

SELÜLOZİK ESASLI LİFLERDE FİBRİLLEŞMENİN KOPMA YÜKÜ VE UZAMA ORANI ÜZERİNE ETKİSİ

Yeliz UMUR*

Özet: Bu çalışmada NaOH içeren alkali solüsyon içerisinde fibrilleştirilmiş viskoz, modal, tencel standart ve tencel A-100 liflerinin, fibrilleşme öncesi ve sonrasında kopma uzaması ve kopma yükü değerleri Instron 4301 test cihazında ölçülmüştür. Liflerin fibrilleştirilmesinde NÜVE ST 402 model su banyosu ile NÜVE ES 500 model soğutmalı inkübütör kullanılmıştır. Fibrilleştirme işlemi sonucunda tüm liflerin başlangıç durumlarına göre kopma dayanımlarında bir azalma meydana gelmiştir. En fazla azalmayı tencel standart (%17,93) göstermiş, bunu sırasıyla modal (%15,43), viskon (%11,78) ve tencel A-100 (%10,23) lifleri takip etmiştir. Fibrilleşmeden sonra, kopma uzamasında modalda %21,04, viskozda %17,91, tencel A-100 de ise %1,40 artış olurken, tencel standartta %1,56 azalma tespit edilmiştir. Fibrilasyon öncesi ve sonrası liflerin yüzey yapıları ve kesit alanları da taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Viskoz, modal, tencel, liflerin mukavemeti, fibrilasyon.

The Influence of Fibrillation on the Strength Values and Elongation of the Regenerated Cellulosic Fibres

Abstract: In this study, the elongation and strength of viscose, modal, tencel standard and tencel A-100 fibres in alkali solution of NaOH, were measured at both before and after fibrillation with an Instron 4301 test equipment. NUVE ST 402 water bath and NUVE ES 500 cooling type incubator were used during the fibrillation of the fibers. It was found that the breaking loads in all fibrillated fibers were remarkably reduced comparing to the initial conditions. Tencel standard showed the largest reduction with a value of 17,93%, followed by 15,93% in modal, 11,78% in viscose and 10,23% in tencel A-100, respectively. The results also showed that the highest extension ratio after the fibrillation was recorded in modal (21,04%), and then viscose (17,91%) and tencel A-100 (1,40%) on the contrary, this value decreased by 1,56% in tencel standard. The cross sectional area and surface structure in fibers were also visualised by using scattering electron microscopy (SEM).

Key Words: Viscose, modal, tencel, strength of fibers, fibrillation.

1. GİRİŞ

Selülozik esaslı lifler (viskoz, modal ve tencel gibi) genel olarak bitki dokularının odunsu kısımlarından, sap ve gövdelerinden elde edilen selülozun değişik kimyasal işlemler sonucunda türetilmesiyle elde edilir. Selülozun karbondisülfid ile kimyasal olarak türetilmesiyle üretilen insan yapımı rejenere liflere rayon (viskoz, modal) adı verilmektedir. Selülozun rejenerasyonu ve selüloz-ksantatın koagülasyonunun kombinasyonu viskoz liflerinin bilinen kabuk/öz yapısının oluşmasına neden olur. Modal lifleri viskoz liflerine göre daha yüksek yaş modüllü ve tümüyle kabuk yapıdadırlar. Viskoz ve modal lifleri arasındaki temel farklılık üretim sırasında kullanılan CS₂ miktarı ve lif çekimi sırasında liflerin banyoda kalış süreleridir.

Lyocell (tencel standart, tencel A-100) üretiminde kimyasal olarak N-metilmorfolin-N-oksit monohidrat kullanılır. Yaş çekim prosesine göre üretilen lyocell lifleri; lif eksenine paralel uzanan ince uzun boşluklar sayesinde kısmen ayrılmış ıslak/kuru dayanımına izin veren elementer fibrillerin birleşiminden oluşur (Öztürk ve diğ. 2009) ve bu liflerin kuru/ıslak çekimi, lifin bir ucundan diğer ucuna bütün kesiti boyunca birbirlerini tutan, oldukça yüksek mikrofibrillerin oluşması sağlar (Woodings, 2002).

* Uludağ Üniversitesi, Orhangazi Meslek Yüksekokulu, Tekstil Programı, BURSA.

Selülozik liflerin mekanik özelliklerini etkileyen en önemli faktörler, moleküler ağırlık, makromoleküllerin sıralanması ve kristalinite veya yanal düzenlenme derecesidir (Kreze ve diğ. 2003). Viskoz prosesinin bir basamağı olan alkali olgunlaştırma adımından dolayı rayon liflerinin molekül ağırlıkları, lyocell liflerinin molekül ağırlıklarından daha düşüktür (Öztürk ve diğ. 2005). Lyocell lifleri uzun molekül zincirlerinden dolayı modal ve viskoz lifleri ile karşılaştırıldıklarında yüksek polimerizasyon derecesine sahiptirler. Lif oluşumu sırasında kullanılan çözeltiler ve çekim şartları liflerin kristalinite derecesini doğrudan etkiler. Buna bağlı olarak lyocell lifinin kristalinite derecesi, modal lifinden %16 ve viskoz lifinden %43 oranında fazladır.(Kreze ve diğ. 2003, Smole ve diğ. 2003). Lyocell lifleri modal ve viskoz liflerinininkinden daha zayıf kristalitler arası yanal bağlara sahiptirler çünkü lif oluşumunun bir aşaması olan çekim prosesi, yüksek oryante olmuş kristalin bölgelerde büyük kırılmalar oluşumuna neden olmaktadır (Nicolai ve diğ. 1996). Lyocell liflerinde moleküler oryantasyon faktörü modal lifinden %3, viskoz lifinden ise %18 fazladır (Smole ve diğ. 2003). Moleküler oryantasyon ile liflerin uzama oranı ters orantılı olduğundan, liflerin uzama oranları arttıkça modül ve dayanımları azalmaktadır. Selüloz liflerinin su tutabilme özelliği lifin, amorf ve kristalin yapısına bağlıdır. Su moleküler oryantasyonu güçlü olan bölgelere giremediğinden ve zayıf olan hidrojen bağlarını koparttığından, su ve alkali tutma özelliği (liflerin su veya alkali alarak şişmesi) lyocellde modal liflerinden daha fazladır (Kreze ve diğ. 2003). Bu modal liflerinin kabuk/öz oranının daha yüksek olması gibi yapıdaki farklılıklar ile açıklanabilir (Okubayashi ve diğ. 2005).

Lyocell lifleri diğer liflere göre oldukça pürüzsüz bir yüzeye sahip iken viskoz ve modal lifleri pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Liflerdeki bu şekil farklılığı, kristalizasyon derecesi, oryantasyon ve yüzey morfolojisini önemli ölçüde etkilemektedir (Abu-Rous ve diğ. 2007, Öztürk ve diğ. 2008). Lyocell lifi kompakt bir lif çekirdeğine, nanogözenekli orta tabakaya ve yarı geçirgen çok gözenekli amorf lif kabuğuna sahiptir. Modal ve viskoz liflerinde gözeneklerin çapı nanometreden mikrometreye kadar değişebilir. Bu durum liflerin kesit görünüşünü de önemli ölçüde etkiler. Örneğin; viskoz ve modal lifleri loplü kesit yapısına ve lyocell lifleri ise yuvarlak/oval kesit yapısına sahiptir.

