

İZOTAKTİK POLİPROPİLEN LİFLERİNİN YAPISAL ÇALIŞMALARI

Dr. İsmail Karacan CPhys, Ctext ATI, Ctext FTI
Department of Textiles,
University of Manchester Institute of Science and Technology,
PO Box 88, Sackville Street
Manchester M60 1QD, İNGİLTERE

Dr. I-Chun Wang
Chung Shing Textile Co. Ltd.
Yang-Mei, Tao-Yuan,
TAIWAN

Bu çalışma izotaktik polipropilen liflerinin yapısal özelliklerinin X-ışını difraksiyonu, termal analizi ve kızılötesi spektroskopisi metodları tarafından karakterize edilebileceğini göstermektedir. Bu liflerin polarize edilmiş kızılötesi spektrumları detaylı olarak analiz edilmiş ve 841 cm^{-1} ve 973 cm^{-1} kızılötesi pikleri oryantasyon parametresi, $\langle P_2 \rangle$, karakterizasyonu için kullanılmıştır. 973 cm^{-1} kızılötesi pikinin 972 cm^{-1} ve 974 cm^{-1} olarak elemanlara ayrılması çok faydalı olmuştur. 841 cm^{-1} ve 974 cm^{-1} pikleri kristalin ve amorf oryantasyon ortalamalarının hesaplanmasında kullanılmıştır.

STRUCTURAL STUDIES OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE FIBRES

The present work shows that structural characteristics of isotactic polypropylene fibres in terms of molecular orientation and crystallinity can be obtained with the use of X-ray diffraction, thermal analysis and infrared spectroscopy. Polarised infra-red spectra of the samples have been analysed in detail and used for the characterisation of the orientation parameter $\langle P_2 \rangle$ for the infra-red peaks at 841 cm^{-1} and 973 cm^{-1} . The separation of 973 cm^{-1} infra-red peak into 972 and 974 cm^{-1} components has been extremely useful. The peaks at 841 cm^{-1} and 974 cm^{-1} are used to calculate the crystalline and amorphous orientation averages, respectively.

1. GİRİŞ

Kimyasal formülü $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_n$ olan polipropilen en çok başarılı sentetik polimerlerden biridir ve ucuz üretiminden ve çok yönlü kullanımından dolayı dünya çapındaki yıllık üretimi 4 milyon tonu geçmektedir. Polipropilenin düşük yoğunluğundan (0.905 g/cm^3), yüksek kristalinitesinden ve yüksek mukavemetinden dolayı polietilenden daha fazla kullanılmaktadır. Polipropilen izotaktik, sindiotaktik ve ataktik yapılar da üretilebilmektedir. İzotaktik polipropilenin (iPP) yüksek kristalinitesi ticari olarak avantaj sağlamaktadır. iPP'nin zincir yapısı oldukça lineerdir ve erime sıcaklığı 165°C dir. Hacimli $-\text{CH}_3$ grubu iPP molekülünün helikal bir şekil almasına neden olmaktadır. Bundan dolayı da iPP'nin maksimum Young modülü (50 GPa) polietilenin maksimum Young modülünden (300 GPa) daha da düşüktür.

Daha önce yapılan çalışmalar¹ düşük oryantasyonlu parakristalin izotaktik polipropilen liflerinin (iPP) uygun bir çekmeden sonra yüksek mukavemet gösterdiğini kalitatif olarak göstermiştir. Bu çalışma aynı

zamanda iPP liflerinin endüstriyel şartlar altında elde edilebileceğini de göstermiştir. Yüksek kaliteli iPP liflerinin mekanik özellikleri yumuşak çekmede kullanılan ham maddeye ve çekme şartlarına çok bağlıdır. Yüksek mukavemet elde etmek için düşük oryantasyonlu parakristalin liflerin kullanılması gerekmektedir. X-ışınları analizi bu liflerin üç ayrı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Birinci yapı düşük oryantasyonlu parakristalinli, ikinci yapı düşük oryantasyonlu α -monoklinik fazlı ve üçüncü yapı ise c+a oryantasyonlu α -monoklinik faza sahiptir.

Daha sonraki bir çalışma² düşük oryantasyonlu parakristal yapının α -monoklinik yapıya ısı muamelesine müteakiben dönüşmesini göstermiştir. Bu dönüşümün 80°C 'de veya daha yüksek sıcaklıkta yer aldığı ve çekilebilme özelliğine ne kadar etkili olduğu tebliğ edilmiştir. Bu çalışma aynı zamanda tek çekme ve çift çekme yöntemlerinin liflerin yapısı üzerine olan etkilerinin de göstermiştir. Son yapılan çalışma³ ise liflerin iç yapısının elektron mikroskopu ile incelenmesi

ile ilgilidir. Bu araştırmaya göre çekme oranı 7 ve üzerinde çekilen liflerin boyuna görünüşleri lif eksenine dik olarak görünen şeritleri ihtiva etmektedir. Bu şeritler uzun mikro-boşluklar olarak görünmekte ve bu mikro-boşlukların uzunluğu da çekme oranına bağlı olarak doğru orantıda artmaktadır.

İzotaktik polipropilenin kristal yapısının çok yapıldığı son 40 yıldır bilinmektedir⁴⁻⁸. Yayınlanmış literatür en az üç kristal yapının varlığını bildirmektedir. En çok bilinen kristal yapı α -monoklinikdir ve ilk defa 1960 yılında Natta ve Corradini⁹ ve daha sonra diğerleri tarafından tebliğ edilmiştir^{5,10-13}. Buna ilave olarak β -hegzagonal¹⁴⁻¹⁵, γ -triklinik^{5,16} kristal yapıları da gözlenmiştir. Tüm bu kristal yapılarda molekül zincirleri helikal bir konfigürasyona sahiptir. Bu kristal formların molekül ağırlığına, izotaktik derecesine ve ısı muamelesine bağlı olduğu da ayrıca bilinmektedir. Tablo 1 yayınlanmış birim hücre parametrelerini ve Şekil 1 ise simulasyon edilmiş X-ışını difraksiyon grafiklerini göstermektedir. Tablo 2 ise değişik

kristal formlarının hesaplanmış d-aralıklarını ve Bragg açılarını göstermektedir.

İzotaktik polipropilenin kızılötesi spektropisi uzun zamandan beri çalışılmaktadır. Bu çalışmalar genellikle teorik ve yapı-özellik ilgisi üzerine olmuştur. Teorik çalışmalar genellikle bilgisayar metodlarının kullanıldığı normal koordinat analizleri üzerinedir. Aslında izotaktik polipropilen izotaktik polimer grubuna dahildir ve en iyi örneklerinden biridir. Bu bakımdan izotaktik polipropilen üzerine yapılan çalışmalar ilgi ile izlenmiştir. İzotaktik polipropilenin kızılötesi spektrumları ve döteryumlu türevleri çok çalışmalara konu olmuştur ve bu çalışmaların sonucu olarak bazı bantların analizi mümkün olmuştur. Döteryumun etkilerinin genellikle kompleks olduğu anlaşılmıştır. Literatürde yayınlanmış çalışmalar kızılötesi spektrumunun zincir parçalarının uzunluğu hakkında bilgi verebileceği yönünde deliller sunmuştur. Kristalin olmayan amorf bölgelerde de ferdi zincirlerin büyük bir bölümünün kristalin bölgelerde bulunan helikallerden oluştuğu çok iyi bir şekilde anlaşılmıştır.

Tablo 1. Değişik izotaktik polipropilen kristal fazlarının karşılaştırılması

Kristal form	Birim hücre parametreleri (nm)			Açılar (derece)			Kaynak
	a	b	c	α	β	γ	
Monoklinik (α -formu)	0.666	2.078	0.6495	90	99.62	90	5
	0.665	2.096	0.650	90	99.3	90	9
	0.666	2.087	0.6488	90	98.2	90	10
	0.669	2.098	0.604	90	99.5	90	11
	0.664	2.088	0.651	90	98.7	90	12
	0.666	2.078	0.6495	90	99.62	90	13
Hegzagonal (β -formu)	1.274	1.274	0.635	90	90	120	14
	0.638	0.638	0.633	90	90	120	15
Triklinik (γ -formu)	0.647	1.071	-	-	-	99.07	5
	0.654	2.140	0.650	89.0	99.6	99.0	16

Tablo 2. Değişik izotaktik polipropilen kristal formlarının hesaplanmış d-aralıkları ve Bragg

Açıları								
α -monoklinik formu			β -hegzagonal formu			γ -triklinik formu		
hkl	d(nm)	$2\theta(^{\circ})$	hkl	d(nm)	$2\theta(^{\circ})$	hkl	d(nm)	$2\theta(^{\circ})$
110	0.626	14.14	001	0.633	13.99	100	0.637	13.90
040	0.520	17.07	100	0.552	16.04	110	0.585	15.14
130	0.477	18.62				040	0.528	16.78
						130/ $\bar{1}$ 40	0.440	20.19
111	0.416	21.37	101	0.416	21.35	$\bar{1}$ 1	0.419	21.20
$\bar{1}$ 31/041	0.407	21.86				041/ $\bar{1}$ 21	0.406	21.90
060	0.346	25.72				060	0.352	25.28
200	0.328	27.16				200	0.319	28.02
220	0.313	28.51				220	0.293	30.55

Zerbi ve meslektaşları²⁵ normal koordinat hesaplamalarını kullanarak izotaktik polipropilen zincirinin nasıl büyüdüğünü göstermiştir. Bu yazarlar çalışmalarından erimiş izotaktik polipropilenin en az 5 propilen biriminden oluştuğu sonucuna varmışlardır. Erimiş olan izotaktik polipropilen spektrumunda 973 cm^{-1} pikinin hala kuvvetli olduğu bununla beraber 998 cm^{-1} pikinin kuvvetinden biraz kaybettiği fakat tamamen kaybolmadığı gözlenmiştir. Bu araştırmacılar sonunda $1200, 998, 899, 841$ ve 809 cm^{-1} piklerinin *regularite* pikleri olarak tanımlanmasının daha iyi olacağı şeklinde sonuca varmışlardır. Bu genel netice daha sonra bazı dötoryumlu ve normal izotaktik kopolimerler üzerinde araştırmalar yapan Kobayishi ve meslektaşları²⁶ tarafından daha da ileriye götürülmüştür. Bu araştırmacıların hesaplamalarına göre *regularite* piklerinin *averaj* zincir uzunluğunun 10 birime düşmesinden sonra kaybolduğu görülmüştür.

