

POLİAMİD LİFLERİNDE MEYDANA GELEN KİMYASAL HASARIN TESPİTİNDE KULLANILAN TEST YÖNTEMLERİNİN İNCELENMESİ

*Duygu YILMAZER**

*Mehmet KANIK**

Özet: Kimyasal etkilere karşı hassas olan poliamid liflerinde özellikle oksidatif ağartma, yüksek ısı ve uzun işlem süreleri sonucunda kimyasal hasar (degradasyon) meydana gelmektedir. Degradasyon durumunda mamulün kimyasal özellikleri yanında fiziksel özelliklerinde de kayıplar meydana gelmektedir. Bu nedenle hasarın tespiti mamulün daha sonra göreceği boyama ve bitim işlemleri için büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada tekstil sektöründe yaygın olarak kullanılan poliamid 6 ve 6.6 için uygulanabilen hasar tespit yöntemleri detaylı şekilde incelenmiş ve uygulanabilirliği olan başlıca yöntemlerin Türkçe literatüre kazandırılması amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: poliamid lifleri, kimyasal hasar, test yöntemleri, amino uç gurubu.

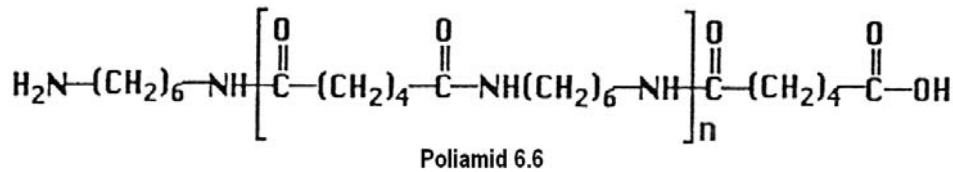
Investigation of Test Methods Used for Chemical Damage Occurred in Polyamide Fibers

Abstract: Polyamide fibers which are sensitive to chemical effects are degraded as a result of oxidative bleaching, high temperatures and durations of the long processing time. In case of degradation, loss of the physical properties of the textile products is occurred besides to the loss of the chemical properties. Therefore, detecting of the fiber damage is very important for the following dyeing and finishing processes. In this study, determination methods of fiber damage are searched for polyamide 6 and 6.6 fibers that are commonly used in textile industry and the contribution of the major applicable methods to the Turkish literature is aimed.

Key Words: Polyamide fibers, chemical damage, test methods, amino end group.

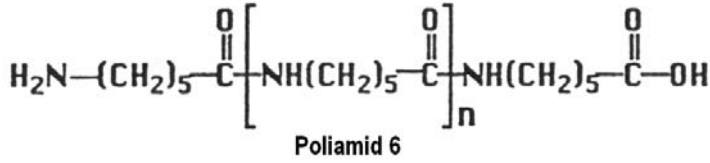
1. GİRİŞ

Poliamid (PA) lifleri, halı, giyim ve oto lastiklerinde takviye malzemesi olarak birçok endüstriyel alanda kullanılan önemli bir sentetik lif gurubudur. Tekstil sektöründe PA 6.6 (naylon 6.6) ve PA 6 (naylon 6) yaygın olarak kullanılan poliamid lifleri arasında yer almaktadır. Bunlardan PA 6.6, heksametilen diamin [$H_2N-(CH_2)_6-NH_2$] ile adipik asidin [$HOOC-(CH_2)_4-COOH$] polimerizasyonu sonucunda elde edilmekte olup genel yapısı aşağıdaki formülde görülmektedir (Rivlin 1992, Bernstein 2005):



PA 6 lifleri kaprolaktamdan elde edilmektedir. Sentez sırasında önce kaprolaktam halkası açılarak 6-amino heksanoik aside [$H_2N-(CH_2)_5-COOH$] dönüşmekte ve daha sonra bu amino asitin kendi kendine kondenzasyonu ile PA 6 polimeri elde edilmektedir (Rivlin 1992).

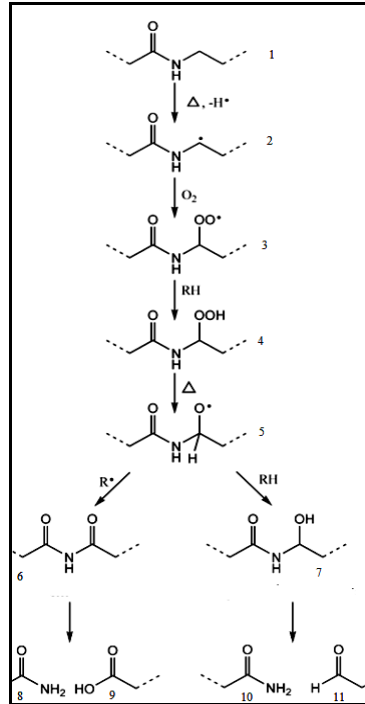
* Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 16059, Görükle, Bursa.