Selülozik liflerin boyutsal stabilitesi, görünüş ve parlaklığını geliştirmek için yapılan su ve su- lu alkali uygulaması (selülozun amorf ve kristalin bölgelerine giren alkali solüsyonu fibriller arası ve fibriller içi şişmeye neden olur); elementer fibril gruplarını ve elementer fibrilleri ayırdığı için gözeneklerin enine kesiti azalırken, boşluktaki kırılmalar artmış olur. Yani; alkali uygulaması liflerin gözenek yapısını, kristalinitesini, birim hücre yapısını, oryantasyonunu, mekanik ve termal özelliklerini değiştirmektedir (Colom ve Carillo 2002, Crowshaw ve diğ. 2002, Zhang, 2006). Diğer taraftan, NaOH uygulamaları göstermiştir ki lyocell liflerinin şişmesi sonucu liflerin gözenek alanı ve gözenek çapında bir değişiklik olmazken bu liflerin su tutma değeri artmış ve karboksil içeriği azalmıştır (Abu-Rous ve diğ. 2006-2007, Kreze ve diğ. 2003). Alkali etkisi sonucunda meydana gelen şişme basıncı kristalinitedeki H bağlarının zayıflamasına dolayısıyla kristalin bölgelerindeki modüllerin azalmasına neden olur.

Yukarıda anlatılan temel özelliklerin yanı sıra, kumaşların sürekli yıkanması (sürtünme sonucu) ve bitim işlemi, boyama gibi ıslak işlemler sırasında, mekanik etkilere bağlı olarak lif uzunluğu boyunca oluşan yarıklardan fibriller yüzeye çıkabilir, bu istenmeyen bir özellik olup, fibrilleşme olarak adlandırılır. Kristalin olmayan (amorf) bölgelerdeki yüksek oryantasyonlardan kaynaklanan fibrillenme; suda şişmiş liflerin mekanik zorlanmalarla lif yüzeyi boyunca ayrılması anlamına gelir ki üretilen malzemenin dayanım süresinin tespit edilmesi ve malzemeye özel efekt verilmesi için de malzemeler fibrilasyon işlemine tabi tutulabilir.

Fibrilleşme üzerinde etkili olan diğer önemli bir parametre de liflere uygulanan çekimdir. Aynı çekim banyosu kullanılarak elde edilen filamentlere çıkışta farklı gerilimler uygulandığında bu filamentlerin yapısal bozunmaları yani fibrilleşmeleri farklı olmaktadır. Yüksek fibrilleşme eğilimine sahip olan lifler daha fazla boşluğa sahiptirler ve daha kolay kayarak ayrılırlar. Yüksek oryantasyonlu liflerde şişme artacağından fibrilasyon daha kolay meydana gelmektedir. Bu nedenle viskoz, modal, lyocell lifi ve türevlerinin sahip oldukları kristalin yapılarına bağlı olarak bu liflerin fibrilleşmelerinde farklılık görülmektedir.

Fibrilasyonu; kristalin bölge içindeki molekül oryantasyonu ve fibriller arasındaki düşük amorf bölgeleri, lif yüzeyinin şekli ve fibrilleşmede kullanılan akışkanın vizkozitesi etkiler. Udom-

kichdecha ve diğ. (2002)'e göre fibrilasyon indeksi; relativ kristalinite ve çift-kırınım tarafından pozitif olarak etkilenirken viskozite tarafından negatif olarak etkilenmektedir.

Lyocell diğer selülozik lifler ile karşılaştırıldığında mükemmel bir lif olmasına rağmen, tek bir filament içindeki mikroliflerin uzunlamasına ayrılması olarak tanımlanan fibrilasyonun kolaylıkla meydana geldiği bir lif türüdür. Fibriller arası yanal bağları oluşturan hidrojen bağ moleküllerinin ayrılması fibrilasyonun meydana gelmesine neden olur. Böylece liflerin fibrilleşme yoğunluğu artar (Zhang ve diğ. 2005, 2006). Lyocell lifleri şişirici ajanlar ve sıcaklık ile en yüksek fibrilasyon hassasiyetine en düşük fibrilasyon sağlamlığına ve en yüksek fibrilasyon yoğunluğuna sahiptir.

Alkali uygulamaları sonrasında şişme aşamasında rejenere selülozik liflerde kristalinite ve oryantasyon azalmakta, yüzeysel değişiminden dolayı iç yapıda gerilimler oluşmakta ve buda fibrillerin basınç altında birbirlerinden ayrılması sonucu daha gevşek bir yapının oluşmasına yol açmaktadır. Bunun sonucunda, lif içerisindeki elementer fibrillerin, mekanik uygulamalar (yalpalama ve öteleme hareketi) ve su ile olan sürtünmesinden dolayı kopması fibrilasyona yol açmaktadır (Lenz ve diğ. 1992, Crasnow, ve Cameron, 2000). Viskoz ve modal gibi düşük seviyeli fibril yapıları lifler ile helisel düzenli yapıda olan (pamuk) liflerin fibrilasyona olan eğilimleri fibril yapıları lif eksenine boyunca uzunlamasına yerleşmiş olan lyocell liflerinden daha azdır (Nemec, 1994). Fibrilleşme eğilimleri ile liflerin ayrılma sayıları arasında doğrusal bir ilişkiden bahsetmek mümkündür. Örneğin, ayrılma sayısı en yüksek olan lyocell lifinde, fibrilleşme daha çabuk olmakta onu sırasıyla viskoz ve modal lifleri takip etmektedir. Alkali tipine bağlı olarak değişmesine rağmen; lyocell liflerinde ayrılma sayısı maksimum 20, viskoz liflerinde 7 ve modal liflerinde ise 4 olmaktadır (Öztürk ve diğ. 2008).

Yukarıda bahsedildiği üzere, liflerin fiziksel özellikleri ayrı ayrı incelenmiş ancak, bu liflerin kullanım şartlarına bağlı olarak fibrilasyon sonrası mekanik değerleri mukayeseli olarak tanımlanmamıştır. Bu açığı kısmen de olsa kapatmak için, bu çalışmada, rejenere liflerin belirli sıcaklık, alkali konsantrasyonu ve mekanik etkileşim süresine bağlı olarak oluşan fibrilleşme eğilimleri, mukavemet değerleri, lif yüzeyi ve kesit görünüşündeki değişimler deneysel olarak ölçülmüştür.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada kullanılan viskoz, modal, tencel standart ve tencel A-100 lifleri Lenzing firması ile bağlantılı olan Karsu Tekstil Sanayi Ticaret A.Ş.'den kesikli lif formunda temin edilmiştir. Malzeme özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi ve kıyaslamaların daha iyi yapılabilmesi için kullanılan tüm lifler rejenere selülozik esaslı olup, her biri eşit 1,3 dtex inceliğinde ve 38 mm uzunluğundadır. Alkali uygulamalar için soda ve saf su kullanılmıştır.

Hazırlanan numuneler alt ve üst taraftan 4'er mm ve yanlardan 10'ar mm genişliğinde kartondan yapılmış pencerelerin tam ortasına iki uçlarından yapıştırılarak kayma hatalarını en aza indirmek için 48 saat boyunca (20 °C sıcaklık, %50 bağıl nem ve 1 atmosfer basınçta) bekletilmiştir. Daha sonra numunelerin bağlı olduğu karton pencereler Instron 4301 (ASTM D 3379-75) tipi test cihazındaki 30 mm mesafedeki çenelere özenle yerleştirilmiş ve 10 N'luk yük altında çeneler 50 mm/dak hızla çekilerek ölçümler alınmıştır. Bu çekme deneyi, her bir lif tipi için en az 20 numuneye uygulanmıştır.

