

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kemal BOLAT

**HAŞIL UYGULAMALARINDA SENTETİK POLİMERLER
YERİNE NİŞASTA BAZLI POLİMERLERİN KULLANILMASI**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2020

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAŞIL UYGULAMALARINDA SENTETİK POLİMERLER YERİNE
NİŞASTA BAZLI POLİMERLERİN KULLANILMASI**

Kemal BOLAT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 05/05/2020 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/
Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Arif HASANOĞLU
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Güzide YÜCEBİLGİÇ
ÜYE

.....
Prof. Dr. Mustafa Kemal SANGÜN
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FYL-2018-10356**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAŞIL UYGULAMALARINDA SENTETİK POLİMERLER YERİNE NİŞASTA BAZLI POLİMERLERİN KULLANILMASI

Kemal BOLAT

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Arif HASANOĞLU
Yıl: 2020, Sayfa: 71
Jüri : Prof. Dr. Arif HASANOĞLU
: Prof. Dr. Güzide YÜCEBİLGİÇ
: Prof. Dr. Mustafa Kemal SANGÜN

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde kullanılan sentetik bir polimer olan polivinil alkol yerine modifiye mısır nişastasının kullanımı amaçlanmıştır. Bu amaçla birinci adımda çapraz bağlı nişasta sentezi, ikinci adımda çapraz bağlı nişastanın katyonizasyonu ile amfoterik nişasta eldesi ve son adımda amfoterik nişastanın $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ ile reaksiyonundan karboksimetil nişasta sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda 18 farklı DS değerine sahip modifiye nişasta elde edilmiştir. Çapraz bağlı nişastaların viskozite profilleri, modifiye nişastaların %N değerleri ve FT-IR spektrumları incelenerek bağlı grup sayısı nitel olarak analiz edilmiştir. Elde edilen modifiye nişasta solüsyonları 40/1 Nm numara pamuk ipliğin haşılانmasında kullanılmıştır ve haşılانan 40/1 Nm pamuk ipliklerin TA.XT plus tekstür analizer cihazında kopma mukavemetleri ve kopma uzama değerleri ölçülmüştür. Ölçümler sonunda nişastanın çapraz bağ oranı artkça kopma mukavemetinin arttığı, katyonik yük değeri ve karboksimetil DS değerinin artmasıyla da kopma uzamasının arttığı görülmüştür. Modifiye nişastalar ile hazırlanan ipliklerin bazılarının kopma mukavemeti ve kopma uzama değerleri PVA ile hazırlanan solüsyon ile haşılانmış pamuk ipliklerinin kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerlerinin (13,77 cN/Tex, %3,54 cm) üzerinde olduğu görülmüştür ve bu iplikler tekstil endüstrinde PVA ile hazırlanan solüsyon ile haşılانmış pamuk iplikleri yerine kullanılabilirler .

Anahtar Kelimeler: Mısır nişastası, Karboksimetil nişasta, Katyonik nişasta, Çapraz bağlı nişasta, Polivinil alkol

ABSTRACT

MSc THESIS

THE USE OF STARCH-BASED POLYMERS INSTEAD OF SYNTHETIC POLYMERS FOR SIZING APPLICATIONS

Kemal BOLAT

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Supervisor : Prof. Dr. Arif HASANOĞLU
Year: 2020, Pages: 71
Jury : Prof. Dr. Arif HASANOĞLU
: Prof.Dr. Güzide YÜCEBİLGİÇ
: Prof. Dr. Mustafa Kemal SANGÜN

In this study, it is aimed to use modified corn starch instead of synthetic polymer polyvinyl alcohol used in textile industry. For this reason, firstly the cross-linked starch was synthesized, secondly the amphoteric starch was formed by cationization of the cross-linked starch, and lastly the carboxymethyl starch was synthesized with the reaction of the amphoteric starch with $\text{ClCH}_2\text{COONa}$. In this context, modified starch with 18 different DS values were obtained. Viscosity profiles of cross-linked starches, N% values of cationic modified starches and the functional were analyzed qualitatively by analyzing the FT-IR spectrums. The modified starch solutions were used to size the 40/1 Nm cotton yarn and the tensile strength, and the elongation values of the boiled 40/1 Nm cotton yarns were measured on the TA.XT plus texture analyzer. According to the measurements, it was observed that as the cross link ratio of the starch increased, the breaking strength increases, and also the breaking elongation increased with the increasing cationic charge value and carboxymethyl DS value. The tensile strength and tensile elongation values of some of the yarns prepared with modified starches were found to be above the tensile strength and tensile elongation values (13,77 cN / Tex, 3,54 cm) of the yarns prepared with PVA solution, therefore these yarns can be used instead of the yarns sized with PVA.

Keywords: Native corn starch, Carboxymethyl starch, Cationic starch, Crosslinked starch, Poly vinyl alcohol

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Nişasta, bitkilerde en bol bulunan karbonhidrat rezervidir ve yapraklarda, çiçeklerde, meyvelerde, tohumlarda, farklı sap ve köklerde bulunur. Nişasta, bitkiler tarafından karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılır. Nişasta sentezinden sorumlu olan biyokimyasal zincir, bitki hücrelerinde fotosentez ile üretilen glikoz moleküllerini içerir. Nişasta, yeşil yaprakların ve amiloplastların kloroplastlarında, tahılların ve yumruların nişasta rezervi sentezi için sorumlu organellerde oluşur. Kloroplasttaki nişasta üretimi gündüzdür ve bitki tarafından hızla gerçekleştirilir. Bunun aksine, amiloplastların ürettiği nişasta rezervleri birkaç gün, hatta haftalar boyunca biriktirilir. Nişasta, tohum çimlenmesi, meyve olgunlaşması ve yumru köklerinin filizlenmesi sırasında depolanır ve periyodik olarak mobilize edilir. Nişasta sentezinin ana yeri tahıllarda depolanması endospermidir. Nişastanın modifiye edilebilirliği sayesinde farklı özellikler kazandırılabilir. Nişastanın modifiye edilebilirliği sayesinde farklı özellikler kazandırılabilir.

Mısır nişastası içeriğinde amiloz ve amilopektin olarak adlandırılan iki farklı molekül yapısından oluşmaktadır. Amiloz molekülü glikoz moleküllerinin α -1,4 bağları ile oluşmuş heliks yapıya sahip düz zincirli moleküldür. Amilopektin molekülü ise amiloz gibi α -1,4 yapısına sahiptir. Fakat α -1,4 bağlanma yapısının yanı sıra α -1,6 dallanma yapıları da mevcuttur. Doğal mısır nişastası yaklaşık olarak % 28 oranında amiloz molekülü, %72 oranında ise amilopektin molekülü içermektedir.

Bu çalışmada doğal mısır nişastası üçlü modifikasyonu gerçekleştirildi. Öncelikli olarak çapraz bağlı nişasta elde edilmesi, akabinde elde edilen çapraz bağlı nişastadan katyonik nişasta sentezlenmesi, son olarak da elde edilen amfoterik nişasta ürününden karboksimetil nişasta sentezlendi. Gerek kimyasal analiz yöntemleri gerek enstrümantal analiz yöntemleri ile bağlı grupların ve reaksiyonlar sonunda nişastaya kazandırılacak özellikler belirlendi. Ayrıca modifiye nişastanın fiziksel özelliklerindeki değişimi incelendi. İstenilen değerlerde ürün elde edilmesi sonrasında uygun haşıl reçetesi ile 40/1 Nm pamuk

ipliklerde haşıllama yapılarak kopma mukavemeti ve uzama testleri gerçekleştirildi.

Mısır nişastasından çapraz bağlama nişasta modifikasyonunda kullanılan POCl_3 ün nişastanın viskozite profilinde yaptığı değişiklikler RVA (Rapid viscosity analizer) incelendi. Viskozitenin yanı sıra modifikasyonda kullanılan POCl_3 ün nişasta üzerine bağlanma miktarı analiz edilerek incelendi. Doğal nişasta ile POCl_3 çapraz bağlayıcı kimyasalın reaksiyon hızını ve verimini etkileyen faktörlerin reaksiyonun pH değeri, reaksiyon ortamı sıcaklığı gibi faktörlerin reaksiyonun hızına etkili olduğu gözlemlendi. Eklenen POCl_3 kimyasalının nişasta bünyesine çalışılan şartlarda % 80 verimle bağlandığı tespit edildi.

Birinci aşamada üretimi yapılan çapraz bağlı nişastadan katyonik nişasta sentezlendi. Bu reaksiyon esnasında reaksiyon koşulların da pH, sıcaklık, % katı madde içeriği ve zaman gibi özelliklerine dikkat edildi. Elde edilen katyonik nişastanın % azot değeri kjeldal yöntemi ile ölçüldü ve % azot değeri üzerinden DS (degree of substitution) değerleri hesaplandı.

Çapraz bağlı katyonik nişastanın karboksimetillenmesi sırasında oluşacak engeller incelendi. Ayrıca karboksimetilleme ile elde edilecek modifiye nişastanın soğuk suda çözünür hale getirilmesine çalışıldı. Modifiye nişastanın soğuk suda çözünürlüğü kontrol edildi. Nişastanın molekülleri üzerinde bağlanmış diğer aktif grupların miktarındaki artışın sterik engel oluşturmamasından ve doğal nişastanın kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirmesinden dolayı karboksimetillenme işleminde zorluklar olduğu gözlemlendi. Nişasta molekülünde aktif grup miktarındaki artış bağlanma miktarında düşüşe sebep oldu.

Çapraz bağlama, katyonikleştirme ve karboksimetilasyon reaksiyonları sonrasında üç modifikasyona sahip nişastalar kimyasal analiz metotları ile bağlı fosfat miktarı, % bağlı azot miktarı ve son olarak karboksimetil miktarı analiz edildi. Elde edilen sonuçlar ile nişasta molekülü zincirlerine bağlanan yapılar analiz edildi. Elde edilen karboksimetil nişasta hem titrimetrik yöntem ile ye değiştirme derecesi belirlendi. Hem de FT-IR cihazından alınan spektrumlar ile bağlanan grupların varlığı belirlendi.

Doğal mısır nişastasının üçlü modifikasyonu ile elde edilen modifiye nişastanın farklı kimyasal modifiye oranları ile 40/1 Nm pamuk ipliğine haşılama sonrası kattığı özellikleri incelendi. Elde edilen modifiye nişastalardan haşıl solüsyonları yapılarak 40/1 numara ipliğin haşılama işlemi yapıldı. Haşılama sonrasında testleri kopma mukavemeti ve uzama katsayısı testleri tekstüre analizör cihazında sentetik polimer olan polivinil alkol ile haşıllanan 40/1 Nm pamuk ipliğe karşı incelendi. Hazırlanan her bir modifiye nişasta ve PVA lı reçete ile hazırlanan haşılı ipliklerden 25 adet kopma mukavemeti ve kopma uzama katsayısı analizi yapıldı.

Yapılan uzama testinde elde edilen nişastalarda dört adeti PVA ile alınan uzama katsayısından daha iyi sonuç verdiği görüldü. Aynı şekilde kopma mukavemeti testlerinden alınan sonuçlar ise on yedi tanesinin PVA ile alınan sonuçtan iyi olduğu görüldü.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde engin bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, desteğini benden esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Sayın Arif HASANOĞLU'na sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Analitik Kimya Anabilim dalı başta olmak üzere Kimya bölümündeki tüm hocalarıma ve bölüm çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans yapma konusunda bana her türlü desteği sağlayan Sunar Mısır A.Ş. Yönetim Kurulu Başkanımız Sayın Hüseyin Nuri ÇOMU beye sonsuz şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince bana her türlü kolaylığı sağlayan, yardımlarını ve desteğini esirgemeyen Ar&Ge Müdürüm Sayın Suat SÖBÜÇOVALI' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince benden yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr. Açelya SEÇER, Sayın Dr. Burak AY'a, ve Uzm. Kimyager Sayın Serkan KARACA' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince bana yardımcı olan M.Murat ŞEKERCİ' ye, Ali Kemal CÖMERTBAY'a ve tüm çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma ve Eğitim hayatım boyunca, benden manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Eşim Sabriye BOLAT'a ve aileme saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bugün bu çalışmayı yapabilmemde en büyük emeği olan merhume ablam Ayşe BOLAT'a sonsuz şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XVI
1. GİRİŞ	1
1.1. Nişastanın Kimyası ve Özellikleri.....	2
1.2. Nişastanın Kimyasal Modifikasyonu	9
1.2.1. Asitle İnceltilmiş Modifiye Nişasta.....	10
1.2.2. Asetillenmiş Modifiye Nişasta	10
1.2.3. Fosfatlanmış Modifiye Nişasta.....	11
1.2.4. Çapraz Bağlı Modifiye Nişasta	12
1.2.5. Katyonik Modifiye Nişasta	13
1.2.6. Amfoterik Nişasta	13
1.2.7. Karboksimetil Modifiye Nişasta	14
1.2.8. Oksitlenmiş Modifiye Nişasta	15
1.3. Bağlı Grup Oranı, DS (Degree of Substitution)	16
1.4. Nişastanın Viskozite Profiline İncelenmesi	17
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	21
3. MATERYAL VE METOD	27
3.1. Materyal.....	27
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	27
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler	28
3.2. Metot.....	30

3.2.1. Fosfat Çapraz Bağlı Nişasta Sentezi	30
3.2.1.1. Düşük, Orta, Yüksek Fosfat Değerine Sahip Çapraz Bağlı Nişasta Sentezi.....	30
3.2.1.2. Çapraz Bağlı Nişastalardan RVA Analizi Yapılması.....	31
3.2.1.3. Doğal Nişasta ve Çapraz Bağlı Nişastalarda Fosfat Analizi ...	32
3.2.2. Düşük, Orta, Yüksek Fosfat İçerikli Modifiye Nişastadan Düşük, Orta ve Yüksek Azot Değerine Sahip Katyonik Nişasta Sentezi	34
3.2.2.1. Çapraz Bağlı Nişastadan Katyonik Nişastanın Sentezi	34
3.2.2.2. % N (Azot) Analizi	36
3.2.3. Çapraz Bağlı, Katyonik Nişastadan Karboksimetil Nişasta Eldesi ...	37
3.2.3.1. Çapraz Bağlı Katyonik Nişastalardan Karboksimetil Nişasta Eldesi	37
3.2.3.2. Karboksimetil Nişasta’da % DS Değerinin Belirlenmesi.....	40
3.2.3.3. FTIR Analizleri	41
3.2.3.4. Elde Edilen Modifiye Nişastalar Kullanılarak 40/1 Nm Numara İpliğin Haşılama İşlemi	42
3.2.3.5. Elde Edilen Haşıllanmış İpliklerin Tekstür Analizer Cihazında Analiz Edilmesi	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	45
4.1. Fiziksel Bulguların Değerlendirilmesi	45
4.2. Nişastanın Çapraz Bağlanma Sonuçları	47
4.3. Çapraz Bağlı Nişastadan Katyonik Nişasta Sentezinin Sonuçları.....	50
4.4. Çapraz Bağlı Katyonik Nişastadan Karboksimetil Nişasta Sentezi Sonuçları	51
4.5. Haşılama İşlemi Sonrası Kopma Mukavemeti ve Kopma Uzaması Sonuçları.....	52
4.6. FT- IR Spektrumlarının İncelenmesi.....	59
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	61
5.1. Mısır Nişastasının Çapraz Bağlanma Reaksiyonu Sonuçları.....	61

5.2. Çapraz Bağlı Nişastanın Katyonikleştirilmesi (Amfoterik Nişasta Sentezi)	62
5.3. Çapraz Bağlı Katyonik Nişastanın Karboksimetillenmesi	63
5.4 Doğal Mısır Nişastasından Elde Edilen Çapraz Bağlı Katyonik Karboksimetil Nişastanın 40/1 Nm Numara İpliğe Uygulanmasının Sonuçları	63
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Doğal nişasta granülerinin özellikleri	3
Çizelge 1.2. Amiloz ve Amilopektinin karakteristik özellikleri	4
Çizelge 1.3. Modifiye nişastaların genel özellikleri.....	9
Çizelge 3.1. Çapraz bağlı nişasta üretiminde kullanılan kimyasallar ve reaksiyon koşullarına ait veriler	31
Çizelge 3.2. RVA cihazında analiz esnasında kullanılan metot özellikleri	32
Çizelge 3.3. Katyonik nişasta eldesinde kullanılan miktarlar ve reaksiyon şartları	36
Çizelge 3.4. Karboksimetil nişastanın elde edilmesi aşamalarında kullanılan kimyasal miktarları ve reaksiyon şartlarını göstermektedir.....	39
Çizelge 3.5. Elde edilen modifiye nişastalardan ve PVA'dan hazırlanan haşıl reçetelerinin içerik oranları.....	42
Çizelge 3.6. Devamı.....	43
Çizelge 3.7. Tekstür analiz cihazında uygulanan metodun özellikleri.....	44
Çizelge 4.1. Çapraz bağlı nişasta sentezinde reaksiyon sonunda bağlanan % POCl_3 değerleri.	47
Çizelge 4.2. Çapraz bağlı modifiye nişastanın jelleşme sıcaklığı ve viskozite değerleri.	48
Çizelge 4.3. Çapraz bağlı nişastanın viskozite sonuçlarından elde edilen jel kararlılığı, kristallenme ve toplam geri kristallenme değerleri.	49
Çizelge 4.4. Sentezlenen çapraz bağlı katyonik nişastanın DS değerleri.....	51
Çizelge 4.5. Sentezlenen Çapraz bağlı katyonik nişastadan elde edilen karboksimetil nişastanın (CCCMS) DS değerleri.....	52
Çizelge 4.6. Elde edilen modifiye nişastadan hazırlanan haşıl ile ipliğin muamele edilmesi ve bu ipliklerin kopma mukavemetinin ölçülmesi sonuçları.....	53

Şekil 1.1. Temel yapı dizaynları (a) glikoz birimleri, (b) amiloz ve (c) amilopektin.....	4
Şekil 1.2. Nişasta yağ kompleksi. Bir amiloz molekülünün heliks yapısı ile bir monogliserit yağ asidi zinciri ile kompleksleşmesi	5
Şekil 1.3. Nişasta granülünde hilum bölgesi görseli	8
Şekil 1.4. Nişastanın geri kristallenmesi	8
Şekil 1.5. Nişastanın viskozite profilinde kullanılan geleneksel tanımlar	18
Şekil 4.1. (A) haşıllanmış ve (B) haşıllanmış ipliğin iki farklı noktadan çekilmiş mikroskop görüntüleri	46
Şekil 4.2. (A) Doğal mısır nişastası, (B) % 0,016 bağlı $POCl_3$ oranına sahip çapraz bağlı modifiye nişasta, (C) % 0,033 bağlı $POCl_3$ oranına sahip çapraz bağlı modifiye nişasta, (D) % 0,048 bağlı $POCl_3$ oranına sahip çapraz bağlı modifiye nişasta.....	49
Şekil 4.3. Haşıllanmış ve haşıllanmış ipliklerin kopma ve uzama testi sonrası oluşan yapıları. (A) Haşıllanmış iplik kopma testi sonrası, (B) % 88 hidrolize PVA kullanılan reçete ile hazırlanmış iplik kopma testi sonrası (C) CCCMS modifiye nişasta kullanılarak hazırlanmış iplik kopma testi sonrası.....	59
Şekil 4.4. (A) Doğal mısır nişasta, (B) % 0,1-0,2 DS aralığında değere sahip CCCMS, (C) %0,3-0,4 DS aralığında değere sahip CCCMS.	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
RVA	: Rapi Viskozite Analyzer
CCCMS	: Croslink Katyonik Karboksi metil nişasta
DS	: Degree of substitution
DSP	: DiStarch Phospathe
CMS	: Karboksmetil nişasta
Cp	: centi poise
°C	: Santigrat derece
MA	: Molekül ağırlığı
DP	: Degree of polymerization (polimerizasyon derecesi)
% N	: Yüzde azot değeri
Mmol	: Mili mol
g	: Gram
T	: Sıcaklık
P	: Basınç
µm	: Mikro metre
nm	: Nano metre
µS	: Mikro simens
DS	: Degree of substitution (ikame derecesi)
CHTAC	: 3-kloro-2-hidroksil propil trimetil ammonyum klorür
GTAC	: (2,3-Epoksipropil) trimetilamonyum klorür
SMCA	: Sodyum monokloro asetat
EtOH	: Etil alkol
PVA	: Poli vinil alkol
StOH	: Nişasta (Starch)
Tex	: 1000 metre ipliğin gram olarak ağırlığı
cN	: Santinivton

Nm Bir gram ipliğin uzunluğu

1. GİRİŞ

Günümüzde PVA (polivinil alkol), dünya çapında tekstil, tutkal, boya endüstrisi vb. gibi birçok alan kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde çözgü ipliklerinin haşıllanması için PVA ve PVA nişasta karışımı ürünler kullanılmaktadır. Haşılama, çözgü ipliğinin dokuma öncesi yaklaşık 80-85°C sıcaklıkta PVA veya nişasta PVA karışımı solüsyonların bulunduğu haşıl teknelerine daldırılıp sıkılması ve bu solüsyonun ipliğin bünyesine emdirilmesinden sonra kurutulması işlemine denir. Haşılama sonrası çözgü ipliklerinin mukavemetleri, kopma uzaması ve sürtünme direnci artmaktadır. Sentetik bir polimer olan PVA, genelde ince ipliklerin haşılmasında ipliğin mukavemetini, kopma uzamasını ve sürtünme direncini iyileştirmek için kullanılır. Ancak maliyet olarak oldukça pahalıdır. PVA katkılı polimerlerin yerine biyo bazlı polimerlerin kullanılması, karbon dioksit emisyonlarını ve fosil yakıtlara bağımlılığı azaltmak gibi çevre üzerinde olumlu etkiye sahiptir. Diğer taraftan biyo polimer olan nişasta ve türevleri, biyolojik olarak parçalanabilen polimer türleridir. Nişasta doğada bol bulunuşu ile PVA'ya göre maliyet olarak oldukça avantajlı bir doğal polimerdir. Fakat doğal nişasta sade hali ile bir çok kullanımda yetersiz kalmaktadır. Doğal nişasta bazı uygulama alanlarında arzu edilen bütün özellikleri taşımamakla birlikte yapılacak bazı modifikasyonlarla geliştirilerek kullanılabilir.

