

TÜRKİYE'DE ÜRETİLEN BAZI AKRİLİK LİFLERİN UZAMA VE BURULMA ÖZELLİKLERİ İLE BAZI İÇ YAPI ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Yard. Doç. Dr. Faruk BOZDOĞAN
Adnan Menderes Üniversitesi
Söke Meslek Yüksekokulu
Söke-AYDIN

Bu çalışmada Türkiye'de üretilen bazı akrilik liflerinin uzama ve burulma özellikleri ile bazı iç yapı özellikleri incelenmiş, literatür ile karşılaştırılmıştır.

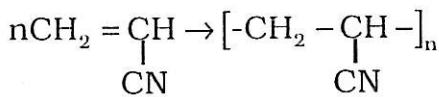
INVESTIGATIONS ON TENSİLE AND TORSIONAL PROPERTIES WITH SOME INNER STRUCTURAL PROPERTIES OF SOME OF THE ACRILIC FIBERS PRODUCED IN TÜRKİYE

The tensile and torsional properties with some inner structural properties of some of the acrylic fibers produced in Türkiye have been investigated in this work and they have been compared with those given in the literature.

1. GİRİŞ

Akrilik (Poliakrilnitril) lifleri en az % 85 akrilonitril $[-CH_2 - CH(CN) -]$ ünitelerini içeren polimerlerden oluşur. Bunlar karbon - karbon iskelet zinciri içeren vinil polimer türleri içinde özel bir sınıfı temsil ederler. Akrilonitril, 1893 yılında Almanya'da elde edilmiş olmasına rağmen 1930 yılına kadar sadece laboratuvar çalışmalarında incelenmiş bir maddedir. Fakat daha sonra kauçuk yetersizliğinin gittikçe kendini göstermesi karşısında önem kazanmaya başlamıştır.

Akrilonitrilin uygun insiyatörler kullanarak, radikal zincir polimerizasyonuna göre polimerleşmesi sonucunda poliakrilnitril



elde edilmiştir. İlk poliakrilnitril liflerinin piyasaya çıkması 1942 yılında Du Pont firması tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu lifin adı "Fiber A"dır. İlk liflerde görülen boyanma probleminin boyama tekniklerinin gelişmesiyle aşılmasından sonra akrilik liflerinin tekstil sektöründe kullanılması önem kazanmaya başlamıştır. 1950 yılında filament şeklinde "orlon" adıyla pi-

yasaya sürülmüştür. 1952 yılından itibaren ise ştapel lif olarak üretilmeye başlanmıştır. O yıllardan günümüze üretim hızla artmaya devam etmiştir.

Akrilonitrilin polimerizasyonu endüstride iki şekilde yapılabilmektedir.

Bunlardan birincisi "Süspansiyon Polimerizasyonu"dur. Burda insiyatör olarak redoks sistemler kullanılmaktadır. En çok kullanılan redoks sistemler persülfat/bisülfat sistemleridir. Komonomer ve akrilonitril su ile iyi bir süspansiyon haline getirildikten sonra polimerizasyon gerçekleştirilmekte ve reaksiyon sonunda çöken polimerler süspansiyondan ayrıldıktan sonra yıkanmakta ve kurutulmaktadır.

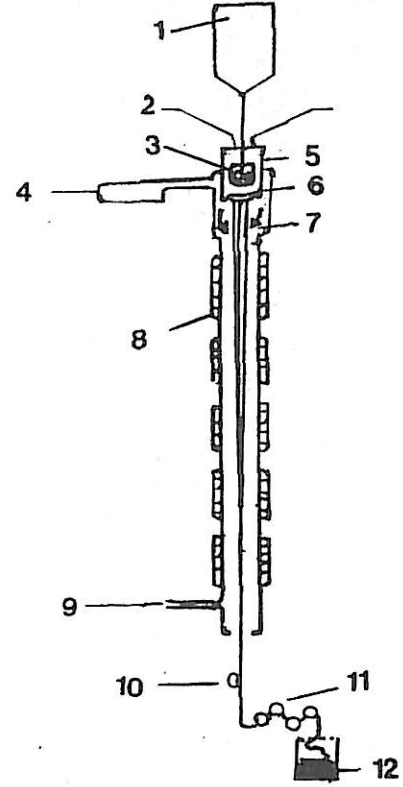
İkinci polimerizasyon ise "Çözelti Polimerizasyonu"dur. Akrilonitril ve uygun komonomerlerin polimerizasyonu, bunları ve oluşan polimerleri çözen uygun çözümler içerisinde sağlanmaktadır. Çözücü olarak, dimetilformamid (DMF), dimetilasetamid (DMA), dimetilsülfoksilat (DMSO) gibi organik veya sodyumrodanür çözeltisi gibi anorganik çözümler kullanılmaktadır. İnsiyatör olarak da, amonyumpersülfat, azobis-isobutironitril gibi radikal oluşturucular kullanılmaktadır.

Halen dünyada üretilen poliakrilnitrilin % 75'i süspansiyon, % 25'i ise çözelti polimerizasyonu metoduyla üretilmektedir.

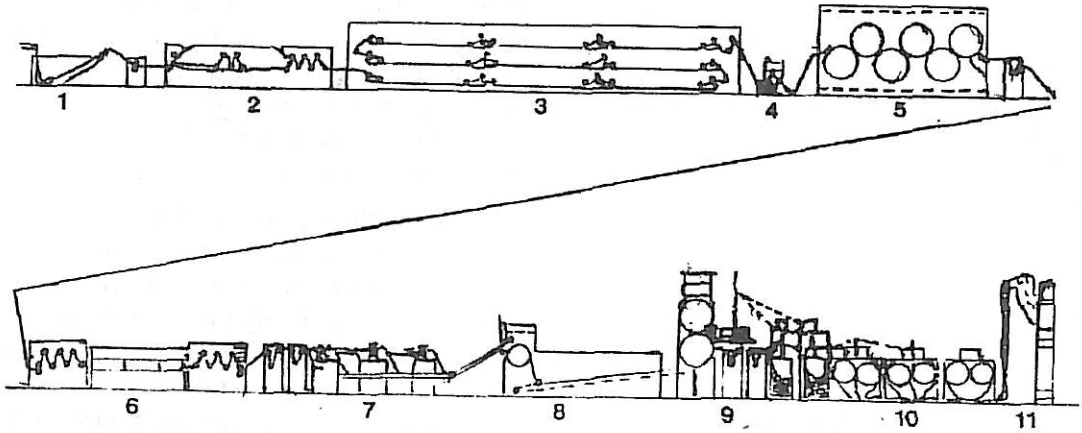
Poliakrilnitril polimerlerinden lif çekimi iki şekilde yapılmaktadır.

a) Kuru lif çekim yöntemi: Kuru lif çekim yönteminde çözücü olarak sadece DMF kullanılmaktadır. Lif çekim çözeltisi % 25-30'luktur. Düzeden fişkırtılan lif çekim çözeltisinin, 310-400 °C deki sıcak N₂ gazı ile teması sonucunda DMF buharlaşmakta ve lifler katılaşmaktadır. Şekil 1'de kuru lif çekim yöntemine göre PAC lifinin elde edilişi görülmektedir.

b) Yaş lif çekim yöntemi: Kuru lif çekimine nazaran oldukça daha yaygın olan, diğer bir deyişle tüm PAC lifi üretiminin % 72'sini teşkil eden bu yöntemde, kuru lif çekiminden farklı olarak DMF yanında başka çözücüler de kullanılmaktadır. Tablo 1'de yaş lif çekiminde endüstriyel olarak kullanılan çözücüler, bu çözücülerle çalışıldığında uygulanan çöktürme banyosu bileşimi ve sıcaklık ile bu çözücüyü kullanarak yapılan üretimin tüm PAC üretiminin yaklaşık yüzde kaçını oluşturduğu toplu halde belirtilmiştir.



