

**T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SELÜLOZİK LİFLERİN FARKLI ŞARTLARDA  
FİBRİLLEŞME VE YORULMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**Yeliz ARDIÇ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
TEKSTİL BİLİMLERİ ANABİLİM DALI**

**BURSA 2007**

**T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SELÜLOZİK LİFLERİN FARKLI ŞARTLARDA  
FİBRİLLEŞME VE YORULMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**Yeliz ARDIÇ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
TEKSTİL BİLİMLERİ ANABİLİM DALI**

**BURSA 2007**

**T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SELÜLOZİK LİFLERİN FARKLI ŞARTLARDA  
FİBRİLLEŞME VE YORULMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**YELİZ ARDIÇ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu Tez 15/01/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Aslı HOCKENBERGER  
(Danışman )

Doç.Dr.Alper ÖZALP  
(Jüri)

Yrd.Doç.Dr.Esra KARACA  
(Jüri)

## ÖZET

Bu çalışmada selüloz hammaddesini içeren tekstil liflerinden, rejenere selülozik esaslı liflerin 5 değişik tipi kullanılmıştır. Bunlar konvansiyonel yöntemle üretilen, Viskon ve Modal ile bunlara alternatif olan çevreyle dost, ekonomik, üstün mekanik ve fiziksel özelliklere sahip, NMMO prosesi ile üretilen Tencel Standart, Tencel A-100 ve Lyocell LF'dir.

Deneylerde malzemenin lif formu ile çalışılmıştır. Bu çalışmada liflerin işlem görmemiş ve yaş-mekanik etkilerle fibrilleştirilmiş formları kullanılmıştır. Her iki formdaki liflere; sırasıyla çekme testi, 24 saatlik sürünme testi, sürünme sonrası tekrar çekme testi uygulanmış, kopma uç ve lif yüzey görüntüleri için SEM çalışması yapılmıştır.

Yapılan deneylerde, liflerin her iki formunun kendi içindeki, kopma uzaması-sürünme uzaması ve kopma yükü-sürünme sonrası kopma yükü değerleri ile her iki form arasındaki bu değerler karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir.

Bu çalışmalar sonucunda fibrilleşmenin liflerin çekme, sürünme, sürünme sonucu çekme ve yüzey özellikleri üzerinde önemli etkileri olduğu gözlemlenmiştir. Bu liflerin sahip olduğu merkez kabuk etkileri yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar üzerinde büyük bir etkiye sahiptir.

Normal ve Sürünme sonrası çekme deneylerinde işlem görmemiş lifler, fibrilleştirme işlemi görmüş liflerden daha çok uzama göstermiştir. İşlem görmemiş ve fibrilleştirilmiş liflerden en fazla kopma uzaması gösteren lif Viskon'dur. Normal çekme deneyleri ve sürünme sonrası çekme deneyleri sonucunda en fazla kopma yüküne sahip olan lif ise, işlem görmemiş lif çalışmasında Tencel Standart olurken fibrilleşmiş lif çalışmasında Tencel A-100'dür. İşlem görmemiş liflerin sürünme sonrası kopma yükü değerleri azalırken, fibrilleştirme işlemi görmüş liflerden Tencel A-100 ve Viskon'un kopma yükü değeri artmış, diğer liflerin kopma yükü değeri ise azalmıştır.

Sürünme deneylerinde işlem görmemiş liflerden en fazla sürünme gösteren lif, Viskon iken, fibrilleştirilmiş liflerden en fazla sürünme gösteren lif Modal'dır.

Çekme deneyleri sonucunda yapılan SEM çalışmalarından liflerin kopma mekanizmaları tespit edilmiştir. Selülozik esaslı lifler, fibrilsel ve tanelenerek kopma mekanizması gösterirler. Buna göre, Viskon, Modal ve Tencel Standart lifleri tanelenerek kopma mekanizması, Tencel A-100 ve Lyocell LF lifleri ise fibrilsel kopma mekanizması göstermişlerdir.

**Anahtar Kelimeler:** Rejenere Selülozik Lifler, Lyocell, Modal, Viskon, Sürünme Davranışı, Kopma Mekanizması, Çekme Davranışı

## ABSTRACT

In this study we used 5 different types of regenerated cellulosic fibers that includes cellulose commodity. These fibers are ; Viscone and Modal which are produced conventionally and alternatively to them Tencel Standart, Tencel A-100 and Lyocell LF fibers produced according to NMMO Process that are environment friendly, economic, have superior mechanic and physical characteristics. In the experiments we used the fiber form of the material. In this study we used the forms of the fibers which are not processed and fibrillated with the age-mechanic effects. Creeping and along 24 hours tetrice tests and after tetrice test again creeping test are applied to the both fiber forms respectively. After these tests the SEM Process is applied for displaying the broken edge and fiber surface images. During experiments, breaking extension-creeping extension and breaking load-after creeping breaking load values of the both forms of fibers are examined relatively for each forms of fibers. After these studies it is examined that the fibrillation has significant effects on tetrice, creeping, tetrice because of creeping and surface properties. Central skin effects of these fibers have so important efficiency on the results of the study performed.

Normal fibers and the fibers which are not processed in the tetrice experiments after creeping perform more extension than the fibers which are exposed to fibrillation. The fiber which performs the most breaking extension is the Viscone through the fibers which are not processed and fibrillated. In the end of normal tetrice experiments and after creeping tetrice experiments the fiber which has the most tetrice load is the Tencel Standart during the no process fiber study and the Tencel A-100 during the fibrillated fiber study. While the breaking load values after creeping of the fibers which are not processed decrease, the breaking values of the fibers Tencel A-100 and Viscone which are fibrillated increase and the values of the other fibres decrease.

During the creeping experiments the fiber which performed the most amount of creeping through the fibers that are not processed is the Viscone whereas the fiber which performed the most amount of creeping is the Modal through the fibrillated fibers.

The breaking mechanisms of the fibers are achieved from the SEM studies that are performed after tetrice experiments. The cellulosic fibers exhibit fibril based and granulated breaking mechanism. Accordingly the Viscone, Modal and Tencel Standart fibers exhibit granulated breaking mechanism and the Tencel A-100 and Lyocell LF fibers exhibit fibril based breaking mechanism.

