

# YAŞ ÇEKİM YÖNTEMİYLE AKRİLİK LİF ÜRETİM SAFHALARINDA LİF İÇYAPISINDA MEYDANA GELEN DEĞİŞİKLİKLERİN GENİŞ AÇI X-IŞINI DİFRAKSİYONU İLE İNCELENMESİ

## INVESTIGATION OF THE CHANGES OCCURRED IN THE INNER STRUCTURE OF WET SPUN ACRYLIC FIBERS BY USING X-RAY DIFFRACTION METHOD ON THE FIBER PRODUCTION STAGES

*Dr. İsmail TİYEK*  
Gaziosmanpaşa Ü. Tokat MYO, Tekstil Programı  
e-mail: ismailtiyek@gop.edu.tr

*Prof. Dr. Faruk BOZDOĞAN*  
Ege Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü

### ÖZET

Akrilik lifleri tekstil uygulamalarındaki en kullanışlı sentetik lifler arasında yer almaktadır. Sentetik liflerin özellikleri üretim esnasındaki birçok üretim parametresinden etkilenmektedir. Bu çalışmada Poli (akrilonitril / vinil asetat) kopolimerlerinden oluşan akrilik lifleri dimetil asetat (DMAc) / su'dan oluşan koagülasyon banyosunda yaş çekim yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Akrilik liflerinin yaş çekim yöntemi ile üretimi esnasında her üretim basamağından ayrı ayrı lif numuneleri alınmıştır. Geniş açı x-ışını difraksiyonu cihazı kullanılarak üretim basamaklarından alınan bu akrilik lif numunelerinin geniş açı x-ışını difraksiyon grafikleri elde edilmiştir. Elde edilen geniş açı x-ışını difraksiyonu grafikleri incelenerek yaş çekim yöntemi ile poliakrilonitril lif üretiminde işlem basamaklarında liflerin içyapılarında meydana gelen değişiklikler araştırılmaya çalışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Poliakrilonitril, Yaş çekim yöntemi, Akrilik lifi üretim basamakları, Lif içyapısı, Akrilik liflerinin x-ışınları difraksiyonu.

### ABSTRACT

Acrylic fibers are the most useful fibers among the synthetic fibers in textile applications. The properties of synthetic fibers are affected by several production parameters. In this paper, the production of wet spun acrylic fibers from poly (acrylonitrile / vinyl acetate) copolymers was performed with a dimethyl acetamide (DMAc) / water coagulation bath. During wet spinning of acrylic fibers, fiber samples are taken from each fiber production stage. X-ray diffraction graphics of these fiber samples are obtained by wide angle x-ray diffraction instrument. During the production of polyacrylonitrile fibers by using wet spinning method, the changes occurred in the inner structure of fibers were researched by investigation of their x-ray diffraction graphics.

**Key Words:** Polyacrylonitrile, Wet spinning method, Production stages of acrylic fibers, Fiber inner structure, X-ray diffraction of acrylic fibers.

Received: 16.04.2007

Accepted: 26.11.2007

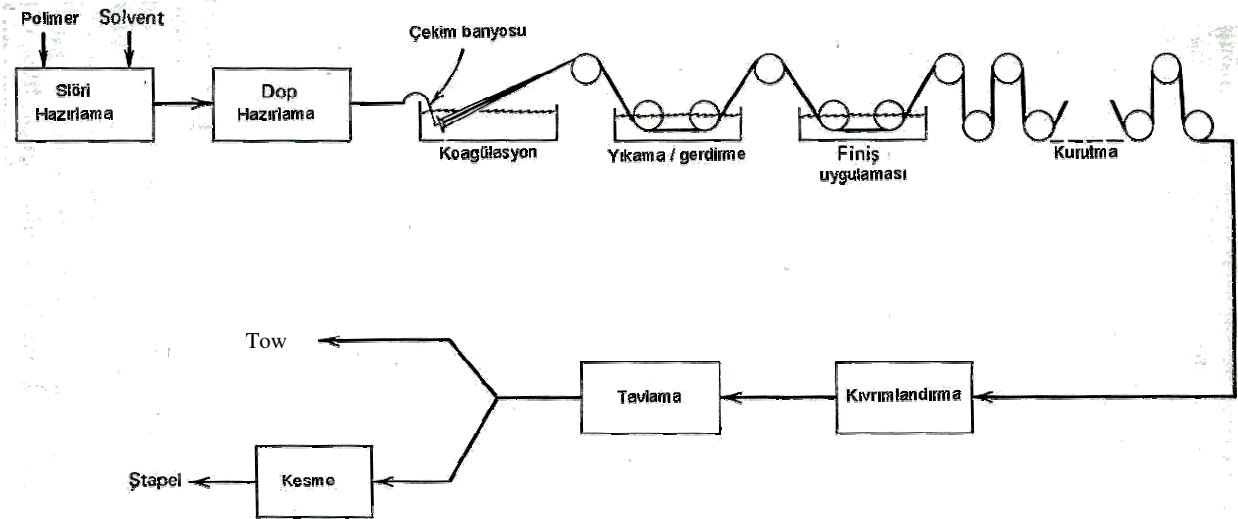
### 1. Giriş

Sentetik lif üretiminin esası monomerlerin düz bir zincir yapısında birbirlerine bağlanmasından elde edilen polimerlerin çeşitli yöntemlere göre çekilerek lif haline getirilmesine dayanmaktadır. Dolayısıyla öncelikle lif üretimine uygun polimer üretiminin gerçekleştirilmesi ve daha sonra bu polimerlerden liflerin çekilmesi gerekmektedir.

