T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDA AMBALAJI UYGULAMALARI İÇİN ÇAPRAZ BAĞLI NİŞASTA/POLİVİNİL ALKOL KOMPOZİT FİLMLERİN MEKANİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNE SICAKLIK, ULTRAVİYOLE RADYASYON VE ÖN UZAMA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Leyla KARADEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Programı

Danışman

Prof. Dr. Baki AKSAKAL

Şubat, 2025

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Gıda Ambalajı Uygulamaları için Çapraz Bağlı Nişasta/Polivinil Alkol Kompozit Filmlerin Mekanik ve Yapısal Özelliklerine Sıcaklık, Ultraviyole Radyasyon ve Ön Uzama Etkilerinin İncelenmesi

Leyla KARADEMİR tarafından hazırlanan tez çalışması 12.02.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı **YÜKSEK LİSANS** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Baki AKSAKAL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr.Baki AKSAKAL, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr.Hasan TATLIPINAR, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr.Öğr. Üye. Ercüment AKAT, Üye
Yeditepe Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Baki AKSAKAL sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Gıda Ambalajı Uygulamaları İçin Çapraz Bağlı Nişasta/Polivinil Alkol Kompozit Filmlerin Mekanik Ve Yapısal Özelliklerine Sıcaklık, Ultraviyole Radyasyon Ve Ön Uzama Etkilerinin İncelenmesi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Leyla KARADEMİR

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FYL-2023-5993 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Canım Babam ve Anneme..

TEŞEKKÜR

Bu tez konusunda bana çalışma fırsatı veren, her ihtiyaç duyduğumda kıymetli zamanını benimle paylaşarak değerli bilgileriyle bana ışık tutan, beni tüm içtenliğiyle destekleyen, bana emek veren saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Baki AKSAKAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans boyunca gerek ders döneminde, gerekse laboratuvar çalışmalarımızda fikir alışverişinde bulunduğum arkadaşlarım; Zehra KAPLAN, Selma GÜL ve kader ortağım Tuğba KORKMAZ İVGEN'e çok teşekkür etmek isterim. Samimi destekleri ve katkıları benim için çok kıymetli olmuştur.

Ayrıca bu süreçte hayatıma kattığı pozitif enerjisi için Melek PEKER'e çok teşekkür ederim.

Bu yoğun dönemde beni hep motive eden başarıya ulaşmamda katkısı olan canım ablam Özlem'e, moral ve motivasyon kaynağım olan kardeşim İrfan'a teşekkkür ederim. Öğrenim hayatım boyunca hep yanımda olan maddi ve manevi beni destekleyen abilerim Ünal, Burhan ve Sinan'a ve kıymetli annem Şengül KARADEMİR'e teşekkür ederim.

Son olarak canım yeğenlerime çok teşekkür ederim. İyi ki varlar.

Leyla KARADEMİR

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ ix

KISALTMA LİSTESİ x

ŞEKİL LİSTESİ xi

TABLO LİSTESİ xvii

ÖZET xx

ABSTRACT xii

1 GİRİŞ 1

1.1 Genel Bilgiler 1

1.2 Pirinç Nişastası, Polivinil Alkol ve Gliserolün Yapısı 3

1.2.1 Pirinç Nişastası 3

1.2.2 Polivinil Alkolün Yapısı 5

1.2.3 Gliserolün Yapısı 6

1.3 Çapraz Bağlayıcı Sitrik Asit ve Gluteraldehit Yapısı 8

1.3.1 Sitrik Asit Özellikleri ve Yapısı 9

1.3.2 Gluteraldehit Özellikleri ve Yapısı 10

1.4 Literatürdeki Çalışmaların İncelenmesi 11

2 DENEYSEL METOTLAR VE ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI 16

2.1 Örneklerin Hazırlanması 16

2.1.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler 16

2.1.2 Pirinç Nişastası ve PVA Çözeltisinin Hazırlanması 16

2.1.3 RS/PVA/CA Kompozit Filmlerin Hazırlanması 16

2.1.4 RS/PVA/GLU Kompozit Filmlerin Hazırlanması 17

2.2 Deneysel Metotlar 17
2.2.1 Mekanik Özelliklerin Ölçülmesi Metodu 17
2.2.2 Gerilim-Relaksasyon ve İyileşme Süreçleri Ölçüm Metodu 19
2.2.3 Filmlerin Suda Şişme ve Çözünürlükleri 20
2.2.4 UV-Viz Spektroskopi Metodu 21
2.2.5 Kompozit Filmlerin UV-Radyasyon Uygulama Metodu 22
2.2.6 FT-IR/ATR Spektroskopik Metodu 22
2.2.7 X-ışını Kırınımı (XRD) 22
2.2.8 Termogravimetrik Analiz (TGA) 22
2.2.9 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 23
2.2.10 FESEM Cihazı ve Ölçümleri 23
2.2.11 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Metodu 24
2.2.12 Örneklerin Termal İşlem Metodu 24
3 DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA 25
3.1 Kompozit Filmlerin Mekanik Özellikleri 25
3.1.1 RS/PVA Kompozit Filmlerin Mekanik Özellikleri 25
3.1.2 Çapraz Bağlayıcı CA Katkısının Mekanik Özelliklerine Etkisi 26
3.1.3 Gluteraldehit Katkısının Filmlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi 29
3.1.4 Plasitikleştirici Gliserolün Filmlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi 30
3.2 Termal İşlemin Çapraz Bağlanma ve Mekanik Özelliklere Etkisi 33
3.2.1 Yüksek Sıcaklığın Çapraz Bağlanmaya Etkisi 33
3.2.2 Uzun Süreli Termal İşlemlerin Çapraz Bağlanmaya Etkisi 37
3.3 RS/PVA/CA Filmlerin Mekanik Özelliklerine UV-Radyasyonun Etkisi 41
3.4 RS/PVA/CA filmlerin Gerilim Relaksasyon ve İyileşme Süreçleri 42
3.5 Filmlerin Morfolojik, Spektroskopik ve Termal Özellikleri İncelenmesi 48
3.5.1 RS/PVA/CA Filmlerin Suda Şişme ve Suda Çözünürlükleri 48

3.5.2 RS/PVA Filmlerin FT-IR/ATR Spektrum Sonuçları ve Analizleri..50
3.5.3 RS/PVA/CA Filmlerin UV-Vız Spektroskopisi Sonuçları.....73
3.5.4 RS/SF/PVA Filmlerin DSC Ölçüm Sonuçları ve Analizleri 82
3.5.5 RS/PVA/CA Filmlerin TGA-DTG Ölçümleri ve Analizleri 90
3.5.6 RS/PVA/CA+GLY Filmlerin XRD Spektrumlarının Analizi 93
3.5.7 Filmlerin Özelliklerinin Fe-SEM/SEM Yöntemiyle İncelenmesi ..103
4 SONUÇ **111**
KAYNAKÇA **116**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **126**

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans Şiddeti
$\sigma_ç$	Çekme Dayanımı
ε_r	Kalıcı deformasyon
ε_k	Kopma Uzaması
d	Kompozit Filmin Kalınlığı
^oC	Santigrad derece
T	Sıcaklık
E_y	Young modülü

KISALTMA LİSTESİ

ASTM D882	Amerikan Test ve Malzeme Kuruluşu test yöntemi
BP	Bant dalga pozisyonu
CA	Sitrik Asit
DS	Suda şişme kapasitesi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FESEM	Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
Ft-IR/ATR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GLY	Gliserol
PVA	Polivinil Alkol
RS	Pirinç Nişastası
TG-DTA	Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Kalorimetre
UV-Vis	Ultraviolet-Visible Spektroskopisi
WS	Suda çözünürlüğü
XRD	X-Işını Difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Nişastanın granül içinde bulunan amiloz ve amilopektinin kimyasal yapısı 3

Şekil 1.2 Amiloz kimyasal yapısı 4

Şekil 1.3 Amilopektinin kimyasal yapısı 4

Şekil 1.4 PVA'nın moleküler yapısı (Demir, 2012) ile açık yapısı 5

Şekil 1.5 Su içerisinde PVA polimerinin hareketi (Demir, 2012) 6

Şekil 1.6 Gliserolün açık yapısı ile üç boyutlu molekül formülü 7

Şekil 1.7 Gliserolun diferansiyel taramalı kalorimetre termogramı 7

Şekil 1.8 Sitrik asit'ın yapısal formülü ile üç boyutlu molekül formülü 9

Şekil 1.9 Sitrik asit kristallerinin genel görünümü 10

Şekil 1.10 Gluteraldehidin kimyasal yapısı (Gönenç, 2012) 11

Şekil 2.1 Film hazırlama süreç adımları 17

Şekil 2.2 Malzemenin kopma anında uzama ile çekme dayanım grafiği. 18

Şekil 2.3 Mekanik test cihazı (Lloyd LF-Plus) 18

Şekil 2.4 Germe kuvveti uygulanan filmler: a) gerilen film b) uzayan film 19

Şekil 2.5 Elastomer malzemelerin tipik gerilme-zaman eğrisi (Ashter, 2014) .. 20

Şekil 2.6 Filmlerin suda bekletilme süreçleri 21

Şekil 3.1 Farklı oranlardaki RS/PVA filmlerin a)gerilim–uzama eğrileri b)çekme dayanımı ve kopma uzama eğrileri 25

Şekil 3.2 RS/PVA filmlerin gerilim-uzama grafiklerine sitrik asit katkısının etkileri 27

Şekil 3.3 RS/PVA(20/80) filmlerin a) gerilim–uzama eğrileri b)çekme dayanımı ve kopma uzama eğrileri grafiklerine CA katkısının etkileri 29

Şekil 3.4 RS/PVA(20/80) filmlerin a)gerilim–uzama eğrileri b)çekme dayanımı ve kopma uzama eğrileri grafiklerine GLU katkısının etkileri 30

Şekil 3.5 RS/PVA(20/80)+%5CA kompozit filmlerin a) gerilim–uzama eğrileri b)çekme dayanımı ve kopma uzama eğrileri grafiklerine GLY katkısının etkileri 31

Şekil 3.6 RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin a)gerilim–uzama eğrileri b)çekme dayanımı ve kopma uzama eğrileri grafiklerine CA katkısının etkileri 32

Şekil 3.7 RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5 CA filmlerin farklı sıcaklıklarda 5 dakika termal işlem gören filmlerin gerilim-uzama eğrileri 33

Şekil 3.8 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin 130°C farklı sürelerde ısıtılan filmlerin gerilim-uzama eğrileri 34

Şekil 3.9 RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin farklı CA oranlarına T=130°C 5 dakika termal işlem sonrası a)gerilim-uzama eğrileri b)çekme dayanım ve kopma uzama eğrileri 35

Şekil 3.10 T=130°C 5 dakika ısıl işlem sonrası RS/PVA(20/80)+%5CA filmlerin a)gerilim–uzama eğrileri b)çekme dayanımı ve kopma uzama eğrileri 36

Şekil 3.11 RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin farklı CA oranlarına T=50ºC, 1 gün ve 3 gün sürelerindeki termal işlem sonrası gerilim uzama grafikleri 37

Şekil 3.12 RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin farklı CA oranlarına T=80ºC, 1 gün,3 gün ve 7 gün sürelerindeki termal işlemden sonra elde edilen gerilim uzama grafikleri 38

Şekil 3.13 RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin, T=4ºC, 1 gün, 3 gün ve 7 gün sürelerinde tutulduktan sonra elde edilen gerilim uzama grafikleri 40

Şekil 3.14 RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerine farklı oranlarda CA katkısının belirli sürelerdeki UV radyasyonunun gerilim-uzama eğrilerine etkisi 41

Şekil 3.15 RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerine farklı CA katkısının kısa süreli gerilim-gevşeme eğrileri 43

Şekil 3.16 RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin farklı %CA katkısının farklı ilk uzama deformasyon seviyelerinden sonra deformasyonların iyileşme eğrileri 44

Şekil 3.17 RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin farklı %CA katkısının farklı ilk uzama deformasyon seviyelerinden sonra deformasyonların iyileşme eğrileri 45

Şekil 3.18 Sabit RS/PVA (20/80)+%10 GLY kompozit filmlere CA katkısının farklı ilk uzama deformasyon seviyelerinden sonra deformasyonların iyileşme eğrileri 46

Şekil 3.19 Sabit RS/PVA (20/80)+%10 GLY kompozit filmlere CA katkısının farklı ilk uzama deformasyon seviyelerinden sonra deformasyonların log(t) eğrileri 47

Şekil 3.20 Farklı oranlardaki RS/PVA filmlerin su içindeki çözünebilirliğine CA ve GLY kütle oranlarının etkileri 49

Şekil 3.21 Farklı oranlardaki RS/PVA filmlerine CA katkısı ile GLY katkısının filmlerin su içindeki çözünebilirliğine etkileri 49

Şekil 3.22 RS/PVA kompozit filmlerin 900-1200 cm^{-1} aralığında FT-IR/ATR spektrumları 51

Şekil 3.23 RS/PVA kompozit filmlerin 2500-3500 cm^{-1} aralığında FT-IR/ATR spektrumlarının OH bölgesindeki değişimler 52

Şekil 3.24 Sabit RS/PVA(20/80) filmlerin farklı oranlarda CA katkısının 1100-1800 cm-1 bölgedeki Ft-IR/ATR spektrumlarına etkisi 53

Şekil 3.25 Sabit RS/PVA(20/80) filmlerin farklı oranlarda CA katkısının 2500-3800 cm-1 bölgedeki Ft-IR/ATR spektrumları 55

Şekil 3.26 Çapraz bağlayıcı GLU katkısının RS/PVA(20/80) filmlerin 1100-1800 cm^{-1} aralığında FT-IR/ATR spektrumlarına etkisi 55

Şekil 3.27 Çapraz bağlayıcı GLU katkısının RS/PVA (20/80) filmlerin 2600-3800 cm^{-1} aralığında FT-IR/ATR spektrumlarına etkisi. 56

Şekil 3.28 RS/PVA filmlerin gluteraldehit ile kimyasal reaksiyonu olarak çapraz bağlanması 56

Şekil 3.29 Gluteraldehitin PVA/RS ile çapraz bağlanma mekanizması (Gadhave, vd., 2019) 57

Şekil 3.30 RS/PVA(20/80)+%5CA filmlerin farklı oranlarda GLY katkısının 1000-3500 cm^{-1} aralığında FT-IR/ATR spektrumlarına etkisi 58

Şekil 3.31 Çapraz bağlayıcı CA katkısının RS/PVA(20/80)+%10GLY kompozit filmlerin 500-3500 cm^{-1} aralığında FT-IR/ATR spektrumlarına etkisi 59

Şekil 3.32 CA katkılı RS/PVA(20/80)+%10 GLY filmlerin termal işlemlerinden elde edilen 800-1800 cm^{-1} aralığında FT-IR/ATR spektrumlarına etkisi 60

Şekil 3.33 CA katkılı RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin termal işlem sonrası elde edilen 2800-3600 cm^{-1} aralığında FT-IR/ATR spektrumları etkisi 60

Şekil 3.34 RS/PVA(20/80) filmlerin C=O gruplarının absorbansının bağlı olarak çapraz bağlanma oranına termal etki. 61

Şekil 3.35 RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5 CA kompozit filmlerin 130 °C de farklı sürelerde ısıtılan filmlerin 800-1800 cm^{-1} spektral bölgedeki FT-IR/ATR spektrumları 62

Şekil 3.36 RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5 CA kompozit filmlerin 130 °C da farklı sürelerde ısıtılan filmlerin 2800-3800 cm^{-1} spektral bölgedeki FT-IR/ATR spektrumları 62

Şekil 3.37 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin farklı sıcaklıklar da 5 dakika termal işlem gören filmlerin 1000-3600 cm^{-1} spektral bölgedeki FT-IR/ATR spektrumları 64

Şekil 3.38 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin farklı sıcaklıklar da 5 dakika termal işlem gören filmlerin 900-1200 cm-1 spektral bölgedeki FT-IR/ATR spektrumları 64

Şekil 3.39 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5 CA filmlerin farklı sürelerde +4°C termal işlem gören filmlerin FT-IR/ATR spektrumları 66

Şekil 3.40 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5 CA filmlerin farklı sürelerde 80°C termal işlem gören filmlerin FT-IR/ATR spektrumları 67

Şekil 3.41 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5 CA filmlerin farklı sürelerde 80°C termal işlem gören filmlerin 2800-3800 cm^{-1} bölgedeki FT-IR/ATR spektrumlarına 67

Şekil 3.42 RS/PVA(20/80)+%10CA+%10GLY filmlerin farklı sürelerde 80°C termal işlem gören filmlerin FT-IR/ATR spektrumları 68

Şekil 3.43 RS/PVA(20/80)+%5 CA+%10 GLY filmlerin UV radyasyonun FT-IR/ATR spektrumları 71

Şekil 3.44 RS/PVA(20/80)+%5CA+%10GLY filmlerin UV radyasyonun 800-1800 cm^{-1} spektral bölgedeki FT-IR/ATR spektrumları 71

Şekil 3.45 RS/PVA(20/80)+%10CA+%10GLY filmlerin UV radyasyonun 800-1800 cm^{-1} spektral bölgedeki FT-IR/ATR spektrumları 73

Şekil 3.46 Farklı oranlarında hazırlanan RS/PVA filmlerin a)UV viz spektrumları b)opaklık değerleri 74

Şekil 3.47 RS/PVA(20/80)+%CA filmlerin UV viz spektrumları etkisinden sonra a) UV-viz spektrumları b)opaklık değerleri 75

Şekil 3.48 RS/PVA(20/80)+%5CA+%GLY katkılı kompozit filmlerin a)UV-viz spektrumları b)opaklık değerleri 76

Şekil 3.49 Sitrik asit oranı arttıkça filmlerin opaklık görselleri 76

Şekil 3.50 RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%CA katkılı kompozit filmlerin UV viz spektrumları etkisinden sonra a) UV-Viz spektrumları b) Opaklık değerleri 77

Şekil 3.51 RS/PVA (20/80)+%GLU katkılı kompozit filmlerin UV-radyasyon etkisinden sonra UV-viz spektrumları 78

Şekil 3.52 RS/PVA(20/80)+%10 GLY kompozit filmlerin ve CA katkılı filmleri belirli gün UV-radyasyon etkisinden sonra a) UV-Viz spektrumları b) Opaklık değerleri 79

Şekil 3.53 UV radyasyonuna sırasıyla 7 ve 14 gün süre boyunca maruz kalan filmlerin sırasıyla foto sararma ve yıpranma görseli 80

Şekil 3.54 RS/PVA(20/80)+%10 GLY kompozit filmlerin ve CA katkılı filmleri T=130 °C de ısıl işlem uygulanmış UV-Viz etkisinden sonra a) UV-Viz spektrumları b) Opaklık değerleri 80

Şekil 3.55 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%10CA filmlerin 80 °C termal işlemden sonra a) UV-Viz spektrumları b) Opaklık değerlerinin termal işlem süresine bağlı olarak değişimleri. 81

Şekil 3.56 RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5CA filmlerin +4°C termal işlemden sonra a) UV-Viz spektrumları b)opaklık değerlerinin termal işlem süresine bağlı olarak değişimleri. 82

Şekil 3.57 Farklı oran RS/PVA filmlerin DSC eğrileri 83

Şekil 3.58 a)RS/PVA+%10GLY filmlerin farklı CA oranlarında DSC eğrileri ve b)pik analizi 86

Şekil 3.59 130°C kısa süreli ısıtılmış RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin farklı CA oranlarında DSC eğrileri 87

Şekil 3.60 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin 50°C ve 80°C de 3 gün termal işlemden sonraki DSC eğrileri 88

Şekil 3.61 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin 80°C farklı gün termal işlemden sonraki DSC eğrileri 89

Şekil 3.62 RS/PVA kompozit filmlerin farklı oranlarıyla TGA ve DTG ölçüm termogramları 90

Şekil 3.63 RS/PVA(20/80)+%10 GLY kompozit filmlerin CA oranlarıyla TGA-DTA ölçüm değeri 92

Şekil 3.64 Farklı RS/PVA oranlarının filmlerin XRD spektrumlarına etkisi 94

Şekil 3.65 a)RS/PVA(20/80)+%10 GLY filmlerin XRD spektrumlarına farklı CA oranında katkıların etkisi b)T=130°C termal işlemin etkisi 97

Şekil 3.66 RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5 CA filmlerin farklı sıcaklıklardaki termal işlemlerden sonraki XRD spektrumları 99

Şekil 3.67 RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5 CA filmlerin farklı zamanlarda UV radyasyona maruz bırakıldıktan sonraki XRD spektrumları 100

Şekil 3.68 RS/PVA(20/80)+%10 GLY filmlerin farklı CA oranlarında 14 gün boyunca UV radyasyona maruz kaldıktan sonraki XRD spektrumları 102

Şekil 3.69 RS/PVA(20/80) filmlerine yüzey morfolojilerine etkileri 103

Şekil 3.70 RS/PVA(20/80) kompozit filmlerine çapraz bağlayıcı farklı oranlarda CA katkısının yüzey morfolojilerine etkileri 104

Şekil 3.71 RS/PVA(20/80)+%5CA filmlerin farklı oranlarda gliserol katkısının yüzey morfolojilerine etkisi 105

Şekil 3.72 RS/PVA (20/80) b)RS/PVA (20/80)+%2 GLU c)RS/PVA (20/80) +% 8 GLU filmlerin SEM görüntüleri 106

Şekil 3.73 RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin a)%1CA; b) %2CA; c) %5CA; d)%10CA katkılı filmlerin görüntüleri 107

Şekil 3.74 130 °C 5 dk termal işlem görmüş filmlerin FE-SEM görüntüleri; A) RS/PVA(20/80)+%1 CA+%10 GLY; b) RS/PVA(20/80)+%2 CA+%10 GLY; C) RS/PVA(20/80)+%5 CA+%10 GLY; D) RS/PVA(20/80)+%10 CA+%10 GLY 108

Şekil 3.75 Farklı sıcaklıklarda kısa süre termal işlem görmüş filmlerin yüzey morfolojileri 109

Şekil 3.76 Sırasıyla T=25^{o}C,100^{o}C, 130^{o}C ve 165^{o}C 5 dakika süreyle kısa süre termal işlem görmüş filmlerin görselleri 110

Şekil 3.77 UV-radyasyona 14 gün süre boyunca maruz kalmış filmlerin SEM görüntüleri 110

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Gliserolün fizikokimyasal özellikleri (20 °C) ve moleküler yapısı 8

Tablo 1.2 Sitrik asitin fiziksel özellikleri (Bayraktar, 1998). 10

Tablo 3.1 Farklı oranlardaki RS/PVA filmlerin mekanik özelliklerine etkisi 26

Tablo 3.2 Farklı oranlardaki RS/PVA filmlerin farklı CA oranlarının mekanik özelliklerine etkisi 28

Tablo 3.3 RS/PVA(20/80) filmlerin farklı oranlardaki gluteraldehit katkısının mekanik özellikleri etkisi 30

Tablo 3.4 Sabit RS/PVA(20/80)+%5CA filmlerin gliserol katkısının mekanik özelliklerine etkisi 31

Tablo 3.5 Sabit RS/PVA (20/80)+%10 GLY filmlerin CA oranlarının mekanik özelliklerine etkisi 32

Tablo 3.6 RS/PVA (20/80)+%10 GLY+%5 CA filmlerin 130ºC'de, 2, 5, 8, 10 dakika sürelerindeki termal işlemin mekanik özelliklerine etkisi.....34

Tablo 3.7 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin 5 dak, T=50ºC, 100ºC, 130ºC ve 165ºC termal işlemin mekanik özelliklerine etkisi 35

Tablo 3.8 T=130°C 5 dakika ısıl işlemden sonra RS/PVA(20/80)+%10 GLY filmlerin farklı CA oranları etkisi 35

Tablo 3.9 130°C 5 dak ısıl işlemden sonra RS/PVA (20/80)+%5 CA kompozit filme gliserol etkisi 36

Tablo 3.10 Sabit RS/PVA (20/80)+% 10 GLY katkılı kompozit filmlerin farklı CA oranlarına T=50 ºC'de, 1 gün ve 3 gün sürelerinde mekanik özelliklerinin değişimi 38

Tablo 3.11 Sabit RS/PVA (20/80)+% 10 GLY katkılı kompozit filmlerin farklı CA oranlarına T=80 ºC'de, 1 gün,3 gün ve 7 gün sürelerinde mekanik özelliklerinin değişimi.....39

Tablo 3.12 Farklı sürelerde T=4ºC ısıtma işleminden sonra sabit RS/PVA (20/80) +%10 GLY farklı oranlarda CA katkılı kompozit filmlerin mekanik özelliklerinin değişimi.....40

Tablo 3.13 UV ışınlamanın sabit RS/PVA (20/80)+%10 GLY kompozitlerine farklı oranlarda CA katkılanması mekanik özelliklerine etkisi 42

Tablo 3.14 Sabit RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin sitrik asit katkısının farklı deformasyonların iyileşme süreleri 48

Tablo 3.15 RS/PVA/CA kompozit filmlerde gözlenen piklerin tanımlamaları ve ilgili dalga sayı değerleri 50

Tablo 3.16 RS'nin düzenli bölgelerin oranı (A_{1044}/A_{1020}) nın RS miktarına bağlı olarak değişimi.....51

Tablo 3.17 OH gerilme titreşim modunun bant pozisyonundaki değişim etkisi..53

Tablo 3.18 RS/PVA(20/80) filmlerin farklı oranlarda CA'in düzenli bölgelerdeki değişimi 54

Tablo 3.19 RS/PVA(20/80) +%GLU katkılı filmlerin Ft-IR/ATR spektrumları. 56

Tablo 3.20 Gliserolün RS/PVA(20/80)+%5CA filmlerin FT-IR spektrumlarından elde edilen kristallenme oranı, hidroksil derecesi, bağıl şiddet etkisi 58

Tablo 3.21 RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin FT-IR spektral karakteristiklerine çapraz bağlayıcı CA etkisi 59

Tablo 3.22 130°C 5 dk termal işlem görmüş filmlerin FT-IR/ATR spektrumlarında çapraz bağlanma oranlarındaki değişimler 61

Tablo 3.23 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA kompozit filmlerin 130°C de farklı sürelerde termal işlemden sonra çapraz bağlanmadaki değişimler 63

Tablo 3.24 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5 CA filmerinin farklı sıcaklıklarda kısa süreli termal işlemin FT-IR/ATR spektrumlarındaki karakteristik bantların absorbans oranlarına etkileri. 65

Tablo 3.25 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin +4 °C de termal işlemden sonra Ft-IR/ATR spektrumda gözlenen piklerin absorbanslarındaki bağıl değişimleri 66

Tablo 3.26 T=80 °C de termal işlem görmüş RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5 CA filmlerin FT-IR/ATR spektrumlarındaki karakteristik piklerin bağıl absorbans oranları 68

Tablo 3.27 T=80 °C de termal işlem görmüş RS/PVA(20/80)+%10CA+%10GLY filmlerin FT-IR spektrumlarındaki piklerin bağıl oranları 69

Tablo 3.28 RS/PVA(20/80)+%5CA+%10GLY filmlerin UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonraki elde edilen RS polimerine ait değerler 72

Tablo 3.29 RS/PVA(20/80)+%10CA+%10GLY filmin UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonraki elde edilen RS polimerine ait değerler 73

Tablo 3.30 Farklı oranlarda RS/PVA filmlerinin DSC eğrilerinde gözlenen termal özelliklerine ait sıcaklık değerleri 83

Tablo 3.31 Farklı oranlarda RS/PVA filmlerinin DSC eğrilerinde gözlenen termal özelliklerine ait sıcaklık değerleri 84

Tablo 3.32 RS/PVA(20/80)+%10 GLY kompozit filmlerin farklı CA oranlarında DSC eğrilerinde gözlenen termal özellikleri 86

Tablo 3.33 130 °C de kısa süreli ısıtılmış RS/PVA (20/80) +%10 GLY filmlerin DSC eğrilerinde gözlenen termal özelliklerine CA miktarına bağlı etkisi 87

Tablo 3.34 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin 50 °C ve 80 °C de 3 gün termal işlemden sonraki DSC eğrilerinde gözlenen termal özelliklerin etkisi 88

Tablo 3.35 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin 80 °C farklı gün termal işlemden sonraki DSC eğrilerinde gözlenen termal özelliklerin etkisi.....90

Tablo 3.36 RS/PVA filmlerinin sıcaklık aralıkları ve kütle kayıpları değerleri ..91

Tablo 3.37 RS/PVA(20/80) filmlerinin termal yıpranma bölgelerinde kütle kayıp ve pik değerlerine CA katkısının etkisi.....93

Tablo 3.38 RS ve PVA polimerlerin XRD spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler ve tanımlamaları 94

Tablo 3.39 Farklı oranlarda RS/PVA filmlerinin XRD spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler ve şiddetleri 96

Tablo 3.40 RS/PVA(20/80)+%10 GLY kompozit filmlerin XRD spektrumlarında farklı CA oranında gözlenen karakteristik pikler ve şiddetleri ve sıcaklığın etkisi.....98

Tablo 3.41 RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5 CA filmlerinin XRD spektrumlarında farklı sıcaklıklardaki termal işlemlerden sonra gözlenen karakteristik pikler ve şiddetleri 100

Tablo 3.42 RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5CA filmlerinin XRD spektrumlarında farklı sürelerde UV radyasyona maruz kaldıktan sonra gözlenen karakteristik pikler ve şiddetleri 101

Tablo 3.43 RS/PVA(20/80)+%10 GLY filmlerin farklı CA oranlarında 14 gün UV radyasyona maruz kaldıktan sonraki XRD spektrumlarına etkisi.....102

ÖZET

Gıda Ambalajı Uygulamaları için Çapraz Bağlı Nişasta/Polivinil Alkol Kompozit Filmlerin Mekanik ve Yapısal Özelliklerine Sıcaklık, Ultraviyole Radyasyon ve Ön Uzama Etkilerinin İncelenmesi

Leyla KARADEMİR

Fizik Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Baki AKSAKAL

Bu tez çalışmasında öncelikle biyobozunabilir polimer olan polivinil alkol ile doğal pirinç nişastası karışımına çapraz bağlayıcı (sitrik asit ve gluteraldehit) kullanılarak elde edilen kompozit filmlerin mekanik (mekanik dayanım, elastiklik, vb.) ve diğer özellikleri (spektroskopik, termal vb) iyi olan çevre dostu doğal gıda paketleme malzemelerini elde etmeyi amaçlanmaktadır. Bunun yanında, farklı termal ve UV radyasyona maruz kaldıktan sonra, filmlerin özelliklerinde meydana gelen değişimler detaylı bir şekilde incelenecektir. Aynı zamanda, paketleme ambalajlarında kullanılacak olan filmlerin uygulanan farklı ön uzama deformasyonlardan sonra meydana gelen gerilim-gevşeme (relaksasyon) ve deformasyonların iyileşme süreçlerinin ve bu süreçlere sitrik asit gibi çapraz bağlayıcıların etkisinin de detaylı bir şekilde incelenmesi amaçlanmaktadır.

Mekanik özellikleri açısından, farklı RS/PVA oranlarında incelendiğinde RS oranı %20 ye kadar artıkça çekme dayanımın 42 MPa kadar ve Young modülü değerinin de 2914 MPa civarına arttığı ve daha sonra artan RS miktarıyla çekme dayanımın

25 MPa civarına 1896 MPa'a kadar azalma eğiliminde olduğu görülmektedir. Filmlerin uzayabilirlikleri ise düştüğü ve RS %10 katkısın da bile %9 civarına önemli şekilde azaldığı görülmektedir. RS/PVA(20/80) kütle oranındaki filmlerin daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. Çapraz bağlayıcı katkısının optimal %5 oranında olduğu anlaşılmıştır. Bu orandaki filmlerde mekanik dayanım değerini 56 MPa civarına çıktığı ve sonraki sitrik asit oranlarda hazırlanan filmlerde nisbeten azaldığı görülmüştür. Bunun yanında plastikleştirici olarak çeşitli oranlarda gliserol (GLY) kullanarak bu tür filmlerin elastiklik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. GLY katkısının %10 olduğu zaman filmlerin hem mekanik dayanımların da hem de kopmadaki değer oranlarının diğer sonuçlara göre daha iyi bir değer olduğu görülmüştür. Ayrıca, RS/PVA(20/80) kompozit filmlerine farklı oranlarda sitrik asit ile gliserol katkılı plastikleştirilmiş filmlerin çapraz bağlamasını termal olarak arttırmak için T=50 °C, 100 °C, 130 °C ve 165 °C'de 5 dk kısa süreli sıcaklıklardaki termal işlemler uygulanmış ve en iyi çapraz bağlama sıcaklık değerinin ve süresinin 130 °C de 5 dk olduğu bulunmuştur. Ayrıca, filmlerin mekanik ve diğer özelliklerine uzun süreli termal etkiler, T=50 °C, 80 °C, +4 °C uzun süreli (1,3,7 gün) ısıtmalardan sonra incelenmiştir.

Ayrıca, kompozit filmlerin gıda ambalajı uygulamalarında da karşılaşabileceği farklı deformasyon seviyeleri için gerilim-gevşeme deneyleri yapılarak uygulanmış deformasyonların iyileşme süreçleri uzun zaman aralıklarında incelenmiştir. Sitrik asidin bu süreçlere etkisi anlaşılmaya çalışılmıştır.

Kompozit filmlerin mekanik özelliklerindeki değişimleri yapısal, spektroskopik, ve termal özelliklerdeki değişimlerle karşılaştırabilmek yapı ve özellikler arasındaki ilişkileri kurabilmek için farklı film örneklerinde UV-Viz, DSC, TG-DTA, XRD gibi metotlarla ölçümler yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sitrik asit, mekanik dayanım, iyileşme süreçleri, çapraz bağlama, ısıl işlem

ABSTRACT

Investigation Of The Effects Of Temperature, Ultraviolet Radiation And Pre-Strain On The Mechanical And Structural Properties Of Crosslinked Starch/Polyvinyl Alcohol Composite Films For Food Packaging Applications

Leyla KARADEMİR

Department of Physics

Master of Science

Supervisor: Prof. Dr. Baki AKSAKAL

In this thesis, first of all, it is aimed to obtain environmentally friendly natural food packaging materials with good mechanical (mechanical strength, elasticity, etc.) and other properties (spectroscopic, thermal, etc.) of composite films obtained by using crosslinkers (citric acid and glutaraldehyde) in a mixture of biodegradable polymer polyvinyl alcohol and natural rice starch. In addition, the changes in the properties of the films after exposure to different thermal and UV radiation will be studied in detail. At the same time, it is aimed to examine in detail the stress-relaxation and deformation recovery processes that occur after different pre-elongation deformations applied to the films to be used in packaging packages and the effect of crosslinkers such as citric acid on these processes.

In terms of mechanical properties, when examined in different RS/PVA ratios, it is seen that as the RS ratio increases up to 20%, the tensile strength increases up to 42 MPa and the Young's modulus value increases to around 2914 MPa, and then with increasing RS amount, the tensile strength tends to decrease from around 25 MPa to 1896 MPa. The extensibility of the films decreased and decreased significantly to around 9% even at 10% RS doping. It was observed that films with RS/PVA (20/80) mass ratio gave better results. It is understood that the optimal crosslinker additive is 5%. It was observed that the mechanical strength value increased to

around 56 MPa in films at this ratio and decreased relatively in films prepared at subsequent citric acid ratios. In addition, it was aimed to improve the elasticity properties of such films by using glycerol (GLY) at various ratios as plasticizer. It was observed that when the GLY additive was 10%, both the mechanical strength and the rupture value ratios of the films were better than the other results. In addition, in order to thermally enhance the crosslinking of RS/PVA(20/80) composite films with different ratios of citric acid and glycerin doped plasticized films, thermal treatments at T=50 °C, 100 °C, 130 °C and 165 °C for 5 min were applied and the best crosslinking temperature value and time was found to be 5 min at 130 °C. Furthermore, the long-term thermal effects on the mechanical and other properties of the films were investigated after long-term heating (1,3,7 days) at T=50 °C, 80 °C, +4 °C.

In addition, stress-relaxation experiments were performed for different deformation levels that the composite films may encounter in food packaging applications and the recovery processes of the applied deformations were investigated at long time intervals. The effect of citric acid on these processes was tried to be understood.

In order to compare the changes in the mechanical properties of the composite films with the changes in the structural, spectroscopic and thermal properties and to establish the relationships between the structure and properties, measurements were made on different film samples using methods such as UV-Viz, DSC, TG-DTA and XRD.

Keywords: Citric acid, mechanical strength, healing processes, crosslinking, thermal processing

1
GİRİŞ

1.1 Genel Bilgiler

Gıda ambalajı, gıda kalitesini etkileyen ve gıda yüzeylerinde görünebilecek bakteriler gibi kimyasal türevli kontaminasyonlardan korumak için koruyucu olarak kullanılır (Kumar vd., 2022).

Gıda ambalajlamalarında en çok kullanılan malzemelerden biri olan plastikler çoğunlukla petrol türevli malzemelerden üretilmekte ve bu malzemelerin çevre kirliliğine neden olduğu bilinmektedir (Davis & Song 2006). Plastik ambalajlar çevrede biyolojik olarak doğada bozulamadığından dolayı hiçbir zaman yok olmazlar plastik atığına neden olur ve doğaya karışarak canlı sağlığını olumsuz etkilemektedir. Ayrıca sentetik polimerlerden sızan plastikleştiriciler gıdaya sızmakta olup gıda güvenliğini riske atmaktadır. Bu sebeple alternatif olarak çevre dostu, yenilenebilir kaynaklar olarak biyopolimerlerin ambalaj endüstrisinde kullanımı tercih edilmiştir (Porta vd., 2020; Rangaraj vd., 2021).

Plastik malzemelerin biyobozunur özellikleri yanında antimikrobiyal, su buharı ve oksijen geçirgenliklerinin iyileştirilmesi gibi ek özelliğe sahip gıda ambalaj malzemesi üretimi üzerinde önemle durulmaktadır (Orhan & Büyükgüngör, 2000; Suppakul vd., 2003; Nand vd., 2013).

Biyobozunur gıda ambalaj malzeme ürünleri, plastik ambalajlara göre, raf ömürlerini tamamladıktan sonra doğaya karışarak çevre kirliliğini önler ve geride doğaya zararlı, zehirli atık maddeleri bırakmazlar. Çünkü bu malzemelerin üretiminde kullanılan nişasta, selüloz, protein gibi doğal kaynaklar kullanılmaktadır (Ayana, B., & Turhan, K. N., 2010).

Çoğu biyopolimer filmin özelliklerinin sıklıkla karşılaşılan zayıflığı suda çözünürlüğüdür. Literatürde yer alan bazı araştırmalarda çeşitli nişastalar ve PVA

polimeri kullanılarak yapılan çalışmaların yanında çeşitli çapraz bağlayıcıları (sitrik asit, glutar aldehit, tartarik asit, asetik ast vb) içeren çalışmalara da rastlanmaktadır. Bizim de tezde kullandığımız polimerleri içeren pirinç nişastası/ PVA ve sitrik asit/gluteraldehit vb gibi çapraz bağlayıcı ile elde edilne filmlerin incelemelerinde, belli mekanik ve spektroskopik özelliklerin analiz edilmesine rağmen araştırma bulguları çok sınırlı kaldığı görülmektedir. Aynı zamanda, bu filmlerin farklı süre ve derecelerde sıcaklık işlemine tabi tutulması ve UV radyasyonu gibi etkilere maruz kaldığında filmlerin mekanik, spektroskopik, termal ve yapısal özellikleri ile ilgili değişimleri detaylı inceleyen çalışmalara pek rastlanılmamaktadır. Paketleme filmlerinin kullanılma aşamalarında çeşitli uzama ve gerilme deformasyonlarına maruz kalabileceği ve bu deformasyonların filmlerin mekanik ve diğer özelliklerini etkileyeceği bilinmektedir. Özellikle farklı uygulanan deformasyonlardan sonra filmlerde meydana gelecek elastik iyileşme ve plastik deformasyonların zamana bağlı olarak incelenmesini araştıran çalışmalara literatür de rastlanmamaktadır. İster gıda paketleme ambalajı isterse diğer farklı paketleme uygulamalarında olsun farklı sürelerde çeşitli deformasyonlara maruz kalan filmlerde, sabit uzamalarda filmler gerilim-gevşeme süreçlerine maruz kalacaklardır. Bu süreçler ve deformasyonlar filmlerin kullanılabilirlik özelliklerini etkileyecektir. Bu filmlerin hangi uzama seviyelerine güvenli bir şekilde maruz kalabileceğinin belirlenmesi filmlerin özellikle streç film vb uygulamaları için oldukça önemlidir. Bu bahsettiğimiz özelliklerin ve aynı zamanda deformasyonların iyileşme süreçlerinin incelenmesi literatüre önemli katkı sağlayacaktır.

Bu tez çalışmasında öncelikle biyobozunabilir polimer olan polivinil alkol ile doğal pirinç nişastası karışımına çapraz bağlayıcı (sitrik asit ve gluteraldehit) kullanılarak mekanik (mekanik dayanım, elastiklik, vb.) ve diğer özellikleri (spektroskopik, termal vb) iyi olan çevre dostu doğal paketleme malzemelerini elde etmeyi amaçlanmaktadır. Bunun yanında, farklı termal ve UV radyasyona maruz kaldıktan sonra, filmlerin özelliklerinde meydana gelen değişimler detaylı bir şekilde incelenecektir. Aynı zamanda, paketleme ambalajlarında kullanılacak olan filmlerin uygulanan farklı deformasyonlardan sonra meydana gelen gerilim-gevşeme (relaksasyon) ve deformasyonların iyileşme süreçlerinin de detaylı bir şekilde incelenmesi amaçlanmaktadır.

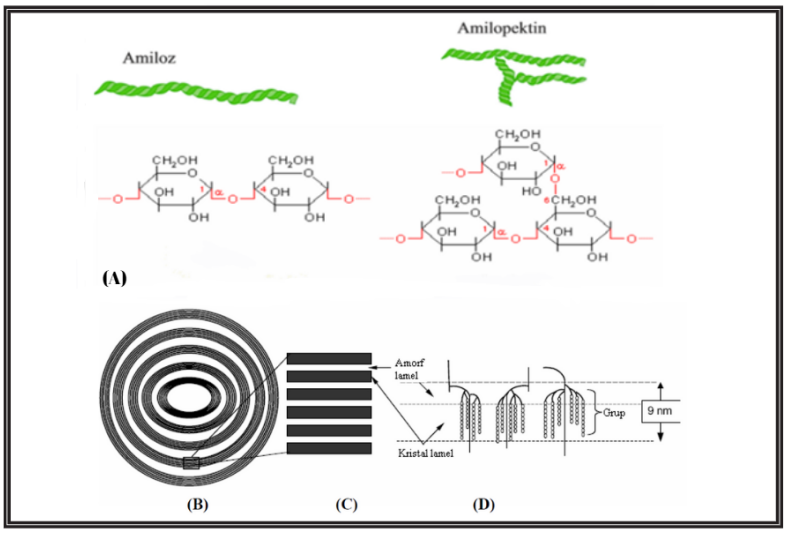
1.2 Pirinç Nişastası, Polivinil Alkol ve Gliserolün Yapısı

1.2.1 Pirinç Nişastası

Nişasta, bitkilerde depolanmış karbonhidratlar olarak bulunan renksiz ve kokusuz bir polisakkarittir. Bir polisakkarit oluşturmak için birbirine bağlanan glikoz monomerlerinin bir polimeridir (Kozlu, A., & Elmacı, Y., 2019).

Nişasta ucuz ve doğada bozunabilir olması sebebiyle petrol türevli malzemelere karşı alternatif olarak kullanımı bulunmaktadır (Xie vd., 2006; Lu vd., 2009). Nişastanın kompleks bir mikro yapıya sahip olduğu bu nedenle tek başına işlenmesi zordur. Bunun sebeplerinden biri nişastanın erime noktasının termal bozunma sıcaklığı ile karşılaştırıldığında daha yüksek olmasıdır. Nişastanın erime noktasını düşürmek ve molekül zincirleri arasında hidrojen bağlarını zayıflatmak amacıyla yardımcı maddeler olarak plastikleştiriciler kullanılmaktadır (Hongsheng vd., 2009). Plastikleştiriciler ile üretilen termoplastik nişastanın camsı geçiş sıcaklığı düşük ve geleneksel yöntemlerle işlenebilir hale gelmektedir (Mitrus & Mooecicki, 2009).

Nişasta, selülozla birlikte tabiatta en fazla yaygın bulunan doğal polimerlerden birisidir. Nişasta, amiloz ve amilopektin gibi iki farklı mikro yapıdan oluşan heterojen bir maddedir.

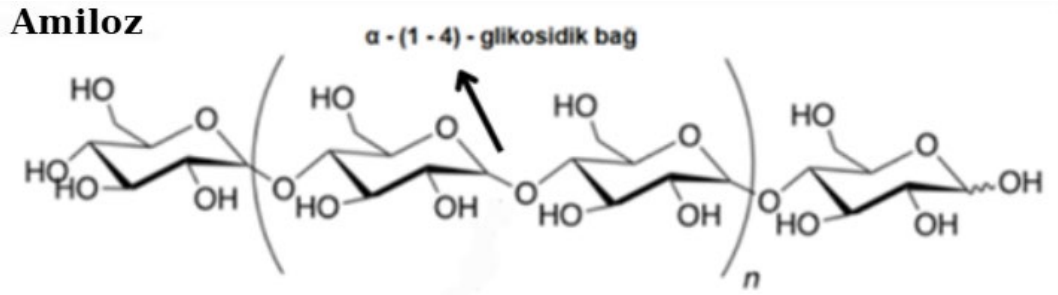


Şekil 1.1 Nişastanın granül içinde bulunan amiloz ve amilopektinin kimyasal yapısı

Şekil 1.1 de (A) ve şematize edilmiş granül organizasyonu (B, C, D). Amorf büyüme halkaları ile ayrılmış kristal lameller (B), amorf ve kristal bölgenin

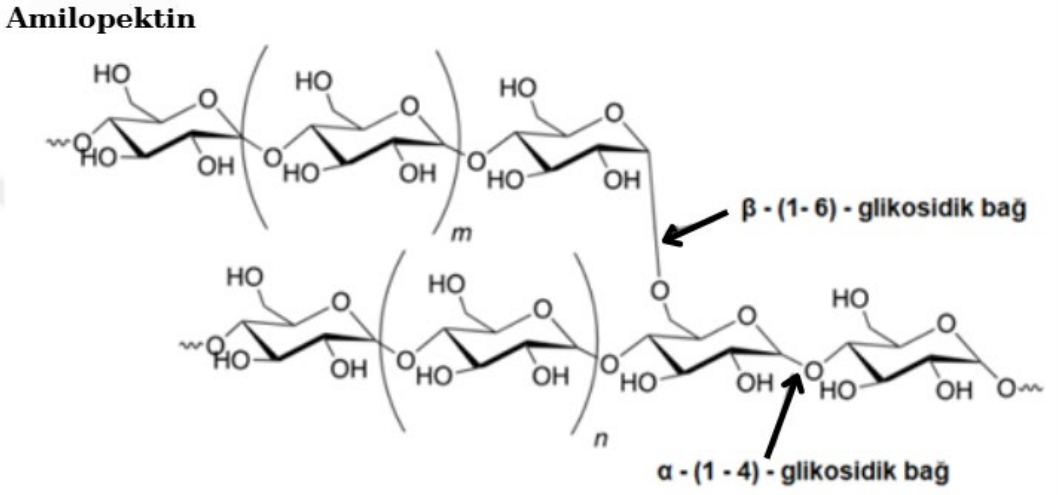
büyütülmüş hali (C), yan yana bulunan amilopektin zincirleri tarafından oluşturulan çift heliks yapısı kristal lamelleri oluştururken, dallanma noktaları ise amorf bölgede yer alır (D) (Ölçer, H., & Akın, B., 2008; Jawaid, M., & Swain, S. K. (Eds.)., 2018)

Amiloz, birkaç D-glikoz biriminden oluşan bir polisakkarittir. 1,4-glikosidik bağlarla bağlanırlar. Amilozun bu uzun ile doğrusal yapısının örnek oluşturma niteliği kazandırdığı söylenilmektedir (Lourdin vd., 1995; Lacourse vd., 1989).



Şekil 1.2 Amiloz kimyasal yapısı

Amilopektin, birkaç D-glukoz molekülünün bir polimeridir. Amilopektinin %80 'i nişastada bulunur. Amilopektin molekülleri α-1,4-glikosidik bağlar ve α-1,6-glikosidik bağlar ile bağlanır. Suda çözünmeyen bir fraksiyondur. Nişastanın suyla ısıtılması, nişasta granül yapısının şişmesi nedeniyle kolloidal bir süspansiyon oluşturur. Sıcak suda kolayca çözünmektedirler (Hongsbeng vd., 2009; Çelebi & Dehmen, 2013).



Şekil 1.3 Amilopektinin kimyasal yapısı

Amilopektinin dallanmış yapısını ve yüksek molekül kütlesi polimer dizinim hareketliliğini azaltmaktadır (Çelebi & Dehmen, 2013; Hongsbeng vd., 2009).

Nişasta ağ yapıları çoğunlukla çapraz bağlama uygulanarak güçlendirilmektedir (Alcázar-Alay, S. C., & Meireles, M. A. A., 2015). Doğal ve yarı kristal halde bulunan nişastanın, su ile senkronize olabileceği fakat su içerisinde çözünmeyen granüller halinde mevcuttur (Hoseney, 1994; Miles vd.,1985).

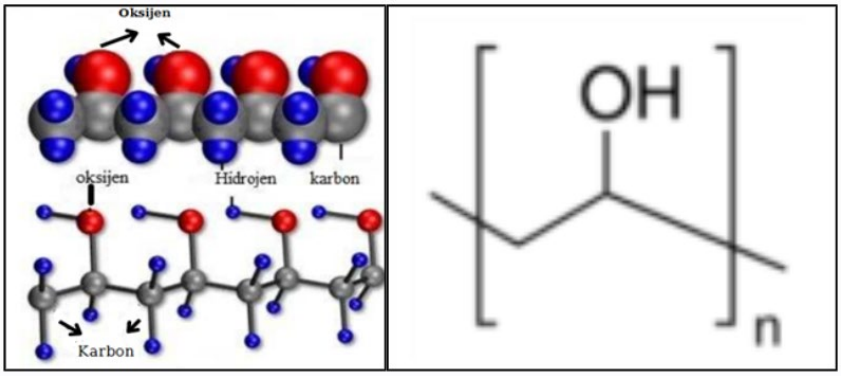
Singh ve arkadaşları (Singh vd., 2008) nişastanın bileşenlerinde var olan yapısal değişikliğin, nişasta granüllerine yarı kristal bir yapı kazandırdığı bununda, amilopektinin kristal bölgelere ve amiloz amorf bölgesine katkıda bulunur. Bu yarı kristal nişasta granülleri türlere oldukça özgü olduğu düşünülmektedir.

Yarı-kristal polimerlerin kristallik oranları ile bulundukları sıcaklığın mekanik özellikleri, camsı geçiş sıcaklığının seviyesine göre gruplandırmak olasıdır (Billmeyer, 1972).

Nişastanın X-ışını kırınım deseni, granüllerin su içeriğindeki durumuna bağlıdır. Bu sebeple, su nişastanın kristal organizasyonunu etkileyen faktörlerindendir. Fakat, kristal çizgiden amorf yapıya geçiş suda 60-70 °C'de meydana gelir ve bu işleme "jelatinleşme" adı verilir (Dufresne, 2014).

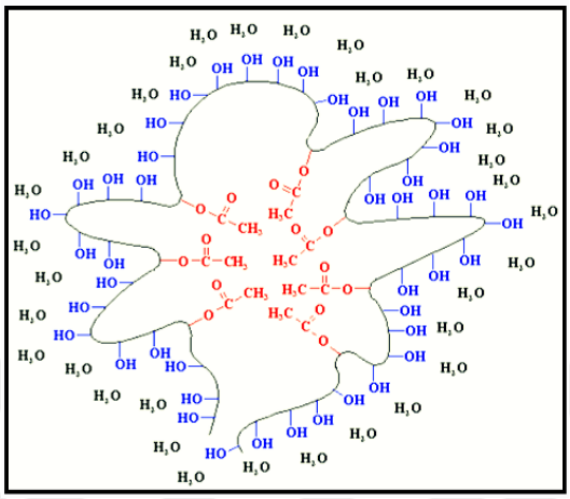
1.2.2 Polivinil Alkolün Yapısı

Biyobozunur polimerlerden birisi olan Polivinilalkol, polivinil asetatın hidrolizi sonucu elde edilmektedir. Hidroliz olma aralığı %80-98,5 arasında değişmektedir (Al-Sabagh, A. M., & Abdeen, Z., 2010). PVA toksik olmayan, mükemmel film oluşturan, suda çözünebilen, emülsüfiye edici aynı zamanda yapışkan özellikleri olan yarı kristal özelliğe sahip sentetik bir polimerdir (Chaouat vd., 2008; Kumar vd., 2012).



Şekil 1.4 PVA'nın moleküler yapısı (Demir, 2012) ile açık yapısı

Finch, 1983’ de yaptığı çalışmalarında, kuru PVA filminin camsı geçiş sıcaklığı 85 °C olduğu ve su içerisinde, bu camsı geçiş sıcaklığı belirgin oranda düştüğü açıklamıştır. Polivinil alkol homopolimeri oldukça polar, suda çözünür bir termoplastik polimerdir. Polaritesinin yüksek olmasının nedeni moleküler yapısında bulunan -OH hidroksil grubundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 1.5 Su içerisinde PVA polimerinin hareketi (Demir, 2012)

Şekil 1.5’de görüldüğü üzere suya konulan PVA asetat gruplarının hidrofobik olmaları nedeniyle suda çözünmek istememeleri nedeniyle polimer yığınında büzülme davranışı gösterdiği görülmektedir.Alkol gruplarının ise, hidrofilik yapıya sahip olmaları sebebiyle, polimer istifinin dış zarına, hidroksil gruplarının olduğu yöne doğru hareket ettikleri görülmektedir (Demir, 2012).