Şekil 1. Kuru lif çekim yöntemine göre PAC lifi elde edilişi. 1. PAC çözeltisi, 2. Soğutma suyu, 3. Dişli çarklı dozaj pompası, 4. İnert gaz girişi ve gaz ısıtıcı, 5. Lif çekme başlığı, 6. Düze, 7. Lif çekme kanalı (4-9 m), 8. Isıtma (150-210 °C), 9. DMF içeren sıcak inert gaz çıkışı (DMF'nin geri kazanılması), 10. Preperasyon valsi, 11. lif çekimi valsleri, 12. Kova



Şekil 2. PAC yaş lif çekim tesisi. 1. lif çekimi, 2. Yaş gerdirme, 3. Yıkama, 4. Preperasyon, 5. Kurutma, 6. Ard gerdirme, 7. Kıvrıklaştırma, 8. Buharlaşma, 9. Soğutma, 10. Kesme, 11. Balya.

Tablo 1. Yaş lif çekim yöntemine göre PAC lifi üretiminde kullanılan çözücüler ve çalışma koşulları

| Çözücü | PAC-Çözeltilisinin konsantrasyonu (%) | Lif Çöktürme banyosunun bileşimi | Lif çöktürme banyosunun sıcaklığı (°C) | Tüm PAC üretimi içindeki % payı |
|---|---------------------------------------|---|--|---------------------------------|
| % 100 DMA Setamid | 20 | % 40-65 DMA % 60-35 Su | 20-30 | 25 |
| % 50 NaSCN % 50 Su | 10-15 | % 10-15 NaSCN % 90-85 Su | 0-20 | 21 |
| % 100 DMF | 17-25 | % 40-60 DMF % 60-40 Su | 5-25 | 10 |
| % 70 HNO ₃ % 30 Su | 10-13 | % 30 HNO ₃ % 70 Su | 3 | 8 |
| % 54 ZnCl ₂ % 4 NaCl % 42 Su | 10 | % 14 ZnCl ₂ % 1 NaCl % 85 Su | 25 | 4 |
| % 100 DMSO | 20 | % 50 DMSO | | |
| % 90-85 EGK % 10-15 Su | 15-20 | % 50 Su % 20-40 EGK % 80-60 Su | 10-40 40-90 | 33 1 |

Akrilik lifler bugün geniş çapta kullanılmakta olup filament, tow ve ştapel olarak üretilmektedir. Türkiye'de halen akrilik lif "AKSA" ve "Yalova Elyaf" fabrikalarında üretilmektedir.

Akrilnitrilin polimerizasyonu ve lif elde edilmesini ana hatları ile inceleyelim:

Monomer ve katalizör, su ile birlikte belli oranda reaktöre verilir. Monomer, akrilnitril ve vinilasetat karışımıdır. Akrilnitril ve vinilasetat ayrı ayrı depolardan gelerek bir tankta karıştırılır. Tankın sıcaklığı 25 °C'nin üzerine çıkmamalıdır. Monomer yaklaşık olarak % 8 vinilasetat ve % 92 akrilnitril ihtiva eder.

Katalizör olarak potasyumpersülfat kullanılır. PH'ı ayarlamak içinse tampon olarak sodyumbikarbonat ilave edilir. PH H₂SO₄ vasıtasıyla ayarlanır. Reaktöre ayrıca demir ve SO₂ gazı da verilir. Fe⁺⁺ iyonu, persülfat tarafından Fe⁺⁺⁺ haline getirilir. SO₂ de Fe⁺⁺⁺ ü Fe⁺⁺ ye indirger. Bunun amacı serbest radikal elde etmektir.

Monomer miktarının 3-5 katı arasında su ilave edilir. Fe⁺⁺, FeSO₄ halinde bir tankta çözüldükten sonra verilir. Persülfat ile sodyumbikarbonat karıştırılarak verilir.

Reaksiyon ekzotermik olduğundan reaktör çeketlidir. Soğutucu olarak su kullanılır.

Hammadde üst kısmından verilir. Polimerleşmiş madde ise yine üst kısmında taşarak su ile birlikte akar. Azot gazı hammadde ile birlikte verilir. Reaktör sıcaklığı 50-60 °C arasındadır. Reaktördeki polimerleşme miktarı ise % 80- 85 arasındadır. Reaktörden çıkan polimer, su ve diğer maddeler karışımı (slöri) 1. slöri denen tanka gelir. Burada polimerizasyonu durdurmak için inhibitör ilave edilir. Inhibitör olarak EDTA kullanılır. EDTA çözelti halinde verilir.

1. slöriden sonra mal filtrelerden geçer. Polimerin yıkanması için filtrelelere 50-60 °C demineralize su püskürtülür. Filtrelerden çamur halinde ayrılan polimer tekrar sulandırılarak 2. slöriye gelir. 2. slöride hiçbir ilave yapılmaz.

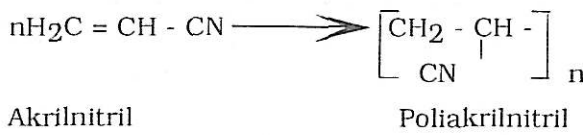
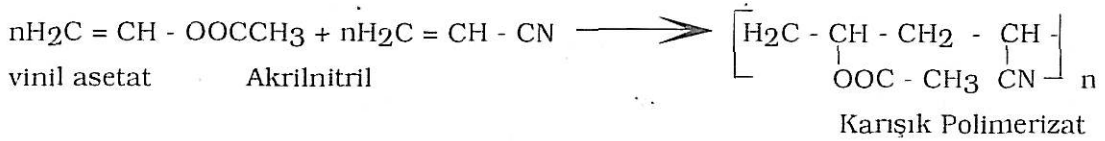
Buradan mal tekrar filtreden geçirilerek polimer ayrılır. Bu filtrelerde de yıkama yapılır.

Her iki filtreden ayrılan süzüntü beraberce geri kazanma tesisine gönderilir.

