <sup>-3</sup>	(8.564±0.53)x10 <sup>-8</sup>

KÇP ile 0 lg balmumu ve plastikleştirici olarak sorbitol kullanılarak yapılan filmlerin su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin sorbitol miktarı ile değişimi Şekil 3 22' de verilmiştir





Şekil.3 22. KÇP, 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak sorbitol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin sorbitol miktarı ile değişimi

### 3.12. KÇP ve Balmumu ile Plastikleştirici Olarak Kullanılan PEG 200' den Yapılmış Yenilebilir Filmlerde Su Buharı Geçirgenlik Hızı Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi

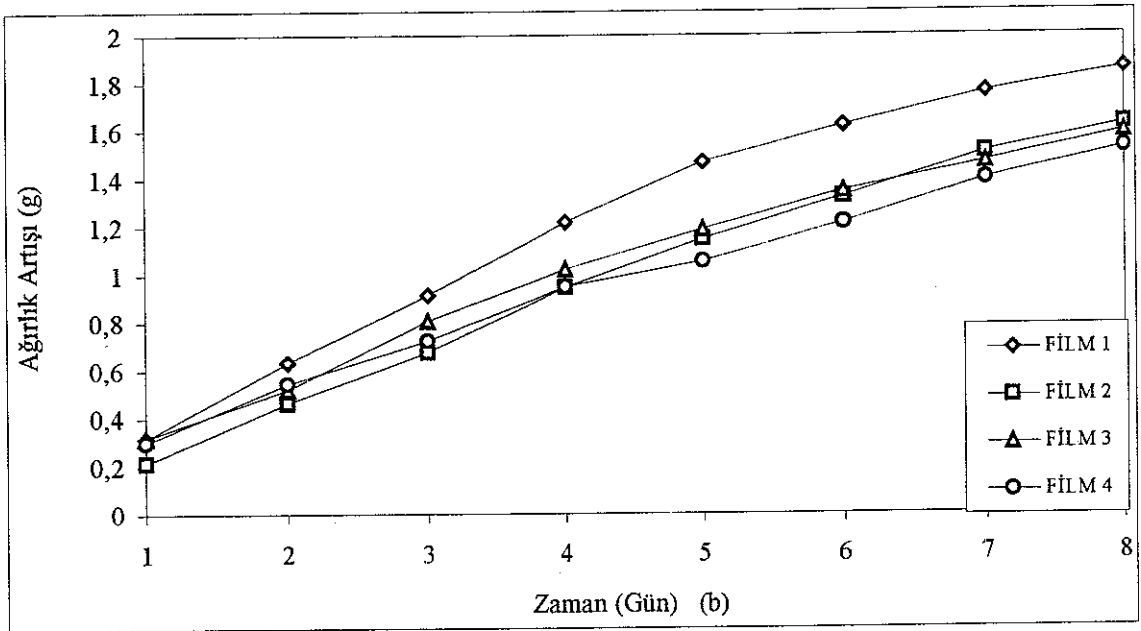
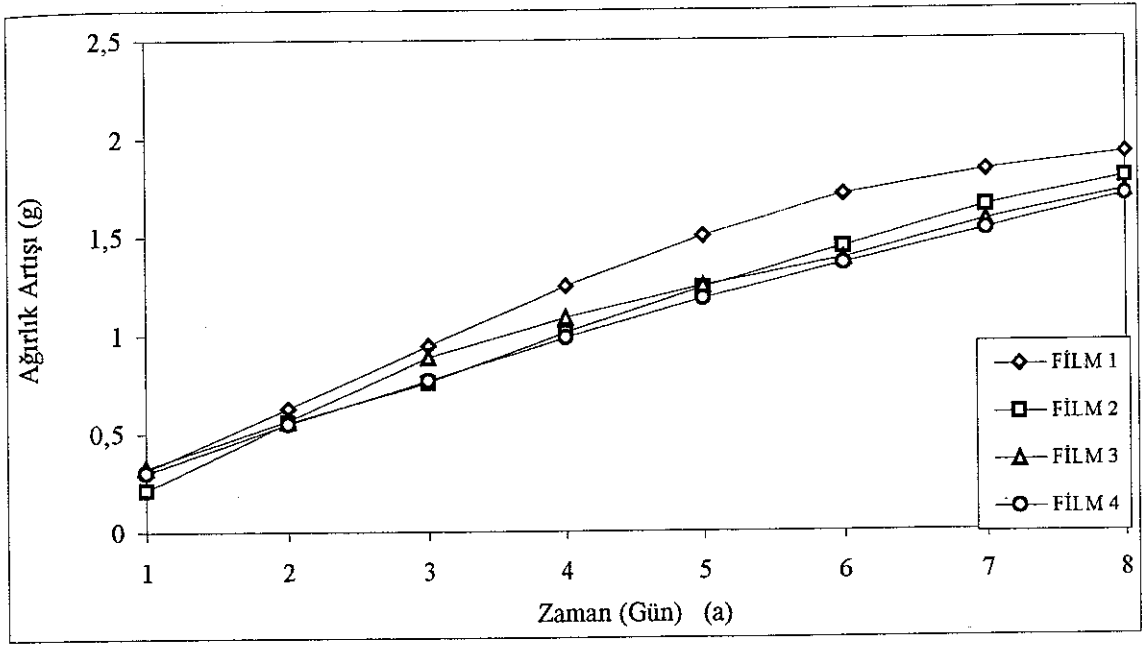
0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak değişen miktarlarda PEG 200 içeren yenilebilir filmlerin hazırlanmasında kullanılan çözeltilerin bileşimi Çizelge 3 23' de verilmiştir.

Çizelge 3 23. 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak PEG 200 içeren film çözeltilerinin bileşimi

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

Film ve  $\text{CaCl}_2$  içeren cam kapların paralel tartımları alınarak elde edilen zamana karşı ağırlık artışı değişimleri Şekil 3.23 a ve Şekil 3.23.b' de, bu şekillere ait veriler ise Ek-13. a ve Ek-13 b' de verilmiştir.

Şekil 3.23 a ve Şekil 3.23 b' deki ağırlık artışı / zaman eğrilerinde sabit geçirgenlik hızına ulaşıldığı varsayılan ilk dört nokta kullanılarak (lineer regresyon yoluyla) filmlere ilişkin hesaplanan su buharı geçirgenlik değerleri, paralel tartımların ortalaması olarak film kalınlıklarıyla birlikte Çizelge 3 24' de verilmiştir.



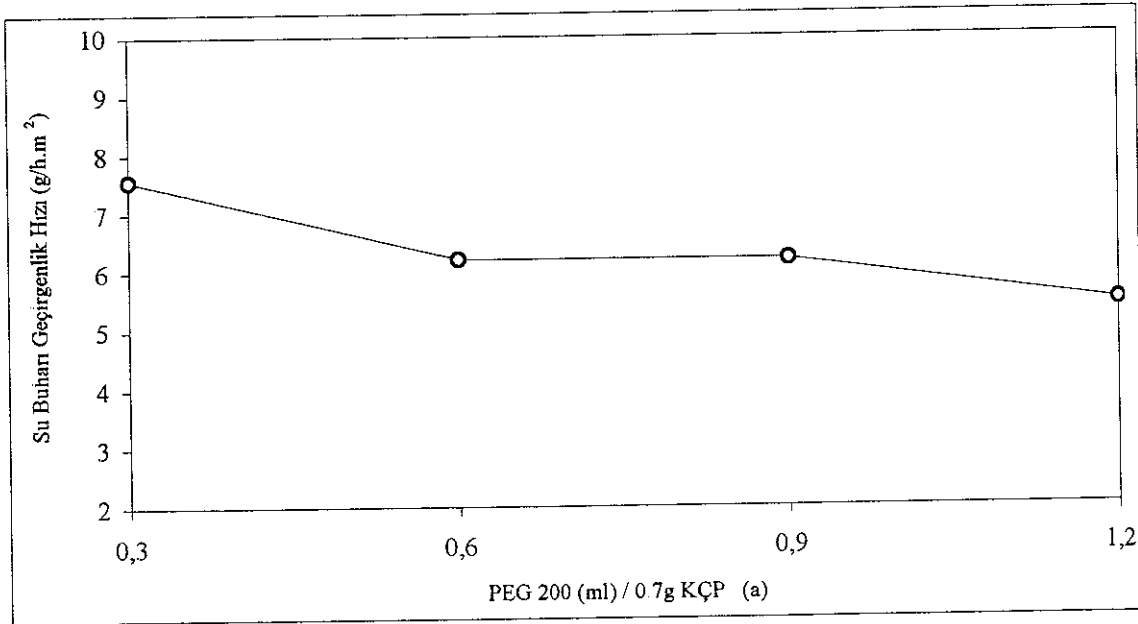
Şekil 3.23. KÇP ile 0.1g balmumu içeren ve plastikleştirici olarak PEG 200 kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin 25<sup>0</sup>C sıcaklık ve % 84.34 bağıl nem ortamında zamana karşı artışı değişimi (a ve b paralel ölçümlerdir)

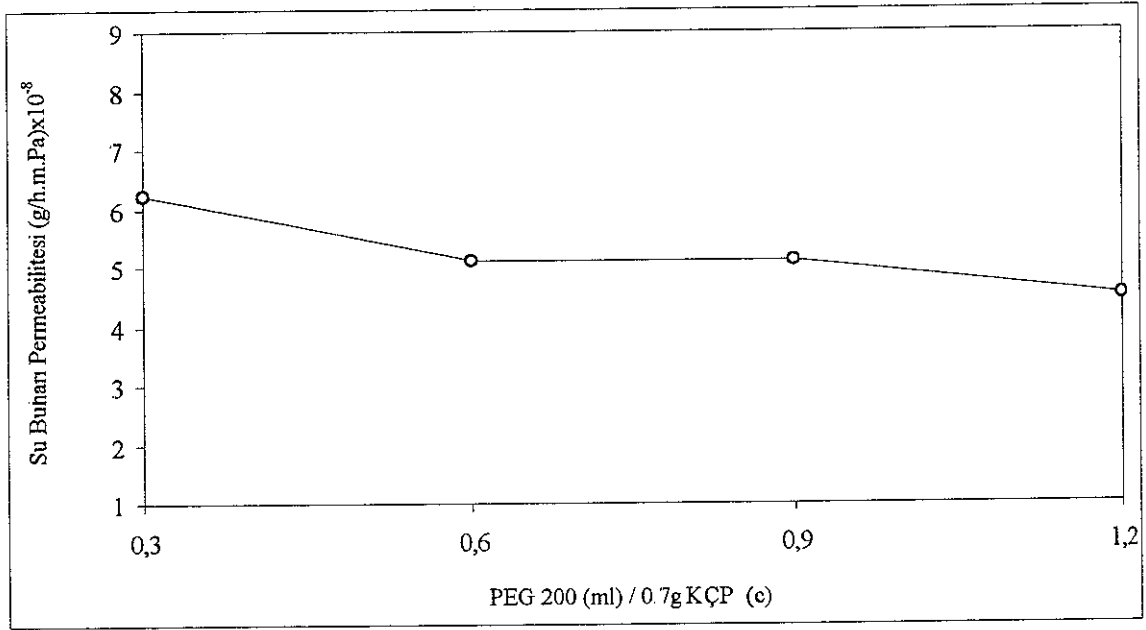
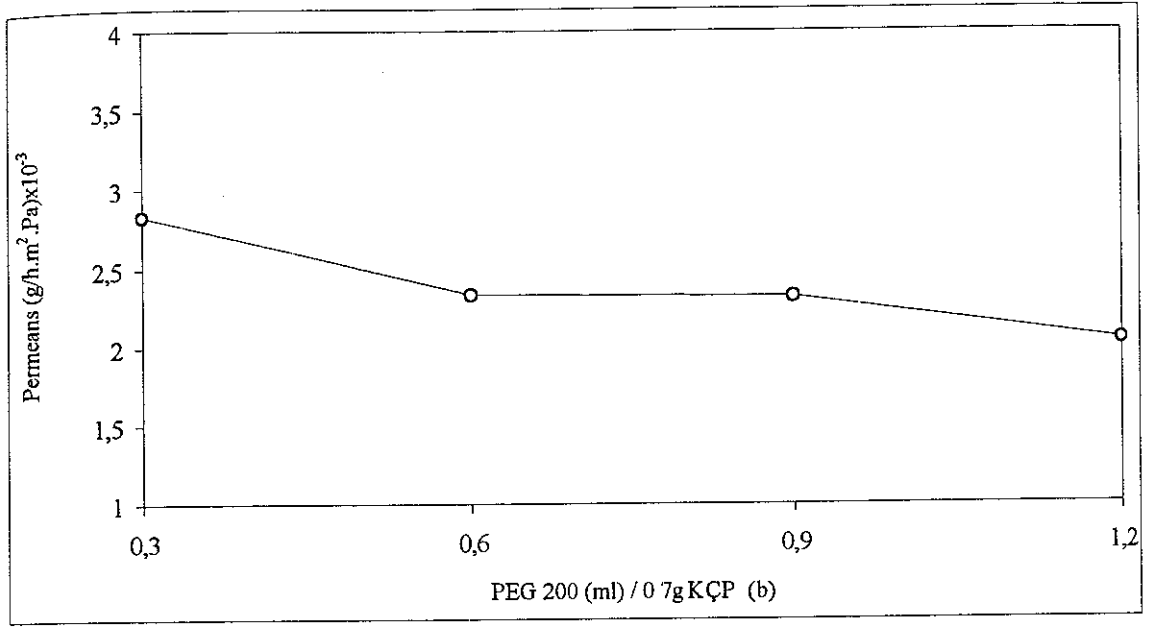


Çizelge 3.24 0.1g balmumu ile değişen miktarlarda PEG 200' ün içeren yenilebilir filmlerin ortalama kalınlıkları ile 25<sup>0</sup> C ve % 84.34 bağıl nem ortamında su buharı geçirgenlik değerleri

Film No	Ortalama Film Kalınlığı m	Su Buharı Geçirgenlik Hızı g/(h.m <sup>2</sup> )	Permeans g/(h m <sup>2</sup> Pa)	Permeabilite g/(h m Pa)
1	2.20x10 <sup>-5</sup>	7,555±0.21	(2.828±0.07)x10 <sup>-3</sup>	(6.223±0.17)x10 <sup>-8</sup>
2	2.20x10 <sup>-5</sup>	6.205±0.32	(2.323±0.12)x10 <sup>-3</sup>	(5.111±0.26)x10 <sup>-8</sup>
3	2.20x10 <sup>-5</sup>	6.192±0.34	(2.318±0.13)x10 <sup>-3</sup>	(5.101±0.48)x10 <sup>-8</sup>
4	2.20x10 <sup>-5</sup>	5.439±0.24	(2.036±0.09)x10 <sup>-3</sup>	(4.480±0.20)x10 <sup>-8</sup>

KP, 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak PEG 200 kullanılarak yapılan filmlerin su buharı geçirgenlik hızı, permeans ve permeabilite değerlerinin PEG 200 miktarı ile değişimi Şekil 3.24' de verilmiştir.





