ENDÜSTRİYEL ERİYİK ÇEKİM HATTINDA POLİBÜTİLEN SÜKSİNAT (PBS) BİYOPOLİMERİNDEN FİLAMENT ÜRETİMİ VE POLİETİLEN TEREFTALAT (PET) FİLAMENTLERİNE ALTERNATİF OLMA POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

Kerim KILINÇ

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENDÜSTRİYEL ERİYİK ÇEKİM HATTINDA POLİBÜTİLEN SÜKSİNAT (PBS) BİYOPOLİMERİNDEN FİLAMENT ÜRETİMİ VE POLİETİLEN TEREFTALAT (PET) FİLAMENTLERİNE ALTERNATİF OLMA POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

Kerim KILINÇ
0000-0001-7409-0115

Prof. Dr. Esra KARACA
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
POLİMER MALZEMELER ANABİLİM DALI

BURSA – 2025
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

ENDÜSTRİYEL ERİYİK ÇEKİM HATTINDA POLİBÜTİLEN SÜKSİNAT (PBS) BİYOPOLİMERİNDEN FİLAMENT ÜRETİMİ VE POLİETİLEN TEREFTALAT (PET) FİLAMENTLERİNE ALTERNATİF OLMA POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

Kerim KILINÇ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Polimer Malzemeler Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Esra KARACA

Doktora tez çalışması kapsamında, biyobazlı ve biyobozunur polibütilen süksinat (PBS) polimerinden, endüstriyel ölçekli eriyik çekim makinesi kullanılarak farklı işlem parametreleri ile kısmi yönlendirilmiş multifilament iplik (POY) üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, sarım hızı, ekstrüder sıcaklığı ve soğutma havası parametrelerinde yapılan değişikliklerle toplam 21 farklı PBS POY ipliği üretilmiş ve bu parametrelerin ipliklerin fiziksel, mekanik, termal ve kristalin yapı özellikleri üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. PBS POY ipliklerinin konvansiyonel polietilen tereftalat (PET) POY ipliklerine alternatif olma potansiyelini değerlendirmek amacıyla, aynı makine parkuru kullanılarak benzer üretim parametreleri altında 140 dtex – 36 filament dairesel kesitli 20 farklı PET POY ipliği üretilmiştir. Elde edilen PBS ve PET cipslerinin karakterizasyonu, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), termogravimetrik analiz (TGA), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), viskozite tayini, eriyik akış indeksi (MFI) ve nem içeriği analizi gibi çeşitli test yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Üretilen ipliklerin özelliklerini belirlemek amacıyla iplik numarası tayini, çekme testi, yağ içeriği analizi, düzgünsüzlük testi, iplik enine kesit görüntüleme, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ve DSC analizleri ilgili standartlar çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Fiziksel, mekanik ve termal analizlerden elde edilen veriler doğrultusunda, üretim parametrelerinin ve polimer hammaddesindeki farklılıkların ipliklerin nihai özelliklerine etkisi karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca, üretilen PBS ve PET POY iplikleri standart depolama koşullarında 12 ay boyunca muhafaza edilerek zamanla meydana gelen mekanik ve kristalin yapı değişimleri incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen bulgular, PBS POY ipliklerinin fiziksel, termal, kristalin yapı ve mekanik özellikler açısından PET POY ipliklerine benzer bir performans sergileyebildiğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, PBS biyopolimerinin, sürdürülebilir ve çevre dostu yapısı sayesinde tekstil endüstrisinde konvansiyonel PET hammaddesine alternatif oluşturabilecek potansiyele sahip olduğu değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: polibütilen süksinat, eriyik çekim, filament iplik, biyopolimerler, çevre dostu iplik, sürdürülebilir tekstiller
2025, xii + 201 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

THE PRODUCTION OF FILAMENT FROM POLYBUTYLENE SUCCINATE (PBS) BIOPOLYMER ON INDUSTRIAL MELT SPINNING LINE AND INVESTIGATION OF POTENTIAL AS AN ALTERNATIVE TO POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET) FILAMENTS

Kerim KILINÇ

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Polymer Materials

Supervisor: Prof. Dr. Esra KARACA

As part of this doctoral dissertation, the production of partially oriented multifilament yarns (POY) from bio-based and biodegradable polybutylene succinate (PBS) polymer was carried out using an industrial-scale melt spinning machine under various processing conditions. In this study, a total of 21 different PBS POY yarns were produced by modifying key processing parameters, including take-up speed, extruder temperature, and quench air conditions, and the effects of these variations on the physical, mechanical, thermal, and crystalline structure properties of the yarns were systematically investigated. To assess the potential of PBS POY yarns as an alternative to conventional polyethylene terephthalate (PET) POY yarns, 20 different PET POY yarns with the same specifications (140 dtex – 36 filament, round cross-section) were produced using the same machine setup and comparable processing parameters. Characterization of PBS and PET chips was performed using various analytical techniques, including Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA), Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, intrinsic viscosity measurement, Melt Flow Index (MFI) analysis, and moisture content determination. Additionally, the produced yarns were evaluated through standardized tests such as linear density determination, tensile testing, oil pick-up analysis, evenness testing, cross-sectional imaging, Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis, and DSC analysis. The obtained physical, mechanical, and thermal data were analyzed to comparatively assess the influence of both processing parameters and polymer type on the final yarn properties. Furthermore, PBS and PET POY yarns were stored under standard conditions for 12 months, and the changes in their mechanical and crystalline structure properties over time were examined. The findings of this study indicate that PBS POY yarns exhibit physical, thermal, crystalline structure and mechanical properties comparable to those of PET POY yarns. Moreover, considering its sustainable and environmentally friendly nature, PBS biopolymer demonstrates strong potential as a viable alternative to conventional PET in textile applications.

Key words: polybutylene succinate, melt-spinning, filament yarns, biopolymers, eco-friendly yarn, sustainable textiles
2025, xii + 201 pages.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmalarımın planlanması ve yürütülmesi aşamalarında büyük bir içtenlikle ilgisini hiçbir zaman esirgemeyen, derin bilgi ve tecrübesiyle yolumu her zaman aydınlatan ve kıymetli yardımlarıyla beni her aşamada destekleyen çok değerli danışmanım Prof. Dr. Esra Karaca'ya; TÜBİTAK 2244 projesinin koordinatörü saygıdeğer Prof. Dr. Yusuf Ulcay'a ve tez izleme komitesi üyeleri sayın hocalarım Prof. Dr. Aslı Hockenberger'e ve Prof. Dr. Ayşe Bedeloğlu'na sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Bu doktora tez çalışması, TÜBİTAK BİDEB 2244 Sanayi Doktora Programı kapsamında yürütülen 118C037 numaralı "Bursa Uludağ Üniversitesi – Polyteks Tekstil Sanayi Araştırma ve Eğitim A.Ş. Sanayi Doktora Programı" projesi olarak tamamlanmıştır. Projeye olan destekleri için TÜBİTAK'a teşekkürlerimi arz ederim.

Doktora tez çalışmasının tüm süreçlerinde beni destekleyen, firmanın alt yapısında bulunan bütün imkanları seferber eden ve çeşitli ulusal ve uluslararası organizasyonlara katılım yapmamı sağlayan Polyteks Tekstil Sanayi Araştırma ve Eğitim A.Ş. firmasına ve saygıdeğer Yönetim Kurulu'na teşekkürlerimi ve saygılarımı arz ederim.

Bu tez çalışmasının her sürecinde yanımda olarak ilgili işlemlerin, üretimlerin ve test ve analizlerin gerçekleştirilmesinde katkıda bulunan Polyteks firmasının Ar-Ge Merkezi'ndeki çalışma arkadaşlarıma şükranlarımı sunarım.

Doktora tez çalışması kapsamında, ön deneme üretimlerin yapılmasında ve firmanın cihaz ve ekipmanlarının kullanılması konusunda destek veren Setaş Color Center firmasına ve Sayın Hüsnü Kemal Gürakın ile kıymetli çalışma arkadaşlarına teşekkür ederim.

Tüm benlikleri ve özverili emekleri ile yalnızca eğitim sürecimde değil aynı zamanda hayatımın her anında beni destekleyen, cesaretlendiren ve başarıya inandıran sevgili annem Yurdanur Kılınç ve babam Osman Kılınç'a sonsuz sevgilerimi ve saygılarımı sunarım.

Son olarak, varlığıyla hayatıma ışık saçan, desteğiyle beni bir an bile yalnız bırakmayan, bu zorlu yolda bana benden daha çok inanan, sevgisini ve şefkatini her an yüreğimde ve ruhumda hissettiğim, kıymetli eşim Aylin Vatansever Kılınç'a ve mucizelere inanmamı sağlayan biricik oğlum Erim Ata Kılınç'a çok teşekkür ederim.

Kerim KILINÇ
07/03/2025

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vii
ŞEKİLLER DİZİNİ vii
ÇİZELGELER DİZİNİ x
1. GİRİŞ 1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 4
2.1. Biyopolimerler 4
2.1.1. Temel Tanımlamalar 9
2.1.2. Biyopolimerlerin Önemi 11
2.1.3. Biyopolimerlerin Sınıflandırılması 16
2.1.4. Biyopolimerlerin Kullanım Alanları 19
2.2. Polibütilen Süksinat Biyopolimeri 22
2.2.1. Polibütilen Süksinat Biyopolimerinin Sentezi ve Yapısı 23
2.2.2. Polibütilen Süksinat Biyopolimerinin Özellikleri 29
2.2.3. Polibütilen Süksinat Biyopolimerinin Kullanım Alanları 33
2.3. Eriyik Çekim Yöntemi 38
2.3.1. Eriyik Çekim Hattındaki Bölgeler 41
2.3.2. Eriyik Çekim Yöntemi ile Üretilen Poliester İpliklerinin Özellikleri 57
3. MATERYAL ve YÖNTEM 65
3.1. Materyal 65
3.2. Yöntem 66
3.2.1. Hammadde Kurutma Ön İşlemi ve Nem Analizleri 66
3.2.2. Hammadde Karakterizasyon Çalışmaları 68
3.2.3. Laboratuvar Ölçekli Eriyik Çekim Hattında POY Ön Deneme Üretim Çalışmaları…. 75
3.2.4. Endüstriyel Ölçekli Eriyik Çekim Hattında POY Final Deneme Üretim Çalışmaları… 78
3.2.5. İplik Karakterizasyonu ve Analizleri 86
3.2.6. İplik Karakterizasyonu ve Analizleri 93
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 95
4.1. Hammadde Kurutma Denemeleri ve Nem Analizlerinin Sonuçları 95
4.2. Hammadde Karakterizasyon Çalışmalarının Sonuçları 97
4.3. Laboratuvar Ölçekli Eriyik Çekim Hattında Üretilen POY İpliklerinin Test ve Analiz Sonuçları 111
4.4. Endüstriyel Ölçekli Eriyik Çekim Hattında Üretilen POY İpliklerin Test ve Analiz Sonuçları…… 113
4.4.1. Farklı Çalışma Sıcaklığı Denemelerinde Üretilen İplikler ve Analiz Sonuçları . 121
4.4.2. Farklı Soğutma Hava Hızı ve Sıcaklığı Denemelerinde Üretilen POY İpliklerinin Test ve Analiz Sonuçları 132
4.4.3. Sarım Hızı Denemelerinde Üretilen POY İpliklerinin Test ve Analiz Sonuçları…. 145
4.4.4. PBS ve PET POY İpliklerin Depo Ömürlerinin Tespit Edilmesi 156
5. SONUÇLAR 165

KAYNAKLAR 174
ÖZGEÇMİŞ 201

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
CH_4	Metan
CO_2	Karbondioksit
E	Young modülü
F	Sabitleme derecesi
F_{max}	Maksimum kuvvet
CO_2	Karbondioksit
l	Doğrusal uzunluk (iplik)
l_0	Doğrusal başlangıç uzunluğu (iplik)
L_0	Doğrusal başlangıç uzunluğu (iplik)
m^*	Eriyik debisi
N	Newton
s	Standart sapma
S	Kaynama çekmesi
T	Titre
x	Ortalama
V_L	Sarım hızı
ε	Gerinim veya uzama

Kısaltmalar	**Açıklama**
FDY	Fully Drawn Yarn (Tam Çekimli İplik)
FOY	Fully Oriented Yarn (Tam Oryante Edilmiş İplik)
HOY	Highly Oriented Yarn (Yüksek Oryante Edilmiş İplik)
LOY	Low Oriented Yarn (Düşük Oryante Edilmiş İplik)
MOY	Medium Oriented Yarn (Orta Oryante Edilmiş İplik)
PBS	Polibütilen Süksinat
PET	Polietilen Tereftalat
POY	Partially Oriented Yarn Kısmi Oryante Edilmiş İplik
ppm	Particle per million Milyonda bir birim

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	2023 yılı küresel lif üretim miktarları	6
Şekil 2.2.	PET'in kimyasal yapısı	8
Şekil 2.3.	Küresel biyopolimer üretim miktarları	12
Şekil 2.4.	Yıl bazında küresel biyopolimer üretim miktarları	12
Şekil 2.5.	Endüstride kullanılan biyopolimerlerin yaşam döngüsü	13
Şekil 2.6.	Biyopolimerlerin uygulama alanları	15
Şekil 2.7.	Biyopolimer malzeme koordinat sistemi	16
Şekil 2.8.	Biyobozunur polimerlerin kökenlerine göre sınıflandırılması	17
Şekil 2.9.	Biyopolimerlerin kullanım alanları ve miktarları	20
Şekil 2.10.	Biyomalzemelerin tekstil sektöründeki uygulamaları	21
Şekil 2.11.	PBS'nin kimyasal yapısı	24
Şekil 2.12.	PBS biyopolimerinin sentezi	26
Şekil 2.13.	Maleik anhidiridin süksinik aside reaksiyonu	27
Şekil 2.14.	SA için petrokimyasal ve biyoteknoloik sentez şemaları	27
Şekil 2.15.	PBS biyopoliesterinden üretilen malzemeler	34
Şekil 2.16.	Eriyik çekim hattının şeması	40
Şekil 2.17.	Tek vidalı ekstrüderin şeması	42
Şekil 2.18.	Tek vidalı ekstrüderin bölgeleri	43
Şekil 2.19.	Dozaj pompası dişlilerinin çalışma prensibi	44
Şekil 2.20.	Statik mikser	45
Şekil 2.21.	Düze paketi bileşenlerinin şeması	46
Şekil 2.22.	Düze deliğinden polimerin çıkışı ve çekilmesi	47
Şekil 2.23.	Düze deliğinden çıkan eriyiğin akış hızına ilişkin bir şema	47
Şekil 2.24.	Yüksek hızlı çekim işlemi sırasında yapıdaki molekül zincirlerinin değişimi	48
Şekil 2.25.	Trilobal düzenin kesit görseli	49
Şekil 2.26.	Düze deliklerinin farklı enine kesitleri	49
Şekil 2.27.	Soğutma kabini boyunca poliester filament demetlerinin sıcaklık dağılımı	52
Şekil 2.28.	Çapraz soğutma sisteminin şeması	52
Şekil 2.29.	Dışa radyal soğutma sisteminin şeması	53
Şekil 2.30.	İçe radyal soğutma sisteminin şeması	54
Şekil 2.31.	Polimerik bir filamentin kolloidal yapısı	61
Şekil 3.1.	PBS ve PET cipsleri	65
Şekil 3.2.	Shini marka SHD-E model kurutma cihazı	66
Şekil 3.3.	Sartorius marka MA100 model nem ölçüm cihazı	67
Şekil 3.4.	Isı akışı DSC cihazının çalışma prensibi	68
Şekil 3.5.	Hitachi marka DSC7020 DSC cihazı	69
Şekil 3.6.	TGA cihazının çalışma prensibi	70
Şekil 3.7.	TA Instruments marka SDT 650 model TGA Cihazı	70
Şekil 3.8.	Eriyik akış indeksi analizinin çalışma prensibi	71
Şekil 3.9.	Instron marka MF20 model MFI cihazı	72
Şekil 3.10.	Ubbelohde viskozimetre	73
Şekil 3.11.	FTIR cihazının çalışma prensibi	74
Şekil 3.12.	Termo Scientific marka Nicolet iS50 model FTIR cihazı	74
Şekil 3.13.	VB-S&T marka EASY SPIN-LAB2 model kompakt	75

laboratuvar ölçekli eriyik çekim iplik üretim makinesi
Şekil 3.14. Tek vidalı ekstrüder ve soğutma kabini 79
Şekil 3.15. Yağlayıcı kılavuz, Godet 1/2 ve 3/4'ün genel görünümü ve hava jetleri 80
Şekil 3.16. Anemometre ile soğutma hava hızı ölçümleri 83
Şekil 3.17. Soğutma hava kliması kontrol paneli 84
Şekil 3.18. Bobinaj sistemi, sarıcı ünite ve sarıcı miller ile bobinler 85
Şekil 3.19. Çıkrık ve Mettler Toledo marka hassas terazi 87
Şekil 3.20. Textexhno marka Statimat ME+ model çekme testi cihazı 87
Şekil 3.21. Textechno marka Texturmat ME model kaynama çekme cihazı 88
Şekil 3.22. Oxford marka MQC+ model masaüstü NMR cihazı 89
Şekil 3.23. Keissoki marka KET-80C model iplik düzgünsüzlük ölçüm cihazı 90
Şekil 3.24. Filamentlerin enine geçirildiği slotların yer aldığı metal plaka 91
Şekil 3.25. Olympus marka BV51 model optik mikroskop 91
Şekil 3.26. TESCAN marka VEGA model SEM cihazı 92
Şekil 3.27. Cressington marka Sputter Coater 108-Auto model altın kaplama cihazı 92
Şekil 4.1. PBS cipsinin DSC termogramı 98
Şekil 4.2. PET cipsinin DSC termogramı 99
Şekil 4.3. PBS biyopolimerinin TGA grafiği 101
Şekil 4.4. PET polimerinin TGA grafiği 101
Şekil 4.5. PBS cipsinin FTIR grafiği 108
Şekil 4.6. PET cipsinin FTIR grafiği 109
Şekil 4.7. Ön denemede üretilen PBS iplikleri 111
Şekil 4.8. PET POY (pembe kovan) ve PBS POY (gri kovan) iplikleri 114
Şekil 4.9. Endüstriyel ölçekli eriyik çekim makinesinde farklı parametreler ile üretilmiş PBS POY iplikleri 114
Şekil 4.10. Endüstriyel ölçekli eriyik çekim makinesinde farklı parametreler ile üretilmiş PET POY iplikleri 115
Şekil 4.11. PBS POY filamentlerinin enine kesit görüntüleri 119
Şekil 4.12. PET POY filamentlerinin enine kesit görüntüleri 120
Şekil 4.13. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerinin kopma uzaması grafikleri 123
Şekil 4.14. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PET POY ipliklerinin kopma uzaması grafikleri 124
Şekil 4.15. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerinin kopma mukavemeti grafikleri 124
Şekil 4.16. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PET POY ipliklerinin kopma mukavemeti grafikleri 125
Şekil 4.17. Farklı çalışma sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerinin DSC termogramları 129
Şekil 4.18. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PET POY ipliklerinin DSC termogramları 131
Şekil 4.19. Farklı soğutma havası denemelerinde üretilen PBS ve PET POY ipliklerine ait kopma uzaması grafikleri – 1 135
Şekil 4.20. Farklı soğutma havası denemelerinde üretilen PBS ve PET POY ipliklerine ait kopma uzaması grafikleri – 2 135

Şekil 4.21.	Farklı soğutma havası denemelerinde üretilen PBS ve PET POY ipliklerine ait kopma mukavemeti grafikleri – 1	136
Şekil 4.22.	Farklı soğutma havası denemelerinde üretilen PBS ve PET POY ipliklerine ait kopma mukavemeti grafikleri – 2	136
Şekil 4.23.	Farklı soğutma şartlarında üretilen PBS POY ipliklerin DSC termogramları	140
Şekil 4.24.	Farklı soğutma şartlarında üretilen PET POY ipliklerin DSC termogramları	143
Şekil 4.25.	Farklı sarım hızları ile üretilen PBS ve PET POY ipliklerinin kopma uzaması grafikleri	148
Şekil 4.26.	Farklı sarım hızları ile üretilen PBS ve PET POY ipliklerinin kopma mukavemeti grafikleri	148
Şekil 4.27.	Farklı sarım hızları ile üretilen PBS POY ipliklerinin DSC termogramları	152
Şekil 4.28.	Farklı sarım hızları ile üretilen PET POY ipliklerinin DSC termogramları	154
Şekil 4.29.	PBS-H6 (a) ve PET-H6 (b) POY filamentlerinin SEM görüntüleri	156
Şekil 4.30.	PET-S2 kodlu POY ipliğin üretim sonrası, 6. ve 12. aylardaki DSC termogramları	160
Şekil 4.31.	PET-Q5 kodlu POY ipliğin üretim sonrası, 6. ve 12. aylardaki DSC termogramları	161
Şekil 4.32.	PET-H6 kodlu POY ipliğin üretim sonrası, 6. ve 12. aylardaki DSC termogramları	161
Şekil 4.33.	PBS-S3 kodlu POY ipliğin üretim sonrası, 6. ve 12. aylardaki DSC termogramları	162
Şekil 4.34.	PBS-Q5 kodlu POY ipliğin üretim sonrası, 6. ve 12. aylardaki DSC termogramları	163
Şekil 4.35.	PBS-H6 kodlu POY ipliğin üretim sonrası, 6. ve 12. aylardaki DSC termogramları	163

ÇİZELGELER DİZİNİ

			Sayfa
Çizelge	2.1.	Küresel PBS biyopolimer üreticileri	29
Çizelge	2.2.	PET'in kimyasal yapısı	31
Çizelge	2.3.	Sarım hızına göre ipliklerin sınıflandırılması	57
Çizelge	2.4.	Bazı sürekli filamentlerin mekanik özellikleri	60
Çizelge	3.1.	PBS ve PET cipslerinin temel özellikleri	65
Çizelge	3.2.	PBS cipsleri ile kurutma denemelerinin sonuçları (süre sabit)	67
Çizelge	3.3.	PBS cipsleri ile kurutma denemelerinin sonuçları (sıcaklık sabit)	67
Çizelge	3.4.	Laboratuvar ölçekli eriyik çekim iplik üretim makinesinin teknik özellikleri	76
Çizelge	3.5.	PBS iplik üretimi için birinci ön denemelerde (ÖD1) kullanılan parametreler	77
Çizelge	3.6.	PBS iplik üretimi için ikinci ön denemelerde (ÖD2) kullanılan parametreler	78
Çizelge	3.7.	Barmag marka FDY model eriyik çekim makinesi temel bilgileri	79
Çizelge	3.8.	PBS POY iplik üretimlerinde kullanılan ekstrüder sıcaklıkları	81
Çizelge	3.9.	PET POY iplik üretimlerinde kullanılan ekstrüder sıcaklıkları	81
Çizelge	3.10.	Ekstrüder sıcaklığı denemelerinde sabit tutulan üretim parametreleri	81
Çizelge	3.11.	PBS POY iplik üretiminde kullanılan farklı soğutma hava hızı ve sıcaklığı parametreleri	82
Çizelge	3.12.	Soğutma hava hızı ve sıcaklığı denemelerinde sabit tutulan iplik üretim parametreleri	82
Çizelge	3.13.	PET POY iplik üretiminde kullanılan farklı soğutma hava hızı ve sıcaklığı parametreleri	83
Çizelge	3.14.	Farklı sarım hızı denemelerinde uygulanan PBS POY iplik üretim parametreleri	84
Çizelge	3.15.	Farklı sarım hızı denemelerinde uygulanan PET POY iplik üretim parametreleri	85
Çizelge	3.16.	Standart depolama koşullarında saklanması için seçilen PBS ve PET POY iplikleri	94
Çizelge	4.1.	PBS cipsleri ile kurutma denemelerinin sonuçları (süre sabit)	95
Çizelge	4.2.	PBS cipsleri ile kurutma denemelerinin sonuçları (sıcaklık sabit)	95
Çizelge	4.3.	PBS ve PET cipslerinin DSC sonuçları	99
Çizelge	4.4.	PBS ve PET polimerlerinin TGA sonuçları	102
Çizelge	4.5.	PET cipsinin MFI analiz sonuçları	104
Çizelge	4.6.	PBS cipsinin MFI analiz sonuçları	105
Çizelge	4.7.	PET ve PBS polimerlerinin viskozite tayin sonuçları	107
Çizelge	4.8.	PBS biyopolimerine ait pikler ve anlamları	108
Çizelge	4.9.	PET polimerine ait pikler ve anlamları	110
Çizelge	4.10.	İlk ön denemelerde üretilen PBS ipliklerin analiz sonuçları	111
Çizelge	4.11.	İkinci ön denemelerde üretilen PBS ipliklerin analiz sonuçları	112
Çizelge	4.12.	Farklı parametreler ile üretilen PBS ve PET POY iplik numarası ölçüm sonuçları	116
Çizelge	4.13.	Farklı parametrelerle üretilen PBS ve PET POY ipliklerinin yağ içeriği analiz sonuçları	117

Çizelge 4.14. Farklı parametrelerle üretilen PBS ve PET POY ipliklerinin çap ölçümleri 118
Çizelge 4.15. Farklı ekstrüder sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerinin çekme testi sonuçları 122
Çizelge 4.16. Farklı ekstrüder sıcaklıkları ile üretilen PET POY ipliklerinin çekme testi sonuçları 123
Çizelge 4.17. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerinin kaynama çekme test sonuçları 126
Çizelge 4.18. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PET POY ipliklerinin kaynama çekme test sonuçları 126
Çizelge 4.19. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerinin düzgünsüzlük test sonuçları 127
Çizelge 4.20. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PET POY ipliklerinin düzgünsüzlük test sonuçları 128
Çizelge 4.21. Farklı çalışma sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerinin DSC analiz sonuçları 130
Çizelge 4.22. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PET POY ipliklerinin DSC analiz sonuçları 132
Çizelge 4.23. Farklı soğutma hava hızı ve sıcaklığında üretilen PBS POY ipliklerin çekme testi sonuçları 134
Çizelge 4.24. Farklı soğutma hava hızı ve sıcaklığında üretilen PET POY ipliklerin çekme testi sonuçları 134
Çizelge 4.25. Farklı soğutma havası parametreleri ile üretilen PBS ipliklerinin kaynama çekme test sonuçları 137
Çizelge 4.26. Farklı soğutma havası parametreleri ile üretilen PET POY ipliklerinin kaynama çekme test sonuçları 138
Çizelge 4.27. Farklı soğutma havası parametreleri ile üretilen PBS POY ipliklerinin düzgünsüzlük test sonuçları 139
Çizelge 4.28. Farklı soğutma havası parametreleri ile üretilen PET POY ipliklerinin düzgünsüzlük test sonuçları 139
Çizelge 4.29. Farklı soğutma şartlarında üretilen PBS POY ipliklerin DSC sonuçları 142
Çizelge 4.30. Farklı soğutma şartlarında üretilen PET POY ipliklerin DSC sonuçları 144
Çizelge 4.31. Farklı sarım hızları ile üretilen PBS POY ipliklerinin çekme testi sonuçları 146
Çizelge 4.32. Farklı sarım hızları ile üretilen PET POY ipliklerinin çekme testi sonuçları 146
Çizelge 4.33. Farklı sarım hızları ile üretilen PBS POY ipliklerinin kaynama çekme test sonuçları 150
Çizelge 4.34. Farklı sarım hızları ile üretilen PBS POY ipliklerinin kaynama çekme test sonuçları 150
Çizelge 4.35. Farklı sarım hızları ile üretilen PBS POY ipliklerin düzgünsüzlük test sonuçları 151
Çizelge 4.36. Farklı sarım hızları ile üretilen PET POY ipliklerin düzgünsüzlük test sonuçları 151
Çizelge 4.37. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerinin DSC analiz sonuçları 153

Çizelge 4.38. Farklı sarım hızları ile üretilen PET POY ipliklerinin DSC analiz sonuçları 155
Çizelge 4.39. PBS-H6 ve PET-H6 POY filamentlerinin çap ölçüm sonuçları 156
Çizelge 4.40. Depolanması için seçilen PBS ve PET POY iplikleri ve üretim sonrası özellikleri 157
Çizelge 4.41. PBS ve PET POY ipliklerinin depolama sürecinde iplik numarası değerleri 157
Çizelge 4.42. PBS ve PET POY ipliklerinin depolama sürecinde kopma uzaması değerleri 158
Çizelge 4.43. PBS ve PET POY ipliklerinin depolama sürecinde kopma mukavemeti değerleri 158
Çizelge 4.44. PBS ve PET POY ipliklerinin depolama sürecinde kristalinite oranları 159
Çizelge 4.45. Çalışma sıcaklığı ile PBS POY ipliklerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerlerinin tek yönlü varyans analizi 166
Çizelge 4.46. Çalışma sıcaklığı ile PET POY ipliklerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerlerinin tek yönlü varyans analizi 166
Çizelge 4.47. Sarım hızı ile PBS POY ipliklerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerlerinin tek yönlü varyans analizi 167
Çizelge 4.48. Sarım hızı ile PET POY ipliklerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerlerinin tek yönlü varyans analizi 167
Çizelge 4.49. Farklı soğutma hava parametreleri ile PBS POY ipliklerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerlerinin çok yönlü varyans analizi 168
Çizelge 4.50. Farklı soğutma hava parametreleri ile PET POY ipliklerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerlerinin çok yönlü varyans analizi 168

1. GİRİŞ

Polimer malzemelerin, neme, korozyona ve kimyasallara karşı direnç göstermeleri, hafif ve kararlı bir yapıya sahip olmaları, kolay işlenebilirlikleri ve düşük maliyetli olmaları gibi üstün özellikleri nedeniyle son 60 yıldır polimer üretiminde ve kullanımında önemli artışlar gözlemlenmiştir (Siracusa, 2019; Luyt & Malik, 2019; Geyer vd., 2017). Özellikle, son yıllarda yaşanan ciddi artışlar ile birlikte toplam plastik üretimi, 1950'den günümüze kadar 6,3 milyar ton olmuştur (Geyer vd., 2017; Chinthapalli vd., 2019). Diğer taraftan, doğadaki plastik atık miktarının 68,7 milyon ton olduğu 2023 yılı, tarihteki en sıcak yıl olarak kayıtlara geçmiştir (Bednar-Friedl vd., 2024). Tüm dünyada, çevreye atılan büyük miktarlardaki plastik atıklar, nehirlerimizden göllerimize, okyanuslarımızdan karayollarına ve kıyı şeritlerine kadar her yerde bulunmakta ve mevcut kirlilik sorunu son derece hızlı bir şekilde artmaktadır. Özellikle, okyanuslardaki plastik atıkların %60'ından fazlası, doğada birikerek karadaki ve denizdeki yaşam için ekolojik bir tehdit oluşturan zararlı plastiklerdir (Senathirajah vd., 2021, Bhardwaj vd., 2013).

Mevcut küresel eğilimler düşünüldüğünde; 2050 yılına kadar küresel karbon salınımının dörtte birini (yaklaşık %26'sını) tekstil sektörünün oluşturması beklenmektedir. Ayrıca, 2050 yılında tekstil ve hazır giyim sektörünün yenilenemeyen hammadde kullanımının 300 milyon tona, okyanuslara salınan mikroplastik miktarının ise 22 milyon tona ulaşacağı tahmin edilmektedir (Ütebay vd., 2020). Avrupa Çevre Ajansı'na göre; 2020 yılında Avrupa Birliği'ndeki (AB) tekstil ürünü alımları kişi başına yaklaşık 270 kg CO_2 salınımına neden olmuştur. Bu durum, AB'de tüketilen tekstil ürünlerinin 121 milyon tonluk sera gazı emisyonuna yol açtığı anlamına gelmektedir. AB'de, her yıl kişi başına ortalama 26 kg tekstil ürünü kullanırken, bu miktarın yaklaşık 11 kg'ını çöpe atmaktadır (European Parliament, 2024).

Küresel elyaf üretimi, 2020 yılında COVID-19 nedeniyle hafif bir düşüş göstermesinin ardından 2021 yılında yaklaşık 112 milyon ton iken 2022 yılında 116 milyon tona yükselerek rekor seviyesine çıkmıştır. 2000 yılında 58 milyon ton olan küresel elyaf üretimi, 2023 yılında neredeyse iki katına artmış ve bu yükselişin devam etmesi halinde

ise 2030 yılında 147 milyon tona ulaşması beklenmektedir. Tekstil sektörü, fosil bazlı sentetik polimerlere olan bağımlılığını önüne geçmez ve alternatif hammaddelere hızlı bir geçiş yapmaz ise Paris Anlaşması çerçevesinde belirlenen "2030 yılına kadar hammadde üretiminde sera gazı emisyonunun %45 oranında düşürülmesi ve küresel sıcaklık artışının 1,5 °C ile sınırlandırılması" hedeflerine ulaşılamayacaktır (Bednar-Friedl vd., 2024; Zion Market Reserach, 2019).

Fosil kaynaklarının tükenebilir olması, petrol fiyatlarının dengesizliği, plastiklerin aşırı üretimi ve tüketiminin sebep olduğu ekolojik hasar ve plastik atık yönetiminin sürdürülemez bir duruma gelmesi nedeniyle "Yeşil Kimya" süreçlerinin "Yeşil Ürün" çıktılarından biri olan biyopolimerlere duyulan ilgi son 30 yıl içerisinde hem akademide hem de endüstride önemli ölçüde artmıştır (Siracusa, 2019; Lackner, 2000; Gucker vd., 2023; Jahandideh vd., 2021; Ponjavic vd., 2017; Yaradoddi vd., 2019). Biyobozunabilirliği sayesinde sürdürülebilirlik kapsamında gelecek vaat eden polibütilen süksinat (PBS), yüksek işlenebilirlik, termal ve kimyasal direnç, düşük camsı geçiş sıcaklığı (-35 °C) ve düşük erime sıcaklığı (115 °C) gibi birçok avantaja sahip yarı kristalin bir alifatik biyopoliesterdir (Zeng vd., 2009; Deng & Thomas, 2015; Hongsriphan vd., 2019). PBS biyopolimeri, fosil bazlı ve/veya yenilenebilir kaynaklardan elde edilen süksinik asit (SA) ile 1,4-bütandiolün (BDO) polikondensasyonu ile sentezlenmektedir (Rafiqah vd., 2021; Aversa vd., 2020; Gowman vd., 2018). Kopma uzaması, gerilme mukavemeti, darbe dayanımı ve akma mukavemeti gibi mekanik özellikleri açısından poliolefin grubundaki polimerlere benzer özellikler sergileyen PBS biyopolimerinden, enjeksiyonlu kalıplama, ekstrüzyon ve üflemeli kalıplama gibi termoplastik işleme yöntemleri kullanılarak inşaat, tekstil, tarım, elektrik/elektronik ve otomotiv sektörleri başta olmak üzere farklı sektörler için ticari plastik ürünler üretilmektedir (Barletta vd., 2022; Wang vd., 2012; Zhan vd., 2013; Jiang vd., 2024). PBS biyopolimerinin tekstil sektöründe kullanımı üzerine yapılmış farklı çalışmalar olmasına rağmen mekanik özellikler ve molekül ağırlığı açısından PET polimerine kıyasla nispeten daha düşük özelliklere sahip olmasından dolayı istenen ilerleme ve gelişme sağlanamamıştır. İlave olarak, literatürde PBS biyopolimerinden eriyik çekim yöntemi ile multifilament iplik üretimi, PBS ipliklerinin karakteristik özellikleri ve iplik üretim parametreleri üzerine yapılmış çalışma sayısı yetersiz olduğu ve bilimsel açıdan

yüzeysel kaldığı anlaşılmıştır. Özellikle, parametre değişimlerinin PBS ipliklerinin mekanik, termal, kristalin yapı ve tekstil fiziği açısından etkilerinin incelenmesi ve araştırılması noktasında ciddi eksiklikler olduğu gözlemlenmektedir.

Bu doktora tezi çalışmasının temel amacı, PBS biyopolimerinden endüstriyel eriyik çekim hattında üretilecek kısmi oryante edilmiş (POY) multifilament ipliklerinin konvansiyonel PET POY multifilament ipliklerine alternatif olma potansiyelinin araştırılmasıdır. Bu kapsamda, en ekonomik, verimli ve çevreci filament iplik üretim yöntemi olan eriyik çekim yöntemi kullanılarak PBS biyopolimer cipslerinden ve konvansiyonel parlak PET cipslerinden POY multifilament iplik üretimi denemeleri gerçekleştirilmiştir. Denemeler sırasında, endüstriyel ölçekli üretim makinelerinin soğutma kabinindeki hava hızı ve sıcaklığı, ekstrüderindeki ısıtma sıcaklığı ve sarıcılarındaki sarım hızı parametrelerinde değişiklikler yapılmıştır. Eriyik çekim üretim yönteminin en önemli parametrelerinde yapılan bu kombine değişikliklerin, üretilen POY ipliklerinin fiziksel, mekanik, termal ve kristalin yapı özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla farklı test ve analizler uygulanmıştır. PBS ve PET POY ipliklerinden elde edilen sonuçlar, parametre ve şart değişimleri çerçevesinde hem kendi içerisinde hem de PBS ve PET polimerleri arasında karşılaştırmalı bir şekilde incelenmiş ve yorumlanmıştır. Elde edilen veriler neticesinde, endüstriyel ölçekli eriyik çekim makinesinde PBS biyopolimerinden POY iplik üretimi için uygulanması gereken temel parametre ve şartlar tespit edilmiştir. Böylece, bu çalışma ile Türkiye'nin tekstil sektöründeki ve sentetik lif pazarındaki payının artırılması, ürün portföyünün genişletilmesi, biyopolimerlerin tekstil sektöründe kullanımının artırılması ve "karbon nötr" anlayışı ve Paris anlaşması kapsamında belirlenen karbon nötr kuralına katkı sağlanması hedeflenmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Biyopolimerler

“Farklı şekillere girebilen” anlamındaki Yunanca “plastikos” kelimesinden türeyen plastikler, yaklaşık 100 yıl önce tanıtılmıştır (Siracusa, 2019; Lackner, 2000). Genellikle petrokimyadan elde edilen sentetik polimerlerin yıllık üretimi, ahşap, taş, boynuz, seramik, cam, deri, çelik ve beton gibi geleneksel malzemelerin yerini almasıyla birlikte 2023 yılında 450 milyon tonu aşmıştır (Lackner, 2000; Awasthi vd., 2022a). İnsanlar, başlangıçta protein ve selüloz içeren kemik, tahta ve deri gibi malzemeleri incelemiş ve bunların türevlerini kullanmıştır. Sonra, bu malzemelerin dikkate alınabilecek özelliklerini iyileştirmek ve geliştirmek için kimyasal olarak nasıl işleyebileceklerini öğrenmişlerdi. Kimyasal modifikasyonlar ile üstün özelliklere sahip bir malzemenin yani sentetik polimerlerin üretilmesi sağlanmış ve bu malzemeler ambalaj, inşaat, tekstil, ulaşım, sağlık ve otomotiv gibi sayısız endüstride doğal malzemelerin yerini alarak hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir (Siracusa, 2019; Pan vd., 2020; Moharir & Kumar, 2019; Xiao vd., 2021). Environmental Action’un 2023 yılındaki “Plastic Overshoot Day” isimli raporuna göre, kişi başına düşen küresel ortalama plastik tüketimi yaklaşık 21 kg olurken dünya çapında toplam plastik tüketiminin 159 milyon ton olduğu raporlanmıştır. Sıcaklık anormalliklerinin damgasını vurduğu bu dönemde, yıkıcı iklim etkilerinin sıklığında ve şiddetinde kayda değer artışlar yaşanmaktadır. Buna paralel olarak, küresel sera gazı emisyonları ve atmosferdeki karbondioksit (CO_2) konsantrasyonları da rekor seviyelere ulaşarak, küresel sıcaklığı Paris Anlaşması hedeflerinin çok üzerindeki noktalara çıkarmaktadır (Bednar-Friedl vd., 2024).

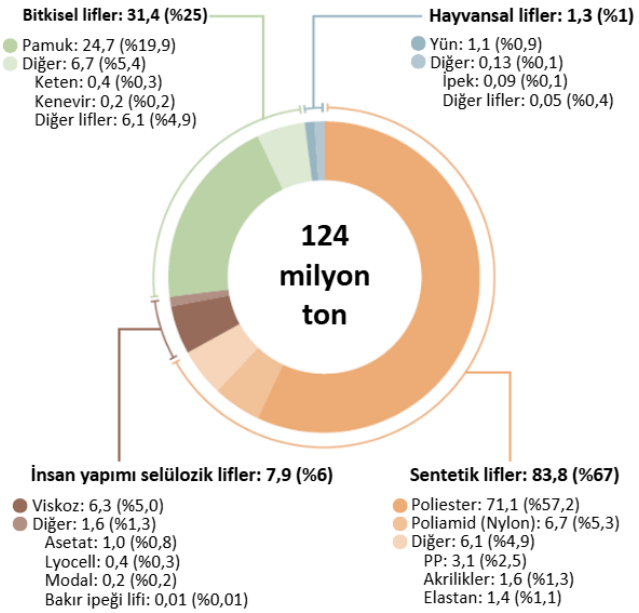
Plastik malzemelerin artan üretimi ile birlikte, biyobozunur olmayan polimerlerin çevresel zararları üzerine artan bir endişe vardır. Dünya çapında en çok tüketilen polimerlerin %99’u, yenilenemez bir karbon kaynağı olan petrol ve türevlerinden elde edilmektedir (Morales vd., 2021; James, 2011; Center for International Environmental Law, 2024). Dünya Ekonomik Forumu'na göre (2016), fosil yakıtların %6'sı polimerlerin sentezi için kullanılırken, 2050’de bu oranın %20'ye çıkacağı öngörülmektedir. Sentetik polimerler arasında yer alan polietilen (PE), polipropilen (PP) ve polietilen tereftalat

(PET), küresel polimer üretiminin %62'sinden fazlasını temsil etmektedir. Bu polimerler, tamamen yenilenemeyen fosil kökenli monomerlerden üretilmektedir. Ana polimer zincirlerinin omurgası karbon-karbon bağlarından oluştuğu ve doğadaki mikroorganizmalar bu sentetik makromoleküler yapıları bozamadığı için biyolojik olarak parçalanamazlar (Gucker vd., 2023). Sonuç olarak, polivinilklorür (PVC), PE, PP ve PET gibi biyobozunur olmayan geleneksel polimerlerin bertaraf edilmesi sırasında ortaya çıkan CO_2 emisyonu, küresel ısınma tehdidinin daha da artmasına neden olmaktadır (Luckachan & Pillai, 2011). Gelecek yıllarda, üretilen plastik miktarının iki katına ve plastik kirliliğinin ise üç katına çıkması beklenmektedir. Plastik kirliliğinin temelindeki sorunlar, aşırı plastik üretimi ve kullanım ömrü sonrası yeterli atık yönetim sisteminin bulunmamasıdır (Environmental Action, 2023; Rao vd., 2014). Her yıl büyük miktardaki plastik atığın toprağa ve okyanuslara karışması neticesinde birçok organizmaya zarar veren ve onları öldüren mikroplastiklere (birkaç mikron ile 5mm arasındaki parçacıklar) parçalanır. Bir makine dolusu poliester giysi, besin zincirine ulaşabilecek 700.000 mikroplastik elyafa neden olabilir. Tekstillerdeki mikroplastiklerin çoğunluğu ilk birkaç yıkamada açığa çıkıyor (Lackner, 2000; Plastic Over Shoot Day, 2023). Doğaya karışan mikroplastikler nedeni ile insanların haftada 5 grama kadar veya bir kredi kartına eşdeğer miktarda plastiği dolaylı olarak vücuduna aldığı düşünülmektedir. Ayrıca, okyanuslara doğrudan veya dolaylı yollarla atılan plastikler, akıntılar ile "Kuzey Pasifik Çöp Alanı"na ulaşarak yeni bir plastik kıta oluşturmaktadır (Senathirajah vd., 2021; Lackner, 2000).

Zion Market Research'ün (2019) raporuna göre, tekstil pazarının küresel değeri 2018 yılında 858 milyar dolar seviyesinde olup, 2019 – 2025 yılları arasında yaklaşık %5'lik bir büyüme oranı ile 2025 yılına kadar yaklaşık 1207 milyar dolar olacağı öngörülmektedir. Hazır giyim ve tekstil endüstrileri dünyada yaklaşık 75 milyon kişiye istihdam sağlamaktadır. Tüm geri dönüştürülmüş elyafın 2022 yılındaki toplam payı yaklaşık %7,9 iken 2023 yılında %7,7 seviyesine düşmüştür. Bunun temel nedeninin ise geri dönüştürülmüş poliesterden daha düşük fiyatlara sahip olan fosil bazlı poliester üretimindeki artış olduğu düşünülmektedir. 2023'teki verilere göre, tüketici öncesi ve sonrası geri dönüştürülmüş tekstiller küresel elyaf pazarının %1'den azını temsil etmektedir. Tekstil sektörü Paris Anlaşmasına uyum sağlama taahhütlerinde bulunmasına rağmen, fosil bazlı sentetik elyaf üretim hacimleri artmaya devam etmektedir. Fosil bazlı

sentetik elyaf üretimi 2022'de 67 milyon tondan 2023'te 75 milyon tona çıkmıştır. Kişi başına düşen küresel elyaf üretimi ise 1975'de 8,3 kg'dan 2023'te 15,5 kg'a yükselmiştir (Maia Research, 2024a; Textile Exchange Report, 2024).

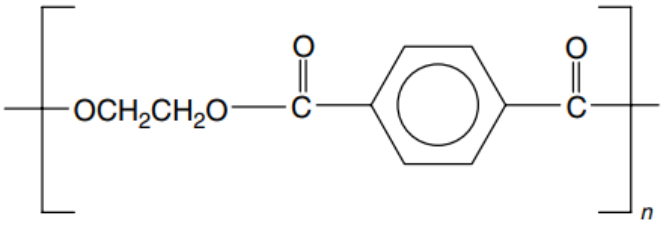
Sentetik elyaf üretimi, pamuk üretim hacimlerini geride bıraktığı 1990'lardan itibaren elyaf pazarının hakimi olmaya devam etmektedir. 2023 yılında, 84 milyon tonluk sentetik elyaf üretimi, 124 milyon tonluk küresel elyaf üretiminin yaklaşık %67'sini oluşturmaktadır (Şekil 2.1). Yaklaşık 71 milyon ton üretilen poliester elyafı, toplam küresel elyaf üretiminin %57'lik dilimini tek başına temsil etmektedir. En çok kullanılan ikinci sentetik elyaf olan poliamid (PA) ise, 6,7 milyon tonluk üretim hacmi ile küresel elyaf pazarının %5'ini meydana getirmektedir. PP, akrilik ve elastan gibi diğer sentetik elyaf türleri toplam 6,1 milyon tonluk üretim hacmi ile %4,9'luk bir pazar payına sahiptir (Textile Exchange Report, 2024). Geri dönüştürülmüş poliester elyafın pazar payı, 2022 yılında %13,6 iken 2023 yılında %12,5 seviyesine geriledi. Bunun nedenleri arasında, geri dönüşüm prosesinde hammadde olarak kullanılan PET şişelere yönelik artan rekabet, tekstilden tekstile geri dönüşümün ölçeklendirmesindeki zorluklar ve fosil bazlı PET'e artan talep bulunmaktadır (Maia Research, 2024b; Textile Exchange Report, 2024).



Şekil 2.1. 2023 yılı küresel lif üretim miktarları (milyon ton ve yüzdelik miktarlar) (Textile Exchange Report, 2024)

PET liflerinin geliştirilmesi, 1930'lu yıllarda DuPont'tan W.H.Carothers liderliğinde yürütülen öncü çalışmalarla başlamıştır (Hobson & McPeters, 1978). 1940'lı yılların başında, Whinfield ve Dickson'dan oluşan bir ekip, Büyük Britanya'daki Calico Printers Association Laboratuvarı'nda PET polimerinden özellikleri önemli ölçüde iyileştirilmiş lif üretimi ve geliştirilmesi konusunda önemli aşamalar kaydetmiştir. PET'in ticarileştirilmesi, II. Dünya Savaşı'ndan sonra Büyük Britanya'da Terylene'in ve Amerika Birleşik Devletleri'nde ise Dakron'un tanıtılmasıyla hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. PET, hem filament iplik hem de elyaf olarak tekstil pazarına ve binek araç lastiklerinin yan duvarlarında kullanılmak üzere kauçuk takviyeli filament iplik olarak endüstriyel pazara başarıyla girmiştir.

Poliesterin düşük maliyet, uygun işlenebilirlik, mükemmel ve özelleştirilebilir performans gibi üstün özellikleri nedeniyle pazardaki egemenliğini yıllar geçtikçe artırmaktadır (Carraher, 2003; Lewin, 2006). PET, etilen glikol (EG) ve tereftalik asitten (TPA) kademeli büyüme polikondensasyonu ile oluşan bir polimerdir. PET sentezi iki reaksiyon adımı gerektirir. Bunlardan ilki, TPA'nın EG ile esterifikasyonu olup, monomer bishidroksietil tereftalat (BHET) ve kısa zincirli oligomerler içeren sözde bir ön polimer oluşturur. Esterifikasyon yan ürünü, yani su, bir kolon sistemi aracılığıyla uzaklaştırılır. İkinci reaksiyon adımı, eriyik fazında bir transesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleştiği polikondensasyondur. Yan ürün EG, yüksek vakum kullanılarak eriyikten uzaklaştırılır. Şişeler veya teknik iplikler için yüksek viskoziteli PET sınıfları, tipik olarak sırasıyla vakum altında veya inert bir ortamda ek bir katı hal işleminde (SSP) daha fazla polikondensasyon ile üretilir (Lewin, 2006; Ravindranath & Mashelkar, 1986). Çoğu çözücüye, zayıf asitlere ve bazlara karşı yüksek dirence sahip termoplastik bir polimer olan PET, yüksek mukavemeti, darbe direnci, sertliği ve parlaklığı ile dikkat çekmektedir (Jablonska vd., 2019) [42]. PET'in camsı geçiş sıcaklığı nedeniyle 67 – 80 °C aralığına ısıtıldığında viskoz hale gelir ve soğuk kristalleşmesi (T_{cc}) ise 115 – 140°C aralığındadır. Erime sıcaklığı 245 – 265 °C olan PET polimerinin erime entalpisi (ΔT_m) 35 – 50 mJ/mg'dır (Chen vd., 2009). 340 °C üzerindeki sıcaklıklarda termal olarak bozunmaya başladığı için, PET'in 300 °C üzerinde proses edilmesinde problemler yaşanabilir (Kilinc vd., 2015). Şekil 2.2'de, PET polimerinin kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.2. PET'in kimyasal yapısı (Ebewele, 2000)

Tekstilden tekstile geri dönüşüm sistemleri gelişim aşamasındadır ve geri dönüştürülmüş poliesterin %1'inden azını oluşturduğu tahmin edilmektedir (Textile Exchange Report, 2024). Geri dönüştürülmüş poliesterler çoğunlukla plastik şişelerden (%99) mekanik geri dönüşüm yöntemi ile üretilmektedir (Maia Research, 2024a). Geri dönüştürülmüş poliester, yalnızca PET şişelerden değil, aynı zamanda tüketicilerin kullanımı sonrasında okyanusa ve/veya karaya atılan ambalaj atıklarından, kumaş atıklarından ve diğer poliester tekstil atıklarından da elde edilmektedir. Ambalaj endüstrisinde ve diğer farklı sektörlerde kullanılmış şişelere olan talebin artmasıyla birlikte, kullanılmış şişelere yönelik rekabet de artmaktadır. Tekstilden tekstile geri dönüşüm, tekstil endüstrisi için gelecekteki hammadde tedarikini garanti altına almak ve alternatif oluşturmak için önemli bir stratejidir (Textile Exchange Report, 2024).

Mekanik geri dönüşüm işlemi, atıkların toplanması, tasnif edilmesi ve işlenmesi gibi proses adımlarını içermesi nedeniyle olumsuz ekolojik etkilere sahiptir. Plastik atıkların yıkanma zorunluluğunun olması su sarfiyatına ve kirli suyun açığa çıkmasına neden olmaktadır. Ayrıca, atık öğütme gibi işleme adımlarında ise kayda değer bir enerji sarfiyatı vardır (Lackner, 2000). Kimyasal veya biyolojik olarak geri dönüştürülmüş poliesterin pazar payı hala çok düşüktür (<%1). Kimyasal ve biyolojik geri dönüşümle ilgili temel zorluklar arasında yatırım maliyetleri, yüksek enerji kullanımı, teknolojik yeterlilikler, hammadde uygunluğu ve tedariki gibi temel maddeler yer almaktadır (Textile Exchange Report, 2024; Maia Research, 2024a).

Konvansiyonel petrol bazlı polimerlere kıyasla CO_2 emisyonlarını %30 – 70 oranında azaltma potansiyeline sahip biyopolimerler, kovalent bağlar ile bağlı monomer biriminin oluşturduğu uzun zincirli polimerik biyomoleküllerdir (Das vd., 2023; Samir vd., 2022).

Sentetik ve geleneksel doğal liflerin kullanımıyla ilgili sorunlar, tekstil endüstrisi için biyopolimerlerin geliştirilmesine ve kullanılmasına yol açmıştır. Petrol bazlı liflere yeşil ve sürdürülebilir alternatifler olan biyopolimerler, biyokütleden elde edilen biyobazlı ve/veya biyobozunur özelliğine sahip polimerlerdir (Meereboer vd., 2020). Sürdürülebilir kalkınma hedeflerine ulaşmak, karbon ayak izini azaltmak ve hem plastik kirliliği hem de iklim değişikliği ile mücadele etmek için doğal çevre ortamlarında bozunabilen biyobazlı ve biyobozunur polimerlerin tercih edilmesi kritik bir öneme sahiptir (Wang vd., 2007). Biyopolimerler, doğada bol miktarda bulunması, iyi termal kararlılığı, toksik olmaması, antibakteriyel ve antifungal direnci, biyouyumluluğu ve güçlü adsorbsiyon kapasitelerine sahip olması nedeniyle ilaç, tarım, paketleme, tekstil, otomotiv, inşaat, medikal, doku mühendisliği, beyaz eşya ve diğer birçok sektörde sürdürülebilir bir malzeme olarak kullanım alanı bulmaktadır (Das vd., 2023; Pu vd., 2018; Babu vd., 2013).

2.1.1. Temel Tanımlamalar

Son yıllarda sıkça duyduğumuz biyopolimer, biyobazlı, biyobozunur, kompostlanabilir ve bozunabilir terimleri üzerine literatürde ve bilim dünyasında henüz kesin bir fikir birliğine varılamamış olmasına rağmen genel anlamda tanımlamaları mevcuttur (Niaounakis, 2015). Bozunabilir terimi, fiziksel, kimyasal veya biyolojik mekanizmaları içeren bir dizi işlem neticesinde çok daha küçük boyutlara parçalanabilen polimerler için kullanılmaktadır (Ghosh & Jones, 2021; Di Maio & Iannace, 2011; Jambunathan & Zhang, 2016; Emadian vd., 2017). Biyolojik olarak bozunabilirlik (biyobozunurluk), belirli bir zaman içerisinde küf, mantar, bakteri ve benzeri mikroorganizmaların bulunduğu ortam şartlarında enzimatik olarak parçalanabilen ve karbondioksite (CO_2), suya (H_2O), metana (CH_4), inorganik bileşiklere ve/veya organik bileşiklere kadar ayrışabilen polimerler için kullanılan bir terimdir (Babu vd., 2013; Choudhury, 2018; Künkel vd., 2000). Polimerik malzemelerin biyobozunma süreci, ayrışma (deterioaration), parçalanma (fragmentation), asimilasyon (assimilation) ve mineralizasyon (mineralization) olmak üzere dört aşamaya ayrılmaktadır. Biyobozunma süreci herhangi bir aşamada durabileceği için yalnızca mineralizasyon aşaması doğrulandıktan sonra tamamlandığı kabul edilmektedir (Oliveira vd., 2020; Tokiwa vd., 2009; Silva vd., 2023). Diğer taraftan, bir polimerin bozunma süreci, polimerin içsel

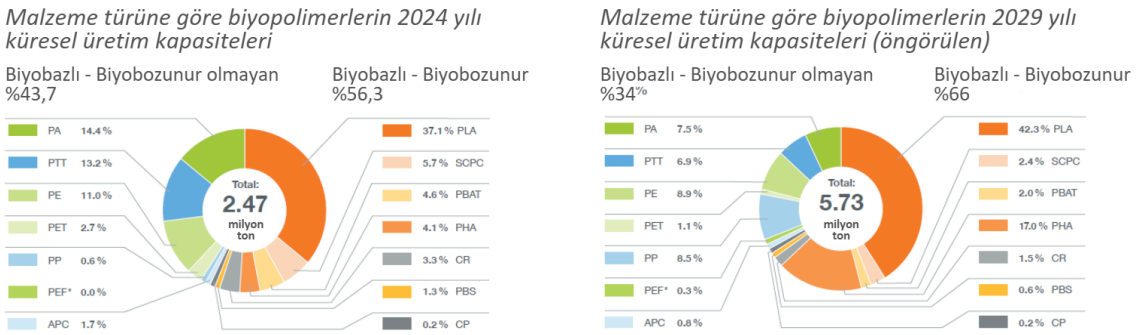
özelliklerine ve biyolojik çeşitlilik ile yerel olarak değişen mikroorganizmaların oluşumu gibi maruz kaldığı dışsal koşullara bağlıdır. Bu nedenle, polimerlerin biyobozunmasını etkileyen faktörler genel olarak abiyotik (ısı, radyasyon, oksijen, nem, solventler/kimyasallar) veya biyotik (bakteri, mantar, alg) olarak sınıflandırılabilir (Silva vd., 2023; Chandra, 2016; Glaser, 2019). Doğada, biyotik ve abiyotik faktörler organik polimerlerin parçalanması için birlikte hareket edebilir (Silva vd., 2023, Glaser, 2019; Bher vd., 2023). Polimerlerin bozunması, oksijen varlığında (aerobik) ve oksijen yokluğunda (anaerobik) gerçekleşebilmektedir. Aerobik koşullar altında polimerin bozunması neticesinde CO_2, H_2O ve biyokütle ortaya çıkarken/meydana gelirken/açığa çıkarken, anaerobik koşullar altında ise CH_4, CO_2, H_2O, organik asitlerin ve biyokütlenin ortaya çıktığı bilinmektedir (Silva vd., 2023, Glaser, 2019; Kawai, 2015; Gu vd., 2000). Genellikle, kompostlanabilir polimerler ile biyobozunur polimerler anlam olarak birbirine karıştırılmaktadır (Choe vd., 2021). Biyobozunma, polimerlerin biyolojik organizmalar tarafından depolimerizasyonu anlamına gelirken, kompostlanma özelliği uygun kompost koşullarında (kimyasal ve mikrobiyal ortam) CO_2, H_2O, ısı ve humusun (biyokütle) açığa çıktığı bir bozunmayı ifade etmektedir (Rosenboom, 2022; Gajanand vd., 2014; Rai vd., 2021). Bir polimer, CO_2, H_2O ve biyokütleye ayrışabiliyorsa ve organik maddelerin %90'ı 6 ay içinde CO_2'ye dönüşüyorsa kompostlanabilir olarak tanımlanmaktadır (Calabro & Grosso, 2018). Ayrıca, bir polimer malzeme 3 aydan daha kısa bir kompostlama süresinde 2 mm'den daha küçük boyutlu parçacıklar haline dönüşüyorsa kompostlanabilir olarak kabul edilmektedir (Rujnic-Sokele & Pilipovic, 2017; Innocenti, 2005). ASTM 6400 ve ISO 17088 standartlarına göre kompostlanabilir plastik; "bilinen diğer kompostlanabilir malzemelerle tutarlı bir oranda CO_2, H_2O, inorganik bileşikler ve biyokütle meydana getiren, kompostlama sırasında biyolojik süreçlerle bozunan, görsel olarak ayırt edilebilir derecede parçalanan ve/veya toksik kalıntı bırakmayan bir plastik" olarak tanımlanmaktadır (Rudnik, 2012). Sonuç olarak, biyobozunur polimerler ve kompostlanabilir polimerler arasındaki temel fark; biyolojik bozunma, parçalanma hızı ve toksisite oranına göre belirlenmektedir. Tüm kompostlanabilir polimerler aynı zamanda biyobozunur bir polimer olmasına rağmen, herhangi bir biyobozunur polimer aynı zamanda kompostlanabilir bir polimer olmayabilir (Niaounakis, 2015; Emadian vd., 2017).

Biyobazlı terimi, hammaddenin temelini esas alan ve fosil kaynakların aksine, biyokütleyi oluşturan bitki, ağaç, hayvan ve bakteri gibi yenilenebilir ve sürdürülebilir kaynaklardan elde edilen polimerler için kullanılmaktadır (Emadian vd., 2017; Polman vd., 2021; Hottle vd., 2017; Jan-Georg vd., 2022;). Petrol bazlı polimerlere yeşil bir alternatif olan biyobazlı polimerler, biyokütleden elde edilen monomerlerin kovalent bağlarla bağlı polimerik biyomoleküllerdir (Das vd., 2023, Werpy & Petersen, 2004; Bozell & Petersen, 2010; Thangavelu & Subramani, 2016). Biyobazlı polimer ve biyobozunur polimer terimleri literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır, ancak iki polimer türü arasında önemli bir fark bulunmaktadır. Biyobozunur polimerler, belirli ortam şartlarında fiziksel ve kimyasal özellikleri bozulan ve CO_2, CH_4, H_2O ve biyokütleye kadar bozunabilen polimerler olarak tanımlanmaktadır. Biyobazlı polimerler ise, biyolojik olarak bozunmaz veya bozunabilir olabilmektedir (Babu vd., 2013).

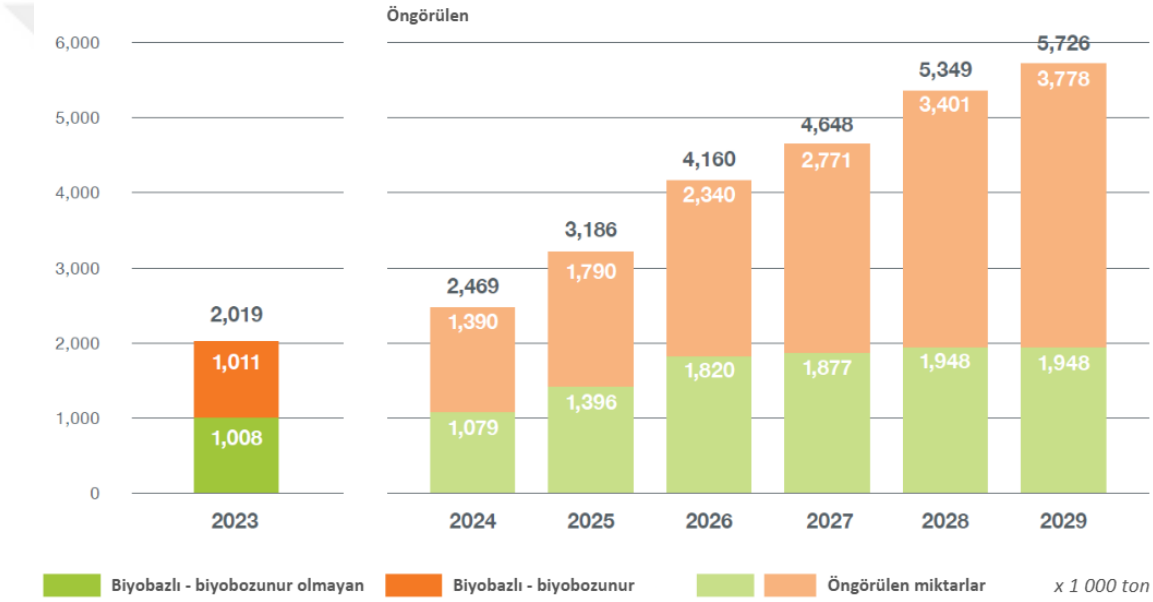
2.1.2. Biyopolimerlerin Önemi

Tarihsel olarak, biyobozunur ve/veya biyobazlı polimerlere yönelik araştırma ilgisi petrol fiyatlarına paralel olarak inişli çıkışlı olmuştur. Ancak, son yıllarda sürdürülebilir kalkınma kavramının ön plana alınmasının, ulusal enerji politikalarının değişmesinin ve çevresel konulara verilen önemin artmasının ardından, biyopolimerlere olan ilgi giderek artmaktadır (Jiang vd., 2024; Ghanbarzadeh & Almasi, 2013; Siracusa, 2019).

2024 yılı verilerine göre, 414 milyon ton polimer üretiminin %0,5'ini biyopolimerler oluştururken %99,5'lik kısmını ise petrol bazlı polimerler meydana getirmektedir. Giderek artan talep ve daha sofistike uygulamaların ve ürünlerin ortaya çıkmasıyla birlikte biyopolimer üretimi her yıl artmaktadır. Buna paralel olarak, Şekil 2.3'te ve Şekil 2.4'te görüleceği üzere, 2024 yılı küresel biyoplastik üretim kapasitesinin 2,47 milyon tondan 2029 yılında yaklaşık 5,73 milyon tona artması beklenmektedir (Jahandideh vd., 2021; Statistica, 2023; European Bioplastics, 2024a). 2024 yılı biyopolimer üretim verilerine göre, 2,47 milyon tonluk yıllık biyopolimer üretiminin %37'sini polilaktik asit (PLA), %14,4'ünü biyobazlı PA ve %13,2'sini politirmetilen tereftalat (PTT) ve %1,3ünü polibütilen süksinat (PBS) biyopolimeri temsil etmektedir (European Bioplastics, 2024a).



Şekil 2.3. Küresel biyopolimer üretim miktarları (European Bioplastics, 2024a).
*APC: Alifatik polikarbonatlar, CP: Kazein, CR: Rejenere selülozlar, PBAT: Polibütilen adipat-ko-tereftalat, PEF: Polietilen furanoat, PHA: Polihidroksialkanoatlar, SCPC: Nişasta içeren kompaundlar



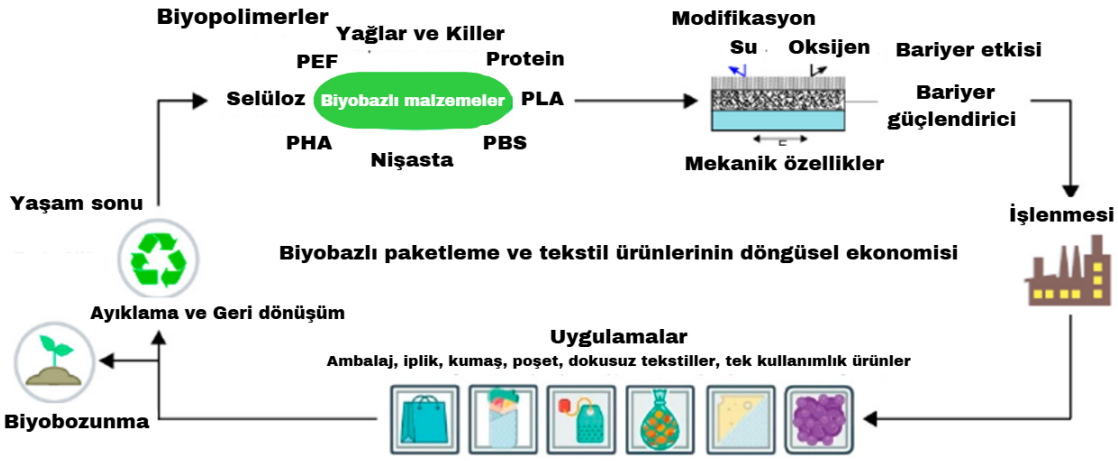
Şekil 2.4. Yıl bazında küresel biyopolimer üretim miktarları (European Bioplastics, 2024a).

Petrol bazlı polimerlerin neredeyse tamamı biyobozunmaya karşı dirençli olduğu için doğada çok uzun yıllar kalarak doğal hayata ve çevreye zarar vermektedir (Shah & Vasava, 2019; Gajanand vd., 2014). Doğaya atılan ve özellikle okyanuslarda biriken biyobozunur özelliğe sahip olmayan polimerlerin, atık toplama prensibiyle toplanması ve geri dönüştürülmesi konularında bazı ciddi sorunlar bulunmaktadır (Kolluru vd., 2024).

İnsan faaliyetlerindeki fosil kaynaklarının kullanımının artması, sera gazı (GHG) emisyonunun kontrol edilemez derecede yükselmesine, dünyanın ısınmasına ve

olağanüstü hava koşullarının yaşanmasına neden olmaktadır. Polimer üretimi, küresel petrol arz miktarının %5 ile %7'sini temsil ederken, 2019 yılında polimer üretimi nedeniyle atmosfere salınan 850 milyon ton CO_2 miktarı ise küresel CO_2 salınımının %2'sini temsil etmektedir (Rosenboom vd., 2022; Mülhaupt, 2013). Polimer üretimi kaynaklı CO_2 emisyonlarının %91'lik kısmı hammadde çıkarma işleminden (%61) ve polimer üretiminden (%30) kaynaklanırken, yalnızca %9'u yaşam sonu (özellikle yakma) aşamasıyla ilişkilidir (Zheng & Suh, 2019). Resmi olmayan plastik atık yakılma işlemleri düşünüldüğünde ise, bu rakamlara 1 milyar tondan fazla karbon emisyonu eklenmesi gerekmektedir (Trusts, 2020).

Polimer üretimi için yapılan hesaplamalarda, fosil bazlı hammaddeler yerine şeker kamışıdan elde edilen biyobazlı hammaddelerin kullanılması ile birlikte sera gazı salınımında yaklaşık %25 oranında bir azalma olacağı öngörülmektedir. Polimerlerin meydana getirdiği sera gazı salınım miktarının büyük bir kısmının üretim sürecinde ortaya çıktığı düşünülürse, mevcut üretim yöntemlerinin yenilebilir bir enerji kaynağı ile değiştirilmesi sonucunda polimer kaynaklı sera gazı salınımının %62 oranında azalabileceği hesaplanmıştır (Rosenboom, 2022). Polimer tüketiminin yarı yarıya azaldığı bir senaryoda ise güncel sera gazı salınım seviyesi %93 oranında azalacaktır (Zheng & Suh, 2019). Biyobazlı paketleme ve tekstil ürünlerinin ideal bir yaşam döngüsü şeması Şekil 2.5'te verilmiştir.



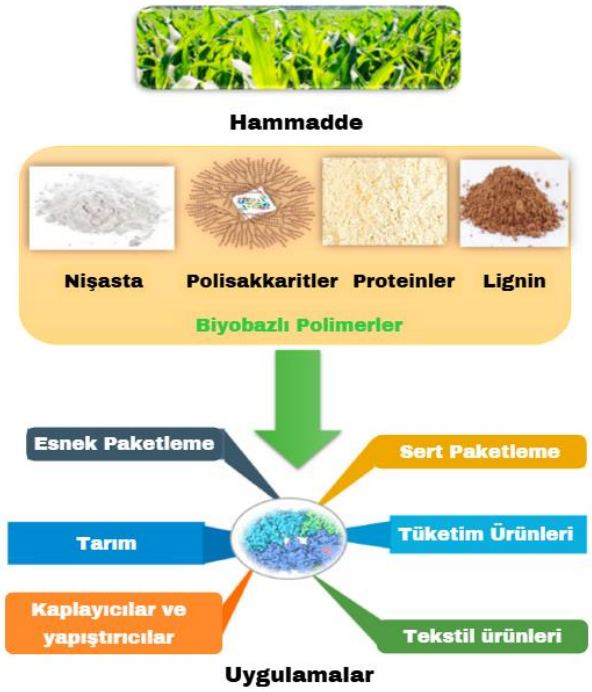
Şekil 2.5. Endüstride kullanılan biyopolimerin yaşam döngüsü (Reichert vd., 2020)

Sentetik polimerik malzemelerin özelliklerini kopyalayabilen biyopolimerler, bollukları, biyouyumlulukları ve benzersiz özellikleri nedeniyle oldukça umut verici malzemelerdir. Biyopolimer malzemeler sürdürülebilirlik, yenilenebilirlik ve düşük karbon ayak izi gibi özelliklere sahip olması açısından mükemmel bir performansa sahiptir (Das vd., 2023; Bozell, 2008; Meereboer vd., 2020).

Petrol bazlı kaynaklara alternatif olan yenilenebilir kaynaklar, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip çeşitli biyopolimerik malzemeler elde etmek için kullanılmaktadır (Das vd., 2023). Yenilenebilir kaynaklar arasında bulunan polisakkaritler, bitkisel yağlar, lignin, nişasta, selüloz, hemiselüloz ve çeşitli diğer biyopolimerler doğada bol miktarda bulunmaktadır (Hernandez vd., 2014; Gandini, 2008; Gandini, 2011). Biyopolimerler, iskelet omurgalarında oksijen ve nitrojen atomu bulundurduğu için biyobozunurluk özelliği sergileyebilmektedir (Das vd., 2023). Biyopolimerlerin biyobozunurluk performansı, farklı özelliklere sahip bazı mikroorganizmaların ve enzimlerin varlığına bağlanmaktadır (Rao vd., 2014). Malzemenin bileşimi, polimer morfolojisi, polimer yapısı, kimyasal/radyasyon işlemler ve polimerin molekül ağırlığı biyolojik bozunma sürecini etkileyen temel faktörlerdir (Ghanbarzadeh & Almasi, 2013; Künkel vd., 2000). Biyopolimerler, biyolojik bozunma sırasında CO_2, CH_4, su, biyokütle, humus ve diğer doğal bileşenlere dönüşmektedir (Samir vd., 2022; Rai vd., 2021; Awasthi, 2022b). Bu nedenle, doğal çevre ortamlarında bozunabilen ve yönetilebilen biyopolimerlerin uygulama alanlarının artması, sürdürülebilir kalkınma hedeflerine ulaşmak, karbon ayak izini düşürmek, plastik kirliliğini azaltmak ve iklim değişikliği ile mücadele etmek için dünya çapında kritik bir öneme sahiptir.

