

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**PDLA KATKISI VE KESİT ŞEKLİNİN, PLLA FİLAMANT İPLİKLERİNİN
MORFOLOJİ, TERMAL VE HİDROLİTİK BOZUNMALARINA OLAN
ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Onur ÇELEN

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

HAZİRAN, 2022

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**PDLA KATKISI VE KESİT ŞEKLİNİN, PLLA FİLAMENT İPLİKLERİNİN
MORFOLOJİ, TERMAL VE HİDROLİTİK BOZUNMALARINA OLAN
ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

**Onur ÇELEN
(152081005)**

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hasan Basri KOÇER

HAZİRAN, 2022



0.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Onur ÇELEN

İmzası :

X X X X

ÖNSÖZ

Tez çalışmamı tamamlamamda çeşitli yollarla katkı sağlayan birçok kurum ve kişi mevcuttur. Öncelikle doktora eğitimim boyunca beni yönlendiren, bilgi, deneyim ve desteğini esirgemeyen, kendimi geliştirmemde büyük paya sahip, değerli tez danışmanım Prof. Dr. Hasan Basri KOÇER'e teşekkür ederim.

Hayatımın her anında birlikte yaşadığım, tüm eğitim sürecimde beni sabırla dinleyen, anlayan ve büyük desteğini esirgemeyen sevgili eşim Dr. Rumeysa ÇELEN'e ve beni bugünlere getiren sevgili annem Arzu GÖKBALKAN'a sonsuz teşekkürlerimi iletmek isterim.

Tezimi tüm süreç boyunca değerlendiren ve katkı sağlayan değerli jüri üyeleri Doç. Dr. Ayşe KALEMTAŞ ve Doç. Dr. Meral AKKOYUN hocalarıma da teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda fiziki altyapısını kullandığım çalıştığım şirket KORTEKS A.S. , Korteks Ar-Ge Merkezi Müdürü Serdar Murat CAM Bey, tüm KORTEKS Ar-Ge Merkezi çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım esnasındaki çalışmalarına destek olan Dr. Öğr. Üyesi Fatma DEMİRCİ, Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur PARIN, Araştırma Görevlisi Ahmet AYDIN'a teşekkür ederim.

Haziran, 2022

Onur ÇELEN
(Malzeme Yüksek Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
SEMBOLLER	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xii
PDLA KATKISI VE KESİT ŞEKLİNİN, PLLA FİLAMENT İPLİKLERİNİN MORFOLOJİ, TERMAL VE HİDROLİTİK BOZUNMALARINA OLAN ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI	xiv
ÖZET	xiv
1.GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
1.2.1 PLA'nın genel özellikleri ve tarihçesi	3
1.2.2 PLA'nın polimerizasyonu ve kimyasal yapısı	4
1.2.3 PLA'nın kullanım alanları ve kullanım sonrası çevresel etkileri	11
1.2.4 PLA'nın tekstil uygulamaları ve kesikli lif üretimi	14
1.2.5 PLA iplik özellikleri	15
1.2.6 PLA'dan filament iplik üretimine yönelik çalışmalar	16
1.2.7 PLA polimerinin bozunma mekanizmaları	21
1.2.7.1 PLA'nın hidrolitik bozunma mekanizması	22
1.2.7.2 PLA'nın termal bozunma mekanizması	23
1.2.7.3 PLA'nın biyobozunması ve gübrelenmesi	24
2. MALZEME ve YÖNTEM	27
2.1 Malzeme	27
2.2 Yöntem	30
2.2.1 Polimer karıştırma ve granül hazırlama prosesi	30
2.2.2 Karışım granüllerinden filament iplik üretimi	32
2.2.3 Özel kesitli filament ipliklerin üretimi	36
2.2.4 Karışım granüllerinin ve filament ipliklerin karakterizasyonu	37
2.2.4.1 Viskozite tayini	37
2.2.4.2 Karboksil uç grup (mmol/kg) titrasyonu	37
2.2.4.3 Kül (%) miktarı tayini	37
2.2.4.4 Nem miktarı (%) tayini	37
2.2.4.5 DSC analizi	38
2.2.4.6 TGA analizi	39
2.2.4.7 İplik düzgünlük testi	39
2.2.4.8 İplik kopma mukavemeti ve uzama oranının belirlenmesi	39
2.2.4.9 İplik kaynama-çekme testi	40
2.2.4.10 İplik kesitlerinin görüntülenmesi	40
2.2.4.11 SEM analizleri	41

2.2.5 Filament ipliklerin şartlandırılması	41
3. BULGULAR ve TARTIŞMA	44
3.1 PDLA katkıli PLLA Karışımlarının ve Bu Karışımlardan Üretilen Filament İpliklerin Karakterizasyon Bulguları	44
3.1.1 PDLA katkıli PLLA karışımlarının viskozite ve karboksil sayıları	44
3.1.2 PDLA katkıli PLLA karışımlarının DSC ve TGA analizleri.....	45
3.1.4 PDLA katkıli PLLA filament ipliklerin DSC analizleri	48
3.1.5 PDLA katkıli PLLA filament ipliklerin fiziksel performansları.....	51
3.2 PLLA Polimerinden Özel Kesit Şekillerinde Üretilen Filament İpliklerin Yapısal ve Fiziksel Özelliklerinin Karakterizasyon Bulguları	53
3.2.1. Özel kesitli PLLA filament ipliklerin optik görüntüleri	53
3.2.2. Özel kesitli PLLA ipliklerin viskozite ve karboksil sayıları.....	55
3.2.3. Özel kesitli PLLA ipliklerin DSC analizleri	56
3.3. PDLA Katkıli PLLA Filament İpliklerin ve Özel Kesitli PLLA Filament İpliklerin Şartlandırma Testi Sonrası Termal ve Hidrolitik Bozunmalarının Karakterizasyon Bulguları	59
3.3.1 PDLA katkıli PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası viskozite analizleri	59
3.3.2 PDLA katkıli PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası karboksil sayısı	59
3.3.3 PDLA katkıli PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası mukavemet	60
analizleri	60
3.3.4 PDLA katkıli PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası DSC analizleri	.61
3.3.5 Özel kesitli PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası viskozite analizleri	65
3.3.6 Özel kesitli PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası karboksil sayısı ...	66
3.3.7 Özel kesitli ipliklerin şartlandırma testi sonrası mukavemet analizleri.....	66
3.3.8 Özel kesitli PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası DSC analizleri.....	67
3.3.9 Şartlandırma testi sonrası ipliklerin fiziksel görüntüleri	71
3.3.10 PDLA katkıli PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası SEM görüntüleri	72
3.3.11 Özel kesitli ipliklerin şartlandırma testi sonrası SEM görüntüleri	74
4. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	76
KAYNAKLAR.....	78

KISALTMALAR

PLA	: Poli Laktik Asit
LOI	: Limit Oksijen İndeksi
UV	: Ultra Viole
PLLA	: Poli L Laktik Asit
PDLA	: Poli D Laktik Asit
PET	: Poli Etilen Teraftalat
FDA	: Amerikan Gıda ve İlaç Kurumu
CO₂	: Karbondioksit
HO₂	: Su
SnOct₂	: Kalay Oktan
PTT	: Poli trietilen teraftalat
PBS	: Poli Bütilen Sükkinat
PVP	: Poly Vinil Prolidin
COO	: Karboksil
OH	: Hidroksil
PCL	: Poli Kaprolaktam
POY	: Kısmi Oryante İplik
FDY	: Tam Çekimli İplik
KOH	: Potasyum Hidroksit

SEMBOLLER

ΔH_m : Füzyon Isısı

ΔH_c : Soğuk Kristalizasyon Isısı

L_o : Test Öncesi Uzunluk

L_g : Test Öncesi Uzunluk



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Petrokimyasal ve PLA ürünlerinin bertaraf yöntemleri.	12
Çizelge 1.2 : PLA'nın fiziksel özellikleri.	15
Çizelge 2.1 : PLLA cipsinin kimyasal analiz sonuçları.	27
Çizelge 2.2 : Kurutma prosesi verileri.	31
Çizelge 2.3 : Üretilen PLA karışımlarının kodları.....	32
Çizelge 2.4 : Karışım proses parametreleri.	32
Çizelge 2.5 : İplik eğirme prosesindeki üretim basınç değerleri.	34
Çizelge 2.6 : Karışımların eriyikten çekim proses parametreleri.	35
Çizelge 2.7 : Özel kesitli ipliklerin kodlanması ve üretim basınçları.	36
Çizelge 3.1 : Karışımların DSC analiz sonuçları.	46
Çizelge 3.2 : Karışım ipliklerin DSC analizinin verileri.	50
Çizelge 3.3 : Karışım ipliklerinin fiziksel test sonuçları.	51
Çizelge 3.4 : Özel kesitli ipliklerin filament çevre ve alan bilgileri.	55
Çizelge 3.5 : Özel kesitli PLLA ipliklerin DSC analiz verileri.	57
Çizelge 3.6 : Özel kesitli ipliklerin fiziksel test sonuçları.	58
Çizelge 3.7 : PDLA katkılı tüm ipliklerin şartlandırma testi sonrası DSC verileri. ..	64
Çizelge 3.8 : Özel kesitli ipliklerin şartlandırma sonrası DSC verileri.	70

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Yenilenebilir kaynaklardan laktik asit üretimi.....	4
Şekil 1.2 : Laktik asit izomerleri.....	5
Şekil 1.3 : Dimerik laktit izomerleri.....	6
Şekil 1.4 : Direkt ve halka açılması polimerizasyonları şematik gösterimi	7
Şekil 1.5 : PLA polimerizasyon adımlarının şematik gösterimi.....	8
Şekil 1.6 : 2019 yılı biyo plastik ve PLA üretim verileri.....	9
Şekil 1.7 : 2024 yılı biyo plastik ve PLA üretim verileri öngörülleri.....	9
Şekil 1.8 : PLA üretimi için gerekli üretim alanları.....	10
Şekil 1.9 : Bazı polimerlerin üretimindeki emisyon miktarları.....	10
Şekil 1.10 : PLA polimerinden imal edilen ürün çeşitleri.....	11
Şekil 1.11 : PLA' dan üretilen bazı ürünlerin görüntüleri.....	12
Şekil 1.12 : PLA'nın kapalı döngüsü.....	13
Şekil 1.13 : Eriyikten çekim yönteminin şematik gösterimi.....	17
Şekil 1.14 : Yalancı bükümlü tekstüre üretim prosesinin şematik gösterimi.....	19
Şekil 1.15: Hidrolitik bozunma öncesi ve sonrası içyapının değişmesi.....	23
Şekil 2.1: PLLA polimer cipsi DSC termogramı.....	27
Şekil 2.2 : PLLA polimer cipsi TGA termogramı.....	28
Şekil 2.3 : PDLA polimer cipsi DSC termogramı.....	29
Şekil 2.4 : PDLA polimer cipsi TGA termogramı.....	29
Şekil 2.5 : Karıştırma makinesi.....	30
Şekil 2.6 : Ekstrüder makinesi.....	31
Şekil 2.7 : SPINBOY II-CC iplik çekim makinası.....	33
Şekil 2.8 : Çalışmalarda üretilen bobinlerin görselleri.....	34
Şekil 2.9 : Mettler Toledo Stare System DSC 823e Cihazı.....	38
Şekil 2.10 : Statimat Me cihazı.....	40
Şekil 2.11 : Projectina optik mikroskop cihazı.....	41
Şekil 2.12 : 0. hafta PLA ve PET iplik kartela ve çile görüntüleri.....	42
Şekil 2.13 : QUALİTEC GC 6000 cihazı sıcaklık ve nem kontrol paneli.....	42
Şekil 2.14 : QUALİTEC GC 6000 cihazı.....	43
Şekil 2.15 : İplik ve çile numunelerinin bozunma testi için cihaza yerleştirilmesi....	43
Şekil 3.1 : PDLA katkılı karışımların viskozite ve karboksil sonuçları.....	45
Şekil 3.2: PLDA katkılı PLLA karışımlarının DSC termogramları.....	45
Şekil 3.3 : Karışımların % kristalinite değerleri.....	47
Şekil 3.4 : PDLA katkılı karışımların TGA termogramları.....	47
Şekil 3.5 : Üretilen ipliklerin viskozite ve karboksil sayısı değerleri.....	48
Şekil 3.6 : Karışım ipliklerin DSC termogramları.....	49
Şekil 3.7 : Karışım ipliklerin % kristalinite değerleri.....	50

Şekil 3.8 : Filament ipliklerin SEM görüntüleri ((a): FY-L ipliği, (b): FY-LD-3 ipliği, (c): FY-LD-6 ipliği, (d): FY-LD-9 ipliği).....	52
Şekil 3.9 : FY-L-Ro ipliği optik mikroskop görüntüsü.....	53
Şekil 3.10 : FY-L-Tr ipliği optik mikroskop görüntüsü.....	53
Şekil 3.11 : FY-L-Pl ipliği optik mikroskop görüntüsü.....	53
Şekil 3.12 : FY-L-Ho ipliği optik mikroskop görüntüsü.....	54
Şekil 3.13 : FY-L-Fl ipliği optik mikroskop görüntüsü.....	54
Şekil 3.14 : FY-PET-Ro ipliği optik mikroskop görüntüsü.....	54
Şekil 3.15 : Özel kesitli ipliklerin viskozite ve karboksil sayısı değerleri.....	55
Şekil 3.16 : Özel kesitli PLLA ipliklerin DSC grafikleri.....	56
Şekil 3.17 : Özel kesitli ipliklerin % kristalinite değerleri.....	57
Şekil 3.18 : PDLA katkıli PLLA ipliklerin viskozite değişimleri.....	59
Şekil 3.19 : PDLA katkıli PLLA ipliklerin karboksil sayısı değişimleri.....	60
Şekil 3.20 : PDLA katkıli PLLA ipliklerin mukavemet değişimi.....	61
Şekil 3.21 : FY-L ipliği şartlandırma testi sonrası DSC termogramları.....	62
Şekil 3.22 : FY-LD-3 ipliği şartlandırma testi sonrası DSC termogramları.....	62
Şekil 3.23 : FY-LD-6 ipliği şartlandırma testi sonrası DSC termogramları.....	63
Şekil 3.24 : FY-LD-9 ipliği şartlandırma testi sonrası DSC termogramları.....	63
Şekil 3.25 : PDLA katkıli PLLA ipliklerin 0-3-6-9-12. hafta % kristalinite değişimleri.....	65
Şekil 3.26 : Özel kesitli PLLA ipliklerin viskozite değişimleri.....	65
Şekil 3.27 : Özel Kesitli İpliklerin 0-3-6-9-12. hafta karboksil değişimleri.....	66
Şekil 3.28 : Özel kesitli ipliklerin mukavemet değişimleri.....	67
Şekil 3.29 : L-Ro ipliği şartlandırma sonrası DSC termogramları.....	67
Şekil 3.30 : L-Tr ipliği şartlandırma sonrası DSC termogramları.....	68
Şekil 3.31 : L-Pl ipliği şartlandırma sonrası DSC termogramları.....	68
Şekil 3.32 : L-Ho ipliği şartlandırma sonrası DSC termogramları.....	69
Şekil 3.33 : L-Fl ipliği şartlandırma sonrası DSC termogramları.....	69
Şekil 3.34 : PET-Ro ipliği şartlandırma sonrası DSC termogramları.....	70
Şekil 3.35 : Özel kesitli ipliklerin şartlandırma sonrası kristalinite değişimleri.....	71
Şekil 3.36 : 0. Hafta PLA karışım ve öze kesitli ipliklerin çile ve kartela görünümleri.....	72
Şekil 3.37 : 12. Hafta PLA karışım ve öze kesitli ipliklerin çile görünümleri.....	72
Şekil 3.38 : 12. Hafta PLA karışım ve öze kesitli ipliklerin kartela görünümleri.....	72
Şekil 3.39 : FY-L ipliği SEM görüntüleri (0-6-12. Haftalar).....	73
Şekil 3.40 : FY-LD-3 ipliği SEM görüntüleri (0-6-12. haftalar).....	73
Şekil 3.41 : FY-LD-6 ipliği SEM görüntüleri (0-6-12.haftalar).....	73
Şekil 3.42: FY-LD-9 ipliği SEM görüntüleri (0-6-12. haftalar).....	73
Şekil 3.43: L-Ro ipliği SEM görüntüleri (0-6-12. haftalar).....	74
Şekil 3.44: L-Tr ipliği SEM görüntüleri (0-6-12. haftalar).....	74
Şekil 3.45: L-Pl ipliği SEM görüntüleri (0-6-12. haftalar).....	74
Şekil 3.46: L-Fl ipliği SEM görüntüleri (0-6-12. haftalar).....	75
Şekil 3.47: L-Ho ipliği SEM görüntüleri (0-6-12. haftalar).....	75
Şekil 3.48: PET-Ro ipliği SEM görüntüleri (0-6-12. haftalar).....	75

PDLA KATKISI VE KESİT ŞEKLİNİN, PLLA FİLAMENT İPLİKLERİNİN MORFOLOJİ, TERMAL VE HİDROLİTİK BOZUNMALARINA OLAN ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Bu tez çalışmasında Poli L Laktik Asit (PLLA) polimerine katkı malzemesi katılarak ve özel kesitli düzeler kullanılarak yapısal ve fiziksel özellikleri geliştirilmiş PLLA filament iplikleri üretilmiştir. Katkı olarak Poli D Laktik Asit (PDLA), özel kesitli düze olarak da üçgen, artı, içi boş daire ve yassı kesitli düzeler kullanılmıştır. Bu çalışmanın amaçları; PLLA polimerinin sert-kırılğan yapısını azaltarak iplik üretim performansı iyileştirmek ve PLLA filament ipliklerin sünekliğini arttırmak, ürün fiziksel özelliklerini bozmadan termal ve hidrolitik bozunmayı hızlandırarak dolaylı biçimde PLLA'nın en büyük dezavantajlarından biri olarak görülen yavaş biyobozunma özelliğini iyileştirmektir.

Tezin ilk kısmında öncelikle ekstrüzyon prosesinde PDLA katkılı (%3, %6 ve %9) PLLA karışımları üretilmiştir. Daha sonra bu karışımlardan aynı iplik eğirme parametreleri kullanılarak pilot ölçekli makinada FDY (tam çekimli iplik) filament iplikler üretilmiştir. Karışımlar viskozite, karboksil, kül, DSC testleriyle karakterize edilirken, filament iplikler viskozite, karboksil, mukavemet, kopma uzama, düzgünlük, kaynama çekme ve DSC testleriyle karakterize edilmiştir. Katkının hem karışımlarda hem de filament ipliklerde % kristalinite değerini oldukça düşürdüğü tespit edilmiştir. Tezin ikinci kısmında ise PLLA polimerinden özel kesitlerde filament iplik üretimleri gerçekleştirilmiştir. Özel kesit olarak üçgen, artı, içi boş daire ve yassı kesitli düzeler kullanılırken referans olarak dairesel kesit kullanılmıştır. Aynı eğirme parametreleriyle üretilen FDY kalitesinde özel kesitli filament iplikler mukavemet, kopma uzama, düzgünlük, kaynama çekme testleriyle karakterize edilmiştir. Dairesel ve yassı kesitli iplikler daha kararlı üretim performansı göstermiştir. Tezin son kısmında ise üretilen tüm ipliklerin hidrolitik ve termal bozunma davranışları hızlandırılmış şartlandırma testiyle karakterize edilmiştir. Referans olması bakımından dairesel kesitli Poli Etilen Teraftalat (PET) ipliği kullanılmıştır. Şartlandırma testi koşulları, 12 haftalık zaman diliminde filament ipliklerin $58^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$, %50 bağıl neme maruz tutulması olarak uygulanmıştır. Şartlandırma testi, viskozite, karboksil, mukavemet, DSC ve SEM analizleriyle karakterize edilmiştir. Test sonuçları analiz edildiğinde özellikle PDLA katkısının ve artı/üçgen kesit şekillerinin termal/hidrolitik bozunmayı arttırdığı ve tüm PLA ipliklerinin referans alınan PET ipliğine göre çok daha fazla termal/hidrolitik bozunmaya uğradığı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Sürdürülebilirlik, PLA, Filament iplik, Hidrolitik ve Termal Bozunma

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF PDLA ADDITIVE AND CROSS SECTION ON THE MORPHOLOGY, THERMAL AND HYDROLYTIC DEGRADATION OF PLLA FILAMENT YARNS

SUMMARY

In this thesis, Poly L Lactic Acid (PLLA) filament yarns with modified/developed structure were produced by using additives and using special section spinnerets. Poly D Lactic Acid (PDLA) was used as additive, and triangular, plus, hollow circle, flat section spinnerets were used as special spinnerets. The aims of these study are; improving the yarn production performance by reducing the hard-brittle structure of the PLLA polymer, increasing the ductility of PLLA filament yarns by accelerating the thermal and hydrolytic degradation without deteriorating the physical properties of the product, indirectly improving the slow biodegradation property which is seen as one of the biggest disadvantages of PLLA.

In the first part of the thesis, PLLA blends with PDLA (3%, 6%, 9%) were produced in the extrusion process. Then, FDY (full drawn yarn) filament yarns were produced from these blends using the same spinning parameters in a pilot scale machine. While the blends were characterized by viscosity, carboxyl, ash and DSC tests, filament yarns were characterized by viscosity, carboxyl, tensile, elongation at break, unevenness, boiling shrinkage and DSC tests. It has been determined that the PDLA additive significantly reduces the % crystallinity value in both blends and filament yarns. In the second part of the thesis, special cross sections of filament yarns were produced from PLLA polymer. Triangle, plus, hollow circle, flat cross sections are used as a special section, while circular section is used as a reference. By using the same spinning parameters, FDY filament yarns with special cross-sections were produced and then characterized by tensile, elongation at break, unevenness, boiling shrinkage tests. Circular and flat cross-section yarns showed more stable production performance.

In the last part of the thesis, hydrolytic and thermal degradation behaviors of all yarns produced were characterized by accelerated conditioning test. For reference, circular cross-section Poly Ethylene Terephthalate (PET) yarn was used. Conditioning test were applied as exposing filament yarns to $58^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, 50% relative humidity over a twelve-week period. The conditioning test was characterized by viscosity, carboxyl, tensile, DSC and SEM analysis. When the test results were analyzed, it was determined that especially the PDLA additive and plus/triangle cross-section shapes increased the thermal/hydrolytic degradation and all PLA filament yarns were subjected to much more thermal/hydrolytic degradation than the reference PET yarn.

Keywords: Sustainability, PLA, Filament Yarn, Hydrolytic and Thermal Degradation

1.GİRİŞ

Sürdürülebilirlik kavramı 2000’li yıllardan sonra çevresel, sosyal ve ekonomik alanda en sık değerlendirilen ve tartışılan konular arasında yer almaktadır. Endüstri devriminden sonra ortaya çıkan fosil kaynaklarla üretim çağı ve akabinde 21. yüzyılda hızla artan nüfus ve aşırı tüketim alışkanlığı kaynaklarımızın gelecek nesillere yeterince aktarılamayacağını ortaya koymuştur. Bununla birlikte iklim değişikliği ve küresel ısınma konuları dünyamızın en önemli sorunları haline gelmiştir. Sürdürülebilirlik konusu Birleşmiş Milletler tarafından ele alınan 17 başlık altında takip edilmekte ve geliştirilmektedir. Günümüzde sürdürülebilirlik kavramı, hükümetler, sivil toplum kuruluşları, endüstriyel kurumlar ve toplumun tüm kesimi tarafından tartışılmakta ve sorunu çözebilmek adına birçok aksiyon alınmaktadır.

Sürdürülebilirlik felsefesi endüstriyel alanda da önem arz etmekte, endüstri kurumları sürdürülebilir iş modelleri üzerine aktif çalışmalar yapmaktadır. Bu çalışmalar doğa dostu yenilikçi hammaddeler, çevre dostu enerji kaynakları, daha verimli teknolojilerin kullanılması gibi birçok yeniliği içermektedir. Yenilikçi hammadde başlığı altında, sınırlı fosil kaynak yerine yenilenebilir kaynaklar, biyobozunur/gübrelenebilir kaynaklar ve geri dönüştürebilen malzemeler ön plana çıkmaktadır.

Biyobozunur/gübrelenebilir özellikli malzemeler kapalı döngüye sahip olduğundan en çok araştırılan konular arasına girmiştir. Poli Laktik Asit (PLA) polimeri yenilenebilir kaynaklardan üretilen, biyobozunur/gübrelenebilir, termoplastik bir malzemedir (Dumright, 2000; Jompang, 2013). Üretiminde fosil kaynaklar yerine yenilenebilir biyo kaynakların kullanılması ve biyogübrelenebilme özelliği PLA’nın diğer polimerler arasında eşsiz bir konumda olmasını sağlamıştır. PLA biyobozunma/biyogübrelenme, kapalı yaşam döngüsü, düşük karbon emisyonu, gıda/biyo uyumluluk, yüksek Limit Oksijen İndeksi (LOI) değeri, UV dayanım özelliği, düşük yoğunluğu özellikleriyle hem doğa dostu hemde yenilikçi bir polimerdir. PLA polimerinin üretimi mısır, şeker kamışı gibi bitkisel kaynaklardan elde edilmekte olup, PLA üretiminde kullanılan bu biyo kaynakların gıda zincirine herhangi bir negatif etkisi olmadığı yapılan araştırmalarla kanıtlanmıştır(“Biopolymers”, 2020). Bununla birlikte günümüzdeki çalışmalar gıda

ve bitkisel atıkların geri dönüşümüyle PLA'nın elde edilmesine yöneliktir. Tekstil endüstrisi de sürdürülebilirlik başlığı kapsamında çevre dostu yeni hammaddeler, daha verimli teknolojiler ve akıllı tekstiller alanlarında çalışmalarını sürdürmektedir. Bu noktada PLA polimeri, yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi, biyobozunur/gübrelenabilir olması, geri dönüştürülebilir olması ve kapalı yaşam döngüsüyle tüm ihtiyaçlara cevap verebilen yenilikçi bir polimer olarak araştırmacıların ve üreticilerin yoğun ilgisini çekmektedir.

PLA polimerinden tekstil hammaddesi olarak endüstride ve literatürde daha çok lif üretimlerine yönelik çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalarda PLA polimerinden üretilen tekstil liflerinin prosesinde meydana gelen termal/hidrolik bozunmalar, liflerin fiziksel/kimyasal/fonksiyonel özellikleri ve biyobozunurluk davranışları araştırılmıştır. PLA' dan üretilen iplikler yüksek hacim, kıvrım ve elastikiyete sahip olduklarından kullanımda konfor sağlamaktadır. PLA iplikler ev tekstili (perde, nevresim, döşemelik kumaş vb.), otomotiv, tarım, medikal, giyim, teknik tekstiller, dokusuz yüzey ürünleri gibi temel tekstil alanlarında kullanılabilir. PLA polimerinin sahip olduğu üstün özellikler bu polimerin tekstil uygulamalarında üretiminin ve kullanımının her geçen gün daha da artacağını işaret etmektedir.

1.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amaçları; Poli L-Laktik Asit (PLLA) polimerinden filament iplik üretiminin proses edilebilirliğini iyileştirmek, PLLA filament ipliklerin sert-kırılkan yapısını azaltarak daha sünek hale getirmek, PLLA filament ipliklerin yüzey morfolojilerini değiştirmek ve üretilen tüm filament ipliklerin dezavantaj olarak görülen yavaş biyobozunur özelliğini iyileştirmek adına termal ve hidrolik bozunmasını hızlandırmaktır.

Tez çalışmasının birinci aşamasında, PLLA polimerinin sert-kırılkan yapısını ve proses edilebilirliğini iyileştirebilmek adına farklı oranlarda PDLA polimer katkısıyla karışım granülleri üretilmiştir. İkinci aşamasında, bu karışımlardan konvansiyonel dairesel kesitli filament iplik üretimleri gerçekleştirilmiştir. Üçüncü aşamasında, saf PLLA polimerinden, özel kesitli düzeler kullanılarak farklı yüzey morfolojilerine sahip PLLA filament iplikleri geliştirilmiştir. Son aşamasında ise, Poli D-Laktik Asit (PDLA) katkılı PLLA filament ipliklerin ve özel kesitli PLLA filament ipliklerin şartlandırma testiyle hidrolik ve termal bozunmaları araştırılmıştır.

1.2 Literatür Çalışmaları

1.2.1 PLA'nın genel özellikleri ve tarihçesi

PLA, mısır, şeker kamışı, manyok, patates gibi nişasta içeren yenilenebilir kaynaklardan üretilir (Chavalitpanya, 2013; Dubois,2016; İbrahim, 2012). Maliyet ve proses edilebilirlik açısından şu an en çok mısır ve şeker kamışından üretilen PLA ürünleri piyasada yer almaktadır. Çalışmaların birçoğunda, gıda ve tarım atıklarından geri dönüştürülmüş nişasta içerikli PLA' nın üretimine odaklanılmıştır (Budhavaram, 2007; Kim, 2003, Tavanaie, 2014).

PLA, dört temel avantaja sahiptir; yenilenebilirlik, biyouyumluluk, düşük enerjili üretim/kullanım ve kolay işlenebilirlik (Rasal ve diğ, 2010). PLA, yüksek mukavemet ve modüle sahip bir polimerdir (Farah ve diğ, 2016). PLA polimeri, ester polimerler ailesine aittir ve tekstilde en fazla kullanıma sahip Poli Etilen Teraftalat (PET) polimerine en yakın özellikteki biyokaynaklı polimerdir.

PLA polimeri, kurutma ve ekstrüzyon (Misra ve diğ, 2005), enjeksiyon kalıplama (Sato ve diğ, 2000), enjeksiyon hava kalıplama (Natureworks, 2003), iplik eğirmesi (Cicero ve diğ, 2002), ekstrüzyon hava filmi, termal biçimleme (Auras ve diğ, 2005), elektro eğirme (Yang ve diğ, 2005), karıştırma, komponding (Mathew ve diğ, 2005), döküm (Natureworks 2006), nano kompozit (Yu ve diğ, 2006) gibi üretim proseslerinde standart ekipmanlarla işlenerek ürün haline dönüştürülebilmektedir.

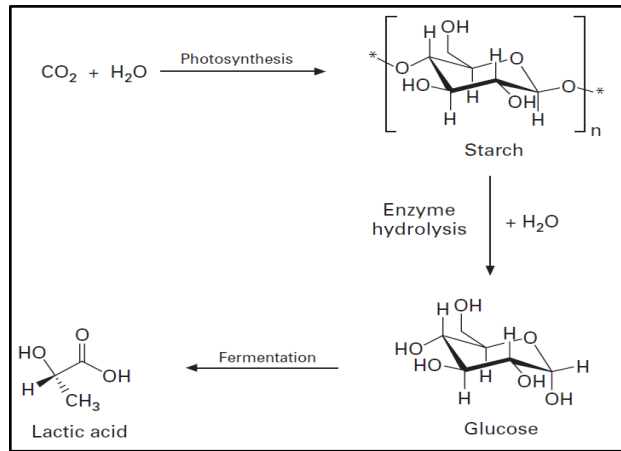
PLA'nın üstün çevreci özelliklerinden başlıcaları; yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi, biyobozunur ve biyogübrelenebilir, gıda uyumlu ve biyouyumlu olması ve geri dönüştürülebilir olmasıdır. PLA'nın biyobozunur ve gübrelenebilir olması katı atık problemini ortadan kaldırmaya yönelik önemli bir materyal olarak görülmesini sağlamaktadır. PLA, Amerikan Gıda ve İlaç Kurumundan (FDA) gıda uygulamaları için güvenlidir belgesini almıştır (Detyothin, 2010; Yoruç, 2017). PLA üretiminin petrol bazlı polimerlerin üretimine göre %25-55 arasında daha az enerji gerektirdiği bildirilmiştir (Xiao ve diğ, 2012). Bu enerji tasarrufu, iklim değişiklerini önlemeye yönelik geliştirilen düşük karbon ekonomisine katkı sağlayarak PLA'nın sürdürülebilir bir gelecek için ihtiyaç duyulan malzemeler arasında yer almasını sağlamıştır.

DUPONT firmasından Dr. Wallace CAROTHERS, 1932 yılında laktik asiti vakum ortamında ısıtarak düşük molekül ağırlıklı PLA polimerini keşfetmiştir. Bu ürün 1954 yılında DUPONT firması tarafından patentlenmiştir. PLA polimeri düşük molekül ağırlığı, yetersiz mekanik özellikleri ve yüksek fiyatından dolayı 1990'lı yıllara kadar medikal alanların dışındaki uygulamalarda önemli bir yer edinmemiştir.

1997 yılında CARGILL DOW şirketinin, PLA' nın ticari kullanımının arttırılmasına yönelik yaptığı çalışmalar sonucunda, fermantasyon ve polikondenzasyonun birleştirildiği, yüksek moleküler ağırlıklı, çözücü kullanılmayan, çevre dostu, verimli, maliyet avantajlı, patentlenmiş, yenilikçi bir üretim yöntemi geliştirilmiş, 2002 yılında da ticari PLA polimer ürünleri piyasaya sürülmüştür. Bu gelişme sayesinde PLA' nın birçok önemli endüstride kullanımının önü açılmıştır (Gupta ve diğ, 2007).

1.2.2 PLA' nın polimerizasyonu ve kimyasal yapısı

PLA polimerinin hammaddesi olan laktik asit, petrol türevi hammaddelerin tersine, yenilenebilir kaynaklardan elde edilmektedir. Bu kaynaklar genel olarak nişasta içeren bitkilerdir (Drumright, 2000). Bu bitkilerden en çok kullanılanlar proses ve maliyet avantajından dolayı mısır ve şeker kamışıdır. Şekil 1.1' de yenilenebilir kaynaklardan laktik asit üretimi gösterilmiştir (Farrington ve diğ, 2005). Güneş enerjisi, karbondioksit (CO₂) ve su (H₂O) varlığında bitkiler fotosentez ile nişasta üretir. Nişasta enzimatik hidroliz ile fermente edilebilir bir şeker olan glikoza dönüştürülür. Bu doğal şekerdeki karbon ve diğer elementler fermantasyon yolu ile laktik asite dönüştürülür.

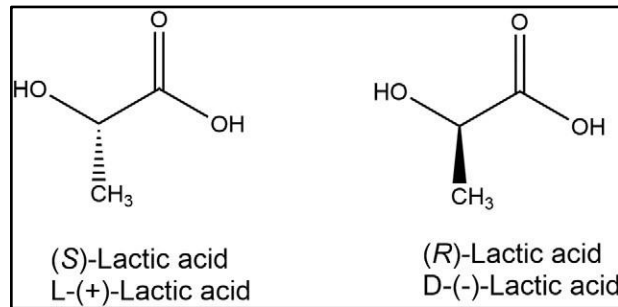


Şekil 1.1 : Yenilenebilir kaynaklardan laktik asit üretimi (Deopura ve diğ, 2008).

PLA'nın polikondenzasyonunda ise, direkt polimerizasyon ve halka açılması polimerizasyonu olmak üzere iki ana yöntem kullanılmaktadır: (Auras, 2004; Nampoothiri, 2010; Tim, 2008).