PA mamuller ısı, ışık, ozon gibi atmosferik gazlar, kuvvetli asitler (nitrik asit, sülfirik asit vb.), yükseltgen maddeler (peroksitler vb), mikroorganizmalar ve bazı metallere karşı hassastırlar. Mamulün performans özelliklerini etkileyen ve degradasyona (bozunmaya) neden olan bu faktörler sonucunda;

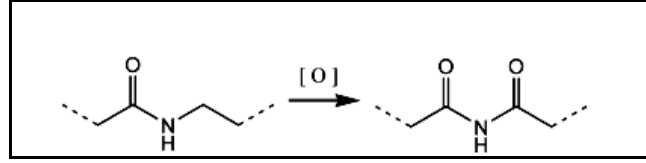
- Mamulün kimyasal yapısında, yüzeyinde ve moleküler ağırlığında değişiklikler,
- Liflerde kırılma artışı,
- Mekanik özelliklerinde kayıplar ve
- Serbest radikallerin oluşumu gözlenmektedir.

Tekstil ön terbiyesinde poliamid mamullere uygulanan kuvvetli asidik, bazik, termal ve oksidatif işlemler sonucunda mamulde meydana gelen bu tip hasarlar özellikle daha sonraki boyama ve bitim işlemlerinde boyanabilirlikte azalma ve/veya düzensüz boyanma, mukavemet kayıpları ve foto oksidatif sararma eğiliminin artması gibi performans kayıplarına neden olmaktadır. PA 6 hidrolize karşı hassasken, PA 6.6 oksidasyonla zarar görmektedir. Şekil 1’de PA 6.6’nın su ve ısı ile degradasyonu sonucu oluşan yapılar ile Şekil 2’de amid guruplarının oksidasyonu sonucunda imid guruplarının oluşması görülmektedir (<http://www.angelfire.com/pa5/parag/CHAPTER4/Chap4Part3.pdf>, Fan 2005, Burkinshaw 1995, Gonçalves 2007, US Patent 2909404).



Şekil 1:

*Su ve ısı ile poliamid 6.6'nın degradasyonu (1: Karbon atomunda radikal oluşumu, 2. ve 3: Hidroperoksit oluşumu, 4: Hidroperoksitin alkil radikaline ısı ile dekompozisyonu, 6: İmid oluşumu, 7: Hidroksillenmiş amid oluşumu, 8 ve 10: Amid oluşumu, 9: Karboksilik asit, 11: Aldehit)
(Gonçalves 2007)*



Şekil 2:
Poliamid mamulde amid kimyasal gurubunun oksidasyon sonucu imid yapısına dönüşmesi
(Gonçalves 2007)

Yapay bir lif olması nedeniyle yeterince beyaz olan PA lifleri sadece özel durumlarda ağartma işlemi gerektirirler. Özellikle termofiksaj (ön fiske) ve UV ışığa maruz kalma gibi durumlarda sararma ve lekelenme eğilimi göstermektedirler. Bu nedenle ve diğer doğal ve/veya sentetik liflerle karışımlarında ağartma işleminin uygulanması gerekir. Bu amaçla sodyum klorit, perasetik asit, hidrojen peroksit ve sodyum hipoklorit ağartmaları yapılmaktadır. Hidrojen peroksit ve sodyum klorit çok etkin olmamasına rağmen, yüksek konsantrasyonda ve sıcaklıklarda uzun sürelerde uygulandıklarında yeterli beyazlıklar elde edilebilmektedir. Fakat özellikle yün ve pamuk karışımlarında tercih edilen bu oksidatif ağartıcılarla lifte degradasyonun meydana gelmesi kaçınılmaz olmaktadır (Cook 1984).

Ön fikse olmuş mamulün temel beyazlığını geliştirmek amacıyla gerçekleştirilen oksidatif işlemler esnasında amin uç gurupları okside olarak anyonik boyarmaddelere (asit vb.) karşı substantivite belirgin şekilde azalabilmektedir. Daha da önemlisi amino uç guruplarının kaybı ve lifteki oksidatif artıkların varlığı foto-degradasyona karşı direnci azaltır ve ağartılmış mamulün boyamalarının ışık haslıklarını düşürür. Ağır oksidatif ağartma şartlarında foto-degradasyona karşı daha fazla direnç azalması gerçekleşmektedir. Ancak poliamid 6'da ışığa karşı hassasiyetin fazla olması nedeniyle poliamid 6.6'ya nazaran bu etki daha açık bir şekilde gözlenebilmektedir. Ağartma sonrasında kumaşta sadece az miktarda mukavemet kaybı yaşanırken sonradan ışığa maruz kalmalar sonucunda hızlı bir mukavemet kaybı gözlenmektedir (Nunn 1979).