Nişasta, bitkilerde en bol bulunan karbonhidrat rezervidir. Yapraklarda, çiçeklerde, meyvelerde, tohumlarda, farklı sap ve köklerde bulunur. Nişasta, bitkiler tarafından karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılır. Nişasta sentezinden sorumlu olan biyokimyasal zincir, bitki hücrelerinde fotosentez ile üretilen glikoz moleküllerini içerir. Nişasta, yeşil yaprakların ve amiloplastların kloroplastlarında, tahılların ve yumruların nişasta rezervi sentezi için sorumlu organellerde oluşur. Kloroplasttaki nişasta üretimi gündüzdür ve bitki tarafından hızla gerçekleştirilir. Bunun aksine, amiloplastların ürettiği nişasta rezervleri birkaç gün, hatta haftalar

boyunca biriktirilir. Nişasta, tohum çimlenmesi, meyve olgunlaşması ve yumru köklerinin filizlenmesi sırasında depolanır ve periyodik olarak mobilize edilir.

Başlıca nişasta kaynakları; tahıllar % 40 ile 90, kökler % 30 ila 70, yumru kökler % 65 ila 85, baklagiller % 25 ila 50 ve bazı olgunlaşmamış muz ve mango gibi meyveler yaklaşık olarak kuru ağırlığının %70 kadar içerir. Her bitki dokusundaki nişasta granüllerinin birikme şekli, büyüklüğü, yapısı ve bileşimi her bir botanik tür için benzersizdir (Alcazar-Alay ve ark., 2015). Günümüzde endüstriyel anlamda, nişasta ve nişasta esaslı ürünlerin üretiminde en fazla kullanılan bitki mısırdır. Bunun yanı sıra patates, tabyoka, buğday ve diğer bazı tahıllar da bu amaçla kullanılmaktadırlar.

Nişasta mısırdan yaş öğütme teknolojisi kullanılarak elde edilir. Mısırın yaş öğütme işleminde, hem mekaniksel hemde kimyasal işlemler bir arada kullanılmaktadır. Yaş öğütme işleminde mısır 48 saat boyunca yaklaşık 50°C'de maserasyon işlemine tabi tutulur. Maserasyon işleminden sonra mısır öğütmeye hazırdır. İlk olarak mısır birinci öğütme değirmeninde öğütülür. İlk öğütmeden sonra mısırdan daha hafif olan empriyo siklonlara pompalanarak ayrılır. Kalan kısım ikinci öğütme işlemine gönderildikten sonra kepek eleklerine yönlendirilir ve kepekler uzaklaştırılır. Taneden geriye kalan nişasta ve protein karışımı ise santrifüjlerde ve hidrosiklonlarda ayrılır. Proteinin de uzaklaştırılması ile birlikte saflaştırılmış nişasta sütü elde edilir. Nişasta sütü kurutularak doğal nişasta üretilebileceği gibi, kurutulmadan farklı biçimlerde işlenerek maltodesktrin, mısır şurupları gibi farklı nişasta hidroliz ürünlerine dönüştürülür (Söbüçovalı ve ark., 2011).

1.1. Nişastanın Kimyası ve Özellikleri

Botanik kaynağına bağlı olmaksızın doğada mevcut nişastalar, amiloz ve amilopektin isimli polimerik yapıda karbon hidratlardan meydana gelmiştir. Amiloz üniteleri, 500-2000 kadar glikoz molekülünün bağlantısı ile oluşan düz zincirlerden, amilopektin ise α -1,4 bağlantılı 20-30 glikoz ünitelik çok sayıda zincir

parçalarının gelişi güzel olarak α -1,6 bağı ile bağlanması sonucu oluşan çok sayıda dallanmış zincirlerden oluşur. Bir amilopektin molekülünde on binlerce glikoz ünitesi bulunabilir (Söbüçovalı ve ark., 2011).

Nişasta birçok bitki dokusunda, bitki kaynağına bağlı olarak genellikle 1 ile 100 μ m çapında granül olarak meydana gelmektedir (Türker ve ark., 2015). Bitki hücreleri tarafından sentezlenen nişasta iki tip polimerden oluşur, amiloz ve amilopektin (Alcazar-Alay ve ark., 2015). Bazı bitkilerin nişastalarında bulunan amiloz ve amilopektin içerikleri Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Doğal nişasta granülerinin özellikleri (Ellis ve ark., 1997)

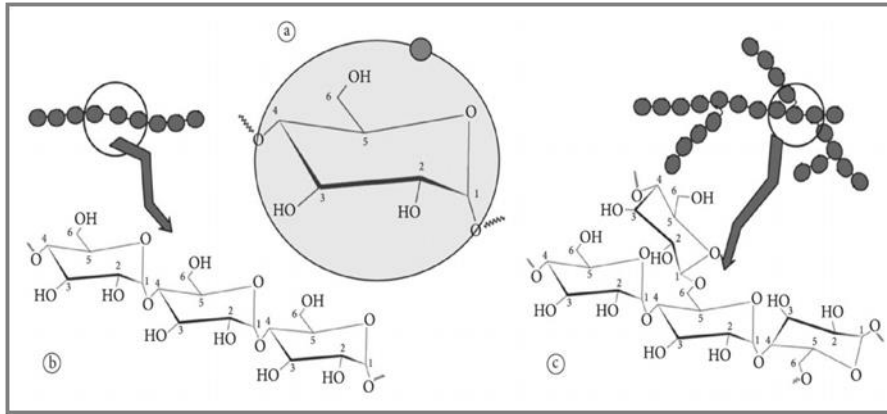
Granül özellikleri	Patates	Mısır	Waxy Mısır	Buğday	Tapyoka
Ortalama çap (μ m)	5-100	3-26	3-26	1-40	4-35
Yağ (%w/w)	0,05	0,6	0,15	0,8	0,1
Protein (%w/w)	0,06	0,35	0,25	0,40	0,1
Fosfor (%w/w)	0,08	0,02	0,01	0,06	0,01
Amiloz (%)	21	28	0-1	28	0,01
Amilozun polimerleşme sayısı	3000	800	--	800	3000
Amilopektin Polimerleşme sayısı $\times 10^6$	2	2	2	2	2
Jelleşme sıcaklığı ($^{\circ}$ C)	60-65	75-80	65-70	80-85	65-70
Pik viskozite (cP)	3000	600	800	300	1000
Çirişlenme viskozitesi	Çok yüksek	Orta	Orta yüksek	Orta düşük	Yüksek
Jel ve film rengi	Açık	Opak	Oldukça açık	Bulanık	Oldukça açık
Geri kristalizasyon oranı	Orta	Yüksek	Çok düşük	Yüksek	Düşük

Amiloz ve amilopektinin her ikisi de D-glikopiranoz moleküllerinden oluşsa da, bu iki polimer arasındaki farklılıklar fonksiyonel özelliklerde büyük farklılıklar ile sonuçlanır. Amiloz ve amilopektinin bazı önemli özellikleri Çizelge 1.2’de listelenmiştir (Thomas ve ark., 1999).

Çizelge 1.2. Amiloz ve Amilopektinin karakteristik özellikleri (Thomas ve ark.,1999)

Karakteristik	Amiloz	Amilopektin
Molekül yapısı	Temel olarak doğrusal	Dallanmış yapı
Bağlantı şekli	α -1,4	α -1,4 ev α -1,6
Molekül ağırlığı	<0,5 milyon	50-500 milyon
Film yapıları	Güçlü	Zayıf
Jel formu	Sert	Yumuşak
İyot çözeltisinde rengi	Mavi	Kırmızımsı kahverengi

Amiloz, Şekil 1.1’de gösterildiği gibi neredeyse tamamen α -1,4-bağlı D-glikopiranozdan oluşan esasen doğrusal bir polimer olarak kabul edilir.



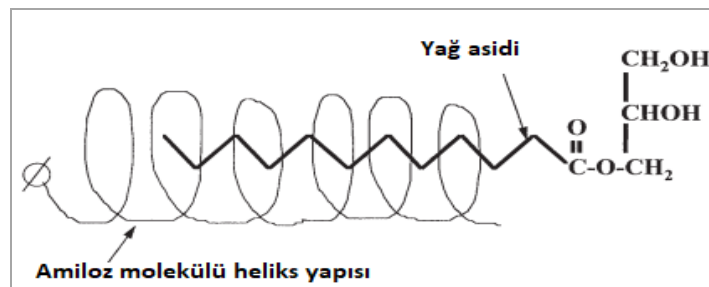
Şekil 1.1. Temel yapı dizaynları (a) glikoz birimleri, (b) amiloz ve (c) amilopektin (Alcazar-Alay ve ark., 2015)

Bununla birlikte yakın tarihli kanıtlar, bazı dalların amiloz polimeri üzerinde bulunduğunu ileri sürmüştür. Her ne kadar tipik olarak basitlik uğruna düz bir zincir yapısı olarak gösterilmiş olsa da, amiloz aslında çoğunlukla sarmaldır. Sarmalın içi hidrojen atomları içerir ve bu nedenle hidrofobiktir. Bu durum, amilozun serbest yağ asitleri, gliseritlerin yağ asidi bileşenleri, bazı alkoller ve iyot ile bir tür klatrat kompleksi oluşturmasını sağlar.

İyot kompleksi, nişastanın karakterizasyonu için önemli bir tanı aracıdır. Nişastanın mikroskopik değerlendirmesi ve amiloz ve amilopektin içeriği hakkında

bilgi sağlamak için iyi bilinen bir teknik olan iyot boyaması tekniği kullanır. Amiloz içeriğine bağlı olarak nişastalar, özellikle de sağlam granüller, bir iyot/potasyum iyodür çözeltisi varlığında mavi veya kırmızımsı renk gösterir. Granül yapı içerisindeki heliks nişasta zincirlerine iyot kaplandığında elde edilen renk, oluşan komplekse bağlıdır. Heliks uzun olduğunda kompleks mavidir. Daha kısa zincirli kompleksler mor veya kırmızımsı kahverengidir. Amilozun sarmal yapısı mavi bir kompleksin ortaya çıkmasına neden olur. Amilopektinde bulunanlar gibi bir nişasta polimerindeki dallanma noktaları bu sarmal yapıyı bozar. Bu nedenle, bir iyot/potasyum iyodür çözeltisi ile karıştırılmış olan amilopektin kırmızımsı kahverengi renk gösterir. Mısır nişastası yaklaşık % 25 oranında amiloz içerir ve iyot çözeltisi ile mavi renklenir. Esas olarak % 100 amilopektin içeren mumsu (waxy) nişastalar, iyot çözeltisi ile kırmızımsı kahverengi renk verir (Thomas ve ark., 1999).

Tahıl nişastaları yapılarında fosfolipitler ve serbest yağ asitleri formunda lipit molekülleri içerir ve bunlar Şekil 1.2’de görüldüğü üzere amiloz fraksiyonu ile ilişkilidir (Alcazar-Alay ve ark., 2015). Lipitler ile birleşme (özellikle mono ve digliseritler) amiloz sarmalının iyi bilinen özelliğidir. Şekil 1.2’de gösterildiği üzere amiloz sarmalının hidrofobik çekirdeği, hidrofobik bileşen ile kompleksleşir (Thomas ve ark., 1999).



Şekil 1.2. Nişasta yağ kompleksi. Bir amiloz molekülünün heliks yapısı ile bir monogliserit yağ asidi zinciri ile kompleksleşmesi (Thomas ve ark., 1999)

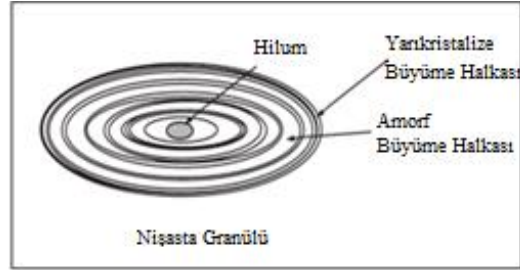
Amilozun iyi bilinen bir diğer özelliği, nişasta granülünün pişirilmesinden, jelleştirilmesinden sonra bir jel oluşturma kabiliyetidir. Bu özellik bazı amiloz içeren nişastaların davranışlarında belirgindir. Mısır nişastas, buğday nişastas, pirinç nişastas ve özellikle hibrit mısır bitkilerinden izole edilen yüksek amiloz içerikli mısır nişastas genellikle jelleşen nişastalar olarak kabul edilirler. Jel oluşumu temel olarak, pişirildikten sonra çözündürülmüş nişasta polimerlerinin yeniden birleşmeleri ve geri kristalizasyonlarının sonucudur ve doğrusal polimer amiloz ile oldukça hızlı bir şekilde jel oluşumu olabileceği gösterilmiştir (Thomas ve ark., 1999).

Çoğu normal nişastadaki baskın molekül olan amilopektin, amilozdan çok daha büyük olan dallanmış bir polimerdir (Thomas ve ark. 1999). Amilopektin α -1,4 glikosidik bağlarla bağlanan glikoz birimlerinden oluşur ve doğrusal zincirlerinin molekül eksenini boyunca 10 nm'lik aralıklarla α -1,6 pozisyonlarında bağlanan küçük glikoz zincirleri tarafından yüksek oranda dallanmıştır. Bu dallanma Şekil 1.1'de gösterilmiştir. Amilopektin nişastanın % 70 ila 85'ini oluşturur. Amiloz esas olarak α -1,6 pozisyonlarında sınırlı dallanma noktalarına sahip olan bir α -1,4 glukoz lineer zinciridir ve aynı nişastanın % 15-30'unu oluşturur.

Ortalama bir amilopektin molekülü içindeki bağlantıların yaklaşık % 4-6'sının α -1,6 bağlantı olduğu tahmin edilmektedir. Bu küçük bir yüzde gibi görünebilir, ancak dalların kendileri büyük olmasa da ortalama bir molekülde 20.000'den fazla dala sonuçlanır. Çalışmalar, küçük ve büyük polimer zincirlerinin iki modlu bir dağılımı olduğunu göstermektedir. Küçük zincirlerin ortalama polimerleşme derecesi (DP) yaklaşık 15, daha büyük zincirlerinki ise yaklaşık 45'tir. Bu eşsiz konfigürasyon, amilopektinin kristalli doğasına ve nişasta granülünde düzenli bir amilopektin molekülü düzenlemesine katkıda bulunur. Amilopektinin dal zincirlerinin davranışı, tüm zincirlerin veya daha genel olarak zincir bölümlerinin heliks oluşu amiloz zincirlerine benzerdir. Yüksek dallı amilopektin yapısı nedeniyle özellikleri amilozdan farklıdır. Örneğin, molekülün

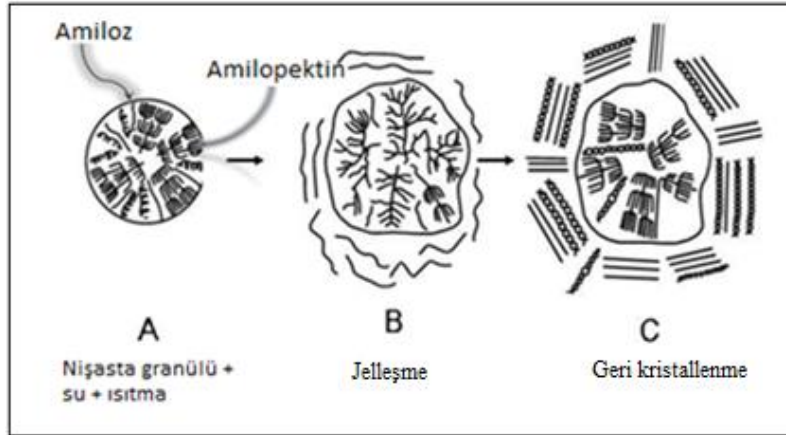
büyüklüğü ve "dallı" yapısı göz önüne alındığında, retrogradasyon yavaşlar ve jel oluşumu geciktirilebilir veya önlenebilir. Esasen içeriğinde tamamen amilopektin içeren nişastalardan (waxy nişastalar) gelen macunların jelleşmediği kabul edilir ancak tipik olarak yapışkan bir yapıya sahiptirler. Çeşitli bitkisel kaynaklardan elde edilen amiloz yaklaşık 1.500-6.000 arasında bir DP'ye sahiptir. Çok daha büyük olan amilopektin molekülü yaklaşık 300.000-3.000.000 'lık bir DP'ye sahiptir. Bir anhidroglikozun molekül ağırlığı (MA) 162 g/mol dür. Amiloz molekülünün MA'sı yaklaşık 243.000 ile 972.000 arasında değişebilir. Patates nişastasının amilozunun MA'sının yaklaşık 1.000.000 kadar olduğu bildirilmiştir. Tipik amilozun MA'sı ortalama 500.000 'den azdır. Amilopektinin MA'sı yaklaşık 10.000.000 ile 500.000.000 arasında değişebilir. Belirli bir nişasta türü içinde amilozun amilopektine oranı, yiyeceklerde nişasta işlevselliği açısından göz önünde bulundurulması gereken çok önemli bir husustur. Amiloz ve amilopektin içeriği ve yapısı, nişasta granülünün mimarisini, jelatinleşme ve jel profillerini ve dokusal niteliklerini etkiler. Bazı nişastanın yaklaşık amiloz ve amilopektin içeriği Çizelge 1.2'de verilmiştir (Thomas ve ark., 1999).

Nişasta, suyun fazlasının varlığında ısıtıldığında jelatinleşme olarak bilinen faz geçişine uğrar ve her bir nişasta türü için jelatinleşme sıcaklık aralığı karakteristiktir. Bazı nişastalara ait bu değerler Çizelge 1.1'de verilmiştir. Su nişasta granülü içerisine nüfuz ettiğinde jelleşme başlar, o zaman nişasta granülü büyük ölçüde şişer, bu yüzden amorf fazın hidrasyonu kristalinite ve moleküler düzenin kaybolmasına neden olur. Jelleşme işlemi Şekil 1.3'te gösterilen "hilum"da başlar ve hızlı bir şekilde granüle yayılır.



Şekil 1.3. Nişasta granülünde hilum bölgesi görseli (Hulst ve ark., 2010)

Jelleşme başlangıçta, bu bölgede mevcut olan zayıf hidrojen bağları tarafından tercih edilen amorf bölgede meydana gelir. İşlem daha sonra kristal bölgeye uzanır. Nişasta granülleri şişerken ve bileşenleri solüsyona dağılırken, ortam özellikleri basit bir nişasta granül süspansiyonundan bir nişasta jeline dönüşür. Jelatinleşmeden sonra oluşan moleküler etkileşimler ve macunsu yapının soğutulması, geri kristallenme olarak bilinir. Şekil 1.4'te görüldüğü üzere geri kristallenme sırasında amiloz molekülleri çift sarmal oluşturmak için diğer glikoz birimleri ile birleşirken, amilopektin molekülleri küçük zincirlerinin birleşmesiyle yeniden kristalleşir.



