

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOBOZUNUR POLİESTER LİFLERİNE
UYGULANAN MODİFİKASYONLARIN ÜRÜN
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Figen SELLİ

Temmuz, 2020
İZMİR

BİYOBOZUNUR POLİESTER LİFLERİNE UYGULANAN MODİFİKASYONLARIN ÜRÜN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Figen SELLİ

Temmuz, 2020

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

FİGEN SELLİ, tarafından **PROF. DR. ÜMİT HALİS ERDOĞAN** yönetiminde hazırlanan ‘**BİYOBOZUNUR POLİESTER LİFLERİNE UYGULANAN MODİFİKASYONLARIN ÜRÜN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**’ başlıklı tez tarafımızdan okunmuş kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir

Prof.Dr. Ümit Halis ERDOĞAN

Yönetici

Doç.Dr Aylin ZİYLAN

Doç.Dr Gökhan ERKAN

Tez İzleme Komite Üyesi

Tez İzleme Komite Üyesi

Prof.Dr. Mustafa Erdem ÜREYEN

Prof. Dr. Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Özgür ÖZÇELİK

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Doktora tezi konusunun belirlenmesi, tezin yürütülmesi ve tamamlanması sürecinde bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen, yenilikçi fikirleri ile çalışmaya katkı sunan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ümit Halis Erdoğan'a desteği ve sabrı için teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam sırasında değerli görüşleri ve fikirleri ile beni yönlendiren, her zaman yardım ve desteklerini gördüğüm tez izleme komitesi üyesi hocalarım Sayın Doç. Dr. Aylin Ziylan'a ve Doç. Dr. Gökhan Erkan'a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim boyunca bilgisi, deneyimi ve yeni fikirleri ile beni yönlendiren İzmir Katip Çelebi Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Mehmet Özgür Seydibeyoğlu'na teşekkür ederim. Katkıları polimerlerin hazırlanmasında destek veren Eskişehir Teknik Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Mustafa Erdem Üreyen'e ve Budin Akarca'dan Sayın Mert Yüçetürk'e teşekkür ederim.

Doktora tezimin lif üretimlerinin gerçekleştirildiği Teknik Tekstiller Araştırma Merkezi (TEKSMER) çalışanlarına, operatör Mutlu Erbaş'a teşekkür ederim. Deneysel çalışmaların bir bölümünün yapıldığı Empa St.Gallen Federal Araştırma Enstitüsü Polimer&İşleme araştırma grubunda danışmanlığımı gerçekleştiren, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan Dr. Rudolf Hufenus'a, sonuçların yorumlanmasında destek veren Dr. Edith Perret'e, lif ve katkı polimer üretimlerine destek veren Benno Wüst, Mathias Lienhard ve Markus Hilber'e ve ayrıca tüm 402 İleri Lifler Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Karakterizasyon testlerinin gerçekleştirilmesinde verdikleri destekler için Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden Arş. Gör. Serhan Keskin ve Arş. Gör. Ahmet Çağrı Kılınç'a, Dokuz Eylül Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümü öğretim görevlisi Doç. Dr. Mehmet Akif Ezan'a, İzmir Katip Çelebi Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünden Arş. Gör. Metehan

Atagür’e, İzmir Katip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı öğretim görevlisi Dr Nusret Kaya’ya ve tüm laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim. Toprak analizinde verdiği destek için Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi öğretim görevlisi Doç. Dr. Bihter Çolak Esetlili’ye teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora eğitimim boyunca akademik bilgilerini benimle paylaşan, her daim desteklerini gördüğüm Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği öğretim görevlisi Doç. Dr. Yasemin Seki’ye, Arş. Gör. Gülşah Ekin Kartal’a, Arş. Gör. Gizem Ceylan Türkoğlu’na, Teks. Yük. Müh. Hicran Duran’a ve tüm bölüm öğretim üye ve öğrencilerine teşekkür ederim.

Çalışkan olmanın ve emek vermenin önemini bana öğreten, sevgi ve ilgilerini her daim hissettiren değerli ailem babam Süleyman Selli, annem Nazan Selli ve akademik deneyimi ile de hep yanımda olan ablam Doç Dr. Çiğdem Selli’ye teşekkür ederim. Sevgisi ve sabrı ile her daim yanımda olan kıymetli arkadaşım Çağlar Özkut’a da teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam Dokuz Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Şube Müdürlüğü tarafından 2018.KB.FEN.004 numaralı proje ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 2214A numaralı proje ile desteklenmiştir.

Figen SELLİ

BİYOBOZUNUR POLİESTER LİFLERİNE UYGULANAN MODİFİKASYONLARIN ÜRÜN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZ

Bu doktora tezi kapsamında ekonomik ve çevresel anlamda önemi giderek artan biyobozunur polimerlerden endüstriyel üretime uygun cihazlar kullanılarak tekstil lifi ve katkılı polimer üretimleri gerçekleştirilmiştir. Üretim parametrelerinde yapılan değişiklikler ve katkı maddelerinin ilavesi ile farklı özelliklere sahip biyobozunur lifler üretilmiştir. Ayrıca katkılı polimerlerin özelliklerinin lif üretimleri üzerine etkisi analiz edilmiştir.

Çalışmada öncelikle poli(hidroksibütirat-ko-valerat) polimerinden eriyikten lif çekimi ile içi dolu ve içi boşluklu katkısız lifler üretilmiş, daha sonra katkı maddelerinin ilavesi ile katkısız liflerin üretimlerinde görülen kısıtlar giderilmiştir. İşlem iyileştirici katkı maddesinin ilavesi ile ekstrüzyon sıcaklıklarında düşme sağlanmış ve filament eriyik akışı iyileştirilmiştir. Çalışmada ayrıca, poli(hidroksibütirat-ko-valerat)/poli(laktikasit) bikomponent lifleri ve düşük erime noktasına sahip polikaprolakton polimerinden monofilament üretimi eriyikten lif çekim yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Poli(kaprolakton) polimerinden monofilament üretiminde germe-çekme sisteminde uygulanan modifikasyon ile lifin sünme davranışı kontrol altına alınmıştır. Katkılı polimer üretimlerinde, polihidroksibütirat polimerine plastikleştirici olarak tribütil sitrat ve polikaprolakton ilave edilmiştir. Poli(hidroksibütirat-ko-valerat) polimerinden ise, farklı oranlarda fonksiyonel katkı maddeleri (alfa selüloz ve titanyumdioksit) ve plastikleştiriciler (polipropilen ve tribütil sitrat) içeren katkılı polimerler üretilmiştir. Plastikleştiricilerin ilavesi ile biyobozunur katkılı polimerlerin ısıl kararlılıklarında ve kristalizasyon sıcaklıklarında artış sağlanmıştır.

Çalışma sonuçları, biyobozunur polimerlerden yapılacak malzeme üretimi araştırmalarına ve lif üretiminde faaliyet gösteren araştırmacı ve tekstil üreticilerinin biyobozunur liflerin geliştirilmesi ile ilgili ileriki çalışmalarına katkı sağlayacaktır.

Anahtar kelimeler: Biyobozunur lifler, bikomponent lifler, eriyikten lif çekimi, katkılı polimerler, polihidroksialkanoatlar (PHA), poli(hidroksibütirat) (PHB), poli(hidroksibütirat-ko-valerat) (PHBV), poli(ϵ -kaprolakton) (PCL)



INVESTIGATING THE EFFECT OF MODIFICATIONS APPLIED TO BIO-DEGRADABLE POLYESTER FIBERS ON THE PROPERTIES OF PRODUCT

ABSTRACT

In this PhD thesis, textile fibres and compounds from biodegradable polymers, that becoming increasingly important both environmentally and economically, were produced with processes that are applicable to large scale production. Melt-spinning of biodegradable fibres with different properties, along with the incorporation of additives and alterations in the production parameters, were manufactured. Besides, the effect of the compound properties on fibre production was analysed.

In the study, at first melt-spinning of solid and hollow neat polyhydroxybutyrate-co-valerate fibres were performed, then constraints on neat fibre production were overcome by incorporation of additives. Extrusion temperatures were reduced by the addition of processing aid and filament flow was also improved. Moreover, poly(hydroxybutyrate-co-valerate)/poly(lactic acid) bicomponent fibres and monofilaments of poly(caprolactone) polymer with a low melting point were successfully melt-spun. In poly(caprolactone) monofilament production, modification in the drawing unit enabled to stabilize the necking point of the fibre. In the extrusion of polyhydroxybutyrate compounds, tributyl citrate and polycaprolactone were used as the plasticizer. Polyhydroxybutyrate-co-valerate compounds including functional additives (alpha-cellulose and titanium dioxide) and plasticizers (polypropylene and tributyl citrate) were also produced. Plasticizers improved the thermal stability and increased the crystallization temperature of biodegradable compounds.

The results of the study will contribute to the research and development studies on biodegradable material production and inspire the textile industry for further studies on the biodegradable fibre spinning.

Keywords: Biodegradable fibres, bicomponent fibres, melt-spinning, compounds, polyhydroxyalkanoates (PHAs), poly (hydroxybutyrate) (PHB), poly (hydroxybutyrate-co-valerate) (PHBV), poly (ϵ -caprolactone) (PCL)



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	v
ABSTRACT.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
TABLolar LİSTESİ.....	xxi

BÖLÜM BİR – GİRİŞ 1

1.1 Biyobozunur Polimerler	4
1.1.1 Polihidroksialkanoatlar (PHA)	6
1.1.2 Polilaktikasit (PLA).....	10
1.1.3 Polikaprolakton (PCL).....	12
1.2 Biyobozunurluk.....	13
1.3 Biyobozunur Lifler ve Üretim Yöntemleri.....	16
1.3.1 Eriyikten Lif Çekim Yöntemi.....	16
1.3.2 Çözeltilerden Lif Çekim Yöntemi	19
1.3.3 Elektrik Alan Lif Çekim Yöntemi	20
1.4 Biyobozunur Liflerin Üretim Sürecinde Fonksiyonelleştirilmesi	22
1.4.1 Yardımcı Polimer Kullanımı	23
1.4.2 Bikomponent Lifler	23
1.4.3 Katkılı Lifler	25
1.4.3.1 Katkılı Lif Üretimi İçin Katkılı Polimer Hazırlama	27
1.4.4 Eriyikten Lif Çekiminde Uygulanan Modifikasyonlar.....	28
1.5 Önceki Çalışmalar	31
1.5.1 PHA Polimerlerinden Eriyikten Lif Çekim Yöntemi ile Lif Üretim Çalışmaları	31
1.5.2 PHA Polimerlerinden Katkılı Polimer Üretim Çalışmaları	37
1.5.3 PCL Polimerinden Eriyikten Lif Çekim Yöntemi ile Lif Üretim Çalışmaları	41

1.6 Tez Çalışmasının Amacı	45
BÖLÜM İKİ – MATERYAL VE YÖNTEM.....	47
2.1 Materyal	47
2.2 Yöntem	49
2.2.1 Katkılı Polimer Hazırlama.....	49
2.2.1.1 PHBV Polimerinden Katkılı Polimer Hazırlama.....	49
2.2.1.2 P3HB Polimerinden Katkılı Polimer Hazırlama.....	52
2.2.2 Polimerlerin ve Katkılı Polimerlerin Karakterizasyon Testleri.....	53
2.2.2.1 Morfolojik Özelliklerin Analizi	54
2.2.2.2 Termal Özelliklerin Analizi	54
2.2.2.3 Reolojik Özelliklerin Analizi.....	56
2.2.2.4 Nem Özellikleri.....	57
2.2.2.5 Renk Özellikleri.....	57
2.2.2.6 Yapısal Özellikler	58
2.2.2.7 Molekül Ağırlığı	58
2.2.2.8 Biyobozunurluk.....	58
2.2.3 Eriyikten Lif Çekim Yöntemi ile Lif Üretimi.....	59
2.2.3.1 PHBV Polimeri ile Katkısız Lif Üretimi	60
2.2.3.2 PHBV Polimeri ile Katkılı Lif Üretimi.....	62
2.2.3.3 PHBV Polimeri ile Bikomponent Lif Üretimi	63
2.2.3.4 PCL Polimeri ile Lif Üretimi	65
2.2.4 Eriyikten Lif Çekim Yöntemi ile Lif Üretilen Liflerin Karakterizasyon Testleri.....	67
2.2.4.1 Liflerin Numara Tayini	67
2.2.4.2 Morfolojik Özelliklerin Analizi	67
2.2.4.3 Termal Özelliklerin Analizi	68
2.2.4.4 Mekanik Özelliklerin Analizi	69
2.2.4.5 Yapısal Özelliklerin Analizi	70
2.2.4.6 Biyobozunurluk.....	70

BÖLÜM ÜÇ – DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... 72

3.1 PHBV Polimerinden Lif Üretim Denemeleri ve Modifikasyon Çalışmaları ..	72
3.1.1 PHBV Polimerinin Termal ve Reolojik Özellikleri.....	72
3.1.2 PHBV Polimeri ile Katkısız Lif Üretimi	74
3.1.2.1 Morfolojik Özellikler	78
3.1.2.2 Termal Özellikler	79
3.1.2.3 İçyapı Özellikleri	82
3.1.3 PHBV Polimeri ile Katkılı Lif Üretimi	84
3.1.3.1 İşlem İyileştirici Katkı Maddesinin Özellikleri	84
3.1.3.2 Morfolojik Özellikler	87
3.1.3.3 Termal Özellikler	89
3.1.3.4 İçyapı Özellikleri	92
3.1.4 PHBV Polimeri ile Bikomponent Lif Üretimi.....	93
3.1.4.1 PLA Polimerinin Termal ve Reolojik Özellikleri.....	94
3.1.4.2 İç İç (Kabuk/Öz) Filament Üretimi.....	96
3.1.4.3 İç İç (Deniz/Ada) Filament Üretimi.....	98
3.1.4.4 Morfolojik Özellikler	100
3.1.4.5 Termal Özellikler	102
3.1.4.6 İçyapı Özellikleri	113
3.1.4.7 Mekanik Özellikler	114
3.1.5 PHBV Polimeri ile Üretilen Liflerin Biyobozunurluk Özelliği.....	116
3.2 PHBV Polimerinden Katkılı Polimer Üretimleri	120
3.2.1 Fonksiyonel Katkı Maddeleri ile Hazırlanan Katkılı Polimerler.....	120
3.2.1.1 Morfolojik Özellikler	121
3.2.1.2 Nem Özellikleri.....	123
3.2.1.3 Renk Özellikleri	125
3.2.1.4 Termal Özellikler	126
3.2.1.5 Reolojik Özellikler	131
3.2.1.6 Yapısal Özellikler	134
3.2.1.7 Biyobozunurluk Özelliği.....	136
3.2.2 Plastikleştiriciler ile Hazırlanan Katkılı Polimerler.....	138

3.2.2.1 Termal Özellikler	141
3.2.2.2 Reolojik Özellikler	146
3.3 P3HB Polimerinden Katkılı Polimer Üretimi	148
3.3.1 Molekül Ağırlığı	152
3.3.2 Morfolojik Özellikler	154
3.3.3 Termal Özellikler	154
3.3.4 Reolojik Özellikler	160
3.4 PCL Polimerinden Lif Üretim Denemeleri ve Modifikasyon Çalışmaları....	162
3.4.1 PCL Polimerinin Termal ve Reolojik Özellikleri	163
3.4.2 PCL Polimeri ile Katkısız Lif Üretimi ve Germe-Çekme İşleminde Uygulanan Modifikasyon	164
3.4.3 Morfolojik Özellikler	167
3.4.4 Termal Özellikler	168
3.4.5 Mekanik Özellikler	170
3.4.6 İçyapı Özellikleri	171
BÖLÜM DÖRT – SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	173
BÖLÜM BEŞ – ÖNERİLER	178
KAYNAKLAR	180

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Kimyasal liflerin polimer bazında 2017 yılı pazar payı.....	1
Şekil 1.2 Biyo-esaslı polimerlerin ürün bazında 2013 yılı pazar payı	3
Şekil 1.3 Biyo-esaslı polimerlerin 2011-2020 yılları arasındaki üretim kapasitesi; PLA: polilaktik asit, PHA: polihidroksialkanoatlar, PA: poliamid, PBAT: polibütilen adipat tereftalat, PBS: polibütilen süksinat, PET: polietilenteraftalat, CA: selüloz asetat, PUR: poliüretan	3
Şekil 1.4 Polimerlerin ham madde kaynağına göre sınıflandırılması.....	5
Şekil 1.5 Biyobozunur polimerlerin in-vivo kullanım alanları	5
Şekil 1.6 PHA ailesi polimerlerinin kimyasal yapısı; yıldız işareti (*) PHA yapı taşının kiral C atomunu göstermektedir	7
Şekil 1.7 P3HB polimerinin kimyasal formülü; a) % 80 oranında PHB içeren mikroorganizmanın TEM görüntüsü	9
Şekil 1.8 PHBV polimerinin kimyasal yapısı.....	10
Şekil 1.9 PLA polimerinin kimyasal yapısı.....	11
Şekil 1.10 PCL polimerinin ϵ -kaprolakton halka açılma polimerizasyonu.....	12
Şekil 1.11 Aerobik ve anaerobik biyobozunma	14
Şekil 1.12 Mikroorganizma varlığında biyobozunurluk mekanizması	15
Şekil 1.13 Eriyikten lif çekim cihazının şematik görünümü	17
Şekil 1.14 Eriyikten lif çekiminde düze çıkışında lif eksenine boyunca yönelme (oryantasyon).....	18
Şekil 1.15 Yaş lif çekim yöntemi şematik görünümü	19
Şekil 1.16 Elektrik alan lif çekim yöntemi	20
Şekil 1.17 Elektrik alan lif çekim yöntemi ile hazırlanan PHBV nano lifler	22
Şekil 1.18 Bikomponent lif üretiminde kullanılan düze tipleri; 1) kabuk/öz konsantrik 2) kabuk/öz ekstantrik 3) yan-yan 4) deniz/ada 5) dilimli pasta.....	24
Şekil 1.19 Bikomponent lif çekim cihazının şematik görünümü; A polimeri kabuk materyali olarak beslenen polimer, B polimeri ise öz materyali olarak beslenen polimerdir	24

Şekil 1.20	Granül formda katkılı polimerler	27
Şekil 1.21	Ekstrüzyon hattı bölümleri	28
Şekil 1.22	Farklı enine kesitlere sahip liflerin mikroskop görüntüleri	29
Şekil 1.23	İçi boşluklu PHB liflerinin enine kesit görüntüleri; a) katkısız PHB monofilament b) timin katkılı PHB monofilament	34
Şekil 1.24	Farklı ekstrüzyon sıcaklıklarında üretilen PHBH monofilamentler.....	36
Şekil 1.25	PHB/PCL (70/30) içi boşluklu monofilament enine kesit görüntüsü	43
Şekil 1.26	CHX ve GNP içeren katkılı PCL monofilamentler; a) % 95 PCL, % 5 CHX b) %93 PCL, % 5 CHX, %2 GNP c) % 90 PCL, % 5 CHX, % 5GNP (cetvel 100 µm)	45
Şekil 2.1	PHBV katkılı polimerlerin hazırlanmasında kullanılan çift vidalı ekstruder	50
Şekil 2.2	PHBV polimerinden katkılı polimerlerin hazırlanmasında kullanılan çift vidalı mikro karıştırıcı	51
Şekil 2.3	PHB polimerinden katkılı polimerlerin hazırlanmasında kullanılan cihazlar; a) tek vidalı ekstruder b) çift vidalı karıştırıcı	52
Şekil 2.4	PHB polimerinden hazırlanan katkılı polimerlerin toprağa gömme testi düzeneği	59
Şekil 2.5	PHBV polimerinden lif üretiminde kullanılan eriyikten lif çekim cihazı; Plantex Lab Line	60
Şekil 2.6	PHBV polimerinden lif üretiminde kullanılan bikomponent lif çekim cihazı; FET Fibre Extrusion Technology	61
Şekil 2.7	Lif üretimi öncesinde polimer ve katkı maddesinin mekanik olarak karıştırılması	62
Şekil 2.8	PCL polimerinden lif üretiminde kullanılan bikomponent lif çekim cihazı; Fourne Polymertechnik, dijital fotoğrafı ve şematik çizimi	65
Şekil 2.9	PCL lif üretiminde ard germe-çekme işleminin yapıldığı SSM sarım makinası	66
Şekil 2.10	PHBV polimerinden hazırlanan liflerin toprağa gömme testi düzeneği .	71
Şekil 3.1	PHBV polimerinin termal analizi; a) DSC verilerinden elde edilen ikincil ısıtma ve birincil soğutma eğrileri b) TGA verilerinden elde edilen	

	sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrisi (DSC grafiğinde endotermik ısı akışı yukarı yönlüdür).....	73
Şekil 3.2	PHBV polimerinden üretilen katkısız lifler; a) PHBV_L_2, multifilament içi boşluklu b) PHBV_L_4, multifilament.....	74
Şekil 3.3	PHBV_L_1 monofilament üretim denemesinde karşılaşılan problemler; a) düze çıkışı eriyikte şişme b) eriyikte polimer kaynaklı kirlilik c) filtrelerde polimer kirliliğine bağlı tıkanma.....	75
Şekil 3.4	PHBV_L_2 multifilament içi boşluklu; a) eriyik akışında sağlanan homojenlik ve düzgün akış b) düşük mukavemete bağlı eriyikte kopma.....	76
Şekil 3.5	PHBV_L_3 multifilament üretimi; a) eriyik akışında sağlanan homojenlik ve düzgün akış b) polimer eriyiğinin düşük düze sıcaklığına bağlı düze ağzında topaklanma eğilimi.....	77
Şekil 3.6	Katkısız PHBV liflerinin enine kesit ve boyuna optik mikroskop görüntüleri (X10 büyütme, ölçek 200 µm).....	79
Şekil 3.7	PHBV polimerinin ve katkısız PHBV liflerinin (PHBV_L_2 ve PHBV_L_4) sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrisi	79
Şekil 3.8	Katkısız PHBV lifleri PHBV_L_2 ve PHBV_L_4'ün DSC eğrileri a) birincil ısıtma eğrisi b) birincil soğutma eğrisi (grafiklerde egzotermik ısı akışı yukarı yönlüdür)	81
Şekil 3.9	Katkısız PHBV lifleri PHBV_L_2 ve PHBV_L_4'ün XRD eğrileri.....	82
Şekil 3.10	PHBV polimerinin ve işlem iyileştirici ajanının sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrisi	85
Şekil 3.11	Farklı oranlarda işlem iyileştirici ajan katkılı PHBV lifleri; a) katkısız PHBV lifi PHBV_L_4 b) % 6 katkılı, PHBV_L_6 c) % 10 katkılı, PHBV_L_7.....	86
Şekil 3.12	İşlem iyileştirici ajan ilavesi ile üretim sıcaklıklarında sağlanan düşük sıcaklık değerleri; a) ekstrüzyon sıcaklığında görülen değişim b) düze sıcaklığında görülen değişim.....	87
Şekil 3.13	Farklı oranlarda işlem iyileştirici ajan katkılı PHBV liflerinin optik mikroskop görüntüleri (X10 büyütme, ölçek 200 µm)	88

Şekil 3.14	Farklı oranlarda işlem iyileştirici ajan katkılı PHBV liflerinin fluoresans mikroskop görüntüleri; a) PHBV_L_4 b) PHBV_L_6 c) PHBV_L_7 (X10 büyütme, ölçek 200 µm)	88
Şekil 3.15	Katkısız PHBV lifi (PHBV_L_4) ve işlem iyileştirici ajan ile hazırlanan katkılı PHBV liflerinin (PHBV_L_6 ve PHBV_L_7) TGA eğrileri; a) liflerin sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrisi b) katkı maddesi ilavesi ile görülen ikinci aşama bozunma eğrisi	89
Şekil 3.16	Katkısız PHBV lifi (PHBV_L_4) ve işlem iyileştirici ajan ile hazırlanan katkılı PHBV liflerinin (PHBV_L_6 ve PHBV_L_7) DSC eğrileri; a) birincil ısıtma eğrisi b) birincil soğutma eğrisi (egzotermik ısı akışı yukarı yönlüdür)	91
Şekil 3.17	PHBV liflerinin XRD desenleri	92
Şekil 3.18	PHBV ve PLA polimerinin; a) DSC verilerinden elde edilen ikincil ısıtma ve birincil soğutma eğrileri b) sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrisi (DSC grafiğinde endotermik ısı akışı yukarı yönlüdür)	94
Şekil 3.19	PHBV polimerinden kabuk/öz düze ile üretilen bikomponent lifler; a) PHBV_L_8 b) PHBV_L_9	96
Şekil 3.20	Kabuk/öz düzesi ile bikomponent lif üretiminde alım silindiri üzerine sarılı lifler (PHBV_L_9)	97
Şekil 3.21	Deniz/ada düzesi ile üretilen PHBV/PLA bikomponent bobinlerinin dijital görüntüleri	98
Şekil 3.22	Kabuk/öz düze paketi ile hazırlanan bikomponent liflerinin mikroskop görüntüleri	100
Şekil 3.23	Deniz/ada düze paketi ile hazırlanan bikomponent liflerin SEM görüntüleri	101
Şekil 3.24	Deniz/ada düze paketi ile hazırlanan bikomponent liflerin optik mikroskop görüntüleri (büyütme 40X)	101
Şekil 3.25	Kabuk/öz düze ile üretilen bikomponent liflerin TGA eğrileri	103
Şekil 3.26	PHBV_L_10 lifinin; a) lif içerisindeki polimer oranları b) farklı zamanlarda yapılan analizlere ait kütle kaybı eğrileri	104
Şekil 3.27	Deniz/ada düze ile üretilen bikomponent liflerin TGA eğrileri	105

Şekil 3.28	Kabuk/öz düze ile üretilen liflerin DSC eğrileri; a) birincil ısıtma eğrisi b) birincil soğutma eğrisi (endotermik ısı akışı yukarı yönlüdür).....	107
Şekil 3.29	Deniz/ada düze ile üretilen PHBV_L_10 lifinin farklı zamanlarda elde edilen DSC eğrileri; a) birincil ısıtma eğrisi b) birincil soğutma eğrisi (endotermik ısı akışı aşağı yönlüdür).....	109
Şekil 3.30	Deniz/ada düze ile üretilen liflerin farklı zamanlarda elde edilen birincil ısıtma eğrileri (egzotermik ısı akışı yukarı yönlüdür).....	111
Şekil 3.31	Deniz/ada düze ile üretilen liflerin farklı zamanlarda elde edilen birincil soğutma eğrileri (egzotermik ısı akışı yukarı yönlüdür).....	111
Şekil 3.32	Deniz/ada düze ile üretilen bikomponent liflerin XRD desenleri.....	113
Şekil 3.33	Bikomponent liflerin mekanik özelliklerindeki değişim; a) özgül mukavemet b) kopma uzaması.....	116
Şekil 3.34	PHBV polimerinden üretilen liflerin toprağa gömme testi sonucu kalan kütle miktarları.....	117
Şekil 3.35	PHBV polimerinden üretilen liflerin toprağa gömme testi sonrası dijital görüntüleri.....	118
Şekil 3.36	PHBV polimerinden üretilen liflerin toprağa gömme testi sonrası optik mikroskop görüntüleri (büyütme 10X, PET lifi büyütmeye 40X).....	118
Şekil 3.37	PHBV_L_15 lifinden el dokuma tezgâhında hazırlanan bezayağı dokuma kumaş.....	119
Şekil 3.38	Çift vidalı ekstruderde fonksiyonel katkı maddeleri selüloz ve TiO ₂ ile hazırlanan katkılı polimerler.....	121
Şekil 3.39	Katkılı polimerlerin kırılma yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri; a) % 2 TiO ₂ katkılı numune, P2Ti b) %2 selüloz katkılı numune, P2Cel.....	122
Şekil 3.40	Selüloz katkılı örneklerin film yüzeylerine ait SEM görüntüleri.....	122
Şekil 3.41	TiO ₂ katkılı örneklerin film yüzeylerine ait SEM görüntüleri.....	123
Şekil 3.42	Selüloz katkılı örneklerin floresans mikroskop görüntüleri; (a) film yüzey görüntüleri (b) film enine kesit görüntüleri.....	123
Şekil 3.43	Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan katkılı polimerlerin nem içeriği ve nem geri kazanım değerleri.....	124

Şekil 3.44	Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan katkılı polimerlerin TGA eğrileri	126
Şekil 3.45	Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan PHBV katkılı polimerlerinin DSC verilerinden elde edilen ikincil ısıtma eğrileri.....	129
Şekil 3.46	Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan katkılı polimerlerin DSC verilerinden elde edilen birincil soğutma eğrileri	130
Şekil 3.47	Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan katkılı polimerlerin kompleks viskozite eğrileri	131
Şekil 3.48	Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan katkılı polimerlerin depo modül ve kayıp modül eğrileri	132
Şekil 3.49	Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan PHBV katkılı polimerlerin XRD desenleri	134
Şekil 3.50	Selüloz katkılı polimerlerin Raman spektrumları	135
Şekil 3.51	TiO ₂ katkılı polimerlerin Raman spektrumları.....	135
Şekil 3.52	PHBV polimerinden üretilen katkılı polimerlerin toprağa gömme testi sonucu kalan kütle miktarları	136
Şekil 3.53	PHBV polimerinden üretilen katkılı polimerlerin toprağa gömme testi sonrası dijital görüntüleri	137
Şekil 3.54	PHBV polimerinden üretilen katkılı polimerlerin toprağa gömme testi sonrası optik mikroskop görüntüleri (büyütme 10X).....	137
Şekil 3.55	TBC kimyasal yapısı	139
Şekil 3.56	PP polimerinin a) DSC verilerinden elde edilen ikincil ısıtma ve birincil soğutma eğrileri b) sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrisi (DSC grafiğinde egzotermik ısı akışı yukarı yönlüdür)	140
Şekil 3.57	Çift vidalı mikro karıştırıcıda plastikleştiriciler ile hazırlanan katkılı polimerler (numune ebatı 80x10x4 mm).....	140
Şekil 3.58	PHBV polimerinden plastikleştiriciler ile hazırlanan katkılı polimerlerin TGA eğrileri.....	142
Şekil 3.59	PHBV polimerinden plastikleştiriciler ile hazırlanan katkılı polimerlerin DSC eğrileri a) ikincil ısıtma eğrileri b) birincil soğutma eğrileri (grafiklerde egzotermik ısı akışı yukarı yönlüdür).....	144

Şekil 3.60	PHBV_C_1 katkılı polimerinin dinamik viskozitesinin farklı sıcaklıklarda (175, 180 ve 185 °C) zamana bağlı değişimi.....	146
Şekil 3.61	PHBV polimerinden plastikleştiriciler ile hazırlanan katkılı polimerlerin 180 °C sıcaklık 50 rpm vida dönme hızında dinamik viskozitesinin zamana karşı değişimi	147
Şekil 3.62	P3HB toz polimerin a) DSC analizi ikincil ısıtma ve birincil soğutma eğrileri b) TGA anlizi sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrisi (DSC grafiğinde ekzotermik ısı akışı yukarı yönlüdür)	150
Şekil 3.63	P3HB granül polimerin a) DSC analizi ikincil ısıtma ve birincil soğutma eğrileri b) TGA anlizi sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrisi (DSC grafiğinde ekzotermik ısı akışı aşağı yönlüdür).....	150
Şekil 3.64	P3HB polimeri ve plastikleştiriciler ile hazırlanan katkılı polimerler ..	151
Şekil 3.65	P3HB polimeri ve plastikleştiriciler ile hazırlanan katkılı polimerlerin SEM görüntüleri a) PHB_C_1 b) PHB_C_8 (büyüme 1000X).....	154
Şekil 3.66	P3HB polimeri ve plastikleştiriciler ile hazırlanan katkılı polimerlerin TGA eğrileri	156
Şekil 3.67	P3HB polimerinden hazırlanan katkılı polimerlerin DSC verilerinden elde edilen birincil soğutma eğrileri (ekzotermik ısı akışı yukarı yönlüdür)	158
Şekil 3.68	P3HB polimerinden hazırlanan katkılı polimerlerin DSC verileri ikincil ısıtma eğrileri (ekzotermik ısı akışı aşağı yönlüdür)	159
Şekil 3.69	P3HB polimerinden hazırlanan katkılı polimerlerin depo modül ve kayıp modül değerlerinin farklı ölçüm sıcaklıklarında zaman ile değişimi (sıcaklık 160 °C ve 180 °C, açısal frekans 1 rad/s, gerinim % 1)	160
Şekil 3.70	Ekstrüzyon işleminde polimer besleme hızını arttırmak için uygulanan modifikasyonlar.....	161
Şekil 3.71	Ekstruder vidası etrafına yapışan P3HB katkılı polimer kalıntıları	162
Şekil 3.72	PCL polimerinin a) DSC verilerinden elde edilen ikincil ısıtma ve birincil soğutma eğrileri b) PCL polimerinin sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrisi (DSC grafiğinde ekzotermik ısı akışı yukarı yönlüdür)	163

Şekil 3.73 PCL polimerinin reolojik özellikleri; a) viskozitenin zamana bağlı değişimi b) kayıp modül (G'') ve depo modül (G') değerlerinin zamana bağlı değişimi	164
Şekil 3.74 PCL polimerinden üretilen monofilament lif; PCL_L_2	165
Şekil 3.75 Offline germe-çekme sisteminin şematik gösterimi. Monofilament PCL_L_1, ortadaki godet üzerinde godetin hareket yönüne ters olacak şekilde yönlenmiştir	166
Şekil 3.76 PCL monofilament üretiminde germe-çekme işleminde uygulanan modifikasyon a) sünme noktasının ikinci godet üzerinde durdurulma noktası b) polimerin sünme davranışının optik mikroskop görüntüsü (X10 büyütme)	167
Şekil 3.77 Farklı germe-çekme oranları ile üretilen PCL monofilamentlerin SEM görüntüleri	168
Şekil 3.78 PCL monofilamentlerinin DSC eğrileri; a) birincil ısıtma eğrileri b) birincil soğutma eğrileri	169
Şekil 3.79 PCL monofilamentlerin özgül mukavemet-uzama eğrileri.....	171
Şekil 3.80 Monofilamentlerin WAXD desenleri a) germe-çekme işlemi uygulanmamış PCL_L_1 b) germe-çekme oranı 7 olan monofilament PCL_L_2 c) PCL polimerinin birim hücresi (b-ekseni).....	172

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1	Katkılı polimer ve lif üretiminde kullanılan polimerlerin özellikleri.....	47
Tablo 2.2	Katkılı polimer ve lif üretimlerinde kullanılan işlem iyileştirici ajanların, fonksiyonel katkı malzemelerinin ve yardımcı polimerlerin temel özellikleri.....	48
Tablo 2.3	PHBV polimerinden fonksiyonel katkı malzemelerinin ilavesi ile hazırlanan katkılı polimerler	50
Tablo 2.4	PHBV polimerinden plastikleştirici ilavesi ile hazırlanan katkılı polimerler	51
Tablo 2.5	P3HB polimeri ile hazırlanan katkılı polimerler	53
Tablo 2.6	Katkılı polimerlerin DSC analiz sonuçları	55
Tablo 2.7	Katkılı polimerlerin TGA analiz koşulları	56
Tablo 2.8	PHBV polimerinden farklı lif çekim cihazlarında üretilen katkısız filamentler	61
Tablo 2.9	PHBV polimerinden üretilen katkılı liflerin üretim parametreleri.....	62
Tablo 2.10	PHBV/PLA polimerlerinden üretilen bikomponent liflerin üretim parametreleri.....	63
Tablo 2.11	PLA/PHBV deniz/ada bikomponent liflerin incelikleri ve sarım silindirlerinin hızları	64
Tablo 2.12	Katkısız PCL monofilament liflerinin üretim parametreleri	66
Tablo 3.1	PHBV polimerinin termal ve reolojik özellikleri.....	74
Tablo 3.2	PHBV polimerinin ve katkısız PHBV multifilamentlerin TGA verileri.	80
Tablo 3.3	Katkısız PHBV liflerinin DSC verileri.....	81
Tablo 3.4	İşlem iyileştirici ajan katkılı PHBV liflerinin ve PHBV polimerinin TGA verileri	90
Tablo 3.5	İşlem iyileştirici ajan katkılı PHBV liflerinin ve PHBV polimerinin birincil soğutma ve birincil ısıtma eğrileri DSC verileri.....	92
Tablo 3.6	PHBV ve PLA polimerinin termal ve reolojik özellikleri.....	95
Tablo 3.7	PHBV ve PLA polimerleri ile üretilen bikomponent liflerin özellikleri.	99
Tablo 3.8	Kabuk/öz düze ile üretilen bikomponent liflerin TGA verileri.....	103

Tablo 3.9 PHBV_L_10 lifinin farklı dönemlerde yapılan analizlerine ait TGA verileri	104
Tablo 3.10 Deniz/ada düze ile üretilen bikomponent liflerin TGA verileri	106
Tablo 3.11 Kabuk/öz düze ile üretilen bikomponent liflerin birincil soğutma ve birincil ısıtma eğrilerinden elde edilen DSC verileri	108
Tablo 3.12 Deniz/ada düze ile üretilen PHBV_L_10 lifinin DSC verileri.....	109
Tablo 3.13 Deniz/ada düze ile üretilen liflerin farklı zamanlarda elde edilen DSC verileri	112
Tablo 3.14 Bikomponent lifler PHBV_L_14 ve PHBV_L_15'in özgül mukavemet ve kopma uzaması değerleri.....	114
Tablo 3.15 Bikomponent lifler PHBV_L_10, PHBV_L_11, PHBV_L_12 ve PHBV_L_13'ün özgül mukavemet ve kopma uzaması değerleri	115
Tablo 3.16 Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan katkılı polimerlerin renk değerleri.....	125
Tablo 3.17 Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan katkılı polimerlerin TGA analiz değerleri	127
Tablo 3.18 Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan PHBV katkılı polimerlerinin birincil soğutma ve ikincil ısıtma eğrilerinden elde edilen DSC verileri.....	128
Tablo 3.19 Katkılı polimerlerin eriyik akış indeks sonuçları	133
Tablo 3.20 Plastikleştiriciler ile hazırlanan katkılı polimerlerin TGA analiz değerleri.....	141
Tablo 3.21 Plastikleştiriciler ile hazırlanan katkılı polimerlerin DSC analiz değerleri.....	143
Tablo 3.22 P3HB polimeri ile hazırlanan katkılı polimerlerin molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri	153
Tablo 3.23 P3HB polimeri ile hazırlanan katkılı polimerlerin TGA analizi değerleri.....	156
Tablo 3.24 P3HB polimeri ile hazırlanan katkılı polimerlerin DSC analizi değerleri.....	158
Tablo 3.25 PCL monofilamentlerin incelikleri ve sarım silindirlerinin hızları	166
Tablo 3.26 PCL monofilamentlerin çapları ve filament numaraları	167

Tablo 3.27 PCL monofilamentlerin DSC verileri	169
Tablo 3.28 PCL monofilamentlerin mekanik özellikleri.....	170

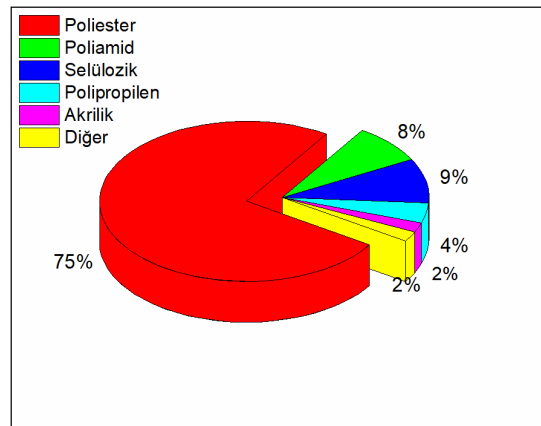


BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Bitkiler ve hayvanlar tarafından üretilen liflerin insanoğlu tarafından kullanılması tarih öncesi zamanlara dek uzanmakta, lifler ve lifli yapıların barınma, korunma, ısınma gibi amaçlar için çok eski zamanlardan beri kullanıldığı bilinmektedir. Yapılan son araştırmalar, bulunan en eski tekstil malzemesinin tarihinin yaklaşık altmış bin yıl öncesine dayandığını göstermektedir (Pagano, 2019). Bir malzeme olarak tekstil lifi; kumaş, keçe, halat, şerit, sicim gibi materyallerin ana bileşeni olan, esnekliği, inceliği ve boyunun enine oranı ile karakterize edilen, tekstil ham maddesidir (Hearle, 2009). Tekstil lifleri doğal lifler ve kimyasal lifler olarak iki ana grupta incelenmekte, kimyasal lifler ise kendi içerisinde sentetik lifler ve rejenere lifler olarak iki gruba ayrılmaktadır (Morton ve Hearle, 2008).

Dünyada tekstil ürünlerinin üretiminin artmasıyla doğal liflerin yetersiz kalması sonucunda keşfedilen kimyasal liflerin kullanımı yıllar içerisinde artış göstermiştir. Sentetik tekstil lifleri içerisinde yer alan poliester lifi ilk olarak 1941 yılında elde edilmiştir. Tekstil sektöründe önemli bir yere sahip olan poliester lifi eriyikten lif çekim yöntemi ile üretilir (East, 2004). 2017 yılı verilerine göre lif üretim endüstrisi bir önceki yıla göre % 4'lük bir büyüme göstermiş ve sentetik liflerin yıllık kullanım miktarı yüz milyon tonu geçmiştir (World Fiber Market, 2018). Poliester lifi % 75 ile en yüksek pazar payına sahip olan liftir (Şekil 1.1).



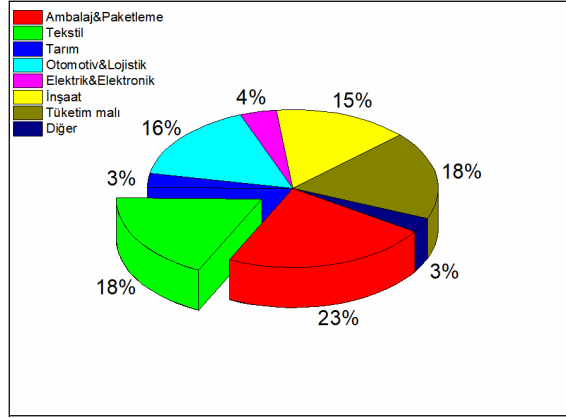
Şekil 1.1 Kimyasal liflerin polimer bazında 2017 yılı pazar payı (World Fiber Market, 2018)

Hızla büyüyen insan nüfusu beraberinde pek çok değişikliğe neden olmaktadır. 1950 yılında 2,6 milyar olan Dünya nüfusu 2019 yılı itibari ile 7,7 milyara yükselmiştir. Nüfusun 2050 yılı itibari ile 9,7 milyara, 2100 yılı itibari ile ise 11 milyara yükselmesi beklenmektedir (United Nations, 2020). Nüfus artışının yanısıra yaşam standartlarında görülen değişim, üretim ve tüketim miktarında artışa neden olmuştur.

Bu gelişmelerin neticesinde gelinen noktada Dünya'nın kaynaklarının tükendiği, canlıların hayatlarını sürdürebilmesi için gerekli olan toprak, su ve havanın kirlenmesi sonucu hastalıkların arttığı görülmektedir (WHO, 2020). Ayrıca atmosfere yayılan sera gazı salınımindaki artış Dünya'yı küresel ısınma problemi ile karşı karşıya bırakmış, küresel ısınmanın etkisi ile mevsimlerde değişiklikler yaşanmaya ve doğal afetlerin sıklığında artış görülmeye başlanmıştır (NASA, 2020; WWF, 2020).

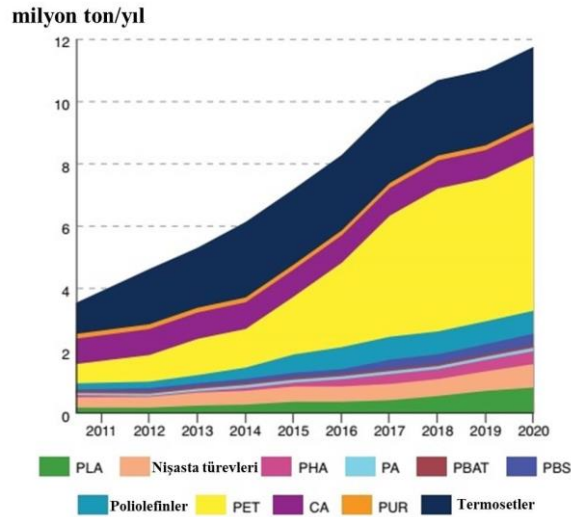
Tüm bu gelişmeler birinci ve ikinci sanayi devriminden itibaren doğrusal ekonomi ile büyüme gösteren insanoğlunu yeni çözümler arayışına itmiş, sürdürülebilirlik kavramı ve döngüsel ekonomi üzerine yoğunlaşmasına neden olmuştur. Bu nedenle sürdürülebilir sanayi ve döngüsel ekonominin başlıca kavramlarından olan geri dönüşüm ve biyo-esaslı ürünler ile ilgili hem akademik çalışmaların hem de endüstriyel üretim çalışmalarının hız kazandığı görülmektedir (European Commission, 2015; WHO, 2018; Yadav, Pandey, Kumar, ve Tyagi, 2020)

Biyo-esaslı polimerlerin 2013'te beş milyon ton olan üretim kapasitesinin 2020 yılı sonu itibari ile on yedi milyon tona ulaşacağı öngörülmektedir (Nova Institute, 2016). Biyo-esaslı polimer üretim kapasitesi, 2013 yılı itibariyle toplam polimer üretim kapasitesinin %2'lik kısmını oluşturmaktadır ve istatistiklere göre bu oran 2020 yılı sonunda % 4'e ulaşacaktır. Biyo-esaslı polimerlerin ürün bazında 2013 yılı pazar payı verileri Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2 Biyo-esaslı polimerlerin ürün bazında 2013 yılı pazar payı (Nova Institute, 2016)

Biyo-esaslı polimerler içerisinde; Polietilen terafitalat (PET), Polihidroksialkanoat ailesi (PHA), Polilaktikasit (PLA) ve Poliüretan (PU) pazar içerisinde önemli bir büyüme göstermektedir. En büyük pazar payı ambalaj&paketleme sektörüne ait olup tekstil ürünlerinin (dokusuz yüzey ürünler ve lifler dâhil) pazar payı % 18'dir. Biyo-esaslı polimerlerin 2011-2020 yılları arasında üretim kapasitesindeki artış polimer bazında incelendiğinde; PLA ve PHA polimer üretiminin dört katına çıkması öngörülmekte, üretim kapasitesindeki en hızlı artış biyo-esaslı PET polimerinden beklenmektedir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 Biyo-esaslı polimerlerin 2011-2020 yılları arasındaki üretim kapasitesi; PLA: polilaktikasit, PHA: polihidroksialkanoatlar, PA: poliamid, PBAT: polibütülen adipat tereftalat, PBS: polibütülen süksinat, PET: polietilenteraftalat, CA: selüloz asetat, PUR: poliüretan (Nova Institute, 2013)

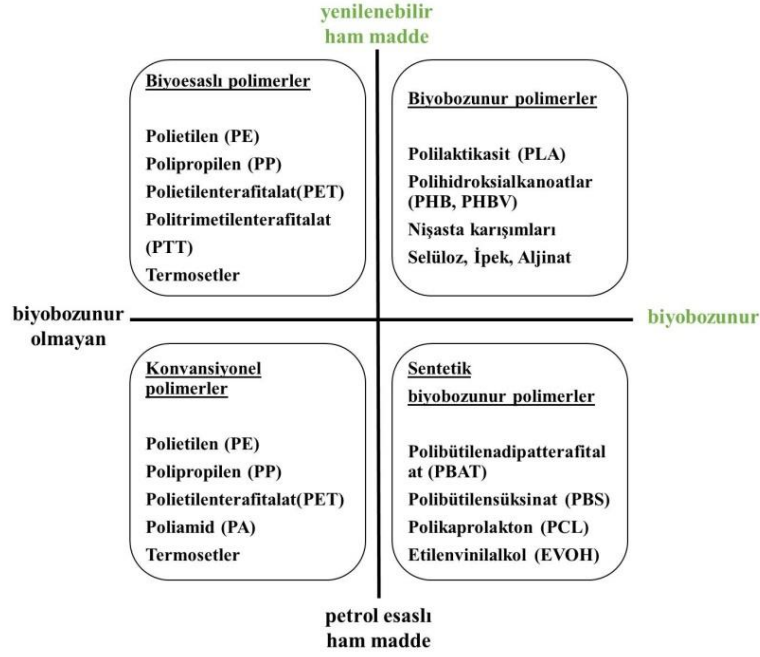
Tüm bu gelişmeler endüstrinin pek çok dalında olduğu gibi tekstil sektöründe de sürdürülebilir üretime, geri dönüşüme ve biyo-esaslı ürünlere yönelimi arttırmaktadır. Biyo-esaslı ürünler içerisinde biyobozunur özelliğe sahip olanların, medikal tekstil uygulamalarında ve tek kullanımlık dokusuz yüzey ürünlerinde ön plana çıktığı görülmektedir (Edwards, Mitchell, Matthews, Ingham, ve Russell, 2004; Gutarowska ve diğer., 2014).

Biyobozunur ürünler, çevre dostu olmaları ve ekonomiye katkılarının yanı sıra insan sağlığı üzerindeki olumlu etkileri nedeni ile de tercih edilir hale gelmiştir (Ikada ve Tsuji, 2000). Bu polimerlerden katkılı ve katkısız tekstil lifi üretimiyle polimerlerin kullanım alanlarının genişletilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir.

1.1 Biyobozunur Polimerler

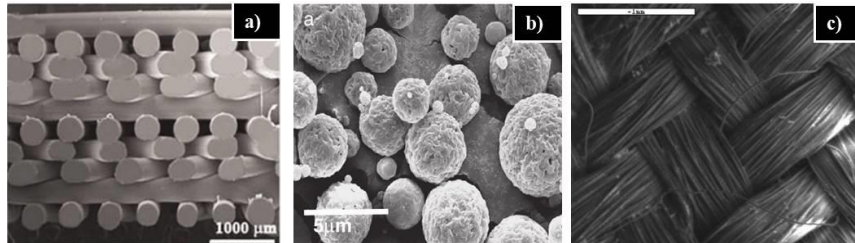
Polimerik malzemeler; selüloz, ipek, jelatin, nişasta gibi doğal kaynaklı polimerlerden elde edilebildiği gibi, polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinilklorür (PVC) gibi petrol esaslı polimerlerden de elde edilmektedir. Bu ürünler medikal ürünlerden tarım ürünlerine, ambalaj malzemelerinden tekstil ürünlerine kadar birçok farklı alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Kozłowski ve Mackiewicz-Talarczyk, 2020; Naira ve Laurencin, 2007). Bu malzemelerin üretiminde kullanılan polimerler elde edildikleri ham madde kaynağına bağlı olarak iki gruba ayrılmaktadır; yenilenebilir ham maddelerden elde edilen polimerler ve petrol esaslı ham maddelerden elde edilen polimerler (Şekil 1.4).

Yenilenebilir ham maddeden elde edilen biyo-esaslı polimerlerden sadece bir kısmı biyobozunur özelliktedir. EN 16575:2014 Avrupa standardında yer alan tanımına göre biyo-esaslı ürün; bir kısmı ya da tamamı biyo-kütleden elde edilmiş üründür. Biyo-kütle ise jeolojik oluşumlar ve fosiller hariç olmak üzere biyolojik kökenli materyaller anlamına gelmektedir (CEN, 2020).



Şekil 1.4 Polimerlerin ham madde kaynağına göre sınıflandırılması (European Plastics, 2018)

Biyobozunur polimerlere örnek olarak, ambalaj, ziraat (tarım), biyomedikal, doku mühendisliği alanlarında kullanılan PHA, PLA, Polikaprolakton (PCL) ve Poliglikolid (PGA) verilebilir (Vroman ve Tighzert, 2009). Son yirmi yılda biyobozunur polimerler ile ilgili gelişmeler belirgin bir şekilde artmış, bu polimerler doku iskelesi, kontrollü ilaç salımının yapıldığı ilaç taşıma sistemleri ve geçici protez uygulamalarında kullanılmaya başlanmıştır. Şekil 1,5'te biyobozunur polimerlerin in-vivo kullanım alanlarına örnekler verilmiştir (3 boyutlu yazıcı ile üretilmiş PHBV/PCL doku iskelesi SEM görüntüsü (a), andiroba yağı içeren PHBV mikrokapsül SEM görüntüsü (b), PLA bağ doku SEM görüntüsü(c)).



Şekil 1.5 Biyobozunur polimerlerin in-vivo kullanım alanları (Beslikas ve diğer., 2011; Puppi, Pecorini, ve Chiellini, 2019; Senhorini, Zawadzki, Farago, Zanin, ve Marques, 2012)

Biyobozunur polimerlerin biyo-materyal olarak kullanımında; insan vücudunda toksik ve inflamatuvar etkiye neden olmaması, raf ömrünün makul olması, bozunma sonucu ortaya çıkan ürünlerin toksik olmaması ve vücuttan kolay uzaklaştırılabilmesi gibi özelliklere sahip olması beklenmektedir. Biyobozunur polimerler sadece vücut içi uygulamalarda değil vücut dışı uygulamalarda da (bandaj, ameliyat ipliği, implant vb) kullanılmakta ve bu ürünler ile ilgili çalışmalar devam etmektedir (Naira ve Laurencin, 2007)

Bu tez çalışmasında biyobozunur polimerlerden PHA ailesine mensup P3HB ile PHBV polimeri ve ayrıca PLA ve PCL kullanılmış olup, polimerlerin yapısı ve kullanım alanları ile ilgili genel bilgi aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

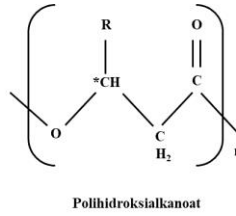
1.1.1 Polihidroksialkanoatlar (PHA)

PHA ailesi polimerleri, termoplastik yapıları, biyoyum ve biyobozunurluk özelliklerinin etkisi ile endüstrinin ve akademinin ilgisini çeken ve mikroorganizmalar tarafından üretilen yeni nesil poliesterlerdir (Kumar, Kumar, ve Singh, 2020; Santos, Valentina, Schulz, ve Duarte, 2017). Sürdürülebilir üretimi mümkün kılan bu polimerler diğer sentetik polimerlere kıyasla yüksek fiyat dezavantajına sahiptirler ve bu nedenle genellikle yüksek katma değerli ürünler için tercih edilirler (Koller, 2018). Birçok mikroorganizmanın hücre içinde enerji kaynağı olarak depoladığı bu polimerler ayrıca mikroorganizmayı ısıya, radyasyona ve ozmotik darbeye dayanıklı hale getirmektedir (Tan ve diğer., 2014).

Son çalışmalar PHA'ların yaklaşık 150 farklı monomeri olduğunu ve bu monomer özelliklerinin, kullanım alanlarını genişletmeye yardımcı olacak şekilde, ticari olarak kullanılan biyobozunur olmayan sentetik malzemeler ile benzerlik taşıdığını göstermektedir (Akinmulewo ve Nwinyi, 2019). PHA'lar kloroform, dimetilformamid, diklorometan gibi organik çözücülerde çözülebilmekte ve film, mikro kürecik, lif gibi farklı şekilde yapılar haline getirilebilmektedir. PHA ailesi polimerlerinden yaygın olarak kullanılanlara örnek olarak; Poli(3-hidroksibütirat) (P3HB), Poli(4-hidroksibütirat) (P4HB) ve kopolimerler Poli(hidroksibütirat-ko-

valerat) (PHBV) ile Poli(hidroksibütirat-ko-hekzonat) (PHBH) verilebilir (Naira ve Laurencin, 2007).

Hidroksi alkanoat (HA) monomerindeki karbon (C) atomu PHA polimerinin zincir uzunluğunu belirlemektedir; kısa zincir uzunluğuna sahip PHA'lar 3-5, orta zincir uzunluğuna sahip PHA'lar 6-14 ve uzun zincir uzunluğuna sahip PHA'lar 15 ve üzeri C atomunu yapısında bulundurmaktadır. (Tan ve diğer., 2014). Hidrofob yapıya sahip PHA ailesi polimerlerinin genel kimyasal yapısı Şekil 1.6'da verilmiştir. Polimerlerin adlandırılmasında R fonksiyonel alkil grubu belirleyicidir.



R fonksiyonel alkil grup	C karbon atomu sayısı	PHA polimeri
metil	C ₄	Poli(3-hidroksibütirat)
etil	C ₅	Poli(3-hidroksivalerat)
propil	C ₆	Poli(3-hidroksihekzonat)
bütül	C ₇	Poli(3-hidroksiheptonat)
pentil	C ₈	Poli(3-hidroksioktonat)
hekzil	C ₉	Poli(3-hidroksinanonat)
heptil	C ₁₀	Poli(3-hidroksidekanoat)
oktil	C ₁₁	Poli(3-hidroksiundekanoat)
nonil	C ₁₂	Poli(3-hidroksidodekanoat)
desil	C ₁₃	Poli(3-hidroksitridekanoat)
undesil	C ₁₄	Poli(3-hidroksitetradekanoat)
dodesil	C ₁₅	Poli(3-hidroksipentadekanoat)
tridesil	C ₁₆	Poli(3-hidroksiheksadekanoat)

Şekil 1.6 PHA ailesi polimerlerinin kimyasal yapısı; yıldız işareti (*) PHA yapı taşının kiral C atomunu göstermektedir (Tan ve diğer., 2014).

PHA polimerlerinin yapısal çeşitliliğinde mikroorganizma türü ve karbon kaynağı önemlidir. Mikroorganizmanın PHA depolamasını sağlamak amacıyla, karbon kaynağının fazla, bazı maddelerin kısıtlı tutulduğu (nitrojen, oksijen, sülfür vb.) stres koşulları oluşturulmakta, mikroorganizma bir nevi hayatta kalma davranışı göstererek PHA polimerini depolamaktadır (Madison ve Huisman, 1999). PHA

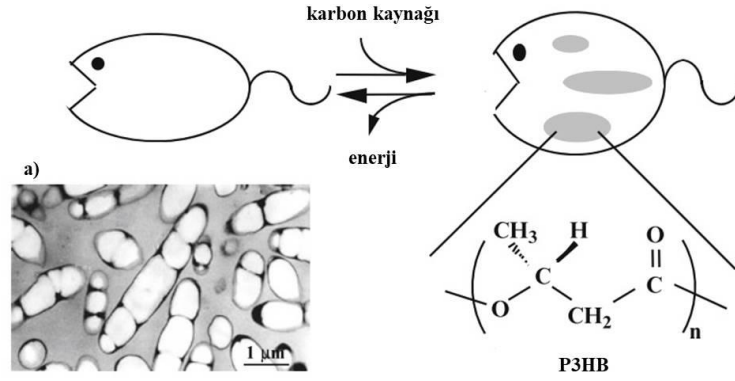
polimerlerini hücre içinde depolayan üç yüzden fazla mikroorganizma vardır; *Alcaligenes*, *Azobacter*, *Pseudomonads*, *Koli basili* (*E. Coli*) ve ayrıca gram negatif bakteri *Cupriavidus Necator* bu mikroorganizmalara örnek olarak verilebilir (Yılmaz ve Beyatlı, 2003). *Cupriavidus Necator* günümüzde polimerin ticari üretimi için de pek çok firma tarafından kullanılmaktadır (Ienczak ve Aragao, 2011). Bu polimerler mikroorganizmaların hücreleri içerisinde farklı yöntemler ile ekstrakte edilmektedirler. Bu yöntemlere örnek olarak çözücü uzaklaştırma yöntemi ve kimyasal-enzim ile sindirme (protein ve hücre duvarlarının sindirilmesi) yöntemi verilebilir (Kunasundari ve Sudesh, 2011).

Araştırmalar PHA ailesi polimerlerinin üretim maliyetlerini düşürmek ve giderek artan atık problemine çözüm oluşturmak amacıyla karbon kaynağı olarak farklı atıkların kullanılması üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalar, PHA polimerlerinin üretiminde; atık suların, gıda atıklarının ve tarımsal atıkların kullanılabildiğini göstermektedir (Favaro, Basaglia, ve Casella, 2019; Sangkharak, Paichid, Yunu, Klomklao, ve Prasertsan, 2020; Yadav, Pandey, Kumar ve Tyagi, 2020).

Poli(3-hidroksibütirat) (P3HB)

PHA ailesi içerisinde en geniş kapsamlı olarak üzerinde çalışma yapılan P3HB polimeri Lemoigne tarafından 1927 yılında “*Bacillus megaterium*” bakterisinin hücre içinde depolandığı keşfedilen, yarı kristalin yapıya sahip izotaktik bir poliesterdir (Lemoigne, 1927). 1960’lı yıllarda Imperial Chemical Industries (ICI) tarafından endüstriyel üretimlerine başlanan polimer, 1970’li yıllarda ticarileşmiştir (Holmes, 1985; Poirier, 2002).

PHB polimerinin molekül ağırlığı, hücre içinde depolama görevini yapan mikroorganizma çeşidine, büyüme koşullarına ve kullanılan karbon kaynağına bağlı olarak 6×10^4 ile 2×10^6 Dalton arasında değişmektedir, polimerin erime sıcaklığı 160-180 °C arasındadır (Taidi, Anderson, Dawes, ve Byrom, 1994). Mikroorganizma içerisinde depolanmış PHB polimerinin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüsü, kimyasal formülü ve polimerin mikroorganizma içinde depolanmasının şematik çizimi Şekil 1.7’de verilmiştir.



Şekil 1.7 P3HB polimerinin kimyasal formülü; a) % 80 oranında PHB içeren mikroorganizmanın TEM görüntüsü (Iwata, 2015)

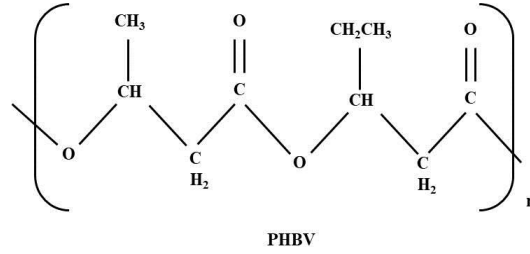
Bu biyobozunur polimer yapısındaki ester bağlarının hidrolitik kopması ile yüzey erozyonuna uğrar ve hidrolektik bozulması sonucu kanın da içeriği olan 3-hidroksi-bütirik asit açığa çıkar. Ancak PHB sahip olduğu yüksek kristalinite nedeniyle vücutta göreceli olarak daha yavaş bozunmaktadır ve temel anlamda bozunma hızı zincir uzunluğuna bağlıdır (Barouti, Jaffredo, ve Guillaume, 2017; Naira ve Laurencin, 2007).

Poli(hidroksibütirat-ko-valerat) (PHBV)

PHBV, PHA ailesinden yer alan bir kopolimerdir ve ilk olarak 1983 yılında Imperial Chemical Industries (ICI) tarafından üretilmiştir. PHB polimerine kıyasla daha düşük erime sıcaklığına sahip olması ve esnekliğinin daha yüksek olması nedeniyle tercih edilmektedir (Sisson, Schroeter, ve Lendlein, 2011). PHBV polimeri doksanlı yıllarda ticarileşmesinin ardından biyobozunurluk ve biyouyumluluk özelliğinin avantajı ile paketleme materyallerinde ve ayrıca ameliyat iplikleri, doku iskeleleri, biyo implantlar olarak biyomedikal uygulamalarda kullanılmaya başlamıştır (Babu, O'Connor, ve Seeram, 2013; Chen, 2009).

Polimer zincirinde kısa yan dallar mevcut olup, kristal ve kırılğan bir yapıdadır. Bu termoplastik polimerin yapısında %0-%24 değerleri arasında zincirde rastgele yerleşim gösteren hidroksivalerik asit (HV) yer alır. Polimerin yapısında bulunan HV grubunun yüzde oranı erime sıcaklığı ve kristalizasyon sıcaklığı üzerinde etkilidir.

Plastik, film ve lif olarak şekillendirilebilir. PHBV polimeri biyouyumlu, biyobozunur, yenilenebilir, çevre dostu, kompost yapılabilir ve toksik etkisi olmayan bir polimerdir. Polimerin kimyasal yapısı Şekil 1.8’de verilmiştir.

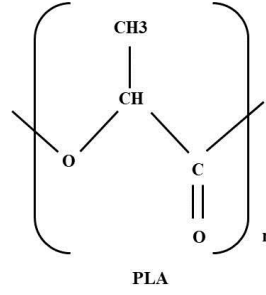


Şekil 1.8 PHBV polimerinin kimyasal yapısı

PHB polimerine kıyasla daha az kırılkan yapıya sahip olan ve işlenebilirliği kolay olan bu kopolimer biyomateryal olarak daha iyi bir potansiyele sahiptir. PHBV’nin diğer bir avantajı piezo elektrik özelliğidir, bu özellik polimeri elektriksel uyarının kemik iyileşmesini arttırmasını sağlaması nedeniyle ortopedi uygulamaları için iyi bir aday yapmaktadır (Naira ve Laurencin, 2007).

1.1.2 Polilaktikasit (PLA)

PLA polimeri, üretimi yenilenebilir ham maddeler ile yapılan, yarı kristalin ya da amorf yapıda alifatik bir poliesterdir. Sahip olduğu yüksek işlenebilirlik ve mekanik özellikler nedeniyle biyobozunur özelliğe sahip olmayan polietilen ve polipropilen gibi konvansiyonel polimerlere alternatif olarak görülmektedir (Garlotta, 2001; Ghanbarzadeh ve Almasi, 2013). Üretiminde kullanılan yenilenebilir kaynaklara örnek olarak mısır, şeker kamışı ve buğday verilebilir. Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) onaylı bu polimer, laktik kimyasalının (laktik asitin siklik dimeri) halka açılma polimerizasyonu ya da laktik asitin yoğunlaşma polimerizasyonu sonucu oluşmaktadır (Mehta, Kumar, Bhunia, ve Upadhyay, 2005). Polimerin kimyasal yapısı Şekil 1.9’da verilmiştir.



Şekil 1.9 PLA polimerinin kimyasal yapısı

Camsı geçiş sıcaklığı 60-70 °C, erime sıcaklığı 170-180 °C arasında olan polimer medikal ürünler başta olmak üzere, ambalaj ve tekstil malzemesi olarak da kullanılmaktadır (Gupta, Revagade, ve Hilborn, 2007). Örneğin yapısında % 10 oranında PLA içeren ‘Vicryl’ ameliyat ipliği, 1974 yılında ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır (Mitrus, Wojtowicz, ve Moscicki, 2009). PLA polimerinden üretilen diğer bir malzeme Radyarn CornLeaf® ticari adı ile bilinen tekstil filamentidir (Radici, 2012)

PLA polimerinin biyobozunurluk süresinde molekül ağırlığı, kristalinite yüzdesi ve erime sıcaklığı gibi faktörler etkili olmakla birlikte, polimerin vücut içinde bozunması hidrolitik olarak başlamakta ve çözülebilen ara ürünler hücre tarafından metabolize edilmektedir. Vücut dışı bozunma olayında ise polimer ilk olarak hidrolitik bozunma ile düşük molekül ağırlığına sahip oligomerlere dönüşmekte ve sonrasında ortamda bulunan mikroorganizmalar tarafından CO₂, H₂O ve biyokütleyle dönüştürülmektedir (Tokiwa ve Calabia, 2006).

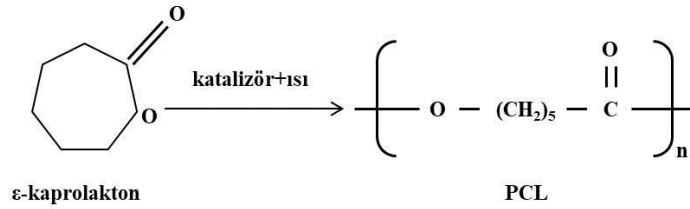
PLA polimerinden, eriyikten lif çekim yöntemi, elektriksel alan lif çekim yöntemi ve yaş lif çekim yöntemi gibi yöntemler kullanılarak, filament üretimi yapılabilmektedir (Lu ve diğer., 2019; Wang, Yan, Lin, ve Hsieh, 2010). Eriyikten lif çekim yöntemi ile PLA filament üretiminin gerçekleştirildiği bir çalışmada, fonksiyonel katkı malzemesi olarak nano silisyum oksit (SiO₂) ilavesi ile PLA filamentlerinin termal özelliklerinde ve mekanik özelliklerinde iyileşme sağlanmıştır (Wu, Liu, Jia, ve Dai, 2016). Son yıllarda PLA polimerinin diğer biyobozunur polimerler ile birlikte karışım olarak kullanıldığı ve farklı katkı maddelerinin ilavesi

ile kompozit üretiminin yapıldığı çalışmaların arttığı görülmektedir (Chieng ve diğer., 2014; Mittal, Akhtar, ve Matsko, 2015)

1.1.3 Polikaprolakton (PCL)

PCL petrol esaslı ham madde kaynaklı yarı kristalin yapıda alifatik bir poliesterdir (Goldberg, 1995), biyouyumlu ve biyobozunur olmasının yanı sıra (Woodruff ve Hutmacher, 2010) diğer biyobozunur polimerlere kıyasla üstün mekanik özelliklere sahiptir (Azimi, Nourpanah, Rabiee, ve Arbab, 2014). 1934 yılında Carothers ve ark. tarafından sentezlenen sentetik biyobozunur polimer PCL (Natta, Hill, ve Carothers, 1934), Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (US Food and Drug Administration, FDA) tarafından onaylıdır (Ulery, Nair, ve Laurencin, 2011).

PCL polimeri katalizör varlığında ϵ -kaprolakton halka açılma polimerizasyonu (Şekil 1.10) ya da hidroksi karboksilik asit: 6-hidroksi hekzanoik asit polikondenzasyonu ile üretilmektedir (Labet ve Thielemans, 2009).



Şekil 1.10 PCL polimerinin ϵ -kaprolakton halka açılma polimerizasyonu

Organik solventlerin pek çoğunda çözünebilmesi nedeniyle işlenebilirliği yüksek olan bu polimerin sahip olduğu düşük erime noktası (58-60 °C) ve camsı geçiş sıcaklığı (-60 °C) polimerlerin birçoğu ile karışım olarak kullanılmasına imkân sağlar (Gupta, Geeta, ve Ray, 2012; Hinuber ve diğer., 2011). Yapısındaki hidrolitik olarak kırılan alifatik ester bağları nedeniyle hidrolitik bozunmaya uğramaktadır, ancak bozunma hızı oldukça yavaştır (2-3 yıl). Sahip olduğu yavaş bozunma hızı, ilaç geçirgenliği ve toksik olmaması gibi özellikleri ile ilk olarak uzun süreli ilaç/aşı taşıma sistemi olarak tasarlanmıştır. Farklı molekül ağırlıklarına ve kristalinite değerlerine sahip PCL polimerlerinden doku, kemik, kıkırdak ve sinir mühendisliği

alanlarında ürünler yapılmakta, polimer ile ilgili araştırmaların çoğunlukla kontrollü salım ilaç taşıma sistemleri, kardiyovasküler damar uygulamaları, doku iskeleleri (scaffolds) ve uzun süreli implant uygulamaları üzerine yoğunlaştığı görülmektedir (Woodruff ve Hutmacher, 2010). Ayrıca ameliyat iplikleri ve yara örtülerinde de PCL esaslı materyaller yaygın olarak kullanılmaktadır (Chellamani, Balaji, Veerasubramanian, ve Sudharsan, 2014; Ethicon, 2018).

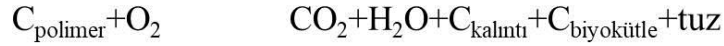
PCL polimerinin biyobozunurluğu üzerine yapılan çalışmalar bozunmanın amorf bölgede başladığını, polimer içyapısındaki kristalinite yüzdesinin azalması ve ester bağlarında görülen kopmalar ile devam ettiğini göstermektedir. PCL polimeri son ürün olarak karbondioksit gazı (CO₂) ve su (H₂O) açığa çıkarmakta, herhangi bir toksik madde açığa çıkarmamaktadır (Goldberg, 1995; Tokiwa, Calabia, Ugwu, ve Aiba, 2009).

PCL düşük çekme direncine (yaklaşık 23 MPa) ve oldukça yüksek kopma uzamasına sahiptir (>%700). Teknik tekstillerin pek çok farklı alanda kullanılması nedeniyle PCL polimerinden filament üretimi hem endüstri hem de akademinin ilgisini çekmektedir.