Daha ileri bir çalışmada, Miyamoto ve Inagaki²⁷ tamamen farklı bir yaklaşım kullanarak düşük molekül ağırlıklı izotaktik polimerleri termal degradasyon ve hidrojenasyon ile sentez etmiştir. Fraksiyonların molekül ağırlığının bağımsız olarak temin edilmesinin mümkün olmasından dolayı bu yaklaşım çok tatmin edicidir. Bu araştırmacıların çalışmalarında 998 cm^{-1}

pikinin *averaj* zincir uzunluğunun 10 birime düşmesine rağmen hala ayakta kaldığını göstermiş olması Kobayishi ve meslektaşlarının²⁶ neticelerinde doğrulamış oluyor. Daha sonraki bir yayına göre, Kissin ve Rashina²⁸ izotaktik polipropilen ve dötoryumlu perdötoryopropilenler üzerine çalışmalar yapmıştır. Bu yayın perdötoryopropilen oranının artmasının *regularite* piklerinin hızlı bir şekilde kaybolması ile sonuçlandığını göstermiştir. Bu çalışma tüm piklerin zincir birim uzunluğunun 10'a düşmesinden sonra kaybolduğunu ve sadece 998 cm^{-1} pikinin geriye kaldığını gösteriyor.

Öbür taraftan yarı-kristalin polimerlerin kızılötesi analizlerinde digital çıkarma teknikleri yönünde yeni gelişmeler olmuştur²⁹. Painter ve meslektaşlarına²⁹ göre farklı yapıları örnekleri kullanma kaydı ile kristalin ve amorf spektrumlarını elde etmek mümkündür. Bu metod kristalin ve amorf spektrumlarının frekans değerlerini çok hassas olarak vermektedir ve bu metodu kullanarak hangi pikin kristalin hangi pikin amorf olduğunu tespit etmek mümkündür.

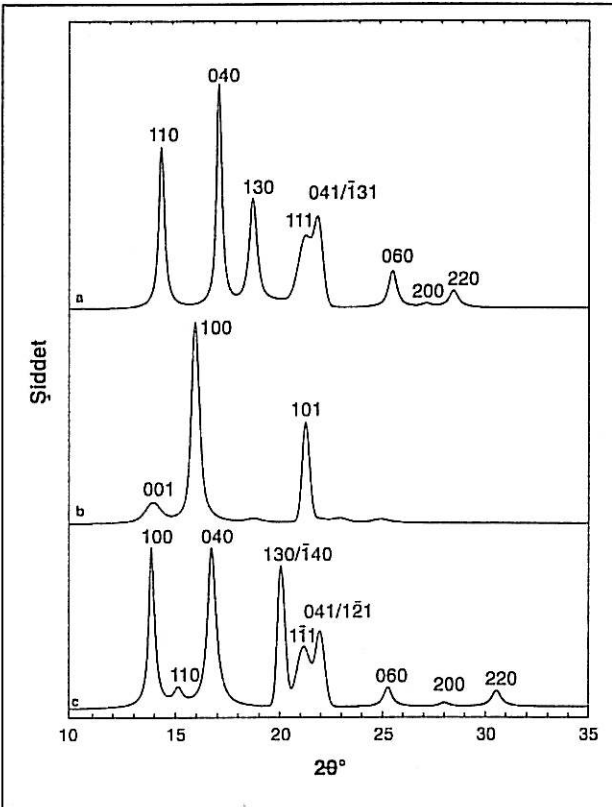
Bu tebliğin amacı ise izotaktik polipropilen liflerinin iç yapısı üzerine yapıları son çalışmalarını X-ışını analizi, kızılötesi spektroskopisi ve termal analizi tekniklerini kullanarak sunmaktadır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

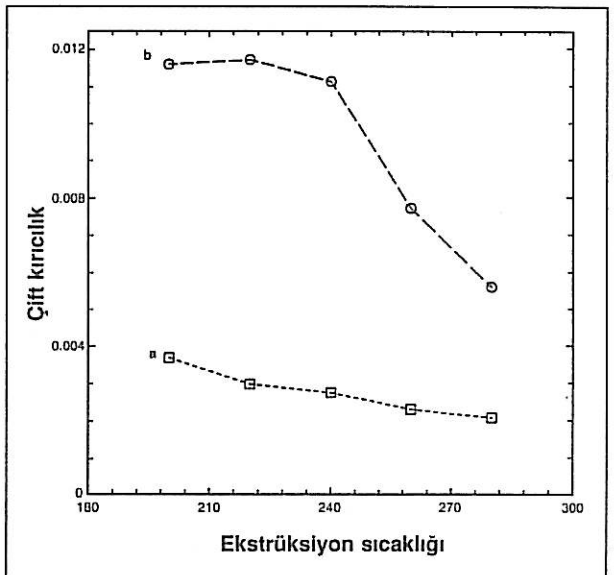
2.1. MATERYALLER

Bu çalışma kullanılan lifler daha önceki yayınlarda da materyal olarak kullanılmıştır¹⁻³. Bu lifler Fina Chemicals tarafından üretilen iki farklı polipropilen homopolimerinden elde edilmiştir. Bu polimerler düşük molekül ağırlıklı Finaprop PPH 10080S (EAE=30 g/10 dakika) ve yüksek molekül ağırlıklı

Şekil 1. Izotaktik polipropilenin simülasyon edilmiş X-ışını difraksiyon grafikleri: (a) α -monoklinik formu; (b) β -hegzagonal formu; (c) γ -triklinik formu (Birim hücre parametreleri ve Bragg açları için Tablo 1 ve 2'ye bakınız)



Şekil 2. Çekme sıcaklığının örnek liflerinin *averaj* oryantasyonuna (Δn , birefringens) olan etkisi: (a) 10080S kaynaklı örnekler, (b) 7069S kaynaklı örnekler.



Finaprop 7069S (EAE=12 g/10 dakika) idi. İzotaktik polipropilen liflerinin Erime Akış Endekslerinin (EAE) sıcaklıkla değiştiği gözlenmiştir ve elde edilen değerler Tablo 3'de sunulmuştur.

2.2 ÇİFT KIRICILIK DENEYİ

Çift Kırıcılık ölçümü Pluta polarize mikroskopu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İzotaktik polipropilen liflerinin deneysel çift kırıcılık değerleri Tablo 3'de su-

nulmuştur. Ayrıca çift kırıcılık-yumuşak çekme sıcaklığı grafiği ise Şekil 2'de gösterilmiştir.

2.3. X-IŞINI DİFRAKSİYONU DENEYİ

Ekvatorial X-ışını difraksiyon grafikleri pozisyon hassaslı detektörle donanımlı (PSD) Spectrolab Series 3000 difraktometresi ile kayıt edilmiştir. Difraksiyon grafikleri CuK_{α} radyasyonunu nikel ile filtre ettikten sonra normal olarak 60 dakikalık bir süreden sonra

Tablo 3. Örnek izotaktik polipropilen liflerinin detayları; parantez içerisindeki değerler standart sapmadır.

Ham madde	Ts (°C)	(EAE) (g/10 dak)	$\Delta n \cdot 10^3$	L_0 (Tex)	D (µm)	λ_n
10080S	200	35	3.68 (0.98)	25.96 (0.06)	58.2 (5.9)	2.10
	220	36	2.97 (0.15)	25.20 (0.07)	56.7 (3.0)	2.27
	240	37	2.73 (0.81)	25.20 (0.07)	55.3 (2.7)	2.49
	260	39	2.29 (0.43)	24.86 (0.06)	51.5 (5.0)	2.90
	280	48	2.08 (0.36)	24.28 (0.05)	50.3 (5.3)	3.26
7069S	200	11	11.59 (0.60)	27.28 (0.05)	57.3 (3.0)	1.11
	220	12	11.70 (0.61)	27.02 (0.05)	52.4 (4.8)	1.22
	240	12	11.10 (0.66)	26.78 (0.05)	50.7 (3.1)	1.25
	260	14	7.77 (1.32)	26.24 (0.06)	59.3 (5.2)	1.88
	280	28	5.63 (1.28)	25.66 (0.06)	51.2 (4.3)	2.24

Anahtar: T_s=Çekme sıcaklığı, (EAE)=(Erime akış endeksi), Δn =Birefringens, L₀=Lif numarası/lineer yoğunluk, D=lif çapı, λ_n =doğal çekme oranı.

Tablo 4. FINA 10080S (EAE=35 g/10 dakika) hammadesinden elde edilen liflerin X-ışını analizi sonucunda elde edilen pik parametreleri.