%100 Naylon mamuller için endüstriyel olarak stabilize hidrosülfid ve tiyoüre dioksit bazlı ağartma metotları önerilmektedir. Asidik şartlarda uygulanan bu indirgen ağartma işlemleri ile neredeyse hiç lif hasarı meydana gelmez ve lifin foto-degradasyona karşı direnci zarar görmez.

Oksidatif ağartma işlemleri sırasında lifte meydana gelen kimyasal hasarı tespit etmek amacıyla çeşitli testler uygulamak mümkündür. Bu testler boyanmamış mamule uygulanabileceği gibi mamul boyandıktan sonra da hasar tespit edilebilmektedir. Bu amaçla mukavemet kaybı, intrinsik viskozite-deki değişim, uç gurup analizleri, UV ve FIT-IR spektroskopileri yapılmaktadır (Thanki 1998). Bu araştırmada poliamidin cips halinden başlayarak boyanmış tekstil mamulü haline gelinceye kadarki tüm üretim aşamalarında uygulanabilecek belli başlı laboratuvar testlerine değinilmiştir. Bu kapsamda,

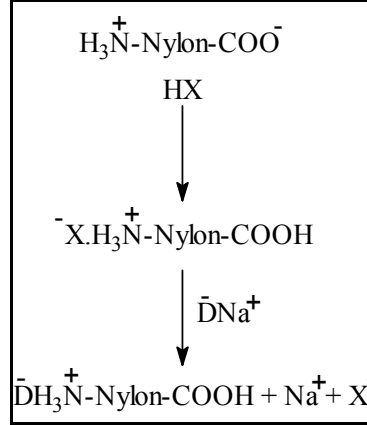
1. Asit boyarmaddelerle boyama
2. Kantitatif olarak amino uç gurubu tayini
3. Spektroskopik yöntemler
4. Viskozite ve moleküler ağırlık tayini
5. Işık haslığı testlerinin

poliamid mamuldeki oksidatif esaslı hasarı tespit etmek amacıyla kullanılabilirliği incelenecektir.

2. ASİT BOYARMADELERLE BOYAMA

Poliamid mamullerin boyanmasında kullanılan en önemli boyarmadde sınıfı anyonik boyarmaddelerdir. Bunlardan asit ve metal kompleks boyarmaddeleri en çok tercih edilen anyonik boyarmadde guruplarının başında gelir. Esas itibarıyla anyonik boyarmaddelerin poliamid liflerine substantivitesi boyarmadde-deki anyonik gurupla (genellikle sülfonat gurupları) lifteki protonlanmış amino uç gurupları arasındaki iyon-iyon kuvvetleri arasında meydana gelmektedir. Boyarmadde-lif substantivitesine katkıda bulunan diğer kuvvetler ise hidrojen bağları, dispersiyon kuvvetleri ve van der Waals

kuvvetleridir (Burkinshaw 1995). Şekil 3'te poliamid liflerinin anyonik boyarmaddelerle boyanma mekanizması görülmektedir (Nunn 1979).



Şekil 3:

PA (Nylon) liflerinin anyonik boyarmaddelerle boyanma mekanizması

Genel olarak asit boyarmaddeler poliamid liflerine pH 5-7 arasında uygulanırlar. Boyamada iki metot kullanılabilir. Bunlardan birincisi boyama banyosunu boyama süresince sabit pH değerinde tutmak; ikincisi ise boyamaya hafif bazik ortamda başlayıp kontrollü bir şekilde boyamanın yapılacağı pH değerine düşerek boyamaya devam etmektir. İlk yöntemde farklı pH aralıkları için önerilen farklı tampon sistemlerinin kullanılması tavsiye edilmektedir. İkinci metot ise buna göre daha güvenli olan boyamanın yüksek pH'da başlatılarak daha sonra ısıtma ile pH'nın düşürülmesi esasına dayanmaktadır. Bunun sonucunda kontrollü olarak pH düşürülerek düzgün boyama başarıyla gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla boyama sıcaklığının naylon 6.6 için 110-120 °C'de olması uygundur. Böylece yüksek sıcaklıklar altında lifin daha iyi şişmesi sağlanarak boyarmaddenin penetrasyonu ve migrasyonu kolaylaşır. Ancak, böyle yüksek sıcaklıklarda naylon lifleri okside olma eğilimi gösterirler. Bu nedenle banyoya tiyoüre ve hidroksil amin sülfonatlar antioksidan olarak eklenebilir (Burkinshaw 1995, Nunn 1979).