1.2 Biyobozunurluk

Bozunurluk, bir materyalin fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçle geri dönüşümsüz olarak bileşenlerine parçalanması olayıdır (Pagga, 1998). Bu süreç canlılar (özellikle mikroorganizmalar) tarafından gerçekleştirildiğinde ve süreç biyokütle ve mineralizasyon ile sonlandığında biyobozunurluk adını alır (Averous ve Pollet, 2012). Biyobozunurluk aerobik ve anaerobik olarak ikiye ayrılır. Oksijen olan ortamda gerçekleşen biyobozunurluk aerobik olarak adlandırılırken, oksijensiz ortamda gerçekleşen biyobozunurluk anaerobik olarak adlandırılmaktadır (Şekil 1.11). Biyobozunurluk oksijen olan ortamda gerçekleşiyorsa açığa su ve CO₂, oksijen olmayan ortamda gerçekleşiyorsa metan gazı çıkar (Zee, Stoutjesdijk, Heijden, ve Wit, 1995).

Aerobik biyobozunma



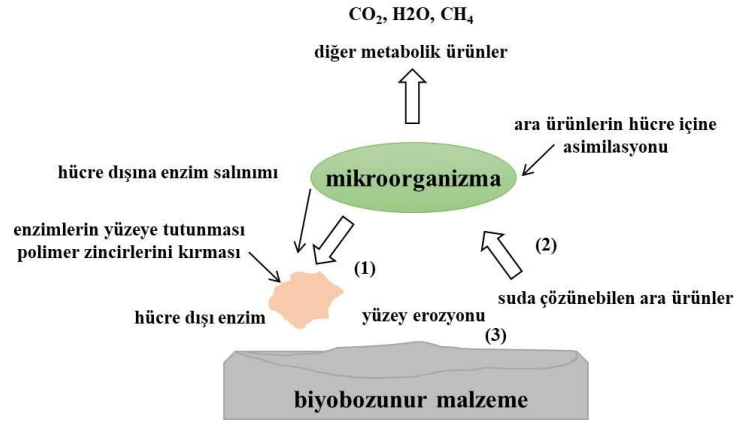
Anaerobik biyobozunma



Şekil 1.11 Aerobik ve anaerobik biyobozunma (Arshad ve Mujahid, 2011)

Biyobozunurluk, biyoyıkım, biyoparçalanma ve asimilasyon adımları olmak üzere farklı aşamalarda gerçekleşmektedir. *Biyoyıkım*; mekaniksel bozunma, termal bozunma, neme, oksijene, UV ışınlarına, çevresel kirleticilere bağlı bozunma gibi farklı bozunma faktörlerinin bir sonucu olarak gerçekleşir. Bu faktörlerin etkisi ile büyük miktarlarda mikroorganizma materyalin yüzeyine tutunur. *Biyoparçalanma*; mikroorganizmaların sayısının arttığı, makromoleküllerin oligomer, dimer ve monomerlere parçalanmasını sağlayan enzimlerin, serbest radikallerin salgılandığı süreçtir. *Asimilasyon*; mikroorganizmalar tarafından kullanılan enerji, yeni biyokütle ve farklı metabolitlerin üretildiği, mineral tuzların ve temel gaz moleküllerinin çevreye salındığı aşamadır (Falkiewicz-Dulik, Janda, ve Wypych, 2015).

Mikroorganizma varlığında biyobozunurluk mekanizması Şekil 1.12’de verilmiştir. Biyobozunma olayında, polimerin molekül ağırlığının büyük olması ve suda çözünmeme özellikleri nedeniyle mikroorganizma polimerik malzemeyi direk olarak hücre içerisine alamaz. Bu nedenle öncelikle hücre dışı enzim salgısını (hücre dışı sindirim) gerçekleştirir Şekil 1.12 (1). Polimerin molekül ağırlığı suda çözünebilen ara ürünlere dönüştürülebilirse hücre içine alınır (Şekil 1.12 (2)). Hücre dışında sindirim yapan enzimler polimerik malzeme içerisine girmek için fazla büyük olduklarından, yüzey üzerinde erozyon gerçekleştirirler (Şekil 1.12 (3)). (Müller, 2002).



Şekil 1.12 Mikroorganizma varlığında biyobozunurluk mekanizması (Müller, 2002)

Biyobozunurluğu etkileyen faktörler arasında polimerin kimyasal yapısı ve materyalin bulunduğu ortam ilk sırada yer almaktadır. Diğer önemli faktörler olarak; ortamdaki mikroorganizma varlığı, oksijen varlığı, su miktarı, sıcaklık ve kimyasal koşullar (pH, elektrolitler vb.) sayılabilir (Arshad ve Mujahid, 2011).

Biyobozunur malzemelerin biyobozunurluk özelliğinin tespitinde kontrollü koşullarda yapılan testler, doğal ortam testlerine göre standardizasyona daha uygundur. Doğal ortamda yapılan testlerde çevresel koşulları kontrol etmek daha zor olmaktadır. Testler toprakta gerçekleştirilebileceği gibi, deniz suyunda ve kompost ortamında da uygulanabilir (Kjeldsen, Price, Lilley, ve Guźniczak, 2018; Tosin, Weber, Siotto, Lott, ve Innocenti, 2012).

Biyobozunurluk testlerinde, açığa çıkan CO_2 ve CH_4 gazının miktarı ölçülebileceği gibi (örneğin ISO 17556 ve ASTM D5988 standartları) (Massardier-Nageotte, Pestre, Cruard-Pradet, ve Bayard, 2006), malzemelerin zaman içerisinde yapısında meydana gelen değişikliklerin de analizi yapılmaktadır. Bu analizlere; ağırlık kaybı tayini, morfolojik yapı analizi, içyapı analizi (Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR), X-ışını difraksiyon (XRD)) ve termal özellik analizi (termogravimetrik analiz (TGA)) örnek olarak verilebilir (Li, Frey, ve Browning, 2010; Woolnough, Charlton, Yee, Sarris, ve Foster, 2008). Ayrıca testler malzemenin kullanım alanına bağlı olarak *in-vivo* (vücut içi) ortamında da

gerçekleştirilmektedir. Vücut içi uygulamalarda malzemenin biyobozunurluk özelliğinin yanı sıra biyoyum özelliği ön plandadır (Freiera ve diğer., 2002).

1.3 Biyobozunur Lifler ve Üretim Yöntemleri

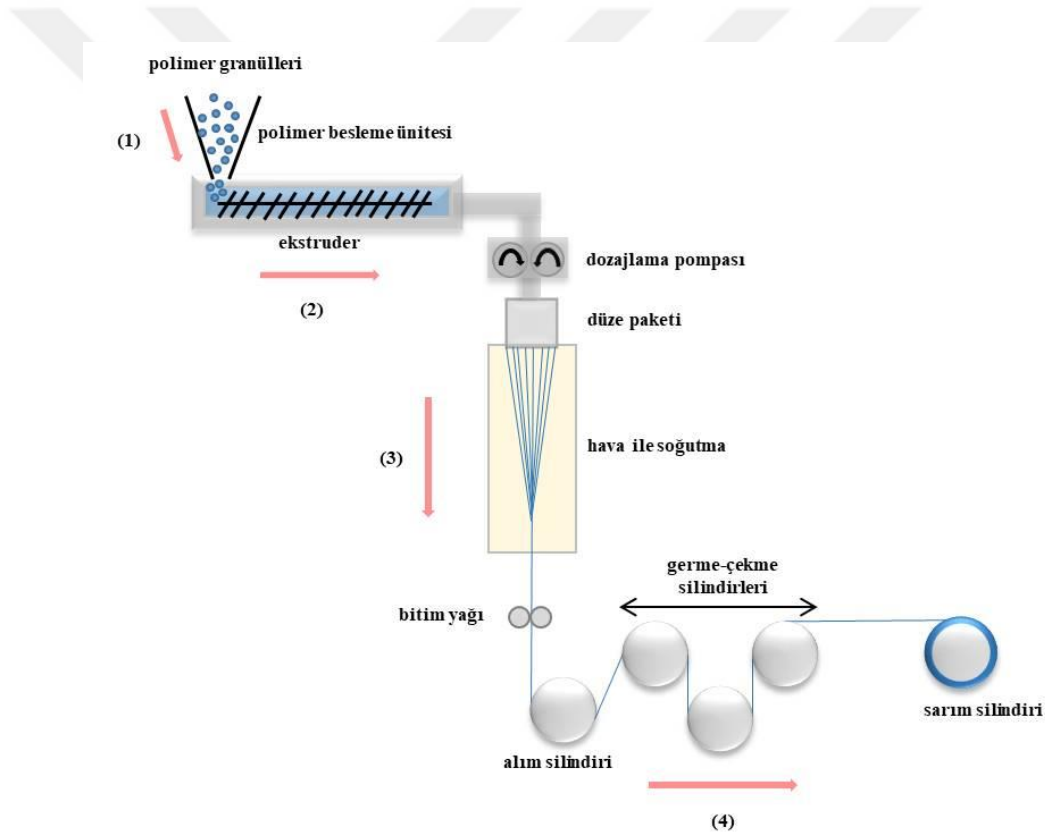
Bu bölümde biyobozunur polimerlerden lif üretiminde kullanılan eriyikten lif çekim yöntemi, çözeltiden lif çekim yöntemi, elektriksel alan lif çekim yöntemi ve liflerin fonksiyonelleştirilemesinde kullanılan yöntemler ile ilgili bilgi verilmiştir. Üretilen lifler doku iskelesi uygulamalarında, ameliyat ipliklerinde, tek kullanımlık dokusuz yüzey tekstil materyallerinde kullanılabilmektedir. Günümüzde biyobozunur lifler bir polimer eriyiğinden ya da polimer çözeltisinden düze yardımı ile lif haline getirilebilmektedir. Filament oluşumunda düze çıkışında soğutma ya da çözücünün hava ya da gaz ile uzaklaştırılması, su ve koagülasyon banyosunda katılaştırma gibi yöntemler kullanılabilmektedir (Ohkoshi, 2009). Biyobozunur lif üretiminde germe-çekme işlemi; farklı hız ve sıcaklığa sahip sarım godetleri, yüksek hıza sahip hava, elektriksel alan etkisi ya da merkezkaç kuvveti etkisi ile yapılabilir (Upton, O'Haire, Russell, Dalgarno, ve Ferreira, 2017; Zhu, Yu, Chen, ve Zhu, 2012).

1.3.1 Eriyikten Lif Çekim Yöntemi

Ticari sentetik liflerinin üretiminde eriyikten lif çekim yöntemi en yaygın olarak kullanılan üretim yöntemidir. Çözeltiden lif çekim yöntemi ile karşılaştırıldığında göreceli olarak üretim hattı daha basit, üretim hızı yüksek ve ekonomik olarak daha avantajlıdır. Çünkü lif üretiminin en pahalı hattı çözücünün uzaklaştırılması aşamasıdır. Eriyikten lif çekim yönteminde erime ya da yumuşama sıcaklığı bozunma sıcaklığının altında olan termoplastik polimerler ile lif üretimi mümkündür. Lif çekimi için; polimerlerin uygun ısı kararlılığı, eriyik mukavemetine ve ayrıca dar molekül ağırlığı dağılımına sahip olmaları gerekmektedir. Ticari olarak kullanılan polimerlerin molekül ağırlığı dağılımı 2 ila 12 arasında değişmekte, ideal olarak 3 değerini geçmemesi istenmektedir (Devaux, 2014; Hufenus ve Yan, 2018).

Termoplastik polimerlerden lif üretiminde yaygın olarak kullanılan eriyikten lif çekim yönteminde granül formdaki malzeme ekstruderde eritilir ve basınç yardımı

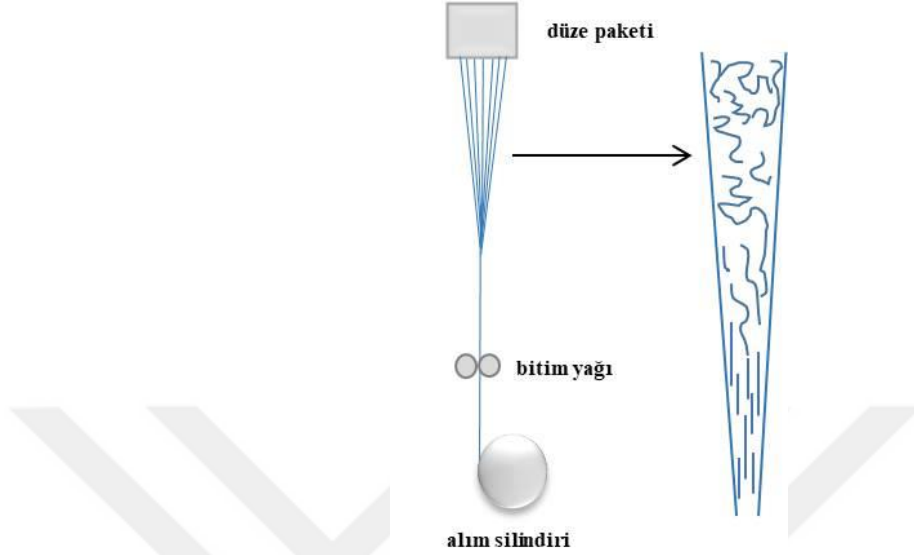
ile farklı tasarımlara sahip düze paketine iletilir. Ekstruderde uygun sıcaklıkta homojen olarak hazırlanan eriyik düzelere gelmeden önce filtreden geçirilir. Basınçla düzelerden fışkırtılan polimer eriyiği soğuk havayla karşılaşınca katılaşır ve filament halini alır (Hagewood, 2014). Eriyikten lif çekim cihazının bölümleri Şekil 1.13’de verilmiştir. Şematik çizim üzerinde; granül formdaki polimer besleme ünitesinden ekstruderin besleme bölgesine iletimi (1), ekstruderin ısıtma kamaraları farklı sıcaklıklara ayarlanarak polimer homojen eriyik haline getirilmesi (2) uygun sıcaklıktaki hava ile düze çıkışında filament oluşumunun sağlanması (3) ve farklı hızlara ve sıcaklıklara sahip silindirler ile germe-çekme işlemi uygulandığı (4) bölümler detaylı bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 1.13 Eriyikten lif çekim cihazının şematik görünümü

Düze çıkışında hızlı soğuma ve katılaşma nedeniyle içyapısı yeteri kadar kristalleşemeyen ve oryante olmayan filamentler germe-çekme işlemi için godetlere (sarım silindirleri) sarılır. Sarım silindirlerinden geçirilen liflerin içyapılarında, lif ekseninde yönlendirilen kristal yapı sonucunda, iyileşmeler görülmekte dolayısı ile

mekanik özellikleri gelişmektedir (Kikutani, 2016). Eriyikten lif çekiminde düze çıkışında lif eksenine boyunca yönelen polimer kristal yapısı Şekil 1.14’te verilmiştir.



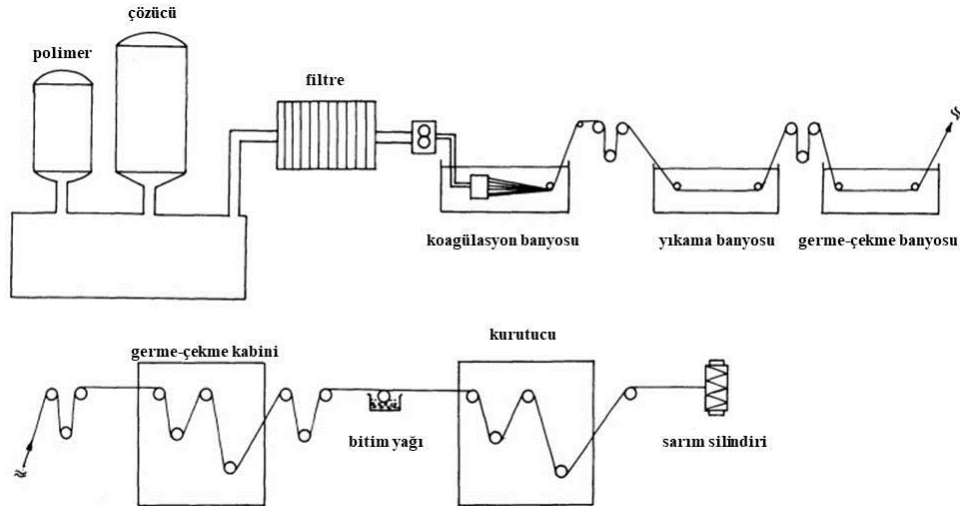
Şekil 1.14 Eriyikten lif çekiminde düze çıkışında lif eksenine boyunca yönelme (oryantasyon) (Tadmor ve Gogos, 2006)

Termoplastik bir polimer olan poliesterden lif üretiminde de eriyikten lif çekim yöntemi kullanılmaktadır (Lin, 2008). Eriyikten lif çekim sisteminde, düzeden lif çekimi ve germe çekme sırasında liflerin, kristalizasyon, yönelme (oryantasyon), ışık kırılma indisi ve çift kırıcılık, özelliklerinde değişim olur. Lif çekim sisteminde lif oluşumu ve özellikleri üzerinde etkisi olan faktörlerden bazılarını örnek olarak; polimerin polimerizasyon derecesi, molekül ağırlığı, polimerin molekül ağırlığı dağılımı ve eriyik viskozitesi verilebilir. Ayrıca, kullanılan düze kesit şekli, delik sayısı, polimerin düzeden çıktığı andaki sıcaklığı, soğutma havası, soğutma alanı yüksekliği, alım silindiri ve germe-çekme silindirlerinin sıcaklık ve hızı ile bitim yağı özellikleri ve miktarı da lif özellikleri üzerinde etkilidir (Murase, Kudo, ve Hiramı, 1991; Spruiell, 2000) .

Biyobozunur PHA ailesi polimerleri ve PCL polimerinden eriyikten lif çekim yöntemi kullanılarak yapılan çalışmalara örnekler önceki çalışmalar bölümünde detaylı bir şekilde verilmiştir.

1.3.2 Çözeltiden Lif Çekim Yöntemi

Rejenere selüloz liflerinden bakır, viskoz, liyosel ve asetat ile sentetik liflerden akrilik ve poliüretan üretiminde kullanılan çözeltiden lif çekim yönteminde, uygun çözücü kullanılarak farklı konsantrasyonlarda hazırlanan polimer çözeltisi basınç yardımıyla düzelere iletilmekte, düze çıkışında filamentlerin üzerindeki çözücü farklı yöntemler ile uzaklaştırılmaktadır (Bhat ve Kandagor, 2014). Çözeltiden lif çekim yöntemi; yaş lif çekim yöntemi ve kuru lif çekim yöntemi olarak ikiye ayrılır. Yaş lif çekiminde çözücü koagülasyon (çöktürme) banyosunda, kuru lif çekiminde ise sıcak hava veya gaz yardımı ile uzaklaştırılmaktadır (Singhi, 2016). Yaş lif çekim yönteminin şematik görünümü Şekil 1.15'te verilmiştir.



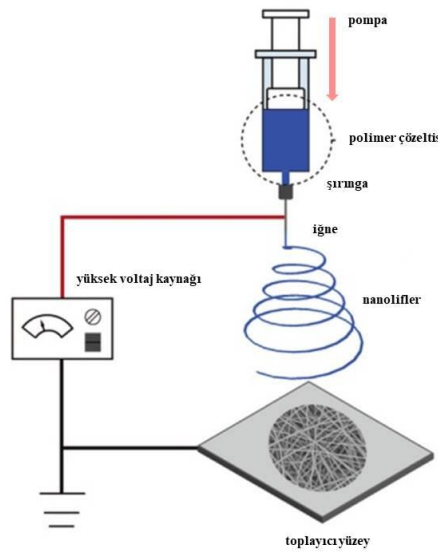
Şekil 1.15 Yaş lif çekim yöntemi şematik görünümü (Gupta, 1997)

Çöktürme yöntemi ile çözücünün uzaklaştırıldığı yaş lif çekim yönteminde düze koagülasyon banyosu içerisinde yer almakta, düze çıkışında lifler direk banyo içerisine iletilmektedir. Her iki uzaklaştırma yönteminde de çözücünün uzaklaşması ile birlikte filamentlerin katılaşması sağlanmaktadır. Çözeltiden lif çekim yönteminde filament üretiminde kullanılan polimerlere örnek olarak; selüloz, kitin, kolajen, polivinilalkol (PVA) ve poliakrilonitril (PAN) verilebileceği gibi biyobozunur özelliğe sahip sentetik polimerler PHA ve PCL ile de çalışmalar mevcuttur (Puppi ve Chiellini, 2017; Zhu ve diğer., 2012).

Bir liyosel lifi olan ve ticari olarak üretimi yapılan Lenzing firmasına ait Tencel™ lifi çözültiden lif çekimi yöntemi ile üretilmektedir. Firma lif üretimlerinde polimer olarak kayın ağacından elde edilen selülozu, çözücü olarak da N-Metilmorfolin N-oksit (NMMO) kullanmaktadır. Bu lifin üretiminde, koagülasyon banyosundaki çözücü % 99 oranında geri kazanılabilmektedir (Lenzing, 2019). Yapılan son çalışmalar, atıklardan geri kazanılan selülozun ve çevre dostu çözücülerin kullanılmasıyla rejenere selüloz lifi üretiminin yapılabildiğini göstermektedir (Erdoğan, Duran, ve Selli, 2019).

1.3.3 Elektrik Alan Lif Çekim Yöntemi

Elektrik alan lif çekim yöntemi, patenti 1934 yılında alınan, polimerlerden elektrostatik kuvvet kullanılarak lif üretimi esasına dayanan bir yöntemdir (Formhals, 1934). Mikro ve nano boyutta lif üretiminin yapıldığı bu yöntemde, polimer çözeltisi ya da eriyiği, yüksek voltaj kaynağının pozitif kısmına bağlı olan şırınga/iğne içerisine yerleştirilmekte, toplayıcı yüzey negatif yüklü olarak ayarlanmakta, böylece iki yüzey arasında elektriksel alan oluşmaktadır (Karayeğen, 2016). Polimer çözeltisinin elektriksel alana iletimini sağlayan iğne, bu yöntemde düze görevini görmektedir. Elektrik alan lif çekim yönteminin (çözültiden lif çekimi) şematik çizimi Şekil 1.16’da verilmiştir.

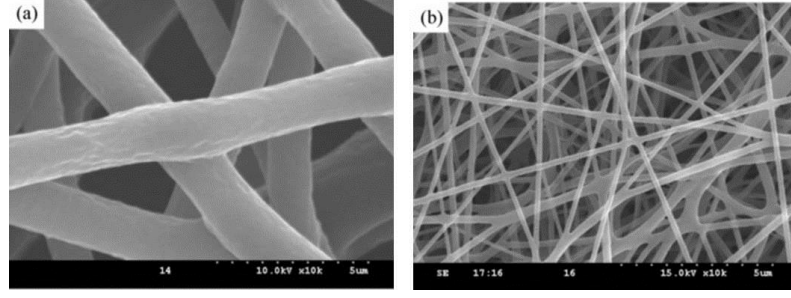


Şekil 1.16 Elektrik alan lif çekim yöntemi (Long, Yan, Wang, Zhang, ve Yu, 2019)

Elektrik alan lif çekim yönteminde, çözelti konsantrasyonu ve viskozitesi, polimerin molekül ağırlığı, iğne ile toplayıcı yüzey arasındaki mesafe ile toplayıcı yüzey özelliği de üretilen nanolif yüzey özellikleri üzerinde oldukça etkilidir. Ayrıca çevresel değişken olarak nem ve sıcaklığın da üretim parametreleri ve nanolif özellikleri üzerinde önemli olduğu bilinmektedir (Bhardwaj ve Kundu, 2010; Long ve diğer., 2019).

Yeni geliştirilen bir elektrik alan lif çekim yönteminde lif üretimi iğnesiz olarak yapılmaktadır. Nanospider adı ile ticarileşen bu yöntemde lifler döner bir silindir ile toplayıcı elektrot arasında oluşmakta ve üretim kondisyonlanmış hava ortamında gerçekleşmektedir (Jirsak ve diğer., 2005). Döner silindirin alt kısmı hazırlanan polimer çözeltisinin içerisine daldırılmış haldedir ve böylece her dönüşte yüzeyinde bir miktar polimer çözeltisi bulunmaktadır. Bu dönen silindir ile toplayıcı elektrot arasında oluşan elektriksel alan yardımı ile lif oluşumunun sağlanmaktadır. Bu yöntemin geleneksel elektrik alan lif çekim yöntemine göre en belirgin avantajları iğne deliğinin tıkanması problemini ortadan kaldırılması ve yüksek üretim hızıdır (Çallıoğlu, 2013; Jirsak, Sysel, Sanetnik, Hruza, ve Chaloupek, 2010).

Elektrik alan lif çekim yöntemi ile üretilen lifler; medikal tekstil uygulamalarında; ilaç taşıma sistemleri, doku iskeleleri ve ayrıca filtre malzemelerinde kullanılmaktadır. Bu nedenle biyobozunur polimerlerden elektrik alan ile lif üretimi üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır. PHBV polimerlerinden farklı üretim parametreleri kullanılarak hazırlanan nanoliflere ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 1.17’de verilmiştir (çözücü kloroform, konsantrasyon %10, voltaj 20kV, iğne-toplayıcı yüzey arası mesafe 15 cm (a), çözücü 2,2,2-trifloroetanol, konsantrasyon %2, voltaj 15 kV, iğne-toplayıcı yüzey arası mesafe 21 cm (b)).



Şekil 1.17 Elektrik alan lif çekim yöntemi ile hazırlanan PHBV nano lifler (Lee, Kwon, Meng, Kang, ve Ito, 2004)

Bu lif çekim yöntemi ile fonksiyonel özellik kazandırılmış katkıli nanolif yüzeylerin üretimi de mümkündür. Yapılan bir çalışmada, PHBV polimeri içerisine fonksiyonel katkı malzemesi çinko oksit (ZnO) çözelti içerisindeki konsantrasyonu % 3-7 arasında değişecek şekilde eklenmiştir. Fonksiyonel katkı malzemesinin konsantrasyonun düşük olduğu üretimlerde polimer kristalleşme oranında artış görülmüştür. ZnO katkısı ile fotolüminisans (bir cismin elektromagnetik ışınım soğurması nedeniyle ışık salması) özelliklerinde belirgin iyileşme görülen bu nanolif yüzeylerin optoelektronik cihazlar ve biyomedikal görüntüleme sistemleri için kullanım potansiyeli bulunduğu belirtilmiştir (Naphade ve Jog, 2012).

Elektrik alan lif çekim yöntemiyle ilgili çalışmalar nano liflerden yüzey üretiminin yapılmasının yanı sıra, nano filament üretiminin gerçekleştirilmesi ve sonrasında kesiksiz olarak üretilen bu filamentlerden dokuma ve örme tekstil yüzeyleri oluşturmak üzerine yoğunlaşmıştır (Göktepe ve Mülâyim, 2015).

1.4 Biyobozunur Liflerin Üretim Sürecinde Fonksiyonelleştirilmesi

Medikal tekstillerden spor giysilerine, otomotiv tekstillerinden inşaat uygulamalarına kadar teknik tekstillerin pek çok farklı alanında kullanım potansiyeli yaratmak ve beklenen özellikleri karşılamak amacı ile kimyasal liflere fonksiyonel özellikler kazandırmak için bu lifler modifiye edilmektedir. Kimyasal liflerin modifikasyonu, üretim sırasında ve sonrasında yapılabilir. Üretim sırasında liflerin modifikasyonu, lif içerisine çeşitli oranlarda fonksiyonel katkı maddeleri eklemek, işlem iyileştirme ajanları kullanmak (çekirdeklendirici, plastikleştirici vb.),

lif üretim parametrelerinde değişikliğe gitmek, lif kesit şekillerini ve inceliğini değiştirmek şeklinde yapılabilirken, üretim sonrasında ise lif yüzeyine çeşitli bitim işlemleri uygulamak ya da lif yüzeyini kaplamak şeklinde olabilir. Aşağıdaki bölümlerde bu modifikasyon yöntemleri ayrıntı olarak açıklanmıştır.

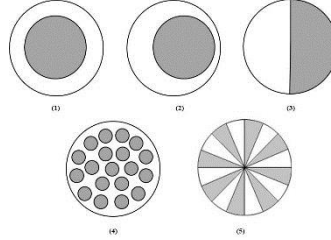
1.4.1 Yardımcı Polimer Kullanımı

Polimer işlenebilirliğini arttırmak ve son ürün özelliklerini iyileştirmek için kullanılan yöntemlerden birisi de ikinci bir polimer kullanmaktır. İkinci polimer polimerizasyon aşamasında (aşı kopolimer uygulaması) eklenebileceği gibi (Grossen, Witzigmann, Sieber, ve Huwyler, 2017; Zhanga, Kasuya, Takemura, Isogai, ve Iwata, 2013), iki polimerden karışım hazırlanıp birlikte işlemde de geçirilebilirler (Parameswaranpillai, Thomas, ve Grohens, 2015). Diğer bir yöntem ise reaktif ekstrüzyon adı verilen yöntemdir. Reaktif ekstrüzyon tekniği ile ekstruder içerisinde eriyik haldeki polimerin kimyasal yapısında değişiklik yapılabilmektedir. Bu işleme örnek olarak kopolimerleşme reaksiyonu verilebilir (Formela, Zedler, Hejna, ve Tercjak, 2018; Hu, 2001). Yardımcı polimer kullanımı ile ısıl kararlılık, mekanik özelliklerin ve işlenebilirliğin iyileştirilmesi sağlanmakta, fonksiyonel ürün elde edilmektedir. Yardımcı polimer uygulamalarına diğer bir örnek; iki farklı ekstruderde hazırlanan polimerlerin tek bir düze paketinde birleştirilmesi ile iki polimer özelliğinin bir araya getirildiği bikomponent lif üretim yöntemidir. Bu lif üretim yöntemi ile bilgi bir sonraki bölümde detaylı bir şekilde verilmiştir.

1.4.2 Bikomponent Lifler

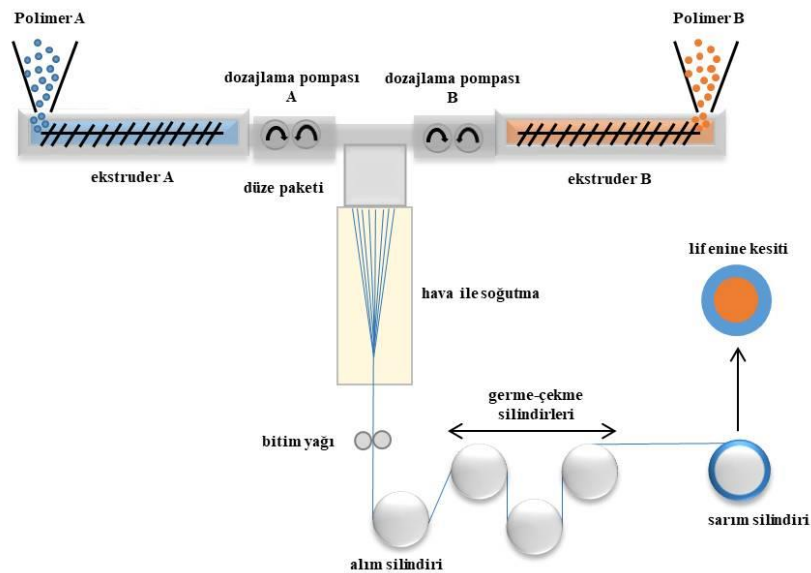
Bikomponent lif çekimi kimyasal ve/veya fiziksel yapısı farklı olan iki polimerin tek bir düze paketinden ekstrüzyonunun gerçekleştirilmesi ile tek bir filament elde edilmesi işlemidir (Naeimirad ve diğer., 2018). Bu sayede farklı enine kesitlere sahip ve farklı özelliklerin tek bir lifte birleştirildiği üretim mümkün kılınmaktadır. Bu üretim tekniğinde kullanılan polimerlerin işlem sıcaklıklarının ve viskozitelerinin birbirlerine yakın olması gerekir ve bu yöntem ile filament üretimi diğer lif üretim yöntemleri ile karşılaştırıldığında göreceli olarak daha zordur (Hergeth, 1999;

Hufenus ve Yan, 2018). Bikomponent lif üretiminde yaygın olarak kullanılan düze kesitleri; kabuk/öz, yan-yana, deniz/ada ve dilimli pasta Şekil 1.18’de verilmiştir.



Şekil 1.18 Bikomponent lif üretiminde kullanılan düze tipleri; 1) kabuk/öz konsantrik 2) kabuk/öz ekstantrik 3) yan-yana 4) deniz/ada 5) dilimli pasta

Bikomponent lif üretiminde malzeme iki ayrı ekstruderde hazırlanmakta ve düze paketinde bir araya gelmektedir (Şekil 1.19). Kabuk öz düzesi ile üretilen bikomponent lifler genellikle dokusuz yüzey kumaş hazırlığında (kumaşın sabitlenmesinde) yapıştırma lifi (binder lifi) olarak kullanılır. Bu üretimde kabuk polimerinin yumuşama sıcaklığı öz polimerinden daha düşüktür. Yan-yana düze tipi farklı çekme davranışı gösteren polimerlerin bir arada kullanılması ile kendi kendine kıvrılma özelliğine sahip liflerin üretilmesinde kullanılmaktadır (Jaffe ve East, 2007).



Şekil 1.19 Bikomponent lif çekim cihazının şematik görünümü; A polimeri kabuk materyali olarak beslenen polimer, B polimeri ise öz materyali olarak beslenen polimerdir

Pasta dilimi ve denizde ada düze tipleri ise konvensiyonel eriyikten lif çekim yönteminde üretilen liflerden çok daha ince mikro liflerin üretiminde kullanılmaktadır. Pasta dilimi düze tipinde birbiri ile zayıf yapışma özelliği olan liflerin birbirinden ayrılması, mekanik stres ile deniz ada düze tipinde ise deniz polimerinin çözücü yardımı ile uzaklaştırılmasıyla sağlanmaktadır. Mikro lifler ile üretilen kumaşlar yumuşak ve esnek bir tutuma ve aynı zamanda yüksek lif yoğunluğuna bağlı olarak düşük hava geçirgenliğine sahiptir (Naeimirad ve diğer., 2018; Yarin, Pourdeyhimi, ve Ramakrishna, 2014). Bu yöntem ile lif üretimlerinde, iki farklı polimerin fiziksel veya kimyasal özelliklerini bir araya getirilmesi ile muhtemel kullanım alanları arttırılmaktadır.

1.4.3 Katkılı Lifler

Biyobozunur liflerin fonksiyonelleştirilmesinde kullanılan bir diğer yöntem katkı lif (kompozit lif) üretimidir. Kullanılan katkı maddeleri organik veya inorganik özellikte olabilmekte ve son ürünün fiziksel, kimyasal özelliklerinin değiştirilmesine ayrıca işlenebilirliğinin arttırılmasına olanak sağlamaktadır (Avella, Buzarovska, Errico, Gentile, ve Grozdanov, 2009; Bokobza, 2017; Panaitescu, Frone, ve Chiulan, 2016). Katı halde kullanılan katkı maddeleri (toz) yapı içinde düzgün bir şekilde dağılma göstermeli, topaklanmaya ve düze filtrelerde tıkanıklığa neden olmamalıdır. Dolayısı ile hem homojen dağılımın sağlanması hem de polimer ile katkı malzemesi arasındaki uyumun arttırılması amacıyla katkı maddelerine yüzey modifikasyon işlemi yapılabilmektedir (Seki, Akşit, ve Erdoğan, 2017; Selli, Seki, ve Erdoğan, 2018). Endüstriyel üretimde işlenebilirlik açısından değerlendirildiğinde, eriyikten lif çekiminde katı haldeki maddelerin polimer içerisindeki miktarı % 5'i geçmemelidir.

Polimer işlenebilirliğinin geliştirilmesinde, üretim performansının arttırılmasında kullanılan işlem iyileştirici ajanlar örneğin plastikleştiriciler ve çekirdeklendiriciler üretim esnasında termal bozunmayı engellemek, kristal yapı oluşumunu destekleyerek mekanik özellikleri geliştirmek, polimer zincir esnekliğini arttırmak gibi avantaj sağlamaktadır (Kharchenko, Migler, ve Hatzikiriakos, 2005). İşlem iyileştirici ajanlar ısı kararlılığı zayıf olan biyobozunur polimerlerin sınırlı çalışma koşullarının iyileştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Kristalizasyon hızını

arttıran, polimerin kararlı kristal yapı oluşturmasında destekleyici görev alan çekirdeklendirici ajanlar, biyobozunur polimerlerin yavaş kristalizasyon hızı için avantajlar sağlamaktadır (Hufenus, Reifler, Fernandez-Ronco, ve Heuberger, 2015). Ayrıca, plastikleştiriciler yardımı ile uygun viskozitede homojen eriyik elde edilmesi ile uniform lif üretimi mümkündür ve üretilen filamentlerin mekanik özelliklerinde iyileşme sağlanmaktadır.

Liflerin fonksiyonelleştirilmesinde kullanılan katkı maddeleri incelendiğinde, inorganik katkı maddesi olarak silisyumoksit (SiO_2) liflere güç tutuşurluk özelliği kazandırılmakta (Erdem, Cireli, ve Erdogan, 2009), gümüş katkısı ile antibakteriyellik sağlanmaktadır (Suslu, Albayrak, Bayır, Urkmez, ve Cocen, 2015; reyen, Gök, Ateş, Günkaya, ve Szer, 2010). İnorganik katkı maddelerinin varlığında (rneğin titanyumdioksit (TiO_2) ve kalsiyum karbonat (CaCO_3)) polimerlerin ısı kararlılığında iyileşme görülmektedir (Koçhan, Selli, ve Erdoğan, 2020; Mofokeng ve Luyt, 2015; Selli, Erdoğan, ve Seydibeyoğlu, 2019). Organik katkı maddesi olarak doğal liflerin yapı içerisine ilavesi ile sentetik polimerlerin hirdofillik özelliklerinde artış sağlanmaktadır (Mohantya, Misraa, ve Hinrichsen, 2000).

Yapılan bir çalışmada, nano boyutta hidroksiapatit maddesinin farklı oranlarda ilavesi ile eriyikten lif çekim yöntemi ile üretilmiş PCL liflerinin mekanik özelliklerinde ve ısı kararlılığında iyileşme görülmüş, ayrıca hidroksiapatitin lif içerisinde homojen olarak dağılımı ile liflerde mineral madde birikimi sağlanmıştır (Xue, Chen, Wang, ve Wang, 2019).

Son yıllarda yapılan çalışmalar ile içerisinde ilaç etken maddesi, esansiyal yağ vb farklı katkı maddeleri içeren mikrokapsül uygulamaları ile kompozit lif üretimi üzerine çalışmaların arttığı görülmektedir (Bakry ve diğer., 2015; Zhang ve Sun, 2012).

1.4.3.1 Katkılı Lif Üretimi için Katkılı Polimer Hazırlama

Polimerlerin biribiri ile, ayrıca farklı oranlarda ve partikül büyüklüklerinde katkı maddeleri ile karıştırılması için öncelikle ısıtılma işleminden geçirilip homojen olması sağlanmaktadır. Bu işlem, tek ve çift vidalı ekstruderler ile farklı özelliklere sahip karıştırıcılar ile yapılabilmektedir (Chung; Silviya, Varma, ve Unnikrishnan, 2009). Polimerler ve katkı maddeleri bu cihazlar yardımıyla karıştırılır ve katkılı polimerler (compound: şekillendirilmemiş ara ürün) hazırlanır. Hazırlanan bu katkılı polimerler eriyikten lif çekim yönteminde kullanılmak için granül hale getirilmektedir (Hergeth, 1999; Ghosh, 2004). Poliester lifi üretimi için hazırlanmış granül haldeli katkılı polimerler örnekleri Şekil 1.20’de verilmiştir.



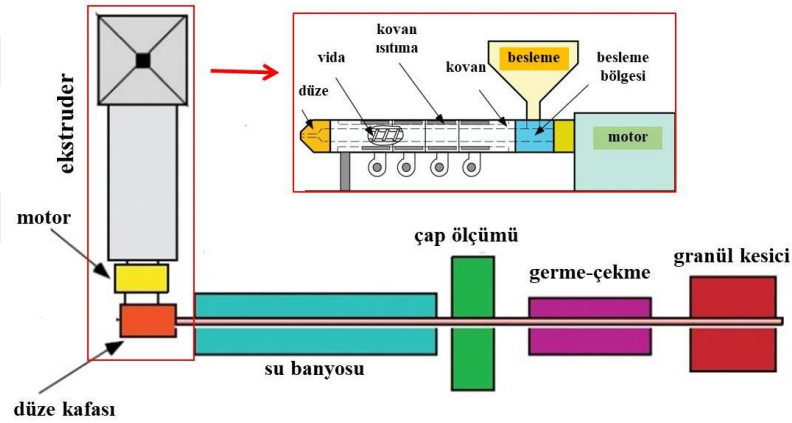
Şekil 1.20 Granül formda katkılı polimerler (Kişisel arşiv, 2020)

Katkılı polimerlerin hazırlanmasında katkı maddesinin homojen olarak dağılması en önemli parametredir. Homojen karışımın sağlanabilmesi amacıyla genellikle çift vidalı ekstruderler ve karıştırıcılar tercih edilir. Çift vidalı ekstruderler kullanılan vida tipine ve vida konumuna göre farklılık gösterebilmekte; eş yönlü hareket eden vidalar ve zıt yönlü hareket eden vidalar, tamamen iç içe konumda olabildiği gibi birbirinden ayrı da olabilmektedir.

Katkılı polimerlerin hazırlanmasında kullanılan karıştırıcıların (compounder) ekstruder cihazlarından en temel farkı vida haricinde ‘karıştırıcı vida elemanları’ adı verilen ve daha homojen karışım eldesi sağlayan kısımları içermesidir (Mount, 2011; Rauwendaal, 2019). Ekstruderlerin temel bölümleri; motor, sonsuz vida, düze kafası, su banyosu ve granül kesici birimdir. Vidanın içinde yer aldığı kovan farklı bölmeler

içermekte olup, bu kamaralar farklı sıcaklıklara ayarlanabilmektedir. Düze çıkışında su banyosunda katılaştıran filamentler kesici yardımı ile granül hale getirilir (Şekil 1.21).

Ekstruder yapısal özelliklerinin işlem parametreleri üzerinde etkisi bulunmaktadır. Bu yapısal özelliklere; vida sayısı, vida tasarımı, vida L/D oranı (vida boyunun vida çapına oranı) ve dozajlama birimi örnek olarak verilebilir. Ayrıca, ekstrüzyonda kullanılan polimerlerin; erime sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı, bozunma sıcaklığı, yoğunluk, molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı, viskozite ve eriyik akış indeksi değerlerinin de işlem parametreleri üzerinde belirleyici etkisi bulunmaktadır (Abeykoon ve diğer., 2014; Vandi ve diğer., 2019).



Şekil 1.21 Ekstrüzyon hattı bölümleri (Rauwendaal, 2019)

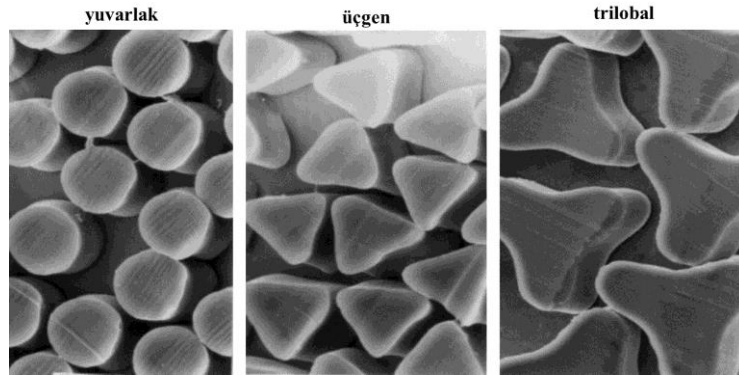
1.4.4 Eriyikten Lif Çekiminde Uygulanan Modifikasyonlar

Eriyikten lif çekimi yöntemi ile lif üretim sürecinde uygulanan modifikasyonlar ile polimerlerin işlem kısıtlarının üstesinden gelinebilmekte ve lif özelliklerinde iyileştirme sağlanabilmektedir. Kullanılan düze tipi (farklı enine kesite sahip lifler), soğutma işlemi (liflerin katılaşması) ve germe-çekme (lif iç yapısının oluşması) aşamalarında yapılan değişiklikler ile homojen olarak üretilen liflerin içyapı özellikleri değiştirilebilmekte ve ayrıca daha mukavim lif üretimi mümkün olmaktadır (Hergeth, 1999; Walczak, 2002).

Enine kesit, düze tipi

Farklı konfigürasyonlara sahip düzeler ile liflerin enine kesitlerini değiştirmek ve fonksiyonel özellikler kazandırmak mümkündür. Genellikle lif üretiminde yuvarlak enine kesit kullanılmakta olup bu enine kesit haricinde lifler, trilobal, üçgen, yıldız, ve içi boşluklu üretilmektedir Eriyikten lif çekim yöntemi kullanılarak üretilen sentetik liflerin enine kesitlerine bağlı olarak mekanik özellikleri ve yüzey morfolojilerinde değişiklik görülmektedir (Babaarslan ve Hacioğulları, 2013). Hem *in-vivo* hem de *in-vitro* kullanım alanına sahip olan içi boşluklu lifler; termal izolasyon, filtre malzemeleri ile ilaç taşıma sistemleri ve doku mühendisliği alanlarında tercih edilmektedir (Mukhopadhyay, 2014).

Farklı enine kesitlere sahip olan liflerden üretilen kumaşların da özellikleri değişmekte; trilobal ve üçgen kesite sahip liflerden üretilen kumaşların sıkıştırılabilirlik özelliğinin yuvarlak enine kesite sahip liflerden üretilen kumaşlara göre daha iyi olduğu bilinmektedir (Kara, Erdogan, ve Erdem, 2012). Farklı enine kesitlere sahip liflerin mikroskop görüntüleri Şekil 1.22’de verilmiştir.



Şekil 1.22 Farklı enine kesitlere sahip liflerin mikroskop görüntüleri (BISFA, 2017)

Soğutma sistemi

Eriyikten lif çekiminde düze çıkışında lifler alım silindiri öncesinde soğutulmakta, katılaştıran lifler germe-çekme silindirlerine iletilmektedir (Şekil 1.13). Lifler bu aşamada, farklı sıcaklıklarda hava ile soğutulabileceği gibi işlem için su banyosu da

kullanılmaktadır (Tomka, 1989). Soğutma alanının tasarımı; hava kanalının yüksekliği ve su banyosu ile düze arasındaki mesafe de lif özellikleri üzerinde etkilidir. Eriyikten lif çekimi yöntemiyle poliester lifi üretiminde sıcaklığı sabit tutulan su banyosu (izotermal su banyosu) kullanımı ile liflerin mukavemet değerlerinde (düşük germe-çekme oranında dahi) belirgin bir artış sağlanabilmektedir (Yoon ve diğer., 2017)

PHA ailesi polimerleri gibi kristalizasyon hızının yavaş olduğu polimerler ile lif çekiminde bu polimerlerin camsı geçiş sıcaklığının altındaki su banyosu kristal yapının germe-çekme aşamasında şekillendirilebilmesi için avantaj sağlamaktadır (Furuhashi, Imamura, Jikihara, ve Yamane, 2004).

Germe-çekme

Eriyikten lif çekim yönteminde germe-çekme işlemi farklı sıcaklıklara ve dönme hızlarına sahip silindirler yardımı ile yapılmaktadır. Kristal yapının lif eksenine boyunca yönlendirilmesi düze ile alım silindiri arasında başlamakta (Şekil 1.14), germe-çekme silindirleri ile devam etmekte ve böylece uygun mukavemet değerlerine sahip lif üretimi gerçekleştirilmektedir (Kikutani, 2016).

Liflerin kristalleşme hızı ve kristal yapı miktarı ve işlenebilirlikleri (örneğin sünme davranışının kontrol edilmesi) germe-çekme işleminde uygulanan bu modifikasyonlar ile iyileştirilebilmektedir. Eriyikten lif çekim yönteminde alım silindirinin artan hızı ile kristalleşme hızı artırılmaktadır. Polimer yapısına bağlı olarak germe-çekme silindirlerinin sayısı ve birbirleri arasındaki mesafe değiştirilebilmekte, ayrıca ard germe-çekme işleminin ve germe-çekme oranının liflerin yapısal özellikleri üzerinde etkisi bulunmaktadır (Hufenus ve diğer., 2015; Selli, Erdoğan, Hufenus, ve Perret, 2020).

1.5 Önceki Çalışmalar

Biyobozunur polimerlerden eriyikten lif çekim yöntemi, çözeltiden lif çekim yöntemi ve elektriksel alan lif çekim yöntemi gibi farklı üretim teknikleri kullanılarak lif üretimi yapmak mümkündür. İlgili literatür incelendiğinde farklı üretim teknikleri ile lif üretim çalışmalarının genellikle medikal ürünler üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Ayrıca polimerlerin işlenebilirliklerini arttırmak ve fonksiyonel özellik kazandırmak amacıyla hazırlanan katkı polimer çalışmalarında ise farklı plastikleştirici, çekirdeklendirici, organik ve inorganik katkı malzemeleri kullanılmıştır. Bu bölümde tez çalışmasında kullanılan polimerler ve üretim teknikleri doğrultusunda, konu ile ilgili incelenen literatür 3 ana başlık altında verilmiştir.

1. PHA ailesi polimerlerinden eriyikten lif çekim yöntemi ile lif üretim çalışmaları
2. PHA ailesi polimerlerinden katkı polimer üretim çalışmaları
3. PCL polimerinden eriyikten lif çekim yöntemi ile lif üretim çalışmaları

1.5.1 PHA Polimerlerinden Eriyikten Lif Çekim Yöntemi ile Lif Üretim Çalışmaları

PHA ailesi polimerleri yenilenebilir ham madde kaynaklı, biyobozunur ve biyoyumlu polimerlerdir. Eriyikten lif çekim yöntemi kullanılarak üretim maliyetlerinin azaltılması ve kullanım alanlarının genişletilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir. Bu bölümde P3HB, PHBV ve diğer bir kopolimer olan PHBH polimeri kullanılarak eriyikten lif çekim yöntemi ile üretilen filament çalışmaları incelenmiştir.

PHBV monofilamentlerinin yapısal özelliklerine, germe-çekme ve ısıl işlem parametrelerinin etkisinin incelendiği bir çalışmada, geniş açı X-ışını saçılması (WAXD) ve dar açı X-ışını saçılması (SAXS) karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Lifler 170 °C ekstrüzyon sıcaklığında 3 mm çapa sahip düze (L/D 2)

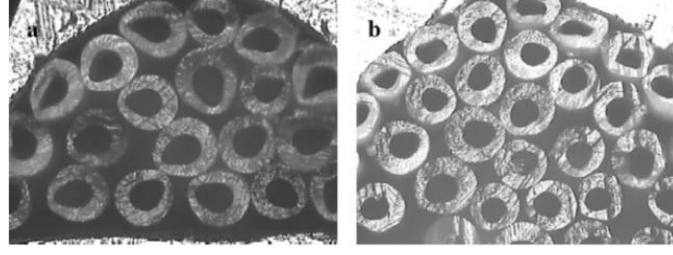
ile üretilmiştir. Düze çıkışında sıcak su banyosunda katılaştıran lifler 35 m/dak hız ile dönen bobin üzerine germe-çekme oranı 20,6 olacak şekilde toplanmıştır. Üretimi takiben lifler, germe çekme işlemi için sıcak silindir ve soğuk silindir üzerinden, tavlama işlemi için sıcak plaka üzerinden geçirilmiştir. Tavlama kullanılan sıcak plaka ile germe-çekmede kullanılan silindirlerin sıcaklıkları sırası ile 60-130 °C ve 58-127 °C arasında ayarlanmıştır. WAXD sonuçlarına göre, iki farklı kristal yapı oryantasyonu belirlenmiştir; c-düzlem oryantasyonu, lif eksenine yönünde tercihli c-düzlem oryantasyonu (a ve b- düzlemlerinin c-düzlemi etrafında rastgele yerleştiği). Tercihli c-düzlem oryantasyonunun varlığında liflerin mukavemet ve uzama değerlerinde artış görülmüştür. Tavlama sıcaklığının 100 °C olduğu üretimlerde c-düzlem oryantasyon miktarı en yüksek, daha yüksek sıcaklığa çıkıldığında ise (130 °C) tercihli c-düzlem oryantasyonunda artış görülmüştür. Bu çalışmada kullanılan lif üretim yöntemi ve ard germe-çekme işlemleri laboratuvar tipi ekipmanlar ile yapılmıştır (Yamamoto, Kimizu, Kikutani, Furuhashi, ve Çakmak, 1997).

Furuhashi ve diğer., (1998) yaptıkları çalışmada eriyikten lif çekim yöntemi kullanarak 13 farklı PHBV lifi (~ çap 230 µm) üretmişlerdir. Bu lifler lif çekim sisteminde yer alan germe-çekme silindirlerinin sıcaklıkları ve hızlarının yanı sıra tavlama işleminin sıcaklık ve hızı değiştirilerek üretilmiş ve elde edilen liflerin özellikleri incelenmiştir. Çalışmada elde edilen liflerin kristal yapı özellikleri WAXD, yoğunluk, çift kırıcılık ve dairesel dikroizm yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir. Bu çalışmada PHBV kopolimeri yapısında % 3 oranında HV (hidroksivalerik asit) bulundurmaktadır. Polimer eriyiğine ağırlıkça % 10 plastikleştirici, % 0,5 çekirdeklendirici eklenmiştir. Granül halde temin edilen PHBV polimerinin erime sıcaklığı (T_m) 157,9 °C olarak belirlenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, liflerin çift kırıcılık değeri tavlama sıcaklığındaki artış ve germe-çekme sıcaklığındaki azalma ile azalma eğilimindedir. Bir önceki çalışmada olduğu gibi bu çalışmada da kullanılan lif üretim yöntemi ve ard germe-çekme işlemleri laboratuvar tipi ekipmanlar ile yapılmıştır.

Furuhashi ve diğer., (2004) yılında P3HB polimerinden monofilament üretimi üzerine yaptıkları bu çalışmada, soğuk germe-çekme işlemi uyguladıkları

filamentlere yüksek sıcaklıklarda ard germe-çekme işlemi ve ayrıca farklı sıcaklıklarda tavlama işlemi uygulamışlardır. Kullanılan PHB polimerinin erime, kristalleşme ve camsı geçiş sıcaklığı sırası ile 170 °C, 101 °C ve 10 °C olarak belirlenmiştir. Ekstrüzyon işlemi, iç çapı 0,5 mm olarak düze ile 185 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir, düze sıcaklığı 150 °C olarak ayarlanmıştır. Düze çıkışında lifler, -40 °C sıcaklıktaki su/metanol banyosunda soğutulmuş olup germe-çekme oranı 9,5 olacak şekilde silindire sarılmıştır. İkinci aşama germe-çekme işleminde silindir sıcaklıkları 25-75 °C arasında değişen sistemde germe-çekme oranı 1,5 olarak ayarlanmıştır. Tavlama işlemi ise 100 MPa gerilim altında 25-75 °C sıcaklıkları arasında uygulanmıştır. Çalışma sonuçlarına göre; PHB liflerinde iki aşamalı germe-çekme işlemi ile germe-çekme oranı 14,5 değerine ulaşılabilmiştir. Bunun nedeni üretimden hemen sonra liflerin camsı geçiş sıcaklığının altına düşürülmesi (-40 °C sıcaklıktaki su/metanol banyosu) ile yapıda amorf bölge oluşturulmuş olmasıdır. Karakterizasyon sonuçları 100 °C tavlama sıcaklığının en iyi sıcaklık olduğunu ve bu liflerin yapısında β -form kristal yapının azaldığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada monofilament üretimi laboratuvar tipi cihazlar ile gerçekleştirilmiş, liflere soğutma ve germe-çekmede modifikasyon uygulanmıştır.

Farklı düze tipi kullanılarak içi boşuklu PHB monofilamentlerin üretildiği diğer bir çalışmada, katkı malzemesi olarak çekirdeklendirici hidroksiapatit (HAP) ve timin (THY) kullanılmış, bu katkı malzemelerinin filament yapısı üzerindeki etkileri boron nitrit (BN) ile karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Tüm çekirdeklendirici maddeler polimer içerisine % 0,5 oranında ilave edilmiştir. Üretimlerde iki farklı cihaz kullanılmıştır; sarım ünitesine sahip çift vidalı ekstruder ve tulumba/piston düzeneği. Çift vidalı ekstruderde sıcaklıklar 150-192 °C arasına ayarlanmış, lifler 1500-1800 m/dak hız ile dönen silindir üzerinde toplanmıştır. Tulumba/piston düzeneğinde ise ekstrüzyon sıcaklığı 185 °C olarak belirlenmiştir. 30-100 bar arasında değişen basınç ile düzelere iletilen polimer eriyiği, düze çıkışında 20-100 m/dak arasında değişen hız ile dönen silindir üzerine toplanmıştır. Çalışmada üretilen liflerin enine kesit optik mikroskop görüntüleri Şekil 1.23'de verilmiştir. Katkı maddesi varlığında liflerin homojen yapısında değişiklik görülmemiştir.



Şekil 1.23 İçi boşluklu PHB liflerinin enine kesit görüntüleri; a) katkısız PHB monofilament b) timin katkılı PHB monofilament (Hinüber, Häussler, Vogel, Brünig, ve Werner, 2010)

Çalışma sonuçları, lif üretim sıcaklıklarının özellikle hızlı sıcaklık artışının PHB kristal yapısının oluşması üzerinde en belirgin etkiyi sağladığını göstermiştir. Polimer erime noktasının 15-20 °C üzerindeki işlem sıcaklıklarında, çekirdeklendirici maddelerden bağımsız olarak kristalleşme göstermektedir, ancak 190 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kristalleşme hızı yavaşlamakta ve bu noktada çekirdeklendirici maddelere ihtiyaç duyulmaktadır (Hinüber ve diğer., 2010).

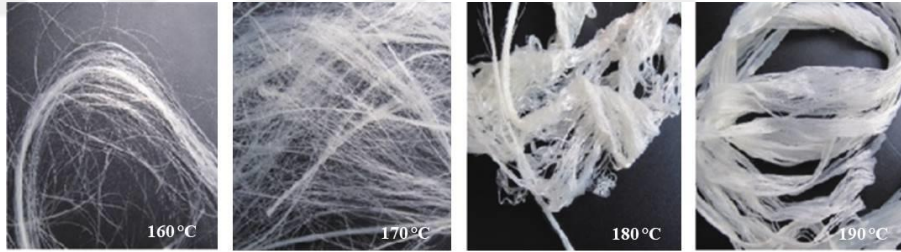
İki farklı biyobozunur polimer kullanarak mekanik özellikleri tekstil yüzeyi oluşturmaya uygun bikomponent lif (monofilament) üretiminin gerçekleştirildiği bir çalışmada, bikomponent lifler, kabuk/öz düze paketi kullanılarak PLA ve PHBV polimerleri ile üretilmiştir. Çalışmada PHBV polimerinin öz, PLA polimerinin kabuk olarak kullanıldığı üretimler başarılı olmuş ancak PHB polimerinin kabuk olarak kullanıldığı denemelerde lif üretimi mümkün olmamıştır. Eriyikten lif çekimi yönteminde PHBV polimerinin sıcaklığını PLA polimerinin sıcaklığının altında tutabilmek için araştırmacılar özel bir düze paketi geliştirmişlerdir, böylece yüksek çekim oranları mümkün kılınmıştır. PLA polimerinin kabuk olduğu bikomponent lifte ulaşılan mekanik özellikler; mukavemet 0,34 GPa, Young modülü 7,1 GPa şeklindedir. Mekanik özelliklerin ölçüldüğü test yöntemlerinin sonuçlarına göre PLA polimerinin yeterince düzgün bir oryantasyona sahip olması nedeni ile PHBV polimerinin mukavemete ekstra bir katkısı olmadığı görülmüştür. Vücut içi uygulamalar için geliştirilmesi planlanan bikomponent liflerin biyouyumluluk ve sitolojik uyum sonuçları, medikal uygulamalar için iyi bir aday olduklarını göstermiştir (Hufenus, Reifler, Maniura-Weber, Spierings, ve Zinn, 2012).

PHBV polimerinin, PLA ve izotaktik polipropilen (iPP) polimeri ile karışımlarından biyobozunur özellikte olan ve olmayan filament üretimlerinin gerçekleştirildiği bir çalışmada, üretilen filamentlere mukavemet, sıvı emme kapasitesi ve biyobozunurluk testleri uygulanmıştır. Karışım oranları %70 PHBV/%30 PLA ve %70 PHBV/%30 iPP olarak belirlenmiştir. Tek vidalı ekstruderde (L/D 25), yedi farklı ısıtma makarasının sıcaklıkları 10-300 °C arasında ayarlanmış, lifler hızları 50-8000 m/dak arasında değişen dört godetten oluşan germe-çekme sistemi (DR=2,5) ile toplanmıştır. Karakterizasyon sonuçları, PLA ve iPP ilavesinin PHBV polimerinin işlenebilirliğini arttırdığını göstermiştir. Mukavemet testlerine göre, % 30 oranında PLA ve iPP ilavesi, PHBV polimerinin kopma mukavemet değerlerini belirgin şekilde iyileştirmiştir. Biyobozunurluk test sonuçlarına bakıldığında, PHBV/iPP karışımının, saf PHBV ile aynı hızda bozulduğu, PHBV/PLA karışımının ise bozunma hızının daha yüksek olduğu görülmektedir. Saf haldeki iPP 90 günlük test süresi boyunca hiç bozunmamış, numunede ağırlık kaybı görülmemiştir. Emicilik testleri PHBV filamentlerinin, iPP ve PLA ile kıyaslığında hidrofop özelliğinin daha iyi olduğunu, testte kullanılan dezenfektan maddenin tüm numunelerde kandan daha hızlı olacak şekilde emildiğini göstermektedir. Karışımlar, dezenfektan maddenin emilim süresini kısaltmış, kanın emilme süresi ise PLA, iPP ve PHBV ile kıyaslandığında uzamıştır (Krikštanavičienė, Stanys, ve Jonaitienė, 2014).

Farklı katkı maddelerinin ilavesi ile PHB polimerinden monofilament üretiminin yapıldığı diğer bir çalışmada, polimere plastikleştirici olarak tri n-bütül sitrat (TBC) ve çekirdeklendirici olarak ise BN farklı oranlarda ilave edilmiştir. Ekstrüzyon sıcaklıklarının 170-180 °C, düze sıcaklığının 145-155 °C olduğu üretimlerde sarım silindirlerinin hızı 250-600 m/dak, germe-çekme oranı 1-7 arasındadır. PHB polimerinden bikomponent lif üretimlerinde germe-çekme ünitesinde modifikasyon yapılmış; sisteme düze çıkışında (düze çıkışı ile alım silindiri arasına) liflerin kristalizasyonu tamamlanmadan yerleşecek şekilde ek çekim silindiri (50-75 m/dak) eklenmiştir. Liflere ayrıca tavlama işlemi (110-120 °C) de uygulanmıştır. Çalışma sonuçlarına göre, plastikleştirici maddenin (TBC) eklenmesiyle, ekstrüzyon sıcaklığı düşürülmüş böylelikle polimerin bozulma miktarı azaltılmıştır. DSC sonuçları

plastikleştirici maddenin PHV kristalizasyonu da önlediğini göstermektedir. WAXD sonuçlarına göre, modifiye edilen çekim ünitesi sayesinde, birincil kristalizasyonu tamamlanmış, yüksek oryantasyona sahip bir morfoloji ve iyileştirilmiş mekanik özellikler elde edilmiştir. Liflerde oryantasyon sadece kristalin bölgelerde değil aynı zamanda amorf bölgelerde de yüksektir. Çekirdeklendirici olarak eklenen BN'nin, termal olarak kararlı bir yapıya sahip olmasına rağmen, topaklanmaya karşı duyarlı olduğu görülmüştür (Hufenus ve diğer., 2015).

PHA ailesi polimerlerinden kopolimer PHBH ile filament üretimi gerçekleştirilen bir çalışmada, polimerin kristalleşme hızını arttırmak amacıyla yüksek sarım hızları (0,5 km/dak-6 km/dak) kullanılmıştır. Çalışmada ekstrüzyon sıcaklıklarının ve sarım hızlarının liflerin mekanik özelliklerine ve içyapı özelliklerine etkisi incelenmiştir. Lif üretiminde tek vidalı ekstruder (ekstruder sıcaklıkları 160, 170, 180, 190 °C), dört delikli düze (çap 0,5 mm) ve bu sisteme bağlı alım silindiri kullanılmıştır. Bu çalışmada farklı ekstrüzyon sıcaklıklarında üretilen liflerin dijital görüntüleri Şekil 1.24'te verilmiştir.



Şekil 1.24 Farklı ekstrüzyon sıcaklıklarında üretilen PHBH monofilamentler (Qin, Takarada, ve Kikutani, 2017)

Çalışma sonuçları, ekstrüzyon sıcaklığının polimerin erime sıcaklığından yüksek olduğu durumlarda dahi yüksek sarım hızına bağlı olarak kristal yapı oluşumun gerçekleştiğini göstermiştir. WAXD sonuçlarına göre yüksek sarım hızı ile α -form kristal yapı oryantasyonu artmıştır. Aynı sonuca mekanik özelliklerin analiz sonuçlarında da rastlanmıştır, artan sarım hızı liflerin mukavemetlerinde artış sağlamıştır. En iyi mukavemet değerlerine sarım hızı 6 km/dak, ekstrüzyon sıcaklığı 180 °C olan lif ile ulaşılmıştır (mukavemet 156 MPa) (Qin ve diğer., 2017).

P3HB polimerinden monofilament üretiminin yapıldığı diğer bir çalışmada, gerilme ve sıcaklığın üretilen liflerin mekanik ve içyapı özellikleri üzerindeki etkisi analiz edilmiştir. Çapı 90 µm olan monofilamentler germe-çekme oranı yedi olacak şekilde üretilmiştir ve ekstrüzyon sıcaklıkları 160-180 °C arasındadır. Düşük gerilme altında ısıtılma işlemi (100-130 °C) gören lifler iki aya kadar viskoelastik özelliklerini korumuş (kopma uzaması % 91), yüksek gerilme altında ısıtılma işlemi gören liflerin daha yüksek mukavemet (maksimum 182 MPa) ve daha düşük kopma uzamasına (% 22) sahip olduğu belirlenmiştir. İçyapı analizleri yüksek yönlenmeye sahip, kristal formda olmayan mezofaz yapının düşük yük altında gerçekleştirilen ısıtılma işlemi sonucu kaybolduğunu göstermiştir (Perret ve diğer., 2020).

1.5.2 PHA Polimerlerinden Katkılı Polimer Üretim Çalışmaları

Biyobozunur liflerin işlenebilirliklerinin ve son ürün performanslarının iyileştirilmesi ve ayrıca liflere fonksiyonel özellik kazandırılması amacıyla farklı katkı maddeleri eklenmektedir. Bu katkı maddeleri farklı özellikte cihazlar kullanılarak değişen oranlarda yapıya ilave edilebilmektedir. Literatürde yer alan PHA ailesi ile hazırlanan katkılı polimer çalışmalarına bu bölümde yer verilmiştir.

Liu, Yang, Wang, Dong, ve Liu, (2002) yılında yaptıkları çalışmada PHBV polimerinin kristalizasyon hızını arttırmak ve işlenebilirliğini iyileştirmek amacı ile yapı içerisine çekirdeklendirici ilave ederek katkılı polimer hazırlamışlardır. Çalışmada çekirdeklendirici olarak BN, pudra (talc), terbiyum oksit (Tb_2O_3) ve lantanyum oksit (La_2O_3) kullanılmış katkılı polimerler 165 °C sıcaklıkta mikser ile üretilmiştir. Hazırlanan katkılı polimerlerin DSC analizi ile erime ve kristalizasyon davranışları incelendiğinde; tüm çekirdeklendiricilerin kristalizasyon hızında artışı sağladığı ve daha düzgün kristal yapı oluşumuna desteklediği belirlenmiştir. En iyi çekirdeklendirici etkiyi boron nitrit malzemesi sağlamış kristalizasyon başlangıç sıcaklığını 5 °C arttırmıştır, en düşük çekirdeklendirici etki lantanyum oksit malzemesi ile hazırlanan katkılı polimerlerde görülmüştür.

Duangphet, Szegda, Song, ve Tarverdi, (2013) yılında yaptıkları çalışmada PHBV polimerinden katkı polimer üretimi gerçekleştirdikleri çalışmalarında termal bozunmayı ve hidrolizi engellemek amacı ile zincir uzatıcı katkı maddesi (Joncryl®ADR-4368) kullanmışlardır. Maksimum % 1 oranında zincir uzatıcı içeren katkı polimerler çift vidalı ekstruder ile 180 °C sıcaklıkta ve 100 rpm vida dönme hızı ile hazırlanmış, polimerlerin termal ve reolojik analizleri DSC, TGA ve reometre ile analiz edilmiştir. Çalışmada kullanılan zincir uzatıcı katkı maddesinin erime sıcaklığı üzerine etkisi olmamış, kristalizasyon sıcaklığı üzerinde de negatif etkisi olmuş ve sıcaklıkta azalma meydana gelmiştir. Katkı polimerlerin ısıl kararlılık ve kompleks viskozite değerlerinde iyileşme sağlanmış olup araştırmacılar bu durumun ekstrüzyonda polimerin içerde kalma süresinin uzatılmasında avantaj sağlayacağını düşünmektedir.

Brunel, Pachekoski, Dalmolin, ve Agnelli, (2014) yılında biyobozunur plastikleştirici ve çekirdeklendirici katkı maddeleri kullandıkları çalışmalarında, PHBV polimerinden katkı polimerler hazırlanmasında çift vidalı ekstruder kullanmışlardır. Plastikleştirici olarak pamuk çekirdeği yağı, çekirdeklendirici olarak ise yağ asidi Licowax ürününün kullanıldığı üretimlerde homojen karışım sağlanması amacı ile polimer ve katkı maddeleri ekstrüzyon öncesi mikser ile karıştırılmıştır. Analiz sonuçları minimum katkı maddesi ilavesi (% 5 plastikleştirici ve % 0,1 çekirdeklendirici) ile en iyi sonuçların elde edildiğini göstermiştir; elastik modül değerinde % 35, kristalinite yüzdesi değerinde % 18 azalma ayrıca darbe mukavemetinde % 58, kopma uzamasında ise % 46 artış sağlanmıştır.

Öner ve İlhan, (2016) yılında PHBV polimeri ile bir mineral olan hidroksiapatit katkı maddesi kullanarak katkı polimer hazırladıkları çalışmalarında; nano hidroksiapatit üretimini de kendileri gerçekleştirmişlerdir. Dişlerin mine ve dentin tabakası ve kemikte bulunan hidroksiapatit implant uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. % 1, % 5 ve % 10 oranında nano hidroksiapatit katkı polimerler çift vidalı ekstruderde, 60 rpm vida dönme hızı ile 90-150 °C arasında değişen ekstruder sıcaklıkları uygulanarak hazırlanmış, sıcak-baskı cihazı kullanılarak 0,8 mm kalınlıkta film olarak basılmış ve analiz edilmiştir. Hazırlanan hidroksiapatitlere

yüzey modifikasyon işlemi de uygulanmıştır. Çalışma sonuçlarına göre, silan ile işlem görmüş nanopartiküller yapı içinde iyi bir dağılım göstermiş ancak yüksek katkı oranında topaklanma ve polimer matrisi ile yapışma zayıflığı tespit edilmiştir. Artan katkı maddesi miktarı ile mukavemet değerlerinde artış, kristalizasyon sıcaklığında artış ve kristalleşme yüzdesi değerinde azalma görülmüştür.