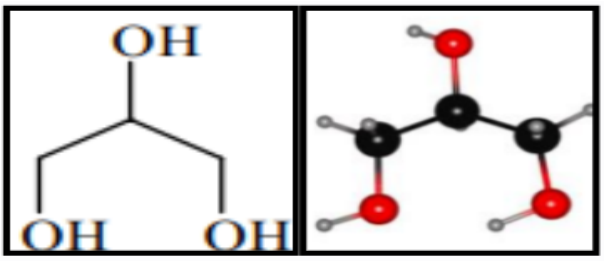
PVA'nın su çözeltilerindeki stabilitesi zayıf olduğundan, kuruma riski oldukça faz ladır; bu nedenle stabilitesini çapraz bağlı reaksiyon ile iyileştirmek mümkündür (Hilmioglu, vd., 2004).

Tanase ve çalışma arkadaşları (2016) polivinil alkolün yenilenebilir kaynaklardan yapıldığı ve çevre dostu olduğu bu yüzden gıda ambalajı kullanımı için önemli bir malzeme olduğunu bildirmişlerdir.

1.2.3 Gliserolün Yapısı

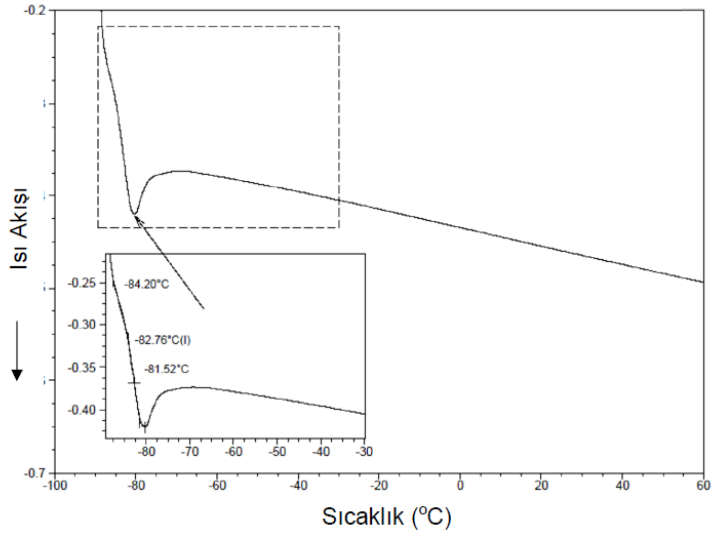
Gliserol olarak da bilinen gliserol renksiz, kokusuz, tatlı ve viskoz bir sıvı olup hidrofilik bir plastikleştiricidir. Suda tamamen çözünür özellikte olup, şekil 2.7 de de görüldüğü gibi yapısında üç alkolik hidroksil grubu (-OH) bulunduran bir şeker

alkolüdür. Bu gruplar gliserolün suda çözünmesini kolaylaştırmasını sağlarlar (Grayson, M., Eckroth, D., & Kromer, R., 1979).



Şekil 1.6 Gliserolün açık yapısı ile üç boyutlu molekül formülü (Behr, vd., 2008, Ma, vd., 2021)

Gliserolün termogramında -82,8±0,02 °C'de amorf geçiş sıcaklığı tespit edilmiştir; elde edilen bulgulara benzer sonuçlar birçok araştırmacı tarafından da duyurulmuştur. Doğal halde bulunan geliserinin amorf geçiş sıcaklığı, DSC yöntemi kullanılarak (Averous vd., 2000) tarafından sırasıyla -78 °C ve -77 °C olarak ve (Harran, 1978) tarafından adyabatik kalorimetri yöntemi ile -89 °C olarak, Arık Kibar, (2010) tarafından yapılan bir çalışmada ise -78.6 °C olarak ölçülmüştür. Gliserolun diferansiyel taramalı kalorimetre termogramı Şekil 1.7'de verilmiştir.



Şekil 1.7 Gliserolun diferansiyel taramalı kalorimetre termogramı (Averous vd., 2000)

Tablo 1.1 Gliserolün fizikokimyasal özellikleri (20 °C) ve moleküler yapısı (Behr, vd., 2008, Ma, vd., 2021).

Molekül ağırlığı	Yüzey gerilimi	Erime noktası	Kaynama noktası	Viskozite	Yoğunluk	Alevlenme noktası
92,09 g/mol	64 mN/m	18,2°C	290°C	1,5 Pa.s	1,261 g/cm ^{3}	160°C

Gliserolün fizikokimyasal özellikleri Tablo 1.1'de gösterilmiştir. Gliserol gıdalarda ve içeceklerde nemlendirici, çözücü ve tatlandırıcı olarak kullanılır. Ayrıca gıda korumasına da yardımcı olmaktadır (Park, vd., 2008; Martucci & Ruseckaite, 2010).

1.3 Çapraz Bağlayıcı Sitrik Asit ve Gluteraldehit Yapısı

Çapraz bağlanma, doğrusal bir polimerden fiziksel veya kimyasal bir yöntemle üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturma işleminin adıdır. (Bhattacharya, Rawlins & Ray, 2008).

Çapraz bağlanma işlemi geri dönüşümsüz bir kimyasal reaksiyon olup, bir vulkanizatın fiziksel özelliklerini belirlemede son derece önemli bir unsurdur. Örneğin, çapraz bağ yapmamış elastomerler deformasyona karşı dirençlerini koruyamazlar. Fakat bu elastomerlerde deformasyona karşı direncin korunması ve malzemeye boyutsal kararlılık kazandırılması ise çapraz bağlanma işlemi ile sağlanmaktadır (Garg, S., & Jana, A. K., 2007).

Çapraz bağlanma, suya dayanıklılığı, kohezyonu, sertliği ve mekanik gücü arttırır. Bir veya daha fazla polimer türünün harmanlanması, çapraz bağlanmayı kuvvetlendirebilir (Hazirah, vd., 2016).

Çapraz bağlanmış polimer türü çözünmez, ancak uygun çözücülerde belli miktarda şişebilirler. Çapraz bağ sayısı artmasıyla polimerin çözücüdeki şişme miktarı oranı azalır. Hatta çok çapraz bağa sahip polimerler çözücülerden etkilenmemektedirler. Çapraz bağlanma ile polimer zincirleri hareketliliklerini kaybetmiş olur. Bu da aynı zamanda bu polimerlerin erimeyecekleri, akmayacakları için kalıpla da şekillendirilemeyeceğini işaret eder.

Kimyasal çapraz bağlanma, kovalent kimyasal bağlar yoluyla polimer zincirleri arasında bir bağ oluşmasıdır. Bu çapraz bağlar, ısı, basınç, pH değişikliği veya ışınlama yoluyla başlatılabilen kimyasal reaksiyonlarla oluşur.

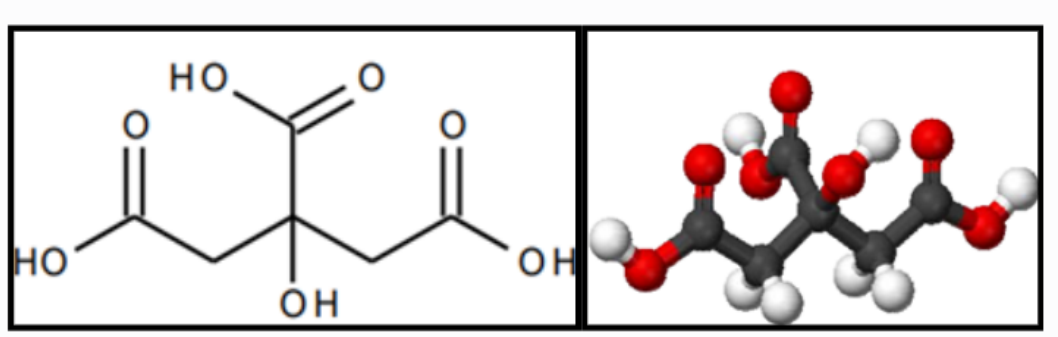
Çapraz bağlayıcı olarak yaygın olarak kullanılan kimyasallardan biri gluteraldehit diğeri ise sitrik asittir. Son birkaç yılda sitrik asit (CA), hidrojellerin hazırlanması için toksik olmayan, ucuz bir çapraz bağlama maddesi olarak ortaya çıkmıştır (Ghorpade, vd., 2017; Kanikireddy,vd., 2020; Ballesteros, vd., 2018).

1.3.1 Sitrik Asit Özellikleri ve Yapısı

Sitrik asit, 1784 yılında 'Scheele' tarafından limon suyundan ayrıştırılarak kristal halde üretilmiştir. (Verhoff, 2000). Sitrik asit düşük maliyetli potansiyel bir çapraz bağlayıcı maddedir.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Amerikan Gıda ve İlaç Kurumu (FDA) tarafından sitrik asidin kullanımına herhangi bir kısıtlama getirilmediği ve GRAS listesinde kullanımı kabul edilmiş olup bir gıda katkı maddesidir (Cavallo vd., 2017; Vandenberghe vd., 2017).

Sitrik asit, Şekil 2.7^de de görüldüğü gibi bir hidroksi trikarboksilik asittir. Diğer hidroksi asitlerin aksine tribazik bir asittir (İnci, İ., 2000)



Şekil 1.8 Sitrik asit'ın yapısal formülü ile üç boyutlu molekül formülü (Bayazit, Ş. S., 2008)

Sudaki çözünürlüğünün yüksek olması sebebiyle geniş bir kullanım alanına sahiptir. Sitrik asit, farklı gıda alanlarında ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Sitrik asit çok önemli uygulama alanları olan ve dünyada talepleri hızla artmakta olan hidroksikarboksilik asitlerdir (Lin, vd., 2007).



Şekil 1.9 Sitrik asit kristallerinin genel görünümü

Sitrik asit kristallerinin yarı şeffaf, beyaz tozlar ve renksiz genel görünümü Şekil 1.10'da gösterilmiştir. Sitrik asidin fiziksel özellikleri Tablo 1.2'de gösterilmiştir.

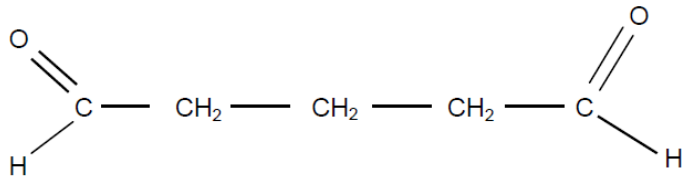
Tablo 1.2 Sitrik asitin fiziksel özellikleri (Bayraktar, 1998).

Gram eşdeğer ağırlığı	**Molekül ağırlığı**	**Yoğunluğu**	**Isıl bozulma sıcaklığı**	**Erime noktası**
64,04 g	192,13 g/mol	1,665 g/mL	175°C	153°C

Polimerler arası çapraz bağlanmayı sitrik asidin arttırdığı ve bu özelliğiyle de çevresel iyileştirme uygulamalarında kullanılabileceği görülmektedir (Awadhiya vd., 2016; Cavallo vd., 2017; Ciriminna vd., 2017).

1.3.2 Gluteraldehit Özellikleri ve Yapısı

Glutarik asit dialdehit, glutarik aldehit ve glutarik dialdehit olarak da adlandırılan gluteraldehit oldukça katı ve meyvemsi bir kokuya sahiptir. Diğer aldehitlere göre buhar basıncı daha düşüktür (20 °C da 0.20 mm Hg). Bu nedenle de oldukça yavaş buharlaşır (Godish, 2000; Garcia, 1996; Bigi, 2001; Coma vd., 2003). Gluteraldehit esnek olmayan bir yapıya sahiptir ve hidrofil grup içermez. Bu sebeple bağlı olduğu molekülün suyla etkileşim yeteneğini, nem tutma kapasitesini ve esneklik düzeyini düşürür. Gluteraldehit ile çapraz bağlanan filmler kendi rengini kaybederek sarımtrak bir renge dönüşmesine sebep olur (Okosh, vd., 1995). Gluteraldehit in kimyasal yapısı Şekil 1.11 da gösterilmiştir.



Şekil 1.10 Gluteraldehidin kimyasal yapısı (Gönenç, 2012)

Ortamın Ph sına bağlı olarak gluteraldehitin çapraz bağ oluşturma kapasitesi değişir. Gluteraldehitin etkinlik durumu, serbest aldehit gruplarının mevcut olması ile bağlantılıdır (Gönenç, 2012).

Sıcaklığın yükselmesiyle asidik ortamda daha fazla serbest aldehit grubu meydana gelirken, alcali ortamda sıcaklığın artışıyla reaktif aldehit gruplarının kaybolduğu öngörülmektedir. Ortam pH'ı nötr veya hafif bazik olduğunda, gluteraldehit aldolkondenzasyonuna uğrar ve su kaybı ile α-β-doymamış gluteraldehit polimerleri meydana gelir. Zaman ve pH nın artmasıyla daha büyük polimerik formlar oluşur. Literatürde, gluteraldehitin alkali ortamda saklanmasının reaktifaldehit gruplarını kaybetmesine yol açtığı ve bu durumun etkinliğinin hızla düşmesine sebep olduğu ifade edilmektedir. (Scott & Gorman, 1977).

1.4 Literatürdeki Çalışmaların İncelenmesi

Literatürde, nişasta kullanılarak oluşturulan filmlerin düşük ışık geçirgenliğine sahip olduğunu bu özelliği sayesinde gıda ambalajı olarak kullanılabilir olabileceği belirtmektedir. (Cao vd., 2007). Nişasta tabanlı filmlerin bir araya getirdikleri dizinler arası etkileşmeler sonucu gaz bariyer nitelikleri diğer filmlere göre daha iyi fakat, su buharı geçirgenlik özellikleri ve mekanik özellikleri zayıf kaldığı ifade edilmiştir (Donhowe vd.,, 1994; Aydınlı vd., 2004; McHugh, vd., 1994; Martin et al., 2001; 2004; Wu vd., 2009). Sonuç olarak, nişastanın film oluşturma yeteneklerini artırmak için çapraz bağlama gibi kimyasal modifikasyon yöntemlerinin uygulanması gerekmektedir ya da ideal bir malzeme ile harmanlama işlemi uygulanmalıdır (Parra vd., 2004; Ryu vd., 2002).

Doğada yüksek bozunabilirliği ile mekanik özellikleri ve üstün film oluşturma sebebiyle üzerinde çalışmalar yapılmış olan polivinil alkol pek çok araştırmacının ilgisini çekmiştir (Srinivasa vd., 2003; Sudhamani vd., 2003; Ramaraj, B., 2007;

Shi vd., 2008). Film çözeltisinde polivinil alkol ve nişasta homojen olarak dağılmakta olup hidrojen bağları kurarak suya bağlanabilen bir polimer olan polivinil alkol nişasta ile karıştırılması pahalı olan polivinil alkol kullanımını daha ekonomik hale getirmiştir. Bu durum, polivinil alkol ve nişasta karışımından üretilen filmlerin daha dayanıklı ve homojen olmasına katkı sağlamaktadır (Sin vd., 2010).

PVA ve nişastayı kullanarak elde edilen filmlerin mekanik özelliklerini inceleyen bir çalışmada (Parvin vd., 2010) nişasta kütle oranının %10'dan %60 kadar artarken, filmlerin mukavemetlerinin 14 MPa dan 4 MPa kadar azaldığı, uzayabilirlik değerlerini de 400% den %60-70 'e kadar düşürdüğü gözlenmiştir.

Shi vd., 2008; Coma vd., 2003 tarafından yapılan çalışmalarda; nişasta/polivinil alkol esaslı filmlere çapraz bağlayıcı sitrik asit kullanılarak filmler elde edilmiştir. Yapılan araştırma neticesinde çapraz bağlanma işlemi ile kompozit filmlerin gerilme mukavemetinin ve ısıya kararlılığı arttığı, nem adsorpsiyonunun ise düştüğü gözlemlenmiştir.

Sitrik asit ilavesi, malzemenin mekaniksel özelliklerini, dayanımını iyileştirdiği bu sebeple nişasta bazlı biyoplastiklerin ambalaj malzemesi olarak kullanılabileceği bildirilmiştir (Marichelvam vd., 2019).

Sitrik asidin nişasta ile güçlü hidrojen bağı etkileşimleri oluşturabildiği buda retrodegradasyonu önlediği ve termal su stabilitesini iyileştirdiği bildirilmiştir (Wang, vd., 2007). Ayrıca sitrik asidin dahil edilmesi, kullanılan koşullar altında geliştirilen malzemelerin çekme gerilimini önemli ölçüde azalttığı görülmektedir. (Wang vd., 2007).

Diğer bir çalışmada, %1 sitrik asit ilavesi ile %13.56 uzama meydana geldi. Sitrik asit içeriği %5, %10 ve %20 olduğunda ise % uzama sırasıyla %8.6, %8.36 ve %11.6 artarak devam etmiş olup, sitrik asit plastikleştirici olarak davrandı ve makromoleküller arasında etkileşim azaldığı belirtilmiştir. Sonuç olarak ise gerilme kuvveti azalırken, % uzama ise arttığı ifade edilmiştir. (Ghanbarzadeh vd., 2011)

Reddy & Yang, (2010), sitrik asidin mısır nişastası ile çapraz bağlanması sonucunda, %5'e kadar sitrik asit ilave edildiğinde yüksek gerilme kuvvetine sahip olduğunu ve %5'ten sonra ise gerilme kuvvetinin azaldığını görülmektedir. Bunun

neticesinde, sitrik asit oranı arttıkça mekanik gerilimin azaldığını bildirdiler (Jiugao vd., 2005).

Yapılan başka bir çalışmada ağırlıkça %5 CA eklendiğinde numunenin çekme mukavemeti 39 MPa'dan 48 MPa'ya yükseldiği, ancak CA oranı daha fazla artırıldığında (ağırlıkça %5'ten %30'a), gerilme mukavemeti 48 MPa'dan 42 MPa'ya düştüğü ve uzama değerinin de %102'den %208'e yükseldiği belirtilmiştir (Shi, R., Bi, J., Zhang, Z., Zhu, A., Chen, D., Zhou, X., vd., 2008).

Yukarıdaki çalışmalarda özellikle CA etkisi ile elde edilen kompozit filmlerin mekanik dayanımları vb özelliklerindeki değerlerin değişkenlik gösterdiği görülmektedir.

Diğer taraftan, gluteraldehiti içeren, Ramaraj (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, gluteraldehit varlığında nişasta ile polivinil alkol arasında güçlü bir çekim kuvvetinin oluştuğu, böylelikle karışımın mekanik özelliklerinin önemli ölçüde geliştiği bildirilmektedir. Çalışmada çekme dayanımı, gluteraldehitin varlığında nişasta ve polivinil alkol ara yüzeyinde meydana gelen kovalent bağların, adhezyon kuvvetlerinin filmlerin uzamasını azaltmadığı, aksine iki yapının düzgün bir şekilde birbiriyle kaynaşarak matrisin gerilmesine olanak tanıdığı sonucuna ulaşılmıştır. Mısır nişastası/polivinil alkol filmlerin çapraz bağlayıcı gluteraldehit katkılı film çalışmalarında ise, çapraz bağlanma etkisinin filmlerin çekme dayanımının arttığı, yüzde uzama ve çözünürlüğünün ise azaldığı bildirmişlerdir (Yoon vd., 2006; Yoon vd., 2007). Gluteraldehit gibi polimerleri hidrofilik uçlarıyla bağlayan çapraz bağlama ajanlarının kullanımı, biyobozunur filmlerin mekanik ve geçirgenlik özelliklerinin iyileştiği bilinmektedir (Park & Ruckenstein, 2001).

Çapraz bağlanmasının etkilerinin incelendiği çalışmaların yanında, gliserol oranlarındaki artışın mekanik özellikleri geliştirirerek iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Buna ilaveten camsı geçiş sıcaklığının gliserol miktarından etkilendiği sonucuna ulaşmış olup gliserol oranı arttıkça camsı geçiş sıcaklığının düştüğü Mali et al. (2005) yapılan çalışmasında tarafından belirlenmiştir. Gliserolün termomekanik özellikler söz konusu olduğunda daha etkin bir plastikleştirici olduğu belirlenmiştir (Shi vd., 2007).

Sitrik asit, gliserol-plastikleştirilmiş termoplastik nişastanın uzamasını artırdığı gibi yüksek bağıl nemde su direncini artırabilir ve çekme gerilimini azaltabilir. Sitrik

asit ve gliserol, ilave edilen malzemenin akışkanlığını ile esnekliğini artırmak için kullanılır (Jiugao, Y., Ning, W., & Xiaofei, M. 2005).

Diğer taraftan, starch bazlı % 45 oranında gliserol içeren filmlerin daha homojen bir yapıya sahip olduğu ortaya çıkmış olup bu filmlerin su buharı geçirgenliği ise artan gliserol derişimi ile yükselmiştir. Sonuç olarak gliserolün gıda ambalajlarında kullanılabilir olduğunu göstermiştir (Hazrol vd., 2021; Ertürk & Ay, 2022).

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, farklı tür nişasta ve PVA filmlerini içeren ve çapraz bağlayıcı olarak sitrik asit ve gluteraldehitden oluşan filmlerin genellikle mekanik özellikleri üzerine çeşitli çalışmalar yapıldığı görülmektedir. Fakat RS/PVA/CA kompozit filmlerin çapraz bağlanma süreçlerini ve mekanik özelliklerini yüksek sıcaklıkların nasıl etkilediğine ilişkin detaylı çalışmalara rastlanmamaktadır. Aynı zamanda, RS/PVA/CA kompozit filmlerin ve farklı gliserol oranlarında plastikleştirilmiş filmlerin çeşitli paketleme uygulamalarında karşılaşacağı farklı sıcaklıklaraki termal işlemlerin filmlerin mekanik, spektroskopik, termal, yapısal vb özelliklerini nasıl etkileyeceğini inceleyen çalışmalara da rastlanmamaktadır. Paketleme filmleri, çeşitli günlük uygulamalarda, özellikle güneşten gelen UV radyasyona maruz kalabilmektedir. Bu radyasyonun filmlerin özelliklerini nasıl etkileyeceğinin belirlenmesi de önemlidir. Bunun yanında, paketleme filmleri çeşitli uygulamalarda farklı seviyelerde uzama ve gerilme gibi deformasyonlara maruz kalabilmektedir. Bu deformasyon etkileri altında filmlerin özelliklerini koruyup koruyamayacağının belirlenmesi, bunun yanında hangi deformasyonların uygulanabileceğinin belirlenmesi filmlerin kullanılabilme limitlerinin belirlenmesi açısından önemlidir. Filmler, çeşitli deformasyonlara maruz kaldıktan sonra filmlerin elastik iyileşmesi ve zamana bağlı kalıcı plastik deformasyonların kalıp kalmayacağının belirlenmesi gibi süreçler önemli olmaktadır ve bu süreçlerin literatür de incelenmediği görülmektedir.

Bu tezde, öncelikle farklı RS/PVA kütle oranlarında elde edilen filmlere çapraz bağlayıcı sitrik asit ve gluteraldehit eklenerek çapraz bağlı filmler elde edilmiştir. Farklı çapraz bağlayıcının kompozit filmlerin mekanik özellikleri (Mekanik dayanım, esneklik-uzayabilirlik, Young modülü vb.) ve diğer özelliklere etkileri karşılaştırılmıştır. Elde edilen RS/PVA/CA filmlerin mekanik özelliklerinin ve özellikle esnekliğinin arttırılması amacıyla farklı oranlarda doğal plastikleştirici

gliserol kullanılarak filmler elde edilmiş ve bu filmlerin mekanik, spektral (Ft-IR/ATR ve UV-Viz), termal, yapısal, vb özelliklerine çapraz bağlayıcı sitrik asit ve gliserol oranlarının etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Aynı filmlerin Çapraz bağlama etkinliğinin arttırabilmek için farklı yüksek sıcaklıklardaki termal işlemlerin etkisi araştırılmıştır. Farklı oranlarda hazırlanan RS/PVA/CA+GLY filmlerin mekanik, spektral, termal ve yapısal özelliklerine uzun süreli termal işlemlerin ve UV-radyasyonun etkileri detaylı olarak incelenmiştir. RS/PVA/CA+GLY filmleri farklı deformasyonlara (uzamalara) maruz bıraktıktan sonra meydana gelen gerilim-relaksasyon (gevşeme) süreçleri ve daha sonrasında elastik iyileşme ve kalıcı deformasyonların zaman içindeki iyileşme süreçleri detaylı bir şekilde incelenerek filmlerin bu iyileşme süreçlerine çapraz bağlayıcı sitrik asit ve plastikleştirici gliserolün etkileri belirlenmiştir.

2
DENEYSEL METOTLAR VE ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI

2.1 Örneklerin Hazırlanması

2.1.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Farklı kütle oranlarında hazırlanan PVA/RS/CA+GLY kompozit filmleri hazırlamada kullanılan kimyasal malzemelerden, molekül kütlesi 85.000-124.000 g/mol olan PVA Sigma Aldrich firmasından alınarak deneylerde kullanılmıştır. Doğal Pirinç Nişastası ise Alfasol (Türkiye) firmasından alınmıştır.

Çapraz bağlayıcı olan Sitrik Asit monohidrat (99,7%) ile hidrofilik bir plastikleştirici olması sebebiyle gliserol (%85) İsolab firmasından alınmıştır. Bunun yanında, %25'lik gluteraldehit (grade II) Sigma Aldrich firmasından alınmıştır.

2.1.2 Pirinç Nişastası ve PVA Çözeltisinin Hazırlanması

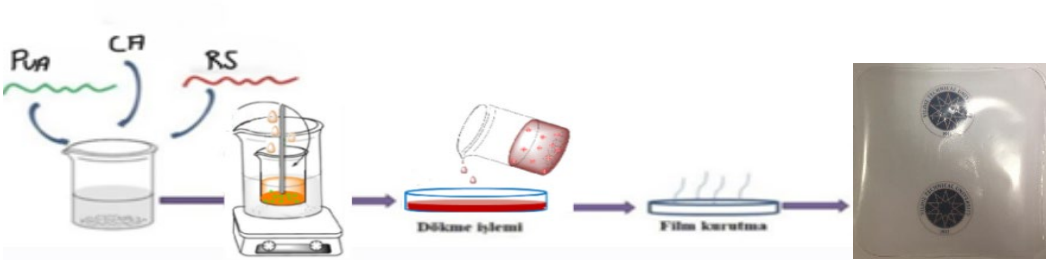
Pirinç nişastası (RS) çözeltisi, beherglas da 80-85 °C' de %4 (W/W) olacak şekilde 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü. Daha sonra PVA ise yine %4 (W/W) olacak şekilde erlen de 80-85 °C'de 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülerek, çözeltiler hazırlanmıştır.

2.1.3 RS/PVA/CA Kompozit Filmlerin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda, farklı kütle oranlarında (0/100; 20/80; 40/60; 50/50; 60/40; 80/20; 100/0) RS/PVA kompozit filmler elde etmek için daha önceden hazırlanan RS ve PVA çözeltilerinden gerekli miktarlar alınarak, manyetik karıştırıcıda 80-85 °C de 1 saat karıştırıldı.

Deneysel çalışmalarda çapraz bağlayıcı etkisini görmek için, farklı oranlarda %1, %2, %5, %10 vb sitrik asit çözeltilere karıştırma aşamasında iken yavaş yavaş eklenerek, farklı RS/PVA kütle oranlarında sitrik asit katkılı filmler elde edilmiştir. Sonra örnekler 12x12 cm plastik kaplara dökülerek etüvde sabit sıcaklıkta 30 °C, 3 gün süreyle kurutuldu.

Daha sonra filmlerin rijitliğini indirgemek için hidrofobisitesini artırmayı amaçlayan plastikleştirici gliserol eklenerek hem çapraz bağlı hem de aynı zamanda gliserol ile modifiye edilmiş kompozit filmler elde edilmiştir. Filmlerin yapım aşaması Şekil 2.1'de görülmektedir.



Şekil 2.1 Film hazırlama süreç adımları

2.1.4 RS/PVA/GLU Kompozit Filmlerin Hazırlanması

Çapraz bağlayıcı da yaygın olarak kullanılan gluteraldehit katkısını CA ile kıyas edilmesi üzerine farklı kütle oranlarında hazırlanan pirinç nişastası ve polivinil alkol çözeltileri farklı kütle oranlarında (%2;5;8 vb.) GLU eklenerek manyetik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldı. Daha sonra hazırlanan son çözelti petri kaplarına dökülerek etüvde sabit sıcaklıkta 30°C, 3 gün süreyle kurutuldu. Böylece, farklı oranlarda RS/PVA/GLU kompozit filmleri elde edildi.

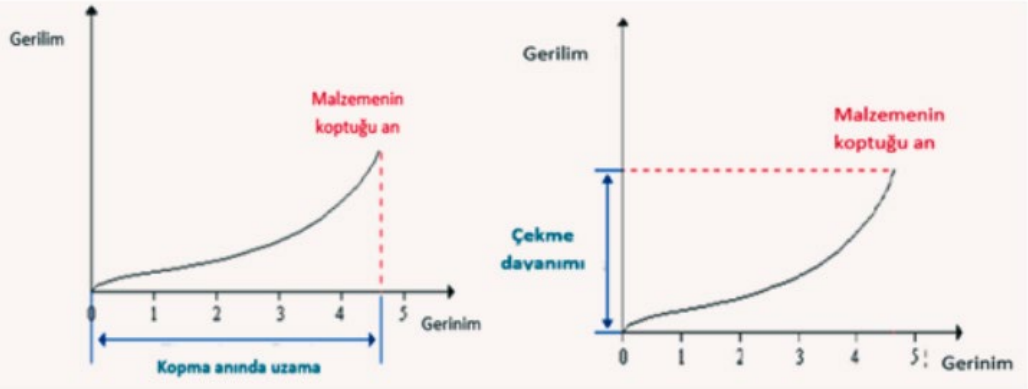
2.2 Deneysel Metotlar

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasal malzemeler ve filmlerin hazırlanması bir önceki kısımda açıklanmıştır. Hazırlanılan film örneklerinin mekanik özellikleri, gerilim-relaksasyon (gevşeme) ve iyileşme özellikleri ve suda şişme ve çözünürlük özellikleri aşağıda bahsedilen metodlarla belirlenmiştir. Ayrıca, filmlerin yapısal özellikleri, FT-IR/ATR spektroskopisi, Termogravimetrik Analizi, Diferansiyel taramalı Kalorimetri analizi, X-ışını kırınımı analizi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Metodu ile belirlenmiştir. UV-viz Spektroskopi metodu ile filmlerin ışık geçirgenlikleri ve opaklıkları belirlenmiştir. Filmlere termal etki ve UV radyasyon etkileri aşağıda belirtilen ölçüm metodları ile belirlenmiştir.

2.2.1 Mekanik Özelliklerin Ölçülmesi Metodu

Kompozit filmlerin mekanik özellikleri, Fizik Bölümü, Nanomalzeme Karakterizasyonu laboratuvarındaki 250 N yük hücresi kapasiteli mekanik test

cihazı Lloyd LF-Plus (AMETEK, Lloyd Instruments, Bognor Regis, UK) ile yapılmıştır (Şekil 2.3). Şekil 2.2 daki gibi gerilim-uzama eğrilerinden yararlanılarak elde edilecek olan mekanik özelliklerin karakterizasyonundan sonra, RS/PVA tabanında üretilmiş olan filmlerin çekme dayanımı (mukavemet), kopmadaki uzama, elastiklik ya da Young modülü, vb. mekanik özellikleri belirlenmiştir.



Şekil 2.2 Malzemenin kopma anında uzama ile çekme dayanımı grafiği (Bulut, M.O. ve Elibüyük, U. 2017).

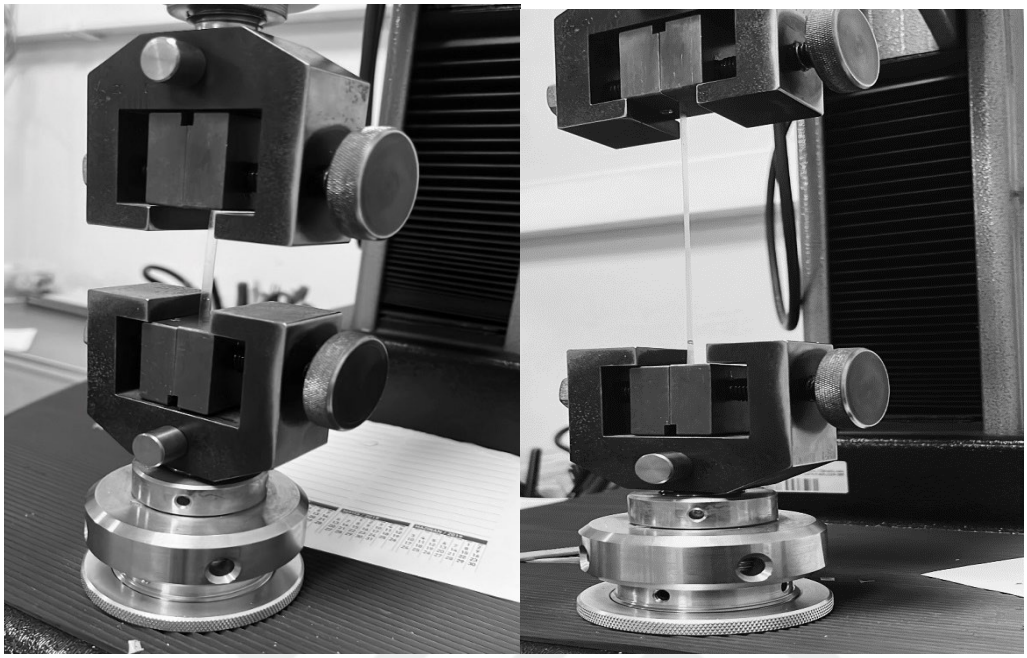
Örnekler, uzunlukları 40 mm civarında ve eni 5 mm olacak şekilde ince şeritler halinde kesilerek elde edilmiştir. Film örneklerinin kalınlıkları ise 6-8 kısımdan seçilerek dijital mikrometre ile ölçülmüştür.



Şekil 2.3 Mekanik test cihazı (Lloyd LF-Plus)

Filmlerin kalınlıkları yaklaşık 60-70 µm değişmektedir. Mekanik cihazında çekme hızı ise 20 mm/dk olarak seçilmiştir. Filmlerin gerilim-uzama eğrileri, ASTM 882-02 standardında tanımlanan test yöntemine göre yapılmıştır. Nexygen yazılım

programı kullanılarak kaydedilmiştir. Her ölçüm 8-10 örnek üzerinden yapılarak ortalama değerler ve standart sapma değerleri belirlenmiştir. Germe kuvveti uygulanan filmler Şekil 2.4' de örnek verilmiştir.

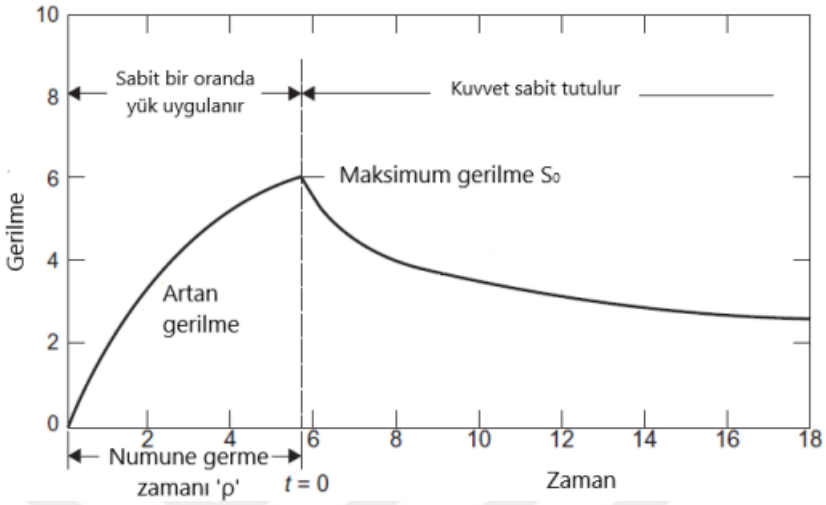


Şekil 2.4 Germe kuvveti uygulanan filmler: a) gerilen film b) uzayan film

2.2.2 Gerilim-Relaksasyon ve İyileşme Süreçleri Ölçüm Metodu

Gerilim-gevşeme (relaksasyon) deneyleri 250 N yük hücresi kapasiteli mekanik test (Lloyd LF-Plus) cihazında yapılmıştır. Uzama elde etmek için numune sabit bir hızda çekilir belirli bir ilk uzama seviyesine kadar çekilir. Numune istenen uzamaya ulaştığında, gergin halde 10 dk. süre boyunca sabit tutulur. Bu esnada, örnekte gerilim-relaksasyon süreci gözlenir. Bu süreçte, gerilim azalması zamanın bir fonksiyonu olarak gözlemlenir. Farklı zaman aralıklarındaki gerilme değerleri kaydedilir ve sonuçlar zamana karşı bir gerilme eğrisi olarak grafiğe dökülür (Ashter, 2014). Bu süreç şematik olarak Şekil 2.5' de görülmektedir. Gerilim-relaksasyon sürecini takiben uygulanan deformasyon, yani ilk uzama değeri sıfıra indirildikten sonra, örneğin üzerindeki deformasyonun zaman içinde iyileşme süreçleri incelenmiştir. Herhangi bir anda örneğin üzerinde kalan uzama ve kalıcı deformasyon değerleri, kısa süreli iyileşme süreçleri çekme cihazı altında belirlenmiştir. Bazı yüksek uzama ve deformasyon değerlerinin iyileşmesi saatlerce ve günlerce süreceği için, iyileşme süreçleri belirli bir süre cihazın altında takip edildikten sonra laboratuvar ortamında dijital mikrometre yardımıyla filmin

uzunluğu ve üzerlerindeki deformasyonun değişim miktarları farklı sürelerde ölçülmüş ve zamanla kalıcı deformasyon değerlerinin eğrileri çizilmiştir. Ölçülen bu değerler kullanılarak filmlerdeki elastik iyileşme ve plastik deformasyonların (kalıcı deformasyon) zamanla azalma eğrileri elde edilmiştir.



Şekil 2.5 Elastomer malzemelerin tipik gerilme-zaman eğrisi (Ashter, 2014)

2.2.3 Filmlerin Suda Şişme ve Çözünürlükleri

Gıdaların kalitesi, saklandığı ortamın koşullarına ve ambalaj özelliklerine göre farklılık gösterebilir. Çeşitli gıdalarda anahtar bir bileşen olan suyun varlığı, bozuldukları hızın belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Nem miktarı ve görüntülerdeki ayrıntı seviyesi, gıdaların yapılandırma şeklini ve ne kadar süre depolanabileceklerini etkiler.

Suda şişme, filmlerin suya karşı şişme özelliklerinin anlaşılması amacıyla çeşitli film örnekleri için bazı su testleri yapılmıştır. 2 x 2 cm ölçülerinde kesilen film örneklerinin, 60 °C de bir gün süreyle kurutuldu ve kuru kütleleri ölçülüp (W_1) belirlendikten sonra distile su içine koyulmuştur. Şekil 2.6'da su içerisine konulmuş örnekler gösterilmektedir. Filmlerin distile su içerisinde tamamen batmasına dikkat edildi. Farklı sürelerde su içinde tutulduktan sonra 24 saat suyun içinde bırakılarak ara ara kütle ölçümleri yapılmıştır. Filmlerin kütleleri ölçülmeden, fazla suyu dikkatli bir şekilde filtre kağıtları kullanılarak uzaklaştırılmış ve daha sonra filmlerin kütleleri (W_2) ölçülmüştür. Filmlerin su emme derecesi (DS) (2.1) eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır (Abdullah ve Dong 2019; Mathew vd. 2018).

$$DS = \frac{W2 - W1}{W1} \qquad (2.1)$$



Şekil 2.6 Filmlerin suda bekletilme süreçleri

Kompozit filmlerin suda çözünebilme ve şişme özelliklerinin incelenmesi Fizik Bölümü, Nanomalzeme Karakterizasyon laboratuvarındaki hassas terazi ve etüv kullanılarak yapıldı.

Suda çözünürlük, Farklı sürelerde su içinde tutulan bu filmler daha sonra 60 °C 'de 24 saat etüv de kurutulduktan sonra filmlerin kütleleri tekrar tartılarak son kuru kütlesi (W_3) ölçülmüştür. Filmlerin su içinde tutulması sürecinde meydana gelen çözülme oranları (WS) (2.2) eşitliği yardımıyla hesaplanır (Taghizadeh vd. 2013).

$$WS=\frac{W3-W1}{W1} \tag{2.2}$$

2.2.4 UV-Viz Spektroskopi Metodu

Filmlerin UV-Viz spektrumları ölçümleri Agilent 8453 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Spektrumlar 200-900 nm aralığında elde edilmiştir.

UV-Viz spektroskopisi katı ya da çözelti halindeki numuneden ışık demetinin geçirilmesi sonucu farklı dalga boyundaki ışık monokromatör tarafından seçilir. Numune tarafından emilen ve ya iletilen bu ışık, bir dedektör tarafından toplanır ve bilgisayar aracılığı ile işlenir. Burada UV-Viz spektrometresi ile filmlerin spektrumlarından opaklık değerleri 600 nm'deki transmitans değerleri kullanılarak aşağıdaki formül (2.3) ile hesaplanmıştır.

$$\text{Opaklık değeri}=-logT_{600}/d \tag{2.3}$$

Burada d ölçümü yapılan örneğin kalınlığıdır.

2.2.5 Kompozit Filmlerin UV-Radyasyon Uygulama Metodu

Örnek filmlerin UV-radyasyon etkilerinin incelenebilmesi için Fizik Bölümü Nanomalzeme Karakterizasyon laboratuvarında bulunan UV-radyasyon/ışınlama kabini kullanılmıştır. UV kabininde OSRAM firmasından alınan HNS S 11 W G23 UVC lambası kullanılmıştır. UV radyasyonundaki ışığın dalga boyu 253,7 nm olup orta seviyede bir lambadır.

2.2.6 FT-IR/ATR Spektroskopik Metodu

Bu tezde elde edilen filmlerin FT-IR/ATR spektroskopik ölçümlerinde Thermo Scientific Nicolet iS5 spektrometresi cihazında yapılmıştır. Her bir spektrum, 4 cm^{-1} çözünürlüğünde ve 32 tarama yapılarak oda şartlarında ölçülmüştür.

Spektrometre cihazında Kızılötesi (IR) ışık kaynağı kullanılmaktadır. İnorganik veya organik bileşikleri özgünleştirmek için kullanılan bir araç olup maddeyi oluşturan atomlar arasındaki bağların titreşimiyle oluşur. Örneğin parmak izi bu frekanslara karşılık gelen absorpsiyon pikleri ile ortaya çıkar. Organik madde spektrumları 2000 cm-1 den sonra gelen kısmı daha ayrıntılıdır. Bu bölgenin parmak izi bölgesi olduğundan spektrumu iki kat genişletilerek alınır. Bu durum bize madde hakkında daha ayrıntılı bilgi elde edinilmesini sağlar.

2.2.7 X-ışını Kırınımı (XRD)

Flimlerin XRD ölçümleri, YTÜ Merkez Laboratuvar‘ daki Malvern PANalytical X’Pert PRO – Malvern PANalytical Empyrean MultiCore XRD spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen spektrumların tarama hızı 1°/dk alınmıştır.

X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi malzemelerin kristalografik yapısını belirlemek ve kimyasal bileşenlerini incelenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu, mesafe açısından ölçülen bir kristaldeki atomların düzenlenmesidir. XRD numuneye X ışını gönderilmesi ile numuneyi terk eden X ışınlarının saçılma açılarını ve şiddetlerini ölçme işlemine dayanır.

2.2.8 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bir örneğin kütlesinde artan sıcaklık sonucu meydana gelen ağırlık değişimlerini kantitatif olarak veren bir tekniktir. Bir maddenin dehidrasyonu veya bozunması sırasındaki ağırlık değişimlerini zamana ve ya sıcaklığa bağlı olarak incelemek mümkündür. Ağırlık değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların

kopması sonucunda meydana gelmektedir. Kütle kayıpları, uçucu bileşenlerin buharlaşması, dehidrasyon, termal bozunma, kimyasal reaksiyonlar ve piroliz gibi nedenlerden dolayı gerçekleşebilir. Bununla birlikte, bu nedenlerle örnek maddenin sıcaklıkla birlikte kütle kaybı mümkün olsa da oksidasyon ile uçucu olmayan oksitlerin oluşması sonucunda kütle artışı da gözlenebilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin sıcaklığa karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Tez çalışmasındaki TGA ölçümleri Merkez Laboratuvardaki NETZSCH STA 449F3 cihazında yapılmıştır. Örnekler, 30°C-600°C ye kadar 10 C/dk. Isıtma hızında ısıtılarak TGA ve DTA gibi termogram eğrileri elde edilmiştir.

2.2.9 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC ölçümleri içerisinde iki farklı kroze bulunan birine numune diğerine referans malzeme konulup sıcaklıklarını eşit tutmak için ısı alınıp verilmesine dayanır. Bu teknik, test edilen numune ile referans numune arasındaki ısı akışı arasındaki farkın ölçülmesi sistemine dayanır. Referans maddede fiziksel ve kimyasal değişiklik oluyorsa enerji çıkar ya da enerji yutulur. Sonuç olarak, DSC'yi ısı akışındaki varyasyonu sıcaklık ile analiz eden bir termal teknik olarak tanımlıyoruz.

DSC ile maddelerin, termal bozunma sıcaklığı, çapraz bağlanma sıcaklığı, erime sıcaklığı (T_m) camsı geçiş sıcaklığı (Tg) kristalleşme sıcaklığı (Tc) ve entalpi hesabı yapılabilir.

Ölçümler Netzsch, DSC 3500 Sirius cihazıyla yapılmıştır. DSC eğrileri 10 ºC/dk hızla 20-300 ºC sıcaklık aralığında elde edilmiştir.

2.2.10 FESEM Cihazı ve Ölçümleri

Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), elde edilen filmlerin topografyasını incelemek için ışık kaynakları yerine elektronlarla çalışır. Bu durum malzemelerin mikro yapı görüntülerini yakalamak için kullanılan ileri bir teknolojidir.

Örneklerin FE-SEM fotoğraflarını elde etmek için Merkez Laboratuvardaki Thermo Scientific Apreo 2 S LoVac cihazı kullanıldı. Morfolojik gözlem öncesinde film örnekleri yaklaşık 2x2 cm'lik boyutlarda kesilerek farklı büyütme oranlarında ölçüm yapılmıştır.

2.2.11 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Metodu

Elde edilen kompozit filmlerin SEM ölçümleri Yıldız Teknik Üniversitesi merkez laboratuvarındaki Zeiss EVO LS 10 cihazı ile farklı büyütme oranlarında yapılmıştır.

Sıvı olmayan ve sıvı özellik taşımayan her türlü iletken olan ya da olmayan numune incelenebilir. İletken olmayan numuneler çok ince (yaklaşık 3 Å/saniye) iletken malzemeyle kaplanarak incelenebilir hale getirilir. Biyolojik numuneler sıvı ihtiva edebilir bu tür malzemeleri inceleyebilmek için critical point drier (kritik nokta kurutucu) sayesinde numunenin yapısı ve şekli bozulmadan kurutularak mikroskopta incelemeye elverişli hale getirilir. Hazırlık basamaklarından geçtikten sonra numune Elektron Mikroskobunda incelenmeye hazır hale gelir. Numunenin yapısına göre değişmekte olan vakum süresi beklenir; bu süre ortalama 30dk.'dır. Vakum süresi tamamlandıktan sonra numunenin yüzey şeklinin resmi alınabilir. Tezde elde edilen filmlerin bazılarının SEM görüntülerini almadan önce filmlerin yüzeyleri kaplanmıştır ve daha sonra ölçümler yapılmıştır.

2.2.12 Örneklerin Termal işlem metodu

RS/PVA/CA+Gly kompozit örneklerin çapraz bağlanma sürecine kısa süreli yüksek sıcaklıkların etkisini incelemek amacıyla film örnekleri, 50, 100, 130, 165 °C gibi farklı sıcaklıklarda 2-10 dk aralıklarında değişen farklı sürelerde Etüvde ısıtılmıştır. Daha sonra mekanik, spektroskobik vb ölçümler yapılmıştır.

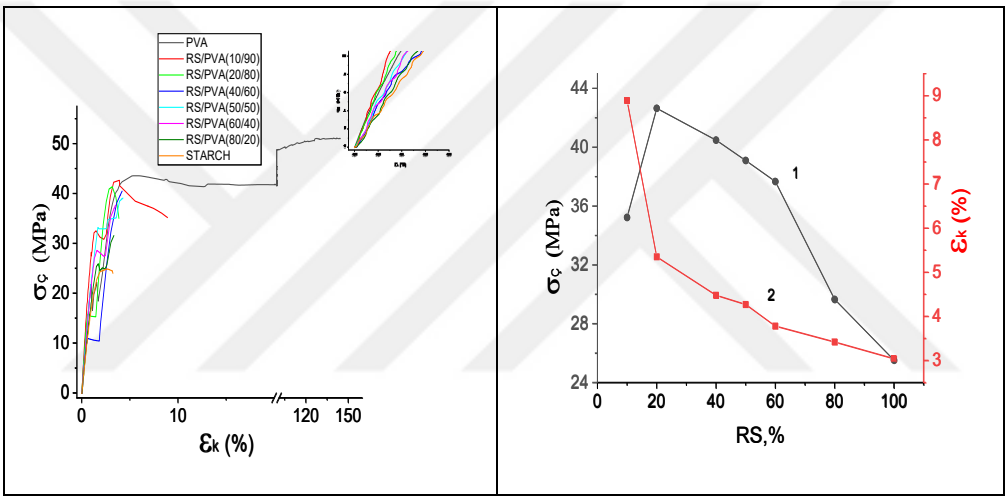
Diğer taraftan film örneklerinin mekanik ve diğer özelliklerine uzun süreli termal işlemin yapacağı etkileri incelemek için, filmler yine aynı etüvde farklı sıcaklıklarda (50, 80 °C) farklı sürelerde (3-10 gün) tutulduktan sonra ölçümler yapılmıştır. Yüksek sıcaklığın tersine, düşük sıcaklığın, yani +4°C gibi sıcaklıkların filmlerin özelliklerine etkisini incelemek için filmler +4 °C deki Buzdolabından farklı sürelerde tutulduktan sonra benzer deneyler yapılmıştır.

3
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Kompozit Filmlerin Mekanik Özellikleri

3.1.1 RS/PVA Kompozit Filmlerin Mekanik Özellikleri

RS/PVA kompozit filmlerin gerilim uzama eğrileri farklı RS/PVA kütle oranları için elde edilmiştir. Bu gerilim-uzama eğrileri Şekil 3.1'de ve bu eğrilerden elde edilen mekanik özelliklerdeki değişimler Tablo 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1 Farklı oranlardaki RS/PVA kompozit filmlerin a) gerilim – uzama eğrileri b) çekme dayanımı ve kopma uzama eğrileri

Şekil 3.1'de Polimer zincirlerindeki atom ve moleküllerin bağ açılarında meydana gelen geri dönüşlü (tersinir) deformasyonlara karşılık gelen eğrilerin ilk uzama ve deformasyon değerleri 0-%1 lineer kısmı filmlerdeki elastik deformasyon bölgesine karşılık gelmektedir. Bu dönüm noktasından sonra, plato eğrisi dediğimiz film yapılarındaki plastik deformasyon bölgelerine karşılık gelmektedir. Bu deformasyon bölgesinde, kompozit film yapısında bulunan hem RS hem de PVA polimer yapılarına ait amorf zincirlerin birbirlerinden açılarak uzaması ve kristal şeklinin yönlenmesi gibi çeşitli moleküler deformasyonlar meydana gelmektedir. RS oranı arttıkça bu plato bölgesinin azaldığı fakat uzama değerine karşılık gelen gerilim değerlerinin ise arttığı görülmektedir. Buda film yapısının daha rijit bir yapı oluşturduğu daha da güçlendiğini ve görülmektedir.

Tablo 3.1 Farklı oranlardaki RS/PVA filmlerin mekanik özelliklerine etkisi

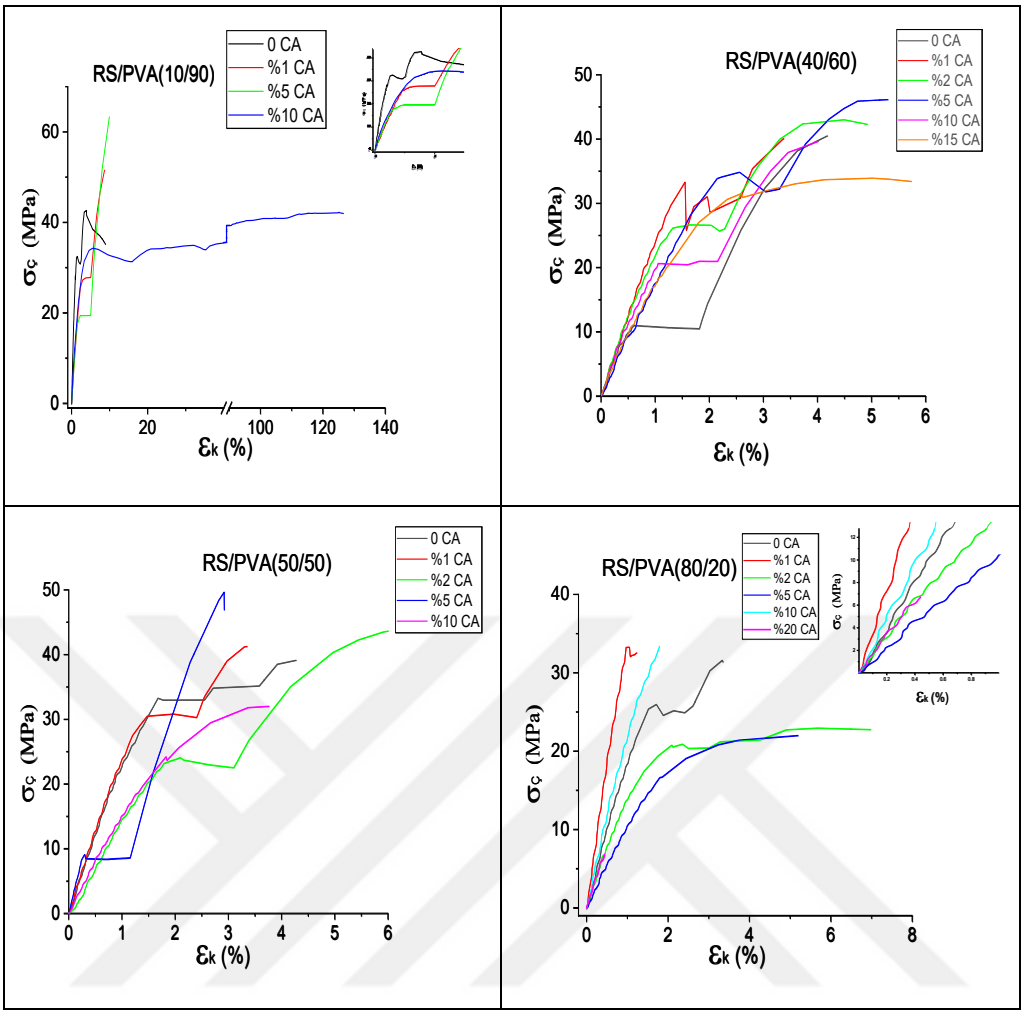
RS/PVA	$\sigma_ç$ (MPa)	E_y (MPa)*10^3	ε_k (%)
PVA	48,60±3,88	2,248±0,159	134,34±28,55
10/90	35,23±4,71	2,416±0,555	8,89±2,87
20/80	42,64±10,24	2,914±0,308	5,35±2,13
40/60	40,48±9,06	2,816±0,141	4,48±2,8
50/50	39,10±7,07	2,888±0,237	4,27±1,21
60/40	37,67±5,54	2,714±0,123	3,78±1,02
80/20	29,65±10,49	2,529±0,291	3,42±1,72
RS	25,53±5,32	1,896±0,181	3,04±0,18

Tabloda görülen, RS miktarı arttıkça, yaklaşık %20 RS oranına kadar Çekme uzaması değeri ve mekanik dayanım artmıştır ve RS nin daha sonraki artımlarında bu değer yavaş yavaş azaldığı görülüyor. Modül değerinde de, bu RS nin %20 oranındaki filmlerde maksimuma ulaştıktan sonra artan RS ile azalma eğiliminde olduğu görülmektedir. Filmlerin uzayabilirlikleri %10 RS katkısında bile %9 civarına önemli şekilde azalmakta ve artan RS oranlarıyla bu genelde azalma eğiliminde olduğu görülmüştür.