Şekil 1.4. Nişastanın geri kristallenmesi (Roblesve ark., 2012)

Geri kristallenmeden sonra nişasta, kristalli yapısı zayıflatılmış olduğundan, doğal nişastaya kıyasla daha düşük jelatinleşme ve entalpi gösterir (Alcazar-Alay ve ark., 2015).

1.2. Nişastanın Kimyasal Modifikasyonu

Nişastanın modifikasyonu ile çözünürlük, tekstür, yapışma ve ısı toleransı gibi özellikleri endüstriyel uygulamalarda kullanımına uygun hale getirmek için geliştirilebilir. Nişastanın modifikasyonu nişasta molekülünün yeniden düzenlenmesi, moleküler bölünme, oksidasyon veya ikame edici kimyasallar ile reaksiyonu yoluyla yapılmaktadır. Modifikasyon sonrasında Çizelge 1.3’de gösterildiği üzere nişastanın düşük viskozite, viskozite kararlılığı, yapışma gücü artışı ve soğuk suda çözünme gibi birçok özelliği artırılır veya nişastaya yeni özellikler kazandırılır. Modifikasyon sonrasında nişasta kullanım alanına uygun hale gelmiş olur (Bismark ve ark., 2018).

Çizelge 1.3. Modifiye nişastaların genel özellikleri (Bismark ve ark., 2018)

Modifikasyon tipi	Genel özellikleri	Uygulama alanı
Asit modifiye nişasta	Düşük viskozite	Gıda, Tekstil ve Kâğıt
Asetile nişasta	Viskozite kararlılığı, çözünürlük ve higroskopik	Gıda, tutkal, stabilizatör, tekstüre ajanı
Fosforilasyon	İyi çözünme, film, çekme dayanımı, yapışma ve kararlılığı	Gıda, Tekstil
Hidroksipropilasyon	Soğuk depolama kararlılığı, çözünürlük	Gıda, Tekstil ve Kâğıt
Çapraz bağlı nişasta	Yüksek viskozite kararlılığı, azalan şişme, yapışma	Gıda, Tekstil ve İlaç
Katyonik nişasta	Viskozite kararlılığı ve yapışma	Tekstil ve Kâğıt üretimi
Amfoterik nişasta	Viskozite kararlılığı ve yapışma	Tekstil ve Kâğıt üretimi

1.2.1. Asitle İnceltilmiş Modifiye Nişasta

Nişastanın asit ile modifikasyonu, nişastanın viskozitesini azaltmak ve sınıai kullanımlar için nişastanın işlevselliğini geliştirmek için ticari olarak denenen ilk yöntemdir. Bu modifikasyon, nişastanın jel viskozitesini azaltmak için nişasta granülünün özellikle kristalimsi amiloz içeriğinin parçalanmasını içerir. Doğal nişasta, pişirildiğinde yüksek viskoziteye sahiptir ve kararsızdır. Doğal nişastanın jelinin kıvamı bir yana, asitle modifiye edilmiş nişasta, asidin granül boyutunu bozması ve azaltması nedeniyle şişme kapasitesinde azalma sergiler. Nişastanın asit ile reaksiyonu, nişasta zincirlerinin moleküler ağırlığını azaltırken, mikroskobik olarak bakıldığında granülde belirgin bir değişiklik olmaz (Bismark ve ark., 2018). Asit modifiye nişastalar kâğıt, tekstil ve gıda endüstrilerinde geniş uygulamalar bulur. Ürünün özellikleri sadece asit gücü, işlem sıcaklığı ve süresi ile değil aynı zamanda nişastanın granül ve moleküler özellikleri ile de belirlenir (Singh ve ark., 2008).

Nişastanın molekül zincirindeki azalmaların etkileri pişirilmiş nişastanın viskozitesinin büyük ölçüde azalmasını sağlar. Asit modifikasyonda hidronyum iyonu glikozidik oksijen atomuna atak yapar ve dıştan nişasta granülünün merkezine doğru glikoz bağına hidroliz eder. Asidin molekül içindeki dallı moleküllere lineer moleküllerden daha fazla tercih ettiği belirtilmiştir (Bismark ve ark., 2018). Nişastanın asit ile modifikasyonunda, temel olarak konsantre nişastanın sulu süspansiyonu jelleşme sıcaklığının altında 40°C - 60°C aralığında ısıtılır. Ardından hidroklorik/mineral asit veya sülfürik asit eklenir ve daha sonra nişastanın hidrolizini sağlamak için bir süre karıştırılır. Sodyum bikarbonat veya sodyum hidroksit gibi alkali kimyasallar eklenerek nötralizasyon yapılır ve kurutulur (Bismark ve ark., 2018).

1.2.2. Asetillenmiş Modifiye Nişasta

Asetilleme işlemi nişastanın çözünürlüğünü ve nişasta molekülünün şişme faktörünü arttırmasının yanı sıra jelleşme sıcaklığını ve sıvı bırakmasını azaltır. Bu

nedenle, düşük yer değiştirme dereceli (DS) asetilenmiş modifiye nişasta kâğıt ve tekstil uygulamalarında iyi çözünürlük, yapışma ve film özeliği sağlamada avantajlı olmaktadır. Nişastanın asetilasyonu genellikle asetik anhidrit, vinil asetat veya adipik anhidrid ile yapılır. Asetil grupları sterik engel oluşturarak nişasta hidroksilin amilopektin ve amiloz arasındaki ilişkisini bozmakta ve ayrıca amiloz zincirlerinin düzenli olarak hizalanmasını ve geri kristallenmeyi engellemektedir. Doğal nişastanın asetilasyonu susuz veya sulu her iki ortamda da yapılabilir. Reaktifin nişastanın sulu olmayan ortamda amorf ve kristal alanlarına nüfuz etmesinde zorluk olması nedeniyle, susuz ortam reaksiyonlarında piridin gibi aktive ediciler kullanılır. Asetillenmiş düşük DS'li nişasta genellikle alkali katalizör varlığında doğal nişastanın asetik anhidrit ile esterifikasyonu ile ilgilidir. Yüksek yer değiştirme dereceli asetillenmiş nişasta reaksiyon ortamında piridin varlığında elde edilebilir. (Bismark ve ark., 2018).

1.2.3. Fosfatlanmış Modifiye Nişasta

Nişasta fosfatları gibi modifiye nişastalar, gıda ve gıda dışı uygulamalarda katkı maddesi olarak kullanılan birçok özelliğe sahip önemli ürünlerdir. Gıda endüstrisinde, düşük ikame edilmiş nişasta fosfatları, çok çeşitli ürünlerde kıvam artıcı ajan, emülgatör ve dengeleyici olarak uygulanır. Fosforlanmış nişasta ayrıca kâğıdın mekanik özelliklerini ve dolgu tutucusunu iyileştiren kâğıt kaplama ve kâğıt hamurunda kâğıt katkı maddesi olarak ve tekstil endüstrisinde haşıl maddesi olarak da kullanılır. Anyonik karakterlerinden dolayı nişasta fosfatlar ayrıca floke edici ajanlar ve iyon değiştiriciler olarak da kullanılabilirler. Çapraz bağlanmış ve yüksek oranda fosfatlanmış nişastalar, kozmetik, ecza ve tarımda farklı uygulamalar için su emici ve su depolama malzemeleri (hidrojeller, süper emiciler) olarak kullanılabilecek şekilde çok şişebilen ürünlerdir. Fosfat gruplarının DS_p (degree of substitution phosphate) ikame derecesi, nişasta fosfatların çözünürlük, şişme özellikleri, reomekanik özellikler, dispersiyonların kararlılığı ve farklı uygulamalar için istenen solüsyonların veya dispersiyonların saydamlığını önemli

derecede etkiler. Sonuç olarak DS_P nişasta fosfatları karakterize etmek için önemli bir parametredir (Passauer ve ark., 2010).

1.2.4. Çapraz Bağlı Modifiye Nişasta

Nişasta moleküllerinin çapraz bağlanması, nişasta granüllerini güçlendirmenin önemli bir yoludur ve esterleştirme veya eterleştirme yoluyla hidroksil gruplarına bağlanabilen çok işlevli reaktifler ile gerçekleştirilir (Mandlawy ve ark., 2013). Doğal nişasta, sıcaklık artışında asit ve alkali gibi diğer reaktifler ile parçalanır. Çapraz bağlanma, granülün parçalanmasını, sert jel oluşumunu ve pişirme sırasında viskozite kaybını azaltarak konserveli yiyecekler ve diğer gıda uygulamaları için nişastayı uygun hale getirir. Çapraz bağlama, granül içindeki hidrojen bağlarının nişasta molekülleri arasında bir köprü görevi gören kimyasal bağlarla takviye edilmesi ile sağlanır. Nişasta zinciri bağlantılarının güçlendirilmesi, çapraz bağlama arttıkça daha uzun pişirme süresi, daha yüksek asitlik, kısa sünme yapan jel yapısı ve granüler şişme direnci ile parçalanma olasılığının düşük olmasına neden olur. Bundan dolayı, amorf bölgedeki nişasta zincirlerinin hareketliliğini kısıtlayarak su emilimini sınırlar.

Bu genel olarak granül nişastasının, sodyum trimetafosfat (STMP), monosodyum fosfat, sodyum tripolifosfat (STPP), epiklorohidrin, fosforil klorür, adipik asit, asetik anhidrit ve vinil klorür karışımı gibi çok işlevli reaktiflerle kullanılması ile gerçekleştirilir. Nişasta molekülleri üzerinde hidroksil grupları arasında eter veya ester yapıda moleküller arası bağları oluşturabilmektedir. Doğal nişasta molekül yapısı üzerinde oluşturulacak birkaç çapraz bağlantı (diesterlerde) nişasta jeli ve jel özellikleri çok farklılaştırabilir. Bununla birlikte, çapraz bağlama maddesinin tipi nişastaların fonksiyonel özelliklerindeki değişimi büyük ölçüde belirler. Uygun derecede çapraz bağlanmış nişasta kararlı viskozite, liflere iyi yapışma, iyi gerilme direnci, iyi esneklik ve daha iyi şekillendirilebilir iplikler sağlar. Yüksek çapraz bağlanma derecesi, sertlik açısından nişastaya zarar verebileceğinden, çözgü haşıl maddesi olarak kullanılacak nişastanın viskozite

kararlılığını ve diğer gerekli özelliklerini (yapışma, film, mukavemet vb.) arttırmak için düşük çapraz bağlama derecesi kullanılabilir (Bismark ve ark., 2018).

1.2.5. Katyonik Modifiye Nişasta

Katyonik nişastalar kâğıt endüstrisi tarafından büyük ölçüde kâğıt hamuru katkı maddesi, yüzey boyutlandırma ve kaplama bağlayıcıları olarak kullanılır. Katyonik nişastalar, amonyum, amino, imino, sülfonyum veya fosfonyum grupları dâhil edilerek nişastanın pozitif iyonik yük verdiği önemli nişasta türevleridir. Tersier amin veya kuarterner amonyum grupları içeren katyonik nişastalar, en önemli ticari türevlerdir (Xie S. X. ve ark., 2005). Katyonik nişastalar, diğer nişasta türevlerinden nispeten daha pahalıdır. Pahalılığın sonucu olarak tekstil sektöründe haşıllamada yaygın bir kullanımı yoktur. Katyonik grubun nişasta üzerindeki pozitif yükü, tekstil elyafları üzerindeki negatif yüke olan yüksek afinitesi nedeniyle mükemmel yapışkanlık özellikleri verir. Daha yüksek yapışma daha fazla aşınma direnci sağlar ve haşıl kullanımını azaltır. Haşılı ipliklerdeki statik elektriği ortadan kaldırılır ve haşılanmış kumaş daha iyi yumuşaklığa sahip olur (Goswami ark., 2004).

1.2.6. Amfoterik Nişasta

Amfoterik nişasta kâğıt üretiminde drenaj engelleme ve mukavemet özelliklerine yardımcı olmak için kâğıt hamuru ve yüzey kaplamada kâğıt yapımında katkı maddesi olarak kullanılır. Amfoterik nişasta, hem pozitif hem de negatif yükler vermek üzere nişastanın katyonik modifikasyonunun ardından anyonik modifikasyonu veya bunun tersi ile elde edilir. Bu tip bir modifikasyon, nişastanın yükünü nötralize etmek için yapılır. Amfoterik nişastalar, katyonik ve anyonik gruplar içeren esterleşmiş, eterleşmiş nişastalardır. Örneğin, bazı katyonik nişastalar pozitif yükleri nedeniyle bazı eksikliklere sahiptir. Anyonik yükün eklenmesi katyonik nişasta uygulama eksikliğini azaltır veya ortadan kaldırır. Tekstil sektöründe haşılama alanında katyonik nişasta, nişastanın çözgü ipliklerine

iyi bir şekilde yapışmasına yardımcı olur, ancak düşük haşıl sökümü verimliliği sağlar. Bu gibi bir durumda, çözgü ipliklerinden verimli şekilde haşıl sökülmesine yardımcı olmak için anyonik bileşenler bağlanmaktadır (Bismark ve ark., 2018).

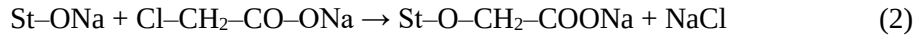
Amfoterik nişastanın zeta potansiyeli sıfıra yakın olarak ayarlandığında, yapışma artar ve modifikasyon seviyesi arttıkça haşıllanmış ipliklerin özellikleri artar. Amfoterik nişasta, haşıl pamuk ipliklerinin kalitesinin artırılmasında fosforile nişastadan açıkça üstün olmuştur. Kuarterner amonyum grupları ve fosfat olanlar için nötr zeta potansiyeli ve sırasıyla 0,02-0,03 DS seviyelerine sahip amfoterik nişasta, iplik kalitesinin artırılması için pamuk çözgü ipliklerinin haşılmasında uygulanabilir (Zhu ve ark., 2012)

1.2.7. Karboksimetil Modifiye Nişasta

Karboksimetil nişasta endüstriyel ölçekte uzun yıllardır üretilmektedir. Bu anyonik nişasta türevi ecza, ilaç, kozmetik, gıda endüstrisi, çevre koruma ve diğer pek çok endüstriyel uygulamada büyük önemi olan yeşil bir polimer olarak kabul edilebilir (Spychaj ve ark., 2013). Karboksimetil nişastalar, genellikle, bir sulu organik çözücünün içerisinde NaOH çözeltisi ile nişasta polimerinin aktivasyonundan sonra mono kloro asetik asit veya sodyum tuzu ile sulu bir organik çözücü içerisinde reaksiyona girdirilmesi ile sentezlenir. Literatürde karboksimetil nişastanın sentezi için farklı yaklaşımlar da rapor edilmiştir. Karboksimetil nişastanın fonksiyonel özellikleri DS değerine bağlıdır (Zhang ve ark., 2012). Karboksimetil nişastanın özellikleri sulu çözeltilerin viskozitesi, çözünme hızı, berraklık, film oluşturma kabiliyeti, jelatinleşme sıcaklığı, pH, depolama kararlılığı ve DS ile yüksek ölçüde belirlenir. Karboksimetil nişastanın özelliklerinden bazıları DS değerini artırarak büyük ölçüde geliştirilebilir (Spychaj ve ark., 2013). Nişasta üzerindeki karboksimetilleme reaksiyonu iki aşamada ilerler. İlk adım, doğal nişasta moleküllerinin hidroksil gruplarının aktive edildiği ve daha reaktif alkoksit formuna sodyum nişasta (St-ONa) dönüştürüldüğü bir alkalizasyonudur.



Karboksimetil grupları, nişasta alkoksit ve Sodyum mono kloro asetat arasında bir SN2 reaksiyonunda oluşturulur. Bu ana reaksiyon tarafından verilir.



Ayrıca karboksimetil nişastasının üretim süreci ile rekabet eden bir yan reaksiyon da meydana gelir. Bu yan reaksiyonda, nişasta türevinin yanında sodyum glikolat üretilir.



Ancak bu yan reaksiyon ana reaksiyondan önemli ölçüde yavaştır. Bu çalışmada uygulanan koşullar için yan reaksiyon ihmal edilebilir (Zhang ve ark., 2012).

1.2.8. Oksitlenmiş Modifiye Nişasta

Oksidatif proseslerle yapılan nişasta türevleri tekstil uygulamalarında sınırlı kullanımı bulmaktadır. Okside nişastalar diğer modifiye nişastalar ile karşılaştırıldığında daha pahalı ürünlerdir. Bu ürünler diğer modifiye nişastalar ile benzer özelliklerde, yüksek katı düşük viskozite pişirimleri yapabilir. Uzun nişasta zincirlerini asitle kısaltmak yerine sodyum hipoklorit gibi okside edici ajanlara başvurulur. Zincirin bölünmesine ek olarak, C2 ve C3 hidroksil gruplarında karbonil oluştuğunda C6 hidroksil gruplarının bazılarının oksitlenmesi sonucunda karboksil grubu oluşur. Elde edilen C6'daki karboksilik asit grubunun polaritesi yüksektir ve orijinal hidroksil grubundan daha büyüktür. Bu nedenle, katılaşmayı önleyici şekilde davranır. Sonuç olarak pişirildiğinde berrak jel oluşur. Oksidasyon sırasında, nişasta granülü herhangi bir belirgin görsel değişikliğe uğramaz ve soğuk

suda çözünmezliğini korur. Ayrıca, yüksek oksidatif dönüşümler düşük viskozitede çok yüksek katı içerikli çalışma çözümleri üretebilir. Bununla birlikte, oksidasyon reaksiyonları sırasında nişasta zincirlerinin önemli ölçüde bölünmesi nedeniyle granüller kısa bir pişirme süresinde kolayca bozulur. Bu özellikler okside edilmiş nişastayı gıda endüstrisinde faydalı hale getirir. Oksitlenmiş nişasta filmleri saydam ve daha güçlüdür. Düşük akışkanlıktaki okside nişastaların saydam filmleri belirli kumaş stillerinde, parlak renkli iplikleri maskeleyemediği boyalı pamuk ipliklerindeki tekstil uygulamalarında kullanım alanı bulmaktadır (Goswami ve ark., 2004).

1.3. Bağlı Grup Oranı, DS (Degree of Substitution)

Bağlı grup oranı (DS), ikame grupları tarafından türetilen her D-glikopiranosil birimindeki ortalama hidroksil grubu sayısının bir ölçüsüdür. DS, mol olarak ifade edilir. D-glikopiranosil birimi başına süstitüent (genellikle bir susuz glikoz birimi olarak adlandırılır ve AGU olarak kısaltılır). Nişasta içindeki AGU'ların çoğunluğu ikame için uygun 3 hidroksil grubuna sahip olduğundan, mümkün olan maksimum DS değeri 3'tür. İkame grubu, bir polimerik ikame oluşturmak için reaktif ile daha fazla reaksiyona girdiğinde, molar ikame (MS), ikame seviyesini, her AGU molü başına monomerik birimlerin mol cinsinden (polimerik ikame içerisinde) ifade eder. Böylece, MS değeri 3'ten büyük olabilir. MS>DS

$$DS = \frac{162W}{100M - (M-1)W} \quad (E.1)$$

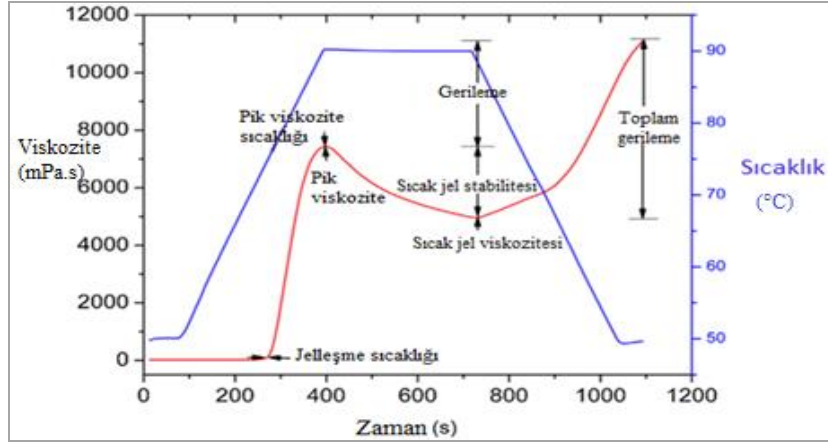
Burada; W = süstitüent ağırlığının % 'si ve M = süstitüenin moleküler ağırlığıdır (monomerik veya polimerik olsun). Polimerik süstitüentlerin bulunduğu yerlerde, M ve W sadece polimerik ikame edicinin monomerik birimlerine ve ardından formül MS'e yol açar. Örneğin, DS, nişasta asetatlar için

kullanılır ve MS, etilen oksitle muamele edilmiş nişasta için kullanılır (Rutenberg ve ark., 1984).

