



**T.C.  
YALOVA ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**TARIM UYGULAMALARINDA KULLANILMAK ÜZERE  
TERMOPLASTİK NİŞASTA / POLİOLEFİN KARIŞIMLARININ  
HAZIRLANMASI VE BİYOBOZUNURLUK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**HÜSEYİN ÇAĞDAŞ ASLAN**

**DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ MEHMET ARİF KAYA  
ORTAK DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ MİTHAT ÇELEBİ**

**YALOVA  
AĞUSTOS 2022**





T.C.  
YALOVA ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

TARIM UYGULAMALARINDA KULLANILMAK ÜZERE TERMOPLASTİK  
NİŞASTA / POLİOLEFİN KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE  
BİYOBOZUNURLUK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

HÜSEYİN ÇAĞDAŞ ASLAN  
165301003

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ MEHMET ARİF KAYA  
ORTAK DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ MİTHAT ÇELEBİ

YALOVA  
AĞUSTOS 2022



## ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “TARIM UYGULAMALARINDA KULLANILMAK ÜZERE TERMOPLASTİK NİŞASTA / POLİOLEFİN KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE BİYOBOZUNURLUK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

H. Çağdaş ASLAN



## ÖNSÖZ

İnsanlık, medeniyet tarihinin başından itibaren kendini koruduğu kadar doğasını da koruyabilseydi, bugün yaşadığımız dünya çok daha güzel bir yer olurdu.

Bugünün dünyasında, yirmi birinci asrın gelenekleri her ne kadar bilgiyi yaymaya ve kolaylaştırmaya yönelmiş olsa da bilgi hala ulaşılması zor bir kavram. Bilim tarihinin başından beri insanlık, yaşadığı doğayı araştırmaya ve doğasını çözmeye çalışıyor. Bugün biz, doğa bilimleri adını verdiğimiz birikimleri kullanarak naçizane araştırmalarımızı sürdürüyoruz. Doğaya ve doğa bilimlerine, tamamladığım bu tez ile küçük de olsa bir katkı sunabilmeyi umarım.

Tezimin her aşaması da dahil olmak üzere doktora çalışmalarımda destekleriyle yanımda olan danışmanlarım Dr. Mehmet Arif KAYA ve Dr. Mithat ÇELEBİ'ye,

Günün her saatinde çözümleri, emekleri ve katkılarıyla yanımda olan Doç. Dr. Alper KAŞGÖZ ve Doç. Dr. Emre TEKAY'a

Tanıştığımız günden beri; fikirleri, değerleri, insanlığı ve öğretileriyle yolumu aydınlatan, karanlıkta kaldığım anlarda ışığını bana çeviren değerli hocam Prof. Dr. İsmail Gökhan TEMEL'e

Laboratuvar çalışmalarımda emekleriyle yanımda olan meslektaşlarım, Hüseyin BAKIRCI, Mustafa KUYUMCU, Ufuk ÇİMEN ve Ümit İŞKAN'a

Mesaide geçirdiğimiz zamanı değerli kılan, kolaylaştıran, çözüm üreten, ucundan tutan, çalışma arkadaşından çok dostluğuyla yanımda olan Hasan ŞİMŞEK'e

Mesleklerinin hakkını verip çocuklarını da bu haktan mahrum bırakmayan, varlığıma duydukları saygı ve bana olan güvenleriyle her an yanımda olan değerli öğretmenlerim; Ünser ASLAN'a ve Mustafa ASLAN'a,

Her ne kadar aynı zamanda büyümemiş olsak da fikirleri ve öğretileriyle zamandaki boşluğu doldurup, doğa bilimlerine birlikte hizmet etme imkânı bulduğum kardeşim ve meslektaşım Vahap Uygur ASLAN'a,

Hayatın bütün iyilerini ve kötülerini birlikte yaşamaya çalıştığım, güzeli de çirkini de anlamlı hale getiren değerli eşim ve meslektaşım Ayşe TURGUT ASLAN'a,

Malzeme temini sürecindeki destekleri için, Cargill Türkiye, Orhangazi Mısır İşleme Tesisi ve Tisan Mühendislik Plastikleri San. Tic. A.Ş.'ye,

2018/DR/0008 numaralı proje ile tezime sunduğu katkıyla yanımda olan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Ağustos - 2022

H. Çağdaş ASLAN



## İÇİNDEKİLER

|                                                                             |      |
|-----------------------------------------------------------------------------|------|
| ETİK BEYAN .....                                                            | i    |
| ÖNSÖZ .....                                                                 | iii  |
| İÇİNDEKİLER .....                                                           | v    |
| SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....                                        | ix   |
| SİMGELER.....                                                               | ix   |
| KISALTMALAR .....                                                           | ix   |
| TABLolar LİSTESİ.....                                                       | xi   |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                                                      | xiii |
| ÖZET .....                                                                  | xvii |
| ABSTRACT.....                                                               | xix  |
| 1. GİRİŞ .....                                                              | 1    |
| 2. GENEL BİLGİ.....                                                         | 3    |
| 2.1. Nişasta Yapısı ve Özellikleri.....                                     | 3    |
| 2.2. Termoplastik Nişasta.....                                              | 4    |
| 2.2.1. Nişastanın plastikleştirilmesi – termoplastik nişasta üretimi .....  | 4    |
| 2.2.2. Plastikleştiriciler .....                                            | 7    |
| 2.3. Polimer Karışımları (Blendleri).....                                   | 8    |
| 2.4. Reoloji .....                                                          | 12   |
| 2.4.1. Temel reolojik kavramlar .....                                       | 12   |
| 2.4.2. Polimerlerin reolojik özellikleri.....                               | 15   |
| 2.4.3. Polimer karışımlarının reolojik özellikleri .....                    | 18   |
| 3. MALZEME VE YÖNTEM .....                                                  | 19   |
| 3.1. Malzemeler.....                                                        | 19   |
| 3.1.1. Mısır nişastasası .....                                              | 19   |
| 3.1.2. Gliserol .....                                                       | 19   |
| 3.1.3. Sorbitol .....                                                       | 19   |
| 3.1.4. Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE).....                              | 20   |
| 3.1.5. Maleik anhidrit aşılanmış düşük yoğunluklu polietilen (MA-G-LDPE) 20 |      |
| 3.2. Malzeme Hazırlama Yöntemleri .....                                     | 21   |
| 3.2.1. Termoplastik nişasta (TPS) örneklerinin hazırlanması .....           | 21   |
| 3.2.2. TPS/LDPE karışımlarının hazırlanması .....                           | 22   |
| 3.2.3. Karışımların film haline getirilmesi .....                           | 23   |
| 3.3. Kullanılan Görüntüleme Yöntemleri.....                                 | 23   |



|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| 3.3.1. Polarize ışık mikroskobu .....                        | 23 |
| 3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu.....                     | 24 |
| 3.4. Kullanılan Analiz Yöntemleri .....                      | 24 |
| 3.4.1. X-Işını kırınım difraktometresi (XRD).....            | 24 |
| 3.4.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) .....         | 24 |
| 3.4.3. Termo-gravimetrik analiz (TGA) .....                  | 25 |
| 3.4.4. Reometrik analiz.....                                 | 25 |
| 3.4.5. Çekme testi .....                                     | 26 |
| 3.4.6. Su temas açılarının ( $\theta$ ) tespiti .....        | 26 |
| 3.4.7. Biyobozunurluk özelliklerinin tespiti .....           | 27 |
| 4. BULGULAR.....                                             | 29 |
| 4.1. TPS Numunelerinin Karakterizasyonu.....                 | 29 |
| 4.1.1. Morfolojik özellikler.....                            | 29 |
| 4.1.2. X-Işını difraksiyonu testi .....                      | 30 |
| 4.1.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (dsc) ..... | 31 |
| 4.1.4. Termo-gravimetrik analiz (TGA) .....                  | 33 |
| 4.1.5. Reolojik özellikler .....                             | 34 |
| 4.2. Polimer Karışımlarının Karakterizasyonu.....            | 36 |
| 4.2.1. Morfolojik özellikler.....                            | 36 |
| 4.2.2. Termal özellikler.....                                | 38 |
| 4.2.3. Mekanik özellikler .....                              | 41 |
| 4.2.4. Reolojik özellikler .....                             | 43 |
| 4.2.5. Su temas açıları.....                                 | 45 |
| 4.2.6. Biyobozunurluk özellikleri .....                      | 46 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....                                 | 49 |
| KAYNAKLAR.....                                               | 51 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                | 57 |
| TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER.....                       | 57 |
| DİĞER YAYIN VE ESERLER .....                                 | 57 |



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

### SİMGELER

|              |                          |
|--------------|--------------------------|
| $\omega$     | : Açısal Frekans         |
| $T_d$        | : Bozunma Sıcaklığı      |
| $T_g$        | : Camı Geçiş Sıcaklığı   |
| $\sigma_M$   | : Çekme Dayanımı         |
| $G'$         | : Depolanan Modül        |
| $^{\circ}$   | : Derece                 |
| $E$          | : Elastik Modül          |
| $\Delta H_m$ | : Erime Entalpisi        |
| $T_m$        | : Erime Sıcaklığı        |
| $\delta$     | : Faz Açısı              |
| $\Phi$       | : Hacim Oranı            |
| $G''$        | : Kayıp Modül            |
| $\sigma$     | : Kayma Gerilimi         |
| $\gamma$     | : Kayma Hızı             |
| $\epsilon_B$ | : Kopma Uzaması          |
| $X_c$        | : Kristalizasyon Oranı   |
| $T_c$        | : Kristallenme Sıcaklığı |
| $\tau$       | : Tork                   |
| $\eta$       | : Viskozite              |
| $\lambda$    | : Viskozite Oranı        |
| $\Delta_x$   | : Yer Değiştirme         |

### KISALTMALAR

|      |                                     |
|------|-------------------------------------|
| DSC  | : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre |
| LDPE | : Düşük Yoğunluklu Polietilen       |
| MA-G | : Maleik Anhidrit Aşıl原因mış         |
| SEM  | : Taramalı Elektron Mikroskobu      |
| TGA  | : Termogravimetrik Analiz           |
| TPS  | : Termoplastik nişasta              |
| SME  | : Özgöl Mekanik Enerji              |
| XRD  | : X-Ray Difraksiyonu                |



## TABLÖLAR LİSTESİ

|                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 3.1 Mısıır nişastasının bazı özellikleri ve kimyasal yapısı .....                                         | 19 |
| Tablo 3.2. Gliserol'ün bazı özellikleri ve kimyasal yapısı.....                                                 | 19 |
| Tablo 3.3. Sorbitol'ün bazı özellikleri ve kimyasal yapısı .....                                                | 20 |
| Tablo 3.4. LDPE polimerlerinin bazı özellikleri ve kimyasal yapısı.....                                         | 20 |
| Tablo 3.5. Maleik anhidrit aşılanmış LDPE'nin bazı özellikleri ve kimyasal yapısı .....                         | 20 |
| Tablo 3.6 TPS numune kodları ve içerikleri .....                                                                | 22 |
| Tablo 3.7 Hazırlanan karışımların bileşimleri .....                                                             | 23 |
| Tablo 4.1. TPS örneklerinin erime sıcaklıkları ve erime entalpileri .....                                       | 32 |
| Tablo 4.2. PE, TPS ve hazırlanan TPS/LDPE polimer karışımlarının ısı geçiş ve bozunma sıcaklıkları.....         | 40 |
| Tablo 4.3. PE, TPS ve TPS/LDPE polimer karışımlarının elastik modül, kopma uzaması ve çekme dayanım değeri..... | 43 |



## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Amiloz kimyasal yapısı [14].....                                                                                                                                | 3  |
| Şekil 2.2. Amilopektin kimyasal yapısı [14].....                                                                                                                           | 3  |
| Şekil 2.3. Plastikleştiricilerin çalışması .....                                                                                                                           | 7  |
| Şekil 2.4. TPS’de sıklıkla kullanılan plastikleştiriciler ve gliserole oranla<br>kullanım miktarları [4] .....                                                             | 8  |
| Şekil 2.5. Polimer alaşım ve karışımları .....                                                                                                                             | 9  |
| Şekil 2.6. Uyumsuz polimerlerde morfoloji: a) Matriste dağılmış parçacık yapı,<br>b) Matris-lif yapısı, c) Tabakalı (lamelli) yapılar, d) Eş-sürekli<br>yapılar [43] ..... | 10 |
| Şekil 2.7. Hacim ve viskozite oranlarının eş-sürekli faza etkisi .....                                                                                                     | 11 |
| Şekil 2.8. Belirli bir yönde uygulanan kuvvetin kayma ve deformasyon etkisi<br>[50] .....                                                                                  | 13 |
| Şekil 2.9. Akışkanların kayma hızı-kayma gerilimi arasındaki ilişki .....                                                                                                  | 14 |
| Şekil 2.10. Tikotropik ve reopektik akışkanlarda viskozitenin zamana bağlı<br>değişimi .....                                                                               | 15 |
| Şekil 2.11. İdeal elastik ve (b) ideal viskoz malzemelere uygulanan kuvvet<br>karşısında meydana gelen gerilmeleri [51] .....                                              | 16 |
| Şekil 2.12. Elastik davranışı simgeleyen yay ve viskoz davranışı simgeleyen<br>sönümleyici [47].....                                                                       | 17 |
| Şekil 2.13. Maxwell modelinin şematik gösterimi [47] .....                                                                                                                 | 17 |
| Şekil 2.14. Kelvin-Voight modelinin şematik gösterimi [47].....                                                                                                            | 18 |
| Şekil 3.1. TPS üretimleri için kullanılan ekstrüder .....                                                                                                                  | 21 |
| Şekil 4.1. TPS filmlerinin polarize mikroskop görüntüleri A:G20, B:G25,<br>C:G30, D:G20S10, E:G25S10, F:G30S05, G:G30S10, H:G35S05.....                                    | 29 |
| Şekil 4.2. Saf nişasta (a) ve G30S10 (b,c) örneğinin SEM görüntüleri.....                                                                                                  | 30 |
| Şekil 4.3. XRD difraktogramları.....                                                                                                                                       | 31 |
| Şekil 4.4. TPS örneklerinin DSC termogramları .....                                                                                                                        | 32 |
| Şekil 4.5. TPS örneklerinin TGA termogramları .....                                                                                                                        | 34 |
| Şekil 4.6. TPS örneklerinin G’ ve G’’ değerlerinin frekansa bağlı değişimleri.....                                                                                         | 35 |
| Şekil 4.7. TPS örneklerinin viskozite-kayma hızı grafiği .....                                                                                                             | 36 |
| Şekil 4.8. a,b TPS800, c,d TPS700, e,f TPS600 ve g,h TPS500 karışımlarına ait<br>SEM görüntüleri.....                                                                      | 38 |
| Şekil 4.9. PE, TPS ve hazırlanan TPS/LDPE polimer karışımlarının termal<br>geçiş sıcaklıkları.....                                                                         | 39 |



|                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.10. PE, TPS ve hazırlanan TPS/LDPE polimer karışımlarının bozunma sıcaklıkları .....                    | 40 |
| Şekil 4.11. PE, TPS ve hazırlanan TPS/LDPE polimer karışımlarının elastik modül ve kopma uzaması değerleri..... | 41 |
| Şekil 4.12. PE, TPS ve hazırlanan TPS/LDPE polimer karışımlarının çekme dayanımı değerleri.....                 | 42 |
| Şekil 4.13. TPS/LDPE karışımlarında kullanılan uyumlaştırıcı miktarının elastik modül üzerindeki etkileri ..... | 42 |
| Şekil 4.14. TPS harmanlarının G' ve G'' değerlerinin frekansa bağlı değişimler .....                            | 43 |
| Şekil 4.15. Viskozite değerlerinin kesme hızına bağlı değişimi .....                                            | 44 |
| Şekil 4.16. Örneklerin su temas açıları .....                                                                   | 46 |
| Şekil 4.17. TPS Numunelerinin biyobozunma özellikleri .....                                                     | 47 |
| Şekil 4.18. TPS/LDPE karışımları ve endüstriyel film örneklerinin biyobozunma miktarları .....                  | 48 |



# **TARIM UYGULAMALARINDA KULLANILMAK ÜZERE TERMOPLASTİK NİŞASTA / POLİOLEFİN KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI VE BİYOBOZUNURLUK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

## **ÖZET**

Doğada bozunarak çevre kirliliğine sebebiyet vermeyen biyobozunur ürünler, sentetik polimerlerin kullanımından kaynaklanan atık ve çevre sorunlarının azaltılmasında umut verici bir çözüm olarak değerlendirilmektedir. Termoplastik nişasta (TPS), biyobozunur ürünlerin hazırlanmasında düşük maliyeti ve kaynak bulma kolaylığı ile öne çıkmaktadır. Biyobozunur polimerlerden elde edilen ürünlerin düşük mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek için polimer karışımlarının hazırlanmasından sıklıkla yararlanılmaktadır. Polimer karışımlarının sahip olduğu morfolojinin performans özellikleri üzerine etkileri ve kontrolü ile ilgili çalışmaların önem kazandığı görülmektedir. Son yıllarda umut vadeden bir çözüm olan eş-sürekli faz morfolojisine sahip TPS esaslı polimer karışımlarının hazırlanması ve karakterizasyonları çalışmamızın hedefinde yer almaktadır. Bu amaca uygun olarak öncelikle doğal mısır nişastası ve farklı tip ve miktardaki plastikleştiriciler kullanılarak eriyik işleme yöntemiyle termoplastik nişasta (TPS) numuneleri hazırlandı. TPS numuneleri morfolojik, reolojik ve termal özellikler açısından incelendi. Elde edilen sonuçlar ışığında polietilen (PE) ile hazırlanacak polimer karışımlarında eş sürekli morfolojinin elde edilmesini sağlayacak uygun TPS örneği belirlendi. Belirlenen TPS numunesi ve PE örnekleri kullanılarak farklı bileşimlerde olacak şekilde TPS/PE esaslı polimer karışımları eriyik işleme yöntemiyle hazırlandı. Hazırlanan TPS/PE esaslı polimer karışımları mekanik, reolojik, morfolojik ve termal özellikler açısından incelendi ve TPS kompozisyonu yüksek ve eş sürekli faz morfolojisine sahip numunelerin hazırlanması için en uygun yöntem ve parametreler belirlendi. Ayrıca TPS/PE esaslı polimer karışımlarının biyobozunur özellikleri tespit edildi.

**Anahtar Kelimeler:** termoplastik nişasta, polietilen, morfoloji, eş sürekli faz, reoloji



## **PREPARATION OF THERMOPLASTIC STARCH/POLYOLEFIN BLENDS FOR AGRICULTURAL APPLICATIONS AND INVESTIGATION OF BIODEGRADABILITY PROPERTIES**

### **ABSTRACT**

Biodegradable products are considered promising solution in minimizing waste and environmental issues brought on by the usage of synthetic polymers because they do not pollute the environment as they degrade in nature. The manufacturing of biodegradable products from thermoplastic starch (TPS) stands out thanks to the low cost and simplicity of obtaining. The preparation of polymeric blends is frequently used to improve the low mechanical and physical properties of products obtained from biodegradable polymers. Recently, studies on the effects and control of the morphology of polymeric blends on performance parameters are becoming more and more important. Our research aims to prepare and characterize TPS-based polymeric blends with co-continuous phase morphology, a potential solution nowadays. For this purpose, firstly, thermoplastic starch (TPS) samples were prepared by melt processing method using natural corn starch and different types and amounts of plasticizers. TPS samples were examined in terms of morphological, rheological, and thermal properties. The optimal TPS samples were chosen in light of the results to get the co-continuous morphology in the polymer blends to be prepared with polyethylene (PE). Melt processing was used to create TPS/PE based polymer blends with various compositions using the chosen TPS and PE samples. Prepared TPS/PE based polymer blends were examined in terms of mechanical, rheological, morphological, and thermal properties, and the most suitable methods and parameters were determined for the preparation of samples with high TPS composition and co-continuous phase morphology. The biodegradable characteristics of TPS/PE based polymer combinations were also identified.

**Keywords:** thermoplastic starch, polyethylene, morphology, co-continuous phase, rheology



## 1. GİRİŞ

Polimer bilim ve teknolojisi, ilk sentez polimerlerinden bu yana sürekli olarak gelişme göstermiştir. Bu gelişmeler nedeniyle polimer malzemelere olan ilgi artmış ve bu malzemelerin kullanım alanlarının giderek genişlemesi günümüzde kullanılan polimer malzemelerin farklılaşmasını sağlamıştır. Günümüzde hemen her alanda kullanılabilen polimerler, kullanıldığı alanın ihtiyacına uygun olarak karıştırma, yeniden sentezleme, katkı maddeleri ile geliştirme gibi farklı yöntemler ile çeşitlendirilebilmektedir [1–4].

