

KOAGÜLASYON BANYO SICAKLIĞININ AKRİLİK LİFLERİNİN MİKROSKOBİK GÖRÜNÜMÜNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

THE INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE COAGULATION BATH TEMPERATURE ON THE CROSS-SECTIONAL SHAPES OF ACRYLIC FIBERS BY MICROSCOPY

Dr. İsmail TİYEK

Ege Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü

Prof. Dr. Faruk BOZDOĞAN

Ege Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü

ÖZET

Bu çalışmada akrilik lif üretiminde farklı koagülasyon banyosu sıcaklıklarını kullanarak akrilik liflerinin enine kesit şekilleri incelendi. Araştırma sonuçları düşük koagülasyon banyosu sıcaklığında akrilik liflerinin enine kesit şeklinin böbrek-fasulye biçiminde olduğunu gösterdi. Şayet koagülasyon banyosu sıcaklığı arttırılacak olursa akrilik lifleri daha dairesel enine kesite sahip olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Koagülasyon banyosu, Yaş çekim.

ABSTRACT

In this study, the changes of the cross-sectional shapes of acrylic fibers were investigated by using different coagulation bath temperature in the acrylic fiber production. The results of investigation have been shown that acrylic fibers have kidney-bean shape in the low coagulation bath temperature. If the coagulation bath temperature will be increase, then acrylic fibers will have more circular cross sectional shape.

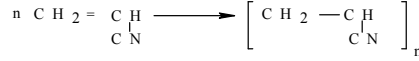
Key Words: Coagulation bath, Wet-spinning

1. GİRİŞ

Günümüzde dünyada üretilen lif miktarı 67 milyon tonu geçmiş bulunmaktadır. Sentetik lif üretimi de yaklaşık 37,9 milyon tonun üzerinde gerçekleşerek dünya lif üretiminin %56'sını geçmiştir (Annon, 2005).

2004 yılında akrilik lif üretimi ise 2,75 milyon ton civarında gerçekleşmiştir. Dünya akrilik lif üretiminin yaklaşık % 10'undan fazlası Türkiye tarafından karşılanmaktadır. Türkiye üretiminin 250.000 tonluk kısmı AKSA Akrilik Kimya Sanayi A.Ş., yaklaşık 30.000 tonu ise İstanbul Elyaf Sanayi A.Ş. tarafından karşılanmaktadır.

Akrilik lifleri bilindiği gibi akrilonitril monomerlerinin radikal zincir polimerizasyonu ile elde edilen Poliakrilonitril polimerlerinden üretilen bir lifdir (Bozdoğan, 1995; Seventekin, 2001).



Ancak %100 akrilonitril ünitelerinden meydana gelen polimerlerden üretilen lifler, özellikle zayıf boya alma eğilimi ve uzun süreli periyotlarda ışık ve ısıya tutulduklarında rengini değiştirmeleri nedeniyle tekstil alanında ticari olarak başarılı olamamıştır (Bozdoğan, ve Tiyek, 2003).

Bu sebeple, çoğu ticari akrilik lifleri, hem liflerin özelliklerindeki bu zayıflık-

ları gidermek ve hem de polimerin işlenebilirliğini artırmak için %5 ile %15 dolaylarında komonomer içermektedir (Bozdoğan, Karacan, and Tiyek, 2004).

Poliakrilonitril liflerinin üretiminde en yaygın olarak kullanılan komonomerleri esas olarak üç kategoriye ayırmak mümkündür. Akrilik lifleri daha çok nötral komonomerler içerirken, az miktarda da asidik komonomerler içermektedir (Çizelge 1). Üçüncü kategoriyi oluşturan halojen içeren komonomerler ise

Çizelge 1. Akrilik lif üretiminde kullanılan bazı komonomerler ve bunların polimer içerisinde genel olarak kullanılan kompozisyonları (Capone, 1995)

Akrilonitril	Nötral komonomer	Asidik komonomer
% 90 – 94	% 6 – 9	% 0 – 1
	Metil akrilat	Sodyum stiren sülfonat
	Vinil asetat	Sodyum metalil sülfonat
	Metil metakrilat	Sodyum sülfonil metalil
		Eter
		İtakonik asit

genellikle modakrilik lif üretiminde kullanılmaktadır (Capone, 1995; Frushor and Knorr, 1985).

Yaş çekim yöntemiyle üretilen akrilik liflerinde komonomer olarak büyük oranda vinil asetat kullanılmaktadır (Wade and Knorr, 1995).