İkinci filtreden çıkan polimer % 60 su ihtiva etmektedir. Buradan ekstrudere gelerek, ekstruder plakası denen delikli levhadan makarna çubuğuna benzer şekilde fışkırtılır. Buna pelet denir. Çıkan pelet bir bantın üzerine düşer. İkinci bir bant vasıtasıyla kurutma bantı üzerine düzgün olarak yayılır. Kurutma bantı deliklidir. Bir kurutucu içinden geçerken sıcak hava ile kurutulur. Kurutucunun giriş sıcaklığı 80 °C dir. Sıcaklık 130 °C'ye kadar çıkar. Kurutucudan geçme süresi 30-40 dakikadır.

Poliakrilnitril kurutulduktan sonra bir siloda depolanır ve oradan da öğütülmek için değirmene gönderilir. Burada öğütülerek toz haline getirilir. Toz polimer hava ile emilip "DOP" tesisine gider.

Polimerizasyon şu şekilde olmaktadır:

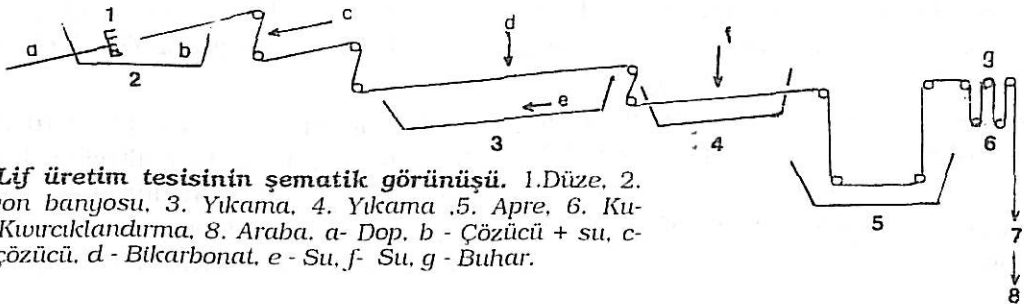


Polimer silolarından gelen polimer, bir slöride çözücü ile karıştırılır. Çözücü olarak dimetilasetamid kullanılır. Polimer miktarı % 15-30 dur. Buradan çıkan slöri (Çözelti) eşanjörlerde 80-90 °C'ye kadar ısıtılır ve hemen 55-60°C'ye kadar soğutulur. Soğutma işleminden sonra gaz alıcıya giderek, çözeltinin havası alınır. Bundan sonra filtre preslerden geçen çözelti (dop), dop depolama tankına gelir. Bütün dop tesisi azot gazı ortamındadır. Malık elde edil-

mek isteniyorsa, çözücüye Ti O_2 ilave edilir. Yarı matta % 0,4-0,6 tam matta ise %1 Ti O_2 ilave edilir.

Hazırlanan dop lif üretimi için lif tesisine basılır. Bir eşanjörde 80-90 °C'ye kadar ısıtılan dop düzelerle gelir. Basınçla düzelerden fışkırtılır. Düzeler 40-50 °C deki koagülasyon banyosu içerisinde. Banyoda çözücü (dimetilasetamid) ve su vardır. Koagülasyon banyosundan lif, yıkama banyosuna gelir. Burada 4-7 misli çekme yapılır. Yıkama kaynar su ile yapılır. Bu su, çözücü kazanma ünitesinden gelen, içerisinde az miktarda çözücü ihtiva eden sudur. Lif asidik olduğundan, yıkama banyosuna nötralize etmek için sodyumbikarbonat ilave edilir. Bundan sonra temiz bir su ile ikinci bir yıkama yapılır. Yıkamadan sonra apre banyosundan geçirilir. Apre banyosu, antistatik madde ve yumuşatıcı maddeler ihtiva eder. Apre maddesi lif üzerinde % 0,4 oranında kalır. Bundan sonra kurutma kısmına gelen lifler, içersinden

6-7 atmosferlik basınç ile 150 °C'de buhar geçen merdaneler vasıtasıyla kurutulur. Kuruyan lifler kıvrıcıklandırılır ve arabalara doldurulur. Burdan fihsaj kısmına gider. Fihsaj 130-140 °C'de otoklav içerisinde yapılır. Fihsaj 25-40 dakika sürer. Önce vakum yapılır. Sonra buhar verilir, Tekrar vakum yapılarak buhar boşaltıldıktan sonra havalandırılır. Böylece kıvrıcıklandırma sabitleşmiş olur. Otoklavdan çıkan lif büzülmediği için bir yapışma ve sertleşme olur. Bunun için tekrar buharla muamele edildikten sonra ikinci defa kıvrıcıklandırılır. Böylece röleks tow elde edilmiş olur. Röleks tow kesilebilir veya tops olur. Şekil 3'de lif tesisinin şematik şekli görülmektedir.

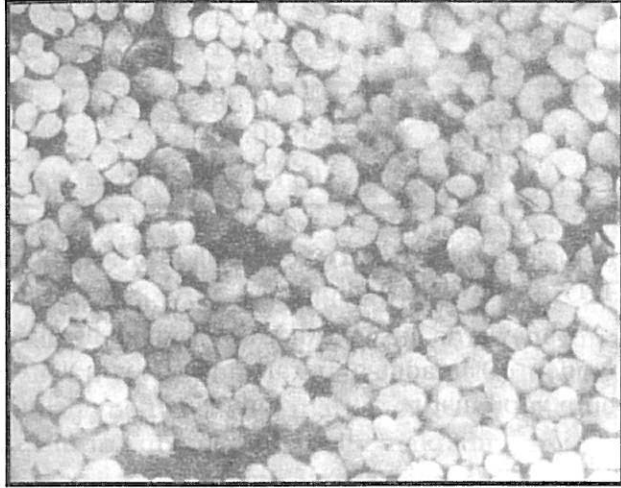


2. DENEYSEL ÇALIŞMA

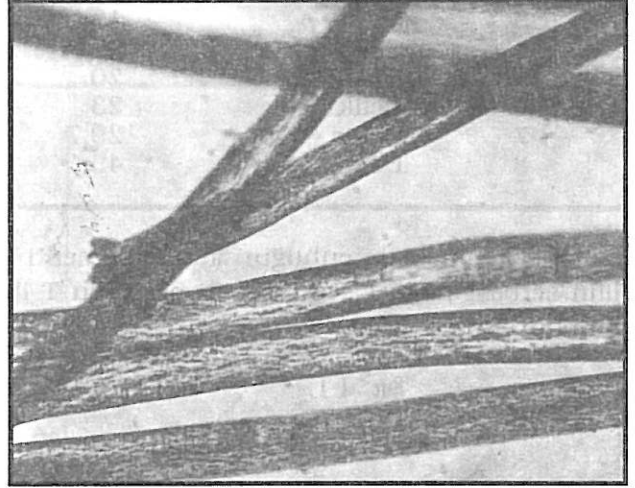
2.1. Deneylerde Kullanılan Materyaller

Bu çalışmada AKSA fabrikasından dokuz farklı lif numarasında rölaks tow örnekleri alınmış ve incelenmiştir.

