

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

**STUFFER BOX YÖNTEMİ İLE
KIVIRCIKLANDIRILAN AKRİLİK TOVUN,
KIVIRCIKLANDIRMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ, KIVIRCIKLANDIRMASININ
İYİLEŞTİRİLMESİ VE KALICILIĞIN
SAĞLANMASI**

Emrah TEMEL

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Faruk BOZDOĞAN

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Sunuş Tarihi : 21.03.2016

Bornova-İZMİR

2016

Emrah TEMEL tarafından doktora tezi olarak sunulan “Stuffer Box Yöntemi İle Kıvırcıklandırılan Akrilik Tovun, Kıvırcıklandırma Özelliklerinin İncelenmesi, Kıvırcıklandırmasının İyileştirilmesi Ve Kalıcılığın Sağlanması” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 21.03.2016 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Prof.Dr. Faruk BOZDOĞAN

.....

Raportör Üye : Prof.Dr. Necdet SEVENTEKİN

.....

Üye : Prof.Dr. Özlenen ERDEM İŞMAL

.....

Üye : Prof.Dr. Esen ÖZDOĞAN

.....

Üye : Doç.Dr. Özgür SEYDİBEYOĞLU

.....

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Doktora Tezi olarak sunduğum “STUFFER BOX YÖNTEMİ İLE KIVIRCIKLANDIRILAN AKRİLİK TOVUN, KIVIRCIKLANDIRMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ, KIVIRCIKLANDIRMASININ İYİLEŞTİRİLMESİ VE KALICILIĞIN SAĞLANMASI” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

21/03/2016

Emrah TEMEL

ÖZET**STUFFER BOX YÖNTEMİ İLE KIVIRCIKLANDIRILAN
AKRİLİK TOVUN, KIVIRCIKLANDIRMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ, KIVIRCIKLANDIRMASININ
İYİLEŞTİRİLMESİ VE KALICILIĞIN SAĞLANMASI**

TEMEL, Emrah

Doktora Tezi, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Yöneticisi: Prof.Dr. Faruk BOZDOĞAN

Mart 2016, 185 sayfa

Tez projesi kapsamında akrilik lifi üretim aşamalarından birinci kıvrıcıklandırma, tavlama ve ikinci kıvrıcıklandırma parametrelerinde ve üretim hattı akış sıralamalarında değişiklikler gerçekleştirilerek üretilen liflerin her bir aşamada içyapı özellikleri incelenmiş ve kıvrıcık performansları karşılaştırılmıştır. Bir başka karşılaştırma aracı olarak üretim süreci ve parametreleri bilinmeyen farklı bir akrilik elyaf tedarik edilmiş ve üretimi gerçekleştirilen akrilik lifleri ile içyapı farklılıkları araştırılmıştır.

Tez çalışmasının bir diğer ayağında, iki kıvrıcıklandırma prosesi yerine tek kıvrıcıklandırma prosesinin kullanıldığı iki yeni hat denemesi ile kıvrıcıklandırma hattı kısaltılarak üretim maliyetlerinin aşağıya çekilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda üretilen akrilik elyafın içyapı analizleri gerçekleştirilmiş ve mevcut kıvrıcıklandırma hattı üzerinden elde edilen akrilik lifleri ile aralarındaki yapısal farklılıklar incelenmiştir.

Tez kapsamında incelenen liflerin yapısal özellikleri, Fourier Transform infrared spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), x-ışını difraksiyonu spektroskopisi (XRD), boya alma hızı analizi, kıvrıcık sayısı ve kıvrıcık derinliği analizi, yüzey alanı ölçüm analizi (BET), element analizi, taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM) ile incelenmiş ve liflerin performansı tarak makinesi hız performansı testleri ile araştırılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Poliakrilonitril, akrilik lifi, kıvrıcıklandırma, stuffer-box, lif içyapı özellikleri

ABSTRACT**AN INVESTIGATION ON CRIMP PROPERTIES OF ACRYLIC
FIBERS CRIMPED VIA STUFFER-BOX METHOD AND
PROVIDING CRIMP IMPROVEMENT AND PERMANENCY**

TEMEL, Emrah

Ph.D. in Textile Eng.

Supervisor: Prof.Dr. Faruk BOZDOĞAN

March 2016, 185 pages

In this thesis, polyacrylonitrile fiber samples were obtained from the each production steps of crimping process by changing the parameters of first crimping step, annealing step and second crimping step. The inner structure of the fiber samples were investigated and the crimping performances were compared in addition.

In order to reduce production costs, two different crimping lines were also designed via reducing the number of crimping steps from two to one. The inner structure and the crimping performance of the fibers, which were taken from the new crimping lines, were also compared with the fibers, which were taken from the conventional crimping process. Characteristic and structural dissimilarities of each fibers were investigated by use of physical and chemical analyses.

The physical and chemical properties of fiber were examined by using Fourier Transform infrared spectroscopy, thermogravymetric analysis (TGA), Differential scanning calorimeter (DSC), X-ray diffraction spectroscopy (XRD), dying agent uptake test, crimp count and crimp depth analysis, measurement of the specific surface area (BET), elemental analysis, scanning electron microscope (SEM) and carding machine speed test.

Keywords: Polyacrylonitrile, acrylic fiber, crimping, stuffer-box, fiber inner structure

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince benden destek ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, yapıcı yaklaşım ve önerilerinin yanı sıra, çalışmamın tamamlanmasının çok daha ötesindeki katkıları ile yanımda olan, bilgi, yetenek ve deneyimleri ile bana yol gösteren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Sayın Faruk BOZDOĞAN'a gönülden teşekkürlerimi sunarım.

Tez projesinin gerçekleşmesinde isteklerimizi geri çevirmeden kendi imkanlarını zorlayarak bizlere sağladıkları yardım, destek ve proje ortaklığı için AKSA Akrilik Kimya Sanayi A.Ş.'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

AKSA bünyesinde lif üretimlerinin ve analizlerinin gerçekleştirilmesi aşamasında yoğun bir emek harcayarak tüm proje sürecini ve organizasyon ağını kontrol eden Sayın Veli GÖKÇİL'e, projenin baş sorumluluğunu üstlenen Müşteri Hizmetleri Müdürü Tekstil Yüksek Mühendisi Sayın Orhan ÇALIŞKAN'a, AKSA laboratuvarlarında analizlerin gerçekleştirilmesi sırasında yardım ve ilgisini hiçbir zaman esirgemeyen Sayın Deniz DEMİRCİ'ye, laboratuvar çalışmalarının organizasyonu için bize her zaman destek olan laboratuvar yöneticisi Sayın Alper ONDUR'a ve bütün bu süreçte katkıda bulunan tüm AKSA çalışanlarına teşekkür ederim.

Tez projesinin gerçekleştirilmesi sürecinde yön ve yol gösterici olan, teknik bilgi ve birikimleri ile desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, kıymetli vaktini ayırarak tez izleme komitesi üyesi olmayı kabul eden Anabilim Dalı Başkanımız Prof. Dr. Sayın Necdet SEVENTEKİN'e teşekkür ederim.

Tez izleme komitesi üyesi olmayı kabul ederek kıymetli zamanını ayıran ve çalışmam boyunca desteğini esirgemedi bana yol gösterici olan bir diğer hocam Prof. Dr. Sayın Özlenen İŞMAL'e de teşekkürü bir borç bilirim.

Liflerin FTIR analizlerinin gerçekleştirilmesinde yardımlarını esirgemeyen Yüksek Kimyager Sayın Gönül YAVUZ'a ve Yüksek Kimyager Sayın Pelin SEÇİM'e, FTIR analizlerinin yorumlanmasında elinden gelen desteği veren Arş. Gör. Sayın Gülşah BAYRAKTAR'a teşekkür ederim.

Akrilik lifine ve akrilonitril polimer yapısına hakimiyetiyle analiz sonuçlarının yorumlanmasında sağladığı destek için Doç. Dr. Sayın M. Özgür

SEYDİBEYOĞLU'na, petrokimya uzmanlığı ve engin polimer bilgisi ile analiz sonuçlarını aydınlatan Dr. Sayın Rahim İŞLER'e teşekkür ederim.

Sağladığı burs ile bana doktora çalışmalarım boyunca destek olan TÜBİTAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen çok kıymetli mesai arkadaşlarım Doç. Dr. Gonca ÖZÇELİK KAYSERİ'ye, Arş. Gör. Dr. Gamze SÜPÜREN MENGÜÇ'e, Arş. Gör. Dr. Mustafa ERTEKİN'e, Arş. Gör. Burcu KARACA'ya, Tekniker Seyhan YAŞAR'a, Tekniker Gülsüm ŞAİR OMUR'a, Tekniker Funda ESER'e ve çok değerli hocam Prof. Dr. Nilgün ÖZDİL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi her türlü fedakârlığı göstererek beni yetiştiren, anlayış ve sabırlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen sevgili annem Müsavat TEMEL'e ve sevgili babam Ertan TEMEL'e bugünlere gelmemi sağladıkları için teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çıktığım bu yorucu yolda her türlü zorluğa karşı benim yanımda olup, tüm sevgisiyle karanlığımı aydınlatan sevgili eşim Betül Rumeysa TEMEL'e ve bu aydınlığa doğan bir diğer manevi desteğim sevgili oğlumuz Yamaç TEMEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vii
ABSTRACT.....	ix
TEŞEKKÜR.....	xi
İÇİNDEKİLER	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. AKRİLİK LİFİ.....	6
2.1. Akrilik Liflerinin Yapısı	6
2.2. Akrilik Lif Üretimi.....	8
2.2.1. Akrilik lifi üretim prosesi aşamaları	11
3. FİLAMENT İPLİK VE KESİKLİ ELYAF KIVIRCIKLANDIRMA YÖNTEMLERİ.....	20
3.1. Filament İplik Kıvrıcıklandırma Yöntemleri	24
3.1.1. Termomekanik yöntem	25
3.1.2. Kimyasal termik yöntem (Bikomponent lifler).....	30
3.1.3. Mekanik yöntem (Hava tekstüresi)	31
3.2. Kesikli Elyaf Kıvrıcıklandırma Yöntemleri.....	32
3.2.1. Kıvrıcıklandırma morfolojisi	33
3.2.2. Kıvrıcıklandırma (Yığma) kutusu	34

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	38
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	51
5.1. Materyal	51
5.1.1. Tez çalışmasında kullanılan lifler	51
5.2. Yöntem.....	55
5.2.1. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analizi.....	55
5.2.2. TGA analizi (Termogravimetrik analiz)	57
5.2.3. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) analizi.....	58
5.2.4. X-ışını kırınımı analizi	60
5.2.5. Boya alma hızı analizi.....	63
5.2.6. Kırıncık sayısı ve kırıncık derinliği analizi	66
5.2.7. Yüzey alanı ölçüm analizi (BET).....	68
5.2.8. Element analizi.....	69
5.2.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	71
5.2.10. Tarak makinesi hız performansı testi	75
6. BULGULAR.....	77
6.1. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) Analizine İlişkin Bulgular.....	77
6.2. TGA (Thermogravymetric Analysis) Analizine İlişkin Bulgular	83
6.3. DSC (Differential Scanning Calorimeter) Analizine İlişkin Bulgular	96
6.4. X-ışını Kırınımı Analizine İlişkin Bulgular	111

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

6.5. Boya Alma Hızı Analizine İlişkin Bulgular.....	119
6.6. Kıvrıcık Sayısı ve Kıvrıcık Derinliği Analizine İlişkin Bulgular	120
6.7. Yüzey Alanı Ölçüm Analizine (BET) İlişkin Bulgular.....	120
6.8. Element Analizine İlişkin Bulgular.....	121
6.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizine İlişkin Bulgular	122
6.9.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ikincil elektron detektörü ile elde edilen görüntüler.....	123
6.9.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) detektörü ile elde edilen sonuçlar.....	136
6.10. Tarak Makinesi Hız Performansı Testine İlişkin Bulgular	137
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	138
7.1. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) Analizine İlişkin Sonuçlar	138
7.2. TGA (Thermogravymetric Analysis) Analizine İlişkin Sonuçlar	141
7.3. DSC (Differential Scanning Calorimeter) Analizine İlişkin Sonuçlar.....	143
7.4. X-Işını Kırınımı Analizine İlişkin Sonuçlar.....	144
7.5. Boya Alma Hızı Analizine İlişkin Sonuçlar	151
7.6. Kıvrıcık Sayısı ve Kıvrıcık Derinliği Analizine İlişkin Sonuçlar	156
7.7. Yüzey Alanı Ölçüm Analizine (BET) İlişkin Sonuçlar	158
7.8. Element Analizine İlişkin Sonuçlar	159
7.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizine İlişkin Sonuçlar	160

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7.10. Tarak Makinesi Hız Performansı Testine İlişkin Sonuçlar	162
8. GENEL SONUÇLAR.....	165
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	173
ÖZGEÇMİŞ.....	185

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
1.1. Dünya Çapında Üretilen Kimyasal Liflerin Yüzdesel Dağılımları (Weide, 2014).....	1
1.2. Dünya Akrilik Lif Üretimi (Qin, 2014).	4
1.3. Dünya Akrilik Lif Üretimi (Qin, 2014).	4
2.1. Akrilonitril polimerizasyonu ve poliakrilonitril eldesi.	6
2.2. Polimer Zincir Taktisitesi.....	7
2.3. Poliakrilonitrilin Zincir Konfigürasyonu (Bozdoğan, 1995).	7
2.4. PAN Lif Üretim Tesisinin Şematik Görünümü (Capone, 1995; Seventekin, 2011). 1-Lif çekimi, 2-Yaş gerdirme, 3-Yıkama, 4- Preparasyon, 5- Kurutma, 6-Ard gerdirme, 7- Kıvrıcıklaştırma , 8- Buharlama, 9- Soğutma, 10- Kesme, 11- Balyalama.....	12
2.5. Tez projesi kapsamında kullanılan poliakrilonitril lifi üretim hattı şeması	12
2.6. Gerdirme İşlemi (Weide., 2014).	14
3.1. Tekstüre İplik Modelleri (Demir, 2006).	24
3.2. Kıvrımlı lif yapısı ve kıvrım geometrisi (Kurz, 2000).	34
3.3. Stuffer-box sıkıştırma prensibi (Kurz, 2000).	35
5.1. Akrilik lifi ana kıvrıcıklandırma hattı.	53
5.2. Tek kıvrıcıklandırma prosesine sahip “1. yeni hat”.....	54
5.3. Tek kıvrıcıklandırma prosesine sahip “2. yeni hat”.....	54
5.4. FTIR Spektroskopisi Çalışma Prensibi (www.biyokure.org).	56
5.5. Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR cihazı.	56
5.6. Mettler Toledo TGA/DSC 1 Star System Termal Analiz Cihazı.....	58
5.7. Mettler Toledo TGA/DSC 1 Star System Termal Analiz Cihazı.....	60
5.8. X-ışını kırınım ve yansıma geometrisi.	61
5.9. Bruker AXS D8 Advance X-ışını Kırınımı cihazı.	62
5.10. Cole Parmer Polystat sirkülasyon banyosu (Cryostat).	64
5.11. Ceketli beher (numune ortamı).	65
5.12. Photonics CCD Array UV-Vis Spektrofotometre.....	65
5.13. Kıvrıcık sayısı ölçümü.	66

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.14. Kıvrıcık derinliği testi	68
5.15. LECO CHNS-932 Element Analizi Cihazı.....	71
5.16. LEO 1430 VP Taramalı Elektron Mikroskobu	72
5.17. Karbon bant üzerine sabitlenmiş akrilik lifleri	73
5.18. BAL-TEC SCD 005 Yüzey Kaplama Cihazı.....	74
5.19. 1) EDS Detektörü, 2) İkincil Elektron Detektörü.	75
6.1. NM1 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.	77
6.2. NM2 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.	78
6.3. NM3 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.	78
6.4. NM4 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.	79
6.5. NM5 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.	79
6.6. NM6 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.	80
6.7. NM7 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.	80
6.8. NM8 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.	81
6.9. NM9 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.	81
6.10. NM10 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.	82
6.11. NM11 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.	82
6.12. NM12 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.	83
6.13. NM13 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.	83
6.14. NM1 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.	83
6.15. NM2 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.	83
6.16. NM3 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği	83
6.17. NM4 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.	83
6.18. NM5 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.	83
6.19. NM6 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.	83
6.20. NM7 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.	83
6.21. NM8 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.	83
6.22. NM9 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.	83
6.23. NM10 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.	83
6.24. NM11 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.	83

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil	Sayfa
6.25. NM12 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.....	83
6.26. NM13 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.....	83
6.27. NM1 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.	96
6.28. NM2 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.	83
6.29. NM3 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.	83
6.30. NM4 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.	83
6.31. NM5 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.	83
6.32. NM6 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.	83
6.33. NM7 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.	83
6.34. NM8 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.	83
6.35. NM9 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.	83
6.36. NM10 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.	83
6.37. NM11 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.	83
6.38. NM12 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.	83
6.39. NM13 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.....	83
6.40. NM1 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.	112
6.41. NM2 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.	112
6.42. NM3 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.	113
6.43. NM4 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.	113
6.44. NM5 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.	114
6.45. NM6 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.	114
6.46. NM7 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.	115
6.47. NM8 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.	115
6.48. NM9 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.	116
6.49. NM10 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.	116
6.50. NM11 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.	117
6.51. NM12 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.	117
6.52. NM13 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.	118
6.53. NM1 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	123
6.54. NM1 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	124

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sekil

Sayfa

6.55. NM2 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	124
6.56. NM2 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	125
6.57. NM3 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	125
6.58. NM3 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	126
6.59. NM4 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	126
6.60. NM4 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	127
6.61. NM5 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	127
6.62. NM5 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	128
6.63. NM6 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	128
6.64. NM6 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	129
6.65. NM7 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	129
6.66. NM7 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	130
6.67. NM8 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	130
6.68. NM8 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	131
6.69. NM9 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	131
6.70. NM9 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	132
6.71. NM10 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	132
6.72. NM10 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	133
6.73. NM11 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	133
6.74. NM11 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	134
6.75. NM12 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	134
6.76. NM12 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	135
6.77. NM13 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	135
6.78. NM13 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.	136
7.1. Ana kıvrıcıklandırma hattı üzerindeki numunelerin kristal büyüklükleri.	145
7.2. 1. Yeni hat üzerindeki numunelerin kristal büyüklükleri.	149
7.3. 2. Yeni hat üzerindeki numunelerin kristal büyüklükleri.	150
7.4. Ana kıvrıcıklandırma hattı üzerindeki numunelerin boya alma süreleri.	151

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.5. 1. Yeni hat üzerindeki numunelerin boya alma süreleri.	154
7.6. 2. Yeni hat üzerindeki numunelerin boya alma süreleri.	155
7.7. Kıvrıklandırılmamış poliakrilonitril lifi polimer zinciri.....	159
7.8. Kıvrıklandırılmış poliakrilonitril lifi polimer zinciri.	160

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

Sayfa

2.1. Akrlık Lif Üretiminde Kullanılan Bazı Komonomerler ve Bunların Polimer İçerisinde Genel Olarak Kullanılan Kompozisyonları (Capone, 1995).	8
5.1. Tez kapsamında kullanılan numuneler	51
6.1. Poliakrilonitril numunelerine ait DSC analizlerinden hesaplanan camsı geçiş sıcaklığı, bozunma sıcaklığı ve ekzotermik entalpi değerleri.	111
6.2. Poliakrilonitril numunelerine ait x-ışını difraksiyonu analizlerinden elde edilen 2θ açısı, düzlemler arası d-mesafesi, yarı yükseklik tam genişliği ve kristal büyüklüğü değerleri.	118
6.3. Poliakrilonitril lif numunelerine ait boya alma hızı deney sonuçları...	119
6.4. Poliakrilonitril lif numunelerine ait kıvrıcık sayısı ve kıvrıcık derinliği test sonuçları.	120
6.5. Poliakrilonitril lif numunelerine ait yüzey alanı ölçüm analizi test sonuçları.	121
6.6. Poliakrilonitril lif numunelerine ait element analizi sonuçları.	121
6.7. 13 Farklı poliakrilonitril lif numunesine ait element içeriği.	136
6.8. 5 Farklı üretim hattından çıkmış kıvrıcıklı poliakrilonitril elyafın tarak makinesi performans değerleri.....	137

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

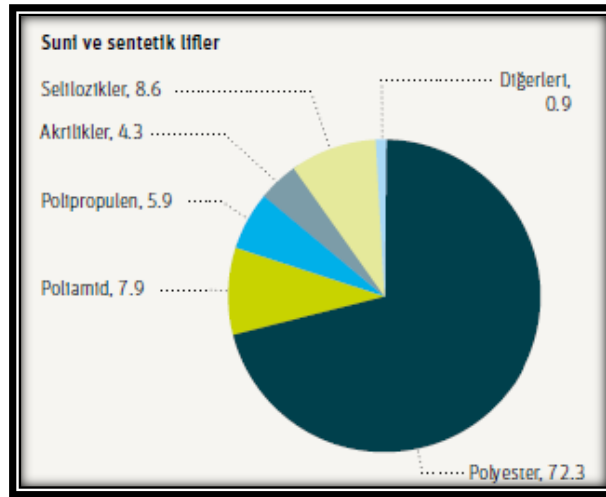
<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
θ	Bragg açısı
λ	X-ışını dalga boyu
d	Düzlemler arası mesafe
K	Scherrer sabiti
B (FWHM)	Yarı maksimumdaki tam genişlik
tc	Kristal büyüklüğü
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
<u>Kısaltmalar</u>	
ACN	Akrilonitril
PAN	Poliakrilonitril
MA	Metil akrilat
VA	Vinil asetat
DMAc	Dimetilasetamid
DMF	Dimetilformamid
FTIR	Fourier transform infrared
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
TGA	Termogravimetrik analiz
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

1. GİRİŞ

Günümüzde, insanlık için yeterli miktarda tekstil ürünü tedarik etmek, sentetik lifler olmadan mümkün olmamaktadır. Gelişen teknolojilerle beraber suni ve sentetik lif teknolojisinde başarılı bir gelişme süreci yaşanmıştır. Dünya çapındaki suni ve sentetik lif üretimi sürekli olarak artmış ve 2011’de, dünyadaki tüm lif üretiminin %65’inden fazlasını oluşturan 55 milyon tonluk bir üretime ulaşılmıştır. (Weide, 2014).

Sentetik liflerin özelliklerinin ihtiyaçlar doğrultusunda değiştirilebilmesi ve fiyat istikrarı en önemli avantajlarıdır. Bununla beraber çok fazla işlem parametresinin olması lif kalite kontrolünün yapılmasını zorlaştırabilmektedir (Klein, 1994).

Sentetik liflerin çok çeşitliliğine rağmen, sadece çok az çeşidi önemli bir pazar payını oluşturmaktadır. Poliester, şu ana kadar %70’in üzerinde sahip olduğu pazar payı ile en önemli sentetik lif olarak öne çıkmaktadır. Geri kalan payı büyük ölçüde selülozik lifler, poliamid, polipropilen ve akrilik lifleri oluşturmaktadır (Weide, 2014).



Şekil 1.1. Dünya Çapında Üretilen Kimyasal Liflerin Yüzdesel Dağılımları (Weide, 2014).

Hammaddesi petrol olan akrilik elyafı, yüne benzemesi nedeniyle sentetik lifler arasında yünle beraber en fazla kullanılan elyaf tipidir (www.temyad.com).

Kimyasal madde olarak 1893'ten beri bilinmesine rağmen, akrilonitrilin çözünmesi ve daha sonra da filament haline getirilmesindeki zorluklar nedeniyle, bu polimerden lif elde edilişi 1925 yılında başlamıştır (Demir, 2006). İlk olarak DuPont tarafından 1944 yılında Orlon ticari ismi altında tanıtılan akrilik lifleri o zamandan bu yana çok hızlı bir gelişme göstermiş ve günümüzde dünyada en fazla kullanılan dördüncü sentetik lif haline gelmiştir. Bu hızlı artış hem akrilik liflerinin kullanım alanının genişlemesiyle, hem de özellikle yün fiyatlarındaki artış ile doğrudan ilişkili olarak gerçekleşmiştir (Bozdoğan ve Karacan, 2000; Bozdoğan vd., 2000; Bozdoğan ve Tiye, 2003; Bozdoğan vd., 2004). Çin, Hindistan, Tayvan, Kore, Tayland gibi ülkelerde, üretimin geniş kapasitelerde yapılması ve yeni üretim yöntemlerinin eklenmesi sonucu, Asya ülkelerinde batıya göre akrilik liflerinin üretimindeki artış hızlanmıştır (Akçakoca ve Atav, 2013).

Akrilik lifleri, 1950 yılında filament şeklinde piyasaya sürülmüştür. 1952 yılından itibaren ise kesikli lif olarak üretilmeye başlanmıştır. O yıllardan günümüze üretimi hızla artmaya devam eden akrilik lifleri bugün geniş çapta kullanılmakta olup filament, tov ve kesikli olarak üretilmektedir (Bozdoğan, 1995).

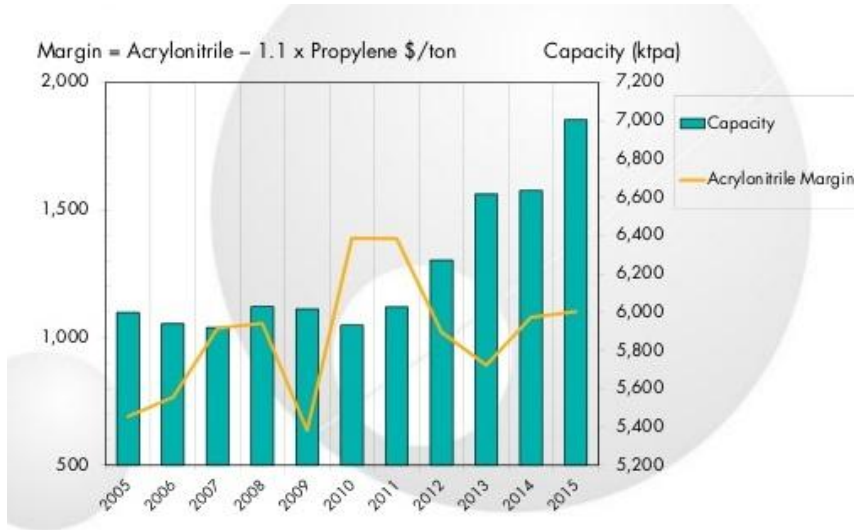
Son yıllarda dünya çapında akrilik lif üretiminde meydana gelen değişikliklere göz atılacak olursa; 2000 yılında bir önceki yıla göre % 6,3'lük bir artış gerçekleşirken 2001 yılında ise % 3,5'lik bir azalma gerçekleşmiştir. 2002 yılında akrilik lif üretiminde tekrar bir yükseliş gözlenmiş ve akrilik lif üretimi önceki yıla göre % 6,4 oranında artarak 2,742 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Bu miktar 2001 yılı üretiminden 165 bin ton daha fazla bir üretimi ifade etmektedir. 2003 yılında ise tekrar % 6 oranında bir düşüş yaşanarak 2,574 milyon ton olarak gerçekleşmiştir (Çizelge 1.1). En fazla akrilik lif üretimi Batı Avrupa'da (Türkiye dahil) gerçekleşmiştir. Ülke

bazında bakıldığında ise en fazla üretim Çin tarafından gerçekleştirilmiştir (Annon, 2003a; 2004; Bozdoğan vd., 2004).

2004 yılına gelindiğinde 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. 2004 yılında akrilik lif üretimi ise 2,75 milyon ton civarında gerçekleşmiştir. (Annon, 2005).

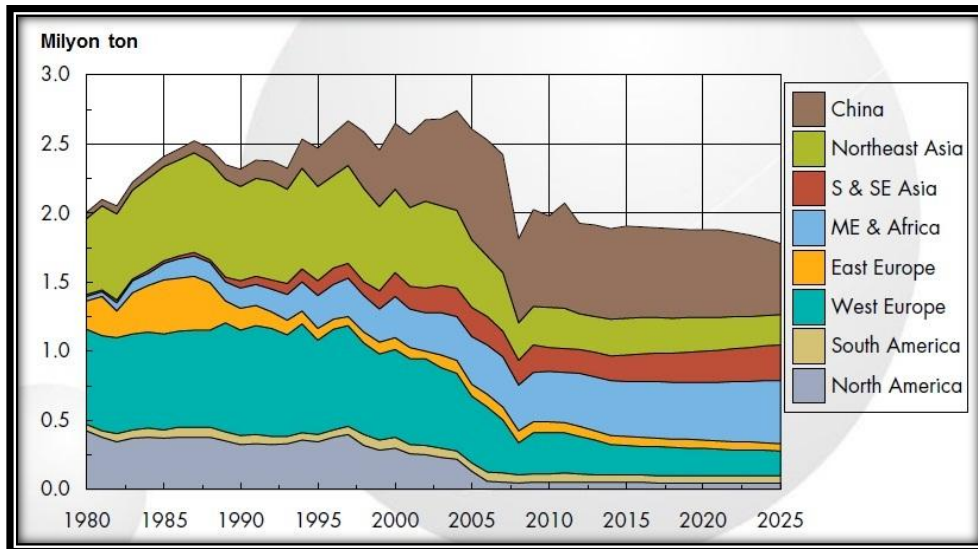
2006 yılı verileri 2000 yılı verileri ile karşılaştırıldığında ise akrilik lif üretiminin %4,6 düşüş göstererek 2,5 milyon tona gerilediği görülmektedir. 2006 yılı itibari ile akrilik lif üretiminin tüm sentetik lifler arasındaki payı ise %6,8'dir. Yine 2006 yılı verilerine bakıldığında tüm Asya'nın akrilik lifi üretiminde yaklaşık %60'luk payla en büyük üretici payına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 1.2). Bu dönemde dünyanın en büyük akrilik ithalatçıları arasında birinci sırada yıllık 300-400 bin tonluk akrilik lif ithalatı ile Çin gelirken, onu 2000-2006 yılları arasındaki 100-150 bin tonluk ithalatı ile Türkiye izlemektedir. Dünyanın en büyük akrilik lif ihracatçı ülkelerini ise yaklaşık 238 bin tonluk akrilik lif ihracatı ile Japonya, Almanya ve Tayvan oluşturmaktadır. (Acrylic Chain Report 2007, 2007)





Şekil 1.2. Dünya Akrilik Lif Üretimi (Qin, 2014).

2004 yılında en yüksek üretim hacmine ulaşan akrilik elyaf üretimi, 2014 yılına gelindiğinde %30'luk bir düşüş yaşayarak 2 milyon tonun altına düşmüştür. 2012 ve 2013 verileri incelendiğinde ise akrilik elyaf üretiminin yine 2 milyon tonun altında kaldığı görülmektedir. Akrilik elyaf üretimi, polipropilenin ekonomik uygunluğu ve akrilonitrilin dönüştürülme maliyetlerinin yüksekliği sebebiyle geçmiş yıllardaki üretim kapasitelerine maalesef günümüzde ulaşamamaktadır (Qin, 2014).



Şekil 1.3. Dünya Akrilik Lif Üretimi (Qin, 2014).

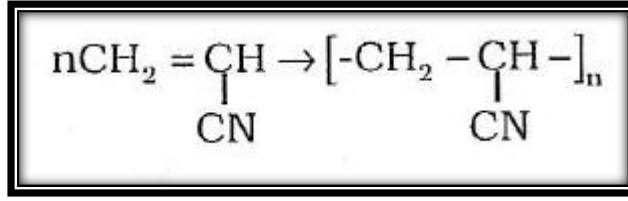
Türkiye’de akrilik lifi yalnızca Aksa Akrilik Kimya Sanayii A.Ş. fabrikalarında üretilmektedir. AKSA, Türkiye Tekstil Endüstrisi’ne gerekli hammaddeyi üretmek amacıyla 1968 yılında Yalova’da kurulmuş ve 1971 yılında 5000 ton/yıl kapasite ile üretime başlamıştır. Böylelikle akrilik lifi Türkiye’de ilk defa AKSA tarafından üretilmeye başlanmıştır. Halen dünyanın lider akrilik lifi üretim tesislerinden biri olma başarısını gösteren AKSA, 2015 yılı itibari ile 315.000 ton/yıl üretim kapasitesi ile akrilik lifi üretimini sürdürmektedir.

2. AKRİLİK LİFİ

2.1. Akrilik Liflerinin Yapısı

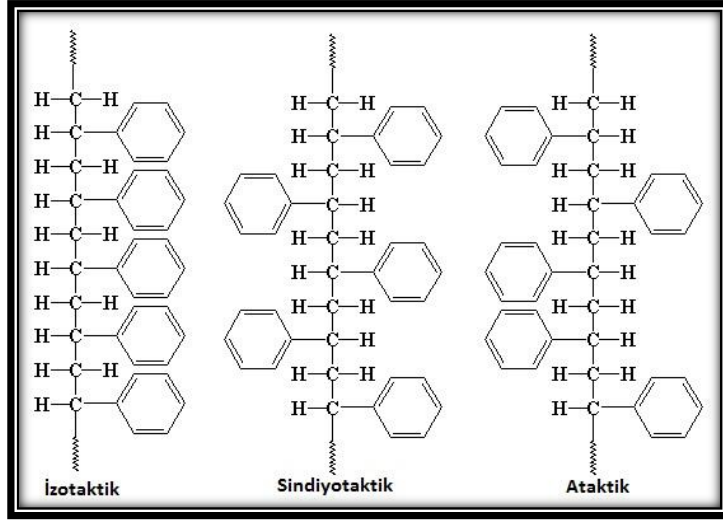
Akrilik lifi, akrilonitril monomerinin uygun insiyatörler kullanılarak radikal zincir polimerizasyonu sonucu elde edilen poliakrilonitril polimerinden üretilen bir liftir (Bozdoğan, 1995; Seventekin, 2001). Akrilonitril; doymamış bir karboksilik asit olan akrilik asidin nitrilidir. Akrilonitril, petrol destilasyon ürünlerinden kolay ve ucuz yöntemlerle elde edilebilmektedir. Sıvı haldeki akrilonitril, çeşitli katalizörler kullanılarak polimerize edilmektedir.

Şekil 2.1.' de Poliakrilonitrilin kimyasal yapısı verilmektedir.



Şekil 2.1. Akrilonitril polimerizasyonu ve poliakrilonitril eldesi.

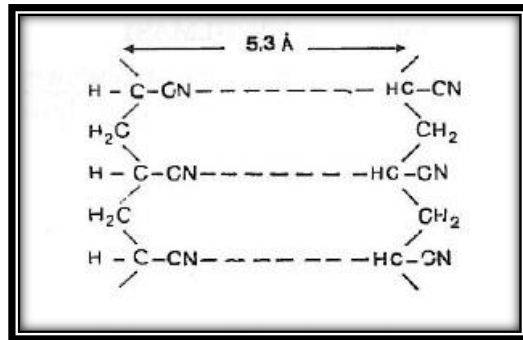
Polimerlerin zincir konfigürasyonlarında bir düzenlilik varsa bu polimerlere taktik polimerler, düzenlilik yoksa ataktik polimerler denmektedir. Taktik polimerler izotaktik ve sindiyotaktik diye ikiye ayrılmaktadırlar. Eğer tekrarlanan birim zig- zag olarak uzatılmış şekilde ise, bütün radikal gruplar zincirin aynı tarafında iseler izotaktik, birbirlerini takip eden birimlerde ters tarafta iseler sindiyotatik denmektedir (Bozdoğan, 1995).



Şekil 2.2. Polimer Zincir Taktisitesi.

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

Poliakrilonitrilin yüksek olan ortalama polimerizasyon derecesi iyi nitelikte lif elde edilmesini sağlamaktadır. Poliakrilonitrilin kimyasal yapısında zincirler arasında kuvvetli hidrojen köprülerinin bulunması birçok çözücüde çözünmesine ve elde edilen akrilik lifin belirli bir sıcaklıkta erimesine engel olmaktadır (Bozdoğan, 1995).



Şekil 2.3. Poliakrilonitrilin Zincir Konfigürasyonu (Bozdoğan, 1995).

İlk elde edilen poliakrilonitril filamentleri %100 saf polimerden oluşmaktaydı. Ancak %100 akrilonitril ünitelerinden meydana gelen polimerlerden üretilen lifler, özellikle zayıf boya alma eğilimi, uzun süreli periyotlarda ışık ve ısıya tutulduklarında rengini değiştirmeleri ve nem çekme gibi özelliklerinin olumsuz olması nedeniyle tekstil alanında ticari olarak başarılı olamamıştır (Bozdoğan, ve Tiyek, 2003). Bu sebeple, çoğu ticari akrilik lifleri, hem liflerin özelliklerindeki bu zayıflıkları gidermek, hem de polimerin işlenebilirliğini artırmak için %5 ile %15 dolaylarında komonomer içermektedir (Bozdoğan vd., 2004). Eğer lifin yapısındaki komonomer miktan %15'den fazla olursa bu liflere "Modakril" adı verilmektedir.

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 2.1). Üçüncü kategoriye oluşturan halojen içeren komonomerler ise genellikle modakrilik lif üretiminde kullanılmaktadır (Capone, 1995; Frushor ve Knorr, 1985).

Çizelge 2.1. Akrilik Lif Üretiminde Kullanılan Bazı Komonomerler ve Bunların Polimer İçerisinde 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 sülfenil metalil
		Eter
		İtakonik asit

2.2. Akrilik Lif Üretimi

Akrilik lif üretiminde kullanılan poliakrilonitril (PAN) polimerleri akrilonitril monomerlerinin radikal zincir polimerizasyonu ile elde edilmektedir (BISFA, 2000). Poliakrilonitril polimerleri eriyikten lif çekimi için kullanılan yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında erimeyip kimyasal yapısında değişiklikler meydana geldiği için eriyikten lif çekimi yöntemine

uygun değildir. Dolayısı ile PAN polimerlerinden eriyikten lif çekimi yöntemiyle lif üretmek mümkün olmamaktadır (Bozdoğan, 1995; Seventekin, 2003; Bozdoğan vd., 2004).

PAN liflerinin üretimi ilk aşamada Akrilonitril (ACN) polimerleri ile Vinil asetat (VA) komonomerlerinin polimerizasyonunu içermektedir. Bu aşamada kullanılan komonomer nihai lifin özelliklerini önemli derecede etkilemektedir. Polimerin yapısına katılan komonomerler lifin kristalinitesini düşürmesi ve amorf yapıyı arttırması sebebiyle lifin mukavemetinde de düşüşe neden olmaktadır. Fakat komonomer kullanımı akrilik lifinin çekilebilirliğinin ve boyanabilirliğinin arttırılması açısından önemli bir göreve sahiptir (Han vd., 2010).

PAN polimeri termoset bir yapıya sahip olduğu için ısıtıldığında, erime noktasına ulaşmadan önce yapısında bozulmalar meydana gelmektedir. Bu sebeple PAN polimerleri ile eriyikten lif çekmek mümkün olmadığından uygun bir çözügen içerisinde çözülerek dop hazırlanmakta ve hazırlanan dop ile koagülasyon banyosu içerisindeki düzelerden lif çekilmektedir.

PAN polimeri bilinen birçok çözücünde çözünebilmektedir. Çözücü olarak en çok Dimetilformamid (DMF) ve Dimetilasetamid (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 hem de üretilen liflerin özellikleri açısından oldukça önemlidir (Frushor ve Knorr, 1985; Capone, 1995; Wade ve Knorr, 1995).

PAN polimerlerinden hem yaş, hem de kuru lif çekim yöntemiyle lif üretilmekle birlikte, üretimin yaklaşık %85'i yaş lif çekimi, %15'i kuru lif çekimi yöntemiyle gerçekleştirilmektedir. Hazırlanan polimer çözeltisinden lif çekimi için, üzerinde çok ince delikler olan düze sistemleri

kullanılmaktadır. Bu delikler düze üzerinde gruplar halinde yer almaktadır. Bu sayede düzelerden çekilen filamentlerin arasına koagülatın daha iyi nüfuz etmesi sağlanmaktadır (Capone, 1995).

Bu aşamada lif çöktürme banyosunun sıcaklığının çok iyi seçilmesi gerekmektedir. Hızlı bir koagülasyon, liflerin yüzeyinde hemen katılaşan bir tabakanın oluşmasına yol açmakta, bu da iç kısımların koagülasyonunu zorlaştırmaktadır. Banyo koşullarının optimal olmaması sonucu, düzgünsüz, iç-dış farkı fazla, kabarcıklı görünüşlü veya sütümsü beyaz renkte lifler elde edilmektedir. Bunların uygun bir lif yapısı kazanması da sağlanamadığından, bu lifler koagülasyondan sonra yapılan gerdirme, kıvrıcıklaştırma ve kesme gibi işlemler sırasında da zorluklar çıkartmaktadırlar (Seventekin, 2011).

Kuru çekim yönteminde düze sistemi, içerisinden 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 sağlanmakta böylece 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 yaklaşık %50'lik çözeltisi kullanılmaktadır. Polimer çözeltisi düze sisteminden koagülasyon banyosu içerisine çok ince ışınlar halinde çekilmektedir. Burada lifler katılaşarak bir jel lifi haline gelmektedir (Capone, 1995; Seventekin, 2011).

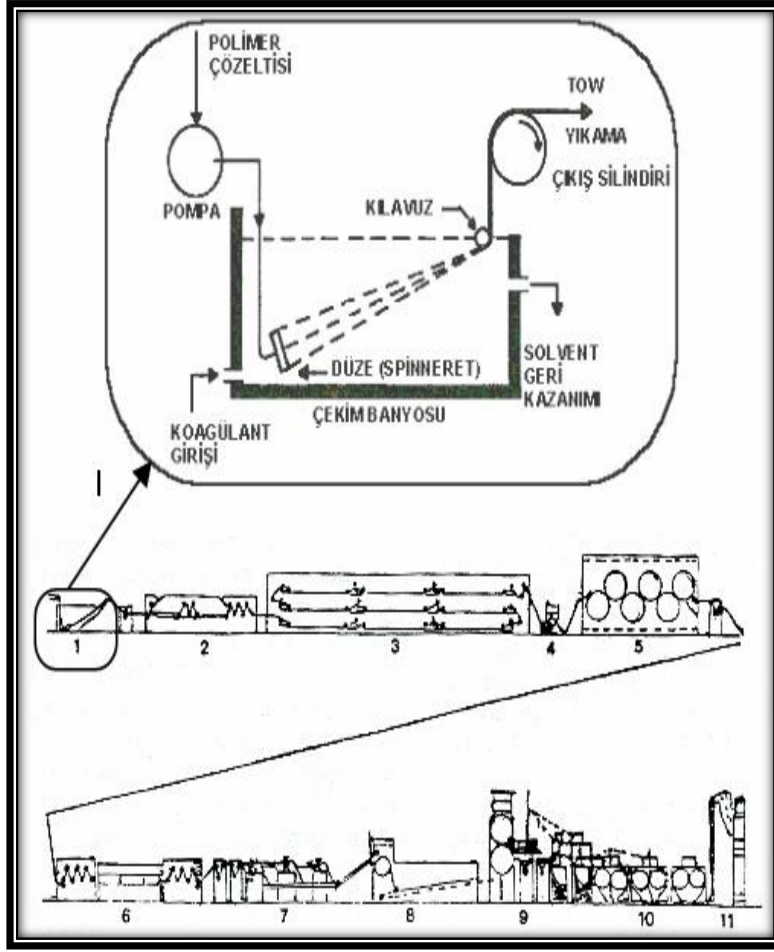
Hem kuru, hem de yaş lif çekiminden sonra akrilik liflerinin gördüğü işlemler esas olarak aynıdır. Bu işlemler yıkama, gerdirme, preparasyon, kurutma, kıvrıcıklaştırma, tavlama işlemleridir. Ancak, bu işlemlerin sıraları veya uygulanma şartları bir miktar farklılık göstermekte ve liflerin fiziksel özellikleri üzerine etkisi olmaktadır (Frushour ve Knorr, 1985; Bach ve Knorr, 1990; Capone, 1995).

Yaş çekim yöntemiyle akrilik lif üretiminde lif yapısının ve liflerin fiziksel özelliklerinin amaca uygun olması isteniyorsa özellikle koagülasyon banyo sıcaklığının, koagülasyon banyosu içerisindeki çözgen konsantrasyonunun ve koagülasyon süresinin çok iyi kontrol edilmesi ve birbirleriyle optimum olarak ayarlanması gerekmektedir. Aksi takdirde istenilen lif yapı ve özelliklerinin elde edilmesi mümkün olmayacaktır (Frushour ve Knorr, 1985; Bach ve Knorr, 1990; Capone, 1995).

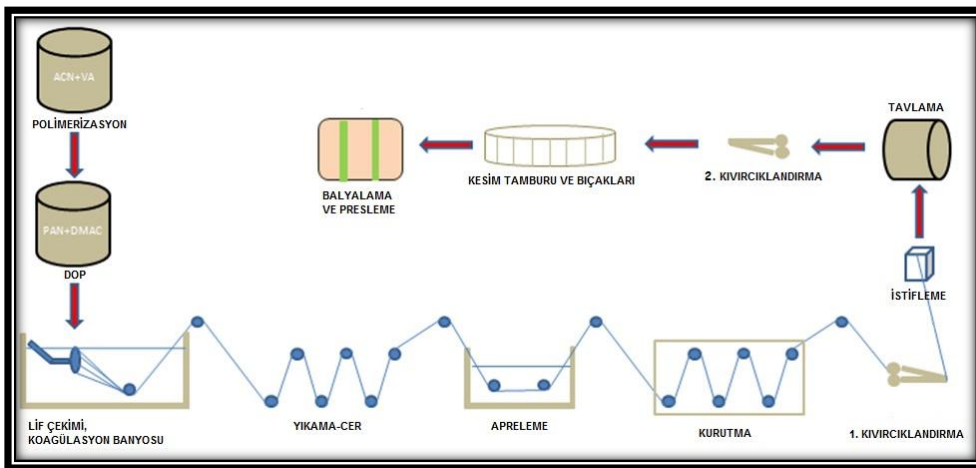
2.2.1. Akrilik lifi üretim prosesi aşamaları

Tüm sentetik liflerin genel bir özelliği vardır, bu da üretimlerinin ilk fazında, bir dizi kimyasal proses aşamaları ile uzun zincir molekülleri oluşturmalarıdır. Her bir uzun zincir molekülü, bir sıra üzerinde birlikte bağlanmış çok sayıda ayrı molekülden oluşmaktadır. Hammaddeye bağlı olarak, bu tip zincir onlarca, yüzlerce ve hatta binlerce molekülden oluşabilmektedir. Ortaya çıkan maddeye de polimer denmektedir. Polimer üretim prosesi, yoğunluk, nem çekme yeteneği, erime noktası, boyama ve yanma sıcaklığıyla ilgili davranışlar gibi çeşitli temel özellikleri belirleyen faktördür. Tekstil hammaddesinin özelliğini ayarlamak için katkı maddeleri de polimere ilave edilebilir (Weide, 2014).

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 büyük önem taşımaktadır (Weide, 2014).



Şekil 2.4. PAN Lif Üretim Tesisinin Şematik Görünümü (Capone, 1995; Seventekin, 2011). 1-Lif çekimi, 2-Yaş gerdirme, 3-Yıkama, 4- Preparasyon, 5- Kurutma, 6-Ard gerdirme, 7- Kıvrıcıklaştırma , 8- Buharlama, 9- Soğutma, 10- Kesme, 11- Balyalama



Şekil 2.5. Tez projesi kapsamında kullanılan poliakrilonitril lifi üretim hattı şeması

2.2.1.1. Koagülasyon banyosu

Koagülasyon, düzelerden fişkırtılan polimer çözeltisinin içerisinde çözücü maddenin büyük oranda uzaklaştırılarak bir jel lifi haline dönüştürülmesi işlemidir. 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 aynısı yani Dimetilformamid (DMF) veya Dimetilasetamid (DMAc) kullanılmaktadır. Nonsolvent olarak ise su tercih edilmektedir (Frushour ve Knorr, 1985; Capone, 1995).

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 (Frushour ve Knorr, 1985; Bach ve Knorr, 1990; Capone, 1995).

Poliakrilonitril lif çekimi çözeltiden lif çekimi şeklinde iki şekilde yapılmaktadır.

a) Kuru lif çekimi: Kuru lif çekiminde, polimer öncelikle, bir çözgüde çözülür ve çekim kanalında sıcak hava yardımıyla buharlaştırılarak çözgüden arındırılan polimer katılaşmış formda filamentler haline dönüştürülmektedir (Weide, 2014).

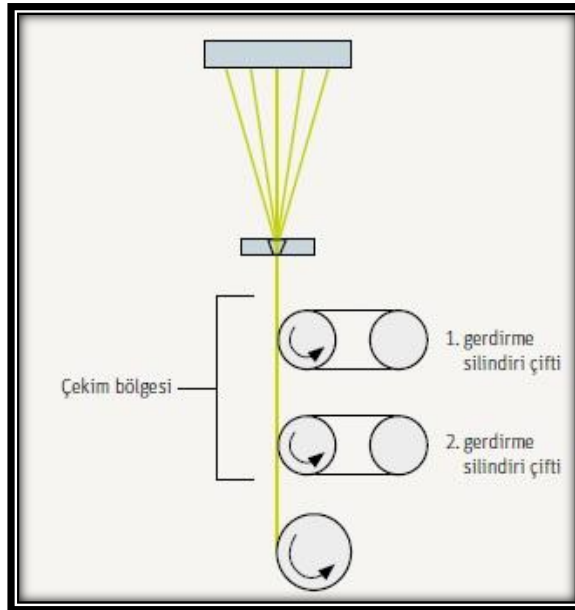
b) Yaş lif çekimi: Bu proseste polimer, bir çözelti şeklinde elde edilmektedir. Ancak, kuru çekimde kullanılan buharlaştırma adımı yerine çözgenin uzaklaştırılması ile filamentler güçlendirilmektedir. Çözgen, basit bir

yıkamayla da çekim banyosunda polimer çözeltisi ile kimyasal bir reaksiyon ve çöktürme yardımıyla uzaklaştırılabilmektedir (Weide, 2014).

2.2.1.2. Yıkama işlemi

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 sağlaması 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 maddeler olmaktadır (Frushour ve Knorr, 1985; Capone, 1995).

2.2.1.3. Gerdirme işlemi



Şekil 2.6. Gerdirme İşlemi (Weide., 2014).

Yıkama işleminin ardından uygulanan gerdirme işlemi ile makromoleküllerin oryantasyonu sağlanmaktadır.

Çekilen liflerin sertleştirilmesinden sonra, zincir molekülleri az ya da çok oryante olmaktadır. Tam olarak gerilme - uzama özelliğinin kazandırılması için, gerdirme prosesi ile bu zincir molekülleri paralelleştirilmeli ve uzunlamasına yönde düzgünleştirilmelidir. Bu proseste iki veya daha fazla gerdirme silindiri kullanılarak, orijinal boyunun birkaç katı uzatılmaktadır (Weide, 2014).

Gerdirme işlemi lif yapısını değiştirerek lif özelliklerini iyileştirdiği için büyük önem taşımaktadır. Filament sıcaklığı, sıcak su kullanılarak 65 – 70°C civarında olan camsı geçiş sıcaklığının üzerine çıkarılmakta ve farklı hızlarda dönen silindirler arasında genellikle 3 ile 12 kat gerdirme yapılmaktadır. Bu gerdirme prosesinde, liflerin çekim banyosunda oluşan fibriler yapısının oryantasyonu artmakta ve bu sayede lif mukavemeti de artırılmaktadır. Gerdirme işleminin ardından lif kabloları apreleme ve kurutma prosesine gelmektedir (Tiyek ve Bozdoğan, 2008; Bahrami vd., 2003; Frushour ve Knorr, 1985; Capone, 1995).

2.2.1.4. Preperasyon (Apreleme) işlemi

Preperasyon işleminde amaç, lif üretiminin daha kolay bir hale getirilmesidir. Bunu sağlayabilmek için liflere yumuşaklık, kayganlık ve statik elektriklenmeyi azaltıcı kimyasal maddeler uygulanarak liflerin bir arada kalması amaçlanmaktadır.

Uygulanan kimyasal madde içeriğinde yağlayıcı, yumuşatıcı ve anti statik madde içeren sulu bir çözelti veya emülsiyon halinde olup, lif - lif ve lif - metal sürtünmesi ile statik elektriklenme oluşumunu azaltmayı ve liflerin sürtünme sebebiyle aşırı ısınmasını önlemeyi amaçlamaktadır. (Seventekin, 2011; Tiyeek ve Bozdoğan, 2008; Frushour ve Knorr, 1985; Capone, 1995).

2.2.1.5. Kurutma işlemi

Gerdirme ve kıvrıcıklandırma sırasında filament kablosunun ısıtılması sıcak su veya sıcak buharla gerçekleştirilmektedir. Preperasyon maddesi de genellikle sulu bir çözelti halinde uygulanmaktadır. Bu işlemler sebebiyle lifler üzerinde bulunan suyun uzaklaştırılması için lif kabloları delikli kurutucu bantlara veya tamburlu kurutucularla sevk edilerek üzerlerinde bulunan sudan arındırılmaktadırlar (Weide, 2014).

Kurutma işlemi, liflerin ısıtılmış bir bölgeden veya sıcak kurutma silindirleri üzerinden geçirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. 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. Kıvrıcıklaştırma ve tavlama işleminde de bir miktar çökme meydana gelmektedir (Tiyek ve Bozdoğan, 2008; Frushour ve Knorr, 1985; Capone, 1995).

2.2.1.6. Kıvrıcıklaştırma işlemi

Koagülasyon banyosundan çıkan lifler yıkama, gerdirme, apreleme ve kurutma işlemlerinden geçtikten sonra kıvrıcıklandırma prosesine gelmektedirler. Kıvrıcıklandırma aşamasında amaç liflere kıvrım kazandırarak onlara nihai kullanımda gerekli hacimliliği verebilmek ve iplik üretim aşamalarında kesikli liflere gerekli lif-lif tutuculuğunu sağlayabilmektir. Bununla beraber liflere daha iyi bir karışım özelliği sağlamak ve bitmiş ürüne belirli bir tuşe kazandırmak da kıvrıcıklandırma prosesinin hedefleri arasındadır. İşlem çoğunlukla, filament ışınlarının düzensiz, iki boyutlu, zig zag kıvrım aldığı bir sıkıştırma odasında gerçekleştirilmektedir (Weide, 2014).

Kıvrıcıklandırma işleminden çıkan lifler tavlama (fiksaj) aşamasına geçmektedirler.

2.2.1.7. Fiksaj ve tavlama işlemi

İstenilen son boyutsal çekim özelliğinin kazandırılması için ısıtıl işlem (buhar veya sıcak hava) uygulanmaktadır. Fiksaj, kıvrımlılık (ondülasyon) kazandırılmadan önce veya sonra yapılabilmekte ve bu şekilde kıvrım stabilitesi etkilenebilmektedir.

Fiksaj aşamasında amaç liflerde, lif çekimi, germe ve yapılmışsa kıvrıcıklaştırma sırasında oluşan iç gerilimleri, kontrollü termik veya hidrotermik etki yardımıyla azaltmaya dayanmaktadır (Seventekin, 2011).

Tavlama işlemi yüksek sıcaklık ve basınç altındaki otoklavlarda gerçekleştirilmektedir. Üretim hattının gerdirme aşamasında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) üzerindeki bir sıcaklıkta makromoleküller arasındaki bağlar titreşime girmekte ve kopmaktadırlar. Gerdirme işlemi ile de daha iyi bir oryantasyonda tekrar bir araya gelmektedirler. Fakat bu şartlarda henüz kopmamış bağlar mevcuttur ve ilerleyen aşamalarda (örn. boyama) bu kopmayan bağlar sebebiyle elyaf su ve sıcaklıkla karşılaştığı zaman çekmektedir. Tavlama işleminde elyaf yüksek sıcaklık ve basınç altında üç defa yaklaşık olarak 140°C'ye kadar ısıtılarak soğutulmaktadır. Bu sayede kopmamış bağlar kontrollü bir ortamda koparılmış ve elyafın iç gerilimleri azaltılmış olmaktadır.

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 kırılgenlik ve istenmeyen bir parlaklık farkı meydana gelmektedir (Tiyek ve Bozdoğan, 2008; Frushour ve Knorr, 1985; Capone, 1995).

2.2.1.8. İkinci kıvrıcıklandırma işlemi

Tavlama işlemi, kıvrıcıklandırma prosesinden çıkan akrilik tovarın delikli kutulara yığılarak otoklavlara sokulması ile gerçekleştirilmektedir. Yığılma sebebi ile otoklavdan çıkan akrilik tovar üzerinde birbirine yapışmış lif öbekleri ortaya çıkmaktadır. Üzerinde yapışkanlı lif öbekleri bulunan akrilik elyafın da iplik üretim hattında tarak makinesinden geçmesi mümkün olmamaktadır. Bu sebeple üzerinde yapışkanlı lif öbekleri bulunan akrilik tovarlar tekrar kıvrıcıklandırma ünitesine gönderilerek burada önce buharlama işlemi ile üzerlerindeki yapışkanlıktan arındırılmaktadırlar. Fakat buharlama işlemi sırasında elyaf aynı zamanda bütün kıvrıcığını da kaybetmektedir. Bu sebeple ikinci bir kıvrıcıklandırma işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Buharlama işleminin hemen ardından elyaf tekrar kıvrıcıklandırma kutusuna girerek nihai kıvrıcıklı yapısına kavuşmaktadır.

2.2.1.9. Kesme ve balyalama işlemi

Akrilik liflerinin üretim basamaklarında yer alan her bir üretim parametresi nihai elyafın kıvrıcık performansını etkileyebilecek potansiyele sahiptir. Bu tez projesi kapsamında ise sadece kıvrıcıklandırma aşamasına ait üretim parametrelerinde, kıvrıcıklandırma hattı üzerindeki makine yerleşimlerinde ve proses tekniklerinde yapılan değişiklikler ile akrilik lifinin kıvrıcık performansında ve kalıcılığında meydana gelen değişimler incelenmekte ve filament lif kablosu, belirli bir gerginlik altında tutulurken bir kesim cihazına beslenmektedir. Kesilen lif demetleri balya presine iletilerek paketlenmektedirler. Filament lif kabloları, 0,5 ile 1 m³ arasında bir hacme sahip 200 ile 400 kg arasında lif demeti içerecek şekilde kutuya benzer preslerde balyalar halinde sıkıştırılmaktadırlar. Ekonomik nedenlerle eğilim daha ağır balyalar oluşturulması yönündedir. Burada limitleri belirleyen taşıma ve depolamada yer ve otomatik balya açıcının çalışabileceği maksimum yüksekliktir (Weide, 2014).

Kıvrıklandırma kutusundan çıkıp kesim tamburlarında kesikli elyafa dönüştürülen lifler, ardından da iplikhanede bulunan tarak makinelerine yönlendirilmektedir.

3. FİLAMENT İPLİK VE KESİKLİ ELYAF KIVIRCIKLANDIRMA YÖNTEMLERİ

Kıvrıcıklandırma, iplik veya lifte dalga ve kıvrımının birbirine geçmesi ya da ondülasyonu olarak tanımlanır. Bununla beraber mekanik ya da kimyasal olarak ipliğin uzaması indüklenir (Brown, 1955). İplik kıvrıcıklandırılması, esnek olmayan ipliğin lineerliğinden sapma derecesi olarak da düşünülebilmektedir (Alexander vd., 1975).

Sıkı ve paralel bir biçimde düzenlenmiş kesiksiz sentetik filamentlerin doğal lif görünüm ve tutumuna benzetilebilmesi için çeşitli kimyasal, mekanik veya ısıt işlemlerin uygulanması ile daha açık ve hacimli bir yapıya dönüştürülmesi işlemine de tekstüre denmektedir.

Tekstilde iplik kıvrıcıklandırılması ipliğin dalgalandırılması veya biçimsel olarak değiştirilmesidir. Aynı zamanda düzleştirilmiş iplikle üretimdeki ipliğin uzunluk farklılıkları olarak da tanımlanabilmektedir (Kurz., 2000). Filament iplik kıvrıcıklandırması işlemi yığın tekstüre işlemidir ve direkt olarak kıvrıcıklandırılmış iplik üretilmektedir (Kurz, 2000).

İpliklerdeki kıvrıcıklandırma, birim uzunluk başına düşen dalga veya kıvrım olarak tanımlanan dalgalı yapıdadır. Farklı bir biçimde tanımlanacak olursa kıvrıcık, nihai iplikte uzatılmış ipliğin arasındaki uzunluk farkıdır (Kurz, 2000).

Tekstil liflerinin büyük çoğunluğunun tüketiciler tarafından arzu edilen hacimsel özellikleri kötüdür. Sentetik filamentlerin de neredeyse tamamı düzgün, parlak, nem çekmeyen, ipek gibi paralel liflerden oluşmuş soğuk bir yapıya sahiptir. Bu nedenle sentetik liflerin karakter ve hacim özelliklerini değiştirmek için kullanılan tekniklere “tekstüre” işlemi adı verilmektedir (Demir, 2006).

Tekstüre işlemleri ilk olarak Smith and Sons adlı Amerikalı bir halı firması tarafından kalitesiz Güney Amerika yünlerinin kıvrımlandırılması ve halı üretiminde kullanılması ile gerçekleştirilmiştir.

Doğal olmayan yani suni liflere uygulanan ilk tekstüre işlemi 1930 yılında Heberlain firmasının selülozik lifleri yüksek kıvrımlı hale getirmek için uyguladığı yöntemdir. Tekniğe göre bükümsüz rejenere selülozik filamentlere aşırı büküm verilmekte ve normalden 4 kat daha hızlı olarak üretim yapılmaktadır. Ardından yüksek sıcaklıkta buharla muamele edilmekte ve son olarak verilen büküm açılmaktadır. Böylece lifler bir kıvrımlılık kazanmaktadır. Rejenere selüloz lifleri maliyetli ve karmaşık işlemlerden geçmesine karşın, nem çekme kabiliyetleri yüksek olduğundan sahip oldukları kıvrımları çok çabuk bırakmaktadırlar (Atkinson, 2003).

1950 ve 60'larda gelişim, alışılmış yöntemlerle ipliği işlemek üzere sentetik filamentleri parçalar halinde kesmeye gerek kalmaksızın, kumaşta arzu edilen özellikleri elde etme üzerinde yoğunlaşmıştır (Atkinson, 2003). Gelişmeler filament boyunca ince bükümler uygulanması suretiyle sentetik kesiksiz filament ipliğe arzu edilen kararlılığı, çekme özelliklerini, elastikiyeti ve hacmi veren tekstüre işlemlerine olanak sağlamıştır. Erken gelişim evrelerinde kuru çekim esasına göre, kesiksiz asetat filamentlere bazı tekstüre işlemleri uygulanmaktaydı. Asıl tekstüre prosesi, ısıtıldıktan sonra yumuşayan ve soğuduktan sonra sert olan ipliklerin termoplastik avantajını kullanmış ve bunların sonucunda ortaya çıkmıştır. Günümüzde tekstüre işlemi ağırlıklı olarak termoplastik karakterdeki poliester, poliamid, polipropilen vb. filamentlere uygulanmaktadır. Bunun dışında istenirse diğer kesiksiz filamentlere uygulanabilecek bir işlemdir. Burada önemli olan filament cinsine göre tekstüre işlemi sonrasında elde edile etkinin farklı olacağının bilinmesidir (Atkinson, 2003).