Fibrilasyon için, 1g lik rejenere selülozik esaslı lif numunesi, iç çapı 70mm, yüksekliği 105 mm ve içerisinde 12 mm (50 ml) yüksekliğinde sulu NaOH çözeltisi bulunan metal kap içine çalkalanmak üzere konmuştur. Daha sonra bu metal kaplar çalışmanın yapıldığı ve yatay öteleme hareketi yapan (200 dev/dak) NÜVE ST 402 model su banyosu üzerinde bulunan haznelere yerleştirilerek oda sıcaklığında (20°C) 5 saat boyunca çalkalanmışlardır. Metal kapların içinden alınan bu numuneler; cam beherler içinde durularak hafifçe üzerindeki su uzaklaşacak şekilde elle sıkılmış, 30 dakika kurutma kağıtları arasında, 30 dakikada 80°C'de NÜVE ES 500 model soğutmalı inkübütör içinde kurularak çekme deneyine hazır hale getirilmişlerdir.

Hem işlem görmemiş, hem de fibrilleşmiş liflerin kopan uç ve yüzey analizleri ölçüm kesit ve yüzeyleri iyice parlatıldıktan sonra yüksek çözünürlükte çalışan taramalı elektron mikroskopunda (SEM) ölçülmüştür. Bu ölçme yöntemi, belirli çap ve enerjisi olan elektron demeti tarama sargıları yardımı ile numunenin incelenmesi arzu edilen noktaya üzerine elektron bombardımanı gönderilmesi ve bu elektron demeti ile numunenin etkileşmesi prensibine dayanır. SEM'de incelenecek lif numuneleri

özel hazneler üzerine iletkenliği sağlayan çift taraflı yapışkan karbon bantlarla yapıştırıldıktan sonra, µm mertebesinde iletken bir film ile kaplanarak incelemeye hazır hale getirilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Fibrilleşmenin Mukavemet Değerlerine Etkisi

İşlem görmemiş liflere ait çekme deneyi sonuçları incelendiğinde, Tablo I’de görüleceği üzere, elastisite modülü olarak bilinen deformasyona karşı olan direnç (E), dayanım (F_A) ve kopma yükü (F_K) bakımından en yüksek değerler tencel standart lifinde sağlanırken, en düşük değerler ise viskon lifinde gözlemlenmiştir. Bunun tam tersi sonuçlar ise kopma uzamasında ($\epsilon = \Delta L/L$) söz konusudur. Yani, en fazla uzama viskonda en az ise tencel standart da ölçülmüştür. Bu durum viskon liflerinin tencele göre daha zayıf bağlara sahip olması, kabuk/öz oranının düşük olması ve amorf bölgelerinin daha fazla olması gibi nedenlerle açıklanabilir.

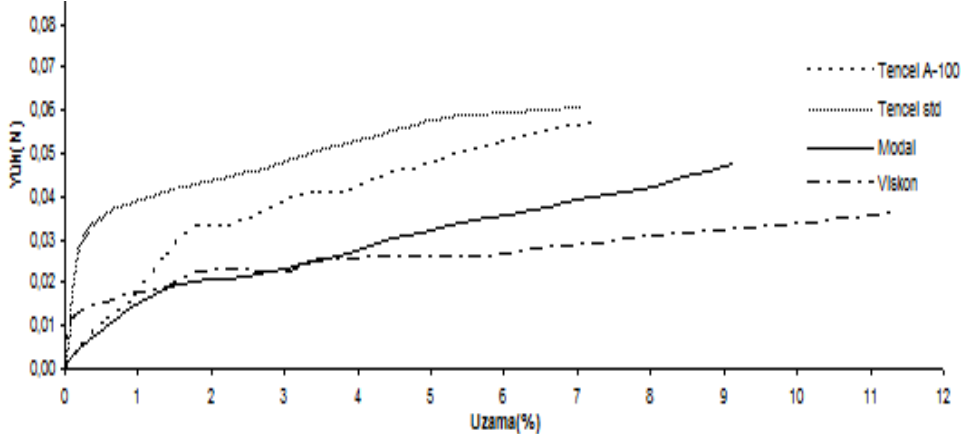
Modal ve viskon lifleri üretim prosesleri bakımından birbirlerine çok benzemekte olup, aralarındaki farklılık ise üretim sırasında kullanılan CS_2 miktarı ve liflerin çekim banyosunda kalış sürelerinden gelmektedir. Banyodan geçiş süresi liflerin kesitlerini, liflerin merkez kabuk oranını belirlerken, geçiş sırasındaki germe ise molekül zincirlerinin düzenlenişini, zincir uzunluğunu ve zincirler arasındaki bağ yapısını önemli derecede etkilemektedir.

Tablo I. İşlem görmemiş liflerin çekme deneyi sonuçları

Lifler	Elastisite Modülü (N/tex)	Maks. Tenasite (N/tex)	Maks. Kopma Yükü (N)	Maks. Uzama Oranı (%)
Viskon	7,725 ± 1,39	0,3069 ± 0,03	0,0399 ± 0	11,17 ± 2,46
Modal	9,86 ± 1,53	0,374 ± 0,05	0,0486 ± 0,01	9,115 ± 1,87
Tencel S	14,58 ± 2,39	0,4154 ± 0,04	0,0608 ± 0,01	7,069 ± 1,03
Tencel A-100	12,9 ± 1,94	0,4052 ± 0,04	0,0567 ± 0,01	7,272 ± 1,05

Dolayısıyla viskoz lifleri; kısa ve zayıf molekül zincirlerine, yüksek merkez kabuk etkisine ve düzensiz kesit yapısına sahip olduğundan en düşük mukavemet değerleri viskozda ölçülmüştür. Modal lifi, viskoz lifine göre daha düşük merkez kabuk etkisine, daha düzgün kesit yapısına sahip olduğundan mukavemet değerleri daha yüksektir.

Şekil 1’de gösterildiği gibi, liflerin yük-uzama (F- ϵ) grafikleri incelendiğinde ise liflerin akmaya başlamadan önce elastik bölgede (yük kalkınca tekrar eski haline gelme bölgesi); en fazla uzama oranı tencel A-100 (%1.8) de, en az uzama ise en fazla kopma uzamasının olduğu viskonda (%0.11) tespit edilmiştir.



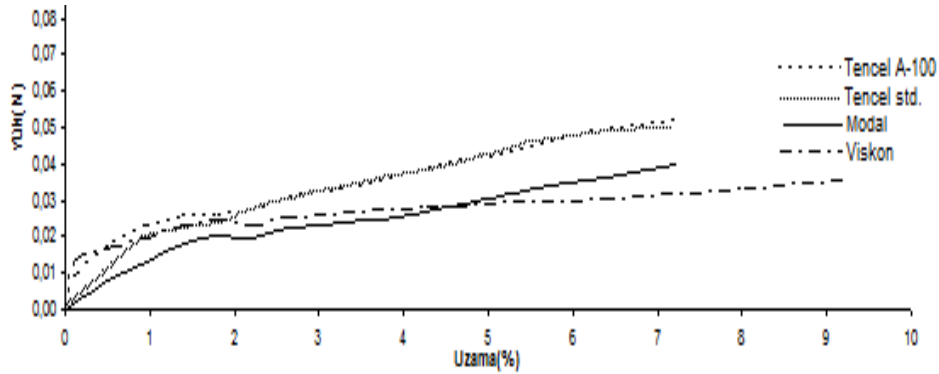
Şekil 1:
İşlem görmemiş durumdaki liflerin yük-uzama grafikleri

Fibrilleştirilmiş viskon, modal, tencel standart ve tencel A-100 liflerine ait çekme deneyi sonuçlarından (tablo II) ve yük-uzama grafiklerinden (şekil 2) görüleceği üzere, fibrilleştirilmiş viskon, modal, tencel standart ve tencel A-100 liflerine ait çekme deneyi sonuçlarından ve yük-uzama grafiklerinden görüleceği üzere, fibrilleştirme işleminden sonra; tencel A-100 ve tencel standart lifleri en yüksek modül, dayanım ve kopma yükü değerine sahip olmalarına karşılık, kopma uzaması en az bu liflerdedir.