AKSA, Türkiye Tekstil Endüstrisi'ne gerekli hammaddeyi üretmek amacıyla 1968 yılında kurulmuştur. Akrilik lif Türkiye'de ilk olarak 1971 yılında AKSA tarafından üretilmiştir.



Fotoğraf 1. Akrilik liflerin boyuna görünüşleri



Fotoğraf 2. Akrilik liflerin enine kesitleri



Fotoğraf 3. Akrilik liflerin enine kesitleri



Fotoğraf 4. Akrilik liflerin enine kesitleri

2.2. Deney Yöntemleri

2.2.1. Çekme - Koparma Deneyi

Örneklerde çekme deneyi instron aletinde yapılmıştır. Her farklı numaradaki lif örneğinden 10'ar adet alınarak deneyler yapılmıştır.

Halen dünyanın en büyük dört lif üretme tesisinden biri olma başarısını göstermektedir. AKSA ürünün bilinen ticari marka adı "Aksacryl" dir.

Çalışmada kullanılan liflerin bazılarının enine ve boyuna görünüşleri ile farklı kompozisyonlardaki fotoğrafları polarize mikroskopta çekilmiştir. Bu fotoğraflar Fotoğraf 1, 2, 3 ve 4'de verilmiştir.

2.2.2. Burulma Deneyi

Burulma deneyi burulma sarkacı düzeneğinde yapılmıştır. Deney düzeneğinin ve deney örneklerinin hazırlanmasında Meredith (1954) ve Owen (1965)'in çalışmaları izlenmiştir.

Çalışmalarda burulması incelenecek lifte asılan ataletli çubuğun lifte 0,05-0,2 g/tex arasında bir gerilme meydana getirmesi halinde, lif boyu ve salınım periyodu hemen hemen değişmez (Merredith, R. 1954). Dolayısıyla öncelikle lifin numarasına göre gerilme sınırları içinde gerilmeyi sağlayacak ataletli çubuk seti hazırlanmıştır. Çubukların özellikleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Çubuk Seti

| Sıra No. | Çubuğun Yapıldığı Madde | Çubuk Boyu (mm) | Çubuğun Kütlesi (mg) | Çubuğun Çapı (mm) |
|----------|-------------------------|-----------------|----------------------|-------------------|
| 1 | Konstantan | 19 | 16 | 0.35 |
| 2 | Konstantan | 33.6 | 27 | 0.35 |
| 3 | Çelik | 13.3 | 40.9 | 0.71 |
| 4 | Çelik | 25 | 74.5 | 0.71 |
| 5 | Bakır | 20 | 90.3 | 0.87 |
| 6 | Çelik | 23 | 110 | 0.88 |
| 7 | Bakır | 29.7 | 128.2 | 0.86 |
| 8 | Bakır | 45 | 198.7 | 0.86 |

Lif eksenine göre çubuğun atalet momenti I , lifin serbest boyu L , ve titreşim periyodu T ile lifin burulma riyetliği

$$\frac{1}{L} = \frac{8\pi^3 I L}{T^2}$$

denklemini ile hesaplanır. Çubuğun atalet momenti

$$I = \frac{1}{12} m(3R^2 + L^2)$$

denklemini ile hesaplanır. Burada m çubuğun kütlesi, R çubuğun yarıçapı ve L çubuğun boyudur. Burulma modülü n ise

$$n = \frac{1}{S^2 \epsilon}$$

denklemini ile hesaplanır. Burada S lifin enine kesit alanı ve ϵ biçim faktörüdür. Çalışmada kullanılan akrilik liflerin enine kesit alanları daire olmadığı için biçim faktörü 0,57 olarak alınmıştır. (Morton, W.E., Hearle, J.W.S., 1975). S 'yi elde etmek için

$$S = \frac{m}{\rho}$$

bağıntısı kullanılır. Burada m birim uzunluk başına kütle, ρ ise lifin farzolanın yoğunluğudur. Çalışmada literatürde belirtilen (Har-

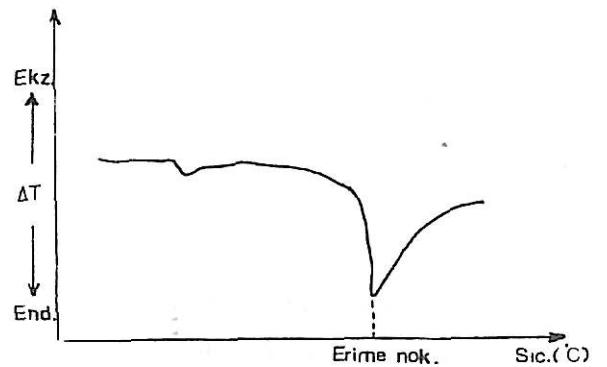
mancıoğlu M., 1981) ve fabrikada kullanılan 1.17 g/cm^3 değeri alınmıştır.

Deneylerde her farklı numaradaki lif örneğinden 10'ar adet alınarak her biri için 15 ölçüm yapılmıştır.

2.2.3. Termal Analiz (DSC) Deneyi

Termal analiz deneyi Gebze TÜBİTAK Araştırma Merkezinde diferansiyel tarayıcı kalorimetre cihazında (DSC) yapılmıştır.

Deneyde birkaç miligram örnek kullanılır ve sıcaklıkla değişen bir grafik elde edilir. (Şekil 4). Bu grafikten örneğin termik geçmişi izlenir. Erime esnasında soğrulan enerji kayıt edicinde bir endotermik pik olarak algılanıp kayıt edildiğinden, elde edilen pikin alanından yararlanılarak kristallik derecesi bulunur.



Şekil 4. Termal analiz (DSC) grafiği

Tablo 3. Instron mukavemet ölçme aletinde elde edilen temel parametreler

| Sıra No. | Lif Numarası (Denye) | Lif Kopma Yüğü (g) | | Lif Kopma Uzama (%) | |
|----------|----------------------|--------------------|------|---------------------|------|
| | | Ort. | S.S. | Ort. | S.S. |
| 1 | 1.17 | 3.00 | 0.69 | 47.05 | 4.70 |
| 2 | 2.08 | 5.55 | 1.03 | 44.95 | 4.52 |
| 3 | 3.08 | 8.56 | 0.89 | 49.00 | 2.80 |
| 4 | 5.49 | 16.66 | 1.23 | 48.80 | 4.59 |
| 5 | 5.94 | 17.90 | 1.45 | 43.05 | 2.95 |
| 6 | 6.75 | 18.80 | 1.69 | 48.55 | 4.58 |
| 7 | 8.37 | 19.25 | 1.42 | 46.75 | 1.16 |
| 8 | 9.63 | 23.90 | 2.77 | 41.45 | 4.65 |
| 9 | 14.85 | 33.55 | 4.26 | 44.20 | 2.84 |

2.2.4. Erime Noktası Ölçümü Deneyi

Akrilik liflerinin erime noktaları mikroskopik metodu ile incelenmiştir. (Zimmer - 877, 07095 -2).

