



Production of thermoplastic starch for polymer blending and determination of morphological, thermal, and rheological properties of thermoplastic starch/polyethylene blends

Hüseyin Çağdaş Aslan^{1*}, Mehmet Arif Kaya²

¹Institute of Graduate Studies, Polymer Materials Engineering, Yalova University, Yalova, Türkiye

²Polymer Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Yalova University, Yalova, Türkiye

Highlights:

- Thermoplastic starch/polyethylene blends were prepared with various compositions
- Mechanical, rheological, morphological and thermal properties of blends were investigated
- Rheology morphology relationship was examined

Keywords:

- Thermoplastic starch
- Polyethylene
- Polymer blend
- Co-continuous morphology
- Rheology

Article Info:

Research Article

Received: 09.03.2022

Accepted: 19.07.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1085013

Acknowledgement:

The authors would like to thank Yalova University Scientific Research Projects Coordination Unit (Project No: 2018/DR/0008).

Correspondence:

Author: Hüseyin Çağdaş Aslan
e-mail: hcagdas.aslan@yalova.edu.tr
phone: +90 226 815 6189

Graphical/Tabular Abstract

Biodegradable products are considered an important solution in reducing the waste generated using synthetic polymers. Thermoplastic starch (TPS) stands out with its success and low cost in the preparation of biodegradable products. To improve the low mechanical and physical properties of biodegradable polymeric products, morphology in co-continuous form was chosen as the target of our study as a promising solution. For this purpose, thermoplastic starch samples were prepared by melt processing method using starch and various plasticizers. TPS samples were examined from the perspective of morphological, rheological, and thermal properties. Based on the obtained results, suitable TPS was determined that will allow obtaining the co-continuous morphology in the polymer blends to be prepared with polyethylene (PE). Polymer blends were prepared by melt processing method so that the selected TPS sample and PE were in different compositions shown in Figure A. TPS/PE polymer blends were examined in terms of mechanical, rheological, morphological, and thermal properties, and the most appropriate methods and parameters were determined for the preparation of samples with high TPS composition and co-continuous phase morphology.



Figure A. Method and selected properties of selected samples

Purpose:

To create an alternative material by preparing TPS/PE polymer blends to form a co-continuous phase and to reduce the need for petroleum-based plastics.

Theory and Methods:

TPS/PE blends were manufactured by melt processing via using twin screw extruder. All blends were evaluated in perspective of mechanical, rheological, morphological, and thermal properties.

Results:

According to the analysis results, the thermoplastic starch sample containing 30% glycerin and 10% sorbitol (G30S10) is better plasticized and has suitable rheological and thermal values for polymer blending. It is seen that the blends produced using LDPE and TPS (50% and 60% by weight) are in a co-continuous structure.

Conclusion:

By producing TPS with suitable properties for polymer blending, new polymer mixtures with co-continuous structure can be formed with this new thermoplastic material. Thus, environmental problems can be prevented by increasing the diversity of resources.



Harmanlamaya uygun termoplastik nişasta üretimi ve termoplastik nişasta/polietilen harmanlarının morfolojik, termal, reolojik özelliklerinin belirlenmesi

Hüseyin Çağdaş Aslan^{1*}, Mehmet Arif Kaya²

¹Yalova Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Polimer Malzeme Mühendisliği, Yalova, Türkiye.

²Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yalova, Türkiye.

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Farklı bileşimlerle termoplastik nişasta/polietilen karışımları
- Karışımların mekanik, reolojik, morfolojik ve termal özellikleri
- Reoloji morfolojisi ilişkisi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 09.03.2022

Kabul: 19.07.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1085013

Anahtar Kelimeler:

Termoplastik nişasta,
polietilen,
polimer karışımları,
eriyik karıştırma,
eş-sürekli morfoloji,
reoloji

ÖZ

Biyobozunur ürünler, sentetik polimerlerin kullanımından kaynaklanan atıkların azaltılmasında önemli bir çözüm olarak kabul edilmektedir. Termoplastik nişasta (TPS), biyolojik olarak parçalanabilen ürünlerin hazırlanmasında başarı ve düşük maliyeti ile öne çıkmaktadır. Biyobozunur polimerik ürünlerin düşük mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek için, umut verici bir çözüm olan ve çalışmamızın hedefi olarak eş-sürekli formdaki morfoloji seçilmiştir. Bu amaçla nişasta ve çeşitli plastikleştiriciler kullanılarak eriyik işleme yöntemiyle termoplastik nişasta (TPS) numuneleri hazırlanmıştır. TPS numuneleri morfolojik, reolojik ve termal özellikler açısından incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre polietilen (PE) ile hazırlanacak polimer karışımlarında eş sürekli morfolojinin elde edilmesini sağlayacak uygun TPS örneği belirlenmiştir. Seçilen TPS numunesi ve PE farklı bileşimlerde olacak şekilde polimer karışımları eriyik işleme yöntemiyle hazırlanmıştır. TPS/PE polimer karışımları mekanik, reolojik, morfolojik ve termal özellikler açısından incelenmiş ve TPS kompozisyonu yüksek ve eş sürekli faz morfolojisine sahip numunelerin hazırlanması için en uygun yöntem ve parametreler belirlenmiştir.

Production of thermoplastic starch for polymer blending and determination of morphological, thermal, and rheological properties of thermoplastic starch/polyethylene blends

H I G H L I G H T S

- Thermoplastic starch/polyethylene blends with various compositions
- Mechanical, rheological, morphological and thermal properties of blends
- Rheology morphology relationship

Article Info

Research Article

Received: 09.03.2022

Accepted: 19.07.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1085013

Keywords:

Thermoplastic starch,
polyethylene,
polymer blends,
melt mixing,
co-continuous morphology,
rheology

ABSTRACT

Biodegradable products are considered as an important solution in reducing the waste generated by the use of synthetic polymers. Thermoplastic starch (TPS) stands out with its success and low cost in the preparation of biodegradable products. In order to improve the low mechanical and physical properties of biodegradable polymeric products, morphology in co-continuous form was chosen as the target of our study as a promising solution. For this purpose, thermoplastic starch samples were prepared by melt processing method using starch and various plasticizers. TPS samples were examined from the perspective of morphological, rheological and thermal properties. Based on the obtained results, suitable TPS was determined that will allow obtaining the co-continuous morphology in the polymer blends to be prepared with polyethylene (PE). Polymer blends were prepared by melt processing method so that the selected TPS sample and PE were in different compositions. TPS/PE polymer blends were examined in terms of mechanical, rheological, morphological and thermal properties, and the most appropriate methods and parameters were determined for the preparation of samples with high TPS composition and co-continuous phase morphology.

1. Giriş (Introduction)

Polimerlerin yıllık kullanım miktarlarının milyar tonlara ulaşması, polimer malzemelerin atık sorunlarını da ortaya çıkarmaktadır. Günümüzde kullanılan polimer malzemelerin büyük bir kısmı sentetik olarak üretilmekte ve doğada kaybolmaları uzun yıllar almaktadır [1–4]. Sentetik polimerler yerine doğal plastiklerin keşifleri ve günlük hayatımızda kullanılmaya başlamaları yakın bir zamana denk gelmektedir. Bugün, her alanda doğal kaynaklı plastiklerin kullanımına yönelik çalışmalar devam etmektedir [5, 6]. Poliolefinler dünyada en yaygın kullanılan plastik türleri olmasına rağmen, çevre ile ilgili sorunlar nedeniyle son yıllarda çok dikkat çeken kirleticiler olarak da adlandırılmaktadırlar, buna bağlı olarak da poliolefinlere alternatif malzemelerin geliştirilmesi ile ilgili çalışmaların hız kazandığı görülmektedir [7–9].

Doğal kaynaklı polimerler biyo-uyumlulukları, doğada kısa bozunma süreleri, bozunma ürünlerinin toprak, hayvan ve insan sağlığına zarar vermemesi ve kaynak bulma kolaylığı ile öne çıkan malzemelerdir [6]. Doğal polimerler arasında önemli bir kullanım yeri olan nişasta; amiloz ve amilopektin olarak bilinen farklı polisakkarit birimlerinden oluşur. Nişastanın yapısında hidroksil grupları bulunur ve güçlü hidrojen bağları nişasta molekülleri arasında güçlü moleküller arası etkileşim oluşturur. Bu etkileşimlerin sonucu amiloz ve amilopektin birimlerindeki düzenlilik sonucu moleküller hareketlilik sınırlı hale gelir. Bu nedenle de nişasta moleküllerinin geleneksel yöntemler ile işlenebilme yeteneği azalır [9–12]. Doğal nişasta, amiloz ve amilopektin birimlerinin yapıdaki dizilim düzenlerine bağlı olarak amorf ve yarı kristal yapıdadır. Nişasta, genel olarak ağırlıkça % 15-30 amiloz ve % 70-85 amilopektin birimleri barındırır. [13–16].

Termoplastik Nişasta (TPS) nişastanın çeşitli plastikleştiriciler yardımıyla istenilen formda şekillendirilebilir bir termoplastik hale getirilmiş formudur, son yıllarda özellikle geleneksel polimerler ile karışımlarının hazırlanmasıyla birlikte pek çok çalışmaya konu olarak kullanım miktarı giderek artmaktadır [14, 17]. Plastikleştirme sırasında uygulanan ısı, sürtünme, karıştırma ve yoğurma etkileri sonucu nişasta moleküllerindeki hidrojen bağları kırılır ve nişasta zincirleri arasında plastikleştiriciler girerek yeni bir kristal yapı oluşur, bu yeni yapı termoplastik nişasta olarak adlandırılır ve geleneksel polimer işleme yöntemleri ile şekillendirilebilir hale gelir [18, 19].

Günümüzde ise sıklıkla polimer karışımlarında ve bunun yanında tek başına kullanımda da TPS'nin geleneksel polimerlere önemli bir alternatif olduğu görülmekte ve konuyla ilgili çalışmalar devam etmektedir. TPS'nin diğer polimerlere alternatif olarak kullanılmasının en büyük nedeni geleneksel yöntemler ile kolaylıkla işlenerek şekillendirilebilmesidir. Temel olarak nişastanın plastikleştirilmesinde, plastikleştiriciler kullanılarak amiloz ve amilopektin birimlerinin hareketlendirilmesi ve uygulanan ısı yardımıyla moleküller arası etkileşimin azaltılarak nişastanın kristal yapısının bozunması sonucu, nişasta molekülleri ile plastikleştiriciler arasında yeni etkileşimlerin oluşumunun kolaylaştırılması esası vardır. Son yıllarda, nişasta için kullanılan plastikleştiriciler arasında ise gliserol ilk sırayı almış durumdadır [9, 20].