Günümüzde Heberlain metodu yeni tekstüre metodlarının gelişmesi ile birlikte kullanımdan kalkmıştır. Bu nedenle tekstüre işleminin en fazla uygulandığı lifler poliester ve poliamid lifleridir.

Tekstüre işlemi sayesinde sentetik filamentlerden üretilen tekstil ürünlerinin hacimlilik, esneklik, elastikiyet, mukavemet, hava geçirgenliği, örtücülük ısı ve nem alma yetenekleri, tekstüre edilmemiş liflerden üretilen ürünlere göre daha iyi bulunmaktadır (Babaarslan, 2005).

Tekstüre edilen iplikler multifilament ipliklerdir. İnce filamentlerden meydana gelen tekstüre ipliklerin tutumu daha yumuşaktır. Kalın filamentlerden meydana gelen tekstüre ipliklerin tutumu ise daha serttir (Engelhardt, 2009).

Tekstüre işlemlerinde 3 temel basamak bulunmaktadır. Bu işlem basamakları,

1. Filamentlerin ısıtılması,
2. Tekstüre özelliğinin verilmesi,
3. Verilen özelliğin fıkse edilmesi, şeklinde sıralanmaktadır.

Yukarıda bahsedilen üç temel basamağa ilaveten tekstüre etme işlemi filamentlere farklı metotlar ile uygulanabilmektedir. Bu metotlar, büküm metodu ile kıvrım verme, yağma kutusu ile kıvrım verme, dişli mekanizması ile tekstüre etme, örme sökme yöntemi ile tekstüre işlemi, hava jetli tekstüre işlemi, vb. şeklinde sıralanabilmektedir (Babaarslan, 2005).

Tekstüre edilmiş iplikler 3 grupta incelenebilmektedir:

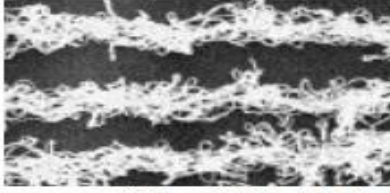
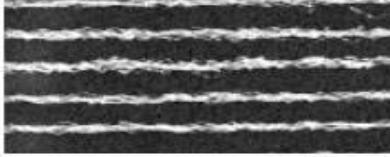
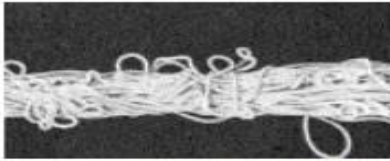
Elastik tekstüre iplikler: Yüksek uzama ve iyi geri toparlanma özelliklerine sahiptir. Her bir filament iki boyutlu, zigzag veya üç boyutlu helisel ve bükümlü bir forma sahiptir. Elastik tekstüre iplikler düşük yükler altında kolaylıkla açılabilir. Özellikle zigzag ve helisel formlar yük kalktığında toparlanarak orijinal dalgali şeklini alabilmektedir. Elastik ipliklerde uzama ve toparlanma önemli olduğu için vücudu saran giysilerde kullanılmaktadır. Örneğin, spor kıyafetleri, mayo, iç çamaşırı, varis çorapları, çorap, elbiselik kumaşlarda ve ev tekstilinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Elastik iplikler termomekanik tekstüre yöntemi ile üretilmektedir (Özkan S, 2008).

Kesikli liflerden eğrilmiş ipliklere benzeyen tekstüre iplikler:

İplikleri oluşturan filamentler birbirleri üzerine dolanıp, havanın içine girebileceği boşluklar bırakarak sıkı bir iplik yapısı oluşturmaktadırlar. Bu nedenle de üretim esnasında ve kullanımda oluşabilecek yüklerde uzama göstermemektedirler. Kesikli liflerden eğrilmiş ipliklere benzeyen tekstüre iplikler, hava jetli tekstüre yöntemi ile üretilabilir ve tekstilin tüm alanlarında kullanılabilir (Özkan, 2008).

Hacimli iplikler: Hacimli iplik üretiminde dişli çark, yığma metodu, örme sökme, hava tekstüresi yöntemi kullanılmaktadır. Diğer ipliklere göre daha yüksek hacimlilik özelliğine sahiptirler. Hafif olmakla birlikte, kıvrımlı elyafın aralarında hava boşluğu bulunduğundan ısı yalıtım özellikleri de iyidir ve sıcak tutarlar. Yüksek hacimli ipliklerin su alma yeteneği de oldukça yüksektir. Fakat hacimli yapıları, kumaş yüzeyinde lif toparlarının oluşmasına ve boncuklanmaya neden olabilmektedir. Bununla birlikte hacimleştirme işlemi elyafın parlaklık ve mukavemetinin de azalmasına neden olabilmektedir. Hacimlilikleri sebebiyle örtücülük özellikleri oldukça iyi olmakta ve ısı konfor özelliği aranan dokuma kumaşların yapımında ve halı üretiminde kullanılabilirler (Özkan, 2008).

Tipik iplik görünüşü	İplik karakteristikleri	Son kullanım alanları
 Yalancı büküm tekstüre iplik	Hacimlilik Esneklik	Bayan çorabı, Örme dış giyim, Yüzme giysisi, Kayak giysileri, Eldivenler, Cerrahi bandajlar
 BCF ipliği	Hacimlilik Azaltılmış esneklik	Örme dış giyim
 Örme-sökme iplik	Hacimlilik Az esneklik Rezilyans	Hahılar
 Hava-jetli tekstüre iplik.	Parlak, krep, buruşuk veya bukle görünüm, az esneklik	Örme dış giyim
	Yüksek esneklik yaratılmadan tekstüre edilir. Arttırılmış kumaş örtücülük, düzenlilik ve biraz da dolgun tutum, yüksek mukavemet. Çok ince lifler kullanılarak şapeli iplikteki gibi tutum elde edilebilir.	Hafif dokuma kumaşlar, Erkek giysileri, Kayak giysileri, Araba döşemeleri Valizler, Dikiş iplikleri.

Şekil 3.1. Tekstüre İplik Modelleri (Demir, 2006).

3.1. Filament İplik Kıvrıcıklandırma Yöntemleri

Tekstüre teknikleri dört ana başlık altında incelenebilir:

1. Termo mekanik yöntemler,
2. Çekimli tekstüre,
3. Kimyasal termik yöntem,
4. Mekanik yöntem (Hawthorne, 1964).

3.1.1. Termomekanik yöntem

Sentetik iplikler üretimlerinin ardından henüz kullanıma hazır olamamaktadır. Filament ipliklere istenen özellikler çekim işlemi ile makro moleküllerin lif eksenine paralel hâle getirilmesi ile verilmektedir. Filament ipliğe ısı işlem uygulanarak deforme olması, daha sonra soğutma işlemi uygulanarak ipliğin aldığı formun kalıcı olması sağlanmaktadır. Sıcaklığın etkisi ile moleküler yerleşimleri değiştirilebilen filamentlere termoplastik adı verilmektedir. Filament ipliklerin sahip olduğu bu özellik, termomekanik tekstüre tekniğinin de temelini oluşturmaktadır. Termomekanik tekstüre tekniğinin işlem basamakları şu şekildedir:



Termomekanik yöntem, ilk olarak asetat ve viskon gibi suni liflerden üretilen ipliklere uygulanmıştır. Fakat liflerin sıcaklığın etkisi ile zarar görmesi ve yapılarında bozulmalar olması nedeni ile metot çok fazla kullanılamamıştır. 1930'lu yılların başından itibaren sentetik iplik üretimi yanında birçok termomekanik tekstüre tekniği geliştirilmiştir (Demir, 2006).

Bu yöntemler:

- a. Torsiyon (yalancı büküm) tekstüre
- b. Hava jetli tekstüre
- c. Bıçaklı tekstüre
- d. Sıkıştırılmalı tekstüre

e. Örme sökme tekstüre

f. Dişli çarklı tekstüre.

3.1.1.1. Torsiyon (Yalancı Büküm) tekstüre

Günümüzde en çok kullanılan yöntemlerin başında yalancı büküm tekstüre yöntemi gelmektedir. Bu metotta çok yüksek devirle dönen yalancı büküm iğleri ile kıvrımlandırma işlemi oldukça ekonomik hâle gelmiştir. Yalancı büküm tekstüre sistemi; büküm verme, ısıtma işlemi, büküm açma ve katlama işlem basamaklarından oluşmaktadır.

Sevk silindirleri yardımı ile sevk edilen bir iplik, dakikada 800.000 devir ile dönen iğden geçmektedir. İğ içi boş, ipliğin hareketine göre dik yönde konumlanan ve çok dayanıklı malzemeden yapılmış bir materyaldir. Hareketsiz hâldeki iplik, iğnin döndürülmesi ile iğnin her iki tarafında da büküm almaktadır. İğnin bir tarafı ‘S’ büküm verirken diğer tarafı ‘Z’ büküm oluşturmaktadır (Engelhardt, 2009).

3.1.1.2. Hava jetli tekstüre

Hava jetli tekstüre metodu, basınçlı hava yardımı ile filament ipliklerin karıştırılarak tekstüre edilmesi esasına dayanmaktadır.

Hava jetli tekstüre metodunda iplikler çekim silindirleri arasına yerleştirilmiş hava jetine gönderilmektedirler. Hava jetinin türbülans bölgesinde basınçlı hava akımının etkisi ile iplikler kıvrımlı hâle gelmekte ve yavaş dönen çekim silindirleri yardımı ile hava jetinden bobin tamburuna sevk edilerek bobinlenmektedirler (Engelhardt, 2009).

3.1.1.3. Bıçaklı tekstüre

Tüylü filament iplik elde etmek için kullanılan yöntemlerden biri de filamentlerin bir bıçağın sırtından geçirilmesi yöntemidir. Bu metotla iplik önce ön ısıtmaya bırakılıp daha sonra soğuk bir bıçak üzerinden geçirilmektedir. Bu sırada ipliğin bıçağa temas eden iç kısmında kalan filamentler sıkışarak kısalmakta, dış kısımda kalan filamentler ise gerilerek uzamaktadır. İplik bıçak üzerinde hareket ettikçe ve ilerledikçe soğumaya devam etmektedir.

Bıçaklı tekstüre tekniğinin yaygınlaşmaya başladığı dönemde yani 1960'ların başlarında, üretilen iplikler en çok dikişsiz bayan çoraplarında kullanılmışlardır. Bıçaklı tekstüre yöntemi ile üretilen çoraplar, geleneksel tekniklerle üretilen çoraplarla karşılaştırıldığında vücuda daha iyi oturmaktadırlar (Wilson ve Kollu, 1987).

Bıçaklı tekstüre iplikleri az da olsa halı ve döşemelik kumaşların yapımında kullanılmaktadır. Bıçaklı tekstüre işleminde iplik ısıtılarak stabilize edildiğinde ipliğin yoğunluğu artırılmış olmaktadır. Böylece iplikler bayan giysileri, golf giysileri ve süveter yapımında kullanılmaktadır. Bıçak yapımında çelik, alüminyum ve silikon karpit gibi malzemeler tercih edilmektedir. Bıçağın yarıçapının 0,0025 ile 0,01 mm arasında ayarlanması ve çok yüksek bir keskinliğe sahip olmaması gerekmektedir. Bıçak doğrudan ısıtılabilirdiği gibi bıçağın kenarına yerleştirilen temaslı bir ısıtıcı ile de ısıtılabilir. Teknik açıdan uygun olması nedeni ile ısıtılmış bıçak tekstüre tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır. İpliğin tipine göre kullanılan ısıtıcıların sıcaklığı ise değişmektedir. Örneğin poliamid için sıcaklık 173°C olmalıdır (Demir, 2006).

Günümüzde bıçaklı tekstüre tekniği üretiminin düşük hızlarda gerçekleşmesi ve iplik içindeki filament sayısının sistem için kısıtlı olmasından dolayı tercih edilmemektedir. En hızlı kabul edilen makinelerde dahi bir dakikada 124 metre üretim yapılabilir.

3.1.1.4. Yığma kutusu ile tekstüre

Yığma kutusu tekstüre metodu ile bir çift besleme silindiri ipliği olarak ipliğin tutulduğu ve deforme edilip buruşuk ve zigzaglı bir görünüm aldığı borunun içine beslemektedir. İplikte oluşan deformasyon, ısıнын etkisi ile fikselenir. Bu şekilde işlem görmüş iplik hem daha hacimli hem de daha yumuşak yapıya sahip olmaktadır. Uzama özellikleri ise yalancı büküm tekstüre tekniği ile üretilen ipliklerin uzama özelliklerine oranla çok düşüktür. Bu yöntemin en önemli özelliği ısıl fikseleme işleminin gerginlik olmadan veya çok düşük gerginlikler altında yapılmasıdır. Yığma kutusu tekstüre metodu, yaygın olarak halı, kilim ve tafting halılarda, kalın numara tekstüre filament ipliklerin üretiminde kullanılmaktadır (Atkinson, 2004)

3.1.1.5. Örme sökme tekstüre

Kıvrım verme işlemi, yuvarlak örgü makinesinin iğneleri aracılığı ile yapılmaktadır. Metodun özü filament ipliklerin örülmesi, fikse edilmesi ve yapının sökülmesine dayanmaktadır. Sökme işlemi sonrasında kıvrımlı bir yapı elde edilmektedir. Kesikli (diskontinü) ve kesiksiz (kontinü) termofiksaj yöntemi olarak iki biçimde uygulanmaktadır (Babacan, 2005).

Kesikli (diskontinü) metot: İşlem öncelikle filament ipliklerin yuvarlak örgü makinesinde örülmeleri ile başlamaktadır. Burada iplikler hortum haline getirilirler. Hortum örgü, çıkırık ile makaraya yumuşakça sarılmakta ve makaraya sarılmış halde iken 100-130°C de doymuş buhar ile 30-60 dakika bekletilmektedir. İşlem sonunda hortum soğutularak açıldığında örgüye ait kıvrımların ipliğin üzerine geçtiği ve sıcaklık etkisi ile sabitlendiği görülmektedir. Bu metotla üretilen tekstüre ipliklere ait özellikler aşağıda verilmektedir:

1. Dalgalı yapıdadırlar.

2. Yumuşak bir tutum sergilemektedirler.
3. Daha iyi boya alma yeteneğine sahiptirler.
4. 10-5000 denye incelik aralığında poliester, poliamid 6 ve polipropilenin tekstüre edilmesinde bu metot uygulanabilmektedir.
5. Döşemelik kumaş, kadın çorabı ve halı ipliği olarak kullanılabilmektedirler.

Sürekli örme sökme metodu: Sürekli örme sökme metodu kesikli metodun aynısıdır. Burada farklı olarak örülmüş olan kumaş rulo hâlinde sarılmadan önce sıcak bir bölgeden (iki kızgın plaka) temas etmeksizin geçirilmekte ve fikse edilmektedir. İpliklere verilecek kıvrımın sabitliği sıcak bölgenin ısı derecesine ve kumaşın sıcak bölgeden geçme zamanına bağlı olmaktadır. Özellikleri kesikli metottaki gibidir. Farklı olarak sürekli örme sökme metodunda işlemlerde kısılma olduğu için maliyetler düşmekte ve bu nedenle daha ekonomik olmaktadır.

3.1.1.6. Dişli çarklar ile tekstüre

Dişli çark metodu, “Crepeset” yöntemi olarak da bilinmektedir. İpliklerin kıvrımlı hâle getirilmesi, ısıtılmış olan dişli çarkların arasından ipliğin geçirilmesi ile gerçekleşmektedir. Bu yöntem genellikle sentetik iplik üretimi sonunda uygulanmaktadır. Burada amaç, üretimin hemen ardından henüz sıcak olan ipliğin soğuk dişliler arasından geçirilmesi ve ipliğin soğutulması ile kıvrımcılandırılmasıdır (Atkinson, 2004).

Dişli çark yöntemi ile elde edilen ipliklerin özellikleri aşağıda verilmektedir:

1. Oldukça düzgün kıvrımlara sahiptirler.

2. Hacimleri fazla değildir.
3. Örtücülükleri iyi değildir.
4. 1000 denyeye kadar olan ipliklerin tekstüre edilmesinde kullanılmaktadır.

3.1.1.7. Çekimli tekstüre

Günümüzde maliyetli olan çekme – bükme işleminin ortadan kaldırılması ve çekim işlemi ile tekstüre işleminin aynı anda gerçekleştirilerek maliyetin de düşürülmesi için çekimli tekstüre yöntemi geliştirilmiştir. Çekimli tekstüre metodu için 2 yöntem bulunmaktadır.

1. Çekim ve tekstürenin ayrı zamanlarda gerçekleşmesi (sequential çekimli tekstüre)
2. Çekim ve tekstürenin aynı zamanda gerçekleşmesi (simultan çekimli tekstüre)

Çekim ve tekstürenin ayrı ayrı olmasına kademeli çekimli tekstüre yöntemi, çekim ve tekstürenin aynı anda olmasına kademesiz çekimli tekstüre yöntemi de denilmektedir (Demir, 2006).

3.1.2. Kimyasal termik yöntem (Bikomponent lifler)

Bikomponent lifler yün lifinin kıvrım özelliğinden yola çıkarak keşfedilmiş liflerdir. Yün lifinin kendiliğinden oluşan kıvrımları lifin farklı içyapısından kaynaklanmaktadır. Bikomponent filament üretimi iki farklı polimerin aynı düze deliğinden geçirilerek tek filament hâline getirilmesi esasına dayanmaktadır.

Bu nedenlerden dolayı bikomponent lifler fiksaj işlemi sırasında farklı kısaltmalar gösterebilmektedir. Yöntemde liflerin üretimi sırasında herhangi bir kıvrım verme işlemi bulunmamaktadır. Kıvrım verme işlemi ısı muamele

ile gerçekleştirilmektedir. İki farklı polimeri değişik düze deliğine besleyerek 3 farklı yöntem ile lif yapısı oluşturulabilmektedir. Bu yöntemler; yan yana, iç içe ve denizde adacıklar yöntemleridir (Demir, 2006).

Günümüzde en çok tercih edilen yöntemlerden biri de yan yana bikomponent filament üretim yöntemidir. İki farklı özellikteki polimerler;

- Farklı rutubet alma özellikleri,
- Farklı çekme özellikleri,
- Kristal yapıları arasındaki farklılıklar,
- Farklı erime sıcaklığı dereceleri ve
- Moleküler ağırlıkları arasındaki farklılıklar nedeni ile ısı işlemlere tabi tutulduklarında her iki polimerde kendiliğinden farklı kıvrımlar meydana gelmektedir.

Bikomponent iplikler;

- Diğer tekstüre yöntemleri ile elde edilen ipliklere göre daha az elastik ve daha iyi form stabilitesine sahiptir.
- Poliamid, poliester, poliakrilonitril lifleri için uygulanabilmektedir.
- 15-1000 denye numara aralığında iplikler üretilmektedir.
- Döşemelik kumaş, çorap, halı imalatında kullanılmaktadırlar (Demir, 1997).

3.1.3. Mekanik yöntem (Hava tekstüresi)

Basınçlı hava yardımı ile sentetik ipliği oluşturan filament ipliklerin karıştırılarak tekstüre edilmesi işlemidir ve ısı etkisi olmadan yüksek basınçta

soğuk havanın püskürtülmesi ile tekstüre iplikler elde edilmektedir. Mekanik yöntemde iplikler çekim silindirlerine sıkışmış durumda hava jetine sevk edilmektedir. Filamentler basınçlı havanın etkisi ile kıvrımlı hâl almakta ve kıvrımlı hâldeki iplikler daha sonra bir çekim silindiri yardımı ile jetten alınarak tamburlara sevk edilip bobinlenmektedir (Babaarslan, 2005).

3.2. Kesikli Elyaf Kıvrıcıklandırma Yöntemleri

Lifin kıvrıcık yapısı, iplik üretim proseslerinde üretim performansı açısından önemli bir etkiye sahiptir. Kıvrıcıklandırma işlemi, kumaş üretiminden önceki ara ürün olan ipliklere karakteristik özellikler kazandırarak kumaş özelliklerini belirlemektedir (Brand ve Becker, 1962; Rogowin, 1982).

Kıvrıcıklı lif yalnızca kullanılabilir son ürünün kalitesini belirlemekle kalmayıp aynı zamanda üretimi sırasında ipliğin performansını da belirlemektedir (Wool, 1962). Kıvrıcıklandırma, özellikle lifin hacimselliği açısından kalite sınıflandırılmasında en önemli etken olarak görülmektedir (Young ve Dunlop, 1955).

Genel olarak kaliteli yün iplikler daha yüksek kıvrıcıklandırma eğilimine sahiptirler (Dusenbury ve Wakelin, 1958).

Düz ve kıvrıcıklandırılmamış sentetik lifler, tarak, tarama, cer, fitil ve iplik makinelerinde üretim akışı için yeterli kohezyona sahip olamamaktadırlar (Miller, 1999).

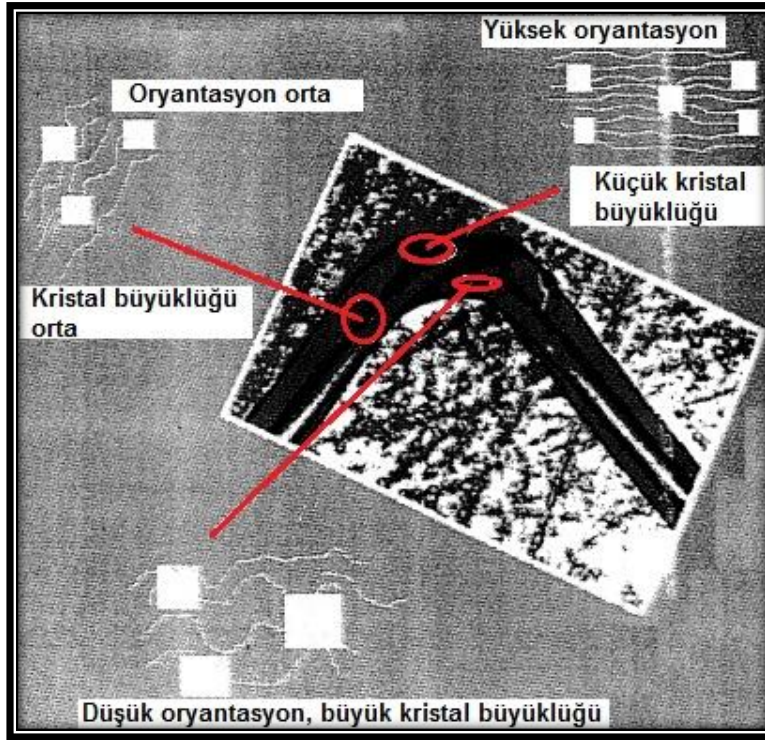
Sentetik liflerin geleneksel tekstil materyali olarak kullanılabilmesi için kıvrıcıklandırma işlemi ile liflere doğal liflerin davranışı ve yünün ondülasyonlu yapısı kazandırılmaktadır (Cliffs, 1980).

Sentetik lifler için kıvrıcıklandırma çeşitli yoğunluk ve şekillerdedir. Kıvrıcıklandırma parametreleri, farklı kıvrıcıklandırma teknikleri ve ayarları ile kontrol edilebilmektedir. Tahmin edilebilirlik açısından en başarılı

kıvrıcıklandırma sonuçları yığma kutusu ile elde edildiği için bu yöntem en çok tercih edilen kıvrıcıklandırma metodu olmaktadır (Stafford, 1977).

3.2.1. Kıvrıcıklandırma morfolojisi

Kıvrıcıklandırılmış liflerde, lif sıcaklıkla fikseldikten sonra kıvrım bölgelerinde yapısal olarak üç belirgin bölge gözlemlenmektedir (Şekil 3.2.). Bunlardan birincisinde kristalin bölgeler yeniden yapılandırılmakta ve bunun için lif içerisindeki kristalitlerin erimesine yetecek derecede olan sıcaklıklara kadar lif ısıtılmaktadır. Bir diğer bölge ise büküm dirseğinin dış kısmında yer almaktadır ve en gergin, en oryante bölümü oluşturmaktadır. Üçüncü bölüm olan büküm iç bölgesi ise en fazla sıkıştırılmış ve en az oryantasyona sahip bölgeyi oluşturmaktadır (Lamb vd., 1975). Sıcaklıkla karşılaşan bu bölgeler farklı gerilim miktarları altında farklı geometrilerde kristalize olmakta ve bu sayede kendi kalıcı geometrik konfigürasyonlarına kavuşmaktadırlar. Böylece camsı geçiş sıcaklığının altındaki hiçbir kuvvet lifin kıvrıcıklı yapısını bozamamaktadır. Eğer bozulma gerçekleşirse, makromolekül kendisinin en stabil olduğu konfigürasyonunu hatırlayacağı için lifin ısıtılmasıyla kıvrıcıklı yapı tekrardan geri kazanılacaktır (Miller, 1999).



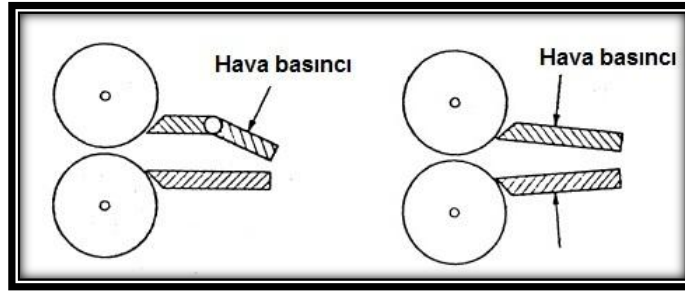
Şekil 3.2. Kıvrımlı lif yapısı ve kıvrım geometrisi (Kurz, 2000).

Çekme kuvveti altında kıvrım açılmasının önüne geçilmesi ve kıvrıcık kalıcılığının sağlanması büyük oranda kıvrıcıklandırma prosesi sırasında uygulanan ısıtma işlemi ayarları ile lifin mikro yapısal gelişiminin sağlanmasına bağlıdır. Kıvrıcıklı lifler ile yapılan birçok deneyde, Young modülünün tepe noktasının üzerindeki kalıcı deformasyon bölgelerinde dahi kıvrımların büyük bir bölümünün hala muhafaza edildikleri görülmüştür. Bunun sebebi olarak ise, morfolojisi değiştirilmiş olan kıvrım noktalarının lif üzerinde yer alan diğer düz bölgelere göre çekme kuvvetlerine karşı daha dirençli olmalarından ileri geldiği ifade edilmiştir (Kurz, 2000).

3.2.2. Kıvrıcıklandırma (Yığma) kutusu

Yığma kutusu ile kıvrıcıklandırma yönteminde, buharlama işleminden (etüvden) geçirilerek ısıtılmış ve yumuşatılmış lifler ikili silindirler arasında sıkıştırılarak kıvrıcıklandırma haznesine 200-500 m/dk hızla beslenmektedirler (McGill, 1984). Yığma kutusunun içerisine yönlendirilen tov burada sıkıştırılır ve hazne içerisinde basınçla zıt yönde kıvrıcıklandırılan lifler termofiksaj ile kıvrıcıklı yapılarına kavuşmaktadırlar (Horio, 1964).

Hazne genellikle 20 mm yüksekliğinde, 50-500 mm genişliğinde ve 100-500 mm uzunluğundadır. “Doctor blades” adı verilen sıyırma bıçakları besleme silindirlerinden geçen filamentleri yığma kutusunun içerisine yönlendirmekte ve burada hazne içerisinde liflere basınç uygulanmaktadır. Yığma kutusu içerisinde liflere basınç iki yöntemle uygulanmaktadır (Şekil 3.3.). Bu yöntemlerden birinde alt sıyırma bıçağı sabitken üst sıyırma bıçağının ucunda hava basıncı ile çalışan hareketli bir parça bulunmaktadır ve lifler üzerine bu parça yardımı ile basınç uygulanmaktadır. Diğer yöntemde ise ek bir parça bulunmamaktadır. Alt ve üst sıyırma bıçaklarının ikisine birden hava basıncı uygulanarak bıçakların hazne çıkışında daralması ve basıncın artırılması sağlanmaktadır (McGill, 1984). Yığma kutusunun en alışılmış kullanımında yaylı kapak yerine açılır kapanır üst levha kullanılmaktadır. Levha bükülmüş lifleri taşıyıp sıkışmasını sağlayacak ağırlıktadır (Cooke, 2000).



Şekil 3.3. Stuffer-box sıkıştırma prensibi (Kurz, 2000).

Lifin birincil kıvrıcıklandırması, kıvrıcıklandırma silindirlerinin kıştırma noktası olarak adlandırılan teğet noktasında gerçekleştirilmektedir. Lif tozunun kıvrıcıklandırma kutusunda toplanması, kıştırma noktasına baskı yapmakta ve bu da filamentlerin bükülmesine neden olmaktadır. Ayrıca bu baskı tozda ikincil kıvrıcıklandırma adı verilen ikinci bir katlanma etkisi yaratmaktadır. Burada meydana gelen kıvrıcık yapısı, birincil kıvrıcıklandırmada ortaya çıkan kıvrıcık yapısına göre daha yüksek genliğe ve daha düşük frekansa sahip olmaktadır (McGill, 1984). Birincil kıvrıcıklandırma, silindirler arasında çok küçük bir bölgede gerçekleştiğinden gözlenmesi en zor basamaktır. Bu kısımda lif üzerinde kalıcı deformasyon oluşmaktadır (Cooke, 2000).

Tov, kıvrıcıklandırma kutusundan çıktığında birincil kıvrıcık liflerin üzerinde kalırken ikincil kıvrıcıklandırmanın kıvrımları açılmaktadır. Birincil ve ikincil kıvrıcıklandırma ile meydana gelen kıvrım genişliği (genliği) ve sıklığı (frekansı), tov besleme hızı, silindir genişliği ve yığma kutusu derinliği gibi proses parametrelerine bağlı olarak değişmektedir (Kurz, 2000).

Kıvrıcık stabilitesi, liflerin ve yığma kutusunun sıcaklığı ve nemliliğiyle ve ayrıca ısıtıcının ısıtma şartlarına göre değişkenlik göstermektedir. Bununla beraber kıvrıcıklandırma sonuçları, liflerin kıvrıcık alma ve tutma kapasitelerine göre ve gördükleri apreleme işlemlerine göre de değişebilmektedir (Kurz, 2000).

Liflerdeki teknolojik değişimler (örn. düşük denyeli lifler, özlü yapılar) kıvrıcıklandırma prosesini daha zor hale getirmektedir. Diğer taraftan aynı teknolojik gelişmeler liflerin kıvrıcıklandırma performansını artırıcı yönde de yenilikler sunmaktadır. Örneğin esnek sıcaklık kontrol sistemleri sayesinde yüksek sıcaklıklar altında liflerin birbirlerine yapışmaları ve zarar vermeleri engellenebilmektedir (Kurz, 2000).

Yoğun harmanlama sırasında ve sonraki proseslerde, lifler arasında ve lif boyunca ortaya çıkan kıvrıcık düzensizliği proses performansında problemlere neden olmaktadır. Stuffer-box yöntemi ile kıvrıcıklandırma sırasında beslenen tovin aşağıdaki özelliklere sahip olması kıvrıcıklandırma performansını kötü yönde etkilemektedir. Bunlar:

- Besleme sırasında üniform olmayan tov gerilimi
- Filamentlerin paralel olmaması
- Üniform olmayan lif yoğunluğu
- Düzgünsüz tov yağlaması (lubrikasyon)
- Uygulanan bitim işlemlerinin sıcaklıktan etkilenmesi

- Düzgünsüz tov besleme.

Yukarıda da belirtildiği üzere üniform bir kıvrıcık kalitesi için en önemli parametre tovin dikkatlice hazırlanarak kıvrıcıklandırma kutusuna beslenmesidir. Bununla beraber bu durum, kıvrıcıklandırmanın kendisi üzerinde daha çok kontrol sağlanmasını sağlamaktadır (Riggert, 1977). Dişli çarklar ile kıvrıcıklandırma maalesef aşırı memnun edici sonuçlar doğuramamaktadır ve sadece küçük tovlara uygulanabilmektedir. Bununla beraber, dişli çark yönteminin bir alternatifi gibi görünen stuffer-box yönteminde ise kıvrıcık düzensizliğinin iyileştirilmesi ve dişli çarklar ile kontrol edilemeyen basınç koşullarının stuffer-box ile stabil hale getirilip sabit kıvrım geometrisinin elde edilmesi, stuffer-box yöntemini tercih edilen bir kıvrıcıklandırma yöntemi haline getirmiştir.

Tov girişindeki düzgünsüzlükleri tespit eden ve düzenleyen otomatik kontrollü stuffer-box sistemleriyle kıvrıcıklandırma prosesi üzerinde daha iyi bir kontrol sağlanabilmektedir. Bütün bunlara rağmen yine de iyi bir kıvrıcık yapısı elde edebilmek için öncelikle kıvrıcıklandırma işlemini etkileyen kıvrıcık parametreleri hakkında detaylı bilgi sahibi olmak gerekmektedir (Kurz, 2000).

4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, Akrilik elyafın kıvrıcıklaşma kalitesinin iyileştirilmesi ile ilgili olarak yapılan araştırmaların pek çoğunda ipliğin kıvrıcık yapısının incelendiği, bu liflere dair yapılan çalışmalarda ise hiçbir çalışmanın spesifik olarak stuffer-box cihazı ile kıvrıcıklandırılan akrilik elyafın kıvrıcık kalitesinin iyileştirilmesine yönelik bir araştırmada bulunmadığı görülmektedir. Bu bölümde, akrilik elyaf içyapı araştırmalarına, akrilik lifi ve diğer sentetik liflerin kıvrıcık yapısı incelemelerine ve bu amaçla kullanılan görüntüleme yöntemlerine ait çalışmalar incelenmiştir. Bu çalışmaların bazıları aşağıda özetlenmektedir.

Domokos vd. (1997) tarafından, otomotiv sektöründe emniyet kemerleri için kullanılacak polipropilen lifleri ile yapılan bir araştırmada, çarpışma anında oluşan mekanik davranışlar, kemer bağlama şekli ile kemer üzerinde oluşan yük ilişkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda ise polipropilen liflerinin kıvrımlılıklarının, çarpışma anında enerjinin absorblanması üzerinde önemli bir rol oynadığı belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan polipropilen liflerinin kıvrıcıklandırılması stuffer-box yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Goldshall (1999) yapmış olduğu bir çalışmada, polipropilen lifinin içyapı uzayı üzerinde çalışmış ve mevcut tipleri arasında en sık rastlanılan yapının daha stabil ve kristalin özellik gösteren α formu, yani monoklinik yapı olduğunu belirtmiştir. Hegzagonal yapıya sahip olan β formunun ise bazı örneklerde oluşabildiğini γ ve δ yapılarının ise nadiren görülebildiği ifade edilmiştir.

Piller (1973), yapmış olduğu bir çalışmada yalancı büküm yöntemiyle tekstüre edilmiş polipropilen kesiksiz filamentlerin özelliklerini incelemiş ve geometrik yapı teorisini geliştirmiştir. Piller bu çalışmasında polipropilen liflerinin kıvrım geometrisini araştırmıştır.

Denton (1975), yalancı büküm, ipliğin mekaniği ve geometrisi üzerinde yapmış olduğu çalışmada kıvrıcıklandırma özelliklerine sıcaklığın etkisini incelemiştir. Elde ettiği sonuçlara göre sıcaklığın artmasının kıvrım kısalması değerini arttırdığını ifade etmiştir.

Mcintosh (1980) tarafından poliester lifleri ile yapılan çalışmada, yalancı büküm yönteminde kıvrıcıklandırma stabilitesine etki eden faktörler üzerinde durulmuştur. Proses stabilitesine etki edebilecek faktörler sıralanmış ve dikkat edilmesi gereken kriterler ortaya konulmuştur. Özellikle kalın filamentler ile yapılan tekstüre işlemlerinin daha efektif olduğu belirtilmiştir.

Bruske ve Lünenschloss (1987), tarafından yapılan çalışmada kıvrıcıklandırma sıcaklığının kıvrıcıklandırılmış liflerin fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kıvrıcıklandırma sıcaklığının aşırı yükselişi ile kıvrıcık sayısının, kopma uzamasının ve kopma mukavemetin azaldığı ortaya konmuştur.

Wang (1990) tarafından PET lifleri ile yapılan bir çalışmada, kıvrıcıklandırma işlemi sonucunda liflerdeki yapısal değişim irdelenmiştir. Çalışma sonunda elde edilen verilere göre kıvrıcıklandırma öncesi amorf bölge miktarının kıvrıcıklandırma sonrası değerlerine göre daha düşük olduğu, kristalin yapının ise daha yüksek olduğu ortaya çıkmıştır.

Cooke (2000), tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, sıkıştırma kanalı içerisine tabakalar halinde kâğıt gönderilmiş ve stuffer-box yönteminde kanal içerisine daha fazla lif sevk edildiğinde liflerin yerleşim düzeninin ne şekilde değiştiği ve liflerin hapsedilmesi için gerekli olan kuvvetler incelenmiştir.

Bozdoğan vd. (2004), akrilik lifinin üretimi sırasında kullanılan koagülasyon banyosu özelliklerini değiştirerek elde edilen liflerin içyapı özelliklerini inceledikleri çalışmalarında, lif özelliklerinin iyileştirilmesi konusunda çalışmalar yapmışlardır.

Mathias (2007), tarafından yapılan bir çalışmada Saurer GmbH & Co. KG şirketinin multiflament ipliklerde kullanılmak üzere geliştirdiği bir stuffer-box makinesinin hava emiş sistemi anlatılmaktadır. Hava emiş akımı değiştirilerek kıvrıcık yapısının değiştirilebildiği ifade edilmektedir.

Research (1993), tarafından yapılan bir çalışmada, stuffer-box makinesi üzerindeki birincil ve ikincil kıvrıcıklandırma dalga boyu 2λ mekanizmalarının modellenmesi üzerine bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Research yapmış olduğu modellemelerde kıvrıcıklandırma yükü, kıvrıcıklandırma uzunluğu, efektif modül (E) ve eylemsizlik momenti (I) bilgilerinden faydalanmıştır.

Smalldon (1973), tarafından yapılmış bir çalışmada infrared spektroskopisi yardımıyla akrilik lifinin içyapı uzayı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar polimer kompozisyonunun tespit edilmesi ve yorumlanması amacıyla kullanılmıştır. Smalldon yapmış olduğu bu çalışma içerisinde akrilik liflerinin elektron mikroskobu görüntülerini de inceleme altına almış ve liflerin yüzey pürüzlülüğünü incelemiştir.

Goswami (2009), tarafından jüt, pamuk, poliamid, poliester ve polipropilen lifleri ile yapılan bir çalışmada iplik hacimliliğine etki eden en önemli faktörün lif kıvrıcıklığı olduğunu ifade edilmektedir. Buna bağlı olarak halı yapımında kullanılacak ipliklerin lif özelliklerinin analizi sırasında bakılması gereken en önemli altı özelliği sıralanırken lif kıvrıcıklandırma özellikleri de bunların arasına eklenmiş ve bu özellikler; lif numarası, lif uzunluğu, lif kıvrıcıklandırması, lif enine kesiti, boyanabilirlik ve özel bitim uygulamaları şeklinde sıralanmaktadır.

Godshall (1999), tarafından yapılan bir tez çalışmasında poliamid 6.6 ve izotaktik polipropilenden oluşan bikomponent liflerin kendiliğinden kıvrıcıklandırma (self-crimping) özellikleri incelenmiştir. Farklı cins özlere sahip, farklı merkezlere yerleştirilmiş (eksantrik-merkezi kayık) özlere sahip ve hatta farklı polimerlerden üretilmiş liflerin kendiliğinden kıvrıcıklandırma özellikleri üzerine araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Farklı bileşenlere sahip

lifler belirli bir sıcaklığa kadar ısıtıldıklarında lif bileşenleri farklı gerilme-büzülme özellikleri göstermektedir ve buna bağlı olarak kendiliğinden kıvrıcıklanan bir lif yapısı ortaya koymaktadır. David Godshall, yaptığı bu çalışmada ürettiği liflerin kıvrıcıklandırıma mekanizmalarını incelemenin yanı sıra, DSC analizi ile endotermik tepe noktalarından faydalanarak lifin kristalizasyon hareketlerini gözlemlemiş, FTIR analizi ile izotaktik ve sindiotaktik bölgelerin hareketlerini incelemiştir. Geniş açılı X-ışını kırınımı ile lif çekimi sırasında farklı miktarlarda gerilmelere maruz kalan liflerin oryantasyon farklılıklarını tespit etmiş ve liflerin SEM görüntü analizlerinden yola çıkarak da sindiotaktik bileşenlerin liften uzaklaştırıldıktan sonra lifin sahip olduğu kıvrıcık yapısını görüntülemiştir.

Miller (2002), tarafından yapılan bir çalışmada poliamid 6.6 lifinin iç yapısı ile oynanarak lif ve iplik geometrisi stabil hale getirilmeye çalışılmıştır. Miller bu çalışmasında, kıvrıcıklandırma kutusu yükleme miktarının, kıvrıcıklandırma kutusundaki buhar miktarının, kıvrıcıklandırma kutusuna giren ve akan tov miktarının ve lif cinsinin lifin kalıcı kıvrıcıklandırıma özelliklerine direkt olarak etkisinin bulunduğunu ifade etmiştir.

Zarebbini vd. (2009), tarafından yapılan bir çalışmada eriyikten lif çekim yöntemi ile elde edilen polipropilen liflerinin lif çekim hızında ve lif çekim koşullarında değişiklikler yapılarak farklı inceliklerdeki 5 farklı polipropilen lifi üzerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Zarebbini vd. yaptıkları araştırmada farklı inceliklerdeki liflerin farklı lif çekim hızlarında üretilen polipropilen liflerinin fiziksel özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çift ışınli girişim mikroskobisi kullanılarak liflerin optik anizotropisi incelenmiştir. Liflerin entalpi değeri ve kristalizasyon dereceleri ise DSC analizleri yardımıyla görüntülenmiştir. Yapılan deneyler ve analizler sonucunda lif çapı, kıvrıcıklandırıma miktarı, lif mukavemeti, lif inceliği ve oryantasyon derecesi arasındaki bağıntılar ortaya konulmuştur.

Najar vd. (2005), tarafından yapılan bir çalışmada farklı büzülme özelliklerine sahip iki lif tipinden oluşan bir karışımla ısı relaksasyon (gevşeme) sırasında daha hacimli akrilik iplikler elde edildiği ifade edilmiştir.

Büzölme özelliği yüksek olan lif kullanımı arttırılarak %40 değerlerine ulaşıldığında lifin hacimli yapısının da düzenli olarak arttığı, fakat lifin mukavemet değerlerinin aynı oranda düşüş gösterdiği gözlenmiştir. Yine aynı çalışmada kıvrıcıklandabilen lif oranı arttığında ipliğin uzama yüzdesinin de artış gösterdiği belirtilmiştir.

Brown (1969), yapmış olduğu bir çalışmada özellikle ince numaralı liflerde düşük hacimliliğin yetersiz lif kıvrıcıklandmasından ileri geldiğini ifade etmiştir.

Miller (2002), yapmış olduğu bir çalışmada halı yapımında kullanılan poliamid 6.6 liflerinin kıvrıcıklandma kapasitesinin arttıkça halının görselliğinin de arttığını ve daha güzel bir görünüm kazandığını belirtmiştir. Fakat kıvrıcıklandma özelliğindeki artışın halının aşınma dayanımına olumsuz yönde etki ettiğini ifade etmiştir.

Kansas State College (1942) tarafından yayınlanmış olan bir kitapta, kalıcı kıvrıcıklığa sahip olan “Fiber D” isimli bir viskoz lifini incelemiştir. Bu viskoz lifinin enine kesit yapısı incelendiğinde yün benzeri bir yuvarlaklığa sahip olduğu fakat yünden farklı olarak daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu ifade edilmiştir. “Fiber D” liflerinin güzel görünümleri ve yün benzeri tutumu sayesinde kilim ve halı üretiminde kullanıldıkları belirtilmiştir.

Demir vd. (2005), yapmış oldukları bir çalışmada, asimetrik soğutma ile lif kristalizasyon derecesini değiştirme, asimetrik düze enine kesiti kullanımı ile asimetrik lif enine kesiti üretimi, lif çekimi sırasında kontrollü türbülans oluşumu ve lif çekimi sırasında lifi fiziksel olarak deforme etme (sıcak bıçaklardan ve presten geçirmek) yöntemleri ile lifte iç yapı varyasyonları yaratmanın teorik olarak mümkün olduğunu ifade etmişlerdir. Buradan yola çıkarak lif çekim işlemi sırasında oluşturulacak bir oryantasyon değişimini ile kendiliğinden kıvrıcıklandabilen mono-komponent bir lif üretimi gerçekleştirilebileceğini belirtmişlerdir.

Karakaş vd. (2005) yapmış oldukları çalışmada, poliamid ipliklerinin kıvrıcıklandırılmasında kıvrıcıklandırma sıcaklığının ve süresinin kıvrıcıklandırma özellikleri (kıvrıcık konsantrasyonu, kıvrıcık modülü ve kıvrıcık stabilitesi), mekanik özellikler ve yapısal parametreler üzerindeki etkilerini araştırmışlardır.

Tiyek ve Bozdoğan (2004, 2008), yapmış oldukları çalışmalarda akrilik lifinin içyapı uzayını x- ışını difraksiyonu analizlerinden faydalanarak araştırmışlardır. Yaptıkları bu çalışmalarda Poli (akrilonitril / vinil asetat) kopolimerlerinden oluşan akrilik liflerini, dimetil asetamid (DMAc) ve sudan oluşan koagülasyon banyosunda yaş çekim yöntemi kullanarak üretmişlerdir. Poliakrilonitril liflerinin yaş çekim yöntemi ile üretimi esnasında her üretim basamağından ayrı ayrı lif numuneleri almış ve geniş açılı x-ışını difraksiyonu cihazı kullanarak üretim basamaklarından alınan bu akrilik lif numunelerinin içyapılarında meydana gelen değişiklikleri araştırmışlardır.

Tiyek ve Bozdoğan (2007), yapmış oldukları başka bir çalışmada koagülasyon banyosunun sıcaklıklarını diğer parametreleri sabit tutarak 32°C, 42°C, 48°C ve 54°C olmak üzere 4 farklı sıcaklık değerlerinde kullanarak akrilik liflerinin üretimini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan üretimlerin ardından akrilik liflerinin içyapı özelliklerinin araştırılması amacı ile üretim sonunda alınan numunelerin geniş açılı x-ışını difraksiyonu analizleri incelenmiştir.

Karacan ve Benli (2011), izotaktik polipropilen lifleri ile yapmış oldukları bir çalışmada x-ışını difraksiyonu ve DSC ile elde edilen kristalinite değerlerini karşılaştırmış ve x-ışını ile elde edilen kristalinite değerlerinin DSC ile elde edilen değerlerden ortalama %8-14 daha fazla olduğunu bulmuşlardır.

Baciu vd. (2012), akrilik katkılı zirkon-biyoseramikten elde ettikleri metilakrilat monomerinin polimerizasyonu ile oluşturdukları PMMA'nın (Polimetilenakrilat) içyapı uzayını X-ışını kırınımı, FTIR (Fourier Transform Infrared Spektroskopi) ve SEM (Scanning Electron Microscopy) analizleri ile görüntülemişlerdir.

Jia ve Yang (2006), Poli akrilik lifleri (PAC) ile yapmış oldukları bir yüzey modifikasyonu çalışmasında, soya fasulyesi proteinlerinin PAC lifleri üzerine aşılması sonucunda elde ettikleri doğallaştırılmış sentetik lifin içyapı uzayını x-ışını difraksiyonu, FTIR ve SEM analizleri ile görüntülemeye çalışmışlardır.

Singha ve Rana (2011), Cannabis Indica liflerinin akrilik asit ile aşılması üzerine yapmış oldukları bir çalışmada, aşılınmış numunelerin karakteristik davranışlarını X-ışını kırınımı, FTIR, SEM ve TGA gibi farklı teknikler ile analiz etmişler ve akrilonitrilin lif yapısında yarattığı farklılıkları incelemişlerdir. Yapılan çalışmada ham lifler ve cannabis indica-g-poly(AAc) aşılı lifleri 800°C'ye kadar ısıtılmış ve liflerin bozunma sıcaklıkları ile kütle kayıpları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda cannabis indica-g-poly(AAc) aşılı liflerinin termal olarak ham liflerden daha stabil bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir.

Causin vd. (2005), yapmış oldukları bir çalışmada basit bir kantitatif analiz yardımıyla kızıl ötesi (IR) spektrumunda renksiz akrilik elyafın ayırt edilebilirliğini göstermeye çalışmışlardır. Liflerin karakterizasyonu sırasında da infrared spektroskopisinden (FTIR) ve x-ışını difraksiyonu analizlerinden faydalanmışlardır.

Chauhan ve Kaith (2012), yapmış oldukları bir çalışmada akrilik asit (AA) monomerinden yola çıkarak elde ettikleri metil akrilat (MA) karışımını yüksek özgül mukavemete ve düşük yoğunluğa sahip kök liflerini aşıkopolimerizasyonu için kullanmışlardır. Elde etmiş oldukları aşıkopolimerlerinin de içyapı karakterizasyonunu X-ışını kırınımı, FTIR ve SEM analizleri ile gerçekleştirmişlerdir.

Chauhan ve Kaith (2013), yapmış oldukları bir diğer çalışmada akrilik asit monomerlerinden (AA) elde ettikleri metil akrilat (MA) karışımını Sereni liflerinin güçlendirilmesinde aşıkopolimeri olarak kullanmışlardır. Elde ettikleri güçlendirilmiş yapının da içyapı uzayını yine X-ışını kırınımı, FTIR,

SEM ve bunlara ek olarak da DTA (Differential Thermal Analysis) ve TGA (Thermo Gravimetric Analysis) gibi termal analizlerle incelemiştir.

Zhang vd.'nin (2013), yapmış oldukları bir çalışmada Outlast akrilik liflerinin içyapıları ve performansları analiz edilmiştir. Bu amaçla sırasıyla FTIR, x-ışını difraksiyonu ve SEM analizleri gerçekleştirilmiş, sonrasında da fiziksel ve mekaniksel özellikler test edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda Outlast akrilik lifi ile normal akrilik lif arasındaki yapısal farklılıklar ortaya konulmuştur.

Dubinsky vd. (2004), yapmış oldukları bir çalışmada bakır nitrat (Cu-N) içeren poliakrilik asitin (PAAc) termal bozunmasını incelemiştir. PAAc/Cu-N'den elde etmiş oldukları termal bozunma grafikleri oldukça karışık, çok basamaklı ve bireysel komponentlerin bozunmasıyla direkt ilişkisi bulunmayan sonuçlar ortaya koymuştur. Bununla beraber elde ettikleri sonuçlarda PAAc/Cu-N'nin hava ortamındaki bozunmasının argon ortamındaki bozunmasından çok daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

Thakur vd.'nin (2011), Poli(akrilamid-co-akrilik asit) hidrojelleri ile yapmış oldukları bir çalışmada serbest radikallerin polimerizasyonu için çapraz bağlayıcı olarak N,N'-metilenbisakrilamid çözeltisi kullanılmıştır. Yapısal parametreler ve sentezlenmiş hidrojellerin şişme davranışı, çapraz bağ oranlarının ve hidrojel bileşimlerinin değişimini tespit etmek için incelenmiştir. Bu incelemeler sırasında hidrojellerin termal bozunmaları TGA ve DSC analizleri ile takip edilmiştir.

Aitken vd. (1991), akrilik lifleri ile yapmış oldukları bir çalışmada DSC analizi yardımı ile kuru ve yaş akrilik liflerinin camsı geçiş sıcaklıklarını (T_g) araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altındaki sıcaklıklarda amorf ve semi kristalin polimerlerin rijit katılar gibi davrandıklarını tespit edilmiştir. Sıcaklık arttırıldığında ise molekül zincirlerindeki segment hareketlerinin arttığı, camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üzerindeki sıcaklıklara çıkıldığında da materyalin oldukça akışkan bir plastik yapısı kazandığı belirtilmiştir.

Mallégol vd.'nin (2006), su bazlı ve basınca duyarlı akrilik yapışkanları (PSAs) ile yapmış oldukları bir çalışmada PSAs'ın yapışkanlığını geliştirmek amacıyla yapışkanlı reçineler (Tackifying resins/TR) kullanılmıştır. Yapılan termal ve dinamik mekanik analizlerde TR'nin polimerin camsı geçiş sıcaklığını (T_g) arttırdığı ve yüksek frekanslarda polimerin moleküler hareketliliğini azalttığı belirtilmiştir.

Goswami ve Kıran (2012), yapmış oldukları bir çalışmada fenolik-akrilik ağlarının (IPNs/Interpenetrating Network) camsı geçiş sıcaklıklarını (T_g) ve termal bozunmalarını incelemişlerdir. Bu amaçla uygulamış oldukları TGA analizinden elde ettikleri grafiklerden çıkan sonuçlarda, akrilik içerikli IPNs reçinesinin camsı geçiş sıcaklığında (T_g) saf reçineye nazaran düşüş olduğunu gözlemlemişlerdir.

Zhang vd. (2013), Outlast akrilik lifleri ile yapmış oldukları çalışmada x-ışını difraksiyonu analizlerinin yanı sıra DSC ve TGA'yı da içeren termal analiz testleri gerçekleştirmişlerdir. Yapılan bu analizlerin sonucunda normal akrilik lifinin fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin Outlast akrilik lifinden farklı olduğu tespit edilmiştir. Outlast akrilik lifine ait DSC grafiklerinde erime piki ve kristalizasyon piki tek bir pik olarak gözlenmiş olup, faz değişim sıcaklık aralığı uygulanabilir ve faz değişim entalpisi yüksek bulunmuştur. TGA grafiklerinden elde edilen sonuçlarda ise Outlast akrilik lifinin bozunma sıcaklığı ise 311,85°C olarak belirlenmiştir. Outlast akrilik lifindeki soğuma hızı zaman arttıkça eksplonansiyel olarak azalmıştır. Yapılan çalışmada outlast akrilik lifinin termo-regülasyon özelliğinin normal akrilik lifinden daha üstün olduğu ifade edilmiştir.

Pintus vd.'nin (2012), yapmış oldukları çalışmada DSC ve TG (Thermogravimetry) analizleri ile inorganik pigmentlerin akrilik emülsiyonlarının foto-oksidatif stabilitesi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Bu amaçla üç farklı renkteki (ultramarine blue, cadmium red ve hydrated chromium oxide green) emülsiyonu farklı zaman aralıklarında ultraviyole (UV) ışımaya maruz bırakmışlardır. Sonuçların incelenmesinde ise termal teknikler kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlarda "ultramarine blue" renginin en

yüksek foto-oksidatif özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. DSC analizleri incelendiğinde ultramarine blue içeren emülsiyonun camsı geçiş (T_g) sıcaklığında yüksek bir artış olduğu gözlenmiş ve bu sonucun hem TG analizlerinden elde edilen bozunma başlangıç sıcaklığındaki kademeli düşüşle, hem de organik bileşenlere ait yüksek kütle kaybıyla paralellik gösterdiği ifade edilmiştir.

Varga vd. (2011), güç tutuşur lifler üzerine yapmış oldukları bir araştırmada akrilik lifinin ısıtıldığında çektiğini ve bu sayede de tutuşma riskinin azaldığını ifade etmişlerdir. Fakat bununla beraber, bir kez tutuştuklarında da siyah dumanla beraber kuvvetlice yandıklarını belirtmişlerdir. Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen TGA ve DSC analizlerine bakıldığında TGA analiz sonuçlarından modakrilik liflerinin iki büyük basamakta bozunduğu ve Melanin'den daha az stabil olduğu gözlenmiştir. Modakrilik ilk olarak 236°C 'de, ikinci olarak da 503°C 'de bozunmuştur. Polimerin iki basamakta bozunmaya uğramasının temel sebebinin ise yapısındaki akrilik ve modakrilik'ten (halojen içeriği) (%60/%40) kaynaklandığı ifade edilmiştir. Modakrilik yapısındaki halojen içeriğinin radikal reaksiyonların oluşmasında görev aldığı, akrilonitril bileşeninin de polimerin karakteristik yapısının oluşumunda görev aldığı ifade edilmiştir.

Potter (2012), farklı tekstil liflerinin termal analizleri üzerine yapmış olduğu bir çalışmada azot ortamında elde ettiği TGA analizleri sonuçlarına göre SEF modakrilik liflerinin en düşük, poliamid 6,6 ve polipropilen liflerinin de en yüksek termal stabiliteye sahip lifler olduğunu ifade etmiştir. Potter aynı analizleri hava ortamında gerçekleştirdiğinde de yine modakrilik lifleri en düşük termal stabiliteye sahip çıkarken bu defa polipropilen lifleri de modakrilikten sonra en düşük termal stabiliteye sahip lifler olarak gözlenmiştir. Aynı liflerin DSC analizleri incelendiğinde ise Dacron 64 ve 54'ün 250°C civarında erime endotermine sahip olduğu fakat Dacron 54'e ait erime endoterminin daha keskin olduğu ifade edilmiştir. SEF modakrilik lifinin ise DSC grafiği Dacron 54 ve 64'e oldukça benzer olup erime endoterminin daha geniş ve 190°C 'nin altında oluştuğu belirtilmiştir. Akrilik

liflerinin (Creslan 61 and Orlan 75) DSC grafiklerinde sadece camsı geçiş sıcaklığının (T_g) gözlemlendiği ifade edilmiştir. Orlan 75 akrilik lifinin DSC analizi incelendiğinde 300°C 'de büyük bir ekzotermik bozunmanın gözlemlendiği ve camsı geçiş sıcaklığının da (T_g) 100°C 'de ortaya çıktığı ifade edilmiştir.

Farsani vd. (2007), yapmış oldukları bir araştırmada poliakrilonitril liflerinden karbon lifi elde edilmesi üzerine çalışmışlardır. Yapılan araştırmada özel PAN lifi içerikli karbon lif üretim prosesinin iki aşamadan meydana geldiği belirtilmiştir. Bunlar, düşük sıcaklıktaki oksidatif stabilizasyon ve inert atmosfer koşullarındaki yüksek karbonizasyon sıcaklığı olarak ifade edilmiştir. Arzu edilen özgül mukavemete sahip karbon liflerinin elde edilebilmesi için bu karbon liflerinin elde edilmesinde kullanılan PAN liflerinin termal özellikleri analiz edilmiştir. PAN lifinin içeriğinde bulunan akrilonitrilin (AN) ağırlığı %94, metil akrilatın (MA) %4,7 ve itakonik asitin de %1,3 olduğu belirtilmiştir. Yine bu amaçla kullanılan ticari PAN lifinin özgül mukavemeti 271 MPa, kopma uzaması %28, lif numarası 0,33 Tex ve lif çapı da 21μ olarak tespit edilmiştir. PAN lifinin termal karakterizasyonu amacıyla DSC ve TGA analizleri gerçekleştirildiğinde, DSC analizinden elde edilen grafiklerde sadece bir adet ekzotermik reaksiyon gözlenmiştir. Bu ekzotermik prosesin de termal stabilizasyon ile ilişkili olduğu ve açığa çıkan büyük miktarlardaki ısının da nitril gruplarının kristalizasyonundan kaynaklandığı belirtilmiştir. Ekzotermik reaksiyonun ise 198°C 'de gerçekleştiği tespit edilmiştir. TGA analiz grafikleri incelendiğinde en büyük kütle kaybının 197°C 'de gözlemlendiği ve bu sonucun da DSC analiz sonuçları ile örtüştüğü ifade edilmektedir. Bu sıcaklık basamağındaki kütle kaybının oksidatif stabilizasyon, polimer bağlarındaki değişim ve bazı uçucu maddelerin uzaklaşmasından kaynaklandığı belirtilmiştir.

Lavédrine vd. (2012), polipropilen, polietilen, polistiren ve poli(metil metakrilat) (PMMA) lifleri ile yapmış oldukları bir çalışmada bu liflerden elde edilen polimerlerin bozunma özelliklerini DSC ve TGA analizleri yardımı ile incelemişlerdir. Numunelerin TGA analizleri $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma termogramıyla oksijen ortamında gerçekleştirilmiştir.

Karacan (2012), poliakrilonitril liflerinin termal stabilizasyonunu incelediği çalışmada 240°C’de 5-75 dakika guadinin karbonat çözeltisiyle ön işleme tabi tutularak stabilize edilmiş ve ön işlem görmemiş akrilik lif numunelerinin DSC ve TGA analizlerini değerlendirmiştir. Gerçekleştirilen DSC analizlerinde işlem görmemiş PAN lifinin 300°C’nin üzerindeki bir sıcaklıkta ekzotermik piki gözlemlenebilirken, 240°C’deki işlem süresi uzadıkça ekzotermik pik giderek kaybolmuştur. 75 dakika işlem gören PAN lifinde ise herhangi bir ekzotermik pik tespit edilememiştir. Stabilizasyon arttıkça ekzotermik pikte de düşüş meydana geldiği ifade edilmiştir. Ekzotermik pikte meydana gelen düşüşün ise işlem görmemiş PAN lifi içerisindeki nitril gruplarında bulunan $C\equiv N$ siklizasyonundan kaynaklandığı belirtilmiştir. TGA analizleri incelendiğinde ise 75 dakika işlem gören numunenin siklizasyon reaksiyonu tamamlandığı için yine TGA grafiklerinde de stabilizasyon süresi arttıkça kütle kaybının azaldığı görülmektedir. İşlem görmemiş PAN lifi çok küçük bir sıcaklık aralığında büyük bir kütle kaybına uğramıştır.

Princi vd. (2005), akrilik monomerleri ile aşılınmış selülozun termal analizi ve karakterizasyonu çalışmalarında aşılamanın etkilerini incelemek amacıyla DSC ve TGA analizlerinden yararlanmışlardır.

Tan vd. (2008), yapmış oldukları bir çalışmada DSC ve X-ışını kırınımı analizlerinden faydalananarak PAN liflerinin kristalizasyon ve %kristalinite özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan araştırmalarda PAN liflerinin yapısında bulunan su içeriğinin azalması ile %kristalinitenin ve de kristal büyüklüğünün arttığı tespit edilmiştir. Suyun buharlaşması sonucunda PAN molekülleri gittikçe birleşerek düzenli bir şekilde kristalit yapılarını oluşturmuşlardır. PAN lifindeki su içeriğinin azalması ile kristalitlerin daha kolay meydana geldiklerini ifade etmişlerdir.

Wu vd. (2007), Dimetilformaid (DMF) çözeltisinden çektikleri PAN katkılı karbon nanolifleri sıcak germe işlemine tabi tutarak kristalinitesini ve de moleküler oryantasyonunu arttırmayı amaçlamışlardır. Yaptıkları çalışmalarda gerdirilmiş karbon nanoliflerin kristallik derecesi ve moleküler

oryantasyonu X-ışını kırınımı analizi ile tespit edilmiştir. Sonuç olarak ise geliştirilmiş lif dizilim oryantasyonunun ve iyileştirilmiş kristalinite özelliklerinin PAN katkılı nanoliflerin kopma mukavemetinde ve de modül değerlerinde artışa yol açtığı ifade edilmiştir.