Biyobazlı malzemelerin, biyolojik olarak parçalanabilirlik özelliği endüstriyel ve bilimsel açıdan tartışılması gereken en önemli konuların başında gelmektedir. Doğada farklı oranlarda bozunma performansı gösteren biyobazlı malzemelerin uygulama alanına bağlı olarak tasarımını öngörmek mümkün olabilir. Örneğin, yapısal uygulamalar için daha dayanıklı bir malzeme tercih edilirken, tek kullanımlık ürünlerin kolaylıkla biyobozunur olması tercih edilmektedir (Lackner, 2000; Garrison vd., 2016). Soya fasulyesi ve mısır proteini bazlı biyopolimerler, bitkisel yağlardan elde edilen biyobazlı boyalar, biyo kaplamalar, poliüretan reçineler, poliester amidler, termoset poliolefinler ve siyanat ester

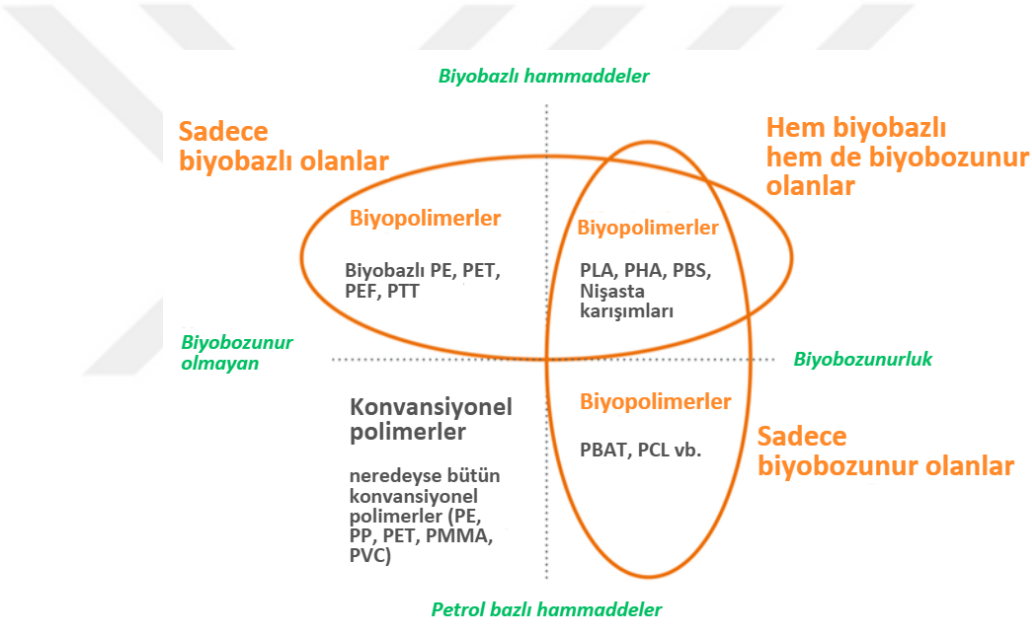
reçineleri gibi biyobazlı kaynaklardan çeşitli malzemeler farklı uygulama alanları için hazırlanabilmektedir (Huber vd., 2006; Baboi vd., 2007; Erhan, 2005; Lu & Larock, 2010; Petrovic vd., 2013; Sharma vd., 2007; Zhan & Wool, 2010; Zhan vd., 2008). Ayrıca, nişasta, selüloz ve lignin gibi biyokütleden türetilen hammaddeler de yeşil yöntemlerle biyopolimer üretimi için kullanılmaktadır (Kumar vd., 2021; Kumar vd., 2018a; Kumar vd., 2018b) (Şekil 2.6). Ek olarak, biyopolimer sentezi için lignoselülozik hammadde tedarik eden tesisler, biyokütle sentezinde kullanılan CO_2 nedeniyle biyopolimer üretiminden kaynaklanan karbon ayak izini önemli ölçüde azaltmaktadır (Prabha vd., 2021; Mishra vd., 2020). Benzer şekilde, ikinci nesil hammaddelerden (ormancılık atıkları, tarım atıkları ve kentsel atıklar) üretilen biyopolimerler, daha düşük seviyedeki karbon ayak izleri sayesinde iklim değişikliğinin etkilerini önemli ölçüde azaltmıştır (Lamberti vd., 2020; Kumar & Thakur, 2018). Bununla birlikte, geleneksel petrol bazlı polimerleri yenilenebilir biyopolimerler ile tamamen değiştirmeden önce, biyopolimerlerin üretimindeki yüksek maliyetler, daha iyi termomekanik özellikler, iyileştirilmiş biyobozunurluk ve daha yaygın kullanılabilirlik gibi bir dizi engeli aşması gerekmektedir (Kumar vd., 2020; Lee vd., 2016; Awasthi vd., 2022a).



Şekil 2.6. Biyopolimerlerin uygulama alanları (Awasthi vd., 2022a)

2.1.3. Biyopolimerlerin Sınıflandırılması

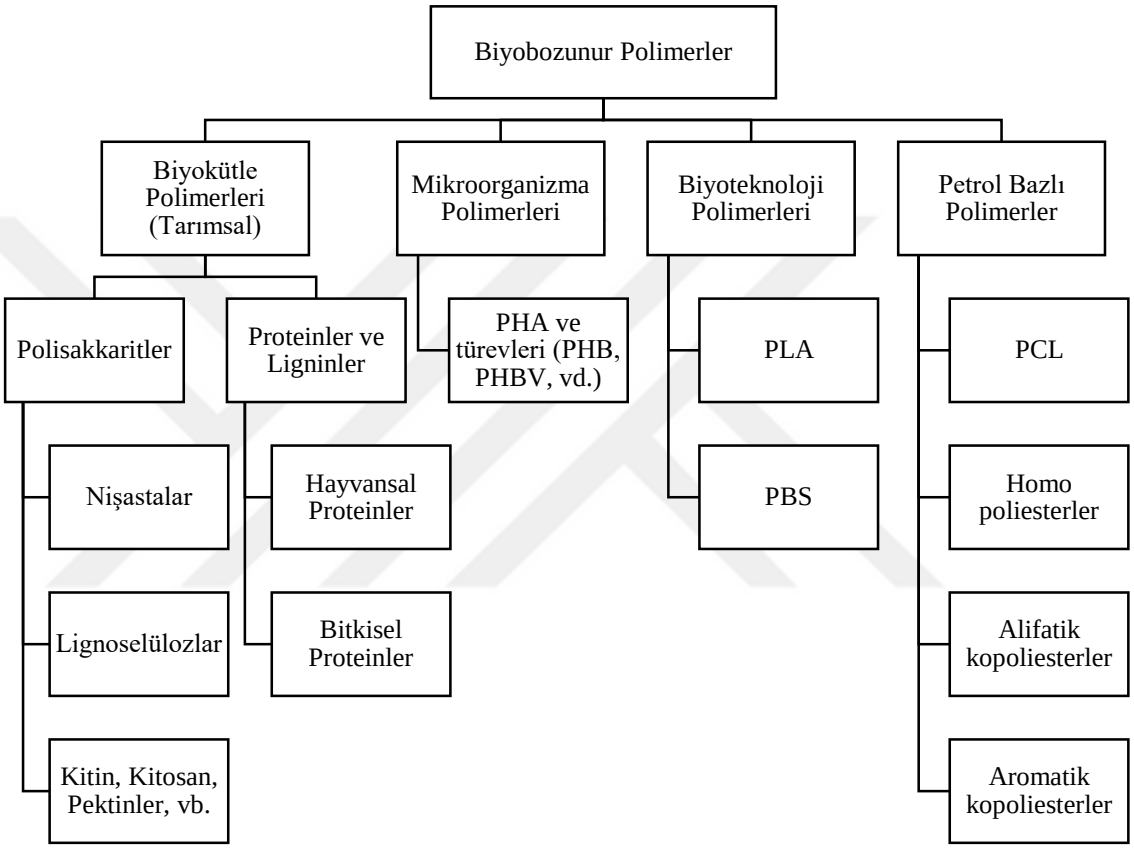
Literatürde, biyobozunur polimerlerin kökenlerine, sentez yöntemlerine, kimyasal bileşimlerine, ekonomik önemlerine, işleme yöntemlerine ve uygulama alanlarına göre sınıflandırmaları bulunmaktadır (Samir vd., 2022; Jha vd., 2019). Biyopolimerler, Şekil 2.7'de de görüldüğü üzere, polimerlerin kökenine ve biyobozunur özelliğine göre iki ana başlık altında toplam dört sınıfta gruplandırılmaktadır (Balaji vd., 2018; Philp vd., 2013). İlave olarak, biyopolimerler tekrarlanan monomer birimlerinin doğasına göre polisakkaritler, polinükleotitler ve polipeptitler olmak üzere üç geniş başlık altında da değerlendirilebilmektedir (Gajanand vd., 2014).



Şekil 2.7. Biyopolimer malzeme koordinat sistemi (European Bioplastics, 2024b)

Biyobozunur polimerler, Şekil 2.8'de gösterildiği gibi sentez süreçlerine göre dört başlık altında sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmada, tarımsal kaynaklardan kısmi modifikasyonla biyopolimer sentezi (polisakkaritler, proteinler ve ligninler), mikroorganizmalardan biyopolimer sentezi (PHA), biyobazlı monomerlerden fermantasyon/geleneksel kimya yoluyla biyopolimer sentezi (PLA ve PBS) ve petrol bazlı hammaddelerden biyobozunur özelliğe sahip biyopolimer (PCL, alifatik ve aromatik kopoliesterler) sentezi olmak üzere dört farklı başlık altında yapılmaktadır. PLA, PBS ve PTT gibi biyopolimerlerin hem biyobazlı üretimleri hem de petrol bazlı

üretimleri sağlanarak alternatif kaynaklardan elde edilebilmektedir. İlave olarak, biyobozunur polimerler, tarımsal biyopolimerler ve biyopoliesterler olmak üzere iki başlık altında da kategorize edilerek sınıflandırılmaktadır. (Babu vd., 2013; Upadhye vd., 2022; Kaplan, 1998; Kaplan vd., 1993; Niaounakis, 2013; Vroman & Tighzert, 2009; Sikorska vd., 2021)



Şekil 2.8. Biyobozunur polimerlerin kökenlerine göre sınıflandırılması (Averous & Pollet, 2012)

Son olarak, biyobozunur polimerler aşağıdaki gibi dört temel başlık altında değerlendirilmektedir.

Doğal olarak oluşan biyobozunur polimerler

Hayvanların deri ve kemikleri, bitki lifleri, nişasta, ipek ve benzeri doğal olarak oluşan biyobozunur polimerler insanlık tarihinin farklı dönemlerinde kullanılmıştır. Geçen

yüzyılda, düşük maliyetli petrokimya polimerlerinin ortaya çıkması nedeniyle bu polimerlerin gelişimi önemli ölçüde engellendi. Artan çevresel kaygılar ve petrol kaynaklarının azalması ile doğal polimerlerin sentezlenmesi, geliştirilmesi ve uygulama alanlarının artması konularında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Doğal olarak oluşan biyobozunur polimerlere nişasta, selüloz ve soya proteini örnek verilebilir (Rudnik, 2012; Mangaraj vd., 2019).

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyobozunur polimerler

Yenilenebilir kaynaklardan doğrudan elde edilebilen doğal polimerlerin aksine bazı biyopolimerlerin üretilebilmesi için insan müdahalesi gerekmektedir. PLA, PBS ve PHA gibi biyopolimeleri oluşturan monomerlerin biyokütleden elde edilmesi, sentezlenmesi ve üretilmesi için kimyasal yöntemler uygulanmaktadır (Samir vd.,2022; Upadhye vd., 2022; Jiang vd., 2024; Mangaraj vd., 2019).

Petrol bazlı biyobozunur polimerler

Biyobozunur polimerler sadece yenilenebilir kaynaklardan değil, aynı zamanda fosil kaynaklardan da üretilmektedir. Uzun yıllardır, PCL, PBS, PBAT ve bunların kopolimerleri gibi sentetik alifatik poliesterlerin petrol bazlı kaynaklardan elde edilen biyobozunur polimerler olduğu bilinmektedir (Samir vd., 2022; Rudnik, 2012; Jiang vd., 2024).

Bitkisel yağlardan elde edilen biyobozunur polimerler

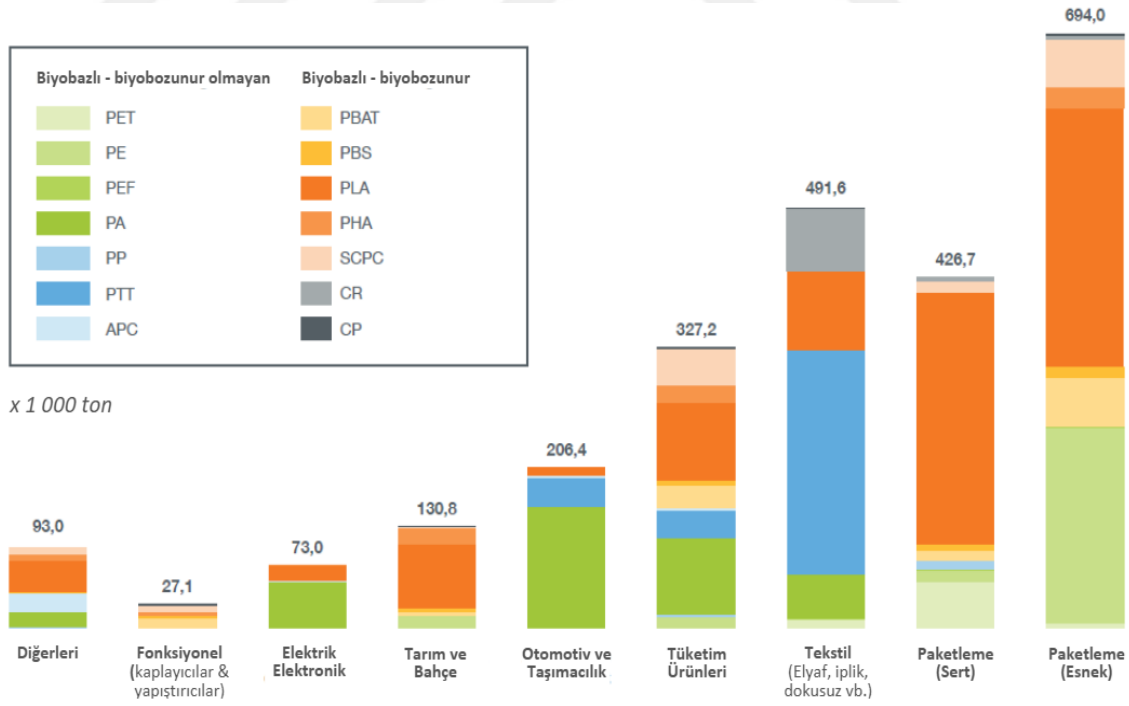
Soya fasülyesi yağı, hint yağı ve mısır yağı gibi bitkisel yağlardan trigliserit yapıları ve yağ asidi zincirleri elde edilmektedir. Yüksek moleküler ağırlıklı polimerik malzemeler için tüm bitki yapılarının aktif bölgeleri değiştirilerek işlevselleştirilmesi gerekmektedir. Poliamid 11 (PA11), hint yağından elde edilen ε-kaprolaktamın halka açılma polimerizasyon yöntemiyle üretilen bir biyopoliamid örneğidir (Samir vd., 2022; Jiang vd., 2024; Niaounakis, 2015).

2.1.4. Biyopolimerlerin Kullanım Alanları

Deri, kemik, pamuk, yün, doğal kauçuk, meşe mantarı vb. biyopolimerler uygarlığın başlangıcından itibaren insanlar tarafından kullanılmaktadır. 1930'lu yıllarda, Henry Ford, "çiftliklerin geleceğin fabrikaları olduğu" düşüncesine olan inancını göstermek amacıyla çeşitli araba parçalarını üretmek için soya plastiği, kenevir, odun hamuru, pamuk, keten ve rami gibi biyopolimerler kullanmıştır (Choudhury, 2018; Niaounakis, 2013). Özellikle, II. Dünya Savaşı döneminde başlayan petrokimya alanındaki gelişmeler nedeniyle petrol bazlı polimerlerin geliştirilmesi, üretilmesi ve kullanılması katlanarak devam etmektedir. Ancak, özellikle son yirmi yıldır biyopolimerlerin geliştirilmesi ve kullanılmasına yönelik birçok akademik çalışma ve endüstriyel yatırım dikkat çekmektedir (Baranwal vd., 2022). Çevresel kaygılar, sürdürülebilirlik çalışmaları, petrol kaynaklarının azalması, çevre politikalarının değişmesi ve petrol fiyatlarındaki öngörülemez dalgalanmalar biyopolimer piyasasının tekrar canlanmasına neden olmuştur (Lackner, 2000; Mukopadhyay, 2010).

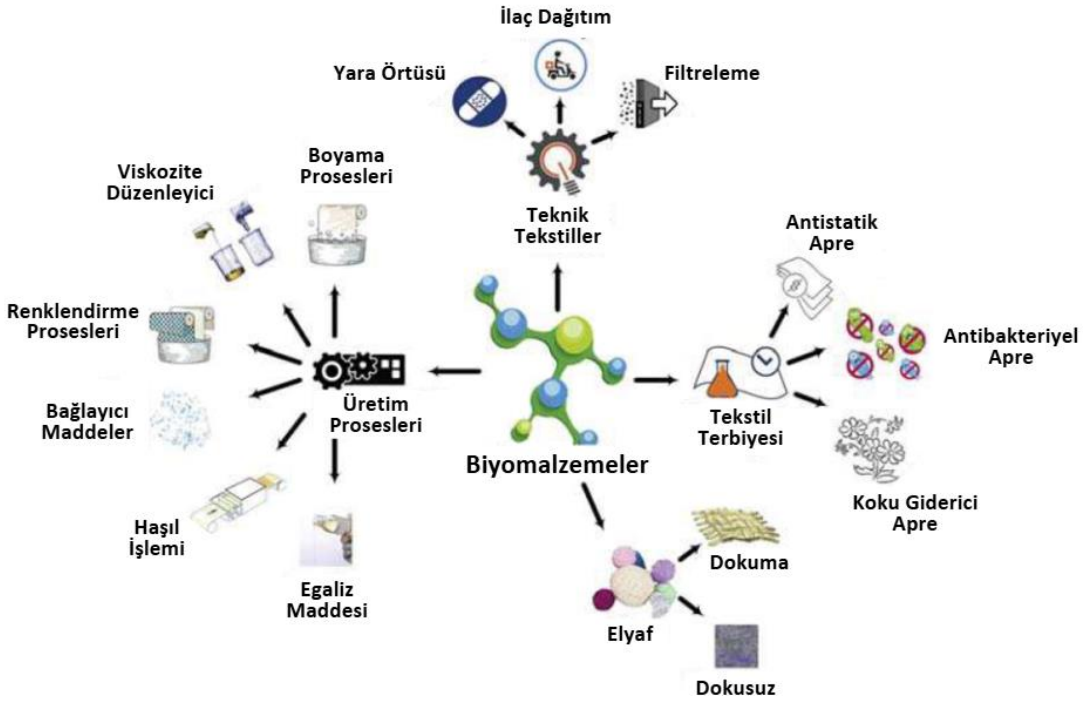
Biyopolimerlerin biyolojik olarak parçalanabilirlik, biyouyumluluk, toksik olmama ve çevre dostu gibi üstün ve benzersiz özelliklere sahip olması nedeniyle tarım, ilaç, biyomedikal, endüstriyel su arıtımı, paketleme, otomotiv, tekstil, inşaat, kompozit malzeme, doku mühendisliği, kağıt, kozmetik, ormancılık ve balıkçılık gibi bir çok sektörde biyopolimerler geniş kullanım imkanı bulmaktadır (Niaounakis, 2013; Das vd., 2023; Gupta & Kumar, 2007; Gross & Kalra, 2002; Panchal & Vasava, 2020). Biyopolimerlerin en çok kullanıldığı sektörlerin başında paketleme/ambalajlama, tekstil, tüketim ürünleri ve otomotiv sektörü gelmektedir (Şekil 2.9). Ambalaj ve paketleme sektörü, 2024 yılında toplam biyoplastik pazarının %45'ini (1,12 milyon ton) oluşturarak biyopolimerler için en büyük pazar segmenti olmaya devam etmektedir. Tekstil sektörü ise yaklaşık 500 000 ton (%20) ile biyopolimer kullanımı noktasında bütün sektörler arasında ikinci sırada yer almaktadır. Tekstil sektöründe en çok tercih edilen biyopolimerler arasında PTT, PLA ve rejenere selüloz bulunmaktadır (European Bioplastics, 2024a).

Sürdürülebilir kalkınma ve çevre konularına yönelik artan ilgi, tekstil endüstrisinde de yenilenebilir biyopolimerlerin kullanılması konusunda birçok girişimle sonuçlanmıştır. Tekstil endüstrisinde konvansiyonel fosil bazlı teknolojilerin ve malzemelerin yerine yeşil bir alternatif olan biyobazlı malzemelerin kullanılması, tekstil endüstrisinin petrol kaynaklarına olan bağımlılığının azalmasını ve tekstil ürünlerinin çevresel profilinin ve sürdürülebilirliğinin artmasını sağlamaktadır/ desteklemektedir. Biyopolimerlerin tekstil endüstrisinde kullanılması, sadece daha çevre dostu bir ürünün üretilmesine katkıda bulunmaz, aynı zamanda düşük üretim maliyetleri ile düşük ağırlıklı kumaşlar gibi çeşitli konulara da katkıda bulunabilmektedir (Jahandideh vd., 2021). Biyopolimerler, tekstil endüstrisinde çeşitli amaçlar için yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.10). Biyopolimerik malzemeler, lif oluşumu mümkün olduğunda dokuma veya dokusuz tekstillerin imalatı için ham maddeler (yani lifler) olarak kullanılabilir. Örnekler, geleneksel doğal bazlı kumaşlardan (yani pamuk, ipek vb.) daha yeni biyopolimerik kumaşlara (yani tüy bazlı dokusuz kumaşlara) kadar uzanmaktadır (Thangavelu & Subramani, 2016; Bansal & Singh, 2016).



Şekil 2.9. Biyopolimerlerin kullanım alanları ve miktarları (European Bioplastics, 2024a)

Tekstil endüstrisinde biyopolimerlerin verimli bir şekilde kullanılmasını engelleyen bazı dezavantajlar da bulunmaktadır. Petrol bazlı sentetik lifler ile karşılaştırıldığında biyopolimer liflerinin zayıf mekanik özelliklere sahip olması bu dezavantajlar arasında ilk sırada yer almaktadır. Biyopolimerlerin tekstil endüstrisinde kullanımını artırmak için en önemli nokta, mekanik özelliklerini iyileştirmektir. İkinci sınırlama, mevcut teknoloji ve tekstil makinelerinden kaynaklanmaktadır. Aslında, mevcut tekstil makineleri, belirli özelliklere sahip elyafları işlemek için on yıllardır geliştirilmektedir. Biyopolimerleri işlemek için aynı tekstil makinelerini benimsemek mümkün olmayabilir. Bu nedenle, farklı modifikasyonlar ve yeni makinelerin icadı, biyopolimerlerin tekstil ürünü olarak işlenmesi için bir zorunluluk haline gelebilmektedir. Üçüncü sınırlama ise, farklı kaynaklardan üretilen benzer biyopolimer türlerinin özelliklerindeki varyasyonlardan kaynaklanmaktadır. Bir biyopolimerin fiziksel ve kimyasal özellikleri monomerlerinin kaynağına bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir. Son sınırlama, bu biyopolimerlerin üretim kökenine ve fiyatlandırmasına bağlıdır. Daha verimli biyoteknolojik üretim tesislerinin kurulmasına, süreçlerin geliştirilmesine ve petrol bazlı polimerler ile rekabet edebilecek satış politikasına ihtiyaç duyulmaktadır (Jahandideh vd., 2021).



Şekil 2.10. Biyomalzemelerin tekstil sektöründeki uygulamaları (Jahandideh vd., 2021)

2.2. Polibütilen Süksinat Biyopolimeri

Son yıllarda, plastik atıklarının azaltılmasını amaçlayan yeni yönelimler, petrol bazlı dayanıklı polimerlerin biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerle değiştirilmesine dayanmaktadır (Puchalski vd., 2018). Şu anda, birçok endüstriyel ve akademik çalışma, petrokimya bazlı polimer malzemeler için mükemmel çevre dostu alternatif polimerleri bulmaya odaklanmıştır (Jin vd., 2018; Zhang vd., 2019; Lule & Kim, 2019). Umut vadeden biyopolimerler arasında yer alan PLA, PHA'lar, termoplastik nişasta (TPS), PBAT, PBS ve PCL gibi termoplastik alifatik biyobozunur poliesterler endüstriyel ölçekte üretilmiş ve ticarileştirilmiştir (Narancic vd., 2020; Tokiwa vd., 2009; Barletta vd., 2022; Gigante vd., 2019; Chen vd., 2018; Cinelli vd., 2019; Morganti, 2019; Aliotta vd., 2019; Coiai vd., 2021). Geleneksel polimerlerin yerini alma potansiyeline sahip polilaktid veya PLA, iyi dayanım ve yüksek sertlik gibi mekanik özelliklere sahip umut verici bir sentetik biyopolimerdir (Alvarez-Chavez vd., 2012). Üstün işlenme kabiliyeti sergileyen, biyobozunur, hidrofobik, yenilenebilir ve geri dönüştürülebilir bir alifatik poliesterdir (Seggiani vd., 2019). Şekerlerin ve lipidlerin mikrobiyal fermantasyonundan türetilen tek biyopoliester olan PHA'lar, bakterileri karbon kaynağına maruz bırakarak ve gerekli diğer tüm besin maddelerini sınırlayarak hazırlanmaktadırlar (Reichert vd., 2020; Coltelli vd., 2019). Hidrofobikliği, biyouyumluluğu, biyobozunurluğu ve termoplastik özellikleri nedeniyle farmasötik ürünlerde, doku mühendisliğinde ve geleneksel tıbbi cihazlarda kullanılan dikkat çekici bir biyopolimerdir (Husarova vd., 2014; Blasi, 2019). Polihidroksivalerat (PHV), polihidroksibutirat (PHB), poli(hidroksibutirat-kohidroksivalat) (PHBV) ve bunların farklı molar oranlardaki kopolimerleri, PHA'ların popüler temsilcilerini oluşturmaktadır (Schmid vd., 2012). Petrokimyasal kaynaklardan türetilen biyolojik olarak parçalanabilen polimerler arasında ise PBS, PBAT, polivinil alkol (PVA), poliglikolik asit (PGA) ve PCL yer almaktadır (Reichert vd., 2020).

Süksinat türevli polimerler dikkate alındığında, poli(etilen süksinat) (PES), poli(propilen süksinat) (PPS), poli(bütilen adipat) (PBA) ve PBS ile iyi bilinen kopolimerleri polibütilen süksinat-ko-adipat (PBSA), poli(bütilen süksinat-ko-tereftalik asit) (PBST) ve poli(bütilen süksinat-ko-bütilen furandikarboksilat) bazı önemli sentetik biyobozunur poliesterlerdir (Puchalski vd., 2018; Luo vd., 2010; Wu vd., 2012). Tipik olarak bir diasit

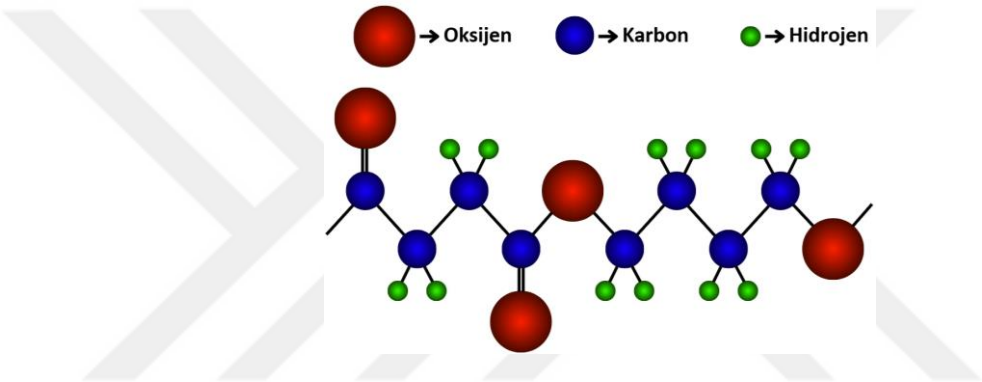
veya asit anhidrit ile dioller arasındaki kimyasal reaksiyondan suyun elimine edilmesiyle sentezlenen bu alifatik poliesterler, petrol yağı ve doğal gaz gibi geleneksel fosil kaynaklarla üretildikleri için biyobazlı olarak kabul edilmezler (Aliotta vd., 2022). Ancak, günümüzde yenilenebilir kaynaklardan elde edilen monomerler kullanılarak da üretimleri sağlanmaktadır (Diaz vd., 2014).

Poli(tetrametilen süksinat) olarak da bilinen ve poliester ailesine ait PBS biyopolimeri, süksinik asit (SA) veya dimetil süksinat ve 1,4-bütandiol (BDO) monomerlerinin polikondensasyonu ile sentezlenmektedir (Luyt & Malik, 2019; Mochane vd., 2021; Yu vd., 2012; Kurokawa vd., 2018; Xu & Guo, 2010a; Thirunavukarasu vd., 2016). Bu monomerler fosil bazlı kaynaklardan elde edilebildiği gibi biyokütleden fermantasyon yoluyla da üretilebilmektedir (Barletta vd., 2022; Kawaguchi vd., 2017; Xu & Guo, 2010b; Gowman vd., 2018; Xu vd., 2019; Shi vd., 2018). Geleneksel biyobozunur olmayan polimerlerin neden olduğu küresel beyaz kirlilik çevre sorununa yönelik sürdürülebilir bir çözüm olarak dikkat çeken PBS, PE ve PP gibi poliolefinlere benzer mekanik özelliklere, yüksek kristalliğe, iyi termal özelliklere, kimyasal dirence ve iyi seviyede biyobozunurluğa sahip alifatik yapıda bir poliesterdir (Aliotta vd., 2019; Tserki vd., 2006a; Tserki vd., 2006b; Platnieks vd., 2020; Hassan vd., 2013). Bu özellikleri ile endüstride ve bilim dünyasında dikkat çeken PBS biyopolimerinin ısıyla işlenebilirliğe ve optimum ölçüde dengelenmiş termomekanik özelliklere sahip olması nedeniyle enjeksiyon, ekstrüzyon, üflemeli film, eriyik çekim, termoform gibi üretim yöntemleri ile malçlama filmleri, kompostlanabilir torbalar, monofilament iplik, multifilament iplik, dokusuz yüzey, hijyen ürünleri ve tek kullanımlık ürünler gibi farklı malzemeler üretilmektedir (Jacquel vd., 2011; Zakharova vd., 2014; Pavon vd., 2023; Bi vd., 2018).

2.2.1. Polibütilen Süksinat Biyopolimerinin Sentezi ve Yapısı

Kimyasal olarak tekrar eden bütilen süksinat ($C_8H_{12}O_4$) birimlerinden oluşan PBS biyopolimeri, süksinik asit (veya dimetil süksinat) ve 1,4-bütandiol (BDO) monomerlerinin polikondensasyonu ile sentezlenmektedir (Barletta vd., 2022; Rafiqah vd., 2021; Kim vd., 2022). Daha önce bahsedildiği üzere, SA ve BDO monomerleri hem fosil bazlı hem de yenilenebilir kaynaklardan üretilebilmektedir (Aversa vd., 2020;

Kurokawa vd., 2018). İki aşamadan oluşan PBS sentezinin ilk aşaması, düşük molar kütleye sahip polimer zincirleri (oligomerler) üretmek için SA ve BDO'nun esterleştirilmesi veya dimetil süksinat ve BDO'nın transesterleştirilmesidir. İkinci aşama ise, yüksek moleküler ağırlık (M_w) elde etmek üzere BDO'yu uzaklaştırmak için oligomerlerin polikondensasyonudur (Barletta vd., 2022; Gkountela & Vouyiouka, 2022; Gucker vd., 2023). İlk aşamada, reaksiyon ortamındaki viskozitenin düşük olması sayesinde karıştırma işlemi sırasında fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşim sağlanabilmektedir (Nisoli vd., 2004). PBS biyopolimerinin kimyasal yapısına ilişkin görsel Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11. PBS'nin kimyasal yapısı (Kanemura vd., 2012)

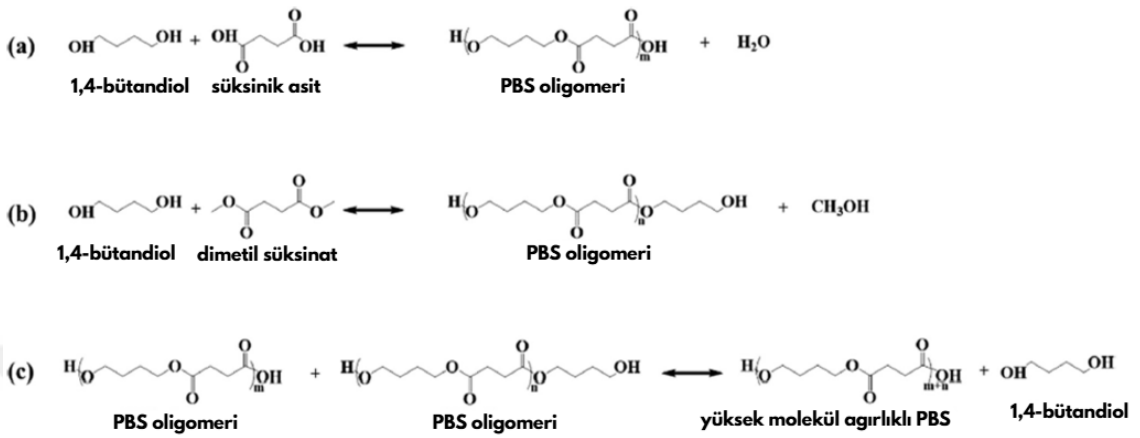
PBS biyopolimerinin sentezi, genellikle mekanik bir karıştırıcı, inert gaz için bir giriş (esterleştirme adımı sırasında oksidasyonu önlemek için genellikle azot gazı) ve bir damıtma kolonu ile donatılmış bir reaktörde gerçekleştirilir (Xu & Guo, 2010b; Tserki vd., 2006a). Kesin olarak hesaplanmış stokiyometrik miktarlarda SA ve BDO eklenen reaktör, karıştırma ve kontrollü bir atmosfer altında esterleşmeyi başlatmak için 160 – 190 °C'ye kadar ısıtılır. Su (veya alkol) damıtılarak sistemden çıkarılır, ancak normal basınç altında yeterli miktarda su (veya alkol) damıtılamazsa polikondenzasyon yüksek sıcaklıklarda (220 – 240 °C) gerçekleştirilir ve belirlenmiş bir zaman aralığında reaksiyon devam ettirilir (Xu & Guo, 2010b; Tserki vd., 2006b; Jacquel vd., 2011; Jeol vd., 2008). Bununla birlikte, iyi mekanik özelliklere sahip polimerik malzemeler elde etmek için yüksek moleküler ağırlıklar gerekmektedir (Sugihara vd., 2006). PBS sentezinde, polimerik zincirlere ek olarak ortaya çıkan düşük molar kütleli yan ürünlerin (su molekülleri, alkoller gibi) sistemden uzaklaştırılması ile monomerlerin fonksiyonel

grupları arasında yeni esterifikasyonların ve/veya transesterifikasyonların oluşumu kolaylaşmaktadır (Yu vd., 2012).

Carothers'in 1931 yılındaki öncü çalışmalarından itibaren, PBS ve kopolimerlerinin sentezini ve özelliklerini araştırmak için büyük emekler verilmiştir (Carothers, 1931; Jin vd., 2014). O dönemde elde edilen PBS düşük moleküler ağırlıklı olduğu için mekanik özellikleri açısından zayıf ve kırılganlık gibi dezavantajları bulunmaktaydı (Chrissafis vd., 2006). Pratik uygulamalar için yüksek moleküler ağırlığa sahip PBS, 1990'lı yıllarda yeni katalizörlerin kullanımı ve bağlanma reaksiyonu sayesinde başarılı bir şekilde üretilmiştir (Xu & Guo, 2010a). Son yıllarda alifatik poliesterlerin sentezine yönelik tekniklerin gelişmesiyle birlikte, PBS biyopolimerinin molekül ağırlığının doğrudan eriyik kondensasyonu kullanılarak yaklaşık 100.000 seviyesine ulaştığı rapor edilmiştir (Zeng vd., 2009; Han vd., 2002; Ishihara vd., 2000; Ishii vd., 2001; Xu vd., 2008). Üstün mekanik özelliklere sahip poliesterler elde etmek için, moleküler ağırlığını artırmak üzere, aromatik birimler ve zincir uzatıcılar içeren yan zincirler veya daha sıklıkla kinetiği hızlandırmak için katalizörlerlerin eklenmesi gerekmektedir (Takiyama vd., 1994).

Yüksek molekül ağırlıklı PBS sentezi için titanyum bileşikleri, epoksitler, asit anhidritler, izotiyosiyanatlar (1,6-hekzametilen diizosiyanat (HDI), tolüen-2,4-diizosiyanat (TDI)), 2,2-bis 2-oksazolin, kalay (II) 2-etilheksanoat ($SnOct_2$), antimon (III) oksit (Sb_2O_3), bisoksazolin, adipoil biskaprolaktamat, tereftaloil biskaprolaktamat gibi çok çeşitli metalik katalizatörlerin kullanımı raporlanmıştır (Chaiwutthinan vd., 2013; Liu vd., 2006; Huang vd., 2010; Zhang vd., 2017; Zhang vd., 2005; Zou vd., 2018; Gkountela vd., 2021; Fujimaki, 1998). Ancak, metalik katalizatörlerin (özellikle antimon veya kalay) sebep olacağı toksisite nedeniyle PBS üretimi için çevreye zarar vermeyen bir katalitik alternatif olan Novozym 435 (N435), amilaz, proteaz, selülaz, kütinaz ve lipaz gibi enzimatik katalizörlerin kullanılması yalnızca düşük sıcaklıklarda polimerizasyon koşulları değil, aynı zamanda yüksek seçicilik ve geri dönüştürülebilirlik açısından ciddi avantajlar da sağlamaktadır (Tanzi vd., 1994; Lewis & Sax, 1996; Westerhoff vd., 2008). Özellikle ambalaj ve biyomedikal sektörlerinde metallerin varlığının zararlı olabileceği düşünüldüğünde, malzemelerin toksisite gibi hususları çok kritiktir (Debuissy vd., 2017). Bu dezavantajların aksine, metalik katalizör içeren reaksiyonlar daha kısa sürede

gerçekleştirilebilmekte ve daha yüksek moleküler ağırlık değerleri elde edilebilmektedir (Gucker vd., 2023). PBS biyopolimerinin polimerizasyonuna ilişkin akış şeması Şekil 2.12'de verilmiştir.

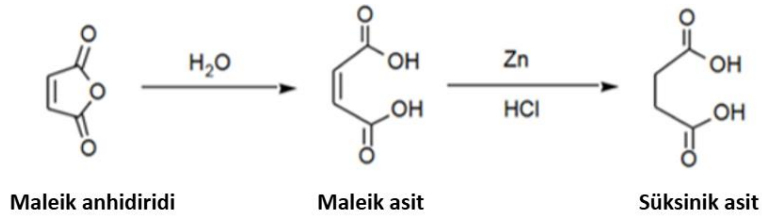


Şekil 2.12. PBS biyopolimerinin sentezi a) 1,4-bütandiol ile süksinik asidin esterleşme reaksiyonu b) Dimetil süksinat ile 1,4-bütandiolün transesterleşmesi c) Yüksek molekül ağırlıklı PBS üretimi için olimogerlerin polykondense edilmesi (Barletta vd., 2022)

Süksinik Asit

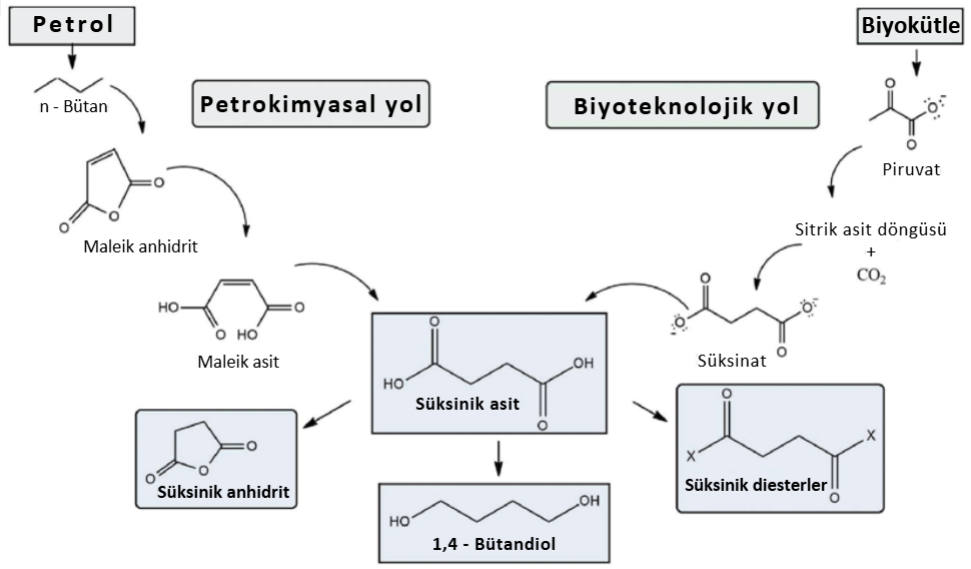
Endüstriyel öneme sahip çeşitli ürünlerin öncüsü olan SA'nın daha popüler bir noktaya gelmektedir (Dai vd., 2020). Tetrahidrofuran (THF), adipik asit veya 1,4-BDO gibi önemli kimyasal ara maddelerinin üretimi için de kullanılan SA, kimya, ilaç, gıda, tarım ve polimer endüstrilerinde ikincil ürünlerin yapı taşlarından biri olarak kabul edilmektedir (Karthik & Rathinamoorthy, 2017; Bozell & Petersen, 2010). Endüstriyel süreçte SA, petrol bazlı hammaddeler kullanılarak farklı kimyasal yollarla üretilebilmektedir. Endüstriyel yollar arasında parafin oksidasyonu, katalitik hidrojenasyonlar ve maleik anhidritlerin veya maleik asitlerin elektro-indirgenmesi yer almaktadır (Cheng vd., 2012; Tsyskovskii vd., 1966; Swann vd., 1949; Vasudevan, 1995). Günümüzde çoğu ticari süksinik asit, maleik anhidritin süksinik anhidrite kimyasal hidrojenasyonu ve ardından süksinik aside hidrasyonu yoluyla üretilmektedir. Maleik asit, maleik anhidritindeki karbon ve oksijen arasındaki tek bağlardan biri yok edildiğinde meydana gelmektedir. Maleik aside, hidrojen eklenmesi ile karbon-karbon çift bağı ayrılır ve süksinik asit üretimi tamamlanmış olur (Şekil 2.13). Bütan veya benzenin oksidasyonu ile üretilen

maleik anhidritten, gıda ve farmasötik ürünler için elektroliz ile yüksek saflıkta SA üretilebilmektedir (Barletta vd., 2022; Silva vd., 2020; Kanakam vd., 1967).



Şekil 2.13. Maleik anhidridin süksinik aside reaksiyonu (Adamopoulou, 2013)

Ayrıca, SA, biyoteknoloji ve yenilenebilir hammaddeler kullanılarak elektroliz veya fermantasyon yöntemi olmak üzere iki farklı yoldan da üretilebilmektedir. Trikarboksilik asit (TCA - krebs) döngüsünün önemli bir ara madddesi olan SA, glikoz, nişasta, ksiloz, selüloz türevleri, gıda atıkları ve buğday öğütme yan ürünleri gibi yenilenebilir ve sürdürülebilir hammaddelerin bakteriyel fermantasyonu ile elde edilmektedir (Şekil 2.14) (Ventura vd., 2018; Athanasoulia vd., 2019; Song & Lee, 2006; Mancini vd., 2022).



Şekil 2.14. SA için petrokimyasal ve biyoteknolojik sentez şemaları (Gucker vd., 2023)

Son yıllarda, baktariyel SA üretimi için Anaerobiospirillum succiniciproducens, Actinobacillus succinogenes, Mannheimia succiniciproducens, Basfia succiniciproducens ve Escherichia coli gibi farklı mikroorganizmalar (bakteriyel suşlar)

kullanılmaktadır (Kasmi vd., 2018; Guettler vd., 1999; Kim vd., 2004; Millard vd., 1996). Büyük ölçekli SA üretimlerinin ticarileşmesine rağmen yenilenebilir kaynakların kullanımının petrol bazlı işlemlere kıyasla daha maliyetli olması ve verimli biyoteknolojik gelişmelerin henüz istenen seviyede olmaması gibi dezavantajlar bulunmaktadır (Rafiqah vd., 2021; Li & Mupondwa, 2021).

1,4-Bütandiol

Fosil kaynaklarda bol miktarda bulunan 1,4-BDO organik bileşiği, genellikle endüstriyel temizleyicilerde solvent malzemesi olarak kullanıldığı gibi aynı zamanda 2,5 milyon tondan fazla çeşitli polimerlerin sentezinde de kullanılmaktadır (Yim vd., 2011). Son yüzyılda, BDO'nun ticari kullanımı için beş farklı endüstriyel üretim yolu geliştirilmiştir (Silva vd., 2020; Cukalovic & Stevens, 2008). BDO, ticari olarak ilk kez 1930 yılında, Walter Reppe tarafından formaldehitin asetilen ile kimyasal reaksiyonundan ve sonraki hidrojenasyon aşamalarından oluşan bir dizi işlem sonucunda üretilmiştir (Othmer, 1978). İkinci yöntem, 1970'lerin sonlarında Mitsubishi tarafından geliştirilen ve asetoksilasyon, hidrojenasyon ve hidroliz aşamalarından oluşan "1,3-bütadien asetoksilasyon işlemi" olarak adlandırılan yöntemdir (Carothers, 1931; Flory, 1946; Siracusa vd., 2008). Üçüncü yöntem, Lyondellbasell tarafından geliştirilen ve propilen oksitten üç temel adımda BDO üretilmesidir (Haas vd., 2005). Dördündü yöntem, nispeten yeni bir teknoloji kullanılarak maleik anhidrit hammaddesi aracılığıyla BDO üretilmesidir. Maleik anhidrit, hammadde olarak kullanılan bütan veya benzenlerin oksidasyonu yoluyla elde edilebilir. Son olarak, diğer süreçlere yeşil bir alternatif olarak sürdürülebilir BDO üretimi için biyo-temelli yollar da geliştirilmiştir (Forte vd., 2016; Ondrey, 2013; Li vd., 2016; Xu vd., 2020; Datta & Glowinska, 2014). Bu süreçte, daha sonra saflaştırılan ve katalitik olarak BDO'ya indirgenen yenilenebilir hammadde, süksinik asit üretmek için fermente edilmektedir. Ek olarak, mikroorganizmalar kullanılarak şekerin doğrudan fermantasyonu da dahil olmak üzere yenilenebilir hammaddelerden BDO üretmek için farklı bir yol daha geliştirilmiştir (Al-Oqla & Omari, 2017; Burk, 2010). BDO üretimi için üç adımdan oluşan alternatif bir biyobazlı süreç ise, mısırdan glikoz türetilmesi, daha sonra elektrodiyaliz ile saflaştırılan süksinik aside

fermente edilmesi ve son olarak saflaştırılmış süksinik asit indirgenmesinden meydana gelmektedir (Cooper & Vigon, 2001; Patel vd., 2005).

BioAmber Inc., 2010 yılında yıllık 2000 metrik ton ile biyobazlı süksinik asidin ticarileştirilmesine başlamıştır. İtalya'da Novamont, Eylül 2016'da farklı bakteriler kullanarak doğrudan şekerden endüstriyel ölçekli 1,4-BDO üretimini sağlayan ilk tesisin açılışını yapmıştır (Aliotta vd., 2022; Velmathi vd., 2005; Sisti vd., 2016). Mitsubishi Chemical (Japonya), biyobazlı PBS polimerini piyasaya sürmek için Ajinomoto ile birlikte biyokütleden elde edilen süksinik asidi ticarileştirmiştir. Buna paralel olarak, DSM ve Roquette tarafından fermantasyon ile SA ve 1,4-BDO üretilmesine ve biyobazlı PBS polimerinin başarısına olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Myriant ve Bioamber, biyobazlı PBS elde etmek için monomerler üretmek üzere fermantasyon teknolojilerini geliştirmiştir (Sanford vd., 2016). Çizelge 2.1'de listelendiği gibi, 2020 yılında dünya çapında PBS üretimi için teknolojiler geliştiren şirketler vardı (RameshKumar vd., 2020).

Çizelge 2.1. Küresel PBS biyopolimer üreticileri (RameshKumar vd., 2020)

Şirket	**Ülke**	**Polimer adı**	**Üretim Miktarı (kton/yıl)**
BASF	Almanya	PBS	-
Dupont	Amerika	PBST	-
Hexing Kimyasalları	Çin	PBS	3
IPC-CAS	Çin	PBS, PBSA	5
IRE Kimya	Güney Kore	PBS, PBSA	3,5
Kingfa	Çin	PBSA	1
Mitsubishi Gaz Kimya	Japonya	PBS, PBSA, PES	3
Showa	Japonya	PBS, PBSA	3
SK Kimya	Güney Kore	Skygreen	-

2.2.2. Polibütilen Süksinat Biyopolimerinin Özellikleri

Alifatik poli(alkilen dikarboksilat) poliester ailesinin üyelerinden olan poli(etilen oksalat), poli(etilen süksinat) (PES) ve PBS polimerleri 100 °C'yi aşan erime sıcaklıkları (T_m) ile yüksek sıcaklıklardaki uygulamalar için elverişlidir (Papageorgiou & Bikiaris, 2005). PBS, 1,25 g/cm^3 yoğunluğa sahip, beyaz renkli ve yarı kristalin termoplastik bir

biyopoliesterdir. Poliolefin grubu polimerlerinden PE'ne benzer şekilde yaklaşık 115 °C civarında eriyen PBS biyopolimeri, -45 ile -10 °C aralığında bir camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve 97 °C'de ise ısıl sapma sıcaklığı (HDT) gibi termal karakteristik özellikler sergilemektedir (Xu & Guo, 2010b; Rajgond vd., 2024; Zhang vd., 2012; Dumazert vd., 2018). PBS'nin termal bozunması, nitrojen atmosferi altında 300 °C'nin altında başlayarak 430 °C civarında son bulmaktadır. PBS biyopolimerinin termogravimetrik analizi (TGA) tek adımda ve ardında kalıntı bırakmayacak şekilde gerçekleşmektedir. PBS'nin termogravimetrik türevinin (DTG) maksimum bozunmaya karşılık gelen tepe noktası 400 °C olarak gözlemlenmiştir.

Kontrollü koşullar altında, 160 – 200 °C aralığında poliolefinlere benzer şekilde işlenebilen PBS, nem içeriğine, artık karboksilik asit içeriğine, moleküler ağırlığına ve polimer zincirlerinin yapısına bağlı olarak iyi bir termal stabiliteye sahiptir (Xu & Guo, 2010b; Nikolic vd., 2003; Aziman vd., 2021).

PBS biyopolimerinin hem çekirdekleşme hem de kristalleşme kinetiğine ilişkin deneysel veriler, -30 °C civarındaki camsı geçiş sıcaklığından erime noktasına yakın sıcaklıklara kadar geniş bir sıcaklık aralığında mevcuttur. PBS'nin fiziksel, termal ve mekanik özellikleri, kristalleşme hızı, kristalleşme sıcaklığı, kristal fraksiyonu ve yapının morfolojisi gibi parametrelerden büyük ölçüde etkilenmektedir (Di Lorenzo vd., 2017; Zhan vd., 2014). Kristalleşme sıcaklığı, soğutma hızının bir fonksiyonu olarak 70 °C ile 82 °C arasında değişmektedir. Kristalleşme entalpisi 51,5 mJ/mg ile 53,7 mJ/mg arasında olan PBS'nin, kristalinite oranının %24,5 ile %25,6 arasında olduğu tahmin edilmektedir (Ichikawa, 1994; Ichikawa, 2000; Ihn vd., 1995). Bazı çalışmalarda ise, PBS polimerinin %65 ile %71 arasında kristallik derecesine sahip olduğu ve kristalleşme sıcaklıklarının 70 ile 100 °C arasında olduğu ifade edilmektedir (Yoo & Im, 1999).

PBS, α ve β formlarından oluşan iki farklı kristal yapıya sahip olmasına rağmen β-formu modifikasyonunun yalnızca gerilim altında ortaya çıktığı ve bu yapının, gerilim kaldırıldıktan sonra α-formuna geri dönebileceğini kanıtlanmıştır. Sonuç olarak, çoğu deneysel koşulda yalnızca α-formu mevcuttur. Her iki kristal modifikasyonu da iki kimyasal tekrarlayan birim içeren monoklinik birim hücreye sahiptir (Aliotta vd., 2022;

Liu vd., 2012). Kristal büyümesi genellikle heterojen çekirdekleşme yoluyla meydana gelmektedir. Ayrıca, kristallerin büyümesi 7 °C'nin altındaki sıcaklıklarda homojen çekirdekleşmeyle de başlayabilmektedir (Papageorgiou vd., 2014).

PBS biyopolimeri, iyi derecede gerilme mukavemeti ve darbe dayanımı ile orta derece rijitlik ve dayanıklılık özellikleri ile ön plana çıkmaktadır (Sisti vd., 2016). Yönlendirilmemiş veya oryante edilmemiş PBS numunelerinin akma sınırındaki gerilme dayanımının (gerilme mukavemeti) yaklaşık 30 – 35 MPa olması nedeniyle PP ve PE gibi poliolefin grubu polimerler ile karşılaştırılabilir bir seviyede olduğu bilinmektedir (Çizelge 2.2). Ayrıca, %300'den fazla kopma uzaması nedeniyle çok sünek bir yapıya sahip olan PBS, kristallik derecesine bağlı olarak Young modülü açısından 300 – 500 MPa aralığında bir performans sergileyen esnek bir poliesterdir (Xu & Guo, 2010b; Aliotta vd., 2022). PBS, çekme mukavemeti, Young modülü, kopma uzaması ve yırtılma mukavemeti gibi sahip olduğu mekanik özellikleri açısından diğer biyopolimerlerle kıyaslandığında çeşitli uygulamalar için oldukça elverişlidir (Barletta vd., 2022).

Çizelge 2.2. PE, PP, PLA ve PBS'nin özelliklerinin karşılaştırılması (Ishioka vd., 2005)

Özellikler	PBS	PLA	PP	HDPE	LDPE
Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	-32	55	-5	-120	-120
Erime sıcaklığı (°C)	114	170 – 180	163	129	110
Isıl çarpılma sıcaklığı (°C)	97	55	110	82	49
Kopma mukavemeti (MPa)	34	66	33	28	10
Kopma uzaması (%)	560	4	415	700	300
Izod darbe dayanımı (J/m)	300	29	20	40	>400
Kristalinite derecesi (%)	35 – 45	-	56	69	49

Moleküler ağırlık, kristalinite ve kimyasal yapı, poliesterlerin biyobozunurluğunu etkileyen temel faktörlerdir. Özellikle kimyasal yapı göz önüne alındığında, mikrobiyal saldırıya karşı hassas olan ve ana zincirdeki hidrolize edilebilir ester bağı, poliester türevi polimerlerinin biyobozunurluğunu doğrudan etkilemektedir (Da Silva vd., 2018). PBS poliesterinin bozunması, aktif çamur, toprağa gömme (ISO 846'ya göre) ve kompost gibi çevresel koşullar altında hidrolitik bozunma, enzimatik bozunma ve biyolojik bozunma

olmak üzere üç farklı başlık altında incelenmesi gerekmektedir (Fujimaki, 1998; Ishioka vd., 2005; Xu & Guo, 2010a). Ester bağlarının kırılması ile birlikte asidik veya alkali ortamda bozunabilen PBS polimeri, hidrolitik poliesterler kategorisinde yer almaktadır. Hidrolitik bozunmayı etki eden temel faktörler arasında kristalinite, moleküler ağırlık, yüzey alanı, hidrofiliklik ve esneklik yer almaktadır (MacDonald vd., 1996; Mochizuki vd., 1997).

PBS ve kopolimerlerinin enzimatik bozunması, herhangi bir enzimin olmadığı nötr pH ortamındaki hidrolizinden daha hızlıdır (Di Lorenzo vd., 2017). Tüm yöntemlerde biyolojik bozunma derecesi, numunenin ağırlık kaybı ve mekanik özelliklerindeki azalma hesaplanarak ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey morfolojisi incelenerek gözlemlenmektedir (Vert vd., 2002). PBS gibi poliesterler, genellikle esterazlar, lipazlar, proteazlar ve kütinaz gibi enzimler tarafından hidrolize duyarlı ester bağları içermektedir. Öncelikle, mikroorganizmalar polimer yapısına saldıran ve ester bağlarının enzimatik hidrolizini katalize eden depolimerazlar salgılarlar. Buna tepki olarak polimer, mikrobiyal hücreler tarafından asimile edilen ve ardından metabolize edilen kısa ve uzun zincirli oligomerlerin yanı sıra suda çözünür ara maddelere ve monomerlere kadar parçalanır. Bununla birlikte, birincil bozunma aşaması enzimatik olmayan bir şekilde de gerçekleştirilebilir, yine de ara ürünler en sonunda mikroorganizmalar tarafından mineralize edilir (Shah vd., 2014).

PBS biyopolimeri, *Saccharopolyspora hordei, Kibdelosporangium aridum, Saccharothrix australiensis, Actinokineaspora riparia, Micromonospora chalcea* gibi mikroorganizmalar tarafından bozunabilmektedir (Tokiwa & Jarerat, 2003). PBS biyopoliesterinin biyolojik bozunma hızı, kimyasal yapıya, kristallik derecesine, numune boyutuna ve biyolojik bozunma ortamına göre değişkenlik göstermektedir (Xu & Guo, 2010b). PBS biyopolimeri üzerine gerçekleştirilen biyobozunma çalışmasında, daha yüksek kristalliğe sahip tavlanmış PBS numunelerinin daha düşük bozunma oranı gösterdiği ve daha az yoğunluğa sahip olan sferülitlerin daha yüksek bozunma hızı gösterdiği raporlanmıştır. Polimer yapısında bulunan amorf bölgelere su moleküllerinin difüzyonu, kristalin bölgelere göre daha kolay olduğu gözlemlenmiştir (Cho vd., 2001).

2.2.3. Polibütilen Süksinat Biyopolimerinin Kullanım Alanları

Geçtiğimiz birkaç yıl içerisinde pandemi kaynaklı bir durgunluk olmasına rağmen, küresel plastik üretimi 2023 yılında tekrar yükselişe geçmiştir. Bu yükseliş, artan talebin yanı sıra daha karmaşık uygulamalar için yeni ürünlerin ortaya çıkmasından kaynaklanmaktadır. Küresel biyopolimer üretim kapasitesinin 2024 yılında yaklaşık 2,5 milyon ton civarında olduğu göz önüne alındığında, bu üretim miktarının 2029 yılında yaklaşık 5,7 milyon tona artacağı tahmin edilmektedir (European Bioplastics, 2024a).

Alifatik poliesterler sınıfında yer alan PBS polimerinin, enjeksiyonlu kalıplama, ekstrüzyonlu kalıplama veya üflemeli kalıplama gibi konvansiyonel poliolefin işleme ekipmanları kullanılarak işlenebilmesi nedeniyle diğer biyobozunur polimerler arasında en iyi işlenebilirliğe sahip olduğu düşünülmektedir (Hirsch vd., 2019; Azhar vd., 2020; Lule & Kim, 2019; Barletta vd., 2019; Sisti vd., 2016). PBS'nin geniş bir sıcaklık aralığında çalışılabilirliği sayesinde ektrüzyon, film üfleme, enjeksiyon, elyaf eğirme ve termoform gibi farklı ısıl işleme ve şekillendirme proseslerinde kullanımı gün geçtikçe artmış ve biyopolimer pazarında %1'lik bir pazar payına sahip olmuştur (Pavon vd., 2023; Fortunati vd., 2017; Xu & Guo, 2010a). PBS, düşük moleküler ağırlığa ve sünekliğe sahip olduğunda, film, monofilament, levha ve şerit gibi bazı ekstrüzyon ürünüleri için istenen gereksinimleri karşılayamamaktadır (Platnieks vd., 2019).

PBS'nin polimerizasyonu sırasında uygulanan zincir uzatma yöntemi ile moleküler ağırlığı, fiziksel özellikleri, tokluğu ve kırılma önleme performansı geliştirilerek PBS biyopolimerinin işlenmesinin iyileştirilmesini ve üretim proseslerinin artmasını sağlamaktadır. PBS'nin kullanım aralığını genişletmek için eriyik viskozitesini ve tokluğunu aynı anda artırmak kritik bir öneme sahiptir (Li vd., 2022). Sonuçta, PBS'nin ısıyla işlenebilirliği, ısıl kararlılığına, viskozitesine, mukavemetine ve kristalleşme hızına göre değişkenlik göstermektedir. Bu parametreler, üründe istenen nihai özellikleri karşılamak için iyileştirilebilir ve kontrol edilebilir parametrelerdir (Sisti vd., 2016). Moleküler ağırlığı 100.000'den az olan PBS polimeri, ekstrüzyon ve enjeksiyonlu kalıplama için kullanılabilmektedir. Bununla birlikte, yüksek erime mukavemetinin gerekli olduğu film üfleme ve döküm prosesleri için, daha yüksek moleküler ağırlığa veya

uzun zincirli dallara sahip PBS'nin tercih edilmesi gerekmektedir (Fujimaki, 1998). Son kullanıma bağlı olarak, her PBS polimeri farklı bir şekilde işlenebilmektedir. Düşük eriyik akış hızına sahip PBS biyopoliesteri ile levha, film ve şişeler üretilebilirken, yüksek eriyik akış hızına sahip PBS ise, daha çok laminasyon ekstrüzyonu, enjeksiyonlu kalıplama ve eriyik çekim prosesleri için tercih edilmektedir. Uzun zincirli dallar içeren ve yüksek erime mukavemeti sergileyen PBS biyopolimeri sünger ürünlerinin üretimi için daha uygundur (Adamopoulou, 2013). Ayrıca, PBS'nin yüksek kristalliği ve dövülebilirliği, film ürünlerinde yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Bhatia vd., 2007; Siracusa vd., 2015). PBS biyopolimeri kullanılarak üretilen malzemelere ilişkin görseller Şekil 2.15'te verilmiştir.



Şekil 2.15. PBS biyopoliesterinden üretilen malzemeler (Rafiqah vd., 2021)

Tarımda kullanılan polimer malzemelerden istenen en önemli özellik biyolojik olarak parçalanabilirlik olmasının yanı sıra, mekanik özellikler açısından da etkili ürün performansını sergileyebilmesi için yeterli bir kullanım ömrüne sahip olması gerekmektedir. Bu açıdan, tarım sektöründe kullanılan polimerik filmlerin, sera örtülerinin ve malçlama fimlerinin üretimi için PBS biyopolimerinin tercih edilmesi ile ihtiyaç duyulan gereksinimler karşılanmaktadır (Koitabashi vd., 2012; Ayu vd., 2020).

PBS ayrıca, ambalaj filmleri, kompostlanabilir torbalar, gıda ambalajları, kahve kapsülleri, catering ürünleri, içecek şişeleri ve yıkanabilir hijyen ürünlerinin hammaddesi olarak da kullanılmaktadır (Guidotti vd., 2017; Pivsa-Art vd., 2013; Asheeba vd., 2011). Biyolojik olarak parçalanabilen plastiklerin %41'inin ambalajlamada kullanıldığı ve bu hacmin neredeyse yarısının gıda ürünlerini paketlemek için kullanıldığı tahmin edilmektedir (Chua & Yu, 1999).

Biyobozunurluğu, termal direnci, kimyasal direnci ve özellikle biyouyumluluğu nedeniyle PBS biyopoliesterinin, biyomedikal alanında implantlar, ilaç dağıtım sistemleri, doku mühendisliği için kemik iskeleler, kalp dokusu, emilebilir cerrahi sütürler, yara sargısı olarak çeşitli uygulama alanları bulmaktadır (Mtibe vd., 2023; Gigli vd., 2016; Brunner vd., 2011; Shimao, 2001). Ayrıca, üstün hidrolitik parçalanabilirlik, hidrofiliklik ve iyi işlenebilirlik sunan PBS, yumuşak doku onarımı için alternatif bir biyomateryaldir (Ojansivu vd., 2018; Li vd., 2005; Gucker vd., 2023).

Yukarıda bahsi geçen kullanım alanlarına ilave olarak, PBS'nin sahip olduğu üstün özellikler ve mevcut geliştirmeler ile birlikte tarım, balıkçılık, inşaat, elektrik/elektronik, ormancılık ve otomotiv sektörlerinde kullanımı ticarileşmeye başlamıştır. Tek kullanımlık ürünler, yapıştırıcılar, boyalar, kaplamalar, tıbbi cihazlar ve otomotiv endüstrisinde kullanılan farklı parçaların PBS biyopolimeri ile üretilmesi üzerine yapılan çalışmalar sonuçlanmaya başlamıştır (Thakur vd., 2022; Liminana vd., 2018; Kim & Kim 2013; Liang vd., 2010). PBS'nin termal, mekanik ve fiziksel özellikler açısından zayıf veya eksik kaldığı noktalarda yaşanan problemlerin çözülebilmesi amacıyla farklı takviye malzemeleri ile takviyelendirilmiş PBS kompozitlerinin ve PBS ile diğer biyopolimerlerin farklı oranlardaki karışımlarının araştırılması üzerine yapılmış çalışmalar dikkat çekmektedir (Homklin & Hongsriphan, 2013; Deng & Thomas, 2015; Jacquel vd., 2015; Lim vd., 2002).

PBS biyopolimeri kullanılarak eriyik çekim prosesinde çeşitli filament iplik üretimi denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bazı çalışmalarda, PBS biyopoliesterinin PLA gibi farklı polimerler ile belirli oranlarda karıştırılması ve filament iplik üretimine uygunluğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, bu çalışmalarda üretilen ipliklerin fiziksel, mekanik, termal

ve/veya kristalin yapı özellikleri incelenmiştir. Diğer çalışmalarda, farklı katkılar içeren PBS polimerinden iplik üretilmesi ve ipliklerin özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Birkaç farklı çalışmada ise, PBS ve kopolimerlerinin eriyik çekim üretimine uygunluğu ve üretilen ipliklerin karakterizasyon çalışmaları da raporlanmıştır.

Hassan vd.'nin 2017 yılında yaptıkları çalışmada, PBS biyopolimeri PLA biyopolimerinin içerisine belirli oranlarda karıştırılarak kompound haline getirilmiş ve elyaf eğirme ile sıcak çekme gibi iki aşamalı yöntem kullanılarak iplik denemeleri yapılmıştır. 800 m/dk'lık hız ile sarım işlemi uygulanmış ve PBS oranının artması ile ipliklerin özelliklerinde değişimler incelenmiştir. Farklı oranlarda üretilen PLA/PBS karışım liflerinin SEM görüntüleri yüksek uyumluluğu ortaya koymuş ve termal özellikler, PBS içeriğinin artmasıyla erime sıcaklığında ve kristalinite oranında iyileşmeler göstermiştir. Önemli olarak, tekstil liflerindeki PLA'ya PBS eklenmesi, karşılaştırılabilir çekme mukavemeti ve modülü ile karışımların uzamasını artırmıştır.

Panichsombat vd.'nin 2019 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, farklı oranlarda PBS biyopolimeri içeren PLA karışımlarından eriyik çekim yöntemi ile multifilament iplik üretimi denemeleri yapılmıştır. PBS oranı arttıkça ipliklerin termal ve mekanik özelliklerinde iyileşmeler gözlemlenmiş ve ağırlıkça %10 PBS içeren karışımların en iyi mekanik özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir.

Xiong vd.'nin 2017 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, ağırlıkça farklı oranlarda karıştırılmış PLLA/PBS karışımlarının iki adımlı eriyik çekim prosesinde işlenebilirliği ve üretilen ipliklerin termal, mekanik ve kristalin yapı özellikleri incelenmiştir. PBS oranının artması ile birlikte mekanik, termal ve kristalin yapı özelliklerinde belirli oranda iyileşmeler raporlanmıştır.

Jompang vd.'nin 2013 yılında yaptıkları çalışmada, ağırlıkça farklı oranlarda PLA/PBS karışımlarından eriyik çekim yöntemi ile 50, 100 ve 150 m/dk sarım hızlarında multifilament iplik üretimi denemeleri gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %30 oranında PBS içeren karışımların en iyi çekme modülüne ve mukavemetine sahip olduğu belirlenmiştir.

Xu vd.'nin 2019 yılında yaptıkları iki farklı çalışmada, PBS biyopolimerinin mekanik ve termal direncini iyileştirmek için PLA ile harmanlanması üzerine araştırmalar gerçekleştirmişlerdir. PLA'nın daha yüksek termal özellikleri nedeniyle PBS/PLA karışımlarının farklı uygulamalar için uygunluğu raporlanmıştır.

Zhou vd.'nin 2016 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, katkısız ve katkılı PBS iplik üretimleri 50 ve 150 m/dk'lık sarım hızları ile yapılmıştır. Katkı malzemesinin oranı arttıkça PBS ipliklerinin mekanik, termal ve kristalin yapı özellikleri detaylandırılmıştır.

Zhang vd.'nin 2012 yılında gerçekleştirdikleri üç farklı çalışmada, çekirdekleştirici maddelerin PBS biyopolimerine eklenmesi ile eriyik çekim prosesinde üretilen PBS ipliklerinin termal, kristalin yapı ve mekanik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

Prahsam vd.'nin 2016 yılında yaptıkları çalışmada, bikomponent eriyik çekim makinesinde içi boş portakal dilimi (hollow segmented-pie) düze kesiti tipi ile PBS/PLA ve PLA/PP (ağırlıkça %50/%50) iplik üretimi denemeleri gerçekleştirilmiştir. PBS biyopolimerinin eriyik çekim yöntemindeki bikomponent teknolojisinde kullanım potansiyeli ve PBS ile PLA biyopolimerlerinin arayüzey etkileşimleri incelenmiştir.

Shi vd.'nin 2006 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, PBS ve kopolimeri kullanılarak ve 210 – 240 ve 270 °C gibi üç farklı ekstüder sıcaklığı uygulanarak eriyik çekim yöntemi ile multifilament iplik üretimi denemeleri yapılmıştır. Deneme iplik üretimlerinde 500 – 1000 – 1500 ve 2000 m/dk sarım hızları tercih edilmiş, ancak 200 m/dk'lık sarım hızında iplik üretimi yapılamamıştır. PBS ipliklerinin termal ve mekanik özelliklerinin, artan sarım hızı veya artan üretim sıcaklığı ile arttığı rapolanmıştır.

Deroine vd.'nin 2019 yılında yaptıkları çalışmada, PBS biyopolimer hammaddesinden eriyik çekim yöntemi ile monofilament iplik üretimi gerçekleştirilmiş ve balık ağlarında kullanımı açısından değerlendirme yapılmıştır. Eriyik çekim prosesinde 3,5 – 4,0 ve 4,5 oranında çekim işlemi uygulanmış ve iplikler çekim işlemi sırasında farklı fırın sıcaklıkları ile ısıl işleme maruz bırakılmıştır. 80 °C'de çekim oranı 4,5 olarak üretilen

PBS monofilamentlerinin mekanik, termal ve kristalin yapı özellikleri açısından en iyi performansa sahip PBS iplikleri olduğu tespit edilmiştir.

WO 2014/173055 A1 numaralı patent (2014), PBS biyopolimerinin proses öncesi kurutma ve eriyik çekim yöntemi ile filament iplik üretimini esas almaktadır. Söz konusu patentte, PBS biyopolimerinin 60 – 90 °C aralığında 6 – 12 saat süresince kurutulması ve kurutulmuş PBS ile eriyik çekim makinesinde kısmi yönlendirilmiş iplik (POY), yüksek yönlendirilmiş iplik ve tamamen yönlendirilmiş iplik (FOY) iplik üretimi üzerine bazı bilgiler yer almaktadır. Patent çalışmasında, PBS'nin ekstrüder çalışma sıcaklıklarının 135 – 270 °C aralığında ve sarım hızlarının ise 1500 ile 4200 m/dk aralığında olduğu raporlanmıştır. Ayrıca, 50 ile 100 °C aralığında 1,2 ile 1,85 oranın çekim oranı uygulanarak ön yönlendirme işlemi uygulanan PBS iplikleri 450 – 650 m/dk sarım hızları ile bobinlere sardırılmıştır. Bu patent çalışmasında, 0,25 – 0,45 m/s hıza ve 20 – 26 °C sıcaklığa sahip soğutma havası 80 – 130 cm boyunca filamentlere uygulanmıştır.

2.3. Eriyik Çekim Yöntemi

İnsan yapımı iplikler, yüksek molekül ağırlıklı polimer malzemelerin monofilamentler, multifilamentler, tow veya kesikli elyaf gibi elyaflara dönüştürülmesiyle üretilmektedir (Stibal vd., 2000).

Elyaf üretimindeki temel proses adımları şunlardır:

1. Eğirme
2. Çekme
3. Son işlem

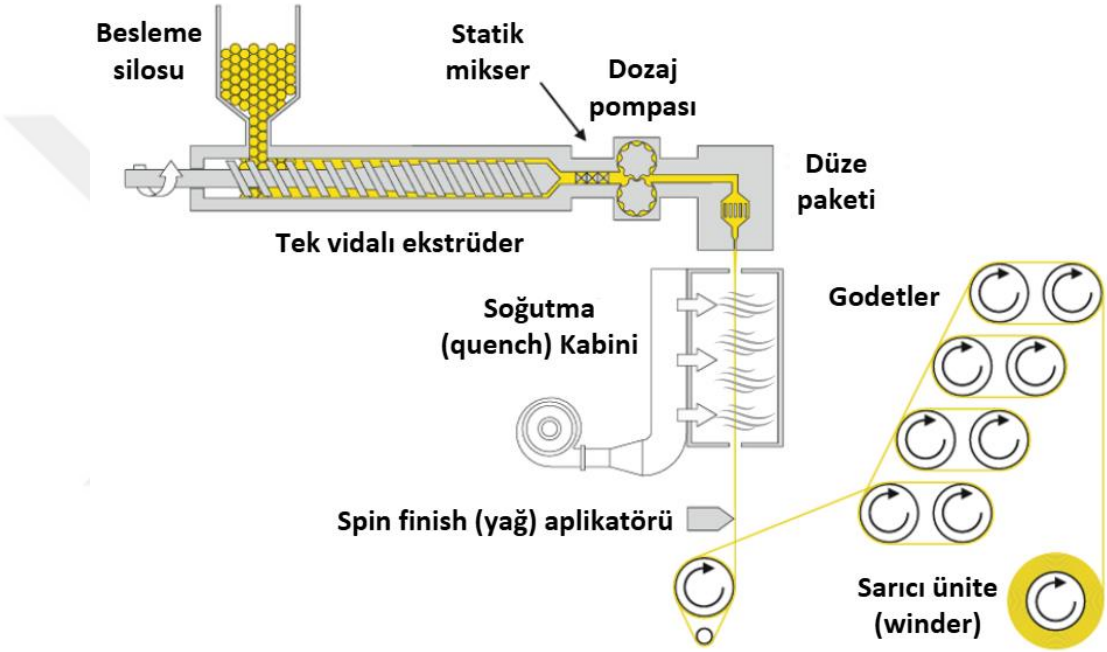
Kimyasal lif üretiminin ilk adımı olan eğirme işleminde, hammaddenin termal özelliklerine bağlı olarak erime veya çözünme yoluyla polimer akışkan bir forma dönüştürülerek dozaj pompaları vasıtasıyla küçük kanallara (kapiler) iletilir ve filament formuna getirilir. Akışkan, filamentler hava ile soğutulması, koagülasyon banyosunda çökeltilmesi veya sıcak gaz ile solventin buharlaştırılması yoluyla katılaştırılır. Eğirme

esnasında makromoleküler zincirler tercih edilen yönde kısmen yönlendirilir. İkinci adım olan çekme işleminde, eğrilmiş lifler genellikle orijinal uzunluklarının birçok katına kadar gerdirilerek çekilir. Bu işlem ile birlikte lif ekseni boyunca moleküler oryantasyondaki artışa sıklıkla kristallik ve mukavemet gibi özelliklerdeki artış eşlik etmektedir (Stibal vd., 2000; Lawrence, 2010; Lawrence, 2015).