Lif çekimi ise; polimer maddenin ya uygun bir çözücüde çözülmesiyle, ya

da erime noktasının üzerindeki sıcaklıklara kadar ısıtılarak eritilmesiyle elde edilen uygun akışkanlıktaki çözelti veya eriyiğin düzelerden geçirilmesine ve daha sonra bu akışkan polimerin tekrar katılaştırılmasına dayanmaktadır. Kimyasal lif üretimi; esas olarak eriyikten lif çekimi ve çözeltiden lif çekimi olmak üzere 2 yöntemle yapılmaktadır. Çözeltiden lif çekim yöntemi ise kendi içerisinde kuru çekim yöntemi ve yaş çekim yöntemi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

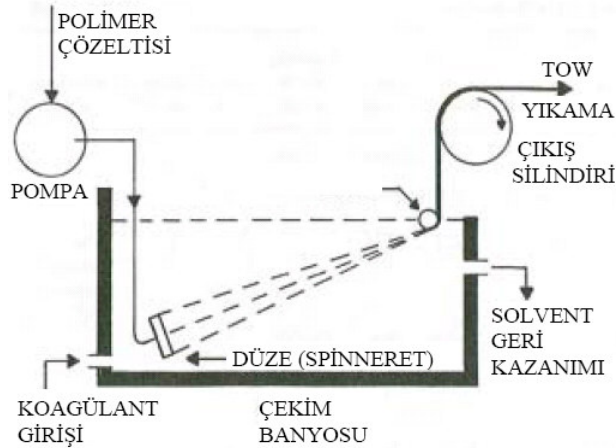
%100 poliakrilonitril ünitelerinden oluşan akrilik lifleri; makromoleküller arasındaki etkin çekim kuvvetleri nedeniyle sıkı bir moleküler üstü yapıya sahiptir. Bu sıkı yapı zayıf boya alma eğilimine, uzun süreli ışık ve ısıya tutulduklarında rengini değiştirmesinin yanı sıra işlenebilirliklerinde de bir takım zorluklara sebep olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı, çoğu ticari akrilik lifleri saf akrilonitrilden oluşmayıp, arzu edilen lif özelliklerine sahip olması ve işlenebilirliğini önemli ölçüde iyileştir-



Şekil 1. Poliakrilonitril liflerinin yaş çekim yöntemiyle üretim tesisinin şematik görünümü

mek için %5 ile %15 arasında bir veya daha fazla komonomer içermektedir. Akriklik liflerini oluşturan poliakrilonitril polimerleri akrilonitril monomerlerinin radikal zincir polimerizasyonu ile elde edilmektedir (1-3). Tanımı gereği akriklik liflerinin en az %85 oranda akrilonitril ünitesi içermesi gerekmektedir (4).

Uygun bir komonomer ile birlikte poliakrilonitril polimerinin hazırlanmasından sonra bu polimerden lif üretilebilmesi için öncelikle elde edilen polimerin lif çekimine uygun akışkanlıkta bir çekim çözeltisi (dop) haline getirilmesi gerekmektedir. Poliakrilonitril polimeri ısıtıldığında erime noktasına ulaşmadan önce yapısı bozulmakta, ancak uygun çözücüler kullanılarak lif çekimi için elverişli akışkanlıkta polimer çekim çözeltisi elde edilebilmektedir. Bu sebeple poliakrilonitril lifleri çözeltiden çekim yöntemi ile üretilebilmektedir. Akriklik lifleri hem kuru hem de yaş çekim yöntemi ile üretilebilmekle birlikte, dünya akriklik lif üretiminin yaklaşık %85'i yaş çekim yöntemi ile gerçekleştirilmektedir (5). Hazırlanan çekim çözeltisi düzelerden fışkırtılarak çekildikten sonra, yıkama, gerdirme (çekme), preparasyon, kurutma, kıvrıcıklaştırma ve ısı işlemlerden geçirilerek filament towları haline getirilmektedir. Tow halindeki lifler koparma veya kesme işlemi ile kesikli lif



Şekil 2. Koagülasyon banyosunun şematik görünümü

haline getirilerek tekstilde kullanılacak nihai lifler elde edilmektedir. Kuru ve yaş çekim yöntemlerinde uygulanan bütün bu işlemler genellikle aynıdır, ancak lif çekiminden sonraki işlemlerin sıraları veya uygulama şartları bir miktar farklı olabilmektedir (6, 7).

Şekil 1'de yaş çekim yöntemi ile bir poliakrilonitril üretim tesisinin şematik görünümü verilmiştir (8).

Lif üretimi esnasında her işlem basamağı, liflerin özellikleri üzerinde etkili olan çok önemli faktörlerdir. Bu üretim basamakları sonucunda lifler nihai şeklini almaktadır. Liflerin özellikleri de büyük ölçüde bu üretim basamaklarında gördükleri işlemlerin şartlarına bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu

çalışmada, yaş çekim yöntemiyle akriklik lif üretiminin işlem basamaklarında lif içyapısında meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Bu yüzden aşağıda yaş çekim yöntemiyle poliakrilonitril lif üretim prosesinin işlem basamakları hakkında kısaca bilgi verme ihtiyacı duyulmuştur.

### 1.1. Koagülasyon Banyosu

Koagülasyon, düzelerden fışkırtılan polimer çözeltisinin içerisinde çözücü maddenin büyük oranda uzaklaştırılarak bir jel lifi haline dönüştürülmesi işlemidir. Yaş çekim yönteminde düze sistemi koagülant içeren bir sıvı banyosuna daldırılmıştır (Şekil 2) (2).

Koagülasyon banyosunda kullanılan koagülant, çözücü bir madde (solvent)

ile çözücü olmayan bir maddeden (nonsolvent) oluşan bir çözeltidir. Koagülasyon banyosunda çözücü olarak genellikle polimer çekim çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan çözücünün aynı ve nonsolvent olarak da su kullanılmaktadır (6, 7). Bu çalışmada hem polimer çekim çözeltisinin hazırlanmasında, hem de koagülasyon banyosunda çözücü madde olarak dimetilasetamid kullanılmıştır. Polimer çözeltisi bu düze sistemine pompalanmakta ve düzelerden bu koagülasyon banyosu içerisine çok ince ışınlar halinde fışkırtılmaktadır. Burada lifler katılarak bir jel lifi haline gelmektedir.