Dai vd. (2011), yapmış oldukları bir çalışmada X-ışını kırınımı datalarından faydalanarak PAN liflerinin kristalinitesini ve de kristal büyüklüğünü hesaplamışlardır. Yapılan çalışmanın sonucunda ise artan stabilizasyon sıcaklığı ile birlikte çöken nitril grupları miktarının azaldığı, buna bağlı olarak da kristalinitenin ve de kristal büyüklüğünün azaldığı ifade edilmiştir.

Ji (2011), yapmış olduğu bir çalışmada X-ışını kırınımı analizlerinden faydalanarak farklı üretim parametrelerinin PAN liflerinin kristalin yapısı üzerindeki etkilerini incelemiştir. Buna bağlı olarak yapmış olduğu denemelerde elyaf çekiminin ve de çözgenin elyaf üzerinden uzaklaştırılmasının lifin kopma mukavemetini arttırıcı yönde etki yarattığını tespit etmiştir. Özellikle de elyaf çekiminin oryantasyon derecesini ve de kristalinite derecesini iyileştirdiğini ifade etmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde akrilik lifinin içyapısını inceleyen ve farklı analiz yöntemleri ile bu yapıyı görüntülemeyi amaçlayan çeşitli çalışmalar yapıldığı görülmektedir. Fakat gerçekleştirilen çalışmaların hiçbirisinde akrilik lifinin kıvrıkcık performansının arttırılması veya kalıcılığının iyileştirilmesi yönünde bir çalışma yapılmadığı ve farklı kıvrıkcık kalitesine sahip iki farklı akrilik lifin yapısal farklılığına dair kaynağın araştırılmadığı görülmektedir. Gerçekleştirilen tez projesinin bu yönüyle literatürde yer alan bir açığı kapatacağı düşünülmektedir.

5. MATERİYAL VE YÖNTEM

5.1. Materyal

Bu tez çalışmasında farklı kıvırcıklandırma parametreleri ve farklı üretim hatları kullanılarak poliakrilonitril (PAN) liflerinin kıvırcık performansında ve kalıcılığında meydana gelen değişimler incelenmiştir. Proje kapsamında kullanılan liflerin üretimi AKSA Akrilik Kimya Sanayi A.Ş. bünyesinde gerçekleştirilmiş olup gerekli olan testlerin bir bölümü için de yine AKSA Akrilik Kimya Sanayi A.Ş. laboratuvarlarından faydalanılmıştır.

5.1.1. Tez çalışmasında kullanılan lifler

Tez projesi kapsamında akrilik lifi üretim aşamalarından birinci kıvırcıklandırma, tavlama ve ikinci kıvırcıklandırma proses parametrelerinde ve üretim hattı akış sıralamalarında değişiklikler gerçekleştirilerek üretilen liflerin her bir aşamada iç yapı özellikleri incelenmiş ve kıvırcık performansları değerlendirilmiştir. Bununla beraber üretim süreci bilinmeyen farklı bir akrilik elyafın içyapı analizleri ile de karşılaştırmalar gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda üretimi gerçekleştirilen 13 farklı numunenin detayları aşağıda belirtilmektedir.

Çizelge 5.1. Tez kapsamında kullanılan numuneler

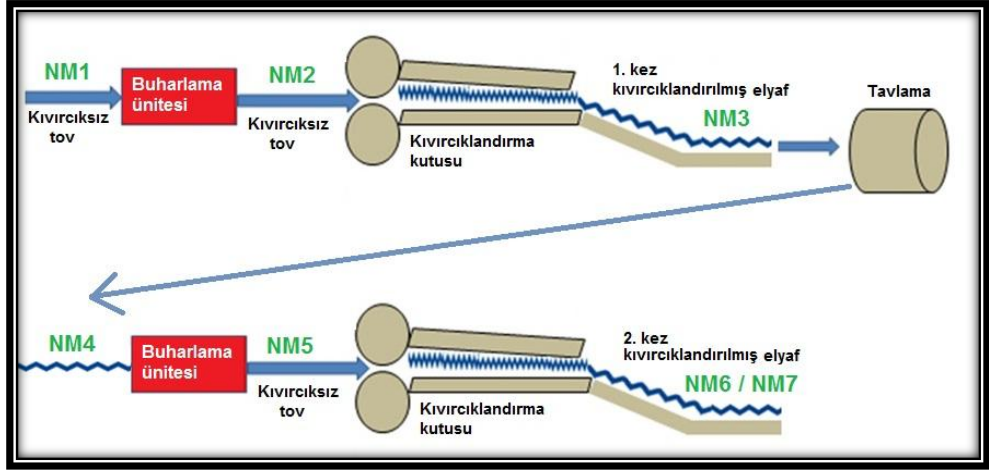
Numune kodu	Açıklama
NM1	1. etüv (buharlama) öncesi akrilik elyaf numunesi
NM2	1. etüv (buharlama) sonrası akrilik elyaf numunesi
NM3	1. kıvırcıklandırma sonrası akrilik elyaf numunesi
NM4	Tavlama sonrası akrilik elyaf numunesi
NM5	2. etüv (buharlama) sonrası akrilik elyaf numunesi

Numune kodu	Açıklama
NM6	2. kıvrıklandırma sonrası akrilik elyaf numunesi
NM7	2. kıvrıklandırma sonrası akrilik elyaf numunesi (besleme oranı %50 artırılmış numune)
NM8	Üretim süreci ve parametreleri bilinmeyen, dışarıdan tedarik edilmiş akrilik elyaf numunesi
NM9	1. yeni hat üretimi, hassas tavlama sonrası akrilik elyaf numunesi
NM10	1. yeni hat üretimi, etüv (buharlama) sonrası akrilik elyaf numunesi
NM11	1. yeni hat üretimi, kıvrıklandırma sonrası akrilik elyaf numunesi
NM12	2.yeni hat üretimi, kıvrıklandırma sonrası akrilik elyaf numunesi
NM13	2. yeni hat üretimi, hassas tavlama sonrası akrilik elyaf numunesi

NM1, NM2, NM3, NM4, NM5 ve NM6 kodlu numuneler standart üretim hattı üzerindeki ara basamaklardan alınmış akrilik elyafa ait numuneleri ifade etmektedir.

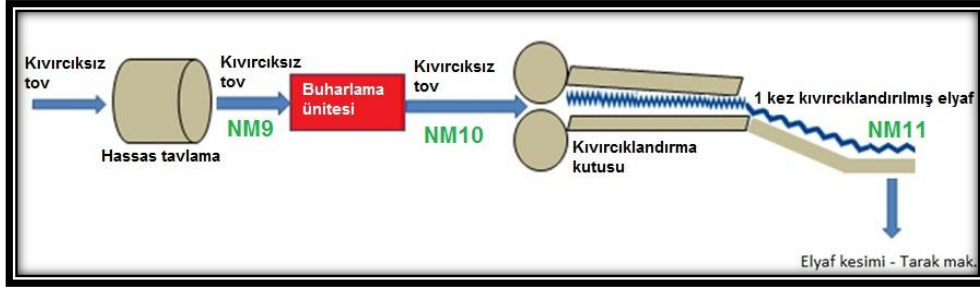
NM7 kodlu numune ise aynı hat üzerinde ikinci kıvrıklandırma aşamasında stuffer-box kıvrıklandırma kutusu besleme miktarının %50 oranında artırıldığı akrilik elyafa ait numuneyi temsil etmektedir.

NM8 kodlu numune, tedariki dışarıdan gerçekleştirilen ve üretim aşamaları bilinmeyen karşılaştırma amaçlı kullanılan akrilik elyaf numunesini ifade etmektedir.



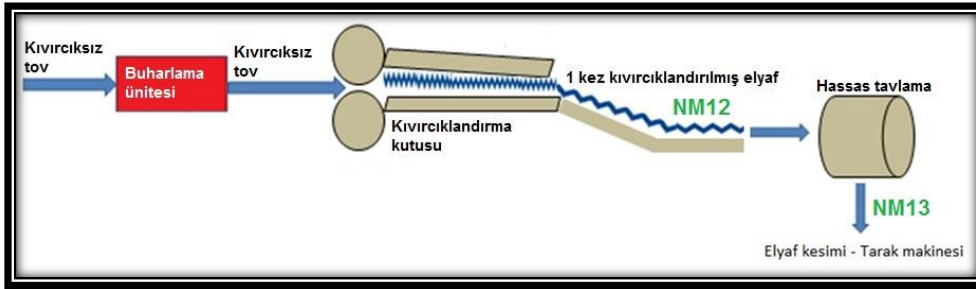
Şekil 5.1. Akrilik lifi ana kıvrıklandırma hattı.

NM9, NM10 ve NM11 kodlu numuneler ise “1. yeni hat” ismiyle dizayn edilen farklı bir üretim hattından alınan ara basamak numuneleridir. Bu hatta akrilik tov, kurutma prosesinden çıktıktan sonra elyafın üzerinde lif paketleri oluşmayacak şekilde 5'er kg'lık paketler halinde tavllanmış, sonrasında da önce etüvde buharlama işlemine tabii tutulmuş arkasından da kıvrıklandırma prosesine girerek nihai kıvrıklı yapısına kavuşturulmuştur. NM9 hassas tavlama işleminden çıkmış akrilik elyaf numunesini, NM10 buharlama işleminden çıkmış akrilik elyaf numunesini, NM11 ise kıvrıklandırma aşamasından çıkmış akrilik elyaf numunesini ifade etmektedir. Bu hattın oluşturulmasındaki amaç, tavlama işlemi sırasında meydana gelen lif paketlerini açmak için gerekli olan ikinci kıvrıklandırma işlemini ortadan kaldırmak ve tavlama işlemini kıvrıklandırma prosesinin önüne almaktır. Böylelikle hem akrilik lifi üretim basamakları ve maliyeti azaltılmış olacak, hem de akrilik lifinin ikinci kez kıvrıklandırılması sonucu lif üzerinde meydana gelebilecek muhtemel yorulmaların önüne geçileceği düşünülmektedir.



Şekil 5.2. Tek kıvrıklandırma prosesine sahip “1. yeni hat”.

NM12 ve NM13 kodlu numuneler ise “2. yeni hat” olarak ifade edilen daha farklı bir üretim akışı ile elde edilen akrilik elyafın ara basamaklarına ait numuneleri ifade etmektedir. Bu üretim hattında kurutma işleminden çıkan akrilik tova öncelikle etüve giriş yaparak buharlama işlemine tabii tutulmakta ve hemen sonrasında kıvrıklandırma prosesinden geçirilmektedir. Kıvrıklandırma aşamasından çıkan elyaf son olarak hassas tavlama işlemine tabii tutulmaktadır. Burada NM12 kodlu numune kıvrıklandırma sonrası akrilik elyaf numunesini, NM13 kodlu numune ise hassas tavlama sonrası akrilik elyaf numunesini ifade etmektedir. Buharlama (etüv) işleminden çıkan akrilik elyaf numunesi ise operasyonel zorluk sebebiyle alınamamaktadır.



Şekil 5.3. Tek kıvrıklandırma prosesine sahip “2. yeni hat”.

Standart akrilik üretim hattı üzerinde hassas tavlama işlemi gerçekleştirilemediği için akrilik tova içinde meydana gelen lif paketlerini açmak amacıyla elyaf bir kez daha buharlama işlemine tabii tutulmakta ve sonrasında mecburen bir kez daha kıvrıklandırılmaktadır. Bu hattın oluşturulmasındaki amaç, tavlama işlemi hassas bir şekilde gerçekleştirip, lif paketlerini oluşturmada ve buharlama ile beraber ikinci kıvrıklandırma işlemine gerek kalmadan nihai akrilik elyafın üretimini sağlamaktır. Bu

aşamada da yine kıvrıcıklandırma prosesi iki aşamadan bire indirilerek hem akrilik lif üretim basamakları azaltılmış olacak, hem de ikinci kez kıvrıcıklandırılan lif üzerinde meydana gelecek muhtemel yorulmaların önüne geçilmiş olacaktır.

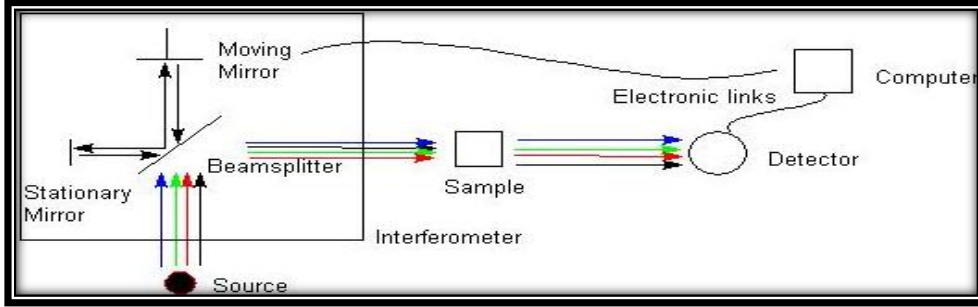
5.2. Yöntem

5.2.1. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analizi

Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi 1970'lerin ilk yıllarından beri araştırmacılar tarafından kullanılmaktadır. FTIR spektroskopisi, interferometre prensibine dayanmakta ve geleneksel IR spektroskopisinde kullanılan ayna ve prizma sistemleri tarafından meydana getirilen bireysel dalga boylarından ziyade bütün kaynak spektrumunu kullanmaktadır (Voort, 1992). Bir FTIR spektroskopi aygıtının en önemli kısmı, "ışık yayıcı, sabit ayna ve hareketli ayna" olarak tanımlanabilecek üç temel parçadan oluşan interferometredir (Truckerman, 1994). Girişim etkisi ile oluşturulan düzensiz şiddet değişimleri, bir detektör tarafından ölçülmekte, aynı zamanda da sayısal olarak kaydedilmekte ve örnek ile ilgili spektral bir interferogram elde edilmektedir. Yorumlanabilir bilgi elde etmek için bilgisayar yardımıyla Fast Fourier Transform algoritması kullanılarak IR emittans spektrumu elde edilmektedir. Emittans spektrumu, bir zemin emittans spektrumunun örneğin emittans spektrumuna oranlanması ile absorbansa çevrilmektedir (Voort, 1992). Fourier Transform tam anlamı ile bir integral hesaplamasıdır ve bu hesap bütün FTIR enstrümanlarının temel prensibini oluşturmaktadır (Truckerman, 1994).

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir. IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Matematiksel Fourier dönüşüm spektroskopisinde ışın şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınmaktadır. Her dalga boyunda ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilmektedir. Bu yöntem ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak;

katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağ enerjileri ve bağlanma yerleri belirlenebilmektedir (Truckerman, 1994).



Şekil 5.4. FTIR Spektroskopisi Çalışma Prensibi (www.biyokure.org).

Tez projesi kapsamında üretimi gerçekleştirilen poliakrilonitril liflerinin FTIR analizleri Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz üzerinde bulunan ATR başlığı numunelerin katı formda analiz edilebilmesine olanak tanımıştır.



Şekil 5.5. Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR cihazı.

5.2.2. TGA analizi (Termogravimetrik analiz)

Bir malzemenin ısı, sıcaklık, entalpi, kütle ve hacim gibi termodinamik özellikleri; sertlik ve Young Modülü gibi malzeme özellikleri ile kimyasal bileşim ya da kimyasal yapı gibi numune özellikleri, farklı termal analiz metotlarıyla elde edilebilmektedir. Termogravimetrik analiz yöntemi, sadece polimerlerin değil, farklı türde malzemelerin karakterizasyonu için de kullanılan bir metottur. TGA sonuçları DSC analizleri ile beraber kullanıldığında, test edilen polimerin sıcaklık değişimlerine bağlı olarak değişen özelliklerinin analiz edilmesinde kullanılabilmektedir.

TGA yöntemi ile polimer bazlı numunenin kimyasal bileşimi analiz edilebilmektedir. TGA testi sırasında bir numunenin kütlesinin, numunenin sıcaklığına ve zamana göre değişimi, kontrollü atmosfer altında ölçülmektedir. TGA testinin en sık kullanım amacı bir numunenin ısı ve oksidatif dengesinin ölçülmesi ve bileşen özelliklerinin karakterize edilmesidir. TGA tekniği ile malzemenin bozunmasına, oksidasyonuna ya da bileşenlerinden uçucu moleküllerin kaybına bağlı olarak kütledeki artış ya da azalış değerleri elde edilmektedir (Demirbağ ve Aksoy, 2013).

TGA ölçümleri malzeme hakkında önemli bilgiler sağlayarak, malzemenin veya ürünün kullanılacağı son yere göre ürünün performansını öngörmede ve ürün kalitesini arttırmada yardımcı olmaktadır. TGA tekniğinin özellikle faydalı olduğu ölçümler:

- Çok bileşenli malzemelerin ve alaşımların bileşim analizi,
- Isıl denge,
- Oksidatif denge,
- Ürün ömrünü öngörme,
- Bozunma kinetiği ve malzemenin hangi sıcaklık değerinde bozunduğu,

- Malzemelerin reaktif ortamlarda verdiği tepkiler,
- Malzemenin içindeki katkı maddelerinin tespiti,
- Malzeme içindeki nem ve uçucu bileşen oranının tespiti,

olarak sıralanabilmektedir (www.polimer.com).

Tez projesi kapsamında üretimi gerçekleştirilen poliakrilonitril liflerinin TGA analizleri AKSA Akrilik Kimya San. A.Ş. laboratuvarlarındaki Mettler Toledo TGA/DSC 1 Star System termal analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.6. Mettler Toledo TGA/DSC 1 Star System Termal Analiz Cihazı.

5.2.3. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) analizi

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri veya DSC (Differential Scanning Calorimetry) tekniği malzemelerin ısı analizi için kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. Kısaca, polimerler ısıtıldığında ne gibi fiziksel değişimlere uğrayacağını gösteren bir yöntemdir. DSC, biri referans diğeri ise numunenin bulunduğu iki ısıtıcıdan, bu sistemi ısı kaybı olmadan tutan bir hücreden ve ısı akışını kontrol eden bir bilgisayardan

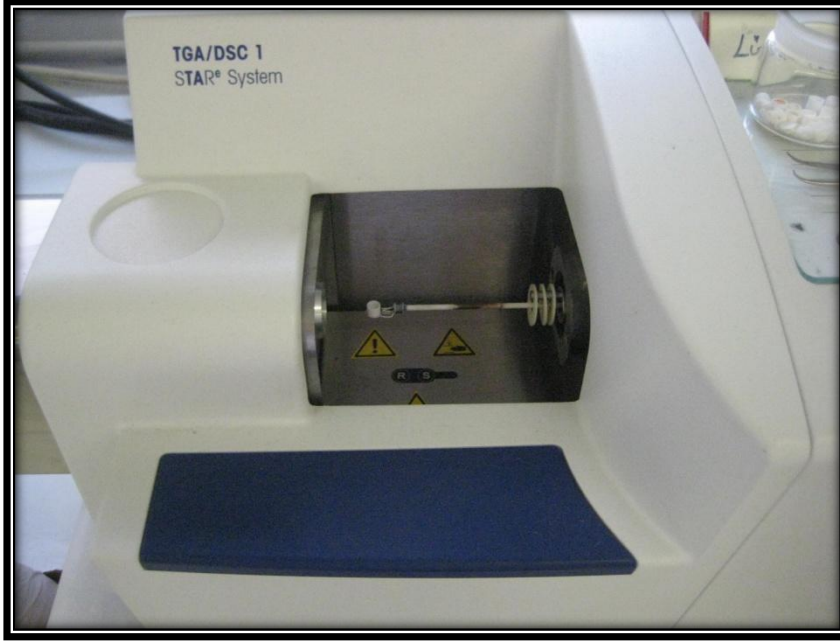
oluşan analiz cihazıdır. DSC yönteminde test edilen numunenin ve referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarı, sıcaklığın zamana bağlı fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Ölçümü gerçekleştirilen numune ve referans numune test boyunca aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılarak ve aynı hızda ısıtılarak, numunenin ve referansın üzerindeki ısı akışının hızı ölçülmekte ve karşılaştırılmaktadır. Aradaki fark, malzeme bileşimi, kristallik derecesi, camsı geçiş sıcaklığı ve oksidasyon gibi özelliklerin tayininde kullanılmaktadır. DSC ölçümü sonunda “*Sıcaklık-Isı Akışı*” grafiği elde edilmektedir.

DSC’nin temel uygulama alanları ekzotermik ve endotermik ayrışma gibi faz değişimleri üzerindeki çalışmalardır. DSC analizi, özgül ısı kapasitesi, faz (hal) değişimi ısısı, faz değişimi sıcaklığı ve tepkime ısısı gibi ısıl değişikliklerin ölçümünde kullanılmaktadır. Bu geçişler, enerji değişimi veya ısı kapasitesi değişimlerini içermekte ve DSC tarafından ölçülebilmektedir (www.polimer.org).

Tez projesi kapsamında üretimi gerçekleştirilen poliakrilonitril liflerinin DSC analizleri AKSA Akrilik Kimya San. A.Ş. laboratuvarlarındaki Mettler Toledo TGA/DSC 1 Star System termal analiz cihazında azot ortamında 25°C’den 600°C’ye kadar dakikada 10°C sıcaklık artışı sağlayacak termogramlarda gerçekleştirilmiştir.

Poliakrilonitril liflerinde aromatisasyon indeksi ve oksidasyon noktası gibi pikler 300-350°C gibi sıcaklıklarda çıkmaktadır. Bu piklerin tespit edilebilmesi için de numunenin 500°C’ye kadar ısıtılması gerekmektedir. Fakat bu aşamada da poliakrilonitril lifine ait camsı geçiş sıcaklığı (T_g) net olarak gözlemlenememektedir. Camsı geçiş sıcaklığının gözlemlenebilmesi için numune ilk olarak 180°C’ye kadar ısıtılıp daha sonra oda sıcaklığına soğutulmaktadır. Sonrasında ise tekrar 200°C’nin üzerine çıkılmaktadır.

Esneklik gibi birçok fiziksel özelliği camsı geçiş noktası belirlediği için bu noktanın tespiti önem taşımaktadır.



Şekil 5.7. Mettler Toledo TGA/DSC 1 Star System Termal Analiz Cihazı.

5.2.4. X-ışını kırınımı analizi

Kristal yapı, 3 boyutlu uzayda düzenli atom dizilimine sahip malzemelerde görülen bir yapı olup, katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom gruplarının veya moleküllerin katıya özgü olacak şekilde geometrik düzende bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. İlk kez Max van Lave tarafından kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri x-ışını kırınımı desenleri kullanılarak incelenmiştir.

X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar katı yüzeyden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğramakta ve kristal yapıdaki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılmaktadırlar. Bu saçılım, kırınım olarak adlandırılmakta ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelmektedir. X-ışınlarının kristal yapıdaki kırınımları Bragg Kanunu ile açıklanmaktadır. En basit ifadesi şu şekildedir:

$$n\lambda = 2.d.\sin\theta$$

Burada;

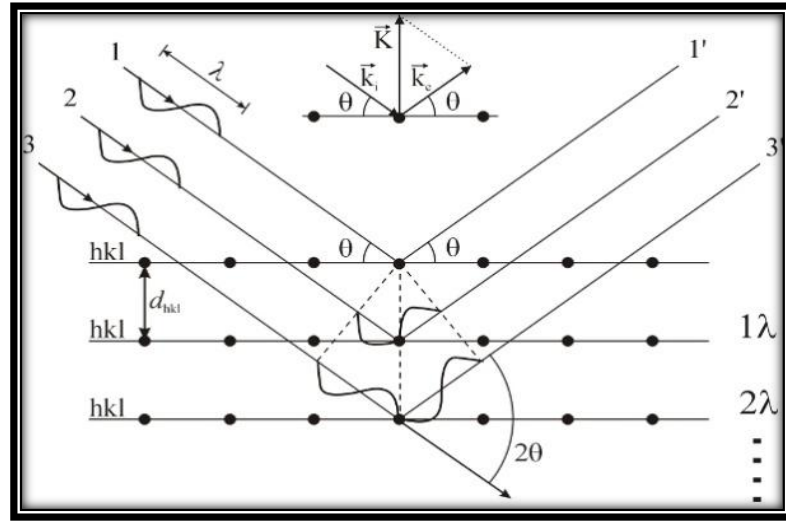
n : Kırınım sabiti,

λ : X-ışını dalga boyu,

d : Kafes aralığı,

θ : Kırılma açısı olarak ifade edilmektedir.

(<http://www.kuark.org/2014/08/x-isinlari-difraksiyonu-ve-kristal-yapitayini/>)



Şekil 5.8. X-ışını kırınım ve yansıma geometrisi.

X-ışını difraksiyonu yardımı ile poliakrilonitril lifi birim hücre yerleşim düzeninin, birim hücre oryantasyonunun ve kristallik derecesinin incelenmesi mümkün olabilmektedir.

Tez projesi kapsamında üretimi gerçekleştirilen poliakrilonitril liflerinin x-ışını difraksiyonu analizi Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuvarındaki Bruker AXS D8 Advance XRD cihazında gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerde 13 farklı akrilik numunesine ait $2\theta^\circ$ pik pozisyonu açısı, düzlemler arası d -mesafeleri ($\text{\AA}$) ve yarı yükseklik tam genişliği (β) ($^\circ$) değerleri elde edilmiş ve bu değerler aracılığı ile yapılan formüsel hesaplamalarla elyaf numunelerine ait kristal

büyüklüğü (tc) (Å) değerleri hesaplanmıştır. Kristal büyüklüğü (tc) (Å) değerlerinin hesaplanmasında Scherrer denklemi kullanılmıştır. Scherrer denkleminin açıklamaları aşağıda verilmektedir:

$$tc = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

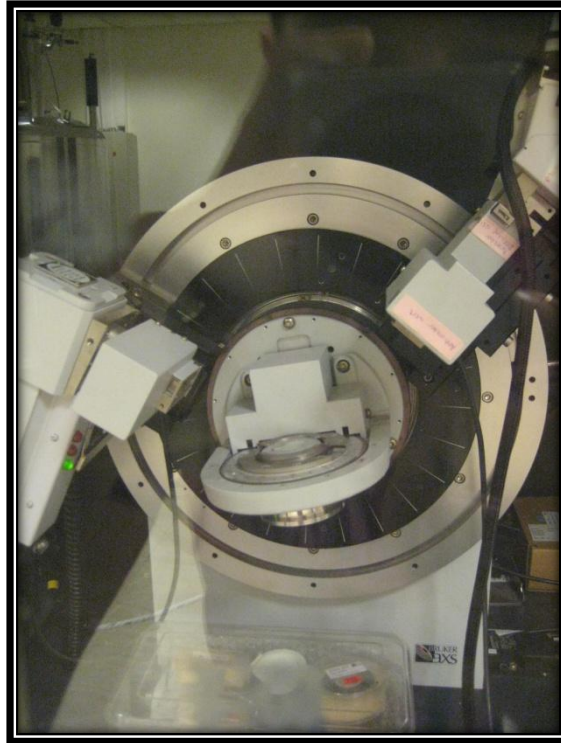
tc= Kristal büyüklüğü (Å)

K= 0,89 (Scherrer sabiti)

β = Tepe noktası yarı yükseklik tam genişliği (rad.)

2 θ = Bragg açısı (rad.) (Maksimum tepe noktası yüksekliğine karşılık gelen açı)

λ = X-ışınının dalga boyu (Å)



Şekil 5.9. Bruker AXS D8 Advance X-Işını Kırınımı cihazı.

5.2.5. Boya alma hızı analizi

Tekstilde liflerin boya alma mekanizması, boyar maddenin lif yüzeyine adrobsiyonu ile gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon, yüzeyden içeri doğru difüzyon yoluyla boya iyonları ile lif içerisindeki amorf bölgeler arasında meydana gelmektedir. Dolayısıyla lifin boya alma hızı lifin kimyasal bağları ve fiziksel özellikleriyle alakalıdır. Elyaf boya alma hızı, akriliğin fiziksel yapısına bağlı olup akriliğin rölatif boyama hızını göstermektedir (Mepeg, 2012).

Liflerin boya alma hızları ve oranları sahip oldukları kristalin ve amorf bölge miktarlarına göre farklılık göstermektedir. Daha yüksek kristaliniteye sahip lifler daha uzun sürede ve daha az miktarda boya alırken, daha yüksek amorf yapıya sahip lifler ise daha hızlı ve daha fazla miktarda boya almaktadırlar. Bu farklılıktan faydalanarak tez projesi kapsamında üretilmiş olan farklı özelliklerdeki poliakrilonitril liflerinin kristalin ve amorf yapıları hakkında daha fazla bilgi sahibi olunması mümkün olabilecektir.

Poliakrilonitril liflerinin boya alma hızı testleri AKSA Akrilik Kimya San. A.Ş. laboratuvarlarındaki Cole Parmer Polystat sirkülasyon banyosu ve Photonics CCD Array UV-Vis Spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. Analizler sırasında aşağıdaki deneysel prosedür takip edilmiştir.

Bir adet ceketli beherin içerisinde saf su bulunmaktadır ve ceketli beher, saf suyun sıcaklığı 98°C olacak şekilde bir sirkülasyon banyosu (Cryostat) yardımıyla ısıtılmaktadır. Sirkülasyon banyosu ise ceketli beheri 110°C'deki polietilenglikol aracılığı ile ısıtmaktadır. Saf su bulunan beherin içerisine, spektrofotometreye bağlı ve renk ölçümü gerçekleştiren bir adet prob yerleştirilmektedir. Prob, su içerisinde yansıyan ışığın miktarını ölçmektedir. Saf su içerisinde yansıyan ışığın tamamı prob tarafından algılanabildiği için saf suyun geçirgenlik miktarı %100, absorbans miktarı da %0 olarak kabul edilmektedir.

Poliakrilonitril liflerinin boya alma hızı ölçümlerinde beher içerisindeki 500 ml saf su içerisine dalga boyu 500 nm olan bir boyarmadde ve 1 g ağırlığında poliakrilonitril lifi konulmaktadır. Bu aşamada boya partikülleri, gönderilen ışığı yansıtacağı ve kıracağı için spektrofotometreye bağlı olan proba geri dönen ışık miktarı da azalmaktadır. Beher içerisinde bulunan lifler, boyayı ne kadar çok ve ne kadar hızlı emerse, beher içerisinde bulunan boyanın konsantrasyonu da o kadar azalmakta ve proba dönen ışık miktarı yani geçirgenlik de artmaktadır. Emilen yani kaybolan ışık miktarı olan absorbans değeri de buna bağlı olarak düşüş göstermektedir.

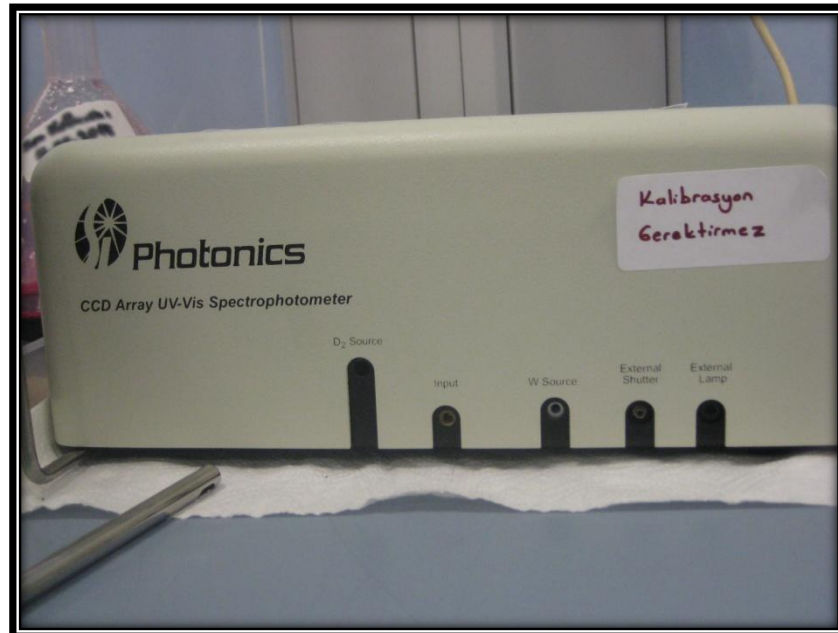
Boya alma hızı deneyleri sırasında numunelerin 0,5 absorbans değerinden 0,1 absorbans değerine kadar olan düşüşleri için geçen süreler göz önünde bulundurularak boya alma hızları değerlendirilmektedir. “0,5” absorbans değeri numune ortamının ışığı %99,5 oranında, “0,1” absorbans değeri ise %99,9 oranında yansıttığı anlamına gelmektedir.



Şekil 5.10. Cole Parmer Polystat sirkülasyon banyosu (Cryostat).



Şekil 5.11. Ceketli beher (numune ortamı).

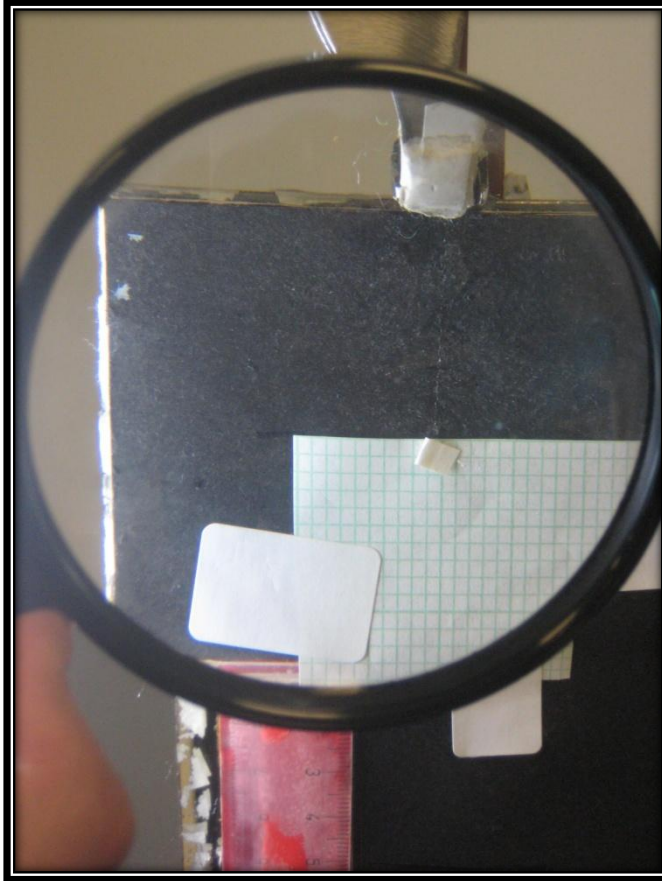


Şekil 5.12. Photonics CCD Array UV-Vis Spektrofotometre.

5.2.6. Kıvrıcık sayısı ve kıvrıcık derinliği analizi

5.2.6.1. Kıvrıcık sayısı analizi

Kıvrıcık sayısı testi AKSA Akrilik Kimya San. A.Ş. laboratuvarlarında, tek lifin üzerine ön gerilim uygulamak suretiyle, 3 cm lif üzerinde bulunan kıvrıcık adedinin tespit edilmesi yoluyla gerçekleştirilmiştir. Siyah bir tabla önünde, bir mandalın ucuna asılan bir adet lifin ucuna $\text{dtex} \times 2$ (mg) kadar ön gerilim uygulanmaktadır. Tez projesi kapsamında kullanılan poliakrilonitril liflerinin incelikleri 2,2 dtex olduğu için kıvrıcık adedi testi sırasında liflere $2,2 \times 2 = 4,44$ mg kadar bir ön gerilim uygulanmıştır. Uygulanan ön gerilimin ardından kıvrımları açılan lifin kıvrıcık adedi, lifin sağ tarafından ya da sol tarafından 3 cm uzunlukta yer alan kıvrım adedi sayılarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.13. Kıvrıcık sayısı ölçümü.

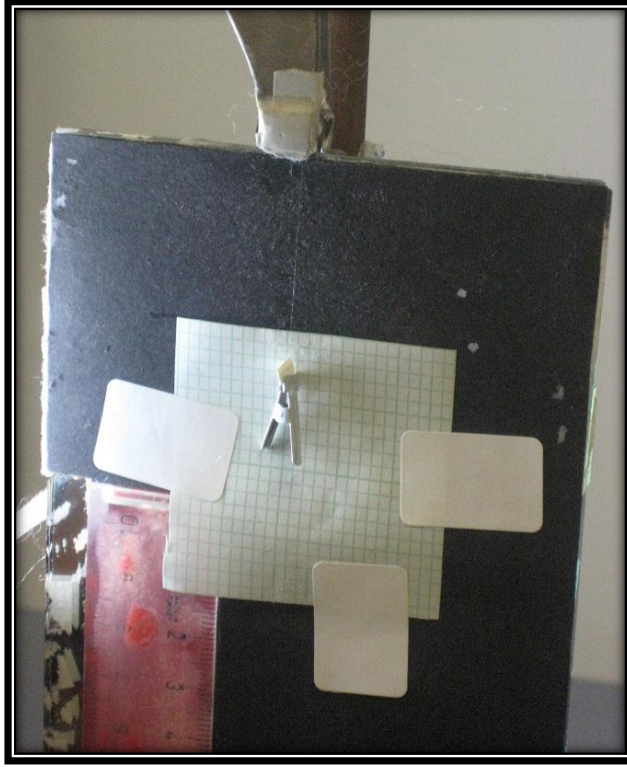
5.2.6.2. Kıvrıcık derinliği analizi

Kıvrıcık derinliği testi, belirli bir gerilim altında tek bir lifin uzama yüzdesini ifade etmektedir. Bu test, lifin kıvrıcık kalitesi ve kıvrıcık kalıcılığı hakkında bilgi vermektedir. Belirli bir gerilim altında kıvrıcık derinliği yüksek olan lifin kıvrım yapısının daha uzun ve rezilyans özelliğinin daha yüksek olduğu anlamını taşımaktadır. Kıvrıcık derinliği yüksek olan lifler de daha yüksek lif-lif tutuculuğu sağlayarak tarak makinesi gibi ilerleyen iplik üretim aşamalarında daha yüksek hızlarda daha verimli üretim yapılabilmesini sağlamaktadır.

Kıvrıcık derinliği analizi, kıvrıcık sayısı testi sırasında ön gerilim uygulanmış numunenin ucuna $dtex \cdot 60$ (mg) kadar daha ağırlık asılması ile lifin kazandığı son uzunluk değeri üzerinden % uzama hesabı yapılarak gerçekleştirilmektedir.

Tez projesi kapsamında kullanılan poliakrilonitril liflerinin incelikleri 2,2 dtex olduğu için kıvrıcık derinliği analizi sırasında daha önceden 4,4 g ön gerilim uygulanmış liflerin ucuna $2,2 \cdot 60 = 132$ g kadar daha ağırlık asılarak lifin son boyu ölçülmektedir. Lifin ölçülen son boyundan ilk boyunun (3 cm) çıkarılması ile elde edilen değerin lifin ilk boyuna bölünmesi ile % kıvrıcık derinliği hesaplanmaktadır.

$$\% \text{ Kıvrıcık derinliği} = \frac{\text{Son boy} - \text{İlk boy}}{\text{İlk boy}} \times 100$$



Şekil 5.14. Kıvrıkcık derinliği testi.

5.2.7. Yüzey alanı ölçüm analizi (BET)

Yüzey, maddenin çevresi ile arasında bulunan arabirim olarak tanımlanabilmektedir. İdeal bir katı yüzeyi düz bir yapıya sahiptir. Ancak gerçekte böyle bir ideal yüzey bulunmamaktadır. Tüm gerçek katı yüzeyleri değişik boyutlarda yüzey pürüzlülüklerine sahiptir (Erbil, 2006). Yüzey alanı ölçümü, mezogözenekli katıların tanımlamasında ve belirlenmesinde malzemelerin adsorpsiyon özelliklerinden faydalanılarak gerçekleştirilen bir analizdir. Özellikle katı maddelerin kendi aralarındaki kristal yapı farklılıklarının ve aynı maddelerin farklı sıcaklıklarda ısı işlem görmesi veya asit vb. kimyasallarla muamelesi sonucunda mikro yapılarında meydana gelen değişikliklerin incelenmesini sağlamaktadır. Mezogözenek boyut analizi için genellikle “azot adsorpsiyon yöntemi” yöntem olarak kabul edilmektedir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı adı verilmektedir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artmaktadır. Yani, özgül yüzey alanının

büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok, gözeneklerin büyüklüğüne bağlı olmaktadır (Tosun, 2005; Ceylan ve Sarıkaya, 1988; Sarıkaya ve Ceylan, 1989).

Tez projesi kapsamında üretilen poliakrilonitril liflerinin yüzey ölçüm analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Merkez Laboratuvarlarında bulunan Micromeritics marka Gemini 2360 model bilgisayar donanımlı yüzey alanı ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizler sırasında -198°C deki sıvı azot ortamında azot (N_2) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak katıların yüzey alanları m^2/g birimi cinsinden ölçülmüştür.

Yüzey alanı ölçüm analizinde 1,7 nm ile 300 nm boyut aralığında bulunan gözeneklerin miktarı tespit edilebilmektedir. Deney numunesinin hazırlanışı sırasında poliakrilonitril lifleri bulk formunda deney tüpünün içerisine yaklaşık 1 cm yükseklikte olacak şekilde yerleştirilmektedir. Numune yerleştirildikten sonra tüpe azot gazı üflenerek numunenin gözenekleri ve yüzey alanı temizlenmektedir. Yüzeyi temizlenen numunelerle beraber bir adet boş tüp vakum altına alınarak helyum gazı ile numuneli tüpün boş hacim miktarı hesaplanmaktadır. Bu işlemin ardından numuneler tekrar vakumlanarak tüplere azot gazı basılmaktadır. Azot, numunenin etrafını sarıp boş tüple aynı basınca gelene kadar belirli bir süre ve basınç farkı oluşmaktadır. Elde edilen bu verisel farklılıklar bilgisayar ortamında farklı denklemler ile değerlendirilerek multi-point BET yüzey alanı, single-point BET yüzey alanı ve multipoint Langmuir yüzey alanı sonuçları elde edilmektedir.

Özgül yüzey alanının belirlenmesi için türetilen çok sayıda denklem arasından genellikle standart olarak kabul edilen yöntem BET yüzey analizi yöntemidir (Tosun, 2005; Sarıkaya, 1981).

5.2.8. Element analizi

Element analizi cihazları, katı, sıvı veya gaz örneklerde bulunan anorganik ve organik maddelerin yapısında bulunan Karbon (C), Hidrojen

(H), Azot (N) ve Kükürt (S) 'ün eş zamanlı tayinine yönelik cihazlardır. Element analizi, 2 mg'lık örneklerin 1020-1050 °C'lik yüksek sıcaklıklarda yakılarak örneklerdeki element yüzdelerinin tayin edilmesine dayanmaktadır. Cihazda taşıyıcı gaz olarak Helyum gazı (He), yakıcı gaz olarak ise Oksijen gazı (O₂) kullanılmaktadır. Tez çalışmasında kullanılan Poliakrilonitril liflerinin element analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarlarında bulunan LECO CHNS-932 element analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Numuneler ilk olarak 2 mg ağırlığında tartılarak ardından folyo benzeri teneke (metal) kapsüllere yerleştirilmiştir. Deney için hazırlanan numune kapsülü, cihaz üzerinde içerisine daha önceden oksijen verilmiş reaktör odasına konulmaktadır. Ortam sıcaklığı Yaklaşık 990°C'ye ulaştığında materyal mineralize olmakta ve karbonmonoksit çıkışı başlamaktadır. Oksidasyonun tam olarak gerçekleşmesi ise reaksiyon gazları ile beraber ortama tungsten trioksit katalizörünün katılması ile gerçekleşmektedir. Reaksiyon tamamlandığında ise ortamda CO₂, H₂O ve NO_x karışımı bulunmaktadır. Reaksiyon sonunda açığa çıkan gaz karışımı bakır granüllerle çevrili bir silika tüpten geçirilmektedir. Bu bölgenin sıcaklığı 500°C civarındadır ve kalan oksijenin bağlanarak nitrik oksit miktarının azaltılması amaçlanmaktadır. Kalan gaz akımı analitik açıdan önem taşıyan CO₂, H₂O ve N₂'yi içermektedir. Son olarak gaz karışımı basınç/hacim oranı belirlenmiş bir ortama götürülerek bir gaz kromatografi sisteminden geçirilmekte ve karışım içerisindeki madde miktarı belirlenmektedir.



Şekil 5.15. LECO CHNS-932 Element Analizi Cihazı

5.2.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

SEM analizinde kullanılan mikroskoplar, elektronları kullanarak örnek yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü alınmasını sağlayan sistemlerdir. SEM, örnek yüzeyinin üç boyutlu görüntülerinin belirlenmesinde son derece kullanışlı bir yöntemdir. Çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışmaktadır. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturmaktadır. Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği, gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Taramalı Elektron Mikroskobu; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler,

demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apartürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır (Demirbağ ve Aksoy, 2013).

SEM analizleri sırasında kullanılan detektörler büyük önem taşımaktadır. Gözlemler sırasında kullanılan detektörün cinsine göre deney sonucunda elde edilen bilgiler de farklılık göstermektedir.

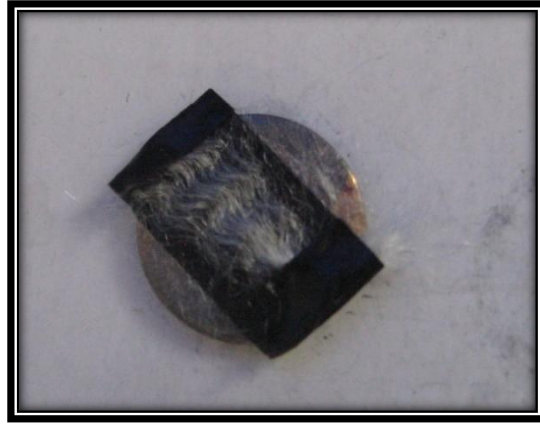
Tez projesi kapsamında üretilen poliakrilonitril liflerin SEM analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Merkez Laboratuvarında LEO 1430 VP taramalı elektron mikroskobunda tungsten filament kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gözlem aşamasında ikincil elektron detektörü ve EDS (Energy Dispersive) detektörleri kullanılmıştır.



Şekil 5.16. LEO 1430 VP Taramalı Elektron Mikroskobu

Numunelerin hazırlanması aşamasında mm ebatlarında kesilen lifler karbon bantların yüzeyine sabitlenmektedir. Burada karbon malzeme

kullanılmasındaki amaç elektron bombardımanı altında kalan numune ortamında olabildiğince yüksek iletkenlik oluşturulabilmesini sağlamaktır. Yine aynı amaçla karbon bant üzerine sabitlenen lifler yüzey kaplama işlemine tabii tutulmaktadır ve liflerin yüzeyi karbon, altın, gümüş, platin gibi malzemelerle nano ölçekte kaplanmaktadır. Poliakrilonitril lifleri için karbon yeterli iletkenliği sağlayabildiği için kaplama işleminde karbon tercih edilmiştir. Yüzey kaplamasının temel amacı cihazdan gelen elektronların detektörlere yansımaları engelleyerek direkt olarak aşağı akmasını sağlamak ve net bir görüntü elde edilmesini sağlamaktır. Yüzey kaplama işlemi BAL-TEC SCD 005 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.17. Karbon bant üzerine sabitlenmiş akrilik lifleri

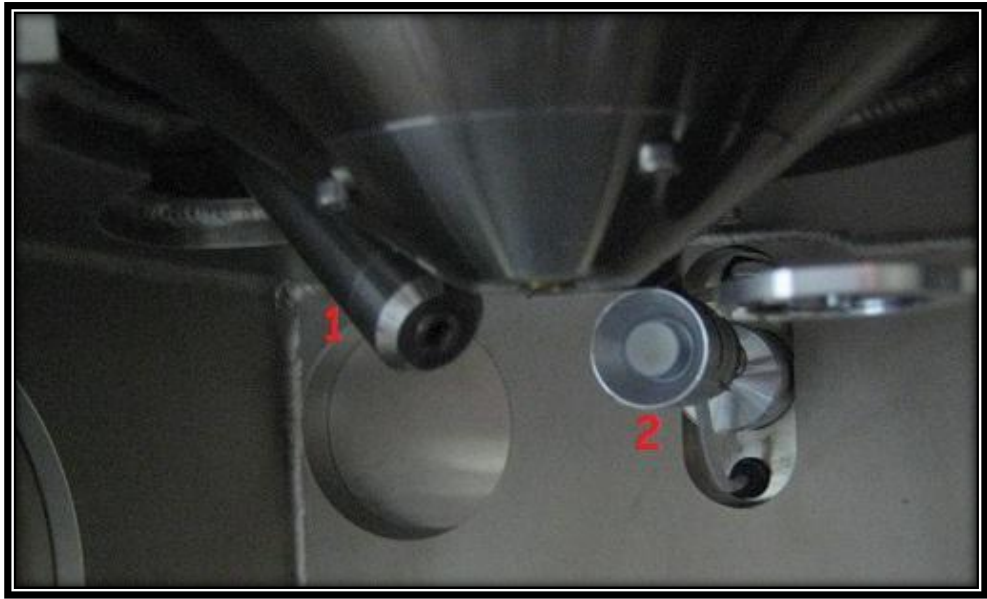


Şekil 5.18. BAL-TEC SCD 005 Yüzey Kaplama Cihazı.

Karbon kaplama işlemi ile yüzeyleri iletken hale getirilen lifler daha sonra elektron mikroskopunda vakumlu bir gözlem ortamına yerleştirilmektedir. Tungsten filamentinin ucunda oluşturulan elektron bulutu akrilik lifi numunelerinin üzerine gönderilerek ortamda bulunan detektörler tarafından alınan veriler doğrultusunda gerekli bilgiler ve görüntüler elde edilebilmektedir.

Poliakrilonitril lifleri ile gerçekleştirilen SEM analizleri sırasında iki farklı detektörden faydalanılmıştır. Birincisi, ikincil elektron detektörü olup lif yüzey topografyasının görüntülenmesinde kullanılmıştır. Yüzeyde oluşan ikincil elektronlar direkt olarak detektöre ulaştıkları için daha parlak görünürken, çukur kısımlarda oluşan ikincil elektronlar detektöre ulaşana kadar daha fazla yansımaya uğradıkları için çukur içerisinde enerjilerini kaybederek detektöre ulaşmaktadırlar. Bu sayede çukur bölgeler karanlık, tepe bölgeler aydınlık görüntülenerek 2 boyutlu fotoğrafta 3 boyutlu görüntü elde edilmektedir.

EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) detektörü ise lif içerisinde bulunan atomların oransal dağılımının tespit edilmesinde kullanılmaktadır. Cihaz tarafından gönderilen elektronlar lif yüzeyinden azot (N) vb. atomların orbitallerinden elektron koparmaktadır. Farklı atomların farklı orbitallerinden kopan elektronların açığa çıkardığı enerji miktarları bilindiği için ortamda bulunan EDS detektörü, açığa çıkan enerji miktarını tespit ederek deney ortamında bulunan atom miktarını yüzdesel olarak tespit edebilmektedir. EDS detektörünün verdiği yüzdesel sonuçlar atom ağırlıklarına göre düzenlenmektedir.



Şekil 5.19. 1) EDS Detektörü, 2) İkincil Elektron Detektörü.

5.2.10. Tarak makinesi hız performansı testi

Akrilik liflerinin kıvrıkcıklı yapıda olması lif-lif tutuculuğunu arttırması açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır. Lifler ne kadar kıvrıkcıklı yapıda olurlarsa birbirlerine o kadar iyi tutunacakları için lif-lif kohezyonu da o kadar yüksek olacaktır.

Lif-lif kohezyonunun öne çıktığı aşamalardan birisi de iplik üretim hattının başında gelen tarak makinesi prosesidir. Liflerin birbirine tutunma eğilimi yüksek olduğu takdirde tarak makinesi ile de yüksek üretim hızlarında

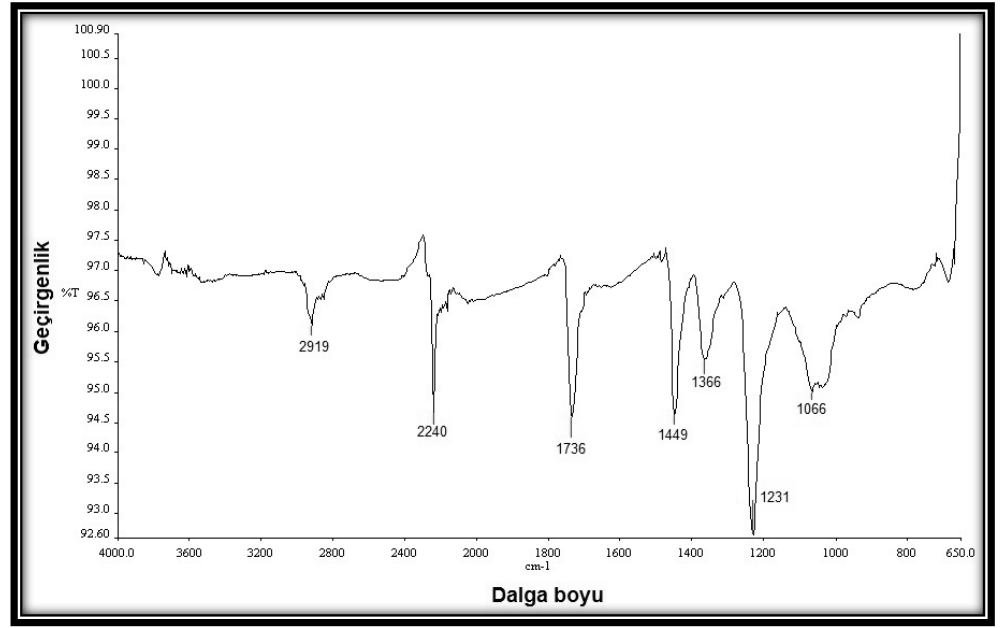
alışmak mümkün olabilmektedir. Kıvrıcık performansı, yani lif-lif tutuculuğu yeterli olmayan liflerle yüksek tarak makinesi hızlarında çalışıldığında ise tarak makinesi çıkışında tülbent formu meydana gelememektedir.

Tez projesi kapsamında nihai üretimleri gerçekleştirilmiş olan poliakrilonitril lifleri AKSA Akilik Kimya San. A.ř. bünyesinde bulunan BONINO COMM44/1 tarak makinelerinde hız performansına tabii tutulmuştur. Bu noktada, farklı parametreler ile üretilen poliakrilonitril lifleri ile en yüksek hangi tarak makinesi hızlarında çalışabildiği test edilmiştir.

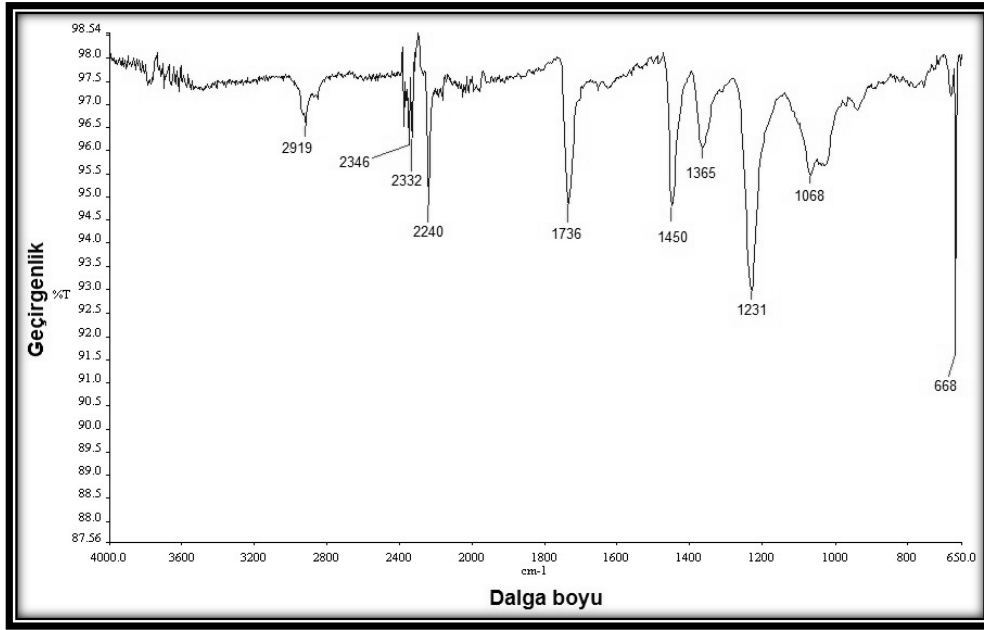
6. BULGULAR

6.1. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) Analizine İlişkin Bulgular

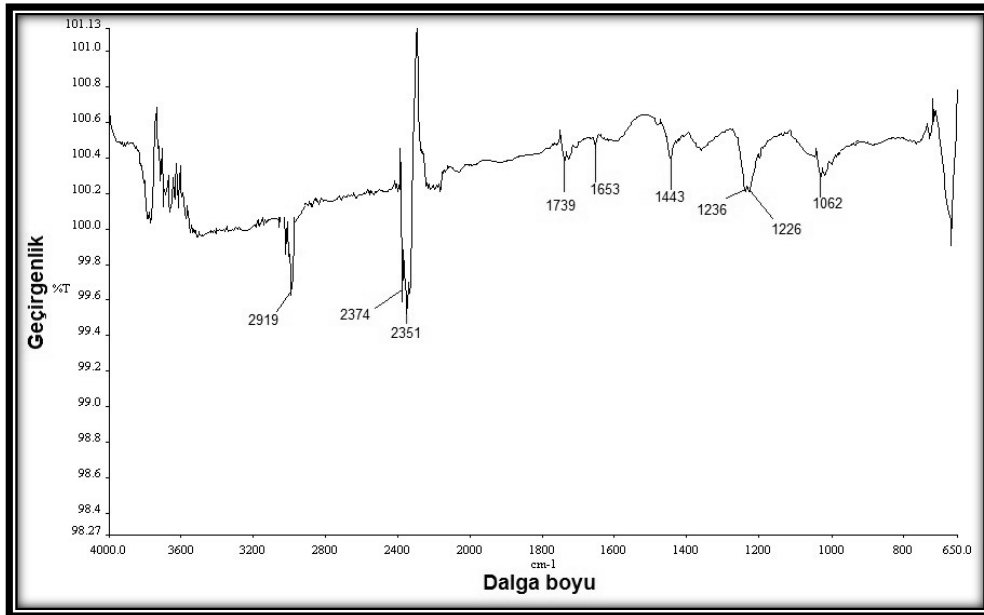
Tez projesi kapsamında farklı üretim prosesleri ile üretilen ve bu proseslerin farklı basamaklarından alınan 13 adet poliakrilonitril lif numunesinin FTIR analizlerine ait grafikler aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



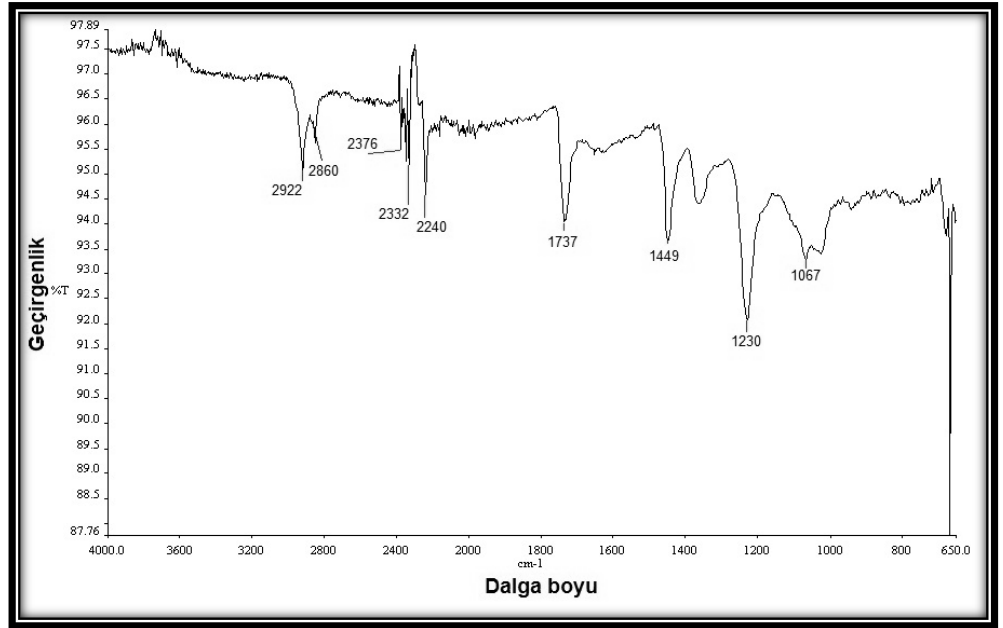
Şekil 6.1. NM1 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.



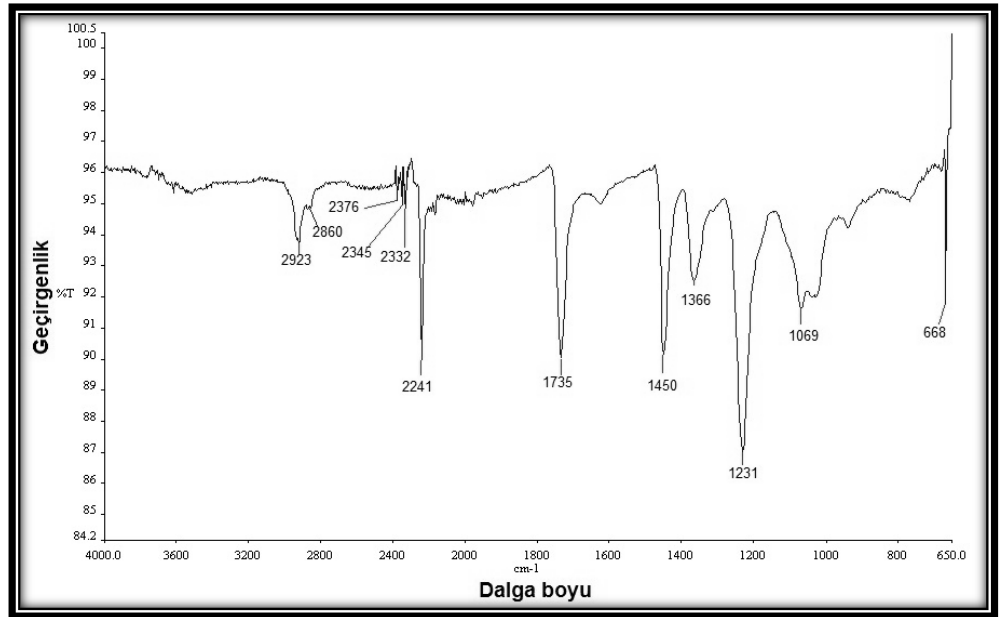
Şekil 6.2. NM2 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.