Polimerlerin kullanım alanlarının çok geniş olması ve yıllık kullanım miktarlarının milyar tonlar ile ifade edilmesi polimer malzemelerin atık problemlerini ortaya çıkarmaktadır. Günümüz koşullarında kullanılan polimerlerin büyük çoğunluğu sentetik olarak üretilmekte ve doğada kaybolmaları uzun yıllar almaktadır. Atık bertarafı plastik malzemeler için her zaman sorun teşkil etmiştir ve konuyla ilgili çalışmalar sürekli olarak devam etmektedir [1,5,6]. Dünya, uzun yıllardır küresel ısınma, su sıkıntıları, çevre kirliliği gibi sorunlar ile mücadele etmektedir. Mücadelesi devam eden sorunlar içinde çevre kirliliği ön sıralarda yer almakta ve toplum kaynaklı kirliliğin önlenmesi için atılan adımların her geçen gün önemi daha belirgin hale gelmektedir.

Polimer bilimi ve teknolojisi de yeni keşiflerini dünyadaki çevre sorunlarına paralel olarak çevreye daha az zararlı malzemelerin üretimi üzerine yapmaya başlamıştır. Sentetik polimerler yerine doğal kaynaklı polimerlerin ve en çok kullanılan halleriyle plastiklerin keşfi ile günlük hayatımızda kullanımının başlangıcı yakın geçmişimize denk düşmektedir. Günümüzde hemen her alanda doğal kaynaklı plastiklerin kullanılabilmesi için çalışmalar sürmektedir. Fosil kaynakların sonuna yaklaşılması, dünya iklimindeki değişiklikler ve küresel ekonomik problemler nedeniyle petrol kaynaklı plastik malzemelerin maliyet yükseklikleri gibi nedenlerle, polimer malzeme sektöründe geleneksel polimerlerin yerini doğal kaynaklı polimerler almaktadır. Öyle ki doğal polimerler, uzay uygulamalarından, günlük hayattaki ambalajlara kadar çok geniş bir alanda kullanılmak üzere geliştirilmektedir [7,8].

Doğal kaynaklı polimer malzemelerin biyolojik uyumlulukları, doğadaki bozunma sürelerinin kısa olması, bozunma ürünlerinin çevre sağlığına zarar vermemeleri,

kaynak kolaylığı gibi özellikleri bu polimerlerin her geçen gün daha da dikkat çekmesini sağlamaktadır [8,9].

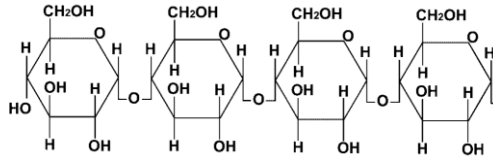
Bu tez kapsamında doğal kaynaklı bir polimer olan nişasta, farklı plastikleştiriciler kullanılarak termoplastik nişasta (TPS) haline getirildi. Üretimi yapılan TPS'lerin özellikleri tespit edildi, gündelik hayatta sıklıkla kullanılan ambalaj sektörü ve bölgemizdeki önemli bir sektör olan tarım uygulamalarında kullanılan iki farklı tipte polietilen örneği ile TPS'lerin polimer karışımları hazırlandı. Hazırlanan örnekler sıcak basınçlı kalıplama (hot press) yardımıyla film haline getirilerek malzemelerin termal, mekanik, reolojik ve morfolojik özellikleri incelendi.



## 2. GENEL BİLGİ

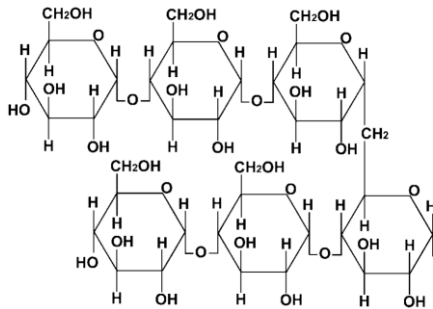
### 2.1. Nişasta Yapısı ve Özellikleri

Nişasta, amiloz ve amilopektin olarak isimlendirilen, iki tür polisakkarit biriminden oluşan doğal kaynaklı bir polimerdir. Mısır, patates, buğday, pirinç gibi birçok bitkinin kök ve gövdelerinde bol miktarda bulunur. Kolay işlenme ve maliyet düşüklüğü açısından Türkiye’de en çok üretimi yapılan türü mısır nişastasıdır. Nişasta Sanayicileri Derneği’nin 2021 yılı raporuna göre yaklaşık 420.000 ton mısır nişastası üretimi gerçekleştirilmiştir. Nişastanın kimyasal yapısında, iki farklı polisakkarit birimi ve çok sayıda hidroksil grubu bulunur. Hidroksil gruplarının neden olduğu hidrojen bağları sayesinde nişasta molekülleri arasında, kuvvetli molekül arası etkileşim oluşmaktadır. Bu bağlar ile amiloz ve amilopektin birimlerinin düzenli dizilimi, moleküler hareketliliği kısıtlı hale getirmekte ve bu nedenle nişasta moleküllerinin işlenme kabiliyeti azalmaktadır [9–13].



Şekil 2.1. Amiloz kimyasal yapısı [14]

Doğal nişasta, polisakkarit birimlerinin miktar ve düzenlerine bağlı olarak amorf ve yarı kristal bir yapı sergiler. Nişastadaki amiloz birimlerinin amorf, amilopektin birimlerinin ise kristal yapıyı oluşturduğu raporlanmaktadır. Nişastanın kaynağına göre ise amiloz ve amilopektin oranlarının da farklılık gösterdiği ve genel olarak %15-30 arasında amiloz, %70-85 arasında amilopektin birimleri mevcut olduğu bilinmektedir [9,10,12,13].



Şekil 2.2. Amilopektin kimyasal yapısı [14]

Nişastanın ambalaj malzemeleri için kullanılmasına olan ilgi, evre kirliliği ile ilgili farkındalığın büyük ölçüde arttığı 1970’li yıllarda ortaya çıkmıştır. O zamandan bu yana da nişastanın yeni ürünlerde kullanılması giderek artış göstermiştir. Maliyeti nedeniyle nişasta, polimer malzeme sektörü açısından her zaman kabul edilebilir bir hammadde kaynağı olarak görülmüştür [9,14].

## **2.2. Termoplastik Nişasta**

Termoplastik Nişasta (TPS) son yıllarda kullanımı önemli ölçüde artan bir polimerdir. Termal ve mekanik açıdan bakıldığında geleneksel termoplastiklerle hemen hemen aynı işleme koşulları ve farklı uygulamalarda (film, ambalaj, eczacılık) kullanımına müsaade eden yapısı ile son yıllarda özellikle dikkat çeken bir polimerdir. Nişasta farklı tip ve orandaki plastikleştiriciler sayesinde ısı işlemler kullanılarak kolaylıkla termoplastik hale getirilmektedir [9,11,12,15,16]. Nişasta yapısındaki hidrojen bağları, nişasta moleküllerinin hareket alanını sınırlandığı için işlenebilirlik özelliği azdır. Ancak plastikleştiriciler kullanılarak bu güçlü hidrojen bağları kırılarak termoplastik nişasta elde edilir [9,17–19].

Nişasta, bir dolgu ve katkı maddesi olarak geleneksel plastik malzemelerde ve özellikle poliolefinlerde maliyet düşürme, doğada bozunma özelliği kazandırma ya da kompozit malzeme üretiminde rijitliği arttırmak için kullanılmaktadır. Ancak nişasta ile ilgili çalışmaların artmasıyla birlikte özellikle tek kullanımlık ürünlerde sentetik polimerler yerine nişasta esaslı malzemelerin kullanılması ile ilgili yeni keşifler yapılmıştır. Burada nişastanın termoplastik hale getirilmesi mükemmel bir çözüm olarak, TPS’nin geleneksel polimerlerin yerini almasını sağlamıştır [9,14]. TPS’nin sentetik polimerlere alternatif olarak kullanılmasının en önemli nedeni ise, enjeksiyon, ekstrüzyon gibi geleneksel yöntemler ile kolaylıkla şekillendirilebilmesidir [19].

### **2.2.1. Nişastanın plastikleştirilmesi – termoplastik nişasta retimi**

Nişastanın plastikleştirilmesinin esasında; plastikleştiriciler kullanılarak nişasta yapısındaki amiloz ve amilopektin hareketliliğinin arttırılmasıyla birlikte uygulanan ısı ile moleküller arası etkileşimin ortadan kaldırılması ve nişasta kristal yapısının bozularak, nişasta ile plastikleştirici arasında yeni etkileşimler sonucu farklı kristal yapılarının oluşturulması vardır [9].

Nişasta tanecikleri, ısıtıldıklarında erime noktasına gelmeden bozunma sıcaklığına ulaşır. Bu nedenle nişasta moleküllerini bir arada tutan hidrojen bağlarının eriyik işleme koşullarını sağlayabilmek için yeniden düzenlenmesi gerekir. Isı ve kayma gerilimi (shear stress) etkisiyle kristal yapı bozulur ve erime sıcaklığının altına kadar soğutulma işlemi yapılarak yeni bir kristal yapı oluşturulur. Termo-plastikleştirme sürecinde ısı, kayma gerilimi, ısıtma, sürtünme, karıştırmaya ve yoğurma gibi uygulamaları yaparken aynı zamanda soğutma ile kristal yapının yeniden oluşturulmasını da sağlayan, tercihen çift ya da tek vidalı ekstrüder sistemleri bu açıdan kolay ulaşılabilir bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır [9]. TPS'deki amiloz birimleri, amilopektin birimlerine oranla daha fazla hareket kabiliyetine sahiptir ve bu durum amiloz birimlerinin daha hızlı düzenlenmesine olanak tanır. Ancak amilopektin birimlerinin daha kısıtlı hareket etmesi sonucu düzenlenmeleri birkaç gün sürebilir. Dolayısıyla TPS'nin kristal yapısının tam olarak oluşması, yapıdaki amiloz ve amilopektin oranına doğrudan bağlıdır [13].

Nişastanın plastikleştirilmesi konusundaki ilk çalışmalarda, nişasta tanecikleri ile suyun etkileştirilmesiyle yapıdaki serbest hidroksil gruplarının su absorblayarak şişmesi ile oluşan süspansiyonun ısıtılarak kristalliğın kademeli olarak yok edilmesi raporlanmıştır. Bu süreç, jelatinizasyon olarak adlandırılmıştır. French Lai ve Kokini, çalışmalarında jelatinizasyon için ekstrüder kullanmıştır. Ekstrüzyondaki yüksek kesme kuvveti ve yüksek basınç sonucu suyun kaynama sıcaklığı yükseltilerek nişasta granül yapısının tam olarak bozulması sağlanmıştır [9,20,21].

Sonraki araştırmalarda, su yerine kaynama noktası çok daha yüksek olan gliserol tercih edilmiştir. St-Pierre ve ekibi; %10 su ve %15 gliserol kullanarak tek vidalı ekstrüderde 150°C'de plastikleştirme sağlamıştır [20]. Bikiaris ve ekibinin çalışmalarında ise %25 gliserol ile ekstrüder yerine reomikser kullanılarak 180°C sıcaklıkta plastikleşme sağlanmıştır [20,22]. Rodriguez-Gonzalez ve ekibinin çalışmalarında farklı oranlardaki gliserol ve su karışımı çift vidalı ekstrüderde plastikleştirme için kullanılmıştır [23]. Ancak başka bir çalışmada gliserole ek, ağırlıkça %10 su ilavesi ile elde edilen TPS'de plastikleşmenin daha etkin sağlandığı, buna karşılık yapıdaki suyun sonraki aşamada polimer karışımlarının hazırlanması sırasında mekanik özelliklerde düşüşe neden olduğu aktarılmıştır [9,24,25].

Günümüzde ise gliserol, nişastanın plastikleştirilmesi işlemlerinde ilk sırada kullanılan plastikleştirici olarak yerini almıştır. Martins ve ekibi, çalışmalarında %30, Sabetzadeh ve arkadaşları %35, Khanoonkon ve arkadaşları %40 oranında gliserol kullandıklarını raporlamışlardır [26]. Literatürdeki çalışmalar farklı oranlarda gliserolün kullanılması ile TPS'nin oda sıcaklığındaki fiziki yapısının etkilendiğini ortaya koymaktadır. Ek olarak gliserol miktarının yükselmesiyle TPS'nin camsı yapıdan kauçuğumsu yapıya geçtiği de rapor edilmektedir [4,26–28]. Pushpadass ve ekibinin, ağırlıkça %25 oranındaki gliserol miktarı içeren 10:90 oranındaki LDPE:TPS karışımının en iyi mekanik özelliği gösterdiğini ve artan gliserol miktarının, gerilme mukavemeti ve modülleri düşürdüğünü rapor etmektedirler [29].

Nişastanın ısıtılma yöntemleri ile işlenmesi sırasında ortaya çıkan jelatinizasyon, erime ve yeniden kristallenme gibi çoklu faz geçişleri nedeniyle, nişasta ekstrüzyon süreci klasik polimerlere göre daha karmaşıktır. Bu proses sırasında nişasta; yüksek basınç, sıcaklık, mekanik kuvvetler gibi farklı etkilere maruz kalır ve nişastada kimyasal ve fiziksel değişikliklerin yanı sıra nişastanın kristal yapısı da bozulur [9,30].

Sıcaklık profili ve vida hızı gibi ekstrüzyon parametreleri nişastanın mekanik yapısını önemli ölçüde etkiler. Nişasta ekstrüzyonunda reaksiyonları etkileyen en önemli parametrelerden biri özgül mekanik enerjidir. Özgül Mekanik Enerji (SME), malzemenin birim kütlesi başına ifade edilen, malzeme içinde ısı olarak yayılan mekanik enerji miktarıdır ve bu enerji Garcia ve ekibinin raporladığı eşitliğe göre hesaplanabilir [31,32].

$$SME = \frac{P \times \tau \times \frac{RPM_{gerçek}}{RPM_{maksimum}}}{\dot{m}} \quad (2.1)$$

Burada SME; özgül mekanik enerji, P; motor gücü (kW),  $\tau$ ; ekstrüderin boş çalışırken ve dolu çalışırken ölçülen tork değerleri arasında fark,  $RPM_{gerçek}$ ; ekstrüderin çalışması sırasındaki vida dönüş hızı (rpm) ,  $RPM_{maksimum}$ ; ekstruder vidasının maksimum dönüş hızı (rpm) ve  $\dot{m}$ ; sistemdeki kütle akısı (kg/sn) olarak tanımlanır.

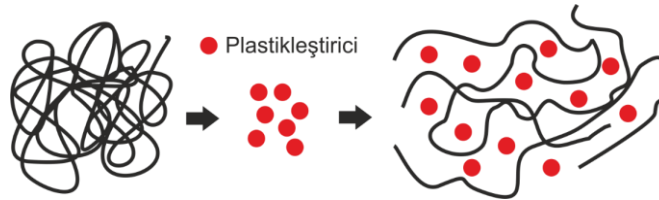
Eğer özgül mekanik enerji değeri düşük ise nişasta taneciklerinin parçalanması sağlanamaz ve ekstrüzyon işlemi tamamlanamaz. Oniszuk ve ekibinin tek vidalı ekstruderde mısır nişastasası ile yaptığı ve 60, 80 ve 100 rpm vida hızlarını kullandığı

çalışmada vida hızının artırılması sonucunda özgül mekanik enerjinin de arttığı raporlanmıştır [33].

Yukarıdaki eşitliğe bakıldığında da anlaşılaçağı üzere vida dönüş hızının özgül mekanik enerji üzerinde önemli bir rol oynadığı ve son ürün özelliklerine etki ettiğı görölmektedir. Düşük vida hızlarında düşük özgül mekanik enerji nedeniyle TPS prosesinin başarıyla tamamlanmadığı söylenebilir. Başka bir çalışmada Li ve ekibi farklı amiloz/amilopektin oranına sahip nişastaların işlenebilirliği ile ilgili sonuçlar vermiştir. Burada vida hızının tork üzerindeki etkileri incelenmiş ve 120 rpm üzerindeki hızların kararsız tork değerlerine sebebiyet verdiği ve bunun kafadaki eriyik akışında da süreksizliğe neden olduğu raporlanmıştır [34].

### 2.2.2. Plastikleştiriciler

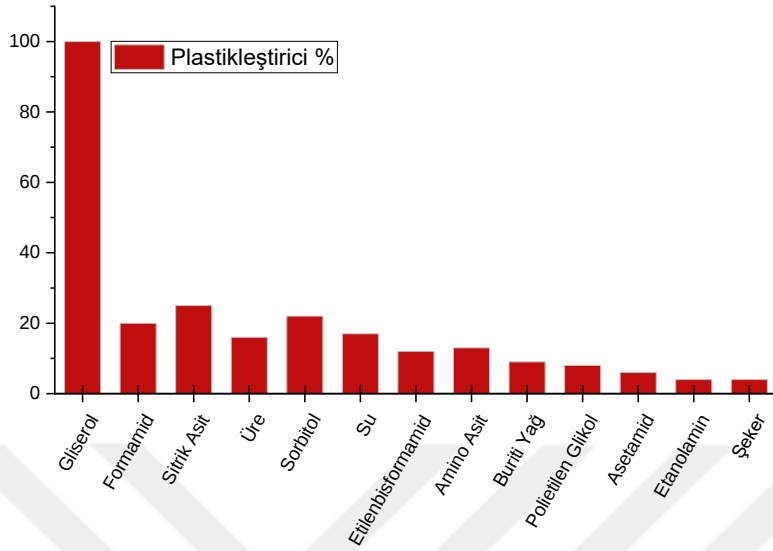
Plastikleştiriciler, plastik işleme karışımlarına eklenerek polimerin erime ve camsı geçiş sıcaklıklarını düşüren malzemeler olarak tanımlanabilirler [35]. Nişastanın termoplastik hale getirilmesi için en önemli rolü plastikleştiriciler üstlenir. Plastikleştiriciler, nişasta moleküllerinden çok daha küçüktür ve böylelikle nişasta makromolekülleri arasına girerek hidrojen bağlarını zayıflatarak zincirlerin birbirinden ayrılmasını sağlayabilirler. Soğutma sonrasında ise moleküller arasında yeni etkileşimlerin oluşmasını ve farklı kristal yapının oluşmasını sağlarlar. Dolayısıyla plastikleştiricinin türü ve bileşimdeki oranı, TPS'nin su ile olan etkileşimi, camsı geçiş sıcaklığı ve mekanik özellikleri üzerinde doğrudan etkili olmaktadır [13]. Su nişasta için diğer plastikleştiricilere göre daha kolay erişilebilen bir malzeme olsa da TPS üretiminde yüksek kaynama sıcaklığı ve görece düşük maliyeti nedeniyle gliserol başta olmak üzere polioller ilk sırayı almış gibi görünmektedir [4].



Şekil 2.3. Plastikleştiricilerin çalışması

Gliserole ek olarak ise üre, aminler, karboksilik asitler ve tuzlar, iyonik sıvılar, aminoasitler, şekerler gibi farklı malzemeler de plastikleştirici olarak TPS üretiminde

kullanılmaktadır [9]. Şekil 4.'de gliserole oranla farklı plastikleştiricilerin TPS üretimindeki kullanım oranları verilmiştir.

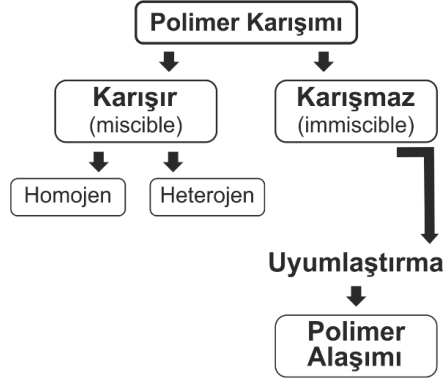


Şekil 2.4. TPS’de sıklıkla kullanılan plastikleştiriciler ve gliserole oranla kullanım miktarları [4]

### 2.3. Polimer Karışımları (Blendleri)

Polimer karışımları, uygulama alanına göre istenen özellikteki polimer malzemelerin elde edilmesi için üretilen malzemelerdir. İstenilen özelliklere uygun malzemelerin hazırlanmasında yeni bir polimer sentezlemek uzun yıllar süren zorlu bir süreçtir. Bu nedenle halihazırda kullanılan polimerlerin birbiri ile karıştırılması daha kolay ve düşük maliyetli bir yöntem olarak hemen her uygulamada kullanılmaktadır [9]. Üretilen toplam termoplastik malzemenin yaklaşık %10’u polimer karışımlarında kullanılır. Plastik malzemelerde genel olarak büyüme hızı %2-3 oranında olurken polimer karışımları için %7-8 arasındadır [36,37].

Polimer karışımlarının hazırlanmasında, karışımı oluşturan polimerlerin birbiri arasındaki etkileşimleri göz önüne alınarak uygun bir karıştırma yöntemi belirlenir. Termodinamik açıdan polimer karışımları iki farklı sınıfta değerlendirilir. Bunlar uyumlu/karışabilir (miscible) polimer karışımları ya da uyumsuz/karışamaz (immiscible) polimer karışımlardır. Bunlara ek olarak da uyumsuz polimer karışımları bileşenleri arasındaki etkileşimleri arttırarak birbirleri ile uyumlu hale gelmelerini sağlayan uyumlaştırma yöntemleriyle de polimer alaşımları elde edilebilir [35–37].



Şekil 2.5. Polimer alaşım ve karışımları

Zincirleri üzerinde uygun fonksiyonel grup bulunan ve bileşenler arasında hidrojen bağı, dipol-dipol, iyon-dipol veya yük transferi gibi etkileşimler sağlayabilen polimerlerin oluşturduğu karışımlar birbiri ile uyumlu olarak tanımlanabilir ve bu karışımlar uyumlu (miscible) karışımlar olarak sınıflandırılırlar [38,39].