Koagülasyon banyosu, ilk lif oluşumunun gerçekleştiği aşamadır ve lif özelliklerinin oluşmasında çok önemli bir rol oynamaktadır. Koagülasyon banyosunda polimer maddenin jel halinde lif formuna gelmesi, çözücü madde ile çözücü olmayan maddenin karşılıklı yer değiştirmesiyle gerçekleşmektedir. Koagülasyon banyosu içerisinde, polimer/çözücü madde/çözücü olmayan madde etkileşimi ve değişimlerin meydana gelmesi sonucunda fibriler yapı oluşarak lif şekillenmekte ve değişik özellikler kazanmaktadır (5, 6, 8).

### 1.2. Yıkama İşlemi

Koagülasyondan sonraki ilk işlem yıkama işlemidir. Bu aslında bir difüzyon işlemidir. Koagülasyon banyosundan çıkan filamentler; üzerinde hala büyük oranda çözücü içermektedir. Konsantrasyon farkı sayesinde yıkama banyosundaki su ile lif içerisindeki çözücü yer değiştirerek lif içerisindeki çözücünün büyük çoğunluğu giderilmektedir. Yıkama işlemi birden fazla aşamada gerçekleştirilmekte ve ters akım prensibi kullanılmaktadır. Sonraki işlemlerde kolaylık sağlamak için filament üzerinde az miktarda çözücü bırakılmaktadır. Yıkama sonrasında filament gözenekli yapısını korumaktadır. Liflerin sonraki işlemlerde, iplik ve kumaş üretimi aşamasında daha iyi işlenebilmesi için yıkama veya gerdirme işleminden sonra değişik apre

maddeleri ilave edilmektedir. Çözelti veya emülsiyon halinde ilave edilen bu maddeler genellikle yağlayıcı ve antistatik özellikteki maddelerdir (5, 6).

### 1.3. Oryantasyon veya Gerdirme (Cer) İşlemi

Bu işlem lif yapısını değiştirerek lif özelliklerini iyileştirdiği için çok önemlidir. Filament sıcaklığı, sıcak su kullanılarak 65 – 70 °C civarında olan camsı geçiş sıcaklığının üzerine çıkarılır ve farklı hızlarda dönen silindirler arasında genellikle 3 ile 12 kat gerdirme yapılmaktadır. Bu gerdirme prosesinde, liflerin çekim banyosunda oluşan fibriler yapısının oryantasyonu artar ve bu sayede lif mukavemeti de artmaktadır (2, 5, 6).

### 1.4. Preparasyon İşlemi

Yıkamadan önce veya sonraki bir aşamada liflere kimyasal bir madde uygulanmaktadır. Bu kimyasal madde veya preparasyon maddesi normalde sulu bir çözelti veya emülsiyon halindedir ve her iki durumda da daha sonraki safhalarda lif – lif ve lif – metal sürtünmesi ile statik elektrikleme oluşumunu azaltacak, lifin sürtünme sebebiyle aşırı ısınmasını önlemek suretiyle prosese yardımcı olacak yağlayıcılar, yumuşatıcılar ve antistatik maddeler içermektedir. Kullanılan preparasyon maddesinin tipi ve miktarı daha sonraki prosesler ve lif performansı açısından kritiktir. Son kullanım amacına bağlı olarak lif üzerindeki preparasyon miktarı % 0,1 – 0,7 oranında olabilmektedir (5, 6).

### 1.5. Kurutma İşlemi

Bu safhalar değişik şekillerde ve sıralarda meydana gelebilmektedir. Kurutma işlemi, liflerin ısıtılmış bir bölgeden veya sıcak kurutma silindirleri üzerinden geçirilmesi ile yapılmaktadır. Kurutma işlemi lif üzerinde önceki üretim aşamalarından kalan suyun uzaklaştırılarak kurutulmasıdır. Burada lif üzerinde kalan suyun uzaklaştırılmasının yanı sıra lifin fibriler ağları içerisinde bulunan su dışarı çıkarken lif yapısındaki gözenekler de önemli ölçüde

çökmekte ve küçülmektedir. Lif gözeneklerinin çökmesi, lif yapısında çekim banyosundan kaynaklanan oryante olmuş açık gözeneklerin kapanmasıdır. Çökme işlemi sadece kurutma esnasında meydana gelen bir olay değildir. Kıvırcıklaştırma ve tavlama işleminde de bir miktar çökme meydana gelmektedir (5, 6).

### 1.7. Kıvırcıklaştırma İşlemi

Kıvırcıklaştırma işlemi mekanik bir işlemdir ve bu işlem genellikle kıvırcıklaştırma kutusu ile yapılır. Kıvırcıklaştırma işleminin amacı içerisinde çok sayıda lif bulunan lif demetine kohezyon ve hacimlilik kazandırmaktır. Çünkü kesikli liflerin kıvrım miktarları bunların hem iplik üretimi ve hem de kullanım esnasındaki performanslarını etkilemektedir (5, 6).

### 1.8. Fiksaj (Tavlama) İşlemi

Fiksaj işlemi ile hem lif gözeneklerinin çökmesi tamamlanmakta, hem de liflerin relaksasyonu yani gevşemesi sağlanmaktadır. Eğer çökme tamamlanmazsa, lifte çökmüş ve açık olan çökmemiş bölgeler arasında kırılma ve parlaklık farkı meydana gelmektedir (5, 6).