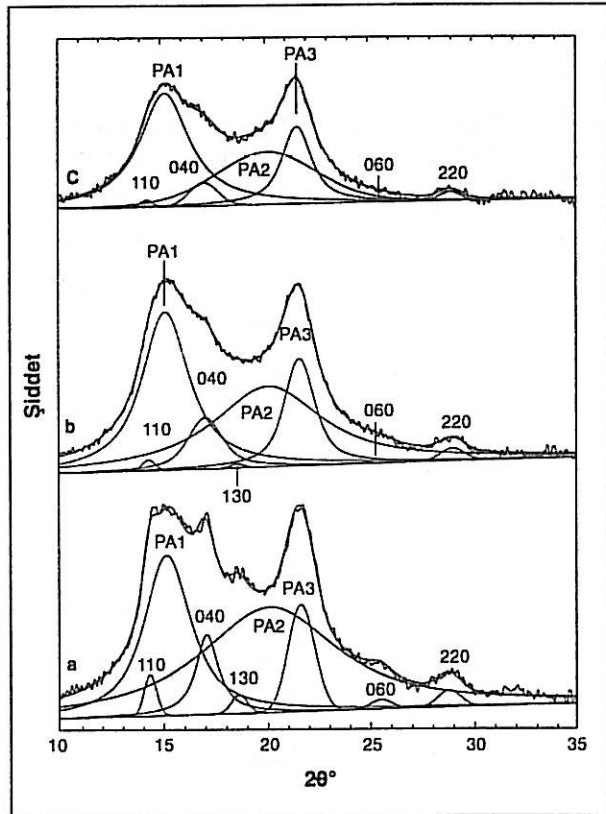
Çekme Sıcaklığı (°C)	Pik	d-aralığı (nm)	Yarı-pik genişliği 2θ (°)	Kristal Boyutu (nm)	Normalleştirilmiş pik alanı (%)
200	110	0.620	0.80	11.09	1.60
	PA1	0.583	2.80	3.18	29.28
	O40	0.519	1.23	7.25	7.55
	130	0.477	1.02	8.76	0.87
	PA2	0.442	8.04	1.12	50.40
	PA3	0.411	1.75	5.14	8.54
	O60	0.349	1.44	6.29	0.34
	220	0.310	1.50	6.08	1.43
240	110	0.620	0.86	10.40	0.53
	PA1	0.583	2.79	3.20	35.64
	O40	0.519	2.10	4.25	8.07
	130	0.477	0.81	10.04	0.18
	PA2	0.442	6.38	1.41	38.62
	PA3	0.411	1.86	4.82	15.58
	O60	0.349	1.46	6.19	0.30
	220	0.308	1.59	5.75	1.09
280	110	0.620	0.81	11.01	0.53
	PA1	0.582	2.86	3.11	43.87
	O40	0.519	1.86	4.80	3.81
	130	0.477	0.81	10.10	0.10
	PA2	0.442	6.63	1.35	31.97
	PA3	0.412	1.76	5.12	18.29
	O60	0.349	1.49	6.07	0.45
	220	0.309	1.33	6.85	1.08

elde edilmiştir. Ayrıca ince gümüş filmleri kalibre etmek için kullanılmıştır. X-ışını jeneratörü ise 40 kV ve 16 mA şartlarında kullanılmıştır. Bilgi toplama için ise INEL yazılımı ile donanımlı bilgisayar kullanılmıştır. Genel olarak X-ışını grafik intensitesi Lorentz, polarizasyon ve atomların dağıtma faktörleri için düzeltilmiştir. Hekzametilentetramin de ayrıca cihaz faktörü düzeltilmesinde kullanılmıştır. Tablo 3'te gösterilen lif örneklerinin ekvator X-ışını grafikleri Şekil 3 ve 4'te sunulmuştur. Analiz sonucu elde edilen pik parametreleri ise Tablo 4 ve 5'te sunulmuştur.

2.4. TERMAL ANALİZ DENEYİ

Termal analiz Thermal Analyst 2000 tarafından kontrol edilen DuPont diferansiyel tarayıcı kalorimetre cihazında (DSC) gerçekleştirilmiştir. Tipik örnek ağırlığı 5 mg idi. Isıma hızı olarak 10° C/dakika, 20° C/dakika ve 40° C/dakika seçilmiştir. İndiyum (erime sıcaklığı=156.5°C) ise kalibre etmek amacıyla için kullanılmıştır. Örnekler nitrojen gazı altında deneylere tabi tutulmuştur. Örneklerin termik geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Tablo 6 ve 7'de sunulmuştur. Tablo 3'de listelenen tüm örneklerin termal analiz (DSC) grafikleri ise Şekil 5 ve 6'da verilmiştir.

Şekil 3. 10080S kaynaklı liflerin X-ışını difraksiyon grafikleri. Yumuşak çekme sıcaklığı (a) 200°C; (b) 240°C; (c) 280°C



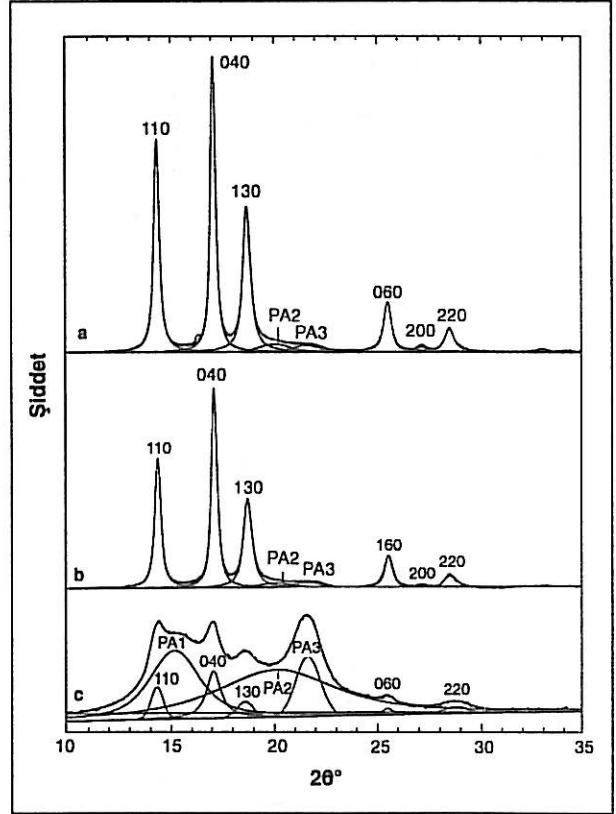
2.5. KIZILÖTESİ SPEKTROSKOPİ DENEYİ

ZnSe polarizer donanımlı Nicolet Magna IR 750 kızılötesi spektrometresi deneylerde kullanılmıştır. Polarizer sabit bir pozisyonda kullanılmış ve örnekler farklı polarizasyon spektrumlarını elde etmek için tüm deneylerde 90° döndürülmüştür. Normal şartlarda 100 spektrum toplanmış, averajlanmış ve Happ-Genzel apodizasyon fonksiyonu ile Fourier Transform edilmiştir. Her örnek spektrumun ise aynı deney şartlarını kullanarak arka plan spektrumu ile oranı alınmıştır. Tüm spektrumlar 2 cm⁻¹ rezolüsyonu ile toplanmıştır. Son olarak ise tüm kızılötesi spektrumları pik analizi metodunu kullanarak pik parametreleri (pik pozisyonu ve pik yüksekliği vb.) tespit edilmiştir.

2.6. ÖRNEK HAZIRLIĞI

Tüm örnek lifler 30x11x7 mm ölçülere sahip Potasyum Bromit (KBr) blok üzerine elle paralel olacak şekilde sarılmıştır. Bu paralel liflerle sarılı blok optik mikroskop altında incelenmiş ve liflerin paralelliği kontrol edilmiştir. Gerekirse paralel olması için tekrar sarılmıştır. Daha sonra ticari adı Nujol olan parafin yağı birkaç damla olarak optik kontak için ilave edilmiş ve ikinci bir KBr blok paralel sarılmış lif tabakasını ka-

Şekil 4. 7069S kaynaklı liflerin X-ışını difraksiyon grafikleri. Yumuşak çekme sıcaklığı (a) 200°C; (b) 240°C; (c) 280°C



Tablo 5. FINA 7069S (EAE=12 g/10 dakika) hammaddesinden elde edilen liflerin X-ışını analizi sonucunda elde edilen pik parametreleri

Çekme Sıcaklığı (°C)	Pik	d-aralığı (nm)	Yarı-pik genişliği 20(°)	Kristal Boyutu (nm)	Normalleştirilmiş pik alanı (%)
200	110	0.620	0.28	31.61	25.33
	040	0.519	0.27	33.12	32.37
	130	0.477	0.42	21.21	23.88
	PA2	0.442	1.96	4.58	3.18
	PA3	0.411	1.70	5.29	2.37
	060	0.348	0.43	20.95	7.90
	200	0.328	0.47	19.34	0.57
	220	0.313	0.50	18.41	4.40
240	110	0.620	0.33	27.25	24.78
	040	0.520	0.31	28.63	34.93
	130	0.477	0.50	18.00	23.50
	PA2	0.442	2.03	4.42	2.93
	PA3	0.411	1.62	5.56	2.82
	060	0.348	0.46	19.76	7.68
	200	0.328	0.41	22.06	0.35
	220	0.313	0.77	11.92	3.00
280	110	0.620	0.75	11.88	2.94
	PA1	0.583	3.09	2.88	29.26
	040	0.520	0.79	11.28	6.89
	130	0.477	1.06	8.47	1.86
	PA2	0.442	7.31	1.23	46.99
	PA3	0.411	1.62	5.57	10.24
	060	0.349	0.63	14.28	0.69
	220	0.310	1.69	5.39	1.17

Tablo 6. İzotaktik polipropilen liflerinin termal analiz sonuçları

Ham madde	Çekme sıcaklığı (°C)	DSC ısıtma hızı (°C/dak.)	Kristalizasyon Ekzotermi		Erime Endotermi	
			başlangıç (°C)	maksimum (°C)	başlangıç (°C)	maksimum (°C)
10080S	200	10	81	98	126	163
		20	82	100	125	163
		40	82	102	129	162
	220	10	82	94	126	162
		20	80	98	125	162
		40	80	98	124	162
		10	79	97	125	163
		20	78	99	124	161
		40	80	103	124	161
		200	10	-	-	106
7069S	200	20	-	-	106	164
		40	-	-	104	164
		220	10	-	-	115
	240	10	-	-	115	164
		20	-	-	115	165
		40	-	-	123	164
		10	-	-	123	164
		20	-	-	123	164
		40	-	-	123	163

patacak şekilde üzerine konmuş ve lastik bantla kenarlarından sarılmıştır. En sonunda dışarda kalan lif tabakası ise keskin bir jilette kesilmiş ve tüm asemble ise örnek tutucu ile birleştirilmiştir.