Ayrıca TPS üretiminde sorbitol, üre, formamid, sitrik asit, polioller ve amino asitler gibi farklı kimyasallar da plastikleştirici olarak kullanılmaktadır ve plastikleştirici miktarı arttıkça TPS'nin camsı bir yapıdan kauçuğumsu bir yapıya geçtiği bildirilmektedir. Aynı şekilde, plastikleştiricilerin türü ve miktarı, TPS'nin termal ve mekanik davranışlarının yanı sıra su ile etkileşimini de önemli ölçüde değiştirmektedir [15, 21]. Polimer karışımlarının hazırlanması istenilen çeşitli özelliklere sahip yeni tip materyalleri elde etmek için kullanılan bir yöntemdir [22, 23]. Termodinamik açıdan, polimer

karışımları iki temel sınıfa ayrılırlar: karışabilir (miscible) veya karışamaz (immiscible) polimer karışımları. Karışamaz polimerler arasındaki arayüzey etkileşimlerinin artırılmasına dayanan uyumlaştırma yöntemlerinin kullanılması ile performans açısından yeterli ve uygun polimer alaşımları da denilen hammadde ve ürünler üretilmektedir [22–24].

Ticari polimer karışımlarının çoğu yüksek moleküler ağırlıkları, sahip oldukları yüksek entropi değerleri ve bunlara bağlı olarak bileşenler arasındaki kısıtlı etkileşimleri nedeniyle moleküler seviyede karışmaz özellik sergiler ve bu nedenle çok fazlı yapılar oluşturur. Çok fazlı malzemelerin özellikleri, bileşimdeki polimerlerin özellikleri, fazlar arasındaki yapışma ve eriyik karıştırma işlemi sırasında oluşturulan karışımın morfolojisi ile belirlenir. Karışım morfolojisi, karışımdaki bileşenlerin reolojik özelliklerine, arayüzey gerilimlerine, bileşim miktarlarına ve işleme koşullarına bağlı olarak değişir [25, 26]. Polimer karışımları genellikle, matriste dağılmış parçacıklı yapıya sahiptir. Ancak polimer karışımları üzerinde yapılan çalışmaların artmasıyla birlikte, alternatif bir morfoloji tipi olan eş-sürekli (co-continuous) 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 dayanımında da sinerjistik etki gösterdiği kanıtlanmıştır [27–29].

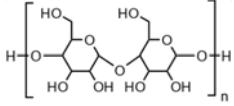
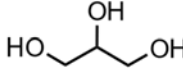
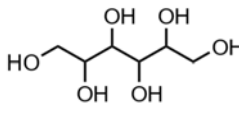

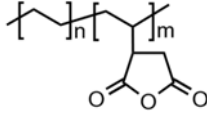
Çalışmada öncelikle nişasta ile çeşitli tipte ve farklı oranlarda plastikleştiriciler veya plastikleştirici karışımları kullanılarak eriyik karıştırma yöntemi ile bir seri termoplastik nişasta örneği hazırlandı. Elde edilen TPS örnekleri gerçekleştirilen plastikleştirme işleminin etkinliğinin ve veriminin belirlenmesi amacıyla morfolojik, reolojik ve ısı özellikleri yönünden incelendi. İncelemeler sonunda yüksek TPS bileşimine sahip ve eş-sürekli faz morfolojisi sergileyebilecek TPS/Poliolefin esaslı polimer karışımların hazırlanması için en uygun TPS örneği belirlendi. Kullanım miktarlarının azaltılması ile ilgili çalışmalara katkı sunmak amacıyla da; dünya polimer üretiminde ilk sıralarda yer alan, çevre problemleri konusunda önemli kirleticiler arasında sayılan ve poliolefin ailesinin en çok üretimi yapılan üyesi Alçak Yoğunluklu Polietilen (LDPE), polimer harmanlama için kullanıldı. Seçilen uygun nitelikteki TPS'nin reolojik özelliklerine benzer karakter sergileyen LDPE örnekleri ile TPS, TPS/LDPE karışımını oluşturmak için eriyik karıştırma yöntemiyle harmanlandı. Granül formunda elde edilen TPS/LDPE polimer karışım ürünleri sıcak basınçlı kalıplama (hot-press) ile şekillendirilerek film haline getirildi ve filmlerin mekanik, morfolojik, reolojik ve termal özellikleri detaylı olarak incelenerek yüksek TPS bileşimine sahip ve eş-sürekli faz morfolojisi sergileyen örneklerin hazırlanması ile ilgili en uygun yöntem ve parametreler belirlendi.

2. Malzeme ve Yöntem (Material and Method)

2.1. Malzemeler (Materials)

TPS üretimi için kullanılan mısır nişastası Cargill (Orhangazi, Türkiye) şirketi tarafından bu çalışmada kullanılmak üzere tedarik edildi. Karışım için kullanılan LDPE-F2-12 ve LDPE-G03 kodlu polimerler, Petkim Petrokimya (İzmir, Türkiye) Şirketi'nden satın alındı. Uyumlaştırıcı olarak kullanılan Olebond 7402 CW kodlu maleik anhidrit aşılınmış LDPE (MA-G-LDPE), Tisan Mühendislik Plastikleri şirketinden (İstanbul, Türkiye), plastikleştirici olarak kullanılan gliserol ve sorbitol Zag Kimya Limited Şirketi'nden (İstanbul, Türkiye) satın alındı. Kullanılan tüm malzemeler analitik saflıktadır ve daha fazla saflaştırma yapılmadan alındığı gibi kullanıldı. Kullanılan tüm malzemelerin kimyasal yapıları ve seçilen özellikleri aşağıdaki Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Kullanılan Kimyasallar ve Belirli Özellikleri (Chemicals and Specific Properties)

Kimyasal	Özellikler		Kimyasal Yapı
Mısır Nişastası	Kül	<%1	
	Görünür Amiloz İçeriği	23 %	
	Nem İçeriği	16	
	Parçacık Boyutu	7-11 µm	
	Yoğunluk	1,25 g/cm ³	
Gliserol	Moleküler Ağırlık	92,1 g/mol	
	Cam Geçiş Sıcaklığı.	- 65°C	
	Erime noktası	17°C	
	Kaynama noktası	290°C	
	Yoğunluk	1,48 g/cm ³	
Sorbitol	Moleküler Ağırlık	182,17 g/mol	
	Cam Geçiş Sıcaklığı.	- 9°C	
	Erime noktası	95°C	
	Kaynama noktası	296°C	
	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	
	Eriyik Akış İndeksi (190°C, 2,16 kg)	4 g/10 dk.	
MA-G-LDPE	Erime sıcaklığı (°C)	115°C	

2.2. Yöntem (Method)

2.2.1. Termoplastik nişasta örneklerinin hazırlanması (Preparation of the thermoplastic starch samples)

Nişasta ile plastikleştirici veya plastikleştirici karışımları, ekstrudere beslenmeden önce 1 dakika boyunca mekanik karıştırıcı kullanılarak ön karışım haline getirildi. Homojen yapıdaki ön karışımlar, 16 mm vida çapına sahip eş yönlü çift vidalı ekstrüder kullanılarak (Gülner, Türkiye) (L/D:42) plastikleştirildi. Ekstrüzyon vida hızı, sürekli akış sağlanması için 80 rpm'de tutuldu ve besleme bölgesinden çıkış bölgesine kadar kullanılan sıcaklıklar sırasıyla, 30, 110, 120, 130°C olarak sabitlendi. TPS filamentleri ekstrüder çıkışından granülatöre kadar hava soğutma yöntemiyle katılaştırıldı. Granülasyon işleminin ardından, granüller desikatörde bekletildi ve nem geçirmeyen torbalarda saklandı. Hazırlanan TPS örnekleri plastikleştirici tipi (G: Gliserin ve S: Sorbitol) ve yüzdelik oranlarını gösterecek şekilde kodlandı. Örneğin G20S10 örneğinde %20 Gliserin, %10 Sorbitol ve %70 Nişasta bulunmaktadır. Eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlanan tüm TPS numunelerinin içeriği Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. TPS numunelerinin içerikleri (Contents of TPS samples)

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

2.2.2. TPS / LDPE karışımlarının ve filmlerinin hazırlanması (Preparation of thermoplastic starch/polyethylene blends)

Seçilen TPS numunesi, LDPE ve uyumlaştırıcı (LDPE-G-MA) el ile karıştırılarak ekstrüdere belirlenen içeriğe göre hacimsel besleyici ile beslendi. Vida hızı 120 rpm ve kovan bölge sıcaklıkları beslemeden

çıkışa kadar sırasıyla 30, 130, 140, 150°C olarak ayarlandı. Vida geometrisi, 30°, 45°, 60° ve 90° yoğurma bloklarına sahiptir. Ekstrüzyon işleminin ardından filamentler hava ile soğutuldu ve granülatöre beslenerek granül haline getirildi. Hazırlanan TPS örnekleri, uyumlaştırıcı ve saf LDPE örnekleri, bütün karışımlarda aynı termal geçmişi elde etmek için aynı prosedür ve sıcaklık koşullarında ısı işleme tabi tutuldu. Granül haldeki karışım örnekleri, 120 saniyelik ısıtma ve 30 saniyelik soğutma adımında ve 100 bar sıkıştırma basıncında paralel plakalı sıcak sıkıştırıcı (hot-press) kalıplama makinesi (Gülner, Türkiye) ile film haline getirildi. Filmlerdeki hava kabarcıklarını önlemek için basınç artırılıp azaltılarak olası gazların örnekten uzaklaşması sağlandı. Örnekler, içerdikleri TPS, LDPE ve uyumlaştırıcı miktarlarını gösterecek şekilde kodlandı. Örneğin TPS801 örneğinde %80 TPS, %20 LDPE ve 1 phr uyumlaştırıcı kullanılmıştır. Numune içerikleri ve kodları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Hazırlanan karışımların bileşimleri
(Compositions of prepared mixtures)

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

2.3. Karakterizasyonlar (Characterizations)

TPS filmlerinin morfolojik incelemeleri dijital kamera entegreli ve polarize filtre donanımlı NIKON Eclipse LV 150L cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. TPS örneklerinin plastikleşme başarımları film yüzeylerinin homojen görünümü, X-Işını Kırınım Spektrometresi (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri ile birlikte değerlendirildi. Ayrıca taramalı elektron mikroskobu TPS/PE karışım filmlerinin morfolojisini incelemek için de kullanıldı. Kullanılan doğal nişastanın ve TPS örneklerinin X-Işını kırınım spektrumları Thermo Scientific ARL X'TRA, Cu K α 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°/dk goniometre hızı ile analiz edildi.

Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) yöntemi kullanılarak TPS ve TPS/PE karışımlarının termal özellikleri belirlendi. Plastikleştirici tipi ve miktarının etkinliği ile TPS'nin plastikleştirilmesi ve karışımların hazırlanması sırasında uygulanan ekstrüzyon profilinin, karışım örneklerindeki erime sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı ve kristalizasyon oranı değerleri üzerinden araştırıldı. DSC termogramları, karışımlardaki proses verimliliğini, uyumluluk özellikleri ve TPS/PE karışımlarının mekanik performansını değerlendirmek için de kullanıldı. Termal özelliklerin belirlenmesinde Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (Seiko, DSC 7020, Japonya) TPS numuneleri için azot atmosferinde, 10°C/dk ısıtma ve soğutma hızında, oda sıcaklığı ile 200°C arasında ve TPS/PE numuneleri için de azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma ve soğutma hızlarında 25°C ile 200°C arasında kullanıldı. Polimer harmanlarının hazırlanmasında kullanılacak TPS örneğinin diğer alternatifler arasından seçimi ve kullanılacak LDPE'nin akış özelliklerinin tespiti için de örneklerin reolojik özellikleri incelendi.

TPS, PE ve TPS/PE karışım örneklerinin reolojik özellikleri 25 mm çapında paralel plakalı dinamik rotasyonel reometre (Discovery Hybrid Reometer-1, TA, ABD) ile incelendi. Ölçümler 180°C'de hava atmosferinin altında 1000 μ m boşluk mesafesi ile gerçekleştirildi. İlk olarak, TPS örneklerine zaman tarama testi uygulanarak (time sweep test) örneklerin test sırasında termal bozunmaya uğrayıp uğramadıkları analiz edildi. Reolojik analizi etkileyecek herhangi bir bozunmanın tespit edilmemesiyle beraber reolojik incelemeler gerçekleştirildi. Eriyik harmanlama için kullanılacak TPS örneğinin belirlenmesi için, örneklere gerinim tarama testi (strain sweep test) uygulanarak lineer viskoelastik alan belirlendi ve bu alanda frekans tarama testi (frequency sweep test) gerçekleştirildi. Gerinim tarama testi 10 rad/s açılal frekansında ve %1-10 uzama aralığında, frekans tarama testi ise %1 sabit uzama oranında ve 100-0.1 rad/s açılal frekans aralığında gerçekleştirildi. TPS örnekleri için uygulanan termal ve reolojik analizler ile morfolojik incelemelerin ardından uygun TPS örneğine karar verildi ve eriyik harmanlama yapıldı. Eriyik harmanlama ile hazırlanan örneklere aynı prosedürler uygulanarak TPS/PE karışımlarının tamamının özellikleri de incelendi. Numunelerin ekstrüzyonu sırasında tercih edilen sıcaklık profilinin nihai üründe termal bozunmaya neden olup olmadığını belirlemek için Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemi kullanıldı. Ayrıca TPS üretiminde kullanılan plastikleştiricilerin farklı tip ve oranlarının termal bozunmaya etkileri de değerlendirildi. Tüm numunelerin termal bozunma karakteristiği, azot atmosferi altında oda sıcaklığından 550°C'ye kadar, 10°C/dk ısıtma hızı ile Termogravimetrik Analizör (Seiko, TG/DTA 6300, Japonya) tarafından analiz edildi. TPS/PE karışım örnekleri ile hazırlanan filmlerin mekanik özellikleri oda sıcaklığında 50 mm/dk sabit çekme hızına sahip evrensel bir test makinesi (Zwick 1kN) ile test edildi. Tüm test numuneleri 80 mm uzunluğunda 10 mm genişlikte ve 0,5 mm kalınlıktadır ve test çeneleri arasındaki mesafe 35 mm'dir ve bildirilen sonuçlar en az 5 ölçümün ortalamasına karşılık gelmektedir.

Optimize edilen TPS örneği ve harmanlama ile hazırlanan ve hot press yardımıyla 100mm x 100 mm x 0,1 mm ebatlarında film haline getirilen tüm örneklerin su temas açılı ölçümleri optik tansiyometre cihazı (Attention Theta Lite, Biolin Scientific) ve destile su kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Film örnekleri üzerinden 10 farklı noktadan elde edilen sonuçlar ölçümlerin ortalaması olarak verildi.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. Harmanlama İçin Uygun TPS örneğinin belirlenmesi (Determination of Suitable TPS sample for Blending)

Çalışmada LDPE ile TPS örneklerinin harmanlanmasında kullanılacak TPS örneğini belirlemek için TPS örneklerine termal, reolojik testler uygulandı ve seçilen örneklerin morfolojileri incelendi.

3.1.1. Morfolojik özellikler (Morphological properties)

Polarize mikroskop kullanılarak incelenen TPS film örneklerine ait görüntüler Şekil 1'de verilmiştir. Farklı plastikleştiriciler ve karışımlarının kullanılması ile elde edilen filmler incelendiğinde, plastikleştirici miktarının artmasına paralel olarak örneklerdeki plastikleşmemiş nişasta taneciklerinin yoğunluğunun ve heterojenliğinin azaldığı görülmektedir. Plastikleştirici miktarının %40 olarak kullanıldığı G30S10 ile G35S05 örneklerinin yüzeylerinde plastikleşmemiş taneciklerin sayısının oldukça düşük olduğu, taneciklerin film yüzeyi boyunca düzgün dağıldığı, diğer örneklerin aksine topaklaşmanın olmadığı görülmektedir.



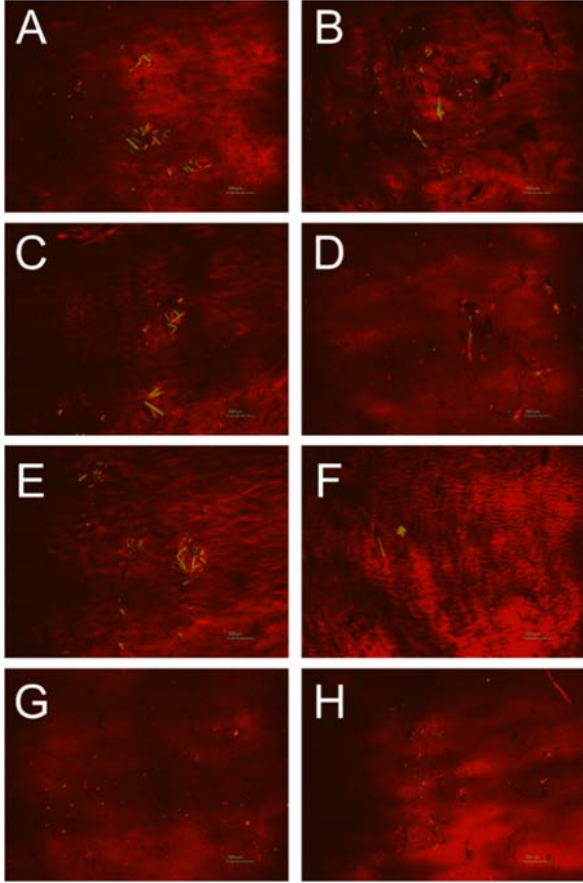
Şekil 1. Saf nişasta (a) ve G30S10 (b, c) örneğinin SEM görüntüleri (SEM images of pure starch and G30S10 sample)

Burada kullanılan plastikleştirici miktarının nişasta moleküllerinin kristal yapılarını daha iyi bozarak yeni kristal yapının oluşmasını kolaylaştırdığı, %40'ın altında plastikleştirici kullanılan örneklerde ise yer yer topaklanmaların görüldüğü ve bu durumun da örnek yüzeylerinde dalgalanmalara neden olduğu görülmüştür. TPS filmleri arasından seçilen G30S10 örneğinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinde (Şekil 2) ise plastikleştirilememiş nişasta taneciklerinin yüzeydeki dağılımları farklı büyütme oranlarında incelenmiştir. Elde edilen görüntülerdeki tanecik boyutları ile saf nişastanın SEM görüntülerinden elde edilen tanecik boyutları karşılaştırıldığında, tanecik boyutlarının saf nişasta ile uyumlu olduğu da görülmektedir.

3.1.2. X-Işını difraksiyonu testi (X-ray diffraction test)

Saf nişasta ve TPS örneklerine uygulanan XRD testi sonucu oluşan difraktogramlar Şekil 3'de verilmiştir. Saf nişasta deseninde piklerin 11.4°, 15.1°, 17.3° ve 23.1°'de olduğu görülmektedir. Bu 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 [30]. Mısır nişastası eriyik işleme ile TPS formuna getirilirken nişastanın kristal yapısının bozulması amiloz birimlerinin yeni tip kristaller oluşturması beklenir. [31] TPS örneklerine bakıldığında 13.1° ve 19.9° civarında güçlü piklerin olduğu görülmektedir. Bu piklerin gliserin ile kompleks oluşturan Vh-tip amiloz kristalleri olduğu raporlanmıştır [32]. Ek

olarak saf mısır nişastasının A tipi kristallerinin TPS formunun XRD desenlerinde görünmemektedir. Bu durum doğal mısır nişastasının kristal yapısının ekstrüzyon sırasında büyük oranda bozulduğunu kanıtlar niteliktedir[33]. Ayrıca TPS örneklerine ait XRD desenlerinde Eh-tip kristallere ait pikler görünmemektedir. Bu durumun 180°C üzerindeki sıcaklıklarda ya da ekstrüzyon süresinin (residence time) çok uzun olması sonucunda nişasta tane tahribatının yüksek olduğu uygulamalarda oluştuğu literatürde rapor edilmiştir [34, 35]. TPS örneklerinin hazırlanmasında düşük sıcaklık tercih edildiğinden Eh-Tip kristallere ait pikler görünmemektedir. [35]

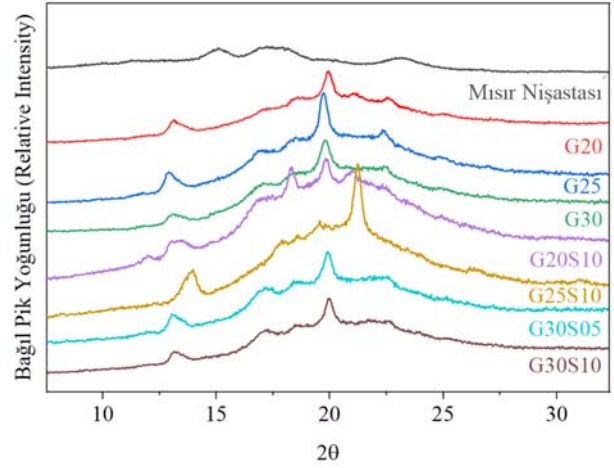


Şekil 2. TPS filmlerinin polarize mikroskop görüntüleri A:G20, B:G25, C:G30, D:G20S10, E:G25S10, F:G30S05, G:G30S10, H:G35S05
(Polarized microscope images of TPS films)