1.4. Nişastanın Viskozite Profilinin İncelenmesi

Nişastanın ve türevi ürünlerin incelenecek en önemli hususlardan biri viskozitesinin sıcaklığa bağlı reolojik ve jelleşme özellikleridir. Jelleşme özellikleri genellikle bir nişasta-su süspansiyonunun jel profilinin zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmesiyle elde edilir. Nişasta jel profilini karakterize etmenin önemi, nişasta içeren birçok yiyeceğin suyla pişirilmesidir; bu işlem nişasta granüllerinin yapısında ve morfolojisinde büyük değişikliklere neden olur. Bu değişiklikler nihai ürünün bazı değiştirilmiş özelliklerine yol açar. Ayrıca, pişirme sırasında nişasta granüllerinin şişmesi ağırlıklı olarak morfoz bölgelerde başlar ve bu özellik önemlidir, çünkü jelin gelişmesine izin verir. Nişasta sulu süspansiyonlarındaki görünür viskozitenin artışı, esas olarak bir ağ oluşturan nişasta granüllerinden salınan eksüda ürünlerinden kaynaklanır. Şekil 1.5'te de görüldüğü üzere genellikle bir nişasta jelinin profiliyle elde edilen beş özelliği vardır;

- Jelleşme sıcaklığı
- Pik viskozite
- Pik viskozite sıcaklığı
- Sıcak jel kararlılığı veya bozulmaya karşı direnç
- Soğuk jel viskozitesi



Şekil 1.5. Nişastanın viskozite profilinde kullanılan geleneksel tanımlar (Londono ve ark., 2016)

Ek olarak toplam gerileme değeri, bileşenin suyunun bir kısmı ile nişasta jelinin geri kristallenme eğilimini gösterebilir. Bununla birlikte, bu tanımlar sadece fenomenolojiktir ve bir jel profili sırasında fizikokimyasal değişikliklere veya bu değişikliklerin etkisine dair bir kanıt bildirmez. Gerileme nişasta jelinde bulunan amilozun hızlı geri kristallenme olarak tanımlanır. Jel profillerini incelemek için kullanılan ticari sistem Rushton tarafından verilen prensibe dayanmaktadır (Londono ve ark., 2016).

Bu çalışmada doğal mısır nişastasına fosforil klorür (POCl_3) ile çapraz bağlama, 3-kloro-2-hidroksipropil trimetil amonyum klorür ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClNOCl}$) ile katyonikleştirme ve sodyum mono kloro asetat ($\text{C}_2\text{H}_2\text{ClNaO}_2$) ile karboksimetilasyon işlemleri olmak üzere üç farklı modifikasyon yapılmıştır. Yapılan bu üç farklı modifikasyonun reaksiyon aşamaları ve uygun reaksiyon şartları oluşturulmuştur. Doğal mısır nişastası üzerine yapılan üç farklı modifikasyonun ve bu modifikasyonların farklı bağlanma derecelerinin nişastaya kattığı özellikler incelenmiştir. Elde edilen üç farklı modifiyeye sahip modifiye mısır nişastası son olarak 40/1 Nm numara ipliğin haşılانmasında kullanılmıştır. Uygulama sonrasında nişastaların modifikasyon sonrasında kazandığı özelliklerin

40/1 Nm numara pamuk ipliği üzerine olan etkileri, polivinil alkol ve haşıl lanmamış ipliğe karşı araştırılmıştır. Karşılaştırma sonrasında elde edilen sonuçlar modifiye nişastaların tekstil sanayinde haşıl lama amaçlı PVA yerine kullanılıp kullanılmayacağını ortaya koymuştur.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Huizenga (1998) waxy patates nişasta ile çalışmalar yapmıştır. Yüksek amilopektin içeriğine sahip nişastanın tekstil sektöründe ipliğin haşıllanması da polivinil alkol yerine kullanılmasını incelemiştir. Nişasta kaynağı olarak % 99 amilopektin içeriğine sahip (waxy) patates nişastası kullanmıştır. Waxy patates nişastasını sodyum mono kloro asetat ile modifiye ederek karboksimetil nişasta elde etmiş ve elde ettiği nişasta ile çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmalarda elde edilen waxy karboksimetil modifiye nişastaları haşıl reçetesinde kullanmıştır. Poli vinil alkol, asit modifiye, doğal nişasta ve karboksimetil nişasta kullanılarak hazırlanan reçetelerde, waxy nişastadan elde ettiği bu ürünü PVA yerine kullanmıştır. Oluşturduğu reçeteler ile hazırlanan haşıl çözeltilerini de haşıllanan pamuk ve poliester ipliklerin aşınma direnci, kopma dirençlerini karşılaştırarak incelemiştir.

Xiaodong ve arkadaşları (2002) aşı okside modifiye nişastası ile bir haşılama ajanının sentezi aşamaları ve özellikleri incelemişlerdir. Aşı okside modifiye nişastadan yapılan haşılın yapısı, yüzey morfolojisi, FT-IR spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz etmişlerdir. Sonuç olarak, sentezlenmiş aşı okside modifiye nişastasının iyi jelatinleştirme kabiliyeti, iyi film özellikleri, iyi bir şekilde ipliğe yüklenen haşıl maddesinin uzaklaştırma kabiliyeti ve daha düşük higroskopik özelliklere sahip olduğunu göstermişlerdir. Aşı okside modifiye nişasta ve emülsif kopolimerle haşıllanmış iplikler (T / C65 / 35, 13.5tex), kopma, aşınma direnci, poli vinil alkol göre incelemişler ve % 80 ve % 80 den yüksek oranda PVA'nın yerine ikame edeceğini belirtmişlerdir.

Zhang, ve arkadaşları (2003) Mısır nişastasını önce sodyum hipoklorit ile hem viskozitesini düşürmüşler hem de okside modifiye nişasta yapmışlardır. Daha sonra elde ettikleri okside modifiye nişastayı akrilik asit, metil akrilat ve vinil asetat kullanarak aşılama yapmışlardır. Elde ettikleri aşı okside nişastanın % 6'lık viskozitesine, % aşınma miktarını, yapı ve yüzey morfolojisi ve FT-IR

analizlerini yapmışlardır. Elde edilen aşı okside modifiye nişasta, PVA ve doğal mısır nişastasını kullanarak haşıl reçetesi hazırlamışlardır. Hazırladıkları haşılların viskozitelerini ölçmüşlerdir. 13,5 teks (tex) iplikler, 95°C’de hazırlanan haşıllara 15 dakika boyunca daldırılmış daha sonra iplikleri kurutmuşlardır. Kurutulan iplikleri testten önce 24 saat boyunca %65 nem içeriğine sahip koşullarda bekletmişlerdir. Haşıllanmış bu ipliklerin kopma mukavemeti, kopma uzama ve aşınma dirençlerini ölçmüşlerdir. Sentezlenen aşı okside modifiye nişasta, sıcak suda tamamen jelleştiği belirtilmiştir. İyi film özelliği, iyi haşıl sökme kabiliyeti ve düşük higroskopik özelliklere sahip olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. % 6 katı madde içeriği olan çözeltisinde, haşıl maddesi düşük ve kararlı viskozite göstermiştir. Aşı okside modifiye nişasta ve emülsif kopolimer haşıl maddeleri ile haşıllanmış ipliklerde (T / C65 / 35, 13.5tex), iyi gerilme mukavemeti ve kopma uzaması sergilemiştir. Aşı okside modifiye nişasta, PVA’nın %80’i kadar ikame edildiğinde iyi kopma mukavemeti, iyi aşınma direnci ve düşük tüy sayımı verdiğini belirtmişlerdir.

Peihua ve arkadaşları (2003) nişastanın haşıllama davranışını arttırmak amacıyla, etilasyon ajanı olarak akrilonitril kullanmışlardır. Nişasta eterinin DS (yer değiştirme derecesi) değerini değiştirmek için mısır nişastasına eklenen akrilonitrilin oranının değiştirilmesi suretiyle, farklı derecede yer değiştirme derecesine sahip bir dizi siyanoetil nişastasını hazırlamışlardır. Nişasta filminin davranışı ve liflere yapışması üzerine etkisini incelemişlerdir. Deneysel sonuçlar ile nişasta eterifikasyonun, filminin kopma mukavemetini, kopma uzamasını, esneklik direncini ve aşınma kaybını artırabildiğini göstermişlerdir. İkame derecesi olarak siyanoetil nişastanın pamuk liflerine yapışması başlangıçta artacağı daha sonra azalabileceği ve maksimum yapışma mukavemeti, yer değiştirme derecesi (DS) 0,047 olduğunda elde edileceğini belirlemişlerdir. Bununla birlikte, modifiye nişastanın polyester, polyester pamuk karışımı liflere yapışması, yer değiştirme derecesi 0.017’yi aştığında artacağını yaptıkları çalışmalar ile belirlemişlerdir

Jie ve arkadaşları (2009) asetillenmiş nişasta ile elyaf liflerinin yapışma davranışları maksimum dayanım açısından değerlendirmişler ve hafifçe haşılanmış bir ipliğin kopmasını incelemişlerdir. Asetillenmiş nişasta ve nişasta-PVA karışımı kompozisyonu arasındaki adhezyon davranışları, ikame derecelerini iplik ile ilgili ilişkileri araştırmışlardır. Deney sonuçları, nişastanın modifikasyonunun elyaflar'a yapışma davranışlarını geliştirdiğini ve yapışma davranışlarının nişasta türü ile birlikte, belirtilen sıraya göre azaldığını göstermişlerdir. Patates nişastası, tapyoka nişastası, mısır nişastası / PVA1788 ile karşılaştırıldığında, yapışma davranışları üzerinde aynı etki, asetillenmiş mısır nişastası-PVA1799 harmanını kullanarak, ikame dereceleri incelenmiştir.

Yanli ve arkadaşları (2009) Tatlı patates nişastasının sodyum hidroksit (NaOH) ve mono kloro asetik asit (MCA) varlığında reaksiyonunun bir ürünü olarak karboksimetil nişasta (CMS) elde etmişlerdir. Bu çalışmada NaOH/AGU'nun (Anhidro glikoz unit) molar oranının, MCA/AGU'nun molar oranının, reaksiyon süresinin, reaksiyon sıcaklığının ve su içeriğinin yer değiştirme derecesi (DS) üzerindeki etkisini araştırmışlardır. NaOH/AGU ve MCA/AGU'nun en uygun (optimal) molar oranı sırasıyla 2,4 ve 1,0 olarak çalışmışlardır. NaOH/AGU veya MCA/AGU oranının artması, DS'de bir artışa yol açmış, ancak sadece bu oran artışı bir dereceye kadar artış vermiştir. DS'nin en yüksek değeri 2,5 saat reaksiyon süresi ve 60°C olmuştur. Reaksiyon ortamında organik madde etanol su oranı hacimce (Etanol/Su) %20 olduğunda en uygun olmuştur. Taramalı elektron mikroskoplarında (SEM) yaptıkları çalışmalarda karboksimetillemenin nişastanın yapısal düzenini etkilediğini ve granüler parçalanmaya neden olduğunu ortaya koymuşlardır. Partikül boyutu dağılımı (PSD) ayrıca ortalama partikül çapının, 37,37 µm'den 72,88 µm'ye modifikasyondan sonra büyük ölçüde arttığını göstermiştir. Geniş açılı X-ışını difraktometresi (XRD), karboksimetilleme sonrasında nişasta kristalliğinin belirgin bir şekilde azaldığını ortaya koymuşlardır. FT-IR spektrumlarını incelemişlerdir.

Zhu ve arkadaşları (2012) N- (3-kloro-2-hidroksipropil) trimetilamonyum klorid ve ortofosfatın nişasta ile yapılan reaksiyonlarında oranlarını değiştirerek elde ettikleri amfoterik nişastanın pamuklu çözgü ipliklerinde haşılama etkisini değerlendirmek için farklı yer değiştirme derecesine (DS) sahip bir dizi amfoterik nişasta hazırlamışlardır. Amfoterik nişasta aynı anda kuaterner amonyum ile fosfat grupları içerdiği için negatif ve pozitif yüklerin olumsuz etkilerini önlemişlerdir. Anyonik ve katyonik grupların değiştirilmesiyle elektriksel tarafsızlığını ayarlamışlardır. Nişastanın amfoterik yapısının pamuk elyaflara yapışmasına etkisi, hafifçe haşılanmış pamuk ipliğinin kopma mukavemetinin ölçülmesi ve amfoterik nişastanın yapışkanlığının fosforile edilmiş nişasta ile kıyaslanmasını değerlendirmişlerdir. Amfoterik nişasta filminin fosforilatlanmış film üzerindeki mekanik performanslarının karşılaştırılması, nişasta filminin gerilme mukavemeti, kırılma uzaması ve aşınma kaybı açısından değerlendirmişlerdir. Amfoterik nişasta ile boyutlandırılmış pamuk ipliklerinde gerilme mukavemetinde artış, elastikiyet kaybı, aşınma direnci ve tüylülük gibi özellikler, kontrol testleri vasıtasıyla fosforile nişasta ile karşılaştırılarak değerlendirmişlerdir. Amfoterik nişasta zeta potansiyeli sıfıra yaklaştığında yapışma arttığını ve modifikasyon seviyesi arttıkça geliştiğini belirtmişlerdir. Amfoterik nişastanın pamuk ipliklerinin kalitesini arttırmada fosforile edilmiş bir nişastadan açıkça üstün olduğunu görmüşlerdir. Sırasıyla, kuaterner amonyum grupları ve fosfat grupları için nötr zeta potansiyeline ve DS seviyeleri 0,02-0,03 olan amfoterik nişasta, iplik kalitesinin iyileştirilmesi için pamuklu çözgü ipliklerine uygulanabilirliğini belirtmişlerdir

Zhu Zhifeng ve arkadaşları (2013) Nişasta karbamatın yapışma özelliğini araştırmışlardır. Nicel indeksler olarak kullanılan hafif haşılamanın ipliğe kattığı maksimum kopma mukavemeti, kopma uzamasını ve pamuklu ve pamuk polyester karışımı harmanlanmış iplik üzerine nişasta karbamatının etkileri nicel olarak incelemişlerdir. Nişasta karbamat, PVA karıştırma oranı ve yapışkanlığı arasındaki ilişki de yapılan çalışmada tartışılmıştır. Deneyler, nişasta karbamatın, nişasta ile pamuk ve pamuk poliestere karışımı harmanlanmış ipliğin liflerini yapıştırma

gücünü artırabildiğini belirtmişlerdir. Nişasta karbamatın pamuk ipliğe yapışkanlığının da modifikasyon derecesini arttığında yapışma gücünün de kayda değer bir şekilde artacağını, ancak DS değerinin 0.052'yi aştığı zaman, pamuk ipliğe nişasta karbamat'tın yapışma gücünün azaldığını belirtmişlerdir. Nişasta karbamat ve PVA karışımının oranı 50:50 olduğunda, pamuklu ve pamuk polyester karışımı harman iplikde yapışkanlığı aynı anda maksimum değere ulaştığını ifade etmişlerdir.

Akarsu ve arkadaşları (2018) Patates cipsinin üretilmesi sürecinde patateslerin dilimlenmesi, soyulması ve yıkanması sırasında gıda endüstrisinden çıkan atık patates nişastasını temin etmişlerdir. Daha sonra bu atık patates nişastasını H_2O_2 ve NaOH ile istenen sıcaklıkta saflaştırıldıktan sonra DS değeri, 0,04 ila 1,24 aralığında olan karboksimetil patates nişastasını (CMPS) izopropanol içinde sentezlemişlerdir. Çalışılan tüm koşullar göz önüne alındığında, 180 dakika boyunca, 45 °C'de, molar oranı 2,2/1 NaOH / MCA olan ve izopropil alkol çözücü olarak kullanıldığında en iyi sonuçları elde etmişlerdir. Bu koşullar altında elde edilen CMPS-2, en yüksek DS için 14200 mPa.s'lik bir viskoziteye (1 rpm'de ,% 2 CMPS sulu çözeltisi için) ulaşmışlardır. Elde ettikleri numunelerin DS değerlerini belirleyerek, SEM, FTIR, XRD, NMR ve termal analizlerle araştırmışlardır. Ayrıca, CMPS sulu çözeltilerinin viskozitelerini ölçmüşlerdir. Farklı numaralarda (10/1, 20/1 ve 30/1 Ne) % 100 pamuk ipliklerinde elde ettikleri CMPS nişastalarından bazılarını seçerek (CMPS-29, CMPS-27, CMPS-25 ve CMPS-22 ile) pamuk ipliklerini haşılammışlardır. Daha sonra kopma mukavemeti ve kopma uzamasını ölçmüşlerdir. Modifiye edilen nişastalar ile haşılanmış numunelerin gerilme mukavemeti, modifiye edilmemiş atık patates nişastası ile haşılanana kıyasla % 87,65 artığını belirtmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOD**3.1. Materyal****3.1.1. Kullanılan Kimyasallar**

- Mısır nişastası: Çalışmada kullanılan materyal Sunar Mısır Entegre tesislerinde üretilen doğal mısır nişastası olup, nem içeriği % 10,0–13,0; pH değeri 5,0–7,0 aralığında olan doğal mısır nişastasıdır. Laboratuvarda sentezlenen modifiye nişastaların hammaddesi olarak kullanılmıştır.
- Okside modifiye mısır nişastası: Sunar Mısır Entegre tesislerinde üretilen SMO C35 kodlu okside nişasta, nem değeri % 10,0–13,0; pH değeri 5,0–7,0 aralığında olan modifiye mısır nişastasıdır. Haşıl solüsyonu hazırlamada kullanılmıştır.
- PVA (%88 hidroliz, Proser kimya): Haşıl solüsyonu hazırlamada kullanılmıştır.
- Fosforil klorür ($\text{POCl}_3 \geq 99,9\%$, Sigma Aldrich): Çapraz bağlı nişasta sentezinde kullanılmıştır.
- Katyonik ajan ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClNOCl}$, $\geq 65\%$ Guofengjunda Chemical Tech.Co.LTD): Katyonik nişasta sentezinde kullanılmıştır.
- Sodyum hidroksit ($\text{NaOH} \geq 98\%$ Merck): Çapraz bağlı nişasta, Katyonik nişasta ve Karboksimetil nişastaların reaksiyon ortamının pH sınırın ayarlanmasında kullanılmıştır.
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \geq 96\%$, Tekkim): Karboksimetil nişastanın reaksiyonunda organik solvent olarak kullanılmıştır.
- Metanol (CH_3OH , $\geq 99\%$, Tekkim): Karboksimetil nişastanın yıkama işleminde kullanılmıştır.