3. BİLGİ ANALİZİ

3.1. X-ışını difraksiyonu bilgi analizi

Tüm ekvatorial X-ışını grafikleri Hindeleh ve Johnson³¹ tarafından geliştirilen bir yöntem ile analiz edilmiştir. Bu yöntem genel olarak tüm pikleri ve piklerin altındaki bölgeyi esas grafikten ayırır. Normal olarak pik parametreleri önceden tahmini olarak verilir ve bilgisayar programı belirli bir devreden sonra en iyi pik parametrelerini verir. Gerekirse, deneysel grafik ile hesaplanmış grafik arasındaki fark az olacak (minimum) şekilde bu program tekrar kullanılır. Normal olarak pik şekilleri ya Gaussian veya Lorentziyan'dır fakat genellikle bunların ortalaması alınır ve bu değerlerde bilgisayar programına diğer pik değerleri ile birlikte verilir. Piklerin ilk analizi ikinci analiz ile devam eder. Bu safhada genel olarak pik genişliği cihazdan kaynaklanan faktörlerden dolayı Stokes yöntemi kullanılarak düzeltilir. Daha sonra da düzeltilmiş pik genişlikleri kristal boyutlarını hesaplamada kullanılır. Tüm pik parametreleri, düzeltilmiş pik genişlikleri ve kristal boyutları Tablo 4 ve 5'de sunulmuştur.

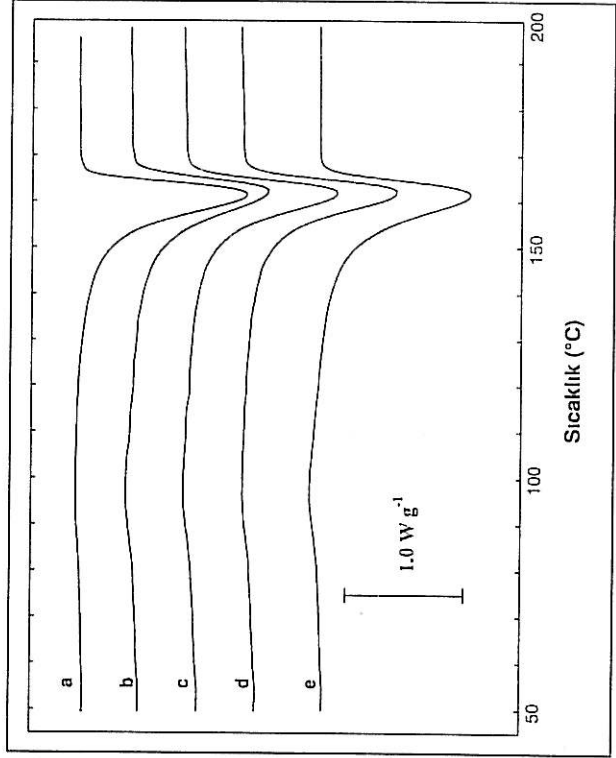
3.2. Kızılötesi spektropisi grafiklerinin analizi

Normal olarak lazer ışını polarizerden geçtikten sonra tek yönlü olarak titreşim gösterir. Lif eksenine paralel olarak titreşimi birbirine paralel ise paralel polarizasyonu, birbirine dik açıda ise dik polarizasyonu elde edilir. İzotaktik polipropilenin kızılötesi $750-1080\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki spektrumu Şekil 7'de gösterildiği gibi en az 7 pikten oluşur. 998, 973 ve 841 cm^{-1} pikleri en fazla kuvvetli olanlarıdır ve bu pikler paralel polarizasyon karakteristiği gösterir. Öbür taraftan 940, 900 ve 809 cm^{-1} pikleri ise dik polarizasyonu karakteristiğini gösterirler. Bu piklere ilave olarak intensiteleri zayıf olan paralel polarizasyon karakteristiği gösteren 1045 ve 1036 cm^{-1} piklerini de sayabiliriz.

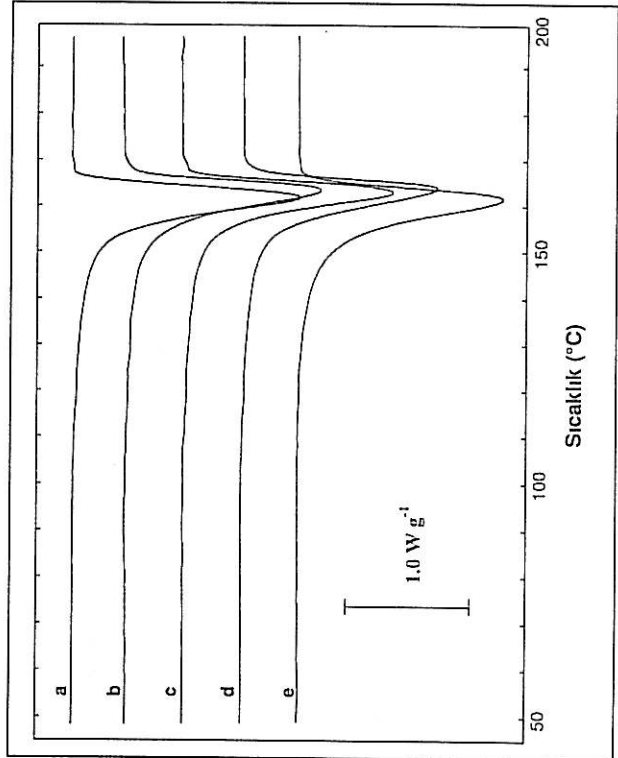
Bu çalışma sırasında pik analizi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada pikler aynen oldukları gibi hiç değişikliğe uğramadan analiz edilmiştir (Şekil 8'e bakınız). Şekil 9'da görüldüğü gibi, ikinci aşamada ise sadece 973 cm^{-1} piki 974 ve 972 cm^{-1} piklerine ayrılmış ve diğer pikler ise hiçbir değişmeye uğramadan analiz edilmiştir. Daha sonra gösterileceği gibi 973 cm^{-1} piki kompozit bir piktir ve ikiye ayırma ile kristal ve amorf piklere ayırılmış oluyoruz. Bu piklere ilave olarak 1018 , 962 , 930 , 918 , 890 , 858 , 846 , 831 , 820 , 799 , ve 771 cm^{-1} pikleri de pik analizinde kullanılmıştır. Fakat bu piklerin üzerinde fazla durulmayacaktır.

Tüm izotaktik polipropilen lif örneklerinin kızılötesi spektrumlarının analizi Gaussian ve Lorentzian

Şekil 5. 10080S kaynaklı liflerin termal analiz (DSC) grafikleri. Yumuşak çekme sıcaklığı (a) $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $220\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $240\text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) $260\text{ }^{\circ}\text{C}$; (e) $280\text{ }^{\circ}\text{C}$



Şekil 6. 7069S kaynaklı liflerin termal analiz (DSC) grafikleri. Yumuşak çekme sıcaklığı (a) $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $220\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $240\text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) $260\text{ }^{\circ}\text{C}$; (e) $280\text{ }^{\circ}\text{C}$

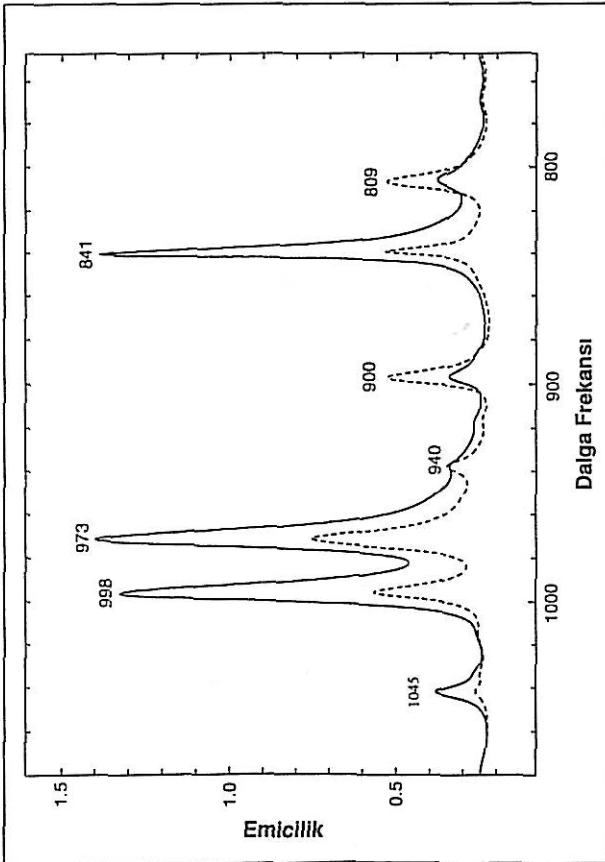


fonksiyonlarının karışımı olarak yapılmıştır. İlk aşamada paralel ve dik polarizasyon spektrumları bağımsız olarak analiz edilmiş ve daha sonra pik pozisyonları ve pik genişlikleri sabit tutulmuş ve pik intensiteleri serbest bırakılarak pik analizi yapılmıştır. Tablo 8'de analiz sonucu elde edilen tipik pik pozisyonları, pik genişlikleri, dikroik oranları ve oryantasyon averajları örnek olarak sunulmuştur.