1.1. Akrilik Lif Üretimi

Poliakrilonitril polimerleri eriyikten lif çekimi için kullanılan yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında erimemekte ve 320°C civarındaki sıcaklıklarda yapısı bozunmaktadır. Bu yüzden eriyikten lif çekimi yöntemine uygun değildir. Ancak PAN polimerleri; uygun çözücüler içerisinde çözülerek lif çekimi için uygun akışkanlıkta polimer çözeltisi haline getirilebilmektedir. Bu sebeplerden dolayı akrilik lif üretimi çözücülerden lif çekimi yöntemi ile gerçekleştirilmektedir.

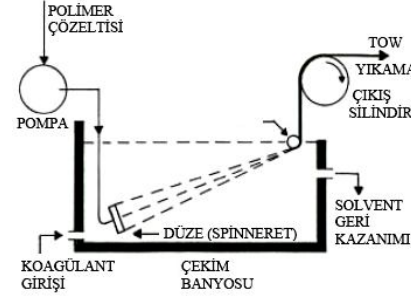
PAN polimeri bilinen bir çok çözücüde çözünmemektedir. Çözücü olarak en çok Dimetil Formamid (DMF) ve Dimetil Asetamid (DMAc) kullanılmaktadır. PAN'ın çözülmesinde kullanılan çözücüler, üretilen liflerinin özelliklerinin belirlenmesinde de rol oynamaktadır. Ayrıca, PAN polimerlerinden lif çekilebilmesi için hazırlanan çekim çözeltisinin (dop) belirli bir viskoziteye sahip olması gerekmektedir. Çekim çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan polimer içeriği, kullanılan çözücünün cinsine de bağlı olarak %10 ile %30 arasında değişmektedir. Bu hem lif çekilebilirliği açısından ve hem de üretilen liflerin özellikleri açısından oldukça önemlidir (Frushor and Knorr, 1985; Capone, 1995; Wade and Knorr, 1995).

PAN polimerlerinden hem yaş çekim ve hem de kuru çekim yöntemiyle lif üretilenlikle birlikte, üretimin yaklaşık %85'i yaş çekim, %15'i kuru çekim yöntemiyle gerçekleştirilmektedir. Hazırlanan polimer çözeltisinden lif çekimi için, üzerinde çok ince delikler olan düze (spinneret) sistemleri kullanılmaktadır. Bu delikler düze üzerinde gruplar halinde yerleştirilmiştir. Bu sayede düzelerden fışkırtılan filamentlerin arasına koagülantın daha iyi nü-

fuz etmesi sağlanmaktadır (Capone, 1995).

Kuru çekim yönteminde düze sistemi, içerisinde ısıtılmış gaz geçmekte olan çekim kulesi içerisine yerleştirilmiştir. Çekim dopu kule içerisindeki bu düzeye pompalanmaktadır. Kuru çekim kulesi içerisine aynı zamanda ısıtılmış asal (inert) gaz gönderilmektedir. Asal gaz olarak genellikle azot gazı veya hava kullanılmaktadır. Isıtılmış gaz sayesinde çözücü madde buharlaştırılarak polimer çözeltisinin katılaşması sağlanmaktadır. Böylece ilk lif oluşumu gerçekleşmektedir (Capone, 1995; Falkai, 1995).

Yaş çekim yönteminde ise düze sistemi koagülant içeren bir sıvı banyosuna daldırılmıştır. Koagülant olarak genellikle polimer çözeltisinde kullanılan çözücü maddenin aynısı kullanılmaktadır. Polimer çözeltisi düze sisteminden koagülasyon banyosu içerisine çok ince ışınlar halinde fışkırtılmaktadır. Burada lifler katılarak bir jel lifi haline gelmektedir (Capone, 1995; Seventekin, 2003).



Şekil 1. Yaş Çekim Koagülasyon Banyosunun şematik görünümü

1.2. Koagülasyon Banyosu

Koagülasyon; düzelerden fışkırtılan polimer çözeltisinden çözücü maddenin büyük oranda uzaklaştırılarak katı bir jel haline dönüştürülmesidir. Bu işlem için kullanılan koagülasyon banyosu, içeriğinde çözücü ve çözücü olmayan madde (nonsolvent) bulunan bir sıvı ortamdır. Koagülasyon banyosunda çözücü olarak genellikle polimer çekim çözeltisindeki çözücünün aynısı kullanılmaktadır. Nonsolvent olarak ise, polimerin çözünmediği ancak dop içerisine nüfuz edebilen ve çözücü ile

karışabilen bir sıvı olan su kullanılmaktadır (Frushor and Knorr, 1985; Capone, 1995).