Bu sonuçlardan sentetik PVA polimerine doğal pirinç nişastası katkısıyla filmlerin mekanik dayanımlarında nişasta oranı %20 civarına artıkça filmlerin yapılarının rijitleştiği ve uzamanın azaldığı mekanik dayanımında arttığı ve daha sonrasında ise azalma eğilimde olduğu görülmektedir. Mekanik özelliklerdeki etkilerden, doğal nişastanın mekanik dayanımda ve elastiklik modülünü arttırırken, filmlerin uzayabilirliğini önemli derecede düşürdüğü farkedilmiştir.

3.1.2 Çapraz Bağlayıcı CA Katkısının Mekanik Özelliklerine Etkisi

RS/PVA kompozit filmlerin mekanik özelliklerini geliştirmek ve özelliklerini modifiye etmek adına farklı kütle oranlarda hazırlanan RS/PVA filmlerine farklı oranlarda çapraz bağlayıcı Sitrik Asit katkısı sonucu elde edilen filmlerin gerilim-uzama eğrileri elde edilmiştir. Bu gerilim-uzama eğrileri aşağıda Şekil 3.2'de ve 3.3'de gösterilmiştir. CA katkılarının RS/PVA kompozit filmlerin mekanik özelliklerine yaptığı etkiler ise Tablo 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2 RS/PVA filmlerin gerilim-uzama grafiklerine CA katkısının etkileri

RS/PVA karışımlı örneğin sitrik asit ile çapraz bağlanması sonucunda belirli oranlarda %20 'e varana kadar sitrik asit ilave edilmiştir. Sitrik asit ilavesi yokken, filmlerin gerilim-uzama eğrileri genelde daha sünek (yumuşak) eğri şekline sahipken, çapraz bağlama etkisi ile, daha rijit yapıların gerilim uzama eğrilerine benzediği görülmüştür. RS/PVA sabit kütle oranı %50/50 'ye kadar olan filmler için, CA in %5 'e oranı için çekme dayanımında artış gözlemlendiği, %5 'ten sonra gerilme kuvvetinin ve elastiklik modülününde azaldığı görülmüştür.

Bu durumda, CA in özellikle %10 ve daha yüksek değerleri için, film yapısında sanki plastikleştirici rol oynadığı düşünülmektedir. Buna benzer durum, Castro ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada rastlanmıştır.

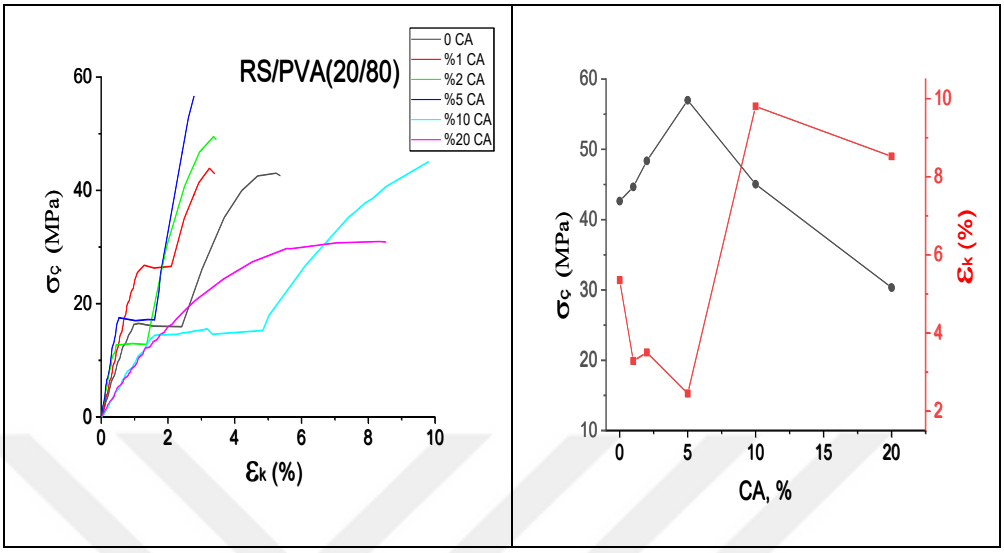
Tablo 3.2 Farklı oranlardaki RS/PVA filmlerin farklı CA oranlarının mekanik özelliklerine etkisi

RS/PVA	CA(%)	$\sigma_ç$ (MPa)	E_y (MPa)*10^3	ε_k (%)
10/90	0	35,23±4,71	2,416±0,555	8,89±2,87
	1	51,46±6,21	3,202±0,130	8,64±1,59
	5	63,11±3,94	3,607±0,637	9,91±2,05
	10	38,92±4,25	1,334±0,188	130,7±13,92
20/80	0	42,64±10,24	2,914±0,308	5,35±2,13
	1	44,66±3,52	2,952±0,068	3,28±0,24
	2	48,36±1,18	2,734±0,112	3,50±0,19
	5	56,99±5,99	3,331±0,174	2,45±0,29
	10	45,05±3,53	2,360±0,093	9,80±0,83
	20	30,34±5,22	1,492±0,135	8,52±0,66
40/60	0	40,48±9,06	2,816±0,141	4,48±2,8
	1	38,58±1,36	2,451±0,184	3,33±0,64
	2	42,93±4,83	2,541±0,288	5,18±0,79
	5	46,03±4,12	2,685±0,316	5,30±0,64
	10	39,41±2,58	2,473±0,150	3,85±0,55
	15	33,88±1,95	2,377±0,189	5,73±0,57
50/50	0	39,10±7,07	2,888±0,237	4,27±1,21
	1	41,24±1,28	2,748±0,239	3,34±0,63
	2	43,75±1,98	2,709±0,114	6,37±0,23
	5	44,27±3,87	2,826±0,401	2,84±0,25
	10	30,59±1,57	1,722±0,190	3,76±1,36
80/20	0	29,65±10,49	2,529±0,291	3,42±1,72
	1	32,52±2,25	2,211±0,159	1,22±0,17
	2	23,00±2,19	1,364±0,16	6,97±1,11
	5	22,15±2,16	1,349±0,142	5,19±0,79
	10	31,92±2,05	2,301±0,371	1,89±0,14
	20	6,83±2,84	1,721±0,058	0,47±0,23

Sitrik asit ile çağraz bağlamadan dolayı nişasta ve PVA polimer moleküllerinin hareketliliğini sınırlandırılmakla beraber çapraz bağ etkisi ile filmlerin mekaniksel özellikleri daha güçlendirimektedir.

Optimal RS/PVA (20/80) filmlerin mekanik özelliklerine çapraz bağlanmanın etkisi şekil 3.3'de görülmektedir. Burada yine %5 CA oranı için mekanik dayanım

değerinin 56 MPa civarına çıktığı ve sonraki oranlarda nisbeten azaldığı görülmektedir. % 5 CA oranına kadar Modül değerlerinin önemli bir derecede arttığı görülmektedir.

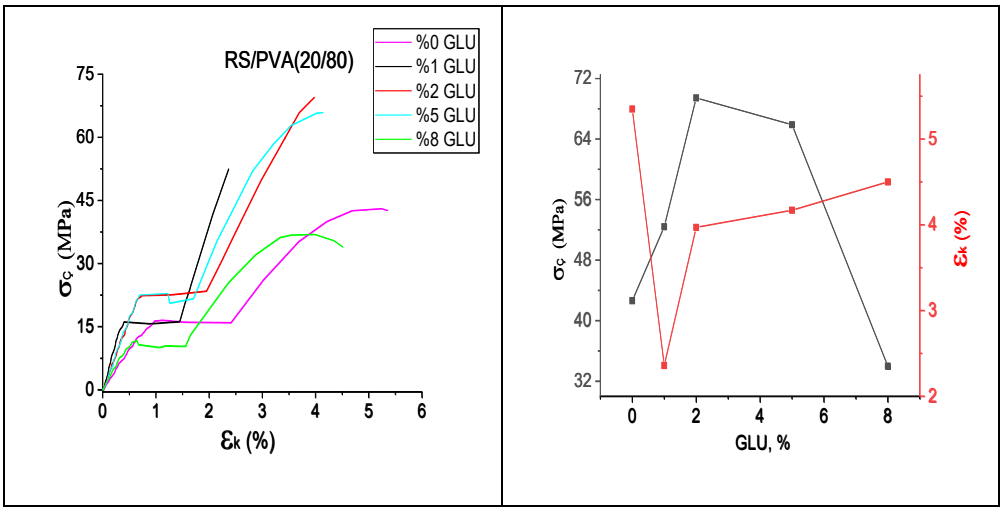


Şekil 3.3 RS/PVA(20/80) filmlerin a) gerilim–uzama eğrileri b) çekme dayanımı ve kopma uzama eğrileri grafiklerine CA katkısının etkileri

3.1.3 Gluteraldehit Katkısının Mekanik Özelliklerine Etkisi

Bir diğer çapraz bağlayıcı olan gluteraldehit ile sabit RS/PVA(20/80) kompozit filmlerin farklı oranlarda glu katkısı sonucu elde edilen filmlerin gerilim-uzama eğrileri elde edilmiştir. Bu gerilim-uzama eğrileri aşağıda Şekil 3.4'de gösterilmiştir. GLU katkılarının RS/PVA kompozit filmlerin mekanik özelliklerine yaptığı etkiler ise Tablo 3.3'de görülmektedir.

RS/PVA karışımlı örneğin gluteraldehit ile çapraz bağlanması sonucunda belirli oranlarda %8 e varana kadar GLU ilave edilmiştir. RS/PVA(20/80) örneğinin Gluteraldehit katkısı ilavesi ile %2 GLU katkısına kadar çekme dayanımı 69 MPa kadar yükseliş göstermiş olup GLU oranının %8 olması çekme dayanımını 33 MPa kadar bir düşüş göstermiştir. Kopma uzama değeri %1-%8 gluteraldehit katkılı filmlerin uzama değerlerinde 2,36 MPa dan 4,50 MPa kadar yükselme göstermiştir.



Şekil 3.4 RS/PVA(20/80) filmlerin a)gerilim–uzama eğrileri b)çekme dayanımı ve kopma uzama eğrileri grafiklerine GLU katkısının etkileri

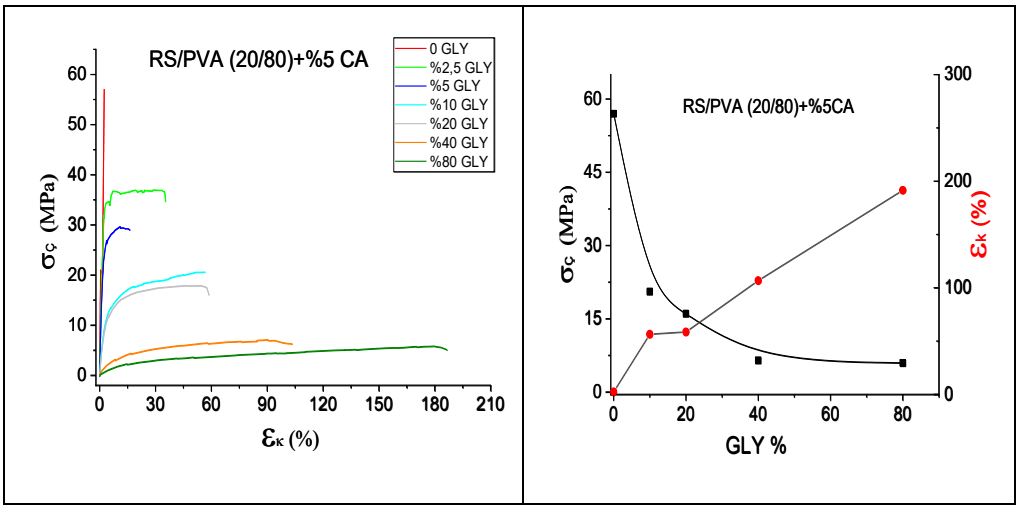
Tablo 3.3 RS/PVA(20/80) filmlerin farklı oranlardaki gluteraldehit katkısının mekanik özellikleri etkisi

	GLU(%)	$\sigma_ç$ (MPa)	E_y (MPa) *10^3	ε_k (%)
RS/PVA(20/80)	0	42,64±10,24	2,914±0,308	5,35±2,13
	1	52,41±1,76	3,411±0,230	2,36±0,31
	2	69,44±0,75	3,308±0,026	3,97±0,27
	5	65,89±3,47	3,018±0,023	4,13±0,08
	8	33,98±3,42	2,871±0,483	4,50±0,71

Literatürde de GLU ile çapraz bağlama işlemi sonucunda biyobozunur filmlerin gerilme direncinin arttığı, yüzde uzama değerlerinin ise azaldığı bildirilmektedir (Parra et al., 2004; Yoon et al., 2006; Yoon et al., 2007).

3.1.4 Plasitikleştirici Gliserolün Mekanik Özelliklerine Etkisi

Gliserolün plastikleştirici etkisini görmek için, önce Sabit RS/PVA(20/80)+%5 CA kompozit filmlerin farklı oranlarda GLY katkılı filmler elde edildi. Sonra elde edilen filmlerin mekanik ve gerilim-uzama eğrilerindeki değişimler Şekil 3.5' de ve mekanik özelliklerindeki değişimler ise Tablo 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.5 Sabit değerde RS/PVA(20/80)+%5CA filmlerin a)gerilim–uzama eğrileri b)çekme dayanımı ve kopma uzama eğrileri grafiklerine GLY katkısının etkileri

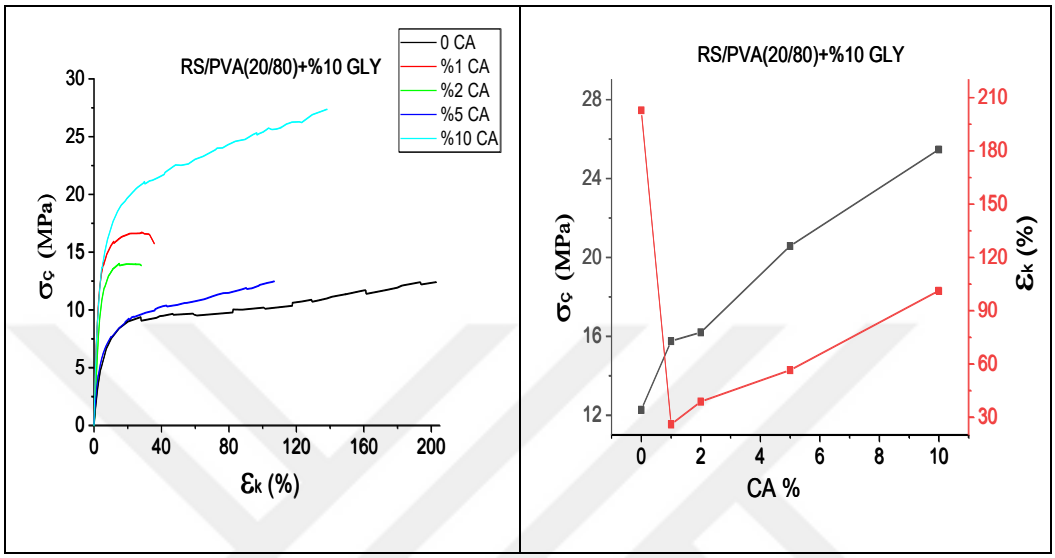
Tablodaki değerlerden, RS/PVA(20/80)+%5CA oranlarında hazırlanan filmlerin mekanik özelliklerine gliserolün etkisi incelendiğinde, hepsinde artan plastikleştirici etkisiyle mekanik dayanım değerlerinin azaldığı ve esneklik ve uzayabilirlik değerlerinin arttığı görülmektedir.

Tablo 3.4 RS/PVA(20/80)+%5CA filmlerin mekanik özelliklerine GLY etkisi

	CA(%)	GLY(%)	$\sigma_ç$ (MPa)	E_y(MPa)*10^3	ε_k (%)
RS/PVA (20/80)	0	0	42,64±10,24	2,914±0,308	5,35±2,13
	5	0	56,99±5,99	3,331±0,174	2,45±0,29
	5	2,5	37,49±0,50	1,924±0,084	33,78±2,52
	5	5	28,99±1,66	1,609±0,080	16,17±1,55
	5	10	20,58±0,84	0,656±0,001	56,52±8,77
	5	20	16,06±0,01	0,414±0,008	58,65±1,97
	5	40	6,49±0,56	0,054±0,009	106,79±17,52
	5	80	5,95±0,22	0,023±0,003	191,48±17,33

Elde edilen filmlerin gerilim-uzama eğrileri ise daha çok sünek (yumuşak) polimer malzemelerin eğrilerine benzer yapıda olduğu görülmüştür. Bununla beraber Young modülü değerlerinde ise önemli derecede azalma görülmektedir. GLY katkısının %40 ve %80 olduğu filmlerde mekanik özelliklerde belirgin azalma meydana geldiği ve plastikleştirici etkisi belirgin şekilde görülmektedir. Özellikle filmlerin uzama limitlerinde belirgin artma gözlenmeye başlanmıştır. GLY katkısının %10 olduğu zaman filmlerin hem mekanik dayanımlarında ve rijitliklerinde artma meydana geldiği diğer oranlara göre iyi sonuç verdiği görülmektedir.

Dolayısıyla sabit gliserol oranında fakat farklı CA oranlarındaki RS/PVA(20/80) filmlerin gerilim-uzama ve mekanik değerlerindeki değişimler Tablo 3.5'de görülmektedir. Bu belirtilen mekanik özelliklerde filmlerin uzayabilirliğinin artması young modül ve dayanım değerlerinin düşmeleri Şekil 3.6'de görülen gerilim-uzama eğrilerinde de fark edilmektedir.



Şekil 3.6 RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin a)gerilim–uzama eğrileri b)çekme dayanımı ve kopma uzama eğrileri grafiklerine CA katkısının etkileri

Tablo 3.5 Sabit RS/PVA (20/80)+%10 GLY katkılı filmlerin mekanik özelliklerine CA oranları etkisi

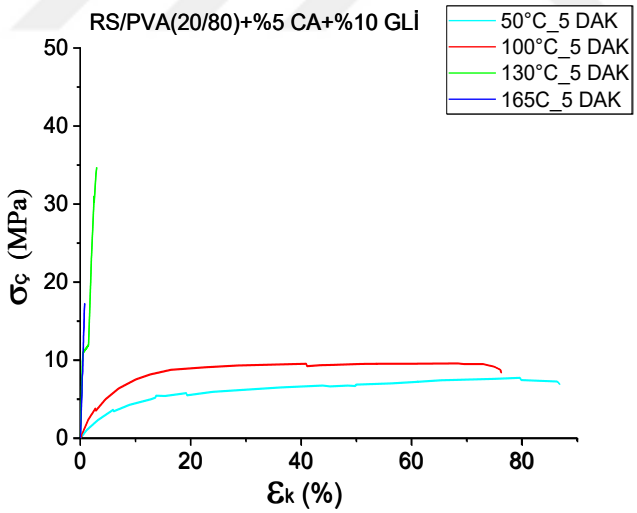
	CA(%)		$\sigma_ç$ (MPa)	E_y(MPa)*10^3	ε_k (%)
RS/PVA(20/80)	0	%10 GLY	12,27±1,02	0,172±0,045	202,81±20,61
	1		15.76±1.73	0,337±0,014	25,95±4,01
	2		16,20±0.49	0,458±0,032	38,79±5,36
	5		20,58±0,84	0,656±0,001	56,52±8,77
	10		25,47±0,61	0,588±0,028	101,21±12,22

RS/PVA(20/80)+%10 GLY kompozit filmlerin CA oran katkısı artıkça çekme dayanımı yükselme eğiliminde olduğu görülmüştür. Kopma uzama değerlerinin artma eğiliminde olduğu ve %10 CA katkısının CA ekli olmayan filme göre hemen hemen iki katı azalma gösterdiği %10 CA oranın plastikleştirici gibi etki yaptığı düşünülmektedir ve makromoleküller arasında etkileşimi azalttığı düşünülmektedir.

3.2 Termal işlemin Çapraz Bağlanma ve Mekanik Özelliklere Etkisi

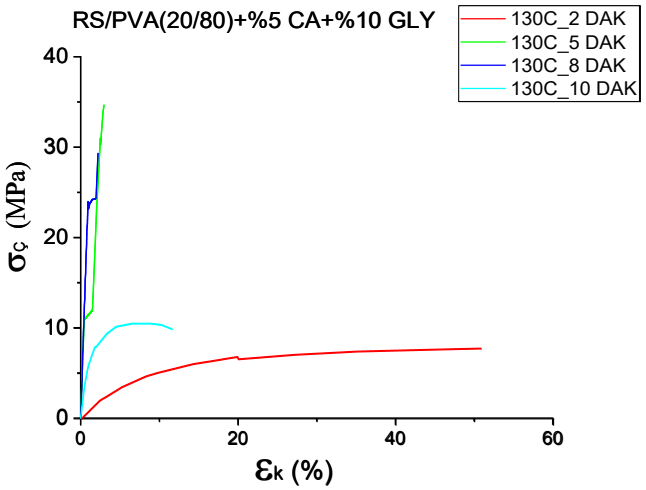
3.2.1 Yüksek Sıcaklığın Çapraz Bağlanmaya Etkisi

Kısa süreli sıcaklıklık işleminin çapraz bağlanmaya etkisini görmek için RS/PVA (20/80)+%10 GLY+%5 CA katkılı kompozit filmleri öncelikle farklı sıcaklıklarda, T=50 ºC, 100 ºC, 130 ºC ve 165 ºC'de 5 dk süreyle termal işlem uygulandı. Elde edilen örneklerin gerilim-uzama gradfikleri Şekil 3.7'de görülmektedir. Mekanik özelliklerdeki değişimler ise Tablo 3.7 da verilmektedir. Örneklerin gerilim uzama eğrileri, T=50 °C ve 100 °C de daha sünek ve yumuşak polimer malzemelerin eğrilerine benzerken, özellikle 130 °C ve 165 °C de ise, daha rijit polimerlerin gerilim-uzama eğrilerine benzediği görülmektedir. Tabloda ise, mekanik dayanımın 130 °C deki termal işlemden sonra maksimum olduğu ve bu sıcaklık değerinin çapraz bağlanma için en efektif değer olduğu görülmüştür. Aynı zamanda, 165 °C 'de 5 dk tutulan örneklerin şekillerinde bükülmeler olduğu ve çok kırılgan olduğundan bu sıcaklığın çapraz bağlama için çok uygun olmadığı görülmüştür.



Şekil 3.7 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin farklı sıcaklıklarda 5 dakika termal işlem gören filmlerin gerilim-uzama eğrileri

Daha sonra bu efektik çapraz bağlama sıcaklığında, filmleri termal işleme tabi tutarken süre ile mekanik özelliklerdeki değişimleri inceleme için, 130 °C de filmler 2,5,8, 10 dk süre ile ısıtılmıştır. Daha sonra bu örneklerin gerilim-uzama karakteristikleri belirlenmiştir. Bu eğriler Şekil 3.8'de görünmektedir.



Şekil 3.8 RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5CA kompozit filmlerin 130°C farklı sürelerde ısıtılan filmlerin gerilim-uzama eğrileri

Bu şekildeki eğrilerin özellikle termal işlemin 2 dk dan daha fazla olduğu durumlarda filmlerin daha rijitleştiği, çapraz bağlanmaların daha fazla arttığı görülmektedir. Gerilim-uzama eğrilerinden de özellikle Young modülü ve çekme dayanımlarının 5 dk ısıtma süresine kadar arttığı ve daha sonrasında azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlardan, 130 °C da 5 dk termal işlemin çapraz bağlanma için optimal süre ve sıcaklık olduğu görülmüştür. Daha uzun sürelerde sıcaklık işleminde, filmlerin termal olarak yıpranmalardan dolayı filmlerin mekanik özelliklerinin kötüleştiğini düşünmekteyiz (Castro, vd., 2023).

Tablo 3.6 ve Şekil 3.8'de görülen gerilim-uzama eğrilerinin biçimlerine bakıldığında termal işlemden sonra filmlerin eğrileri daha rijit yapılara ait olan eğrilere benzemektedir. Yapının rijitleştiği, modül değerlerinin ve mekanik dayanımların arttığı görülmektedir.

Tablo 3.6 RS/PVA (20/80)+%10 GLY+%5 CA kompozit filmlerin 130ºC'de, 2, 5, 8, 10 dak sürelerindeki termal işlemlerin mekanik özelliklerine etkisi

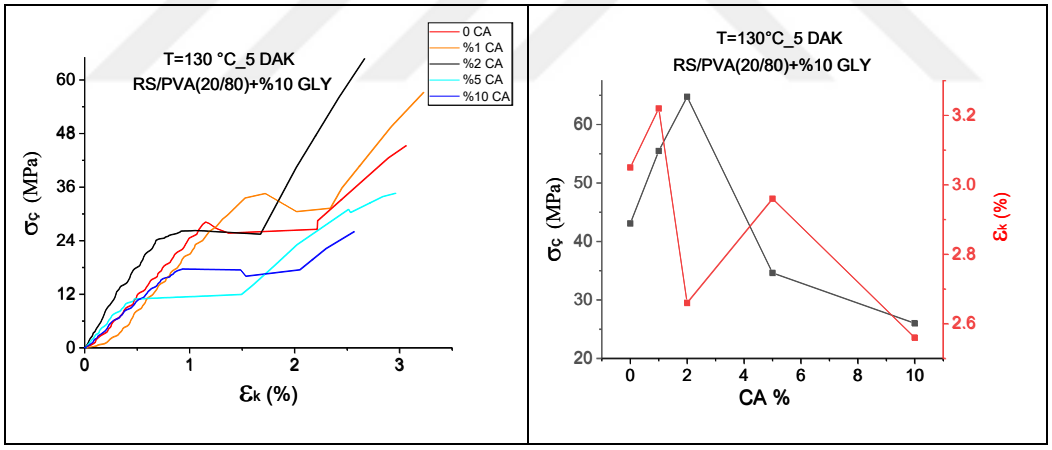
	Sıcaklık (°C)	**Zaman (Dakika)**	**$\sigma_ç$ (MPa)**	**E_y (MPa)*10^3**	**ε_k (%)**
RS/PVA(20/80)+%5CA+ %10GLY	0	0	20,58±0,84	0,656±0,001	56,52±8,77
	130	2	7,03±0,79	0,158±0,039	50,79±7,93
		5	34,62±2,40	2,741±0,401	2,96±0,36
		8	29,28±7,46	2,195±0,306	2,20±0,74
		10	9,87±1,56	1,036±0,496	11,73±2,26

RS/PVA (20/80)+%10 GLY+%5 CA katkılı kompozit filmlere 5 dak, T=50 ºC, 100 ºC, 130 ºC ve 165ºC termal işlem uygulandı. Gerilim-uzama eğrilerindeki değişimler Tablo 3.7'de gösterilmiştir.

Tablo 3.7 RS/PVA (20/80)+%10 GLY+%5 CA filmlerin 5 dak, T=50 ºC, 100 ºC, 130 ºC ve 165 ºC termal işlemin mekanik özelliklere etkisi

	Sıcaklık (°C)	**Zaman (Dakika)**	**$\sigma_ç$ (MPa)**	**E_y (MPa)*10^3**	**ε_k (%)**
RS/PVA(20/80) +%5CA+ %10GLY	0	0	20,58±0,84	0,656±0,001	56,52±8,77
	50	5	6,98±1,17	0,066±0,016	89,69±13,03
	100		8,46 ±0,69	0,143±0,034	73,88±7,48
	130		34,62±2,40	2,741±0,401	2,96±0,36
	165		17,19±4,09	3,532±0,142	0,83±0,13

Kısa süreli, 130 °C de termal işlemin farklı CA oranlarında hazırlanan RS/PVA(20/80)+%10GLY kompozit örneklerin mekanik özelliklerine etkisini görmek için filmler 5 dk süre ile 130 °C de termal işleme tabi tutuldu. Elde edilen gerilim uzama eğrileri Şekil 3.9' da ve mekanik dayanım ve kopma uzama değerlerinin değişimleri Tablo 3.8' de görülmektedir.



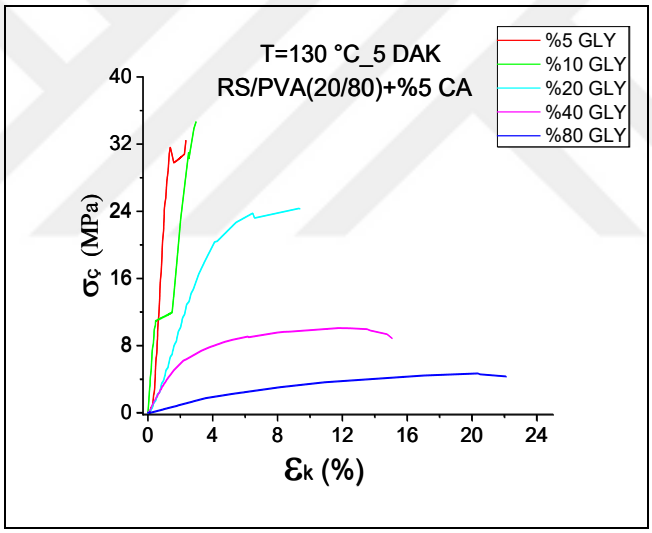
Şekil 3.9 RS/PVA(20/80)+%10 GLY filmlerin farklı CA oranlarına T=130°C 5 dakika termal işlemden sonra a)gerilim–uzama eğrileri b)çekme dayanımı ve kopma uzama eğrileri

Tablo 3.8 T=130°C 5 dakika ısıl işlemden sonra RS/PVA(20/80)+%10 GLY filmlerin farklı CA oranları etkisi

	CA(%)		**$\sigma_ç$ (MPa)**	**E_y(MPa)*10^3**	**ε_k (%)**
RS/PVA(20/80)	0	**%10 GLY**	43,09±4,35	2,630±0,316	3,05±0,03
	1		55,48±4,84	3,355±0,366	3,22±0,33
	2		64,75±2,95	3,241±0,333	2,66±0,31
	5		34,62±2,40	3,019±0,329	2,96±0,36
	10		26,02±0,61	1,619 ±0,467	2,56±0,10

Bu tablodaki değerler ile daha önceki tabloda (termal işlem görmemiş) değerler karşılaştırıldığında, farklı CA oranlarında kısa süreli termal etkinin, filmlerdeki polimer zincirlerinin arasındaki çapraz bağlanmayı sıcaklığa bağlı olarak arttırdığı ve bunun sonucunda filmlerin mekanik dayanımlarını arttığı fakat uzayabilirliklerini azalttığı görülmektedir. Filmlerin daha sağlam ve daha rijit oldukları görülmüştür. Aynı zamanda, sabit bir gliserol oranında değişen CA oranlarındaki filmlerin 130 °C deki 5 dk sıcaklık işleminde, çapraz bağlanmaya bağlı olarak artan CA oranlarıyla efektik oranın, mekanik dayanımlar açısından %2 civarı olduğu söylenebilir.

Benzer şekilde farklı plastikleştirici gliserol oranında hazırlanmış olan RS/PVA(20/80)+%5CA kompozit filmlerin mekanik özelliklerine ve çapraz bağlanmaya etkisini görmek için filmler yine aynı sıcaklık değeri 130 °C deki 5 dk termal işlemin etkisi Şekil 3.10'da görülmektedir.



Şekil 3.10 T=130°C 5 dakika ısıl işlemden sonra RS/PVA(20/80)+%5CA filmlerin farklı GLY oranlarına a)gerilim–uzama eğrileri b)çekme dayanımı ve kopma uzama eğrileri

Tablo 3.9 130°C 5 dak ısıl işlemden sonra RS/PVA (20/80)+%5 CA kompozit filme gliserol etkisi

		GLY(%)	$\sigma_ç$(MPa)	E_y(MPa)*10^3	ε_k (%)
RS/PVA(20/80)	**%5CA**	5	33,79±2,77	3,246±0,213	2,34±0,51
		10	34,62±2,40	3,019±0,329	2,96±0,36
		20	25,71±3,22	1,145±0,114	9,36±0,02
		40	9,91±0,27	0,407±0,054	16,35±1,42
		80	4,30±0,45	0,049±0,015	21,77±1,63

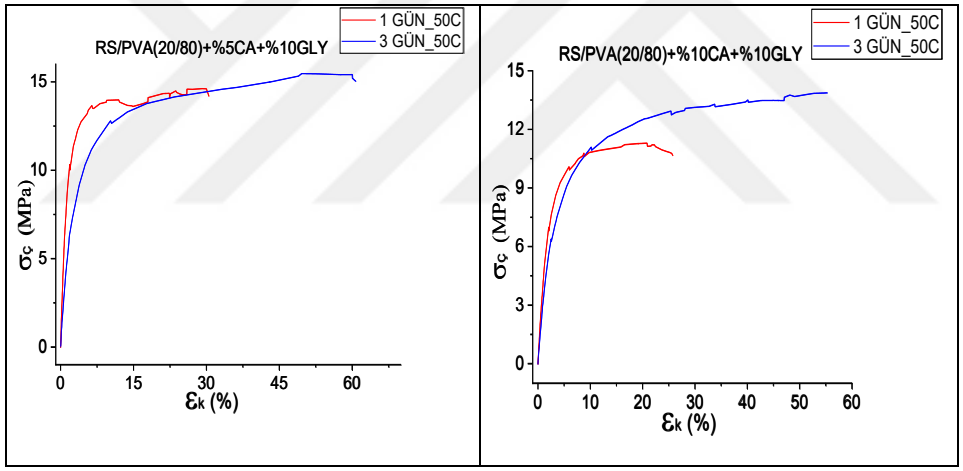
Termal işlemden sonra, Tablo 3.9'da görüldüğü gibi özellikle %10 gliserol oranından daha düşük gliserin oranlarında filmler çok gevrek ve kırılgan olmakla

beraber çekme dayanım değerinin düşük olduğunu görmekteyiz. Fakat, %10 gliserol oranıyla efektif bir şekilde mekanik dayanımın maksimum olmakta ve bu orandan sonraki oranlarda yine mekanik dayanım düşerken plastikleştirici etkisi ağır basarak filmlerin kopma uzama değerleri artmaktadır.

3.2.2 Uzun Süreli Termal işlemlerin Filmlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi

RS/PVA kompozit filmlerin çeşitli paketleme uygulamalarında (gıda paketleri, ambalajlama, vb) maruz kalabilleceği farklı sıcaklıklar (50 ºC ve 80 ºC) ve buzdolabı sıcaklığın etkisi göz önüne alınarak filmler termal işlemlere maruz bırakıldı.

Bu işlemlerden öncelikle, Sabit RS/PVA (20/80)+%10 GLY kompozitlerine %5CA ve %10CA katkısı ile elde edilen filmlere T=50 ºC sıcaklıklarında termal etki 1 gün, 3 gün sürelerinde uygulandı. Gerilim-uzama eğrilerindeki değişimler Şekil 3.11'de ve mekanik özelliklerindeki değişimler ise Tablo 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.11 RS/PVA(20/80)+%10 GLY filmlerin farklı CA oranlarına T=50ºC, 1 gün ve 3 gün sürelerindeki termal işlem sonrası gerilim uzama grafikleri

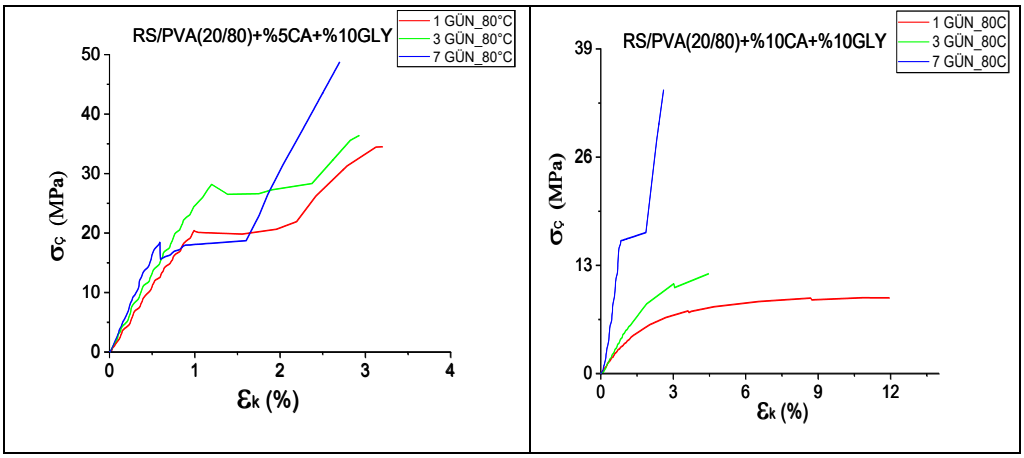
Tablo 3.10'da RS/PVA(20/80)+%10 GLY örneklerinin çapraz bağlayıcı sitrik asit katkılarıyla beraber mekanik dayanım değerleri %5 ve %10 CA değerleri için filmlerin 50 ºC de 1 gün ısıtılmasında artan ısıtma süresiyle çekme dayanımı değeri azalırken modül değeri termal işlem görmemiş örneklere göre arttığı ve filmlerin biraz daha rijitleştiği görülmüştür. Bu süre için filmlerin uzayabilirlik değerlerinin azaldığı görülmektedir.

Tablo 3.10 Sabit RS/PVA (20/80)+% 10 GLY katkılı kompozit filmlerin farklı CA oranlarına T=50 ºC'de, 1 gün ve 3 gün sürelerinde mekanik özelliklerinin değişimi

50°C	Gün	$\sigma_ç$ (MPa)	E_y (MPa)*10^3	ε_k (%)
RS/PVA(20/80)+%5CA+ %10 GLY	0	20,58±0,84	0,656±0,001	56,52±8,77
	1	14,29±2,28	0,773±0,014	30,13±0,84
	3	15,04±0,86	0,311±0,054	61,68±0,42
RS/PVA(20/80)+%10CA+ %10 GLY	0	25,47±0,61	0,588±0,028	101,21±12,2
	1	10,67±0,70	0,618±0,081	25,74±2,07
	3	13,87±0,77	0,225±0,023	55,19±8,66

Fakat daha uzun ısıtma süresinden sonra, mekanik dayanımın kısa süreli ısıtma işlemindeki örneğe göre biraz arttığı görülmekle beraber filmlerin uzama değerleri genel artmıştır. Modül değerinin azalması ve kopma uzama değerinin kısa süreli termal etkiye göre artması filmlerin uzun süreli 50 ºC deki işlemde sanki plastikleştirici gliserolün daha efektif bir etkisi görüldüğü düşünülmektedir.

Sabit RS/PVA (20/80)+%10 GLY kompozitlerine %5 CA ve %10 CA katkısı ile elde edilen filmlere T=80 ºC sıcaklıklarında termal etki 1 gün, 3 gün ve 7 gün sürelerinde uygulandı. Gerilim-uzama eğrilerindeki değişimler Şekil 3.12'de ve mekanik özelliklerindeki değişimler ise Tablo 3.11'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12 RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin farklı CA oranlarına T=80ºC, 1 gün,3 gün ve 7 gün sürelerindeki termal işlemden sonra elde edilen gerilim uzama grafikleri

Şekil 3.12'de görülen CA oranlarındaki değişikliğin filmlerin gerilim-uzama eğrilerinin, rijit yapıya sahip polimer örneklerin grafiklerine benzemektedir. Dolayısıyla filmlerin rijitleştiği, modül değerlerinin ve mekanik dayanımların arttığı görülmektedir.

Tabloda 3.11'de görülen, RS/PVA(20/80)%10GLY kompozitlerine çapraz bağlayıcı %5 CA ve %10 CA katkısı ile elde edilen filmlerin farklı sürelerde 80ºC de ısıtılması neticesinde, filmlerin uzun süre termal işlemden sonra çekme dayanımı %70 artarken modül yaklaşık 3-4 katına çıkmıştır. Fakat kopma uzama değeri ciddi anlamda düştüğü görülmektedir. Kopma uzama değerleri, 7 gün termal işlemden sonra %2-3 civarlarına kadar düşmüştür.

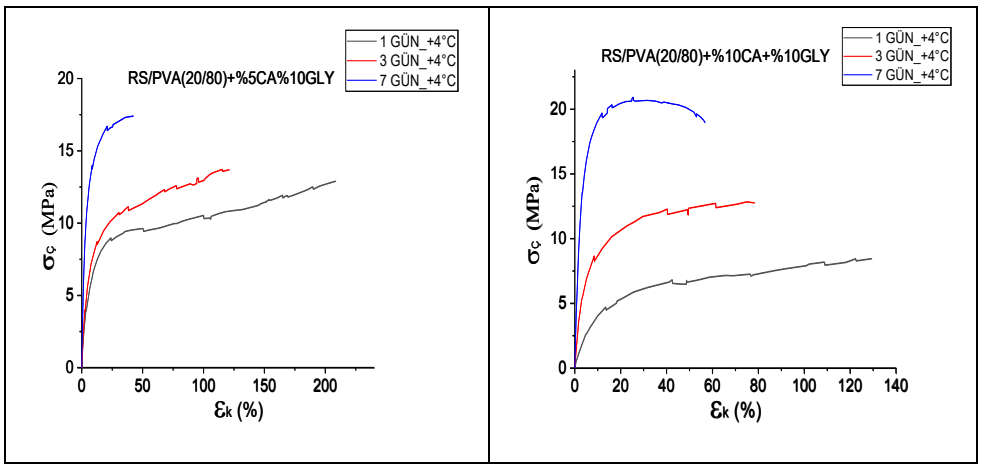
Tablo 3.11 Sabit RS/PVA (20/80)+% 10 GLY katkılı kompozit filmlerin farklı CA oranlarına T=80 ºC'de, 1 gün,3 gün ve 7 gün sürelerinde mekanik özelliklerinin değişimi

80°C	Gün	$\sigma_ç$ (MPa)	E_Y (MPa)*10^3	ε_k (%)
RS/PVA(20/80)+%5CA+ %10 GLY	0	20,58±0,84	0,656±0,001	56,52±8,77
	1	34,51±1,43	2,226±0,186	3,29±0,02
	3	36,38±1,03	2,472±0,206	2,92±0,35
	7	48,70±2,81	3,409±0,328	2,69±0,41
RS/PVA(20/80)+%10CA+ %10 GLY	0	25,47±0,61	0,588±0,027	101,21±12,2
	1	9,10±1,56	0,715±0,049	11,99±0,20
	3	11,98±1,71	2,189±0,166	4,46±0,10
	7	34,03±3,57	2,905±0,054	2,59±0,33

Filmlerin mekanik dayanımların artmasının, filmler 80ºC de termal işlem görürken, yapılarında bulunan su moleküllerinin ve uçucu düşük moleküllü bileşiklerin birçoğunun film yapısından ayrıldığı düşünülmektedir. Bunun sonucunda film yapısındaki polimer zincirleri arasında moleküller arası etkileşmeler, özellikle hidrojen bağlanması gibi fiziksel çapraz bağlanmalar artmıştır. Aynı zamanda, zincirler arasında CA moleküllerinden dolayı, çapraz bağlanma etkisinin de arttığını bunun da film yapısını daha rijit hale getirirken, filmlerin uzayabilirliğini azalttığı düşünülmektedir.

Gıda ambalaj uygulamalarında paketlenmiş yiyeceklerin ve malzemelerin buzdolabında tutulduğu günlük uygulamalarda, bu paketlerin daha düşük, yaklaşık +4 ºC gibi sıcaklıklara farklı sürelerde maruz kalabilmektedir. Düşük sıcaklığın bu tür uygulamalarda mekanik özelliklere ne şekilde etki edeceğini veya değiştireceğinin bilinmesi de oldukça önemlidir. Bu sebepten dolayı sabit RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin bu özelliklerinin nasıl değiştiği ve bu kompozit filmlere CA katkısının da nasıl bir etki yapacağı incelenmiştir. Sabit RS/PVA(20/80)+%10GLY kompozitlerine CA katkısı ile elde edilen filmlere T=+4 ºC sıcaklıklarında termal etki 1 gün, 3 gün ve 7 gün sürelerinde uygulandı. Gerilim-

uzama eğrilerindeki değişimler Şekil 3.13'de ve mekanik özelliklerindeki değişimler ise Tablo 3.12'de gösterilmiştir.



Şekil 3.13 RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin, T=4ºC,'de 1 gün, 3 gün ve 7 gün sürelerinde tutulduktan sonra elde edilen gerilim uzama grafikleri

Tablo 3.12'de sanki, RS/PVA(20/80)+% 10GLY kompozitlerine CA katkısı ile elde edilen filminde 1 gün sonra filmlerin mekanik dayanımı 8-15 MPa civarında azalırken, young modül değeri %70, filmlerin kopma uzama değeri de yaklaşık %30 azalmıştır. Bunun yanında kopma uzama değerleri artmıştır. Daha fazla süre +4 ºC da tutulduğunda filmlerin uzayabilirlikleri ciddi anlamda, CA 5 % olan örneklerde yaklaşık 5 kat azalırken, %10 CA için yaklaşık 2 kat azaldığı, filmlerin daha rijit olduğu ve bununla beraber mekanik dayanımın arttığı görülmektedir.

Tablo 3.12 Farklı sürelerde T=4ºC ısıtma işleminden sonra sabit RS/PVA (20/80) +%10 GLY farklı oranlarda CA katkılı kompozit filmlerin mekanik özelliklerinin değişimi

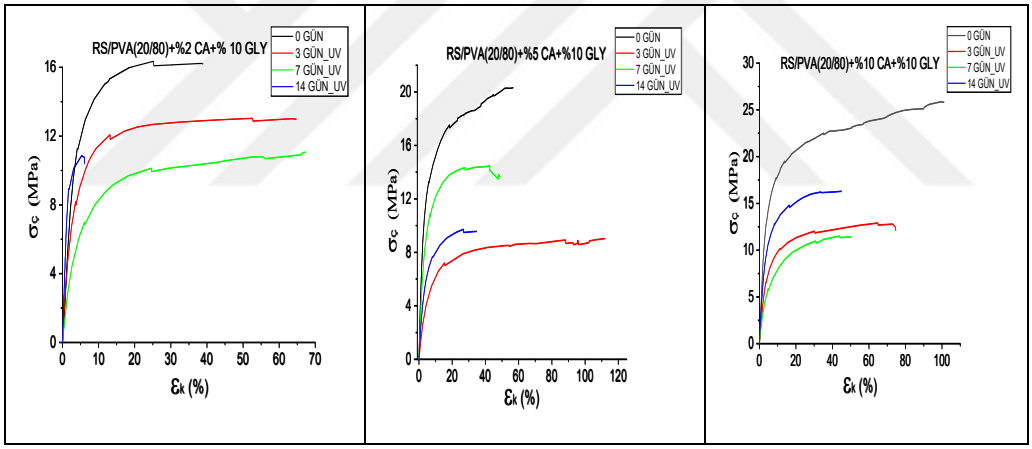
+4 ºC	Gün	$\sigma_ç$ (MPa)	E_y (MPa)*10^3	ε_k (%)
RS/PVA(20/80)+%5CA+ %10 GLY	0	20,58±0,84	0,656±0,001	56,52±8,77
	1	12,90±1,31	0,107±0,007	208,21±11,41
	3	13,98±0,37	0,202±0,009	120,84±16,94
	7	17,40±1,54	0,435±0,006	42,09±0,30
RS/PVA(20/80)+%10CA+ %10 GLY	0	25,47±0,61	0,587±0,028	101,21±12,22
	1	8,52±0,71	0,075±0,003	129,14±4,62
	3	12,31±1,27	0,221±0,006	78,24±1,70
	7	18,03±1,75	0,633±0,037	56,69±3,00

Buradan şu söylenebilir; CA oranı arttıkça buzdolabı içinde tutulma sürecinde ortamdaki neme bağlı olarak film yapısına daha fazla su molekülleri nüfuz ettiği ve su moleküllerinin plastikleştirici gibi etki yaptığı söylenebilir. Uzun süreli 4 derecede tutulma durumunda ise, filmlerde özellikle PVA ve RS polimer zincirleri

arasında moleküller arası etkileşmenin, yani hidrojen bağı vb etkileşmelerin artırdığı ve böylelikle filmlerin daha fazla dayanıklı hale geldiğini söyleyebiliriz. Düşük sıcaklıklarda film yapılarında bulunan moleküllerin termal hareketleri de azalacağından zincirlerin elastiklileri ve esneklikleri daha azalacaktır. Dolayısıyla film yapıları daha rijit hale gelecektir. Bunun sonucunda, rijitlik, modül değeri ve mekanik dayanım artarken, filmlerin esneklikleri azalmıştır.

3.3 RS/PVA/CA Kompozit Filmlerin Mekanik Özelliklerine UV-Radyasyonun Etkisi

Sabit RS/PVA (20/80)+%10 GLY kompozitlerine farklı oranlarda CA katkılanması ile elde edilen filmler farklı sürelerde dalga boyu sınıfı UV-C (kısa UV, germisidal UV; 200-280 nm) radyasyonuna maruz bırakıldı. Gerilim-uzama eğrilerindeki değişimler Şekil 3.14'de ve mekanik özelliklerindeki değişimler ise Tablo 3.13'de gösterilmiştir.



Şekil 3.14 RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerine farklı oranlarda CA katkısının belirli sürelerdeki UV radyasyonunun gerilim-uzama eğrilerine etkisi

Tablo 3.13 deki değerlerden, filmlerin özellikle kopma uzaması değerlerinde hemen hemen yarı yarıya bir düşme varken, çekme dayanımı süre azalma eğiliminde olduğu 7 günden sonraki mekanik dayanımın ise arttığı görülmektedir. Young modülü değeri ise azalmıştır. Bu sonuçlardan, UV radyasyona 14 gün süreyle maruz kalan RS/PVA(20/80)+%10 CA+%10 GLY filmlerin mekanik dayanımlarının daha iyi olduğu fakat filmlerin daha rijit ve elastikliğinin daha az olduğu görülmektedir.

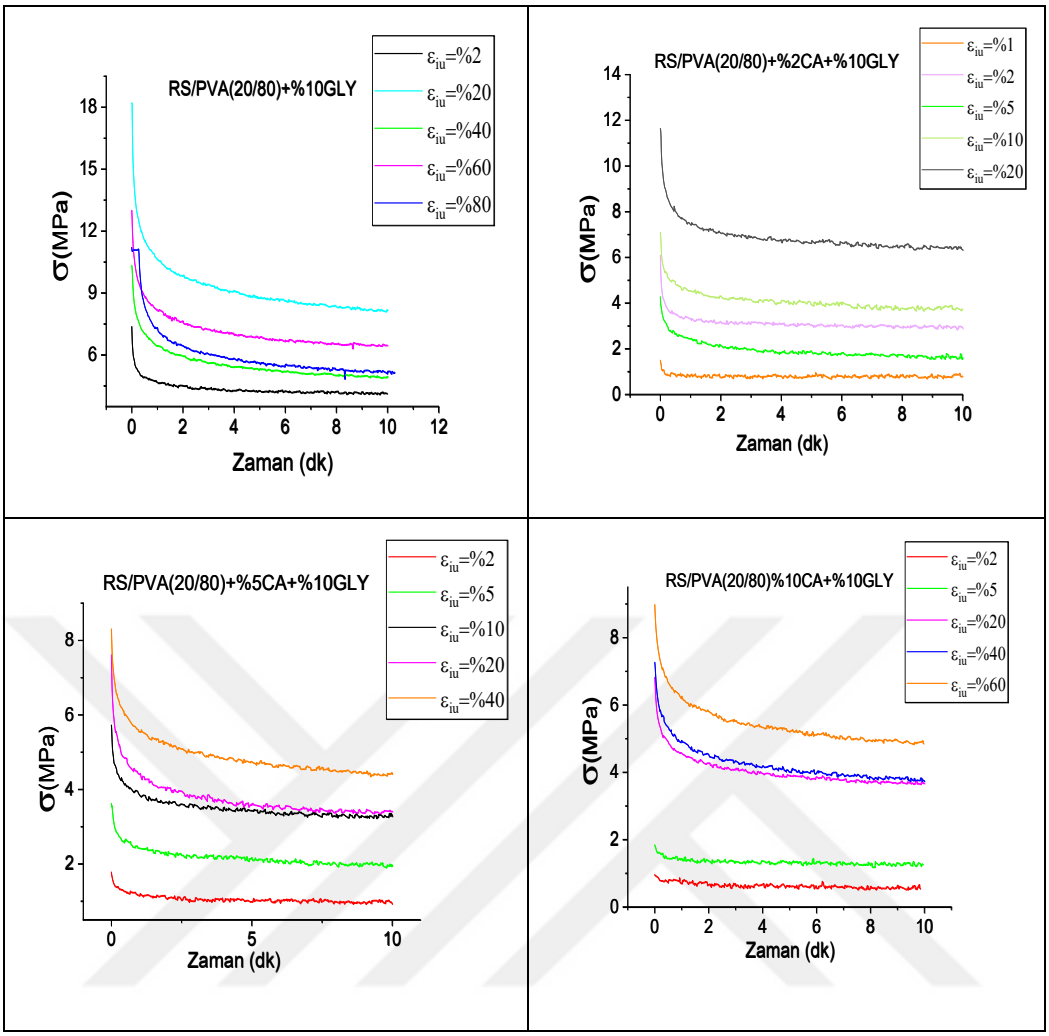
Tablo 3.13 UV ışınlamanın sabit RS/PVA (20/80)+%10 GLY kompozitlerine farklı oranlarda CA katkılanması mekanik özelliklerine etkisi

RS/PVA(20/80)	UV Işınlama Süresi (Gün)	$\sigma_ç$ (MPa)	E_y(MPa)*10^3	ε_k (%)
%2 CA+%10 GLİ	0	16,20±0,49	0,458±0,032	38,79±5,36
	3	12,54±0,62	0,346±0,028	64,69±3,72
	7	11,06±1,54	0,224±0,022	67,29±0,98
	14	10,41±0,38	0,277±0,024	6,13±0,99
%5 CA+%10 GLİ	0	20,58±0,84	0,656±0,001	56,52±8,77
	3	9,03±1,26	0,121±0,00036	111,46±7,2
	7	13,22±0,26	0,255±0,015	48,75±5,72
	14	9,57±0,35	0,279±0,001	34,63±2,27
%10 CA+%10 GLİ	0	25,47±0,61	0,587±0,028	101,21±12,2
	3	12,15±0,21	0,242±0,022	74,55±0,33
	7	11,01±1,52	0,169±0,021	50,96±7,8
	14	16,62±0,78	0,408±0,013	44,75±0,25

3.4 RS/PVA/CA Kompozit Filmlerin Gerilim Relaksasyon ve İyileşme Süreçleri

RS/PVA (20/80)+%10 GLY filmlere farklı oranlarda (%2-%5-%10) CA katkısı yaptıktan sonra, filmlerin 10 dk süresince farklı uzama seviyelerinde gerilim-relaksasyon süreçleri incelenmiş ve daha sonra aynı örneklerin gerilim relaksasyon sürecinden sonraki iyileşme süreçleri uzun zaman aralıkları için incelenmiştir. Şekil 3.15'te farklı CA oranlarındaki filmlerin farklı uzama seviyelerindeki gerilim-gevşeme eğrileri görülmektedir.