Şekil 3.24. KÇP, 0.1g balmumu ve plastikleştirici olarak PEG 200 kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı geçirgenlik hızı (a), permeans (b) ve permeabilite (c) değerlerinin PEG 200 miktarı ile değişimi

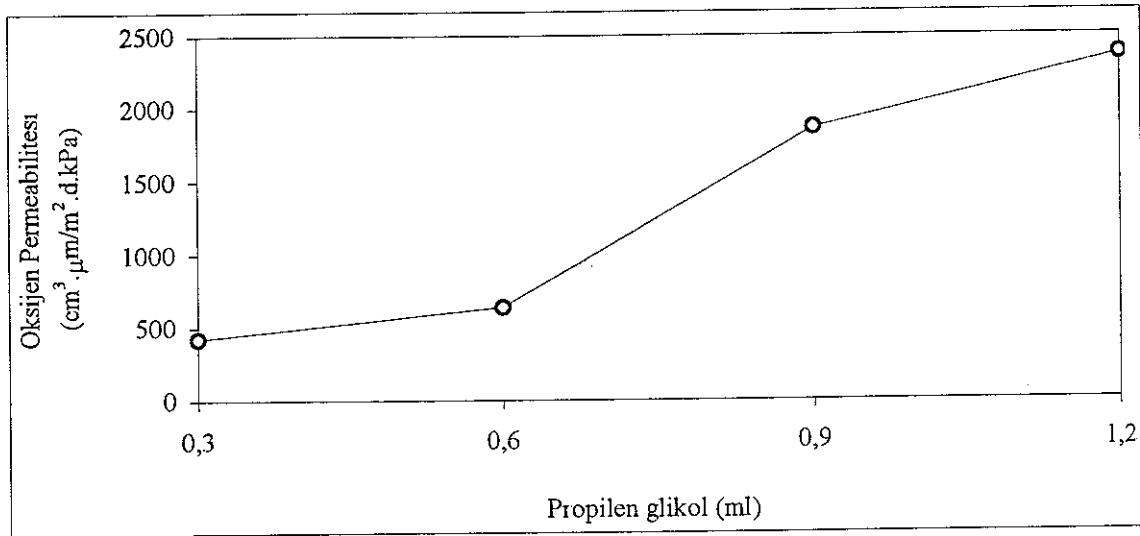
### 3.13. KÇP ve Plastikleştirici Olarak Propilen Glikol Kullanılarak Yapılmış Yenilebilir Filmlerin O<sub>2</sub> Permeabilitesi Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi

Plastikleştirici olarak kullanılan propilen glikolün yenilebilir filmlerin oksijen permeabiliteleri üzerine etkisini incelemek amacıyla, film çözeltileri daha önce Çizelge 3.3' de belirtilen bileşimde hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden hazırlanan filmlerin oksijen permeabiliteleri 23°C' de ve % 0 bağıl nem ortamında ASTM D 3985-81' e göre belirlenmiş olup elde edilen sonuçlar Çizelge 3.25' de verilmiştir.

Çizelge 3.25. KÇP ve propilen glikolden hazırlanan filmlerin 23°C ve % 0 bağıl nem ortamında belirlenen oksijen permeabiliteleri

Film No	Propilen glikol (ml)	Ortalama Film Kalınlığı (μm)	Oksijen Permeabilitesi cm <sup>3</sup> .μm/m <sup>2</sup> .gün.kPa
1	0.3	12	417.6
2	0.6	12	634.2
3	0.9	12	1860
4	1.2	12	2358

KÇP ve propilen glikolden hazırlanan yenilebilir filmlerin O<sub>2</sub> permeabilitelerinin propilen glikol miktarı ile değişimi Şekil 3.25' de verilmiştir



Şekil 3.25. Propilen glikol miktarı ile oksijen permeabilitesinin değişimi

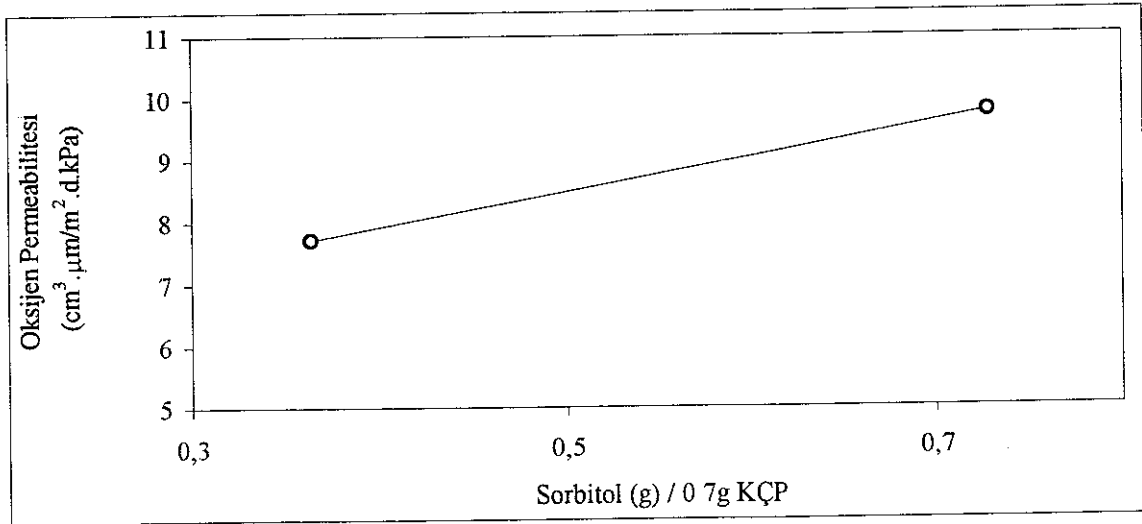
### 3.14. KÇP ve Plastikleştirici Olarak Sorbitol Kullanılarak Yapılmış Yenilebilir Filmlerin O<sub>2</sub> Permeabilitesi Üzerine Plastikleştirici Miktarının Etkisi

Plastikleştirici olarak kullanılan sorbitolün yenilebilir filmlerin oksijen permeabilitesi üzerine etkisini incelemek amacıyla, film çözeltileri daha önce Çizelge 3 5' de belirtilen bileşimde hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden hazırlanan filmlerin oksijen permeabilitesi 23°C' de ve % 0 bağıl nem ortamında ASTM D 3985-81' e göre belirlenmiş olup elde edilen sonuçlar Çizelge 3 26' da verilmiştir.

Çizelge 3 26 KÇP ve sorbitolden hazırlanan yenilebilir filmlerin 23°C ve % 0 bağıl nem ortamında belirlenen oksijen permeabilitesi

Film No	Sorbitol (g)	Ortalama Film Kalınlığı (μm)	Oksijen Permeabilitesi (cm <sup>3</sup> ·μm/m <sup>2</sup> ·gün.kPa)
1	0.364	23	7.7
2	0.728	22	9.7

KÇP ve sorbitolden hazırlanan yenilebilir filmlerin O<sub>2</sub> permeabilitesinin sorbitol miktarı ile değişimi Şekil 3 26' da görülmektedir.



Şekil 3 26 Sorbitol miktarı ile oksijen permeabilitesinin değişimi

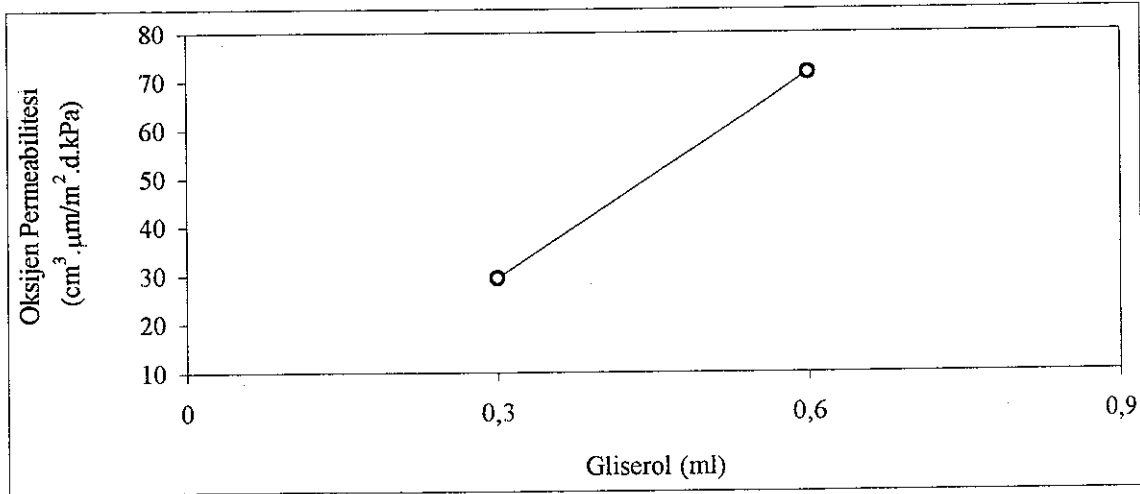
### 3.15. KÇP ile 0.1g Stearopten ve Gliserolden Yapılmış Modifiye Yenilebilir Filmlerin O<sub>2</sub> Permeabiliteleri Üzerine Gliserol Miktarının Etkisi

Plastikleştirici olarak kullanılan gliserolün; 0.1g stearopten ile modifiye edilen KÇP polimerinden yapılmış yenilebilir filmlerin oksijen permeabiliteleri üzerine etkisini incelemek amacıyla, film çözeltileri daha önce Çizelge 3.9' da belirtilen bileşimde hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden hazırlanan filmlerin oksijen permeabiliteleri 23°C' de ve % 0 bağıl nem ortamında ASTM D 3985-81' e göre belirlenmiş olup elde edilen sonuçlar Çizelge 3 27' da verilmiştir.

Çizelge 3 27 KÇP ile 0.1g stearopten ve gliserolden hazırlanan filmlerin 23°C ve % 0 bağıl nem ortamında belirlenen oksijen permeabiliteleri

Film No	Gliserol (ml)	Ortalama Film Kalınlığı (µm)	Oksijen Permeabilitesi (cm <sup>3</sup> .µm/m <sup>2</sup> .gün.kPa)
1	0.3	22	29,28
2	0.6	22	71,53

KÇP ile 0.1g stearopten ve gliserolden hazırlanan yenilebilir filmlerin O<sub>2</sub> permeabilitelerinin gliserol miktarı ile değişimi Şekil 3 27' de verilmiştir.



Şekil 3.27 Gliserol miktarı ile oksijen permeabilitesinin değişimi

#### 4. TARTIŞMA

Film yapıcı KÇP (Keçiboynuzu Çekirdek Polimeri) ve farklı plastikleştiriciler (gliserol, propilen glikol, sorbitol ve PEG 200) kullanılarak hazırlanan yenilebilir filmlerin bariyer özelliklerine (su buharı ve oksijen geçirgenlikleri) plastikleştirici etkisi incelenmiş ve bu filmler hidrofob karakterli maddelerle (stearopten, balmumu) modifiye edilerek bariyer özellikleri geliştirilmiştir.

KÇP ve plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin; su buharı permeans ve permeabilite değerleri Çizelge 3.2 ve Şekil 3.2' de verilmiştir. Şekil 3.2'den görüleceği gibi, söz konusu filmlerin permeans ve permeabilite değerleri, artan gliserol konsantrasyonu ile birlikte artış göstermektedir. Gliserolün oldukça hidrofilik karakterde olması, hazırlanan yenilebilir filmlerin hidrofilik karakterini daha da arttırmış ve artan plastikleştirici konsantrasyonu sebebiyle, artan hidrofilliğe paralel olarak filmlerin su buharı permeans ve permeabilite değerleri de artmıştır.

