

KESİT ŞEKLİNİN POLİ (L-LAKTİK ASİT) FİLAMENT İPLİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Onur ÇELEN *^{ID}
Hasan Basri KOÇER **^{ID}

Alınma: 31.10.2021; düzeltme: 24.01.2022; kabul: 22.03.2022

Öz: Bu çalışmada yenilenebilir kaynaklardan üretilen biyo bozunur ve biyo gübrelenabilir poli (L-laktik asit) (PLLA) polimerinden, eriyikten çekim eğirme prosesiyle filament iplikler üretilmiştir. Özel kesitli PLLA filament iplik üretimleri başarıyla gerçekleştirilmiş, bu kesitlerin sahip olduğu farklı yüzey morfolojilerinin ipliklerin yapısal ve fiziksel özelliklerine olan etkileri araştırılmıştır. Kesit şekilleri olarak en yaygın kullanılan dairesel kesitin dışında üçgen, artı, içi boş daire ve yassı biçimleri seçilmiştir. İpliklerin termal özellikleri ve kristalizasyon verileri DSC analizi ile, kimyasal özellikleri viskozite ve karboksil analizleriyle, fiziksel özellikleri ise mukavemet, uzama, düzgünlük testleriyle karakterize edilmiştir. PLLA polimerinden eriyikten çekim eğirme prosesi ile endüstriyel özellikte özel kesitli filament iplikler başarı ile üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Poli (laktik asit), PLA, Filament iplik, Özel kesit, Biyo bozunur iplik

The Effect of Cross Section on Poly (L -Lactic Acid) Filament Yarn Properties

Abstract: In this study, filament yarns were produced from the biodegradable and bio compostable poly (L-lactic acid) (PLLA) polymer produced from renewable resources by the melt spinning process. Special cross-section PLLA filament yarn production was carried out successfully, and the effects of different surface morphologies of these sections on the structural and physical properties of the yarns were investigated. Triangle, plus, hollow circle and flat sections were chosen as the special cross section, apart from the most commonly used circular section. Thermal properties and crystallization data of the yarns were characterized by DSC analysis, chemical properties were characterized by viscosity and carboxyl analysis, and physical properties were characterized by tensile, elongation and evenness tests. Industrial quality special cross-section filament yarns have been produced successfully with the melt spinning process from PLLA polymer.

Keywords: Poly (Lactic Acid), PLA, Filament yarn, Special cross-section, Biodegradable yarn

* Onur ÇELEN, Bursa Teknik Üniversitesi, Polimer Malzemeleri Mühendisliği Bölümü, 16310, Yıldırım, Bursa, Türkiye, KORTEKS A.S., Ar-Ge Merkezi, 16140, Nilüfer, Bursa, Türkiye

** Hasan Basri KOÇER, Bursa Teknik Üniversitesi, Polimer Malzemeleri Mühendisliği Bölümü, 16310, Yıldırım, Bursa, Türkiye

İletişim Yazarı: Onur ÇELEN (onurchelen@gmail.com)

1. GİRİŞ

Poli (laktik asit) (PLA) yenilenebilir kaynaklardan üretilen, biyo bozunur, termoplastik bir malzemedir (Jompang ve diğ. 2013; Dumright, 2000). PLA, genellikle mısır, şeker kamışı, manyok, patates gibi nişasta içeren yenilenebilir bitkilerden üretilir (Chavalitpanya ve Phattanarudee, 2013; Üner ve Koçak, 2012). Son maliyet ve proses edilebilirlik açısından şu an en çok mısır ve şeker kamışından üretilen PLA ürünleri piyasada yer almaktadır. Günümüzdeki çalışmaların birçoğunda nişasta içerikli geri dönüştürülmüş gıda ve tarım atıklarından PLA'nın üretilmesine odaklanılmıştır (Tavanaie, 2014; Kim ve diğ. 2003; Budhavaram, 2007).

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

PLA'nın biyo bozunur ve gübrelenebilir olması katı atık problemini ortadan kaldırmaya yönelik önemli bir materyal olarak görülmesini sağlamaktadır. Amerikan Gıda ve İlaç Kurumu'ndan (FDA) gıda uygulamaları için güvenlidir belgesini almıştır (Auras ve diğ. 2011; Yoruç ve Uğraşkan, 2017). PLA üretimi petrol bazlı polimerlerin üretimine göre %25-55 arasında daha az enerji gerektirmektedir (Xiao ve diğ. 2012). Bu enerji tasarrufu iklim değişikliklerini önlemeye yönelik geliştirilen düşük karbon ekonomisine katkı sağlayarak PLA'nın sürdürülebilir bir gelecek için ihtiyaç duyulan malzemeler arasında yer almasını sağlamaktadır.

PLA yenilenebilir kaynaklardan lif/iplik çekilebilen ilk sentetik polimerdir (Dugan, 2000; Sawyer, 2001). Bununla birlikte PLA'nın hidrolitik ve termal bozunmaya yatkın olması, tekstil yapılarına dönüştürülmesinde birçok karmaşık ve kompleks durum oluşturmaktadır. Özellikle filament iplik üretiminde; üretim esnasında kesik kesik kesik akma, filamantasyon ve kopmaların olması durumunda, ürünün hatalı iplik olarak ayrılmasından dolayı kesikli lif üretimine göre çok daha zor bir prosestir.