**Key Words:** Regenerated Cellulosic Fibers, Lyocell, Modal, Viscone, Creep Test, Fracture Mechanism, Tetrice Test

**İÇİNDEKİLER****Sayfa No**

|  |      |
|--|------|
| ÖZET .....   | i    |
| ABSTRACT.....  | ii   |
| İÇİNDEKİLER .....  | iii  |
| SİMGELER DİZİNİ .....  | vii  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....  | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....  | xiii |
| <br>   |      |
| 1.GİRİŞ .....  | 1    |
| <br>   |      |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....  | 6    |
| 2.1 Selüloz Lifinin Tanımı, Elde Edilmesi ve Türevleri .....                           | 6    |
| 2.1.1 Selülozun Elde Edildiği Kaynaklar.....   | 6    |
| 2.1.2 Selülozun Polimerizasyon Derecesi.....   | 10   |
| 2.1.3 Selülozun Genel İç Yapısı .....  | 11   |
| 2.2 Selüloz Esaslı Rejenere Lifler .....   | 20   |
| 2.2.1 Viskon Lifi.....   | 22   |
| 2.2.1.1 Viskoz Rayon Lifinin Eldesi .....  | 23   |
| 2.2.1.2 Viskoz Rayon Liflerinin Özellikleri .....                                      | 34   |
| 2.2.1.3 Viskoz Rayon Liflerinde Kabuk Etkisi .....                                     | 36   |
| 2.2.1.4 Viskoz Rayon Liflerinin Kesit Yapısı .....                                     | 37   |
| 2.2.1.5 Viskoz Rayon Liflerinde Kıvrım .....   | 38   |
| 2.2.1.6 Viskoz Rayon Liflerinde Hava Kabarcıklarının Filament<br>Yapısına Etkisi ..... | 38   |
| 2.2.2 Modal Lifi.....  | 39   |
| 2.2.2.1 Modal Liflerinin Sınıflandırılması .....                                       | 41   |
| A. Yüksek Dayanımlı Rayon Lifi .....   | 41   |
| A.1) Yüksek Dayanımlı Rayon Lifinin Üretimi.....                                       | 42   |
| A.2) Yüksek Dayanımlı Rayon Lifinin Yapı ve Özellikleri                                | 43   |
| A.3) Yüksek Dayanımlı Rayon Lifinin Kullanım Alanları .....                            | 43   |
| A.4)Yüksek Dayanımlı Rayon Lifinin Özellikleri.....                                    | 44   |

|   |     |
|---|-----|
| B. Yüksek Yaş Modüllü Rayon Lifi .....  | 44  |
| B.1) Yüksek Yaş Modüllü Rayon Lifinin Üretimi .....   | 45  |
| B.2) Yüksek Yaş Modüllü Rayon Lifinin Özellikleri .....                                     | 46  |
| B.3) Yüksek Yaş Modüllü Rayon Lifinin Kullanım Alanları...                                  | 47  |
| 2.2.3 Lyocell Lifi .....  | 47  |
| 2.2.3.1 Selülozu Doğrudan Çözen Çözücüler .....   | 48  |
| 2.2.3.2 Selüloz-NMMO Solüsyonu .....  | 50  |
| 2.2.3.3 Selülozun Direk Çözeltisi .....   | 53  |
| 2.2.3.4 NMMO ve Su.....   | 55  |
| 2.2.3.5 Lyocell Lifi Üretiminde Kullanılan Çekim Sistemleri.....                            | 56  |
| 2.2.3.6 Lyocell Lif Oluşumu .....   | 57  |
| 2.2.3.7 Üretim Parametrelerinin Elde Edilen Lif Üzerine Etkileri....                        | 60  |
| 2.2.3.8 Lyocell Liflerinin Özellikleri .....  | 63  |
| 2.2.3.9 Lyocell Liflerinin Merkez Kabuk Etkisi .....  | 64  |
| 2.2.3.10 Lyocell Liflerinin Fibrilleşme Davranışı .....                                     | 66  |
| 2.2.3.11 Fibrilleşme Davranışını Azaltma Yolları .....                                      | 70  |
| 2.2.3.12 Lyocell Liferi Üzerine Isıl Muamelenin Etkisi .....                                | 76  |
| 2.2.4 Lyocell LF.....   | 78  |
| 2.2.5 Rejenere Selülozik Liflerinin Yapısal Karakteristiklerinin<br>Karşılaştırılması ..... | 81  |
| 2.2.6 Rejenere Selülozik Esaslı Lifelerin Öncülüğünde Karbon Liflerinin<br>Üretimi.....     | 85  |
| 2.3 Tekstil Liflerinin Mekaniksel Davranışlarının Analizi.....                              | 86  |
| 2.3.1 Tekstil Liflerinin Çekme Davranışı.....   | 87  |
| 2.3.2 Tekstil Liflerinin Sürünme Davranışı.....   | 91  |
| 2.3.3 Tekstil Liflerinin Fibrilleşme Davranışları .....                                     | 97  |
| 2.3.3.1 Fibrilleşme Davranışlarının Tespiti .....   | 102 |
| 2.3.4 Tekstil Liflerinin Kopma Davranışları.....  | 104 |
| 2.3.4.1 Kırılgan Malzeme Kopması .....  | 105 |
| 2.3.4.2 Sünek Çekme Kopması .....   | 107 |
| 2.3.4.3 Eksensel Çatlaklar .....  | 108 |
| 2.3.4.4 Yüksek Hızlı Çekme Kopması.....   | 110 |

|   |     |
|---|-----|
| 2.3.4.5 Fibrilisel Kopma .....                              | 111 |
| 2.3.4.6 Tanelenerek Kopma.....                              | 111 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM.....                                  | 114 |
| 3.1 Materyal .....  | 114 |
| 3.1.1 Lifler .....  | 114 |
| 3.1.2 Yardımcı Elemanlar.....                               | 115 |
| 3.1.2.1 Kronometre .....                                    | 115 |
| 3.1.2.2 Beher .....   | 115 |
| 3.1.2.3 Kurutma Kağıdı .....                                | 115 |
| 3.1.2.4 pH-metre .....                                      | 115 |
| 3.1.2.5 Saf Su .....  | 115 |
| 3.1.2.6 Soda.....   | 115 |
| 3.1.3 Aletler ve Cihazlar .....                             | 116 |
| 3.1.3.1 Instron Mukavemet Test Cihazı.....                  | 116 |
| 3.1.3.2 Su Banyosu.....                                     | 116 |
| 3.1.3.3 Soğutmalı Inkübatör .....                           | 117 |
| 3.1.3.4 Sürünme Test Cihazı .....                           | 118 |
| 3.1.3.5 Işıklı Mikroskop .....                              | 118 |
| 3.1.3.6 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) .....            | 119 |
| 3.2 Yöntem.....   | 119 |
| 3.2.1 Çekme Deneyi .....                                    | 120 |
| 3.2.2 Fibrilleştirme Deneyi.....                            | 120 |
| 3.2.3 Sürünme Deneyi .....                                  | 121 |
| 3.2.4 Elektron Mikroskobu Çalışması.....                    | 123 |
| 4.ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA .....                     | 124 |
| 4.1 Çekme Deneylerinin Sonuçları.....                       | 124 |
| 4.1.1 İşlem Görmemiş Lif Çekme Deneylerinin Sonuçları ..... | 124 |
| 4.1.2 Fibrilleşmiş Lif Çekme Deneylerinin Sonuçları .....   | 126 |



|   |     |
|---|-----|
| 4.1.3 İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Lif Çekme Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması ..... | 128 |
| 4.2 Sürünme Deneylerinin Sonuçları .....  | 132 |
| 4.2.1 İşlem Görmemiş Lif Sürünme Deneylerinin Sonuçları .....                             | 132 |
| 4.2.2 Fibrilleşmiş Lif Sürünme Deneylerinin Sonuçları .....                               | 135 |
| 4.2.3 İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Lif Sürünme Sonuçlarının Karşılaştırılması .....     | 137 |
| 4.3. Sürünme Deneyleri Sonrası Çekme Deneylerinin Sonuçları .....                         | 140 |
| 4.3.1 Sürünme Sonrası Çekme Deneyi Kopma Uzaması Değerlerinin Karşılaştırılması .....     | 140 |
| 4.3.2 Sürünme Sonrası Çekme Deneyi Kopma Yüğü Değerlerinin Karşılaştırılması .....        | 141 |
| 4.4. Elektron Mikroskobu SEM Çalışması .....  | 143 |
| 4.4.1 İşlem Görmemiş Lif Yüzeyi SEM Çalışması Sonuçları .....                             | 144 |
| 4.4.2 Fibrilleşmiş Lif Yüzeyi SEM Çalışması Sonuçları .....                               | 146 |
| 4.4.3 İşlem Görmemiş Liflerin Çekme Sonrası Kopma Mekanizmalarının Analizi .....          | 148 |
| 4.4.4 Fibrilleşmiş Liflerin Çekme Sonrası Kopma Mekanizmalarının Analizi .....            | 151 |
| 4.4.5 İşlem Görmemiş Liflerin Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Mekanizmalarının Analizi .....  | 153 |
| 4.4.6 Fibrilleşmiş Lif Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Mekanizmalarının Analizi .....         | 155 |
| 5.SONUÇ .....   | 157 |
| KAYNAKLAR .....   | 160 |
| TEŞEKKÜR  |     |
| ÖZGEÇMİŞ  |     |