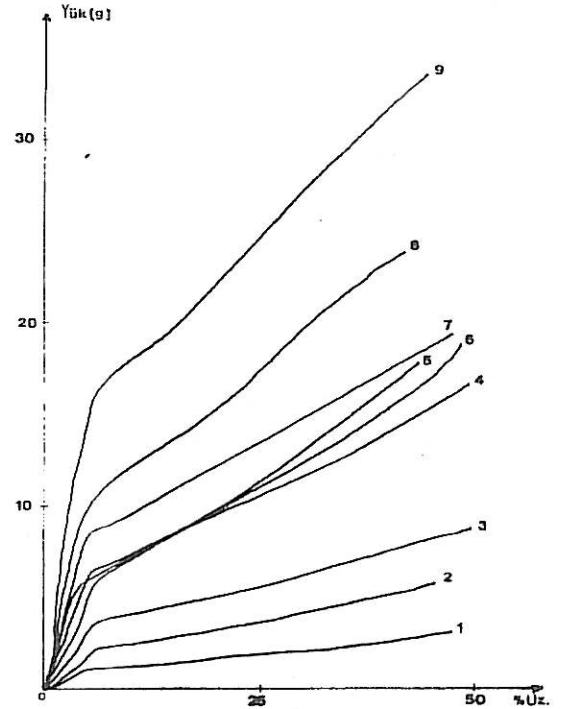
Deney düzeneği Dialux 20 EB marka bir mikroskop, Mettler FP5 marka ısıtıcı erime noktası ölçüm cihazı, örneğin yerleştirileceği ısıtıcı mettler FP52 marka cihaz ve kablolu durdurma düğmesinden oluşmaktadır.

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

3.1. Deney Sonuçları

3.1.1. Çekme- Koparma Deneyi

Instron mukavemet ölçme aletinde elde edilen deney sonuçları Tablo 3'de yazıcısından alınan yük-uzama grafiklerinin ortalamaları şekil 5'de gösterilmiştir.



Şekil 5. Dokuz örneğin instrondan alınan yük-uzama eğrileri

3.2.1. Burulma Deneyi

Burulma deneyi sonucu elde edilen periyot değerleri Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Burulma Deneyi Sonuçları

| Sıra No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Lif Num. (Denye) | 1.17 | 2.08 | 3.08 | 5.49 | 5.94 | 6.75 | 8.37 | 9.63 | 14.85 |
| Periyot Orta T (s) | 14.67 | 20.52 | 5.21 | 3.27 | 3.55 | 4.36 | 6.35 | 6.97 | 7.80 |
| S.S. | 2.68 | 3.45 | 1.05 | 0.27 | 0.26 | 0.57 | 2.55 | 2.05 | 168 |

3.1.3. Termal (DSC) Deneyi

Termal analiz (DSC)'i yapılan örnekler ve alınan miktarları Tablo 5'de gösterilmiştir.

Tablo 5. Termal analiz (DSC) örnekleri

| Sıra No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Lif Num. (Denye) | 1.17 | 2.08 | 3.08 | 5.49 | 5.94 | 6.75 | 8.37 | 9.63 | 14.85 |
| Örnek Tar. (mg) | 5.1 | 5.9 | 7.5 | 5.8 | 11.4 | 9.6 | 6.0 | 9.9 | 8.9 |

DSC analizlerinden elde edilen grafikler Şekil 6 ve 7'de verilmiştir.

3.2.4. Erime Noktası Ölçümü Deneyi

Liflerin erime noktası sıcaklıklarının tespiti için ısıtma sıcaklıkları kademeli olarak arttırılmış ve mikroskop altında izlenmişlerdir. Dokuz örnek de yaklaşık aynı sıcaklıklar civarında benzer davranışları göstermişlerdir.

215 °C sıcaklığa kadar ısıtılan liflerde hiç hareketlilik ve şekil değişimi gözlenmemiştir. 215 °C den itibaren liflerde hafif kırıldanmalar başlamış, 240 °C civarında bu hareketlilik artmıştır. 240 °C ile 260 °C arasında daha da artan hareketlilik 260 °C ile 273 °C arasında azalmıştır. 273 °C civarında liflerde sararma başlamış ve 280 °C civarında lifler koyu kah-verengi renk almışlardır. 280 °Cden itibaren yavaş yavaş kararma başlamış, 300 °C civarında lifler tamamen siyah renk almışlar ve bozunmuşlardır.

3.2. HESAPLAMA SONUÇLARI

3.2.1. Çekme-Koparma Deneyi

Çekme-Koparma deneyleri sonuçlarından yararlanarak elde edilen hesaplama sonuçları Tablo 6'da gösterilmiştir.

3.2.2. Burulma Deneyi

Burulma deneyleri hesaplama sonucu Tablo 7'de gösterilmiştir.