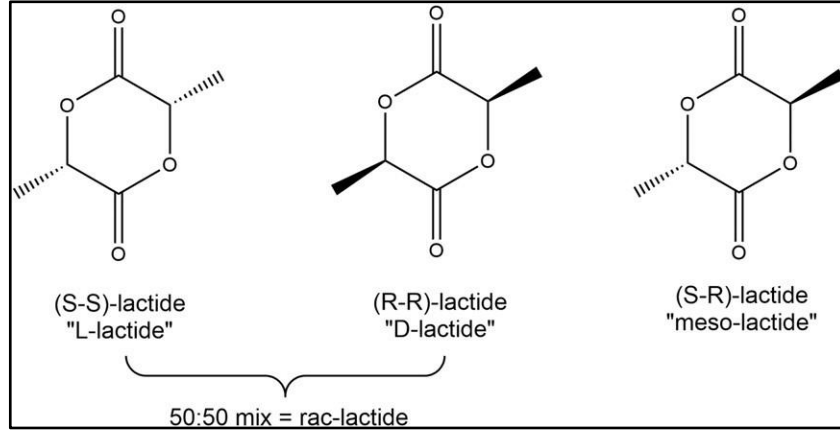
Direk Polimerizasyon: Laktik asitten PLA'nın üretilmesi için kullanılan ilk yöntemdir. Yöntem kısaca; yüksek basınç, yüksek sıcaklık ve çözücü kullanarak suyun uzaklaştırılması prensibine dayanır. Bu yöntemle sadece düşük ve orta büyüklükteki molekül ağırlığındaki PLA polimerleri elde edilebilir. Yöntemin büyük reaktörler, çözücünün geri kazanımı ve buharlaşma üniteleri gibi ekipmanlara ihtiyaç duyması dezavantaj olarak görülmektedir. MITSUI TOATSU firması bu yöntemle azeotropik saflaştırma kullanarak yüksek molekül ağırlıklı PLA üretmeyi başarmıştır.

Halka Açılması Polimerizasyonu: Bu yöntem yüksek molekül ağırlıklı PLA'nın üretimine daha uygun olduğundan ticari uygulamaların birçoğunda kullanılmaktadır (Lasprilla, 2012; Slomkowski,2014). Fermantasyon ve polikondenzasyon işlemleri tek bir prosteleştirilerek süreklilik sağlanmıştır. Fermantasyonla kiral yapıları laktik asitlerin yüksek verimlilikte ve ucuz maliyetle üretilmesi sağlanmıştır. Kiral moleküller, stereo izomer (ayna yapılı) "L" ya da "D" laktik asit olarak isimlendirilmiştir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2 : Laktik asit izomerleri (Castro ve diğ, 2016).

Proste; çözücüsüz ortamda suyun uzaklaştırılmasıyla öncelikle ara bir ürün olan siklik dimer yapılı laktit üretilir. Bu dimer yapısı yine kiral karbondan dolayı L-laktit, D-laktit ve Mezo-laktit (L, D) olarak 3 potansiyel formda üretilebilir (Şekil 1.3).



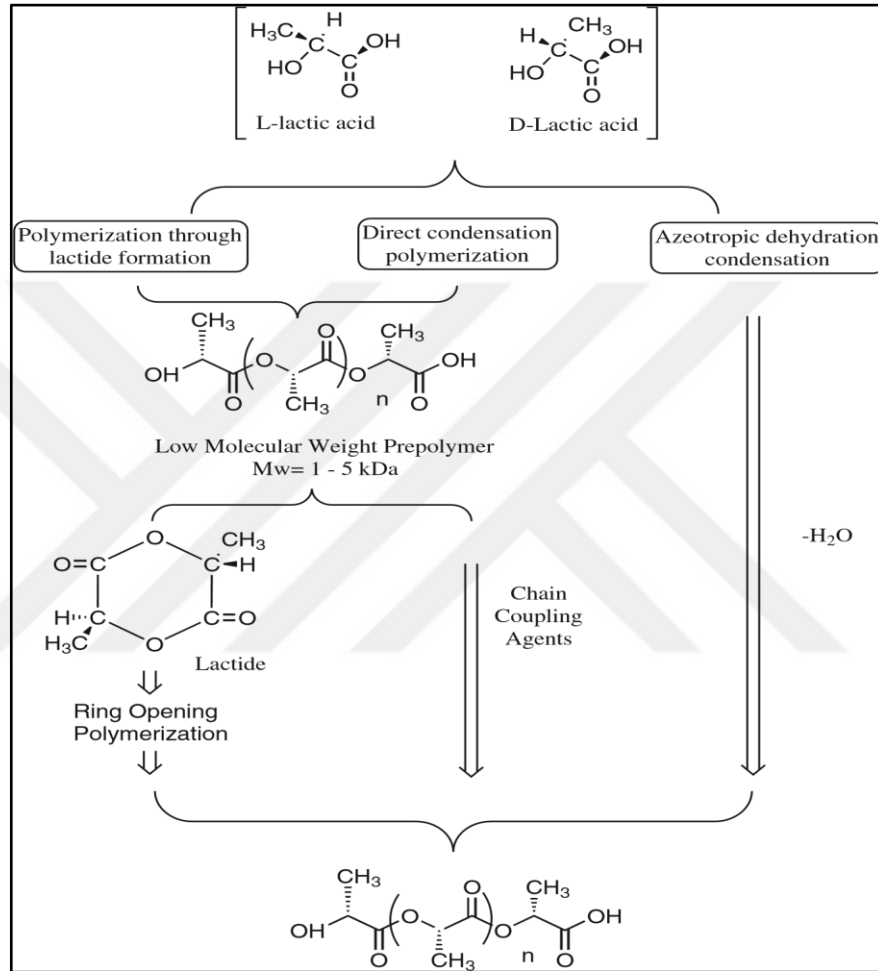
Şekil 1.3 : Dimerik laktit izomerleri (Deopura ve diğ, 2008).

D-laktit ve L-laktit optik olarak aktifken, Mezo-laktit değildir. Mezo-laktit'in polimerizasyonda verimliliği azalttığı için kullanımı kısıtlanmıştır.

DOW CARGILL şirketi bünyesindeki NATUREWORKS firması çözücü kullanmadan çok daha çevreci ve ucuz maliyetle PLA polimerini geliştirmiş ve patentlemiştir. Proses, öncelikle sulu ortamdaki laktik asitin kondenzasyonu (ortama su vererek) düşük molekül ağırlıklı bir ara polimerin üretilmesinin ardından bu ön polimerin kalay oktan ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) katalizi vasıtasıyla siklik yapıdaki laktit izomerlerine dönüştürülmesiyle devam etmektedir. Laktitin 100-1000 ppm arası derişiminde kalay oktan ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) katalizörü ile halka açılma polimerizasyonu ile 180-210°C'de sıcaklıklarda 2-5 saat arasında, düşük basınç ortamında (2mm civa), ortalama mol kütlesi 10^6 'lara ulaşan alifatik yapıdaki PLA sentezlenmiştir. Laktitin halka açılma polimerizasyonunda kalayın dışında bizmut, alüminyum, magnezyum, demir, kurşun, çinko gibi metaller de katalizör olarak kullanılabilir. Bunlardan kalay (2) bileşikleri erimiş laktitteki çözünürlükleri, yüksek katalitik aktiviteleri ile en fazla tercih edilen katalizör tipidir. Polimerizasyon tamamlandığında kalan monomer artıkları vakumla sisteme geri beslenerek geri dönüşümü de sağlanmış olur (Tektemur, 2011).

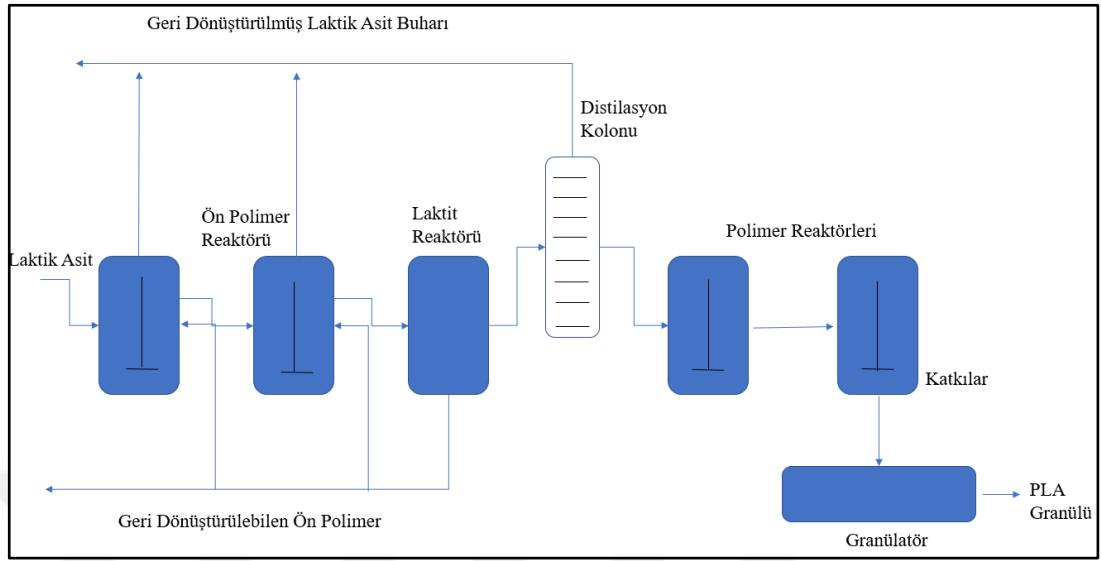
Yüksek oranda L-laktit içeren PLA yapılarından kristalin yapı polimerler üretilebiliyorken yüksek oranda (>%15) D-laktit içeren PLA yapılarıysa neredeyse tamamen amorf yapıda üretilir. Yapıdaki D-laktit oranı arttıkça kristalitlerin büyüme hızı yavaşlar (Kolstad ve diğ, 1996). Polimer ana zinciri üzerindeki D-laktit miktarının ayarlanmasıyla farklı molekül ağırlığındaki PLA polimerleri üretilebilir. Bu durum

kırılgnlık, mekanik, termal davranışlar ve bariyer özelliklerini direkt etkiler. Poli L laktik asit (PLLA), poli D laktik asit (PDLA)'e göre daha yüksek molekül ağırlığı ve çok daha gelişmiş mekanik/termal gibi özelliklere sahip olduğundan en fazla kullanılan PLA türüdür (Fambri ve diğ, 1997). Direkt ve halka açılması polimerizasyonları Şekil 1.4'te gösterilmiştir.



Şekil 1.4 : Direkt ve halka açılması polimerizasyonları şematik gösterimi (Hartman, 1998).

Şekil 1.5’ te laktik asitten PLA polimerizasyon proses adımları şematik olarak gösterilmiştir.

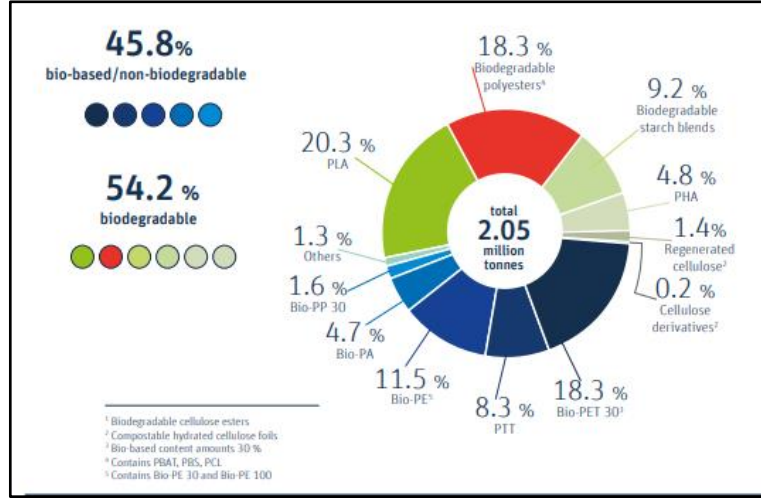


Şekil 1.5 : PLA polimerizasyon adımlarının şematik gösterimi.

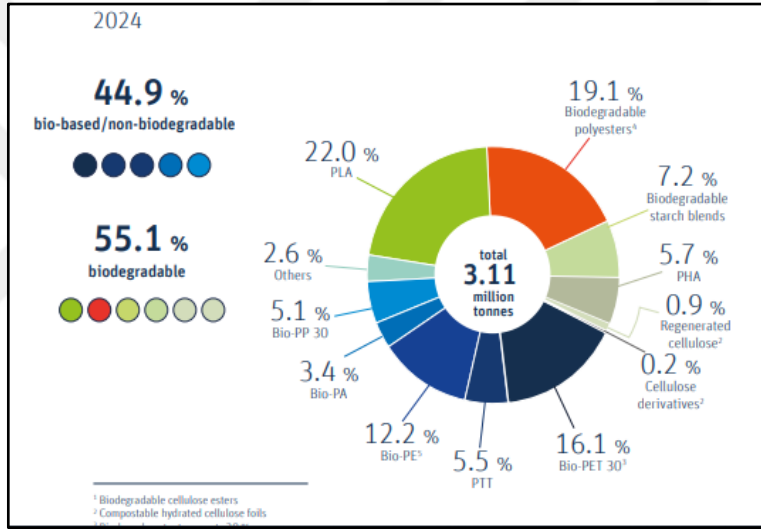
Schmidt ve diğ. (2001), sentez aşamasında PLLA polimerine PDLA polimerini dahil ederek kristallenme davranışını araştırmışlardır. PDLA oran olarak %0,25 ile %15 arasında PLLA’ya katılmıştır. Yapıya PDLA eklenmesinin küresel kristalin yapıları küçülttüğü ve PLLA’nın kristalizasyonunu azalttığını tespit etmişlerdir. Bunun nedeni olarak PDLA ilavesinin PLLA zincirlerinin hareket kabiliyetlerini azaltması ve kristallenme kabiliyetini azaltması olarak yorumlamışlardır.

PLLA polimeri izotaktik olarak kristallenir, kristallenme prosesi moleküler ağırlığı, termal ve proses geçmişi, sıcaklık ve tavlama prosesi gibi birçok faktörden etkilenir. (Migliaresi ve diğ, 1991). Bir ton PLA eldesi için yaklaşık 2,7 ton mısır kullanmaktadır (Tektemur, 2011).

Şekil 1.6, PLA polimerinin 2019 yılı verilerine göre biyoplastikler arasındaki payını ve toplam üretim miktarını göstermektedir. PLA, 2019 yılı verilerine göre toplamda 2,05 milyon tonluk biyoplastik arasında yaklaşık %20,3’ lik oranla ~500.000 tonluk üretim miktarına sahiptir. 2023 yılında da toplam biyo polimer üretiminin 3,11 milyon tona çıkacağı ve PLA polimerinin bu toplam üretimde ~ 685.000 tonla payının %22’ye çıkacağı öngörülmüştür (Şekil 1.7).

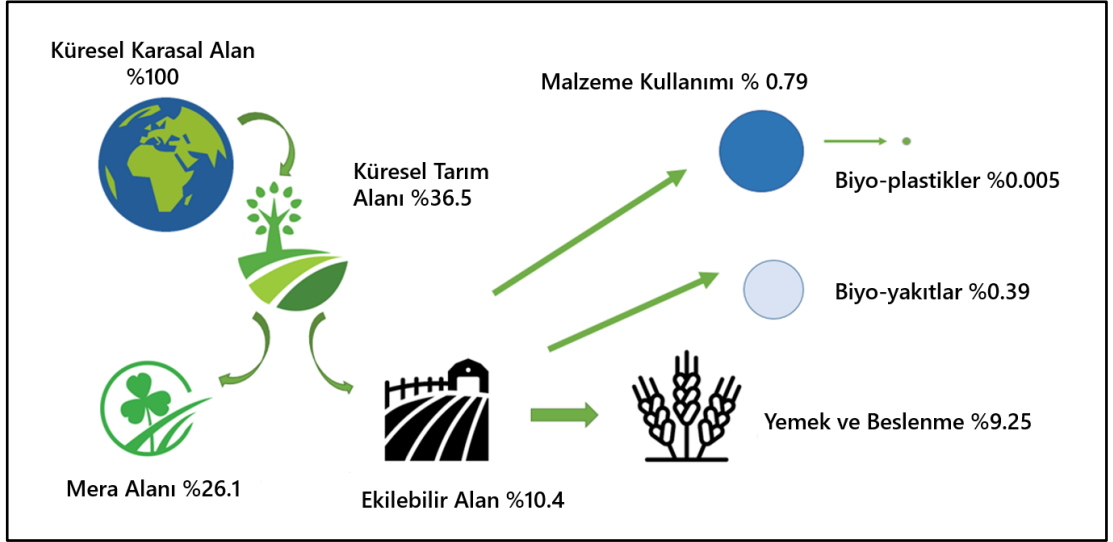


Şekil 1.6 : 2019 yılı biyo plastik ve PLA üretim verileri (“Biopolymers”, 2020).



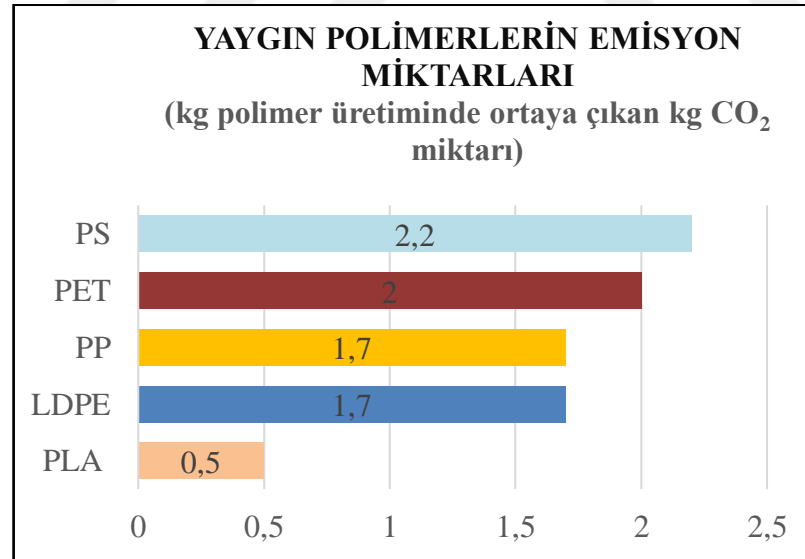
Şekil 1.7 : 2024 yılı biyo plastik ve PLA üretim verileri öngörülürleri (“Biopolymers”, 2020).

Şekil 1.8’de biyo plastiklerin üretimi için gerekli yeryüzü alanların bilgisi verilmiştir. Şekil 1.8’e göre tüm biyoplastiklerin üretimi için küresel alanların %0,005 alanına ihtiyaç vardır. PLA ‘nın da biyo plastikler arasındaki oranının ~%20 civarlarında olduğu bilindiğinden PLA’nın gıda zincirine herhangi bir negatif etkisi olmadığı söylenebilir.



Şekil 1.8 : PLA üretimi için gerekli üretim alanları (“Biopolymers” (2020)’ den düzenlenmiştir).

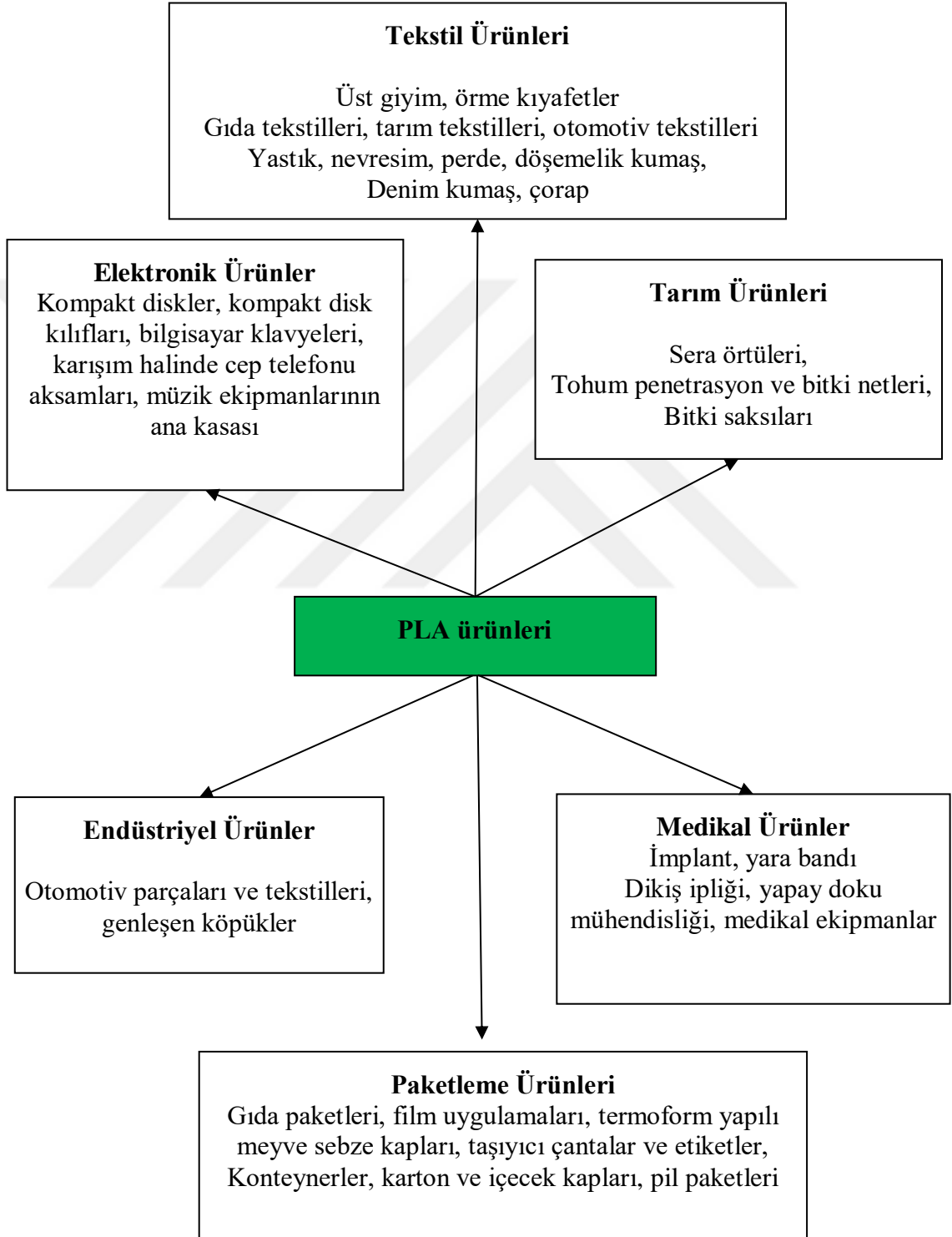
Şekil 1.9’ da ticari olarak en yaygın kullanılan polimerlerin üretiminde ortaya çıkan karbon emisyon miktarları verilmiştir. Şekil 1.9 incelendiğinde PLA polimer üretiminin petrol bazlı diğer polimerlerin üretimine göre oldukça düşük emisyon yarattığı görülmektedir.



Şekil 1.9 : Bazı polimerlerin üretimindeki emisyon miktarları (“Carbon footprint”, 2019).

1.2.3 PLA'nın kullanım alanları ve kullanım sonrası çevresel etkileri

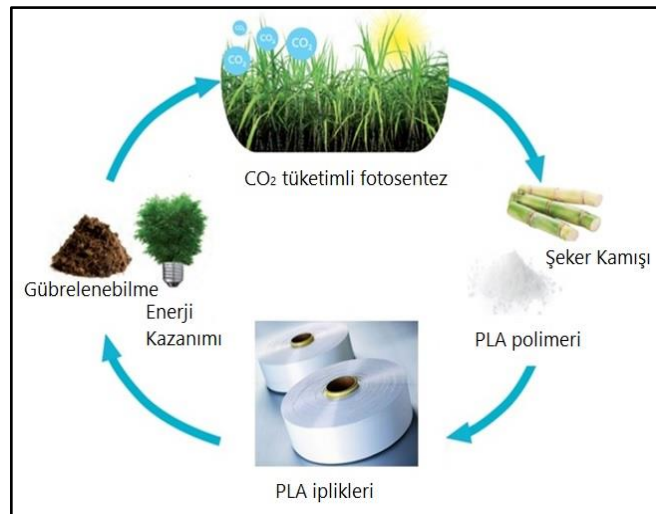
PLA'nın kullanım alanları Şekil 1.10'da özet olarak sınıflandırılmıştır.



Şekil 1.10 : PLA polimerinden imal edilen ürün çeşitleri.

ayrıştırılabilir (Vink ve diğ, 2004). Bu monomerler daha sonra reaksiyona sokularak laktit ve türevleri üretebilir. Geri dönüşüm prosesi sulu ortamda 100-250 °C arasında gerçekleştirilir. Reaksiyon hızı, sıcaklık kullanılan katalistin miktarına ve cinsine doğrudan bağlıdır.

PLA'nın biyobozunma/gübrelenmesi: PLA'dan üretilen malzemeler kullanım ömürleri sonrasında önce biyobozunma sonrasında biyogübrelenme uğrayarak kapalı yaşam döngüsüne sahiptir (Şekil 1.12). PLA yapısına su ya da nem çektiğinde hidrolize olma eğilimindedir. Ortamda ısı enerjisi mevcutsa sıcaklık hidrolizasyonu kataliz ederek hızlandırır ve yapının küçük polimer gruplarına ve laktik asite dönüşmesini sağlar. Mikroorganizmalar bu küçük monomer ve kalıntıları sindirerek kendileri için enerji üretirler. Doğadaki birçok bakteri ve mantar türü bu mikroorganizmaların kapsamına girmektedir. Bu mikroorganizmaların PLA ürününü sindirmesi sonucunda karbondioksit, su ve humus (gübre) açığa çıkar. Bozunma mekanizması sıcaklık ve nem parametrelerine bağlı olmakla beraber keskinleştirilmiş sıcaklık ve nem koşulları yoktur fakat çeşitli akademik çalışmalarda uygulanan 58°C ve %80 den fazla bağıl nem içeren bol miktarda mikroorganizmalı gübre ortamında biyobozunmanın meydana geldiği belirtilmektedir (Chen ve diğ, 2009). PLA'dan üretilen malzemelerin kullanım ömürleri sonrasında toprağa gömülmesi ya da atık alanlarında muhafazasında biyobozunması/gübrelenmesi çok uzun zaman aldığından endüstriyel gübrelenme koşullarında gübrelenme faaliyetlerinin yapılması önerilmektedir. Rossi ve diğ. (2015) PLA'nın yavaş biyobozunma özelliği çözülmesi gereken dezavantajlarından biri olarak görülmektedir.



Şekil 1.12 : PLA'nın kapalı döngüsü.

1.2.4 PLA' nın tekstil uygulamaları ve kesikli lif üretimi

PLA polimerinin; UV ışınlarına karşı yüksek direnç, düşük özgül ağırlık, yüksek Limit Oksijen İndeksi (LOI) değeri ve az duman oluşumu, hacimlenebilme, elastikiyet gibi özellikleri tekstil uygulamalarında kullanım alanı bulmasını sağlamıştır. PLA polimerinin iplik olarak ilk potansiyel ürünü 1950/1960 yıllarında cerrahi dikiş ipliği olarak, ilk tekstil ürünü ise dokusuz yüzey kumaş ile başlamıştır (Burkinshaw ve diğ, 2016). PLLA polimeri 1966 yılında kırık kemiklerin sabit durmasında vida olarak protez malzemesinde ve dikiş ipliği olarak kullanılmıştır (Tektemur, 2011). 1992 yılında Japonya'da SHIMADZU ve KANEBO şirketleri laboratuvarında eriyik çekim ile PLA elyafları geliştirmiş, 1994 yılında Lactron markası ile bu elyafların ticari üretimine başlamıştır. FIBERWEB firması, 1997'de Deposa ticari markası altında, PLA elyaf üretimine ticari olarak başlamıştır.

PLA, su buharı iletim hızı ve nem yönetimi özelliği sayesinde nefes alabilen ürünlerin geliştirilmesi adına spor kıyafetler, günlük giyim vb. gibi alanlarda kendine yer bulmuştur. Çoğu ıslak mendil-temizlik bezleri; selüloz, viskoz, polyester veya polipropilen gibi elyafların karışımını içermekle birlikte, kişisel bakım ve ev temizliği pazarındaki hızlı büyüme neticesinde PLA'nın bu malzemelerin içerisinde yerini almaya başlayacağı öngörülmüştür (Deopura ve diğ, 2008).

Günümüzde PLA polimeri, mono/multi filament iplikler, lif/kesik elyaf, bikomponent iplikler başta olmak üzere çeşitli tekstil uygulamalarında hammadde olarak artan kullanıma sahiptir. Bu kapsamda PLA iplikleri/lifleri ev tekstili (perde, nevresim, döşemelik kumaş vb.), otomotiv, tarım, medikal, giyim, teknik tekstiller, dokusuz yüzey ürünleri gibi temel tekstil alanlarında kullanılabilir.

Avrupa'da KORTEKS firmasının Taç Planet[®], RADICI firmasının Cornleaf[®] markalı TREVIRA firmasının PLA filament iplikleri ev tekstili başta olmak üzere giyim, tarım, otomotiv, teknik tekstiller gibi tekstilin birçok uygulama alanına hizmet vermektedir. PERLON firması monofilament PLA ipliği üretmiş, bu iplikleri tarım, giyim, filtrasyon, medikal, otomotiv gibi çeşitli alanlarda kullanılabilir hale getirmiştir. LANKHORST firması Bio Twine[®] markasıyla %100 PLA lifinden üretilen sicim ile sebzelerin büyümesine destek vermektedir. ("Biotwine" ,2010). Paylaşılan bu sınırlı örnekler dahi PLA'nın teknik tekstillerin birçok alanında kullanımının hızla artacağına işaret etmektedir.

PLA çevre dostu üretim yöntemi ve çevre dostu kullanım özelliğiyle kendine otomotiv tekstilleri alanında da ticari olarak uygulanabilme imkânı bulmuştur (Üner ve diğ, 2013). MITSUBISHI ve TORAY firmaları iş birliği yaparak 2006 yılında PLA ve Naylon liflerini beraber kullanarak araç yer paspasları geliştirmiştir. UNITIKA firması MITSUBISHI firması özel üretim aracında Naylon 6 ve PLA lifleri içeren zemin kaplaması kullanmıştır (Auras ve diğ, 2010). MITSUBISHI firması tarafından PLA ile üretilen bazı otomobil parçaları (kapı iç döşeme kumaşı, yan gövde koruması, zemin halısı, direk süsü) Almanya Frankfurt Motor Show'da sergilenmiştir (Tanase ve diğ, 2008).

1.2.5 PLA iplik özellikleri

PLA ipliği kıvrım alması, az nem tutuculuğu, düzgün yüzeye sahip olması gibi birçok özelliklerinden dolayı diğer termoplastik ipliklere yakın özellik gösterir. Polyester polimer ailesinden olmasına rağmen bazı özellikleri (ergime noktası vb.) polipropilen ipliklerine de benzemektedir. PLA, ticari olarak eriyikten çekim yöntemiyle eğrilebilen ilk yenilenebilir kaynaklı biyo polimerdir. PLA'nın bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2 : PLA'nın fiziksel özellikleri.

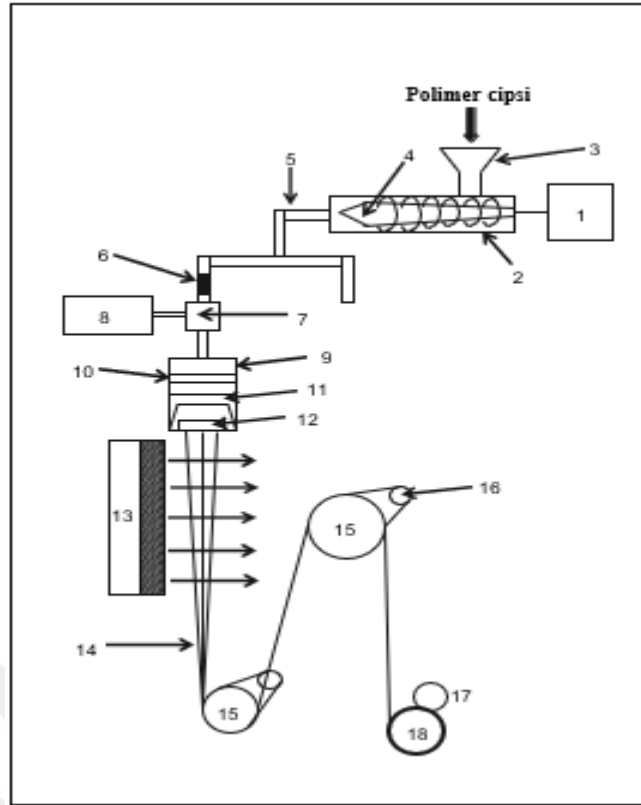
Özellik	Değer
Yoğunluk	1,25 g/cm ³
Camsı geçiş sıcaklığı	55-70 °C
Erime sıcaklığı	130-220 °C
Nem miktarı	% 0,4-0,6
LOI	%25-26
Duman miktarı	63 m ² /kg

PLA polimerinden kısmi oryante iplik (POY), tam çekimli iplik (FDY), monofilament, tekstürize ve hava tekstürize olmak üzere farklı iplik formları üretilebilir. PLA' dan üretilen iplikler yüksek hacim, kıvrım ve elastikiyete sahip olduklarından kullanımda konfor sağlarlar. PLA iyi nem çekicilik özelliğine sahiptir. Ayrıca nemi çok iyi dış ortama yayar ve çabuk kuruma sağlayarak günlük ve spor kıyafetlerde kullanıma uygundur. PLA iplikleri doğal ve sentetik boyalarla boyanabilir. En yaygın kullanılan boyarmadde PET ipliğinde olduğu gibi dispers boyarmaddelerdir. Bunların dışında küp boyar maddeler ve katyonik boyarmaddelerle de boyanabilir.

Ayrıca yeni gelişmeler kapsamında PLA' nın su kullanılmadan karbondioksitli süper kritik boyanabilirliği çalışılmaktadır (Hussain ve dig, 2015). PLA 110 °C'de boyanabildiği için zaman ve maliyetten tasarruf sağlar. Ayrıca eriyikten boyama yöntemiyle su kullanılmadan renklendirilmesi mümkündür. Bu yöntemle iyi haslık (ışık, yıkama vb.) değerlerinde renklendirilmiş PLA iplikleri elde edilebilir. Boyamadaki tüm bu prosesler çok daha az enerji ve karbon ayak izi oluşturarak sürdürülebilir boyama prosesini ortaya koymaktadır. PLA kimyasal yapısı sayesinde görünür bölgedeki UV ışınlarını absorblamaz bu özelliği sayesinde dış ortam koşullarında uğradığı mukavemet kaybı düşüktür. PLA alifatik yapıya sahip olduğundan dolayı kolayca hidroliz olabilmektedir. Asitlere karşı dayanıklıyken bazlara karşı daha az dayanıklıdır.