Polimer zincirlerinin uzun ve molekül ağırlıklarının büyük olması ve karıştırma işlemi süresince entropi değişiminin çok sınırlı olması nedeniyle birçok polimer harmanı arasında etkileşimler sağlanamaz. Bu durumda da polimerlere uyumsuz (immiscible) karışımlar olarak sınıflandırma yapılır. Bilinen bir çok polimer karışımı bu türdedir [38].

Polimer karışımlarını oluşturmadaki ana amaç istenilen özelliklerin elde edilmesi olduğundan, oluşturulacak karışımın uygulama alanı özellikle dikkate alınarak, karışımı oluşturacak polimerlerin seçimi ve oranları belirlenir. Temelde iki polimerin karıştırılması, karışımı oluşturan polimerlerin ön plana çıkan özelliklerinin tek bir malzemede birleştirilmesi olarak düşünülse de karışımdaki polimerlerin istenmeyen özellikleri de ortaya çıkabilir [36,37,40].

Polimer karışımları son yıllarda yüksek performanslı polimer malzemeler için önemli bir yeni malzeme üretme yöntemi olarak kullanılmaktadır. Burada karışım teknolojilerinin uygunluğu ile fiziksel, mekanik ve diğer özelliklerin kombinasyonları elde edilebilir ve belirli son kullanım uygulamalarının ihtiyaçlarına göre de ayarlanabilmektedir [40,41].

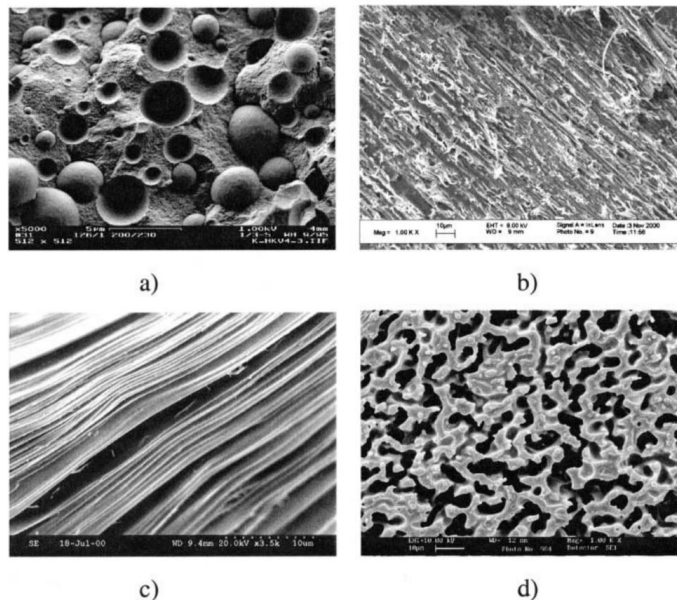
Çoğu ticari polimer, yüksek moleküler ağırlıkları ve olumsuz etkileşimleri nedeniyle karışmaz ve bu nedenle çok fazlı yapılar oluşturur. Çok fazlı malzemelerin özellikleri, bileşen polimerlerin özellikleri, fazlar arasındaki yapışma ve eriyik karıştırma işlemi

sırasında oluşturulan karışımın morfolojisi ile belirlenir [40,42]. Karışım morfolojisi ise karışımındaki bileşenlerin reolojik özelliklerine, arayüzey gerilimlerine, bileşim miktarları ve işleme koşullarına bağlı olarak değişir [42].

Uyumsuz polimerlerin karışımlarının hazırlanmasında 4 temel morfolojik yapı elde edilir;

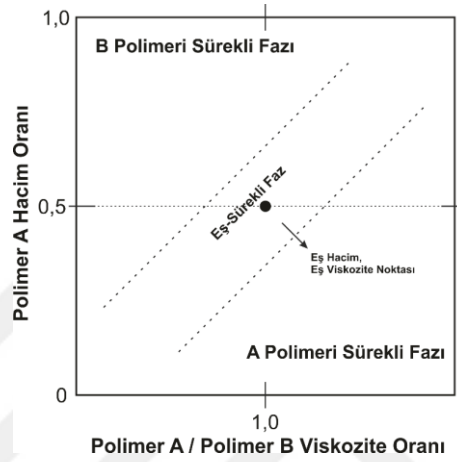
- Matriste dağılmış parçacık yapıları
- Matris-lif yapıları
- Tabakalı (lamelli) yapılar
- Eş-sürekli yapılar

Pek çok polimer karışımı, ticari olanlar da dahil olmak üzere matriste dağılmış parçacıklı yapılara sahiptir [40]. Özellikle polimerlerin daha tok hale getirilmesi için, kauçuk-polimer karışımlarında kauçuk parçacık boyutu, kauçuk tipi, kauçuk içeriği ve arayüzey özelliklerinin mekanik özellikler üzerindeki etkisi ile ilgili birçok çalışma mevcuttur [43]. Farklı polimer karışımları ile ilgili çalışmaların artmasıyla birlikte eş-sürekli yapılara olan ilgi de artmaktadır. Burada eş-sürekli faz morfolojisinin mekanik açıdan diğer uyumsuz karışım tiplerine göre daha üstün özellikler göstermesinin etkisi büyüktür. Eş-sürekli yapıdaki bir polimer karışımı mekanik modüle maksimum katkı sağlar. Aynı zamanda darbe dayanımına da sinerjistik etki gösterdiği kanıtlanmıştır [40].



Şekil 2.6. Uyumsuz polimerlerde morfoloji: a) Matriste dağılmış parçacık yapı, b) Matris-lif yapısı, c) Tabakalı (lamelli) yapılar, d) Eş-sürekli yapılar [43]

Eş-sürekli morfoloji; her iki polimerin oluşturduğu eksiksiz bir ağ yapısı olarak tanımlanabilir. Polimer malzemelerde eş-sürekli yapıların elde edilmesi için genellikle iki yöntem kullanılır. Bunların ilki, endüstriyel olarak da kullanılan, faydalı polimer karışımlarının hazırlandığı eriyik karıştırma yöntemidir. İkincisi ise polimerlerin zincirler düzeyinde karıştırılmasıdır. Burada iç içe geçmiş (interpenetre) moleküler ağların oluşturulması için blok kopolimerler sentezlenerek de eş sürekli faz morfolojisi oluşturulabilir [44,45].



Şekil 2.7. Hacim ve viskozite oranlarının eş-sürekli faza etkisi

Bu çalışma kapsamında eriyik karıştırma yöntemiyle polimer karışımlarının eş-sürekli morfoloji ile oluşturulması hedeflenmektedir. Eriyik karıştırma ile eş-sürekli morfolojiler geliştirebilmek için esas olarak polimerlerin viskozitelerinin ve hacimlerinin eşit olması gerekir. Ancak birçok polimer karışımı sisteminde viskoziteler farklıdır ve düşük viskoziteli olan faz sürekli olma eğilimindedir. Burada eş sürekli faz oluşturmak için ise yüksek viskoziteli fazın hacim oranı viskozite farkları oranında artırılmalıdır. Bu durum niteliksel olarak Şekil 2.7’de tanımlanmış ve Denklem (2.2) ile matematiksel olarak ifade edilmiştir.

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} \times \frac{\eta_2}{\eta_1} \cong 1$$

Burada  $\eta_i$  viskozite ve  $\Phi_i$  hacim oranıdır.

$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \lambda$  olarak ifade edildiğinde  $\Phi_1 = 1 - \Phi_2$  olur.

Öyleyse;

$$\phi_1 = \frac{1}{1 + \lambda} \quad (2.2)$$

olarak tanımlanabilir.

## 2.4. Reoloji

Reoloji en genel tanımıyla malzemelerin akış özelliklerini inceleyen bir bilim dalıdır. Malzemelerin moleküler yapısı, kimyasal bileşimi, sıcaklık, kuvvet ve zaman arasındaki karşılıklı ilişkiyi tanımlayarak maddenin akışı ve deformasyonunun incelenmesini sağlar [46–48]. Reoloji, farklı tür malzemelerin davranış analizleri, raf ömürlerinin tespiti, uzun süreli kullanım performansları gibi malzeme özelliklerinin belirlenmesinde en sık başvurulanan bilim dallarından biridir.

Polimer malzemelerde ise yapısal özellikler başta olmak üzere, şekillendirme süreçlerinin kontrolü, çok bileşenli malzemelerin fiziki ve akış özelliklerinin belirlenmesi, katkı-dolgu ve matris uyumlulukları, polimer karışımlarının uyumlulukları gibi birçok konuda nicel veri sağlamak için reoloji biliminden yararlanılmaktadır [49].

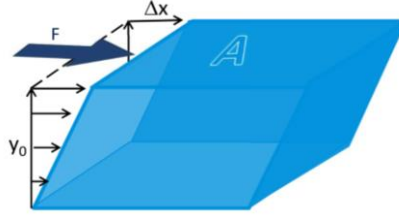
### 2.4.1. Temel reolojik kavramlar

#### 2.4.1.1. Kayma gerilimi (Shear stress) ( $\sigma$ )

Kayma gerilimi, akışkan malzemeye bir yönde uygulanan kuvvetin birim alana olan oranı olarak tanımlanabilir ve  $\sigma$  sembolü ile gösterilir, birimi Pascal (Pa)'dır. Genel olarak Denklem (2.3)'deki gibi formüle edilir.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.3)$$

Burada F, Newton (N) cinsinden uygulanan kuvveti; A, metrekaare ( $m^2$ ) cinsinden kuvvetin uygulandığı kesit alanını belirtir. Şekil 2.8'de basit bir kayma ve deformasyon mekanizması açıklanmıştır.



Şekil 2.8. Belirli bir yönde uygulanan kuvvetin kayma ve deformasyon etkisi [50]

#### 2.4.1.2. Kayma hızı (Shear rate) ( $\gamma$ )

Kayma gerilimi nedeniyle akışkanda oluşan deformasyonun değeri olarak tanımlanır. Şekil 2.8’de görüldüğü üzere bir düzlemde laminar hareket eden bir akışkan malzemeye F yönünde bir kuvvet uygulanırsa akışkana ait maksimum hız ( $V_{\max}$ ) üst plakada ölçülür ve sabit plakaya doğru hız azalır. Buradaki hız değişiminin yüksekliğe göre değişimi kayma hızı olarak tanımlanır ve Denklem (2.4)’teki gibi formüle edilir. Birimi  $s^{-1}$ ’dir.

$$\gamma = \frac{dv}{dy} \quad (2.4)$$

#### 2.4.1.3. Viskozite ve Akış

Temel olarak viskozite akmaya karşı direnç olarak tanımlanır. Newton’un 1687’de kaleme aldığı “Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica” adlı kitapta, akışkan molekülleri arasındaki sürtünmeyi akmaya karşı direnç olarak tanımlamıştır. Bu tanıma göre de viskozitenin temel nedeninin akışkan molekülleri arasındaki sürtünme kuvvetinin etkisi olduğu, akma yönüne ters yönde etkileyen sürtünme kuvvetinin viskoziteyi ortaya çıkardığı anlaşılmaktadır [47].

Reolojik olarak viskozite, Denklem (2.5)’teki gibi; akışkan malzemeye uygulanan kayma geriliminin, akışkanın gösterdiği kayma hızına oranı olarak tanımlanır.

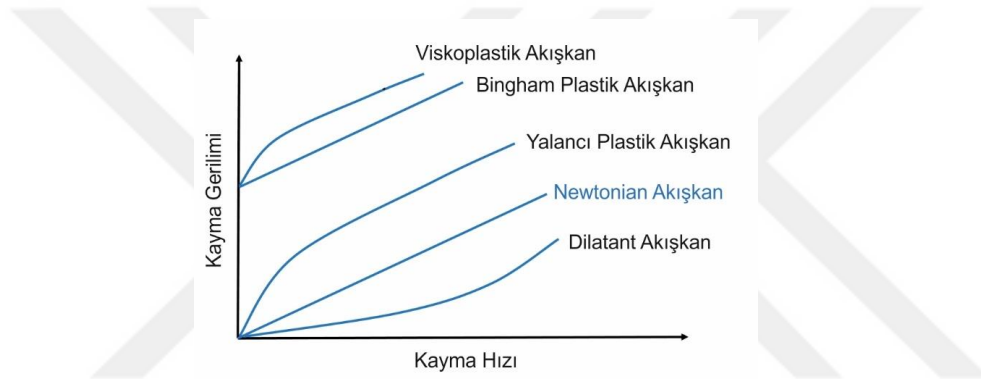
$$\eta = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (2.5)$$

Denklem (2.5)’e göre tanımlanan viskozite birimi  $\frac{N}{m^2} \times s = poise$ ’dir. Bu değer kinetik viskozite olarak adlandırılmaktadır [49].

Newton’un viskozite kanunu bir akışkanın molekülleri arasındaki kayma hızının, kayma gerilimi ile doğru orantılı olduğunu ifade eder. Buna göre viskozite kayma hızına bağlı olarak değişmez. Viskozitenin değişmesi için sıcaklık ve basınç gibi

termodinamik etkilere ihtiyaç vardır. Newton'un açıkladığı türdeki akışkanlar, Newtonyen Akışkan olarak tanımlanmaktadır. Düşük molekül ağırlığına sahip olan hava, su, alkol, yağ, eriyik metaller gibi bir çok akışkan Newtonyen akışkanlara örnek olarak gösterilebilirler [47].

Newtonyen akışkanlarda olduğu gibi kayma hızı ile kayma gerilimi arasında doğrusal bir orantı bulunmayan akışkanlara da Non-Newtonyen akışkanlar denir. Non-Newtonyen akışkanlar kayma hızı ve kayma gerilimi arasındaki değişime bağlı olarak; yalancı plastik akışkan, dilatant akışkan, Bingham plastik akışkan ve viskoplastik akışkan olarak dört farklı grupta incelenirler. Akışkanların kayma hızı-kayma gerilimi arasındaki ilişki Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9. Akışkanların kayma hızı-kayma gerilimi arasındaki ilişki

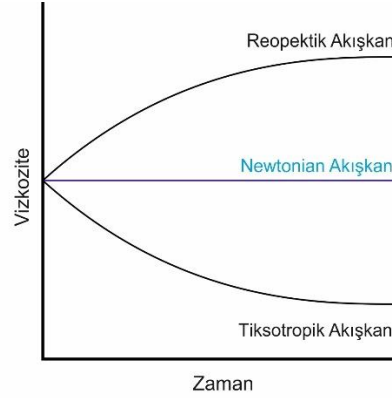
Yalancı plastik akışkanlarda kayma gerilimindeki artış ile viskozite azalmaktadır. Buna kayma incelmesi (shear thinning) adı verilir. Sprey boya gibi akışkanlar örnek verilebilirler.

Dilatant akışkanlarda kayma gerilimi artar ise viskozite de artar. Buna kayma kalınlaşması (shear thickening) adı verilir. Yüksek konsantrasyonlardaki nişasta ve su karışımları bu tür akışkanlara örnek olarak verilebilir.

Belirli bir eşik değerine ulaşana kadar akma göstermeyen ancak kayma geriliminin eşik değerin üzerine çıkması ile akış gösteren fakat bu gerilim değerinin üzerinde de Newtonian akışkana benzer hareket eden akışkan malzemeler ise Bingham akışkan olarak adlandırılır. Kremler ve diş macunları buna örnek gösterilebilirler.

Yine belirli bir kayma gerilimine kadar akış göstermeyen ancak eşik kayma geriliminden sonra kayma incelmesi sergileyen akışkanlara da viskoplastik akışkan denir.

Bu akışkanların tamamında viskozite, sabit bir kayma gerilimi altında zamana bağlı olarak değişmemektedir. Ancak bazı akışkanlara sabit bir kayma gerilimi uygulanmasına karşın viskozite zamana bağlı olarak değişebilmektedir. Bu tür akışkanlara da zamana bağlı akışkanlar adı verilir. Reopektik ve tiksotropik akışkan olarak ikiye ayrılan bu akışkanlara ait viskozite zaman grafikleri aşağıda verilmiştir.



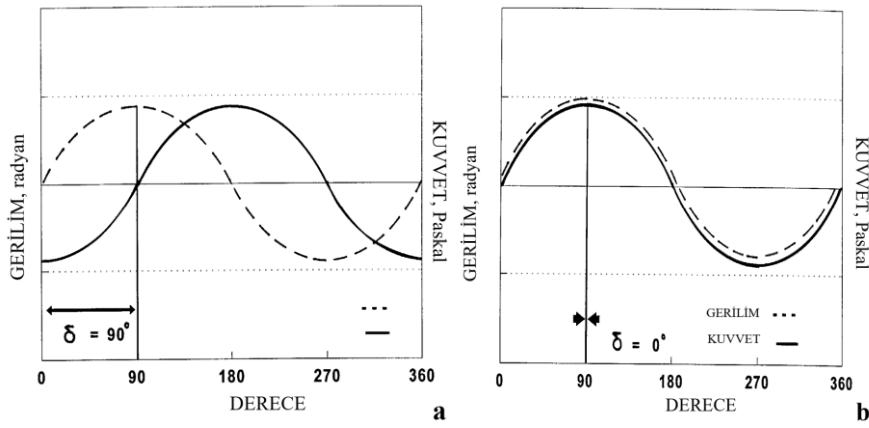
Şekil 2.10. Tiksotropik ve reopektik akışkanlarda viskozitenin zamana bağlı değişimi

Reopektik akışkanlarda sabit gerilim altında zamana bağlı olarak viskozite artış gösterir. Gerilimin uygulandığı süre arttıkça viskozite de artar. Baskı mürekkepleri örnek olarak gösterilebilir.

Tiksotropik akışkanlarda ise sabit gerilim altında zamana bağlı olarak viskozite azalır. Gerilimin uygulandığı süre arttıkça viskozite azalır. Bu tip akışkanlara mayonez ve yoğurt örnek olarak gösterilebilir.

#### 2.4.2. Polimerlerin reolojik özellikleri

İdeal elastik katı malzemeler, uygulanan kuvvetin tamamını enerji olarak üzerinde depolayabilen ve kuvvet kaldırıldığında ise bu enerjiyi kullanarak eski haline dönebilen malzemelerdir. İdeal viskoz sıvılar ise uygulanan kuvvetin etkisi ile deformasyona uğrayan ve kuvvet kaldırıldığında eski haline dönme davranışı gösteremeyen malzemelerdir. İdeal viskoz sıvılara bir kuvvet uygulandığında bu kuvvet moleküllerin hareketlerine dolayısıyla akışa harcanır ve kuvvetin kaldırılması ile eski haline dönüş mümkün olmaz. Kuvvet karşısında malzemelerin gösterdikleri gerilim Şekil 2.11’de gösterilmektedir.



Şekil 2.11. İdeal elastik ve (b) ideal viskoz malzemelere uygulanan kuvvet karşısında meydana gelen gerilimleri [51]

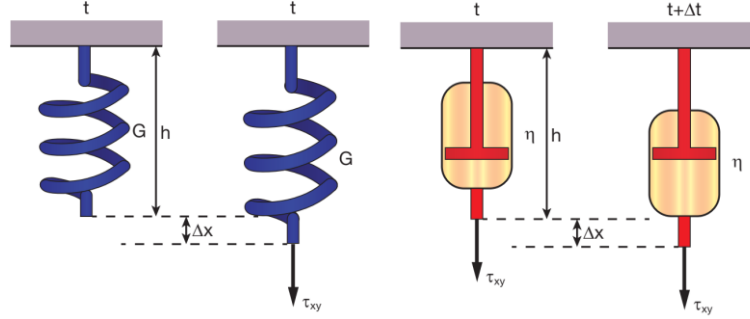
Kullandığımız malzemelerin çoğu iki ideal davranış arasında hem elastik hem de viskoz davranış sergilerler. Bu malzeme davranışına viskoelastiklik denilmektedir. Polimerler de yüksek derecede viskoelastik özellik gösterirler ve reoloji bilimi polimerlerin bu davranışlarının açıklanmasında önemli rol oynar.

Polimerlerin ve viskoelastik malzemelerin reolojik özelliklerinin nicel olarak tanımlanmasında kullanılan iki farklı modül değeri vardır. Bu modül değerlerinden biri, malzeme yapısında depolanan enerjiyi simgeleyen ve elastik özelliğin bir ölçüsü olan depolanan modül (storage modulus,  $G'$ ) ya da elastik modül; diğeri de, malzeme yapısındaki deformasyon ve sürtünmeler nedeni ile malzemenin kaybettiği enerjinin bir ölçüsü olan ve malzemenin viskoz kısmının bir ölçüsü olan kayıp modül (loss modulus,  $G''$ ) ya da viskoz modüldür [47,49].

Kayıp modülün, depolanan modüle olan oranına ise faz açısı ( $\tan \delta$ ) denir ve malzemenin viskoelastik özelliklerinin açıklanması açısından önemli parametrelerden biri olarak karşımıza çıkar. Örneğin ideal elastik bir malzemede faz açısı sıfıra eşittir. (Şekil 2.9) İdeal viskoz bir akışkan için ise bu değer  $90^\circ$ 'dir. İdeal elastik bir malzemede deformasyon yalnız kuvvete bağlı iken, ideal akışkan bir malzemede ise kuvvetin yanında akışkanın hızına da bağlıdır. Viskoelastik malzemelerde ise hem viskoz hem de elastik bileşenler bulunduğu için faz açısı  $0^\circ$  ile  $90^\circ$  arasında değişkenlik gösterir [47,51].