Çekim çözeltisinin düzelerden banyo içerisine fışkırtılma hızı (V), koagülasyon banyosundan çıkış hızından (V1) daha büyüktür. Ancak filament düzeden çıktığında üzerine etki eden normal zordan dolayı, şişmeye ve hızı azalmaya başlamakta ve filamentin serbest hızı (Vf) banyodan çıkış hızından daha düşük ($V_f < V_1 < V$) olmaktadır. Dolayısıyla banyo içerisinde filament bir miktar gerdirilmektedir ve buna jet gerdirme denilmektedir. Şişme yüzünden koagülasyon banyosu içerisine fışkırtılan filamentin çapı düze delik çapının 10 katına kadar çıkabilmektedir (Frushor and Knorr, 1985; Capone, 1995).

Koagülasyon banyosu, lif üretiminde ilk lif oluşumunun gerçekleştiği aşamadır ve lif özelliklerinin oluşmasında çok önemli bir rol oynamaktadır. Koagülasyon banyosunda lifin jel haline gelmesi, solvent ile nonsolventin karşılıklı olarak yer değiştirilmesiyle gerçekleşmektedir. Burada polimer/solvent/nonsolvent etkileşimi sonucunda meydana gelen difüzyon ve faz değişimi olayları sayesinde lif şekillenmekte ve değişik özellikler kazanmaktadır. Liflerin yapısının belirlenmesinde bu iki önemli olay birlikte etkili olmaktadır (Frushor and Knorr, 1985; Capone, 1995).

Difüzyon olayı; koagülasyon banyosunda filament içerisindeki çözücü ile banyo içerisindeki suyun karşılıklı olarak yer değiştirmesidir.

Faz değişimi ise, düzelerden fışkırtılan solventçe zengin filamentlerin önce polimer açısından zengin bir jel haline dönüşmesi ve daha sonra solventin tamamen uzaklaştırılmasıyla katı hale gelmesidir.

Difüzyon ve faz değişimi, hem lif yapısındaki gözeneklerin oluşmasında ve hem de lif enine kesitinde çok önemlidir. Difüzyon ve faz değişimi olayını ve dolayısı ile koagülasyon işlemini etkileyen parametreler şunlardır.

1. Dop Viskozitesi

2. Dop içerisindeki polimer konsantrasyonu
3. Dop sıcaklığı
4. Koagülasyon banyo sıcaklığı
5. Koagülasyon banyo konsantrasyonu
6. Koagülasyon süresi

Bütün bu parametreler ve koagülasyon banyosunda ve daha sonraki işlem

basamaklarında meydana gelen olaylar elde edilecek liflerin fiziksel özelliklerini etkilemektedir

1.3. Koagülasyon Banyo Sıcaklığı

Koagülasyon banyosunda en önemli parametrelerden birisi olan koagülasyon banyo sıcaklığı liflerin yapısı üzerinde çok büyük bir etkiye sahiptir. Çünkü difüzyon ve faz ayırım mekaniz-

masını doğrudan etkileyen bir parametredir. Sıcaklık arttıkça faz ayırımı ve difüzyon hızı artmaktadır. Yine banyo sıcaklığının artırılmasıyla liflerin yoğunluğu bir miktar düşmekte, kristal büyüklüğü ve oryantasyonu azalmaktadır. Ayrıca elde edilen liflerin mukavemetinde düşüş ve uzamasında artışlar gözlenmektedir. (Frushor and Knorr, 1985; Bach and Knorr, 1990; Capone, 1995).