**SİMGELER DİZİNİ****Sayfa No**

|   |     |
|---|-----|
| <b>n</b> : Hidrasyon sayısı .....               | 50  |
| <b>FI</b> :Fibrilasyon indeksi .....            | 106 |
| <b>ℓ</b> : Lif uzunluğu .....                   | 106 |
| <b>Σ<sub>i</sub></b> : Fibril uzunluğu .....    | 106 |
| <b>SEM</b> : Taramalı Elektron Mikroskobu ..... | 119 |
| <b>N</b> : Newton .....                         | 122 |
| <b>g</b> : Gram .....                           | 122 |

**SEKİLLER DİZİNİ****Sayfa No**

|  |    |
|--|----|
| <b>Şekil 1.1</b> Tekstil Liflerinin Sınıflandırılması .....  | 2  |
| <b>Şekil 1.2</b> Direkt/İndirekt Sorpsiyon ve Dışlı/İç Lif Yüzeyi Amorf Bölgelerin Farklı Tipleri İle Bağlı Olarak Yavaş ve Hızlı Emme Haritası .....                              | 5  |
| <b>Şekil 2.1</b> Selülozu Elde Etme Yolları .....  | 7  |
| <b>Şekil 2.2</b> D(+) Glikoz Yapısı .....  | 8  |
| <b>Şekil 2.3</b> $\alpha$ ve $\beta$ glikoz yapıları .....   | 8  |
| <b>Şekil 2.4</b> Selülozun Molekül Yapısı .....  | 9  |
| <b>Şekil 2.5</b> Selüloz Molekülleri Arasındaki Hidrojen Bağları .....   | 10 |
| <b>Şekil 2.6</b> Selülozdan Türetilen Ürünler .....  | 12 |
| <b>Şekil 2.7</b> Selüloz $I_{\beta}$ Kristal Yapısının Şematik Gösterimi a) a-b Yüzeyi Boyunca Birim Hücrenin Yansıması b) (100)Kafes Yapısındaki Selülozun Şematize Edilişi ..... | 14 |
| <b>Şekil 2.8</b> Selülozun Kristal Yapı Dönüşümleri .....  | 15 |
| <b>Şekil 2.9</b> Alkalizasyon ve Rejenerasyon Boyunca Selüloz Modifikasyonunun X-Işınları Geniş Açılı Taraması .....   | 15 |
| <b>Şekil 2.10</b> Selüloz Türevlerinin X-ışınları Diffraksiyon Örnekleri .....   | 16 |
| <b>Şekil 2.11</b> Selüloz-I'in Moleküller Arası Hidrojen Bağları ve Kafes Yapısı .....   | 18 |
| <b>Şekil 2.12</b> Selüloz -II'nin Moleküller Arası Hidrojen Bağları ve Kafes Yapısı ...  | 18 |
| <b>Şekil 2.13</b> Selüloz -III'ün Moleküller Arası Hidrojen Bağları ve Kafes Yapısı ...  | 19 |
| <b>Şekil 2.14</b> Rejenere Selüloz Tekniğinin Proses Prensipleri .....   | 21 |
| <b>Şekil 2.15</b> Viskoz Lifini Kimyasal Formülü .....   | 22 |
| <b>Şekil 2.16</b> Sodyum Selüloz Ksantat Oluşumu .....   | 24 |
| <b>Şekil 2.17</b> Viskoz Lifi Eldesi ve İşlem Aşamaları .....  | 28 |
| <b>Şekil 2.18</b> Viskoz Lifinin Fibrilleşmiş Yüzey SEM Çalışması .....  | 37 |
| <b>Şekil 2.19</b> Selüloz Lif Çeşidinin Kesit Görünüşü, Viskon Lifi .....  | 37 |
| <b>Şekil 2.20</b> Modal Lifinin Kimyasal Formülasyonu .....  | 41 |
| <b>Şekil 2.21</b> Modal Liflerinin Sınıflandırılması .....   | 41 |
| <b>Şekil 2.22</b> Lyocell Lifi Üretiminde NMMO 'nun Geri Dönüşümü .....  | 49 |
| <b>Şekil 2.23</b> NMMO(N-methylmorpholine-N-oxide)'in oluşumu .....  | 50 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Şekil 2.24</b> n=1.0 'lık NMMO Monohidrat İçinde Selülozun %15 Sulu Çözelti Solüsyon Morfolojisinin Optik Mikroskop Görünümü ..... | 51 |
| <b>Şekil 2.25</b> NMMO Selüloz Lifinin Morfolojisi Üzerine Hidrat Sayısının Etkisi ...  | 52 |
| <b>Şekil 2.26</b> Selüloz Liflerinin Morfolojisi Üzerine Selülozun Molekül Ağırlığının Etkisi .....                                   | 53 |
| <b>Şekil 2.27</b> Selüloz-NMMO-Su Safhalarının Diyagramı .....  | 54 |
| <b>Şekil 2.28</b> Yaş Çekim Prosesi .....   | 56 |
| <b>Şekil 2.29</b> Kuru Çekim Prosesi .....  | 57 |
| <b>Şekil 2.30</b> Kuru- Jet/Yaş-Çekim Prosesi İle Lyocell Lifinin Elde Edilmesi .....   | 59 |
| <b>Şekil 2.31</b> Farklı Çekim Oranlarındaki Lyocell Liflerinin Kabuk ve Özdeki Boşluk Yapısı ve Boşlukların Yerleşimi .....          | 66 |
| <b>Şekil 2.32</b> Lyocell Liflerine Çifty Banyo Uygulamasıyla Kabuk Öz Yapısının Temeli .....   | 67 |
| <b>Şekil 2.33</b> Lyocell Lifinin Fibriler Yapısı .....   | 68 |
| <b>Şekil 2.34</b> Bir Alkali Ortamda Şişme Sırasında 0'dan 0.45'e Kadar Liflerin Fibrilasyon İndeksindeki Değişim .....               | 69 |
| <b>Şekil 2.35</b> Selüloz Liflerinin Üretimi Sırasında Hava Boşluk Uzunluğu ile Fibrilasyon İndeksi Arasındaki İlişki .....           | 71 |
| <b>Şekil 2.36</b> Selüloz Liflerinin Üretimi Sırasında Hava Boşluk Sıcaklığı ile Fibrilasyon İndeksi Arasındaki İlişki .....          | 71 |
| <b>Şekil 2.37</b> Selüloz Liflerinin Üretimi Sırasında Çekim Hızı ile Fibrilasyon İndeksi Arasındaki İlişki .....                     | 72 |
| <b>Şekil 2.38</b> Selüloz Liflerinin Üretimi Sırasında Çekim Oranı İle Fibrilasyon İndeksi Arasındaki İlişki .....                    | 73 |
| <b>Şekil 2.39</b> Farklı Çekim Oranları ile Üretilmiş Liflerin Fibriler Yapılarının Görünümü .....                                    | 73 |
| <b>Şekil 2.40</b> Solüsyon İçindeki Selüloz Konsantrasyonu ile Liflerin Fibrilleşme İndeksi Arasındaki İlişki .....                   | 74 |
| <b>Şekil 2.41</b> Lyocell LF Elyafının Üretim Prensibi .....  | 78 |
| <b>Şekil 2.42</b> Standart Lyocell ve Lyocell LF Elyafının Boyamadan Sonraki Yüzeyleri .....  | 79 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Şekil 2.43</b> Rejenere Selüloz Liflerinin Farklı Türlerinin Boşluk ve Amorf Bölge Düzenlenişleri a)Viskon, b)Modal, c)Lyocell .....   | 83  |
| <b>Şekil 2.44</b> Lyocell ve Modal Liflerinin Kesit Görünüşleri .....   | 84  |
| <b>Şekil 2.45</b> Oryantasyonun Etkilerinin Şematik Gösterimi .....   | 88  |
| <b>Şekil 2.46</b> Sünek Bir Malzeme İçin Tipik Gerilme Gerinim Eğrisi .....   | 89  |
| <b>Şekil 2.47</b> a)Sürekli Yük Altında Sürünme ve Yük Kaldırıldığında Ani Toparlanma, a-b,d-e; Ani Uzama, b-c; Toplam Sürünme, e-f; Birincil Sürünme, g-h; İkincil Sürünme. b)Sürekli Yük Altında Gerilim Gevşemesi..... | 93  |
| <b>Şekil 2.48</b> %60 Relativ Nemde Viskoz Rayonun Birincil ve İkincilSürünmesi ..  | 93  |
| <b>Şekil 2.49</b> Viskoz Rayonun Birincil Sürünmesi .....   | 94  |
| <b>Şekil 2.50</b> Liflerin Sürünme ve Toparlanma Eğrileri a)Yük-Zaman Diyagramı b) ve Viskoz Rayon ve Asetat Lifinin ve Düşük Yükte Naylon Lifinin Davranışı c) Yüksek Yükte Naylonun Davranışı .....                     | 95  |