Anyonik boyarmaddelerin lifteki kimyasal ve fiziksel değişimlere karşı çok fazla duyarlı olması sebebiyle bu boyarmaddelerle çalışılırken lifteki düzgünlükler dikkat çekici bir şekilde ortaya çıkmaktadır. İpliğin bükümü, inceliği, üretim sırasındaki lif çekim oranları ve buna bağlı olarak lif oryantasyonunda meydana gelen değişimler gibi fiziksel nedenlerin yanında fiksaj yöntemindeki farklılıklardan veya uygulanan kimyasal ön işlemlerden kaynaklanan amino uç guruplarındaki azalma ile meydana gelen degradasyon gibi kimyasal farklılıklar sonucunda mamulün boya alımında azalma ve/veya barré etkisi adı verilen mamulün çizgili boyanması şeklinde sorunlar meydana gelmektedir. Şayet bu problemler sonucu düzgünlük boyamanın ortadan kaldırılması isteniyorsa anyonik boyarmaddelerle çalışılırken anyonik, katyonik veya noniyonik egalizatörlerin boyama banyosuna ilavesi tavsiye edilmektedir. Asit boyarmaddelerin bu özelliğinden kısmen düşük molekül ağırlıklı mono veya disülfone tip asit boyarmaddelerle boyama ile amino uç gurubu miktarının kalitatif tayininde faydalanılabilmektedir (Nunn 1979, Atherton 1955, Soleimani 2006).

3. KANTİTATİF OLARAK AMİNO UÇ GURUBU TAYİNİ

PA 6 ve 6.6 mamullerin amino uç guruplarının tayini için bir çok metot bulunmaktadır. Bunların başında ninhidrin ile fotometrik olarak ve etanollü hidroklorik asit ile titrimetrik olarak ölçüm metotları yer alır (Lurgi Zimmer AG 1996, Rossbach 1980).

PA 6 ve 6.6'daki amino uç gurupları su/2-metoksietanol/propiyonik asit/sodyum propiyonat/piridin/isoparopanol sisteminde 30 dakika 100 °C'de ninhidrin ile bir boyarmadde (λ_{max} : 570 nm, $\epsilon_{570} = 18.6 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) verecek şekilde reaksiyon verir. Böylece fotometrik olarak amino uç gurup

miktarının konsantrasyonu tayin edilebilir. Ninhidrin metodu seri olarak amino uç gurubu tayini için uygundur. Ayrıca boyanmış poliamid mamule uygulanması mümkündür.

Diğer bir analitik yöntem ise titrimetrik olarak amino uç guruplarının tayinidir. Prensip olarak bu tayin metodu, mamulün belirli bir miktarının (gram) destile m-krezol ve metanolde kaynama sıcaklığı (~60 °C) civarında çözülerek hidroklorik asitle titrasyonuna dayanmaktadır. Çözünme işleminden sonra oda sıcaklığına soğutulan çözelti etanollü hidroklorik asit ile timol mavisi kullanılarak aşağıdaki reaksiyona göre görsel olarak titre edilmektedir (Atherton 1955, Zimmer AG 1996, Rossbach 1980).



Aşağıdaki eşitliğe göre harcanan titrant hacminden yararlanılarak mmol/kg olarak amin uç gurubu miktarı hesaplanır:

$$NH_2 \text{ grubu} (mmol / kg) = \frac{V - V_0 \times M \times F \times 10^3}{W} \quad (2)$$

Burada;

V_0 : numunesiz titrasyonda harcanan etanollü hidroklorik asit çözeltisi (ml)

V : poliamid numunesi titrasyonunda harcanan etanollü hidroklorik asit (ml)

M : etanollü hidroklorik asit molaritesi (0.02 M)

F : etanollü hidroklorik asit çözeltisi faktörü

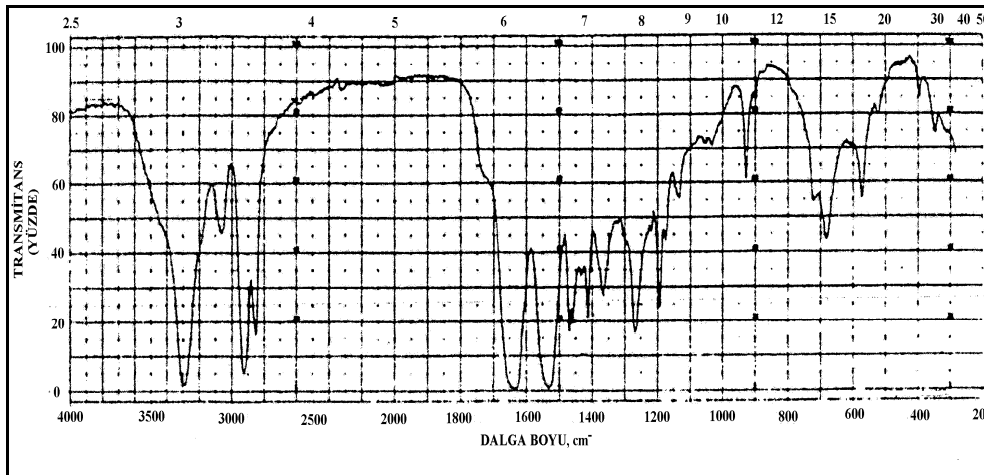
W : başlangıçtaki numune ağırlığı (g)

4. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

İnfrared spektroskopisi hem organik hem inorganik kimyasal gurupların belirlenmesi amacıyla yaygın olarak kullanılan spektroskopik bir yöntemdir. Bu yöntemle strüktür aydınlatılabilmekte ve bileşiklerin tanımlanması yapılabilmektedir. Ayrıca karışımlar için kantitatif analiz yapılması mümkündür.

Katı, sıvı ve gazlara uygulanabilen Fourier-Transform-Infrared-Spektroskopisi (FTIR) ile boyarmadde, polimer, kaplama ve birçok maddenin kimyasal yapıları -ışığın dalga boyu absorpsiyonunun kimyasal bağlar için karakteristik olması nedeniyle- IR spektroskopisi ile aydınlatılabilmektedir (<http://www.prenhall.com/settle/chapters/ch15.pdf>, Raheel 1996, Skoog 1998, <http://www.wcaslab.com/TECH/tbftir.htm>).

Polimerlerin infrared absorpsiyon spektrumları molekül zincirindeki atom sayılarının büyüklüğü göz önüne alındığında son derecede kolay bir yöntemdir. Yapıdaki titreşimlerin bir çoğunun hemen hemen benzer frekanslara sahip olmasından kaynaklanan karmaşıklık bazı titreşimlerin seçilen metot tarafından spektral olarak inaktif edilmesiyle ortadan kaldırılır (Campell 1994). Şekil 4'te poliamid 6.6 lifleri için tipik IR spektrumu görülmektedir.



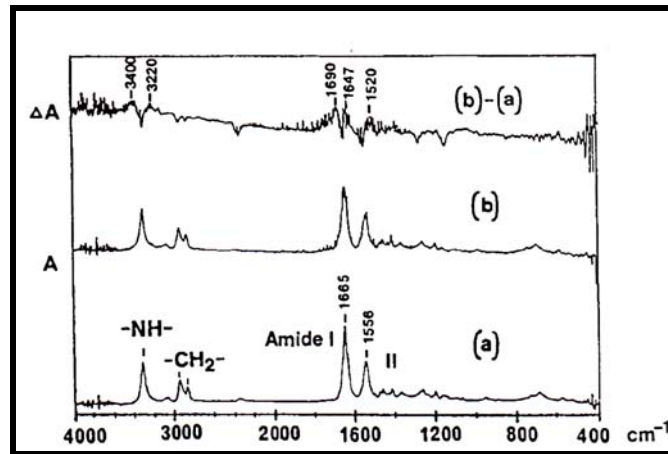
Şekil 4:
Poliamid 6.6 lifleri için tipik IR sektrumu

Yukarıdaki spektrumda 3310 cm⁻¹ civarında sekonder amid guruplarına ait piklere rastlanmaktadır. 1640 cm⁻¹'de amid I adı verilen ve katı fazda C=O gurubuna ait pikler gözlenirken, amid II piki 1540 cm⁻¹'de düzlemsel N-H deformasyon titreşimidir. Fakat büyük olasılıkla $\nu(\text{C}=\text{O})$ ve $\nu(\text{C}-\text{N})$ titreşimlerini kapsamaktadır. Bu iki modun dışında yüksek olasılıkla orjini kompleks olan ve 1280 cm⁻¹'de amid III piki de naylon için spesifiktir. 3310 cm⁻¹'deki sekonder amid guruplarının N-H gerilim modu ve 3070 cm⁻¹'deki amid II modunun pikleriyle beraber diğer piklerin hepsi birlikte naylonun bir sınıf olarak tanınması için güvenilir bir metot olarak kabul edilir (Bower 1989, Do 1987).