3.3. ORYANTASYON AVERAJLARININ HESABI

Çift kırıcılık, X-ışını difraksiyonu ve kızılötesi spektroskopisi metodlarını kullanarak örneklerin oryantasyonunu hesap etmek mümkündür. Normal olarak çift kırıcılık değerleri ikinci dereceden ortalama oryantasyon averajlarını verir. X-ışını difraksiyonu tekniği ise ikinci ve daha yüksek dereceden alan kristalin bölgelerin oryantasyon averajlarını verir. Bununla beraber, kızılötesi spektroskopisi ise hem kristalin hem de amorf bölgelerin oryantasyon averajlarını verir. Bu arada polarizasyonlu kızılötesi spektroskopisi ile elde edilen oryantasyon değerlerinin yalnız ikinci dereceden olduğunu ve daha yüksek dereceden oryantasyon averajlarının elde edilemeyeceğini hatırlatmak gerekir.

Şekil 7. 7069S kaynaklı ve 200°C'de çekilmiş örneğin polarize edilmiş kızılötesi spektrumu: (—) polarizasyon yönü lif eksenine paralel; (.....) polarizasyon yönü lif eksenine dik açıda.



ikinci dereceli Legendre fonksiyonuna göre³² :

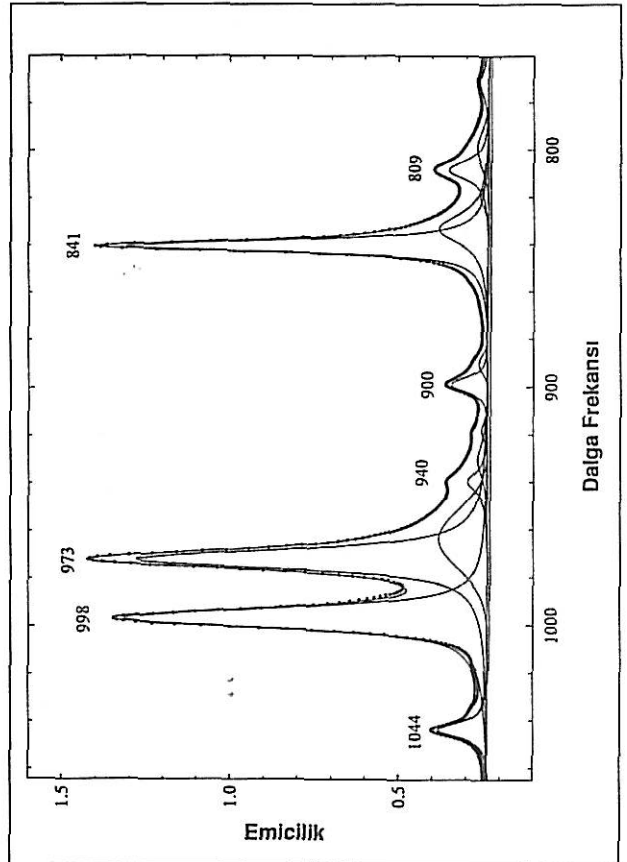
$$\langle P_2(\cos \theta) \rangle = \langle P_2 \rangle = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) = \frac{D-1}{D+2} \frac{D_0+2}{D_0-1}$$

Burada açılı braketler $\langle \cdot \rangle$ averaj/ortalama değerleri, θ ise molekül eksenini ile lif eksenini arasındaki açıdır. $D_0 = \cot^2 \alpha$, α ise molekül eksenini ile kullanılan bağın tranzisyon moment eksenini arasındaki açıdır. Burada D ise dikroik oranı olarak bilinir ve aşağıda olduğu gibi tanımlanabilir.

$$D = A_{//} / A_{\perp}$$

Burada $A_{//}$ ve A_{\perp} deneysel paralel ve dik polarizasyon pik intensite değerleridir. Kızılötesi spektroskopisini kullanarak hesap edilen oryantasyon averajlarının teorisi Cuningham ve meslektaşları^{33,34} tarafından verilmiştir. Bu teorik çalışmalar yüzeysel yansımaları ve dahili faktörleri içermektedir. Burada düşük çift kırıcılığı olan ve bu tebliğin konusu olan izotaktik polipropilen lif örnekleri için formüller 1 ve 2 yeterlidir. 998, 974, 973, 972, ve 841 cm^{-1} piklerinde elde edilen $\langle P_2 \rangle$ değerleri Şekil 10, 11, 12 ve 13'de gösterilmiştir. Genel olarak $\langle P_2 \rangle$ 0 ile 1 arasında değerler almaktadır. $\langle P_2 \rangle = 0$ genellikle oryantasyonsuz sistemlere, $\langle P_2 \rangle = 1$ ise maksimum oryantasyona sahip sistemlere aittir.

Şekil 8. 7069S kaynaklı ve 200°C'de çekilmiş örneğin paralel polarizasyon spektrumunun ilk basamak pik analizi.



Tablo 7. İzotaktik polipropilen liflerinin termal analiz sonuçları

Ham madde	Çekme sıcaklığı (°C)	DSC ısıtma hızı (°C/dak.)	Kristalizasyon entalpisi (ΔH_1)	Erime entalpisi (ΔH_2)	$(\Delta H_2)-(\Delta H_1)$ (J/g)	X_c
			(J/g)	(J/g)		
10080S	200	10	8.0	81.6	73.6	0.45
		20	7.5	77.6	70.1	0.42
		40	9.7	79.2	69.5	0.42
	220	10	10.4	83.7	73.3	0.44
		10	10.6	85.7	75.1	0.46
	240	10	10.7	85.2	74.5	0.45
		10	11.2	86.2	75.0	0.45
	260	10	11.6	82.9	71.3	0.43
		20	11.3	81.6	70.3	0.43
	7069S	200	10	0	95.3	95.3
20			0	92.8	92.8	0.56
40			0	95.4	95.4	0.58
220		10	0	90.7	90.7	0.55
		10	0	92.7	92.7	0.56
240		10	0	92.5	92.5	0.56
		10	0	90.9	90.9	0.55
260		10	0	84.1	84.1	0.51
		20	0	86.1	86.1	0.52
280		10	0	84.1	84.1	0.51
	40	0	86.1	86.1	0.52	

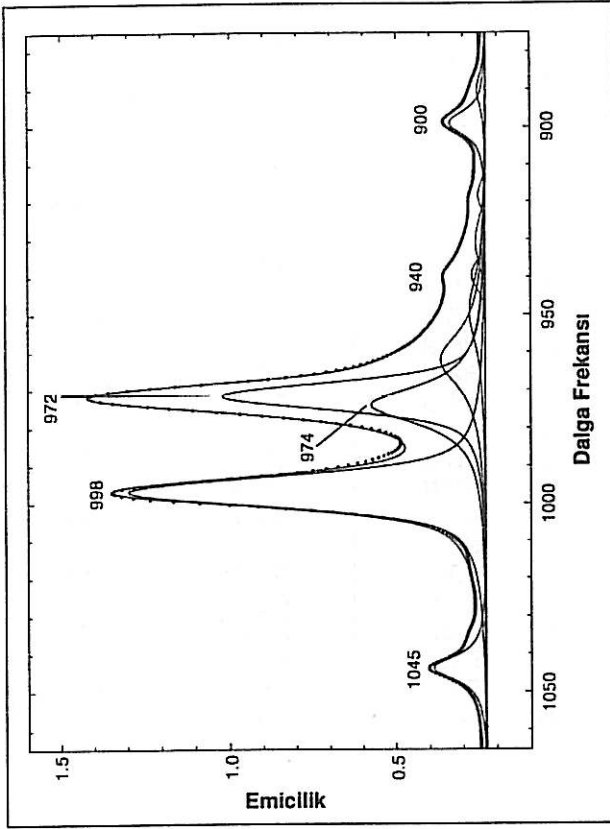
$$X_c = \text{intizam derecesi} = (\Delta H_2) - (\Delta H_1) / \Delta H_{\max}$$

$$\Delta H_{\max} = 165 \text{ J/g}$$

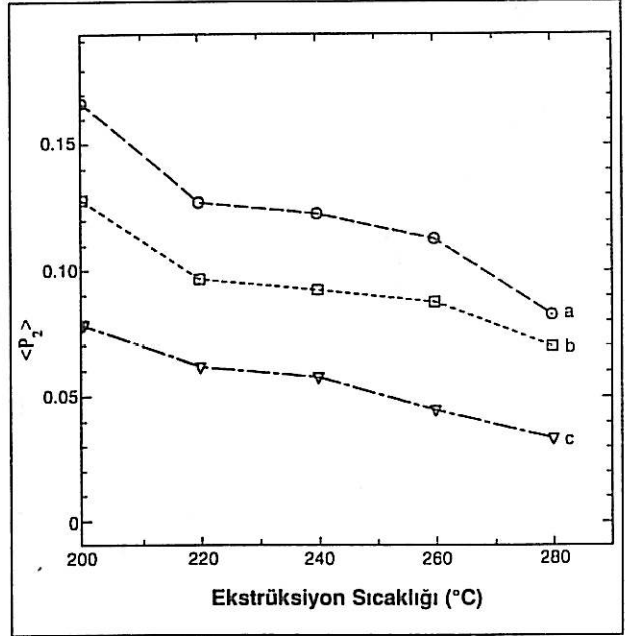
Tablo 8. 200°C'de çekilen ve FINA 7069S hammaddesinden elde edilen liflerin kızılötesi spektrum analizinden elde edilen pik parametreleri, dikroik oranları ve <P2> değerleri