Viskoelastik malzemelerin farklı deformasyonlardaki özelliklerinin önceden tahmin edilebilmesi için farklı modeller yapılmıştır. Bu modellerde elastik davranışı

simgeleyen bir yay ve viskoz davranışı simgeleyen bir sönümleyici (piston) kullanılmıştır. (Şekil 2.10)

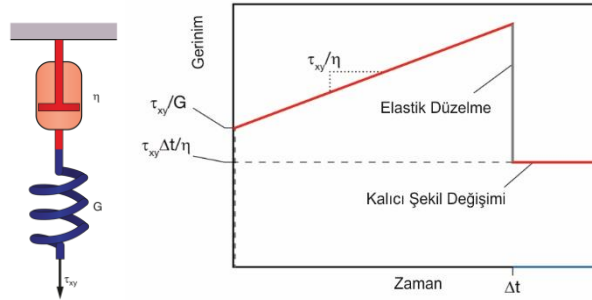


Şekil 2.12. Elastik davranışı simgeleyen yay ve viskoz davranışı simgeleyen sönümleyici [47]

Polimerlerin viskoelastik davranışlarını öngörebilmek için kullanılan temel modeller ve özellikleri aşağıda sıralanmıştır.

#### 2.4.2.1. Maxwell modeli

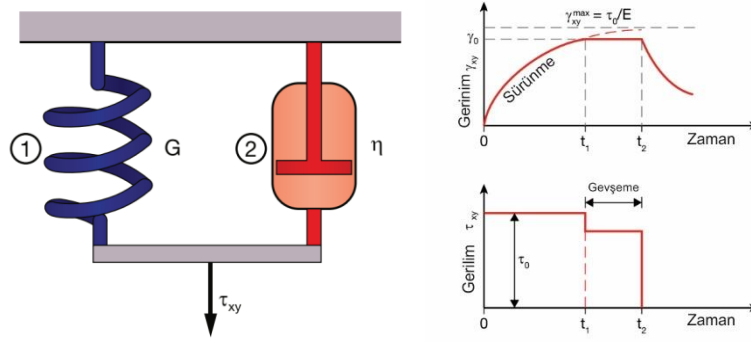
Bir yay ve bir pistonun seri bağlanmasıyla elde edilmiştir ve viskoz özellik gösteren elastik bir malzemeyi tanımlamak için kullanılır. Sabit gerilim altında, zamanın bir fonksiyonu olarak kuvvetteki değişimi açıklar [47,51,52].



Şekil 2.13. Maxwell modelinin şematik gösterimi [47]

#### 2.4.2.2. Kelvin-Voigt modeli

Bir yay ve bir pistonun paralel bağlanması ile elde edilmiştir. Elastik özelliği baskın olan viskoz malzemeleri tanımlamak için uygundur. Bu modelde viskoz kaybın ardından depolanan enerji ile malzemenin hareketi tanımlanır. Sabit kuvvet altında gerilimdeki değişimi zamanın bir fonksiyonu olarak açıklar [47,49,51].



Şekil 2.14. Kelvin-Voight modelinin şematik gösterimi [47]

Bu iki elemanlı iki farklı modelin dışında malzemelerin farklı özelliklerini de açıklayabilmek için birçok model geliştirilmiştir; uzun süreli sürünme davranışını açıklayan *Jeffrey's Modeli*, katı polimerlerin kısa süreli davranışlarını taklit eden *Standart Lineer Katı Model* (Standard Linear Solid Model), polimerlerin sünme davranışlarını açıklayan *Burger Modeli* bu modellerden bazılarıdır [47].

### 2.4.3. Polimer karışımlarının reolojik özellikleri

Polimer karışımlarının reolojik özelliklerinin tespiti için yapılan reolojik testlerde, özellikle düşük frekanslarda elde edilen verilerin morfoloji değişimlerine daha duyarlı olmaları nedeniyle polimerlerin karışabilirliği ile ilgili bilgilerin edinilmesinde düşük frekans verilerinden yararlanılır. Uyumsuz/karışmaz polimerlerde fazların birbiri içindeki dağılımı, bileşenlerin kullanım oranları ve viskoelastik özellikleri, karışımın akış özellikleri gibi parametrelerin tespiti ve reolojik verilerin yorumlanması ile nihayetinde karışım morfolojisi ile ilgili bilgilere ulaşılmaktadır [38,40,47].

Bu tez kapsamında ise reolojik veriler, LDPE ile karışımlarda kullanılmak üzere üretilen TPS örneklerinin proses optimizasyonunda, plastikleştirici etkilerinin incelenmesinde ve akış özelliklerinin belirlenerek karıştırma prosesinin optimizasyonu için değerlendirilmiştir.

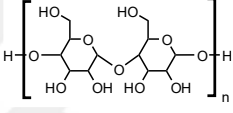
### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. Malzemeler

##### 3.1.1. Mısır nişastası

TPS üretimleri için kullanılan mısır nişastası Cargill (Orhangazi, Türkiye) şirketi tarafından bu tez çalışmasında kullanılmak üzere hibe edildi. 24 saat vakumlu etüv yardımıyla 80°C’de kurutularak kullanılan mısır nişastasının bazı özellikleri ve kimyasal yapısı Tablo 3.1’de verilmektedir.

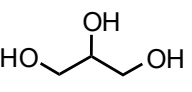
Tablo 3.1 Mısır nişastasının bazı özellikleri ve kimyasal yapısı

| Özellikler             | Değer   | Kimyasal Yapı                                                                      |
|------------------------|---------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Kül                    | <%1     |  |
| Görünür Amiloz İçeriği | 23 %    |                                                                                    |
| Nem İçeriği            | 16      |                                                                                    |
| Parçacık Boyutu        | 7-11 µm |                                                                                    |

##### 3.1.2. Gliserol

Plastikleştirici olarak kullanılan Gliserol Zag Kimya Limited Şirketi’nden (İstanbul, Türkiye) bu tez çalışmasında kullanılmak üzere satın alındı. Gliserol analitik saflıktadır, saflaştırma yapılmadan alındığı gibi kullanıldı. Gliserolün bazı özellikleri ve kimyasal yapısı Tablo 3.2’de verilmiştir.

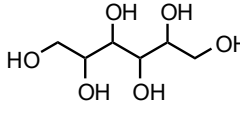
Tablo 3.2. Gliserol’ün bazı özellikleri ve kimyasal yapısı

| Özellikler          | Değer                  | Kimyasal Yapı                                                                        |
|---------------------|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Yoğunluk            | 1,25 g/cm <sup>3</sup> |  |
| Moleküler Ağırlık   | 92,1 g/mol             |                                                                                      |
| Cam Geçiş Sıcaklığı | - 65 °C                |                                                                                      |
| Erime noktası       | 17 °C                  |                                                                                      |
| Kaynama noktası     | 290 °C                 |                                                                                      |

##### 3.1.3. Sorbitol

Plastikleştirici olarak kullanılan Sorbitol Zag Kimya Limited Şirketi’nden (İstanbul, Türkiye) bu tez çalışmasında kullanılmak üzere satın alındı. Sorbitol analitik saflıktadır, saflaştırma yapılmadan alındığı gibi kullanıldı. Sorbitolün bazı özellikleri ve kimyasal yapısı Tablo 3.2’de verilmiştir.

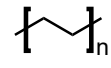
Tablo 3.3. Sorbitol'ün bazı özellikleri ve kimyasal yapısı

| Özellikler          | Değer                  | Kimyasal Yapı                                                                      |
|---------------------|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Yoğunluk            | 1,48 g/cm <sup>3</sup> |  |
| Moleküler Ağırlık   | 182,17 g/mol           |                                                                                    |
| Cam Geçiş Sıcaklığı | - 9 °C                 |                                                                                    |
| Erime noktası       | 95 °C                  |                                                                                    |
| Kaynama noktası     | 296 °C                 |                                                                                    |

### 3.1.4. Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)

Polimer karışımlarının hazırlanması için kullanılan LDPE F2-12 ve LDPE G03-5 kodlu polimerler, Petkim Petrokimya (İzmir, Türkiye) Şirketi'nden bu tez çalışmasında kullanılmak üzere satın alındı. Satın alınan polimerler vakumlu etüv yardımı ile 80°C'de 24 saat kurutularak kullanıldı. Kullanılan polimerlere ait seçilen özellikler ve kimyasal yapıları Tablo 3.4'te verilmektedir.

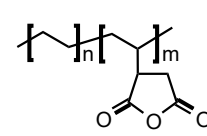
Tablo 3.4. LDPE polimerlerinin bazı özellikleri ve kimyasal yapısı

| Polimer    | Özellikler                            | Değer        | Kimyasal Yapı                                                                         |
|------------|---------------------------------------|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| LDPE F2-12 | Eriyik Akış İndeksi (190 °C, 2,16 kg) | 3 g/10 dk.   |  |
|            | Erime sıcaklığı (°C)                  | 110 °C       |                                                                                       |
| LDPE G03-5 | Eriyik Akış İndeksi (190 °C, 2,16 kg) | 0,3 g/10 dk. |                                                                                       |
|            | Erime sıcaklığı (°C)                  | 110 °C       |                                                                                       |

### 3.1.5. Maleik anhidrit aşılانmış düşük yoğunluklu polietilen (MA-G-LDPE)

Polimer karışımlarında uyumlaştırıcı olarak kullanılan MA-G-LDPE, Tisan Mühendislik Plastikleri (İstanbul, Türkiye) şirketi tarafından bu tez çalışmasında kullanılmak üzere hibe edilmiştir. Uyumlaştırıcının bazı özellikleri ve kimyasal yapısı Tablo 3.5'te verilmektedir.

Tablo 3.5. Maleik anhidrit aşılانmış LDPE'nin bazı özellikleri ve kimyasal yapısı

| Özellikler                            | Değer      | Kimyasal Yapı                                                                         |
|---------------------------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Eriyik Akış İndeksi (190 °C, 2,16 kg) | 4 g/10 dk. |  |
| Erime sıcaklığı (°C)                  | 115 °C     |                                                                                       |
| Maleik Anhidrit Aşılama Oranı (%)     | 0,5-1      |                                                                                       |

## 3.2. Malzeme Hazırlama Yöntemleri

### 3.2.1. Termoplastik nişasta (TPS) örneklerinin hazırlanması

Termoplastik nişasta üretimleri için eş-yönlü çift vidalı 16 mm vida çapına sahip L/D oranı 40 olan Gülnar (Türkiye) marka ekstrüder kullanıldı. (Şekil 3.1) Mısır nişastası ve plastikleştiriciler ekstrüzyondan önce 1 dakika boyunca mekanik karıştırıcı kullanılarak karıştırıldı. Homojen hale getirilen ön karışımlar ekstrüdere sabit hızda beslendi. Ekstrüzyonda farklı vida hızları ile yapılan denemelerde 40,50,60 rpm vida hızlarında plastikleştirmenin sağlanmadığı görüldü. Plastikleştirmenin etkinliğinin artırılması için 100,110,120 rpm hızları denendi. Bu hızlarda kafa akışını süreksiz olduğu görüldü. Bu nedenlerle 80 rpm çalışma hızı olarak belirlendi ve bütün TPS üretimleri bu hızda gerçekleştirildi. Ekstrüderde kullanılan sıcaklıklar girişten çıkışa kadar sırasıyla 30°C, 110°C, 120°C, 130°C olarak sabitlendi.



Şekil 3.1. TPS üretimleri için kullanılan ekstrüder

TPS filamentleri ekstruder çıkışından granülatöre kadar hava soğutma yöntemi kullanılarak soğutuldu ve katılaştırıldı. Katılaştıran filamentler granül hale getirildi ve desikatörde bekletilerek nemden uzak tutuldu. Hazırlanan TPS örnekleri plastikleştirici tipi ve yüzdelik oranlarını gösteren G: Gliserin ve S: Sorbitol harfleri ile kodlandı. Örneğin G20S10 numunesinde %20 Gliserin, %10 Sorbitol ve %70 Nişasta bulunmaktadır. Eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlanan tüm TPS numunelerinin içeriği Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6 TPS numune kodları ve içerikleri

| Numune Kodu | Gliserin Miktarı (Ağırlıkça %) | Sorbitol Miktarı (Ağırlıkça %) | Nişasta Miktarı (Ağırlıkça %) |
|-------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| G20         | 20                             | 0                              | 80                            |
| G25         | 25                             | 0                              | 75                            |
| G30         | 30                             | 0                              | 70                            |
| G20S10      | 20                             | 10                             | 70                            |
| G25S10      | 25                             | 10                             | 65                            |
| G30S05      | 30                             | 5                              | 65                            |
| G30S10      | 30                             | 10                             | 60                            |
| G35S05      | 35                             | 5                              | 60                            |

### 3.2.2. TPS/LDPE karışımlarının hazırlanması

TPS numuneleri LDPE ve uyumlaştırıcı karışımlarının hazırlanması için Şekil 3.1’de gösterilen ekstrüder farklı çalışma sıcaklığı ve vida hızında kullanıldı. Karışımı oluşturan bileşenler el ile karıştırıldı ve hacimsel besleyici (starve feeder) ile ekstrüdere beslendi. Vida hızı 120 rpm ve kovan sıcaklıkları beslemeden çıkışa kadar sırasıyla 30°C, 130°C, 140°C, 150°C olarak ayarlandı. Vida hızının 120 rpm olarak seçilmesi ile ekstrüder içindeki kesme (shear) davranışının polimerler üzerindeki olumsuz etkilerini en aza indirilmesi ve aynı zamanda karıştırmanın da etkin olarak yapılması amaçlandı. Ekstrüder vidası, 30°, 45°, 60° ve 90° yoğurma bloklarına ve karıştırma elemanlarına sahiptir. Bu elemanlar sayesinde karıştırma etkinliği ve karışımın homojenliği arttırılmaktadır.

Ekstrüzyonun ardından filamentler hava ile soğutularak katılaştırıldı ve granül haline getirildi. Hazırlanan TPS, uyumlaştırıcı ve saf LDPE örneklerinin tamamı bütün örneklerde aynı termal geçmişi elde etmek için aynı prosedür ve sıcaklık koşullarında ısıl işleme tabi tutuldu. Örnekler, içerdikleri TPS, LDPE ve uyumlaştırıcı miktarlarını gösterecek şekilde kodlandı. Örneğin TPS703 örneğinde %70 TPS, %30 LDPE ve 3 phr uyumlaştırıcı kullanılmıştır. Numune içerikleri ve kodları Tablo 3.7’de verilmektedir.

Tablo 3.7 Hazırlanan karışımların bileşimleri

| Numune Kodu | TPS (Ağırlıkça %) | LDPE (Ağırlıkça %) | Uyumlaştırıcı (phr) |
|-------------|-------------------|--------------------|---------------------|
| LDPE1000    | 0                 | 100                | 0                   |
| *TPS1000    | 100               | 0                  | 0                   |
| TPS800      | 80                | 20                 | 0                   |
| TPS801      | 80                | 20                 | 1                   |
| TPS803      | 80                | 20                 | 3                   |
| TPS700      | 70                | 30                 | 0                   |
| TPS701      | 70                | 30                 | 1                   |
| TPS703      | 70                | 30                 | 3                   |
| TPS600      | 60                | 40                 | 0                   |
| TPS601      | 60                | 40                 | 1                   |
| TPS603      | 60                | 40                 | 3                   |
| TPS500      | 50                | 50                 | 0                   |
| TPS501      | 50                | 50                 | 1                   |
| TPS503      | 50                | 50                 | 3                   |

### 3.2.3. Karışımların film haline getirilmesi

Granül haldeki örneklerin film haline getirilmesi için paralel plakalı sıcak sıkıştırma (hot-press) kalıplama makinesi (Gülner, Türkiye) kullanıldı. Granüllere 175°C’de 120 saniyelik ısıtma ve 20°C’de 30 saniyelik soğutma adımı uygulandı ve 100 bar sıkıştırma sonucunda film haline getirilen örneklerdeki olası hava kabarcıklarını önlemek için basınç aniden azaltılıp artırılarak olası gazlar filmlerden uzaklaştırıldı.

## 3.3. Kullanılan Görüntüleme Yöntemleri

### 3.3.1. Polarize ışık mikroskobu

Polarize ışık mikroskobu, ışığın kutuplaştırılarak (polarizasyon) incelenecek örneğe gönderildiği ve optik mikroskoplarda görünmeyen yapıların polarize ışık altındaki farklı kırılma davranışları nedeniyle incelenmesine imkân tanıyan bir tekniktir [53]. Bu tez kapsamında ise TPS filmlerinin homojenliği ve plastikleşme özelliklerinin belirlenmesi, nişasta granüllerinin dağılımı gibi özelliklerin incelenmesi amacıyla kullanıldı. TPS filmleri, dijital kamera entegreli Nikon Eclipse LV 150L marka ve modeldeki dijital kamera entegreli polarize ışık mikroskobu kullanılarak incelendi.

### 3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), odaklanmış bir elektron demetinin incelenecek örneğe gönderilmesi ve örnekten saçılan elektronların bir detektör yardımıyla işlenerek görüntü oluşturulması esasına dayanan görüntüleme yöntemidir [53]. Numune yüzeyinin nanometrik boyutta incelenmesine olanak tanır. Bu tez kapsamında TPS filmlerinin plastikleştirilme başarılarının incelenmesi, TPS/LDPE karışımlarının morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için kullanıldı. İncelenen filmler sıvı azot ile soğutularak kırıldı, kırılan yüzeyler altın kaplanarak FEI Inc, Inspect S50 marka ve model SEM cihazı kullanılarak görüntülendi.

### 3.4. Kullanılan Analiz Yöntemleri

#### 3.4.1. X-Işını kırınım difraktometresi (XRD)

X-Işını Kırınım Difraktometresi (XRD) malzemelerdeki kristal fazların kendine özgü atom dizilimlerine bağlı olarak fazların X ışınlarını karakteristik bir düzende kırması özelliklerini kullanarak kristallerin tanımlanması için kullanılan tahribatsız bir yöntemdir. X ışınları kullanılarak yapılan analizlerde malzemedeki her kristal faz karakteristik olarak kendine özgü bir X ışını kırınım deseni oluşturur ve bu kırınım desenleri parmak izi gibi o kristali tanımlar [53,54].

Bu çalışma kapsamında XRD, plastikleştirilmemiş mısır nişastası ile TPS numunelerinin kristal yapılarının farklılıklarının karşılaştırılarak plastikleşme özelliklerinin tespiti amacıyla kullanıldı. X-Işını kırınım desenleri Thermo Scientific ARL X'TRA, Cu K $\alpha$  marka ve model spektrometre ile elde edildi. Tüm numuneler 25 °C'de ve tarama aralığı  $2\theta = 10^\circ$  ila  $2\theta = 30^\circ$  olacak şekilde ve  $2^\circ/\text{dk}$  goniometre hızı ile analiz edildi.

#### 3.4.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC, malzemelerin termal özelliklerinin belirlenmesinde sıklıkla kullanılan kalorimetrik bir cihaz olup, numuneye uygulanan ısı enerjisine karşılık numunenin sıcaklık değişiminin izlenmesi esasına dayanan bir yöntemdir. Bu yöntemde numune ısıtılırken, soğutulurken ya da sıcaklığının sabit tutulması durumunda numune tarafından soğutulan ya da numuneden salıverilen ısı enerjisi miktarı ölçülür. Ölçülen enerji miktarına karşılık ısı veya zamana bağlı grafikler (termogramlar) elde edilerek

malzemenin faz değişimleri, bu değişimler sırasındaki ısı transferi miktarları gibi termal özellikler sonucu camısı geçiş sıcaklığı, erime ve kristallenme sıcaklıkları gibi veriler de elde edilir [53–56].

Bu alışma kapsamında, TPS numunelerinin plastikleşme etkinlikleri, plastikleştirici tip ve miktarlarının TPS üzerindeki etkilerinin incelenmesi ile TPS/LDPE karışımlarının erime sıcaklıkları, kristalizasyon sıcaklıkları ve kristalizasyon oranlarının tespit edilerek numunelerin termal özelliklerinin belirlenmesi için DSC analizi uygulandı. Seiko, DSC 7020 marka ve model DSC cihazı, TPS numuneleri için azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma ve soğutma hızlarında oda sıcaklığı ile 200°C arasında ve TPS/LDPE karışımları için ise yine azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma ve soğutma hızlarında 25°C ile 200°C arasında kullanıldı.

#### **3.4.3. Termo-gravimetrik analiz (TGA)**

TGA, malzemelerin termal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan ve malzemenin termal bozunma davranışlarının izlenmesinde sıklıkla başvurulanan bir yöntemdir. Bu yöntemde genel olarak malzemenin sıcaklık karşısındaki kütle kayıpları incelenir. Sabit bir ısıtma hızı ile ısıtılan numunenin ağırlığı sürekli olarak ölçülerek malzemedeki kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ya da sıcaklık sabit tutularak malzemedeki kütle değişimleri zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Böylelikle malzemenin sıcaklık karşısındaki olası reaksiyonları, termal kararlılığı, bozunma davranışı gibi özellikler tespit edilerek, bozunma sıcaklık tayini yapılır [53,57].