Polimer, kaplama, film içeren malzemeler ve toz gibi katı maddelerde ATR (attenuated total reflectance: hafifletilmiş toplam yansıtma) yöntemi ile FTIR analizi yapılabilmektedir. ATR metodunda örnek hazırlamaya genelde gerek olmaz ve çok yönlü basit bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır. ATR-IR spektrumu konvansiyonel IR spektrumuna benzer. Ancak bazı farklılıkları mevcuttur. Absorbsiyon band pozisyonları iki spektrum için de aynıdır, fakat ilgili bandların rölatif yoğunlukları farklıdır. ATR spektrumu her ne kadar dispersif ya da FT cihazlarından biri kullanılarak elde edilse de FTIR spektrometreleri bu limit-enerji durumunda daha kaliteli spektrumlar elde edilmesine imkan vermektedir (<http://www.prenhall.com/settle/chapters/ch15.pdf>, Schindler 2003a, Burkinshaw 1993, <http://www.meslekiyeterlilik.com/saglikecza/eczacilik/4.Deri%20ve%20Stratum.pdf>).

Polimerlerin stabilitesi çok önemli ticari bir faktördür. Proses esnasındaki operasyonlarda karşılaştığı sıcaklıklarda degradasyona uğramamalı, foto dekompozisyonu minimum düzeyde olmalıdır. Infrared spektroskopisi degradasyonun belirlenmesinde çok önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin oksidasyon, degradasyon mekanizmasının belirlenmesinde önemli bir bilgi verebilmektedir (Gonçalves 2007, Thanki 1998, Bower 1989, Do 1987, Schindler 2003a ve 2003b).

FTIR spektroskopisi kullanılarak naylonun foto oksidatif degradasyonunun tayinine dayalı çalışmalarda spektrum verileri kullanılarak çift bağların formasyonu, amino ve karboksil uç guruplarının etkileri ve kristalinite değişimlerini belirlemek mümkündür. Örneğin naylon 6.6'nın foto oksidasyonu 1820-970 cm⁻¹ arası esas alınarak 1800-1690 cm⁻¹ bölgesindeki artışın ölçülmesiyle karakterize edilebilir. Bu artış imid dönüşümü ve diğer bazı karbonil ürünlerinden kaynaklanmaktadır. Pik altında kalan alanın yüzdesinin artması fotooksidasyonun ölçüsü olarak nitelendirilmektedir (Thanki 2001). Ayrıca poliamid mamullerin oksidatif işlem öncesi ve sonrası fark spektrumlarına ait veriler amid bandları incelemeleri sonucu Naylon 6 için 3400, 3220, 1690 ve 1647 cm⁻¹'de bandların artış ya da azalması primer aminlerin formasyonu hakkında bilgi verebilmektedir. Kristalin (930 ve 985 cm⁻¹) ve amorf (1125 cm⁻¹) bölgeyle ilgili IR absorpsiyon band oranları (şekil 5) bu bölgelerin oksidatif degradasyon sonucu değişimi hakkında yorum yapılabilmesine imkan sağlamaktadır (Do 1987, Vasanthan 2001).



Şekil 5:
Naylon 6 için fotodegradasyon öncesi (a) ve sonrası (b) IR spektroskopisi ve fark spektrumu (b)-(a) (Do 1987).

Bu türde çalışmalar sonucunda amid modeli yardımı ile amorf bölgenin kristalin bölgeye göre daha fazla degrade olduğu bulunmuştur (Thanki 2001).

Polimerlerdeki kimyasal değişimlerin analizi için UV ve görünür bölge spektrumları sınırlı bir kullanım alanına sahiptir. Çünkü polimer görünür ya da yakın UV bölgesinde absorpsiyon yapmayabilir. UV spektrumu yardımı ile analizi yapılabilecek önemli guruplar arasında amid (C-N), karbonil (C=O), karbon (C-C) ve izole çift bağlar (C=C) yer almaktadır (Raheel 1996). Poliamid 6.6 mamulün boyamadan sonra farklı banyo pH'larının fotostabilitesine etkisinin ölçülmesi amacıyla yapılan bir araştırmada boyarmaddenin ışık etkisiyle solması UV-görünür bölgede belli dalga boyundaki absorpsiyon bandlarındaki değişim incelenerek karakterize edilmiştir (Thanki 1998).

5. VİSKOZİTE VE MOLEKÜLER AĞIRLIK TAYİNİ

Poliamid mamullerin molekül ağırlıklarındaki değişim halka kopmasından dolayı degradasyonun bir işareti olarak kabul edilmektedir ve viskozite ölçüm teknikleriyle belirlenebilmektedir (Klare 1963, Seymour 1992).