Tablo II. Fibrilleşmiş liflerde çekme deneyi sonuçları

Lifler	Elastisite Modülü (N/tex)	Maks.Tenasite (N/tex)	Maks. Kopma Yükü (N)	Maks..Uzama Oranı (%)
Viskon	6,797 ± 1,99	0,2708 ± 0,03	0,0352 ± 0	9,17 ± 2,62
Modal	9,1 ± 1,08	0,316 ± 0,05	0,0411 ± 0,01	7,197 ± 1,64
Tencel S	10,86 ± 1,9	0,3565 ± 0,02	0,0499 ± 0	7,179 ± 1,53
Tencel A-100	20,86 ± 1,61	0,3638 ± 0,3	0,0509 ± 0	7,17 ± 1,16

Ayrıca akma bölgesinden sonra sadece tencel A-100 lifinde ikinci bir akma bölgesi gözlenmektedir. Bu durum liflerin iç yapısındaki kristalin/amorf bölge oranıyla doğrudan ilişkidir. Bu ölçümler, Kreze ve diğ. (2003)' ve Woodings (2002)'nin bulgularıyla benzerlik göstermektedir.

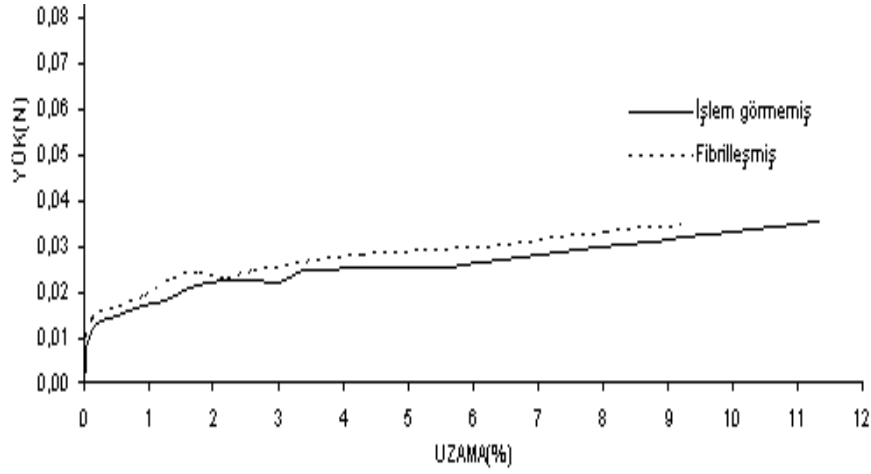


Şekil 2:
Fibrilleşmiş liflerde yük-uzama grafikleri

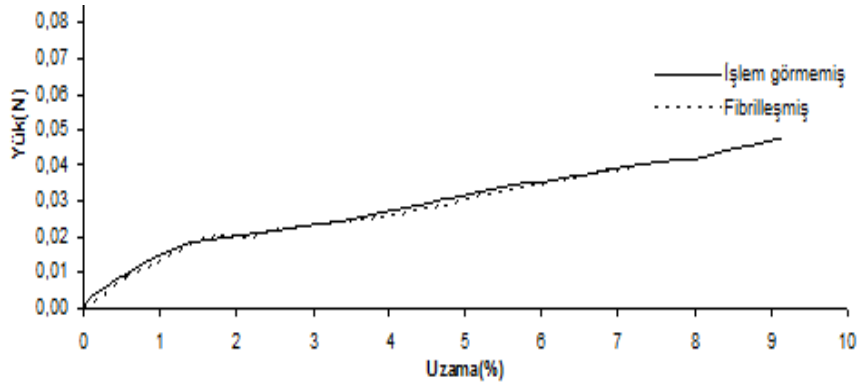
Buna karşın, viskon lifi en fazla uzamayı en az kopma yükünde göstermektedir. Fibrilleşmiş tencel A-100 ve tencel Standart liflerinin elastik uzama oranlarının, viskon lifinden yaklaşık 10 kat daha fazla olduğu söylenebilir. Bu sonuçlar, fibrilleşmeden önceki mukavemet değerleriyle aynı trendi göstermektedir.

Tablo III. İşlem görmemiş liflerle fibrilleşmiş liflerin karşılaştırılması

Lifler		Elastisite Modülü (N/tex)	% Değişim	Maks. Tenasite (N/tex)	% Değişim	Maks. Kopma Yükü (N)	% Değişim	Maks. Uzama Oranı (%)	% Değişim
Viskon	önce	7,725		0,3069		0,0399		11,17	
	sonra	6,797	12,01	0,2708	11,76	0,0352	11,78	9,17	17,91
Modal	önce	9,86		0,374		0,0486		9,115	
	sonra	9,1	7,71	0,316	15,51	0,0411	15,43	7,197	21,04
Tencel S	önce	14,58		0,4154		0,0608		7,069	
	sonra	10,86	25,51	0,3565	14,18	0,0499	17,93	7,179	-1,56
Tencel A-100	önce	12,9		0,4052		0,0567		7,272	
	sonra	20,86	-61,71	0,3638	10,22	0,0509	10,23	7,17	1,4

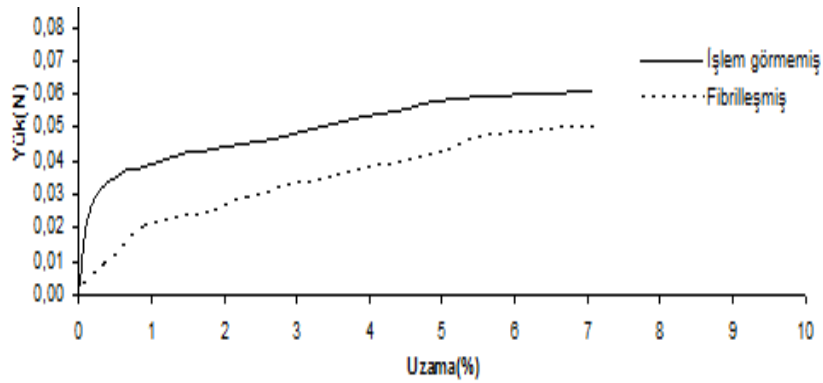


Şekil 3a:
İşlem görmemiş ve fibrilleşmiş viskon grafiği



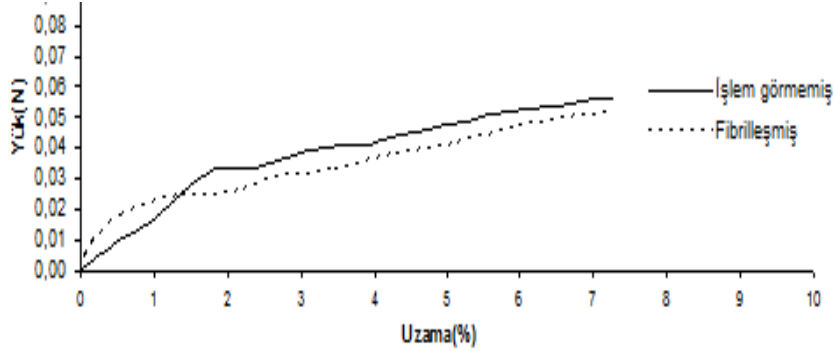
Şekil 3b:
İşlem görmemiş ve fibrilleşmiş modal grafiği

Viskoz ve modal liflerinin fibrilleşmeden sonra deformasyona karşı olan dirençlerinde sırasıyla (elastisite modüllerinde) %12.01 ve %7.71, kopma yüklerinde %11.78 ve %15.43 ve uzama oranlarında %17.91 ve %21.04 azalma gözlenmiştir. Bu iki durum arasındaki değişimin nedeni, fibrilleşmeyle dış kabuğun sıyrılarak incelenmesi ve molekül zincirleri arasındaki kısa bağların zayıflaması olarak söylenebilir.