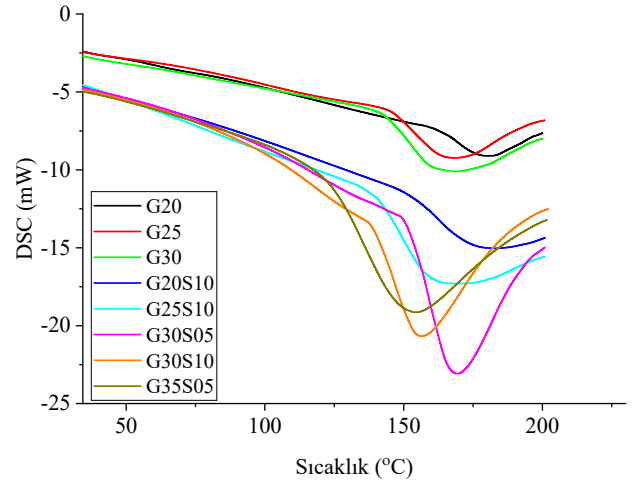
3.1.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi (Differential scanning calorimeter analysis)

Elde edilen TPS örneklerine ait DSC termogramları Şekil 4'de, erime sıcaklıkları ile erime entalpileri de Tablo 4'de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında ilk olarak TPS hazırlamada kullanılan reçetelerde artan plastikleştirici miktarına bağlı olarak erime noktası değerlerinde bir azalma trendi gözlenmektedir. Saf nişasta zincirleri arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerini zayıflatıp nişasta zincirleri arasında girerek fonksiyon gösteren ve bu fonksiyonları nedeniyle plastikleştirici olarak adlandırılan bileşiklerin miktarındaki artış beklenildiği gibi erime-yumuşama-plastikleşme olaylarının daha düşük sıcaklıklarda ve daha kolayca gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır. Grafiklerdeki görünüm irdelendiğinde termoplastik malzemeler için geçerli bir sıcaklık aralığında gözlenen erime olusunun TPS için de aynen geçerli olduğunu, erimenin plastikleştirici tipi ve miktarına bağlı olarak bir aralıkta 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 işlemine ikinci bir bileşen olarak sorbitolün girmesi bahsi geçen bu sıcaklık değerlerini daha düşük seviyelere çektiği not edilmelidir. Bu durum, sorbitol ve gliserin karışımlarının yalnız gliserol'e oranla saf nişasta ile daha kolaylıkla etkileşime girebildiği, daha düşük sıcaklıklarda dahi nişasta zincirleri arasındaki hidrojen bağlarını zayıflatarak, zincirler arasında girerek saf nişastayı daha kolaylıkla ve daha etkin plastikleştirerek TPS eldesine imkân sağladığını ortaya koymaktadır.



Şekil 3. XRD difraktogramları (XRD diffractograms)



Şekil 4. TPS örneklerinin DSC termogramları
(DSC thermograms of TPS samples)

Hazırlanan TPS örneklerinin DSC termogramlarından hesaplanan ve Tablo 4. de listelenen Erime entalpi değerlerine bakıldığında ilk olarak entalpi değerleri ile plastikleştirici miktarları arasında bir bağlantı olduğu dikkat çekmektedir. TPS reçetesinde kullanılan plastikleştirici miktarı arttıkça erime entalpi değerleri de doğru orantılı olarak artmaktadır. Mano vd. hazırladıkları TPS örneklerinin DSC incelemelerinde plastikleştirici miktarındaki artışın entalpi değerlerinde artışa yol açtığını raporlamaktadırlar, aynı artış eğilimi De Souza vd. nin gerçekleştirdiği çalışmada da görülmektedir [36, 37]. Erime noktasındaki düşüş şeklinde karşımıza çıkan plastikleştirici miktarının, işlemi daha etkin hale getirmesi erime

entalpileri açısından, bu değerlerde artış şeklinde kendini ortaya koymaktadır. Erime entalpisi, en basit haliyle erime işlemi esnasında ortamdan alınan ısı şeklinde tanımlanabileceğinden, bu değerlerin görece yüksek olması saf nişasta örneği için, daha çok nişasta zincirinin plastikleştirildiği ya da erimeye başlatıldığı şeklinde yorumlanarak işlemin etkinliği hakkında fikir vermektedir. Yüksek erime entalpisi değerleri çok daha etkin plastikleşmiş bir nişastanın varlığına işaret eder ve tercih edilen yöntemin verimini ortaya koyar. Bu yaklaşımla kullanılan farklı tip ve miktardaki plastikleştiricilerin etkinliği açısından erime entalpisi bir kriter olarak seçildiğinde öncelikle gliserolün tek başına kullanılması yerine gliserol+sorbitol ikilisinin sinerjistik bir etki ile çok daha verimli sonuçlara ulaşmaya imkân sağladığı söylenebilir. Gliserol ve sorbitol ikilisine ait değerlere bakıldığında ise yine toplam plastikleştirici miktarındaki artışın erime entalpisi açısından değerleri yukarıya taşıdığı buna karşın gliserol: sorbitol oranındaki değişimin bu artış ile doğrudan bir bağlantıya sahip olmadığı söylenebilir. G30S10 kodlu TPS örneği ise diğer örneklerle kıyasla sergilediği en yüksek erime entalpi değeri ile plastikleştirme işlemi açısından tüm alternatifler arasında en uygun ve verimli seçim olarak öne çıkmaktadır. Aynı zamanda G30S10 kodlu TPS örneği yine diğer alternatifler arasında erime işleminin başladığı sıcaklık (onset) değeri olarak en düşük ve maksimum pik olarak da ikinci en düşük değeri sergilemesi bu sonucu destekler mahiyette 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.

Tablo 4. TPS örneklerinin erime sıcaklıkları ve erime entalpileri (Melting temperatures and melting enthalpies of TPS samples)

Örnek Kodu	T _m (°C)	ΔH _m (J g ⁻¹)
G20	179.45	3,67
G25	167.15	3,76
G30	165.59	9,2
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

3.1.4. Termo-gravimetrik analiz (Thermally gravimetric analysis)

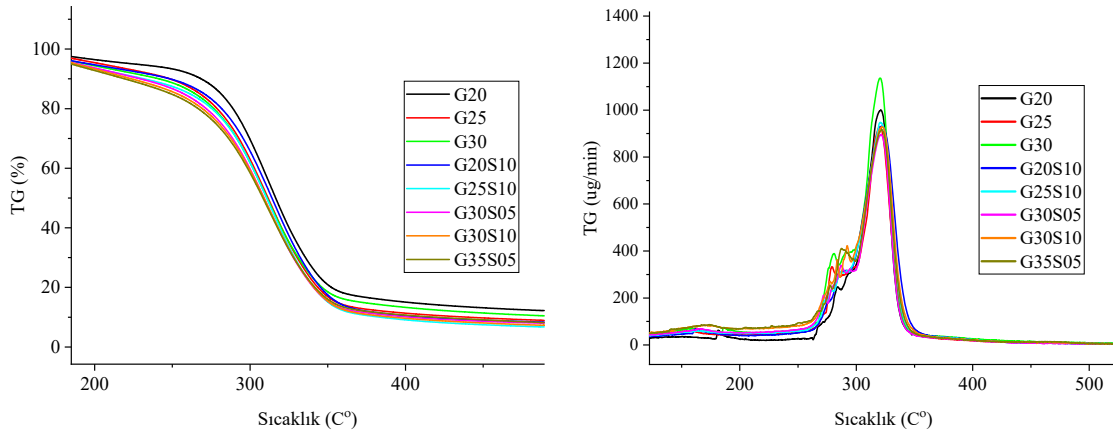
Termogravimetrik analiz (TGA) polimerlerin termal dayanımlarını ortaya koymak için uygun bir yöntem olduğu kanıtlanan bir analiz olarak sıklıkla başvurulan bir inceleme yöntemidir. Uygulanan ısı ile bozunmanın hangi sıcaklıklarda başladığı, ayrışmaların tip ve niteliği ile ilgili elde edilen bilgiler polimerlerin işleminin optimizasyonu

için çok önemli bilgiler olarak değerlendirilebilir. Hazırlanan TPS örneklerine ait Şekil 5’de verilen TGA termogramlarına bakıldığında ilk kütle kaybının 150°C başladığı görülmektedir. Gliserol ve sorbitole ait kaynama noktaları sırasıyla 290°C ve 295°C seviyesinde olduğundan termogramlarda gözlenen bu ilk kütle kaybı yapıdaki suyun uzaklaşması şeklinde açıklanabilir. Çalışmamızda kullanılan bileşenler olan 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 açıklar niteliktedir [38, 39].

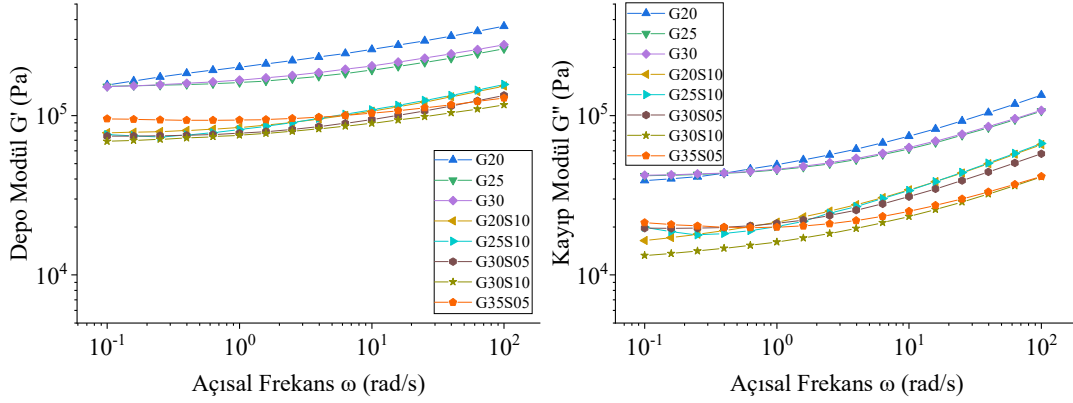
Termogramlarda 150°C civarından başlayarak 290°C civarına kadar ilerleyen ilk kütle kaybının başlangıcı su desorpsiyonu ile daha yüksek sıcaklıklardaki devam eden kütledeki azalmalar ise kullanılan plastikleştiricilerin yapıdan buharlaşarak uzaklaşması ile rahatlıkla ilişkilendirilebilir. Mano vd. saf nişastanın 300-350°C aralığında bir bozunma karakteristiği ortaya koyduğunu rapor etmektedirler, çalışmamızda görülen ısı bozunma eğiliminin bu anlamda literatür ile uyumlu olduğu ve 300°C üzerindeki kütledeki azalmanın saf nişastanın bozunmasından kaynaklı olduğu söylenebilir [36].