İlk olarak 1930'lu yıllarda geliştirilen eriyik çekim yönteminde, termoplastik polimerler ekstrüderde eritilerek sürekli filament iplik üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Filament üretimi için farklı üretim yöntemleri mevcut olsa da eriyik çekim, çözelti çekim yönteminin aksine kimyasal kullanılmaması, en ekonomik, verimli, çevreci ve sürdürülebilir bir yöntem olması açısından en popüler yöntemdir (Sperling, 2015; Carraher, 2003; Rawal & Mukhopadhyay, 2014; Klare vd., 1963). PET, PBT, PTT gibi poliesterler, PA 6, PA 6,6, gibi poliamidler, PP, PE gibi poliefinler ve poliüretan (PUR) eriyik çekim yöntemi ile sürekli filament iplik formuna getirilerek geleneksel tekstil ve teknik tekstil gibi birçok sektörde kullanılmaktadır (Lawrence, 2010; Lawrence, 2015; Fambri vd., 1994; Lewin & Preston, 1985; Ulrich, 1996).

Eriyik çekim prosesi, Şekil 2.16'da da gösterildiği gibi birkaç kat boyunca dikeyde yer alan makine elemanlarından aşağı doğru akışı sağlamak üzere düzenlenir (Ludewig, 1975; Naeimirad vd., 2023). Polimerizasyon işlemi ile üretilen polimerler eriyik halinde direkt olarak eriyik çekim sistemine verilebildiği gibi, polimer üretim tesislerinde üretilen polimerler granül (cips) formunda kesildikten sonra eriyik çekim hatlarının sevk silolarına pnömatik sistemler ile beslenmektedir (Stibal vd., 2000). Cips formundaki polimerler eğer poliester sınıfında yer alan PET, PBT, PTT gibi polimerler ise, önce kristalizatöre sonra kurutma silosuna gönderilir. Yüksek nem içeren poliesterler yüksek sıcaklıkta işlem gördüğünde ester bağlarında kırılmalar meydana gelir ve moleküler ağırlıkta azalmalar gözlemlenir (Kılınç & Karaca, 2023; La Mantia & Vinci, 1994). Bu sebeple, poliester cipslerinin nem içeriği, 25 – 50 ppm (parts per million) aralığına düşecek şekilde kristalizasyon ve kurutma işlemlerinin yapılması gerekmektedir (Jabarin & Lofgren, 1984; Harth vd., 2015). İşlenebilirliği doğrudan etkilemesi ve ekstrüzyonda polimerlerin bozulmasına neden olması nedeniyle, polimerin ekstrüzyondan önce polimerlerin kurutulması ve nem değerinin düşürülmesi çok önemlidir (Carraher, 2003).

Bu, özellikle suyun varlığında eriyiğin hidrolitik bozunması (hidroliz) nedeniyle moleküler ağırlıkta önemli kayıplar yaşayabilen PET, PBT veya PLA gibi poliesterler için geçerlidir (Kuo & Lan, 2014). Eritme işlemi için hazır hale gelen polimer cipsler ekstrüderin besleme bölgesine sevk edilir. Ekstrüder vidasının dönüşü ile polimer hammadde elektrikli ısıtıcılar ile ısıtılan kovan içerisinde ilerler. Böylece, polimer cipslerinin homojen bir şekilde erimesi ve dozaj pompalarına sabit bir basınçla iletimi için gerekli mekanik kuvvet verilmiş olur.



Şekil 2.16. Eriyik çekim hattının şeması (Naeimirad vd., 2023)

Üretim kasasında bulunan dozaj pompalarının sabit bir hız ile döndürülmesi neticesinde polimer eriyik düze paketlerine sabit bir debi ve basınç ile pompalanır. Polimer eriyik içerisinde bulunabilecek safsızlıkların geçişini engellemek için düze paketleri içerisinde metal filtreler, metal/silis tozlar ve alüminyum contalardan oluşan farklı kombinasyonlarla düzenlenmiş bir sandviç yapı ile filtrelenir. Düze paketlerinin hemen öncesinde bulunan eriyik dağıtım hatları her bir düzeye eşit sürede ve miktarda polimer iletilmesi için eşit uzunlukta tasarlanmıştır. Dozaj pompasının dönüşü ile düzelerden filtrenerek ilerleyen polimer eriyik, düze paketlerinin en alt tabakasında bulunan düze nozulunda yer alan çok sayıdaki kılcal deliklerden çıkarak filament formuna getirilir.

Filamentlerin enine kesit şekli, düzelerdeki deliklerin profil şekline (dairesel, trilobal, içi boş gibi.) benzer olacaktır. Düzeden çıkan eriyik filamentler aşağı yönde akarken soğutma kabininde (quench) belirli bir hıza ve sıcaklığa sahip soğuk hava yardımı ile katılaştırılır. Soğutma kabininin hemen bitiminde yer alan seramik kılavuzlar yardımıyla bitim işlemi yapılarak filamentlere yağ verilir ve filamentler birbirlerine tutunarak (kohezyon) iplikleri oluşturur. Alt kattaki bobinaj sistemine kanal boyunca ilerleyen ipliker godetlerden geçirilerek sarıcı mildeki bobinlere sabit bir hız ile sardırılır. Böylece, eriyik çekim hattında filament iplik üretimi tamamlanmış olur (Stibal vd., 2000; Carraher, 2003; Rawal & Mukhopadhyay, 2014; Lewin, 2006; Spruiell & Bond, 1999).

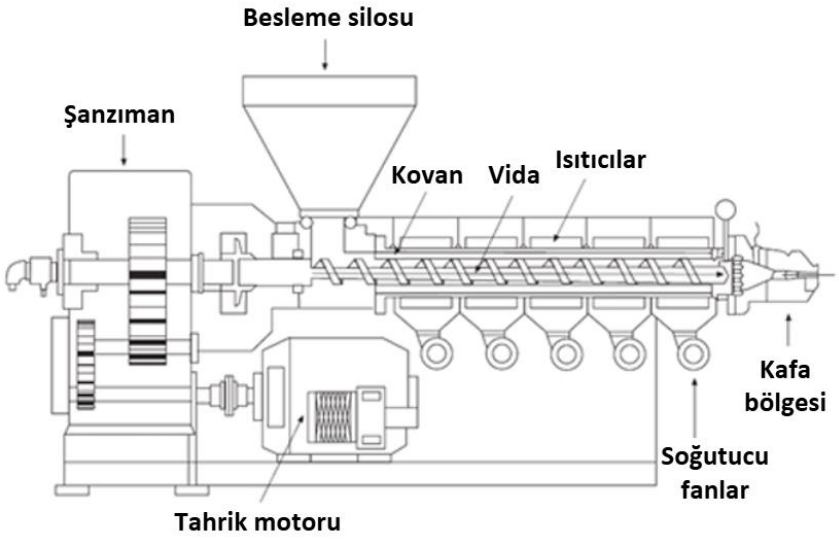
2.3.1. Eriyik Çekim Hattındaki Bölgeler

Eriyik çekim prosesinde etkili olan temel bölgeler dört farklı başlık altında incelenmektedir.

1. Ekstrüder bölgesi (çalışma sıcaklıkları)
2. Üretim kasası (dozaj pompası ve düze paketleri)
3. Soğutma kabini (soğutma hava hızı ve sıcaklığı ve yağlama)
4. Çekim (sarım) hızı

Ekstrüder bölgesi

Ekstrüder, besleyici, kovan, vida (tek veya çift), ısıtıcılar, ısı ve basınç sensörleri, motor ve soğutma kanalları gibi bileşenlerden oluşmaktadır (Şekil 2.17). Besleme, iletme, eritme, harmanlama ve karıştırma gibi en az 4 – 5 farklı bölgenin bulunduğu ekstrüder kovanı, dış yüzeyinde yer alan elektrikli ısıtıcılar (ya da yüksek sıcaklıktaki bir sıvı) ile ısıtılabilmektedir (Rodriguez, 1985; Riaz, 2000). Ekstrüderin her bir bölgesindeki sıcaklık değerini kontrol etmek ve sabit bir sıcaklık ile prosesi sürdürebilmek için silindirin yüzeyindeki belirli noktalara ısı sensörleri konumlandırılmıştır. Ekstrüder silindirinin aşırı ısınması durumunda silindir yüzeyinin dış kısmındaki kanallardan geçirilen soğuk su veya hava sirkülasyonu ile sistem soğutulabilmektedir.

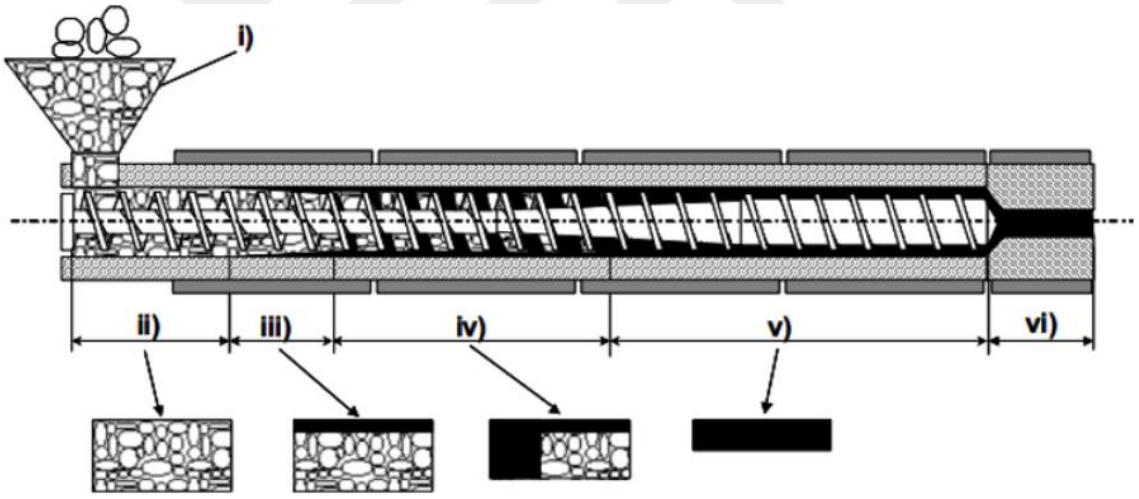


Şekil 2.17. Tek vidalı ekstrüderin şeması (Mali vd., 2019)

Eriyik çekim hattında yer alan tek vidalı ekstrüder makinasındaki temel değişkenler vida dönüş hızı (frekansı) ve silindir sıcaklığıdır. Ekstrüder dizaynından kaynaklı değişkenler listesinde ise vida uzunluğu (L), vida adım yüksekliği, vida adım mesafesi, vida helis açısı ve vida çapı (D) yer almaktadır. Ekstrüder dizaynında vida uzunluğunun vida çapına oranı (L/D) oldukça kritik bir öneme sahiptir. Termoplastik polimerler için bu oranın 15/1 veya 20/1 olması istenirken, yüksek sıcaklıklarda eriyebilen polimerler için bu oran 20/1 veya 36/1 değerlerine kadar çıkabilmektedir. Ekstrüderin L/D oranı ile polimer hammaddenin ekstrüderdeki kalış zamanının belirlenmesi ve ısı transferi için en uygun silindir yüzeyinin seçilmesi önemlidir (Yıldırım, 2007; Singh vd., 2017).

Polimer hammadde katı halden eriyik hale geçerken vida dişlilerinin arasında dönme hareketinin etkisiyle birlikte silindirin sonuna (kafa bölgesine) doğru ilerlemektedir. Granül ile vidanın dış yüzeyi ve silindirin iç yüzeyi arasında belirli bir sürtünme oranının gerçekleşmesi için yüzeylerin sürtünme katsayılarının çok küçük olması gerekmektedir. Aksi takdirde, polimer hammadde topaklaşır, ileri taşınamaz ve vida boşa dönmeye başlar. Ekstrüder vidasının polimer hammaddenin beslenmesi, ileri taşınması, eritilmesi ve homojen bir eriyik elde edilmesi için karıştırılması gibi kritik görevleri bulunmaktadır. Genel şablonda ekstrüder vidası, besleme bölgesi, sıkıştırma bölgesi ve ölçme bölgesi gibi üç temel bölgeden oluşmaktadır (Şekil 2.18). Besleme bölgesi, katı (granül veya toz)

formdaki hammaddenin silindir içerisine alınmasının ve ileri doğru gönderilmesinin gerçekleştiği bölümdür. Polimer malzemenin eriyik hale geçişinde sıcaklık değerinin artırılmasının etkili olduğu kadar, aynı zamanda sıkıştırma bölgesine ilerleyen malzemenin vida akış derinliğinin azaltılması sonucunda sıkıştırılması da etkilidir. Sıkıştırma bölgesindeki vida diş yüksekliğinin azaltılması sonucunda ekstrüderdeki basıncın artmasının yanı sıra, yapı içerisindeki ısı transferinin artışı da sağlanmaktadır. Ölçme bölgesinde ise polimer eriyiğinin karıştırılarak homojenleştirilmesi ve sıcaklığın her noktada stabil olması hedeflenmektedir. Polimer eriyiğinin homojen olması ipliğin mekanik özelliklerini doğrudan etkilemektedir. İşlenecek polimerin tipine ve özelliklerine göre L/D oranı, vida parametreleri ve bölge uzunlukları değişmektedir. Eriyik haldeki polimer ekstrüder vidasının dönüşü ile ön kısımda bulunan kafa bölgesine yüksek basınçla iletilir ve kafa bölgesinden dozaj pompalarına gönderilir (Yıldırım, 2007; Sule vd., 2024; Covas & Gaspar-Cunha, 2011; Hufenus vd., 2020).



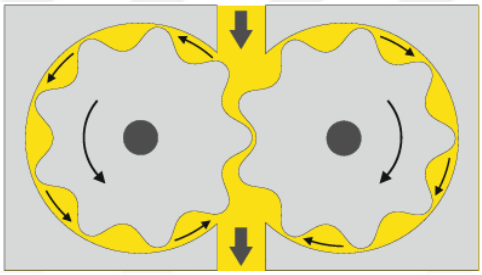
Şekil 2.18. Tek vidalı ekstrüderin bölgeleri (I. Besleme silosu, II. Besleme bölgesi, III. Sıkıştırma bölgesi, IV. Erime Bölgesi, V. Ölçme bölgesi) (Covas & Gaspar-Cunha, 2011)

Ekstrüderde polimere uygulanan sıcaklık arttıkça, eriyik çekim hattının üst bölgesindeki uzama viskozitesi ve gerilim azalmaktadır. Bu sebeple, belirli bir çekim hızında meydana gelen moleküler yönelim ve kristalinite oranı da azalacaktır. Ancak, eriyik çekim hattındaki gerilim arttıkça (çekim hızını artırarak), yoğunluk ve çift kırılma gibi bazı özellikler ekstrüder sıcaklığından bağımsız hale gelme eğilimi sergilemektedir. Sonuç olarak, artan çekim hızı nedeniyle gerilimdeki artış, ekstrüderdeki daha yüksek sıcaklıklar

nedeniyle oluşan gerilimdeki azalmayı geçersiz kıldığı gözlemlenmektedir (Spruiell & Bond, 1999).

Üretim kasası (Dozaj pompası ve düze paketleri)

Eriyik pompası olarak da adlandırılan dozaj pompasının temel işlevi, gerekli basıncı oluşturarak polimer eriyiğini düzelere iletmek, basınç ve debi stabilitesini muhafaza etmek ve polimer eriyiğinin verimli kullanımını sağlamaktır (Rauwendaal, 2018). Eriyik pompalarında dönen dişlilerin ekstrüder tarafından doldurulduğu ve polimeri aşağı akış yönüne doğru boşalttığı, pozitif yer değiştirmeli dişli sistemlerden oluşan bir sistemdir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Dozaj pompası dişlilerinin çalışma prensibi (Naeimirad vd., 2023)

Polimer eriyiğinin pompadan çıkış basıncının, giriş basıncındaki olası dalgalanmalardan etkilenmeden sabit kalabilmesi için dişlilerin birbirine geçen dişleri eriyik tarafından tamamen doldurulması gerekmektedir. Ayrıca, sızıntı kaynaklı eriyik akışı gibi problemlerin en aza indirilmesi için pompa dişlilerin muhafazaya sıkıca yerleştirilmesi çok önemlidir (Chung, 2019).

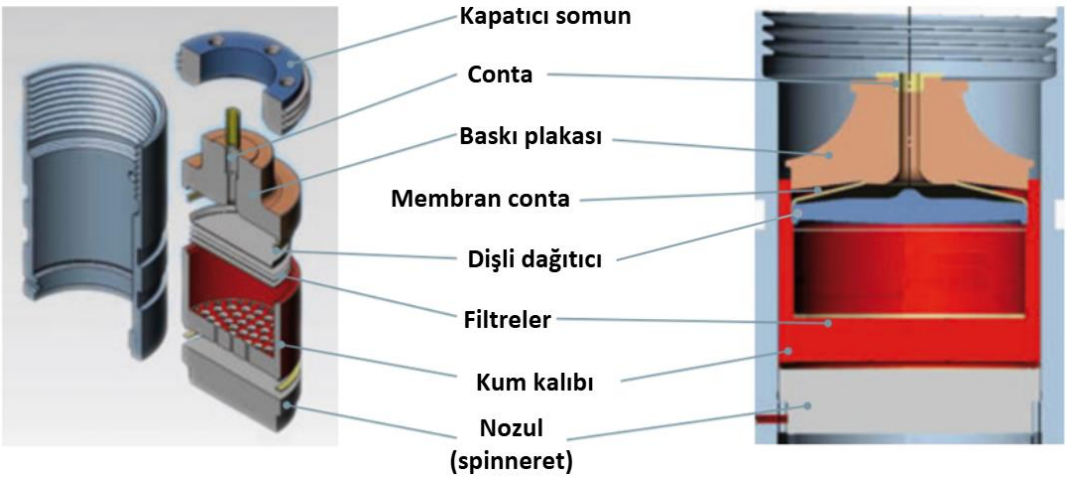
Eriyik pompasının verimi (throughput) yalnızca pompanın kapasitesi ve dönüşünün bir fonksiyonu değil, aynı zamanda mekanik hassasiyetin, pompa üzerindeki basınç farkının ve eriyik sıkıştırılabilirliğinin (işleme sıcaklığı ve basıncında) de bir fonksiyonudur. Eriyik pompasının dönüş hızı, eriyik debisi ve filamentlerin doğrusal yoğunluğu (dtex) ile doğru orantılıdır (Hufenus vd., 2020).

Homojen bir polimer eriyik, eriyik çekim yönteminde iyi işlenebilirlik ve sürdürülebilirlik ile ipliklerin üstün mekanik özelliklere sahip olması açısından önemli bir zorunluluktur. Tek vidalı bir ekstrüderde eriyik karıştırmanın daha zayıf olması ve polimer eriyiğinin ekstrüder içerisinde taşınırken uzun zincirli polimer moleküllerinde bükülmeler olması nedeniyle eriyik akışının dağıtımını ve sıcaklık dağılımını iyileştirmek için statik mikserler (Şekil 2.20) kullanılmaktadır (Rauwendaal, 2018; Chung, 2019).



Şekil 2.20. Statik mikser (Stibal vd., 2000)

Eriyik çekim prosesinin kalbi olarak bilinen düze paketi, Şekil 2.21'de de gösterildiği üzere, farklı parçaların düzenli ve sıralı bir şekilde birleştirilmesiyle meydana getirilen karmaşık bir yapıdır. Düze paketinin içerisinde, polimer eriyikteki safsızlıkların ve jelsi parçacıkların filtrelenerek homojenleştirilmesini ve polimer eriyiğinin sabit bir basınca sahip olmasını sağlayan sandviç filtre yapısı bulunmaktadır. Kum kalıbı olarak adlandırılan metal bir kalıp içerisinde yer alan sandviç filtre yapısı, tanecik boyutlarına göre sınıflandırılan metal (veya silis) kumları ile katmanlı metal filtrelerden oluşmaktadır. Sandviç filtre yapısının üzerine dişli dağıtıcı plaka yerleştirilerek sırasıyla membran conta ve baskı plakası üst üste konumlandırılır. Baskı plakasının kenarına segman yerleştirilerek oluşturulan katmanlı yapının düze kalıbına sabitlenmesi gerekmektedir. Bu katmanlı yapı, düze nozulunun (spinneret) üzerine konumlandırılarak düze kalıbı içerisine yerleştirilir ve düze paketinin toplanma süreci tamamlanmış olur. Polimer eriyiğinin filament formuna dönüşümünü sağlayan düze nozulu, düze paketinin en önemli parçasıdır. Düze paketinin ve özellikle düze nozulunun çalışma performansı, eriyik çekim işleminin kalitesine ve verimliliğine doğrudan etki etmektedir (Pi vd., 2019; Gupta, 1997; Stibal vd., 2000; Rawal & Mukhopadhyay, 2014).

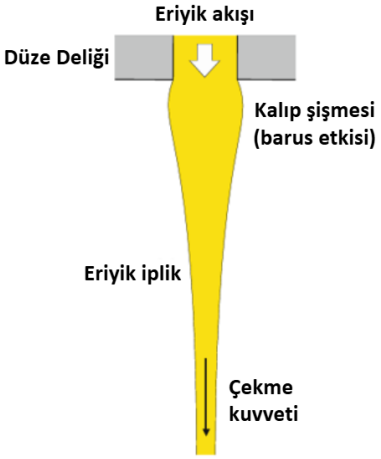


Şekil 2.21. Düze paketi bileşenlerinin şeması

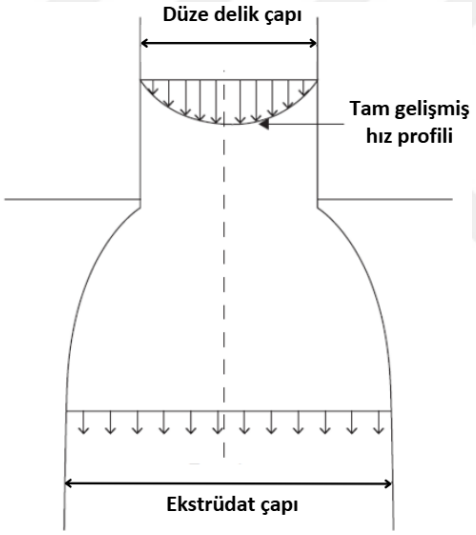
Düze paketinin ve nozulunun temel amacı, polimerin filtrelenerek temizlenmesini ve nozuldaki her deliğe mümkün olduğunca eşit şekilde polimer eriyiğinin beslenmesini sağlamaktır. Nozuldaki deliklerden eriyiğin geçişi esnasında polimerde karmaşık reolojik durumlar ve değişimler meydana gelmektedir. Kaliteli ve verimli bir eriyik çekim prosesi için düze nozulunun kalitesi ve tasarımı çok önemlidir.

Filament yapısının düzgünlüğü ve üretim verimi, seçilen polimer hammaddenin reolojik davranışı dikkate alınarak hazırlanan kalıp düzenine ve düze nozulundaki deliklerin uzunluk/çap oranına (L/D) bağlıdır. Nozuldan geçerken moleküler yönelimin artmasıyla birlikte kayma akışına maruz kalan polimer eriyik, yapısında elastik enerji biriktirmektedir. Polimer eriyik nozuldaki ince deliklerden çıktığında, içinde biriken elastik enerji serbest kalır ve yüzey gerilimi ile moleküler yönelimin gevşemesinin zincirleme etkileri sonucunda barus etkisi olarak da adlandırılan kalıp şişmesi meydana gelmektedir (Şekil 2.22). Çekme kuvveti çok yüksek olduğu zaman, kalıp şişmesinin (barus) artışını engelleyecek şekilde kalıptan çekilebilir ve dengesiz çekim koşulları meydana gelebilir (Hufenus vd., 2020; Tadmor & Gogos, 2013).

Şekil 2.23'te görüldüğü gibi, barus alanının delik alanına bölünmesiyle hesaplanan kalıp şişme oranı, normalde 1 ile 2,5 aralığında olsa da olağan dışı durumlarda bu oran 8'e kadar yükselebilir (Ziabicki & Kedzierska, 1960).



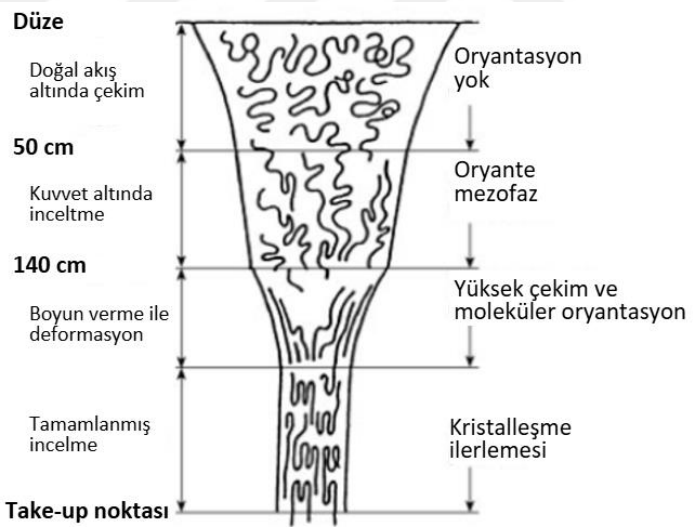
Şekil 2.22. Düze deliğinden polimerin çıkışı ve çekilmesi (Naeimirad vd., 2023)



Şekil 2.23. Düze deliğinden çıkan eriyiğin akış hızına ilişkin bir şema (Rawal & Mukhopadhyay, 2014)

Eriyik çekim işleminde, poliesterin morfolojisindeki ve moleküler zincir topolojisindeki gelişiminin modellemesi Şekil 2.24'de gösterilmiştir (Lewin, 2006). Birinci bölgede, sarım hızı gerilimi filament çekilmesine yol açarak erimiş ve amorf polimerin moleküler yöneliminde net bir artışa neden olmaktadır. Bu gerilimin bir sonucu, karmaşık polimer zincirlerinden bazılarının çözülmesi ve kalan dolaşık polimer zincirlerinin yakınında yerel moleküler yönelimin artmasıdır. Bu bölgesel yönelimli zincir demetlerindeki en boy oranının büyümesi ile birlikte nematik faz oluşumu için gerekli koşullar karşılamaktadır (Onsager, 1945; Flory, 1956; Bedford vd., 1992). Daha az yönelimli amorf bir matriste bulunan fibriler, mezojenik yapılardan oluşan iki fazlı bir diziye yol açar. Eriyik çekim

gerilimi bu fibriler yapılar tarafından tamamen desteklendiğinde, matris zincirleri gevşeyebilir ve böylece fibril oluşumu için koşullar artık elverişli olmaz. Daha düşük sıcaklıklara inildiğinde, fibriller lameller kristal aşırı büyümesi için etkili bir yüksek çekirdeklenme yoğunluğu görevi görerek etkili kristalleşme oranında artışlara yol açmaktadır. Geçici fibriler yapılar, sonraki tüm yapı oluşumları için bir şablon görevi görür. Ayrıca, moleküler zincirlerin yapının birden fazla bölümüne katılabildiği de bilinmektedir. Bu bağ molekülleri, lif deformasyonunda gerilim transfer elemanlarını sağlamaktadır (Davis vd., 1978). Kavramsal olarak, söz konusu modelde interfibriler, interlameller ve fibril/lamel arası üç tip bağ molekülü bulunmaktadır. Lif yapısının çekme oranını tanımlayan nokta, kalan dolaşık zincir dağılımı ile birleşen bağ molekülü dağılımıdır (Long & Ward, 1991). Bu kavramsal modelin ayrıntılı kanıtı deneysel olarak zordur, ancak genel olarak mevcut deneysel veriler ve eriyik çekim süreci modeli tarafından desteklenmektedir.

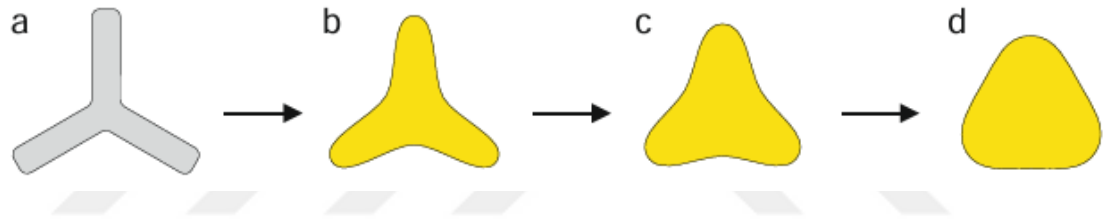


Şekil 2.24. Yüksek hızlı çekim işlemi sırasında yapıdaki molekül zincirlerinin değişimi (Shimizu vd., 1981; Shimizu, 1985)

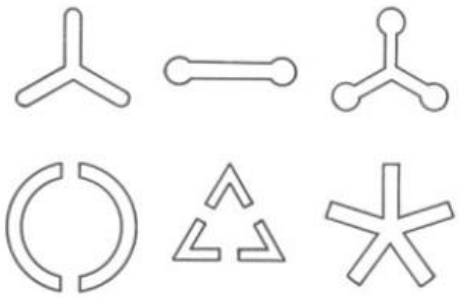
Kesit şekilleri, liflerin yüzeyi, fonksiyonellik durumu ve mekanik özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Eriyik çekim yöntemiyle üretilen sentetik bir lifin kesit şekli, farklı düze deliği şekilleri kullanılarak kolayca değiştirilebilir. Yüzey gerilimi, filamentin yüzey alanını en aza indirme eğiliminde olduğu için eğrilmiş filamentlerin kesiti genellikle düze deliklerinden farklı olabilmektedir. Yeterli zaman verildiğinde, filament eriyiğinin kesit şekli, düze deliğinin profil şeklinden bağımsız olarak, eriyiğin yüzey

gerilimi ve elastikiyeti nedeniyle dairesel bir şekil alacaktır (Şekil 2.25). Yüzey geriliminin yanı sıra, kalıp şişmesi de kesit şeklinin bozulmasına katkıda bulunmaktadır (Hufenus vd., 2020; Karaca vd., 2015).

En çok kullanılan dairesel kesit şeklinin yanı sıra, trilobal kesit şekli ise ipliğe parlak bir görünüm sağlanması ve özellikle ipeğe benzer bir tutuma sahip kumaşların üretilebilmesi için en çok tercih edilen kesit tiplerinden biridir (Takarada vd., 2001; Koc vd., 2012; Bueno vd., 2004; Hagewood, 2014). Dairesel, üç loblu ve kare kesit şekillerine sahip içi boş filamentler, parlaklık, yüksek hacim, farklı görünüm ve havanın hapsedilmesi gibi karakteristik özellikleri nedeniyle ısı yalıtımı ve hafiflik için avantaj sunmaktadır. İçi boş lifler daha serttir ve aynı incelikteki dolu liflerden daha fazla bükülme direnci gösterir (Kara vd., 2012; Oh, 2006). Farklı düze kesitlerine dair görseller Şekil 2.26'da verilmiştir.



Şekil 2.25. Trilobal düzenin kesit görseli (a) ve katılaşma zamanı arttıkça filamentin enine kesitinin trilobal şeklinden dairesel şekle değişimi (b,c ve d) (Naeimirad vd., 2023)



Şekil 2.26. Düze deliklerinin farklı enine kesitleri (Stibal vd., 2000)

Soğutma kabini (Soğutma hava hızı ve sıcaklığı ve spinfinish)

Düzeden çıkan yüksek sıcaklıktaki eriyik filamentler (PET için 285 – 300 °C) quench kabini olarak da adlandırılan soğutma kabininde ani bir şekilde soğutulur. Yere dikey

olarak akan filamentlere dik olacak şekilde 16 – 26 °C sıcaklık değerine, %50 – 70 bağıl nem içeriğine ve 0,25 – 1,20 m/s hıza sahip olan hava yardımıyla en az 25 cm en çok ise 180 cm'lik bir mesafe boyunca filamentler soğutulmaktadır (Gupta, 1997). Poliester sınıfı polimerler eriyik haldeyken nem içeriği oranı yüksek olursa ester bağları kırılarak hidrolitik bozunma başlayacağı için soğutma havasındaki nem içeriğinin kontrol altında tutulması gerekmektedir. Soğutma hava akımının uniform hıza ve sabit sıcaklığa sahip olmasının yanı sıra bu parametrelerin sürekli kontrol edilmesi ve türbülans içermeyen bir hava akımına sahip olması istenmektedir. Eriyik çekim prosesinde soğutma sistemi olarak, çapraz akış (cross-flow), içeriye radyal akış (inflow) ve dışa radyal akış (outflow) olmak üzere üç farklı yapı bulunmaktadır (Bhattacharya, 2015; Mather, 2009). Ayrıca, Barmag firması tarafından yeni geliştirilen EvoQuench soğutma sistemi ile daha etkili ve verimli bir soğutma süreci de geliştirilmiştir (Oerlikon, 2019).

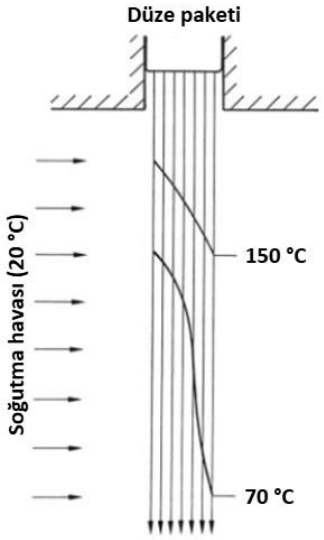
Fiziksel açıdan bakıldığında, eriyik çekim prosesindeki en önemli kinetik süreç kristalizasyon ve moleküler oryantasyon gibi lifin yapısal değişimlerinden dolayı oluşan ısı transferidir. Kristalinite derecesi, moleküler oryantasyon derecesi ve kristallerin ortalama büyüklükleri gibi yapısal özellikleri etkileyen parametrelerden biri de sıcaklıktır. Eriyik çekim prosesinde filamentlerin soğutulmasında var olan ısı transferi, filamentlerin hareketli olmasından dolayı kararsız hal (nonsteady state) olarak ele alınmaktadır. Burada iki farklı şekilde ısı transferi gerçekleşmektedir. Bunların ilki, lifin merkezinden dış çeperine doğru yayılan kondüksiyonla ısı transferi iken, ikincisi ise lifin dış çeperinden ortama doğru yayılan konveksiyonla ısı transferidir (Bhattacharya, 2015; Denn, 2008). Filamentten çevreye ısının transferi:

1. radyasyon (ışınım),
2. serbest konveksiyon (taşınım)
3. zorlama konveksiyon

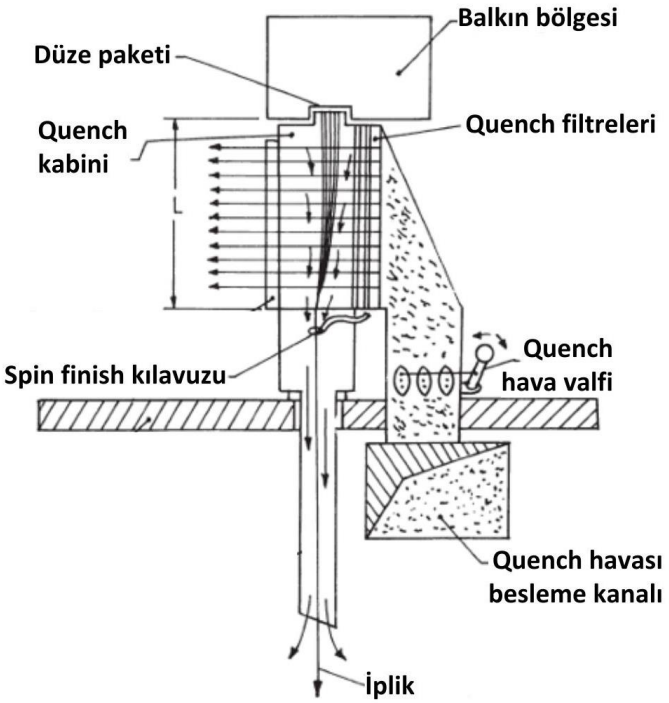
olmak üzere üç mekanizma şeklinde gerçekleşmektedir. Ancak, düzenin yakınında gerçekleşen radyasyon ile serbest konveksiyon ısı transferleri göz ardı edilebilir (Ziabicki, 1967a; Ziabicki, 1967b; Beyreuther & Brünig, 2006).

Soğutma havasının sıcaklığı azaldıkça veya filament boyunca üflenen havanın hacmi arttıkça, eriyik filamentlerinin soğuma hızı artmaktadır. Böylece, filamentteki katılaşma noktası düze nozuluna (spinnerete) yaklaşmaktadır. Katılaşma noktası düze nozuluna yaklaştıkça, filamentin nihai çap değerine ulaşması düzeye daha yakın bir noktada gerçekleşeceği için deformasyon hızı da artacaktır. Bu durum, eriyik çekim hattının geriliminde bir artışa neden olmaktadır. Düzeye yakın bir noktada gerçekleşen bu gerilim artışı ve daha yüksek soğutma hızı sebebiyle daha hızlı katılaşan moleküler yönelimde bir artış gerçekleşmektedir. Ayrıca, daha hızlı soğutmadan kaynaklı olarak kristalleşme sürecinde ve gelişiminde olumsuzluklar beklenmektedir. Eriyik çekim hattında artan gerilim ile kristallik gelişiminin arasında yine bir denge bulunmaktadır (Spruiell & Bond, 1999; Jeon & Cox, 2008).

Tek yönlü çapraz akış soğutma sistemi etkili ve düşük maliyetli olması nedeniyle PET, PA ve PP iplikleri için önemli avantajlara sahiptir. Soğutma havası, merkezi klima sistemlerinden sağlanarak öncelikle filtrelerden geçirilmektedir. Daha sonra, soğutma havası regülatörler yardımı ile ipliklere sabit bir hızda yönlendirilmektedir. Çapraz akış soğutma sisteminde, soğutma süresi ve mesafesi üretilecek ipliğin kalitesine ve kullanılan polimer hammaddeye göre farklılıklar göstermekte olup, poliester filamentler için soğutma mesafesi genel olarak 120 cm tercih edilmektedir (Yıldırım, 2007). Kothari (2000) tarafından yapılan çalışmada, poliester filamentlere uygulanması gereken soğutma hava sıcaklığının 20 – 22 °C aralığında olması uygun görülmüştür. Şekil 2.27'deki gösterildiği gibi, ilk filamentlere temas ettikten sonra soğutma hava hızının azalması ve sıcaklığının artması nedeniyle çapraz akış soğutma sisteminde arka kısımda kalan filamentler zayıf soğutma koşullarına maruz kalmaktadır. İlk filamentlerin soğutma yolu oldukça kısadır ve tek tek filamentler için elde edilen soğuma yoluna karşılık gelir. Ancak beşinci ve sonraki sıralarda bulunan filamentlerin katılaşması yaklaşık iki kat daha uzun sürer. Bu durum, pratikte filamentlerin birbiriyle temas etmesine ve istenmeyen filament yapışmalarına yol açabilmektedir (Stibal vd., 2000). Çapraz soğutma sisteminin şematik gösterimi Şekil 2.28'de verilmiştir.



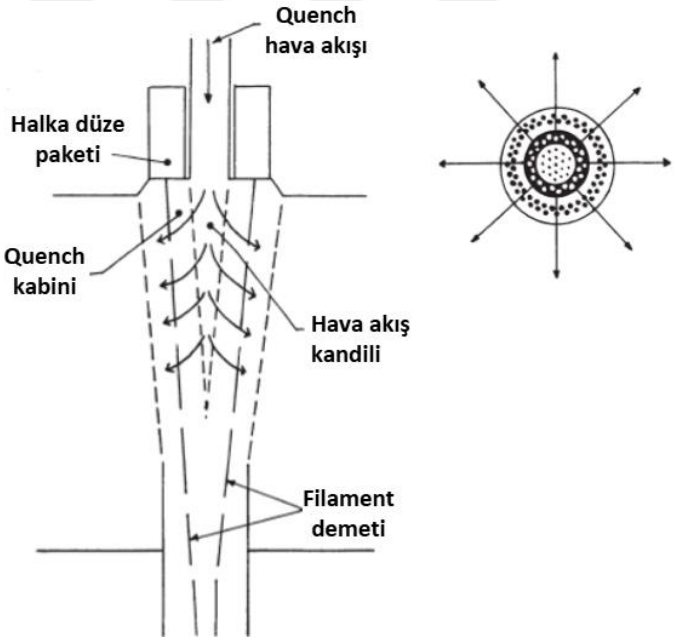
Şekil 2.27. Soğutma kabini boyunca poliester filament demetlerinin sıcaklık dağılımı (Stibal vd., 2000)



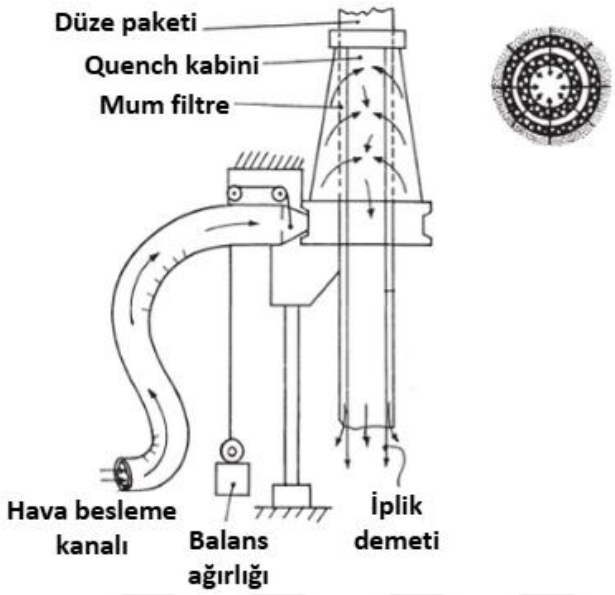
Şekil 2.28. Çapraz soğutma sisteminin şeması (Bhattacharya, 2015)

Dışa radyal soğutma sistemi (Şekil 2.29), hava üfleme ünitesi veya kartuş filtre olarak adlandırılan dikey olarak yerleştirilmiş silindir bir yüzeyden yatay olarak çıkan hava akışına dayanmaktadır. Düze sisteminin altına yerleştirilen hava üfleme ünitesinin üzerinde simetrik olarak konumlandırılmış yuvarlak ve eş merkezi delikler

bulunmaktadır. Her bir filamentin eşit sıcaklıkta, eşit mesafede ve en düşük seviyedeki titreşim ile soğutulması bu sistemin en önemli avantajlarındandır (Bhattacharya, 2015). Diğer soğutma sistemi ise içe radyal akış olarak bilinen inflow soğutma sistemidir (Şekil 2.30). Bu sistemde, dışa radyal soğutma sistemine benzer şekilde düzenin altına konumlandırılan içi boş (hollow) silindir yapı ve bu silindirin etrafını çevreleyen yanal basınç kanalı bulunmaktadır. Böylece, akış halindeki filament, aynı yönde üflenen hava ile soğutulmaktadır (Mark, 2014). Soğutma havasının silindir şeklindeki bir dağıtıcıdan dışarıya veya içeriye üflendiği bu sistemlerde, filamentlerin yanından radyal olarak aktığı bir merkezi soğutma mekanizması kullanılmaktadır. Merkezi soğutma sistemleri, hava şaftlarına göre çok daha fazla sayıda filamenti soğutabilir ve dolayısıyla polimer verimliliğini artırabilir. Ayrıca, daha ekonomik olan bu sistemler ile mükemmel kalitede iplikler üretilebilmektedir (Stibal vd., 2000).



Şekil 2.29. Dışa radyal soğutma sisteminin şeması (Bhattacharya, 2015; Mather, 2009)



Şekil 2.30. İçe radyal soğutma sisteminin şeması (Bhattacharya, 2015; Mather, 2009)

Filamentler katılaştıkça ve yüksek hızda hareket ettikçe, havadaki yüzey sürtünmesi statik elektriklenmeye sebep olarak filament demetini daha az kohezif hale getirir. Çekme, germe, sarma ve diğer işlemleri kolaylaştırmak için, antistatik bir madde, antistatik yağlar, bakteri öldürücüler, kir önleyici madde gibi maddeler içeren bir son işlem emülsiyonu, bir "kiss-roll" veya metrik pompa vasıtasıyla filament demetine verilmektedir (Lewin, 2006).

Çekme ve hacimlendirme gibi farklı tekstil yöntemlerindeki çeşitli işleme adımları liflerin belirli sürtünme özelliklerine dayandığından avivaj (spinfinish) işlemi olmadan süreçlere devam etmek çok zordur. Spinfinish yağlamaları genellikle çeşitli yüzey aktif maddelerin, yağlayıcı yağların ve demineralize suyun farklı formülasyonlar ile oluşturulan karışımından meydana gelmektedir.

Yağlama uygulaması, düzeden çıkarak soğutma işleminden geçen filamentlerin bir araya geldiği ilk noktada ve godete gelmeden önce yapılmaktadır. Eriyik çekim prosesindeki sarım hızları arttıkça, yağlama işlemi hassas dişlilere sahip bir pompa aracılığıyla doğrudan özel bir içi boş seramik iplik kılavuzu içerisinden akıtılan emülsiyonun teğetsel olarak filamentlere temas ettirilmesi ile yapılmaktadır (Yang, 2007; Lewin, 2006; Mather,

2009). Emülsiyon, genellikle deminarelize suyun içerisine %5 – 20 oranında eklenen yağ maddesi ile karışımından oluşmaktadır. Emülsiyonun bakteri üretmemesi için eser miktarda özel bakterisit eklenebilir. Yağlama işleminin, filamentlerin birbirine kohezyonunun artırılması, filament/filament, filament/metal ve filament/seramik sürtünmesinin azaltılması, sürtünme veya çekim kaynaklı filament kopuşlarının önlenmesi, filamentlerin statik elektriklenmesinin engellenmesi ve ipliğin bir sonraki tekstil işleminde (tekstüre, dokuma vb.) filament kopuşlarının önlenmesi gibi birçok önemli faydaları bulunmaktadır (Hufenus vd., 2020; Stibal vd., 2000).

Çekim (sarım) işlemi

Dikey eriyik çekim hattı içerisinde yatay olarak konumlanan sarıcı ünite (winder), dıştan tahrikli olarak döndürülen bobinlere ipliklerin sabit bir hız ile sardırılmasını sağlamaktadır (Stibal vd., 2000; Lewin, 2006; Gupta & Kothari, 2012). İplikler, genellikle sarıcıdan önce sarım milinin dönüş hızına benzer hızlarda dönen (PET için 2 veya 4 adet) godetlerden (galet) geçirilmektedir. Seramik kılavuzlar (domuz kuyruğu, U, çubuk gibi), ipliklerin godet sisteminde yönlendirilmesine yardımcı olurken, sarıcı üniteye entegre bir şekilde çalışan traverse kılavuzlar ise ipliklerin bobinlere açılı bir şekilde sarılmasını sağlamaktadır.

Germe yolu ile filamentlerin inceltilmesi eylemine çekme veya çekim işlemi denir. Çekim işlemi ile polimer moleküler zincirlerinin lif eksenine paralel bir şekilde hizalanması (oryantasyonu) sağlanmaktadır. Böylece, ipliklerin mekanik, termal ve fiziksel özellikleri iyileşmektedir. Çekim silindirlerinin hızının artırılması ile birlikte polimer moleküllerinin yönelimi daha fazla artırılabilir. Eriyik çekim işleminin uygulanma biçimine bağlı olarak, filamentler düşük, orta veya yüksek çekim oranlarına tabi tutulabilir (Rawal & Mukhopadhyay, 2014; Lawrence, 2015; Spruiell & Bond, 1999; Reese, 2004).

1. Low oriented yarn (LOY): Filament ipliklerinin sarım ünitesinde (winder) 1800 m/dk'ya kadar olan hızlarda sarılarak üretilmesi sonucunda elde edilen iplikler düşük yönlendirilmiş iplik (LOY) olarak adlandırılmaktadır. Morfolojik açıdan yarı kristalin bir forma girmesi için ilave çekim işlemlerinin uygulanması

gerekmektedir. Kırılgan bir yapıya sahip olması nedeniyle bu iplik türü depolanmaya elverişli değildir.

2. Medium oriented yarn (MOY): 1800 ile 2600 m/dk sarım hızlarında üretilen iplikler orta yönlendirilmiş olarak sınıflandırılmaktadır. Kristalin bölgesi olmayan ve moleküler oryantasyonu iyi seviyede olan bu ipliklere tekstüre ve çekim gibi işlemlerin uygulanması ile iplikler kullanıma elverişli hale gelmektedir.

3. Partially oriented yarn (POY): 2600 ile 4000 m/dk sarım hızı aralığında üretilen ve kısmi yönlendirilmiş iplik (POY) olarak adlandırılan bu ipliklerin kristalinite oranları çok düşük olsa da yüksek bir oranda oryantasyon derecesine sahiptir. Böylece, kısmi oryante edilmiş iplikler çok uzun süre depolanabilir. Ayrıca, bu ipliklere yalancı büküm tekstüre, hava tekstüre ve çekim gibi tekstil işlemlerinin uygulanması ve farklı özellikte ipliklerin üretilmesi mümkündür.

4. Highly oriented yarn (HOY): Endüstriyel açıdan bakıldığında, yüksek hızlı iplik üretimine dayanan ve tek adımlı bir iplik üretimi olan bu süreç firmalar için oldukça caziptir. 6000 m/dk'ya kadar yüksek hızda sarım yapabilen sarıcı üniteler 1981 yılında kullanıma sunuldu. 4000 – 6000 m/dk arasındaki hızlar ile üretilen iplikler yüksek yönlendirilmiş iplik (HOY) olarak adlandırılmaktadır. Tam olarak yönlendirilmemiş bu iplikler %40 ile %60 arasında bir kopma uzaması değerine sahiptir. Bu iplikler, yüksek seviyede moleküler oryantasyon ve kısmi kristalinite gibi karakteritik özellikler sergilemektedir.

5. Fully oriented yarn (FOY): Sarım hızı 6000 m/dk'dan daha yüksek ve %20 ile %30 aralığında bir kopma uzaması değerine sahip iplikler tam oryante edilmiş iplikler olarak tanımlanmaktadır. Kopma mukavemeti yüksek olan FOY'lar non-woven (dokusuz) ve teknik tekstillerin üretimi için kullanılmaktadır (Yıldırım, 2007; Lawrence, 2015; McIntyre, 1998).

6. Fully drawn yarn (FDY): 4000 m/dk'dan daha yüksek sarım hızlarında godetlerin sıcaklığı artırılarak (PET için 70 – 150 °C arası) ve godetlerin dönüş hızı

farklarından dolayı çekim oranı oluşturularak üretilen iplikler tam çekimli iplikler olarak adlandırılmaktadır. Bu işlem ile birlikte, filament yapılarının kristalinite derecesi ve oryantasyon oranı artırılarak, ipliklerin kopma uzamasının %20 – 40 arasına inmesi ve mukavemet değerinin de yükselmesi sağlanmaktadır. Böylece, kumaş dokuma gibi farklı tekstil işlemlerine uygun mekanik özelliklere sahip iplik üretilebilmektedir (Lawrence, 2015). Çizelge 2.3'te proses hızlarına göre ipliklerin genel isimlendirilmesi ve özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Sarım hızına göre ipliklerin sınıflandırılması (Stibal vd., 2000)

İplik Türü	Tanımlama	Proses Hızı (m/s)	Proses hızı (m/dk)	Ürün
LOY	Low oriented yarn	8 – 30	500 – 1800	Yarı mamul
MOY	Medium oriented yarn	28 – 43	1800 – 2600	Yarı mamul
POY	Partially oriented yarn	43 – 67	2600 – 4000	Yarı mamul
HOY	Highly oriented yarn	67 – 100	4000 – 6000	Son mamul
FOY	Fully oriented yarn	100 – 125	6000 – 7500	Son mamul
FDY	Fully drawn yarn	67 – 108	4000 – 6500	Son mamul

2.3.2. Eriyik Çekim Yöntemi ile Üretilen Poliester İpliklerinin Özellikleri

Eğrilmiş polimer malzemenin en önemli özelliği, inceliğinin bir ölçüsü olan ve aynı zamanda doğrusal yoğunluk olarak da adlandırılan titresidir. Titre (T), birim uzunluk başına kütle (metre başına gram) olarak tanımlanır ve tex veya denye cinsinden ifade edilir (Stibal vd., 2000; Wang, 2009).

1 tex = 1 g/1000m
1 dtex = 1 g/10000m
1 denye = 1 g/9000m
1 dtex = 0,9 denye

Elyaf kütlesini ve uzunluğunu zamana göre farklılaştırarak, inceliği tanımlayan formüller Denklem 2.1 ve Denklem 2.2'deki gibi yeniden yazılabilir:

$$Titre = \frac{Eriyik\ Debisi\ (m^*)}{Sarım\ hızı\ (V_L)} \quad (2.1)$$

veya;

$$T\ (dtex) = \frac{m^*\ (g/s)}{V_L\ (m/s)} x10000 \quad (2.2)$$

Bu denklem eğirme teknolojisinde sıklıkla kullanılmaktadır. İplik numarası, debinin tüm düze plakasının verimi olduğu varsayılarak elde edilir. İplik numarası düze delik sayısına bölünerek tek bir filamanın inceliğini hesaplanabilir. Eğirme kütlesi azaltılırsa, inceliği hesaplamak için m*'nin uygun şekilde düzeltilmesi gerekir. Bu denklem, eğrilmiş ipliğin inceliğinin yalnızca düze verimine ve sarım hızına bağlı olduğunu ifade etmektedir. Düze deliğinin çapı ve ilgili eğirme-çekme oranı, ipliğin inceliğini etkilemez. Ancak, düze ile sarım ünitesi arasında meydana gelen lif oluşumu sürecini etkilemektedir (Stibal vd., 2000; Wang, 2009; Carraher, 2003).

Mekanik özellikler

Poliester multifilament ipliklerinin çekme özellikleri esas olarak her bir filamentin çekme özelliklerinin bir kombinasyonudur. Kombinasyon, filamentlerin ipliğin içindeki düzenlemesine bağlıdır. Tüm filamentler iplik içerisinde düz ve birbirine paralel ise bu kombinasyon katkı sağlayacaktır. Düz bir iplik bükülmüş veya tekstüre edilmiş ise, kombinasyon daha karmaşık hale gelerek matematiksel hesaplaması daha zor olacaktır. Kombinasyonlardan hangisi kullanılırsa kullanılsın, sürekli ipliklerin çekme özellikleri hakkında tam bir bilgi edinmenin pratik yaklaşımı, çekme testi ile filamentlerin veya ipliklerin analiz edilmesidir.

Çekme testi, ipliğin belirli bir oranda veya hızda kopana kadar gerilerek uzatılması için gereken sürekli artan kuvveti kaydeden bir cihaz ile yapılmaktadır. Kaydedilen değerler, uygulanan kuvvet için Newton (N) ve ipliğin uzaması için milimetre cinsinden olacaktır. Ayrıca, farklı ipliklerin karşılaştırılmasını mümkün kılmak için kuvvet birimi test edilen

ipliğin lineer yoğunluğuna (tex) bölünerek N/tex (veya cN/dtex) cinsinden özgül gerilim (mukavemet, δ) olarak adlandırılan değeri elde edilir. İpliğin koptuğu anda uzamada meydana gelen değişim (yani uzunluktaki artış değeri,e) orijinal uzunluk değerine (L_0) bölündüğünde kopma uzama (gerinim, Ɛ) olarak bilinen değer elde edilir. Bu değişim 100 ile çarpılarak yüzde kopma uzama olarak ifade edilir. Denklem 2.3 ve Denklem 2.4'te temel noktalar özetlenmektedir (Lawrence, 2015).

$$\text{Ɛ} = \frac{e}{L_0} \tag{2.3}$$

ve

$$\%\text{Ɛ} = \frac{e}{L_0} x\ 100 \tag{2.4}$$

Ayrıca kopma mukavemeti ise çekme testinde uygulanan maksimum kuvvetin ipliğin lineer yoğunluğuna bölünmesi sonucu elde edilmektedir (Denklem 2.5).

$$\delta = \frac{F_{max}}{Lineer\ density}\ \left({}^{N}/_{tex}\right) \tag{2.5}$$

Çekme testinden elde edilen grafikte, gerilim-gerinim ilişkisi akma noktasına kadar doğrusaldır. Uygulanan gerilim akma noktasından hemen önce kaldırılırsa, test numunesi hızla orijinal uzunluğu olan L_0'a geri döner ve böylece numunede kalıcı gerinim ($\varepsilon = 0$) kalmaz. Bu durum elastik davranış olarak adlandırılır ve bu doğrusal bölgenin eğimi, grafiğin başlangıç kısmı olduğu için elastik modül veya Young modülü olarak adlandırılmaktadır. Elastik modül (E) Denklem 2.6'daki gibi hesaplanır (Lawrence, 2015). Çizelge 2.4'te en çok bilinen yapay lifler ve bu liflerin mekanik özellikleri yer almaktadır.

$$E = \frac{\delta}{\varepsilon}\ \left(\frac{\text{N}}{\text{tex}}\right) \tag{2.6}$$

Çizelge 2.4. Bazı sürekli filamentlerin mekanik özellikleri (Lawrence, 2015)

İplik Özellikleri	Rayon	PET	PBT	PTT	PLA	PA6	PA66	PP	PU
Kopma Uzama (%)	15-30	30-38	25-40	36-42	40-80	45-85	32-44	12-100	700
Mukavemet (cN/dtex)	1,2-5,0	3,7-4,4	2,8-3,5	3,4-3,7	2,0-3,2	4,0-7,2	4,1-4,5	3,5-4,5	0,5-1,0
Young Modülü (cN/dtex)	54	97	23	23	35	40	31	88-110	0,04

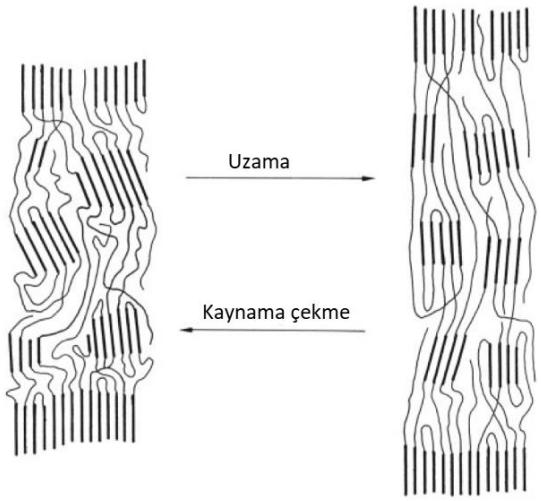
Kaynama çekmesi

İplik büzülmesi (kaynama çekmesi), ısıl işlem nedeniyle iplik uzunluğundaki bir azalmadır. Şekil 2.31'de görüleceği üzere, ipliklerin uzama ve kaynama çekmesi özellikleri birbirinin tersi gibi düşünülebilir. Isıl işlem öncesi ve sonrası ipliğin uzunluğu belirli bir gerilim altında ölçülür. Isıl işlem nedeniyle uzunlukta gerçekleşen fark, başlangıç uzunluğuna bölünerek yüz ile çarpılır ve yüzdesel olarak raporlanır. Sonuçlar, yüksek sıcaklıkta ısıl işlem ve yıkamada tekstillerin boyutsal kararlılığını tahmin etmede yararlı olmaktadır. İplik kaynama çekmesi, kaynar su, sıcak kuru hava, doymuş buhar veya hatta aşırı ısıtılmış buhar gibi farklı koşullarda ölçülebilir ve raporlanabilir (Stibal vd., 2000). Başlangıç uzunluğu l_0 olan bir filament veya elyaf, ısıyla sabitleme veya analiz şartlarında l uzunluğuna kısalırsa, yüzde olarak ifade edilen kaynama çekmesi (S) ve sabitleme derecesi (F) Denklem 2.7 ve Denklem 2.8'deki gibi tanımlanmaktadır.

$$S = \left[\frac{l_0 - l}{l_0}\right] x100 \tag{2.7}$$

ve

$$F = \left(\frac{l}{l_0}\right) x100 = 100 - S \tag{2.8}$$



Şekil 2.31. Polimerik bir filamentin kolloidal yapısı (Kalın çizgilerle gösterilen kristal bölgeler) (Stibal vd., 2000)

Düzgünsüzlük

Sentetik ipliklerin önemli özelliklerinden biri de düzgünsüzlüktür. Sadece bir elyafın kendi içindeki düzensizliğini yansıtmakla kalmaz, aynı zamanda iplik üretim teknolojisinin ve yönetiminin detaylı bir şekilde seviyesini ortaya çıkarır (Wang & Tian, 2013; Demiryürek & Koç, 2009). Düzensizlik, elyaf mukavemetini, dayanımını ve büküm düzgünlüğünü bozar ve böylece eğirme işleminin kırılma oranını artırır. Bu özellik, dayanım, iplik hataları, büküm varyasyonu, aşınma, tüylenme, dökümlülük, emicilik, yansıtma veya parlaklık gibi tekstil liflerinin birçok özelliğini olumsuz yönde etkileyebilmektedir (Slater, 1986).

İplik düzgünsüzlüğünün genel tanımı, birim iplik uzunluğu başına kütle veya ağırlık değişimi, eşitsizlik veya düzgünsüzlük olarak yapılmaktadır. Kütlenin değişim katsayısı (%CVm) ve düzensizlik (%Um), iplikler için kütle değişiminin hesaplama yöntemleri Denklem 2.9'da verilmiştir (Demiryürek & Koç, 2009; Slater, 1986).

$$CV_m = s/\bar{x} \tag{2.9}$$

Burada, s standart sapmadır ve ipliğin birim uzunluğu başına kütle tahmininin bir dizi ölçülen tahmininin ortalamasıdır. CVm genellikle bir yüzde (CVm%) olarak ifade edilir ve Denklem 2.10'daki gibi hesaplanır (Demiryürek & Koç, 2009).

$$\%CV_m = 100s/\bar{x} \tag{2.10}$$

İpliğin düzgünsüzlüğünü etkileyen temel parametreler;

- Eriyik homojenliği,
- Eriyik sıcaklığı,
- Düze debisi,
- Soğutma (quench) hava sıcaklığı,
- Soğutma (quench) hava hızı,
- Soğutma (quench) mesafesi
- Yağlama oranı,
- Yağ konsantrasyonu,
- Yağlayıcının konumu ve
- İplik sarım gerilimidir (Wang & Tian, 2013).

Kristalin yapı özellikleri

Polimerler malzemelerde oryantasyon, eriyik haldeki polimerin gerdirilmesi, ardından eriyiğin hızla soğutulması ve soğuk veya sıcak çekme işlemi gibi işlemler sonucunda meydana gelmektedir. Sentetik polimer liflerine uygulanan germe/çekme işlemi sonucunda, yeni bir polimerik yapıya yol açan moleküler düzenlemede ve mekanik özelliklerde değişiklikler meydana gelmektedir. Çekilmiş liflerin karakteristik özelliklerini araştırmak, oryantasyon derecesinin, kristalinite oranının ve diğer yapısal parametrelerin lifin nihai kullanımına ilişkin değerlendirmelerin yapılabilmesi için oldukça önemlidir. Belirgin şekilde çok sayıda farklı fiziksel durumlarının olması nedeniyle PET, moleküler hizalamanın ayrıntılı karşılaştırmalı çalışmaları için son derece uygun bir polimerdir (Haji vd., 2012). PET'in çekme davranışı uzun yıllar boyunca kapsamlı bir şekilde incelenerek mekanik özelliklerden yapısal değişikliklere kadar farklı özellikleri vurgulanmıştır (Rietsch vd., 1979; Göschel, 1996; Keum vd., 2003;

Yamaguchi vd., 2008). Lif yapısı çok aşamalı çekme işlemi uygulanarak deforme edildiğinde, ayrı kristalin bölgeler birbirlerinin üzerinden kayarak yeni bir pozisyon alırlar. Yeni atomlar arası bağlar oluşur ve böylece, orijinal malzemenin sahip olduğu kadar güçlü ve dayanıklı bir yapıya sahip olur. Polimer molekülleri yönelimsiz halden yönelimli hale geçer. Polimerlerde kısa menzilli düzenli yapının belirlenmesinin deneysel yöntemlerinden biri çift kırılma analizidir. Çift kırılma, liflerin optik ve mekanik özelliklerini birbiri ile ilişkilendiren önemli bir fiziksel parametredir. Çift kırılmanın diğer fiziksel ölçümlerle birlikte incelenmesi, polimerin karakteristiğine dair önemli bilgiler sağlayabilir. Bir polimer, çekme gibi harici bir kuvvete maruz kalırsa, moleküler zincirler çekme yönü boyunca yönelimli hale gelir (Sperling, 2015).

Eriyik çekim prosesinde iplik sarım hızı en önemli parametrelerden biridir. Eriyik polimerin aşağı yönde çekildiği hız, kristalliği ve moleküler oryantasyonu önemli ölçüde etkiler. Sarım hızı arttıkça, eriyik çekim hattındaki gerilimi, kristalinite oranı ve moleküler yönelimi artar (Spruiell & Bond, 1999). Doğrusal yarı kristalin polimerler bir eğirme düzesinin deliklerinden ekstrüde edildiğinde, her zincir uzunluğunun bazı kısımlarının kendi üzerine katlanma eğilimi vardır. Atomların kristallere benzer tanımlanabilir geometrik formlara, yani kristalin bölgelere yerleştirildiği yerelleştirilmiş katmanlı yapılar (lameller mikro yapılar) oluştururlar. Polimer zincirlerinin diğer kısımları rastgele büküldüğü için amorf bölgeler oluşturarak diğer zincir uzunluklarındaki parçalarla iç içe geçebilir (Lawrence, 2015). Geleneksel düşük hızlı iplik çekim işlemleriyle karşılaştırıldığında yüksek hızlı eğirmeden kaynaklanan farklı lif morfolojisi nedeniyle, boya alımı, mukavemet ve düzgünsüzlük gibi özellikler büyük ölçüde iyileşmeler gözlemlenebilir (Stibal vd., 2000).

Liflerin hala kristalin olmadığı moleküler zincir hizalamasına amorf oryantasyon veya oryantasyonlu mezo faz adı verilir. Mezo faz, tamamen sarmal amorf polimer zincir düzenlenmesi ile kristalizasyon sürecini kritik bir yönelim derecesinin üzerinde başlatan oldukça düzenli bir yapı arasındaki bir ara fazdır. Şekil 18, doğrudan düze altındaki serbest akışlı iplikten başlayarak yönlendirilmiş mezo faza, boyun verme olarak adlandırılan deformasyona ve bu eğirme ipliğinin yarı kristalin bir yapıya dönüşecek moleküler yöneliminin gelişimine kadar olan süreçleri göstermektedir (Shimizu vd.,

1981; Shimizu, 1985). Amorf yönelim, çift kırılma yöntemiyle ölçülmesinin yanı sıra benzen halkalarının doğal ve içsel floresansını tespit ederek de doğrudan ölçülebilir (Samuels, 1972; Clauss & Salem, 1992). Kristalin boyutları, intrafibriller mesafeler ve kristalit yönelimi X-ışını analiz yöntemleriyle tespit edilmektedir (Yasuda, 1982).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Doktora tezi çalışması kapsamında kullanılan %51 biyobazlı içeriğe sahip BioPBS™ FZ78TM kodlu PBS cipsi Tayland'daki PTT MCC Biochem Company Limited firmasından tedarik edilmiştir. Eriyik çekim hattında POY üretimi için kullanılan PBS cipsine ait temel özellikler Çizelge 3.1'de verilmiştir. Ayrıca, PBS POY ipliklerinin mekanik, termal, kristalin yapı ve fiziksel özelliklerini karşılaştırabilmek için benzer üretim şartları ile PET POY iplikleri referans olarak üretilmiştir. PET POY ipliklerinin üretiminde kullanılan ADVANITE 19013 kodlu parlak PET cipsi Adana'daki SASA Polyester Sanayi A.Ş. firmasından kristalize edilmiş halde tedarik edilmiştir. PET cipsine ait temel özellikler de Çizelge 3.1'de verilmiştir. PBS ve PET cipslerinin görselleri Şekil 3.1'de yer almaktadır.

Çizelge 3.1. PBS ve PET cipslerinin temel özellikleri

Özellikler	Standart	Parlak PET	BioPBS
İçsel viskozite	ASTM D4603	0,655 dL/g	1,5 dL/g
Yoğunluk	ASTM D792	1,38 g/cm^3	1,26 g/cm^3
Erime sıcaklığı	ASTM E794-06	255 °C	115 °C
Eriyik akış indeksi	ASTM D1238	65 g/10dk	22,0 g/10dk
Moleküler ağırlık	-	50 000 g/mol	104 000 g/mol
Nem içeriği	ASTM D6980-17	>500 ppm	>800 ppm
Karboksil uç grupları	ASTM D7409-15	24,1 adet	25,7 adet



Şekil 3.1. PBS ve PET cipsleri

3.2. Yöntem

3.2.1. Hammadde Kurutma Ön İşlemi ve Nem Analizleri

Hidrolitik bozunma sonucunda poliesterin moleküler ağırlığında azalmalar meydana gelmesinin yanı sıra mekanik ve termal özelliklerinde de olumsuz değişimler olduğu için PET ve PBS gibi poliester sınıfı cipslerin kurutma işlemi çok önemlidir. PBS biyopolimerinin kurutma denemeleri çalışmasında SETAŞ Kimya (Color Center) firmasındaki Shini marka SHD-E model Kurutma Cihazı (Şekil 3.2) kullanılarak iplik üretimi öncesinde PBS cipslerinin nem içeriğinin 25 – 50 ppm aralığına düşürülmesi hedeflenmiştir. Cipslerin nem içeriğinin tayin edilmesi için SETAŞ Kimya (Color Center) firmasında bulunan Sartorius marka MA100 model Nem Ölçüm Cihazı (Şekil 3.3) kullanılmış ve nem ölçümleri ASTM D6980-17 standartlarına göre gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Shini marka SHD-E model Kurutma Cihazı



Şekil 3.3. Sartorius marka MA100 model Nem Ölçüm Cihazı

PBS hammaddesinin standart kurutma parametrelerinin tayin edilebilmesi amacıyla, farklı sıcaklık ve zaman parametreleri ile kurutma denemeleri yapılmış ve nem içeriği analizleri gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, kurutma denemelerinde zaman parametresinin sabit (4 saat) kalması şartı gözetilerek sıcaklık değerleri 50 °C'den başlatılarak 95 °C'ye kadar çıkartılmıştır. Diğer kurutma deneme çalışmasında ise sıcaklık 80 °C'de sabit tutularak kurutma işlem süresi kademeli olarak 10 saate kadar artırılmıştır. Bu kapsamda gerçekleştirilen kurutma denemelerin detayları Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. PBS cipsleri ile kurutma denemeleri (süre sabit)

Sıcaklık (°C)	**Süre (saat)**
50	4
65	4
80	4
95	4

Çizelge 3.3. PBS cipsleri ile kurutma denemeleri (sıcaklık sabit)

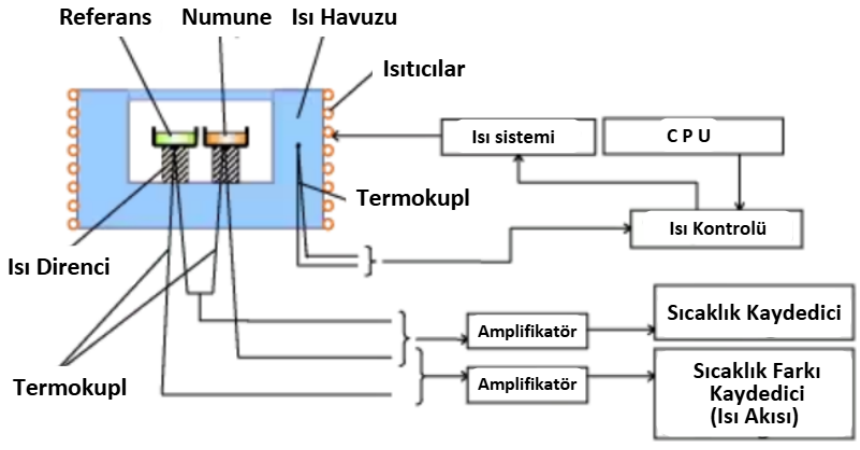
Sıcaklık (°C)	**Süre (saat)**
80	4
80	6
80	8
80	10

PET hammaddesi için, endüstride tercih edilen 170 °C ve 5 saatlik kurutma parametreleri uygulanmış ve ortalama 40 ppm nem içeriğine sahip PET cipsleri elde edilmiştir.

3.2.2. Hammadde Karakterizasyon Çalışmaları

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre analizi

DSC analizinde bir referans ile bir numune malzemenin ısıtılması, soğutulması veya sabit bir sıcaklıkta tutulması sırasında numunenin referansa göre soğurduğu veya saldığı enerji miktarı hassas bir şekilde ölçülmektedir. Bu yöntemde, referans ile numune malzemedeki ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilmektedir. Bu yöntem ile malzemenin erime sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı ve kristalleşme sıcaklığı gibi karakteristik termal özelliklerinin yanı sıra erime ve kristalleşme gibi hal dönüşümleri esnasındaki enerji dönüşüm miktarları da ölçülebilmektedir. Isı akışı ve güç dengeleyici olmak üzere iki farklı tipte DSC cihazı vardır. Isı akışı DSC cihazı, diferansiyel taramalı analizden (DTA) geliştirilmiştir. Şekil 3.4'de gösterildiği üzere, DSC analizi için numune ve referans (boş) alüminyum panların içerisine yerleştirilir ve tavalar sabit bir hız ile inert ortamda ısıtılarak referans ile numune malzemedeki sıcaklık değişimleri termokupllar aracılığıyla karşılaştırmalı olarak ölçülmektedir (Menczel vd., 2008; Schick, 2009; Spink, 2008).



Şekil 3.4. Isı akışı DSC cihazının çalışma prensibi (Hitachi High-Tech, 2024)

Tez çalışmasında kullanılan PBS ve PET polimerlerinin camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı ve kristalleşme sıcaklığı gibi karakteristik termal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla Polyteks firmasının laboratuvarında bulunan ve Şekil 3.5'te gösterilen Hitachi marka DSC7020 model DSC Cihazı kullanılmıştır. PET için 30 °C'den 300 °C'ye kadar ve PBS için -50 °C'den 250 °C'ye kadar 10 °C/dk'lık tarama hızı ile ısıtma/soğutma yapılarak DSC analizleri ISO 11357-1:2023 standartlarına göre gerçekleştirilmiştir.



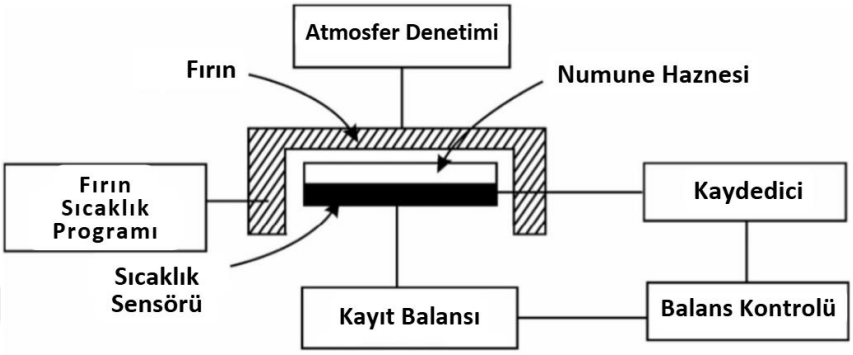
Şekil 3.5. Hitachi marka DSC7020 DSC Cihazı

Termogravimetrik Analiz

Eriyik çekim üretim yöntemindeki işlem adımlarından biri olan ekstrüder ile polimerlerin yüksek sıcaklıklarda eritilmesi ve eriyik haldeki polimerin ekstrüderden düze paketlerine sabit bir sıcaklıkta iletilmesi oldukça kritik bir öneme sahiptir. Polimer cipslerinin ekstrüderin besleme bölgesinden sisteme verilmesi ile eriyik formunda düzelerden çıkışı arasında geçen zaman dilimi alıkonma süresi (residence time) olarak adlandırılır. Termoplastik polimerlerin sıcaklık ile eritilmesi ve işlenmesi esnasında polimer makromoleküler yapısında kalıcı hasarlar oluşmaması için termal bozunma sıcaklığının bilinmesi ve uzun süre yüksek sıcaklıklarda tutulmaması gerekmektedir.