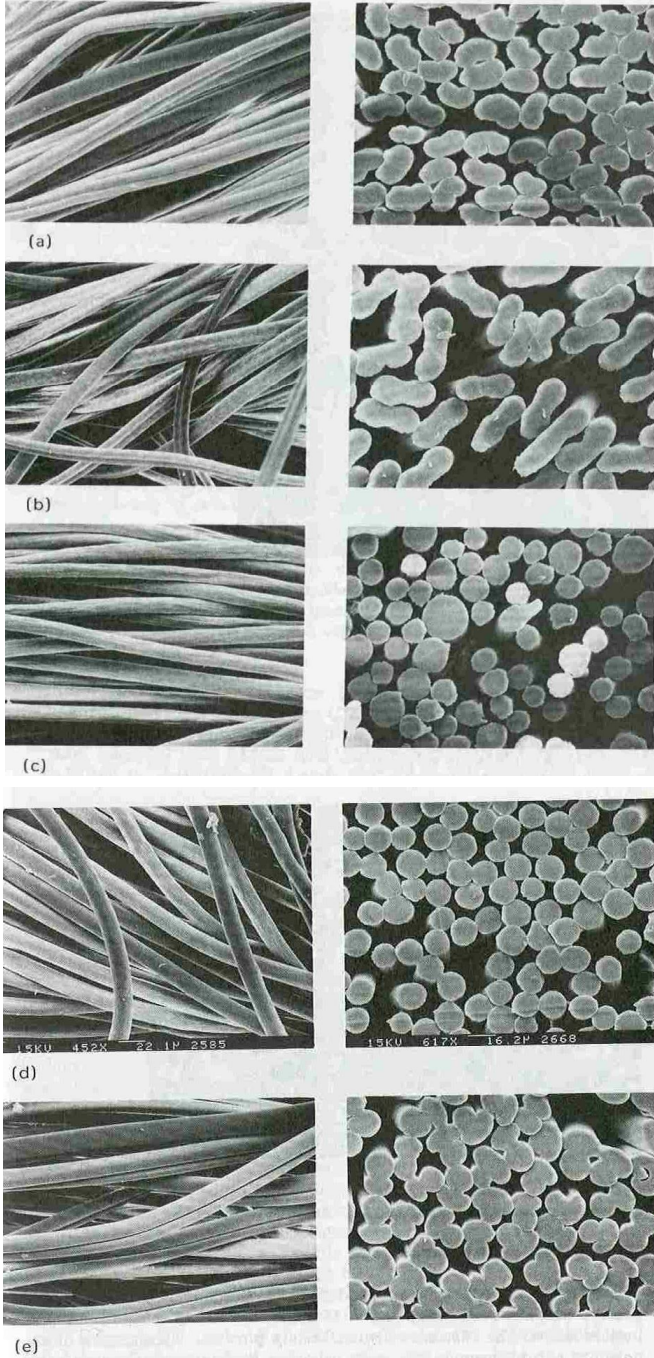
Farklı kesit şekline sahip düzeler kullanılarak farklı kesitlerde lifler üretilmektedir. Genellikle yuvarlak delikli düzeler ile fasulye (böbrek) ve yuvarlak şekilli lifler üretilmektedir. Koagülasyon banyosunda oluşan zayıf dış yüzeyli liflerin, özellikle difüzyon sonucunda meydana gelen hacim küçülmesi neticesinde bu zayıf dış yüzeyin içeri doğru çekilmesi ile böbrek şeklindeki lifler oluşmaktadır. Liflerin enine kesit şekilleri, üretim metodu ve yapılan diğer işlemlerden de doğrudan etkilenmektedir. Kesit şekilleri bazı ticari akrilik liflerinin tanınmasında belirleyici parametrelerden biri olarak kullanılabilir.

Şekil 2 de görülen liflerden Acrilan lifleri (a) DMAc banyosunda yaş çekim yöntemiyle, Orlon lifleri (b) DMF solventinde kuru çekim yöntemiyle, Courtelle lifleri (c) sulu inorganik tuz ($ZnCl_2$) çözeltilerinde yaş çekim yöntemiyle, Cresland lifleri (d) sulu inorganik tuz ($ZnCl_2$) çözeltilerinde yaş çekim yöntemiyle ve Orlon 21 lifi (e) ise bikomponent lif olarak üretilmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Yapılan çalışmanın koagülasyon banyo sıcaklığının liflerin enine kesit görünümüne etkilerini araştırmak amacı ile 3 farklı koagülasyon banyo konsantrasyonu (%42, %48 ve %54) ve 4 farklı koagülasyon banyo sıcaklığı (32°C, 42°C, 48°C ve 54°C) kullanılmak suretiyle akrilik lifleri üretilmiştir.

Çalışmamızın bu kısmında farklı koagülasyon banyo sıcaklığında üretilen liflerin mikroskobik görünüşleri incelenmiştir. Üretilen liflerin hem işlem basa-



Şekil 2. Bazı Akrilik liflerinin boyuna ve enine kesitlerinin elektron mikroskobu görünüşleri, a- Acrilan (Monsanto), b- Orlon (DuPont), c- Courtelle (Courtauld), d- Cresland (Cytec), e- Orlon 21 bikomponent (DuPont) (Frushor and Knorr, 1985)

maklarından ve hem de üretim sonundan numune alınarak incelenmeye çalışılmıştır.

Liflerin optik mikroskop ile incelenmesinde EÜ TKAUM Merkezinin FTM laboratuvarında bulunan MOTIC marka dijital kameralı mikroskop kullanılmıştır. Mikroskopta görüntü almak için önce lif numunelerinden enine ve boyuna kesit preparatları hazırlanmıştır. Enine kesit preparatlarının hazırlanmasında WIRA marka dairesel mikrotom kullanılmıştır.



Şekil 3. WIRA Mikrotom

Hazırlanan preparatların MOTIC marka optik mikroskoptan alınan fotoğraflarının bir kısmı mikroskobun kendi kamerasından bilgisayara aktarılan görüntülerden çekilmiştir. Bir kısmı ise mikroskop üzerine yerleştirilen Kodak C340 marka dijital fotoğraf makinası kullanılarak çekilmiştir.