Tüm örneklerle ait termogramların incelenmesi ile ortaya konulan en önemli sonuç ise TPS örneklerinin hazırlanmasında tercih edilen ekstrüder sıcaklık profil (sırasıyla, 30, 110, 120, 130°C) değerlerinin bozunmaya yol açmadığı olduğu ifade edilebilir.

Frekans tarama testi ile elde edilen G’ ve G’’ değerlerinin açılma frekansa bağlı olarak değişimleri Şekil 6’da verilmiştir. Grafikler incelendiğinde, tüm örneklerin beklendiği şekilde yüksek açılma frekans bölgesinde yüksek, düşük açılma frekans bölgesinde ise daha düşük modül değerleri gösterdiği gözlemlenmektedir. Modül değerlerinin uygulanan frekansa bağlı olarak bu değişimi göstermesi viskoelastik yapının relaksasyon karakteri ile açıklanmaktadır [40, 41]. Ayrıca bazı örneklerin düşük frekans bölgesinde literatürde katımsı davranış (solid-like behaviour) olarak adlandırılan davranış gösterdiği gözlemlenmektedir. Genel olarak plastikleşmemiş nişastanın katı davranışı göstermesi, testin yapıldığı sıcaklıklarda beklenen bir sonuçtur. Ancak plastikleştiricilerin etkinliğine göre zincirleri esnetilen nişastada modül değerlerinin azalması da beklenmekte buna göre de plastikleştirici etkinliklerini değerlendirmek mümkün olmaktadır. Öte yandan reolojik çalışmaların birçoğunda G’ değerlerinin mikroyapısal ve viskoelastik



Şekil 5. TPS örneklerinin TGA termogramları (TGA thermograms of TPS samples)



Şekil 6. TPS örneklerinin G' ve G'' değerlerinin frekansa bağlı değişimleri (G' and G'' values of TPS samples)

değişimlere karşı daha hassas olduğu bildirilmektedir [42, 43]. Bu nedenle plastikleştirici etkinlikleri değerlendirilirken de özellikle G' değerleri yorumlanmıştır. Şekil 6'da G' değerlerinin değişimi incelendiğinde yapıya sorbitol katılması ile modül değerlerinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu noktada sorbitol içeren plastikleştirici karışımının tekli plastikleştirici kullanımına göre daha etkili olduğu değerlendirilmektedir.

3.1.5. Reolojik özellikler (Rheological properties)

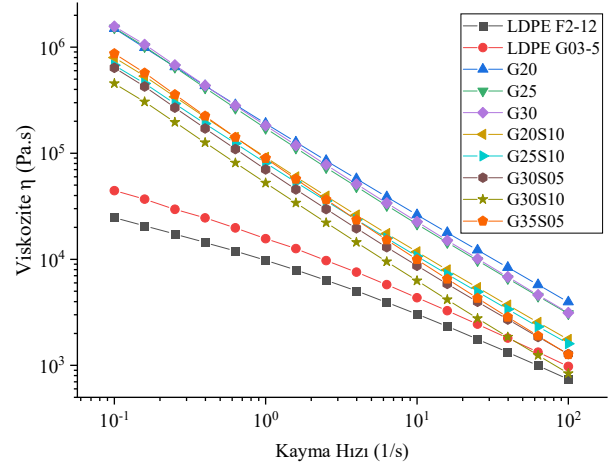
Reolojik sonuçların incelenmesinde önemli noktalardan biri de düşük frekans bölgesindeki modül değişimlerinin eğimidir. Normal koşullarda, uygulanan frekansın azalması ile her iki modülün de $G' \sim \omega^{-2}$, $G'' \sim \omega^{-1}$ ilişkisi ile değişimi beklenmektedir. Ancak katı yada katımsı davranış gösteren bir yapının viskoelastik yapıda bulunması durumunda modül değişimlerinin uygulanan frekansa bağlılığının azalması beklenir. Bu noktada değerlendirildiğinde de iyi plastikleştirilmiş bir örneğin düşük frekans bölgesinde modül değerindeki azalmayı koruması beklenmektedir. Burada düşük modül değerleri de dikkate alınarak G30S10 örneğinin en iyi şekilde plastikleştirildiği kabul edilmiştir.

Polimer harmanlarının eriyik işleme yöntemiyle hazırlanmasında eş-sürekli faz morfolojisinin üstünlükleri daha önceki bir çok çalışmada raporlanmıştır. Buna göre eş-sürekli faz morfolojisinin oluşabilmesi için teorik olarak eş hacim ve eş viskozitedeki polimerlerin karışımları sonucunda oluşabileceği bilinmektedir. Buna durum matematiksel olarak Eş.1'de ifade edilmiştir. Burada η_1 viskozite ve Φ_1 hacim oranıdır.

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

Bu bilgilere göre, örneklerin viskozite-kayma hızı (shear rate) grafiği Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7'de verilen viskozite-kayma hızı grafiğinde G30S10 örneği ile LDPE G03-5 örneğinin yüksek kayma hızlarında viskozitelerinin eş hale geldiği görülmektedir. Bu iki örneğin uygun şartlar ve oranlarda harmanlanması ile eş sürekli faz morfolojisinin oluşturulabileceği düşünülmektedir.

Elde edilen TPS örnekleri için yapılan morfolojik, termal ve reolojik özellik incelemeleri birlikte değerlendirildiğinde polimer harmanlarının hazırlanmasında kullanılacak örneğin %30 gliserin ve %10 sorbitol içeren G30S10 örneği olduğu kanaatine varıldığından, polimer harmanları bu örnek ile hazırlandı. Çalışmanın bundan sonraki kısmında ise bu örnek, polimer harmanları ile benzer yöntem kullanılarak %100 TPS ve 0 phr uyumlaştırıcı içeriğini göstermek amacıyla TPS1000 olarak kodlandı.



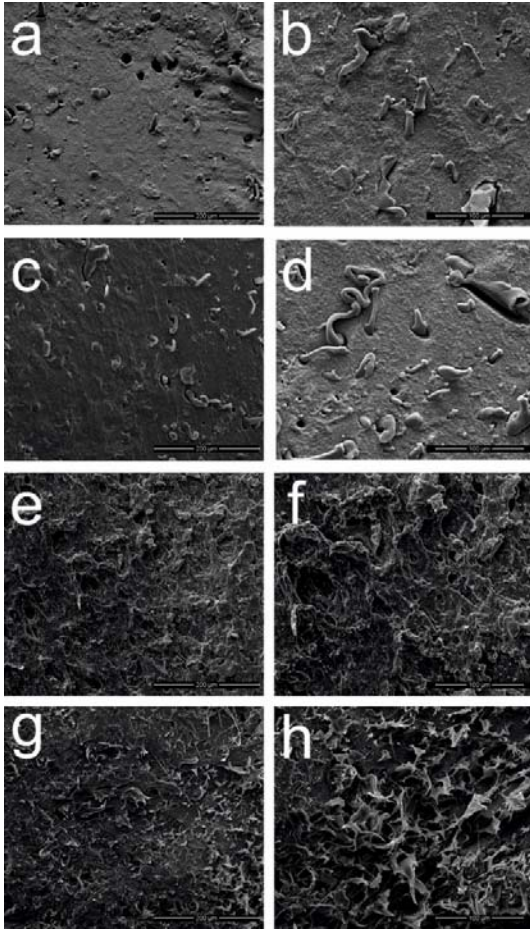
Şekil 7. TPS örneklerinin viskozite-kayma hızı grafiği (Viscosity-shear rate plot of TPS samples)

3.2. Polimer Harmanlarının Karakterizasyonu (Characterisation of Polymer Blends)

3.2.1. Polimer harmanlarının morfolojik özellikleri (Morphological properties of polymer blends)

Film formunda hazırlanan TPS/PE polimer harman örneklerinin sıvı azot yardımıyla soğutulmasını takiben kırılması ile ele geçen numunelere ait seçilmiş SEM görüntüleri Şekil 8'de verilmektedir. Görüntülerdeki kırılma yüzey morfolojileri incelendiğinde sırasıyla ağırlıkça %80 ve %70 oranlarında TPS içeren TPS800 ve TPS700 kodlu TPS/PE polimer harmanlarında damlacık-matris morfolojisinin gözlemlendiği ifade edilebilir. Bu örnekler için SEM görüntülerinde ayrıca oranca daha yüksek olan TPS majör fazı içindeki minör faz olan PE damlacıklarının örnek hazırlama aşamasında gerçekleştirilen kırma işleminde uygulanan gerilim neticesinde uğradığı deformasyon neticesinde iplikçik formunda gözlenmesi dikkat çekicidir. Yine aynı örnekler için yüzey morfolojilerine bakıldığında polimer harmanlarının ana bileşeni olan TPS'nin yapısındaki nişastanın tanecik ve toplanma içermeyen, kesiksiz şekilde ve homojen yapıda termoplastik bir görünüm sergilediği söylenebilir. Sonuç olarak TPS/PE polimer harmanlarının hazırlanması esnasında uygulanan eriyik şekillendirme işlemine ait sıcaklık ve basınç profilinin hem polimer harmanının hazırlanması için yeterli ve uygun olduğu, hem de önceden hazırlanan TPS in fiziksel yapı ve özelliklerine işlem esnasında ve sonrasında olumsuz bir etki etmediği not edilmelidir.

Polimer harmanlarında gözlenen nihai morfoloji üzerinde eriyik işleme ait sıcaklık ve basınç profilleri, harmanı oluşturan polimer çifti veya çoklu bileşenlerin molekül ağırlıkları, dallanmaları dolayısıyla sergilediği viskoelastik akış karakteristiği ayrıca taşıdıkları fonksiyonel gruplar ve bunlara bağlı olarak sahip olunan polarite değerleri gibi pek çok belirleyici ve baskın parametre mevcuttur. Ancak harman bileşenlerinin göreceli miktarları, nihai morfoloji üzerinde çok daha belirleyici bir role sahiptir, bilindiği gibi düşük miktardaki minör fazın hazırlanan polimer harmanı bileşiminde kademeli bir şekilde artırılması minör fazın belli bir seviyeden sonra majör faz içinde oluşturduğu damlacık formundaki kendine özel bölgelerin giderek büyümesi ve belli bir eşik değerden sonra bu fazların birbirleri ile temas ederek birleşmelerine yol açacaktır. Bu mikro yapısal dönüşüm morfoloji terminolojisinde damlacık-matris morfolojisinden eş-sürekli morfolojiye geçişi anlatan “faz dönüşüm noktası” şeklinde isimlendirilmektedir.