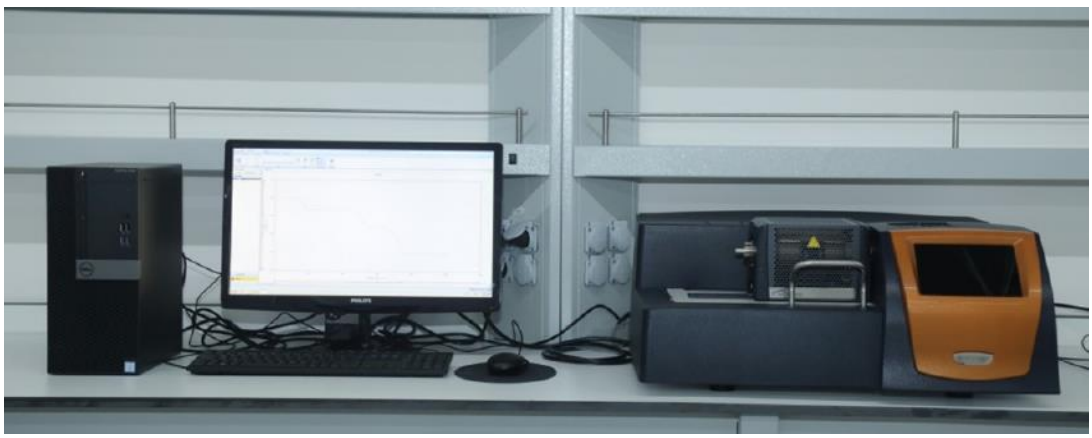
Şekil 3.6'da gösterildiği gibi, termogravimetrik analiz (TGA) veya termogravimetri (TG), bir polimerin kütlesindeki değişimin, numune kontrollü bir atmosferde kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulurken sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak

ölçüldüğü bir tekniğe dayanmaktadır (Earnest, 1988). Polimerin sıcaklıkla birlikte kütle kaybı süreçleri, bileşimi, kürlenme derecesi ve termal kararlılığı gibi özellikleri hakkında bilgi edinmek için polimer malzemenin TGA ile karakterize edilmesi gerekmektedir (Prime vd., 2009).



Şekil 3.6. TGA cihazının çalışma şeması (Gossman Forensics, 2024)

Tez çalışması kapsamında, PBS ve PET hammaddelerinin termal bozunma sıcaklıklarını tayin edebilmek için Bursa Teknik Üniversitesi'nin Merkez Laboratuvarı'nda bulunan TA instruments marka SDT 650 model TGA Cihazı (Şekil 3.7) kullanılmıştır. Her iki polimerin de TGA analizlerinde ısıtma hızı 10 °C/dk tercih edilirken, oda sıcaklığında başlatılan ölçümler 600 °C'ye azot atmosferinde ve 600 °C'den 900 °C'ye kadar ise oksijen atmosferinde ISO 11358-1:2014 şartlarında karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.



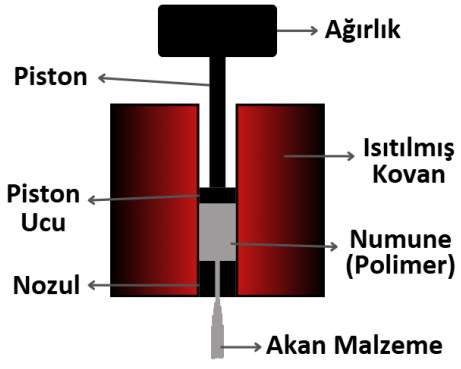
Şekil 3.7. TA instruments marka SDT 650 model TGA Cihazı

Eriyik Akış İndeksi analizi

Polimer eriyikleri üzerindeki reolojik incelemeler, polimerlerin işlenmesini ve moleküler yapının bazı özelliklerine ilişkin öngörüler ve bilgiler elde edilmesini desteklemektedir. Bu ilişkiler, polimer malzemelerin farklı uygulamalar için uyarlanmasına katkıda bulunabilir. Standartlaştırılmış basit bir ekstrüzyon prosedürü ile belirlenen eriyik akış indeksi (MFI), yıllar içinde polimer malzemelerin kalite kontrolü için endüstride ve bilim dünyasında kabul görmüş bir yöntem haline gelmiştir (Münstedt, 2021; Shore vd., 2007).

MFI, bir malzemenin akış kolaylığının bir ölçüsüdür. Eriyik akış analizi, Şekil 3.8'de gösterildiği gibi, belirli bir çap ve uzunluk değerine sahip kılcal boru içindeki numuneye sabit bir sıcaklık ve yük uygulandığında on dakikalık zaman diliminde kılcal borudan akan malzemenin kütlesinin ölçülmesi prensibine dayanmaktadır (ISO1133).

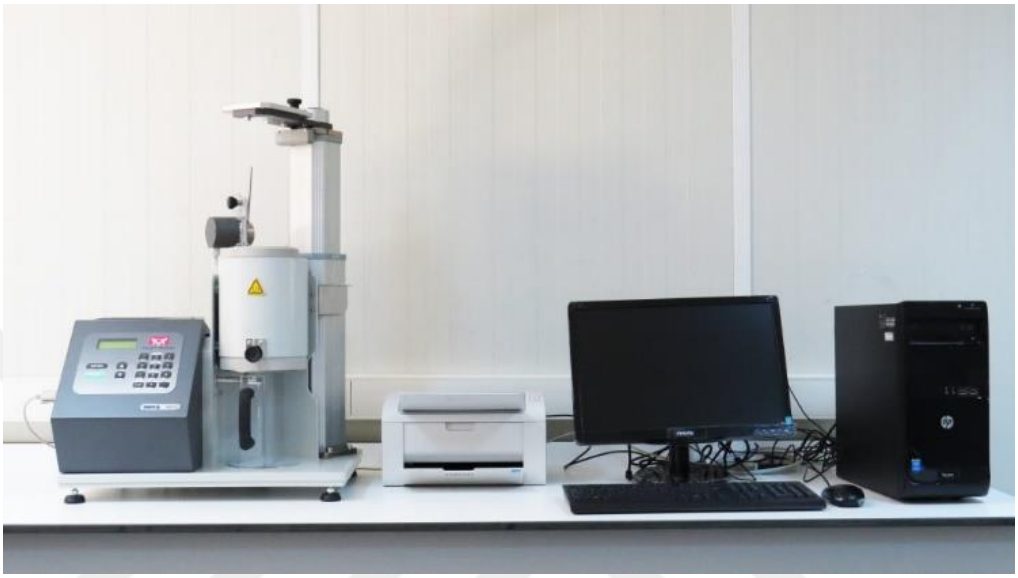
MFI analizi, sıcaklık, yük ve kılcal boru geometrisi açısından sıkı bir şekilde belirlenmiş koşullar altında gerçekleştirilmektedir. Böylece, elde edilen analiz sonuçlarının birbiri ile karşılaştırılabilirliği en üst düzeye çıkarılmaktadır. MFI ölçümünün test yükü koşulları ASTM D1238 ve ISO 1133'te de açıklandığı gibi kilogram cinsinden ifade edilmektedir. Polimer eriyiğinin basınç altında akma yeteneğinin bir ölçüsü olan eriyik akış hızı, eriyiğin viskozitesiyle ters orantılıdır (Rides, 2002; Tiyek vd., 2020).



Şekil 3.8. Eriyik akış indeksi analizinin çalışma prensibi (Syensqo, 2024)

Tez çalışmasında kullanılan konvansiyonel PET cipsinin ve biyopolimer PBS hammaddesinin sabit ağırlıktaki (2,16 kg) ancak farklı sıcaklıklardaki MFI analizleri

Bursa Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Instron marka MF20 model MFI Cihazı (Şekil 3.9) ile ISO 1133-1 standardına göre gerçekleştirilmiştir. MFI analizleri gerçekleştirilmeden önce PET için 170 °C – 5 saat ve PBS için 80 °C – 10 saat kurutma işlemi yapılmıştır.



Şekil 3.9. Instron marka MF20 model MFI Cihazı

Viskozite tayini

Sıvı bir malzemenin akmaya karşı göstermiş olduğu direnç olarak tanımlanan viskozite, bilim ve mühendislik dünyasında istenen niteliklere sahip sıvılar hazırlama ve akışların kontrol edilebilmesi noktasında kritik bir öneme sahiptir. Viskozite tayini sayesinde, birçok endüstride ve bilim dünyasında çeşitli amaçlar için kullanılan sıvıların işleme özellikleri, pompalanabilirlik, püskürtülebilirlik, akışkanlık, basınç ve uygulama davranışları hakkında çıkarımlar sağlanabilmektedir (Bhattad, 2023). Viskozite değerinin düşük olduğu sıvılar daha kolay bir akış sergilerken, viskozite değerinin yüksek olduğu sıvılar ise daha zor bir akış sergilemektedir.

Tez çalışması kapsamında, PET ve PBS hammaddelerinin içsel viskozite analizleri Setaş Kimya firmasının laboratuvarında bulunan 3 uçlu Ubbelohde Viskozimetresi (Şekil 3.10) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bir Ubbelohde Viskozimetresinde sıvı seviyesinin iki

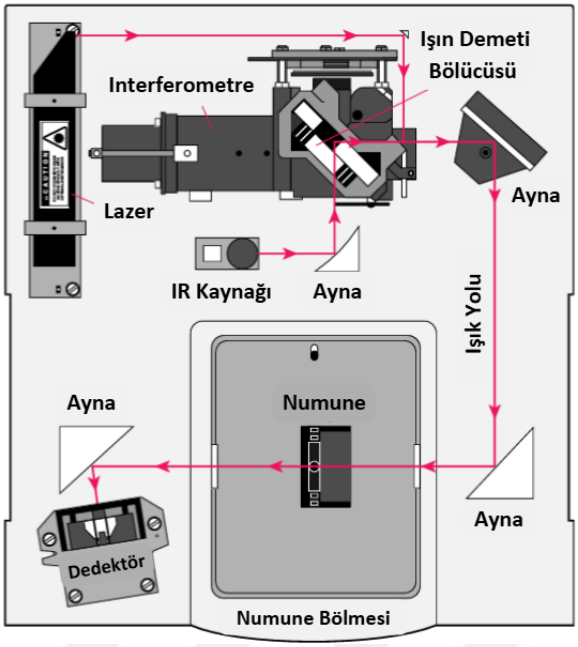
halka işareti arasında akması için geçen süre, test sıvısının viskozitesini gösterir. Otomatik olmayan viskozimetrelerde bu süre kronometre kullanılarak ölçülmektedir. PET ve PBS cipslerinin çözünme işlemi, ağırlıkça 50:50 olacak şekilde hazırlanan fenol ve 1,2-diklorobenzen çözeltisi kullanılmış ve yağ banyosunda yapılmıştır. Çözelti formundaki karışımların viskozite değerleri Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak 25 °C'de 3 tekrarlı bir şekilde ölçülmüştür.



Şekil 3.10. Ubbelohde Viskozimetre

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi analizi

Kızılötesi spektroskopisinde, bir numuneden geçirilen infrared radyasyonunun bir kısmı numune tarafından emilirken bir kısmı da iletilir (Şekil 3.11). Kızılötesi spektrum, malzemedeki atomların bağları arasındaki titreşimlerin frekanslarına karşılık gelen emilim tepe noktalarına sahip bir numunenin parmak izini temsil etmektedir. Her farklı malzeme benzersiz bir atom kombinasyonu olduğundan herhangi iki farklı malzeme tam olarak aynı kızılötesi spektrumu üretemeyeceği için kızılötesi spektroskopisi her farklı malzeme türünün pozitif bir şekilde tanımlanmasına yardımcı olmaktadır (Thermo, 2021).



Şekil 3.11. FTIR cihazının çalışma prensibi (Thermo, 2021)

PBS ve PET hammaddelerinin FTIR analizleri yapılarak spesifik spektrumlarının yani parmak izlerinin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, Bursa Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Thermo Scientific marka Nicolet iS50 model FTIR Cihazı (Şekil 3.12) kullanılarak FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12. Thermo Scientific marka Nicolet iS50 model FTIR Cihazı

3.2.3. Laboratuvar Ölçekli Eriyik Çekim Hattında POY Ön Deneme Üretim Çalışması

Tez çalışmasında, PBS polimer cipslerinin kurutma işlemi tamamlandıktan sonra SETAŞ Kimya (Color Center) firmasında bulunan VB-S&T (VBSET) marka EASYSPIN-LAB2 model laboratuvar ölçekli kompakt eriyik çekim iplik üretim makinesinde (Şekil 3.13) ön denemeler yapılmıştır. Bu makineye ait teknik bilgiler ve özellikler Çizelge 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.13. VB-S&T (VBSET) marka EASYSPIN-LAB2 model kompakt laboratuvar ölçekli eriyik çekim iplik üretim makinesi

Endüstriyel ölçekli eriyik çekim hatlarındaki deneme iplik üretimlerinden önce PBS hammaddesi ile kompakt laboratuvar ölçekli eriyik çekim makinesinde ön denemelerin yapılmasının temel amacı; daha az hammadde ile kısa sürede ve daha fazla deneme yapılabilmesidir. İlave olarak, polimerin ekstrüder, üretim kasası ve düze gibi sıcaklık ile işlem gördüğü kısımlardaki alıkonma süresinin daha az olması nedeniyle olası termal bozunmanın önüne geçilmesidir. Ayrıca, PBS biyopolimerinin kompakt laboratuvar ölçekli eriyik çekim makinesinde yer alan ve daha basit bir yapıdaki düzelerden geçerken oluşturduğu düze basıncının daha hızlı kontrol edilmesi ve düze basıncı değişimlerinin incelenmesidir. Son olarak, godetlerin hızları ile sarım hızı gibi diğer ana parametrelerin kontrollü değişimlerinin üretilen PBS POY ipliklerinin mekanik özelliklerindeki etkisinin efektif olarak anlaşılmasıdır. Bu sayede, PBS biyopolimer hammaddesi ile endüstriyel ölçekli eriyik çekim makinesindeki final deneme iplik üretimlerine dair gerçekçi ve uygulanabilir bir deneme üretim planı yapılabilmiştir.

Çizelge 3.4. Laboratuvar ölçekli eriyik çekim iplik üretim makinesinin teknik özellikleri

Özellikler	Bilgi	Değer	Birim
Ekstrüder	Elektrikli ısıtma	Ø - 25	mm
Ekstrüder L/D oranı	Uzunluk/çap	25	-
Dozaj pompası	2 adet çıkış	3,0	cc/devir
Düze paketi	2 adet	Ø - 104	mm
Düze deliği	36 delik – dairesel kesit	Ø - 250	µm
Quench kabini	Çapraz akış	450x1800	mm
Yağlayıcı pompa	2 adet çıkış	0,12	cc/devir
Godet	Soğuk/Sıcak	200	°C
Godet 1 – 2/3 – 4	Ø160x210 mm	500 - 4500	m/dk
Sarım Ünitesi	2 pozisyon	1500 - 4250	m/dk

Kompakt laboratuvar ölçekli eriyik çekim hattında PBS biyopolimerinden iki farklı başlık altında sarım hızı değişimlerinin ön deneme iplik üretimleri gerçekleştirilmiştir. İlk deneme çalışmalarında sarım hızları yaklaşık 1000 m/dk'dan başlayarak 2800 m/dk'lık sarım hızlarına kadar artırılarak iplik üretim denemeleri yapılmıştır. Bu ön deneme çalışmasında, Çizelge 3.5'te de görüleceği üzere, pompa devri, ekstrüder çalışma sıcaklıkları, soğutma hava hızı ve sıcaklığı gibi parametreler sabit tutulmuştur. Tez

çalışmasının ilk ön denemesinde, 48 delik ve dairesel kesit yapısına sahip düzeler ile LOY kalitesinden başlayarak sırasıyla MOY ve POY kalitesinde PBS multifilament iplik üretimleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.5. PBS iplik üretimi için birinci ön denemelerde (ÖD1) kullanılan parametreler

Parametreler		**Birim**	**ÖD1-1**	**ÖD1-2**	**ÖD1-3**	**ÖD1-4**
Dozaj Pompası		devir/dk	15			
Ekstrüder	**1. Bölge**	°C	200			
	2. Bölge	°C	210			
	3. Bölge	°C	220			
	4. Bölge	°C	240			
Pompa/Düze bölgesi		°C	260			
Düze basıncı		bar	70 – 75			
Quench hava hızı		m/s	0,55			
Quench hava sıcaklığı		°C	17			
Quench uzunluğu		cm	120			
Jet hava basıncı		bar	1,5			
Yağ pompası		devir/dk	5			
Godet 1		m/dk	1000	1500	2000	2800
Godet 2/3		m/dk	1005	1505	2005	2805
Godet 4		m/dk	1010	1510	2010	2810
Sarım hızı		m/dk	1015	1515	2015	2815

Kompakt laboratuvar ölçekli eriyik çekim iplik üretim makinesinde PBS hammaddesi kullanılarak gerçekleştirilen ikinci iplik üretim çalışmasında ise; iplik sarım hızları, standart POY iplik üretimi için kullanılan sarım hızları esas alınarak, 2400 m/dk'dan 3000 m/dk'ya kadar kademeli olarak arttırılmıştır. Ayrıca, Çizelge 3.6'da da gösterildiği gibi, üretilen ipliklerin numaralarının sabit olması amacıyla artan sarım hızına paralel ve orantılı bir şekilde eriyik (dozaj) pompasının dönüş hızı artırılmıştır. İlk çalışmada olduğu gibi ekstrüder çalışma sıcaklığı, iplik soğutma hava hızı ve sıcaklığı gibi parametreler sabit tutulmuştur. Kompakt laboratuvar ölçekli eriyik çekim makinesinde yapılan iki farklı deneme çalışmasında da godetlerin hızları çekim oranı sabit olacak şekilde sarım hızına paralel ve orantılı olarak ayarlanmıştır.

Çizelge 3.6. PBS iplik üretimi için ikinci ön denemelerde (ÖD2) kullanılan parametreler

Parametreler		Birim	ÖD2-1	ÖD2-2	ÖD2-3	ÖD2-4	ÖD2-5	ÖD2-6	ÖD2-7
Dozaj Pompası		devir/dk	21,3	22,1	23,0	23,8	24,6	25,5	26,4
Ekstrüder	1.Bölge	°C	250						
	2.Bölge	°C	252						
	3.Bölge	°C	254						
	4.Bölge	°C	256						
Pompa / Düze bölgesi		°C	260						
Düze basıncı		bar	66	69	72	75	79	85	90
Quench hava hızı		m/s	0,55						
Quench hava sıcaklığı		°C	17						
Quench uzunluğu		cm	120						
Jet hava basıncı		bar	1,5						
Yağ pompası		devir/dk	10						
Godet 1		m/dk	2400	2500	2600	2700	2800	2900	3000
Godet 2/3		m/dk	2405	2505	2605	2705	2805	2905	3005
Godet 4		m/dk	2410	2510	2610	2710	2810	2910	3010
Sarım hızı		m/dk	2415	2515	2615	2715	2815	2915	3015

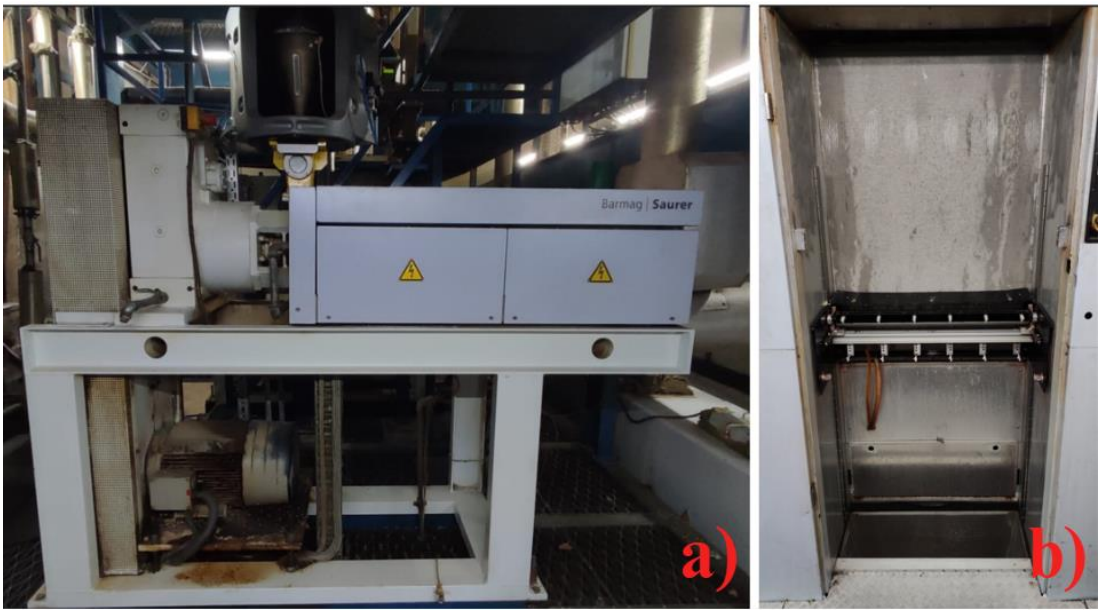
3.2.4. Endüstriyel Ölçekli Eriyik Çekim Hattında POY Final Deneme Üretim Çalışması

Doktora tez çalışmasında; laboratuvar ölçekli eriyik çekim makinesinde gerçekleştirilen PBS iplik üretim çalışmalarından ve bu ipliklerin analiz sonuçlarından elde edilen bilgiler ışığında, endüstriyel ölçekli eriyik çekim makinesinde PBS biyopolimerinden 140 dtex 36 filament dairesel enine kesit POY üretimleri gerçekleştirilmiştir. PBS POY üretim denemeleri, ekstrüder (çalışma) sıcaklığı, soğutma (quench) hava hızı ve sıcaklığı ve sarım hızı olmak üç parametre değiştirilerek yürütülmüştür. Farklı ekstrüder sıcaklıklarının, iplik soğutma koşullarının ve sarım hızı değişimlerinin PBS ipliklerinin mekanik, termal, kristalin yapı ve fiziksel özelliklerine etkileri incelenmiştir. İlave olarak, benzer parametreler ile aynı makine parkurunda üretilen PET ipliklerinin de aynı cihazlar ve standartlar ile analizleri gerçekleştirilmiş ve mekanik, fiziksel, termal ve kristalin özellikleri açısından PBS iplikleri ile karşılaştırmaları yapılmıştır.

PBS ve PET hammaddeleri ile yapılan final POY iplik üretim denemelerinde kullanılan Barmag marka FDY model endüstriyel ölçekli eriyik çekim makinesinin temel bilgileri Çizelge 3.7'de verilmiştir. Endüstriyel ölçekli eriyik çekim makinesindeki bir kanalda iplik üretim denemeleri gerçekleştirilmiş ve her bir deneme için 6 adet bobin (iplik) elde edilmiştir. Endüstriyel ölçekli eriyik çekim makinesine ait görseller Şekil 3.14 ve Şekil 3.15'te verilmiştir.

Çizelge 3.7. Barmag marka FDY model eriyik çekim makinesi temel bilgileri

Özellikler	Bilgi	Değer	Birim
Ekstrüder	Elektrikli ısıtıcılar	Ø - 30	mm
Vida L/D oranı	Uzunluk/çap	30	-
Dozaj pompası	6 adet çıkış	3,00	cc/devir
Düze paketi	6 adet	Ø - 105	mm
Düze deliği	36 delik – dairesel kesit	Ø - 250	µm
Quench kabini	Çapraz akış	1000x1800	mm
Yağ pompası	6 adet çıkış	0,08	cc/devir
Godet	Sıcak/soğuk 2 adet duo godet (4 adet)	800 - 6000	m/dk
Sarım ünitesi	ACW6T-1200 (6 bobin)	2500 - 6000	m/dk



Şekil 3.14. a) Tek vidalı ekstrüder b) Soğutma kabini



Şekil 3.15. a) Yağlayıcı kılavuz b) Godet 1/2 ve Godet3/4'ün görünümü c) Hava jetleri

Çalışma (ekstrüder) sıcaklığı denemeleri

PBS cipslerine uygulanan DSC ve TGA gibi termal analizlerin sonuçları ve laboratuvar ölçekli PBS iplik üretimleri göz önünde bulundurulduğunda; endüstriyel ölçekli eriyik çekim makinesinde 250 °C ve üzeri sıcaklıklarda çalışma durumunda, PBS biyopolimerinin yapısının bozulabileceği ve PBS eriyiğin akışı ile filament oluşumu sırasında kesintiler (kesik akış) olabileceği öngörülmüştür.

Ayrıca, MFI analizinden elde edilen veriler de esas alındığında, PBS ile iplik üretimleri sırasında uygulanacak ekstrüder sıcaklıklarının 220 °C'den başlayarak 5'er birim artırılması ve 245 °C'ye yükseltilmesi planlanmıştır. Böylece, ekstrüder sıcaklıklarının PBS biyopolimerinden diğer tüm parametreler sabit tutularak elde edilen POY kalitesindeki ipliklerin mekanik, kristalin yapı, fiziksel ve termal özelliklerine etkisini incelemek ve yorumlamak amacıyla toplamda 6 farklı ekstrüder sıcaklığı denemesi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.8). Ekstrüderdeki sıcaklık değişimler esnasında, ekstrüder ve eriyik sıcaklıklarının ayarlanan sıcaklıklara ulaşması için en az 20 dk beklenmiştir.

Ayrıca, farklı ekstrüder sıcaklıklarında gerçekleştirilen PBS POY iplik üretim denemelerine referans olması amacı ile 275 °C'den başlayarak 5 °C'lik artışlar ile

ekstrüder sıcaklıkları 295 °C'ye kadar çıkartılmış ve toplamda 5 farklı sıcaklık ile PET POY iplik üretimi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.9). Son olarak, farklı ekstrüder sıcaklıkları ile PET ve PBS POY üretimleri sırasında diğer bütün parametreler sabit tutulmuştur (Çizelge 3.10).

Çizelge 3.8. PBS POY iplik üretimlerinde kullanılan ekstrüder sıcaklıkları

Deneme Kodu	Ekstrüder Bölgeleri (1-2-3-4) (°C)	Pompa/Düze Sıcaklığı (°C)	Eriyik Sıcaklığı (°C)
PBS – S1	220 – 220 – 220 – 220	222	220 (±1)
PBS – S2	225 – 225 – 225 – 225	227	225 (±1)
PBS – S3	230 – 230 – 230 – 230	232	230 (±1)
PBS – S4	235 – 235 – 235 – 235	237	235 (±1)
PBS – S5	240 – 240 – 240 – 240	242	240 (±1)
PBS – S6	245 – 245 – 245 – 245	247	245 (±1)

Çizelge 3.9. PET POY iplik üretimlerinde kullanılan ekstrüder sıcaklıkları

Deneme Kodu	Ekstrüder Bölgeleri (1-2-3-4) (°C)	Pompa/Düze Sıcaklığı (°C)	Eriyik Sıcaklığı (°C)
PET – S1	275 – 275 – 275 – 275	276	275 (±1)
PET – S2	280 – 280 – 280 – 280	281	280 (±1)
PET – S3	285 – 285 – 285 – 285	286	285 (±1)
PET – S4	290 – 290 – 290 – 290	291	290 (±1)
PET – S5	295 – 295 – 295 – 295	296	295 (±1)

Çizelge 3.10. Ekstrüder sıcaklığı denemelerinde sabit tutulan üretim parametreleri

Dozaj pompası	12,22 devir/dk
Debi	40,6 g/dk
Düze basıncı	60 bar
Soğutma hava hızı	0,60 m/s
Soğutma hava sıcaklığı	19 °C
Godet 1/2	2660 m/dk
Godet 3/4	2940 m/dk
Çekim oranı	1,1
Sarıcı hızı	2900 m/dk

Soğutma hava hızı ve sıcaklığı denemeleri

Tez çalışması kapsamında, PBS POY üretim denemeleri sırasında soğutma hava hızı ve sıcaklıkları esas alınarak dokuz farklı parametre çalışması yapılmıştır (Çizelge 3.11). Ayrıca, bu çalışmalar esnasında soğutma hava parametreleri dışındaki diğer üretim parametreleri sabit tutulmuştur (Çizelge 3.12).

Çizelge 3.11. PBS POY iplik üretiminde kullanılan farklı soğutma hava hızı ve sıcaklığı parametreleri

Deneme Kodu	Soğutma Hava Hızı (m/s)	Soğutma Hava Sıcaklığı (°C)
PBS – Q1	0,5	17
PBS – Q2	0,6	17
PBS – Q3	0,7	17
PBS – Q4	0,5	19
PBS – Q5	0,6	19
PBS – Q6	0,7	19
PBS – Q7	0,5	21
PBS – Q8	0,6	21
PBS – Q9	0,7	21

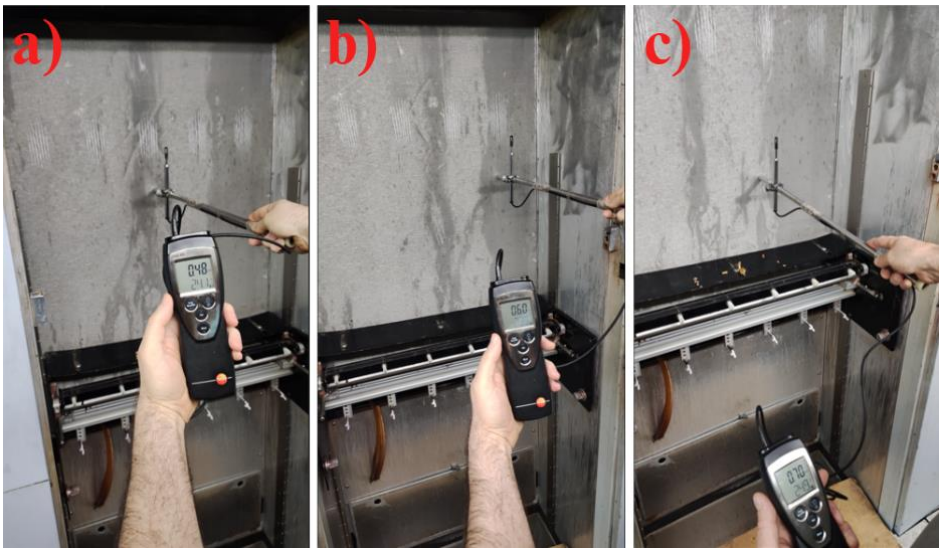
Çizelge 3.12. Soğutma hava hızı ve sıcaklığı denemelerinde sabit tutulan iplik üretim parametreleri

Parametreler	Birim	PBS	PET
Dozaj pompası	devir/dk	12,22	12,22
Debi	gr/dk	40,6	40,6
Düze basıncı (ortalama)	bar	60	60
Ekstrüder sıcaklığı	°C	240-240-240-240	285-285-285-285
Pompa/Düze sıcaklığı	°C	241	286
Eriyik sıcaklığı	°C	240 (±1)	285 (±1)
Godet 1/2	m/dk	2660	2660
Godet 3/4	m/dk	2940	2940
Çekim oranı	-	1,1	1,1
Sarıcı hızı	m/dk	2900	2900

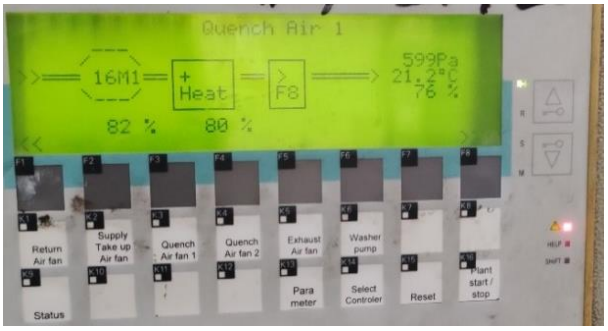
Ayrıca, PBS hammaddesi ile soğutma hava hızı ve sıcaklığı başlığı altında gerçekleştirilen POY iplik üretimi denemelerine referans olması amacı ile PET hammaddesinden, aynı soğutma hava hızı ve sıcaklığı parametreleri ile 9 farklı deneme POY üretimleri yapılmıştır (Çizelge 3.13). Ayrıca, PBS POY üretimi soğutma hava parametreleri dışındaki diğer bütün parametreler sabit tutulmuştur (Çizelge 3.12) Soğutma hava hızı ve sıcaklığı kapsamında endüstriyel ölçekli eriyik çekim makinesinde gerçekleştirilen denemelere ait görseller Şekil 3.16 ve Şekil 3.17'de verilmiştir.

Çizelge 3.13. PET POY iplik üretiminde kullanılan farklı soğutma hava hızı ve sıcaklığı parametreleri

Deneme Kodu	Soğutma Hava Hızı (m/s)	Soğutma Hava Sıcaklığı (°C)
PET – Q1	0,5	17
PET – Q2	0,6	17
PET – Q3	0,7	17
PET – Q4	0,5	19
PET – Q5	0,6	19
PET – Q6	0,7	19
PET – Q7	0,5	21
PET – Q8	0,6	21
PET – Q9	0,7	21



Şekil 3.16. Anemometre ile soğutma hava hızı ölçümleri a) 0,48 b) 0,60 c) 0,70



Şekil 3.17. Soğutma hava kliması kontrol paneli

Sarım hızı denemeleri

Tez çalışması kapsamında ve sarım hızı denemeleri başlığı altında; PBS POY üretimi için 2500 m/dk - 3000 m/dk sarım hızı aralığında toplam 6 farklı deneme gerçekleştirilmiştir. Godetlerin dönüş hızları, godet 3/4 ile godet 1/2 arasındaki çekim oranı (1,1) sabit kalacak şekilde ayarlanmıştır. Son olarak, 140 dtex'te iplikler üretmek için dozaj pompasının hızı sarım hızına paralel olarak artırılmıştır. Ayrıca, PBS ile sarım hızı denemeleri yapılırken diğer bütün iplik üretim parametreleri sabit tutulmuştur (Çizelge 3.14).

Çizelge 3.14. Farklı sarım hızı denemelerinde uygulanan PBS POY iplik üretim parametreleri

Parametreler	**Birim**	**PBS–H1**	**PBS–H2**	**PBS–H3**	**PBS–H4**	**PBS–H5**	**PBS–H6**
Dozaj pompası	devir/dk	10,60	11,00	11,40	11,80	12,22	12,64
Debi	gr/dk	35,0	36,4	37,8	39,2	40,6	42,0
Düze basıncı	bar	120	125	130	140	150	160
Ekstrüder sıcaklığı	°C	240 – 240 – 240 – 240					
Pompa/Düze sıcaklığı	°C	241					
Eriyik sıcaklığı	°C	240 (±1)					
Soğutma Hava Hızı	m/s	0,60					
Soğutma Hava Sıcaklığı	°C	19					
Godet 1/2	m/dk	2310	2400	2490	2580	2670	2760
Godet 3/4	m/dk	2540	2640	2740	2840	2940	3040
Çekim oranı	-	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Sarıcı hızı	m/dk	2500	2600	2700	2800	2900	3000

PBS ile yapılan sarım hızı denemelerine referans olması için PET hammaddesi ile aynı sarım hızlarında 6 farklı POY iplik üretimi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.15). Endüstriyel ölçekli eriyik çekim makinesinde sarım hızı başlığı altında yapılan denemelere ait bobinaj sisteminin, sarıcı ünitenin ve sarım millerinin görselleri Şekil 3.18'de verilmiştir.

Çizelge 3.15. Farklı sarım hızı denemelerinde uygulanan PET POY iplik üretim parametreleri

Parametreler	**Birim**	**PET–H1**	**PET–H2**	**PET–H3**	**PET–H4**	**PET–H5**	**PET–H6**
Dozaj pompası	devir/dk	9,60	9,98	10,36	10,74	11,12	11,50
Debi	gr/dk	35,0	36,4	37,8	39,2	40,6	42,0
Düze basıncı	bar	120	125	130	140	150	160
Ekstrüder sıcaklığı	°C	285 – 285 – 285 – 285					
Pompa/Düze sıcaklığı	°C	286					
Eriyik sıcaklığı	°C	285 (±1)					
Soğutma Hava Hızı	m/s	0,60					
Soğutma Hava Sıcaklığı	°C	19					
Godet 1/2	m/dk	2310	2400	2490	2580	2670	2760
Godet 3/4	m/dk	2540	2640	2740	2840	2940	3040
Çekim oranı	-	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Sarıcı hızı	m/dk	2500	2600	2700	2800	2900	3000



Şekil 3.18. Bobinaj sistemi, sarıcı ünite ve sarıcı miller ile bobinler

3.2.5. İplik Karakterizasyonu ve Analizleri

Tez çalışması kapsamında, laboratuvar ölçekli eriyik çekim makinesinde PBS hammaddesinden sarım hızı başlığı altında toplamda 11 adet deneme gerçekleştirilmiştir. Her bir denemeden aynı anda 2 adet iplik bobini alınmıştır. Böylece, ön denemeler neticesinde 22 adet iplik bobini üretilmiştir. Ön denemelerde üretilen ipliklerin kopma uzama, mukavemet, iplik numarası, kaynama çekmesi, yağ içeriği, düzgünsüzlük ve filamentlerin enine kesiti görüntüsü gibi fiziksel testleri aşağıda detayları verilen makine, cihaz ve ekipmanlar kullanılarak standartlara uygun şekilde gerçekleştirilmiştir.

Laboratuvar ölçekli eriyik çekim makinesindeki denemeler sırasında elde edilen bilgi ve tecrübenin yanı sıra, üretilen POY ipliklere uygulanan analizlerden elde edilen veriler detaylıca değerlendirilmiştir. Bu bilgiler ışığında, endüstriyel ölçekli eriyik çekim makinesinde PBS ve PET hammaddelerinden farklı parametreler ile toplamda 41 adet deneme (21 adet PBS POY denemesi, 20 adet PET POY denemesi) gerçekleştirilmiş olup; her bir denemeden aynı anda 3 adet iplik alınmıştır. Böylece, final denemeler neticesinde 123 adet iplik bobini üretilmiştir. Final denemelerde üretilen ipliklerin kopma uzaması, kopma mukavemeti, iplik numarası, kaynama çekmesi, yağ içeriği, düzgünsüzlük, filament enine kesiti ve yüzey görüntüsü incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

İplik numarası tayini

İpliğin 10 000 metredeki gram cinsinden ağırlığını ifade eden dtex (lineer yoğunluk veya iplik numarası), çevresi 1 metreye denk gelen çıkrık ve hassas terazi kullanılarak tespit edilebilmektedir. İpliklerin çıkrıkta 10 000 defa sardırılması çok uzun ve zahmetli bir süreç olacağı için iplikler sadece 100 defa çıkrığa sardırılır ve hassas terazide ölçülür. 100 metrenin gram cinsinden ağırlık değeri elde edildikten sonra 100 ile çarpılarak dtex değeri elde edilir. Tez çalışması kapsamında üretilen bütün ipliklerin numarasını tespit edebilmek amacıyla Polyteks firmasının laboratuvarında bulunan Çıkrık ve Mettler Toledo marka AB204-S model Hassas Terazi (Şekil 3.19) kullanılarak ISO 2060 standartlarına göre 3 tekrarlı ölçümler yapılmıştır.



Şekil 3.19. a) Çıkrık ve b) Mettler Toledo marka hassas terazi

Çekme testi

Tekstil liflerinin, tekstüre, büküm, katlama, dokuma ve örme gibi bir sonraki basamakta yer alan tekstil işlemleri için yeterli mekanik özelliklere sahip olması beklenmektedir. Tekstil liflerinin kopma uzaması, kopma mukavemeti ve Young modülü gibi mekanik özellikler çekme testi ile tespit edilebilmektedir. Doktora tez çalışması kapsamında POY kalitesinde üretilen PBS ve PET POY ipliklerinin çekme analizleri Polyteks firmasının laboratuvarlarında bulunan ve Şekil 3.20'de gösterilen Textechno marka Statimat ME+ model cihaz kullanılarak ISO 2062 standartlarına göre gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.20. Textechno marka Statimat Me+ model Çekme Testi Cihazı

Kaynama çekme testi

Poliester multifilament ipliklerin kaynama çekme testlerinde, genellikle kaynar suya veya sıcak havaya maruz kaldıklarında ipliklerin uzunluklarında meydana gelen azalma ölçülmektedir. Numune olarak alınan ipliğin ilk uzunluğu ölçülür ve daha sonra iplik, belirli bir süre kaynar suya veya sıcak havaya maruz bırakılır. İplikler soğutulup kurutulduktan sonra ipliklerin son uzunlukları ölçülür. İlk ve son uzunluk değerleri üzerinden Denklem 3.1'de verilen formül ile hesaplama yapılarak ipliklerin kaynama çekmesi değeri yüzde olarak elde edilir.

$$Kaynama\ çekmesi\ (\%) = \frac{Başlangıç\ uzunluğu - Son\ uzunluk}{Başlangıç\ uzunluğu} \times 100 \qquad (3.1)$$

Üretilen bütün ipliklerin kaynama çekme testleri Polyteks firmasının laboratuvarında bulunan Textechno marka Texturmat ME model Kaynama Çekme Cihazı (Şekil 3.21) ile DIN 14621 standartlarına göre gerçekleştirilmiştir.

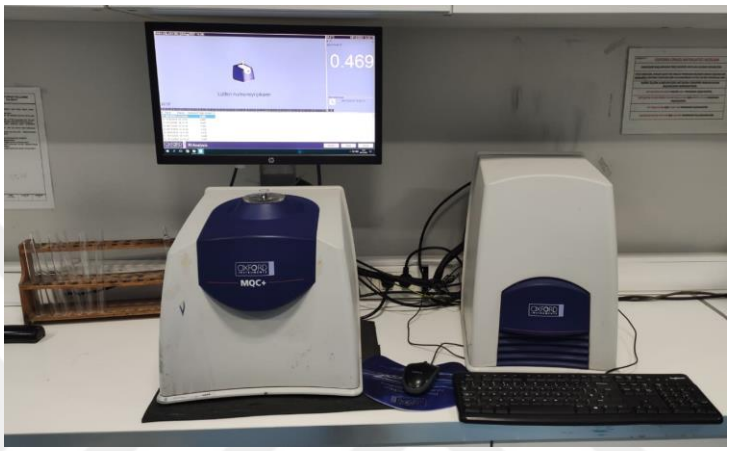


Şekil 3.21. Textechno marka Texturmat ME model Kaynama Çekme Cihazı

Yağ içeriği analizi

Yalancı büküm tekstüre ve hava jetli tekstüre gibi farklı tekstil prosesleri esnasında poliester POY ipliklerinin veya filamentlerin sürtünme ve gerginlik kaynaklı kopmaması

ve/veya hasar görmemesi için ipliklerin üzerinde bulundurduğu yağ (spinfinish) miktarı kritik bir öneme sahiptir. Nükleer manyetik rezönans (NMR) prensibi ile çalışan cihaz ve ekipmanlar ile belirli bir miktardaki ipliğin üzerinde bulundurduğu yağ miktarı yüzde kütle olarak hesaplanarak tayin edilebilmektedir. Bu çalışma kapsamında üretilen tüm ipliklerin yağ analizleri, Polyteks firmasının laboratuvarında bulunan Oxford Instruments marka MQC+ model masaüstü NMR cihazı (Şekil 3.22) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.22. Oxford marka MQC+ model masaüstü NMR Cihazı

Düzgünsüzlük testi

İplik kalitesi, büyük ölçüde iplik yapısından (iplik numarası ve büküm), düzgünsüzlükten, fiziksel ve mekanik özelliklerden etkilenmektedir (Kotb, 2012). İplik düzgünsüzlüğü, ipliğin birim uzunluğu başına ağırlığındaki veya kalınlığındaki değişim olarak tanımlanabilir. İplik kalınlığının genel değişkenliğine ek olarak, ortalama kalınlıktan daha büyük ve kısa süreli sapmalar (ince/kalın bölgeler gibi) kusur olarak bilinmektedir (Altaş & Kadoğlu, 2009). İplik düzgünsüzlüğünü araştırmak için istatistiksel yöntemler kullanılmaktadır (Denklem 3.2). Birim uzunluktaki malzemenin kütlesindeki veya kalınlığındaki yüzde sapmasını ifade eden düzgünsüzlük yüzdesi (%U) ve kütle/kalınlık değişim katsayısı yüzdesi (%CV) yaygın olarak kabul görür (Rwawiire vd., 2014).

$$\%\mathrm{U} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100 \qquad (3.2)$$

Söz konusu denklemde, standart sapma ‘σ’ ile ifade edilirken ortalama kütle veya kalınlık ‘x̄’ ile ifade edilmiştir.

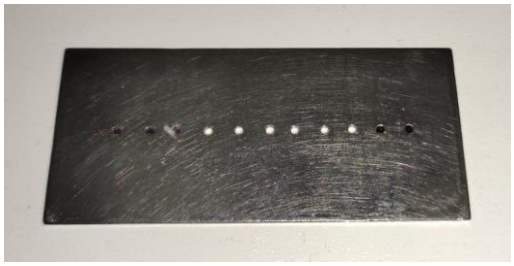
Tez çalışması kapsamında, PET ve PBS POY ipliklerinin düzgünsüzlüğü Polyteks firmasının laboratuvarındaki Keissoki marka KET-80C model Düzgünsüzlük Ölçüm Cihazı (Şekil 3.23) ile DIN 53817 standardına göre ölçülmüştür.



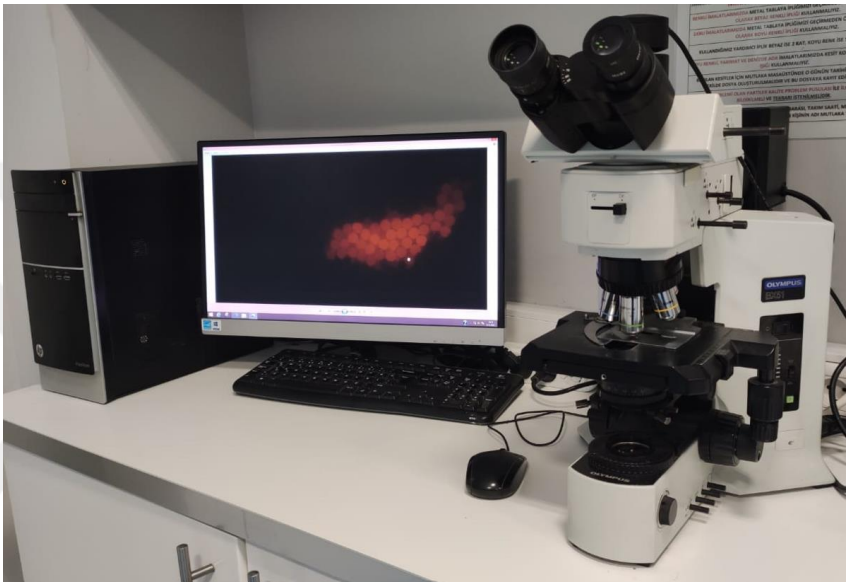
Şekil 3.23. Keissoki marka KET-80C model iplik Düzgünsüzlük Ölçüm Cihazı

Optik mikroskop ile enine kesit analizi

İpliklerin enine kesitlerinin optik mikroskop ile kontrol edilmesi sayesinde filament çaplarının ve alanlarının hesaplanması, kesit tipinin tespit edilmesi ve filament sayısının teyit edilmesi sağlanabilmektedir. Böylece, istenen kesit tipi ve filament sayısında iplik üretiminin yapıldığına dair net bir doğrulama yapılabilir. Bu çalışma kapsamında üretilen iplikler, Şekil 3.24’te gösterilen plakada yer alan slotlardan geçirilmiş ve Polyteks firmasının laboratuvarında bulunan Olympus marka BX51 model Optik Mikroskop (Şekil 3.25) kullanılarak enine kesit analizleri gerçekleştirilmiştir. Optik mikroskobun bağlı olduğu bilgisayardaki özel bir yazılım ile filamentlerin enine kesit görüntüleri alınmış ve çapları hesaplanmıştır.



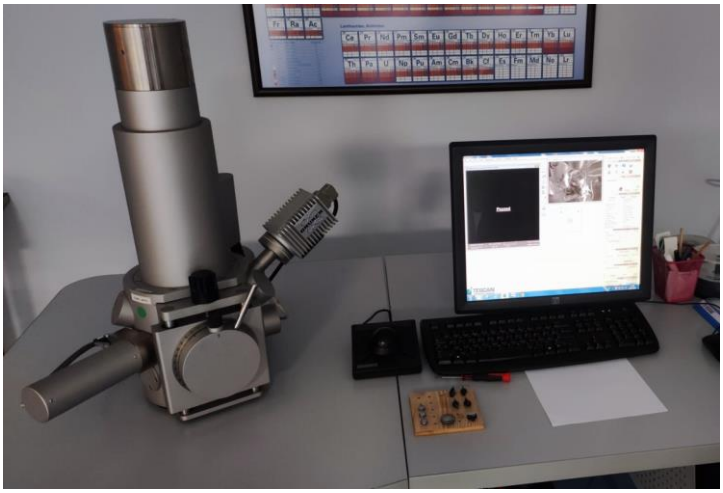
Şekil 3.24. Filamentlerin enine geçirildiği slotların yer aldığı metal plaka



Şekil 3.25. Olympus marka BX51 model Optik Mikroskop

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile filament yüzeylerinin görüntülenmesi

Tez çalışması sürecinde üretilen PBS ve PET POY ipliklerinden 2'şer adet numune (PBS-H6 ve PET-H6 kodlu POY iplikleri) seçilmiş ve TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı'nda bulunan TESCAN marka VEGA model SEM Cihazı (Şekil 3.27) kullanılarak 500x büyütme ile mikrograflar alınmıştır. İlave olarak, bu mikrograflar üzerinden her bir iplik için 4 farklı filamentin çap ölçümleri gerçekleştirilmiştir. SEM analizinin yapılabilmesi için iplik numunelerine, Cressington marka Sputter Coater 108 Auto model Kaplama Cihazı (Şekil 3.28) kullanılarak altın kaplama işlemi uygulanmıştır.



Şekil 3.26. TESCAN marka VEGA model SEM cihazı



Şekil 3.27. Cressington marka Sputter Coater 108 Auto model kaplama cihazı

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre analizi

Doktora tez çalışması kapsamında; farklı parametreler ile üretilen PET ve PBS POY ipliklerinin DSC analizleri Polyteks firmasının laboratuvarında bulunan Hitachi marka DSC7020 model DSC analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PET iplikler için 30 °C'den 300 °C'ye kadar 10 °C/dk'lık tarama hızı ile ısıtma/soğutma ve PBS iplikler için ise -50 °C'den 250 °C'ye kadar 10 °C/dk'lık tarama hızı ile ısıtma/soğutma yapılarak DSC analizleri ISO 11357-1:2023 standartlarına göre yapılmıştır. Bu analizler sayesinde, sarım hızı, ekstrüder sıcaklığı ve iplik soğutma parametrelerinin ipliklerin termal ve kristalin yapı özelliklerine etkisi incelenmiştir.

DSC ile kristalinite derecesinin ölçülmesinde kullanılan olağan prosedür, erimenin ilk başlangıcından kristalinitenin son izine kadar doğrusal, keyfi bir temel çizginin çizilmesini ve bu endotermin altındaki alandan füzyon entalpisinin belirlenmesini içerir. Kristallik derecesi (X_c), polimerin erime noktasındaki (T_m) füzyon entalpisinin (ΔH_f) tamamen kristalin polimerin denge erime noktasında (T_m^0) ölçülen füzyon entalpisine (ΔH_f^0) bölünmesi ile elde edilir (Denklem 3.3) (Kong & Hay, 2002).

$$\%X_c = \frac{\Delta H_f(T_m)}{\Delta H_f^0(T_m^0)} x100 \tag{3.3}$$

Ayrıca, Denklem 3.4'te verilen formül ile polimerlerin kristalinite oranı hesaplanabilmektedir. Kristallik derecesinin (X_c) hesaplanabilmesi için polimerin erime entalpisi (ΔH_m) değerinden soğuk kristalleşme entalpisi (ΔH_{cc}) değeri çıkatılır ve %100 kristalin yapıya sahip polimerin erime entalpisi değerine bölünür.

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} x100 \tag{3.4}$$

Tez çalışmasında kullanılan PBS biyopolimerinin tamamen kristalin yapısına ait erime entalpisi 210 mJ/mg olarak ve PET polimerinin tamamen kristalin yapısına ait erime entalpisi ise 140,1 mJ/mg olarak bulunmuştur (Bikiaris vd., 2006; Badia vd., 2012).

3.2.6. PBS ve PET POY İpliklerin Depo Ömürlerinin Tespit Edilmesi

Poliester ipliklerin, uzun süre yarı mamul yani POY olarak depolanması halinde iplikte önemli ve ciddi problemler meydana gelmektedir. Uzun süre depolanan poliester POY ipliklerinin mekanik, termal, fiziksel ve kristalin yapı özelliklerinde değişimler olabilmektedir. Özellikle, PET POY ipliklerinin standart depolama koşulları olan gün ışığı görmeyen, 20-30 °C sıcaklığa ve %50-70 bağıl neme sahip depolarda 1 yıla kadar saklanabildiği bilinmektedir.

PBS'nin biyobozunur özelliğe sahip olması nedeniyle POY iplik olarak depolanması konusunda daha ciddi problemlerin yaşanabileceği düşünülmektedir. İpliğin kristalinite oranı, fiziksel yapısı, polimerin molekül ağırlığı ve morfolojisi biyobozunmayı etkileyen önemli faktörler arasındadır.

Tez çalışması kapsamında üretilen PBS ve PET POY iplikleri arasından, en iyi kopma mukavemeti ve kristalinite değerine göre seçilen iplikler, standart depolama koşullarında (gün ışığı görmeyen, 20-30 °C sıcaklık ve %50-70 bağıl nem) depolanarak 6. ve 12. aylarda ipliklere çekme testi uygulanmıştır. Çalışma sıcaklığı denemeleri, soğuma hava hızı ve sıcaklığı denemeleri ve sarım hızı denemeleri kapsamında üretilen ipliklerden 1'er adet PBS ve PET POY iplik seçilmiştir. Seçilen PBS ve PET POY ipliklerine ilişkin bilgiler Çizelge 3.16'da verilmiştir. İpliklerin seçilmesi aşamasında; ilk üretildiklerindeki (0. ay) kopma uzaması, kopma mukavemeti ve kristalin yapı özellikleri gözeltilmiştir. Kristalinite oranı ile kopma mukavemeti yüksek ve kopma uzaması düşük POY iplikler tercih edilmiştir.

Çizelge 3.16. Standart depolama koşullarında saklanması için seçilen PBS ve PET POY iplikleri

Deneme Başlığı	PBS POY	PET POY
Çalışma Sıcaklığı	PBS-S3 (3 adet)	PET-S2 (3 adet)
Soğutma Hava Hızı ve Sıcaklığı	PBS-Q5 (3 adet)	PET-Q5 (3 adet)
Sarım Hızı	PBS-H6 (3 adet)	PET-H6 (3 adet)

Seçilen PBS ve PET POY ipliklerin iplik numarası, kopma uzaması ve kopma mukavemeti değerlerindeki değişimler 10 tekrarlı analizler yapılarak incelenmiştir. Ayrıca, DSC analizleri uygulanarak termal ve kristalin yapı özelliklerindeki değişimler de araştırılmıştır. Böylece, standart depolama koşulları altında bekletilen PBS POY ipliklerinin PET POY ipliklerine göre karşılaştırmalı incelemesi ve değerlendirilmesi yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Hammadde Kurutma Denemeleri ve Nem Analizlerinin Sonuçları

Doktora tez çalışmasında, iplik üretiminden önce PBS cipslerinin nem içeriğinin 25 – 50 ppm aralığına düşürülmesi için sıcaklık ve süre şartları değiştirilerek toplamda 7 farklı kurutma denemesi yapılmıştır. İlk olarak, kurutma süresi 4 saatte sabit tutulup kurutma sıcaklıkları 50 °C'den başlatılarak 15'er birim artırılmıştır. Daha sonra, kurutma sıcaklığı 80 °C'de sabit tutularak 4 saatlik kurutma süresi başlatılmış ve 2'şer saat artırılmıştır. Kurutma şartları ve nem değerleri Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. PBS cipsleri ile kurutma denemelerinin sonuçları (süre sabit)

Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Nem içeriği (ppm)
50	4	800
65	4	750
80	4	500
95	4	250

Çizelge 4.2. PBS cipsleri ile kurutma denemelerinin sonuçları (sıcaklık sabit)

Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Nem içeriği (ppm)
80	4	500
80	6	350
80	8	200
80	10	<50

PBS cipsinin kurutma denemelerinin sonuçları incelendiğinde, kurutma süresinin 4 saat olarak sabit tutulması ve kurutma sıcaklığının 50 °C'den 95 °C'ye kadar artırılması ile PBS cipslerinin nem içeriğinin 800 ppm'den 250 ppm'e azaldığı; ancak hedeflenen 50 ppm sınırına indirilemediği gözlemlenmiştir. Eriyik çekim hattında, PET hammaddesinin ekstrüdere beslenmeden önce minimum 4 saat kurutulması nedeniyle PBS ile gerçekleştirilen kurutma denemelerinde de bu süre hedef alınmıştır. Ancak,

- Sıcaklığın artırılmasına rağmen hedeflenen nem içeriğine inilememesi,
- 100 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda PBS'nin yumuşaması veya topaklanması,
- Topaklanmadan dolayı ekstrüderin sürekli ve etkili beslenemeyecek olması

gibi sebeplerden dolayı kurutma sıcaklığının artırılması yerine kurutma süresinin artırılması üzerine denemelere devam edilmiştir.

Kurutma sıcaklığının 80 °C'de sabit tutulması ve kurutma süresinin 2'şer saat artırılması ile her seferinde PBS cipslerinin nem içeriği 150 ppm'e azalmıştır. Son olarak, kurutma süresinin 10 saate çıkarılması ile birlikte PBS cipslerinin nem içeriği için hedeflenen maksimum 50 ppm değerine ulaşılmıştır. Böylece, doktora tez çalışmasında kullanılacak PBS cipslerinin 10 saat süre ile 80 °C'de kurutulması standart olarak esas alınmıştır.

Literatürde, eriyik çekim yöntemi ile iplik üretilmesinden önce PBS granüllerinin kurutulması için farklı sıcaklık ve süre parametrelerinin uygulandığı görülmektedir. Panichsombat vd.'nin (2019) gerçekleştirdiği çalışmada, PLA/PBS karışımından eriyik çekim yöntemi ile multifilament iplik üretiminden önce PBS cipslerini 60 °C'de 24 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

Hassan vd.'nin (2018) yaptıkları çalışmada, farklı oranlarda bir araya getirilmiş PLA/PBS karışımlarından eriyik çekim yöntemi kullanılarak multifilament iplik üretimleri gerçekleştirilmeden önce, PBS cipsleri 80 °C'de 12 saat kurutulmuştur.

Deroine vd.'nin (2019) yaptığı araştırmada; PBS cipslerinden eriyik çekim yöntemi ile monofilament iplik üretiminden önce PBS cipslerine, 60 °C'de 12 saat kurutma işlemi uygulanmıştır.

Barletta vd.'nin (2024) gerçekleştirdiği araştırmada; PBS biyopolimer cipslerine 80 °C'de 8 saat kurutma işlemi uygulanmış ve eriyik çekim yöntemi ile başarılı bir şekilde multifilament iplik üretimleri yapılmıştır.

Salmawy vd.'nin (1999) yapmış oldukları çalışmada; eriyik çekim yöntemi ile monofilament iplik üretilmeden önce PBS cipsleri 85 °C'de 10 saat kurulmuş ve düşük nem içeriğine sahip PBS cipsleri elde edilmiştir.

Doktora tezi çalışması kapsamında 10 saat boyunca 80 °C'de kurutulan PBS cipslerinin; eriyik çekim yöntemi ile filament iplik üretimi sırasında kesik eriyik akışı, yüksek/düşük düze basıncı ve filament kopukları gibi çalışma performansını etkileyecek herhangi bir probleme neden olmadığı tespit edilmiştir.

Endüstriyel ölçekli eriyik çekim üretim hatlarında PET cipslerinin 4 – 6 saat süresince ortalama 170 °C'de kurutulduğu göz önünde bulundurulursa, PBS cipslerinin eriyik çekim yönteminde kullanılabilmesi için 10 saat 80 °C'de kurutulması bazı önemli avantajları ortaya çıkarmaktadır. Bu önemli avantajlar aşağıda sıralanmıştır.

- Kurutma sıcaklığının yarı yarıya düşmüş olması
- Üretim başlangıç ve bitiş süreçlerinde kurutma sistemlerinin daha hızlı devreye alınması veya devreden çıkartılması
- Kurutma sisteminin periyodik temizlik, bakım ve tamir işlemlerinde daha hızlı aksiyon alınma potansiyelinin olması
- İş sağlığı ve güvenliği açısından daha düşük sıcaklıklar nedeniyle riskin daha az olması

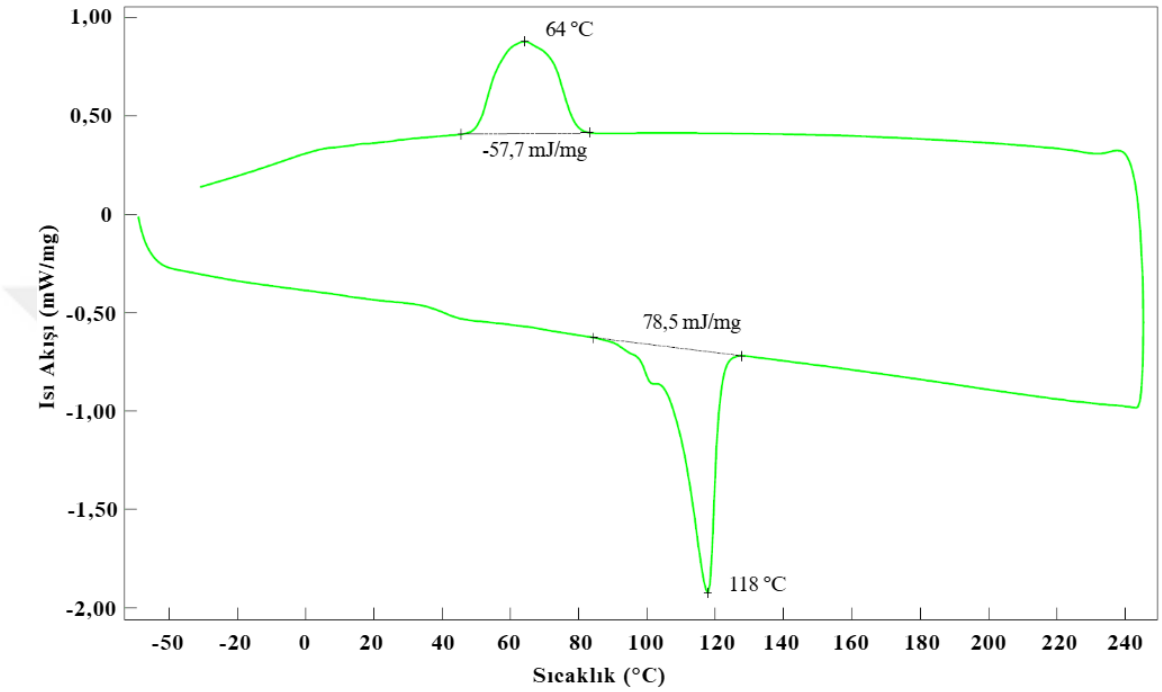
Kurutma süresinin PET cipslerine göre iki katına çıkması ilk etapta bir dezavantaj olarak gözükse de, uzun süreli ve yüksek tonajlı imalatlarda bu dezavantaj göz ardı edilebilir bir durum haline gelmektedir.

4.2. Hammadde Karakterizasyon Çalışmalarının Sonuçları

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre analiz sonuçları

Doktora tez çalışması kapsamında, PBS ve PET cipslerinin DSC analizleri yapılarak poliesterlerin termal ve kristalin yapı özellikleri tayin edilmiştir. PBS cipsinin analizinden

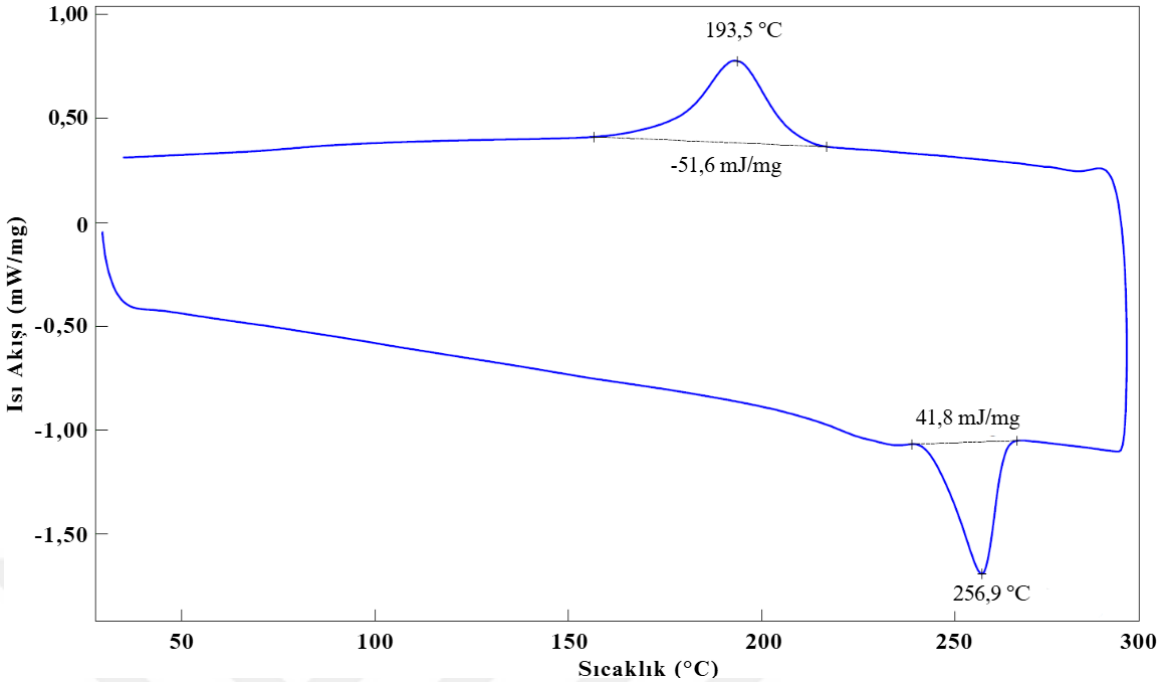
elde edilen ve Şekil 4.1'de verilen DSC termogramı incelendiğinde; PBS cipsinin erime sıcaklığının yaklaşık 118 °C ve kristalleşme sıcaklığının ise 64 °C olduğu gözlemlenmiştir. PBS biyopolimerinin erimesi 85 °C civarında başlayarak 127 °C'de tamamlanırken, kritalleşmesi ise 84 °C'de başlayıp 46 °C'de tamamlanmaktadır.



Şekil 4.1. PBS cipsinin DSC termogramı

Parlak PET cipsinin DSC analizinden elde edilen termogram (Şekil 4.2) incelendiğinde ise, PET cipsinin erime sıcaklığının 257 °C ve kristalleşme sıcaklığının ise 193 °C olduğu gözlemlenmektedir. PBS hammaddesinin erimesi 238 °C civarında başlayarak 266 °C'de tamamlanırken, kritalleşmesi ise 216 °C'de başlayıp 164 °C'de tamamlanmaktadır.

PET ve özellikle PBS polimerlerinin erime sıcaklığı, ısıl işleme ve şekillendirme gibi yöntemlerde oldukça kritik bir role sahiptir. Polimerlerin erime sıcaklığından termal bozunma sıcaklığına kadar olan sıcaklık aralığında, polimerlere ısıl işlemler uygulanabilmektedir. Bu sebeple, özellikle PBS biyopolimerinin termal bozunma analizi (TGA) sonucundan elde edilecek veriler ile eriyik çekim yönteminde uygulanan ekstrüder sıcaklıkları için üst sınır belirlenmiştir.



Şekil 4.2. PET cipsinin DSC termogramı

Tez çalışması kapsamında cipslere uygulanan DSC analizleri neticesinde; tedarik edilen ve yarı kristalin bir yapıya sahip oldukları bilinen PBS ve PET cipslerinin kristalinite oranları da hesaplanmıştır. PBS polimerinin yaklaşık %37 oranında kristalin yapıya sahip olduğu tespit edilirken, PET polimerinin ise yaklaşık %30 oranında kristalin yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3. PBS ve PET cipslerinin DSC sonuçları

Polimerlerin Özellikleri	PBS	PET
Erime sıcaklığı	118 °C	257 °C
Erime entalpisi	78,5 mJ/mg	41,8 mJ/mg
Erime başlangıç sıcaklığı	84,8 °C	238,4 °C
Erime bitiş sıcaklığı	127,0 °C	266,5 °C
Kristalleşme sıcaklığı	64 °C	193 °C
Kristalleşme entalpisi	57,7 mJ/mg	51,6 mJ/mg
Kristalleşme başlangıç sıcaklığı	84,2 °C	215,7 °C
Kristalleşme bitiş sıcaklığı	46,0 °C	164,4 °C
Kristalinite oranı	%37,38	%29,84

Choi vd.'nin (2024) gerçekleştirdikleri çalışmada; PBS biyopolimerinin termal özelliklerini tespit etmek amacı ile DSC analizi uygulamışlardır. PBS'nin erime sıcaklığının 113 °C gözlemlenirken, kristalinite oranının ise %34,53 olduğu hesaplanarak bildirilmiştir.

Deroine vd.'nin (2019) yaptıkları araştırmada; PBS biyopolimerine DSC analizi uygulanarak termal özellikleri belirlenmiştir. PBS'nin erime sıcaklığının yaklaşık 116 °C ve kristalleşme sıcaklığının 77 °C olduğu tespit edilirken, kristalinite oranının ise %16,6 olarak belirlenmiştir.

Yoo ve Im'nin (1999) gerçekleştirdikleri araştırmada; PBS polimerinin termal özelliklerini tespit etmek amacı ile uygulanan DSC analizi sonucunda, PBS'nin erime sıcaklığının yaklaşık 113 °C olduğu ve kristalleşme sıcaklığının ise 62 °C olduğu gözlemlenmiştir.

Lima vd.'nin (2020) yaptıkları çalışmada; PET polimerine DSC analizi uygulanmış ve erime sıcaklığının 255 °C olduğu ve kristalleşme sıcaklığının 205 °C olduğu raporlanmıştır. PET polimerinin kristalinite oranının %32,6 olarak hesaplandığı bildirilmiştir.

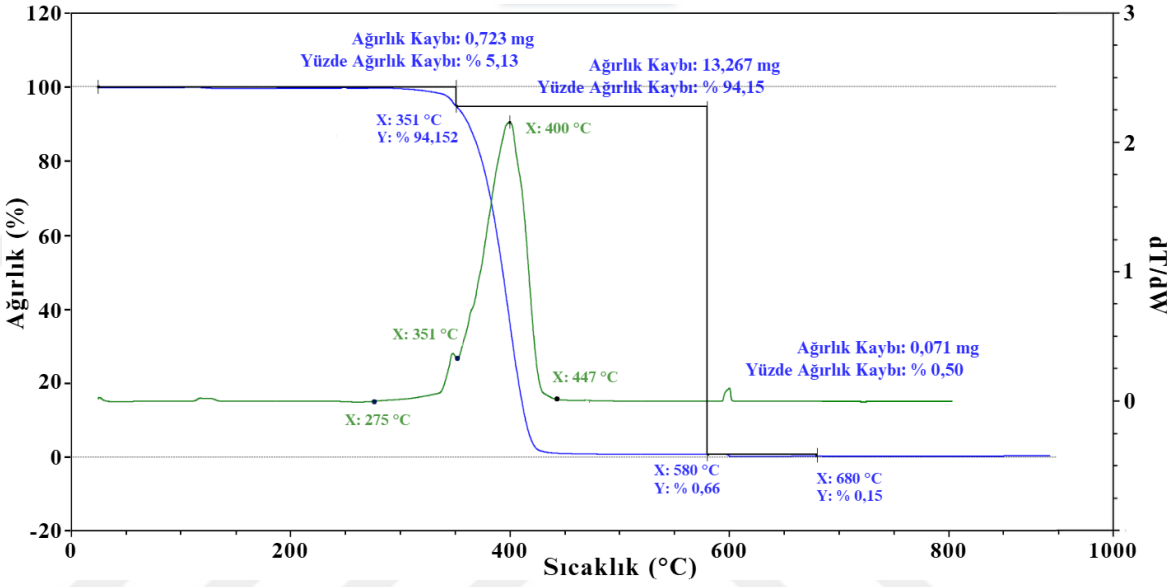
Sudomova vd.'nin (2023) yaptıkları araştırmada; PET polimerinin DSC analizi yapılarak termal özellikleri tayin edilmiştir. Bu araştırmada, PET'in erime sıcaklığının 251 °C ve erime entalpisinin 33,4 mJ/mg olduğu belirtilirken, kristalleşme sıcaklığının ise 176,5 °C ve kristalleşme enerjisinin 29 mJ/mg olduğu belirtilmiştir.

Rodrigues vd.'nin (2018) yaptıkları çalışmada; PET polimerine DSC analizi uygulanmış ve erime sıcaklığının 248 °C olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, PET cipsinin kristalinite oranının %37,9 olduğu raporlanmıştır.

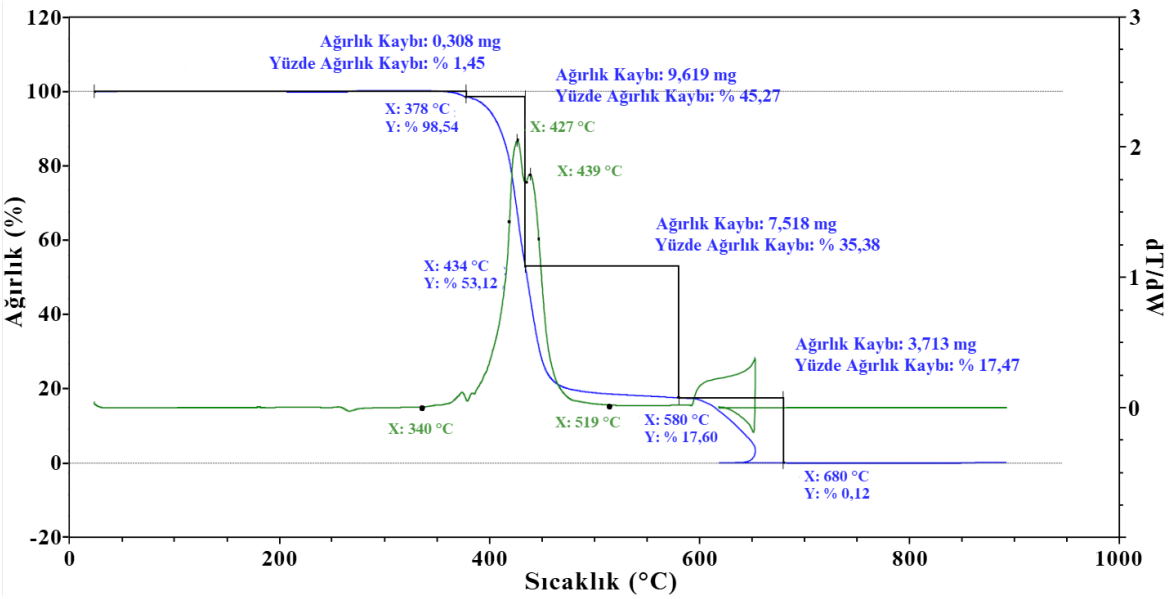
Sonuç olarak; PBS ve PET cipslerinden elde edilen DSC analiz sonuçları ile literatürdeki bilgiler karşılaştırıldığında, birbirleri ile örtüştüğü anlaşılmıştır.