1.2.6 PLA'dan filament iplik üretimine yönelik çalışmalar

Sentetik iplik üretimi prosesinde üretilen ilk biyokaynaklı iplik, PLA polimerinden elde edilmiştir (Dugan, 2000; Sawyer, 2001). Bununla birlikte PLA polimerinin hidrolitik ve termal bozunmaya yatkın olması, tekstil yapılarına dönüştürülmesinde birçok karmaşık ve kompleks durum yarattığından oldukça zor bir prostedir. PLA standart polyester eriyik çekim makinaları kullanılarak lif, elyaf, mono ve multifilament gibi tekstil hammaddesi olarak üretilir. Filament iplik üretimi, üretim esnasında sürekli stabil akışın zorunlu olduğu, filamantasyon ve kopmaların yaşanması durumunda ürünü hatalı iplik olarak ayırmasından dolayı kesik elyaf üretimine göre çok daha zor bir prostedir (kesik elyafta belirtilen problemler olsa bile ard proseslerle farklı ebatlardaki liflerin yeniden bir araya getirilmesiyle 1. kalite iplik üretilir). Bununla birlikte tekstil yüzeyi oluşturma teknolojilerinde (dokuma, örme vb.) filament iplikler daha iyi proses randımanı sağlamaktadır. Filament ipliklerden üretilen iplikler daha iyi mekanik özelliğe sahip olduğu ve daha az elyaflanma yaptıkları için üretim miktarları lif üretimine göre oldukça yüksektir. PLA polimerinden iplik üretimi Şekil 1.13'de detaylı olarak verilmiştir.



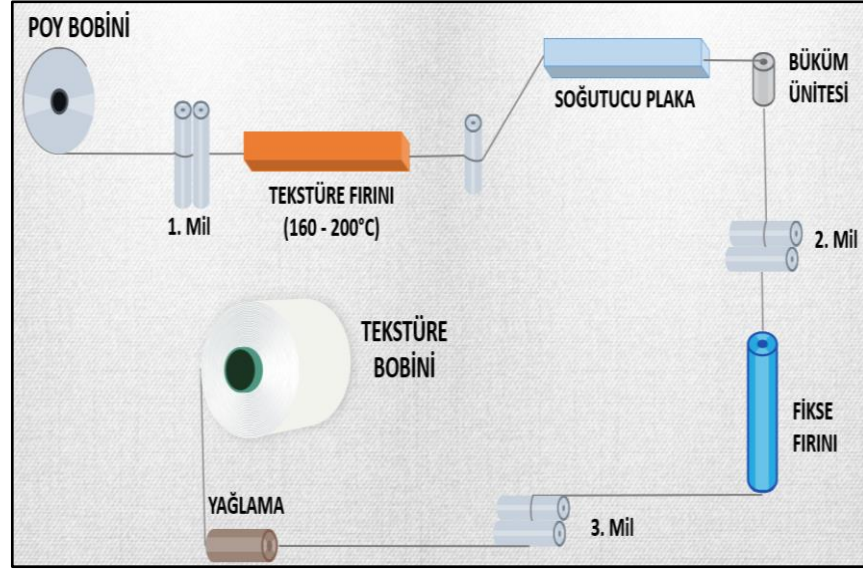
Şekil 1.13 : Eriyikten çekim yönteminin şematik gösterimi, (1): Ekstrüder motoru, (2): Tek vidalı ekstrüder, (3): Ana besleyici, (4): Vida, (5): Üretim kasası, (6): Statik mikser, (7): Üretim pompası, (8): Üretim pompa motoru, (9): Düze bloğu, (10): Filtreler, (11): Ayırıcı plaka, (12): Düze, (13): Üfleme soğutma kanalı, (14): Yağlama ünitesi, (15): Galet, (16): Sevk galeti, (17): Sanjur , (18): Nihai iplik bobini (Agrawal ve diğ, 2010).

PLLA cipslerine, iplik eğirme prosesinde hidrolitik bozunmayı önlemek adına öncelikle kurutma işlemi uygulanır. Kurutulan cipsler ana besleyici vasıtasıyla ekstrüdere beslenir. Ekstrüderde cipsler eritilerek belirli bir basınçta üretim kasasına gönderilir. PLLA polimerinin ekstrüzyon proses sıcaklığı genel olarak 220-230 °C arasında olup, 250 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda kesme kuvvetlerinin de etkisiyle termal bozunmalar başlamaktadır (Agrawal ve diğ, 2010). Üretim kasasında istenilen iplik numarasına göre üretim pompasının devri ayarlanır.

Düze bloğuna gelen PLLA eriyiği, düze bloğundaki filtre sistemleri sayesinde safsızlıklarından arındırılır. Düze bloğu içerisinde bulunan metal kumların tanecik boyutu ve gramajı üretilecek olan iplik numarası ve filament sayısına göre eriyik polimerin eğirme prosesinde ipliğin kopmadan üretilebilmesi için özel olarak tasarlanmaktadır. Filtrelerden ve metal kumlardan geçen polimer eriyiği son olarak üzerinde delikler bulunan düzeden fişkırtılır. Düzedeki delik sayısı filament sayısını belirler.

Eriyik polimer arkadan gelen soğutma havasıyla katılaşmaya başlar ve alt ünitelerde bulunan germe-çekme ve sarım işlemleriyle iplik numarası incelmeye başlar. Filamentler alt kısımda bulunan yağlayıcı vasıtasıyla birleştirilir ve tek bir iplik haline gelir. Yağlamanın diğer amaçları ipliğin üzerindeki statik elektriklenmeyi engellemek ve ipliğin sonraki imalat proseslerinde sürtünmesini azaltarak, deformasyonunu azaltmaktır.

Eğirme prosesinde POY, ya da FDY iplik türleri üretilebilir. POY iplik üretiminde, iplik aynı hızda dönen oda sıcaklığındaki iki galetle belirli sayılarda sarıldıktan sonra sarım ünitesinde bobine sarılmaktadır. İpliğe galetlerde herhangi bir germe-çekme ya da sıcaklık verilmediğinden ipliğin moleküler oryantasyonu ve kristalinitesi yeterli miktarda gelişemez. Bu yüzden POY ipliklerin mekaniksel özellikleri oldukça düşüktür ve tek başına tekstil ipliği olarak kullanıma elverişli değildir. POY iplikler ard işlem olarak tekstüre prosesine tabi tutulur. FDY iplik üretiminde ise iplik farklı hızlarda dönen iki farklı galet sisteminden geçer, bu sayede germe çekmeye tabi tutulmuştur. Bununla birlikte galet sistemleri ısıtma tertibatına sahiptir. 1. galet sisteminde genelde camlaşma noktasının biraz üzerinde, ikinci galet sisteminde ise soğuk kristalizasyon noktasının biraz üzerinde ısı uygulanır. Bu sayede ipliğin moleküler oryantasyonu ve kristalizasyon geliştirilir. Optimum germe-çekme oranı kullanılan polimer tipi, nihai iplikte hedeflenen mukavemet değeri ve oryantasyon seviyesine göre belirlenir. FDY iplikler yeterli mekaniksel özelliklere sahip olup tek başına tekstil ipliği olarak kullanılmaktadır. FDY iplikler düz yapıda olduğundan ve ışığı daha iyi yansıttığı için genelde parlak iplik kalitelerinde kullanılır. Hacimsiz ve kıvrımsız yapısı uygulama alanı olarak daha çok perde, halı gibi ev tekstillerinde ve insanla direkt temas etmeyen diğer endüstriyel ve teknik tekstillerde kullanılmasını sağlamıştır. POY iplikler ise ard işlem olarak mutlaka tekstüre edilmelidir. Tekstüre prosesinde birçok farklı teknik olsa da en yaygın kullanılan teknik yalancı bükümlü tekstüre yöntemidir. Şekil 1.14' te yalancı büküm tekstüre prosesinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.14 : Yalancı bükümlü tekstüre üretim prosesinin şematik gösterimi.

Bu yöntemde POY iplik bobinleri cağlığa yerleştirilir. Farklı hızlarda dönen çekim milleri sayesinde ipliğe germe-çekme uygulanır. İplik soğuk kristallenme sıcaklığını üzerinde ısıtılmış tekstürize fırınından geçer. Sıcaklık ve germe-çekme ipliğin yeterli moleküler oryantasyon ve kristaliniteye sahip olmasını sağlar. Tekstüre prosesinin FDY prosesinden en önemli farkı agregat disklerine sahip olmasıdır. İplik bu disklerin arasından geçerken hacim, kıvrım ve elastikiyet kazanır. Tekstüre iplikler bu sayede doğal elyaflara hem dokunuş hem de görünüş açısından yaklaştırılmış olur. Prosesteki ikinci fırın ise fikse fırını olarak adlandırılmaktadır. Bu fırının ısıtılması opsiyoneldir. İplik ısıtılmış ikinci fırından geçerse hacim, elastikiyet ve kıvrım gibi özellikleri sabitlenmiş olur. İplik ısıtılmamış fırından geçerse özellikler sabitlenmemiş olduğundan, iplik çok hacimli ve kıvrımlı bir yapıda üretilir. Son olarak ipliklere statik elektriklenmeyi engellemek ve sonraki proseslerde deformasyonları azaltmak adına yağlama yapılır. Yağlanan iplik şanjur vasıtasıyla bobin olarak sarılmaktadır.

Literatürde PLA polimerinin saf hali ve karışımlarıyla ilgili birçok çalışma mevcuttur. PLA karışımlarına örnek verilecek olunursa PLA' nın şu polimerlerle karışımlarının yapıldığı tespit edilmiştir: poli trietilen teraftalat (PTT), termoplastik nişasta, poli etilen glikol, poli ϵ -kaprolaktam, poli bütülen süksinat, (PBS) poli vinil asetat, poli hidroksi bütirat, selülüz asetat, poli etilen oksit vb. (Jamshidian ve diğ, 2010). Bu çalışmaların birçoğu plastik ve paketlenme uygulama alanlarında ve termal/hidrolik ve biyobozunma konularını içermektedir. PLA polimerinin, lif çalışmalarına

literatürde az rastlanmaktadır, ancak filament iplik çalışmasına ise rastlanılmamıştır. Lif üretimiyle ilgili literatürlerden bazıları aşağıdaki kısımda verilmiştir.

Fambri ve diğ. (1997), eriyikten çekim yöntemiyle PLLA polimerinin eğrilmesi ve termal bozunması üzerine çalışmışlardır. Eğirme prosesi öncesinde 330.000 molekül ağırlığına sahip PLA polimeri eğirme sonrası lif haline geldikten sonra molekül ağırlığı 100.000'e düşmüştür. Bu bozunmanın %90'nı ekstrüzyon prosesinde, %10'u ise sıcak çekim prosesinde meydana gelmiştir. Sıcak çekim prosesiyle ipliğin mekaniksel özellikleri iyileşmiştir.

Yuan ve diğ. (2001), eriyikten çekim yöntemiyle üretilmiş PLLA liflerinin karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. Sıcak çekim prosesinin kristaliniteyi ve mekanik özellikleri geliştirdiğini belirtmişlerdir. 230 °C'nin üzerinde düze çıkış sıcaklığında ve sıcak çekim prosesiyle üretilen PLA liflerinin 300-600 MPa mukavemete ve %50,3-63,7 arasında kristaliniteye sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Mochizuki ve diğ. (2002), PLLA ve PDLA polimerlerini bikomponent üretim yöntemiyle üretilmiştir. Çekirdek-kabuk şekilli bikomponent lif üretimi yönteminde çekirdekte yüksek erime sıcaklıklı PLLA polimeri, kabukta ise PDLA polimeri kullanılmıştır.

Sun ve diğ. (2006), PLA ve poly vinil prolidin (PVP) polimerlerinin elektro eğirme yöntemiyle iç/dış yapıda bikomponent eğrilmesi üzerine çalışmışlardır.

Zhou ve diğ. (2006), PLA polimerinin elektro eğirme yöntemiyle lif üretimini çalışmışlardır. PLA elektro eğirme prosesinde kuvvetli bir deformasyona uğradığından yarı kararlı kristal yapıları ortaya çıkabilir. Bununla birlikte iplik üretiminden sonra tavlama prosesi uygulanırsa yönlendirilmiş yapılar çok daha iyi kristalize olabilmektedir.

Gupta ve diğ. (2007), PLA'nın lif olarak eğrilmesine yönelik çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalarında ekstrüzyon prosesinde viskozitenin keskin biçimde azaldığı, sıcak çekim prosesinde ise çok az azalış gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Jompong ve diğ. (2013), PLLA ve PBS polimerlerini kullanarak bikomponent üretim yöntemiyle lif üretimi üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarda PBS oranı %10 dan

%50'ye kadar arttırılsada, sadece %10 PBS katkısı PLA ile uyumlu bir şekilde karışabilmiş ve eriyikten çekimde lif olarak üretilebilmiştir. Diğer karışım oranlarında ise faz ayrışımı gözlemlenmiştir. PBS' nin PLA yapısına katılması, karışımların kristalinitesini azaltıcı, elastikiyetini ise arttırıcı yönde etki etmiştir.

Padee ve diğ. (2013), PLLA ve PTT karışımların eriyikten çekim yöntemiyle lif üretimi üzerine çalışmışlardır. PLLA ve PTT polimerlerinin eriyik akış karakterleri farklı olduğundan eğirme işlemi zor gerçekleştirilmiştir. Sadece 90/10 PLA/PTT karışımından lif üretilebilmiştir. PLA ve PTT karışımlarındaki uyumsuzluklar, düşük mukavemet değerlerine sahip elyafların üretilmesine neden olmuştur.

Tavanaie ve diğ. (2014), geri dönüştürülmüş plastik atıklardan PLLA kesik elyafi üretimi üzerine çalışmışlardır. Geri dönüşümlü PLA kırıntılarının eriyikten çekim performansı için eğirme prosesinden önce kurutma koşullarının optimizasyonuna dikkat çekmişlerdir. DSC kristalinite formülasyonuna göre 180°C eğirme sıcaklığında en düzgün yapılı geri dönüşümlü PLLA lifleri üretilebilmiştir. Geri dönüşümlü PLLA lifleri 110°C de iyi boya çekimiyle düzgün boyanabilmiştir.

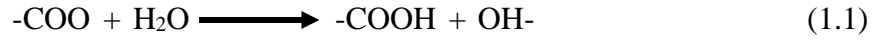
Zhang ve diğ. (2016) eriyikten çekim yönteminde PLA polimerine florasan özellikli katkı maddesi dahil etmişlerdir. Katkı miktarı ve çekim oranlarının arttırılmasının yapı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır.

1.2.7 PLA polimerinin bozunma mekanizmaları

PLA polimeri yaşam döngüsü boyunca maruz kaldığı çevre/proses/fiziksel koşullar nedeniyle farklı biçimlerde bozunmaya uğrar. Bu bozunmalar polimerin birçok özelliğinin işlevini yitirmesine ya da tamamen kaybetmesine neden olur. Bozunmalar, hidrolitik, termal, enzimatik, fotokimyasal ve mikrobiyel olmak üzere birçok farklı etkiyle ortaya çıkabilir (Aurasi, 2004; Nampoothiri, 2016). Uygulama alanına bağlı olarak PLA'nın bozunması avantajlı ya da dezavantajlı olabilir. Biyomedikal uygulamalar ve kullan-at ürünlerde hızlı bozunma mekanizmaları avantaj olarak görülmektedir. Bozunma kinetiğini, kristalinitenin yanı sıra moleküler ağırlık, yüzey hacim oranı, safsızlık ve zincir oryantasyonu da önemli ölçüde etkiler. PDLA'nın bozunma hızı amorf yapısı nedeniyle çok daha hızlıdır.

1.2.7.1 PLA'nın hidrolitik bozunma mekanizması

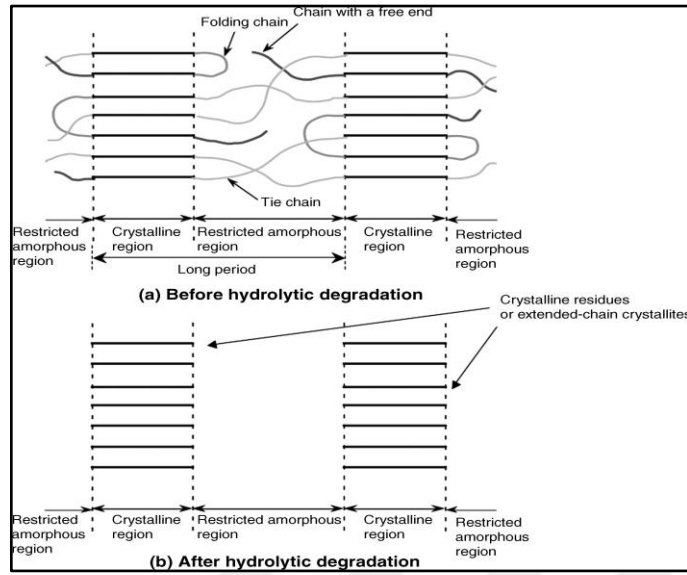
Hidrolitik bozunma su moleküllerinin difüzyonla PLA polimerindeki amorf bölgelere nüfuz etmesiyle başlar ve ester bağlarının kırılmasına neden olur. Bu bozunma esnasında ana zincirdeki ester bağları kırılır, oligomer ve monomer yapılarının oluşumuyla, polimerin molekül ağırlığında önemli azalmalar meydana gelir. Hidrolizle oluşan gruplar reaksiyonu kendiliğinden katalize etmektedir (Jong, 2001; Lyu, 2007). Sonrasında bozunma kristalin alanların dış bölgelerinde devam eder. Su varlığında PLA gibi alifatik polyesterlerde ester gruplarının kırılması Denklem (1.1) ile ifade edilmektedir:



PLA'nın hidrolitik bozunmasında sıcaklık da önemli bir rol oynamaktadır. Sıcaklık hidrolitik bozunmayı kataliz ederek ester bağlarının kırılmasını hızlandırır (Copinet, 2004; Fukushima, 2011; Mitchell, 2015). PLA 30-40-50 °C' lik suya daldırıldığında sıcaklığın artmasıyla zincir kırılmaları hızlanarak, karboksil grubu sayısının arttığı bildirilmiştir (Tham ve diğ., 2014). Copinet ve diğ. (1997), PLA'nın içerisine giren su miktarıyla hidrolitik bozunma arasındaki hızı tespit etmeye yönelik çalışmışlardır. Çalışmada %100 bağıl neme maruz bırakılan PLA numunelerinde camlaşma sıcaklığı 60 °C'den 19,4 °C' ye kadar düşmüştür. 30°C' de %50 bağıl nemde 15 haftada ve 30°C' de %100 bağıl nemde 10 haftada kopma uzama değerinin yarısını kaybettiğini bildirmişlerdir.

Elsawya ve diğ. (2017), PLA ve modifiye edilmiş PLA kompozitlerinin hidrolitik bozunma davranışını araştırmışlardır. Hidrolitik bozunmanın özellikle ilaç salınımı ve gıda ambalajı gibi ürünlerde önem arz ettiğini bildirmişlerdir. PLA'nın hidrolitik bozunma derecesinin içine aldığı su miktarı ve sıcaklığa bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada PLA yapısına kopolimerizasyon aşamasında kitosan graft edilmiştir. Numuneler lizozim 4 mg/ml lik çözeltisinde 16 hafta tutulmuşlardır. Kitosan graft edilmiş PLA numunelerinin saf PLA ve saf kitosandan daha hızlı biyo bozunma davranışı gösterdiği belirtilmiştir. Kitosanın hidrofilik karakterinin yapıya suyu daha hızlı penetre ettirdiği ve hidrolitik bozunmayı arttırdığı belirtilmiştir.

Şekil 1.15'te hidrolitik bozunma sonrası kristalitleri birbirine bağlayan uç zincirlerin kaybolduğu ve kristalitlerin birbirinden bağımsız olarak serbest yerleşimleri görülmektedir.



Şekil 1.15: Hidrolitik bozunma öncesi ve sonrası içyapının değişmesi. (HIDETO TSUJI, bölüm 21)

Hidroliz PLA'nın doğada bozunmasına katkı sağlayan önemli bir mekanizmadır. Bununla birlikte tarım uygulamalarında, bitkilerin büyümesini simüle eden ortamlar yaratırken yüksek nem miktarı ya da suyla direkt temasta bulunduğu PLA'nın hidroliz olmaya başlaması dikkatli olunmasını gerektirmektedir (Chang, 1996; Nampoothiri, 2010).

1.2.7.2 PLA'nın termal bozunma mekanizması

PLA'nın termal bozunması, polimerin molekül ağırlığında, mekanik ve reolojik özelliklerinde önemli kayıplara neden olur. Termal bozunma, içerisinde hidrolitik bozunma, depolimerizasyon, karışık ana zincir kırılmaları ve molekül içi ve moleküller arası transesterifikasyonu içermektedir (Jamshidi ve diğ, 1998).

200 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda PLA'nın termal bozunması radikal oluşumu, molekül içi ve moleküller arası ester bağlarının kırılmasıyla oluşmaktadır (Kopinke ve diğ, 1997). Termal bozunma kompleks bir mekanizmadır ve bozunma sonrası oligomer ve laktik yapılarının yanı sıra karbonmonoksit, karbondioksit, asetaldehit gibi değişik yapılı ürünler de ortaya çıkabilir (Zou ve diğ, 2009).

Termal bozunma, polimerin başlangıç molekül ağırlığı, nem, polimer katalizör kalıntısı gibi birçok faktörden etkilenmektedir (Wachsen ve diğ, 1997). PLA polimer

yapısında kalan %0,5-1-5 oranındaki (Sn(Oct)₂) katalizör kalıntılarının termal bozunmayı hızlandırdığını tespit etmişlerdir. %5 (Sn(Oct)₂) katalizöründe sıcaklık 160 °C olsa bile PLA'nın termal bozunması artmıştır (Södergård ve diğ, 1994). Proses esnasında ise PLA polimerinin içerisindeki nem, sıcaklık, ekstrüderde kalış zamanı termal degradasyonu direkt olarak etkiler (Taubner ve diğ, 2001) Sonuç olarak bozunma reaksiyonları sonucunda, PLA polimerinden endüstriyel ürünlerin imalatında yüksek sıcaklıkta eriyik halde proses edilirken istenmeyen moleküler ağırlık azalmaları meydana geldiği belirtilmiştir (Deopura ve diğ, 2008).

Hidrolitik ve termal bozunma sonucunda moleküler ağırlık ciddi oranda düşer ve bu bozunma spektroskopik ölçümlerle OH ve COOH gruplarının varlığıyla kolayca tespit edilebilir. Bununla birlikte yüksek sıcaklıklarda (200°C' nin üzerinde) ana bozunma mekanizması PLA'nın trans esterifikasyonu ile siklik yapıya oligomerlerin oluşmasına sebep olduğu belirtilmiştir (Scaffaro ve diğ, 2019).

PLA'nın depolimerizasyonu zincir uçlarında bulunan hidroksil gruplardan başladığından bu grupların korunması amaçlanmıştır. Bunun için kullanılan yöntemlerden bir tanesi uç grupları koruma altına alan ve kalan metallerin yapıdan uzaklaşmasını sağlayan asetilasyon prosesidir (Abe, 2004; Fan, 2004). Bunun yanı sıra bazı çalışmalarda zincir uçlarındaki aktif grupların sayısını azaltmayı sağlayarak termal bozunma sıcaklığını yukarıya çeken poli karbo diimid ve ticari Joncryl markalı zincir uzatıcı ajanlar da kullanılmıştır (Al-Ittry, 2012; Najafi, 2012).

Fukushima ve ark. (2011), katkısız PDLA ve poli kaprolaktam (PCL) karışımı PDLA/PCL numunelerini 12 hafta boyunca gübre ortamında bekletmiştir. PCL' nin yarı kristalin yapısı ve hidrofobik özelliklerinden dolayı daha az hidrolitik bozunmaya maruz kaldığı, PDLA' nın ise yüksek amorf bölge oranı içermesi nedeniyle daha hızlı bozunduğunu tespit etmişlerdir. Çalışma, PDLA yapısının PCL yapısının hidrolitik bozunmasını ivmelendirdiğini ortaya koymuştur.

1.2.7.3 PLA'nın biyobozunması ve gübrelenmesi

PLA standart ortam koşullarında stabil bir yapıya sahiptir. Bununla beraber yüksek sıcaklık (>50°C), yüksek bağıl nem (>%80) ve bol mikro organizmalı gübre ortamında önce biyobozunmaya ve sonrasında biyogübrelenmeye uğrar. PLA hidrolizle ester bağlarının kırılması ve sonrasında sıcaklığın bu bozunmayı katalize ederek

hızlandırmasıyla küçük oligomer yapıları, monomer, su ve karbondioksit kadar parçalanmış olur. Bakteri ve mantarlar bu küçük oligomer ve monomer yapılarını enerji kazanımı için sindirirler ve sonucunda humus (gübre) açığa çıkartırlar.

PLA ürünleri su ve toprak gibi, doğal çevre koşullarında yavaş bozunma gösterirler. Bu durum PLA'nın tarım ve jeotekstillerde kullanımına katkı sağlamaktadır. PLA liflerinin toprakta gömme metoduyla bozunması araştırıldığında mukavemet ve viskozitedeki azalışın yavaş ama sürekli olduğu tespit edilmiştir (Mochizuki, 2009).

Funabashi ve diğ. (2009), PLA ve PCL polimerlerinin 58 °C' de ISO 14885-2 test metoduna göre gübre içerisinde biyobozunurluk davranışlarını araştırmışlardır. PLA numuneleri yaklaşık 140 gün boyunca biyobozunurluk testine tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlar numune boyutuna bağlı kalmadan tüm numunelerin yakın eğilimle %80 oranından daha yüksek oranda biyobozunduğunu ortaya koymuştur.

Lv ve diğ. (2018), PLA/Nişasta kompozitlerin toprağa gömme metoduyla biyobozunurluklarını araştırmışlardır. XPS sonuçlarında PLA'daki biyobozunmanın zincirdeki ester bağlarını kırıldığını tespit etmişlerdir. FT-IR sonuçlarına göre Nişasta/PLA kompozitinde 70 günden sonra C-O gerilme vibrasyonun yoğunluğu azalmıştır. XPS sonuçları ayrıca nişastadaki C-O bağlarının yapıdan ayrıldığını ortaya koymaktadır. DSC ve TGA sonuçları da Nişasta/PLA kompozitlerinin saf PLA' ya göre daha hızlı bozunduğunu göstermektedir. Çalışma sonuçları nişastanın PLA yapısına katılmasının PLA'nın biyobozunurluğunu hızlandırarak PLA'nın kısa ömürlü ürünlerde kullanımını daha da geliştireceğini ortaya koymaktadır.

PLA polimeri ve bu polimerden üretilen lif yapılarının üretimi, özellikleri, kullanım alanları ve literatür çalışmaları yukarıdaki kısımda detaylı olarak ele alınmıştır. Mevcut çalışmalardan ve literatürdeki eksikliklerden yola çıkarak, bu tez çalışmasında ilk defa PLLA polimerinden eriyikten çekim yöntemi ile filament iplik üretimleri gerçekleştirilmiştir. PLLA filament iplik üretimi iki farklı aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada, PLLA polimerinin izomeri olan PDLA polimeri katkı maddesi olarak PLLA polimerinin yapısına katılmış ve farklı PDLA katkı oranlarında PLLA filament iplikler üretilmiştir. İkinci aşamada ise, saf PLLA polimerinden özel kesit (üçgen, artı, içi boş dairesel ve yassı) yapılarına sahip filament iplikler üretilmiştir.

Endüstride ve literatürde PLLA polimerinden üretilen ipliklerin termal ve hidrolitik bozunma davranışlarına yönelik bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu nedenle üretilen tüm iplikler biyobozunmanın temel başlatıcıları olan termal ve hidrolitik bozunma için şartlandırma testine tabi tutulmuştur. Tez çalışması kapsamında yapılan tüm çalışmalar ve ortaya koyulan sonuçlar hem literatürde hem de endüstriyel uygulamalarda ilk olma özelliği taşımaktadır.



2. MALZEME ve YÖNTEM

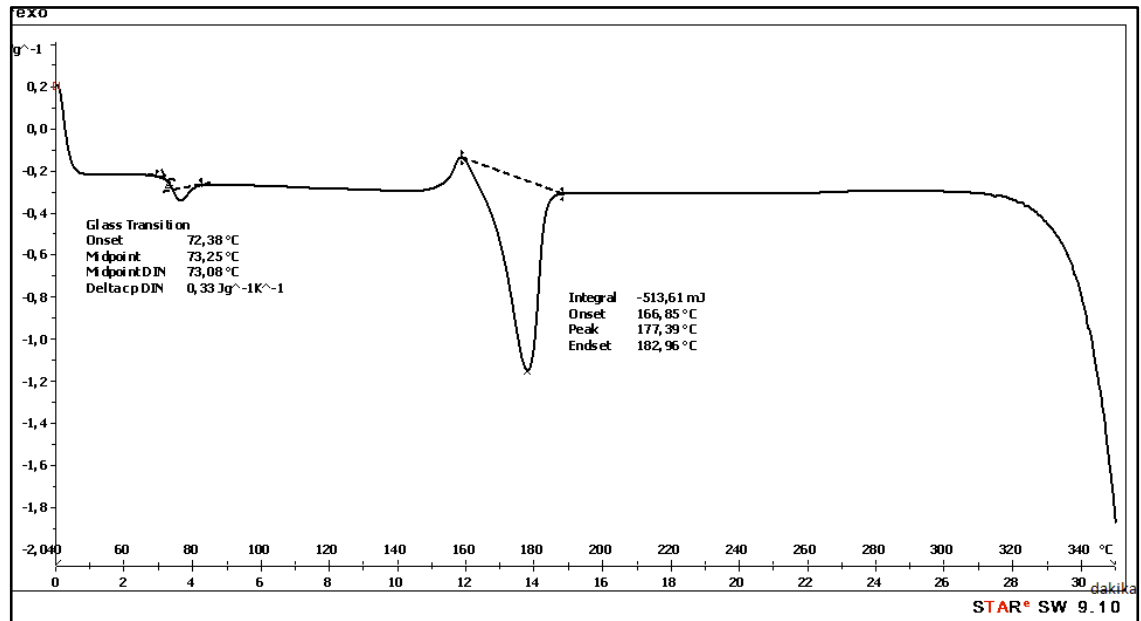
2.1 Malzeme

Tez çalışmasında ana hammadde olarak L izomer yapılı PLLA granül cipsi kullanılmıştır. TOTAL CORBION firmasının Türkiye mümessili KUMRU KİMYA firmasından LUMINY L 130 ticari ismiyle PLLA polimeri tedarik edilmiştir. Çalışmalarda katkı hammaddesi olarak kullanılan D izomer yapılı PDLA cipsi LUMINY D 070 ticari ismiyle yine aynı firmadan tedarik edilmiştir. Ciplere uygulanan kimyasal analizlerin sonuçları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : PLLA cipsinin kimyasal analiz sonuçları.

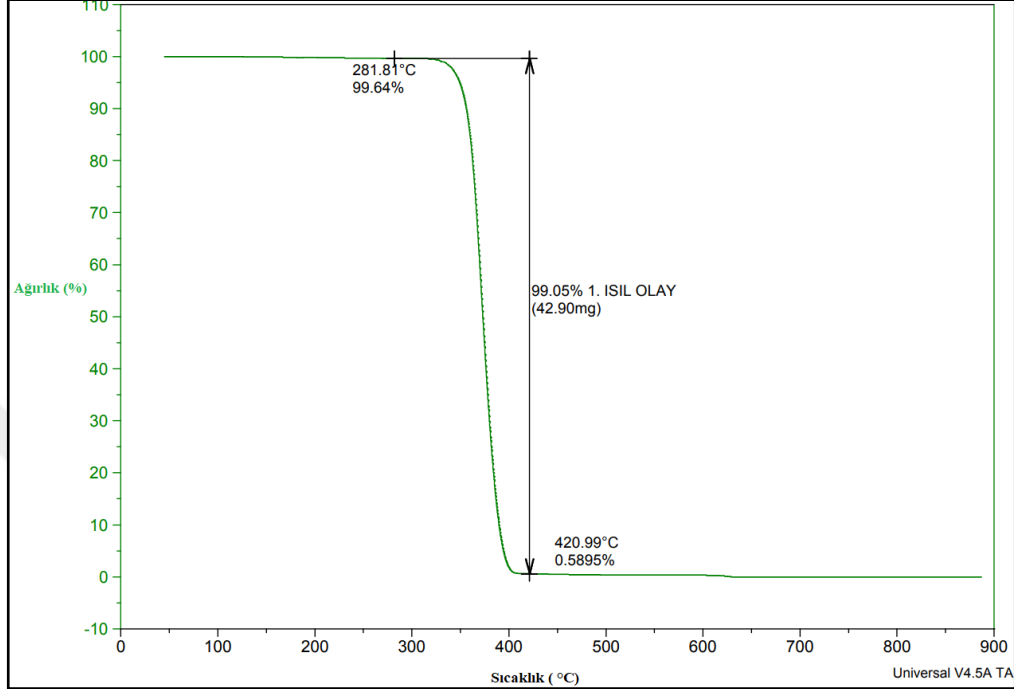
PLA türü	Viskozite (dl/g)	Karboksil sayısı (mmol/kg)	Ergime(°C)	Nem (%)	Kül (%)
PLLA	1,25	2,90	177	0,07	0,01
PDLA	0,77	12,20	178	0,07	0,01

PLLA cipsinin termal davranışları DSC ve TGA termogramlarıyla sırasıyla Şekil 2.1 ve Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Şekil 2.1’e göre PLLA cipsinin camlaşma sıcaklığı 74°C, erime pik sıcaklığı ise 177°C olarak tespit edilmiştir.



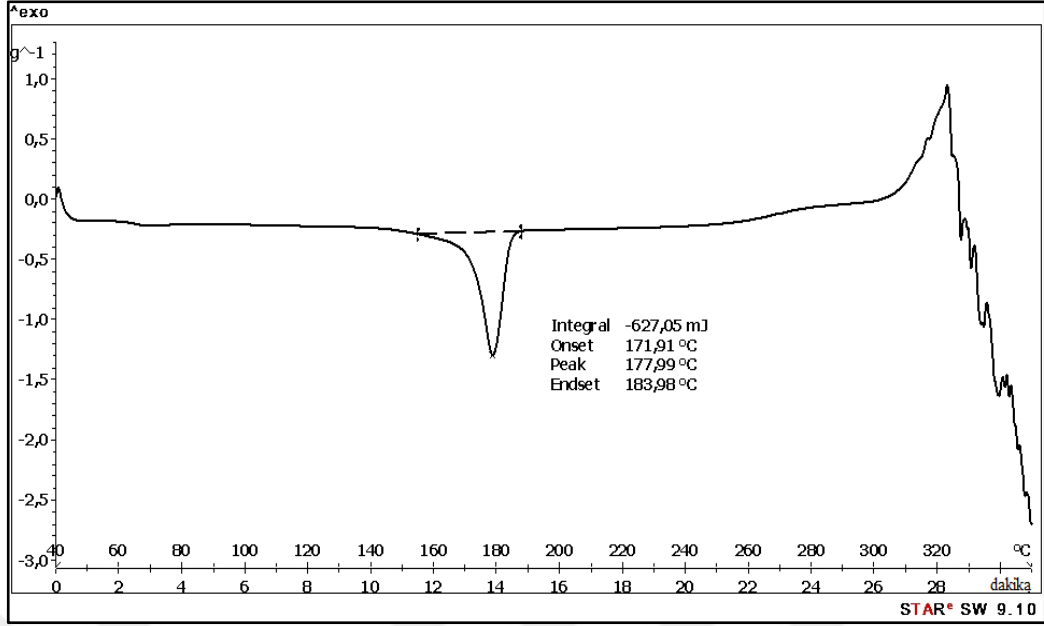
Şekil 2.1: PLLA polimer cipsi DSC termogramı.