- Sodyum Kloro Asetat ($C_2H_2ClNaO_2$, $\geq\%98$ Sigma Aldrich): Karboksimetil nişastanın reaksiyonunda kullanılmıştır.
- Sodyum Klorür ($NaCl$, $\geq\%99$ Zafer Tuz): Çapraz bağlı modifiye nişasta ve katyonik nişastanın sentezinde nişasta granüllerinde şişme önleyici ajan olarak kullanılmıştır.
- Hidro klorik asit (HCl , $\%37$ 'lik Merck): Reaksiyonlarda pH ayarlamada ve analizlerde kullanılmıştır.
- Kjeldahl tablet (3,5 g K_2SO_4 + 0,4 g $CuSO_4$, FOSS): Katyonik nişasta ve doğal nişastanın % azot analizinde katalizör olarak kullanılmıştır.
- Sülfürik asit (H_2SO_4 , $\geq\%98$ Merck): Katyonik nişasta ve doğal nişastanın % azot analizinde katalizör olarak kullanılmıştır.
- Amonyum heptamolibdat ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, Merck): Doğal nişasta ve Çapraz bağlı modifiye nişastanın fosfat analizinde kullanılmıştır.
- Amonyum monovanadat (NH_4VO_3 Merck): Doğal nişasta ve Çapraz bağlı modifiye nişastanın fosfat analizinde kullanılmıştır.
- Standart potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4 , Merck 1.04873): Doğal nişasta ve Çapraz bağlı modifiye nişastanın fosfat analizinde kullanılmıştır.
- Nitrik asit (HNO_3 $\%65$ 'lik Merck): Doğal nişasta ve Çapraz bağlı modifiye nişastanın fosfat analizinde kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Rapid viskozite analizör (RVA 4500 Perten): Laboratuvarda üretilen modifiye nişastaların viskozite profillerinin analizi ve elde edilen bu profillerin karşılaştırılması işleminde kullanılmıştır.
- Azot protein cihazı (Foss kjeltec 8400): Katyonik nişastaların % N değerlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

- pH metre (WTW 3110): Katyonik ve çapraz bağlı modifiye nişastaların elde edilmesi esnasında reaksiyon ortamlarının pH değerlerinin ayarlanmasında kullanılmıştır.
- Manyetik karıştırıcı ısıtıcı (IKA C–MAG HS7): Katyonik nişastanın elde edilmesi işleminde (3 boyunlu 1 litrelik balonların düzenli ısıtılması için) kullanılmıştır.
- Mekanik karıştırıcı (Wisestir HS–100D): Reaksiyon ortamlarının karıştırılması için kullanılmıştır.
- Fanlı Etüv (Heraous): Elde edilen modifiye nişastaların kurutulması aşamasında kullanılmıştır.
- Nüce Erlen, Nüce hunisi (500 ml İsolab): Modifiye nişastaların sularının süzülerek uzaklaştırılması aşamasında kullanılmıştır.
- Vakum pompası (Value VE135N): Modifiye nişastaların sularının süzülerek uzaklaştırılması için nüce erlenine vakum oluşturmak için kullanılmıştır.
- Krom çift cidarlı reaktör (6 litre kapasiteli): Çapraz bağlı nişastanın üretimi için kullanılmıştır.
- Su sirkülatörü (Julobo F12): Çapraz bağlı nişasta eldesinde çift cidarlı krom reaktörün ısıtılması ve soğutulması esnasında kullanılmıştır.
- Mekanik karıştırıcı (IKA EUROSTAR 40): Çapraz bağlı nişasta, Katyonik nişasta ve Karboksimetil modifiye nişastaların reaksiyon ortamının karıştırılmasında kullanılmıştır.
- Saf su cihazı (Merck Milli–Q ultra): Çalışmada gerekli olan saf su temininde kullanılmıştır.
- Uv–Vis spektrofotometre (Shimadzu UV mini 1240): Fosfat analizinde kullanılmıştır.
- Blendır (Kenwood HP 720): Karboksi metil nişastanın hazırlanması için kullanılmıştır.

- Teksture analizer cihazı (TA XTpuls): Haşıl uygulaması yapılan ipliklerde kopma mukavemeti ve kopma uzama noktası testlerinin yapılmasında kullanılmıştır.
- Mikroskop (Soif XSZ 4G): Haşılama öncesi ve sonrası ipliğin görüntülenmesinde kullanılmıştır.
- FT-IR Cihazı (Thermo Scientific Nicolet IS10 FTIR): Karboksi metil nişastaların analizlerinde FT-IR spektrumlarını almak için kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Fosfat Çapraz Bağlı Nişasta Sentezi

Doğal nişasta (StOH) bünyesinde bulunan amiloz ve amilopektin zincir yapılarının aralarında fosfat köprüleri ile gerçekleştirilir. İki glikoz birimi arasında fosfat ile köprü oluşur.

3.2.1.1. Düşük, Orta, Yüksek Fosfat Değerine Sahip Çapraz Bağlı Nişasta Sentezi

Çift cidarlı krom reaktör içerisine 2500 mL su eklendikten sonra 9,23 mol (1500 g, kuru bazda) doğal mısır nişastası tartılarak reaktörün içerisine eklendi ve reaktör içerisinde su ile 100 rpm hızla karıştırılarak süspansiyon haline getirildi. Karıştırma işlemine homojenlik sağlanıncaya kadar devam edildi. Nişastanın % 3'ü kadar sodyum klorür (45,0 g) sanayi tuzu sulu nişasta karışımının içerisine ilave edildi. Çözünmenin tamamlanmasından sonra reaksiyon ortamına NaOH (% 4'lük) çözeltisi ilave edilerek ortamın pH'sı 11,2'ye yükseltildi.

Düşük dereceli çapraz bağlı nişasta elde etmek için çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanılan POCl_3 'ten 0,3 g (0,00196 mol) reaksiyon ortamına ilave edildi.

Orta dereceli çapraz bağlı nişasta elde etmek için çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanılan POCl_3 'ten 0,6 g (0,00392 mol) reaksiyon ortamına ilave edildi.

Yüksek dereceli çapraz bağlı nişasta elde etmek için çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanılan POCl_3 'ten 0,9 g (0,00588 mol) reaksiyon ortamına ilave edildi.

POCl_3 'ün eklenmesi sonrasında reaksiyonun tamamlanması için reaksiyon ortamı 30°C sabit sıcaklıkta, 100 rpm'de 3 saat boyunca karıştırıldı. 3 saatin sonunda reaksiyon ortamı % 8'lik hidroklorik asit çözeltisi ile pH değeri 6'ya ayarlandı.

Reaksiyonun sonunda elde edilen ürün Nuçe erleninde kaba filtre kâğıdı kullanılarak vakum altında süzüldü. Süzme işleminin sonunda elde edilen modifiye nişastanın içerisinden reaksiyon esnasında oluşan tuzların uzaklaştırılması için nişasta keki nişasta/su oranı ağırlıkça 1/3 olacak şekilde üç kez 0,055 μS iletkenlikte su kullanılarak yıkama işlemine tabi tutuldu. Yıkama işlemi sonrasında ürün 50°C sabit sıcaklıkta fanlı etüvde 24 saat boyunca kurumaya bırakıldı. Çapraz bağlı nişasta eldesi için yapılan çalışmanın reaksiyon şartları ve kimyasalların miktarlarına ait veriler Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çapraz bağlı nişasta üretiminde kullanılan kimyasallar ve reaksiyon koşullarına ait veriler

	Düşük fosfat değerine sahip çapraz bağlı nişasta sentezi	Orta Fosfat değerine sahip çapraz bağlı nişasta sentezi	Yüksek Fosfat değerine sahip çapraz bağlı nişasta sentezi
Nişasta miktarı (kuru bazda, g)	1500	1500	1500
POCl_3 Miktarı (g)	0,3	0,6	0,9
Reaksiyon sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	30	30	30
Reaksiyon pH'sı	11,2	11,2	11,2
Reaksiyon süresi (Saat)	3	3	3
Kurutma şartları ($^\circ\text{C}$)	50	50	50

3.2.1.2. Çapraz Bağlı Nişastalardan RVA Analizi Yapılması

Doğal mısır nişastasının POCl_3 ile reaksiyonu sonunda elde edilen çapraz bağlı modifiye nişasta RVA cihazında analizleri yapıldı. Kuru maddede % 8 olacak şekilde 100,0 g modifiye nişasta ile 0,055 μS iletkenlikteki su kullanılarak nişasta

su solüsyonu hazırlandı. Hazırlanan solüsyondan RVA cihazının viskozite ölçüm kabına 28,5 g solüsyon tartılarak RVA cihazında viskozite analizi yapıldı. Çizelge 3.2’de verilen metoda göre ölçümleri yapıldı.

Çizelge 3.2. RVA cihazında analiz esnasında kullanılan metot özellikleri

Zaman (Saat:dakika:saniye)	Fonksiyon tipi	Değer
00:00:00	Sıcaklık	50°C
00:00:00	Hız	960 rpm
00:00:20	Hız	100 rpm
00:02:00	Sıcaklık	50°C
00:12:00	Sıcaklık	95°C
00:16:00	Sıcaklık	95°C
00:28:00	Sıcaklık	50°C
00:30:00	Bitiş	

3.2.1.3. Doğal Nişasta ve Çapraz Bağlı Nişastalarda Fosfat Analizi

Doğal nişastanın ve doğal nişastanın POCl_3 ile reaksiyonu sonrasında elde edilen çapraz bağlı modifiye nişastanın, bağlı fosfat miktarının belirlenmesi için vanadat $[\text{VO}_4]^{3-}$ ve molibdatın $[\text{MoO}_4]^{2-}$ oksijenlerinin PO_4^{3-} ile yer değiştirerek oluşan sarı rengin spektrofotometre ile 430 nm’ de tayini ilkesine dayanan metot kullanıldı.

Amonyum heptamolibdat çözeltisini hazırlamak için 100 g saf amonyum heptamolibdat $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 400 mL saf su içerisinde 50°C’ye kadar ısıtılarak çözüldü. Üzerine 10,0 mL amonyak ($d= 0,98\text{g/mL}$) eklenir ve son hacim 1,0 litreye saf su ile tamamlandı.

Amonyum monovanadat (NH_4VO_3) çözeltisini hazırlamak için 1,0 litrelik balon joje içerisine 2,25 g amonyum metavanadat (NH_4VO_3) tartılır. Üzerine 300,0 mL kaynar saf su eklenir ve çözünmesi sağlandı. Oda sıcaklığına kadar soğutularak 20,0 mL seyreltik nitrik asit (7,0 mL derişik nitrik asit ve 13,0 mL saf su) eklendi ve çalkalandı. Hacim çizgisine kadar saf su ile tamamlandı.

Vanadyum molibdat çözeltisini hazırlamak için 200,0 mL amonyum heptamolibdat çözeltisi üzerine 200,0 mL amonyum metavanadat çözeltisi karıştırılarak üzerine 134,0 mL derişik nitrik asit eklendi. Son hacim 1,0 litre olacak şekilde saf su ile tamamlandı.

Stok Fosfor çözeltisinin hazırlanması, standart potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) 100°C'de yaklaşık 2 saat kurutulduktan sonra desikatöre alınarak soğutuldu. Kurutulmuş potasyum dihidrojen fosfattan 4,392 g 1,0 litrelik balon jojeye tartılarak bir miktar saf su ile çözüldü. Hacim çizgisine kadar saf su ile tamamlandı. Bu stok çözelti 1000 ppm (mg/L) fosfor (P) içermektedir.

Standart çözeltilerin hazırlanırken standart fosfor çözeltisinden sırasıyla 0;0,5; 1,0;1,5;2,0 mL alınarak 100 mL'lik balon jojelere aktarıldı. Her bir çözeltinin üzerine 20,0 mL vanadyum molibdat çözeltisi eklendi ve hacim çizgisine kadar saf su ile tamamlandı. Yaklaşık 20°C'de 10 dakika bekletildikten sonra UV spektroskopisinde 430 nm'de absorbands değerleri ölçüldü.

Ölçümü yapılacak nişastadan 5 g numune $\pm 0,0001$ hassasiyetle tartılarak alındı. Alınan örnek 550°C'de 5 saat kül fırınında yakıldı. Elde edilen kül 250,0 mL'lik bir erlene dikkatlice aktarıldı. Üzerine 40,0 mL %27,7'lik HCl asit çözeltisi eklendi. Kroze içerisinde kül kalmaması için kroze bir miktar HCl asit çözeltisi ile yıkanarak bu çözeltide erlenmayere aktarıldı. Erlenmayerdeki çözelti üzerine 60,0 mL saf su ve 6–7 damla nitrik asit çözeltisi ilave edilerek kaynatıldı. Çözelti kaynamaya başladığı anda altı kısılarak yarım saat kaynatıldı. Bu sürenin sonunda çözelti soğutulurak 250 mL'lik balon jojeye filtre kâğıdından süzülerek aktarıldı. Beher birkaç kez saf su ile yıkanarak filtre kâğıdından süzüldü. Balon joje hacim çizgisine kadar saf su ile tamamlandı.

Bu çözeltiden mililitresinde en fazla 2,0 mg fosfor olacak şekilde alındı. 100 mL'lik balon jojeye aktarıldı. Üzerine 20,0 mL vanadyum molibdat çözeltisi eklenir ve hacim çizgisine kadar saf su ile tamamlandı. Yaklaşık 20°C'de 10 dakika bekletildikten sonra 430 nm'de UV spektroskopisinde absorbands değeri

okundu. Hazırlanan standart çözeltilerin konsantrasyonlarına karşılık okunan absorbands değerleri grafiğe geçirilerek standart eğrisi çizildi (Noda ve ark.,2003).

$$\% P = (C \times V \times SF) \times 100 / m$$

C = Standart eğrisine göre numunenin okunan konsantrasyonu

V = Numunenin son hacmi (burada 250 mL)

m = Alınan numune miktarı (g)

SF = Anlatılan yöntemde hazırlanan numuneden alınan mL'ye göre seyreltme faktörü bulunur.

3.2.2. Düşük, Orta, Yüksek Fosfat İçerikli Modifiye Nişastadan Düşük, Orta ve Yüksek Azot Değerine Sahip Katyonik Nişasta Sentezi

POCl₃ kullanılarak elde edilen düşük, orta ve yüksek çapraz bağ oranına sahip nişastaların her biri için düşük orta ve yüksek azot değerine sahip katyonik nişastaların reaksiyonları için 3.2.2.1'de belirtilen işlem sırasına göre ayrı ayrı uygulandı.

3.2.2.1. Çapraz Bağlı Nişastadan Katyonik Nişastanın Sentezi

Bir litrelik beher içerisine 470,0 mL su eklendi. Çapraz bağlı modifiye nişastadan 330,0 g çapraz bağlı nişasta tartılarak bir litrelik beher içerisine eklendi ve beher içerisinde su ile 200 rpm hızla karıştırılarak süspansiyon haline getirildi. Çözme işlemi tamamlandıktan sonra çözelti 1 litrelik 3 boyunlu balon içerisine aktarıldı. Karıştırma işlemine manyetik karıştırıcı yardımı ile balon içerisinde de devam edildi. Aktarma işleminden sonra kuru madde nişastanın % 3 (9,9 g) kadar sanayi tuzu (NaCl) ilave edildi.

Düşük azot değerine sahip çapraz bağlı modifiye nişasta elde etmek için % 65'lik CHTAC kimyasalından 10,2 g (0,035 mol saf CHTAC) alınarak 250 mL

beher içerisinde 8,36 g (0,044 mol saf NaOH) % 21'lik NaOH alınarak 10 dk boyunca karıştırıldı.

Orta azot değerine sahip çapraz bağlı modifiye nişasta elde etmek için % 65'lik CHTAC kimyasalından 20,4 g (0,07 mol saf CHTAC) alınarak 250 ml beher içerisinde 16,7 g (0,09 mol saf bazda NaOH) % 21'lik NaOH alınarak 10 dk boyunca karıştırıldı.

Yüksek azot değerine sahip çapraz bağlı modifiye nişasta elde etmek için % 65'lik CHTAC kimyasalından 29,7 g (0,103mol) CHTAC ile 25,1 g (0,13 mol saf baz da NaOH) % 21'lik NaOH alınarak 10 dk boyunca karıştırıldı

Karışımdan elde edilen GTAC hızlı bir şekilde nişasta süspansiyonu içerisine ilave edildi. Reaksiyon ortamı pH'sı % 4'lük NaOH çözeltisi ile 11,5 değerine ayarlandı. pH ayarlama işleminden sonra reaksiyon ortamı sıcaklığı 50°C'ye getirildi. 50 °C'ye ulaşan reaksiyon sıcaklığı sabit tutularak 6 saat boyunca reaksiyonun devam etmesi sağlandı. 6 saatin sonunda reaksiyon ortamının sıcaklığı 50°C'den 35°C soğutuldu. Soğutma işleminden sonra % 8'lik HCl ile reaksiyon ortamının pH değeri 5,5–6,5 pH aralığına ayarlandı.

Ayarlama işleminin den sonra nüce erleninde kaba filtre kâğıdı kullanılarak vakum altında süzülerek suyu uzaklaştırıldı. Elde edilen modifiye nişastanın içerisinde reaksiyon esnasında oluşan fazla tuzların uzaklaştırılması için nişasta keki nişasta/su oranı ağırlıkça 1/3 olacak şekilde üç kez 0,055 µs iletkenlikte su kullanılarak yıkama işlemine tabi tutuldu. Yıkama işlemi sonrasında ürün 50°C'de fanlı etüvde 24 saat boyunca kurumaya bırakıldı. Çizelge 3.3'te katyonik nişasta eldesi için yapılan çalışmanın reaksiyon şartları ve kimyasalların miktarlarına ait veriler bulunmaktadır.

Çizelge 3.3. Katyonik nişasta eldesin de kullanılan miktarlar ve reaksiyon şartları

	Düşük DS değerine sahip katyonik nişasta sentezi			Yüksek DS değerine sahip katyonik nişasta sentezi			Yüksek DS değerine sahip katyonik nişasta sentezi		
Crosslink nişasta P içeriği	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Nişasta miktarı kuru maddede (g)	330	330	330	330	330	330	330	330	330
Tuz miktarı (NaCl) (g)	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9
CHTAC Miktarı g	10,2	20,4	29,7	10	20	30	10,2	20,4	29,7
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Reaksiyon pH sı	11,5	11,5	11,5	12	12	12	11,5	11,5	11,5
Reaksiyon süresi Saat	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Kurutma sıcaklığı (°C)	50	50	50	50	50	50	50	50	50

3.2.2.2. % N (Azot) Analizi

Azot analizinde Kjeldahl metodu kullanıldı. % rutubet değeri bilinen nişastalardan yaklaşık 1,000 g – 1,500 g aralığında Kjeldahl tüplerine tartıldı. Analizin sonun da hesaplamadalar da kullanılmak üzere kaydedildi. Üzerine 2 şer adet Kjeldahl tableti (3,5 g K₂SO₄ + 0,4 CuSO₄) katıldı. Üzerine % 98 lik H₂SO₄ asitten 25,0 mL ilave edildi. Elde edilen karışım 420 °C de 1 saat süresince yakıldı. Yakma sonunda elde edilen çözelti. Otomatik titratöre sahip Foss kjeltec 8400 azot protein cihazında distile edildi. Aynı zamanda elde edilen distilasyonu 0,1 N HCl ile titrasyon yapıldı. 0,1 N HCl sarfiyatı analizin sonun da hesaplamadalar da kullanılmak üzere kaydedildi. % azot değerleri aşağıda verilen formüle göre hesaplandı

$$\% Azot = \frac{(0,1 N HCl V(numune) - 0,1 N HCl V(\text{Şahit}) * 0,0014 * 100}{\text{Örneğin g ağırlığı}} \quad E(1)$$

3.2.3. Çapraz Bağlı, Katyonik Nişastadan Karboksimetil Nişasta Eldesi

Karboksimetil nişastanın reaksiyonu bir asıl reaksiyon birde yan reaksiyon olarak iki şekilde ilerlemektedir.

Asıl reaksiyon ;



Yan reaksiyon ;



Çapraz bağlı nişastadan elde edilen katyonik nişastalardan düşük ve yüksek karboksimetil oranına sahip nişastaların reaksiyonları için 3.2.3.1’de belirtilen işlem her bir çapraz bağlı katyonik nişasta için ayrı ayrı uygulandı.

3.2.3.1. Çapraz Bağlı Katyonik Nişastalardan Karboksimetil Nişasta Eldesi

Düşük DS değerine sahip karboksimetil nişasta elde etmek için ilk olarak çapraz bağlanmış daha sonra katyonik ajan ile katyonik nişasta yapılmış nişastadan 81,0 g alınarak 6,0 g (0,15 mol) %98’lik toz NaOH ile blender içerisinde 20 dk süresince karıştırıldı. Elde edilen toz karışım üzerine 4,0 ml % 96 saflıkta etil alkol (EtOH) ilave edildi. Etil alkolün ilavesinden sonra karışım blenderde 1 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen toz karışım üzerine 6,0 g (0,05 Mol) sodyum mono kloro asetat ilave edildi. Blender içerisinde 10 dakika daha karıştırıldı.

Yüksek DS değerine sahip karboksimetil nişasta elde etmek için ilk olarak çapraz bağlanmış daha sonra katyonik nişasta yapılmış nişastadan 81,0 g (0,5 mol) alınarak 6,0 g (0,15 mol) %98'lik toz NaOH ile bilender içerisinde 20 dk süresince karıştırıldı. Elde edilen toz karışım üzerine 4,0 mL % 96 saflıkta etil alkol (EtOH) ilave edildi. Karışım mikserde 1 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen toz karışım üzerine 14,0 g (0,12 mol) sodyum mon kloro asetat ilave edildi. Mikser içerisinde 10 dakika daha karıştırıldı.

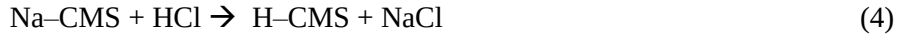
Daha sonra elde edilen karışımın son hali ısıtmalı çift cidarlı kap içerisine alınarak 4,5 saat boyunca 100 rpm'de 50 °C'de karıştırıldı. Belirtilen sürenin sonunda elde edilen ürün kaptan çıkarılarak oda şartlarına soğutuldu. Çizelge 3.4 karboksimetil nişastanın elde edilmesi aşamalarında kullanılan kimyasal miktarları ve reaksiyon şartlarını çizelge olarak göstermektedir.