Molekül ağırlıklarının hesaplanması sayı ortalaması ve molekül ağırlığı ortalaması olarak 2 yöntemle hesaplanabilir. Sayı ortalaması yönteminde molekül ağırlığının tespiti bir maddenin molekül sayısının aktivitesi olarak kabul edilen uç guruplar, kriyoskopik ve ebulioskopik veya ozmotik yöntemlerle yapılmaktadır. Ağırlık ortalaması yöntemi ile molekül ağırlığı ise, ultra santrifüj metotları ile sedimentasyon hızının ya da ışık saçılmasının ölçülmesine dayalı olarak gerçekleştirilir.

Yukarıda bahsedilen metotlar mutlak metotlar olarak adlandırılır. Hesaplamalarda sadece basit madde sabitleri ve genel sabitler esas alınır. Bunların karşısında kullanılan viskozite metodunda empirik olarak ortaya çıkan ve teorik olarak henüz ölçülmemiş büyüklükler bulunur. Ancak buna rağmen son derece kullanışlı, hızlı ve basit bir yöntemdir. Ölçümü yapılacak makromoleküler maddenin seyreltik çözeltisinin viskozitesinin ölçülmesi esasına dayanır. Poliamidler için kullanılan çözeltiler konsantrasyon sülfirik asit, m-krezol veya formikasittir. Molekülün uzunluğu viskoziteyi belirleyen bir etmen olduğundan ortalama ağırlığın karakteri ortaya çıkar. Staudinger, lineer makromoleküler bir maddenin belli konsantrasyondaki çözeltisinin viskozitesinin o maddenin molekül ağırlığı ile orantılı olduğunu aşağıdaki formüle göre açıklamıştır (Klare 1963):

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \equiv Z_{\eta} = K \times M \quad (3)$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

$$\eta_{rel} = \text{çözeltilinin akış süresi } (\eta) / \text{çözücünün akış süresi } (\eta_0)$$

$$c = \text{konsantrasyon, g/litre}$$

$$Z_{\eta} = \text{viskozite sayısı}$$

$$K = \text{belirli polimer çözücü sistemleri için geçerli olan sabit}$$

$$M = \text{molekül ağırlığı}$$

6. IŞIK HASLIĞI

Oksidatif ağartma sonucunda amino uç guruplarının azalması ve lifte oluşan oksidatif artıklar lifin foto-degradasyona karşı direncini azaltmaktadır. Bu nedenle oksidatif olarak ağartıldıktan sonra boyanan mamulün ışığa karşı haslığında düşme görülür. Daha şiddetli oksidatif ağartmalarda foto-degradasyona karşı direncin azalması sonucunda ağartmadan sonra çok fazla bir mukavemet kaybı gözlenmezken sonradan ışığa maruz kalma ile çok hızlı mukavemet kayıpları meydana gelir (Nunn 1979). Naylonun bu özellikleri dikkate alınarak mamuldeki oksidatif hasarı belirlemek amacıyla ağartılmış poliamid kumaş numunelerine ışık haslığı testleri veya belli şartlarda ışığa maruz bırakıldıktan sonra mukavemet testleri uygulanmaktadır.

7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Poliamid liflerinin bazı kimyasal ve fiziksel etkilere karşı hassas olması nedeniyle, lif üretiminden başlayarak mamul haline gelinceye kadar gördüğü çeşitli işlemler esnasında lifte degradasyon

meydana gelebilmektedir. Özellikle, yükseltgen maddelerle muamele (ağartma vb) sonucunda amino uç gurupları sayısında meydana gelen azalmaya bağlı olarak boyama ve baskıda renk veriminin düşmesi ve/veya düzgünlük boyanma problemleri ile lifin ısı ve ışık gibi etkiler sonucunda polimer yapısının bozulması en önemli hasar tiplerini oluşturmaktadır. Bu hasarların oluşma mekanizmasının bilinmesi ve tespiti daha sonra karşılaşılabilecek birçok sorunun önceden çözülmesini sağlayabilmektedir. Gerek lif üretim aşamasında, gerekse terbiye aşamalarında lifte meydana gelen kimyasal değişimlerin belirlenmesi lif üretim adımında kalite kontrol, life uygulanan terbiye proseslerinin optimizasyonu ve proseste oluşan hata kaynağının bulunabilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Burada özetlenen yöntemlerden asit boyarmaddeleriyle boyama, spektroskopik yöntemler ve analitik yöntemlerle amino uç gurupları miktarının değişimini değerlendirmek mümkün iken; viskozite tayini ve ışığa karşı dayanımdaki değişim test edilerek polimer degradasyonunun belirlenmesine kadar uzanan önemli hasarların tespiti yapılabilmektedir

8. TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya sağladığı literatür ve uygulama desteğinden dolayı Sifaş Sentetik İplik Fabrikaları A.Ş'ne teşekkür ederiz.