Şekil 4. MOTIC dijital kameralı mikroskop

Elektron mikroskop fotoğrafı için Çek Cumhuriyeti, Liberec Teknik Üniversitesi, Tekstil Fakültesi, Tekstil Materyal Bölümünde bulunan TESCAN markalı tarama elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Lifleri elektron mikroskobunda görüntülemek için numunenin bir iletken ile kaplanması gerekmektedir. Bu sebeple metal numune tutucu üzerine yerleştirilen lifler kaplama cihazında altınla kaplanmaktadır. Altın kaplama yapılan numuneler elektron mikroskobunun numune haznesine yerleştirilerek fotoğrafları çekilmiştir.



Şekil 5. Numune hazırlama aparatı ve SCD 030 Altın kaplama cihazı

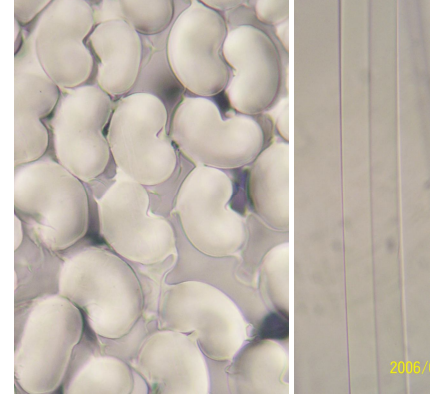


Şekil 6. TESCAN tarama elektron mikroskobu (SEM).

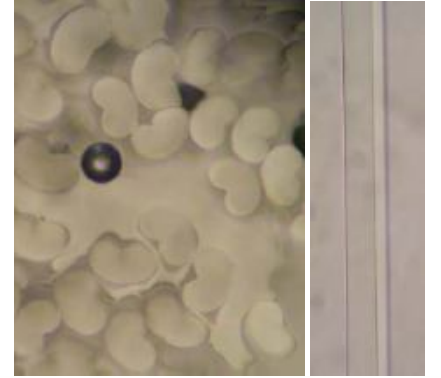
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

Optik mikroskopta liflerin enine ve boyuna kesit fotoğrafları çekilmiştir. 82°C dop sıcaklığı, %54 koagülasyon banyo konsantrasyonu ve 32°C koagülasyon banyo sıcaklığındaki üretim hattından

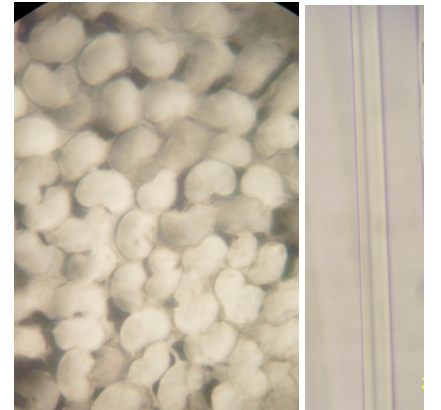
alınan liflerin enine kesit görüntüleri aşağıdaki Şekil 7, 8, 9, 10, 11 ve 12 de verilmiştir.



Şekil 7. Koagülasyon banyosundan alınan akrilik lif numunelerinin kesit görüntüleri



Şekil 8. Yıkama işlemi sonrasında alınan akrilik lif numunelerinin kesit görüntüleri



Şekil 9. Gerdirme (cer) işlemi sonrasında alınan akrilik lif numunelerinin kesit görüntüleri



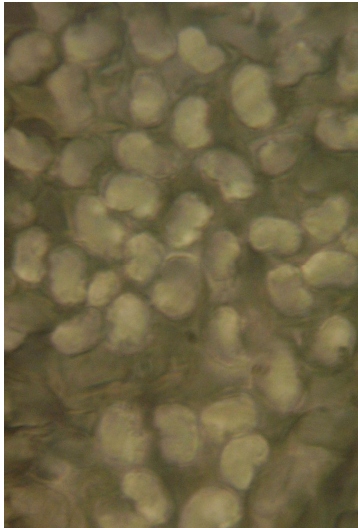
Şekil 10. Kurutma işlemi sonrasında alınan akrilik lif numunelerinin kesit görünüşleri



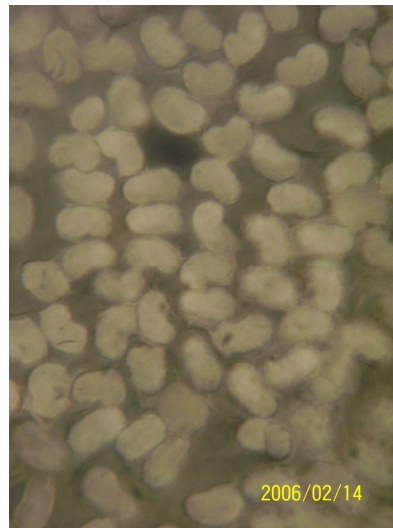
Şekil 11. Kıvrıkcıklandırma işlemi sonrasında alınan akrilik lif numunelerinin kesit görünüşleri