Filmlerde farklı deformasyon değerlerinde uygulanan filmlerin polimer zincir ve yapılarının oryantasyonu, gerilmesi, dönmesi vb etkilerden dolayı filmlerin bu uzama değerlerinde denge durumlarını almaları için gerekli olan relaksasyon zamanlarının artan gerilim seviyeleri ile daha uzun zaman aldığı görülmektedir.



Şekil 3.15 RS/PVA(20/80)+%10GLY flimlerine farklı CA katkısının kısa süreli gerilim-gevşeme eğrileri

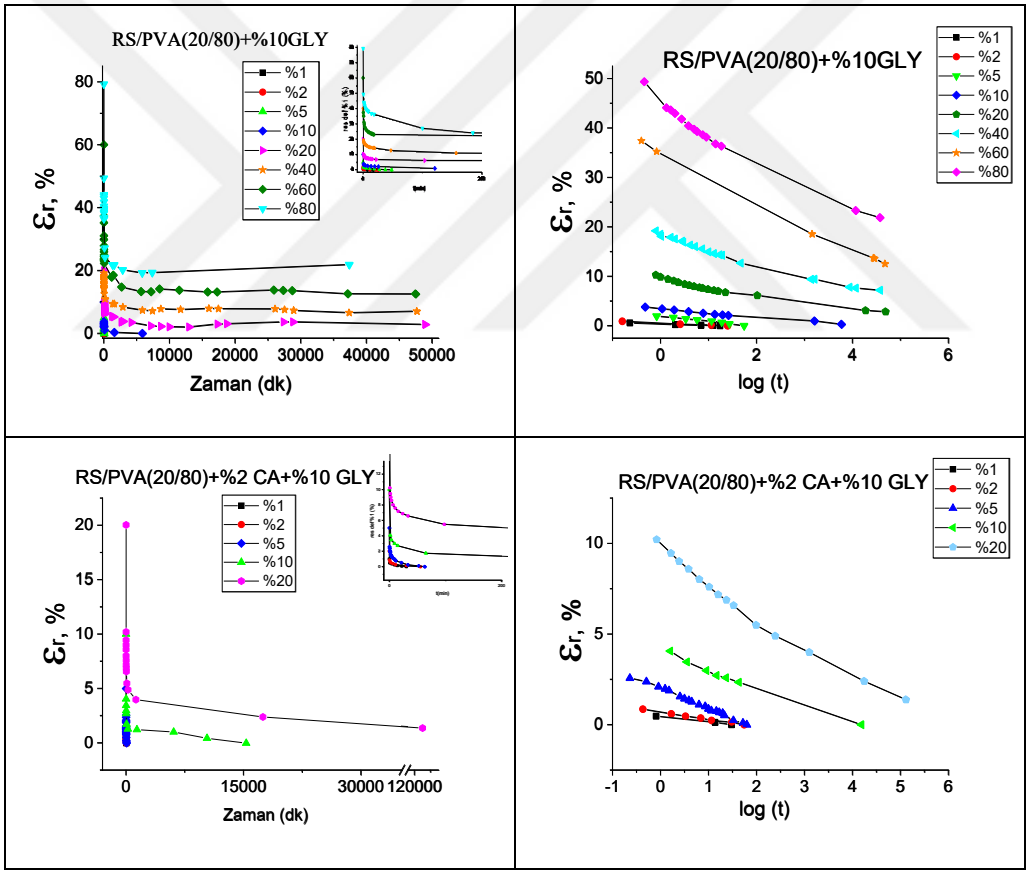
Filmlerin relaksasyon sürecinde ilk 1 dakika civarında gerilim relaksasyon değerlerinin ani bir şekilde azalma görülmektedir. Bundan sonra relaksasyon sürecinin daha yavaş ilerlediği görülmektedir. Kompozit filmlerin, yaklaşık %1-2 gibi düşük uzama (deformasyon) değerlerinde, filmlerdeki gerilimin hemen hemen sabit kaldığı düşünülmektedir. Bu ise elastik deformasyon davranışı olarak göz önüne alınabilir. Çünkü elastik cisimlerde uygulanan deformasyonda sabit gerilim değeri relaksasyon süresince sabit kalmaktadır. Fakat daha yüksek deformasyon seviyelerinde filmler visko elastik davranış göstermektedir.

Diğer düşük sitrik asit değerlerinden farklı olarak, sitrik asit miktarı %10 olduğunda, %5 deformasyon değerinde örnek yine yaklaşık elastik davranış gösterdiği görülmektedir. Daha önceden de değindiğimiz gibi , CA oranının yüksek olduğu %10 gibi değerlerin filmlerde sanki plastikleştirici gibi rol aldığından

dolayı, böyle yüksek deformasyon değerlerinde (%5 gibi) bu filmlerin elastik deformasyon davranışı gösterdiği söylenebilir.

Elde edilen kompozit filmlere uygulanan deformasyonlardan sonra, yani farklı uzama seviyelerinde gerilim-relaksasyon sürecine uğrayan filmlerin gerilim etkisi ortadan kaldırıldıktan sonra filmlerin iyileşme süreçleri uzun zaman aralıkları için takip edilmiştir.

Şekil 3.16'da RS/PVA(20/80) +%10 GLY ve %2 CA katkılı filmlerin elastik bölgeden başlayarak yüksek deformasyon değerlerine kadar gerilim relaksasyondan sonra elde edilen iyileşme eğrileri ve zamana bağlı olarak kalıcı deformasyonların değişimlerini gösteren eğriler ve bu deformasyonların log (t) ye bağlı olarak değişimleri görülmektedir.

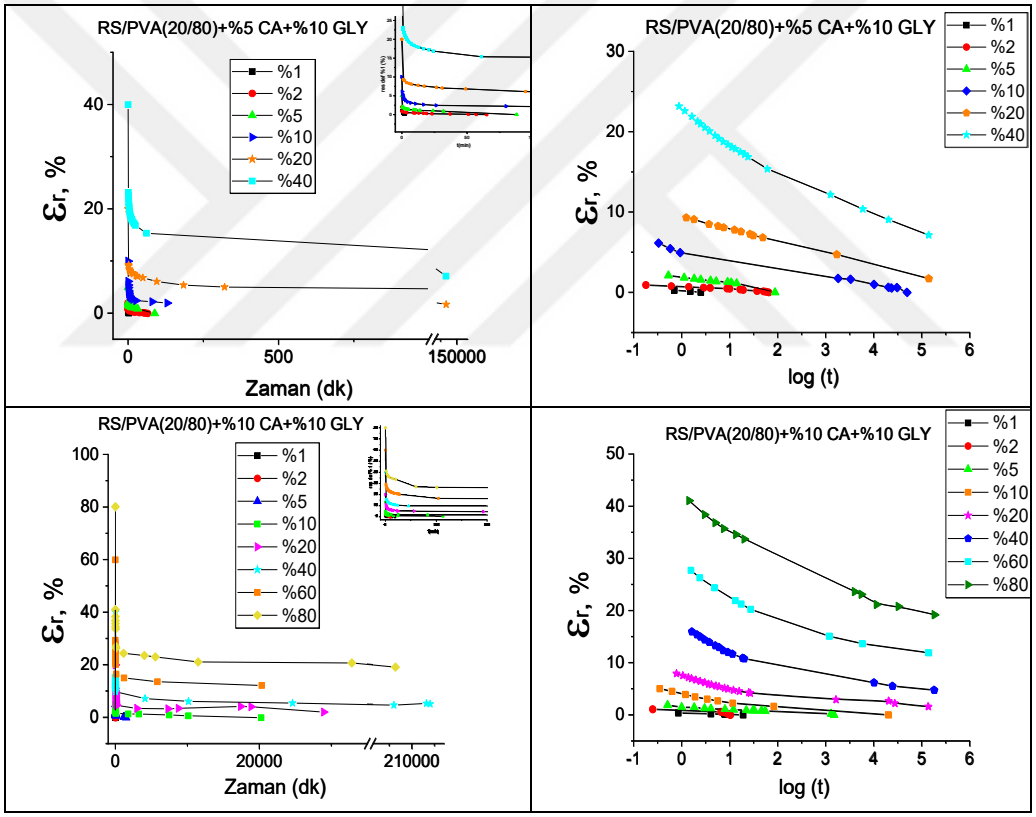


Şekil 3.16 RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerine farklı CA katkısının farklı ilk uzama deformasyon seviyelerinden sonra deformasyonların iyileşme eğrileri

Benzer şekilde, CA etkisinin daha yüksek olduğu filmlerin iyileşme eğrileri ise Şekil 3.17 de görülmektedir. Genel olarak log (t) ye bağlı olarak, kalıcı deformasyon değerlerinin lineer bir doğru ile karakterize edilecek olarak

görülmektedir. Bu lineer doğru yakalşımlarıyla da uzun süreler sonra kalıcı deformasyon değerleri hesaplanabilir.

Bütün bu deneysel sonuçlardan, genel olarak lineer elastic bölgedeki deformasyon değerlerinden sonra filmler çok hızlı bir şekilde elastik iyileşme göstererek eski şekil ve uzunluklarını kısa sürede aldığı görülmektedir. Ayrıca, her bir film örneğinde, artan deformasyon seviyeleriyle kalıcı deformasyon değerlerinin arttığı ve filmlerin visko elastik özelliklerinden dolayı bazı yüksek uzama seviyelerinden tam iyileşme gözlenmediği görülmektedir. Genel olarak, yüksek uzama seviyelerinde polimer zincir ve kristal birimlerinin oryantasyonu ve geri dönüşümsüz deformasyon ve bazı zincir kırılmalarına bağlı olarak, filmler eski hallerini çok uzun süre geçmesine rağmen alamamaktadırlar.



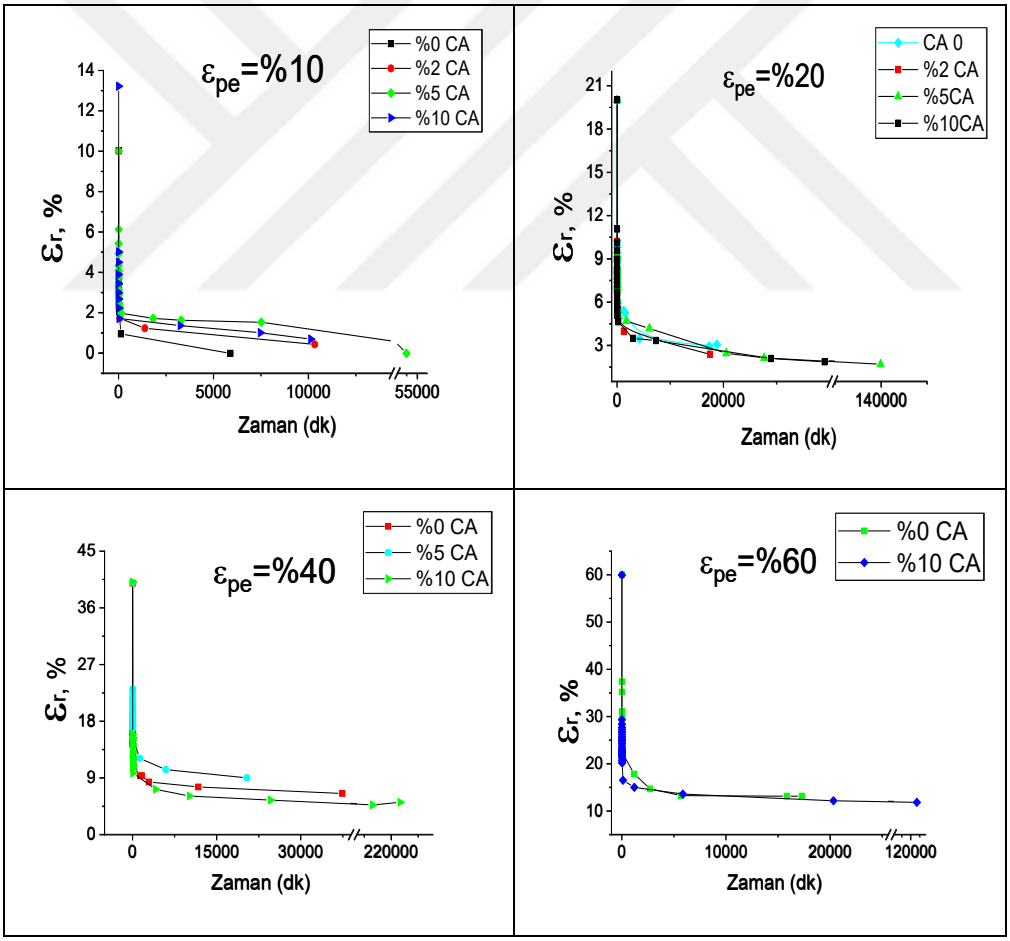
Şekil 3.17 RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin farklı CA katkısının farklı ilk uzama deformasyon seviyelerinden sonra deformasyonların iyileşme eğrileri

CA oranı arttıkça, filmlerin farklı deformasyon değerlerinden sonra elde edilen kalıcı deformasyonların log (t) ye bağlı olarak elde edilen davranışları benzer şekilde lineer olduğu görülmektedir.

Deformasyonların iyileşmesi sürecinde, CA katkısı ile elde edilen kompozit filmlere uygulanan farklı gerilim seviyelerinden toparlanma ilk 10-20 dk sürecinde

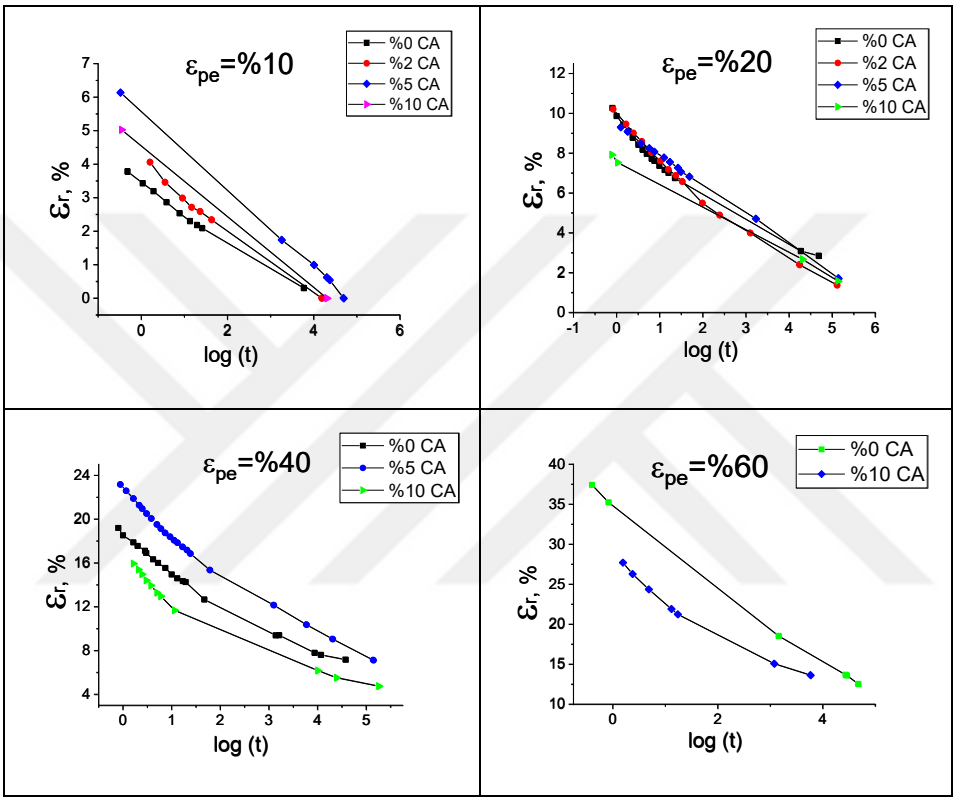
hızlı şekilde gerçekleşmiştir. Filmlerde, hidrojen bağlarında moleküller arasında fiziksel çapraz bağ dediğimiz bağları oluşturmaktadır ve aynı zamanda CA etkisi ile kimyasal çapraz bağlanmalar mevcuttur.

Yüksek deformasyonlardan sonra, ilk hızlı elastik iyileşmede, özellikle esnek, elastik zincirlerin hızlı bir şekilde eski durumlarını alması ve aynı zamanda bu süreçte, hidrojen bağlarının da önemli olduğunu düşünmekteyiz. Yüksek deformasyon; polimer zincir yapılarının kayması ve gerilmesi, amorf ve kristalit bölgelerin yönelimi ve bazı çapraz bağ kırılmaları gibi büyük yapısal değişimlere neden olduğu düşünülmektedir. Bu yapısal değişimler plastik deformasyona neden olur. Bu plastik deformasyon uzun süreler boyunca tamamen geri kazanılamaz. Hatta bu deformasyonun bir kısmı geri kazanılsa da, zamana bağlı olan bir miktar kalıntı deformasyona sebep olduğu görülmüştür.



Şekil 3.18 Sabit RS/PVA(20/80)+%10GLY kompozit filmlere CA katkısının farklı ilk uzama deformasyon seviyelerinden sonra deformasyonların iyileşme eğrileri

Sitrik asitin sabit deformasyon seviyelerinde iyileşme süreçlerine etkisini görmek için çizilmiş olan grafikler aşağıda görülmektedir. Bu grafiklerde artan CA oranı ile filmlerin iyileşme süreçlerinin ilk aşamalarının her oran için hızlı olduğu sonra sürecin yavaş ilerlediği görülmektedir. Özellikle log (t) eğrilerinde görüldüğü gibi, yüksek deformasyon değerlerinden sonra iyileşme süreçlerinin artan CA oranının % 5 olduğu durumda bu sürelerin arttığı fakat %10 CA oranındaki filmlerde ise azaldığı ve daha hızlı bir şekilde iyileşme olduğu görülmektedir.



Şekil 3.19 Sabit RS/PVA (20/80)+%10 GLY kompozit filmlere CA katkısının farklı ilk uzama deformasyon seviyelerinden sonra deformasyonların log(t) eğrileri

Tablo 3.14 deki değerlerden, ilk %10 uzama değerlerinden gecikmelide olsa geri dönüşlerin olduğu ve filmlerin tam iyileştiği görülmektedir. Fakat daha yüksek deformasyonlardan sonra kalıcı deformasyonların kaldığı ve bunların iyileşmesinini günler ve aylarca sürebildiği görülmektedir. Genel olarak da artan CA oranı %5'e kadar, filmlerin iyileşme süreçlerinin yavaşladığı, fakat %10 gibi yüksek CA oranından sonra ise, filmlerin iyileşme sürelerinin önemli ölçüde azaldığı ve sürecin hızlandığı görülmektedir (Şekil 3.18 ve Şekil 3.19).

Tablo 3.14 Sabit RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin sitrik asit katkısının farklı deformasyonların iyileşme süreleri

İyileşme Zamanları(dk)				
εpe, %	**%0 CA**	**%2 CA**	**%5 CA**	**%10 CA**
%1	17,33	30	-	19
%2	25	55	65	10,31
%5	48	63	88	1490
%10	5887	15325	49260	20228
%20	48960+	129.626+	139.834+	39000+
%40	47700+		139.687+	237780+
%60	47500+			139620+
%80	37385+			184.165+

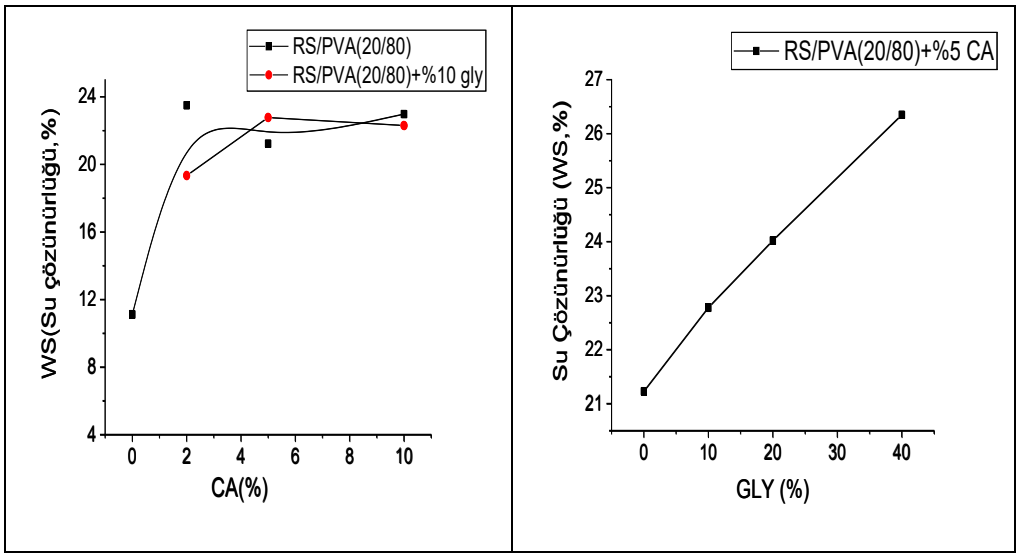
Burada özellikle düşük CA oranlarında çapraz bağlamaların daha efektif olmasından ve yüksek deformasyonlarda bu çapraz bağların bozulması ve kırılması gibi geri dönüşümü zor olan süreçlerden dolayı filmlerdeki yapısal birimler ve zincirler eski orijinal hallerini alamamaktadırlar. Fakat, %10 CA değerinde, filmlerde sanki plastikleştirici etki yapıyor gibi, filmlerin yapılarında bazı kısımların daha hızlı bir şekilde iyileşmene yardımcı olduğu düşünülmektedir.

3.5 RS/PVA/CA Kompozit filmlerin Morfolojik, Yapısal, Spektroskopik ve Termal Özellikleri

3.5.1 RS/PVA/CA Kompozit filmlerin suda şişme ve suda çözünürlükleri

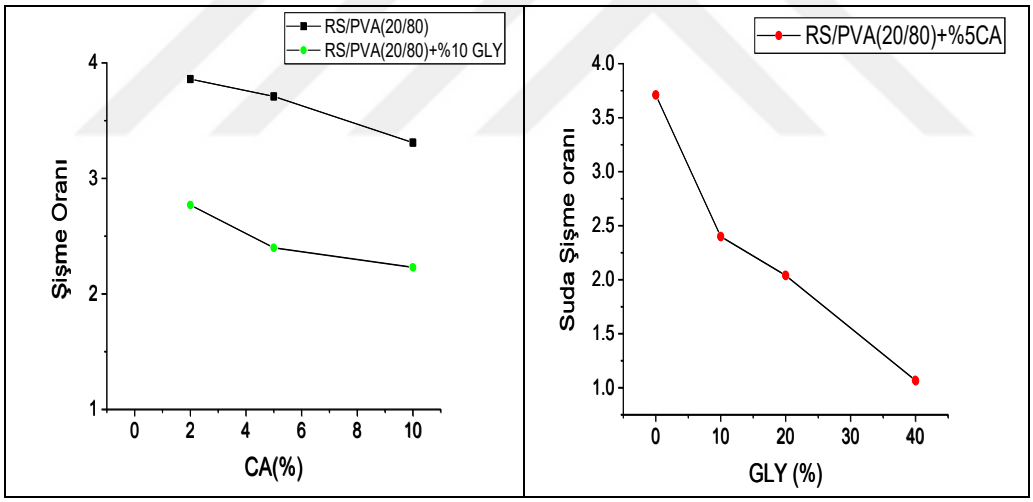
RS/PVA/CA Kompozit filmlerin su içinde şişme ve çözülme özelliklerinin anlaşılması amacıyla çeşitli film örnekleri için bazı su testleri yapılmıştır. Önce bu filmlerin kurutulmuş kütleleri ölçülüp distile su içine koyularak farklı sürelerde su içinde tutulup farklı zamanlarda su içinden çıkartılıp filtre kağıdı ile kurutulup kütleleri ölçüldükten sonra son olarak 60 °C ’de 1 gün kurutulduktan sonra kütleleri tekrar tartılarak su içinde tutulması sürecinde meydana gelen filmlerdeki şişme oranları ve çözülme oranları belirlenmiştir.

Şekil 3.20’ de, farklı RS/PVA kütle oranlarındaki kompozitlere CA katkılarının filmlerin su içinde çözünebilirliğine yapmış olduğu etkiler görülmektedir.



Şekil 3.20 Farklı oranlardaki RS/PVA filmlerin su içindeki çözünebilirliğine CA ve GLY kütle oranlarının etkileri

Su içindeki çözünürlük artan CA oranıyla hemen hemen sabit kalıp radikal bir değişim gözlenmemektedir. Fakat artan gliserol oranıyla su çözünürlüğünün arttığı gözlenmektedir.



Şekil 3.21 Farklı oranlardaki RS/PVA filmlerine CA katkısı ile GLY katkısının filmlerin su içindeki çözünebilirliğine etkileri

Fakat Şekil 3.21'de örneklerin şişme oranları göz önüne alındığında, gliserol etkisi olmadan şişme oranının artan CA çapraz bağlama oranıyla azaldığı görülmektedir. Aynı zamanda sabit bir CA oranında gliserol etkisi incelendiğinde, artan gliserol oranıyla sudaki şişme oranlarının azaldığı görülmektedir. Aralarında sanki hemen hemen bir lineer ters ilişki gözlenmektedir. Artan GLY oranıyla şişmenin azalması ile aynı zamanda sudaki çözünürlüğün artması sonuçları birbirini desteklemektedir.

Moleküller arası mesafeler ve artarak su içinde çözünme daha fazla artarken, o zaman filmin su absorblaması yada onları tutmasının da azaldığı görülmektedir.

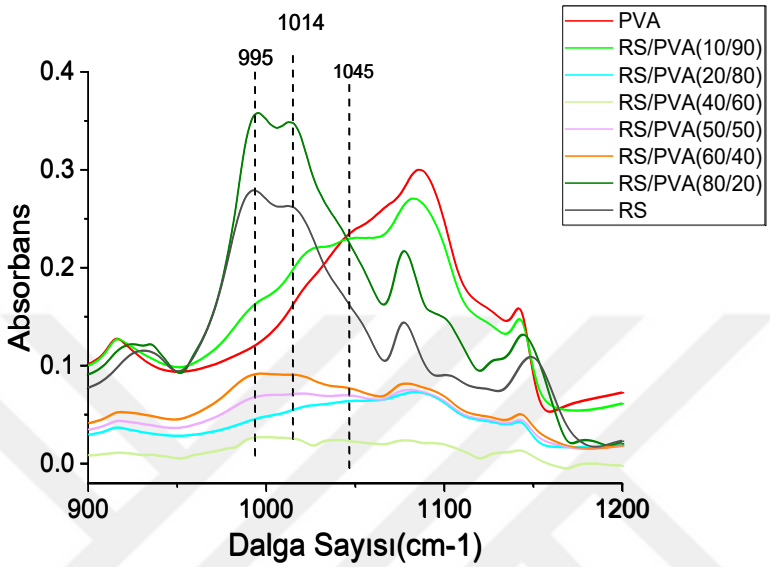
3.5.2 RS/PVA Kompozit filmlerin FT-IR/ATR Spektrum sonuçları ve Analizleri

Elde edilen filmlerin özellikle yapısal özelliklerinde ve moleküller arası etkileşmelerdeki değişimleri anlayabilmek için filmlerin FT-IR/ATR spektrumları ölçülmüştür.RS katkı oranlarının RS/PVA filmlerin FT-IR spektrumlarına etkileri Şekil 3.22 'de görülmektedir. PVA, RS hem de CA polimerlerine ait karakteristik bantların tanımlamaları ve pikleri gözlendiği dalga sayısı ve referansları Tablo 3.15'de sunulmuştur.

Tablo 3.15 RS/PVA/CA kompozit filmlerde gözlenen piklerin tanımlamaları ve ilgili dalga sayı değerleri

Bant dalga sayısı, cm-1	Tanımlama	Referans
3260-3292	O-H Gerilme titreşimi (PVA, Nişasta)	Shetty ve Rao 2022; Kharazm vd., 2015; Srihanam, 2011
1045-1014	Nişastadaki amorf ve düzenli bölgeleri gösterir.	Ambigaipalan, vd., 2013
995	Suya has piktir	Van Soest, P. J., 1994
995-1014	Nişastanın kristal bölgelerindeki çifte heliks yapılarını temsil eder.	Capron, vd., 2007
1100–1150	C-O, C-C, C-O-H gerilmeleri (Nişasta)	Warren vd., 2016
1000–1100	C-O gerilmesi (serin ve Treonin kalıntıları)	Lyu, vd., 2022; Barth, 2007
1715	C=O karbonil pikidir	do Nascimento, vd., 2021
1724	Karboksil ve ester karbonil bantlar(nişasta)	Yang, W. (1991).
1425-1435	C-H ve CH2 gruplarının bükülme titreşimine	Shetty & Rao, 2022; Kharazm vd., 2015; Sonker & Verma, 2018
1200	C-O	do Nascimento, vd., 2021
3275	OH gerilme titreşimi	Shivaraju, V. K., & Vallayil Appukuttan, S., 2019
3200-3500	OH Moleküller arası ve O–H molekül içi esneme titreşimi (PVA ve nişasta arasındaki hidrojen bağları)	Mansur, vd., 2008; Sonker ve Verma 2018; Wu vd., 2021; Negim vd., 2014
1710-1736	Karbonil grubu titreşimi(C=O)	Sonker ve Verma 2018; do Nascimento vd., 2021; Wu vd 2021; Negim vd., 2014
1600-1800	Karbonil grubu titreşimi(IC=O)	Kaczmarek, H., & Podgórski, A., 2007
1648	PVA zincirlerinde –C=C– yapısının oluşumu.	Jose, J., & Al-Harthi, M. A., 2017

Şekil 3.22 deki spektrumlarda, 1045 ve 1014 cm^{-1} deki pikler nişastadaki amorf ve düzenli bölgelerin miktarlarını yansıtmaktadırlar (Ambigaipalan, vd., 2013). Ayrıca, 995 cm^{-1} deki pik ise suya hassas piktir. A995/A1014 ise nişastanın kristal bölgelerindeki çifte heliks (double heliks) yapılarının organizasyon durumunu temsil eder (Capron, vd., 2007; Ambigaipalan, vd.,2013).



Şekil 3.22 RS/PVA kompozit filmlerin 900-1200 cm^{-1} aralığında FT-IR/ATR spektrumları

Tablo 3.16 RS'nin düzenli bölgelerin oranı (A_{1044}/A_{1020}) nın RS miktarına bağlı olarak değişimi

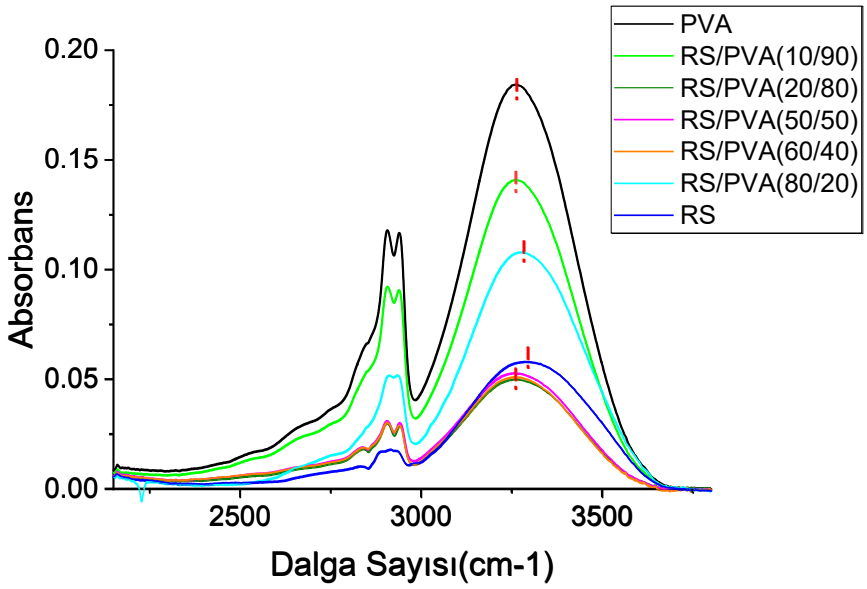
RS/PVA	A_{995}	A_{1044}	$A_{1014-1020}$	A_{1044}/A_{1020}	A_{995}/A_{1020}
0/100	-	-	-	-	-
10/90	0,166	0,230	0,220	1,05	0,75
20/80	0,047	0,0637	0,0579	1,10	0,81
40/60	0,027	0,0233	0,0023	1,01	1,17
50/50	0,069	0,0697	0,0712	0,98	0,97
60/40	0,091	0,0782	0,0906	0,86	1,00
80/20	0,357	0,233	0,327	0,71	1,09
100/0	0,279	0,156	0,263	0,59	1,06

Tablo 3.16'da artan RS oranıyla RS nin düzenli bölgelerin amorf bölgelere oranının RS nin %20 oranına kadar arttığı ve bir maksimum gösterdiği ve daha sonraki artan RS miktarlarıyla azalma eğiliminde olduğu görülmektedir. Diğer bir deyişle, amorf bölgelerin oranlarının arttığı söylenebilir. Benzer şekilde A_{995}/A_{1020} oranından, kristal lamellerde heliks organizasyonlarının RS nin %40 değerine kadar arttığı ve daha sonra bir azalma gözlenmektedir. Bu sonuçlardan, RS nin %20-40 oranlarına

kadar RS/PVA filmlerinin düzenli bölgelerine ve filmlerin toplam kristallenme oranına pozitif bir katkı sağladığı söylenebilir.

Diğer taraftan, şekil 3.23'de hem RS hem de PVA moleküllerinden kaynaklanan, 3275 cm^{-1} civarında OH gerilme titreşimlerine ait pik görülmektedir (Shivaraju, vd., 2019). 3200-3500 cm-1 de görülen pik, bazı kaynaklarda PVA da molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının OH gerilme titreşim pikleriyle alakalı olduğu belirtilmektedir (Mansur, vd., 2008).

Aynı zamanda, bu bantın daralmasının polimerlerdeki düzenin artmasından ve konformasyon sayılarındaki azalmadan kaynaklandığı literatürde belirtilmektedir (Shivaraju, vd., 2019). Pirinç nişastası ve pirinç nişastası nano kristalleri ile yapılan deneylerin sonucundan, bantın geniş doğasının, nişastanın kendi molekülleri ve civarındaki su molekülleriyle güçlü hidrojen bağı etkileşmesi yaptığından dolayı olduğu anlaşılmıştır (Shivaraju, vd., 2019). Bu çalışmada, nanokristallerde gözlenen pikin daha yüksek pik pozisyonlarına kaymasının da sistemde bulunan bağlı su molekülleriyle daha düşük derecede hidrojen bağlanmayı işaret ettiği belirtilmektedir. Diğer taraftan, molekül içi veya moleküller arası H bağların oluşumu kimyasal bağlardaki kuvvet sabitini azaltır ve bu da bu bağların titreşimsel frekanslarının daha düşük dalga sayılarına kaymasına yol açar (Chen, vd., 2018).



Şekil 3.23 RS/PVA kompozit filmlerin 2500-3500 cm^{-1} aralığında FT-IR/ATR spektrumlarının OH bölgesindeki değişimler

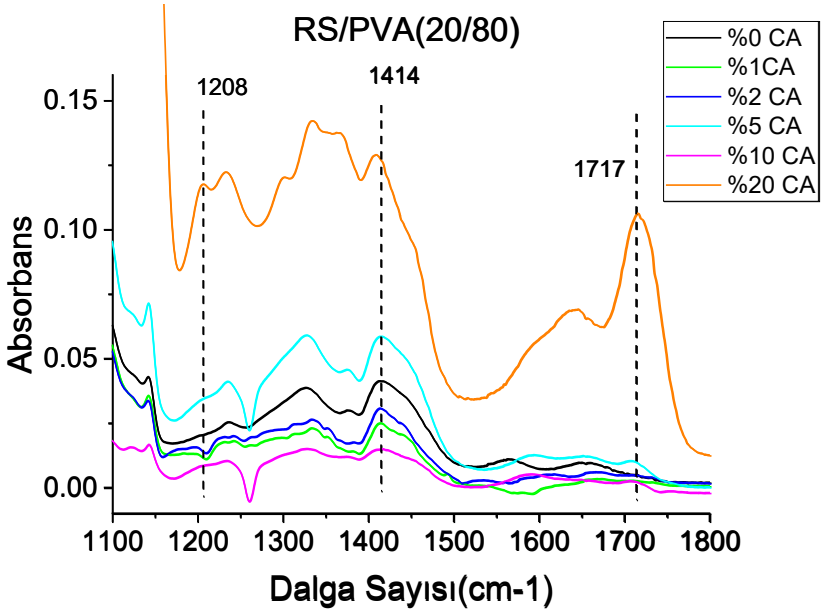
Tablo 3.17'deki değerlerden bant pozisyonunun RS/PVA nın kütle oranlarının 50/50 değerlerine kadar, daha küçük dalga sayılarına kaymasının OH gruplarının H bağı yaptığını işaret etmektedir. Özellikle RS oranı %50 den artmaya başladıkça hidrojen bağlanmanın kompozit filmlerde azaldığını ifade edebiliriz.

Tablo 3.17 OH gerilme titreşim modunun bant pozisyonundaki değişim etkisi

RS/PVA	Bant pozisyonu (cm^{-1})
0/100	3265,31
10/90	3262,13
20/80	3261,42
50/50	3260,65
60/40	3261,62
80/20	3278,10
100/0	3292,02

3.5.2.1 RS/PVA Kompozit Filmlerine FT-IR/ATR Spektrumlarına %CA Çapraz Bağlama ve Plastikleştirici Etkisi

Şekil 3.24 ve Şekil 3.25' de sabit RS/PVA (20/80) kütle oranındaki filmlere farklı oranlarda çapraz bağlayıcının etkisiyle elde edilen filmlerin FT-IR/ATR spektrumları görülmektedir.



Şekil 3.24 Sabit RS/PVA(20/80) filmlerin farklı oranlarda CA katkısının 1100-1800 cm-1 bölgedeki Ft-IR/ATR spektrumları

1715 cm^{-1} civarındaki pik C=O karbonil pikidir. Bu pik saf PVA da hemen hemen yok gibidir. Bu pikin varlığı, CA ile PVA polimer zincirleri arasında çapraz bağlamayı kanıtlar (do Nascimento, vd., 2021). Bu bant polimerin hidroksil grubu ile CA in karbonil grupları arasında esterleşme reaksiyonunu kanıtlar (do Nascimento, vd., 2021).

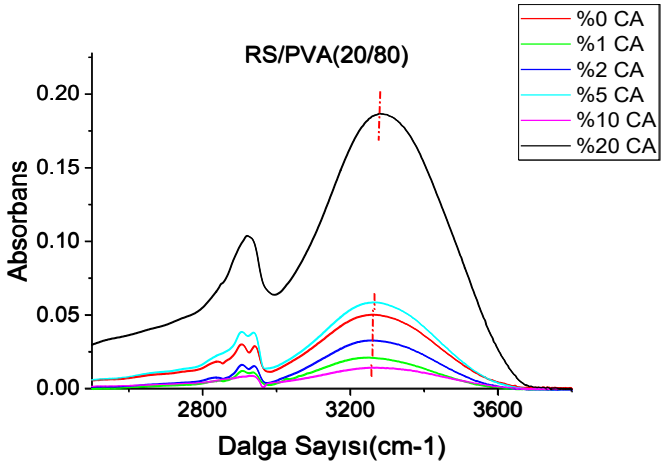
Sitrik asit oranı arttıkça karbonil pik şiddeti artmaktadır. Sitrik asidin karboksil grubundan kaynaklı ester bağı 1715 bant titreşim pikidir. Bu spektrumlarda 1420 cm^{-1} civarlarında görülen pik, CH_2 gruplarının bükülme titreşimine aittir ve piklerin absorban şiddetlerinin oranlamasında referans bant olarak kullanılmıştır (Mansur, vd., 2008).

RS/PVA(20/80) +%CA katkılı filmlerde, Tablo 3.18'de CA varlığının kanıtı olarak, 1200 cm^{-1} civarındaki pikin şiddetindeki artma gösterilebilir. Bu pik C-O bağlanmasıyla ilgilidir (do Nascimento, vd., 2021). Spektrumlarda ayrıca, 1659 cm-1 deki pik ise esterleşme reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan -C=C- gruplarından dolayıdır. Bu bantın absorbans bağıl şiddetinin artması (1414 cm-1 deki referans banta göre), çapraz bağlanmanın arttığını işaret etmektedir.

Aynı zamanda, hidroksil grup (OH) sayısı ve derecesinde (A_{3272}/A_{1414}), artan CA oranıyla bir azalma gözlenmektedir. Bu da polimer zincirlerindeki hidroksil gruplarıyla CA karbonil (C=O) grupları arasında çapraz bağlanmayı işaret etmektedir. CA oranının %20 olduğu durumda fazla miktarda sitrik asitten dolayı, hidroksil gruplarının sayısının belirgin bir şekilde arttığı düşünülmektedir. Genel olarak, %5 CA katkı oranı için hem C-O, hem C=C hem de C=O gruplarının bağıl oranlarının bir maksimum değer gösterdiği oran olduğu için, filmlerin %5 CA katkı oranının en efektif çapraz bağlama oranı olduğu düşünülmektedir.

Tablo 3.18 RS/PVA(20/80) filmlerin farklı oranlarda CA'in düzenli bölgelerdeki değişimi

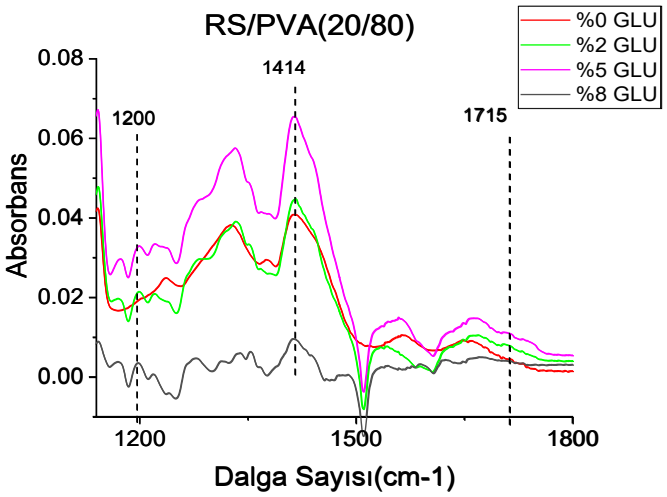
RS/PVA(20/80)	**A_{1200}/A_{1414}**	**A_{1659}/A_{1414}**	**A_{1715}/A_{1414}**	**A_{3272}/A_{1414}**
0	0,50	0,237	0,134	1,23
%1 CA	0,55	0,162	0,123	0,88
%2 CA	0,52	0,197	0,156	1,08
%5 CA	0,60	0,207	0,168	1,01
%10 CA	0,57	0,196	0,157	0,99
%20 CA	0,91	0,510	0,822	1,45



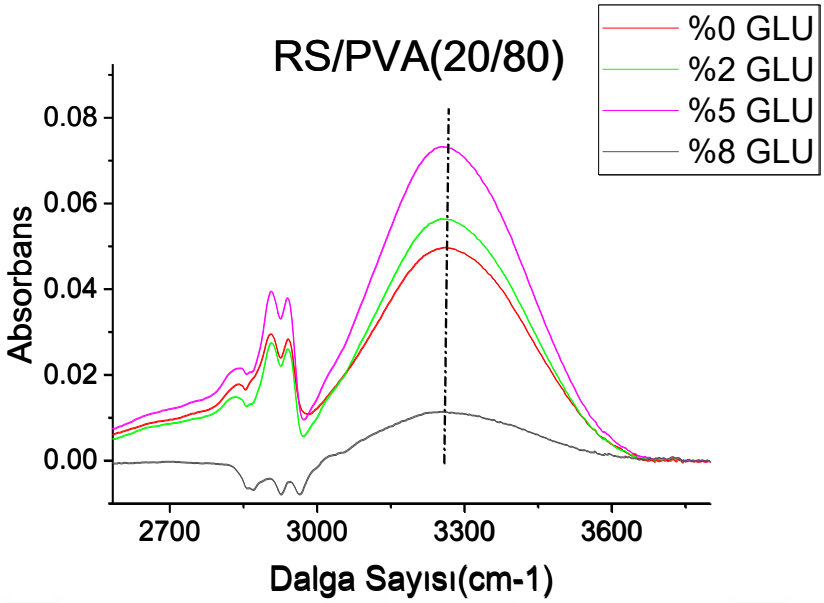
Şekil 3.25 Sabit RS/PVA (20/80) filmlerin farklı oranlada CA katkısının 2500-3800 cm-1 bölgedeki Ft-IR/ATR spektrumları

3.5.2.2 Çapraz Bağlayıcı Gluteraldehit Katkısının RS/PVA Filmlerin Ft-IR/ATR Spektrumları

RS/PVA filmlerinin çapraz bağlayıcı gluteraldehit katkısı ile yapısal özelliklerinde ve moleküller arası etkileşmelerdeki değişimleri anlayabilmek için filmlerin Ft-IR/ATR spekturumları ölçülmüştür. GLU katkı oranlarının RS/PVA (20/80) filmlerin FT-IR/ATR spektrumlarına etkileri Şekil 3.26 ve Şekil 3.27'de görülmektedir. GLU polimerlerine ait karakteristik bantların tanımlamaları ve pikleri gözlendiği dalga sayısı değerleri Tablo 3.19'da verilmiştir.



Şekil 3.26 Çapraz bağlayıcı GLU katkısının RS/PVA (20/80) filmlerin 1100-1800 cm^{-1} aralığında FT-IR/ATR spektrumlarına etkisi

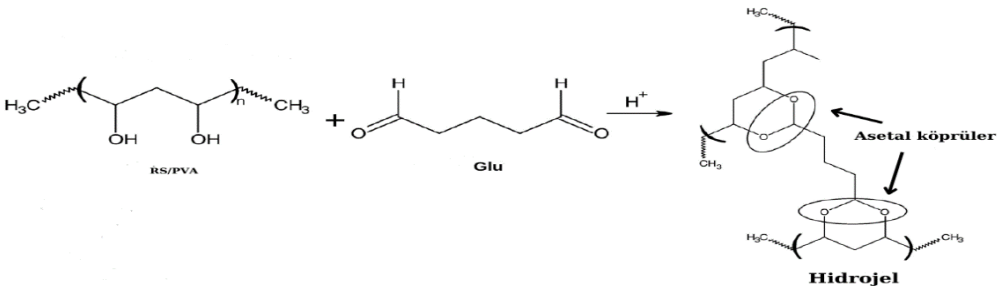


Şekil 3.27 Çapraz bağlayıcı GLU katkısının RS/PVA (20/80) filmlerin 2600-3800 cm^{-1} aralığında FT-IR/ATR spektrumlarına etkisi.

Tablo 3.19 RS/PVA(20/80) +%GLU katkılı filmlerin Ft-IR/ATR spektrumları

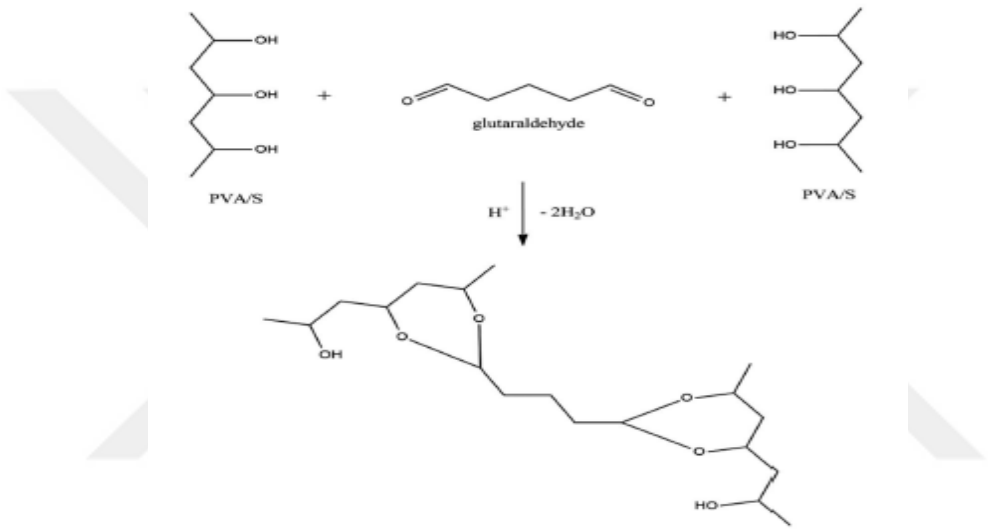
RS/PVA(20/80)	**A_{1715}/ A_{1416}**	**A_{1141}/ A_{1083}**	**A_{3275}/ A_{1416}**
0	0,118	0,58	1,22
%2 GLU	0,193	0,58	1,26
%5 GLU	0,173	0,55	1,12
%8 GLU	0,432	0,54	1,19

Burada A3270-3300/A1416-1450 oranı OH gruplarıyla ilgilidir. Çapraz bağlama arttıkça hidroksil grupların sayısı azalma eğilimindedir. Daha sonra %8 oranında tekrardan artma eğilimindedir. Bu da belli gluteraldehit oranından sonra çapraz bağlanmanın azalma eğiliminde olduğunu göstermiştir.



Şekil 3.28 PVA/RS filmlerin gluteraldehit ile kimyasal reaksiyonu çapraz bağlanması (Mansur, vd., 2008)

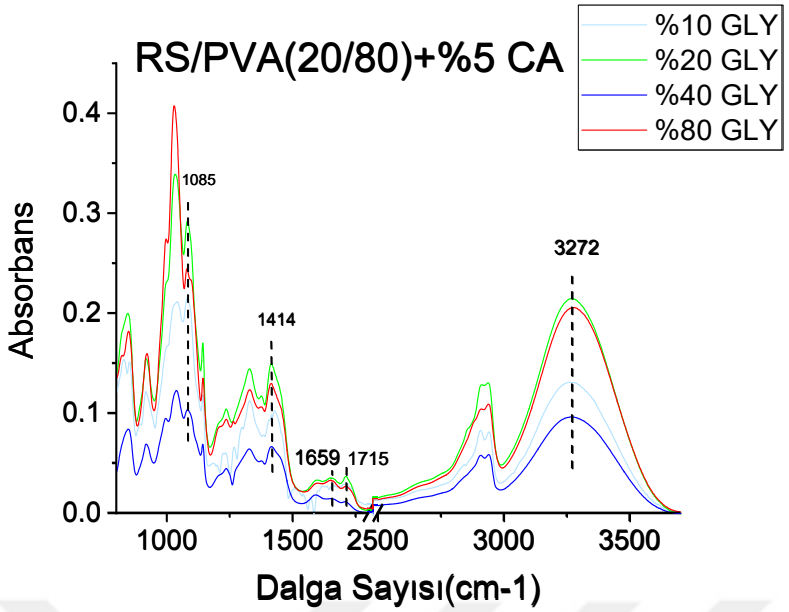
GLU arttıkça, PVA ya ait kristallenmenin çok değişmediği görülmektedir. Çok etkilenmediği görülmektedir. Eğer azalma eğiliminden bahsedecek olursak, çok az bir azalma meydana geldiği söylenebilir. Ayrıca artan GLU oranıyla 1715 cm-1 de gözlenen C=O grupların bağıl oranı da arttığı görülmektedir. Bu bağların oluşması, PVA nın GLU ile çapraz bağlanarak asetal köprü oluşumlarıyla alakalıdır. Bu bantın bağıl oranının fazla olması daha fazla asetal köprü oluşumunun olduğunu ve bununda PVA/RS zincirleri arasında çapraz baglama olduğunu göstermektedir. Bu asetal köprü oluşması ve çapraz bağlanma mekanizması Şekil 3.28-3.29 da görülmektedir.