3.2.3. Termal Analiz (DSC) Deneyi:

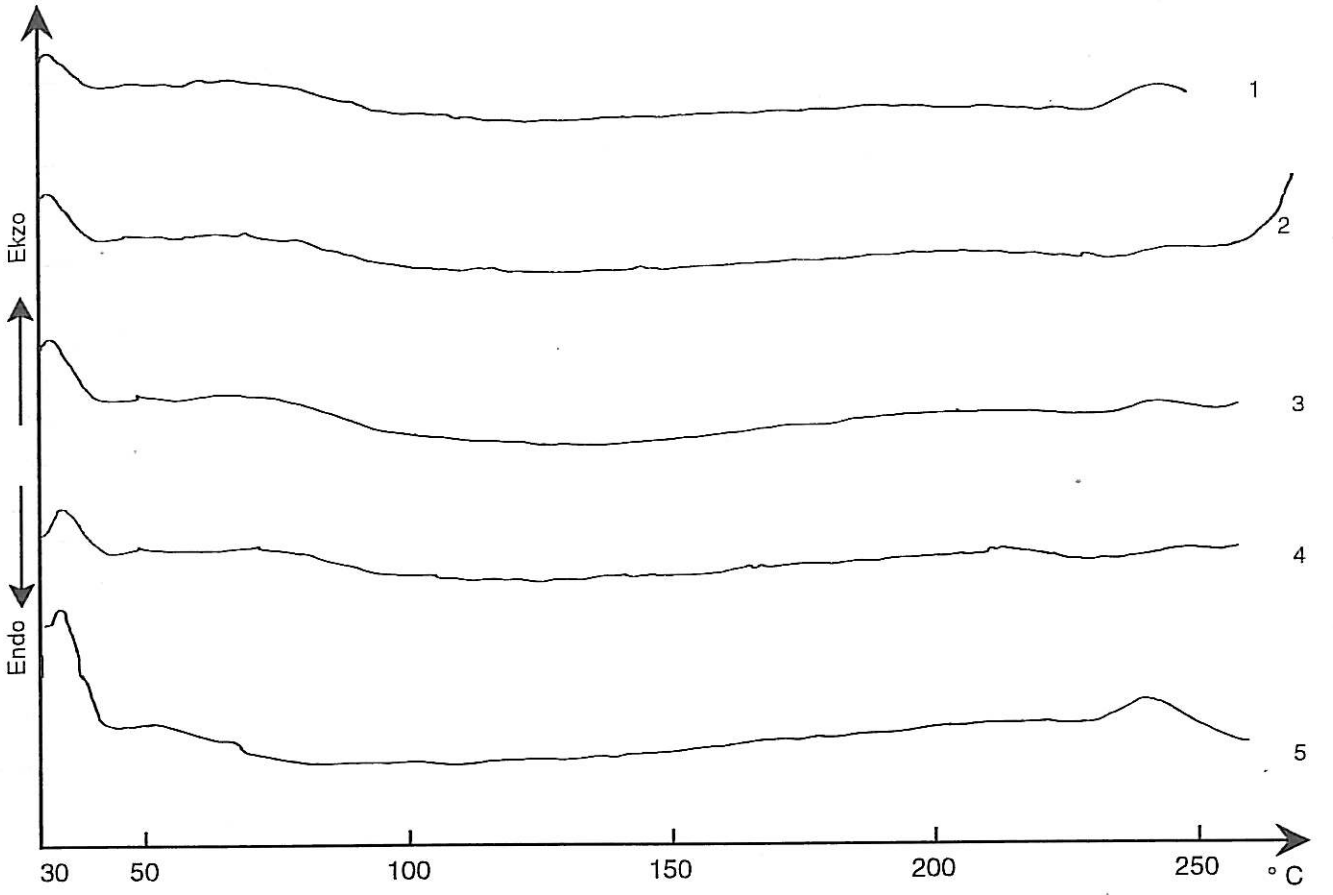
Termal analiz (DSC) deneylerinin hesaplama sonucu bulunan pik alanları ve pik sıcaklıkları Tablo 8'de verilmiştir.

3.3. LİNEER REGRESYON ANALİZİ SONUÇLARI

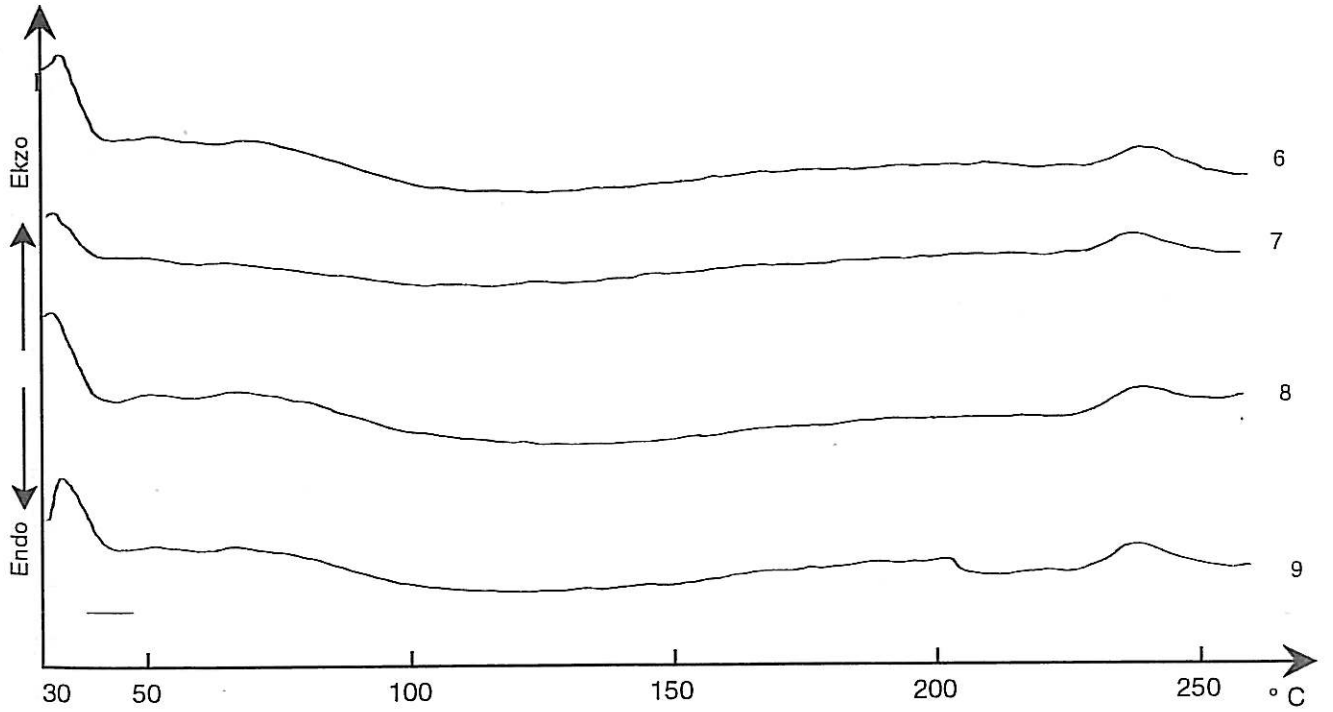
Uzama ve burulma ile ilgili büyüklükler arasındaki korelasyonlar ve regresyon denklemleri Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 6. Çekme - koparma deneyi hesaplama sonuçları

| Sıra No. | Lif Numarası (Denye) | Kopma Mukavemeti (g/den) | | Young Modülü E_T (g/den) | |
|----------|----------------------|--------------------------|------|----------------------------|------|
| | | Ort. | S.S. | Ort. | S.S. |
| 1 | 1.17 | 2.56 | 0.59 | 34.79 | 9.51 |
| 2 | 2.08 | 2.67 | 0.49 | 28.57 | 4.99 |
| 3 | 3.08 | 2.78 | 0.29 | 34.94 | 3.86 |
| 4 | 5.49 | 3.04 | 0.23 | 35.05 | 3.33 |
| 5 | 5.94 | 3.01 | 0.24 | 40.99 | 7.12 |
| 6 | 6.75 | 2.78 | 0.25 | 37.88 | 5.68 |
| 7 | 8.37 | 2.29 | 0.16 | 34.18 | 5.56 |
| 8 | 9.63 | 2.48 | 0.29 | 32.19 | 4.27 |
| 9 | 14.58 | 2.26 | 0.29 | 31.82 | 5.15 |