Çizelge 3.4. Karboksimetil nişastanın elde edilmesi aşamalarında kullanılan kimyasal miktarları ve reaksiyon şartlarını göstermektedir.

	0,02 % Fosfat çapraz bağlı						0,04 % Fosfat çapraz bağlı						0,06 % Fosfat çapraz bağlı					
Katyonik içeriği % DS	0,011		0,024		0,03		0,011		0,023		0,029		0,011		0,022		0,03	
Niştasta miktarı (kuru bazda ,g)	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81
EtOH (mL)(%96 lık)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
SMCA Miktarı g	5	14	5	14	5	14	5	14	5	14	5	14	5	14	5	14	5	14
Toz %99 luk NaOH (g)	6	17	6	17	6	17	6	17	6	17	6	17	6	17	6	17	6	17
Reaksiyon sıcaklığı(°C)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Reaksiyon süresi Saat	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Kurutma sıcaklığı (°C)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50

3.2.3.2. Karboksimetil Nişasta'da % DS Değerinin Belirlenmesi

Karboksimetil nişastanın (CMS) DS değeri, O. Adeyanju ve arkadaşları tarafından bildirilen yöntemeye uygun olarak belirlendi. Her bir analiz için 250 mL lik beher içerisine 5,0 g CMS tartıldı üzerine 150,0 mL aseton eklendi. Elde edilen karışım manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılarak aseton içerisine CMS dağıtıldı. Aseton nişasta karışımına 15,0 mL 6 M HCl eklendi. 1 saat boyunca karıştırma yapıldı. Bu işlem sırasında, sodyum formundaki Na-CMS, asit formuna (H-CMS) dönüştürüldü.



Dönüşümden sonra, karışım filtre edildi ve solüsyonun pH değeri nötr hale gelinceye kadar % 15 su, %85 metanol çözeltisi ile yıkandı. Filtre edildi tekrar yıkama işlemine tabi tutuldu. Çözelti pH değeri nötr olduğunda elde edilen nişasta keki, 15 dakika boyunca saf aseton içerisinde karıştırıldı, karışım süzüldü ve kek 24 saat 50°C'de kurutuldu. 24 saatin sonunda elde edilen kuru üründen yaklaşık 0,5 g (0,1 mg hassasiyette) H-CMS numunesi tartılarak, 20,0 mL 0,2 M NaOH içerisinde tamamen çözünme tamamlanıncaya kadar 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü. Çözünme tamamlandıktan sonra elde edilen çözelti 100 mL'lik balon joje içerisine aktarıldı. Çözelti, ultra saf su ile 100,0 mL'ye seyreltilti. Çözeltinin 2,05 mL'si bir erlenmayer içerisine aktarıldı. NaOH'ın fazlası, fenolftalein indikatörü varlığında 0,04 M HCl ile tekrar titre edildi. Titrasyon iki kez tekrar edildi ve hesaplamalar için sarf edilen 0,04 M HCl hacminin ortalama değeri kullanıldı.

Şahit çalışma yapmak için 25,0 mL 0,2 M NaOH çözeltisinden 20,0 mL alındı 100 mL balon joje içerisine aktarıldı. Üzeri saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. Elde edilen çözeltiden alınan 25,0 mL erlenmayer içerisine alınarak

fenolfitalein indikatörü varlığında 0,04 M HCl ile titre edildi. Şahit çalışması iki kez tekrar edildi ve elde edilen sonuçların ortalaması hesaplamalarda kullanıldı. Hesaplama için aşağıda verilen formüller kullanıldı. (Adeyanju1 ve ark., 2016)

$$V_o = \frac{(V_1 + V_2)}{2} \quad (E2)$$

$$V_n = \frac{(V_{n1HCl} + V_{n2HCl})}{2} \quad (E3)$$

$$m = \frac{(m_1 + m_2)}{2} \quad (E4)$$

$$\text{Karboksimetil miktarı \%} = \frac{(V_o - V_n)M \cdot 0,059 \cdot 100}{m} \quad (E5)$$

$$DS = \frac{162 \cdot \% \text{Karboksimetil}}{[5900 - (58 \cdot \% \text{Karboksimetil})]} \quad (E6)$$

V_1, V_2 = Şahit analizleri için harcanan HCl miktarları (ml)

V_o = Şahit için harcama ortalama HCl miktarlarının (ml)

V_{n1HCl}, V_{n2HCl} = Numune analizleri için harcanan HCl miktarları (ml)

V_n = Numuneler için harcanan ortalama HCl miktarları (ml)

m = Analizde kullanılan numune miktarları iki tekrar ortalaması

% Karboksimetil miktarı = Nişasta zincirine bağlanmış olan karboksimetil grubunun % değeri.

DS = Nişasta zincirinde bağlanmış olan karboksimetil miktarının yer değiştirme derecesi.

3.2.3.3 .FTIR Analizleri

Doğal nişasta ve doğal nişastanın üçlü modifikasyonundan elde edilen CCCMS modifiye nişastaların FT-IR analizleri Thermo Scientific Nicolet IS10 FT-IR Spectrometer cihazı ile 4000–400 cm^{-1} tarama aralığında ATR (attenuated total reflectance) tekniği ile yapılmıştır.

3.2.3.4. Elde Edilen Modifiye Nişastalar Kullanılarak 40/1 Nm Numara İpliğin Haşılama İşlemi

Tüm çalışmalar sonunda elde edilen modifiye nişastalar ile 40/1 Nm numara pamuk ipliği haşılama işlemine tabi tutulmuştur. Haşılama işleminde Çizelge 3.6'da verilen değerler de karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım 95°C'ye karıştırılarak ısıtıldı. 95°C'de sıcaklığı sabit tutularak 15 dakika boyunca karıştırılarak bekletildi. Elde edilen solüsyon bir 600 ml'lik behere aktarıldı. Daha sonra yaklaşık olarak 10 metre 40/1 numara iplik bu solüsyon içerisine daldırılarak 90°C'de 10 dakika boyunca bekletildi ve haşıl solüsyonun ipliğe nüfuz etmesi sağlandı. Daha sonra iplik üzerindeki haşıl solüsyonunun fazlası el ile sıkılarak uzaklaştırıldı. (Akarsu ve arkadaşları 2018). Çizelge 3.5' da ipliğin haşılmasında kullanılan solüsyonlara ait reçetelerin oranları verilmektedir.

Çizelge 3.5. Elde edilen modifiye nişastalardan ve PVA'dan hazırlanan haşıl reçetelerinin içerik oranları

Çapraz bağlı nişasta	Katyonik Nişasta	Karboksi metil miktarı	% Haşıl reçeteleri				
Bağlı % p içeriği	DS	Kuru bazda DS	PVA (g)	Kuru bazda CCCMS (g)	Kuru bazda Okside nişasta (g)	Wax (g)	Su (g)
0,015	0,011	0,14		3	9	0,4	87,6
		0,33		3	9	0,4	87,6
	0,024	0,13		3	9	0,4	87,6
		0,38		3	9	0,4	87,6
	0,03	0,16		3	9	0,4	87,6
		0,39		3	9	0,4	87,6
0,036	0,011	0,19		3	9	0,4	87,6
		0,36		3	9	0,4	87,6
	0,023	0,19		3	9	0,4	87,6
		0,36		3	9	0,4	87,6
	0,03	0,17		3	9	0,4	87,6
		0,35		3	9	0,4	87,6

Çizelge 3.6 Devamı

0,052	0,011	0,16		3	9	0,4	87,6
		0,36		3	9	0,4	87,6
	0,022	0,19		3	9	0,4	87,6
		0,34		3	9	0,4	87,6
	0,03	0,17		3	9	0,4	87,6
		0,39		3	9	0,4	87,6
PVA uygulanan iplik			3		9	0,4	87,6
Haşısız ham iplik							

Daha sonra iplik düzgün bir şekilde çita üzerine sarılarak 90°C etüvde 10 dk boyunca kurutuldu. Bu işlem her bir modifiye nişasta için yapıldı.

3.2.3.5. Elde Edilen Haşılanmış İpliklerin Tekstür Analizer Cihazında Analiz Edilmesi

Etüvde 90°C’de kurutulan iplikler tekstür analizer cihazında analiz edilmeden önce 24 saat boyunca % 60–65 nem içeriğine sahip ortamda bekletildi. Bu işlem sonrasında bu iplikler TA.XT plus tekstür analizer cihazında ölçülmek üzere 28 cm boyunda kesilerek cihaza bağlı çekme çeneleri arasına bağlandı. Cihaz çeneleri arası mesafe 25 cm’e ayarlandı. Cihaz çeneleri arasına bağlanan ipliklere 1 cm boşluk oluşturmak için her ipliğin boyu cihaz çeneleri arasında 26 cm olacak şekilde iplikler cihaz çekme çenelerine bağlandı. Elde edilen modifiye nişastalar ve PVA kullanılarak hazırlanan solüsyonlarla haşılanmış 10 metre iplikten 25 ölçüm alınmıştır. Ölçümler sonunda elde edilen verilerin ortalaması alınmıştır. Çizelge 3.4’de TA.XT plus tekstür analizer cihazında uygulanan metot verilmiştir.

Çizelge 3.7. Tekstür analiz cihazında uygulanan metodun özellikleri

	Değer	Birim
Başlangıç test hızı	1,00	mm/saniye
Test hızı	5,00	mm/sanine
Tetikleme kuvveti	5,00	g
Çekme çeneleri arası mesafe	250	mm

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

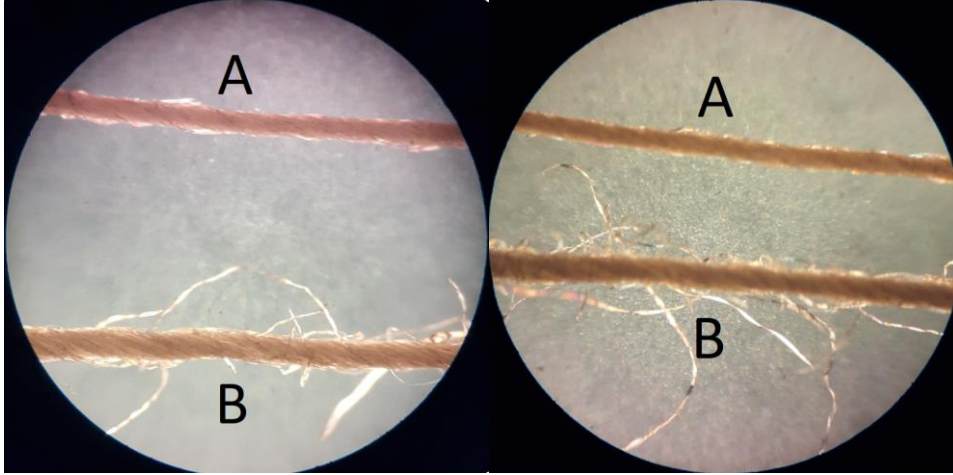
Bu çalışma kapsamında doğal mısır nişastası kullanılarak sırasıyla çapraz bağlı nişasta eldesi, çapraz bağlı nişastadan katyonik nişasta sentezlenmesi ve elde edilen amfoterik nişasta ürününden karboksimetil nişasta sentezlenmesi işlemleri gerçekleştirilmiştir. Doğal mısır nişastasının üçlü modifikasyonu ile elde edilen modifiye nişastanın kimyasal bağlanma oranları ve 40/1 Nm pamuk ipliğe haşıllama sonrası kattığı özellikler, haşıllanmamış ham iplik ve sentetik polimer olan polivinil alkol ile haşıllanmış ipliğin özellikleri tekstür analizer TA XTPlus cihazı ile incelenmiştir. 40/1 Nm pamuk ipliğin haşıllama öncesi ve sonrası görüntüleri mikroskop altında incelenmiştir. Elde edilen çapraz bağlı modifiye nişastanın viskozite profili, doğal nişastanın viskozite profiline karşı RVA cihazında analiz edilmiştir. Çapraz bağlanma sonrasında viskozite profili üzerinde oluşan değişimler incelenmiştir. Katyonikleştirme reaksiyonu sonrasında nişastaya bağlanan katyonik ajan miktarı kjeldal metodu ile belirlenmiştir. Karboksimetilasyon reaksiyonu sonrasında elde edilen nişastanın karboksimetil miktarı titrasyon metodu ile belirlenmiştir. Elde edilen modifiye nişastaların FT-IR spektrumları alınarak yapıdaki değişimler incelenmiştir.

4.1. Fiziksel Bulguların Değerlendirilmesi

Sentezlenen çapraz bağlı katyonik karboksimetil nişastanın (CCCMS) suda çözünürlük testleri yapılmıştır. Sentezlenen CCCMS'in 30°C soğuk suda çözündüğü görülmüştür. Doğal nişastadan elde edilen filmler 65°C'de suda çözünmez iken, CCCMS den elde edilen filmlerin 65°C'de suda çözündüğü gözlemlenmiştir. Tekstil sanayinde bazı nişasta türleri ve modifikasyonları (doğal nişasta, asit modifiye nişasta, okside nişasta vb.) ile yapılan haşıllama işlemleri dokuma sonrası haşılın kumaştan uzaklaştırılması esnasında kumaş kimyasal veya enzimatik işlemlere tabi tutulmaktadır. CCCMS'e kazandırılan ılık suda

çözünürlük özelliği ile tekstil sanayinde haşıl söküm işleminde enzim ve kimyasal kullanımını azaltılabilecektir ve haşılın dokuma sonrası iplikten uzaklaştırılmasını kolaylaştırmış olacaktır. Haşılın iplikten kolay uzaklaştırılır olması enzim ve kimyasal kullanımını azaltacağından tekstil sanayinde maliyet açısından önem arz etmektedir.

Şekil 4.1’de haşıllanmış ve haşıllanmış ipliklere ait mikroskop altında çekilmiş görüntüleri görülmektedir. 40/1 Nm pamuk ipliği haşıllandıktan önce iplik üzerinde saçak şeklinde çok fazla ipliği oluşturan liflerin olduğu mikroskop altında çekilen görüntü ile belirlenmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. (A) haşıllanmış ve (B) haşıllanmış ipliğin iki farklı noktadan çekilmiş mikroskop görüntüleri

Haşılama işleminden sonra liflerin iplik üzerine daha etkin yapıştığı ve saçakların daha az olduğu görülmüştür. Saçakların çok olması dokuma tezgahlarında olumsuz etkilere sebep olmaktadır ve arzu edilmemektedir. Bu çalışmada sentezlenen modifiye nişastalar ile haşıllanan iplik yüzeyinin daha az pürüzsüz olduğu ve arzu edilen özellikleri taşıdığı görülmüştür.

4.2. Nişastanın Çapraz Bağlanma Sonuçları

Çalışmanın bu bölümünde çapraz bağlı modifiye nişastanın fosfat değerleri analiz edilmiştir. POCl_3 ile iki nişasta molekülü arasında fosfat köprüsü olduğu yapılan fosfat analizi ve RVA analizleri ile belirlenmiştir. POCl_3 nişasta ile pH 11,2’de yaklaşık % 80 verimle etkin bir reaksiyon vermiştir. Reaksiyon sonunda nişastaya bağlanan % POCl_3 miktarları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çapraz bağlı nişasta sentezinde reaksiyon sonunda bağlanan % POCl_3 değerleri.

Numune tipi	Modifikasyonda kullanılan POCl_3 miktarı (%)	Nişastanın toplam % P içeriği	Nişastaya bağlanan % POCl_3 içeriği
Doğal mısır nişastası	-	0,02	-
Çapraz bağlı modifiye nişasta	0,02%	0,018	0,016
	0,04%	0,035	0,033
	0,06%	0,048	0,048

Çapraz bağlı modifiye nişastaların RVA viskoziteleri belirlenmiş ve Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Çapraz bağlı nişastaların RVA analizine ait sonuçlar incelendiğinde elde edilen ürünlerin jelleşme noktalarında artışlar olduğu görülmüştür. Doğal mısır nişastasının jelleşme sıcaklığı 72 °C iken; %0,016, %0,033, %0,048 oranında doğal nişastaya bağlanan POCl_3 içeriğine sahip çapraz bağlı modifiye nişastaların jelleşme sıcaklıklarının sırasıyla 79 °C, 83,5 °C ve 87°C’ye yükselmiştir. Modifiye nişastanın çapraz bağ oranı artıkça jelleşme sıcaklığında artış görülmektedir.

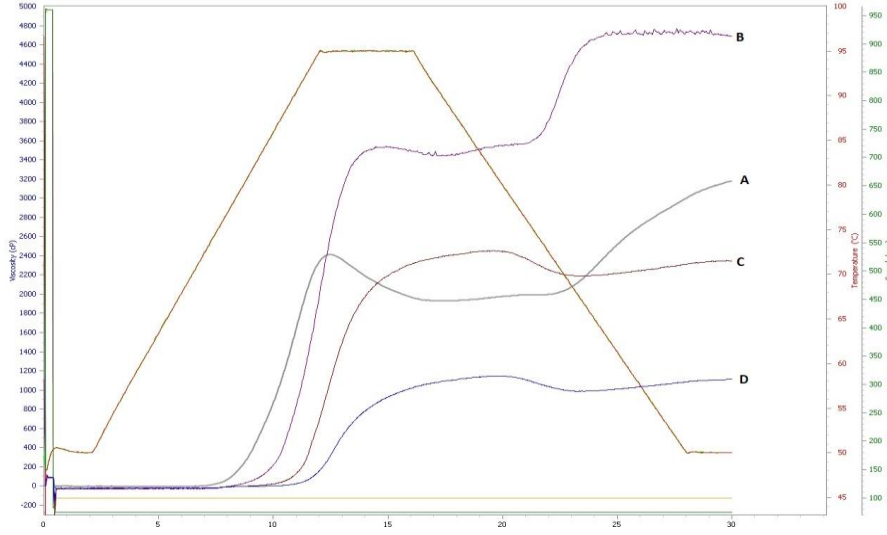
Çizelge 4.2. Çapraz bağlı modifiye nişastanın jelleşme sıcaklığı ve viskozite değerleri.

Numune adı	Jelleşme sıcaklığı (°C)	Pik viskozite (cP)	Çukur viskozitesi (cP)	Final viskozitesi (cP)
Doğal nişasta	72	2300	1940	3200
%0,016 bağlı POCl_3 içeriğine sahip nişasta	79	3550	3420	4500
%0,032 bağlı fosfat içeriğine sahip nişasta	83,5	2400	2190	2320
%0,048 bağlı fosfat içeriğine sahip nişasta	87	1150	990	1130

Doğal nişastanın pik viskozite değeri 2300 cP iken reaksiyon sonunda %0,016 bağlı POCl_3 içeriğine sahip çapraz bağlı nişastanın pik viskozite değerinin 3550 cP değerine ulaştığı görülmüştür. Çizelge 4.3'te Çapraz bağlı nişastanın viskozite sonuçlarından elde edilen jel kararlılığı, kristallenme ve toplam geri kristallenme değerleri verilmektedir. Çizelge 4.3'ten çukur viskozite değeri ve sıcak jel kararlılığı değerine bakıldığında pik viskozite değeri 3550 cP iken çukur viskozite değeri 3420 cP ve sıcak jel kararlılığı bu ürünün 130 cP'dir. Doğal nişastanın kristallenme değeri 360 cP'dir. Bu sonuçlardan elde edilen ürünün sıcak jel kararlılığı kazandığı görülmüştür. Bununla birlikte Çizelge 4.3'teki toplam toplam geri kristallenme değeri ve Şekil 4.2'de verilen viskozite grafiğinde final viskozite değeri incelendiğinde ürünün halen toplam geri kristallenme eğilimi oldukça yüksek olduğu görülmüştür. %0,033 bağlı POCl_3 içeriğine sahip çapraz bağlı nişastanın viskozite değerleri Çizelge 4.2'den incelendiğinde pik viskozite değeri 2400 cP, çukur viskozite değeri 2190 cP ve final viskozite değeri 2320 cP'dir

Çizelge 4.3. Çapraz bağlı nişastanın viskozite sonuçlarından elde edilen jel kararlılığı, kristallenme ve toplam geri kristallenme değerleri.