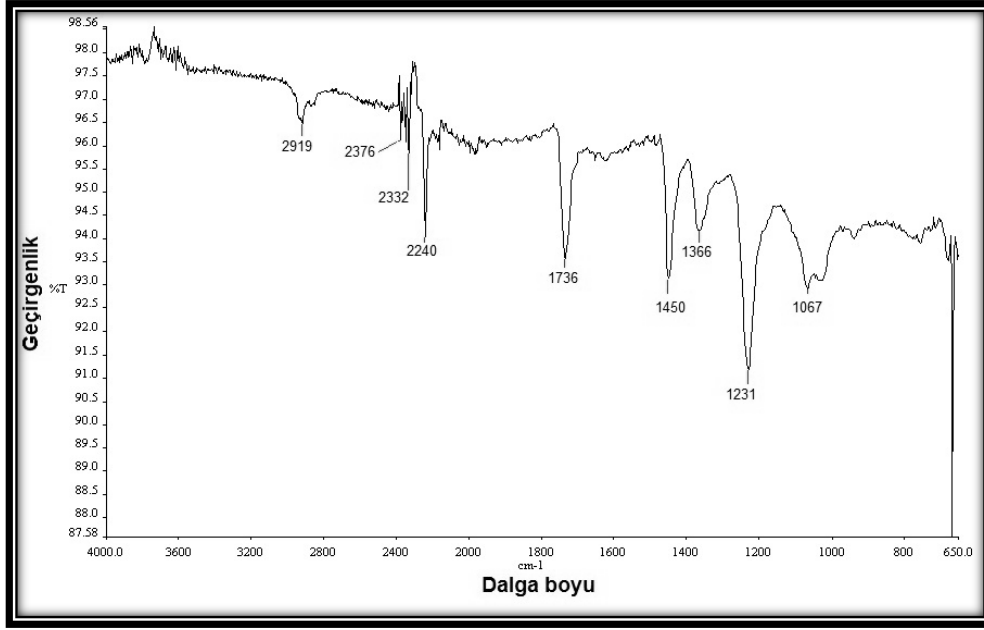
Şekil 6.3. NM3 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.



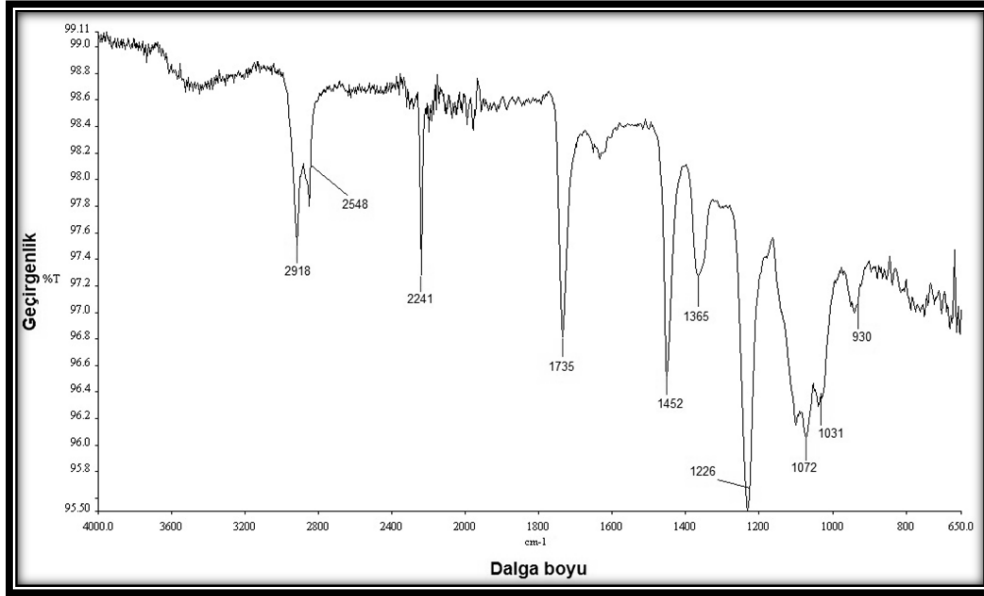
Şekil 6.4. NM4 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.



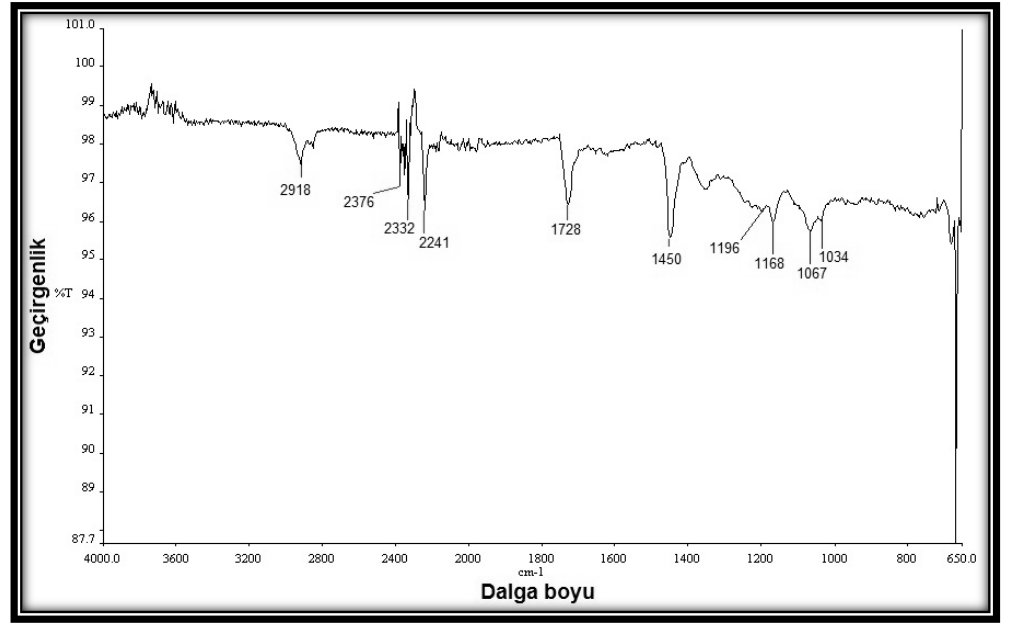
Şekil 6.5. NM5 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.



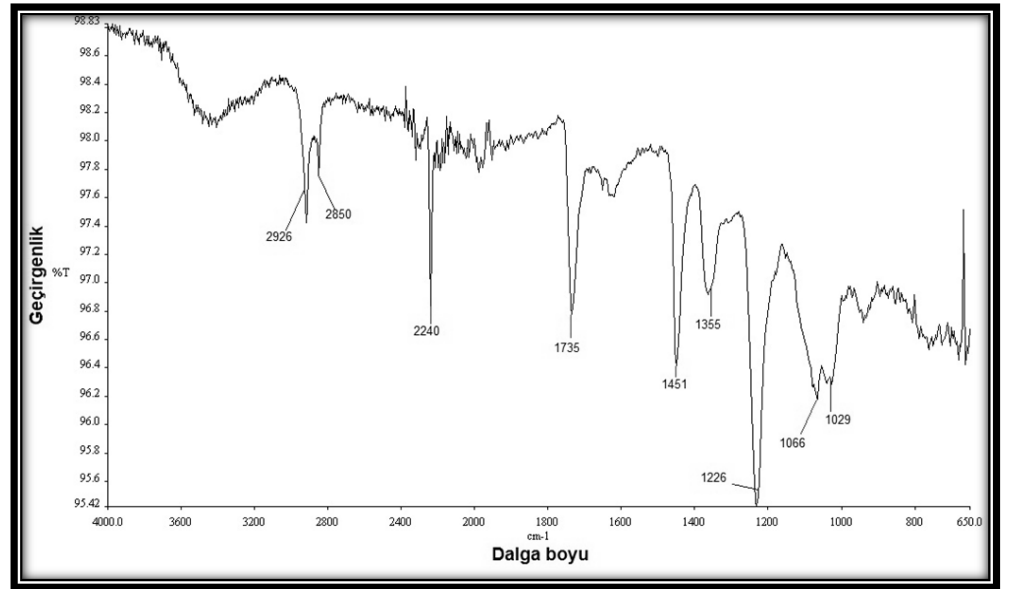
Şekil 6.6. NM6 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.



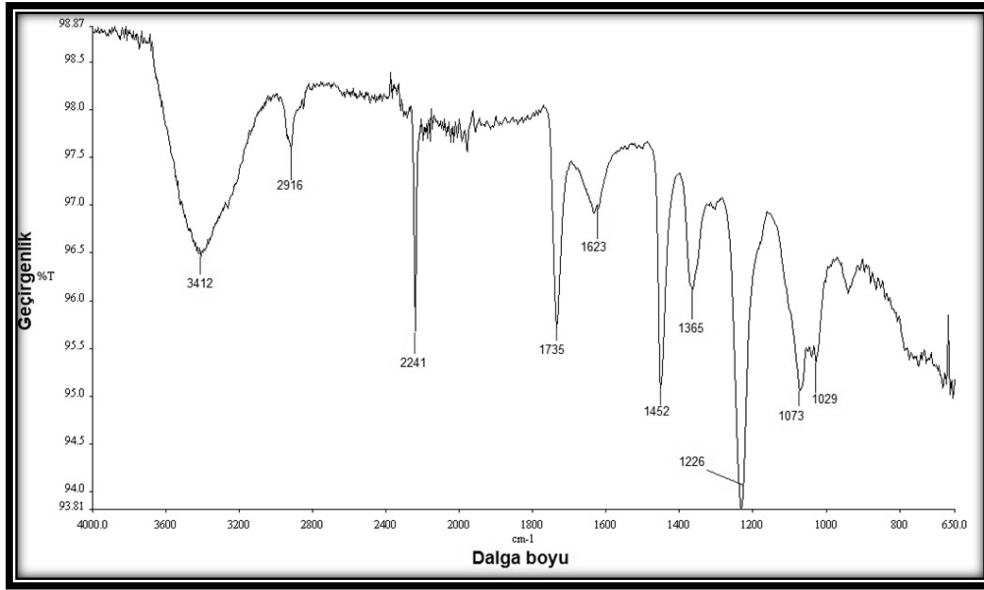
Şekil 6.7. NM7 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.



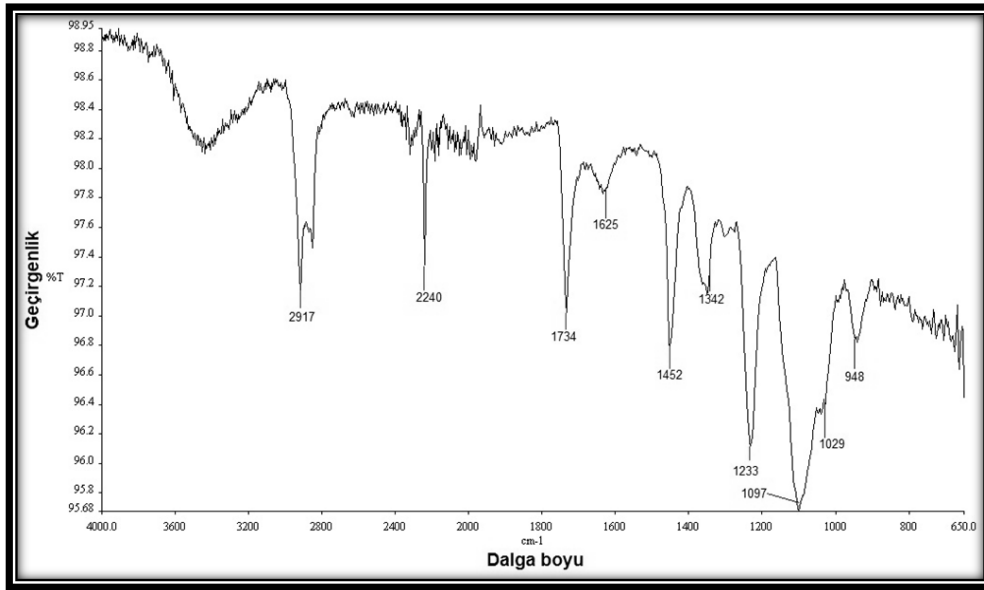
Şekil 6.8. NM8 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.



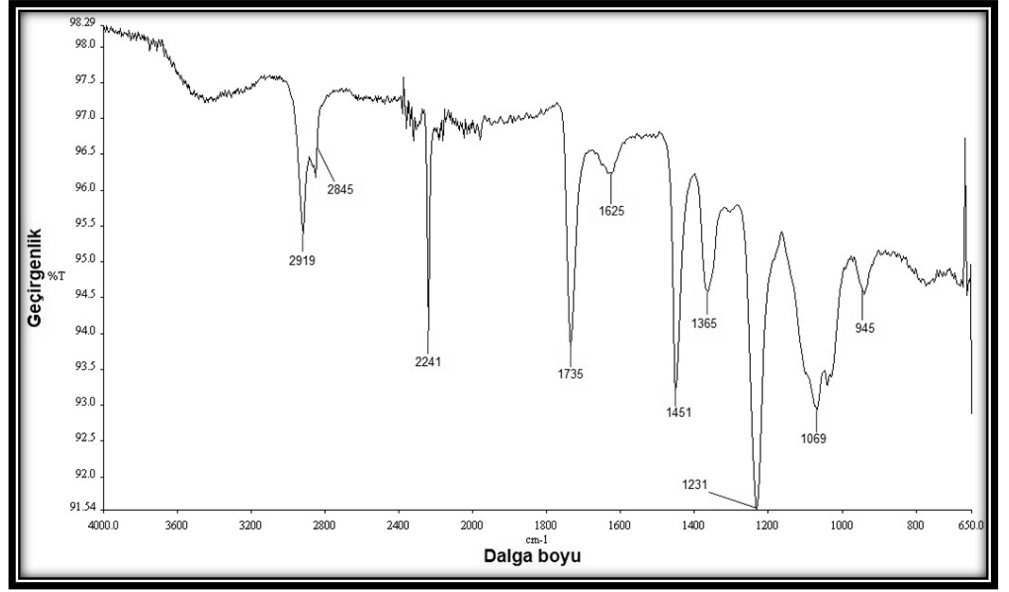
Şekil 6.9. NM9 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.



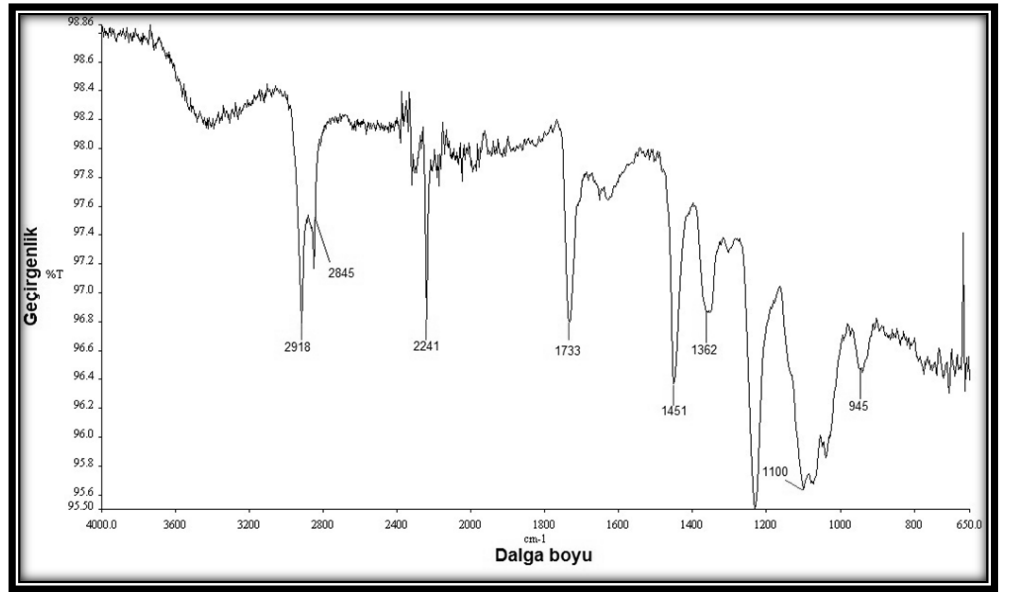
Şekil 6.10. NM10 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.



Şekil 6.11. NM11 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.



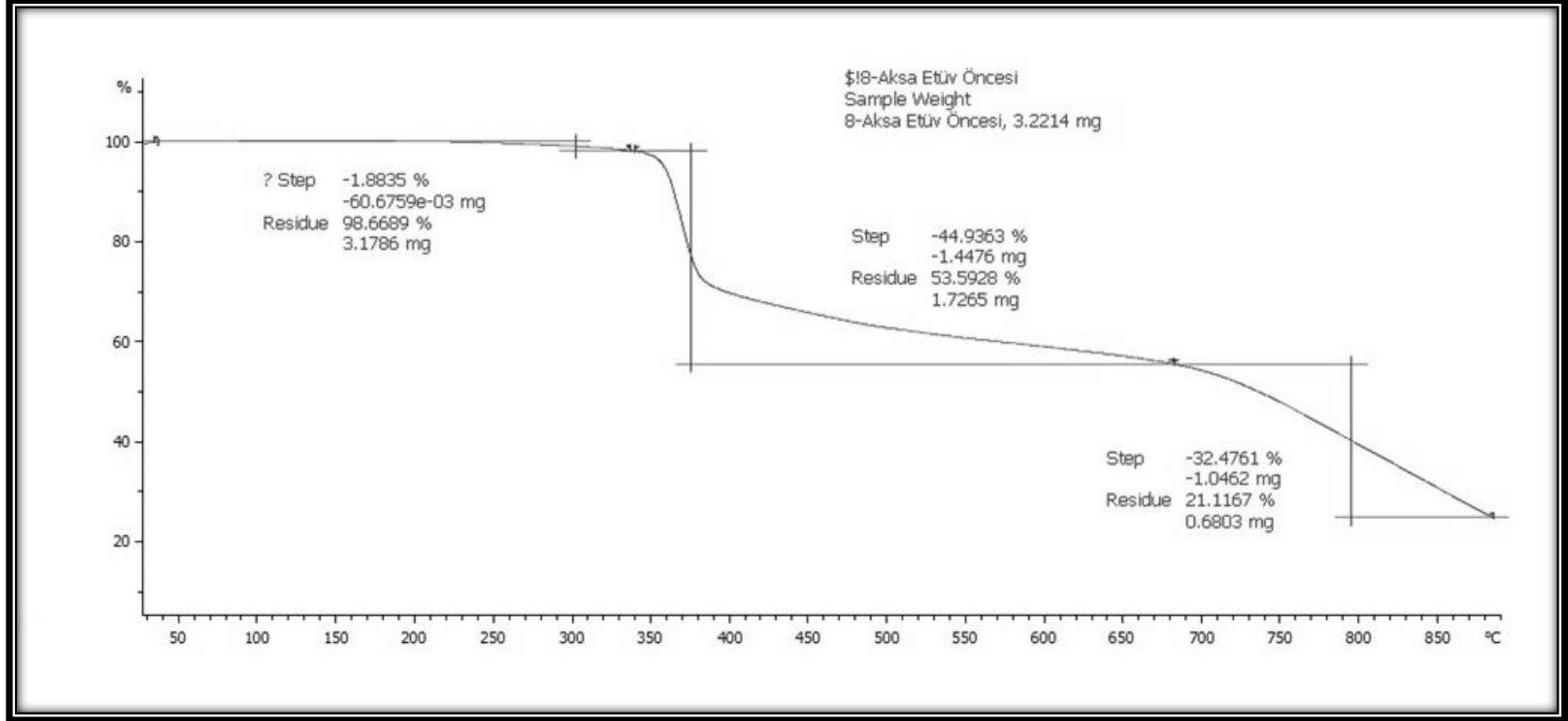
Şekil 6.12. NM12 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.



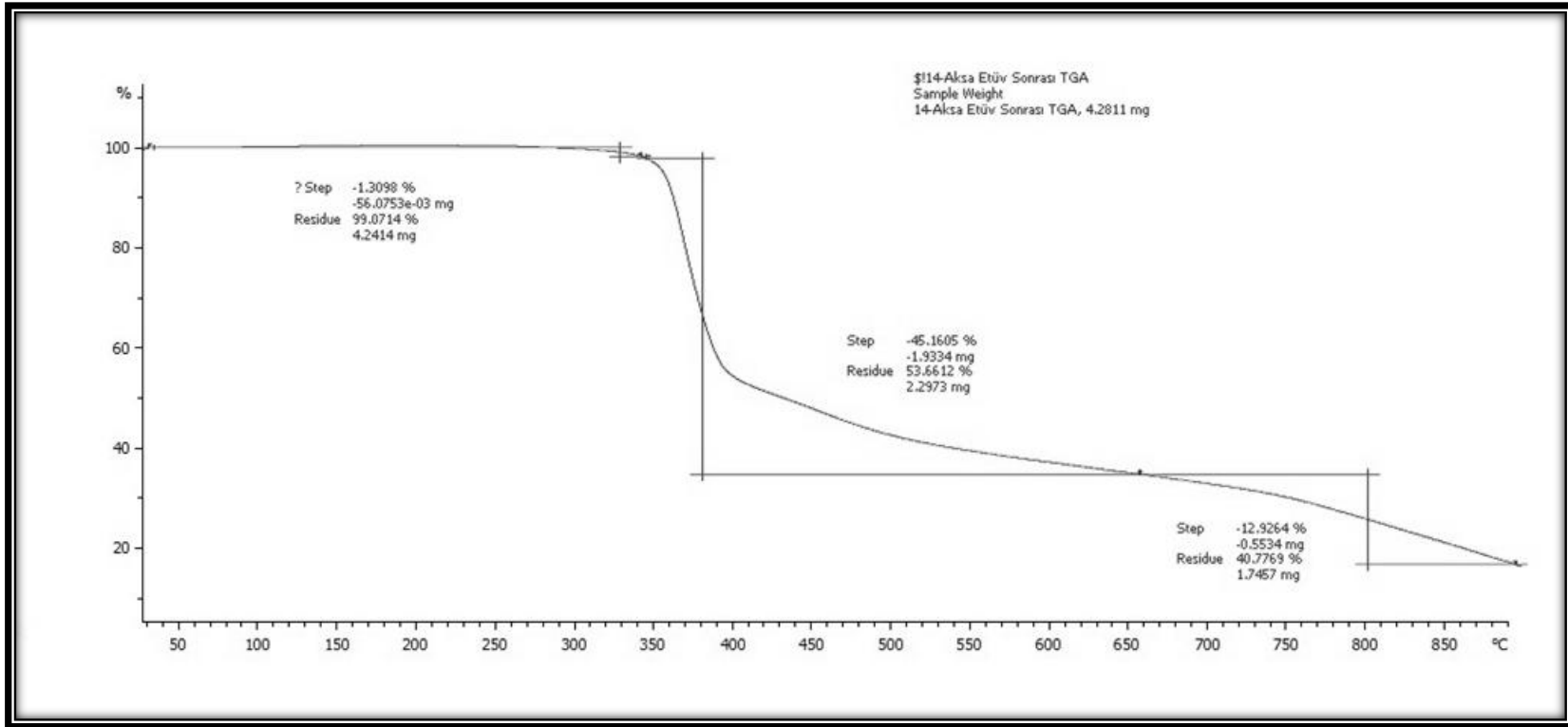
Şekil 6.13. NM13 kodlu poliakrilonitril numunesinin FTIR spektrumu.

6.2. TGA (Thermogravymetric Analysis) Analizine İlişkin Bulgular

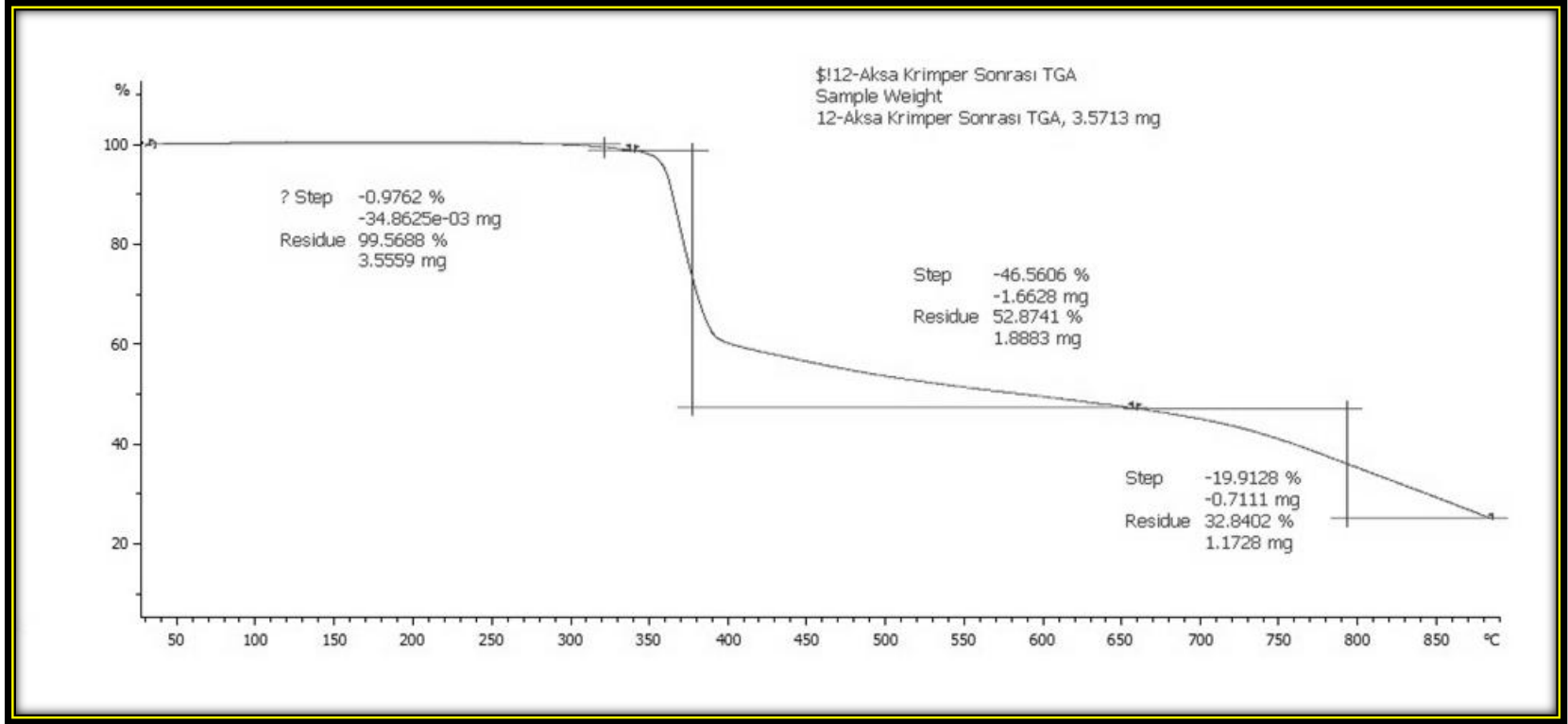
Tez projesi kapsamında farklı üretim prosesleri ile üretilen ve bu proseslerin farklı basamaklarından alınan 13 adet poliakrilonitril lif numunesinin TGA analizlerine ait grafikler aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



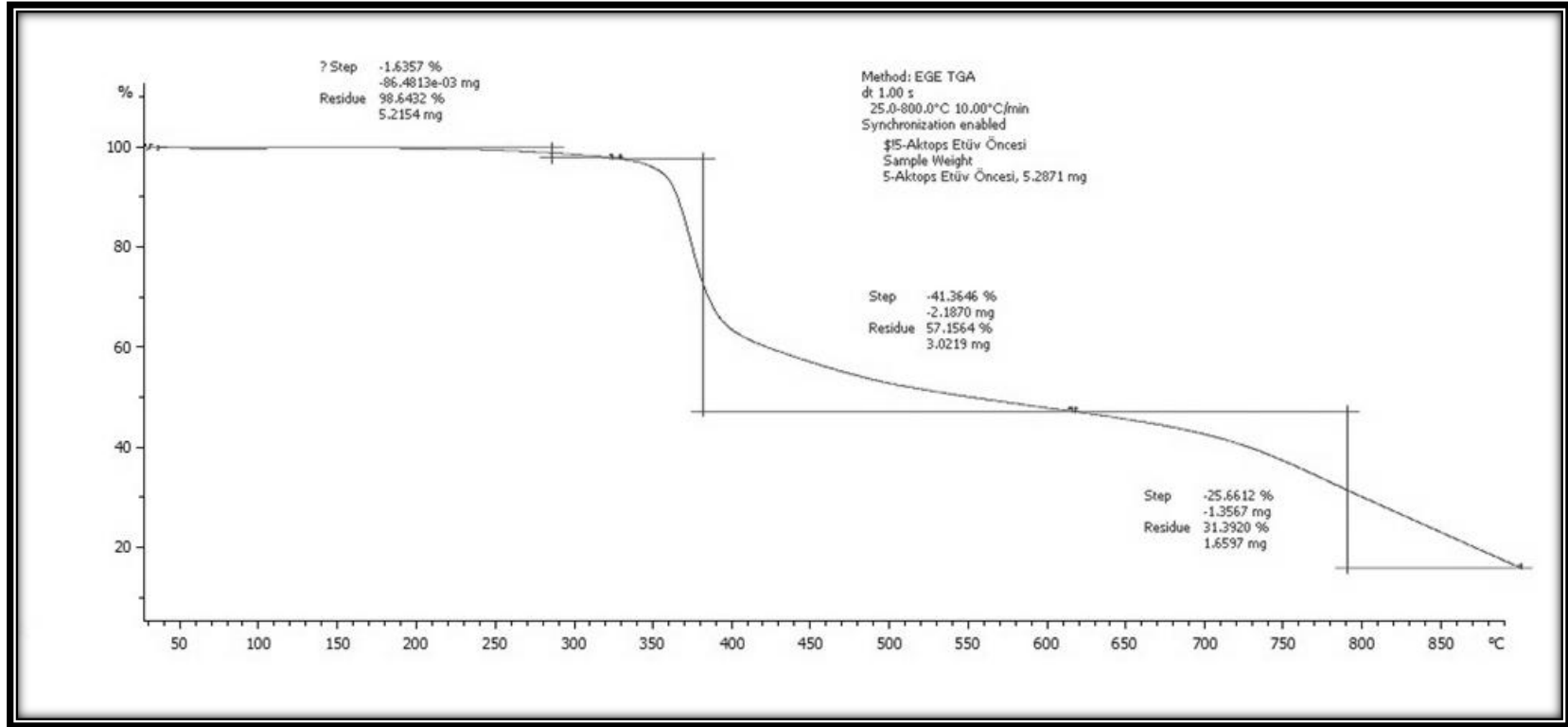
Şekil 6.14. NM1 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.



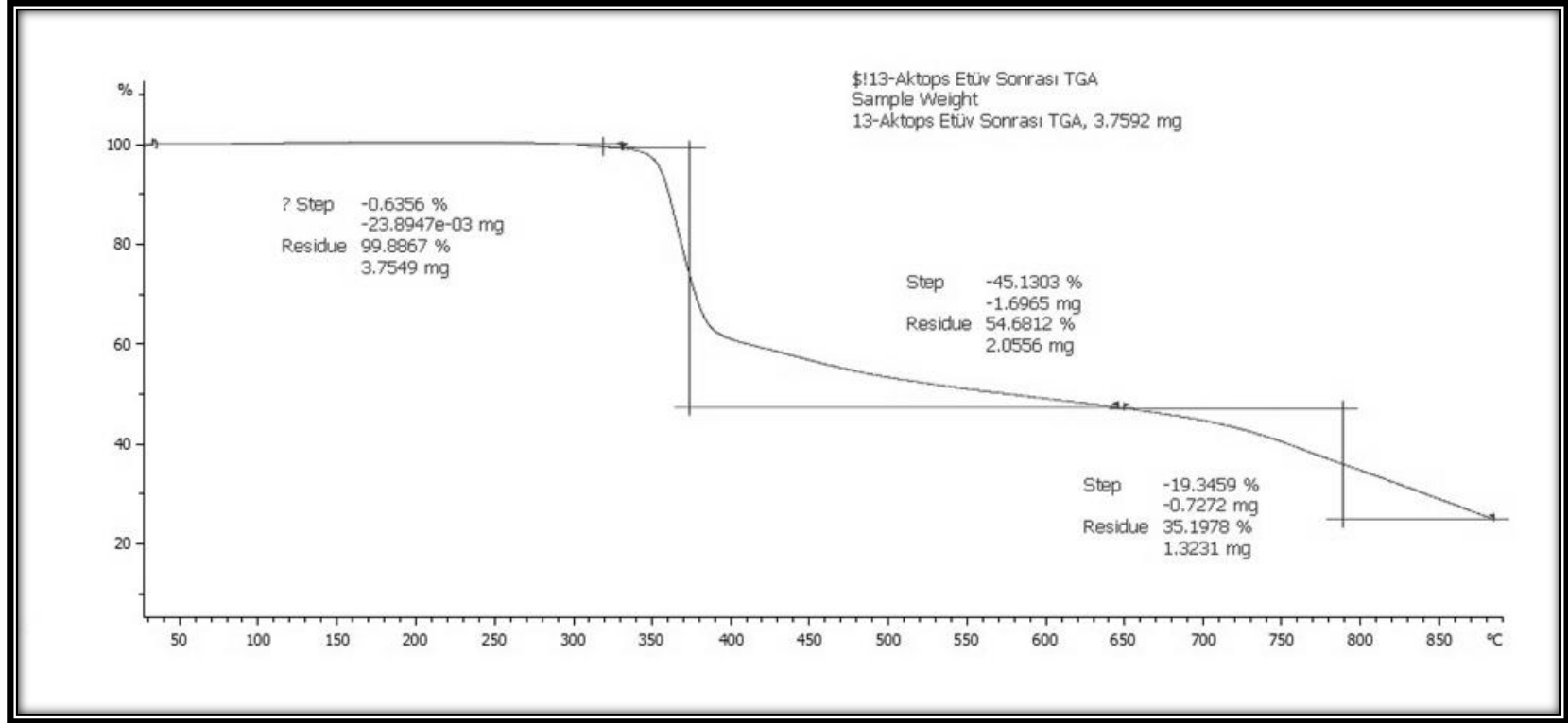
Şekil 6.15. NM2 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.



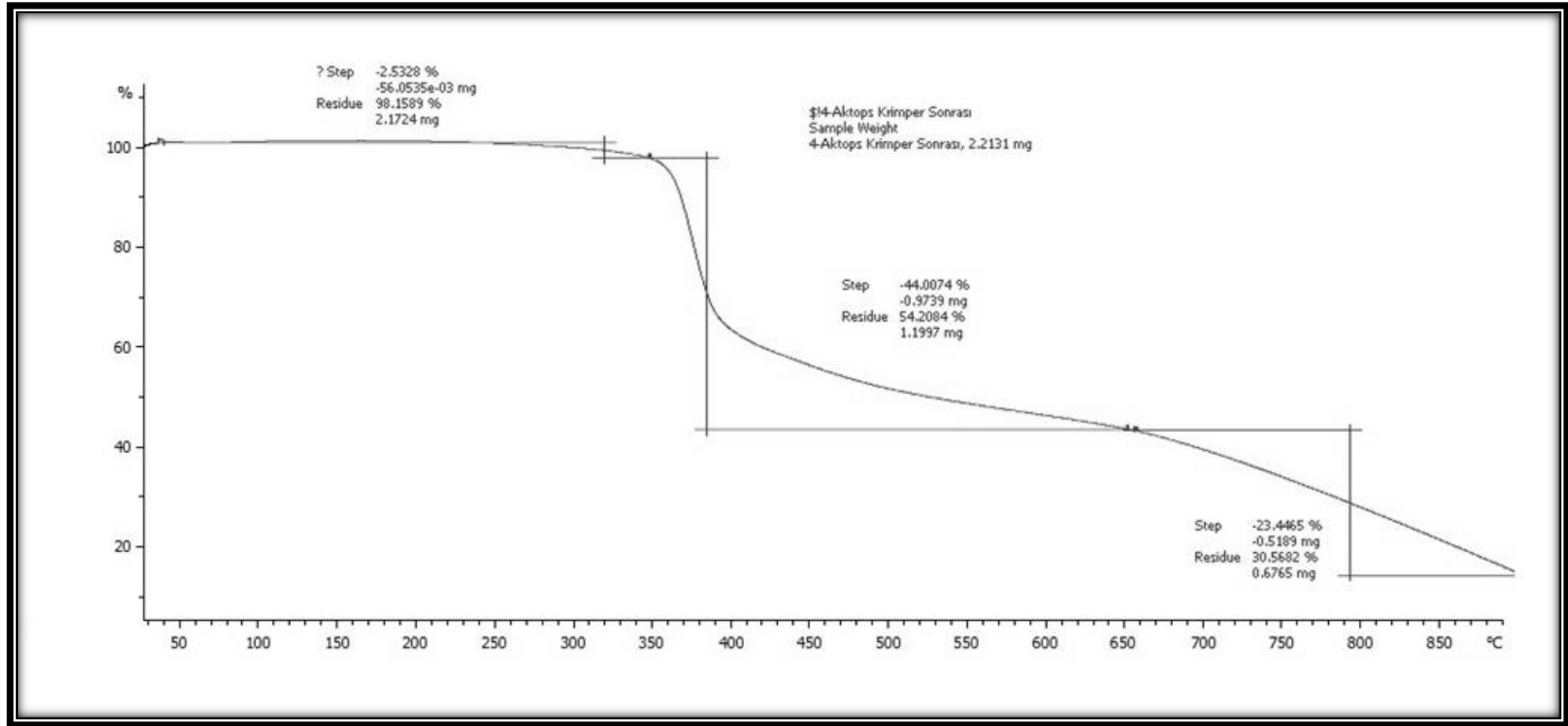
Şekil 6.16. NM3 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği



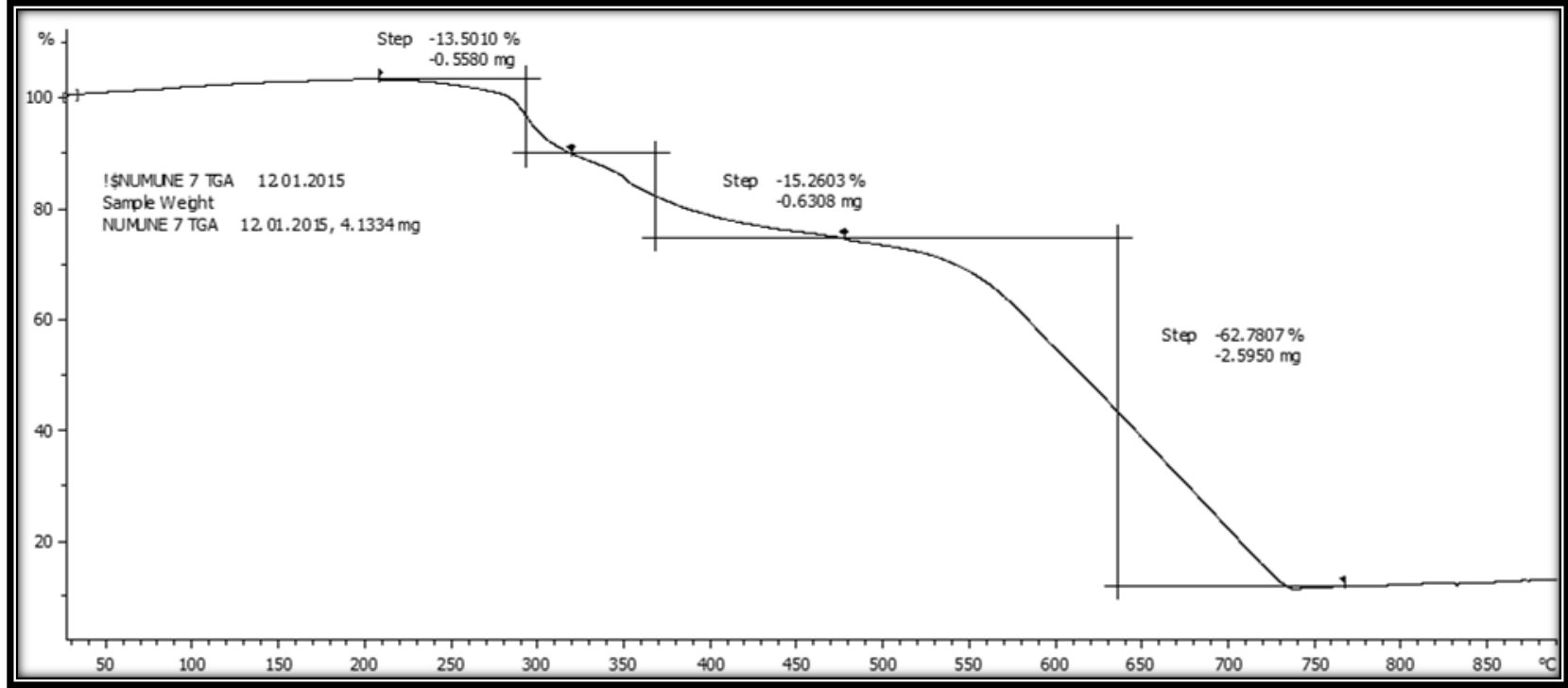
Şekil 6.17. NM4 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.



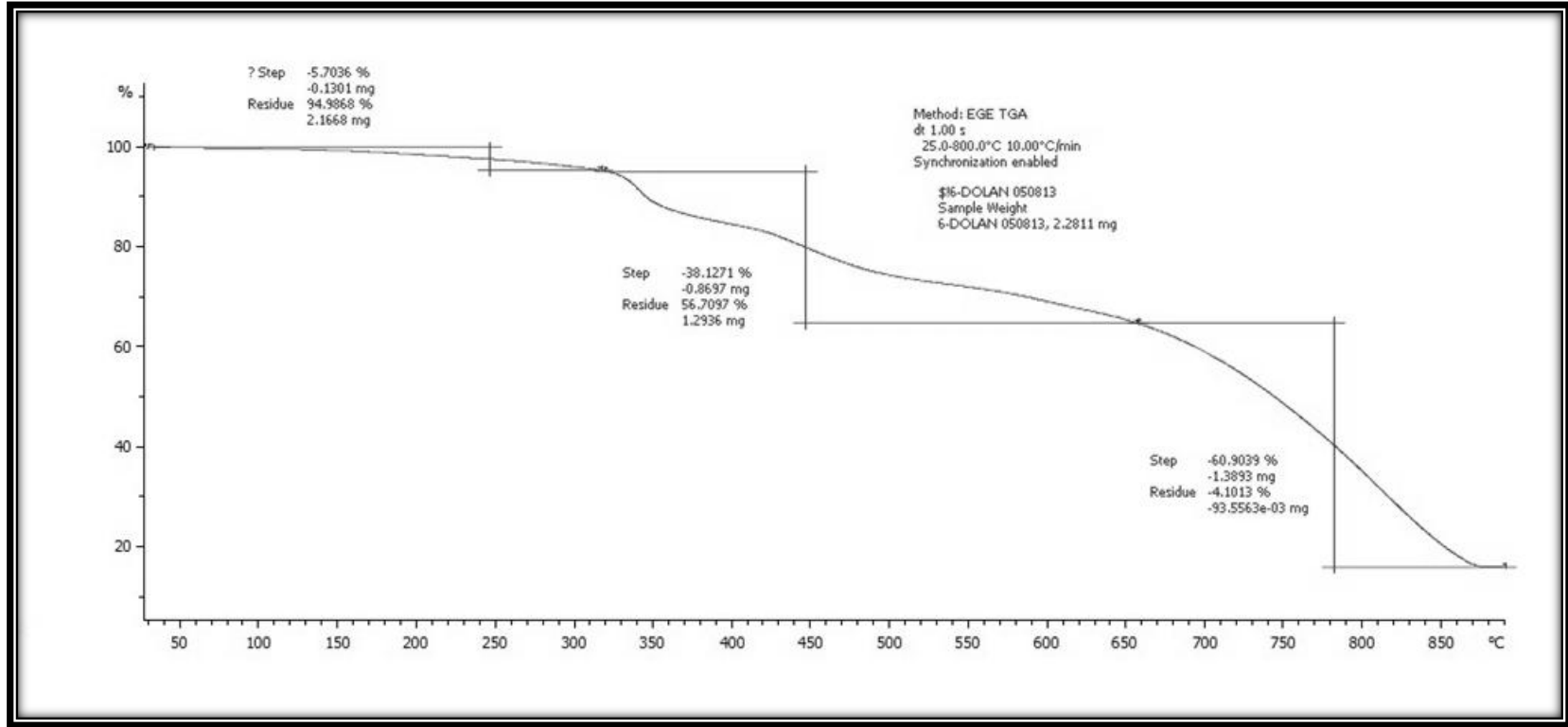
Şekil 6.18. NM5 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.



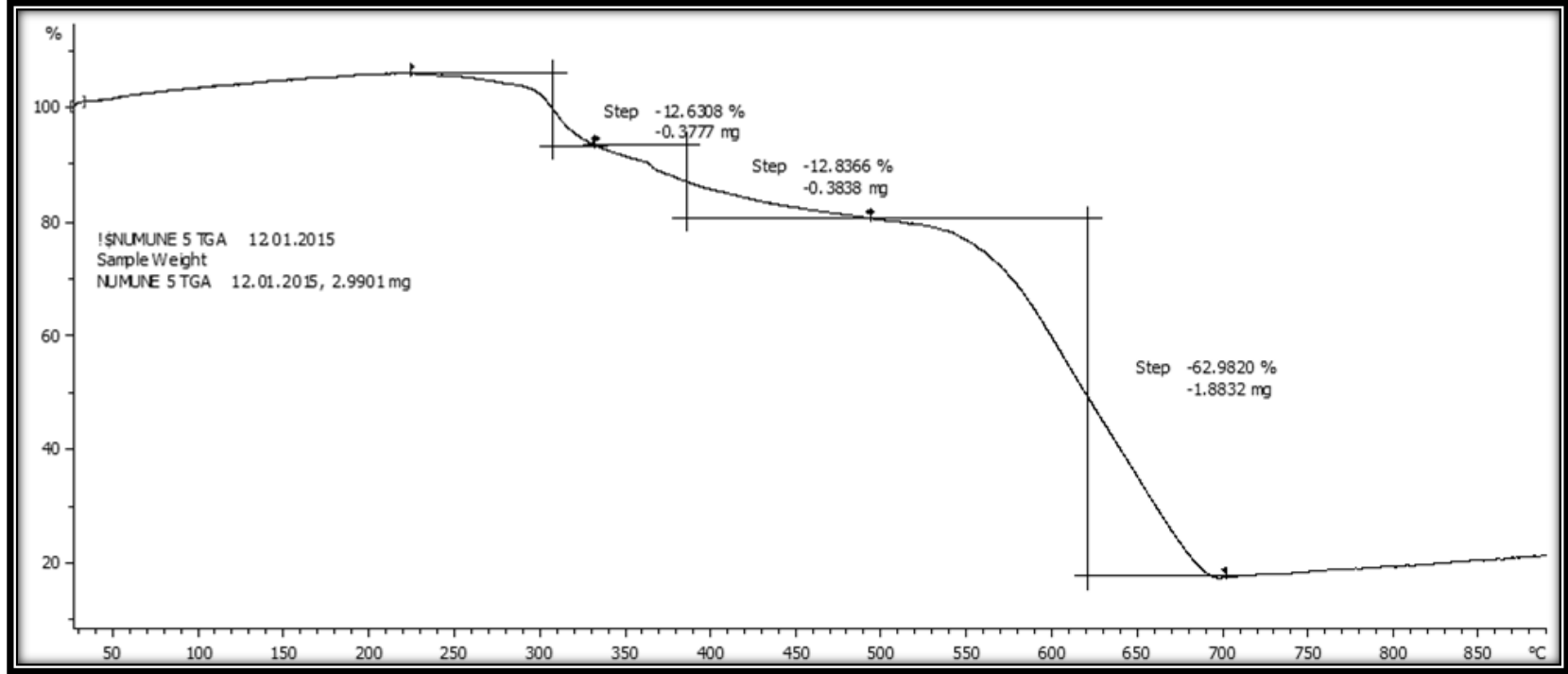
Şekil 6.19. NM6 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.



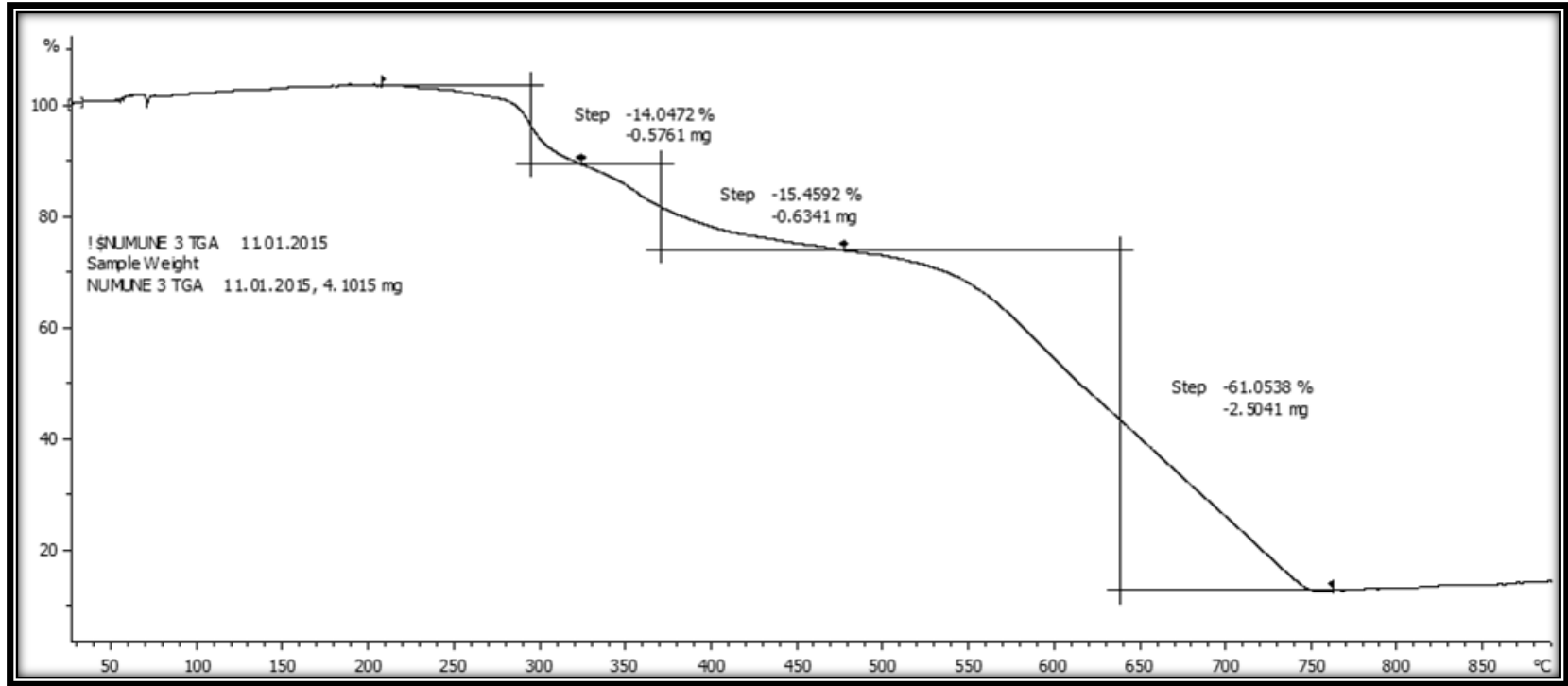
Şekil 6.20. NM7 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.



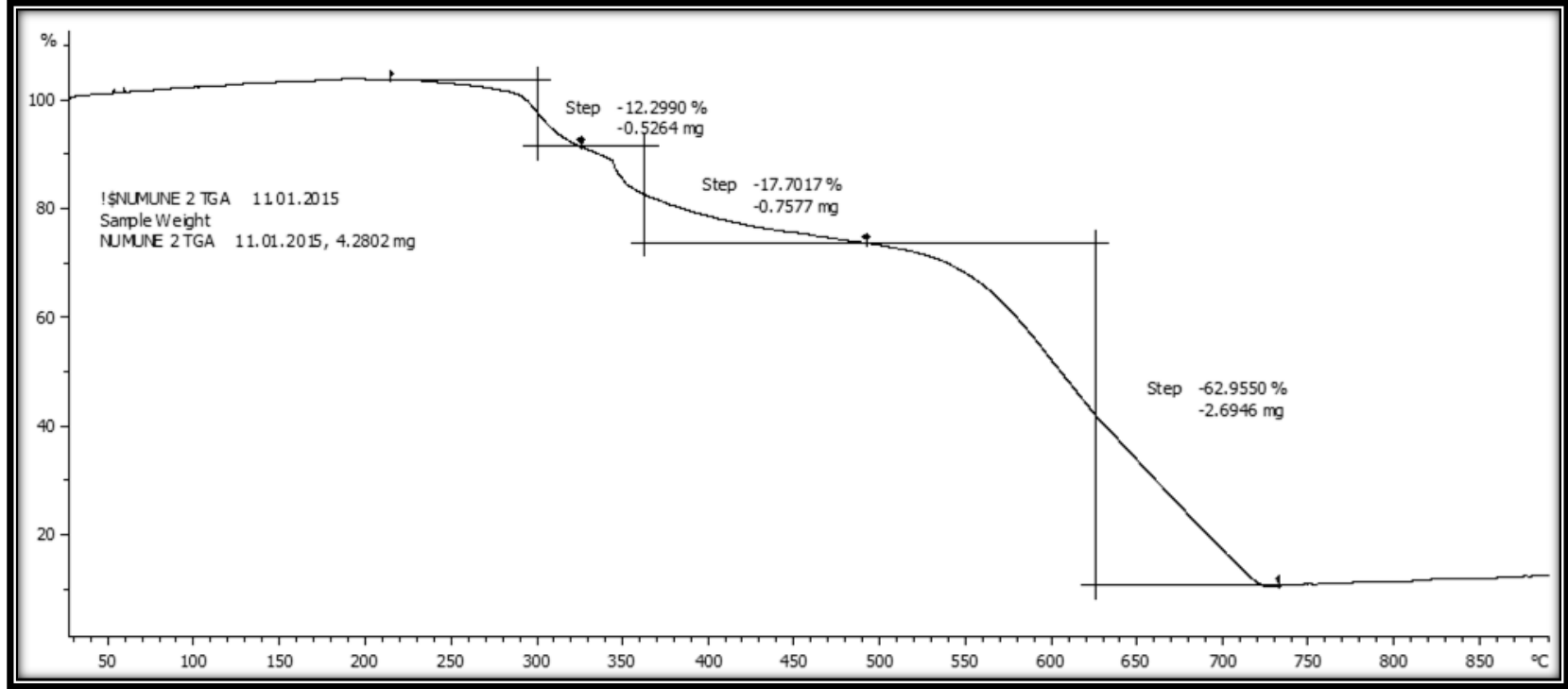
Şekil 6.21. NM8 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.



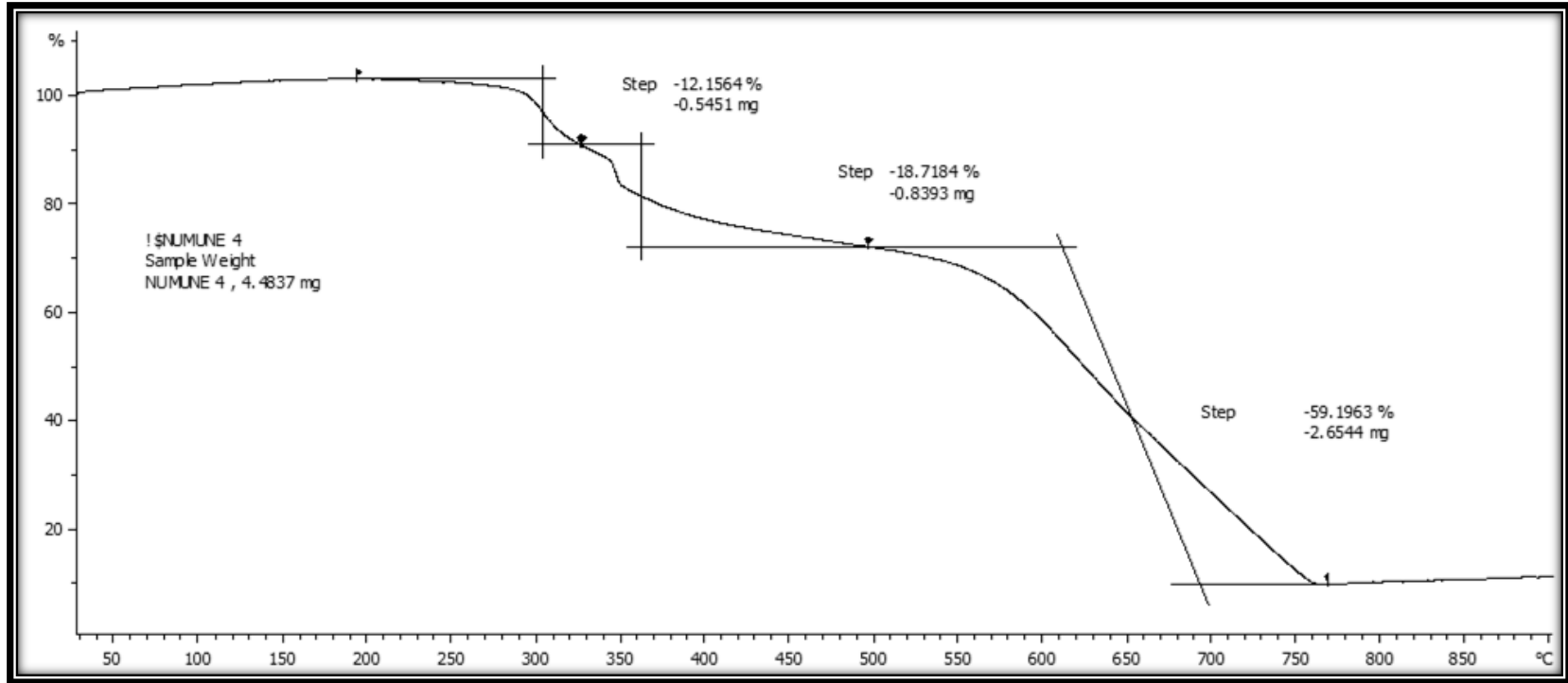
Şekil 6.22. NM9 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.



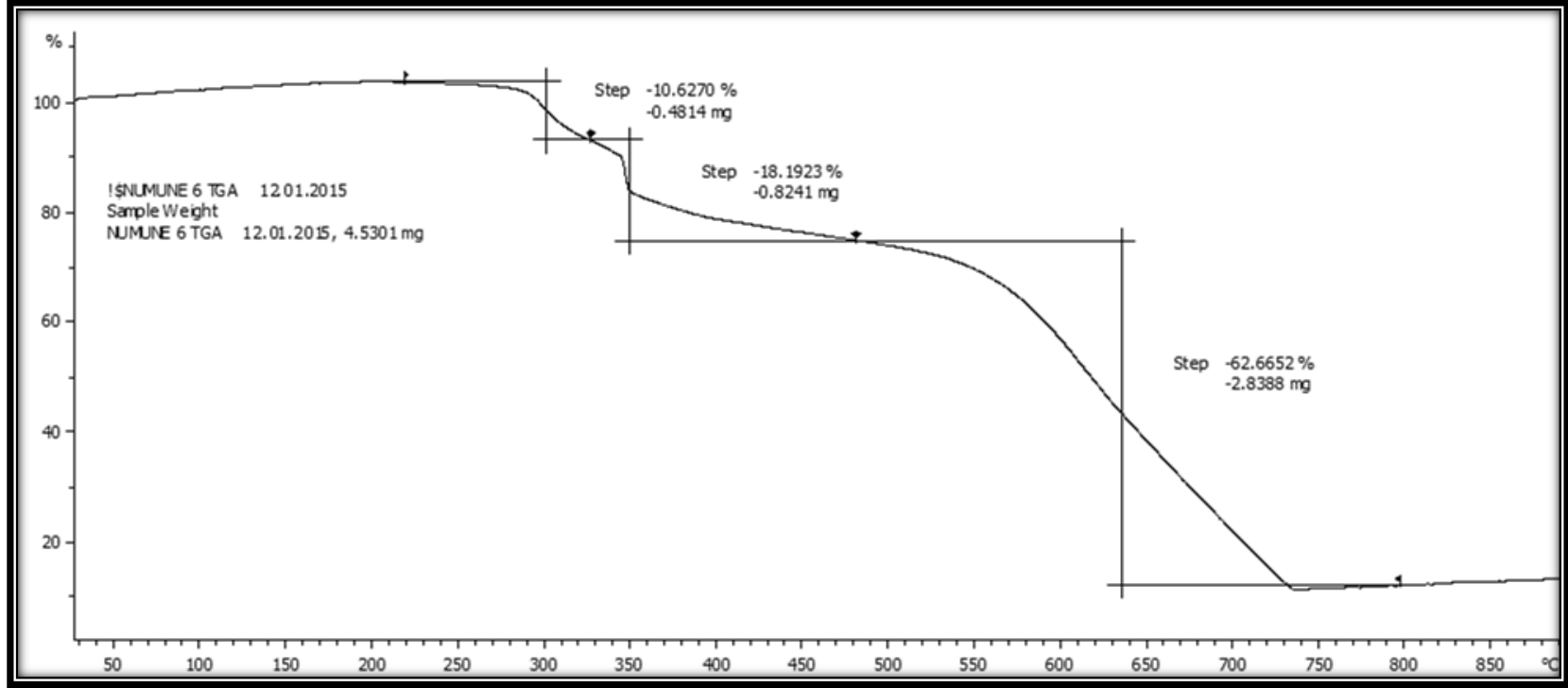
Şekil 6.23. NM10 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.



Şekil 6.24. NM11 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.



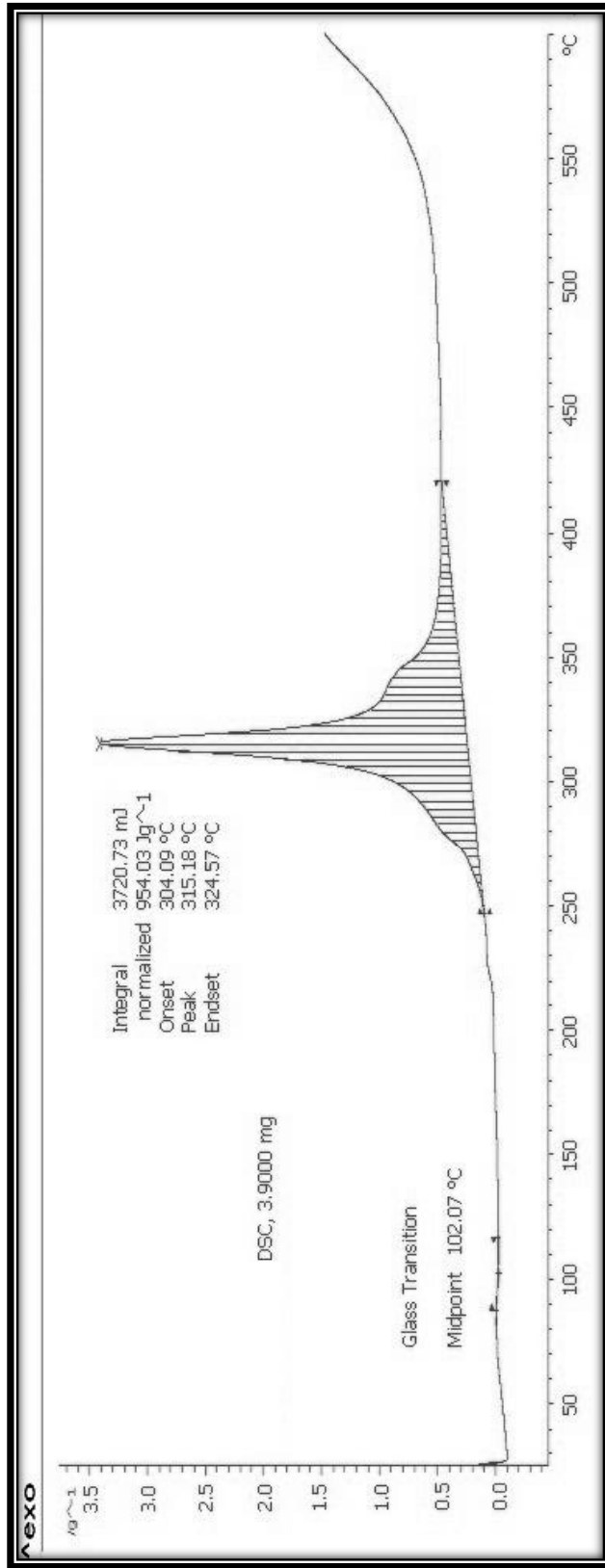
Şekil 6.25. NM12 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği.