| <b>Şekil 2.51</b> Geniş Zaman Aralığında Sürünme Eğrileri .....   | 96  |
| <b>Şekil 2.52</b> Sürünme ve Gevşeme Davranışını Temsil Eden Yay ve Sönümleme Elemanları .....  | 96  |
| <b>Şekil 2.53</b> Selülozik Esaslı Lif Yüzeyinde Görülen Yarılmalar:a) Yüksek Fibrilasyona Sahip Lif b)Düşük Fibrilasyona Sahip Lif .....   | 99  |
| <b>Şekil 2.54</b> Selüloz Liflerinin Fibrilasyonu Üzerine NMMO Solüsyonunun Hidrat Sayısının Etkisi a) n=1.0 ve b)n=0.72 .....  | 99  |
| <b>Şekil 2.55</b> Yaş Uygulama Boyunca Piling Oluşumunun Mekanizması1-7; Fuzz Oluşumu, 2; Şişme, 3-8; Fibrilasyon, 4-5-6; Piling Oluşumu .....  | 103 |
| <b>Şekil 2.56</b> Kırılgan Malzeme Çekme Kopması .....  | 105 |
| <b>Şekil 2.57</b> Sünek Malzemelerin Gerilme Gerinim Eğrisi .....   | 107 |
| <b>Şekil 2.58</b> Sünek Kopma Mekanizması .....   | 107 |
| <b>Şekil 2.59</b> Eksensel Kopma Mekanizması .....  | 109 |
| <b>Şekil 2.60</b> Fibrilsel Kopma Mekanizması .....   | 111 |
| <b>Şekil 2.61</b> Tanelenerek Kopma Mekanizması .....   | 112 |
| <b>Şekil 3.1</b> Instron Mukavemet Test Cihazı .....  | 116 |
| <b>Şekil 3.2</b> Su Banyosu .....   | 117 |
| <b>Şekil 3.3</b> Soğutmalı İnkübatör .....  | 117 |
| <b>Şekil 3.4.</b> Sürünme Test Cihazı .....   | 118 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Şekil 3.5</b> Işıklı Mikroskoplar .....   | 118 |
| <b>Şekil 3.6</b> Taramalı Elektron Mikroskopu .....  | 119 |
| <b>Şekil 4.1</b> İşlem Görmemiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100 ve Lyocell LF Liflerine Ait Yük-Uzama Eğrileri .....                    | 125 |
| <b>Şekil 4.2</b> Fibrilleşmiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100 Liflerine Ait Yük- Uzama Grafikleri .....                                 | 127 |
| <b>Şekil 4.3</b> İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Viskon Grafiği .....   | 128 |
| <b>Şekil 4.4</b> İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Modal Grafiği .....  | 128 |
| <b>Şekil 4.5</b> İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Tencel Standart Grafiği .....  | 130 |
| <b>Şekil 4.6</b> İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Tencel A-100 Grafiği .....   | 131 |
| <b>Şekil 4.7</b> İşlem Görmemiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100, ve Lyocell LF Liflerine Ait 24 Saatlik Sürünme Sonucu Grafikleri ..... | 133 |
| <b>Şekil 4.8</b> Fibrilleşmiş Viskon, Modal, Tencel Standart ve Tencel A-100 Liflerine Ait 24 Saatlik Sürünme Sonucu Grafikleri .....                | 136 |
| <b>Şekil 4.9</b> İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Viskon Lifi Sürünme Grafiği .....  | 137 |
| <b>Şekil 4.10</b> İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Modal Lifi Sürünme Grafiği .....  | 138 |
| <b>Şekil 4.11</b> İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Tencel Standart Lifi Sürünme Grafiği .....  | 138 |
| <b>Şekil 4.12</b> İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Tencel A-100 Lifi Sürünme Grafiği .....   | 139 |
| <b>Şekil 4.13</b> İşlem Görmemiş Viskon Yüzeyi SEM Çalışması .....   | 144 |
| <b>Şekil 4.14</b> İşlem Görmemiş Modal Yüzeyi SEM Çalışması .....  | 144 |
| <b>Şekil 4.15</b> İşlem Görmemiş Tencel Standart Yüzeyi SEM Çalışması .....  | 145 |
| <b>Şekil 4.16</b> İşlem Görmemiş Tencel A-100 Yüzeyi SEM Çalışması .....   | 145 |
| <b>Şekil 4.17</b> İşlem Görmemiş Lyocell LF Yüzeyi SEM Çalışması .....   | 146 |
| <b>Şekil 4.18</b> Fibrilleşmiş Viskon Yüzeyi SEM Çalışması .....   | 146 |
| <b>Şekil 4.19</b> Fibrilleşmiş Modal Yüzeyi SEM Çalışması .....  | 147 |
| <b>Şekil 4.20</b> Fibrilleşmiş Tencel Standart Yüzeyi SEM Çalışması .....  | 147 |
| <b>Şekil 4.21</b> Fibrilleşmiş Tencel A-100 Yüzeyi SEM Çalışması .....   | 148 |
| <b>Şekil 4.22</b> İşlem Görmemiş Viskon Lifinin Çekme Sonrası Kopma Analizi ....   | 149 |
| <b>Şekil 4.23</b> İşlem Görmemiş Modal Lifinin Çekme Sonrası Kopma Analizi ....  | 149 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Şekil 4.24</b> İşlem Görmemiş Tencel Standart Lifinin Çekme Sonrası Kopma Analizi .....         | 149 |
| <b>Şekil 4.25</b> İşlem Görmemiş Tencel A-100 Lifinin Çekme Sonrası Kopma Analizi .....            | 150 |
| <b>Şekil 4.26</b> İşlem Görmemiş Lyocell LF Lifinin Çekme Sonrası Kopma Analizi .....              | 150 |
| <b>Şekil 4.27</b> Fibrilleşmiş Viskon Lifinin Çekme Sonrası Kopma Analizi .....                    | 151 |
| <b>Şekil 4.28</b> Fibrilleşmiş Modal Lifinin Çekme Sonrası Kopma Analizi .....                     | 151 |
| <b>Şekil 4.29</b> Fibrilleşmiş Tencel Standart Lifinin Çekme Sonrası Kopma Analizi .....           | 152 |
| <b>Şekil 4.30</b> Fibrilleşmiş Tencel A-100 Lifinin Çekme Sonrası Kopma Analizi ..                 | 152 |
| <b>Şekil 4.31</b> İşlem Görmemiş Viskon Lifinin Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Analizi .....          | 153 |
| <b>Şekil 4.32</b> İşlem Görmemiş Modal Lifinin Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Analizi.....            | 153 |
| <b>Şekil 4.33</b> İşlem Görmemiş Tencel Standart Lifinin Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Analizi ..... | 153 |
| <b>Şekil 4.34</b> İşlem Görmemiş Tencel A-100 Lifinin Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Analizi .....    | 154 |
| <b>Şekil 4.35</b> İşlem Görmemiş Lyocell LF Lifinin Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Analizi .....      | 154 |
| <b>Şekil 4.36</b> Fibrilleşmiş Modal Lifinin Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Analizi .....             | 155 |
| <b>Şekil 4.37</b> Fibrilleşmiş Tencel Standart Lifinin Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Analizi .....   | 155 |
| <b>Şekil 4.38</b> Fibrilleşmiş Tencel A-100 Lifinin Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Analizi .....      | 156 |