PLLA polimerinin TGA analiz sonucuna göre kütleli bozunmasının başladığı sıcaklık 281°C, bittiği sıcaklık ise 421°C olarak tespit edilmiştir (Şekil 2.2). 421°C’de PLLA polimerinin neredeyse tamamen külesini kaybettiği görülmektedir.

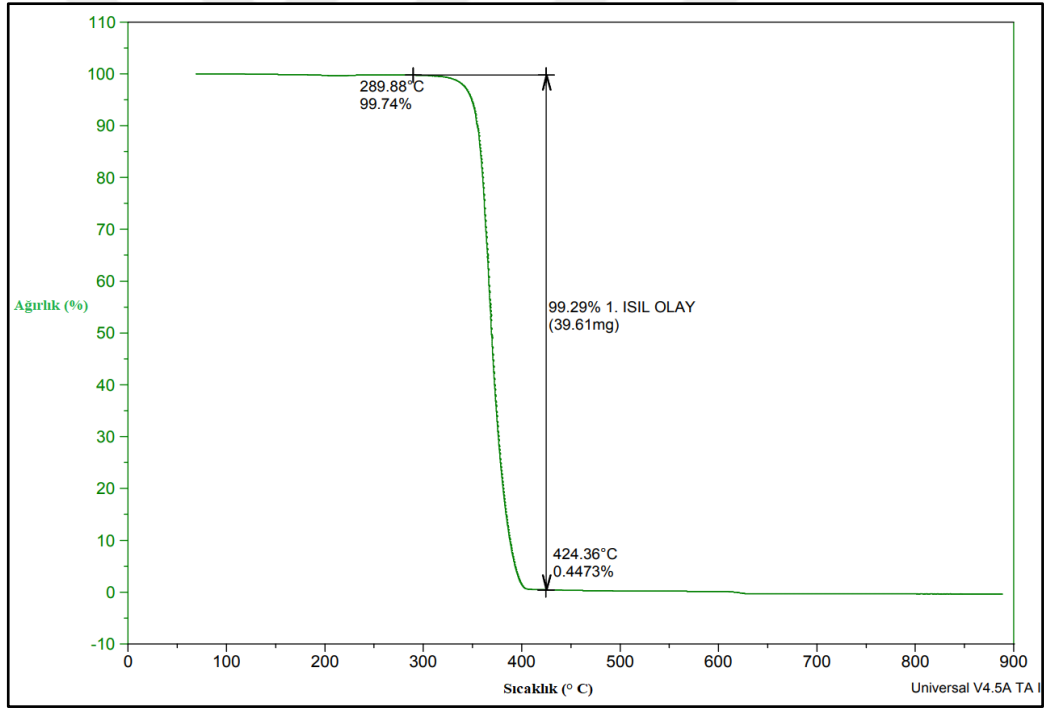


Şekil 2.2 : PLLA polimer cipsi TGA termogramı.

PDLA cipsleri çalışmada PLLA polimerinin yapısına katkı malzemesi olarak kullanılmıştır. PDLA polimer cipsinin termal ve bozunma davranışları DSC ve TGA termogramlarıyla sırasıyla Şekil 2.3 ve Şekil 2.4’te gösterilmiştir. Şekil 2.3’te PDLA cipsinin erime pik sıcaklığı ise 178°C olarak tespit edilmiştir. Şekil 2.4’e göre PDLA polimerinin TGA analiz sonucuna göre bozunmanın başladığı sıcaklık 289°C, bittiği sıcaklık ise 424°C olarak tespit edilmiş olup bu sıcaklıkta külesinin neredeyse tamamını kaybettiği görülmektedir.



Şekil 2.3 : PDLA polimer cipsi DSC termogramı.



Şekil 2.4 : PDLA polimer cipsi TGA termogramı.

2.2 Yöntem

2.2.1 Polimer karıştırma ve granül hazırlama prosesi

Karıştırma, iki ya da daha fazla malzemenin ekstrüder ya da farklı bir ekipman yardımıyla homojen biçimde karıştırılarak tek bir malzeme halinde üretilmesi prosesidir. Ekstrüder yada farklı ekipman kullanılarak karıştırma sürecinde iki malzemedan en az birisi karıştırma prosesinde erir, sonsuz vida tertibatıyla da iki malzeme homojen biçimde karışır ve belirli bir basınçta ekstrüder/kompounder'ın çıkışında bulunan deliklerden eriyik olarak akıtılır ve su veya hava ekipmanlı sistemlerle soğutulur. Sonrasında eriyik karışımı isteğe bağlı olarak granülatörde bıçakla kesilerek çips formuna getirilir.

Karışımın homojenliği arttırmak amacıyla çalışmada öncelikle mekanik karıştırma işlemi yapılmıştır. PLLA ve PDLA çipsleri belirlenen ağırlık oranlarında V tipi, içerisinde demir çubuklar bulunan kendi etrafında dönen ARMETAL marka ARMV4 model bir karıştırıcının (Şekil 2.5) 10 dakika boyunca kendi etrafında dikey yönde dönmesiyle fiziksel karışıma tabi tutulmuştur.



Şekil 2.5 : Karıştırma makinesi.

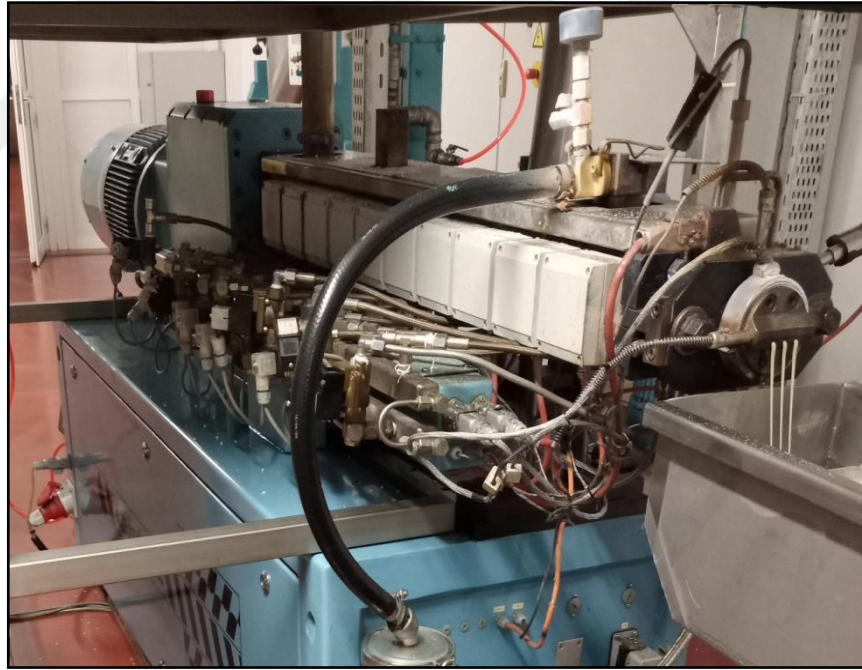
Karıştırma işleminden sonra PLLA ve PDLA polimerleri ortamdan aldıkları nemi uzaklaştırmaları için kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutma işlemi THERMAL marka A11680 model etüvde gerçekleştirilmiştir. Kurutma çalışmaları kapsamında en

uygun değer 16 ppm nemin tespit edildiği 110°C’de 4 saat olarak belirlenmiştir. Kurutma verileri izelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Kurutma prosesi verileri

Polimer Cinsi	Başlangıçtaki nem miktarı (ppm)	2 saat sonrasındaki nem miktarı (ppm)	4 saat sonrasındaki nem miktarı (ppm)
PLLA	700	127	16

Fiziksel olarak karıştırılan cipslerden ekstrüzyon prosesiyle karışım cipsleri üretilmiştir. Proseste LEISTRITZ markasının ZSE27MX-440 model (şekil 2.6) ekstrüder kullanılmıştır. Ekstrüder 13 ayrı ısıtma bölgesi, homojen karışım için 28 mm çapında iki vida tertibatlı, 3 adet dairesel kesit çıkış dzeli, 15-50 kg/saat polimer granülü üretim kapasiteli, L/D oranı 44 olan, su soğutmalı ve bıçaklı granülatör tertibatlıdır.



şekil 2.6 : Ekstrüder makinesi.

Çalışmalarda üretilen karışım cipsler izelge 2.3’te kodlanmıştır. İlk olarak karışım üretiminde referans olacak PLLA cipsi, katkılı üretimlerle aynı termal proseye sahip olması için ekstrüzyon prosesinden geçirilerek karışım formatında üretilmiştir. Sonrasında sırasıyla ağırlıkça %3, %6 ve %9 PDLA katkılı karışımlar ekstrüdere beslenerek karışım cipsler üretilmiştir.

Çizelge 2.3 : Üretilen PLA karışımlarının kodları.

Karışım kodu	İplik kodu	PLLA oranı (% ağırlıkça)	PDLA oranı (% ağırlıkça)
L	FY-L	100	0
LD-3	FY-LD-3	97	3
LD-6	FY-LD-6	94	6
LD-9	FY-LD-9	91	9

Üretim parametreleri Çizelge 2.4'te de verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere karıştırma işlemi 195°C'de gerçekleştirilmiştir. Üretimler esnasında kopma olmadan stabil akış sağlanmıştır. Referans L karışımına (42 bar) göre; LD-3 1 bar, LD-6 3 bar ve LD-9, 5 bar daha düşük eriyik basıncında çalışmıştır.

Çizelge 2.4 : Karışım proses parametreleri.

Karışım kodu	Ekstrüder alan sıcaklığı (°C)	Ekstrüder hızı (devir/dk)	Eriyik debisi (kg/saat)	Eriyik basıncı (bar)
L	195	300	30	42
LD-3	195	300	30	41
LD-6	195	300	30	39
LD-9	195	300	30	37

2.2.2 Karışım granüllerinden filament iplik üretimi

Termal ve hidrolitik ve termal bozunmaya yatkın olan PLLA polimerinin ayrıca birçok karmaşık reaksiyon oluşturması polimerin tekstil yapılarına dönüştürülmesini zorlaştırmaktadır. Bilindiği gibi iplik eğirme prosesi, kesik elyaf ve filament iplik eğilmesi olarak iki ana dala ayrılmaktadır. Tez çalışmasında uygulanan filament iplik eğirme yöntemi prosesin sürekliliğini esas aldığından dolayı kesik kesik akma, filamantasyon, kopma gibi olumsuzluklar olması durumunda çıkan ürünü hatalı iplik kategorisine aldığı için kesik elyaf üretimine göre çok daha zor bir prosestir. Kesik elyaf iplik eğirmesinde bu sorunlar yaşansa bile, ard işlem olan fitil-büküm vb. gibi proseslerle liflerin yeniden bir araya getirilmesiyle birinci kalite ipliğe dönüştürülebilme kolaylığı vardır. Bununla beraber tekstil yüzeyi oluşturma

teknolojilerinde (dokuma, örme vb.) filament iplikler daha yüksek proses randımanı ağırlaması ve boyutsal stabiliteleri sayesinde kumaş yüzeyinde daha az hata oluşturmalarından dolayı çok daha fazla kullanım alanı bulmaktadır.

Tez çalışmasında PLLA ve PLLA/PDLA karışım polimerlerinden eriyikten çekim yöntemiyle filament iplikler üretilmiştir. Proses öncesi/sonrasında PLA polimer türleri bünyesine hızlı nem çekebilmektedir. Çalışmalarda hidrolitik bozunmanın meydana gelmemesi için literatürdeki çalışmalarda olduğu gibi PLA cipsleri eriyik çekim öncesi kurutma işlemine tabi tutulmuştur (Gupta ve diğ, 2007). Karışım cipslerde belirlenen 110°C ve 4 saat kurutma parametreleri, eğirme prosesinde de aynı şekilde uygulanmıştır. Çalışmalara başlamadan önce iplik eğirme prosesinin optimizasyonuna yönelik deneysel tasarım çalışmaları detaylı biçimde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda 185-195-205-215°C'lerde ekstrüzyona tabi tutulan ipliklerin proses randımanları gözlemlenmiştir. Deneysel tasarım sonuçlarına göre çalışmalarda en kararlı iplik akışı ekstrüzyon prosesinde 195°C sıcaklığın uygulandığı çalışma olarak belirlenmiştir.

İplik eğirme çalışmalarında POY (kısmi oryante iplik) ve FDY (tam çekimli iplik) iplik üretimleri yapabilen, 5 galet sistemli, vida çap/uzunluk (L/D) oranı 40 olan, tek vidalı üretim ekstrüderine sahip, 3.500 m/dk hıza kadar sarım yapma kapasiteli filament iplik eğirme yapabilen BUSSCHAERT marka SPINBOY II-CC model iplik eğirme makinesi kullanılmıştır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 : SPINBOY II-CC iplik çekim makinası.

Çalışmalara öncelikle referans PLLA karışımıyla başlanmış olup sırasıyla %3-6-9 PDLA karışımlarıyla devam edilmiştir. İplik eğirme prosesleri kopma yaşanmadan stabil akışta başarıyla gerçekleştirilmiştir. İpliklere ait kodlamalar ve üretim basınçları Çizelge 2.5’te verilmiştir. Çizelge incelendiğinde PDLA katkısı arttıkça üretim basınç değerinin doğru orantılı bir şekilde düştüğü gözlemlenmektedir. PDLA katkısının %9’ dan daha fazla arttırılmasının iplik eğirme proses randımanını olumsuz yönde etkileyeceği yorumu yapılmaktadır.

Çizelge 2.5 : İplik eğirme prosesindeki üretim basınç değerleri.

Filament iplik kodu	Üretim basıncı (bar)
FY-L	58
FY-LD-3	57
FY-LD-6	55
FY-LD-9	42

Her bir iplik türünden üçer adet endüstriyel iplik bobini üretilmiştir. Bobinlerin görüntüsü Şekil 2.8’ de verilmiştir.



Şekil 2.8 : Çalışmalarda üretilen bobinlerin görselleri.

Eğirme prosesinin detaylı parametreleri Çizelge 2.6' da verilmiştir. Parametreler incelendiğinde üretilen ipliklerin endüstriyel boyutta eğirme prosesine tabi tutuldukları görülmektedir.

Çizelge 2.6 : Karışımların eriyikten çekim proses parametreleri.

İplik Eğirme Parametreleri	FY- L	FY- LD3	FY- LD6	FY- LD9
Düze özelliği	72 delik, L/D (2/1)*			
Ekstrüder alan sıcaklıkları (°C)	195			
Transfer galet (1) hızı (m/dk)**	2000			
Galet (2) hızı (m/dk)	2000			
Galet (3) hızı (m/dk)	3300			
Transfer galet (1) sıcaklığı (°C)	Isıtma yok			
Galet (2) sıcaklığı (°C)	75			
Galet (3) sıcaklığı (°C)	120			
Sarıcı hızı (m/dk)	3495			
Soğutma havası sıcaklığı (°C)	22			
Soğutma havası hızı (m/sn)	0,34			

*L/D : Düze boyunun, düze çapına oranı , **Transfer galet: esas germe çekmenin yapılacağı galetlere sevk eden galet

2.2.3 Özel kesitli filament ipliklerin üretimi

İpliklerin kesit şekli, fiziksel, fonksiyonel, termal ve optik gibi önemli karakteristik özellikleri üzerinde etkilidir. Özel kesitler, iplik yüzey morfolojilerini değiştirerek, ipliklerin yapısal özelliklerini de değiştirmektedir. Eğirme prosesinde uygulanan kesme kuvvetleri, germe çekme işlemleri, viskozitedeki değişimler, sarım hızı, soğancık oluşumu ve yüzey gerilimleri gibi birçok kuvvet düzeyindeki orijinal kesitle üretilen iplik kesiti arasında kesit farklılığı oluşmasına sebep verebilir (Kara, 2010). Bu nedenle özel kesitlerle iplik eğirme prosesinde eğirme parametrelerinin optimizasyonu oldukça önemlidir.

İplik eğirme çalışmaları eriyikten çekim yöntemiyle SPINBOY makinesinde gerçekleştirilmiştir. PLLA cipsleri üretim öncesi ihtiva ettikleri nemi uzaklaştırmaları için 110 °C'de 4 saat etüvde kurutulmuştur. Kurutulan cipsler makinenin ekstrüderine beslenmiş, sırasıyla ekstrüzyon, sıcak germe-çekme ve sarım işlemleriyle de FDY iplik eğirmeleri başarıyla tamamlanmıştır. Özel kesitlere uygulanan iplik eğirme parametreleri karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla PDLA katkılı PLLA ipliklerin prosesiyle bire bir aynı tutulmuştur (Çizelge 2.6). Çizelge 2.7'de özel kesitli ipliklerin kodları ve üretim basınçları verilmiştir. Özel kesitlerden dairesel ve yassı kesitin en yüksek basınç değerinde üretildiği görülmektedir. Üçgen, artı ve içi boş dairesel gibi daha kompleks yapıya sahip yüzeylerinse üretim basıncının düşük olduğu gözlemlenmiştir. Üretim basıncının yüksek olması üretim stabilitesinin daha iyi olması olarak yorumlanmaktadır.

Çizelge 2.7 : Özel kesitli ipliklerin kodlanması ve üretim basınçları.

Hammadde türü	Filament iplik kodu	Kesit şekli	Üretim basıncı (bar)
PLLA	L-Ro	Dairesel	58
PLLA	L-Tr	Üçgen	36
PLLA	L-Pl	Artı	22
PLLA	L-Ho	İçi boş dairesel	16
PLLA	L-Fl	Yassı	70
PET	PET-Ro	Dairesel	64

Çizelge 2.7'den de görüleceği üzere L-Ro, L-Tr ve L-F1 iplik eğirmelerinde yeterli basınçlar elde edilmiş olup iplik çekimlerinde kopma, filamantasyon vb. gibi olumsuz bir durumla karşılaşılmamıştır. Ayrıca şartlandırma testinde karşılaştırma yapılabilmesi adına aynı üretim parametreleriyle dünyada en çok üretilen dairesel kesitli PET-Ro ipliği de başarıyla üretilmiştir.

2.2.4 Karışım granüllerinin ve filament ipliklerin karakterizasyonu

2.2.4.1 Viskozite tayini

Viskozite, sıvının akışa karşı gösterdiği direnç olup polimerlerin en belirleyici özelliklerinden birisidir. Testin amacı, elde edilen ürünün sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olarak viskozitesinin tespitidir. Numuneler, fenol/1,2-diklorobenzen çözeltisinde çözüldürüldükten sonra bir UBBELOHDE 1C viskozimetresinde 25 °C'de akış zamanı ölçülmüştür. Ölçümler LAUDA marka cihazla gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde her numune için üç ölçüm yapıp, ortalaması alınmıştır. Daha sonra iki adet aynı numune de şahit numune olarak aynı şekilde üçer ölçümle test edilmiştir. Son olarak bu üç numunenin ortalaması alınmıştır.

2.2.4.2 Karboksil uç grup (mmol/kg) titrasyonu

Testin amacı, polimerizasyon sonucu, ortamda bulunan polimer zincirlerindeki karboksil uç gruplarını tespit etmektir. Numuneler, geri soğutma altında o-krezol/kloroform ile hazırlanmış çözelti ile çözüldürüldükten sonra, potasyum hidroksit ile potansiyometrik olarak titre edilmiştir. Ölçümler 3 örnek ile yapılmış ve ortalaması alınmıştır.

2.2.4.3 Kül (%) miktarı tayini

Numuneler, porselen krozede 800°C'de 3 saat yakılarak kül miktarı belirlenmiştir. Yanmadan kalan kısım tartılarak aradaki ağırlık farkından kül miktarı hesaplanmıştır. Ölçümler üç örnek ile yapılmış ve ortalaması alınmıştır.

2.2.4.4 Nem miktarı (%) tayini

Granüllerde bulunan nem miktarını ölçmek amacıyla, KULOMETRE marka cihazda nem tayini yapılmış, 200°C'de 3 saat ısıtma yardımıyla granüllerdeki nem

uzaklaştırılmıştır. Nem, kuru azot gazı ile hücreye taşınarak, Karl-Fischer metoduna göre titre edilmiştir. Ölçümler üç örnek ile yapılmış ve ortalaması alınmıştır.

2.2.4.5 DSC analizi

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda heat flux tipi METTLER TOLEDO STARE SYSTEM DSC 23E cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.9) Analiz, 10 mg numune alınarak, 10 °C/dk ısıtma hızlarıyla, azot gazı altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.9 : Mettler Toledo Stare System DSC 823e cihazı.

Cihaz çalıştırıldıktan sonra ilk olarak numunenin tartımı yapılmış ve cihazdaki numune bölümüne konulmuştur. Çalışmalarda 10° C' lik artışlarla 350 °C'ye kadar artış sonra soğutma yöntemi seçilmiştir. Deney tamamlandığında fırın kapağı açılmış ve numune çıkartılmıştır. Elde edilen grafik üzerinde ergime, camsı geçiş ve integral alanlar hesaplanarak DSC analizi tamamlanmıştır. % kristalinite, ideal erimenin olduğu varsayılarak aşağıdaki denklemle hesaplanmıştır:

$$Kristalinite [\%] = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{93,1} \times 100 \quad (2.1)$$

ΔH_m : füzyon ısısı, ΔH_c : soğuk kristalizasyon ısısı, 93,1: %100 kristallenen PLLA ve PDLA polimerleri için füzyon katsayısı (Martin ve diğ, 2001) değerini ifade eder.

2.2.4.6 TGA analizi

TGA, malzemede sıcaklığa bağı olarak meydana gelecek ağırlık değişikliklerini tanımlamada kullanılan bir test yöntemidir. Test sonunda, sıcaklık ile malzemede meydana gelen ağırlık kaybını gösteren eğri ve malzemedeki geriye kalan kalıntı yüzdesi elde edilir. Çalışmalarda TGA analizi TA INSTRUMENTS firmasına ait TA-SDT Q600 modeli cihazla gerçekleştirilmiştir. TGA analizi azot gazı ortamında yapılmış, 20 °C/dk ısıtma hızıyla 900 °C'ye çıkılmıştır. Numune cihaza yerleştirilip analiz metodu seçilmiş, deney tamamlanınca geriye kalan numune fırın kabı vasıtasıyla dışarıya çıkartılarak analiz sonlandırılmıştır.

2.2.4.7 İplik düzgünsüzlük testi

İplik düzgünsüzlük testi DIN 53817 standardına göre USTER TESTER-3 cihazında gerçekleştirilmiştir. İplik düzgünsüzlük testinin amacı ipliğin kondansatörden geçerken düzgünsüzlüklerini kütleli olarak ölçmektir. Hatasız sonuçlar elde etmek için her numune test hızı, giriş basıncı, büküm yönü ve gerilim kuvvetleri ayarları minimum düzgünsüzlük elde edilebilecek şekilde ayarlanmıştır. Test sonuçlarında ipliklerin %Um değeri elde edilmiştir.

2.2.4.8 İplik kopma mukavemeti ve uzama oranının belirlenmesi

Kopma mukavemeti (cN/dtex) ve kopma uzama (%) testleri DIN 2062 standardı kullanılarak STATIMAT ME cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.10). İplik testlerinde kısıkaçlar arasındaki mesafe 500 mm ± 1mm ve test hızı ipliğin kopma süresi 20 saniye olacak şekilde ayarlanmıştır. Her bir sonuç beş ölçümün ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Her bir iplik çalışmasından 3 bobin üretilmiş ve sonuçlar ortalama olarak alınmıştır.



Şekil 2.10 : Statimat Me cihazı.

2.2.4.9 İplik kaynama-çekme testi

Kaynar su içinde çekme testi DIN 53866-t2/texturmat standardına göre TEXTURMAT ME cihazında yapılmıştır. İplikler çile halinde çelikten imal edilmiş magazin adı verilen silindirik formdaki iplik numune tutucularına yerleştirilmiştir. Kaynama çekme kazanına girmeden önce 500 g (2 cN/tex) ağırlık uygulanarak ilk uzunluk ölçülmüştür (L_0). İlk uzunluk ölçüldükten sonra magazin 95 °C’de, 10 dakika sıcak suda bekletilerek kaynama çekme işlemine tabi tutulmuştur.

Kaynama çekme kazanından çıkarılan magazin 2 saat laboratuvar ortamında şartlandırılmıştır. Magazin tekrar Teksturmat cihazına takılarak ikinci uzunluk (L_g) ölçümü yapılmıştır. Kaynama çekme (%) değeri denklem (2.2) ile hesaplanır.

$$\% \text{ Kaynama çekme} = \frac{L_0 - L_g}{L_0} \times 100 \quad (2.2)$$

Denklem 2.2’de L_0 test öncesi ilk uzunluk, L_g test sonrası ikinci uzunluk değerini ifade etmektedir.

2.2.4.10 İplik kesitlerinin görüntülenmesi

Eriyikten çekim yöntemiyle üretilen filament ipliklerin enine kesit iç yapıları, bobin üzerinden farklı yerlerden alınan iplik numuneleri incelenerek belirlenmiştir. Görüntüler PROJECTINA marka optik mikroskop ile 40 kat büyütmeyle elde edilmiştir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 : Projectina optik mikroskop cihazı.

2.2.4.11 SEM analizleri

Eriyikten çekim yöntemiyle üretilen filament ipliklerin boyuna yönde yüzey görüntüleri, numunelerin rastgele yerlerinden alınarak yapılmıştır. Görüntüler ZEISS GEMINI SEM 3000 markalı taramalı elektron mikroskopunda 10^{-6} mbar vakum, 5 kV voltaj değerinde ve farklı büyütmelerde (100, 500 ve 1000) elde edilmiştir.

2.2.5 Filament ipliklerin şartlandırılması

Polimerin sahip olduğu biyobozunurluk/biyo-gübrelenme özelliği, gıda ve biyo uyumluluğu, düşük özgül ağırlık, düşük sıcaklıkta boyanabilme, yüksek LOI (limit oksijen indeks) gibi eşsiz özelliklerinin yanında dezavantaj olarak termal ve hidrolitik bozunmaya yatkınlığı, kırılgenliği ve biyo bozunma için endüstriyel gübrelenme koşullarına ihtiyaç duyması gösterilmektedir.

Literatür çalışmaları incelendiğinde termal ve hidrolitik bozunma koşulları için genel bir test standardının olmadığı, çalışma sahiplerinin geliştirdiği özel yöntemlerle koşulların belirlendiği tespit edilmiştir. Bu çalışmalar detaylı biçimde araştırılmış ve değerlendirilmiş olup, termal ve hidrolitik bozunma için $58^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, %50 bağıl nem

ve 12 hafta test süresi koşullarında bir şartlandırma testi oluşturulmuştur. Şartlandırma testine tabi tutulan numunelerin karakterizasyonları 3 haftalık periyotlarla tayin edilmiştir. Test edilecek numuneler ise kimyasal ve fiziksel karakterizasyon testleri için iplik çilesi ve iplik kartelası olarak hazırlanmıştır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 : Sıfırıncı hafta PLA ve PET iplik kartela ve çile görüntüleri.

Çalışmalarda ısı ve nem koşullarında (güncel olarak sıcaklık ve nem kontrolü yapabilen) şartlandırma yapan QUALITEC GC 6000 marka şartlandırma cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.13, Şekil 2.14). İplik ve çile numuneleri QUALİTEC GC 6000 cihazının raflarına yatay biçimde aynı kodlu çile ve kartela yan yana olacak şekilde yerleştirilmiştir (Şekil 2.15).



Şekil 2.13 : QUALITEC GC 6000 cihazı sıcaklık ve nem kontrol paneli.



Şekil 2.14 : QUALITEC GC 6000 cihazı.



Şekil 2.15 : İplik ve çile numunelerinin bozunma testi için cihaza yerleştirilmesi.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bulgular ve tartışma bölümü üç ana başlıktan oluşmaktadır:

- PDLA katkıli PLLA karışımlarının ve bu karışımlardan üretilen filament ipliklerin karakterizasyon bulguları
- PLLA polimerinden özel kesit şekillerinde üretilen filament ipliklerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin karakterizasyon bulguları
- PDLA katkıli PLLA filament ipliklerin ve özel kesitli PLLA filament ipliklerin şartlandırma testi sonrası termal ve hidrolitik bozunmalarının karakterizasyon bulguları

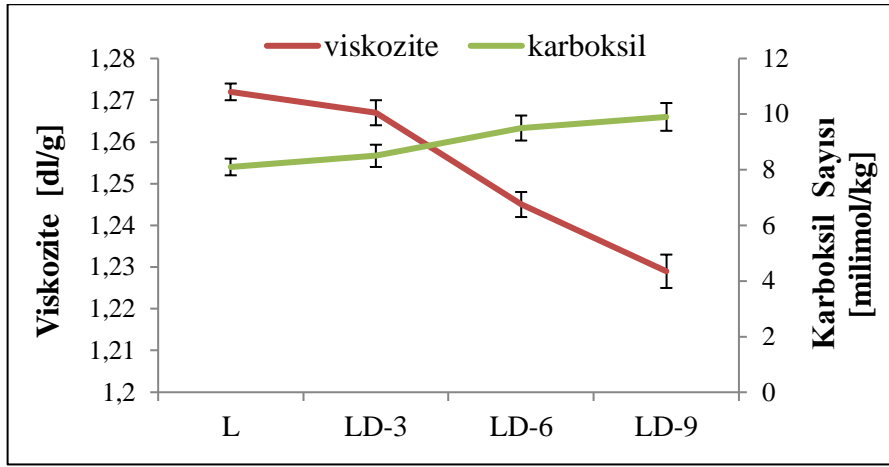
3.1 PDLA katkıli PLLA Karışımlarının ve Bu Karışımlardan Üretilen Filament İpliklerin Karakterizasyon Bulguları

3.1.1 PDLA katkıli PLLA karışımlarının viskozite ve karboksil sayıları

Polyester ailesine sahip polimerlerin polimerizasyonu esnasında meydana gelen bozunmalardan dolayı bozunmayı gösteren belirli sayıda COOH (karboksil) grupları oluşur (Amaro ve diğ, 2016; Kopinke ve diğ, 1996). Polyester ailesinde karboksil grupları molekül zinciri oluşturamayan açık uçlu gruplardır. Literatürde PLA zincirinin sonlanmasının COOH ya da OH (hidroksil) gruplarıyla olduğu belirtilmiştir (Sangroniz ve diğ, 2021). Bu uç gruplar ne kadar fazla ise, o kadar bağ yapamamış kısa zincirli moleküllerin varlığından söz edilmektedir. Kısa zincirli moleküller ise polimerin viskozitesinin azalmasına neden olmaktadır, dolayısıyla karboksil sayısı ve viskozite arasında ters bir orantı mevcuttur. Bundan dolayı polimerizasyon esnasında karboksil gruplarının belirli bir sayının altında tutulması gerekmektedir.

Geliştirilen karışımların viskozite ve karboksil değerleri Şekil 3.1’de verilmiştir. Şekil 3.1’den karışımdaki PDLA miktarı arttıkça karışımlardaki viskozite değerlerinde azalmalar olduğu tespit edilmektedir. Yapıya katılan PDLA miktarı arttıkça, viskozite değeri 1,27 dl/g seviyesinden 1,23 dl/g seviyesine azalmıştır. PDLA’nın viskozite değeri daha düşük olduğu için bu sonuçlar beklenmektedir. Bununla birlikte PDLA katkısının PLLA polimerine katılmasıyla elde edilen karışım polimerlerin karboksil uç grubu sayısının PDLA katkı oranıyla doğru orantılı biçimde arttığı tespit edilmiştir.

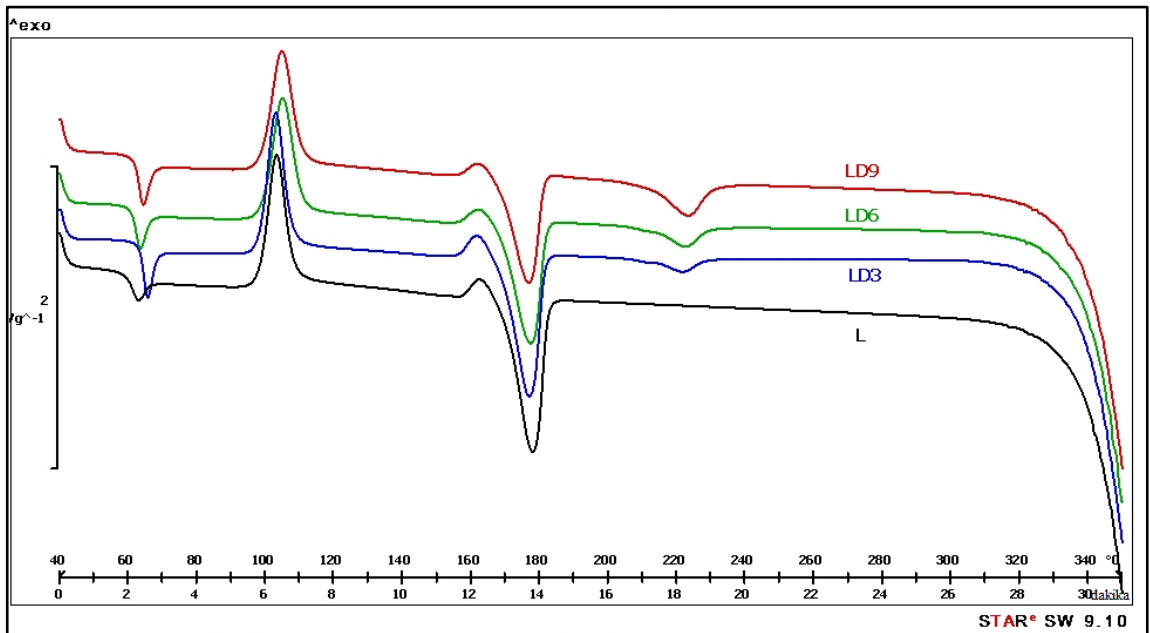
Ayrıca viskozitedeki azalış ve karboksil sayısındaki artış proses esnasında beklendiği üzere termal bozunma yaşandığını ortaya koymaktadır.



Şekil 3.1 : PDLA katkıli karışımların viskozite ve karboksil sonuçları.

3.1.2 PDLA katkıli PLLA karışımlarının DSC ve TGA analizleri

Karışımlarının termal davranışlarının tespiti için DSC analizi yapılmıştır (Şekil 3.2). DSC analizinde camlaşma sıcaklığı, soğuk kristalizasyon pikleri ve erime alanları net bir şekilde görülmektedir. PDLA katkıli karışımlarda 230°C civarında görülen erime pikinin daha önceki çalışmalarda ekstrüder içerisinde kalan PBT polimer kalıntısı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.2: PLDA katkıli PLLA karışımlarının DSC termogramları.