Pik Pozisyonu (cm ⁻¹)	Yarı-genişlik (cm ⁻¹)	A//	A _⊥	Dikroik oranı (D)	<P2>
1045	7.8	0.16	0.03	5.33	0.59
1035	19.6	0.01	0.02	0.50	0.40
1018	16.9	0.01	0.02	0.50	0.40
998	10.4	1.09	0.32	3.41	0.45
974	12.0	0.35	0.24	1.46	0.13
972	9.5	0.79	0.25	3.16	0.42
962	18.7	0.13	0.07	1.86	0.22
949	22.9	0.05	0.04	1.25	0.08
940	7.6	0.04	0.10	0.40	0.50
930	17.5	0.03	0.01	3.00	0.40
918	8.9	0.02	0.01	2.00	0.25
900	8.2	0.11	0.30	0.37	0.53
890	11.1	0.03	0.04	0.75	0.18
858	28.4	0.01	0.02	0.50	0.40
846	23.3	0.01	0.03	0.33	0.58
841	6.0	1.12	0.27	4.15	0.51
831	11.1	0.13	0.03	4.33	0.53
820	10.0	0.03	0.01	3.00	0.40
809	8.5	0.12	0.30	0.40	0.50
799	10.0	0.04	0.03	1.33	0.10
771	14.6	0.03	0.02	1.50	0.14

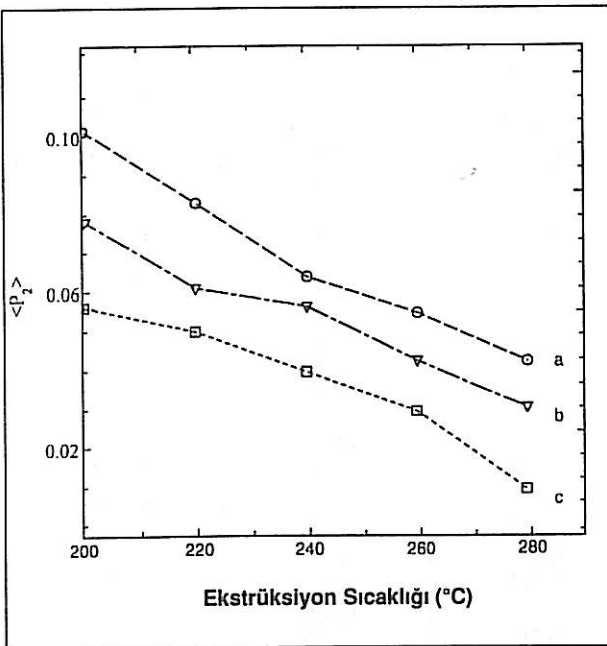
Şekil 9. 7069S kaynaklı ve 200°C'de çekilmiş örneğin paralel polarizasyon spektrumunun ikinci basamak pik analizi.



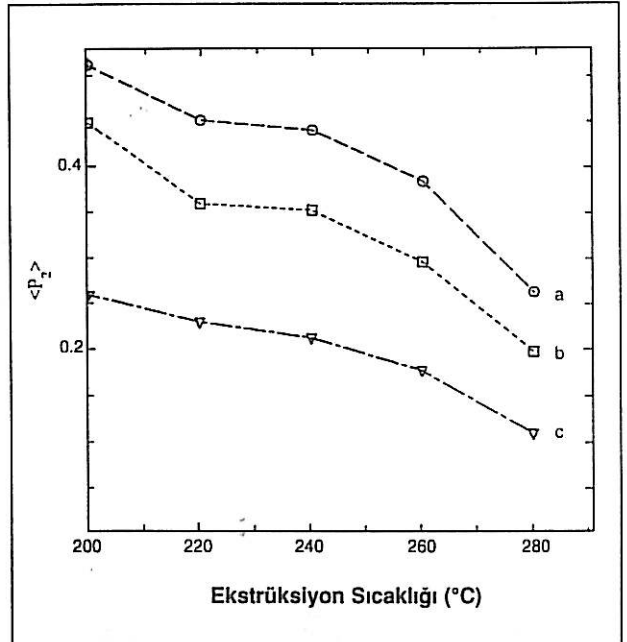
Şekil 10. Çekme sıcaklığının 10080S kaynaklı örneklerin oryantasyon parametresi $\langle P_2 \rangle$ üzerine olan etkileri. Değerler (a) 841 cm⁻¹; (b) 998 cm⁻¹; (c) 973 cm⁻¹ kızılötesi piklerinden elde edilmiştir.



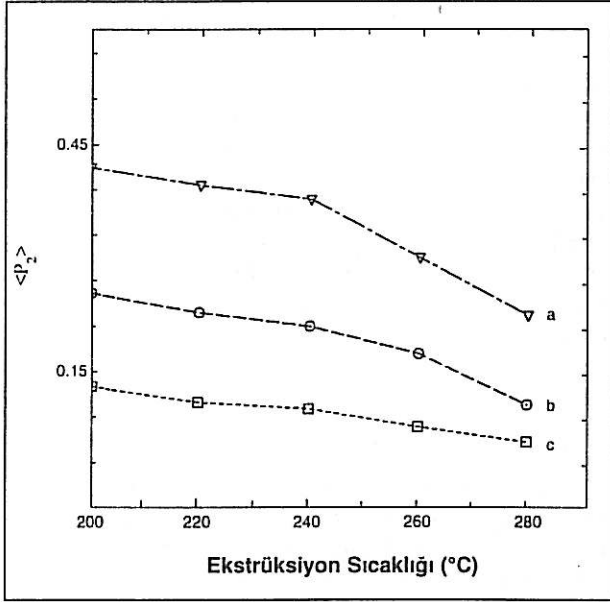
Şekil 11. Çekme sıcaklığının 10080S kaynaklı örneklerin oryantasyon parametresi $\langle P_2 \rangle$ üzerine olan etkileri. Değerler (a) 972 cm⁻¹; (b) 973 cm⁻¹; (c) 974 cm⁻¹ kızılötesi piklerinden elde edilmiştir.



Şekil 12. Çekme sıcaklığının 7069S kaynaklı örneklerin oryantasyon parametresi $\langle P_2 \rangle$ üzerine olan etkileri. Değerler (a) 841 cm⁻¹; (b) 998 cm⁻¹; (c) 973 cm⁻¹ kızılötesi piklerinden elde edilmiştir.



Şekil 13. Çekme sıcaklığının 7069S kaynaklı örneklerin oryantasyon parametresi $\langle P_2 \rangle$ üzerine olan etkileri. Değerler (a) 972 cm^{-1} ; (b) 973 cm^{-1} ; (c) 974 cm^{-1} kızılötesi piklerinden elde edilmiştir.



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Erime Akış Endeksi (EAE) ve çekme sıcaklığının etkileri

Daha önce¹ belirtildiği gibi izotaktik polipropilen (iPP) lifleri yumuşak çekme metodu ile üretilmektedir ve liflerin iç yapısı çekme sıcaklığından ve erime akış endeksinden (vizkosite) çok etkilenmektedir. Bu çalışma iki ayrı vizkositeye sahip homopolimer (hammadde)'den elde edilen liflerin yapısal özellikleri sunulacaktır.

Bu çalışmada kullanılan homopolimerlerin vizkosite, çekme sıcaklığı (200-280°C), lif sarma ve çekme hızı (200 m/dakika) değerleri sanayide kullanılan değerlere oldukça yakındır. Tablo 3'e göre çekme sıcaklığı arttıkça EAE değerleri artmakta ve averaj oryantasyon (birefringens) düşmektedir. Bu özellik Şekil 2'de görüldüğü gibi her iki homopolimerden elde edilen lifler içinde geçerlidir. Çekme sıcaklığının artması ile lif numarası (tex) düşmekte ve dolayısı ile lif çapı da azalmaktadır. Bununla beraber doğal çekme oranı da artmaktadır. Çekme sıcaklığının artması normal olarak molekül zincirlerinin gevşemesi ile sonuçlanmakta ve sonunda oryantasyon birefringens değerlerinden anlaşıldığı gibi düşmektedir.

4.2. İzotaktik polipropilenin kristalin yapıları

İzotaktik polipropilenin çok kristalin yapıya sahip olduğu uzun zamandan beri bilinmektedir ve literatürde yayınlanan tüm birim hücre parametreleri

Tablo 1'de karşılaştırılarak sunulmuştur. Aslında bu farklılıkların en büyük sebebi helikal konformasyona sahip zincirlerin kristal yapılarıdaki farklı pozisyonlarından kaynaklanmaktadır. Tablo 1 ve Şekil 1'de görüldüğü gibi, literatürde üç kristalin yapıya rastlanmaktadır. Bunlar sırası ile α -monoklinik (Şekil 1-a), β -hegzagonal (Şekil 1-b), ve γ -triklinik (Şekil 1-c) kristalin yapılarıdır.

Genel olarak α -monoklinik form en çok görünen bir yapıdır ve ilk defa Natta ve Corradini⁹ tarafından tebliğ edilmiştir. Bu birim hücresi 12 monomer birimini ihtiva eder ve moleküller helikal bir yapıya sahiptir. Bu kristalin yapının simülasyon edilmiş X-ışını difraksiyon grafiği Şekil 1-a'da sunulmuştur. Bu simülasyon 10° - 35° 2θ -bölgesini kapsamakta ve en azından 8 yansımayı ihtiva etmektedir. Bu piklerin arasından 110, 040, 130 pikleri ekvatorial yansıma aittir ve en yüksek intensiteye sahiptirler. Tablo 2'de simülasyonda görünen d-aralık değerleri Bragg açıları ile birlikte sunulmuştur.