Şekil 8. a, b TPS800, c, d TPS700, e, f TPS600 ve g, h TPS500 harmanlarına ait SEM görüntüleri (SEM images of TPS blends)

Bu olgu hazırlanan polimer harmanlarından ağırlıkça %60 ve %50 oranlarında TPS içeren TPS600 ve TPS500 kodlu örnekler için SEM görüntülerine bakıldığında TPS800 ve TPS700 kodlu örneklerden farklı olarak damlacık-matris morfolojisinden eş-sürekli morfolojiye geçiş şeklinde görülmektedir. Çalışmanın temelinde yer alan eş-sürekli morfolojiye ulaşma hedefi için diğer parametrelerin sabit olması halinde bileşimin önemli bir belirleyici olarak karşımıza çıktığı ve hedeflenen morfolojiye erişmek için ağırlıkça %60 ve %50 oranlarında TPS içeren polimer harmanlarının hazırlanmasının uygun olacağı değerlendirildi.

3.2.2. Polimer harmanlarının termal özellikleri (Thermal properties of polymer blends)

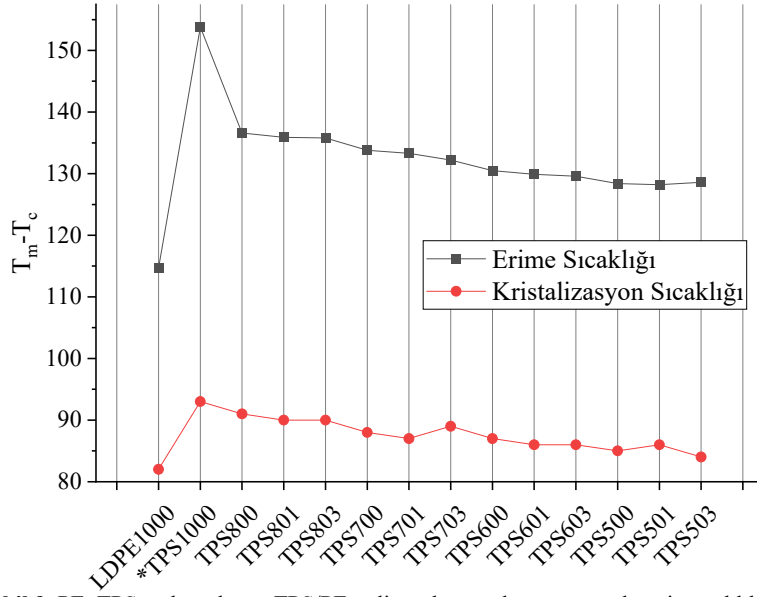
Polimer harmanlarının değişik alanlarda sergilediği performans ve karakteristiklerini ısı özellikleri, yoğunluk gibi fiziksel özellikler başta olmak üzere harmanı oluşturan bileşenlerin kendine has özelliklerinin yapıya taşınması belirlemektedir. Sinerjistik etki sonucu pozitif sapma veya istenmeyen etki sonucu negatif sapma şeklinde istisnai performansların görüldüğü polimer harmanlarının, genel olarak kendini oluşturan bileşenlere ait özellikleri bileşim miktarlarına da bağlı olarak takip ettiği bilinmektedir. LDPE ve hazırlanan TPS/PE polimer harmanlarının DSC yöntemi ile tespit edilen ısı geçiş sıcaklıklarına ait Şekil 9’da verilen değerlerine bakıldığında bu durumun çarpıcı şekilde karşımıza çıktığı görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde karışımların erime ve yeniden kristallenme sıcaklıklarının beklenildiği üzere karışımı oluşturan polimerlerin erime ve yeniden kristallenme sıcaklıklarının arasında değiştiği gözlemlenmektedir. Saf haldeki TPS ve LDPE örneklerinin sınırları çizdiği ısı geçiş değerlerinin bu aralıkta bir dağılım gösterdiği, ayrıca bileşimdeki LDPE’nin artan miktarda doğru orantılı olarak yapıya giren LDPE’nin özelliklerini harmana aktarıyor şekilde ısı geçiş değerlerinde azalmanın olduğu görülmektedir.

PE, TPS ve hazırlanan TPS/PE polimer harmanlarının Şekil 10’da ve Tablo 5’de verilen bozunma sıcaklıklarına bakıldığında ise ısı geçiş değerlerinde gözlenen eğilimin burada da benzer şekilde ortaya çıktığı elde edilen değerlerin LDPE ve saf TPS örneklerine ait sınır değerleri arasında dağılım gösterdiği ve polimerik harman bileşiminde artan LDPE oranına bağlı olarak beklenildiği gibi bozunma sıcaklıklarının arttığı ifade edilebilir. Genel olarak TPS/PE polimer harmanlarına ait bozunma sıcaklıklarının ilgili örnekler için erime sıcaklık değerlerinden minimum 140°C üzerinde değerlere sahip olduğu, böylelikle TPS/PE polimer harmanlarının hazırlanması esnasında işleme sıcaklıklarında olumsuz bir bozunma ile karşılaşmadan geleneksel polimer işleme yöntemleri ile kolaylıkla işlenebileceğini sonucuna ulaşılmaktadır.

Bu sonuç aynı zamanda karışımı oluşturan polimerlerin eriyik karıştırma sırasında bozunmaya uğramadıklarının da açık bir delili olarak değerlendirilebilir. Tablo 5’de verilen kristalizasyon oranlarına bakıldığında ise harmanlardaki LDPE oranının artmasına bağlı olarak kristalizasyon oranlarının arttığı, uyumlaştırıcı kullanılan numunelerin kristallenme oranlarının diğerlerine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

3.2.3. Mekanik özellikler (Mechanical properties)

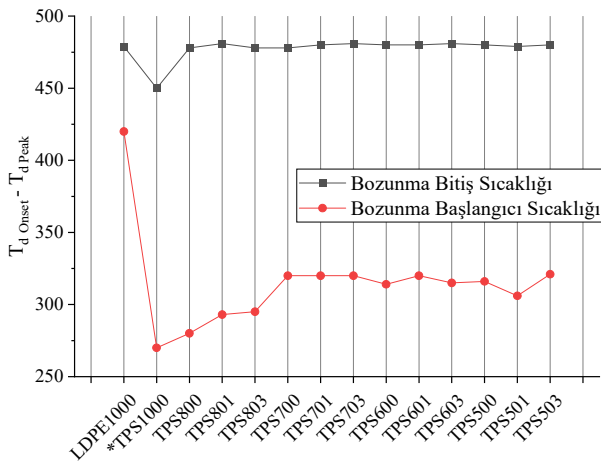
Çalışmada kullanılan saf PE, ısı ile hazırlanan TPS örneği ve bunların farklı oranlarda karıştırılması ile hazırlanan TPS/PE polimer harmanlarına ait elastik modül ve kopma uzaması değerleri Şekil 11’de, aynı örnekler için çekme dayanım değerleri ise Şekil 12’de verilmektedir. Polimer harmanlarının sergilediği mekanik özelliklerin harman bileşimindeki polimerlerin mekanik karakteristiklerine ve bunların bileşim miktarlarına bağlı olarak değişeceği, özel ilave etkileşimler neticesinde karşımıza çıkabilecek sinerjistik bir etki gözlenmediği durumlarda dramatik hareketler yerine lineer değişikliklerin olacağı beklenmektedir [44-46]. İlgili grafikler incelendiğinde örneklerin elastik modülleri ve çekme dayanımlarının LDPE miktarına bağlı olarak oldukça doğrusal şekilde arttığı gözlemlenmektedir. Ancak %60 TPS ve %40 LDPE içeren TPS600 örneğinin elastik modülü ve çekme dayanımındaki artış lineer hareketin dışındadır. Bu farklılığın bileşimdeki oranlara bağlı olarak oluşan eş-sürekli faz yapısının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.



Şekil 9. PE, TPS ve hazırlanan TPS/PE polimer harmanlarının termal geçiş sıcaklıkları (Thermal transition temperatures of PE, TPS and prepared TPS/PE polymer blends)

Tablo 5. PE, TPS ve hazırlanan TPS/PE polimer harmanlarının ısı geçiş ve bozunma sıcaklıkları (Thermal transition and degradation temperatures of PE, TPS and prepared TPS/PE polymer blends)

Örnek Kodu	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{d Onset}	T _{d Offset}	X _c (%)
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



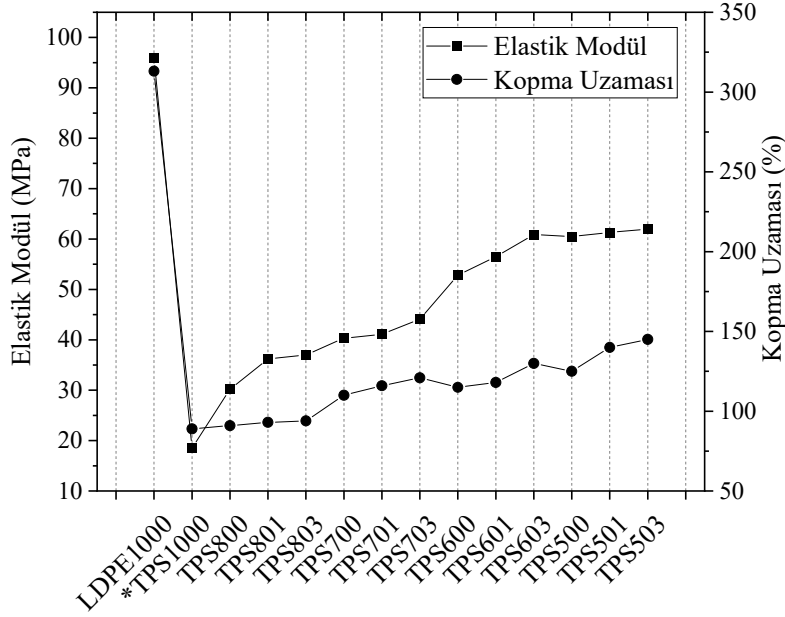
Şekil 10. PE, TPS ve hazırlanan TPS/PE polimer harmanlarının bozunma sıcaklıkları (Degradation temperatures of PE, TPS and prepared TPS/PE polymer blends)

Doğrusallıktan sapma şeklinde karşımıza çıkan bu trend ayrıca uyumlaştırıcı miktarına karşılık elastik modüldeki değişimin incelendiği Şekil 13'de verilen grafikte de %60 TPS kullanılan harmanların elastik modüllerinin dramatik olarak arttığı, uyumlaştırıcı miktarına bağlı olarak da %50 TPS kullanılan örneğe yakın değerler sergilediği şeklinde de gözlemlenmektedir. Sonuç olarak çalışmada hedeflenen eş-sürekli faz morfolojisinin mekanik özellikler üzerindeki etkisi olarak %60 TPS içeren örneğin elastik modülünün %50 TPS içeren örneğin değerlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir.

3.2.4. Reolojik özellikler (Rheological properties)

Reolojik analizlerden frekans tarama testinde, test süresi boyunca örneğin maruz kalacağı viskoz deformasyonun en aza indirgenerek veri setinin daha güvenilir olması amacıyla açılmal frekans değişimi yüksek frekanstan düşük frekansa doğru olacak şekilde uygulanmıştır.