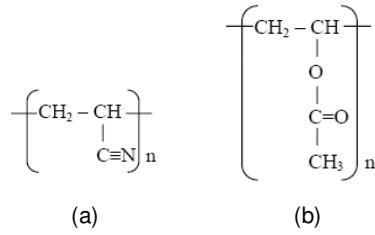
İstenilen özelliklere sahip lifler üretebilmek için, lif üretim hattının her bir üretim basamağında liflerde meydana gelen fiziksel, kimyasal ve içyapı değişikliklerinin çok iyi bilinmesi ve buna göre işlem şartlarının ayarlanması çok önemlidir. Bu çalışmada, istenilen özelliklere sahip liflerin üretimine yardımcı olmak amacıyla, üretim basamaklarında akrilik liflerinin içyapısında meydana gelen değişiklikler X-ışınları difraksiyonu yöntemiyle incelenmiştir. Çalışma, AKSA Akrilik Kimya Sanayi A.Ş.'de Üniversite-Sanayi işbirliği çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan materyal ve yöntemler hakkında aşağıda detaylı bilgiler verilmiştir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Materyal

Bu çalışmada, yaş çekim yöntemi ile poliakrilonitril elyaf üretim yöntemi kullanılmıştır.

Poliakrilonitril liflerinin üretimi AKSA Akriklik Kimya Sanayi A.Ş.'nin pilot tesislerinde gerçekleştirilmiştir. Farklı koagülasyon banyosunda üretilen lifler %90 akrilonitril ve %10 vinilasetat komonomerlerinden oluşmaktadır. Poliakrilonitril ve polivinilasetatın kimyasal yapıları Şekil 3'de verilmiştir. Vinilasetat komonomeri poliakrilonitril liflerinin daha yüksek mukavemet ve daha yüksek moleküler oryantasyon sağlamak ve lif çekim prosesinde kolaylık sağlamak için kullanılmaktadır. Ayrıca vinilasetat komonomerlerinin lif içerisine boyarmadde moleküllerinin daha kolay girmesine izin vererek liflerin boya alabilirliklerini kolaylaştırdıkları ifade edilmektedir (5, 10, 11).



Şekil 3. (a) Poliakrilonitril ve (b) Polivinilasetatın kimyasal yapıları

Bu çalışmada lif çekimi için hazırlanmış olan çekim çözeltisinde çözücü madde olarak dimetilasetamid (DMAc) çözücüsü kullanılmıştır. Polimer çözeltisinden lif çekiminde kullanılan koagülasyon banyosundaki koagülantın içeriğinde ise nonsolvent olarak su ve çözücü olarak ta dimetilasetamid ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCOCH<sub>3</sub>) kullanılmıştır.

Çalışmada akrilik lif üretiminin koagülasyon banyosu, yıkama, gerdirme (cer), kurutma, kıvrırcıklaştırma ve tavlama safhalarının çıkışlarından lif numuneleri alınmış ve alınan bu lif numuneleri geniş açı x-ışını difraksiyon grafikleri ile incelenmiştir.

## 2.2. Yöntem

Çalışmada kullanılan poliakrilonitril lifi üretim safhalarından alınan liflerin içyapı özelliklerinin geniş açı x-ışını difraksiyonu metodu ile tespit edilmesi için, Amerika Birleşik Devletlerindeki



Şekil 4. OMNI geniş açı x-ışını difraksiyon cihazı

North Carolina State Üniversitesi'nin Tekstil Koleji'nde bulunan OMNI geniş açı x-ışını difraksiyon cihazından (Şekil 4) elde edilen geniş açı x-ışını difraksiyon grafikleri kullanılmıştır.

Lif numunelerinin x-ışını grafiklerini elde etmek için iki adet yapışkan şerit üzerine lif numuneleri grup halinde birbirlerine paralel ve düzgün bir şekilde yapıştırılarak x-ışını difraktometresine yerleştirilir. Daha sonra cihaz tarafından x-ışınlarıyla taranan liflerin x-ışını difraksiyon grafikleri elde edilir. Cihazda difraksiyon grafiğinin elde edilmesi için kullanılan CuKα x-ışınının dalga boyu λ = 1,541838 Å'dür. Buradan elde edilen geniş açı x-ışını difraksiyon grafiğindeki 2θ pik verileri kullanılmak suretiyle, test edilen poliakrilonitril liflerinin kristal yapısı ile ilgili bazı parametrelere ulaşılmıştır.

Lif numuneleri için x-ışını cihazından elde edilen difraksiyon grafiklerindeki 2θ pik değerlerinden ve CuKα x-ışınının dalga boyundan (λ), kristal düzlemleri arasındaki mesafe (d-mesafeleri) aşağıda verilen Bragg denklemi (1) kullanılmak suretiyle hesaplanır (2, 12-14). Ortalama kristal büyüklüklerinin hesaplanması için ise aşağıda verilmiş olan Scherrer denklemi (2) kullanılır (2, 12).