Şekil 3.29 Gluteraldehitin PVA/RS ile çapraz bağlanma mekanizması (Gadhave, vd., 2019)

3.5.2.3 Sabit RS/PVA(20/80)+%5 CA Kompozit Filmlerin FT-IR/ATR Spektrumlarına Gliserol Etkisi

Şekil 3.30'da sabit oranda, RS/PVA (20/80)+%5 CA filmlerin FT-IR/ATR spektrumlarına artan plastikleştirici olan gliserolün etkiler görülmektedir. Bu eğrilerden hesaplanan, kristallenme derecesi, hidroksil derecesi ve çapraz bağlanmayı işaret eden bazı yeni grupların oluşumlarını işaret eden bantların oranı, karbonil piklerin bağıl şiddet oranlarındaki değişim Tablo 3.20' de görülmektedir.



Şekil 3.30 RS/PVA (20/80)+%5 CA filmlerin farklı oranlarda GLY katkısının 1000-3500 cm^{-1} aralığın da FT-IR/ATR spektrumlarına etkisi

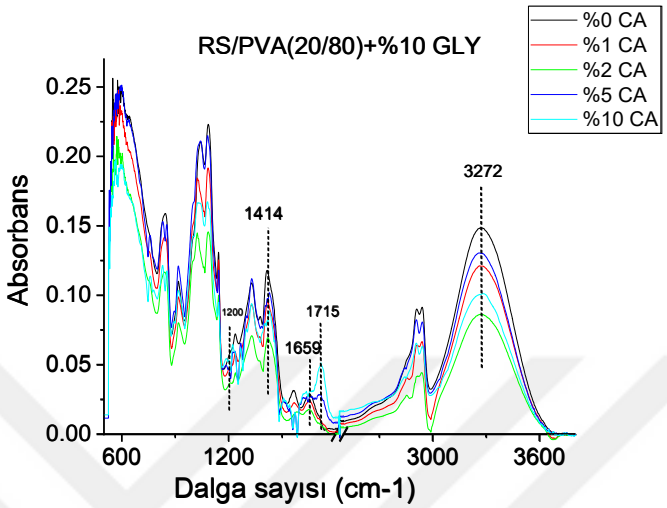
Tablo 3.20 Gliserolün RS/PVA(20/80)+%5CA filmlerin FT-IR spektrumlarından elde edilen kristallenme oranı, hidroksil derecesi, bağıl şiddet etkisi

GLY oranı (%)	A_{1659}/A_{1414}	A_{1715}/A_{1414}	A_{3272}/A_{1414}	A_{1141}/A_{1085}
10	0,278	0,289	1,34	0,55
20	0,235	0,248	1,44	0,59
40	0,212	0,167	1,45	0,65
80	0,242	0,203	1,59	0,55

1659 cm^{-1} deki pik ise esterleşme reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan -C=C- gruplarından dolayıdır. Bu bantın absorbans bağıl şiddetinin artan gliserol oranıyla azaldığı dolayısıyla çapraz bağlanma oranının azaldığı düşünülmektedir. Aynı zamanda gliserolün plastikleştirici etkisinden dolayı, özellikle moleküller arası etkileşmeleri zayıflatarak, polimer moleküllerin zincir mobilitelerini arttırarak onların kristallenmesini kolaylaştırıcı etki yaptığı düşünülebilir. Bu sebepten dolayı, %40 GLY oranına kadar PVA polimerinin kristalleşmesini arttırdığı görülmektedir. Fakat aşırı miktarda GLY ise olumsuz etki yaptığı görülmektedir. Bu tabloda ayrıca, artan gliserol miktarı ile, çapraz bağlanmanın zayıfladığını işaret eden, OH hidroksil grupların absorbans şiddetlerinin belirli bir gliserol miktarına kadar arttığı görülmektedir. Buradaki OH gruplarının artması, aynı zamanda gliserolün yapısında bulunan OH gruplarının katkı miktarına bağlı olarak artmasından dolayı olduğu da düşünülebilir.

3.5.2.4 Sabit gliserol katkılı RS/PVA(20/80) filmlerin FT-IR/ATR spektrumlarına Çapraz bağlayıcı Sitrik Asit etkisi

Sabit RS/PVA(20/80)+%10 GLY filmlerin FT-IR/ATR spektrumlarına artan CA etkileri Şekil 3.31 ve Tablo 3.21'de görülmektedir.



Şekil 3.31 Çapraz bağlayıcı CA katkısının RS/PVA(20/80)+%10GLY kompozit filmlerin 500-3500 cm-1 aralığında FT-IR/ATR spektrumlarına etkisi

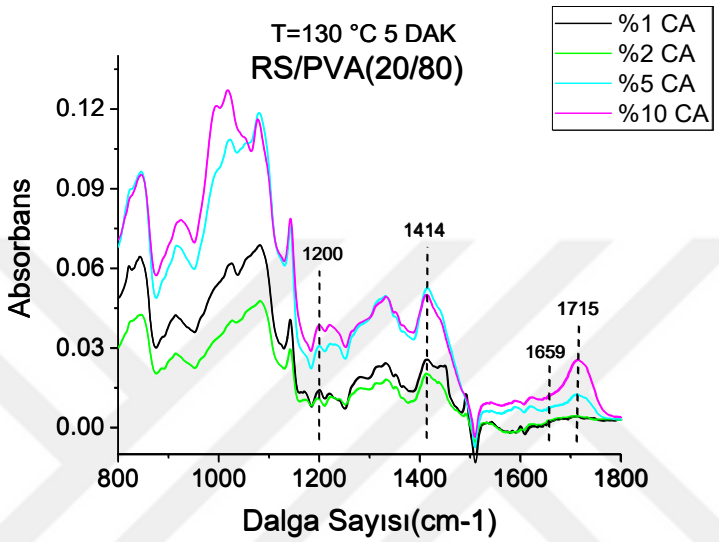
Tablo 3.21 RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin FT-IR spektral karakteristiklerine çapraz bağlayıcı CA etkisi

CA(%)	A_{1200}/A_{1414}	A_{1659}/A_{1414}	A_{1715}/A_{1414}	A_{3272}/A_{1414}
0	0,495	0,239	0,111	1,265
1	0,505	0,242	0,105	1,274
2	0,522	0,246	0,101	1,246
5	0,485	0,278	0,289	1,340
10	0,654	0,383	0,617	1,247

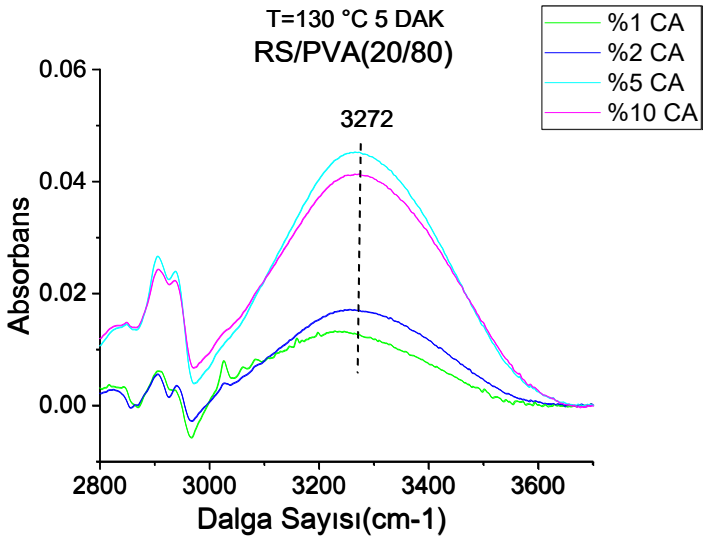
Bu tablodaki değerlerden artan CA etkisi ile 1200 cm-1 deki gözlenen pikin şiddetinin artması yapıda CA varlığını ve arttığını işaret etmektedir. Bunun yanında esterleşme tepkimeleri sonucunda ortaya çıkan C=C gruplarının da bağıl şiddetlerinin artmasından çapraz bağlanmanın arttığı görülmektedir. Bu etki yine artan C=O absorbansında görülmektedir. Aynı zamanda çapraz bağlanmadan dolayı, OH hidroksil grupların absorbansında bir miktar zalmadan bahsedilebilr. Bu sonuçlar aslında, gliserol etkisi yokken sadece CA ın spektrumlardaki bu oranlara etkisi ile karşılaştırıldığında benzer eğilimler gözlendiği anlaşılmıştır.

3.5.2.5 Yüksek Sıcaklıkta Kısa Süreli Termal İşlemin Çapraz Bağlanmaya Etkisinin FT-IR/ATR Analizi ile İncelenmesi

Yüksek sıcaklıkta kısa süre termal işlemin farklı CA oranlarındaki filmlerin FT-IR/ATR spektrumlarına etkisi, Şekil 3.32-3.33-3.34' de görülmektedir. Çapraz bağlanma ve bu bağlanmadaki değişimleri ifade eden oranlar Tablo 3.22' de verilmiştir.



Şekil 3.32 CA katkılı RS/ PVA(20/80)+%10GLY filmlerin termal işlemlerinden elde edilen 800-1800 cm^{-1} spektral bölgedeki FT-IR/ATR spektrumları

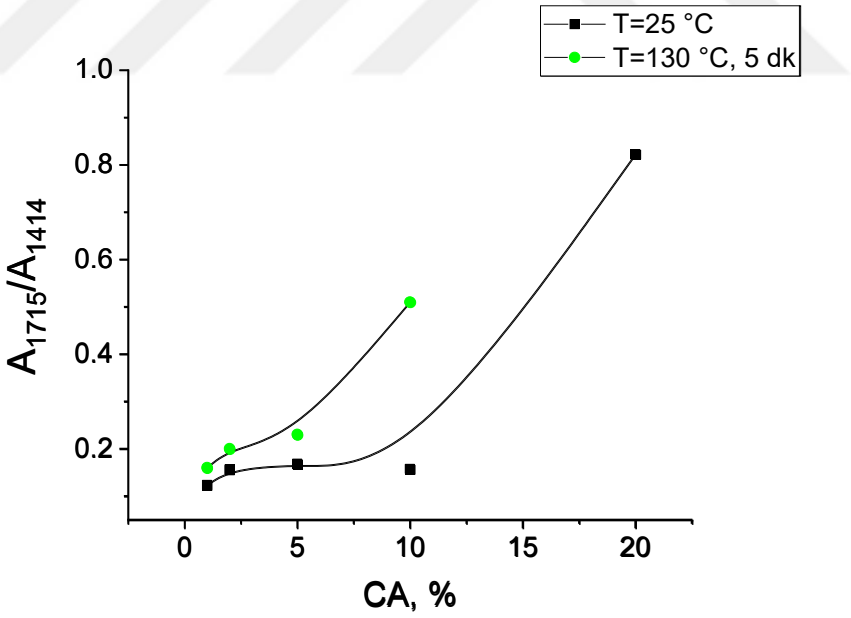


Şekil 3.33 CA katkılı RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin termal işlem sonrası elde edilen 2800-3600 cm^{-1} spektral bölgedeki FT-IR/ATR spektrumları

Tablo 3.22 130°C 5 dk termal işlem görmüş filmlerin FT-IR/ATR spektrumlarında çapraz bağlanma oranlarındaki değişimler

RS/PVA(20/80)	**A_{1200}/A_{1414}**	**A_{1659}/A_{1414}**	**A_{1715}/A_{1410}**
%1 CA	0,56	0,088	0,16
%2 CA	0,5	0,125	0,20
%5 CA	0,577	0,135	0,23
%10 CA	0,776	0,224	0,51

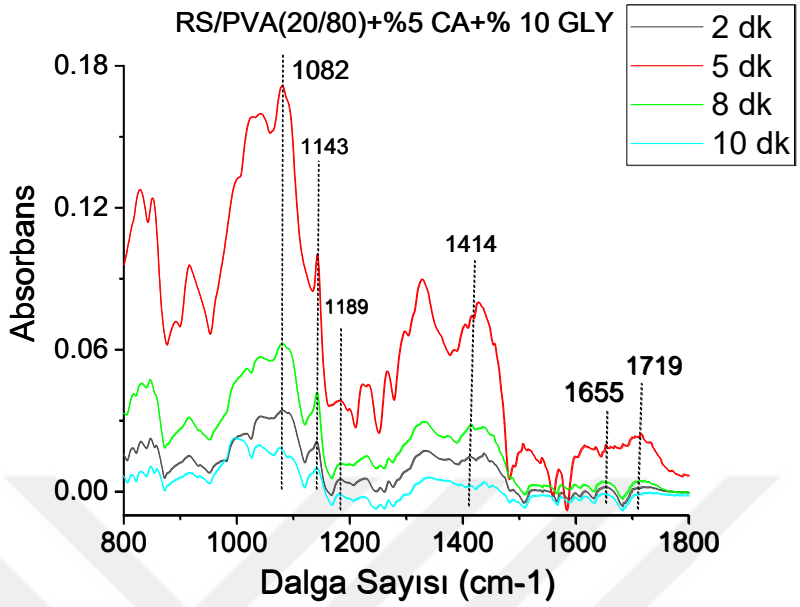
Özellikle 130 °C de kısa sürede termal işleme tabi tutulan filmlerde çapraz bağlanma sonucu ortaya çıkan C=C ve C-O gibi grupların bağıl oranlarının artan CA oranıyla genel olarak arttığı ve bu artma eğiliminin de polimer yapısında PVA ve RS zincirleri arasında çapraz bağlanmanın arttığını işaret etmektedir. Buradaki artma eğilimi, sıcaklık işlemi görmemiş filmlerdeki oranlardaki artış eğilimine benzemektedir. Aynı zamanda C=O karbonil piklerin bağıl şiddet oranlarının termal etki altında yine artan CA ile artması, çapraz bağlanmanın arttığını göstermektedir. Bu oranın termal etki olmadan elde edilen orandan daha fazla olduğu aşağıdaki şekilde de görülmektedir. Bu oranın, T=130 °C deki değerinin daha fazla olması, sıcaklık etkisi ile çapraz bağlanmanın arttığını kanıtlamaktadır.



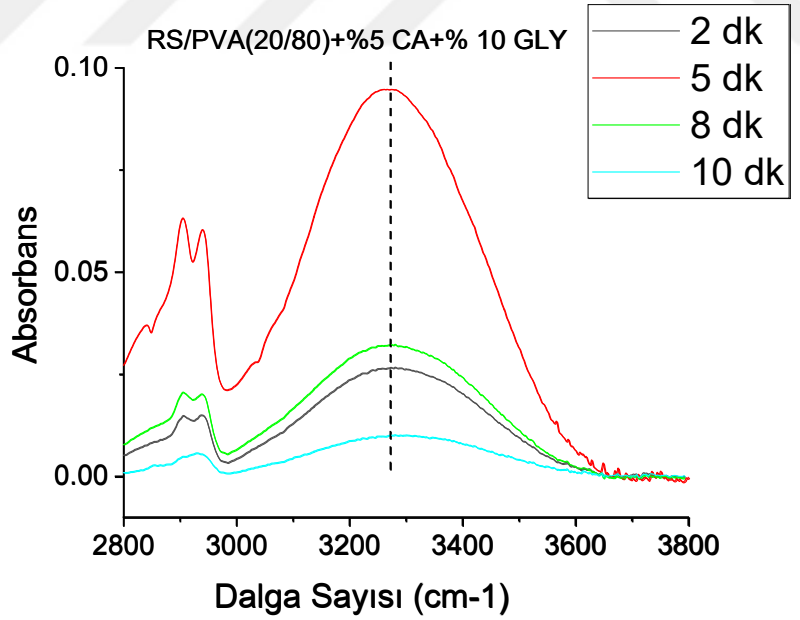
Şekil 3.34 RS/PVA(20/80) filmlerin C=O gruplarının absorbansının bağlı olarak çapraz bağlanma oranına termal etki

130 °C de farklı sürelerde ısıtılan RS/PVA(20/80)+%5 CA + %10 GLY filmlerin FT-IR Spektrumları şekil 3.35-3.36'da görülmektedir. Spektrumdaki piklerin bağıl şiddet oranlarında, esterleşme reaksiyonlarıyla yapıda meydana gelen C=C bağların

(A_{1659}), ve yapıda CA varlığını gösteren C-O grupların (A_{1189}) oranlarının artan ısıtma süresi ile özellikle 5 dk ısıtma süresine kadar arttığı görülmektedir.



Şekil 3.35 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA kompozit filmlerin 130°C de farklı sürelerde ısıtılan filmlerin 800-1800 cm^{-1} spektral bölgedeki FT-IR/ATR spektrumları



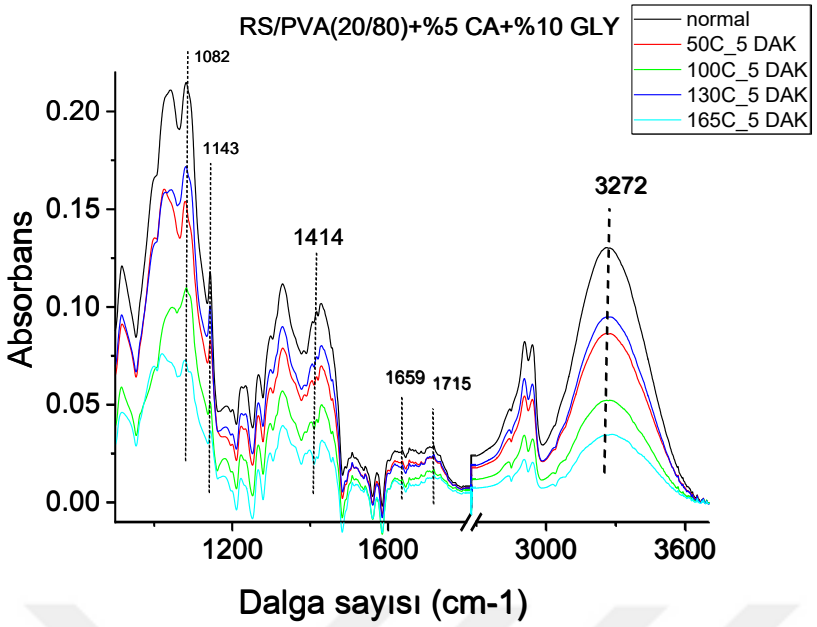
Şekil 3.36 RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5 CA kompozit filmlerin 130 °C da farklı sürelerde ısıtılan filmlerin 2800-3800 cm^{-1} spektral bölgedeki FT-IR/ATR spektrumları

Tablo 3.23 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA kompozit filmlerin 130°C de farklı sürelerde termal işlemden sonra çapraz bağlanmadaki değişimler

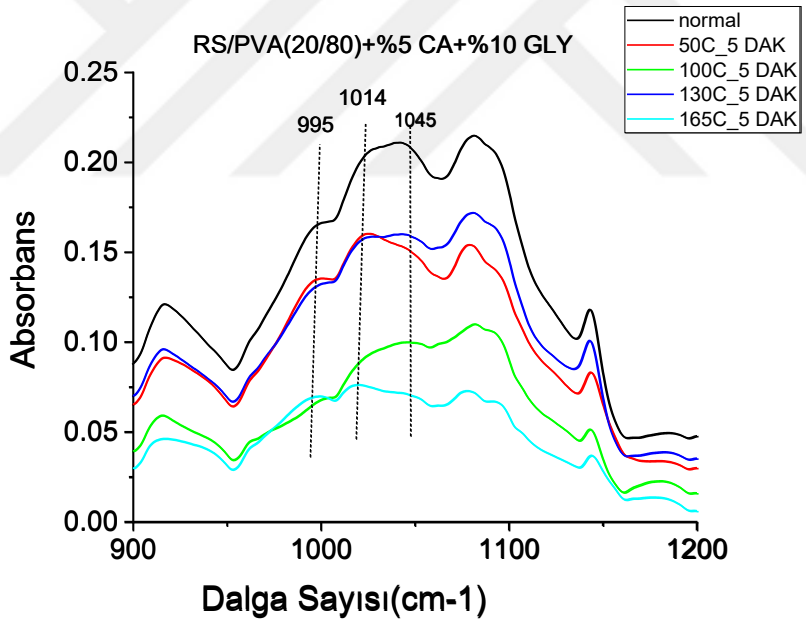
T=130 °C de termal işlem süreleri (Dakika)	A_{1189}/A_{1414}	A_{1659}/A_{1414}	$A_{1715}/A_{1410-1420}$	A_{3272}/A_{1414}
2	0,42	0,223	0,21	1,73
5	0,47	0,26	0,32	1,28
8	0,44	0,185	0,20	1,12
10	0,20	0,201	0,33	2,62

Tablo 3.23'de, Bu değişimlerin yanında çapraz bağlanmanın arttığını işaret eden hidroksil grupların bağıl oranında 5-8 dk ısıtma süresine kadar belirgin bir azalma gözlenirken, 10 dk ısıtma süresinde ise bu oran çok fazla artmaktadır. Bu da yine fazla ısıtma süresinin filmde belirgin bir termal bozunmaya yol açtığı görülmektedir. Benzer şekilde, karbonil grupların absorbans değerinin t=5 dk değerine kadar önemli derecede arttığı, bunun ise, çapraz bağlanmanın bu süreye kadar efektif bir şekilde arttığını göstermektedir. Bu grupların bağıl oran değeri 5 dk dan sonra bir azalmayı takiben 10 dk ile ciddi bir artma göstermiştir. Bu da muhtemelen polimer zincirlerindeki kırılmadan dolayı bu grupların sayısında artma meydana gelmektedir. Bu değişimlerin yanında, termal etkiden dolayı çapraz bağlanma özellikle 5 dk ısıtma süresine kadar belirli miktarda artarken, özellikle 10 dk ısıtmadan sonra polimer zincirlerinde termal yıpranmadan ve zincir kırılmalarıyla beraber zincirlerin mobiliteleri çok fazla olduğunda dolayı kristallenmede olumsuz etkilendiği ve azaldığı düşünülmektedir. Bu değişimlerin yanında, özellikle 10 dk ısıtma süresinde CA varlığını işaret eden pikin şiddetinde önemli derecede azalmasının CA moleküllerinin dekompozisyona uğramasından dolayı olduğunu düşünmekteyiz.

Sabit yüksek sıcaklıkta farklı sürelerde çapraz bağlama etkisinin, RS/PVA(20/80)+%5CA+%10 GLY filmlerin FT-IR/ATR spektrumlarına etkisinin yanında, bu kez aynı örnekleri farklı ısıtma sürelerinde sabit kısa süreli termal işlemin spektrumlara etkisi araştırılmıştır. Şekil 3.37 ve Şekil 3.38'de RS/PVA(20/80) +%10 GLY+%5 CA filmlerin farklı sıcaklıklarda 5 dk termal işlem görmüş örneklerin FT-IR/ATR spektrumları görülmektedir. Spektrumlardaki karakteristik bantların absorbans değerlerindeki değişimler Tablo 3.24'de görülmektedir.



Şekil 3.37 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin farklı sıcaklıklar da 5 dakika termal işlem gören filmlerin 1000-3600 cm^{-1} spektral bölgedeki FT-IR/ATR spektrumları



Şekil 3.38 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin farklı sıcaklıklar da 5 dakika termal işlem gören filmlerin 900-1200 cm-1 spektral bölgedeki FT-IR/ATR spektrumları

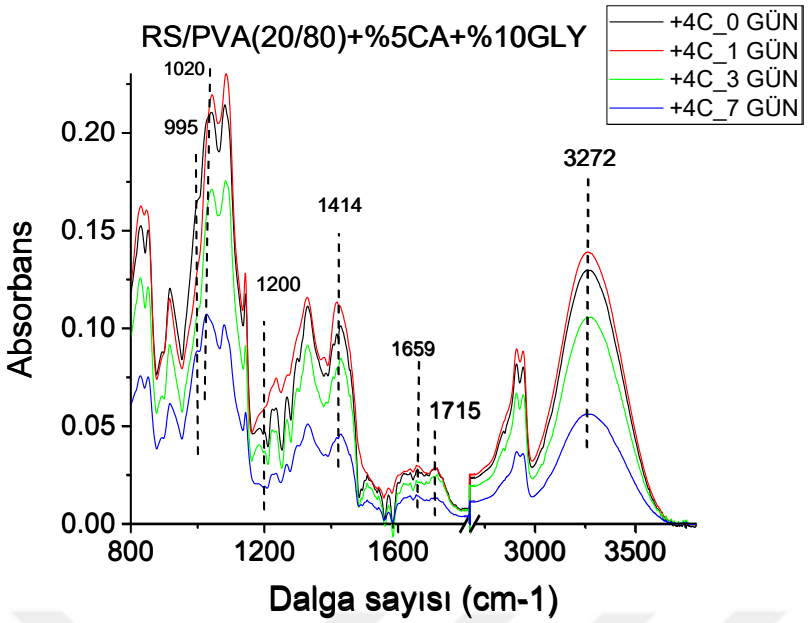
Tablo 3.24 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5 CA filmerinin farklı sıcaklıklarda kısa süreli termal işlemin FT-IR/ATR spektrumlarındaki karakteristik bantların absorbans oranlarına etkileri.

Termal işlem	**A_{1200}/A_{1414}**	**A_{1659}/A_{1414}**	**$A_{1715}/A_{1410-1420}$**	**A_{3272}/A_{1414}**
Normal	0,48	0,28	0,29	1,34
50 °C _5 DAK	0,46	0,33	0,37	1,37
100°C _5 DAK	0,38	0,29	0,39	1,27
130°C _5 DAK	0,47	0,26	0,32	1,28
165°C _5 DAK	0,22	0,39	0,57	1,52

Tablo 3.24 deki verilerden özellikle yapıdaki CA varlığını işaret eden A_{1200}/A_{1414} bant oranının 100 °C de bir dalgalanma gözlenmekle beraber, sabit kaldığı fakat 165 °C de ki termal işlemden sonra çok azaldığı görülmektedir. Biz, özellikle bu yüksek sıcaklığın CA moleküllerinin dekompozisyonuna yol açtığı dolayısıyla kısa süreli de olsa bu sıcaklık değerinin çapraz bağlama işlemi için uygun sıcaklık değeri olmayacağını düşünmekteyiz. Aynı zamanda yine karbonil grupların bu sıcaklık değeri için oldukça arttığı ve yine beraberinde bu sıcaklıkta termal bozulmaların başladığı görülmektedir.

3.5.2.6 Uzun süreli termal işlemlerin filmlerin FT-IR/ATR spektrumlarına etkisi

Şekil 3.39'da , düşük sıcaklıkta, +4 °C de (buzdolabı) farklı sürelerde tutulan RS/PVa(20/80)+%10+%5 CA filmlerin FT-IR/ATR spektrumları verilmiştir. Düşük sıcaklıkta özellikle polimer zincirlerinin moleküler hareketlilikleri azalacağından dolayı, hem moleküller arası Hidrojen bağı gibi etkileşmeler hem de polimer zincirlerinin düzenlenmesi ve kristallenmesi gibi süreçlerde dolaylı olarak etkilenecektir. Tablo 3.25' de, artan süre ile A_{1659}/A_{1414}, A_{1715}/A_{1414}, ve A_{3272}/A_{1414} oranlardaki değişimlerden nisbeten çapraz bağlanmanın çok az değiştiğini düşünmekteyiz. Bunun yanında, düşük sıcaklığın, özellikle RS moleküllerin düzenlenmesinde ve düzenli bölge oranlarıyla, kristal bölgelerdeki organizasyonların (A_{995}/A_{1020} oranındaki değişimler) dolaylı olarak etkilendiği görülmektedir. Burada düzenli bölgelerin amorf bölgelere oranının ilk 3 gün içinde çok fazla değişmediği fakat daha uzun süre +4 °C de tutulması durumunda, düzenli bölgelerin oranında biraz azalma , dolayısıyla düzensiz amorf kısımların göreceli olarak fazlalaştığından bahsedilebilir.

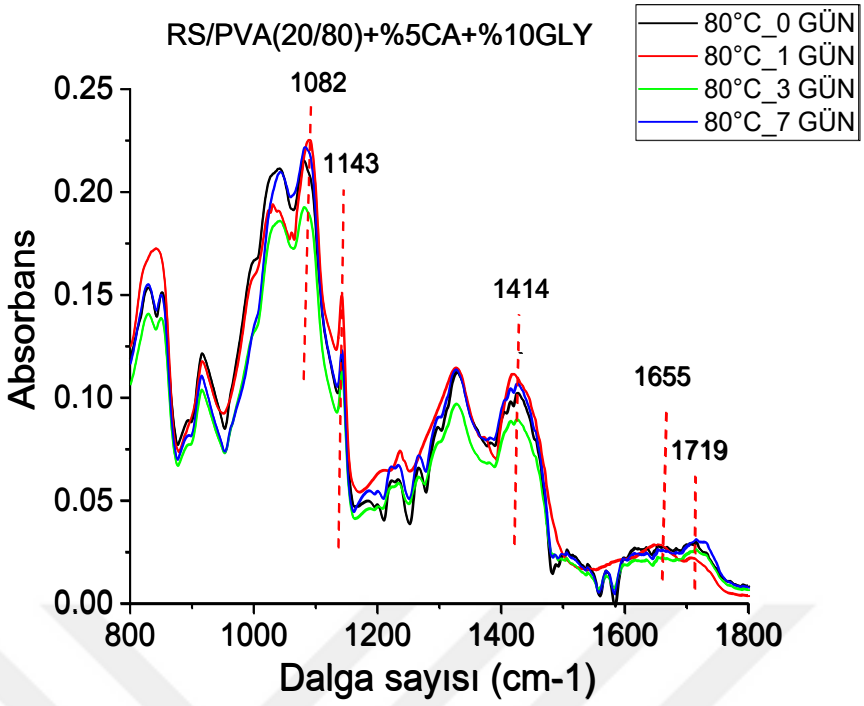


Şekil 3.39 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin farklı sürelerde +4 °C termal işlem gören filmlerin FT-IR/ATR spektrumları

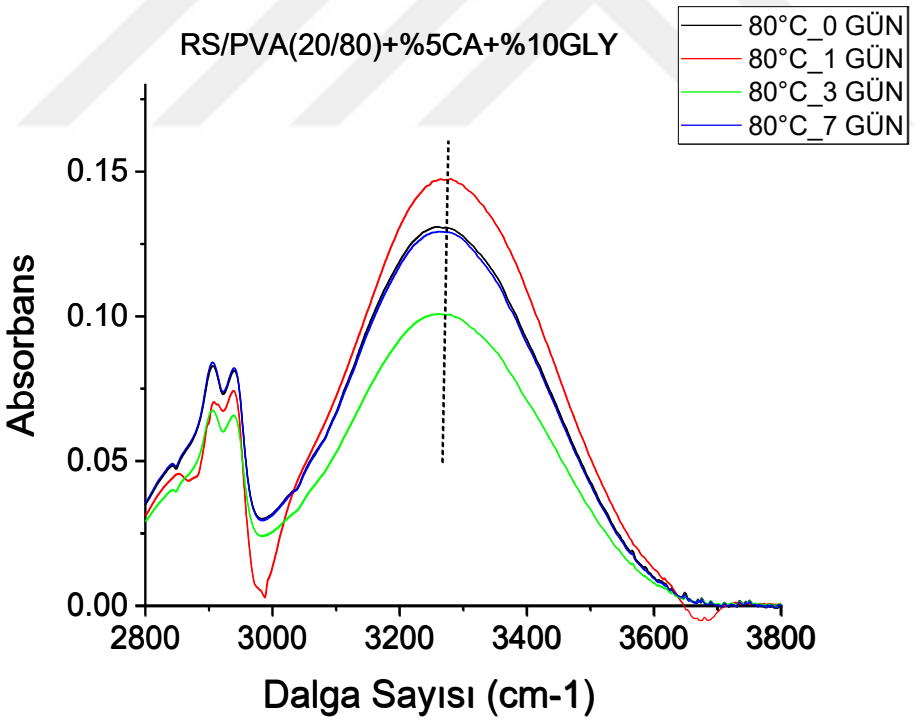
Tablo 3.25 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5 CA filmlerin +4 °C de termal işlemden sonra Ft-IR/ATR spektrumda gözlenen piklerin absorbanslarındaki bağıl değişimleri

Termal işlem süresi (Gün)	**A_{1200}/A_{1414}**	**A_{1659}/A_{1414}**	**A_{1715}/A_{1414}**	**A_{3272}/A_{1414}**	**A_{1044}/A_{1020}**	**A_{995}/A_{1020}**
0	0,49	0,27	0,29	1,34	1,02	0,81
1	0,52	0,26	0,25	1,22	1,13	0,68
3	0,47	0,27	0,32	1,33	1,09	0,71
7	0,43	0,32	0,30	1,27	0,96	0,82

Düşük sıcaklıklardaki soğutma işleminin tersine, yüksek sıcaklıklarda, T=80 °C'de farklı sürelerde termal işleme maruz kalan RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5 CA filmlerin FT-IR/ATR spektrumları elde edilmiştir. Elde edilen spektrumdaki değişimler şekil 3.40 ve 3.41'de görülmektedir. Spektrumlarda gözlenen karakteristik bantların absorbans değerleri ve bağıl oranları Tablo 3.26'da verilmiştir.



Şekil 3.40 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin farklı sürelerde 80 °C termal işlem gören filmlerin FT-IR/ATR spektrumları



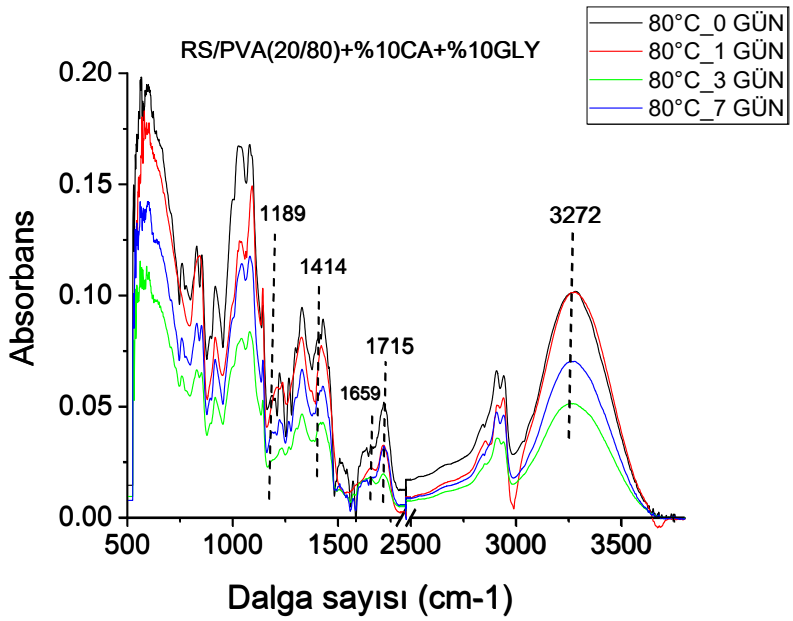
Şekil 3.41 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin farklı sürelerde 80 °C termal işlem gören filmlerin 2800-3800 cm^{-1} bölgedeki FT-IR/ATR spektrumlarına etkisi

Tablo 3.26 T=80 °C de termal işlem görmüş RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5 CA filmlerin FT-IR/ATR spektrumlarındaki karakteristik piklerin bağıl absorbans oranları

Termal işlem süresi(Gün)	**A_{1189}/A_{1414}**	**A_{1659}/A_{1414}**	**$A_{1715}/A_{1410\text{-}1420}$**	**A_{3272}/A_{1414}**
0	0,51	0,28	0,29	1,34
1	0,57	0,26	0,20	1,35
3	0,53	0,25	0,29	1,15
7	0,52	0,24	0,29	1,25

Tablodaki değerlerden, artan ısıtma süresi ile özellikle C=C ve C-O absorbans oranlarında pratik bir miktar azalma gözlenirken, karbonil gruplarının oranları ise hemen hemen sabit kalmıştır. Bunun yanında, hidroksil grupların derecesinde ise uzun süreli termal etki ile çokaz bir azalma görülmektedir. Bu değişimlerin özellikle yeni bir çok çapraz bağlanma oluşumundan ziyade, polimer zincir ve moleküllerindeki termal hareketliliğin artmasından dolayı bağıl oranlarda değişimler meydana geldiği düşünülmektedir. Çünkü termal mobilitelerin artması ile moleküllerin oryantasyonlarının etkilendiğini düşünmekteyiz.

Gliserol oranı ve RS/PVA(20/80) oranı sabit tutulan filmlerde, CA oranının iki katına çıktığı, yani CA=%10 olduğu filmlere 80°C sıcaklığın uzun süreli etkisi ele alındığında, şekil 3.42 de verilen FT-IR spektrumları elde edilmiştir.



Şekil 3.42 RS/PVA(20/80)+%10CA+%10GLY filmlerin farklı sürelerde 80 °C termal işlem gören filmlerin FT-IR/ATR spektrumları

Tablo 3.27 T=80 °C de termal işlem görmüş RS/PVA(20/80)+%10CA+%10GLY filmlerin FT-IR spektrumlarındaki piklerin bağıl oranları

Termal işlem süresi (Gün)	**A_{1189}/A_{1414}**	**A_{1659}/A_{1414}**	**$A_{1715}/A_{1410-1420}$**	**A_{3272}/A_{1414}**
0	0,68	0,39	0,63	1,25
1	0,69	0,29	0,42	1,31
3	0,62	0,40	0,45	1,21
7	0,67	0,32	0,54	1,23

Tablo 3.27'de özellikle artan CA oranı ile, film yapısında sitrik asitin varlığını işaret eden C-O pikin bağıl şiddetinin CA=%5 oranı ile karşılaştırıldığında önemli derecede arttığı, bununda film yapısında daha fazla CA molekülleri bulunduğunu açık bir şekilde göstermektedir. Bu CA miktarı artan ısıtma süresi ile biraz dalgalanma ile beraber hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Karbonil grupların oranı, termal işlem görmemiş örnek ile karşılaştırıldığında düşük kalmakla beraber, kendi içinde artan ısıtma süresi ile nisbeten arttığı görülmektedir. Benzer şekilde, artan süre ile OH hidroksil grupların derecesinde, bir azalma görülmektedir.

3.5.2.7 UV Radyasyonun çapraz bağlı RS/PVA kompozit filmlerin FT-IR/ATR spektrumlarına etkisi

UV radyasyonundan gelen ışığın dalga boyuna bağlı olarak sahip olacağı enerji değerleri, dalga boyu 289 nm-353 nm arasındaki ışığın enerjisi 99-81 kcal/mol arasında olduğu görülmektedir (Ranby, B., & Rabek, J. F., 2012). Polimer zincirlerinde bulunan kimyasal C-H bağların kırılma enerjileri ve C-C arasındaki kovalent bağların ayrılma enerjileri 77-99 ve 83 kcal/mol olduğu bilinmektedir. Gelen ışığın enerjisine göre C-C bağlarının ve C-H bağlarının kırılma olasılıkları vardır. Dolayısıyla bu tür kimyasal bağ kırılmaları neticesinde farklı daha küçük moleküllü moleküler zincirler ve deformasyonlar görülecektir. Bu da filmin mikro yapısından bozulmalara neden olacağını işaret eder.

RS/PVA Polimer filmi UV radyasyona maruz kaldığında beklenen ilk fotoreaksiyon PVA ve kompozit filmde ana zincirlerde zincir kırılmasıdır. Zincir kırılmasıyla bağlantılı olarak polimer foto oksitleşme meydana geleir çünkü UV ışınlama hava (atmosfer) şartlarında yapıldığından dolayıdır. FT-IR/ATR spektroskopisi polimer ışınlandırması süresince oksitleşmiş ürünlerin oluşumunun izlenmesi için çok faydalı bir araçtır. Genellikle hidroksil (OH) ve karbonil (C=O)

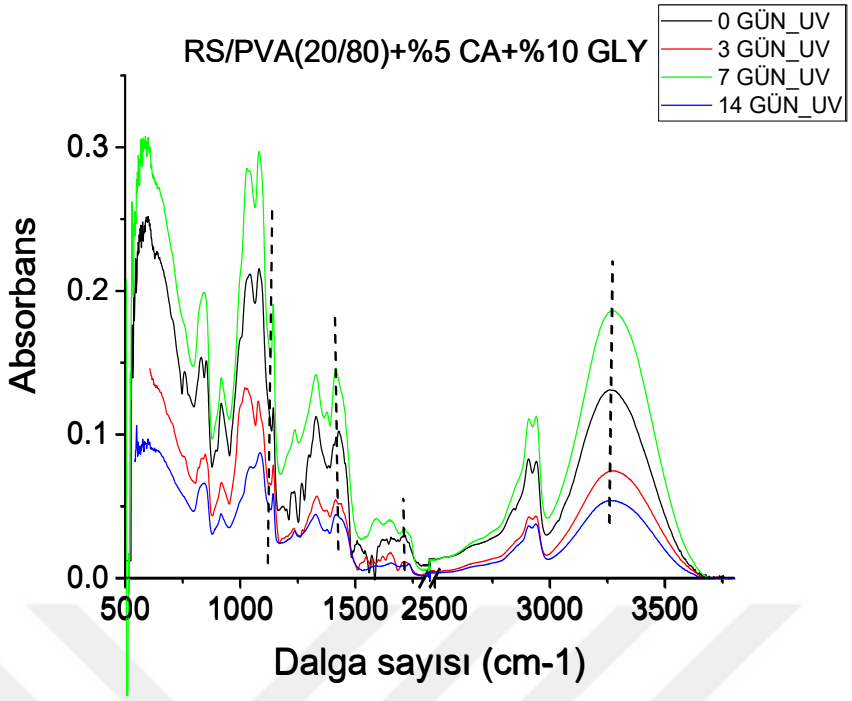
grupları değerlendirme için seçilir. Fakat, PVA polimeri için, sadece C=O grupları bu amaç için seçilir, çünkü PVA da var olan güçlü hidroksil bant olduğu için. Aynı zamanda, PVA güçlü bir şekilde havadan suyu absorbe ettiği için ve böylece hidroksil ve polimer zincirlerine kovalent bağlı hidroperoksit grupları absorbe edilen su ile perdelendiğinden bu bantlar foto oksitleşme ile ilgili yanlış bilgi verecektir. Buna ilave olarak foto parçalanma süresince OH yan grupları çıkarılır ve ikincil süreçler boyunca bir düşük molekül yıpranma ürünü olarak su açığa çıkar (Kaczmarek, H., & Podgórski, A., 2007).

Diğer taraftan, UV ışığına maruz kalmış PVA filmlerinde foto yıpranma sonucunda foto ürünler meydana gelebildiği bilinmektedir (Kaczmarek, H., & Podgórski, A., 2007). C=O gruplarını içeren foto ürünleri nice olarak incelemek için 1600-1800 cm-1 aralığında karbonil indeksi değeri ($I_{C=O}$) aşağıdaki denklem 1 ile hesaplanmıştır. Bu indeksin hesaplanmasında, burada oluşan kompleks karbonil bandın 1736, 1710 ve 1674 cm-1 de maksimumları olan alt bantları barındırdığı bilinmektedir (Kaczmarek, H., & Podgórski, A., 2007). Bu bantlar sırasıyla esterlere, ketonlara ve ketonlarla konjuge olmuş (-CH=CH-CO-) çifte bağlara aittir (Kaczmarek, H., & Podgórski, A., 2007). PVA da gözlenen diğer bir foto ürün, karakteristik piki 1648 cm-1 de görülen doymamış birimlerdir. Bu ürün için vinil indeksi, $I_{C=C}$ aşağıdaki denklem 2'ye göre hesaplanır:

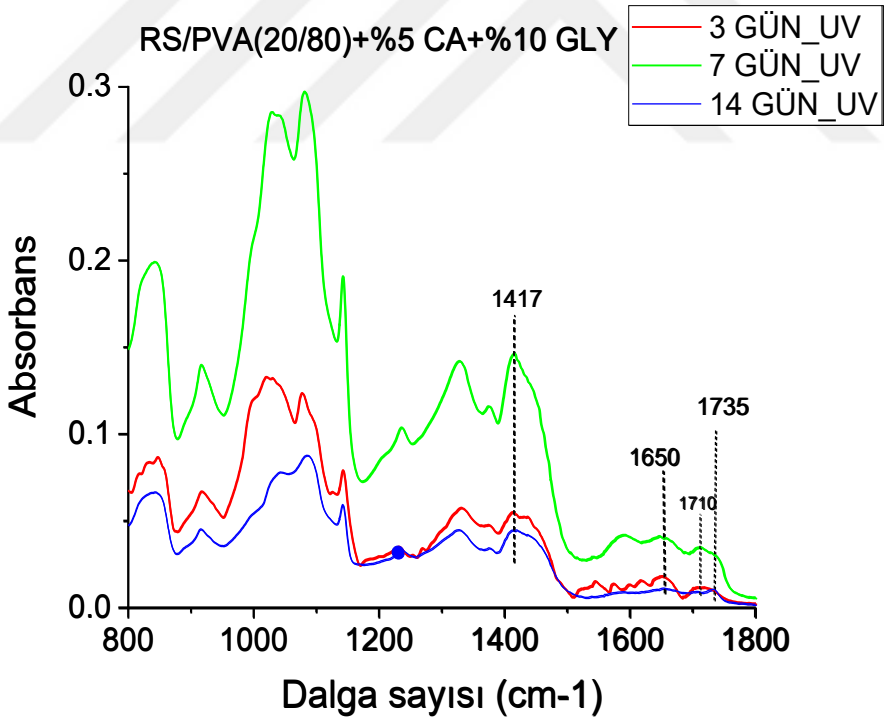
$$I_{C=O}(\%) = \frac{S_{1736}+S_{1710}+S_{1674}}{S_{1420}} * 100 \quad (1)$$

$$I_{C=C}(\%) = \frac{S_{1648}}{S_{1420}} * 100 \quad (2)$$

Burada S ile belirtilen ve dalga sayıları değişen değer, o pikin integral şiddetidir. Şekil 3.43ve 3.44 deki spektrumlar göz önüne alındığında, belirtilen piklerin integral şiddetleri yerine belirtilen piklerin absorbans değerleri alınarak elde edilen karbonil indeks ve vinil indeksi gibi değerler Tablo 3.28'de görülmektedir.



Şekil 3.43 RS/PVA(20/80)+%5CA+%10GLY filmlerin UV radyasyonun FT-IR/ATR spektrumları



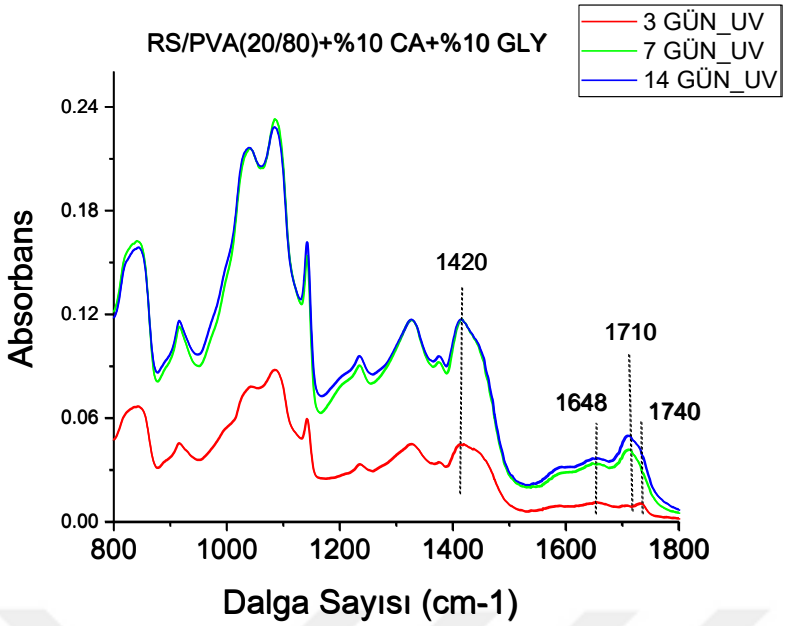
Şekil 3.44 RS/PVA(20/80)+%5CA+%10GLY filmlerin UV radyasyonun 800-1800 cm^{-1} spektral bölgedeki FT-IR/ATR spektrumları

Tablo 3.28 RS/PVA(20/80)+%5CA+%10GLY filmlerin UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonraki elde edilen RS polimerine ait değerler

UV-Işınlama Süresi (Gün)	**A_{1741}**	**A_{1713}**	**A_{1674}**	**A_{1649}**	**A_{1417}**	**$I_{C=O}$ (Karbonil indeks)**	**$I_{C=C}$ (vinil indeks)**
3	0,0087	0,0106	0,01307	0,017	0,053	59,66	31,71
7	0,0299	0,0347	0,038	0,041	0,145	70,27	28,01
14	0,01027	0,00925	0,0098	0,011	0,044	66,27	24,83

Bu tablodaki Karbonil indeksi ve vinil indeksi değerlerinin artan UV ışınlanma süresi genelde 7 güne kadar belirgin bir şekilde arttığı ve daha uzun ışınlama süresinde ise bir miktar azaldığı görülmektedir. Karbonil indeksi değerlerinin vinil indeks değerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Foto oksitleşme süresince, C=O grupları içeren fototürünlerin daha fazla olduğu ve arttığı söylenebilir. Bunun yanında Karbonil indekse olan 1710 ve 1736 cm-1 deki bantların katkı oranları göz önüne alındığında ketonlara ait ürünlerin oranının nisbeten daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan, UV radyasyonuna maruz kalan RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5 CA kompozit filmlerinde PVA yapısıyla ilgili olarak meydana gelen fotooksitleşme ürünlerinden özellikle ketonların oluşumunun daha belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir.

Bu örneğe ilave olarak, farklı CA ve farklı gliserol oranında hazırlanmış, RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%10 CA örneğinin de UV radyasyona maruz kaldıktan sonra elde edilen FT-IR/ATR spektrumları alttaki şekil 3.45'de görülmektedir. Burada yine fotoyıpranma ve oksitleşme reaksiyonları sonucunda ortaya çıkan foto ürünlerin miktarındaki değişimleri işaret eden bantların oranlarından hesaplanan karbonil indeks ve vinil indeks değerleri Tablo 3.29'da görülmektedir.



Şekil 3.45 RS/PVA(20/80)+%10CA+%10GLY filmlerin UV radyasyonun 800-1800 cm^{-1} spektral bölgedeki FT-IR/ATR spektrumları

Tablo 3.29 RS/PVA(20/80)+%10CA+%10GLY filmin UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonraki elde edilen RS polimerine ait değerler

UV-Işınlama Süresi (Gün)	**A_{1733}**	**A_{1710}**	**A_{1668}**	**A_{1648}**	**A_{1420}**	**$I_{C=O}$ (Karbonil indeks)**	**$I_{C=C}$ (vinil indeks)**
3	0,0106	0,00933	0,0104	0,0107	0,0444	68,31	24,10
7	0,0349	0,0434	0,0349	0,0359	0,119	95,13	30,17
14	0,0425	0,050	0,0362	0,0369	0,117	110	31,54

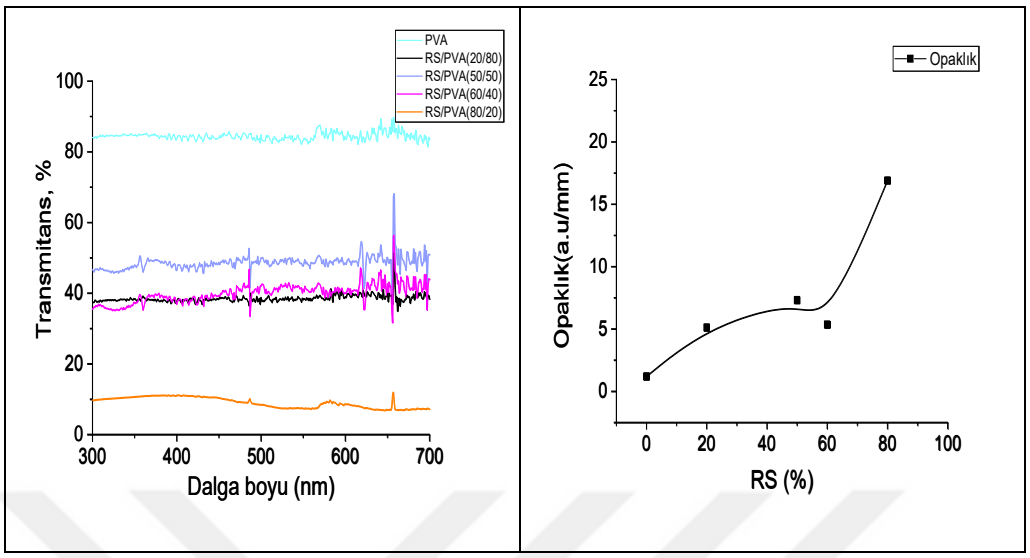
Tablodaki oranlardan, karbonil indeksteki değişim vinil indeksteki değişimden çok daha fazla olduğu görülmektedir. Burada yine artan UV ışınlama süresi ile, karbonil indeks değerinin devamlı arttığı ve bu sonuçlarında yine foto oksitleşmenin çoğunlukla keton oluşumuna neden olduğu görülmektedir. Vinil indeksteki değişimlerin çok fazla olmadığı görülmektedir. Bu ise doymamışlığa yol açan reaksiyonların etkili olmadığı anlamına gelmektedir.

3.5.3 RS/PVA/CA Kompozit Filmlerin UV-Vız Spektroskopisi Sonuçları

3.5.3.1 Çapraz bağlayıcı Sitrik asit katkısının RS/PVA filmlerin UV-Viz spektrumları

RS/PVA/CA kompozit filmlerin Işık geçirgenliğinin ve opaklığının değerlendirilmesi için UV-Viz spektrumları 300-900 nm dalga boyu aralığında

ölçülmüştür. Farklı oranlarda hazırlanan RS/PVA kompozit filmlerinin spektrumları ve opaklık değerleri Şekil 3.46'da görülmektedir.