Aynı eğilim plastikleştirici olarak gliserolün kullanıldığı Gontard vd (1993) ve Cherian vd (1995) 'nin buğday gluteni, McHugh vd (1994) 'nin süt proteini ile ve Butler vd (1996) 'nin kitosan ile hazırladıkları yenilebilir filmlerin su buharı permeabilite değerleri değişiminde de gözlenmiştir.

KÇP ve plastikleştirici olarak propilen glikol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı permeans ve permeabilite değerleri Çizelge 3.4 ve Şekil 3.4' de verilmiştir. Şekil 3.4' den görüleceği gibi, yenilebilir filmlerin su buharı permeans ve permeabilite değerleri genel olarak artan plastikleştirici konsantrasyonu ile artmaktadır.

Park vd (1993), propilen glikol kullanılarak hazırlanan MC ve HPC bazlı yenilebilir filmlerde su buharı permeabilitesinin, plastikleştirici konsantrasyonundaki artışla paralel olarak arttığını tespit etmişlerdir.

KÇP ve plastikleştirici olarak sorbitol kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı permeans ve permeabilite değerleri Çizelge 3.6 ve Şekil 3.6' da verilmiştir.

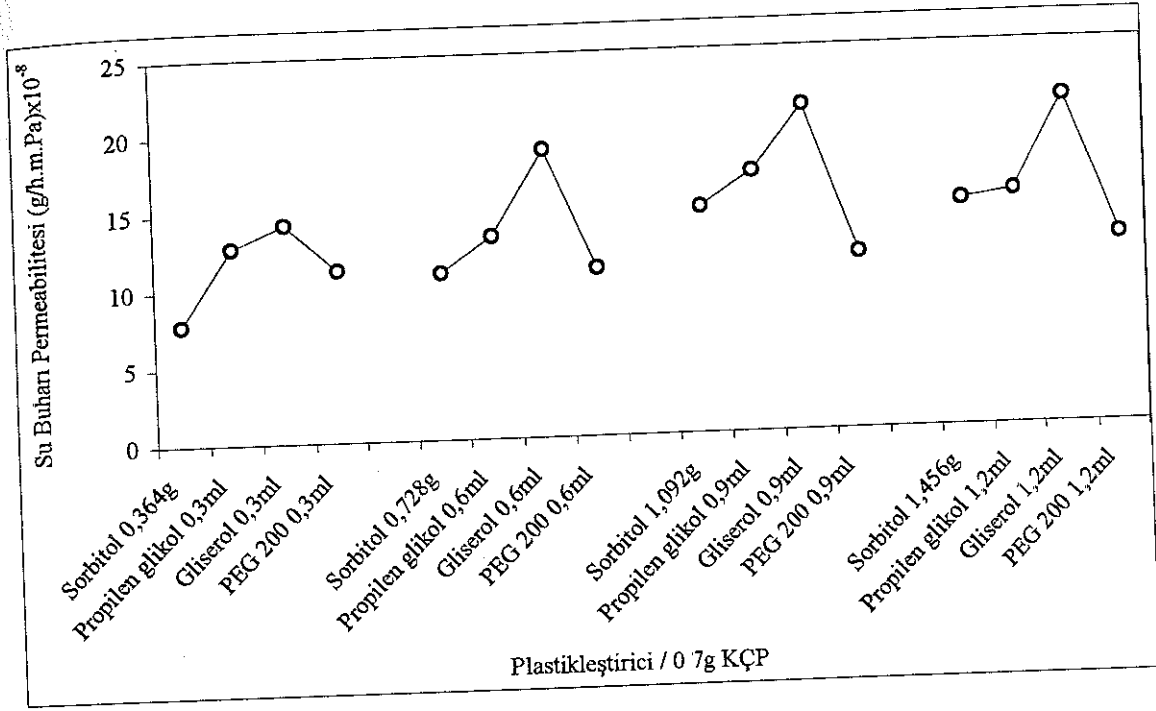
Şekil 3.6' dan görüleceği gibi , hazırlanan yenilebilir filmlerin permeans ve permeabilite değerleri artan plastikleştirici konsantrasyonu ile paralel olarak artmaktadır. 1.092g sorbitol / 0.7g polimer kullanılarak yapılan yenilebilir filmin su buharı permeabilitesi  $((1.466 \pm 0.06) \times 10^{-7})$ , 1.456g sorbitol / 0.7g polimer kullanılarak hazırlanan yenilebilir filmin permeabilitesinden  $((1.464 \pm 0.06) \times 10^{-7})$  biraz daha yüksek bulunmuştur. 1.456g sorbitol kullanılarak hazırlanan filme ilişkin beklenen daha yüksek permeabilite değerinin gözlenmemesinin nedeni; aşırı miktarda kullanılan sorbitölün, film kuruduktan sonra filmin yüzeyinde katılaşması ve su buharı geçişine karşı ilave bir bariyer olarak davranmasıdır.

KÇP ve plastikleştirici olarak PEG 200 kullanılarak yapılan yenilebilir filmlerin su buharı permeans ve permeabilite değerleri Çizelge 3.8 ve Şekil 3.8' de verilmiştir. Şekil 3.8' den görüleceği gibi filmlerin; su buharı permeans ve permeabilite değerleri genellikle birbirlerine yakın olup plastikleştirici miktarı arttıkça artış göstermektedir. 0.3ml PEG 200 / 0.7g polimer kullanılarak hazırlanan yenilebilir filmin su buharı permeans  $((5.090 \pm 0.08) \times 10^{-3})$  ve permeabilite  $((1.120 \pm 0.02) \times 10^{-7})$  değerleri, beklenenin aksine 0.6ml PEG kullanılarak hazırlanan filmin su buharı permeans  $((4.945 \pm 0.71) \times 10^{-3})$  ve permeabilite  $((1.088 \pm 0.15) \times 10^{-7})$  değerinden daha yüksek olarak bulunmuştur. Bu noktadan sonra ise permeans ve permeabilite değerleri, plastikleştiricinin seyreltici etkisinden dolayı artış göstermektedir.

Park vd (1993), PEG 400 içeren MC ve HPC bazlı yenilebilir filmler su buharı permeabilitelerinin genel olarak plastikleştirici konsantrasyonuyla arttığını bulmuşlardır.



KÇP ve dört farklı plastikleştiriciyle hazırlanan yenilebilir filmlerin su buharı permeabiliteleri üzerine plastikleştirici etkisi aşağıdaki Şekil 4 1' de toplu olarak verilmiştir



Şekil 4.1. KÇP' den hazırlanan yenilebilir filmlerin su buharı permeabiliteleri üzerine farklı plastikleştiricilerin etkisi

Şekil 4.1' den görüldüğü gibi kullanılan plastikleştiricinin hidrofilik karakteri arttıkça yenilebilir filmlerin su buharı permeabiliteleri de artmaktadır. Kullanılan bu dört plastikleştiricinin hidrofilik karakteri sorbitol, PEG 200, propilen glikol ve gliserol sırasında artmaktadır (Gennadios vd 1996). Yapılan filmlerin belirlenen su buharı permeabiliteleri, plastikleştiriciler için verilen hidrofilik karakter sıralamasıyla uyum içerisindedir. 1.092g sorbitol / 0.7g KÇP ve 1.456g sorbitol / 0.7g KÇP bileşimine sahip yenilebilir filmlerin su buharı permeabilitelerinin tekabül eden 0.9ml PEG 200 / 0.7g KÇP ve 1.2ml PEG 200 / 0.7g KÇP bileşimindeki yenilebilir filmlerin su buharı permeabilitelerinden daha yüksek olmasının nedeni sorbitol içeren yenilebilir filmlerin göreceli olarak daha yüksek plastikleştirici konsantrasyonuna sahip olmalarıdır.

Hazırlanan yenilebilir filmlerin göreceli yüksek olan su buharı permeabilitelerini düşürmek için bu filmlere hidrofobik karakter kazandırılmak istenmiş ve bu amaçla sırasıyla stearopten ve balmumu kullanılarak daha hidrofob karakterli modifiye filmler hazırlanmıştır.

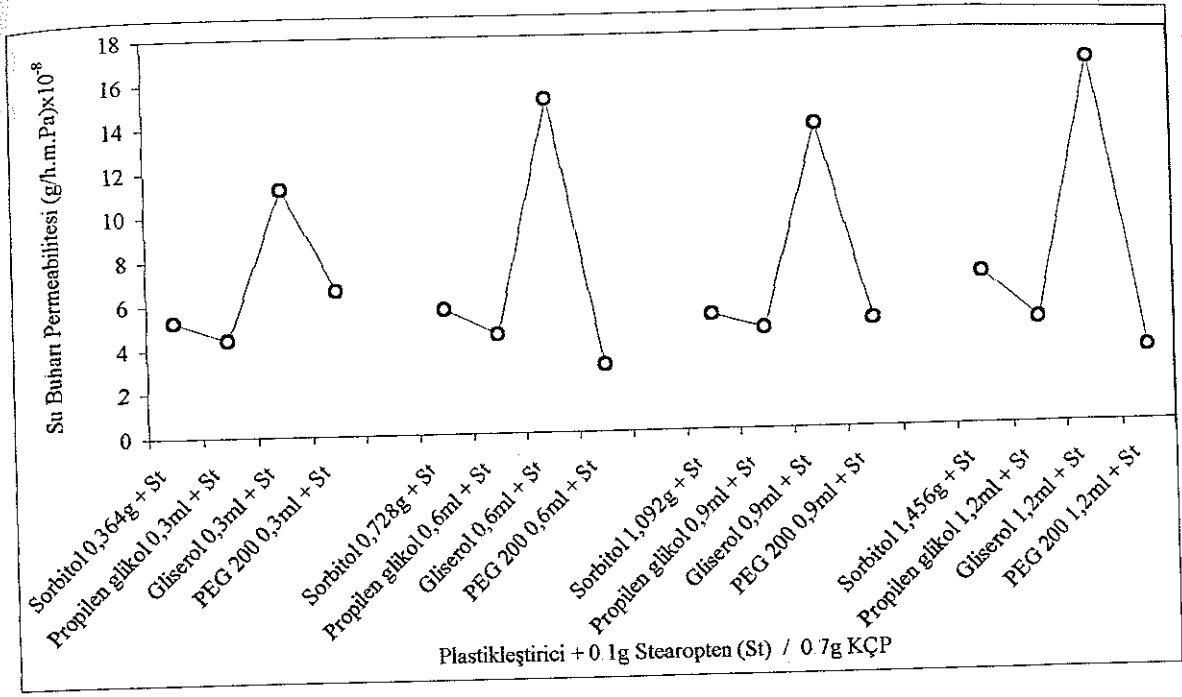
0.1g stearopten ve gliserol ile KÇP' den hazırlanan modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeans ve permeabilite değerleri Çizelge 3.10 ve Şekil 3.10' da verilmiştir. Şekil 4.10' dan görüleceği gibi yenilebilir filmlerin; su buharı permeans ve permeabilite değerleri birbirlerine yakın olup genel olarak plastikleştirici konsantrasyonu ile artış göstermektedir.

0.1g stearopten ve propilen glikol ile KÇP'den hazırlanan modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeans ve permeabilite değerleri Çizelge 3.12 ve Şekil 3.12' de verilmektedir. Söz konusu filmlerin permeans değerleri genel olarak propilen glikol miktarı arttıkça azalmakla birlikte, permeabilite değerleri ise, film kalınlıklarındaki artışa paralel olarak, plastikleştirici miktarındaki artışla artmaktadır.

0.1g stearopten ve sorbitol ile KÇP' den hazırlanan modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeans ve permeabilite değerleri Çizelge 3.14 ve Şekil 3.14' de verilmektedir. Bu modifiye filmlerin su buharı geçirgenlik değerleri plastikleştirici konsantrasyonundaki artışla çok hafif bir artış eğilimi göstermektedir.

0.1g stearopten ve PEG 200 ile KÇP' den hazırlanan modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeans ve permeabilite değerleri Çizelge 3.16 ve Şekil 3.16' da verilmiştir. Modifikasyonun yapılmadığı duruma benzer şekilde, bu seride de 0.3ml plastikleştirici kullanıldığında en yüksek su buharı permeabilite değeri elde edilmiştir. Bu modifiye filmlerin su buharı permeabilitelerinin genel olarak bir azalma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir.

KÇP ile 0.1g stearopten ve dört farklı plastikleştirici kullanılarak hazırlanan modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeabilite değişimleri Şekil 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.2. KÇP ile farklı plastikleştirici ve 0.1g stearoptenden yapılan modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeabilitelerinin plastikleştirici cinsi ve miktarıyla değişimi

Dört farklı plastikleştirici ve stearopten ile yapılan modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeabilite değerlerinin, Şekil 4.2' den görüldüğü gibi plastikleştiricilerin hidrofilik karakter sıralamasına uymadığı, propilen glikol içeren filmlerin su buharı permeabilite değerlerinin bazı durumlarda sorbitol içeren filmlerinkinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum; propilen glikol içeren filmlerin kalınlıklarının diğer filmlerinkine göre çok daha az olmasından kaynaklanmaktadır. Propilen glikolde gözlenen bu kalınlık etkisi hariç tutularak diğer üç plastikleştirici dikkate alınırsa, 0.3ml plastikleştirici içeren filmler hariç her durumda en düşük permeabilite değerleri PEG 200 içeren filmlerde gözlenmiştir. Bu sonuç plastikleştiricilerin hidrofoblukları ile uyumludur. Yine PEG 200 içeren filmlerde de kalınlık etkisi gözlenmektedir. Hagenmaier ve Shaw (1991) ve McHugh vd (1993), hidrofilik filmlerin permeabilite değerleri üzerine film kalınlıklarının önemli ölçüde etki ettiğini göstermişlerdir.