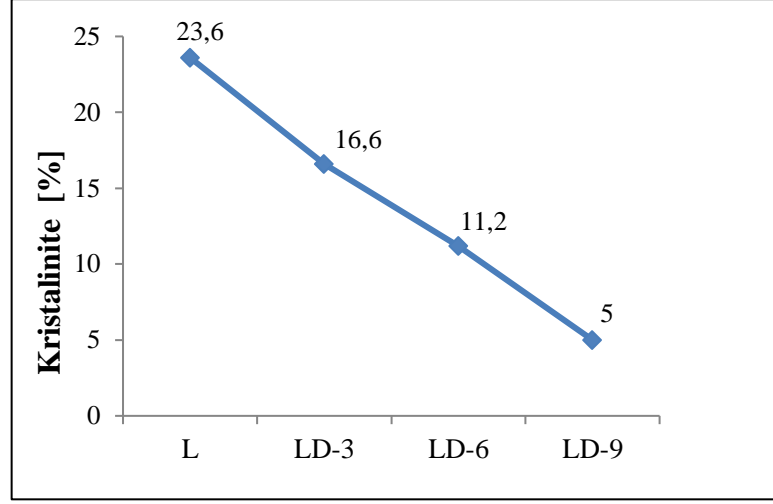
DSC analizi verileri Çizelge 3.1’ de sunulmuştur. Çizelgeden de görüleceği üzere PDLA katkısı PLLA polimerinin camlaşma sıcaklığını düşürmüş, soğuk kristalizasyon alanına ait başlangıç, pik ve bitiş noktası sıcaklıklarını az miktarda arttırmıştır. Bununla birlikte PDLA katkılı karışımlarda, referans alınan saf PLLA polimerine göre, erime daha düşük sıcaklıklarda başlamış ve yakın sıcaklıklarda pik ve bitiş sıcaklığı vermiştir. Literatürde PDLA katkılı PLLA karışımlarının saf PLLA homo polimerine göre daha yüksek erime sıcaklığına sahip olduğunu bildiren çalışmalar mevcuttur (Saeidlou ve diğ, 2012; Shyr ve diğ, 2019).

Çizelge 3.1 : Karışımların DSC analiz sonuçları.

Karışım Kodu	Tg (°C)	Tc Başlangıç (°C)	Tc Pik (°C)	Tc Bitiş (°C)	Tm Başlangıç (°C)	Tm Pik (°C)	Tm Bitiş (°C)
L	60,0	98,4	103,4	108,3	169,2	177,6	182,3
LD-3	59,3	99,2	104,7	110,3	169,0	177,5	182,2
LD-6	58,9	99,6	105,4	111,1	168,5	177,0	181,5
LD-9	58,5	98,5	104,6	110,2	167,6	176,4	181,1

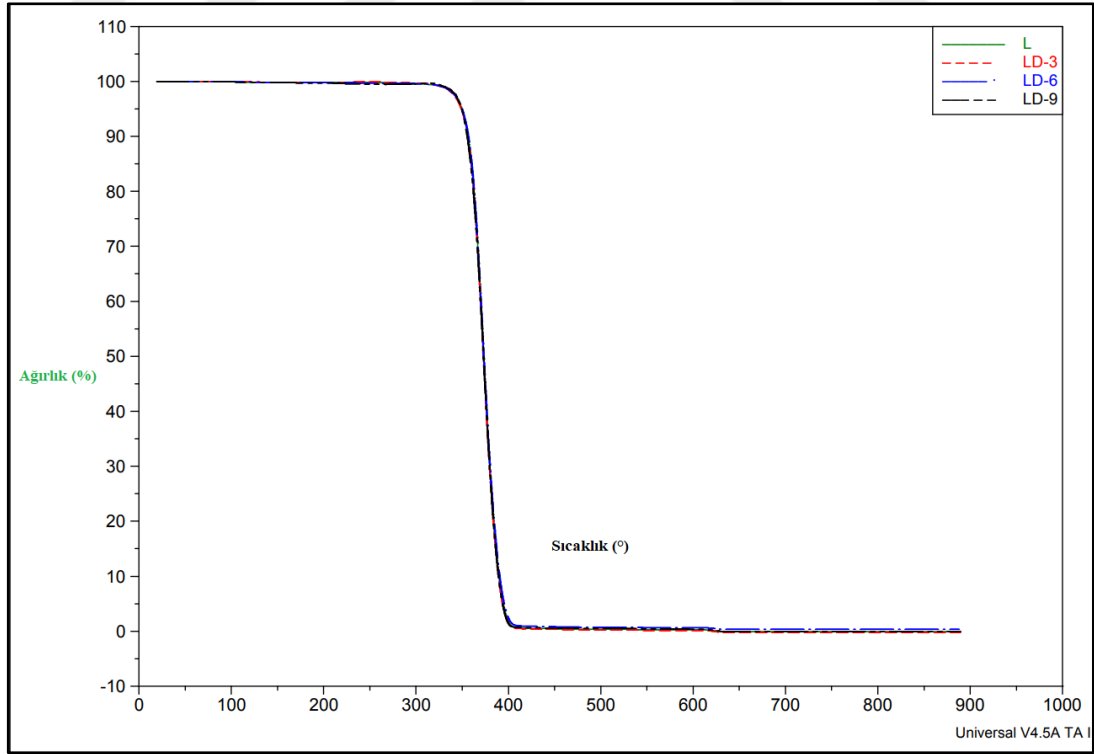
*Tg: Camı geçiş sıcaklığı, Tc: Soğuk kristalizasyon sıcaklığı, Tm: Erime sıcaklığı.

DSC analizlerinden, Eşitlik 2.1’e göre karışımların kristalizasyon dereceleri (%) hesaplandığında elde edilen değerler Şekil 3.3’te gösterilmiştir. Şekil 3.3 incelendiğinde PDLA katkısının tez hipotezinde öngörüldüğü şekilde PLLA polimerinin kristalinitesini önemli oranda düşürdüğü tespit edilmiştir. L polimeri %23,6 kristaliniteye sahipken, LD-9 karışımının kristalinitesi %5’e kadar düşmüştür. Literatürdeki çalışmalarda PLLA/PDLA karışımlarında L ve D molekül yapılarının ayrı ayrı ancak yan yana paketlenerek stereo kompleks yapıda kristalitler-oluşturduğu bildirilmiştir (Sakakihara ve diğ, 1969; Tsuji ve diğ, 2012). Nofar ve diğ. (2019), yapıdaki D Laktid içeriğinin düşürülmesinin, PLA’nın kristalinitesini arttırdığını ve polimer zincirindeki D Laktid miktarı arttıkça da kristalitlerin büyüme hızının yavaşlayarak, kristallenme yarı zamanının uzadığını bildirmişlerdir. Saeidlou ve diğ. (2012), PLA yapısında %10’un üzerinde D izomerinin olması durumunda PLA’nın tamamen amorf yapıda olduğunu belirtmiştir. PDLA yapısal anlamda PLLA polimerine yakın özellikte olsa da her iki polimerin kiral karbonlarının farklı rotasyon hareketlerinden dolayı kristalizasyon davranışları farklıdır, bu durum PLLA’ nın kristallenmesini azaltmaktadır (Liu ve diğ, 2014).



Şekil 3.3 : Karışımların % kristalinite değerleri.

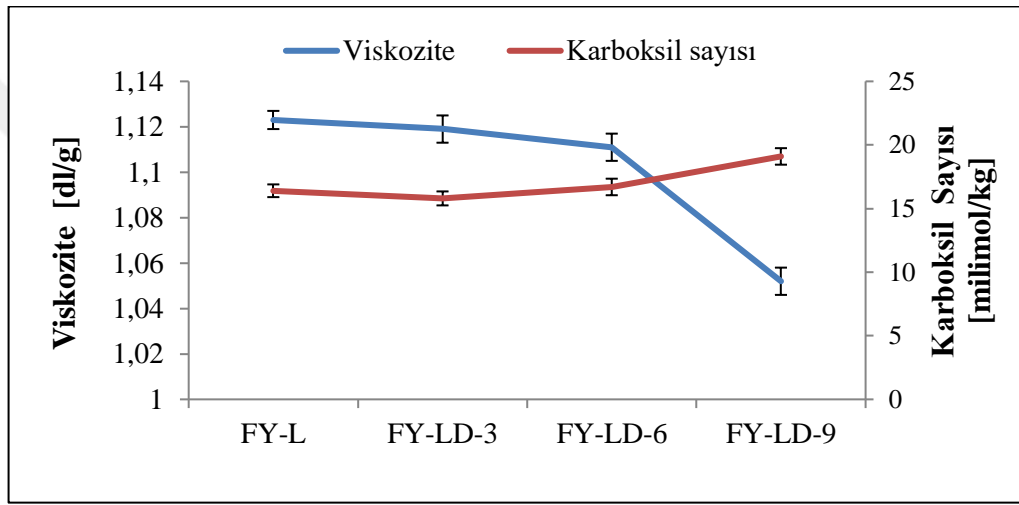
PDLA katkısının PLLA polimerinin termal bozunmasına olan etkileri TGA analiziyle incelenmiştir. Şekil 3.4'te numunelere ait TGA sonucu verilmiştir. Karışım cipslerinin TGA analizleri incelendiğinde, karışımların neredeyse aynı termal bozunma davranışı gösterdiği görülmektedir. Rahaman ve diğ. (2020), PLLA polimerine PDLA karıştırmanın atomlar arası kuvvetleri arttırarak daha kompakt bir kristal yapı oluşturduğu bu sayede de ısıya karşı dayanımı arttırdığını bildirmiştir.



Şekil 3.4 : PDLA katkılı karışımların TGA termogramları.

3.1.3 PDLA katkıli PLLA filament ipliklerin viskozite ve karboksil sayıları

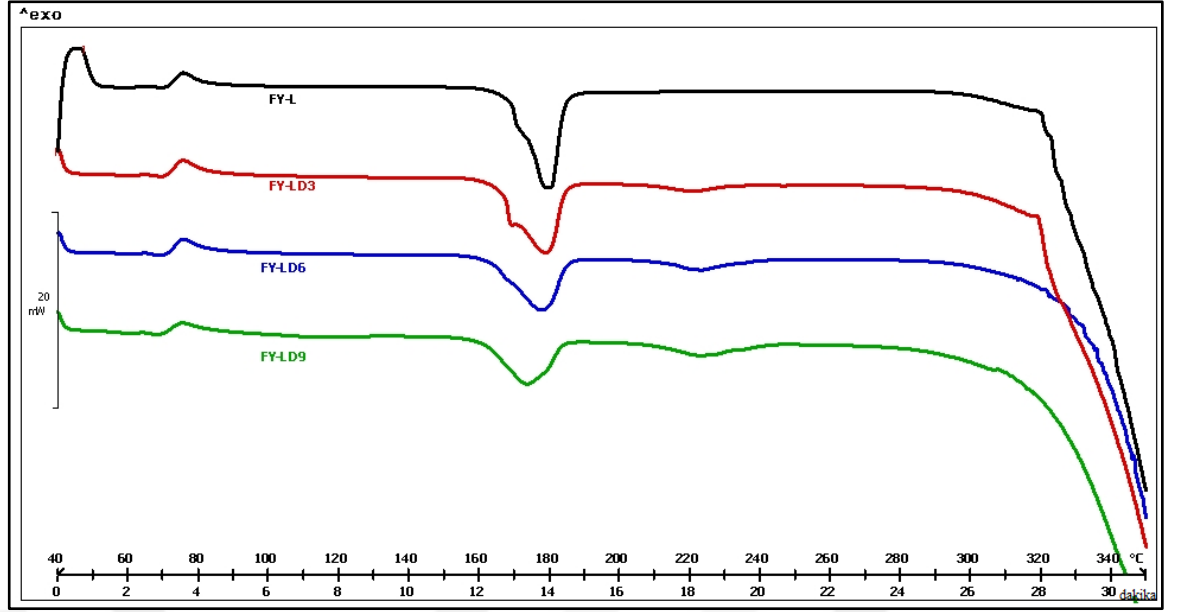
Karışım filament ipliklerin viskozite ve karboksil sayısı değerleri Şekil 3.5'te verilmiştir. Karışımlar ekstrüzyon prosesinden sonra eriyikten çekim eğirme yöntemiyle ikinci kez ısıl işleme tabi tutularak filament iplikler üretilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere FY-LD-3 ve FY-LD-6 iplikleri referans iplik olan FY-L ipliğiyle yakın değerlerde viskoziteye ve karboksil sayısına sahipken; FY-LD-9 ipliği FY-L ipliğine göre daha düşük viskoziteye ve daha yüksek karboksil sayısı değerine sahiptir. Filament ipliklerdeki viskozite-karboksil sayısı sonuçları karışım polimerlerdeki sonuçlarla (Şekil 3.1) aynı yönde gerçekleşmiştir.



Şekil 3.5 : Üretilen ipliklerin viskozite ve karboksil sayısı değerleri.

3.1.4 PDLA katkıli PLLA filament ipliklerin DSC analizleri

Şekil 3.6'da karışım polimerlerden üretilen filament ipliklerin termal davranışları DSC cihazıyla analiz edilmiştir. Şekil 3.6'dan da görüleceği üzere PDLA katkıli karışımlara göre eğirme prosesinde uygulanan ısı ve germe çekme parametrelerinin etkisiyle moleküler oryantasyon ve kristallenmenin artmasıyla camsı geçiş noktasının tamamen kaybolduğu soğuk kristalizasyon alanının da oldukça küçüldüğü tespit edilmiştir. Yıldırım (2007), soğuk kristallenme olarak adlandırılan ekzotermik pik alanının lif yapısında oluşumunu tamamlamamış kristalitlerin, sıcaklıkla beraber lif oluşumunu tamamlama eğiliminden dolayı ortama ısı vermesinden kaynaklandığını belirtmiştir.



Şekil 3.6 : Karışım ipliklerin DSC termogramları.

Çizelge 3.2’ de DSC analizindeki ana parametrelerin verileri sunulmuştur. Çizelge 3.2 incelendiğinde PDLA katkısı arttıkça camlaşma ve soğuk kristallenme başlangıç sıcaklıklarının azaldığı bitiş sıcaklığının ise arttığı tespit edilmektedir. En ciddi fark FY-LD-9 ipliğiyle FY-L ipliği arasında görülmektedir. Bununla birlikte PDLA katkısı, filament ipliklerin erime noktasını belirgin miktarda geriye çekmiş ve erime alanını genişletmiştir. Erime alanı, kristalin bölgelerdeki kristalitlerin ısı enerjisi vasıtasıyla molekül bağlarının koparak düzensiz yapıdaki amorf yapılara dönüşmesini ifade eder. Genişlemiş erime alanı literatürde, polimer yapısındaki kristalit boyutlarındaki homojenliğin azalması olarak yorumlanmıştır (Yıldırım ve diğ, 2009). Bu duruma neden olarak daha önceden de belirtildiği üzere L ve D izomerlerinin ayrı ayrı ama yan yana paketlenmesi görülmektedir.

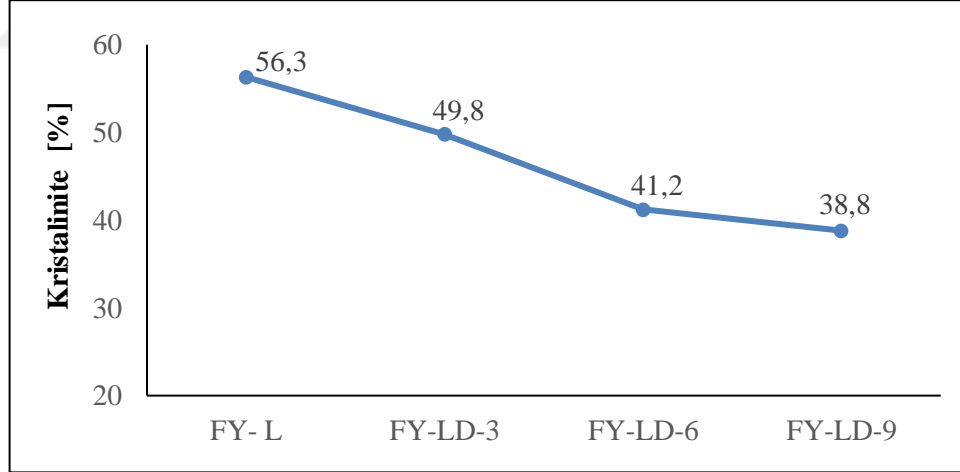
İpliklerin hammaddesi olan karışım polimerlerine göre iplik türlerinin erime alanın başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının arasının daha da genişlediği tespit edilmiştir. Stoclet (2016), benzer biçimde PDLA katkılı PLLA film uygulamalarında kristallenmenin tamamen meydana geldiği erime alanı sıcaklıklarının saf PLLA’ya göre geriye çekildiğini bildirmiştir.

Çizelge 3.2 : Karışım ipliklerin DSC analiz verileri.

İplik Kodu	Tc Başlangıç (°C)	Tc Pik (°C)	Tc Bitiş (°C)	Tm Başlangıç (°C)	Tm Pik (°C)	Tm Bitiş (°C)
FY-L	71,3	75,8	82,6	168,4	179,6	184,1
FY-LD-3	71,0	75,8	83,1	162,8	178,4	184,1
FY-LD-6	71,0	75,8	84	163,1	177,5	184,8
FY-LD-9	70,0	75,4	84,5	161,1	173,3	183,5

*Tc: Soğuk kristalizasyon sıcaklığı, Tm: Erime sıcaklığı

Eşitlik 2.1'e göre karışımların kristalizasyon dereceleri (%) hesaplandığında elde edilen değerler Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Şekil 3.7'den de anlaşılacağı üzere karışım cipslerine uygulanan iplik eğirme prosesi (çekim ve sıcaklık) ipliklerin % kristalinitesini ciddi miktarda arttırmıştır (Yıldırım ve diğ, 2009). Bununla birlikte ısı işleme birlikte molekül zincirlerinin iplik eksenine paralel biçimde konumlanmaları moleküler oryantasyonu arttırmakta, moleküler oryantasyon da kristaliniteyi arttırmaktadır (Rissanen ve diğ, 2010). FY-L kodlu kristalinite değeri %56 iken, FY-LD-3 kodlu ipliğin %48, FY-LD-6 kodlu ipliğin %41 ve FY-LD-9 kodlu ipliğin %38'dir.



Şekil 3.7 : Karışım ipliklerin % kristalinite değerleri.

Bu sonuçlar PDLA katkısının geliştirilen ipliklerde kristalin alanı önemli miktarda azalttığı bir başka deyişle amorf bölgeyi arttırdığının başlıca göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Literatürde konuyla ilgili yapılan çalışmalarda, Masaki ve diğ. (2008), yüksek molekül ağırlığına sahip PDLA katkılı PLLA polimerlerinden eriyikten çekimle amorf yapılu liflerin üretilebileceğini bildirmişlerdir.

Yang ve diğ. (2018), 60°C’de germe çekme ve akabinde 200°C’de tavlama prosesiyle PDLA katkılı PLLA liflerinde yüksek oryantasyona sahip stereo kompleks yapılı kristalitlerin oluştuğunu bildirmiştir.

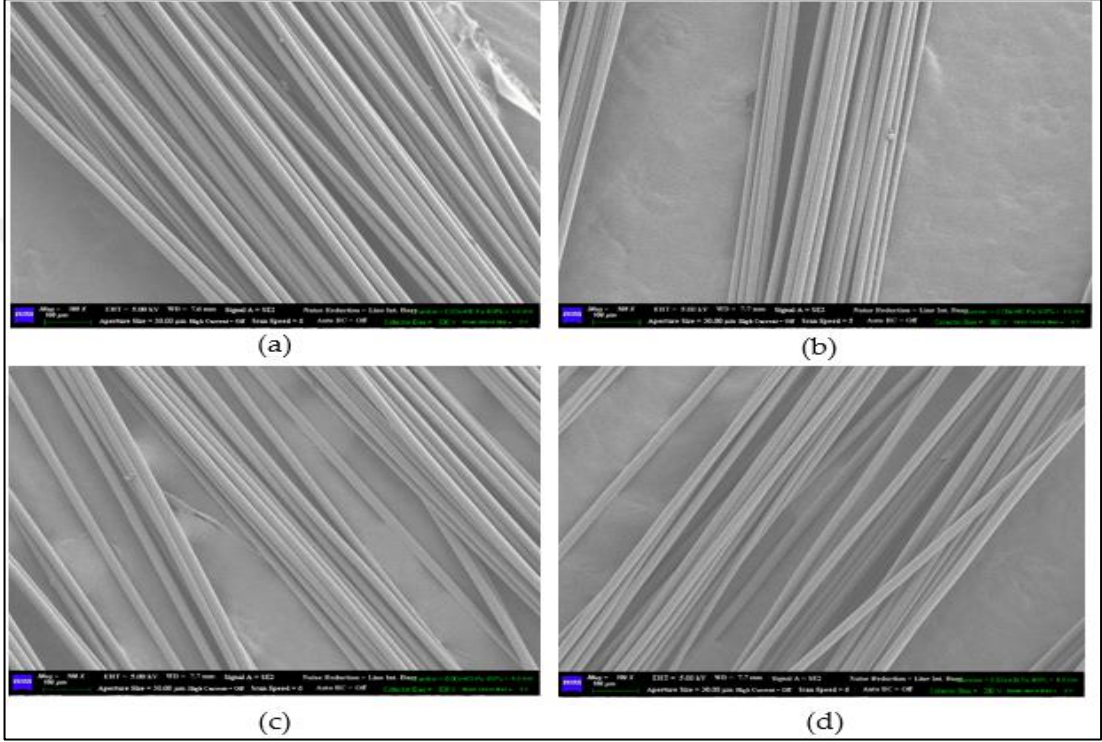
3.1.5 PDLA katkılı PLLA filament ipliklerin fiziksel performansları

PDLA katkılı filament ipliklerin fiziksel test sonuçları Çizelge 3.3’te verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere PDLA katkısı filament ipliklerin düzgünsüzlük değerini 0,87’den sırasıyla 0,96-1,2 ve 1,29 değerlerine yükseltmiştir. Düzgünsüzlük değerinin artması iplikte ince ve kalın yerlerin arttığı, bir başka deyişle de kütleli stabilitenin azaldığı anlamına gelmektedir. Kopma uzama değeri FY-L ipliğinde %34 değerindeyken, FY-LD-9 ipliğinde %40 değerine ulaşarak yüksek bir artış göstermiştir. Mukavemet sonuçlarında ise kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Srithep ve diğ. (2019) enjeksiyon kalıplama yöntemiyle PLLA polimerinin içerisine %10-90 oranlarında PDLA polimeri katmış, karışımları analiz ettiklerinde PDLA katkı oranı arttıkça mukavemet değerinin azaldığını, uzama değerinin ise arttığını tespit etmişlerdir. Bu sonuçlar PDLA katkısının tez hipotezinde öngörüldüğü şekilde iplik kırılabilirliğini, hipotezimizi destekler şekilde, azalttığını göstermektedir. Kaynama çekme testinde katkısız iplik %51 çekme değerine sahipken, PDLA katkılı ipliklerin kaynama çekme değerleri ciddi biçimde artmış, %67, %69 ve %71 değerleri elde edilmiştir. Amorf bölgelerin yapı içerisinde artmasıyla kaynama çekme değerinin arttığı bilinmektedir. Kaynama çekme değerinde tespit edilen bu yüksek artış, DSC analizlerinden hesaplanan kristalinite değerlerindeki azalmayı destekleyen bir göstergedir. Fiziksel test sonuçları, üretilen filament ipliklerin endüstriyel ölçekte dokuma, örme proseslerinde kullanıma uygun olduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 3.3 : Karışım ipliklerinin fiziksel test sonuçları.

İplik Kodu	Düzgünsüzlük (%)	Düzgünsüzlük cV (%)	Kopma Uzama (%)	Kopma Uzama cV (%)	Mukavemet (cN/ dtex)	Mukavemet cV (%)	Kaynama Çekme (%)
FY-L	0,87	2,32	34,26	2,80	2,52	3,05	51,00
FY-LD-3	0,96	2,55	37,08	3,12	2,63	3,20	67,10
FY-LD-6	1,20	2,35	36,18	2,94	2,55	3,60	69,00
FY-LD-9	1,29	2,79	40,08	3,32	2,45	3,45	71,00

İpliklere ait boyuna yönde SEM analiz görüntüleri Şekil 3.8’de verilmiştir. Şekil 3.8’den de görüleceği üzere tüm iplikler boyuna yönde homojen yapıya sahiptir. PDLA katkısının beklendiği üzere ipliğin yüzey morfolojisine herhangi bir etkisi olmamıştır. Şekil 3.8 üretilen tüm filament ipliklerin, endüstriyel boyutta stabil yapıda başarıyla üretildiğinin en önemli göstergelerinden biridir. Üretilen filament iplikler yaklaşık 25 µm çapındadır.



Şekil 3.8 : Filament ipliklerin SEM görüntüleri (a) FY-L ipliği, (b) FY-LD-3 ipliği, (c) FY-LD-6 ipliği, (d) FY-LD-9 filament ipliklerine yönelik SEM analizleri

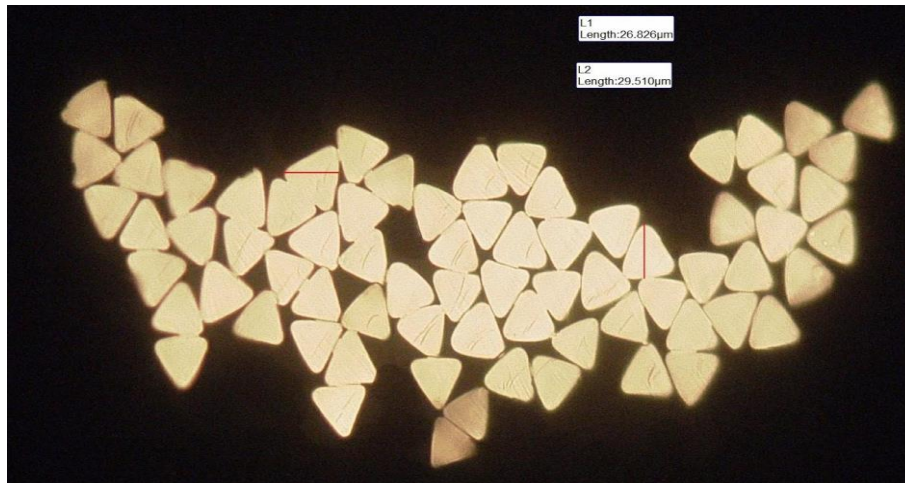
3.2 PLLA Polimerinden Özel Kesit Şekillerinde Üretilen Filament İpliklerin Yapısal ve Fiziksel Özelliklerinin Karakterizasyon Bulguları

3.2.1. Özel kesitli PLLA filament ipliklerin optik görüntüleri

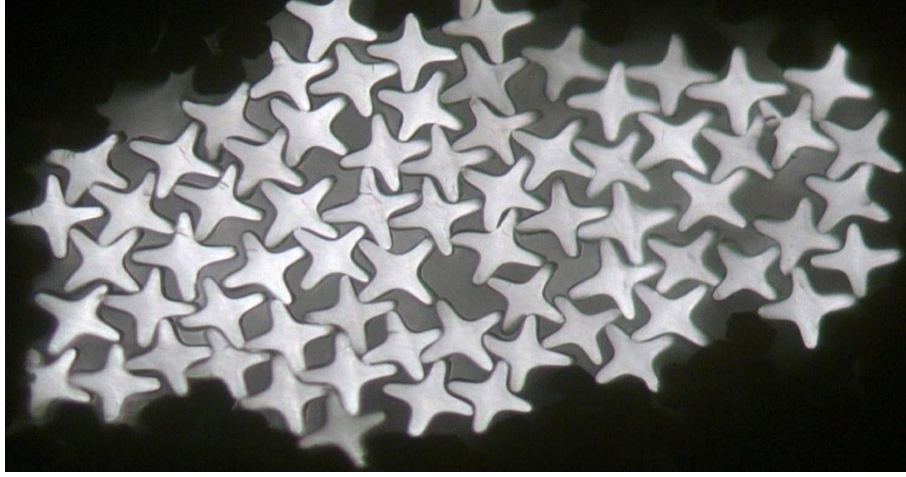
PLLA polimerinden üretilen özel kesitli ipliklerin kesitleri, optik mikroskop görüntülerinden de görüleceği üzere (Şekil 3.9 -Şekil 3.14) düze ekipmanındaki orijinal kesit şekillerine oldukça yakın olarak elde edilmiştir. Bu da iplik çekim parametrelerinin optimize edildiğini göstermektedir. PLA ipliklerin bozunma davranışlarını karşılaştırmak adına en yaygın kullanılan dairesel kesitli PET-Ro ipliği de üretilmiştir.



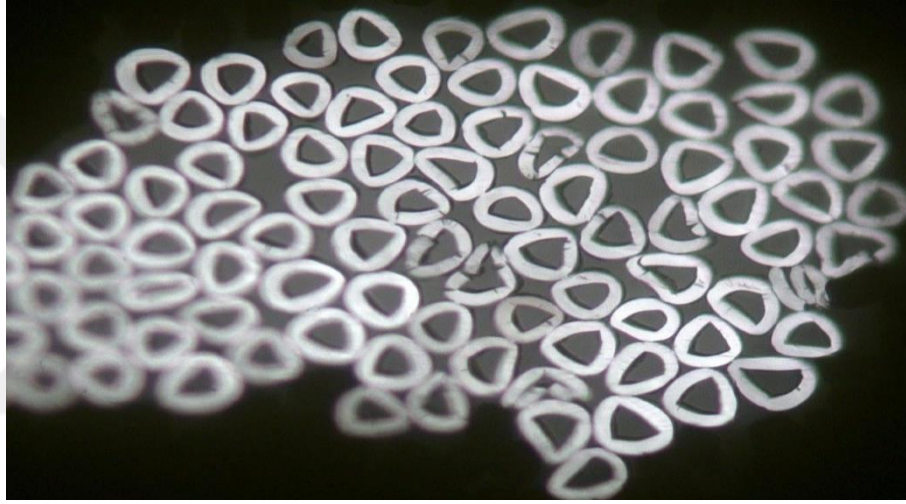
Şekil 3.9 : FY-L-Ro ipliği optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 3.10 : FY-L-Tr ipliği optik mikroskop görüntüsü.



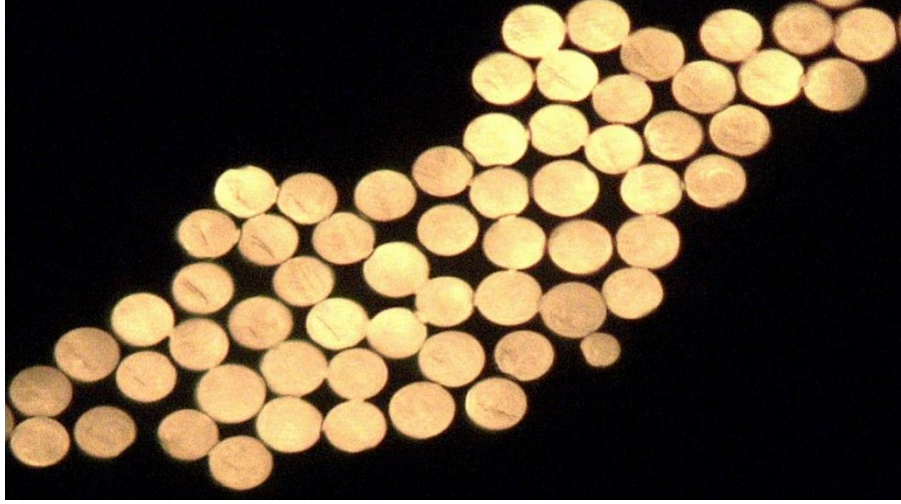
Şekil 3.11 : FY-L-Pl ipliği optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 3.12 : FY-L-Ho ipliği optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 3.13 : FY-L-F1 ipliği optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 3.14 : FY-PET-Ro ipliği optik mikroskop görüntüsü.

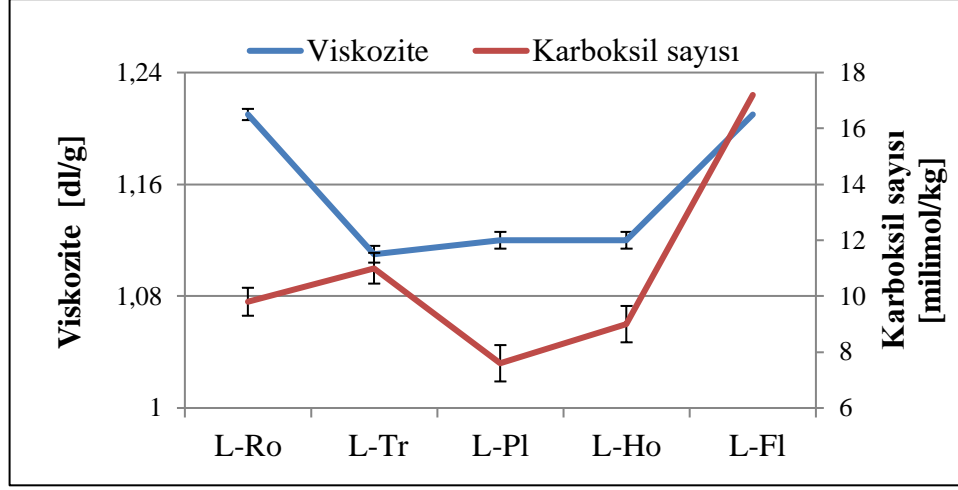
Çizelge 3.4’te özel kesitli ipliklerin çevre ve alan bilgileri verilmiştir. İplik yüzey çevresinde beklendiği gibi sırasıyla FY-L-Pl, FY-L-Ho dış ve FY-L-FI iplikleri en yüksek değerleri alırken, iplik yüzey alanında ise sırasıyla FY-L-Ho dış, FY-L-Ro ve FY-L-FI iplikleri en yüksek değerlerde ölçülmüştür.

Çizelge 3.4 : Özel kesitli ipliklerin filament çevre ve alan bilgileri.

İplik kodu	Filament çevresi (µm)	Filament yüzey alanı (µm ²)	Filament spesifik yüzey alanı (µm ² /gr)
FY-L-Ro	82,0	538	1,55
FY-L-Tr	86,9	292	0,83
FY-L-Pl	160,0	395	1,03
FY-L-Ho iç	64,0	326	-
FY-L-Ho dış	106,0	894	2,31
FY-L-FI	122,7	435	1,26
FY-PET-Ro	83,0	540	1,42

3.2.2. Özel kesitli PLLA ipliklerin viskozite ve karboksil sayıları

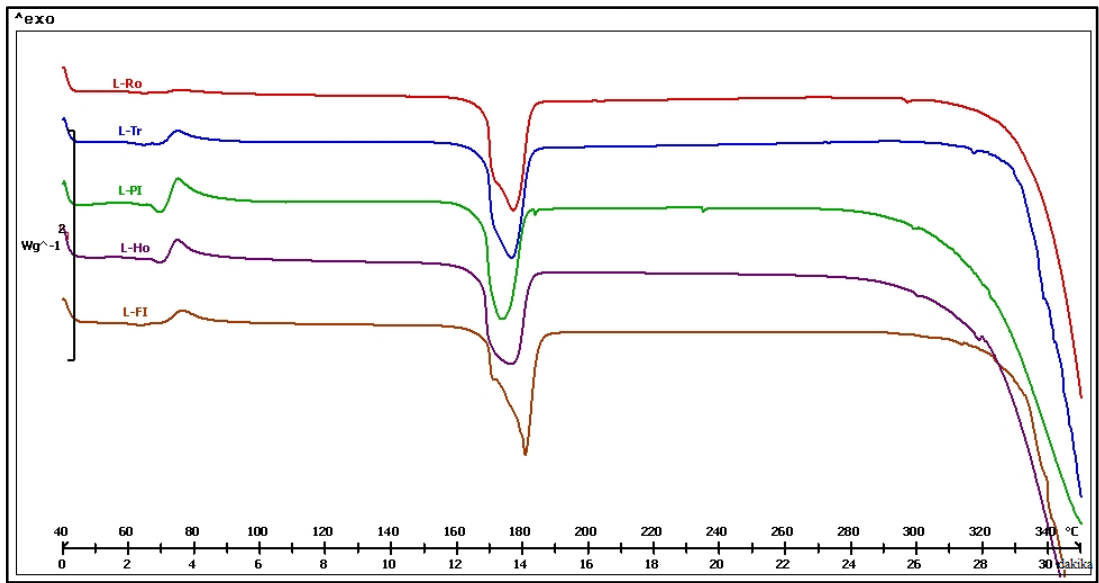
Özel kesitli ipliklerin viskozite ve karboksil sayıları Şekil 3.15’te verilmiştir. Şekil 3.15 incelendiğinde, en yüksek viskozite ve karboksil sayısına FY-L-FI ipliği sahipken, en düşük viskozitenin FY-L-Tr ve en düşük karboksil sayısının ise FY-L-Pl ipliğinde olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.15 : Özel kesitli ipliklerin viskozite ve karboksil sayısı değerleri.