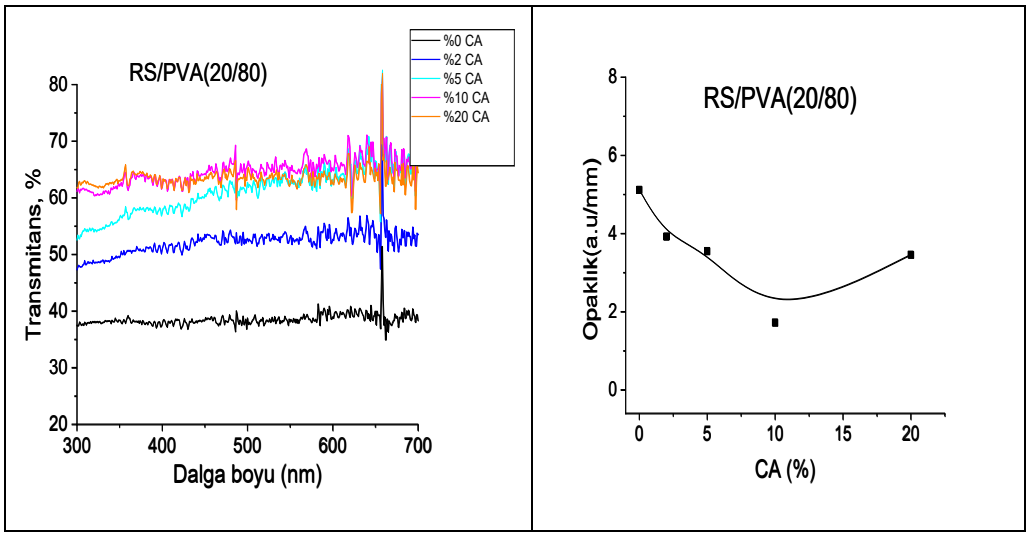


Şekil 3.46 Farklı oranlarında hazırlanan RS/PVA filmlerin a) UV viz spektrumları b) Opaklık değerleri

Buradaki opaklık değerleri örneklerin UV-vis spektrumlarından 600 nm'deki ışık geçirgenliği değerleri kullanılarak denklem (2.3) eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır.

Artan RS katkılarıyla ışık geçirgenlik değerlerinin genel olarak düştüğü, yani filmlerin transparanslığı düştüğü görülmektedir. Işık geçirgenlik değerlerinin genel olarak %40-60 arasında olduğu fakat yüksek RS oranında bunun daha da azaldığı görülmektedir. Bu değişimler literatürdeki çalışmalarla uyum içindedir (Kuchaiyaphum, vd., R.2013). Bunun yanında, filmlerin kalınlık değerleride hesaba katılarak hesaplanan opaklık değerlerinin artan RS oranıyla arttığı, filmlerin giderek daha opak olduğu görülmektedir. Fakat özellikle RS nin 0-60 % aralığında, opaklık değerinin çok fazla olmadığı görülmektedir.

Çapraz bağlamanın UV-Viz spektrumları üzerindeki etkisini görebilmek için RS/PVA(20/80) kütle oranında filmlere CA katkısı sonucu elde edilen RS/PVA(20/80)+%CA kompozit filmlerin Şekil 3.47'de gösterilmiştir. Filmlerin ışık geçirgenliği ve opaklığının değerlendirilmesi için spektrumlardan filmlerin opaklık değerleri hesaplanmıştır.

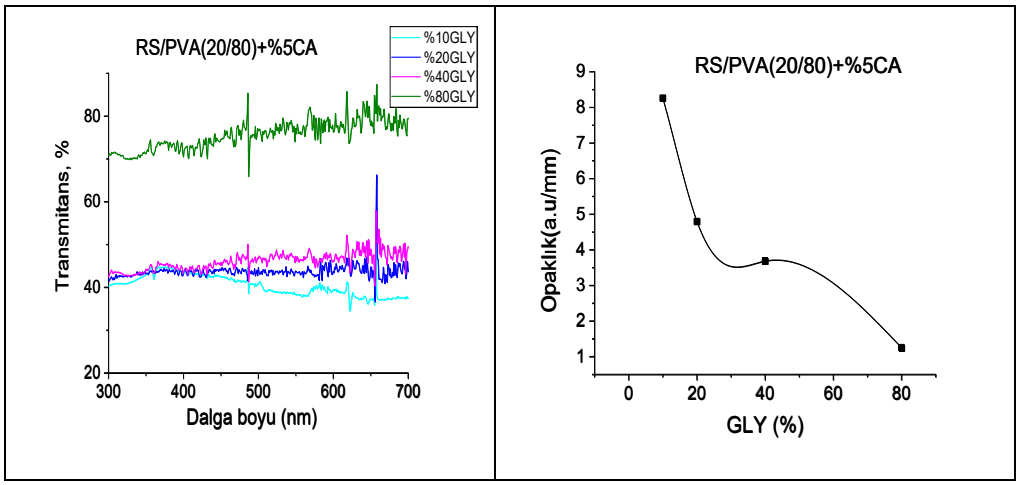


Şekil 3.47 RS/PVA(20/80)+%CA filmlerin UV viz spektrumları etkisinden sonra a) UV-viz spektrumları b) Opaklık değerleri

Şekil 3.47'de CA katkısı yokken, RS artanken opaklık değerlerinin genel olarak artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Burada opaklık değerlerinin %10 CA oranı değerine kadar düştüğü ve bu orandan sonra artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Özellikle %10-20 CA oranlarında mekanik özelliklerde de görüldüğü gibi CA katkıları plastikleştirici gibi bir rol oynadığı için polimer zincirleri arasındaki etkileşimleri zayıflatarak polimer zincir ve moleküllerinin rastgele düzenininde artma meydana geldiğinden ve moleküller arasındaki etkileşmelerden dolayı daha fazla dolanıklıklar olacağından, ışık geçirgenliğininde biraz azalma ve dolayısıyla filmlerin opaklıklarını biraz arttırdığı görülmektedir.

Gliserolsüz filmin opaklık değeri ile gliserol katkılı olan filmin değeri karşılaştırıldığında CA kütle oranı arttıkça opaklık değerinde azalma daha fazla olduğu düşünülmektedir.

Daha sonra plastikleştirici gliserolün filmlerin ışık geçirgenliği ve opaklıklarına etkisine baktığımızda, Şekil 3.48'de de görüldüğü gibi 300-900 nm dalga boyu bölgesinde RS/PVA(20/80)+%5CA sabit kompozit filmlerin opaklık değerlerinin azaldığını ve ışık geçirgenlikleri artan gliserol oranıyla arttığı görmekteyiz. Bu nedenle plastikleştirici gliserol katkısıyla moleküller arasındaki mesafelerin ve dolayısıyla daha boş hacim oluştuğu ve bunun sonucunda ışık geçirgenliğinin olumlu bir şekilde artarak filmlerin daha geçirgen (transparan) olduklarını göstermektedir.



Şekil 3.48 RS/PVA(20/80)+%5CA+%GLY katkılı kompozit filmlerin a) UV-viz spektrumları b) Opaklık değerleri

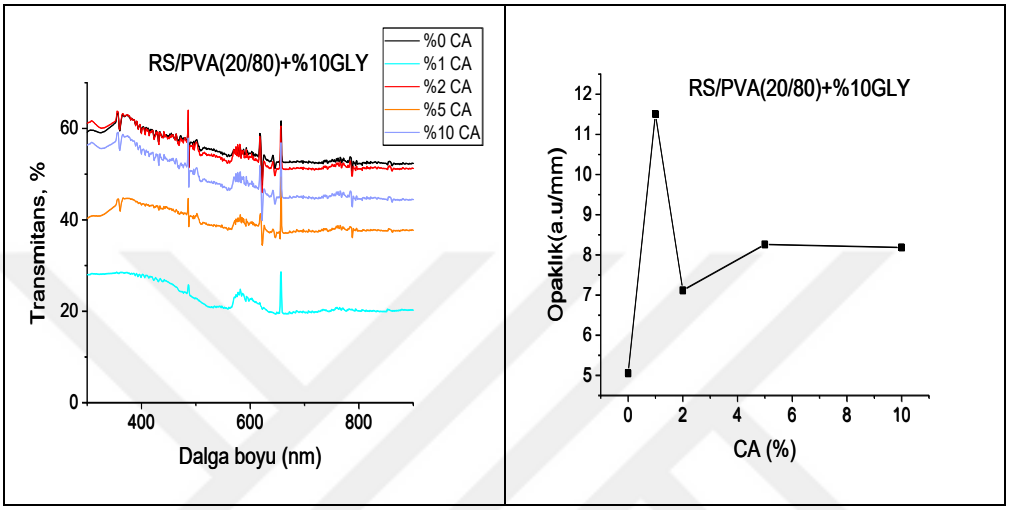
Artan Gliserol oranıyla ışık geçirgenliklerinde bir artma ve buna karşın opaklıkta önemli azalmalar görülmektedir. Burada yine fazla miktarda gliserin moleküllerinin polimer zincirleri arasındaki etkileşmeleri fazla şekilde zayıflatarak ve aralarındaki mesafeleri açarak ve amorf bölgelerin ve boşluların artmasına sebep olmuştur. Bunun sonucunda bu artan boş bölgelerden fazlalığından dolayı ışık geçirgenliği artarak, opaklık değerleri azalmıştır. Geçirgenlik geçişlerinde filmin kalınlıkları etki ettiği düşünülmektedir. Burada yine göze çarpan bir özellik, gliserol oranının 10-40 arasındaki filmlerde, özellikle 300-400 nm bölgesindeki ışığa karşı, yani UVB ve UVA radyasonlarında ışık geçirgenliklerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir.



Şekil 3.49 Sitrik asit oranı arttıkça filmlerin opaklık görselleri

Pirinç nişastası/polivinil alkol esaslı filmler de çapraz bağlayıcı sitrik asitin gliserol ile katkısıyla esnek gerilebilir ve şeffaf filmler elde edilmiştir. Çapraz bağlamanın film üzerindeki transparan ve şeffaf görünümleri Şekil 3.49'da gösterilmiştir.

Diğer taraftan sabit bir gliserin oranında hazırlanan RS/PVA(20/80)+%10GLY kompozit filmine CA oranı artırılarak filmlerin 300-900 nm dalga boyu bölgesindeki ışık geçirgenliği ve opaklıklarına etkisine Şekil 3.50'de gösterilmiştir.



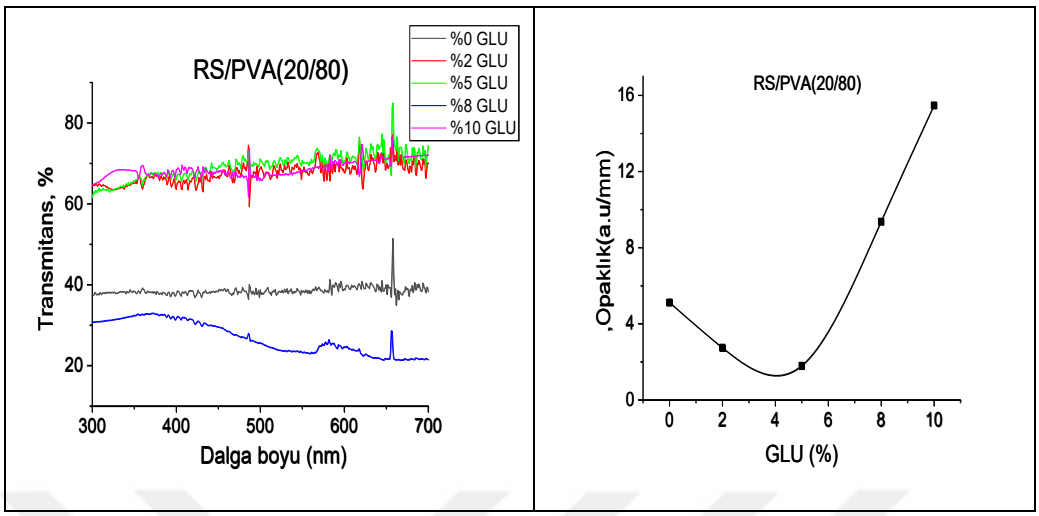
Şekil 3.50 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%CA katkılı kompozit filmlerin UV viz spektrumları etkisinden sonra a) UV-viz spektrumları b) Opaklık değerleri

Şekil 3.50'de CA katkısı yokken plastikleştirici gliserin etkisi filmin ışık geçirgenliği arttırdığı, daha sonra sabit RS/PVA(20/80)+%10GLY kompozit filmine artan CA katkısıyla opaklık değeri genel olarak artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Fakat, CA katkılarının etkisi kendi aralarında karşılaştırıldığına, burada opaklık değerlerinin %1 CA oranı için maksimum bir değere ulaştıktan sonra, CA'nın %2 olduğu oran için 7-8 civarına düşmüş ve sonradan %5 CA oranı için arttığı görülmüştür. Fakat, özellikle %5 CA oranından sonra mekanik özelliklerde de görüldüğü gibi %10 CA katkıları plastikleştirici gibi bir rol oynadığı için polimer zincirleri arasındaki etkileşimleri zayıflatarak ve serbest hacim olasılığını arttırdığından bu oran için filmlerin ışık geçirgenliklerinin arttığını ve opaklıklarını biraz azalttığı düşünülmektedir.

3.5.3.2 Çapraz bağlayıcı Gluteraldehit katkısının RS/PVA filmlerin UV-Viz spektrumları

Bir diğer çapraz bağlayıcı olan gluteraldehit etkisini görebilmek sabit RS/PVA(20/80) filmlerinin GLU katkısı ile elde edilen ısıl işlem uygulanmış UV

viz spektrumlarından filmlerin opaklık değerleri hesaplanmış ve Şekil 3.51'de gösterilmiştir.

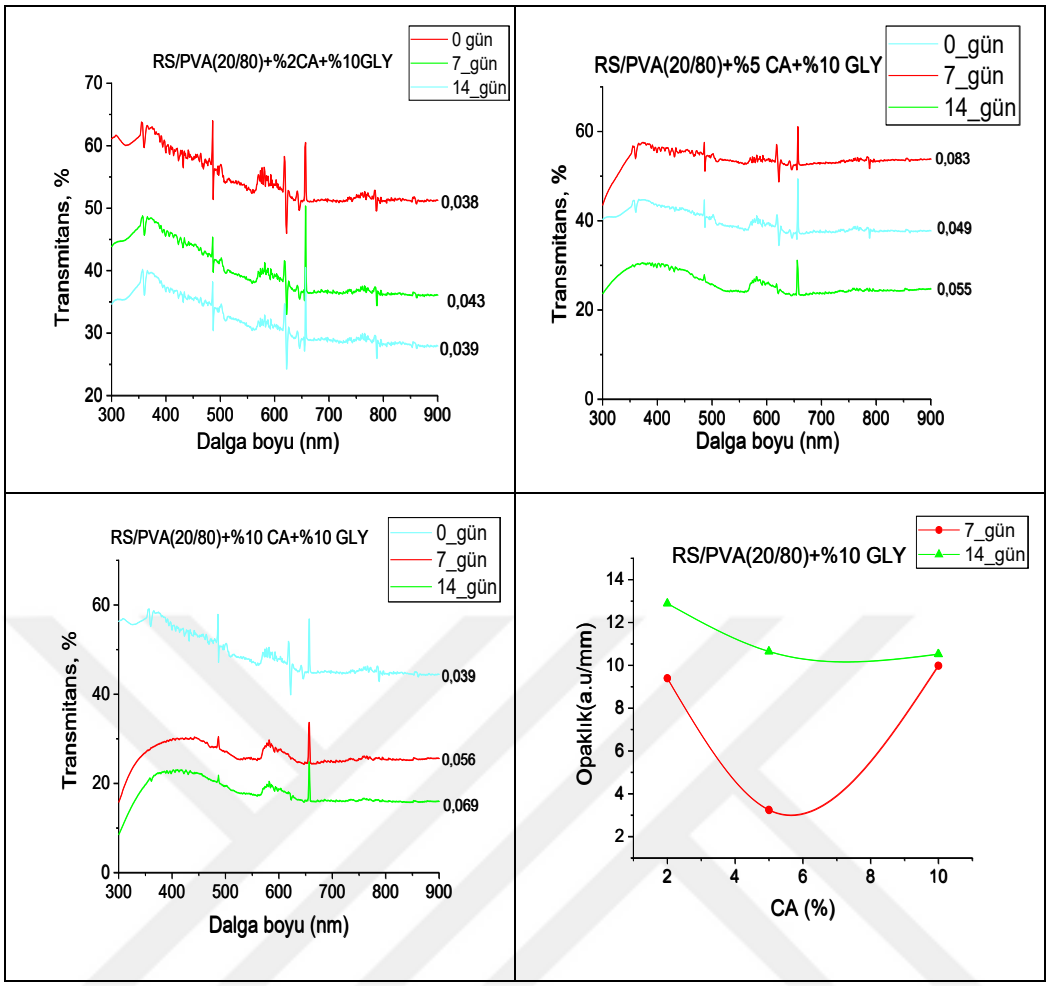


Şekil 3.51 RS/PVA (20/80)+%GLU katkılı kompozit filmlerin UV-radyasyon etkisinden sonra UV-viz spektrumları

Burada gluteraldehit oranı artarken özellikle %5 GLU oranına kadar filmlerin ışık geçirgenlikleri artarken, opaklık değerleri azaldığı, fakat %8 ve %10 GLU oranları için ise, opaklık değerinin arttığı görülmektedir. Bu değişim eğilimi, CA ile elde edilmiş, çapraz bağlı filmlerin opaklık değerlerindeki değişim eğilimiyle uyumlu olduğu görülmektedir.

3.5.3.3 Işık Geçirgenliğine UV radyasyonu Etkisi

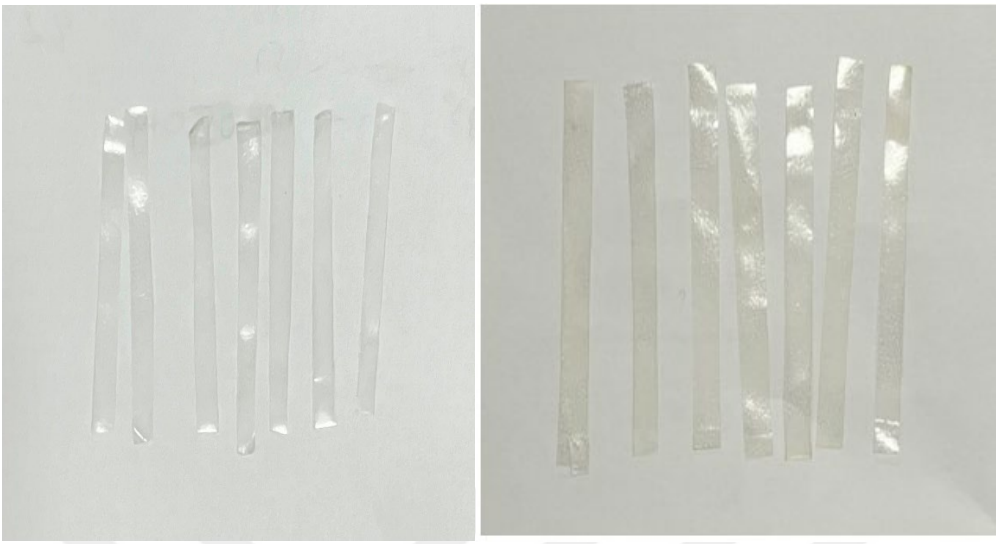
UV radyasyonun filmlerin mekanik özelliklerine etkisinden sonra, filmlerin ışık geçirgenliklerine yaptıkları etkileri incelemek için farklı sürelerde UV radyasyona maruz kalan filmlerin UV-Viz spektrumları elde edildi. Bu ölçümler için kompozit filmlerden, sabit RS/PVA (20/80) +%10GLY kompozit filmlerine farklı CA katkısı yapılmış filmlerin 7 ve 14 gün sürelerde UV ışınlarına maruz bıraktıktan sonra filmlerin opaklık değerleri hesaplandı. Bu filmlerin UV-Viz spektrumları ve opaklık değerlerindeki değişimler Şekil 3.52'de gösterilmiştir.



Şekil 3.52 RS/PVA(20/80)+%10 GLY kompozit filmlerin ve CA katkılı filmleri belirli gün UV-radyasyon etkisinden sonra a) UV-Viz spektrumları b) Opaklık değerleri

Şekil 3.52 deki spektrumlardaki değişimler incelendiğinde, farklı CA oranlarında hepsinde artan UV ışınlama süresi ile filmlerin ışık geçirgenliklerinin azaldığı, dolayısıyla genel olarak opaklık değerlerinin arttığı görülmektedir. Opaklık değerlerinin karşılaştırıdığı grafikten ise, artan UV ışınlama süresi ile opaklık değerlerinin arttığı açık bir şekilde görülmektedir. Farklı CA oranlarına bağlı olarak, CA oranı genel olarak %5 civarlarına kadar opaklık değerleri belirgin bir azalma gözlenirken, yüksek CA oranlarında tekrardan bir artma eğilimi olduğu farkedilmektedir. Burada sabit bir CA oranındaki film için, artan UV ışınlama süresiyle filmlerde UV yıpranmaya bağlı olarak renklerinde foto yıpranmalar bunun sonucunda çeşitli foto oksitleşme ürünleri ve zincir kırılmaları meydana geldiğinden filmlerde foto sararmalar ve değişimler olduğundan filmlerin ışık geçirgenlikleri de azalmakta ve dolayısıyla opaklıklarının da arttığı

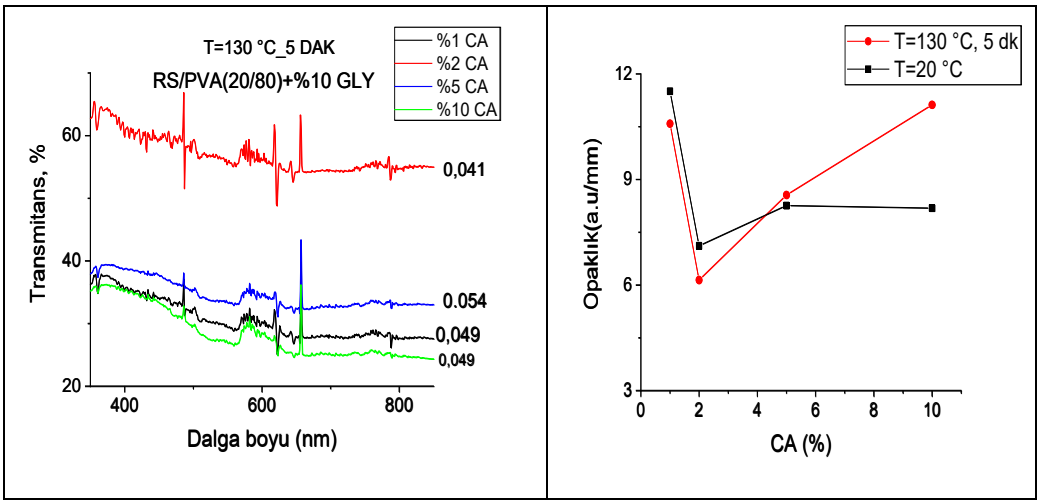
düşünülmektedir. UV ışınlamaya bağlı olarak filmlerdeki foto sararma ve renk değişimi Şekil 3.53'de görülmektedir.



Şekil 3.53 UV radyasyonuna sırasıyla 7 ve 14 gün süre boyunca maruz kalan filmlerin sırasıyla foto sararma ve yıpranma görseli

3.5.3.4 Sıcaklık işlemlerinin UV-Viz spektrumları filmlerine etkisi yüksek sıcaklıktaki çapraz bağlama işleminin opaklığa etkisi.

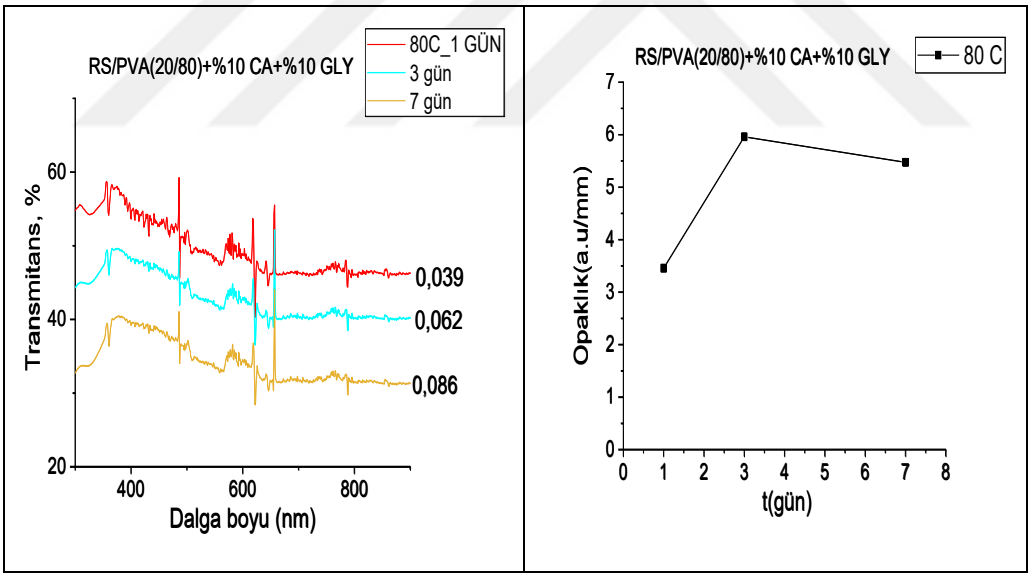
Termal işleme tabi tutulan filmlerin opaklığa etkisini incelemek için Sabit RS/PVA(20/80)+%10 GLY kompozit filmlerin ve CA katkılı filmleri T=130 °C de ısıl işlem uygulanmış UV viz spektrumlarından filmlerin opaklık değerleri hesaplanmış ve Şekil 3.54'de gösterilmiştir.



Şekil 3.54 RS/PVA(20/80)+%10 GLY kompozit filmlerin ve CA katkılı filmleri T=130 °C de ısıl işlem uygulanmış UV-Viz etkisinden sonra a) UV-Viz spektrumları b) Opaklık değerleri

Kısa süreli yüksek sıcaklıkta çapraz bağlanmayı daha da arttırmak için yapılan termal işlemden sonra, özellikle artan CA oranlarıyla filmlerin opaklık değerleri %2 CA oranına kadar azalmakta ve daha sonra tekrar artmaktadır. Bu değişim, sıcaklık etkisi olmadan elde edilen ölçümlerle çok benzemektedir. 130 °C de 5 dk ısıtma etkisiyle, CA oranının %1 ve 2 olduğu örnekler için değerlerin çok değişmediği ve azalmadığı fakat özellikle %10 CA değeri için sıcaklık etkisi olmadan elde edilen değerlerden daha fazla olduğu görülmektedir. Özellikle %10 CA oranı için fazla miktarda CA moleküllerinin filmlerde daha çok plastikleştirici gibi rol oynarken, aynı zamanda termal hareket ve mobilitelerinde artmasından, ışığın daha serbest moleküller zincirlerden saçılma olasığı arttığından, ışık geçirgenliği azaldığı ve opaklığın arttığı düşünülmektedir.

Ayrıca sabit sıcaklıkta uzun süreli sıcaklık etkisinin filmlerin ışık geçirgenliği ve opaklık değerlerini incelemek için, RS/PVA(20/80)+%10 CA+%10 GLY filmleri 1-3 ve 7 gün süreyle 80 °C de tutuluktan sonra UV-Viz spektrumları elde edildi. Spektrumlardaki değişimleri şekil 3.55' de görülmekedir.

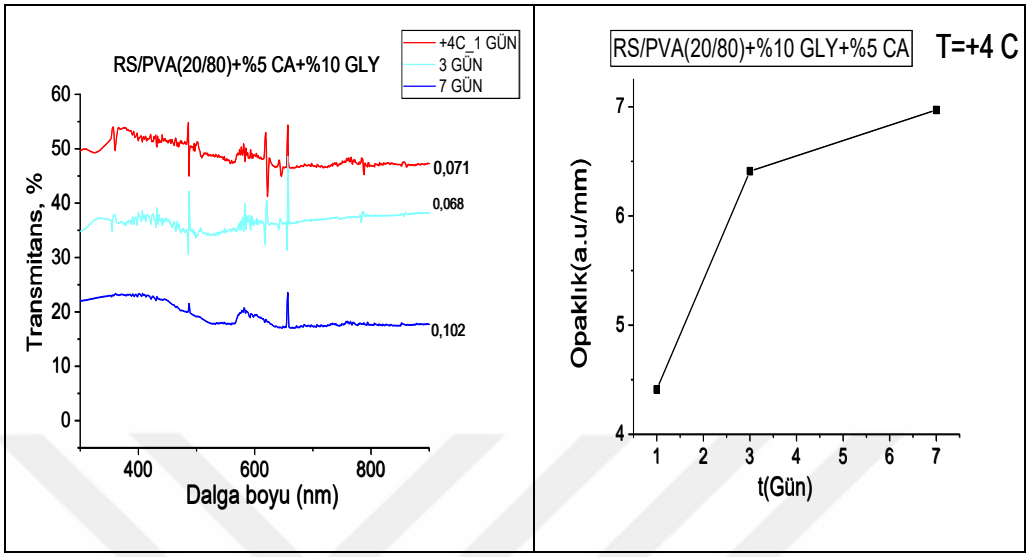


Şekil 3.55 RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%10 CA filmlerin 80 °C de termal işlemden sonra a) UV-Viz spektrumları b) Opaklık değerlerinin termal işlem süresine bağlı olarak değişimleri.

80 °C de termal işlemden sonra, artan termal işlem süresine bağlı olarak filmlerin ışık geçirgenliklerinin azaldığı ve buna karşılık opaklık değerlerinin önemli derecede arttığı görülmektedir.

Ayrıca, paketlenmiş gıda ürünlerinin buzdolabı gibi düşük sıcaklıklarda korunması durumunda, kullanılan filmlerin opaklık ve ışık geçirgenliklerinde bir değişme olup

olmadığını anlamak için, bu kez RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5 CA filmleri farklı sürelerde +4 °C de buzdolabında tutulduktan sonra, elde edilen filmlerin UV-Viz spektrumlarındaki değişmeler Şekil 3.56'da görülmektedir.



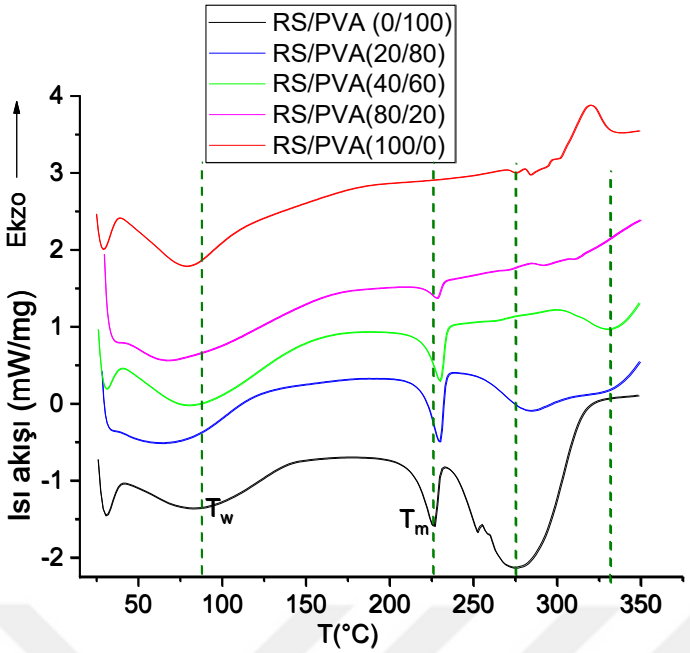
Şekil 3.56 RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5CA filmlerin +4 °C de termal işlemden sonra a) UV-Viz spektrumları b) opaklık değerlerinin termal işlem süresine bağlı olarak değişimleri.

Spektrumlardaki değişimlerden, artan buzdolabında saklama süresine bağlı olarak filmlerin ışık geçirgenliklerinde hemen hemen yarı yarıya azalma gözlenirken, opaklık değerlerininde 80 °C deki yüksek sıcaklıktaki değişime benzer şekilde arttığı görülmektedir. Burada özellikle filmlerin buzdolabı ortamındaki su moleküllerini absorblayabilme özelliğinden dolayı, absorbe ettikleri su moleküllerinin de film yapısındaki polimer zincir ve molekülleriyle de etkileşmelerinden çeşitli hidrojen bağları yaparak fiziksel çapraz bağlanmalar ve gelen ışını dağıtacak saçıcı merkezler oluşturduğu düşünülmektedir. Böylece gelen ışığın geçirgenliğinin azalarak, opaklık değerini arttırdığı farzedilmektedir.

3.5.4 RS/SF/PVA Kompozit Filmlerin DSC Ölçüm Sonuçları ve Analizleri

3.5.4.1 RS/PVA Kompozit Filmlerin DSC Ölçüm Sonuçları

Farklı RS/PVA katkılı kompozit filmlerin DSC eğrilerindeki değişimler şekil 3.57'de görülmektedir. Bu filmlerin termal karakteristiklerini belirten sıcaklık değerleri, erime entalpi ve kristallenme dereceleri Tablo 3.30 ve 3.31'de verilmiştir.



Şekil 3.57 Farklı oran RS/PVA filmlerin DSC eğrileri

Tablolar içeresinde; Suyun buharlaşmasını-Tw, PVA'nın erime sıcaklığını-Tm ve Ayrışma sıcaklığını-T1, RS'nin ayrışma sıcaklığını T2, sitrik asitin ayrışmasını-T_{CA} olarak gösterilmiştir.

Tablo 3.30 Farklı oranlarda RS/PVA filmlerinin DSC eğrilerinde gözlenen termal özelliklerine ait sıcaklık değerleri

RS/PVA	Tw(°C)	Tm(°C)	T1(°C)	T2(°C)
0/100	82,97	226,97	274,94	-
20/80	64,27	230,27	284,63	332,07
40/60	81,06	230,06	-	332,07
80/20	67,73	228,73	292,09	312,29
100/0	78,99	-	284,30	-

Tablo 3.31 Farklı oranlarda RS/PVA filmlerinin DSC eğrilerinde gözlenen termal özelliklerine ait sıcaklık değerleri

RS/PVA	Erime Entalpisi	Tm(°C)	Kristallenme derecesi (%)
0/100	49,62	226,97	34,93
20/80	58,21	230,27	41,00
40/60	50,23	230,06	35,37
80/20	12,03	228,73	8,47

Literatürdeki çalışmalardan, PVA nın ve kristallenme sıcaklığı 189 °C ve camsı geçiş sıcaklığı 77 °C da olduğu ve erime sıcaklığının 217°C-225°C civarında olduğu bildirilmektedir (Shetty & Rao, 2022; Dai vd., 2002; Tsukada vd., 1994). Başka bir çalışmada PVA nın soğutmada karşılaşılan kristallenme pikinin 210 °C de olabileceği belirtilmiştir (Uddin vd., 2011). Şekil 3.57'deki spektrumlarda 82,97 °C de yapıda bulunan suyun buharlaşmasına ait olan pikin artan RS oranı ile dalgalı bir değişim gösterirken, genelde azalma eğilimi olduğu söylenebilir. Bunun yanında, PVA nın erime sıcaklığı 226,97 °C de gözlenmiştir. Literatürde pirinç nişastası filmlerinin erime sıcaklığı 153-173,7 °C olarak bulunmuştur (Aghazadeh, vd., 2018; Rachtanapun, vd., 2022). Fakat bizim spektrumlarda artan RS miktarıyla özellikle belirgin bir ayrı RS ye ait erime piki görülmemiştir. Bu piklere ilave olarak yine PVA nın termal ayrışmasına ve bozunmasına atfedilen 274,94 °C de belirgin bir endotermik pik görülmektedir. Artan RS oranıyla filmlerdeki erime sıcaklığı genel olarak üst sıcaklık değerlerine kaydığı görülmektedir. Aynı zamanda, termal bozunmaya atfedilen pik değerinin de 274 °C civarından 284-292 °C değerlerine doğru arttığı görülmektedir. Bu değerlerin yukarıya doğru kayması ise, artan RS ile filmlerin termal stabilitelerinin de arttığını işaret etmektedir. Bunun hemen öncesinde 247,01 °C de PVA da gözlenen bir pik daha görülmektedir ve bu pik de yine PVA nın termal bozunmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Spektrumlarda özellikle RS nin katkı oranının %20 ve %40 olduğu filmlerde 312-332 °C civarlarında değişen bir endotermik pik farkedilmektedir. Bu piklerin de yine, ileri termal degradasyon neticesinde ortaya çıktığı düşünülmektedir.

DSC spektrumlarından ayrıca RS/PVA karışım filmlerinin erime piklerinin entalpi değerlerinden (ΔHm) ve %100 kristal PVA nın erime pik değeri (ΔH_m^0) kullanılarak aşağıdaki bağıntı ile filmlerin % kristallenme dereceleri hesaplanabilmektedir:

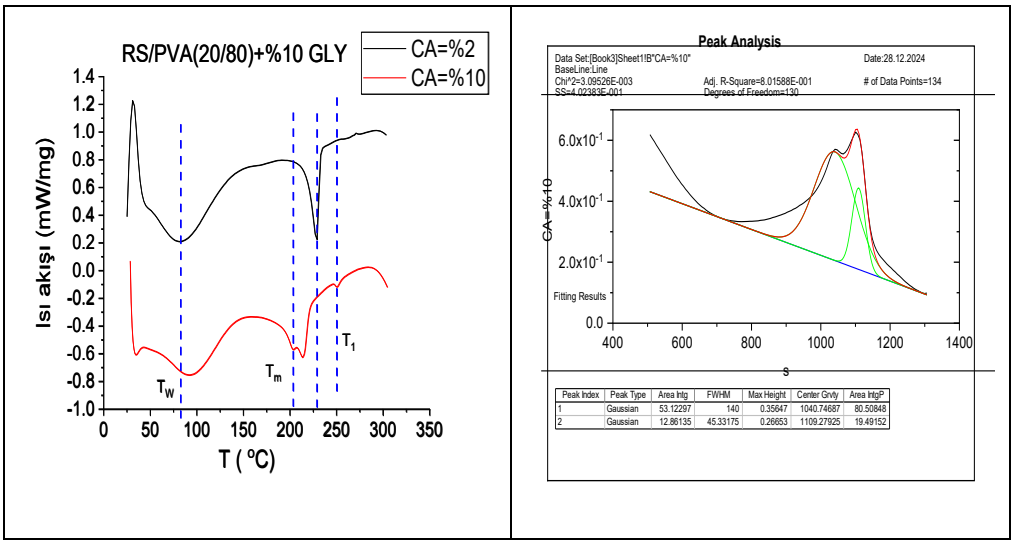
$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} x100$$

Burada %100 kristal PVA nın ΔH_m^0 entalpi değeri 142 j/g olarak alınmaktadır (Nishio vd.,1989). RS/PVA kompozit filmlerden elde edilen kristallenme değerleri Tablo 3.31' de verilmiştir.

Bu tabloda saf PVA filmlerin kristallenme derecesi %35 civarında olduğu hesaplanmıştır. Artan RS oranlarıyla filmlerin kristallenme derecesinin %20 RS oranı için bir artış gözlenirken sonrasında yavaş yavaş azaldığı görülmektedir. Bunun da özellikle %20 katkı oranlarında RS den gelen kristallenmelerin etkisinin olduğu düşünülmektedir. Özellikle RS oranının 80 olduğu durumda kristallenme oranının bayağı düştüğünü ve saf RS filmlerin ise bir kristallenme göstermediği görülmüştür. Nişasta durumunda bir endotermik pik göstermemesinin sebebi, nemin varlığı, amorf zincir segmentlerinin hareketlerini engelleyen fiziksel çapraz bağlama ve normal termal davranış göstermeyen kristal fazların varlığından dolayıdır (Sreedhar, B., vd., 2018).

Aynı zamanda başka bir çalışmada nişastada bulunan suyun stabil olmamasından ve çoklu geçişlerden dolayı nişastanın geleneksel termoplastiklerden çok daha kompleks termal özellikleri olduğu belirtilmiştir (Yu, L., & Christie, G., 2001).

Farklı CA oran katkısının filmin DSC diagramlarına etkisi Şekil 358'de görülmektedir. Karakteristik termal piklerin sıcaklıkları ve değişimler Tablo 3.32' de verilmiştir. Burada artan CA etkisi ile 82 °C civarında görülen suyun ve uçucu ürünlerin buharlaşmasına atfedilen pikin tepe değerinin daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. Burada özellikle artan CA miktarı ile CA de bulunan C=O grupları ile su molekülleri arasında da moleküller arası etkileşimlerden özellikle Hidrojen bağı etkileşimlerinin fazlalaştığı ve dolayısıyla su moleküllerinin daha güçlü H bağlanmalarından dolayı bu su moleküllerinin buharlaşmasının daha yukarı sıcaklık değerlerine kaydırmıştır.

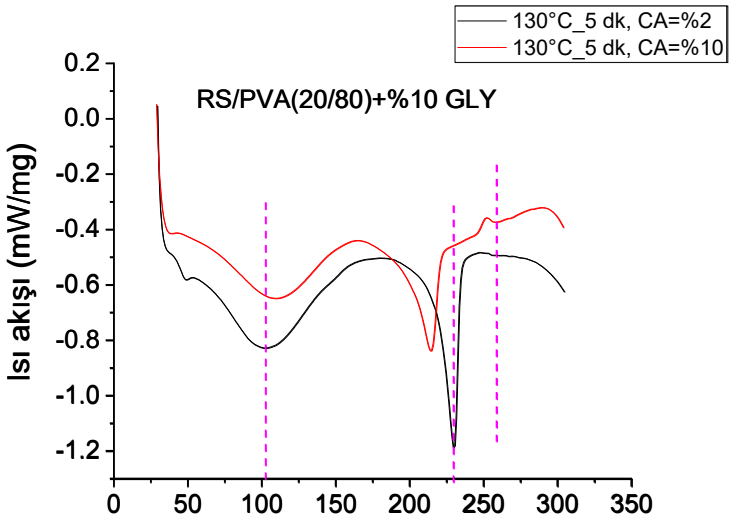


Şekil 3.58 a)RS/PVA+%10GLY filmlerin farklı CA oranlarında DSC eğrileri ve b) pik analizi

Aynı zamanda erime pik değerinin de daha düşük sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. Literatürde sitrik asitin dekompozisyonunun 160 °C civarında başlayıp 233 °C civarlarına kadar sürdüğü belirtilmektedir (Wiecinska, P., 2016). Burada, özellikle CA=%10 olan örneklerde 204 °C civarında gözüken pikin sitrik asitin dekompozisyonuna ait olacağı farzedilmektedir. Şekil 3.58(b)' de özellikle hem sitrik asit hem de PVA ve RS yapılarından kaynaklanan erime piklerinin birleşimi olarak düşünülen pikin eğri uydurma (curve fitting) metodu ile analizinden elde edilen, erime entalpi ve kristallenme derecesi Tablo 3.32'de verilmektedir. Burada, özellikle RS/PVA (20/80) filminin kristallenme oranının artan CA oranı ile açık bir şekilde azaldığı görülmektedir.

Tablo 3.32 RS/PVA(20/80)+%10 GLY kompozit filmlerin farklı CA oranlarında DSC eğrilerinde gözlenen termal özellikleri

CA (%)	**Tw(°C)**	**T_{CA}(°C)**	**Tm(°C)**	**T1(°C)**	**Erime Entalpisi**	**Kristallenme derecesi (%)**
2	82,75	-	229,18	-	44,83	31,57
10	96,64	204,20	213,86	250,80	12,86	9,05



Şekil 3.59 130°C kısa süreli ısıtılmış RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin farklı CA oranlarında DSC eğrileri

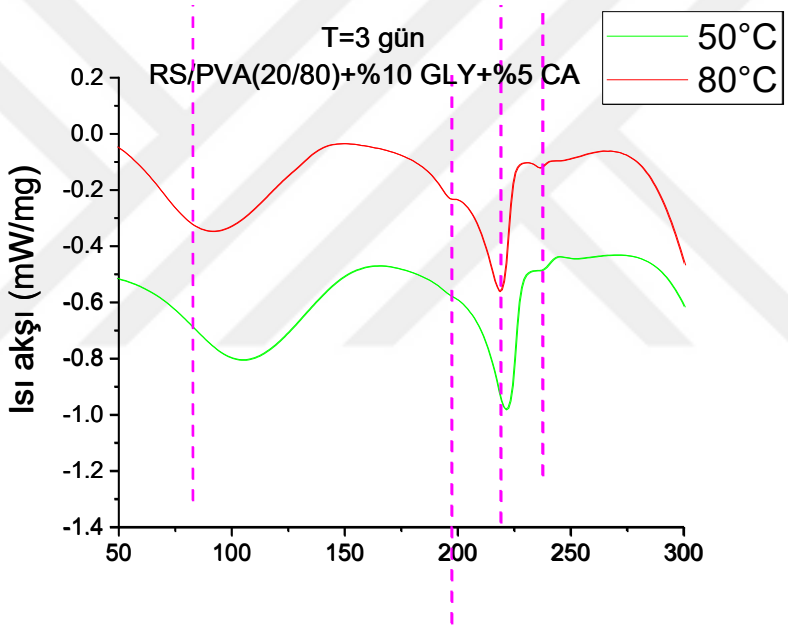
Tablo 3.33 130 °C de kısa süreli ısıtılmış RS/PVA (20/80) +%10 GLY filmlerin DSC eğrilerinde gözlenen termal özelliklerine CA miktarına bağlı etkisi

CA (%)	**Tw(°C)**	**Tm(°C)**	**T1(°C)**	**Erime entalpisi**	**Kristallenme derecesi (%)**
2	102,54	229,58	256,63	55,50	39,0
10	110,20	214,18	258,86	41,79	29,42

130 °C de kısa süreli ısıtma etkisi ile, artan CA oranı ile suyun ve uçucu ürünlerin buharlaşmasına ait olan pikin değerinin, T=20 °C deki örneklerdeki gibi yukarı değere kaydığı görülmektedir. Erime sıcaklığında ise, benzer şekilde artan CA ile bir azalma gözlenirken. Termal ayrışma sıcaklığına atfedilen sıcaklığın hemen hemen aynı çıktığı görülmektedir. Tablo 3.32 deki değerler ile karşılaştırıldığında, %2 ve %10 CA olan örneğin erime sıcaklık pik değerinin bu kısa ısıtma süresi ile pratik olarak değişmediği görülmektedir. Önemli kayma miktarının Tw sıcaklık değerinde olduğu anlaşılmaktadır. Bu ise çok kısa sürede de olsa yüksek sıcaklıkta termal işlem görmüş filmlerden su ve bazı uçucu düşük moleküllerden bir miktarının buharlaşmasından ve artan moleküller arası etkileşmelerden dolayı, kalan su ve uçucu moleküllerin çoğunun koparılıp buharlaşması için sıcaklığın daha yukarılara çıktığı görülmektedir. Tablo 3.33' de ise, özellikle 130 °C de kısa süreli ısıtmadan sonra, artan CA oranı ile kristallenme derecesinin biraz düştüğü

görülmektedir. Burada, özellikle çok kısa süre de çapraz bağlanmanın arttığından dolayı, kristallenmenin olumsuz etkilendiği hissedilmektedir. Bu değerlerin, 130 °C de ısıtma işlemi görmemiş örneklerle karşılaştırdığımızda, CA oranın %2 olan örneğin kristallenmesinin bir miktar arttığı görülmesine rağmen, özellikle CA oranının fazla olduğu, %10 olan örneğe göre kristallenmenin bayağı düştüğü görülmektedir. Burada da özellikle sıcaklığın çapraz bağlanmayı önemli derecede arttırdığı görülmektedir.

Bu sonuçlara ilave olarak, sabit bir ısıtma süresinde, T= 3 gün, farklı sıcaklıklardaki termal işlemin DSC eğrilerine etkisi incelendi. Şekil 3.60'da RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin 50 °C ve 80 °C de 3 gün termal işlemden sonraki DSC eğrileri görülmektedir.



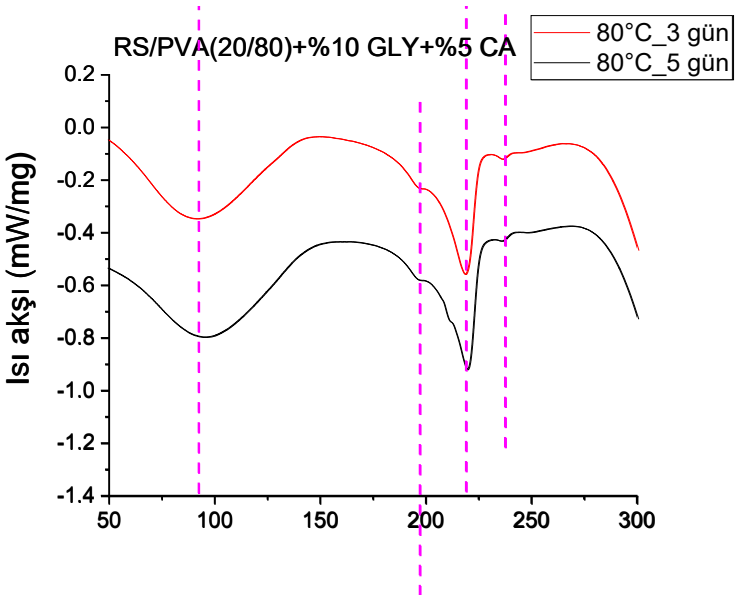
Şekil 3.60 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin 50°C ve 80°C de 3 gün termal işlemden sonraki DSC eğrileri

Tablo 3.34 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin 50 °C ve 80 °C de 3 gün termal işlemden sonraki DSC eğrilerinde gözlenen termal özelliklerin etkisi

Termal işlem sıcaklığı(°C)	**Tw(°C)**	**T CA(°C)**	**Tm2(°C)**	**T1(°C)**	**Erime entalpisi+CA ayrışma entalpisi**
50	106,83	198,15	221,68	238,30	54,95
80	92,33	197,53	218,87	236,79	55,13

Bu tablodaki değerlerden, artan termal etki sıcaklığı ile suyun ve düşük moleküllü birleşiklerin yapıdan buharlaşmasına atfedilen Tw sıcaklık değerinin artan sıcaklık değeri ile arttığı görülmektedir. Burada erime sıcaklığı bir miktar artmışken, 80°C de termal işlemden sonra çok az azalmış gibidir. T1 Termal dekompozisyon sıcaklık değeri belirgin olarak görünmezken, bu değerin artan sıcaklık için 1-2 derece değiştiği azaldığı görülmektedir. Sonuç olarak 50 °C ve 80 °C de termal etkinin termal geçiş sıcaklıklarını çok fazla değiştirmediği görülmektedir. Tablo 3.34 deki özellikle erime pikinin baskın olduğu yerdeki erime entalpisi ve aynı zamanda bu pik altına tahmin ettiğimiz CA dekompozisyon entalpisine ait pikin toplam entalpi değerlerinin artan sıcaklık etkisi hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Burada bu geniş pikin hem erime pikine hem de CA in düşük miktardaki dekompozisyonuna ait piki kapsadığından, 80 °C de CA nın dekompozisyon pikinin biraz arttığı dolayısıyla bu durumda kristallenmenin bir miktar azaldığı düşünülmektedir.

Aynı zamanda termal işlem sıcaklığını sabit tuttuğumuzda, RS/PVA (20/80)+%10 GLY+%5 CA örneklerini farklı sürelerde ısıttığımızda, DSC spektrumların şeklinde (Şekil 3.61) termal karakteristik sıcaklıklarında ve erime entalpi kristallenme derecelerinde hemen hemen çok bir değişiklik olmadığı görülmektedir. (Tablo 3.35).



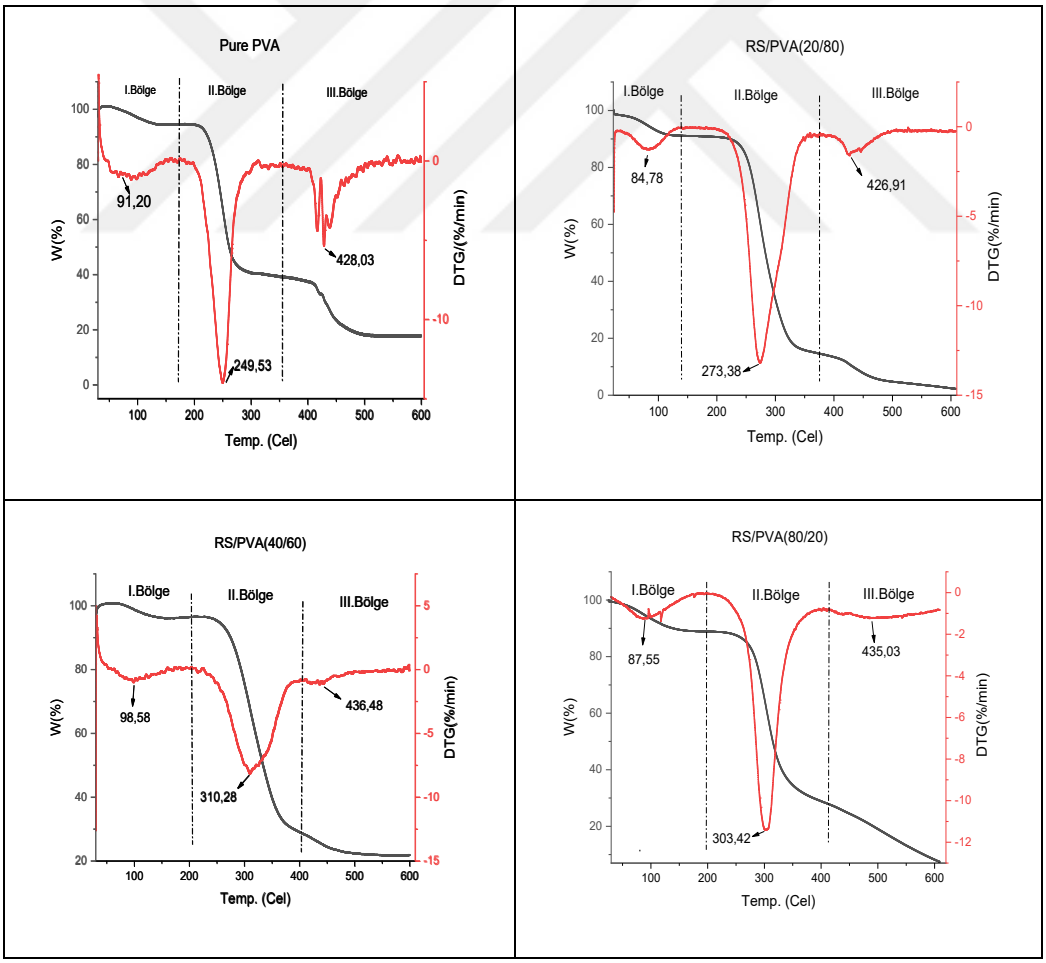
Şekil 3.61 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin 80°C farklı gün termal işlemden sonraki DSC eğrileri

Tablo 3.35 RS/PVA(20/80)+%10GLY+%5CA filmlerin 80 °C de farklı gün termal işlemden sonraki DSC eğrilerinde gözlenen termal özelliklerin etkisi

80 °C	Tw(°C)	T CA(°C)	Tm2(°C)	T1(°C)	Erime entalpisi+CA ayrışma entalpisi
3 gün	92,33	197,53	218,87	236,79	55,13
5 gün	94,45	197,51	220,02	237,01	55,48

3.5.5 RS/PVA/CA Kompozit Filmlerin TGA-DTG Ölçümleri ve Analizleri

Farklı oranlarda RS/PVA kompozit filmlerine çapraz bağlayıcı CA katkısı ile elde edilen filmlerin termal stabilitelerini incelemek üzere TGA ve DTG analizlerine bakılmıştır. Şekil 3.62'de farklı oranlarda elde RS/PVA filmlerin analizi verilmiştir. Ayrıca, kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklık aralıkları ve kütle kayıpları değerleri Tablo 3.36'de verilmektedir.