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (1)$$

$$t_c = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta \quad (2)$$

Burada,

n = Yansıma mertebesini ifade eden sabit sayı

λ = CuKα x-ışınının dalga boyu

d = Kristal düzlemleri arasındaki mesafe

θ = Bragg açısı

t<sub>c</sub> = Kristal büyüklüğü

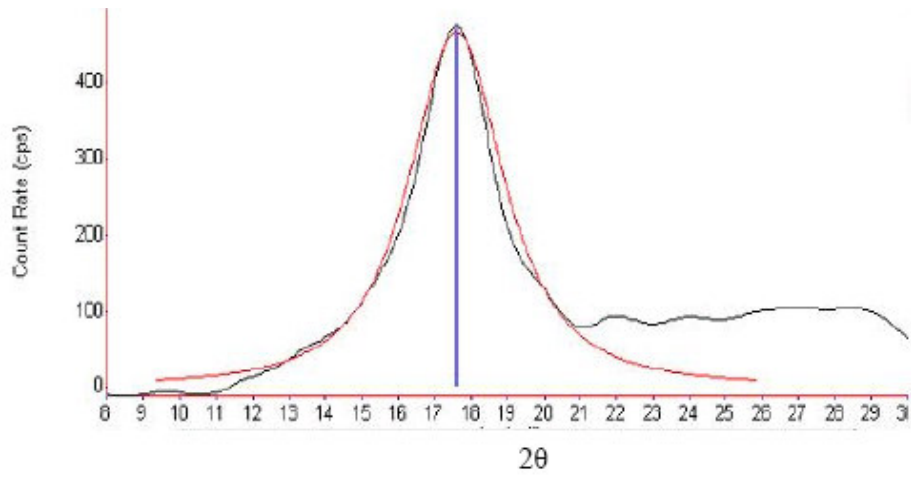
K = Scherrer sabiti

β = Yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM)'dir.

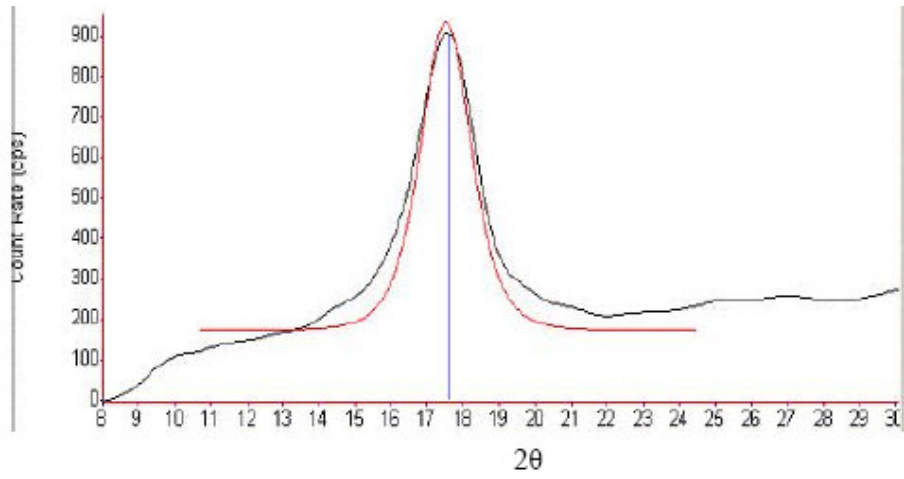
## 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Çalışmada, üretim prosesinin işlem basamaklarından alınan numunelerin geniş açı x-ışını difraksiyon grafikleri Şekil 5, 6, 7, 8, 9 ve 10'da verilmiştir.

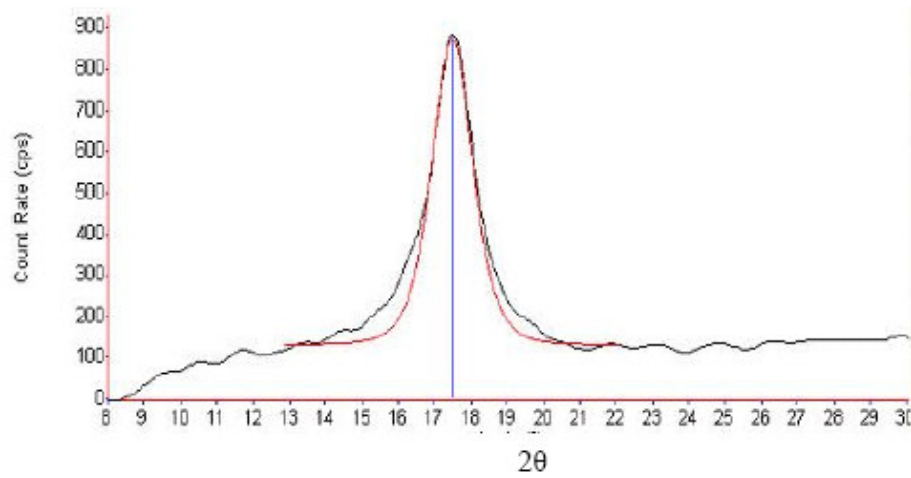
Üretim prosesinin işlem basamaklarından alınan numunelere ait geniş açı x-ışını grafiklerinden hesaplanan bazı içyapı parametreleri Tablo 1'de verilmiştir.



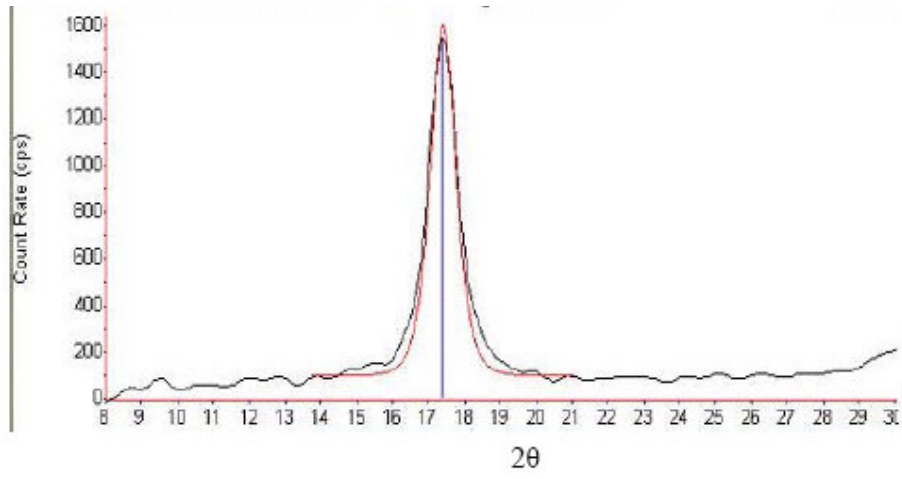
Şekil 5. Üretim hattının koagülasyon banyosu çıkışından alınan akrilik elyaf numunelerinin geniş açı x-ışını difraksiyon grafiği