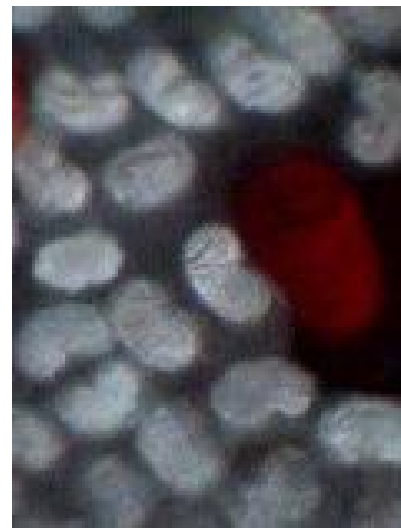
Şekil 12. Üretim hattı sonundan alınan akrilik lif numunelerinin kesit görünüşleri



(a) %46



(b) %54



(c) %62

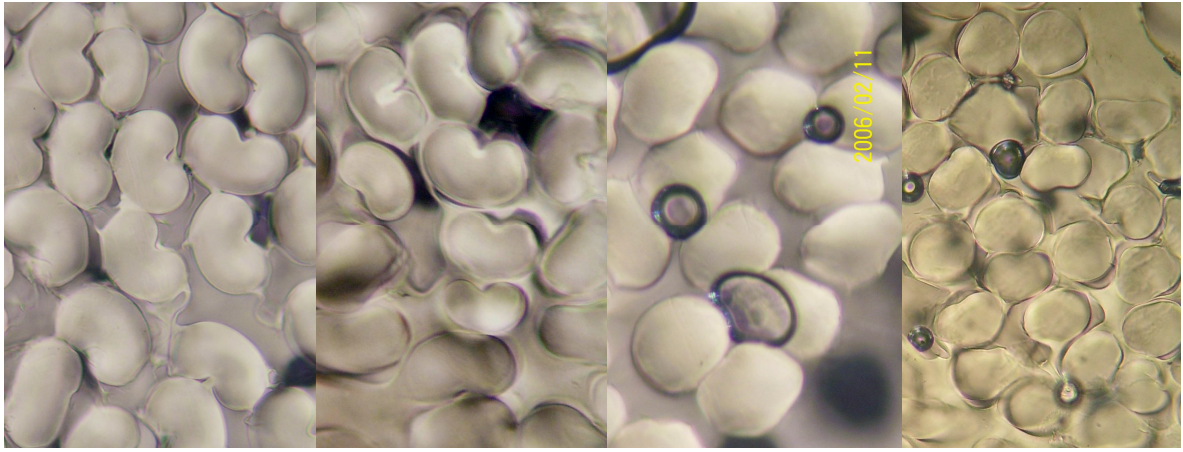
Şekil 13. Farklı banyo konsantrasyonlarında üretilen liflerden alınan örneklerin kesit görünüşleri (32°C)

Yukarıdaki şekillerden de görülebileceği gibi üretim hattının farklı basamaklarından alınan liflerin enine kesit görünüşleri incelendiğinde liflerin koagülasyon banyosunda aldığı formu devam ettirdikleri görülmektedir. İşlem basamaklarında liflerin yüzeyleri küçülmede ancak şekillerinde fazla bir de-

ğişiklik olmamaktadır. Şekil 13 incelendiğinde farklı koagülasyon banyo konsantrasyonlarında üretilen liflerin kesit görünüşlerinde de değişiklik görülmüştür (Şekil 13).

Farklı koagülasyon banyo sıcaklıklarında üretilen liflerden koagülasyon banyosu çıkışından alınan lif numunelerinin

optik mikroskoptaki enine kesit görünüşleri de Şekil 14 de verilmiştir. Üretim hattının sonundan alınan lif numunelerinin ise optik mikroskoptaki enine kesit görünüşleri Şekil 15 de ve tarama elektron mikroskobundaki (SEM) enine kesit görünüşleri ise Şekil 16 da verilmiştir.