Şekil 3.62 RS/PVA kompozit filmlerin farklı oranlarıyla TGA ve DTG ölçüm termogramları

Tablo 3.36 RS/PVA filmlerinin sıcaklık aralıkları ve kütle kayıpları değerleri

	I.Bölge			II.Bölge			III.Bölge		
RS/PVA	$T_{I\text{-onset-offset}}$ (°C)	T_{peak} (°C)	Kütle kaybı (%)	$TI_{I\text{-onset-offset}}$ (°C)	T_{peak} (°C)	Kütle kaybı (%)	$TIII_{\text{-onset-offset}}$(°C)	T_{peak} (°C)	Kütle kaybı (%)
0/100	30-188	91,20	6,56	188-345	249,53	54,71	345-600	428,03	21,63
20/80	30-200	84,78	8,95	200-365	273,38	76,1	365-600	426,91	12,45
40/60	30-202	98,74	4,27	202-403	310,53	67,56	403-600	432,78	7,18
80/20	30-210	87,55	10,67	210-410	303	59,89	410-600	435,03	21,94

Rahman, vd., (2010) göre, DTG eğrileri 3 degradasyon adımını göstermektedir. Bu degradasyonlar yaklaşık 90; 303, ve 495 °C civarlarında görülmektedir (Zanela, vd., 2018).

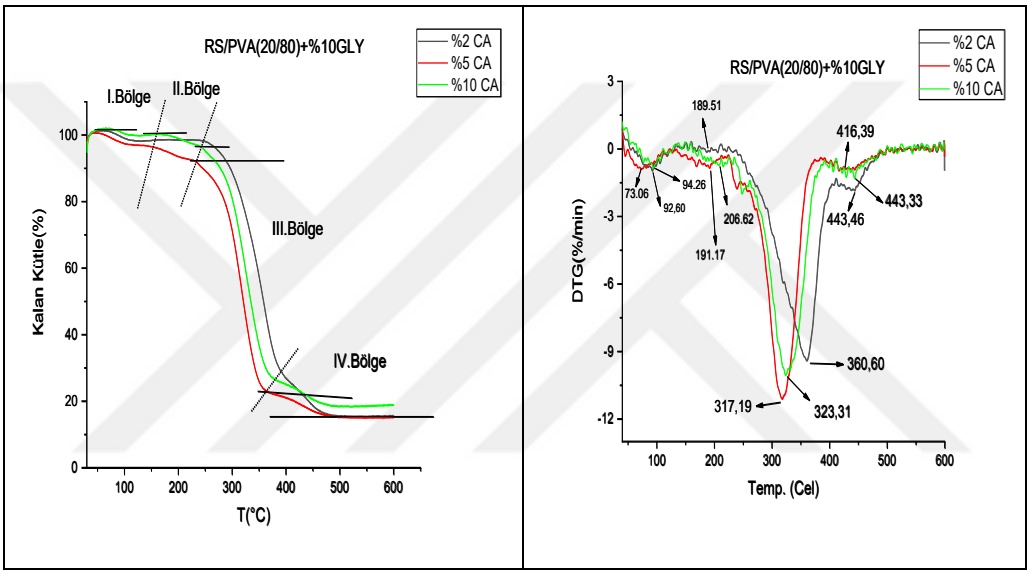
Rahman ve diğerlerine göre, PVA/RS ve gliserol ile plastikleştirilmiş bu kompozit filmlerin degradasyonu 3 faza ayrılır (Rahman, vd., 2010). 1. Degradasyon fazı 200 °C altında meydana gelir. Bu bizim spektrumumuzda 30-172 °C arasında meydana gelmektedir. Bu bölge su gibi uçucu ürünlerin buharlaşmasına atfedilir. 2. Faz yaklaşık 175-500 °C arasında meydana gelir. Ciddi ana zincir, yan gruplar, küçük hidrokarbon bozunma ürünleri (alkenler, alkanlar, ve aromatikler gibi degradason ürünlerinin sonraki buharlaşmalarıyla beraber) üreten depolimerizasyon ile ilgilidir. 3. Faz ise 500 °C üzerinde meydana gelir ve organik maddelerin karbonizasyonuna karşılık gelir.

RS/PVA (20/80) filmlerini göz önüne alırsak, yine aynı şekilde 3 degradasyon bölgesi gözlenmektedir. 1. Degradasyon bölgesini karşılaştırdığımızda, bu bölgenin başlangıç (onset) ve bitiş (offset) sıcaklıkları artan RS oranıyla arttığı ve bu bölgedeki kütle kaybının da genel olarak arttığı görülmektedir. 1. Pik değerinin daha yüksek degree kaymaktadır. Buna benzer olarak 2. Bölgedeki termal bozunma sıcaklıklarının yüksek sıcaklık değerine kaymasına ragmen RS katkılı filmleri kendi aralarında karşılaştırdığımızda bu bölgede kütle kaybının artan RS ile daha azaldığı görülmektedir. 2. Maksimum degradasyon Pik değerinin de 273 °C den 303 °C ye kaydığı görülmektedir. Sanki bu bölge için termal stabilitesinin daha fazla olduğunu söyleyebiliriz.

Fakat artan RS oranıyla, 3. Bölgede kütle kaybının yine genel olarak azaldığı, bununda yine filmlerin bu bölge için termal stabilitelerinin daha iyi olduğunu

göstermektedir. Fakat, sadece RS oranı % 80 olan filmlerin bu bölgedeki kütle kaybının diğerlerinden daha fazla olduğu görülmektedir. Genel olarak, bu 3. Bölgede termal bozunma pikin maksimum değerinin artan RS katkı oranıyla 426 °C den 435 °C ye yükseldiği görülmektedir.

Diğer taraftan sabit RS/PVA(20/80)+%10 GLY kompozitlerine çapraz bağlayıcı CA katkısı ile elde edilen filmlerin TGA spektrumlarına etkisi incelenmiş olup Şekil 3.63'de görülmektedir. Sıcaklık değerlerine bağlı olarak kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklık aralıkları ve kütle kayıpları değerleri Tablo 3.37'de listelenmiştir.



Şekil 3.63 RS/PVA(20/80)+%10 GLY kompozit filmlerin CA oranlarıyla TGA-DTA ölçüm değeri

Tablo 3.37'e dikkat edilirse, I.bölge suyun buharlaşmasına atfedilen birinci termal bozunma bölgesi olarak adlandırılır. Çapraz bağlı kompozitlerin birinci bölgede üç büyük zirve gösteriyor (Şekil 3.63 B). Sitrik asit termal ayrışması 150°C ile 220 °C arasında bir adımda gerçekleşir.

Bizim spektrumlarda ıı. Bölgede 154-250 °C sıcaklık aralığın da 189- ve 237-250 °C civarında gözlenen iki pik gözükmektedir. Bu bölgedeki kütle kayıpları filmlerde bulunan ve polimer çözeltisindeki kalan sitrik asidin kompozisyonel değişimlerine atfedilebilir (Stone vd., 2013)

Tablo 3.37 RS/PVA(20/80) filmlerinin termal yıpranma bölgelerinde kütle kayıp ve pik değerlerine CA katkısının etkisi

	I.Bölge			II.Bölge			III.Bölge			IV.Bölge		
RS/PVA (20/80)+ %10GLY	**$T_{I-onset-offset}$ (°C)**	**T_{peak} (°C)**	**Kütle kaybı (%)**	**$T_{I-onset-offset}$ (°C)**	**T_{peak} (°C)**	**Kütle kaybı (%)**	**$T_{I-onset-offset}$ (°C)**	**T_{peak} (°C)**	**Kütle kaybı (%)**	**$T_{I-onset-offset}$ (°C)**	**T_{peak} (°C)**	**Kütle kaybı (%)**
RS/PVA (20/80)	30-200	84,78	8,95				200-365	273,38	76,1	365-600	426,91	12,45
%2CA	30-156	92,60	2,71	156-250	189,51	0,43	250-391	360,60	68,94	391-600	443,46	13,32
%5CA	30-154	73,06	4,17	154-235	191,17	4,73	235-364	317,19	68,54	364-600	416,39	7,94
%10CA	30-159	94,26	1,77	159-246	206,62	3,8	246-380	323,31	69,41	380-600	443,33	7,66

RS/PVA(20/80)'nın termal özellikleriyle, RS/PVA(20/80)+%10GLY+%CA, örneği karşılaştırıldığında, her bölgede kütle kayıpları ve degradasyon bölgelerinin başlangıç sıcaklıklarını karşılaştırdığımızda, CA oranı arttıkça kütle kayıplarının azaldığı ve termal degradaasyon sıcaklık başlangıç değerlerinin daha üst sıcaklıklara doğru kaydığı görülmüştür. Genel olarak CA etkisi ile termal stabilitenin arttığı görülmüştür. Literatürede sitrik asit ile PVA nın çapraz bağlama yapısı incelendiğinde moleküller arasında hidrojen bağlarının meydana geldiği belirlenmiş olup çapraz bağlanan film örneklerinin termal kararlılığının yükseldiği kanıtlanmıştır. Literatüre benzer olarak, bizim CA çapraz bağlı filmlerin termal stabilitesi artmıştır (Wang vd., 2014).

3.5.6 RS/PVA/CA+GLY Kompozit Filmlerin XRD Spektrumlarının Analizi

3.5.6.1 RS/PVA Kompozit Filmlerin XRD Sonuçları

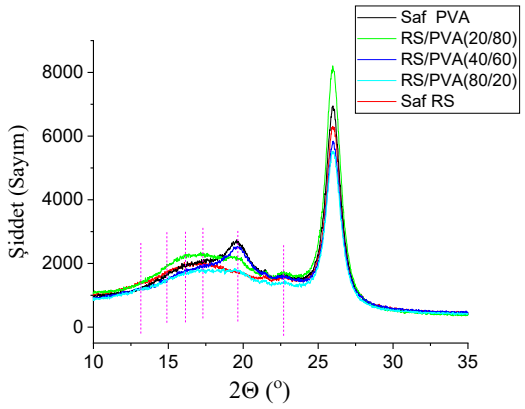
Şekil 3.64'de RS/PVA kompozit filmlerin XRD spektrumları ve artan RS katkısı ile spektrumlardaki değişmeler görülmekte olup hem RS, PVA hem de CA içeren filmlere ait XRD spektrumlarında gözlenen pikler ve bunların ait olduğu düzlemler Tablo 3.38'de verilmektedir.

Tablo 3.38 RS ve PVA polimerlerin XRD spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler ve tanımlamaları

2θ	Kristal düzlemi	Bant tanımı	Referans
11,3°-13,88°	(111)		(Mahendia vd 2010; Nasar vd 2009; Assender vd 1998; Aksakal vd 2022)
19,4°-19,88°	(101)	PVA monoklinik birim hücre	(Gupta vd 2009; Aksakal vd 2022; Shetty ve Rao 2022; Nasar vd 2009; Liu ve Niyogi 2019; Assender, H. vd Windle 1998)
20,18°	(101)	PVA monoklinik birim hücre	(Gupta vd 2009)
15.3°,		Nişasta	(Nasar vd. 2009;Wang vd 2020).
17.1°-17,4°		Nişasta	(Wang vd 2020; Cai vd 2019;Nasar vd. 2009)
18.2°		Nişasta	(Nasar vd. 2009;Wang vd 2020).
19,6°;20,2°			(Cai vd. 2019)
22°			(Cai vd. 2019)
23,5°		Nişasta	(Wang vd. 2020;Nasar vd. 2009)

Farklı nişastalarla yapılan deneysel bir çalışmada, nişastanın 2θ = 15.3°, 17.1°, 18.2° ve 23.5° da güçlü pikler gösterdiği bildirilmektedir (Wang, T. W., 2020). Ayrıca Bertoft **,** E. (2015) çalışmasında Nişasta kristalleri genellikle 2θ = 15°, 17°, 23°, ve 26° pikler gösterdiğini bildirilmektedir.

Spektrumlarda gözlenen piklerin pozisyonları ve şiddetleri Şekil 3.64'de verilmiştir.



Şekil 3.64 Farklı RS/PVA oranlarının filmlerin XRD spektrumlarına etkisi

Şekilde PVA nın pikleri, genellikle 16° ; 19° civarı ve 22° ve 26° civarında gözlenmektedir. Saf nişastada ise genelde 10° ile 25° arasında gözlenen pikler bu bölgede daha geniş bir pik olarak üst üste binmiş şekilde görünmektedir.

Doğal nişastanın pikleri, genellikle 11.38, 15.28, 17.48, 18.18, 23.38 ve 26.78'lik X-ışını kırınımı pikleri gösterdiğini gösterdi; A tipi bir yapı sunduğunu ve piklerin plastikleştirilmesinin ardından 12.98, 19.88 ve 22.68'de Vh kristalin tipte bir yapının karakteristiği olduğunu gösteriyor (Buleon vd., 1998).

Nişastada gözlenen A tipi Ve H tipi yapılara göre değişim gözlenebiliyor, fakat bizdekilerde genelde; 13; 15; 17; 20; 22 ve 26 da gözleniyor bununda literatürdeki değerler (Sreekumar, vd., 2012; Van Soest vd., 1996) ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

Şekilde özellikle nişasta miktarı arttıkça, PVA nın fazla olduğu zaman elde edilen, 20° civarındaki pikin şiddetinin azaldığı ve 13; 15; 17 civarındaki piklerin şiddetlerinin arttığı hissedilmektedir. 25° civarındaki merkezi pikin şiddeti belirli bir RS miktarına kadar arttığı ve daha sonra azaldığı görülmektedir. Bu gözlenen piklerin pik şiddet değerlerindeki değişimler Tablo 3.39'da görülmektedir. Spektrumlarda gözlenen pikler, PVA ve RS nin kristal bölgelerinden gelen pikler olduğu için, piklerin şiddetlerinin toplamları ise yapıdaki kristallenmeyle orantılı olacağından dolayı, piklerin toplam şiddetlerinin karşılaştırılmasından, özellikle RS nin %20 oranına kadar filmlerin kristallenmesinin olumlu olarak arttığı fakat daha sonraki RS miktarları ile göreceli olarak azaldığı görülmektedir. RS katkısının PVA polimer zincirlerinin düzenlenmesini etkilediği ve ayrıca kendisininde kristal domainleri oluşturmasıyla, PVA kristallenmesi azalırken, RS nin kristallenme oranının %20 RS oranına kadar arttığı ve sonrasında ise onunda azaldığı, dolayısıyla toplam kristallenmenin azaldığı düşünülmektedir.

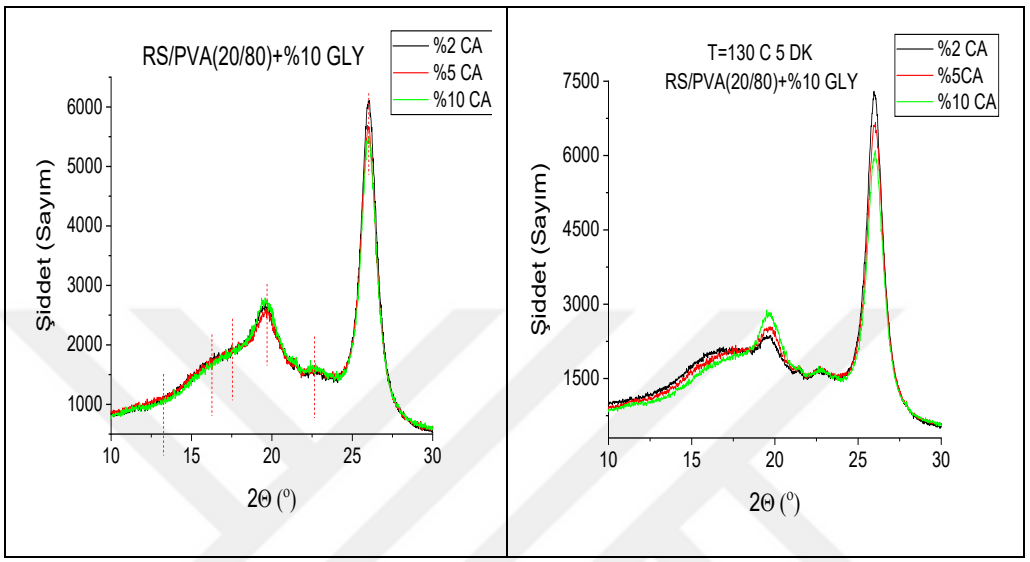
Tablo 3.39 Farklı oranlarda RS/PVA filmlerinin XRD spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler ve şiddetleri

Pik tanımlaması		**Saf PVA**	**RS/PVA (20/80)**	**RS/PVA (40/60)**	**RS/PVA (80/20)**	**Saf Nişasta**
R	2θ(°)	-	13,75	13,08	13,40	13,06
	Şiddet (cps)		1549	1185	1214	1376
RS	2θ(°)	-	14,70	15,76	15,04	15,03
	Şiddet (cps)	-	1847	1699	1549	1762
PVA	2θ(°)	16,33	16,16	16,19	16,14	-
	Şiddet (cps)	1955	2242	1770	1683	-
PVA+RS	2θ(°)	13	13,05	13,05	13,03	13,06
	Şiddet (cps)	1215	1384	1202	1180,10	1392
RS	2θ(°)	-	17,32	17,26	17,23	17,15
	Şiddet (cps)	-	2350	1903	1851	2074
PVA (101)+RS	2θ(°)	19,51	19,21	19,60	19,41	20,0
	Şiddet (cps)	2711	2198	2539	1857	1685
PVA (200) +RS	2θ(°)	22,69	22,76	22,58	22,76	22,67
	Şiddet (cps)	1717	1751	1655	1507	1562
PVA+RS	2θ(°)	25,99	25,96	26,00	26,03	25,97
	Şiddet (cps)	6973	8219	5859	5523	6314
	Toplam şiddet	14571	21540	17812	16364	16165

Bu tablodaki değerler incelendiğinde, özellikle PVA ya ait merkezi pikin altında, 15,03° ve 17,15 ° de pirinç nişastasına ait piklerin olduğu hissedilmektedir. Burada bu pikler diğer şiddetli pikin altında kalıp süperpoze olduğundan çok belirgin olmamakla beraber bu piklerin varlığı yinede anlaşılmaktadır. Buna ilave olarak RS katkısından kaynaklı 15,03° de gözlenen pikin şiddeti artan RS ile biraz arttığı aynı zamannda 17,15 civarındaki pikin değeri de artmaktadır. Bu piklerin varlığıyla beraber PVA nın merkezi geniş piki de etkilendiğinden, merkezi pikin genişliği arttığı dolayısıyla bunun da kristal büyüklüğünü azaltıcı yönde etki yaptığını düşünebiliriz. 25° ve 25-26° civarında gözlenen piklerin şiddetleri karşılaştırıldığında, RS/PVA(20/80) oranındaki film için şiddetlerin arttığı ve sonra bir miktar azaldığı görülmektedir.

3.5.6.2 Çapraz Bağlayıcı Sitrik Asitin ve Sıcaklığın RS/PVA(20/80)+%10 GLY Kompozit Filmleri XRD Spektrumlarına Etkisi

Şekil 3.65'de RS/PVA(20/80)+%10 GLY filmlerin XRD spektrumlarına artan CA oranlarının etkisi görülmektedir. Ayrıca, Spektrumlarda gözlenen karakteristik pikler ve pik şiddetleri Tablo 3.40'da verilmektedir.



Şekil 3.65 a) RS/PVA(20/80)+%10GLY filmlerin XRD spektrumlarına farklı CA oranında katkıların etkisi b)T=130°C termal işlemin etkisi

Çapraz bağlama etkisi ile spektrumların şeklinde bir değişim ve yeni bir pik oluşumu gözlenmezken, pik şiddetlerinin göreceli olarak değiştiği söylenebilir.

Tablo 3.40'daki, T=20°C deki değerlerden özellikle spektrumlarda gözlenen piklerin şiddetlerinde küçük değişimler olmakla beraber, CA artarken, belirgin azalma, 25-26° deki pikin şiddetinde olmuştur. Tabloda görüldüğü gibi filmlerin kristallenmesini gösteren piklerin şiddetlerinin toplamlarının karşılaştırılmasından, artan sitrik asit çapraz bağlayıcı oranıyla, filmlerin kristallenmesinin bir miktar azaldığı görülmektedir. Çapraz bağlanma ile polimer zincirlerinin düzenli bir yapı oluşturabilmeleri için uzayda yönlenmesi, katlanması vb süreçleri engelleneceğinden dolayı polimer zincirlerinin kristallenmesinin olumsuz etkilendiği düşünülmektedir.

Tablo 3.40 RS/PVA(20/80)+%10 GLY kompozit filmlerin XRD spektrumlarında farklı CA oranında gözlenen karakteristik pikler ve şiddetleri ve sıcaklığın etkisi

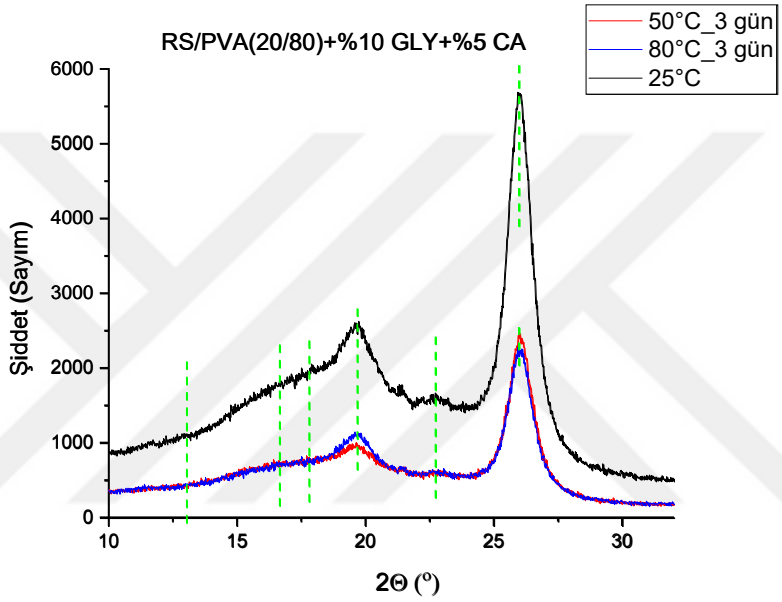
Pik tanımı		**T=20 °C**			**T=130 °C, t=5 dk.**		
		%2 CA	**%5 CA**	**%10 CA**	**%2 CA**	**%5 CA**	**%10 CA**
RS	2θ(°)	13,25	13,25	13,25	14,16	14,16	14,16
	Şiddet (cps)	1126	1125	1041	1496	1383	1289
PVA	2θ(°)	16,24	16,26	16,26	16,03	16,03	16,03
	Şiddet (cps)	1782	1752	1649	2006	1855	1749
RS	2θ(°)	17,52	17,52	17,56	17,56	17,56	17,52
	Şiddet (cps)	1942	1999	1967	2095	2095	1992
PVA (101)+RS	2θ(°)	19,56	19,66	19,57	19,64	19,64	19,64
	Şiddet (cps)	2717	2598	2790	2338	2535	2819
PVA (200) +RS	2θ(°)	22,61	22,73	22,72	22,71	22,71	22,71
	Şiddet (cps)	1596	1664	1695	1641	1746	1660
PVA+RS	2θ(°)	26,05	25,94	26,04	25,95	26,04	26,03
	Şiddet (cps)	6108	5686	5504	7290	6660	6092
	Toplam şiddet	15271	14824	14646	16866	16274	15601

Şekil 3.65 B'de, T=130 °C de 5 dk tutularak, çapraz bağlama oranları arttırılan RS/PVA(20/80)+%10 GLY +%CA filmlerinde yüksek sıcaklığın filmlerin XRD spektrumlarına ve kristal yapılarına yaptığı etkiler görülmektedir. Gözlenen piklerin bağıl şiddetlerine meydana gelen değişimler ise, Tablo 3.40 daki şiddetlerin değişimlerinden görülmektedir.

T=130 °C de 5 dk termal işlem görmüş RS/PVA(20/80)+%10 GLY ve farklı CA oranlarındaki filmlerin spektrumları incelendiğinde, artan CA oranıyla düşük kırınım açılarında gözlenen piklerin şiddetinde azalmalar meydana gelirken, özellikle 19 civarında gözlenen pikin şiddetinin arttığı görülmektedir. Bunlara ilave olarak, merkezdeki 26 derece civarında gözlenen en şiddetli pikin şiddeti ise önemli derecede azalmaktadır. Bu piklerdeki değişimler göz önüne alındığında, toplam pik şiddetleri karşılaştırıldığında, artan CA konsantrasyonu ile T=20 °C deki azalma eğilimine benzer şekilde, kısa süreli T=130 °C sıcaklık etkisinden sonra yine artan CA ile şiddetler azalmakta dolayısıyla toplam kristallenmenin azaldığını söylenebilir. Yine sıcaklık etkisiyle, çapraz bağlanma artacağından dolayı, kristallenme süreci de olumsuz etkilenecektir. Fakat filmlerde gözlenen piklerin toplam şiddetlerinin, T=20 °C deki değerlerle karşılaştırıldığında, T=130 °C deki

termal işlemden sonra şiddetlerin bir miktar daha fazla olduğu, dolayısıyla yine de filmlerin kristallenmesinin biraz arttığını söyleyebiliriz.

Diğer taraftan Sabit RS/PVA (20/80) oranında ve sabit gliserol ve sitrik asit oranındaki filmlere uzun süreli termal işlemden sonra filmlerin XRD spektrumlarındaki değişimler incelenmiştir. Şekil 3.66'da RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5 CA kompozit filmlerin 50 °C ve 80 °C de 3 gün termal işlemden sonra elde edilen spektrumları görülmektedir. Filmlerin spektrumlarındaki gözlenen pikler ve şiddetleri Tablo 3.41'da verilmiştir.



Şekil 3.66 RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5 CA filmlerin farklı sıcaklıklardaki termal işlemlerden sonraki XRD spektrumları

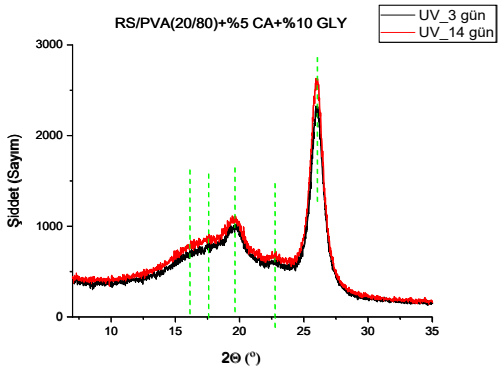
Özellikle 50 °C ve 80 °C de aynı sürede (3 gün) filmler termal işleme tabi tutulduktan sonra spektrumlarda ekstra yeni bir pik ortaya çıkmadığı görülmektedir. Piklerin genel olarak şiddet değerleri bir çok pik için birbirine yakın çıkmasına rağmen, şiddetlerinde belirgin bir fark olan pik ise 19,65 civarında olan pik ve merkezi 25,94 civarındaki piktir. Termal işlem görmüş filmlerin kristallenmelere katkıda bulunan piklerin şiddetlerinin toplamının, dolayısıyla kristallenme oranının kendi aralarında çok az da olsa, artan sıcaklıkla azaldığı görülmektedir. Fakat, sonuçlar sıcaklık işlemi görmemiş örneğin toplam kristallenme oranıyla karşılaştırıldığında kristallenmede belirgin bir azalma gözlenmektedir. Bu sonuçlardan uzun sürede termal işleme tabi tutmanın, filmlerin kristallenmesini bozduğunu ve olumsuz yönde etkilediği söylenebilir.

Tablo 3.41 RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5 CA filmlerinin XRD spektrumlarında farklı sıcaklıklardaki termal işlemlerden sonra gözlenen karakteristik pikler ve şiddetleri

Pik tanımlaması		**T=20 °C**	**T=50 °C, 3 gün**	**T=80 °C, 3 gün**
RS	2θ(°)	13,25	13,21	13,15
	Şiddet (cps)	1125	443,54	440,71
PVA	2θ(°)	16,26	16,66	16,69
	Şiddet (cps)	1752	719,43	713
RS	2θ(°)	17,52	17,75	17,75
	Şiddet (cps)	1999	761,88	751,98
PVA (101)+RS	2θ(°)	19,66	19,65	19,68
	Şiddet (cps)	2598	959,96	1121,95
PVA (200) +RS	2θ(°)	22,73	22,84	22,73
	Şiddet (cps)	1664	599,88	609,79
PVA+RS	2θ(°)	25,94	25,98	25,94
	Şiddet (cps)	5686	2456,14	2254,52
	Toplam şiddet	14824	5940,83	5891,95

3.5.6.3 UV- Radyasyonun RS/PVA Kompozit filmlerin XRD Spektrumlarına Etkisi

Şekil 3.67'de, PVA/RS(20/80)+%5 CA+%10 GLY kompozit filmlerin farklı sürelerde UV radyasyona maruz kaldıktan sonraki XRD spektrumları görülmektedir. Bu spektrumlarda yine UV radyasyondan sonra ekstra yeni bir pik oluşumu gözlenmemektedir.



Şekil 3.67 RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5 CA filmlerin farklı sürelerde UV radyasyona maruz kaldıktan sonraki XRD spektrumları

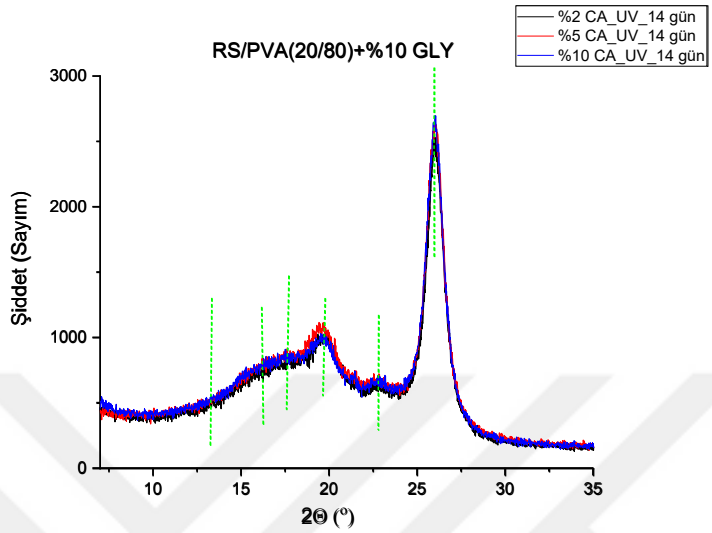
Spektrumlarda gözlenen piklerin şiddetlerindeki değişimler, Tablo 3.42'de verilmiştir. Tablodaki değerleri incelediğimizde ve UV radyasyona maruz kalmamış film ile karşılaştırıldığında, artan UV ışınlama süresi ile film yapısındaki kristallenmenin önemli derecede azaldığı görülmektedir. Fakat, 3 gün UV ışınlama ile 14 gün UV ışınlamadan sonraki piklerin şiddetlerinin toplamı karşılaştırıldığında, nisbeten biraz arttığı görülmektedir. Aslında, UV radyasyonu etkisi altında filmlerin yapılarında meydana gelen fotoyıpranma ve foto oksitleşme reaksiyonları neticesinde polimer zincir yapılarında kırılmalar ve bozulmalar başlayacağından, kristallenmenin azalması doğal bir sonuç olarak görülmektedir.

Tablo 3.42 RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5CA filmlerinin XRD spektrumlarında farklı sürelerde UV radyasyona maruz kaldıktan sonra gözlenen karakteristik pikler ve şiddetleri

Pik tanımlaması		**T=20°C**	**UV 3 gün**	**UV 14 gün**
RS	2θ(°)	13,25	13,18	13,26
	Şiddet (cps)	1125	458,40	524,61
PVA	2θ(°)	16,26	16,22	16,22
	Şiddet (cps)	1752	696	789,47
RS	2θ(°)	17,52	17,62	17,60
	Şiddet (cps)	1999	777,78	864,17
PVA (101)+RS	2θ(°)	19,66	19,62	19,65
	Şiddet (cps)	2598	1000	1073,85
PVA (200) +RS	2θ(°)	22,73	22,73	22,73
	Şiddet (cps)	1664	602,71	676,65
PVA+RS	2θ(°)	25,94	25,97	26,03
	Şiddet (cps)	5686	2304,75	2607,80
	Toplam şiddet	14824	5839,64	6536,55

Bu değişimlerin yanında, farklı CA oranındaki filmlerin uzun süreli UV radyasyonuna maruz kaldıktan sonra elde edilen XRD spektrumları şekil 3.68'de ve pik şiddetlerindeki değişimler Tablo 3.43'de görülmektedir. Şekilde uzun süreli UV radyasyon etkisinde CA oranının artmasının filmlerin spektrumlarını çok fazla etkilemediği, spektrumların hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Tablodaki değerlerden, kristallenme oranlarının birbirlerine çok yakın olduğu, artan CA ile

çok az arttığından bahsedilebilir. Tablodaki değerler, Bu filmlerin UV ışınlanmamış değeriyle karşılaştırıldığında, yine UV ışınlanmadan sonra kristallenmenin önemli derecede düştüğü, UV radyasyonun yapı üzerinde yıpratıcı bir etki yaptığı görülmektedir.



Şekil 3.68 RS/PVA(20/80)+%10 GLY filmlerin farklı CA oranlarında 14 gün boyunca UV radyasyona maruz kaldıktan sonraki XRD spektrumları

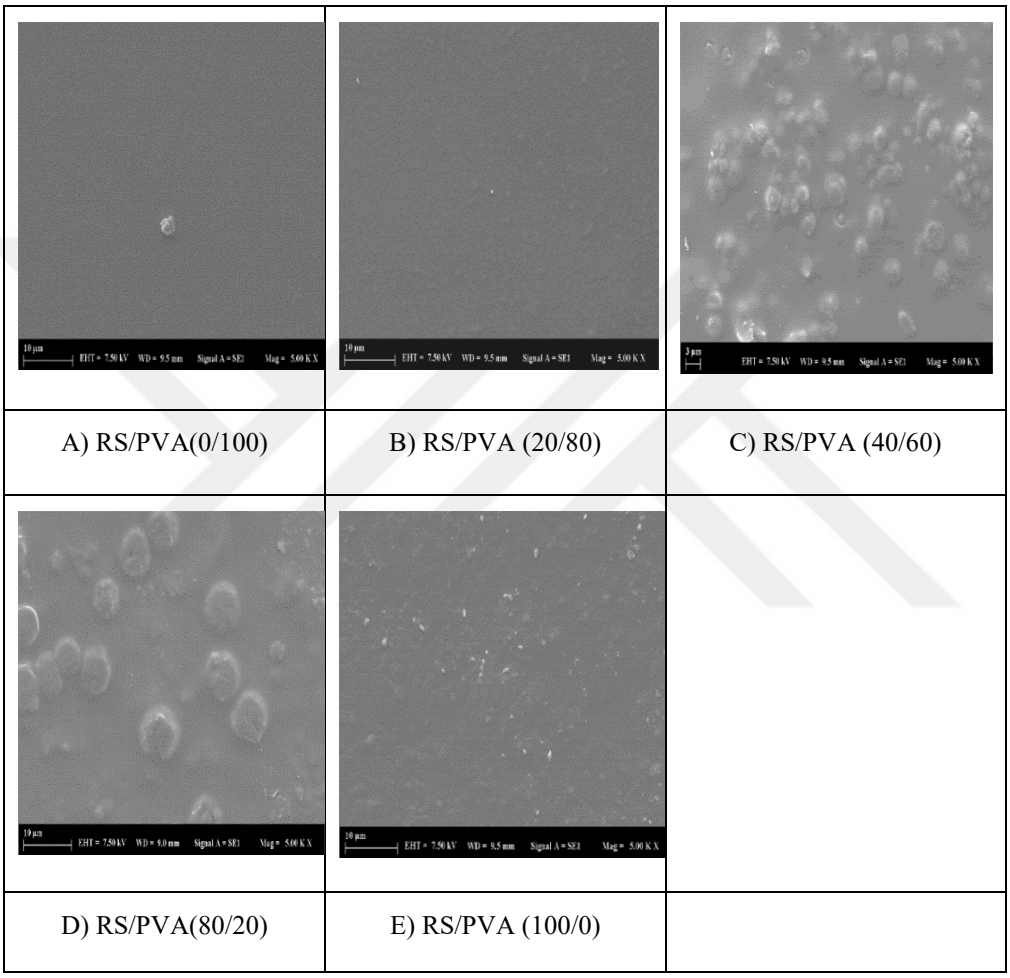
Tablo 3.43 RS/PVA(20/80)+%10 GLY filmlerin farklı CA oranlarında 14 gün UV radyasyona maruz kaldıktan sonraki XRD spektrumlarına etkisi

Pik tanımlaması		**%2 CA**	**%5 CA**	**%10 CA**
RS	2θ(°)	13,25	13,26	13,25
	Şiddet (cps)	494,90	524,61	535,65
PVA	2θ(°)	16,21	16,22	16,23
	Şiddet (cps)	752,97	789,47	784,38
RS	2θ(°)	17,69	17,60	17,61
	Şiddet (cps)	855,68	864,17	872,66
PVA (101)+RS	2θ(°)	19,84	19,65	19,60
	Şiddet (cps)	1040,74	1073,85	1021,22
PVA (200) +RS	2θ(°)	22,71	22,73	22,72
	Şiddet (cps)	646,01	676,65	681,66
PVA+RS	2θ(°)	26,04	26,03	26,03
	Şiddet (cps)	2511,03	2607,80	2657,89
	Toplam şiddet	6301,33	6536,55	6553,46

3.5.7 RS/PVA/CA Kompozit filmlerin Morfolojik Özelliklerinin Fe-SEM ile Taramalı Elektron Mikroskopu(SEM) Yöntemiyle incelenmesi

3.5.7.1 RS/PVA Kompozit filmlerin Yüzey Morfolojileri ve çapraz bağlamanın Etkileri

Farklı kütle oranlarında hazırlanmış olan RS/PVA kompozit filmlerin farklı büyütmelerle elde edilmiş SEM fotoğrafları Şekil 3.69' da görülmektedir.

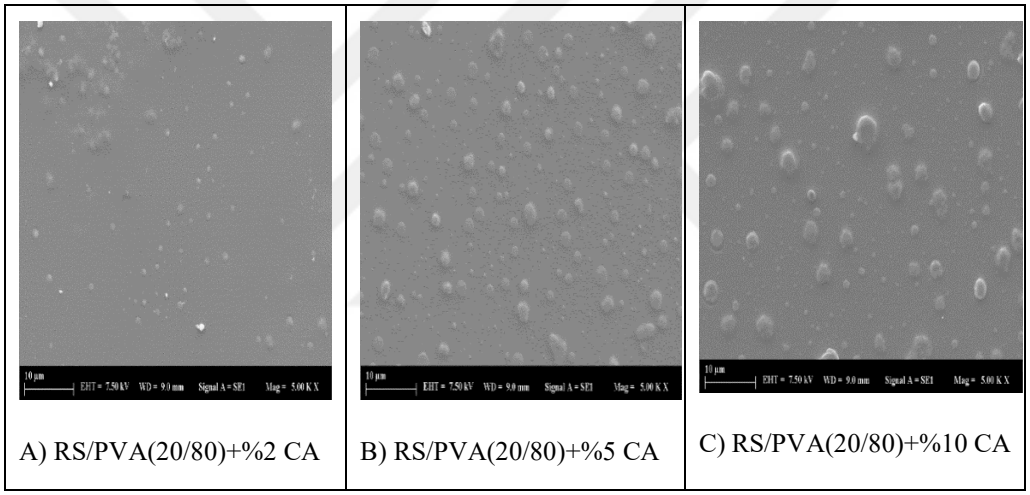


A) RS/PVA(0/100)	B) RS/PVA (20/80)	C) RS/PVA (40/60)
D) RS/PVA(80/20)	E) RS/PVA (100/0)	

Şekil 3.69 RS/PVA(20/80) kompozit filmlerine yüzey morfolojilerine etkileri

Genel olarak şekildeki SEM fotoğraflarını incelediğimizde, saf PVA film örneğinin üniform, homojen ve düzgün bir yüzey yapısına sahip olduğu ve yüzey pürüzlülüğünün olmadığı görülmektedir. RS/PVA(20/80) filmlerinin yüzeylerine bakıldığında RS etkisi ile boyutları yaklaşık 1-2 µm civarında olan yapısal oluşumlar fark edilmektedir. Bu oluşumların homojen olarak düzgün bir şekilde dağıldığı farzedilmektedir. Fakat artan RS katkısıyla özellikle çok daha belirgin bir şekilde, boyutları yaklaşık 1-4µm arasında değişen küresel düzenli oluşumlar gözlenmektedir. Bu oluşumların özellikle RS polimer moleküllerinden

kaynaklanan düzenli oluşumları olduğu düşünülmektedir. Film yapısında, özellikle RS nin oranının PVA kütle oranının 4 katı olduğu RS/PVA (80/20) filmleri göz önüne alındığında, bu küresel oluşumların boyutlarının (çaplarının) 8-10µm civarına kadar arttığı ve bu düzenli bölgelerin önemli derecede büyüdüğü görülmektedir. Fakat, saf RS filmlerin yüzeyleri incelendiğinde, yüzeyde bazı çözülmeyen RS parçacıkları fark edilmekle beraber, film yüzeyinde belirgin bir takım küresel film oluşumlarına rastlanmamıştır. Saf RS filmlerin yine uniform bir şekilde oluştuğu fakat yüzey pürüzlülüklerinin saf PVA filmlerinkinden daha fazla olduğu tahmin edilmektedir. Farklı kütle oranlarında oluşan, özellikle düzenli RS bölgelerinin baskın şekilde rol oynadığı küresel oluşumların oluşmasında PVA polimer zincirlerinin de RS zincirleriyle etkileşerek hidrojen bağlanma gibi moleküller arası etkileşimin artmasının da önemli olduğunu düşünmekteyiz.

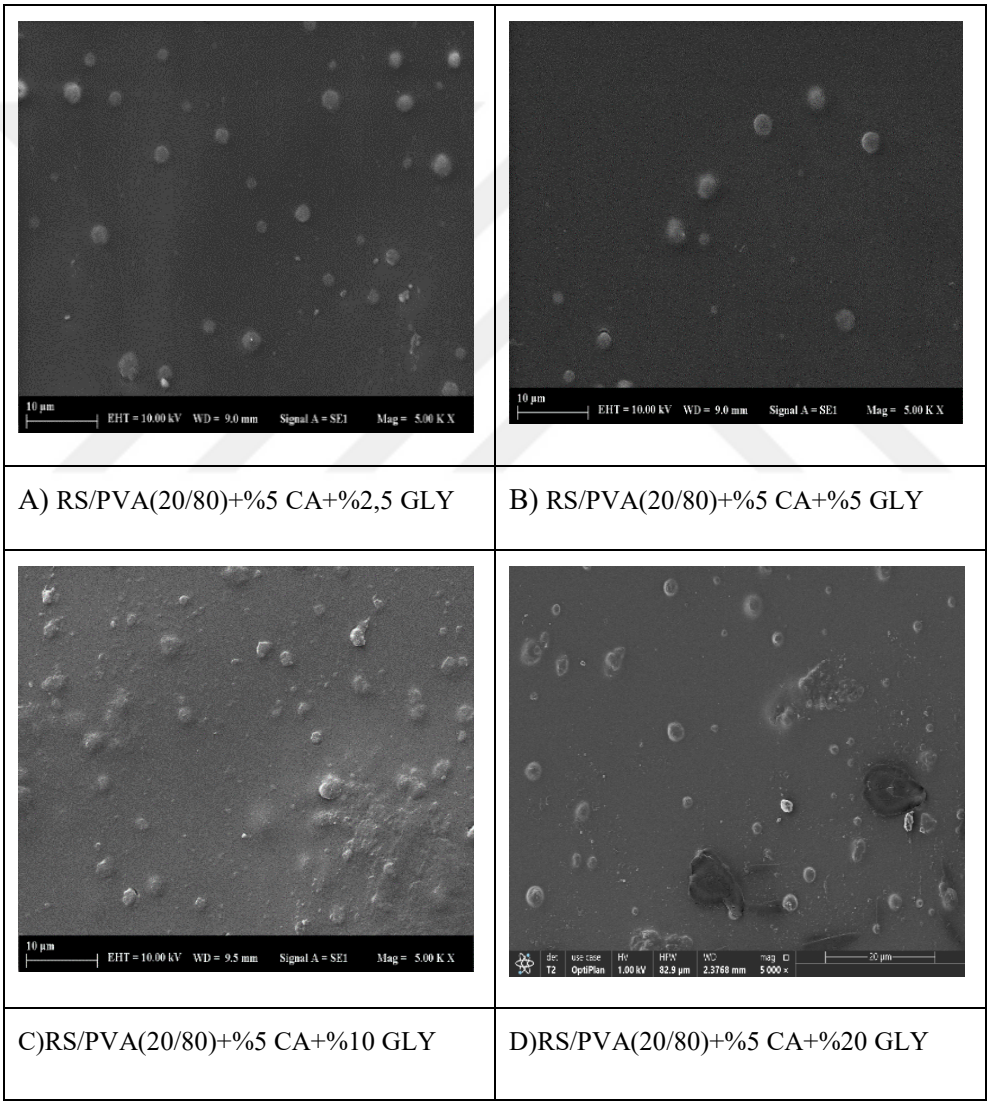


A) RS/PVA(20/80)+%2 CA | B) RS/PVA(20/80)+%5 CA | C) RS/PVA(20/80)+%10 CA

Şekil 3.70 RS/PVA(20/80) kompozit filmlerine çapraz bağlayıcı farklı oranlarda CA katkısının yüzey morfolojilerine etkileri

Şekil 3.70'de RS/PVA(20/80) kompozit filmlerin yüzey morfolojilerine farklı sitrik asit çapraz bağlama oranlarının etkileri görülmektedir. Şekil 3.69'da, RS/PVA(20/80) filmlerin yüzeylerinde belirgin bir küresel oluşumlar gözlenmezken, düşük çapraz bağlama oranında (%2 CA) boyutları 0.5-2 µm olan çeşitli büyüklüklerde küresel oluşumlar film yüzeyinde görülmektedir. Fakat, bu oluşumların yüzey yoğunluklarının (birim yüzeye düşen küresel yapıların sayısı) çok fazla olmadığı söylenebilir. Burada özellikle düz olan yüzey bölgelerinin özellikle filmdeki PVA matrisinden kaynaklandığını düşünebiliriz. Sitrik asit oranı arttığında, moleküller arası etkileşmelerin ve çapraz bağlanmaların artmasından dolayı, bu küresel formasyonlar arasındaki mesafelerin azaldığı ve büyüklüklerinin

arttığı görülmektedir. En büyük formasyonların büyüklüklerinin 2µm den daha fazla olduğu ve aynı zamanda yüzeydeki küresel formasyonların yoğunluklarının arttığı görülmektedir. Sitrik asit oranı 2 katına çıkarıldığında, yani %10 CA katkısıyla hazırlanan filmlerin yüzeylerinde ise, tanecik boyutlarının çok fazla değişmediği fakat özellikle çapları büyük olan küresel oluşumların yüzeydeki yoğunluklarının %5 CA ile hazırlanan filmlerdekinden daha az olduğu görülmektedir. Böylece, belirli bir sitrik asit oranından sonra, tanecikler arasındaki mesafelerin göreceli olarak arttığı söylenebilir. Bu değişimlerde mekanik özelliklere yansımaktadır.



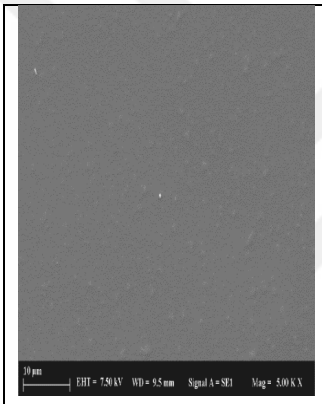
A) RS/PVA(20/80)+%5 CA+%2,5 GLY	B) RS/PVA(20/80)+%5 CA+%5 GLY
C)RS/PVA(20/80)+%5 CA+%10 GLY	D)RS/PVA(20/80)+%5 CA+%20 GLY

Şekil 3.71 RS/PVA(20/80)+%5CA filmlerin farklı oranlarda gliserol katkısının yüzey morfolojilerine etkisi

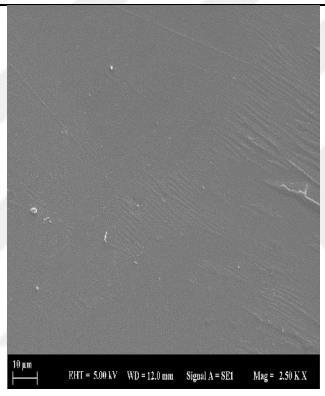
Şekil 3.71'de sabit RS/PVA(20/80)+%5 CA kompozit filmlerin yüzey morfolojilerine plastikleştirici gliserol etkisi görülmektedir. Burada %2,5 gliserol

katkısıyla, şekil 3.70'de görülen gliserin etkisi olmadan elde edilen RS/PVA(20/80)+%5 CA kompozit filminin yüzeyindeki yapısal oluşumlar arasındaki mesafeler daha az ve bu oluşumların yüzeydeki yoğunluğu daha fazlayken, %2,5 gliserol katkılı filmlerin yüzeyindeki küresel oluşumların arasında yer yer daha büyük boşluklar olduğu, yüzeydeki yoğunluğun önemli ölçüde azaldığı ve yüzey pürüzlülüğünün çok fazla olmadığı görülmektedir. Gliserol oranı %5 olduğunda yüzeydeki oluşumların sayısının azaldığı ve yüzeydeki yoğunluğunda azaldığı görülmektedir. Fakat %10 ve %20 gliserin oranlarından sonra yüzeydeki oluuşumların yoğunluğunun yine artmaya başladığı görülmektedir.