Plastikleştiricilerin PHBV polimerinin yapısı üzerindeki etkisinin incelendiği diğer bir çalışmada %3 oranında organo montmorillonit (OMT) kullanarak hazırlanan PHBV nanokompozit içerisine üç farklı plastikleştirici dioktil ftalat (DOP), epoksida soya yağı (ESO) ve trietil sitrat (TEC) ilave edilmiştir. Çalışmada, kullanılan plastikleştiricilerin kimyasal yapısı, molekül ağırlığı ve çözünürlüğünün hazırlanan PHBV nanokompozitler üzerindeki etkisi termal, mekanik ve mikroskobik analiz yöntemleri ile incelenmiştir. Tüm plastikleştiricilerin ilavesi ile erime (T_m) ve camsı geçiş sıcaklığında (T_g) düşme, kristalleşme oranında (X_c) artış görülmüştür. ESO katkı maddesinin termal ve mekanik özellikler üzerindeki belirgin bir etkisi görülmemiş olup, DOP mekanik özellikler üzerinde iyileşme sağlamış ve işlenebilirliği iyileştirmiştir (Slongo ve diğer., 2017).

Jun ve diğer., (2017) yılında yapılan çalışmada pirinç kabuğundan elde ettikleri iki farklı nanoselülozu (selüloz nano kristal ve selüloz nano fibril) % 1-7 arasında değişen oranlarda kullanarak PHBV polimerinden katkılı polimer hazırlamışlardır. Çalışmada çift vidalı ekstruderde hazırlanan katkılı polimerler film haline getirilmiş olup termal, mekanik ve morfolojik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Her iki nanoselüloz varlığında katkılı polimerlerin ısı kararlılıklarında iyileşme görülmüş, selüloz nano fibrillerin etkisinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Nanoselüloz yapılar çekirdeklendirici etki yaratarak sferoid kristallerin yapısında küçülme sağlamış böylece kristalizasyon sıcaklığında artışa neden olmuştur. Mekanik özellikler üzerindeki etki değerlendirildiğinde, %1 nano selüloz kristal içeren katkılı polimerler 585,67 MPa mukavemet ve % 16,43 kopma uzaması değeri ile en optimum sonucu vermiştir.

Braga, Silva, Arantes, Lemes, ve Cristovan, (2018) yılında fonksiyonel katkı malzemesi olarak nano titanyum dioksit (TiO_2) kullandıkları çalışmada PHBV katkılı polimer üretiminde çözücü dökümü yöntemi ile TiO_2 oranı % 1-5 arasında değişen film yüzey üretimi gerçekleştirmiş ve katkılı polimerlerin fiziko-kimyasal özelliklerini incelenmişlerdir. Ayrıca hazırlanan katkılı polimerlerin biyobozunurluk testleri de gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları, fonksiyonel katkı malzemesi varlığında camsı geçiş sıcaklığında azalma olduğunu, erime sıcaklığının değişmediğini, kristalizasyon sıcaklığında belirgin bir değişiklik olmamasına karşın kristalleşme oranında % 5 TiO_2 varlığında belirgin bir artış olduğunu göstermiştir. Hem toprak hem de sulu ortamda gerçekleştirilen biyobozunurluk testlerinde TiO_2 fonksiyonel katkı maddesi, katkılı polimerlerin biyobozunurluk özelliğinde negatif bir etkiye neden olmamıştır.

Mencik ve diğer., (2018) yılında yapılan çalışmada iki biyobozunur polimer PHB ve PLA ile hazırladıkları karışımların içerisine farklı ticari plastikleştirici katkı maddeleri ilave etmişler, karışımların mekanik ve termal özellikler üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Üç boyutlu baskı tekniğinde kullanılmak üzere hazırlanan bu filamentlerin içerisine dört farklı plastikleştirici ağırlıkça % 15 oranında ilave edilmiş olup karışımdaki PHB oranı %60, PLA oranı %25'tir. Kullanılan plastikleştiriciler; TBC, asetil tribütil sitrat (ATBC), asetil trihekzil sitrat ve n-bütiril tri-n-hekzil sitrattır. Filamentlerin hazırlanmasında iki farklı ekstrüzyon işlemi uygulanmıştır; ilk aşamada çift vidalı ekstruder (L/D 40, vida çapı 16 mm) kullanılmış, ekstrüzyon sıcaklıkları 160-175 °C, düze sıcaklığı 160 °C olarak ayarlanmıştır, düze çıkışı lifler su banyosunda soğutulmuş ve takiben granül haline getirilmiştir. İkinci aşamada hazırlanan bu granül formdaki numuneler tek vidalı ekstruderde (ekstrüzyon sıcaklıkları beslemeden düzeye 185-175-170-150 °C), filament çapları 1,75 mm olacak şekilde hazırlanmıştır. Çalışma sonuçlarına göre, tüm plastikleştiriciler polimer karışımı içerisine homojen olarak dağılmıştır. Özellikle TBC ve ATBC'nin kopma uzaması değerlerinde belirgin bir iyileşme sağladığı görülmüştür. Aynı etki üç boyutlu yazıcıda hazırlanan numunelerin testlerinde de elde edilmiştir. Kristalizasyon ve erime sıcaklıklarında plastikleştirici varlığında azalma görülmüştür.

1.5.3 PCL Polimerinden Eriyikten Lif Çekim Yöntemi ile Lif Üretim Çalışmaları

Son yirmi beş yıllık dönemde, PCL polimerinden medikal mazleme üretiminde, örneğin doku iskeleleri, ilaç taşıma sistemleri, ameliyat iplikleri, belirgin bir artış görülmüştür. Ticari ürün bazında, PCL polimerinin kaplama ve ayrıca diğer biyobozunur polimerler ile (polyglikolikasit (PGA), poly-L-laktikasit (PLLA) ko-polimer olarak kullanıldığı uygulamalar (monofilament ameliyat iplikleri) ön plandadır (Bezwada ve Jamiolkowski, 1993). Yapılan çalışmalar PCL polimerinden farklı formlarda malzeme üretiminde genellikle elektrik alan lif çekim yönteminin kullanıldığını göstermektedir. Bu lif çekim yöntemine kıyasla daha yüksek üretim hızına sahip eriyikten lif çekim yöntemi ile sınırlı sayıda çalışma bulunmakta ve filamentlerin özelliklerinin iyileştirilmesi, katkılı polimerlerden filament üretim çalışmaları devam etmektedir. Bu anlamda diğer biyobozunur polimerlere göre işlenebilirliğinin daha yüksek olduğu göz önüne alındığında, PCL polimerinin tekstil lifi olarak üretimlerinin artacağı öngörülmektedir. Bu bölümde PCL polimerinden eriyikten lif çekim yöntemi kullanılarak üretilen katkılı ve katkısız lif çekim denemelerine yer verilmiştir.

Bezwada ve diğer., (1995) yılında Monocryl® ticari ismi ile Ethicon firması tarafından üretilen ameliyat ipliğinin özelliklerini inceledikleri çalışmalarında, öncelikle ϵ -kaprolakton ile glikolidin birlikte kullanıldığı blok kopolimer sentezini (%25 ϵ -kaprolakton, % 75 glikolid) gerçekleştirmişlerdir. Hazırlanan kopolimer, ekstruder olarak laboratuvar tipi kapiler reometre cihazının kullanıldığı üretim ile (ekstrüzyon sıcaklığı 230 °C) çapı 0,2-0,3 mm arasında değişen monofilament haline getirilmiştir. Üretilen monofilamentler iki hafta oda sıcaklığında bekletildikten sonra (kristalizasyonun tamamlanması için) pilot hatta germe-çekme işlemine (germe çekme oranı 5-7) tabi tutulmuştur. Çalışma sonuçları diğer absorblanabilir ameliyat iplikleri ile kıyaslandığında Monocryl'nin en iyi mekanik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, *in-vivo* testlerinde doku reaksiyonu görülmemiş olup ameliyat ipliğinin absorpsiyonu 91-119 gün arasında gerçekleşmiştir

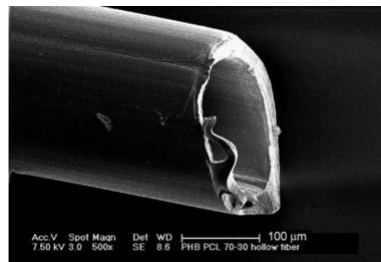
Mochizuki ve diğer., (1997) 280 ± 5 μm kalınlığında monofilament ürettikleri çalışmalarında germe çekme oranının mekanik özellikler üzerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmada liflerin üretiminde ekstrüzyon sıcaklığı 210°C olarak ayarlanmış filamentler 25°C su banyosunda soğutulmuş ve sıcaklığı $25-45^\circ\text{C}$ arasında değişen germe çekme silindirlerine iletilmiştir. Farklı sıcaklıklara ve oranlara sahip germe-çekmenin uygulandığı üretimlerde, germe-çekme oranı 9 olan üretim ile mukavemetleri 8 g/denye (yaklaşık 71 cN/tex) olan monofilamentler üretilmiştir. Artan germe-çekme oranı ile filamentlerin kristalinitesinde ve moleküler oryantasyonunda artış görülmüştür. Bu çalışmada monofilament üretiminde kullanılan cihazın özellikleri detaylı olarak belirtilmemiş olup, liflerin düze çıkışında soğutulmasında endüstriyel üretimden farklı olarak hava yerine su banyosu kullanılmıştır.

Charuchinda, Molloy, Siripitayananon, Molloy, ve Sriyai, (2003) yılında yaptıkları çalışmada üretim parametrelerinin çapı 500-900 μm arasında değişen PCL monofilamentlerin özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Lif ekstrüzyon sıcaklığının, alım silindiri hızının, germe-çekme oranının ve ard germe-çekme işleminin etkilerinin incelendiği bu çalışmada, lab tipi modüler bir tasarım cihaz kullanılmıştır. Ekstrüzyon sıcaklığı $85-120^\circ\text{C}$, alım silindiri hızı 0,60-2,00 m/dak ve germe-çekme oranı 5 ile 20 arasında değişecek şekilde farklı üretim parametreleri kullanılmıştır. Bu çalışmada da filamentler buzlu su banyosunda $5-10^\circ\text{C}$ sıcaklıkta soğutulmuştur. Ekstrüzyon sıcaklığında en iyi verim $85-90^\circ\text{C}$ arasında yapılan üretimlerde elde edilmiştir. 120°C sıcaklıktaki üretimde elde edilen monofilamentlerin uniform çapa sahip olmasına karşın, eriyik vizkozitesinde görülen düşme ile üretimde kapiler eriyik akış düzensizliği görülmüştür. Çalışma sonuçlarına göre oda sıcaklığında gerçekleştirilen ard germe-çekme işlemi ile PCL molekül zincirlerinin lif eksenine boyunca yönlendirilmesinde (oryantasyon) iyileşme sağlanmış ve böylece mukavemetleri 300 MPa olan filamentler elde edilmiştir.

Perale ve diğer., (2010) yılında yapılan çalışmada PCL polimerinden katkılı monofilament üretimi gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada lidokain (anestezik etken madde) içeren katkılı polimer üretimini takiben PCL ameliyat ipliği üretilmiş ve ilaç

salımı incelenmiştir. PCL polimeri ve ağırlıkça % 10 oranında lidokain öncelikle siklon karıştırıcıda hazırlanmış daha sonrasında üç ayrı ısıtma bölmelerinden oluşan mikrokarıştırıcıda ekstrüzyon işlemine tabi tutulmuştur. Çalışma sonuçları ekstrüzyon esnasında ilaç etken maddesinin herhangi bir yapısal değişikliğe uğramadığını ve lif boyunca homojen dağıldığını göstermiştir.

İki farklı biyobozunur ve biyouyumlu polimerin karışım olarak kullanıldığı ve aynı zamanda içi boşluklu düze ile gerçekleştirilen PHB/PCL monofilament üretimlerinde, PCL polimerinin karışımdaki oranı % 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 olarak belirlenmiştir. İki polimerin birlikte yer aldığı katkılı polimerler 3 farklı şekilde hazırlanmıştır; 1) granül halde mekanik karıştırma, 2) granüllerin öğütülmesi ve toz formda mekanik karıştırma, 3) çözücü kullanarak çökelti oluşturma. Çift vidalı mikrokarıştırıcıda 185 °C sıcaklıkta ve 80 rpm vida dönme hızı ile hazırlanan katkılı polimerlere germe-çekme işlemi uygulanmamıştır. İşlem performansı değerlendirildiğinde en iyi karışım hazırlama şeklinin çözücü ile çöktürme yöntemi, en iyi oranın ise PCL polimerinin %30 oranında eklendiği katkılı polimer olduğu belirlenmiştir. Çapı 0,4-1,0 mm arasında değişen içi boşluklu PHB monofilamentlerin PCL varlığında uzama değerinde artış sağlanmıştır. Hazırlanan monofilamentin (%70 PHB, %30 PCL) enine kesitine ait SEM görüntüsü Şekil 1.25'te verilmiştir (Hinuber ve diğer., 2011).



Şekil 1.25 PHB/PCL (70/30) içi boşluklu monofilament enine kesit görüntüsü (Hinuber ve diğer., 2011)

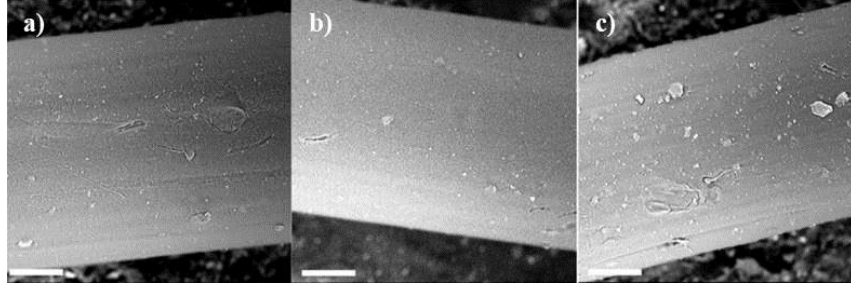
İki biyobozunur polimerin karışım olarak kullanıldığı diğer bir çalışmada PCL ile Poli(ε-kaprolakton-ko-laktik) (PLCL) birlikte kullanılmış, PLCL polimerinin lif özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Karışımın hazırlanmasında çözücü ile

çöktürme yöntemi seçilmiş, karışım içerisinde PCL oranı % 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 olacak şekilde ayarlanmıştır. Hazırlanan polimer karışımı öncelikle 60 °C sıcaklıkta çubuk haline getirilmiş sonrasında 180 °C sıcaklıkta nitrojen ortamında lif formuna dönüştürülmüştür. Çapları 120-140 µm arasında değişen liflerin, PLCL varlığında kristalleşme yüzdesinde azalma görülmüştür. İki polimerin karışmaz olması nedeni ile yüzey morfolojilerinde artan PLCL ile pürüzlülük artmıştır. Isıl kararlılık özelliğinde belirgin bir değişiklik olmamış, lif mukavemetinde artan PLCL varlığında azalma meydana gelmiştir (Gupta, Geeta ve Ray., 2012).

Scaffaro, Botta, Gallo, ve Puglia, (2015) yılında yaptıkları çalışmada ağırlıkça % 1, 2 ve 4 oranında antiseptik klorheksidin diasetat (CHX) içeren katkılı PCL polimerinden filament üretimlerinde çift vidalı ekstruderde işlem sıcaklığını 40-100 °C olarak belirlemişlerdir. Hazırlanan katkılı polimerler öncelikle 40 °C sıcaklıkta 6 saat süre ile kurutulmuş sonrasında 1 mm düze çapına sahip kapiler reometre cihazında, 5 mm/dk dönme hızına sahip piston yardımı ile monofilament üretimi gerçekleştirilmiştir. Monofilamentler, farklı germe-çekme oranı elde etmek amacıyla düze çıkışında 10, 25 ve 50 rpm dönme hızında silindirler ile toplanmış ve inceliği 140-300 µm arasında değişen monofilamentler üretilmiştir. Yapılan analizler neticesinde germe-çekme oranının filamentlerin antimikrobiyal özelliği üzerinde etkisi olduğu belirlenmiş, artan germe-çekme oranı ile etkinin azaldığı tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın devamı niteliğindeki diğer bir çalışmada, PCL monofilamentlerinin üretiminde katkı maddesi olarak CHX (% 5) ve grafen nanopartikül (GNP) (% 2 ve % 5)- kullanılmıştır. CHX antibakteriyel ajan, GNP ise dolgu maddesi olarak ilave edilmiştir. Farklı oranlarda katkı maddesi içeren PCL, PCL/CHX ve PCL/CHX/GNP katkılı polimerleri öncelikle çift vidalı karıştırıcıda; ekstrüzyon sıcaklığı 40-50-70-100 °C, vida dönme hızı 64 rpm olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan katkılı polimerler granül haline getirilmiş ve monofilamentler 100°C işlem sıcaklığında kapiler reometre kullanılarak hazırlanmıştır. Germe-çekme oranının 5, 11, 21, 35 olduğu üretimlerde çapı 170-430 µm arasında değişen filamentler elde edilmiştir.

Germe-çekme oranının 5 olduğu, farklı oranlarda CHX ve GNP içeren monofilamentlere ait SEM görüntüleri Şekil 1.26’da verilmiştir.



Şekil 1.26 CHX ve GNP içeren katkılı PCL monofilamentler; a) % 95 PCL, % 5 CHX b) %93 PCL, % 5 CHX, %2 GNP c) % 90 PCL, % 5 CHX, % 5GNP (cetvel 100 μ m) (Scaffaro, Maio, Botta, Gulino, ve Gulli, 2019)

Katkı maddesi varlığında liflerin yüzey morfolojilerinde değişiklik olmamış, % 5 CHX ve % 5 GNP içeren örnekte katkı maddesi kalıntıları tespit edilmiştir. CHX ve GNP katkı maddeleri işlem parametrelerinde değişikliğe neden olmamış, GNP mekanik özelliklerde iyileşme sağlamıştır (Scaffaro ve diğer., 2019).

Literatürde PCL polimerinden eriyikten lif çekim yöntemi kullanılarak yapılan monofilament üretimlerinde laboratuvar tipi cihazlar kullanılmış olup, endüstriyel üretime uygun pilot büyüklükte cihaz ile yapılan çalışma bulunmamaktadır.

1.6 Tez Çalışmasının Amacı

Biyobozunur polimerlerden malzeme üretimi son yıllarda hızlı bir artış göstermiştir. Endüstriyel üretimde ve akademik çalışmalarda görülen bu hızlı artışın temelinde, döngüsel ekonomiye geçiş, çevre sorunlarının çözülmesindeki aciliyet ve katma değeri yüksek ürünler ile insan refahını artırma, girişimleri bulunmaktadır. Biyobozunur malzemeler hem sürdürülebilir üretimi desteklemekte hem de medikal uygulamalardaki kullanımı ile sağlık sistemine destek sağlamaktadır.

Endüstrinin pek çok dalında yaygın kullanım alanına sahip tekstil malzemelerinin temel ham maddesi olan liflere hem ilave katkı maddelerinin yardımı hem de üretim

sürecinde uygulanan modifikasyonlar ile fonksiyonel özellik kazandırılabilir. Katkı maddelerinin varlığında liflerin işlenebilirliklerinde iyileşme sağlanmasının yanı sıra, lifler elektriksel iletkenlik, su iticilik, güç tutuşurluk ve antibakteriyellik gibi özelliklere sahip olabilmekte ve böylece kullanım alanları artmaktadır. Bu anlamda biyobozunur liflerin fonksiyonelleştirilmesi akademinin ve endüstrinin ilgisini çekmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı farklı ham madde kaynaklarından elde edilen biyobozunur polimerlerden lif üretimi ve bu liflerin çeşitli yöntemler ile fonksiyonelleştirilmesidir. Bu amaçla, PHA ailesi polimerlerinden P3HB ve PHBV ve diğer bir biyobozunur polimer polikaprolakton (PCL) polimeri kullanılmıştır. Çalışmada endüstriyel üretim parametrelerine uygun cihazlarda biyobozunur polimerlerden eriyikten lif çekim yöntemi kullanılarak katkılı, katkısız ve bikomponent lif üretimleri yapılmıştır. Lif üretim yönteminde uygulanan modifikasyonlar ile de (düze tipi, germe-çekme) fonksiyonel biyobozunur polimer lifleri üretilmiştir. Ayrıca çeşitli katkı maddelerinin (fonksiyonel katkı malzemeleri, işlem iyileştirici ajanlar) ilavesi ile katkılı polimer hazırlama işlemi gerçekleştirilmiş ve bu katkılı polimerlerin özelliklerinin lif çekimine uygunluğu araştırılmıştır.

Üretimi yapılan katkılı polimerlerin ve liflerin özellikleri farklı karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiş ve sonuçları detaylı olarak tartışılmıştır. Bu tez kapsamında elde edilen sonuçların hem bu konuda çalışan araştırmacılara hem de endüstriyel üretim çalışmalarına katkı sağlaması ve bu konuda yeni fikirler ile projelerin oluşmasına öncülük etmesi beklenmektedir.

BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

Bu tez çalışmasında lif ve katkılı polimer üretimleri için biyobozunur özelliğe sahip üç farklı polimer kullanılmıştır. Bu polimerler termoplastik poliestere olup, ikisi PHA ailesine ait P3HB ve bu polimerin kopolimeri PHBV, diğeri ise petrol-esaslı ham maddelerden üretilen PCL polimeridir. PHBV polimeri Helian Polymers/Hollanda firmasından (Tianan Enmat Y1000P (granül) ve Y1000 (toz)), P3HB polimeri Biomer/Almanya firmasından (T23 (toz) ve P209E (granül)), ve PCL polimeri Prochem AG/İsviçre firmasından (Capa™ 6500 (granül)) temin edilmiştir. PHBV polimerinin HV oranı % 3, molekül ağırlığı 340,000 g/mol'dür. Granül haldeki PHBV polimerinin plastikleştirici/çekirdeklendirici içerdiği üretici firma ve diğer araştırmacılar tarafından da belirtilmiştir ancak ürün teknik özellik belgelerinde bu bilgi yer almamaktadır (Martino, Berthet, Angellier-Coussy, ve Gontard, 2015). Farklı özelliklere sahip bu polimerler katkılı polimer hazırlama işlemi için toz formda, lif üretimleri için granül formda kullanılmıştır. Polimerlerin temel özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 Katkılı polimer ve lif üretiminde kullanılan polimerlerin özellikleri (Hufenus ve diğer., 2015; Perstop, 2013; Tianan, 2013, 2014)

PHBV (granül)		PHBV (toz)	
Özellik	Değer	Değer	
Özgül ağırlık (g/cm ³)	1,25	Safılık (%)	>%98
Erime sıcaklığı (°C)	170-176	Özgül ağırlık (g/cm ³)	1,25
Yumuşama sıcaklığı (°C)	166	Erime sıcaklığı (°C)	170-176
Erime akış indeksi (g/10 dak)	5-15	Bozunma sıcaklığı (°C)	<200
P3HB (toz)		PCL (granül)	
Molekül ağırlığı (Dalton)	1,6x10 ⁶	Molekül ağırlığı (Dalton)	5x10 ⁴
Özgül ağırlık (g/cm ³)	1,20	Erime sıcaklığı (°C)	58-60
Erime sıcaklığı (°C)	170-180	Su içeriği (%)	maks 0,35
Kristalizasyon sıcaklığı (°C)	90-130	Erime akış indeksi (g/10 dk)*	5,90-7,90

*190°C/2.16 kg

Biyobozunur liflerin fonksiyonelleştirilmesi amacı ile kullanılan katkı malzemelerinden α -selüloz ve titanyum (IV) dioksit (TiO_2), Sigma Aldrich/Türkiye firmasından satın alınmıştır. Lif üretim sürecinin iyileştirilmesinde kullanılan yardımcı malzemeler; işlem iyileştirici ajan ‘3S Modifier’ BASF/Türkiye firmasından, plastikleştirici tribütil sitrat (TBC, Citrofol® BI) Jungbunzlauer/İsviçre firmasından satın alınmıştır.

Plastikleştirici etkisinin incelenmesi için kullanılan polimerler; polipropilen (PP) (ECOLEN® HZ40S) ve PCL polimeri (Capa™ 6506, toz) sırası ile Hellenic Petroleum/Yunanistan ve Prochem AG/İsviçre firmalarından temin edilmiştir. Çalışmada ayrıca bikomponent lif çekim denemelerinde polilaktikasit (PLA) polimeri (Luminyl® L130) yardımcı polimer olarak kullanılmıştır. Polimer granül formda Kumru Kimya/Türkiye firmasından satın alma yoluyla temin edilmiştir. Yardımcı polimerlerin ve fonksiyonel katkı malzemelerinin temel özellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2 Katkılı polimer ve lif üretimlerinde kullanılan işlem iyileştirici ajanların, fonksiyonel katkı malzemelerinin ve yardımcı polimerlerin temel özellikleri (Sigma Aldrich, 2019, 2020; BASF, 2016; Corbion, 2016; Jungbunzlauer, 2008; Hellenic Petroleum, 2002)

PLA (granül)		PP (toz)	
Özellik	Değer	Değer	
Özgül ağırlık (g/cm^3)	1,24	Özgül ağırlık (g/cm^3)	0,90
Erime noktası ($^{\circ}\text{C}$)	175	Erime noktası ($^{\circ}\text{C}$)	170
Erime akış indeksi (g/10 min)*	10	Erime akış indeksi (g/10 min)**	25
Camsı geçiş sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	55-60		
α -selüloz (toz)		TiO_2 (toz)	
Partikül büyüklüğü (μm)	<2	Partikül büyüklüğü (nm)	<25
Özgül ağırlık (g/cm^3)	0,60	Özgül ağırlık (g/mL)	3,9
3S Modifier (granül)		TBC (sıvı)	
Özgül ağırlık (g/cm^3)	1,25-1,27	Özgül ağırlık (g/cm^3)	1,04
Erime noktası ($^{\circ}\text{C}$)	110-120	Viskozite (25 $^{\circ}\text{C}$, mPa.s)	32,9
Erime akış indeksi (g/10 min)*	2,7-4,9	Kaynama noktası ($^{\circ}\text{C}$)	170

*190 $^{\circ}\text{C}$ /2.16kg **230 $^{\circ}\text{C}$ /2.16kg

2.2 Yöntem

Lif üretimlerinde kullanılmak üzere, biyobozunur poliester polimerlerinin fonksiyonelleştirilmesinin amaçlandığı bu çalışmada, katkılı polimerlerin üretiminde tek ve çift vidalı ekstruder ve ayrıca çift vidalı mikro karıştırıcı kullanılmıştır. Lif üretimlerinde ise eriyikten lif çekim cihazları kullanılmış olup çalışmada kullanılan yöntemler ve üretimi yapılan numunelerin işlem parametreleri aşağıdaki bölümlerde detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

2.2.1 Katkılı Polimer Hazırlama

Bu tez çalışmasında farklı teknik özelliklere sahip cihazlar ile PHBV ve P3HB polimerinden katkılı polimerler hazırlanmıştır. Katkılı polimerlerin hazırlanmasında polimerlerin işlenebilirliğinin ve fonksiyonelliğinin artırılması amacı ile çeşitli katkı maddeleri kullanılmıştır. Üretimi yapılan katkılı polimerler, kullanılan polimer bazında farklı başlıklar altında verilmiştir.

2.2.1.1 PHBV Polimerinden Katkılı Polimer Hazırlama

PHBV polimerinin fonksiyonelleştirilmesinde organik ve inorganik katkı maddeleri selüloz ve TiO_2 farklı oranlarda (0, 0,5, 1 ve 2 ağırlıkça yüzde) polimer içerisine eklenmiştir. Polimer ve katkı maddeleri satın alındıkları hali ile ek bir işlem yapılmadan kullanılmıştır. PHBV polimerinden fonksiyonel katkı malzemeleri kullanılarak katkılı polimer hazırlama işlemi Budin Akarca Ar-Ge laboratuvarında bulunan çift vidalı ekstruderde (Labtech Scientific) gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.1). Vida çapı 20 mm olan bu extruderde vida boyunun çapına oranı (L/D) 40, düze çapı ise 1 milimetredir.



Şekil 2.1 PHBV katkılı polimerlerin hazırlanmasında kullanılan çift vidalı ekstruder (Kişisel arşiv, 2017)

Tüm malzemeler ekstrüzyon öncesi nemin uzaklaştırılması amacıyla kurutulmuş, toz formda mekanik olarak karıştırılmış ve sonrasında extrudere beslenmiştir. Çift vidalı ekstruderde yapılan çalışmada polimer besleme hızı 140 rpm, vida dönme hızı 200 rpm, ekstrüzyon sıcaklığı ise 175-190 °C aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır. Polimer eriyiği düzeden çıkış sonrası 25 °C sıcaklıktaki su banyosunda soğutulmuş ve granül kesici cihaza beslenmiştir. Yapılan çalışma sonucu üretilen PHBV katkılı polimerler ve üretim parametreleri Tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2.3 PHBV polimerinden fonksiyonel katkı malzemelerinin ilavesi ile hazırlanan katkılı polimerler

Katkılı polimer	Polimer (%)	Fonksiyonel Katkı Maddesi (%)		Ekstrüzyon (°C)	Vida dönme hızı (rpm)
	PHBV	α -selüloz	TiO ₂		
P	100	0	0	175-175-180-190	200
P05Cel	99,5	0,5	0	175-175-180-190	200
P1Cel	99,0	1,0	0	175-175-180-190	200
P2Cel	98,0	2,0	0	175-175-180-190	200
P05Ti	99,5	0	0,5	175-175-180-190	200
P1Ti	99,0	0	1,0	175-175-180-190	200
P2Ti	98,0	0	2,0	175-175-180-190	200

Aynı polimerden diğer bir katkılı polimer hazırlama işlemi PHBV polimerinin ekstrüzyon işleminde performansını arttırabilmek amacı ile çeşitli katkı maddelerinin ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Anadolu Üniversitesi Sivil Havacılık Araştırma ve

Uygulama Merkezi (HUAM) kompozit laboratuvarında bulunan çift vidalı mikro karıştırıcıda (DSM Xplore MC15) 180 °C sıcaklıkta ve 25-50 rpm arasında değişen vida dönme hızında hazırlanan örneklerde, ana polimerin (PHBV) karışımdaki oranı % 85 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Mikro karıştırıcıda hazırlanan PHBV katkılı polimerler ve üretim parametreleri Tablo 2.4’te verilmiştir.

Tablo 2.4 PHBV polimerinden plastikleştirici ilavesi ile hazırlanan katkılı polimerler

Katkılı polimer	Polimer (%)	Plastikleştirici (%)		Ekstrüzyon (°C)	Vida dönme hızı (rpm)
	PHBV	PP	TBC		
PHBV_C_1	100	0	0	180	25
PHBV_C_2	85	15	0	180	50
PHBV_C_3	85	0	15	180	50
PHBV_C_4	85	10	5	180	50
PHBV_C_5	85	5	10	180	50
PHBV_C_6	85	3	12	180	50
PHBV_C_7	85	12	3	180	50

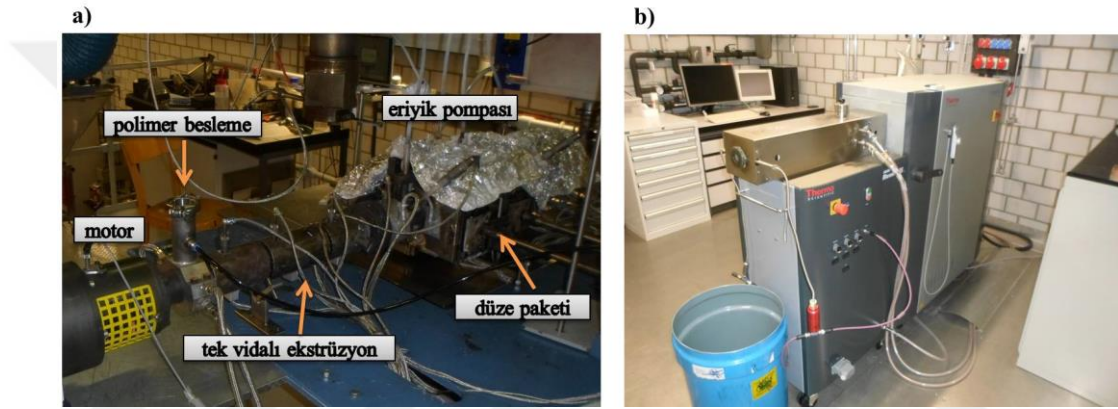
Kullanılan katkı maddelerinin farklı katkı oranlarının polimer yapısı üzerindeki değişen etkisini analiz etmek amacı ile PP polimeri ve TBC % 0, 3, 5, 10, 12 ve 15 (ağırlıkça yüzde) olacak şekilde altı farklı oranda ilave edilmiştir. Üretimin gerçekleştirildiği mikro karıştırıcı Şekil 2.2’de verilmiştir. Katkılı polimerler çift vidalı mikro karıştırıcı ile homojen olarak hazırlanan eriyikten 80x10x4 mm ebatında kalıplar halinde basılmış ve analiz edilmiştir



Şekil 2.2 PHBV polimerinden katkılı polimerlerin hazırlanmasında kullanılan çift vidalı mikro karıştırıcı (Xplore, 2019)

2.2.1.2 P3HB Polimerinden Katkılı Polimer Hazırlama

Bu tez çalışmasının bir bölümü ‘TÜBİTAK 2214A, Doktora Sırası Yurtdışı Araştırma Bursu’ kapsamında İsviçre/Empa St.Gallen Federal Araştırma Enstitüsü, Polimer&İşleme araştırma grubu laboratuvarlarında yürütülmüştür. P3HB polimerinden katkı polimer hazırlanmasında Empa St. Gallen Polimer&İşleme araştırma grubu lif çekim laboratuvarında bulunan Fourne marka 18 mm tek vidalı ekstruder (L/D=25, düze çapı=0,5 mm) ve Thermo Scientific™ marka 24 mm çift vidalı (L/D=40, düze çapı=3 mm) karıştırıcı (compounder) kullanılmıştır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 PHB polimerinden katkı polimerlerin hazırlanmasında kullanılan cihazlar; a) tek vidalı ekstruder b) çift vidalı karıştırıcı (Kişisel arşiv, 2018)

Tek vidalı ekstruderde hazırlanan katkı polimerlerde TBC ve PCL kullanılmış ve plastikleştirici etkileri analiz edilmiştir. Ekstrüzyon öncesi, PCL polimeri (toz) ve TBC (sıvı) mekanik olarak karıştırılmış, elde edilen homojen karışım tek vidalı ekstrudere beslenmiş ve malzeme ‘ekstrudate’ formda hava ile soğutulmuştur. Üretimde düze sıcaklığı 160 °C olarak sabit tutulmuş, ekstrüzyon sıcaklıkları 140-160 °C arasında ayarlanmıştır. Üretilen numunelerin çapı 1-2 mm aralığındadır.

Katkı maddelerinin, ekstrüzyon sıcaklıklarının ve vida dönme hızlarının termal özelliklere etkisinin analizi için P3HB polimeri ile tek vidalı ekstruder ve çift vidalı karıştırıcı kullanılarak hazırlanan katkı polimerlerin içerikleri ve üretim parametreleri Tablo 2.5’te verilmiştir. Üretilen katkı polimerlerin özellikleri ve plastikleştirici etkisi Biomer firmasına ait granül formdaki P3HB polimeri

(PHB_P209E, %20 TBC, % 0,5 boron nitrit içermektedir) ile karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir.

Tablo 2.5 P3HB polimeri ile hazırlanan katkılı polimerler

Katkılı polimer	Polimer (%)	Plastikleştirici (%)		Ekstrüzyon (°C)	Düze (°C)	Vida Dönme Hızı (rpm)
	P3HB	PCL	TBC			
PHB_C_1	70	10	20	140-155-155	160	25
PHB_C_2	70	10	20	140-155-155	160	20
PHB_C_3	70	10	20	140-155-155	160	15
PHB_C_4	70	10	20	140-160-160	160	25
PHB_C_5	70	10	20	140-160-160	160	12
PHB_C_6	70	10	20	140-160-160	160	15
PHB_C_7	70	10	20	140-160-160	160	20
PHB_C_8	80	-	20	140-160-160	160	25
PHB_C_9	80	-	20	140-160-160	160	20
PHB_C_10	80	-	20	140-160-160	160	12
PHB_C_11	80	-	20	140-160-160	160	15
PHB_C_12*	80	-	20	155-160-160	160	19

*Üretiminde çift vidalı karıştırıcı kullanılmıştır

PHB_C_12 katkılı polimeri 24 mm çapa sahip çift vidalı karıştırıcı ile hazırlanmış, bu numunede plastikleştirici olarak sadece TBC % 20 oranında kullanılmıştır. Ekstrüzyon sıcaklığının 155-160 °C olarak ayarlandığı üretimde, polimer eriyiği düze çıkışı sonrası 25°C sıcaklığındaki su banyosunda soğutulmuş, soğutma sonrası granül kesici cihaza beslenmiş ve analiz için 3 mm uzunluğunda kesilmiştir.

2.2.2 Polimerlerin ve Katkılı Polimerlerin Karakterizasyon Testleri

Tez çalışmasında kullanılan biyobozunur polimerlerin ve bu polimerlerden üretilen katkılı polimerlerin morfolojik, termal, reolojik ve yapısal özellikleri optik mikroskop, flouresans mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), termogravimetrik analiz (TGA), reometre ve X-ışını difraksiyon (XRD) yöntemleri ile analiz edilmiştir. Katkılı polimer üretim parametrelerinin belirlenmesinde, fonksiyonel katkı malzemelerinin katkılı polimer

yapısı içerisinde dağılımının tespitinde, katkı maddelerinin polimer termal ve yapısal özelliklerine etkisinin belirlenmesinde kullanılan bu analizler ve koşulları aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

2.2.2.1 Morfolojik Özelliklerin Analizi

Fonksiyonel katkı malzemesi olarak α -selüloz ve TiO_2 'nin kullanıldığı PHBV polimerinden üretilen katkılı polimerlerin morfolojik analizleri için hot press cihazında 1 mm kalınlığında film numuneleri hazırlanmış, SEM görüntüleri bu filmlerin hem yüzey hem de enine kesitleri üzerinden alınmıştır. Numunelerin yüzey görüntüleri için İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarında bulunan Carl Zeiss 300VP taramalı elektron mikroskobu, enine kesit görüntüleri için Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında bulunan JEOL JSM-6060 marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

P3HB polimerinden hazırlanan katkılı polimerlerin enine kesit SEM görüntüleri İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarında bulunan Carl Zeiss 300VP taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

Fonksiyonel katkı malzemelerinden selülozun katkılı polimer yüzeyinde ve enine kesitinde dağılımını incelemek amacı ile yapılan floresans mikroskop analizleri Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarında bulunan Olympus BX43 optik mikroskobunda mavi filtre (470-490 nm) ve ultraviyole filtre (330-380 nm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan katkılı polimerlerin toprağa gömme testi sonrası morfolojik yapılarında meydana gelen değişim, katkılı polimerlerin film yüzeyi üzerinden Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarında bulunan Olympus BX43 optik mikroskobu ile belirlenmiştir.

2.2.2.2 Termal Özelliklerin Analizi

Katkılı polimerlerin erime ve soğuma davranışları DSC cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. P3HB polimerinden hazırlanan katkılı polimerlerin ve ayrıca PCL

polimerinin analizi Empa St.Gallen termal karakterizasyon laboratuvarında Netzsch DSC 214 Polyma marka DSC cihazında gerçekleştirilmiş, ölçüm sonuçları NETZSCH Proteus yazılımı ile hesaplanmıştır. P3HB polimerinin ve PHBV polimerinden hazırlanan katkılı polimerlerin analizi Dokuz Eylül Üniversitesi Makina Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan DSC cihazında (Perkin Elmer Diamond) gerçekleştirilmiştir, ölçüm sonuçları Pyris V8 yazılımı ile hesaplanmıştır. Tüm ölçümler azot (N₂) ortamında numune miktarı 5-10 mg olacak şekilde yapılmıştır. Analizlerde kullanılan tarama sıcaklıkları ve hızları polimer bazında Tablo 2.6’da özetlenmiştir. Polimer ve katkılı polimerlerin analizinde DSC ikincil ısıtma ve birincil soğutma eğrilerine ait veriler kullanılmıştır.

Tablo 2.6 Katkılı polimerlerin DSC analiz koşulları

Polimer	Isıtma sıcaklığı (°C)		Soğutma sıcaklığı (°C)	Tarama hızı (°C/dk)	N ₂ akış hızı (ml/dk)
	birincil ısıtma	ikincil ısıtma	birincil soğutma		
PHBV	25-200	(-30)-200	200-(-30)	5	40
P3HB	25-180	0-250	180-0	10	40
PCL	25-100	(-50)-120	100-(-50)	10	40

Polimerlerin ve bu polimerlerden hazırlanan katkılı polimerlerin kristalleşme derecesi (% X_c) için kullanılan Denklem 2.1’de; W_{polimer}, ana polimerin katkılı polimer içerisindeki ağırlık kesrini, ΔH_m, erime entalpisi, ΔH_{cc}, ısıtma esnasında görülen soğuk kristalizasyon entalpisi değerini ve ΔH_{ref}, % 100 kristal yapıda ideal polimer erime entalpisi değerini ifade etmektedir. W_{polimer} değeri ana polimerlerin hesabında ve yapı içerisinde tek bir polimer bulunan numuneler için 1 olarak alınmıştır. Soğuk kristalizasyon piki görülmeyen numunelerde bu entalpi değeri (ΔH_{cc}) sıfır olarak alınmıştır.

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{W_{polimer} \times \Delta H_{ref}} \times 100 \quad (2.1)$$

Polimerlerin termal özelliklerinin incelenmesinde kullanılan diğer bir yöntem TGA ile polimerin kütle kaybı sıcaklık ya da zamanın fonksiyonu olarak belirlenmekte, malzemenin ısıl kararlılığında değişiklikler gözlemlenmektedir.

P3HB polimeri ve P3HB polimerinden hazırlanan katkılı polimerlerin ve ayrıca PCL polimerinin analizi Empa St.Gallen termal karakterizasyon laboratuvarında bulunan TGA cihazında (Netzsch TG 209F1), PHBV polimerinin ve PHBV polimerinden hazırlanan katkılı polimerlerin analizi Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde bulunan Shimadzu DTG-60H simültane DTA/TGA cihazında gerçekleştirilmiştir. TGA sonuçları sırası ile NETZSCH Proteus ve TA60 V2.30 yazılımı ile analiz edilmiştir. Analizlerde kullanılan tarama sıcaklıkları ve hızları polimer bazında Tablo 2.7’de özetlenmiştir.

Tablo 2.7 Katkılı polimerlerin TGA analiz koşulları

Polimer	Sıcaklık (°C)	Tarama hızı (°C/dk)	N ₂ akış hızı (ml/dk)
PHBV	25-600	10	100
P3HB	25-400	10	25
PCL	25-600	10	40

2.2.2.3 Reolojik Özelliklerin Analizi

PHBV polimerinden hazırlanan katkılı polimerlerin reolojik özelliklerinin belirlenmesinde Kâtip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarında bulunan reometre (TA Discovery HR-2) kullanılmıştır. Ölçümler paralel plaka (25 mm çap) geometrisi kullanılarak yapılmış, ölçüm aralığı (plakalar arası mesafe) 1 mm olacak şekilde ayarlanmıştır. Gerinim genliği katkı maddesi içermeyen katkılı polimerin (P) lineer viskoelastik bölgesi temel alınarak % 1 olarak seçilmiştir. Frekans süpürme testi 0.1–500 rad/s aralığında 190 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Katkılı polimerlerin kompleks viskozite, kayıp modül (G'') ve depo modül (G') değerlerinin açısal frekans (ω) değeri ile değişimleri karşılaştırılmıştır.

PHBV polimerinden hazırlanan katkı polimerlerin eriyik akış indeks değerleri Budin Akarca Ar-Ge laboratuvarında bulunan eriyik akış indeks ölçer ile (Zwick/Roell) 190 °C sıcaklıkta 2,16 kg yük altında ISO 1133 standardına göre ölçülmüştür. Ölçümler her bir katkı polimer numunesi için üç kez tekrarlanmış ve numunelerin eriyik akış değerleri g/10 dakika cinsinden verilmiştir.

P3HB polimerinden hazırlanan katkı polimerlerin reolojik özellikleri Empa St.Gallen laboratuvarlarında yer alan reometre cihazı ile (Anton Paar Physica MCR 301) belirlenmiştir. Ölçümler paralel plaka (25 mm çap) geometrisi kullanılarak yapılmış, ölçüm aralığı (plakalar arası mesafe) 1 mm olacak şekilde ayarlanmıştır. Uygulanan sabit frekans testi, açısal frekans 1 rad/s, gerinim genliği % 1 olacak şekilde farklı iki sıcaklıkta (160 °C ve 190 °C) gerçekleştirilmiştir. Katkı polimerlerin kayıp modül ve depo modül değerlerinin zaman ile değişimleri analiz edilmiştir. PCL polimerinin de reolojik özellikleri aynı cihazda analiz edilmiş olup, polimerin zamana bağlı viskozite değişimi incelenmiştir. Ayrıca termal bozunmanın analizi amacıyla 80 °C sıcaklıkta kayıp modül ve depo modül değerlerinin zaman ile değişimi gözlemlenmiştir (açısal frekans 10 rad/s, gerinim genliği % 1).

2.2.2.4 Nem Özellikleri

PHBV polimeri ile hazırlanan katkı polimerlerin nem içeriği ve nem geri kazanım özellikleri ASTM D6980-17 standardına uygun olarak ağırlık kaybı temel alınarak belirlenmiştir. Tüm numuneler ölçüm öncesi 20±2 °C sıcaklık, % 65±2 relatif nem koşullarında 24 saat süre kondisyonlanmış, ağırlık tartımı öncesi 30 dakika süre ile desikatörde bekletilmiştir. Hazırlanan diğer katkı polimerlerin nem içerikleri TGA analizinde 100 °C sıcaklıktaki kütle kaybı verileri üzerinden belirlenmiştir.

2.2.2.5 Renk Özellikleri

Fonksiyonel katkı malzemelerinin ilavesiyle PHBV polimerinden hazırlanan katkı polimerlerin renk ölçümü Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği

laboratuvarlarında bulunan spektrofotometre ile (Minolta 3600D CM), CIELab sistemine göre, D65 ışık kaynağı altında, 10° gözlem açısı ile yapılmıştır.

2.2.2.6 Yapısal Özellikler

Fonksiyonel katkı malzemelerinin ilavesiyle PHBV polimerinden hazırlanan katkılı polimerlerin içyapı özellikleri XRD yöntemi ve Raman Spektrofotometresi kullanılarak analiz edilmiştir. XRD analizi için Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde bulunan, 40 kV ve 36 mA' da çalışabilen, CuK α ışın kaynağına sahip Rigaku D/Max 2200 X-ışınları kırınım cihazı kullanılmış olup her bir katkılı polimer numunesi için 3-90° (2 θ) açıları arasında 0,02 °/dakika hızında tarama yapılmıştır. Raman spektrofotometresi için Kâtip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarlarında bulunan 785 nm lazer kaynağına sahip Renishaw in Via Raman mikroskop cihazı kullanılmış, ölçümler 150-2000 cm⁻¹ spektral aralıkta gerçekleştirilmiştir.

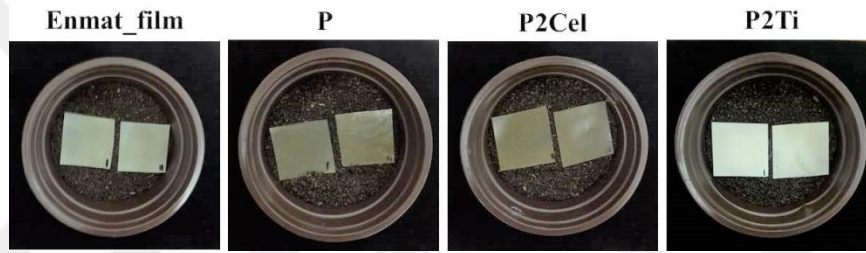
2.2.2.7 Molekül Ağırlığı

P3HB polimeri ile hazırlanan katkılı polimerlerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı Empa St.Gallen laboratuvarlarında yer alan Jel Filtrasyon Kromatografisi (Viscotek VE 2001 GPC Max) ile belirlenmiştir. Rekraktif indeks dedektörünün (TDA 302) kullanıldığı analizde standart olarak polimetilmetakrilat (PMMA), çözücü olarak hekzafloro isopropanol (HFIP) kullanılmıştır. HFIP içerisinde oda sıcaklığında altı saat süre ile çözülen (2-4 mg/ml) katkılı polimerlerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w), sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) ve polidispersite indeksi (PDI) değerleri karışımdaki moleküllerin molekül büyüklüklerine göre ayrılması esasına dayanan bu yöntem ile belirlenmiştir. Ölçüm sonuçları OmniSEC 5.12 yazılımı ile analiz edilmiştir.

2.2.2.8 Biyobozunurluk

Fonksiyonel katkı malzemeleri TiO₂ ve α -selüloz ile üretilen katkılı polimerlerin biyobozunurluk özelliğinin analizinde toprağa gömme testi uygulanmıştır. Analizde

kontrol numunesi olarak granül formdaki ticari PHBV polimerinden hazırlanan film numuneleri (Enmat_film) kullanılmıştır. Ağırlıkları 0,50 ile 1,00 gram arasında değişen 4x4 cm ebatında hazırlanan iki adet film numunesi 10 cm yükseklikteki 300 gr toprak içerisine 2 cm derinliğe gömülmüştür (Şekil 2.4). Numunelerin kütle kaybı değerleri, testin başlangıcını takiben 120. günde analiz edilmiştir. 120 gün sonunda topraktan çıkarılan numuneler saf su ile temizlenmiş, 60 °C sıcaklıkta 6 saat süre ile kurutulmuş ve ağırlık tartımı yapılmıştır. Toprağa gömme testi inkübatör içerisinde 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Toprağın nemli kalması amacıyla toprak yüzeyine su püskürtülmüş ve aynı zamanda inkübatör içerisinde 500 ml distile su bulundurulmuştur. Analizlerde kullanılan toprağın organik madde içeriği % 34, pH değeri 7,7, tuz oranı ise % 0,047'dir.



Şekil 2.4 PHBV polimerinden hazırlanan katkılı polimerlerin toprağa gömme testi düzeneği (Kişisel arşiv, 2020)

2.2.3 Eriyikten Lif Çekim Yöntemi ile Lif Üretimi

Eriyikten lif çekimi termoplastik polimerlerden filament üretiminde kullanılan, yüksek üretim hızına sahip çevre dostu bir lif üretim yöntemidir. Bu tez çalışmasında eriyikten lif çekim yöntemi ile biyobozunur poliestерlerden katkılı ve katkısız olarak monofilament, multifilament ve bikomponent lif üretimleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada öncelikle PHBV polimeri ile katkısız, katkılı ve bikomponent lif üretimleri gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel üretime uygun cihazlarda yapılan bu denemelerde monofilament ve multifilament üretim parametreleri ile polimer işleme kısıtları incelenmiş ve üretilen liflerin karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu polimerden yapılan lif üretim denemeleri katkısız, katkılı ve bikomponent lif üretimi başlıkları altında aşağıda verilmiştir. Çalışmada ayrıca PCL polimerinden

monofilament üretimi yapılmıştır. Lif çekim çalışmalarının üretim parametreleri ve detayları polimer bazında aşağıda verilmiştir.

2.2.3.1 PHBV Polimeri ile Katkısız Lif Üretimi

PHBV polimerinden katkısız lif çekim denemeleri ilk olarak Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği lif laboratuvarında bulunan tek vidalı ekstrudere sahip lif çekim cihazında (Plantex Lab Line, İtalya) gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.5). Ekstruder vida çapı 25 mm, vida L/D oranı 33 olan bu cihazın üretim kapasitesi 10 kg/saat değerine kadar çıkabilmektedir. Cihazda alım silindirinin hızı maksimum 2000 m/dak değerindedir.



Şekil 2.5 PHBV polimerinden lif üretiminde kullanılan eriyikten lif çekim cihazı; Plantex Lab Line (Kişisel arşiv, 2019)

PHBV polimerinden katkısız lif üretimlerinde kullanılan diğer cihaz Teknik Tekstiller Araştırma ve Uygulama Merkezinde (TEKSMER) bulunan bikomponent lif çekim cihazıdır (FET Fiber Extrusion Technology, İngiltere) (Şekil 2.6). Cihazda, vida çapı 20 mm ve 25 mm olan iki adet ekstruder bulunmaktadır. Her iki ekstruderin ısıtma kamara sayısı 4 ve vidaların L/D oranı 30'dur. Lif çekim cihazında farklı enine kesitlere sahip filament üretimini mümkün kılan farklı konfigürasyonlara sahip düze paketlerinin yanı sıra alım silindiri hızı kullanılan malzemenin özelliklerine bağlı olarak 1200 m/dak değerine kadar çıkabilmektedir.



Şekil 2.6 PHBV polimerinden lif üretiminde kullanılan bikomponent lif çekim cihazı; FET Fibre Extrusion Technology (Kişisel arşiv, 2019)

Katkısız lif çekim denemeleri öncesinde PHBV polimeri, nemin uzaklaştırılması amacı ile 90 °C sıcaklıkta altı saat süre ile kurutulmuştur. Ayrıca, lif çekiminde kullanılan düzeler işlem öncesi etüvde 170 °C sıcaklıkta ön ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Lif üretim olanağının araştırılması ve lif çekim kısıtlarının belirlenmesi amacı ile farklı cihazlarda ve düze tiplerinde gerçekleştirilen bu denemeler sonucu, germe-çekme işlemi uygulanmamış katkısız PHBV lifleri; PHBV_L_1 ve PHBV_L_2 lifleri Plantex Lab Line eriyikten lif çekim cihazında, PHBV_L_3, PHBV_L_4 ve PHBV_L_5 lifleri ise FET Fibre Extrusion Technology eriyikten lif çekim cihazında üretilmiştir (Tablo 2.8).

Tablo 2.8 PHBV polimerinden farklı lif çekim cihazlarında üretilen katkısız filamentler

PHBV lif	Cihaz	Düze	Ekstrüzyon (°C)	Düze (°C)
PHBV_L_1	Plantex	Monofilament	165-170-175-175	185
PHBV_L_2	Plantex	Multifilament içi boşluklu	170-170-175-180	190
PHBV_L_3	FET	Multifilament	165-175-175-175-180-180-180	180
PHBV_L_4	FET	Multifilament	175-180-185-185-190-190-190	195
PHBV_L_5	FET	Multifilament içi boşluklu	165-175-175-175-180-180-180	180

PHBV_L_1 ve PHBV_L_2 liflerinin üretimlerinde ekstruder sıcaklıkları 165-180 °C arasında değişen sıcaklıklara ayarlanmış, düze sıcaklığı farklı üretimler için 185 ve 190 °C arasında değişecek şekilde belirlenmiştir. Diğer liflerin üretiminde

ekstruder sıcaklıkları 165-190 °C arasında değişen sıcaklıklara ayarlanmış olup düze sıcaklığı farklı üretimler için 180 ve 195 °C arasında değişmektedir. Polimer 7-15 rpm vida dönme hızında homojen olarak eritilmiş, 40-50 bar arasında değişen basınç ile düzelere iletilmiştir.

2.2.3.2 PHBV Polimeri ile Katkılı Lif Üretimi

PHBV polimerinden katkılı lif çekim üretimleri FET eriyikten lif çekim cihazında 36 delikli multifilament içi dolu düze kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PHBV polimerinin işlem parametrelerini iyileştirmek amacı ile lif içerisine BASF firmasına ait ‘3S modifier’ ticari ürün % 0, 6 ve 10 (ağırlıkça yüzde) oranlarında ilave edilmiş, düze çıkışında hava ile soğutulan katkılı lifler germe-çekme işlemi uygulanmadan toplanmıştır. % 6 3S modifier ilavesi ile gerçekleştirilen PHBV_L_6 ve % 10 ilave ile gerçekleştirilen PHBV_L_7 kodlu lifler ve bu liflerin üretim koşulları Tablo 2.9’da verilmiştir.

Tablo 2.9 PHBV polimerinden üretilen katkılı liflerin üretim parametreleri

PHBV lif	Polimer (%)	3SModifier (%)	Ekstrüzyon (°C)	Düze (°C)
PHBV_L_4	100	0	175-180-185-185-190-190-190	195
PHBV_L_6	94	6	150-155-160-165-165-175-175	190
PHBV_L_7	90	10	150-155-160-160-165-170-170	180

Her iki malzeme de granül formda kullanılmış olup ekstrüzyon öncesi PHBV polimeri 90 °C sıcaklıkta üç saat, 3S modifier ürünü 80 °C sıcaklıkta bir saat kurutulmuştur. Malzemeler ekstrudere beslenmeden önce mekanik olarak karıştırılmıştır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Lif üretimi öncesinde polimer ve katkı maddesinin mekanik olarak karıştırılması (Kişisel arşiv, 2019)

2.2.3.3 PHBV Polimeri ile Bikomponent Lif Üretimi

PHBV polimerinden bikomponent lif üretimleri FET eriyikten lif çekim cihazında yapılmıştır. Yardımcı polimer olarak biyobozunur PLA polimerinin kullanıldığı bu denemelerde, farklı enine kesite sahip; deniz/ada (24 delikli, ada delik sayısı 19) ve kabuk/öz (36 delikli), multifilament lif üretimleri başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Üretimlerde polimer eriyiği 7-20 rpm arasında değişen vida dönme hızında eritilmiş ve 12-50 bar arasında değişen basınç ile düzelere iletilmiş, düze çıkışında yer alan sıcaklığı 20-25 °C arasında ayarlanabilen hava kanalında (1,25 m) soğutulmuştur. İki farklı düze ile sekiz farklı tip bikomponent lif çekiminin gerçekleştirildiği denemelerde, üretim parametrelerinde yapılan ayarlamalar ile lif içerisindeki polimer miktarları değiştirilmiş ve yapıda farklı miktarlarda yardımcı polimer olması sağlanmıştır. Üretim parametrelerinin lif özelliklerine etkisi sonuçlar kısmında detaylı bir şekilde incelenmiş olup, elde edilen bikomponent liflerin üretim parametreleri Tablo 2.10’da verilmiştir.

Tablo 2.10 PHBV/PLA polimerlerinden üretilen bikomponent liflerin üretim parametreleri

Bikomponent lif	Düze tipi		Ekstrüzyon (°C)		Düze (°C)	M _{pump 1} (rpm)	M _{pump 2} (rpm)
	<u>Kabuk</u>	<u>Öz</u>	<u>PLA</u>	<u>PHBV</u>		<u>PLA</u>	<u>PHBV</u>
PHBV_L_8*	PLA	PHBV	175-180-185-190-190-195-195	185-190-190-190-190-195-195	200	n/a	n/a
PHBV_L_9**	PLA	PHBV	175-180-185-190-190-195-195	185-190-190-190-190-195-195	200	n/a	n/a
	<u>Deniz</u>	<u>Ada</u>	<u>PLA</u>	<u>PHBV</u>			
PHBV_L_10	PLA	PHBV	180-185-190-190-190-195-195	180-185-190-190-190-195-200-200	205	16	13
PHBV_L_11	PLA	PLA	195-200-200-205-210-215-215		220	14	14
PHBV_L_12	PLA	PHBV	195-200-205-205-205-205-205	175-180-185-190-190-195-195	210	14	6
PHBV_L_13	PLA	PHBV	195-200-205-205-205-205-205	175-180-185-190-190-195-195	210	20	6
PHBV_L_14	PLA	PHBV	195-200-205-205-205-205-205	175-180-185-190-190-195-195	210	8	16
PHBV_L_15	PLA	PHBV	195-200-205-205-205-205-205	175-180-185-190-190-195-195	210	3	24

*germe-çekme işlememi uygulanmamış filament

**alım silindiri üzerinden toplanan filament

Deniz/ada düzesi ile yapılan, PLA polimerinin deniz, PHBV polimerinin ada olarak beslendiği lif çekim denemelerinde ekstrüzyon sıcaklıkları germe-çekme işleminin ve sarımın yapılabildiği parametrelerin optimize edilmesi sonrasında değiştirilmemiş, sadece polimer eriyiğinin düzelere iletilme basıncı ($M_{\text{pump}}=\text{eriyik pompa basıncı}$) değeri değiştirilerek PHBV polimerinin lif içerisindeki miktarında değişiklik yapılmıştır. % 100 PLA lifi üretiminin gerçekleştirildiği PHBV_L_11 kodlu numunede, hem deniz hem de ada materyali olarak PLA polimeri kullanılmıştır.

Kabuk/öz düzesi ile yapılan üretimlerde, PLA polimeri kabuk materyali olarak 25 mm vida çapına sahip ekstruderde, PHBV polimeri öz materyali olarak 20 mm vida çapına sahip ekstruderde hazırlanmıştır. Kabuk/öz düzesi ile üretilen liflere germe-çekme işlemi uygulanamamıştır. Deniz/ada düzesi ile üretilen bikomponent liflerin germe-çekme oranları 1,36 ile 1,66 arasında değişecek şekilde ayarlanmış olup alım silindiri hızı 180 ile 250 m/dak arasında değişmektedir. Godet silindirlerinin hızları ve sıcaklıkları üretim esnasında işlenebilirlik sınırlarına göre ayarlanmıştır (Tablo 2.11). PHBV_L_12 ve PHBV_L_13 lifinin üretiminde en yüksek sarım silindir hızına çıkılmıştır.

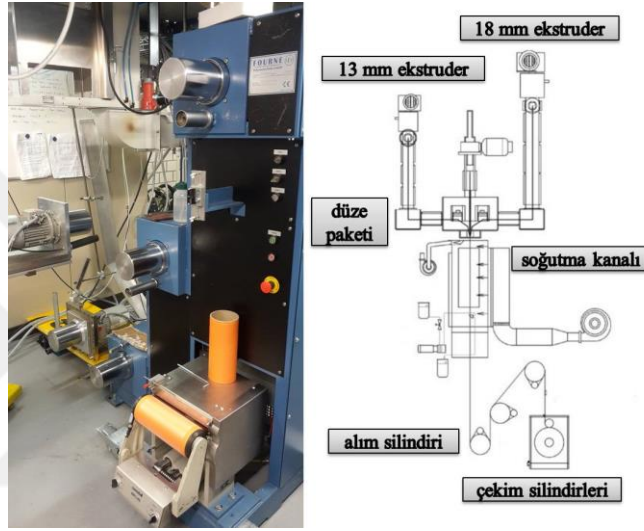
Tablo 2.11 PLA/PHBV deniz/ada bikomponent liflerin incelikleri ve sarım silindirlerinin hızları

Bikomponent lif	Germe-çekme	Godet 1* hız/sıcaklık (m/dk)/(°C)	Godet 2 hız/sıcaklık (m/dk)/(°C)	Godet 3 hız/sıcaklık (m/dk)/(°C)	Godet 4 hız/sıcaklık (m/dk)/(°C)	Sarım silindiri hızı (m/dk)
PHBV_L_10	1,36	220/40	230/40	250/40	280/30	300
PHBV_L_11	1,45	240/70	260/50	280/40	300/35	350
PHBV_L_12	1,58	240/60	260/55	300/50	330/40	380
PHBV_L_13	1,52	250/60	280/60	310/60	340/45	380
PHBV_L_14	1,66	180/35	200/35	220/40	240/40	300
PHBV_L_15	1,66	180/35	200/35	220/40	240/40	300

*Godet 1, düze çıkışı ilk sarım işleminin yapıldığı alım silindiridir

2.2.3.4 PCL Polimeri ile Lif Üretimi

PCL polimerinden monofilament üretimleri ‘TÜBİTAK 2214A, Doktora Sırası Yurtdışı Araştırma Bursu’ kapsamında İsviçre/Empa St.Gallen Federal Araştırma Enstitüsü, Polimer&İşleme araştırma grubu laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Lif üretimlerinde Empa, St.Gallen laboratuvarında bulunan eriyikten lif çekim cihazı kullanılmıştır (Fourné Polymertechnik, Germany). Cihazın şematik çizimi Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8 PCL polimerinden lif üretiminde kullanılan bikomponent lif çekim cihazı; Fourné Polymertechnik, dijital fotoğrafı ve şematik çizimi (Kişisel arşiv, 2018, Hufenus ve diğer., 2012)

Bu lif çekim cihazı farklı enine kesitlere sahip çeşitli özelliklerde lif çekimini mümkün kılmakta, tek vidalı ekstruder, sıcaklığı ayrı olarak kontrol edilebilen düze paketi ve farklı çaplardaki düzeler sayesinde lif üretimi denemelerinde çeşitlilik ve esneklik sağlamaktadır.

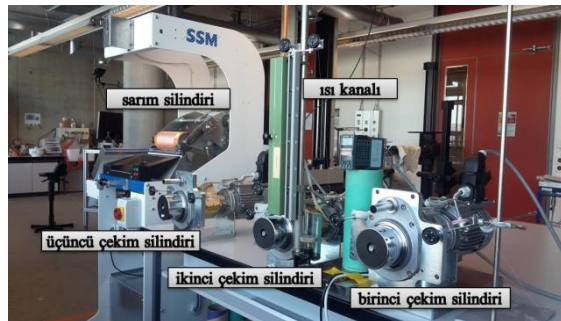
Yapılan lif çekim denemeleri sonucunda PCL polimerinden katkısız beş farklı monofilament üretimi gerçekleştirilmiştir. Lif çekimi öncesi polimer 45 °C sıcaklıkta 12 saat süre ile kurutulmuştur. Üretimlerde granül haldeki polimer 13 mm vida çapına sahip L/D oranı 25 olan ekstruder kullanılarak eritilmiştir. Ekstruderin 3 kamarası sırası ile 60 °C 100 °C ve 100 °C dereceye ayarlanmıştır. Düze paketi farklı üretimler için 90 °C ve 100 °C olacak şekilde iki farklı sıcaklığa ayarlanmış olup,

üretimlerde dairesel kesite sahip çapı 0,5 mm olan düze kullanılmıştır. Polimer eriyiği düze çıkışında yer alan 1,2 metre uzunluğunda ve 11 °C sıcaklığa ayarlanmış hava kanalında soğutulmuştur. Üretilen lifler ve üretim parametreleri Tablo 2.12’de özetlenmiştir.

Tablo 2.12 Katkısız PCL monofilament liflerinin üretim parametreleri

PCL lif	Ekstrüzyon(°C)	Düze (°C)	Alım silindiri (m/dak)	Sarım silindiri (m/dak)
PCL_L_1	80-100-100	100	50	50
PCL_L_2	-	-	6	42
PCL_L_3	60-100-100	100	50	300
PCL_L_4	60-100-100	90	50	300
PCL_L_5	60-100-100	90	100	600

PCL polimerinden katkısız lif üretiminde liflerden biri (PCL_L_1) germe-çekme işlemi uygulanmadan (DR=1) bobine sarılmış ve sonrasında ard germe-çekme işlemine (post-drawing) tabi tutulmuştur. Bu işlem sonucu elde edilen liflerin (PCL_L_2) ard germe-çekme işlemi, Empa/St.Gallen laboratuvarlarında bulunan SSM RM3-T DIGICONE® preciflex TM (Scharer Schweiler Mettler AG, İsviçre) sarım makinesinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.9). Sarım makineleri kesikli ve kesiksiz lifler için sıklıkla kullanılan, çözgü hazırlama, yeniden sarım işlemlerinde ve ayrıca ard germe-çekme işleminde fonksiyonellik sağlayan sarım cihazlarıdır. Filament sarımında, sarım açıları, sarım gerginliği, godet hızı ve sıcaklığı ayarlanarak yüksek kaliteli iplikler elde edilebilmektedir.



Şekil 2.9 PCL lif üretiminde ard germe-çekme işleminin yapıldığı SSM sarım makinesi (Kişisel arşiv, 2019)

Liflerin üretiminde germe-çekme işleminde uygulanan modifikasyon ile PCL polimerinin uzama davranışı problemi giderilmiştir. Lifler sarım silindirlerinden ikincisi üzerinde godet dönme yönüne ters hareket edecek şekilde sarılmış, sağlanan ek sürtünme ile liflerdeki sünme noktasının (necking point) yerini belirlemek mümkün olmuştur. Uygulanan modifikasyon ile ilgili detaylı bilgi sonuçlar kısmında verilmiştir.

2.2.4 Eriyikten Lif Çekim Yöntemi ile Üretilen Liflerin Karakterizasyon Testleri

2.2.4.1 Liflerin Numara Tayini

Üretilen biyobozunur liflerin incelikleri hem optik mikroskop ile çap ölçümü üzerinden hem de iplik numara tayini yöntemi üzerinden tex olarak hesaplanmıştır. Germe-çekme işlemi uygulanan liflerin numara tayini TS 244 EN ISO 2060 Doğrusal Yoğunluk (birim uzunluk başına kütle) Tayini-Çile standardı kullanılarak yapılmıştır.

Germe-çekme işlemi uygulanmadan toplanan numunelerin lif numara ölçümleri için kesikli lifler üzerinden gravimetrik ölçüm yapılmış, öncelikle 10 cm uzunluğunda 10 adet lifin hassas terazide tartımları yapılmış ve sonrasında liflerin numaraları tex (1000 metre lifin gram cinsinden değeri) olarak hesaplanmıştır.

2.2.4.2 Morfolojik Özelliklerin Analizi

Üretimi yapılan liflerin enine kesitleri ve boyuna görünüşleri Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarında bulunan Olympus BX43 optik mikroskop ve floresans mikroskop (mavi filtre, 470-490 nm) ile belirlenmiştir. PHBV polimerinden hazırlanan liflerin toprağa gömme testi sonrası morfolojik yapılarında meydana gelen değişim de liflerin boyuna görünüşleri üzerinden Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarında bulunan Olympus BX43 optik mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Liflerin morfolojik özelliklerinin analizinde optik mikroskobun yanısıra Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında bulunan SEM mikroskobu (JEOL JSM-6060) ile farklı büyütme oranlarında analiz edilmiştir. PCL monofilamentlerin

boyuna görünüş SEM görüntüleri Empa St.Gallen laboratuvarında bulunan cihaz ile yapılmıştır (FE-SEM S-4800, Hitachi High-Technologies Europe, Krefeld, Almanya).

Liflerin yüzey özelliklerinin yanı sıra çap ölçümleri de boyuna görüntüleri üzerinden sağlanmıştır. Lif çap ölçümleri 10 adet ölçümün ortalaması alınarak mikrometre (μm) birimi ile ifade edilmiştir.

2.2.4.3 Termal Özelliklerin Analizi

Üretilen liflerin termal özellikleri DSC ve TGA cihazlarında yapılan analizler ile belirlenmiştir. PHBV polimerinden üretilen katkılı, katkısız lifler ile deniz/ada düze paketi ile üretilen bikomponent liflerin DSC analizleri Katip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarlarında bulunan TA DSC Q2000 cihazı ile yapılmıştır. PHBV polimerinden kabuk/öz düze paketi ile üretilen liflerin analizi Dokuz Eylül Üniversitesi Makina Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan DSC cihazında (Perkin Elmer Diamond) gerçekleştirilmiştir.

PCL polimerinden üretilen monofilamentlerin DSC analizleri Kâtip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarlarında bulunan TA DSC Q2000 cihazı ile yapılmıştır. PHBV ve PCL polimerinden elde edilen liflerin DSC analizinde üç aşamalı döngü ‘ısıtma-soğutma-ısıtma’ uygulanmıştır. Isıtma ve soğutma döngülerinde uygulanan sıcaklıklar katkılı polimerler için uygulanan sıcaklıklar ile aynıdır (Tablo 2.6). Liflerin analizinde DSC birincil ısıtma ve birincil soğutma eğrilerine ait veriler kullanılmıştır

Üretilen liflerin kristalleşme oranı ($\% X_c$) Denklem 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Kristalleşme yüzdesinin hesaplanmasında $\% 100$ kristalin yapıya sahip referans polimer erime entalpi değeri (ΔH_{ref}), PHBV polimeri için 146 J/g , PLA polimeri için $93,7 \text{ J/g}$ ve PCL polimeri için $139,5 \text{ J/g}$ olarak alınmıştır (Jia ve diğer., 2017; Pal, Kankariya, Sanwaria, Nandan, ve Srivastava, 2013; Thiré, Arruda, ve Barreto, 2011).