Şekil 6. Termal analiz (DSC) grafikleri



Şekil 7. Termal analiz (DSC) grafikleri

Tablo 7. Burulma deneyi hesaplama sonuçları

| Sıra No. | Lif Numarası (Denye) | Kullanılan Çubuğun Atalet Momenti I (mg.cm ²) | Burulma Rijitliği (dyn/cm ²) | | Burulma Modülü n, x 10 ¹⁰ (dyn/cm ²) | |
|----------|----------------------|---|--|-----------------------|---|------|
| | | | Ort. | S.S. | Ort. | S.S. |
| 1 | 1.17 | 4.81 | 0.010 | 3.86.10 ⁻³ | 1.50 | 0.55 |
| 2 | 2.08 | 25.40 | 0.032 | 9.71.10 ⁻³ | 1.46 | 0.44 |
| 3 | 3.08 | 6.04 | 0.123 | 0.046 | 2.55 | 0.96 |
| 4 | 5.49 | 38.83 | 1.84 | 0.30 | 11.85 | 1.94 |
| 5 | 5.94 | 38.83 | 1.55 | 0.24 | 8.55 | 1.31 |
| 6 | 6.75 | 30.14 | 0.82 | 0.21 | 3.51 | 0.88 |
| 7 | 8.37 | 48.54 | 0.84 | 0.48 | 2.39 | 1.30 |
| 8 | 9.63 | 94.30 | 1.16 | 0.38 | 2.43 | 0.80 |
| 9 | 14.85 | 335.40 | 3.09 | 1.27 | 2.73 | 1.13 |

Tablo 8. Termal analiz (DSC) hesaplama sonuçları

| Sıra No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Lif Num. (Denye) | 1.17 | 2.08 | 3.08 | 5.49 | 5.94 | 6.75 | 8.37 | 9.63 | 14.85 |
| Bozunma Piki Al. (mm ²) | 64 | 24 | 48 | 24 | 224 | 120 | 88 | 116 | 144 |
| Pik (°C) Sıcaklığı | 245 | 241 | 242 | 246 | 241 | 241 | 238 | 240 | 248 |

Pik alanları pılanimetre ile ölçülmüştür. Grafiklerde endotermik olarak erime pikleri elde edilemediği için liflerin kristallik dereceleri hesaplanamamıştır.

Tablo 9. Uzama ve burulma ile ilgili büyükler arasındaki lineer regresyon analizi sonuçları

| Büyükler | Regrasyon Denklemi | Korelasyon Katsayısı (r) |
|--|-------------------------|--------------------------|
| Kopma Uz (%) - Kopma Yüğü (g) | $y = 47.93 - 0.110 x$ | - 0.42 |
| Kopma Uz (%) - Kopma Muk. (g/den) | $y = 38.28 + 2,902 x$ | 0.30 |
| Kopma Yüğü (g) - Young Mod. (g/den) | $y = - 6.549 + 0.602 x$ | 0.31 |
| Kopma Muk (g/den) - Young Mod. (g/den) | $y = 1.14 + 0,043 x$ | 0.55 |
| Kopma Yüğü (g) - Burulma Mod. (dyn/cm ²) | $y = 14.69 + 0.404 x$ | 0.15 |
| Kopma Muk (g/den) - Burulma Mod. (dyn/cm ²) | $y = 2.406 + 0.059 x$ | 0.74 |
| Young Mod. (g/den) - Burulma Mod. (dyn/cm ²) | $y = - 13.98 + 0.524 x$ | 0.52 |

3.4. SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

Çalışmada elde edilen kopma mukavemeti, kopma uzaması, Young modülü ve burulma modülü sonuçlarının literatürde verilen kopma mukavemeti için 1,9-3,7 g/den, kopma uzaması için % 15-48, Young modülü (ET) için 40-53 g/den, burulma modülü (n) için $1,03 \cdot 10^{10}$ - $1,65 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² değişim aralıkları ile büyük bir uyum gösterdiği (Farrow, B., 1956, Harmancioğlu, M., 1981, Mark, H.F., Goylard., 1969, Meredith, R., 1954, Owen, J.D, 1965, Seventekin, N., 1993), sadece birkaçının ET veya n değerlerinin sınırların üstünde veya altında olduğu görülmüştür. Dolayısıyla bu farklılığın iç yapıdaki bir takım farklılıklara diğer bir değişle alıcı firmaların taleplerine uygun lif üretilmesinden kaynaklanıyor olabilir. Bu da Türkiye'de üretilen akrilik liflerin kendi spesialiteleridir ve diğer ülkelerle rekabet edebilecek kalite ve elastik özelliklerde olduğunu göstermektedir.

Uzama ve burulma ile ilgili büyüklükler arasındaki korelasyonlar incelendiğinde kopma uzaması ile kopma yükü arasındaki korelasyon katsayısı $r = -0,42$ dir. Bu durum kopma yükünün artmasıyla kopma uzamasının azaldığı izlenimini vermektedir. Kopma mukavemeti ile Young modülü arasındaki korelasyon katsayısı $r = 0,55$ dir. Bu durum esneklik modülünün artmasıyla kopma mukavemetinin arttığı izlenimini yaratmaktadır. Kopma mukavemeti ile burulma modülü arasındaki korelasyon katsayısı $r = 0,74$ ve Young modülü ile burulma modülü arasındaki korelasyon katsayısı $r = 0,52$ dir. Bu her iki halde de yani kopma mukavemeti artmasıyla burulma modülünün, Young modülünün artmasıyla burulma modülünün arttığı izlenimi vermektedir. Bu da genel temayüle uygundur; fakat korelasyon katsayılarının yeterince büyük olmamaları nedeniyle bu ilişkilerin kesin olarak var olduğu söylenemez.

Amorf yapıdaki polimerlerde bazı polimer zincirleri birbirlerine paralel konum alarak sıkı şekilde istiflenirler. Böylece yerel kristallenme oluşur. Ayrıca amorf bölgeler makromoleküllerin farklı yönelme durumlarına bağlı olarak anizotrop amorf bölgeler ve izotrop amorf bölgelerden meydana gelmektedir. Makromoleküllerin mümkün derece düzensiz ve yumak şekline yakın bir yapı ve yerleşime sahip oldukları amorf bölgelere izotrop amorf bölgeler, makromoleküllerin oldukça düzenli ve açılmış bir

yapı ve yerleşime sahip oldukları amorf bölgelere de anizotrop amorf bölgeler denir.

Bilindiği gibi kristal bir katı maddenin, ısıtılmak suretiyle katı halden sıvı hale geçişi belirli ve kesin bir tarzda olmaktadır. Katı madde ısıtıldığı zaman erimeye başlar ve bu esnada sıcaklık derecesi her katı için karakteristik olan muayyen bir sıcaklıkta sabit kalır ki, bu sıcaklığa katının erime noktası veya erime sıcaklığı denir. Halbuki amorf bir katı ısıtıldığı zaman gittikçe yumuşamaya başlar ve sıcaklığın artmasıyla ya akmaya başlar ya da bozunarak kararır, karbonize olur. Sonuç olarak amorf katılarda belirli bir erime noktası tespit edilemez.