3.2.3. Özel kesitli PLLA ipliklerin DSC analizleri

Şekil 3.16'da özel kesitli ipliklerin DSC termogramları verilmiştir. Termogramlar incelendiğinde; ipliklerde camlaşma noktasının neredeyse kaybolduğu, soğuk kristallenme alanının da oldukça küçüldüğü tespit edilmiştir. Özellikle FY-L-Ro ipliğindeki soğuk kristallenme alanının neredeyse kalmadığı tespit edilmektedir. FY-L-FI ipliğinde ise erime davranışı diğer iplik türlerine göre daha geniş ve derin bir eğriyle gerçekleşmiştir. Bu durumun oluşmasında, L-FI ipliğinin yüzey alanının göreceli olarak geniş olması ve dolayısıyla kristallenmesinin de daha geç tamamlanmasının rol oynadığı düşünülmektedir.



Şekil 3.16 : Özel kesitli PLLA ipliklerin DSC grafikleri.

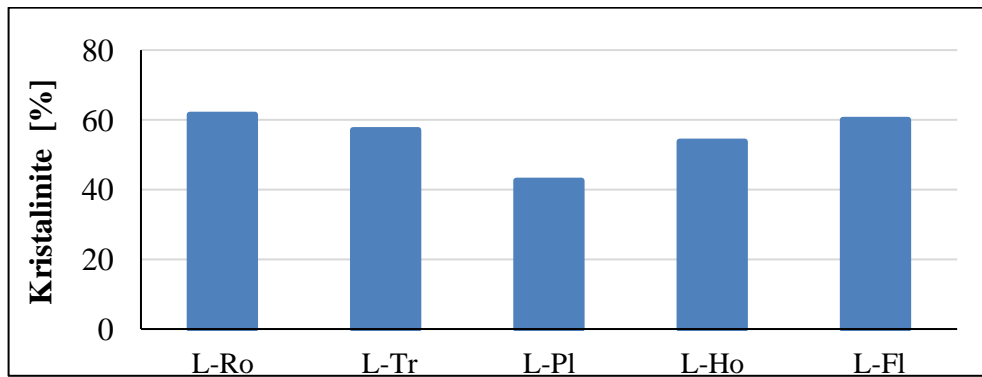
DSC termogramından elde edilen veriler Çizelge 3.5'te sunulmuştur. Çizelge 3.5 incelendiğinde L-Fl ipliğinin soğuk kristallenme erime sıcaklıklarında en yüksek değeri aldığı görülmektedir. Bununla beraber FY-L-Ho ipliğinin soğuk kristalizasyonda en düşük pik ve bitiş sıcaklıklarında olduğu tespit edilmiştir. Erime alanı incelendiğinde ise L-Pl ipliği en düşük pik ve bitiş sıcaklıklarına sahip olduğu görülmektedir. Erime alanının en geniş aralıkta seyrettiği iplik ise L-Ho olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 3.5 : Özel kesitli PLLA ipliklerin DSC analiz verileri.

İplik Kodu	Tc Başlangıç (°C)	Tc Pik (°C)	Tc Bitiş (°C)	Tm Başlangıç (°C)	Tm Pik (°C)	Tm Bitiş (°C)
L-Ro	71,0	75,5	83,8	168,7	176,9	182,2
L-Tr	70,6	74,8	83,0	168,6	176,1	182,0
L-Pl	71,0	75,0	83,8	167,9	173,2	180,5
L-Ho	71,0	74,8	81,6	167,6	175,4	181,9
L-Fl	71,4	76,3	83,9	168,7	180,0	184,3

*Tc: Soğuk kristalizasyon sıcaklığı, Tm: Erime sıcaklığı

Eşitlik 2.1'e göre hesaplanan % kristalinite değerleri Şekil 3.17'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde L-Pl ve L-Ho ipliklerinin sırasıyla %42,6 ve %53,7 oranlarıyla en düşük kristalinite değerlerini alırken, %61,5 ile L-Ro ve %60 oranıyla L-Fl ipliklerinin en yüksek % kristalinite değerlerini aldığı görülmektedir. Kara (2011) çalışmasında, farklı kesitlerdeki polipropilen liflerinin özelliklerini incelemiş benzer şekilde trilobal ve üçgen kesite kıyasla en yüksek kristalizasyon oranına dairesel kesitin sahip olduğunu tespit etmiştir. L-Ro ipliğine en yakın simetrik geometrideki L-Fl ipliğinin de yakın kristallenme oranına sahip olduğu görülmektedir. En düşük kristallenme oranına ise L-Pl kodlu ipliğin sahip olduğu tespit edilmiştir. L-Ro, L-Ho ve L-Fl gibi daha simetrik yapıdaki iplikler daha yüksek % kristaliniteye sahiptir.



Şekil 3.17 : Özel kesitli ipliklerin % kristalinite değerleri.

Çizelge 3.6’da özel kesitli PLLA filament ipliklerin fiziksel test sonuçları verilmiştir. Çizelge 3.6 analiz edildiğinde özel kesitler arasında en yüksek mukavemete L-Ho ve L-Ro ipliği sahipken, en düşük mukavemetin L-Pl ipliğinde olduğu görülmektedir.

En iyi düzgünsüzlük değerine L-Pl sahipken, en kötü değere L-Ho sahiptir. En yüksek uzamaya L-Ro ipliği sahipken, en düşük uzama L-Fl ipliğinde elde edilmiştir.

Çizelge 3.6 : Özel kesitli ipliklerin fiziksel test sonuçları.

İplik Kodu	Düzgünsüzlük	Düzgünsüzlük Cv %	Uzama	Uzama cV	Mukavemet (cN/dtex)	Mukavemet cV %	Kaynama Çekme %
L-Ro	1,74	2,17	37,83	7,13	2,57	2,56	50,90
L-Tr	1,42	1,78	35,79	9,60	2,37	4,17	50,80
L-Pl	1,38	1,72	23,28	4,70	1,92	1,42	50,50
L-Ho	2,05	2,56	27,03	5,72	2,66	3,36	43,60
L-Fl	1,69	2,10	24,10	3,73	2,17	2,26	45,37
PET-Ro	1,25	1,66	33,21	6,67	2,38	1,29	56,00

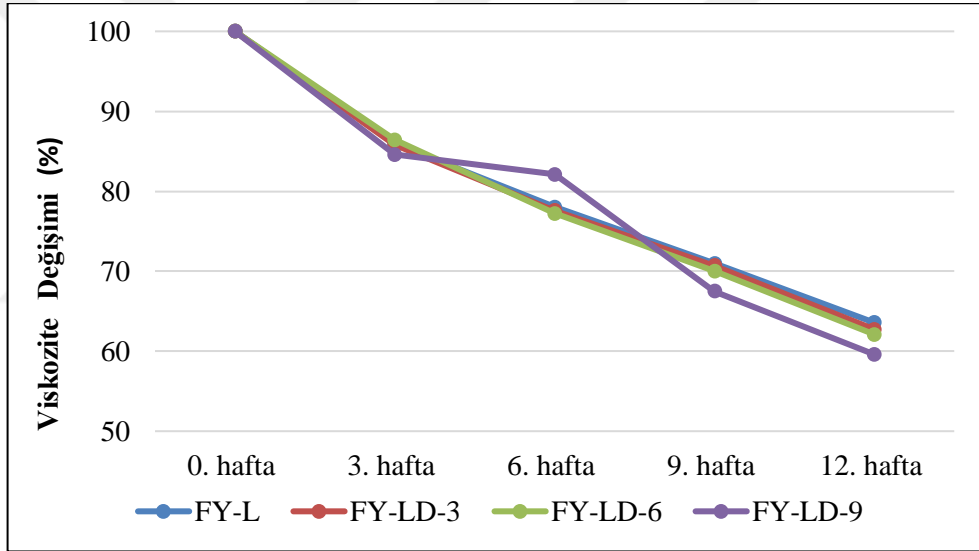
Benzer şekilde polyester ipliğiyle yapılan çalışmalarda da özel kesitli ipliklerin kopma-uzama değerlerinin dairesel kesite göre ciddi oranda düşük olduğu belirlenmiştir (Ömeroğulları ve diğ, 2011; Karaca ve diğ, 2015). Kaynama çekme testi sonucunda en yüksek değer L-Ro ipliğindeyken en düşük değer L-Ho ipliğinde tespit edilmiştir. PET-Ro ipliği ise fiziksel test sonuçlarındaki standart sapmaların düşüklüğüyle göze çarpmaktadır. Özçelik (2005) polyester filament ipliklerinde dairesel, içi boş dairesel, trilobal ve içi boş trilobal ipliklerle yaptığı çalışmalarda referans olarak alınan dairesel kesite göre içi boş kesitlerin aynı üretim parametrelerinde daha düşük mukavemet ve kaynama çekme değerlerine sahip olduğunu tespit etmiştir.

Sonuçlar topluca analiz edildiğinde, uzama ve mukavemet değerlerinin endüstriyel tekstil proseslerinde (dokuma, örme) kullanıma uygun olduğu değerlendirilmektedir.

3.3. PDLA Katkılı PLLA Filament İpliklerin ve Özel Kesitli PLLA Filament İpliklerin Şartlandırma Testi Sonrası Termal ve Hidrolitik Bozunmalarının Karakterizasyon Bulguları

3.3.1 PDLA katkılı PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası viskozite analizleri

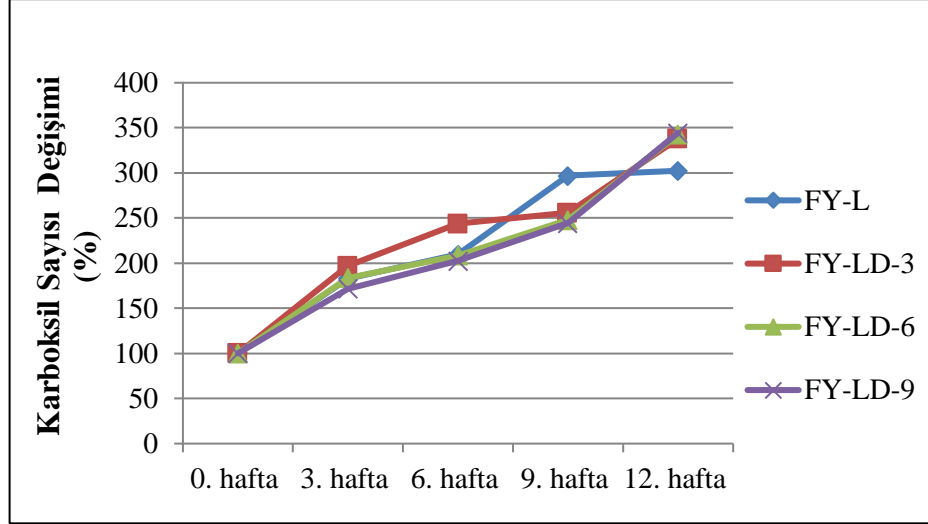
Karışım ipliklerin şartlandırma testi sonrası viskozite analizleri incelendiğinde (Şekil 3.18), şartlandırma testi öncesine göre FY-L ipliği %64, FY-LD-3 ve FY-LD-6 ipliği %62, FY-LD-9 ipliği ise başlangıç değerine göre %60 seviyesine gerilemiştir. En fazla kaybı FY-L-9 ipliğinde olduğu tespit edilmiştir. Viskozitedeki kayıp, şartlandırma testi sonrası termal ve hidrolitik bozunma etkisiyle molekül zincirlerinin daha kısa zincirli moleküllere dönüştüğünü ortaya koymaktadır.



Şekil 3.18 : PDLA katkılı PLLA ipliklerin viskozite değişimleri.

3.3.2 PDLA katkılı PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası karboksil sayısı

Karışım ipliklerin şartlandırma testi sonrası karboksil sayısı analizleri incelendiğinde (Şekil 3.19) tüm ipliklerin karboksil sayılarında artış olduğu tespit edilmiştir. Sırasıyla, FY-L ipliği şartlandırma testi öncesine göre %302, FY-LD-3 ipliği %338, FY-LD-6 ipliği %342 ve FY-LD-9 ipliği %345 seviyesine gelmiştir.

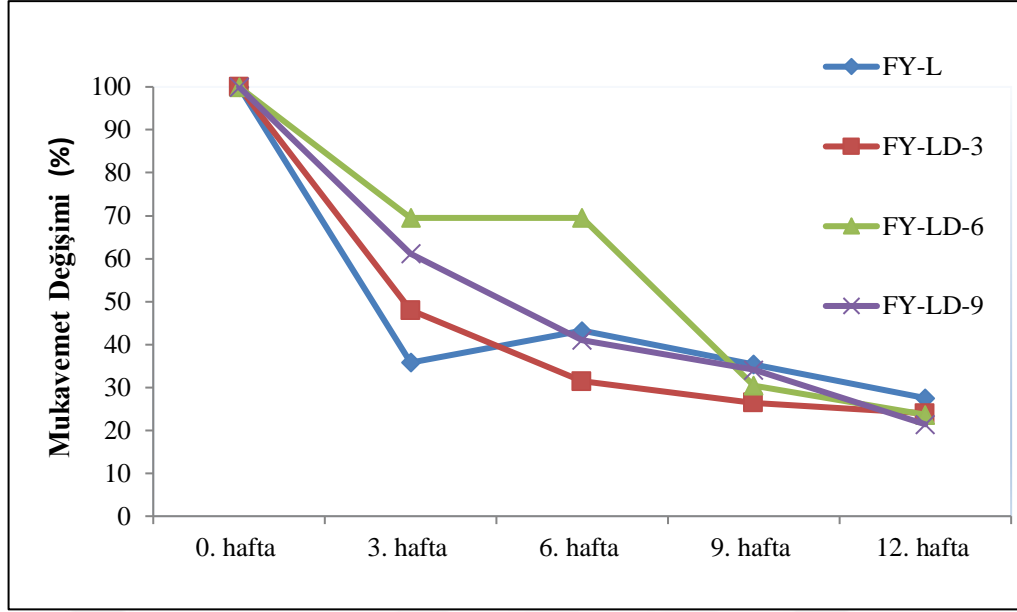


Şekil 3.19 : PDLA katkılı PLLA ipliklerin karboksil sayısı değişimleri.

Viskozite ve karboksil sayısı arasındaki zıt ilişki termal ve hidrolitik bozunma testleri sonrasında da tespit edilmiştir. PDLA katkısının PLLA ipliklerinin termal ve hidrolitik bozunmasını artırarak, açık uçlu karboksil grubu içeren daha küçük molekül zincirleri oluşturduğu düşünülmektedir. Literatürde, karboksil gruplarının zincir kırılmalarından sonra PLA'nın hidrolitik bozunmasını katalizör etkisiyle hızlandığı belirtilmiştir (Tsuji ve Ikada 2000; Zhou ve Xanthos 2008). Bununla birlikte literatürde PLA'nın termal ve hidrolitik bozunmasının, iç kısımlarda yüzeye göre daha fazla oluşmasının nedenini karboksil uç gruplarının oto katalizör etkisine dayandırmışlardır (Grizzi ve diğ., 1995; Li ve Maccarthy, 1999).

3.3.3 PDLA katkılı PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası mukavemet analizleri

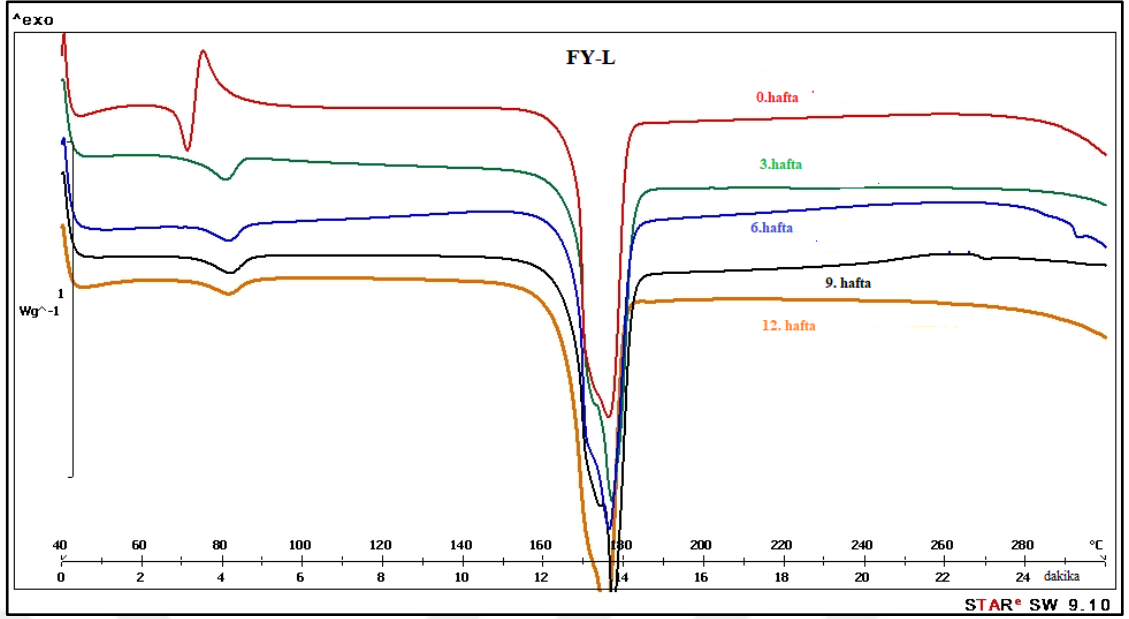
Şekil 3.20'de PDLA katkılı PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası mukavemet değişimleri verilmiştir. Şekil 3.19 incelendiğinde şartlandırma testi sonrası tüm ipliklerde yüksek oranda mukavemet kaybı olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar analiz edildiğinde; katkısız FY-L ipliğinde %76, FY-LD-3 %76,5, FY-LD-6 ipliğinde %76,5 %78,5 ve FY-LD-9 ipliğinde ise %78,5 oranında mukavemet kaybı olduğu tespit edilmiştir. Katkı oranının artması şartlandırma testi sonrası mukavemet kaybını artırıcı etki göstermiştir.



Şekil 3.20 : PDLA katkılı PLLA ipliklerin mukavemet değişimi.

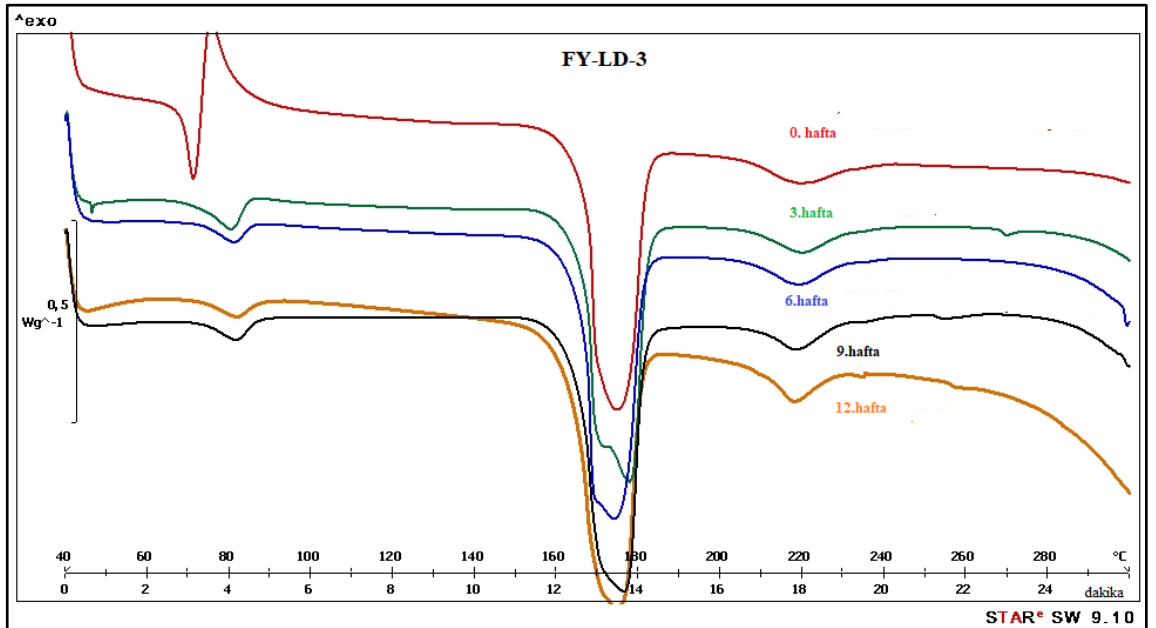
3.3.4 PDLA katkılı PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası DSC analizleri

Şekil 3.21’de FY-L ipliğinin şartlandırma testi sonrası DSC termogramları verilmiştir. Şekil 3.21 incelendiğinde şartlandırma testi öncesi görülen soğuk kristallenme alanının tamamen kaybolduğu görülmektedir. Test sırasında uygulanan nemin ipliğin yapısına çekilmesi ve sonrasında sıcaklıkla da bir kısmının buharlaşması sonucu olarak 80°C’de pik oluştuğu düşünülmektedir. Erime sıcaklığını gösteren 175°C civarındaki endotermik bandın, şartlandırma esnasında uzunlukları kısalan makromoleküllerin tavlama benzer bir şekilde daha iyi kristaller oluşturarak, bandın daha yüksek sıcaklıklarda daha keskin pik göstermesine neden olduğu düşünülmektedir.



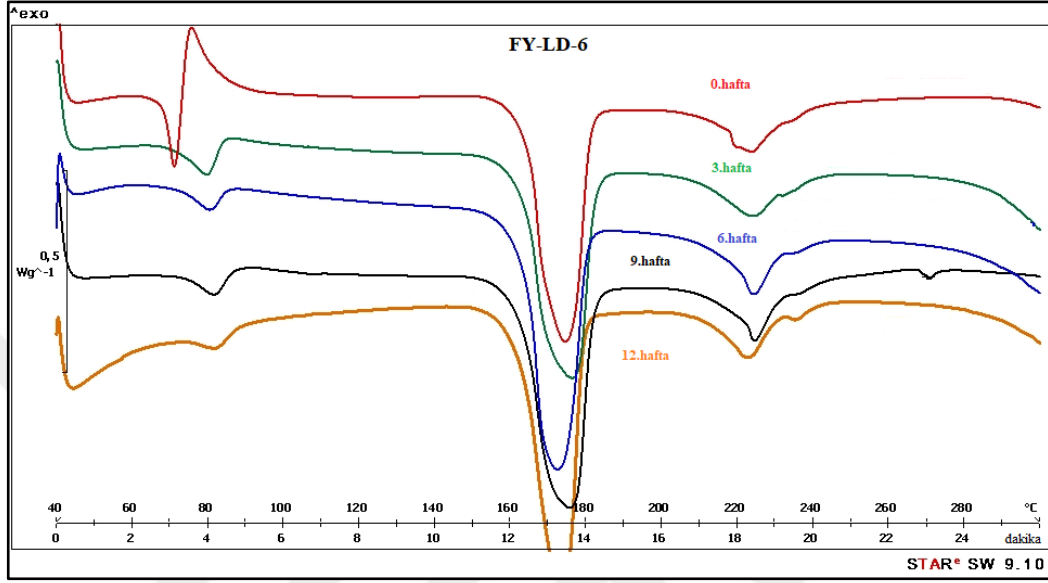
Şekil 3.21 : FY-L ipliği şartlandırma testi sonrası DSC termogramları.

Şekil 3.22’de FY-LD-3 ipliğinin şartlandırma testi sonrası DSC termogramı verilmiştir. Şekil 3.21 incelendiğinde şartlandırma testi öncesi görülen soğuk kristallenme alanının tamamen kaybolduğu görülmektedir. Termogramdaki 175°C civarındaki endotermik bandın, şartlandırma esnasında uzunlukları kısalan makromoleküllerin tavlama benzer bir şekilde daha iyi kristaller oluşturarak, bandın daha yüksek sıcaklıklarda daha keskin pik gösterdiğine neden olduğu düşünülmektedir.



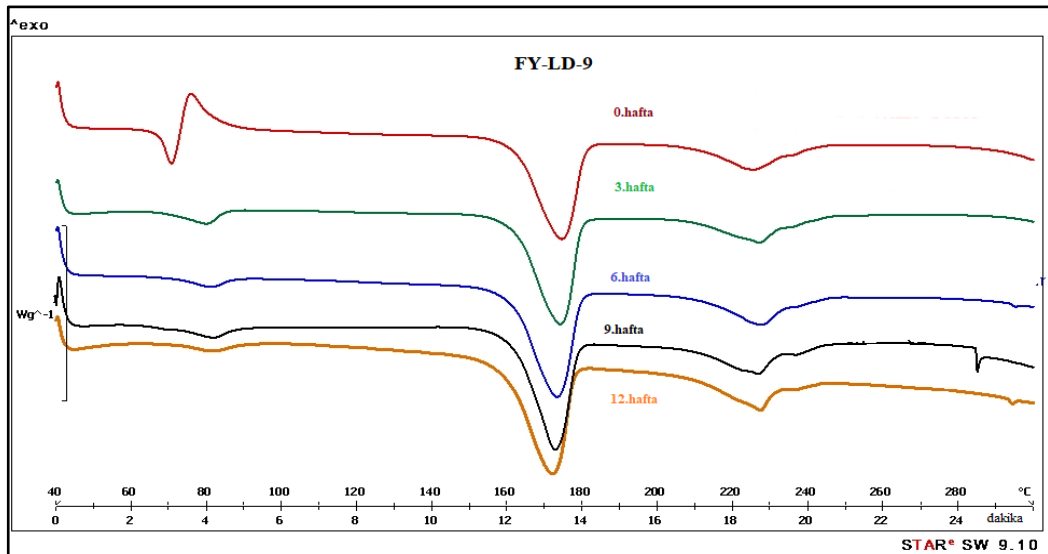
Şekil 3.22 : FY-LD-3 ipliği şartlandırma testi sonrası DSC termogramları.

Şekil 3.23’de FY-LD-6 ipliğinin şartlandırma testi sonrası DSC termogramı verilmiştir. Şekil 3.22 incelendiğinde şartlandırma testi öncesi görülen soğuk kristallenme alanının tamamen kaybolduğu görülmektedir. Şartlandırma testi sonrası erimenin başlangıç sıcaklığı geriye gelirken, bitiş sıcaklığıysa bir miktar ileriye kaymıştır.



Şekil 3.23 : FY-LD-6 ipliği şartlandırma testi sonrası DSC termogramları.

Şekil 3.24’te FY-LD-9 ipliğinin şartlandırma testi sonrası DSC grafiği verilmiştir. Şekil 3.24 incelendiğinde şartlandırma testi öncesi görülen soğuk kristallenme alanının tamamen kaybolduğu görülmektedir. Şartlandırma testi sonrası erimenin başlangıç sıcaklığı geriye gelirken, bitiş sıcaklığıysa bir miktar ileriye kaymıştır.



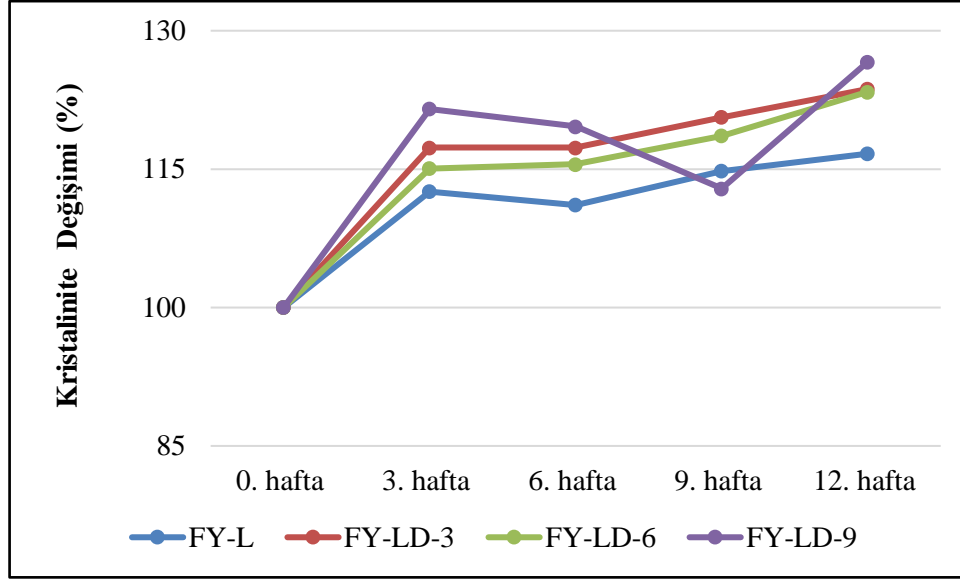
Şekil 3.24 : FY-LD-9 ipliği şartlandırma testi sonrası DSC termogramları.

Çizelge 3.7’de PDLA katkılı tüm ipliklerin şartlandırma testi sonrası DSC verileri toplu olarak verilmiştir. PDLA katkılı PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası DSC termogramları analiz edildiğinde tüm ipliklerde test öncesi görülen camsı geçiş ve soğuk kristallenme alanlarının şartlandırmanın başlamasıyla yok olduğu tespit edilmiştir. PDLA katkısının yapıya dahil olması tüm ipliklerde erimenin başlama ve bitiş sıcaklıklarını düşürücü yönde etki etmiş ve erime alanını da genişletmiştir.

Çizelge 3.7: PDLA katkılı tüm ipliklerin şartlandırma testi sonrası DSC verileri.

Hafta	Filament iplik kodu	T _m (°C) başlangıç	T _m (°C) pik	T _m (°C) bitiş
0.hafta	FY-L	168,2	175,8	180,5
12. hafta		165,5	175,0	179,6
0.hafta	FY-LD-3	167,0	174,2	181,9
12. hafta		163,8	174,2	180,5
0.hafta	FY-LD-6	164,3	174,3	181,1
12. hafta		162,3	173,3	179,2
0.hafta	FY-LD-9	162,1	174,2	180,5
12. hafta		159,7	171,6	177,6

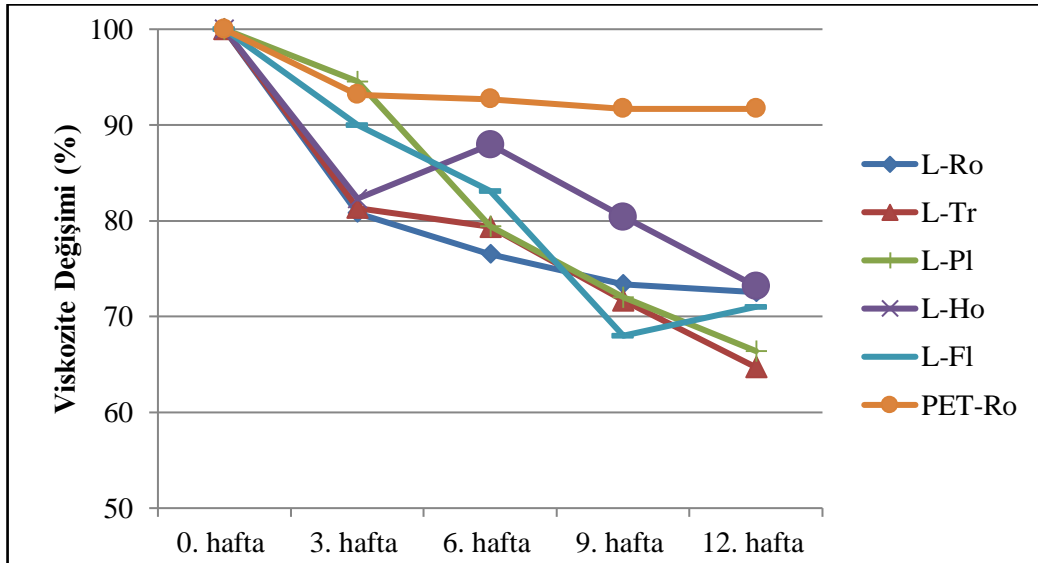
Şekil 3.25’te şartlandırma testi sonrası PDLA katkılı ipliklerin % kristalinite değişimleri verilmiştir. Şekil 3.25’e göre ısı ve nem uygulandığı şartlandırma testi sonrası tüm ipliklerin Eşitlik 2.1’e göre % kristalinite oranları artmıştır. Kristalinite oranları sırasıyla FY-L ipliğinde %116, FY-LD-3 ve FY-LD-6 ipliklerinde %123, FY-LD-9 ipliğindeyse %126 seviyesine yükselmiştir. Elsayy ve diğ. (2017) çalışmalarında PLA’nın hidrolitik bozunmasının daha çok amorf bölgelerde oluştuğunu ve bu nedenle kristalinitenin arttığını bildirmişlerdir. Ayrıca tavlama benzeri bir davranış ile nem ve sıcaklığın etkisi ile bir miktar kristalinite artmış olabilir.



Şekil 3.25: PDLA katkılı PLLA ipliklerin 0-3-6-9-12. hafta % kristalinite değişimleri.

3.3.5 Özel kesitli PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası viskozite analizleri

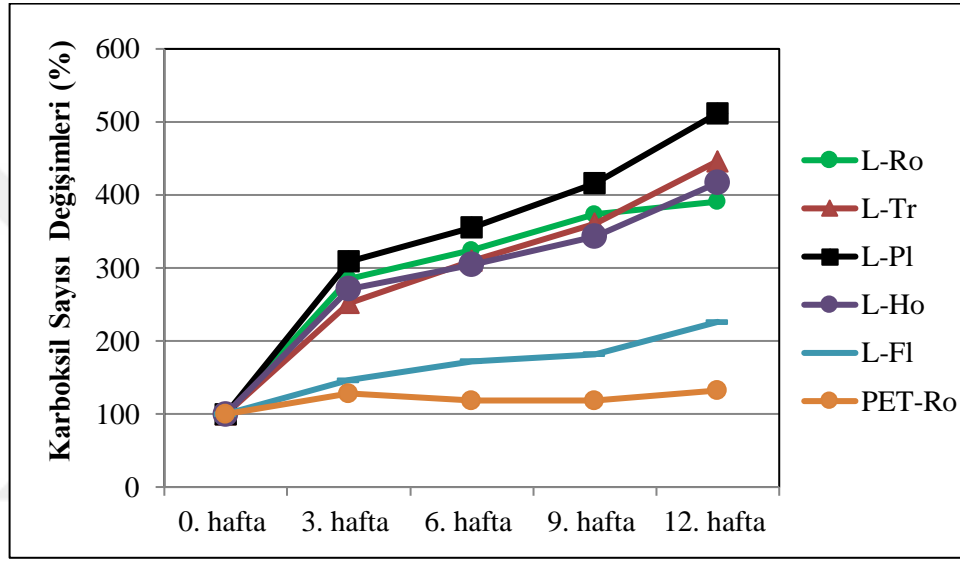
Özel kesitli PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası viskozite değişimleri incelendiğinde (Şekil 3.26), viskozite değerindeki azalma en az L-Ro ve L-Ho ipliklerinde gözlenirken, en fazla azalışınsa L-Tr ve L-Pl ipliklerinde olduğu tespit edilmiştir. Referans olarak alınan PET-Ro ipliğinin viskozite değeri ise çok az bir azalma göstermiştir. Bu durum PET ipliğinin termal ve hidrolitik koşullara karşı PLA ipliğine göre çok daha dayanıklı olduğunu bir kez daha ortaya koymaktadır.