PHBV polimerinden üretilen katkılı, katkısız lifler ile deniz/ada düze paketi ile üretilen bikomponent liflerin TGA analizleri için Katip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarlarında bulunan TA TGA-SDT Q600 marka ‘Eşzamanlı Termogravimetrik Çözümleyici (TGA-STD) kullanılmış, analiz 25-600 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin analizi yüzde kütle kaybı/sıcaklık grafiği üzerinden TA Universal Analysis V4 5A yazılımı ile yapılmıştır. Numunelerin extrapolasyon bozunma başlangıç sıcaklığı ($T_{\text{başlangıç}}$), TGA başlangıç eğrisi teğet doğrusu ile maksimum eğim noktasındaki (T_{maks} sıcaklığı) teğet doğrusunun kesişim noktası üzerinden belirlenmiştir. Maksimum bozunma sıcaklığı (T_{maks}), termogravimetrik TG eğrisinin DTG eğrisinin pik değeri olarak alınmış olup, bu değer yüzde kütle kaybı değişimin en hızlı olduğu sıcaklık değerini göstermektedir.

PHBV polimerinden kabuk/öz düze paketi ile üretilen bikomponent liflerin TGA analizi Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde bulunan Shimadzu DTG-60H simültane DTA/TGA cihazında 25-600 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Üretilen tüm liflerin nem içeriği değerleri TGA analizi ile 100 °C sıcaklıktaki ağırlık kaybı değeri üzerinden belirlenmiştir. Numunelerin analizi yüzde kütle kaybı/sıcaklık grafiği üzerinden TA60 V2.30 yazılımı ile yapılmıştır.

PHBV polimerinden üretilen bikomponent liflerin yapısında bulunan polimerlerin miktarı TGA analizinde elde edilen kütle kaybı verileri üzerinden hesaplanmıştır. Yapısında iki farklı polimer bulunan bu lifler ölçümlerde iki aşamalı bozunma eğrisi göstermiş olup ilk aşama ısı kararlılığı daha düşük olan PHBV polimerine, ikinci aşama bozunma eğrisi ısı kararlılığı daha yüksek olan PLA polimerine aittir.

2.2.4.4 Mekanik Özelliklerin Analizi

Mekanik özelliklerin tayini amacıyla yapılan mukavemet testleri öncesinde tüm lif numuneleri 24 saat süre ile 20°C±2 sıcaklık, %65±2 nem koşullarında kondisyonlanmıştır.

PHBV polimerinden üretilen ve üretimlerinde germe-çekme işlemi uygulanan bikomponent liflerin mukavemet testleri Dokuz Eylül Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Fiziksel Tekstil Muayeneleri laboratuvarında bulunan Çok Amaçlı Mukavemet Ölçer Instron 4411 cihazı ile yapılmıştır. 250 mm uzunluğunda test numunelerinin yük-uzama eğrileri, 500 N yük hücresi ve 250 mm/dak hız ile belirlenmiştir. Mukavemet analizleri PHBV_L_14 ve PHBV_L_15 için üretimin ertesi günü, üretimi takip eden 15. günde ve üretimi takip eden 180. günde yapılmıştır. PHBV_L_10, PHBV_L_11, PHBV_L_12, PHBV_L_13 liflerinin mukavemet analizleri üretimin ertesi günü ve üretimi takip eden 15. günde tekrarlanmıştır. Testler ISO 2062-2009 standardı referans alınarak yapılmıştır.

PCL polimerinden üretilen monofilamentlerin özgül mukavemet ve kopma uzaması değerlerinin tayininde standart mukavemet test cihazı Textechno Statimat ME+ (Empa/St.Gallen Tekstil Laboratuvarı) kullanılmıştır. 50 mm uzunluğunda test numunelerinin yük-uzama eğrileri, 100 N yük hücresi ve 100 mm/dak uzama hızı ile belirlenmiştir. Testler ASTM D 2256-2015 standardı referans alınarak yapılmıştır.

2.2.4.5 Yapısal Özelliklerin Analizi

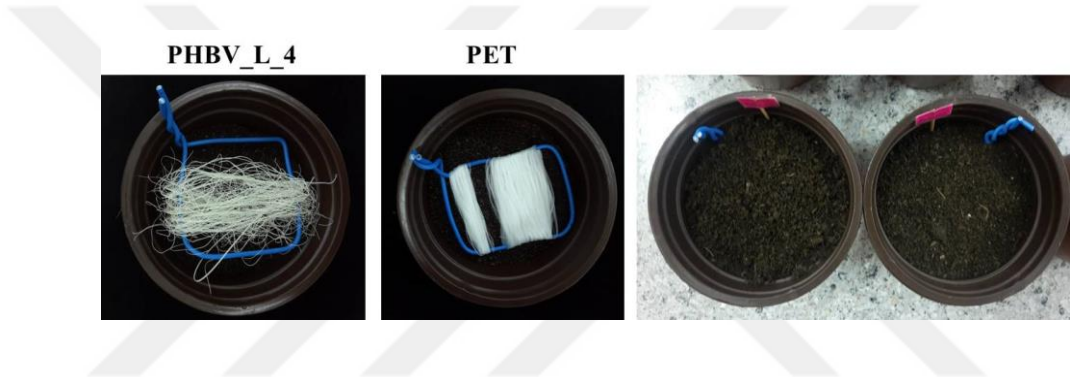
Çalışmada PHBV polimerinden üretilen liflerin XRD analizleri 40 kV ve 36 mA' da çalışabilen, CuK α ışın kaynağına sahip Rigaku D/Max 2200 X-ışınları kırınım cihazında gerçekleştirilmiştir. Ölçüm her bir lif için 3-90° (2 θ) açıları arasında 0,02 °/dakika tarama hızı ile yapılmıştır. PCL monofilamentlerin içyapı analizinde geniş açı X-ışını difraksiyon yöntemi (WAXD) kullanılmıştır. Ölçümler CuK α ışın kaynağına ($\lambda = 1.5419 \text{ Å}$) ve VANTEC-2000 MikroGap dedektörüne sahip Bruker Nanostar U difraktometre ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.4.6 Biyobozunurluk

PHBV polimerinden üretilen katkısız, katkılı ve bikomponent liflerin biyobozunurluklarının analizinde toprağa gömme testi uygulanmıştır. Kontrol numunesi olarak 150 denye inceliğe, 20 μm çapa sahip ticari PET lifi kullanılmıştır. Analizde ağırlığı 1,00-1,70 gr arasında değişen numuneler 6,5x6,5 cm ebatında

ereve zerine sarılmış, 10 cm yüksekliğe sahip 300 gr toprak içerisine 2 cm derinliğe gömülmüştür (şekil 2.10).

Lif numunelerin kütle kaybı değerleri toprağa gömülmeyi takiben 120. günde analiz edilmiştir. 120 gün sonunda topraktan çıkarılan numuneler saf su ile temizlenmiş, 60  C sıcaklıkta 6 saat süre ile kurutulmuş ve ağırlık tartımı yapılmıştır. Toprağa gömme testi inkübatör içerisinde 25  C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Toprağın nemli kalması amacıyla toprak yüzeyine su püskürtülmüş ve aynı zamanda inkübatör içerisinde 500 ml distile su bulundurulmuştur. Analizlerde kullanılan toprağın organik madde içeriği % 34, pH değeri 7,7, tuz oranı ise % 0,047'dir



şekil 2.10 PHBV polimerinden hazırlanan liflerin toprağa gömme testi düzeneği (Kişisel arşiv, 2020)

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar, biyobozunur polimerler bazında farklı başlıklar altında verilmiştir. Çalışmada, PHBV, P3HB ve PCL polimerlerinden lif üretimi sürecinde uygulanan modifikasyonların lif çekimine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, endüstriyel üretime uygunluğun araştırılması amacıyla laboratuvar tipi eriyikten lif çekim cihazlarında üretilen bu liflerin ve farklı özelliklere sahip ekstruderler ile üretilen katkılı polimerlerin özellikleri analiz edilmiştir.

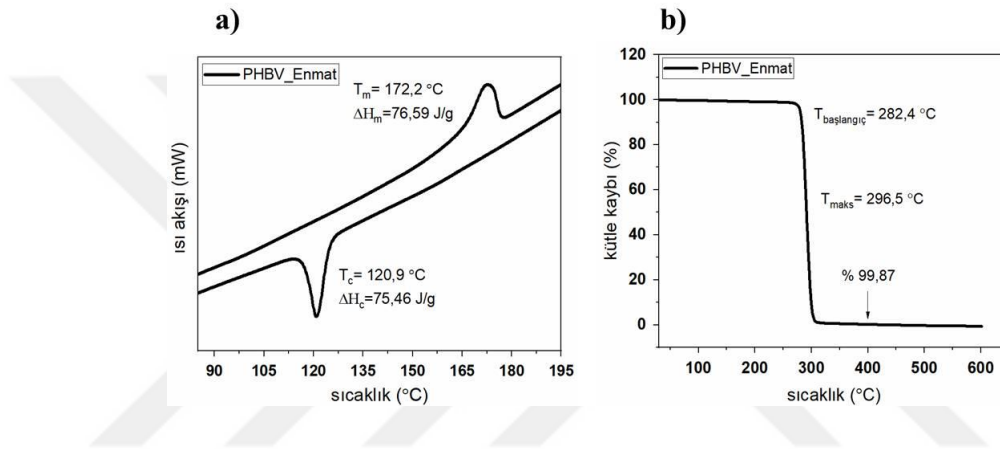
3.1 PHBV Polimerinden Lif Üretim Denemeleri ve Modifikasyon Çalışmaları

Bu bölümde öncelikle PHBV polimerine uygulanan analiz sonuçları, ardından farklı özelliklere sahip lif çekim cihazlarında gerçekleştirilen katkısız lif çekim denemeleri ile bu aşamada yapılan modifikasyon sonuçları verilmiştir. Çalışmanın devamında fonksiyonel katkı malzemelerinin ve işlem iyileştirici ajanların lif çekimine etkisi analiz edilmiştir. Ayrıca, farklı bir biyobozunur polimer olan PLA'nın yardımcı polimer olarak kullanıldığı bikomponent lif üretimleri ile de PHBV filamentlerinin özelliklerinin geliştirilmesi sağlanmıştır.

3.1.1 PHBV Polimerinin Termal ve Reolojik Özellikleri

PHBV polimerinden katkısız filament üretiminde laboratuvar tipi eriyikten lif çekim cihazları kullanılmış ve üretimlerde farklı tipte düze paketleri ile denemeler yapılmıştır. Lif çekim denemeleri öncesi PHBV polimerinin (PHBV_Enmat) termal özellikleri DSC ve TGA cihazları ile analiz edilmiştir. Polimerin ikincil ısıtma eğrisinden elde edilen erime sıcaklığı 172,2 °C, birincil soğutma eğrisinden elde edilen kristalizasyon sıcaklığı ise 120,9 °C olarak belirlenmiştir (Şekil 3.1). Yarı-kristalin yapıya sahip olan polimerin kristalizasyon oranı % 52,46 olarak hesaplanmıştır. Polimerin erime sıcaklığı değeri üretici firmanın vermiş olduğu değer ve literatür ile uyumludur (Tablo 2.1) (Bugnicourt, Cinelli, Lazzeri, ve Alvarez, 2014; Tan ve diğer., 2014).

Polimerin TGA verisi incelendiğinde $T_{\text{başlangıç}}$ sıcaklığının 282,4 °C, T_{maks} sıcaklığının 296,5 °C olduğu görülmüştür. PHBV'nin bozunma başlangıç sıcaklığındaki kütle kaybı değeri % 8,6 iken maksimum bozunma sıcaklığındaki kütle kaybı değeri % 76,7'dir. Polimerin 14 °C sıcaklık artışı ile % 68'lik bir kütle kaybına uğradığı görülmektedir. Bu nedenle lif çekimlerinde ekstrüzyon sıcaklıkları akışkanlığın uygun olduğu sınırlar içerisinde düşük tutulmuştur. Polimerin 100 °C sıcaklıktaki kütle kaybı değeri % 0,43 olarak belirlenmiştir. Bu değer gravimetrik yöntem ile belirlenen nem değeri ile uyumludur.



Şekil 3.1 PHBV polimerinin termal analizi; a) DSC verilerinden elde edilen ikincil ısıtma ve birincil soğutma eğrileri b) TGA verilerinden elde edilen sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrisi (DSC grafiğinde endotermik ısı akışı yukarı yönlüdür)

PHBV polimerinin reolojik özelliklerinin tespitinde eriyik akış indeksi değeri ölçümü yapılmıştır. Ekstrüzyon işlem sıcaklıklarında analiz edilen eriyik akış indeksi (MFI) ölçümlerinde; polimerin 160 °C sıcaklıkta akışkanlığa sahip olmadığı, 180 °C sıcaklıkta çok yüksek akışkanlığa sahip olduğu görülmüş ve analizin 170 °C sıcaklıkta tekrarlanması ile 8 g/10 dk akış indeksi değeri belirlenmiştir. Analiz sonuçlarının polimerin 170 °C sıcaklıkta uygun MFI değerine sahip olduğunu göstermesinin yanısıra, PHBV polimerinin ± 10 °C sıcaklık farkı ile akışkanlığında görülen ani ve keskin değişikliğin de belirlenmesini sağlamıştır. Polimerin bu sıcaklık farkında akışkanlığında görülen değişimin kontrol edilmesi ekstrüzyon işleminde önemli bir parametredir (Mount, 2011). Polimerin DSC, TGA, MFI analizleri sonucu elde edilen özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

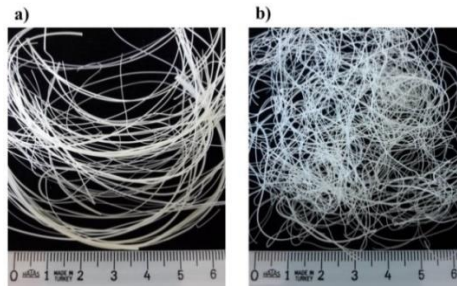
Tablo 3.1 PHBV polimerinin termal ve reolojik özellikleri

Polimer	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)	T _{başlangıç} (°C)	T _{maks} (°C)	Kütle kaybı*	Nem (%)	MFI** (g/10 dk)
PHBV_Enmat	172,2	120,9	52,46	282,4	296,5	99,87	0,43	8

* 400 °C sıcaklıktaki kütle kaybı değeri, **ISO 1133 170°C/2.16kg

3.1.2 PHBV Polimeri ile Katkısız Lif Üretimi

PHBV polimerinden katkısız lif çekim denemelerinde monofilament ve multifilament olarak toplam beş farklı lif üretimi yapılmıştır. Nem içeriği TGA analizi verilerinden % 0,43 olarak belirlenen PHBV polimeri, lif çekimi öncesinde nemin uzaklaştırılması amacıyla 90 °C sıcaklıkta 6 saat süre ile kurutulmuştur. Eriyikten lif çekim yöntemi kullanılarak yapılan lif çekim çalışmalarında granül haldeki polimerin nem içeriğinin giderilmesi ekstrüzyonda hidrolizin önlenmesi açısından önemlidir. Polimerin içerdiği nem düzede tıkanma ve lif mukavemetinde kayba neden olmaktadır (Turukmane ve Gosavi, 2018). PHBV polimerinden katkısız lif çekimi olanağının araştırılması amacı ile iki farklı eriyikten lif çekim cihazında farklı düze tiplerinin ve üretim parametrelerinin kullanılarak gerçekleştirilen tüm lif çekim denemelerinde filamentler sarım silindirlerine sarılamamış, germe-çekme uygulanmayan lifler el ile toplanmıştır (Şekil 3.2).

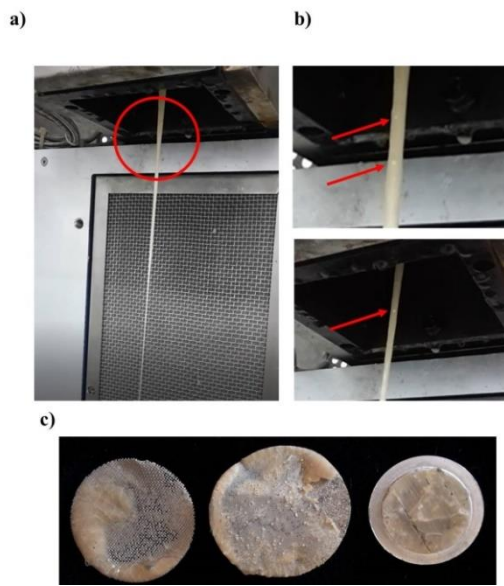


Şekil 3.2 PHBV polimerinden üretilen katkısız lifler; a) PHBV_L_2, multifilament içi boşluklu b) PHBV_L_4, multifilament (Kişisel arşiv, 2019)

İlk katkısız lif çekim denemesi (PHBV_L_1 monofilament) Plantex Lab Line eriyikten lif çekim cihazında monofilament düze ile yapılmış, ekstruder sıcaklıkları uygun basıncın ulaşıldığı 165-175 °C arasındaki sıcaklığa sabitlenmiştir. Düze

sıcaklığının 185 °C olduğu üretimde düze çıkışında filament eriyiğinin düzgün akışı kısa süreli olarak sağlanabilmiş, ancak genel olarak şişme durumu ile karşılaşılmıştır. Düze çıkışında PHBV polimer eriyiğinin relaksasyonu ve bunu takiben genişlemesi şeklinde görülen bu şişme probleminde filament düzgünsüzlüğü ve enine kesit biçiminin bozulması problemleri ile karşılaşılmaktadır (Hufenus ve Yan, 2018).

PHBV_L_1 lif çekim denemesinde karşılaşılan diğer bir problem polimerin homojen olarak erimesini engelleyen ve düze filtrelerinde de tıkanıklığa neden olan kirliliktir. Polimerin bakteriyel kaynaklı oluşuna bağlı olduğu düşünülen bu kirlilik filament içerisinde de gözlemlenmiştir. Yüksek molekül ağırlığının ve geniş polidispersite indeksinin yanı sıra ticari olarak satılan PHA polimerlerinin yeterli saflığa sahip olmaması lif çekiminde kısıtlara neden olmaktadır (Hufenus ve diğer., 2015; Vogel ve diğer., 2007). Lif çekiminde karşılaşılan bu problemler Şekil 3.3'te görülmektedir.

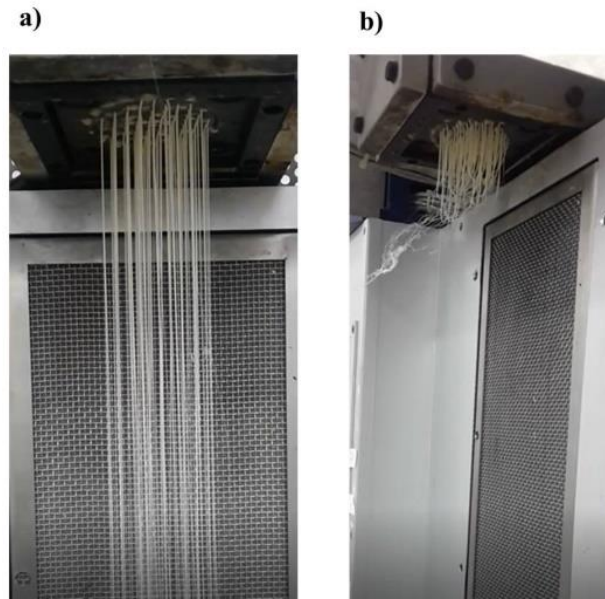


Şekil 3.3 PHBV_L_1 monofilament üretim denemesinde karşılaşılan problemler; a) düze çıkışı eriyikte şişme b) eriyikte polimer kaynaklı kirlilik c) filtrelerde polimer kirliliğine bağlı tıkanma (Kişisel arşiv, 2019)

Monofilament düze ile gerçekleştirilen bu lif çekim denemelerinde, polimerin geç kristalizasyon hızı problemine ek olarak lif çapının büyük olmasının da neden olduğu

dezavantaj ile liflerde soğuma ile katılaşma sağlanamamış, liflerin silindir üzerinde birbirine yapışma eğilimi görülmüş ve alım silindiri üzerine sarım gerçekleştirilememiştir. Eriyikten lif çekim yönteminde erime sıcaklığının üzerine ısıtılan polimerin düze çıkışında soğuma ile katılaşması (camsılaştırma ya da kristallendirme) sağlanmaktadır ve soğuma hızı diğer üretim parametreleri ile birlikte (ekstrüzyon sıcaklıkları, soğutma sıcaklığı, alım silindiri hızı vb.) liflerin içyapısının oluşmasında önemli rol oynamaktadır (Devaux, 2014; Tomka, 1989).

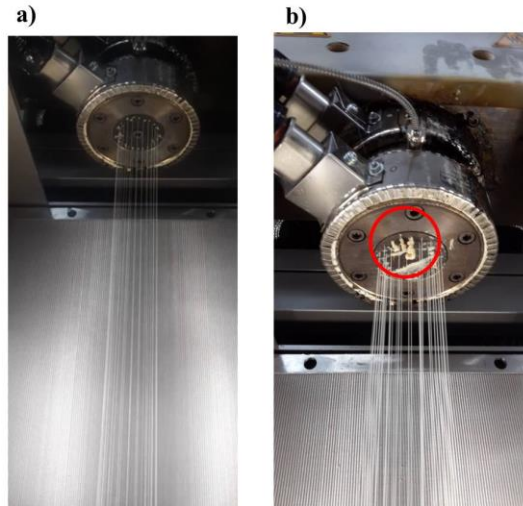
Çalışmada aynı cihazda diğer bir üretim, farklı düze tipi kullanılarak (PHBV_L_2, multifilament içi boşluklu) ve ayrıca ekstruder sıcaklıkları (170-180 °C) ve düze sıcaklığı 5 °C arttırılarak (190 °C) gerçekleştirilmiştir. Sıcaklıklar daha homojen bir eriyik elde etmek ve düze çıkışındaki filament akışını iyileştirmek amacı ile arttırılmış, sıcaklığın arttırılması ve multifilament düze kullanımı ile eriyik davranışında iyileşme sağlanmıştır. Ancak üretim parametrelerinin optimize edilememesi ve polimer eriyiğinin davranışında görülen hızlı değişiklikler bu denemede de görülmüş ve ayrıca zayıf filament mukavemetine bağlı kopmalar ile karşılaşmıştır. Üretimlerde karşılaşılan düzgün filament akışının hemen ardından görülen düşük filament mukavemetine bağlı kopmalar Şekil 3.4’te verilmiştir.



Şekil 3.4 PHBV_L_2 multifilament içi boşluklu; a) eriyik akışında sağlanan homojenlik ve düzgün akış b) düşük mukavemete bağlı eriyikte kopma (Kişisel arşiv, 2019)

Eriyik akışında sağlanan iyileşme ile kısa süreli homojen akış sağlanmış ancak mukavemet yetersizliği nedeni ile filamentte kopmalar görülmüştür. Ayrıca monofilament üretiminde de görülen liflerin silindir üzerinde birbirine ve silindir üzerine yapışma eğilimi problemi giderilememiş, liflerin germe-çekme işlemi ve sarımı gerçekleştirilememiştir. PHA ailesi polimerlerinin lif çekimi esnasında yavaş kristallenme hızına bağlı olarak silindir üzerine ve ayrıca üretim esnasında tamamlanmayan kristal yapıları nedeni ile depolamada bobin üzerinde birbirlerine yapışma davranışı görülmektedir (Hinüber ve diğer., 2010; Vogel, Tandler, Haussler, Jehnichen, ve Brunig, 2006).

PHBV polimerinden lif çekim denemelerine, farklı vida çapına sahip iki adet ekstruder ve dört adet germe-çekme silindir çifti bulunan, hava ile soğutma işleminin 1,25 metrelik kanal boyunca yapılabildiği FET eriyikten lif çekim cihazında devam edilmiştir. Farklı üretim parametreleri uygulanarak 36 delikli multifilament düzede içi dolu ve içi boşluklu lif üretimi (PHBV_L_3, PHBV_L_4 ve PHBV_L_5) yapılmıştır. Polimer ekstrüzyonunda ve eriyik akışında problem yaşanmamış, ancak belirli aralıklarla düze çıkışında viskozitede değişiklik ve düzensiz akış davranışı tespit edilmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 PHBV_L_3 multifilament üretimi; a) eriyik akışında sağlanan homojenlik ve düzgün akış b) polimer eriyiğinin düşük düze sıcaklığına bağlı düze ağzında topaklanma eğilimi (Kişisel arşiv, 2019)

Düze sıcaklığının 180 °C olduğu bu üretimde, polimerin, düze çıkışında hızlı soğumaya bağlı olarak, topaklanma eğiliminde olduğu düşünülmektedir. Düze çıkışında ani sıcaklık değişikliğine bağlı viskozitede yaşanan bu düzensizlikler üretimde filament kopmalarına neden olmaktadır (Hergeth, 1999).

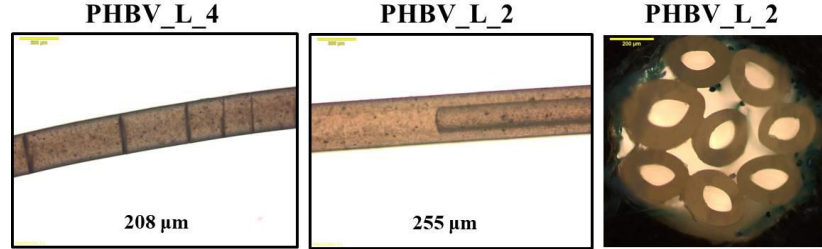
Eriyiğin düze deliklerinden çıkışında görülen değişken viskozitesini (topaklanma eğilimi) iyileştirmek ve ayrıca düze basıncında görülen artışın engellenmesi amacıyla düze paket sıcaklığı PHBV_L_4 lifinin üretiminde 195 °C sıcaklığa çıkarılmıştır. İçi boşluklu düze ile yapılan üretimde ise (PHBV_L_5) sıcaklığın yeniden 180 °C sıcaklığa düşürülmesi mümkün olmuştur. Bu lif çekim cihazında multifilament (içi dolu ve içi boşluklu) düzeler ile yapılan üretimlerde önceki üretimlerde karşılaşılan problemler nedeniyle (yavaş katılma hızı, birbirine ve silindirler üzerine yapışma) lifler silindirler üzerine sarılamamıştır. Her iki cihazda yapılan üretimler sonrasında el ile toplanan germe-çekme uygulanmamış PHBV_L_2 ve PHBV_L_4 liflerinin özellikleri çeşitli yöntemlerle analiz edilmiştir.

PHBV_L_2 ve PHBV_L_4 multifilamentlerinin incelikleri sırası ile 69 tex ve 51 tex olarak belirlenmiştir. Elde edilen liflere germe-çekme işlemi uygulanmamış olmasına rağmen lif numaraları 100 tex'in altındadır. Liflerin TGA analizinden elde edilen nem içeriği değerlerine bakıldığında PHBV_L_2 kodlu multifilament içi boşluklu numunenin değeri % 0,24 olarak belirlenmiş, nem içeriği PHBV polimerine (% 0,43) kıyasla azalmıştır. PHBV_L_4 multifilament numunenin nem değeri ise % 0,11'dir. Polimerden farklı nem içeriğine sahip olması filamentlerin kristal ve amorf yapısı ile gözenekliliğinde değişiklik olduğunu göstermektedir. Amorf yapıdaki ve gözeneklilikteki artış nem içeriğini arttırmaktadır. İçi boşluklu yapıya sahip lif numunesinin PHBV_L_2 iç yüzey hacminin artışı nedeni ile PHBV_L_4 lifine göre nem alımı daha fazladır (Suzuki ve Ishimaru, 2016).

3.1.2.1 Morfolojik Özellikler

PHBV_L_2 ve PHBV_L_4 liflerinin yüzey morfolojileri ışık mikroskobu ile incelenmiştir. Analiz edilen enine kesit ve boyuna görüntüleri liflerin düzgün bir yüzeye sahip olduğunu göstermiştir. Bağlayıcı sıvı olarak suyun kullanıldığı

uzunluğuna görünüş incelemelerinde PHBV_L_2 kodlu içi boşluklu lifin boşluğuna bağlayıcı sıvının dolduğu da görülmektedir (Şekil 3.6).



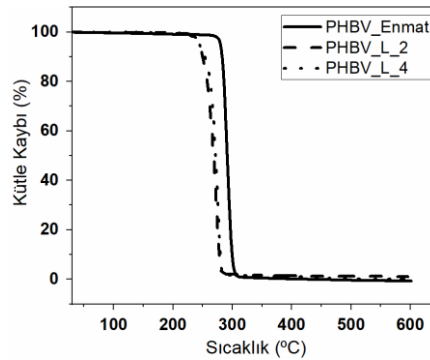
Şekil 3.6 Katkısız PHBV liflerinin enine kesit ve boyuna optik mikroskop görüntüleri (X10 büyütme, ölçek 200 μm)

Optik mikroskop görüntüleri üzerinden liflerin çapları PHBV_L_2 ve PHBV_L_4 için sırası ile 254,37 ve 208,55 μm olarak belirlenmiştir ve bu değerler lif numaraları ile uyumludur. PHBV_L_2 lifinin boşluk çapı 103,36 μm olarak ölçülmüş olup, lifin yaklaşık % 40'lık kısmını oluşturmaktadır.

3.1.2.2 Termal Özellikler

Isıl Kararlılık

Liflerin sıcaklığa bağlı kütle kaybı sonuçları PHBV polimeri ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7 PHBV polimerinin ve katkısız PHBV liflerinin (PHBV_L_2 ve PHBV_L_4) sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrisi

PHBV_L_2 ve PHBV_L_4'ün sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrileri incelendiğinde her iki lifin de tek aşamalı bozunma eğrisi gösterdiği, termal bozunmanın her iki örnek için de benzer sıcaklıklarda başladığı ve sonlandığı görülmüştür. Liflerin 100 °C sıcaklıktaki kütle kaybı verileri PHBV_L_2 ve PHBV_L_4 için sırasıyla % 0,24 ve % 0,11 olarak tespit edilmiştir. PHBV_L_2 lifi için $T_{\text{başlangıç}}$ sıcaklığı 256,9 °C, T_{maks} sıcaklığı 273,5 iken bu değerler PHBV_L_4 lifi için 262,2 °C ve 275,3 °C olarak belirlenmiştir. Liflerin 400 °C sıcaklıktaki kütle kaybı verileri incelendiğinde; değerlerin PHBV_L_2 ve PHBV_L_4 için sırası ile % 98,63 ve % 98,95 olduğu, PHBV polimerinin ve üretilen liflerin 400 °C sıcaklıktaki kalıntı miktarlarının % 2'nin altında olduğu görülmüştür (Tablo 3.2).

Tablo 3.2 PHBV polimeri ile katkısız PHBV multifilamentlerin TGA verileri

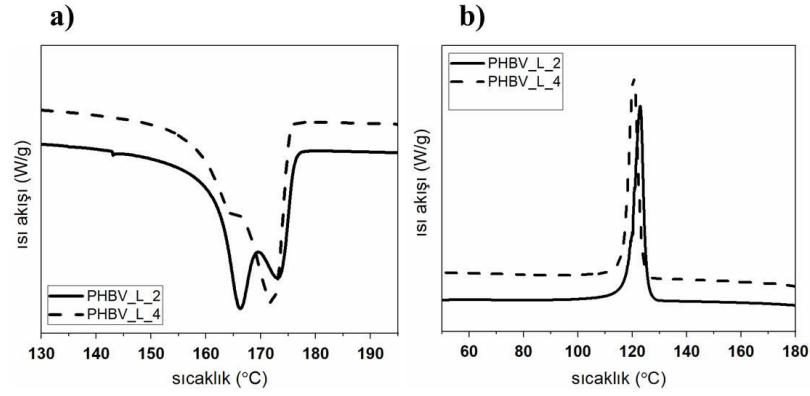
Lif	Düze	$T_{\text{başlangıç}}$ (°C)	T_{maks} (°C)	Kütle kaybı* (%)
PHBV_Enmat	-	282,4	296,5	99,87
PHBV_L_2	Multifilament içi boşluklu	256,9	273,5	98,63
PHBV_L_4	Multifilament	262,2	275,3	98,95

*400 °C sıcaklıktaki kütle kaybı değeridir

PHBV polimeri ile karşılaştırıldığında, filamentlerin bozunma başlangıç sıcaklıkları daha düşüktür. Bu durum lif çekiminde ek ekstrüzyon işlemi uygulanması nedeni ile görülmektedir (Brunel ve diğer., 2014). PHBV polimerinden katkısız olarak üretilen bu liflerin üretimlerinde farklı tipte düze paketinin kullanılması ile liflerin ısı kararlılıklarında belirgin bir değişiklik olmamıştır. Üretimlerde liflerin ekstrüzyon sıcaklıklarını bozunma başlangıç sıcaklıklarının yaklaşık 65 °C altında tutmak mümkün olmuştur.

Erime ve kristalizasyon davranışı

Katkısız PHBV liflerinin erime ve kristalizasyon davranışı DSC analizi ile belirlenmiştir. Liflerin birincil ısıtma ve soğutma eğrisi verileri Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8 Katkısız PHBV lifleri PHBV_L_2 ve PHBV_L_4'ün DSC eğrileri a) birincil ısıtma eğrisi b) birincil soğutma eğrisi (grafiklerde egzotermik ısı akışı yukarı yönlüdür)

PHBV polimerinden üretilen katkısız liflerin DSC birincil ısıtma eğrilerinde çift erime piki görülmüştür. Erime eğrilerinde görülen birden fazla pik (yüksek ve alçak pik) PHBV polimerinin yapısındaki farklı kristal büyüklüklerine ve/veya heterojen çekirdeklenmeye işaret etmektedir. Analiz sonuçlarında, T_{m1} , birincil ısıtma eğrisindeki yüksek pik değeri, T_{m2} , birincil ısıtma eğrisindeki alçak pik değeridir ve erime sıcaklığı için yüksek pik değeri (T_{m1}) alınmıştır. Liflerin erime davranışı incelendiğinde, PHBV_L_2 lifinin erime entalpisi değerinin daha yüksek ve erime sıcaklığının daha düşük olduğu, PHBV polimeri ile karşılaştırıldığında, PHBV_L_2 lifinin kristalizasyon sıcaklığı değerinde yaklaşık 3 °C sıcaklık artışı olduğu saptanmıştır (Tablo 3.3).

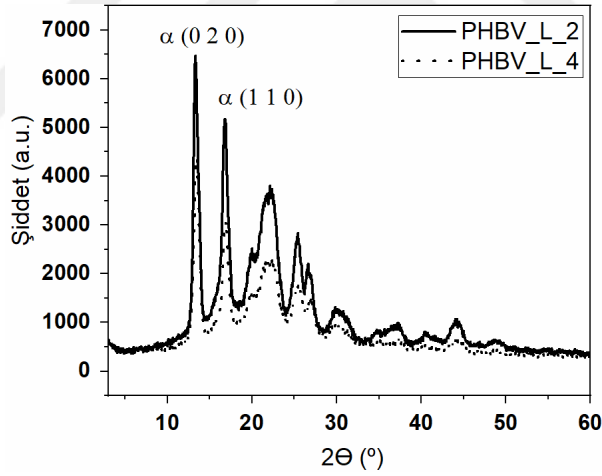
Tablo 3.3 Katkısız PHBV liflerinin DSC verileri

Multifilament	Düze	T_{m1}^* (°C)	T_{m2}^* (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
PHBV_Enmat	-	172,2		76,59	120,9	75,46	52,5
PHBV_L_2	multifilament içi boşluklu	166,3	173,5	77,20	122,9	78,25	52,9
PHBV_L_4	multifilament	171,9	164,3	76,58	120,4	77,18	52,5

DSC verilerinden elde edilen kristalizasyon yüzdesi değerleri her iki lifin de kristalinitesinin polimere yakın olduğunu göstermiştir. Liflere germe-çekme işlemi uygulanmadığı için kristalinite değerlerinde artış görülmemiştir.

3.1.2.3 İçyapı zellikleri

Üretilen liflerin XRD desenleri Şekil 3.9’da verilmiştir. XRD desenlerinde her iki lif için de sırasıyla (020), (110), (111), (121) α düzlemlerini temsil eden $2\Theta=13^\circ$, $2\Theta=17^\circ$, $2\Theta=22^\circ$, $2\Theta=25^\circ$ pikleri görülmektedir (Xiang ve diğ., 2019; Xu, Zou, Lu, ve Chen, 2015). PHBV polimeri PHB polimeri ile eşdeğr kristal yapıya (izomorfizm) sahip ve ‘ α form’ kristal lameller yapısındadır. Lif çekiminde molekül zincirlerinin yönlenmesi (oryantasyon) ile ‘ α form’ kristal yapısı arasındaki amorf bölgelerde mekanik özelliklerin iyileşmesini sağlayan ‘ β form’ oluşmaktadır (Hufenus ve diğ., 2015; Orts, Marchessault, Bluhm, ve Hamer, 1990). Germeekme işlemi uygulanmayan katkısız PHBV liflerinde bu kristal yapı formu gözlemlenmemiştir. Ancak DSC sonuçlarından elde edilen kristalinite değerleri ile de uyumlu olarak yüksek kristalinite değerine (%58) sahip olan PHBV_L_2 lifinin kristal pik yoğunluğunda da artış olmuştur.



Şekil 3.9 Katkısız PHBV lifleri PHBV_L_2 ve PHBV_L_4’n XRD eğrileri

Literatürde, farklı kopolimer (HV) oranına sahip PHBV polimerinden lif çekim denemeleri bulunmakta olup bu çalışmalarda lif üretimleri laboratuvar tipi modifiye üretim cihazlarında ekstruder ardına takılı düze yardımı ile gerçekleştirilmiştir ve soğutma sisteminde farklı sıcaklıklarda su banyosu kullanılmıştır. Düşük sarım hızları ile gerçekleştirilen bu küçük ölçekli üretimlerde incelikleri 50-700 μm

arasında değişen monofilament üretimleri yapılmıştır (Furuhashi ve diğer., 1998; Tanaka ve diğer., 2006; Volova, Gordeev, ve Shishatskaya, 2008)

Bu tez çalışmasında endüstriyel üretime uygun PHBV lifi üretimi hedeflenmiş ve bu amaçla üretimlerde laboratuvar tipi eriyikten lif çekim cihazları kullanılmıştır. Çalışmada, germe-çekme işlemi uygulanamamış katkısız PHBV multifilamentler başarılı bir şekilde üretilmiş olup, ayrıca çalışmada lif üretim denemelerinde karşılaşılan kısıtlar da analiz edilmiştir.

PHBV polimerinden katkısız lif üretimlerinde filament mukavemetinin ve polimerin kristalizasyon hızının (soğuma ile katılaşma) düşük olması nedeni ile germe-çekme silindirlerine sarım yapılamamıştır. Ayrıca filamentlerin birbirlerine ve sarım silindirlerine yapışma problemi görülmüştür. PHBV polimeri ile lif çekim denemelerinde polimerin ekstruderde işlenmesi esnasında ve ayrıca düzelere basınç ile gönderilmesinde problem yaşanmamış olup düze sonrası eriyik formda olan polimerin soğutulması ve godet silindirlere sarımı sırasında problemlerle karşılaşılmıştır. Düze sıcaklığı, polimerin katılaşmasını hızlandırmak ve termal bozunmayı engellemek amacı ile düze basıncının artmasına neden olmayacak şekilde alt sıcaklık sınırında tutulmuştur. İçi boşluklu düze tipinin kullanıldığı üretimlerde belirgin bir avantaj sağlanamamıştır. PHBV polimerinden farklı düze tipleri ile katkısız lif çekiminde karşılaşılan problemler aşağıda özetlenmiştir;

- Polimerin sabit ekstrüzyon sıcaklıklarında dahi viskozitede değişiklik göstermesi, optimum koşullar altında uzun süreli üretimin sağlanamaması,
- Düze çıkışında filament eriyiğinde mukavemet yetersizliği, eriyikte kopma eğilimi,
- Düşük düze sıcaklığına bağlı filament eriyiğinin düze ağızında topaklanma davranışı ve buna bağlı eriyik akışının homojen olmaması,
- Polimerin kristalizasyon hızının düşük olmasına bağlı geç katılaşma,

- Düşük kristalizsyon hızına bağlı liflerin sarım silindirlerine yapışma davranışının görülmesi,
- Germe-çekme işlemi uygulanamayan liflerde görülen kırılğan yapı.

Çalışmaya katkısız lif çekiminde karşılaşılan problemlerin çözülmesi, filament eriyik mukavemetinde ve homojenliğinde iyileşme sağlamak amacı ile işlem iyileştirme ajanı kullanılarak PHBV polimerinden katkılı lif çekimleri ile devam edilmiştir.

3.1.3 PHBV Polimeri ile Katkılı Lif Üretimi

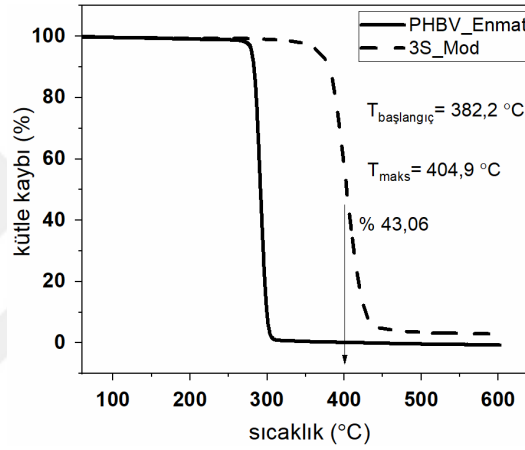
Bu bölümde öncelikle katkılı lif üretimlerinde işlem iyileştirme ajanı olarak kullanılan ‘3S modifier’ ürününün özellikleri verilmiş, ardından katkılı filament üretimleri ve üretilen liflerin analiz sonuçları katkısız PHBV polimeri ve PHBV_L_4 lifi ile karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir.

3.1.3.1 İşlem İyileştirici Katkı Maddesinin Özellikleri

PHBV polimerinden katkılı lif üretimlerinde BASF firmasının “3S modifier” ürünü kullanılmıştır. Bu ürün yüksek molekül ağırlığına sahip dallı yapıda bir poliesterdir. Yarı-kristalin bu poliesterin eriyik akış indeksi 2,7-4,9 gram/10 dakika aralığında olup erime sıcaklığı 110-120 °C arasındadır. Ürün PET lifi üretimlerinde eriyik akışını iyileştirilmesinde kullanılmakta, lif çekiminin ve boyama işleminin daha düşük sıcaklıklarda yapılmasına yardımcı olmaktadır. Ayrıca, üretimlerde sağlanan sıcaklık düşüşü ile % 20 oranında enerji tasarrufu da sağlanmaktadır (BASF, 2015).

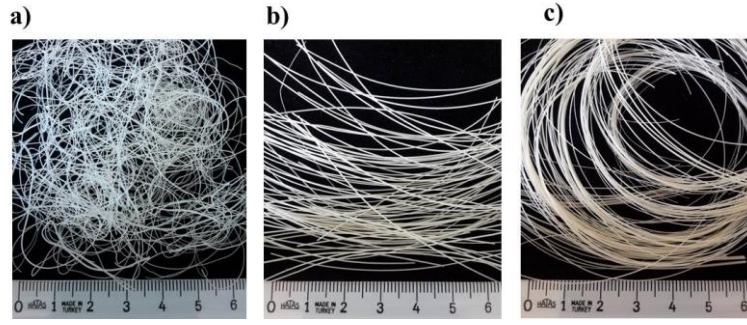
İşlem iyileştirme ajanının termal özellikleri DSC ve TGA cihazları ile belirlenmiştir. Ürünün DSC analizi birincil soğutma eğrisinden elde edilen kristalizasyon sıcaklığı 39,4 °C olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklık PHBV polimerinin kristalizasyon sıcaklığından yaklaşık 80 °C daha düşüktür.

İşlem iyileştirme ajanının TGA eğrisi incelendiğinde bozunma başlangıç sıcaklığının 382,2 °C, maksimum bozunma sıcaklığının 404,9 °C olduğu görülmüştür (Şekil 3.10). PHBV polimeri ile karşılaştırıldığında işlem iyileştirme ajanının bozunma başlangıç sıcaklığının yaklaşık 100 °C, T_{maks} sıcaklığının ise yaklaşık 108 °C fazla olduğu görülmektedir. Malzemenin 400 °C sıcaklıktaki kütle kaybı değeri % 43,06 olarak belirlenmiştir ve bu değer PHBV polimerinin aynı sıcaklıktaki kütle kaybı değerinden (% 99,87) daha düşüktür. İşlem iyileştirici ajan PHBV polimerinden termal olarak daha kararlı bir yapıya sahiptir. İşlem iyileştirici ajanın 100 °C sıcaklıktaki kütle kaybı değeri % 0,35 olarak belirlenmiştir



Şekil 3.10 PHBV polimerinin ve işlem iyileştirici ajanının sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrisi

Katkı malzemesinin poliestер lif üretimindeki sağladığı özelliklerden yola çıkarak tez kapsamında bir poliestер çeşidi olan PHBV polimerinin ekstrüzyon sıcaklıklarının ve eriyik akışının iyileştirilmesi amacı ile farklı oranlarda 3S modifier ilavesiyle katkılı lif üretimleri gerçekleştirilmiştir. PHBV polimerinden katkılı liflerinin üretiminde FET lif çekim cihazı kullanılmıştır. Katkı maddesinin % 6 (PHBV_L_6) ve % 10 (PHBV_L_7) oranında ilavesi ile lifler başarılı bir şekilde üretilmiştir ancak germe-çekme işlemi uygulanamamıştır (Şekil 3.11).

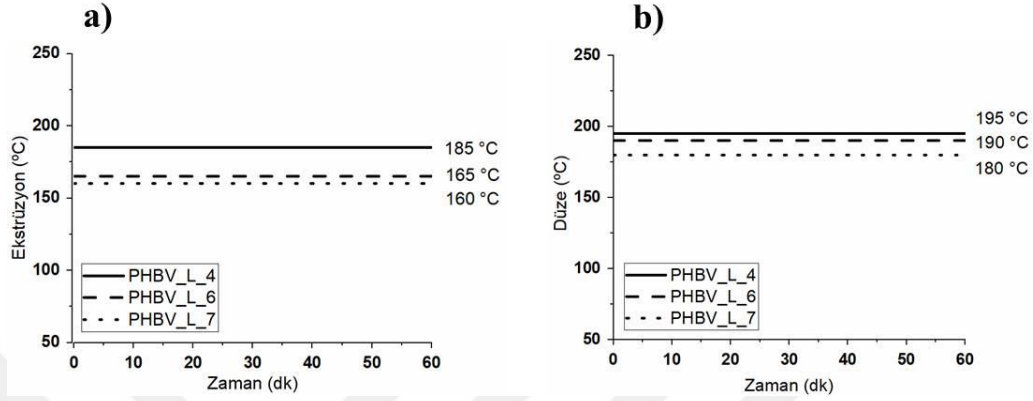


Şekil 3.11 Farklı oranlarda işlem iyileştirici ajan katkılı PHBV lifleri; a) katkısız PHBV lifi PHBV_L_4 b) % 6 katkılı, PHBV_L_6 c) % 10 katkılı, PHBV_L_7 (Kişisel arşiv, 2019)

Polimerlerin fonksiyonelleştirilmesinde kullanılan, fonksiyonel katkı malzemeleri, plastikleştiriciler, çekirdeklendiriciler ve işlem iyileştirici ajanlar (polimer iyileştiriciler) ile polimerlerin üretim esnasında termal bozunmasını engellemek, kristal yapı oluşumunu destekleyerek mekanik özellikleri geliştirmek, polimer zincir esnekliğini artırmak vb avantajlar sağlamaktadır (Kharchenko ve diğer., 2005; Hufenus ve Yan, 2018). PHBV polimerinden farklı malzemelerin (film, lif vb.) üretiminde kullanılan plastikleştiriciler, çekirdeklendiriciler ve polimer zincir uzatıcı olarak kullanılan katkı maddeleri PHBV polimerinin kırılgan yapısını iyileştirerek esnekliğinin arttırılmasında kullanılmakta, polimerin işlenmesini kolaylaştırmaktadır (Brunel ve diğer., 2014; Duangphet ve diğer., 2013; Xiang ve diğer., 2019). Ayrıca fonksiyonel katkı malzemelerinin kullanımı ile de polimere ek fonksiyonel özellikler kazandırılabilmekte, üretim parametrelerinde değişiklik sağlanabilmektedir (Diez-Pascual ve Diez-Vicente, 2014; Selli ve diğer., 2019)

Çalışmada kullanılan polimer katkısı ile PHBV polimerinden lif üretiminde, hem filament eriyik akışında iyileşme görülmüş hem de iki farklı oranda 3S modifier içeren lif üretiminde ekstrüzyon sıcaklığında 25 °C, düze sıcaklığında 15 °C düşüş sağlanmıştır (Şekil 3.12). Modifikasyonu sağlayan katkı maddesinin ilavesi ile eriyik viskozitesinde düşme görülmüş (akışkanlıkta artış) eriyik pompa basınç değeri (malzemenin düze deliklerine iletilmesini sağlayan basınç) sıfır değerine yaklaşmıştır. Malzemeyi düzeye iletebilmek için belirli bir basınç değeri gereklidir. Bu nedenle malzemenin düzeye iletilmesi için gerekli eriyik pompa basıncına

ulaşabilmek amacıyla ekstrüzyon sıcaklığı düşürülmüş ve polimer eriyiğinin akışkanlığında azalma (viskozitede artış) sağlanmıştır. Belirli bir viskozite artışından sonra eriyik pompa basınç değerinde görülen artış ile malzeme düzeye iletilmiştir



Şekil 3.12 İşlem iyileştirici ajan ilavesi ile üretim sıcaklıklarında sağlanan düşük sıcaklık değerleri; a) ekstrüzyon sıcaklığında görülen değişim b) düze sıcaklığında görülen değişim

İşlem sıcaklıklarında ulaşılan daha düşük sıcaklıkta çalışmanın yanı sıra, % 10 3S modifiyer katkılı lif çekiminde artan akışkanlık etkisi ile vida dönme hızı 48 rpm değerinden 17 rpm değerine, ekstruder basıncı 50 bar değerinden 40 bar değerine düşmüştür. Düşük vida dönme hızında çalışma ekstruder içerisinde geçirilen sürenin artması ile polimerin termal bozunması arttırabilmektedir, ancak üretimlerde hem ekstruder hem de düze sıcaklıklarında sağlanan düşme ile bu durum yaşanmamış üretilen filamentlerin renklerinde değişim görülmemiştir (Şekil 3.11). Üretilen liflerin nem içeriği PHBV_L_4, PHBV_L_6, PHBV_L_7 lifleri için sırasıyla % 0,12, 0,08 ve 0,13 olarak TGA analizinde 100 °C sıcaklıktaki kütle kaybı verileri üzerinden belirlenmiştir. % 6 işlem iyileştirici ajan varlığında nem içeriğinde düşme görülmüştür.

3.1.3.2 Morfolojik Özellikler

Üretilen liflerin morfolojik özellikleri optik mikroskop ve floresans mikroskop ile incelenmiştir. Analizde, işlem iyileştirici ajan ilavesi ile başarılı bir şekilde üretilen ve çapı <270 µm'nin altında olan PHBV multifilamentlerin uniform bir

yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Katkısız olarak üretilen PHBV filamentte (PHBV_L_4) filament boyunca çatlaklar görülmüştür (Şekil 3.13). Bu durum düze çıkışında filamentin homojen olmaması ve aynı zamanda düşük mukavemete sahip olmasından kaynaklıdır. Ayrıca bu durumun filamentin katılma mekanizmasından da kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Katılma esnasında filament eriyiğinin iç ve dış yüzey alanındaki sıcaklık farkı gerilme ve çatlamalara neden olabilmektedir. Katkı maddesinin ilavesi ile filament mukavemetinde ve akışında iyileşme görülmüş, böylece yüzeyi daha düzgün liflerin üretimi mümkün olmuştur.



Şekil 3.13 Farklı oranlarda işlem iyileştirici ajan katkılı PHBV liflerinin optik mikroskop görüntüleri (X10 büyütme, ölçek 200 μ m)

Liflerin floresans mikroskop görüntüleri mavi filtre kullanılarak X10 büyütmede incelenmiştir (Şekil 3.14). Liflerin tüm yüzey alanında floresans ışıması görülmüştür ve katkısız liflerin yüzeyinde yer alan çatlaklar floresans görüntülerinde de belirgindir.



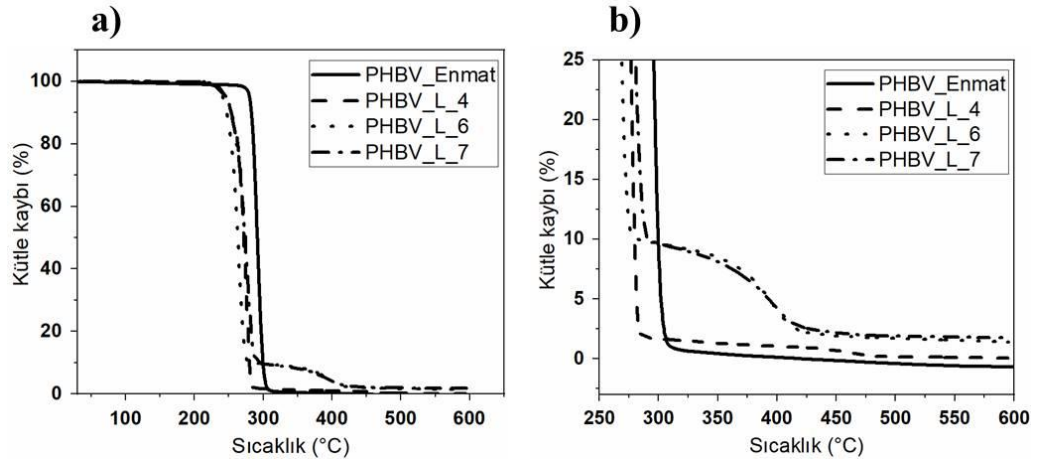
Şekil 3.14 Farklı oranlarda işlem iyileştirici ajan katkılı PHBV liflerinin floresans mikroskop görüntüleri; a) PHBV_L_4 b) PHBV_L_6 c) PHBV_L_7 (X10 büyütme, ölçek 200 μ m)

3.1.3.3. Termal Özellikler

Isıl Kararlılık

Katkılı PHBV liflerinin sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrileri incelendiğinde PHBV polimerinin ve katkısız PHBV lifinin (PHBV_L_4) tek aşamalı bozunma eğrisi, 3S modifier katkılı liflerin (PHBV_L_6 ve PHBV_L_7) iki aşamalı bozunma eğrisi gösterdiği görülmüştür (Şekil 3.15). TGA eğrisinde iki aşamalı bozunma eğrisinin görülme nedeni yapı içerisinde iki farklı malzemenin farklı sıcaklıklarda göstermiş olduğu bozunma davranışdır (Prime, Bair, Vyazovkin, Gallagher, ve Riga, 2009).

PHBV polimeri için 280 °C civarında olan bozunma başlangıç değeri, katkılı liflerde yaklaşık 250 °C ile 260 °C sıcaklık aralığına kaymıştır. Analizde PHBV_L_4, PHBV_L_6 ve PHBV_L_7 liflerinin bozunma başlangıç sıcaklıklarının birbirine yakın olduğu, 300 °C sıcaklıktan sonra görülen ikinci bozunmanın % 6 ve % 10 katkılı her iki lif için de benzer sıcaklıkta ve 300 °C'nin üzerinde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.15 Katkısız PHBV lifi (PHBV_L_4) ve işlem iyileştirici ajan ile hazırlanan katkılı PHBV liflerinin (PHBV_L_6 ve PHBV_L_7) TGA eğrileri; a) liflerin sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrisi b) katkı maddesi ilavesi ile görülen ikinci aşama bozunma eğrisi

Tüm liflerin ısı kararlılık değerleri polimerden daha düşüktür ve katkı maddesinin ilavesi ile liflerin ısı kararlılığında belirgin bir değişiklik olmamıştır, $T_{başlangıç}$ ve T_{maks} sıcaklığı % 10 oranında işlem iyileştirici ajan içeren liflerde daha yüksektir. Liflerin kütle kaybı verileri incelendiğinde, PHBV_L_6 ve PHBV_L_7 katkılı liflerde daha az kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Üretilen liflerin 400 °C sıcaklıktaki kütle kaybı miktarları PHBV_L_4, PHBV_L_6, PHBV_L_7 lifleri için sırasıyla % 98,95, % 95,86 ve % 95,78'dir (Tablo 3.4).

Tablo 3.4 İşlem iyileştirici ajan katkılı PHBV liflerinin ve PHBV polimerinin TGA verileri

	PHBV (%)	3S modifier (%)	$T_{başlangıç}$ (°C)	* $T_{başlangıç2}$ (°C)	T_{maks} (°C)	Kütle kaybı** (%)
PHBV_Enmat	100	0	282,4	-	296,5	99,87
PHBV_L_4	100	0	262,2	-	275,3	98,95
PHBV_L_6	94	6	251,2	369,2	265,1	95,86
PHBV_L_7	90	10	258,9	369,3	276,9	95,78

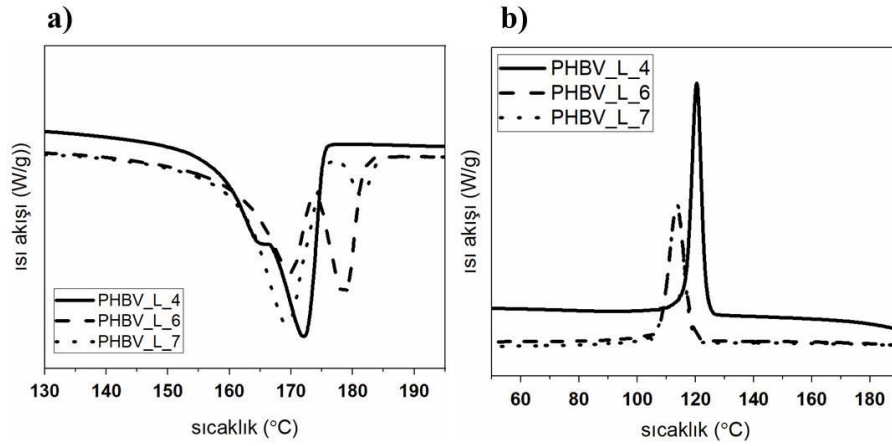
* İkinci bozunma eğrisi başlangıç sıcaklığı değeridir

**400 °C sıcaklıktaki kütle kaybı miktarıdır

Isı kararlılık verileri PHBV polimeri ile karşılaştırıldığında, liflerin bozunma başlangıç sıcaklığında düşüş olduğu görülmüştür. Bu durum önceki bölümde belirtildiği gibi lif çekiminde polimerin maruz kaldığı ilave ekstrüzyon işlemi nedeniyledir.

Erime ve kristalizasyon davranışı

PHBV polimerinden üretilen multifilamentlerin erime ve kristalizasyon davranışı DSC analizi ile belirlenmiş, analiz sonuçlarına göre; multifilamentler erime eğrisinde çift pik vermiş olup analiz sonuçlarında, T_{m1} , birincil ısıtma eğrisindeki yüksek pik değeri, T_{m2} , birincil ısıtma eğrisindeki alçak pik değeridir ve erime sıcaklığı için yüksek pik değeri (T_{m1}) alınmıştır. Üretilen katkılı liflerin erime ve kristalizasyon eğrileri katkısız PHBV lifi (PHBV_L_4) ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 3.16'da, PHBV polimerinin de verilerini içeren analiz değerleri Tablo 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.16 Katkısız PHBV lifi (PHBV_L_4) ve işlem iyileştirici ajan ile hazırlanan katkılı PHBV liflerinin (PHBV_L_6 ve PHBV_L_7) DSC eğrileri; a) birincil ısıtma eğrisi b) birincil soğutma eğrisi (egzotermik ısı akışı yukarı yönlüdür)

Erime ve kristalizasyon davranışı verileri PHBV polimeri ile karşılaştırıldığında, liflerin erime sıcaklığı değerinde % 6 işlem iyileştirici ajan varlığında 6 °C'ye varan bir artış, % 10 katkı maddesi varlığında ise 3 °C'ye varan bir azalma görülmüştür. Kristalizasyon sıcaklığında ise katkılı liflerde 7 °C'ye varan bir düşme olduğu belirlenmiştir (Tablo 3.5).

Katkılı liflerin erime davranışı incelendiğinde erime entalpisi değerinde kristal yapıda görülen değişme nedeniyle azalma olduğu belirlenmiştir. Katkılı liflerin kristal yüzde değerleri katkısız life oranla yaklaşık % 9 oranında azalmıştır. Bunun nedeni yüksek molekül ağırlığına sahip işlem iyileştirici ajanın polimer molekül zincirleri arasına girerek kristal yapının oluşmasını engellemesidir (Requena, Jiménez, Vargas, ve Chiralt, 2016).

Katkılı liflerin birincil soğutma eğrilerinden elde edilen analiz değerleri, kristalizasyon sıcaklığı değerinde 7 °C daha düşük sıcaklık elde edildiğini göstermektedir (Tablo 3.5). Zincir uzatıcı olarak Joncryl'in kullanıldığı PHBV polimerinden çapı 6 mm olan çubuk malzemelerin hazırlandığı çalışmada benzer olarak katkı maddesi varlığında erime noktalarında belirgin bir değişme görülmemiş, kristalizasyon sıcaklığı ve kristalizasyon yüzdesi değerlerinde düşme görülmüştür

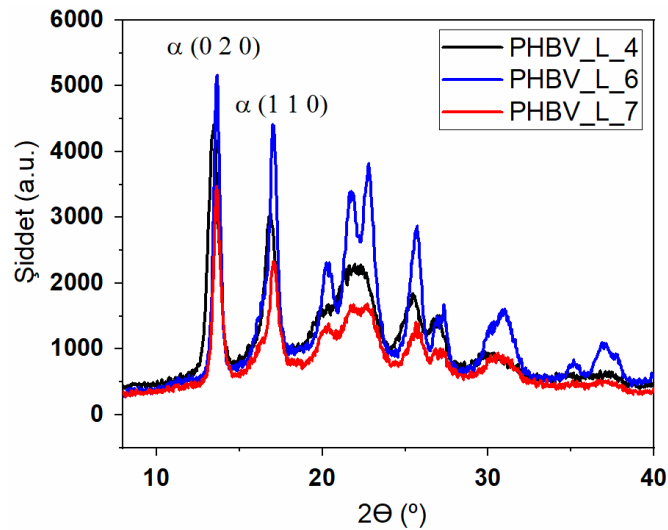
(Duangphet ve diğer., 2013). PHBV polimerinden işlem iyileştirici ajan katkısı varlığında yapılan üretimlerde kristal yapının oluşmaya başladığı bu sıcaklık değerlerindeki düşme, düze çıkışında polimer eriyiğinin soğuma davranışında negatif bir etkiye neden olmamış, homojen akışı sağlanan eriyiğin hava ile soğutulması sonrası PHBV_L_6 ve PHBV_L_7 başarılı bir şekilde toplanmıştır.

Tablo 3.5 İşlem iyileştirici ajan katkılı PHBV liflerinin ve PHBV polimerinin birincil soğutma ve ikincil ısıtma eğrileri DSC verileri

Multifilament	PHBV (%)	3S Modifier (%)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)
PHBV_Enmat	100	0	172,2		76,59	120,9	75,46	52,5
PHBV_L_4	100	0	171,9	164,3	76,58	120,4	77,18	52,5
PHBV_L_6	94	6	178,6	169,8	70,77	113,5	66,90	48,5
PHBV_L_7	90	10	169,4	181,4	69,49	113,6	70,06	47,6

3.1.3.4. İçyapı Özellikleri

Üretim koşullarının iyileştirilmesi ve lif özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla kullanılan 3S modifiyer polimer katkısının kristal yapı üzerindeki etkisi XRD analizi ile incelenmiştir. Üretilen katkılı liflerin XRD desenleri Şekil 3.17’de verilmiştir.



Şekil 3.17 PHBV liflerinin XRD desenleri

XRD desenlerinde her iki lif için de sırasıyla (020), (110) α düzlemlerini temsil eden ve kristal yapıyı temsil eden yaklaşık $2\Theta=13^\circ$, $2\Theta=17^\circ$ pikleri lif içyapısında 3S modifier katkısı sonrası da tespit edilmiştir. Böylece polimer katkısı varlığında kristal yapının değişmediği ve aynı zamanda bu bölgede diğer bir kristal yapıya ait pik olmadığı da tespit edilmiştir (Slongo ve diğer., 2017). Kristal yüzeyleri gösteren bu piklerin şiddetleri lifler için farklılık göstermiş olup, % 6 oranında 3S modifier içeren lifin (PHBV_L_6) (020), (110) düzlemlerinde pik şiddetlerinin diğer iki lif numunesine oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Katkılı PHBV lifi sonuçları incelendiğinde, PHBV polimerinden katkılı lif çekimlerinde işlem iyileştirici ajanın farklı oranlarda kullanılması ile daha homojen bir eriyik elde edilmiş, yüzeyi düzgün, çapı $<270 \mu\text{m}$ 'nin altında olan germe-çekme uygulanmamış liflerin üretimi başarılı bir şekilde mümkün olmuştur. 3S modifier işlem iyileştirici ajanının farklı oranlarda kullanılacağı ve hazırlanan katkılı polimerler ile farklı germe-çekme oranında katkılı lif çekim denemelerine ileriki çalışmalarda devam edilecektir. Germe-çekme işlemi uygulanan liflerde moleküler oryantasyonun sağlanması ile mekanik özellikleri iyileştirilmiş tekstil filamentlerinin üretimi mümkün olacaktır.

Tez çalışmasındaki üretimlere PHBV polimerinin üretim kısıtlarının giderilmesi, işlem özelliklerinin iyileştirilmesi ve polimerin kullanım alanının arttırılması amacı ile yardımcı polimer olarak PLA polimerinin ve farklı düzelerin kullanıldığı bikomponent lif çekim denemeleri ile devam edilmiştir.

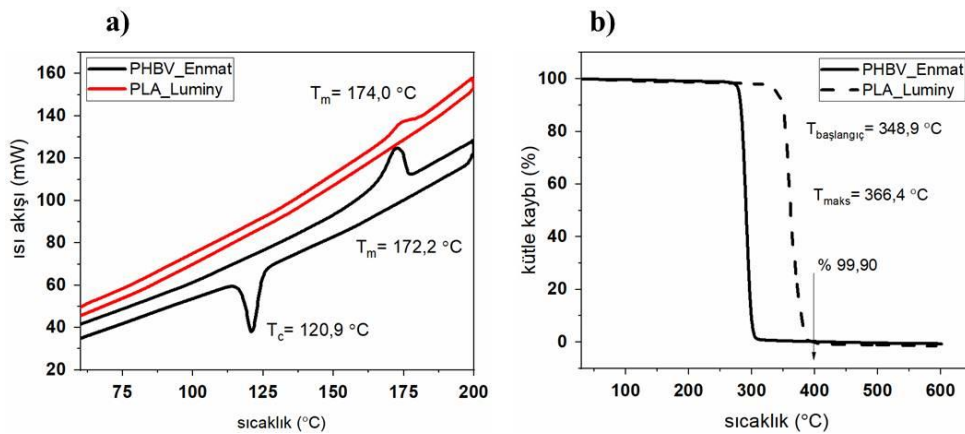
3.1.4 PHBV Polimeri ile Bikomponent Lif Üretimi

Bu bölümde öncelikle bikomponent lif üretimlerinde PHBV polimerinin yansı sıra ikinci polimer olarak kullanılan PLA polimerinin termal ve reolojik analiz sonuçları, ardından kabuk/öz ve deniz/ada düze paketleri ile hazırlanan filament üretimleri ve üretilen liflerin özellikleri verilmiştir. PLA polimeri ile eriyikten lif çekimi üzerine yapılan çalışmalar, bu termoplastik polimerin işlenebilirliğinin yüksek olduğunu ve iyi mekanik özelliklere sahip filamentler üretilbildiğini göstermektedir (Mezghhani

ve Spruiell, 1998; Schmack ve diğer., 2001). Ticari olarak da filament üretimi yapılan bu polimerin (Farrington, Lunt, Davies, ve Blackburn, 2006) eriyikten lif çekimine uygun yapısı ve sahip olduğu mekanik özellikler göz önüne alınarak PHBV polimerinin işlenebilirliğini arttıracağı öngörülmüş ve çalışmada ikinci polimer olarak kullanıldığı bikomponent lif üretim denemeleri yapılmıştır.

3.1.4.1. PLA Polimerinin Termal ve Reolojik Özellikleri

PHBV polimerinden bikomponent filament üretiminde laboratuvar tipi bikomponent lif çekim cihazı kullanılmış ve üretimlerde farklı tipte düze paketleri ile denemeler yapılmıştır. Lif çekim denemeleri öncesi ikinci polimer olarak kullanılan PLA polimerinin (PLA_Luminy) termal özellikleri DSC ve TGA cihazları ile analiz edilmiştir. PLA polimerinin DSC ikincil ısıtma eğrisinden elde edilen erime sıcaklığı 174,0 °C'dir. PLA polimeri düşük kristalizasyon hızına sahiptir. Polimer işlenmesi aşamasında maruz kaldığı ısıtma-soğutma ve lif üretiminde germe-çekme şartlarına bağlı olarak içyapısı amorf ya da kristalin olabilmektedir (Takasaki, Ito, ve Kikutani, 2007). Polimer bu özelliklerine istinaden birincil soğutma eğrisinde kristalizasyon piki göstermemiştir. Polimerin erime sıcaklığı değeri üretici firmanın vermiş olduğu değer ve literatür ile uyumludur (Corbion, 2019; Garlotta, 2001). PLA polimerinin termal özellikleri PHBV polimeri ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 3.18'de verilmiştir.



Şekil 3.18 PHBV ve PLA polimerinin; a) DSC verilerinden elde edilen ikincil ısıtma ve birincil soğutma eğrileri b) sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrisi (DSC grafiğinde endotermik ısı akışı yukarı yönlüdür)

PLA polimerin TGA analiz sonuçları incelendiğinde $T_{\text{başlangıç}}$ sıcaklığının 348,9 °C, T_{maks} sıcaklığının 366,4 °C olduğu görülmüştür. PHBV polimeri ile karşılaştırıldığında PLA polimeri yaklaşık 65 °C daha yüksek bozunma başlangıç sıcaklığına sahiptir. PLA polimerinin bozunma başlangıç sıcaklığındaki kütle kaybı değeri % 9,71 iken T_{maks} sıcaklığındaki kütle kaybı değeri % 64,15'dir. Analiz sonuçları PLA polimerinin ısı kararlılığının PHBV polimerine göre daha iyi olduğunu göstermiştir (Tablo 3.6). PLA polimerinin TGA analizi sonuçlarına göre 100 °C sıcaklıktaki kütle kaybı değeri % 0,77 olarak belirlenmiştir. Polimer lif çekimi öncesinde nemin uzaklaştırılması amacıyla üretici firmanın talimatları doğrultusunda 90 °C sıcaklıkta 6 saat süre ile kurutulmuştur (Corbion, 2019).

Tablo 3.6 PHBV ve PLA polimerinin termal ve reolojik özellikleri

Polimer	T_m (°C)	T_c (°C)	$T_{\text{başlangıç}}$ (°C)	T_{maks} (°C)	Kütle kaybı* (%)	Nem (%)	MFI** (g/10 dk)
PHBV_Enmat	172,2	120,9	282,6	290,8	99,87	0,43	8
PLA_Luminy	174,0	-	348,9	366,4	99,90	0,77	13

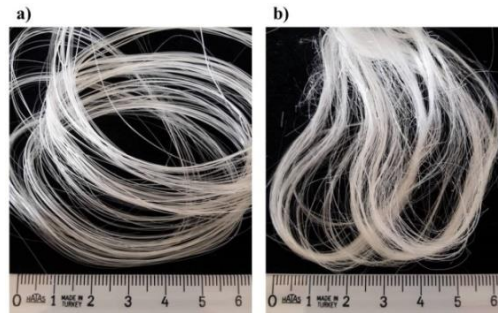
* 400 °C sıcaklıktaki kütle kaybı miktarıdır **ISO 1133 180°C/2.16kg

Bikomponent lif üretiminde kullanılan polimerlerin ekstrüzyon sıcaklıklarının birbirine yakın olması beklenmektedir. PHBV polimeri ile karşılaştırıldığında her iki polimerin de erime sıcaklığının 170-175 °C aralığında olduğu görülmüştür (Tablo 3.6). Bikomponent lif üretiminde kullanılan polimerler ile ilgili önemli olan diğer bir parametre akışkanlıktır. Düze çıkışında filamentlerin benzer akışkanlık değerlerine sahip olması ile homojen bir üretim mümkündür. PLA polimerinin eriyik akış indeksi değeri (MFI) ekstrüzyon işlem sıcaklıklarında analiz edilmiş, yapılan ölçümlerde; 170 °C sıcaklıkta yeterli akışkanlığa sahip olmadığı, 180 °C sıcaklıkta 13 g/10 dk akış indeksi değerine, 190 °C sıcaklıkta 26 g/10 dk akış indeksi değerine sahip olduğu belirlenmiştir. MFI ölçümlerinden elde edilen sonuç neticesinde PLA polimerinin ekstrüzyon sıcaklıkları 170 °C'nin üzerinde olacak şekilde ayarlanmış olup düze sıcaklığında akışkanlıkta PHBV ile uyumlu olduğu görülmüş, üretimlerde polimerlerin akış davranışları ile ilgili uyumsuzluk problemi ile karşılaşılmasıdır.