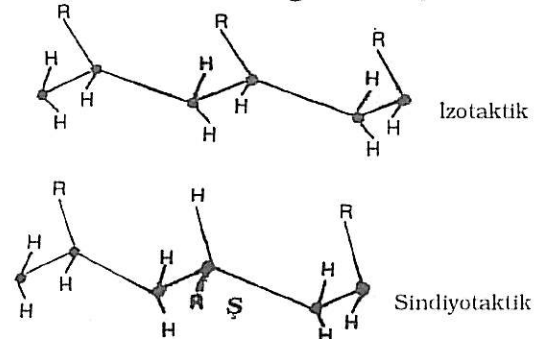
Çalışmada incelenen akrilik liflerinin termal analiz (DSC) ve erime noktası ölçümü deneyleri ile erime noktaları tespit edilememiş fakat literatürde belirtilen akrilik liflerin termal özelliklerine yakın davranışlar gözlenmiştir (Harmancioğlu, M., 1984). Dolayısıyla bu liflerin amorf yapıya sahip olduklarını söyleyebiliriz. Erimesinden bozundukları için de bu lifler poliamid ve poliester liflerinde olduğu gibi, ısıtılıp yumuşatılarak çekime tabi tutulamazlar. Kuru veya yaş çekimle üretilebilirler.

Polimerlerin zincir konfigürasyonlarında bir düzenlilik varsa bu polimerlere taktik polimerler, düzenlilik yoksa ataktik polimerler denir. Polivinil asetat ataktik yapıda amorf bir polimerdir.

Taktik polimerler izotaktik ve sindiyotaktik diye ikiye ayrılırlar. Eğer tekrarlanan birim -CH₂ - CH ve zig-zag olarak uzatılmış şekilde

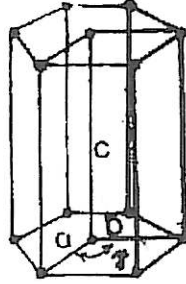
R

ise, bütün R grupları zincirin aynı tarafında iseler izotaktik, birbirlerini takip eden birimlerde ters tarafta iseler sindiyotaktik denir. Şekil 8'de polimer zincir taktisitesi gösterilmiştir.



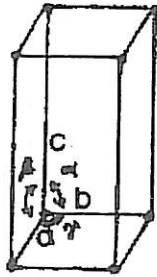
Şekil 8. Polimer zincir taktisitesi

Poliakrilonitril literatüre göre sindiyotaktik zincir konfigürasyonuna sahip olduğunda birim hücre hegzagonal yapıya sahip olmaktadır. (Alexander, L.E., 1969). Buna göre birim hücre parametreleri $a = 5,99 \text{ \AA}$; $b = 5,99 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$ dir. Hegzagonal birim hücre Şekil 9'da gösterilmiştir. Poliakrilonitril izotaktik zincir konfigürasyonuna sahip olduğunda ise birim hücre tetragonal yapıya sahip olmaktadır (Alexander L.E., 1969). Buna göre birim hücre parametreleri $a = 4,74 \text{ \AA}$; $b = 4,74 \text{ \AA}$; $c = 2,55 \text{ \AA}$

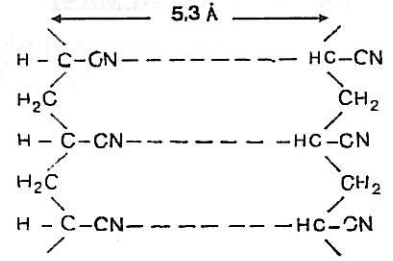


Şekil 9. Hegzagonal yapı

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ dir. Tetragonal birim hücre şekil 10'da gösterilmiştir. Poliakrilonitrilin yüksek olan polimer tabiatı iyi nitelikte lif elde edilmesini sağlamaktadır. Poliakrilonitrilin kimyasal yapısında zincirler arasında kuvvetli hidrojen köprülerinin bulunması birçok çözücüde erimesine ve elde edilen akrilik lifin belirli bir sıcaklıkta erimesine engel olmaktadır. Şekil 11'de görüldüğü gibi açık formülde uzun zincirler dikey şekilde; hidrojen köprüleri ise yatay şekilde, yer almışlardır.



Şekil 10. Tetragonal Yapı



Şekil 11. Poliakrilonitrilin zincir konfigürasyonu

Akrilik liflerinin bazı iç yapı özelliklerinin incelenmesi için yapılan deneylerden bu liflerin amorf ve kristalin bölgelerinin tayinini sağlayacak bilgi elde edilememiştir. Sonuç olarak kristal ve amorf yapı hakkında tam bir karar verebilmek için örneklerin X - ışını difraksiyonu ve IR - spektroskopisi ile de incelenmesi gerektiği ortaya çıkmıştır.

4. KAYNAKÇA

- AKSA, Akrilik Kimya Sanayii A. Ş. Kataloğu.
- ALEXANDER, L.E., 1969. X - Ray Diffraction Methods In Polymer Science.
- BEER, F.P., JOHNSTON, E. R., 1962. Statics & Dynamics. McGraw- Hill Book Company, Inc., New York. San Francisco. Toronto London.
- FARROW, B., 1956. J. Text. Inst., 47, T 58.
- GÜVEN, O., AKOVALI, G., TOPPARE, L., 1984. Diğer Bazı Polimerleştirme Türlerine Genel Bakış. AKOVALI, G., Temel ve Uygulamalı Polimer. Kısım 5. A.Ü.F.F. Basımevi, Ankara.
- HARMANCIOĞLU, M., 1981. Rejenere ve Sentetik Lifler. Ege Üniversitesi Matbaası, Bornova.
- MARK, H.F., GAYLORD, N.G., BIKALES, N.M., 1969. Acrylic Fibers. Encyclopedia Of Polymer Science and Technology Vol.1. John Wiley & Sons, Inc., New York. London Sydney. Toronto.
- MEREDITH, R., 1954. J. Text. Inst., 45, T 489.
- MORTON, W. E. and HEARLE, J. W. S., 1975. Physical Properties Of Textile Fibers. The Textile Institute, Heinemann, Second Edition, London
- OWEN, J. D., 1965. J. Text. Inst., 56, T 329.
- SEVENTEKİN, N., 1976. Türkiye'deki Sentetik Lif Üretimi ve Bunların Boyanma Problemleri. Yüksek Lisan Tezi. E.Ü. Müh. Fak. Kimya Müh. Bölümü, Bornova.
- SEVENTEKİN, N., 1993. Kimyasal Lifler. E.Ü. Bornova Meslek Yüksekokulu Çoğaltma Yayınları No:1. Bornova.
- ZIMMER - 877 - 07095 - 2 Determination Of The Melting Point Of Polyethylene Terephthalate (Microscope Method).