Şekil 3.26 : Özel kesitli PLLA ipliklerin viskozite değişimleri.

3.3.6 Özel kesitli PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası karboksil sayısı

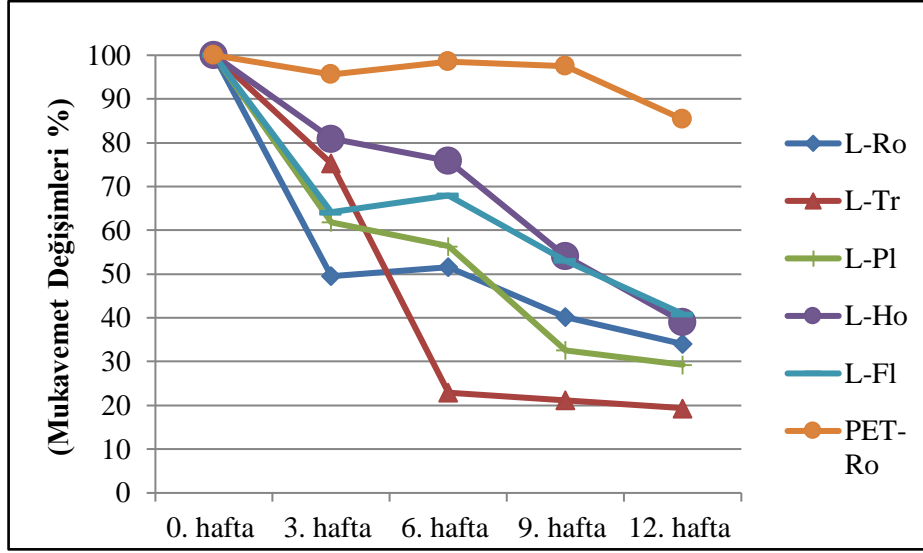
Özel kesitli PLLA ipliklerin termal ve hidrolitik şartlandırma testi sonrası karboksil sayısı değişimleri incelendiğinde (Şekil 3.27) en fazla artışın L-Pl ipliğinde, en az artışın ise L-FI ipliğinde olduğu tespit edilmiştir. L-Ro, L-Tr ve L-Ho ipliklerinde ise yakın karboksil sayısı artışları görülmüştür. Referans olarak alınan PET-Ro ipliğinde ise karboksil sayısında çok az bir artış tespit edilmiştir. L-Pl ve L-Tr deki karboksil grubu oranındaki artışlar bu iki ipliğin viskozite testindeki en fazla düşüşe sahip olmasıyla zıt ilişkilerinin devamı olarak görülmektedir.



Şekil 3.27 : Özel kesitli ipliklerin 0-3-6-9-12. hafta karboksil değişimleri.

3.3.7 Özel kesitli ipliklerin şartlandırma testi sonrası mukavemet analizleri

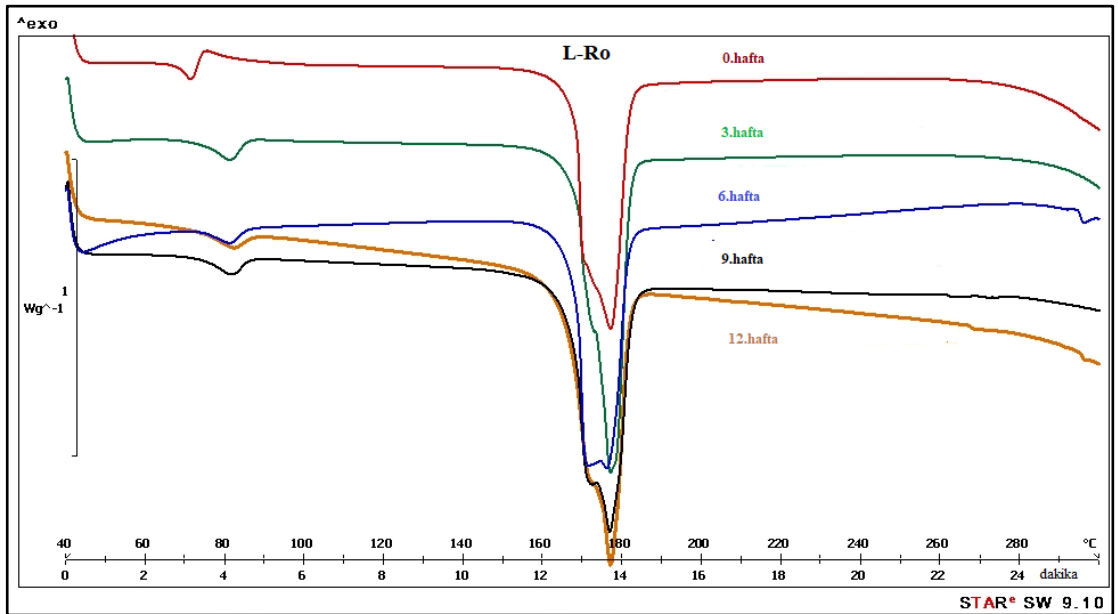
Özel kesitli ipliklerin şartlandırma testi sonrası mukavemet değişimleri Şekil 3.28' de verilmiştir. Özel kesitli PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası mukavemet değişimleri incelendiğinde en fazla mukavemet kaybının ~ %80 oranında L-Tr ipliğinde, en az mukavemet kaybının ise ~ %60 oranında L-Ho ve L-FI ipliklerinde olduğu tespit edilmiştir. Referans olarak alınan PET-Ro ipliğinde ise en düşük miktarda ve ~ %15 oranında mukavemet azalması tespit edilmiştir.



Şekil 3.28 : Özel kesitli ipliklerin mukavemet değişimleri.

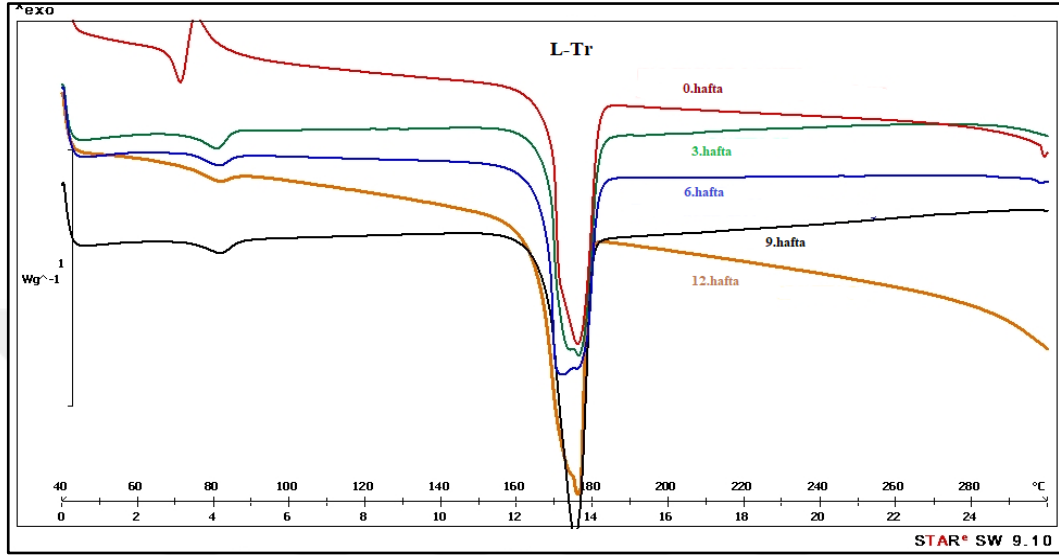
3.3.8 Özel kesitli PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası DSC analizleri

L-Ro ipliğinin şartlandırma testi sonrası DSC analizi Şekil 3.29’da verilmiştir. L-Ro ipliğinde şartlandırma testinin başlamasıyla beraber soğuk kristallenme alanının yok olduğu tespit edilmiştir. L-Ro ipliğinde şartlandırma sonrası erime alanında yatayda büyümesiyle beraber dikeyde de keskin piklerin oluştuğu tespit edilmiştir. Sadece 6. hafta termogramında çift pik oluşumu tespit edilmiştir. Test sırasında uygulanan nemin ipliğin yapısına çekilmesi ve sonrasında sıcaklıkla da bir kısmının buharlaşmasından dolayı 80°C’de pik oluştuğu düşünülmektedir. Bu pik diğer iplik türlerinde de tespit edilmiştir.



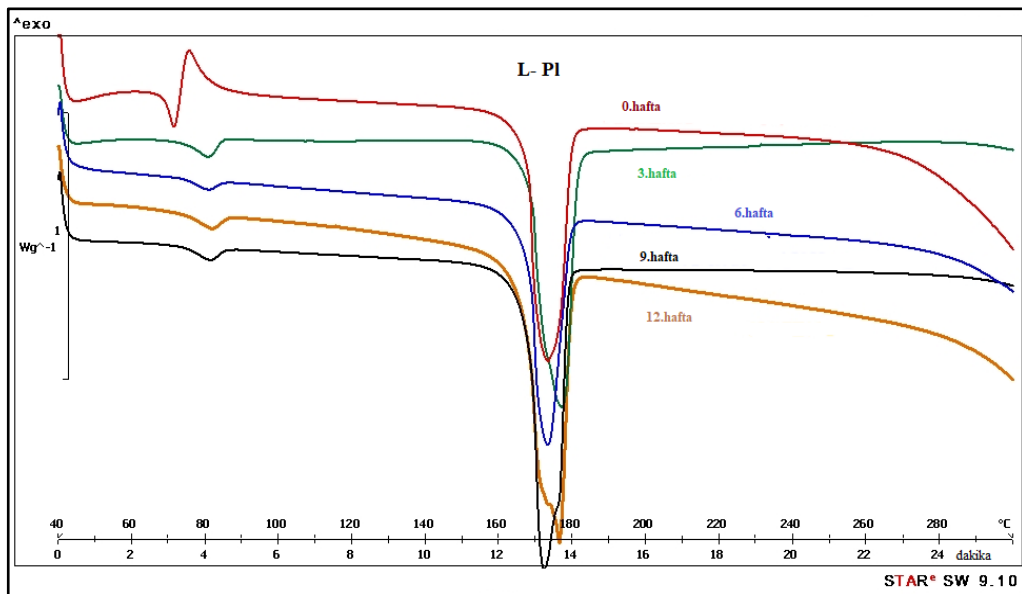
Şekil 3.29 : L-Ro ipliği şartlandırma sonrası DSC termogramları.

L-Tr ipliğinin şartlandırma testi sonrası DSC analizi Şekil 3.30'da verilmiştir. L-Tr ipliğinde şartlandırma testinin başlamasıyla beraber soğuk kristallenme alanının yok olduğu tespit edilmiştir. L-Tr ipliğinin de şartlandırma testi sonrası, erime alanında yatayda büyümesiyle beraber dikeyde de keskin piklerin oluştuğu tespit edilmiştir. Sadece 3. ve 6. hafta termogramlarında çift pik oluşumu tespit edilmiştir.



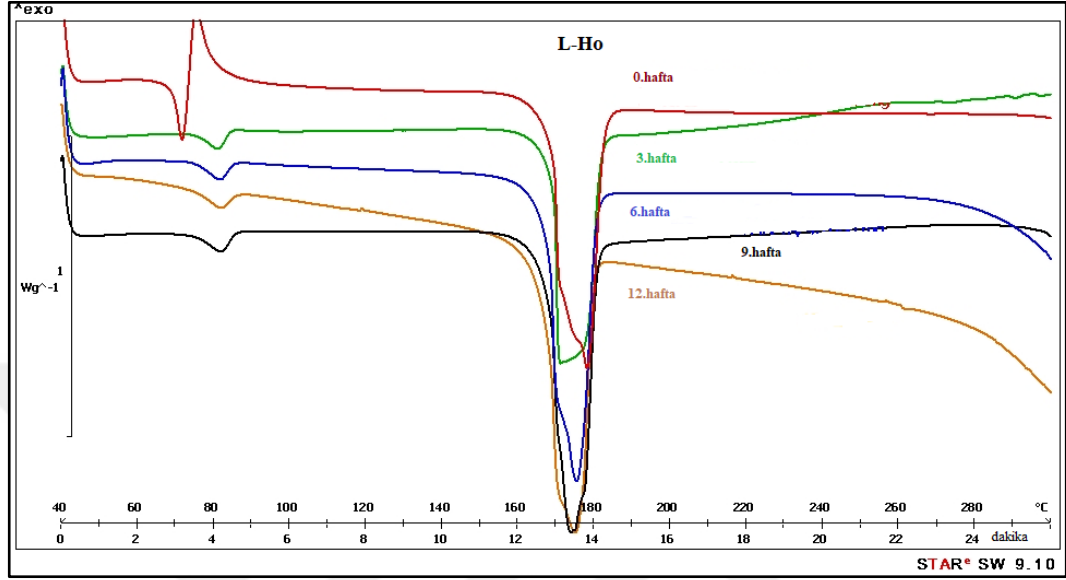
Şekil 3.30 : L-Tr ipliği şartlandırma sonrası DSC termogramları.

L-Pl ipliğinin şartlandırma testi sonrası DSC analizi Şekil 3.31'de verilmiştir. L-Pl ipliğinde şartlandırma testinin başlamasıyla beraber soğuk kristallenme alanının yok olduğu tespit edilmiştir. L-Pl ipliğinde şartlandırma sonrası erime alanının yatayda büyümesiyle beraber dikeyde de keskin piklerin oluştuğu tespit edilmiştir.



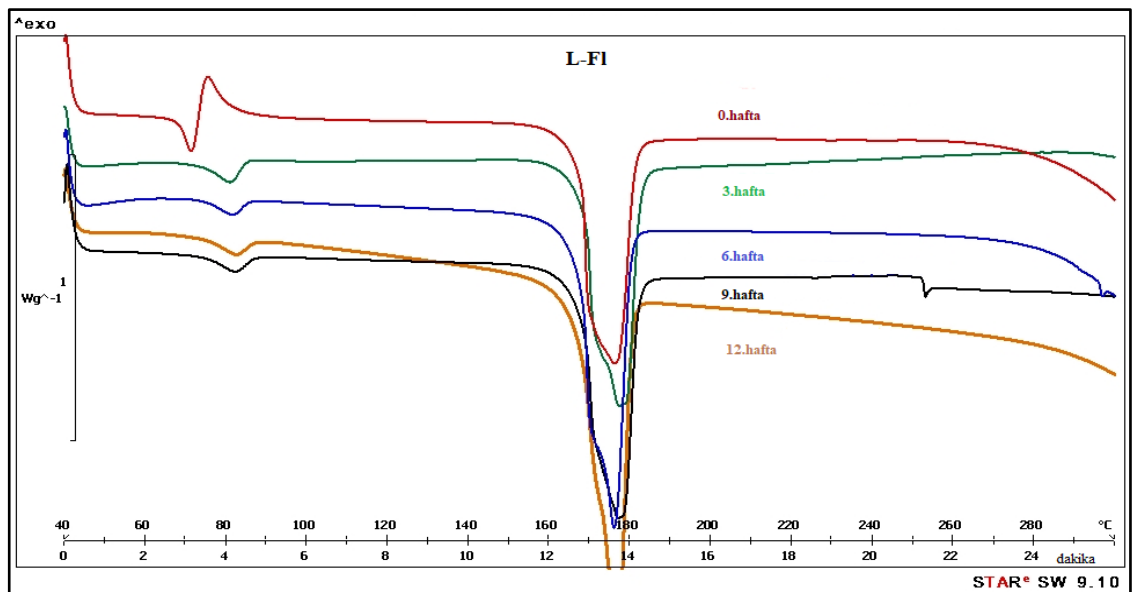
Şekil 3.31 : L-Pl ipliği şartlandırma sonrası DSC termogramları.

L-Ho ipliğinin şartlandırma testi sonrası DSC analizi Şekil 3.32’de verilmiştir. L-Ho ipliğinde şartlandırma testinin başlamasıyla beraber soğuk kristallenme alanının yok olduğu tespit edilmiştir. L-Ho ipliği şartlandırma sonrası erime alanının yatayda büyümesiyle beraber dikeyde de keskin piklerin oluştuğu tespit edilmiştir.



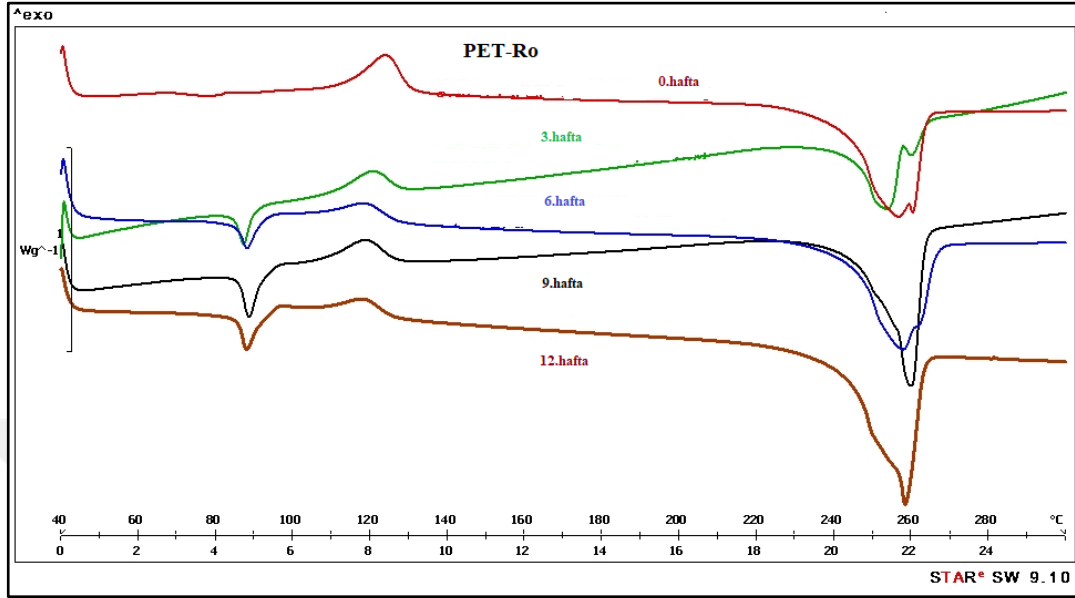
Şekil 3.32 : L-Ho ipliği şartlandırma sonrası DSC termogramları.

L-FI ipliğinin şartlandırma testi sonrası DSC analizleri Şekil 3.33’te verilmiştir. L-FI ipliğinde şartlandırma testinin başlamasıyla beraber soğuk kristallenme alanının yok olduğu tespit edilmiştir. L-FI ipliğinde şartlandırma sonrası erime alanının yatayda büyümesiyle beraber dikeyde de keskin piklerin oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.33 : L-FI ipliği şartlandırma sonrası DSC termogramları.

PET-Ro ipliğinin şartlandırma testi sonrası DSC analizleri Şekil 3.34'te verilmiştir. PET-Ro ipliğinde şartlandırma testinin başlamasıyla beraber soğuk kristallenme alanının yok olmadığı fakat azaldığı tespit edilmiştir



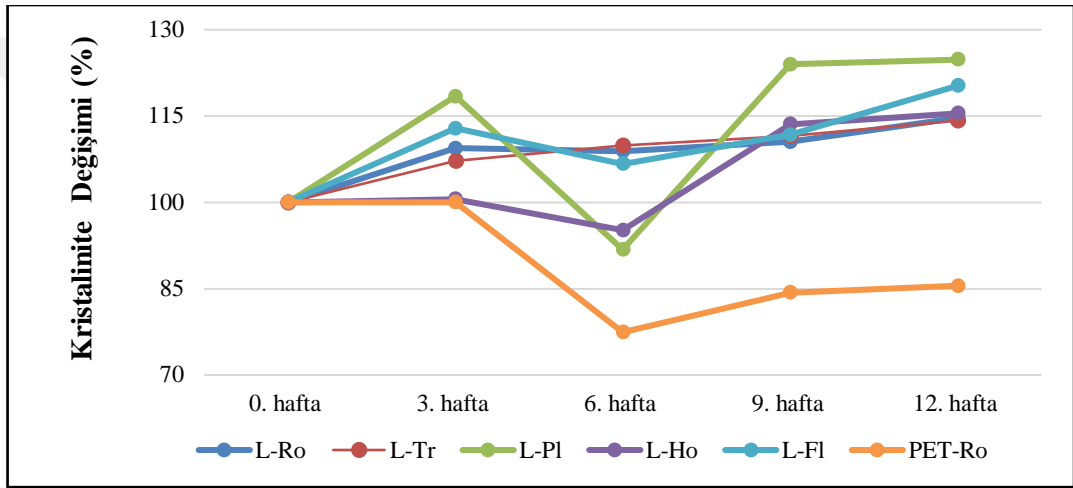
Şekil 3.34 : PET-Ro ipliği şartlandırma sonrası DSC termogramları.

Özel kesitli PLLA ipliklerinin tümü ve referans PET ipliğinin DSC analiz verileri Çizelge 3.8'de verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere 12 haftalık şartlandırma testi sonrasında özel kesitli ipliklerin genel olarak erime başlama sıcaklıkları düşmüş, erime pik sıcaklıklarıysa çok fazla değişmemiştir. L-Tr, L-Ho, L-Fl ipliklerinin erime bitiş sıcaklıklarında azalmalar tespit edilmiştir.

Çizelge 3.8 : Özel kesitli ipliklerin şartlandırma sonrası DSC verileri.

Hafta	Filament iplik kodu	T _m (°C) başlangıç	T _m (°C) pik	T _m (°C) bitiş
0. hafta	L-Ro	168,0	176,8	181,8
12. hafta		165,8	176,6	181,5
0. hafta	L-Tr	168,8	175,4	181,3
12. hafta		165,5	175,4	178,6
0.hafta	L-Pl	167,5	172,9	179,7
12. hafta		167,1	176,2	179,6
0. hafta	L-Ho	168,9	177,8	182,5
12. hafta		167,2	174,7	179,7
0. hafta	L-Fl	167,6	176,0	181,8
12. hafta		166,9	177,0	180,3
0. hafta	PET-Ro	245,0	257,6	265,0
12. hafta		251,8	258,0	263,1

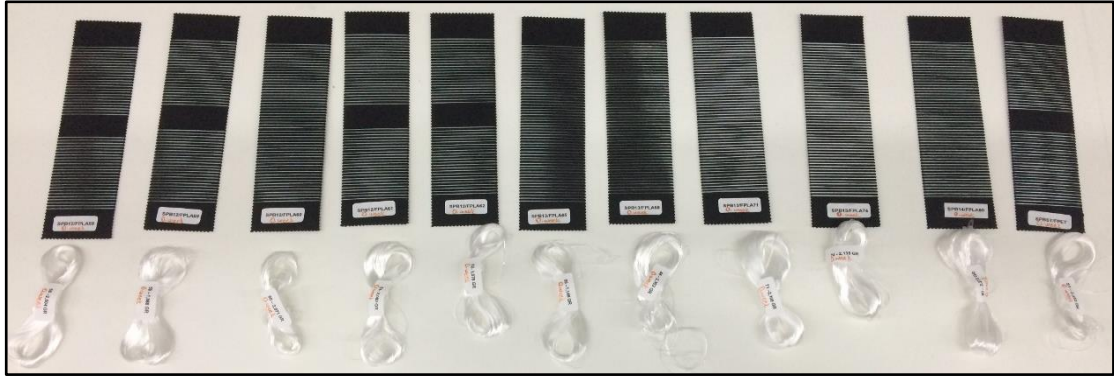
Şekil 3.35'te özel kesitli ipliklerin şartlandırma testi sonrası % kristalinite değişimleri verilmiştir. Şartlandırma testi sonrası DSC analizi verilerine göre özel kesitli tüm PLLA ipliklerin kristalin alanlarında artış olduğu tespit edilmiştir. L-Pl, L-Ho ve L-Fl kodlu PLLA ipliklerinde, 6.haftasında kristalinite bir miktar azalış görülse de sonrasında artış eğilimi görülmüştür. Sonuçlar, PLLA ipliklerine uygulanan ısının zaman içerisinde tavlama etkisi göstererek, daha kısa zincirli moleküllerin yeniden paketlenmesi ve toplam nihai kristalin alanı arttırdığı yönünde değerlendirilmiştir. Karşılaştırma yapmak için aynı teste tabi tutulan polyester ailesinin en çok üretilen ipliği olan dairesel kesitli PET-Ro ipliğinde ise yaklaşık %15 oranında kristalin alanda azalma tespit edilmiştir.



Şekil 3.35 : Özel kesitli ipliklerin şartlandırma sonrası kristalinite değişimleri.

3.3.9 Şartlandırma testi sonrası ipliklerin fiziksel görüntüleri

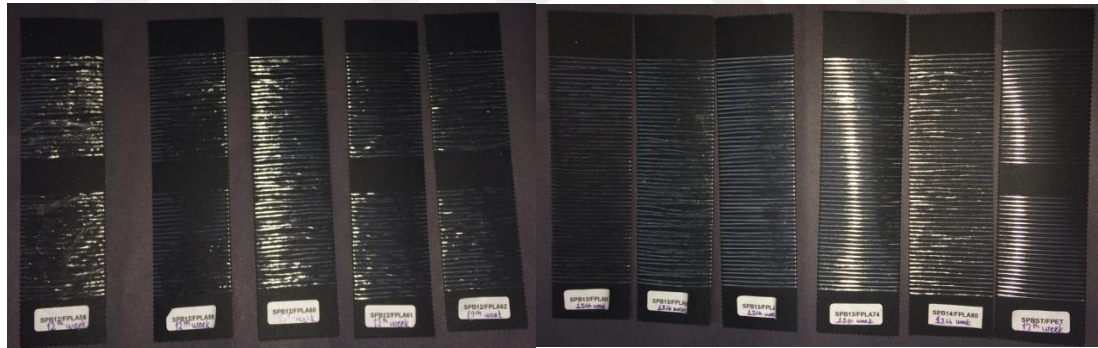
İpliklerin şartlandırma testi öncesi ve sonrası görüntüleri sırasıyla Şekil 3.36, 3.37 ve 3.38'de verilmiştir. Şekil 3.36 ve 3.37 incelendiğinde şartlandırma testi sonrası iplik numunelerinin bağıl nemden dolayı şişerek kabarık görüntü aldığı ve uygulanan ısıdan dolayı da daha mat renkte olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.36 : Sıfırıncı hafta PLA karışım ve öze kesitli ipliklerin çile ve kartela görünümleri.



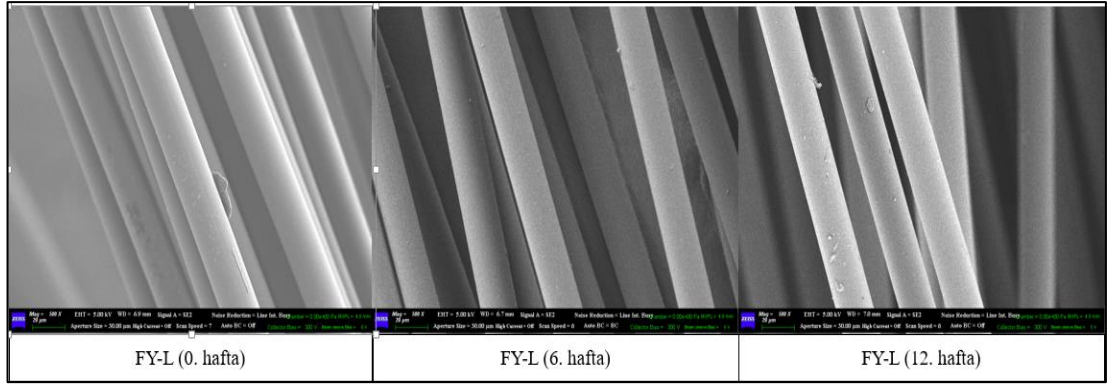
Şekil 3.37 : 12. hafta PLA karışım ve öze kesitli ipliklerin çile görünümleri.



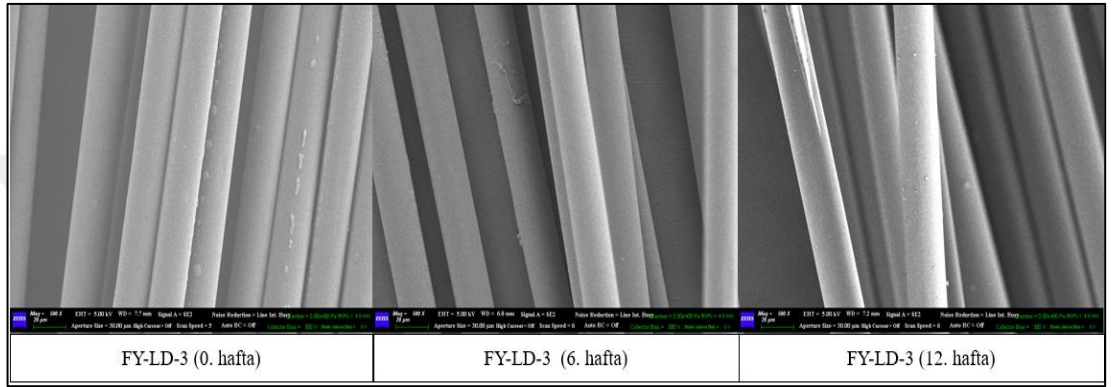
Şekil 3.38 : 12. hafta PLA karışım ve öze kesitli ipliklerin kartela görünümleri.

3.3.10 PDLA katkılı PLLA ipliklerin şartlandırma testi sonrası SEM görüntüleri

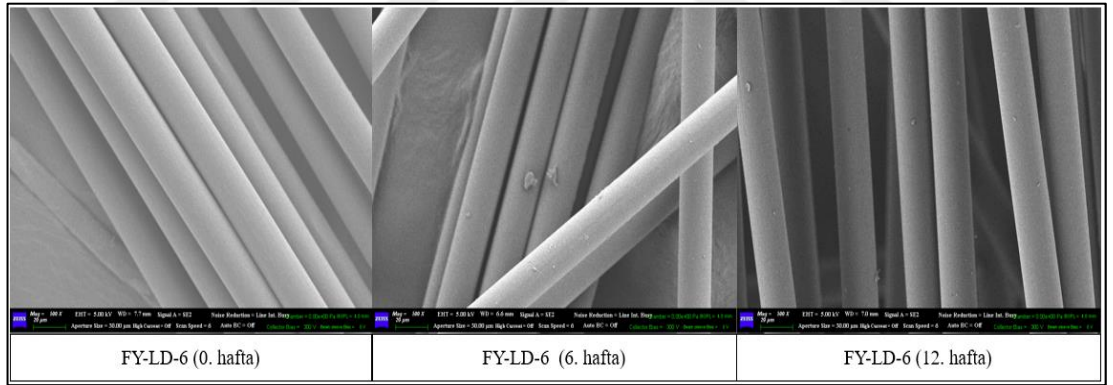
Karışım ipliklerin şartlandırma testi sonrası SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.39 - 3.42'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde şartlandırma sonrası iplik yüzey morfolojilerinde herhangi bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Literatürdeki çalışmalarda termal ve hidrolitik bozunmanın ipliğin iç yapısında yüzeye göre çok daha fazla olduğu önceki kısımlarda bildirilmiştir (Grizzi ve diğ., 1995; Li ve Maccarthy, 1999).



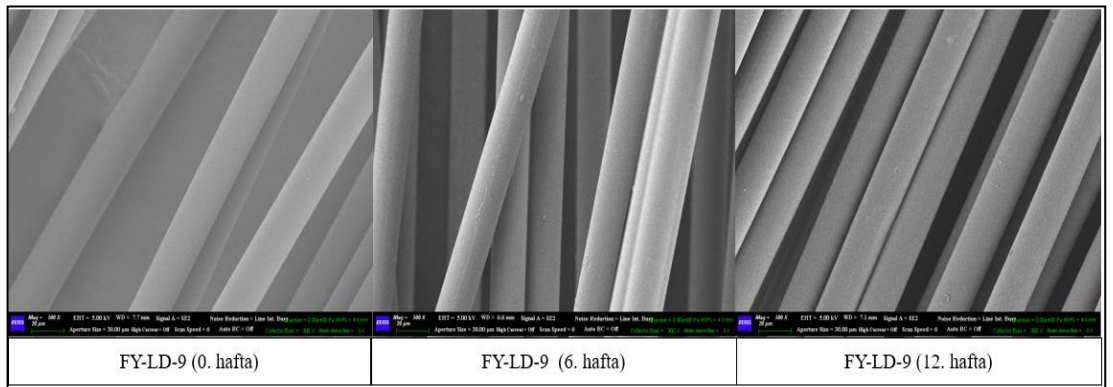
Şekil 3.39: FY-L ipliği SEM görüntüleri (0-6-12. haftalar).



Şekil 3.40 : FY-LD-3 ipliği SEM görüntüleri (0-6-12. haftalar).



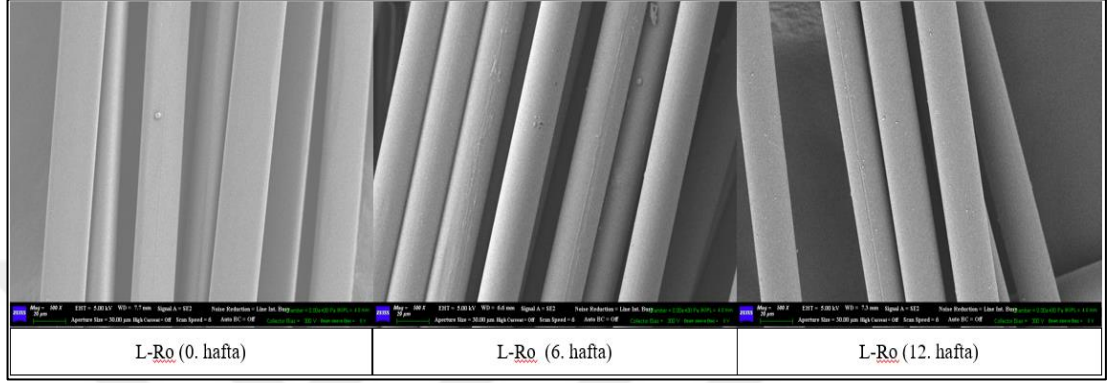
Şekil 3.41: FY-LD-6 ipliği SEM görüntüleri (0-6-12. haftalar).