Termogravimetrik Analiz sonuçları

Tez çalışması kapsamında, PET ve PBS polimerlerlerine TGA analizleri uygulanmış ve Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te TGA grafikleri verilmiştir. Ayrıca, PBS ve PET polimerilerinin TGA sonuçları detaylı bir şekilde Çizelge 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.3. PBS biyopolimerinin TGA grafiği



Şekil 4.4. PET polimerinin TGA grafiği

Çizelge 4.4. PBS ve PET polimerlerinin TGA sonuçları

Aşamalar	Bozunma Parametreleri	PET	PBS
Birincil Bozunma	Kütle Kaybı (Ağırlık)	%1,45	%5,13
	Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı	340 – 378 °C	275 – 351 °C
	Maksimum Bozunma Sıcaklığı	-	-
İkincil Bozunma	Kütle Kaybı (Ağırlık)	%45,27	%94,15
	Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı	378 – 434 °C	351 – 447 °C
	Maksimum Bozunma Sıcaklığı	427 °C	400 °C
Üçüncül Bozunma	Kütle Kaybı (Ağırlık)	35,38	-
	Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı	434 – 519 °C	-
	Maksimum Bozunma Sıcaklığı	439 °C	-
Piroliz	Kütle Kaybı (Ağırlık)	%17,48	%0,50
	Başlangıç-Bitiş Sıcaklığı	580 – 680 °C	580 – 680 °C
Kül (inorganik) miktarı		%0,12	%0,15

PET polimerinin TGA analiz sonuçları incelendiğinde, ilk termal bozunmanın 340 °C'de başladığı ve 378 °C'de sonlandığı tespit edilmiştir. Sentetik iplik endüstrisinde kullanılan polimerler arasında PET'in üstün termal özelliklere sahip olduğu bilinse de, eriyik çekim yöntemi ile 300 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda iplik üretimi yapılamamaktadır. Bu sebeple, parlak PET cipsleri ile gerçekleştirilen deneme iplik üretimlerinde 300 °C ve üzerinde bir çalışma sıcaklığına çıkılmamasına özen gösterilmiştir. Konvensiyonel PET iplik üretimleri için endüstriyel ölçekli eriyik çekim makinesinde çalışma sıcaklıkları olarak 280 ile 295 °C aralığındaki değerler tercih edilmektedir.

PBS biyopolimerine uygulanan TGA analizinin sonuçları incelendiğinde ise, 275 °C'de başlayıp 351 °C'de tamamlanan ilk termal bozunma sonucunda %5,13 oranında ağırlık kaybı olduğu tespit edilmiştir. PBS'nin ilk termal bozunma sıcaklığının PET'e kıyasla daha düşük olması nedeniyle eriyik çekim yöntemi ile iplik üretimleri sırasında aynı ekstrüder sıcaklıklarının uygulanamayacağı tespit edilmiştir. Bu kapsamda, PBS cipslerinin eritilmesi ve işlenmesi için uygulanan sıcaklıkların 275 °C'nin altında olması gerekmektedir. Yalnızca DSC ve TGA gibi termal analiz sonuçları değil, özellikle MFI değerleri de göz önünde bulundurularak en yüksek ekstrüder sıcaklıkları belirlenmiştir.

PBS ve PET polimerlerinin ikincil termal bozunma adımının birbirilerine benzer sıcaklıklarda (351 °C ve 378 °C) başladığı ve benzer sıcaklıklarda (447 °C ve 434 °C) tamamlandığı tespit edilmiştir. Ancak; ikincil termal bozunma sürecinde ağırlık kayıpları incelendiğinde, PBS biyopolimerinin neredeyse tamamen (%94,15) bozunmasına rağmen, PET polimerinin sadece %45 oranında bozunduğu gözlemlenmektedir.

PET hammaddesinin üçüncül termal bozunma adımının 434 °C'de başladığı, 519 °C'de sonlandığı ve bu süreçteki ağırlık kaybının %35 oranında olduğu görülmektedir. PBS için herhangi bir üçüncül termal bozunma sürecinin olmadığı tespit edilmiştir. Her iki polimer için de aynı sıcaklıklarda gerçekleşen piroliz sürecinde ise, PET polimerinde %17,48 oranında ve PBS biyopolimerinde %0,50 oranında ağırlık kayıplarının olduğu gözlemlenmektedir. TGA analizi sonunda PET'in kül (inorganik) miktarının %0,12 oranında ve PBS biyopoliesterinin kül miktarının %0,15 oranında olduğu hesaplanmıştır.

Termoplastik özelliğe sahip biyopolimerler ısı ile işlem görme ve şekillenme yeteneğine sahip olmasına rağmen, petrol bazlı polimerlere kıyasla termal stabilite ve dayanım açısından daha kötü bir performans sergileyebilmektedir. Bu sonuçlar kapsamında, PBS biyopolimerinin termal dayanımının ve termal stabilitesinin PET polimerine göre daha düşük seviyede olduğu teyit edilmiştir. Konvansiyonel PET polimerinin termal bozunması 340 °C'de başlayarak 519 °C'de tamamlanmış, diğer taraftan PBS biyopoliesterinin termal bozunması ise 275 °C'de başlayarak 447 °C'de tamamlanmıştır. Her iki poliesterin de termal bozunma sürecinin 170 °C'lik bir sıcaklık aralığında gerçekleştiği hesaplanmıştır.

Wu vd.'nin (2017) yaptıkları araştırmada; PBS biyopolimerine uygulanan TGA analizi ile termal bozunmanın yaklaşık 285 °C'de başladığı ve 440 °C'de tamamlandığını raporlamışlardır.

Virag ve Molnar'ın (2022) gerçekleştirdikleri çalışmada; PBS cipsinin 344 °C'de başlayan termal bozunmanın 402 °C'de tamamlandığı ve maksimum termal bozunma sıcaklığının 387 °C olduğu bildirilmiştir.

Ostheller vd.'nin (2021) yaptıkları çalışmada; PBS cipsine uygulanan TGA analizi ile %5'lik ağırlık kaybının 347 °C'de gerçekleştiği ve %50'lik ağırlık kaybının ise 398 °C'de gerçekleştiği teyit edilmiştir. PBS biyopolimerinin termal bozunmasının yaklaşık 280 °C'de başladığı ve 440 °C'de tamamlandığı da tespit edilmiştir.

Chowdhury ve Wang'nin (2023) yaptığı araştırmada; termal bozunmanın 330 °C'de başladığı ve yaklaşık 610 °C'de tamamlandığı raporlanmıştır. Ayrıca, PET cipsinin en yüksek bozunma sıcaklığının 440 °C olduğu da bildirilmiştir.

Vidakis vd.'nin (2021) gerçekleştirdikleri araştırmada; PET'in termal bozunmasının 380 °C'de başladığı ve en yüksek termal bozunma sıcaklığının ise 440 °C civarında tamamlandığı TGA analizi ile tespit edilerek raporlanmıştır.

Eriyik Akış İndeksi analiz sonuçları

Tez çalışması kapsamında; PET ve PBS poliester hammaddelerinden farklı çalışma sıcaklıkları uygulanarak, eriyik çekim yönteminde multifilament POY iplik üretimleri hedeflendiği için; uygulanabilir çalışma sıcaklıklarının tayin edilebilmesi amacıyla her bir polimere belirli sıcaklıklarda ve standart bir ağırlıkla (2,16 kg) eriyik akış indeksi (MFI) analizleri uygulanmıştır.

PET hammaddesi için 270 – 285 ve 300 °C sıcaklıklarda olmak üzere 3 farklı MFI analizi ve PBS biyopolimeri için 120 – 160 – 200 – 240 ve 280 °C sıcaklıklarda olmak üzere 5 farklı MFI analizi gerçekleştirilmiştir. PET ve PBS polimerine ilişkin MFI analizlerinin sonuçları Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5. PET cipsinin MFI analiz sonuçları

Analiz sıcaklıkları (°C)	**MFI (gr/10dk)**
270	44,07
285	67,26
300	77,52

Çizelge 4.6. PBS cipsinin MFI analiz sonuçları

Analiz sıcaklıkları (°C)	MFI (gr/10dk)
120	5,85
160	18,90
200	36,20
240	67,86
280	Olumsuz

PET hammaddesi ile gerçekleştirilen MFI analizleri değerlendirildiğinde; 270 °C'den 285 °C'ye çıkıldığında eriyik akış indeksi değerinde yaklaşık %75'lik artış olduğu gözlemlenirken, 285 °C'den 300 °C'ye çıkıldığında ise MFI değerinin yalnızca %15 arttığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar, endüstriyel ölçekli eriyik çekim hatlarında PET hammaddesi ile multifilament iplik üretimi için 280 ile 295 °C aralığındaki sıcaklık değerlerinin tercih edilmesinin doğruluğunu destekler niteliktedir. Bu sıcaklık aralığında PET polimerine ait eriyik akış indeksi değerinin çok değişmemesi, eriyik çekim hattındaki çalışma sıcaklıklarındaki olası değişimlerinin polimer eriyiğinin akışında minimum seviyede etkiye sahip olmasını ve ekstrüder, pompa ve düze gibi kritik noktalardaki eriyik basınç değerlerinin daha kararlı seyretmesini sağlamaktadır. Bu sonuçlar ışığında, ekstrüderdeki sıcaklık değişimlerinin PET POY ipliklerin mekanik, termal, kristalin yapı ve fiziksel özelliklerine etkisini anlamak ve PBS'nin iplik özellikleri ile karşılaştırmak için PET POY çalışma sıcaklıkları 275 – 280 – 285 – 290 ve 295 °C olarak tayin edilmiştir.

PBS cipsleri ile gerçekleştirilen MFI analizleri değerlendirildiğinde ise, 120 °C'de minimum seviyelerde olan MFI değerinin, 160 °C'ye çıkılması ile 3 katına kadar arttığı gözlemlenmiştir. PBS biyopolimerinin 200 °C'de gerçekleştirilen MFI analizinin sonucu ise, 160 °C'de elde edilen değerin 2 katı olmasına rağmen eriyik çekim yöntemi ile multifilament iplik üretimi için istenen seviyede olmadığı düşünülmektedir. PBS hammaddesine 240 °C'de uygulanan MFI analizinin sonucunun PET'in konvansiyonel eriyik çekim sıcaklığı olan 285 °C'deki MFI değerine benzer olduğu tespit edilmiştir. PBS ile 280 °C'de gerçekleştirilen son MFI analizinde ise, PBS eriyiğinin herhangi bir akış sergilemediği ve analizin olumsuz olarak sonuçlandığı görülmüştür. Sonuç olarak,

PBS biyopoliesterinin 280 °C'de termal bozunmaya maruz kalacağı ve eriyik çekim prosesinde 280 °C ve üzerindeki sıcaklıkların PBS için uygulanabilir olmadığı belirlenmiştir. PBS biyopolimerine uygulanan TGA analiz sonucunda da PBS'nin birincil termal bozunmasının 275 °C'de başladığı tespit edilmiştir. Böylece, MFI ve TGA analizlerinden elde edilen verilerin birbirilerini doğrular ve destekler nitelikte olduğu düşünülmektedir.

DSC, TGA ve MFI analizlerinin sonuçlarına göre, PBS hammaddesinden POY iplik üretimleri için ekstrüder sıcaklıklarının 220 – 225 – 230 – 235 – 240 ve 245 °C olması planlanmıştır. Söz konusu sıcaklık değerlerinde PBS biyopoliesterinin;

- Termal bozunmaya maruz kalmayacağı,
- Ekstrüderden düzelere kadar dengeli ve kararlı bir eriyik akışı sergileyeceği ve
- Filament formuna geçişi esnasında etkili ve yeterli bir barus etkisine sahip olacağı

öngörülmüştür. PBS biyopoliesteri ile eriyik çekim prosesinde 250 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda multifilament iplik üretilmesi hem termal bozunma sıcaklıkları hem de eriyik akış indeksi değerleri açısından olumsuz olarak değerlendirilmiştir.

Choi vd.'nin (2024) yaptıkları çalışmada; PBS biyopolimerine 190, 210 ve 230 °C'lerde olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta MFI analizleri yapılmıştır. PBS'nin MFI sonuçlarının sırasıyla, 22,62, 34,51 ve 48,26 g/10dk olduğu raporlanmıştır. PBS'nin MFI analizlerinden elde edilen sonuçlar ile literatürdeki PBS MFI verileri birbirlerini destekler ve doğrular niteliktedir.

Viskozite tayini sonuçları

Doktora tez çalışması kapsamında kullanılan PET ve PBS hammaddelerinin viskozite tayini üç tekrarlı gerçekleştirilerek ortalaması alınmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'de verilmiştir. Ölçümler sonucunda; PBS biyopolimerinin viskozite değerinin, PET polimerinin viskozite değerine göre çok daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.7. PET ve PBS polimerlerinin viskozite tayin sonuçları

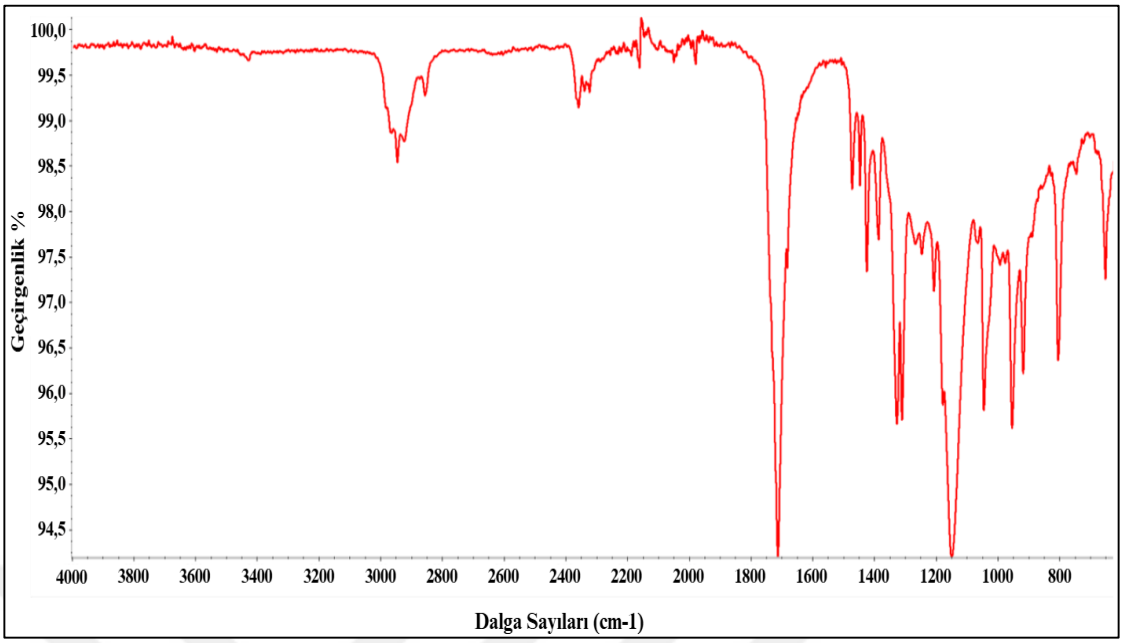
Polimer	Ortalama (dL/g)
PET	0,670 ± 0,003
PBS	1,131 ± 0,002

PBS cipsine ait viskozite değerinin PET cipsine göre oldukça yüksek olmasının, PBS'nin erime sıcaklığından çok yüksek sıcaklıklarda da dengeli eriyik akış performansı sergilemesine neden olduğunu düşündürmektedir. Bir polimer eriyiğinin akış özelliklerini belirleyen parametrelerden olan viskozite ve MFI arasında ters orantı bulunmaktadır. Sıcaklık farkına rağmen PBS'nin 240 °C'deki MFI değerinin PET'in 285 °C'deki değerine benzer olmasının viskozitedeki farklılıktan kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır.

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analiz sonuçları

Tez çalışmasında kullanılan PBS ve PET hammaddelerine FTIR analizleri uygulanmış ve polimerlerin kimyasal yapıları ve bağları hakkında bilgiler edinilmiştir. PBS ve PET polimerlerinin karakteristik piklerinin yanı sıra, poliester sınıfında olmaları nedeniyle yapılarındaki ester yapısından ve bağlarından kaynaklanan pikler tespit edilmiştir (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6).

PBS biyopolimerine uygulanan FTIR analizinde; PBS'nin karakteristik pikleri olarak bilinen ve C-H gerilmesine, C=O gerilmesine ve C-O-C gerilmesine karşılık gelen 2950, 1714 ve 1160 cm^{-1}'de pikler belirlenmiştir (Çizelge 4.8). PBS'nin zincir yapısında bulunan alifatik grup içerisindeki C-H simetrik geriliminden kaynaklanan pikler 2850 – 2950 cm^{-1} aralığında görülmüştür. Ester yapısı içerisinde bulunan bağlardan kaynaklanan C-O titreşim piki ve -O-C-C- gerilme piki 1096 ve 1045 cm^{-1}'de gözlemlenmiştir. Ayrıca, PBS'nin yapısında bulunan karboksilik asidin -C-OH bükülme pikinin 915 cm^{-1} civarında görülmüştür.



Şekil 4.5. PBS cipsinin FTIR grafiği

Çizelge 4.8. PBS biyopolimerine ait pikler ve anlamları

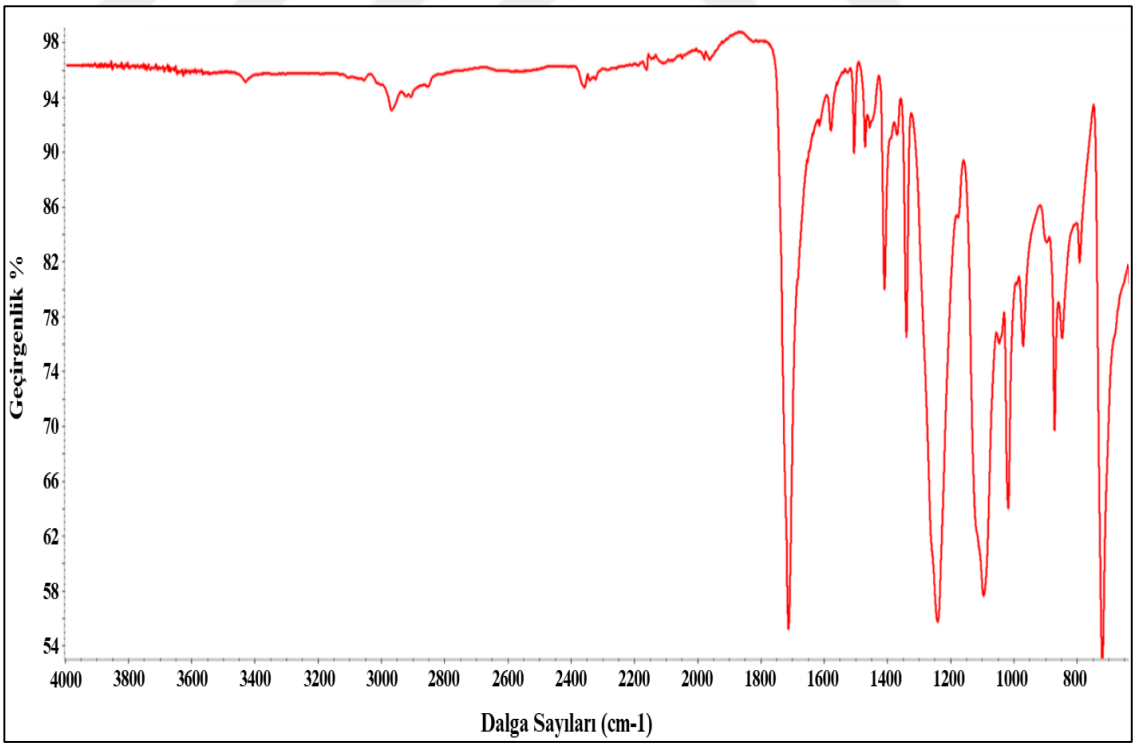
Dalga Sayıları (cm^{-1})	Fonksiyonel Grup	Titreşim Tipi
3430	Hidroksil grubu	-OH Gerilme
2945	Metilen grup	Asimetrik deformasyon
2950 – 2850	Alifatik grup	C-H Simetrik gerilme
1714	Karboksil grup (Ester)	C=O Gerilme
1330	Metilen grup	Simetrik deformasyon
1265 – 1149	Ester grup	-C-O-C- Gerilme
1096	Ester grup	C=O Titreşim
1045	Ester grup	-O-C-C- Gerilme
915	Karboksilik asit	-C-OH Bükülme

Then vd.'nin (2015) yaptıkları çalışmada; PBS biyopolimerine FTIR analiz yapılmış ve 2949, 1715 ve 1170 cm^{-1}'de PBS'nin karakteristik piklerinin varlığı tespit edilmiştir.

Ayrıca, Zhao vd.'nin (2010) gerçekleştirdikleri araştırmada, PBS'nin FTIR analizi ile -COO- için 1670 – 1725 cm^{-1} ve C-O-C için 1100 – 1300 cm^{-1} aralığında karakteristik ester bağı pikleri raporlanmıştır.

Son olarak Phua'nın (2013) yaptığı araştırmada; PBS'nin FTIR analizi sonucunda 917 cm^{-1}'de karboksilik asidin –C-OH pikine, 1044 – 1046 cm^{-1}'de -O-C-C- gerilim pikine, ester bağına ait -C-O-C- grubunun gerilim pikine, 1710 – 1713 cm^{-1}'de ester grubunun C=O gerilimine sahip olduğu bildirilmiştir. PBS biyopolimerinin FTIR analizinden elde edilen bilgiler ile literatürde yer alan PBS FTIR bilgileri birbirini destekler ve doğrular niteliktedir.

PET polimerine uygulanan FTIR analizinde; PET'in karakteristikleri pikleri olarak bilinen ve ester ve aromatik gruplardaki bağ hareketlerine karşılık gelen 1716, 1235, 1097 ve 712 cm^{-1}'deki pikler tespit edilmiştir (Çizelge 4.9). PET'in zincir yapısında bulunan aromatik (benzen) halkanın C-H gerilmelerine karşılık gelen 970, 873 ve 849 cm^{-1} pikleri ve C=C gerilmelerine karşılık gelen 1500 – 1580 ile 1412 – 1400 cm^{-1} pikleri gözlemlenmiştir. Ayrıca, 2950 – 2850 cm^{-1} piklerinin alifatik grupta bulunan C-H simetrik gerilmeleri olduğu ve 3432 cm^{-1} pikinin ise hidroksil grubundaki O-H titreşimi olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.6. PET cipsinin FTIR grafiği

Çizelge 4.9. PET polimerine ait pikler ve anlamları

Dalga Sayıları (cm^{-1})	Fonksiyonel Grup	Titreşim Tipi
3432	Hidroksil grup	O-H Titreşim
3020	Aromatik halka	C-H Gerilme
2950 – 2850	Alifatik grup	C-H Simetrik gerilme
1716	Karboksil grup (Ester)	C=O Gerilme
1580 – 1500	Aromatik halka	C=C Gerilme
1470 – 1412	Aromatik halka	C=C Gerilme
1350	Etilen glikol	Bükülme ve sallanma
1235	Ester grup	C-C-O Gerilme
1097	Ester grup	C-O Titreşim
1043	Ester grup	O-C-C Gerilme
1016 – 725	Aromatik grup	Bükülme
970 – 873 – 849	Aromatik halka	C-H Deformasyonları
712	Benzen halkası ve polar ester grupları	Düzlem dışı

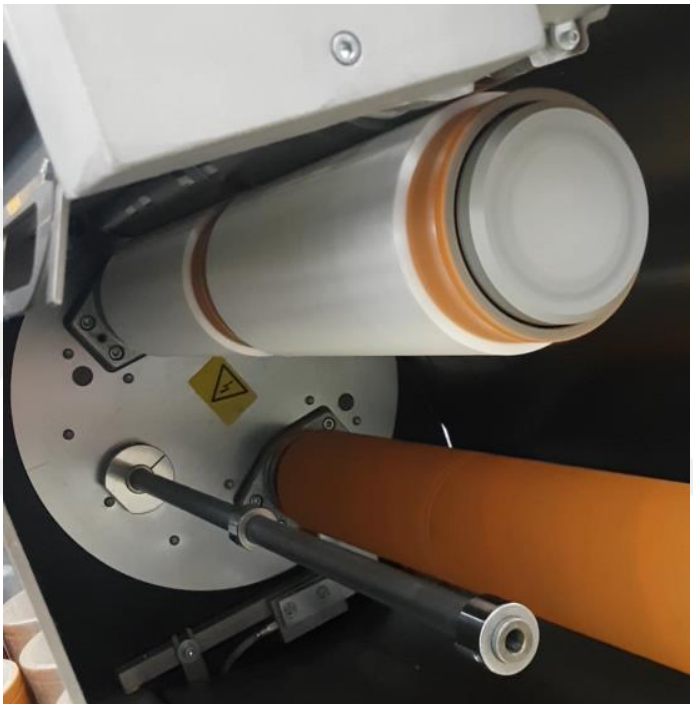
Peltzer ve Simoneau'nun (2013) gerçekleştirdiği araştırmada; PET hammaddesine uygulanan FTIR analizi ile ana zincirdeki benzen halkasına konjuge C=O gerilmesini 1710 cm^{-1}'deki keskin pikte, ester grubundaki C=O gerilmelerini 1090 ve 1230 cm^{-1} piklerde ve benzen halkasının düzlem dışı titreşimini 723 ile 870 cm^{-1} piklerde gözlemlenmiştir.

Bozacı vd.'nin (2012) yaptıkları çalışmada; PET polimerine FTIR analizi uygulanmış ve PET'in en karakteristik pikleri olarak bilinen 1717, 1242, 1120, 1096 and 726 cm^{-1} pikleri tespit edilmiştir. Ayrıca, $-CH_2-$ gruplarına atfedilen 2874 cm^{-1} piki ve benzen halkasına atfedilen karakteristik pikler 650 – 900 cm^{-1} aralığında belirlenmiştir. Son olarak, benzen halkasının ayırt edici piki 726 cm^{-1}'de görülmüştür.

Doktora tez çalışması kapsamında; PET polimerinin FTIR analizinden elde edilen bilgiler ve sonuçlar, literatürde yer alan PET FTIR bilgiler ile birbirlerini destekler ve doğrular niteliktedir.

4.3. Laboratuvar Ölçekli Eriyik Çekim Hattında Üretilen POY İpliklerinin Test ve Analiz Sonuçları

PBS cipslerinin kurutma işlemleri tamamlandıktan sonra laboratuvar ölçekli eriyik çekim hattındaki iki farklı ön deneme çalışmasında üretilen PBS ipliklere (Şekil 4.7) uygulanan lineer yoğunluk ve çekme testlerine ilişkin sonuçlar Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Ön denemede üretilen PBS iplikleri

Çizelge 4.10. İlk ön denemelerde üretilen PBS ipliklerin analiz sonuçları

Deneme Kodu	İplik Numarası (dtex)	Kopma Uzaması (%)	Kopma Mukavemeti (cN/dtex)
ÖD1 – 1	475	122,72 ± 8,56	0,95 ± 0,062
ÖD1 – 2	328	109,72 ± 5,12	1,17 ± 0,051
ÖD1 – 3	252	95,21 ± 5,26	1,36 ± 0,064
ÖD1 – 4	171	86,17 ± 4,63	1,60 ± 0,088

PBS biyopolimeri ile gerçekleştirilen ilk ön deneme üretimlerine, ipliğin daha kolay bağlanması için 1015 m/dk'lık sarım hızı ile başlanmış ve sarım hızları 1515 – 2015 ve 2815 m/dk olacak şekilde kademeli arttırılarak devam edilmiştir. PBS ile dört farklı sarım hızında deneme iplik üretimleri yapılırken; iplik kopuşu, ipliğin bobine verilememesi, düze basıncı artışı, filaman kopuğu/atması ve bobinlerde çapraz sarım gibi çalışma performansını gösteren parametrelerde herhangi bir olumsuz durum gözlemlenmemiştir.

PBS ipliklerin ilk deneme üretiminde, sarım hızının artması ve dozaj pompası devrinin sabit kalması nedeniyle iplik numaralarında beklenen azalmanın gerçekleştiği görülmüştür. Çekme testi sonucunda elde edilen kopma uzamasında ise sarım hızının artması ile anlamlı bir azalma olduğu, ancak kopma mukavemeti değerlerinde artış olduğu belirlenmiştir. Özellikle, standart POY üretimi için tercih edilen 2800 m/dk'lık sarım hızlarına çıkıldığında PBS ipliğinin kopma mukavemetinde %10'luk artış görülmüştür. Sarım hızı parametresi hariç bütün parametrelerin sabit tutulması ile gerçekleştirilen ilk denemelerde başarılı sonuçlar alınmış ve ikinci denemeye geçilmiştir.

Çizelge 4.11. İkinci ön denemelerde üretilen PBS ipliklerin analiz sonuçları

Deneme Kodu	İplik Numarası (dtex)	Kopma Uzaması (%)	Kopma Mukavemeti (cN/dtex)
ÖD2 – 1	280	113,67 ± 9,13	1,18 ± 0,61
ÖD2 – 2	279	112,78 ± 9,57	1,19 ± 0,065
ÖD2 – 3	281	110,36 ± 8,26	1,22 ± 0,059
ÖD2 – 4	282	106,14 ± 8,42	1,22 ± 0,071
ÖD2 – 5	280	105,51 ± 7,98	1,24 ± 0,066
ÖD2 – 6	279	104,49 ± 8,01	1,25 ± 0,083
ÖD2 – 7	280	99,46 ± 7,22	1,30 ± 0,092

İkinci ön denemelerde, POY imalatlarında tercih edilen ve daha yüksek sarım hızlarında PBS ipliklerinin üretilmesi planlanmıştır. İlk denemelerden farklı olarak, ikinci aşamada sarım hızına paralel bir şekilde dozaj pompası devirleri de ayarlanmış ve üretilen PBS ipliklerinin aynı iplik numarasına sahip olması hedeflenmiştir. İkinci deneme üretimlerde, PBS ipliklerinin benzer iplik numarasına (ortalama 280 dtex) sahip olduğu ve sarım hızına paralel bir şekilde ayarlanan dozaj pompa devrinin doğruluğu teyit edilmiştir. İlk

denemede olduğu gibi ipliklerin kopma uzaması, sarım hızının artışı ile azalırken; kopma mukavemetinde kısmi artışlar gözlemlenmiştir.

İlave olarak; ilk denemelerde ekstrüder sıcaklıkları 200 – 260 °C aralığına ayarlanmışken, ikinci denemelerde daha yüksek ancak dar bir sıcaklık (250 – 260 °C) aralığına ayarlanmıştır. İki deneme arasındaki çalışma sıcaklık farklılıklarının ipliklerin mekanik özelliklerine doğrudan etki ettiği tespit edilmiştir. PBS hammaddesi ile laboratuvar ölçekli eriyik çekim makinesinde 2815 m/dk'lık sarım hızları ile üretilen ÖD2 – 5 kodlu POY'un ÖD1 – 4 kodlu POY'dan daha yüksek kopma uzaması değerine ancak daha düşük kopma mukavemetine sahip olduğu görülmektedir. Bu durumun; yüksek sıcaklıktaki poliester eriyiğinden üretilen filamentlerin daha uzun sürede soğuması ve katılaşması nedeniyle, sarım kuvveti ile oryante olan yapının artmasından ancak kristalinite oranının kısmi azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sonuç olarak; endüstriyel ölçekli eriyik çekim makinesinde PBS biyopoliesterinden POY üretimi gerçekleştirirken, sarım hızının 2500 ile 3000 m/dk aralığında olması gerektiği anlaşılmıştır. Ayrıca, hem denemelerden hem de termal analizlerden elde edilen veriler göz önünde bulundurulduğunda; PBS biyopoliesterinden POY üretiminin, 220 ile 245 °C ekstrüder çalışma sıcaklıklarında etkili ve kaliteli bir şekilde yapılabileceği değerlendirilmiştir.

4.4. Endüstriyel Ölçekli Eriyik Çekim Hattında Üretilen POY İpliklerin Test ve Analiz Sonuçları

Doktora tezi kapsamında; PET ve PBS hammaddelerinden endüstriyel ölçekli eriyik çekim makinesi kullanılarak iplik üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.8). Çalışma sıcaklığı, soğutma hava hızı ve sıcaklığı ve sarım hızı başlıkları altında PBS için 21 farklı POY iplik üretimi ve PET için 20 farklı POY iplik üretimi başarılı bir şekilde tamamlanmıştır. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da da görülen PBS ve PET ipliklerinin tamamı POY kalitesine ve dairesel enine kesitli 36 adet multifilamente sahiptir.



Şekil 4.8. PET POY (pembe kovan) ve PBS POY (gri kovan) iplikleri



Şekil 4.9. Endüstriyel ölçekli eriyik çekim makinesinde farklı parametreler ile üretilmiş PBS POY iplikleri



Şekil 4.10. Endüstriyel ölçekli eriyik çekim makinesinde farklı parametreler ile üretilmiş PET POY iplikleri

İplik numarası ölçüm sonuçları

Tez çalışması kapsamında üretilen PBS ve PET POY ipliklerinin iplik numarası ölçüm sonuçları Çizelge 4.12'de verilmiştir. Farklı sarım hızları ile gerçekleştirilen POY iplik üretimlerinde (PBS-H ve PET-H), artan sarım hızı nedeniyle iplik numarasında azalma olmaması için dozaj pompasının dönüş hızı artırılmıştır. PBS-H ve PET-H kodlu POY ipliklerinin ortalama iplik numarasının 140 dtex olduğu tespit edilmiş ve yapılan bu müdahalenin başarılı olduğu ispatlanmıştır. Diğer taraftan, farklı soğutma parametreleri ile üretilen PBS-Q ile PET-Q ve sarım hızı parametleri ile üretilen PBS-S ve PET-S POY ipliklerinin de 140 dtex iplik numarasına sahip olduğu tespit edilmiştir.

İplik numarasını etkileyen en önemli iki parametre; dozaj pompasının dönüş hızı ve sarım hızıdır. Ancak, düze basıncı da iplik numarasını dolaylı olarak etkileyebilmektedir. Örneğin; düze basıncı yüksek olduğu zaman (PET için 200 bar üstü) polimer eriyiğinin düzedeki filtre paketinden ve kılcallar geçişinde zorlanmalar ve iplik numarasında önemli

varyasyonlar olabilir. Eriyik çekim yönteminde ilk defa kullanılan PBS polimeri için hazırlanan düze paketlerinin, katlı filtreler ve metal kumları açısından sabit iplik numarası üretimine uygun olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.12. Farklı parametreler ile üretilen PBS ve PET POY iplik numarası ölçüm sonuçları

Deneme Kodu	İplik Numarası (dtex)	Deneme Kodu	İplik Numarası (dtex)
PBS – S1	139 ± 0,6	**PET – S1**	139 ± 0,8
PBS – S2	141 ± 0,8	**PET – S2**	141 ± 0,6
PBS – S3	140 ± 1,0	**PET – S3**	140 ± 1,1
PBS – S4	140 ± 1,2	**PET – S4**	140 ± 1,1
PBS – S5	139 ± 0,7	**PET – S5**	139 ± 0,7
PBS – S6	141 ± 0,9	**-**	**-**
PBS – Q1	140 ± 1,1	**PET – Q1**	140 ± 1,0
PBS – Q2	141 ± 0,9	**PET – Q2**	140 ± 0,6
PBS – Q3	139 ± 0,8	**PET – Q3**	141 ± 0,9
PBS – Q4	139 ± 1,2	**PET – Q4**	140 ± 1,1
PBS – Q5	141 ± 1,0	**PET – Q5**	139 ± 1,2
PBS – Q6	139 ± 0,7	**PET – Q6**	139 ± 0,6
PBS – Q7	140 ± 1,0	**PET – Q7**	140 ± 0,4
PBS – Q8	139 ± 0,4	**PET – Q8**	141 ± 1,0
PBS – Q9	141 ± 0,6	**PET – Q9**	140 ± 0,9
PBS – H1	141 ± 0,8	**PET – H1**	140 ± 0,6
PBS – H2	139 ± 0,6	**PET – H2**	139 ± 1,2
PBS – H3	140 ± 1,2	**PET – H3**	141 ± 0,8
PBS – H4	140 ± 1,1	**PET – H4**	140 ± 1,1
PBS – H5	141 ± 0,2	**PET – H5**	139 ± 1,0
PBS – H6	139 ± 0,7	**PET – H6**	139 ± 0,8

Yağ içeriği analiz sonuçları

PBS ve PET filamentlerine yağlama kılavuzları aracılığı ile spinfinish yağı içeren emülsiyon verilirken, standart poliester POY ipliklerinin yağ içeriği (%0,50 ± 0,15) hedeflenmiştir. Yağ içeriği analizleri ile ipliklerin üzerinde hedeflenen miktarda spinfinish yağı olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.13). Filamentlerin çok yüksek hızla

temas ettiği seramik/metal yüzeylerde sürtünme katsayısı, yağlama işlemi ile düşürülerek üretim sırasında filament kopukları ve iplik kopuşları engellenebilmiştir.

Çizelge 4.13. Farklı parametrelerle üretilen PBS ve PET POY ipliklerinin yağ içeriği analiz sonuçları

Deneme Kodu	Yağ İçeriği (%)	Deneme Kodu	Yağ İçeriği (%)
PBS – S1	0,42 ± 0,01	**PET – S1**	0,41 ± 0,01
PBS – S2	0,41 ± 0,03	**PET – S2**	0,41 ± 0,01
PBS – S3	0,43 ± 0,02	**PET – S3**	0,39 ± 0,02
PBS – S4	0,42 ± 0,02	**PET – S4**	0,40 ± 0,03
PBS – S5	0,41 ± 0,01	**PET – S5**	0,42 ± 0,02
PBS – S6	0,43 ± 0,03	**-**	**-**
PBS – Q1	0,42 ± 0,02	**PET – Q1**	0,40 ± 0,02
PBS – Q2	0,41 ± 0,01	**PET – Q2**	0,40 ± 0,03
PBS – Q3	0,40 ± 0,03	**PET – Q3**	0,41 ± 0,01
PBS – Q4	0,40 ± 0,02	**PET – Q4**	0,39 ± 0,02
PBS – Q5	0,39 ± 0,03	**PET – Q5**	0,41 ± 0,01
PBS – Q6	0,42 ± 0,02	**PET – Q6**	0,42 ± 0,02
PBS – Q7	0,42 ± 0,01	**PET – Q7**	0,42 ± 0,03
PBS – Q8	0,41 ± 0,01	**PET – Q8**	0,40 ± 0,02
PBS – Q9	0,40 ± 0,03	**PET – Q9**	0,41 ± 0,01
PBS – H1	0,40 ± 0,01	**PET – H1**	0,40 ± 0,03
PBS – H2	0,42 ± 0,02	**PET – H2**	0,41 ± 0,01
PBS – H3	0,41 ± 0,01	**PET – H3**	0,42 ± 0,02
PBS – H4	0,41 ± 0,02	**PET – H4**	0,42 ± 0,02
PBS – H5	0,42 ± 0,02	**PET – H5**	0,40 ± 0,01
PBS – H6	0,40 ± 0,03	**PET – H6**	0,40 ± 0,03

Optik mikroskop ile enine kesit analiz sonuçları

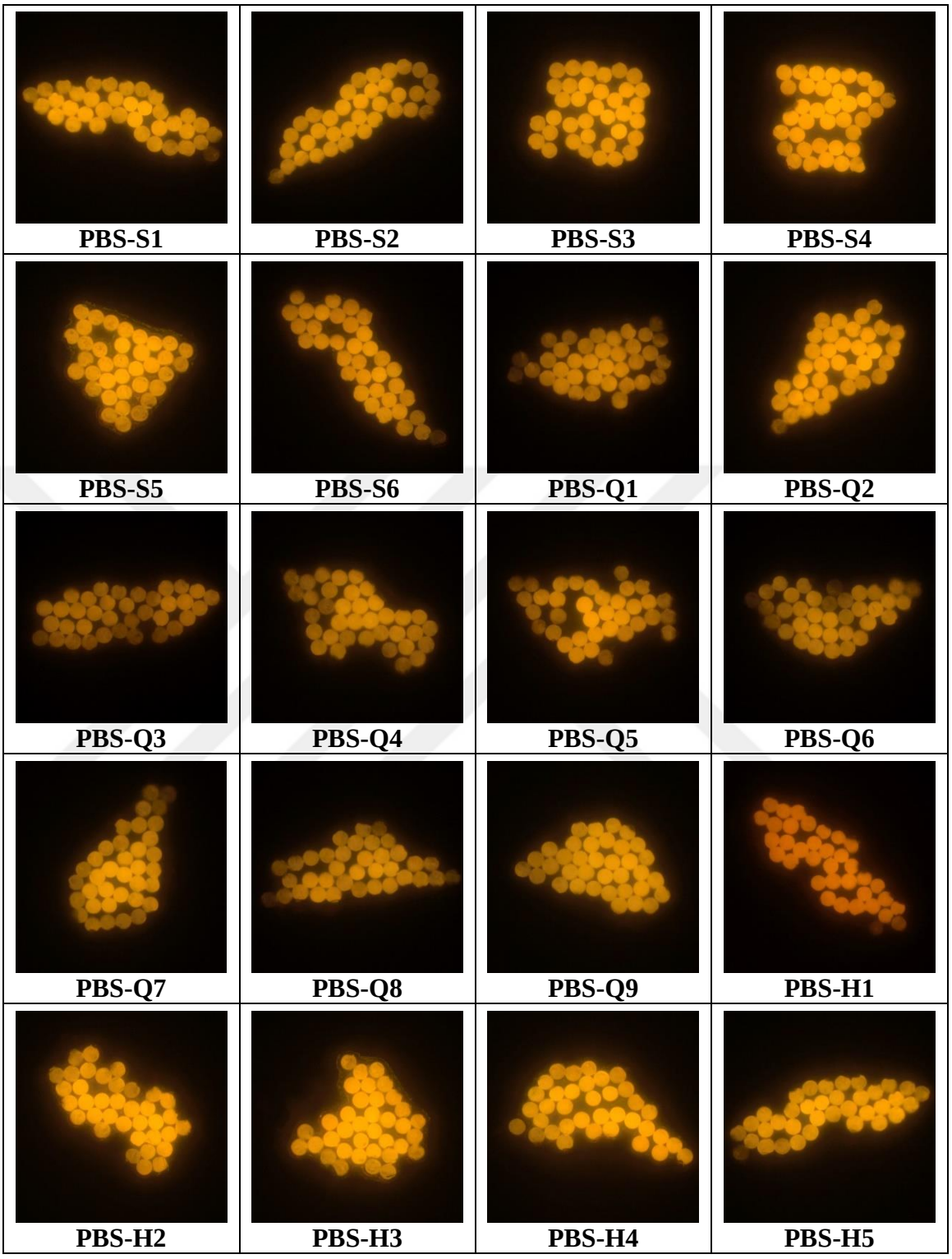
Üretilen PET ve PBS POY ipliklerinin optik mikroskop ile enine kesit analizleri yapılmıştır. Analizler sonucunda; PBS filamentlerinin çapları ortalama 20,5 µm ve PET filamentlerinin çapları ise 18,7 µm olarak ölçülmüştür (Çizelge 4.14). PBS ve PET POY'larının aynı iplik numarasına (ortalama 140 dtex) sahip olmasına rağmen PBS filamentlerinin çaplarının PET filamentlerinin çaplarına göre daha yüksek olmasının,

PET'in PBS'e göre daha yüksek bir yoğunluğa sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

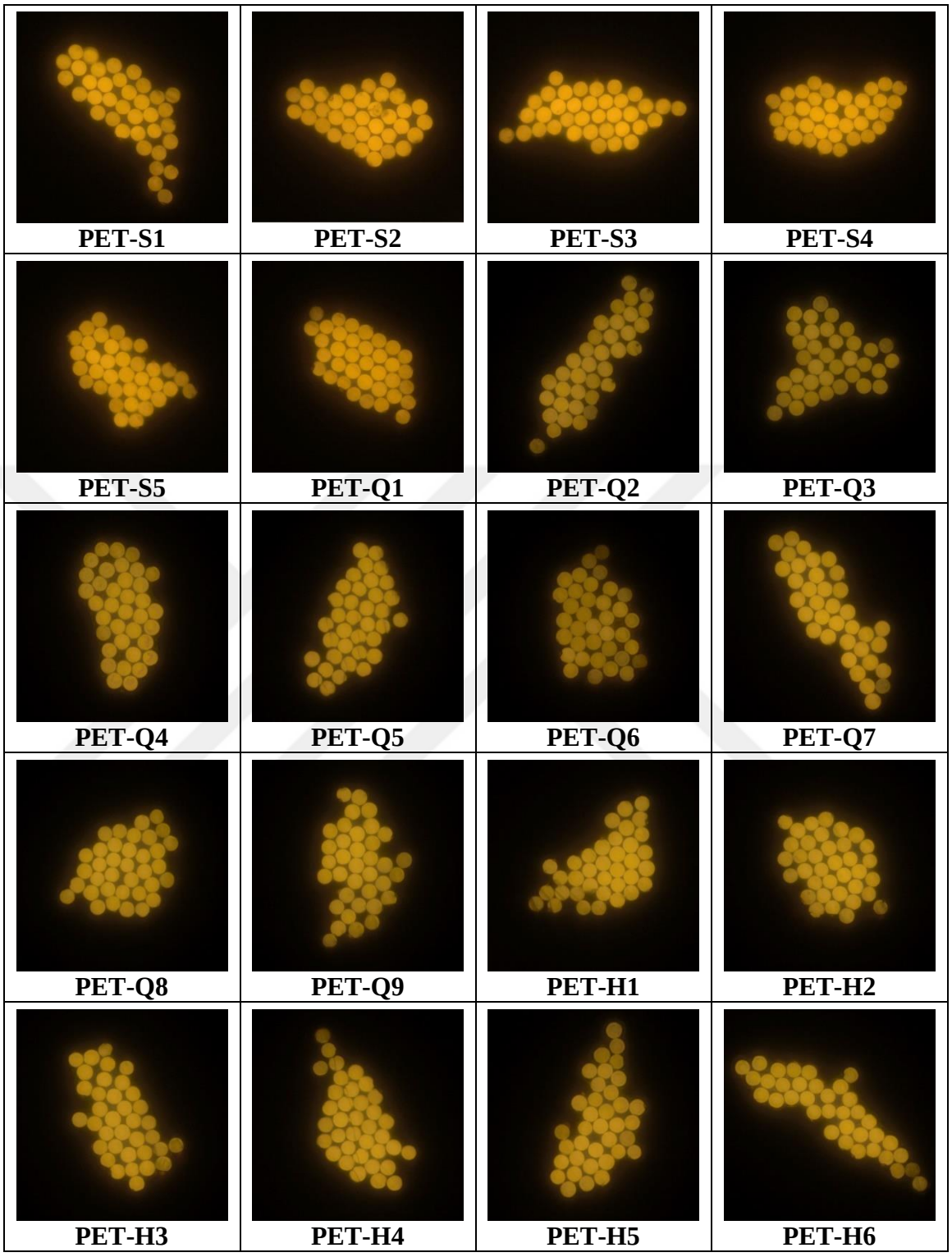
Çizelge 4.14. Farklı parametrelerle üretilen PBS ve PET POY ipliklerinin çap ölçümleri

Deneme Kodu	Filament Çapı (µm)	Deneme Kodu	Filament Çapı (µm)
PBS – S1	20,18 ± 0,69	**PET – S1**	18,42 ± 0,75
PBS – S2	20,74 ± 0,58	**PET – S2**	18,92 ± 0,64
PBS – S3	20,45 ± 0,73	**PET – S3**	18,71 ± 0,73
PBS – S4	20,48 ± 0,82	**PET – S4**	18,80 ± 0,83
PBS – S5	20,16 ± 0,82	**PET – S5**	18,44 ± 0,72
PBS – S6	20,62 ± 0,56	-	-
PBS – Q1	20,52 ± 0,63	**PET – Q1**	18,77 ± 0,78
PBS – Q2	20,74 ± 0,51	**PET – Q2**	18,68 ± 0,63
PBS – Q3	20,16 ± 0,87	**PET – Q3**	18,87 ± 0,60
PBS – Q4	20,25 ± 0,80	**PET – Q4**	18,78 ± 0,65
PBS – Q5	20,68 ± 0,71	**PET – Q5**	18,39 ± 0,66
PBS – Q6	20,24 ± 0,69	**PET – Q6**	18,49 ± 0,60
PBS – Q7	20,44 ± 0,80	**PET – Q7**	18,74 ± 0,63
PBS – Q8	20,22 ± 0,84	**PET – Q8**	18,88 ± 0,85
PBS – Q9	20,69 ± 0,83	**PET – Q9**	18,79 ± 0,77
PBS – H1	20,64 ± 0,71	**PET – H1**	18,71 ± 0,80
PBS – H2	20,17 ± 0,73	**PET – H2**	18,46 ± 0,73
PBS – H3	20,39 ± 0,80	**PET – H3**	18,95 ± 0,80
PBS – H4	20,47 ± 0,72	**PET – H4**	18,68 ± 0,68
PBS – H5	20,70 ± 0,76	**PET – H5**	18,45 ± 0,76
PBS – H6	20,37 ± 0,67	**PET – H6**	18,49 ± 0,82

İplik numarası ve çap ölçüm sonuçları değerlendirildiğinde; PBS veya PET POY ipliklerini oluşturan filamentlerin çaplarındaki farklılıkların ipliklerin numaralarındaki varyasyondan kaynaklandığı anlaşılmıştır. Ayrıca; kullanılan düzelere uygun olarak, POY ipliklerin tamamının 36 adet filamentten oluştuğu ve düzgün dairesel bir yapıya sahip filamentlerin üretilebildiği tespit edilmiştir (Şekil 4.11 ve Şekil 4.12).



Şekil 4.11. PBS POY filamentlerinin enine kesit görüntüleri



Şekil 4.12. PET POY filamentlerinin enine kesit görüntüleri

4.4.1. Farklı Çalışma Sıcaklığı Denemelerinde Üretilen İplikler ve Analiz Sonuçları

Doktora tez çalışması kapsamında; PBS için 6 farklı ekstrüder sıcaklığı ve PET için ise 5 farklı ekstrüder sıcaklığı uygulanarak, 6 adet PBS POY ve 5 adet PET POY iplik üretimleri başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Üretilen ipliklere mekanik, termal, kristalinite ve fiziksel özellikler açısından test ve analizler uygulanmıştır. Test ve analizlerden elde edilen veriler ışığında; hem ekstrüderdeki sıcaklık değişimlerinin ipliklerin özelliklerine etkisini hem de polimer farklılığının etkisini anlamak ve yorumlamak için gerekli karşılaştırma işlemleri de yapılmıştır.

Çekme testi sonuçları

Farklı ekstrüder sıcaklıkları ile üretilen PBS ve PET POY ipliklerine ilişkin çekme testi sonuçları Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16'da verilmiştir. PBS POY ipliklerinin çekme test sonuçları değerlendirildiğinde; ekstrüder çalışma sıcaklıklarının artması ile PBS POY ipliklerin kopma uzamasında yaklaşık %7'lik artış görülürken; kopma mukavemetinde yaklaşık %3'lük azalma gözlemlenmiştir. 220 – 230 °C ekstrüder sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerinin daha yüksek mukavemet değerine sahip olduğu görülürken, 245 °C'de üretilen PBS POY ipliğinin en düşük mukavemete sahip olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, 230 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda üretilen PBS POY ipliklerinin birbirine benzer kopma uzaması performansı sergilediği belirlenmiştir.

PET POY ipliklerinin çekme test sonuçları değerlendirildiğinde; ekstrüder sıcaklıklarının artması ile PET POY ipliklerinin kopma uzaması değerinde yaklaşık %10'luk artış görülürken, kopma mukavemeti değerlerinde ise %6'lık azalma olduğu görülmüştür. 280 ve 285 °C sıcaklıklar ile üretilen PET POY ipliklerinin kopma uzaması performansının birbirine benzer olduğu ancak ekstrüder çalışma sıcaklıklarının 290 °C'nin üzerine çıkması ile birlikte PET POY ipliğinin yaklaşık %160 kopma uzaması performansı sergilediği gözlemlenmiştir.

Tez çalışması kapsamında; ekstrüder bölgesindeki 5 °C'lik sıcaklık değişimleri PET ve PBS POY ipliklerinin mekanik özelliklerine doğrudan etki etmiştir. Artan üretim sıcaklığı

ile her iki ipliğin de kopma uzaması değerlerinin arttığı görülmüştür (Şekil 4.13 ve Şekil 4.14). Sıcaklık değişimi; PET POY ipliklerinin kopma uzamasını PBS POY ipliklerinin kopma uzamasına göre 2 kat daha fazla etkilemiştir. Artan üretim sıcaklığı, PBS POY ipliklerinin mukavemetini PET POY ipliklerinin mukavemetine göre tam iki kat daha fazla etkilemiştir (Şekil 4.15 ve Şekil 4.16).

Artan üretim (ekstrüder ve düze) sıcaklıkları, polimer eriyiğinin daha akışkan ve karmaşık bir zincir yapısına ulaşmasına neden olur. Yüksek sıcaklıklarda viskozitenin düşmesi nedeniyle polimer zincirleri daha fazla hareket potansiyeline ulaşmaktadır. Bu durumda, daha düşük kristalinite ve daha düzensiz bir moleküler yapı oluşabilir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen çekim işlemi nedeniyle polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağları ve Van der Waals etkileşimleri zayıflayarak ipliğin kopmadan önce daha çok uzamasına olanak sağlamaktadır. Ancak, poliester ipliğin yük taşıma kapasitesini azaltarak kopma mukavemetini düşürmektedir.

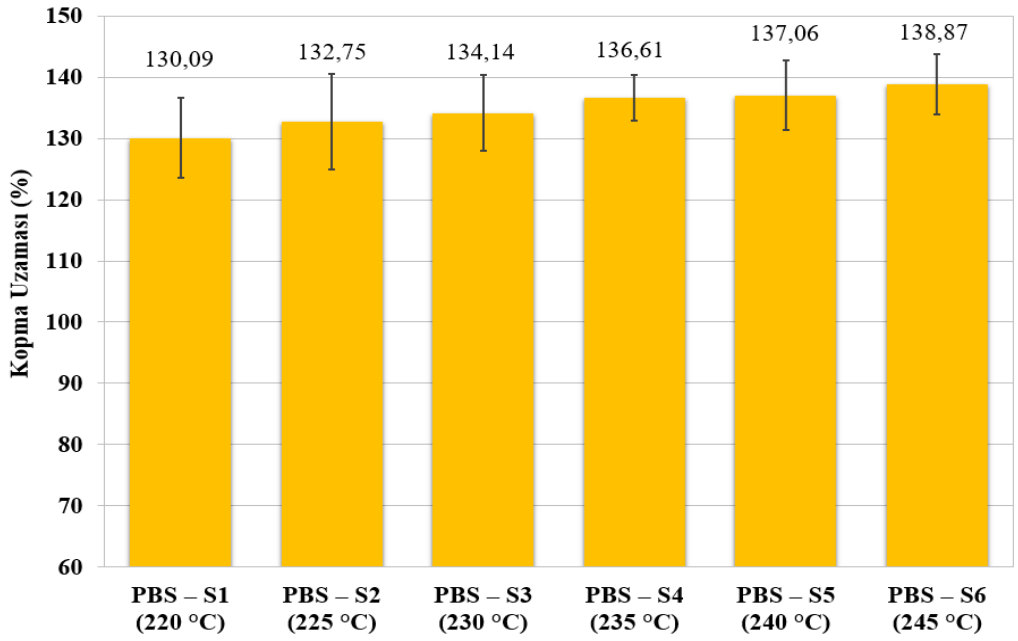
Ekstrüder sıcaklıklarının artması ile birlikte poliester iplikleri daha yumuşak ve esnek yapıya sahip olur ve bu durum, daha yüksek uzama anlamına gelmektedir. Yüksek sıcaklıklarda uygulanan çekim sırasında polimer zincirlerinin tam olarak hizalanmasını ve gerilim altında kristalleşmesini etkileyerek kopma mukavemetinin azalmasına neden olabilir.

Çizelge 4.15. Farklı ekstrüder sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerinin çekme testi sonuçları

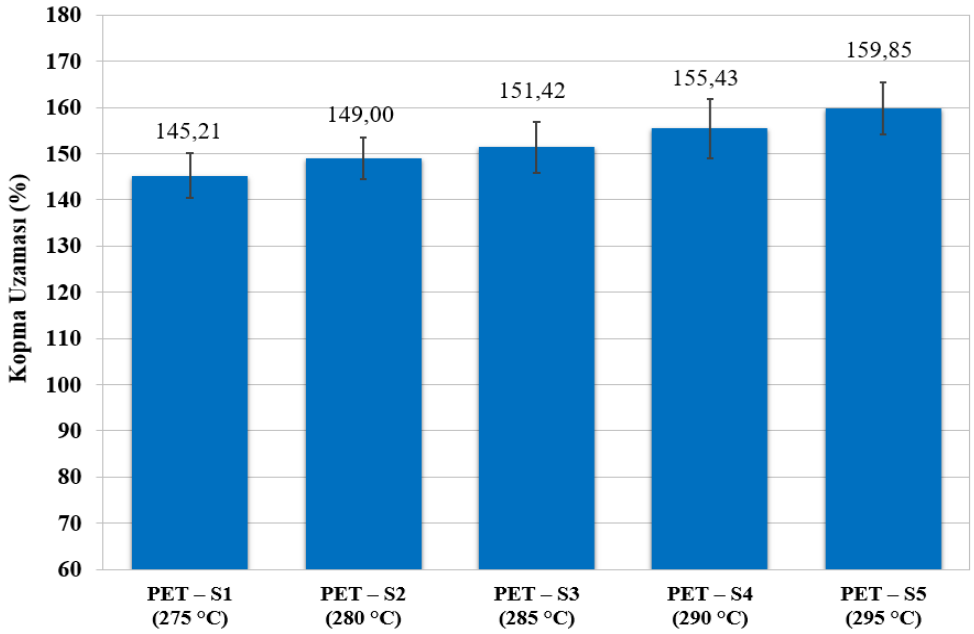
Deneme Kodu	Ekstrüder Sıcaklığı (°C)	Kopma Uzaması (%)	Kopma Mukavemeti (cN/dtex)
PBS – S1	220	130,09 ± 7,16	1,74 ± 0,063
PBS – S2	225	132,75 ± 8,68	1,72 ± 0,059
PBS – S3	230	134,14 ± 6,53	1,74 ± 0,053
PBS – S4	235	136,61 ± 7,78	1,70 ± 0,075
PBS – S5	240	137,06 ± 6,08	1,71 ± 0,064
PBS – S6	245	138,87 ± 7,72	1,69 ± 0,049

Çizelge 4.16. Farklı ekstrüder sıcaklıkları ile üretilen PET POY ipliklerinin çekme testi sonuçları

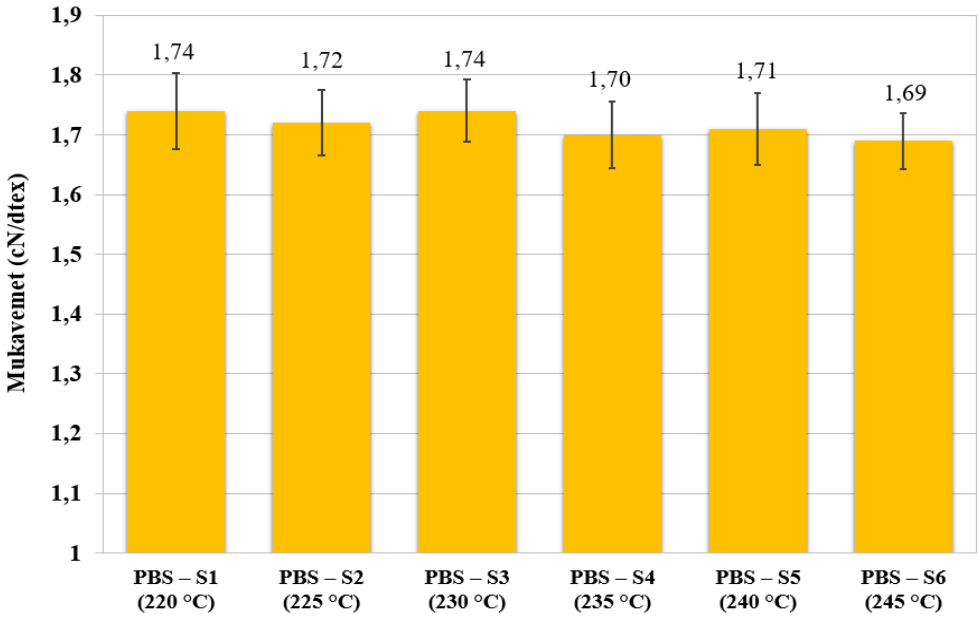
Deneme Kodu	Ekstrüder Sıcaklığı (°C)	Kopma Uzaması (%)	Kopma Mukavemeti (cN/dtex)
PET – S1	275	145,21 ± 5,38	2,32 ± 0,068
PET – S2	280	149,00 ± 4,20	2,30 ± 0,075
PET – S3	285	151,42 ± 5,05	2,23 ± 0,065
PET – S4	290	155,43 ± 6,42	2,21 ± 0,092
PET – S5	295	159,85 ± 6,03	2,18 ± 0,070



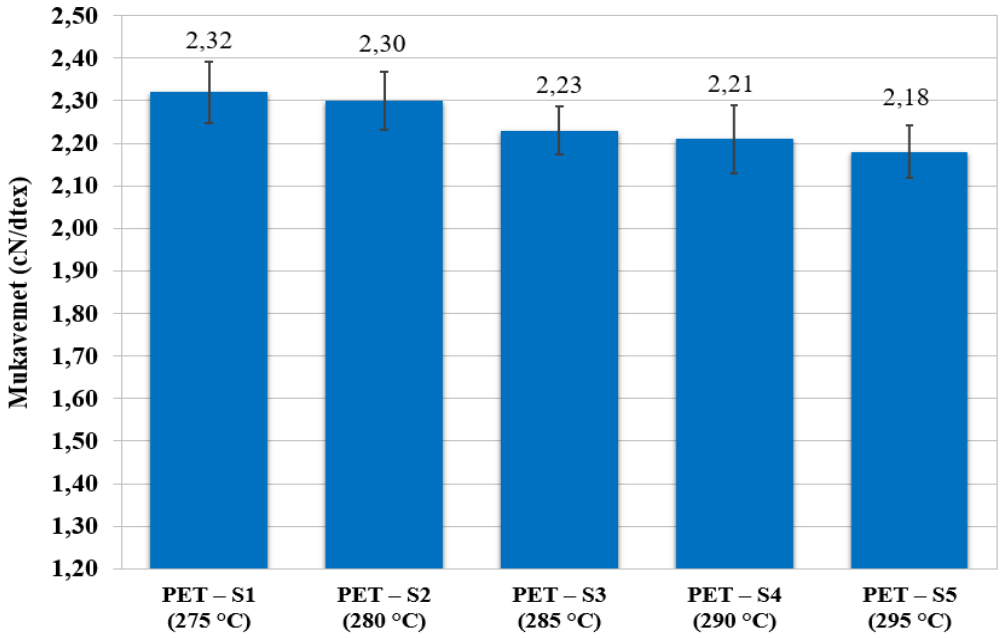
Şekil 4.13. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerinin kopma uzaması grafikleri



Şekil 4.14. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PET POY ipliklerinin kopma uzaması grafikleri



Şekil 4.15. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerinin kopma mukavemeti grafikleri



Şekil 4.16. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PET POY ipliklerinin kopma mukavemeti grafikleri

Kaynama çekme test sonuçları

Doktora tez çalışması kapsamında; farklı çalışma sıcaklıkları ile üretilen PBS ve PET POY ipliklerinin kaynama çekmesi değerleri Çizelge 4.17 ve 4.18'de verilmiştir. Ekstrüder sıcaklığının artması ile PBS POY ipliklerinin kaynama çekmesinde %23'lük artış ve PET POY ipliklerinin kaynama çekmesimde ise %5'lik artış gözlemlenmiştir. Sonuç olarak; ekstrüderdeki sıcaklık artışı, PET POY ipliklerine göre PBS POY ipliklerinin kaynama çekmesi özelliğini yaklaşık 5 kat daha fazla etkilemektedir.

Yüksek sıcaklıktaki eriyik filamentlerinin soğutulması (katılaştırılması) daha düşük sıcaklıktaki eriyik filamentlerine göre daha uzun sürdüğü ve filamentlerin içyapısında düzensiz bölgelerin arttığı düşünülmektedir. Bu sebeple, kristalinite ve oryantasyon oranında farklılıklar olabileceği için kaynama çekme testinde uygulanan sıcaklıkla beraber filament boyunda önemli oranda kısalmalar gözlemlenebilmektedir.

PBS ve PET polimerlerinin termal özelliklerindeki farklılıktan dolayı, PBS POY ipliklerine 80 °C'de ve PET POY ipliklerine 190 °C'de kaynama çekme testleri

uygulanmıştır. Bundan dolayı, PET ve PBS POY ipliklerinin kaynama çekmesi performansı açısından karşılaştırılmasının anlamlı olmayacağı düşünülmektedir.

Çizelge 4.17. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerinin kaynama çekme test sonuçları

Deneme Kodu	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Kaynama Çekmesi (%)
PBS – S1	220	6,4 ± 0,8
PBS – S2	225	6,9 ± 0,6
PBS – S3	230	6,7 ± 0,7
PBS – S4	235	7,1 ± 0,4
PBS – S5	240	7,2 ± 0,6
PBS – S6	245	7,9 ± 0,4

Çizelge 4.18. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PET POY ipliklerinin kaynama çekme test sonuçları

Deneme Kodu	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Kaynama Çekmesi (%)
PET – S1	275	62,6 ± 1,3
PET – S2	280	63,5 ± 1,1
PET – S3	285	64,4 ± 1,4
PET – S4	290	65,0 ± 1,0
PET – S5	295	65,9 ± 1,1

Düzgünsüzlük test sonuçları

Farklı çalışma sıcaklıkları denemeleri kapsamında üretilen PBS ve PET POY ipliklerinin düzgünsüzlük testleri yapılarak sonuçlar Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.20'de verilmiştir. PBS ve PET hammaddeleri ile üretilen POY ipliklerinin düzgünsüzlük test sonuçları değerlendirildiğinde; eriyik sıcaklığının artması ile birlikte her iki polimerden üretilen POY ipliklerinin düzgünsüzlük değerlerinde azalmalar görülmüştür.

Ekstrüder sıcaklığının 20 °C yükselmesi sonucunda; PBS POY ipliklerinin düzgünsüzlük değerinde yaklaşık %12'lik azalma gözlemlenirken, PET POY ipliklerinin düzgünsüzlük değerinde ise yaklaşık %25'lik azalma gözlemlenmiştir. Ayrıca, 285 – 295 °C aralığında

üretilen PET POY ipliklerinin benzer düzgünsüzlük yüzdesine sahip olduğu tespit edilmiştir. PBS POY iplikleri arasında ise; 240 °C ile üretilen PBS POY ipliğinin en iyi düzgünsüzlük yüzdesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Düzgünsüzlük testlerinden elde edilen sonuçlar neticesinde; hem PBS POY hem de PET POY ipliklerinin düzgünsüzlük değerlerinde azalmalar (iyileşmeler) olmuştur. Ancak, PBS POY ipliklerinin PET POY ipliklerine göre 2 kat daha olumsuz bir performans sergilemiştir. Soğutma bölgesindeki havanın sıcaklık ve hız parametreleri değiştirilerek PBS POY ipliklerinin düzgünsüzlük değerlerinde iyileşme sağlanabilir. Böylece, PBS POY iplikleri düzgünsüzlük performansı açısından PET POY ipliklerine benzer niteliğe sahip olabilir.

Eriyik sıcaklığının artması ile daha homojen bir filament yapısının oluştuğu bilinmektedir. Bunun temel nedeni ise; daha yüksek sıcaklıklarda eriyik viskozitesinin azalması ile düze deliği çıkışında daha dengeli bir eriyik akışının sağlanması ve iplik/filament çapındaki dalgalanmaların azalmasıdır. Daha homojen bir akış sonucunda ince-kalın bölge farklılıklarının oluşumu engellenmiş ve düzgünsüzlük azaltılmış olur. Ancak, çok yüksek sıcaklıklarda termal bozunma ve dengesiz akış problemleri de oluşarak düzgünsüzlük değerinde artışlar görülebilir. Aşırı yüksek sıcaklıklarda moleküler zincir yapılarında bozulmalar ve iplik yapısında mikroskobik düzensizlikler meydana gelebilir.

Çizelge 4.19. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerinin düzgünsüzlük test sonuçları

Deneme Kodu	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Düzgünsüzlük (%CVm)
PBS – S1	220	2,07 ± 0,10
PBS – S2	225	1,99 ± 0,12
PBS – S3	230	1,96 ± 0,09
PBS – S4	235	1,90 ± 0,13
PBS – S5	240	1,82 ± 0,11
PBS – S6	245	1,85 ± 0,10

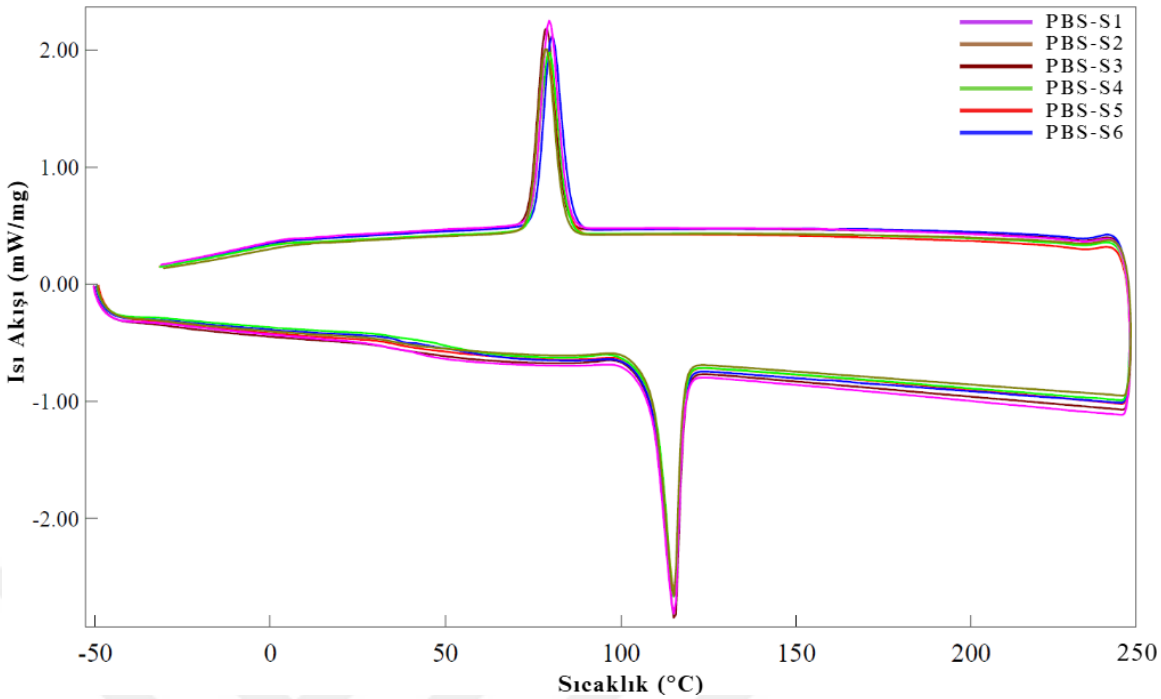
Çizelge 4.20. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PET POY ipliklerinin düzgünsüzlük test sonuçları

Deneme Kodu	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Düzgünsüzlük (%CVm)
PET – S1	275	1,21 ± 0,08
PET – S2	280	1,09 ± 0,08
PET – S3	285	0,90 ± 0,07
PET – S4	290	0,92 ± 0,06
PET – S5	295	0,91 ± 0,09

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre analiz sonuçları

Doktora tez çalışması kapsamında; farklı ekstrüder sıcaklıkları ile üretilen PBS ve PET POY ipliklerine DSC analizleri uygulanmış ve ipliklerin termal ve kristalinite özellikleri incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar ile üretilen PBS POY ipliklerinin DSC termogram(lar)ı Şekil 4.17'te verilmiştir. 6 farklı ekstrüder sıcaklığı ile üretilen PBS POY ipliklerinin DSC grafikleri birbirine oldukça benzer pikler gösterse de; yapılan hesaplamalar neticesinde termal ve kristalinite özelliklerinde farklılıklar belirlenmiştir.

Çizelge 4.21'de yer alan DSC sonuçları incelendiğinde; farklı ekstrüder sıcaklıkları uygulanarak üretilen PBS POY ipliklerinin 115 °C civarında bir erime sıcaklığına (T_m) sahip olduğu ve ekstrüderdeki sıcaklık değişiminin PBS POY ipliklerinin erime sıcaklığına net bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca, 220 °C ile 230 °C aralığında PBS POY ipliklerine ait erime entalpisi değerlerinin 76 mJ/mg seviyesinde olduğu ve sıcaklık artışı nedeni ile %1'lik artış olduğu gözlemlenmiştir. Ekstrüder sıcaklıklarının 230 °C'den 245 °C'ye artırılması sonucunda; PBS POY ipliklerinin erime entalpisi değerlerinde yaklaşık %5'lik azalma olduğu belirlenmiştir. İlave olarak, ekstrüder sıcaklıklarının artırılması ile PBS POY ipliklerinin kristalleşme sıcaklığı (T_c) ve kristalleşme entalpisi (H_c) değerlerinde ise önemli ve anlamlı bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.17. Farklı çalışma sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerinin DSC termogramları

PBS POY ipliklerinin erime entalpisi değerlerine paralel olarak; ekstrüder sıcaklıklarının 220 – 235 °C aralığında üretilen PBS POY ipliklerin kristalinite oranının yaklaşık %36 seviyesinde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, ekstrüder sıcaklıklarının 240 °C ve üzerine çıkması ile kristalinite oranında yaklaşık %5'lik azalma olduğu ve kristalinite oranı %36'nın altına düştüğü gözlemlenmiştir.