Bu alışma kapsamında ise numunelerin işlenmesi sırasında tercih edilen sıcaklıkların numunelerde termal bozunmaya sebebiyet verip vermedikleri, kullanılan plastikleştiricilerin tür ve miktarlarının numunelerin termal özelliklerine etkileri ve malzemelerin termal bozunma sıcaklıklarının tespit edilmesi amacıyla TG analizi kullanıldı. Seiko, TG/DTA 6300 marka ve modeldeki termogravimetrik analiz (TGA) cihazı, bütün numuneler için oda sıcaklığından 550°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında ve azot atmosferinde kullanıldı.

#### **3.4.4. Reometrik analiz**

TPS numunelerinin plastikleşme özelliklerinin tayini, plastikleştirici etkinliklerinin tespiti ve karışım hazırlamaya uygun TPS örneğinin kararlaştırılması, TPS/LDPE

karişımlarının akış özellikleri, uyumlaştırıcıların etkinliklerinin değerlendirilmesi için numunelerin reolojik  zellikleri TA Instruments Discovery Hybrid Reometer-1 marka ve modeldeki 25mm çaplı paralel plakalı dinamik rotasyonel reometre kullanıldı. Ölçümlerin tamamı 180 C'de hava atmosferinde 1000  m boşluk mesafesi ile gerçekleştirildi. İlk olarak numunelere zaman tarama testi (time sweep test) uygulanarak örneklerin test sırasında termal bozunmaya uğrayıp uğramadıklarının tespiti gerçekleştirildi. Reolojik testleri etkileyecek olumsuz bir durumun saptanmaması nedeniyle incelemelere devam edildi.

İlk olarak karişım hazırlamaya uygun TPS örneğinin belirlenmesi amacıyla örneklerle 10 rad/s açısal frekansında ve %1-10 uzama aralığında gerinim tarama testi (strain sweep test) uygulandı. Bu test sonucunda tespit edilen lineer viskoelastik alan (LVA) belirlendi ve bu alanda örneklerle %1 sabit uzama oranında ve 100-0.1 rad/s açısal frekans aralığında frekans tarama testi (frequency sweep test) gerçekleştirildi.

#### **3.4.5. Çekme testi**

Malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde en sık kullanılan mekanik analiz yöntemidir. Eksenel germe yükü altında malzemelerin mekanik davranışlarını belirlemek için kullanılır. Genelde uzamanın bir fonksiyonu olarak malzeme üzerine uygulanan yük miktarı hesaplanarak oluşturulan grafikler değerlendirilerek malzeme ile ilgili kopma yükü, kopma uzaması, maksimum kullanım yükü, akma dayanımı, elastiklik modülü, çekme dayanımı gibi nicel değerlerin hesaplaması ve nitel özelliklerinin tespiti yapılır[53,54].

Bu tez çalışmasında hazırlanan film örneklerine Zwick 1kN marka modeldeki evrensel test cihazı kullanılarak oda sıcaklığında ve 50 mm/dk sabit çekme hızında çekme testleri uygulandı. Numuneler 0,5 mm kalınlığında, 10 mm genişlik ve 100 mm uzunluğundadır.

#### **3.4.6. Su temas açılarının ( $\theta$ ) tespiti**

Su temas açısı, su damlacığının katı yüzey üzerine damlatıldığında oluşan ve katı ile su-buhar sınırı arasında ölçülen a ıdır. Katı ile damlacık arasında ölçülen a ı 0  ile 180  arasında bir değer alır ve bu değer malzemenin hidrofilik ya da hidrofobik özelliklerinin bir ölçüsüdür. Katı yüzey su tarafından ıslatılabilir ise temas açısı sıfıra, ıslatma olmuyor ise a ı 180 'e yaklaşır. Eğer  $\theta < 90^\circ$  ise suyun yüzeyi ıslattığı ya da

malzemenin hidrofilik karakterinin baskın olduğu,  $\theta > 90^\circ$  ise suyun yüzeyi ıslatmadığı ya da malzemenin hidrofobik karakterinin baskın olduğunu gösterir.

Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan TPS/LDPE karışımlarının su temas açıları Attention Theta Lite, Biolin Scientific marka modeldeki optik tansiyometre cihazı ile distile su kullanılarak oda sıcaklığında ve numunelerden hazırlanan 100mm X 100 mm X 0,1mm ölçülerindeki film örnekleri üzerinden ölçüldü.

#### **3.4.7. Biyobozunurluk özelliklerinin tespiti**

Termoplastik nişasta ve karışımların biyobozunurluk özelliklerinin tespit edilmesi amacıyla, 1 mm kalınlığındaki test numuneleri, toprağın 20 cm altına gömülerek bekletildi. Toprak içeriğinde, %23 milli tınlı toprak, %23 kum, %23 hayvan gübresi ve %31 su bulunmaktadır. Oda sıcaklığında, %60 nem miktarına kadar sulanan topraktan alınan numuneler haftalık olarak topraktan çıkarılıp saf su ile yıkandı ve kurutulup tartılarak kütle kayıpları ölçüldü.

Yüzdelik kütle kayıpları, Denklem (3.1)'deki formül kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ Kütle Kaybı} = \frac{\text{Test Başlangıcındaki Ağırlık} - \text{Haftalık Ölçülen Ağırlık}}{\text{Test Başlangıcındaki Ağırlık}} \times 100 \quad (3.1)$$



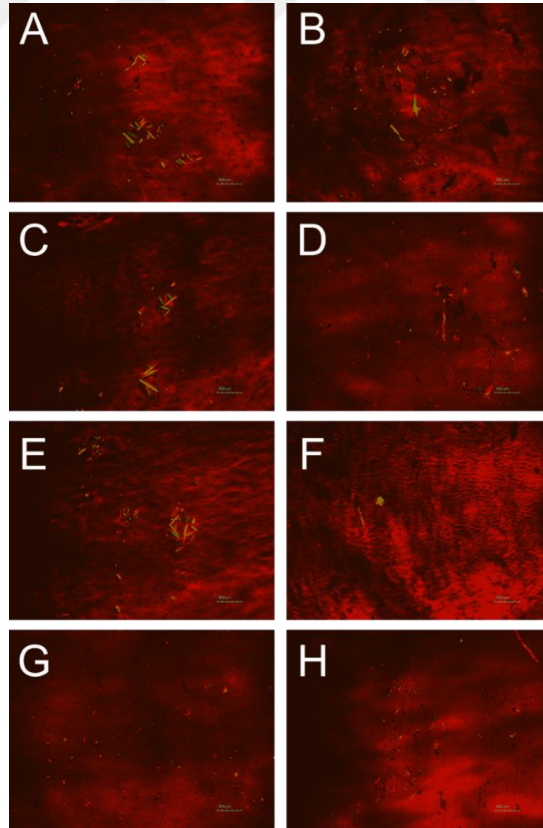
## 4. BULGULAR

### 4.1. TPS Numunelerinin Karakterizasyonu

Tez kapsamında farklı oranlarda plastikleştirici ve plastikleştirici karışımları kullanılarak hazırlanan TPS örnekleri içinden, polimer karışımlarının hazırlanmasına uygun TPS örneğinin belirlenmesi için, örneklerin morfolojik, reolojik, termal özellikleri ve X ışını kırınım desenleri ile kristal yapıları incelendi. Elde edilen analiz verilerinin birlikte değerlendirilmesi ile çalışmanın sonraki aşamasında kullanılacak TPS örneği belirlenerek polimer karışımları hazırlandı.

#### 4.1.1. Morfolojik özellikler

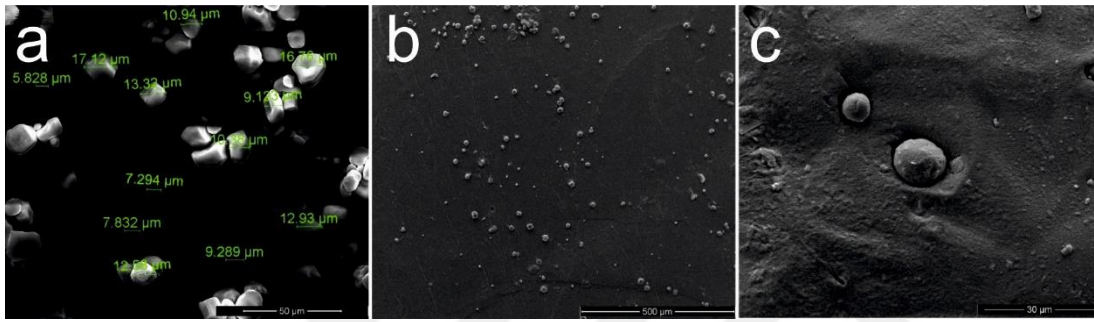
Film haline getirilen ve polarize mikroskop kullanılarak yüzeyleri incelenen TPS örneklerine ait görüntüler Şekil 4.1’de verilmektedir. Farklı plastikleştirici ve oranlarının kullanıldığı örnek görüntüleri incelendiğinde plastikleştirici miktarının artışına bağlı olarak plastikleşmemiş nişasta tanelerinin yoğunlukları ve heterojen dağılımlarının azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.1. TPS filmlerinin polarize mikroskop görüntüleri A:G20, B:G25, C:G30, D:G20S10, E:G25S10, F:G30S05, G:G30S10, H:G35S05

%40 plastikleştirici kullanılan G30S10 ve G35S05 örneklerinin yüzeylerinde plastikleşmemiş nişasta tanecik sayılarının oldukça düşük olduğu, taneciklerin film yüzeyi boyunca düzgün dağıldığı, aynı zamanda topaklaşmaların olmadığı da görülmektedir.

Burada, kullanılan plastikleştirici miktarının nişasta moleküllerinin kristal yapılarını daha iyi bozarak yeni kristallerin oluşumunu kolaylaştırdığı, ağırlıkça %40'ın altında plastikleştirici kullanılan örnek yüzeylerinde topaklanmaların olduğu, bu topaklanmaların örnek yüzeyinde dalgalanmalara sebebiyet verdiği düşünülmektedir.



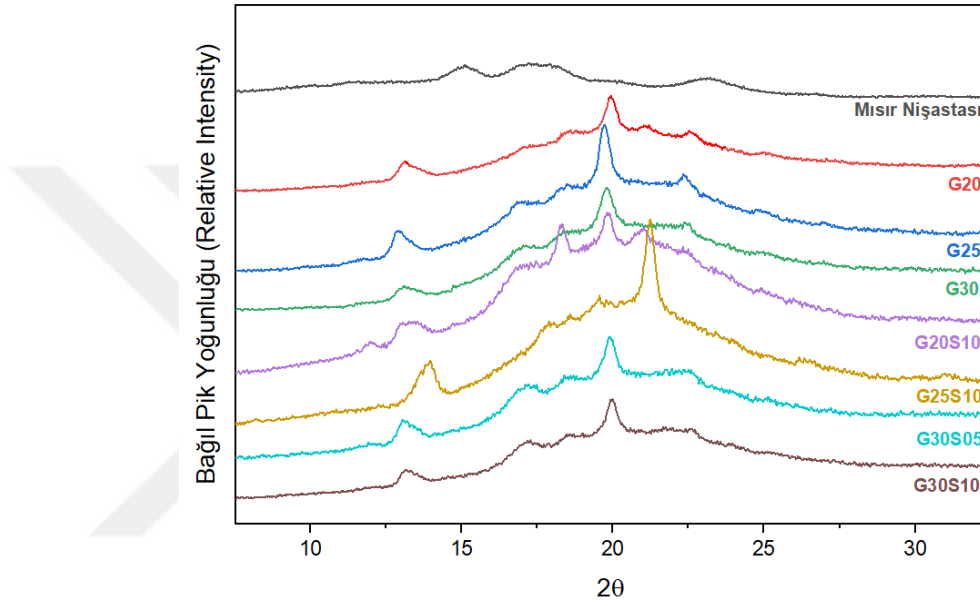
Şekil 4.2. Saf nişasta (a) ve G30S10 (b,c) örneğinin SEM görüntüleri

TPS filmleri arasından seçilen G30S10 örneğinin ve saf nişastanın SEM görüntüleri Şekil 4.2’de verilmektedir. Farklı büyütme oranlarında incelenen ve film yüzeyinden alınan görüntülerde TPS yüzeylerinde plastikleşmemiş nişasta tanecikleri ve bu tanecikler ile saf nişasta tanecik boyutlarının uyumlu oldukları görülmektedir.

#### 4.1.2. X-Işını difraksiyonu testi

Saf nişasta ve TPS örneklerine uygulanan XRD testi sonucu oluşan difraktogramlar Şekil 4.3’de verilmiştir. Saf nişastanın kırınım deseninde  $11,4^\circ$ ,  $15,1^\circ$ ,  $17,3^\circ$  ve  $23,1^\circ$ ’deki pikler, A-tip, monoklinik kristal sistemin varlığını göstermektedir. A-tipi kristal yapıya sahip monoklinik nişasta örneklerinin tipik mısır nişastası olduğu önceki çalışmalarda da rapor edilmiştir [58]. Mısır nişastasının ısıtma işlemleri kullanılarak TPS haline getirilmesi sırasında kristal yapının bozulması ve amiloz birimlerinin yeni kristaller oluşturması beklenir [59]. TPS örneklerinde  $13,1^\circ$  ve  $19,9^\circ$  civarında güçlü piklerin olduğu görülmektedir. Bu piklerin, gliserin ile kompleks oluşumu sonucunda Vh-tip amiloz kristalleri olduğu raporlanmıştır [60]. Aynı zamanda saf mısır nişastasına ait A tipi kristallerinin TPS halindeki örneklerin desenlerinde görünmediği,

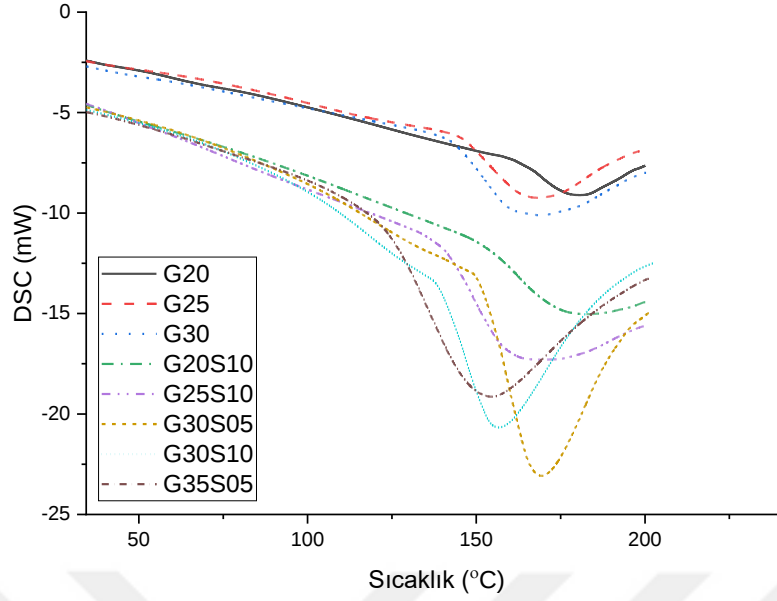
bu durumun da doğal mısır nişastasının kristal yapısının ekstrüzyon sırasında büyük oranda bozulduğunu kanıtlar nitelikte olduğu düşünülmektedir [61]. Ek olarak TPS örneklerine ait XRD desenlerinde Eh-tip kristallere ait pikler de görünmemektedir. Bu durumun, 180 °C üzerindeki sıcaklıklarda ya da ısıtılma süresinin (residence time) çok uzun olmasına bağlı nişasta tane tahribatının yüksek olduğu uygulamalarda ortaya çıktığı literatürde rapor edilmiştir [21,62]. TPS örneklerinin hazırlanmasında düşük sıcaklık tercih edildiğinden Eh-Tip kristallere ait pikler görünmemektedir [21].



Şekil 4.3. XRD difraktogramları

#### 4.1.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (dsc)

TPS örneklerine uygulanan DSC analizi sonucu elde edilen termogramlar Şekil 4.4'te, erime sıcaklıkları ile hesaplanan erime entalpileri de Tablo 4.1'de verilmektedir. İlk olarak TPS reçetelerindeki artan plastikleştirici miktarına bağlı olarak erime sıcaklıklarında azalma gözlemlenmektedir. Bilindiği üzere plastikleştiriciler, saf nişastanın zincirleri arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerini zayıflatıp, nişasta zincirleri arasına girerek fonksiyon gösteren bileşiklerdir. Bu fonksiyonları nedeniyle de erime-yumuşama-plastikleşme olaylarının daha düşük sıcaklıklarda ve daha kolay gerçekleşmesine olanak sağlamaktadırlar.



Şekil 4.4. TPS örneklerinin DSC termogramları

Termogramlarda izlendiği üzere termoplastik malzemeler için geçerli bir sıcaklık aralığında gözlenen erime olayının, TPS için de geçerli olduğu, erimenin plastikleştirici tipi ve miktarına bağlı olarak farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleştiği söylenebilir. Erimenin başladığı sıcaklık (onset) ve işleme ait pikin tepe (maksimum) noktalarındaki değerlere bakıldığında, genel olarak yalnızca gliserol kullanılarak hazırlanan örneklerin daha yüksek başlangıç ve tepe noktası sıcaklık değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Plastikleştirme sırasında sorbitolün ikinci bir bileşen olarak kullanılmasıyla bahsi geçen bu sıcaklıkların düştüğü gözlemlenmektedir. Bu durum, sorbitol ve gliserinin birlikte kullanılmasının yalnız gliserine oranla nişasta ile daha kolay etkileşime girebildiği, düşük sıcaklıklarda dahi nişasta zincirleri arasındaki hidrojen bağlarını zayıflattığı, zincirler arasına girerek saf nişastayı daha etkin plastikleştirerek TPS eldesine imkân sağladığını ortaya koymaktadır.

Tablo 4.1. TPS örneklerinin erime sıcaklıkları ve erime entalpileri

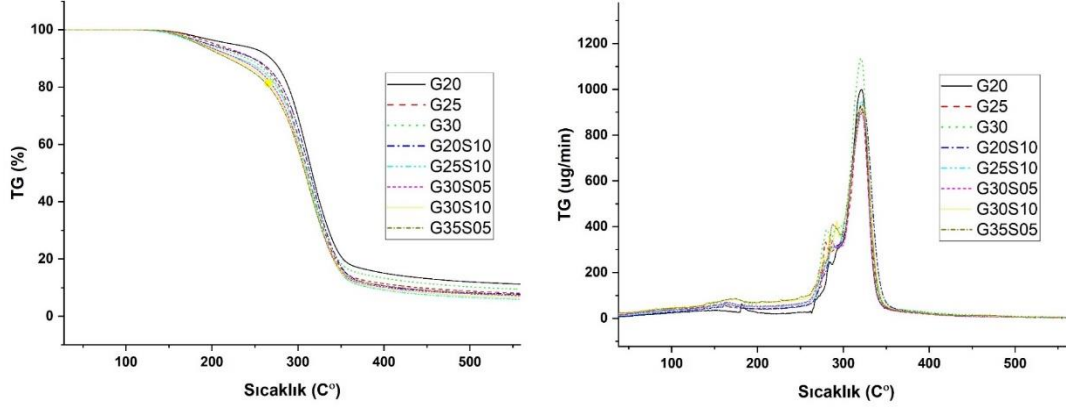
| Örnek Kodu | T <sub>m</sub> (°C) | ΔH <sub>m</sub> (J g <sup>-1</sup> ) |
|------------|---------------------|--------------------------------------|
| G20        | 179,45              | 3,67                                 |
| G25        | 167,15              | 3,76                                 |
| G30        | 165,59              | 9,20                                 |
| G20S10     | 175,90              | 5,78                                 |
| G25S10     | 162,39              | 15,49                                |
| G30S05     | 168,86              | 23,86                                |
| G30S10     | 153,81              | 41,45                                |
| G35S05     | 151,42              | 32,74                                |

TPS örneklerinin DSC termogramlarından hesaplanan ve erime entalpi değerlerinde ilk olarak entalpi değerleri ile plastikleştirici miktarları arasındaki bağlantı dikkat çekmektedir. TPS’de kullanılan plastikleştirici miktarı arttıkça erime entalpilerinin de doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Mano vd.’nin hazırladıkları TPS örneklerinin DSC analizinde plastikleştirici miktarındaki artışın entalpi artışına yol açtığını raporlanmaktadır, aynı artış davranışı De Souza vd.’nin gerçekleştirdiği çalışmada da görülmektedir [63,64]. Erime sıcaklıklarındaki azalma, artan plastikleştirici miktarının, plastikleştirmeyi daha etkin hale getirmesi sonucu erime entalpilerinde de artış olarak karşımıza çıkmaktadır. Erime entalpisi, temelde erime sırasında malzemenin soğurduğu ısı enerjisi olarak tanımlanabileceğinden, bu değer in görece yüksek olması saf nişastadaki daha fazla zincirin plastikleştirildiği ya da erimeye başlatıldığı yönünde değerlendirildiğinde, plastikleştirme işleminin etkinliği konusunda fikir vermektedir. Yüksek erime entalpisi çok daha etkin plastikleşmiş bir nişastanın varlığına işaret eder ve tercih edilen yöntemin verimini ortaya koyar. Bu yaklaşımla kullanılan farklı tip ve miktardaki plastikleştiricinin etkinliği açısından erime entalpisi bir kriter olarak seçilirse, öncelikle gliserolün tek başına kullanılması yerine gliserol+sorbitol ikilisinin sinerjistik bir etki ile çok daha verimli sonuçlara ulaşmaya imkân sağladığı söylenebilir. Gliserol ve sorbitolün birlikte kullanılmasıyla toplam plastikleştirici miktarındaki artışın erime entalpisi değerlerini yükselttiği, buna karşın gliserol:sorbitol oranındaki değişimin bu artış ile doğrudan bir bağlantıya sahip olmadığı söylenebilir. G30S10 kodlu TPS örneği ise diğer örneklerle kıyasla sergilediği yüksek erime entalpisi ile plastikleştirme işlemi açısından tüm alternatifler arasında en uygun ve verimli seçim olarak öne çıkmaktadır. Aynı zamanda G30S10 kodlu TPS örneğinin, diğer örneklerle kıyasla erimenin başladığı sıcaklık (onset) değeri olarak en düşük ve maksimum pik olarak da ikinci en düşük değeri sergilemesi, bu sonucu destekler nitelikte bulgular olarak değerlendirilmektedir. Sonuç olarak G30S10 kodlu TPS örneği daha iyi plastikleştirme sağlanan örnek ve erime sıcaklığının düşüklüğü nedeniyle LDPE ile harmanlama için en uygun özellikleriyle ön plana çıkmaktadır.