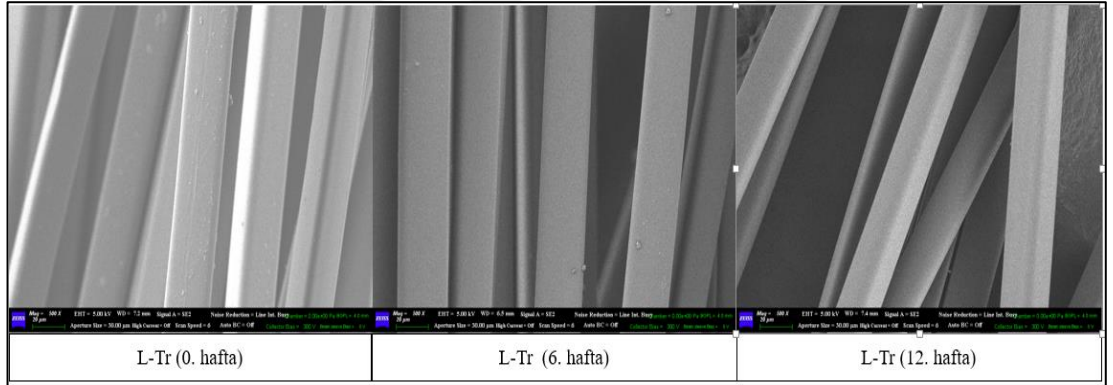
Şekil 3.42: FY-LD-9 ipliği SEM görüntüleri (0-6-12. haftalar).

3.3.11 Özel kesitli ipliklerin şartlandırma testi sonrası SEM görüntüleri

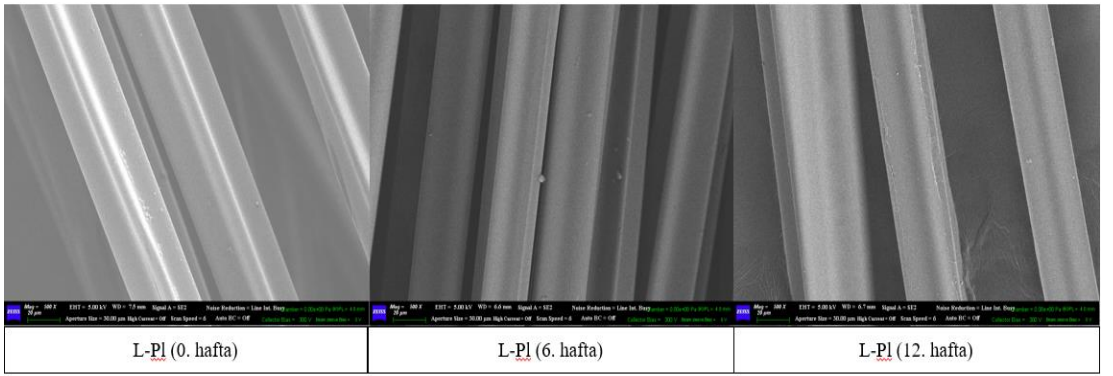
Özel kesitli PLLA ipliklerin ve PET-Ro ipliğinin şartlandırma testi sonrası SEM görüntüleri Şekil 3.43 - 3.48'de sunulmaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde şartlandırma sonrası iplik yüzey morfolojilerinde herhangi bir değişimin olmadığı gözlenmiştir.



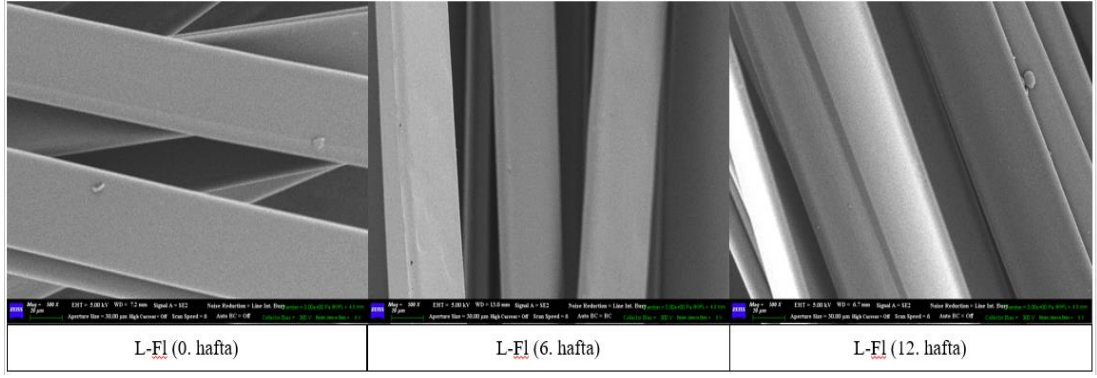
Şekil 3.43: L-Ro ipliği SEM görüntüleri (0-6-12. haftalar).



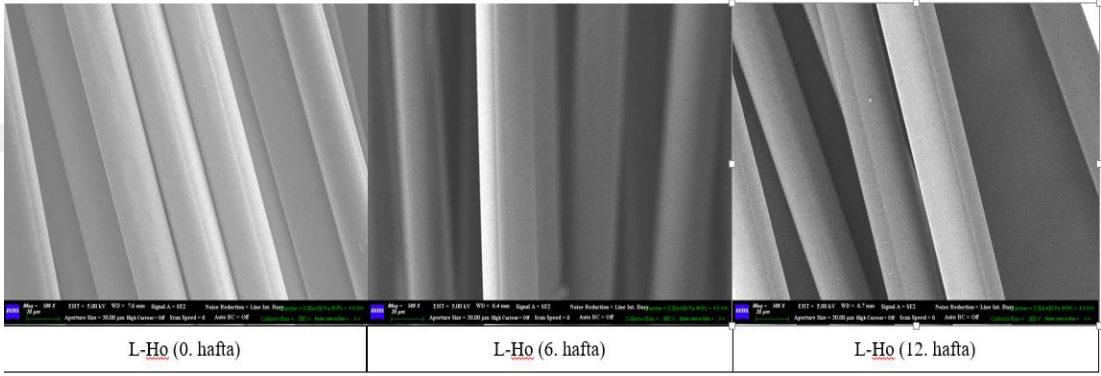
Şekil 3.44: L-Tr ipliği SEM görüntüleri (0-6-12. haftalar).



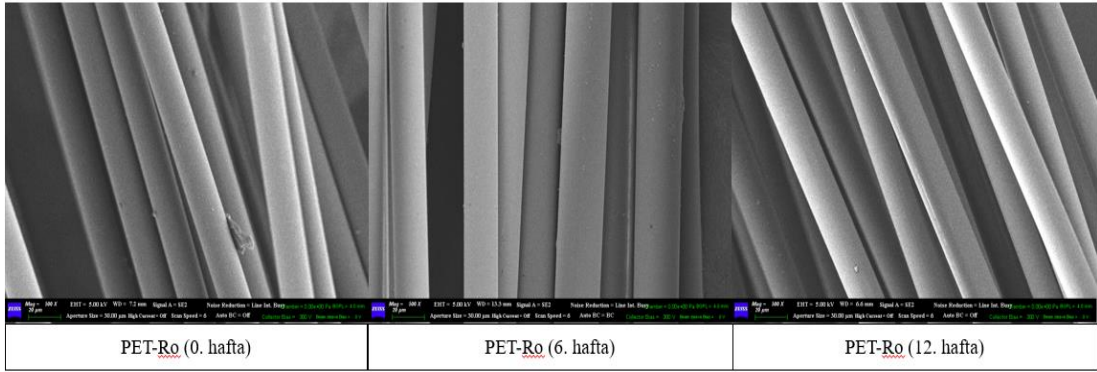
Şekil 3.45: L-Pl ipliği SEM görüntüleri (0-6-12. haftalar).



Şekil 3.46: L-Fl ipliği SEM görüntüleri (0-6-12. haftalar).



Şekil 3.47: L-Ho ipliği SEM görüntüleri (0-6-12. haftalar).



Şekil 3.48: PET-Ro ipliği SEM görüntüleri (0-6-12. haftalar).

4. SONUÇ ve ÖNERİLER

PLA polimeri mısır ve şeker kamışı gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilen, biyobozunur/biyogübrelenenebilir özellikte polyester ailesine ait termoplastik bir polimerdir. Kapalı döngüsü sayesinde biyobozunmadan sonra gübre haline dönüşümü, yeni bitkilerin gelişimine katkı sağlayarak, PLA'yı çevre dostu malzemeler sınıfına sokmuştur. PLA'nın ayrıca gıda/biyo uyumluluğu, yüksek LOI değeri, kendinden UV dayanım özelliği, düşük yoğunluğu, elastikliği ve daha birçok özelliği çevre dostu özelliğinin yanı sıra fonksiyonel ve yenilikçi bir polimer olduğunu da ortaya koymaktadır. Tüm bu eşsiz özelliklerinin yanında, PLA polimerinin proses edilebilirliğini zorlaştıran rijit yapısı ve yavaş biyobozunma özelliği PLA'nın özellikle endüstride kullanımındaki en önemli dezavantajları olarak görülmektedir.

PLLA polimeri, PLA türleri arasında en iyi termal/mekanik/bariyer özelliklerine sahip olduğundan bu tez çalışmasında ana polimer olarak kullanılmıştır. Tez çalışmasında öncelikle PLA'nın sert-kırılgan yapısını iyileştirmek adına PDLA polimeri farklı oranlarda (%3, %6 ve %9) PLLA polimerine katılarak karışımlar üretilmiş, sonrasında bu karışımlardan eriyikten çekim yöntemiyle PLLA/PDLA filament iplikleri endüstriyel ölçekte başarıyla üretilmiştir. PDLA katkısı karışım ve filament ipliklere paralel yönde etki ederek viskoziteyi azaltmış ve karboksil miktarını arttırmıştır. Bununla beraber PDLA katkısının hem karışımlarda hem de filament ipliklerde kristalinite değerini %20'ye yakın oranda düşürdüğü tespit edilmiştir. Filament ipliklerin fiziksel testlerinde ise kopma uzama ve kaynama çekme değerinin PDLA katkı oranının artmasıyla daha da arttığı tespit edilmiştir. Fiziksel test sonuçları PDLA polimer katkısıyla PLLA filament ipliklerin sert kırılma yapısının azaltılarak daha sünek yapıya filament ipliklerin üretildiğini ortaya koymuştur. Bununla birlikte PDLA katkısı PLLA filament ipliklerin eriyikten çekim prosesindeki üretim performanslarını iyileştirmiştir.

Tezdeki ikinci çalışma, özel kesitli (üçgen, artı, içi boş dairesel ve yassı) PLLA filament ipliklerin üretilmesi ve konvansiyonel dairesel kesite göre oluşan yüzey morfolojisi farklarının ipliğin yapısal ve fiziksel özelliklerine olan etkisinin araştırılmasıdır. Tüm özel kesitli iplikler başarıyla üretilmiş ve beklendiği gibi dairesel, içi boş dairesel ve yassı kesitli iplikler en fazla yüzey alanına sahipken üçgen ve artı kesitler ise en fazla yüzey çevresine sahip olmuştur. Tüm ipliklere aynı üretim

parametreleri uygulansa da L-Ro, L-Ho ve L-F1 gibi daha simetrik yapıdaki iplikler daha yüksek % kristalinite de üretilebilmişlerdir. İplik fiziksel testlerinde yine beklendiği gibi en simetrik ve uniform yapıda olan L-Ro ve L-Ho kodlu ipliklerden iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Tezin üçüncü kısmında ise PDLA katkılı PLLA filament iplikler ve özel kesitli PLLA filament iplikler termal ve hidrolitik bozunmalarının tespit edilmesi için şartlandırma testine tabi tutulmuştur. PLA'nın termal ve hidrolitik bozunmasının araştırılmasının amacı, PLA'nın en önemli dezavantajı olarak görülen yavaş biyobozunur özelliğinin iyileştirilmesine katkı sağlamaktır. Termal/hidrolitik bozunma yönünden oldukça dayanımlı olan konvansiyonel dairesel kesitli PET ipliği de sonuçları karşılaştırmak ve yorumlamak üzere referans olarak kullanılmıştır. Şartlandırma testi sonrasında PDLA katkı oranının artmasıyla mukavemet, viskozite ve % kristalinite değerleri büyük ölçüde azalmış olup, karboksil değeri de önemli ölçüde artmıştır. Tüm bu sonuçlar analiz edildiğinde, PDLA katkısının PLLA filament ipliklerin termal ve hidrolitik bozunmasını hızlandırdığını net biçimde ortaya konulmuştur.

Özel kesitli PLLA filament ipliklerde ise L-P1 ve L-Tr kodlu ipliklerin, yüksek mukavemet, yüksek viskozite kaybı ve yüksek karboksil değeri artışı nedeniyle diğer kesitlere göre çok daha hızlı termal ve hidrolitik bozunmaya uğradığı tespit edilmiştir. SEM analizleri termal ve hidrolitik bozunmanın literatürde de belirtildiği gibi ipliğin yüzeyinde değil iç yapısında meydana geldiğini göstermiştir. Tüm çalışmalara referans olması için alınan dairesel kesitli PET-Ro ipliği ise minimum mukavemet, viskozite kaybı ve karboksil artışı nedeniyle çok az termal ve hidrolitik bozunma göstermiştir.

Tez çalışmasından elde edilen bilgi birikimi ve deneyim sonrası gelecek çalışmalar için aşağıda belirtilen konular önerilmektedir:

- PLLA/PDLA filament ipliklerin ve özel kesitli PLLA filament ipliklerin biyobozunurluk testlerini gerçekleştirilmesi
- Masterbatch katkılarıyla fonksiyonel özellikte (alev geciktirici, antibakteriyel vb.) PLLA filament ipliklerin geliştirilmesi
- Özel kesitli PLLA filament ipliklerin konfor özelliklerinin (nem yönetimi, ısı yalıtımı tuşe, parlaklık vb) incelenmesi
- PLLA/PDLA filament ipliklerin boya alma davranışlarının araştırılması

KAYNAKLAR

- Abe, H., Takahashi, N., Kim, K. J., Mochizuki, M., & Doi, Y.** (2004). Thermal degradation processes of end-capped poly (L-lactide) s in the presence and absence of residual zinc catalyst. *Biomacromolecules*, 5(4), 1606-1614.
- Agrawal, A. K.** (2010). Spinning of poly (lactic acid) fibers.: *poly (lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and applications*. New York, ABD : John Wiley & Sons.
- Al-Itry, R., Lamnawar, K., & Maazouz, A.** (2012). Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polymer Degradation and Stability*, 97(10), 1898-1914.
- Auras, R. A., Singh, S. P., & Singh, J. J.** (2005). Evaluation of oriented poly (lactide) polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food service containers. *Packaging Technology and Science: An International Journal*, 18(4), 207-216
- Auras, R., Harte, B., & Selke, S.** (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular bioscience*, 4(9), 835-864.
- Auras, R., Lim, L.T, Selke, S.E.M., and Tsuji, H.** (2010). *Poly(lactic acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications*. New York, ABD : John Wiley & Sons.
- Bio twine is the twine of the future.** Erişim: 15 Mayıs 2019 <https://www.lankhorstyarns.com/bio-twine-is-the-twine-the-future/>
- Budhavaram, N.K. & Fan, Z.** (2007). Lactic acid production from paper sludge using thermophilic bacteria, *AIChE Annual Meeting*, Salt Lake City, UT : November 4-9.
- Burkinshaw, S. M.** (2016). *Physico-chemical aspects of textile coloration*. New York, ABD : John Wiley & Sons.
- Castro-Aguirre, E., Iniguez-Franco, F., Samsudin, H., Fang, X., & Auras, R.** (2016). Poly (lactic acid)-Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced drug delivery reviews*, 107, 333-366.
- Chang, Y. N., Mueller, R. E., & Iannotti, E. L.** (1996). Use of low MW polylactic acid and lactide to stimulate growth and yield of soybeans. *Plant growth regulation*, 19(3), 223-232.
- Chavalitpanya, K., & Phattanarudee, S.** (2013). Poly (lactic acid)/polycaprolactone blends compatibilized with block copolymer. *Energy Procedia*, 34, 542-548.
- Chen, G. G. Q.** (2009). *Plastics from bacteria: natural functions and applications*. Berlin, Germany : Springer Science & Business Media.
- Chen, G. Q.** (2010). *Plastics from bacteria: introduction of bacterial plastics PHA, PLA, PBS, PE, PTT, and PPP*. Berlin, Germany : Springer Science & Business Media.

- Cicero, J. A., Dorgan, J. R., Garrett, J., Runt, J., & Lin, J. S.** (2002). Effects of molecular architecture on two-step, melt-spun poly (lactic acid) fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(11), 2839-2846.
- Copin, A., Bertrand, C., Govindin, S., Coma, V., & Couturier, Y.** (2004). Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films. *Chemosphere*, 55(5), 763-773.
- Datta, R., & Henry, M.** (2006). Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies—a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 81(7), 1119-1129.
- De Jong, S. J., Arias, E. R., Rijkers, D. T. S., Van Nostrum, C. F., Kettenes-Van den Bosch, J. J., & Hennink, W. E.** (2001). New insights into the hydrolytic degradation of poly (lactic acid): participation of the alcohol terminus. *Polymer*, 42(7), 2795-2802.
- Deopura, B. L., Alagirusamy, R., Joshi, M., & Gupta, B.** (2008). *Polyesters and polyamides*. Amsterdam, Holland : Elsevier.
- Detyothin, S., Kathuria, A., Jaruwattanayon, W., Selke, S. E., & Auras, R.** (2010). Poly (lactic acid) blends. In R.A. Auras, L.T. Lim, S.E. Selke, H. Tsuji (Eds.). *Poly (Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications* (Vol. 10, pp.227-271). New York, ABD : John Wiley & Sons.
- Drumright, R. E., Gruber, P. R., & Henton, D. E.** (2000). Polylactic acid technology. *Advanced materials*, 12(23), 1841-1846.
- Dugan, J. S.** (2001). Novel properties of PLA fibers. *International Nonwovens Journal*, (3), 1558925001OS-01000308.
- Elsawy, M. A., Kim, K. H., Park, J. W., & Deep, A.** (2017). Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 1346-1352.
- Fambri, L., Pegoretti, A., Fenner, R., Incardona, S. D., & Migliaresi, C.** (1997). Biodegradable fibres of poly (L-lactic acid) produced by melt spinning. *Polymer*, 38(1), 79-85.
- Fan, Y., Nishida, H., Shirai, Y., Tokiwa, Y., & Endo, T.** (2004). Thermal degradation behaviour of poly (lactic acid) stereocomplex. *Polymer Degradation and Stability*, 86(2), 197-208.
- Farah, S., Anderson, D. G., & Langer, R.** (2016). Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—A comprehensive review. *Advanced drug delivery reviews*, 107, 367-392.
- Farrington, D. W., Lunt, J., Davies, S., & Blackburn, R. S.** (2005). Poly (lactic acid) fibers. *Biodegradable and sustainable fibres*, 6, 191-218.
- Fukushima, K., Tabuani, D., Dottori, M., Armentano, I., Kenny, J. M., & Camino, G.** (2011). Effect of temperature and nanoparticle type on hydrolytic degradation of poly (lactic acid) nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 96(12), 2120-2129.

Funabashi, M., Ninomiya, F., & Kunioka, M. (2009). Biodegradability evaluation of polymers by ISO 14855-2. *International journal of molecular sciences*, 10(8), 3635-3654.

Gupta, B., Revagade, N., & Hilborn, J. (2007). Poly (lactic acid) fiber: An overview. *Progress in polymer science*, 32(4), 455-482.

<https://www.european-bioplastics.org/news/publications/>, erişim tarihi: 20.06.2020

Hussain, T., Tausif, M., & Ashraf, M. (2015). A review of progress in the dyeing of eco-friendly aliphatic polyester-based polylactic acid fabrics. *Journal of cleaner production*, 108, 476-483.

Jamshidi, K., Hyon, S. H., & Ikada, Y. (1988). Thermal characterization of polylactides. *Polymer*, 29(12), 2229-2234.

Jompang, L., Thumsorn, S., On, J. W., Surin, P., Apawet, C., Chaichalermwong, T., & Srisawat, N. (2013). Poly (lactic acid) and poly (butylene succinate) blend fibers prepared by melt spinning technique. *Energy Procedia*, 34, 493-499.

Kim, K. I., Kim, W. K., Seo, D. K., Yoo, I. S., Kim, E. K., & Yoon, H. H. (2003). Production of Lactic Acid from Food Wastes. In B.H. Davison, M. Finkelstein, C.E Wyman (Eds.), *Biotechnology for Fuels and Chemicals* (pp. 637-647). Totowa, NJ : Humana Press.

Kolstad, J. J. (1996). Crystallization kinetics of poly (L-lactide-co-meso-lactide). *Journal of applied polymer science*, 62(7), 1079-1091.

Kopinke, F. D., & Mackenzie, K. (1997). Mechanistic aspects of the thermal degradation of poly (lactic acid) and poly (β -hydroxybutyric acid). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40, 43-53.

Lasprilla, A. J., Martinez, G. A., Lunelli, B. H., Jardini, A. L., & Maciel Filho, R. (2012). Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices—A review. *Biotechnology advances*, 30(1), 321-328.

Lunt, J. (1998). Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer degradation and stability*, 59(1-3), 145-152.

Lv, S., Zhang, Y., Gu, J., & Tan, H. (2018). Soil burial-induced chemical and thermal changes in starch/poly (lactic acid) composites. *International journal of biological macromolecules*, 113, 338-344.

Lyu, S., Schley, J., Loy, B., Lind, D., Hobot, C., Sparer, R., & Untereker, D. (2007). Kinetics and time-temperature equivalence of polymer degradation. *Biomacromolecules*, 8(7), 2301-2310.

Mathew, A. P., Oksman, K., & Sain, M. (2005). Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of applied polymer science*, 97(5), 2014-2025.

Migliaresi, C., Cohn, D., De Lollis, A., & Fambri, L. (1991). Dynamic mechanical and calorimetric analysis of compression-molded PLLA of different molecular weights: effect of thermal treatments. *Journal of applied polymer science*, 43(1), 83-95.

Mitchell, M. K., & Hirt, D. E. (2015). Degradation of PLA fibers at elevated temperature and humidity. *Polymer Engineering & Science*, 55(7), 1652-1660.

Mochizuki, M. (2002). A new generation fiber made from plants, polylactic acid fiber. *Kagaku to Kogyo (Osaka)*, 76(6), 278-286.

Mochizuki, M. (2009). *Handbook of textile fibre structure: synthesis, properties and structure of polylactic acid fibres*. Sawston, UK : Woodhead Publishing.

Mohanty, A. K., Misra, M. & Drzal, L. T. (2005). *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. Boca Raton, Florida : CRC press.

Murariu, M., & Dubois, P. (2016). PLA composites: From production to properties. *Advanced drug delivery reviews*, 107, 17-46.

Najafi, N., Heuzey, M. C., Carreau, P. J., & Wood-Adams, P. M. (2012). Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders. *Polymer Degradation and Stability*, 97(4), 554-565.

Nampoothiri, K. M., Nair, N. R., & John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource technology*, 101(22), 8493-8501.

Nampoothiri, K. M., Nair, N. R., & John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource technology*, 101(22), 8493-8501.

Padee, S., Thumsorn, S., On, J. W., Surin, P., Apawet, C., Chaichalermwong, T., ... & Srisawat, N. (2013). Preparation of poly (lactic acid) and poly (trimethylene terephthalate) blend fibers for textile application. *Energy Procedia*, 34, 534-541.

PLA bioplastics for a brighter future. Erişim : 03 Kasım 2018, https://www.totalcorbion.com/media/ibglprg0/totalcorbionpla_brochure_a4_190830.pdf

Rasal, R. M., Janorkar, A. V., & Hirt, D. E. (2010). Poly (lactic acid) modifications. *Progress in polymer science*, 35(3), 338-356.

Rossi, V., Cleeve-Edwards, N., Lundquist, L., Schenker, U., Dubois, C., Humbert, S., & Jolliet, O. (2015). Life cycle assessment of end-of-life options for two biodegradable packaging materials: sound application of the European waste hierarchy. *Journal of cleaner production*, 86, 132-145.

Sato, Y., Inohara, K., Takishima, S., Masuoka, H., Imaizumi, M., Yamamoto, H., & Takasugi, M. (2000). Pressure-volume-temperature behavior of polylactide, poly (butylene succinate), and poly (butylene succinate-co-adipate). *Polymer Engineering & Science*, 40(12), 2602-2609.

Scaffaro, R., Maio, A., Gulino, E. F., & Megna, B. (2019). Structure-property relationship of PLA-Opuntia Ficus Indica biocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 167, 199-206.

Schmidt, S. C., & Hillmyer, M. A. (2001). Polylactide stereocomplex crystallites as nucleating agents for isotactic polylactide. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39(3), 300-313.

Slomkowski, S., Penczek, S., & Duda, A. (2014). Polylactides—an overview. *Polymers for Advanced Technologies*, 25(5), 436-447.

Södergård, A., & Näsman, J. H. (1994). Stabilization of poly (L-lactide) in the melt. *Polymer degradation and stability*, 46(1), 25-30.

- Sun, B., Duan, B., & Yuan, X. (2006).** Preparation of core/shell PVP/PLA ultrafine fibers by coaxial electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(1), 39-45.
- Taubner, V., & Shishoo, R. (2001).** Influence of processing parameters on the degradation of poly (L-lactide) during extrusion. *Journal of applied polymer science*, 79(12), 2128-2135.
- Tavanaie, M. A. (2014).** Melt recycling of poly (lactic acid) plastic wastes to produce biodegradable fibers. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53(7), 742-751.
- Tektemur, E. Y. (2011).** *Poli (laktik asit) üretimine işletme parametrelerinin etkisi.* (Doktora tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Terasawa, I., Tsuneoka, K., Tamura, A., & Tanase, M. (2008).** Development of Plant-Based Plastics Technology, 'Green Plastic'. *Mitsubishi Motors Technical Review*, 20, 91-96.
- Tham, W. L., Ishak, Z. M., & Chow, W. S. (2014).** Water absorption and hygrothermal aging behaviors of SEBS-g-MAH toughened poly (lactic acid)/halloysite nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53(5), 472-480.
- Üner, İ & Koçak, E. D. (2012).** Poli (laktik asit)'in kullanım alanları ve nano lif üretimdeki uygulamaları. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11(22), 79-88.
- Vink, E. T., Rábago, K. R., Glassner, D. A., Springs, B., O'Connor, R. P., Kolstad, J., & Gruber, P. R. (2004).** The sustainability of NatureWorks™ polylactide polymers and Ingeo™ polylactide fibers: an update of the future. *Macromolecular bioscience*, 4(6), 551-564.
- Wachsen, O., Platkowski, K., & Reichert, K. H. (1997).** Thermal degradation of poly-L-lactide—studies on kinetics, modelling and melt stabilisation. *Polymer degradation and stability*, 57(1), 87-94.
- Xiao, L., Wang, B., Yang, G., & Gauthier, M. (2012).** Poly (lactic acid)-based biomaterials: synthesis, modification and applications. *Biomedical science, engineering and technology*, 11, 247-82.
- Yang, F., Murugan, R., Wang, S., & Ramakrishna, S. (2005).** Electrospinning of nano/micro scale poly (L-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering. *Biomaterials*, 26(15), 2603-2610.
- Yoruç, A. B. H., & Uğraşkan, V. (2017).** Yeşil Polimerler ve Uygulamaları. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(1), 318-337.
- Yu, L., Dean, K., & Li, L. (2006).** Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in polymer science*, 31(6), 576-602.
- Yuan, X., Mak, A. F., Kwok, K. W., Yung, B. K., & Yao, K. (2001).** Characterization of poly (L-lactic acid) fibers produced by melt spinning. *Journal of applied polymer science*, 81(1), 251-260.
- Zhang, H., Wang, R., Yang, G., Xu, Y., & Shao, H. (2016).** UV-excitable fluorescent poly (lactic acid) fibers. *Polymer Engineering & Science*, 56(4), 373-379.

Zhou, H., Green, T. B., & Joo, Y. L. (2006). The thermal effects on electrospinning of polylactic acid melts. *Polymer*, 47(21), 7497-7505.

Zou, H., Yi, C., Wang, L., Liu, H., & Xu, W. (2009). Thermal degradation of poly (lactic acid) measured by thermogravimetry coupled to Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 97(3), 929.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad: Onur ÇELEN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2007, Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2013, Bursa Teknik Üniversitesi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2008- 2011 KORTEKS A.S., Ar-Ge Mühendisi
- 2011- 2013 KORTEKS A.S., Ar-Ge Projeleri ve Test Analiz Sorumlusu
- 2013- 2020 KORTEKS A.S., Ar-Ge Şefi
- 2020 - KORTEKS A.S., Ar-Ge Merkezi Müdür Yardımcısı

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

2017: 16th International The Recent Progress Symposium On Textile Technology And Chemistry , Poly Lactic Acid (PLA) Filament Yarn Enhancement”Onur ÇELEN¹, Mutlu SEZEN¹, Hasan Basri KOÇER². Poster Sunumu,

2018: 57th Global Fiber Congress : “New Developments at PLA Based Filament Yarn Spinning for Innovative Sustainable Textiles”

2018 : 7th International Technical Textiles Congress, 14-16/10/2015 , Dokuz Eylül University, “Poly Lactic Acid Filament (PLA) Yarn And Woven Fabric Characterization”

2019: Uçtek 2019 Ulusal Çukurova Tekstil Kongresi, Poli Laktik Asit Polimerinden Filament İplik Türlerinin Geliştirilmesi, 26-27 Eylül 2019

2021: Doktora Tezi Makalesi “Spinnability and characterization of poly(D-lactic acid) blended poly(L-lactic acid) filament yarns”, Journal of Applied Polymer Science, 15/11/2021 <https://doi.org/10.1002/app.51916>

2022 : Doktora Tezi Makalesi “ Kesit Şeklinin Poli (L-Laktik Asit) Filament İplik Özelliklerine Etkisi” Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 22/03/2022 <https://doi.org/10.17482/uumfd.1017015>

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

Sunumlar

2010: 49th Dornbirn Man Made Fiber Congress " Development Of A New Antimicrobial Polyester Yarn Through Spin Finish”

2012: 51th Dornbirn Man Made Fiber Congress “Prolonged Antibacterial Effect Of Polyester Yarns İn Various Textile Applications”

2014 : Future Technical Textiles 2014 “The Mechanical And Emse Properties Of Tufted Carpets Produced by PET / Fe2O3 composite yarn” C.Gunesoglu¹, M.Topalbekirođlu¹, D.Yarbasan¹, O.Dal¹, O.Celen², M.Sezen², A.Kabalciođlu³

2015 : 6th İnternational Technical Textiles Congress, 14-16/10/2015, Dokuz Eylül University : “Development Of Silver Based Antibacterial Masterbatch For Polyester Filament Yarn “

2015 : 6th İnternational Technical Textiles Congress, 14-16/10/2015, Dokuz Eylül University : “ KORTEKS & ZORLUTEKS R&D Case Studies”

2017: 56th Global Fiber Congress : Innovations in Texturizing Processes For Innovative Effects Generation On Polyester Filament Yarns”

2018: 57th Global Fiber Congress : “New Developments at PLA Based Filament Yarn Spinning for İnnovative Sustainable Textiles”

2019 : 58th Global Fiber Congress, “Polyester Filament Can be Dyed at Low Temperature”

2019: Uçtek 2019 Ulusal Çukurova Tekstil Kongresi, Poli Laktik Asit Polimerinden Filament İplik Türlerinin Geliştirilmesi, 26-27/09/2019

2021: 8. Uluslararası Lif ve Polimer Araştırmaları Sempozyumu, Güç Tutuşur Özelliğe Sahip Poli Laktik Asit (PLA) İplik Üretilebilirliği, 18-19/06/2021

2021: XVth “International İzmir Textile & Apparel Symposium, “Developing Recyclable Yarn And 3-D Fabric Structures “, Gökberk Devrim¹ , Tuğçe Uysal¹ , Bekir Boyacı¹ , Onur Çelen² , Zeynep Batur² , Lütfi Kantarcıoğlu³ 25-27/10/2021

TÜBİTAK Projeleri

TEYDEB- Proje Kodu : 3080089 "Özel Katkılı Polyester İplik Tasarımı ve Eriyikten Boyalı Özgün Renk Reçeteleri Geliştirme Projesi" EUREKA PROJESİ

TEYDEB- Proje Kodu : 3110447 " Nano Gümüş Katkılı Antibakteriyel Mikro Ve Yüksek Filamanlı Polyester İplik Geliştirilmesi " Proje Ortağı : Anadolu Üniversitesi

SAN- TEZ Proje Kodu : 00509.STZ.2009-2 “Polyester İpliğin Çinko Oksit Nanoparçacıklar ile UV Işığına Dayanımının İyileştirilmesi” Proje Ortağı : Sabancı Üniversitesi

TEYDEB- Proje Kodu : 3130058 “Teknik Tekstil Uygulamalarında Yalıtım Nitelikleri Geliştirilmiş Kumaş Projesi” Proje Ortağı : Namık Kemal Üniversitesi

SAN- TEZ Proje Kodu : 00492.STZ.2009-2 “Nano Kil Takviyeli Poliester Liflerinin Performans Özelliklerinin İyileştirilmesi“ Proje Ortağı : Uludağ Üniversitesi

TEYDEB- Proje Kodu : 3110571 “Dış Ortam Kullanımına Yönelik Kumaşlar İçin UV Dayanımlı Polyester İplik Geliştirilmesi “

TEYDEB -Proje Kodu : 1120023 “Güneş Işığından Elektrik Enerjisi Üreten Fotovoltaik Lif Üretimi” Proje Ortağı : İstanbul Teknik Üniversitesi

SAN-TEZ Proje Kodu : 0140.STZ.2013-1 “Fonksiyonel Polyester Halı İplikleri Üretimi ve İnovatif Tuft Yüzeylerinin Eldesi” Proje Ortağı : Gaziantep Üniversitesi

TUBİTAK 1001 Proje No: 109M269 : “ Perlit İçeren Poliester İplik Üretimi ve Perlit Kullanımının Kumaş Performans Özelliklerine Etkilerinin Araştırılması” Uludağ Üniversitesi

BEBKA Proje Kodu: TR41-10-02-048 “Bursa Bölgesi Tekstil ve Hazır Giyim Üreticilerinin Yaşamsal Döngü Değerlendirmesi Yöntemi İle Çevresel Yüklerinin Hesaplanması, Eko-etiket Alt Yapısının Oluşturulması” Proje Yürütücüsü Uludağ Tekstil İhracatçıları Birliği (UTİB) ne Polyester İpliklerin Yaşam Döngü Verilerinin Temini Çalışmaları

TEYDEB - Proje Kodu : 3140412 “UV Dayanımlı Renkli Polyester İplik Tasarımı”

TEYDEB - Proje Kodu: 3140829 “Polyester Filament İplik Üretimi için Alev Geciktirici Özellikli Özgün Masterbatch Katkı ve İplik Geliştirme – FRPETMASTER”

TEYDEB - Proje Kodu: 3140807 Polyester İplik Üretiminin Yaşam Döngüsü Analizi ve Sürdürülebilir Üretim Teknikleri Geliştirme”

TEYDEB - Proje Kodu: 3180017 “Poli Laktik Asit Filament İplik Geliştirme”

TEYDEB - Proje Kodu: 3191143 “Otomotiv Tekstil Uygulamaları İçin Sürdürülebilir İplik ve 3-Boyutlu Çözümlü Örme Kumaş Yapılarının Geliştirilmesi” Proje ortakları : SUN TEKSTİL, AMES firmaları

TEYDEB Proje kodu: 3190837 Filament İplik Çekimine Uygun, Atık PET'ten Üretilmiş Biyobozunur Polyester Kopolimerlerin Geliştirilmesi Ve Yapı Özellik İlişkilerinin İncelenmesi