Numune	Jel kararlılığı (cP)	Kristallenme (cP)	Toplam geri kristallenme (cP)
Doğal nişasta	360	900	1260
0,02 bağlı fosfat içeriğine sahip nişasta	130	950	1080
0,032 bağlı fosfat içeriğine sahip nişasta	210	-80	130
0,048 bağlı fosfat içeriğine sahip nişasta	160	-20	140



Şekil 4.2. (A) Doğal mısır nişastası, (B) % 0,016 bağlı POCl_3 oranına sahip çapraz bağlı modifiye nişasta, (C) % 0,033 bağlı POCl_3 oranına sahip çapraz bağlı modifiye nişasta, (D) % 0,048 bağlı POCl_3 oranına sahip çapraz bağlı modifiye nişasta.

Elde edilen ürünün viskozite profili nerede ise jelleşme sonrasında sıcaklık değişimine karşı kararlı duruma geçtiği görülmüştür. Bu nişastanın sıcak jel kararlılığı, kristallenme ve toplam geri kristallenme değerleri sırası ile 210cP, -80cP, 130cP'dir. %0,048 oranında bağlı POCl_3 içeriğine sahip çapraz bağlı

nişastanın viskozite değerleri Çizelge 4.2'den incelendiğinde pik viskozite değeri 1150 cP, çukur viskozite değeri 990 cP ve final viskozite değeri 1130 cP'dir. Elde edilen %0,048 bağlı POCl_3 içeriğine sahip çapraz bağlı nişastanın viskozite profili nerede ise jelleşme sonrasında sıcaklık değişimine karşı kararlı duruma geçtiği görülmüştür. Çizelge 4.2 de verilen viskozite değerleri ve Şekil 4.2'de bulunan RVA viskozite profilinde bu kararlılık gösterilmiştir. Sıcaklık değişimine karşı modifiye nişastanın jel kararlılığı istediğimiz bir özelliktir. Elde edilen modifiye nişastanın sıcak jel kararlılığı, pik viskozite değerine oranla kristallenme ve toplam toplam geri kristallenme değerleri sırası ile 160cP, - 20cP, 140cP'dir.

Çapraz bağ oranı arttıkça çapraz bağlı modifiye nişastanın jelleşme sıcaklığının arttığı, viskozitesinin düştüğü ve daha kararlı bir viskozite profili verdiği görülmüştür. Bunun sebebi nişastanın molekülleri arasında oluşturulan çapraz bağ sayısının artmasına bağlı olarak nişasta moleküller arasına su moleküllerin girişine engel olmaktadır. Nişasta molekülü yeteri kadar su molekülü ile etkileşemediğinden şişme gücünün azalmasına neden olmakta ve viskozite değerinde düşüş görülmektedir.

Şekil 4.2'de doğal nişasta ve çapraz bağlı nişastalarda elde edilen profillerin karşılaştırmaları mevcuttur. Bu modifikasyon sonunda nişastada oluşmasını istediğimiz en önemli özellikler nişastanın jel viskozite profilinin sıcaklığa karşı kararlılık kazanmasıdır. Modifikasyon sonrasında kazandırılan jel kararlılığı Şekil 4.2'de sunulan RVA profillerinde görülmektedir. Bu özellik %0,032 ve %0,048 bağlı POCl_3 içeriğinde sahip nişastalarda büyük ölçüde gerçekleşmiştir.

4.3. Çapraz Bağlı Nişastadan Katyonik Nişasta Sentezinin Sonuçları

Sentezlenen fosfat çapraz bağlı modifiye nişastadan elde edilen katyonik nişastaların % azot analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan DS değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.4). Reaksiyon aşamasında çapraz bağ oluşma esnasında nişasta moleküllerine bağlanan fosfat gruplarının, katyonik

nişasta eldesini etkilemediği görülmüştür. Bu çalışmanın sonunda elde edilen ürün bir amfoterik nişastadır.

Çizelge 4.4. Sentezlenen çapraz bağlı katyonik nişastanın DS değerleri.

Çapraz bağlı nişasta	Katyonik Nişasta	
Bağlı % POCl_3 içeriği	Kuru bazda % Azot değeri	DS
0,016	0,092	0,011
	0,202	0,024
	0,252	0,030
0,033	0,097	0,011
	0,192	0,023
	0,248	0,030
0,048	0,096	0,011
	0,190	0,022
	0,251	0,030

Hem anyon hem katyon yüküne sahip bu nişasta kazandırılan bu özellik katyonik nişastayı daha üstün hale getirmiştir. Çizelge 4.5'te görüldüğü üzere bağlı % POCl_3 içeriği 0,048, katyoniklik DS değeri 0,023-0,30 ve karboksimetilasyon değeri 0,34-0,39 değerine ulaştığında 40/1 numara pamuk ipliğinin kopma mukavemeti ve uzama katsayısı en yüksek seviyeye ulaşmıştır.

4.4. Çapraz Bağlı Katyonik Nişastadan Karboksimetil Nişasta Sentezi Sonuçları

Çapraz bağlı katyonik nişastadan karboksimetil nişasta sentezlenmiştir. Elde edilen modifiye nişastaya bu modifikasyon ile soğuk suda çözünürlük kazandırıldı. Ayrıca bu modifikasyon ile ürünün film yapısının yaklaşık 65°C gibi ılık bir suda çözünmesi bulunduğu yüzeyden uzaklaşması sağlanmıştır. Çizelge 4.5'te elde edilen ürünlere ait DS değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.5. Sentezlenen Çapraz bağlı katyonik nişastadan elde edilen karboksimetil nişastanın (CCCMS) DS değerleri.

Çapraz bağlı nişasta	Katyonik nişasta	Karboksimetil miktarı
Bağlı % POCl_3 içeriği	DS	Kuru bazda DS
0,016	0,011	0,14
		0,33
	0,024	0,13
		0,38
	0,030	0,16
		0,39
0,033	0,011	0,19
		0,36
	0,023	0,19
		0,36
	0,030	0,17
		0,35
0,048	0,011	0,16
		0,36
	0,022	0,19
		0,34
	0,030	0,17
		0,39

4.5. Haşılama İşlemi Sonrası Kopma Mukavemeti ve Kopma Uzaması Sonuçları

Bu çalışmada elde edilen tüm modifiye nişastalar ile yapılan haşıl reçeteleri, %88 hidroliz PVA ile yapılan haşıl reçetesi ve haşılınmamış iplikler ile karşılaştırılmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmektedir.

Çizelge 4.6. Elde edilen modifiye nişastadan hazırlanan haşıl ile ipliğin muamele edilmesi ve bu ipliklerin kopma mukavemetinin ölçülmesi sonuçları.

İplik numarası	Çapraz bağlı nişasta	Katyonik Nişasta	CCCMS	Kopma mukavemeti	Kopma uzama
	Bağlı % POCl ₃ içeriği	DS	DS	cN/Tex	(%) cm
40/1	0,016	0,011	0,14	13,69(±1,50)	2,77(±0,43)
			0,33	14,34(±1,35)	2,63(±0,39)
		0,024	0,13	13,78(±1,32)	2,84(±0,41)
			0,38	14,36(±1,30)	3,04(±0,44)
		0,030	0,16	13,95(±1,12)	2,85(±0,27)
			0,39	14,35(±1,33)	3,45(±0,31)
	0,032	0,011	0,19	13,95(±0,92)	3,11(±0,39)
			0,36	14,12(±1,23)	3,22(±0,25)
		0,024	0,19	14,31(±1,24)	3,44(±0,39)
			0,36	15,02(±1,24)	3,53(±0,39)
		0,030	0,17	14,11(±1,58)	3,43(±0,29)
			0,35	14,97(±0,92)	3,43(±0,42)
	0,048	0,011	0,16	14,45(±1,23)	3,36(±0,49)
			0,36	15,04(±1,20)	3,00(±0,35)
		0,023	0,19	14,26(±1,10)	3,03(±0,41)
			0,34	15,87(±1,30)	4,03(±0,24)
		0,030	0,17	14,39(±1,32)	3,68(±0,38)
			0,39	14,66(±0,99)	3,82(±0,40)
40/1	Haşılsız ham iplik			9,18(±0,70)	4,74(±0,40)
40/1	%88 hidroliz PVA uygulanan iplik			13,77(±1,34)	3,54(±0,39)

Çizelge 4.6 incelendiğinde, %88 hidroliz PVA ile yapılan haşıl reçetesinde kopma mukavemeti cN/Tex oranı 13,77 ve uzama miktarı % 3,54 cm olarak ölçülmüştür.

% 0,016 fosfat değerine sahip katyonikleşme DS değeri 0,011 ve karboksimetil DS değeri 0,14 olan nişastanın cN/Tex oranının (13,69), PVA kullanılarak haşıllanmış ipliğin kopma mukavemetinden (13,77) 0,6 birim daha düşük bir kopma mukavemeti verdiği görülmüştür. Bu değer PVA'nın kopma mukavemeti değerine oldukça yakındır. Fakat kopma uzama katsayısı 2,77 değeri ile PVA'lı reçeteden (3,54) % 21,75 oranında daha düşük bir değere sahip olmuştur.

% Fosfat değeri 0,016 , katyonikleşme DS değeri 0,011 ve karboksimetil DS değeri 0,33 olan sahip nişastanın cN/Tex oranı (14,34) PVA kullanılarak haşıllanmış ipliğin kopma mukavemetinden (13,77) % 4,14 oranında yüksek bir kopma mukavemeti vermiştir. Fakat kopma uzama katsayısı 2,63 % cm değeri ile PVA'lı reçeteye göre (3,54) % 25,90 oranında daha düşük bir değere sahiptir. Karboksimetil DS değeri artması ile kopma mukavemetinin arttığı görülmüştür. Ancak bunun yanında kopma uzamasında eksi yönde bir kristallenme gözlemlenmiştir.

% Fosfat değeri 0,016; katyonikleşme DS değeri 0,024 ve karboksimetil DS değeri 0,13 olan nişastanın cN/Tex oranının (13,78) PVA kullanılarak haşıllanmış ipliğin kopma mukavemeti ile (13,77) birbirine çok yakın olduğu gözlemlenmiştir. Fakat uzama katsayısı 2,84 değeri ile PVA'lı reçeteye göre (3,54) % 19,77 oranında azalma göstermiştir.

% Fosfat değeri 0,016, katyonikleşme DS değeri 0,024 ve karboksimetil DS değeri 0,38 olan içeriğe sahip nişastanın cN/Tex oranı (14,36) PVA kullanılarak haşıllanmış ipliğin cN/Tex oranından (13,77) 0,59 birim daha yüksek bir kopma mukavemeti vermiştir. Fakat kopma uzama katsayısı (3,04) PVA'lı reçeteye göre % 14,12 oranında düşük bir değere sahiptir. Katyonikleşme derecesindeki artış ile kopma mukavemetinde pozitif yönde bir artış gerçekleşmiştir. Aynı zamanda katyonikleşme derecesinin artması ile kopma uzama katsayısında da, PVA'ya karşı halen eksi yönde, olsa da iyileşme görülmüştür.

% Fosfat değeri 0,016, katyonikleşme DS değeri %0,03 ve karboksimetil DS değeri 0,016 olan içeriğe sahip nişastanın cN/Tex oranı (13,95) PVA kullanılarak haşılanmış ipliğin kopma mukavemetine çok yakındır. Fakat kopma uzama katsayısı incelendiğinde 2,85 değeri ile PVA'lı reçeteye göre %19,61 oranında daha düşük bir değere sahiptir.

% Fosfat değeri 0,016, katyonikleşme DS değeri 0,030 ve karboksimetil DS değeri 0,39 olan içeriğe sahip nişastanın cN/Tex oranı (14,35) PVA kullanılarak haşılanmış ipliğin kopma mukavemetinden (13,77) daha yüksek bir kopma mukavemeti vermiştir. Kopma uzama katsayısı incelendiğinde ise 3,45 değeri ile PVA'lı reçeteye göre % 2,65 oranında daha düşük bir değere sahiptir.

% Fosfat değeri 0,032, katyonikleşme DS değeri %0,011 ve karboksimetil DS değeri 0,19 olan içeriğe sahip modifiye nişastanın cN/Tex oranı (13, 95), PVA kullanılarak haşılanmış ipliğin kopma mukavemetinden (13,77) %1,02 oranında daha yüksek bir kopma mukavemeti vermiştir. Uzama katsayısı incelendiğinde ise 3,11 uzama katsayısı ile PVA'lı reçeteye göre %12,25 oranında düşük bir değere sahiptir. Bu ürün kopma mukavemeti ile %88 hidroliz PVA yerine muadil olarak kullanılabilir. Ancak kopma uzama katsayısı ile yetersiz kalmıştır.

% Fosfat değeri 0,032 , katyonikleşme DS değeri 0,011 ve karboksimetil DS değeri 0,36 olan içeriğe sahip nişasta 14,12 cN/Tex oranı ile PVA kullanılarak haşılanmış ipliğin kopma mukavemetinden daha yüksek bir kopma mukavemeti vermiştir. Kopma uzama katsayısı incelendiğinde ise 3,22 değeri ile PVA'lı reçeteye göre %16,99 oranında düşük bir değere sahiptir. Kopma uzama miktarı olarak oldukça düşük kalmıştır.

% Fosfat değeri 0,032 , katyonikleşme DS değeri 0,024 ve karboksimetil DS değeri 0,19 olan içeriğe sahip nişasta 14,31 cN/Tex oranı ile PVA kullanılarak haşılanmış ipliğin kopma mukavemetinden %3,92 oranında daha yüksek bir kopma mukavemeti vermiştir. Kopma uzama katsayısı incelendiğinde ise 3,44 değeri ile %88 hidroliz PVA'lı reçeteye göre %3,05 oranında düşük bir değere

sahiptir. Kopma uzama katsayısındaki fark düşük bir değerdir. Bu modifiye nişasta bu değerler ile %88 hidroliz PVA yerine kullanılabilecek özelliğe sahiptir.

% Fosfat değeri 0,032 , katyonikleşme DS değeri 0,024 ve karboksimetil DS değeri 0,36 olan içeriğe sahip nişasta 15,02 cN/Tex oranı ile PVA kullanılarak haşılanmış ipliğin kopma mukavemetinden (13,77) %9,08 oranında daha yüksek bir kopma mukavemeti vermiştir. Kopma uzama katsayısı incelendiğinde ise 3,53 değeri ile %88 hidroliz PVA'lı reçeteye göre %0,31 oranında düşük bir değere sahiptir. Kopma uzama katsayısındaki fark çok düşük bir değerdir. Bu modifiye nişasta bu değerler ile %88 hidroliz PVA yerine kullanılabilecek özelliğe sahiptir.

% Fosfat değeri 0,032 , katyonikleşme DS değeri 0,030 ve karboksimetil DS değeri 0,17 olan içeriğe sahip modifiye nişasta 14,11 cN/Tex değeri ile PVA kullanılarak haşılanmış ipliğin kopma mukavemetinden %2,47 oranında yüksek bir kopma mukavemeti vermiştir. Kopma uzama katsayısı incelendiğinde ise 3,43 değeri ile %88 hidroliz PVA'lı reçeteye göre %3,27 oranında daha düşük bir değere sahiptir. Uzama katsayısındaki fark düşük bir değerdir. Bu modifiye nişasta da bu değerler ile %88 hidroliz PVA yerine kullanılabilecek özelliğe sahiptir.

% Fosfat değeri 0,032 , katyonikleşme DS değeri 0,030 ve karboksimetil DS değeri 0,35 olan içeriğe sahip modifiye nişasta 14,97 cN/Tex değeri ile PVA kullanılarak haşılanmış ipliğin kopma mukavemetinden % 8,71 oranında daha yüksek yüksek bir kopma mukavemeti vermiştir. Kopma uzama katsayısı incelendiğinde ise 3,43 değeri ile %3,27 oranında %88 hidroliz PVA'lı reçeteye göre düşük bir değere sahiptir. Uzama katsayısındaki fark düşük bir değerdir. Bu düşüklük kopma mukavemetindeki yükseklik ile karşılanabilir. Bu modifiye nişasta da bu değerler ile %88 hidroliz PVA yerine kullanılabilecek özelliğe sahiptir.

% Fosfat değeri 0,048 , katyonikleşme DS değeri 0,011 ve karboksimetil DS değeri 0,016 olan içeriğe sahip modifiye nişastanın cN/Tex oranı 14,45 değeri ise PVA kullanılarak haşılanmış ipliğin kopma mukavemetinden %4,94 oranında daha yüksek bir değerdedir. Kopma uzama katsayısı incelendiğinde ise 3,36 değeri

ile %88 hidroliz PVA'lı reçete ile hazırlanmış ipliğin değerine göre %5,16 oranında daha düşük bir değere sahiptir. Kopma uzama katsayısındaki fark düşük bir değerdir.

% Fosfat değeri 0,048 , katyonikleşme DS değeri 0,023 ve karboksimetil DS değeri 0,19 olan içeriğe sahip modifiye nişastanın cN/Tex oranı (14,26) PVA kullanılarak haşılanmış ipliğin kopma mukavemetinden %3,56 oranında yüksek bir kopma mukavemeti vermiştir. Kopma uzama katsayısı incelendiğinde 3,03 değeri ile %88 hidroliz PVA'lı reçeteye göre %14,64 oranında oldukça-daha düşük bir değere sahiptir.

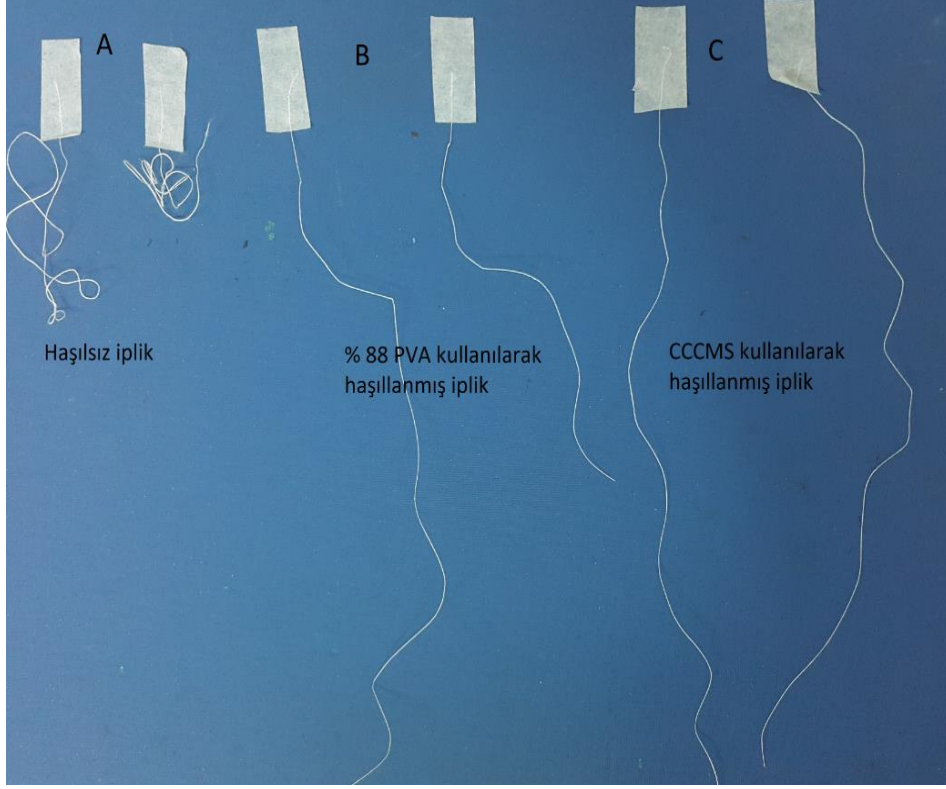
% Fosfat değeri 0,048 , katyonikleşme DS değeri %0,023 ve karboksimetil DS değeri 0,34 olan içeriğe sahip modifiye nişastanın cN/Tex oranı (15,87) PVA kullanılarak haşılanmış ipliğin kopma mukavemetinden %15,25 oranında yüksek bir kopma mukavemeti vermiştir. Kopma uzama katsayısı incelendiğinde ise 4,03 değeri ile %88 hidroliz PVA'lı reçeteye göre %13,71 oranında daha yüksek bir değere sahiptir. Kopma uzama katsayısındaki fark oldukça yüksek bir değerdir. Bu yüksek kopma mukavemeti ve yüksek uzama katsayısına sahip modifiye nişasta bu değerler ile %88 hidroliz PVA yerine rahatlıkla kullanılabilir özellikte sahiptir.