Şekil 3c:
İşlem görmemiş ve fibrilleşmiş tencell standart grafiği

Tencel lifleri; molekül zincirleri bir reçine içerisine batırılmış dış yüzeyi kabuk şeklinde reçine ile kaplı cam çubuklar şeklinde tanımlanabilir. Bu nedenle yapıya yaş/kuru mekaniksel bir etki yapıldığında dış kabuk soyulup uzaklaştığı için iç taraftaki serbest molekül zincirleri bir anda serbest kalıp dağılmakta ve malzemede belirgin bir uzama olmadan ($\leq \pm 1.5$ gibi) fibrilleşmektedir. Diğer taraftan, tencel standart lifinin elastisite modüllerinde %25.51 azalma, tencel A-100 lifinde ise %61.71 lik bir artma olmaktadır. Kopma yükünde ise sırasıyla %17.93 ve %10.23 lük bir azalma kaydedilmiştir. Kopma yükündeki bu azalmanın nedenini ise başlangıçta kapalı bir form üzerine kuvvet etki etmekteyken fibrilleşme sonrasında dış kabuğu soyulmuş ve dağılmış molekül zincirleri üzerine doğrudan kuvvet etki etmektedir. Doğal olarak liflerin özellikle deformasyona karşı olan dirençleri önemli ölçüde azalma göstermektedir.



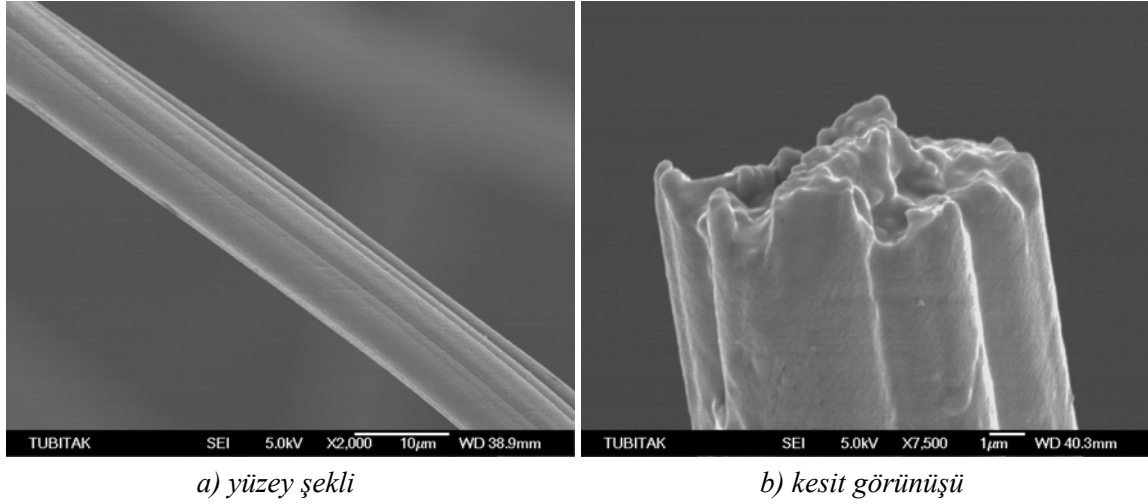
Şekil 3d:
İşlem görmemiş ve fibrilleşmiş tencel A-100 grafiği

Tencel A-100 lifinde fibrilleşme eğiliminin az olmasının nedeni (elastisite modülünün artması) lifler arasında, tencel standartta nazaran ilave çapraz bağlayıcılar olmasıdır. Çapraz bağlayıcılar tencel A-100 lifinde molekül zincirleri arasındaki bağ sayısını artırarak yapıyı daha stabil hale getirirler. Böylece, tencel A-100 lifi molekül zincirleri arasındaki amorf boşluklar çapraz bağlarla doldurulmuş ve dış kısmın örtülü cam bir çubuk şeklindeki pek çok molekül zincirinden oluşmuştur. Fibrilleşmeyle dış kabuğun yırtılması ve life uygulanan kuvvetin doğrudan molekül zincirlerine ve aralarındaki çapraz bağlara etkimesi fibrilleştirme işleminden sonrası elastisite modülündeki artışın ve kopma yükündeki azalmanın nedeni olarak gösterilebilir. Bu sonuçlar Iyocell liflerinin (tencel standart, tencel A-100) selülozik esaslı lifler arasında, fibrilayona eğilimi en yüksek olduğunu belirten Wangsun ve diğ. (2005)'nin sonuçlarıyla uyumludur.

3.2. İşlem Görmemiş ve Fibrilasyon Sonrası Liflerin Kesit ve Yüzey Şekilleri

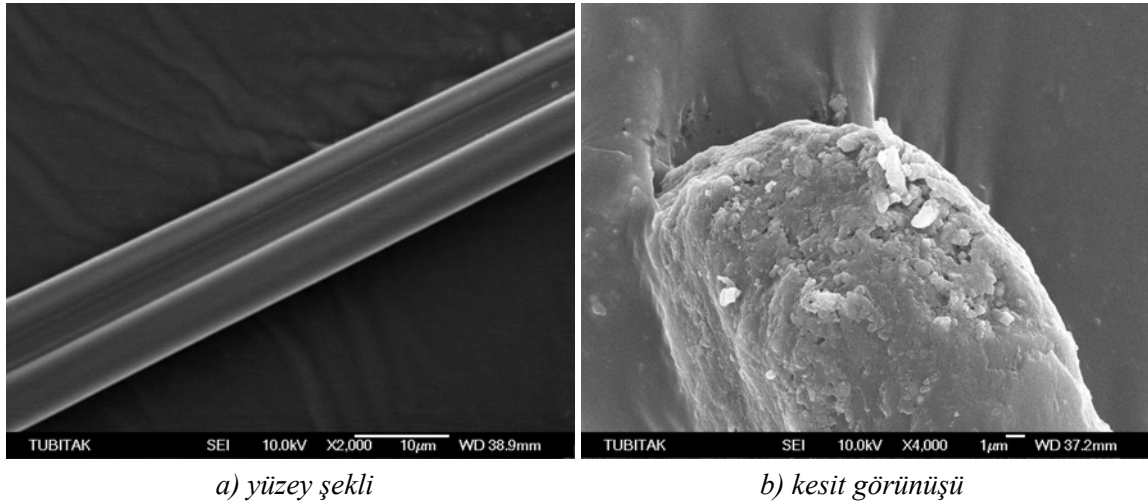
3.2.1 İşlem Görmemiş Liflerin Kesit ve Yüzey Şekilleri

İşlem görmemiş ve fibrilleşmiş liflerin (viskon, modal, tencel standart, tencel A-100) yüzey ve kopan uçlarının (kesitlerinin) mikroskopik yapıları SEM'de incelenmiştir. Yüzey şekilleri ve kopan uçların kesit görüntüleri, hem işlem görmemiş, hem de ve fibrilleşmiş durumda çekme testi sonucundaki kesit görünüşleri, SEM de incelenmiştir. Şekil 4a'da görüleceği üzere işlem görmemiş bir viskoz lifi, lif oluşum prosesi sırasında dış kısmın daha çabuk sertleşmesi bu nedenle özün yumuşak kalması sonucunda, ilerleyen aşamalarda kabuğun öze doğru çökmesine yol açar. Bu çökmeler sonucunda Şekil 4b'de görüldüğü üzere loplu bir kesit şekline ve lif boyunca uzanan oluklu bir lif yüzeyine sahiptir. Bu bulgular Abu Rousa ve diğ. (2006)'nin sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir.