Literatürde PLA polimerinden filament iplik üretimi ile ilgili sınırlı sayıda çalışma vardır. Gupta ve diğ. (2007) PLA'nın lif olarak eğrilmesine yönelik çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalarında ekstrüzyon prosesinde viskozitenin keskin biçimde azaldığı, sıcak çekim prosesinde ise çok daha az azalma gösterdiğini tespit etmişlerdir. Padee ve diğ. (2013), poly (L-laktik asit) (PLLA) ve Poli Trietilen Teraftalat (PTT) karışımlarının eriyikten çekim yöntemiyle lif üretimi üzerine çalışmışlardır. PLLA ve PTT polimerlerinin eriyik akış karakterleri farklı olduğu için eğirme işlemi oldukça zor gerçekleştirilmiş ve sadece %90/10 PLLA/PTT karışımından lif üretilenmiştir. PLLA ve PTT karışımlarındaki uyumsuzluklar, düşük mukavemet değerlerine sahip lifin üretilmesine neden olmuştur. Bir diğer çalışmada ise Mochizuki ve diğ. (2002), PLLA ve poli (D-laktik asit) (PDLA) polimerlerinin bikomponent üretim yöntemiyle lif eğirmesi üzerine çalışmışlardır. Çalışmada iç içe bikomponent lif tekniği kullanılmış, iç kısımda daha yüksek erime sıcaklığına sahip PLLA polimeri, dış kısımda ise PDLA polimeri kullanılmıştır. Üretilen termal lifler dokusuz yüzey termal şekillendirme üretiminde yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır. Zhou ve diğ. (2006), PLA polimerinin elektro eğirme yöntemiyle lif üretimini çalışmışlardır. PLA, elektro eğirme prosesinde kuvvetli bir deformasyona uğradığından yarı kararlı kristal yapıları ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte iplik üretiminden sonra tavlama prosesi ile yönlendirilmiş yapıların çok daha iyi kristalize olabildiği gösterilmiştir.

Tekstilde eriyikten çekim yöntemiyle üretilen ipliklerin büyük çoğunluğu dairesel kesite sahiptir. Günümüzde dairesel kesitten farklı olarak özel olarak tasarlanmış simetrik ve asimetric geometride özel kesitlerin, ipliklere hem fonksiyonel hem de tasarım özellikleri kazandırmasından dolayı üretimleri artmaktadır. Bu kesitlerden bazıları üçgen, trilobal, içi boş dairesel, artı, "W", yassı, oktobal gibi kesitlerdir. Üçgen ve trilobal kesit parlaklık ve rezilyans sağlama, içi boş dairesel kesit ısı yalıtımı ve ilaç salınımı, artı ve "W" kesitler nem yönetimi, yassı

kesit parlaklık ve tuşe, oktolobal kesit matlık özelliğine katkı sunmaktadır (Nakajima ve diğ. 1994). Özel kesitli iplikler fonksiyonel özellikleri sayesinde teknik tekstillerin birçok alanında uygulama alanı bulmuştur. İplik kesitinin ipliğin fiziksel özelliklerine olan etkileri literatürde genel olarak polyester ipliklerde araştırılmıştır (Özcan, 2019; Karaca ve diğ. 2015; Ömeroğlu ve diğ. 2011; Özkan ve Babaraskan, 2011).

Literatürdeki çalışmaların çoğunda, PLA polimerinden üretilen iplikler lif (kesik elyaf) formunda ve en yaygın kullanılan dairesel kesitle üretilmiştir. Özel kesitli PLA çalışmalarına örnek olarak tekstil alanında olmayan bazı PLA çalışmalarında yaş çekim ile içi boş kesitli liflerden membran geliştirilmesi üzerine çalışılmıştır (Domingues ve diğ. 2017; Moriya ve diğ. 2017). PLA'nın lif olarak bikomponent üretim tekniğinde içi boş kesitli iplik çalışması mevcuttur (Praharn ve diğ. 2016). Bu çalışmada ise literatürden farklı olarak ilk defa PLA filament ipliği ve özel kesitli PLA filament iplik üretimleri gerçekleştirilmiş ve bu filamentlerin yapısal ve fiziksel özellikleri detaylı biçimde incelenmiştir. Kesit etkisin daha net gözlemlenebilmesi için tüm iplik kesitlerinde 300 denye 72 filament iplikler aynı eğirme şartlarında üretilmiştir. Çalışma, literatürdeki bu önemli açığın kapanmasına katkı sağlayacaktır.

2. MALZEME ve YÖNTEM

2.1. Malzeme

PLA polimeri kiral karbona sahip olduğu için çeşitli izomer yapıları bulunmaktadır; Poli (L-laktik asit) (PLLA), Poli (D-laktik asit) (PDLA), Poli (LD-laktik asit) (PLDLA). PLLA polimerinden geliştirilen malzemeler yüksek kristalinite özelliklerine sahipken, PDLA polimerinden geliştirilen malzemeler daha amorf yapılar gösterir, PLDLA ise optik olarak aktif değildir (Lim ve diğ. 2008). PLLA polimerinden geliştirilen malzemeler daha iyi kristallenebildikleri için yüksek mekanik, termal ve bariyer özelliklere sahiptirler. Bu nedenle birçok uygulamada olduğu gibi tekstil uygulamalarında da PLLA polimerinden geliştirilen malzemeler daha çok tercih edilmektedir.

Bu çalışma kapsamında hammadde olarak L izomer yapılı PLLA granül cipsi kullanılmıştır. L izomere sahip PLLA cipsi, TOTAL CORBION firmasından "LUMINY L 130" ticari ismiyle tedarik edilmiştir. Tedarik edilen PLLA cipsinin özellikleri Tablo 1' de gösterilmiştir.

Tablo 1. PLLA cipsinin özellikleri

Özellik	Değer
Molekül Ağırlığı (g/mol)	130.000
Viskozite (dl/g)	1.254
Karboksil miktarı (milimol/kg)	2.9
Erime Sıcaklığı (°C)	183.1
Kül (% ağırlıkça)	0.01

2.2. Yöntem

2.2.1. Özel Kesitli Filament İpliklerin Eğrilmesi

İpliklerin kesit şekli; fiziksel, fonksiyonel, termal, optik gibi önemli özellikler üzerinde etkilidir. Özel kesitlerin yüzey morfolojileri ciddi farklılıklar göstererek ipliklerin yapısal

özelliklerini değiştirebilmektedir. Bununla birlikte özel kesit yüzeylerinin ipliklere fonksiyonel, termal, optik vb. gibi özellikler kazandırdığı da bilinmektedir.