**ÇİZELGELER DİZİNİ****Sayfa No**

|   |     |
|---|-----|
| <b>Çizelge 2.1</b> Kristal Kafes Yapıları .....   | 13  |
| <b>Çizelge 2.2</b> HMW Modal Lifinin Fiziksel Özelliklerinin Karşılaştırılması .....  | 45  |
| <b>Çizelge 2.3</b> Standart Lyocell ve Lyocell LF elyafının özellikleri .....   | 79  |
| <b>Çizelge 2.4</b> Lyocell LF Elyafının Yapısal Parametreleri .....   | 80  |
| <b>Çizelge 2.5</b> Rejenere Selülozik Esaslı Liflerin Karşılaştırılması .....   | 84  |
| <b>Çizelge 2.6</b> Rejenere Selülozik Esaslı Liflerin Karşılaştırılması .....   | 85  |
| <b>Çizelge 3.1</b> Deneylerde Kullanılan Liflerin Özellikleri .....   | 114 |
| <b>Çizelge 3.2</b> Sürünme Cihazından Veri Alım Sıklıkları ve Adetleri .....  | 122 |
| <b>Çizelge 3.3</b> Sürünme Cihazına Girilen Veri Değerleri .....  | 122 |
| <b>Çizelge 4.1</b> İşlem Görmemiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100 ve Lyocell LF Liflerine Ait Çekme Deneyi Sonuçları .....                         | 124 |
| <b>Çizelge 4.2</b> Fibrilleşmiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100 Liflerine Ait Çekme Deneyi Sonuçları .....   | 126 |
| <b>Çizelge 4.3</b> İşlem Görmemiş -Fibrilleşmiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100 Liflerine Ait Çekme Yüğü Deney Datalarının % Değişimleri .....     | 127 |
| <b>Çizelge 4.4</b> İşlem Görmemiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100, ve Lyocell LF Liflerine Ait Sürünme Deneyi Sonuçları .....                      | 133 |
| <b>Çizelge 4.5</b> Fibrilleşmiş Viskon, Modal, Tencel Standart ve Tencel A-100 Liflerine Ait Sürünme Deneyi Sonuçları .....                                     | 135 |
| <b>Çizelge 4.6</b> İşlem Görmemiş ve Fibrilleştirilmiş Liflerin Başlangıç ve 24 Saatlik Sürünme Sonrası Kopma Uzaması Değerlerinin Karşılaştırılması .....      | 140 |
| <b>Çizelge 4.7</b> İşlem Görmemiş ve Fibrilleştirilmiş Liflerin Başlangıç ve 24 Saatlik Sürünme Sonrası Kopma Yüğü Değerlerinin Karşılaştırılması .....         | 141 |
| <b>Çizelge 5.1</b> İşlem Görmemiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100, ve Lyocell LF Liflerine Ait Sürünme Deneyi Sonuçlarının karşılaştırılması ..... | 158 |
| <b>Çizelge 5.2</b> İşlem Görmemiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100 Liflerine Ait Sürünme Deneyi Sonuçlarının karşılaştırılması .....                | 159 |