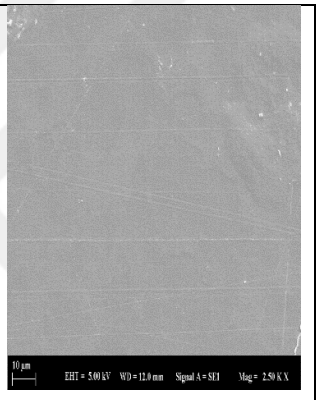
3.5.7.2 Gluteraldehit konsantrasyonun ve termal işlemin RS/PVA Filmlerin Yüzey Morfolojilerine Etkisi



A) RS/PVA(20/80)



B) RS/PVA(20/80)+%2 GLU



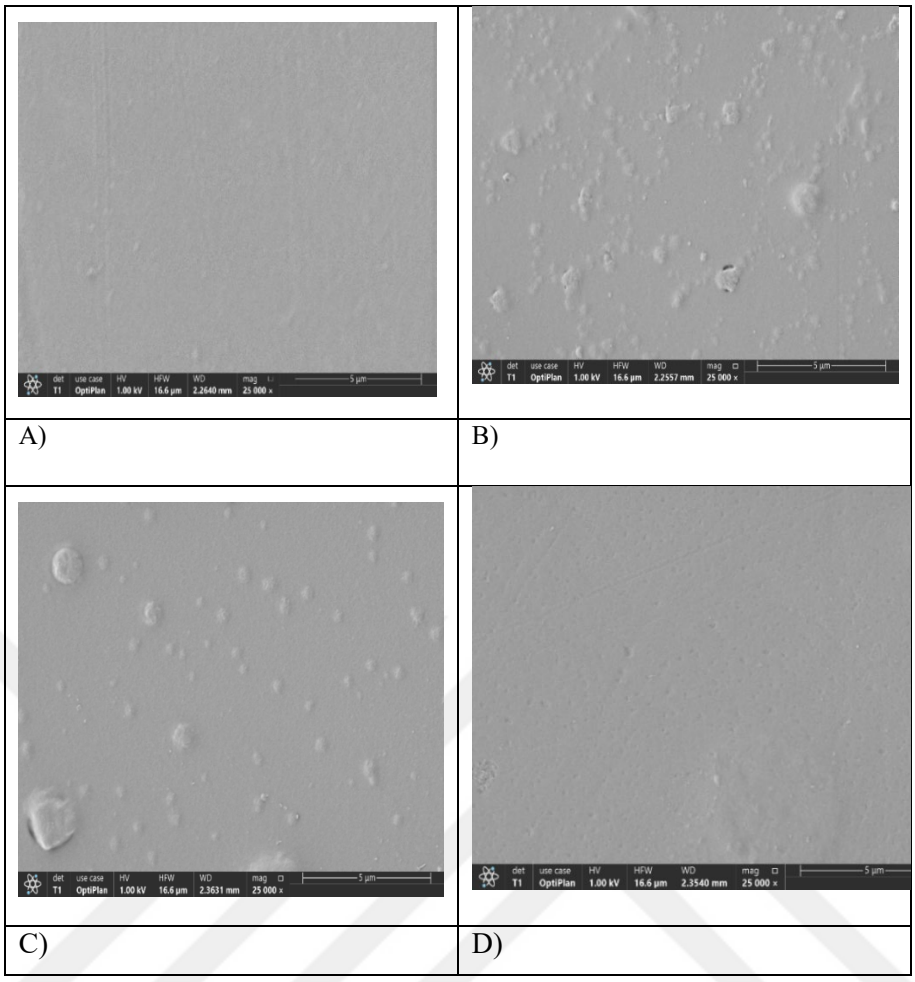
C) RS/PVA(20/80)+%8 GLU

Şekil 3.72 A) RS/PVA (20/80) B) RS/PVA (20/80) +%2 GLU C) RS/PVA (20/80) +%8 GLU filmlerin SEM görüntüsü

Şekil 3.72'de, RS/PVA (20/80) filmlerine %2 ile %8 GLU katkısı yapıldığında, film yüzeylerinde daha önce görülen nişasta globular yapıların yüzeyde pek belirgin olarak görülmediği fakat filmin hacmi içinde bu tip yapıların varlığı yine çok az da olsa hissedilmektedir. GLU polimerinin filmin yüzeylerini daha pürüzsüz yaptığı ve daha önce meydana gelmiş globular RS yapısal oluşumların üstünü örterek yüzeyin daha pürüzsüz olmasına neden olmuştur. GLU aynı zamanda film yapısını daha karışabilir yaparak daha iyi bir film oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir

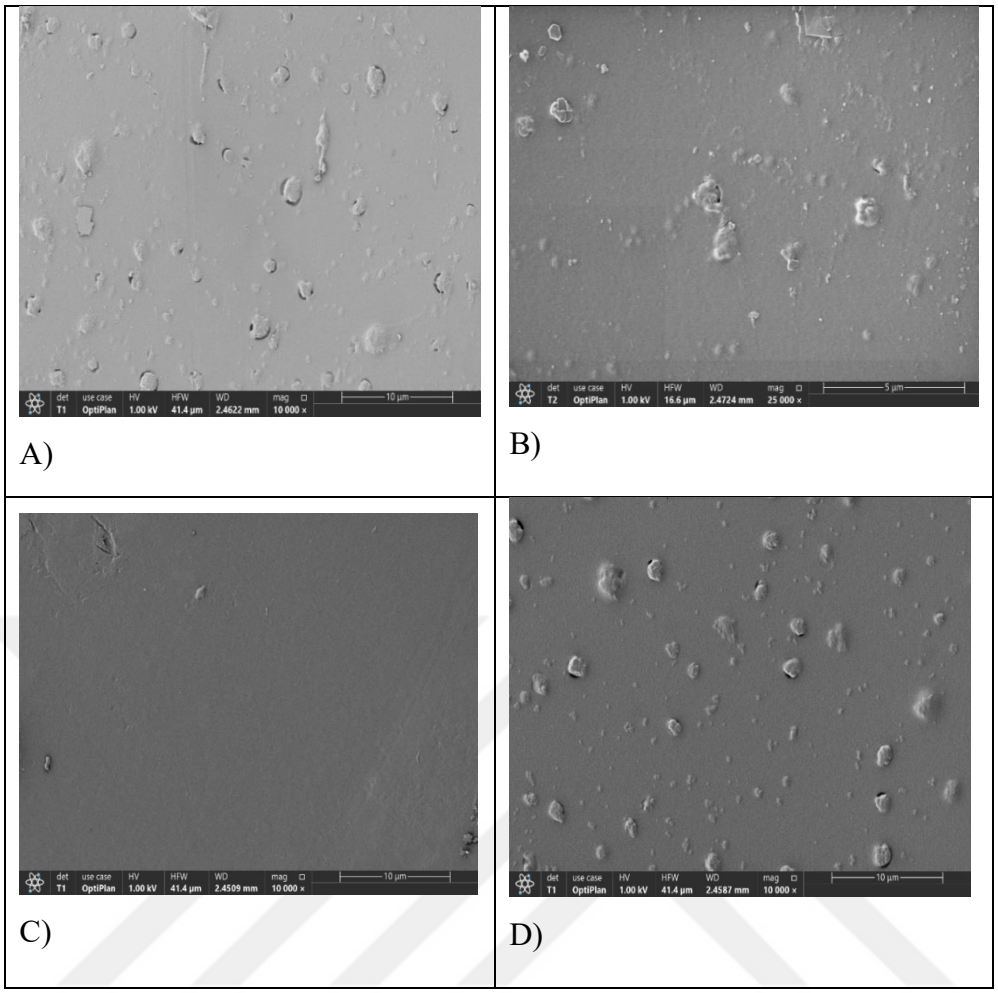
3.5.7.3 Sitrik Asit Konsantrasyonun ve Termal İşlemin, UV-Radyasyonun RS/PVA Filmlerin Yüzey Morfolojilerine Etkisi

Şekil 3.73'de sabit gliserin oranında (%10) hazırlanan RS/PVA(20/80) kompozit filmlerin yüzey morfolojilerine artan sitrik asit etkisi görülmektedir.



Şekil 3.73 RS/PVA(20/80)+%10 GLY filmlerin a)%1CA; b) %2CA; c) %5CA; D)%10CA katkılı filmlerin görüntüleri

Çok düşük sitrik asit oranında (%1), filmlerin yüzeyleri oldukça düz, pürüzsüz gözükmekte ve homojen bir film oluşumu görülmektedir. Sitrik asit oranı, %2 olduğunda filmlerin yüzeylerinde daha önceden karşılaştığımız çeşitli büyüklüklerde yapısal oluşumlar görülmektedir. Yüzey pürüzlülüğünün de arttığını söyleyebiliriz. Sitrik asit oranı %5 olduğunda, filmlerin yüzeyindeki oluşumların ve dağılımlarının, %2 sitrik asit oranındaki filmlere benzediği ve yine filmlerin belirli bir yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğu görülmektedir. Fakat sitrik asit oranı %10 olduğunda oldukça düz, pürüzsüz bir yüzey görülmektedir. Aynı zamanda bu filmlerin yüzeylerinde çok derin olmamakta beraber içe doğru çökmeler görülmektedir. Bu filmlerin daha homojen ve karışabilir oldukları daha iyi bir film yapısına sahip oldukları görülmektedir.



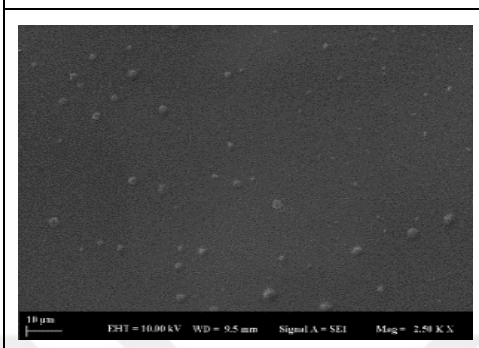
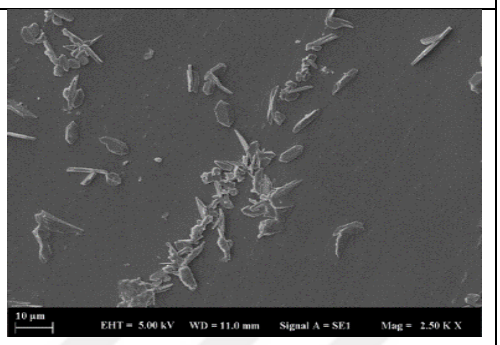
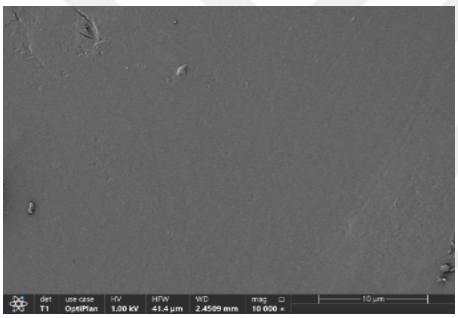
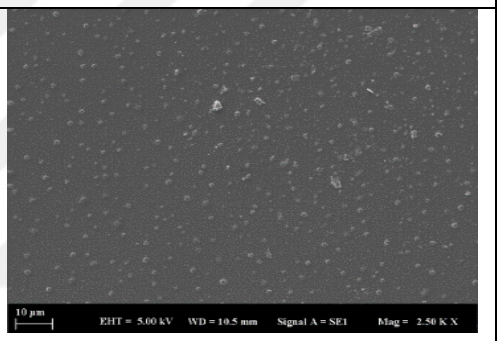
Şekil 3.74 130 °C 5 dk termal işlem görmüş filmlerin FE-SEM görüntüleri; A) RS/PVA(20/80)+%1 CA+%10 GLY; b) RS/PVA(20/80)+%2 CA+%10 GLY ; C) RS/PVA(20/80)+%5 CA+%10 GLY; D) RS/PVA(20/80)+%10 CA+%10 GLY

Şekil 3.74'de, Özellikle T=130 °C, 5 dk süreyle termal işleme maruz kalan filmlerin çapraz bağlanma ve buna bağlı olarak mekanik özelliklerinin geliştiğini görmüştük. Burada, %1 sitrik asit ile elde edilen filmlerin 130 °C deki termal işlemden sonra, özellikle yüzeylerde pirinç nişastasına bağlı yapısal oluşumlar ve taneciklerin bazılarının civarlarında boşluklar oluştuğu görülmektedir. Bu boşlukların %2 sitrik asitli filmlerin yüzeylerinde daha da azaldığı görülmektedir. %5 sitrik asitli filmlerin yüzeyi incelendiğinde ise, yüzeyin düz ve homojen bir yapıya sahip olduğu, herhangi bir boşlukların oluşmadığı görülmektedir. %10 sitrik asitli filmler incelendiğinde, yüzeydeki nişasta taneciklerin ve oluşumların yanı sıra yer yer bazı boşlukların oluştuğu da görülmektedir.

Bu sonuçlardan, 130 derecede 5 dk termal işlemin çapraz bağlanma için optimal süre ve sıcaklık olduğu görülmüştür. Daha uzun sürelerde sıcaklık işleminde,

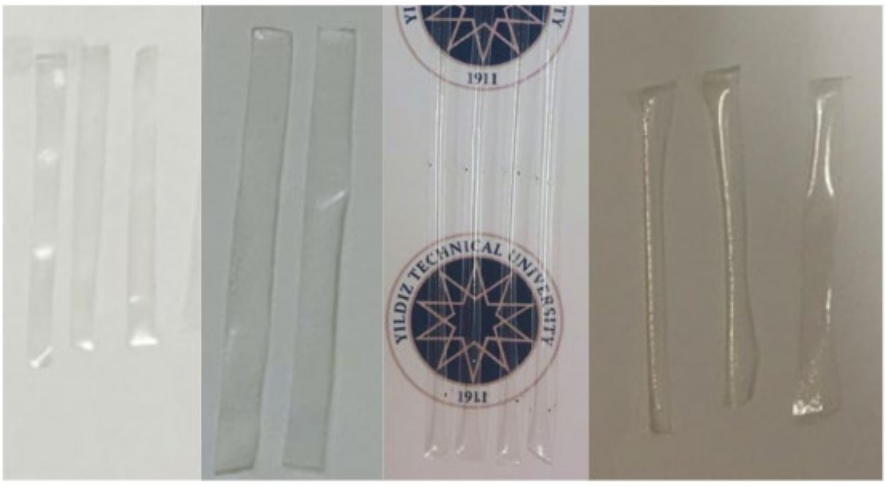
filmlerin termal olarak yıpranmalardan dolayı filmlerin mekanik özelliklerinin kötüleştiğini düşünmekteyiz.

Daha sonra T=25 ºC,100 ºC, 130 ºC ve 165 ºC de 5 dk süreyle termal işleme maruz kalmış filmlerin yüzey morfolojisi görüntüleri Şekil 3.75'de verilmektedir.

<table>
<tr><td colspan="2">RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5 CA</td></tr>
<tr><td></td><td></td></tr>
<tr><td>T=25 °C</td><td>T=100 °C_5 DAK</td></tr>
<tr><td></td><td></td></tr>
<tr><td>T=130 °C_5 DAK</td><td>T=165 °C_5 DAK</td></tr>
</table>

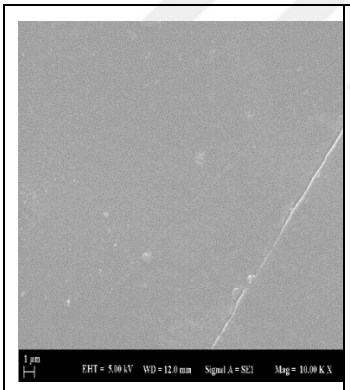
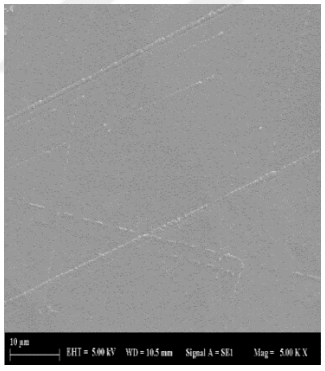
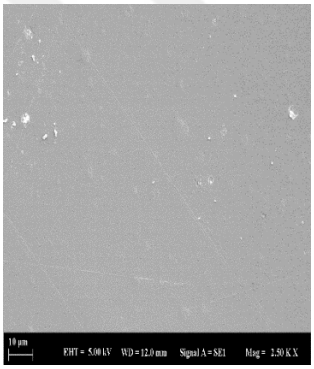
Şekil 3.75 Farklı sıcaklıklarda kısa süre termal işlem görmüş filmlerin yüzey morfolojileri

Kısa süreli sıcaklık artışının herhangi belirgin bir çatlak oluşturmamıştır. Burada 25 ºC film yüzeyine kıyasla 100 ºC de film yüzeyinin pirinç nişastasına bağlı oluşan yapısal oluşumlar çözülmeyen film partiküllerinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. T=130 ºC film yüzeyi yukarıda da bahsettiğimiz gibi, yüzeyin düz ve homojen bir yapıya sahip olduğu, herhangi bir boşlukların oluşmadığı görülmektedir. Özellikle 165 ºC termal işlemin film yüzeyinde yapısal birimlerin kümeleşmesi ve globular tipte yapılar çok belirgin gözükmektedir. Şekil 3.76'da sırasıyla farklı sıcaklıklarda termal işleme maruz kalmış filmlerin görselleri verilmiştir.



Şekil 3.76 Sırasıyla T=25 ºC,100 ºC, 130 ºC ve 165 ºC 5 dakika süreyle kısa süre termal işlem görmüş filmlerin görselleri

Daha sonra farklı CA oranında hazırlanmış, RS/PVA(20/80)+%10 GLY örneklerine UV radyasyona maruz bıraktıktan sonra SEM fotoğrafları elde edilmiştir. Bu filmlerden, 14 gün UV radyasyona maruz kalan filmlerin SEM fotoğrafları şekil 3.77'da verilmiştir.

		
UV 14 GÜN		
RS/PVA(20/80)+%10 GLY+ %2 CA	RS/PVA(20/80)+%10 GLY+ %5 CA	RS/PVA(20/80)+%10GLY+ %10CA

Şekil 3.77 UV-radyasyona 14 gün boyunca maruz kalmış filmlerin SEM görüntüleri

UV radyasyona 14 gün süreyle maruz bırakıldıktan sonra yüzey morfolojileri incelendiğinde, Sitrik asit oranı arttıkça yüzey morfolojilerinde UV radyasyona bağlı olarak herhangi bir boşluk, çatlama, vb oluşumlar gözlenmemiştir. Fakat, filmlerin yüzeylerinde UV radyasyona bağlı olarak sararmalar gözlenmiştir. Bu filmlere ait bazı fotoğraf görüntüleri şekil dee görülmektedir.

4
SONUÇ

Bu tezde araştırma kapsamında deneysel çalışmalardan ve analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıda açıklanmıştır;

Elde edilen çapraz bağlı filmlerin mekanik özellikleri incelendiğinde;

Farklı RS/PVA kütle oranlarında elde edilen filmlerde, RS oranı arttıkça yaklaşık %20 RS oranına kadar çekme uzaması değeri, mekanik dayanımı ve young modül değerinin arttığı daha sonra artan RS oranı ile çekme dayanımın 42 MPa dan 25 MPa a kadar azalma eğiliminde olduğu görülmektedir. Filmlerin uzayabilirlikleri %10 RS katkısında bile %9 civarına önemli şekilde azalmakta ve artan RS oranlarıyla bu genelde azalma eğilimindedir. Burada sonuç olarak mekanik dayanımın en iyi olduğu oran RS/PVA(20/80) kütle oranı olarak gözlenmiştir. Daha sonra, Çapraz bağlayıcı sitrik asidin optimal %5 katkısının, mekanik dayanım değerini 56 MPa civarına çıkarttığı ve sonraki oranlarda nisbeten azaldığı görülmektedir. Kompozit filmlere plastikleştirici gliserin etkisi göz önüne alındığında filmlerin uzayabilirliklerini önemli derecede arttırırken filmlerin mekanik dayanımlarını azaltmıştır. Fakat, CA etkisi ile bu plastikleştirilmiş filmlerin mekanik özelliklerinde iyileşmeler gözlenirken, filmlerin uzayabilirliğini azalttığı görülmüştürü. Örneğin, RS/PVA(20/80)+%10 GLY filminin kopma uzama değeri CA ekli olmadan %200 de iken CA ilavesinin %1 katkısı bile kopma uzamasını %25 e düşürmüştür. Daha sonra CA oranı arttıkça kopma uzama değerleri, çekme dayanımı ve modül değerlerinin arttığı görülmektedir. Çekme dayanımı 12 MPa dan 25 MPa çıkardığı görülmektedir. Sonuç olarak %5 CA ve %10 CA katkısının çekme dayanımında diğer sonuçlara göre daha iyi sonuç vermektedir.

Diğer taraftan, RS/PVA(20/80) kompozit filmlerine bir diğer çapraz bağlayıcı olan GLU katkısının %8 oranına kadar denenmiş olup mekanik değerlerinde çekme dayanımını 52 MPa dan 69 MPa kadar artırdığı kopma uzamayı %2 den %4,5 kadar

artırdığı görülmektedir. Bu sonuçlar hemen hemen çapraz bağlayıcı CA etkisi ile paralel olduğu sadece CA katkısının GLU nazaran daha doğal olduğu çevreye daha az zarar verdiğini bilindiği için bu CA tercih edilmiştir.

Termal işlem etkisiyle filmlerin çapraz bağlama etkisini arttırmak için, kompozit filmlerden, RS/PVA(20/80)+%10 GLY+%5 CA filminin, T=50 ºC, 100 ºC, 130 ºC ve 165 ºC'de 5 dk süreyle termal işlem uygulanmıştır. Termal işlem sonrasında çekme dayanımı 6,98 MPa dan 34,62 MPa yükselttiği görülmektedir. Kopma uzama değerleri ise %89 dan %2,96 'ye düşmüştür. Bu sonuçlardan, 130 °C da 5 dk termal işlemin çapraz bağlanma için en optimal süre ve sıcaklık olduğu görülmüştür.

Filmlerin mekanik ve spektroskobik özelliklerine uzun süreli sıcaklık etkisini incelemek için filmler 50, 100, +4 C gibi sıcaklıklarda uzun süre işleme tabi tutulmuştur. Burada; RS/PVA (20/80)+%10 GLY kompozitlerine %5CA ve %10CA katkısı ile elde edilen filmlerin, 50 ºC de 1 gün ısıtılmasında artan ısıtma süresiyle çekme dayanımı değeri azalırken modül değeri termal işlem görmemiş örneklere göre arttığı ve filmlerin biraz daha rijitleştiği görülmüştür. Farklı sürelerde 80ºC de ısıtılması neticesinde, filmlerin uzun süre termal işlemden sonra çekme dayanımı %70 artarken modül yaklaşık 3-4 katına çıkmıştır. Fakat kopma uzama değeri ciddi anlamda düştüğü görülmektedir. 7 gün termal işlemden sonra %2-3 civarlarına kadar düşmüştür. T= +4 ºC da tutulduğunda filmlerin uzayabilirlikleri ciddi anlamda, CA 5 % olan örneklerde yaklaşık 5 kat azalırken, %10 CA için yaklaşık 2 kat azaldığı, filmlerin daha rijit olduğu ve bununla beraber mekanik dayanımın arttığı görülmektedir.

Kompozit filmlerin mekanik özelliklerine UV radyasyonun etkisini incelendiğinde, RS/PVA(20/80)+%10 GLY kompozit filmlere çapraz bağlayıcı %2-5-10 CA ilavesi ile 1-7-14 gün sürelerde UV-C radyasyonuna maruz bırakıldıktan sonra, filmlerin özellikle kopma uzaması değerlerinde hemen hemen yarı yarıya bir düşme varken, çekme dayanımı azalma eğiliminde olduğu 7 günden sonraki mekanik dayanımın ise arttığı görülmektedir. Young modülü değeri ise azalmıştır. Bu sonuçlardan, UV radyasyona 14 gün süreyle maruz kalan RS/PVA(20/80)+%10 CA+%10 GLY filmlerin mekanik dayanımlarının daha iyi olduğu fakat filmlerin daha rijit ve elastikliğinin daha az olduğu görülmektedir.

Gıda ambalajı uygulamalarında filmlerin karşılaşabileceği, çeşitli çekme, gerilme ve uzama gibi deformasyonlarda filmlerde meydana gelen yapısal değişimler ve sonrasında deformasyonların iyileşme özelliklerine çapraz bağlama etkisi incelenmiştir. Çapraz bağlama etkisinin gerilim-relaksasyon ve iyilişme süreçlerine etkisi, farklı uzama deformasyon değerlerinin iyileşme süreçlerinde, yaklaşık %1-2 gibi düşük uzama (deformasyon) değerlerinde, filmlerdeki gerilimin hemen hemen sabit kaldığı ve elastik deformasyon davranışı gösterdiği söylenebilir. Deformasyonların iyileşme süreçlerinde genel olarak lineer elastik bölgedeki deformasyon değerlerinden sonra filmler çok hızlı bir şekilde elastik iyileşme göstererek eski şekil ve uzunluklarını kısa sürede aldığı görülmektedir. Sitrik asidin sabit deformasyon seviyelerinde iyileşme süreçlerine etkisini, artan CA oranı ile filmlerin iyileşme süreçlerinin ilk aşamalarının her oran için hızlı olduğu sonra sürecin yavaş ilerlediği görülmektedir. Genel olarak farklı kompozit filmlerde, artan ön uzama seviye değerleri artarken filmlerdeki plastik deformasyonların iyileşme sürelerinin arttığı ve bazı oranlar için tamamen iyileşme gözlenmemiştir. Kalıcı deformasyonların zaman içinde azalarak yavaş bir iyileşme sürecinin devam ettiği gözlenmiştir.

Çapraz bağlı filmlerin Morfolojik, Yapısal, Spektroskopik ve Termal Özellikleriyle ilgili genel sonuçlar:

Çapraz bağlama etkisini görebilmek için farklı oranlarda RS/PVA(20/80) kompozit filmlerin %5 CA ve %10 GLY katkısıyla, örneklerin su içinde şişme oranları göz incelendiğinde, gliserin etkisi olmadan şişme oranının artan CA çapraz bağlama oranıyla azaldığı görülmektedir. Aynı zamanda sabit bir CA oranında gliserin etkisi incelendiğinde, artan gliserin oranıyla sudaki şişme oranlarının azaldığı görülmektedir.

Çapraz bağlayıcı sitrik asidin Ft-IR/ATR spektrumlarına etkileri incelendiğinde, CA varlığını 1200 cm-1 civarındaki pikin şiddetindeki artma gösterilebilir. Bu da kompozit filmlerde CA varlığını işaret etmektedir. Artan CA oranıyla hidroksil grup (OH) sayısı ve derecesinde bir azalma gözlenmektedir, bu sonuç ise PVA ve RS polimer zincirleri arasında çapraz bağlanmanın arttığını işaert etmektedir. CA oranının %20 olduğu durumda fazla miktarda sitrik asitten dolayı, hidroksil gruplarının sayısının belirgin bir şekilde arttığı düşünülmektedir. Genel olarak, %5 CA katkı oranı için hem C-O, hem C=C hem de C=O gruplarının bağıl oranlarının

bir maksimum değer gösterdiği oran olduğu için, filmlerin %5 CA katkı oranının mekanik değerinde olduğu gibi en efektif çapraz bağlama oranı olduğu düşünülmektedir.

UV-Viz spektrum sonuçları incelendiğinde, artan RS katkılarıyla ışık geçirgenlik değerlerinin genel olarak düştüğü, yani filmlerin transparanslığı düştüğü görülmektedir. Işık geçirgenlik değerlerinin genel olarak %40-60 arasında olduğu fakat yüksek RS oranında bunun daha da azaldığı görülmektedir. Çapraz bağlayıcı CA katkısının opaklık değerlerinin %10 CA oranı değerine kadar düştüğü ve bu orandan sonra artma eğiliminde olduğu görülmektedir.

DSC ile termal analizler neticesinde, RS/PVA kompozitlerinde RS katkısıyla erime sıcaklığı 226,97 °C de gözlenmiştir. Artan RS oranıyla filmlerdeki erime sıcaklığı genel olarak üst sıcaklık değerlerine kaydığı görülmektedir. CA=%10 olan örneklerde 204 °C civarında gözüken pikin sitrik asitin dekompozisyonuna ait olacağı farzedilmektedir.

RS/PVA kompozit filmlerin TGA ve DTG analizlerine bakıldığında, 1. Pik değerinin daha yüksek değere kaymaktadır. 2. Maksimum degradasyon Pik değerinin de 273 °C den 303 °C ye kaydığı görülmektedir. Artan RS oranıyla, 3. Bölgede kütle kaybının yine genel olarak azaldığı, bununda yine filmlerin bu bölge için termal stabilitelerinin daha iyi olduğunu göstermiştir. CA katkılı filmlerde, özellikle DTG eğrilerinde, CA moleküllerinin dekompozisyonlarına atfedilen 204 °C civarlarında pikler gözlenmiştir.

Farklı RS/PVA kompozit filmlerin XRD analizlerinde, özellikle nişasta miktarı arttıkça, PVA nın fazla olduğu zaman elde edilen, 20° civarındaki pikin şiddetinin azaldığı ve 13; 15; 17 civarındaki piklerin şiddetlerinin arttığı hissedilmektedir. 25° civarındaki merkezi pikin şiddeti belirli bir RS miktarına kadar arttığı ve daha sonra azaldığı görülmektedir. RS nin %20 oranına kadar filmlerin kristallenmesinin olumlu olarak arttığı fakat daha sonraki RS miktarları ile göreceli olarak azaldığı görülmektedir. Çapraz bağlayıcı sitrik asit etkisi göz önüne alındığında, CA artarken, belirgin azalma, 25-26° deki pikin şiddetinde olmuştur. CA çapraz bağlayıcı etkisiyle filmlerin kristallenmesinin bir miktar azaldığı görülmektedir.

RS/PVA filmlerin yüzey morfolojisine bakıldığında, Çapraz bağlama oranında (%2 CA) boyutları 0.5-2 µm olan çeşitli büyüklüklerde küresel oluşumlar film

yüzeyinde görülmektedir. Sitrik asit oranı %10 CA katkısıyla hazırlanan filmlerin yüzeylerinde ise, tanecik boyutlarının çok fazla değişmediği fakat özellikle çapları büyük olan küresel oluşumların yüzeydeki yoğunluklarının %5 CA ile hazırlanan filmlerdekinden daha az olduğu görülmektedir.

KAYNAKÇA

Aghazadeh, M., Karim, R., Sultan, M. T., Paykary, M., Johnson, S. K., & Shekarforoush, E. (2018). Comparison of starch films and effect of different rice starch-based coating formulations on physical properties of walnut during storage time at accelerated temperature. *Journal of Food Process Engineering*, *41*(1), e12607.

Aksakal, B., Denktaş, C., & Bozdoğan, A. (2022). Influence of ultraviolet radiation on structural and uniaxial tensile characteristics of tannic acid/poly (vinyl alcohol) composite films. *Journal of Applied Polymer Science*, *139*(24), 52350.

Alcázar-Alay, S. C., & Meireles, M. A. A. (2015). Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. *Food Science and Technology*, *35*, 215-236.

Al-Sabagh, A. M., & Abdeen, Z. (2010). Preparation and characterization of hydrogel based on poly (vinyl alcohol) cross-linked by different cross-linkers used to dry organic solvents. *Journal of Polymers and the Environment*, *18*, 576-583.

Ambigaipalan, P., Hoover, R., Donner, E., & Liu, Q. (2013). Retrogradation characteristics of pulse starches. *Food Research International*, *54*(1), 203-212.

Arik Kibar, E. A. (2010). Biyobozunur metilselüloz-mısır nişastası ve karboksimetilselüloz-mısır nişastası esaslı filmlerin üretimi ile geçirgenlik, mekanik ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi.

Assender, H. E., & Windle, A. H. (1998). Crystallinity in poly (vinyl alcohol). 1. An X-ray diffraction study of atactic PVOH. *Polymer*, *39*(18), 4295-4302.

Averous, L., Moro, L., Dole, P., & Fringant, C. (2000). Properties of thermoplastic blends: starch–polycaprolactone. *Polymer*, *41*(11), 4157-4167.

Awadhiya, A., Kumar, D., & Verma, V. (2016). Crosslinking of agarose bioplastic using citric acid. *Carbohydrate Polymers*, *151*, 60-67.

Ayana, B., & Turhan, K. N. (2010). Gıda ambalajlamasında antimikrobiyel madde içeren yenilebilir filmler/kaplamalar ve uygulamaları. *Gıda*, *35*(2), 151-158.

Aydinli, M., TUTAŞ, M., & Bozdemir, Ö. A. (2004). Mechanical and light transmittance properties of locust bean gum based edible films. *Turkish Journal of Chemistry*, *28*(2), 163-172.

Ballesteros, L. F., Cerqueira, M. A., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2018). Production and physicochemical properties of carboxymethyl cellulose films enriched with spent coffee grounds polysaccharides. *International journal of biological macromolecules*, *106*, 647-655.

Barth, A. (2007). Infrared spectroscopy of proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, *1767*(9), 1073-1101.

Bayazit, Ş. S. (2008). *Fermantasyonla üretilen organik asitlerin ayırma yöntemlerinin karşılaştırmalı değerlendirilmesi* (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi).

Bayraktar, E. (1998). Tutuklanmış A. niger ile sitrik asit üretiminin gerçekleştiği üç fazlı dolgulu kolon biyoreaktörün modellenmesi.

Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., Leschinski, J., & Lindner, F. (2008). Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chemistry*, *10*(1), 13-30.

Bhattacharya, A., Rawlins, J. W., & Ray, P. (Eds.). (2008). *Polymer grafting and crosslinking*. John Wiley & Sons.

Bigi, A., Cojazzi, G., Panzavolta, S., Rubini, K., & Roveri, N. (2001). Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking. *Biomaterials*, *22*(8), 763-768.

Billmeyer, F. W. (1972). *Synthetic Polymers; Building the Giant Molecule*. Doubleday.

Buleon, A., Colonna, P., Planchot, V., & Ball, S. (1998). Starch granules: structure and biosynthesis. *International journal of biological macromolecules*, *23*(2), 85-112.

Cai, C., Wei, B., Tian, Y., Ma, R., Chen, L., Qiu, L., & Jin, Z. (2019). Structural changes of chemically modified rice starch by one-step reactive extrusion. *Food Chemistry*, *288*, 354-360.

Cao, X., Chen, Y., Chang, P. R., & Huneault, M. A. (2007). Preparation and properties of plasticized starch/multiwalled carbon nanotubes composites. *Journal of Applied Polymer Science*, *106*(2), 1431-1437.

Capron, I., Robert, P., Colonna, P., Brogly, M., & Planchot, V. (2007). Starch in rubbery and glassy states by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate polymers*, *68*(2), 249-259.

Castro, J. M., Montalbán, M. G., Martínez-Pérez, N., Domene-López, D., Pérez, J. M., Arrabal-Campos, F. M., ... & García-Quesada, J. C. (2023). Thermoplastic starch/polyvinyl alcohol blends modification by citric acid–glycerol polyesters. *International Journal of Biological Macromolecules*, *244*, 125478.

Cavallo, A. (2017). Are online and offline prices similar? Evidence from large multi-channel retailers. *American Economic Review*, *107*(1), 283-303.

Chaouat, M., Le Visage, C., Baille, W. E., Escoubet, B., Chaubet, F., Mateescu, M. A., & Letourneur, D. (2008). A novel cross-linked poly (vinyl alcohol)(PVA) for vascular grafts. *Advanced Functional Materials*, *18*(19), 2855-2861.

Chen, Y. N., Jiao, C., Zhao, Y., Zhang, J., & Wang, H. (2018). Self-assembled polyvinyl alcohol–tannic acid hydrogels with diverse microstructures and good mechanical properties. *ACS omega*, *3*(9), 11788-11795.

Ciriminna, R., Meneguzzo, F., Delisi, R., & Pagliaro, M. (2017). Citric acid: emerging applications of key biotechnology industrial product. *Chemistry Central Journal*, *11*, 1-9.

Coma, V., Deschamps, A., & Martial-Gros, A. (2003). Bioactive packaging materials from edible chitosan polymer—antimicrobial activity assessment on dairy-related contaminants. *Journal of food science*, *68*(9), 2788-2792.

Çelebi, H., & Dehmen, S. (2013). Synthesis and characterization of starch/polycaprolactone based biodegradable nanocomposites. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, *31*(1), 53-62.

Dai, A., & Trenberth, K. E. (2002). Estimates of freshwater discharge from continents: Latitudinal and seasonal variations. *Journal of hydrometeorology*, *3*(6), 660-687.

Davis, G., & Song, J. H. (2006). Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. *Industrial crops and products*, *23*(2), 147-161.

Demir, Ş. (2012). Sıcaklığa Duyarlı Poli(Vinil Alkol) Esaslı Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi

do Nascimento, F. C., de Aguiar, L. C. V., Costa, L. A. T., Fernandes, M. T., Marassi, R. J., Gomes, A. D. S., & de Castro, J. A. (2021). Formulation and characterization of crosslinked polyvinyl alcohol (PVA) membranes: effects of the crosslinking agents. *Polymer Bulletin*, *78*(2), 917-929.

Dufresne, A., LeCorre, D., Dufresne, A., Rueff, M., Khelifi, B., & Bras, J. (2014). All starch nanocomposite coating for barrier material. *Journal of Applied Polymer Science*, *131*(3).

Ertürk, N., & Ay, S. B. (2022). Effect of Ethylene Glycol and Glycerol Concentrations on Properties of Rye-Based Films. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (34), 705-710.

Fennema, O., Donhowe, I. G., & Kester, J. J. (1994). Lipid type and location of the relative humidity gradient influence on the barrier properties of lipids to water vapor. In *Water in Foods* (pp. 225-239). Pergamon.

Finch, C. A. (1983). Chemical modification and some cross-linking reactions of water-soluble polymers. In *Chemistry and technology of water-soluble polymers* (pp. 81-111). Boston, MA: Springer US.

Gadhave, R. V., Mahanwar, P. A., & Gadekar, P. T. (2019). Effect of glutaraldehyde on thermal and mechanical properties of starch and polyvinyl alcohol blends. *Designed Monomers and Polymers*, *22*(1), 164-170.

Garcia, H. D. (1996). BIO Glutaraldehyde. *Spacecraft Maximum Allowable Concentrations for Selected Airborne Contaminants*, *3*, 271.

Garg, S., & Jana, A. K. (2007). Studies on the properties and characteristics of starch–LDPE blend films using cross-linked, glycerol modified, cross-linked and glycerol modified starch. *European polymer journal*, *43*(9), 3976-3987.

Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., & Entezami, A. A. (2011). Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and products*, *33*(1), 229-235.

Ghorpade, V. S., Yadav, A. V., & Dias, R. J. (2017). Citric acid crosslinked β-cyclodextrin/carboxymethylcellulose hydrogel films for controlled delivery of poorly soluble drugs. *Carbohydrate Polymers*, *164*, 339-348.

Godish, T. (2000). Organic contaminants. *Indoor environmental quality*, 95-141.

Gorman, S. P., & Scott, E. M. (1977). A quantitative evaluation of the antifungal properties of glutaraldehyde. *Journal of Applied Bacteriology*, *43*(1), 83-89.

Gönenç, İ. (2012). Gluteraldehit Kullanarak Çapraz Bağlı Mısır Nişastası Esaslı Filmlerin Üretimi Ile Bu Filmlerin Geçirgenlik, Mekaniksel Ve Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Lisans, Hacettepe Üniversitesi

Grayson, M., Eckroth, D., & Kromer, R. (1979). The Making of an Encyclopedia: The 3rd Edition of the" Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology". *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, *19*(3), 117-122.

Gupta, S., Pramanik, A. K., Kailath, A., Mishra, T., Guha, A., Nayar, S., & Sinha, A. (2009). Composition dependent structural modulations in transparent poly (vinyl alcohol) hydrogels. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *74*(1), 186-190.

H., Hongsheng, Xiaoqiang, L., Yan, S., Rui, C., Chuanglong, W., & Xiumei, M. (2009). Fabrication and properties of core-shell structure P (LLA-CL) nanofibers by coaxial electrospinning. Journal of Applied Polymer Science, 111(3), 1564-1570.

Harran, D. (1978). Thermal behavior and glass transition curve of glycerol-water binary mixtures. *Bull. Soc. Chim. Fr*, 1-2.

Hazirah, M. N., Isa, M. I. N., & Sarbon, N. M. (2016). Effect of xanthan gum on the physical and mechanical properties of gelatin-carboxymethyl cellulose film blends. *Food Packaging and Shelf Life*, *9*, 55-63.

Hazrol, M. D., Sapuan, S. M., Zainudin, E. S., Zuhri, M. Y. M., & Abdul Wahab, N. I. (2021). Corn starch (Zea mays) biopolymer plastic reaction in combination with sorbitol and glycerol. *Polymers*, *13*(2), 242.

Hilmioglu, N. D., & Tulbentci, S. (2004). Pervaporation of MTBE/methanol mixtures through PVA membranes. *Desalination*, *160*(3), 263-270.

Hongsheng, H., Suxiang, Q., Jiong, W., & Zhaochun, L. (2009, February). Performance simulation and experimental evaluation for a magnet-rheological damper under impact load. In *2008 IEEE International Conference on Robotics and Biomimetics* (pp. 1538-1543). IEEE.

İnci, İ., (2000), "Bazı Hidroksi Karboksilik Asitlerin Sulu Çözeltilerinden Ekstraksiyonlarının İncelenmesi ", Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi.

Jawaid, M., & Swain, S. K. (Eds.). (2018). *Bionanocomposites for packaging applications*. Switzerland AG: Springer International Publishing.

Jiugao, Y., Ning, W., & Xiaofei, M. (2005). The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. *Starch-Stärke*, *57*(10), 494-504.

Jose, J., & Al-Harthi, M. A. (2017). Citric acid crosslinking of poly (vinyl alcohol)/starch/graphene nanocomposites for superior properties. *Iranian polymer journal*, *26*, 579-587.

Kaczmarek, H., & Podgórski, A. (2007). The effect of UV-irradiation on poly (vinyl alcohol) composites with montmorillonite. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, *191*(2-3), 209-215.

Kanikireddy, V., Varaprasad, K., Jayaramudu, T., Karthikeyan, C., & Sadiku, R. (2020). Carboxymethyl cellulose-based materials for infection control and wound healing: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, *164*, 963-975.

Kharazmi, A., Faraji, N., Hussin, R. M., Saion, E., Yunus, W. M. M., & Behzad, K. (2015). Structural, optical, opto-thermal and thermal properties of ZnS–PVA nanofluids synthesized through a radiolytic approach. *Beilstein journal of nanotechnology*, *6*(1), 529-536.

Kozlu, A., & Elmacı, Y. (2019). Bitkisel Kaynaklı Yenilebilir Film ve Kaplamaların Minimal İşlem Görmüş Meyve ve Sebzelere Uygulanması. Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology, 7(9), 1387-1396.

Kuchaiyaphum, P., Punyodom, W., Watanesk, S., & Watanesk, R. (2013). Composition optimization of polyvinyl alcohol/rice starch/silk fibroin-blended films for improving its eco-friendly packaging properties. *Journal of Applied Polymer Science*, *129*(5), 2614-2620.

Kumar, A., Hasan, M., Mangaraj, S., Pravitha, M., Verma, D. K., & Srivastav, P. P. (2022). Trends in edible packaging films and its prospective future in food: a review. *Applied Food Research*, *2*(1), 100118.

Kumar, A., Negi, Y. S., Bhardwaj, N. K., & Choudhary, V. (2012). Synthesis and characterization of methylcellulose/PVA based porous composite. *Carbohydrate Polymers*, *88*(4), 1364-1372.

Lacourse, N. L., & Altieri, P. A. (1989). *U.S. Patent No. 4,863,655*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Lin, J., Zhou, M., Zhao, X., Luo, S., & Lu, Y. (2007). Extractive fermentation of l-lactic acid with immobilized Rhizopus oryzae in a three-phase fluidized bed. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, *46*(5), 369-374.

Liu, J., & Niyogi, D. (2019). Meta-analysis of urbanization impact on rainfall modification. *Scientific reports*, *9*(1), 7301.

Lourdin, D., Della Valle, G., & Colonna, P. (1995). Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate polymers*, *27*(4), 261-270.

Lu, D. R., Xiao, C. M., & Xu, S. J. (2009). Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express polymer letters*, *3*(6), 366-375.

Lyu, H., Sun, Z., Liu, Y., Yu, X., & Guo, C. (2022). Processing-structure-properties relationships of glycerol-plasticized silk films. *Molecules*, *27*(4), 1339.

Ma, Q., He, T., Khan, A. M., Wang, Q., & Chung, Y. W. (2021). Achieving macroscale liquid superlubricity using glycerol aqueous solutions. *Tribology International*, *160*, 107006.

Mahendia, S., Tomar, A. K., & Kumar, S. (2010). Electrical conductivity and dielectric spectroscopic studies of PVA–Ag nanocomposite films. *Journal of Alloys and Compounds*, *508*(2), 406-411.

Mali, S., Grossmann, M. V. E., García, M. A., Martino, M. N., & Zaritzky, N. E. (2005). Mechanical and thermal properties of yam starch films. *Food Hydrocolloids*, *19*(1), 157-164.

Mansur, H. S., Sadahira, C. M., Souza, A. N., & Mansur, A. A. (2008). FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Materials Science and Engineering: C*, *28*(4), 539-548.

Marichelvam, M. K., Jawaid, M., & Asim, M. (2019). Corn and rice starch-based bio-plastics as alternative packaging materials. *Fibers*, *7*(4), 32.

Martin, O., Schwach, E., Av? rous, L., & Couturier, Y. (2001). Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch. *Starch-Stärke*, *53*(8), 372-380.

Martucci, J. F., & Ruseckaite, R. A. (2010). Biodegradable three-layer film derived from bovine gelatin. *Journal of Food Engineering*, *99*(3), 377-383.

McHugh, T. H., & Krochta, J. M. (1994). Sorbitol-vs glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *Journal of agricultural and food chemistry*, *42*(4), 841-845.

Miles, M. J., Morris, V. J., Orford, P. D., & Ring, S. G. (1985). The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydrate research*, *135*(2), 271-281.

Mitrus, M. and Mooecicki, L., (2009). Physical properties of thermoplastic starches. Int. Agrophysics, 23: 305-308.

Nand, A. V., Swift, S., Uy, B., & Kilmartin, P. A. (2013). Evaluation of antioxidant and antimicrobial properties of biocompatible low density polyethylene/polyaniline blends. *Journal of food engineering*, *116*(2), 422-429.

Nasar, G., Khan, M. S., & Khalil, U. (2009). Structural study of PVA composites with inorganic salts by X-ray diffraction. *J. Pak. Mater. Soc*, *3*(2), 67.

Negim, E. S. M., Rakhmetullayeva, R. K., Yeligbayeva, G. Z., Urkimbaeva, P. I., Primzharova, S. T., Kaldybekov, D. B., ... & Craig, W. (2014). Improving biodegradability of polyvinyl alcohol/starch blend films for packaging applications. *International Journal of Basic and Applied Sciences*, *3*(3), 263.

Nishio, Y., Haratani, T., Takahashi, T., & Manley, R. S. J. (1989). Cellulose/poly (vinyl alcohol) blends: an estimation of thermodynamic polymer-polymer interaction by melting-point-depression analysis. *Macromolecules*, *22*(5), 2547-2549.

Okoshi, T., & Noishiki, Y. (1995). I. ARTIFICIAL HEART VALVES. *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering: v. 1-2. Applications*, *1*, 1153.

Orhan, Y., & Büyükgüngör, H. (2000). Enhancement of biodegradability of disposable polyethylene in controlled biological soil. *International biodeterioration & biodegradation*, *45*(1-2), 49-55.

Ölçer, H., & Akın, B. (2008). Starch: Biosynthesis, granule structure and genetic modifications. *Journal of Science and Technology of Dumlupınar University*, (016), 1-12.

Park, J. S., Park, J. W., & Ruckenstein, E. (2001). Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels. *Polymer*, *42*(9), 4271-4280.

Park, J. W., Scott Whiteside, W., Cho, S. Y., 2008. Mechanical and water vapor barrier properties of extruded and heat-pressed gelatin films. LWT - Food Science and Technology, 41(4), 692-700.

Parra, D. F., Tadini, C. C., Ponce, P., & Lugão, A. B. (2004). Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydrate polymers*, *58*(4), 475-481.

Parvin, F., Rahman, M. A., Islam, J. M., Khan, M. A., & Saadat, A. H. M. (2010). Preparation and characterization of starch/PVA blend for biodegradable packaging material. *Advanced Materials Research*, *123*, 351-354.

Porta, C., Giannatempo, P., Rizzo, M., Lucarelli, G., Ditonno, P., & Battaglia, M. (2020). An evaluation of UGN-101, a sustained-release hydrogel polymer-based formulation containing mitomycin-C, for the treatment of upper urothelial carcinomas. *Expert Opinion on Pharmacotherapy*, *21*(18), 2199-2204.

Rachtanapun, P., Thanakkasaranee, S., Auras, R. A., Chaiwong, N., Jantanasakulwong, K., Jantrawut, P., ... & Ngo, T. M. P. (2022). Morphology, mechanical, and water barrier properties of carboxymethyl rice starch films: sodium hydroxide effect. *Molecules*, *27*(2), 331.

Rahman, W. A. W. A., Sin, L. T., Rahmat, A. R., & Samad, A. A. (2010). Thermal behaviour and interactions of cassava starch filled with glycerol plasticized polyvinyl alcohol blends. *Carbohydrate Polymers*, *81*(4), 805-810.

Ramaraj, B. (2007). Crosslinked poly (vinyl alcohol) and starch composite films. II. Physicomechanical, thermal properties and swelling studies. *Journal of applied polymer science*, *103*(2), 909-916.

Ramaraj, B. (2007). Crosslinked poly (vinyl alcohol) and starch composite films: Study of their physicomechanical, thermal, and swelling properties. *Journal of applied polymer science*, *103*(2), 1127-1132.

Ranby, B., & Rabek, J. F. (2012). *ESR spectroscopy in polymer research* (Vol. 1). Springer Science & Business Media.

Rangaraj, A. (2021). Experimental Investigation Of Bitumen With Partial Replacement Of Polymer. Information Technology In Industry, *9*(3), 360-366.

Reddy, N., & Yang, Y. (2010). Citric acid cross-linking of starch films. *Food chemistry*, *118*(3), 702-711.

Ryu, S. Y., Rhim, J. W., Roh, H. J., & Kim, S. S. (2002). Preparation and physical properties of zein-coated high-amylose corn starch film. *LWT*, *35*(8), 680-686.

Shetty, G. R., & Rao, B. L. (2022). Preparation and characterization of silk fibroin-polyvinyl alcohol (PVA) blend films for food packaging materials. *Materials Today: Proceedings*, *55*, 194-200.

Shi, H., Xu, N., Zhao, D., & Xu, B. Q. (2008). Immobilized PVA-stabilized gold nanoparticles on silica show an unusual selectivity in the hydrogenation of cinnamaldehyde. *Catalysis Communications*, *9*(10), 1949-1954.

Shi, R., Bi, J., Zhang, Z., Zhu, A., Chen, D., Zhou, X., ... & Tian, W. (2008). The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. *Carbohydrate polymers*, *74*(4), 763-770.

Shi, R., Liu, Q., Ding, T., Han, Y., Zhang, L., Chen, D., & Tian, W. (2007). Ageing of soft thermoplastic starch with high glycerol content. *Journal of Applied Polymer Science*, *103*(1), 574-586.

Shivaraju, V. K., & Vallayil Appukuttan, S. (2019). The influence of bound water on the FTIR characteristics of starch and starch nanocrystals obtained from selected natural sources. *Starch-Stärke*, *71*(5-6), 1700026.

Sin, L. T., Rahmat, A. R., Rahman, W. A. W. A., Sun, Z. Y., & Samad, A. A. (2010). Rheology and thermal transition state of polyvinyl alcohol–cassava starch blends. *Carbohydrate Polymers*, *81*(3), 737-739.

Sonker, A. K., & Verma, V. (2018). Influence of crosslinking methods toward poly (vinyl alcohol) properties: Microwave irradiation and conventional heating. *Journal of Applied Polymer Science*, *135*(14), 46125.

Sreedhar, B., Sairam, M., Chattopadhyay, D. K., Rathnam, P. S., & Rao, D. M. (2005). Thermal, mechanical, and surface characterization of starch–poly (vinyl alcohol) blends and borax-crosslinked films. *Journal of Applied Polymer Science*, *96*(4), 1313-1322.

Sreekumar, P. A., Al-Harthi, M. A., & De, S. K. (2012). Studies on compatibility of biodegradable starch/polyvinyl alcohol blends. *Polymer Engineering & Science*, *52*(10), 2167-2172.

Srinivasa, P. C., Ramesh, M. N., Kumar, K. R., & Tharanathan, R. N. (2003). Properties and sorption studies of chitosan–polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate polymers*, *53*(4), 431-438.

Stone, S. A., Gosavi, P., Athauda, T. J., & Ozer, R. R. (2013). In situ citric acid crosslinking of alginate/polyvinyl alcohol electrospun nanofibers. *Materials Letters*, *112*, 32-35.

Subramanian, V., Hoseney, R. C., & Bramel-Cox, P. J. (1994). Shear thinning properties of sorghum and corn starches. *Cereal Chemistry*, *71*(3), 272-275.

Sudhamani, S. R., Prasad, M. S., & Sankar, K. U. (2003). DSC and FTIR studies on gellan and polyvinyl alcohol (PVA) blend films. *Food Hydrocolloids*, *17*(3), 245-250.

Suppakul, P., Miltz, J., Sonneveld, K., & Bigger, S. W. (2003). Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications. *Journal of food science*, *68*(2), 408-420.

Tănase, E. E., Popa, V. I., Popa, M. E., Râpă, M., & Popa, O. (2016). Biodegradation study of some food packaging biopolymers based on PVA.

Tsukada, M., Freddi, G., & Crighton, J. S. (1994). Structure and compatibility of poly (vinyl alcohol)-silk fibroin (PVA/SA) blend films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *32*(2), 243-248.

Uddin, A. J., Araki, J., Gotoh, Y., & Takatera, M. (2011). A novel approach to reduce fibrillation of PVA fibres using cellulose whiskers. *Textile research journal*, *81*(5), 447-458.

Vamadevan, V., & Bertoft, E. (2015). Structure-function relationships of starch components. *Starch-Stärke*, *67*(1-2), 55-68.

Van Soest, J. J., Hulleman, S. H. D., De Wit, D., & Vliegenthart, J. F. G. (1996). Crystallinity in starch bioplastics. *Industrial Crops and Products*, *5*(1), 11-22.

Van Soest, P. J. (1994). *Nutritional ecology of the ruminant* (Vol. 476). Cornell University Press.

Vandenberghe, L. P. S., Rodrigues, C., De Carvalho, J. C., Medeiros, A. B. P., & Soccol, C. R. (2017). Production and application of citric acid. In *Current developments in biotechnology and bioengineering* (pp. 557-575). Elsevier.

Verhoff, F. H. (2000). Citric acid. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*.

Wang, N., Yu, J., Chang, P. R., & Ma, X. (2007). Influence of Citric Acid on the Properties of Glycerol-plasticized dry Starch (DTPS) and DTPS/Poly (lactic acid) Blends. *Starch-Stärke*, *59*(9), 409-417.

Wang, T. W. (2020). E-cigarette use among middle and high school students—United States, 2020. *MMWR. Morbidity and Mortality Weekly Report*, *69*.

Warren, F. J., Gidley, M. J., & Flanagan, B. M. (2016). Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch ordered structure—a joint FTIR–ATR, NMR, XRD and DSC study. *Carbohydrate polymers*, *139*, 35-42.

Wiecinska, P. (2016). Thermal degradation of organic additives used in colloidal shaping of ceramics investigated by the coupled DTA/TG/MS analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *123*, 1419-1430.

Wu, F., Zhou, Z., Li, N., Chen, Y., Zhong, L., Law, W. C., & Tang, C. Y. (2021). Development of poly (vinyl alcohol)/starch/ethyl lauroyl arginate blend films with enhanced antimicrobial and physical properties for active packaging. *International journal of biological macromolecules*, *192*, 389-397.

Wu, Y., Chen, Z., Li, X., & Li, M. (2009). Effect of tea polyphenols on the retrogradation of rice starch. *Food Research International*, *42*(2), 221-225.

Xie, X. S., Liu, Q., & Cui, S. W. (2006). Studies on the granular structure of resistant starches (type 4) from normal, high amylose and waxy corn starch citrates. *Food Research International*, *39*(3), 332-341.

Yang, W. (1991). Direct calculation of electron density in density-functional theory. *Physical review letters*, *66*(11), 1438.

Yoon, S. D., Chough, S. H., & Park, H. R. (2006). Properties of starch-based blend films using citric acid as additive. II. *Journal of Applied Polymer Science*, *100*(3), 2554-2560.

Yoon, S. D., Chough, S. H., & Park, H. R. (2007). Preparation of resistant starch/poly (vinyl alcohol) blend films with added plasticizer and crosslinking agents. *Journal of Applied Polymer Science*, *106*(4), 2485-2493.

Yu, L., & Christie, G. (2001). Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry. *Carbohydrate polymers*, *46*(2), 179-184.

Zanela, J., Bilck, A. P., Casagrande, M., Grossmann, M. V. E., & Yamashita, F. (2018). Polyvinyl alcohol (PVA) molecular weight and extrusion temperature in starch/PVA biodegradable sheets. *Polímeros*, *28*(3), 256-265.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. L.KARADEMİR ve B.AKSAKAL, ‘‘The Mechanical and Light Transparency Properties of Rice Starch/polyvinyl Alcohol Composite Films: The Influence of citric acid and plasticizer’’ in Proceedings of 19. International Scientific Research Congress, 2024

Projeler

1. Leyla KARADEMİR, Baki AKSAKAL, ‘‘Gıda Ambalajı Uygulamaları için Çapraz Bağlı Nişasta/Polivinil Alkol Kompozit Filmlerin Mekanik ve Yapısal Özelliklerine Sıcaklık Ultraviyole Radyasyon ve Ön Uzama Etkilerinin İncelenmesi’’ YTÜ BAP YL Projeleri (FYL-2023-5993).