İkinci kristalin form olan β -hegzagonal yapı yalnız olarak şimdiye kadar elde edilememiştir ve genel olarak α -monoklinik yapı ile beraber gözlenmiştir. Literatüre göre β -hegzagonal yapının genel olarak 100°C - 130°C arasında oluşan oryantasyonlu eritikten kristalizasyon ile elde edilebilmektedir. Maalesef şimdiye kadar β -hegzagonal yapı lif X-ışını difraksiyonu elde edilememiştir. Bu kristalin formun birim hücre parametreleri ve simülasyon edilen tüm yansımaların d-aralık değerleri Tablo 1 ve Tablo 2'de sunulmuştur. Şekil 1-b ise simülasyon edilmiş β -hegzagonal yapının X-ışını difraksiyon grafiğini göstermektedir. Bu simülasyon 001 (zayıf), 100 (en kuvvetli) ve 101 (ortaanca intensiteli) yansıma piklerini açıkça sergilemektedir.

Üçüncü kristalin form ise γ -triklinik yapıdır ve literatüre göre yüksek basınç altında ve düşük molekül ağırlıklı polimerlerden kristalizasyon ile elde edilmiştir. Bu kristalin formun birim hücre parametreleri ve d-aralıkları Tablo 1 ve 2'de sunulmuştur. Şekil 1-c ise simülasyon edilmiş X-ışını difraksiyon grafiğini göstermektedir. Şekil 1'den anlaşılacağına göre en kuvvetli pikler ekvatorial bölgeye, tahmin edildiği gibi, aittir.

4.3. X-ışını difraksiyonu analizi sonuçları

Daha önce yapılan çalışmalara göre¹ üç ayrı yapının varlığından bahsedilmiştir. Aşağıda bu yapıların analizi detaylı olarak sunulmuştur.

1. Düşük oryantasyonlu parakristalin yapı; Şekil 3-c'de görüldüğü gibi ekvatorial X-ışını difraksiyon grafiği iki geniş yansımayı Bragg açıları, $2\theta \approx 15^\circ$ ve 22° , göstermektedir. Bu yapının azimutal intensitesinde hiçbir değişiklik görülmemiştir ve geniş açı X-ışını difraksiyonu filmi bu yansımaların hale olduğunu göstermektedir. Bu yapı düşük averaj oryantasyona (çift kırıcılık) sahiptir.

2. Düşük oryantasyonlu α -monoklinik yapı. Bu yapının geniş açılı X-ışını difraksiyonu filmine göre, ekvatorial 110, 040 ve 130 yansımalarının azimutal dağılımı oldukça yüksektir ve 111 yansıması ekvatorial bölgeyi kesmektedir. Şekil 4-a bu yapıyı temsil etmektedir.

3. C+a oryantasyonlu α -monoklinik yapı. Bu yapının kristalin oryantasyonu hem c-ekseni hem de a-ekseni yönünde gelişmiştir ve c-ekseni yönündeki kristalin zincirler daha yüksek oryantasyona sahiptir. En önemli olan 110 yansıması ise ekvatorial ve meridyonal bölgelerde geniş bir azimutal yayılım gösterir. Şekil 3-a ve 4-c bu yapıyı temsil etmektedir.

4.3.1. 10080S homopolimer kaynaklı liflerin eğri/pik analizi

10080S homopolimerinden üretilen iPP lifleri, Şekil 3'de görüldüğü gibi çekme sıcaklığı 240°C ve 240°C'den büyük olduğu zaman düşük oryantasyonlu parakristalin bir yapıya sahiptir (Şekil 3-c). Fakat, çekme sıcaklığı 220°C ve daha düşük olduğu zaman düşük oryantasyonlu α -monoklinik ve düşük oryantasyonlu parakristalin yapı birleşik olarak (Şekil 3-a) görülmektedir. Tablo 3 bu liflerin çekme sıcaklığını, Erime Akış Endeksi, çift kırıcılık, lineer yoğunluk, lif çapı ve doğal çekme oranları değerlerini vermektedir. Şekil 3 ise bu liflerin pik analizi grafiklerini toplu olarak göstermektedir.

Pik analizleri tüm örnekler için aynı pik pozisyonlarını kullanarak gerçekleştirilmiştir. Tablo 4 tüm örneklerin pik parametrelerini, eğri analizinden sonra, göstermektedir. Daha önce belirtildiği gibi, bu örneklerin ekvatorial grafikleri hem parakristalin hem de α -monoklinik piklerini ihtiva etmektedir. Parakristalin pikler PA1, PA2, ve PA3 olarak tanımlanmış ve diğer pikler ise kristalin pikleri olarak analiz edilmiştir. 110, 040, 060 ve 220 pikleri kristalin pikleridir ve hepsi de ekvatorial bölgeye aittir. Genel olarak *hkl* yansımaları için, *hko* yansımaları ekvatorial bölgeyi, *00l* yansımaları meridyonal bölgeyi temsil etmektedirler. Kristalin boyutları ise parakristalin boyutlarından daha fazladır.

4.3.2. 7069S homopolimer kaynaklı liflerin eğri analizi

7069S homopolimer kaynaklı iPP lifleri çekme sıcaklığı 200-240°C arasında olduğu zaman yüksek oryantasyonlu monoklinik bir yapıyı göstermektedir. (Şekil 4-a ve 4-b'e bakınız). Fakat çekme sıcaklığı 280°C olduğu zaman oryantasyonu düşmesine rağmen monoklinik yapıyı korumakta ve X-ışını difraksiyon filminden anlaşıldığına göre c+a oryantasyonu görülmektedir. Eğri analizleri gerçekleştirilmiş ve pik parametreleri Tablo 5'de sunulmuştur. Çekme sıcaklığı 280°C den 200°C'e düştüğü zaman kristal

boyutlarının arttığını görüyoruz. Örnek olarak gösterirsek, 110 kristal boyutu 11.88 nm'den 31.61 nm'ye yükselmektedir. Aynı davranışı averaj oryantasyon ölçülerinden de gözlemek mümkündür (Tablo 3'e bakınız). Bu sonuçlar bize çekme sıcaklığının ve vizkositenin averaj oryantasyona ne kadar etkili olduğunu göstermektedir. Şekil 4-a ve 4-b'de görüldüğü gibi monoklinik kristalin 110, 040, ve 130 yansımalarının en kuvvetli intensiteye sahip olduğunu söyleyebiliriz. Bununla beraber 060, 200 ve 220 yansımalarının varlığından da bahsetmek mümkün fakat bu yansımalar oldukça düşük intensiteye sahiptirler. Eğri analizine göre 130 yansımasının eteklerini de parakristalin PA2 ve PA3 pikleri ile tamamlama zorunluğu gerekmiştir. Şekil 4-c'den anlaşılacağı gibi bu parakristalin piklerin ne kadar gerekli olduğu ortadadır.

4.4. Termal analiz sonuçları

Tüm örnek iPP liflerinin termal analizleri diferensiyel tarayıcı kalorimetre cihazı (DSC) ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 5 ve 6'da görüldüğü gibi tüm örneklerin DSC grafikleri birbirine çok benzemektedir ve analiz sonuçları Tablo 6 ve 7'de sunulmuştur. Ayrıca kullanılan ısıtma hızları (10°C/dakika, 20°C/dakika, ve 40°C/dakika) sonuçları da çok farklı değildir. Tüm grafikler 80-100°C arasında erimeden önce görülen kristalizasyon ekzotermi ve 150-170°C arasında ise erime endotermi göstermektedir. Başlangıç ve pik maksimumlarının çekme sıcaklığından fazla etkilenmediği de ayrıca gözlenmiştir.

Tablo 6'da görüldüğü gibi 10080S homopolimer kaynaklı lif örneklerinin kristalizasyon ekzotermi başlangıç sıcaklığı 78-82°C arasında, pik maksimumu ise 97-103°C arasında görülmektedir. Aynı zamanda erime endotermi başlangıç noktaları 124-129°C arasında ve pik maksimumu ise 161-163°C arasında olduğu görülmektedir. Öbür taraftan 7069S homopolimer kaynaklı lif örneklerinin aynı davranışı gösterdiğini, erime endotermi başlangıç sıcaklığının 104-123°C arasında, pik maksimumunun ise fazla değişmediğini ve 163-165°C arasında olduğunu ve kristalizasyon ekzotermi görülmediğini söylemek mümkündür (Şekil 6'ya bakınız).

Örneklerin birden fazla yapıya, parakristalin ve monoklinik, sahip olmalarından dolayı kristalinite derecesini ölçmek anlamsızdır ve bundan dolayı genel olarak "intizam derecesi"ni erime entalpilerini kullanarak ölçmek mümkündür. Bu ölçmede kristalizasyon ekzotermi erime endoterminden çıkartılarak düzeltilmiş ve aşağıdaki formülü kullanarak "intizam derecesi" hesap edilmiştir.

$$X_c = \Delta H / \Delta H_{\max}$$

Burada ΔH düzeltilmiş erime entalpisi ve (3) ise ΔH_{\max} %100 kristalin erime entalpidir. ΔH_{\max} ise

165 J/g olarak alınmıştır. Tablo 7'de tüm örneklerin düzeltilmiş erime entalpilerinden hesaplanan "intizam derecesi" değerleri sunulmuştur. Bu değerlere göre 7069S homopolimerinden kaynaklı örneklerin 10080S homopolimerinden kaynaklı örneklerden yapısal olarak daha intizamlı olduğu sonucuna varabiliriz.