Balmumu; vücutta sindirilemeyen doğal bir vaks olup genel olarak güvenli kabul edilen bir gıda katkı maddesidir. Balmumu; % 71 uzun zincirli yağ asitlerinin ve

alkollerin esterlerinden, % 15 uzun zincirli alkollerden ve % 8 serbest yağ asitlerinden oluşmaktadır (Tulloch 1970).

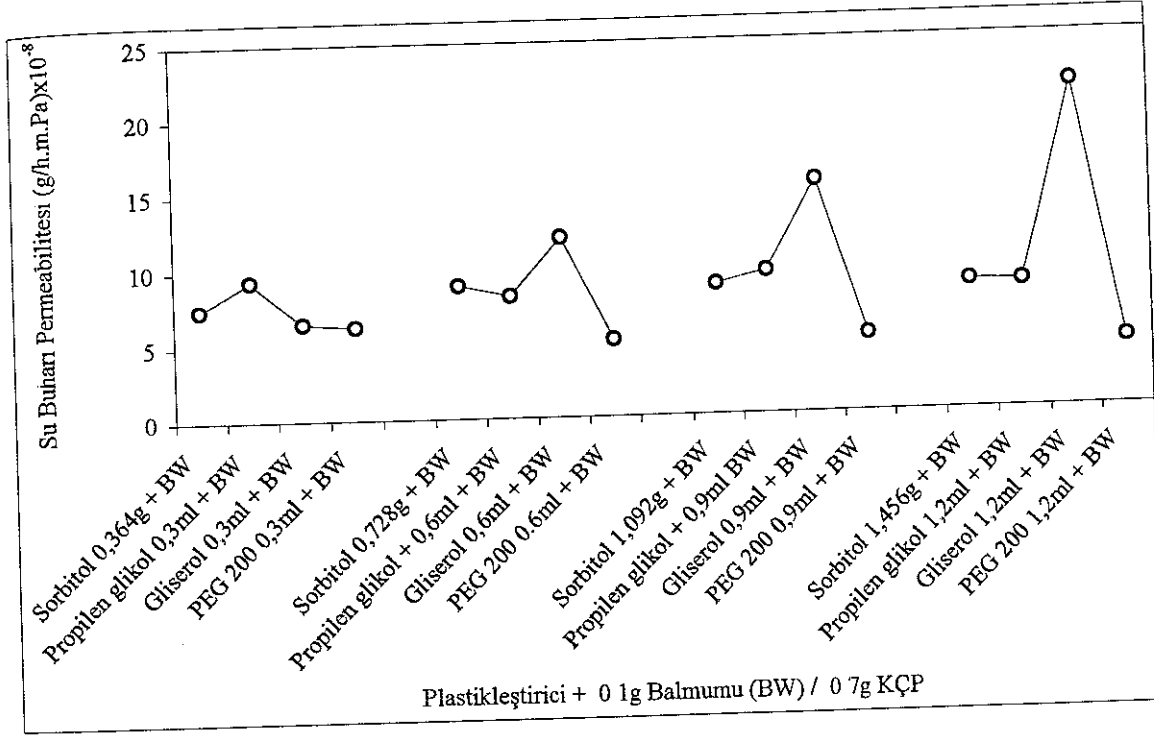
0.1g balmumu ve gliserol ile KÇP' den hazırlanan modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeans ve permeabilite değerleri Çizelge 3.18 ve Şekil 3.18' de verilmiştir. Bu modifiye yenilebilir filmlere ilişkin en düşük permeans  $((4.317 \pm 1.78) \times 10^{-3})$  ve permeabilite  $((0.647 \pm 0.93) \times 10^{-7})$  değerleri 0.3ml gliserol kullanılarak hazırlanan yenilebilir filmde gözlenirken, gliserolün konsantrasyonu arttıkça söz konusu filmlerin permeans ve permeabilite değerleri de artmaktadır. Bu seri içinde en yüksek su buharı permeabilite değeri, en yüksek film kalınlığına sahip olan 0.9ml gliserol ile hazırlanmış yenilebilir filmde tespit edilmiştir.

0.1g balmumu ile propilen glikol ve KÇP' den hazırlanan modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeans ve permeabilite değerleri Çizelge 3.20 ve Şekil 3.20' de verilmiştir. Bu seri modifiye filmlere ilişkin elde edilen veriler, filmlerin su buharı permeans ve permeabilite değerlerinin plastikleştirici konsantrasyonu ile fazla değişmediğini göstermektedir.

0.1g balmumu ve sorbitol ile KÇP' den hazırlanan modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeans ve permeabilite değerleri Çizelge 3.22 ve Şekil 3.22' de verilmiştir. Şekil 3.22'den görüldüğü gibi filmlerin su buharı permeans ve permeabilite değerlerinde fazla bir değişme olmadığı gözlenmektedir. Filmlerin su buharı permeabilite değerlerinde gözlenen hafif azalma eğilimi, filmlerin kurumasından sonra, film yüzeyinde sorbitolün katılmasıyla oluşan ilave bariyerin varlığından kaynaklanmaktadır.

0.1g balmumu ve PEG 200 ile KÇP' den hazırlanan modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeans ve permeabilite değerleri Çizelge 3.24 ve Şekil 3.24' de verilmiştir. Şekil 3.24' den görüldüğü gibi modifiye filmlerde PEG 200 konsantrasyonu arttıkça permeans ve permeabilite değerleri hafifçe azalmaktadır.

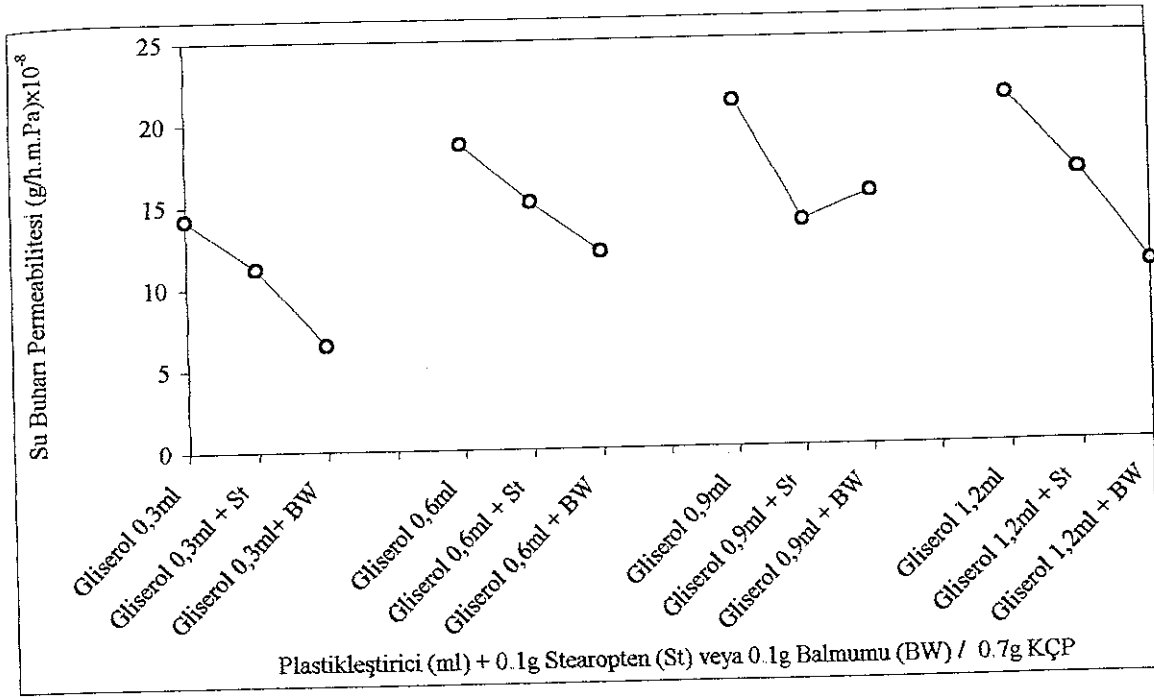
Aşağıda verilen Şekil 4.3' de 0.1g balmumu ile modifiye edilen ve dört farklı plastikleştirici kullanılarak hazırlanan KÇP bazlı yenilebilir filmlerin su buharı permeabilite değerleri toplu halde verilmektedir.



Şekil 4.3. KÇP ile dört farklı plastikleştirici ve 0.1g balmumu ile hazırlanan modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeabilite değerlerinin plastikleştiricinin cinsi ve miktarları ile değişimi

Şekil 4.3'den görüldüğü gibi en düşük su buharı permeabilite değerleri PEG 200 içeren yenilebilir filmlerde gözlenmekte olup bu durum plastikleştiricinin hidrofilik karakter sıralamasına uygundur. Diğer plastikleştiriciler de hidrofilik karakter sıralamasına uygun su buharı permeabilite değerleri göstermektedirler. 0.3ml gliserol içeren filmin beklenen aksine göreceli düşük permeabilite değerine sahip olmasının nedeni ise oldukça düşük bir film kalınlığına ( $1.50 \times 10^{-5}$  m) sahip olmasıdır.

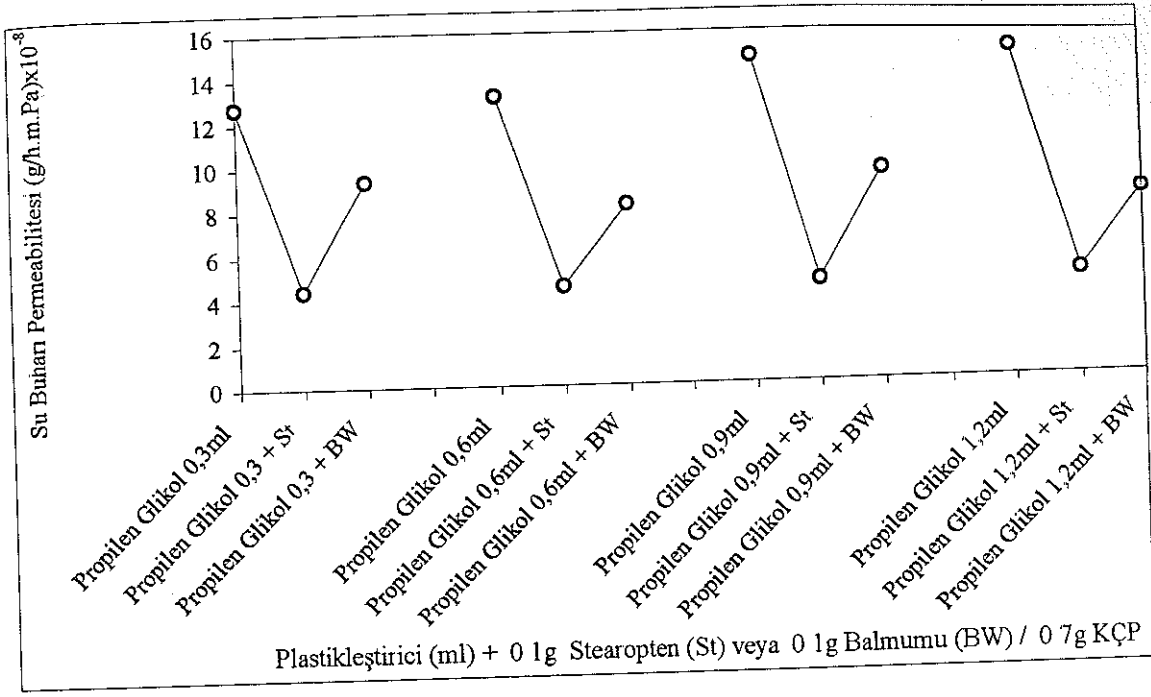
Plastikleştirici olarak gliserol içeren üç farklı bileşimdeki KÇP bazlı modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeabilite değerleri toplu halde Şekil 4.4' de verilmektedir.