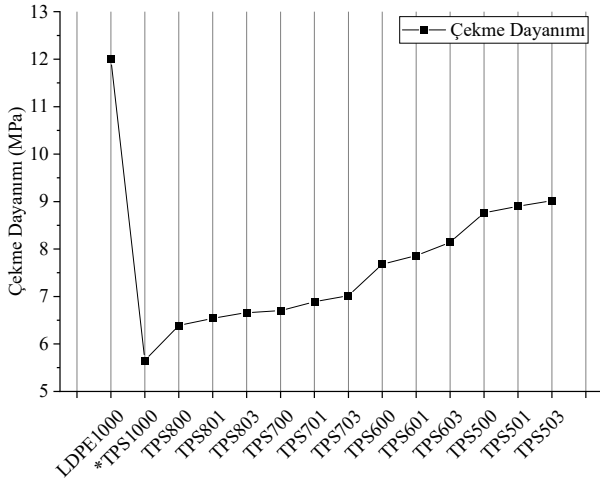
Burada, grafiklerin değerlendirilmesinde de yine yüksek frekanstan düşük frekansa doğru değerlendirme yapılmıştır. Örneklerin deformasyondan kaynaklı enerji depolama kabiliyetini, diğer bir ifade



Şekil 11. PE, TPS ve hazırlanan TPS/PE polimer harmanlarının elastik modül ve kopma uzaması değerleri. (Elastic modulus and elongation at break values of PE, TPS and TPS/PE blends)

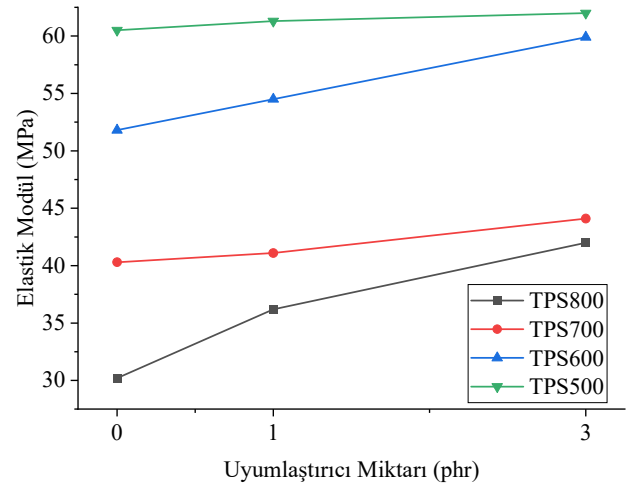
ile ise elastik deformasyon ölçütünü gösteren depolanan modül (G') değerlerinin açısal frekansa bağlı değişimi incelendiğinde beklendiği şekilde yüksek frekans değerlerinde tüm örneklerin benzer davranış gösterdiği görülmektedir. Buradan tüm örneklerin yüksek frekans bölgesinde katımsı bir davranış sergilediği düşünülebilir.

viskoelastik değişimlere G' değerlerinin G'' değerlerine kıyasla çok daha hassas olduğu bildirilse de yapısal anlamda çalışma kapsamında G'' değerlerinin değişimi de değerlendirilmiştir. Grafikte yine yüksek frekans bölgesinde TPS800 hariç diğer örneklerin benzer modül değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Frekansın azalması ile ise TPS800 örneğinin yine en az G'' değerine sahip olan LDPE/TPS harmanı olduğu görülürken en yüksek modül değeri ise TPS700 örneği ile elde edilebilmiştir. TPS800 örneği ile en düşük G'' elde edilmesi bu konsantrasyonda temel fazın TPS ile oluşturulması ile açıklanabilirken TPS700 ile daha yüksek elde edilen modül değeri TPS600 de sağlanan eş sürekli fazın eriyik fazda TPS700'de devam etmesi ile ilişkilendirilmiştir. SEM görüntülerinde ise eş sürekli fazın sadece TPS500 ve TPS600 de sağlanması ise soğuma sırasında TPS700 de daha kararsız olan lokal eş sürekli faz morfolojisinin tekrar damlacık-matris morfolojisine geri dönmesi şeklinde açıklanmıştır.



Şekil 12. PE, TPS ve hazırlanan TPS/PE polimer harmanlarının çekme dayanımı değerleri (Tensile strength values of PE, TPE and TPS/PE Blends)

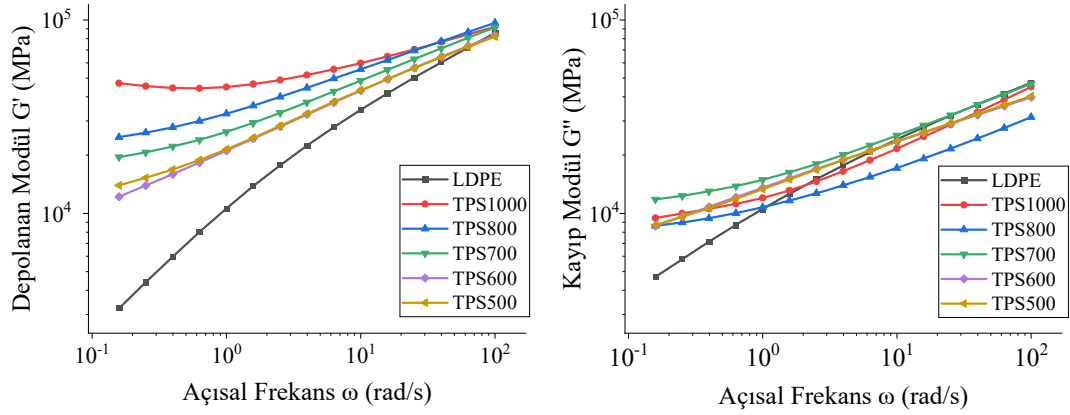
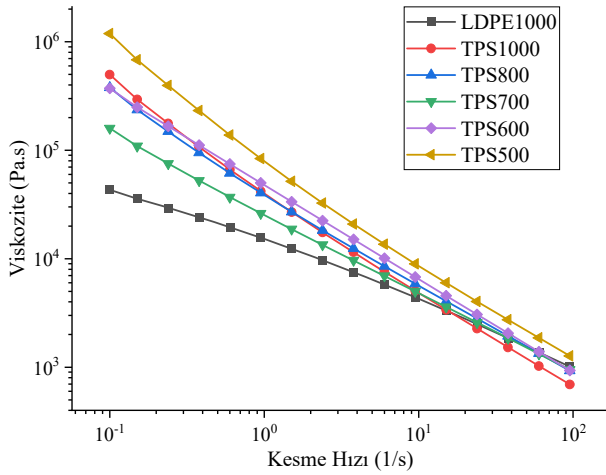
Frekansın azalması ile ise LDPE terminal bölgedeki polimerlerin klasik viskoelastik karakterini gösterirken TPS örneklerinin kompozisyona bağlı olarak frekansa bağımsız bir davranışa doğru geçiş sergilediği gözlemlenmiştir. TPS1000 örneğinin tamamıyla frekansa bağımsız (solid-like behavior) sergilediği düşünüldüğünde TPS miktarının artması ile beklenen bir değişim gerçekleşmiştir. Örneklerin moleküller arası sürtünme kaynaklı, ısı enerjisi kayıplarının göstergesi olan kayıp modül değerlerinin ise depolanan modül değerlerinin aksine çok daha düzensiz bir değişim gösterdiği görülmektedir. Her ne kadar literatürdeki birçok çalışmada yapısal ve



Şekil 13. TPS/PE polimer harmanlarında kullanılan uyumlaştırıcı miktarına göre elastik modül değerlerindeki değişim (The change in elastic modulus values according to the amount of compatibilizer used in TPS/PE polymer blends)

Tablo 6. PE, TPS ve hazırlanan TPS/PE polimer harmanlarının elastik modül, kopma uzaması ve çekme dayanım değerleri. (Elastic modulus, elongation at break and tensile strength values of PE, TPS and prepared TPS/PE polymer blends.)

Numune Kodu	E (Elastik Modül) MPa	ϵ_B (Kopma Uzaması) %	σ_M (Çekme 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

**Şekil 14.** TPS harmanlarının G' ve G'' değerlerinin frekansa bağlı değişimleri (G' and G'' values of TPS samples)**Şekil 15.** Viskozite değerlerinin kesme hızına bağlı değişimi (Variation of viscosity values depending on shear rate)

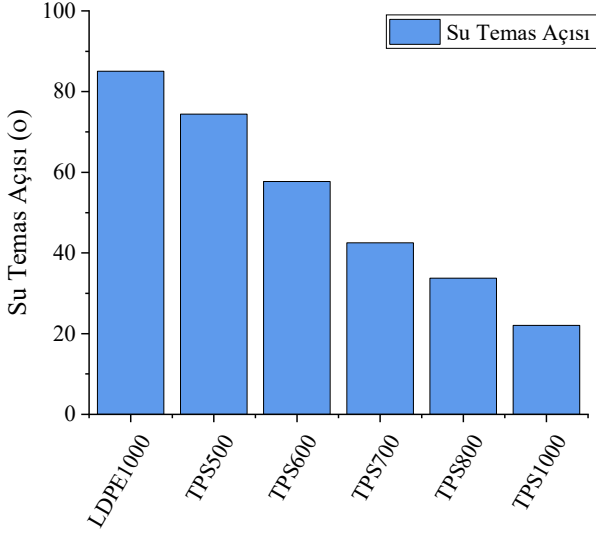
Eş sürekliliğin oluşturulması aşamasında en önemli göstergelerden biri olan eriyik viskozite değerlerinin değerlendirilmesi amacıyla Şekil 15'de shear viskozite değerlerinin kesme hızına bağlı olarak değişimi verilmiştir. Eş. 1'e göre yapılan hesaplamalarda 10 kesme hızı değeri için TPS/LDPE: 64/36 (ağırlıkça) oranında eş sürekliliğin oluşması beklenmiştir. Bu noktada değerlendirildiğinde de TPS600

ile TPS700 örneğinin bu kritik orana aynı oranda yakın olması nedeni ile TPS700 örneği için eriyik fazda eş-sürekliliğin oluşabileceği kanısı desteklenmiş olmaktadır. Örneklerin viskozite-kesme hızı değişimleri yine Şekil 15 üzerinden değerlendirildiğinde tüm örneklerin ölçüm yapılan 0.1-100 s^{-1} kesme gerilimi aralığında kesme incelmeleri davranışı gösterdiği görülmüştür. Grafikte dikkat çeken bir diğer nokta ise artan TPS miktarıyla kesme incelmeleri davranışının daha etkili hale geldiği ve düşük kesme gerilimindeki viskozite değerinin çok hızlı bir şekilde azalmasıdır. Bu davranışla yaklaşık olarak 10 s^{-1} kesme gerilimi değeri ve sonrasında tüm örneklerin benzer viskozite değerlerine sahip olduğu görülmüş olup özellikle orta ve yüksek kesme gerilimi uygulanan ekstrüzyon ya da enjeksiyon gibi sistemlerde yüksek orandaki TPS içeren örneklerinde işlenebileceği öngörülmüştür.