#### **4.1.4. Termo-gravimetrik analiz (TGA)**

Termogravimetrik analiz (TGA) polimer malzemelerin termal dayanımlarını ortaya koymak için uygun olduğu kanıtlanan bir analiz olarak sıklıkla kullanılan bir

yöntemdir. Uygulanan ısı ile bozunmanın hangi sıcaklıklarda başladığı, ayrışmaların tip ve niteliği ile ilgili elde edilen bilgiler polimerlerin işleminin optimizasyonu için çok önemli bilgiler olarak değerlendirilebilir.



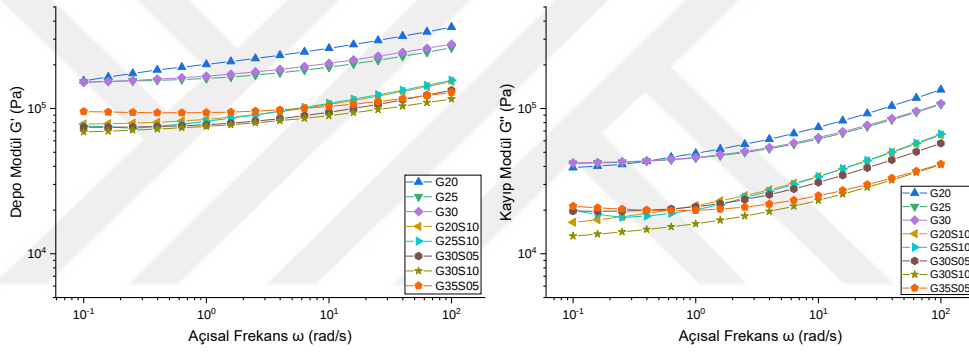
Şekil 4.5. TPS örneklerinin TGA termogramları

TPS örneklerinin ait Şekil 4.5.'deki TGA termogramlarında ilk kütle kaybının 150 °C başladığı görülmektedir. Gliserol ve sorbitole ait kaynama noktaları sırasıyla 290 °C ve 295 °C civarındadır, buna bağlı olarak da gözlenen bu ilk kütle kayıplarının yapıdaki nemin uzaklaşması sonucu gerçekleştiği değerlendirilebilir. Saf nişasta, gliserol ve sorbitol temel olarak yapılarındaki hidroksil grupları nedeniyle oldukça higroskopik bir özellik sergileyen bileşiklerdir. Bu nedenle ısı işlem öncesinde ve sonrasında ortam nemine maruz kalarak yapılarında belli oranda su tutabilmektedirler. Literatürde gliserol/su sistemleri ile ilgili distilasyon çalışmalarına bakıldığında 149,3 °C sıcaklık değerinde molce %99,64 oranında su içeren bir azeotrop oluşumu rapor edilmektedir, bu değer çalışmamızda gözlenen bu ilk kütle kaybı sıcaklığını destekler niteliktedir [65,66].

#### 4.1.5. Reolojik özellikler

Numunelere uygulanan frekans tarama testinde elde edilen  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin açısal frekansın bir fonksiyonu olarak sunulduğu grafikler Şekil 4.6.'da verilmektedir. Grafiklerde, beklenildiği üzere yüksek açısal frekans bölgesinde yüksek, düşük açısal frekans bölgesinde ise daha düşük modül değerleri gözlemlenmektedir. Modül değerlerindeki bu değişim viskoelastik yapının relaksasyon karakteri ile açıklanmaktadır [67,68]. Ayrıca bazı örnekler düşük frekans bölgesinde, literatürde katımsı davranış (solid-like behaviour) olarak tanımlanan davranışı göstermektedir.

Plastikleşmemiş nişastanın katı davranışı göstermesi, testin yapıldığı sıcaklıklarda beklenen bir sonuçtur. Ancak plastikleştiricilerin etkin çalışma özelliklerine göre nişasta zincirlerinin esnetilmesiyle, modül değerlerinin azalması da beklenmektedir. Bu özellik kullanılarak da plastikleştirici etkinliklerini değerlendirmek mümkün olmaktadır. Reolojik araştırmaların çoğu  $G'$  değerlerinin mikroyapı ve viskoelastik değişimlere karşı daha hassas olduğunu açıklamaktadır [46,69]. Bu nedenle plastikleştirici etkinliklerinin değerlendirilmesinde özellikle  $G'$  değerleri yorumlanmıştır. Şekil 4.3.'de  $G'$  değerlerinin değişimi incelendiğinde yapıya sorbitol katılması ile modül değerlerinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu noktada sorbitol ve gliserol karışımının, tekli plastikleştirici kullanımına göre daha etkili olduğu değerlendirilmektedir.



Şekil 4.6. TPS örneklerinin  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin frekansa bağlı değişimleri

Reolojik verilerin değerlendirilmesinde önemli noktalardan biri de düşük frekans bölgesindeki modül değişimlerinin eğimidir. Normal şartlarda, frekansın azalması ile her iki modülün de  $G' \sim \omega^{-2}$ ,  $G'' \sim \omega^{-1}$  ilişkisi ile değişimi beklenir. Ancak katı ya da katımsı davranış gösteren bir malzemenin, viskoelastik yapıda bulunması durumunda modül değişimlerinin frekanstan daha bağımsız hareket etmesi beklenir. Bu durumda iyi plastikleştirilmiş bir numunenin düşük frekans bölgesinde, modül değerindeki azalmayı koruması beklenir. Bu nedenlerle, düşük modül değerleri de dikkate alınarak G30S10 örneğinin en iyi şekilde plastikleştirildiği kanısına varılmaktadır.

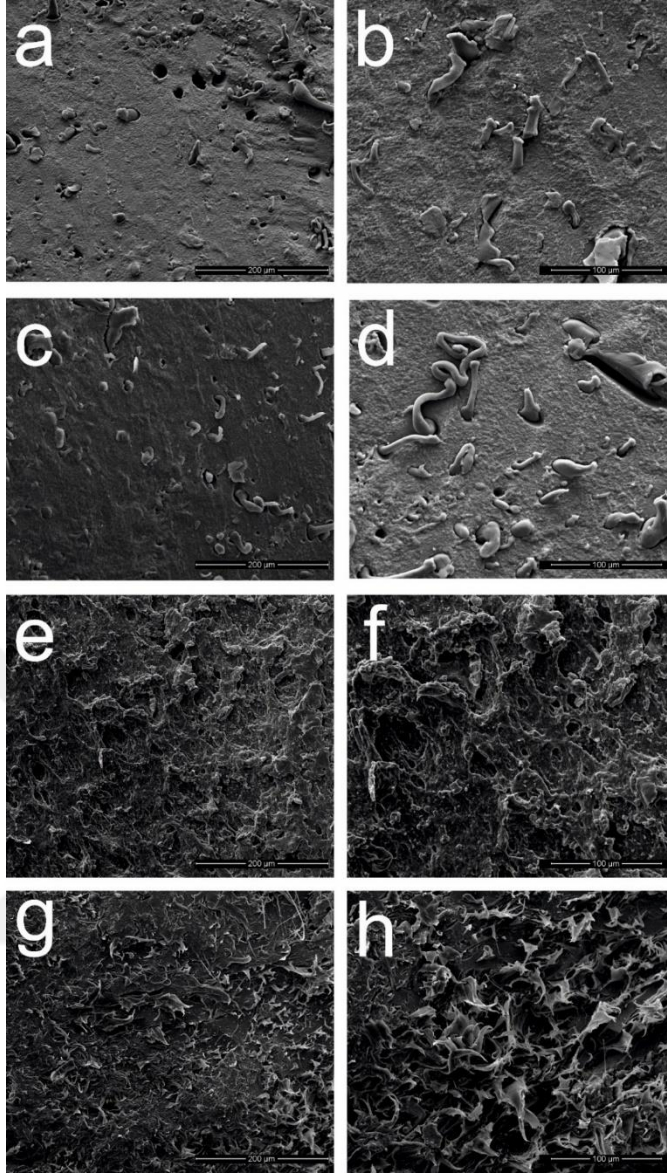
Polimer karışımlarının eriyik işleme ile hazırlanmasında, eş-sürekli faz morfolojisinin üstünlükleri birçok çalışmada raporlanmaktadır. Buna göre eş-sürekli faz morfolojisinin oluşabilmesi için teorik olarak polimerler karışımları hazırlanırken eş hacim ve eş viskozitedeki bileşenler kullanılmalıdır.



ağırlıkça %80 ve %70 oranlarında TPS içeren TPS800 ve TPS700 kodlu TPS/LDPE karışımlarının damlacık-matris morfolojisinde olduğu gözlemlenmektedir. Bu örneklerin görüntülerinde ayrıca karışımdaki minör faz olan LDPE damlacıklarının örnek hazırlama sırasındaki kırma işlemi neticesinde uğradığı deformasyon sonucu iplikçik formunda gözlenmesi de dikkat çekicidir. Yine aynı örneklerin yüzey morfolojilerinde polimer karışımının ana bileşeni olan TPS'nin yapısındaki nişastanın taneciklenme ve topaklanma içermemesi ve homojen bir termoplastik görünümünde olduğu söylenebilir. Burada TPS/LDPE karışımlarının eriyik işleme yöntemleriyle hazırlanması sırasında kullanılan sıcaklık ve basınç profillerinin hem karışımın hazırlanmasında yeterli olduğu hem de daha önce plastikleştirilen TPS'nin fiziksel yapı ve özelliklerine olumsuz bir etki göstermediği not edilmelidir.

Polimer karışımlarının nihai morfolojisi, eriyik işleme sırasındaki sıcaklık ve basınç profili, karışımı oluşturan bileşenlerin molekül ağırlıkları ve zincir dallanmaları nedeniyle sergilediği viskoelastik akış özelliği, ayrıca taşıdığı fonksiyonel gruplar ve bunlara bağlı sahip olunan polarite değerleri gibi pek çok parametreye bağlıdır. Ancak karışımdaki bileşenlerin miktarları, morfoloji üzerinde daha belirleyici bir rol üstlenir. Diğerlerine göre düşük oranda kullanılan ve damlacık formunda bulunan minör fazın, polimer karışımındaki oranının kademeli olarak artırılması ile minör faz, belli bir noktadan sonra damlacıkların büyümesi sonucu diğer faz ile temas eder ve birleşir. Bu mikro yapısal dönüşüm morfolojik terminolojide damlacık-matris morfolojisinden eş-sürekli morfolojiye geçişi anlatan “faz dönüşüm noktası” şeklinde adlandırılır.

Buna göre, hazırlanan polimer karışımlarında TPS miktarının ağırlıkça %60 ve %50 oranlarında kullanıldığı TPS600 ve TPS500 kodlu örneklerin SEM görüntülerinde, TPS800 ve TPS700 örneklerinden farklı olarak damlacık-matris morfolojisinden eş-sürekli morfolojiye geçiş görülmektedir. Çalışmanın temelinde yer alan eş-sürekli morfolojiye ulaşma hedefi için, diğer parametrelerin değişmemesi durumunda, bileşimdeki miktarların belirleyici olduğu ve hedeflenen morfolojiye erişmek için ağırlıkça %60 ve %50 oranlarında TPS içeren polimer karışımlarının uygun olacağı değerlendirildi.

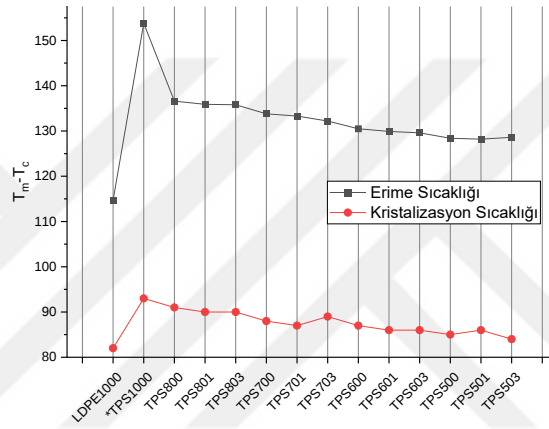


Şekil 4.8. a,b TPS800, c,d TPS700, e,f TPS600 ve g,h TPS500 karışımlarına ait SEM görüntüleri

#### 4.2.2. Termal özellikler

Polimer karışımlarının kullanıldığı farklı uygulamalarda sergiledikleri nihai performans ve karakteristik davranışları; ısı özellikler, yoğunluk gibi fiziksel özellikler başta olmak üzere karışımdaki bileşenlerin kendine has özelliklerini karışımın yapısına taşınması da belirler. Sinerjistik etki sonucu pozitif ya da istenmeyen etkiler sonucu negatif sapma şeklinde istisnai performansların görüldüğü polimer karışımlarının özelliklerini, kendini oluşturan bileşenlere ait özelliklere ve bileşenin karışımdaki miktarlarına bağlı olarak değiştiği bilinmektedir.

Hazırlanan TPS/LDPE karışımlarının DSC yöntemi ile saptanan ısı geçiş sıcaklıklarına ait Şekil 4.9’da verilen değerlerine bakıldığında bu durumun karşımıza çıktığı görülmektedir. Sonuçlara bakıldığında karışımların erime ve yeniden kristallenme sıcaklıklarının bileşenlerin erime ve yeniden kristallenme sıcaklıkları arasında değiştiği görülmektedir. Saf TPS ve LDPE numunelerine ait ısı geçiş değerleriyle sınırların çizildiği ve diğer örneklerin ısı geçiş sıcaklıklarının da bu sınırlar içinde bir dağılım gösterdiği, ayrıca LDPE miktarının artışına bağlı doğru orantılı olacak şekilde, yapıya giren LDPE’nin özelliklerini polimer karışımına aktarır şekilde ısı geçiş değerlerinde azalmanın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.9. PE, TPS ve hazırlanan TPS/LDPE polimer karışımlarının termal geçiş sıcaklıkları

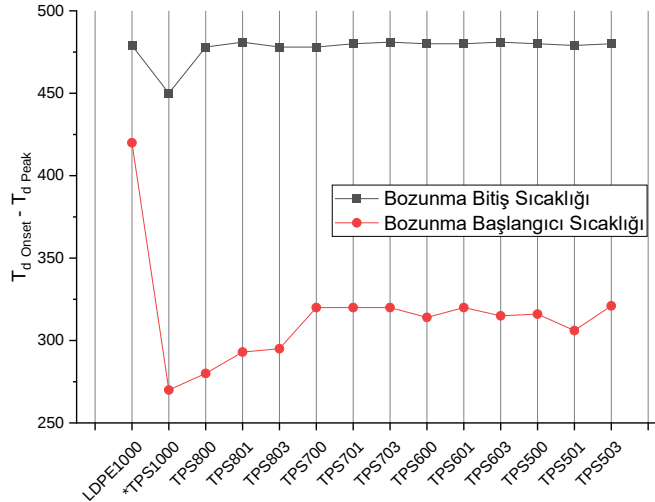
LDPE, TPS ve TPS/LDPE polimer karışımlarının Şekil 4.10’da ve Tablo 4.2 de verilen bozunma sıcaklıklarında, ısı geçiş değerlerinde gözlenen eğilimin burada da ortaya çıktığı, değerlerin LDPE ve saf TPS örneklerine ait sınır değerleri arasında dağılım gösterdiği ve polimer karışımlarında artan LDPE bileşiminin beklenildiği gibi karışımların bozunma sıcaklıklarını da arttırdığı gözlemlenmektedir.

TPS/LDPE karışımlarına ait bozunma sıcaklıkları ile erime sıcaklıkları arasında minimum 140 °C fark olduğu, bu farkın da karışımların hazırlanması sırasında kullanılan sıcaklık profili ile geleneksel eriyik işleme yöntemleri kullanılarak kolaylıkla işlenebileceği sonucuna ulaşılmaktadır.

Tablo 4.2. PE, TPS ve hazırlanan TPS/LDPE polimer karışımlarının ısı geçiş ve bozunma sıcaklıkları

| Örnek Kodu | T <sub>m</sub> (°C) | T <sub>c</sub> (°C) | T <sub>d Onset</sub> | T <sub>d Offset</sub> | X <sub>c</sub> (%) |
|------------|---------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|
| LDPE1000   | 114,7               | 82                  | 420                  | 479                   | 53                 |
| *TPS1000   | 153,8               | 93                  | 270                  | 450                   | -                  |
| TPS800     | 136,6               | 91                  | 280                  | 478                   | 17                 |
| TPS801     | 135,9               | 88                  | 293                  | 481                   | 43                 |
| TPS803     | 135,8               | 90                  | 295                  | 478                   | 67                 |
| TPS700     | 133,8               | 93                  | 320                  | 478                   | 21                 |
| TPS701     | 133,3               | 93                  | 320                  | 480                   | 36                 |
| TPS703     | 132,2               | 92                  | 320                  | 481                   | 41                 |
| TPS600     | 130,5               | 92                  | 314                  | 480                   | 25                 |
| TPS601     | 129,9               | 91                  | 320                  | 480                   | 27                 |
| TPS603     | 129,6               | 88                  | 315                  | 481                   | 45                 |
| TPS500     | 128,4               | 93                  | 316                  | 480                   | 27                 |
| TPS501     | 128,2               | 93                  | 306                  | 479                   | 30                 |
| TPS503     | 128,6               | 93                  | 321                  | 480                   | 34                 |

Tablo 4.2’de verilen kristalizasyon oranlarında ise karışımlardaki LDPE oranının artmasına bağlı olarak kristalizasyon oranlarının doğru orantılı olduğu, uyumlaştırıcı kullanılan örneklerin kristallenme oranlarının diğerlerine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmektedir.



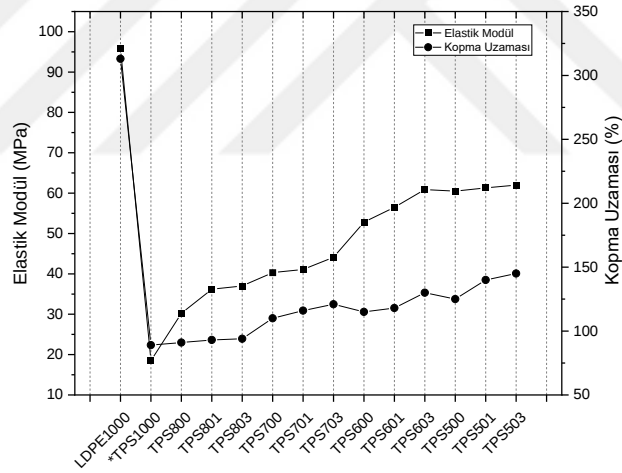
Şekil 4.10. PE, TPS ve hazırlanan TPS/LDPE polimer karışımlarının bozunma sıcaklıkları

#### 4.2.3. Mekanik özellikler

Kullanılan saf LDPE, eriyik işleme ile üretilen TPS ve farklı oranlardaki karışımlarına ait elastik modül ve kopma uzaması değerleri Şekil 4.11, çekme dayanımları Şekil 4.12’de ve değerlerin tamamı Tablo 4.3’de verilmektedir.

Polimer karışımların mekanik özelliklerinin; bileşimdeki polimerlerin miktarlarına bağlı olarak değişmesi ve özel etkileşimler dışında dramatik hareketler yerine doğrusal değişikliklerin gözlemlenmesi beklenir [70–72].