Eğirme prosesinde uygulanan kesme kuvvetleri, germe çekme işlemleri, viskozitedeki değişimler, sarım hızı, soğancık oluşumu, yüzey gerilimleri gibi birçok kuvvet düzedeki orijinal kesitle üretilen iplik kesiti arasında kesit farklılığı oluşmasına neden olabilir (Kara, 2010). Bu nedenle özel kesitlerle iplik eğirmesi yapılırken eğirme parametrelerinin optimizasyonu oldukça önemlidir.

İplik eğirme çalışmalarında Kısmi Oryante İplik (POY) ve Tam Çekimli İplik (FDY) iplik üretimleri yapabilen, 5 galet sistemli, vida uzunluk/çap (L/D) oranı 40, tek vidalı üretim ekstrüdere sahip, 3.500 m/dk hıza kadar sarım yapma kapasiteli, filament iplik eğirme yapabilen Busschaert marka SPINBOY II-CC model iplik eğirme makinesi kullanılmıştır. PLLA çipsleri üretim öncesi ihtiva ettikleri nemi uzaklaştırmak için 110 °C' de 4 saat kurutulmuştur. Kurutulan çipsler ana besleyici vasıtasıyla eğirme makinesinin ekstrüderine beslenmiş, sırasıyla ekstrüzyon, sıcak germe-çekme ve sarım işlemleriyle de FDY iplik eğirmeleri başarıyla tamamlanmıştır. İplik numarası ve filament sayısının etkisini ortadan kaldırmak için tüm kesitlerde iplik numarası olarak 300 denye ve filament sayısı 72 olacak şekilde üretimler yapılmıştır. Konvansiyonel filament iplik üretimlerinde en yaygın kullanılan dairesel kesit iplik bu çalışmada referans iplik olarak kullanılmıştır. Her bir özel kesitli ipliğin üretiminde aynı parametreler kullanılarak sadece farklı düze kesit şeklinin ipliklerin yapısal ve fiziksel özelliklerine olan etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Tablo 2'de iplik eğirme prosesine ait üretim parametreleri detaylı biçimde verilmiştir.

Tablo 2. Eriyikten çekim proses parametreleri

İplik Eğirme Parametreleri	Değer
Ekstrüder alan sıcaklıkları (tüm alanlar °C)	195
Düze sıcaklığı (°C)	225
Transfer galet (1) hızı (m/dk)	2000
Galet (2) hızı (m/dk)	2000
Galet (3) hızı (m/dk)	3300
Çekim Oranı	1.65
Galet (2) sıcaklığı (°C)	75
Galet (3) sıcaklığı (°C)	120
Sarıcı hızı (m/dk)	3495
Soğutma kabini sıcaklığı (°C)	22
Soğutma havası hızı (m/sn)	0.34

Üretilen ipliklerin özelliklerinin kolayca takip edilmesi adına iplikler kodlanmış ve numune kodları Tablo 3'te sunulmuştur.

Tablo 3. Üretilen filament ipliklerin kodları

İplik kodu	Kesit şekli
L-Ro	Dairesel
L-Tr	Üçgen
L-Pl	Artı
L-Ho	İçi boş dairesel
L-Fl	Yassı

Tablo 4’ de özel kesitli ipliklerin üretim basınçları verilmiştir. Özel kesitlerden L-Ro ve L-Fl ipliklerinin en yüksek basınç değerinde üretildiği görülmektedir. L-Tr, L-Pl, L-Ho gibi daha kompleks yapıya sahip yüzeylerin ise üretim basıncının düşük olduğu gözlemlenmiştir. Üretim basıncının yüksek olması üretim stabilitesinin daha iyi olması olarak yorumlanmaktadır. Bu nedenle referans olarak üretilen L-Ro ve özel kesitlerden L-Fl iplik üretimlerinin daha stabil olduğu söylenebilir. İplik eğirme prosesinde kopma, kapiler, filamantasyon vb. gibi olumsuz bir durumla karşılaşılmeden stabil akış sağlanmış ve tüm özel kesitli iplikler başarıyla üretilmişlerdir.

Tablo 4. İplik eğirme prosesindeki basınç değerleri

İplik kodu	Üretim basıncı (bar)
L-Ro	58
L-Tr	36
L-Pl	22
L-Ho	16
L-Fl	70

2.2.2. Üretilen Filament İpliklerin Karakterizasyonu

Viskozite analizi için numuneler fenol/1,2-diklorobenzen çözeltisinde çözündürüldükten sonra cam kapilerinde 25 °C’ de akış zamanı ölçülmüştür. Ölçümler Lauda viskozimetre cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde her numune için üç ölçüm yapıp, ortalaması alınmıştır.

Karboksil uç grupları tayini için numuneler, geri soğutma altında o-krezol/kloroform ile hazırlanmış çözelti ile çözündürüldükten sonra, 0.05 N KOH (etanolik) ile potansiyometrik olarak titre edilmiştir. Her numune için üç ölçüm yapılmış ve ortalaması alınmıştır.

Eriyikten çekim yöntemiyle üretilen filament ipliklerin enine kesit optik mikroskop analizi, bobin üzerinden farklı yerlerde alınan iplik numuneleri ile yapılmıştır. Görüntüler Projectina marka optik mikroskobu ile 40 büyütmeyle elde edilmiştir.