3.1.4.2 İç İçe (Kabuk/Öz) Filament Üretimi

PHBV polimeri ile gerçekleştirilen katkısız ve katkılı lif çekim denemeleri sonrasında hem bikomponent lif çekim olanağının araştırılması hem de ikinci polimer varlığında işlenebilirliğinin iyileştirilmesi amacı ile bikomponent lif üretimleri gerçekleştirilmiştir. İlk bikomponent lif üretim denemelerinde kabuk/öz düze paketi ile öncelikle kabuk polimeri olarak PHBV kullanılmış ancak literatürde yer alan benzer çalışmada olduğu gibi üretim mümkün olmamıştır (Hufenus ve diğer., 2012). PHBV polimerinin kabuk polimeri olarak kullanıldığı bu bikomponent lif üretim denemelerinde düze çıkışında filament eriyik akışının düzgün olmamasının yanı sıra liflerin alım silindiri üzerine yapışması nedeni ile sarım gerçekleştirilememiştir. Katkısız lif üretimlerinde de görülen bu problemler nedeniyle bikomponent lif üretim denemelerine kabuk polimeri olarak PLA polimerinin kullanıldığı lif üretimleri ile devam edilmiştir.

Kabuk polimeri olarak PLA, öz polimeri olarak PHBV polimerinin kullanıldığı bikomponent lif üretimlerinde iki farklı lif (PHBV_L_8 ve PHBV_L_9) üretilmiştir. Liflerden PHBV_L_8 germe-çekme işlemi uygulanmadan, PHBV_L_9 lifi ise alım silindiri üzerinden toplanmıştır (Şekil 3.19). TGA analizi verileri üzerinden yapılan kütle kaybı hesabı PHBV_L_8 ve PHBV_L_9 liflerinin PLA/PHBV oranının sırasıyla yaklaşık olarak 78/22 ve 71/29 olduğunu göstermiştir (Şekil 3.25).



Şekil 3.19 PHBV polimerinden kabuk/öz düze ile üretilen bikomponent lifler; a) PHBV_L_8 b) PHBV_L_9 (Kişisel arşiv, 2019)

Kabuk/öz düze tipi kullanılarak gerçekleştirilen ilk multifilament üretiminde düze sıcaklığı 200 °C'ye, ekstruder sıcaklıkları uygun basıncın ulaşıldığı 185-195 °C arasındaki sıcaklığa sabitlenmiştir. Filament akışının düzgün olduğu bu üretimde lifler düze çıkışında hava ile soğutulmuş ve el ile toplanmıştır (PHBV_L_8). Bikomponent lif üretimlerinin devamında PHBV_L_9 lifinin üretim parametrelerinde değişiklik yapılmamış ve kısa süreli olarak liflerin germe çekme silindirleri üzerine sarımı ve alım silindiri üzerinden toplanması mümkün olmuştur (Şekil 3.20).



Şekil 3.20 Kabuk/öz düzesi ile bikomponent lif üretiminde alım silindiri üzerine sarılı lifler (PHBV_L_9) (Kişisel arşiv, 2019)

Liflere germe çekme işleminin uygulanamamasının nedeni öz materyal olarak kullanılan PHBV polimerinin kristalizasyon hızının yavaş ve kristalizasyon sıcaklığının düşük olmasıdır. Düze çıkışında içyapısı tam oluşmayan öz materyali, yeterli miktarda katılaşmanın da görülmemesi nedeniyle sarım silindirlerine ve birbirine yapışmaktadır (Hufenus ve diğer., 2012). PLA polimerinin kabuk materyali olarak varlığında bu problemlerde iyileşme sağlanmış olsa da, düze çıkışında filament eriyiğindeki devam eden kopuşlar nedeni ile liflere istenen germe-çekme işlemi uygulanamamış, üretim parametrelerinin optimize edilemediği kısa süreli sarımlar mümkün olmuştur. Bu nedenle üretilere PHBV polimerinin lif içerisinde daha küçük yüzey alanlarına sahip ve birbirinden ayrı olduğu deniz/ada düze tipi ile devam edilmiştir. Önceki lif üretim çalışmalarında karşılaşılan problemlerin ışığında deniz polimeri olarak, daha iyi filament eriyik mukavemetine sahip, PLA polimeri

kullanılmış, PHBV polimerinin deniz polimeri olarak kullanıldığı lif üretim denemeleri gerçekleştirilmemiştir.

3.1.4.3 İç İçe (Deniz/Ada) Filament Üretimi

Deniz/ada düze paketinin kullanıldığı denemeler sonucunda germe-çekme işlemi uygulanan altı farklı lifin (PHBV_L_10, PHBV_L_11, PHBV_L_12, PHBV_L_13, PHBV_L_14, PHBV_L_15) üretimi başarılı bir şekilde yapılmıştır. Yapısında farklı oranlarda PHBV/PLA polimeri içeren multifilamentlerde, lif içerisinde artan PHBV polimerine bağlı olarak liflerin renginde sarılaşma olduğu, %100 PLA polimerinden oluşan PHBV_L_11 lifinin diğer bikomponent liflere göre daha beyaz olduğu görülmüştür (Şekil 3.21).



Şekil 3.21 Deniz/ada düzesi ile üretilen PHBV/PLA bikomponent bobinlerinin dijital görüntüleri (Kişisel arşiv, 2020)

Deniz/ada düzesi ile yapılan lif çekimlerinde ekstruder sıcaklıkları 180-205 °C, düze sıcaklıkları ise 205-220 °C sıcaklığa ayarlanmıştır. Üretimlerde öncelikle her iki polimerin, malzemenin düzelere iletilmesini sağlayan eriyik pompa basınç değeri birbirine yakın tutulmuş böylece her iki polimerden lif içerisinde eşit miktarda olması hedeflenmiştir. Üretilen PHBV_L_10 lifinin TGA analizinden elde edilen polimer oranı (PLA/PHBV) 54/46 olarak belirlenmiştir. Bu durum polimerlerin aynı sıcaklıkta akışkanlıklarında görülen farktan kaynaklanmıştır (aynı sıcaklıkta PHBV polimerinin akışkanlığı daha yüksektir) (Tablo 3.6). Sonraki lif çekim denemelerinde eriyik pompa basınç değerleri lif içerisinde öncelikle PLA polimeri (PHBV_L_12, PHBV_L_13) daha sonra PHBV polimeri (PHBV_L_14, PHBV_L_15) fazla olacak şekilde değiştirilmiştir. Ayrıca deniz/ada düze tipi kullanılarak yapılan bu

üretimlerde her iki ekstruderden hem deniz hem ada polimeri olarak PLA polimerinin beslendiği % 100 PLA içeren lif üretimi de (PHBV_L_11) gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.7).

Tablo 3.7 PHBV ve PLA polimerleri ile üretilen bikomponent liflerin özellikleri

Bikomponent lif	Enine kesit	*Polimer % PLA/PHBV	Germe- çekme oranı	Lif çapı (μ m)	Filament no (tex)
PHBV_L_8	kabuk/öz	78/22		140,4 $\pm$ 4,7	n/a
PHBV_L_9	kabuk/öz	71/29		67,4 $\pm$ 2,5	n/a
PHBV_L_10	deniz/ada	54/46	1,36	80,7 $\pm$ 0,8	118 $\pm$ 0,7
PHBV_L_11	deniz/ada	100/0	1,45	74,0 $\pm$ 1,8	106 $\pm$ 0,8
PHBV_L_12	deniz/ada	68/32	1,58	64,3 $\pm$ 3,5	68 $\pm$ 3,4
PHBV_L_13	deniz/ada	75/25	1,52	67,5 $\pm$ 3,5	74 $\pm$ 5,8
PHBV_L_14	deniz/ada	32/68	1,66	72,7 $\pm$ 4,3	92 $\pm$ 0,4
PHBV_L_15	deniz/ada	0/100	1,66	70,3 $\pm$ 2,4	92 $\pm$ 0,5

*Polimer yüzdeleri liflerin TGA analizi kütle kaybı verileri üzerinden hesaplanmıştır

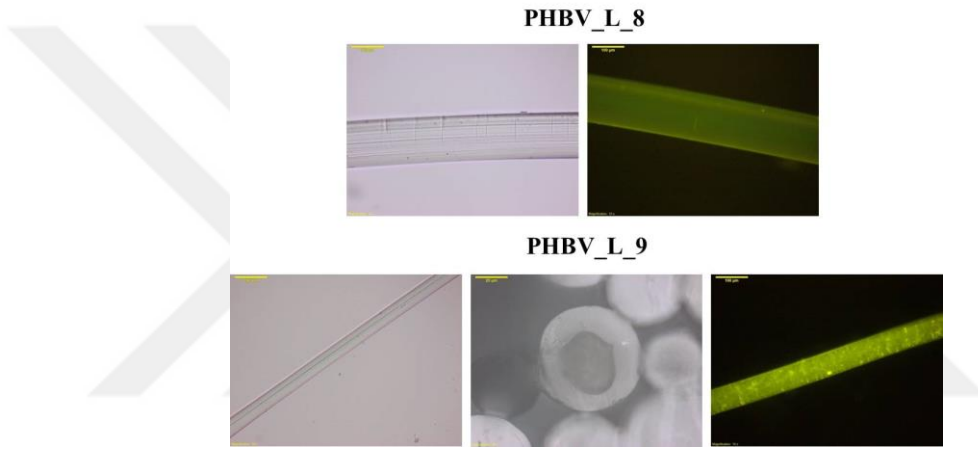
Lif içerisinde PHBV oranı fazla olacak şekilde ayarlanan eriyik pompa basınç değerinin PLA için 3 rpm, PHBV için 24 rpm olarak ayarlandığı lif denemesinde (PHBV_L_15) lif içerisindeki PLA polimerinin miktarı minimum düzeye indirilmiş ve bu basınç değerlerinde 20 dakika boyunca sarım yapılmıştır. Bu lifin içeriğinde PHBV polimeri miktarının yaklaşık %100 değerinde olduğu optik mikroskop, termal analiz ve X-ray analizi ile doğrulanmıştır.

Germe-çekme oranı 1,36-1,66 arasında değişen lif üretimlerinde alım silindirisinin hızı 180 m/dak ile 250 m/dak arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. Kabuk/öz ve deniz/ada düzeleri ile üretilen tüm bikomponent liflerin; PHBV_L_8, PHBV_L_9, PHBV_L_10, PHBV_L_11, PHBV_L_12, PHBV_L_13, PHBV_L_14 ve PHBV_L_15, özellikleri Tablo 3.7’de verilmiştir. PHBV polimerinin lif içerisindeki oranı % 32 ile % 100 arasında değişmektedir. Deniz/ada düzesi ile üretilen liflerin numaralarının 74 tex ile 118 tex arasında değiştiği, aynı liflerin çap değerlerinin 64 μ m ile 80 μ m arasında olduğu görülmüştür. PHBV_L_14 ve PHBV_L_15 liflerinin

germe-çekme oranı (1,66) daha yüksek olmasına rağmen üretimdeki düşük alım silindiri hızına (180 m/dk) bağlı olarak çaplarının daha büyük olduğu görülmektedir.

3.1.4.4 Morfolojik Özellikler

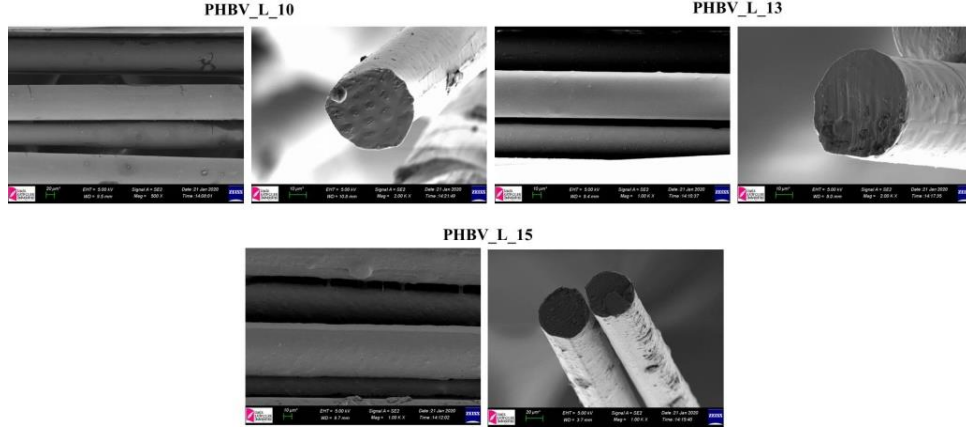
Üretimi yapılan liflerin morfolojik analizine göre liflerin uniform bir yapıya sahip olduğu ve bazı bölgelerde çatlaklar (PHBV_L_8) olduğu tespit edilmiştir. Kabuk/öz düzesi ile üretilen liflerin optik mikroskop ve floresans mikroskop görüntüleri Şekil 3.22’de verilmiştir.



Şekil 3.22 Kabuk/öz düze paketi ile hazırlanan bikomponent liflerin mikroskop görüntüleri

Deniz/ada düze paketi ile üretilen liflerin enine kesit ve boyuna SEM görüntüleri Şekil 3.23’de verilmiştir. Lif içerisinde artan PHBV polimerine bağlı olarak ada polimerinin enine kesit üzerinde kapladığı alan artmış, enine kesitler incelendiğinde ada polimerinin PHBV_L_10 lifinde belirgin olduğu görülmüştür.

SEM görüntülerinde PHBV polimerinin en yüksek oranda bulunduğu PHBV_L_15 lifinin düz bir enine kesite sahip olduğu (ada düze kanalından gelen polimer yerleşimi gözlemlenmedi), yüksek akışkanlığa sahip PHBV’nin lifin enine kesit yüzeyini kapladığı görülmektedir. Ayrıca PLA polimerinin oranının en yüksek olduğu PHBV_L_13 lifinin enine kesitinde de benzer bir durum gözlemlenmiş deniz polimeri PLA büyük oranda enine kesiti kaplamıştır.



Şekil 3.23 Deniz/ada düze paketi ile hazırlanan bikomponent liflerin SEM görüntüleri

Liflerin yüzey morfolojileri optik mikroskop ile de analiz edilmiştir (Şekil 3.24). PHBV_L_15 lifinin optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde ada deliklerinin tamamen kapandığı ancak bazı alanlarda PLA polimerinin de enine kesit üzerinde yer aldığı görülmektedir. Lif üretiminde eriyik pompa basıncının PLA polimeri için minimum rpm değerine indirilmesi ile PHBV_L_15 içerisine beslenen PLA polimeri artık bir katkı malzemesi gibi davranmış ve enine kesitte varlığı azalmıştır.

Deniz ve ada düze deliklerinden PLA polimerinin beslendiği PHBV_L_11 bikomponent lifinin enine kesit görüntüsünde görüleceği gibi polimer tüm kesite yayılmış ada düze delikleri kapanmıştır. PHBV_L_10 lifinde ada polimerinin enine kesitte homojen bir şekilde yayıldığı ve düzgün dairesel forma sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.24 Deniz/ada düze paketi ile hazırlanan bikomponent liflerin optik mikroskop görüntüleri (büyütme 40X)

3.1.4.5 Termal Özellikler

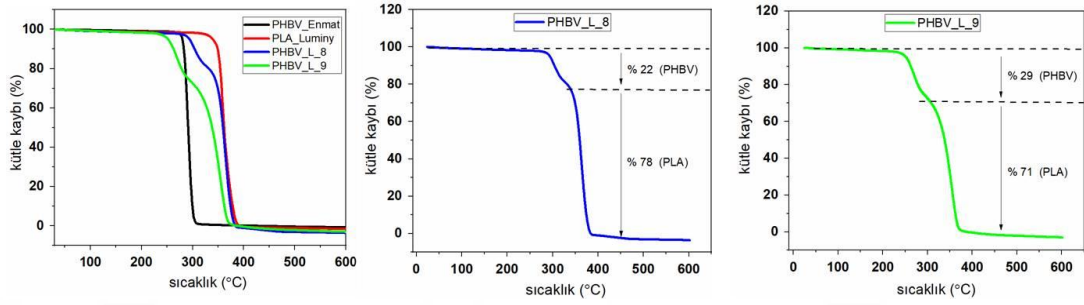
Polimerlerden lif çekim işleminde, soğumayı takip eden germe-çekme işleminin etkisi ile polimer zincirleri lif eksenine boyunca yönlenmekte ve kristalleşmiş bölgeler oluşmaktadır. Kristal yapının oluşmaya başlaması ile içyapıda öncelikle çekirdek oluşmakta ve devamında katlı zincirlerin lamel içerisine yerleştiği ‘lameller kristal büyüme’ gerçekleşmektedir. Bu durumu takiben üretilen liflerde depolama esnasında da devam eden ikincil kristalizasyon adı verilen süreçte, molekül zincirlerinin yeniden yerleşimi söz konusudur (Hufenus ve diğer., 2012; Koning, Scheeren, Lemstra, Peeters, ve Reynaers, 1994; Porter ve Yu, 2011). İkincil kristalizasyon ile yapıda büyük sferoid (küresel) kristallenme görülebilmekte ve bu durum liflerin mukavemet değerlerinde azalmaya, ayrıca liflerin yapısında oryante olmamış molekül zincirlerinin artışı ile daha kırılğan hale gelmesine neden olmaktadır (Arakawa, Yokohara, ve Yamaguchi, 2007; Hufenus ve diğer., 2015).

Bikomponent liflerin PLA polimeri varlığında ikincil kristalizasyonun termal özellikler üzerindeki etkisi incelemek amacı ile DSC ve TGA analizleri üretimi takip eden farklı zaman dilimlerinde tekrarlanmıştır. PHBV_L_10 lifinin DSC ve TGA analizleri üretimin ertesi günü (ölçüm 1), üretimi takip eden 15. günde (ölçüm 2) ve 180. günde (ölçüm 3) gerçekleştirilmiştir. Deniz/ada düzesi ile üretilen diğer liflerin DSC analizleri ise üretimin ertesi günü (ölçüm 1) ve üretimi takip eden 180.günde (ölçüm 2) tekrarlanmıştır. Kabuk/öz düze paketi ile üretilen liflerin ölçümleri üretimin ertesi gün yapılmış olup germe-çekme işlemi yapılmayan bu liflerde tekrarlı analiz yapılmamıştır.

Isıl Kararlılık

Kabuk/öz düze paketi ile üretilen bikomponent liflerin (PHBV_L_8 ve PHBV_L_9) sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrileri incelendiğinde yapıdaki iki farklı polimerin varlığına bağlı olarak her iki lifte de iki aşamalı bozunma eğrisi görülmüştür (Şekil 3.25). TGA analizinde 100 °C sıcaklıkta görülen kütle kaybı değerleri PHBV_L_8 ve PHBV_L_9 için sırası ile % 0,93 ve % 0,83 olarak

belirlenmiştir. Bu değerler PHBV polimerinin (% 0,43) ve PLA polimerinin (% 0,77) aynı sıcaklıktaki kütle kaybı değerinden yüksektir. Lif çekimi sonrası liflerin içyapısında görülen değişiklik ve yapıda farklı iki polimerin varlığı ile su içeriğinde artış görülmüştür.



Şekil 3.25 Kabuk/öz düze ile üretilen bikomponent liflerin TGA eğrileri

Lif yapısındaki PLA polimeri liflerin ısı kararlılığında iyileşmeye neden olmuştur. PHBV_L_9 lifi ile kıyaslandığında, içerisinde daha yüksek oranda PLA polimeri bulunan PHBV_L_8 lifinin $T_{başlangıç}$ sıcaklığı 40 °C daha yüksektir, bu değer PHBV polimerinin $T_{başlangıç}$ sıcaklığı değerinden de 7 °C daha yüksektir. Ayrıca yüksek PLA polimeri varlığında ikinci bozunma başlangıç sıcaklığı değerinde de artış görülmüştür. (Tablo 3.8). Liflerin 400 °C sıcaklıktaki kalıntı miktarları % 0 olarak belirlenmiştir

Tablo 3.8 Kabuk/öz düze ile üretilen bikomponent liflerin TGA verileri

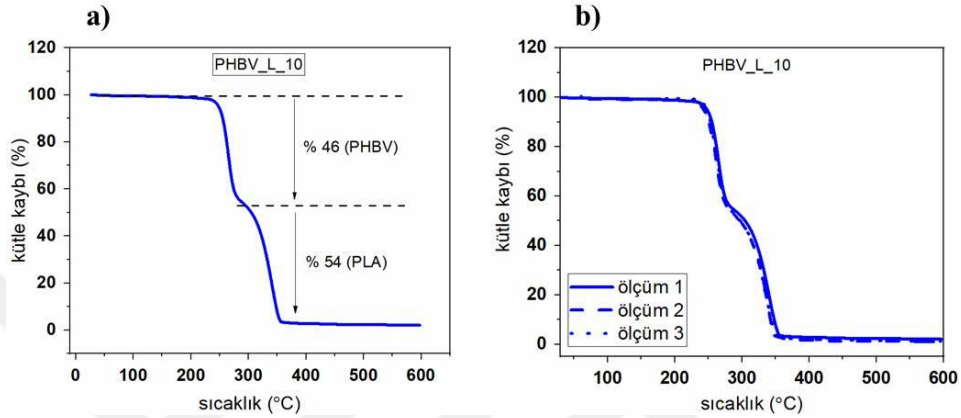
Lif	$T_{başlangıç}$ (°C)	* T_{maks} (°C)	** $T_{başlangıç2}$ (°C)	* T_{maks2} (°C)	Kütle kaybı (%)
PHBV_Enmat	282,6	296,5	-	-	99,87
PLA_Luminy	349,2	366,4	-	-	99,90
PHBV_L_8	289,5	303,6	352,3	366,7	
PHBV_L_9	249,5	269,3	333,9	355,5	

* T_{maks} , DTG eğrisinde görülen birincil pik değeridir, T_{maks2} DTG eğrisinde görülen ikincil pik değeridir

**İkinci bozunma eğrisi başlangıç sıcaklığı değeridir

Deniz/ada düze paketi ile üretilen bikomponent liflerden yapısındaki PLA/PHBV oranı 54/46 olan PHBV_L_10 lifinin TGA analizleri ikincil kristalizasyonun termal özelliklerdeki etkisini görmek için üretimin ertesi günü (ölçüm 1), üretimi takip eden

15. günde (ölçüm 2) ve 180. günde (ölçüm 3) gerçekleştirilmiştir. PHBV_L_10 lifinin farklı zamanlarda tekrarlanan analiz sonuçlarına ait kütle kaybı eğrileri Şekil 3.26'da verilmiştir. PHBV_L_10 lifinin TGA analizinde 100 °C sıcaklıkta farklı zaman dilimlerinde görülen kütle kaybı değerleri ölçüm 1, ölçüm 2 ve ölçüm 3 için sırasıyla 0,53, 0,76 ve 0,63 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.26 PHBV_L_10 lifinin; a) lif içerisindeki polimer oranları b) farklı zamanlarda yapılan analizlere ait kütle kaybı eğrileri

TGA eğrilerinde ölçüm 2 ve ölçüm 3 sonuçlarının birbirine yakın olduğu ve her iki ölçümde elde edilen değerlerin üretimin ertesi günü yapılan ölçüm sonuçlarından daha düşük olduğu görülmektedir. Bununla birlikte lifin ilk ve son ölçümü değerlendirildiğinde; birinci bozunma başlangıç sıcaklığındaki düşüş 4 °C ile sınırlıdır. PLA polimerine ait olan ikinci bozunma eğrisinde görülen ısıl kararlılıktaki değişim ise 2,3 °C olarak belirlenmiştir. 400 °C sıcaklıktaki kalıntı miktarları ölçüm 1, ölçüm 2 ve ölçüm 3 için sırasıyla, % 2,72, % 1,62 ve % 2,03'tür. Lifin farklı dönemlerde yapılan analizlerine ait TGA verileri Tablo 3.9'da özetlenmiştir.

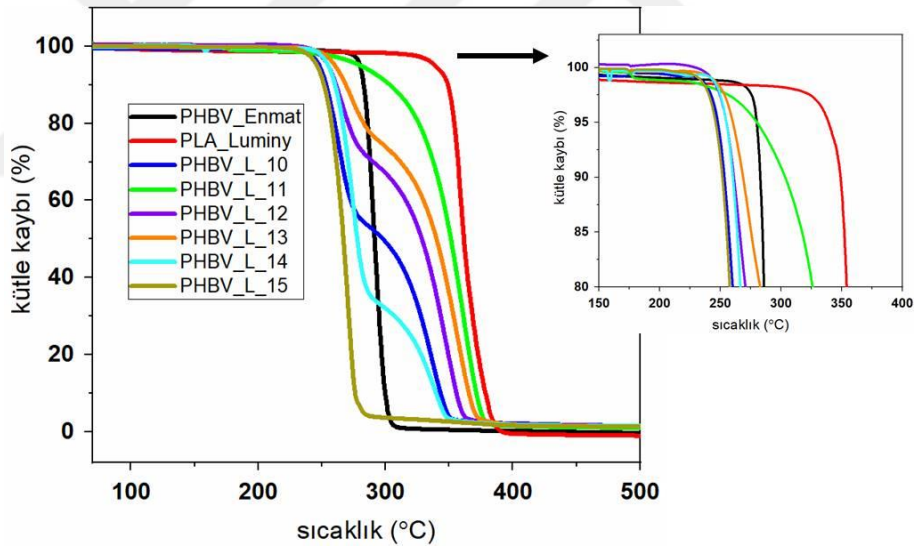
Tablo 3.9 PHBV_L_10 lifinin farklı dönemlerde yapılan analizlerine ait TGA verileri

PHBV_L_10	ölçüm 1 (°C)	ölçüm 2 (°C)	ölçüm 3 (°C)
T _{başlangıç} (°C)	253,4	247,9	249,1
T _{başlangıç2} (°C)*	320,5	319,6	318,2
T _{maks}	265,5	262,4	263,5
T _{maks2}	341,8	339,4	336,7

* T_{maks}, DTG eğrisinde görülen birincil pik değeridir, T_{maks2} DTG eğrisinde görülen ikincil pik değeridir

Deniz/ada düze paketi ile üretilen farklı oranlarda PLA ve PHBV polimeri içeren bikomponent lifler PHBV_L_11, PHBV_L_12, PHBV_L_13, PHBV_L_14 ve PHBV_L_15'in kütle kaybı eğrileri üretimi takip eden 180. günde analiz edilmiştir. Liflerin sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrileri PHBV ve PLA polimeri ve ayrıca PHBV_L_10 lifinin 180. gündeki analiz sonuçları (ölçüm 3) ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 3.27'de verilmiştir.

Bikomponent liflerin kütle kaybı eğrileri incelendiğinde; % 100 PLA içeren PHBV_L_11 ve üretim parametrelerinde yapılan değişiklik ile içeriğinde yaklaşık % 100 PHBV olması sağlanan PHBV_L_15 lifinin, ayrıca PLA ve PHBV polimerlerinin tek aşamalı bozunma eğrisine sahip olduğu görülmektedir. Böylece eriyik pompa basıncında yapılan ayarlama ile PHBV_L_15 lifinin içeriğinin tamamen PHBV polimerinden oluştuğu TGA analizi ile de belirlenmiştir.



Şekil 3.27 Deniz/ada düze ile üretilen bikomponent liflerin TGA eğrileri

TGA analizinde 100 °C sıcaklıkta 180. günde görülen kütle kaybı değerleri PHBV_L_10, PHBV_L_11, PHBV_L_12, PHBV_L_13, PHBV_L_14 VE PHBV_L_15 lifleri için sırası ile % 0,63, 0,15, 0, 0,09, 0,06 ve 0,01 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin PHBV polimerinin (% 0,43) ve PLA polimerinin (% 0,77) aynı sıcaklıktaki kütle kaybı değerinin arasında olduğu görülmüştür.

Bikomponent lifler PHBV_L_10_, PHBV_L_12, PHBV_L_13 ve PHBV_L_14 yapıdaki iki farklı polimer varlığına bağlı olarak iki aşamalı bozunma eğrisi göstermiştir. Üretimi yapılan lifler arasında PHBV_L_11 lifi en yüksek, PHBV_L_15 lifi en düşük ısıl kararlılık değerine sahiptir. Artan PLA polimeri miktarı ile bozunma $T_{başlangıç}$ sıcaklığında ve T_{maks} sıcaklığında artış olduğu görülmüştür. % 68 oranında PHBV polimeri içeren PHBV_L_14 lifi, PHBV_L_11 lifinden sonra en iyi ısıl kararlılık değerine sahip olan liftir. PLA polimerinin bozunma eğrisini temsil eden $T_{başlangıç2}$ sıcaklık değerinde de artan PLA polimeri oranı ile iyileşme görülmüştür ancak PLA varlığında liflerin ısıl kararlılığında sistematik bir artış elde edilmemiştir (Tablo 3.10).

Tablo 3.10 Deniz/ada düze ile üretilen bikomponent liflerin TGA verileri

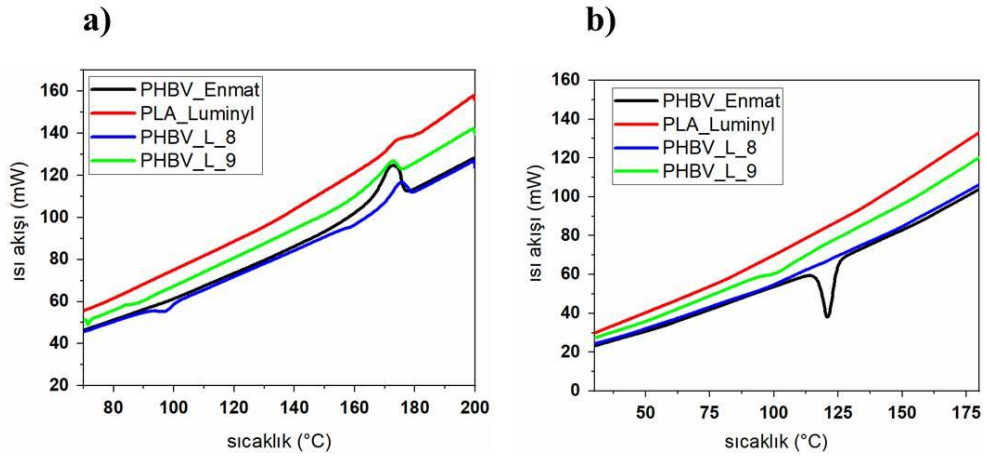
Lif	Polimer % PLA/PHBV	$T_{başlangıç}$ (°C)	$*T_{başlangıç2}$ (°C)	$**T_{maks}$ (°C)	T_{maks2} (°C)	$***Kütle kaybı$ (%)
PHBV_Enmat	-	282,4	-	296,5	-	99,87
PLA_Luminy	-	348,9	-	366,4	-	99,90
PHBV_L_10	54/46	249,1	318,2	263,5	336,7	97,96
PHBV_L_11	100/0	328,1	-	360,9	-	98,59
PHBV_L_12	68/32	251,8	326,0	265,5	348,2	98,08
PHBV_L_13	75/25	255,7	333,5	272,6	356,2	98,19
PHBV_L_14	32/68	260,8	321,5	274,6	339,3	98,22
PHBV_L_15	0/100	256,4	-	270,3	-	98,41

*İkinci bozunma eğrisi başlangıç sıcaklığı değeridir ** T_{maks} , DTG eğrisinde görülen birincil pik değeridir, T_{maks2} DTG eğrisinde görülen ikincil pik değeridir

***400 °C sıcaklıktaki kütle kaybı miktarıdır

Erime ve Kristalizasyon Davranışı

Farklı düze tipleri ile üretilen bikomponent liflerin erime ve kristalizasyon davranışı DSC analizi ile incelenmiştir. Kabuk/öz enine kesitine sahip liflerin (PHBV_L_8 ve PHBV_L_9) birincil ısıtma ve birincil soğutma eğrileri Şekil 3.28'de polimerlerin ikincil ısıtma ve birincil soğutma eğrileri ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 3.28 Kabuk/öz düze ile üretilen liflerin DSC eğrileri; a) birincil ısıtma eğrisi b) birincil soğutma eğrisi (endotermik ısı akışı yukarı yönlüdür)

Bu iki polimer benzer erime bölgesine sahiptir, bu nedenle DSC erime eğrilerinde polimerleri kesin sınırlar ile belirlemek kolay olmamaktadır. Isıtma eğrileri incelendiğinde, polimer ve liflerin 172-176 °C sıcaklık aralığında değişen erime noktasına sahip olduğu, örnekler arasındaki en keskin pikin PHBV polimerine ($\Delta H_m=76,59$ J/g) ait olduğu görülmektedir. Yarı-kristal polimerler kristalizasyon hızlarına ve buna bağlı olarak DSC analizindeki tarama hızının etkisi ile geniş veya dar erime piklerine sahip olabilmektedirler. Analiz verilerinde pik görülmemesi kristal yapının, yavaş kristallenme hızına bağlı olarak, oluşacak vakit bulamadığını, geniş pik ise kristal yapı büyüklük dağılımının geniş olduğunu göstermektedir. Daha az ideal olan bu yapı erime için uzun zamana ihtiyaç duymaktadır (Menczel ve diğer., 2008; Schick, 2009).

PLA polimerinin erime entalpisi değerine bakıldığında başlangıç kristalinitesinin çok düşük olduğu tespit edilmiştir. Benzer durum PLA/PHBV karışımlarından film numunelerinin kristalizasyon ve dielektrik özelliklerinin incelendiği çalışmada da görülmüştür (Gasmi, Hassan, ve Luyt, 2019). Polimerler ısıtma ya da soğutma esnasında kristal yapı oluşturabilmektedirler. Soğutma hızının yüksek olduğu durumlarda kristal yapı oluşumu için yeterli zamana sahip olamama durumuna bağlı olarak polimer tekrar ısıtıldığında soğuk kristalizasyon adı verilen egzotermik olay gerçekleşmektedir. Bu durum PLA polimerinde camsı geçiş sıcaklığının ($T_g \sim 53$ °C)

üstünde molekül zincirlerinin yüksek hareket kabiliyeti nedeni ile belirgin bir şekilde gözlemlenmektedir (Hesami ve Jalali-Arani, 2017; Li ve diğer., 2015). Yapısında yüksek oranda (% 78) PLA polimeri bulunan PHBV_L_8 lifinde 97,1 °C sıcaklıkta soğuk kristalizasyon piki ($\Delta H_{cc}=22,7$ J/g) tespit edilmiştir (Tablo 3.11).

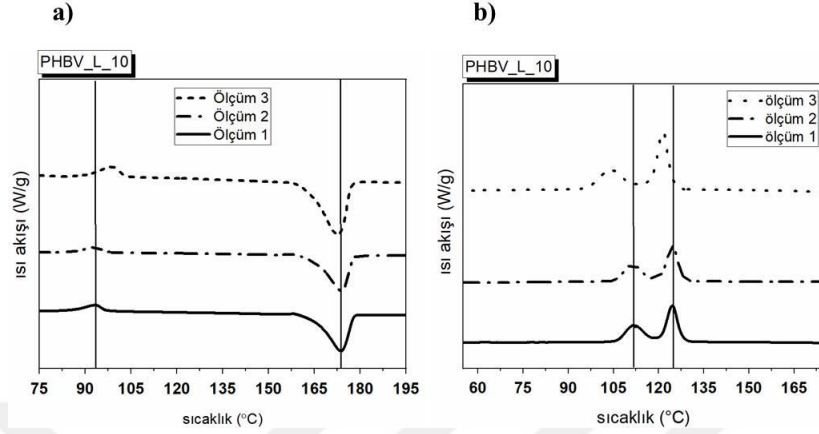
Tablo 3.11 Kabuk/öz düze ile üretilen bikomponent liflerin birincil soğutma ve birincil ısıtma eğrilerinden elde edilen DSC verileri

	Polimer (%)	T_m	ΔH_m	T_c	ΔH_c	ΔH_{cc}
	PLA/PHBV	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(J/g)
PHBV_Enmat		172,2	76,59	120,9	75,46	-
PLA_Luminyl		174,0	22,47	-	-	-
PHBV_L_8	78/22	175,4	54,51	-	-	22,7 (97,1 °C)
PHBV_L_9	71/29	172,3	55,32	100,9	24,80	-

Polimerlerin ve liflerin T_c sıcaklık değerleri incelendiğinde, PHBV polimerinin yaklaşık 121 °C sıcaklıkta dar ve keskin bir pik verdiği, PHBV_L_9 lifinin de daha düşük bir sıcaklıkta (100,9 °C) kesin olmayan bir pik verdiği görülmüştür. PLA polimerinin varlığında kristalizasyon sıcaklığında azalma olmuştur. PLA polimeri ve PHBV_L_8 lifinde kristalizasyon piki yavaş kristalizasyon hızına bağlı olarak tespit edilememiştir.

Deniz/ada düze paketi ile üretilen bikomponent liflerden PLA/PHBV oranı 54/46 olan PHBV_L_10 lifinin DSC analizi ikincil kristalizasyonun termal özelliklerdeki etkisini görmek için üretimin ertesi günü (ölçüm 1), üretimi takip eden 15. günde (ölçüm 2) ve üretimi takip eden 180. günde (ölçüm 3) gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarında, T_m, birincil ısıtma eğrisindeki pik değeri, T_{c1}, birincil soğutma eğrisindeki yüksek pik değeri, T_{c2} birincil soğutma eğrisindeki alçak pik değeridir ve kristalizasyon sıcaklığı için yüksek pik değeri (T_{c1}) alınmıştır. Liflerin birincil ısıtma eğrisi verilerinde (PHBV_L_8 lifine benzer şekilde) PLA polimerinin artan ısı etkisinde kristal yapı oluşumunun devam etmesine bağlı olarak 93-98 °C sıcaklık aralığında soğuk kristalizasyon (T_{cc}) piki olduğu tespit edilmiştir. PHA liflerinin depolamada görülen ikincil kristalizasyonunun erime ve kristalizasyon davranışına

etkisini incelemek amacıyla yapılan bu analizlere ait grafikler Şekil 3.29’da verilmiştir.



Şekil 3.29 Deniz/ada düze ile üretilen PHBV_L_10 lifinin farklı zamanlarda elde edilen DSC eğrileri; a) birincil ısıtma eğrisi b) birincil soğutma eğrisi (endotermik ısı akışı aşağı yönlüdür)

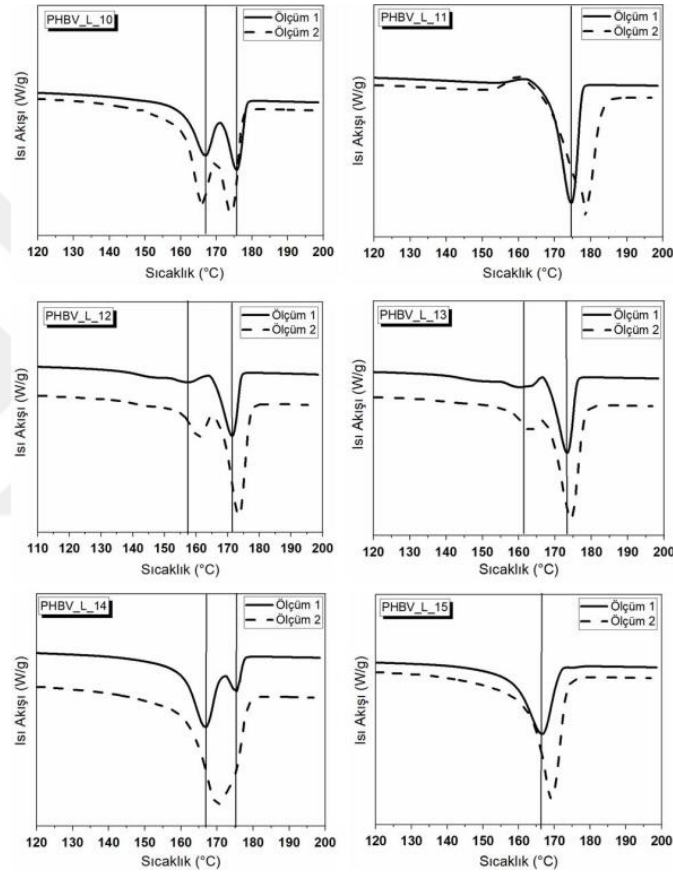
PHBV_L_10 lifinin erime davranışı incelendiğinde liflerin erime sıcaklığında bir değişiklik olmadığı görülmüş ancak erime entalpisi değerinde 13,6 J/g azalma tespit edilmiştir. Ayrıca kristalizasyon sıcaklığında ve kristalleşme entalpisi değerinde de azalma meydana gelmiştir (Tablo 3.12).

Tablo 3.12 Deniz/ada düze ile üretilen PHBV_L_10 lifinin DSC verileri

PHBV_L_10	Ölçüm 1 (°C)	Ölçüm 2 (°C)	Ölçüm 3 (°C)
T_m (°C)	173,7	173,7	172,5
ΔH_m (J/g)	64,77	64,45	51,14
T_{c1} (°C)	124,6	124,6	121,4
T_{c2} (°C)	111,5	110,9	103,7
ΔH_c (J/g)	61,14	60,80	50,58
T_{cc} (°C)	93,4	93,4	98,8
ΔH_{cc} (J/g)	10,44	8,99	8,52

Yapıdaki iki farklı polimerin benzer erime bölgelerine sahip olması (erime pik değerlerinin aynı bölgede iç içe geçmiş olması) nedeniyle PHBV_L_10, PHBV_L_12, PHBV_L_13 ve PHBV_L_14 liflerinin X_c (%) hesabı yapılamamıştır. Ancak farklı zamanlarda gerçekleştirilen DSC analizi verileri, PHBV_L_10 lifinin

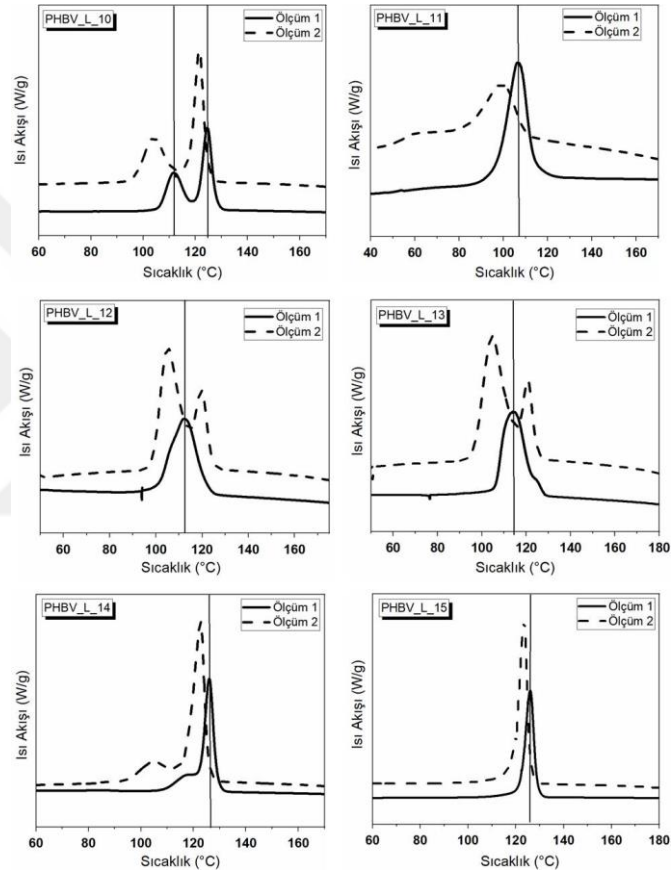
ikincil kristalizasyon varlığında üretimi takip eden 180. günde erime entalpisi ve kristalizasyon entalpisi ve dolayısı ile kristal yapısında azalma olduğunu göstermiştir. Deniz/ada düze paketi ile üretilen bikomponent lifler PHBV_L_11, PHBV_L_12, PHBV_L_13, PHBV_L_14 ve PHBV_L_15 liflerinin DSC analizi üretimin ertesi günü (ölçüm 1) ve üretimi takip eden 180. günde (ölçüm 2) gerçekleştirilmiştir. Tüm liflerin birincil ve soğuma eğrileri Şekil 3.30 ve Şekil 3.31’de verilmiştir.



Şekil 3.30 Deniz/ada düze ile üretilen liflerin farklı zamanlarda elde edilen birincil ısıtma eğrileri (egzotermik ısı akışı yukarı yönlüdür)

Erime eğrileri incelendiğinde PHBV_L_11 ve PHBV_L_15 lifi hem ölçüm 1 hem de ölçüm 2 için tek bir pik değeri vermiş olup, diğer liflerde biri yüksek diğeri alçak olan iki farklı pik tespit edilmiştir. PLA polimeri yüzdesinin yüksek olduğu liflerde (PHBV_L_12 ve PHBV_L_13) polimerin düşük kristal yapı oluşumuna bağlı olarak alçak pik değeri belirginliğini yitirmiştir. Her iki polimerin benzer erime bölgesine

sahip olduğu düşünüldüğünde hangi pik değerinin PHBV polimerine ait olduğunu belirlemek mümkün olmamıştır ancak PLA varlığında PHBV polimerinin erime davranışında değişiklik olduğu belirlenmiştir. Ölçüm 2 değerleri üretimin ertesi günü yapılan ölçüm 1 verileri ile karşılaştırıldığında, zamanla erime entalpisi ve kristalizasyon entalpisi değerlerinde azalmanın olduğu görülmüştür. Her iki ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde liflerin erime sıcaklık değerlerinde belirgin bir değişiklik olamamıştır (Tablo 3.13).



Şekil 3.31 Deniz/ada düze ile üretilen liflerin farklı zamanlarda elde edilen birincil soğutma eğrileri (egzotermik ısı akışı yukarı yönlüdür)

Birincil soğuma eğrisinden elde edilen kristalizasyon davranışları incelendiğinde PLA polimerinin varlığında PHBV polimerinin kristal boyutlarında meydana gelen farklılıklar nedeniyle kristallenme davranışında değişiklik olduğu görülmektedir. PLA polimerinin olduğu liflerde çift pik, PHBV polimerinin yaklaşık % 100 olduğu PHBV_L_15 lifinde ise kristalizasyon eğrisinde dar ve keskin pik elde edilmiştir.

PLA polimeri yüzdesinin yüksek olduğu liflerde (PHBV_L_12 ve PHBV_L_13), kristalizasyon davranışında değişiklik görülmüştür; üretimin ertesi günü gerçekleştirilen ölçümlerde tek pik tespit edilmiş, ölçüm 2 sonuçlarında ise kristalizasyon eğrisinde iki pik görülmüştür. % 100 PLA polimeri içeren PHBV_L_11 lifinin ölçüm 2 sonuçlarında da erime pikinde genişleme ve az belirgin olmakta birlikte ikinci pik varlığı görülmektedir (Şekil 3.31). Bu durumun PLA polimer yapısında bulunan farklı kristalleşme davranışı gösteren kristal formlara ve/veya polimerin yavaş kristalizasyon hızına bağlı olduğu düşünülmektedir (Shi ve diğer., 2018).

Tablo 3.13 Deniz/ada düze ile üretilen liflerin farklı zamanlarda elde edilen DSC verileri

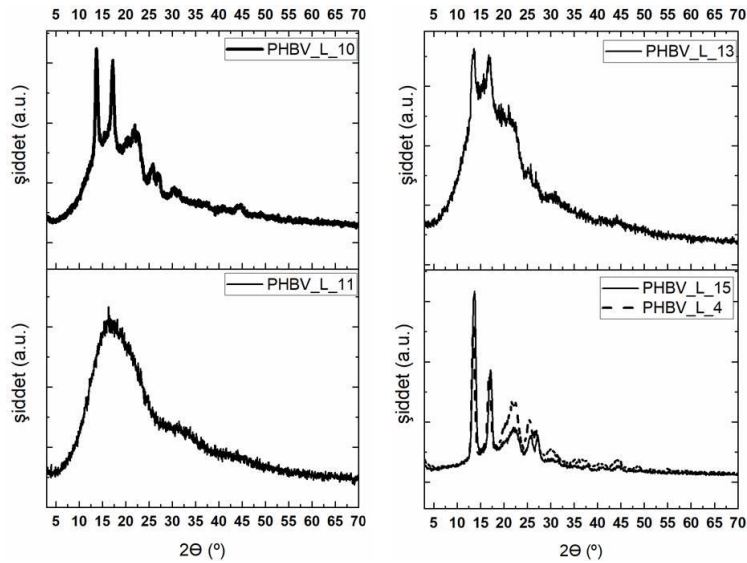
PHBV_L_10	ölçüm 1	ölçüm 2	PHBV_L_11	ölçüm 1	ölçüm 2
T _{m1} (°C)	173,7	172,5	T _{m1} (°C)	174,5	181,0
T _{m2} (°C)	-	-	T _{m2} (°C)		
ΔH _m (J/g)	64,77	51,14	ΔH _m (J/g)	66,12	43,25
T _{c1} (°C)	124,6	121,4	T _{c1} (°C)	106,4	99,7
T _{c2} (°C)	111,5	103,7	T _{c2} (°C)		
ΔH _c (J/g)	61,14	50,58	ΔH _c (J/g)	40,33	12,44
PHBV_L_12			PHBV_L_13		
T _{m1} (°C)	173,3	173,7	T _{m1} (°C)	173,6	174,7
T _{m2} (°C)	-	-	T _{m2} (°C)	-	-
ΔH _m (J/g)	53,85	48,61	ΔH _m (J/g)	55,14	47,99
T _{c1} (°C)	112,3	105,1	T _{c1} (°C)	114,1	104,5
T _{c2} (°C)	-	119,8	T _{c2} (°C)		120,7
ΔH _c (J/g)	46,14	41,27	ΔH _c (J/g)	42,46	40,30
PHBV_L_14			PHBV_L_15		
T _{m1} (°C)	173,4	173,6	T _{m1} (°C)	172,9	172,1
T _{m2} (°C)	-	-	T _{m2} (°C)		
ΔH _m (J/g)	60,08	58,06	ΔH _m (J/g)	79,62	66,39
T _{c1} (°C)	126,1	122,7	T _{c1} (°C)	126,1	123,4
T _{c2} (°C)	116,6	103,9	T _{c2} (°C)		
ΔH _c (J/g)	58,11	54,30	ΔH _c (J/g)	86,47	69,30

Ölçüm 1 sonuçlarından elde edilen analiz verilerine göre PHBV_L_11 ve PHBV_L_15 liflerinin kristalinite yüzdeleri (X_c) sırasıyla % 47,9 ve % 54,5 olarak belirlenmiştir. Bu değerler ölçüm 2 analizinde PHBV_L_11 ve PHBV_L_15 için sırasıyla % 32,8 ve % 45,5 şeklindedir. Her iki lifin de kristalinite değerinde

depolamada görülen ikincil kristalizasyona bağlı azalma meydana geldiği belirlenmiştir. % 78 oranında PLA içeren PHBV_L_8 lifine benzer şekilde, yaklaşık % 100 oranında PHBV polimeri içeren PHBV_L_15 lifi hariç diğer tüm liflerde, egzotermik soğuk kristalizasyon piki görülmüştür (grafikte ve tabloda verilmemiştir). Tüm liflerin kristalizasyon entalpilerinde zaman içerisinde azalma görülmüş olup entalpi değerinde en belirgin azalma PHBV_L_11 ve PHBV_L_15 liflerine aittir (Tablo 3.13).

3.1.4.6 İyapı Özellikleri

Farklı oranlarda PLA ve PHBV polimeri içeriğine sahip olan bikomponent liflerin iyapı özellikleri XRD yöntemi ile analiz edilmiştir. Bikomponent lifler PHBV_L_10, PHBV_L_11 (%100 PLA), PHBV_L_13 ve PHBV_L_15'e (% 100 PHBV) ait XRD desenleri Şekil 3.32'de verilmiştir. PLA polimeri hazırlanma koşullarının sıcaklığına bağlı α -, β -, γ - formlarında kristal yapıya sahip olabilmektedir ve yaklaşık $2\theta=16^\circ$ açısı değerinde amorf yapıyı temsil eden geniş bir pik değerine sahiptir (Silverajah, Ibrahim, Yunus, Hassan, ve Woei, 2012; Pan ve Inoue, 2009). Benzer şekilde, yapılan XRD analizinde PHBV_L_11 lifinin aynı açısı değerinde geniş bir pik değerine sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.32 Deniz/ada düze ile üretilen bikomponent liflerin XRD desenleri

Üretimi takip eden 180. günde yapılan bu XRD analizlerinde yapısında % 54 oranında PLA % 46 oranında PHBV içeren PHBV_L_10 lifinin kristal pikleri belirgindir. Yapısında % 75 oranında PLA bulunan PHBV_L_13 lifinin XRD desenindeki kristal yapıyı gösteren pikler dar ve keskin yapıyı kabetmiş, amorf yapıyı temsil eden geniş ve yaygın pik şeklindedir. Bu sonuç PHBV_L_11 lifinin deseni ile de uyumludur.

Grafiklerde PHBV_L_15 lifinin XRD deseni katkısız PHBV multifilament PHBV_L_4 ile karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Desende görüldüğü üzere her iki lifin de yapısı benzerlik içermektedir, germe-çekme işlemi uygulanan PHBV_L_15 lifinin kristal pik şiddetleri beklenildiği gibi daha yüksektir. Böylelikle PHBV_L_15 lifinin içeriğinin % 100 PHBV olduğu XRD sonuçları ile de tespit edilmiştir

3.1.4.7 Mekanik Özellikler

Bikomponent liflerin ikincil kristalizasyon ile yapısında görülen değişiklik ve mekanik özellikler üzerindeki etkisi incelemek amacı ile farklı zamanlarda mukavemet testi yapılmıştır. Deniz/ada düze paketi ile üretilen ve germe-çekme uygulanan liflerin mukavemet ölçümleri yirmi dört saat kondisyonlama sonrasında üretimin ertesi günü yapılmış (ölçüm 1) ve ölçümler 15 gün sonrasında (ölçüm 2) tekrarlanmıştır. Ölçüm için uygun mukavemet değerlerini koruyan PHBV_L_14 ve PHBV_L_15 liflerinin ölçümleri 180. günde de (ölçüm 3) analiz edilmiştir (Tablo 3.14).

Tablo 3.14 Bikomponent lifler PHBV_L_14 ve PHBV_L_15'in özgül mukavemet ve kopma uzaması değerleri

Lif	özgül mukavemet (cN/tex)			kopma uzaması (mm)		
	ölçüm 1	ölçüm 2	ölçüm 3	ölçüm 1	ölçüm 2	ölçüm 3
PHBV_L_14	4,62±0.00024	4,57±0.00033	3,50±0.00036	6,33±0.84	6,74±0.48	4,15±0,77
PHBV_L_15	3,67±0.00022	3,45±0.00013	3,46±0.00022	4,98±0.50	5,01±0.29	4,75±0,67

% 68 oranında PHBV içeren PHBV_L_14 ve yaklaşık olarak %100 oranında PHBV içeren PHBV_L_15 lifinin ölçüm 1 ile ölçüm 3'te saptanan mekanik özellikleri incelendiğinde; PHBV_L_14 lifinin özgül mukavemet değerinde % 24,2, PHBV_L_15 lifinin özgül mukavemet değerinde % 5,7 azalma meydana gelmiştir. PHBV_L_15 lifinin kopma uzaması değerindeki azalma 0,23 mm ile sınırlı kalmıştır.

Farklı oranlarda PLA polimeri içeren PHBV_L_10, PHBV_L_11, PHBV_L_12 ve PHBV_L_13 liflerinin mekanik özellikleri Tablo 3.15'te verilmiştir. PHBV_L_14 ve PHBV_L_15 liflerinin değerleri de dahil olmak üzere tüm liflerin ölçüm 1 analiz sonuçları incelendiğinde liflerin 3,67-6,22 cN/tex arasında değişen özgül mukavemet değerlerine sahip olduğu, kopma uzaması değerlerinin ise 3,73-7,15 mm arasında değiştiği belirlenmiştir. En yüksek özgül mukavemet ve kopma uzaması değerine sahip olan lif %100 PLA içeren PHBV_L_11 lifidir. Bu lifi 4,62 cN/tex özgül mukavemet, 6,33 mm kopma uzaması değeri ile yapısında % 68 oranında PHBV polimeri içeren PHBV_L_14 lifi izlemektedir. Tüm lifler arasında en düşük özgül mukavemet PHBV_L_15, en düşük kopma uzaması değerine ise PHBV_L_12 lifinin sahip olduğu görülmüştür.

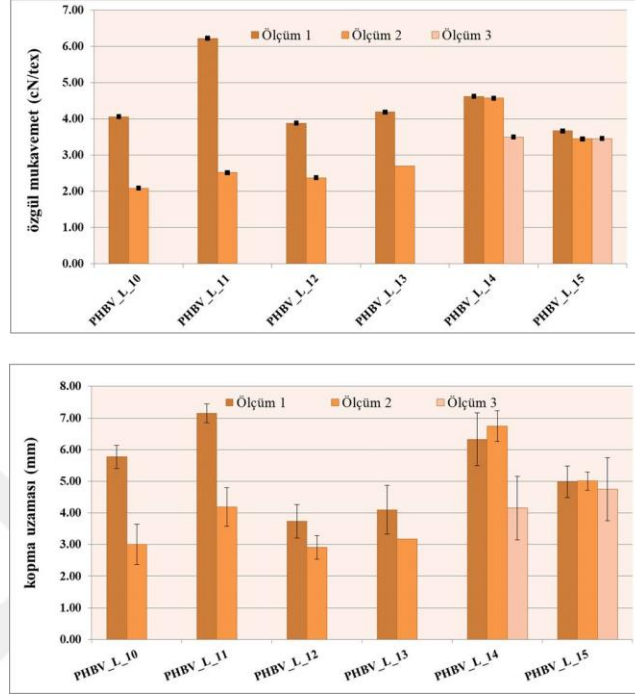
Tablo 3.15 Bikomponent lifler PHBV_L_10, PHBV_L_11, PHBV_L_12 ve PHBV_L_13'ün özgül mukavemet ve kopma uzaması değerleri

Lif	özgül mukavemet (cN/tex)		kopma uzaması (mm)	
	ölçüm 1	ölçüm 2	ölçüm 1	ölçüm 2
PHBV_L_10	4,06±0.00031	2,09±0.00053	5,77±0.36	3,00±0.64
PHBV_L_11	6,22±0.00019	2,52±0.00077	7,15±0.30	4,19±0.61
PHBV_L_12	3,88±0.00021	2,38±0.00025	3,73±0.53	2,91±0.37
PHBV_L_13	4,19±0.00049	*2,70±	4,10±0.77	*3,17±

*Lifte görülen mukavemet kaybı nedeni ile ölçüm tekrarı yapılamamıştır

Liflerin 15 gün sonra tekrarlanan mukavemet testi sonuçlarına göre, özgül mukavemet değerleri 2,09-4,57 cN/tex arasında değişmektedir. Liflerde en az mukavemet kaybı (ölçüm 1 ile ölçüm 2 sonuçları arasındaki değişim) PHBV_L_14 ve PHBV_L_15 lifleri için görülmüş olup değerler sırası ile % 1,08 ve % 5,99'dur. Ayrıca liflerin kopma uzaması değerlerinde de azalma söz konusu olmuştur (Şekil

3.33). PHBV_L_11 lifinin özgül mukavemet değerinde % 59,4, kopma uzaması değerinde % 41,4 oranında azalma olmuştur.



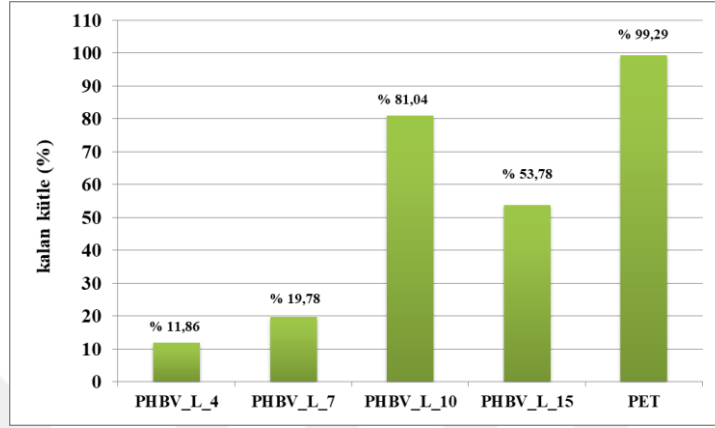
Şekil 3.33 Bikomponent liflerin mekanik özelliklerindeki değişim; a) özgül mukavemet b) kopma uzaması

3.1.5 PHBV Polimeri ile Üretilen Liflerin Biyobozunurluk Özelliği

PHBV polimerinden üretilen katkısız, katkılı ve bikomponent liflerin biyobozunurluk özelliği toprağa gömme testi ile belirlenmiştir. Katkısız PHBV lifi PHBV_L_4, katkılı PHBV lifi PHBV_L_7 ve bikomponent lifler PHBV_L_10 ve PHBV_L_15'in bozunma yüzdeleri ağırlık kaybı üzerinden belirlenmiş ve sonuçlar PET lifi ile karşılaştırılmıştır. Liflerin toprağa gömme testi sonunda kalan kütle miktarları Şekil 3.34'te verilmiştir.

Liflerin bozunma hızları karşılaştırıldığında sıralamanın $PHBV_L_4 > PHBV_L_7 > PHBV_L_15 > PHBV_L_10 > PET$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. 120 gün sonunda PHBV_L_4 lifinin tamamına yakını bozunmuştur (kalan kütle % 11,86). PET lifinde sadece % 0,71'lik bir kütle kaybı belirlenmiştir. İşlem iyileştirici

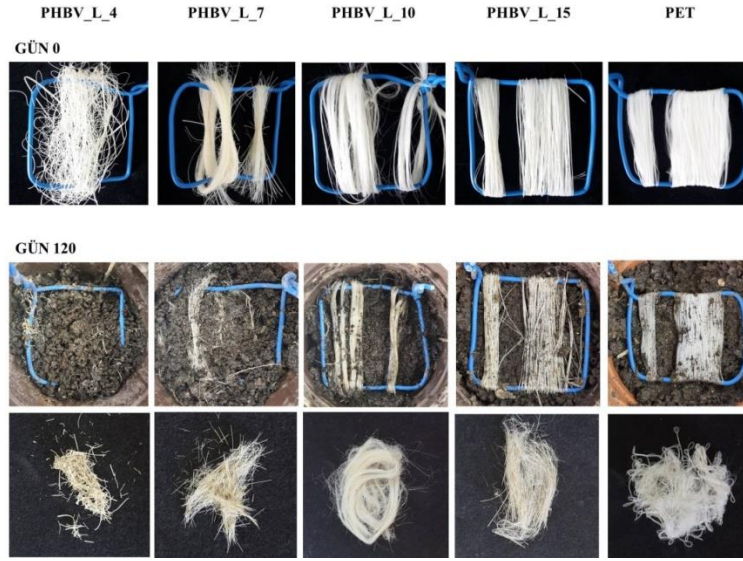
ajan ‘3S Modifier’ varlığında (PHBV_L_7) lifin kalan kütle miktarı % 19,78 olarak belirlenmiş olup katkısız PHBV_L_4 ile karşılaştırıldığında bozunmanın negatif yönde etkilenmediği görülmüştür.



Şekil 3.34 PHBV polimerinden üretilen liflerin toprağa gömme testi sonucu kalan kütle miktarları

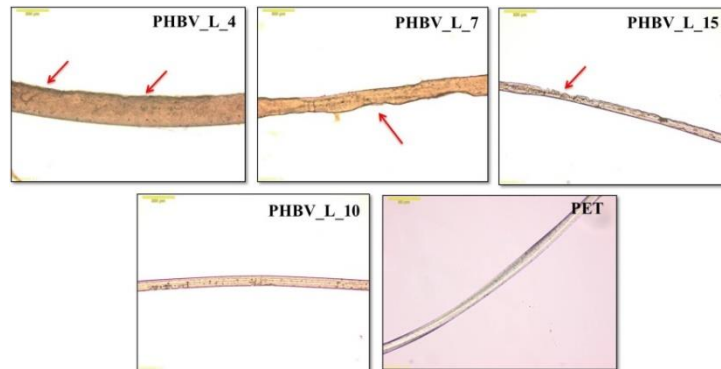
Analiz sonuçlarına göre, içeriğinde deniz polimeri (dış yüzeyde yer alan polimer) olarak PLA bulunan PHBV_L_10 lifinin diğer biyobozunur liflere kıyasla daha az parçalandığı görülmüştür (Şekil 3.35). Kalan kütle miktarına bakıldığında PHBV_L_15 lifinin yaklaşık% 50’lik kütle kaybı yaşadığı görülmektedir. Bu lifin bozunma miktarı katkısız PHBV_L_4 lifine göre daha az olduğu görülmektedir.

PLA polimerinin bozunma hızı PHBV polimerine göre daha yavaştır (Weng, Wang, Zhang, Wang, ve Wang, 2013). Bu durum yapıda az miktarda PLA polimeri varlığında dahi PHBV’nin bozunma miktarında azalma olduğunu göstermektedir. PET lifinin toprağa gömme testi sonucunda yapısında bir değişiklik olmamış, beklenildiği gibi lif yapısal bütünlüğünü kormuştur (Li, Frey ve Browning, 2010). Test sonunda katkısız PHBV_L_4 lifinin ve katkılı PHBV_L_7 lifinin küçük parçalara ayrıldığı görülmüştür.



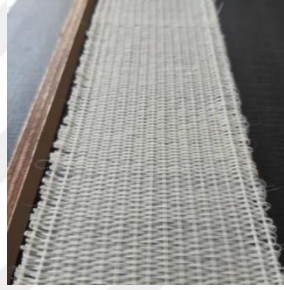
Şekil 3.35 PHBV polimerinden üretilen liflerin toprağa gömme testi sonrası dijital görüntüleri (Kişisel arşiv, 2020)

Liflerin toprağa gömme testi sonrası morfolojik özelliklerindeki değişim optik mikroskop ile boyuna görüntüleri üzerinden belirlenmiştir (Şekil 3.36). Büyük miktarda mikroorganizmanın materyalin yüzeyine tutunması ile başlayan biyobozunma olayı katkılı ve katkısız liflerin yüzeylerinde belirgin şekilde görülmektedir. Lif yapısında bozulma ve lif bütünlüğünün kaybolduğu belirlenmiştir. Aynı durum PHBV_L_15 lifi için de belirgindir. PHBV_L_10 lifinde malzeme bütünlüğü korunmuştur ve PET lifinin yüzeyinde de herhangi bir değişiklik belirlenmemiştir.



Şekil 3.36 PHBV polimerinden üretilen liflerin toprağa gömme testi sonrası optik mikroskop görüntüleri (büyütme 10X, PET lifi büyütmeye 40X)

Çalışmanın bu bölümünde PHBV polimeri ve ikinci polimer olarak PLA polimerinin kullanıldığı bikomponent lif üretimleri başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Deniz/ada düze tipi ile üretimlerde germe-çekme işlemi uygulamak mümkün olmuştur. Üretim parametrelerinde yapılan değişiklikler ile lif içerisinde farklı oranlarda PHBV polimerinin yer alması sağlanmıştır. Üretim parametrelerinde yapılan değişiklikler ile içerisinde yaklaşık % 100 oranında PHBV polimeri içeren PHBV_L_15 lifinden el dokuma tezgâhında (20x25 cm) bezayağı deseni ile 7x14 cm ebatında dokuma kumaş oluşturulmuştur (Şekil 3.37). Hazırlanan bu numune kumaş eriyikten lif çekim yöntemi ile üretilen PHBV biyobozunur lifin dokuma kumaş oluşturmak için uygun esnekliğe sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.37 PHBV_L_15 lifinden el dokuma tezgâhında hazırlanan bezayağı dokuma kumaş (Kişisel arşiv, 2020)

PHA polimerlerinin üretim sonrası depolamada görülen ikincil kristalizasyon davranışı sonucu, üretim sonrası içyapısı değişmekte ve oryante olmamış molekül zincirlerinin varlığı ile liflerin kırılgan yapısı artmaktadır. Ayrıca liflerin mekanik özelliklerinde azalma görülmektedir. Analiz sonuçlarına göre PLA polimeri zaman içerisinde görülen bu mukavemet kaybı üzerinde belirgin bir iyileşme sağlamamıştır. Liflerin özelliklerinin zaman içerisindeki değişimini gözlemlemek amacıyla farklı dönemlerde bazı testlerin tekrarı yapılmıştır. PLA polimeri PHBV polimerinin eriyikten lif çekim yönteminde işlenebilirliğini iyileştirmiş, ısı kararlılık değerini ve mekanik özelliklerini arttırmıştır. İleriki çalışmalarda farklı enine kesitlerden oluşan ve ikincil polimerin uzaklaştırılabildiği (PHBV polimerini çözmeyen ikinci polimeri çözen) lif çekim denemelerine devam edilecektir. Ayrıca ileriki çalışmalarda biyobozunurluk testleri tekrarlı numuneler ile farklı sıcaklık koşullarında gerçekleştirilecektir.

Tezin bu bölümünde PHBV polimerinden farklı eriyikten lif çekim cihazlarında değişik tipte düze paketleri kullanılarak katkılı, katkısız ve bikomponent filament üretimleri yapılmıştır. PHBV biyobozunur liflerinin modifikasyonu çalışmalarına, fonksiyonel katkı malzemelerinin ve plastikleştiricilerin lif çekim işlemine etkisini araştırmak amacıyla hazırlanan katkılı polimer üretimleri ile devam edilmiştir.

3.2 PHBV Polimerinden Katkılı Polimer Üretimleri

Bu bölümde PHA ailesi polimerlerinden PHBV ile çift vidalı ekstruder ve çift vidalı mikro karıştırıcı kullanılarak hazırlanan katkılı polimerlerin özellikleri ve kullanılan katkıların lif üretim parametreleri üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada kullanılan farklı katkı maddeleri ile polimerlerin işlenebilirliklerinin iyileştirilmesi ve polimerlere fonksiyonel özellik kazandırılması hedeflenmiştir.

3.2.1 Fonksiyonel Katkı Maddeleri ile Hazırlanan Katkılı Polimerler

Fonksiyonel katkı malzemeleri, polimerlerin kimyasal, fiziksel yapılarını ve son kullanım ürünlerinin özelliklerini etkilemekte, ayrıca polimerlerin ekstrüzyon parametreleri üzerinde de değişikliklere neden olmaktadır. Çalışmanın bu bölümünde PHBV polimerine bir inorganik (TiO_2) ve bir organik (α -selüloz) madde ilavesi ile yapıda görülen değişiklikler ve ekstrüzyon parametreleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

TiO_2 endüstriyel uygulamalarda matlaştırıcı ajan olarak yaygın şekilde kullanılan, kompozit üretiminde fonksiyonel özellikler sağlayan bir malzemedir. Bu özelliklere fotokatalitik aktivite (Fujishima, Rao, ve Tryk, 2000) yüksek kimyasal dayanımı ve iletkenlik (Dahl, Liu, ve Yin, 2014) verilebilir. Yapılan bir çalışmada nano boyuttaki TiO_2 'nin PHBV filmlerin termal özellikleri üzerinde iyileştirici etkisi olduğu ve biyobozunurluğu üzerinde negatif etki göstermediği görülmüştür (Braga ve diğer., 2018).

Selüloz; bitkilerden ekstraksiyon yoluyla, atık liflerden geri dönüşüm ile ve ayrıca bakteriyel fermentasyon yolu ile elde edilen doğal bir polimerdir (Chan ve diğer., 2017; Chen ve diğer., 2011; Erdoğan ve diğer., 2019). Çevre dostu bu doğal polimerin, polimerik kompozitlerde destek materyali olarak kullanımı, ekonomik yönden avantajı, sürdürülebilir oluşu, sahip olduğu mekanik ve bariyer özellikleri nedeniyle yaygındır (Panaitescu ve diğer., 2016; Trache ve diğer., 2016).