PBS eriyiğin sıcaklığının yükselmesi ile eriyik viskozitesi azalır ve polimer zincirleri daha akışkan hale gelir. Daha akışkan formdaki polimer zincirleri, eriyik içerisinde daha karmaşık ve düzensiz bir yapıya sahip olabilir. Hızlı soğuma esnasında karmaşık ve düzensiz haldeki polimer zincirleri oryante olmadan ve/veya düzenli yapıya geçiş yapmadan katılaşır. Bu durum, kristal bölgelerin tam oluşmasını ve büyümesini engelleyerek daha amorf bir yapı oluşmasına sebep olur. Daha yüksek sıcaklıklara (240 °C ve üzeri) çıkıldığında; polimer zincirlerinin hareketliliği ve termal bozunma riski yükseleceği için kristalleşme daha fazla olumsuz etkilenebilir.

Sonuç olarak; eriyik çekim yöntemi ile PBS multifilament iplik üretimi için PBS biyopolimerinin 245 °C gibi yüksek sıcaklıklarda eritilmesinin ve işlenmesinin polimerin

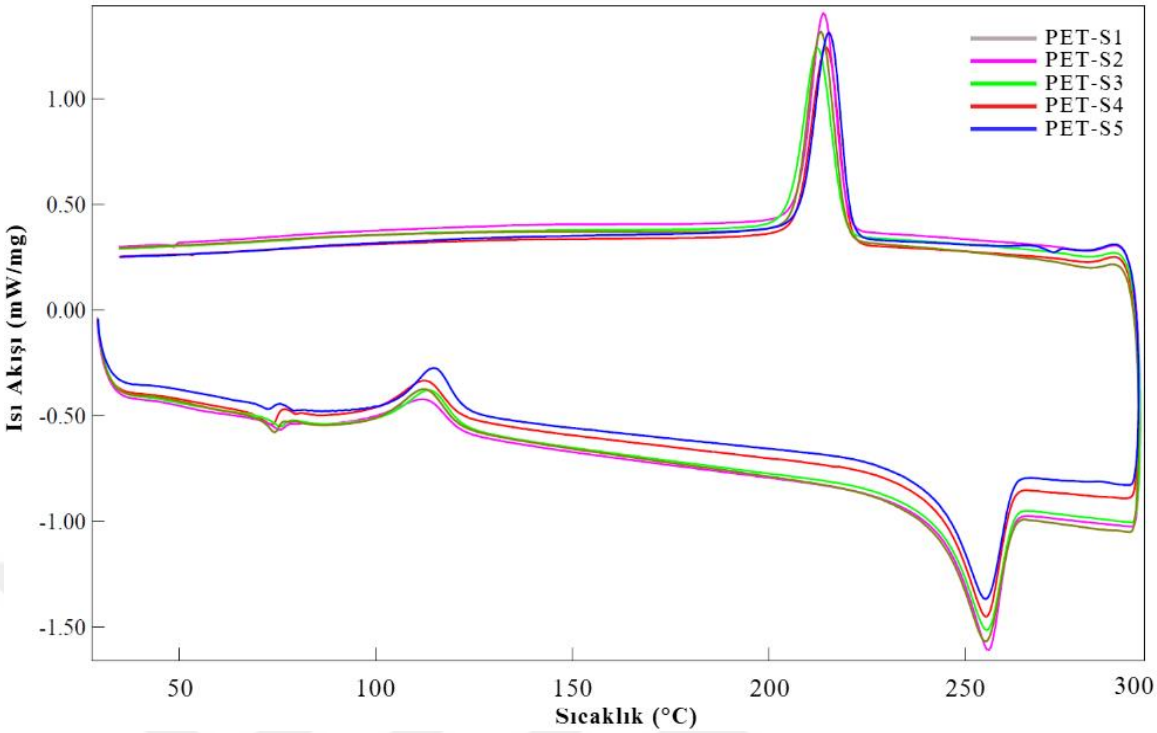
içyapısına olumsuz etkilerinin olduğu ve kristalin yapı özelliklerini sınırlayacağı öngörülmüştür. PBS cipslerinin ekstrüderde 220 – 235 °C aralığında işlenmesi, daha yüksek kristalinite oranlarına sahip POY ipliklerinin elde edilmesini desteklemektedir. Yüksek kristalinite oranına sahip PBS POY ipliklerinin, kopma mukavemeti performansı açısından daha iyi olduğu bilinmektedir. Hem kristalin yapı hem de mekanik özellikler açısından, PBS biyopolimerinden multifilement POY iplikleri üretmek için 220 – 235 °C aralığındaki ekstrüder sıcaklıklarının tercih edilmesi gerekmektedir.

Çizelge 4.21. Farklı çalışma sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerinin DSC analiz sonuçları

Deneme Kodu	Çalışma Sıcaklığı	T_m (°C)	ΔH_m (mJ/mg)	T_c (°C)	ΔH_c (mJ/mg)	X_c (%)
PBS – S1	220 °C	115,0	75,9	80,1	65,4	36,14
PBS – S2	225 °C	115,0	75,7	80,2	65,9	36,05
PBS – S3	230 °C	115,1	76,4	79,0	65,4	36,38
PBS – S4	235 °C	115,0	75,5	79,7	65,3	35,95
PBS – S5	240 °C	115,0	75,1	80,1	65,4	35,76
PBS – S6	245 °C	115,0	72,7	80,3	65,3	34,62

Farklı sıcaklıklar ile üretilen PET POY ipliklerinin DSC analiz termogram(lar)ı Şekil 4.18'de verilmiştir. 5 farklı ekstrüder sıcaklığı ile üretilen PET POY ipliklerinin DSC grafikleri üzerinden yapılan hesaplamalar neticesinde termal ve kristalinite özelliklerinde önemli farklılıklar belirlenmiştir.

Çizelge 4.22'de verilen DSC sonuçları incelendiğinde; artan ekstrüder sıcaklıkları ile ile PET POY ipliklerinin 255 – 256 °C civarında bir erime sıcaklığına ve 71 – 72 °C civarında bir camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu tespit edilmiştir. Ekstrüderdeki sıcaklık değişiminin PET POY ipliklerinin erime ve camsı geçiş sıcaklıklarına anlamlı bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Ayrıca, ekstrüder sıcaklıklarının artması ile PET POY ipliklerinin kristalleşme sıcaklıklarında azalma gözlemlenirken, soğuk kristalleşme sıcaklıklarında (T_{cc}) ise anlamlı bir değişim tespit edilememiştir.



Şekil 4.18. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PET POY ipliklerinin DSC termogramları

PET POY ipliklerinin erime ve kristalleşme entalpileri incelendiğinde; artan ekstrüder sıcaklıkları ile birlikte erime entalpisi değerlerinde yaklaşık %4'lük azalmanın olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan, artan ekstrüder sıcaklıkları neticesinde PET POY ipliklerinin soğuk kristalleşme entalpisinde (H_{cc}) ise %16'lık artış gözlemlenmiştir.

PET POY ipliklerinin üretimi sırasında ekstrüder sıcaklıklarının artırılması ile ipliklerin kristalinite değerlerinde yaklaşık %14'lük azalma olduğu hesaplanmıştır. Özellikle, ekstrüderde 280 °C olması ile üretilen ipliklerin yaklaşık %25'lik kristalinite oranına sahip olduğu belirlenmiştir. 290 °C ve üzerindeki ekstrüder sıcaklıkları ile üretilen PET POY ipliğin kristalin bölge oranında yaklaşık %11'lik azalma olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, ekstrüder sıcaklıklarının 295 °C'ye artırılması sonrasında PET POY ipliğin kristalinite oranının %22 seviyesinin altına düştüğü görülmüştür.

Yüksek sıcaklıklarda PET eriyiğinin viskozitesi düşer ve polimer zincirlerinde hareketlilik artarak yapı karmaşık hale gelir. Bu yüzden, PET filamentlerinin hızlı soğutulması esnasında kristalin bölge oluşumları ve büyümesi zorlaşabilir. Böylece, daha

küçük hacimli düzenli bölgelere ve daha amorf yapıya sahip PET POY iplikleri oluşmaktadır. Ayrıca, PET polimerinin 295 °C gibi yüksek sıcaklıklarda eritilmesi ve işlenmesi sırasında termal bozunma riskinin artabileceği için kristal bölgelerde azalmalar olabilmektedir. PET polimerinin en iyi akış özelliklerini sergilediği 280 – 290 °C aralığındaki sıcaklıklarda, PET POY ipliklerin soğuma esnasında daha düzenli yapılar oluşturma eğiliminde olduğu ve böylece, daha yüksek kristalinite oranına sahip PET POY ipliklerinin üretilebildiği gözlemlenmiştir. PET polimerinin en iyi akış özelliklerini sergilediği 275 – 285 °C aralığındaki sıcaklıklarda üretilen PET POY ipliklerinin soğuma esnasında daha düzenli (kristal) yapılar oluşturma eğiliminde olduğu ve böylece, daha yüksek kristalinite oranına sahip PET POY ipliklerinin üretilebildiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.22. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PET POY ipliklerinin DSC analiz sonuçları

Deneme Kodu	Çalışma Sıcaklığı	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (mJ/mg)	T_c (°C)	ΔH_c (mJ/mg)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (mJ/mg)	X_c (%)
PET–S1	275 °C	72,3	255,8	49,9	214,5	50,4	114,2	15,4	24,64
PET–S2	280 °C	71,3	256,0	49,7	213,9	50,4	112,2	14,9	24,86
PET–S3	285 °C	71,8	255,2	49,8	214,8	49,2	112,1	15,3	24,64
PET–S4	290 °C	72,3	255,3	48,8	213,0	50,6	112,3	16,6	23,00
PET–S5	295 °C	71,0	255,4	47,9	212,8	48,8	113,9	17,3	21,86

4.4.2. Farklı Soğutma Hava Hızı ve Sıcaklığı Denemelerinde Üretilen POY İpliklerinin Test ve Analiz Sonuçları

Doktora tez çalışması kapsamında; soğutma bölgesinde eriyik filamentlerin katılaşması için uygulanan havanın sıcaklık ve hız parametreleri değiştirilerek, PBS ve PET polimerlerinden 9'ar adet farklı kalitede POY iplik üretimi başarılı bir şekilde yapılmıştır. Farklı soğutma hava hızı ve sıcaklığı ile üretilen PBS ve PET POY ipliklerinin mekanik, termal, kristal yapı ve fiziksel özellikleri analiz edilmiştir. Ayrıca, hava hızı ve sıcaklığı değişimlerinin POY ipliklerin özelliklerine etkisi incelenmiştir. Son olarak, PBS POY ipliğinin farklı soğutma parametreleri nedeniyle değişen özellikleri aynı soğutma parametreleri ile üretilen PET POY ipliklerine göre kıyaslamalı yorumları yapılmıştır.

Çekme testi sonuçları

Farklı soğutma hava hızı ve sıcaklıkları ile üretilen PBS ve PET POY ipliklerine ait çekme testi sonuçları Çizelge 4.23 ve Çizelge 4.24'de verilmiştir. PBS POY ipliklerine uygulanan çekme testi sonuçlarına göre; soğutma hava sıcaklığı sabit tutulduğunda, soğutma hava hızlarının artması ile birlikte PBS POY ipliklerinin kopma uzamasında ortalama %4'lük azalma gözlemlenirken, kopma mukavemeti değerlerinde ise ortalama %5'lik artış olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.19 ve Şekil 4.20).

PBS POY iplikleri için soğutma hava hızı sabit tutularak soğutma hava sıcaklığının etkisi incelendiğinde ise, soğutma hava sıcaklığı arttığında PBS POY ipliklerinin kopma uzamasında %1'lik artış görülürken, kopma mukavemeti değerinde ise %3'lük azalma olduğu görülmüştür (Şekil 4.21 ve Şekil 4.22).

PET POY ipliklerine uygulanan çekme testi sonuçlarını değerlendirirse; soğutma hava sıcaklığının sabit tutulup soğutma hava hızının artması sonucunda, PET POY ipliklerinin kopma uzamasında %6'lık azalma gözlemlenirken, kopma mukavemeti değerlerinde ise %4'lük artış olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.19 ve Şekil 4.20).

Soğutma hava hızlarının sabit tutulup hava sıcaklığının arttırıldığı denemelerde ise; PET POY ipliklerinin kopma uzaması değerinde toplamda %2'lik artış olduğu ve kopma mukavemetinde toplamda %2'lik azalma olduğu görülmüştür (Şekil 4.21 ve Şekil 4.22).

Soğutma hava sıcaklığının artırılması sonucunda eriyik filamentlerin soğutulması daha yavaş gerçekleşir ve içyapıda daha düşük içgerilimler meydana gelir. Ayrıca, yavaş soğuma ile kristalleşme oranı azalarak daha geniş amorf bölgeler içeren iplikler oluşabilir. Böylece, ipliklerin kopma uzaması değerleri daha yüksek olurken kopma mukavemeti değerleri ise daha düşük olur. Kristalin bölgelerin az olması, ipliğin daha esnek olmasına ve rijitliğinin azalmasına neden olur.

Soğutma hava hızının artması, ipliğin soğuma sürecini hızlandırarak kristalizasyon, oryantasyon ve mekanik özellikler üzerinde önemli değişikliklere yol açar. Hızlı soğuma

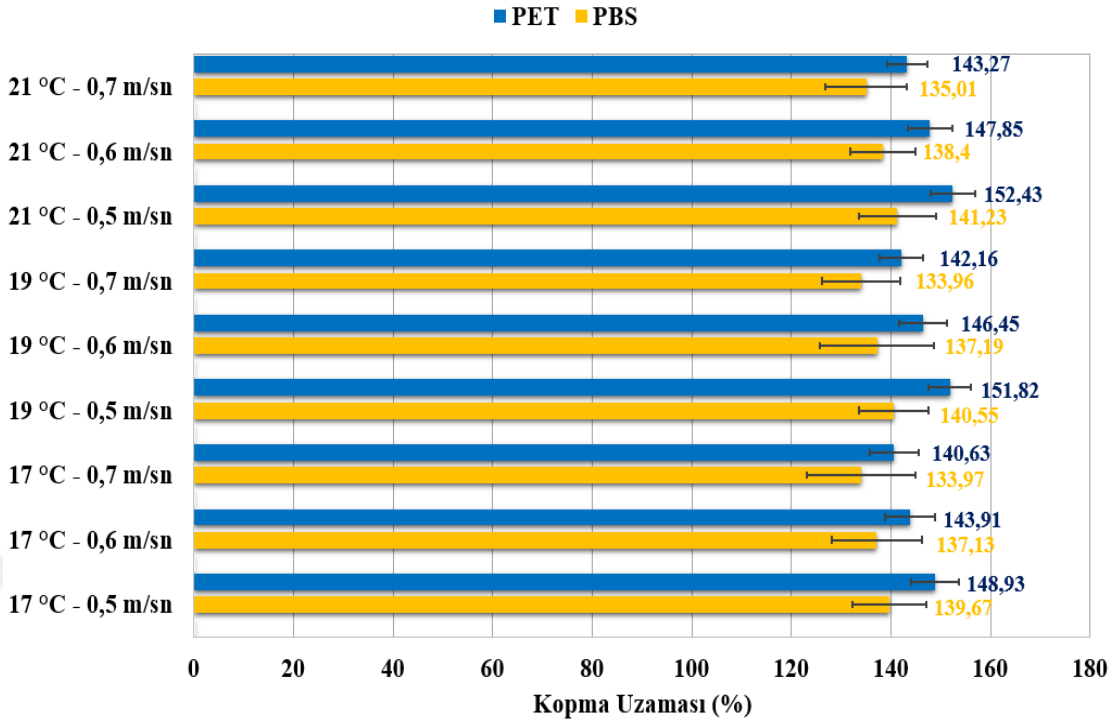
nedeniyle kristalinite derecesi azalırken, eriyik çekim parametrelerine bağlı olarak moleküler oryantasyon derecesi artar ve ipliğin mukavemetini yükselebilir.

Çizelge 4.23. Farklı soğutma hava hızı ve sıcaklığında üretilen PBS POY ipliklerin çekme testi sonuçları

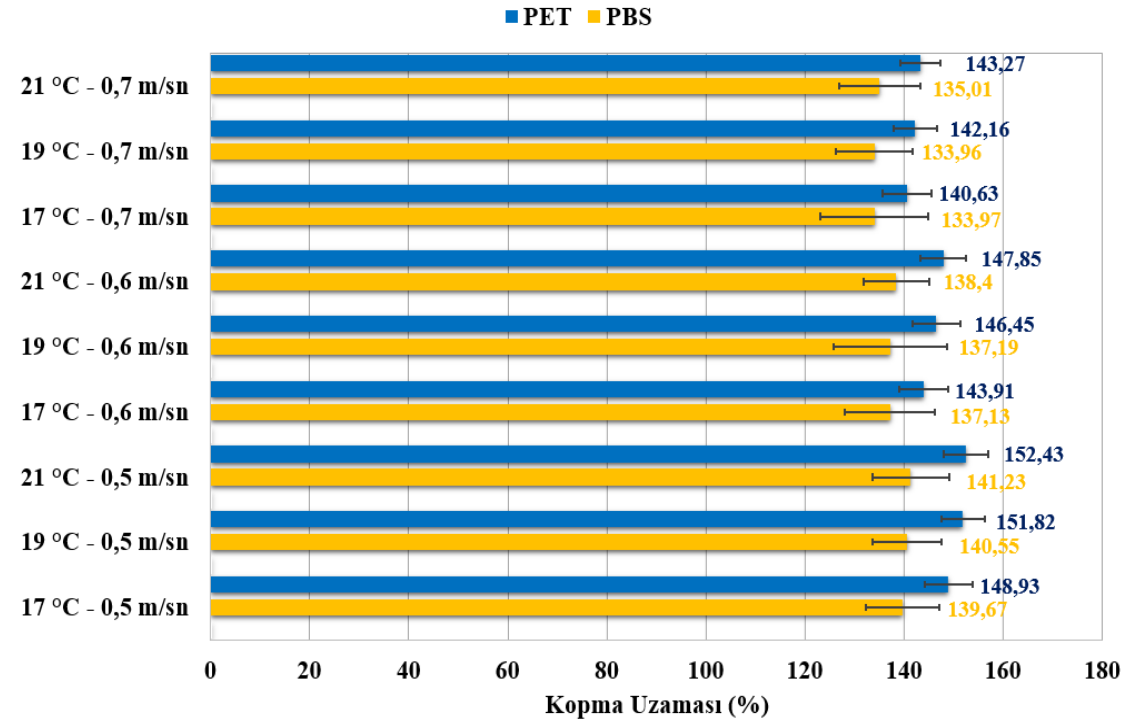
Deneme Kodu	Soğutma Şartları (°C – m/s)	Kopma Uzaması (%)	Kopma Mukavemeti (cN/dtex)
PBS – Q1	17 – 0,5	139,67 ± 7,97	1,69 ± 0,053
PBS – Q2	17 – 0,6	137,13 ± 9,03	1,71 ± 0,074
PBS – Q3	17 – 0,7	133,97 ± 8,41	1,73 ± 0,068
PBS – Q4	19 – 0,5	140,55 ± 7,75	1,66 ± 0,065
PBS – Q5	19 – 0,6	137,19 ± 7,48	1,67 ± 0,064
PBS – Q6	19 – 0,7	133,96 ± 9,58	1,71 ± 0,049
PBS – Q7	21 – 0,5	141,23 ± 7,38	1,63 ± 0,078
PBS – Q8	21 – 0,6	138,40 ± 6,94	1,65 ± 0,066
PBS – Q9	21 – 0,7	135,01 ± 9,15	1,69 ± 0,068

Çizelge 4.24. Farklı soğutma hava hızı ve sıcaklığında üretilen PET POY ipliklerin çekme testi sonuçları

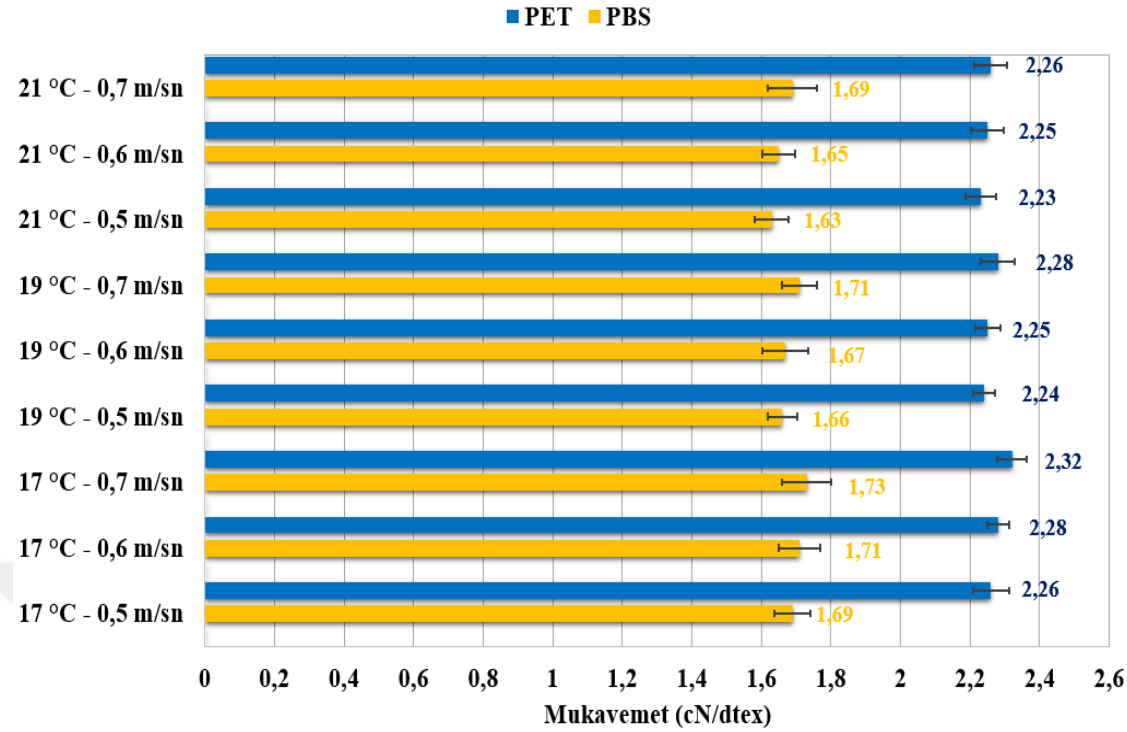
Deneme Kodu	Soğutma Şartları (°C – m/s)	Kopma Uzaması (%)	Kopma Mukavemeti (cN/dtex)
PET – Q1	17 – 0,5	148,93 ± 4,58	2,26 ± 0,051
PET – Q2	17 – 0,6	143,91 ± 5,09	2,28 ± 0,040
PET – Q3	17 – 0,7	140,63 ± 4,53	2,32 ± 0,043
PET – Q4	19 – 0,5	151,82 ± 5,15	2,24 ± 0,037
PET – Q5	19 – 0,6	146,45 ± 6,06	2,25 ± 0,045
PET – Q6	19 – 0,7	142,16 ± 5,26	2,28 ± 0,049
PET – Q7	21 – 0,5	152,43 ± 5,04	2,23 ± 0,047
PET – Q8	21 – 0,6	147,85 ± 4,59	2,25 ± 0,054
PET – Q9	21 – 0,7	143,27 ± 4,64	2,26 ± 0,062



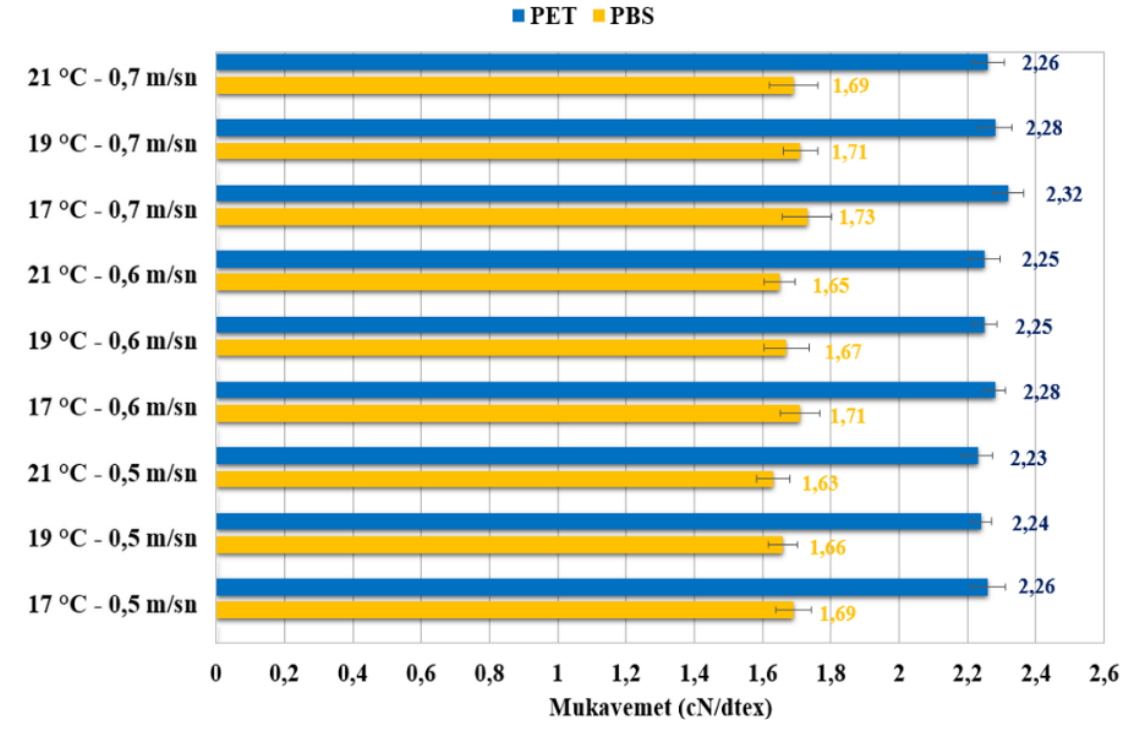
Şekil 4.19. Farklı soğutma havası denemelerinde üretilen PBS ve PET POY ipliklerine ait kopma uzaması grafikleri – 1



Şekil 4.20. Farklı soğutma havası denemelerinde üretilen PBS ve PET POY ipliklerine ait kopma uzaması grafikleri – 2



Şekil 4.21. Farklı soğutma havası denemelerinde üretilen PBS ve PET POY ipliklerine ait kopma mukavemeti grafikleri – 1



Şekil 4.22. Farklı soğutma havası denemelerinde üretilen PBS ve PET POY ipliklerine ait kopma mukavemeti grafikleri – 2

Kaynama çekme test sonuçları

Doktora tez çalışması kapsamında; farklı soğutma hava hızları ve sıcaklıkları uygulanarak üretilen PBS ve PET POY ipliklerinin kaynama çekme test sonuçları Çizelge 4.25 ve Çizelge 4.26'da verilmiştir.

Soğutma hava sıcaklığının sabit olduğu ve soğutma hava hızının artırıldığı denemelerde; PBS POY ipliklerin kaynama çekmesi değerlerinde %10 ile %20 arasında azalma hesaplanırken, PET POY ipliklerin kaynama çekmesi değerlerinde ise yaklaşık %3'lük azalma gözlemlenmiştir. Soğutma hava hızının sabit tutulduğu ve soğutma hava sıcaklığının arttırıldığı denemelerde ise; PBS POY ipliklerinin kaynama çekmesi değerlerinde %29 ile %43 arasında artış görülürken, PET POY ipliklerde ise %2 ile %5 arasında artış görülmüştür.

PBS ve PET polimerlerinin termal özelliklerindeki farklılıktan dolayı, PBS POY ipliklerine 80 °C'de ve PET POY ipliklerine 190 °C'de kaynama çekme testleri uygulanmıştır. Bundan dolayı, PET ve PBS POY ipliklerinin kaynama çekmesi performansı açısından karşılaştırılmasının anlamlı olmayacağı düşünülmektedir.

Çizelge 4.25. Farklı soğutma havası parametreleri ile üretilen PBS ipliklerinin kaynama çekme test sonuçları

Deneme Kodu	Soğutma Hava Sıcaklığı (°C)	Soğutma Hava Hızı (m/s)	Kaynama Çekmesi (%)
PBS – Q1	17	0,5	6,9 ± 0,5
PBS – Q2	17	0,6	6,7 ± 0,6
PBS – Q3	17	0,7	6,2 ± 0,6
PBS – Q4	19	0,5	7,7 ± 0,8
PBS – Q5	19	0,6	7,2 ± 0,7
PBS – Q6	19	0,7	6,9 ± 0,4
PBS – Q7	21	0,5	9,9 ± 0,8
PBS – Q8	21	0,6	9,5 ± 0,9
PBS – Q9	21	0,7	8,0 ± 0,8

Çizelge 4.26. Farklı soğutma havası parametreleri ile üretilen PET POY ipliklerinin kaynama çekme test sonuçları

Deneme Kodu	Soğutma Hava Sıcaklığı (°C)	Soğutma Hava Hızı (m/s)	Kaynama Çekmesi (%)
PET – Q1	17	0,5	64,5 ± 1,1
PET – Q2	17	0,6	63,6 ± 1,3
PET – Q3	17	0,7	62,3 ± 1,3
PET – Q4	19	0,5	65,1 ± 1,2
PET – Q5	19	0,6	64,4 ± 1,4
PET – Q6	19	0,7	63,6 ± 1,2
PET – Q7	21	0,5	65,8 ± 1,3
PET – Q8	21	0,6	65,6 ± 1,1
PET – Q9	21	0,7	65,6 ± 1,4

Düzgünsüzlük testi sonuçları

Doktora tez çalışması kapsamında; farklı soğutma hava hızları ve hava sıcaklıkları uygulanarak üretilen PBS ve PET POY ipliklerinin düzgünsüzlük testleri yapılmış ve test sonuçları Çizelge 4.27 ve Çizelge 4.28'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında; PBS ve PET POY ipliklerinin soğutma hava parametresi değişimlerinin düzgünsüzlük özelliğine etkisi değerlendirilmiştir.

PBS ve PET hammaddelerinden farklı soğutma hava hızları ile üretilen POY ipliklerin düzgünsüzlük testi sonuçları değerlendirildiğinde; soğutma hava hızının artması ile PBS POY ipliğinin düzgünsüzlük değerinde %10'luk artış ve PET POY ipliğin ise %23'e varan artış görülmüştür. Diğer taraftan, soğutma hava sıcaklığının artması ile birlikte, her iki polimerden üretilen POY ipliklerin düzgünsüzlük değerlerinde PBS için %15'lik ve PET için % 23'lük azalma gözlemlenmiştir.

PBS ve PET POY ipliklerinin düzgünsüzlük değerleri arasında bir değerlendirme yapılırsa, PBS POY ipliklerin PET POY ipliklerine göre %50 oranında daha olumsuz değerlere sahip olduğu görülmüştür. PBS POY ipliklerinin daha iyi bir düzgünsüzlük değerine sahip olması için tez kapsamında tercih edilen parametrelerden daha farklı parametreler ile denemeler yapılabilir. Bildiği üzere, soğutma hava hızı ipliklerin

düzgünsüzlük değerini doğrudan etkilemektedir. Soğutma hava hızının azaltılması ile birlikte poliester ipliklerinin düzgünsüzlük değerlerinde azalmalar meydana gelmesi gerektiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.27. Farklı soğutma havası parametreleri ile üretilen PBS POY ipliklerinin düzgünsüzlük test sonuçları

Deneme Kodu	Soğutma Hava Sıcaklığı(°C)	Soğutma Hava Hızı (m/s)	Düzgünsüzlük (%CVm)
PBS – Q1	17	0,5	1,90 ± 0,11
PBS – Q2	17	0,6	1,98 ± 0,10
PBS – Q3	17	0,7	2,09 ± 0,17
PBS – Q4	19	0,5	1,77 ± 0,14
PBS – Q5	19	0,6	1,82 ± 0,15
PBS – Q6	19	0,7	1,80 ± 0,14
PBS – Q7	21	0,5	1,72 ± 0,10
PBS – Q8	21	0,6	1,79 ± 0,12
PBS – Q9	21	0,7	1,77 ± 0,14

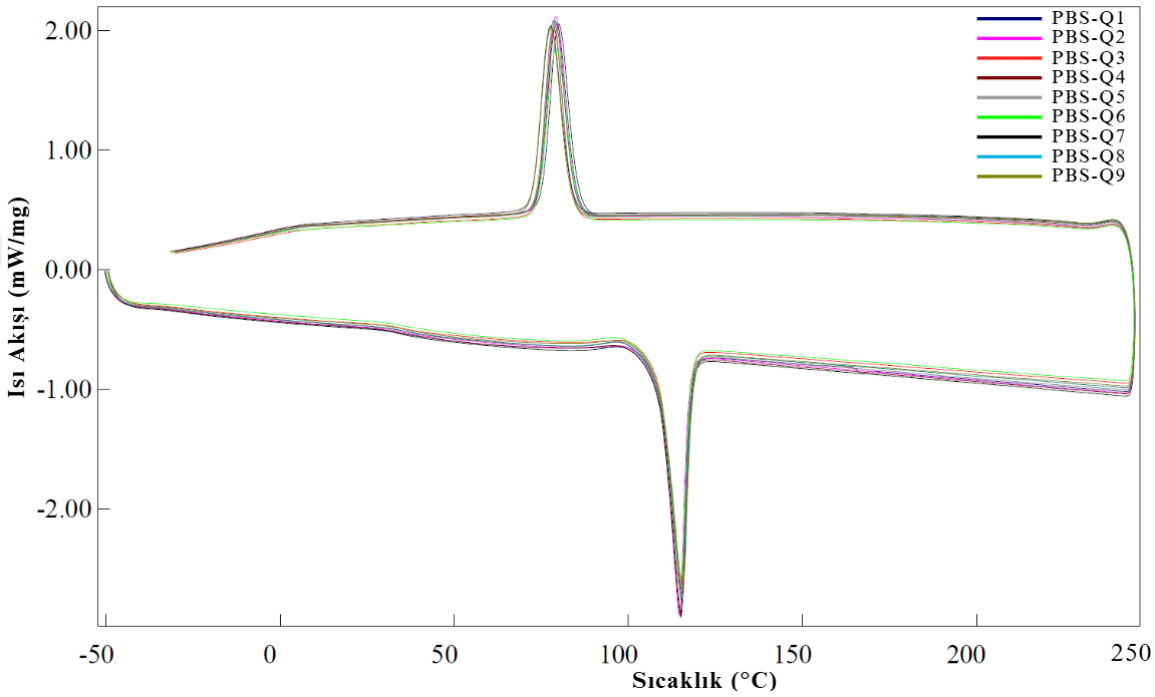
Çizelge 4.28. Farklı soğutma havası parametreleri ile üretilen PET POY ipliklerinin düzgünsüzlük test sonuçları

Deneme Kodu	Soğutma Hava Sıcaklığı (°C)	Soğutma Hava Hızı (m/s)	Düzgünsüzlük (%CVm)
PET – Q1	17	0,5	1,40 ± 0,10
PET – Q2	17	0,6	1,44 ± 0,07
PET – Q3	17	0,7	1,46 ± 0,07
PET – Q4	19	0,5	1,22 ± 0,06
PET – Q5	19	0,6	1,32 ± 0,07
PET – Q6	19	0,7	1,39 ± 0,10
PET – Q7	21	0,5	1,08 ± 0,09
PET – Q8	21	0,6	1,33 ± 0,08
PET – Q9	21	0,7	1,25 ± 0,09

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre analiz sonuçları

Doktora tez çalışması kapsamında; farklı iplik soğutma parametreleri ile üretilen PBS ve PET POY ipliklerine DSC analizleri uygulanmış ve ipliklerin termal ve kristalinite

özellikleri incelenmiştir. Farklı soğutma parametreleri ile üretilen PBS POY ipliklerin DSC termogram(lar)ı Şekil 4.23'te verilmiştir. Toplamda 9 farklı soğutma parametresi ile üretilen PBS POY ipliklerin DSC grafikleri birbirine benzerlikler göstermesine rağmen; yapılan hesaplamalar neticesinde termal ve kristalinite özelliklerinde farklılıklar belirlenmiştir.



Şekil 4.23. Farklı soğutma şartlarında üretilen PBS POY ipliklerin DSC termogramları

Çizelge 4.29'da yer alan DSC analiz sonuçları incelendiğinde; iplik soğutma bölgesindeki hava sıcaklıklarının ve hava hızlarının değiştirilmesi ile üretilen PBS POY ipliklerinin 115 °C civarında bir erime sıcaklığına sahip olduğu ve soğutma bölgesindeki parametre değişimlerinin PBS POY ipliklerin erime sıcaklığına net ve anlamlı bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Diğer taraftan, soğutma hava sıcaklığının ve/veya hızının değiştirilmesi sonucunda; PBS POY ipliklerin kristalleşme sıcaklıklarında anlamlı bir değişim olmadığı tespit edilirken, PBS POY ipliklerin kristalleşme sıcaklığı 78 – 80 °C aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Soğutma hava sıcaklığının sabit tutulup hava hızının artırılması ile üretilen PBS POY ipliklerin erime ve kritalleşme entalpilerinde benzer oranlarda azalmalar görülmüştür.

Soğuma hava sıcaklığının 17 °C veya 19 °C'de sabit tutulduğu ve soğutma hava hızının 0,5 m/s'den 0,7 m/s'ye çıkartıldığı denemelerde; PBS POY ipliklerin erime entalpi değerlerinde yaklaşık %7'lik azalma gözlemlenmiştir. Soğutma hava sıcaklığının 21 °C'de sabit tutularak hava hızının artırıldığı denemelerde ise; PBS POY ipliklerin erime entalpi değerinde yaklaşık %2'lik azalma tespit edilmiştir.

Soğuma hava sıcaklığının 17 °C veya 19 °C'de sabit tutulduğu ve soğutma hava hızının 0,5 m/s'den 0,7 m/s'ye çıkartıldığı denemelerde; PBS POY ipliklerin kristalleşme entalpi değerlerinde yaklaşık %8'lik azalma gözlemlenmiştir. Soğutma hava sıcaklığının 21 °C'de sabit tutularak hava hızının artırıldığı denemelerde ise; PBS POY ipliklerin kristalleşme entalpi değerinde yaklaşık %2'lik azalma tespit edilmiştir.

Soğutma hava sıcaklığının 17 °C veya 19 °C'de sabit tutulduğu ve hava hızının artırıldığı denemelerde; PBS POY ipliklerin kristalinitesinin yaklaşık %7 azaldığı hesaplanmıştır. Soğutma hava sıcaklığının 21 °C'de sabit tutularak hava hızının artırıldığı denemelerde ise; PBS POY ipliklerin kristalinite derecesi yaklaşık %2 azaldığı hesaplanmıştır.

Soğutma hava hızının sabit tutulduğu ve hava sıcaklığının artırıldığı denemelerde; PBS POY ipliklerin erime ve kristalleşme sıcaklığında anlamlı değişimlerin olmadığı gözlemlenmiştir. Artan hava sıcaklığı nedeni ile PBS POY ipliklerin erime ve kristalleşme entalpilerinde artışlar tespit edilmiştir.

Soğuma hava hızının 0,5 m/s'de sabit tutulduğu ve soğutma hava sıcaklığının 17 °C'den 21 °C'ye çıkartıldığı denemelerde; PBS POY ipliklerin erime entalpi değerinde yaklaşık %4'lük artış hesaplanırken, kristalleşme entalpisinde %3'lük artış gözlemlenmiştir. Soğuma hava hızının 0,6 m/s'de sabit tutulduğu ve soğutma hava sıcaklığının 17 °C'den 21 °C'ye çıkartıldığı denemelerde; PBS POY ipliklerin erime entalpi değerinde yaklaşık %6'lık artış hesaplanırken, kristalleşme entalpisinde %5'lik artış gözlemlenmiştir. Soğuma hava hızının 0,7 m/s'de sabit tutulduğu ve soğutma hava sıcaklığının 17 °C'den 21 °C'ye çıkartıldığı denemelerde; PBS POY ipliklerin erime ve kristalleşme entalpisi değerlerinde %9'luk artış gözlemlenmiştir.

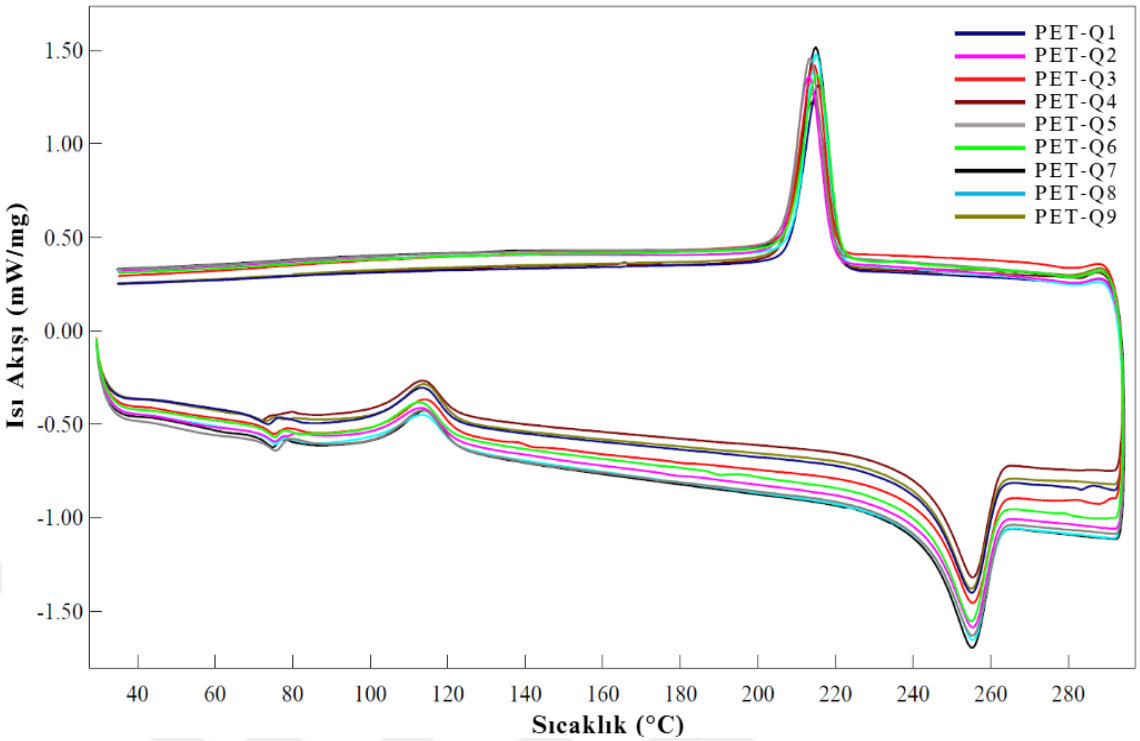
Soğutma hava hızının 0,5 m/s'de sabit tutulduğu ve soğutma hava sıcaklığının 17 °C'den 21 °C'ye çıkartıldığı denemelerde; PBS POY ipliklerin kristalinite oranlarının %4 arttığı hesaplanmıştır. Ayrıca, soğutma hava hızının 0,6 m/s'de sabit tutulduğu ve soğutma hava sıcaklığının 17 °C'den 21 °C'ye çıkartıldığı denemelerde; PBS POY ipliklerin kristalinite oranlarının yaklaşık %6 arttığı hesaplanmıştır. Son olarak, soğutma hava hızının 0,7 m/s'de sabit tutulduğu ve soğutma hava sıcaklığının 17 °C'den 21 °C'ye çıkartıldığı denemelerde ise; PBS POY ipliklerin kristalinite oranlarının %9 arttığı hesaplanmıştır.

Çizelge 4.29. Farklı soğutma şartlarında üretilen PBS POY ipliklerin DSC sonuçları

Deneme Kodu	Soğutma Hava Hızı ve Sıcaklığı	T_m (°C)	ΔH_m (mJ/mg)	T_c (°C)	ΔH_c (mJ/mg)	X_c (%)
PBS – Q1	0,5 m/s – 17 °C	115,2	76,2	80,1	66,2	36,29
PBS – Q2	0,6 m/s – 17 °C	114,6	74,0	79,5	63,9	35,24
PBS – Q3	0,7 m/s – 17 °C	115,2	71,1	79,0	60,8	33,86
PBS – Q4	0,5 m/s – 19 °C	115,0	78,4	79,5	67,4	37,33
PBS – Q5	0,6 m/s – 19 °C	115,4	74,9	78,4	63,8	35,67
PBS – Q6	0,7 m/s – 19 °C	115,0	73,1	79,5	62,7	34,81
PBS – Q7	0,5 m/s – 21 °C	115,2	79,1	77,8	68,0	37,67
PBS – Q8	0,6 m/s – 21 °C	115,1	78,2	79,0	66,8	37,24
PBS – Q9	0,7 m/s – 21 °C	115,3	77,3	77,8	66,9	36,81

Farklı iplik soğutma parametreleri ile üretilen PET POY ipliklerinin DSC analiz termogram(lar)ı Şekil 4.24'de verilmiştir. Toplamda 9 farklı soğutma parametresi ile üretilen PET ipliklerinin DSC grafikleri üzerinden yapılan hesaplamalar neticesinde termal ve kristalinite özelliklerinde önemli farklılıklar belirlenmiştir.

Çizelge 4.30'da yer alan DSC sonuçları incelendiğinde; iplik soğutma bölgesindeki hava sıcaklıklarının ve hızlarının değiştirilmesi ile üretilen PET POY ipliklerinin 255 °C civarında bir erime sıcaklığına ve 71 – 73 °C aralığında bir camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu tespit edilmiştir. Soğutma hava parametrelerindeki değişimin, PET ipliklerinin erime ve camsı geçiş sıcaklıklarına net ve anlamlı bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. İlave olarak, PET POY ipliklerinin kristalleşme sıcaklıklarında (T_c) ve soğuk kristalleşme sıcaklıklarında (T_{cc}) da anlamlı bir değişim tespit edilememiştir.



Şekil 4.24. Farklı soğutma şartlarında üretilen PET POY ipliklerin DSC termogramları

PET POY ipliklerin kristalinite oranları incelendiğinde; soğutma hava sıcaklığının sabit tutulup soğutma hava hızının artırılması ile ipliklerin kristalinite oranlarında azalma belirlenmiştir. Soğutma hava sıcaklığının 17 °C'de sabit tutulup soğutma hava hızının 0,5 m/s'den 0,7 m/s'ye artırılması ile PET POY ipliklerin kristalinite oranının yaklaşık %8 azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca, soğutma hava sıcaklığının 19 °C'de sabit tutulup soğutma hava hızının 0,5 m/s'den 0,7 m/s'ye artırılması ile PET POY ipliklerin kristalinite oranının yaklaşık %4 azaldığı hesaplanmıştır. Son olarak, soğutma hava sıcaklığının 21 °C'de sabit tutularak soğutma hava hızının 0,5 m/s'den 0,7 m/s'ye artırıldığı çalışmalarda, PET POY ipliklerin kristalinite oranının yaklaşık %1 azaldığı hesaplanmıştır.

Soğutma hava hızındaki artışa rağmen hava sıcaklığının kademeli olarak artırılması nedeniyle kristalinite oranındaki değişim yüzdesel olarak azalmış ve neredeyse dengelenmiştir. Soğutma hava sıcaklığının 20 °C'nin üzerine çıkması ile soğutma hava hızının artması, ipliklerin kristalinite oranlarını denge noktasına yakınlaştırır ve ipliklerin kristalinite oranlarındaki azalma trendi ise sıfır noktasına indirgenir.

PET POY ipliklerin kristalinite oranları incelendiğinde; soğutma hava hızının sabit tutulup soğutma hava sıcaklığının artırılması ile ipliklerin kristalinite oranlarında artışlar gözlemlenmiştir. Soğutma hava hızının 0,5 m/s'de sabit tutularak soğutma hava sıcaklıklarının 17 °C'den 21 °C'ye artırıldığı çalışmalarda, PET POY ipliklerin kristalinite oranının yaklaşık %1 arttığı hesaplanmıştır. Ayrıca, soğutma hava hızının 0,7 m/s'de sabit tutularak soğutma hava sıcaklıklarının 17 °C'den 21 °C'ye artırıldığı çalışmalarda, PET POY ipliklerin kristalinite oranının yaklaşık %2 arttığı hesaplanmıştır. Son olarak, soğutma hızının 0,5 m/s'de sabit tutularak soğutma hava sıcaklıklarının 17 °C'den 21 °C'ye artırıldığı çalışmalarda, PET POY ipliklerin kristalinite oranının yaklaşık %9 arttığı hesaplanmıştır.

Soğutma hava sıcaklığının 20 °C'nin altında tutulması ile soğutma hava hızında değişim olsa da ipliklerin kristilanite oranlarında önemli değişimlerin olmadığı belirlenmiştir. Ancak; soğutma hava sıcaklığının 20 °C'nin üzerine çıkması ile soğutma hava hızındaki artış, PET POY ipliklerin kristalinite oranında önemli bir artışa neden olmuştur.

Çizelge 4.30. Farklı soğutma şartlarında üretilen PET POY ipliklerin DSC sonuçları

Deneme Kodu	Soğutma Hava Hızı ve Sıcaklığı	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (mJ/mg)	T_c (°C)	ΔH_c (mJ/mg)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (mJ/mg)	X_c (%)
PET-Q1	0,5 m/s–17 °C	72,0	255,5	48,5	215,4	51,6	113,9	15,2	23,79
PET-Q2	0,6 m/s–17 °C	72,3	255,7	48,3	213,8	47,8	116,9	15,4	23,50
PET-Q3	0,7 m/s–17 °C	72,5	255,4	47,2	214,4	48,8	118,1	16,6	21,86
PET-Q4	0,5 m/s–19 °C	71,3	254,8	52,0	215,5	52,5	117,0	18,4	24,00
PET-Q5	0,6 m/s–19 °C	71,5	255,4	49,4	213,8	50,4	113,3	16,0	23,86
PET-Q6	0,7 m/s–19 °C	72,1	254,8	48,7	214,4	48,3	113,5	16,4	23,07
PET-Q7	0,5 m/s–21 °C	71,7	255,5	49,6	214,9	50,1	111,0	15,8	24,14
PET-Q8	0,6 m/s–21 °C	70,8	255,3	48,4	215,3	49,1	112,7	14,9	23,93
PET-Q9	0,7 m/s–21 °C	72,6	255,1	49,6	215,4	50,6	115,1	16,3	23,79

Soğutma bölgesinde hava hızının artırılması sonucunda, filamentlerin daha hızlı soğuması gerçekleşmektedir. Hızlı soğuma işlemi nedeniyle, eriyik filamentlerin içyapısında karmaşık (amorf) bir yapıda bulunan polimer zincirlerinin düzenli yapı oluşturması zorlaşır ve kristalinite oranında azalmalar olabilir. Ayrıca, hızlı soğuma ile

amorf bölgelerin katılaşması hızlanır ve iplikteki moleküler zincirlerin gerilim altında daha az rahatlamasına neden olabilir. Bu durumda, polimer zincirleri uzamış ve belirli bir yönde hizalanarak iplikte yüksek oryantasyon oluşturur. Yüksek oryantasyon nedeni ile genellikle ipliğin kopma mukavemeti artarken kopma uzaması (elastikiyeti) azalır. Soğutma hava hızının artırılması sonucunda; poliester POY ipliklerin kristalinitesi ve kopma uzaması azalırken, oryantasyon derecesi ve kopma mukavemeti artmıştır.

Soğutma bölgesindeki hava sıcaklığının artırılması sonucunda eriyik filamentlerin soğuması daha yavaş olur. Eriyik halde amorf yapıda bulunan polimer zincirleri, yavaş soğuma ile daha fazla hareket etme kabiliyeti kazanır ve polimer zincirlerinin daha düzenli yapıya geçiş kolaylaşır. Bu durum, poliester POY ipliklerin kristalinite derecesinin artmasına neden olurken, oryantasyon derecesinin azalmasına neden olabilir. Daha yavaş soğuma, moleküler zincirlerin gevşemesi ve yeniden düzenlenmesi için daha fazla zaman sağlar. Zincirlerin rahatlaması, iplikteki oryantasyon derecesinin azalmasına neden olabilir. Düşük oryantasyon, ipliğin mukavemetini azaltırken elastikiyetini ve uzama kabiliyetini artırabilir.

4.4.3. Sarım Hızı Denemelerinde Üretilen POY İpliklerinin Test ve Analiz Sonuçları

Tez çalışması kapsamında; farklı sarım hızları uygulanarak PBS ve PET POY iplik üretimi için 2500 m/dk sarım hızından başlayarak 3000 m/dk sarım hızına kadar toplamda 6'şar adet deneme gerçekleştirilmiştir. PBS ve PET POY ipliklerine mekanik, termal, kristalin yapı ve fiziksel özellikleri açısından test ve analizler başarıyla uygulanmıştır. Elde edilen veriler ışığında, hem sarım hızındaki değişimlerin hem de polimer farklılığının iplik özelliklerine etkisini anlamak ve yorumlamak için gerekli karşılaştırma işlemleri yapılmıştır.

Çekme testi sonuçları

Farklı sarım hızları ile üretilen PBS ve PET POY ipliklerine ait çekme testi sonuçları Çizelge 4.31 ve Çizelge 4.32'de verilmiştir. PBS POY ipliklerine uygulanan çekme testi sonuçlarına göre; sarım hızlarının artması ile birlikte PBS POY ipliklerinin kopma

uzamasında %16'lık azalma gözlemlenirken, kopma mukavemetinde ise %15'lik artış gözlemlenmiştir (Şekil 4.25 ve Şekil 4.26).

PET POY ipliklerine uygulanan çekme testi sonuçlarında ise; sarım hızlarının artması ile birlikte PET POY ipliklerin kopma uzaması değerlerinde %19'luk azalma görülürken, kopma mukavemeti değerlerinde ise %11'lik artış olduğu görülmüştür. Sarım hızının 2900 ve 3000 m/dk seviyesine yükseltilmesi ile PET POY ipliklerin kopma uzaması değeri azalarak %150'nin altına inerken kopma mukavemet değeri ise yaklaşık 2,30 cN/dtex seviyesine ulaşmıştır. PET polimerinin sahip olduğu üstün mekanik ve fiziksel özellikler nedeniyle PET POY iplikleri de üstün kopma mukavemeti performansı sergilemektedir.

Çizelge 4.31. Farklı sarım hızları ile üretilen PBS POY ipliklerinin çekme testi sonuçları

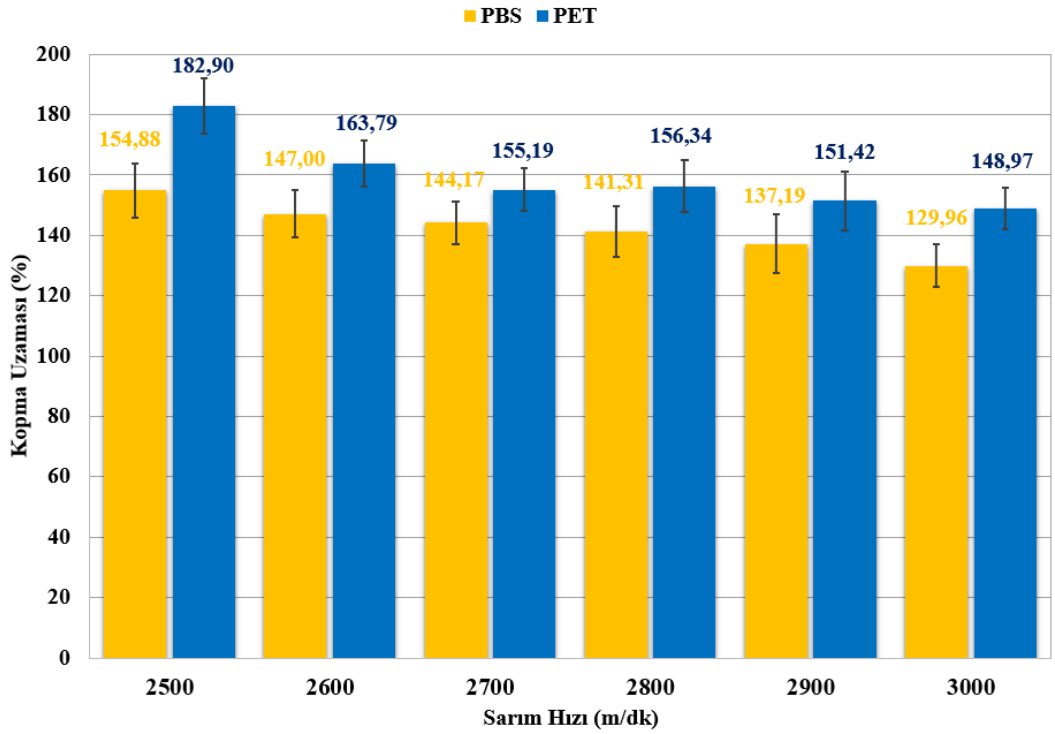
Deneme Kodu	Sarım Hızı (m/dk)	Kopma Uzaması (%)	Kopma Mukavemeti (cN/dtex)
PBS – H1	2500	154,88 ± 7,63	1,55 ± 0,80
PBS – H2	2600	147,00 ± 8,44	1,60 ± 0,076
PBS – H3	2700	144,17 ± 7,97	1,63 ± 0,055
PBS – H4	2800	141,31 ± 9,67	1,67 ± 0,054
PBS – H5	2900	137,19 ± 7,48	1,71 ± 0,064
PBS – H6	3000	129,96 ± 7,53	1,78 ± 0,050

Çizelge 4.32. Farklı sarım hızları ile üretilen PET POY ipliklerinin çekme testi sonuçları

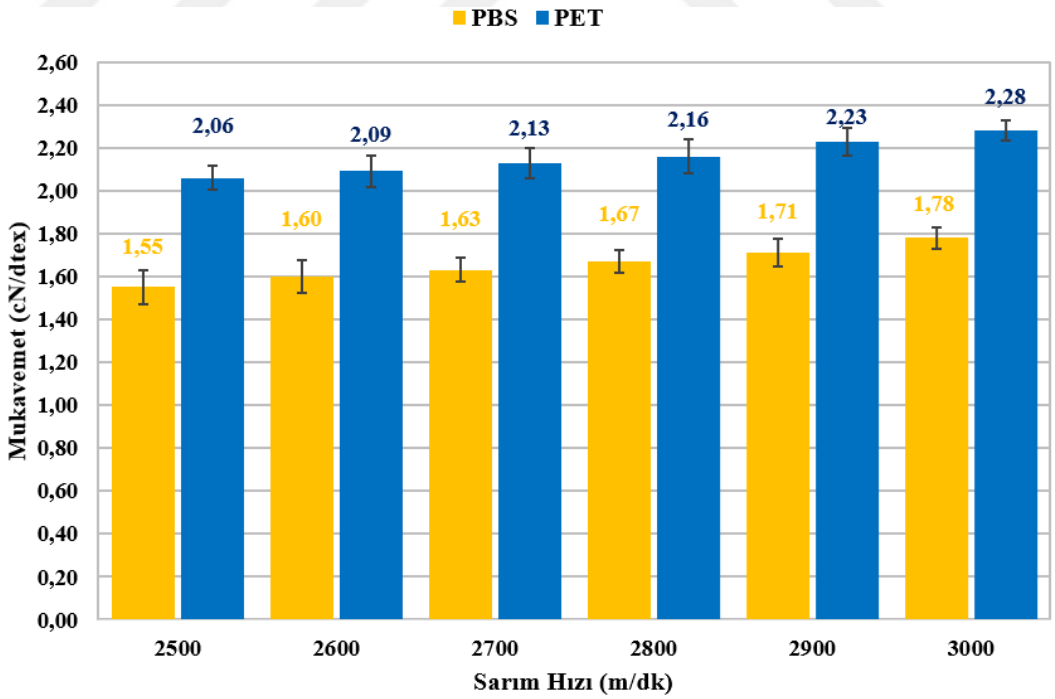
Deneme Kodu	Sarım Hızı (m/dk)	Kopma Uzaması (%)	Kopma Mukavemeti (cN/dtex)
PET – H1	2500	182,90 ± 4,44	2,06 ± 0,057
PET – H2	2600	163,79 ± 4,27	2,09 ± 0,074
PET – H3	2700	155,19 ± 6,08	2,13 ± 0,070
PET – H4	2800	156,34 ± 4,08	2,16 ± 0,077
PET – H5	2900	151,42 ± 5,05	2,23 ± 0,065
PET – H6	3000	148,97 ± 4,89	2,28 ± 0,047

Sarım hızının 2600, 2700 ve 2800 m/dk olarak değişmesine rağmen PBS ipliklerinin kopma uzamasında net bir değişim olmadığı ve ortalama %144 kopma uzamasına sahip olduğu gözlemlenmiştir. İlave olarak, sarım hızı 3000 m/dk olduğunda PBS POY ipliğin kopma uzamasının %130'a kadar azalmış ve kopma mukavemeti değeri ise yaklaşık 1,80 cN/dtex ile en yüksek seviyesine yükselmiştir. PBS POY ipliklerinin kopma mukavemetinde ise sarım hızının artması nedeniyle önemli iyileşmeler olduğu ve 2800 m/dk ve üzerindeki sarım hızları ile PBS POY ipliklerinin ortalama 1,70 cN/dtex kopma mukavemetine sahip olduğu belirlenmiştir. Yalancı büküm ve hava jetli tekstüre yöntemleri için kullanılan PET POY ipliklerinin minimum 1,80 cN/dtex kopma mukavemeti performansına sahip olması beklenmektedir. Bu sebeple, PBS POY ipliklerinin mukavemet değerini daha fazla artırmak için godetlere ısı verilerek ve/veya godetler arası çekim oranı artırılarak deneme üretimleri yapılabileceği değerlendirilmiştir. Böylece, PET POY ipliklerinin kopma mukavemeti performansına yakın veya benzer PBS POY iplik üretimi sağlanabilir. Kopma uzaması açısından; PBS POY iplikleri, standart PET POY ipliklerine oldukça benzer değerlere sahiptir.

Sarım hızı, poliester ipliklerin mekanik özelliklerini doğrudan etkileyen temel parametrelerden biridir. Yüksek hızlı sarım işlemi kaynaklı çekim (soğuk çekme) sonucunda polimer zincirleri lif ekseni boyunca hizalanarak oryante olur. Oryantasyonun ve kristalin bölge oranının artması ile sentetik ipliklerin özellikle kopma mukavemetinde iyileşmeler meydana gelir. Bu sebeple; daha yüksek sarım hızı ile üretilen PBS ve PET POY ipliklerin de kopma mukavemetinde meydana gelen iyileşmeler de bu şekilde açıklanabilir. Diğer taraftan, poliester ipliklerin kopma uzaması değerinde ise azalmaların olması beklenir. Filamentlerin içyapısında artan düzenli yapı oranı nedeniyle iplik esneklik özelliğini kaybetmeye başlar ve elastikliği azalır. Sarım hızında 100 m/dk'lık artışlar yapılması nedeniyle PBS ve PET POY ipliklerinin kopma uzaması ve kopma mukavemeti gibi mekanik özelliklerde birbirine yakın oranlarda değişimlerin meydana geldiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.25. Farklı sarım hızları ile üretilen PBS ve PET POY ipliklerinin kopma uzaması grafikleri



Şekil 4.26. Farklı sarım hızları ile üretilen PBS ve PET POY ipliklerinin kopma mukavemeti grafikleri

Kaynama çekme test sonuçları

Doktora tez çalışması kapsamında; farklı sarım hızları ile üretilen PBS ve PET POY ipliklerinin kaynama çekme test sonuçları Çizelge 4.33 ve Çizelge 4.34'de gösterilmektedir. Sarım ünitesinde sarım hızının artması ile birlikte; PET POY ipliklerinin kaynama çekmesi değerinde yaklaşık %5 oranında azalma görülürken, PBS POY ipliklerinde ise yaklaşık %17 oranında azalma gözlemlenmiştir.

Sarım hızının artması ile birlikte polimer filamentlerinin iç yapısındaki polimer zincirlerinin yönelimi artarak oryantasyon ve kristalinite oranları yükselmektedir. Oryantasyon ve kristalinite oranı daha yüksek poliester ipliklerinin mukavemet değerlerinde artışlar gözlemlenirken, kopma uzaması ve kaynama çekmesi gibi özelliklerinde ise azalmalar görülmektedir. Kopma mukavemeti değeri yüksek, ancak kaynama çekmesi ve kopma uzaması değerleri daha düşük bir poliester iplik üretilmesi amacıyla sarım hızlarının artırılması ve/veya godetlerin dönüş hızları arasında farklılık oluşturularak ipliklere sıcak germe-çekme işlemi uygulanması gerektiği anlaşılmıştır.

PBS ve PET polimerlerinin termal özelliklerindeki farklılıktan dolayı, PBS POY ipliklerine 80 °C'de ve PET POY ipliklerine 190 °C'de kaynama çekme testleri uygulanmıştır. Bundan dolayı, PET ve PBS POY ipliklerinin kaynama çekmesi performansı açısından karşılaştırılmasının anlamlı olmayacağı düşünülmektedir.

Çizelge 4.33. Farklı sarım hızları ile üretilen PBS POY ipliklerinin kaynama çekme test sonuçları

Deneme Kodu	Sarım Hızı (m/dk)	Kaynama Çekmesi (%)
PBS – H1	2500	8,1 ± 0,8
PBS – H2	2600	7,7 ± 0,6
PBS – H3	2700	7,8 ± 0,9
PBS – H4	2800	7,4 ± 0,7
PBS – H5	2900	7,2 ± 0,6
PBS – H6	3000	6,7 ± 0,8

Çizelge 4.34. Farklı sarım hızları ile üretilen PBS POY ipliklerinin kaynama çekme test sonuçları

Deneme Kodu	Sarım Hızı (m/dk)	Kaynama Çekmesi (%)
PET – H1	2500	66,1 ± 1,8
PET – H2	2600	65,6 ± 1,9
PET – H3	2700	64,8 ± 1,5
PET – H4	2800	63,6 ± 1,4
PET – H5	2900	64,4 ± 1,8
PET – H6	3000	62,9 ± 1,7

Düzgünsüzlük testi sonuçları

Doktora tez çalışması kapsamında; farklı sarım hızları ile üretilen PBS ve PET POY ipliklerinin düzgünsüzlük testleri yapılarak sonuçlar Çizelge 4.35 ve Çizelge 4.36'da verilmiştir. PBS ve PET POY ipliklerin düzgünsüzlük test sonuçları değerlendirildiğinde; sarım hızlarının artması ile birlikte POY ipliklerin düzgünsüzlük değerlerinde azalmalar görülmüştür.

Sarım hızının toplamda 500 m/dk artması ile hem PBS POY ipliklerin düzgünsüzlük değeri yaklaşık %11 azalırken, PET POY ipliklerin düzgünsüzlük değeri %28 azalmıştır. PET ve PBS hammaddeleri ile 3000 m/dk'lık sarım hızında üretilen POY ipliklerinin en iyi düzgünsüzlük değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Böylece, sarım hızının artması ile POY ipliklerinin düzgünsüzlük değerleri doğrudan etkilediği ve azalttığı tespit edilmiştir.

Yüksek sarım hızı nedeniyle iplik boyunca daha dengeli bir çekim uygulandığından iplik yapısında daha düzgün bir yapı oluşmasını sağlar. Eriyik çekim yönteminde, yüksek sarım hızında gerilim sabit kalırsa, lif çapındaki dalgalanmalar azalır. Ayrıca, yüksek sarım hızlarında gerçekleştirilen ipliklerin üretimlerinde polimerin içyapısındaki zincirlerin oryantasyonunun artması sonucunda filament/iplik çapında ve yüzeyinde daha düzgün yapılar oluşur. Ancak, aşırı yüksek sarım hızlarında boyun verme olarak bilinen bir problem oluşabilir ve düzgünsüzlük artabilir.

Çizelge 4.35. Farklı sarım hızları ile üretilen PBS POY ipliklerin düzgünsüzlük test sonuçları

Deneme Kodu	Sarım Hızı (m/dk)	Düzgünsüzlük (%CVm)
PBS – H1	2500	1,97 ± 0,16
PBS – H2	2600	1,90 ± 0,12
PBS – H3	2700	1,89 ± 0,10
PBS – H4	2800	1,85 ± 0,11
PBS – H5	2900	1,82 ± 0,09
PBS – H6	3000	1,75 ± 0,13

Çizelge 4.36. Farklı sarım hızları ile üretilen PET POY ipliklerin düzgünsüzlük test sonuçları

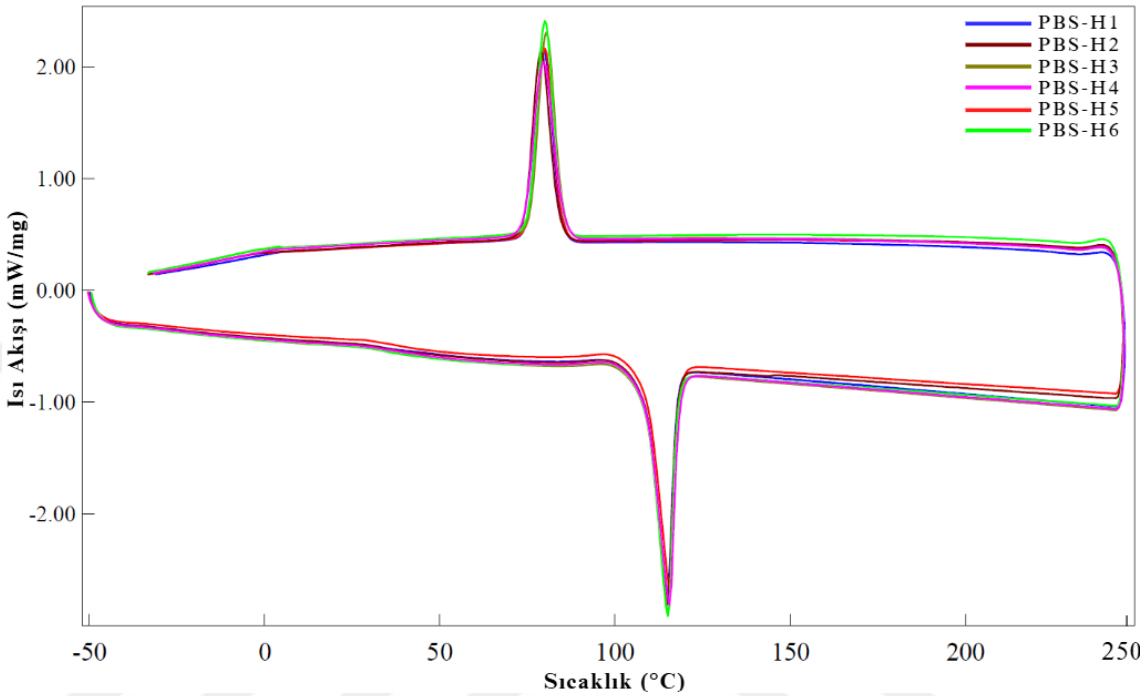
Deneme Kodu	Sarım Hızı (m/dk)	Düngünsüzlük (%CVm)
PET – H1	2500	1,07 ± 0,09
PET – H2	2600	1,00 ± 0,06
PET – H3	2700	0,94 ± 0,07
PET – H4	2800	1,00 ± 0,08
PET – H5	2900	0,90 ± 0,09
PET – H6	3000	0,77 ± 0,08

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre analiz sonuçları

Doktora tez çalışması kapsamında; farklı sarım hızları ile üretilen PBS ve PET POY ipliklerine DSC analizleri uygulanmış ve ipliklerin termal ve kristalinite özellikleri incelenmiştir. Farklı sarım hızları ile üretilen PBS POY ipliklerinin DSC analiz termogram(lar)ı Şekil 4.27'de verilmiştir. Toplamda 6 farklı sarım hızında üretilen PBS ipliklerinin DSC grafikleri birbirine oldukça benzerlikler gösterse de; yapılan hesaplamalar neticesinde termal ve kristalinite özelliklerinde önemli farklılıklar belirlenmiştir.

Çizelge 4.37'de yer alan DSC sonuçları incelendiğinde; farklı sarım hızları ile üretilen PBS POY ipliklerinin 115 °C civarında bir erime sıcaklığına ve 79 – 80 °C aralığında bir kristalleşme sıcaklığına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Sarım hızındaki değişimlerin PBS

POY ipliklerinin erime ve kristalleşme sıcaklıklarına etki etmediği tespit edilmiştir. Diğer taraftan, artan sarım hızları ile birlikte PBS ipliklerinin erime entalpisi ve kristalleşme entalpisi değerlerinde yaklaşık %15'lik artışların olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.27. Farklı sarım hızları ile üretilen PBS POY ipliklerinin DSC termogramları

Sarım hızının 100 m/dk'lık artışı ile birlikte PBS POY ipliklerinin kristalinite oranlarında belirli artışlar olduğu görülmüştür. Ayrıca, sarım hızlarının 3000 m/dk'ya (PBS-H6) ulaşması ile polimerin düzenli yapıya geçişi hızlanmış ve en yüksek kristalinite oranına (yaklaşık %38) sahip olan PBS POY iplikleri üretilebilmiştir. 2500 m/dk'lık sarım hızında üretilen PBS ipliğinin (PBS-H1) ise yaklaşık %33'lük kristalinite oranı ile en düşük kristaliniteye sahip PBS POY iplik olduğu belirlenmiştir. PBS POY ipliklerinin üretilmesi esnasında sarım hızında yapılan değişimler; çalışma sıcaklığı ve soğutma hava parametreleri yapılan değişimlere göre PBS POY ipliklerinin kristalinite oranlarını daha fazla etkilemiştir.

Sarım hızı arttıkça, iplikler daha yüksek bir gerilim altında kalarak polimerin içyapısındaki zincirlerde hizalanma (oryantasyon) ve kristalleşme eğilimi artmaktadır. Ayrıca, sarım hızının artması ile ipliklerin soğutma bölgesinden geçişi daha hızlı olduğu

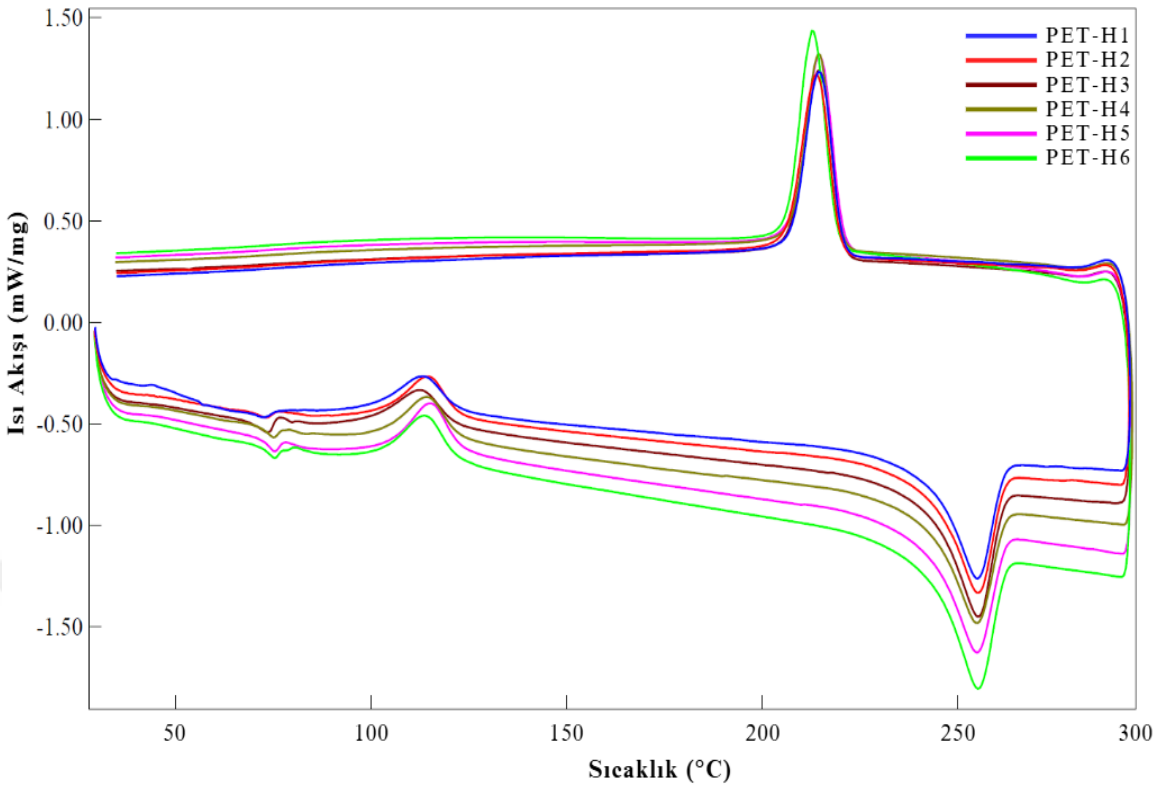
için iplikler nispeten daha sıcak bir yapıya sahiptir. Böylece, polimer zincirlerinin düzenli yapıya geçebilmesi için daha fazla süresi olmaktadır. İpliklerin sarım hızı artmasına rağmen incelmemesi (iplik numarasının azalmaması) ve sabit kalması amacıyla dozaj pompası devirleri orantılı artırılarak ipliklerin inceliği sabit tutulmuştur. Eğer dozaj pompası sabit tutulup artan sarım hızı nedeniyle ipliklerin daha ince olmasına izin verilirse; iplikler daha hızlı soğuyacağı için kristalinite artışı sınırlanacak ve hatta kristalinite oranında azalma eğilimi görülecektir.