DSC analizi Heat flux tipi Mettler Toledo Stare System DSC 823e cihazında yapılmıştır. Analizler 10° C/dakika hızda 350 °C’ye kadar artış sonra soğutma yöntemi seçilmiştir. İpliklerin % kristaliniteleri Eşitlik (1) ile hesaplanmıştır.

$$Kristalinite [\%] = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{93.1} \times 100 \quad (1)$$

ΔH_m : füzyon ısısı, ΔH_c : soğuk kristalizasyon ısısı, 93.1: %100 kristallenen PLLA ve PDLA polimerleri için füzyon katsayısı (Martin ve diğ., 2001).

İplik düzgünlük testi DIN 53817 test standardı kullanılarak Uster Tester-3 cihazında gerçekleştirilmiştir. İplik düzgünlük testinin amacı ipliğin kondansatörden geçerken iplik düzgünlüklerini kütleli olarak ölçmektir.

Kopma mukavemeti (cN/dtex) ve kopma uzama (%) testleri DIN 2062 standardı kullanılarak STATIMAT ME cihazında gerçekleştirilmiştir. İplik testlerinde kısıkaçlar arasındaki mesafe 500 mm \pm 1mm, test hızı ipliğin kopma süresi 20 sn. olacak şekilde ayarlanmıştır. Her bir sonuç beş ölçümün ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

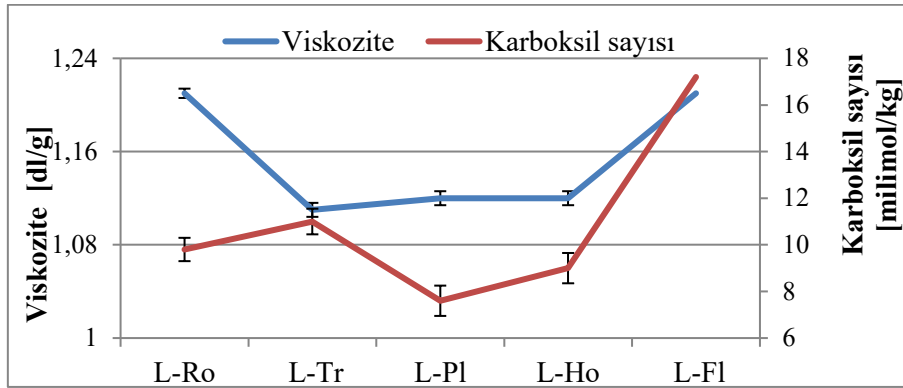
2.2.3. İstatiksel Analiz

Numunelerin istatistiksel analizlerinde SPSS 23 yazılımı kullanılmıştır. PLA ipliklerin düzgünlük, mukavemet ve uzama değerleri üzerine kesit şeklinin istatistiksel önemini belirlemek için tek yönlü ANOVA uygulanmıştır. Anlamlılık seviyeleri Student–Newman–Keuls (SNK) testi ile kıyaslanmıştır. Tüm istatistiksel testler için seçilen anlamlılık seviyesi (α) değeri 0.05'tir. Etki dereceleri ortalama değerlere göre belirlenmiş ve aralarında önemli ölçüde farklılık olduğunu ifade edecek şekilde farklı harflerle gösterilmiştir.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Üretilen Filamentlerin Viskozite ve Karboksil Analizi Sonuçları

Özel kesitli ipliklerin viskozite ve karboksil uç grup (COOH) değerleri, Şekil 1' de sunulmuştur. Şekil incelendiğinde, en yüksek viskozite değerine üretim basıncında da en yüksek değerleri alan simetrik yapıdaki referans L-Ro ve L-FI iplikleri sahiptir. Karboksil analizi incelendiğinde ise L-Ro kodlu ipliğe göre, L-Ho ve L-PI kodlu ipliklerin daha düşük uç guruba sahip olduğu, L-Tr ve L-FI kodlu ipliklerin ise daha yüksek karboksil uç gruplara sahip olduğu görülmektedir. Polyester ailesine sahip polimerlerin, polimerizasyon aşamasında meydana gelen bozunmalardan dolayı bozunmayı gösteren belirli sayıda COOH grupları oluşur (Amaro ve diğ., 2016; Kopinke ve diğ., 1996). COOH grupları molekül zinciri oluşturamayan açık uçlu gruplardır. PLA zincirinin sonlanması COOH ya da OH gruplarıyla olmaktadır (Sangroniz ve diğ., 2021). Bu nedenle ticari uygulamalarda karboksil değeri belirli bir limitin altında olması beklenmektedir.



Şekil 1:

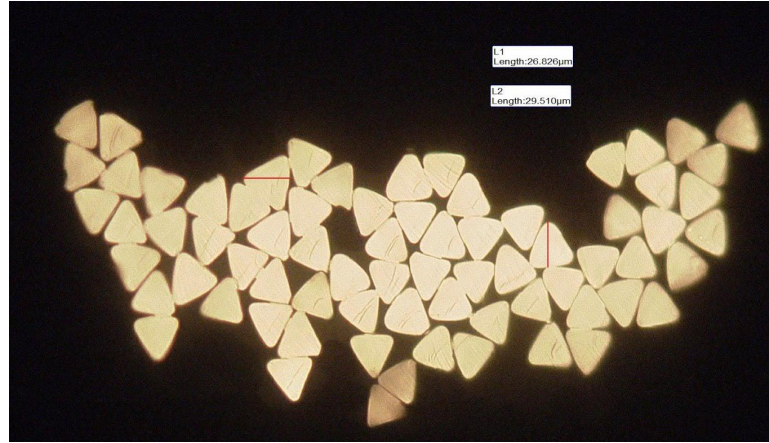
Özel kesitli PLLA ipliklerin viskozite ve karboksil analiz sonuçları