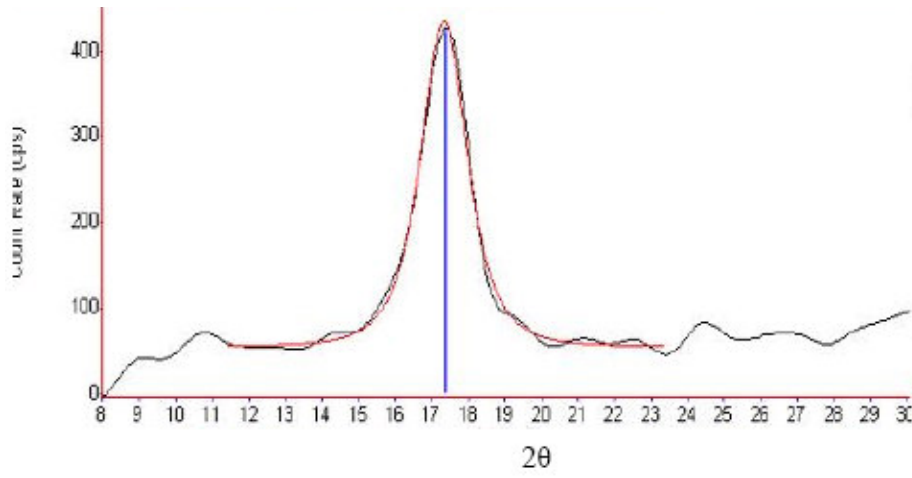
Şekil 6. Üretim hattının yıkama işlemi çıkışından alınan akrilik elyaf numunelerinin geniş açı x-ışını difraksiyon grafiği



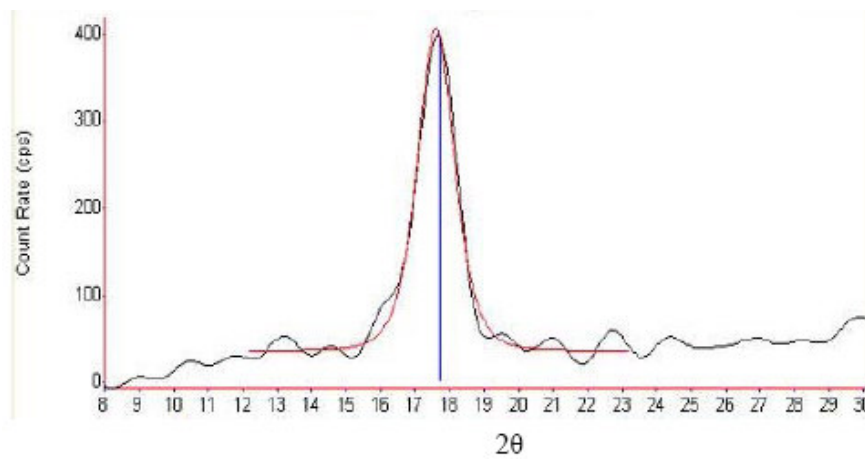
Şekil 7. Üretim hattının gerdirme (cer) işlemi çıkışından alınan akrilik elyaf numunelerinin geniş açı x-ışını difraksiyon grafiği



**Şekil 8.** Üretim hattının kurutma işlemi çıkışından alınan akrilik elyaf numunelerinin geniş açı x-ışını difraksiyon grafiği



**Şekil 9.** Üretim hattının kıvrıklaştırma işlemi çıkışından alınan akrilik elyaf numunelerinin geniş açı x-ışını difraksiyon grafiği