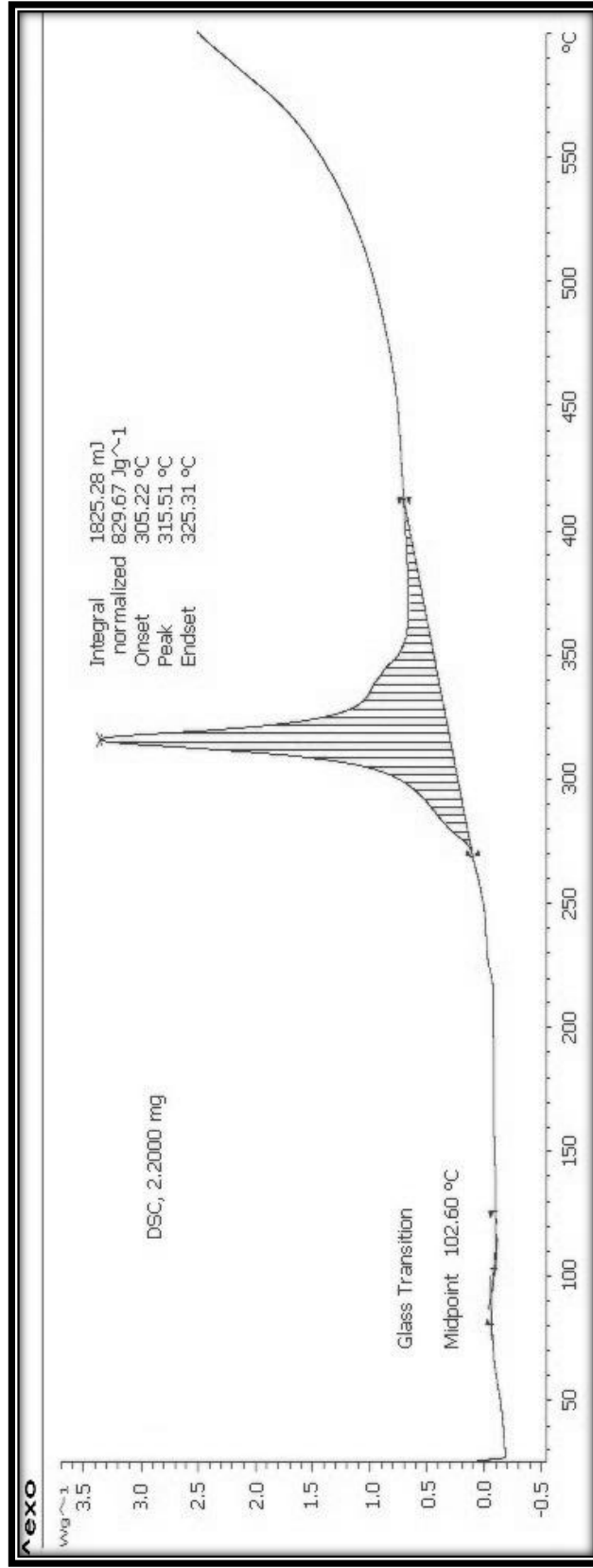
Şekil 6.26. NM13 kodlu poliakrilonitril numunesine ait TGA grafiği

6.3. DSC (Differential Scanning Calorimeter) Analizine İlişkin Bulgular

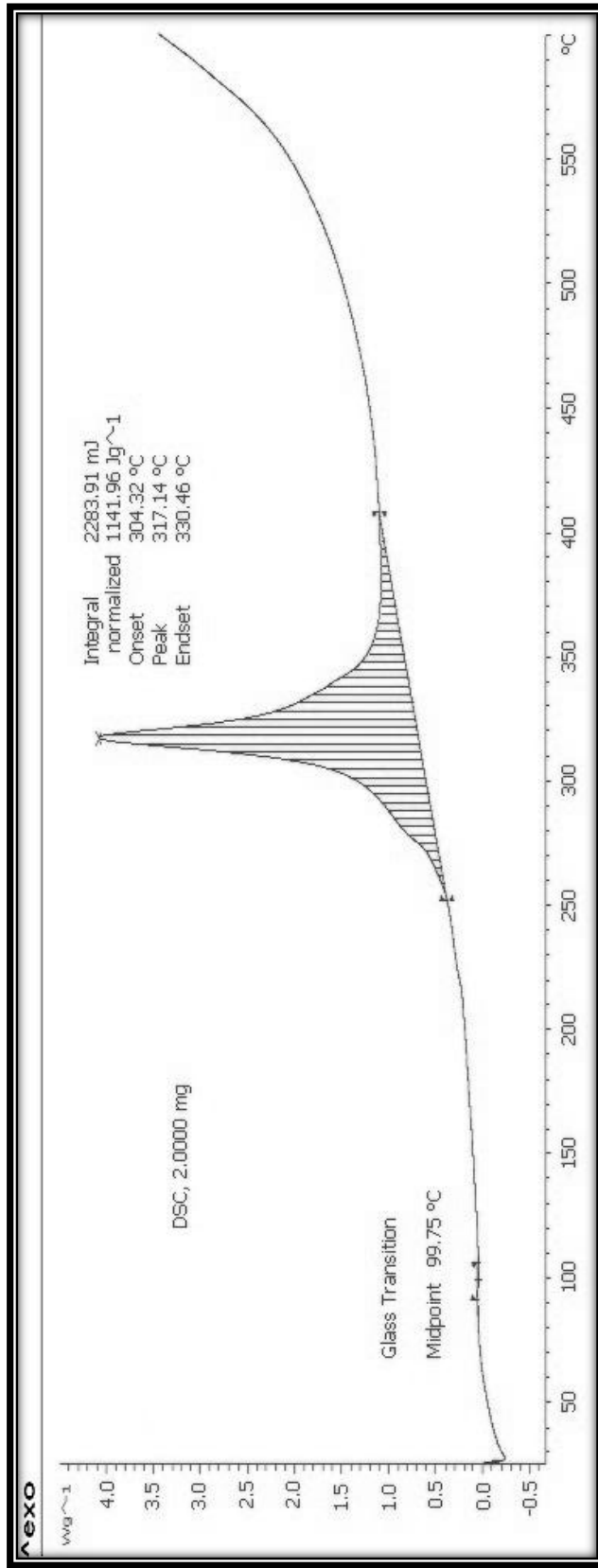
Tez projesi kapsamında farklı üretim prosesleri ile üretilen ve bu proseslerin farklı basamaklarından alınan 13 adet poliakrilonitril lif numunesinin DSC analizlerine ait grafikler aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



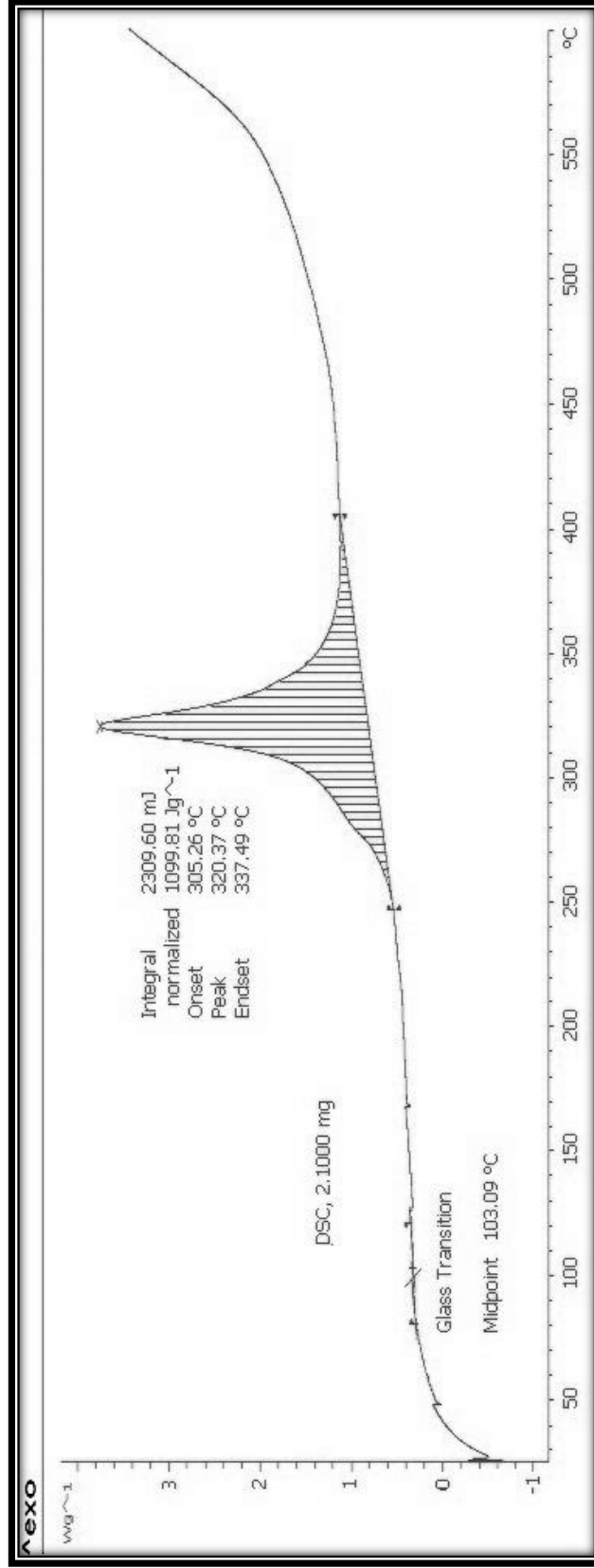
Şekil 6.27. NM1 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.



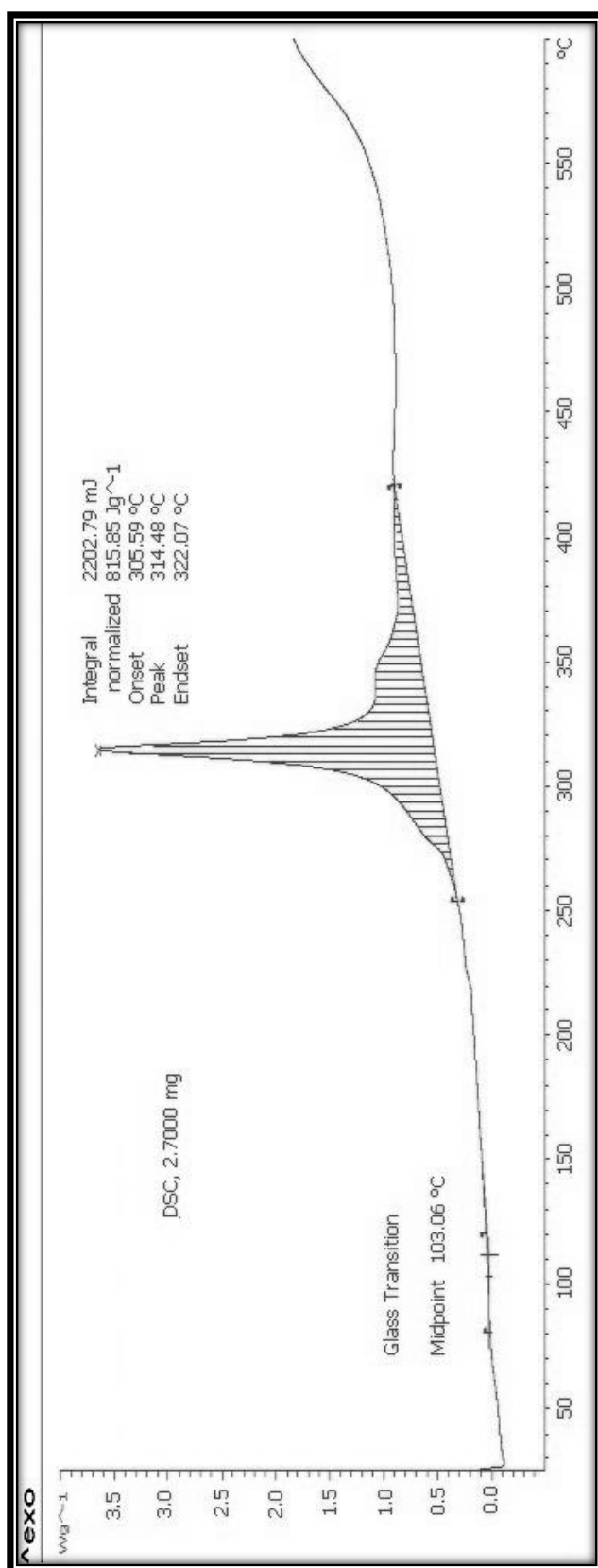
Şekil 6.28. NM2 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.



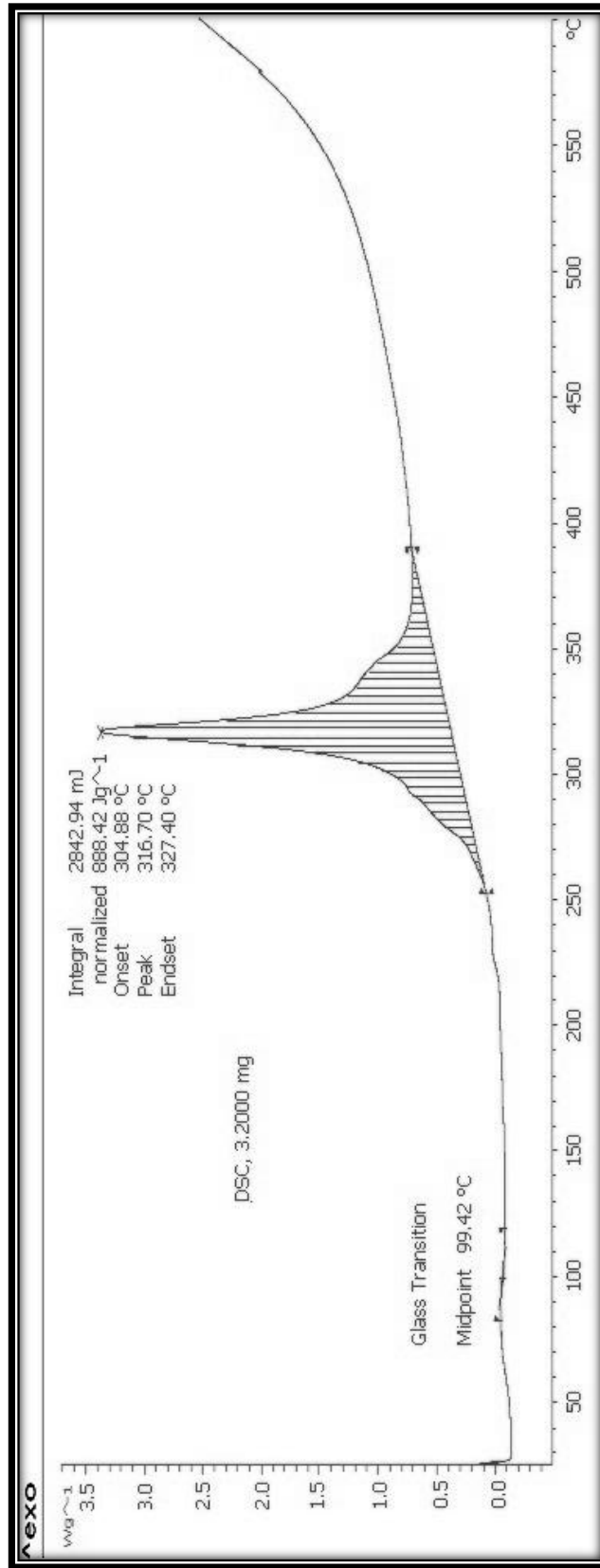
Şekil 6.29. NM3 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.



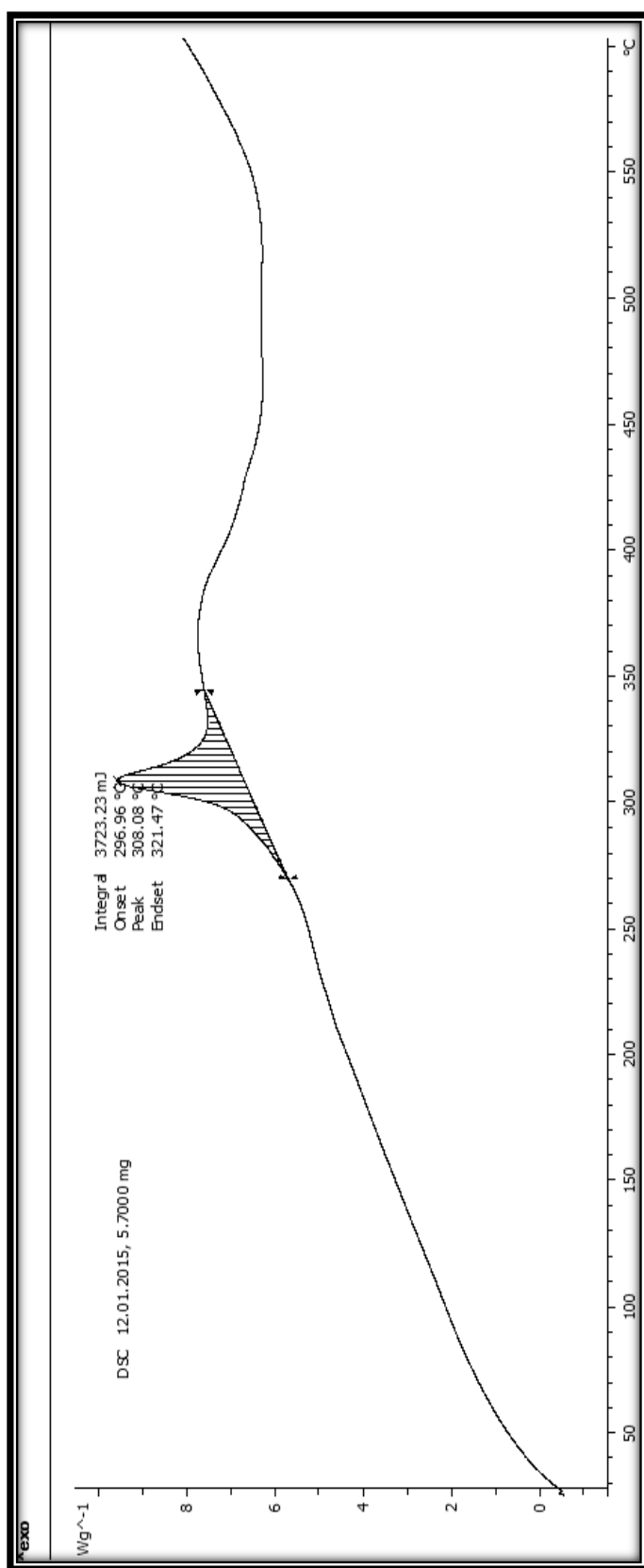
Şekil 6.30. NM4 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.



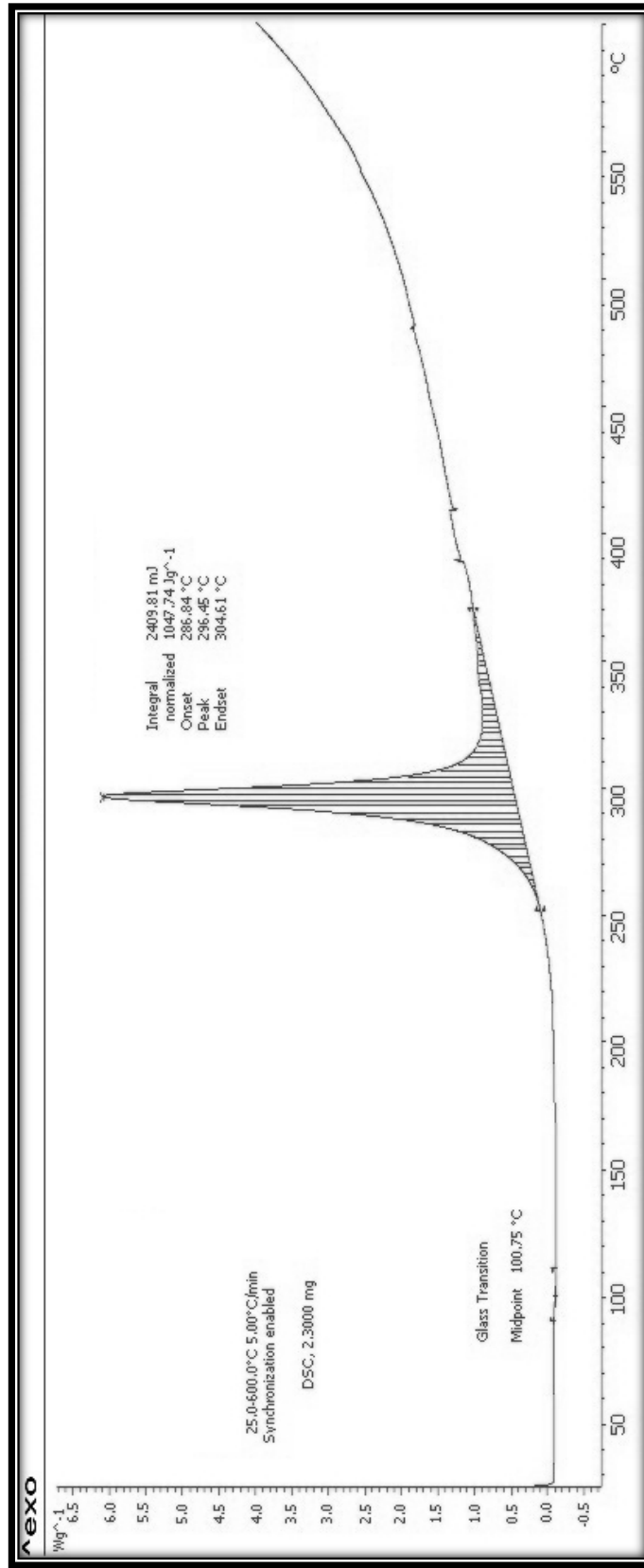
Şekil 6.31. NM5 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.



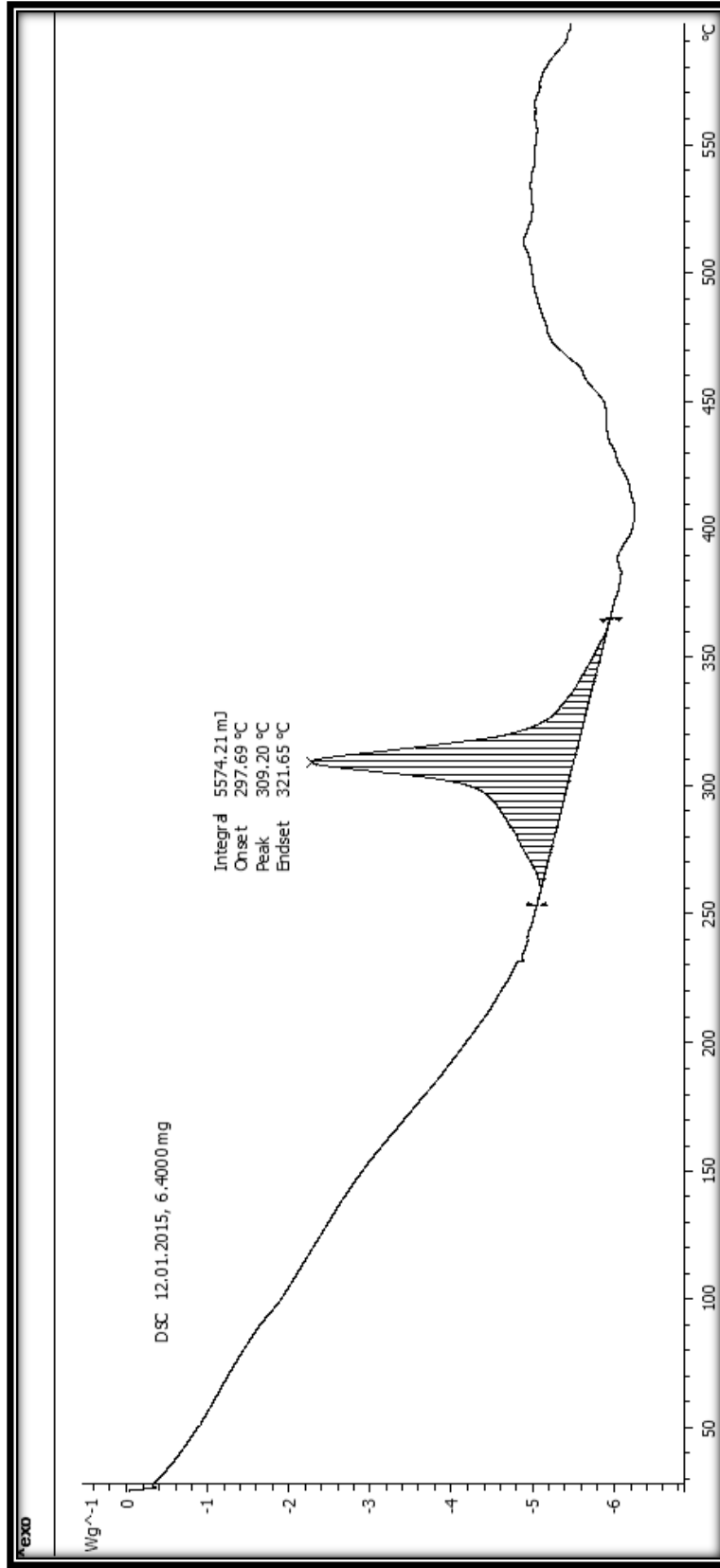
Şekil 6.32. NM6 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.



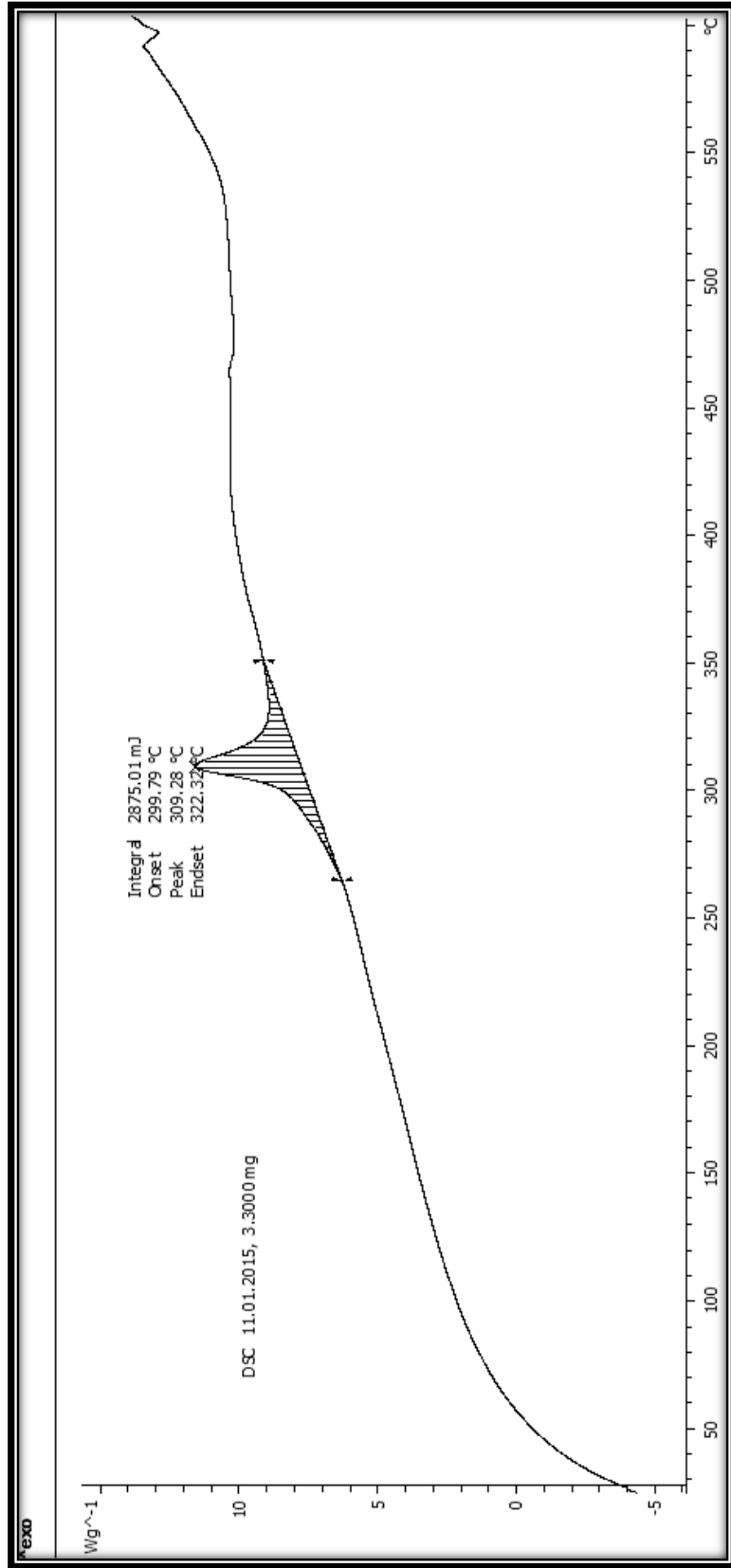
Şekil 6.33. NM7 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.



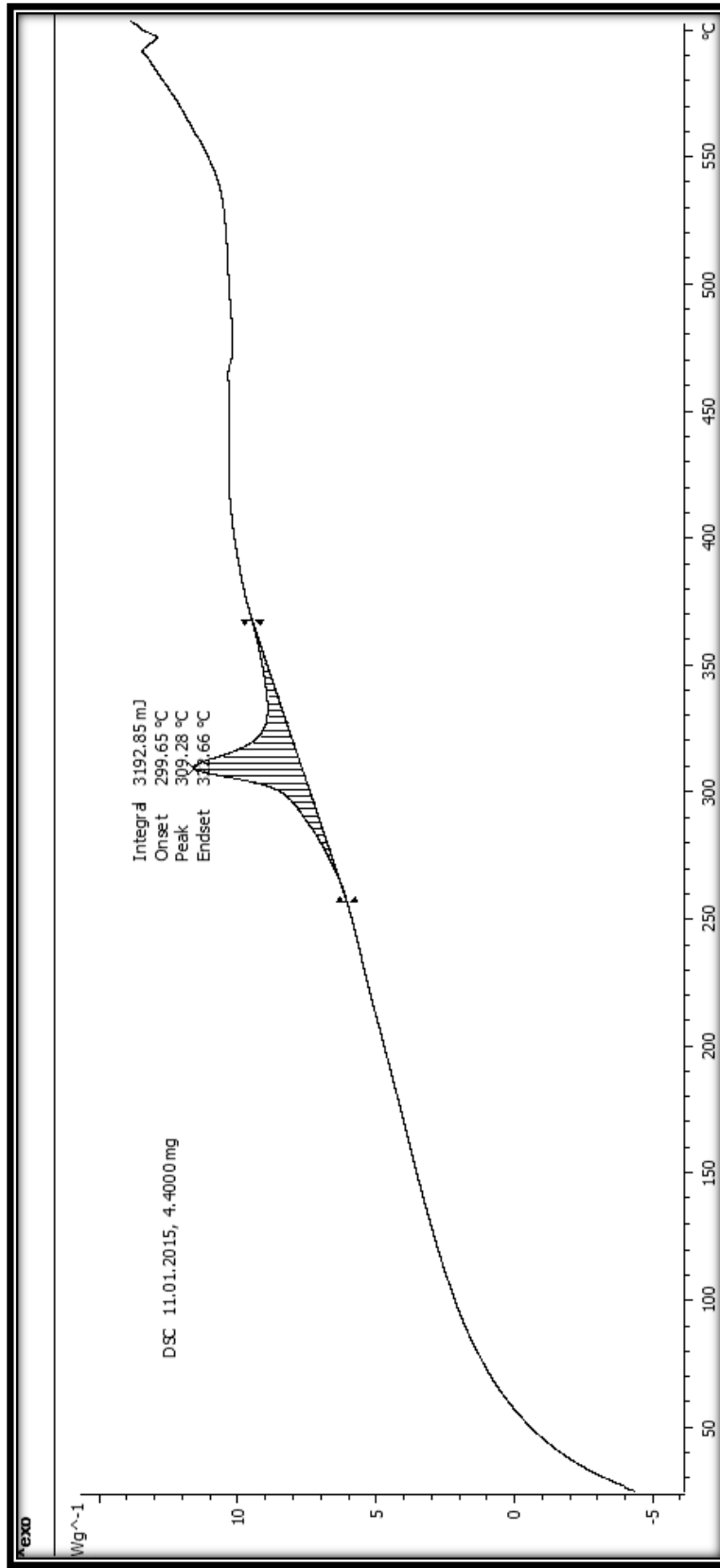
Şekil 6.34. NM8 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.



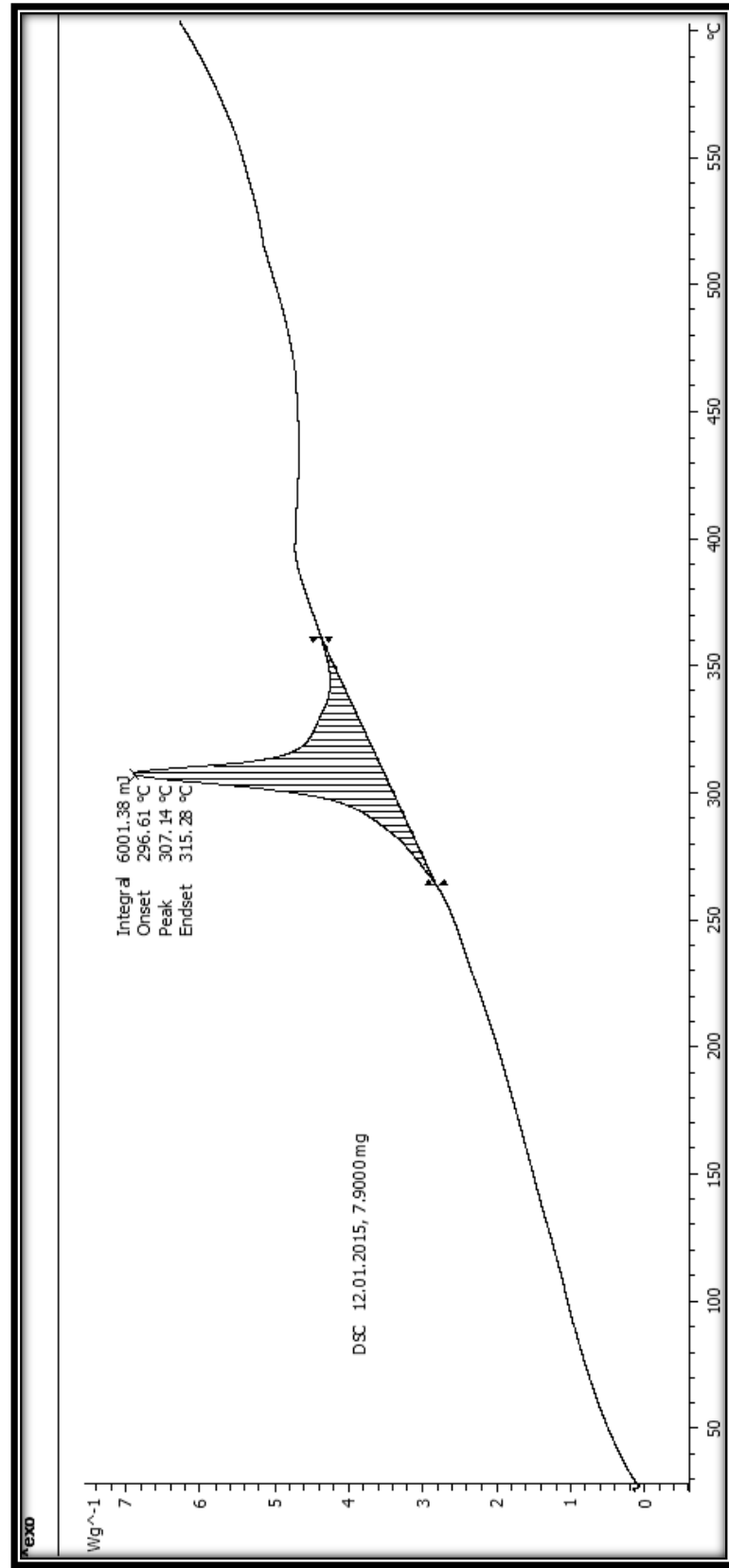
Şekil 6.35. NM9 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.



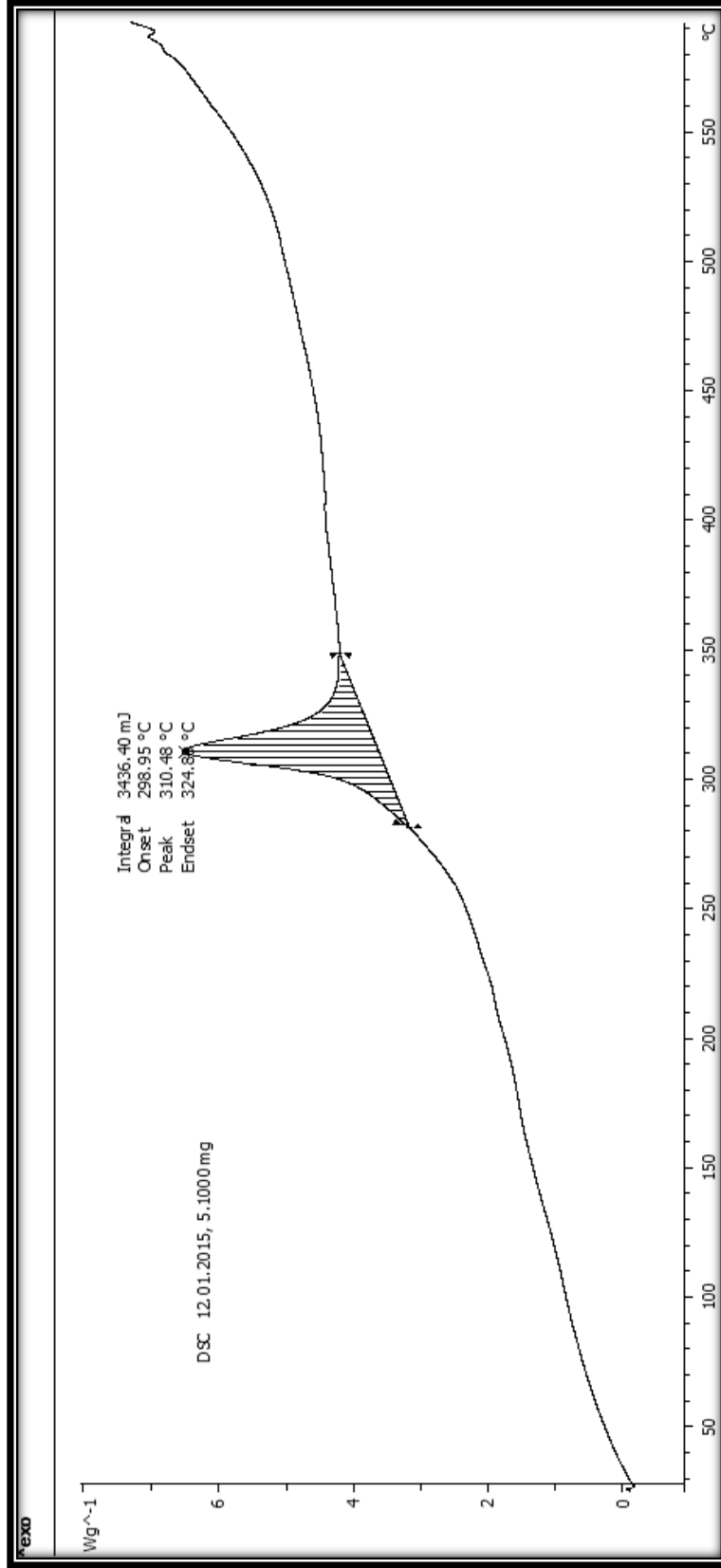
Şekil 6.36. NM10 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.



Şekil 6.37. NM11 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.



Şekil 6.38. NM12 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği.



Şekil 6.39. NM13 kodlu poliakrilonitril numunesine ait DSC grafiği

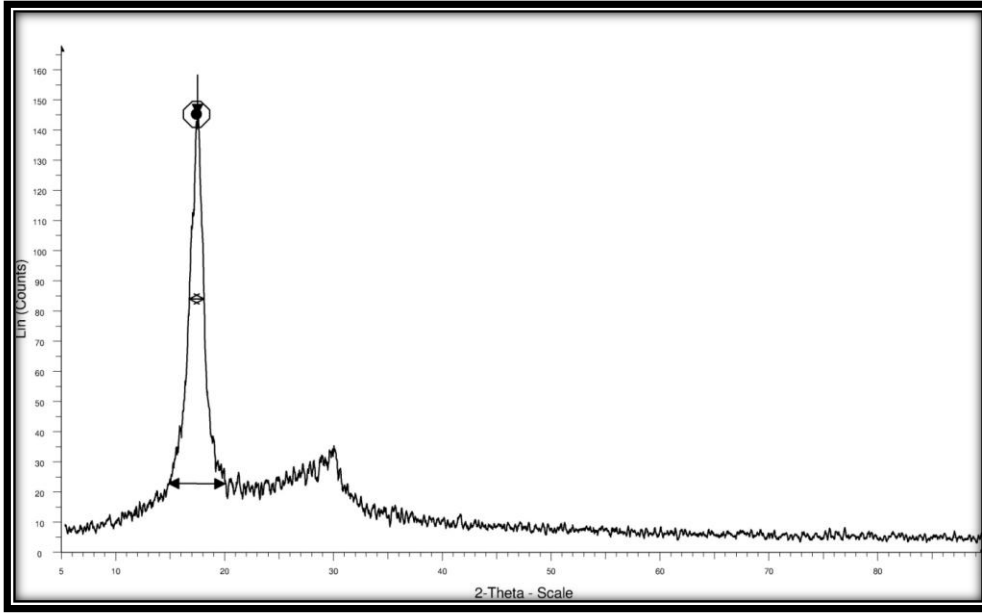
Poliakrilonitril liflerinin DSC cihazından elde edilen termal analiz grafiklerinden alınan camsı geçiş sıcaklığı (T_g), ekzotermik entalpi ve bozunma sıcaklığı değerleri aşağıda Çizelge 6.1’de verilmektedir.

Çizelge 6.1. Poliakrilonitril numunelerine ait DSC analizlerinden hesaplanan camsı geçiş sıcaklığı, bozunma sıcaklığı ve ekzotermik entalpi değerleri.

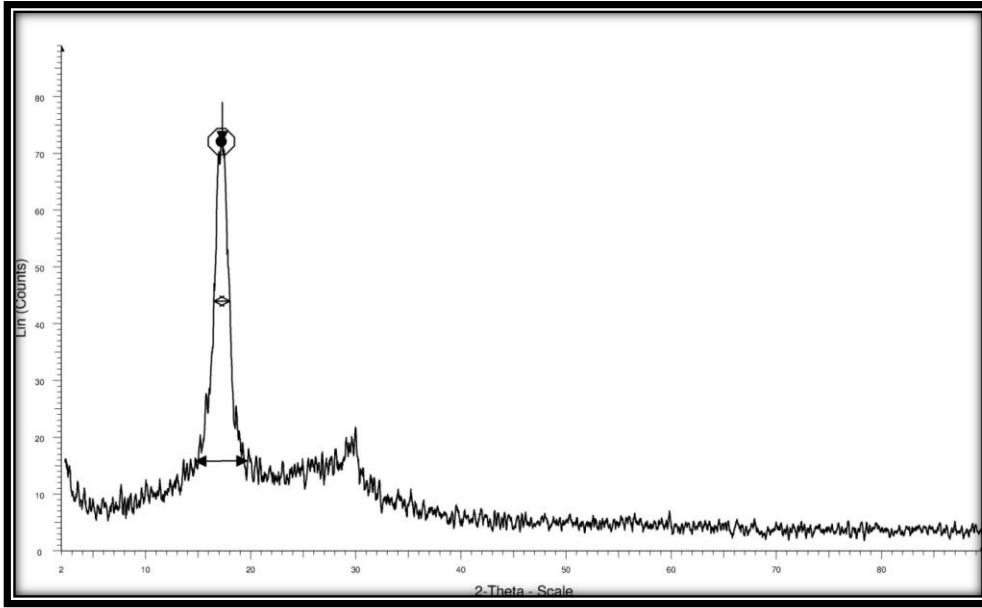
Numune kodu	Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) (°C)	Bozunma sıcaklığı (°C)	Ekzotermik Entalpi (ΔH) (J/g)
NM1	102,07	315,18	954,033
NM2	102,60	315,51	829,665
NM3	99,75	317,14	1141,955
NM4	103,09	320,37	1099,809
NM5	103,06	314,48	815,848
NM6	99,42	316,70	888,418
NM7	102,51	308,08	653,198
NM8	100,75	296,45	1047,743
NM9	102,28	309,20	870,970
NM10	103,14	309,28	871,215
NM11	101,56	309,28	725,647
NM12	101,36	307,14	759,668
NM13	103,09	310,48	673,803

6.4. X-Işını Kırınımı Analizine İlişkin Bulgular

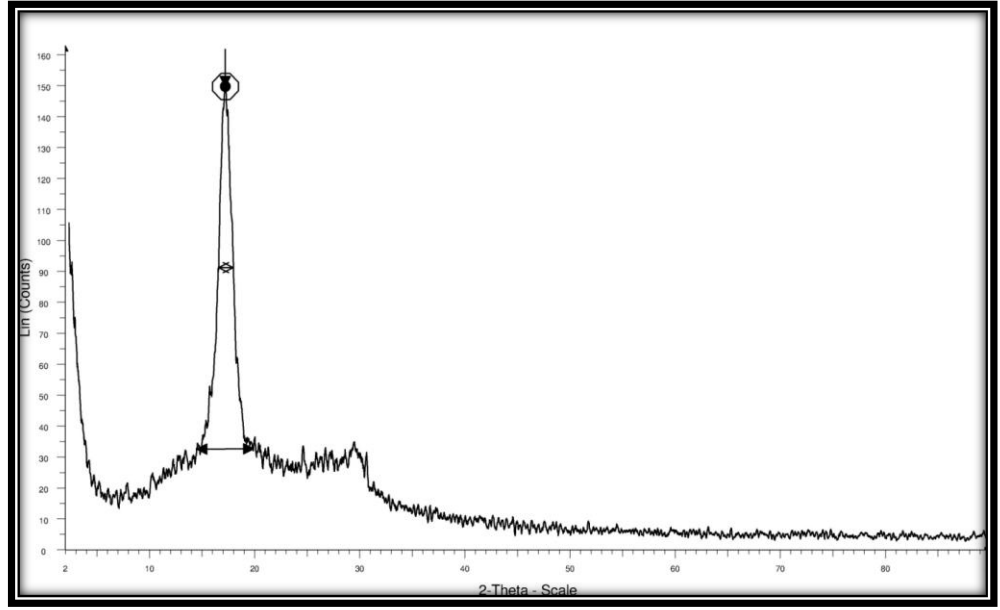
Tez projesi kapsamında üretilen poliakrilonitril liflerine ait x-ışını difraksiyonu grafikleri Şekil 6.40 – Şekil 6.52’de verilmiştir.



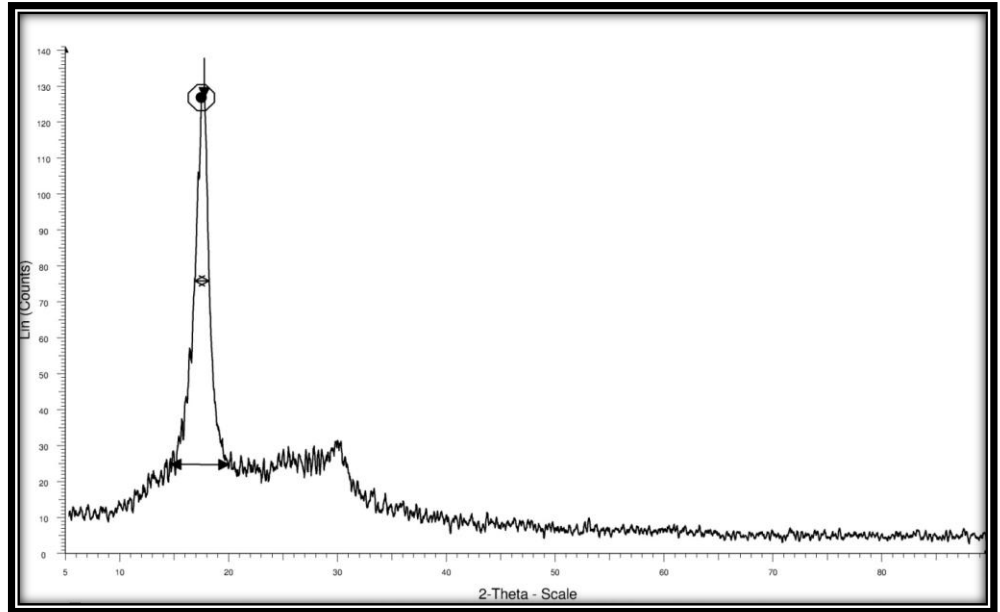
Şekil 6.40. NM1 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.



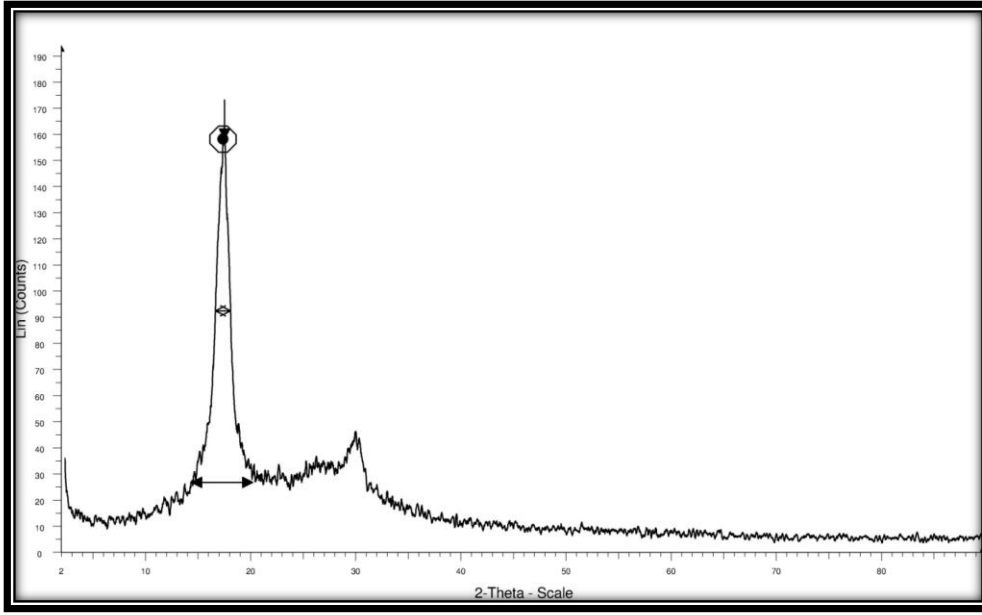
Şekil 6.41. NM2 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.



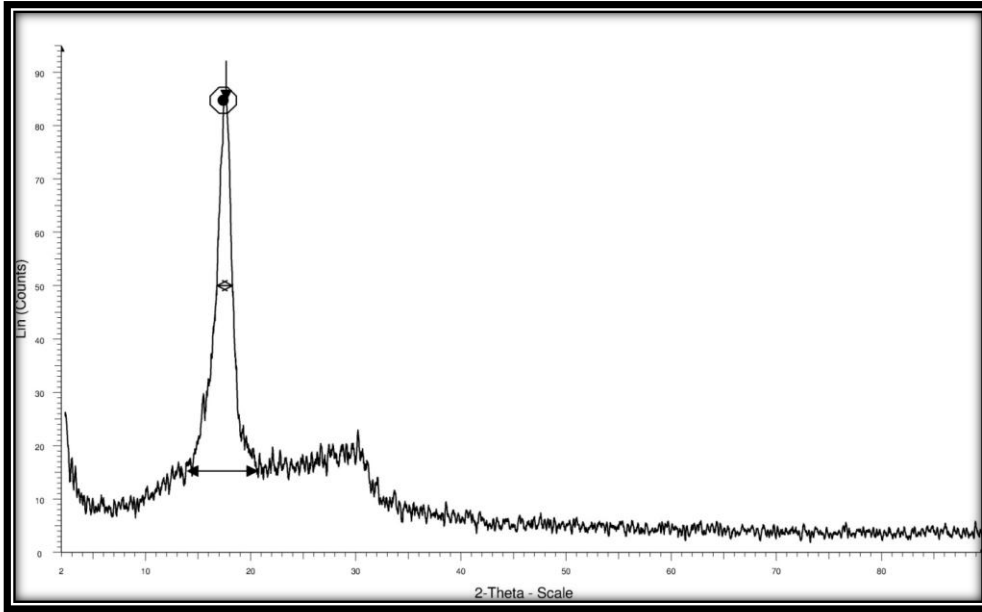
Şekil 6.42. NM3 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.



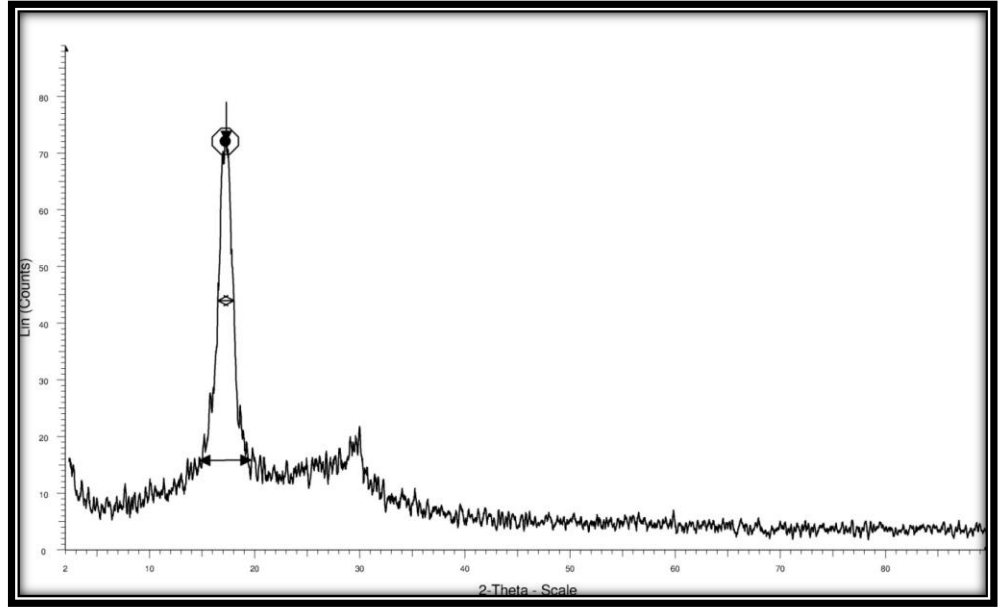
Şekil 6.43. NM4 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.



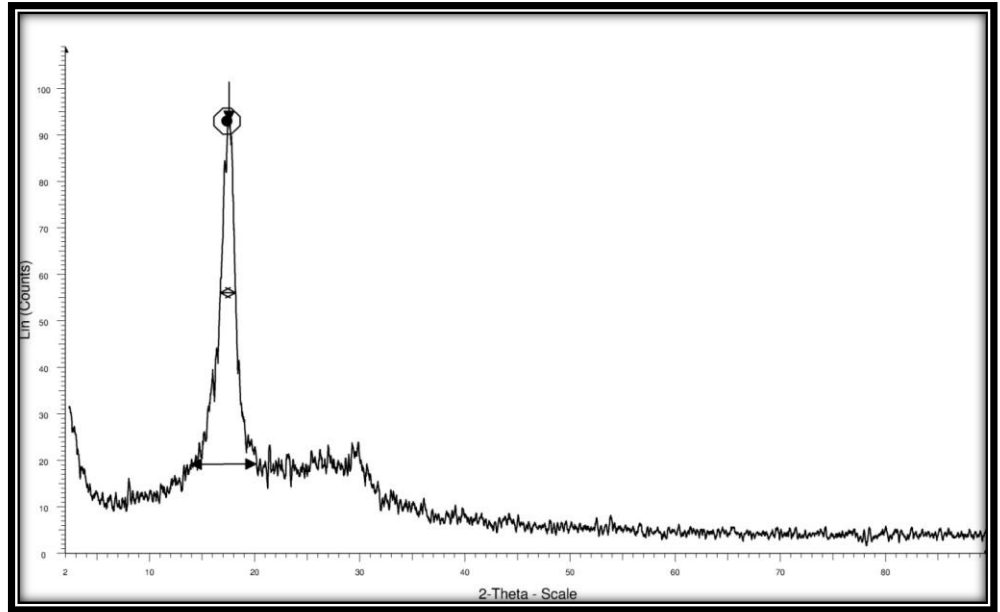
Şekil 6.44. NM5 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.



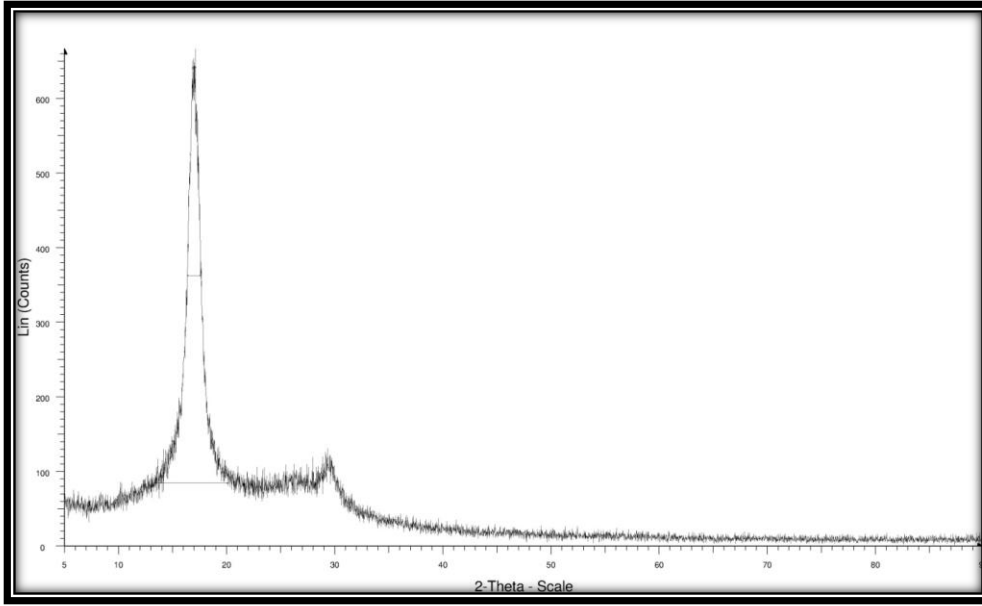
Şekil 6.45. NM6 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.



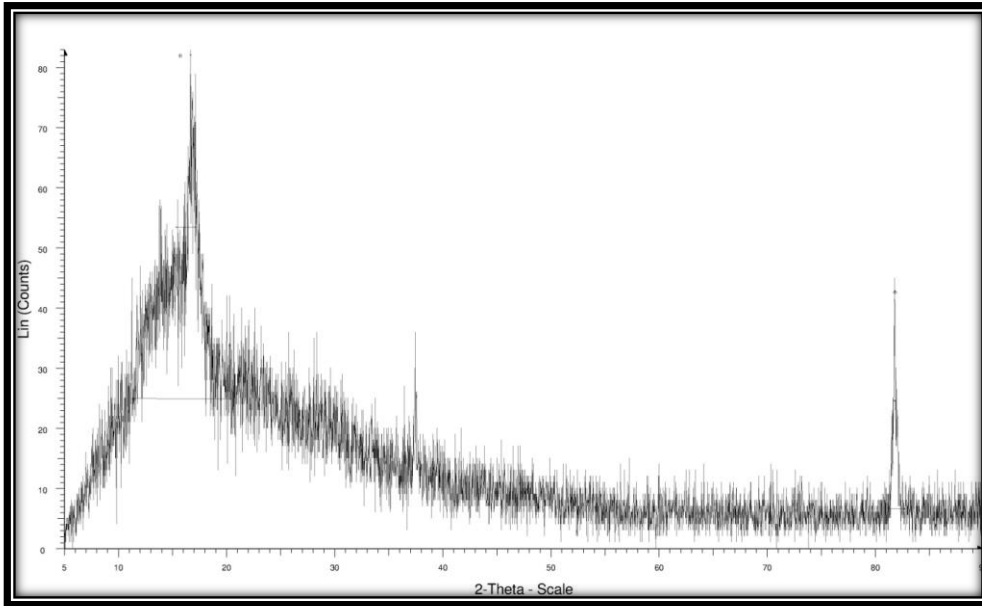
Şekil 6.46. NM7 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.



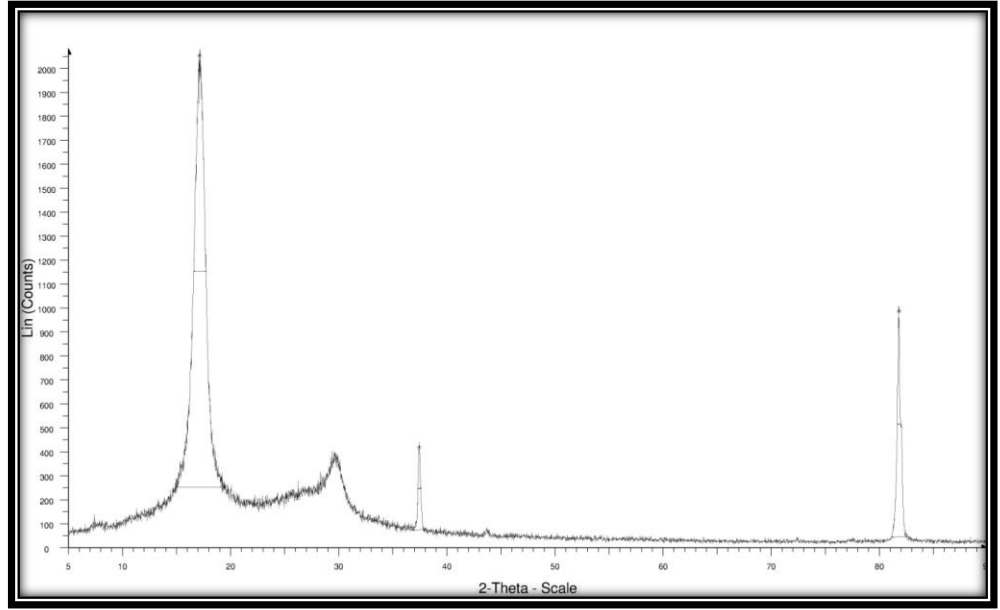
Şekil 6.47. NM8 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.