3.2. Üretilen Filamentlerin Enine Kesit Optik Mikroskop Görüntüleri

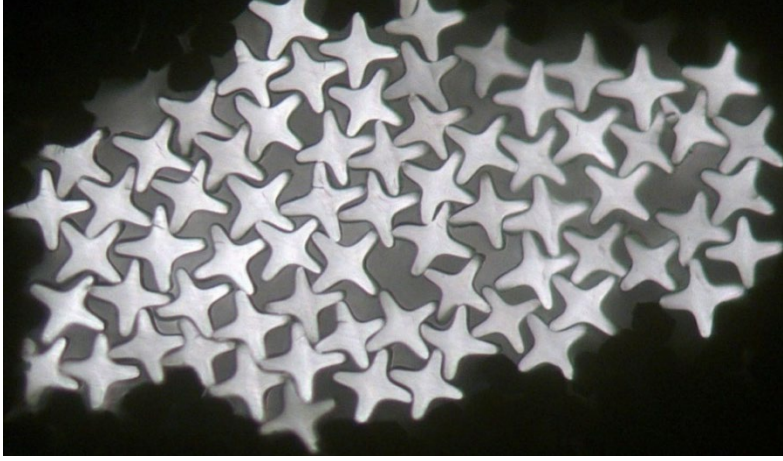
İpliklerin enine kesit optik mikroskop görüntüleri Şekil 2, 3, 4, 5 ve 6'da sunulmuştur. Tüm ipliklerin enine kesit yapısının homojen ve düzgün şekilde oluştuğu görülmektedir. Özel kesitli ipliklerde ipliklerin optik mikroskop görüntülerinden de görüleceği üzere kesitler düze ekipmanındaki orijinal kesit şekillerine oldukça yakın olarak elde edilebilmiştir. Bu veri de iplik çekim parametrelerinin doğru optimize edildiğini göstermektedir.



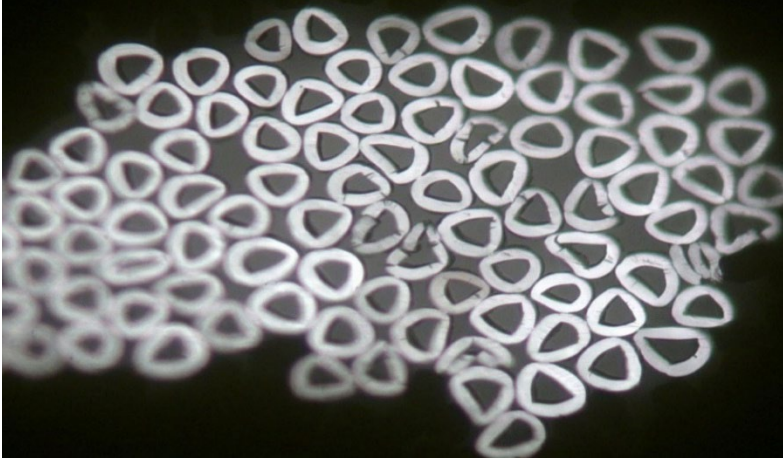
Şekil 2:
L-Ro ipliğinin optik görüntüsü



Şekil 3:
L-Tr ipliğinin optik görüntüsü



Şekil 4:
L-Pl ipliğin optik görüntüsü



Şekil 5:
L-Ho ipliğin optik görüntüsü



Şekil 6:
L-Fl ipliğin optik görüntüsü

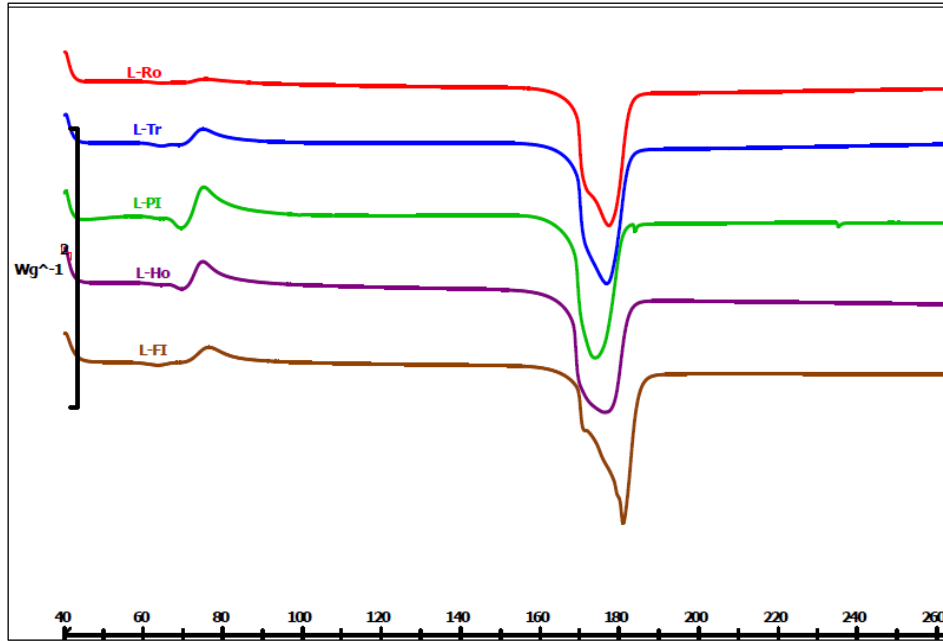
Tablo 5’te özel kesitli ipliklerin optik mikroskop görüntülerinden elde edilen çevre ve alan bilgileri verilmiştir. En fazla yüzey çevresi ve alanı beklediği gibi L-Pl, L-Ho (dış çevre), L-FI ipliklerinde tespit edilirken, en küçük çevre ve yüzey alanı L-Ro ve L-Tr ipliklerinde tespit edilmiştir.