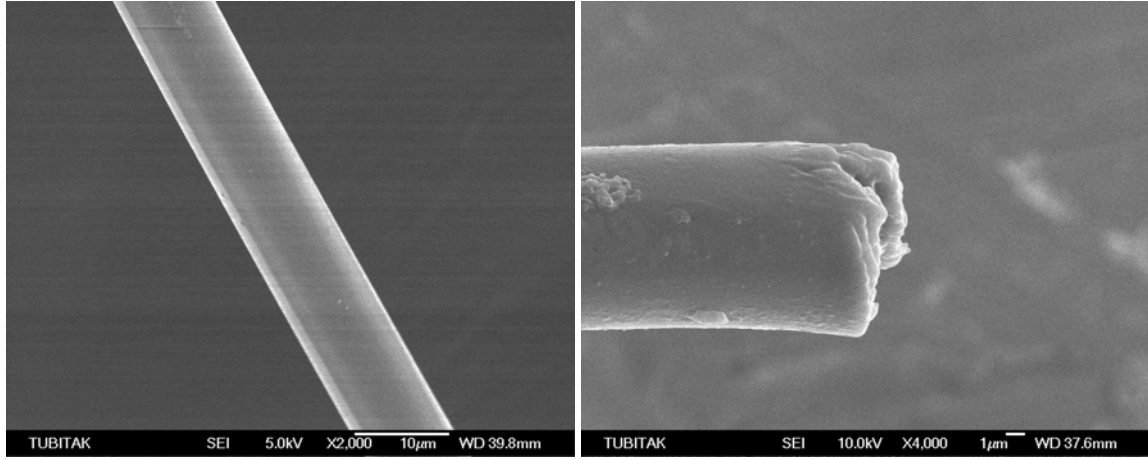
Şekil 4:
İşlem görmemiş viskon lifi

Şekil 5a ve 5b’de işlem görmemiş bir modal yüzeyi ve kesit görünüşü verilmiştir. Modal liflerinin banyodan geçiş hızı daha yavaş tutulduğu için dıştaki kabuk oluşumu yavaş meydana gelmekte iç kısımdaki çözeltide dışarıya kolaylıkla çıkabilmektedir. Merkezde vizkone nazaran daha fazla katılaşma olduğu için zamanla iç dış farkından dolayı dış kabukta çok fazla çökmeler meydana gelmemekte buda vizkone göre daha düzgün kesit liflerinin elde edilmesine yol açmaktadır.



Şekil 5:
İşlem görmemiş modal lifi

Şekil 6a-b’de Tencel Standart, şekil 7a-b’de Tencel A-100 liflerinin yüzey ve kesit görünüşleri sırayla verilmiştir. Tencel grubunda olan tencel standart ve tencel A-100 liflerinin yüzeyleri cam çubuklar gibi düzgündür. Bu liflerde kabuk öz arasındaki oran yok denecek kadar azdır, daha doğrusu yapı sadece kabuktan meydana gelmiştir.

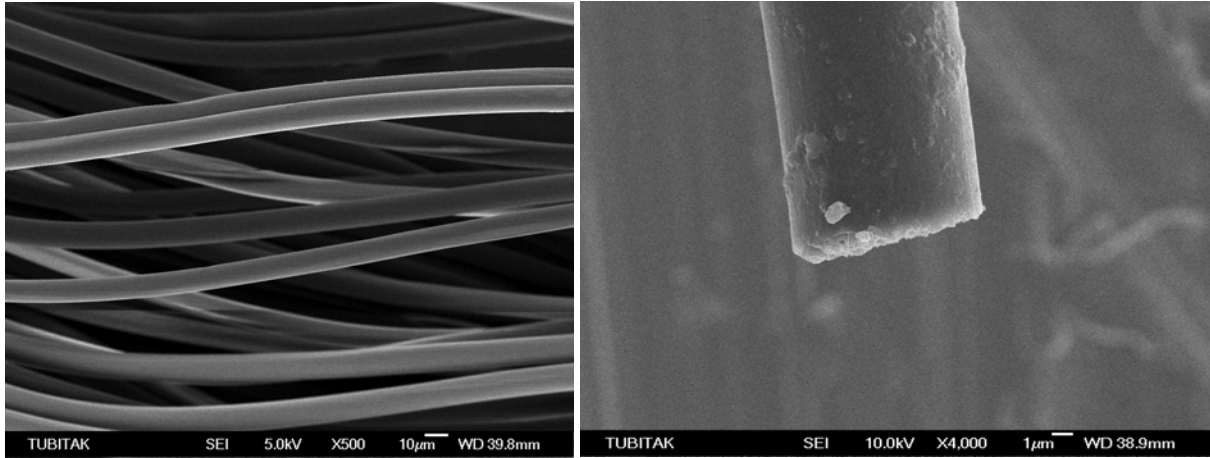


a) yüzey şekli

b) kesit görünüşü

Şekil 6:
İşlem görmemiş tencel standart lifi

Bu düzgün yüzey, lif oluşumu sırasındaki banyoda kalma süresi ve hava boşluğu şartlarından dolayı olur. İşlem görmemiş loplu viskon, lifi kesitinde aksel çatlaklarla birleşmiş taneli kopma gözlemlenirken, modal ve tencel standart liflerinde ise sadece tanelenerek kopma meydana gelmiştir. Yani, bütün selülozik esaslı liflerde olduğu gibi burada da tanelenerek kopma görülmekte, ancak kesit görünüşleri viskonda olduğu kadar tepeli değildir.



a) yüzey şekli

b) kesit görünüşü

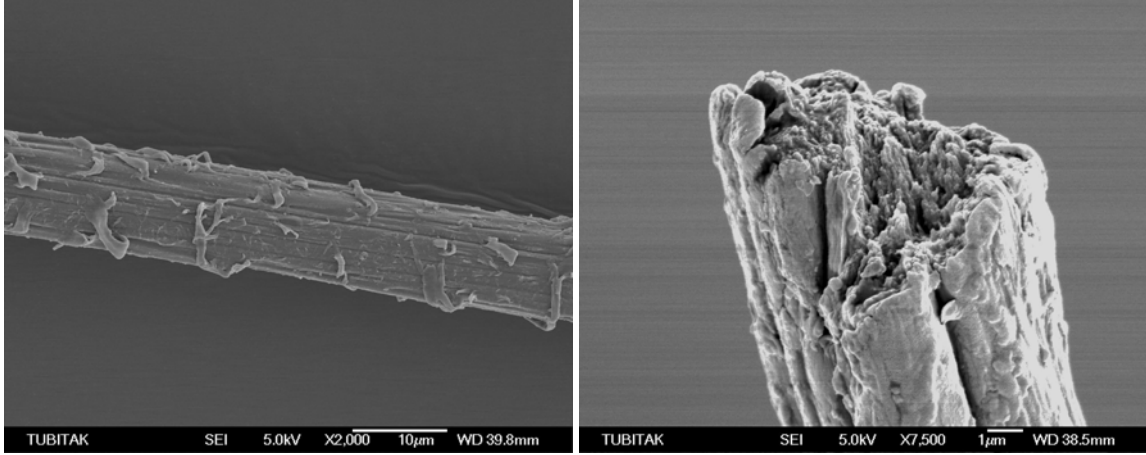
Şekil 7:
İşlem görmemiş tencel A-100 lifi

İşlem görmemiş viskon ve modal liflerinde merkez kabuk etkisinden dolayı içeriye çökmelerden oluşan loplu kesit yapısı açıkça görülmektedir. Tencel standart ve tencel A-100 liflerinin ise yüzeyleri cam çubuklar şeklinde düzgündür. Düşük kopma yükünde, uzama oranı fazla olan viskon gibi liflerde kopma sırasında liflerin uzaması daha fazla olduğundan kesit görünüşleri daha tepeli bir yapıya sahiptir. Diğer bir deyişle, yüksek kopma yükünde az uzama gösteren tencel liflerinde olduğu gibi kesit görünüşleri taneli ancak daha düzgündür.