## 1. GİRİŞ

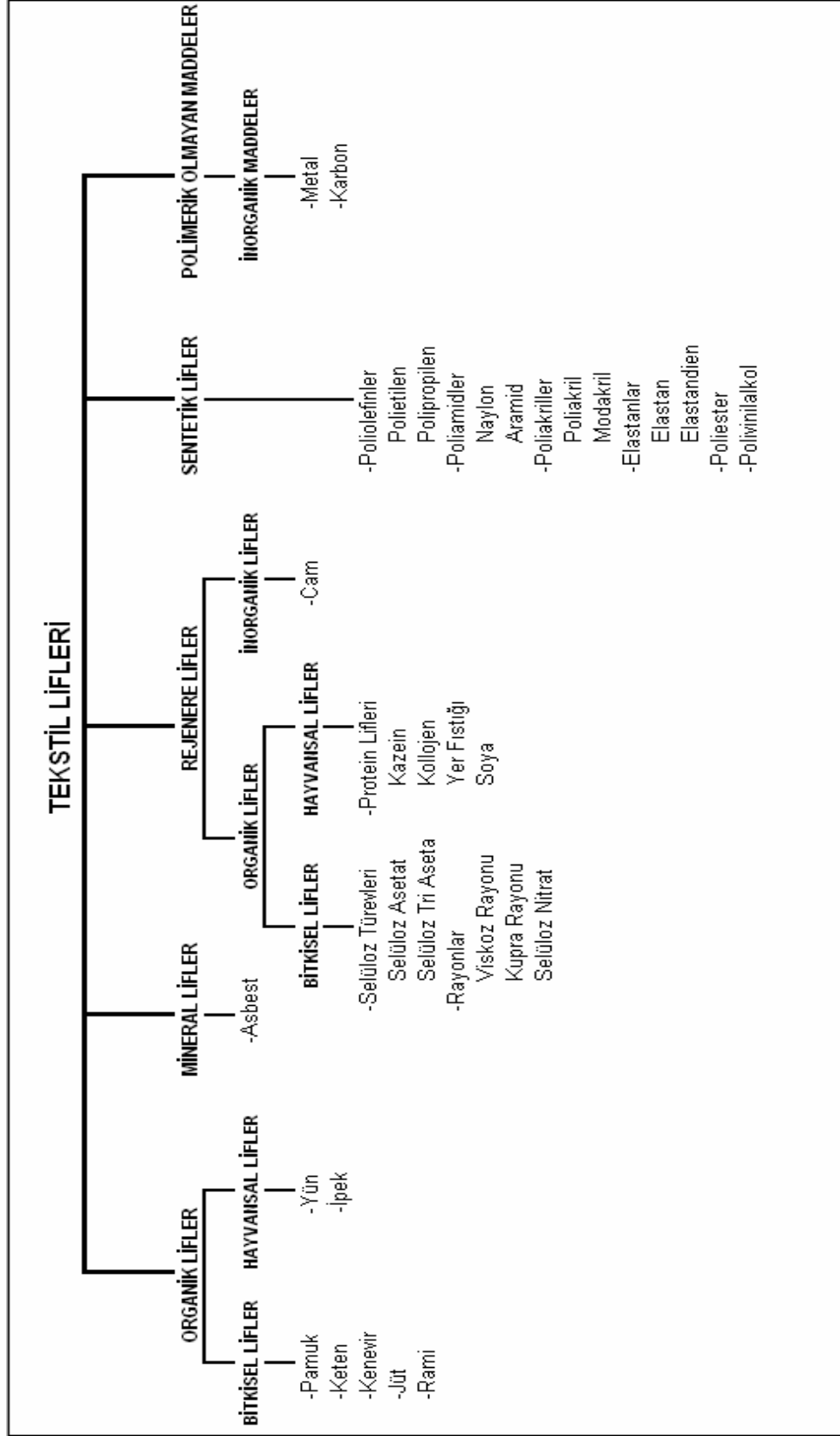
İnsanların refah ve kültür seviyeleri yükseldikçe daha iyi, daha konforlu yaşama isteklerinin artmasına bağlı olarak daha kaliteli ve çeşitli giyinme istekleri de hızla artmakta ve dünyadaki kişi başına tüketilen lif miktarı hızla yükselmektedir. Dünya nüfusundaki artışa bağlı olarak doğal liflerin üretiminde artış sağlanamadığı için ortaya çıkan boşluk insan yapımı liflerle doldurulacaktır.

Doğada lif halinde bulunan pamuk, keten, kenevir, yün, ipek v.b. gibi lifler doğal lifler olarak sınıflandırılırken, doğal mevcut makromoleküllü maddelerden hareket ederek elde edilen insan yapımı lifler rejenere lifler olarak sınıflandırılır. Rejenere liflerden farklı olarak, makromolekülleri de insanlar tarafından elde edilen tam yapay lifler ise sentetik lifler olarak sınıflandırılırlar. Temel tekstil liflerinin sınıflandırılması Şekil 1.1'de gösterilmiştir.

İnsan yapımı liflerin önemi her geçen gün artmakta ve bu grupta sentetik liflerle, rejenere lifler başı çekmektedir. Rejenere lifler, doğada mevcut selüloz ve protein maddelerinin lif şeklinde yeniden yaratılması ile elde edildiğinden, yeniden yaratılmış lifler olarak da adlandırılırlar.

Bitkilerin hücre duvarlarında bulunan şekerin keşfinden binlerce yıl önce selüloz giyim veya yapı materyali için bir enerji kaynağı olarak; pamuk, odun ve diğer bitki liflerinden alınarak kullanılırdı. İnsanlık tarihinin önemli bir parçası olan mısır piramitleri bile selülozik materyaller tarafından oluşturulmuşlardır. Kimyasal bir ham materyal olarak selüloz yaklaşık 150 yıldan beri kullanılmaktadır (Klemm ve ark. 2005).

Şu anki görüşlere göre en yaygın organik polimer selülozdur ve toplam yıllık biokütle üretiminin yaklaşık  $1,5 \cdot 10^{12}$  tonluk kısmını kaplamaktadır. Selüloz prosesleri için odun hamuru neredeyse en önemli ham materyal kaynağıdır. Bu kaynak en fazla karton ve kağıt üretimi için kullanılmaktadır. Yaklaşık olarak %2'lik kısmı (2003 yılında 3.2 milyon tona karşılık gelir.) rejenere selüloz lifleri ve filmlerinin üretimi için kullanılırken bunun yanı sıra selüloz-ester ve selüloz-eterin sentezi için de kullanılmaktadır.



Şekil 1.1 Tekstil Liflerinin Sınıflandırılması

Endüstriyel ölçülerde, laminatlar, optik filmler, inşaat materyallerinde yapııştırıcı madde olarak, eczacılık alanında, yiyecek koruyucu film oluşumunda ve kozmetik alanında olduğu gibi, selüloz türevi ürünlerin elde edilmesinde de selülozdan yararlanılmaktadır (Klemm ve ark. 2005).

Selüloz dünya üzerinde bulunan en bol doğal kaynaklardan biridir. Bu kaynak, kendisinden elde edilen liflerin, plastiklerin, filmlerin araştırılmasına izin vermektedir. Selüloz liflerinin tarihi 1860'lı yılların sonlarına dayanmaktadır. 1860 sonlarında ilk olarak rayon lifleri Courtaulds firması tarafından ticarileştirilmiştir. Fakat rayon prosesi olarak adlandırılan bu proses çekilebilen bir solüsyonun hazırlanması amacıyla selülozun hidroksil gruplarının bloke edilmesi için toksik kimyasalların kullanımını içermesi nedeni ile bazı ekolojik problemlere sebep olmuştur. Selülozu yeniden çözen yeni çözücülerin icat edilmesi için pek çok teşebbüste bulunulmuş ve bazı başarılı sonuçlar rapor edilmiştir (Chae ve ark. 2002).

Nitrik asitle reaksiyon vasıtası ile selüloz nitratin oluşumu ve aynı teknik sentezle selülozun kimyasal modifikasyonu sonucu endüstriyel ölçülerde ilk yeni materyal olan celluloid isimli termoplastik materyal 1870 yılında Hyatt Manufacturing tarafından tanıtılmıştır. Bu da teknik ürünler ve tekstiller için doğal selülozun yerine odun selülozuna dayalı sentetik liflerin kullanımının artması olarak bilinmektedir. Buna ilk örnek olarak, sulu amonyak ve Bakır-2 hidroksitin bir karışımı içinde selüloz solüsyonundan lif çekimi ile rejenere selüloz filamentlerinin üretimi verilebilir. Bunu takiben günümüzde ise lif üretiminde en önemli teknik proses olarak viskoz prosesi bilinmektedir (Klemm ve ark. 2005).