Şekil 4.4. KÇP' den yapılan ve plastikleştirici olarak gliserol içeren modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeabilitesi değişimleri

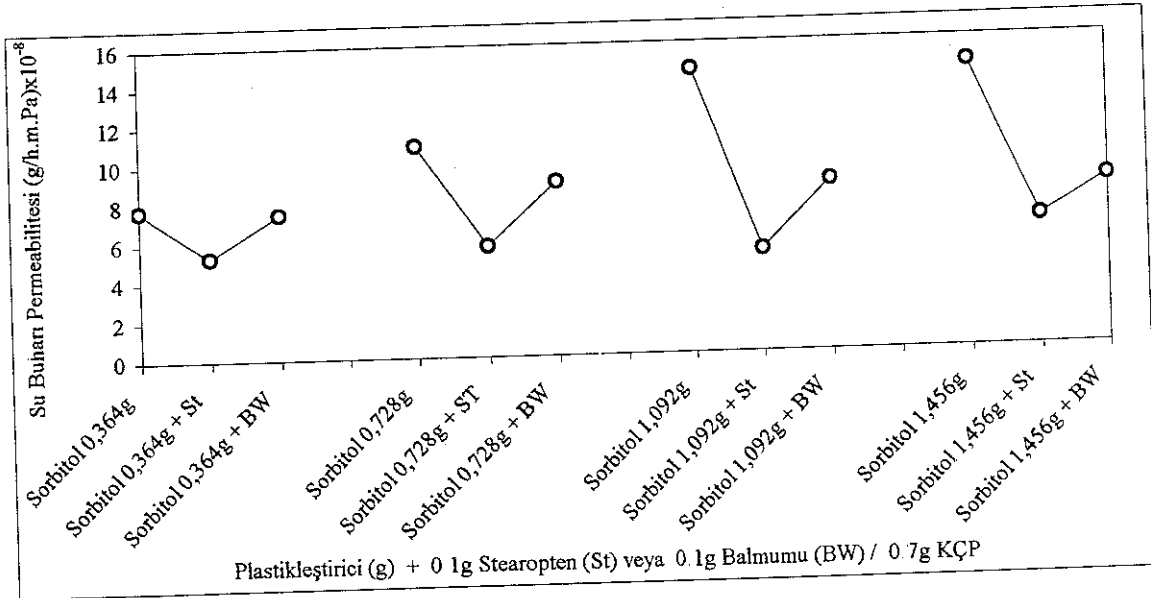
Şekil 4.4' den görülebileceği gibi en yüksek su buharı permeabilite değerlerine modifiye edilmemiş filmlerin sahip olduğu gözlenmekte olup, film kalınlığının göreceli yüksek olduğu ( $2.80 \times 10^{-5}$  m) balmumu ile modifiye edilmiş 0.9ml gliserol içeren film hariç tutulursa, en düşük su buharı permeabilitesine sahip filmlerin balmumu ile modifiye edilmiş filmler olduğu gözlenmektedir. Balmumu, stearoptene göre daha polar olup daha hidrofilik karakterdedir. Bu nedenle gliserol ile film matriksi içerisinde hidrojen bağları yaparak polisakkarit polimer zincirleri arasındaki boşlukları daha iyi kapatmakta ve dolayısıyla stearoptene göre gliserol ile daha iyi uyum sağlamaktadır. Bunun sonucu olarak da, yenilebilir filmi daha iyi modifiye edebilmektedir.

Plastikleştirici olarak propilen glikol içeren KÇP bazlı yenilebilir filmlerin su buharı permeabilite değerleri Şekil 4.5' de toplu halde verilmiştir. Şekil 4.5' den görüldüğü gibi en yüksek su buharı permeabilite değerleri modifiye edilmemiş filmlerde gözlenirken, en düşük su buharı permeabilite değerleri ise stearopten ile modifiye edilmiş filmlerde ortaya çıkmaktadır. Bu durum stearoptenin balmumundan daha hidrofob karakterli olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4 5. KÇP' den yapılan ve plastikleştirici olarak propilen glikol içeren üç farklı bileşimdeki modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeabilitesi değişimleri

Plastikleştirici olarak sorbitol içeren üç farklı bileşimdeki KÇP' den yapılmış yenilebilir filmlerin su buharı permeabilite değerleri Şekil 4 6' da toplu halde verilmiştir.

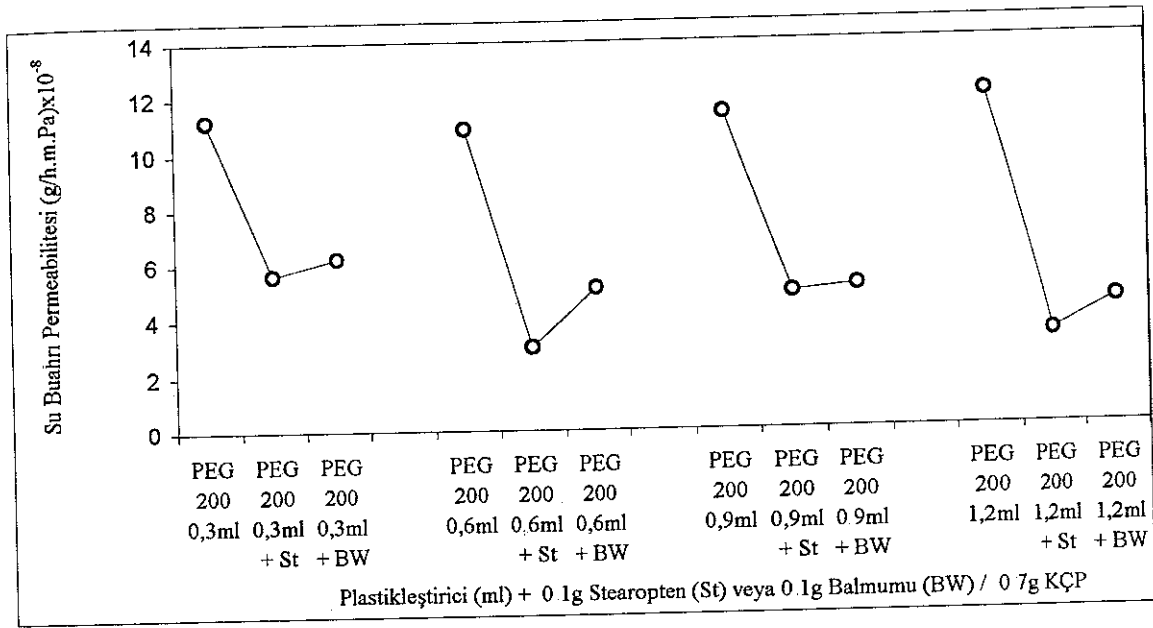


Şekil 4 6. KÇP' den yapılan ve plastikleştirici olarak sorbitol içeren üç farklı bileşimdeki yenilebilir filmin su buharı permeabilitesi değişimleri



Şekil 4.6'da görüldüğü gibi en yüksek su buharı permeabilite değerleri modifiye edilmemiş filmlerde gözlenirken en düşük su buharı permeabilite değerleri ise daha hidrofob karakterli olan stearopten ile modifiye edilmiş filmlerde gözlenmektedir.

Plastikleştirici olarak PEG 200 içeren KÇP' den yapılmış üç farklı bileşimdeki modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeabilitesi değişimleri Şekil 4.7' de görülmektedir.



Şekil 4.7. KÇP' den yapılan ve palstikleştirici olarak PEG 200 içeren üç farklı bileşimdeki modifiye yenilebilir filmlerin su buharı permeabilitesi değişimleri

Şekil 4.7' den de görüldüğü gibi PEG 200 kullanılarak hazırlanan filmlerden elde edilen sonuçlar diğer sonuçlarla uyumlu olup en yüksek permeabilite değerleri modifiye edilmemiş filmlerde gözlenmektedir. En düşük permeabilite değerleri ise stearopten ile modifiye edilen filmlerde sağlanmıştır.

Gıda maddelerinin raf ömürlerini uzatabilmek için kontrol altında tutulması gereken önemli bir etken; gıda ile çevresi arasında gerçekleşen oksijen alışverişidir.

Düşük oksijen permeabilitesine sahip yenilebilir filmler kullanılarak gıdalarda meydana gelebilecek bozucu oksidasyon reaksiyonları engellenebilir.

Bu amaçla, KÇP' den yapılan yenilebilir filmlerde plastikleştirici olarak kullanılan propilen glikolün miktarının oksijen permeabilitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen oksijen permeabilitesi değerleri, Çizelge 3.25 ve Şekil 3.25' de verilmektedir. Şekil 3.25' de görüldüğü gibi, propilen glikol miktarı arttıkça filmlerin oksijen permeabiliteleri artış göstermektedir.

Park vd (1993) de, plastikleştirici olarak propilen glikol içeren MC ve HPC bazlı yenilebilir filmlerin oksijen permeabilitelerinin plastikleştirici konsantrasyonundaki artışla paralel olarak artış gösterdiğini bulmuşlardır.

KÇP' den yapılan palstikleştirici olarak sorbitol içeren yenilebilir filmlerde oksijen permeabiliteleri sadece, 0.364g ve 0.728g plastikleştirici kullanılarak yapılan yenilebilir filmler için ölçülebilmştir. Daha yüksek sorbitol konsantrasyonlarında hazırlanan yenilebilir filmler; kendi kendilerine yapışarak düzgün bir film oluşturulamadığından oksijen permeabiliteleri belirlenememiştir. Çizelge 3.26 ve Şekil 3.26'da verilen oksijen permeabiliteleri, sorbitol konsantrasyonu arttıkça oksijen permeabilitelerinin artacağına ilişkin genel bir eğilimi göstermektedir.

KÇP ve plastikleştirici olarak gliserolden hazırlanan yenilebilir filmler doğrudan oksijen geçirgenliklerinin ölçülebilmesi için uygun değildirler. Bu nedenle bu filmlerin stearopten ile modifiye edilmiş formlarının oksijen permeabilitelerinin tayini amaçlanmış ve sadece 0.3ml ve 0.6ml gliserol içeren filmler için ölçümler yapılabilmştir. Daha yüksek gliserol konsantrasyonuna sahip yenilebilir modifiye filmler oldukça yapışkan olduklarından oksijen permeabilitelerinin ölçümü mümkün olamamıştır. Çizelge 3.27 ve Şekil 3.27' de verilen oksijen permeabilitleri, plastikleştirici konsantrasyonu arttıkça filmlerin oksijen permeabilitelerinin artacağını ortaya koymaktadır. Çizelge 4.1' de keçiyoynuzu çekirdeği polimerinden plastikleştirici olarak gliserol, sorbitol, propilen glikol ve PEG 200 kullanılarak hazırlanan yenilebilir filmler ve bu filmlerin stearopten veya balmumu içeren modifiye edilmiş formları ile

polisakkarit, protein ve lipid bazlı yenilebilir filmler ile bazı sentetik filmlerin su buharı ve oksijen permeabilite değerleri toplu halde verilmiştir.

Çizelge 4.1. KÇP ile farklı plastikleştiriciler (gliserol, sorbitol, propilen glikol ve PEG 200) kullanılarak hazırlanan, stearopten ve/veya balmumu ile modifiye edilen yenilebilir filmler ile polisakkarit, protein ve lipid bazlı yenilebilir filmlerin ve sentetik filmlerin su buharı ve oksijen permeabiliteleri

Film	Film Kalınlığı mm	Deney Şartları	Su Buharı Permeabilitesi g/(h.m.Pa)
KÇP:G(0.7:0.3)	0.0205	25°C , % 84.34 RH	(14.18±0.26)x10 <sup>-8</sup>
KÇP:PG (0.7:0.3)	0.0180	25°C , % 84.34 RH	(12.74±0.18)x10 <sup>-8</sup>
KÇP:S (0.7:0.364)	0.0160	25°C , % 84.34 RH	(7.740±0.1)x10 <sup>-8</sup>
KÇP:PEG 200 (0.7:0.3)	0.0200	25°C , % 84.34 RH	(11.20±0.02)x10 <sup>-8</sup>
KÇP:G:St (0.7:0.3:0.1)	0.0200	25°C , % 84.34 RH	(11.20±0.8)x10 <sup>-8</sup>
KÇP:PG:St (0.7:0.3:0.1)	0.0120	25°C , % 84.34 RH	(4.400±0.4)x10 <sup>-8</sup>
KÇP:S:St (0.7:0.364:0.1)	0.0200	25°C , % 84.34 RH	(5.248±2.43)x10 <sup>-8</sup>
KÇP:PEG 200:St (0.7:0.3:0.1)	0.0210	25°C , % 84.34 RH	(5.600±0.03)x10 <sup>-8</sup>
KÇP:G:BW (0.7:0.3:0.1)	0.0150	25°C , % 84.34 RH	(6.470±0.93)x10 <sup>-8</sup>
KÇP:PG:BW (0.7:0.3:0.1)	0.0200	25°C , % 84.34 RH	(9.333±0.15)x10 <sup>-8</sup>
KÇP:S:BW 0.7:0.364:0.1)	0.0200	25°C , % 84.34 RH	(7.443±0.59)x10 <sup>-8</sup>
KÇP:PEG 200:BW (0.7:0.3:0.1)	0.0200	25°C , % 84.34 RH	(6.223±0.17)x10 <sup>-8</sup>
*KÇP:PEG 400 (0.7:0.3)	0.0196	25°C , % 84.34 RH	6.29x10 <sup>-8</sup>
*KÇP:PEG 600 (0.7:0.3)	0.0196	25°C , % 84.34 RH	6.97x10 <sup>-8</sup>
*KÇP:PEG 1000 (0.7:0.3)	0.0231	25°C , % 84.34 RH	11.1x10 <sup>-8</sup>
**Zein:G (4.9:1)	0.12 – 0.33	21°C , % 85 RH	(32.0 – 47.8)x10 <sup>-8</sup>
**WG:G (3.1:1)	0.38 – 0.42	21°C , % 85 RH	(21.3 – 22.7)x10 <sup>-8</sup>