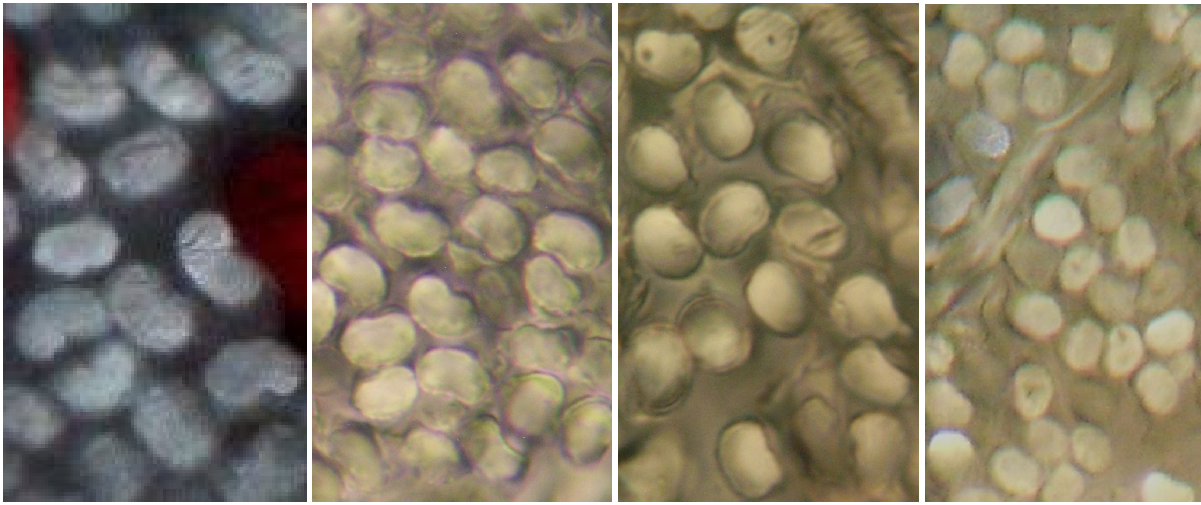
(a) 32°C

(b) 42°C

(c) 48°C

(d) 54°C

Şekil 14. Farklı banyo sıcaklıklarında üretilen liflerin koagülasyon çıkışından alınan örneklerin kesit görünüşleri (%54)



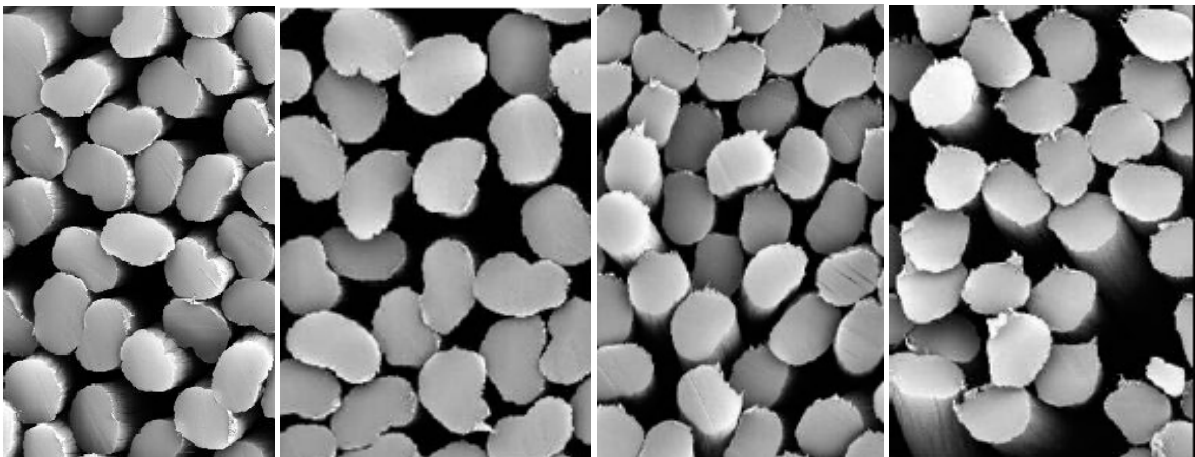
(a) 32°C

(b) 42°C

(c) 48°C

(d) 54°C

Şekil 15. Farklı banyo sıcaklıklarında üretilen liflerin üretim sonundan alınan örneklerin kesit görünüşleri



(a) 32°C

(b) 42°C

(c) 48°C

(d) 54°C

Şekil 16. Farklı banyo sıcaklıklarında üretilen liflerin üretim sonundan alınan örneklerin SEM görünüşleri

Kesitleri alınan örnekler üzerinde LUCIA görüntü analiz programı ile lif kesit alanı, çevresi, maksimum ve minimum uzunluklar ve daha sonra bu uzunluklardan liflerin enine kesit oranı hesaplanmıştır. Aşağıdaki Çizelge 2 de farklı sıcaklıklarda üretilen liflerin ölçülen enine kesit oranları verilmiştir.