Çizelge 4.37. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerinin DSC analiz sonuçları

Deneme Kodu	Sarım Hızı	T_m (°C)	ΔH_m (mJ/mg)	T_c (°C)	ΔH_c (mJ/mg)	X_c (%)
PBS – H1	2500 m/dk	115,0	69,7	79,8	60,6	33,19
PBS – H2	2600 m/dk	115,6	73,9	79,9	63,5	35,19
PBS – H3	2700 m/dk	115,6	77,1	79,2	66,8	36,71
PBS – H4	2800 m/dk	115,7	77,7	78,9	66,8	37,00
PBS – H5	2900 m/dk	115,0	78,4	79,5	67,4	37,33
PBS – H6	3000 m/dk	115,6	80,4	78,9	68,9	38,29

Farklı sarım hızları ile üretilen PET POY ipliklerinin DSC analiz termogram(lar)ı Şekil 4.28'de verilmiştir. Toplamda 6 farklı sarım hızında üretilen PET POY ipliklerinin DSC grafiklerinde gözlemlenen farklılıklar üzerinden yapılan hesaplamalar neticesinde; termal ve kristalinite özelliklerinde önemli farklılıklar belirlenmiştir.

Çizelge 4.38'de yer alan DSC sonuçları değerlendirildiğinde; farklı sarım hızları ile üretilen PET POY ipliklerinin ortalama 255 °C'lik bir erime sıcaklığına ve ortalama 72 °C'lik bir camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu gözlemlenirken, sarım hızındaki değişimlerin PET POY ipliklerinin erime ve camsı geçiş sıcaklıklarına etki etmediği tespit edilmiştir. İlave olarak, sarım hızındaki artışlar sonucunda PET POY ipliklerinin kristalleşme ve soğuk kristalleşme sıcaklık değerlerinde sırasıyla %1 ve %3'lük azalma olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.28. Farklı sarım hızları ile üretilen PET POY ipliklerinin DSC termogramları

PET POY ipliklerinin entalpi değerleri incelendiğinde; artan sarım hızları ile birlikte erime entalpisi değerinde yaklaşık %21'lik artış olduğu belirlenirken, kristalleşme entalpisi değerlerinde ise %10'luk artış olduğu belirlenmiştir. İlave olarak; 2900 m/dk'lık sarım hızı ile üretilen PET-H5 kodulu POY ipliği hariç, diğer PET POY ipliklerin ortalama 16,5 mJ/mg'lık soğuk kristalleşme entalpisi değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

PET POY iplik üretimleri sırasında sarım hızında yapılan 100 m/dk'lık artışlar sonucunda, PET POY ipliklerinin kristalinite oranlarınında önemli farklılıkların ve artışların olduğu hesaplanmıştır. Toplamda 500 m/dk'lık artış sonucunda; PET POY ipliğin kristalinitesi %35 oranında artarak %27 seviyesine ulaşmıştır. En önemli artış ise; %10'luk artış ile 2900 m/dk'lık sarım hızından 3000 m/dk'lık sarım hızına çıkıldığında gerçekleşmiştir.

Sarım hızı poliester ipliklerin mekanik ve kristalinite gibi birçok özelliğini doğrudan etki eden en kritik parametrelerden biridir. Artan sarım hızı ile poliester ipliklerin daha iyi bir kopma mukavemeti ve kristalinite değerlerine sahip olması beklenmektedir. Farklı sarım hızları ile üretilen PBS ve PET POY ipliklerinde, sarım hızının artması nedeni ile yapıdaki kristalinite oranı önemli ölçüde artmış ve en yüksek değerlerine ulaşmıştır. Artan sarım hızı ile filamentlerin uzunlamasına gerilmesine ve polimer zincirlerinin belirli bir yönde hizalanmasına (filament eksenine paralel) neden olmaktadır. Ayrıca, artan hizalanma ve oryantasyon nedeni ile kristal bölgelerin çekirdekleşmesi kolaylaşır ve bu durum, kristal bölgelerin büyümesini teşvik eder. Böylece, ipliklerin içyapısındaki kristalin bölgelerin oranı yükselir.

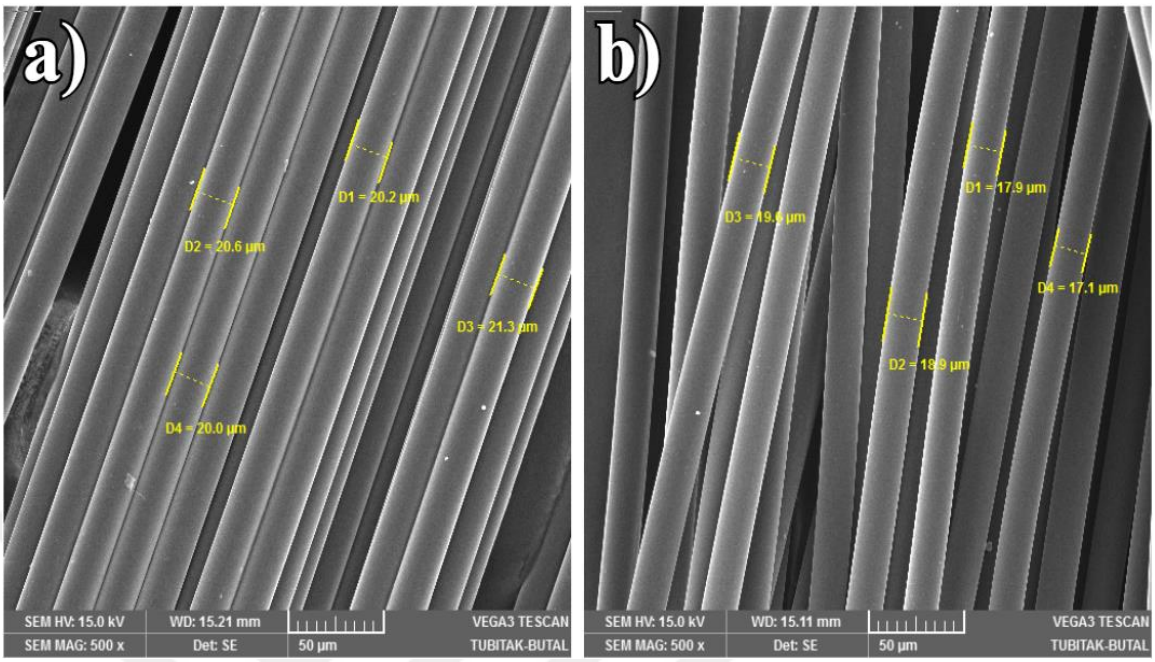
Çizelge 4.38. Farklı sarım hızları ile üretilen PET POY ipliklerinin DSC analiz sonuçları

Deneme Kodu	Sarım Hızı	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (mJ/mg)	T_c (°C)	ΔH_c (mJ/mg)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (mJ/mg)	X_c (%)
PET–H1	2500 m/dk	72,5	255,0	44,7	215,5	49,5	117,1	16,6	20,07
PET–H2	2600 m/dk	72,0	255,1	46,8	214,9	48,0	114,5	16,4	21,71
PET–H3	2700 m/dk	72,5	255,0	48,4	214,8	50,2	115,5	16,1	23,07
PET–H4	2800 m/dk	71,7	255,5	49,1	213,9	48,2	114,1	16,4	23,36
PET–H5	2900 m/dk	71,8	255,2	49,8	214,8	49,2	112,1	15,3	24,64
PET–H6	3000 m/dk	72,4	255,2	54,3	213,2	52,9	114,2	16,5	27,00

Taramalı Elektron Mikroskobu ile filament yüzeylerinin görüntülenmesi

Doktora tez çalışması kapsamında; 3000 m/dk'lık sarım hızı ile üretilen PBS ve PET POY ipliklerin filament yüzeyleri SEM cihazı (Şekil 4.29) kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, SEM'de yüzey incelemesi yapılan PBS ve PET POY iplikler için 4 farklı filament üzerinden çap ölçümleri yapılmıştır (Çizelge 4.39).

PBS ve PET POY ipliklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde; filamentlerin yan yüzeylerinin pürüzsüz ve düzgün yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, filamentlerin çap boyutlarının birbirleri ile benzer olduğu belirlenmiştir. Yapılan ölçümler neticesinde; PBS-H6 kodlu POY ipliklerinin filament çaplarının ortalama 20,5 µm olduğu ve PET-H6 kodulu POY ipliklerinin filament çaplarının ise ortalama 18,4 µm olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.29. PBS-H6 (a) ve PET-H6 (b) POY filamentlerinin SEM görüntüleri

Çizelge 4.39. PBS-H6 ve PET-H6 POY filamentlerinin çap ölçüm sonuçları

Deneme Kodu	Sarım Hızı (m/dk)	Filament Çapı (µm)
PBS-H6	3000	20,525 ± 0,574
PET-H6	3000	18,375 ± 1,100

4.4.4. PBS ve PET POY İpliklerin Depo Ömürlerinin Tespit Edilmesi

Doktora tez çalışmasında; çalışma sıcaklığı, soğutma hava hızı ve sıcaklığı ve sarım hızı çalışmaları kapsamında üretilen PBS ve PET POY ipliklerden, kristalinite oranı ve kopma mukavemeti yüksek ve kopma uzaması düşük 1'er adet iplik seçilmiştir.

Çizelge 4.40'da yer alan seçilmiş iplikler standart depolama koşullarında 1 yıl boyunca bekletilmiş ve ipliklere, 6. ve 12. aylarda iplik numarası tayini ve çekme testi uygulanmıştır.

Çizelge 4.40. Depolanması için seçilen PBS ve PET POY iplikleri ve üretim sonrası özellikleri

Deneme Kodu	İplik Numarası (dtex)	Kopma Uzaması (%)	Kopma Mukavemeti (cN/dtex)	Kristilanite Oranı (%)
PBS – S3	140 ± 1,0	134,14 ± 6,53	1,74 ± 0,053	36,38
PET – S2	141 ± 0,6	149,00 ± 4,20	2,30 ± 0,075	24,86
PBS – Q5	141 ± 1,0	137,19 ± 7,48	1,67 ± 0,064	35,67
PET – Q5	139 ± 1,2	146,45 ± 6,06	2,25 ± 0,045	23,86
PBS – H6	139 ± 0,7	129,96 ± 7,53	1,78 ± 0,054	38,29
PET – H6	139 ± 0,8	148,97 ± 4,89	2,28 ± 0,047	27,00

PBS ve PET POY ipliklerinin standart depolama koşullarında bekletildiği süreçte, 6. ve 12. aylarda gerçekleştirilen iplik numarası tayin sonuçları Çizelge 4.41'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; PBS ve PET POY ipliklerinin 6 ve 12 aylık depolama sürecinin iplik numaralarına herhangi olumsuz bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.41. PBS ve PET POY ipliklerinin depolama sürecinde iplik numarası değerleri

Deneme Kodu	İplik Numarası (dtex) (Üretim sonrası)	İplik Numarası (dtex) (6. ay)	İplik Numarası (dtex) (12. ay)
PBS – S3	140 ± 1,0	141 ± 1,1	140 ± 0,7
PET – S2	141 ± 0,6	140 ± 0,9	141 ± 1,0
PBS – Q5	141 ± 1,0	141 ± 0,7	139 ± 0,7
PET – Q5	139 ± 1,2	141 ± 0,7	139 ± 0,6
PBS – H6	139 ± 0,7	140 ± 0,9	139 ± 1,1
PET – H6	139 ± 0,8	141 ± 1,1	139 ± 0,8

Standart depo koşullarında bekletilen PBS ve PET POY ipliklerine 6. ve 12. aylarda 10 tekrarlı çekme testi uygulanmış ve ipliklerin kopma uzaması ve kopma mukavemeti sonuçları Çizelge 4.42 ve Çizelge 4.43'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında; PBS POY ve PET POY ipliklerin mekanik özelliklerinde önemli değişimler olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.42. PBS ve PET POY ipliklerinin depolama sürecinde kopma uzaması değerleri

Deneme Kodu	Kopma Uzaması (%) (Üretim sonrası)	Kopma Uzaması (%) (6. ay)	Kopma Uzaması (%) (12. ay)
PBS – S3	134,14 ± 6,53	131,24 ± 9,97	119,48 ± 10,47
PET – S2	149,00 ± 4,20	147,11 ± 6,31	144,17 ± 6,99
PBS – Q5	137,19 ± 7,48	134,42 ± 9,19	126,45 ± 10,42
PET – Q5	146,45 ± 6,06	144,48 ± 6,60	141,48 ± 7,73
PBS – H6	129,96 ± 7,53	128,10 ± 9,72	122,46 ± 10,56
PET – H6	148,97 ± 4,89	147,73 ± 5,72	145,17 ± 7,07

Çizelge 4.43. PBS ve PET POY ipliklerinin depolama sürecinde kopma mukavemeti değerleri

Deneme Kodu	Kopma Mukavemeti (cN/dtex) (Üretim sonrası)	Kopma Mukavemeti (cN/dtex) (6. ay)	Kopma Mukavemeti (cN/dtex) (12. ay)
PBS – S3	1,74 ± 0,053	1,71 ± 0,072	1,60 ± 0,118
PET – S2	2,30 ± 0,075	2,22 ± 0,086	2,17 ± 0,096
PBS – Q5	1,67 ± 0,064	1,64 ± 0,070	1,54 ± 0,122
PET – Q5	2,25 ± 0,045	2,20 ± 0,069	2,16 ± 0,074
PBS – H6	1,78 ± 0,054	1,75 ± 0,068	1,63 ± 0,114
PET – H6	2,28 ± 0,047	2,24 ± 0,059	2,20 ± 0,083

6 aylık depolama sürecinde; PBS POY ipliklerin kopma uzaması performansında yaklaşık %2'lik azalma gözlemlenirken, PBS POY ipliklerin kopma mukavemeti performansında da yaklaşık %2'lik azalma tespit edilmiştir. 12 aylık depolama sürecinde ise; PBS-S3 kodlu POY ipliğin kopma uzaması performansında yaklaşık %11'lik azalma, PBS-Q5 kodlu POY ipliğin kopma uzaması performansında yaklaşık %8'lik azalma ve PBS-H6 kodlu POY ipliğin kopma uzaması performansında yaklaşık %6'lık azalma hesaplanmıştır. 12 aylık depolama sürecinden sonra ise, PBS POY ipliklerin kopma mukavemeti performanslarında ortalama %8'lik kayıp tespit edilmiştir.

6 aylık depolama sürecinde; PET POY ipliklerin kopma uzaması performansında ortalama %1'lik azalma gözlemlenirken, PET POY ipliklerin kopma mukavemeti performansında da ortalama %2'lik azalma tespit edilmiştir. 12 aylık depolama sürecinde

ise; PET POY ipliklerin kopma uzaması performansında ortalama %3'lük azalma belirlenmiştir. PET POY ipliklerin 12 aylık depolama sürecinden sonra kopma mukavemeti performanslarında; PET-S2 kodlu POY ipliği için yaklaşık %6'lık azalma belirlenirken, PET-Q5 ve PET-H6 kodlu POY iplikleri için yaklaşık %4'lük azalma belirlenmiştir.

Depolama işlemindeki PBS ve PET POY ipliklerden daha yüksek kristilanite oranına sahip olan ipliklerin; kopma uzaması ve mukavemeti özelliklerinde depolama süreci kaynaklı azalmalar olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, daha düşük kristalinite oranına sahip olan ipliklere göre daha yüksek kristalinite oranına sahip PBS ve PET POY iplikleri depolama koşullarından daha az etkilendiği tespit edilmiştir. PET POY ipliklerine göre; PBS POY iplikleri daha yüksek kristalinite oranı içermesine rağmen, sahip oldukları biyobozunurluk özelliği nedeniyle depolama işleminden PET POY ipliklere göre daha fazla etkilenmiştir.

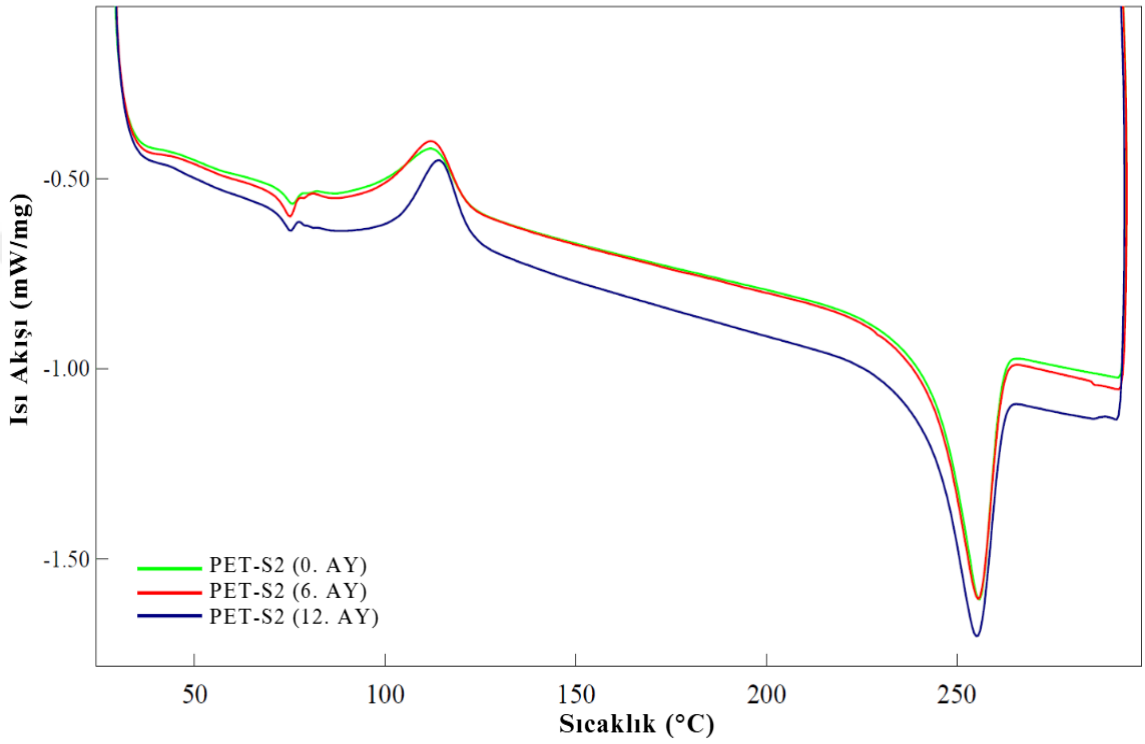
Depolama işlemi için seçilen PBS ve PET POY ipliklerine, 6. ve 12. aylarda DSC analizleri uygulanarak kristalin yapı değişimleri incelenmiştir. Elde edilen değerler Çizelge 4.44'te verilmiştir.

Çizelge 4.44. PBS ve PET POY ipliklerinin depolama sürecinde kristalinite oranları

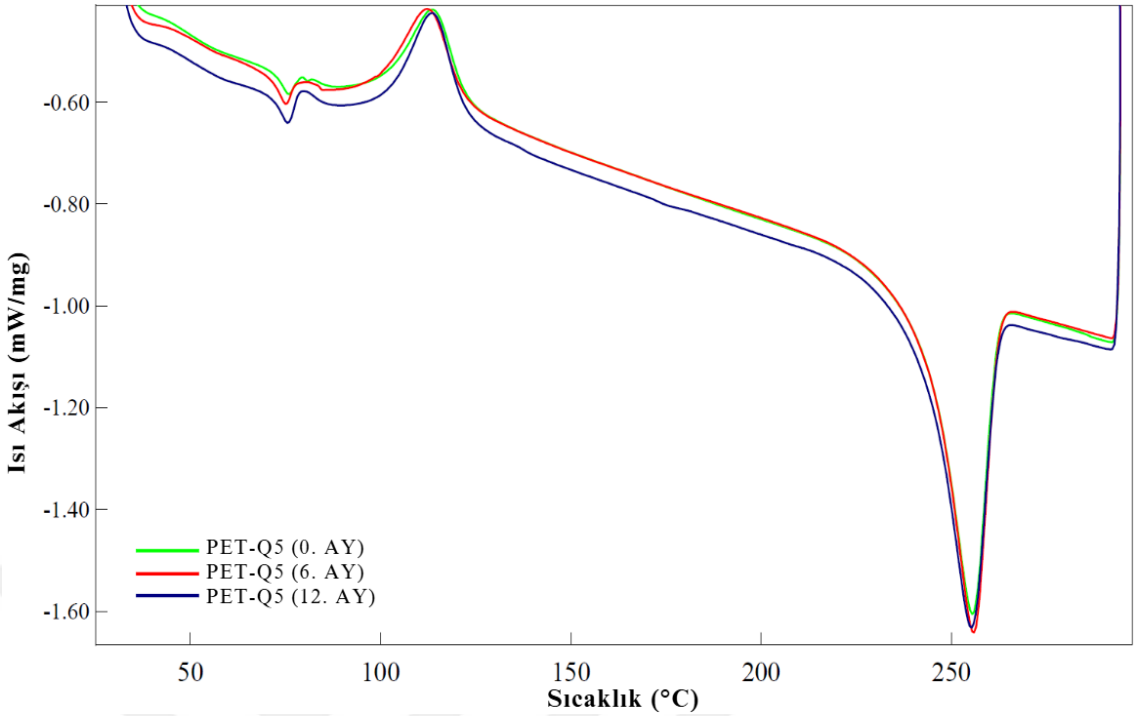
Deneme Kodu	Kristilanite Oranı (%) (Üretim sonrası)	Kristilanite Oranı (%) (6. ay)	Kristilanite Oranı (%) (12. ay)
PBS – S3	36,38	37,29	33,48
PET – S2	24,86	25,14	25,57
PBS – Q5	35,67	36,19	31,95
PET – Q5	23,86	24,86	25,21
PBS – H6	38,29	38,71	34,10
PET – H6	27,00	27,50	27,71

PET POY ipliklerin 6 aylık depolama sürecinde; PET-S2 kodlu PET POY ipliğin kristalinite oranında yaklaşık %1'lik artış, PET-Q5 kodlu PET POY ipliğin kristalinite oranında yaklaşık %4'lük artış ve PET-H6 kodlu PET POY ipliğin kristalinite oranında

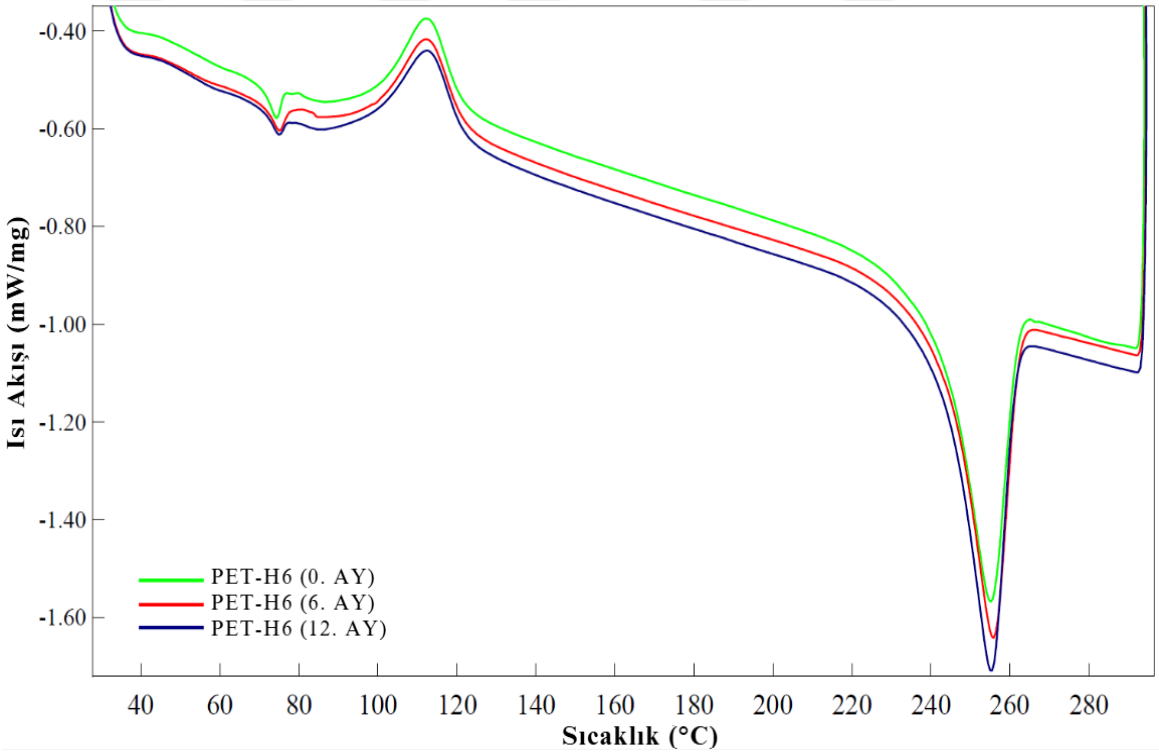
ise yaklaşık %2'lik artış belirlenmiştir. PET POY ipliklerin 12 aylık depolama sürecinde ise; PET-S2 kodlu PET POY ipliğin kristalinite oranında yaklaşık %3'lük artış, PET-Q5 kodlu PET POY ipliğin kristalinite oranında yaklaşık %6'lık artış ve PET-H6 kodlu PET POY ipliğin kristalinite oranında ise yaklaşık %3'lük artış belirlenmiştir (Şekil 4.29, Şekil 4.30 ve Şekil 4.31).



Şekil 4.30. PET-S2 kodlu POY ipliğin üretim sonrası, 6. ve 12. aylardaki DSC termogramları



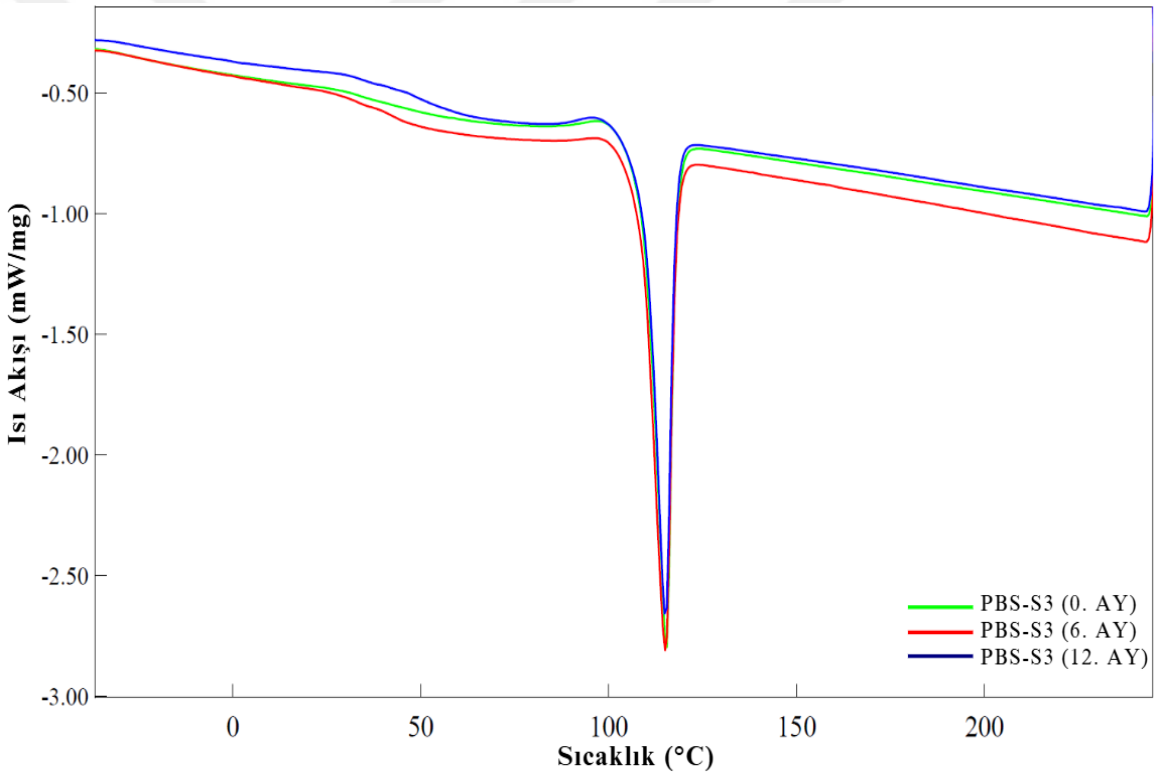
Şekil 4.31. PET-Q5 kodlu POY ipliğin üretim sonrası, 6. ve 12. aylardaki DSC termogramları



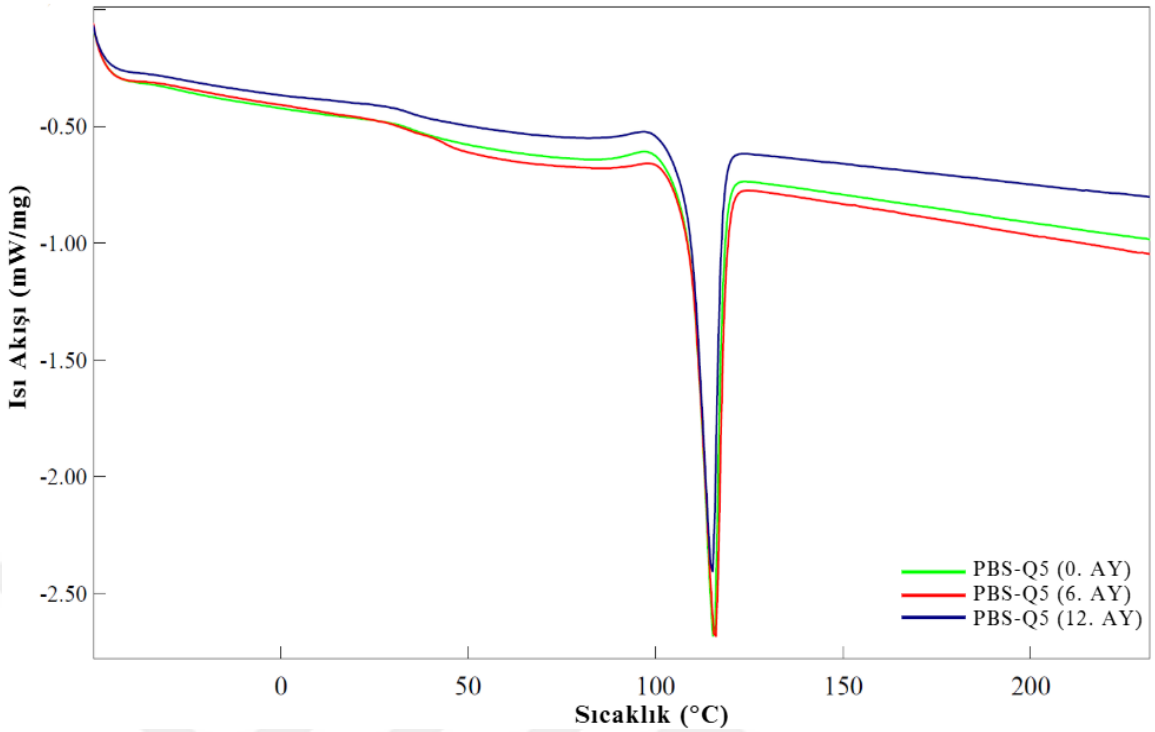
Şekil 4.32. PET-H6 kodlu POY ipliğin üretim sonrası, 6. ve 12. aylardaki DSC termogramları

PBS POY ipliklerin 6 aylık depolama sürecinde; PBS-S3 kodlu PBS POY ipliğin kristalinite oranında yaklaşık %3'lük artış, PBS-Q5 kodlu PBS POY ipliğin kristalinite oranında yaklaşık %2'lik artış ve PBS-H6 kodlu PBS POY ipliğin kristalinite oranında ise yaklaşık %1'lik artış hesaplanmıştır.

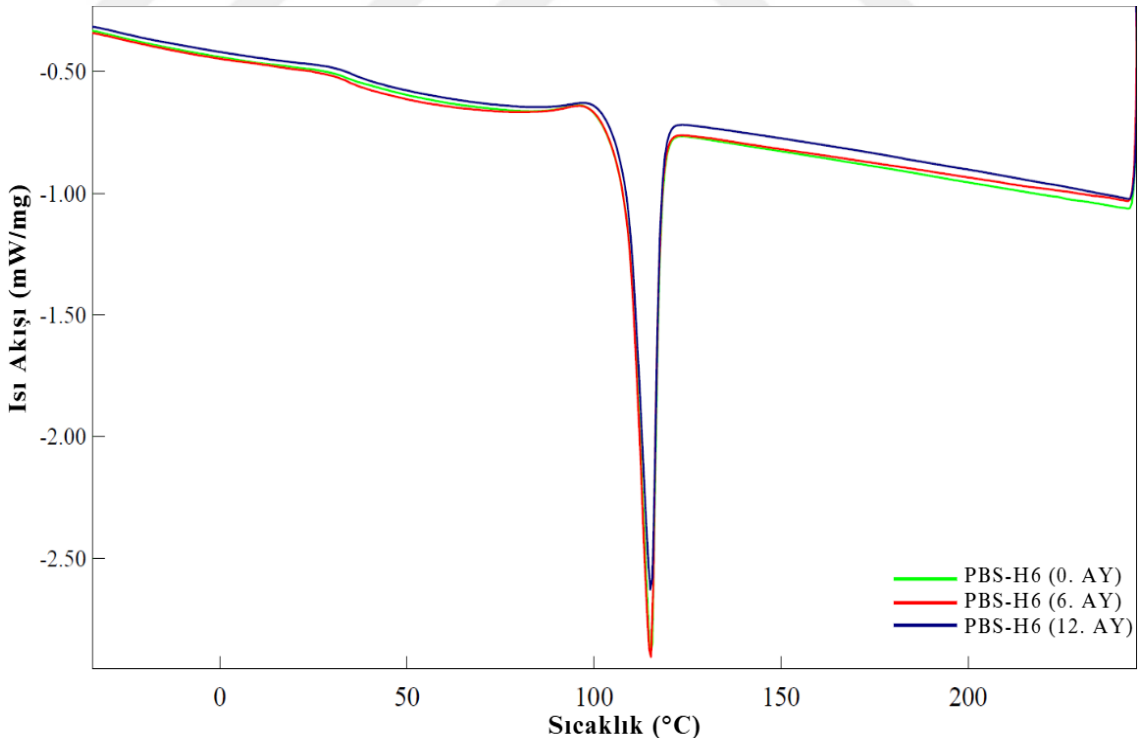
PBS POY ipliklerin 12 aylık depolama sürecinde ise, 6 aylık depolama sürecine kıyasla önemli azalmalar meydana gelmiştir (Şekil 4.32, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34). PBS-S3 kodlu PBS POY ipliğin kristalinite oranında yaklaşık %10'luk azalma, PBS-Q5 kodlu PBS POY ipliğin kristalinite oranında yaklaşık %12'lik azalma ve PBS-H6 kodlu PBS POY ipliğin kristalinite oranında ise yaklaşık %12'lik azalma hesaplanmıştır.



Şekil 4.33. PBS-S3 kodlu POY ipliğin üretim sonrası, 6. ve 12. aylardaki DSC termogramları



Şekil 4.34. PBS-Q5 kodlu POY ipliğin üretim sonrası, 6. ve 12. aylardaki DSC termogramları



Şekil 4.35. PBS-H6 kodlu POY ipliğin üretim sonrası, 6. ve 12. aylardaki DSC termogramları

Standart depolama koşullarında bekletilen PET POY ipliklerin kristalinite dereceleri zaman içerisinde artış eğilimi göstermiştir. Polimer zincirleri oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda dahi moleküler hareketlilik gösterebilir. Zamanla daha düzenli yani kristal yapı oluşturacak şekilde polimer zincirlerinin yeniden düzenlenmesi soğuk kristalizasyon olarak adlandırılmaktadır. İplik üretimi sırasında iplik içerisinde kalıntı (rezidüel) kalıntılar oluşur. Depolama sürecinde bu gerilmeler yavaş yavaş azalarak zincirler daha düzenli bir dizilim alır ve kristalinite artar.

PBS POY iplikleri için ilk 6 aylık depolama sürecinde benzer durumlar sonucunda kristalinitenin arttığı gözlemlenmiştir. Ancak, 12. ayda yapılan ölçümler neticesinde kristalinite derecesinde önemli oranda azalmalar olduğu gözlemlenmiştir. Bunun temel nedeninin, PBS polimerinin biyobozunur özelliğe sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sonuç olarak; PBS POY ipliklerinin standart depo koşullarında 6 aydan daha fazla bekletilmesi durumunda, ipliklerin içyapısında ve mekanik özelliklerinde önemli değişimler olmaktadır. Bu değişimler nedeniyle, PBS POY ipliklerinin mevcut özelliklerini kaybederek yalancı büküm tekstüre ve/veya hava jetli tekstüre işlemleri için elverişsiz hale geldiği düşünülmüştür. Diğer taraftan; PET POY iplikleri standart depo koşullarında 12 ay bekletildiğinde içyapı ve mekanik özelliklerinde değişimler olmasına rağmen, yalancı büküm tekstüre ve/veya hava jetli tekstüre işlemleri için yeterli mekanik özelliklerini korumaktadır.

5. SONUÇ

Doktora tez çalışması kapsamında; PBS biyopolimeri kullanılarak endüstriyel ölçekli eriyik çekim yöntemi ile POY kalitesinde iplik üretimleri gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, PBS biyopolimerine termal ve reolojik karakterizasyon çalışmaları yapılarak eriyik çekim yönteminde uygulanması planlanan parametrelerin sınırları çizilmiştir. DSC ve TGA analizleri ile PBS cipslerinin ekstrüder sıcaklıkları için minimum ve maksimum sınırlar 120 – 275 °C olarak belirlenmiştir. Ancak; MFI analizi sonucu göz önünde bulundurulduğunda, PBS için ekstrüder sıcaklıkları 200 – 250 °C olacak şekilde daraltılmıştır. Ayrıca, MFI analizi ile PBS biyopolimerinin erime sıcaklığından çok yüksek sıcaklıklarda, akış özellikleri açısından daha iyi ve verimli çalışabileceği tespit edilmiştir. PBS ve PET hammaddelerinin MFI analizlerinden elde edilen veriler ile viskozite tayinlerinden elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde; PBS biyopolimerinin yaklaşık 2 kat daha yüksek viskozite değerine sahip olması nedeniyle PET polimeri ile benzer şartlarda POY iplik üretimlerinin gerçekleştirilebileceği düşünülmüştür.

Poliester hammaddelerini eriyik çekim yönteminde kullanmadan önce cipslerin nem içeriğinin mutlaka 25 – 50 ppm aralığına düşürülmesi gerekir. PBS cipsi ile yapılan 7 farklı kurutma denemesi neticesinde; 80 °C'de 10 saatlik kurutma şartlarında PBS cipslerin nem içeriğinin 50 ppm'nin altına düştüğü ölçülmüştür. PET cipslerin 25 – 50 ppm aralığına düşürmek için 170 °C'de en az 4 saat kurutulması yeterlidir.

Endüstriyel ölçekli eriyik çekim makinesinin 3 farklı bölgesinde parametre değişiklikleri yapılarak 21 farklı PBS POY ipliği ve 20 farklı PET POY ipliği başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen ipliklerin tamamına iplik numarası tayini yapılarak, ipliklerin ortalama 140 dtex olduğu tespit edilmiştir. Optik mikroskop kullanılarak filament ipliklerin enine kesit görüntüleri alınmış ve ipliklerin 36 adet dairesel kesitli filamentlerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, bir iplikteki filamentlerin birbirine benzer çap değerlerine sahip olduğu yapılan ölçümler ile belirlenmiştir. PBS-H6 ve PET-H6 POY ipliklerine SEM analizi yapılarak filamentlerin yan yüzeylerinin pürüzsüz ve

düzgün yapıda olduğu gözlemlenmiştir. İlave olarak, SEM ile filament çap ölçümleri de yapılmış ve optik mikroskop ile elde edilen filament çap verileri doğrulamıştır.

Tekstil sektöründe, endüstriyel ölçekli makinelerde üretilen konvansiyonel PET POY ipliklere ortalama %0,40 spinfinish yağ verilerek, tekstüre, büküm, dokuma vb. tekstil proseslerinde filament kopuğu, iplik kopması, filamantasyon ve benzeri problemlerin yaşanmaması amaçlanmaktadır. Bu sebeple, PBS ve PET POY ipliklerine üretim esnasında spinfinish yağ verme işlemi uygulanmış ve yapılan ölçümler neticesinde PBS ve PET filamentlerinin üzerinde ortalama %0,40 yağ olduğu tespit edilmiştir.

Tez çalışması kapsamında; eriyik çekim makinesindeki 3 farklı bölgede yapılan parametre değişikliklerinin, PBS ve PET POY ipliklerin özelliklerine etkisine ilişkin sonuçlar aşağıdaki 3 farklı başlık altında özetlenmiştir.

Ekstrüder (Çalışma) Sıcaklığı Denemeleri

Ekstrüder sıcaklığı denemeleri kapsamında; hem PBS hem de PET cipslerine ekstrüderde, her bir deneme için 5 °C'lik farklar uygulanmış ve iplik üretimleri başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler sırasında, diğer bütün eriyik çekim parametreleri sabit tutulmuştur.

Ekstrüder sıcaklıklarının artırılması ile PBS POY ipliklerin kopma uzamasının arttığı ve kopma mukavemetinin azaldığı belirlenmiştir. PET POY ipliklerin de benzer bir durum oluşmuştur. Artan ekstrüder sıcaklıkları ile PET POY ipliklerin kopma uzamasında artış görülürken, kopma mukavemetinde azalmalar görülmüştür. Farklı üretim sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerin kopma uzamasının, PET POY ipliklerin kopma uzamasına göre yaklaşık %10 oranında daha düşük seviyede olduğu tespit edilmiştir. Ancak, PBS POY ipliklerinin kopma uzaması değerlerinin; yalancı büküm tekstüre prosesine, hava jetli tekstüre prosesine ve diğer tekstil proseslerine uygun olduğu raporlanmıştır. İlave olarak, PBS POY ipliklerinin kopma mukavemeti değerlerinin, PET POY ipliklerin değerlerine göre yaklaşık %23 oranında daha düşük olduğu tespit edilmiştir. PBS POY ipliklerin ortalama mukavemet değeri (1,70 cN/dtex), yalancı büküm tekstüre yöntemi

gibi tekstil proseslerine uygunluk açısından minimum seviyenin (1,80 cN/dtex) altında kalmıştır.

Farklı ekstrüder sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerin kaynama çekmesi değeri ortalama %7 ölçülürken, PET POY ipliklerin kaynama çekmesi değeri ise ortalama %64 olarak ölçülmüştür. PBS POY ipliklerinin PET POY ipliklerine göre daha düşük kopma uzamasına sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda; kaynama çekmesi için de PBS POY ipliklerinin daha düşük değere sahip olması gerektiği düşünülmüştür. Artan ekstrüder sıcaklıkları ile birlikte hem PBS hem de PET POY ipliklerinin kaynama çekmesi değerlerinde artışlar gözlemlenmiştir. PBS POY ipliklerinin ortalama düzgünsüzlük değeri, PET POY ipliklerine göre neredeyse 2 kat daha yüksektir. Ekstrüder sıcaklıklarının artması ile PBS ve PET POY ipliklerin düzgünsüzlük değerlerinde iyileşmeler olduğu tespit edilmiştir.

Farklı ekstrüder sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerin erime ve kristalleşme sıcaklıklarının birbirine benzer olduğu ve üretim sıcaklıklarının değişimlerinden etkilenmediği tespit edilmiştir. 220 – 235 °C aralığındaki ekstrüder sıcaklıkları ile üretilen PBS POY ipliklerin daha yüksek kristalinite oranına sahip olduğu gözlemlenirken; 235 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar ile üretilen PBS POY ipliklerin, daha düşük kristalinite oranına sahip olduğu ve artan sıcaklıkla birlikte kristalinite oranının daha da düştüğü gözlemlenmiştir.

Farklı ekstrüder sıcaklıklar ile üretilen PET POY ipliklerin erime sıcaklığı ve soğuk kristalleşme sıcaklığı değerlerinin birbirine benzer olduğu ve üretim sıcaklıklarının değişimlerinden anlamlı etkilenmediği tespit edilmiştir. Ayrıca, artan ekstrüder sıcaklıkları ile PET POY ipliklerin kristalleşme sıcaklıklarında azalma eğilimi görülmüştür. 275 – 285 °C aralığındaki ekstrüder sıcaklıkları ile üretilen PET POY ipliklerin daha yüksek kristalinite oranına sahip olduğu gözlemlenirken; 285 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar ile üretilen PET POY ipliklerin daha düşük kristalinite oranına sahip olduğu ve artan sıcaklıkla birlikte kristalinite oranının daha da düştüğü gözlemlenmiştir.

Elde edilen veriler neticesinde; eriyik çekim yöntemi kullanılarak, daha iyi mekanik, fiziksel, termal ve kristalin yapı özelliklerine sahip PBS POY iplik üretimini gerçekleştirmek için ekstrüder sıcaklıklarının 220 – 235 °C aralığında olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Soğutma Hava Hızı ve Sıcaklığı Denemeleri

Soğutma hava hızı ve sıcaklığı denemeleri kapsamında, 3 farklı hava hızı ve 3 farklı hava sıcaklığı esas alınıp kombinasyon yapılarak, 9'ar farklı PBS ve PET POY iplikleri başarılı bir şekilde üretilmiştir. Bu denemeler sırasında, diğer bütün eriyik çekim parametreleri sabit tutulmuştur.

Soğutma hava hızının artırılması ile hem PBS hem de PET POY ipliklerinin kopma uzaması değerlerinde azalmalar görülürken, kopma mukavemeti değerlerinde ise artışlar tespit edilmiştir. PBS ve PET POY iplikleri için; 3 farklı soğutma hava sıcaklığında uygulanan soğutma hava hızındaki artışlarda, POY ipliklerin kopma uzaması ve kopma mukavemeti değerlerindeki değişimlerin aynı oranlarda gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Soğutma hava sıcaklığının artırılması ile hem PBS hem de PET POY ipliklerinin kopma uzaması değerlerinde kısmi artışlar olurken, kopma mukavemet değerlerinde ise azalmalar tespit edilmiştir. PBS ve PET POY iplikleri için; 3 farklı soğutma hava hızında uygulanan soğutma hava sıcaklığındaki artışlarda, kopma uzaması ve kopma mukavemeti değerlerindeki değişimlerin aynı oranlarda meydana geldiği belirlenmiştir.

Soğutma hava sıcaklığı 17 °C olan denemelerde üretilen PBS POY ipliklerin daha iyi kopma mukavemeti değerlerine ve PET POY ipliklerine benzer kopma uzaması değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak, hızlı soğuma nedeni ile PBS POY ipliklerin kristalinite oranında azalmalar tespit edilmiştir. Kristalinite oranı daha yüksek ve orta seviyede kopma mukavemeti değerine sahip PBS POY ipliklerinin üretimi hedeflenir ise; soğutma hava sıcaklığının 19 °C ve soğutma hava hızının ise 0,6 veya 0,7 m/s olması gerektiği düşünülmüştür.

Farklı soğutma hava parametreleri ile üretilen PBS POY ipliklerinin kaynama çekmesi değerleri %7 – 11,5 arasında ölçülürken, PET POY ipliklerinin kaynama çekmesi değerleri ise ortalama %62,3 – 65,8 arasında ölçülmüştür. PBS ve PET POY ipliklerinin kaynama çekmesi değerleri; soğutma hava hızının artması ile düşme eğilimi sergilerken, soğutma hava sıcaklığının artması ile yükselmiştir. Artan soğutma hava sıcaklıkları ile birlikte hem PBS hem de PET POY ipliklerinin düzgünsüzlük değerlerinde iyileşmeler (azalmalar) olurken soğutma hava hızının artırılması ile düzgünsüzlük değerlerinde artışlar olduğu gözlemlenmiştir. Soğutma hava hızı ve hava sıcaklığı gibi soğutma parametrelerinin PBS POY ipliklerine olan etkisi, PET POY ipliklerine olan etkisine benzer olduğu sonucuna varılmıştır.

Farkı soğutma parametreleri ile üretilen PBS POY ipliklerin erime ve kristalleşme sıcaklıklarının birbirine benzer olduğu ve soğutma parametrelerindeki değişimlerden etkilenmediği görülmüştür. Soğutma hava hızındaki artış ile eriyik filamentlerin soğuması ve katılaşması daha hızlı gerçekleşerek, PBS POY ipliklerin kristalinite oranlarında azalmalar tespit edilmiştir. Diğer taraftan; soğutma hava sıcaklığındaki artış ile eriyik filamentlerin soğuması ve katılaşması daha yavaş gerçekleşerek, PBS POY ipliklerin kristalinite oranlarında artışlar tespit edilmiştir. Aynı soğutma parametreleri ile üretilen PET POY ipliklerin kristalinite oranlarında da benzer değişimler gözlemlenmiştir.

Elde edilen veriler neticesinde; eriyik çekim yöntemi kullanılarak, daha iyi mekanik, fiziksel, termal ve kristalin yapı özelliklerine sahip PBS POY iplik üretimini gerçekleştirmek için soğutma hava hızlarının 0,6 – 0,7 m/sn ve soğutma hava sıcaklığının ise 19 °C olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Sarım Hızı Denemeleri

Sarım hızı denemeleri kapsamında; hem PBS POY hem de PET POY iplikleri için 2500 m/dk'dan başlayarak 3000 m/dk'ya kadar 6'şar farklı sarım hızı uygulanmış ve iplik üretimleri başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler sırasında; sarım hızı, godetlerin dönüş hızı ve dozaj pompası devri hariç, diğer bütün eriyik çekim parametreleri

sabit tutulmuştur. Artan sarım hızları nedeni ile üretilen iplik inceliği artarak iplik numarasının azalır. Sabit iplik numarasında (140 dtex) POY iplik üretimini sağlamak için dozaj pompasının dönüş hızı, artan sarım hızına paralel artırılmıştır. Diğer taraftan, sarıcı ünitede (winder) artan sarım hızları nedeni ile godetlerin dönüş hızları da artılmıştır. Godetlerin dönüş hızı parametrelerinin ayarlanması esnasında godetler arasındaki çekim oranının sabit kalmasına (1,1) dikkat edilmiştir.

Sarım hızlarının artırılması ile hem PBS POY ipliklerin hem de PET POY ipliklerin kopma uzamasının azaldığı ve kopma mukavemetinin ise arttığı belirlenmiştir. Farklı sarım hızlarında üretilen PBS POY ipliklerin kopma uzamasının, aynı sarım hızlarında üretilen PET POY ipliklerin kopma uzamasına göre yaklaşık %20 oranında daha düşük seviyede olduğu tespit edilmiştir. Ancak, PBS POY ipliklerinin kopma uzaması değerlerinin; yalancı büküm tekstüre prosesine, hava jetli tekstüre prosesine ve diğer tekstil proseslerine uygun olduğu düşünülmüştür. İlave olarak, farklı sarım hızlarında üretilen PBS POY ipliklerin kopma mukavemeti değerlerinin, aynı sarım hızlarında üretilen PET POY ipliklerin değerlerine göre ortalama %23 oranında daha düşük seviyede olduğu tespit edilmiştir. Özellikle, 3000 m/dk'lık sarım hızı ile üretilen PBS POY iplikiğin mukavemet değeri (1,78 cN/dtex), yalancı büküm tekstüre yöntemi gibi tekstil proseslerine uygunluk açısından minimum seviyeyi (1,80 cN/dtex) yakalamıştır. Sarım hızının 3000 m/dk'nın üzerine çıkarılması ve/veya godetler arası çekim verilmesi ile PBS POY ipliklerin kopma mukavemeti değerinin 1,90 – 2,00 cN/dtex seviyesini yakalayabileceği öngörülmüştür.

Farklı sarım hızları ile üretilen PBS POY ipliklerin kaynama çekmesi değerlerinin %7 – 8 aralığında olduğu görülürken; PET POY ipliklerin kaynama çekmesi değeri ise %63 – 66 aralığında olduğu tespit edilmiştir. PBS POY ipliklerinin PET POY ipliklerine göre daha düşük kopma uzamasına sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda; kaynama çekmesi için de PBS POY ipliklerinin daha düşük değere sahip olması gerektiği düşünülmüştür. Artan sarım hızları ile birlikte hem PBS hem de PET POY ipliklerinin kaynama çekmesi değerlerinde azalmalar gözlemlenmiştir. PBS POY ipliklerinin ortalama düzgünsüzlük değeri, PET POY ipliklerine göre neredeyse 2 kat daha yüksektir.

Sarım hızlarının artması ile PBS ve PET POY ipliklerin düzgünsüzlük değerlerinde iyileşmeler olduğu tespit edilmiştir.

Farklı sarım hızları ile üretilen PBS POY ipliklerin erime ve kristalleşme sıcaklıklarının birbirine benzer olduğu ve sarım hızı değişimlerinden etkilenmediği tespit edilmiştir. Yüksek sarım hızları ile üretilen PBS POY ipliklerin daha yüksek kristalinite oranına sahip olduğu gözlemlenirken; 2500 m/dk sarım hızı ile üretilen PBS POY ipliklerin en düşük kristalinite oranına ve 3000 m/dk sarım hızı ile üretilen PBS POY ipliklerin en yüksek kristalinite oranına sahip olduğu belirlenmiştir.

Farklı sarım hızları ile üretilen PET POY ipliklerin erime sıcaklıklarının birbirine benzer olduğu ve sarım hızı değişimlerinden etkilenmediği tespit edilmiştir. Diğer taraftan, artan sarım hızları ile PBS POY ipliklerin kristalleşme ve soğuk kristalleşme sıcaklıklarında azalma eğiliminin olduğu görülmüştür. Yüksek sarım hızları ile üretilen PET POY ipliklerin daha yüksek kristalinite oranına sahip olduğu gözlemlenirken; 2500 m/dk sarım hızı ile üretilen PET POY ipliklerin en düşük kristalinite oranına ve 3000 m/dk sarım hızı ile üretilen PET POY ipliklerin en yüksek kristalinite oranına sahip olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen veriler neticesinde; eriyik çekim yöntemi kullanılarak, daha iyi mekanik, fiziksel, termal ve kristalin yapı özelliklerine sahip PBS POY iplik üretimini gerçekleştirmek için sarım hızlarının 3000 m/dk ve üzerinde olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

PBS ve PET POY İpliklerin Depolama Ömürlerine İlişkin Sonuçlar

PBS ve PET POY iplikleri, 12 ay boyunca standart depolama koşullarında depolanarak bu süreç içerisinde kopma uzaması, kopma mukavemeti, iplik numarası ve kristalin yapı özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Bu kapsamda; çalışma sıcaklığı denemelerinden PBS-S3 ve PET-S2 kodlu POY iplikleri, soğutma hava hızı ve sıcaklığı denemelerinden PBS-Q5 ve PET-Q5 kodlu POY iplikleri ve sarım hızı denemelerinden PBS-H6 ve PET-H6 kodlu POY iplikleri seçilmiştir.

Standart depo koşullarında bekletilen PBS ve PET POY ipliklerine 6. ve 12. aylarda iplik numarası, çekme testi ve DSC analizleri uygulanmıştır. POY ipliklerin 6 ve 12 aylık depolama süreçilerinde iplik numarası açısından bir değişim olmadığı belirlenmiştir.

6 aylık depolama sürecinden sonra; PBS POY ipliklerin kopma uzaması ve kopma mukavemeti değerlerinde yaklaşık %2'lik azalma olduğu gözlemlenmiştir. 12 aylık depolama sürecinden sonra ise; PBS POY ipliklerin kopma uzaması ve kopma mukavemeti değerlerinde %6 ile %11 arasında azalma olduğu tespit edilmiştir.

6 aylık depolama sürecinden sonra; PET POY ipliklerin kopma uzaması ve kopma mukavemeti değerlerinde yaklaşık %2'lik bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. 12 aylık depolama sürecinden sonra ise; PET POY ipliklerin kopma uzaması ve kopma mukavemeti değerlerinde %3 ile %6 arasında azalma olduğu tespit edilmiştir.

6 aylık depolama sürecinden sonra; PBS POY ipliklerin kristalinite oranlarında %3'e varan artışlar olduğu belirlenmiştir. 12 aylık depolama sürecinden sonra ise; 6 aylık depolama sürecine kıyasla PBS POY ipliklerin kristalinite oranlarında yaklaşık %12'lik azalma olduğu tespit edilmiştir. PBS POY ipliklerin kristalinite oranındaki azalmanın, PBS'nin biyobozunur özelliğe sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

6 aylık depolama sürecinden sonra; PET POY ipliklerin kristalinite oranlarında %4'e varan artışların olduğu belirlenmiştir. 12 aylık depolama sürecinden sonra ise; PET POY ipliklerin kristalinite oranlarında yaklaşık %6'ya varan artışların olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında, PBS ve PET hammaddelerinden üretilen POY ipliklerin mekanik, termal, fiziksel ve kristalin yapı özellikleri, eriyik çekim sürecinde uygulanan farklı işlem parametreleri doğrultusunda detaylı bir şekilde incelenmiştir. Özellikle ekstrüder sıcaklığı, sarım hızı ve quench hava hızı/sıcaklığı gibi parametrelerin PBS POY ipliklerinin yapısal ve performans özellikleri üzerindeki etkileri değerlendirilmiş, bu değişkenlerin kristalin yapı ve mekanik dayanım üzerindeki belirleyici rolü ortaya konulmuştur. Çalışmanın bulguları, PBS POY ipliklerinin mekanik özellikler açısından PET'e yakın değerlere sahip olabildiğini ve aynı zamanda daha yüksek kristalin yapıya

ulaşabildiğini göstermektedir. Bu durum, biyobozunur yapısı ve sürdürülebilir üretim potansiyeli ile birlikte değerlendirildiğinde, PBS POY ipliklerini geleneksel sentetik liflere alternatif oluşturabilecek çevre dostu bir seçenek olarak öne çıkarmaktadır. Elde edilen sonuçlar, PBS'in tekstil endüstrisinde teknik uygulamalar açısından umut vadeden bir biyopolimer olduğunu ortaya koymakta ve bu alanda ileri araştırmaların önemini vurgulamaktadır.

Eriyik çekim yöntemi ile PBS biyopolimerinden iplik üretimi ve geliştirilmesi kapsamında daha kapsamlı çalışmalar yapılması gerekmektedir. Gelecek araştırmalarda; PBS POY ipliklerin yalancı büküm tekstüre (FTT) ve hava jetli tekstüre (AJT) gibi tekstüre yöntemleri ve büküm işlemi ile nihai ürüne dönüştürme çalışmalarının yapılması planlanmaktadır. Ayrıca, farklı katkı malzemeleri veya harmanlama teknikleri kullanılarak PBS'nin mekanik ve termal özelliklerinin iyileştirilmesi, ipliklerin uzun vadeli dayanıklılığına yönelik çalışmaların yapılması ve endüstriyel ölçekli üretim koşullarının değerlendirilmesi önerilmektedir. Son olarak, PBS biyopolimerinden yüksek sarım hızları ve/veya sıcak çekme işlemi ile FDY iplik üretimi ve HOY iplik üretimi üzerine de çalışmalar yapılması tavsiye edilmektedir. PBS ipliklerin işlenebilirliğinin artırılması ve farklı tekstil uygulamalarındaki performanslarının araştırılması, biyopolimer bazlı tekstil ürünlerinin yaygın kullanımına önemli katkılar sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

Adamopoulou, E. (2013). *Poly (butylene succinate): a promising biopolymer* (Master's thesis).

Aliotta, L., Gigante, V., Coltelli, M. B., Cinelli, P., & Lazzeri, A. (2019). Evaluation of mechanical and interfacial properties of bio-composites based on poly (lactic acid) with natural cellulose fibers. *International journal of molecular sciences*, *20*(4), 960. https://doi.org/10.3390/ijms20040960

Aliotta, L., Seggiani, M., Lazzeri, A., Gigante, V., & Cinelli, P. (2022). A brief review of poly (butylene succinate)(PBS) and its main copolymers: synthesis, blends, composites, biodegradability, and applications. *Polymers*, *14*(4), 844. https://doi.org/10.3390/polym14040844

Al-Oqla, F. M., & Omari, M. A. (2017). Sustainable biocomposites: challenges, potential and barriers for development. *Green biocomposites: manufacturing and properties*, 13-29. https://doi.org/10.1007/978-3-319-46610-1_2

Altaş, S., & Kadoğlu, H. (2009). The influence of spinning parameters on polyester/viscose DREF-3 yarn unevenness, imperfection and hairiness properties. *Textile and Apparel*, *19*(1), 20-23.

Alvarez-Chavez, C. R., Edwards, S., Moure-Eraso, R., & Geiser, K. (2012). Sustainability of bio-based plastics: general comparative analysis and recommendations for improvement. *Journal of cleaner production*, *23*(1), 47-56. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.10.003

Asheeba, S. T., Raman, M. D., Begum, T. S., & Sathishkumar, D. (2011). Effect of Lipase in Biodegrading Polybutylene Succinate. *International Journal of Environmental Sciences*, *2*(2), 1021-1029.

Athanasoulia, I. G. I., Christoforidis, M. N., Korres, D. M., & Tarantili, P. A. (2019). The effect of poly (ethylene glycol) mixed with poly (l-lactic acid) on the crystallization characteristics and properties of their blends. *Polymer International*, *68*(4), 788-804. https://doi.org/10.1002/pi.5769

Averous, L., & Pollet, E. (2012). Biodegradable polymers. In *Environmental silicate nano-biocomposites* (pp. 13-39). London: Springer London. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4108-2_2

Aversa, C., Barletta, M., Puopolo, M., & Vesco, S. (2020). Cast extrusion of low gas permeability bioplastic sheets in PLA/PBS and PLA/PHB binary blends. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, *59*(3), 231-240. https://doi.org/10.1080/25740881.2019.1625396

Awasthi, S. K., Kumar, M., Kumar, V., Sarsaiya, S., Anerao, P., Ghosh, P., Singh, L., Liu, H., Zhang, Z., & Awasthi, M. K. (2022a). A comprehensive review on recent advancements in biodegradation and sustainable management of biopolymers. *Environmental Pollution*, *307*, 119600. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119600

Awasthi, S. K., Kumar, M., Sarsaiya, S., Ahluwalia, V., Chen, H., Kaur, G., Sirohi, R., Sindhu, R., Binod, P., Pandey, A., Rathour, R., Kumar, S., Singh, L., Zhang, Z., Taherzadeh, M. J., & Awasthi, M. K. (2022b). Multi-criteria research lines on livestock manure biorefinery development towards a circular economy: from the perspective of a life cycle assessment and business models strategies. *Journal of Cleaner Production*, *341*, 130862. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130862

Ayu, R. S., Khalina, A., Harmaen, A. S., Zaman, K., Mohd Nurrazi, N., Isma, T., & Lee, C. H. (2020). Effect of empty fruit brunch reinforcement in polybutylene-succinate/modified tapioca starch blend for agricultural mulch films. *Scientific Reports*, *10*(1), 1166. https://doi.org/10.1038/s41598-020-58278-y

Azhar, S. W., Xu, F., Zhang, Y., & Qiu, Y. (2020). Fabrication and mechanical properties of flaxseed fiber bundle-reinforced polybutylene succinate composites. *Journal of industrial textiles*, *50*(1), 98-113. https://doi.org/10.1177/1528083718821876

Aziman, N., Kian, L. K., Jawaid, M., Sanny, M., & Alamery, S. (2021). Morphological, structural, thermal, permeability, and antimicrobial activity of PBS and PBS/TPS films incorporated with biomaster-silver for food packaging application. *Polymers*, *13*(3), 391. https://doi.org/10.3390/polym13030391

Baboi, M., Srinivasan, G., Jane, J. L., & Grewell, D. (2007). Improvement of the mechanical properties of soy protein isolate based plastics through formulation and processing. *International Polymer Processing*, *22*(5), 489-496. https://doi.org/10.3139/217.2074

Babu, R. P., O'connor, K., & Seeram, R. (2013). Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress in biomaterials*, *2*, 1-16. https://doi.org/10.1186/2194-0517-2-8

Balaji, A. B., Pakalapati, H., Khalid, M., Walvekar, R., & Siddiqui, H. (2018). Natural and synthetic biocompatible and biodegradable polymers. *Biodegradable and biocompatible polymer composites*, *286*, 3-32. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100970-3.00001-8

Badia, J. D., Strömberg, E., Karlsson, S., & Ribes-Greus, A. (2012). The role of crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in the performance of recycled poly (ethylene terephthalate)(PET). Polymer Degradation and Stability, 97(1), 98-107. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.008

Bansal, G., & Singh, V. K. (2016). Review on chicken feather fiber (CFF) a livestock waste in composite material development. *Int. J. Waste Resour*, *6*(2), 1000254. https://doi:10.4172/2252-5211.1000254

Baranwal, J., Barse, B., Fais, A., Delogu, G. L., & Kumar, A. (2022). Biopolymer: A sustainable material for food and medical applications. *Polymers*, *14*(5), 983. https://doi.org/10.3390/polym14050983

Barletta, M., Aversa, C., Ayyoob, M., Gisario, A., Hamad, K., Mehrpouya, M., & Vahabi, H. (2022). Poly (butylene succinate)(PBS): Materials, processing, and industrial applications. *Progress in Polymer Science*, *132*, 101579. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101579

Barletta, M., Aversa, C., Pizzi, E., Puopolo, M., & Vesco, S. (2019). Engineered poly (lactic acid)-talc biocomposites for melt processing: Effects of co-blending with poly (butylene succinate) and poly (butylene terephthalate) on thermal and mechanical behavior. *Polymer Engineering & Science*, *59*(2), 264-273. https://doi.org/10.1002/pen.24900

Bedford, S. E., Yu, K., & Windle, A. H. (1992). Influence of chain flexibility on polymer mesogenicity. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, *88*(13), 1765-1773. https://doi.org/10.1039/FT9928801765

Bednar-Friedl, B., Berndes, G., Birkmann, J., Cabeza, L. F., Creutzig, F., Deryng, D., Kiessling, W., Kreibiehl, S., Krey, V., Langhans, S. D., Lecocq, F., López-Gunn, E., Marotzke, J., Masson-Delmotte, V., Minx, J. C., Pirani, A., Popp, A., Pörtner, H. O., Ranasinghe, R., … & Van Aalst, M. (2024). The next frontier for climate

change science: insights from the authors of the IPCC 6th assessment report on knowledge gaps and priorities for research. https://doi.org/10.2777/34601

Beyreuther, R., & Brünig, H. (2006). *Dynamics of fibre formation and processing: modelling and application in fibre and textile industry*. Springer Science & Business Media. https://doi.org/10.1007/978-3-540-46223-1

Bhardwaj, H., Gupta, R., & Tiwari, A. (2013). Communities of microbial enzymes associated with biodegradation of plastics. *Journal of Polymers and the Environment*, *21*, 575-579. https://doi.org/10.1007/s10924-012-0456-z

Bhatia, A., Gupta, R. K., Bhattacharya, S. N., & Choi, H. J. (2007). Compatibility of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene succinate) (PBS) blends for packaging application. *Korea-Aust. Rheol. J*, *19*(3), 125-131.

Bhattacharya, S. S. (2015) *Estimation of Quench Air Quantity for a Given Throughput in PET Melt Spinning. 11*(11), 18-26.

Bhattad, A. (2023). Review on viscosity measurement: devices, methods and models. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *148*(14), 6527-6543. https://doi.org/10.1007/s10973-023-12214-0

Bher, A., Cho, Y., & Auras, R. (2023). Boosting degradation of biodegradable polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, *44*(5), 2200769. https://doi.org/10.1002/marc.202200769

Bi, S., Tan, B., Soule, J. L., & Sobkowicz, M. J. (2018). Enzymatic degradation of poly (butylene succinate-co-hexamethylene succinate). *Polymer Degradation and Stability*, *155*, 9-14. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.06.017

Bikiaris, D. N., Papageorgiou, G. Z., & Achilias, D. S. (2006). Synthesis and comparative biodegradability studies of three poly (alkylene succinate) s. Polymer degradation and stability, 91(1), 31-43. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.030

Blasi, P. (2019). Poly (lactic acid)/poly (lactic-co-glycolic acid)-based microparticles: An overview. *Journal of Pharmaceutical Investigation*, *49*, 337-346. https://doi.org/10.1007/s40005-019-00453-z

Bozell, J. J. (2008). Feedstocks for the future–biorefinery production of chemicals from renewable carbon. *CLEAN–Soil, Air, Water*, *36*(8), 641-647. https://doi.org/10.1002/clen.200800100

Bozell, J. J., & Petersen, G. R. (2010). Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green chemistry*, *12*(4), 539-554. https://doi.org/10.1039/B922014C

Brunner, C. T., Baran, E. T., Pinho, E. D., Reis, R. L., & Neves, N. M. (2011). Performance of biodegradable microcapsules of poly (butylene succinate), poly (butylene succinate-co-adipate) and poly (butylene terephthalate-co-adipate) as drug encapsulation systems. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *84*(2), 498-507. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.02.005

Bueno, M. A., Aneja, A. P., & Renner, M. (2004). Influence of the shape of fiber cross section on fabric surface characteristics. *Journal of Materials Science*, *39*(2), 557-564. https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000011511.66614.48

Burk, M. J. (2010). Sustainable production of industrial chemicals from sugars. *International Sugar Journal. 41*(7), 39-45.

Calabro, P. S., & Grosso, M. (2018). Bioplastics and waste management. *Waste Management*, *78*, 800-801. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.054

Carothers, W. H. (1931). Polymerization. *Chemical Reviews*, *8*(3), 353-426. https://doi.org/10.1021/cr60031a001

Carraher Jr, C. E. (2003). *Seymour/Carraher's polymer chemistry*. CRC press.

Center for International Environmental Law (CIEL). (2024). *Plastic Polymers under the Full Life Cycle Approach: Key Considerations on the Scope of the Future Plastics Treaty*. https://www.ciel.org/wp-content/uploads/2024/04/plastic-polymers-full-life-cycle-of-plastics-brief.pdf

Chaiwutthinan, P., Leejarkpai, T., Kashima, D. P., & Chuayjuljit, S. (2013). Poly (lactic acid)/poly (butylene succinate) blends filled with epoxy functionalised polymeric chain extender. *Advanced Materials Research*, *664*, 644-648. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.664.644

Chandra, R. (Ed.). (2016). *Environmental waste management*. CRC Press.

Chen, H., Pyda, M., & Cebe, P. (2009). Non-isothermal crystallization of PET/PLA blends. *Thermochimica Acta*, *492*(1-2), 61-66. https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.04.023

Chen, Y., Hung, S. T., Chou, E., & Wu, H. S. (2018). Review of polyhydroxyalkanoates materials and other biopolymers for medical applications. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, *15*(2), 105-121. https://doi.org/10.2174/1570193X14666170721153036

Cheng, K. K., Zhao, X. B., Zeng, J., & Zhang, J. A. (2012). Biotechnological production of succinic acid: current state and perspectives. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, *6*(3), 302-318. https://doi.org/10.1002/bbb.1327

Chinthapalli, R., Skoczinski, P., Carus, M., Baltus, W., De Guzman, D., Käb, H., Raschka, A., & Ravenstijn, J. (2019). Biobased building blocks and polymers—global capacities, production and trends, 2018–2023. *Industrial Biotechnology*, *15*(4), 237-241. https://doi.org/10.1089/ind.2019.29179.rch

Cho, K., Lee, J., & Kwon, K. (2001). Hydrolytic degradation behavior of poly (butylene succinate)'s with different crystalline morphologies. *Journal of Applied Polymer Science*, *79*(6), 1025-1033. https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010207)79:6%3C1025::AID-APP50%3E3.0.CO;2-7

Choe, S., Kim, Y., Won, Y., & Myung, J. (2021). Bridging three gaps in biodegradable plastics: misconceptions and truths about biodegradation. *Frontiers in Chemistry*, *9*, 671750. https://doi.org/10.3389/fchem.2021.671750

Choi, I. S., Kim, Y. K., Hong, S. H., Seo, H. J., Hwang, S. H., Kim, J., & Lim, S. K. (2024). Effects of Polybutylene Succinate Content on the Rheological Properties of Polylactic Acid/Polybutylene Succinate Blends and the Characteristics of Their Fibers. *Materials*, *17*(3), 662. https://doi.org/10.3390/ma17030662

Choudhury, A. K. R. (2018). Biopolymers in the Textile Industry. In *Biopolymers and Biomaterials* (pp. 17-34). Apple Academic Press.

Chowdhury, T., & Wang, Q. (2023). Study on thermal degradation processes of polyethylene terephthalate microplastics using the kinetics and artificial neural networks models. *Processes*, *11*(2), 496. https://doi.org/10.3390/pr11020496

Chrissafis, K., Paraskevopoulos, K. M., & Bikiaris, D. N. (2006). Effect of molecular weight on thermal degradation mechanism of the biodegradable polyester poly (ethylene succinate). *Thermochimica Acta*, *440*(2), 166-175. https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.11.002

Chua, H., & Yu, P. H. F. (1999). Production of biodegradable plastics from chemical wastewater—a novel method to reduce excess activated sludge generated from

industrial wastewater treatment. *Water science and technology*, *39*(10-11), 273-280. https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00305-4

Chung, C. I. (2019). *Extrusion of polymers: theory & practice*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.