PHBV polimerine fonksiyonel özellik kazandırmak amacı ile organik ve inorganik katkı malzemeleri α -selüloz ve TiO_2 ile çift vidalı ekstruder kullanılarak hazırlanan farklı oranlarda katkılı polimerler Şekil 3.38’de verilmiştir.



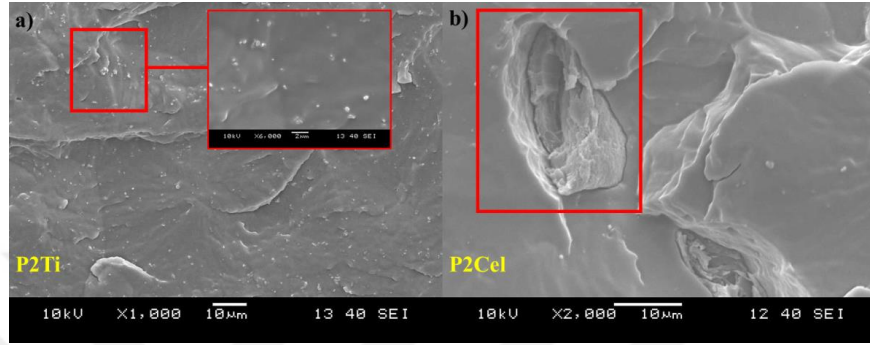
Şekil 3.38 Çift vidalı ekstruderde fonksiyonel katkı maddeleri selüloz ve TiO_2 ile hazırlanan katkılı polimerler (Kişisel arşiv, 2018)

Çift vidalı ekstruderin kullanıldığı üretimlerde ekstrüzyon sıcaklığı $195\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’nin altında olacak şekilde ayarlanmıştır. Termal bozunmayı engellemek amacı ile ekstrüzyon sıcaklığının erime sıcaklığına yakın tutulmasının yan sıra, vida dönme hızı minimum düzeyde tutulmuş, ancak polimer beslemede karşılaşılan problemler nedeniyle polimer besleme hızı 140 rpm vida dönme hızı 200 rpm olarak ayarlanmıştır. Tüm üretimlerde bu besleme ve vida dönme hızı kullanılmış olup, numuneler düze çıkışında $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki su banyosunda soğutulmuştur.

3.2.1.1 Morfolojik Özellikler

PHBV polimerinden iki farklı katkı malzemesi, α -selüloz ve TiO_2 ile hazırlanan katkılı polimerlerin yüzey özellikleri ve katkı maddelerinin yapı içindeki dağılımı

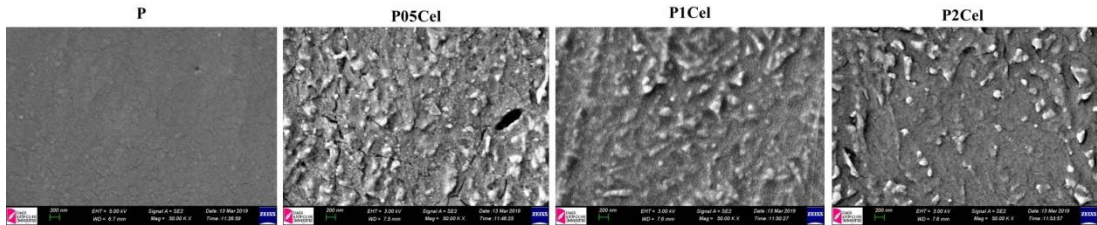
SEM ve floresans mikroskop ile analiz edilmiştir. Hazırlanan örneklerin film yüzeyleri ve kırılma yüzeyleri üzerinde yapılan SEM analizleri ile polimer yapısına etkileri incelenmiş, selüloz katkı maddesinin dağılımı ise floresans mikroskop ile belirlenmiştir. % 2 TiO_2 (P2Ti) ve % 2 α -selüloz (P2Cel) katkılı örneklerin kırılma yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.39’da verilmiştir.



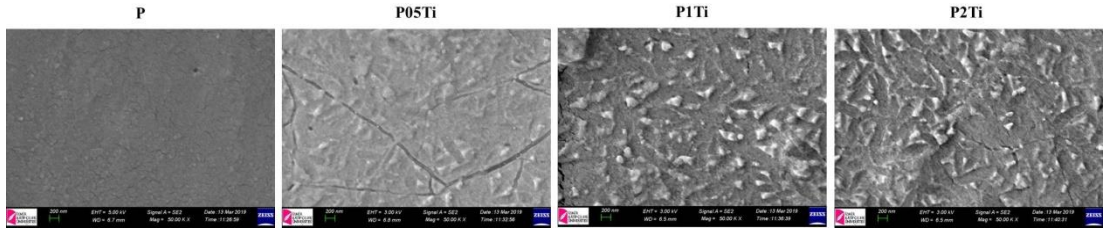
Şekil 3.39 Katkılı polimerlerin kırılma yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri; a) % 2 TiO_2 katkılı numune, P2Ti b) %2 selüloz katkılı numune, P2Cel

Selüloz katkı maddesinin polimer matrisi ile uyumu incelendiğinde; PHBV içerisine gömülü halde bulunduğu ayrıca bazı kısımlarda dışarı çıkma davranışı da gösterdiği görülmektedir (Şekil 3.39). Katkı maddesinin polimer içerisine gömülü olma davranışı PHBV ile selüloz arasındaki uyumu ve yapışmayı göstermektedir.

Katkı maddelerinin film yüzeyine etkisi incelendiğinde her iki katkı maddesinin de yüzeyde pürüzlülüğe neden olduğu ve bu etkinin artan katkı madde oranı ile arttığı gözlemlenmiştir. Örneklere ait görüntüler Şekil 3.40 ve Şekil 3.41’de verilmiştir.

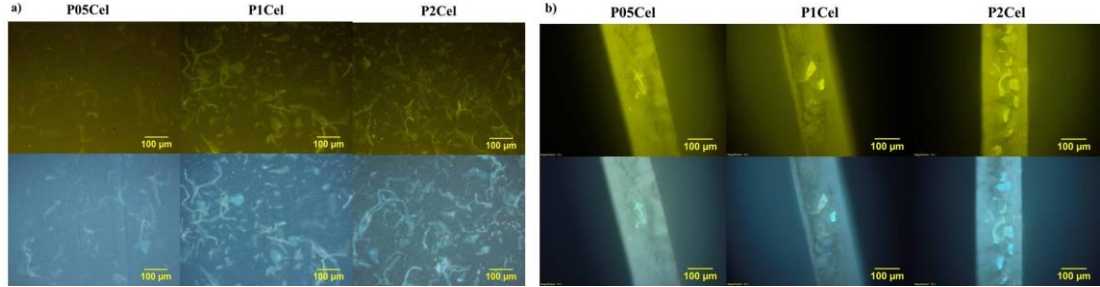


Şekil 3.40 Selüloz katkılı örneklerin film yüzeylerine ait SEM görüntüleri



Şekil 3.41 TiO₂ katkılı örneklerin film yüzeylerine ait SEM görüntüleri

Katkı maddelerinin polimer yapı içerisindeki dağılımı ekstrüzyon işlemi esnasında oldukça önem arz etmektedir. Homojen olmayan dağılım lif yapısının düzgünsüz olmasına neden olup mukavemeti düşürmeye ve lif çekimi esnasında lifte kopmalara neden olabilir. Katkılı polimerlerin yapısındaki mikro büyüklükteki selüloz fibrilleri yeşil (GW) ve ultraviyole (UW) floresans filtreler kullanılarak hem enine kesit hem de film yüzeyi üzerinden analiz edilmiştir (Şekil 3.42). Selüloz katkılı örneklerde yüksek katkı oranında da iyi bir dağılım olduğu gözlemlenmiştir. Selülozun floresans ışıması göz önünde bulundurulduğunda bu katkı maddesinin dağılımı ekstrüzyon sonrası lif içerisinde de takip edilebilir olacaktır.



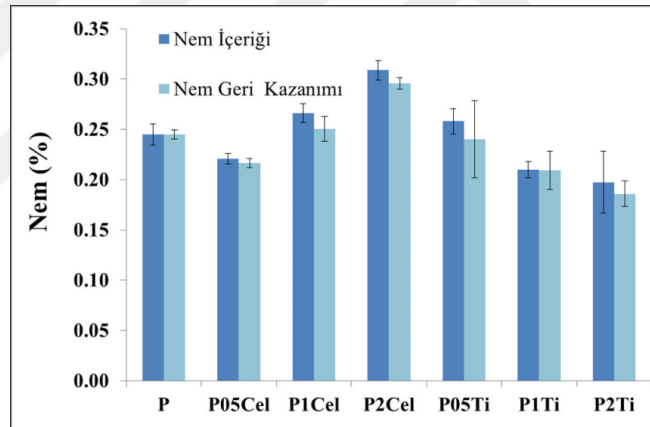
Şekil 3.42 Selüloz katkılı örneklerin fluoressans mikroskop görüntüleri; (a) film yüzey görüntüleri (b) film enine kesit görüntüleri

3.2.1.2 Nem Özellikleri

Polimerlerin nem özellikleri işlenebilirliklerini, raf ömrünü ve son ürünün kalitesini etkilemektedir. Ayrıca termoplastik polimerlerin ekstrüzyon işlemi esnasında hidrolitik bozunmayı engellemek amacıyla nemin kontrol edilmesi önemlidir (Mount, 2011). Yüksek nem durumunda polimerler birbirine yapışma eğiliminde olmakla birlikte, nem genellikle polimere plastik özellik kazandırır ve

camsı geçiş sıcaklığını düşürür (Lewin, 2006). PHBV polimerinin lif çekimi esnasında sarım silindirlerine yapışma özelliği dikkate alındığında nem içeriğinin işlenebilirliğini sınırlandıracağı düşünülmektedir (Hufenus ve diğer., 2012).

Katkılı polimerlerin nem analiz sonuçları incelendiğinde, nem içeriği ve nem geri kazanımı değerlerinin sırası ile % 0,19-0,31 ve % 0,18-0,29 aralığında değiştiği görülmektedir. Katkısız PHBV (P) ile karşılaştırıldığında katkı maddeleri nem özelliklerinde az miktarda bir değişikliğe neden olmuştur. Artan TiO₂ miktarı ile nem içeriği ve nem kazanımı değerlerinde bir düşme görülmüş, selüloz varlığında ise, selülozun hidroskobik yapısına bağlı olarak, nem içeriği ve nem geri kazanımı beklenildiği gibi artmıştır (Dochia ve Sirghie, 2012). P2Ti en düşük nem içeriği değerine P2Cel en yüksek nem içeriği değerine sahiptir. Katkısız polimerin her iki nem özelliği de sabit kalmış ve değerler % 0,24 olarak ölçülmüştür (Şekil 3.43).



Şekil 3.43 Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan katkı polimerlerin nem içeriği ve nem geri kazanım değerleri

PHBV polimeri 250 °C üzerinde termal olarak kararlı değildir ve nem bu polimerin hidrolitik bozunmasını hızlandırmaktadır (Bhardwaj, Mohanty, Drzal, Pourboghrat, ve Misra, 2006). Sonuçlar, TiO₂ katkı maddesinin polimerin nem içeriğini azaltıcı etkisinin ekstrüzyon işlemi esnasında avantaj sağlayabileceğini, diğer yandan selülozun nem geri kazanımını bir miktar arttırması (P1Cel ve P2Cel) ekstrüzyon sonrası liflere fonksiyonel bir özellik kazandırabileceğini göstermektedir.

3.2.1.3 Renk Özellikleri

$L^*a^*b^*$ renk uzayının yapısı, bir rengin aynı anda hem yeşil hem kırmızı veya hem mavi hem de sarı olamayacağı teorisi üzerine kuruludur. CIE $L^*a^*b^*$ 'da bir rengi gösterirken, L^* açıklık değerini, a^* kırmızı/yeşil değerini ve b^* sarı/mavi değerini gösterir Yaygın olarak kullanılan bu renk uzayı ile renk özellikleri ve renk değişimleri belirlenebilmektedir (Luo, 2015).

Hazırlanan katkılı polimerlerin spektrofotometre ile analiz edilen renk değerleri Tablo 3.16'da verilmiştir. TiO_2 renk açıklık (L^*) değerini arttırmış, sarılık değerini (b^*) düşürmüştür. Bu durum özellikle P2Ti kodlu numunede belirgin olarak gözlenmiştir. Artan selüloz miktarı ile numuneler daha sarı ve daha doygun (C^*) hale gelmiştir. Numunelerin reflektans (yansıtma) değerleri (%R) artan TiO_2 oranı ile artmış, selüloz katkı maddesi için ise tam tersi durum gözlemlenmiştir. P2Ti kodlu numune içerdiği yüksek orandaki TiO_2 katkı maddesine bağlı olarak en yüksek reflektans değerine sahiptir.

Tablo 3.16 Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan katkılı polimerlerin renk değerleri

	L^*	C^*	b^*	%R
P	82,5	22,5	22,3	27,3
P05Cel	79,6	25,9	25,4	22,5
P1Cel	74,9	29,4	28,5	16,6
P2Cel	72,8	30,3	29,5	14,3
P05Ti	75,8	25,8	24,8	19,0
P1Ti	81,9	20,3	19,6	25,3
P2Ti	83,5	16,3	15,8	28,6

L^* , açıklık, C^* , doygunluk, b^* , sarılık

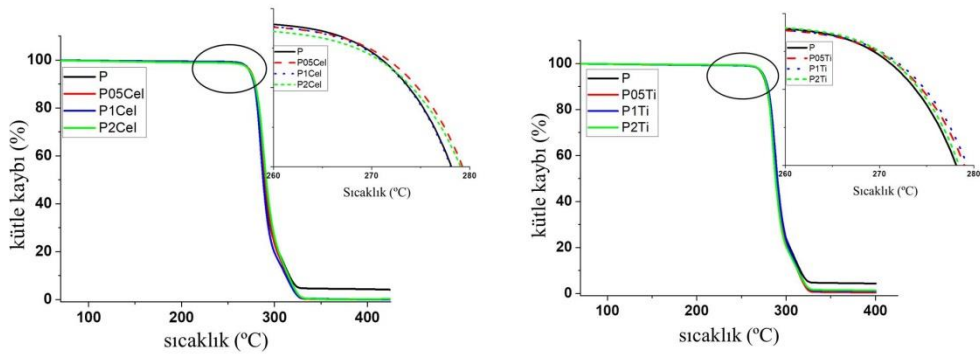
%R, reflektans, % R değeri 400 nm

3.2.1.4 Termal Özellikler

Isıl Kararlılık

Polimerlerin ısı kararlılığı ekstrüzyonda işlenebilirliğini iyileştirmek ve polimer bozunmasını engellemek için önemlidir. Bu durum özellikle ticari petrol esaslı polimerlere (polietilen, polipropilen vb.) kıyasla düşük ısı kararlılığına sahip biyopolimerler için daha fazla önem arz eden bir durumdur (Carrasco, Dionisi, Martinelli, ve Majone, 2006). Katkı maddeleri yapı içerisinde sağladıkları termal bariyer etki ile ısı kararlılığı iyileştirme üzerinde rol oynamaktadır (Bruzaud ve Bourmaud, 2007).

PHBV polimerinden hazırlanan katkılı polimerlerin termogravimetrik analiz eğrileri incelendiğinde tek aşamalı bozunma davranışı gözlemlenmiş, katkı maddeleri ek bir bozunmaya neden olmamıştır. Katkısız polimer (P) örneği için ağırlık kaybı 277,90 °C'de başlamış, 298,99 °C'de sona ermiştir. TiO₂ katkılı örneklerin ısı kararlılık değerleri incelendiğinde bozunma başlangıç sıcaklığının (T_{başlangıç}) sırası ile P05Ti, P1Ti, P2Ti için, az miktarda bir artışla 278,43, 279,39, 277,94 °C'ye yükseldiği belirlenmiştir. Ayrıca, α -selüloz katkılı örneklerin de bozunma başlangıç sıcaklıklarında artış görülmüş olup artan katkı oranı ile belirgin bir değişiklik olmamıştır. En yüksek maksimum bozunma sıcaklığına 290,22 °C ile P2Cel numunesi sahiptir. α -selüloz ve TiO₂ katkılı polimerlerin kütle kaybı eğrileri Şekil 3.44'de verilmiştir.



Şekil 3.44 Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan katkılı polimerlerin TGA eğrileri

Tüm katkılı polimerler için ağırlık kaybı değeri % 95'in üzerindedir. Artan katkı oranı ile kütle kaybı miktarında belirgin bir artış gözlemlenmemiş olup katkılı polimerler içerisinde en yüksek kütle kaybının % 99,59 değeri ile P1Cel ve P05Ti kodlu numunelere ait olduğu görülmüştür. Numunelerin ısı kararlılıklarına ait sıcaklık ve kütle kaybı değerleri Tablo 3.17'de özetlenmiştir.

Tablo 3.17 Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan katkılı polimerlerin TGA analiz değerleri

Katkılı polimer	T _{başlangıç} (°C)	T _{maks} (°C)	T _{son} (°C)	Kütle kaybı (%)	*Kalıntı (%)
P	277,90	287,19	298,99	99,63	4,35
P05Cel	278,76	288,71	302,21	99,32	0,14
P1Cel	278,34	286,88	299,42	99,59	0,04
P2Cel	278,97	290,22	304,71	99,32	0,18
P05Ti	278,43	288,27	301,92	99,59	0,39
P1Ti	279,39	288,74	301,56	98,74	1,00
P2Ti	277,94	286,88	301,38	98,75	1,30

*400 °C sıcaklıktaki kalıntı miktarları

400 °C sıcaklıktaki kalıntı miktarları selüloz katkılı örnekler için sıfır değerine yakındır. TiO₂ katkılı örneklerde artan katkı miktarı ile kalıntı miktarı da artış göstermiş olup, değerler P05Ti, P1Ti, P2Ti için sırası ile % 0,39, 1,00 ve 1,30 olarak tespit edilmiştir.

Katkı maddelerinin ilavesi ile ısı kararlılıkta bir miktar iyileşme görülmüş, % 1 TiO₂ katkılı örneğin en yüksek T_{başlangıç} sıcaklığına, % 2 selüloz katkılı örneğin en yüksek T_{maks} ve T_{son} sıcaklığına sahip olduğu tespit edilmiştir. Her iki maddesinin de biyobozunur katkılı polimerlerden lif üretiminde ekstrüzyon işlemi esnasında termal bozunmanın engellenmesinde avantaj sağlayacağı öngörülmektedir.

Erime ve Kristalizasyon Davranışı

Fonksiyonel katkı maddesi ilavesi ile hazırlanan katkılı polimerlerin DSC verilerinden elde edilen; erime sıcaklığı (T_{m1} ve T_{m2}), erime entalpisi (ΔH_m), kristalleşme sıcaklığı (T_c), kristalleşme entalpisi (ΔH_c) ve kristalleşme derecesi (X_c)

değerleri Tablo 3.18’de verilmiştir. Kristalleşme derecesi Denklem 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

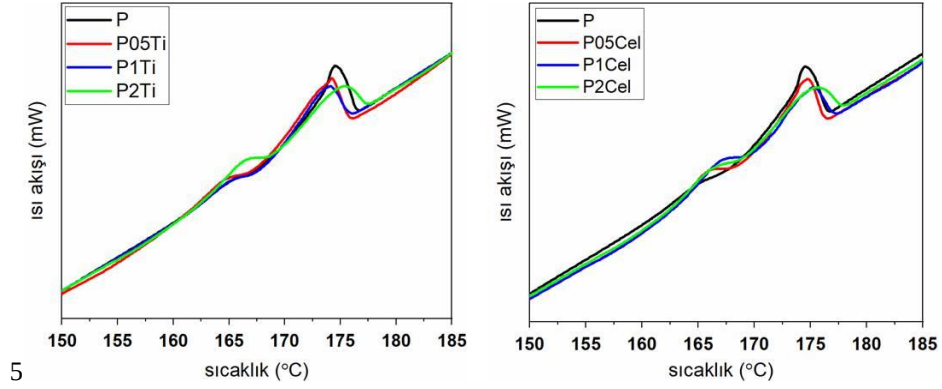
Tablo 3.18 Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan PHBV katkılı polimerlerinin birincil soğutma ve ikincil ısıtma eğrilerinden elde edilen DSC verileri

Katkılı polimer	Fonksiyonel katkı (%)		*T _{m1} (°C)	*T _{m2} (°C)	ΔH _m (J/g)	**T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)
	Selüloz	TiO ₂							
P	0	0	174,5	164,7	59,8	-5,7	71,8	40,7	40,9
P05Cel	0,5	0	174,6	165,7	76,47	2,4	77,7	23,4	52,6
P1Cel	1	0	175,1	166,8	74,6	4,5	78,6	15,2	51,6
P2Cel	2	0	174,9	165,9	75,2	4,7	80,3	57,0	52,5
P05Ti	0	0,5	174,2	164,5	85,7	0	73,5	39,3	59,0
P1Ti	0	1	173,6	164,8	60,1	-4,1	74,5	44,8	41,6
P2Ti	0	2	174,8	166,2	71,7	8,6	79,0	60,5	50,1

*T_{m1}, ikincil ısıtma eğrisindeki yüksek pik değeridir, T_{m2}, ikincil ısıtma eğrisindeki alçak pik değeridir, erime sıcaklığı için yüksek pik değeri (T_{m1}) alınmıştır

**T_g ikincil ısıtma eğrisinden elde edilmiştir

Şekil. 3.45’de katkısız PHBV polimerinin ikincil ısıtma eğrileri PHBV katkılı polimerleri ile karşılaştırılmalı olarak gösterilmektedir. Erime eğrilerinde görülen birden fazla pik (yüksek ve alçak pik) PHBV polimerinin yapısındaki farklı kristal büyüklüklerine ve/veya heterojen çekirdeklenmeye işaret etmekte, literatürde değinildiği üzere polimerin ısıtılması sürecinde genellikle alçak pik ilk ısıtma ile oluşan kristal yapıyı, yüksek pik ise soğutmayı takip eden ısıtma ile yeniden kristallenen yapıyı temsil etmektedir (Buzarovska, Grozdanov, Avella, Gentile, ve Errico, 2009; Organ ve Barham, 1991). TiO₂ katkı maddesinin erime noktasının 1500 °C’nin üstünde selülozun ise bozunma sıcaklık değerinin 250 °C’nin üzerinde olduğu göz önüne alındığında DSC eğrilerinde sadece PHBV polimerinin erime ve kristalizasyon davranışları tespit edilmiştir.



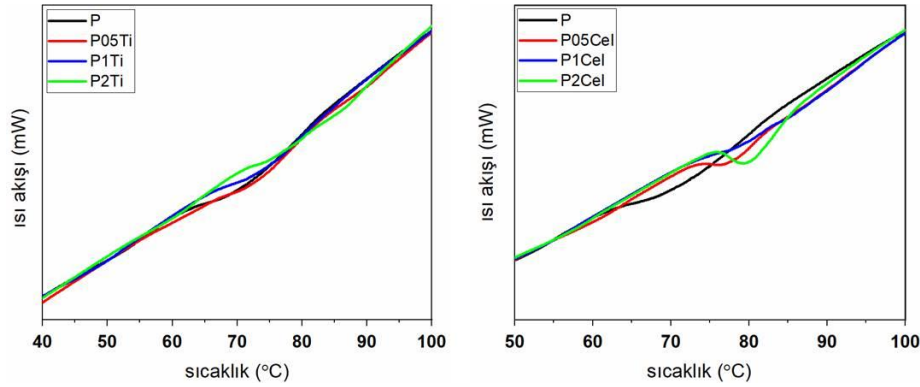
Şekil 3.45 Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan PHBV katkılı polimerlerinin DSC verilerinden elde edilen ikincil ısıtma eğrileri

Termoplastik polimerlerin erime noktası ekstrüzyon sıcaklığının belirlenmesinde temel faktörlerden biridir. Genellikle yarı-kristalin polimerler erime noktalarının 40-50 °C üzerindeki sıcaklıklarda işleme tabi tutulur; termal olarak kararlı olmayan polimerlerde bu işlem sıcaklığı daha düşük olmalıdır (Rauwendaal, 2019).

Katkılı polimerlerin DSC sonuçları incelendiğinde katkı maddelerinin erime başlangıç ve erime sıcaklığı değerlerinde belirgin bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür. Bu durum, katkılı polimerlerin katkısız polimer ile aynı sıcaklık koşullarında işlem sıcaklığını arttırmadan ekstrüzyon işlemine tabi tutulabileceğini göstermektedir. Katkı maddelerinin ilavesi ile erime entalpisi değerinde PHBV yapısı içerisindeki serbest hacim miktarındaki düşüşe bağlı olarak, artış görülmüştür (Tablo 3.18).

Katkılı polimerlerin soğuma eğrileri kristalizasyon sıcaklığının katkı maddesi varlığında 2-9 °C arttığını göstermiştir. Aynı şekilde kristalizasyon başlangıç sıcaklığında da 10 °C'ye varan artış görülmüştür (Şekil 3.46). Lif çekimi esnasında, polimer eriği düze çıkışında öncelikle soğumaya ve sonrasında kristallenmeye başlar. Katkı maddeleri polimer yapı içerisinde çekirdeklendirici ajan görevini yaparak kristalizasyon sıcaklığının daha yüksek olmasına neden olurlar. PHBV polimerinin düşük kristalizasyon hızı göze alındığında, katkı maddeleri kristalizasyonun erken başlamasına yardımcı olup polimerin sarım esnasında silindirlere yapışma

problemini engelleyebileceği düşünülmektedir (Hufenus ve diğer., 2012; Tanaka ve diğer., 2006).



Şekil 3.46 Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan katkılı polimerlerin DSC verilerinden elde edilen birincil soğutma eğrileri

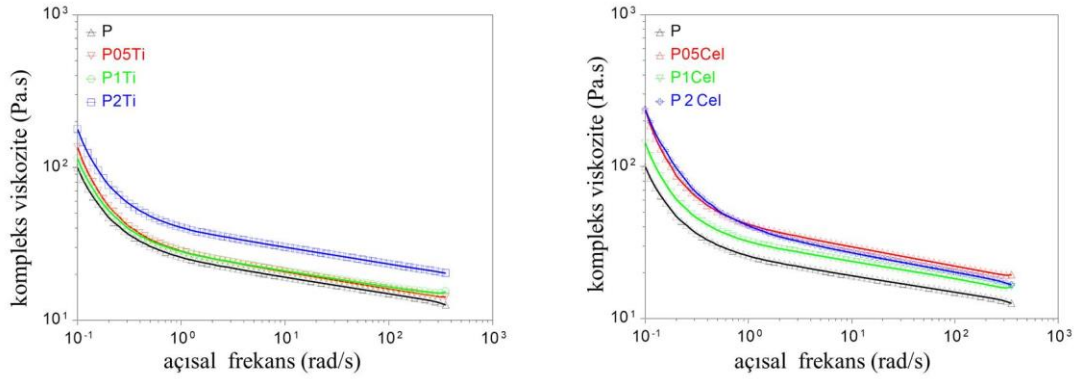
Selüloz katkı maddesi katkılı polimerlerin kristalleşme yüzdesinde belirgin bir artışa neden olmuş, tüm katkılı polimerler arasında en yüksek kristalleşme yüzdesi ise P05Ti kodlu numunede görülmüştür. Kristalleşme yüzdesindeki bu artış katkı maddelerinin polimer içerisinde homojen olarak dağıldığını ve çekirdeklendirici etki ile kristal oluşumuna katkı sağladığını göstermektedir (Braga ve diğer., 2018). Ancak P1Ti ve P2Ti kodlu katkılı polimer numunelerinde katkı maddesinin muhtemel topaklanma ve kristal yapının büyümesine engel olmasına bağlı olarak kristalleşme derecesinin düşük olduğu belirlenmiştir. TiO₂ katkı maddesinin varlığında en iyi sonucun % 0,5 katkı ile sağlandığı belirlenmiştir.

Yarı-kristalin polimerler camsı geçiş sıcaklıklarının altında sert ve kırılmandır. Bu durum termoplastiklerin işlenebilirliklerini, aynı zamanda son kullanım alanlarını belirler. PHA ailesi polimerlerinin camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının altında olup, bu polimerlerin kristallenme davranışı eriyikten lif çekiminde godetlere sarım işlemi esnasında da devam etmektedir (Qin ve diğer., 2017). Bu çalışmada hazırlanan katkılı polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarında yaklaşık 13 °C 'ye varan bir artış görülmüştür. Bu artışın nedeni polimer ile katkı maddeleri arasındaki muhtemel yüksek etkileşiminden kaynaklı PHBV polimer zincirlerinin hareketlerinin kısıtlanmasına bağlı olarak gelişmiştir (Bhardwaj ve diğer., 2006).

3.2.1.5 Reolojik Özellikler

Viskoelastik Davranış

Organik ve inorganik fonksiyonel katkı malzemelerinin kullanıldığı bu çalışmada, katkılı polimerlerin reolojik özellikleri reometre kullanılarak belirlenmiştir. 190 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen frekans süpürme testi sonuçları Şekil 3.47 ve 3.48’de verilmiştir. Kompleks viskozite eğrilerinin yüksek frekans bölgesi malzemenin kayma incelmesi (psödo-elastik davranış, hızın artması ile viskozitenin düşmesi) davranışını göstermekte olup, her iki katkı malzemesi için de tüm katkı oranlarında kompleks viskozite değerinin iyileştiği görülmektedir (Şekil 3.47).



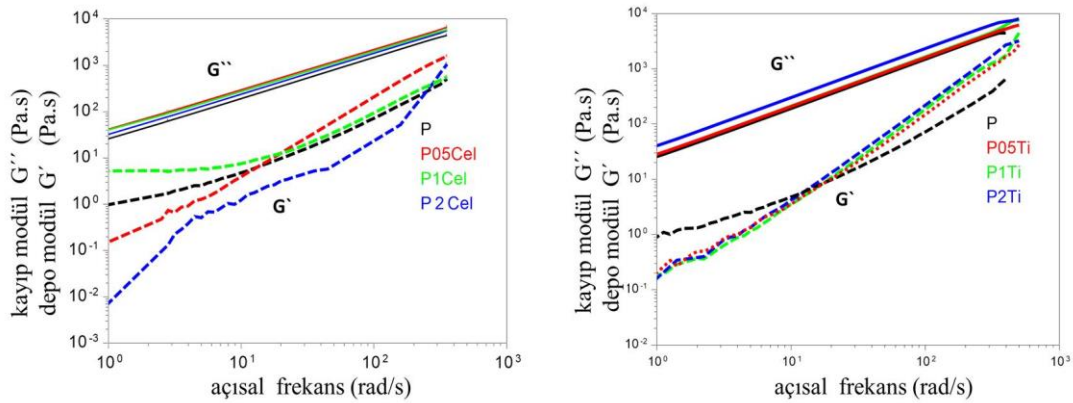
Şekil 3.47 Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan katkılı polimerlerin kompleks viskozite eğrileri

Katkısız numunenin (P) 1 rad/s frekansında 26 Pa.s ile en düşük viskoziteye sahip olduğu, aynı frekans değerinde P2Cel kodlu numunenin 41 Pa.s, P2Ti kodlu numunenin ise 40 Pa.s viskoziteye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum katkı maddelerinin varlığında polimer zincirlerinin hareketinin engellenmesine bağlı olarak gelişmektedir (Xiang ve diğer., 2019). Kompleks viskozite değerinin 2 Hz (120 rpm) frekans değeri üzerinde hızlı bir düşüş gösterdiği görülmüştür (grafiklerde verilmemiştir). İdeal olarak ekstrüzyon esnasında vida dönüş hızının bu rpm değerinin altında olması polimerlerin bozunmasını engellemek açısından önemlidir. Ancak bu çalışmada, katkılı polimerlerin üretiminde, 200 rpm vida hızının altında çalışmak mümkün olmamış, daha düşük hızlarda polimerin vida çevresine yapışma

ve düze çıkışında homojen olmayan eriyik kaynaklı tıkanma problemleri ile karşılaşmıştır.

Şekil 3.48’de katkı polimerlerin elastik davranışını temsil eden depo modül (G') ve plastik davranışını gösteren kayıp modül (G'') eğrileri verilmiştir. Malzemenin depo (elastik) modülü, deformasyon esnasında depolanan enerjiyi belirtmekte ve yüksek depo modül değeri malzemenin daha elastik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir (Domínguez-Díaz ve Romo-Urbe, 2012; Schramm, 2000). Şekil 3.48’de depo modülü ve kayıp modül değerlerinin belirgin bir şekilde arttığı ve tüm katkı polimer numunelerinin viskoz davranış ($G'' > G'$) gösterdiği görülmektedir.

Test süresince örneklerin kayıp modülü değerlerinin depo modül değerlerinden yüksek olduğu; malzemelerin elastik geri dönme davranışının özellikle P05Cel ve P2Ti için belirgin olduğu belirlenmiştir. TiO_2 katkı maddesinin ilavesi ile 11 rad/s açısal frekans değerinin altında G' modülünü düşürmüş ve daha yüksek frekans değerlerinde katkısız numunenin (P) modül değerinin üzerine taşımıştır. Selüloz katkı maddesi ile hazırlanan numuneler incelendiğinde; muhtemel heterojen katkı maddesi dağılımına bağlı olarak yüksek selüloz içeren örneklerde (P2Cel) eriyikte düzgünsüz bir akışa ve G' modülünde düşüşe neden olduğu görülmüştür (Şekil 3.48).



Şekil 3.48 Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan katkı polimerlerin depo modül ve kayıp modül eğrileri

Eriyik Akış İndeksi (MFI)

Eriyik akış testi farklı malzemelerin ekstrüzyon işlemine uygunluğunu ve ekstrüzyon sıcaklıklarını tespit etmek amacı ile kullanılan basit ve hızlı bir analiz tekniğidir. Katkılı polimerlerin eriyik akış analizleri selüloz ve TiO₂ katkı malzemelerinin eriyik viskozitesine etkisini görmek amacı ile 190 °C sıcaklıkta (katkılı polimerlerin ekstrüzyon sıcaklığı) gerçekleştirilmiştir. Katkılı polimerlerin kütsel erime akış hızı (MFI) ve hacimsel erime akış hızı (MVR) sonuçları Tablo 3.19’da verilmiştir. MFI değeri, eriyik durumdaki malzeme yoğunluğunun MVR değeri ile çarpılması sonucu elde edilmektedir.

Tablo 3.19 Katkılı polimerlerin eriyik akış indeks sonuçları

	MFI (g/10 dk))	MVR (cm ³ /10 dk)
P	11,03	13,42
P05Cel	7,74	7,73
P1Cel	7,51	7,96
P2Cel	9,93	10,23
P05Ti	15,23	11,86
P1Ti	6,38	8,08
P2Ti	5,08	4,90

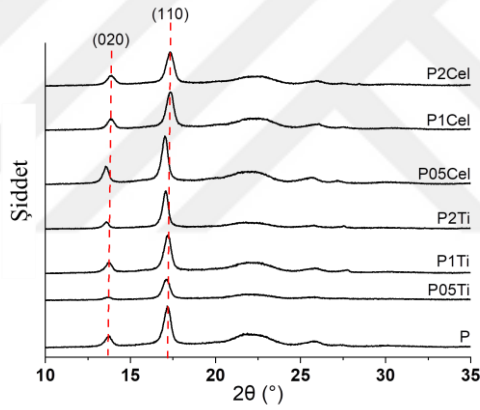
Analiz sonuçlarına göre, katkı maddelerinin eriyik akış indeks değerini düşürdüğü (P05Ti hariç), katkısız PHBV numunesinin MFI değeri 11,03 g/ 10 dk iken P2Ti kodlu numunenin değerinin 5,08 g/10 dk olduğu belirlenmiştir. P05Ti kodlu numune 15,23 g/10 dk MFI değeri ile en yüksek akışkanlığa sahip olan numunedir.

Tekstil liflerinin üretiminde polimerlerin 15-25 g/10dk MFI değerine sahip olması tercih edilmektedir. Daha yüksek eriyik akış değerlerine sahip olan polimerler düşük molekül ağırlığına işaret etmekte, bu durum da tekstil liflerinin mukavemetlerinde muhtemel bir düşüş olması anlamına gelmektedir (Gupta ve Bhuvanesh, 1997).

3.2.1.6 Yapısal Özellikler

X-ray difraksiyon analizi (XRD)

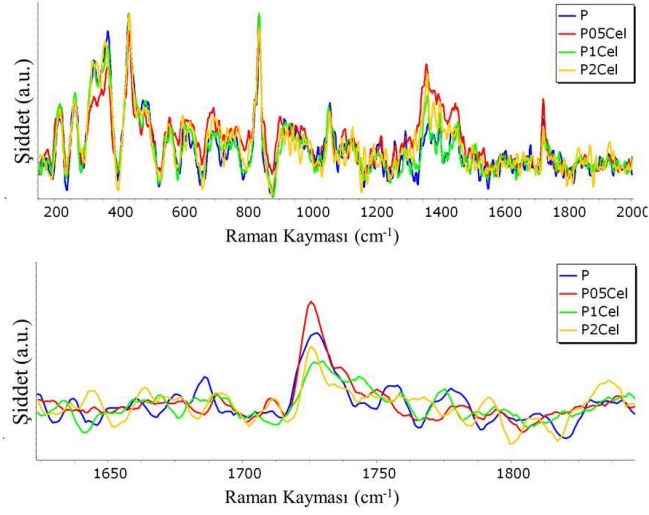
Katkılı polimerlerin X-ray difraksiyon analizleri kristal yapılarındaki değişiklikleri analiz etmek için gerçekleştirilmiş olup, selüloz ve TiO₂ katkılı bu numunelerin XRD difraktogramları Şekil 3.49’da verilmiştir. Difraktogram verilerinde görüldüğü üzere, tüm numuneler $2\theta=13,8^\circ$ ve $2\theta=17,1^\circ$ açılı değerlerinde pik vermiştir, bu açılı değerleri (0 2 0) ve (1 1 0) düzlemlerini temsil etmektedir. Bu sonuçlar ışığında katkı maddeleri polimerin kristal yapısında ve kristalleşme davranışında belirgin bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür (Slongo ve diğer., 2017; Thiré ve diğer., 2011).



Şekil 3.49 Fonksiyonel katkı malzemeleri ile hazırlanan PHBV katkılı polimerlerin XRD desenleri

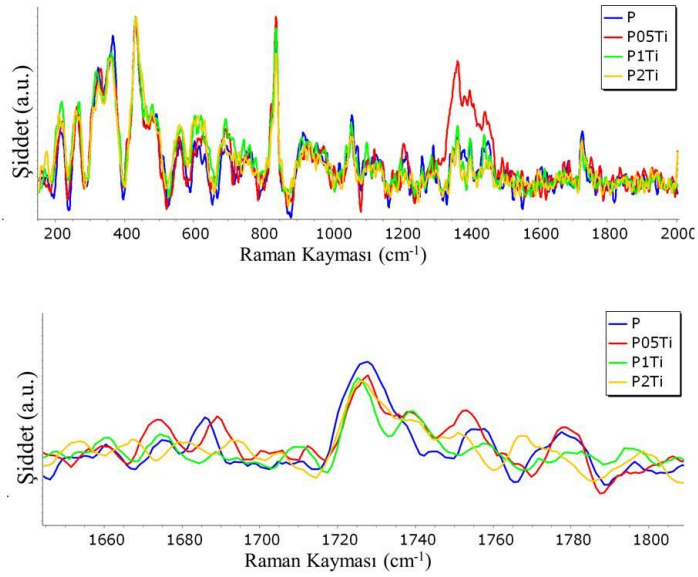
Raman Spektrofotometre Analizi

Katkılı polimerlerin Raman spektrumları ($150-2000\text{ cm}^{-1}$) Şekil 3.50 ve 3.51’de verilmiştir. Analizde PHBV polimerinin temel pikleri 1403 , 1453 , 1725 and 1740 cm^{-1} olarak belirlenmiş olup bu piklerden 1725 cm^{-1} kristal form yapıyı, 1740 cm^{-1} ise amorf yapıyı belirtmektedir (Cai, Lv, ve Feng, 2012; Izumi ve Temperini, 2010). 1725 cm^{-1} bandının şiddeti artan TiO₂ oranı ile azalmış ve katkısız (P) numunenin şiddet değerinin altında kalmıştır.



Şekil 3.50 Selüloz katkılı polimerlerin Raman spektrumları

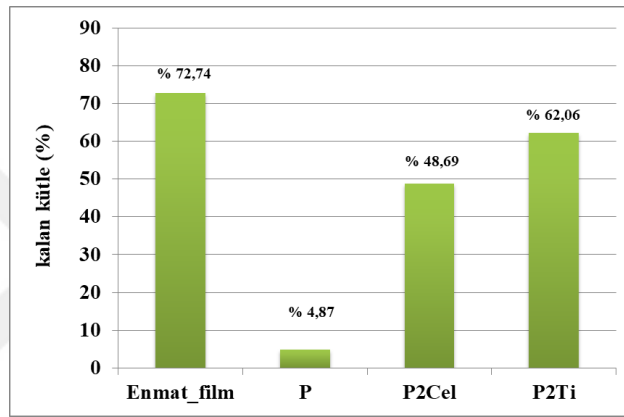
1725 cm^{-1} bandının şiddeti selüloz katkı maddesinin varlığında sistematik bir değişim göstermemiş, band şiddeti büyükten küçüğe sırası ile P05, P2Cel ve P1Cel olarak tespit edilmiştir. Bu durumun nedeni mikro büyüklükteki selüloz katkı maddesinin yapı içindeki homojen olmayan dağılımından kaynaklı olabilmektedir. Selüloz katkılı numuneler için kristal yapıyı temsil eden pik şiddeti, P05Cel numunesi için katkısız (P) numunenin şiddetinin üstünde, P1Cel ve P2Cel için altında kalmıştır.



Şekil 3.51 TiO_2 katkılı polimerlerin Raman spektrumları

3.2.1.7 Biyobozunurluk Özelliği

PHBV polimerinden fonksiyonel katkı malzemeleri α -selüloz ve TiO_2 ilavesi ile üretilen katkılı polimerlerin biyobozunurluk özelliği toprağa gömme testi ile belirlenmiştir. Katkısız (P), % 2 selüloz (P2Cel) ve % 2 TiO_2 içeren (P2Ti) katkılı polimerlerin bozunma yüzdeleri ağırlık kaybı üzerinden belirlenmiş ve sonuçlar Enmat_film ile karşılaştırılmıştır. Katkılı polimerlerin kalan kütle miktarları Şekil 3.52’de verilmiştir.

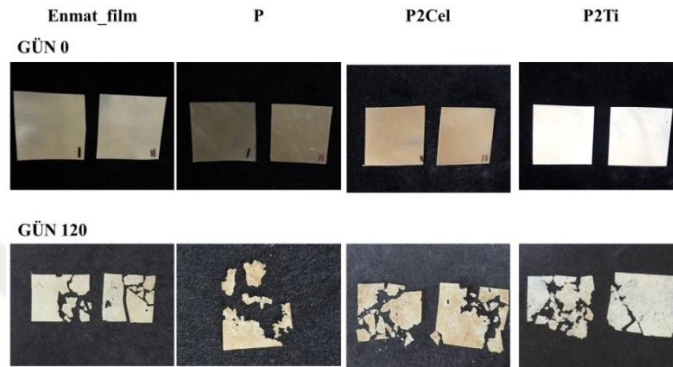


Şekil 3.52 PHBV polimerinden üretilen katkılı polimerlerin toprağa gömme testi sonucu kalan kütle miktarları

Katkılı polimerlerin bozunma hızları karşılaştırıldığında sıralamanın $P > P2Cel > P2Ti > Enmat_film$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. 120 gün sonunda katkı içermeyen P numunesinin kalan kütle miktarının % 5’in altında olduğu görülmüştür (kalan kütle % 4,87). En az bozunma Enmat_film numunesinde görülmüş olup (kalan kütle % 72,74) bu durumun Enmat_film numunesinin hazırlandığı ticari olarak üretilen PHBV granül polimerinin üretim parametreleri ve/veya üretimde kullanılan farklı katkı maddeleri kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca malzemelerin termal geçmişlerinin farklı olması da bu duruma neden olabilmektedir.

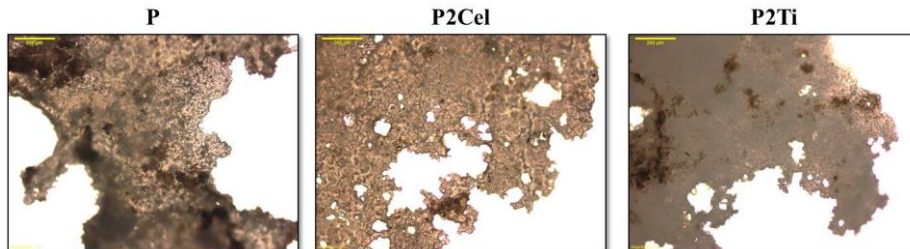
Katkısız olarak üretilen P film numunesi ile karşılaştırıldığında selüloz ve TiO_2 varlığında bozunmanın yavaşladığı görülmektedir. Malzemelerin kristalinite yüzdelerindeki artışın sonucunda bozunma hızında yavaşlama görülebilmektedir

(Gonçalves, Martins-Franchetti, ve Chinaglia, 2009). P2Ti ve P2Cel katkı polimerlerinin kristalinite yüzdeleri katkısız P numuneye göre daha yüksektir (Tablo 3.18). Katkılı polimerlerin analiz sonuçları incelendiğinde bozunmanın tüm numunelerde belirgin olduğu ve parçalanmanın en belirgin şekilde P numunesinde olduğu görölmüştür (Şekil 3.53). 120 gün sonunda katkı polimerlerin yüzeylerinde inceleme tespit edilmiş ve yapı bütünlüğünün bozulduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.53 PHBV polimerinden üretilen katkı polimerlerin toprağa gömme testi sonrası dijital görüntüleri (Kişisel arşiv, 2020)

Katkılı polimerlerin toprağa gömme testi sonrası morfolojik özelliklerindeki değışim optik mikroskop ile film yüzeyleri üzerinden belirlenmiştir (Şekil 3.54). Lif örneklerinde olduğu gibi katkı polimer film numunelerinde de mikroorganizmaların yüzeye tutunması ve sayılarının artması ile devam eden biyobozunma olayı örneklerin yüzeylerinde görölmektedir. Numunelerin dijital görüntülerinde makroskobik düzeyde de belirgin olan yapısal bütünlüğün bozulması durumu optik mikroskop görüntülerinde de tespit edilmiştir.



Şekil 3.54 PHBV polimerinden üretilen katkı polimerlerin toprağa gömme testi sonrası optik mikroskop görüntüleri (büyütme 10X)

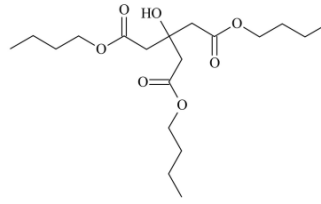
PHBV polimerine organik ve inorganik fonksiyonel katkı malzemelerinin ilavesi ile hazırlanan katkılı polimerlerin erime ve kristalleşme sıcaklıklarında belirgin bir değişim görülmemiş, viskozitelerinde ve ısıl kararlılık değerlerinde iyileşmeler görülmüştür. Ancak PHBV polimerinden katkısız lif çekim denemeleri ve işlem iyileştirici ajan varlığında yapılan katkılı lif çekim denemelerinde karşılaşılan üretim kısıtları göz önüne alındığında bu iyileşmeler istenen düzeyde değildir. Bu nedenle hazırlanan katkılı polimerlerden lif çekimi gerçekleştirilmemiştir. İleriki çalışmalarda fonksiyonel katkı malzemelerine yüzey modifikasyon işlemi yapılacak ve dispersiyon ajanlarının da ilavesi ile katkılı polimer üretimleri gerçekleştirilecektir. Ayrıca biyobozunurluk testleri ileriki çalışmalarda tekrarlı numuneler ile farklı sıcaklık koşullarında gerçekleştirilecektir.

Çalışmaya PHBV polimerinin termal ve reolojik özelliklerinde iyileştirme sağlamak amacıyla farklı oranlarda plastikleştiricilerin ilave edildiği ekstrüzyon denemeleri ve hazırlanan katkılı polimerlerin karakterizasyon testleri ile devam edilmiştir.

3.2.2 Plastikleştiriciler ile Hazırlanan Katkılı Polimerler

Çalışmanın bu bölümünde öncelikle PHBV polimeri içerisine plastikleştirici etkilerinin incelenmesi amacıyla eklenen malzemelerin (PP polimeri ve TBC) özellikleri incelenmiş, devamında hazırlanan katkılı polimerlerin işlem parametreleri ve karakterizasyon sonuçları analiz edilmiştir. PHBV polimerinden katkılı polimer üretimleri farklı oranlarda katkı maddelerinin ilavesi ile çift vidalı mikro karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Polimer ekstrüzyonunda polimer özelliklerini ve dolayısı ile polimer işlenebilirliğini iyileştirmek için kullanılan plastikleştiriciler, polimerlerin elastik özelliğini ve esnekliğini arttırmakta böylece akışkanlıklarını düzenlemektedir. Ayrıca bazı durumlarda polimer molekül zincilerinin hareket kabiliyetini kısıtlayarak yapının daha mukavim olmasını ve sünme davranışının kontrolünü sağlarlar. Plastikleştirici olarak düşük molekül ağırlığına sahip katkı maddeleri tercih edilmektedir (Kharchenko ve diğer., 2005; Hufenus ve diğer., 2015).

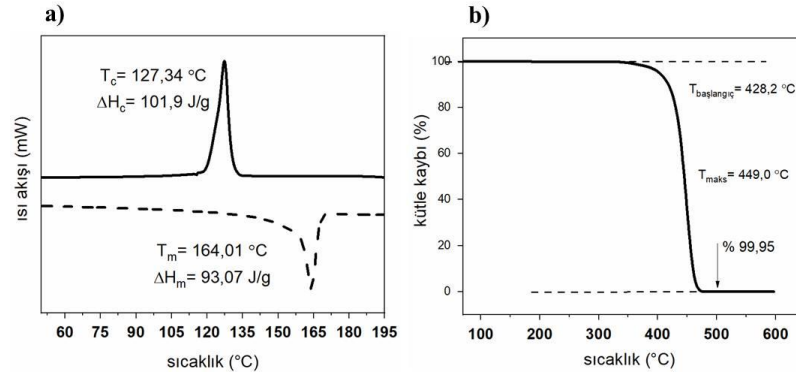
Bir sitrik asit esterı olan TBC ($C_{18}H_{32}O_7$), toksik olmayan yapıtı ve sağladığı yüksek plastikleştirici etki nedeni ile gıda endüstrisi de dahil olmak üzere pek çok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır (Hufenus, Reifler, Fernández-Ronco, ve diğ., 2015; Tanrattanakul ve Bunkaew, 2014). PHA ailesi polimerlerinin kırılğan yapısının iyileştirilmesi için de kullanılan bu plastikleştiricinin kimyasal yapısı Şekil 3.55’de verilmiştir.



Şekil 3.55 TBC kimyasal yapısı (Mencik ve diğ., 2018)

Çalışmada diğ. bir katkı maddesi olarak PP polimeri ($C_{22}H_{42}O_3$)_n, PHBV polimeri içerisine % 0-15 oranları arasında değışecek şekilde toz formda ilave edilmiş ve plastikleştirici etkisi incelenmiştir. PHBV ve PP birbiriyle karışmayan iki polimerdir. Polimerin esnekliğini arttırması amacı ile kullanılan PP polimerinin erime sıcaklığı PHBV ile benzer sıcaklık aralığında olup PHA polimerlerinin biyobozunurluk hızı üzerinde belirgin negatif bir etkisi olmadığı bilinmektedir (Pachekoski, Agnelli, ve Belem, 2009; Sadi, Fachine, ve Demarquette, 2013). Çalışmada kullanılan PP polimerinin termal özellikleri DSC ve TGA ile belirlenmiştir (Şekil 3.56).

PP polimerinin ikincil ısıtma eğrisinden elde edilen erime sıcaklığı 164,0 °C, birincil soğutma eğrisinden elde edilen kristalizasyon sıcaklığı 127,3 °C’dir. Polimerin TGA eğrileri incelendiğinde T_{başlangıç} sıcaklığının 428,2 °C, T_{maks} değ. erinin 449,0 °C olduğu görülmüştür. 100 °C sıcaklıktaki kütle kaybı değeri polimerin nem içeriğinin % 0,03 olduğunu göstermiştir. Plastikleştirici olarak kullanılan TBC’nin molekül ağırlığı 360,44 g/mol olup malzeme sıvı formda kullanılmıştır. Tüm malzemelerin bozunma başlangıç sıcaklığı 200 °C’nin üzerindedir ve bu değ. katkı polimer üretimlerinde uygulanan maksimum ekstrüzyon sıcaklıklarının üstündedir.



Şekil 3.56 PP polimerinin a) DSC verilerinden elde edilen ikincil ısıtma ve birincil soğutma eğrileri b) sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrisi (DSC grafiğinde egzotermik ısı akışı yukarı yönlüdür)

Üretim parametrelerinin iyileştirilmesi amacı ile farklı oranlarda TBC ve PP polimeri ile hazırlanan katkılı polimerlerin morfolojik, termal ve reolojik özelliklerinin incelendiği bu denemelerde, katkılı polimerler laboratuvar tipi çift vidalı mikro karıştırıcıda 80x10x4 mm ebatlarında hazırlanmıştır (Şekil 3.57). Tüm malzemeler ekstrüzyon öncesi mekanik olarak karıştırılmıştır.



Şekil 3.57 Çift vidalı mikro karıştırıcıda plastikleştiriciler ile hazırlanan katkılı polimerler (numune ebatı 80x10x4 mm) (Kişisel arşiv, 2019)

Mikro karıştırıcıda katkılı polimer üretimlerinde öncelikle % 100 PHBV polimerinin ekstrüzyonu yapılmış ve denemeler üç farklı sıcaklıkta (175, 180 ve 185 °C) gerçekleştirilmiştir. Uygun viskozite ve basınç değerinin elde edildiği 180 °C sıcaklık ve 25-50 rpm arasında değişen vida dönme hızı katkılı polimer üretim parametreleri olarak belirlenmiştir.

3.2.2.1 Termal Özellikler

Isıl Kararlılık

PHBV polimerinden iki farklı plastikleştirici kullanılarak hazırlanan katkılı polimer numunelerinin ısıl kararlılık değişim TGA analizi ile belirlenmiştir. Plastikleştirici ilavesi olmaksızın % 100 PHBV polimeri ile hazırlanan PHBV_C_1 numunesi için ağırlık kaybı 252,9 °C’de başlamıştır ve T_{maks} değeri 268,9 °C’dir ve bu numune en düşük bozunma başlangıç sıcaklığına sahiptir. Plastikleştirici PP ve TBC ilavesi ile tüm numunelerin $T_{başlangıç}$ ve T_{maks} sıcaklık değerlerinde iyileşme sağlanmıştır. 100 °C sıcaklıktaki kütle kaybı değerleri PHBV_C_1, PHBV_C_2, PHBV_C_3, PHBV_C_4, PHBV_C_5, PHBV_C_6 ve PHBV_C_7 katkılı polimerleri için sırasıyla % 0,08, % 0,12, % 0,08, % 0,19, % 0,12, % 0,02 ve 0,08 olarak belirlenmiştir. En yüksek nem içeriği PHBV_C_4 numunesine (% 0,19), en düşük nem içeriği PHBV_C_6 numunesine (% 0,02) aittir. Nem içeriğinde sistematik bir değişim gözlenmemiş, tüm katkılı polimerler için % 0,25 değerinin altında kalmıştır. Katkılı polimerlerin TGA verileri Tablo 3.20’de özetlenmiştir.

Tablo 3.20 Plastikleştiriciler ile hazırlanan katkılı polimerlerin TGA analiz değerleri

Katkılı polimer	Polimer (%)	Plastikleştirici (%)		$T_{başlangıç}$ (°C)	$*T_{başlangıç2}$ (°C)	T_{maks} (°C)	T_{maks2} (°C)	**Kütle kaybı (%)*
	PHBV	PP	TBC					
PHBV_C_1	100	0	0	252,9	-	268,9	-	99,59
PHBV_C_2	85	15	0	259,2	423,8	273,5	454,8	97,42
PHBV_C_3	85	0	15	261,6	434,9	273,4	458,7	91,77
PHBV_C_4	85	10	5	266,5	423,7	277,4	453,8	91,33
PHBV_C_5	85	5	10	262,9	433,4	276,5	460,9	96,46
PHBV_C_6	85	3	12	269,2	423,6	279,6	449,0	89,59
PHBV_C_7	85	12	3	271,5	423,6	282,3	456,8	96,78

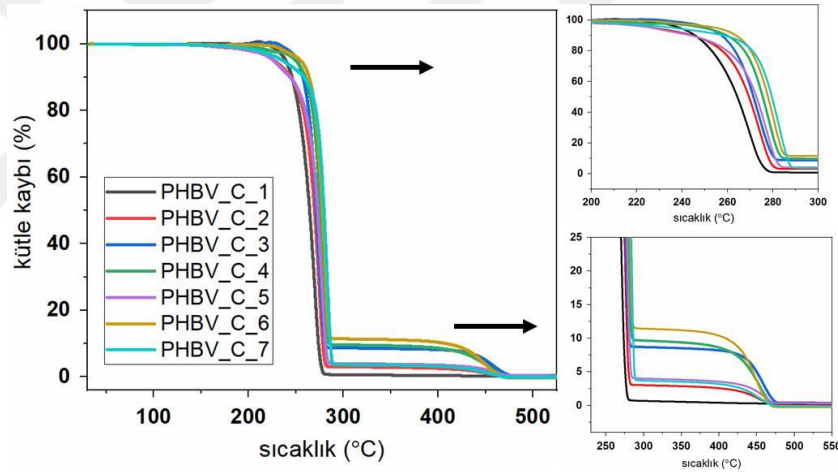
*İkinci bozunma eğrisi başlangıç sıcaklığı değeridir

**400 °C sıcaklıktaki kütle kaybı miktarıdır

Hazırlanan katkılı polimerlerin sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrileri incelendiğinde % 100 PHBV numunesi tek bir bozunma eğrisi göstermiş, farklı oranlarda PP ve TBC içeren numuneler içerdikleri plastikleştiricilere bağlı olarak iki basamaklı bozunma eğrisi göstermiştir (Şekil 3.58). Katkılı polimerlerin bozunma başlangıç

sıcaklığı ($T_{\text{başlangıç}}$) PHBV_C_2, PHBV_C_3, PHBV_C_4, PHBV_C_5, PHBV_C_6, PHBV_C_7 numuneleri için, belirgin bir artış göstererek sırası ile 259,2, 261,6, 266,5, 262,9, 269,2 ve 271,5 °C'ye yükselmiştir. İkinci bozunma eğrisinde en yüksek bozunma başlangıç sıcaklığı 460,9 °C ile % 5 PP ve % 10 TBC içeren PHBV_C_5 numunesine aittir. T_{maks} sıcaklıkları incelendiğinde, $T_{\text{başlangıç}}$ değerlerinde olduğu gibi en yüksek sıcaklık değeri PHBV_C_7 katkılı polimerinde görülmüştür.

Numunelerin 400 °C sıcaklıktaki kütle kaybı verileri incelendiğinde hazırlanan tüm örneklerde bu değer % 98'in altında olduğu görülmüştür. Katkılı polimer numunelerinde en yüksek kütle kaybı PHBV_C_2, PHBV_C_5 ve PHBV_C_7 numunelerinde görülmüş, en düşük kütle kaybı ise % 3 PP ve % 12 TBC içeren PHBV_C_6 kodlu numunede % 89,59 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.58. PHBV polimerinden plastikleştiriciler ile hazırlanan katkılı polimerlerin TGA eğrileri

TGA analizinde elde edilen sonuçların artan PP ve TBC oranı ile sistematik bir değişim göstermediği ancak bozunma başlangıç sıcaklığının tüm numuneler için arttığı belirlenmiştir. En iyi ısı kararlılık değerine % 12 PP ve % 3 TBC içeren katkılı polimer (PHBV_C_7) numunesinin sahip olduğu ve bu numuneyi % 3 PP % 12 TBC içeren katkılı polimer numunesinin (PHBV_C_6) takip ettiği görülmüştür. Bu durum her iki katkı maddesinin de ısı kararlılığın iyileşmesine katkıda bulunduğunu ve ayrıca PP polimerinin düşük katkı oranlarında dahi ısı kararlılığında belirgin artış sağladığını göstermektedir.

Erime ve Kristalizasyon Davranışı

PHBV polimerinden hazırlanan numunelerin erime ve kristalizasyon davranışları DSC analizinde üç farklı tarama ‘ısıtma-soğutma-ısıtma’ ile analiz edilmiş, erime sıcaklığı ve entalpi değeri ikincil ısıtma eğrisinden, kristalizasyon sıcaklığı ve entalpi değeri birincil soğutma eğrisinden elde edilmiştir. Plastikleştirici ilavesi ile hazırlanan katkılı polimerlerin DSC verilerinden elde edilen; erime noktası (T_{m1} ve T_{m2}), erime entalpisi (ΔH_m), kristalleşme sıcaklığı (T_c), kristalleşme entalpisi (ΔH_c) ve kristalleşme derecesi (X_c) değerleri Tablo 3.21’de verilmiştir.

Tablo 3.21 Plastikleştiriciler ile hazırlanan katkılı polimerlerin DSC analiz değerleri

Katkılı polimer	Polimer (%)	Plastikleştirici (%)	*T _{m1} (°C)	*T _{m2} (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)	
	PHBV	PP	TBC						
PHBV_C_1	100	0	0	168,41	175,46	83,08	98,79	77,59	56,9
PHBV_C_2	85	15	0	163,01	171,39	77,56	99,75	73,25	62,5
PHBV_C_3	85	0	15	170,30	-	85,41	111,11	85,72	68,8
PHBV_C_4	85	10	5	166,42	173,30	74,20	103,45	81,36	59,8
PHBV_C_5	85	5	10	163,19	171,65	72,60	101,44	71,14	58,5
PHBV_C_6	85	3	12	167,24	173,93	83,49	103,18	85,20	67,3
PHBV_C_7	85	12	3	169,96	171,01	82,07	102,13	76,58	66,1

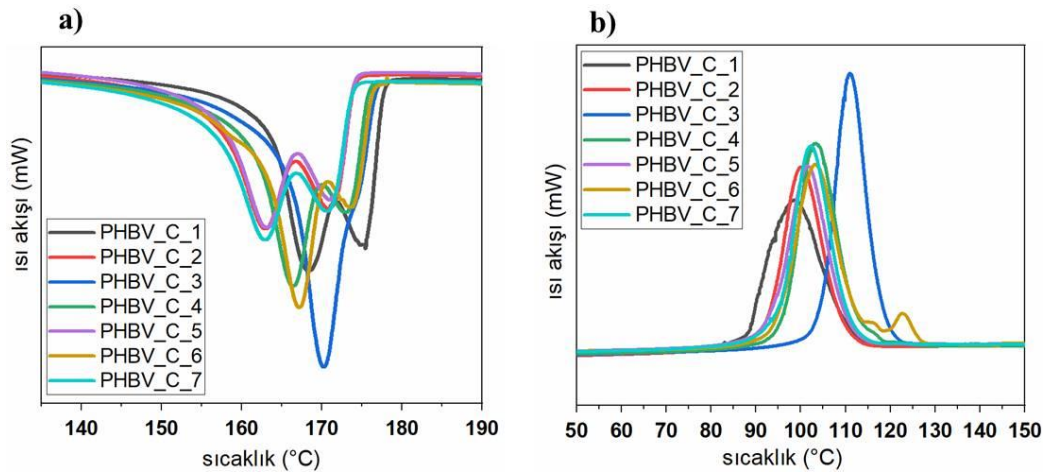
* T_{m1} , ikincil ısıtma eğrisindeki yüksek pik değeridir, T_{m2} , ikincil ısıtma eğrisindeki alçak pik değeridir, erime sıcaklığı için yüksek pik değeri (T_{m1}) alınmıştır

Hazırlanan katkılı polimerler içerisinde PHBV_C_3 hariç diğer tüm numuneler çift erime pikine sahiptir. DSC grafiklerinde bu özelliği gösteren malzemeler ile ilgili olarak birden fazla neden bulunmaktadır ve bu durum malzemeye özel olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Elde edilen çift pik değeri yapı içerisindeki farklı malzeme varlığına ya da iki farklı kristal yapının varlığına işaret edebileceği gibi, ‘erime-yeniden kristallenme-yeniden erime’ mekanizması nedeni ile de görülebilmektedir (Schick, 2009; Wunderlich, 1964).

İlk değerlendirmede ikinci pik değerinin PP polimerine ait olduğu düşünülse de üretilen katkılı polimerlerin erime eğrileri incelendiğinde % 100 PHBV polimerinden üretilen numunede de (PHBV_C_1) çift pik olduğu görülmektedir. Benzer sonuç

fonksiyonel katkı maddeleri ile gerçekleştirilen katkılı polimerler üretiminde de elde edilmiştir (Şekil 3.45). Çalışmadaki örnekler özelinde bu çift pikin PHBV polimer yapısında erime-yeniden kristallenme-yeniden erime varlığında gerçekleştiği ve % 15 TBC varlığında, TBC katkı maddesinin plastikleştirici etkisinin yanısıra çekirdeklendirici etki göstererek kristallenmeyi hızlandırdığı ve ideale yakın bir kristal yapı oluşturduğu düşünülmektedir (Gunaratne ve Shanks, 2005). PHB_C_3 katkılı polimerinin en yüksek kristalizasyon sıcaklığına sahip olması da bu durumu desteklemektedir.

Katkılı polimerlerin erime sıcaklığı değerlerinde belirgin bir değişiklik olmamakla birlikte, PHBV_C_2 ve PHBV_C_5 numuneleri 5 °C fark ile en düşük erime sıcaklığı değerlerine sahiptir. En yüksek erime sıcaklığı değerine sahip katkılı polimer ise 2 °C sıcaklık farkı ile PHBV_C_3 olarak belirlenmiştir. Plastikleştirici olarak TBC'nin kullanıldığı PHB polimerinden lif çekim denemelerinin yapıldığı bir çalışmada da polimerin erime sıcaklığında azalma sağlanmıştır (Hufenus ve diğer., 2015). Tüm katkılı polimerlerin erime eğrisindeki alçak pik değerinde plastikleştirici varlığında azalma olmuş ve ayrıca % 15 TBC içeren PHBV_C_3 kodlu katkılı polimer dar ve keskin tek bir erime piki vermiştir. Hazırlanan katkılı polimerlerin DSC eğrileri Şekil 3.59'de verilmiştir.



Şekil 3.59 PHBV polimerinden plastikleştiriciler ile hazırlanan katkılı polimerlerin DSC eğrileri a) ikincil ısıtma eğrileri b) birincil soğutma eğrileri (grafiklerde ekzotermik ısı akışı yukarı yönlüdür)

Katkılı polimerlerin tümünde plastikleştirici ilavesi ile T_c sıcaklığında artış görülmüştür. En yüksek T_c sıcaklığına (111,11 °C) % 15 TBC içeren PHBV_C_3 kodlu numunenin sahiptir. Bu numunede PHBV polimerinin hem tek basamaklı hem de en dar ve keskin erime eğrisi vermiş olduğu görülmüştür. Bu durum TBC katkı maddesinin varlığında PHBV polimerinin kristalizasyon hızının arttığı ve daha düzgün bir kristal yapı oluşturduğunu göstermektedir. Kristalizasyon sıcaklıkları değerlendirildiğinde bu numuneyi PHBV_C_4 (103,45 °C) ve PHBV_C_6 (103,18 °C) katkılı polimerleri takip etmektedir.

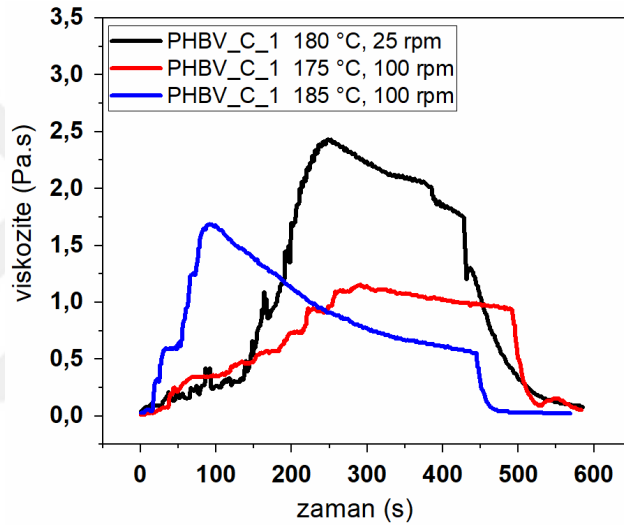
Kristalleşme derecesi değerinde plastikleştirici varlığında tüm katkılı polimerlerde artış olmuştur. PHBV/PP polimerlerinin karışım olarak üretildiği bir çalışma PP polimerinin PHBV kristalleşme davranışını iyileştirdiğini göstermektedir (Chen, Xu, ve Qin, 2014). Benzer şekilde üretilen katkılı polimerlerde TBC kadar PP polimerinin de düşük katkı oranlarında dahi (%3) PHBV'nin kristalizasyonu üzerinde olumlu etkisi olduğu belirlenmiştir.

Çalışmada en yüksek X_c değeri (% 68,8), T_c değerinde de olduğu gibi PHBV_C_3 numunesine aittir. P3HB polimeri içerisine farklı oranlarda diğer bir sitrik asit esterinin (asetil tribütil sitrat, ATBC) ilave edildiği çalışmada benzer sonuç elde edilmiş, % 20 oranında ATBC varlığında kristalleşme oranında artış görülmüştür (Erceg, Kovačić, ve Klarić, 2005).

PHBV polimerinden hazırlanan katkılı polimerlerin kristalleşme derecelerinde görülen artış ile polimerin zayıf filament mukavemetinin önleneceği, lif çekiminde germe-çekme ve sıcaklık ile sağlanan etki altında (kristal yapının lif eksenine boyunca yönelmesi) mukavemet üzerinde olumlu katkısı olacağı öngörülmektedir. Ayrıca, katkılı polimerlerde elde edilen kristalizasyon sıcaklığındaki artış ile de PHBV liflerinin gödetlere ve birbirlerine yapışma eğiliminin azalması beklenmektedir.

3.2.2.2 Reolojik Özellikler

Hazırlanan katkılı polimerlerin dinamik viskozitelerindeki değişim mikro karıştırıcı ile üretim esnasında analiz edilmiştir. Tüm numuneler 180 °C sıcaklıkta hazırlanmış olup üretimlerinde öncelikle dinamik viskozitelerinin dengede kalması beklenmiş ve daha sonra kalıplar halinde üretim gerçekleştirilmiştir. Katkı polimerlerin üretimi öncesinde uygun ekstrüzyon sıcaklığının (180 °C) bulunması için öncelikle % 100 PHBV içeren PHBV_C_1 numunesinin 3 farklı sıcaklıkta üretimi yapılmış dinamik viskozite değerinin zaman ile değişimi incelenmiştir (Şekil 3.60).