3.2.2. Fibrilasyon Sonrası Liflerin Kesit ve Yüzey Şekilleri

Fibrilleşmiş viskon liflerinin yüzey ve kesit görünüşleri Şekil 8a-b'de modal liflerinin ise Şekil 9a-b'de gösterilmiştir. Fibrilleşme işlemi sonrasında her iki lifin de dışındaki zayıf amorf kabuk zarar görmekte ve kısmen parçalanmaktadır. Bu zarar sonucunda iç taraftaki molekül zincirleri, dıştaki ka-

buğun kısmen uzaklaşmasıyla dışarıya doğru çıkmaktadır. Ancak yapıdaki moleküller arası hidrojen bağlarının fazlalığı molekül zincirlerinin fazla çıkmasına izin vermemektedir.



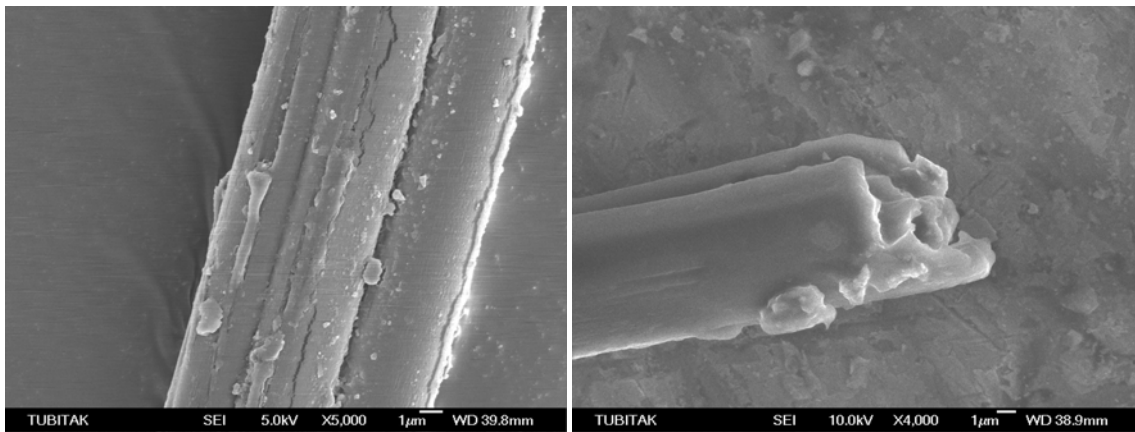
a) yüzey şekli

b) kesit görünüşü

Şekil 8:
Fibrilleşmiş viskon lifi

Lif yüzeyinde meydana gelen bozunmalar ve molekül zincirlerinin yüzeye çıkışı bu şekillerde kolaylıkla görülmektedir. Modal lifinde derin boşluklara sahip taneli kopma görülmektedir.

Tencel standart ve tencel A-100 liflerinde, şekil 10a-b ve 11a-b'de görüldüğü üzere, ıslak abrasyon altında fibrilleşme eğilimi daha fazladır. Bu lifler; çekim ile lif eksenine boyunca düzgün bir şekilde uzanan molekül zincirleri sayesinde yüksek kristalin ve düşük amorf bölgeye sahiptirler. Lyocell grubundaki liflerde fibrilleşme daha fazla meydana gelmektedir. Islak muamele sonucunda birde mekanik etki vasıtasıyla lif içindeki molekül zincirlerini bağlayan hidrojen bağları koparak ayrılır ve molekül zincirleri serbest kalarak dağılırlar.



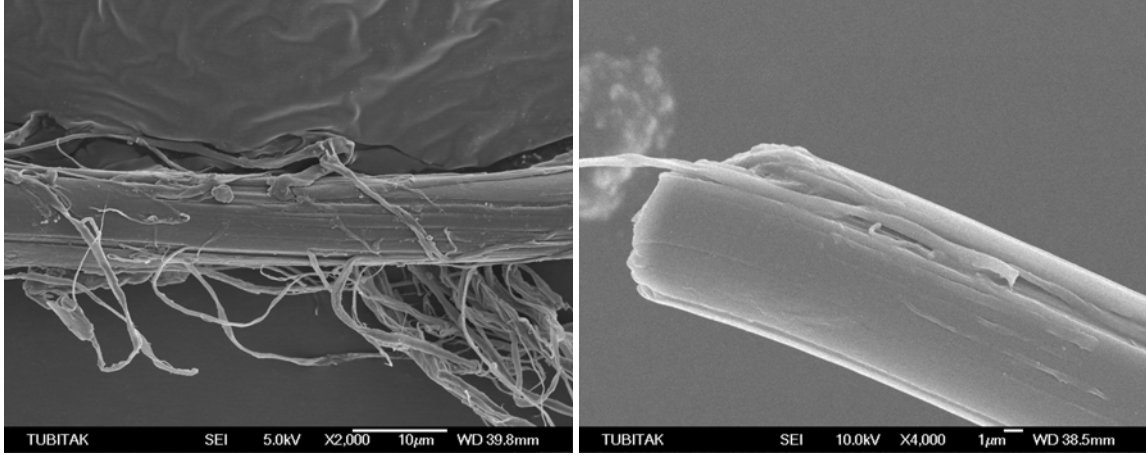
a) yüzey şekli

b) kesit görünüşü

Şekil 9:
Fibrilleşmiş modal lifi

Şekil 10a-b'de gösterildiği gibi tencel standart lifindeki fibrilleşme etkisi oldukça yüksektir, buna karşın Şekil 11a-b'de gösterildiği gibi tencel A-100 liflerinde daha az bir fibrilleşme görülmektedir. Bunun nedeni ise lif üretimi sırasında ilave edilen çapraz bağlayıcı ajanlar sayesinde lif içindeki molekül zincirleri arasındaki bağ sayılarının fazlalığıdır. Genel olarak söyleyecek olursak selüloz esas-

lı liflerde, fibrilsel ve tanelenerek kopma mekanizması ve bunlara ilave olarak da bazen sünek ve ek-senel kopmalar meydana gelmektedir.

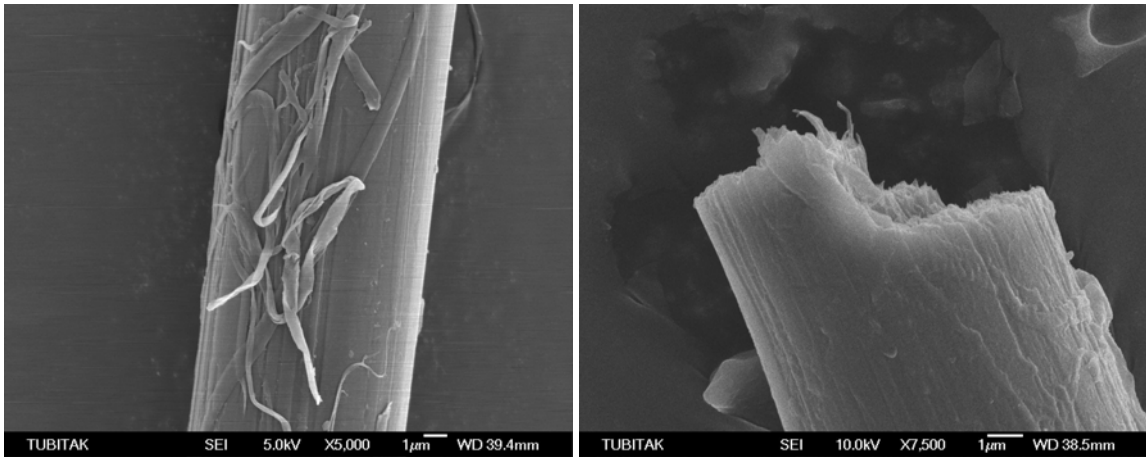


a) yüzey şekli

b) kesit görünüşü

Şekil 10:
Fibrilleşmiş tencel standart lifi

Fibrilleştirme işleminden sonra, viskon ve modal lifinden yüzeye çıkan fibrillerin sayısı ve uzunluğu oldukça az olurken tencel standart lifinin yüzeyinde yoğun bir fibrilleşme meydana gelmektedir. Tencel A-100 lifinin fibrilleşmesi ise yapısında bulunan çapraz bağlama ajanlarından dolayı biraz daha azdır. Kısaca, fibrilleşme öncesi ve sonrasında çekilen bütün SEM kopan uç kesit görüntüleri incelendiğinde, Şengönül (1996) ve Ozturk ve diğ. (2006)'nin belirttiği gibi, kopmanın tanelenerek olduğu görülür.