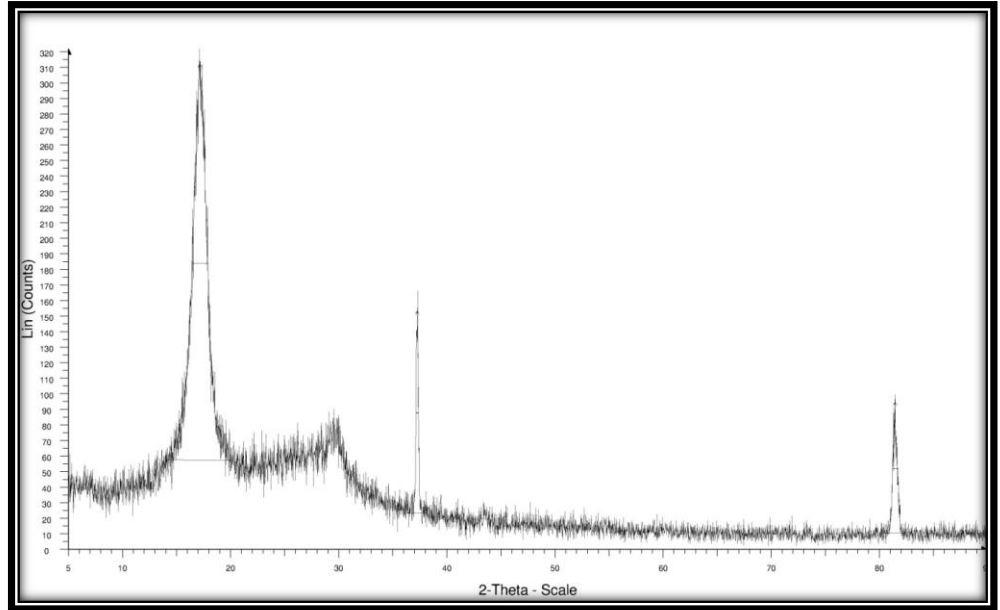
Şekil 6.48. NM9 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.



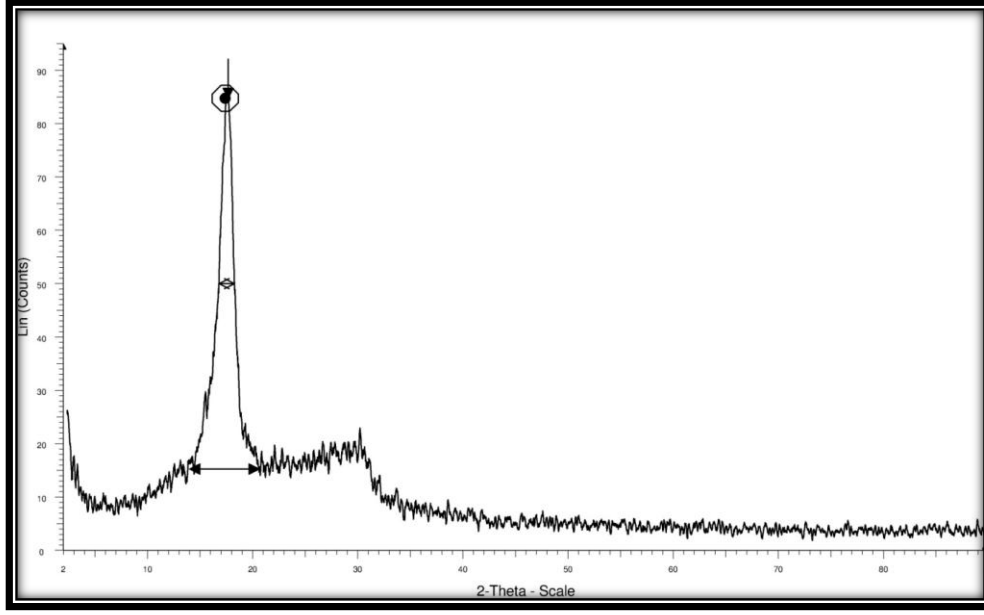
Şekil 6.49. NM10 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.



Şekil 6.50. NM11 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.



Şekil 6.51. NM12 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.



Şekil 6.52. NM13 kodlu poliakrilonitril numunesine ait XRD grafiği.

Poliakrilonitril liflerinin x-ışını difraksiyonu grafiklerinden elde edilen 2θ açısı, düzlemler arası d-mesafesi, yarı yükseklik tam genişliği değerleri ve bu değerler yarımıyla hesaplanan kristal büyüklüğü değerleri aşağıda Çizelge 6.2' de verilmektedir.

Çizelge 6.2. Poliakrilonitril numunelerine ait x-ışını difraksiyonu analizlerinden elde edilen 2θ açısı, düzlemler arası d-mesafesi, yarı yükseklik tam genişliği ve kristal büyüklüğü değerleri.

Numune kodu	Pik pozisyonu ($2\theta^\circ$)	d-mesafesi (Å)	Yarı yükseklik tam genişliği (β) ($^\circ$)	Kristal büyüklüğü (tc) (Å)
NM1	17,298	5,12240	1,376	57,79411890
NM2	17,080	5,18721	1,552	51,22541591
NM3	16,988	5,21512	1,412	56,29765406
NM4	17,540	5,05219	1,344	59,18931498
NM5	17,300	5,12174	1,469	54,13541099
NM6	17,460	5,07516	1,483	53,63580032
NM7	17,240	5,13943	1,166	68,19776642

Numune kodu	Pik pozisyonu (2 θ)	d-mesafesi (Å)	Yarı yükseklik tam genişliği (β) (°)	Kristal büyüklüğü (tc) (Å)
NM8	17,360	5,10417	1,475	53,91950146
NM9	17,080	5,18721	1,271	62,55062588
NM10	16,629	5,32693	1,913	41,53450199
NM11	17,132	5,17163	1,143	69,56016756
NM12	17,134	5,17096	1,381	57,57239722
NM13	17,169	5,16041	1,253	63,45661833

6.5. Boya Alma Hızı Analizine İlişkin Bulgular

Poliakrilonitril liflerinin boya alma hızı deneylerine ait sonuçlar Çizelge 6.3’ de verilmektedir.

Çizelge 6.3. Poliakrilonitril lif numunelerine ait boya alma hızı deney sonuçları.

Numune kodu	İlk absorbands	Son absorbands	Boya alma süresi
NM1	0,504	0,200	1 sa 30 dk
NM2	0,512	0,200	1 sa 52 dk
NM3	0,501	0,100	1sa 38 dk
NM4	0,519	0,103	18 dk 15 sn
NM5	0,504	0,103	17 dk 30 sn
NM6	0,497	0,094	41 dk 30 sn
NM7	0,495	0,101	18 dk 15 sn
NM8	0,501	0,101	16 dk 30 sn
NM9	0,499	0,100	11 dk 28 sn
NM10	0,503	0,107	12 dk 10 sn
NM11	0,516	0,105	10 dk 50 sn
NM12	0,506	0,102	11 dk 48 sn
NM13	0,514	0,103	16 dk 22 sn

6.6. Kıvrık Sayısı ve Kıvrık Derinliği Analizine İlişkin Bulgular

Poliakrilonitril liflerinin kıvrık sayısı ve kıvrık derinliği test sonuçları Çizelge 6.4’ de verilmektedir.

Çizelge 6.4. Poliakrilonitril lif numunelerine ait kıvrık sayısı ve kıvrık derinliği test sonuçları.

Numune kodu	Kıvrık sayısı (Adet/cm)	Kıvrık derinliği (%)
NM1	Yok	Yok
NM2	Yok	Yok
NM3	2,3	5,4
NM4	2,4	7,2
NM5	2,2	6,8
NM6	2,6	10,6
NM7	3,0	10,6
NM8	3,3	14,3
NM9	Yok	Yok
NM10	Yok	Yok
NM11	2,5	11,1
NM12	2,7	12,5
NM13	2,7	10,7

6.7. Yüzey Alanı Ölçüm Analizine (BET) İlişkin Bulgular

Poliakrilonitril liflerinin yüzey alanı ölçüm analizi sonuçlarına ait bulgular Çizelge 6.5’ de verilmektedir.

Çizelge 6.5. Poliakrilonitril lif numunelerine ait yüzey alanı ölçüm analizi test sonuçları.

Numune kodu	BET yüzey alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama gözenek genişliği (nm)
NM1	2,6204	0,002634	4,02139
NM2	6,2221	0,007089	4,55753
NM3	1,7996	0,002162	4,80617
NM4	3,8891	0,004151	4,26933
NM5	1,5531	0,002424	6,24431
NM6	2,6112	0,003484	5,33756
NM7	2,9427	0,002666	3,62379
NM8	9,7310	0,008432	3,46592
NM9	1,8930	0,000900	4,03174
NM10	1,0032	0,000917	3,65510
NM11	4,8329	0,004802	3,97472
NM12	5,8839	0,001905	1,29491
NM13	2,8272	0,002691	3,80686

6.8. Element Analizine İlişkin Bulgular

Poliakrilonitril liflerinin element analizi sonuçlarına ait bulgular Çizelge 6.6' da verilmektedir.

Çizelge 6.6. Poliakrilonitril lif numunelerine ait element analizi sonuçları.

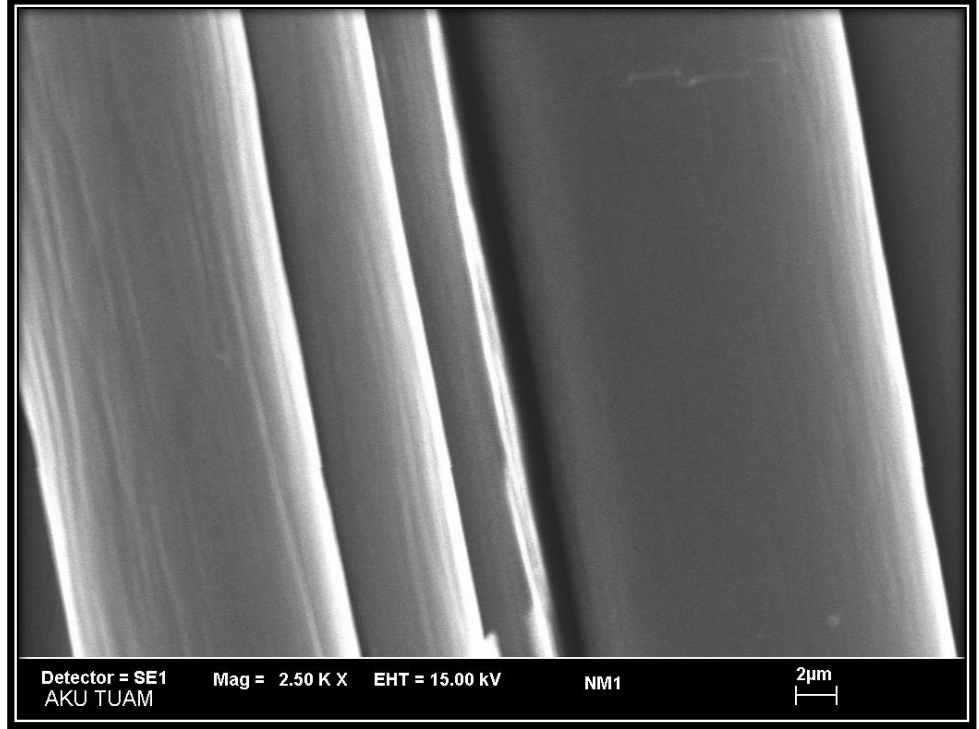
Numune kodu	% C (Karbon)	% H (Hidrojen)	% N (Azot)
NM1	64,88	5,88	23,57
NM2	64,84	5,90	23,62
NM3	64,94	5,97	23,59

Numune kodu	% C (Karbon)	% H (Hidrojen)	% N (Azot)
NM4	64,96	5,98	23,60
NM5	64,78	5,92	23,58
NM6	65,06	6,05	23,79
NM7	64,97	6,00	23,62
NM8	64,89	5,99	23,76
NM9	65,27	5,97	24,00
NM10	65,09	6,03	23,87
NM11	65,11	5,97	23,85
NM12	64,97	5,96	23,88
NM13	65,06	6,03	23,89

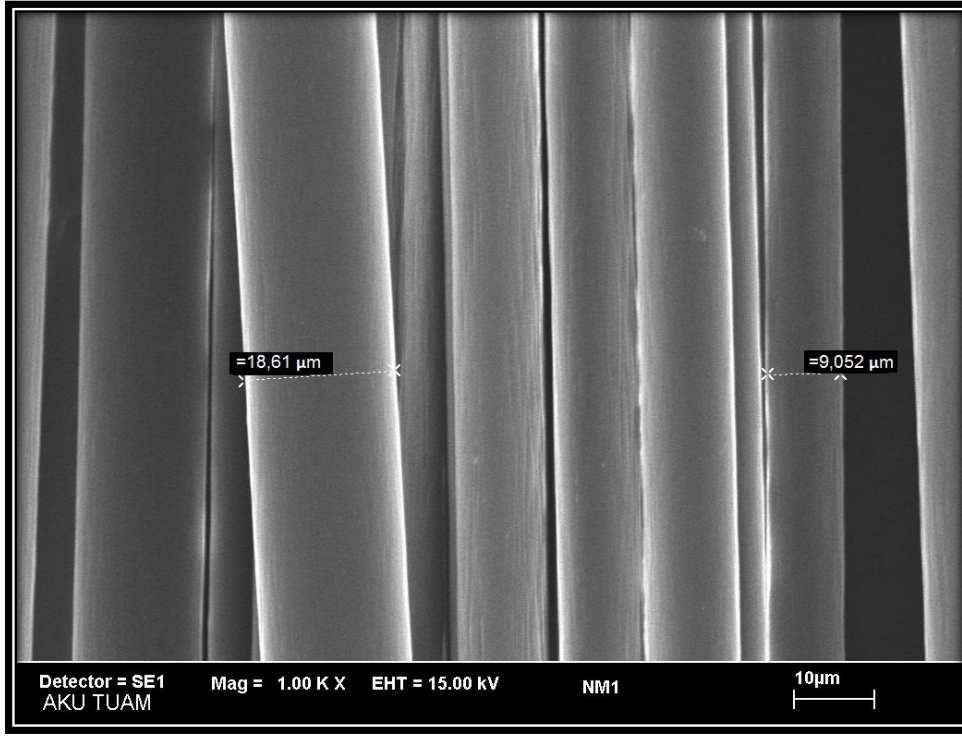
6.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizine İlişkin Bulgular

Tez projesi kapsamında üretilen poliakrilonitril liflerine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 6.53 – Şekil 6.78’de ve yüzdesel atom içeriklerine dair bilgiler Çizelge 6.7’de verilmektedir.

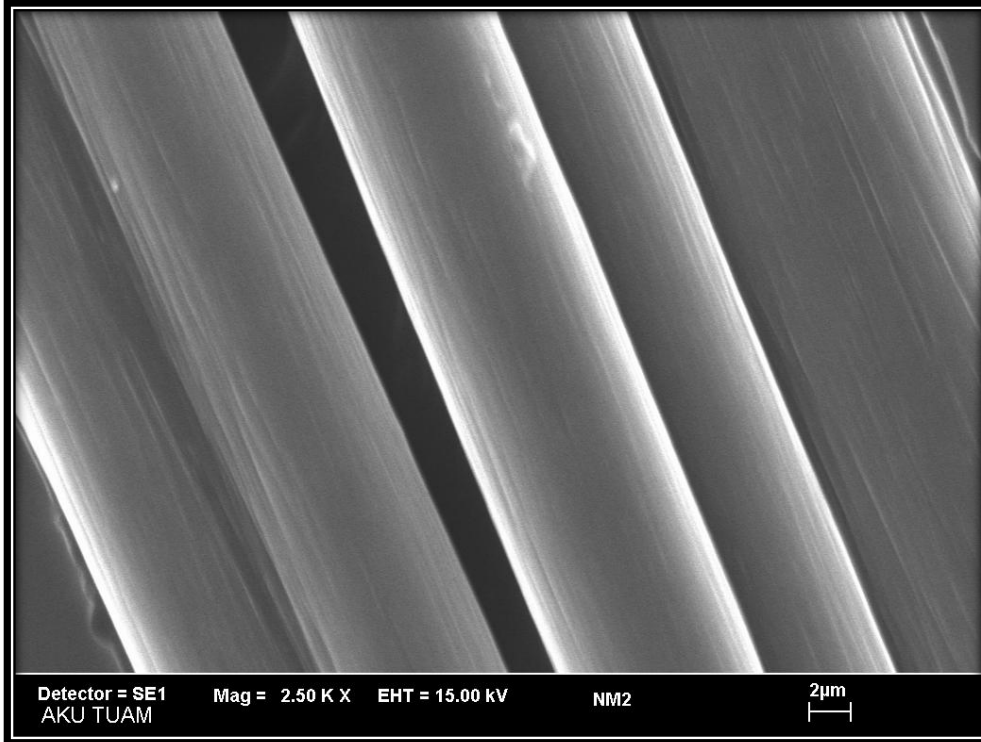
6.9.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ikincil elektron detektörü ile elde edilen görüntüler



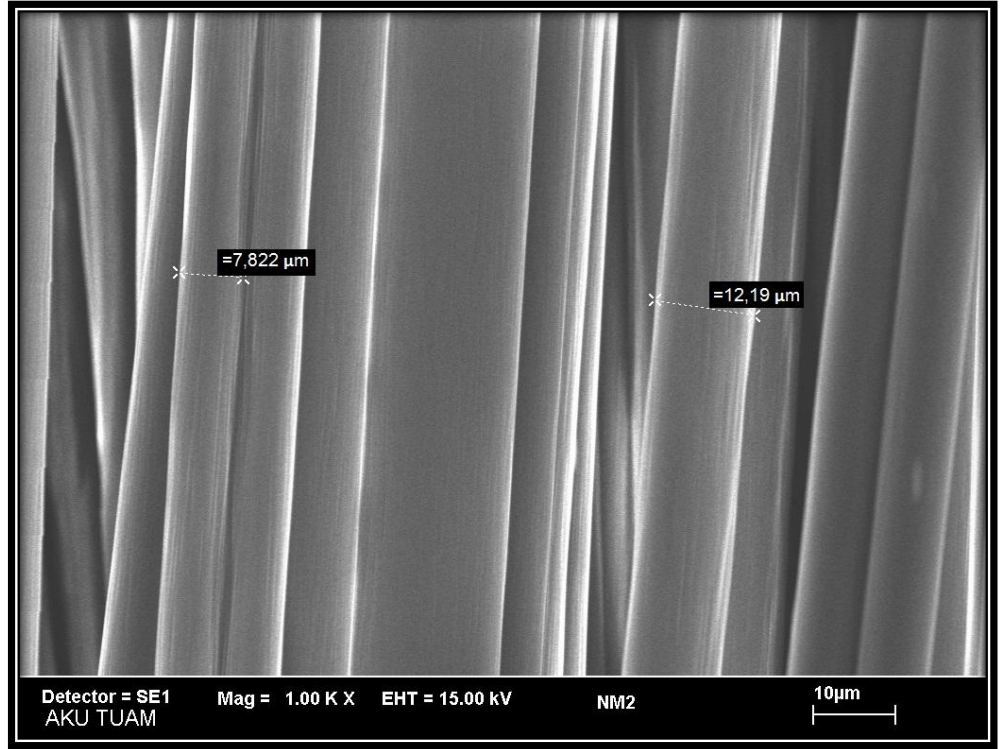
Şekil 6.53. NM1 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



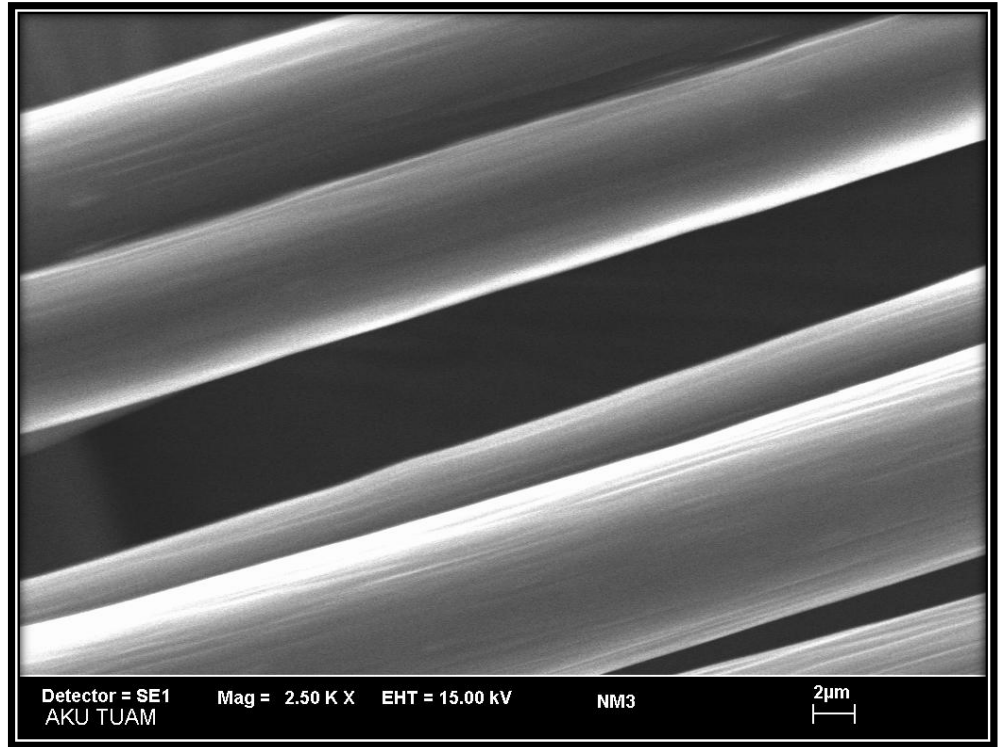
Şekil 6.54. NM1 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



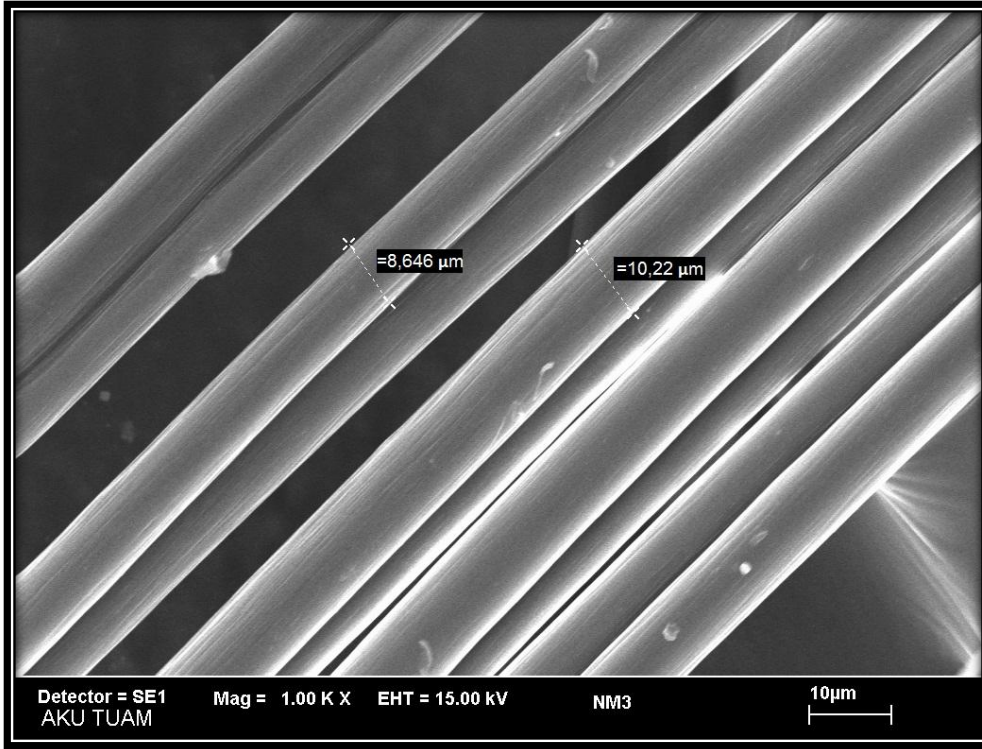
Şekil 6.55. NM2 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



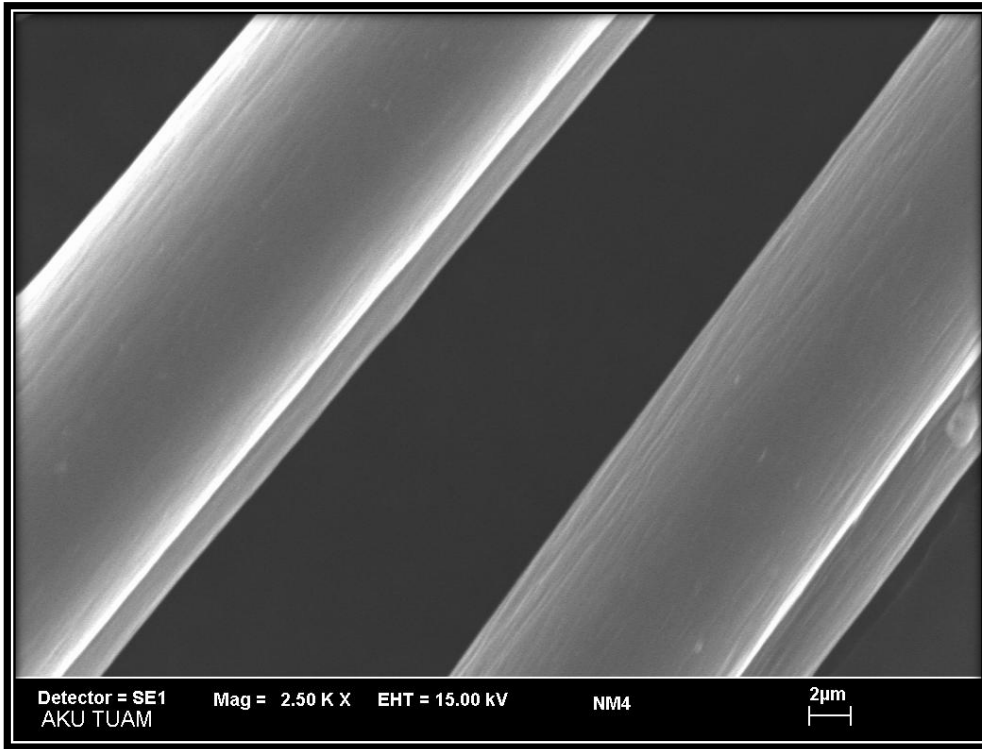
Şekil 6.56. NM2 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



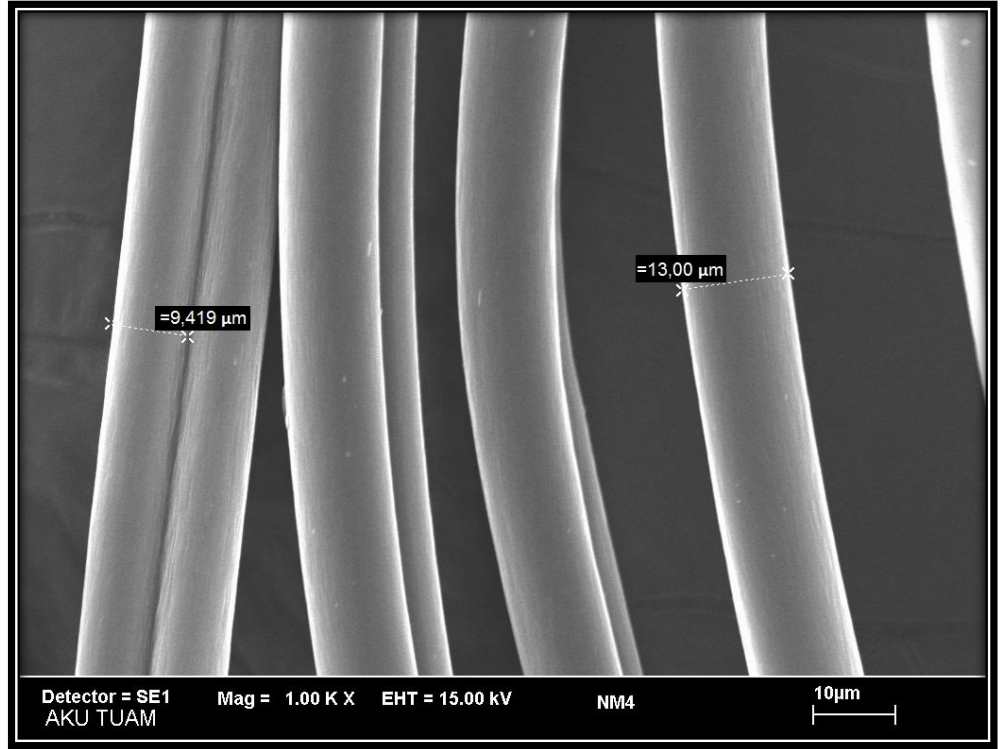
Şekil 6.57. NM3 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



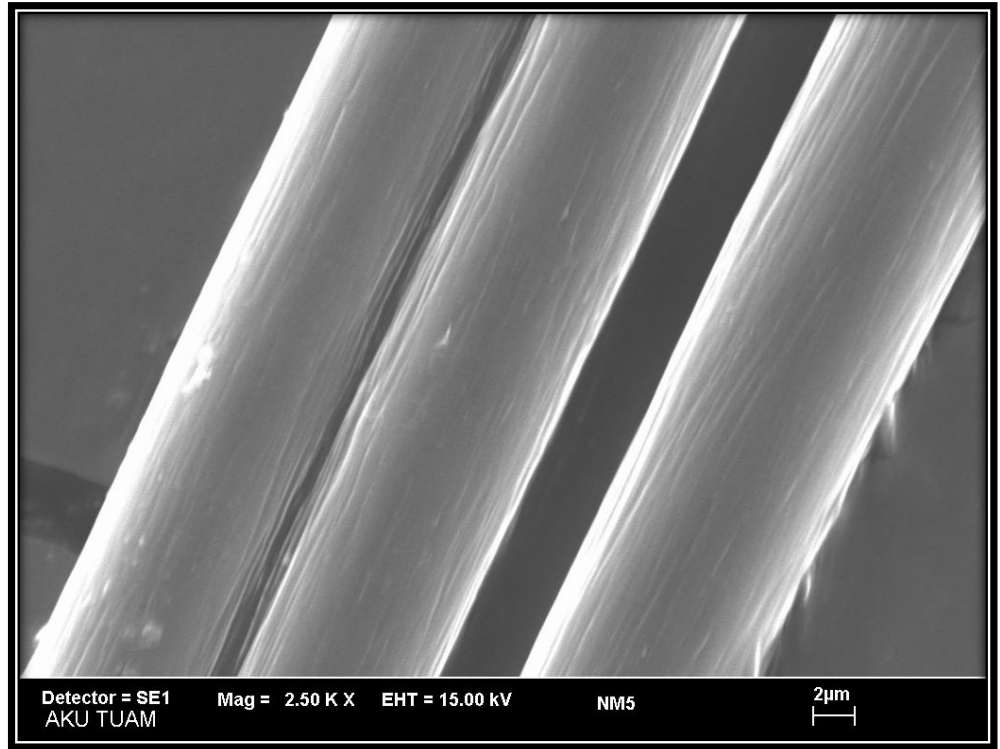
Şekil 6.58. NM3 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



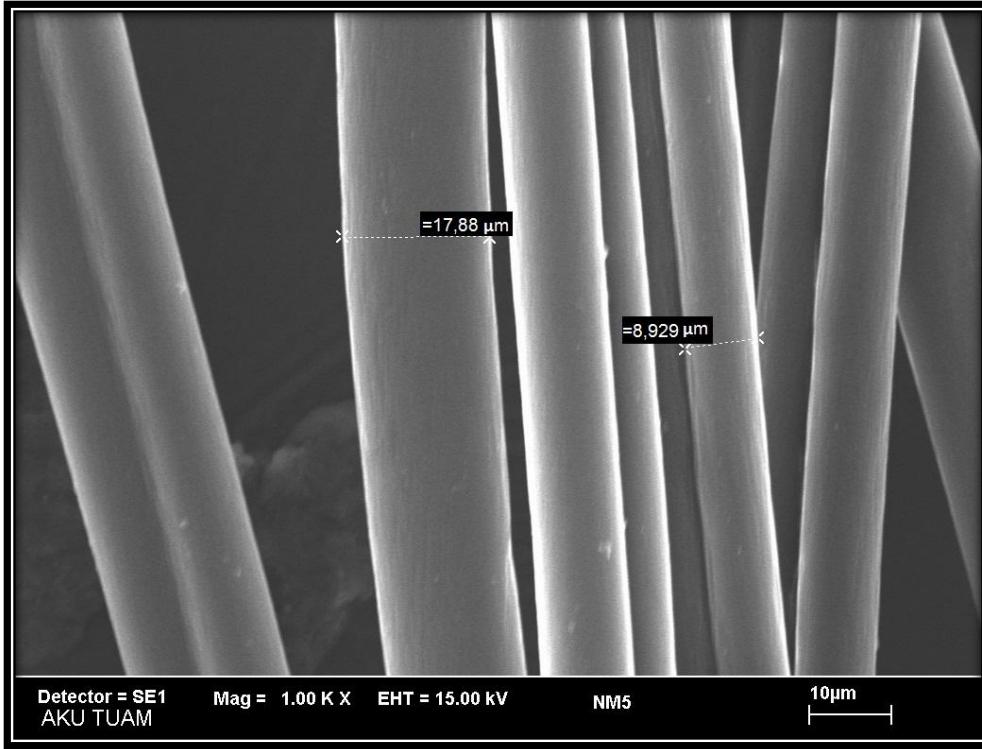
Şekil 6.59. NM4 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



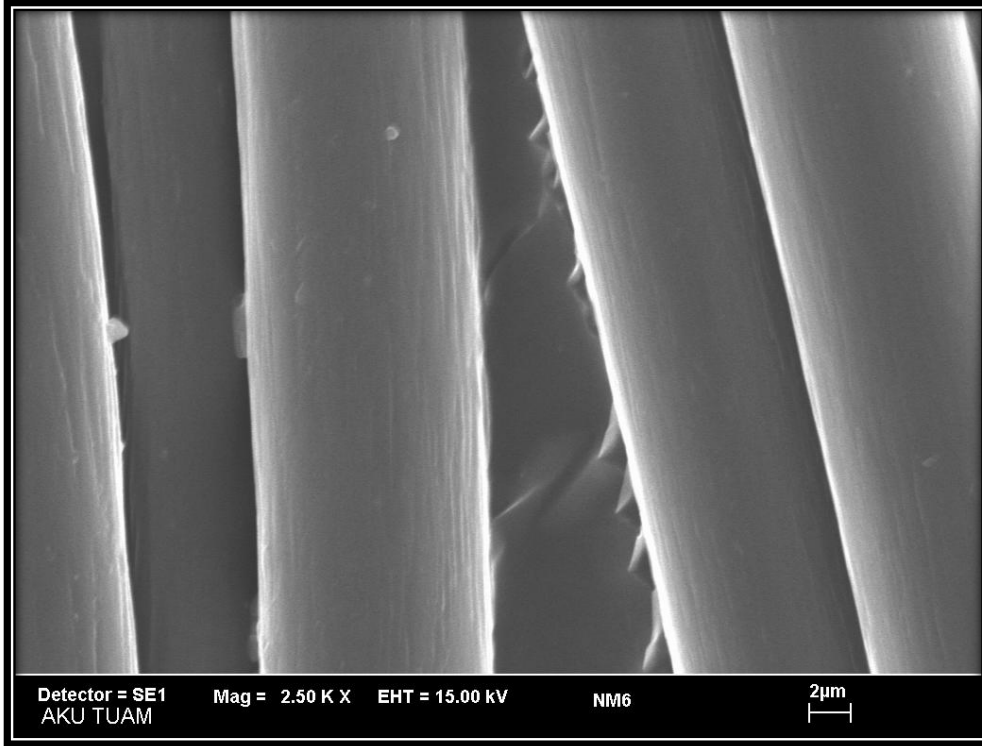
Şekil 6.60. NM4 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



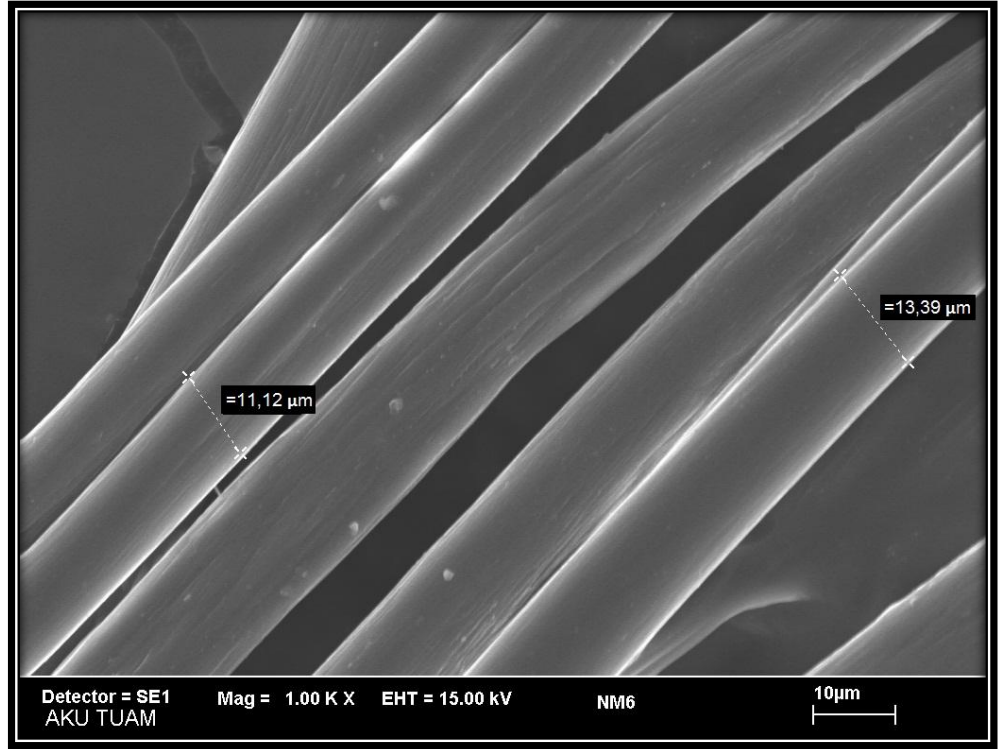
Şekil 6.61. NM5 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



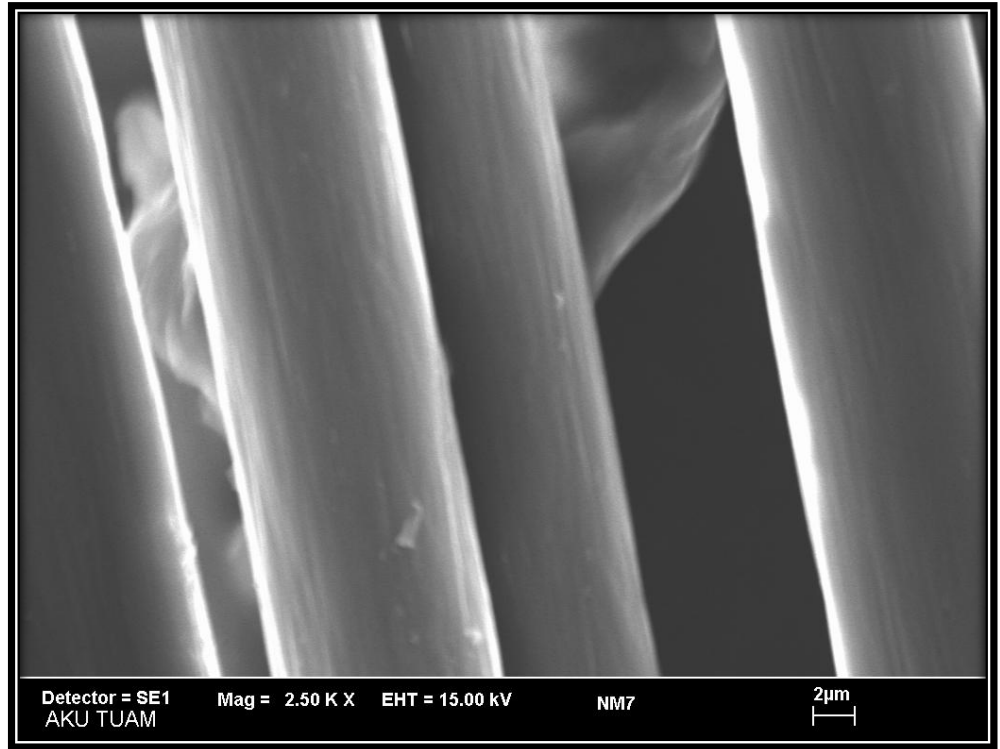
Şekil 6.62. NM5 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



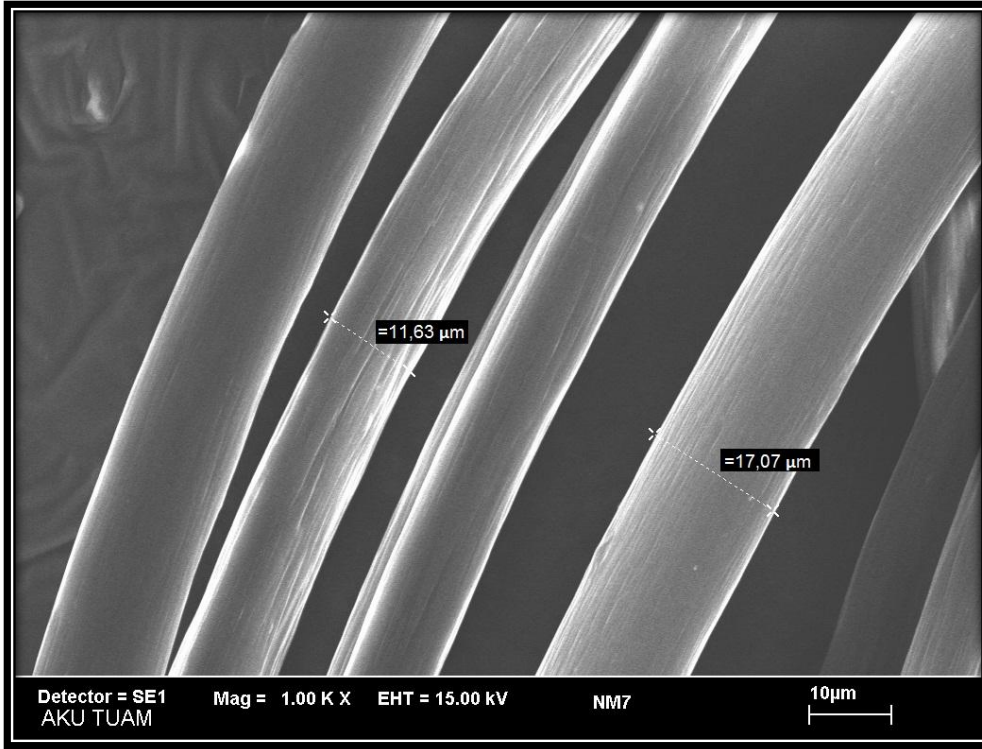
Şekil 6.63. NM6 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



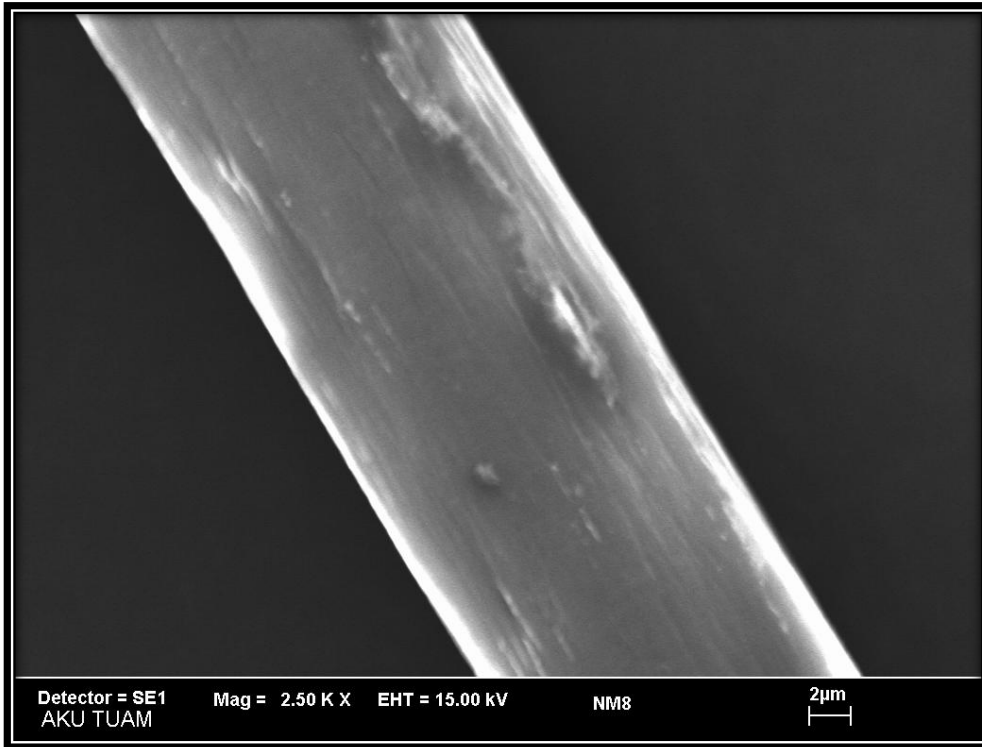
Şekil 6.64. NM6 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



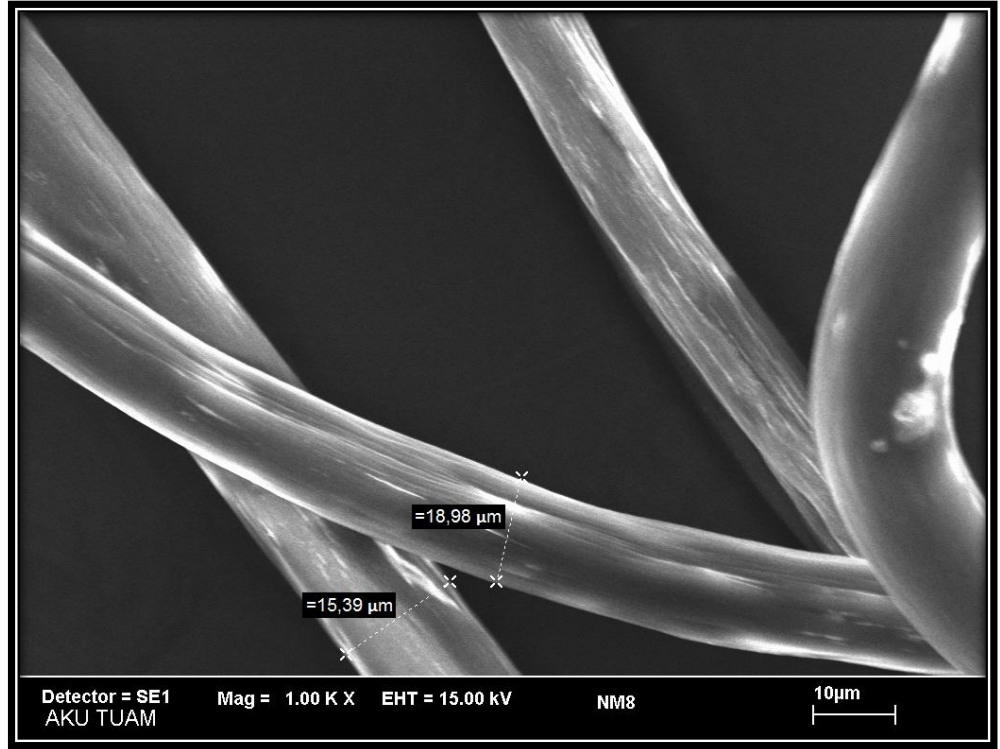
Şekil 6.65. NM7 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



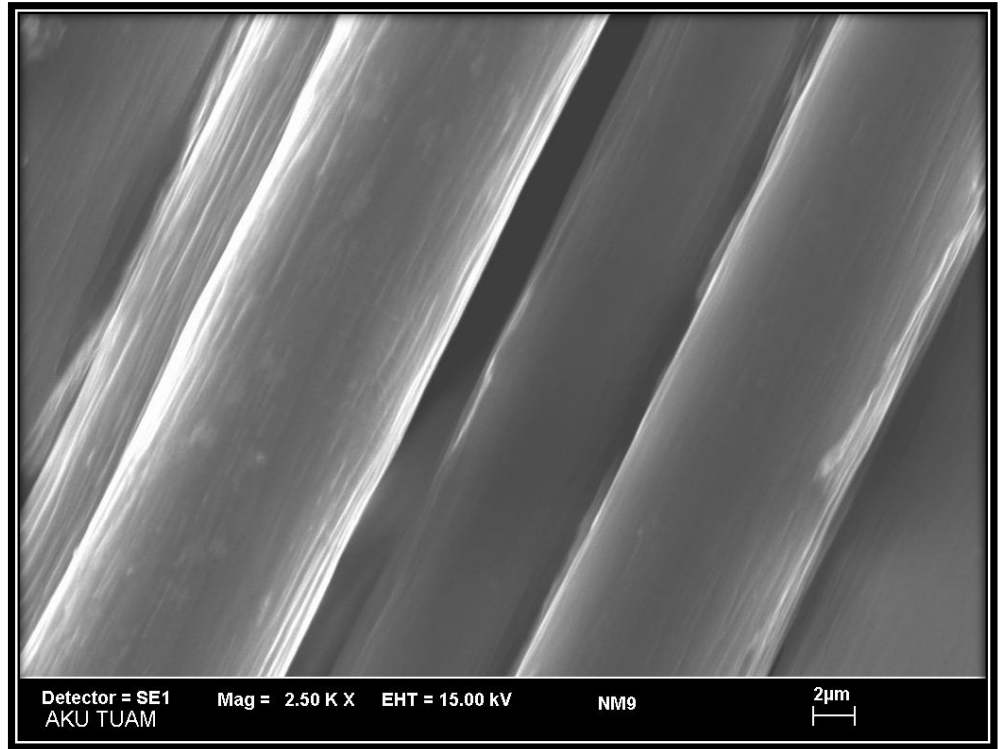
Şekil 6.66. NM7 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



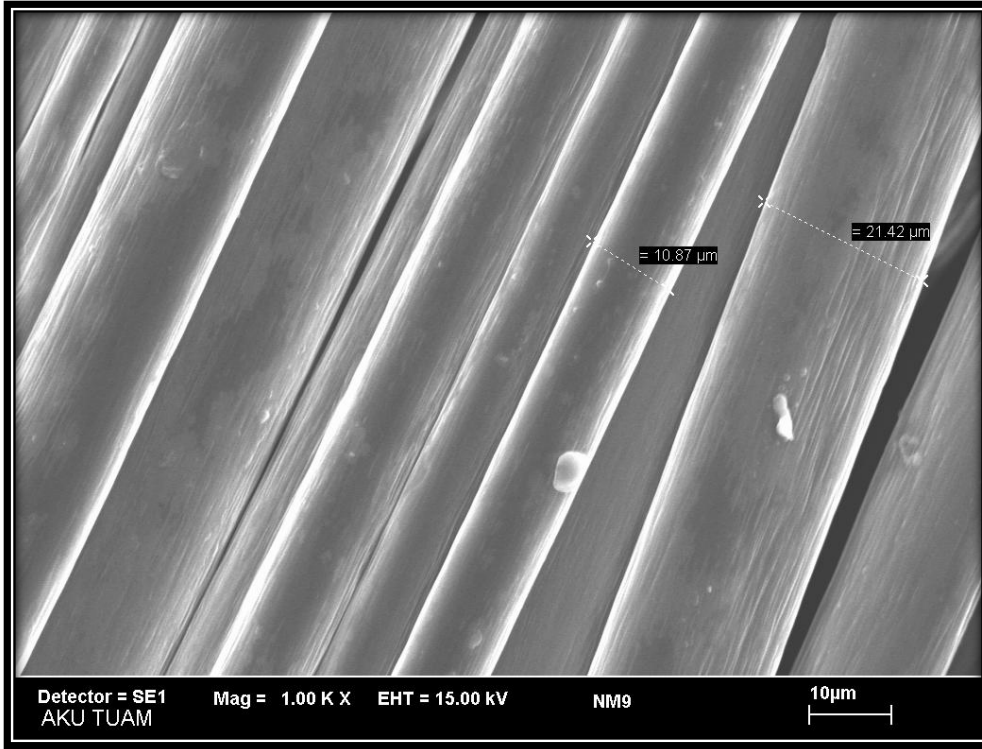
Şekil 6.67. NM8 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



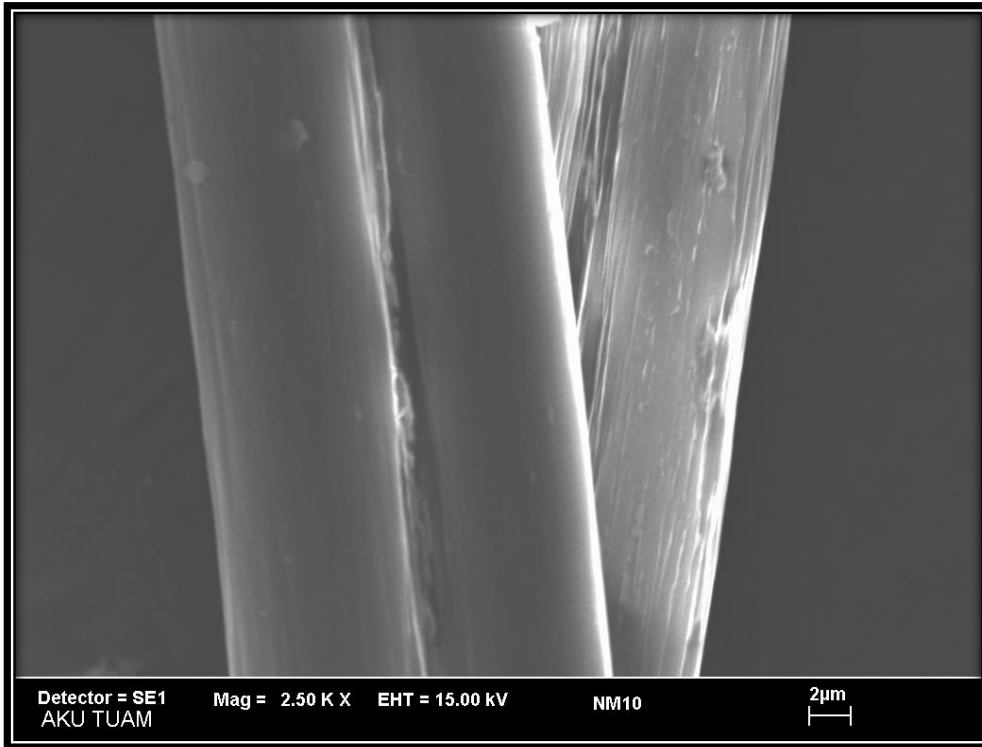
Şekil 6.68. NM8 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



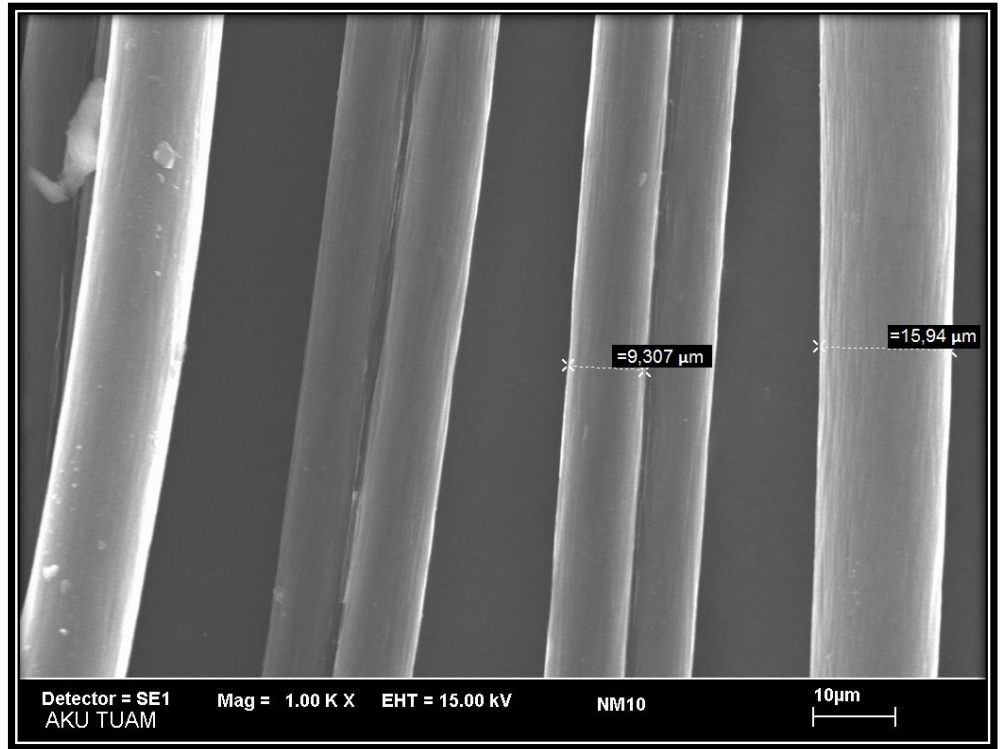
Şekil 6.69. NM9 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



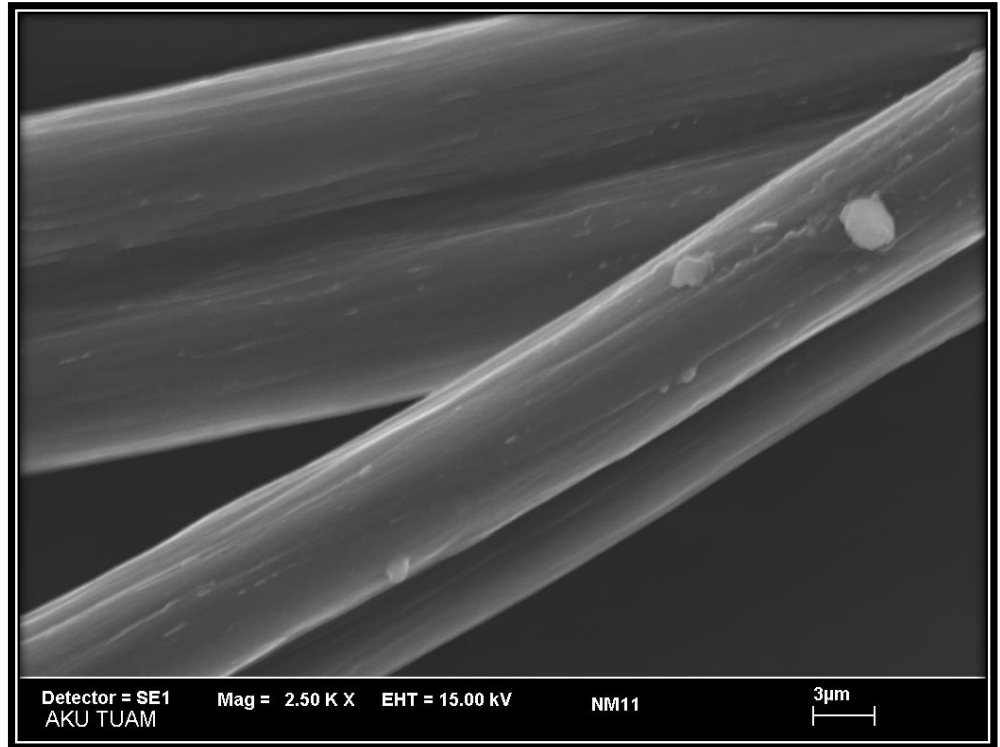
Şekil 6.70. NM9 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



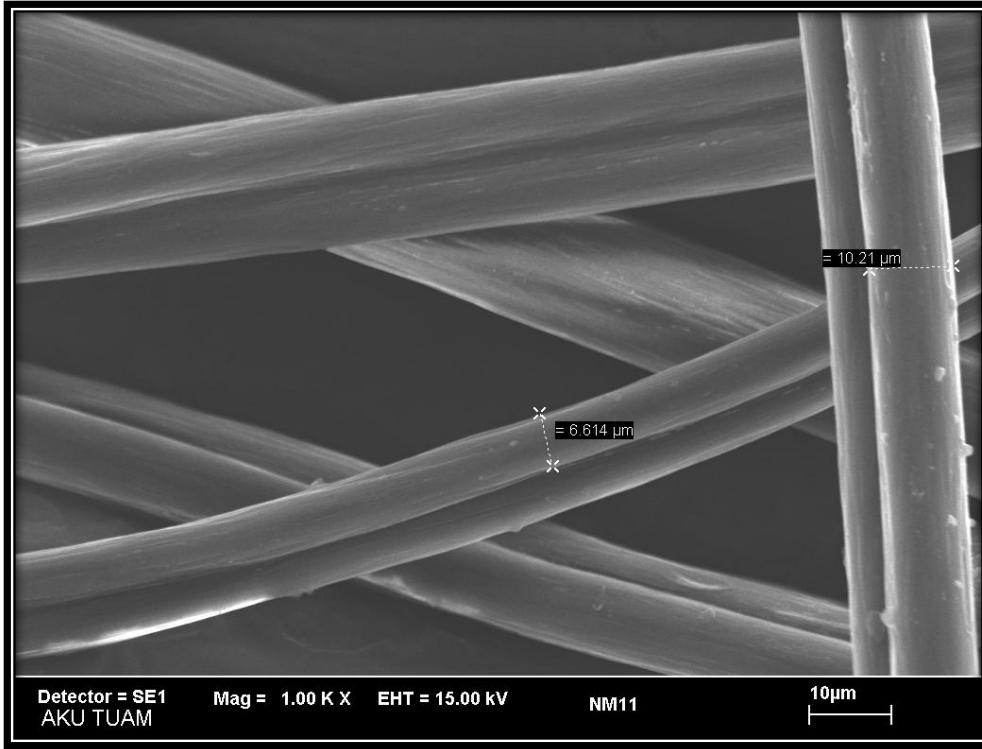
Şekil 6.71. NM10 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