% Fosfat değeri 0,048 , katyonikleşme DS değeri 0,030 ve karboksimetil DS değeri 0,17 olan içeriğe sahip modifiye nişastanın cN/Tex oranı (14,39) PVA kullanılarak haşılanmış ipliğin kopma mukavemetinden %4,50 oranında yüksek bir kopma mukavemeti vermiştir. Kopma uzama katsayısı incelendiğinde 3,68 değeri ile %88 hidroliz PVA'lı reçeteye göre %3,75 oranında yüksek bir değere sahiptir. Bu yüksek kopma mukavemeti ve yüksek kopma uzama katsayısı değerine sahip modifiye nişasta bu değerler ile %88 hidroliz PVA yerine kullanılabilir özellikte sahiptir.

% Fosfat değeri 0,048 , katyonikleşme DS değeri %0,030 ve karboksimetil DS değeri 0,39 olan içeriğe sahip modifiye nişastanın cN/Tex oranı (14,66) PVA kullanılarak haşılanmış ipliğin kopma mukavemetinden %6,46 oranında yüksek

bir kopma mukavemeti vermiştir. Kopma uzama katsayısı incelendiğinde %7,76 oranında %88 hidroliz PVA'lı reçeteye göre yüksek bir değere sahiptir. Bu yüksek kopma mukavemeti ve yüksek kopma uzama katsayısı ile bu modifiye nişasta bu değerler ile %88 hidroliz PVA yerine kullanılabilecek özelliğe sahiptir.

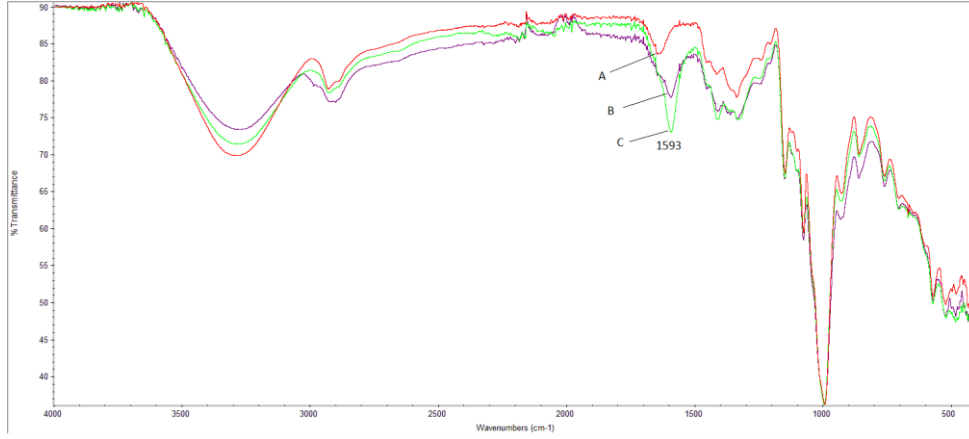
Haşısız ham 40/1 Nm pamuk ipliğın uzama katsayısının (4,74) haşıllama işleme tabi tutulmuş ipliklere oranla oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Ancak kopma mukavemeti %88 hidrolize PVA'lı reçete baz alındığında %33,33 oranında düşüktür. Kopma uzama katsayısı yüksek olma sebebi ipliğı oluşturan lifler arasında boşlukların olması ve germe esnasında bu boşluklara bağılı olarak ipliğın daha fazla uzamasına sebep olmaktadır. Fakat bu ipliğın kopma sonrasında toparlanmasına sebep olmaktadır (Şekil 4.3). Bu durum dokuma tezgahında istenmemektedir. Çözüğünün geriye doğru toparlanmasına ve dolayısı ile dokuma tezgahının tekrar çalıştırılmasında zaman kaybına neden olacaktır. Çizelge 4.6'yı genel olarak incelendiğimizde çapraz bağı sayısının artması ile kopma mukavemetinde artış görülmektedir. Kopma mukavemetindeki artış ile birlikte kopma uzamasında da artışlar görülmüştür.



Şekil 4.3. Haşılanmış ve haşılanmamış ipliklerin kopma ve uzama testi sonrası oluşan yapıları. (A) Haşılanmamış iplik kopma testi sonrası, (B) % 88 hidrolize PVA kullanılan reçete ile hazırlanmış iplik kopma testi sonrası (C) CCCMS modifiye nişasta kullanılarak hazırlanmış iplik kopma testi sonrası

4.6. FT- IR Spektrumlarının İncelenmesi

3600 ve 3000 cm^{-1} arasındaki geniş bant, O-H gerilmesine (nişasta molekülleri üzerindeki hidroksil gruplarını içeren hidrojen bağlanmasına bağlı) ve 2900 cm^{-1} civarındaki sinyal CH_2 simetrik gerilme titreşimlerine aittir; karboksimetilleme ile her iki bandın yoğunluğu azalmaktadır. Bu yoğunluk azalması Şekil 4.4'te verilen FT-IR spektrumlarında görülmektedir.



Şekil 4.4. (A) Doğal mısır nişasta, (B) % 0,1-0,2 DS aralığında değere sahip CCCMS, (C) %0,3-0,4 DS aralığında değere sahip CCCMS.

Düşük ve yüksek DS değerine sahip CCCMS numuneleri doğal mısır nişastasını FTIR spektrumları ile karşılaştırıldığında 850 ve 1200 cm^{-1} bölgesinde doğal nişasta için tipik olan özel desen, CCCMS numunelerinde korunduğu gözlemlendi. CMS karboksilat ($-\text{COO}-$) yaklaşık 1593, 1410 ve 1330 cm^{-1} 'de güçlü bantlar vermektedir. 1593 cm^{-1} ve 1410 cm^{-1} 'de nişasta moleküler zincirlerinde $-\text{COO}-\text{Na}$ grubunun ikame edildiğini gösteren yeni pikler meydana geldiği görülmüştür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada doğal mısır nişastasının ilk olarak çapraz bağlı nişasta üretiminde sıklıkla kullanılan POCl_3 kimyasalı ile çapraz bağlama, daha sonra 3-kloro-2-hidroksil propil trimetil amonyum klorür ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClNOCl}$) ile katyonik modifiye nişasta ve son olarak sodyum mono kloro asetat ($\text{C}_2\text{H}_2\text{ClNaO}_2$) ile karboksimetilleme çalışması yapıldı. Elde edilen üç farklı modifiyeye sahip modifiye mısır nişastası son olarak 40/1 Nm numara ipliğin haşılmasında kullanıldı. Elde edilen ipliklerin kopma mukavemetleri ve uzama miktarları PVA ve haşılammamış ipliğe karşı incelendi. Tez kapsamında yapılan çalışmaların sonuçları ana hatları ile aşağıdaki gibidir;

5.1. Mısır Nişastasının Çapraz Bağlanma Reaksiyonu Sonuçları

Mısır nişastasının modifikasyonunda kullanılan POCl_3 'ün nişastanın viskozite profilinde yaptığı değişiklikler incelendi. Viskozitenin yanı sıra modifikasyonda kullanılan POCl_3 'ün nişasta üzerine bağlanma miktarı incelendi. POCl_3 'ün reaksiyon hızını etkileyen başlıca faktörlerin ortamın pH'sı ve sıcaklık olduğu yapılan çalışmada görüldü. Eklenen POCl_3 kimyasalının nişastayı oluşturan amiloz ve amilopektin moleküllerine bağlanma veriminin yaklaşık %80 olduğu yapılan fosfat analizi ile görüldü.

Doğal mısır nişastasının üç farklı miktarda POCl_3 ile reaksiyonundan elde edilen RVA profilleri incelendiğinde, %0,02 g kullanılan POCl_3 'ün reaksiyonu sonunda elde edilen modifiye nişastanın pik viskozite değerinin (3550 cp) doğal nişastanın viskozite değerinden (2300 cp) oldukça yüksek olduğu görüldü. Ancak bu miktar %0,04 g'a çıkarıldığında viskozite profilinin doğal nişastanın profilinin altına düştüğü görüldü. Aynı şekilde %0,06 g'a çıkarıldığında profilin doğal nişastanın profilinden daha da aşağı düştüğü ve düz bir profil çizdiği görüldü. Elde edilen çapraz bağlı modifiye nişastanın çapraz bağ oranı artması ile viskozite

profili aşağı doğru düştüğü ancak viskozite kararlılığı kazandığı görüldü. Çapraz bağlı modifiye nişastanın pik viskozitesi ve final viskozitesi arasındaki farkların amiloz ve amilopektin molekülleri arasında çapraz bağ oranının artması ile ters orantılı olarak azaldığı görüldü. Çapraz bağlamanın nişasta molekülüne örgü bir yapı kazandırması ile film mukavemetinde ve nem dengesinde artış sağlandı. Nem dengesi tekstil sektöründe dokuma tezgâhlarının bulunduğu bölümlerde çok önemli bir faktördür.

Doğal mısır nişastası POCl_3 ile çapraz bağlı modifiye nişasta elde edildiğinde elde edilen modifiye nişastaların RVA profillerin de jelleşme noktalarının doğal nişastaya göre 72 °C'den 79°C, 83°C ve 87°C'ye doğru kaydığı görülmüştür. Nişastanın sahip olduğu molekül zincirleri arasındaki bağlantılarının güçlendirilmesi, çapraz bağlama arttıkça daha uzun pişirme süresi, granüler şişme direnci ile parçalanma olasılığının düşük olmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı, amorf bölgedeki nişasta zincirlerinin hareketliliğini kısıtlayarak su emilimini sınırlandırdığından çapraz bağlanma sonrasında nişastanın ilk jelleşme noktası sıcaklığında artış gözlemlendi.

5.2. Çapraz Bağlı Nişastanın Katyonikleştirilmesi (Amfoterik Nişasta Sentezi)

Birinci aşamada üretimi yapımı yapılan çapraz bağlı nişastadan katyonik nişasta sentezi gerçekleştirildi. Bu işlem sırasında pH, sıcaklık, % katı madde içeriği ve farklı deney sürelerinin etkileri araştırıldı gibi özelliklerine dikkat edildi.

Elde edilen katyonik nişastaların % azot değeri Kjeldal yöntemi ile ölçüldü analiz sonuçları ve % azot değerleri üzerinden hesaplanan DS değerleri Çizelge 4.4'te verildi. Çalışmanın bu kısmında önceden çapraz bağlanmış nişastaya, bağlanacak katyonik ajanın bağlanma performansı takip edildi. Nişastaya kazandırılan pozitif yük ile nişastanın yapışma gücü arttı. Yapışma gücü ile birlikte haşılama sonrasında ipliğin kopma mukavemetinde artış gösterdiği Çizelge 4,6'de görüldü. Katyonik grubun nişasta üzerindeki pozitif yükü, tekstil elyafları

üzerindeki negatif yüke yüksek afinitesi nedeniyle mükemmel yapışma özellikleri kazandırdı. Daha yüksek yapışma, daha fazla aşınma direnci kazandırmaktadır ve çözgü ipliklerde statik elektrik ortadan kaldıracaktır.

Ancak katyonikleştirilmiş nişastaların tekstil sektöründeki dezavantajı haşıl sökümlerinin zorlukla yapılması katyonik nişastanın tekstil sektöründe kullanımını kısıtlamaktadır. Bu zorluğun üstesinden gelinmesi için elde edilen nişastaya ılık suda çözünme eğilimi kazandırmak için üçüncü bir modifikasyon olan karboksimetilleme uygulandı.

5.3. Çapraz Bağlı Katyonik Nişastanın Karboksimetillenmesi

Çalışmanın bu kısmında çapraz bağlı katyonik nişastanın karboksimetillenmesi sırasında oluşacak engeller incelendi. Ayrıca elde edilecek modifiye nişastanın soğuk suda çözünür hale getirilmesine çalışıldı. Ayrıca reaksiyon sonunda üçlü modifikasyona sahip olan nişasta ile haşılanan ipliklerin kopma mukavemetleri, uzama katsayısı tekstürel yönden incelendi. Karboksimetillasyon işleminin 40/1 Nm numara ipliğin kopma mukavemeti ve uzama katsayısı üzerine etkili olduğu görülmüştür. Çapraz bağlı katyonik karboksimetil nişastanın molekülleri üzerinde bağlanmış diğer aktif grupların miktarındaki artışın sterik engel oluşturmada dolaylı karboksimetillenme işleminde zorluklar oluştu.

5.4 Doğal Mısır Nişastasından Elde Edilen Çapraz Bağlı Katyonik Karboksimetil Nişastanın 40/1 Nm Numara İpliğe Uygulanmasının Sonuçları

Yapılan çalışmada elde edilen modifiye nişastalar haşıl çözeltileri hazırlandı. Bu haşıl çözeltileri 40/1 numara pamuk ipliğinin haşılanmasında kullanıldı. Haşılanan ipliklerin kopma mukavemetleri ölçülmüştür. Yapılan testlerden ortaya çıkan veriler ile PVA ile hazırlanan çözeltiden elde edilen veriler ve haşılanmamış iplikten alınan veriler kıyaslandı. Yapılan kıyaslama sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Haşıl lanmamış ipliğin mikroskop altında bakıldığında çok fazla miktarda lifi oluşturan saçakların olduğu ve bu saçakların haşıl lama sonrasında neredeyse tamamının ipliğin yüzeyine yapıştığı görülmüştür. Çizelge 4.6'da haşıl lanmamış ipliğin uzama katsayısı, haşıl lanmış ipliklere göre karşılaştırıldığında çok yüksek görülmekte ve bu özelliğin haşıl lama sonrası azaldığı izlenimi vermektedir. Ancak bu durumun sebebi mikroskop altında yapılan incelemede açıkça ortaya çıkmaktadır. İpliğin bükümleri arasındaki boşluklar uzama katsayısını yüksek göstermektedir.

Hem anyon hem katyon yüküne sahip nişastaya, kazandırılan bu özellik katyonik nişastayı daha üstün hale getirdiği gözlemlendi. Bağlı % POCl_3 içeriği 0,048, katyoniklik DS değeri 0,023-0,300 ve karboksimetilasyon değeri 0,34-0,39 değerine ulaştığında 40/1 numara pamuk ipliğin kopma mukavemeti ve uzama katsayısı yapılan çalışmada en yüksek seviyeye olan ulaştığı ve PVA'nın yerine tekstil sanayinde kullanılabilecek konumda olduğu görüldü

Tüm bu sonuçlar göz önünde bulundurularak ileride yapılacak olan çalışmalar için aşağıdaki öneriler sunulmuştur;

- Nişastanın çapraz bağlanmasında farklı kimyasallar (ör; formaldehit kökenli) kullanılması ile elde edilecek modifiye nişasta daha iyi mukavemetler verebilir.
- Bu çalışma doğal mısır nişastası yerine buğday nişastası, patates nişastası ve tapyoka nişastaları ile yapılarak sonuçlar karşılaştırılabilir.
- Karboksimetil nişasta sentezinde organik çözücü yöntemi ile DS oranı artırılabilir.
- Bu çalışmadan çıkan sonuca göre karboksimetil değeri olarak daha yüksek değerlerde çalışılması daha iyi sonuçlar verebilir.
- Benzer şekilde amfoterik nişastanın pozitif yük yoğunluğu artırılarak çalışma yapılabilir.

- Amfoterik nişastanın negatif yük yoğunluğu artırılarak çalışma yapılabilir.
- Çapraz bağlı nişasta yerine oksitlenmiş nişasta da ile bu çalışma tekrar yapılabilir.
- Aynı çalışma sentetik ve pamuk karışımı karma ipliklerde tekrarlanabilir.

KAYNAKLAR

- Adeyanju1 O. 2016. Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Plectranthus esculentus Starch. A Potential Disintegrant. Journal of Pharmaceutical and Applied Chemistry 2, No. 3, 189-195.
- Akarsu S. 2018. Synthesis, Characterization and Application of Carboxymethyl Potato Starch Obtain From Waste. Cellulose Chem. Technol., 53 (1-2), 35-45.
- Bismark S. 2018. Effects of differential degree of chemical modification on the properties of modified starches: Sizing, The Journal of Adhesion, 94:2, 97-123.
- Carolina S. 2015. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. Food Science and Technology, 35(2): 215-236.
- Christophe D.H. 2010. The priming of storage glucan synthesis from bacteria to plants: current knowledge and new developments. New Phytologist 188: 13–21.
- Ellis R. 1998. Starch Production and Industrial Use. J Sci Food Agric 1998, 77, 289-311.
- Goswami B. C. 2004. The Chemistry of Sizing Compound. Textile Sizing R.D. Anandjiwala, D. M. Hall. Marcel Dekker. New York, Chapter 3.
- Huizenga R.H. 1998. Development and Practice Results of Quicsolan Spr. Viakna a texil 5(3) 87-90.
- Londono N. R. 2016. Analysis of the pasting profile in corn starch: Structural, morphological, and thermal transformations, Part I. International Journal of Biological Macromolecules. Volume 91 Pages 106-114.
- Mandlawyr R. 2013. Characterisation of Starch Properties in Retorted Products. Göteborg, İsveç.

- Noda T. 2003. The effect of harvest dates on the starch properties of various potato cultivars, *Food Chemistry* 86 (2004) 119–125.
- Passauer L. 2010. Synthesis and characterisation of starch phosphates. *Carbohydrate Polymers* 82 (2010) 809–814.
- Rutenberg M. W. 1984.. Starch Derivatives Production and uses. R. L. Whistler, Starch: Chemistry and Technology, Academic Press. United Kingdom London Chapter 10, page 313-314.
- Robles M. C. 2012. Corn Tortillas: Physicochemical, Structural and Unctional Changes. J.C. Jimenez, Nova Science Publishers, New York. 98.
- Sing V. 2008. Properties of Starches Modified by Different Acids. *International Journal of Food Properties*, 11:3, 495-507.
- Spychaj T. 2013. Carboxymethyl starch with high degree of substitution: synthesis, properties and application. *Polimery*, (58), (Nr 7—8), 501—630.
- Söbüçovalı S. 2011. Maltodekstrin üretiminde bazıparametrelerin kalite üzerine etkisi. Ç.Ü. Yüksek lisans tezi, Adana, 81s.
- Türker B. 2015. Dirençli Nişasta: Tipleri, Kaynakları, Fizyolojik Etkileri ve Fonksiyonel Özellikleri. *Akademik Gıda* 13(4) 354-359.
- Thomas D. J. 1999. Starches Book, Eagen Press. St Paul,Minnesote USA, 3-4.
- Thomas D. J. 1999. Starches Book, Eagen Press. St Paul,Minnesote USA, 4-5.
- Thomas D. J. 1999. Starches Book, Eagen Press. St Paul,Minnesote USA, 5-7.
- Xie S. X. 2005. Starch Modification and Application. S. W. Cui, Food carbonhydrates Chemistry physical properties and applications, chapter 8. Taylor & Francis Group. New York.
- Yanli W. 2009. Carboxymethyl Chinese yam starch: synthesis, characterization, and influence of reaction parameters. *Carbohydrate Research* 344 (2009) 1764–1769.

- Zhu Z. 2012. Comparative Study on Sizing Properties of Amphoteric Starch and Phosphorylated Starch for Warp Sizing. *Fibers and Polymers* , Vol (13): No.2. 177-184.
- Zhang B. 2012 Synthesis and characterization of carboxymethyl potato starch and its application in reactive dye printing. *International Journal of Biological Macromolecules*. (51) 668–674.
- Zhifeng Y. J. Z. 2004. Research on the Adhesion Behaviors of Acetylated Starch to Fibre Substrates for Warp Sizing. *Cotton Textile Technology*-09
- Zhifeng Z. 2012. Comparative Study on Sizing Properties of Amphoteric Starch and Phosphorylated Starch for Warp Sizing. *Fibers and Polymers* (Vol.13): (No.2), 177-184.
- Zhang X. 2003. Synthesis and Properties of Graft Oxidation Starch Sizing Agent *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.(88):1563–1566.

ÖZGEÇMİŞ

14.11.1980 tarihinde Adana’da doğdu. İlköğrenimini Bekir Hanife Ataka ilköğrenim okulunda ve orta öğrenimini Ziya paşa İlköğretim okulunda tamamladı. Lise öğrenimini Çukurova elektrik Anadolu meslek lisesi Bilgisayar donanım bölümünde tamamladı. 2002 yılında Niğde üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde öğrenim görmeye başladı ve 2006 yılında öğrenimini tamamladı. 2007 yılında Sunar Mısır Entegre tesislerinde Kalite Kontrol Laboratuvarında çalışmaya başladı. 2013 yılında Sunar Mısır Arge Laboratuvarında Arge mühendisi olarak çalışmaya başladı ve 2016 yılında Ar&Ge şefi olduğu Sunar Mısır Arge Laboratuvarında halen Ar&Ge şefi olarak görev yapmaktadır. 2017 yılında Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümü’nde yüksek lisans öğrenimine başladı.