Çizelge 4.1' in devamı

**WPI:G (4:1)	0.1290	25°C, % 79 RH	292x10 <sup>-8</sup>
****WPI:G (1.7:1)	0.1210	25°C, % 65 RH	499x10 <sup>-8</sup>
*****SC:G (2:1)	0.1090	23°C, % 72 RH	1290x10 <sup>-8</sup>
*****CC:G (2:1)	0.105	23°C, % 72 RH	790x10 <sup>-8</sup>
****WPI:S (1.7:1)	0.1290	25°C, % 65 RH	258x10 <sup>-8</sup>
*****WPI:BW:S (3.5:1.8:1)	0.162	25°C, % 94 RH	85x10 <sup>-8</sup>
**HPMC	0.019	25°C, % 85 RH	38x10 <sup>-8</sup>
**HPMC:PEG 200 (9:1)	0.036	25°C, % 85 RH	22.7x10 <sup>-8</sup>
***HPMC (22000):PEG 400 (3:1.8)	0.0140	25°C, % 52 RH	5.67x10 <sup>-8</sup>
**BW:MC/PEG (11.3:4)	0.0500	25°C % 100	0.400x10 <sup>-8</sup>
*****SA:PA:HPMC:PEG	0.041	25°C, % 85 RH	0.2x10 <sup>-8</sup>
*****HPMC:SA (0.8:1)	0.019	27°C, % 85 RH	0.1083x10 <sup>-8</sup>
*****BW:SA:PA:MC:HPMC:PEG	0.056	25°C, % 97 RH	0.2416x10 <sup>-8</sup>
*****AM	-	25°C, % 100 RH	(8.33 - 22.3)x10 <sup>-8</sup>
*****PW	-	25°C, % 100 RH	0.079x10 <sup>-8</sup>
*****Shellac	-	30°C, % 100 RH	1.6x10 <sup>-8</sup>
*****BW	0.04-0.05	25°C, % 100 RH	0.209x10 <sup>-8</sup>
*****Carnauba Wax	0.09-0.11	25°C, % 100 RH	0.118x10 <sup>-8</sup>
*****Candelilla Wax	0.09-0.11	25°C, % 100 RH	0.0633x10 <sup>-8</sup>
*****LDPE	-	38°C, % 90 RH	0.329x10 <sup>-8</sup>
*****HDPE	0.0254	38°C, % 90 RH	0.0833x10 <sup>-8</sup>
*****Nylon 6	0.0254	-	29.6x10 <sup>-8</sup>
*****Saran	-	38°C, % 95 RH	0.038x10 <sup>-8</sup>
*****Selofan	-	38°C, % 90 RH	30.2x10 <sup>-8</sup>
Film	Film Kalınlığı µm	Deney Şartları	Oksijen Permeabilitesi cm <sup>3</sup> µm/m <sup>2</sup> .d.kPa
KÇP:PG (0.7:0.3)	12	23°C %0 RH	417.6
KÇP:PG (1.2:0.3)	12	23°C %0 RH	2358
KÇP:(0.7:0.364)	23	23°C %0 RH	7.7
KÇP:S (0.7:0.728)	22	23°C %0 RH	9.7
KÇP:G:St (0.7:0.3:0.1)	22	23°C %0 RH	29.28

Çizelge 4.1' in devamı

KÇP:G:St (0.7:0.6:0.1)	22	23 <sup>0</sup> C %0 RH	71.53
*KÇP:PEG 200 (0.7:0.3)	12	25 <sup>0</sup> C %0 RH	22.9
*KÇP:PEG 600 (0.7:0.3)	12	25 <sup>0</sup> C %0 RH	51.1
****WPLS (1:1)	11	23 <sup>0</sup> C %50 RH	8.3
****WPL:G (2.3:1)	11	23 <sup>0</sup> C %50 RH	76.1
*****SPI:G (1.7-1)	64	25 <sup>0</sup> C %0 RH	4.75
**HPMC:PEG (9:1)	36	25 <sup>0</sup> C %85 RH	6.48
**LDPE		23 <sup>0</sup> C %50 RH	1865
*****HDPE	25.4	-	427
*****Nylon 6	25.4	-	10.1
**Selofan		23 <sup>0</sup> C %0 RH	0.7

\*Aydınlı vd 1997

\*\*Krochta 1992

\*\*\*Ayrancı vd 1997

\*\*\*\*McHugh vd 1994

\*\*\*\*\*Chick ve Ustunol 1998

\*\*\*\*\*Krochta vd 1994

## 5. SONUÇ

Bu çalışmadan elde edilen bulgulardan aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

1. Plastikleştirici olarak gliserol kullanılarak yapılan filmlerin permeans ve su buharı permeabilite değerlerinin plastikleştirici konsantrasyonundaki artışa paralel olarak artış gösterdiği, kullanılan diğer plastikleştiriciler de dikkate alındığında gliserolün su buharı permeabilitesi bakımından keçiyoynuzu çekirdek polimeri için uygun plastikleştirici olmadığı tespit edilmiştir.
2. Plastikleştirici olarak propilen glikol kullanılarak yapılan filmlerin permeans ve su buharı permeabilite değerlerinin plastikleştirici konsantrasyonu artışı ile arttığı ve su buharı permeabilitesi bakımından gliserole göre daha iyi bir plastikleştirici olduğu tespit edilmiştir.
3. Plastikleştirici olarak sorbitol içeren filmlerin permeans ve su buharı permeabilitelerinin plastikleştirici konsantrasyonu ile artış gösterdiği bulunmuştur.
4. PEG 200 kullanılarak hazırlanan filmlerde; permeans ve su buharı permeabilite değerlerinin genel olarak PEG 200 miktarıyla artış gösterdiği bulunmuştur. Diğer plastikleştiricilerle karşılaştırıldığında su buharı permeabilitesi bakımından keçiyoynuzu çekirdek polimeri için uygun plastikleştirici olduğu tespit edilmiştir.
5. Stearopten ile modifiye edilen ve gliserol ile plastikleştirilen filmlerde; permeans ve su buharı permeabilitesinin plastikleştirici miktarı artışıyla artış eğilimi gösterdiği bulunmuştur.
6. Stearopten ile modifiye edilen ve propilen glikol ile plastikleştirilen filmlerde permeans ve permeabilitenin plastikleştirici konsantrasyonuyla fazla değişmemekle birlikte hafif bir artış eğilimi gösterdiği bulunmuştur.

7. Stearopten ile modifiye edilen ve sorbitol ile plastikleştirilen filmlerin permeans ve su buharı permeabilitelerinin plastikleştirici konsantrasyonuyla hafif bir artış eğilimi gösterdiği bulunmuştur.
8. Stearopten ile modifiye edilen ve PEG 200 ile plastikleştirilen filmlerde, 0.3ml plastikleştirici konsantrasyonunda en yüksek su buharı permeabilite değeri gözlenirken, genelde plastikleştirici miktarıyla azalma eğilimi olduğu bulunmuştur.
9. Balmumu ile modifiye edilen ve gliserol ile plastikleştirilen filmlerin permeans ve permeabilite değerleri, plastikleştirici konsantrasyonuyla artmaktadır. En yüksek permeans ve permeabilite değeri 0.9ml plastikleştirici içeren en kalın filmde gözlenmiştir.
10. Balmumu ile modifiye edilen ve propilen glikol ile plastikleştirilen filmlerde, 0.3ml ve 0.9ml konsantrasyonlarda diğerlerine göre daha yüksek permeans ve permeabilite değerleri bulunmuştur. Fakat genel olarak modifiye filmlerin su buharı permeabilite değerlerinin propilen glikol miktarıyla azalma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir.
11. Balmumu ile modifiye edilen ve sorbitol ile plastikleştirilen filmlerde permeans ve permeabilite değerleri en düşük 0.3ml plastikleştirici konsantrasyonunda gözlenmiş, daha yüksek plastikleştirici konsantrasyonlarında ise fazla bir değişme bulunmamıştır.
12. Balmumu ile modifiye edilen ve PEG 200 ile plastikleştirilen filmlerde; permeans ve permeabilite değerlerinin en yüksek 0.3ml plastikleştirici konsantrasyonunda gerçekleştiği, bundan sonra ise plastikleştirici konsantrasyonu arttıkça permeans ve su buharı permeabilitesinin azaldığı bulunmuştur.
13. Propilen glikol kullanılarak hazırlanan yenilebilir filmlerin oksijen permeabilitelerinin plastikleştirici konsantrasyonu ile arttığı bulunmuştur.



14. Sorbitol kullanılarak hazırlanan (0.3ml ve 0.6ml plastikleştirici konsantrasyonuna sahip) filmlerde oksijen permeabilitesinin plastikleştirici konsantrasyonuyla arttığı bulunmuştur.
15. Stearopten ile modifiye edilen ve gliserol ile hazırlanan filmlerde oksijen permeabilitesinin plastikleştirici konsantrasyonuna paralel olarak arttığı bulunmuştur.
16. Tespit edilen çalışma sonuçlarına göre plastikleştirici ve modifiye edicilerle (balmumu ve stearopten) birlikte keçi boynuzu çekirdek polimerinden hazırlanan yenilebilir filmler; su buharı transferini azaltmak ve özellikle düşük oksijen permeabiliteleri nedeniyle yüksek yağ içerikli gıdalarda gıda kalitesini korumak ve raf ömrünü uzatmak amacıyla kullanılabilirlerdir.

## 6. KAYNAKLAR

- ALLEN, L., NELSON, A.L., STEINBERG, M.P. and MCGILL, J.N. 1963. Edible corn-carbohydrate food coatings. 1. Development and physical testing of a starch-algin coating. *Food Technology*, 17: 1437-1442.
- ANKER, M. 1996. Edible and biodegradable films and coatings for food packaging literature review. *Ski - Report*, No: 623: Goteberg.
- 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, pp. 382-389.
- ASTM 1993. Standart Test Method for Water Vapor Transmission of Materials. Annual Book of ASTM Standart, Designation: E 96-93, pp. 701-708.
- FİLİZ, A. 1999. Gül konkretinin kromatografik yöntemlerle incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, 112 ss.
- AYDINLI, M. 1997. Keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua*) çekirdeği polimerinin karakterizasyonu ve yenilebilir film özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, 94 ss.
- AYDINLI, M. and TUTAS, M. 2000. Water sorption and water vapour permeability properties of polysaccharide (Locust Bean Gum) based edible films. *Lebensmittel - Wissenschaft und - Technologie*, 33: 63-67.
- AYRANCI, E., BÜYÜKTAŞ, B.Ş., ÇETİN, E.E. 1997. The effect of molecular weight of constituents on properties of cellulose - based edible films. *Lebensmittel - Wissenschaft und - Technologie*, 30 (10): 101-104.
- BALASUBRAMANIAM, V.M., CHINNAN, M.S., MALIKARJUNAN, P. and PHILLIPS, R.D. 1994. Role of edible films in oil penetration and moisture retention during deep-fat frying of foods. Paper No: 94-6550. Presented at the International Winter Meeting of the American Society of Agricultural Engineers, December, 13-16. Atlanta.
- BALDWIN, E.A. 1994. Edible coatings for fresh fruits and vegetables: past, present, and future. In: J.M. Krochta, E.A. Baldwin, M.O. Nisperros-Carrido (Editors), *Edible Films and Coatings to Improve Food Quality*, Technomic, pp. 25-64. Lancaster.

- BUTLER, B.L., VERGANO, P.J. TESTIN, R.F., BUNN, J.M. and WILES, J.L. 1996. Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *Journal of Food Science*, 63: 953-955.
- CANER, C., VERGANO, P.J. and WILES, J.L. 1998. Chitosan film mechanical and Permeation properties as affected by acid, plasticizer, and storage. *Journal of Food Science*, 63: 1049-1053.
- CAROLAN, C., BLAIR, H.S. and ALLEN, S.J. 1991. Chitosan derivative keeps apples fresh. *Postharvest News and Information*, 2 (2): 75.
- CHERIAN, G., GENNADIOS, A., WELLER, C.L. and Chirachoti, F. 1995. Thermomechanical behavior of wheat gluten films; effect of sucrose, glycerin, and sorbitol. *Cereal Chemistry*, 72: 1-6.
- CHICK, J. and USTUNOL, Z. 1998. Mechanical and barrier properties of lactic acid and rennet precipitated casein - based edible films. *Journal of Food Science*, 63 (6): 1024-1027.
- COLLOIDES NATURELS Inc. 1988. Sealgum: something new in films. *Product Bulletin*. New Jersey.
- CONCA, K.R. and YANG, T.C.S. 1993. Edible Food Barrier Coatings US Army RD&E Center, 45:1.
- ÇETİN, E.E. 1995. Yenebilir gıda filmlerinin nem transfer özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı. 47ss.
- DAVIES, E. 1987. Plant responses to wounding. In: D.D. Davies, P.K. Stumpf, and E.E. Conn (Editors), *The Biochemistry of Plants*, 12: 243-264.
- DAVIS, P.H. 1969. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. 3: 7-8.
- DRAKE, S.R., FELLEMAN, J.K. and NELSON, J.W. 1987. Postharvest use of sucrose polyesters for extending the shelf - life of stored golden delicious apples. *Journal of Food Science*, 53: 1283-1285.
- EL GHAOUTH, ARUL, J., PONNAMPALAN, R. and BOULET, M. 1991. Chitosan coating effect on storability and quality of fresh strawberries. *Journal of Food Science*, 56: 1618.
- 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 - carrageenan, 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 - carrageenan systems in the vicinity of the gel point. *Carbohydrate Polymers*, 22: 99-106.
- GENNADIOS, A., 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.
- GENNADIOS, A. and WELLER, C.L. 1991. Edible films and coatings from soymilk and soy protein. *Cereal Food Technology*, 44 (10): 63-69.
- GENNADIOS, A., MCHUGH, M.A., WELLER, C.L. and KROCHTA, J.M. 1994. Edible coatings and films based on proteins. In: J.M. Krochta, E.A. Baldwin, M.O. Nisperros-Carriedo (Editors), *Edible Films and Coatings to Improve Food Quality*, Technomic, pp. 201-227. Lancaster.
- GENNADIOS, A., WELLER, C.L. HANNA, M.A. and FRONING, G.W. 1996. Mechanical and barrier properties of egg albumen films. *Journal of Food Science*, 61 (3): 585-589.
- GENNADIOS, A., HANNA, M.A. KURTH, L.B. 1997. Application of edible coatings on meats, poultry and seafoods: A review. *Lebensmittel - Wissenschaft und - Technologie*, 30: 337-350.
- GLICKSMAN, M. 1983. *Food Hydrocolloids*. Vol III. CRC. Press, pp. 73-97. Florida.
- GONTARD, N., GUILBERT, S., and CUQ, J.L. 1993. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*, 58: 206-211.
- GONTARD, N., DUCHEZ, C., CUQ, J.L. and GUILBERT, S. 1994. Edible composite films of wheat gluten and lipids: Water vapor permeability and other physical properties. *International Journal of Food Science and Technology*, 29: 39-50.
- GUILBERT, S. 1986. *Food packaging and preservation theory and practice: Technology and Application of Edible Protective Films*, Elsevier, pp. 371-393. Montpellier.