a) yüzey şekli

b) kesit görünüşü

Şekil 11:
Fibrilleşmiş tencel A-100 lifi

4. SONUÇ

Bu çalışmada viskon, modal, tencel standart ve tencel A-100 liflerinin, fibrilleşme öncesi ve sonrası mukavemet değerleriyle, yüzey ve kesit yapıları detaylı olarak incelenmiştir.

İşlem görmemiş liflerin çekme deneyleri sonucunda tencel standart lifi modül, dayanım, kopma yükü, değerleri açısından birinci sırada yer alırken kopma uzaması değeri açısından en son sırada

yer almaktadır. Bunu tam terside doğrudur. Yani, kopma mukavemetinin düşük olduğu viskonda uzama en fazladır.

Fibrilleştirilmiş durumda, Tencel A-100 lifi modül, dayanım, kopma yüğü, değerleri açısından en iyi şartları sağlarken, kopma uzaması değeri açısından en son sırada yer almaktadır. Fibrilleşme sonrasında da en düşük mukavemet değerleri ve en fazla uzama viskonda görülmüştür.

Tencel standart ve tencel A100 liflerin düzgün olması ve yüksek kristalin ve düşük amorf bölgelerine sahip olmalarına rağmen, fibrilleşmede lif içindeki molekül zincirlerini bağlayan hidrojen bağları koparak ayrılması ve molekül zincirlerinin dağılmasından dolayı, fibrilleşme eğilimi, viskon ve modal liflerinden daha fazladır.

İşlem görmemiş viskon ve modal liflerinde merkez kabuk etkisinden dolayı içeriye doğru çökmelerden oluşan loplulu kesit yapısı varken tencel standart ve tencel A-100 liflerinin yüzeyleri cam cubuklar şeklinde düzgündür.

Fibrilleştirme işleminden sonra ise viskon ve modal lifinden yüzeye çıkan fibrillerin sayısı ve uzunluğu oldukça az olurken tencel standart lifinin yüzeyinde yoğun bir fibrilleşme meydana gelmekte, tencel A-100 lifinin fibrilleşmesi ise yapısında bulunan çapraz bağlama ajanlarından dolayı azdır. Fibrilleşme öncesi ve sonrası çekilen tüm kesit görüntülerinde viskoz, modal, tencel standart, tencel A-100 liflerinin tanelenerek koptuğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Abu-Rous, M., Ingolic, E., Schuster, K.C. (2006) Visualisation of The Fibrillar and Pore Morphology of Cellulosic Fibres Applying Transmission Electron Microscopy, *Cellulose*,13:411-419
2. Abu-Rous, M., Varga, K., Bechtold, T., Schuster, K.C. (2007) A New Method to Visualize and Characterize the Pore Structure of TENCEL (Lyocell) and Other Man-Made Cellulosic Fibres Using a Fluorescent Dye Molecular Probe, *Journal of Applied Polymer Science*, 106:2083-2091
3. Colom, X. ve Carrillo, F. (2002) Crystallinity Changes in Lyocell and Viscose-Type fibres by caustic treatment, *European Polymer Journal*, 38:2225-2230
4. Crawshaw, J. ve Cameron, R.E. (2000) A Small Angle X-Ray Scattering Study of Pore Structure in Tencel Cellulose Fibres and The Effects of Physical treatments, *Polymer*,41:4691-4698
5. Crawshaw, J., Bras, W., Mant, G.R., Cameron, R.E. (2002) Simultaneous SAXS and WAXS Investigations of Changes in Native Cellulose Fiber Microstructure on Swelling in Aqueous Sodium Hydroxide, *Journal of Applied Polymer Science*,83(6):1209-1218
6. Kreze, T., Malej, S. (2003) Structural Characteristics of New and Convetional Regenerated Cellulosic Fibers, *Textile Research Journals*, 73 (8):675-684
7. Lenz, J., Schurz, J., Wrentschur, E. (1993) Properties and Structure of Solvent-Spun and Viscose-Type Fibres in The Swollen State, *Colloid Polymer Science*,271:460-468
8. Nemeč, A. (1994) Fibrillation of Cellulosic Materials-Can Previous Literature offer Solution, *Lenzinger Berichte*, 9:69-72
9. Nicolai, M., Nechwatal, A., Miecek, K.P. (1996) Textile Crosslinking Reactions to Reduce the Fibrillation Tendency of Lyocell Fibers, *Textile Research Journals*, 66 (9):575-580
10. Okubayashi, S., Griesser, U.J., Bechtold, T. (2005) Moisture Sorption/Desorption Behavior of Various Manmade Cellulosic Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 97:1621-1625
11. Öztürk, B.H. ve Beckhtold, T. (2005) Splitting Tendency of Cellulosic Fibres, *Lenzinger Berichte*,84:123-129
12. Öztürk, B.H. ve Beckhtold, T. (2008) Splitting Tendency of Cellulosic Fibers. Part 3: Splitting Tendency of Viscose and Modal Fibers, *Cellulose*,15:101-109
13. Öztürk, H.B., Potthast, A., Rosenau, T., Abu-Rous, M., MacNaughtan, B., Schuster, K.C., Mitchell, J.R., Bechtold, T., (2009) Changes in The Intra- and Inter-Fibrillar Structure of Lyocell (TENCEL_) Fibers Caused by NaOH Treatment, *Cellulose*, 16:37-52
14. Smole, S.M., Persin, Z., Kreze, T., Kleinschek, K.S., Ribitsch, V., Neumayer, S. (2003) X-Ray Study of Pre-Treated Regenerated Cellulose Fibres, *Mat Res Innovat*, 7:275-282
15. Şengönül, A. 1996. Tekstil Liflerinin Kopma Mekanizmaları. Tekstil Maraton. s.19-30
16. Udemkichecha, W., Chiaracorn, S., POTIYARAJ, P. (2002) Relationships Between Fibrillation Behavior of Lyocell Fibers and Their Physical Properties, *Textile Research Journals*,72 (11):939-943

17. Woodings,C.(2002), Opportunities Arising from the Fibrillation of Lyocell. www.nonwoven.co.uk
18. Zhang, W., Okubayashi, S., Bechtold, T. (2005) Fibrillation Tendency of Cellulosic Fibers—Part 3. Effects of Alkali Pretreatment of Lyocell Fiber,*Carbohydrate Polymers*,59:173-179
19. Zhang, H., Shao, H., Hu, X. (2006) Effect of Heat Treatment on the Structure and Properties of Lyocell Fibers,*Journal of Applied Polymer Science*,101:1738-1743

Makale 07.08.2009 tarihinde alınmış, 31.08.2009 tarihinde düzeltilmiş, 02.09.2009 tarihinde kabul edilmiştir. İletişim Yazarı: Y. Umur (ylz@uludag.edu.tr).