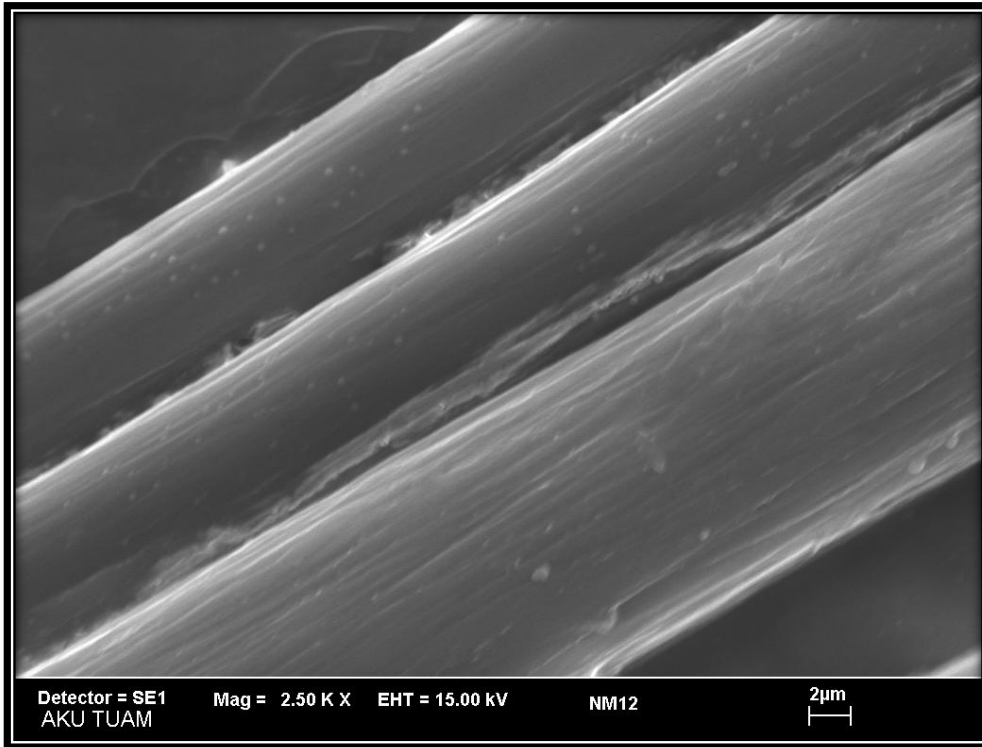
Şekil 6.72. NM10 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



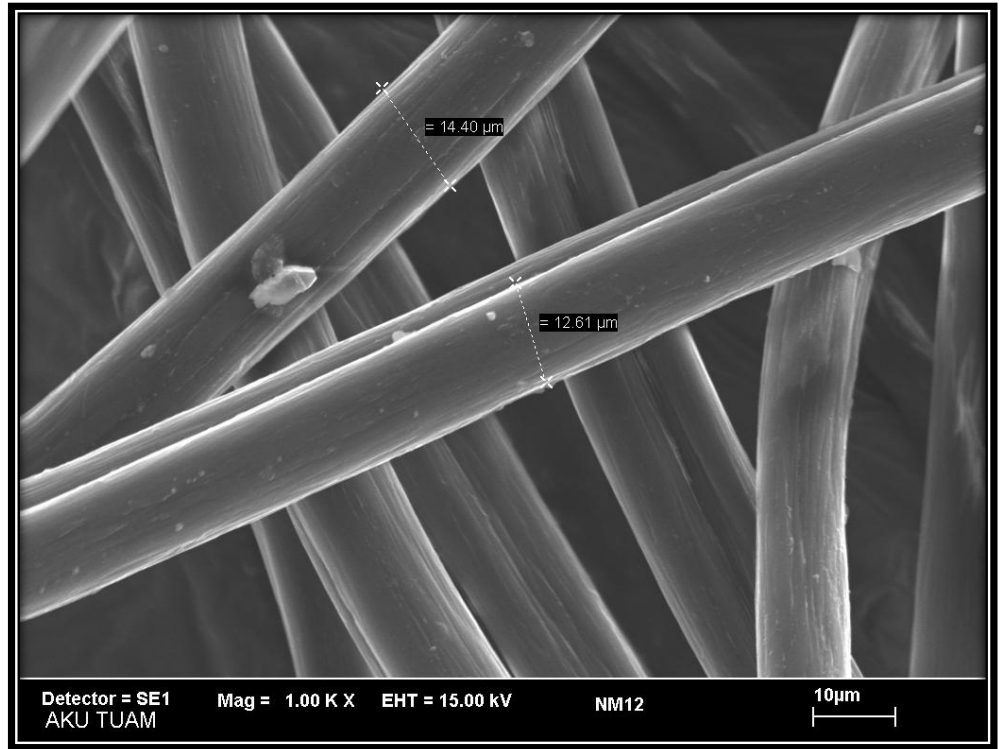
Şekil 6.73. NM11 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



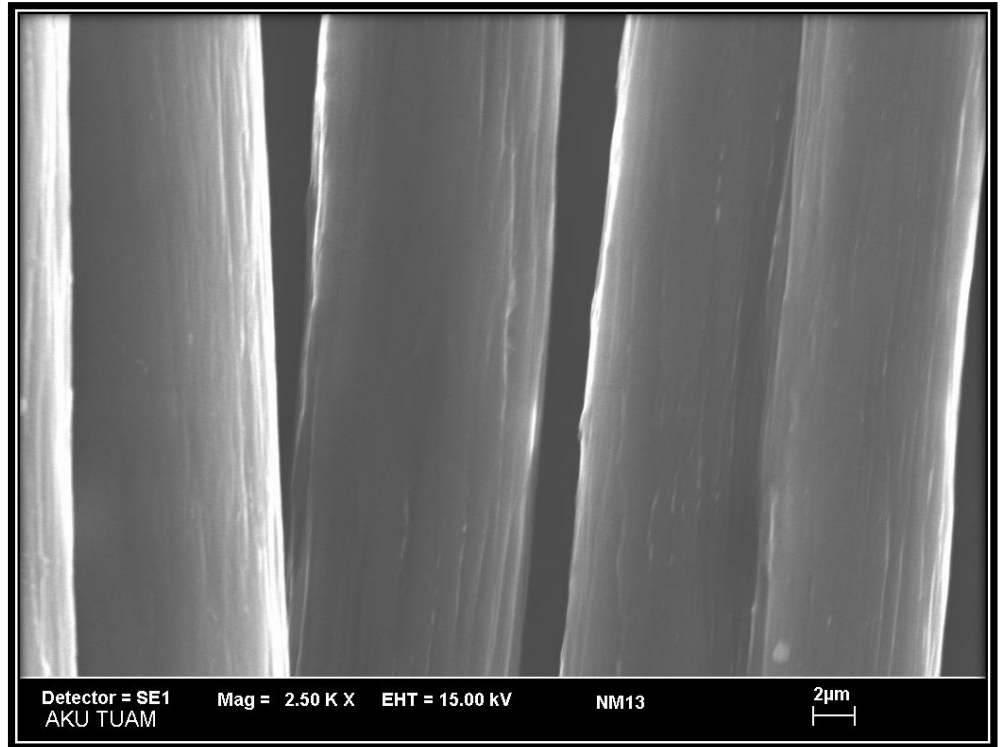
Şekil 6.74. NM11 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



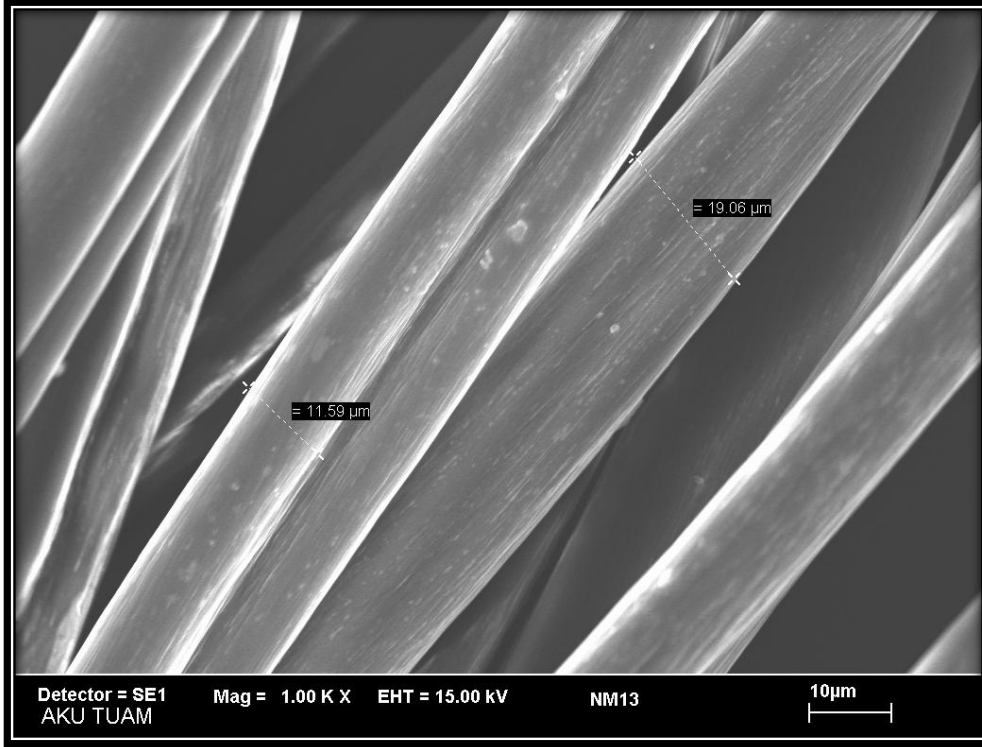
Şekil 6.75. NM12 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



Şekil 6.76. NM12 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



Şekil 6.77. NM13 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.



Şekil 6.78. NM13 kodlu poliakrilonitril numunesine ait SEM görüntüsü.

6.9.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) detektörü ile elde edilen sonuçlar

Çizelge 6.7. 13 Farklı poliakrilonitril lif numunesine ait element içeriği.

Numune kodu	Karbon içeriği (%)	Azot içeriği (%)	Oksijen içeriği (%)
NM1	52,52	27,08	20,40
NM2	55,03	26,62	18,35
NM3	51,95	24,73	23,32
NM4	55,11	28,10	16,78
NM5	54,41	28,09	17,49
NM6	50,11	16,69	33,20
NM7	51,56	19,53	28,90
NM8	51,02	26,48	22,50

Numune kodu	Karbon içeriği (%)	Azot içeriği (%)	Oksijen içeriği (%)
NM9	53,75	23,08	23,17
NM10	53,39	28,44	18,17
NM11	52,13	24,96	22,91
NM12	50,60	20,40	29,01
NM13	52,80	24,98	22,22

6.10. Tarak Makinesi Hız Performansı Testine İlişkin Bulgular

Tez projesi kapsamında tarak makinesinde üretim hızı test edilen 5 farklı poliakrilonitril lifinin performans değerleri Çizelge 6.8’ de verilmektedir.

Çizelge 6.8. 5 Farklı üretim hattından çıkmış kıvrıkcıklı poliakrilonitril elyafın tarak makinesi performans değerleri.

Numune kodu	NM6	NM7	NM8	NM11	NM13
Tarak makinesi hız performansı (m/dk)	160	180	200	150	160

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) Analizine İlişkin Sonuçlar

Tez projesi kapsamında hazırlanmış olan 13 adet poliakrilonitril numunesinin FTIR analiz sonuçları incelendiğinde, poliakrilonitrilin kimyasal yapısından kaynaklı olarak 3 farklı FTIR piki bulunmaktadır. Bu pikler, poliakrilonitril yapısında bulunan $C\equiv N$, C-H ve C-C bağlarına ait titreşimleri içermektedir. Literatür kaynakları incelendiğinde, $C\equiv N$ bağ titreşiminin genellikle 2240-2260 cm^{-1} aralığında pik oluşturduğu görülmektedir (Liu vd., 2007; Fritzsche vd., 2008).

C-H bağları $C=O$ gibi bağlara nazaran daha az polar olduğu için IR spektrumunda daha düşük emilimlere sahiptir ve yaklaşık olarak 2963-2669 cm^{-1} titreşim aralığında yer alırlar.

C-C tekli bağları, C-H bağları gibi organik moleküllerin ortak özelliklerini taşımaktadır ve bu bağlar FTIR spektrumunda daha çok 1200-800 cm^{-1} titreşim aralığında bulunup genellikle zayıftırlar.

Bağ yapıları ve düzenleri moleküllerin titreşim frekanslarını etkileyen faktörlerdendir. Hooke yasasından da bilindiği gibi, bağ titreşim frekansı atomik kütleden kolaylıkla etkilenebilmektedir. Hooke yasasına göre kuvvetli bağlar ve hafif atomlar IR spektrumunda yüksek bağ titreşimleri (cm^{-1}) oluşturmaktadırlar. Atom ağırlığı oldukça küçük olan H atomunun C atomu ile yaptığı C-H tekli bağı da IR spektrumunda yaklaşık olarak 2963-2669 cm^{-1} titreşim aralığında yer almaktadır (Badertscher vd., 2009).

Yukarıda verilen bilgiler ışığında tez kapsamında üretilen 13 numunenin FTIR grafikleri incelendiğinde; numunelerin her birinde yaklaşık olarak 2240-2300 cm^{-1} frekans aralığında piklerin mevcut olduğu görülmektedir. Bu pikler 13 farklı poliakrilonitril numunesinin molekül yapısında $C\equiv N$ üçlü bağının varlığını

göstermektedir ve tez kapsamında gerçekleştirilen üretim parametresi değişikliklerinin ve farklı üretim basamaklarının $C\equiv N$ üçlü bağı üzerinde bir etkisinin olmadığını ifade etmektedir.

FTIR analizleri gerçekleştirilmeden önce akrilik lifinin kıvrırcıklanmasına sebep olan hidrojen köprülerinin FTIR spektrumlarında görüntülenebileceği düşünülmektedir. Hidrojen köprüleri $C\equiv N$ üçlü bağındaki Azot (N) ile C-H bağındaki Hidrojen (H) atomları arasında meydana geldiği için $C\equiv N$ üçlü bağının 2240-2300 cm^{-1} frekans aralığında gözlenen pik değerinde de kayma olması beklenmektedir. Bu beklentiye paralel olarak, Silverstein vd.'nin (2015) yazmış oldukları “Spectrometric Identification of Organic Compounds” adlı kitapta, NH bağı gerilme titreşiminin FTIR’da 3000-3200 cm^{-1} ‘de çıkarken, H eğer bir hidrojen bağı etkileşimi yapıyorsa bu titreşimin 2900-3100 cm^{-1} aralığına kaydığını ifade etmişlerdir. Fakat az kıvrırcıklı, çok kıvrırcıklı ve kıvrırcıksız akrilik liflerinin FTIR analiz sonuçları incelendiğinde $C\equiv N$ üçlü bağının bütün numunelerin FTIR spektrumunda 2240-2300 cm^{-1} frekans aralığında pik verdiği görülmüştür.

Hidrojen köprülerinin $C\equiv N$ üçlü bağının gerilim titreşimlerinde herhangi bir değişime sebep olmasının nedeni araştırıldığında, Azot (N) ve Hidrojen (H) arasındaki bağlanmanın bir bağ değil, etkileşim olmasından ileri geldiği ortaya çıkmıştır. Bu etkileşimin de $C\equiv N$ üçlü bağındaki bağ titreşimini kaydırabilecek güce sahip olmadığı anlaşılmıştır.

C-H tekli bağlarının yer aldığı 2360-2670 cm^{-1} aralığı incelendiğinde ise yine bütün numunelerin yaklaşık olarak 2915-2930 cm^{-1} aralığında C-H piki sergilediği görülmektedir. Piklerde herhangi bir titreşim kayması görülmediğinden, üretim sırasında uygulanan parametre değişikliklerinin ve de farklı üretim basamaklarının C-H bağlarına herhangi bir etkisinin olmadığı söylenebilmektedir.

13 adet poliakrilonitril numunesinden elde edilen FTIR spektrumlarında C-C tekli bağının yer aldığı 1200-800 cm^{-1} titreşim aralığı incelendiğinde ise C-C

tekli bağ titreşimlerinin 1060-1100 cm⁻¹ aralığında oluştuğu görülmektedir. İşlem basamaklarının ve üretim parametrelerinin farklılığı göz önünde bulundurulduğunda, C-C tekli bağ titreşimlerinde herhangi bir farklılık ve bant kayması gerçekleşmediği görülmektedir.

Kıvırcıklandırma prosesinin farklı aşamalarından ve farklı üretim hatlarından alınan 13 adet poliakrilonitril numunesinin bağ enerjileri FTIR analizi ile karşılaştırıldığında C-C, C≡N ve C-H bağlarının titreşim frekanslarında herhangi bir değişim olmadığı görülmüştür.

Bununla beraber, üretim süreci ve parametreleri bilinmeyen NM8 kodlu numunenin FTIR spektrumu ile diğer 12 tez numunesinin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında bazı farklılıklar göze çarpmıştır. Kıvırcık adedi, kıvırcık derinliği ve tarak performansı değerleri daha yüksek olan NM8 kodlu numunenin FTIR spektrumunda göze çarpan 1168-1196 cm⁻¹ piklerinin diğer 12 tez numunesinin FTIR spektrumunda ortaya çıkmadığı gözlenmektedir. Benzer şekilde, NM1, NM2, NM3, NM4, NM5, NM6, NM7, NM9, NM10, NM11, NM12 ve NM13 kodlu poliakrilonitril numunelerinin FTIR analizleri incelendiğinde ise bu defa da NM8 kodlu poliakrilonitril lif numunesinde bulunmayan 1231 cm⁻¹ pikine rastlanılmıştır. NM8 kodlu numunede ve diğer 12 tez numunesinde karakteristik farklılık gösteren bu iki pikin nereden kaynaklandığı ise literatür çalışmaları ile tespit edilmeye çalışılmıştır.

Wangxi vd., (2003) ile Farsani vd., (2009) tarafından yapılan araştırmalara göre NM8 kodlu numune haricindeki diğer 12 lif numunesinde görülen 1231cm⁻¹ piki, Alifatik CH grup titreşimlerinin farklı modları (CH, CH₂, CH₃) olarak ifade edilmiştir. Yapılan çalışmada lifler otoklavda 2 saatlik süre zarfında kademeli olarak 200, 210, 220 ve 240°C'ye çıkarıldıklarında bu FTIR pikinin ortadan kalktığı gözlenmiştir. Bu çalışma sonuçlarına göre diğer 12 numunede görünen fakat NM8 kodlu numunede görülmeyen 1231 cm⁻¹ pikinin liflere uygulanan tavlama süresinin veya sıcaklığının yetersizliğinden ya da farklılığından ileri geldiği düşünülmektedir. Bu bilgi ışığında diğer 12 numunede, NM8 kodlu numuneden farklı olarak henüz kopmamış C-H bağları bulunuyor olabileceği ve

bu durumun da lifin şekil alabilme kabiliyetine negatif yönde etkiliyor olabileceği sanılmaktadır. NM8 kodlu numunenin diğer numunelere göre daha iyi bir kıvrıcık performansı sergilediği de göz önünde bulundurulduğunda, kopartılamamış C-H bağlarının lifin kıvrıcık kalıcılığını azaltıp lifi kıvrıksız eski formuna döndürme eğiliminde olduğu tahmin edilmektedir.

Farsani vd., (2009) tarafından yapılan yine aynı araştırmada, NM8 kodlu lifte diğer liflerden farklı olarak görülen 1168-1196 cm⁻¹ piklerinin ise lifin içeriğinde kopolimer olarak bulunan Metilakrilattan (MA) ileri geldiği ifade edilmiştir. Üretim süreci ve üretim parametreleri bilinmeyen NM8 kodlu poliakrilonitril lif numunesinde kopolimer olarak Metilakrilat (MA) kullanıldığı kimyasal analizler yardımı ile de doğrulanmıştır.

Fakat yapılan araştırmalar derinleştirildiğinde, diğer 12 poliakrilonitril lif numunelerinde görülen ve NM8 kodlu akrilik lif numunesinde görülmeyen 1231 cm⁻¹ pikinin literatürde söylendiği üzere kopmamış C-H bağlarından değil, lifin yapısında kopolimer olarak bulunan Vinil Asetat'dan (VA) ileri geldiği anlaşılmıştır. Bu 12 akrilik lif numunesine ait FTIR grafikleri incelendiğinde, 1231 cm⁻¹'e ait titreşim pikinin, literatürde geçen kopmamış C-H bağlarından kaynaklanan 1231 cm⁻¹ pikine göre daha yumuşak bir pik olması bu titreşim pikinin Vinil Asetat'a ait olduğunu destekler yöndedir. Kopmamış C-H bağlarına ait FTIR titreşim piklerinin daha sert ve daha yüksek enerjiye sahip bir yapıda olduğu görülebilmektedir.

7.2. TGA (Thermogravymetric Analysis) Analizine İlişkin Sonuçlar

Tez projesi kapsamında üretilmiş olan 13 farklı poliakrilonitril lif numunesinin TGA termogramları incelendiğinde bütün numunelerin termogramlarında kütle kaybının iki aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Birinci aşamada gerçekleşen kütle kaybı yaklaşık olarak 250°C civarında gözlenmektedir. Burada yaşanan kütle kaybı miktarı %1 ile %5 aralığında değişmekte olup, poliakrilonitril lif numuneleri içerisinde bulunan yağ, apre ve

nem gibi uçucu maddelerden ileri gelmektedir. En büyük kütle kaybı ise ikinci aşamada yaşanmış olup, kütle kaybı 320-350°C sıcaklık aralığında başlamış ve 400-450°C sıcaklık değerlerine kadar sürmüştür. Bu aşamada yaşanan kütle kayıpları lifin bozunması sonucu meydana gelen zincir parçalanmaları ve kütle kayıpları sonucu ortaya çıkmaktadır. İkinci aşamada bozunma sonucu poliakrilonitril lifleri kütlelerinin yaklaşık olarak %45'ini kaybetmektedirler. DSC termogramları ile TGA termogramları karşılaştırıldığında, poliakrilonitril lif numunelerinin bozunma sıcaklığının DSC termogramlarında da 300-350°C sıcaklık aralığında yer aldığı görülmektedir.

Üretim proseslerindeki ve parametrelerindeki farklılıklar göz önünde bulundurulduğunda, 13 farklı poliakrilonitril lif numunesinin TGA termogramlarında önemli bir farklılık ortaya çıkmamıştır.

Bununla beraber, üretim prosesi ve üretim parametreleri bilinmeyen NM8 kodlu poliakrilonitril lif numunesinin TGA termogramında ikinci aşamada yaşanan kütle kaybının diğer numunelerin termogramlarına göre yapısal olarak farklı olduğu göze çarpmaktadır. Poliakrilonitril lif numuneleri için ikinci aşamada yaşanan temel kütle kaybının iki bölümden oluşması beklenmektedir. Sert düşüşün yaşandığı birinci bölüm 350-380°C civarında gerçekleşirken 380-400°C sıcaklık değerlerinden sonra ise yavaş bir ağırlık kaybının yaşanması beklenmektedir. Sen vd., (2003) metilakrilat kopolimer içerikli akrilik lifleri ile yapmış oldukları bir çalışmada ortaya çıkan TGA termogramları da yukarıda belirtilen iki basamaklı temel kütle kaybını destekler yöndedir.

NM8 kodlu poliakrilonitril numunesinin TGA termogramı incelendiğinde ise ikinci aşamada gerçekleşen temel kütle kaybının diğer numunelerdeki gibi önce yavaş, sonra hızlı olacak şekilde iki kademeli gerçekleşmediği görülmektedir. NM8 kodlu numunede kütle kaybının 325°C civarından başlayarak stabil bir şekilde sert ve hızlı düşüşler yaşamadan ilerlediği görülmektedir. NM8 kodlu poliakrilonitril lif numunesinde diğer numunelerden farklı olarak Vinil Asetat komonomerinin kullanılmış olmasının bu farklılığı yaratmış olabileceği düşünülmektedir.

7.3. DSC (Differential Scanning Calorimeter) Analizine İlişkin Sonuçlar

Termal analiz yöntemlerinden biri olan DSC analizi ile malzemelerin emilen nem miktarı, camsı geçiş sıcaklığı, malzeme gevşemesi, erime endotermi, bozunma pikleri ve termal geçmişi hakkında bilgi edinmek mümkün olmaktadır.

Tez projesi kapsamında üretilen 13 farklı poliakrilonitril lif numunesinin DSC grafikleri incelendiğinde numunelerin camsı geçiş (T_g) sıcaklıklarında herhangi bir farklılık ortaya çıkmamış olup numunelerin camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) 100°C ile 103°C aralığında yer aldığı gözlenmiştir.

Bununla beraber, DSC termogramlarının bozunma sıcaklıkları incelendiğinde, üretim süreci ve üretim parametreleri bilinmeyen NM8 kodlu akrilik elyaf numunesinin diğer numunelere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda bozunduğu gözlenmiştir. NM8 kodlu numune 296,45°C sıcaklık değerinde bozunurken diğer numuneler 310-320°C sıcaklık aralığında bozunmuşlardır. NM8 kodlu poliakrilonitril lif numunesinin daha düşük sıcaklıklarda bozunmasının X-ışını kırınımı analizleri sonucu ortaya çıkan düşük kristalinite özelliklerinden ileri geldiği düşünülmektedir. NM8 kodlu numunenin %kristalinite değerinin düşük olmasının, bozunma sıcaklığını da düşürdüğü tahmin edilmektedir.

Numunelere ait bozunma pikleri incelendiğinde NM8 kodlu numune hariç diğer numuneler arasında bir farklılık gözlemlenmemiştir.

NM8 kodlu numunenin DSC grafiği incelendiğinde diğer numunelerden farklı olarak bozunma pikinin daha keskin olduğu ve bozunma pikinin altında kalan alanın diğer numunelerden farklı olduğu görülmektedir. Bu farklılığın ise akrilik elyaf numunelerinin %kristalinite özelliklerinin farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir. DSC grafiklerinde yer alan piklerin altında kalan alanlardan, materyallere ait %kristalinite değerlerinin hesaplanabildiği farklı

literatür çalışmalarında da görülebilmektedir. Zaverl vd., (2012) Polihidroksibütirat-co-valerat bioplastikleri ile yapmış oldukları çalışmada DSC grafiklerindeki erime ve kristalizasyon piklerinin altında kalan alanlardan numunelere ait %kristalinite değerlerini hesaplamışlardır. Kong vd., (2002, 2003) polietilen polimerleri ile, Sichina (2000), PET polimerleri ile, Blaine ise polietilen polimeri ile yaptığı çalışmada kristalizasyon ve erime piklerinin altında kalan alanlardan yola çıkarak polimere ait %kristalinite değerini elde etmiştir.

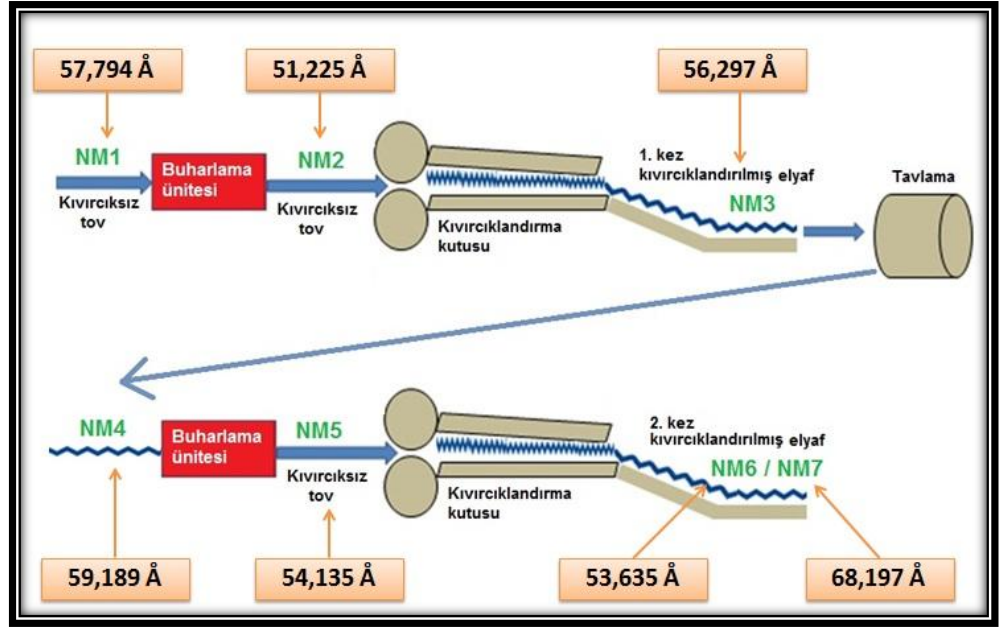
DSC analizlerinde erime pikleri, numunelerin ısıtılması ile elde edilirken, kristalizasyon pikleri eritilen numunelerin tekrar soğutulularak kristal hale getirilmeleri ile elde edilmektedir. Bahsi geçen ısıtma ve soğutma işleminin gerçekleştirilebilmesi ise ancak çalışılan materyalin termoplastik özelliğe sahip olması ile mümkün olabilmektedir. Termoset özelliğe sahip olan materyaller erime sıcaklığına ulaşmadan bozunmaya uğradığı için bu numunelerle DSC analizlerinde ancak tek yönlü çalışmak mümkün olmaktadır. Bu çalışmada kullanılan akrilik liflerinin termoset özelliğe sahip olması, onlarla DSC analizlerinde çift yönlü çalışabilmesini engellemektedir. 250°C'ye ulaşıldığında akrilik lifleri bozunmaya başlamakta ve herhangi bir erime piki elde edilememektedir. Termoset özelliğe sahip lifler bozunduğu için aynı şekilde soğutmaya bağlı geri dönüş işlemi gerçekleştirilememekte ve kristalizasyon piki de elde edilememektedir. Bu sebeple, tez projesi kapsamında üretilen akrilik liflerinin kristalinite farklılıklarının ortaya çıkarılması DSC analizi ile mümkün olmamıştır. Numunelere ait %kristalinite hesaplamaları ve incelemeleri daha kesin sonuç veren bir diğer yöntem olan X-ışını kırınımı analizi ile gerçekleştirilmiştir. Bu analiz aracılığı ile elde edilen hesaplamalar ve değerlendirmeler “X-ray difraksiyonu analizine ilişkin sonuçlar” bölümünde yer almaktadır.

7.4. X-Işını Kırınımı Analizine İlişkin Sonuçlar

Tez projesi kapsamında üretilen 13 farklı poliakrilonitril lif numunesinin X-ışını kırınımı analiz sonuçlarından elde edilen verilere göre numunelerin (2 θ)(°) açılarında herhangi bir farklılık gözlenmemiştir. Analizlerin gerçekleştirildiği

cihazlar liflere ait %kristalinite değerlerini hesaplayamadığı için d-mesafesi ($\text{\AA}$) ve Yarı Yükseklik Tam Genişliği (β) ($^\circ$) değerlerini Scherrer denkleminde yerine koyarak liflerin kristal büyüklükleri hesaplanmıştır.

Kıvırcıklandırma prosesi adımlarının akrilik lifinin içyapısına etkisi incelediğinde üretim aşamalarının liflerin kristal büyüklüklerine etki ettiği gözlenmiştir.



Şekil 7.1. Ana kıvırcıklandırma hattı üzerindeki numunelerin kristal büyüklükleri.

Henüz üzerinde hiçbir kıvırcık yapısı bulunmayan akrilik tozun (NM1) birinci buharlama ünitesinden çıktıktan sonra kristal büyüklüğünün $57,794\text{\AA}$ 'dan $51,225\text{\AA}$ 'a düştüğü görülmektedir. Buharlama işleminin kristal yapı üzerinde negatif bir etkisi olduğu buradan anlaşılabilmektedir. Bu noktada, sıcaklık artışı ve buharlama etkisi ile makromolekül içerisindeki zincir hareketleri arttırmış ve zincir içerisindeki bağlarda kopmalar meydana gelmiştir. Makromolekül zincirindeki bağlar yardımıyla gergin ve düzenli bir yapıda bulunan moleküller, sıcaklık ve nem ile karşılaştıklarında sahip oldukları bağları kaybederek en düşük enerji seviyesine sahip amorf pozisyonlarına geri dönmüşlerdir. Bu da lifin kristalinitesi üzerinde bir düşüşe neden olmuştur.

Birinci buharlama ünitesinden çıkan akrilik tov (NM2), birinci kıvrıklandırma ünitesine girerek üretim prosesine devam etmektedir. Kıvrıklandırma kutusunun girişinde 51,225Å kristal büyüklüğüne sahip olan akrilik elyaf (NM2), kıvrıklandırma işleminin bitiminde 56,297Å kristal büyüklüğüne sahip olmaktadır (NM3). Bu noktada kıvrıklandırma işleminin lifin kristalinitesini artırıcı yönde etki yarattığı söylenebilir. Kıvrıklandırma işlemi sırasında, sıcaklık ve sıkıştırma etkisi kullanılarak kıvrıksız liflere yeni bir şekil yapısı kazandırılmaktadır. Kıvrıksız lif yapısı kıvrıklı hale getirilirken makromolekül zincirleri arasında yeni bağlar oluşturulmaktadır. Bu bağlar sayesinde de lifin kristalinitesinde artış meydana gelmektedir.

Kıvrıklandırılmış akrilik tov numuneleri (NM3) kıvrıklandırma kutusundan çıktıktan sonra tavlama işlemi için otoklavlara sevk edilmektedirler. Bu aşamada amaç, lif çekimi, germe ve kıvrıklandırma işlemleri sırasında oluşan iç gerilimleri kontrollü termik veya hidrotermik etki yardımıyla azaltmaya dayanmaktadır (Seventekin, 2011).

Liflerin hızlı çekimi ve gerilmeleri sırasında boyları uzayıp çapları küçülürken, makromoleküllerin düzgünsüz olan yerleşimleri de daha düzgün ve yönlendirilmiş bir durum kazanmakta, kristalin bölge miktarı artmaktadır. Ancak lifleri oluşturan makromoleküller serbest durumda bulunmayıp ikincil çekim kuvvetleri ile birbirine bağlıdır. Kıvrıklaştırma sırasında makromoleküller belirli bir hareketlilik kazandıklarından, bunların birbirine göre olan konumları değişmektedir. Bu yer değişimi sırasında makromoleküllerin aralarındaki bağların bir kısmı koparak sonradan tekrar oluşurken, bir kısmı ise zorlanmakta, bir yay gibi gerilmektedir. Gergin bağlarda ve dolayısıyla liflerde bir iç gerilim oluşmaktadır. İç gerilimin kaldırılabilmesi için, makromoleküller arasındaki bağların kontrollü koşullar altında bir an için koparılması ve sonra bunların yerine uygun konumda gerilimsiz bağların oluşması gerekmektedir (Seventekin, 2011).

Fiksaj sırasında, makromoleküller arası bağların bir an için gevşetilmesi veya koparılması, yalnız ısı enerjisi (sıcak hava veya sıcak yüzeyle kontak) tarafından sağlanıyorsa bu işleme “Termofiksaj”; su ve ısı enerjisiyle (sıcak su

veya su buharı) sağlanıyorsa “Hidrofiksaj” denilmektedir. Suyun bulunması durumunda, makromoleküller arası bağların gevşemesinde veya kopmasında, dipol oluşturan su molekülleri de rol oynadığından gerekli ısı enerjisi daha düşüktür (120-140°C). Sıcak havayla yapılan fiksajlarda ise gerekli sıcaklık biraz daha yüksektir (180-220°C) (Seventekin, 2011).

Akrilik tovarın otoklavlarda buharlanması arabalara doldurulan tovar bantlarının basınç ve yüksek sıcaklık altında fırınlarda tavlama şeklinde gerçekleştirilmektedir.

Tavlama işlemine girmeden önce 56,297Å kristal büyüklüğüne sahip olan akrilik elyaf (NM3), otoklavdan çıktıktan sonra 59,189Å kristal büyüklüğüne ulaşmıştır (NM4). Kristal büyüklüklerinden de anlaşılacağı üzere tavlama işlemi akrilik elyafın kristalin yapısında artışa sebep olmuş ve içyapısını daha kararlı bir hale getirmiştir.

Tavlama işlemi, arabalara yığılan tovarın otoklavlara sevk edilmesi şeklinde gerçekleştiği için, tavlama işleminden çıkan tovarın üzerinde birbirine yapışmış lif paketleri meydana gelmektedir. Bu lif paketleri, kesikli elyaf üretimine ve iplik üretim proseslerine izin vermediği için akrilik elyafın ikinci bir buharlama işlemi ile açılması, lif paketlerinden arındırılması ve yeniden kıvrıcıklandırılması gerekmektedir. Bu sebeple otoklavlardan çıkan akrilik tovar (NM4) ikinci buharlama işlemine tabi tutulurlar. Bu noktada tavlama işleminden çıkan akrilik elyafın (NM4) kristal büyüklüğü 59,189Å iken ikinci buharlama işleminden sonra kristal büyüklüğü birinci buharlama işleminde olduğu gibi düşüş göstermiş ve 54,135Å’a inmiştir. Su buharı ve sıcaklık ile karşılaşan makromoleküller arası bağlarda kopmalar meydana gelmiş ve kristal yapı zarar görmüştür.

Buharlama ünitesinden geçen ve neredeyse tüm kıvrıcıklarından arındırılan akrilik tovar (NM5) ikinci kez kıvrıcıklandırma ünitesine girerek tekrar kıvrıcıklandırma işleminden geçirilmiştir. Kıvrıcıklandırma kutusuna 54,135Å kristal büyüklüğü ile giren akrilik elyaf (NM5) kıvrıcıklandırma ünitesinden

çıkıldığında $53,635\text{\AA}$ kristal büyüklüğüne sahip olmuştur (NM6). Lifin kristal büyüklüğünde meydana gelen bu düşüş beklenen bir sonuç değildir. Kıvrıklandırma işleminin lifin kristalinitesini ve dolayısıyla da kristal büyüklüğünü arttırması beklenirken bu proses lif üzerinde tam tersi bir etki yaratmıştır. Kristal büyüklüğü miktarındaki düşüş çok yüksek olmasa da beklenti kristal büyüklüğünün artması yönünde olduğu için kıvrıklandırma işlemi sırasında uygulanan işlem parametrelerinin makromolekülün kristal yapısına zarar verecek değerlerde olduğu düşünülmektedir.

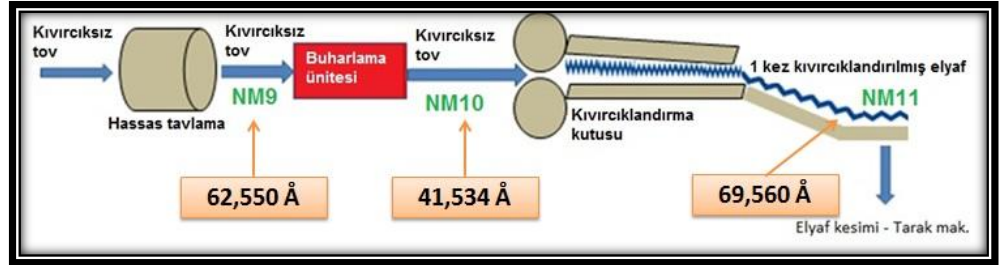
İkinci kez kıvrıklandırılmış akrilik elyaf (NM6), kıvrıklandırma kutusundan $53,635\text{\AA}$ kristal büyüklüğü ile çıkmış ve kesikli lif formuna dönüştürülmek üzere kesim tamburlarına yönlendirilmiştir. Kesim işlemi, lifin kristal yapısında beklendiği üzere bir farklılık yaratmamış ve lifin kristal büyüklüğü değişmemiştir.

İkinci kıvrıklandırma işlemine girmiş akrilik elyaf numunelerinin X-ışını kırınımı analiz sonuçları ışığında yeterli kristalizasyonun sağlanamadığı görülmüş ve ikinci kıvrıklandırma işleminde üretim parametresi değişikliğine gidilmiştir. NM6 kodlu akrilik elyaf numunesinin üretiminde kıvrıklandırma kutusuna beslenen tov bandı miktarı %50 oranında arttırılarak NM7 kodlu akrilik elyaf numunesi üretilmiştir. Bu sayede kıvrıklandırma kutusu silindirinde birim uzunluk başına düşen akrilik tov miktarında artış sağlanmıştır. Bu sayede de kıvrık adedi ve derinliğinde artış sağlanacağı tahmin edilmiştir.

Yeni üretim parametreleri ile üretilen akrilik elyafın (NM7) kıvrık performansının arttığı yapılan analizler sonucunda da doğrulanmıştır. Kıvrık kalitesi iyileştirilmiş akrilik elyafa ait X-ışını kırınımı analiz sonuçları incelendiğinde ise yine beklendiği şekilde lifin (NM7) kristal büyüklüğünde artış meydana geldiği görülmüştür. Kıvrıklandırma kutusuna girmeden önce kristal büyüklüğü $54,135\text{\AA}$ olan akrilik elyaf (NM5), yeni parametreler ile kıvrıklandırma kutusundan çıktıktan sonra $68,197\text{\AA}$ kristal büyüklüğü değerine ulaşmıştır (NM7).

Akrilik lifi, üretim hattı boyunca kıvrıcıklandırılmak üzere toplam iki defa stuffer-box kutusuna girmektedir. Elyafın iki kez kıvrıcıklandırılıyor olmasının life fiziksel zarar veriyor olma ihtimali göz önünde bulundurularak ve lif üretim maliyetlerinin düşürülmesi amacıyla iki kıvrıcıklandırma prosesi yerine tek bir kıvrıcıklandırma prosesinde kullanıldığı iki yeni hat tasarımı yapılmış ve bu hatlar üzerinden NM9, NM10, NM11, NM12 ve NM13 numuneleri toplanmıştır.

Akrilik elyafın ikinci kez kıvrıcıklandırılıyor olmasının temel sebebi tavlama işlemi sonunda akrilik liflerinin üzerinde lif paketlerinin oluşmasıdır. Bu lif paketlerinin açılması için de lifler bir kez daha buharlama ve kıvrıcıklandırma işlemine tabii tutulmaktadır. Konvansiyonel üretim hattında tavlama işlemi kıvrıcıklandırma işleminin arkasından gelmektedir. Tek kıvrıcıklandırma prosesinde kullanıldığı yeni hatlardan birincisinde, tavlama işlemi kıvrıcıklandırma hattının başına alınmış ve tavlama prosesinden çıkan lifler önce buharlama işlemine, ardından da kıvrıcıklandırılarak kesim tamburuna gönderilmiştir.

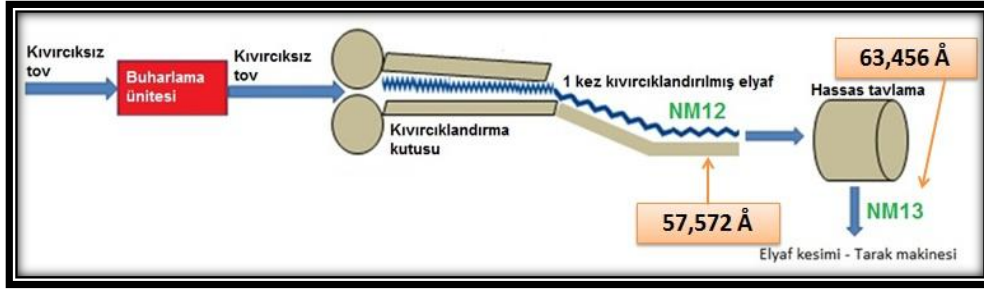


Şekil 7.2. 1. Yeni hat üzerindeki numunelerin kristal büyüklükleri.

Tavlama işleminden çıkan liflerin X-ışını kırınımı analizi sonuçlarına bakıldığında, NM9 kodlu akrilik elyaf numunesinin kristal büyüklüğü 62,550Å olarak hesaplanmıştır. Buharlama işleminden geçirildikten sonra ise NM9 kodlu akrilik elyaf numunesinin kristal büyüklüğü 41,534Å değerine gerilemiştir. Buharlama işleminin kristal büyüklüğünde düşüşe neden olması beklenen bir sonuçtur ve X-ışını kırınımı sonuçları bu beklentileri doğrular yöndedir. Buharlama işleminden çıkan NM10 kodlu akrilik elyaf numunesi bu işlemin ardından kıvrıcıklandırma kutusuna girmektedir. Beklenen sonuç, lifin kristal büyüklüğünün artış göstermesi yönünde olmuştur. X-ışını kırınımı analiz

sonuçları doğrultusunda liflerin kristal büyüklükleri hesaplandığında, $41,534\text{\AA}$ kristal büyüklüğüne sahip NM10 kodlu numunenin kıvrıcıklandırma kutusundan çıktıktan sonra kristal büyüklüğünün $69,560\text{\AA}$ 'a çıktığı görülmüştür. Bu sonuçlar ışığında, yeni tasarlanan kıvrıcıklandırma hattının proses aşamalarındaki kristalizasyon işleyişinin problemsiz olduğu ifade edilebilmektedir. Fakat kristalizasyon aşamalarında problem yaşanmamasına rağmen üretilen nihai elyafın kıvrıcık performansı yeterli seviyeye ulaşmamıştır. Bu durumun ise, tavlama işlemine tabi tutulmadığı için nihai elyafın kıvrıcık yapısının yeterli oranda sabitlenemediğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tek kıvrıcıklandırma işlemi kullanılarak yapılandırılan ikinci yeni hatta, lif paketlerinin oluşmasına neden olan tavlama şekli değiştirilerek, tavlama sonunda liflerin birbirine yapışmadığı hassas bir tavlama işlemi uygulanmıştır. Bu tavlama işleminin ardından da lifler birbirine yapışmadığı için ikinci bir buharlama ve kıvrıcıklandırma işlemine ihtiyaç duyulmamıştır.



Şekil 7.3. 2. Yeni hat üzerindeki numunelerin kristal büyüklükleri.

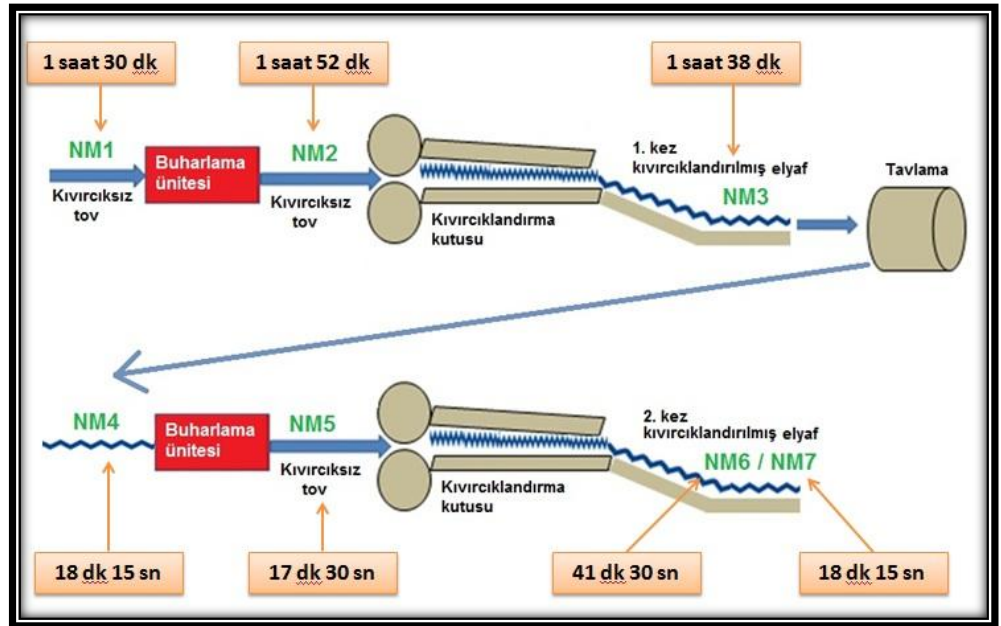
Uygulanan bu yeni hat denemesinde kıvrıcıklandırma kutusundan çıkan NM12 kodlu akrilik elyaf numunesi hassas tavlama işlemine sokulmuştur ve bu işlemin sonunda da NM13 kodlu akrilik elyaf numunesi olarak kesim tamburuna gönderilmiştir. Lifin kristalizasyon süreci incelendiğinde kıvrıcıklandırma kutusu çıkışında $57,572\text{\AA}$ kristal büyüklüğünde olan akrilik elyaf (NM12) tavlama prosesinden çıktığında $63,456\text{\AA}$ kristal büyüklüğüne sahip bir akrilik elyafa (NM13) dönüşmüştür. Tavlama işlemi sırasında liflerin karşılaştığı yüksek basınç ve sıcaklık, liflerin kristal büyüklüğünde artışa sebep olmuştur. Ortaya çıkan bu kristalinite artışı beklenen bir sonuç olup X-ışını kırınımı analiz sonuçları

yardımıyla da doğrulanmıştır. Kırstalizasyon sürecinin problemsiz gerçekleşmiş olmasına rağmen tek kıvrıcıklandırma prosesi kullanılan bu ikinci yeni hattan elde edilen nihai lifin de maalesef kıvrıcık performansı arzu edilen seviyeye ulaşamamıştır. Bu durumun ise her ne kadar hassas yapılmış olsa bile tavlama işleminden çıkan liflerin üzerinde az miktarda lif paketlerinin kalmış olmasından ileri geldiği düşünülmektedir.

7.5. Boya Alma Hızı Analizine İlişkin Sonuçlar

Boya alma hızı analizi, tez kapsamında üretilen farklı özelliklerdeki poliakrilonitril lif numunelerinin kristalin ve amorf yapılarının incelenmesi amacı ile gerçekleştirilmiştir. Lifler, yapılarında bulunan amorf bölgeler üzerinden boya alma eğiliminde oldukları için liflerin boya alma hızları da sahip oldukları kristalin ve amorf bölge oranları hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlamaktadır.

Boya alma hızı analizi sonuçlarından elde edilen kristalinite sonuçları, X-ışını kırınımı analiz sonuçlarından elde edilen kristalinite sonuçları ile de karşılaştırılmıştır.



Şekil 7.4. Ana kıvrıcıklandırma hattı üzerindeki numunelerin boya alma süreleri.

Tez kapsamında üretilen 13 farklı poliakrilonitril lif numunelerinin boya alma hızları incelendiğinde NM1 kodlu numunenin boya alma süresi 1 saat 30 dakika görünürken, bu numune buharlama işleminden geçirildikten sonra boya alma süresi 1 saat 52 dakika olarak ölçümlenmiştir. Buharlama işleminin lifin amorf yapısını arttırması ve boya alma süresini düşürmesi beklenirken sonuçlar tersini göstermektedir. X-ışını kırınımı analizinden elde edilen kristalinite sonuçları da bu bölgede kristal büyüklüğünün azaldığını göstermektedir.

Buharlama ünitesinden çıkan akrilik elyaf NM2 kodlu numune olarak adlandırılmaktadır ve ilk kez kıvrıcıklandırılmak üzere stuffer-box kutusuna girmektedir. Kıvrıcıklandırma kutusuna girmeden önce 1 saat 52 dakika boya alma süresine sahip olan elyafın kıvrıcıklandırma kutusundan çıktıktan sonra boya alma süresi 1 saat 38 dakikaya gerilemiştir. Bir önceki bölümde, kıvrıcıklandırma kutusunun lifin kristal büyüklüğünde ve buna bağlı olarak kristalinite oranında artışa neden olduğu X-ışını kırınımı analizi ile doğrulanmıştı. Fakat yine boya alma hızı analiz sonucu, X-ışını kırınımı analizi sonucu ile çelişmekte ve lifin kristalinitesinin azaldığını göstermektedir.

Kıvrıcıklandırma kutusundan çıkan akrilik elyaf (NM3) tavlama işlemi için otoklava sokulmuştur. Otoklava girmeden önce boya alma süresi 1 saat 38 dakika olan akrilik elyafın (NM3) otoklavdan çıktıktan sonra boya alma süresi 18 dakika 15 saniyeye gerilemiştir (NM4). Boya alma süresinin keskin bir şekilde aşağıya inmiş olması lifin amorf yapısının arttığının net bir göstergesidir. Fakat bu analiz sonucu da yine X-ışını kırınımı analiz sonuçları ile çelişmektedir. Tavlama işleminde uygulanan yüksek sıcaklık ve basıncın lifin kristalinitesini arttırdığı bilinmektedir ve bu sonuçlar da X-ışını kırınımı analiz sonuçları ile doğrulanmıştır.

Tavlama işleminden çıkan NM4 kodlu lif numunesi, üzerinde lif paketleri barındırdığı için ikinci kez buharlama işlemine sokulmaktadır ve buharlama işleminin lifin amorf yapısını arttırması beklenmektedir. Bu anlamda buharlama ünitesine girmeden önce boya alma hızı 18 dakika 15 saniye olan akrilik elyaf (NM4) buharlama ünitesinden çıktıktan sonra (NM5) 17 dakika 30 saniyede boya

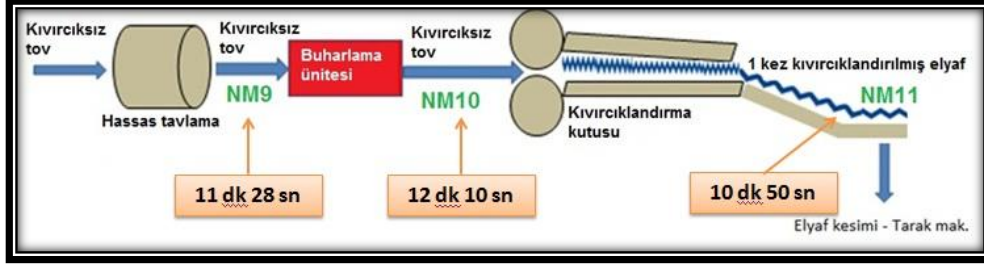
almıştır. Beklenen sonuç boya alma süresinin azalması yönündedir. Fakat gözlenen boya alma hızı değişimi beklendiği kadar keskin olmamıştır.

NM5 kodlu akrilik elyaf numunesi ikinci kez kıvrıcıklandırma kutusuna girerken içyapıdaki değişim beklentisi kristalin yapının artması ve amorf yapının azalması yönündedir. Fakat NM6 kodlu numunenin üretildiği besleme parametreleri ile arzu edilen kristalinitenin sağlanamadığı X-ışını kırınımı analizi sonuçları ile ortaya çıkmıştır. NM5 kodlu numune ile NM6 kodlu numunenin kristal büyüklükleri arasında fazla bir farklılık görülememiştir. Bu veriler ışığında liflerin boya alma süreleri karşılaştırıldığında NM6 kodlu numunenin NM5 kodlu numuneye göre daha kısa sürede boya alması ya da yakın sürelerde boyanmaları beklenirken sonuçlar yine örtüşmemiştir. NM5 kodlu numune 17 dakika 30 saniyede boyanırken NM6 kodlu numunenin 41 dakika 30 saniyede boya aldığı görülmüştür.

İkinci kıvrıcıklandırma kutusunun besleme miktarında yapılan değişikliklerden sonra üretilen lifin daha yüksek kıvrıcık kalitesine sahip olduğu görülmüş ve X-ışını kırınımı sonuçları ile de kristalinitesinin arttığı kesinleşmiştir. Bu anlamda boya alma hızı sonuçlarına bakıldığında iyileştirilmiş NM7 kodlu akrilik numunesinin kıvrıcıklandırma kutusundan çıktığında kristalinitesinde meydana gelen artışın boya alma hızı analizi ile de örtüşmesi beklenen sonuçtur. Fakat yine beklenenin aksine iyileştirilmemiş NM6 kodlu numunenin boya alma hızı 41 dakika 30 saniye iken iyileştirilmiş NM7 kodlu numunenin boya alma hızı 18 dakika 15 saniye olarak görüntülenmiştir. Boya alma hızı analizi açısından bu sonuç NM7 kodlu numunenin NM6 kodlu numuneye göre daha düşük kristaliniteye sahip olduğunu ifade etmektedir. Fakat bu sonuç X-ışını kırınımı analiz sonuçları ile yine çelişmektedir.

NM8 kodlu numune, üretim parametreleri ve süreci bilinmeyen, kıvrıcık performansı yüksek akrilik elyaf numunesidir. Bu elyaf ile kıvrıcık kalitesi iyileştirilmiş fakat yine de NM8 kodlu numunenin kıvrıcık performansına ulaşamamış NM7 kodlu numunenin boya alma hızı analiz sonuçları karşılaştırıldığında NM7 kodlu numunenin 18 dakika 15 saniyede boya aldığı,

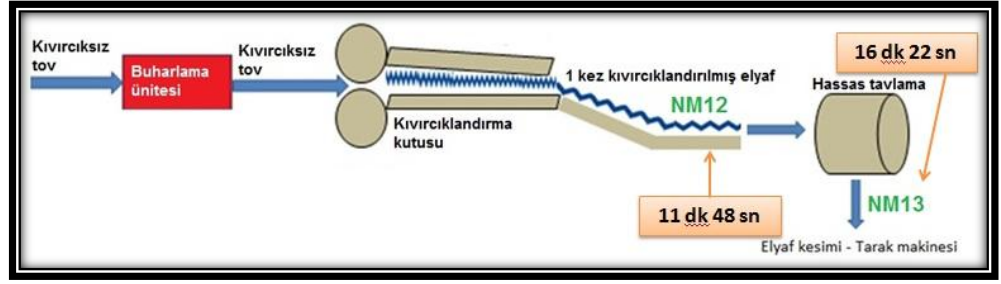
NM8 kodlu numunenin ise 16 dakika 30 saniyede boya aldığı görülmüştür. Bu sonuçlar NM8 kodlu numunenin daha düşük bir kristaliniteye sahip olduğunu göstermekte olup X-ışını kırınımı analiz sonuçları ile de paralellik göstermektedir.



Şekil 7.5. 1. Yeni hat üzerindeki numunelerin boya alma süreleri.

Tek kıvrıklandırmanın kullanıldığı iki yeni hat denemesinden birincisinde NM9 kodlu numune tavlama işleminden çıktığında boya alma süresi 11 dakika 28 saniyedir. NM9 numunesi tavlama işleminden sonra buharlama ünitesine girmektedir ve buharlama ünitesinde lifin amorf yapısının artması beklenmiştir. Fakat boya alma hızı analiz sonuçlarına bakıldığında NM1→NM2 ve NM4→NM5 numunelerinde olduğu gibi burada da buharlama ünitesinden çıkan elyafın boya alma süresinin arttığı görülmüştür. Bu sonuç yine NM1→NM2 ve NM4→NM5 numunelerinde olduğu gibi X-ışını kırınımı analiz sonuçları ile de örtüşmemektedir.

NM10 kodlu numune “1. yeni hat” üzerinde kıvrıklandırma kutusuna beslenerek kıvrıklandırma kutusundan NM11 kodlu numune olarak çıkmaktadır. NM10 ve NM11 kodlu numunelerin boya alma süreleri karşılaştırıldığında NM10 kodlu numunenin boya alma hızı 12 dakika 10 saniye olarak görüntülenirken, NM11 kodlu numunenin boya alma hızı 10 dakika 50 saniye olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar da lifin amorf bölge miktarının arttığını ifade ederken yine X-ışını kırınımı analiz sonuçları ile paralellik göstermemektedir.



Şekil 7.6. 2. Yeni hat üzerindeki numunelerin boya alma süreleri.

Tek kıvrıklandırma işleminin kullanıldığı 2. yeni hatta NM12 kodlu numune lif paketleri oluşmayacak şekilde hassas tavlama işlemine sokulmaktadır ve tavlama işleminden NM13 kodlu numune olarak çıkmaktadır. NM12 ve NM13 kodlu numunelerin X-ışını kırınımı analiz sonuçları ve kristal büyüklükleri incelendiğinde tavlama işleminin lifin kristalin yapısını arttırması ve buna bağlı olarak NM13 kodlu numunenin boya alma hızının NM12 kodlu numuneden daha yüksek çıkması beklenmektedir. Fakat yine beklenenin aksine NM13 kodlu numunenin boya alma süresi 16 dakika 22 saniye olarak ölçümlenirken, NM13 kodlu numunenin boya alma süresi 11 dakika 48 saniye olarak ölçümlenmiştir.

Numunelerin boya alma hızı test sonuçları ile X-ışını kırınımı test sonuçları arasında bir karşılaştırma yapıldığında kristallik oranı artan numunelerin daha kolay boya aldığı sonucuna ulaşılmaktadır. Bu sonuç, genel literatür bilgisine dayalı amorf bölgelerin kristalin bölgelere oranla daha kolay boyandığını bilgisinin tersi bir durumu ortaya koymuştur. Bu durumun nedenleri araştırıldığında ise karşımıza birkaç akademik çalışma çıkmaktadır. Bu çalışmalardan birinde Strnad vd., (2003) PA liflerinin kristalinitesi arttığında liflerin boya alma hızlarının da arttığını ifade etmişlerdir. Yapılan incelemeler ışığında kristal yapıların büyüklüklerinin artarken bir taraftan da birbirlerinden uzaklaştıkları ve kristalin bölgeler arasında daha büyük boşluklar oluştuğu tespit edilmiştir. He vd., (2005) PAN lifleri ile yapılan bir başka çalışmada ise farklı özelliklere sahip PAN liflerinin yapısal özelliklerini karşılaştırmışlar ve sonuç olarak yüksek kaliteye sahip bir PAN lifinin küçük kristal boyutlarına ve yüksek oryantasyon derecesine sahip olması gerektiğini ifade etmişlerdir. Böylelikle makromolekül zincirinde daha küçük boyutlarda boşlukların oluşacağı ve buna

bağlı olarak da daha az düzgünsüzlüğün meydana geleceği ifade edilmiştir. Bu bilgiler ışığında analizleri gerçekleştirilen poliakrilonitril liflerinde kristalinitenin artışı ile beraber boya alma hızının da artış gösteriyor olması kristalin bölgelerin makromolekül zincirleri üzerinde birbirlerinden uzaklaşıyor olmaları ve aralarda daha büyük boşlukların oluşuyor olması ile açıklanabilmektedir.

7.6. Kıvrıcık Sayısı ve Kıvrıcık Derinliği Analizine İlişkin Sonuçlar

NM1, NM2 ve NM10 kodlu poliakrilonitril lif numuneleri proses aşamaları gereği kıvrıksız bir yapıya sahiptirler. NM3 kodlu numune 1. kıvrıcıklandırma ünitesinden çıkan ve üzerinde 1 cm’de 2,3 adet kıvrıcık bulunan elyaf numunesidir. NM3 kodlu numunenin tavlama işlemine sokulduktan sonra üzerinde bulunan kıvrıcık miktarını koruyabildiği görülmektedir. Analiz sonuçlarına göre NM4 kodlu lif numunesinin üzerinde 1 cm’de 2,4 adet kıvrıcık bulunmaktadır. Bu sonuçlar ışığında, tavlama işleminin başarılı olduğunu, life kazandırılan kıvrıcık miktarının tavlama işleminden sonra da korunduğunu ifade etmek mümkündür. Fakat bu aşamadaki esas kaygı life nihai kıvrıcığını kazandırmak değil, tavlama işleminin daha etkin bir şekilde gerçekleştirilebilmesi ve buharın liflerin arasına daha etkin bir şekilde nüfuz edebilmesi için elyaf tovuna ondülasyonlu bir yapı kazandırmaktır.