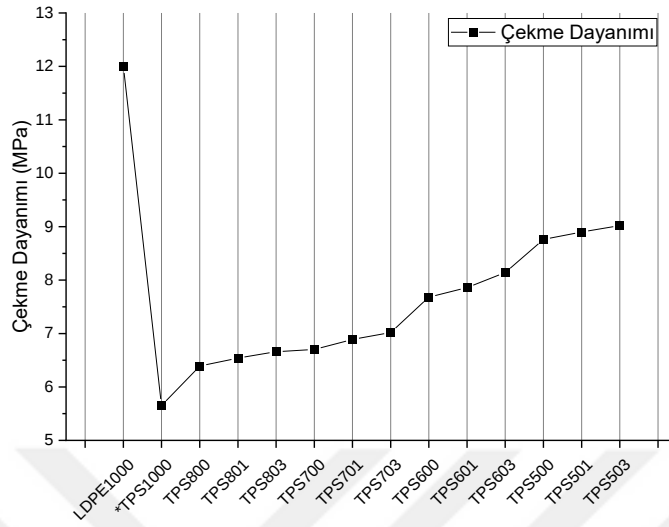
Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’deki grafiklerde örneklerin elastik modülleri ile çekme dayanımlarının, bileşimdeki LDPE miktarına bağlı olarak doğrusala yakın şekilde artışı görülmektedir. Ancak %60 TPS içeren TPS600 örneğinin elastik modül ve çekme dayanımında doğrusallıktan sapan bir artış gözlemlenmektedir. Bu farklılığın morfolojik incelemelerde de karşılaşılan eş-sürekli faz yapısının bir sonucu olarak karşımıza çıktığı düşünülmektedir.



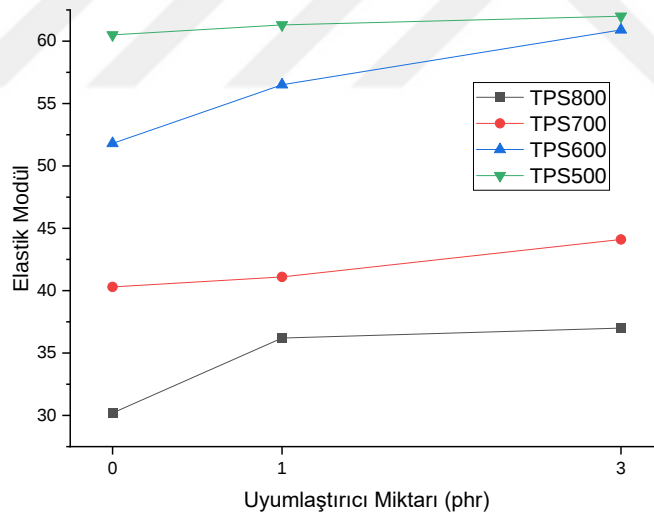
Şekil 4.11. PE, TPS ve hazırlanan TPS/LDPE polimer karışımlarının elastik modül ve kopma uzaması değerleri

Doğrusal davranışın aksinde bir artış ile karşımıza çıkan elastik modül değerleri ayrıca uyumlaştırıcı miktarının elastik modül üzerindeki etkisinin incelendiği Şekil 4.13’de; %60 TPS kullanılan karışımın elastik modülünün dramatik artışı olarak da gözlemlenmektedir. TPS600 örneğinin uyumlaştırıcı miktarına bağlı elastik modül değeri, TPS500 örneğine yakın değerler göstermektedir. Çalışmanın nihai hedefindeki eş-sürekli faz morfolojisinin, mekanik özellikler üzerindeki etkisiyle aralarında

ağırlıkça %10'luk bileşim farkı bulunan TPS600 ve TPS500 örneklerinin elastik modül değerleri birbirine yaklaşımaktadır.



Şekil 4.12. PE, TPS ve hazırlanan TPS/LDPE polimer karışımlarının çekme dayanımı değerleri.



Şekil 4.13. TPS/LDPE karışımlarında kullanılan uyumlaştırıcı miktarının elastik modül üzerindeki etkileri

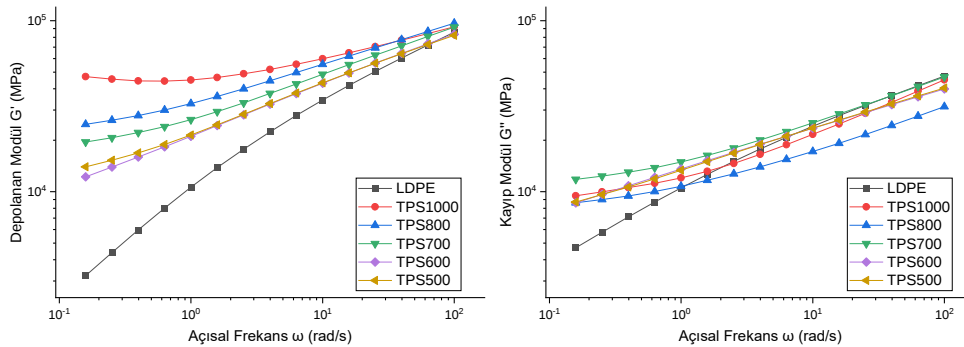
Tablo 4.3. PE, TPS ve TPS/LDPE polimer karışımlarının elastik modül, kopma uzaması ve çekme dayanım değerleri.

| Numune Kodu | E<br>(Elastik<br>Modül) MPa | $\epsilon_B$<br>(Kopma<br>Uzaması) % | $\sigma_M$<br>(Çekme<br>Dayanımı) MPa |
|-------------|-----------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| LDPE1000    | 95,9                        | 313                                  | 12,0                                  |
| *TPS1000    | 18,5                        | 89                                   | 5,65                                  |
| TPS800      | 30,2                        | 91                                   | 6,39                                  |
| TPS801      | 36,2                        | 93                                   | 6,54                                  |
| TPS803      | 37,0                        | 94                                   | 6,66                                  |
| TPS700      | 40,3                        | 110                                  | 6,70                                  |
| TPS701      | 41,1                        | 116                                  | 6,89                                  |
| TPS703      | 44,1                        | 121                                  | 7,02                                  |
| TPS600      | 51,8                        | 115                                  | 7,68                                  |
| TPS601      | 56,5                        | 118                                  | 7,86                                  |
| TPS603      | 60,9                        | 130                                  | 8,14                                  |
| TPS500      | 60,5                        | 125                                  | 8,76                                  |
| TPS501      | 61,3                        | 140                                  | 8,90                                  |
| TPS503      | 62,0                        | 145                                  | 9,02                                  |

#### 4.2.4. Reolojik özellikler

Reolojik analizlerde test süresi boyunca örneklerin maruz kalacakları viskoz deformasyonun en aza indirilerek verilerin daha güvenilir hale getirilmesi için frekans tarama testinde uygulanan açısal frekans yüksekten düşüğe doğru uygulandı.

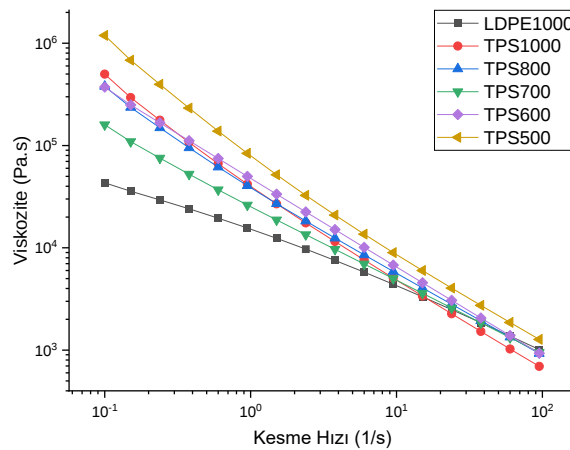
Reolojik grafiklerin değerlendirilmesi de yine yüksek frekanstan düşük frekansa doğru yapıldı. Numunelerdeki deformasyon nedenli enerji depolama yeteneği ya da başka bir anlatımla elastik deformasyonu gösteren depolanan modül ( $G'$ ) değerlerinin açısal frekansın bir fonksiyonu olarak gösterildiği grafikler incelendiğinde yüksek frekanslarda bütün örneklerin benzer davranış gösterdiği görülmektedir. Bu durumda örneklerin tamamının yüksek frekanslarda katımsı davranış sergilediği düşünülmektedir.



Şekil 4.14. TPS harmanlarının  $G'$  ve  $G''$  değerlerinin frekansa bağlı değişimler

Frekansın azalmasına bağlı olarak LDPE, terminal bölgedeki polimerlerin klasik viskoelastik karakterini gösterirken, TPS örnekleri ise kompozisyonlarına bağlı olarak frekanstan bağımsız bir davranışa doğru geçiş sergilemektedir. TPS1000 örneğinin tamamen frekanstan bağımsız bir davranış (solid-like behavior) sergilediği düşünülürse, TPS miktarının artması ile örneklerde beklenen değişimin gerçekleştiği de görülmektedir.

Numunelerdeki moleküller arası sürtünme nedeniyle açığa çıkan ısı enerjisi kayıplarının bir göstergesi olan kayıp modül değerlerinin ise depolanan modül değerlerinin tersine çok daha düzensiz bir değişim gösterdiği görülmektedir. Birçok çalışmada, yapısal ve viskoelastik değişimlere  $G'$  değerlerinin,  $G''$  değerlerine göre çok daha hassas olduğu raporlanmış olsa da, bu çalışma kapsamında  $G''$  değerlerinin değişimi de değerlendirilmiştir. Grafiklerde yüksek frekans bölgesinde TPS800 dışındaki örneklerin benzer modül değerlerine sahip oldukları da görülmektedir. Frekansın azalması ile TPS800 örneğinde en düşük  $G''$  değeri gözlemlenirken, en yüksek modül değerinin ise TPS700 kodlu LDPE/TPS karışımı olduğu da görülmektedir. TPS800 örneğinde görülen en düşük  $G''$  değerinin bu konsantrasyonda temel fazın TPS ile oluşturulması ve TPS700'deki yüksek modül değerlerinin ise TPS600'de sağlanan eş sürekli fazın, eriyik fazda TPS700'de de devam etmesi ile açıklanabilmektedir. SEM görüntülerinde yalnız TPS500 ve TPS600'de izlenen eş sürekli faz morfolojisinin, soğuma sırasında TPS700'de daha kararsız olan lokal eş sürekli faz morfolojisinin tekrar damlacık-matris morfolojisine geri dönmesi sonucu olduğu düşünülmektedir.

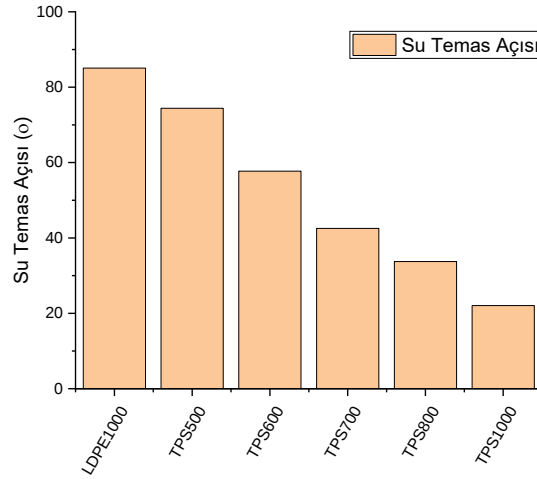


Şekil 4.15. Viskozite değerlerinin kesme hızına bağlı değişimi

Eş sürekli fazın değerlendirilmesi için en önemli göstergelerden biri olan eriyik viskozitelerinin kesme hızına bağlı bir fonksiyon olarak sunulduğu grafik Şekil 4.15’de verilmiştir. Eş. 2.2’ye göre yapılan hesaplamalarda 10 kesme hızı değeri için ağırlıkça TPS/LDPE: 64/36 oranında eş sürekli fazın oluşması beklenmiştir. Bu noktada TPS600 ile TPS700 örneğinin bu kritik orana yakın olması sonucu, TPS700 örneği için eriyik fazda eş-sürekli fazın oluşabileceği kanısı desteklenmiş olmaktadır. Numunelere ait viskozite-kesme hızı ilişkisi Şekil 4.15 ile değerlendirildiğinde, ölçüm yapılan  $0.1-100 \text{ s}^{-1}$  kesme gerilimi aralığında örneklerin kesme incelmesi davranışı gösterdiği görülmektedir. Grafiğin dikkat çeken bir diğer noktası ise TPS miktarının artmasına paralel olarak kesme incelmesi davranışının daha etkili hale geldiğidir ve düşük kesme geriliminde, viskozite değerinin çok hızlı bir şekilde azaldığı da gözlemlenmektedir. Bu davranış ile yaklaşık  $10 \text{ s}^{-1}$  kesme geriliminde ve sonrasında tüm karışımların benzer viskozite değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Özellikle orta ve yüksek kesme geriliminin etkin olduğu ekstrüzyon ya da enjeksiyon gibi ısıtılma işleme yöntemleri ile yüksek oranda TPS içeren karışımların da işlenebileceği öngörülmektedir.

#### 4.2.5. Su temas açıları

Analizler sonucu optimize edilen TPS ve saf LDPE numuneleri kullanılarak eriyik karıştırma ile elde edilen örneklerin su temas açılarına ait değerler Şekil 4.16’da verilmektedir. Saf haldeki LDPE örneğinin su temas açısı  $95.07^\circ$  olarak ölçüldü. Bu değer LDPE’nin sahip olduğu apolar yapı sonucu, su temasında oluşturduğu açılarının yüksek değerler sergilediği bilinmektedir. TPS1000 kodlu saf TPS ve eriyik harmanlama ile LDPE matrisine dahil olan TPS bileşimindeki nişasta, gliserin ve sorbitol yapılarındaki -OH grubu gibi fonksiyonel grupların, su ile etkileşimleri arttırıcı etki göstermesi beklenmektedir. Sonuçlarda, en düşük temas açısının saf TPS’de görüldüğü ve polimer karışımlarında ise artan TPS oranına bağlı olarak temas açılarının düşme eğilimi sergilediği görülmektedir. Ayrıca film örnekleri üzerinde farklı noktalardan gerçekleştirilen ölçüm sonuçlarının birbirine yakın değerler sergilemesi de, LDPE/TPS karışımlarının homojen yüzey özelliklerine sahip olduğunu da kanıtlar niteliktedir.



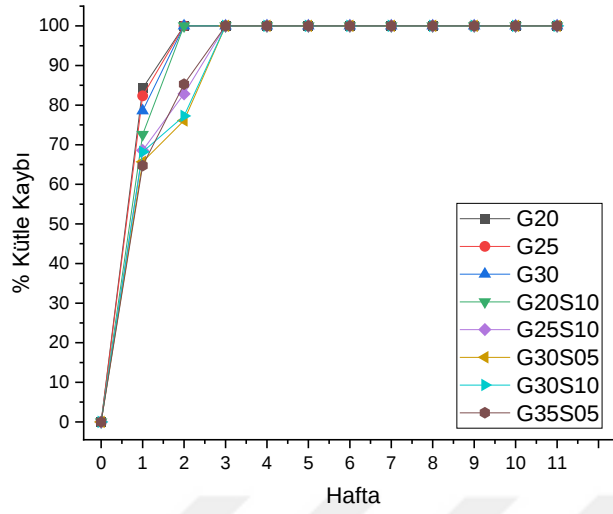
Şekil 4.16. Örneklerin su temas açıları

#### 4.2.6. Biyobozunurluk özellikleri

TPS örneklerine uygulanan biyobozunma testi sonucunda ölçülen ağırlıklardan Denklem 3.1'e göre hesaplanarak oluşturulan haftalara göre yüzdelik kütle kayıpları Şekil 4.17'de verilmiştir. TPS örneklerinin yapısında bulunan nişasta, gliserol ve sorbitol gibi bileşenler, biyobozunurlukları ile bilinen malzemelerdir. Toprak altında bekletilerek uygulanan biyobozunma testlerine ait verilere bakıldığında, tüm örneklerin ilk haftada başlangıç kütlelerinde %50'lere varan bir azalma ile geriye kalan kütlenin de takip eden iki haftalık zaman diliminde olmak üzere toplamda üç haftalık bir periyotta yapısal bütünlüklerini kaybederek tamamen bozundukları görülmektedir.

Ayrıca hazırlanan TPS örneklerinin plastikleştirici bileşimleri göz önüne alındığında, sorbitol içermeyen G20, G25 ve G30 kodlu örneklerinin bozunma hızlarının sorbitol kullanılan örneklerine göre daha hızlı olduğu da dikkat çekmektedir. Bileşiminde eşit oranda plastikleştirici (gliserol ve/veya sorbitol) içeren örneklerden sadece gliserol içeren örnekler, gliserolün beraberinde sorbitol de içeren örneklerin 2 haftalık bir sürede erişebildiği bozunma miktarlarına veya daha yüksek değerlere 1 haftalık bir periyotta ulaşabilmektedir.

Bu sonuçlardan sorbitolün gliserole kıyasla TPS örneklerinin bozunma kinetiğinde inhibe edici özellik sergilediği ve bozunma hızının kontrolü için TPS'i oluşturan plastikleştiricilerinin türü ve bileşim oranlarında değişikliklerin yapılabileceği öngörülebilmektedir.



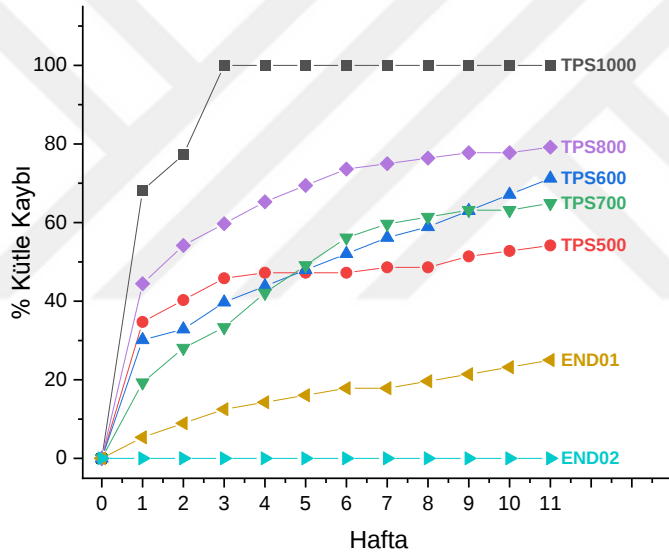
Şekil 4.17. TPS Numunelerinin biyobozunma özellikleri

TPS/LDPE karışımlarına uygulanan biyobozunma testinde haftalık olarak ölçülen ağırlıklara göre oluşturulan kütle kaybı grafiği Şekil 4.18.'de verilmektedir. Aynı grafikte karşılaştırma amacıyla test uygulanan ve endüstriyel olarak tarım uygulamalarında malçlama için üretilen farklı oranlarda LDPE ve biyobozunur malzeme içeren ve ilgili grafikte END01 ve END02 kodu ile verilen iki farklı film örneği için de veriler bulunmaktadır. Grafiğe bakıldığında artan TPS oranına bağlı olarak bozunma hızlarındaki belirgin artış ön plana çıkmaktadır. TPS esaslı polimer karışımlarında biyobozunurluk özelliğinin bileşimdeki TPS miktarına sıkı sıkıya bağlı olduğu gerçeğinin sonuçlarda tekrardan doğrulandığı söylenebilir.

Ayrıca hazırlanan TPS/LDPE polimer karışımı örneklerinin TPS bileşimleri göz önüne alınarak kıyaslamalı bir inceleme yapıldığında, TPS800 kodlu örneğinin 11. hafta sonundaki bozunma değeri %75 oranına ulaşabilirken, TPS600 ve TPS700 kodlu örnekleri için aynı zaman dilimindeki bozunma değerinin yaklaşık %30 seviyesinde olduğu görülmektedir. Grafikten elde edilen en önemli sonuçlardan birisi de bozunma kinetiğinin zamana bağlı olarak değişimi olduğu söylenebilir. TPS600 kodlu örnek haricindeki diğer örneklerin bozunma hızlarının sürecin başında en yüksek seviyede seyrettiği ilerleyen aşamalarda ise bir plato karakteristiği sergiler nitelikte bozunma hızlarında bir azalma olduğu tespit edilmektedir. Genel eğilimin tersine istisnai olarak TPS600 kodlu örnek ise bozunma süreci esnasında zamana bağlı kütle kaybı açısından oldukça doğrusal bir karakter sergilediği dikkat çekicidir. Çalışmanın temel hedefi

olan TPS/LDPE polimer karışımlarında ulaşılacak eş-sürekli morfoloji ile mekanik ve diğer fiziksel özelliklerden taviz vermeden yüksek miktarda TPS kullanımına imkan sağlaması ile daha çevreci ve daha ekonomik biyobozunur özellik taşıyan filmlerin eldesine imkan vermektedir. Bunların yanında hazırlanan TPS600 kodlu örneğimize ait bozunma kinetiği karakteristiğine bakılarak, bu örneğin sahip olduğu eş-sürekli morfolojinin bozunma kinetiği üzerinde kontrolün sağlanması adına bir önemli bir parametre olarak kullanılabileceği çalışmanın en önemli çıktılarından biri olarak not edilmelidir.

Son olarak çalışma kapsamında hazırlanan tüm TPS/LDPE polimer karışım örneklerinin, ticari olarak temin edilen malç filmlerine kıyasla biyobozunma karakteristiği açısından çok daha iyi bir performans sergilediği görülmektedir.