- GUILBERT, S. 1988. Use of superficial edible layer to protect intermediate moisture foods: Application to the protection of tropical fruit dehydrated by osmosis. In: C.C. Seaw (Editor), *Food Preservation by Moisture Control*, Elsevier, pp. 119-219.
- GUILBERT, S., GONTARD, N. and GORRIS, L.G.M. 1996. Prolongation of the shelf - life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensmittel - Wissenschaft und - Technologie*, 29: 10-17.
- HAGENMAIER, R.D. and SHAW, P.E. 1991. Permeability of shellac coatings to gases and water vapor. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39 (5): 825.
- HERALD, T.J., HACHMEISTER, K.A. HUANG, S. and BOWERS, J.A. 1996. Corn zein packaging materials for cooked turkey. *Journal of Food Science*, 61: 415-417.
- HERNANDEZ, ERNESTO., 1994. Edible coatings from lipids and resins. In: J.M. Krochta, E.A. Baldwin, M.O. Nisperros-Carriedo (Editors), *Edible Films and Coatings to Improve Food Quality*, Technomic, pp. 279-304. Lancaster.
- HOSOKAWA, J., NISHIYAMA, M., YASHIMURA, K. and KUBA, T. 1990. Biodegradable film derived from chitosan and homogenized cellulose. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29: 800-805.
- KESTER, J.J. and FENNEMA, O.R. 1986. Edible films and coatings. A review. *Food Technology*, 40 (12): 47-59.
- KESTER, J.J. and FENNEMA, O.R. 1989a. Resistance of lipid films to water vapor transmission. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 66 (8): 1139.
- KESTER, J.J. and FENNEMA, O.R. 1989b. The influence of polymorphic form on oxygen and water vapor transmission through lipid films. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 66 (8): 1147.
- KESTER, J.J. and FENNEMA, O.R. 1989c. An edible film of lipids and cellulose ethers: Barrier properties to moisture vapor transmission and structural evaluation. *Journal of Food Science*, 54 (6): 1383-1389.
- KIZILTAN, M. 1989. Araştırma. *Ziraat Mühendisliği*, 58-64.
- KROCHTA, J.M. 1992. Control of mass transfer in foods with edible coatings and films. In: R. Singh, M.A. Wirakartikusumah (Editors), *Advances in Food Engineering*, CRC. Press, pp. 517-538. Florida.

- LABUZA, T.P. 1984. Moisture sorption: Practical aspects of isotherm measurement and use. *American Association of Cereal Chemistry*, pp. 26-27.
- 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.
- MAUCH, F. HADWIGER, L.A. and BOLLER, T. 1984. Ethylene: Symptom, not signal for the induction of chitinase and  $\beta$  - 1,3 - gluconase in pea pods by pathogene and elicitors. *Plant Physiol.* 76: 607.
- 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 Agricultural and Food Chemistry*, 46: 495-502.
- MAZZA, G. and QI, H. 1991. Control of after darkening in potatoes with edible film forming products and calcium chloride. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 39: 2163-2166.
- 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*, 53 (4): 899-903.
- McHUGH, T.H., AUJARD, J.F. and KROCHTA, J.M. 1994. Plasticized whey protein edible films: Water vapor permeability properties. *Journal of Food Science*, 59 (2): 416.
- 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.
- McKEE, D.H. Inc. 1989. Flavor - Tex Food Quality System. *Product Bulletin*. Florida.
- MEHERIUK, M. 1990. Skin color in Newton Apple treated with calcium nitrate, urea, diphenylamine, and a film coating. *Hort Science*, 26 (7): 775-776.
- MEYER, R.L., WISTER, A.R. and WEISER, H.H. 1959. Edible protective coatings for extending the shelf life of poultry. *Food Technology*, 13: 146-148.
- MILLER, K.S. and KROCHTA, J.M. 1997. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 8: 228-237.



- MOORJANI, M.N., RAJA, K.C.M. PETTARAJAPPA, P., KHABEDE, V.S., MAHENDRAKAR, N.S. and MAHADEVASWAMY, M. 1978. Studies on curing and smoking poultry meat. *Indian Journal of Poultry Science*, 13: 52-57.
- NATRAJAN, N. and SHELDON, B.W. 1995. Evaluation of bacteriocin - based packaging and edible film delivery systems to reduce salmonella in fresh poultry. *Poultry Science*, 74: 31-39.
- NISPEROS – CARRIEDO, M.O. 1994. Edible coatings and films based on polysaccharides. In: J.M. Krochta, E.A. Baldwin, M.O. Nisperros - Carriedo (Editors), *Edible Films and Coatings to Improve Food Quality*, Technomic, pp. 305-336. Lancaster.
- OCHOA, F. and CASAS, J.A. 1992. Viscosity of locust bean (*Ceratonia siliqua*) gum solutions. *Journal of Agricultural 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.
- PUSEY, P.L., WILSON, C.L., HOTCHKISS, M.W. and FRANKLIN, C.D. 1986. Compatibility of *Bacillus subtilis* for postharvest control of peach brown rot with commercial fruit waxes, dichloran and cold storage. *Plant Disease*, 69: 375-378.
- ROTH, W.B. and MEHLTRETTER, C.L. 1967. Some properties of hydroxypropylated amylo maize starch films. *Food Technology*, 21: 72-74.
- SACHAROW, S. 1972. Edible Films. *Packaging*, 43 (8): 6-9.
- SCHUTLZ, T.H., MIERS, J.L., OWENS, H.S. and MALLAY, W.D. 1949. Permeability of pectinate films to water vapor. *J. Phys Colloid Chem*, 53: 1320.
- SHERWIN, E.R. 1990. Antioksidants. In: A.L. Branen, P.M. Davidson, and S. Salminen (Editors), *Food Additives*, Marcell Dekker, pp. 139-193. New York.
- STOLOFF, L.S. PUNCOCHAR, J.F. and CROWTHER, H.E. 1948. Curb mackerel fillet rancidity. *Food Industries*, 20: 1130-1132.
- TORRES, J.A., BOUZAS, J.O. and KAREL, M. 1985. Microbial stabilization of intermediate moisture food surfaces. II. Control of surface pH. *J. Food Proc Preserv.*, 9: 93.



- TORRES, J.A. 1994. Edible films and coatings from proteins. Protein functionality in food systems. Oregon State University, pp. 507. Oregon.
- TROLLER, J.A. 1980. Influences of water activity on microorganisms in foods. *Food Technology*, 34 (5): 76.
- TULLOCH, A.P. 1970. The composition of beeswax and other waxes secreted by insects. *Lipids*, 5: 247.
- WHISTLER, R.L. 1993. Industrial Gums. Academic Press, pp. 179-185. New York.
- WILSON, C.L. and PUSEY, P.L. 1985. Potential for biological control of postharvest plant diseases. *Plant Disease*, 69: 375-378.
- WOLFF, I.A. DAVIS, H.A., CUSKEY, J.E., GUNDRUM, L.J. and RIST, C.E. 1951. Preparation of films from amylose. *Industrial and Engineering Chemistry*, 43: 915-919.
- WONG, D.W.S. and CAMIRAND, W.M. 1994. Development of edible coatings for minimally processed fruits and vegetables. In: J.M. Krochta, E.A. Baldwin, M.O. Nisperros - Carriedo (Editors), *Edible Films and Coatings to Improve Food Quality*, Technomic, pp. 65-87. Lancaster.
- YURDAGEL, Ü. ve TEKE, İ. 1985. Keçiboynuzu meyvesinin kavrulmasıyla oluşan renk değişimlerinin araştırılması. *Gıda*, Yıl:10 Sayı:1.
- ZHAN, D.F., RIDOUT, M.J., BROWNSOY, G.S., MORRIS, V.J. 1993. Xanthan – locust bean gum interactions and gelation. *Carbohydrate Polymers*, 21: 53-58.

## 7. EKLER

### Ek-1.a: Stearoptenin hidrokarbon bileşenleri

C - Sayısı	Madde Formülü ve Adı	Hidrokarbonların % Bağlı Miktarları
C <sub>15</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> Pentadekan	0.02
C <sub>16</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> Hekzadekan	0.02
C <sub>17</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> Heptadekan	0.91
C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> Oktadekan	0.17
C <sub>19</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> Nonadekan	6.65
C <sub>20</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> Aykozan	2.05
C <sub>21</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> Henaykozan	14.74
C <sub>22</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> Dokozan	0.84
C <sub>23</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub> Trikozan	10.74
C <sub>24</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> Tetrakoza	1.01
C <sub>25</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub> Pentakoza	5.14
C <sub>26</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> Hekzakozan	1.18
C <sub>27</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub> Heptakoza	8.84
C <sub>28</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> Oktakoza	1.31
C <sub>29</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub> Nonakoza	8.87
C <sub>30</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> Triakontan	0.04
C <sub>31</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub> Hentriakontan	1.46
C <sub>32</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> Dotriakontan	0.06
C <sub>33</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>68</sub> Tritriakontan	0.66

Ek-1.b: Stearoptenin bileşimindeki uzun zincirli yağ asitleri ve alkoller

Yağ Asitleri	Alkoller
Oktanoik asit	Feniletıl alkol
Nonanoik asit	Sitronelloı
Dekanoik asit	Geraniol
Undekanoik asit	Tetradekanol
Dodekanoik asit	Pentadekanol
Tridekanoik asit	Hekzadekanol
Tetradekanoik asit	Heptadekanol
Pentadekanoik asit	Oktadekanol
Hekzadekanoik asit	Nonadekanol
Heptadekanoik asit	Aykozanol
9-Oktadekanoik asit	Henaykozanol
Oktadekanoik asit	Dokozanol
Nonadekanoik asit	Trikozanol
Aykozanoik asit	Tetrakozanol
Henaykozanoik asit	Pentakozanol
Dokozanoik asit	Hekzakozanol
Trikozanoik asit	Heptakozanol
Tetrakozanoik asit	Oktakozanol
Pentakozanoik asit	Nonakozanol
Hekzakozanoik asit	Trikontanol
Heptakozanoik asit	
Oktakozanoik asit	
Trikontanoik asit	

**Ek-2.a: Şekil 3.1.a' daki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.1' de bileşimi verilen plastikleştirici olarak gliserol içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.5989	0.7512	0.7548	0.7119
2	1.4517	1.6459	1.6331	1.5986
3	2.1408	2.4046	2.3848	2.335
4	2.7866	3.1865	2.9901	3.0098
5	3.0368	3.5189	3.3181	3.4625
6	3.2245	3.7354	3.4650	3.7430
7	3.4171	4.0953	3.8198	3.9970
8	3.6154	4.5412	3.9557	4.2052
9	3.8194	4.9305	4.2493	4.3829

**Ek-2.b: Şekil 3.1.b' deki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.1' de bileşimi verilen plastikleştirici olarak gliserol içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.3859	0.5750	0.5867	0.6419
2	0.8220	1.1634	1.1105	1.2474
3	1.3606	1.8275	1.7264	2.8933
4	1.7877	2.3243	2.2194	2.3841
5	2.1862	2.7282	2.6589	2.8308
6	2.9420	3.5757	3.1340	3.4792
7	3.0931	3.6703	3.3041	3.6517
8	3.1681	3.7269	3.3756	3.7494
9	3.2557	3.8247	3.4598	3.8584

**Ek-3.a: Şekil 3.3.a' daki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.3' de bileşimi verilen plastikleştirici olarak propilen glikol içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.3619	0.5165	0.5361	0.4468
2	0.7310	1.1526	1.2074	1.0305
3	1.2022	1.6999	1.9050	1.6216
4	1.8360	2.3703	2.6882	2.3567
5	2.4441	2.9448	2.8846	2.9335
6	3.0371	3.1022	3.0250	3.1076
7	3.2659	3.3252	3.2368	3.3042
8	3.4366	3.5919	3.5012	3.4467
9	3.6081	3.8957	3.8277	3.6162