Çizelge 2. Liflerin enine kesit oranları

Koagülasyon Banyo Sıcaklığı	32°C	42°C	48°C	54°C
Enine Kesit Oranları	1,80	1,66	1,45	1,32

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Şekil 14, 15 ve 16 daki enine kesitler incelendiğinde düşük koagülasyon banyo sıcaklıklarında üretilen akrilik liflerinin enine kesit şekillerini fasulye şeklinde olduğu görülmektedir. Koagülasyon banyo sıcaklığı artırıldıkça liflerin enine kesit oranlarının da fasulye

şeklinden oval ve dairesele doğru gittiği ve yüksek sıcaklıktaki liflerin enine kesitlerinin daha dairesel olduğu görülmektedir. Bu durum liflerin enine kesit oranları (maksimum uzunluk / minimum uzunluk) ile de sayısal olarak ifade edilebilmektedir. Enine kesit oranı 1'e yaklaştıkça liflerin daha dairesel olduğu, büyüdükçe de dairesellikten uzaklaştığı anlaşılmaktadır. Çizelge 2 de verilmiş olan sonuçlar incelendiğinde banyo sıcaklığı arttıkça lif enine kesit oranlarının 1 e yaklaştığı görülmektedir. Bu durum yine koagülasyon banyo sıcaklığının artması ile liflerin enine kesit şekillerinin daha dairesel olduğunu göstermektedir.

Lif enine kesit şekli oluşturdukları iplikle iplik hacmi, tutum, izolasyon kabiliyeti, parlaklık ve prosesde çalışma performansına etki ettiği için önemlidir. Örneğin dairesel kesite sahip bir lifin kapladığı yüzey alanı minimum olacaktır.

tır. Yüzey alanı ise liflerin boyanmasını ve örtme özelliğini etkilemektedir.

Genel olarak, yapılan araştırmalarda kumaşların gerilme, eğilme, burulma, sıkıştırılabilirlik ve yüzey özellikleri üzerinde lif enine kesit şeklinin de etkili olduğu ifade edilmektedir. Sonuç olarak; yaş çekim akrilik lif üretiminde liflerin esas kesit şekillerini koagülasyon banyosunda kazandıkları söylemek mümkündür. Koagülasyon banyo parametreleri arasında liflerin kesit görünümünü en fazla banyo sıcaklığı etkilemektedir. Banyo sıcaklığı artırıldıkça liflerin kesit şekilleri fasulye şeklinden, dairesel şekle doğru yaklaştığı görülmüştür.

Bu kesit şekilleri üzerinde diğer işlem basamaklarının az etkili olduğu ve daha çok liflerin kesit büyüklüklerini değiştirdiği gözlenmiştir. Ancak bu işlemlerin de uygulanma şartları değiştirildiğinde kesit şekline etkileri artabilir.

KAYNAKLAR

1. Annon., 2005, Fiber Production Sets Record in 2004, Textile World Asia, May/June.
2. Bach, H.C., and Knorr, R.S., 1990, Acrylic Fibers, Polimers: Fibers and Textiles, A Compendium,
3. Bozdoğan, F., 1995, Türkiye'de Üretilen Bazı Akrilik Liflerin Uzama ve Burulma Özellikleri İle Bazı İç Yapı Özelliklerinin Araştırılması, Tekstil ve Mühendis, 47-48, Mart-Haziran, 9-20.
4. Bozdoğan, F. ve Tiyek, İ., 2003, Akrilik Lifi İç Yapı Uzayında Yolculuk, Tekstil Trend, Şubat,
5. Bozdoğan, F., Karacan, İ. and Tiyek, İ., 2004, Characterisation of Structure and Properties of A Selection of Polyacrylonitrile (PAN)-Based Acrylic Fibers Produced In Turkey, E.Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma – Uygulama Merkezi Yayınları, İzmir, 81p.
6. Capone, G.J., 1995, Wet Spinning Technology, 69–103, Acrylic Fiber Technology and Applications, Mason, J.C. (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 388p.
7. Falkai, B.V., 1995, Dry - Spinning Technology, 105–165, Acrylic Fiber Technology and Applications, Mason, J.C. (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 388p.
8. Frushor, B.G. and Knorr, R.S., 1985, Acrylic Fibres, 171–370, Handbook of Fiber Science and Technology: Volume IV: Fiber Chemistry, Lewin, M. and Pearce, E.M. (Eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 1090p.
9. Seventekin, N., 2001, Kimyasal lifler, E.Ü. Tekstil ve Konf. Arş. Uyg. Merkezi Yayınları, İzmir,
10. Wade, B. And Knorr, R., 1995, Polymerization, 37–68, Acrylic Fiber Technology and Applications, Mason, J.C. (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 388p.