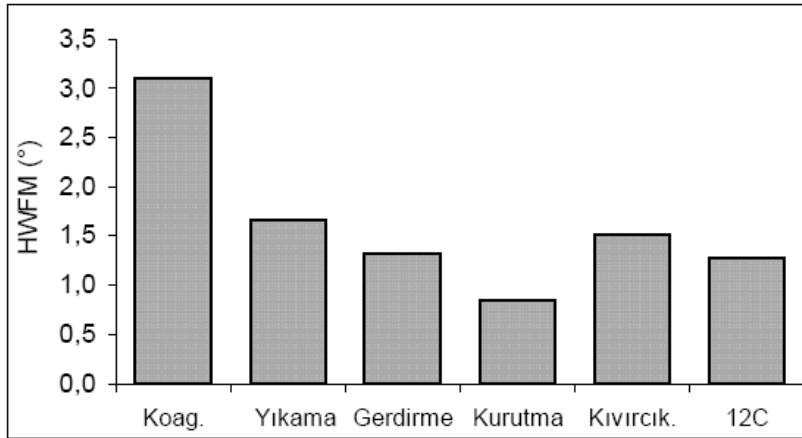


**Şekil 10.** Üretim hattının sonundan alınan akrilik elyaf numunelerinin geniş açı x-ışını difraksiyon grafiği

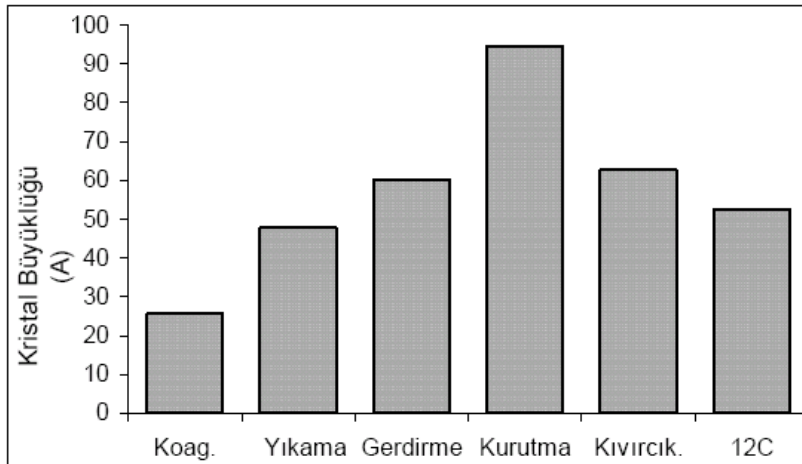


**Tablo 1.** İşlem basamaklarından alınan lif numunelerinin geniş açı x-ışını grafiklerinden bulunan değerler

Numune Kodu	Pik Pozisyonu ( $2\theta^\circ$ )	d-mesafesi (Å)	Yarı-yükseklik Tam Genişliği ( $\beta$ ) ( $^\circ$ )	Kristal Büyüklüğü ( $t_c$ ) (Å)
Koagülasyon	17,5998	5,03921	3,1013	25,6537
Yıkama	17,5199	5,06202	1,6646	47,7900
Gerdirme	17,4882	5,07111	1,3213	60,2043
Kurutma	17,4077	5,09437	0,8410	94,5771
Kıvırcıklaştırma	17,3339	5,11589	1,5148	52,5030
Tavlama (Fiksaj)	17,6012	5,03882	1,2682	62,7346



**Şekil 11.** Üretilen poliakrilonitril liflerinin geniş açı x-ışını difraksiyon grafiğinden bulunan yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM ( $\beta$ )) değerlerinin işlem basamaklarındaki değişimi.



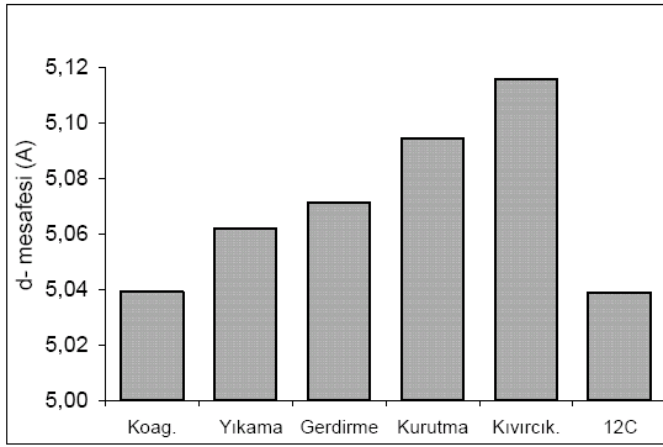
**Şekil 12.** Üretilen poliakrilonitril liflerinin geniş açı x-ışını difraksiyon grafiğinden bulunan kristal büyüklüğü ( $t_c$ ) değerlerinin işlem basamaklarındaki değişimi.

Üretilen poliakrilonitril liflerinde, üretim difraksiyon grafiklerinde; çok az prosesinin işlem basamaklarından değişmekle birlikte,  $2\theta \approx 17^\circ$  civarında alınan numunelerin geniş açı x-ışını oluşan pikin yarı yükseklikteki tam

genişliği (FWHM ( $\beta$ )) değerinin işlem basamaklarındaki değişimi Şekil 11'de görülmektedir.

Yarı yükseklikteki maksimum genişlik liflerin içyapısında kristal mükemmeliyetini ifade etmektedir. Bu değer ne kadar küçük olursa yani pik genişliği ne kadar dar olursa kristallerin o kadar mükemmel bir şekilde düzenlendiğini göstermektedir. Pik genişledikçe kristal mükemmeliyetinin azaldığı yani kristallerin gelişigüzel düzenlendiğini göstermektedir (2, 12). Burada kıvırcıklaştırma işlemine kadar her işlem basamağında liflerin FWHM ( $\beta$ ) değerinin azaldığı yani liflerin daha düzenli bir kristal yapıya sahip olduğu görülmektedir. Kıvırcıklaştırma işleminde ise yarı yükseklikte pik genişliği bir miktar artmakta yani kristal mükemmelliği azalmaktadır. Bu durumun kıvırcıklaştırma işlemindeki yoğun mekanik etkiden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Tavlama işlemi sonrasında ise FWHM ( $\beta$ ) değerinde tekrar bir azalma meydana gelmekte, yani kristal mükemmelliği artmaktadır.

Kristal büyüklüklerine ( $t_c$ ) bakıldığında yine kıvırcıklaştırma işlemine kadar her işlem basamaklarında kristal büyüklüğü artmakta olduğu gözlenmiştir (Şekil 12). Kıvırcıklaştırma işleminde kristal büyüklüğü azalmakta ve tavlama işleminde de kristal büyüklüğü fazla değişmemekle birlikte çok az bir azalma meydana gelmektedir. Scherrer denkleminde de anlaşılabilir gibi kristal büyüklüğü ( $t_c$ ) ile yarı maksimumdaki tam pik genişliği ( $\beta$ ) ters orantılıdır. Kristal büyüklüğü  $2\theta$  pik değerine de bağlı olmakla birlikte,  $2\theta$  açısı sabit tutulduğunda, yarı yükseklikteki tam pik genişliğinin ( $\beta$ ) azalması ile kristal büyüklüğünün ( $t_c$ ) artması gerektiği görülmektedir. Yani kristallerin düzenliliğinin artması kristal büyüklüklerini de arttırmaktadır. Dolayısıyla yapılan denemelerde bu iki parametre birbirlerini desteklemektedir. Tavlama işlemi sonrasında kristal büyüklüğünün kıvırcıklaştırma işleminden sonrakinden çok az bir düşme göstermesi ise aşağıda görülebileceği gibi d-mesafesinin kıvırcıklaştırma işlemin-