**Ek-3.b: Şekil 3.3.b' deki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.3' de bileşimi verilen plastikleştirici olarak propilen glikol içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.5031	0.4314	0.5324	0.5270
2	1.3393	1.0559	1.2052	1.2404
3	2.1445	1.8688	2.1975	2.0946
4	2.8313	2.5258	2.9769	2.9025
5	3.3445	3.1215	3.2753	3.4025
6	3.5663	3.3183	3.5266	3.8184
7	3.8105	3.4937	3.7785	4.2448
8	4.0807	3.6520	4.0446	4.6918
9	4.3307	3.7591	4.2419	5.0978



**Ek-4.a: Şekil 3.5.a' daki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.5' de bileşimi verilen plastikleştirici olarak sorbitol içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.2197	0.2380	0.3324	0.4464
2	0.4199	0.4954	0.7452	0.9279
3	0.7589	0.9675	1.3293	1.4547
4	1.3885	1.6494	1.9199	2.0553
5	2.1359	2.2045	2.1598	2.2565
6	2.5431	2.3242	2.3461	2.5466
7	2.6858	2.4169	2.4979	2.6148
8	2.8313	2.5350	2.6564	2.8446

**Ek-4.b: Şekil 3.5.b' deki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.5' de bileşimi verilen plastikleştirici olarak sorbitol içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.2102	0.2562	0.3870	0.3497
2	0.5228	0.4983	0.7898	0.7651
3	0.8737	0.9708	1.4109	1.3323
4	1.3245	1.3232	2.0594	1.8409
5	1.7856	1.6844	2.4487	2.2483
6	2.3855	2.1271	2.5486	2.3703
7	2.6645	2.3315	2.7357	2.5841
8	2.8047	2.4648	2.9232	2.7612

**Ek-5.a: Şekil 3.7.a' daki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.7' de bileşimi verilen plastikleştirici olarak PEG 200 içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.5637	0.5991	0.4257	0.5438
2	1.3620	1.4535	1.0097	1.3618
3	1.9121	2.0942	1.6646	1.8935
4	2.1832	2.3443	2.2675	2.3915
5	2.2588	2.6223	2.4172	2.8883
6	2.4582	2.8866	2.4840	3.3009
7	2.6592	2.9878	2.5762	3.6468
8	2.8516	3.1585	2.6531	3.9438

**Ek-5.b: Şekil 3.7.b' deki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.7' de bileşimi verilen plastikleştirici olarak PEG 200 içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.4044	0.3509	0.4435	0.4199
2	0.9598	0.8039	0.9415	0.9010
3	1.5617	1.2864	1.2001	1.4625
4	2.0570	1.8471	1.9703	1.9478
5	2.3081	2.2393	2.4088	2.1897
6	2.3990	2.3014	2.6606	2.3285
7	2.4888	2.3808	2.7333	2.4535
8	2.5719	2.4286	2.7952	2.5508

**Ek-6.a: Şekil 3.9.a' daki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.9' da bileşimi verilen stearopten ile modifiye edilen ve plastikleştirici olarak gliserol içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.1766	0.4956	0.4761	0.7331
2	0.4239	1.0669	0.9505	1.4185
3	1.0497	1.9375	1.6615	2.4646
4	1.7061	2.7964	2.4139	3.0403
5	2.4571	2.9619	2.8717	3.2471
6	3.0339	3.0387	2.9982	3.5222
7	3.2391	3.0957	3.1145	3.8503
8	3.4240	3.1364	3.2122	4.2496
9	3.6027	3.2667	3.3555	4.6238

**Ek-6.b: Şekil 3.9.b' deki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.9' da bileşimi verilen, stearopten ile modifiye edilen ve plastikleştirici olarak gliserol içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.1782	0.6711	0.4836	1.8939
2	0.7458	1.6579	1.1517	2.7385
3	1.3297	2.6127	1.8188	3.6729
4	1.9039	3.1688	2.5539	4.3071
5	2.9205	3.4885	3.0928	4.4058
6	3.2143	3.8132	3.1879	4.4972
7	3.3596	4.1914	3.2899	4.7948
8	3.4672	4.4746	3.3649	5.1300
9	3.5822	4.6609	3.4484	5.4583

**Ek-7.a: Şekil 3.11.a' daki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.11' de bileşimi verilen, stearopten ile modifiye edilen ve plastikleştirici olarak propilen glikol içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.2960	0.2415	0.2986	0.2102
2	0.6185	0.5017	0.6290	0.4485
3	1.0116	0.8413	1.0493	0.7661
4	1.4964	1.2272	1.5082	1.1352
5	2.0134	1.5872	1.9286	1.5156
6	2.4507	1.9099	2.2511	1.8375
7	2.8454	2.2222	2.5872	2.1450
8	3.1668	2.5179	2.8806	2.4543
9	3.2438	2.8708	3.0568	2.7950



**Ek-7.b: Şekil 3.11.b' deki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.11' de bileşimi verilen, stearopten ile modifiye edilen ve plastikleştirici olarak propilen glikol içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.7560	0.4366	0.2651	0.4326
2	1.5032	0.7664	0.5820	0.9283
3	2.2028	1.5019	0.6753	1.3399
4	2.3778	1.8521	1.1949	1.7932
5	2.5354	2.3234	1.5525	2.2329
6	2.7108	2.6869	1.9603	2.7348
7	2.891	2.7636	2.3219	3.1127
8	2.9929	2.7786	2.6090	3.2380
9	3.2929	2.8743	2.8504	3.3016

**Ek-8.a: Şekil 3.13.a' daki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.13' de bileşimi verilen stearopten ile modifiye edilen ve plastikleştirici olarak sorbitol içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.1566	0.1952	0.2812	0.2804
2	0.3188	0.3916	0.5629	0.4825
3	0.4834	0.5929	0.8458	0.6985
4	0.6522	0.8082	1.1318	1.3114
5	0.8538	1.0357	1.4494	1.5247
6	1.0769	1.3099	1.7679	2.0090
7	1.3148	1.5946	2.1052	2.2598
8	1.5591	1.8572	2.2559	2.4164
9	1.8319	2.0694	2.3962	2.5678

**Ek-8.b: Şekil 3.13.b' deki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.13' de bileşimi verilen stearopten ile modifiye edilen ve plastikleştirici olarak sorbitol içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.3805	0.4213	0.5357	0.2798
2	0.7421	0.8105	0.8072	0.5061
3	1.0828	1.1757	1.0733	0.7132
4	1.4278	1.4948	1.2031	1.2980
5	1.7592	1.8179	1.4682	1.5306
6	2.0900	2.1555	1.7851	2.0263
7	2.1800	2.3492	1.8784	2.2379
8	2.1688	2.3975	2.3980	2.3912
9	2.2101	2.4847	2.7556	2.5309

**Ek-9.a: Şekil 3.15.a' daki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.15' de bileşimi verilen stearopten ile modifiye edilen ve plastikleştirici olarak PEG 200 içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.2844	0.2231	0.2682	0.2756
2	0.5702	0.3721	0.4972	0.4276
3	0.8618	0.5371	0.7437	0.6246
4	1.1484	0.7071	0.9922	0.8148
5	1.4508	0.8701	1.2335	0.9918
6	1.6599	0.9906	1.4647	1.1690
7	1.8159	1.1032	1.6752	1.3430
8	1.9095	1.2172	1.8763	1.5051

**Ek-9.b: Şekil 3.15.b' deki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.15' de bileşimi verilen stearopten ile modifiye edilen ve plastikleştirici olarak PEG 200 içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.2165	0.2333	0.2414	0.2078
2	0.4648	0.3793	0.4684	0.3593
3	0.7611	0.5429	0.7152	0.5443
4	1.0719	0.7109	0.9623	0.7331
5	1.3625	0.8721	1.2102	0.9084
6	1.6149	0.9851	1.4436	1.0645
7	1.7494	1.0971	1.5099	1.1363
8	1.8076	1.1524	1.5863	1.2155

**Ek-10.a: Şekil 3.17.a' daki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.17' de bileşimi verilen, balmumu ile modifiye edilen ve plastikleştirici olarak gliserol içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.4044	0.8268	1.0384	0.8214
2	0.8657	1.5354	1.8322	1.5058
3	1.3379	2.3017	2.4393	2.0935
4	1.9056	2.9577	3.0841	2.7363
5	2.4639	3.2452	3.2842	3.1014
6	3.1783	3.3828	3.4265	3.3236
7	3.4130	3.6635	3.5615	3.4434
8	3.5611	3.9634	3.7174	3.5486

**Ek-10.b: Şekil 3.17.b' deki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.17' de bileşimi verilen, balmumu ile modifiye edilen ve plastikleştirici olarak gliserol içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı,  $\text{CaCl}_2$ , film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.1336	0.4559	0.6398	0.5448
2	0.2973	0.8942	1.1685	1.0296
3	0.4843	1.3694	1.7051	1.4278
4	0.7145	1.7870	2.2304	1.8088
5	0.9972	2.1797	2.6546	2.1759
6	1.5347	2.8324	3.2168	2.7759
7	2.2852	3.2875	3.3383	3.2986
8	2.5199	3.3884	3.4174	3.3967



**Ek-11.a: Şekil 3.19.a' daki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.19' da bileşimi verilen, balmumu ile modifiye edilen ve plastikleştirici olarak propilen glikol içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.4474	0.3136	0.3854	0.3565
2	0.9012	0.6512	0.8438	0.7337
3	1.4652	1.0472	1.4244	1.2581
4	2.0083	1.5378	1.9580	1.8301
5	2.2066	1.9584	2.2048	2.1366
6	2.4231	2.1609	2.3745	2.3220
7	2.6863	2.2492	2.5623	2.5132
8	3.0100	2.3330	2.7454	2.7213

**Ek-11.b: Şekil 3.19.b' deki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.19' da bileşimi verilen, balmumu ile modifiye edilen ve plastikleştirici olarak propilen glikol içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.3658	0.4331	0.3346	0.2749
2	0.8042	0.681	0.7778	0.6423
3	1.2775	1.0797	1.1947	0.9897
4	1.8718	1.5594	1.7711	1.4129
5	2.0900	1.8996	2.1133	1.7122
6	2.2187	2.1789	2.2343	2.0427
7	2.3338	2.3006	2.3660	2.2504
8	2.4728	2.5230	2.5157	2.4143

**Ek-12.a: Şekil 3.21.a' daki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.21' de bileşimi verilen, balmumu ile modifiye edilen ve plastikleştirici olarak sorbitol içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.3354	0.3199	0.3556	0.4033
2	0.6985	0.8039	0.8076	0.8639
3	1.0651	1.2244	1.4337	1.5010
4	1.5696	1.6931	1.8408	1.8882
5	1.8249	2.1907	2.1254	2.1863
6	1.9968	2.6529	2.3140	2.4134
7	2.1895	3.0280	2.4944	2.8339
8	2.3735	3.1915	2.6240	2.9963

**Ek-12.b: Şekil 3.21.b' deki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.21' de bileşimi verilen, balmumu ile modifiye edilen ve plastikleştirici olarak sorbitol içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.1785	0.2510	0.3207	0.3047
2	0.3830	0.5362	0.6329	0.6166
3	0.6736	0.9254	1.1670	0.9997
4	0.9978	1.3528	1.5874	1.4546
5	1.5918	1.8321	1.9209	1.7128
6	1.7389	2.2915	2.1896	1.8914
7	1.9326	2.7149	2.4330	2.0585
8	2.0739	2.8807	2.5457	2.1155

**Ek-13.a: Şekil 3.23.a' daki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.23' de bileşimi verilen balmumu ile modifiye edilen ve plastikleştirici olarak PEG 200 içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.3141	0.2142	0.3276	0.3028
2	0.6269	0.5523	0.5643	0.5463
3	0.9431	0.7582	0.8862	0.7681
4	1.2446	1.0104	1.0859	0.9839
5	1.4969	1.2342	1.2463	1.1809
6	1.7073	1.4432	1.3840	1.3549
7	1.8280	1.6436	1.5743	1.5272
8	1.9086	1.7876	1.7182	1.6937

**Ek-13.b: Şekil 3.23.b' deki grafiğe ait veriler**

Çizelge 3.23' de bileşimi verilen balmumu ile modifiye edilen ve plastikleştirici olarak PEG 200 içeren 1, 2, 3, 4 nolu film sisteminin (ölçüm kabı, CaCl<sub>2</sub>, film) zamana göre ağırlık artışları (g)

Gün	Film 1	Film 2	Film 3	Film 4
1	0.3128	0.2116	0.3164	0.2984
2	0.6315	0.4621	0.5187	0.5421
3	0.9128	0.6749	0.8047	0.7215
4	1.2149	0.9446	1.0211	0.9465
5	1.4654	1.1467	1.1855	1.0524
6	1.6187	1.3214	1.3448	1.2125
7	1.7596	1.5052	1.4657	1.3941
8	1.8557	1.6228	1.5891	1.5227

## ÖZGEÇMİŞ

Özgür Altan BOZDEMİR 1976 yılında Erzurum' da doğdu. İlk öğrenimini İstanbul' da, orta öğrenimini Muş'ta ve lise öğrenimini de Antalya' da tamamladı. 1993 yılında girdiği Akdeniz Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' nden 1997 yılında Kimyager olarak mezun oldu. Şubat 1998' de Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı' nda Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen bu görevi sürdürmektedir.

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