Cinelli, P., Mallegni, N., Gigante, V., Montanari, A., Seggiani, M., Coltelli, M. B., Bronco, S., & Lazzeri, A. (2019). Biocomposites based on polyhydroxyalkanoates and natural fibres from renewable byproducts. *Applied Food Biotechnology*, *6*(1), 35-43. https://doi.org/10.22037/afb.v6i1.22039

Clauss, B., & Salem, D. R. (1992). Characterization of the non-crystalline phase of oriented poly (ethylene terephthalate) by chain-intrinsic fluorescence. *Polymer*, *33*(15), 3193-3202. https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90234-N

Coiai, S., Di Lorenzo, M. L., Cinelli, P., Righetti, M. C., & Passaglia, E. (2021). Binary Green Blends of Poly (lactic acid) with Poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) and Poly (butylene succinate-co-butylene adipate) and Their Nanocomposites. *Polymers*, *13*(15), 2489. https://doi.org/10.3390/polym13152489

Coltelli, M. B., Gigante, V., Cinelli, P., & Lazzeri, A. (2019). Flexible food packaging using polymers from biomass. *Bionanotechnology to Save the Environment*, 272. https://doi:10.3390/books978-3-03842-693-6

Cooper, J. S., & Vigon, B. (2001). *Life Cycle Engineering Guidelines. Chapter 5: New Design. National Risk Management Research Laboratory. Office of Research and Development, US EPA, Cincinnati, OH* (pp. 51-52). EPA/600/R-01/101.

Covas, J. A., & Gaspar-Cunha, A. (2011). Polymer Extrusion—Setting the Operating Conditions and Defining the Screw Geometry. *Optimization in Polymer Processing*, 1-35.

Cukalovic, A., & Stevens, C. V. (2008). Feasibility of production methods for succinic acid derivatives: a marriage of renewable resources and chemical technology. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, *2*(6), 505-529. https://doi.org/10.1002/bbb.105

Da Silva, D., Kaduri, M., Poley, M., Adir, O., Krinsky, N., Shainsky-Roitman, J., & Schroeder, A. (2018). Biocompatibility, biodegradation and excretion of polylactic acid (PLA) in medical implants and theranostic systems. *Chemical Engineering Journal*, *340*, 9-14. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.010

Dai, Z., Guo, F., Zhang, S., Zhang, W., Yang, Q., Dong, W., Jiang, M., Ma, J., & Xin, F. (2020). Bio-based succinic acid: an overview of strain development, substrate utilization, and downstream purification. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, *14*(5), 965-985. https://doi.org/10.1002/bbb.2063

Das, A., Ringu, T., Ghosh, S., & Pramanik, N. (2023). A comprehensive review on recent advances in preparation, physicochemical characterization, and bioengineering applications of biopolymers. *Polymer Bulletin*, *80*(7), 7247-7312. https://doi.org/10.1007/s00289-022-04443-4

Datta, J., & Głowińska, E. (2014). Effect of hydroxylated soybean oil and bio-based propanediol on the structure and thermal properties of synthesized bio-polyurethanes. *Industrial Crops and Products*, *61*, 84-91. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.06.050

Davis, H. L., Jaffe, M. L., LaNieve III, H. L., & Powers, E. J. (1978). *U.S. Patent No. 4,101,525*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Debuissy, T., Pollet, E., & Avérous, L. (2017). Titanium-catalyzed transesterification as a route to the synthesis of fully biobased poly (3-hydroxybutyurate-co-butylene dicarboxylate) copolyesters, from their homopolyesters. *European Polymer Journal*, *90*, 92-104. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.03.006

Demiryürek, O., & Koç, E. (2009). Predicting the unevenness of polyester/viscose blended open-end rotor spun yarns using artificial neural network and statistical models. *Fibers and Polymers*, *10*, 237-245. https://doi.org/10.1007/s12221-009-0237-z

Deng, Y., & Thomas, N. L. (2015). Blending poly (butylene succinate) with poly (lactic acid): Ductility and phase inversion effects. *European Polymer Journal*, *71*, 534-546. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.08.029

Denn, M. M. (2008). *Polymer melt processing: foundations in fluid mechanics and heat transfer*. Cambridge University Press.

Deroiné, M., Pillin, I., Le Maguer, G., Chauvel, M., & Grohens, Y. (2019). Development of new generation fishing gear: A resistant and biodegradable monofilament. *Polymer testing*, *74*, 163-169. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.11.039

Di Lorenzo, M. L., Androsch, R., & Righetti, M. C. (2017). Low-temperature crystallization of poly (butylene succinate). *European Polymer Journal*, *94*, 384-391. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.07.025

Di Maio, E., & Iannace, S. (2011). Biodegradable composites. *Wiley Encyclopedia of Composites*, 1-18. https://doi.org/10.1002/9781118097298.weoc013

Diaz, A., Katsarava, R., & Puiggalí, J. (2014). Synthesis, properties and applications of biodegradable polymers derived from diols and dicarboxylic acids: from polyesters to poly (ester amide) s. *International journal of molecular sciences*, *15*(5), 7064-7123. https://doi.org/10.3390/ijms15057064

Dumazert, L., Rasselet, D., Pang, B., Gallard, B., Kennouche, S., & Lopez-Cuesta, J. M. (2018). Thermal stability and fire reaction of poly (butylene succinate) nanocomposites using natural clays and FR additives. *Polymers for Advanced Technologies*, *29*(1), 69-83. https://doi.org/10.1002/pat.4090

Earnest, C. M. (Ed.). (1988). *Compositional analysis by thermogravimetry* (Vol. 997). ASTM International.

Ebewele, R. O. (2000). *Polymer science and technology*. CRC press. https://doi.org/10.1201/9781420057805

Emadian, S. M., Onay, T. T., & Demirel, B. (2017). Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste management*, *59*, 526-536. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.006

Environmental Action. (2023). *Plastic Over Shoot Day – Report 2023*. https://plasticovershoot.earth/wp-content/uploads/2023/06/EA_POD_report_2023_Expanded_V3.pdf

Erhan, S. Z. (2005). *Industrial uses of vegetable oil*. AOCS publishing. https://doi.org/10.4324/9781003040248

European Bioplastics. (2024a, December 10), *Bioplastics Market Development Update 2024*. https://docs.european-bioplastics.org/PR/2024/EUBP_PressRelease_Market_data_24.pdf

European Bioplastics. (2024b, November). *European Bioplastics input to the INC-5 negotiations*. https://www.european-bioplastics.org/european-bioplastics-input-to-the-inc-5-negotiations/

European Parliament. (2024, March 21). *The impact of textile production and waste on the environment (infographics)*. https://www.europarl.europa.eu/topics/en/article/20201208STO93327/the-impact-of-textile-production-and-waste-on-the-environment-infographics.

Fambri, L., Pegoretti, A., Mazzurana, M., & Migliaresi, C. (1994). Biodegradable fibres: Part I Poly-L-lactic acid fibres produced by solution spinning. *Journal of materials science: Materials in medicine*, *5*, 679-683. https://doi.org/10.1007/BF00120355

Flory, P. J. (1946). Fundamental principles of condensation polymerization. *Chemical reviews*, *39*(1), 137-197. https://doi.org/10.1021/cr60122a003

Flory, P. J. (1956). Phase equilibria in solutions of rod-like particles. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, *234*(1196), 73-89. https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0016

Forte, A., Zucaro, A., Basosi, R., & Fierro, A. (2016). LCA of 1, 4-butanediol produced via direct fermentation of sugars from wheat straw feedstock within a territorial biorefinery. *Materials*, *9*(7), 563. https://doi.org/10.3390/ma9070563

Fortunati, E., Gigli, M., Luzi, F., Dominici, F., Lotti, N., Gazzano, M., Cano, A., Chiralt, A.,Munari, A., Kenny, J. M., Armentano, I., & Torre, L. (2017). Processing and characterization of nanocomposite based on poly (butylene/triethylene succinate) copolymers and cellulose nanocrystals. *Carbohydrate polymers*, *165*, 51-60. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.024

Fujimaki, T. (1998). Processability and properties of aliphatic polyesters,'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction. *Polymer degradation and stability*, *59*(1-3), 209-214. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00220-6

Gajanand, E., Soni, L. K., & Dixit, V. K. (2014). Biodegradable polymers: A smart strategy for today's crucial needs. *biomaterials*, *3*, 2319-1082. https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782

Gandini, A. (2008). Polymers from renewable resources: a challenge for the future of macromolecular materials. *Macromolecules*, *41*(24), 9491-9504. https://doi.org/10.1021/ma801735u

Gandini, A. (2011). The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. *Green Chemistry*, *13*(5), 1061-1083. https://doi.org/10.1039/C0GC00789G

Garrison, T. F., Murawski, A., & Quirino, R. L. (2016). Bio-based polymers with potential for biodegradability. *Polymers*, *8*(7), 262. https://doi.org/10.3390/polym8070262

Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances*, *3*(7), e1700782.

Ghanbarzadeh, B., & Almasi, H. (2013). Biodegradable polymers. *Biodegradation-life of science*, 141-185. http://dx.doi.org/10.5772/56230

Ghosh, K., & Jones, B. H. (2021). Roadmap to biodegradable plastics-current state and research needs. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *9*(18), 6170-6187. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00801

Gigante, V., Canesi, I., Cinelli, P., Coltelli, M. B., & Lazzeri, A. (2019). Rubber toughening of polylactic acid (PLA) with poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT): mechanical properties, fracture mechanics and analysis of ductile-to-brittle behavior while varying temperature and test speed. *European Polymer Journal*, *115*, 125-137. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.03.015

Gigli, M., Fabbri, M., Lotti, N., Gamberini, R., Rimini, B., & Munari, A. (2016). Poly (butylene succinate)-based polyesters for biomedical applications: A review. *European Polymer Journal*, *75*, 431-460. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.01.016

Gkountela, C. I., & Vouyiouka, S. N. (2022). Enzymatic polymerization as a green approach to synthesizing bio-based polyesters. *Macromol*, *2*(1), 30-57. https://doi.org/10.3390/macromol2010003

Gkountela, C., Rigopoulou, M., Barampouti, E. M., & Vouyiouka, S. (2021). Enzymatic prepolymerization combined with bulk post-polymerization towards the production of bio-based polyesters: The case of poly (butylene succinate). *European Polymer Journal*, *143*, 110197. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110197

Glaser, J. A. (2019). Biological degradation of polymers in the environment. *Plastics in the Environment*, *1*, 13.

Gossman Forensics. (2024). *How Does Thermogravimetric Analysis Work?*. https://www.gossmanforensics.com/pdf-library/pdf-analytical-methods/thermograv.pdf

Gowman, A., Wang, T., Rodriguez-Uribe, A., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2018). Bio-poly (butylene succinate) and its composites with grape pomace: Mechanical performance and thermal properties. *ACS omega*, *3*(11), 15205-15216. http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.75849

Göschel, U. (1996). Thermally stimulated structural changes in highly oriented glassy poly (ethylene terephthalate). *Polymer*, *37*(18), 4049-4059. https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00249-2

Gross, R. A., & Kalra, B. (2002). Biodegradable polymers for the environment. *Science*, *297*(5582), 803-807. http://doi:10.1126/science.297.5582.803

Gu, J. D., Ford, T. E., Mitton, D. B., & Mitchell, R. (2000). Microbial corrosion of metals. *The Uhlig Corrosion Handbook. 2nd Edition. New York: Wiley*, 915-27.

Gucker, F. E., Sayer, C., de Oliveira, D., Hermes de Araújo, P. H., & Oechsler, B. F. (2023). Current Status and Perspectives on the Green Synthesis of Succinic Polyesters for Value-Added Applications. *Macromolecular Reaction Engineering*, *17*(4), 2200061. https://doi.org/10.1002/mren.202200061

Guettler, M. V., Rumler, D., & Jain, M. K. (1999). Actinobacillus succinogenes sp. nov., a novel succinic-acid-producing strain from the bovine rumen. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, *49*(1), 207-216. https://doi.org/10.1099/00207713-49-1-207

Guidotti, G., Soccio, M., Siracusa, V., Gazzano, M., Salatelli, E., Munari, A., & Lotti, N. (2017). Novel random PBS-based copolymers containing aliphatic side chains for sustainable flexible food packaging. *Polymers*, *9*(12), 724. https://doi.org/10.3390/polym9120724

Gupta, A. P., & Kumar, V. (2007). New emerging trends in synthetic biodegradable polymers–Polylactide: A critique. *European polymer journal*, *43*(10), 4053-4074. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045

Gupta, V. B., & Kothari, V. K. (Eds.). (2012). *Manufactured fibre technology*. Springer Science & Business Media. https://doi.org/10.1007/978-94-011-5854-1

Gupta, V.B. (1997). Melt-spinning processes. In: Gupta, V.B., Kothari, V.K. (eds) *Manufactured Fibre Technology*. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-011-5854-1_4

Haas, T., Jaeger, B., Weber, R., Mitchell, S. F., & King, C. F. (2005). New diol processes: 1, 3-propanediol and 1, 4-butanediol. *Applied Catalysis A: General*, *280*(1), 83-88. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.027

Hagewood, J. (2014). Technologies for the manufacture of synthetic polymer fibers. In *Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers* (pp. 48-71). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1533/9780857099174.1.48

Haji, A., Rahbar, R. S., & Kalantari, B. (2012). The effect of hot multistage drawing on molecular structure and optical properties of polyethylene terephthalate fibers. *Materials Research*, *15*, 554-560. https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000076

Han, Y. K., Kim, S. R., & Kim, J. (2002). Preparation and characterization of high molecular weight poly (butylene succinate). *Macromolecular Research*, *10*, 108-114. https://doi.org/10.1007/BF03218299

Harth, M., Kaschta, J., & Schubert, D. W. (2015). Rheological study of the reaction kinetics in a poly (ethylene terephthalate) melt. *Polymer Degradation and Stability*, *120*, 70-75. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.06.001

Hassan, E., Wei, Y., Jiao, H., & Muhuo, Y. (2013). Dynamic mechanical properties and thermal stability of poly (lactic acid) and poly (butylene succinate) blends composites. *Journal of fiber Bioengineering and Informatics*, *6*(1), 85-94. https://doi.org/10.3993/jfbi03201308

Hernandez, N., Williams, R. C., & Cochran, E. W. (2014). The battle for the "green" polymer. Different approaches for biopolymer synthesis: bioadvantaged vs. bioreplacement. *Organic & biomolecular chemistry*, *12*(18), 2834-2849. https://doi.org/10.1039/C3OB42339E

Hirsch, P., Menzel, M., Klehm, J., & Putsch, P. (2019). Direct Compounding Injection Molding and Resulting Properties of Ternary Blends of Polylactide, Polybutylene Succinate and Hydrogenated Styrene Farnesene Block Copolymers. In *Macromolecular Symposia*, *384*(1), 1800167. https://doi.org/10.1002/masy.201800167

Hitachi High-Tech. (2024). *Principle of Differential Scanning Calorimetry (DSC).* https://www.hitachi-hightech.com/global/en/knowledge/analytical-systems/thermal-analysis/basics/dsc.html

Hobson, P. H., & McPeters, A. L. (1978). Kirk–Othmer: Encyclopedia of Science and Technology, Vol. I.

Homklin, R., & Hongsriphan, N. (2013). Mechanical and thermal properties of PLA/PBS co-continuous blends adding nucleating agent. *Energy Procedia*, *34*, 871-879. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.824

Hongsriphan, N., Patanatabutr, P., Nongyai, N., Pariyathada, N., & Torudomsak, S. (2019). Mechanical and Thermal Properties of Blends Between Poly (Butylene Succinate) and Polyamide 12. *Materials Today: Proceedings*, *17*, 1977-1986. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.245

Hottle, T. A., Bilec, M. M., & Landis, A. E. (2017). Biopolymer production and end of life comparisons using life cycle assessment. *Resources, Conservation and Recycling*, *122*, 295-306. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.03.002

Huang, C. Q., Luo, S. Y., Xu, S. Y., Zhao, J. B., Jiang, S. L., & Yang, W. T. (2010). Catalyzed chain extension of poly (butylene adipate) and poly (butylene succinate) with 2, 2′-(1, 4-phenylene)-bis (2-oxazoline). *Journal of applied polymer science*, *115*(3), 1555-1565. https://doi.org/10.1002/app.31160

Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical reviews*, *106*(9), 4044-4098. https://doi.org/10.1021/cr068360d

Hufenus, R., Yan, Y., Dauner, M., & Kikutani, T. (2020). Melt-spun fibers for textile applications. *Materials*, *13*(19), 4298. https://doi.org/10.3390/ma13194298

Husarova, L., Pekarova, S., Stloukal, P., Kucharzcyk, P., Verney, V., Commereuc, S., Ramone, A., & Koutny, M. (2014). Identification of important abiotic and biotic factors in the biodegradation of poly (l-lactic acid). *International journal of biological macromolecules*, *71*, 155-162. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.04.050

Ichikawa, Y., Kondo, H., Igarashi, Y., Noguchi, K., Okuyama, K., & Washiyama, J. (2000). Crystal structures of α and β forms of poly (tetramethylene succinate). *Polymer*, *41*(12), 4719-4727. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00659-X

Ichikawa, Y., Suzuki, J., Washiyama, J., Moteki, Y., Noguchi, K., & Okuyama, K. (1994). Strain-induced crystal modification in poly (tetramethylene succinate). *Polymer*, *35*(15), 3338-3339. https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90144-9

Ihn, K. J., Yoo, E. S., & Im, S. S. (1995). Structure and morphology of poly (tetramethylene succinate) crystals. *Macromolecules*, *28*(7), 2460-2464. https://doi.org/10.1021/ma00111a045

Innocenti, D. F. (2005). Biodegradation behaviour of polymers in the soil. *Handbook of biodegradable polymers'.(Ed. C Bastioli) pp*, 57-102.

Ishihara, K., Ohara, S., & Yamamoto, H. (2000). Direct condensation of carboxylic acids with alcohols catalyzed by hafnium (IV) salts. *Science*, *290*(5494), https://doi.org/1140-1142. 10.1126/science.290.5494.1140

Ishii, M., Okazaki, M., Shibasaki, Y., Ueda, M., & Teranishi, T. (2001). Convenient synthesis of aliphatic polyesters by distannoxane-catalyzed polycondensation. *Biomacromolecules*, *2*(4), 1267-1270. https://doi.org/10.1021/bm015576a

Ishioka, R., Kitakuni, E., & Ichikawa, Y. (2005). Aliphatic polyesters:"Bionolle". *Biopolymers Online: Biology• Chemistry• Biotechnology• Applications*, *4*. *https://doi.org/10.1002/3527600035.bpol4010*

Jabarin, S. A., & Lofgren, E. A. (1984). Thermal stability of polyethylene terephthalate. *Polymer Engineering & Science*, *24*(13), 1056-1063. https://doi.org/10.1002/pen.760241311

Jablonska, B., Kielbasa, P., Korenko, M., & Drozdz, T. (2019). Physical and chemical properties of waste from PET bottles washing as a component of solid fuels. *Energies*, *12*(11), 2197. https://doi.org/10.3390/en12112197

Jacquel, N., Freyermouth, F., Fenouillot, F., Rousseau, A., Pascault, J. P., Fuertes, P., & Saint-Loup, R. (2011). Synthesis and properties of poly (butylene succinate): Efficiency of different transesterification catalysts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *49*(24), 5301-5312. https://doi.org/10.1002/pola.25009

Jacquel, N., Saint-Loup, R., Pascault, J. P., Rousseau, A., & Fenouillot, F. (2015). Bio-based alternatives in the synthesis of aliphatic–aromatic polyesters dedicated to biodegradable film applications. *Polymer*, *59*, 234-242. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.12.021

Jahandideh, A., Ashkani, M., & Moini, N. (2021). Biopolymers in textile industries. In *Biopolymers and their industrial applications* (pp. 193-218). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819240-5.00008-0

Jambunathan, P., & Zhang, K. (2016). Engineered biosynthesis of biodegradable polymers. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, *43*(8), 1037-1058. https://doi.org/10.1007/s10295-016-1785-z

James G.S. (2011). Feedstocks. *The Refinery of the Future*, Chapter 1, 1-37.

Jan-Georg, R., Langer, R., & Giovanni, T. (2022). Bioplastics for a circular economy. *Nature Reviews. Materials*, *7*(2), 117-137. https://doi.org/10.1038/s41578-021-00407-8

Jeol, S., Fenouillot, F., Rousseau, A., Monnet, C., Masenelli-Varlot, K., & Briois, J. F. (2008). End-group modification of poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene ether) and in situ synthesis of poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene ether)-b-poly (ethylene terephthalate) block copolymer. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *46*(12), 3985-3991. https://doi.org/10.1002/pola.22738

Jeon, Y. P., & Cox, C. L. (2008). Modeling of multifilament PET fiber melt-spinning. *Journal of applied polymer science*, *110*(4), 2153-2163. https://doi.org/10.1002/app.28827

Jha, K., Kataria, R., Verma, J., & Pradhan, S. (2019). Potential biodegradable matrices and fiber treatment for green composites: A review. *AIMS Materials Science*, *6*(1), 119-138. https://doi.org/10.3934/matersci.2019.1.119

Jiang, L., Sabzi, M., & Zhang, J. (2024). Biodegradable and biobased polymers. *Applied plastics engineering handbook*, 133-165. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88667-3.00009-6

Jin, F. L., Zhang, H., Yao, S. S., & Park, S. J. (2018). Effect of surface modification on impact strength and flexural strength of poly (lactic acid)/silicon carbide nanocomposites. *Macromolecular Research*, *26*(3), 211-214. https://doi.org/10.1007/s13233-018-6028-x

Jin, T. X., Zhou, M., Hu, S. D., Chen, F., Fu, Q., & Fu, Y. (2014). Effect of molecular weight on the properties of poly (butylene succinate). *Chinese Journal of Polymer Science*, *32*, 953-960.

Kanakam, R., Pathy, M. S. V., & Udupa, H. V. K. (1967). Electroreduction of maleic and fumaric acids at a rotating cathode. *Electrochimica Acta*, *12*(3), 329-332. https://doi.org/10.1016/0013-4686(67)80010-0

Kanemura, C., Nakashima, S., & Hotta, A. (2012). Mechanical properties and chemical structures of biodegradable poly (butylene-succinate) for material reprocessing. *Polymer degradation and stability*, *97*(6), 972-980. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.015

Kaplan, D. L. (1998). Introduction to biopolymers from renewable resources. In *Biopolymers from renewable resources* (pp. 1-29). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-03680-8_1

Kaplan, D. L., Mayer, J. M., Ball, D., McCassie, J., Allen, A. L., & Stenhouse, P. (1993). Fundamentals of biodegradable polymers. *Biodegradable polymers and packaging*, *8*(5), 1-42.

Kara, S., Erdogan, U. H., & 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*, 790-794. https://doi.org/10.1007/s12221-012-0790-8

Karaca, E., Omeroglu, S., & Becerır, B. (2015). Effects of fiber cross-sectional shapes on tensile and tearing properties of polyester woven fabrics. *Textile and Apparel*, *25*(4), 313-318.

Karthik, T., & Rathinamoorthy, R. (2017). Sustainable synthetic fibre production. In *Sustainable fibres and textiles* (pp. 191-240). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102041-8.00008-1

Kasmi, N., Majdoub, M., Papageorgiou, G. Z., & Bikiaris, D. N. (2018). Synthesis and crystallization of new fully renewable resources-based copolyesters: Poly (1, 4-cyclohexanedimethanol-co-isosorbide 2, 5-furandicarboxylate). *Polymer Degradation and Stability*, *152*, 177-190. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.009

Kawaguchi, H., Ogino, C., & Kondo, A. (2017). Microbial conversion of biomass into bio-based polymers. *Bioresource technology*, *245*, 1664-1673. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.135

Kawai, F. (2015). Biodegradation of polymers (bioassimilation, biomineralization, biodisintegration, compost), overview. *Encyclopaedia of polymeric nanomaterials*, *1*, 155-160.

Keum, J. K., Kim, J., Lee, S. M., Song, H. H., Son, Y. K., Choi, J. I., & Im, S. S. (2003). Crystallization and transient mesophase structure in cold-drawn PET fibers. *Macromolecules*, *36*(26), 9873-9878. https://doi.org/10.1021/ma034694i

Kılınç, K., & Karaca, E. (2023). The Production and Physical and Thermal Characterization of Polybutylene Succinate Multifilament Yarns. *Textile and Apparel*, *33*(3), 262-268. https://doi.org/10.32710/tekstilvekonfeksiyon.1071447

Kim, H. S., & Kim, H. J. (2013). Miscibility and performance evaluation of natural-flour-filled PP/PBS and PP/PLA bio-composites. *Fibers and Polymers*, *14*, 793-803. https://doi.org/10.1007/s12221-013-0793-0

Kim, P., Laivenieks, M., McKinlay, J., Vieille, C., & Zeikus, J. G. (2004). Construction of a shuttle vector for the overexpression of recombinant proteins in Actinobacillus succinogenes. *Plasmid*, *51*(2), 108-115. https://doi.org/10.1016/j.plasmid.2003.11.003

Kim, S. H., Cho, J. Y., Cho, D. H., Jung, H. J., Kim, B. C., Bhatia, S. K., Park, S. H., Park, K., & Yang, Y. H. (2022). Acceleration of polybutylene succinate biodegradation by Terribacillus sp. JY49 isolated from a marine environment. *Polymers*, *14*(19), 3978. https://doi.org/10.3390/polym14193978

Klare, H., Fritzsche, E., & Gröbe, V. (1963). Synthetische Fasern aus Polyamiden: Technologie und Chemie. *(No Title)*.

Koc, S. K., Duzyer, S., Berger, R., & Hockenberger, A. S. (2012). Effect of cross-sectional shape on the behaviour of cationic dyeable poly (ethylene terephthalate) fibres. *Textile Research Journal*, *82*(13), 1355-1362. https://doi.org/10.1177/004051751243991

Koitabashi, M., Noguchi, M. T., Sameshima-Yamashita, Y., Hiradate, S., Suzuki, K., Yoshida, S., Watanabe, T., Shinozaki, Y., Tsushima, Y., & Kitamoto, H. K. (2012). Degradation of biodegradable plastic mulch films in soil environment by phylloplane fungi isolated from gramineous plants. *AMB express*, *2*, 1-10. https://doi.org/10.1186/2191-0855-2-40

Kolluru, S., Thakur, A., Tamakuwala, D., Kumar, V. V., Ramakrishna, S., & Chandran, S. (2024). Sustainable recycling of polymers: a comprehensive review. *Polymer Bulletin*, 1-42. https://doi.org/10.1007/s00289-024-05195-z

Kotb, N. A. (2012). Predicting yarn quality performance based on fibers types and yarn structure. *Life Science Journal*, *9*(3), 1009-1015.

Kothari, V.K. (2000). Progress in Textiles: Science and Technology, *Textile Fibers: Developments and Innovations*, 2, 37-154.

Kumar, M., & Thakur, I. S. (2018). Municipal secondary sludge as carbon source for production and characterization of biodiesel from oleaginous bacteria. *Bioresource Technology Reports*, *4*, 106-113. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.09.011

Kumar, M., Ghosh, P., Khosla, K., & Thakur, I. S. (2018a). Recovery of polyhydroxyalkanoates from municipal secondary wastewater sludge. *Bioresource technology*, *255*, 111-115. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.031

Kumar, M., Rathour, R., Singh, R., Sun, Y., Pandey, A., Gnansounou, E., Lin, K. Y. A., Tsang, D. C. W., & Thakur, I. S. (2020). Bacterial polyhydroxyalkanoates: Opportunities, challenges, and prospects. *Journal of Cleaner Production*, *263*, 121500. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121500

Kumar, M., Verma, S., Gazara, R. K., Kumar, M., Pandey, A., Verma, P. K., & Thakur, I. S. (2018b). Genomic and proteomic analysis of lignin degrading and polyhydroxyalkanoate accumulating β-proteobacterium Pandoraea sp. ISTKB. *Biotechnology for biofuels*, *11*, 1-23. https://doi.org/10.1186/s13068-018-1148-2

Kumar, M., You, S., Beiyuan, J., Luo, G., Gupta, J., Kumar, S., Singh, L., Zhang, S., & Tsang, D. C. W. (2021). Lignin valorization by bacterial genus Pseudomonas: state-of-the-art review and prospects. *Bioresource Technology*, *320*, 124412. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124412

Kuo, C. J., & Lan, W. L. (2014). Gel spinning of synthetic polymer fibres. In *Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers* (pp. 100-112). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1533/9780857099174.2.100

Kurokawa, N., Kimura, S., & Hotta, A. (2018). Mechanical properties of poly (butylene succinate) composites with aligned cellulose-acetate nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, *135*(24), 45429. https://doi.org/10.1002/app.45429

Künkel, A., Becker, J., Börger, L., Hamprecht, J., Koltzenburg, S., Loos, R., Schick, M. B., Schlegel, K., Sinkel, C., Skupin, G., & Yamamoto, M. (2000). Polymers, biodegradable. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 1-29. https://doi.org/10.1002/14356007.n21_n01.pub2

La Mantia, F. P., & Vinci, M. (1994). Recycling poly (ethyleneterephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, *45*(1), 121-125. https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)90187-2

Lackner, M. (2000). Bioplastics. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1-41. https://doi.org/10.1002/0471238961.koe00006

Lamberti, F. M., Román-Ramírez, L. A., & Wood, J. (2020). Recycling of bioplastics: routes and benefits. *Journal of Polymers and the Environment*, *28*(10), 2551-2571. https://doi.org/10.1007/s10924-020-01795-8

Lawrence, C. (2015). Fibre to yarn: filament yarn spinning. In *Textiles and fashion* (pp. 213-253). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-931-4.00010-6

Lawrence, C. A. (2010). Overview of developments in yarn spinning technology. In *Advances in yarn spinning technology* (pp. 3-41). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1533/9780857090218.1.3

Lee, J. C., Moon, J. H., Jeong, J. H., Kim, M. Y., Kim, B. M., Choi, M. C., Kim, J. R., & Ha, C. S. (2016). Biodegradability of poly (lactic acid)(PLA)/lactic acid (LA) blends using anaerobic digester sludge. *Macromolecular Research*, *24*, 741-747. https://doi.org/10.1007/s13233-016-4100-y

Lewin, M. (2006). *Handbook of fiber chemistry*. Crc press. https://doi.org/10.1201/9781420015270

Lewin, M., & Preston, J. (1985). High technology fibers, *IN: Handbook of fiber science and technology*, Part A, Vol III.

Lewis, R. J., & Sax, N. J. N. Y. (1996). Sax's dangerous properties of industrial materials. *New York*, *3*.

Li, H., Chang, J., Cao, A., & Wang, J. (2005). In vitro evaluation of biodegradable poly (butylene succinate) as a novel biomaterial. *Macromolecular bioscience*, *5*(5), 433-440. https://doi.org/10.1002/mabi.200400183

Li, X., & Mupondwa, E. (2021). Empirical analysis of large-scale bio-succinic acid commercialization from a technoeconomic and innovation value chain perspective: BioAmber biorefinery case study in Canada. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *137*, 110587. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110587

Li, X., Jia, P., & Wang, T. (2016). Furfural: a promising platform compound for sustainable production of C4 and C5 chemicals. *ACS catalysis*, *6*(11), 7621-7640. https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01838

Li, X., Xia, M., Dong, X., Long, R., Liu, Y., Huang, Y., Long, S., Hu, C., & Li, X. (2022). High mechanical properties of stretching oriented poly (butylene succinate) with two-step chain extension. *Polymers*, *14*(9), 1876. https://doi.org/10.3390/polym14091876

Liang, Z., Pan, P., Zhu, B., Dong, T., & Inoue, Y. (2010). Mechanical and thermal properties of poly (butylene succinate)/plant fiber biodegradable composite. *Journal of Applied Polymer Science*, *115*(6), 3559-3567. https://doi.org/10.1002/app.29848

Lim, S. T., Hyun, Y. H., Choi, H. J., & Jhon, M. S. (2002). Synthetic biodegradable aliphatic polyester/montmorillonite nanocomposites. *Chemistry of materials*, *14*(4), 1839-1844. https://doi.org/10.1021/cm010377j

Lima, J. C., Costa, A. R. M., Sousa, J. C., Arruda, S. A., & Almeida, Y. M. (2021). Thermal behavior of polyethylene terephthalate/organoclay nanocomposites: investigating copolymers as matrices. *Polymer Composites*, *42*(2), 849-864. https://doi.org/10.1002/pc.25870

Liminana, P., Quiles-Carrillo, L., Boronat, T., Balart, R., & Montanes, N. (2018). The effect of varying almond shell flour (ASF) loading in composites with poly (butylene succinate (PBS) matrix compatibilized with maleinized linseed oil (MLO). *Materials*, *11*(11), 2179. https://doi.org/10.3390/ma11112179

Liu, G., Zheng, L., Zhang, X., Li, C., Jiang, S., & Wang, D. (2012). Reversible lamellar thickening induced by crystal transition in poly (butylene succinate). *Macromolecules*, *45*(13), 5487-5493. https://doi.org/10.1021/ma300530a

Liu, X., Li, C., Zhang, D., & Xiao, Y. (2006). Melting behaviors, crystallization kinetics, and spherulitic morphologies of poly (butylene succinate) and its copolyester modified with rosin maleopimaric acid anhydride. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *44*(6), 900-913. https://doi.org/10.1002/polb.20758

Long, S. D., & Ward, I. M. (1991). Tensile drawing behaviour of polyethylene terephthalate. *Journal of applied polymer science*, *42*(7), 1911-1920. https://doi.org/10.1002/app.1991.070420714

Lu, Y., & Larock, R. C. (2010). Aqueous cationic polyurethane dispersions from vegetable oils. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, *3*(3), 329-333. https://doi.org/10.1002/cssc.200900251

Luckachan, G. E., & Pillai, C. K. S. (2011). Biodegradable polymers-a review on recent trends and emerging perspectives. *Journal of Polymers and the Environment*, *19*, 637-676. https://doi.org/10.1007/s10924-011-0317-1

Ludewig, H. (1975). *Polyesterfasern: Chemie und Technologie*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.

Lule, Z., & Kim, J. (2019). Thermally conductive and highly rigid polylactic acid (PLA) hybrid composite filled with surface treated alumina/nano-sized aluminum nitride. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *124*, 105506. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105506

Luo, S., Li, F., Yu, J., & Cao, A. (2010). Synthesis of poly (butylene succinate-co-butylene terephthalate)(PBST) copolyesters with high molecular weights via direct esterification and polycondensation. *Journal of applied polymer science*, *115*(4), 2203-2211. https://doi.org/10.1002/app.31346

Luyt, A. S., & Malik, S. S. (2019). Can biodegradable plastics solve plastic solid waste accumulation?. In *Plastics to energy* (pp. 403-423). William Andrew Publishing. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813140-4.00016-9

MacDonald, R. T., McCarthy, S. P., & Gross, R. A. (1996). Enzymatic degradability of poly (lactide): effects of chain stereochemistry and material crystallinity. *Macromolecules*, *29*(23), 7356-7361. https://doi.org/10.1021/ma960513j

Maia Research, (2024b). Global Polyester Fiber Market Report 2023. Commissioned report.

Maia Research. (2024a). Global Recycled Polyester Fiber Market Report 2023. Commissioned report.

Mali, A., Gavali, K. V., Choudhari, R. G., Anekar, V. P., & Gavhane, Y. N. (2019). Review on hot melt extrusion technology and it's application. *Int J Sci Res Sci Technol*, *6*(6), 253-260. https://doi.org/10.32628/IJSRST196653

Mancini, E., Dickson, R., Fabbri, S., Udugama, I. A., Ullah, H. I., Vishwanath, S., Vishwanath, S., Gernaey, K. V., Luo, J., Pinelo, M., & Mansouri, S. S. (2022). Economic and environmental analysis of bio-succinic acid production: From established processes to a new continuous fermentation approach with in-situ electrolytic extraction. *Chemical Engineering Research and Design*, *179*, 401-414. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.01.040

Mangaraj, S., Yadav, A., Bal, L. M., Dash, S. K., & Mahanti, N. K. (2019). Application of biodegradable polymers in food packaging industry: A comprehensive review. *Journal of Packaging Technology and Research*, *3*, 77-96. https://doi.org/10.1007/s41783-018-0049-y

Mark, H. F. (2014). *Encyclopedia of polymer science and technology*, *15* (14), 519-520. New York, NY, USA, Wiley.

Mather, R. R. (2009). The structure of polyolefin fibres. In *Handbook of textile fibre structure* (pp. 276-304). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1533/9781845696504.2.276

McIntyre, J. E. (1998). Polyester fibres. In M. Lewin (Ed.), *Handbook of fibre chemistry*. Marcel Dekker (Chapter 1).

Meereboer, K. W., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2020). Review of recent advances in the biodegradability of polyhydroxyalkanoate (PHA) bioplastics and their composites. *Green Chemistry*, *22*(17), 5519-5558. https://doi.org/10.1039/D0GC01647K

Menczel, J. D., Judovits, L., Prime, R. B., Bair, H. E., Reading, M., & Swier, S. (2009). Differential scanning calorimetry (DSC). *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, 7-239. https://doi.org/10.1002/9780470423837

Millard, C. S., Chao, Y. P., Liao, J. C., & Donnelly, M. I. (1996). Enhanced production of succinic acid by overexpression of phosphoenolpyruvate carboxylase in Escherichia coli. *Applied and environmental microbiology*, *62*(5), 1808-1810.

Mishra, A., Kumar, M., Medhi, K., & Thakur, I. S. (2020). Biomass energy with carbon capture and storage (BECCS). In *Current developments in biotechnology and bioengineering* (pp. 399-427). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64309-4.00017-9

Mochane, M. J., Magagula, S. I., Sefadi, J. S., & Mokhena, T. C. (2021). A review on green composites based on natural fiber-reinforced polybutylene succinate (PBS). *Polymers*, *13*(8), 1200. https://doi.org/10.3390/polym13081200

Mochizuki, M., Mukai, K., Yamada, K., Ichise, N., Murase, S., & Iwaya, Y. (1997). Structural effects upon enzymatic hydrolysis of poly (butylene succinate-co-ethylene succinate) s. *Macromolecules*, *30*(24), 7403-7407. https://doi.org/10.1021/ma970036k

Moharir, R. V., & Kumar, S. (2019). Challenges associated with plastic waste disposal and allied microbial routes for its effective degradation: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, *208*, 65-76. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.059

Morales, A., Labidi, J., Gullón, P., & Astray, G. (2021). Synthesis of advanced biobased green materials from renewable biopolymers. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, *29*, 100436. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100436

Morganti, P. (2019). *Bionanotechnology to Save the Environment: Plant and Fishery's Biomass as Alternative to Petrol* (p. 486). MDPI-Multidisciplinary Digital Publishing Institute. https://doi.org/10.3390/books978-3-03842-693-6

Mtibe, A., Muniyasamy, S., Mokhena, T. C., Ofosu, O., Ojijo, V., & John, M. (2023). Recent insight into the biomedical applications of polybutylene succinate and polybutylene succinate-based materials. *Express Polymer Letters*, *17*(1), 2-28. http://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2023.2

Mukopadhyay, S. (2010). Biodegradable textile yarns. In *Technical Textile Yarns* (pp. 534-567). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1533/9781845699475.2.534

Mülhaupt, R. (2013). Green polymer chemistry and bio-based plastics: dreams and reality. *Macromolecular Chemistry and Physics*, *214*(2), 159-174. https://doi.org/10.1002/macp.201200439

Münstedt, H. (2021). Rheological measurements and structural analysis of polymeric materials. *Polymers*, *13*(7), 1123. https://doi.org/10.3390/polym13071123

Naeimirad, M., Krins, B., & Gruter, G. J. M. (2023). A Review on Melt-Spun Biodegradable Fibers. *Sustainability*, *15*(19), 14474. https://doi.org/10.3390/su151914474

Narancic, T., Cerrone, F., Beagan, N., & O'Connor, K. E. (2020). Recent advances in bioplastics: application and biodegradation. *Polymers*, *12*(4), 920. https://doi.org/10.3390/polym12040920

Niaounakis, M. (2013). *Biopolymers: reuse, recycling, and disposal*. William Andrew.

Niaounakis, M. (2015). *Biopolymers: applications and trends*. William Andrew.

Nikolic, M. S., Poleti, D., & Djonlagic, J. (2003). Synthesis and characterization of biodegradable poly (butylene succinate-co-butylene fumarate) s. *European Polymer Journal*, *39*(11), 2183-2192. https://doi.org/10.1016/S0014-3057(03)00139-3

Nisoli, A., Doherty, M. F., & Malone, M. F. (2004). Feasible regions for step-growth melt polycondensation systems. *Industrial & engineering chemistry research*, *43*(2), 428-440. https://doi.org/10.1021/ie030220w

Oerlikon. (2019, August 15). *Further EvoQuench PA POY systems destined for China*. https://www.oerlikon.com/ecoma/files/PR_Oerlikon_Barmag_EvoPA_Auftraege_en.pdf?download=1

Oh, T. (2006). Studies on melt spinning process of hollow polyethylene terephthalate fibers. *Polymer Engineering & Science*, *46*(5), 609-616. https://doi.org/10.1002/pen.20499

Ojansivu, M., Johansson, L., Vanhatupa, S., Tamminen, I., Hannula, M., Hyttinen, J., Kellomaki, M., & Miettinen, S. (2018). Knitted 3D scaffolds of polybutylene succinate support human mesenchymal stem cell growth and osteogenesis. *Stem cells international*, *2018*(1), 5928935. https://doi.org/10.1155/2018/5928935

Oliveira, J., Belchior, A., da Silva, V. D., Rotter, A., Petrovski, Ž., Almeida, P. L., Lourenço, N. D., & Gaudêncio, S. P. (2020). Marine environmental plastic pollution: mitigation by microorganism degradation and recycling valorization. *Frontiers in Marine Science*, *7*, 567126. https://doi.org/10.3389/fmars.2020.567126

Ondrey, G. (2013). 42nd Kirkpatrick award announced. *Chemical Engineering*, *120*(11), 15.

Onsager, L. (1945). Annals New York Acad. *Sci*, *46*, 241.

Ostheller, M. E., Balakrishnan, N. K., Groten, R., & Seide, G. (2021). Detailed process analysis of biobased polybutylene succinate microfibers produced by laboratory-scale melt electrospinning. *Polymers*, *13*(7), 1024. https://doi.org/10.3390/polym13071024

Othmer, D. F. (Ed.). (1978). *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. Wiley.

Pan, D., Su, F., Liu, C., & Guo, Z. (2020). Research progress for plastic waste management and manufacture of value-added products. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, *3*, 443-461. https://doi.org/10.1007/s42114-020-00190-0

Panchal, S. S., & Vasava, D. V. (2020). Biodegradable polymeric materials: synthetic approach. *ACS omega*, *5*(9), 4370-4379. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04422

Papageorgiou, D. G., Zhuravlev, E., Papageorgiou, G. Z., Bikiaris, D., Chrissafis, K., & Schick, C. (2014). Kinetics of nucleation and crystallization in poly (butylene succinate) nanocomposites. *Polymer*, *55*(26), 6725-6734. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.11.014

Papageorgiou, G. Z., & Bikiaris, D. N. (2005). Crystallization and melting behavior of three biodegradable poly (alkylene succinates). A comparative

study. *Polymer*, *46*(26), 12081-12092. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.073

Patel, M., Marscheider-Weidemann, F., Schleich, J., Hüsing, B., Angerer, G., Wolf, O., & Cranck, M. (2005). Techno-economic feasibility of large-scale production of bio-based polymers in Europe. *Techncial Report EUR*, *22103*.

Pavon, C., Aldas, M., Bertomeu, D., de la Rosa-Ramírez, H., Samper, M. D., & López-Martínez, J. (2023). Influence of the Presence of Poly (butylene succinate) in the Poly (ethylene terephthalate) Recycling Process. *Clean Technologies*, *5*(1), 190-202. https://doi.org/10.3390/cleantechnol5010011

Peltzer, M., & Simoneau, C. Report of an interlaboratory comparison from the European Reference Laboratory for Food Contact: IL C002 2013—Identification of polymeric materials.

Petrovic, Z. S., Javni, I., & Ionescu, M. (2013). Biological oils as precursors to novel polymeric materials. *Journal of Renewable Materials*, *1*(3), 167-186. https://doi.org/10.7569/JRM.2013.634112

Philp, J. C., Bartsev, A., Ritchie, R. J., Baucher, M. A., & Guy, K. (2013). Bioplastics science from a policy vantage point. *New biotechnology*, *30*(6), 635-646. https://doi.org/10.1016/j.nbt.2012.11.021

Phua, Y. J., Chow, W. S., & Mohd Ishak, Z. A. (2013). Reactive processing of maleic anhydride-grafted poly (butylene succinate) and the compatibilizing effect on poly (butylene succinate) nanocomposites. *Express Polymer Letters*, *7*(4). https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.31

Pi, F., Du, M., Liao, H., Li, J., & Gan, X. (2019). The Research Status and Analysis of Melt Spinning Pack. *no*, *2999*, 171-175.

Pivsa-Art, W., Chaiyasat, A., Pivsa-Art, S., Yamane, H., & Ohara, H. (2013). Preparation of polymer blends between poly (lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) and biodegradable polymers as compatibilizers. *Energy Procedia*, *34*, 549-554. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.784

Platnieks, O., Gaidukovs, S., Barkane, A., Gaidukova, G., Grase, L., Thakur, V. K., Filipova, I., Fridrihsone, V., Skute, M., & Laka, M. (2019). Highly loaded cellulose/poly (butylene succinate) sustainable composites for woody-like advanced materials application. *Molecules*, *25*(1), 121. https://doi.org/10.3390/molecules25010121

Platnieks, O., Gaidukovs, S., Barkane, A., Sereda, A., Gaidukova, G., Grase, L., Thakur, V. K., Filipova, I., Fridrihsone, V., Skute, M., & Laka, M. (2020). Bio-based poly (butylene succinate)/microcrystalline cellulose/nanofibrillated cellulose-based sustainable polymer composites: Thermo-mechanical and biodegradation studies. *Polymers*, *12*(7), 1472. https://doi.org/10.3390/polym12071472

Polman, E. M., Gruter, G. J. M., Parsons, J. R., & Tietema, A. (2021). Comparison of the aerobic biodegradation of biopolymers and the corresponding bioplastics: A review. *Science of the Total Environment*, *753*, 141953. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141953

Ponjavic, M., Nikolic, M. S., Nikodinovic-Runic, J., Jeremic, S., Stevanovic, S., & Djonlagic, J. (2017). Degradation behaviour of PCL/PEO/PCL and PCL/PEO block copolymers under controlled hydrolytic, enzymatic and composting conditions. *Polymer Testing*, *57*, 67-77. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.11.018

Prabha, J., Kumar, M., & Tripathi, R. (2021). Opportunities and challenges of utilizing energy crops in phytoremediation of environmental pollutants: a review. *Bioremediation for Environmental Sustainability*, 383-396. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820318-7.00017-4

Prime, R. B., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K., & Riga, A. (2009). Thermogravimetric analysis (TGA). *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, 241-317. https://doi.org/10.1002/9780470423837

Pu, W., Shen, C., Wei, B., Yang, Y., & Li, Y. (2018). A comprehensive review of polysaccharide biopolymers for enhanced oil recovery (EOR) from flask to field. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *61*, 1-11. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.034

Puchalski, M., Szparaga, G., Biela, T., Gutowska, A., Sztajnowski, S., & Krucińska, I. (2018). Molecular and supramolecular changes in polybutylene succinate (PBS) and polybutylene succinate adipate (PBSA) copolymer during degradation in various environmental conditions. *Polymers*, *10*(3), 251. https://doi.org/10.3390/polym10030251

Rafiqah, S. A., Khalina, A., Harmaen, A. S., Tawakkal, I. A., Zaman, K., Asim, M., Nurrazi, M. N., & Lee, C. H. (2021). A review on properties and application of bio-based poly (butylene succinate). *Polymers*, *13*(9), 1436. https://doi.org/10.3390/polym13091436

Rai, P., Mehrotra, S., Priya, S., Gnansounou, E., & Sharma, S. K. (2021). Recent advances in the sustainable design and applications of biodegradable polymers. *Bioresource technology*, *325*, 124739. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124739

Rajgond, V., Mohite, A., More, N., & More, A. (2024). Biodegradable polyester-polybutylene succinate (PBS): a review. *Polymer Bulletin*, *81*(7), 5703-5752. https://doi.org/10.1007/s00289-023-04998-w

RameshKumar, S., Shaiju, P., & O'Connor, K. E. (2020). Bio-based and biodegradable polymers-State-of-the-art, challenges and emerging trends. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, *21*, 75-81. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.12.005

Rao, M. G., Bharathi, P., & Akila, R. M. (2014). A comprehensive review on biopolymers. *Sci. Revs. Chem. Commun*, *4*(2), 61-68.

Rauwendaal, C. (2018). *Understanding Extrusion*. (3rd ed.) Hanser: Munich, Germany.

Ravindranath, K., & Mashelkar, R. A. (1986). Polyethylene terephthalate—I. Chemistry, thermodynamics and transport properties. *Chemical Engineering Science*, *41*(9), 2197-2214. https://doi.org/10.1016/0009-2509(86)85070-9

Rawal, A., & Mukhopadhyay, S. (2014). Melt spinning of synthetic polymeric filaments. In *Advances in filament yarn spinning of Textiles and Polymers* (pp. 75-99). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1533/9780857099174.2.75

Reese, G. (2004). Polyester fibers: Fiber formation and end-use applications. *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*, 399-433. https://doi.org/10.1002/0470090685.ch12

Reichert, C. L., Bugnicourt, E., Coltelli, M. B., Cinelli, P., Lazzeri, A., Canesi, I., Braca, F., Martinez, B. M., Alonso, R., Agostinis, L., Verstichel, S., Six, L., De Mets, S., Gomez, E. C., Ißbrücker, C., Geerinck, R., Nettleton, D. F., Campos, I., Sauter, E., Pieczyk, P., & Schmid, M. (2020). Bio-based packaging: Materials, modifications, industrial applications and sustainability. *Polymers*, *12*(7), 1558. https://doi.org/10.3390/polym12071558

Riaz, M. N. (Ed.). (2000). *Extruders in food applications*. CRC press.
Rides, M., & Allen, C. R. G. (2002). Guide to the measurement of the flow properties of polymers.
Rietsch, F., Duckett, R. A., & Ward, I. M. (1979). Tensile drawing behaviour of poly (ethylene terephthalate). *Polymer*, *20*(9), 1133-1142. https://doi.org/10.1016/0032-3861(79)90306-9
Rodrigues, A., Figueiredo, L., Diogo, H., & Bordado, J. (2018). Mechanical behavior of PET fibers and textiles for Stent-Grafts using video extensometry and image analysis. *Science and Technology of Materials*, *30*, 23-33. https://doi.org/10.1016/j.stmat.2018.11.001
Rodriguez, F. 1985. Principles of Polymer Systems. McGraw-Hill International Book Company, England. p. 331
Rosenboom, J. G., Langer, R., & Traverso, G. (2022). Bioplastics for a circular economy. *Nature Reviews Materials*, *7*(2), 117-137. https://doi.org/10.1038/s41578-021-00407-8
Rudnik, E. (2012). Compostable Polymer Materials: Definitions, Structures, and Methods of Preparation. *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics*, *10*, 189-211.
Rujnic-Sokele, M., & Pilipovic, A. (2017). Challenges and opportunities of biodegradable plastics: A mini review. *Waste Management & Research*, *35*(2), 132-140. https://doi.org/10.1177/0734242X16683272
Rwawiire, S., Kasedde, A., Nibikora, I., & Wandera, G. (2014). Prediction of polyester/cotton ring spun yarn unevenness using adaptive neuro Fuzzy inference system. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*, *8*(4).
Samir, A., Ashour, F. H., Hakim, A. A., & Bassyouni, M. (2022). Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications. *Npj Materials Degradation*, *6*(1), 68. https://doi.org/10.1038/s41529-022-00277-7
Samuels, R. J. (1972). Quantitative structural characterization of the mechanical properties of poly (ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, *10*(5), 781-810. https://doi.org/10.1002/pol.1972.160100502
Sanford, K., Chotani, G., Danielson, N., & Zahn, J. A. (2016). Scaling up of renewable chemicals. *Current opinion in biotechnology*, *38*, 112-122. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.01.008
Schick, C. (2009). Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Analytical and bioanalytical chemistry*, *395*, 1589-1611. https://doi.org/10.1007/s00216-009-3169-y
Schmid, M., Benz, A., Stinga, C., Samain, D., & Zeyer, K. P. (2012). Fundamental investigations regarding barrier properties of grafted PVOH layers. *International Journal of Polymer Science*, *2012*(1), 637837. https://doi.org/10.1155/2012/637837
Seggiani, M., Gigante, V., Cinelli, P., Coltelli, M. B., Sandroni, M., Anguillesi, I., & Lazzeri, A. (2019). Processing and mechanical performances of Poly (Butylene Succinate–co–Adipate)(PBSA) and raw hydrolyzed collagen (HC) thermoplastic blends. *Polymer Testing*, *77*, 105900. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.105900
Senathirajah, K., Attwood, S., Bhagwat, G., Carbery, M., Wilson, S., & Palanisami, T. (2021). Estimation of the mass of microplastics ingested–A pivotal first step towards human health risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, *404*, 124004. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124004

Shah, A. A., Kato, S., Shintani, N., Kamini, N. R., & Nakajima-Kambe, T. (2014). Microbial degradation of aliphatic and aliphatic-aromatic co-polyesters. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *98*, 3437-3447. https://doi.org/10.1007/s00253-014-5558-1

Shah, T. V., & Vasava, D. V. (2019). A glimpse of biodegradable polymers and their biomedical applications. *e-Polymers*, *19*(1), 385-410. https://doi.org/10.1515/epoly-2019-0041

Sharma, H. O., Alam, M., Riaz, U., Ahmad, S., & Ashraf, S. M. (2007). Miscibility studies of polyesteramides of linseed oil and dehydrated castor oil with poly (vinyl alcohol). *International Journal of Polymeric Materials*, *56*(4), 437-451. https://doi.org/10.1080/00914030600904611

Shi, K., Liu, Y., Hu, X., Su, T., Li, P., & Wang, Z. (2018). Preparation, characterization, and biodegradation of poly (butylene succinate)/cellulose triacetate blends. *International journal of biological macromolecules*, *114*, 373-380. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.151

Shimao, M. (2001). Biodegradation of plastics. *Current opinion in biotechnology*, *12*(3), 242-247. https://doi.org/10.1016/S0958-1669(00)00206-8

Shimizu, J. (1985). Ultra-high Speed Melt Spinning-Mechanisms of Structure Development and Fiber Formation of PET. *Sen'i Kikai Gakkaishi (Journal of the Textile Machinery Society of Japan)*, *38*(6), P243-P257. https://doi.org/10.4188/transjtmsj.38.6_P243

Shimizu, J., Okui, N., & Kikutani, T. (1981). High speed melt spinning of poly (ethyleneterephthalate) radial variation across fibers. *Sen'i Gakkaishi*, *37*(4), T135-T142. https://doi.org/10.2115/fiber.37.4_T135

Shore, J. D., Ronis, D., Piché, L., & Grant, M. (1997). Theory of melt fracture instabilities in the capillary flow of polymer melts. *Physical review E*, *55*(3), 2976. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.55.2976

Sikorska, W., Musiol, M., Zawidlak-Wegrzynska, B., & Rydz, J. (2021). End-of-life options for (bio) degradable polymers in the circular economy. *Advances in Polymer Technology*, *2021*, 1-18. https://doi.org/10.1155/2021/6695140

Silva, R. G. C., Ferreira, T. F., & Borges, É. R. (2020). Identification of potential technologies for 1, 4-Butanediol production using prospecting methodology. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *95*(12), 3057-3070. https://doi.org/10.1002/jctb.6518

Silva, R. R. A., Marques, C. S., Arruda, T. R., Teixeira, S. C., & de Oliveira, T. V. (2023). Biodegradation of polymers: stages, measurement, standards and prospects. *Macromol*, *3*(2), 371-399. https://doi.org/10.3390/macromol3020023

Singh, B., Sharma, C., & Sharma, S. (2017). Fundamentals of extrusion processing. https://doi.org/10.31219/osf.io/xqa5n

Siracusa, V. (2019). Microbial degradation of synthetic biopolymers waste. *Polymers*, *11*(6), 1066. https://doi.org/10.3390/polym11061066

Siracusa, V., Lotti, N., Munari, A., & Dalla Rosa, M. (2015). Poly (butylene succinate) and poly (butylene succinate-co-adipate) for food packaging applications: Gas barrier properties after stressed treatments. *Polymer Degradation and Stability*, *119*, 35-45. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.026

Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., & Dalla Rosa, M. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in food science & technology*, *19*(12), 634-643. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.07.003

Sisti, L., Totaro, G., & Marchese, P. (2016). PBS makes its entrance into the family of biobased plastics. *Biodegradable and biobased polymers for environmental and biomedical applications*, *7*, 225-285.

Slater, K. (1986). Yarn evenness. *Textile Progress*, *14*(3-4), 1-90. https://doi.org/10.1080/00405168608688901

Song, H., & Lee, S. Y. (2006). Production of succinic acid by bacterial fermentation. *Enzyme and microbial technology*, *39*(3), 352-361. https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.11.043

Sperling, L. H. (2015). *Introduction to physical polymer science*. John Wiley & Sons.

Spink, C. H. (2008). Differential scanning calorimetry. *Methods in cell biology*, *84*, 115-141.

Spruiell, J. E., & Bond, E. (1999). Melt spinning of polypropylene. *Polypropylene: An AZ reference*, 427-439. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4421-6_60

Statista. (2024, November). *Share of global plastics materials produced in Europe from 2014 to 2023*. https://www.statista.com/statistics/1255606/global-plastic-production-share-of-europe/

Stibal, W., Schwarz, R., Kemp, U., Bender, K., Weger, F., & Stein, M. (2000). Fibers, 3. General production technology. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. https://doi.org/10.1002/14356007.a10_511

Sudomova, L., Doležalová Weissmannová, H., Steinmetz, Z., Řezáčová, V., & Kučerík, J. (2023). A differential scanning calorimetry (DSC) approach for assessing the quality of polyethylene terephthalate (PET) waste for physical recycling: a proof-of-concept study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *148*(20), 10843-10855. https://doi.org/10.1007/s10973-023-12430-8

Sugihara, S., Toshima, K., & Matsumura, S. (2006). New Strategy for Enzymatic Synthesis of High-Molecular-Weight Poly (butylene succinate) via Cyclic Oligomers. *Macromolecular rapid communications*, *27*(3), 203-207. https://doi.org/10.1002/marc.200500723

Sule, S., Okafor, G. I., Momoh, O. C., Gbaa, S., & Ahunna, O. (2024). Applications of food extrusion technology. *MOJ Food Process Technols*, *12*(1), 74-84. https://doi.org/10.15406/mojfpt.2024.12.00301

Swann, S., Wanderer, K. H., Schaffer, H. J., & Streaker, W. A. (1949). The electrolytic reduction of maleic acid to succinic acid in acid solution. *Journal of The Electrochemical Society*, *96*(6), 353. https://doi.org/10.1149/1.2776798

Syensqo. (2024). *Understanding Medical Plastic Data Sheets: Melt Flow Index*. https://www.syensqo.com/en/chemical-categories/specialty-polymers/healthcare/understanding-medical-plastic-data-sheets-melt-flow-index

Tadmor, Z., & Gogos, C. G. (2013). *Principles of polymer processing*. John Wiley & Sons.

Takarada, W., Ito, H., Kikutani, T., & Okui, N. (2001). Studies on high-speed melt spinning of noncircular cross-section fibers. I. Structural analysis of as-spun fibers. *Journal of applied polymer science*, *80*(9), 1575-1581. https://doi.org/10.1002/app.1250

Takiyama, E., Fujimaki, T., Seki, S., Hokari, T., & Hatano, Y. (1994). *U.S. Patent No. 5,310,782*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Tanzi, M. C., Verderio, P., Lampugnani, M. G., Resnati, M., Dejana, E., & Sturani, E. (1994). Cytotoxicity of some catalysts commonly used in the synthesis of

copolymers for biomedical use. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, *5*, 393-396. https://doi.org/10.1007/BF00058971

Thakur, S., Chaudhary, J., Singh, P., Alsanie, W. F., Grammatikos, S. A., & Thakur, V. K. (2022). Synthesis of Bio-based monomers and polymers using microbes for a sustainable bioeconomy. *Bioresource Technology*, *344*, 126156. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126156

Thangavelu, K., & Subramani, K. B. (2016). Sustainable biopolymer fibers—Production, properties and applications. *Sustainable Fibres for Fashion Industry: Volume 1*, 109-140. https://doi.org/10.1007/978-981-10-0522-0_5

Then, Y. Y., Ibrahim, N. A., Zainuddin, N., Ariffin, H., Chieng, B. W., & Yunus, W. M. Z. W. (2015). Influence of fiber content on properties of oil palm mesocarp fiber/poly (butylene succinate) biocomposites. *BioResources*, *10*(2), 2949-2968.

Thermo Nicolet. (2001). Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Fundamentals/FTIR%20principles.pdf

Thirunavukarasu, K., Purushothaman, S., Sridevi, J., Aarthy, M., Gowthaman, M. K., Nakajima-Kambe, T., & Kamini, N. R. (2016). Degradation of poly (butylene succinate) and poly (butylene succinate-co-butylene adipate) by a lipase from yeast Cryptococcus sp. grown on agro-industrial residues. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *110*, 99-107. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.03.005

Tiyek, İ., Kaçmaz, E., & Kılınçkıran, M. (2020). Statistical analysis of the effect of melt flow index and weight changes on strength properties of polypropylene spunbond fabrics. *International Journal of Chemistry and Technology*, *4*(1), 97-102. https://doi.org/10.32571/ijct.735747

Tokiwa, Y., & Jarerat, A. (2003). Microbial degradation of aliphatic polyesters. In *Macromolecular Symposia*, *201*(1), 283-290. Weinheim: WILEY-VCH Verlag.

Tokiwa, Y., Calabia, B. P., Ugwu, C. U., & Aiba, S. (2009). Biodegradability of plastics. *International journal of molecular sciences*, *10*(9), 3722-3742. https://doi.org/10.3390/ijms10093722

Trusts, P. C. (2020). Breaking the plastic wave: A comprehensive assessment of pathways towards stopping ocean plastic pollution. *Pew Charitable Trusts*, *7*.

Tserki, V., Matzinos, P., Pavlidou, E., & Panayiotou, C. (2006b). Biodegradable aliphatic polyesters. Part II. Synthesis and characterization of chain extended poly (butylene succinate-co-butylene adipate). *Polymer degradation and stability*, *91*(2), 377-384. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.036

Tserki, V., Matzinos, P., Pavlidou, E., Vachliotis, D., & Panayiotou, C. (2006a). Biodegradable aliphatic polyesters. Part I. Properties and biodegradation of poly (butylene succinate-co-butylene adipate). *Polymer degradation and stability*, *91*(2), 367-376. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.035

Tsyskovskii, V. K., Levina, M. I., Prokof'ev, E. K., Kostyleva, I. V., Rudakova, V. I., & Pyl'nikov, V. I. (1966). Synthesis of dicarboxylic acids by continuous oxidation of paraffin hydrocarbons with air under pressure. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, *2*, 610-615. https://doi.org/10.1007/BF00719149

Ulrich, H. (1996). The chemistry and technology of isocyanates. New York: John Wiley & Sons.

Upadhye, M. C., Kuchekar, M. C., Pujari, R. R., & Sable, N. U. (2022). Biopolymers: A comprehensive review. *Open Access Research Journal of Science and Technology*, *4*(1), 013-018. https://doi.org/10.53022/oarjst.2022.4.1.0070

Ütebay, B., Çelik, P., & Çay, A. (2020). Textile wastes: Status and perspectives. *Waste in textile and leather sectors*, 39-52.

Vasudevan, D. (1995). Reduction of maleic acid at a Ti/ceramic TiO2 cathode. *Journal of applied electrochemistry*, *25*(2), 176-178.

Velmathi, S., Nagahata, R., Sugiyama, J. I., & Takeuchi, K. (2005). A rapid eco-friendly synthesis of poly (butylene succinate) by a direct polyesterification under microwave irradiation. *Macromolecular rapid communications*, *26*(14), 1163-1167. https://doi.org/10.1002/marc.200500176

Ventura, M., Williamson, D., Lobefaro, F., Jones, M. D., Mattia, D., Nocito, F., Aresta, M., & Dibenedetto, A. (2018). Sustainable synthesis of oxalic and succinic acid through aerobic oxidation of C6 polyols under mild conditions. *ChemSusChem*, *11*(6), 1073-1081. https://doi.org/10.1002/cssc.201702347

Vert, M., Santos, I. D., Ponsart, S., Alauzet, N., Morgat, J. L., Coudane, J., & Garreau, H. (2002). Degradable polymers in a living environment: where do you end up?. *Polymer International*, *51*(10), 840-844. https://doi.org/10.1002/pi.903

Vidakis, N., Petousis, M., Tzounis, L., Grammatikos, S. A., Porfyrakis, E., Maniadi, A., & Mountakis, N. (2021). Sustainable additive manufacturing: Mechanical response of polyethylene terephthalate glycol over multiple recycling processes. *Materials*, *14*(5), 1162. https://doi.org/10.3390/ma14051162

Virag, A. D., & Molnar, K. (2022). Analysis of Thermogravimetric and Dynamic Mechanical Properties of PLA/PBS Blends Doped With Zinc Oxide Nanoparticles. *ACTA MATERIALIA TRANSYLVANICA (EN)*, *5*(1), 45-51. https://doi.org/10.33924/amt-2022-01-10

Vroman, I., & Tighzert, L. (2009). Biodegradable polymers. *Materials*, *2*(2), 307-344. https://doi.org/10.3390/ma2020307

Wang, J. P., & Tian, Z. H. (2013). Influences of process and equipment on filament unevenness. *Applied Mechanics and Materials*, *251*, 465-468. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.251.465

Wang, Q., Zhang, N., Hu, X., Yang, J., & Du, Y. (2007). Chitosan/starch fibers and their properties for drug controlled release. *European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics*, *66*(3), 398-404. https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2006.11.011

Wang, T. C., Li, H. H., & Yan, S. K. (2012). Effect of poly (butylene succinate) on the morphology evolution of poly (vinylidene fluoride) in their blends. *Chinese Journal of Polymer Science*, *30*(2), 269-277. https://doi.org/10.1007/s10118-012-1122-6

Wang, X. (2009). Fundamentals of yarn technology. *New England University: WOOL*, *482*, 582.

Werpy, T., & Petersen, G. (2004). *Top value added chemicals from biomass: volume I--results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas* (No. DOE/GO-102004-1992). National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States). https://doi.org/10.2172/15008859

Westerhoff, P., Prapaipong, P., Shock, E., & Hillaireau, A. (2008). Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. *Water Research*, *42*(3), 551-556. https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.048

World Economic Forum. (2016). The New Plastics Economy Rethinking the future of plastics. http://www3.weforum.org/docs/WEF_The_New_Plastics_Economy.pdf

Wu, L., Mincheva, R., Xu, Y., Raquez, J. M., & Dubois, P. (2012). High molecular weight poly (butylene succinate-co-butylene furandicarboxylate) copolyesters: from catalyzed polycondensation reaction to thermomechanical properties. *Biomacromolecules*, *13*(9), 2973-2981. https://doi.org/10.1021/bm301044f

Wu, S., Zhang, Y., Han, J., Xie, Z., Xu, J., & Guo, B. (2017). Copolymerization with polyether segments improves the mechanical properties of biodegradable polyesters. *ACS omega*, *2*(6), 2639-2648. https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00517

Xiao, F., Fontaine, G., & Bourbigot, S. (2021). Recent developments in fire retardancy of polybutylene succinate. *Polymer Degradation and Stability*, *183*, 109466. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109466

Xu, C., Paone, E., Rodríguez-Padrón, D., Luque, R., & Mauriello, F. (2020). Reductive catalytic routes towards sustainable production of hydrogen, fuels and chemicals from biomass derived polyols. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *127*, 109852. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109852

Xu, J., & Guo, B. H. (2010a). Microbial succinic acid, its polymer poly (butylene succinate), and applications. *Plastics from bacteria: Natural functions and applications*, 347-388. https://doi.org/10.1007/978-3-642-03287-5_14

Xu, J., & Guo, B. H. (2010b). Poly (butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. *Biotechnology journal*, *5*(11), 1149-1163. https://doi.org/10.1002/biot.201000136

Xu, J., Manepalli, P. H., Zhu, L., Narayan-Sarathy, S., & Alavi, S. (2019). Morphological, barrier and mechanical properties of films from poly (butylene succinate) reinforced with nanocrystalline cellulose and chitin whiskers using melt extrusion. *Journal of Polymer Research*, *26*, 1-10. https://doi.org/10.1007/s10965-019-1783-8

Xu, Y., Xu, J., Liu, D., Guo, B., & Xie, X. (2008). Synthesis and characterization of biodegradable poly (butylene succinate-co-propylene succinate) s. *Journal of Applied Polymer Science*, *109*(3), 1881-1889. https://doi.org/10.1002/app.24544

Yamaguchi, T., Kim, K., Murata, T., Koide, M., Hitoosa, S., Urakawa, H., Ohkoshi, Y., Gotoh, Y., Nagura, M., Kotera, M., & Kajiwara, K. (2008). Initial stage of fiber structure development in the continuous drawing of poly (ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *46*(19), 2126-2142. https://doi.org/10.1002/polb.21546

Yang, H.H. Polyamide Fibers. In Handbook of Fiber Chemistry; Lewin, M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2007; pp. 31–137. https://doi.org/10.1201/9781420015270

Yaradoddi, J. S., Hugar, S., Banapurmath, N. R., Hunashyal, A. M., Sulochana, M. B., Shettar, A. S., & Ganachari, S. V. (2019). Alternative and renewable bio-based and biodegradable plastics. Springer International Publishing.

Yasuda, H. (1982). Structural Development and Physical Properties of High Speed Spun PET fibers. *Sen'i Gakkaishi*, *38*(11), P514-P520. https://doi.org/10.2115/fiber.38.11_P514

Yıldırım, K. (2007). *Pet Ipliğinde Kristalinite Oranini Etkileyen Faktörlerin Etki Derecelerinin Tespiti* (Doctoral dissertation, Bursa Uludag University (Turkey)).

Yim, H., Haselbeck, R., Niu, W., Pujol-Baxley, C., Burgard, A., Boldt, J., Khandurina, J., Trawick, J. D., Osterhout, R. E., Stephen, R., Estadilla, J., Teisan, S., Schreyer,

H. B., Andrae, S., Yang, T. H., Lee, S. Y., Burk, M. J., & Van Dien, S. (2011). Metabolic engineering of Escherichia coli for direct production of 1, 4-butanediol. *Nature chemical biology*, *7*(7), 445-452. https://doi.org/10.1038/nchembio.580

Yoo, E. S., & Im, S. S. (1999). Melting behavior of poly (butylene succinate) during heating scan by DSC. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *37*(13), 1357-1366. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19990701)37:13%3C1357::AID-POLB2%3E3.0.CO;2-Q

Yu, Y., Wu, D., Liu, C., Zhao, Z., Yang, Y., & Li, Q. (2012). Lipase/esterase-catalyzed synthesis of aliphatic polyesters via polycondensation: A review. *Process Biochemistry*, *47*(7), 1027-1036. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2012.04.006

Zakharova, E., Lavilla, C., Alla, A., de Ilarduya, A. M., & Muñoz-Guerra, S. (2014). Modification of properties of poly (butylene succinate) by copolymerization with tartaric acid-based monomers. *European polymer journal*, *61*, 263-273. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.09.024

Zeng, J. B., Li, Y. D., Zhu, Q. Y., Yang, K. K., Wang, X. L., & Wang, Y. Z. (2009). A novel biodegradable multiblock poly (ester urethane) containing poly (L-lactic acid) and poly (butylene succinate) blocks. *Polymer*, *50*(5), 1178-1186. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.01.001

Zhan, G., Zhao, L., Hu, S., Gan, W., Yu, Y., & Tang, X. (2008). A novel biobased resin-epoxidized soybean oil modified cyanate ester. *Polymer Engineering & Science*, *48*(7), 1322-1328. https://doi.org/10.1002/pen.21096

Zhan, J., Chen, Y., Tang, G., Pan, H., Zhang, Q., Song, L., & Hu, Y. (2014). Crystallization and melting properties of poly (butylene succinate) composites with titanium dioxide nanotubes or hydroxyapatite nanorods. *Journal of Applied Polymer Science*, *131*(11). https://doi.org/10.1002/app.40335

Zhan, M. Q., Chen, G. Y., Wei, Z. Y., Shi, Y. M., & Zhang, W. X. (2013). Nonisothermal crystallization and morphology of poly (butylene succinate)/layered double hydroxide nanocomposites. *Chinese Journal of Polymer Science*, *31*(1), 187-200. https://doi.org/10.1007/s10118-013-1200-4

Zhan, M., & Wool, R. P. (2010). Biobased composite resins design for electronic materials. *Journal of applied polymer science*, *118*(6), 3274-3283. https://doi.org/10.1002/app.32633

Zhang, S., He, Y., Yin, Y., & Jiang, G. (2019). Fabrication of innovative thermoplastic starch bio-elastomer to achieve high toughness poly (butylene succinate) composites. *Carbohydrate polymers*, *206*, 827-836. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.036

Zhang, Y. H., Wang, X. L., Wang, Y. Z., Yang, K. K., & Li, J. (2005). A novel biodegradable polyester from chain-extension of poly (p-dioxanone) with poly (butylene succinate). *Polymer degradation and stability*, *88*(2), 294-299. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.11.003

Zhang, Y., Li, T., Xie, Z., Han, J., Xu, J., & Guo, B. (2017). Synthesis and properties of biobased multiblock polyesters containing poly (2, 5-furandimethylene succinate) and poly (butylene succinate) blocks. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *56*(14), 3937-3946. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.11.003

Zhang, Y., Lu, B., Lv, F., Guo, W., Ji, J., Chu, P. K., & Zhang, C. (2012). Effect of processing conditions on poly (butylene succinate) foam materials. *Journal of applied polymer science*, *126*(2), 756-761. https://doi.org/10.1002/app.36867

Zhao, P., Liu, W., Wu, Q., & Ren, J. (2010). Preparation, mechanical, and thermal properties of biodegradable polyesters/poly (lactic acid) blends. *Journal of Nanomaterials*, *2010*(1), 287082. https://doi.org/10.1155/2010/287082

Zheng, J., & Suh, S. (2019). Strategies to reduce the global carbon footprint of plastics. *Nature climate change*, *9*(5), 374-378. https://doi.org/10.1038/s41558-019-0459-z

Ziabicki, A. (1967a). Physical fundamentals of the fiber-spinning processes. *Man-Made Fibers*, *1*.

Ziabicki, A. (1967b). Principles of melt spinning. *Man-made fibers; science and technology, Mark, HF; Atlas, SM*, 13-236.

Ziabicki, A., & Kedzierska, K. (1960). Mechanical aspects of fibre spinning process in molten polymers: Part II. Stream broadening after the exit from the channel of spinneret. *Kolloid-Zeitschrift*, *171*, 111-119. https://doi.org/10.1007/BF01520042

Zion Market Research. (2019). *Textile Market Size, Share, Industry Analysis, Growth, 2032*. https://www.zionmarketresearch.com/report/textile-market

Zou, J., Qi, Y., Su, L., Wei, Y., Li, Z., & Xu, H. (2018). Synthesis and characterization of poly (ester amide) s consisting of poly (L-lactic acid) and poly (butylene succinate) segments with 2, 2′-bis (2-oxazoline) chain extending. *Macromolecular Research*, *26*, 1212-1218. https://doi.org/10.1007/s13233-019-7018-3