Kıvrıcıklandırma hattının ilerleyen aşamalarında NM4 kodlu numune, üzerinde birbirine yapışmış lif paketleri taşıdığı ve bu haliyle tarak makinesine gönderilmesi mümkün olmadığı için tekrar buharlama ünitesine sokularak yapışkanlarından arındırılmıştır. Buharlama ünitesinden çıkan elyaf NM5 kodlu numunedir ve üzerinde herhangi bir kıvrıcık yapısı bulunmamaktadır. NM5 kodlu numune nihai kıvrıcık yapısını kazanmak üzere ikinci kıvrıcıklandırma prosesine girmektedir. Kıvrıcıklandırma kutusundan NM6 kodlu numune olarak çıkan akrilik elyafın kıvrıcık adedi analiz sonuçları incelendiğinde üzerinde 1 cm’de 2,6 adet kıvrıcık bulunduğu görülmüştür.

X-ray difraksiyonu analizi sonuçları ikinci kıvrıklandırma aşamasında kristalizasyonun yeteri kadar gerçekleştirilemediğini göstermiş ve bu sebeple ikinci kıvrıklandırma prosesinin parametreleri değiştirilerek NM7 kodlu iyileştirilmiş numune üretimi gerçekleştirilmiştir. NM7 kodlu numunenin üzerinde 1 cm mesafede 3,0 adet kıvrık olduğu görülmektedir. Kıvrıklandırma kutusuna beslenen tov bandının %50 oranında arttırılması ile kıvrıklandırma kutusu silindirinde birim uzunluk başına düşen akrilik tov miktarı artmış ve bu sayede lifin sahip olduğu kıvrık adedi de yükselmiştir.

NM6 ve NM7 kodlu numunelerin 1 cm'de sahip olduğu kıvrık adedi NM8 kodlu numune ile karşılaştırıldığında, NM8 kodlu numunenin 1 cm mesafedeki kıvrık adedinin daha fazla olduğu görülmektedir. NM6 kodlu numunede 2,6 adet/cm, NM7 kodlu numunede 3,0 adet/cm kıvrık oranı ölçümlenirken NM8 kodlu numunede 3,3 adet/cm kıvrık miktarı ölçümlenmiştir. NM8 kodlu numunenin daha yüksek kıvrık miktarına sahip olmasına neden olabilecek yapısal farklılıklar çeşitli analiz yöntemleri ile araştırılmış ve bu analiz başlıkları altında incelenmişlerdir.

Tek kıvrıklandırma prosesinin kullanıldığı 1. yeni hat denemesinde NM10 kodlu kıvrıksız tov bandı kıvrıklandırma kutusundan NM11 kodlu numune olarak çıkmaktadır. NM11 kodlu numunenin üzerinde bulunan kıvrık adedine bakıldığında 1 cm mesafede 2,5 adet kıvrık bulunduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuç arzu edilen kıvrık performansını yakalayamamış ve en düşük performansa sahip NM6 kodlu numunenin bile altında kalmıştır.

Tek kıvrıklandırma prosesinin kullanıldığı 2. yeni hat denemesinde ise kıvrıksız tov, kıvrıklandırma kutusundan NM12 kodlu numune olarak çıkmaktadır. NM12 kodlu numunenin üzerinde bulunan kıvrık adedine bakıldığında 1 cm mesafede 2,7 adet kıvrık bulunduğu görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda, NM12 kodlu numunenin sahip olduğu kıvrık performansının NM7 ve NM8 kodlu numunelerin kıvrık performanslarını yakalayacak düzeyde olmadığı anlaşılmaktadır.

Kıvrıcık derinliği analiz sonuçlarına bakıldığında ise NM8 kodlu poliakrilonitril lif numunesi hariç diğer tüm liflerin benzer uzama özelliğine sahip olduğu görülmektedir. Nihai elyaf olan NM6, NM7, NM11 ve NM12 kodlu numunelerin kıvrıcık derinliği değerleri %10,6 – %11,1 aralığında yer alırken NM8 kodlu numunenin kıvrıcık derinliği %14,3 olarak ölçümlenmiştir. Bu sonuçlar ışığında NM8 kodlu numunenin daha esnek bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. X-ışını kırınımı analizinden elde edilen NM8 kodlu numunenin daha düşük %kristaliniteye sahip olduğu bilgisi ise bu sonuçları doğrular niteliktedir.

7.7. Yüzey Alanı Ölçüm Analizine (BET) İlişkin Sonuçlar

Yüzey alanı ölçüm analizine ilişkin sonuçlar incelendiğinde, NM8 kodlu numune hariç diğer lif numunelerinin yüzey alanlarının benzerlik gösterdiği görülmüştür. Yüzey alanı, lifin karakteristik bir özelliği olduğu için kıvrıcıklandırma aşamalarına bağlı olarak farklı sonuçlar sergilemesi zaten beklenmemektedir. Fakat üretim süreci bilinmeyen ve farklı bir karakteristiğe sahip olan NM8 kodlu numune yüzey alanı ölçüm analizlerine göre diğer liflerden daha geniş bir yüzeye sahiptir. NM8 kodlu numune 9,7310 m²/g yüzey alanına sahipken diğer numunelerin yüzey alanı ölçümlerinin 1,0032 – 6,2221 m²/g aralığında yer aldığı görülmektedir. Lif inceliklerinde bir farklılık bulunmayan NM8 kodlu numune ile diğer numuneler arasında böyle bir yüzey alanı farklılığının oluşmasının sebebi ise SEM analizi görüntülerinde ortaya çıkmaktadır. SEM görüntülerinden de görülebildiği üzere NM8 kodlu numunenin yüzey yapısı diğer lif numunelerine göre oldukça pürüzlü ve engebeli yapıdadır. NM8 kodlu lif numunesinin yüzey genişliği de bu yüzey pürüzlülüğünden ileri gelmektedir.

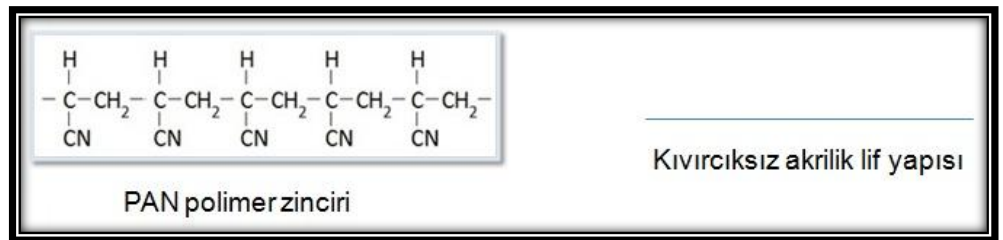
Yüzey pürüzlülüğünün liflerin kıvrıcık yapısına etki eden bir faktör olduğu söylenemez. Fakat yüzey pürüzlülüğü lif-lif tutuculuğunu arttırarak lifin eğrilebilirliğini arttıran bir unsurdur. Bu bilgiye paralel olarak, Harmancıoğlu (1974) yazmış olduğu kitabında liflerin yüzey pürüzlülüğünün, lif friksiyonunu arttırdığını ve bunun liflerin eğrilmesinde önemli bir rol oynadığını belirtmiştir.

Liflerin eğrilebilirliğinin analizi açısından tarak makinesi performans test sonuçlarına baktığımızda tarak makinesi ile en yüksek üretim hızına çıkan lif numunesinin NM8 kodlu lif numunesi olduğunu görmekteyiz. 200 m/dk gibi yüksek üretim hızlarına çıkabilen NM8 kodlu numunenin lif-lif tutuculuğunun bu kadar yüksek olmasının, kıvrıcık performansının yanında pürüzlü bir yüzeye sahip olmasından da kaynaklandığını söyleyebiliriz.

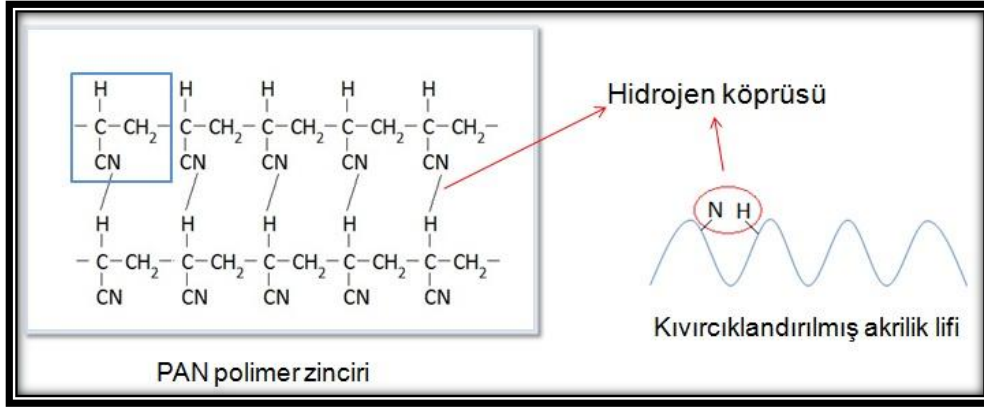
7.8. Element Analizine İlişkin Sonuçlar

Çözeltiden lif çekim yöntemi ile elde edilen poliakrilonitril lifleri özel olarak kıvrıcıklandırılmadıkları sürece kıvrıciksız bir yapıda bulunurlar. Akrilik liflerinin önemli bir bölümü yün lifine benzerlik göstermesi amacıyla kıvrıcıklandırma işlemine tabii tutulurlar. Kıvrıcıklandırma işlemi sırasında lif yapısında bulunan Azot (N) ve Hidrojen (H) atomları arasında yer alan hidrojen köprüleri aracılığıyla kıvrıcık formasyonu oluşturulmaktadır. Buna bağlı olarak, liflerin kıvrıcık kalıcılığındaki ve kıvrıcık performanslarındaki farklılıkların, hidrojen köprülerinin nitelik ve niceliklerinin farklı olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Hidrojen köprülerinin tam anlamıyla bir bağ yapısı sergilememesi sebebiyle, gerçekleştirilen FTIR analizlerinde hidrojen köprülerinin yapısal özellikleri hakkında herhangi bir bilgi edinilememiştir. Bunun yanında, hidrojen köprülerinin Azot (N) ve Hidrojen (H) atomları arasında kuruluyor olması, liflerin yapısında bulunan Azot (N) miktarının hidrojen köprülerinin niceliği ile ilgili bir bilgi verebileceği fikrini ortaya koymuştur.



Şekil 7.7. Kıvrıcıklandırılmamış poliakrilonitril lifi polimer zinciri.



Şekil 7.8. Kıvrıklandırılmış poliakrilonitril lifi polimer zinciri.

Bu bilgi ışığında, NM6, NM7, NM8, NM11 ve NM13 kodlu poliakrilonitril lif numunelerinin kıvrık performanslarındaki farklılıkların, liflerin yapısında bulunan Azot (N) atomlarının miktarı ile ilişkili olup olmadığı incelendiğinde, tüm numunelerde yaklaşık olarak aynı oranda Azot (N) atomu bulunduğu ortaya çıkmıştır. Element analizi sonuçlarına göre, NM6, NM7, NM8, NM11 ve NM13 kodlu numunelerde sırasıyla, %23,79, %23,62, %23,76, %23,85 ve %23,89 oranlarında Azot (N) atomu içeriği tespit edilmiştir. Karbon (C) ve Hidrojen (H) atom içerikleri incelendiğinde ise, bu numuneler arasında herhangi bir fark bulunmadığı görülmüştür. Kıvrıklandırma hattı bir bütün olarak ele alındığında, farklı proses adımlarından alınan diğer NM1, NM2, NM3, NM4, NM5, NM9, NM10 ve NM12 kodlu poliakrilonitril lif numunelerinin Azot (N), Karbon (C) ve Hidrojen (H) içeriklerinde yine herhangi bir farklılık bulunamamıştır.

7.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizine İlişkin Sonuçlar

Taramalı elektron mikroskobunun ikincil elektron detektöründen elde edilen görüntüler incelendiğinde NM8 kodlu poliakrilonitril lif numunesinin diğer numunelere göre daha kaba ve pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. NM8 kodlu numunenin üretim sürecinin bilinmiyor olması, lifin koagülasyon banyosundan çekimi sırasında farklı parametreler ile üretilmiş olabileceğini göstermektedir.

Akrilik lifleri eriyikten lif çekim yöntemine göre değil de çözeltiden lif çekim yöntemine göre çekildiği için elde edilen akrilik liflerinin yüzey yapıları pürüzlü olabilmektedir. Koagülasyon banyosu içerisinde liflerin koagülasyonu sırasında lif içerisindeki çözgen, difüzyon yoluyla dışarı çıkarken banyo içerisinde bulunan su, difüzyonla lif içerisine girdiği için lifin yüzey yapısı pürüzlü olabilmektedir.

Literatür çalışmalarına bakıldığında da Catoire vd. (1989), Bajaj vd. (1991) ve Jian vd. (1987)'nin yapmış oldukları çalışmalarda lif yüzeyinde oluşan boşluklu-gözenekli yapıların koagülasyon banyosundaki difüzyonla ilişkili bir problem olduğu ifade edilmiştir. Catoire vd. (1989) akrilik lifleri ile yapmış oldukları çalışmada 5°C, 20°C ve 40°C sıcaklıkta üç farklı koagülasyon banyosu kullanarak akrilik liflerinin yapısal özelliklerini incelemişlerdir. Yaptıkları üretimler ve incelemeler sonucunda 40°C'lik banyo sıcaklıklarında koagüle edilen liflerin göreceli olarak 20°C'de ve 5°C'de koagüle edilen liflerden daha düzgünsüz bir yüzeye sahip olduğu sonucuna varmışlardır.

Taramalı elektron mikroskopunun EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) detektörü ile elde edilen sonuçlara bakıldığında 13 farklı poliakrilonitril lif numunesinin elementel içerikleri arasında belirgin bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

Poliakrilonitril lif numunelerinin atomsal içeriklerinin tespit edilmesinde karşılaştırma yapılabilmesi adına iki farklı analiz gerçekleştirilmiştir. Bunun için element analizi ve taramalı elektron mikroskopunun EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) detektörü kullanılmıştır. Analiz sonuçları incelendiğinde iki farklı deneyin de birbirini doğrular yönde olduğu ve numunelerin atomsal içerikleri arasında bir fark olmadığı görülmüştür.

Elektron mikroskobu ile elde edilen atomsal içerik sonuçlarına bakıldığında numunelerin yüzdesel içerikleri arasında bir fark görülmemektedir. Aynı şekilde element analizi ile elde edilen atomsal içerik sonuçlarına bakıldığında da numunelerin yüzdesel içerikleri arasında herhangi bir fark görülmemektedir.

Fakat element analizi ile elde edilen sonuçlarda numunelere ait Karbon (C) atomu içeriği %65 civarında gözlenirken, elektron mikroskobu ile elde edilen sonuçlarda Karbon (C) atomu içeriğinin %52 civarında olduğu görülmektedir. Bu durum, atomsal içerik tespitinde elektron mikroskobu ile element analizinde kullanılan yöntemlerin birbirlerinden farklı olmasından ileri gelmektedir. Elektron mikroskobu ile gerçekleştirilen atomsal içerik analizi test ortamında bir miktar hava bulunması sebebi ile analiz sonuçları içerisinde Oksijen (O) atomu da yer almıştır. Bu sebeple numune içerisinde yer alan Azot (N) ve Karbon (C) atomları oranı daha düşük görünmektedir.

Elektron mikroskobu ile gerçekleştirilen atomsal içerik testlerinin her birinde numune ortamında farklı miktarlarda hava bulunduğu için farklı numunelerde farklı Oksijen (O) miktarları gözlenmiştir. Bu da numunelere ait Azot (N) atomu oranlarında sahte değişkenliğe neden olmuştur. Bu sebeple poliakrilonitril lif umunelerinin Azot (N) atomu içeriklerinin karşılaştırılmasında element analizine ilişkin sonuçların elektron mikroskobu analizine ilişkin sonuçlara göre daha güvenilir olduğu söylenebilmektedir.

7.10. Tarak Makinesi Hız Performansı Testine İlişkin Sonuçlar

Akrilik liflerinin tarak makinesinde çıkabildikleri en yüksek hız değerleri sahip oldukları lif-lif tutuculuk özellikleri ile doğru orantılıdır. Lifler birbirlerine ne kadar iyi tutunurlarsa tarak makinesinde de o derece yüksek hızlarda çalışmaları mümkün olmaktadır. Lif-lif tutuculuğunun yeterli olmadığı hızlara çıkıldığında ise lifler birbirlerinden ayrıldıkları için tarak makinesi çıkışında tülbent formu meydana gelememektedir.

Tez projesi kapsamında üretilen 13 farklı poliakrilonitril lif numunesinden tarak makinesine gönderilen 5 nihai lif numunesi bulunmaktadır. Bu anlamda NM6, NM7, NM8, NM11 ve NM13 kodlu akrilik elyaf numuneleri kıvrıcıklandırma hattının sonundan alındıktan sonra önce kesim tamburlarında kesikli liflere dönüştürülmüş, ardından da tarak makinesine yönlendirilmişlerdir. Numunelerin tarak makinesinde çıkabildikleri en yüksek hız değerlerine

bakıldığında üretim süreci ve parametreleri bilinmeyen NM8 kodlu numunenin 200 m/dk ile en yüksek hız performansına sahip lif olduğu görülmüştür. NM8 kodlu numunenin tüm numuneler arasında en yüksek kıvrıcık performansına ve buna bağlı olarak en yüksek lif-lif tutuculuğuna sahip numune olması sebebi ile tarak makinesi hız performansı bu derece yüksek çıkmıştır.

İlk üretim hattı denemesinin ürünü olan NM6 kodlu numunenin tarak makinesi hız performansı incelendiğinde liflerin tarak makinesinde en fazla 160 m/dk'lık hızlara çıkabildiği görülmektedir. Bu üretim hattının ikinci kıvrıcıklandırma ünitesinde yapılan besleme miktarı artışı ile NM7 kodlu elyaf numunesi üretilmiş ve bu numune 180 m/dk ile NM6 kodlu numuneden daha iyi bir tarak performansı sergilemiştir. NM7 kodlu elyaf numunesinin kıvrıcık adedi test sonuçları incelendiğinde de yine NM6 kodlu numuneden daha fazla kıvrıcık miktarına sahip olduğu görülebilmektedir. Bu sonuç, kıvrıcıklandırma kutusu besleme oranının arttırılması ile elyafın lif-lif tutuculuğunda iyileştirme sağlandığını ifade etmektedir.

İki kıvrıcıklandırma prosesi yerine tek bir kıvrıcıklandırma prosesi kullanılması ve üretim maliyetlerinin aşağıya çekilmesi amacıyla “1. yeni hat” ve “2. yeni hat” denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler sonucunda elde edilen NM11 ve NM13 numunelerinin tarak makinesi hız performanslarına bakıldığında NM11 kodlu numunenin 150 m/dk ile en kötü performansı sergileyen lif olduğu görülmektedir. NM13 kodlu numune ise arzu edilen kıvrıcık performansını tam anlamıyla gösterememiş ve en fazla 160 m/dk'lık tarak makinesi hızlarına çıkabilmiştir. Bu iki yeni hat uygulamasında NM7 kodlu numune için kullanılan kıvrıcıklandırma kutusu besleme parametreleri kullanılmıştır. Yani iyileştirilmiş üretim parametreleri kullanılarak NM7 kodlu lif numunesinin kıvrıcık performansına maalesef ulaşamamıştır.

NM11 kodlu elyaf numunesinin bu derece düşük performans sergilemiş olmasının temel nedeninin tavlama işleminin kıvrıcıklandırma işleminden önce yapılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tavlama işlemi, lifin içyapısında bulunan gerilimlerin kontrollü bir ortamda yok edilmesi amacıyla yapıldığı gibi

life kazandırılan kıvrıcık yapısının kalıcılaştırılması amacını da taşımaktadır. NM11 kodlu elyaf numunesinin kıvrıcık performansının düşük olmasının life kazandırılan kıvrıcığın kalıcılaştırılamamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

NM6 ve NM7 kodlu numunelerin üretim hatları incelendiğinde tavlama işleminin birinci kıvrıcıklandırma prosesinden sonra yapıldığı ve ikinci kıvrıcıklandırma işleminden sonra ise herhangi bir tavlamanın yapılmadığı görülmektedir. Bu sebeple, NM6 ve NM7 kodlu numunelerde de kıvrıcık yapısının kalıcılaştırılmadığı düşüncesi oluşabilir. Fakat diğer taraftan, birinci kıvrıcıklandırma işlemi sonunda uygulanan tavlama işleminin liflere bir hafıza kazandırdığı ve ikinci kıvrıcıklandırma işlemi ile beraber bu hafızayı geri kazanarak kalıcı kıvrıcık yapısına sahip olduğu düşünülmektedir.

NM13 kodlu numunenin tarak makinesi hız performansı ve kıvrıcık performansı değerleri her ne kadar NM7 kodlu numunenin değerlerine ulaşamamış olsa da, üretici firmalar açısından burada bir tercih söz konusu olabilir. 160 m/dk'lık tarak makinesi hız performansını yeterli gören firmalar açısından tek kıvrıcıklandırılmalı "2. yeni hat" akışı, üretim maliyetlerini düşüren bir avantaja sahip olup tercih sebebi olabilecektir.

8. GENEL SONUÇLAR

Yapılan bu tez çalışmasında 13 farklı poliakrilonitril lif numunesinin içyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerde kıvrıcıklandırma ara basamaklarının içyapıda yarattığı farklılıklar incelenmiş, bununla beraber analiz sonuçları ile nihai lifin kıvrıcık performansları arasındaki ilişkiler araştırılmıştır.

13 numuneden 6'sı mevcut kıvrıcıklandırma hattı ara basamaklarından ve hat çıkışından alınan NM1, NM2, NM3, NM4, NM5 ve NM6 kodlu numuneler olup, 1 numune de ikinci kıvrıcıklandırma besleme miktarı %50 oranında artırılarak elde edilen NM7 kodlu poliakrilonitril lif numunesi olmuştur.

Mevcut olarak kullanılan kıvrıcıklandırma hattına alternatif olarak iki farklı kıvrıcıklandırma hat akışı daha yapılandırılmış ve bu hatların ara basamaklarından 3, hat çıkışlarından 2 olmak üzere toplam 5 numune daha elde edilmiştir. NM9, NM10 ve NM12 kodlu numuneler ara basamaklardan alınmış olup NM11 ve NM13 kodlu numuneler ise hat çıkışlarından alınan kıvrıcıklı nihai akrilik elyaf numuneleridir.

Yukarıda belirtildiği üzere üretimi gerçekleştirilen 12 poliakrilonitril lif numunesinin dışında bir numune de dışarıdan tedarik edilmiştir. NM8 kodlu bu numune üretim süreci ve parametreleri bilinmeyen kıvrıcıklı ve kesikli poliakrilonitril lif numunesidir.

Çözeltiden lif çekim yöntemi ile elde edilen poliakrilonitril lifleri özel olarak kıvrıcıklandırılmadıkları sürece kıvrıciksiz bir yapıda bulunmaktadır. Fakat akrilik liflerinin önemli bir bölümü yün lifine benzerlik göstermesi istemiyle kıvrıcıklandırma işlemine tabii tutulmaktadır. Kıvrıcıklandırma işlemi sırasında lif yapısında bulunan Azot (N) ve Hidrojen (H) atomları arasında yer alan hidrojen köprüleri ile kıvrıcık formasyonu oluşturulmaktadır. Hidrojen köprülerinin az kıvrıcıklı, çok kıvrıcıklı ve kıvrıciksiz akrilik liflerindeki niteliksel ve niceliksel farklılıklarını ortaya çıkarabilmek adına 13 farklı poliakrilonitril lif numunesine FTIR analizi uygulanmıştır. Hidrojen köprüleri

$C\equiv N$ üçlü bağındaki Azot (N) ile C-H bağındaki Hidrojen (H) arasında meydana geldiği için $C\equiv N$ üçlü bağının $2240-2300\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında gözlenen pik değerinde de kayma olması beklenmekteydi. Fakat FTIR sonuçlarına bakıldığında bütün numunelerde $C\equiv N$ üçlü bağının $2240-2300\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında gerilim titreşimi oluşturduğu görülmüştür. Hidrojen köprülerinin $C\equiv N$ üçlü bağının gerilim titreşimlerinde herhangi bir değişime sebep olmamasının nedeni araştırıldığında ise Azot (N) ve Hidrojen (H) atomları arasındaki bağlanmanın bir bağ değil, etkileşim olmasından ileri geldiği ortaya çıkmıştır. Bu etkileşimin de $C\equiv N$ üçlü bağındaki bağ titreşimini kaydırabilecek güce sahip olmadığı anlaşılmıştır.

Numunelere ait FTIR analizlerinde ortaya çıkan tek farklılık ise NM8 kodlu numunede diğer numunelerden farklı olarak $1168-1196\text{ cm}^{-1}$ piklerinin ortaya çıkması ve diğer numunelerde bulunan 1231 cm^{-1} pikinin de NM8 kodlu numunede görüntülenememiş olmasıdır. Literatür araştırmalarına bakıldığında NM8 kodlu numunede bulunan ve diğer numunelerde bulunmayan $1168-1196\text{ cm}^{-1}$ piklerinin lifin içeriğinde kopolimer olarak bulunan Metilakrilattan (MA) ileri geldiği, NM8 kodlu numune hariç diğer numunelerde bulunan 1231 cm^{-1} pikinin ise yine diğer numunelerin içerisinde kopolimer olarak bulunan Vinil Asetat'dan (VA) kaynaklandığı anlaşılmıştır.

Hidrojen köprülerinin Karbon (C) ve Hidrojen (H) atomları arasında meydana geldiği bilindiği için, kıvrırcık performans ve yapıları farklı olan numunelerin Karbon (C) atomu oranlarında bir farklılık olabileceği düşüncesi ile lif numunelerinin Karbon (C) atomu oranları element analizi ve SEM analizi EDX dedektörü yardımıyla görüntülenmiştir. Fakat analiz sonuçlarına bakıldığında numunelerin Karbon (C) atomu oranlarında herhangi bir farklılık olmadığı görülmüştür.

TGA analizine ilişkin sonuçlar incelendiğinde numunelerin TGA termogramlarında genel olarak bir farklılık görülmemekle beraber NM8 kodlu poliakrilonitril lif numunesinde temel kütle kaybı aşamasında ortaya çıkması beklenen iki basamaklı düşüşün gerçekleşmediği görülmüştür. Sert düşüşün

yaşandığı birinci basamak 350-380°C civarında gerçekleşirken 380-400°C sıcaklık değerlerinden sonra ise yavaş bir ağırlık kaybının yaşanması beklenmektedir. Fakat NM8 kodlu numunede kütle kaybının 325°C civarından başlayarak stabil ve yavaş düşüşlerle ilerlediği görülmüştür. Bu durumun da NM8 kodlu numunenin yapısında diğer numunelerden farklı olarak Vinil Asetat komonomerinin bulunmasından ileri geldiği tahmin edilmektedir.

Tez projesi kapsamında üretilen ve tedarik edilen 13 farklı poliakrilonitril lif numunesinin DSC grafikleri incelendiğinde numunelerin camsı geçiş (T_g) sıcaklıklarında herhangi bir farklılık ortaya çıkmamış olup, sıcaklıkların 100°C ile 103°C aralığında yer aldığı gözlenmiştir.

DSC termogramlarının bozunma sıcaklıkları incelendiğinde, üretim süreci ve parametreleri bilinmeyen NM8 kodlu akrilik elyaf numunesinin diğer numunelere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda bozunduğu gözlenmektedir. NM8 kodlu numune 296,45°C sıcaklık değerinde bozunurken, diğer numunelerin 310-320°C sıcaklık aralığında bozunduğu göze çarpmaktadır. NM8 kodlu numunenin daha düşük sıcaklıklarda bozunmasının X-ışını kırınımı analizleri sonucu ortaya çıkan düşük kristalinite özelliklerinden ileri geldiği düşünülmektedir. Bu numunenin %kristalinite değerinin düşük olmasının, bozunma sıcaklığını da düşürdüğü tahmin edilmektedir.

Bununla beraber, NM8 kodlu numunenin DSC termogramlarında bozunma piki altında kalan alanın diğer numunelerden farklı olduğu görülmektedir. Bozunma piki altında kalan alanın liflerin kristalizasyon özellikleri ile ilişki taşıdığı ve materyallere ait %kristalinite değerlerinin bu piklerin altında kalan alandan hesaplanabildiği Blaine, Zaverl vd. (2012), Kong vd. (2002, 2003), Sichina vd. (2000) tarafından yapılan araştırmalarda açıkça ifade edilmiştir. Fakat poliakrilonitril lifinin termoset yapıda bir malzeme olarak erimeden bozunması sebebiyle DSC analizi üzerinden %kristalinite hesabının yapılması mümkün olmamıştır.

DSC analizinin %kristalinite hesabında fayda sağlamamış olması sebebiyle liflerin kristalizasyon özelliklerinin tayini için X-ışını kırınımı analizinden faydalanılmıştır.

X-ray difraksiyonu analizi sonuçlarına bakıldığında ikinci kıvrıklandırma aşamasında NM5 kodlu numunenin NM6 kodlu numuneye dönüşürken kristal büyüklüğünde yeteri kadar artış yaşanmadığı tespit edilmiştir. NM5 kodlu numunenin kristal büyüklüğü 54,135Å iken, NM6 kodlu numunenin kristal büyüklüğü 53,635Å'da kalmıştır. Bunun üzerine ikinci kıvrıklandırma kutusunda besleme miktarı %50 oranında arttırılarak NM7 kodlu numunenin üretimi gerçekleştirilmiştir. Besleme miktarı arttırılarak kıvrıklandırma kutusu silindirinde birim uzunluk başına düşen akrilik tov miktarı yükseltilmiş ve bu sayede kıvrık adedi ve derinliğinde iyileşme sağlanacağı tahmin edilmiştir. NM7 kodlu numuneye ait X-ışını kırınımı analiz sonuçları incelendiğinde ise beklendiği üzere lifin (NM7) kristal büyüklüğünde artış meydana geldiği görülmüştür. Kıvrıklandırma kutusuna girmeden önce kristal büyüklüğü 54,135Å olan akrilik elyaf (NM5), yeni parametreler ile kıvrıklandırma kutusundan çıktıktan sonra 68,197Å kristal büyüklüğü değerine ulaşmıştır.

İlk üretim hattı üzerinden elde edilen NM6 kodlu numune ile kristal büyüklüğünde artış sağlanan NM7 kodlu numunenin kıvrık performansları karşılaştırıldığında, NM6 kodlu numunede cm'de 2,6 adet kıvrık yer aldığı görülürken NM7 kodlu numunede cm'de 3,0 adet kıvrık bulunduğu tespit edilmiştir. İkinci kıvrıklandırma kutusunun besleme miktarının %50 oranında arttırılması sonucu lifin kristal büyüklüğünde yaşanan iyileşmenin lifin kıvrık performansında da iyileşmeye yol açtığı net bir şekilde görülebilmektedir.

Kıvrık derinliği analiz sonuçlarına bakıldığında ise NM8 kodlu poliakrilonitril lif numunesi hariç diğer tüm liflerin benzer uzama özelliğine sahip olduğu görülmektedir. Nihai elyaf olan NM6, NM7, NM11 ve NM13 kodlu numunelerin kıvrık derinliği değerleri %10,6 – %11,1 aralığında yer alırken NM8 kodlu numunenin kıvrık derinliği %14,3 olarak ölçümlenmiştir. Bu sonuçlar ışığında NM8 kodlu numunenin daha esnek bir yapıya sahip olduğu

söylenilmektedir. X-ışını kırınımı analizinden elde edilen NM8 kodlu numunenin daha düşük %kristaliniteye sahip olduğu bilgisi ise bu sonuçları doğrular niteliktedir.

DSC analizi ile NM8 kodlu numunenin %kristalinite değerinin diğer numunelerden farklı olduğu tespit edilmiş fakat numuneler arası %kristalinite farklılıklarının belirlenebilmesi için X-ışını kırınımı analizine ihtiyaç duyulmuştur. X-ışını kırınımı analizi ile elde edilen sonuçlara göre de NM8 kodlu numunenin 53,91Å ile en düşük kristal büyüklüğüne sahip lif numunesi olduğu görülmüştür.

Tez kapsamında üretilen poliakrilonitril lif numunelerinin kristal yapılarının detaylı olarak incelenebilmesi ve X-ışını kırınımı analiz sonuçları ile karşılaştırma yapılabilmesi adına boya alma hızı analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre NM7 kodlu numune 18 dakika 15 saniyede boya alırken NM8 kodlu numunenin ise 16 dakika 30 saniyede boya aldığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar NM8 kodlu numunenin daha düşük bir kristaliniteye sahip olduğunu göstermekte olup, X-ışını kırınımı analiz sonuçları ile de paralellik göstermektedir.

X-ray difraksiyonu analizi ile boya alma hızı analiz sonuçlarının paralellik göstermediği husus ise, X-ışını kırınımına göre kıvrıcıklandırma basamaklarında kristallik oranı arttıkça numunelerin boya alma hızı sürelerinin kısalmasıdır. Bu sonuç, genel literatür bilgisine dayalı amorf bölgelerin kristalin bölgelere oranla daha kolay boyandığını bilgisinin tersi bir durumu ortaya koymaktadır. Strnad vd. (2003) ile HE vd. (2004) yapmış oldukları çalışmalarda bu durumun kristalin yapıların büyüklüklerin artarken, bir taraftan da birbirlerinden uzaklaşmaları ve kristalin bölgeler arasında daha büyük boşluklar oluşması ile meydana geldiğini ifade etmişlerdir.

Yüzey alanı ölçüm analizine ilişkin sonuçlar incelendiğinde, NM8 kodlu numune hariç diğer lif numunelerinin yüzey alanlarının benzerlik gösterdiği görülmektedir. Yüzey alanı, lifin karakteristik bir özelliği olup kıvrıcıklandırma

aşamalarına bağlı olarak farklı sonuçlar sergilemesi beklenmemektedir. Fakat NM8 kodlu numune farklı bir lif karakteristiğine sahiptir ve yüzey alanı ölçüm analizlerine göre diğer liflerden daha geniş bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. NM8 kodlu numune, $9,7310 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahipken, diğer numunelerin yüzey alanı ölçümlerinin $1,0032 - 6,2221 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığında yer aldığı tespit edilmiştir. Lif inceliklerinde bir farklılık bulunmayan NM8 kodlu numune ile diğer numuneler arasında böyle bir yüzey alanı farklılığının oluşmasının sebebi ise SEM analizi görüntülerinde ortaya çıkmaktadır. SEM görüntülerinden de görülebileceği üzere NM8 kodlu numunenin yüzey yapısı diğer lif numunelerine göre oldukça pürüzlü ve engebeli yapıdadır. NM8 kodlu lif numunesinin daha geniş bir yüzeye sahip olmasının da bu pürüzlü yapısından ileri geldiği anlaşılmıştır.

Nihai elyaf olan NM6, NM7, NM8, NM11 ve NM13 kodlu numunelerin kıvrıcık performansları bir de tarak makinesi üzerinde test edilmiş ve liflerin çıkabildikleri maksimum tarak makinesi hızları tespit edilmiştir. Kıvrıcık performansları ile tarak makinesi performansları paralellik gösteren NM6, NM7, NM8, NM11 ve NM13 kodlu numuneler sırası ile 160, 180, 200, 150 ve 160 m/dk'lık tarak makinesi hızlarında çalışabilmişlerdir.

Bu sonuçlar ışığında, ikinci kıvrıcıklandırma aşamasında besleme miktarının %50 oranında arttırılması ile elyafın kıvrıcık kalitesi yükseltilmiş ve 160 m/dk'lık tarak makinesi hızında çalışabilen kesikli poliakrilonitril lifinin 180 m/dk'lık tarak makinesi hızında çalışabilmesi mümkün kılınmıştır. Fakat yine de dışarıdan tedarik edilmiş NM8 kodlu poliakrilonitril lif numunesinin çıkabildiği 200 m/dk'lık tarak makinesi hızına çıkabilecek kıvrıcık performansını yakalaması mümkün olmamıştır.

Yenilikçi bir yaklaşımla şematize edilen tek kıvrıcıklandırmalı yeni hatlardan alınan NM11 ve NM13 kodlu numuneler de beklenen kıvrıcık ve tarak makinesi performanslarını sergileyememişlerdir. Kıvrıcıklandırma kutusu besleme oranı %50 arttırılmış olmasına rağmen, NM11 kodlu elyaf numunesinin 150 m/dk ile en düşük tarak makinesi performansını sergilemiş olmasının temel

nedeninin tavlama işleminin kıvrıcıklandırma işleminden önce yapılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tavlama işlemi lifin içyapısında bulunan gerilimlerin kontrollü bir ortamda yok edilmesi amacıyla yapıldığı gibi life kazandırılan kıvrıcık yapısının kalıcılaştırılması amacını da taşımaktadır. NM11 kodlu numunenin kıvrıcık performansının düşük olmasının temel sebebinin life kazandırılan kıvrıcığın kalıcılaştırılamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

NM13 kodlu numunenin tarak makinesi hız performansı ve kıvrıcık performansı değerleri her ne kadar NM7 kodlu numunenin değerlerine ulaşamamış olsa da üretici firmalar açısından burada bir tercih söz konusu olabilir. 160 m/dk'lık tarak makinesi hız performansını yeterli gören firmalar açısından tek kıvrıcıklandırmalı "2. yeni hat" üretimi, üretim maliyetlerini düşüren bir avantaja sahip olup tercih sebebi olabilecektir.

Üretim süreci ve parametreleri bilinmeyen NM8 kodlu numunenin tez kapsamında üretilen diğer poliakrilonitril liflerinden daha yüksek kıvrıcık performansına sahip olmasının nedenleri araştırılmış ve bunu ortaya çıkartabilecek içyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu içyapı analizlerinden yola çıkarak NM8 kodlu elyafın diğer liflerden daha düşük kristaliniteye sahip olduğu söylenebilmektedir. Bununla beraber, kıvrıcık derinliği analiz sonuçlarına göre de NM8 kodlu numunenin diğer numunelere oranla daha yüksek uzama yüzdesine sahip olduğu dikkati çekmiştir. Kıvrıcıklandırma, liflerin eğilebilirliği ile ilgili bir fiziksel yapılanmadır. NM8 kodlu elyaf numunesinin kristalinitesinin düşük olması ve uzama yüzdesinin yüksek olması sebebi ile daha esnek ve eğilebilir yapıda bir lif olduğu düşünülmektedir. Diğer liflerin kristalinitesinin yüksek olması, uzama yüzdelерinin düşük olması bu liflerin daha rijit bir yapıda olduklarını gösteren işaretlerdir. Rijit yapıdaki malzemeler şekil değişimine karşı dirençli olmakla beraber şekil değiştirdiklerinde de bir önceki formlarına dönüş yapma eğilimindedirler. Bu da poliakrilonitril lifi gibi malzemelerde life kazandırılan kıvrıcığın zamanla açılması problemini ortaya çıkarabilmektedir.

Lifin kıvrıcık performansının, lifin sertlik değeri ve rijitlik özelliği ile yakından alakalı olması sebebiyle sadece kıvrıcıklandırma prosesi parametre

değişikliklerinin bu anlamda yeterli olmayacağı düşünülmektedir. Akrilonitril polimeri ile beraber kullanılan kopolimerin cinsi ve miktarı da lifin rijitliğinde söz sahibi olabilmektedir. Kopolimer miktarı arttıkça lifin kristalinitesi düşüş göstereceği için kristalinitedeki düşüşle beraber lifin kıvrıcıklaşma yeteneğinde de bir artış görülebilecektir. Elyafın sertlik değeri ile kıvrıcık performansı arasındaki ilişkinin incelenmesinin ilerleyen dönemlerde bu çalışmanın devamı olarak önemli bir araştırma konusu olacağı düşünülmektedir.

Tez kapsamında kullanılan kıvrıcıklandırma hattında elyaf öncelikle buharlama ünitesine girmiş ve bu sebeple kıvrıcıklandırma kutusu içerisinde ayrıca bir ısıtıcı fiksaj sistemi kullanılmamıştır. Kıvrıcıklandırma kutusu içerisine yerleştirilecek bir ısıtma sistemi ile kıvrıcığı kazanan elyafın eş zamanlı olarak fiksajının sağlanmasının kıvrıcık kalıcılığı açısından bir başka önemli çalışma konusu olacağı düşünülmektedir. Zira Kurtz (2000), yapmış olduğu çalışmada, kıvrım açılmasının önüne geçilmesinin ve kıvrıcık kalıcılığının sağlanmasının büyük oranda kıvrıcıklandırma prosesi sırasında uygulanan ısı işlem ayarları ile lifin mikro yapısal gelişiminin sağlanmasına bağlı olduğunu ifade etmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Acrylic Chain Report, 2007, 23s.

Aitken, D., Burkinshaw, S.M., Cox, R., Catheral, J., Litchfield, R.E., Price, D.M. and Todd, N.G., 1991, Determination of the Tg of Wet Acrylic Fibers Using DMA, *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 47, 263-269pp.

Akçakoca, P. ve Atav, R., 2013, PAC Liflerinin Bazik (Katyonik) Boyar Maddelerle Boyanma Mekanizmaları, Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Bornova- İzmir.

Alexander, E., Lewin M., Musham H.V. and Shiloh M., 1956, Definition and Measurement of Crimp of Textile Fibers, *Textile Research Journal*, 26, 606-617 pp.

Alexander, L.E., 1969, X - Ray Diffraction Methods In Polymer Science.

American Fabrics and Fashions Magazine, Encyclopedia of Textiles, 3rd edition 1980, Englewood Cliffs, N.J.

Anonim, 2003, Chem. Fibres International, 53.

Anonim, 2003a, Chem. Fibres International, 53.

Anonim, 2004, Chem. Fibres International, 54.

Annon., 2005, Fiber Production Sets Record in 2004, *Textile World Asia*.

Atkinson, C., 2003, Tekstürenin Temel Prensipleri – 1.

Atkinson, C., 2004, Tekstürenin Temel Prensipleri – 2.

Babaarslan, O., 2005, İplik Oluşum Yapı ve Özellikleri, Yüksek Lisans Ders Notları, Adana.

Bach, H.C. and Knorr, R.S., 1990, Acrylic Fibres, Polymers: Fibres and Textiles, A Compendium, Wiley Interscience Publication, New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Baciu, D.E., Simitzis, J. and Giannakopoulos, D.**, 2012, Synthesis and Characterization of Acrylic Bone Cement Reinforced with Zirconia-Bioceramic, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 7(4), 1779-1786pp.
- 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*, 89, 1825-1832pp.
- Bajaj, P. and Paliwal, D.K.**, 1991, Some Recent Advances in the Production of Acrylic Fibers for Spesific End Uses, *Indian Journal of Fiber & Textile Research*, 16, 89-99pp.
- BISFA**, 2000, Terminology of Man-Made Fibres, The International Bureau for the Standardisation of Man-Made Fibres, Brussels-Belgium, 84p.
- Blaine, R.L.**, Determination of Polymer Crystallinity by DSC, TA Instruments.
- Bozdoğan, F.**, 1995, Türkiye’de Üretilen Bazı Akrilik Liflerin Uzama ve Burulma Özellikleri ile Bazı İç Yapı Özelliklerinin Araştırılması, *Tekstil ve Mühendis*, 9, 47-48s.
- Bozdoğan, F. ve Karacan, İ.**, 2000, Poliakrilonitril (PAN) Kökenli Akrilik Liflerin Yapı ve Özelliklerinin Tanımlanması Üzerine Bir Araştırma, E. Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma ve Uygulama Merkezi Yayınları, 15, E. Ü. Basımevi, İzmir.
- Bozdoğan, F., Karacan, İ. ve Kitagawa, T.**, 2000, Characterization of Structure and Properties of Polyacrylonitrile-based Acrylic Fibres, *Journal of Material Science and Technology*, 8(3).
- 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, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 19, 81p.
- Bozdoğan, F. ve Tiyek, İ.**, 2003, Akrilik Lifi İç Yapı Uzakında Yolculuk, *Tekstil Trend*.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Brand, R.H. and Backer, S.**, 1962, Mechanical Principles of Natural Crimp of Fiber, *Textile Research Journal*, 32, 39-49pp.
- Brown, A.**, 1955, Measurement of Crimp in Single Fibers, *Textile Research Journal*, 25:969-976pp.
- Brown P.**, 1969, The characterization of bulk, *Textile Research Journal*, 39(3):395-412pp.
- Bruske, J. und Lünenschloss J.**, 1987, Bedeutung der Texturierzonenlänge für den Falschdrachtlexturierprozess, *Chemiefasern-Textilindustrie*, 102-106pp.
- Bueno, M., Aneja, A.P. and Renner, M.**, 2004, Influence of the Shape of Fiber Cross Section on Fabric Surface Characteristics, *Journal of Materials Science*, 39, 557-564pp.
- Capone, G.J.**, 1995, Wet Spinning Technology, Acrylic Fiber Technology and Applications, Marcel Dekker Inc., New York, 69-103pp.
- Catoire, B., Bouriot, P., Hagege, R., Sotton, M. and Menault, J.**, 1989, Acrylic Spinning Formation, *Textile Asia*, 20(2), 73-80pp.
- Causin, V., Marega, C., Schiavone, S. and Marigo, A.**, 2005, A quantitative differentiation method for acrylic fibers by infrared spectroscopy, *Forensic Science International*, 151, 125-131pp.
- Ceylan, H. ve Sarıkaya, Y.**, 1988, Isıl olarak islenmiş bazı silika jellerin özgül yüzey alanlarının tayini, *Doğa Türk Kimya Dergisi*, 12, 147-156s.
- Chauhan, A. and Kaith, B.**, 2012, XRD Elaborates the Metamorphosis in Graft Copolymers, *J Anal Bioanal Techniques*, 3, 148s.
- Chauhan, A., Kaith, B. and Mohali, N.**, 2013, Evaluation of Sereni Fiber Reinforced Composite, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 8(2), 36-43pp.
- Cooke, W.**, 2000, Mathematics of Crimping, A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy, St Catherine's College University of Oxford.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Demir, A.**, 2006, Sentetik Filament İplik Üretim ve Tekstüre Teknolojileri, İstanbul Teknik Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 455s.
- Demir, A.**, 2006, Sentetik Elyaf Bilgisi, Filament İplikler ve Üretim Yöntemleri, Sentetik Filament İplik Üretim ve Tekstüre Teknolojileri, Şan Ofset, İstanbul, 19-20s.
- Demir, A. and Behery, H.M.**, 1997, Synthtetic Filament Yarn Texturing Technology, Prentice Hall Inc., USA.
- Demir, A. and Canbolat, M.F.**, 2005, An Approach to Modelling of Fibre Self Crimping, Fiber Society, 21p.
- Demirbağ, S. ve Aksoy S.A.**, 2013, İnorganik Madde İlave Edilerek Geliştirilmiş Termal Stabiliteye Sahip Isı Depolama Özellikli Mikro kapsül Üretimi ve Karakterizasyonu, *Tekstil ve Mühendis*, 20, 92s.
- Denton, M.J.**, 1975, The Structural Geometry and Mechanics of False-Twist Textured Yarns, *Journal of Textile Institute*, 66(2):80-86s.
- Domokos, G., Holmes, R. and Royce, B.**, 1997, Constrained Euler Buckling, *J. Nonlinear Science*, 7, 281-314pp.
- Dubinsky, S., Gideon, S.G., Shter, G.E., and Silverstein, M.S.**, 2004, Thermal Degradation Of Poly(Acrylic Acid) Containing Copper Nitrate, *Polymer Degradation and Stability*, 86, 171-178pp.
- Dusenbury J.H. and Wakelin J.H.**, 1958, Effects of Crimp and Cross-Sectional Area on the Mechanical Properties of Wool Fibers, *Textile Research Journal*, 28, 989-1005pp.
- Eberle, H., Hermeling, H., Hornberger, M., Menzer, D. and Ring, W.**, 1995, Man-made Fibres, Clothing Technology, Germany, 29-30pp.
- Engelhardt, A.**, 2009, A World Survey on Textile and Nonwovens Industry, The Fiber Year 2008/09, Issue 9.
- Erbil, H.Y.**, 2006, Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces, Blackwell Publishing, India, 352p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Falkai, B.V.**, 1995, Dry-Spinning Technology, Acrylic Fiber Technology and Applications, Marcel Dekker Inc., New York, 105-165pp.
- Farsani, R., Shokuhfar, A. and Sedghi, A.I.**, 2007, Conversion of Modified Commercial Polyacrylonitrile Fibers to Carbon Fibers, *International Journal of Aerospace and Mechanical Engineering*, 1(4), 184-187pp.
- Farsani, R., E., Raissi, S., Shokuhfar, A. and Sedghi, A.**, 2009, FT-IR Study of Stabilized PAN Fibers for Fabrication of Carbon Fibers, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 50, 430–433pp.
- Frushor, B.G. and Knorr, R.S.**, 1985, Acrylic Fibres, Handbook of Fiber Science and Technology: Volume IV: Fiber Chemistry, Marcel Dekker Inc., New York, 171–370pp.
- Godshall, D.**, 1999, Production and Structure / Properties of Nylon-6 Core / Isotactic Polypropylene Sheath Bicomponent Fibers Suitable For Use in Carpeting Applications, Masters of Science, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg.
- Goswami, K.K.**, 2009, Advances in carpet manufacture, *Woodhead Publishing in Textiles*, 87p.
- Goswami, S. and Kıran, K.**, 2012, Application Of Kissinger Analysis To Glass Transition And Study Of Thermal Degradation Kinetics Of Phenolic–Acrylic IPNs, *Bulletin of Materials Science*, 35(4), 657-664pp.
- Han, N., Zhang, X.X. and Wang, X.C.**, 2010, Various Comonomers in Acrylonitrile Based Copolymers: Effects on Thermal Behaviour, *Iranian Polymer Journal*, 19(4), 243-253pp.
- Harmancıoğlu, M.**, 1974, Lif Teknolojisi (Yün ve Diğer Deri Ürünü Lifler), Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, 224s.
- Hawthorne, B.L.**, 1987, Woven Stretch and Textured Fabrics, John Wiley and Sons, New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hazel, M.F.**, 1942, Synthetic fibers and Textiles, Agricultural Experiment Station:Kansas State College of Agriculture and Applied Science, Kansas 12p.
- He, D., Wang, C., Bai, Y. and Zhu, B.**, 2005, Comparison of Structure and Properties among Various PAN Fibers for Carbon Fibers, *Journal of Materials Science & Technology*, 21(3), 376-380pp.
- Hou, X., Yang, X., Zhang, L., Waclawik, E. and Wu, S.**, 2009, Stretching-induced Crystallinity and Orientation to Improve the Mechanical Properties of Electrospun PAN Nanocomposites, *Materials and Design*, 1-5pp.
- Horio M.**, 1964, The Theory of Crimp of Textile Fibers, Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto University, 222-273pp.
- İTKİB**, İstanbul Tekstil ve Konfeksiyon İhracatçı Birlikleri, 2007, Tekstil ve Hammaddeleri Sektörü, İstanbul
- Ji, B.**, 2001, Relationship Between Technics and Properties during PAN Precursors Formation Process, *Advanced Materials Research*, 311-313pp.
- Jia, Z. and Yang, Y.**, 2006, Surface Modification of Poly Acrylic Fibres (PAC) via Grafting of Soybean Protein Isolates (SPI), *Iranian Polymer Journal*, 15(10), 789-798pp.
- Jian, Q., Zhaofeng, L., and Fanting, L.**, 1987, Characterization of Blend Acrylic Fiber's Structures, *Journal of Polymer Science*, 4, 322-335pp.
- Karacan, İ.**, 2012, Thermal Stabilization of Polyacrylonitrile Fibers, Society of Plastics Engineers.
- Karacan, İ. and Benli, H.**, 2011, An X-Ray Diffraction Study For Isotactic Polypropylene Fibres Produced With Take-Up Speeds Of 2500-4250 m/min, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 3, 201-209pp.
- Karakaş, H.C. and Dayioğlu, H.**, 2004, Influence of Major False-Twist Texturing Parameters on the Structural Properties of Polyamide 6.6 Yarn, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 12(2):25-30pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Klein W.**, 1994, Man-made Fibres and their Processing: Short-staple Spinning Series (*Manual of Textile Technology*), The Textile Institute.
- Kong, Y., Hay, J.N.**, 2002, The Measurement of the Crystallinity of Polymers by DSC, *Polymer*, 43, 3873-3878pp.
- Kong, Y., Hay, J.N.**, 2003, The enthalpy of fusion and degree of crystallinity of polymers as measured by DSC, *European Polymer Journal*, 39, 1721-1727pp.
- Kuark Bilim Topluluğu**, x-isinlari-difraksiyonu-ve-kristal-yapi-tayini, <http://www.kuark.org/2014/08/x-isinlari-difraksiyonu-ve-kristal-yapi-tayini/> (Erişim Tarihi: 15.05.2015)
- Kurz, I.B.**, 2000, Fiber Crimp and Crimp Satability In Nonwoven Fabric Processes.
- Lavédrine, B., Fournier, A. and Martin, G.**, 2012, Preservation of Plastic Artefacts in Museum Collections.
- Mallégo, J., Bennett, G., Dupont, O., McDonald, P.J. and Keddie, J.L.**, 2006, *Journal of Adhesion*, 82(3), 217-238pp.
- Mathias, S.**, 2007, Method and apparatus for stuffer box crimping a multifilament yarn, Saurer GmbH & Co. KG.
- McGill C.H.**, 1984, Modern Crimping Techniques, Fiber World, 51-56pp.
- Mcintosh, B.M.**, 1980, High Speed Disc Texturing of Poliester–Factors Affecting Process Stability, Yarn Texturing in the 1980’s, Shirley Institute Publication, Manchester, UK, 39s.
- MEPEG** (Mesleki Eğitim Ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi) 2012, Elyaf-Tops ve İplik Boyama-Tekstil Teknolojisi, Milli Eğitim Bakanlığı.
- Miller R.W.**, 1999, Carpet Fundamentals: Heat Setting Processes Impact Carpet Performance, Carpet Yarn Heat & Twist Setting, Solutia Inc Dalton, GA, 24-25pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Miller R.W.**, 2002, Manipulating Fiber Structure to Stabilize Geometry in Fibers and Yams, *Textile Research Journal*, 72(7):601-612pp.
- Najar, S.S., Etrati, S.M., Seyed-Esfahani, M.H. and Hadi, H.**, 2005 , The Effect of Blend Ratios of Unrelaxed and Relaxed Acrylic Fibres on Physical Properties of High-Bulk Worsted Yarns, *The Journal of The Textile Institute*, 96(5):311–318pp.
- Onions W.J.**, 1962, Wool – An Introduction To Its Properties, Varieties, Uses And Production, Interscience Publishers, New York.
- Ozkan, S.**, 2008, Filament Kesit Şeklinin, Sayısının ve Lineer Yoğunluğunun POY ve Tekstüre İplik Özelliklerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Piller, B.**, 1973, Bulked yarns : production, processing and applications, The Textile Trade Press, Manchester.
- Pintus, V., Ploeger, R., Chiantore, O., Wei, S. and Schreiner, M.**, 2012, Thermal Analysis Of The Interaction Of Inorganic Pigments with P(Nba/Mma) Acrylic Emulsion Before And After UV Ageing, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.
- Potter, C.**, 2012, Thermal Analysis of Textile Fibers, *American Association of Textile Chemists and Colorists (AATC) Review*, 39-45pp.
- Princi, E., Vicini, S., Pedemonte, E., Mulas, A., Franceschi, E., Luciano, G. and Trefiletti, V.**, 2005, Thermal Analysis and Characterisation of Cellulose Grafted with Acrylic Monomers, *Thermochimica Acta*, 425, 173-179pp.
- Prevorsek D.C., Butler R.H. and Lamb G.E.R.**, 1975, Influence of Fiber Properties on Wrinkling Behavior of Fabrics, Part V: Settability and Measurement of the Degree of Set in Yarns and Filaments, *Textile Research Journal*, 45:535-540pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Qin M.Y.**, 2014, Global Fibres Overview, Synthetic Fibres Raw Materials Committee Meeting at APIC 2014.
- Research, C.**, 1993, Stuffer Box Crimping, 26th European Study Group with Industry, Nottingham.
- Rogowin Z.A.**, 1982, Chemiefasern. Chemie-Technologie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York.
- Sarıkaya, Y.**, 1981, Heterojen katalizörlerde yüzey alanı tayini ve porozimetri, *Doğa Türk Temel Bilimler. Dergisi*, 5:203-212s.
- Sarıkaya, Y. ve Ceylan, H.**, 1989, Eskişehir sepiolitinin gözenek yapısı, *Doğa Türk Kimya Dergisi*, 13:174-181s.
- Sen, K., Bajaj, P., and Sreekumar, T.V.**, 2003, Thermal behavior of drawn acrylic fibers, *Journal of Polymer Science*, 41(22):2949-2958pp.
- Seventekin, N.**, 2011, Kimyasallar Lifler, Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma ve Uygulama Merkezi Yayınları, E.Ü. Basımevi, İzmir.
- Singha, A.S. and Rana, A.K.**, 2011, Kinetics of Graft Copolymerization of Acrylic Acid onto Cannabis indica Fibre, *Iranian Polymer Journal*, 20(11):913-929pp.
- Smalldon, K.W.**, 1973, The Identification of Acrylic Fibers by Polymer Composition as Determined by Infrared Spectroscopy and Physical Characteristics, *J Forensic Sci*, 18(1).
- Stafford J.R.**, 1977, Reliable Fiber Crimping, *Fiber Producer*, 6:52-56-68pp.
- Strnad, S., Jeler, S., Kleinschek, K. and Kreze, T.**, 2003, The Influence of Structural Properties on the Dye Diffusion and Dyeability of PA 6 Fibres, *Materials Research Innovation*, 7(6):358-365pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- TAD Dondurma San.Tic.**, <http://tad.com.tr> (Erişim Tarihi:20.07.2015)
- Tan, L., Chen, H., Pan, D. and Pan, N.**, 2009, Investigation into the Gelation and Crystallization of Polyacrylonitrile, *European Polymer Journal*, 45:1617-1624pp.
- Tekstil Mühendisleri Yardımlaşma Derneği**, www.temyad.com (Erişim Tarihi:17.06.2015)
- Thakur, A., Wanchoo, R. K. and Sing, P.**, 2011, Hydrogels of Poly(acrylamide-co-acrylic acid): In-vitro Study on Release of Gentamicin Sulfate, *Chemical Biochemical Engineering Quarterly*, 25(4):471–482pp.
- Tiyek, İ. ve Bozdoğan, F.**, 2005, Akrilik lif üretiminde koagülasyon banyosunun önemi, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 11(3):319-323s.
- Tiyek, İ. ve Bozdoğan, F., (a)**, 2008, Poliakrilonitril Lif Üretiminde Koagülasyon Banyo Sıcaklığının Lif İç Yapısına Etkisinin Geniş Açılı X-Işını Difraksiyonu İle İncelenmesi, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2:114-120s.
- Tiyek, İ. ve Bozdoğan, F., (b)**, 2008, Yaş Çekim Yöntemiyle Akrilik Lif Üretim Safhalarında Lif İç Yapısında Meydana Gelen Değişikliklerin Geniş Açılı X-Işını Difraksiyonu İle İncelenmesi, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 1:15-22s.
- Tosun, N.**, 2005, Mezogözenekli Katıların Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 15s.
- Truckerman, R.**, 1994, Principles of FTIR Spectrometry Philips Scientific.
- Van De Voort, F.R.**, 1992, Fourier Transform Infrared Spectroscopy Applied to Food Analysis, *Food Research International*, 25:193-198pp.
- Varga, K., Noisternig, M.F., Griesser, U. J., Aljaz, L. and Koch, T.**, 2011, Thermal And Sorption Study Of Flame Resistant Fibers, *Lenzinger Berichte*, 89, 50-59pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wade, B. And Knorr, R.**, 1995, Polymerization, Acrylic Fiber Technology and Applications, Marcel Dekker Inc., New York, 37-68pp.
- Wang, H.H.**, 1990, Dynamics of Dyeing On High Speed Spun PET Yarn, Research Report, Uclitri.
- Wangxi, Z., Jie, L. and Gang, W.**, 2003, Evolution of Structure and Properties of PAN Precursors During Their Conversion to Carbon Fibers, *Carbon*, 41:2805–2812pp.
- Weide, T.**, 2014, Suni ve Sentetik Lif İşlenmesi, Rieter İplikçik El Kitabı, Rieter Machine Work, Winthertur, 7:15-18s.
- Wilson D.K. and Kollu T.**, 1987, Textile progress, The Textile Institute, Manchester.
- Wu, S., Zhang, F., Yu, Y., Li, P., Yang, X., Lu, J. and Ryu, S.**, 2008, Preparation of PAN-based Carbon Nanofibers by Hot-stretching, *Composite Interfaces*, 15(7-9):671-677pp.
- www.biyokure.org (Erişim Tarihi: 13.03.2015)
- www.polimer.com (Erişim Tarihi: 22.05.2015)
- Young S.S.Y. and Dunlop A.A.**, 1955, Int. Wool Textl. Res. Conf., Australia.
- Zarrebini, M., Mahmoudi, M.R., El-Bakary, M.A., El-Dessouky, H.M. and Lawrence, C.A.**, 2010, The Influence of Fiber Fineness on Physical Characteristics of Staple Polypropylene Fibers Spun at Different Pumping Speeds, *Journal of Applied Polymer Science*, 115:2892-2897pp.
- Zaverl, M., Seydibeyoğlu, M.Ö., Misra, M., Mohanty, A.**, 2011, Studies on Recyclability of Polyhydroxybutyrate-covalerate Bioplastic: Multiple Melt Processing and Performance Evaluations, *Journal of Applied Polymer Science*, 324-331pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zhang, H. and Zhang, X.**, 2013, Study on Characteristics of Outlast Acrylic Fiber, *Advanced Materials Research*, 627:85-89pp.
- Zhang, L., Dai, Y. and Jin, R.**, 2011, Structural Evolution and Kinetic Study of High Isotacticity Poly(acrylonitrile) During Isothermal Pre-oxidation, *Carbon Letters*, 12(4):229-235pp.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Eskişehir’de dünyaya gelen Emrah TEMEL, T.C. vatandaşıdır. Orta ve Lise eğitimini Eskişehir Anadolu Lisesi’nde tamamlamış olup 2002 yılında Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü’nü kazanarak yüksek öğrenimine başlamış ve öğrenimini 2006 yılında tamamlayarak “Tekstil Mühendisi” unvanı almaya hak kazanmıştır. Lisans öğreniminin ardından 2006 yılında E.Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans programına başlayarak 2009 yılında “Tekstil Yüksek Mühendisi” olarak yüksek lisans öğrenimini tamamlamıştır. 2009 yılından beri, E.Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır. Askerlik görevini tamamlamış, evli ve bir çocuk babasıdır. İngilizce ve İtalyanca bilmektedir.