Tablo 5. Üretilen filamentlerin çevre ve alan bilgileri

İplik kodu	İplik ortalama çevresi (mikron metre)	İplik ortalama yüzey alanı (mikron metre kare)
L-Ro	82	538
L-Tr	87	292
L-Pl	160	395
L-Ho iç	64	326
L-Ho dış	106	894
L-FI	123	435

3.3. Üretilen Filamentlerin DSC Analiz Sonuçları

Şekil 7’ de dairesel ve özel kesitli ipliklerin DSC termogramları gösterilmiştir. DSC termogramları incelendiğinde; ipliklerde camlaşma noktasının neredeyse kaybolduğu tespit edilmiştir. Referans alınan L-Ro ipliğindeki soğuk kristallenme alanının neredeyse kalmadığı tespit edilmektedir. Soğuk kristallenme alanının az olması ya da hiç olmaması ısıl prosesle polimer içerisindeki amorf bölgelerin yeterince kristallenebildiğini göstermektedir.



Şekil 7:
Üretilen filament ipliklerin DSC termogramları

DSC grafiklerinden Eşitlik 1'e göre elde edilen veriler Tablo 6'da gösterilmiştir. Tablo incelendiğinde; L-FI ipliğinin soğuk kristallenme ve erime alanının en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Bununla beraber L-Ho ipliğinin soğuk kristalizasyonda en düşük sıcaklığa sahip olduğu tespit edilmiştir. Erime alanı incelendiğinde ise L-PI ipliğinin en düşük pik ve bitiş sıcaklıklarına sahip olduğu görülmektedir. Erime alanının en geniş aralıkta seyrettiği iplik ise L-Ho olarak tespit edilmiştir.

Üretilen ipliklerin kristaliniteleri (% kristallenme oranları) incelendiğinde en yüksek değere L-Ro kodlu referans ipliğinin sahip olduğu görülmektedir. Kara (2011)'nın farklı kesitlerdeki polipropilen liflerinin özelliklerini incelediği tez çalışmasında da benzer şekilde trilobal ve üçgen kesite kıyasla en yüksek kristalizasyon oranına dairesel kesitin sahip olduğu görülmektedir. L-Ro ipliğine en yakın simetrik geometrideki L-FI ipliğinin de yakın kristallenme oranına sahip olduğu görülmektedir. En düşük kristallenme oranına ise L-PI kodlu ipliğinin sahip olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 6. Üretilen filament ipliklerin DSC analiz sonuçları

İplik Kodu	T _c Başlangıç (°C)	T _c Pik (°C)	T _c Bitiş (°C)	T _m Başlangıç (°C)	T _m Pik (°C)	T _m Bitiş (°C)	Kristallenme Oranı (%)
L-Ro	71	75.5	83.8	168.7	176.9	182.2	61.5
L-Tr	70.6	74.8	83	168.6	176.1	182	57
L-PI	71	75	83.8	167.9	173.2	180.5	42.6
L-Ho	71	74.8	81.6	167.6	175.4	181.9	53.7
L-FI	71.4	76.3	83.9	168.7	180	184.3	60

*T_c: Soğuk kristallenme sıcaklığı, *T_m: Erime sıcaklığı

3.4. Üretilen Filamentlerin Fiziksel Test Sonuçları

Tablo 7'de özel kesitli PLLA filament ipliklerin fiziksel değerleri verilmiştir. Tablo analiz edildiğinde en yüksek düzgünlük değerlerini L-Ro ve L-Ho iplikler vermiştir. Diğer özel kesitlerin düzgünlük değerleri bu iki kesite göre daha düşüktür. Mukavemet ve uzama değerleri incelendiğinde L-Ho ve L-Ro ipliğinin en yüksek mukavemete sahip olduğu görülmektedir. Uzama değerleri incelendiğinde özel kesitli ipliklerin referans dairesel kesitli ipliğe göre daha düşük değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde polyester ipliğiyle yapılan çalışmalarda da özel kesitli ipliklerin kopma uzama değerlerinin dairesel kesite göre ciddi oranda düşük olduğu belirlenmiştir (Ömeroğulları ve diğ. 2011; Karaca ve diğ. 2015). Tüm ipliklerin uzama ve mukavemet değerlerinin endüstriyel tekstil proseslerinde (dokuma, örme) kullanıma uygun olduğu görülmüştür.

Tablo 7. Üretilen ipliklerin fiziksel test sonuçları

İplik Kodu	Düğünlük (%)	cV %	Uzama (%)	cV %	Mukavemet (cN/dtex)	cV %
L-Ro	1.74	2.17	37.83	7.13	2.57	2.56
L-Tr	1.42	1.78	35.79	9.6	2.37	4.17
L-PI	1.38	1.72	23.28	4.7	1.92	1.42
L-Ho	2.05	2.56	27.03	5.72	2.66	3.36
L-FI	1.69	2.1	24.10	3.73	2.17	2.26

3.5. İstatiksel Analiz Sonuçları

PLA ipliklerin düzgünsüzlük, mukavemet ve uzama değerlerine etkisi ANOVA ve SNK testleri ile değerlendirildiğinde (Tablo 8) 0.05 anlamlılık seviyesinde kesit şeklinin bu değerler üzerinde etkisi olduğu istatistiksel olarak da ispatlanmıştır.