Şekil 4.18. TPS/LDPE karışımları ve endüstriyel film örneklerinin biyobozunma miktarları

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada polimer harmanlarının hazırlanmasında ikinci bileşen olarak kullanılmak üzere saf nişasta ve plastikleştirici karışımları kullanılarak termoplastik nişasta (TPS) üretimleri eriyik işleme yöntemiyle hazırlanmış, hazırlanan TPS örneklerinin termal, morfolojik ve reolojik incelemeleri sonucu uygun TPS örneği belirlenerek LDPE ile polimer harmanı haline getirilip harmanların özellikleri de ayrıntılarıyla ele alınmıştır. TPS örneklerinin SEM ve polarize ışık mikroskobu ile incelenen morfolojik özelliklerinde %40 plastikleştirici karışımı içeren örneklerin yüzey ve kesitlerinde plastikleşmemiş nişasta tanecik miktarının oldukça düşük olduğu ve topaklaşmanın olmadığı gözlemlenmiştir. Aynı örneklerin termal incelemelerinde yüksek bozunma sıcaklıkları ve yüksek eriyik entalpileri ile %40 plastikleştirici içeren örneklerin plastikleşme özelliklerinin daha iyi olduğu kanısına varılmıştır. Yapılan reolojik incelemelerde özellikle düşük frekanslarda modül değerlerindeki azalmayı koruyarak frekanstan bağımsız hareket eden ve kayma-hızı vizkozite karşılaştırmalarında düşük ve LDPE ile harmanlamaya uygun viskozite değerleriyle ön plana çıkan ve %30 gliserin ile %10 sorbitol içeren G30S10 örneği polimer harmanlarının hazırlanmasında kullanılmıştır. G30S10 örneği ile LDPE kullanılarak hazırlanan örneklerin özellikleri incelendiğinde ise %50 ve %60 oranında TPS içeren harmanların eş-sürekli faz morfolojisi oluşturdıkları, diğer örneklerin damlacık-matris formunda oldukları görülmüştür. Harmanların mekanik özelliklerinde ise eş-sürekli faz morfolojisine sahip TPS600 ve TPS500 örneklerinden beklenen sinerjistik etki gözlemlenmektedir. Karışımların reolojik incelemelerinde ise yüksek frekanslarda tüm örneklerin  $G'$  değerlerinin benzer davranış gösterdiği gözlemlenmiştir. Frekansın azalması ile TPS800 örneğinin en az  $G''$  değerine sahip olan LDPE/TPS harmanı olduğu, en yüksek modül değerinin ise TPS700 örneğine ait olduğu görülmüştür. TPS800 örneğinin düşük  $G''$  değeri bu konsantrasyonda temel fazın TPS olduğu, TPS700 ile daha yüksek elde edilen modül değerinin ise TPS600'de sağlanan eş sürekli morfolojinin, eriyik fazda TPS700'de de devam etmesi ile ilişkilendirilmiştir. Ancak SEM görüntülerinde eş sürekli fazın sadece TPS500 ve TPS600'de sağlanması, soğuma sırasında TPS700'de daha kararsız olan lokal eş sürekli faz morfolojisinin tekrar damlacık-matris morfolojisine geri dönmesi şeklinde açıklanmıştır. Biyobozunurluk testlerinde eş sürekli morfolojiye erişilen TPS600 örneğinin bozunma davranışının doğrusal ve 10 haftalık test süresinde endüstriyel örneklerle oranla çok

daha fazla kütle kaybı görülmektedir. Bununla birlikte karışımlardaki TPS oranına bağlı olarak bozunma süresinin de kontrol edilebileceği öngörülmektedir. Sonuç olarak %60 TPS ve %40 LDPE içeriğine sahip TPS600 örneğinin sentetik polimer miktarının azaltılarak, polimer malzemelerdeki kaynak çeşitliliğinin arttırılması çalışmalarında kullanılabilecek özelliklerde olduğu, farklı uygulamalarda, mekanik özelliklerinin yettiği ölçüde geleneksel polimerlere alternatif malzeme olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR

- [1] A.R. Rahmat, W.A.W.A. Rahman, L.T. Sin, A.A. Yussuf, Approaches to improve compatibility of starch filled polymer system: A review, *Mater. Sci. Eng. C.* 29 (2009) 2370–2377.
- [2] B. Imre, B. Pukánszky, Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 1215–1233.
- [3] J. Lörcks, Properties and applications of compostable starch-based plastic material, *Polym. Degrad. Stab.* 59 (1998) 245–249.
- [4] M. Kaseem, K. Hamad, F. Deri, Thermoplastic starch blends: A review of recent works, *Polym. Sci. Ser. A.* 54 (2012) 165–176.
- [5] M.A. Tasdelen, S. Oran, Plastik Geri Dönüşümünde Zorluklar ve Fırsatlar, *Turkchem.* (2017). <http://www.turkchem.net/plastik-geri-donusumunde-zorluklar-firsatlar.html> (erişim 30 Mayıs 2022).
- [6] J. Hopewell, R. Dvorak, E. Kosior, Plastics recycling: challenges and opportunities., *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.* 364 (2009) 2115–26.
- [7] A. Ghanbari, T. Tabarsa, A. Ashori, A. Shakeri, M. Mashkour, Preparation and characterization of thermoplastic starch and cellulose nanofibers as green nanocomposites: Extrusion processing, *Int. J. Biol. Macromol.* 112 (2018) 442–447.
- [8] R.C. Thompson, C.J. Moore, F.S. vom Saal, S.H. Swan, Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends., *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.* 364 (2009) 2153–66.
- [9] H.Ç. Aslan, M.A. Kaya, Termoplastik Nişasta, *Plast. ve Ambal. Teknol. Derg.* (2018) 46–53. <https://www.plastik-ambalaj.com/tr/plastik-ambalaj-makale/2614-termoplastik-nisasta> (erişim 12 Temmuz 2018).
- [10] R.L. Shogren, G.F. Fanta, W.M. Doane, Development of Starch Based Plastics - A Reexamination of Selected Polymer Systems in Historical Perspective, Wiley-Blackwell, 1993.
- [11] S. Karagöz, Poli(laktik asit)/Modifiye Termoplastik Nişasta Karışımları, 2012.
- [12] S.B. Roy, B. Ramaraj, S.C. Shit, S.K. Nayak, Polypropylene and potato starch biocomposites: Physicomechanical and thermal properties, Wiley-Blackwell, 2011.
- [13] H. Canisag, Bio-Crosslinking of Starch Films with Oxidized Sucrose, 2014.
- [14] L.P.B.M. Janssen, L. Moscicki, Wiley InterScience (Online service), Thermoplastic starch : a green material for various industries, Wiley-VCH, 2009. <https://www.wiley.com/en-us/Thermoplastic+Starch%3A+A+Green+Material+for+Various+Industries-p-9783527325283> (erişim 20 Mayıs 2018).
- [15] D.R. Lu, C.M. Xiao, S.J. Xu, Starch-based completely biodegradable polymer materials, *Express Polym. Lett.* 3 (2009) 366–375.

- [16] R. Shanks, I. Kong, Thermoplastic Starch, içinde: Thermoplast. Elastomers, InTech, 2012.
- [17] H.-Z. He, F. Xue, P.-F. Jia, G.-J. He, Z.-X. Huang, S.-M. Liu, B. Xue, Linear low-density polyethylene/poly(ethylene terephthalate) blends compatibilization prepared by an eccentric rotor extruder: A morphology, mechanical, thermal, and rheological study, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 46489.
- [18] S.K. Nayak, Biodegradable PBAT/Starch Nanocomposites, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 49 (2010) 1406–1418.
- [19] H.Ç. Aslan, M.A. Kaya, Harmanlamaya uygun termoplastik nişasta üretimi ve termoplastik nişasta/polietilen harmanlarının morfolojik, termal, reolojik özelliklerinin belirlenmesi - [Kabul Edildi, Basım Aşamasında], *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimar. Fakültesi Derg. (y.y.)*.
- [20] N. St-Pierre, B.D. Favis, B.A. Ramsay, J.A. Ramsay, H. Verhoogt, Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends, *Polymer (Guildf)*. 38 (1997) 647–655.
- [21] J.J.G. Van Soest, S.H.D. Hulleman, D. De Wit, J.F.G. Vliegenthart, Crystallinity in starch bioplastics, *Ind. Crops Prod.* 5 (1996) 11–22.
- [22] D. Bikiaris, J. Prinos, K. Koutsopoulos, N. Vouroutzis, E. Pavlidou, N. Frangis, C. Panayiotou, LDPE/plasticized starch blends containing PE-g-MA copolymer as compatibilizer, *Polym. Degrad. Stab.* 59 (1998) 287–291.
- [23] F.. Rodriguez-Gonzalez, B.. Ramsay, B.. Favis, High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene, *Polymer (Guildf)*. 44 (2003) 1517–1526.
- [24] W. Wang Ning, Z. Zhang Xingxiang, H. Han Na, F. Fang Jianming, Effects of Water on the Properties of Thermoplastic Starch Poly(lactic acid) Blend Containing Citric Acid, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 23 (2010) 19–34.
- [25] J.J.G. Van Soest, N. Knooren, Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging, *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (1997) 1411–1422.
- [26] N. Khanonkon, R. Yoksan, A.A. Ogale, Morphological characteristics of stearic acid-grafted starch-compatibilized linear low density polyethylene/thermoplastic starch blown film, *Eur. Polym. J.* 76 (2016) 266–277. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305716300477> (erişim 22 Mayıs 2018).
- [27] M. Sabetzadeh, R. Bagheri, M. Masoomi, Morphology and rheological properties of compatibilized low-density polyethylene/linear low-density polyethylene/thermoplastic starch blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017).
- [28] A.B. Martins, R.M.C. Santana, Effect of carboxylic acids as compatibilizer agent on mechanical properties of thermoplastic starch and polypropylene blends, *Carbohydr. Polym.* 135 (2016) 79–85.
- [29] & Heartwin, A. Pushpadass, P. Bhandari, M.A. Hanna, Effects of LDPE and glycerol contents and compounding on the microstructure and properties of

starch composite films, *Carbohydr. Polym.* 82 (2010) 1082–1089.

- [30] E. von Borries-Medrano, M.R. Jaime-Fonseca, M.A. Aguilar-Méndez, Starch–guar gum extrudates: Microstructure, physicochemical properties and in-vitro digestion, *Food Chem.* 194 (2016) 891–899.
- [31] S. Godavarti, M. Karwe, Determination of Specific Mechanical Energy Distribution on a Twin-Screw Extruder, *J. Agric. Eng. Res.* 67 (1997) 277–287.
- [32] N.L. García, L. Famá, N.B. D’Accorso, S. Goyanes, Biodegradable Starch Nanocomposites, içinde: Springer, New Delhi, 2015: ss. 17–77.
- [33] T. Oniszczyk, A. Wójtowicz, A. Oniszczyk, M. Mitrus, M. Combrzyński, M. Kręcis, L. Mościcki, Effect of Processing Conditions on Selected Properties of Starch-based Biopolymers, *Agric. Agric. Sci. Procedia.* 7 (2015) 192–197.
- [34] M. Li, P. Liu, W. Zou, L. Yu, F. Xie, H. Pu, H. Liu, L. Chen, Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents, *J. Food Eng.* 106 (2011) 95–101.
- [35] F. Kaya, Ana Hatlarıyla Plastikler ve Katkı Maddeleri, Birsen Yayınevi, İstanbul, 2005.
- [36] J. Parameswaranpillai, S. Thomas, Y. Grohens, Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities, (y.y.). [https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527331530\\_c01.pdf](https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527331530_c01.pdf) (erişim 31 Mayıs 2018).
- [37] M. Taşdemir, Polimer Karışımları ve Uygulamaları, Seçkin Yayıncılık, Ankara, 2013.
- [38] L.A. Utracki, C.A. Wilkie, Polymer blends handbook, *Polym. Blends Handb.* (2014) 1–2378.
- [39] E. Manias, L.A. Utracki, Thermodynamics of polymer blends, *Polym. Blends Handb.* (2014) 171–289.
- [40] L.A. Utracki, Commercial Polymer Blends, Springer US, Boston, MA, 1998.
- [41] M. Hara, J.A. Sauer, Synergism in Mechanical Properties of Polymer/Polymer Blends, *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* 38 (1998) 327–362.
- [42] R. Gonzalez-Nunez, B.D. Favis, P.J. Carreau, C. Lavallée, Factors influencing the formation of elongated morphologies in immiscible polymer blends during melt processing, *Polym. Eng. Sci.* 33 (1993) 851–859.
- [43] P. Pötschke, D.R. Paul, Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends, *J. Macromol. Sci. - Polym. Rev.* 43 (2003) 87–141.
- [44] T.K. Kwei, T.T. Wang, Phase Separation Behavior of Polymer–Polymer Mixtures, *Polym. Blends.* (1978) 141–184.
- [45] L.H. Sperling, Interpenetrating Polymer Networks: An Overview, içinde: 1994: ss. 3–38.
- [46] H. Liu, F. Xie, L. Yu, L. Chen, L. Li, Thermal processing of starch-based polymers, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 1348–1368.

- [47] T. Osswald, N. Rudolph, Polymer Rheology, (2014).
- [48] L.H. Sperling, Polymer alloys and blends thermodynamics and rheology, by L. A. Utracki, Hanser, Munich, 1989, 356 pp. Price: \$90.00, J. Polym. Sci. Part C Polym. Lett. 28 (1990) 387–387.
- [49] A. Kaşgöz, Karbon dolgulu Siklo-Olefin Kopolimer (COC) Kompozitlerinin Reolojik Davranışlarının İncelenmesi, İstanbul Üniversitesi, 2012.
- [50] T. Chen, Rheology: Basic Theory and Applications Training Section #2, 2020.
- [51] Y. Yazan, Reoloji ve Kozmetolojideki Yeri, Türkiye Klin. Kozmetoloji Derg. 3 (2002) 115–128. <https://www.turkiyeklinikleri.com/article/tr-reoloji-ve-kozmetolojideki-yeri-32373.html> (erişim 15 Haziran 2022).
- [52] A. Kasgoz, Mechanical, Tensile Creep and Viscoelastic Properties of Thermoplastic Polyurethane/Polycarbonate Blends, Fibers Polym. 22 (2021) 295–305.
- [53] M. Taşdemir, Plastik Malzemelerin Test Teknikleri, Seçkin Yayıncılık, İstanbul, 2018.
- [54] W. Grellmann, S. Seidler, P.I. Anderson, Polymer testing: Second edition, Polym. Test. Second Ed. (2014) 1–678.
- [55] Z. Dobkowski, Thermal analysis techniques for characterization of polymer materials, Polym. Degrad. Stab. 91 (2006) 488–493.
- [56] D.H. Chan Sze On, An Overview of Thermal Analysis of Polymers, ASEAN J. Sci. Technol. Dev. 3 (2017) 36–54.
- [57] Ö.T. Savaşçı, N. Uyanık, G. Akovalı, Ana hatları ile plastikler ve plastik teknolojisi, PAGEV Yayınları, 2002.
- [58] A. Vazquez, V.P. Cyras, V.A. Alvarez, J.I. Moran, Starch/Clay Nano-Biocomposites, Green Energy Technol. 50 (2012) 287–321.
- [59] M. Paluch, J. Ostrowska, P. Tyński, W. Sadurski, M. Konkol, Structural and Thermal Properties of Starch Plasticized with Glycerol/Urea Mixture, J. Polym. Environ. (2021) 1–13.
- [60] E.D.M. Teixeira, C. Lotti, A.C. Corrêa, K.B.R. Teodoro, J.M. Marconcini, L.H.C. Mattoso, Thermoplastic corn starch reinforced with cotton cellulose nanofibers, J. Appl. Polym. Sci. 120 (2011) 2428–2433.
- [61] R. Shi, Q. Liu, T. Ding, Y. Han, L. Zhang, D. Chen, W. Tian, Ageing of soft thermoplastic starch with high glycerol content, J. Appl. Polym. Sci. 103 (2007) 574–586.
- [62] E.M. Teixeira, A.L. Da Róz, A.J.F. Carvalho, A.A.S. Curvelo, The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch, Carbohydr. Polym. 69 (2007) 619–624.
- [63] J.F. Mano, D. Koniarova, R.L. Reis, Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability, içinde: J. Mater. Sci. Mater. Med., 2003: ss. 127–135.

- [64] F. Santos De Souza, A.P. Gomes Barreto, R.O. Macêdo, Characterization of starch pharmaceuticals by DSC coupled to a photovisual system, *J. Therm. Anal. Calorim.* 64 (2001) 739–743.
- [65] S.R. Gregory, Physical Properties of Glycerine and its Solutions, içinde: *Phys. Prop. Glycerine*, 1991: ss. 113–156. [https://books.google.com.tr/books?id=XpeaGQAACAAJ&dq=inauthor:%22Glycerine+Producers%27+Association%22&hl=tr&sa=X&redir\\_esc=y](https://books.google.com.tr/books?id=XpeaGQAACAAJ&dq=inauthor:%22Glycerine+Producers%27+Association%22&hl=tr&sa=X&redir_esc=y) (erişim 03 Mart 2022).
- [66] G. STILL, Binary Vapor-Liquid Equilibrium Data, *Chem. Eng. Mater. Res. Inf. Cent.* (2018) 1. <https://www.thermo.com/research/kdb/hcvle/showvle.php?vleid=2815> (erişim 03 Mart 2022).
- [67] N. Mills, M. Jenkins, S. Kukureka, Viscoelastic behaviour, içinde: *Plastics*, Elsevier, 2020: ss. 111–125.
- [68] W. You, W. Yu, Viscoelastic characterization of compatibilized polymer blends, *Compat. Polym. Blends Micro Nano Scale Phase Morphol. Interphase Charact. Prop.* (2019) 435–452.
- [69] M. Guzmán, E.A. Murillo, Structural, thermal, rheological, morphological and mechanical properties of thermoplastic starch obtained by using hyperbranched polyester polyol as plasticizing agent, *DYNA*. 85 (2018) 178–186.
- [70] F.J. Rodriguez-Gonzalez, B.A. Ramsay, B.D. Favis, High performance LDPE/thermoplastic starch blends: A sustainable alternative to pure polyethylene, *Polymer (Guildf)*. 44 (2003) 1517–1526.
- [71] A.B. Martins, A.K. Cattelan, R.M.C. Santana, How the compatibility between polyethylene and thermoplastic starch can be improved by adding organic acids?, *Polym. Bull.* 75 (2017) 1–16.
- [72] A.A. Abioye, C.C. Obuekwe, Investigation of the biodegradation of low-density polyethylene-starch Bi-polymer blends, *Results Eng.* 5 (2020) 100090.



## ÖZGEÇMİŞ

İlk ve ortaöğrenimini Malatya’da tamamladı. 2014 yılında Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. Aynı yıl başladığı yüksek lisans çalışmalarını 2016’da tamamladı. 2017 yılının Nisan ayından beri Yalova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde polimer işleme, şekillendirme, termoplastik kompozitler ve polimer karışımlarının hazırlanması ile plastik malzemelerin geri dönüşümü konularında çalışmaktadır.

## TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

**H. Ç. Aslan** ve M. A. Kaya, “Termoplastik Nişasta,” Plastik ve Ambalaj Teknolojisi Dergisi, İstanbul, 2018.

**H. Ç. Aslan** ve M. A. Kaya, “Harmanlamaya uygun termoplastik nişasta üretimi ve termoplastik nişasta/polietilen harmanlarının morfolojik, termal, reolojik özelliklerinin belirlenmesi - [Kabul Edildi, Basım Aşamasında],” Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimar. Fakültesi Derg., 2022.

## DİĞER YAYIN VE ESERLER

A. Turgut, O. Toprakçı, **H. Ç. Aslan**, H. A. Karahan Toprakçı, “Mechanical Properties of Polypropylene Thermoplastic Elastomer Blends”, The International Conference of Materials and Engineering Technologies, 2019.

**H. Ç. Aslan**, M. A. Kaya, M. Ün, “Polimer İşlemede Sorun Gidermenin Temelleri” Plastik ve Ambalaj Teknolojisi Dergisi, İstanbul, 2019.

**H. Ç. Aslan**, M. A. Kaya, “Investigation of Antioxidant Performance of Various Compounds in Different Polymer Matrices”, 1st International Conference On Engineering Technology And Applied Sciences, 2019.

M. Mudu, M. Çelebi, M. Öksüz, **H. Ç. Aslan**, “Investigation of Mechanical Properties of Recycling Polyolefins and Poly(lactic acid) Blends”, 46th Iupac World Polymer Congress, 2016.

T. Yirmibeşoğlu, **H. Ç. Aslan**, M. A. Kaya, “Poli(laktik asit)/Polikarbonat Karışımlarının Isıl ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi”, 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi , 2016.

**H. Ç. Aslan**, M. A. Kaya, “Çeşitli Bileşiklerin Antioksidant Performanslarının Poli (Laktik Asit) (PLA) Matrisinde İncelenmesi”, 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi , 2016.

**H. Ç. Aslan**, H. Bakırcı, M. A. Kaya, M. Çelebi, “Preparation and Determination of Mechanical Properties of Polylactic acid / Polyethylene vinyl acetate Blends”, International Symposium on Multidisciplinary Studies and Innovative Technologies , 2017.