9. KAYNAKLAR

1. <http://www.prenhall.com/settle/chapters/ch15.pdf>, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry-Chapter 15 Infrared Spectroscopy
2. <http://www.wcaslab.com/TECH/tbftir.htm>
3. <http://www.meslekiyeterlilik.com/saglikecza/eczacilik/4.Deri%20ve%20Stratum.pdf>
4. <http://www.angelfire.com/pa5/parag/CHAPTER4/Chap4Part3.pdf>
5. Atherton, E. Downey, D. A. ve Peters, R. H. (1955) Studies of Dyeing of Nylon with Acid Dyes, Textile Research Journal 25 (12), 977-993.
6. Bernstein, R. Derzon, D. K. ve Gillen K. T. (2005) Nylon 6.6 Accelerated Aging Studies: Thermal Oxidative Degradation and Its Interaction with Hydolyses, Polymer Degradation and Stability, 88, 480-488.
7. Bower, D. I. ve Maddams, W. F. (1989) The Vibrational Spectroscopy of Polymers, 212, 257, Cambridge University Pres, USA.
8. Burkinshaw, S. M. (1995) Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing, 77-151, Chapman & Hall, England.
9. Burkinshaw, S. M. ve Lu, J. G. (1993) Dyes and Pigments, 21 (3), 185-203.
10. Campell, I. M. (1994) Introduction to Synthetic Polymers, , Oxford University Pres, New York, 21-24, 61-65.
11. Cook, G. J. (1984) Handbook of Textile Fibres, Merrow Publishing, England, 210-260.
12. Do, C. H. Perace, E. M. ve Bulkin, B. J. (1987) Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 28 (8), 2301-2321.
13. Fan, Q. (2005) Chemical Testing of Textiles, Woodhead Publishing, England, 201-205.
14. Gonçalves, S. E. Polusen, R. Ve Ogilby, P. R. (2007) Polymer Degradation and Stability, 92, 1977-1985.
15. Klare, H. (1963), Synthetische Fasern aus Polyamiden, Technologie und Chemie, 197-203, Akademie Verlag, Berlin.
16. Lurgi Zimmer AG, (1996) Teknik Doküman, Amino End Groups in Polyamide 6 and 6.6, WN- B10-7117.
17. Nunn, D. M. (1979) The Dyeing of Synthetic Polymer and Acetate Fibres, Dyers Company Publication Trust, England, 241-329.
18. Raheel, M. (1996) Modern Textile Charactersation Methods, Marcel Dekker, 10, 248.
19. Rivlin, J. (1992) The Dyeing of Textile Fibres Theory and Practice, Philadelphia, 170-175.
20. Rossbach, V. ve Knott, J. (1980) Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 86, 203.
21. Schindler, W. (2003a) Textile Qualiteats-, Schadensfall-und Fremdmusteranalyse mit einfachen IR-Methoden Teil 1: Transmission, Melliand Textilberichte, 9, 764-767.
22. Schindler, W. (2003b) Textile Qualiteats-, Schadensfall-und Fremdmusteranalyse mit einfachen IR-Methoden Teil 2: Gerichtete und Diffuse Reflexion sowie ATR, Melliand Textilberichte, 11-12, 990-993.

23. Seymour, R. B. ve Carraher, C. E. (1992) Polymer Chemistry an Introduction, Marcel Dekker, Inc. New York, 51-70.
24. Skoog, A. D. Holler, J. F. ve Niemann, T. A. (1998) Principles of Instrumental Analysis. Çeviri editörleri: Kılıç, E. Köseoğlu, ve F. Yılmaz. H. Bilim Yayıncılık, Ankara, 380-401,
25. Soleimani-Gorgani, A. ve Taylor, J. A. (2006) Dyeing of Nylon with Reactive Dyes. Part 2. The Effect of Changes in Level of Dye Sulphonation on the Dyeing of Nylon with Reactive Dyes Dyes and Pigments, 68 (2-3), 119-127.
26. Thanki, P. N. ve Singh, R. P. (1998) Photo-oxidative Degradation of Nylon 66 under Accelerated Weathering Polymer, 39 (25), 6363-6367.
27. Thanki, P. N. ve Singh, R. P. (2001) Effect of Dye bath pH on Photostability of Dyed Nylon 66, Macromol. Mater. Eng., 286, 756-760.
28. US Patent 2,909,404
29. Vasanthan, N. ve Salem, D. R. (2001) Structure Characterization of Heat Set and Drawn Polyamide 66 Fibres by FTIR Spectroscopy, Mat Res Innovat, 4, 155-160.

Makale 08.07.2009 tarihinde alınmış, 11.08.2009 tarihinde düzeltilmiş, 13.08.2009 tarihinde kabul edilmiştir. İletişim Yazarı: D. Yılmaz (dsenol@uludag.edu.tr).