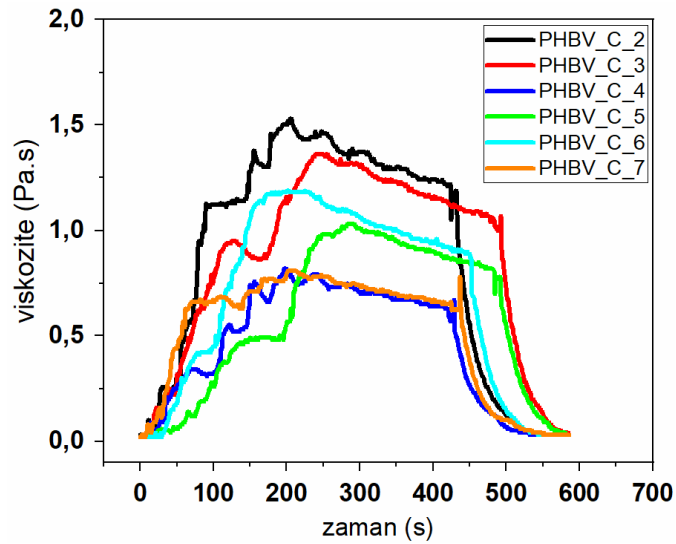


Şekil 3.60 PHBV_C_1 katkılı polimerinin dinamik viskozitesinin farklı sıcaklıklarda (175, 180 ve 185 °C) zamana bağlı değişimi

175 °C sıcaklıktaki üretimde viskozite değerinde yavaş bir artış eğilimi sonrasında yaklaşık 200 s boyunca dengede kalma ve takiben 500 s sonrasında ani bir düşüş tespit edilmiştir. 185 °C sıcaklıkta PHBV_C_1 numunesinin viskozite değerinde ani yükselme ve sonrasında düşme görülmüş polimerin dengede kalmadığı gözlemlenmiştir. Üretimin 180 °C sıcaklıkta tekrarlanması ile yaklaşık 200 s sonrasında viskozite değerinin 2,5 Pa.s değerine ulaştığı, bir süre dengede kaldıktan sonra kontrollü bir azalma ile değer düşüğü görülmüştür. 175 °C sıcaklıkta üretilen numunenin dengede kalma süresi daha uzun olmasına rağmen vida dönme hızında düşüş sağlanamaması ve 100 rpm dönme hızında numunenin termal

bozunma gösterip renginde kahverengiye dönme eğilimi olması nedeni ile üretim sıcaklığı 180 °C, vida dönme hızı 25 rpm olarak seçilmiştir. 180 °C sıcaklıkta ekstrüzyon işlemi gören numunenin düşük vida dönme hızına (düşük kayma gerilmesi) bağlı olarak yüksek viskoziteye sahip olduğu görülmektedir (Şekil 3.60). Daha düşük sıcaklıkta ancak daha yüksek vida dönme hızı ile üretilen katkılı polimerin (175 °C’de 100 rpm vida hızı) viskozite değeri daha düşüktür.

Plastikleştirici içeren katkılı polimerlerin üretiminde 50 rpm vida dönme hızı ile çalışılmıştır. 180 °C ekstrüzyon sıcaklığında PP ve TBC ilavesi ile hazırlanan katkılı polimerlerin dinamik viskozitelerinin zamana karşı değişimi incelendiğinde 0-400 saniye aralığında % 15 oranında PP içeren numunenin (PHBV_C_2) en yüksek viskoziteye (sabit kayma hızı 16 1/s) sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu katkılı polimer numunesini % 15 oranında TBC içeren PHBV_C_3 numunesi izlemekte olup, en düşük viskozite değerlerine en az TBC (% 3 ve % 5) içeren numunelerin sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.61). Hazırlanan katkılı polimerlerin viskozite değerleri 0,6 ile 1,5 Pa.s arasında değişmektedir ve 180 °C sıcaklıkta hazırlanan PHBV_C_1 ile karşılaştırıldığında, viskozitede görülen bu azalma ile daha düzgün bir akış elde edilmiştir (Godwin, 2011; Panaitescu ve diğer., 2017)



Şekil 3.61 PHBV polimerinden plastikleştiriciler ile hazırlanan katkılı polimerlerin 180 °C sıcaklık 50 rpm vida dönme hızında dinamik viskozitesinin zamana karşı değişimi

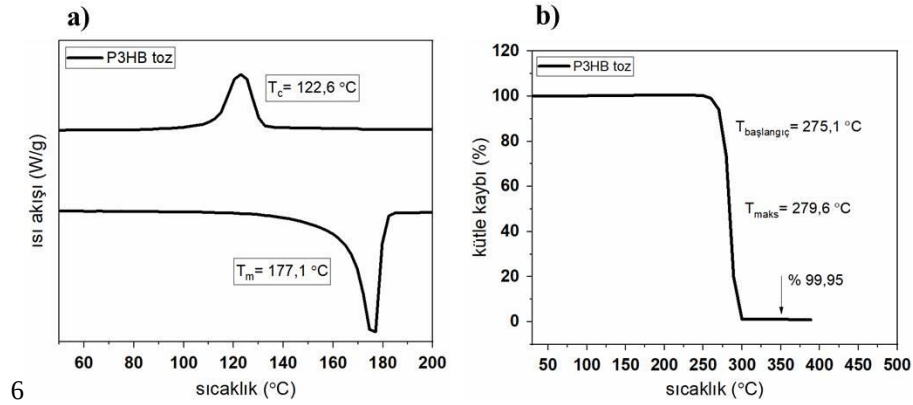
Katkılı polimer numuneleri benzer davranışlar göstermiş olup, 400 saniye sonrasında numunelerin viskozitesinde düşüş görülmüştür; yüksek oranda TBC içeren (% 15, % 10 ve % 12) PHBV_C_3, PHBV_C_5 ve PHBV_C_6 kodlu numunelerin daha uzun süre sabit viskoziteye sahip olduğu görülmektedir. Bu durum DSC verileri ile uyumlu olacak şekilde TBC'nin plastikleştirici etkisinin daha iyi olduğunu göstermektedir.

PP polimerinin ve TBC'nin plastikleştirici olarak kullanıldığı katkılı polimer üretimlerinde dinamik viskozite daha uzun süreli olarak dengede kalmıştır. Katkılı polimerlerin tümünde plastikleştirici varlığında ısı kararlılıkta iyileşme görülmüştür. Kristalizasyon sıcaklıklarında ve kristalleşme derecelerinde artış sağlanmış olup numunelerin erime sıcaklıklarında artış görülmemiştir. Polimer yapısında görülen ve lif çekiminde avantaj sağlayacak olan bu değişimlerin neticesinde ileriki çalışmalarda farklı oranlarda PP ve TBC içeren PHBV_C_3, PHBV_C_4 ve PHBV_C_6 numuneleri ile eriyikten lif çekim yöntemi kullanılarak filament üretimleri gerçekleştirilecektir.

Çalışmaya P3HB polimerinden, plastikleştirici olarak sitrik asit esteri TBC ve ayrıca düşük molekül ağırlığına sahip PCL polimerinin (M_w 5×10^4 Da) kullanıldığı, katkılı polimer üretimleri ile devam edilmiştir.

3.3 P3HB Polimerinden Katkılı Polimer Üretimi

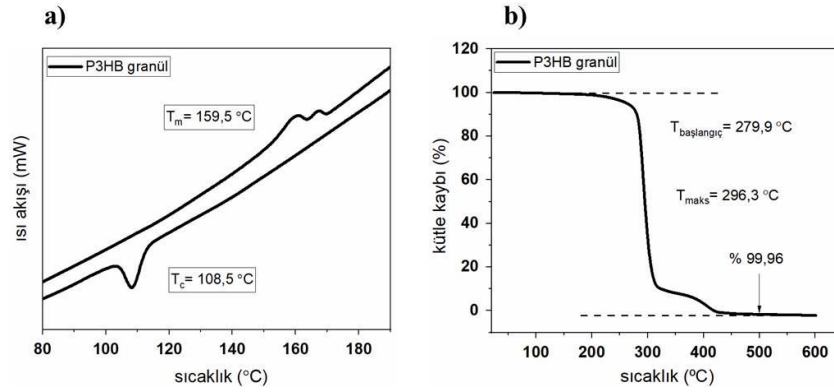
Bu bölümde öncelikle toz ve granül formdaki P3HB polimerine uygulanan analiz sonuçları, ardından farklı özelliklere sahip cihazlarda hazırlanan katkılı polimer üretim denemeleri ile üretilen malzemelerin karakterizasyon sonuçları verilmiştir. Katkılı polimer üretimlerinde toz formdaki polimer kullanılmış, katkılı polimerlerin analiz sonuçları Biomer firması tarafından üretilen granül haldeki polimerin özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Polimerlerin termal özellikleri DSC ve TGA cihazları ile belirlenmiştir. Toz formdaki polimerin erime ve kristalizasyon sıcaklıkları ile zaman bağlı kütle kaybı eğrileri Şekil 3.62'de verilmiştir.



Şekil 3.62 P3HB toz polimerin a) DSC analizi ikincil ısıtma ve birincil soğutma eğrileri b) TGA analizi sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrisi (DSC grafiğinde ekzotermik ısı akışı yukarı yönlüdür)

P3HB_T23 polimerinin ikincil ısıtma eğrisinden elde edilen erime sıcaklığı 177,1 °C, birincil soğutma eğrisinden elde edilen kristalizasyon sıcaklığı 122,6 °C'dir. Polimerin TGA eğrisi incelendiğinde $T_{başlangıç}$ sıcaklığının 275,1 °C, T_{maks} sıcaklığının 279,6 °C olduğu görülmüştür. 100 °C sıcaklıkta polimerde kütle kaybı görülmemiştir, bu durum polimerin nem içeriğinin % 0 değerine yakın olduğunu göstermektedir. Polimerin 350 °C sıcaklıktaki kütle kaybı değeri miktarı ise % 99,95 olarak belirlenmiştir.

Biomer firmasına ait granül formdaki P3HB_209E polimerinin termal özellikleri incelendiğinde erime sıcaklık eğrisinde iki farklı pik görülmektedir. Bu ikincil pikin ticari olarak üretilen PHA polimerlerinin içerisine işlenebilirliklerini arttırabilmek amacı ile eklenen katkı maddelerinin (çekirdeklendirici ve plastikleştirici) varlığından kaynaklı olduğu düşünülmektedir (Hufenus, Reifler, ve Fernandez-Ronco, 2015). P3HB_P209E polimerinin ikincil ısıtma eğrisinden elde edilen erime sıcaklığı 159,5 °C, birincil soğutma eğrisinden elde edilen kristalizasyon sıcaklığı 108,5 °C'dir. Ekstrüzyon işlemi ile polimerin erime ve kristalleşme sıcaklığında azalma meydana gelmiştir(Şekil 3.63).



Şekil 3.63 P3HB granül polimerin a) DSC analizi ikincil ısıtma ve birincil soğutma eğrileri b) TGA analizi sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrisi (DSC grafiğinde ekzotermik ısı akışı aşağı yönlüdür)

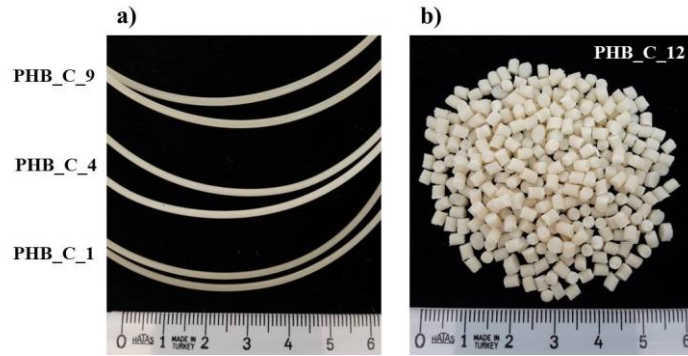
Polimerin kütle kaybı eğrisi incelendiğinde katkı maddelerinin varlığında iki basamaklı bozunma eğrisi görülmüştür. Bozunma başlangıç sıcaklığının toz haldeki polimerden yaklaşık 5 °C (279,9 °C), T_{maks} sıcaklığının ise yaklaşık 16 °C daha yüksek olduğu (296,3 °C) belirlenmiştir. İşlem iyileştiri ajanların katkısı ile polimerin T_{maks} değerinde artış sağlanmıştır. Polimerin kütle kaybı değeri 500 °C sıcaklıkta % 99,95'tir.

PHA ailesi polimerlerinin ekstrüzyonunda artan ısı ile birlikte molekül zincirlerinde kopmalar görülmektedir. Termal bozunmanın, kütle kaybının yaşanmadığı (TGA analizi ile belirlenemeyen) bu zincir kopmaları esnasında başladığı düşünülmektedir (Artsis, Bonartsev, Iordanskii, Bonartseva, ve Zaikov, 2012; Erceg ve diğer., 2005). Bu amaçla ekstrüzyon sıcaklıklarının işlenebilir en alt sınıra düşürülmesi ve erime sıcaklığına yakın çalışılması önemlidir. P3HB polimerinden katkılı polimer üretimleri farklı oranlarda plastikleştiricilerin ilavesi ile Empa laboratuvarında bulunan tek vidalı ekstruderde ve çift vidalı karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir.

Hufenus, ve diğer., (2015) yılında gerçekleştirdikleri çalışmalarında P3HB polimerinden eriyikten lif çekim yöntemi kullanarak lif üretmişlerdir. Ekstrüzyon sıcaklığının 170-190 °C olduğu bu çalışmada farklı özelliklere sahip monofilament üretimi yapılmıştır. Bu çalışmadaki üretimler esnasında karşılaşılan problemleri;

ekstrüzyon işleminde karşılaşılan eriyik viskozitesindeki ani düşüş, düşük eriyik mukavemeti ve düze çıkışında filament eriyiğinde görülen bozunma kaynaklı renk değişikliği (kahverengi renge geçiş), iyileştirmek amacı ile farklı plastikleştiricilerin kullanıldığı katkılı polimer üretimleri hazırlanmasına karar verilmiştir. Bu çalışmalar ‘TÜBİTAK 2214A, Doktora Sırası Yurtdışı Araştırma Bursu’ kapsamında İsviçre/Empa St.Gallen Federal Araştırma Enstitüsü, Polimer&İşleme araştırma grubu laboratuvarlarında bu tez kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Yapılan üretimlerde P3HB polimerinin içerisine % 20 oranında TBC ve % 10 oranında PCL polimerinin ilavesi ile ekstrüzyon sıcaklıklarında 30 °C düşüş sağlanmıştır (ekstrüzyon sıcaklığı 160 °C). Sıcaklığın yanı sıra vida dönme hızının da etkisini araştırılması amacı ile farklı vida dönme hızlarında da numuneler hazırlanmıştır. Ekstrüzyon sıcaklığının erime sıcaklığının altına düşürüldüğü bu denemelerde homojen polimer eriyiği elde edilmiş ve termal bozunmaya işaret eden renkte kahverengileşme problemi görülmemiştir. Çift vidalı karıştırıcı ile granül, tek vidalı ekstruder ile monofilament formunda hazırlanan numunelere ait örneklerin dijital görüntüleri Şekil 3.64’de verilmiştir.



Şekil 3.64 P3HB polimeri ve plastikleştiriciler ile hazırlanan katkılı polimerler (Kişisel arşiv, 2019)

Üretimlerde P3HB polimeri toz formda, TBC sıvı formda karıştırılarak beslenmiş ve çalışma polimerin erime noktasının altında gerçekleştirilmiştir. ‘Paste extrusion’ pasta ekstrüzyon adı verilen bu üretim tekniğinde polimer eriyiği sıvı formdaki plastikleştirici sayesinde tam erimeden hamur formuna gelmekte ve düzeye bu formda beslenmektedir. Çift vidalı karıştırıcı ile yapılan üretimde (PHB_C_12) PCL

polimerinin düşük erime noktasına sahip olması ve P3HB polimerinden önce eriyip karıştırıcıda homojen karışımın temel uygulayıcıları olan karıştırıcı vida elemanlarına yapışması nedeni ile üretimler PCL polimeri eklenmeden gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin katkı malzemesi olarak kullanıldığı ya da iki farklı polimerin karıştırıldığı üretimlerde polimerlerin erime noktalarının birbirine yakın olması beklenmektedir (Rudin ve Choi, 2013).

3.3.1 Molekül Ağırlığı

Polimerlerin yüksek molekül ağırlığına sahip olması, üretilen liflerin mekanik özelliklerinde iyileşme sağlamaktadır, ayrıca dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerden yapılan üretimlerde sürekli ve homojen bir filament eriyiği akışı elde edilebilmektedir. Ancak yüksek molekül ağırlıkları aynı zamanda polimerin işlem esnasında homojen bir şekilde erimesini engelleyebilmektedir. Eriyikten lif çekim yönteminde homojen bir filament eriyiği oluşturabilmek ve aynı zamanda eriyiğin filament oluşumunu sağlayacak miktarda mukavemete sahip olması için polimerin uygun bir molekül ağırlığı değerine sahip olması gerekmektedir (Hergeth, 1999; Walczak, 2002). PHA polimerlerinin molekül ağırlığı, polimeri üreten bakterilerin büyüme ortamı, bakteri çeşitliliği ve karbon kaynağındaki değişim gibi koşullara bağlı olarak elli bin ile milyon dalton arasında değişmektedir (Rai, Keshavarz, Roether, Boccaccini, ve Roy, 2011; Raza, Riaz, ve Banat, 2018)

P3HB polimerinden plastikleştirici katkısı ile üretilen katkılı polimerlerin molekül ağırlığındaki ve polidispersite (PDI) değerlerindeki değişim, karışımdaki molekülün molekül büyüklüklerine göre ayrılması esasına dayanan Jel Filtrasyon Kromatografisi yöntemi ile tayin edilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w), sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) ve polidispersite indeksi (PDI) değerleri toz formdaki P3HB polimeri ile karşılaştırılmalı olarak Tablo 3.22’de özetlenmiştir. Çift vidalı karıştırıcıda hazırlanan PHB_C_12 kodlu numunenin molekül ağırlığı ölçümü yapılmamıştır.

Tablo 3.22 P3HB polimeri ile hazırlanan katkılı polimerlerin molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri

Katkılı polimer	Polimer (%)	Plastikleştirici (%)		M_w (Da)	M_n (Da)	PDI (M_w/M_n)
	P3HB	PCL	TBC			
P3HB*	100	-	-	$2,861 \times 10^6$	$1,329 \times 10^6$	2.153
PHB_C_1	70	10	20	$2,772 \times 10^6$	$1,778 \times 10^6$	1.559
PHB_C_2	70	10	20	$2,776 \times 10^6$	$1,864 \times 10^6$	1.489
PHB_C_3	70	10	20	$2,453 \times 10^6$	$1,615 \times 10^6$	1.519
PHB_C_4	70	10	20	$2,617 \times 10^6$	$1,718 \times 10^6$	1.524
PHB_C_5	70	10	20	$2,424 \times 10^6$	$1,575 \times 10^6$	1.539
PHB_C_6	70	10	20	$2,482 \times 10^6$	$1,628 \times 10^6$	1.524
PHB_C_7	70	10	20	$1,917 \times 10^6$	516,016	3.715
PHB_C_8	80	0	20	$2,073 \times 10^6$	680,517	3.046
PHB_C_9	80	0	20	$1,896 \times 10^6$	624,969	3.033
PHB_C_10	80	0	20	$1,644 \times 10^6$	335,739	4.897
PHB_C_11	80	0	20	$1,959 \times 10^6$	$1,276 \times 10^6$	1.535

*toz formdaki P3HB polimeri

P3HB polimerinden katkılı polimer üretimlerinin yapıldığı Empa laboratuvarında aynı polimer ile gerçekleştirilen önceki lif çekim denemelerinde viskozite, sıcaklığın sabit tutulduğu üretim denemelerinde dahi hızlı değişim göstermiş, bazen akışkanlık artarken bazen de azalmış ve vida etrafına yapışan polimer nedeni ile ekstruderde tıkanıklıklar görülmüştür. Bu üretim kısıtı polimerin yüksek M_w ve PDI değerine sahip olmasından kaynaklıdır (Hufenus ve diğer., 2015).

Katkılı polimerlerin ağırlıkça molekül ağırlığı $1,644 \times 10^6$ Da ile $2,776 \times 10^6$ Da arasındadır. Sonuçlar incelendiğinde, M_w değerinin tüm katkılı polimelerde P3HB polimerine göre azalma gösterdiği görülmektedir. Bunun nedeni ekstrüzyon işleminde sıcaklık ve mekanik stres altında polimerin maruz kaldığı termo mekanik bozunmadır.

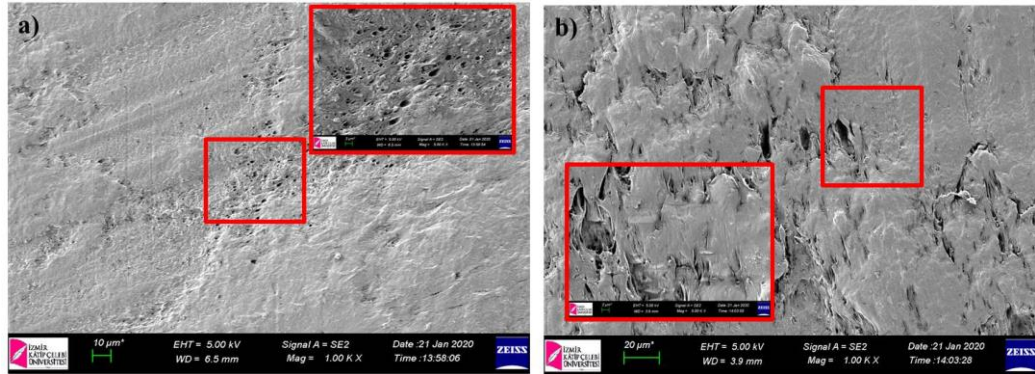
Molekül ağırlığı dağılımı değerlerinde de PCL polimerinin plastikleştirici olarak bulunduğu katkılı polimerlerde azalma görülmüştür (PHB_C_7 hariç). % 80 P3HB % 20 TBC içeren katkılı polimerlerde PDI değerinde artış gözlenmiştir (PHB_C_11 hariç). Geniş M_w dağılımı yani yüksek PDI polimerin erime davranışında farklılıklar

görülmesine neden olmaktadır. Katkılı polimerlerin ölçülen molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı değerleri plastikleştirici varlığında belirli bir düzen göstermemiştir.

3.3.2 Morfolojik Özellikler

P3HB polimerinden farklı oranlarda plastikleştirici ile hazırlanan katkılı polimerlerin yüzey özellikleri ve plastikleştiricilerin polimer yapısına etkileri taramalı elektron mikroskobu ile analiz edilmiştir (Şekil 3.65). PHA ailesi polimerlerinin yüzeylerinde sahip oldukları kırılkan yapı nedeniyle genellikle homojen ancak pürüzlü bir yapı görülmektedir (Weng, Wang, ve Wang, 2011).

Katkı maddelerinin polimer yüzeyine etkisi incelendiğinde her iki örneğin de yüzeyinde pürüzler ve bazı bölgelerde plastik deformasyonun meydana geldiği alanlar tespit edilmiştir. Plastikleştiricilerin varlığında polimer içyapısındaki amorf bölgelerdeki artış ile polimer yüzeyindeki bu kırılkan ve deformasyon bölgelerinde de artış görülmektedir (Requena ve diğer., 2016)



Şekil 3.65 P3HB polimeri ve plastikleştiriciler ile hazırlanan katkılı polimerlerin SEM görüntüleri a) PHB_C_1 b) PHB_C_8 (büyüme 1000X)

3.3.3 Termal Özellikler

Katkılı polimerlerin üretimlerinde, plastikleştirici oranında yapılan değişikliğin yanısıra ekstrüzyon sıcaklıkları ve düze sıcaklıkları sabit tutulup vida dönme hızları

değiştirilmiş, böylece farklı numune grupları arasında hem katkılı polimer içeriğinin, hem ekstrüzyon sıcaklıklarındaki değişimin hem de vida dönme hızındaki değişimin termal özelliklere etkisi analiz edilmiştir. Katkılı polimerlerin termal özellikleri aşağıdaki verilen gruplar halinde incelenmiştir;

1. % 70 P3HB, %10 PCL, %20 TBC içeren PHB_C_1, PHB_C_2, PHB_C_3 katkılı polimerleri; ekstrüzyon sıcaklıkları 140-155-155 °C , düze sıcaklığı 160 °C, vida dönme hızları sırası ile 25, 20 ve 15 rpm.
2. % 70 P3HB, %10 PCL, %20 TBC içeren PHB_C_4, PHB_C_5, PHB_C_6, PHB_C_7 katkılı polimerleri; ekstrüzyon sıcaklıkları 140-160-160 °C ve düze sıcaklığı 160 °C, vida dönme hızları sırası ile 25, 12, 15 ve 20 rpm.
3. % 80 P3HB, %20 TBC içeren PHB_C_8 ve PHB_C_9, PHB_C_10, PHB_C_11 katkılı polimerleri; ekstrüzyon sıcaklıkları 140-160-160°C ve düze sıcaklığı 160 °C, vida dönme hızları sırası ile 25, 20, 12 ve 15 rpm. Çift vidalı karıştırıcı ile hazırlanan PHB_C_12 kodlu numune de bu grup içinde verilmiştir.

Isıl Kararlılık

P3HB polimerinden tek vidalı ekstruderde ve çift vidalı karıştırıcıda hazırlanan katkılı polimerlerin TGA analizinden elde edilen verileri Tablo 3.23’de verilmiştir. Katkılı polimerlerin bozunma $T_{başlangıç}$, T_{maks} ve T_{son} sıcaklıkları sırası ile 264,7-276,6 °C, 283,2-292,3 °C ve 289,7-298,8 °C arasındadır.

Katkılı polimerlerin birinci grubu incelendiğinde; azalan vida dönme hızı ile $T_{başlangıç}$ ve T_{maks} değerlerinde azalma tespit edilmiştir. Ayrıca kütle kaybı değerlerinde de iyileşme görülmüş ve en düşük vida dönme hızına (15 rpm) sahip numunenin (PHB_C_3) 400 °C sıcaklıkta en yüksek kalıntı miktarına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3.23 P3HB polimeri ile hazırlanan katkılı polimerlerin TGA analiz değerleri

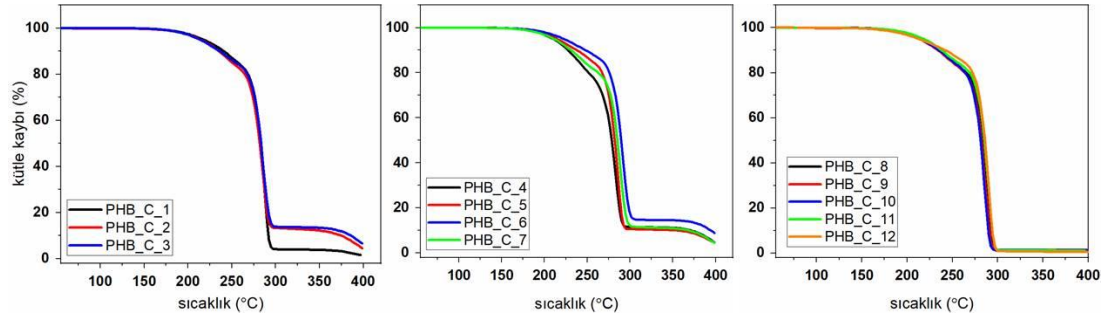
Katkılı polimer	Polimer (%)	Plastikleştirici	Vida dönme hızı (rpm)	T _{başlangıç} (°C)	T _{maks} (°C)	T _{son} (°C)	Kütle kaybı (%)	Kalıntı (%)*
	P3HB	PCL	TBC					
P3HB**	-	-	-		262,7	291,8	317,3	99,73
PHB_C_1	70	10	20	25	273,1	287,8	292,4	96,43
PHB_C_2	70	10	20	20	268,8	285,5	291,6	87,03
PHB_C_3	70	10	20	15	270,3	285,4	292,9	86,62
PHB_C_4	70	10	20	25	264,7	283,2	289,7	88,35
PHB_C_5	70	10	20	12	271,1	285,3	291,1	89,77
PHB_C_6	70	10	20	15	276,6	292,3	298,8	85,50
PHB_C_7	70	10	20	20	272,5	287,7	295,5	88,62
PHB_C_8	80	0	20	25	274,0	287,7	293,7	99,18
PHB_C_9	80	0	20	20	272,2	285,4	292,3	98,74
PHB_C_10	80	0	20	12	271,7	285,4	291,1	98,74
PHB_C_11	80	0	20	15	275,5	289,9	295,6	99,04
PHB_C_12***	80		20	20	276,5	290,1	295,8	99,62

*400 °C sıcaklıktaki kalıntı miktarıdır

**granül formda P3HB polimeri

***üretiminde çift vidalı karıştırıcı kullanılmıştır

Ekstrüzyon sıcaklıklarında 5 °C artışın sağlandığı ikinci grupta T_{başlangıç} değerleri 264,7 °C ile 276,6 °C arasındadır ve düşük vida hızında dahi ısıl kararlılıkta belirgin bir iyileşme görülmemiştir. Ekstrüzyon sıcaklıklarındaki artışın termal bozunmayı hızlandırdığı düşünülmektedir. Katkılı polimerlerin % 80 P3HB ve % 20 TBC içeren üçüncü grubu değerlendirildiğinde, ısıl kararlılık değerlerinde % 10 oranında PCL içeren diğer iki gruba göre belirgin bir değişim belirlenmemiş olup, çift vidalı karıştırıcıda hazırlanan katkılı polimerin T_{başlangıç}, T_{maks} ve T_{son} sıcaklığı bu gruptaki diğer katkılı polimerlerden daha yüksektir (Şekil 3.66).



Şekil 3.66 P3HB polimeri ve plastikleştiriciler ile hazırlanan katkılı polimerlerin TGA eğrileri

20 rpm vida dönme hızı ile hazırlanan bu katkılı polimerin (PHB_C_12) çift vidalı karıştırıcıda daha homojen bir karışımın elde edilmesi nedeni ile ısı kararlılık değerlerinde iyileşme görüldüğü düşünülmektedir ve bu sonuç reoloji sonuçları ile de uyumludur (Şekil 3.69). Hazırlanan tüm katkılı polimerler birlikte değerlendirildiğinde; PCL varlığında, PCL polimerinin yüksek ısı kararlılığına bağlı olarak, kalıntı miktarı daha yüksektir. Numunelerin kütle kaybı değerleri % 85,50 ile % 99,62 aralığındadır. En yüksek kütle kaybı çift vidalı karıştırıcıda hazırlanan numunede görülmüştür. En düşük kütle kaybı değerleri ise %70 P3HB, %10 PCL, %20 TBC içeren PHB_C_3 ve PHB_C_6 kodlu numunelere aittir ve her iki numune de 15 rpm vida dönme hızı ile hazırlanmış olan numunelerdir. Tek vidalı ekstruder ile hazırlanan numuneler arasında en yüksek kütle kaybı değerine % 99,18 ile PHB_C_8 numunesi sahiptir ve bu numune 25 rpm vida dönme hızı ile hazırlanmıştır.

Katkılı polimerlerin T_{maks} sıcaklıkları P3HB_P209_E polimeri ile karşılaştırıldığında yaklaşık 5 °C bir iyileşme sağlandığı görülmektedir. Numunelerin ısı kararlılıklarında vida dönme hızı ile artan ya da azalan sistematik bir değişim gözlenmemiş, PCL polimerinin varlığında katkılı polimerlerin ısı kararlılıklarında belirgin bir iyileşme olmamıştır. En yüksek ısı kararlılık değeri 140-160 °C ekstrüzyon sıcaklığında 20 rpm vida dönme hızı ile hazırlanan %70 P3HB, %10 PCL, %20 TBC içeren PHB_C_6 numunesinde görülmüştür. PHB_P209E ile karşılaştırıldığında bozunma başlangıç sıcaklığında yaklaşık 14 °C artış sağlanmıştır. Katkılı polimer üretiminde, ısı kararlılık üzerinde, vida dönme hızından ziyade ekstruder sıcaklığındaki değişimin belirgin etkisi gözlemlenmiştir.

Erime ve Kristalizasyon Davranışı

Katkılı polimerlerin plastikleştirici varlığında erime ve kristalizasyon davranışları DSC yöntemi ile analiz edilmiştir. Tek vidalı ekstruderde ve çift vidalı karıştırıcıda hazırlanan katkılı polimerlerin erime başlangıç sıcaklığı (T_{m1}), erime sıcaklığı (T_m), kristalleşme başlangıç sıcaklığı (T_{c1}), kristalleşme sıcaklığı (T_c) değerleri Tablo 3.24'de verilmiştir.

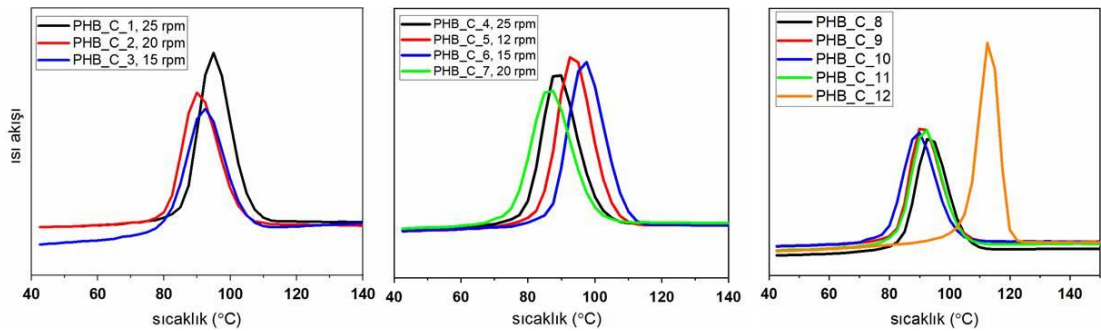
Tablo 3.24 P3HB polimeri ile hazırlanan katkılı polimerlerin DSC analiz değerleri

Katkılı polimer	Polimer (%)	Plastikleştirici (%)	Vida dönme hızı (rpm)	T _{m1} (°C)	T _m (°C)	T _{c1} (°C)	T _c (°C)
	P3HB	PCL	TBC				
P3HB*					150,9	159,5	112,8
PHB_C_1	70	10	20	25	156,9	165,6	105,0
PHB_C_2	70	10	20	20	156,4	164,2	102,0
PHB_C_3	70	10	20	15	155,3	164,1	103,9
PHB_C_4	70	10	20	25	155,1	163,6	100,3
PHB_C_5	70	10	20	12	156,1	164,6	104,6
PHB_C_6	70	10	20	15	157,3	165,8	108,9
PHB_C_7	70	10	20	20	154,4	163,2	99,0
PHB_C_8	80	0	20	25	155,8	166,5	104,7
PHB_C_9	80	0	20	20	155,1	164,0	102,5
PHB_C_10	80	0	20	12	154,2	164,2	100,7
PHB_C_11	80	0	20	15	155,9	164,6	102,8
PHB_C_12**	80	0	20	19	158,0	169,9	123,2

*granül formda P3HB polimeri

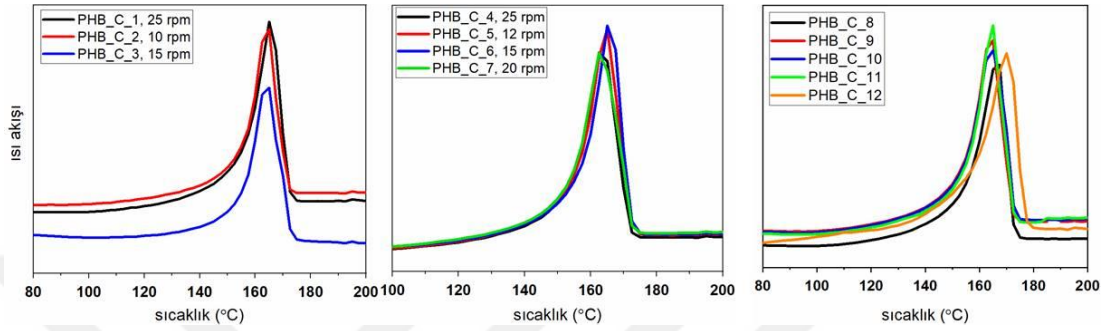
**üretiminde çift vidalı karıştırıcı kullanılmıştır

Hazırlanan katkılı polimerlerin erime başlangıç ve erime sıcaklıkları sırası ile 154,2 °C-158,0 °C ve 163,2 °C-169,9 °C arasındadır. Kristalizasyon sıcaklıklarının ise 86,2 °C-113,2 °C değerleri arasında olduğu tespit edilmiştir. P3HB_P209E polimeri ile karşılaştırıldığında, tüm katkılı polimerlerin T_m değerlerinde artış, T_c değerlerinde azalma (PHB_C_12 hariç) meydana gelmiştir. Katkılı polimerlerin birincil soğuma ve ikincil ısıtma eğrileri Şekil 3.67 ve Şekil 3.68’de verilmiştir.



Şekil 3.67 P3HB polimerinden hazırlanan katkılı polimerlerin DSC verilerinden elde edilen birincil soğutma eğrileri (ekzotermik ısı akışı yukarı yönlüdür)

Birinci gruptaki katkılı polimerler incelendiğinde 25 rpm vida dönme hızı ile hazırlanan numunenin (PHB_C_1) kristalizasyon başlangıç ve kristalizasyon sıcaklığı değerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Katkılı polimerlerin erime sıcaklığı değerleri birbirine yakın olup yaklaşık 164 °C civarındadır. Numunelerin erime başlangıç sıcaklıkları arasında da belirgin bir fark görülmemiştir.



Şekil 3.68 P3HB polimerinden hazırlanan katkılı polimerlerin DSC verileri ikincil ısıtma eğrileri (ekzotermik ısı akışı aşağı yönlüdür)

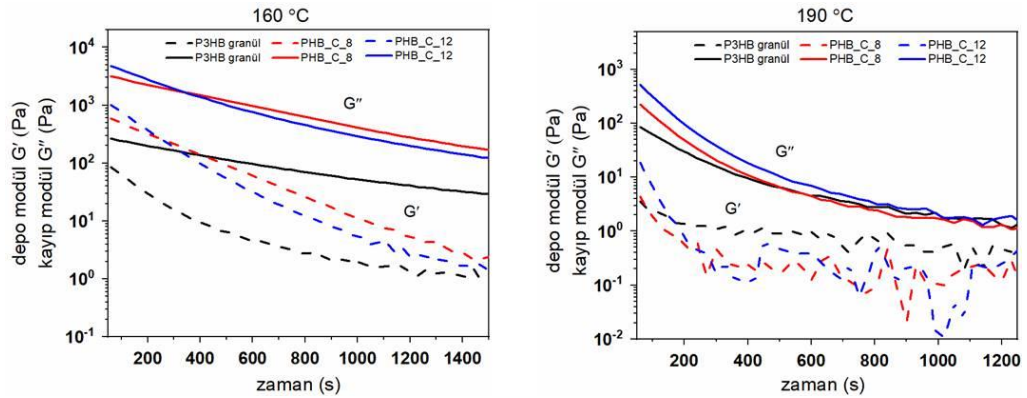
İkinci gruptaki katkılı polimerler incelendiğinde birinci gruptaki katkılı polimerler ile benzer olarak erime davranışında bir değişiklik görülmemiş, düşük vida dönme hızı (12 ve 15 rpm) ile hazırlanan numunelerin daha yüksek kristalleşme sıcaklığına sahip olduğu belirlenmiştir. En yüksek kristalleşme sıcaklığı 96,7 °C ile PHB_C_6 kodlu katkılı polimere aittir. Yüksek vida dönme hızlarında molekül ağırlığında görülen kayıp nedeni ile kristalleşme hızında azalma meydana gelmekte ve kristalizasyon sıcaklığı düşmektedir (El-Hadi, Schnabel, Straube, Müller, ve Riemschneider, 2002).

Plastikleştirici olarak sadece % 20 oranında TBC'nin kullanıldığı üretimlerde (üçüncü grup) en yüksek T_{c1} ve T_c değerleri çift vidalı karıştırıcıda hazırlanan katkılı polimere, PHB_C_12'ye aittir. Plastikleştiricinin polimer içerisine homojen olarak dağılmasının sağlandığı bu üretimde ısıl kararlılık sonuçlarında görülen iyileşme ile benzer şekilde kristalleşme sıcaklığında da artış sağlamıştır (Panaitescu ve diğer., 2017).

3.3.4 Reolojik Özellikler

Plastikleştirici olarak % 20 oranında TBC içeren katkılı polimerlerin reolojik özellikleri reometre kullanılarak sabit frekans testi (1 rad/s) ile belirlenmiştir. Termal bozunmanın belirlenmesi amacı ile 160 °C ve 190 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen analiz ile elde edilen kayıp modül ve depo modül değerlerinin zamana bağlı değişimine ait eğriler P3HB polimeri (granül) ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 3.69’da verilmiştir. Elde edilen eğrilerde tüm numunelerin her iki sıcaklıkta da viskoz davranış ($G'' > G'$) gösterdiği görülmektedir.

Katkılı polimerler 160 °C sıcaklıkta daha yüksek başlangıç modül değerlerine sahiptir. Sıcaklık artışı ile termal bozunmada artış görülmüştür ve modül eğrilerinde hızlı ve keskin bir azalma belirlenmiştir. 160 °C sıcaklıkta kayıp modül eğrileri incelendiğinde; katkılı polimerlerin modül değerlerinin yaklaşık yirmi beş dakikalık süre içerisinde P3HB polimerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Sıcaklığın 190 °C olduğu ölçümlerde bu zamanın yaklaşık sekiz dakikaya düştüğü görülmüştür. Tüm numunelerin 190 °C sıcaklıktaki depo modül değeri yaklaşık olarak sekiz dakikadan daha kısa bir süre içerisinde elastik özelliğini kaybetmiş ve sonrasında eğride termal bozunmaya bağlı dalgalanmalar tespit edilmiştir.



Şekil 3.69 P3HB polimerinden hazırlanan katkılı polimerlerin depo modül ve kayıp modül değerlerinin farklı ölçüm sıcaklıklarında zaman ile değişimi (sıcaklık 160 °C ve 180 °C, açılal frekans 1 rad/s, gerinim % 1)

P3HB polimeri ile karşılaştırıldığında, en iyi modül değerine PHB_C_12 katkı polimeri sahiptir. Plastikleştirici katkı maddesinin varlığında polimerin bozunma hızında azalma meydana gelmiştir; plastikleştiriciler malzemenin elastik özelliğini artırarak ekstrüzyon esnasında akış özelliklerini iyileştirmekte, termal bozunmayı geciktirebilmektedir (Arza ve diğer., 2015; Larsson, Markbo, ve Jannasch, 2016). Her iki katkı polimer numunesi de (PHB_C_8 ve PHB_C_12) % 20 oranında TBC içermekte olup PHB_C_12 numunesi her iki sıcaklıkta da en yüksek başlangıç modül değerine sahiptir. Termal analiz sonuçları ile uygun olacak şekilde plastikleştiricinin çift vidalı karıştırıcıda yapı içerisine daha homojen dağıldığı ve ayrıca PHB_C_12'nin daha düşük vida dönme hızında (20 rpm) hazırlanması nedeni ile termal bozunmanın daha düşük olduğu düşünülmektedir.

P3HB polimerinden hazırlanan katkı polimerlerin ekstrüzyonunda erime noktasının altındaki sıcaklıklarda çalışmak mümkün olmuştur. Numuneler termal bozunma olmaksızın, renkte değişim görülmeden başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretimlerde karşılaşılan en temel problemlerden biri polimerin ekstrudere beslenmesi olmuştur. Karşılaşılan düşük besleme hızı sorunu nedeni ile besleme ünitesi modifiye edilmiş, polimerin vidalara iletimini kolaylaştırmak amacıyla itme etkisini arttıracak şekilde karıştırıcı ve itme çubuğu ilave edilmiştir (Şekil 3.70). Uygulanan bu farklı düzeneklerin varlığında iyileşme sağlanmış ancak besleme hızı 450 g/saat ile sınırlı kalmıştır.



Şekil 3.70 Ekstrüzyon işleminde polimer besleme hızını arttırmak için uygulanan modifikasyonlar (Kişisel arşiv, 2018)

Üretim hızının düşük olmasının nedenlerinden bir diğeri polimerin ekstruder vidası etrafına yapışma davranışdır. Uygun filament eriyik akışının sağlandığı ekstrüzyon sıcaklıklarında yapılan üretimlerde, polimer kısa aralıklarla değişen dalgalı bir erime davranışı göstermiş, akışkanlık kimi zaman artarken kimi zaman azalmıştır. Filament eriyik akışında görülen bu dalgalanmalar üretimin durdurulup vidanın sökölüp temizlenmesi gerekliliğine neden olmuştur. (Şekil 3.71).



Şekil 3.71 Ekstruder vidası etrafına yapışan P3HB katkılı polimer kalıntıları (Kişisel arşiv, 2018)

Katkılı polimer üretimleri ile kristalizasyon sıcaklıklarında artış sağlanmış, plastikleştiriciler varlığında ısıl kararlılıkta iyileşme görölmüştür. Ancak yapıda sağlanan bu iyileşmelerin önceki lif üretim denemelerinde karşılaşılan üretim kısıtları da göz önüne alınarak yeterli olmadığı görüşüne varılmıştır. Ayrıca katkılı polimer üretiminde üretim hızının da çok düşük olması nedeni ile P3HB polimeri ile hazırlanan katkılı polimerlerden lif çekimi gerçekleştirilmemiştir.

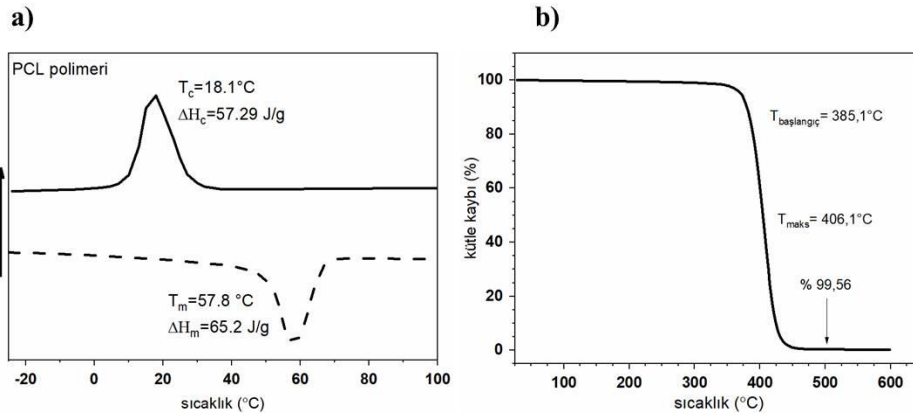
Bu tez çalışmasında çalışmalara diğeri bir biyobozunur polyester PCL polimeri ile monofilament üretimi ile devam edilmiştir. PCL filament üretimlerinde germe-çekmede özelliklerinde iyileşme sağlanmıştır.

3.4 PCL Polimerinden Lif Üretim Denemeleri ve Modifikasyon Çalışmaları

Bu bölümde öncelikle monofilament üretimlerinde kullanılan PCL polimerinin termal ve reolojik analiz sonuçları, ardından Fourné Polymertechnik eriyikten lif çekim cihazında gerçekleştirilen lif üretimleri hakkında bilgi verilmiştir. Lif üretiminde germe-çekme işleminde uygulanan modifikasyon ve üretilen PCL monofilamentlerin analiz sonuçları detaylı bir şekilde incelenmiştir.

3.4.1. PCL Polimerinin Termal ve Reolojik Özellikleri

Monofilament üretimlerinde kullanılan PCL polimerinin termal özellikleri DSC ve TGA analizi ile belirlenmiştir (Şekil 3.72). DSC grafiğinin ikincil ısıtma eğrisinden elde edilen erime sıcaklığı 58 °C, erime entalpisi 65,2 J/g, birincil soğutma eğrisinden elde edilen kristalleşme sıcaklığı ise 18 °C, kristalizasyon entalpi 57,3 J/g olarak belirlenmiştir. Bu değerler üretici firmanın verileri ile uyumludur (Tablo 2.1). Lif üretiminde ekstrüzyon sıcaklığı genellikle polimerin erime sıcaklığının 20-30 °C üzerinde olacak şekilde seçilmektedir. Ancak yine de yüksek sıcaklıklarda meydana gelen transesterifikasyon oluşumunu engellemek için, polimer eriyik viskozitesinin izin verdiği ölçüde düşük sıcaklıklarda çalışmak daha uygundur (Abeykoon ve diğer., 2014; Rauwendaal, 2019). Bu nedenle PCL polimerinin ekstrüzyon sıcaklığı 100 °C ve altında olacak şekilde belirlenmiştir.



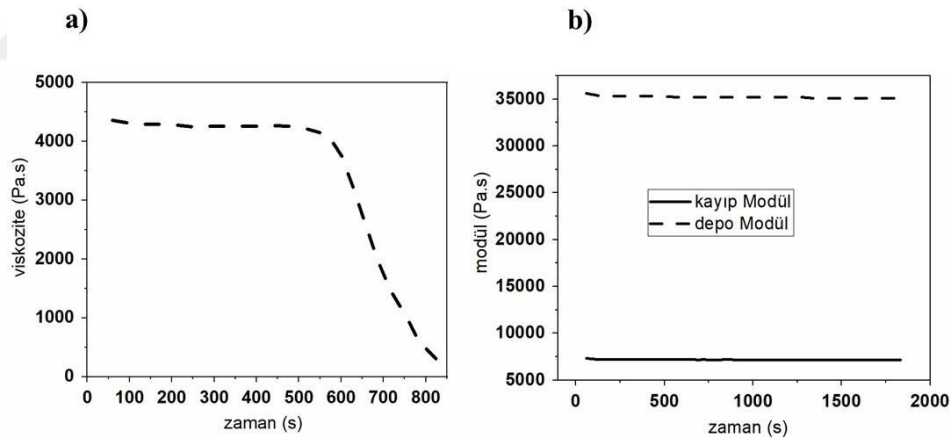
Şekil 3.72 PCL polimerinin a) DSC verilerinden elde edilen ikincil ısıtma ve birincil soğutma eğrileri b) PCL polimerinin sıcaklığa bağlı kütle kaybı eğrisi (DSC grafiğinde ekzotermik ısı akışı yukarı yönlüdür)

DSC analizinden elde edilen veriler ile PCL polimerinin kristalizasyon oranı % 47 olarak hesaplanmıştır. PCL polimeri düşük camsı geçiş sıcaklığına bağlı olarak oda sıcaklığında da kristal oluşturma eğilimindedir ve bu nedenle eriyikten lif çekimi işlemi esnasında düze sonrası soğumada hızlı kristallenme davranışı gösterir. Bu durum polimerin camsı geçiş sıcaklığının düşük, zincir esnekliğinin yüksek olmasına bağlıdır ($T_g \sim 60\text{ °C}$) (Charuchinda ve diğer., 2003).

PCL polimerinin ısı kararlılığı TGA analizi ile belirlenmiştir. Polimerin sıcaklığa bağlı bozunma eğrisi verilerinde tek aşamalı bozunma eğrisi gözlemlenmiş olup bozunma başlangıç sıcaklığı 385,1 °C'dir (Şekil 3.72). T_{maks} sıcaklığının 406,1 °C olduğu belirlenen polimerin 400 °C sıcaklıktaki kütle kaybı değeri % 99,56'dır. Polimerin 100 °C sıcaklıktaki kütle kaybı değeri % 0,16 olarak belirlenmiştir.

PCL polimerinin reoloji analizleri 80 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. PCL polimer viskozitesinin zamana bağlı değişim grafiğinden elde edilen sonuçlara göre başlangıç değeri yaklaşık 4000 Pa.s olan viskozitenin 10 dakika süre ile kararlı olduğu, sonrasında düşüş gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 3.73).

Polimer bozunmasını belirlemek amacı ile 80 °C sıcaklıkta yapılan analizde, polimerin kayıp modül (G'') ve depo modül (G') değerlerinin yaklaşık otuz dakika süresince sabit olduğu görülmüştür. Bu durum polimerde bu sıcaklıkta bozunma olmadığını göstermektedir.

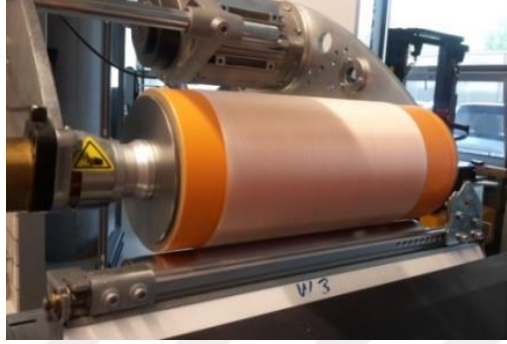


Şekil 3.73 PCL polimerinin reolojik özellikleri; a) viskozitenin zamana bağlı değişimi b) kayıp modül (G'') ve depo modül (G') değerlerinin zamana bağlı değişimi

3.4.2. PCL Polimeri ile Katkısız Lif Üretimi ve Germe-Çekme İşleminde Uygulanan Modifikasyon

PCL polimerinden monofilament üretimi Fourne eriyikten lif çekim cihazı ile gerçekleştirilmiştir. PCL polimeri lif çekimi öncesinde nemin uzaklaştırılması

amacıyla 45 °C sıcaklıkta oniki saat süre ile kurutulmuştur. Monofilament düzenin kullanıldığı bu denemelerde PCL polimerinden farklı germe-çekme oranlarında (DR) beş farklı lif üretilmiştir; PCL_L_1 (DR=1), PCL_L_2 (offline germe-çekme, DR=7), PCL_L_3, PCL_L_4 ve PCL_L_5 (online germe-çekme, DR=6) (Şekil 3.74).



Şekil 3.74 PCL polimerinden üretilen monofilament lif; PCL_L_2 (Kişisel arşiv, 2018)

Eriyikten lif çekim yönteminde liflerin düze çıkışında soğutulması sonrası uygulanan germe-çekme işlemi, lif içyapısının oluşmasında; kristalizasyon ve moleküler oyantasyonun sağlanması ile mukavemetin arttırılmasında önemlidir. Lif üretiminde germe-çekme oranı sarım silindirinin hızının alım silindirinin hızına bölünmesi ile elde edilen değerdir (East, 2004; Hufenus ve Yan, 2018).

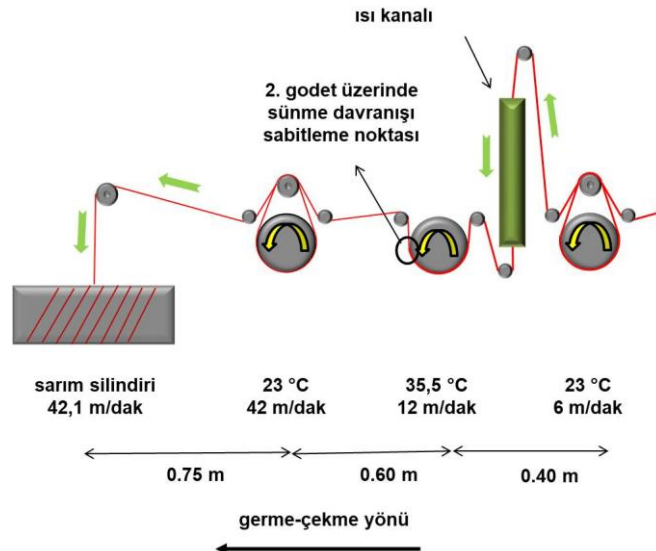
PCL polimerinden monofilament üretiminde online germe çekme işlemi görmüş lifler için germe-çekme silindir hızları 50 m/dak ile 600 m/dak arasındadır. Offline germe-çekme işlemi görmüş lifler için bu değerler daha düşük olup 6 m/dak ile 42 m/dak arasındadır. Bunun nedeni soğuk ard germe-çekme işlemine tabi tutulan bu liflerde polimer zincirlerinin uzama ve hareket yeteneğinin daha düşük olmasıdır. Üretimlerde alım silindirinin hızı daha ince lif (PCL_L_5) elde etmek amacıyla arttırılmıştır. Liflere uygulanan germe-çekme işleminde sarım silindirlerinin hızları ve üretilen liflerin incelikleri Tablo 3.25’de verilmiştir.

Tablo 3.25 PCL monofilamentlerin incelikleri ve sarım silindirlerinin hızları

PCL lifi	Filament no (tex)	Godet 1* (m/dak)	Godet 2 (m/dak)	Godet 3 (m/dak)	Godet 4 (m/dak)	Sarım silindiri (m/dak)	Germe-Çekme (DR)
PCL_L_1	41,2	50	-	-	-	-	1
PCL_L_2	6,43	6	12	42	-	42,1	7
PCL_L_3	7,65	50	200	295	300	300	6
PCL_L_4	7,65	50	200	295	300	300	6
PCL_L_5	3,79	100	200	595	600	600	6

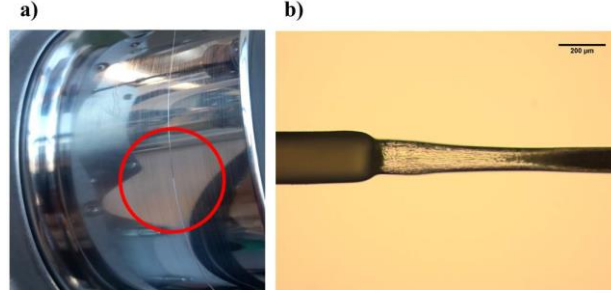
*Godet 1, düze çıkışı ilk sarım işleminin yapıldığı alım silindiridir

PCL polimeri germe-çekme altında sünme davranışı göstermektedir. Bu uzama davranışı üretimde liflere tam germe-çekme uygulanamamasına neden olmakta, liflerde kalın yer ince yer problemi ve yüzey morfolojisinde düzensizlik görülmektedir (Selli ve diğer., 2020). Polimerin bu özelliğinin giderilmesi ve liflere tam germe-çekme uygulanabilmesi için germe-çekme işlem adımı modifikasyon yapılmıştır. Modifikasyon ilk olarak PCL_L_1 (DR=1) lifine offline germe- çekme işleminin uygulanması ile üretilen PCL_L_2 lifinde uygulanmış olup şematik gösterimi Şekil 3.75’de verilmiştir.



Şekil 3.75 Offline germe-çekme sisteminin şematik gösterimi. Monofilament PCL_L_1, ortadaki godet üzerinde godetin hareket yönüne ters olacak şekilde yönlenmiştir.

Ard germe-çekmenin uygulandığı bu üretimde lif 50 °C sıcaklığa ısıtılmış olan hava kanalından geçirilmiş, sarım silindirlerinden ikincisi üzerinde silindir dönme yönüne ters hareket edecek şekilde sarılmış ve sağlanan ek sürtünme ile liflerdeki sünme noktasının (necking point) yeri belirlenmiş ve durdurulmuştur (Şekil 3.76).



Şekil 3.76 PCL monofilament üretiminde germe-çekme işleminde uygulanan modifikasyon a) sünme noktasının ikinci godet üzerinde durdurulma noktası b) polimerin sünme davranışının optik mikroskop görüntüsü (X10 büyütme)

Germe-çekme işleminde uygulanan modifikasyonun offline germe-çekmede başarılı olmasının ardından online germe-çekme ile üretilen lifler için de aynı modifikasyon uygulanmış, tüm lifler ikinci godet üzerine silindirin dönme yönüne ters hareket edecek şekilde sarılmıştır.

3.4.3 Morfolojik Özellikler

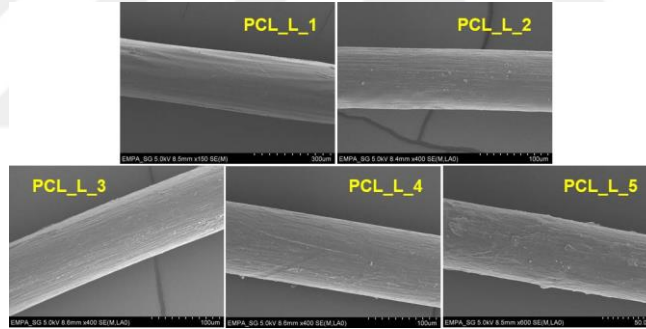
PCL polimerinden üretilen monofilamentler 59-192 µm arasında değişen lif çapına, 3,79-41,2 tex arasında değişen filament numarasına sahiptir (Tablo 3.26).

Tablo 3.26 PCL monofilamentlerin çapları ve filament numaraları

PCL lifi	Lif çapı (µm)	Filament no (tex)	Germe-Çekme	Germe-Çekme (DR)
PCL_L_1	192,3±1.9	41,2	germe-çekme yok	1
PCL_L_2	82,1±1.1	6,43	offline germe-çekme	7
PCL_L_3	91,6±0.6	7,65	online germe-çekme	6
PCL_L_4	92,4±1.3	7,65	online germe-çekme	6
PCL_L_5	59,0±0.7	3,79	online germe-çekme	6

Liflerin inceliği hem filament numarası hem de çap değeri üzerinden belirlenmiştir. Çap ölçümleri optik mikroskop ile gerçekleştirilmiş ve 20 adet ölçümün ortalaması alınmıştır. Monofilamentlerin filament numaraları çap ölçümleri ile uyumlu olup online germe çekme ile üretilmiş tüm lifler için 8 tex altındadır.

SEM mikroskobu ile yapılan analizlerde, başarılı bir şekilde üretilen ve çapı $<100 \mu\text{m}$ 'nin altında olan PCL monofilamentlerin (germe-çekme işlemi görmüş olan lifler) düzgün bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.77). PCL_L_5 lifi alım silindirin hızının yüksek olması nedeni ile diğer liflere göre daha pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Silindirin yüksek hızı, düze çıkışı sonrasında polimer eriyiğinde muhtemel bir düzgünsüzlüğe neden olmuş ve lif yüzeyinde yarıklar meydana gelmiştir. Bu durum online germe-çekme ile üretilen liflerde uniform yapıya sahip lif üretimi için alım silindir hızının 100 m/dak altında olmasının uygun olduğunu göstermektedir.



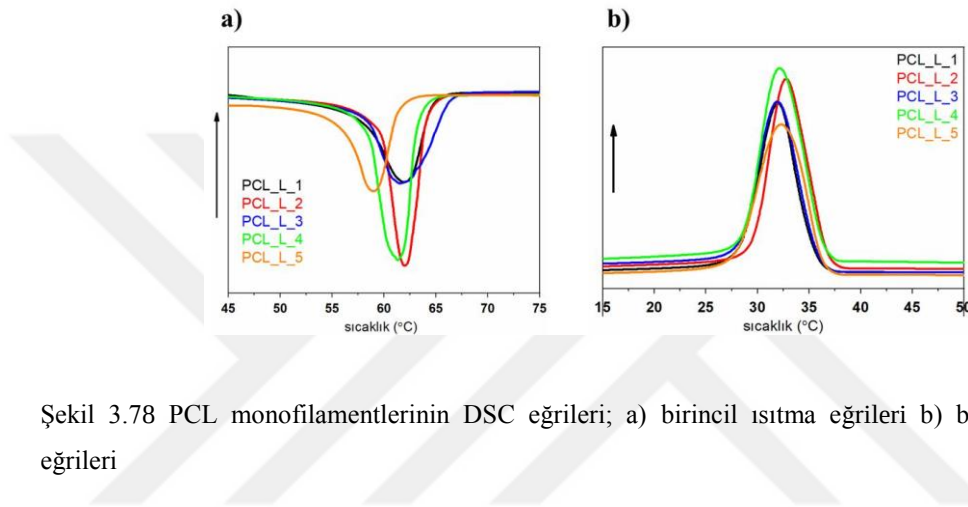
Şekil 3.77 Farklı germe-çekme oranları ile üretilen PCL monofilamentlerin SEM görüntüleri

3.4.4 Termal Özellikler

Erime ve Kristalizasyon Davranışı

PCL monofilamanetlerin erime ve kristalizasyon davranışı DSC analizi ile belirlenmiştir. PCL polimeri yüksek zincir esnekliğine bağlı olarak soğutma esnasında hızlı kristallenme davranışı göstermektedir (Zhuravlev, Schmelzer, Wunderlich, ve Schick, 2011). Diğer monofilamentler ile karşılaştırıldığında, PCL_L_3 lifinde görülen keskin olmayan erime piki bu lifin daha geniş bir kristal

boyut dağılımına ve daha az düzgün kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 3.78). Bu lif online germe-çekme işlemi görmüş diğer liflerden daha yüksek düze sıcaklığına (100 °C) sahiptir. Yüksek sıcaklığın etkisi ile lifin kristal yapı oluşturmak için daha fazla zamana sahip olduğu ve bu nedenle germe-çekme etkisi öncesinde düzensüz büyüyen bir kristal yapı geliştiği düşünülmektedir (Selli, Gooneie, Erdoğan, Hufenus ve Perret, 2020). DSC grafiklerinde ekzotermik ısı akışı yukarı yönlüdür.



Şekil 3.78 PCL monofilamentlerinin DSC eğrileri; a) birincil ısıtma eğrileri b) birincil soğutma eğrileri

DSC eğrilerinde gözlemlenen keskin pik yüksek kristalinite, düzenli kristal yapı, saflık ve aynı zamanda dar kristal yapı dağılımını ifade etmektedir (Menczel ve diğer., 2008). Germe-çekme oranı bir olan PCL_L_1 lifi de dahil olmak üzere tüm liflerin düzenli bir kristal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Liflerin erime sıcaklığı erime entalpisi kristalizasyon sıcaklığı ve kristalizasyon entalpisi değerleri Tablo 3.27’de verilmiştir.

Tablo 3.27 PCL monofilamentlerin DSC verileri

Monofilament	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)
PCL_L_1	61,9	69,9	31,9	59,3	50,1
PCL_L_2	62,1	76,6	32,8	66,7	54,9
PCL_L_3	61,5	78,3	31,9	63,2	56,1
PCL_L_4	61,4	77,2	32,1	68,0	55,3
PCL_L_5	58,9	72,2	32,8	61,5	51,8

Germe çekme uygulanmayan lif (PCL_L_1) ile kıyaslandığında, erime ve kristalizasyon sıcaklığında belirgin bir değişiklik görülmemesine rağmen kristalinite, erime ve kristalizasyon entalpisi değerlerinde germe çekme ile artış görülmüştür. Bu durum PCL polimerinin çekim esnasında düşük sıcaklıklarda bile kristallenme davranışından kaynaklıdır (Kelnar ve diğer., 2018). PCL_L_4 lifi PCL_L_3 lifi ile benzer üretim parametreleriyle üretilmiş sadece düze daha düşük sıcaklıklara ayarlanmıştır. PCL_L_3 ve PCL_L_4'ün kristalinite değerleri benzerdir. Bu durum düşük düze sıcaklığının kristallenme hızını negatif etkilemediğini göstermektedir. En yüksek germe-çekme oranına (DR=7) sahip olmasına rağmen PCL_L_2 lifinin kristalinite değeri online germe çekme uygulanan liflerin kristalinitesinden düşüktür. Ard germe-çekmede uygulanan düşük sarım hızlarının daha az çekirdeklenmiş kristal formlara sebep olması nedeni ile bu değer daha düşük olduğu düşünülmektedir. Ayrıca online germe uygulanmış lifler değerlendirildiğinde yüksek alım silindir hızının (PCL_L_5) kristaliniteyi arttırmadığı görülmüştür.

3.4.5 Mekanik Özellikler

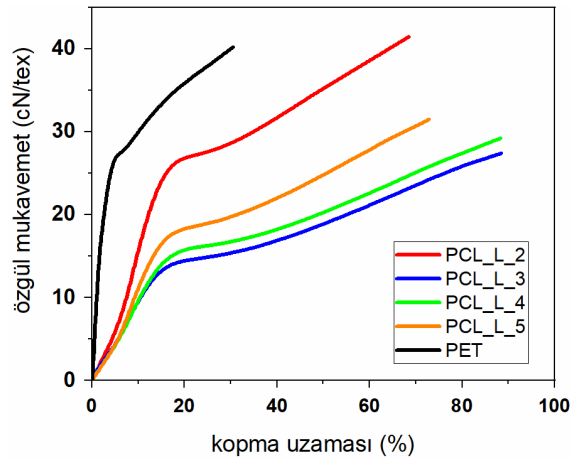
Germe çekme işlemi görmüş ve görmemiş tüm liflerin özgül mukavemet ve kopma uzaması değerleri Tablo 3.28'de özetlenmiştir. Ayrıca tabloda lif numaraları ve uygulanan germe çekme yöntemleri ile germe çekme oranları da verilmiştir.

Tablo 3.28 PCL monofilamentlerin mekanik özellikleri

Monofilament	Filament no (tex)	Germe-Çekme	Germe- çekme oranı (DR)	Özgül Mukavemet (cN/tex)	Kopma Uzaması (%)
PCL_L_1	41,2	germe-çekme yok	1	6,05±0,7	1224±82,5
PCL_L_2	6,43	offline germe-çekme	7	41,5±4,7	68,6±12,8
PCL_L_3	7,65	online germe-çekme	6	27,4±1,7	88,3±4,4
PCL_L_4	7,65	online germe-çekme	6	29,3±0,2	88,3±7,1
PCL_L_5	3,79	online germe-çekme	6	31,5±1,8	73,1±6,5

Germe-çekme işlemi uygulanan monofilamentlerin özgül mukavemet ve uzama değerleri sırasıyla 27-41 cN/tex ve % 68-88 değerleri arasındadır. Artan germe çekme oranı ile iyileşen moleküler oryantasyon içyapı analiz sonuçları ile uyumlu

olup germe çekme uygulanan liflerin daha yüksek özgül mukavemete sahip olduğu görülmüştür (Şekil 3.79). Offline germe çekme uygulanan lif (PCL_L_2) en yüksek özgül mukavemete (41,5 cN/tex), online germe çekme uygulanmış PCL_L_3 en düşük özgül mukavemete (27,4 cN/tex) sahiptir. Düze paketinde uygulanan 100 °C sıcaklıktan (PCL_L_3) 90 °C sıcaklığa (PCL_L_4) düşüş lif numaralarında ve çaplarında belirgin bir değişikliğe neden olmamış bu durumla bağlantılı olarak da mekanik özelliklerde bir değişiklik görülmemiştir. Monofilamentlerin mekanik özellikleri germe-çekme oranı 4,7, inceliği 6,9 tex, çapı 80 µm olan PET monofilament (Monosuisse AG, İsviçre) ile karşılaştırıldığında; PCL monofilamentlerin daha yüksek kopma uzaması değerine sahip olduğu görülmüştür. Offline germe-çekme işlemi (DR=7) gören PCL_L_2 lifinin özgül mukavemet değeri (41,5 cN/tex) PET monofilamentin özgül mukavemet değerine (40,3 cN/tex) yakındır. Online germe çekme uygulanan lifler arasında en ince filament olan PCL_L_5 (60 µm) en yüksek alım silindir hızının etkisi ile en yüksek mukavemet ve en düşük kopma uzamasına sahiptir. Yüksek alım silindir hızı molekül zincirlerinde öncül bir oryantasyona sebep olarak (zincirlerin uzamasını kısıtlayarak) lifte mukavemet artışı sağlamaktadır.

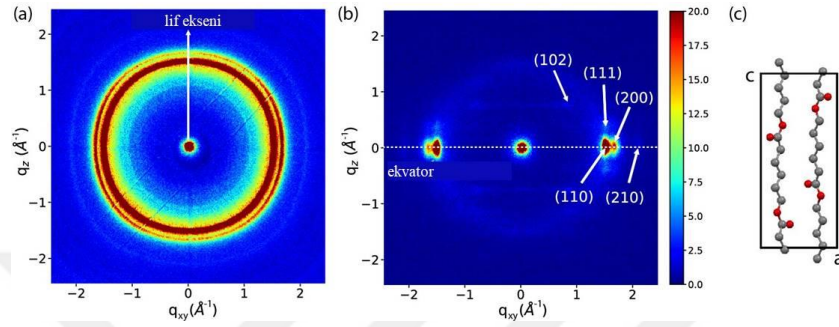


Şekil 3.79 PCL monofilamentlerin özgül mukavemet-uzama eğrileri

3.4.6 İçyapı Özellikleri

Şekil 3.80'de PCL_L_1 ve PCL_L_2 monofilamentlerinin WAXD difraksiyon desenleri verilmiştir. Şekil 3.80a'daki halkalar germe çekme işlemi uygulanmayan

lifin yarı kristalin yapıda olduğunu ve PCL kristallerinin rastgele oryante olduğunu göstermektedir. Germe çekme işlemi ile kristaller oryante hale gelmekte ve belirgin difraksiyon pikleri elde edilmektedir (Şekil 3.80b). Difraksiyon desenlerinde lif eksenine dikey yönde uzanmakta olup ekvator yatay yöndür. Lif eksenine dik yöndeki en baskın pikler sırası ile (110) ve (200) yüzey düzlemlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.80 Monofilamentlerin WAXD desenleri a) germe-çekme işlemi uygulanmamış PCL_L_1 b) germe-çekme oranı 7 olan monofilament PCL_L_2 c) PCL polimerinin birim hücresi (b-ekseni)

Üretilen PCL monofilamentlerin WAXD ve dar açı X-ray saçılım (SAXS) yöntemi ile içyapı analizinin yapıldığı çalışmamızda monofilamentlerin; amorf, yarı yönlenmiş ve tam yönlenmiş kristaller ve ayrıca kristallerin arasında yerleşim gösteren yüksek oryantasyona sahip kristal olmayan mezofaz form tespit edilmiştir. Yüksek mezofaz formu ($> \% 16$) ve yönlenmiş kristal yapı varlığında liflerin özgül mukavemet değerinde artış görülmüştür (Selli ve diğer., 2020). Bu çalışma ile çapları $100 \mu\text{m}$ 'nin altında yüzeyleri düzgün beş farklı PCL monofilament üretimi eriyikten lif çekim yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Germe çekme sisteminde uygulanan modifikasyon ile liflerin ikinci godet üzerinde ters yönde hareket etmesi sağlanarak PCL polimerinin uzama ile incelleme davranışı (sünme) kontrol altına alınmıştır. Germe çekme işleminin uygulanmasıyla filamentlerin kristalinitesinde gerilmeye bağlı kristalizasyon etkisi ile artış sağlanmıştır. Bunun yanı sıra mekanik özellikler incelendiğinde germe çekme oranının 7 olduğu offline üretimde lif eksenine iyi bir şekilde yönlenme sağlayan molekül zincirleri ile en yüksek özgül mukavemet değeri elde edilmiştir. Liflerin içyapı analizleri germe çekme ile yüksek yönlenmiş kristallerin oluştuğu lifin (PCL_L_2) en yüksek özgül mukavemet değeri ile uyumlu olacak şekilde en yüksek oryantasyona da sahip olduğu göstermiştir.