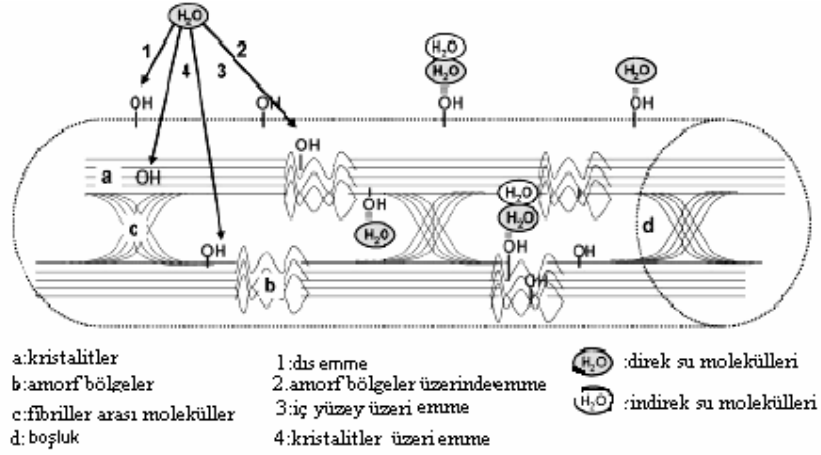
Son zamanlarda ise selülozu doğrudan çözen yeni solvent olarak N-methyl morpholine N-oxide (NMMO) hidrat ortaya çıkmıştır. Bu solvent 1994 yılında Courtaulds firması tarafından Tencel ticari ismi altında yeni bir ticari selüloz lifi olan Lyocell lifinin üretilmesinde önemli bir rol oynamıştır. Bu proses neredeyse tamamen geri dönüşebilme özelliği ve toksik karbon disülfidin yerine toksik olmayan NMMO hidrat kullanımını içerdiği için çevre açısından oldukça avantajlı olup çevreyle dost bir proses olarak nitelendirilmektedir. Courtaulds firmasından başka, lyocell prosesi ile lif üreten firmalar ve ürettikleri liflere

verdikleri isimlere göre birkaç örnek daha vermek gerekirse bu grup içerisinde Lenzing'in Lyocell 'i, Akzo'nun Newcell'i ve Hanil'in Cocel'i dahil edilebilir (Chae ve ark. 2002).

İnsan vücudu için giyim rahatlığını maksimum oranda sağlamak tekstil ürünlerinin önemli bir fonksiyonudur. Giyim materyalleri yüksek nem tutma, nem iletme ve temel olarak da kumaş ile cilt arasında sürekli bir ısı ve nem transferi sağlama özelliğine sahip olmalıdır. Temelde nem taşıyabilen lifler ısı tutucu olarak hareket ederler. Dahası nem lif özelliklerini de değiştirmektedir. Nemin artması higroskopik liflerin şişmesine sebep olur ve selüloz molekülleri arasındaki moleküller içi ve moleküller arasındaki hidrojen bağlarının kopmasından dolayı bu liflerin boyutları değişir. Liflerin suyu içine emme gücü yalnızca yoğunluk, şekil, dayanıklılık ve kristal yapı gibi fiziksel özelliklerini değil aynı zamanda lif-lif sürtünmesi, dayanım, modül ve kopma gerilmesi gibi mekanik özelliklerini de değiştirir. Bu güçlü etki liflerin genel davranışlarını ve tekstil ürünlerinin bitim proseslerini de etkilemektedir (Okubayashi ve ark. 2004).

N-methyl morpholine-N-oxide vasıtasıyla koagülasyon yoluyla çözülmüş olan Lyocell lifi, pamukla karşılaştırıldığında yüksek kristaliniteye, fibrilsel morfolojiye ve farklı karakteristik özelliklere sahip olan rejener selülozik bir lifdir. Lif yapısı içindeki bir değişiklik nedeniyle lyocell lifleri içine su aldığı zaman fibrilasyon meydana gelir. Selülozik lifler gibi suyu seven lif materyallerinde, özellikle nem absorpsiyon mekanizması, bu şişmeden dolayı liflerin yapısının değişiminde bir süreklilik gerektirdiği için oldukça karışıktır. Yüksek miktarda su emilmesi iç sıcaklık değişimlerine neden olmaktadır. Belirli lif materyallerinin su emme mekanizmalarını tanımlamak için 1893'ten beri çeşitli teoriler önerilmiş ve modifiye edilmiştir. Liflerin su alma mekanizmaları yavaş ve hızlı olmak üzere iki farklı kinetik proses şeklinde tanımlanmıştır. Aşağıdaki Şekil 1.2'de direkt/indirekt su emme ve dış/iç lif yüzeyi amorf bölgelerin farklı tipleri ile ilgili olarak yavaş ve hızlı su emme haritası vermiştir. Su molekülleri kristalitler ve boşlukların iç yüzeyleri, amorf bölgeler, dış yüzeyin hidroksil grupları üzerine doğrudan alınır. İlave olarak su molekülleri doğrudan life bağlanan su moleküllerinde bağlanabilir. Amorf bölgeler ve dış yüzey üzerine su

moleküllerinin direk emilmesi hızlı olurken, kristalin ve iç yüzey üzerine su moleküllerinin indirek emilmesi diğerine nazaran yavaş olmaktadır (Okubayashi ve ark. 2004).



**Şekil 1.2** Direkt/İndirekt Sorpsiyon ve Dış/İç Lif Yüzeyi Amorf Bölgelerin Farklı Tipleri ile Bağlı Olarak Yavaş ve Hızlı Emme Haritası (Okubayashi ve ark. 2004).

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1 Selüloz Lifinin Tanımı, Elde Edilmesi ve Türevleri

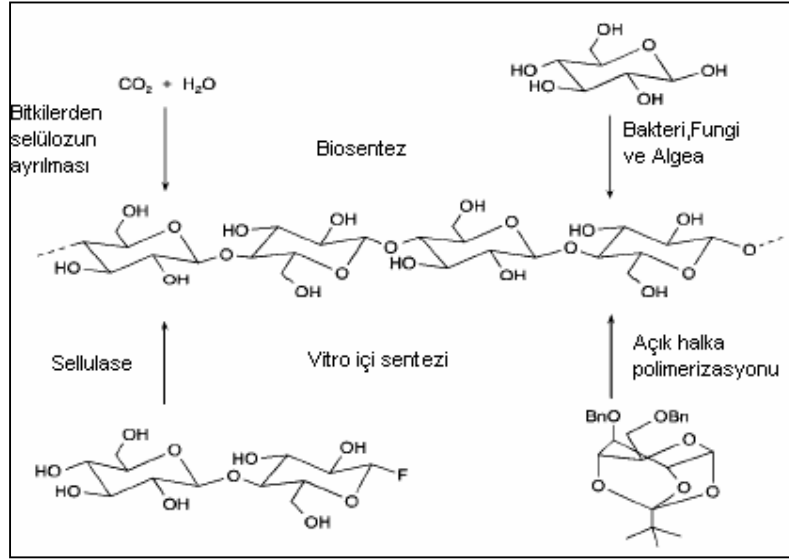
1838 yılında bir Fransız kimyacı olan Anselme Payen, ether, alkol ve su ile çıkarma sonrası, asit ve amonyak ile çeşitli bitkilere yapılan uygulamalar sonucunda geriye kalan kalıntının lifli, dayanıklı, suda erimeyen bir katı olduğunu tanımlamıştır. Anselme Payen nişastalı (kolalı) izomerik gözlemler ve elementer analizler yardımıyla bu yapının moleküler formülasyonunun  $C_6H_{10}O_5$  olduğunu belirtmiştir. Payenin çalışmaları üzerine Fransız akademisinin 1839 yılındaki bir bildirisinde ilk olarak bu bitki ögesi için "selülöz" terimi kullanılmıştır (Klemm ve ark. 2005).