4.5. Kızıl ötesi spektroskopisi analizi sonuçları: Paralel polarizasyon pikleri

841 cm^{-1} piki:

Bu pik birden fazla zincir bağ titreşiminden kaynaklanmaktadır ve genellikle bağ sallanması, bükümü ve çekimi ile ilgilidir ve tesadüfen aynı frekansı paylaşmaktadırlar. Pik analizine göre bu pik en dar olan piklerden biridir; yarım yükseklik genişliği 6 cm^{-1} 'dir. Aynı zamanda bu pik Kissin ve Rashina²⁸ tarafından kristalin bölgelerde bulunan ve yüksek oryantasyona sahip uzun helikalli zincirlere tahsis edilmiştir. Bu pikin tranzisyon moment açısı ise 0° olarak kabul edilmiştir.

Şekil 10 ve 12'den görüldüğü gibi bu pikten kaynaklanan oryantasyon averajlarının, $\langle P_2 \rangle$ değerleri, diğer piklerden kaynaklanan oryantasyon averajlarından daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Öbür taraftan, değişik erime akış endeksli örnekleri karşılaştırdığımızda yüksek oryantasyon averajı $\langle P_2 \rangle$ değerleri düşük erime akış endeksli örneklerden kaynaklanmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalara göre³⁵ bu pikten kaynaklanan oryantasyon averajları X-ışınları difraksiyonu metodundan hesap edilen oryantasyon averajları ile eş değerde olduğu anlaşılmıştır. Bundan dolayı bu pikten hesap edilen oryantasyon averajını *kristalin oryantasyon averajı* olarak kabul edebiliriz.

998 cm^{-1} piki:

Bu pikin yarım yükseklik genişliği 10.4 cm^{-1} 'dir ve 841 cm^{-1} pikine göre biraz daha fazladır ve tranzisyon moment açısı 0° olarak alınmıştır. Bu pik literatürde genellikle kristalin veya yüksek düzenli sistemlere tahsis edilmiştir. Bu pik de değişik bağ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ve yan zincir bağları ağırlıktadır. Şekil 10 ve 12'den anlaşıldığı gibi bu pikten hesap edilen oryantasyon averajları 841 cm^{-1} pikinden hesap edilen oryantasyon averajlarından daha düşüktür. Çekme sıcaklığı ve erime akış endeks değerleri de bu oryantasyon değerlerini doğru orantıda etkilemektedir. Erime sıcaklığı üzerinde yapılan deneylere göre bu pikin hala kaybolmadığı gözlenmiştir ve az da olsa amorf bölgelerin katkıda bulunduğu sonucuna varılmıştır. Fakat bu katkının çekme oranının artışı ve zincir oryantasyonunun artışı ile azaldığı bilinmektedir.

973 cm^{-1} piki:

Bu pik titreşimi ana ve yan zincir bağlarından kaynaklanmaktadır ve tranzisyon moment açısı 23°

olarak hesap edilmiştir³⁵. Pik analizi iki aşamada gerçekleşmiştir. İlk aşamada bu pik olduğu gibi analiz edilmiştir. İkinci aşamada ise 972 cm^{-1} ve 974 cm^{-1} olarak ikiye ayrılmıştır. Erime sıcaklığı üzerinde yapılan deneylere göre bu pikin kaybolmadığı ve pik intensitesinin değişmediği gözlenmiştir. Aslında bu pik literatürde amorf pik olarak bilinmektedir fakat Painter ve Meslektaşları²⁹ tarafından yapılan çalışmalara göre bu pikin kristalin ve amorf sistemlerden oluştuğu anlaşılmıştır. Şekil 11 ve 13'den anlaşıldığına göre 973 cm^{-1} 'den hesaplanan oryantasyon averajları 972 cm^{-1} 'den hesaplanan oryantasyon averajlarından daha düşük ve 974 cm^{-1} oryantasyon averajından daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Karşılaştırıldığında, 972 cm^{-1} ve 998 cm^{-1} oryantasyon averajlarının birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. 974 cm^{-1} 'den hesaplanan oryantasyon averajlarının amorf bölgelerden kaynaklandığını da ayrıca söyleyebiliriz.

5. SONUÇLAR

Bu çalışma ile çeşitli kaynaklı izotaktik polipropilen liflerinin çeşitli yapılara sahip olduğunu ve üretim şartlarının lifin iç yapısını ne kadar etkilediğini göstermiş oluyoruz. Fiziksel yapının incelenmesinde optik mikroskop, termal, X-ışını difraksiyonu ve kızılötesi spektroskopisi metodları başarı ile kullanılmış ve kristalinite ve oryantasyon değerleri kantitatif olarak elde edilmiştir. Termal analiz termik geçiş sıcaklıklarının elde edilmesinde, entalpilerin ve örnek intizam derecesinin hesaplanmasında çok yararlı olmuştur. X-ışını difraksiyonu ise kristal boyutlarının hesabında ve kristal yapının kimlik tesbitinde başarı ile kullanılmıştır. Kızılötesi spektroskopisi ise kimyasal yapı tespitinin üzerine ek olarak oryantasyon hesabında kullanılmıştır. Bu metodun en büyük avantajı diğer metodlara göre ise kristalin ve amorf bölgelerin yaklaşılabilesidir. 841 cm^{-1} piki kristalin ve 974 cm^{-1} piki ise amorf bölgelerin oryantasyon averajlarının hesabında yararlı olmuştur. Kristalin zincir oryantasyon değerleri amorf zincir oryantasyon değerlerinden, beklenildiği gibi, daha fazladır. Daha ileri bir aşamada daha detaylı oryantasyon değerlerini elde edebilmek için X-ışını difraksiyonu metodu ve Raman spektroskopisi metodlarının da kullanılması yararlı olacaktır.

6. KAYNAKLAR

1. Wang, I.-C, Dobb, M.G, and Tomka, J.G.J. *Text. Inst.*, 1995, 86, 383
2. Wang, I.-C, Dobb, M.G, and Tomka, J.G.J. *Text. Inst.*, 1996, 87, 1
3. Abo El Haaty, M.I., Bassett, D.C., Olley, R.H., Dobb, M.G., Tomka, J.G., and Wang, I.-C *Polymer*, 1996, 37, 213
4. Addink, E.J. and Beintema, J. *Polymer*, 1961, 2, 185

5. Turner-Jones, A., Aizlewood, J.M. and Beckett, D.R., *Makromol. Chem.*, 1964, 75, 134
 6. Danusso, F., *Polymer*, 1967, 8, 281
 7. Kalay, G., Allan, P. and Bevis, M.J., *Polymer*, 1994, 35, 2480
 8. Mezghani, H. and Phillips, P.J., *Polymer*, 1995, 36, 2407
 9. Natta, G. and Corradini, P. *Nuovo Cimento, Suppl.* 1960, 15, (1), 40
 10. Miller, R.L. and Nielsen, J., *J. Poly. Sci.*, 1960, 44, 391
 11. Mencik, Z., *Chem. Prumysl.*, 1960, 10, 377
 12. Wilchinsky, Z.W., *J. Appl. Phys.*, 1960, 31, 1969
 13. Patel, G.N. and Patel, R.D., *J. Polym. Sci.*, 1970, Part A 2, 8, 47
 14. Keith, H.D., Padden, F.J. Jr., Walter, N.M., and Wyckoff, H.W., *J. Appl. Phys.*, 1959, 30, 1485
 15. Addink, E.J. and Beintema, J., *Polymer*, 1961, 2, 185
 16. Morrow, D.R. and Newman, B.A., *J. Appl. Phys.*, 1968, 39, 4944
 17. Liang, C.Y. and Pearson, F.G., *J. Mol. Spect.*, 1960, 5, 290
 18. Liang, C.Y., Lytton, M.R., and Boone, C.J., *J. Polym. Sci.*, 1960, 47, 139
 19. Liang, C.Y., Lytton, M.R., and Boone, C.J., *J. Polym. Sci.*, 1961, 54, 139
 20. McDonald, M.P. and Ward, I.M., *Polymer*, 1960, 2, 341
 21. Snyder, R.G. and Schachtschneider, J.H., *Spectrochimica Acta*, 1964, 20, 853
 22. Miyazawa, T., *J. Polym. Sci.*, C7, *Polymer Symposia*, 1964, 59
 23. Tadokoro, H., Kobayashi, M., Ukita, M., Yasufuku, K., and Murahashi, S., *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 1432
 24. Zerbi, G., and Piseri, L., *J. Chem. Phys.*, 1968, 49, 3840
 25. Zerbi, G., Gussoni, M., and Ciampelli, F. *Spectrochim. Acta*, 1967, 23A, 301
 26. Kobayashi, M., Akita, K., and Tadokoro, H. *Makromol. Chem.*, 1968, 118, 324
 27. Miyamoto, T., and Inagaki, H., *J. Polym. Sci.*, 1969, A-2, 7, 963
 28. Kissin, Yu. V., and Rishina, L.A., *Euro. Polym. J.*, 1976, 12, 757
 29. Painter, P.C., Watzek, M. and Koenig, J.L., *Polymer*, 1977, 18, 1169
 30. Hamza, A.A., *Text. Res. J.*, 1983, 53, 205
 31. Hindeleh, A.M., Johnson, D.J., and Montague, P.E., 'Fiber Diffraction Methods', ACS Symp. No. 141 (Eds. A.D. French and K.H. Gardner), American Chemical Society, Washington DC, 1983, p.149
 32. Karacan, I., Bower, D.I. and Ward, I.M., *Polymer*, 1994, 35, 3411
 33. Cunningham, A., Davies, G.R. and Ward, I.M., *Polymer*, 1974, 15, 743
 34. Cunningham, A., Ward, I.M., Willis, H.A. and Zichy, V., *Polymer*, 1974, 15, 749
 35. Karacan, I., Taraiya, A.K., Bower, D.I., and Ward, I.M., *Polymer*, 1993, 34, 2691
-