BÖLÜM DÖRT

SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Çevresel ve ekonomik anlamda önemi giderek artan biyobozunur polimerin ham madde olarak kullanımı son yıllarda hızlı bir artış göstermiştir. Medikal malzemelerden tarım ürünlerine geniş bir kullanım alanına sahip bu polimerler tekstil endüstrisinde de büyüme göstermektedir. Biyobozunur polimerlerden hazırlanan tekstil lifleri ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde, üretim parametrelerinin ve ürün özelliklerinin iyileştirilmesi gerekliliği ön plana çıkmaktadır. Ayrıca filamentlere ek fonksiyonel özellik kazandırılması ile pazar payının da arttırılabileceği öngörülmektedir. Dolayısı ile bu tez çalışmasında biyobozunur polimerlerden eriyikten lif çekim yöntemi kullanılarak tekstil liflerinin üretilebilirliğinin araştırılması ve üretilen bu liflere fonksiyonel özellik kazandırılması hedeflenmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında üç farklı biyobozunur polimerden lif ve katkı polimer üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim parametrelerinde yapılan değişiklikler ve katkı maddelerinin ilavesi ile biyobozunur liflerin fonksiyonel özellik kazanması sağlanmıştır. Katkı maddeleri ve yardımcı polimerler kullanılarak farklı enine kesitlere sahip lifler üretilmiş, ayrıca germe-çekme işleminde de modifikasyon uygulanmıştır. Lif üretimlerinin yanı sıra, farklı oranlarda fonksiyonel katkı maddelerinin ve işlem iyileştirici ajanların ilavesi ile katkılı polimerler üretilmiş ve bu katkılı polimerlerin özelliklerinin lif üretimleri üzerine etkisi analiz edilmiştir. Çalışmada PHBV polimeri kullanılarak katkısız ve işlem iyileştirici ajan katkılı eriyikten lif çekim denemeleri ve PHBV/PLA bikomponent lif üretimleri gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler ile germe-çekme işlemi uygulanmamış ve germe-çekme oranı 1,36 ile 1,66 değerleri arasında değişen biyobozunur lifler üretilmiştir. PHBV polimerinden ayrıca farklı oranlarda fonksiyonel katkı maddesi (α -selüloz ve TiO_2) ve plastikleştirici (PP ve TBC) içeren katkılı polimerler de üretilmiştir. P3HB polimeri ile yapılan katkılı polimer üretimlerinde ise plastikleştirici olarak TBC ve PCL kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca düşük erime noktasına sahip PCL polimerinden monofilament üretimi gerçekleştirilmiş olup, germe-çekme sisteminde uygulanan

modifikasyon ile liflerin özelliklerinde iyileşme sağlanmıştır. Yapılan bu çalışmanın sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

Çalışmanın birinci aşamasında PHBV polimerinden endüstriyel üretime uygun ve farklı özelliklere sahip eriyikten lif çekim cihazlarında katkısız lif üretim denemeleri gerçekleştirilmiştir. Farklı üretim parametrelerinin polimerin işlenebilirliği üzerine etkisi incelenmiş, üretilen monofilament ve multifilamentlerin morfolojik, termal ve içyapı özellikleri analiz edilmiştir. PHBV polimerinden katkısız lif üretimlerinde polimerin erime sıcaklığının maksimum 20 °C üzerindeki ekstrüzyon sıcaklıklarında çalışmak mümkün olmuş, PHBV filamentler düze çıkışında katılaşmayı takiben el ile toplanmıştır. Polimerin yavaş kristalizasyon hızına bağlı olarak alım silindiri üzerine yapışma problemi görülmüş olup bu nedenle liflere germe-çekme işlemi uygulanamamıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında PHBV polimerinden lif çekim denemelerine katkılı lif üretimleri ile devam edilmiştir. Katkısız lif üretimlerinde karşılaşılan işlem kısıtlarının engellenmesi ve ekstrüzyon sıcaklıklarını düşürmek (polimerin termal bozunma riskini azaltmak) amacı ile işlem iyileştirici katkı maddesi ilavesi gerçekleştirilmiştir. Farklı oranlarda (% 6 ve % 10) katkı maddesinin (3S modifier) ilavesi ile ekstrüzyon sıcaklıklarında 25 °C, düze sıcaklığında 15 °C azalma sağlanmıştır. Ekstrüzyon sıcaklıklarının düşürülmesi ile hem polimerin termal bozunmasını engellemek hem de geç soğuma problemini iyileştirmek hedeflenmiştir. Düşük sıcaklıklarda çalışmanın enerji tasarrufu sağlanması ile maliyetleri düşürmeye yardımcı olduğu da bilinmektedir. Üretimlerde düze çıkışında filament eriyik akışı iyileştirilmiş ve yüzeyi düzgün, çapı <270 µm'nin altında multifilamentler başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen katkılı biyobozunur filamentlere, katkısız üretimlerde karşılaşılan üretim kısıtlarının bu deneme üretimlerinde de görülmesi nedeniyle, germe-çekme işlemi uygulanamamıştır. Bu üretimlere işlem iyileştirici ajanın ilavesi ile farklı oranlarda hazırlanan katkılı polimerlerden lif üretimleri ile devam edilecek olup, germe-çekme işleminin uygulandığı lif üretimleri gerçekleştirilecektir. Germe-çekme işlemi uygulanan liflerde kristal yapının ve

oryantasyonun sağlanması ile mekanik özellikleri iyileştirilmiş tekstil filamentlerinin üretimi mümkün olacaktır.

Çalışmanın üçüncü aşamasında PHBV polimerinden üretilen liflerin fonksiyonelleştirilmesine, PLA polimerinin ikinci polimer olarak kullanıldığı bikomponent lif üretimleri ile devam edilmiştir. İki farklı düze tipinin (deniz/ada ve kabuk/öz) kullanıldığı üretimlerde sekiz farklı multifilament üretilmiştir. Deniz/ada düzesi ile üretilen liflere 1,36 ile 1,66 değerleri arasında değişen germe-çekme oranı uygulanmış ve özgül mukavemetleri 3,67-6,22 cN/tex arasında kopma uzaması değerleri 3,73-7,15 mm arasında değişen multifilamentler üretilmiştir. Üretim parametrelerinde yapılan modifikasyonlar ile lif içerisinde PHBV polimerinin miktarı değiştirilmiş ve deniz/ada düzesi ile üretilen PHBV_L_15 kodlu numunenin içeriğinde yaklaşık % 100 oranında PHBV polimeri olması sağlanmıştır. PLA polimerinin üretilen bu lifin (PHBV_L_15) yüzeyinde ince bir tabaka olarak yer aldığı ve böylece karakterizasyon testlerinde sadece PHBV polimerinin özelliklerinin analiz sonuçlarına yansıdığı görülmüştür. PLA polimerinin varlığında liflerin ısıl kararlılık ve mukavemet değerlerinde iyileşme görülmüştür. Çalışmada ikincil kristalizasyonun liflerin özelliklerine etkisi incelemek amacıyla termal özellikler ve mekanik özellikler belirli süre 25 °C sıcaklıkta bekletilmiş liflere de uygulanmıştır. İkincil kristalizasyon etkisinde tüm liflerin mukavemet değerlerinde azalma tespit edilmiştir. Özgül mukavemet değerindeki bu azalma PHBV polimer oranının yüksek olduğu liflerde en az düzeyde olup; PHBV_L_14 ve PHBV_L_15 lifleri için değerler sırası ile % 1,08 ve % 5,99 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar neticesinde ileriki çalışmalarda farklı enine kesitlerden oluşan ve ikincil polimerin uzaklaştırılabildiği (PHBV polimerini çözmeyen ikinci polimeri çözen) lif çekim denemelerine devam edilmesi planlanmaktadır.

Çalışmanın dördüncü aşamasında biyobozunur liflerin fonksiyonelleştirilmesi işlemine katkılı polimer üretimleri ile devam edilmiştir. Farklı oranlarda katkı maddeleri kullanılarak ekstruder ve karıştırıcıda hazırlanan bu katkılı polimerlerin özelliklerinin lif üretimine etkisi incelenmiştir. PHBV polimeri içerisine farklı oranlarda ilave edilen organik (α -selüloz) ve inorganik (TiO_2) katkı maddelerinin

varlığında, katkılı polimerlerin ısı kararlılık ve kompleks viskozite değerlerinde iyileşme görülmüştür. Bu durumun lif çekiminde işlenebilirliği arttıracığı düşünülmektedir. İleriki çalışmalarda fonksiyonel katkı malzemelerine yüzey modifikasyon işlemi yapılacak ve dispersiyon ajanlarının da ilavesi ile katkılı polimer üretimleri gerçekleştirilecektir.

Çalışmanın beşinci aşamasında katkılı polimer üretimlerine PHBV polimeri içerisine plastikleştirici katkı maddesi olarak PP polimeri ve TBC'nin farklı oranlarda ilavesi ile devam edilmiştir. Katkılı polimerlerin mikro karıştırıcıda hazırlandığı bu üretimlerde PHBV polimerinin oranı % 85 olarak sabit tutulmuştur. Termal ve reolojik özellikleri incelenen numunelerin tümünde plastikleştirici varlığında ısı kararlılıklarında iyileşme görülmüştür. Kristalizasyon sıcaklıklarında ve kristalleşme derecelerinde artış sağlanmış olup numunelerin erime sıcaklıklarında artış görülmemiştir. Polimer yapısında görülen ve lif çekiminde avantaj sağlayacak olan bu değişimlerin neticesinde ileriki çalışmalarda farklı oranlarda PP ve TBC içeren katkılı polimerler ile eriyikten lif çekim yöntemi kullanılarak filament üretimleri gerçekleştirilecektir.

Çalışmanın altıncı aşamasında katkılı polimer üretimleri PHA ailesi polimeri olan P3HB ile gerçekleştirilmiş, yapı içerisine katkı maddesi olarak PCL polimeri ve TBC ilave edilmiştir. Bu üretimlerde plastikleştiricilerin farklı oranlarda kullanılmasının yanısıra vida dönme hızında ve ekstrüzyon sıcaklarında değişiklik yapılmış ve bu değişikliklerin katkılı polimerlerin özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. P3HB polimerinden hazırlanan katkılı polimerlerin ekstrüzyonunda erime noktasının altındaki sıcaklıklarda (ekstrüzyon sıcaklığı 160 °C) çalışmak mümkün olmuştur. Numuneler termal bozunma olmaksızın renkte değişim görülmeden başarılı bir şekilde üretilmiştir. Katkılı polimer üretimleri ile kristalizasyon sıcaklıklarında artış sağlanmış, plastikleştiriciler varlığında ısı kararlılıkta iyileşme görülmüştür. Sağlanan avantajların yanısıra üretimlerde polimerin vida etrafına yapışması problemi görülmüştür. İleriki çalışmalarda P3HB polimerinin polidispersite indeksinin düşürüldüğü ve daha düşük molekül ağırlığına sahip polimer ile çalışılması planlanmaktadır.

Çalışmanın yedinci aşamasında düşük erime noktasına sahip biyobozunur PCL polimeri ile lif üretimleri gerçekleştirilmiştir. Monofilament yuvarlak düze ile yapılan üretimlerde inceliği 8 tex, çapı 100 µm'nin altında ince filamentlerin üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. PCL polimerinin yüksek uzama davranışı nedeniyle germe-çekme işleminde uzama ile incelme (sünme) davranışı görülmüş ve bu işlem kısıtı uygulanan modifikasyon ile giderilmiştir. Germe-çekme işlemi uygulanan PCL monofilamentlerin mekanik özellikleri incelendiğinde özgül mukavemet değerlerinin 27,4 cN/tex ile 41,5 cN/tex arasında, kopma uzaması değerlerinin ise % 69 ile % 88 arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu değerler benzer germe-çekme oranı ile üretilen PET monofilament ile karşılaştırıldığında PCL polimerinin özgün yapısı gereği daha yüksek kopma uzaması değerine sahip olduğu, PCL_L_2 lifinin özgül mukavemet değerinin PET monofilament ile benzer olduğu görülmüştür. PHA ailesi polimerleri ile karşılaştırıldığında işlenebilirliği ve ısı kararlılığı daha iyi olan PCL polimeri ile katkılı ve katkısız multifilament üretimlerinin ileriki çalışmalarda yapılması planlanmaktadır.

BÖLÜM BEŞ

ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında üretim sürecinde uygulanan modifikasyonlar ile biyobozunur liflerin fonksiyonelleştirilmesi sağlanmıştır. Farklı özelliklere sahip cihazlarda hazırlanan liflerin ve katkılı polimerlerin özellikleri analiz edilmiştir. Çalışmada lif üretiminde kullanılan eriyikten lif çekim cihazlarında, ayrıca katkılı polimerlerin üretiminde kullanılan ekstruder ve karıştırıcılarda üretim için gerekli polimer miktarı yüksektir (minimum 5000 gr). Bu durum kullanılacak polimerlerin ticari olarak yüksek miktarlarda tedarik edilmesi gerekliliğini doğurmaktadır. Bu nedenle çalışmada biyobozunur polimerlerden ticari olarak yüksek miktarda üretimi yapılanlar tercih edilmiştir. Farklı özelliklere sahip polimerler ile örneğin; düşük molekül ağırlığı, düşük polidispersite indeksi, farklı kopolimer oranı vb. denemeler gerçekleştirilememiştir. Farklı özelliklere sahip polimerlerin ticarileşmesi ile lif ve katkılı polimer üretim denemelerinde de farklı çalışmalar yapılabilmesi mümkün olacaktır.

Biyobozunur polimerler elde edildikleri ham madde kaynağına göre farklılık göstermektedir. Çevresel etkileri değerlendirildiğinde, çalışmada kullanılan PHA ailesi polimerlerinin avantajlı olduğu görülmektedir. Bu polimerlerin üretiminde diğer alternatif biyobozunur polimerlerin aksine tarım alanları kullanılmamaktadır. Artan Dünya nüfusu düşünüldüğünde tarım alanlarının gıda için kullanılması gerekliliği ön plandadır. Mısır, şeker kamışı vb. kaynaklardan üretilen biyobozunur polimerler gıda üretim alanlarını kullanmalarının yanısıra üretimlerinde ek su ve enerji maliyetine neden olmaktadır. Yapılan çalışmaların arttırılması ile PHA polimerlerinden malzeme üretiminin hem tekstil hem de diğer sektörlerde pazar payının arttırılması mümkün olacaktır. Diğer yandan sentetik PCL polimeri de üretim yöntemi olarak sahip olduğu avantajın yanısıra, işlenebilirliğinin ve mekanik özelliklerinin iyi olması nedeni ile yüksek üretim potansiyeline sahiptir. Polimerin tekstil endüstrisindeki ürün çeşitliliğinin arttırılması ile bu polimerin kullanımını medikal ürünlerin ötesine taşımak mümkün olacaktır.

Son yıllarda biyobozunur polimerler ile ilgili çalışmaların polimer özelliğinin sentez aşamasında iyileştirilmesi üzerine de yoğunlaştığı görülmektedir. Yapılan bu çalışmaların lif üretiminde karşılaşılan kısıtların engellenmesine yardımcı olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca biyobozunur tekstil lifi üretimlerinde yüksek üretim kapasitesine sahip, kimyasal kullanılmayan, eriyikten lif çekim yönteminin kullanılması ile biyobozunur tekstil liflerinin kullanım alanı genişleyecektir. Bu gelişmeler ileriki yıllarda biyobozunur tekstil liflerinin üretiminin artacağını göstermektedir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında biyobozunur polimerlerden endüstriyel kullanıma uygun niteliklerde tekstil liflerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışma üç farklı tipteki biyobozunur polimerlerden eriyikten lif çekim yöntemi ile tekstil lifi üretim deneme sonuçlarını içermektedir. Denemelerde üretim sırasında yapılan modifikasyonların etkisi ve her bir polimerden lif üretilebilirliğini etkileyen işlem parametreleri detaylı olarak incelenmiştir. Bu kapsamda lif üretimi aşamasında yapılan modifikasyonlar bilime özgün katkılar sağlamıştır. Özellikle yüzde yüz PHBV polimeri içeren lif üretebilmek için bikomponent lif üretiminde besleme hızlarında yapılan modifikasyon ve bu çalışmalar sonucu elde edilen yüzde yüze yakın PHBV polimerinden oluşan bikomponent lifler bilime yenilik getiren çalışmalardır. Ayrıca PCL polimerinden lif üretiminde sünmeyi engellemek için germe-çekme işleminde silindir üzerinde yapılan modifikasyon bilimsel olarak yeni bir yöntemdir. Uygulanan bu modifikasyon ile PCL monofilament özellikleri iyileştirilmiş ve mukavemetleri ticari PES liflerine yakın tekstil liflerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu modifikasyon germe-çekme işleminde sünme davranışı gösteren diğer polimerlere de uygulanabilecek bir yeniliktir. Çalışmada ayrıca mevcut üretim yöntemleri kullanılarak katkısız ve katkılı PHBV lifleri ile PHBV ve P3HB polimerlerinden katkılı polimer üretimleri de gerçekleştirilmiş ve üretilen bu katkılı polimerlerin lif çekimine uygunluğu araştırılmıştır. Çalışma sonuçları; bilime getirdiği özgün yeniliklerin yanı sıra, biyobozunur polimerlerden yapılacak malzeme üretimi araştırmalarına ve lif üretiminde faaliyet gösteren araştırmacı ve tekstil üreticilerinin biyobozunur liflerin geliştirilmesi ile ilgili ileriki çalışmalarına da katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Abeykoon, C., Kelly, A. L., Vera-Sorroche, J., Brown, E. C., Coates, P., Deng, J., ve diğeri. (2014). Process efficiency in polymer extrusion: correlation between the energy demand and melt thermal stability. *Applied Energy*, 135, 560-571.
- Akinmulewo, A. B., ve Nwinyi, O. C. (2019). Polyhydroxyalkanoate: a biodegradable polymer (a mini review). *Journal of Physics: Conference Series*, 1378, 1-12.
- Arakawa, K., Yokohara, T., ve Yamaguchi, M. (2007). Enhancement of melt elasticity for poly(3- hydroxybutyrate- co- 3- hydroxyvalerate) by addition of weak gel. *Journal of Applied Polymer Science*, 107 (2), 1321-1324.
- Arshad, K., ve Mujahid, M. (2011). *Biodegradation of textile materials*. Yüksek Lisans Tezi, The Swedish School of Textiles, İsveç.
- Artsis, M. I., Bonartsev, A. P., Iordanskii, A. L., Bonartseva, G. A., ve Zaikov, G. E. (2012). Biodegradation and medical application of microbial poly(3-hydroxybutyrate). *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 555 (1), 232-262.
- Arza, C. R., Jannasch, P., Johansson, P., Magnusson, P., Werker, A., ve Maurer, F. H. J. (2015). Effect of additives on the melt rheology and thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyric acid]. *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (15).
- Avella, M., Buzarovska, A., Errico, M. E., Gentile, G., ve Grozdanov, A. (2009). Eco-Challenges of bio-based polymer composites. *Materials*, 2 , 911-925.
- Averous, L., ve Pollet, E. (2012). Biodegradable polymers. In L. Averous ve E. Pollet (Ed.), *Environmental silicate nano-biocomposites, green energy and technology* içinde (13-39). Londra: Springer-Verlag.

- Azimi, B., Nourpanah, P., Rabiee, M., ve Arbab, S. (2014). Poly (ϵ -caprolactone) fiber: an overview. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 9 (3), 74-90.
- Babaarslan, O., ve Hacioğullari, S. Ö. (2013). Effect of fibre cross-sectional shape on the properties of POY continuous filaments yarns. *Fibers and Polymers*, 14 (1), 146-151.
- Babu, R. P., O'Connor, K., ve Seeram, R. (2013). Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress in Biomaterials*, 2 (8), 1-16.
- Bakry, A. M., Abbas, S., Ali, B., Majeed, H., Abouelwafa, M. Y., AhmedMousa, ve Liang, L. (2015). Microencapsulation of oils: a comprehensive review of benefits, techniques and applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15, 143-182.
- Barouti, G., Jaffredo, C. G., ve Guillaume, S. M. (2017). Advances in drug delivery systems based on synthetic poly(hydroxybutyrate) (co)polymers. *Progress in Polymer Science*, 73, 1-31.
- BASF (2015). *New sustainable PET fiber with 3S Modifier* (Broşür).
- BASF (2016). *3S Modifier technical information* (Broşür).
- Beslikas, T., Gigis, I., Goulios, V., Christoforides, J., Papageorgiou, G. Z., ve Bikiaris, D. N. (2011). Crystallization study and comparative in vitro-in vivo hydrolysis of PLA reinforcement ligament. *International Journal of Molecular Sciences*, 12 , 6597-6618.
- Bezwada, R. S., ve Jamiolkowski, D. D. (1993). Segmented copolymers of ϵ -caprolactone and glycolide for new absorbable monofilament sutures. *Proceedings of Transactions of the Society of Biomaterials*, 16, 40.

- Bezwada, R. S., Jamiolkowski D. D., Lee, I., Agarwal, V., Persivela, J., P., Trenka-Benthin, S., ve diğer. (1995). Monocryl® suture, a new ultra-pliable absorbable monofilament suture. *Biomaterials*, 16, 1141-1148.
- Bhardwaj, N., ve Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28 (3), 325-347.
- Bhardwaj, R., Mohanty, A. K., Drzal, L. T., Pourboghra, F., ve Misra, M. (2006). renewable resource-based green composites from recycled cellulose fiber and poly(3-hydroxybutyrate-3-hydroxyvalerate) bioplastic. *Biomacromolecules*, 7, 2044-2051.
- Bhat, G., ve Kandagor, V. (2014). Synthetic polymer fibers and their processing requirements. D. Zhang (Ed.), *Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers* içinde (3-30). İngiltere: The Textile Institute and Woodhead Publishing.
- BISFA. (2017). *Terminology of man-made fibres*. <https://www.bisfa.org/wp-content/uploads/2018/06/2017-BISFA-Terminology-final.pdf>.
- Bokobza, L. (2017). Spectroscopic techniques for the characterization of polymer nanocomposites: a review. *Polymers*, 10 (7), 1-21.
- Braga, N. F., Silva, A. P., Arantes, T. M., Lemes, A. P., ve Cristovan, F. H. (2018). Physical–chemical properties of nanocomposites based on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and titanium dioxide nanoparticles. *Materials Research Express*, 5 (1), 015303.
- Brunel, D. G., Pachekoski, W. M., Dalmolin, C., ve Agnelli, J. A. M. (2014). Natural additives for poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)-PHBV: effect on mechanical properties and biodegradation. *Materials Research*, 17 (5), 1145-1156.

- Bruzaud, S., ve Bourmaud, A. (2007). Thermal degradation and (nano)mechanical behavior of layered silicate reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites. *Polymer Testing*, 26 (5), 652-659.
- Bugnicourt, E., Cinelli, P., Lazzeri, A., ve Alvarez, V. (2014). Polyhydroxyalkanoate (PHA): review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. *Express Polymer Letters*, 8 (11), 791-808.
- Buzarovska, A., Grozdanov, A., Avella, M., Gentile, G., ve Errico, M. (2009). Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/titanium dioxide nanocomposites: a degradation study. *Journal of Applied Polymer Science*, 114 (5), 3118-3124.
- Cai, Y., Lv, J., ve Feng, J. (2012). Spectral characterization of four kinds of biodegradable plastics: poly(lactic acid), poly(butylene adipate-co-terephthalate), poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) with FTIR and Raman spectroscopy. *Journal of Polymers and the Environment*, 21 (1), 108-114.
- Carrasco, F., Dionisi, D., Martinelli, A., ve Majone, M. (2006). Thermal stability of polyhydroxyalkanoates. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(3), 2111-2121.
- CEN (2020). *Bio-based products*. 10 Haziran 2020, <https://www.cen.eu/work/areas/chemical/biobased/Pages/default.aspx>
- Chan, C. M., Vandi, L.-J., Pratt, S., Halley, P., Richardson, D., Werker, A., ve Laycock, B. (2017). Composites of wood and biodegradable thermoplastics: a review. *Polymer Reviews*, 58 (3), 444-494.
- Charuchinda, A., Molloy, R., Siripitayananon, J., Molloy, N., ve Sriyai, M. (2003). Factors influencing the small-scale melt spinning of poly(ϵ -caprolactone) monofilament fibres. *Polymer International*, 52 (7), 1175-1181.

- Chellamani, K. P., Balaji, R. S. V., Veerasubramanian, D., ve Sudharsan, J. (2014). Wound healing ability of herbal drug incorporated PCL (poly(ϵ -caprolactone)) wound dressing. *Journal of Academia and Industrial Research*, 2 (11), 622-626.
- Chen, G. Q. (2009). A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry. *Chemical Society Reviews*, 38, 2434-2446.
- Chen, L., Xu, J., ve Qin, Z. Y. (2014). Crystallisation and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)/polypropylene blends. *Materials Research Innovations*, 18, 844-853.
- Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Hai, Y., Zhang, M., ve Chen, P. (2011). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*, 18 (2), 433-442.
- Chieng, B., Ibrahim, N., Yunus, W., Hussein, M., Then, Y., ve Loo, Y. (2014). Effects of graphene nanoplatelets and reduced graphene oxide on poly(lactic acid) and plasticized poly(lactic acid): a comparative study. *Polymers*, 6 (8), 2232-2246.
- Chung, C. I. (2000). Physical description of single-screw extrusion. *Extrusion of polymers* (2) içinde (13-57). M $\ddot{u}$ nih: Hanser Publications.
- Corbion. (2016). *PLA PDS Luminy L130 product data (Broş $\ddot{u}$ r)*.
- Corbion. (2019). *PLA Luminy L130 processing guide (Broş $\ddot{u}$ r)*.
- Çallıoğlu, F. C. (2013). Silindirli elektro lif çekim yöntemi ile nano lif üretimi. *Tekstil ve Mühendis*, 20 (91), 35-49.
- Dahl, M., Liu, Y., ve Yin, Y. (2014). Composite titanium dioxide nanomaterials. *Chemical Reviews*, 114, 9853-9899.

- Devaux, E. (2014). Understanding the behaviour of synthetic polymer fibres during spinning. D. Zang (Ed.), *Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers içinde* (31-47). İngiltere: The Textile Institute and Woodhead Publishing.
- Diez-Pascual, A. M., Diez.Vicente, A. L. (2014). ZnO-reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) bionanocomposites with antimicrobial function for food packaging. *ACS Applied Materials& Interfaces*, 6 (12), 9822–9834.
- Dochia, M., ve Sirghie, C. (2012). Cotton fibres. M. R. Kozlowski (Ed.), *Handbook of natural fibres volume 1: Types, properties and factors affecting breeding and cultivation içinde* (11-23). İngiltere: Woodhead Publishing.
- Domínguez-Díaz, M., ve Romo-Urbe, A. (2012). Viscoelastic behavior of biodegradable polyhydroxyalkanoates. *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*, 1 (4), 214-220.
- Duangphet, S., Szegda, D., Song, J., ve Tarverdi, K. (2013). The effect of chain extender on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate): thermal degradation, crystallization, and rheological behaviours. *Journal of Polymers and the Environment*, 22 (1), 1-8.
- East, A. J. (2004). Polyester fibres. J. E. McIntyre (Ed.), *Synthetic fibres: nylon, polyester, acrylic, polyolefin içinde* (95-157). İngiltere: Woodhead Publishing.
- Edwards, S. L., Mitchell, W., Matthews, J. B., Ingham, E., ve Russell, S. J. (2004). Design of nonwoven scaffold structures for tissue engineering of the anterior cruciate ligament. *AUTEX Research Journal*, 4 (2), 86-94.
- El-Hadi, A., Schnabel, R., Straube, E., Müller, G., ve Riemschneider, M. (2002). Effect of melt processing on crystallization behavior and rheology of poly(3-

- hydroxybutyrate) (PHB) and its blends. *Macromolecular Materials and Engineering*, 287, 363-372.
- Eldridge M. Mount, I. (2011). Extrusion Processes. M. Kurtz (Ed). *Applied plastics engineering handbook* içinde (227-266). Amerika Birleşik Devletleri: William Andrew.
- Erceg, M., Kovačić, T., ve Klarić, I. (2005). Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. *Polymer Degradation and Stability*, 90 (2), 313-318.
- Erdem, N., Cireli, A. A., ve Erdogan, U. H. (2009). Flame retardancy behaviors and structural properties of polypropylene/nano-SiO₂ composite textile filaments. *Journal of Applied Polymer Science*, 111 (4), 2085-2091.
- Erdoğan, Ü. H., Duran, H., ve Selli, F. (2019). Recycling of cellulose from vegetable fiber waste for sustainable industrial applications. *Industria Textila*, 70 (1), 37-41.
- Ethicon (2018). MONOCRYL (poliglecaprone 25) Suture, (b.t.). 1 Eylül 2018. <https://www.ethicon.com/emea/products/wound-closure/absorbable-sutures/monocryl-poliglecaprone-25-suture>
- European Commission (2015). *Closing the loop: commission adopts ambitious new circular economy package to boost competitiveness, create jobs and generate sustainable growth*. 5 Ağustos 2018. http://europa.eu/rapid/press-release_IP-15-6203_en.htm
- European Plastics. (2018). *Environmental communication guide*. https://docs.european-bioplastics.org/publications/EUBP_Environmental_communications_guide.pdf

- Falkiewicz-Dulik, M., Janda, K., ve Wypych, G. (2015). Mechanism and kinetics. *Handbook of biodegradation, biodetroration, and biostabilization* içinde (75-97). Toronto: ChemTech Publishing.
- Farrington, D. W., Lunt, J., Davies, S., ve Blackburn, R. S. (2006). Poly(lactic acid) fibers. R. S. Blackburn (Ed.), *Biodegradable and sustainable fibres* içinde (191-220): Amerika Birleşik Devletleri: Woodhead Publishing.
- Favaro, L., Basaglia, M., ve Casella, S. (2019). Improving polyhydroxyalkanoate production from inexpensive carbon sources by genetic approaches: a review. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 13 (1), 208-227.
- Formela, K., Zedler, L., Hejna, A., ve Tercjak, A. (2018). Reactive extrusion of bio-based polymer blends and composites—current trends and future developments. *Express Polymer Letters*, 12 (1), 24-57.
- Formhals, A. (1934). Process and apparatus for preparing artificial threads. US1975504A. Amerika Birleşik Devletleri.
- Freiera, T., Kunze, C., Nischan, C., Kramer, S., Sternberg, K., Sass, M., ve diğer. (2002). In vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patchbased on poly(3-hydroxybutyrate). *Biomaterials*, 23, 2649–2657.
- Fujishima, A., Rao, T. N., ve Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1 (1), 1-21.
- Furuhashi, Y., Imamura, Y., Jikihara, Y., ve Yamane, H. (2004). Higher order structures and mechanical properties of bacterial homo poly(3-hydroxybutyrate) fibers prepared by cold-drawing and annealing processes. *Polymer*, 45 (16), 5703-5712.

- Furuhashi, Y., Ito, H., Kikutani, T., Yamamoto, T., Kimizu, M., ve Cakmak, M. (1998). Structural analysis of poly(3-hydroxybutyrate-co-3 hydroxyvalerate) fibers prepared by drawing and annealing processes. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 36, 2471–2482.
- Garlotta, D. (2001). A literature review of poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9 (2), 63-84.
- Gasmi, S., Hassan, M. K., ve Luyt, A. S. (2019). Crystallization and dielectric behaviour of PLA and PHBV in PLA/PHBV blends and PLA/PHBV/TiO₂ nanocomposites. *Express Polymer Letters*, 13 (2), 199-212.
- Ghanbarzadeh, B., ve Almasi, H. (2013). Biodegradable polymers. R. Chamy (Ed.) *Biodegradation-life of science içinde* (141-185). Rijeka, Croatia: IntechOpen.
- Ghosh, P. (2004). Composites: unique blends providing modern structural materials. *Fibre Science and Technology*. Hindistan: McGraw-Hill Education.
- Giita Silverajah, V. S., Ibrahim, N. A., Yunus, W. M., Hassan, H. A., ve Woei, C. B. (2012). A comparative study on the mechanical, thermal and morphological characterization of poly(lactic acid)/epoxidized palm oil blend. *International Journal of Molecular Sciences*, 13 (5), 5878-5898.
- Godwin, A. D. (2011). Plasticizers. *Applied plastics engineering handbook içinde* (487-501). İngiltere: William Andrew.
- Goldberg, D. (1995). A review of the biodegradability and utility of poly(caprolactone). *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 3 (2), 61-67.
- Goncalves, S. P. C., Martins-Franchetti, S. M., ve Chinaglia, D. L. (2009). Biodegradation of the films of PP, PHBV and its blend in soil. *Journal of Polymer Environmental*, 17, 280-285.

- Göktepe, F., ve Mülayim, B. B. (2015). Nanofiber yarn production methods by electrospinning. *Tekstil ve Mühendis*, 22 (99), 51-67.
- Grossen, P., Witzigmann, D., Sieber, S., ve Huwyler, J. (2017). PEG-PCL-based nanomedicines: A biodegradable drug delivery system and its application. *Journal of Controlled Release*, 260, 46-60.
- Gunaratne, L. M. W. K., ve Shanks, R. A. (2005). Multiple melting behaviour of poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) using step-scan DSC. *European Polymer Journal*, 41 (12), 2980-2988.
- Gupta, B., Geeta, ve Ray, A. R. (2012). Preparation of poly(ϵ -caprolactone)/poly(ϵ -caprolactone-co-lactide) (PCL/PLCL) blend filament by melt spinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 123, 1944-1950.
- Gupta, B., Revagade, N., ve Hilborn, J. (2007). Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Progress in Polymer Science*, 32 (4), 455-482.
- Gupta, V. B. (1997). Solution-spinning processes. V. B. Gupta ve V. K. Kothari (Ed.), *Manufactured fibre technology* içinde (124-138). Hindistan: Springer.
- Gupta, V. B., ve Bhuvanesh, Y. C. (1997). Basic principles of fluid flow during fibre spinning. V. B. Gupta ve V. K. Kothari (Ed.), *Manufactured fibre technology* içinde (31-65). Hindistan: Springer.
- Gutarowska, B., Stawski, D., Skóra, J., Herczyńska, L., Pielech-Przybylska, K., Połowiński, S., ve Krucińska, I. (2014). PLA nonwovens modified with poly(dimethylaminoethyl methacrylate) as antimicrobial filter materials for workplaces. *Textile Research Journal*, 85 (10), 1083-1094.

- Hagewood, J. (2014). Technologies for the manufacture of synthetic polymer fibers. D. Zhang (Ed.), *Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers* içinde (48-72). İngiltere: Woodhead Publishing.
- Hellenic Petroleum (2002). *ECOLEN HZ40S Polypropylene homopolymer resin* (Broşür).
- Hergeth, H. A. (1999). *Synthetic fibers machines and equipment, manufacture, properties_handbook for plant engineering, machine design, and operation*. Münih: Hanser Publications.
- Hearle, J. W. S. (2009). Fibre structure: its formation and relation to performance. S. J. Eichorn, J. W. S. Hearle, M. Jaffe, ve T. Kikutani (Ed.), *Handbook of textile fibre structure volume 1: fundemantals and manufactured polymer fibres* içinde (3-21). İngiltere: Woodhead Publishing.
- Hesami, M., ve Jalali-Arani, A. (2017). Cold crystallization behavior of poly(lactic acid) in its blend with acrylic rubber; the effect of acrylic rubber content. *Polymer International*, 66 (11), 1564-1571.
- Hinuber, C., Haussler, L., Vogel, R., Brunig, H., Heinrich, G., ve Werner, C. (2011). Hollow fibers made from a poly(3-hydroxybutyrate)/poly-ε-caprolactone blend. *Express Polymer Letters*, 5 (7), 643-652.
- Hinüber, C., Häussler, L., Vogel, R., Brünig, H., ve Werner, C. (2010). Hollow Poly(3-hydroxybutyrate) Fibers produced by melt spinning. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295 (6), 585-594.
- Holmes, P. A. (1985). Applications of PHB-a microbially produced biodegradable thermoplastic. *Physics in Technology*, 16, 32-36.

- Hu, G. H. (2001). Reactive polymer processing: fundamentals of REX. K. H. J. Buschow, M. C. Flemings, R. W. Cahn, B. Ilchner, S. Mahajan, E. J. Kramer, ve P. Veyssi re (Ed.), *Encyclopedia of materials: science and technology* (2) içinde (8049-8057). İngiltere: Pergamon
- Hufenus, R., Reifler, F. A., ve Fernandez-Ronco, M. P. (2015). *Molecular orientation in melt-spun P3HB fibers*. Proceedings of The Fiber Society,  in.
- Hufenus, R., Reifler, F. A., Fern andez-Ronco, M. P., ve Heuberger, M. (2015). Molecular orientation in melt-spun poly(3-hydroxybutyrate) fibers: effect of additives, drawing and stress-annealing. *European Polymer Journal*, 71, 12-26.
- Hufenus, R., Reifler, F. A., Maniura-Weber, K., Spierings, A., ve Zinn, M. (2012). Biodegradable bicomponent fibers from renewable sources: melt-spinning of poly(lactic acid) and poly[(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 296 (1), 75-84.
- Hufenus, R., ve Yan, Y. (2018). Fiber melt-spinning. *Encyclopedia polymers and composites*, under review.
- Ienczak, J. L., ve Aragao, G. M. F. d. (2011). Biotechnologically produced biodegradable polymers. A. Lendlein ve A. Sisson (Ed.). *Handbook of biodegradable polymers* içinde (23-38). Singapur: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA.
- Ikada, Y., ve Tsuji, H. (2000). Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromolecules Rapid Communications*, 21(3), 117-132.
- Iwata, T. (2015). Biopolyesters. S. Kobayashi ve K. M ullen (Ed.), *Encyclopedia of polymeric nanomaterials* içinde (184-190). Berlin: Springer.

- Izumi, C. M. S., ve Temperini, M. L. A. (2010). FT-Raman investigation of biodegradable polymers: poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Vibrational Spectroscopy*, 54 (2), 127-132.
- Jaffe, M., ve East, A. J. (2007). Polyester fibers. M. Lewin (Ed.), *Handbook of fiber chemistry* (3) içinde (1-30). Amerika Birleşik Devletleri: Taylor&Francis.
- Jia, S., Yu, D., Zhu, Y., Wang, Z., Chen, L., ve Fu, L. (2017). Morphology, crystallization and thermal behaviors of PLA-based composites: wonderful effects of hybrid GO/PEG via dynamic impregnating. *Polymers*, 9 (10), 528.
- Jirsak, O., Sanetnik, F., Lukas, D., Kotek, V., Martinova, L., ve Chaloupek, J. (2005). A method of nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the method. WO2005024101A1. Liberec, Çekya
- Jirsak, O., Sysel, P., Sanetnik, F., Hruza, J., ve Chaloupek, J. (2010). Polyamic acid nanofibers produced by needleless electrospinning. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 1-6.
- Jun, D., Guomin, Z., Mingzhu, P., Leilei, Z., Dagang, L., ve Rui, Z. (2017). Crystallization and mechanical properties of reinforced PHBV composites using melt compounding: Effect of CNCs and CNFs. *Carbohydrate Polymers*, 168, 255-262.
- Jungbunzlauer. (2008). *Tributyl citrate, Citrofol BI material safety data sheet* (Broşür). Univar AG, İsviçre.
- Kara, Ş., Erdogan, Ü. H., ve Erdem, N. (2012). Effect of polypropylene fiber cross sectional shapes on some structural/mechanical fiber properties and compressibility behaviour of plain knitted fabrics. *Fibers and Polymers*, 13 (6), 790-794.

Karayegen, G. (2016). *Elektrik eğirme yontemini kullanarak nanofiberlerin elektrik alan ile yonlendirme olasılığının arastırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Başkent Üniversitesi, Ankara.

Kelnar, I., Zhigunov, A., Kapralkova, L., Fortelny, I., Dybal, J., Kratochvil, J., Khunova, V. (2018). Facile preparation of biocompatible poly (lactic acid)-reinforced poly(epsilon-caprolactone) fibers via graphite nanoplatelets -aided melt spinning. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 84, 108-115.

Kharchenko, S. B., Migler, K. B., ve Hatzikiriakos, S. G. (2005). Conventional polymer processing additives. S. G. Hatzikiriakos ve K. B. Migler (Ed.). *Polymer processing instabilities control and understanding*. Amerika Birleşik Devletleri: Marcel Dekker.

Kikutani, T. (2016). Progress in Fiber Spinning Technology. The Society of Fiber Science and Technology, Japan (Ed.), *High-performance and specialty fibers concepts, technology and modern applications of man-made fibers for the future* içinde (49-66). Japonya: Springer.

Kjeldsen, A., Price, M., Lilley, C., ve Guzniczak, E. (2018). *A Review of standards for biodegradable plastics*.
<https://bioplasticsnews.com/wp-content/uploads/2019/07/review-standards-for-biodegradable-plastics-IBioIC.pdf>

Koçhan, C., Selli, F., ve Erdoğan, Ü. H. (2020). Using mussel shell wastes as an additive for the production of thermally improved polypropylene composite monofilaments. *The Journal of the Textile Insitute*. 1-8.

Koller, M. (2018). Biodegradable and biocompatible polyhydroxy-alkanoates (PHA): auspicious microbial macromolecules for pharmaceutical and therapeutic applications. *Molecules*, 23, 362.

- Koning, G. J. M., Scheeren, A. H. C., Lemstra, P. J., Peeters, M., ve Reynaers, H. (1994). Crystallization phenomena in bacterial poly[(R)-3-hydroxybutyrate]: 3. Toughening via texture changes. *Polymer*, 35 (21), 4598-4605.
- Kozłowski, R. M., ve Mackiewicz-Talarczyk, M. (2020). Introduction to natural textile fibres. R. M. Kozłowski ve M. Mackiewicz-Talarczyk (Ed.), *Handbook of natural fibres; types, properties and factors affecting breeding and cultivation* (2) içinde (1-13). İngiltere: Woodhead Publishing.
- Krikštanavičienė, K., Stanys, S., ve Jonaitienė, V. (2014). Comparative investigation of mechanical–physical characteristics of biodegradable and non-degradable yarns. *Autex Research Journal*, 14 (2), 61-72.
- Kumar, V., Kumar, S., ve Singh, D. (2020). Microbial polyhydroxyalkanoates from extreme niches: bioprospection status, opportunities and challenges. *International Journal of Biological Macromolecules*, 147, 1255-1267.
- Kunasundari, B., ve Sudesh, K. (2011). Isolation and recovery of microbial polyhydroxyalkanoates. *Express Polymer Letters*, 5 (7), 620-634.
- Labet, M., ve Thielemans, W. (2009). Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chemical Society Reviews*, 38 (12), 3484-3504.
- Larsson, M., Markbo, O., ve Jannasch, P. (2016). Melt processability and thermomechanical properties of blends based on polyhydroxyalkanoates and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *RSC Advances*, 6 (50), 44354-44363.
- Lee, I. S., Kwon, O. H., Meng, W., Kang, I., ve Ito, Y. (2004). Nanofabrication of microbial polyester by electrospinning promotes cell attachment. *Macromolecular Research*, 12 (4), 374-378.

- Lemoigne, M. (1927). Études sur l'autolyse microbienne origine de l'acide boxybutyrique formé par autolyse. *Annales de l'Institut Pasteur*, 41, 148-165.
- Lenzing. (2019). *The sustainability strategy of the Lenzing Group*. https://www.lenzing.com/index.php?type=88245&tx_filedownloads_file%5bfileName%5d=fileadmin/content/PDF/04_Nachhaltigkeit/Broschueren/EN/focus_paper_sustainability_strategy_EN.pdf
- Lewin, M. (2006). *Handbook of fiber chemistry (3)*. Amerika Birleşik Devletleri: Taylor&Francis.
- Li, L., Frey, M., ve Browning, K. J. (2010). Biodegradability study on cotton and polyester. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 5 (4), 42-53.
- Li, L., Huang, W., Wang, B., Wei, W., Gu, Q., ve Chen, P. (2015). Properties and structure of poly lactide/poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PLA/PHBV) blend fibers. *Polymer*, 68, 183-194.
- Lin, C. A. (2008). Manufacture of Polyester Fibres. B. L. Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi, ve B. Gupta (Ed.). *Polyesters and polyamides* içinde (62-95). Amerika Birleşik Devletleri: Woodhead Publishing.
- Liu, W. J., Yang, H. L., Wang, Z., Dong, L. S., ve Liu, J. J. (2002). Effect of nucleating agents on the crystallization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (9), 2145-2152.
- Long, Y., Yan, X., Wang, X., Zhang, J., ve Yu, M. (2019). Electrospinning: The setup and procedure. B. Ding, X. Wang ve J. Yu (Ed.). *Electrospinning: Nanofabrication and Applications* içinde (21-52): Elsevier.

- Lu, J., Liu, Y., Hu, Z., Xiang, H., Zhou, Z., Sun, B., ve diğer. (2019). A study on the radial difference of PLA monofilament. *Physics and Techniques of Ceramic and Polymeric Materials. CMC 2018. Springer Proceedings in Physics*, 216, 141-153.
- Luo, M. R. (2015). CIELAB. R. Shamey (Ed.), *Encyclopedia of color science and technology* içinde (1-7). Berlin: Springer.
- Madison, L. L., ve Huisman, G. W. (1999). Metabolic engineering of poly(3-hydroxyalkanoates): from DNA to plastic. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 63 (1), 21-53.
- Martino, L., Berthet, M.-A., Angellier-Coussy, H., ve Gontard, N. (2015). Understanding external plasticization of melt extruded PHBV-wheat straw fibers biodegradable composites for food packaging. *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (10).
- Massardier-Nageotte, V., Pestre, C., Cruard-Pradet, T., Bayard, R., ve Bayard, R. (2006). Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 91 (3), 620-627.
- Mehta, R., Kumar, V., Bhunia, H., ve Upadhyay, S. N. (2005). Synthesis of poly(Lactic Acid): a review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 45 (4), 325-349.
- Mencik, P., Prikryl, R., Stehnova, I., Melcova, V., Kontarova, S., Figalla, S., ve diğer (2018). Effect of selected commercial plasticizers on mechanical, thermal, and morphological properties of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(lactic acid)/plasticizer biodegradable blends for three-dimensional (3D) print. *Materials*, 11 (10), 1893.
- Menczel, J. D., Judovits, L., Prime, R. B., Bair, H. E., Reading, M., ve Swier, S. (2008). Differential scanning calorimetry (DSC). J. D. Menczel ve R. B. Prime

- (Eds), *Thermal analysis of polymers, fundamentals and applications* içinde (7-241). Amerika Birleşik Devletleri: John Wiley & Sons, Inc.
- Mezghhani, K., ve Spruiell, J. E. (1998). High Speed Melt Spinning of Poly(L-lactic acid) Filaments. *Journal of polymer science: part B: polymer physics*, 36, 1005-1012.
- Mitrus, M., Wojtowicz, A., ve Moscicki, L. (2009). Biodegradable polymers and their practical utility. L. P. B. M. Janssen ve L. Moscicki (Ed.), *Thermoplastic starch: a green material for various industries* içinde (1-34). Almanya: WILEY-VCH Verlag
- Mittal, V., Akhtar, T., ve Matsko, N. (2015). Mechanical, thermal, rheological and morphological properties of binary and ternary blends of PLA, TPS and PCL. *Macromolecular Materials and Engineering*, 300 (4), 423-435.
- Mochizuki, M., Nakayama, K., Qian, R., Jiang, B.-Z., Hiram, M., Hayashis, T., ve diğer. (1997). Studies on biodegradable poly(hexano-6-Lactone) fibers 1. structure and properties of drawn poly(hexano-6-Lactone) fibers. *Pure and Applied Chemistry*, 69 (12), 2567-2575.
- Mofokeng, J. P., ve Luyt, A. S. (2015). Morphology and thermal degradation studies of melt-mixed poly(hydroxybutyrate-co-valerate) (PHBV)/poly(ϵ -caprolactone) (PCL) biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO₂ as filler. *Journal of Materials Science*, 50 (10), 3812-3824.
- Mohantya, A. K., Misra, M., ve Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites. *Macromolecular Material Engineering*, 276 (277), 1-24.
- Morton, W. E., ve Hearle, J. W. S. (2008). *Physical properties of textile fibres* (4). Amerika Birleşik Devletleri: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC.

- Mukhopadhyay, S. (2014). Bi-component and bi-constituent spinning. D. Zhang (Ed.), *Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers içinde (113-127)*. İngiltere: The Textile Institute and Woodhead Publishing
- Murase, S., Kudo, K., ve Hirami, M. (1991). Fiber formation by high speed spinning under high stress. *Proceedings of the Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 47, 161-169.
- Müller, R. J. (2002). Biodegradability of polymers regulations and methods for testing. *Biopolymers online*, 365-374.
- Naeimirad, M., Zadhoush, A., Koteck, R., Neisiany, R. E., Khorasani, S. N., ve Ramakrishna, S. (2018). Recent advances in core/shell bicomponent fibers and nanofibers: A review. *Journal of Applied Polymer Science*, 135 (21), 46265.
- Naira, L. S., ve Laurencin, C. T. (2007). Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in Polymer Science*, 32 , 762-798.
- Naphade, R., ve Jog, J. (2012). Electrospinning of PHBV/ZnO membranes: structure and properties. *Fibers and Polymers*, 13 (6), 692-697.
- NASA (2020). *Climate change: how do we know?*. 15 Nisan 2020, <https://climate.nasa.gov/evidence/>
- Natta, F. J. V., Hill, J. W., ve Carothers, W. H. (1934). Studies of polymerization and ring formation. XXIII.1 ϵ -caprolactone and its polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 56 (2), 455-457.
- Nova Institute (2013). Market study and database on bio-based polymers in the world capacities, production and applications: status quo and trends towards 2020. 20 Ocak 2020, <http://bio-based.eu/media/edd/2014/09/14-09-17-Market-Study-on-Bio-based-Polymers-short-version.pdf>

Nova Institute (2016). Market study on bio-based polymers. *Chemical Fibers International*, September 2016, 21-22.

Ohkoshi, Y. (2009). Melt spinning and other techniques for the production of nanofibres and microfibres. S.J. Eichhorn, J.W.S. Hearle, M. Jaffe ve T. Kikutani (Ed.). *Handbook of textile fiber structure* içinde (484-490). Amerika Birleşik Devletleri: Woodhead Publishing

Oner, M., ve Ilhan, B. (2016). Fabrication of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biocomposites with reinforcement by hydroxyapatite using extrusion processing. *Materials Science and Engineering: C*, 65, 19-26.

Organ, S. J., ve Barham, P. J. (1991). Nucleation, growth and morphology of poly(hydroxybutyrate) and its copolymers. *Journal of Materials Science*, 26 (5), 1368-1374.

Orts, W. J., Marchessault, R. H., Bluhm, T. L., ve Hamer, G. K. (1990). Observation of strain-induced β form in poly(β -hydroxyalkanoates). *Macromolecules*, 23, 5368-5370.

Pachekoski, W. M., Agnelli, J. A. M., ve Belem, L. P. (2009). Thermal, mechanical and morphological properties of poly(hydroxybutyrate) and polypropylene blends after processing. *Materials Research*, 12 (2), 159-164.

Pagano, J. (2019). *Sewing needles reveal the roots of fashion*. 30 Nisan 2020. <https://www.sapiens.org/archaeology/fashion-history-sewing-needles/>

Pagga, U. (1998). Biodegradability and compostability of polymeric materials in the context of the European packaging regulation. *Polymer Degradation and Stability*, 59, 371-376.

- Pal, J., Kankariya, N., Sanwaria, S., Nandan, B., ve Srivastava, R. K. (2013). Control on molecular weight reduction of poly(ϵ -caprolactone) during melt spinning — A way to produce high strength biodegradable fibers. *Materials Science and Engineering: C*, 33 (7), 4213-4220.
- Pan, P., ve Inoue, Y. (2009). Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters. *Progress in Polymer Science*, 34 (7), 605-640.
- Panaiteșcu, D. M., Frone, A. N., ve Chiulan, I. (2016). Nanostructured biocomposites from aliphatic polyesters and bacterial cellulose. *Industrial Crops and Products*, 93, 251-266.
- Panaiteșcu, D. M., Nicolae, C. A., Frone, A. N., Chiulan, I., Stănescu, P. O., Draghici, C., Mihailescu, M. (2017). Plasticized poly(3-hydroxybutyrate) with improved melt processing and balanced properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 134 (19), 44810.
- Parameswaranpillai, J., Thomas, S., ve Grohens, Y. (2015). Polymer blends: state of the art, new challenges and opportunities. S. Thomas, Y. Grohens, ve P. Jyotishkumar (Ed.), *Characterization of polymer blends: miscibility, morphology, and interfaces* içinde (1-6): Almanya: Wiley- VCH Verlag.
- Perale, G., Casalini, T., Barri, V., Müller, M., Maccagnan, S., ve Masi, M. (2010). Lidocaine release from polycaprolactone threads. *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 3610-3614.
- Perret, E., Reifler, F. A., Gooneie, A., Chen, K., Selli, F., ve Hufenus, R. (2020). Structural response of melt-spun poly(3-hydroxybutyrate) fibers to stress and temperature. *Polymer*, 197, 1-10.
- Perstop. (2013). *Capa™ 6500 product data sheet* (Broşür).

- Poirier, Y. (2002). Polyhydroxyalkanoate synthesis in plants as a tool for biotechnology and basic studies of lipid metabolism. *Progress in Lipid Research*, 41, 131-155.
- Porter, M., ve Yu, J. (2011). Crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) granules in different environmental conditions. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2011 (2) , 301-310.
- Prime, R. B., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K., ve Riga, A. (2009). Thermogravimetric Analysis (TGA). J. D. Menczel ve R. B. Prime (Ed.), *Thermal analysis of polymers, fundamentals and applications* içinde (241-319). Kanada: John Wiley & Sons, Inc.
- Puppi, D., ve Chiellini, F. (2017). Wet-spinning of biomedical polymers: from single-fibre production to additive manufacturing of three-dimensional scaffolds. *Polymer International*, 66 (12), 1690-1696.
- Puppi, D., Pecorini, G., ve Chiellini, F. (2019). Biomedical processing of polyhydroxyalkanoates. *Bioengineering* , 6 (108), 1-20.
- Qin, Q., Takarada, W., ve Kikutani, T. (2017). Fiber structure development of PHBH through stress-induced crystallization in high-speed melt spinning process. *Journal of Fiber Science and Technology*, 73 (2), 49-60.
- Radici (2012). *Radyarn corn leaf PLA biopolymer yarn* (Broşür).
- Rai, R., Keshavarz, T., Roether, J. A., Boccaccini, A. R., ve Roy, I. (2011). Medium chain length polyhydroxyalkanoates, promising new biomedical materials for the future. *Materials Science and Engineering: R*:72 (2011), 29-47.
- Rauwendaal, C. (2019). *Understanding Extrusion* (3). Münih: Hanser.

- Raza, Z. A., Riaz, S., ve Banat, I. M. (2018). Polyhydroxyalkanoates: properties and chemical modification approaches for their functionalization. *Biotechnology Progress*, 34 (1), 29-41.
- Requena, R., Jiménez, A., Vargas, M., ve Chiralt, A. (2016). Effect of plasticizers on thermal and physical properties of compression-moulded poly[(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)] films. *Polymer Testing*, 56, 45-53.
- Rudin, A., ve Choi, P. (2013). Polymer Mixtures. *The elements of polymer science & engineering* (3) içinde (231-274). Amerika Birleşik Devletleri: Elsevier.
- Sadi, R. K., Fachine, G. J. M., ve Demarquette, N. R. (2013). Effect of prior photodegradation on the biodegradation of polypropylene/poly(3-hydroxybutyrate) blends. *Polymer Engineering & Science*, 53 (10), 2109-2122.
- Sangkharak, K., Paichid, N., Yunu, T., Klomklao, S., ve Prasertsan, P. (2020). Utilisation of tuna condensate waste from the canning industry as a novel substrate for polyhydroxyalkanoate production. *Biomass Conversion and Biorefinery* (2020), 1-12.
- Santos, A. J. d., Oliveira Dalla Valentina, L. V., Hidalgo Schulz, A. A., ve Tomaz Duarte, M. A. (2017). From obtaining to degradation of PHB: material properties. part I. *Ingeniería y Ciencia*, 13 (26), 269-298.
- Scaffaro, R., Botta, L., Gallo, G., ve Puglia, A. M. (2015). Influence of drawing on the antimicrobial and physical properties of chlorhexidine-compounded poly(caprolactone) monofilaments. *Macromolecular Materials and Engineering*, 300 (12), 1268-1277.
- Scaffaro, R., Maio, A., Botta, L., Gulino, E. F., ve Gulli, D. (2019). Tunable release of Chlorhexidine from polycaprolactone-based filaments containing graphene nanoplatelets. *European Polymer Journal*, 110, 221-232.

- Schick, C. (2009). Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395 (6), 1589-1611.
- Schmack, G., Jehnichen, D., Vogel, R., Jacobsen, S., Tandler, B., ve Beyreuther, R. (2001). Biodegradable fibres spun from poly(lactide) generated by reactive extrusion. *Journal of Biotechnology*, 86, 151-160.
- Schramm, G. (2000). *A practical approach to rheology and rheometry* (2). Karlsruhe: Haake.
- Seki, Y., Akşit, A., ve Erdoğan, U. H. (2017). Construction of polypropylene composite multifilaments filled with sodium perborate trihydrate-treated jute microparticles. *Science and Engineering of Composite Materials*, 24 (2), 203-212.
- Selli, F., Erdoğan, Ü. H., Hufenus, R., ve Perret, E. (2020). Mesophase in melt-spun poly(ϵ -caprolactone) filaments: structure–mechanical property relationship. *Polymer*, 206 (7), 122870.
- Selli, F., Gooneie, A., Erdoğan, Ü. H., Hufenus, R., ve Perret, E. (2020). Properties, X-ray data and 2D WAXD fitting procedures of melt-spun poly(ϵ -caprolactone). *Data in Brief*, 32, 106223.
- Selli, F., Erdoğan, Ü. H., ve Seydibeyoğlu, M. Ö. (2019). Melt processing of PHBV for functional fibres: effect of additives on process parameters. *Materials Research Express*, 6 (11), 115344.
- Selli, F., Seki, Y., ve Erdoğan, Ü. H. (2018). Kompozit üretiminde takviye malzemesi olarak kullanılabilecek çeşitli hayvansal liflere uygulanan yüzey modifikasyonlarının lif özelliklerine etkisi. *Tekstil ve Mühendis*, 25 (112), 292-302.

- Senhorini, G. A., Zawadzki, S. F., Farago, P. V., Zanin, S. M. W., ve Marques, F. A. (2012). Microparticles of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) loaded with andiroba oil: preparation and characterization. *Materials Science and Engineering: C*, 32 (5), 1121-1126.
- Shi, D., Kang, Y., Zhang, G., Gao, C., Lu, W., Yang, C., ve diğeri. (2018). A comparative study on in vitro degradation behavior of PLLA-based copolymer monofilament. *Polymer Degradation and Stability*, 158, 148-156.
- Sigma Aldrich. (2019). *Alfa selüloz güvenlik bilgi formu* (Broşür).
- Sigma Aldrich. (2020). *Titanium(IV) oxide, anatase: safety data sheet* (Broşür).
- Silviya, E. K., Varma, S., ve Unnikrishnan, G. (2009). Compounding and mixing of polymers. S. Thomas ve Y. Weimin (Ed.), *Advances in Polymer Processing* (1) içinde (71-105): İngiltere; Woodhead Publishing.
- Singhi, B. (2016). *Development of solvent spinning process for bacterial polyester*. Yüksek Lisans Tezi, North Carolina State University, Amerika Birleşik Devletleri.
- Sisson, A. L., Schroeter, M., ve Lendlein, A. (2011). Polyesters. A. Lendlein ve A. Sisson (Ed.). *Handbook of biodegradable polymers: synthesis, characterization and applications* içinde (1-21). Almanya: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Slongo, M. D., Brandolt, S. D. F., Daitx, T. S., Mauler, R. S., Giovanela, M., Crespo, J. S., ve diğeri. (2017). Comparison of the effect of plasticizers on PHBV and organoclay based biodegradable polymer nanocomposites. *Journal of Polymer Environmental*, 26, 2290–2299.

- Spruiell, J. E. (2000). Structure and property development during the melt-spinning of synthetic fibers. A. M. Cunha ve S. Fakirov (Ed.), *Structure development during polymer processing (1)* içinde (195-220). Hollanda: Kluwer Academic Publishers.
- Suslu, A., Albayrak, A. Z., Bayir, E., Sendemir Urkmez, A., ve Cocen, U. (2015). In vitro biocompatibility and antibacterial activity of electrospun Ag doped HAp/PHBV composite nanofibers. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 64 (9), 465-473.
- Suzuki, T., ve Ishimaru, S. (2016). Moisture and water control man-made fibers. the society of fiber science and technology (Ed.), *High-performance and specialty fibers concepts, technology and modern applications of man-made fibers for the future* içinde (247-261). Japonya: Springer.
- Tadmor, Z., ve Gogos, C. G. (2006). Stretch shaping. Z. Tadmor ve C. G. Gogos (Ed.), *Principles of polymer processing (2)* içinde (824-841). Kanada: John Wiley & Sons, Inc.
- Taidi, B., Anderson, A. J., Dawes, E. A., ve Byrom, D. (1994). Effect of carbon source and concentration on the molecular mass of poly(3-hydroxybutyrate) produced by *Methylobacterium extorquens* and *Alcaligenes eutrophus*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 40, 786-790.
- Takasaki, M., Ito, H., ve Kikutani, T. (2007). Development of stereocomplex crystal of polylactide in high-speed melt spinning and subsequent drawing and annealing processes. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 42 (3-4), 403-420.
- Tan, G.-Y., Chen, C.-L., Li, L., Ge, L., Wang, L., Razaad, I., ve diğer. (2014). Start a research on biopolymer polyhydroxyalkanoate (PHA): a review. *Polymers*, 6 (3), 706-754.

- Tanaka, T., Fujita, M., Takeuchi, A., Suzuki, Y., Uesugi, K., Ito, K., ve diğer. (2006). Formation of highly ordered structure in poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] high-strength fibers. *Macromolecules*, 39, 2940-2946.
- Tanrattanakul, V., ve Bunkaew, P. (2014). Effect of different plasticizers on the properties of bio-based thermoplastic elastomer containing poly(lactic acid) and natural rubber. *Express Polymer Letters*, 8 (6), 387-396.
- Thiré, R. M. d. S. M., Arruda, L. C., ve Barreto, L. S. (2011). Morphology and thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/attapulgit nanocomposites. *Materials Research*, 14 (3), 340-344.
- TianAn. (2013). *PHBV Y1000 material safety data sheet* (Broşür). Ningbo Tianan, Çin
- TianAn. (2014). *ENMAT PHBV resin Y1000P technical data sheet&processing guide* (Broşür). Ningbo Tianan, Çin
- Tokiwa, Y., ve Calabia, B. P. (2006). Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). *Applied Microbiology and Biotechnology*, 72 (2), 244-251.
- Tokiwa, Y., Calabia, B. P., Ugwu, C. U., ve Aiba, S. (2009). Biodegradability of plastics. *International Journal of Molecular Science*, 10 (9), 3722-3742.
- Tomka, J. G. (1989). Textile fibers. *Comprehensive polymer science and supplements* (2) içinde (487-510). Elsevier.
- Tosin, M., Weber, M., Siotto, M., Lott, C., ve Degli Innocenti, F. (2012). Laboratory test methods to determine the degradation of plastics in marine environmental conditions. *Frontiers in Microbiology*, 3, 225.

- Trache, D., Hussin, M. H., Hui Chuin, C. T., Sabar, S., Fazita, M. R., Taiwo, O. F., Haafiz, M. K. (2016). Microcrystalline cellulose: isolation, characterization and bio-composites application: a review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 789-804.
- Turukmane, R., ve Gosavi, D. D. (2018). Effect of moisture on processing of PET chips in melt spinning. *Man-Made Textiles in India*, 46 (11), 385-387.
- Ulery, B. D., Nair, L. S., ve Laurencin, C. T. (2011). Biomedical applications of biodegradable polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*., 49 (12), 832-864.
- United Nations (2020). Population. 5 Ağustos 2018, <https://www.un.org/en/sections/issues-depth/population/index.html>
- Upton, S. J., O'Haire, T., Russell, S. J., Dalgarno, K., ve Ferreira, A. M. (2017). Centrifugally spun PHBV micro and nanofibres. *Materials Science and Engineering C*, 76, 190-195.
- Üreyen, M. E., Gök, Ö., Ateş, M., Günkaya, G., ve Süzer, Ş. (2010). Evaluation of silver content and antibacterial activities of silver loaded fiber/cotton blended textile fabrics. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2, 137-144.
- Vandi, L. J., Chan, C. M., Werker, A., Richardson, D., Laycock, B., ve Pratt, S. (2019). Experimental data for extrusion processing and tensile properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) polymer and wood fibre reinforced PHBV biocomposites. *Data in Brief*, 22 (2019), 687-692.
- Vogel, R., Tandler, B., Haussler, L., Jehnichen, D., ve Brunig, H. (2006). Melt spinning of poly(3-hydroxybutyrate) fibers for tissue engineering using alpha-cyclodextrin/polymer inclusion complexes as the nucleation agent. *Macromolecular Bioscience*, 6 (9), 730-736.

- Vogel, R., Tandler, B., Voigt, D., Jehnichen, D., Haussler, L., Peitzsch, L., ve Brunig, H. (2007). Melt spinning of bacterial aliphatic polyester using reactive extrusion for improvement of crystallization. *Macromolecular Bioscience*, 7 (6), 820-828.
- Volova, T. G., Gordeev, S. A., ve Shishatskaya, E. I. (2008). Production of oriented fibers out of poly(hydroxybutyrate/hydroxyvalerate) copolymers and testing of mechanical stability under static and cyclic loads. *Journal of Siberian Federal University Biology*, 2 (2008 1), 126-135.
- Vroman, I., ve Tighzert, L. (2009). Biodegradable polymers. *Materials*, 2, 307-344.
- Walczak, Z. K. (2002). *Processes of fiber formation*. Hollanda: Elsevier.
- Wang, C., Yan, K.-W., Lin, Y.-D., ve Hsieh, P. C. H. (2010). Biodegradable core/shell fibers by coaxial electrospinning: processing, fiber characterization, and its application in sustained drug release. *Macromolecules*, 43 (15), 6389-6397.
- Weng, Y.-X., Wang, L., Zhang, M., Wang, X.-L., ve Wang, Y.-Z. (2013). Biodegradation behavior of P(3HB,4HB)/PLA blends in real soil environments. *Polymer Testing*, 32 (1), 60-70.
- Weng, Y.-X., Wang, X.-L., ve Wang, Y.-Z. (2011). Biodegradation behavior of PHAs with different chemical structures under controlled composting conditions. *Polymer Testing*, 30, 372-380.
- WHO (2018). *World health statistics 2018 monitoring health for sustainable development goals*.
<https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/272596/9789241565585-eng.pdf>
- WHO (2020). *Coronavirus (Covid-19)*. 30 Nisan 2020, <https://covid19.who.int/>

- Woodruff, M. A., ve Hutmacher, D. W. (2010). The return of a forgotten polymer— polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science*, 35 (10), 1217-1256.
- Woolnough, C. A., Charlton, T., Yee, L. H., Sarris, M., ve Foster, L. J. R. (2008). Surface changes in polyhydroxyalkanoate films during biodegradation and biofouling. *Polymer International*, 57 (9), 1042-1051.
- World fiber market picks up after long period of slowing growth (2018). *Chemical Fibers International*, October 2018, 36-37.
- Wu, G., Liu, S., Jia, H., ve Dai, J. (2016). Preparation and properties of heat resistant polylactic acid (PLA)/nano-SiO₂ composite filament. *Journal of Wuhan University of Technology-Material Science Edition*, 31 (1), 164-171.
- Wunderlich, B. (1964). The melting of defect polymer crystals. *Polymer*, 5, 611-624.
- WWF (2020). *Australia's devastating bushfires*. 1 Nisan 2020, <https://www.worldwildlife.org/stories/australia-s-devastating-bushfires>
- Xiang, H., Chen, Z., Zheng, N., Zhang, X., Zhu, L., Zhou, Z., ve diğer. (2019). Melt-spun microbial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) fibers with enhanced toughness: synergistic effect of heterogeneous nucleation, long-chain branching and drawing process. *International Journal of Biological Macromolecules*, 122, 1136-1143.
- Xplore. (2019). *Xplore MC15 micro compounder technical specifications (Broşür)*.
- Xu, Y., Zou, L., Lu, H., ve Chen, Z. (2015). Preparation and characterization of electrospun poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) fibrous mats. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 87, 012047.

- Xue, W., Chen, P., Wang, F., ve Wang, L. (2019). Melt spinning of nano-hydroxyapatite and polycaprolactone composite fibers for bone scaffold application. *Journal of Material Science*, 54, 8602-8612.
- Yadav, B., Pandey, A., Kumar, L. R., ve Tyagi, R. D. (2020). Bioconversion of waste (water)/residues to bioplastics- a circular bioeconomy approach. *Bioresource Technology*, 298, 122584.
- Yamamoto, T., Kimizu, M., Kikutani, T., Furuhashi, Y., ve Çakmak, M. (1997). The effect of drawing and annealing conditions on the structure and properties of bacterial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) fibers. *International Polymer Processing*, 12 (1), 29-37.
- Yarin, A. L., Pourdeyhimi, B., ve Ramakrishna, S. (2014). *Fundamentals and applications of micro and nanofibers*. İngiltere: Cambridge University Press.
- Yılmaz, M., ve Beyatlı, Y. (2003). Biyoplastik: poli- β -hidroksibütirat (PHB). *Orlab On-line Mikrobiyoloji Dergisi*, 9 (1), 1-33.
- Yoon, J. H., Avci, H., Najafi, M., Nasri, L., Hudson, S. M., ve Koteck, R. (2017). Development of high-tenacity, high-modulus poly(ethylene terephthalate) filaments via a next generation wet-melt-spinning process. *Polymer Engineering and Science*, 2017, 224-230.
- Zee, M., Stoutjesdijk, J. H., Heijden, P. A. A. W., ve Wit, D. (1995). Structure-biodegradation relationships of polymeric materials. 1. Effect of degree of oxidation on biodegradability of carbohydrate polymers. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 3, 235-242.
- Zhang, Y., ve Sun, B. (2012). Development of Outlast fiber and study about its character of thermoregulation. *Advanced Materials Research*, 557-559, 979-982.

Zhanga, J., Kasuya, K., Takemura, A., Isogai, A., ve Iwata, T. (2013). Properties and enzymatic degradation of poly(acrylic acid) grafted polyhydroxyalkanoate films by plasma-initiated polymerization. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 1458-1464.

Zhu, S., Yu, H., Chen, Y., ve Zhu, M. (2012). Study on the morphologies and formational mechanism of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) ultrafine fibers by dry-jet-wet-electrospinning. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 1-8.

Zhuravlev, E., Schmelzer, J. W. P., Wunderlich, B., ve Schick, C. (2011). Kinetics of nucleation and crystallization in poly(ϵ -caprolactone) (PCL). *Polymer*, 52 (9), 1983-1997.