Tablo 8. Kesit şeklinin ipliklerin fiziksel test sonuçlarına etkisinin istatistiksel analiz (ANOVA ve SNK) sonuçları

Parametre		Düzensüzlük (%)		Mukavemet (cN/dtex)		Uzama (%)	
Kesit Şekli	L-Ro	0,00*	1.74 b	0,00*	2.57 d	0,00*	37.83 c
	L-Tr		1.42 a		2.37 c		35.79 c
	L-Pl		1.38 a		1.92 a		23.28 a
	L-Ho		2.05 c		2.66 d		27.03 b
	L-Fl		1.69 b		2.17 b		24.10 a

(a), (b), (c) ve (d) SNK testine göre istatistiksel farklılıkları göstermektedir, *%5 anlamlılık seviyesi

4. SONUÇ

PLA polimeri yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi ve kullanım sonrasında geri dönüştürülebilme, biyo bozunma ve biyo gübrelenme özellikleri sayesinde konvansiyonel polimerlerin yerini alabilecek yenilikçi malzemeler arasında gösterilmektedir. Bu çalışmada PLA polimerinden eğirme prosesiyle tekstilde kullanımının önünü açacak filament iplik türleri başarıyla üretilmiştir. Çalışmada endüstride en çok kullanılan dairesel kesit referans olarak alınmış, üçgen, artı, içi boş daire ve yassı kesit gibi özel kesitlerin farklı yüzey morfolojilerinden faydalanılarak iplik eğirme prosesindeki ve nihai ürün olan ipliklerdeki yapısal ve fiziksel özelliklere etkileri kimyasal ve fiziksel testlerle araştırılmıştır.

Çalışmada üretilen ipliklerin optik mikroskop görüntüleri düze kesitleriyle iplik kesitlerinin birebir aynı olduğunu göstermekte bu durumda iplik eğirme parametrelerinin optimize edildiğini kanıtlamaktadır. Viskozite ve karboksil analizleri incelendiğinde simetrik yapıya sahip olan dairesel kesitli (L-Ro) ve yassı kesitli ipliklerin (L-Fl) üretimi beklendiği üzere daha stabil özelliklerde gerçekleşmiştir. DSC analizi değerlendirildiğinde özel kesitlerin referans dairesel kesite göre düşük kristaliniteye sahip oldukları tespit edilmiştir. Özel kesitler bu sayede PLA'nın yüksek kristallenmesinin de bir sonucu olan rijit, sert-kırılgan yapısını iyileştirmeye katkı sunacaktır. İplik fiziksel değerleri incelendiğinde tüm kesitlerin endüstriyel boyutta dokuma-örme-boyama gibi proseslerde kullanımına imkân verecek değerlere sahip olduğu görülmüştür.

Daha önce de bahsedildiği üzere, özel kesitli iplik çalışmaları polyester ipliği üzerine yoğunlaştığından, çalışmanın PLA polimerinden iplik çekimi yapacak araştırmacılara yol gösterecek bir kaynak olacağı düşünülmektedir. Bu çalışmanın devamında PLA polimerinden üretilen özel kesitli ipliklerin fonksiyonel özelliklerinin tayin edilmesi (ısı yalıtımı, nem yönetimi, rezilyans vb.) ve özel kesit yapısının PLA'nın termal ve hidrolitik bozunmasına olan etkileri araştırılacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın filament iplik geliştirme çalışmaları KORTEKS A.Ş.'de gerçekleştirilmiştir. Yazarlar desteklerinden dolayı KORTEKS firmasına teşekkür eder.

ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazarlar, bilinen herhangi bir çıkar çatışması veya herhangi bir kurum/kuruluş ya da kişi ile ortak çıkar bulunmadığını onaylamaktadırlar.

YAZAR KATKISI

Onur Çelen, bu sonuçları doktora kapsamında yaptığı çalışmalar ile elde etmiştir. Tez danışmanı Hasan Basri Koçer ise polimer seçimi, metodoloji ve sonuçların yorumlanmasına katkı sağlamıştır.

KAYNAKLAR

1. Amaro, L. P., Cicogna, F., Passaglia, E., Morici, E., Oberhauser, W., Al-Malaika, S., ... & Coiai, S. (2016). Thermo-oxidative stabilization of poly (lactic acid) with antioxidant intercalated layered double hydroxides. *Polymer Degradation and Stability*, 133, 92-100. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.08.005
2. Auras, R. A., Singh, S. P., & Singh, J. J. (2005). Evaluation of oriented poly (lactide) polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food service containers. *Packaging Technology and Science: An International Journal*, 18(4), 207-216. doi: 10.1002/pts.692
3. Auras, R. A., Lim, L. T., Selke, S. E., & Tsuji, H. (2011) *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*, John Wiley & Sons, New Jersey.
4. Budhavaram, N. K., & Fan, Z. (2007, November). Lactic acid production from paper sludge using thermophilic bacteria. In *AIChE Annual Meeting*.
5. Chavalitpanya, K., & Phattanarudee, S. (2013). Poly (lactic acid)/polycaprolactone blends compatibilized with block copolymer. *Energy Procedia*, 34, 542-548. doi: 10.1016/j.egypro.2013.06.783
6. Cicero, J. A., Dorgan, J. R., Janzen, J., Garrett, J., Runt, J., & Lin, J. S. (2002). Supramolecular morphology of two-step, melt-spun poly (lactic acid) fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(11), 2828-2838. doi: 10.1002/app.11267
7. Domingues, R. C. C., Pereira, C. C., & Borges, C. P. (2017). Morphological control and properties of poly (lactic acid) hollow fibers for biomedical applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(47), 45494. doi: 10.1002/app.45494
8. Drumright, R. E., Gruber, P. R., & Henton, D. E. (2000). Polylactic acid technology. *Advanced materials*, 12(23), 1841-1846. doi: 10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E
9. Dugan, J. S. (2000) *Novel Properties of PLA fibers*, Research Fiber Innovation technology, INTC 2000, Texas.
10. Gupta, A. P., & Kumar, V. (2007). New emerging trends in synthetic biodegradable polymers–Polylactide: A critique. *European polymer journal*, 43(10), 4053-4074. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045
11. Jompang, L., Thumsorn, S., On, J. W., Surin, P., Apawet, C., Chaichalermwong, T., ... & Srisawat, N. (2013). Poly (lactic acid) and poly (butylene succinate) blend fibers prepared by melt spinning technique. *Energy Procedia*, 34, 493-499. doi: 10.1016/j.egypro.2013.06.777