3.2.5. Su temas açıları (Water contact angles)

Optimize edilen TPS, saf LDPE ve eriyik harmanlama ile elde edilen örneklerin su temas açılarına ait değerler Şekil 16'daki grafikte verilmiştir. LDPE örneğinin su temas açısı 95.07° olarak ölçülmüştür. LDPE nin sahip olduğu apolar yapı nedeniyle su temas açılarının yüksek değerler sergilediği bilinmektedir. TPS1000 kodlu saf TPS ve eriyik harmanlama yöntemi ile LDPE matrisine giren TPS'nin bileşiminde bulunan nişasta, gliserin ve sorbitolün yapılarındaki -OH grubu gibi fonksiyonel gruplar sayesinde su ile etkileşimleri artırıcı etki göstermesi beklenmektedir. Sonuçlar incelendiğinde beklenildiği gibi en düşük temas açısının saf TPS'de görüldüğü ve polimer

harmanlarında artan TPS oranına bağlı olarak temas açılarındaki düşme eğiliminin sergilendiği tespit edildi. Ayrıca film örnekleri üzerinde farklı noktalardan gerçekleştirilen ölçüm sonuçlarının birbirine oldukça yakın değerler sergilemesi, LDPE/TPS polimer harmanlarının homojen yüzey özelliklerine sahip olduğunu da kanıtlar niteliktedir.



Şekil 16. Örneklerin su temas açıları (Water Contact Angles of samples)

4. Simgeler (Symbols)

Φ	: Hacim oranı
η	: Viskozite
E	: Elastik modül
ϵ_B	: Kopma uzaması
σ_M	: Çekme dayanımı
G'	: Depolanan modül
G''	: Kayıp modül
ω	: Açısal frekans

5. Sonuçlar (Conclusions)

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 oranı 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 viskozite 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 oluşturdukları, diğer örneklerin damlacık-matris formunda oldukları

görülmüştür. Harmanların mekanik özelliklerinde ise eş-sürekli faz morfolojisine sahip TPS600 ve TPS500 örneklerinden beklenen sinerjistik etki gözlemlenmektedir. Harmanların 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. Sonuç olarak %60 TPS ve %40 LDPE içeriğine sahip TPS600 örneğinin sentetik polimer miktarının azaltılarak, polimer malzemelerdeki kaynak çeşitliliğinin artırılması çalışmalarında kullanılabilir özelliklerde olduğu, farklı uygulamalarda, mekanik özelliklerinin yettiği ölçüde geleneksel polimerlere alternatif malzeme olarak kullanılabilirliği düşünülmektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2018/DR/0008 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar (References)

- Imre, B., Pukánszky, B., Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *Eur. Polym. J.*, 49, 1215–1233, 2013.
- Kaseem, M., Hamad, K., Deri, F., Thermoplastic starch blends: A review of recent works. *Polym. Sci. Ser. A*, 54, 165–176, 2012.
- Rahmat, A.R., Rahman, W.A.W.A., Sin, L.T., Yussuf, A.A., Approaches to improve compatibility of starch filled polymer system: A review. *Mater. Sci. Eng. C*, 29, 2370–2377, 2009.
- Hopewell, J., Dvorak, R., Kosior, E., Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.*, 364, 2115–26, 2009.
- Ghanbari, A., Tabarsa, T., Ashori, A., Shakeri, A., et al., Preparation and characterization of thermoplastic starch and cellulose nanofibers as green nanocomposites: Extrusion processing. *Int. J. Biol. Macromol.*, 112, 442–447, 2018.
- Thompson, R.C., Moore, C.J., vom Saal, F.S., Swan, S.H., Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.*, 364, 2153–66, 2009.
- Bonifazi, G., Damiani, L., Serranti, S., Bakker, E.J., et al., Innovative sensing technologies applied to post-consumer polyolefins recovery., 14, 5–10, 2009.
- Serranti, S., Gargiulo, A., Bonifazi, G., Characterization of post-consumer polyolefin wastes by hyperspectral imaging for quality control in recycling processes. *Waste Manag.*, 31, 2217–2227, 2011.
- Aslan, H.Ç., Kaya, M.A., Termoplastik Nişasta. *Plast. ve Ambal. Teknol. Derg.*, 46–53, 2018.
- Heartwin, S., Pushpadass, A., Bhandari, P., Hanna, M.A., Effects of LDPE and glycerol contents and compounding on the microstructure and properties of starch composite films. *Carbohydr. Polym.*, 82, 1082–1089, 2010.
- Kaseem, M., Hamad, K., Deri, F., Rheological and mechanical properties of polypropylene/thermoplastic starch blend. *Polym. Bull.*, 68, 1079–1091, 2012.
- Mittal, V., Akhtar, T., Matsko, N., Mechanical, Thermal, Rheological and Morphological Properties of Binary and Ternary Blends of PLA, TPS and PCL. *Macromol. Mater. Eng.* 2015.
- Shogren, R.L., Fanta, G.F., Doane, W.M., Development of Starch Based Plastics - A Reexamination of Selected Polymer Systems in Historical Perspective, Wiley-Blackwell, 1993.
- Roy, S.B., Ramaraj, B., Shit, S.C., Nayak, S.K., Polypropylene and potato starch biocomposites: Physicomechanical and thermal properties, Wiley-Blackwell, 2011.

15. Canisag, H., Bio-Crosslinking of Starch Films with Oxidized Sucrose, 2014.
16. Karagöz, S., Poli(laktik asit)/Modifiye Termoplastik Nişasta Karışımları, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012.
17. Shanks, R., Kong, I., Thermoplastic Starch, in: Thermoplastic Elastomers, InTech, 2012.
18. He, H.-Z., Xue, F., Jia, P.-F., He, G.-J., et al., 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, 46489, 2018.
19. Nayak, S.K., Biodegradable PBAT/Starch Nanocomposites. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 49, 1406–1418, 2010.
20. Van Soest, J.J.G., Knooren, N., Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging. *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 1411–1422, 1997.
21. Ning, W., Jiugao, Y., Xiaofei, M., Chunmei, H., High performance modified thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends in one-step extrusion. *Polym. Compos.*, 28, 89–97, 2007.
22. Parameswaranpillai, J., Thomas, S., Grohens, Y., *Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities*, Wiley & Sons Ltd, 2014.
23. Taşdemir, M., *Polimer Karışımları ve Uygulamaları*, Seçkin Yayıncılık, Ankara 2013.
24. Kaya, F., *Ana Hatlarıyla Plastikler ve Katkı Maddeleri*, Birsen Yayınevi, İstanbul 2005.
25. Utracki, L.A., *Commercial Polymer Blends*, Springer US, Boston, MA 1998.
26. Gonzalez-Nunez, R., Favis, B.D., Carreau, P.J., Lavallée, C., Factors influencing the formation of elongated morphologies in immiscible polymer blends during melt processing. *Polym. Eng. Sci.*, 33, 851–859, 1993.
27. Hara, M., Sauer, J.A., Synergism in Mechanical Properties of Polymer/Polymer Blends. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, 38, 327–362, 1998.
28. Rodriguez-Gonzalez, F., Ramsay, B., Favis, B., High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer (Guildf.)*, 44, 1517–1526, 2003.
29. Pötschke, P., Paul, D.R., Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends. *J. Macromol. Sci. - Polym. Rev.*, 43, 87–141, 2003.
30. Vazquez, A., Cyras, V.P., Alvarez, V.A., Moran, J.I., Starch/Clay Nano-Biocomposites. *Green Energy Technol.*, 50, 287–321, 2012.
31. Paluch, M., Ostrowska, J., Tyński, P., Sadurski, W., et al., Structural and Thermal Properties of Starch Plasticized with Glycerol/Urea Mixture. *J. Polym. Environ.*, 1–13, 2021.
32. Teixeira, E.D.M., Lotti, C., Corrêa, A.C., Teodoro, K.B.R., et al., Thermoplastic corn starch reinforced with cotton cellulose nanofibers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 120, 2428–2433, 2011.
33. Shi, R., Liu, Q., Ding, T., Han, Y., et al., Ageing of soft thermoplastic starch with high glycerol content. *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, 574–586, 2007.
34. Teixeira, E.M., Da Róz, A.L., Carvalho, A.J.F., Curvelo, A.A.S., The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. *Carbohydr. Polym.*, 69, 619–624, 2007.
35. Van Soest, J.J.G., Hulleman, S.H.D., De Wit, D., Vliegthart, J.F.G., Crystallinity in starch bioplastics. *Ind. Crops Prod.*, 5, 11–22, 1996.
36. Mano, J.F., Koniarova, D., Reis, R.L., Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability, in: *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 127–135, 2003.
37. Santos De Souza, F., Gomes Barreto, A.P., Macêdo, R.O., Characterization of starch pharmaceuticals by DSC coupled to a photovisual system. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 64, 739–743, 2001.
38. Gregory, S.R., Physical Properties of Glycerine and its Solutions, in: *Physical Properties of Glycerine*, 113–156, 1991.
39. STILL, G., Binary Vapor-Liquid Equilibrium Data. *Chem. Eng. Mater. Res. Inf. Cent.*, 1, 2018.
40. Mills, N., Jenkins, M., Kukureka, S., Viscoelastic behaviour, in: *Plastics*, Elsevier, 111–125, 2020.
41. You, W., Yu, W., Viscoelastic characterization of compatibilized polymer blends. *Compat. Polym. Blends Micro Nano Scale Phase Morphol. Interphase Charact. Prop.*, 435–452, 2019.
42. Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L., et al., Thermal processing of starch-based polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 34, 1348–1368, 2009.
43. Guzmán, M., Murillo, E.A., Structural, thermal, rheological, morphological and mechanical properties of thermoplastic starch obtained by using hyperbranched polyester polyol as plasticizing agent. *DYNA*, 85, 178–186, 2018.
44. Rodriguez-Gonzalez, F.J., Ramsay, B.A., Favis, B.D., High performance LDPE/thermoplastic starch blends: A sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer (Guildf.)*, 44, 1517–1526, 2003.
45. Martins, A.B., Cattelan, A.K., Santana, R.M.C., How the compatibility between polyethylene and thermoplastic starch can be improved by adding organic acids? *Polym. Bull.*, 75, 1–16, 2017.
46. Abioye, A.A., Obuekwe, C.C., Investigation of the biodegradation of low-density polyethylene-starch Bi-polymer blends. *Results Eng.*, 5, 100090, 2020.