**Şekil 13.** Üretilen poliakrilonitril liflerinin geniş açı x-ışını difraksiyon grafiğinden bulunan düzlemler arası d- mesafesi değerlerinin işlem basamaklarındaki değişimi.

de de artmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Düzlemler arası mesafesinin işlem basamaklarındaki değişimi de Şekil 13'te görülmektedir. Burada son işlem basamağı olan tavlama işlemine kadar düzlemler arası d-mesafesinin arttığı, tavlama işleminden sonra ise d- mesafesinin birden düştüğü görülmektedir. Tavlama işlemine kadar düzlemler arası d-mesafesinin artması, bu adıma kadar liflerin yapısında meydana geldiği bilinen iç gerilimlerden kaynaklanmış olabileceği ve tavlama yani liflerin relaksasyonu (gevşetilmesi) işlemi ile kristal yapının tam olarak oturduğu ve düzlemler arası d-mesafesinin azaldığı şeklinde yorumlanabileceği düşünülmektedir.

#### 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Farklı işlem basamaklarından alınan liflerin x-ışını difraksiyon grafiklerine bakıldığında kıvrıcıklaştırma işlemine kadar olan işlem basamaklarında FWHM değerlerinin düştüğü ve kristal büyüklüğünün azaldığı görülmektedir. Düzlemler arası d- mesafesi ise tavlama işlemine kadar artış göstermektedir. Bu durumun tavlama işlemine kadar lif yapısındaki iç gerilmelerin devamlı olarak artmasına bağlanabileceği düşünülmektedir. Kıvrıcıklaştırma işlemine ise FWHM ve kristal büyüklüğü değerlerinin ters yönde değiştiği

görülmüştür. Burada da kıvrıcıklaştırma işleminde uygulanan mekanik işlemin etkili olduğu düşünülebilir. Tavlama işlemine ise bütün değerlerin düştüğü görülmektedir.

#### TEŞEKKÜR

Üniversite – Sanayi işbirliği çerçevesinde AKSA Akrilik Kimya Sanayi A.Ş. adına bu çalışmanın yapılması için maddi ve manevi her türlü desteği veren Genel Müdürü Sayın Mustafa Yılmaz Bey'e ve onun şahsında tüm AKSA çalışanlarına, x-ışını difraksiyon grafiklerinin yorumlanmasındaki yardım ve ilgilerinden dolayı Prof. Dr. Bhupender S. Gupta ve asistanı Sayın Shawn Hutchinson'a ve x-ışını difraksiyon grafiklerinin çekimini gerçekleştiren Sayın Birgit S. Andersen'e teşekkürü bir borç biliriz.

#### KAYNAKLAR / REFERENCES

- Seventekin, N., 2001, *Kimyasal Lifler*, E.Ü. Tekstil ve Konf. Arş. Uyg. Merkezi Yayınları, İzmir.
- Bahrami, S.H., Bajaj, P., and Sen, K., (2003), "Effect of Coagulation Conditions on Properties of Poly(acrylonitrile / carboxylic acid) Fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, Cilt: 89, s: 1825-1832.
- 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, ISBN: 975-483-636-1, İzmir, 81p.

- BISFA., 2000, "Terminology of Man-Made Fibres", The International Bureau for the Standardisation of Man-Made Fibres, 2000 Edition (replaces the 1994 edition), Brussels-Belgium, 84s.
- Capone, G.J., 1995, "Wet Spinning Technology", s: 69–103, *Acrylic Fiber Technology and Applications*, Mason, J.C. (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 388p.
- 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.
- Tiyek, İ. ve Bozdoğan, F., 2005, "Akrilik lif üretiminde koagülasyon banyosunun önemi", *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Cilt: 11, Sayı: 3, ISSN: 1300-7009, sf.: 319-323.
- Bach, H.C., and Knorr, R.S., 1990, "Acrylic Fibres", *Polymers: Fibres and Textiles, A Compendium*, Ed.: Kroschwitz, Jacqueline, I., Wiley Interscience Publication, New York.
- Tiyek, İ. ve Bozdoğan, F., 2006, "Koagülasyon Banyo sıcaklığının Akrilik Liflerinin Mikroskobik Görünümüne Etkisinin İncelenmesi", *Tekstil ve Konfeksiyon*, Yıl: 16, Sayı: 4, Ekim – Aralık, sf.: 251 – 257.
- Bozdoğan, F., 1999, "Akrilik Liflerinin İç Yapısının Moleküler Modellemesi Üzerine Bir Araştırma", *Tekstil ve Konfeksiyon*, Sayı:1., s: 11-14.
- Wade, B. And Knorr, R., 1995, "Polymerization", 37–68, *Acrylic Fiber Technology and Applications*, Mason, J.C. (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 388p.
- Bajaj, P., Sreekumar, T.V. and Sen, K., 2002, "Structure Development during Dry-Jet-Wet Spinning of Acrylonitrile / Vinyl Acids and Acrylonitrile / Methyl Acrylate Copolymers", *Journal of Applied Polymer Science*, Cilt: 86, s: 773-778.
- Clark G.I., 1967, "Chapter I: Properties of X-Rays", s: 1-3–1-31, *Handbook of X-Rays*, Emmitt, F.K. (Ed.), McGraw-Hill Book Company, New York, 1031s.
- Kızılyallı, M., 1988, "Bölüm 3: X-ışınları Spektroskopisi", *Atomik Spektroskopisi*, Özden, S., (Düzenleme Kurulu Bşk.), Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 392s.

*Bu araştırma, Bilim Kurulumuz tarafından incelendikten sonra, oylama ile saptanan iki hakemin görüşüne sunulmuştur. Her iki hakem yaptıkları incelemeler sonucunda araştırmanın bilimselliği ve sunumu olarak "Hakem Onaylı Araştırma" vasfıyla yayımlanabileceğine karar vermişlerdir.*