12. Kara Ş. (2011). Farklı enine kesit şekillerinde üretilen kimyasal liflerin yapısal davranışları ve kullanım özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
13. Karaca, E., Omeroglu, S., & Becerir, B. (2015). Effects of fiber cross-sectional shapes on tensile and tearing properties of polyester woven fabrics. *Textile and Apparel*, 25(4), 313-318.
14. Kim, K. I., Kim, W. K., Seo, D. K., Yoo, I. S., Kim, E. K., & Yoon, H. H. (2003) *Biotechnology for Fuels and Chemicals*, Humana Press, Totowa.
15. Kopinke, F. D., Remmler, M., Mackenzie, K., Möder, M., & Wachsen, O. (1996). Thermal decomposition of biodegradable polyesters—II. Poly (lactic acid). *polymer Degradation and Stability*, 53(3), 329-342. doi: 10.1016/0141-3910(96)00102-4
16. Lim, L. T., Auras, R., & Rubino, M. (2008). Processing technologies for poly (lactic acid). *Progress in polymer science*, 33(8), 820-852. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004
17. Martin, O., & Avérous, L. (2001). Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, 42(14), 6209-6219. doi: 10.1016/S0032-3861(01)00086-6
18. Mathew, A. P., Oksman, K., & Sain, M. (2005). Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of applied polymer science*, 97(5), 2014-2025. doi: 10.1002/app.21779
19. Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. (2005) *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. CRC press, Florida.
20. Mochizuki, M. (2009) *Handbook of textile fibre structure*, Woodhead Publishing, Cambridge.
21. Moriya, A., Maruyama, T., Ohmukai, Y., Sotani, T., & Matsuyama, H. (2009). Preparation of poly (lactic acid) hollow fiber membranes via phase separation methods. *Journal of Membrane Science*, 342(1-2), 307-312. doi: 10.1016/j.memsci.2009.07.005
22. Nakajima, T., Kajiwarra, K., & McIntyre, J. E. (1994) *Advanced fiber spinning technology*. Woodhead Publishing, Cambridge.
23. Ömeroğlu, S., Karaca, E., Becerir, B., & Akbaş, E. B. (2011). Farklı kesite sahip filamentlerden oluşan poliester ipliklerde bükümün mukavemet özelliklerine etkisi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 16 (2).
24. Özcan, H. (2019). Poliesterin süper kritik karbondioksit ortamında boyanmasında proses şartlarının renge etkisinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
25. Özkan, S., & Babaarslan, O. (2010). İplik kesitindeki filament sayısının filament ve tekstüre ipliklerin özellikleri üzerindeki etkisi. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 20(1), 17-22.
26. Padee, S., Thumsorn, S., On, J. W., Surin, P., Apawet, C., Chaichalermwong, T., ... & Srisawat, N. (2013). Preparation of poly (lactic acid) and poly (trimethylene terephthalate) blend fibers for textile application. *Energy Procedia*, 34, 534-541. doi:10.1016/j.egypro.2013.06.782
27. Prahsarn, C., Klinsukhon, W., Padee, S., Suwannamek, N., Roungpaisan, N., & Srisawat, N. (2016). Hollow segmented-pie PLA/PBS and PLA/PP bicomponent fibers: an investigation on fiber properties and splittability. *Journal of Materials Science*, 51(24), 10910-10916. doi: 10.1007/s10853-016-0302-0

28. Sangroniz, L., Gancheva, T., Favis, B. D., Müller, A. J., & Santamaria, A. (2021). Rheology of complex biobased quaternary blends: Poly (lactic acid)[poly (ethylene oxide)]/poly (ether-b-amide)/poly (amide 11). *Journal of Rheology*, 65(3), 437-451. doi:10.1122/8.0000202
29. Sato, Y., Inohara, K., Takishima, S., Masuoka, H., Imaizumi, M., Yamamoto, H., & Takasugi, M. (2000). Pressure-volume-temperature behavior of polylactide, poly (butylene succinate), and poly (butylene succinate-co-adipate). *Polymer Engineering & Science*, 40(12), 2602-2609. doi: 10.1002/pen.11390.
30. Sawyer, D. (2001). PLA technology and applications. *Nonwovens World*, 10(2), 49-53.
31. Tavanaie, M. A. (2014). Melt recycling of poly (lactic acid) plastic wastes to produce biodegradable fibers. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53(7), 742-751. doi: 10.1080/03602559.2013.877931
32. Üner, İ. & Koçak, E.D. (2012). Poli (laktik asit)'in kullanım alanları ve nano lif üretimdeki uygulamaları. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11(22), 79-88.
33. Xiao, L., Wang, B., Yang, G., & Gauthier, M. (2012). Poly (lactic acid)-based biomaterials: synthesis, modification and applications. *Biomedical science, engineering and technology*, 11, 247-82.
34. Yang, F., Murugan, R., Wang, S., & Ramakrishna, S. (2005). Electrospinning of nano/micro scale poly (L-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering. *Biomaterials*, 26(15), 2603-2610. doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.06.051
35. Yoruç, A. B. H., & Uğraşkan, V. (2017). Yeşil Polimerler ve Uygulamaları. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(1), 318-337.
36. Yu, L., Dean, K., & Li, L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in polymer science*, 31(6), 576-602. doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002
37. Zhou, H., Green, T. B., & Joo, Y. L. (2006). The thermal effects on electrospinning of polylactic acid melts. *Polymer*, 47(21), 7497-7505. doi:10.1016/j.polymer.2006.08.042