#### 2.1.1 Selülozun Elde Edildiği Kaynaklar

Selüloz dünyada doğal olarak bulunan en bol materyallerden biridir. Bu bolluk, selülozun kullanıldığı çeşitli alanlarda, yapısının ve mekanik özelliklerinin incelenmesine rahatlıkla izin vermektedir (Eichhorn 2004). Genel olarak selüloz; bitki dokularının tüm odunsu kısımlarında, kısmi olarak sap ve gövdelerinde, bitkilerin koruyucu hücre duvarları içinde ayrıca kısmi olarak da bakteri, alga ve funguslarda bulunmaktadır (Klemm ve ark. 2005- O'Sullivan 1997 ). Odundaki selüloz güçlendirilmiş bir lif kompoziti parçası formundadır. Bu kompozit yapıdaki selüloz molekül zincirleri yapıştırıcı ve örtücü olarak ifade edilen, hidrophobik lignin tarafından bir arada tutulan ve korunan fibriller içinde düzenlenmiştir(Anonim 2).

Şekil 2.1'de günümüzde selülozun elde edildiği dört farklı yol gösterilmiştir. En baskın yol olarak tanımlanan ise, bitkilerden selülozun elde edilmesidir. Pamuktan nerdeyse saf halde selüloz elde edilirken, bunun aksine odun selülozu; lignin ve diğer polisakkaritler ile bir doğal kompozit materyal formundadır. Bu nedenle odun selülozu büyük ölçüde kimyasal hamurlaşma, ayırma ve arındırma prosesi ile izole edilmektedir. Bitliklerden ayrı olarak bakteri, fungi ve algalar da selüloz üretir. Onların spesifik supromoleküler

yapılarından dolayı bu selüloz formları sıklıkla selülozun kristalinitesi, reaktivitesi gibi yapısı üzerine yapılan araştırmalar için bir model maddesi olarak kullanımının yanı sıra biomateryaller ve yeni materyallerin gelişimi için de kullanılırlar. Son yıllarda yapılan önemli gelişmelere ilave olarak vitro olarak selülozun sentezi vurgulanabilir (Klemm ve ark. 2005).



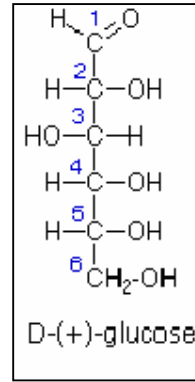
**Şekil 2.1** Selülozu Elde Etme Yolları (Klemm ve ark. 2005).

Tüm bitkiler içinde iskelet komponenti olarak selüloz hücrenel bir hiyerarşik yapı içinde organize edilmiştir. Kombinasyona eşlik eden maddeler hemiselüloz, lignin ve pektin'dir. Bu yapı; yün, pamuk, keten gibi doğal kompozit materyallerin olağanüstü özellikleri üzerine yol göstericidir.

Selülozun kimyasal yapısı ilk olarak Haworth tarafından tanıtılmıştır. Meyer ve Mark tarafından X-ışınları diffraksiyon ve kimyasal kanıtlarla bu tanıtım doğrulanmıştır (Cuculo ve ark. 2000).

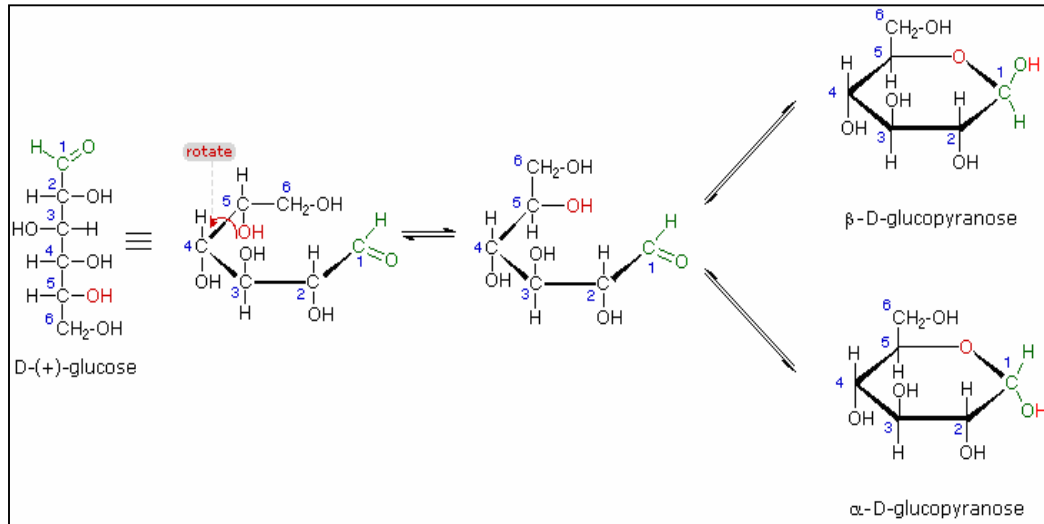
Hermann Staudinger'in çalışmaları öncülüğünde selülozun polimerik yapısı bir miktar açıklanabilmiştir. Hermann Staudinger selülozun asetilasyonu ve diasetilasyonundan onun yapısının sadece D-glikoz birimlerinin tamamından ibaret olmadığını farketmiştir. Dahası glikoz birimlerinden oluşan uzun molekül zincirlerinin birbirlerine kovalent bağlarla bağlandığını bulmuştur. Genel olarak selüloz bir monosakkarit olan D(+) glikozun, halkalı  $\beta$  glikoz formunun çok

sayıda birbiri ile birleşmesinden meydana gelmiş bir polisakkarittir ( Klemm ve ark. 2005).



**Şekil 2.2** D(+) Glikoz Yapısı (Hockenberger 2004)

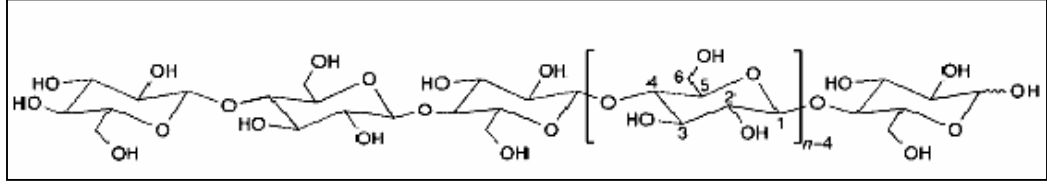
Farklı koşullarda kristalleşmiş glikozun, polarize ışığı saptırma açısı ölçüldüğünde 2 farklı şekilde düzenlenmiş olduğu gözlenmiş olup birbiri ile optik izomer olan bu yapıya  $\alpha$  ve  $\beta$  glikoz denilmektedir. Selüloz  $\beta$  bağları ile karakterize edilir ve bu  $\beta$  bağları sindiotaktik polimer verir. Nişastayı gösteren  $\alpha$  bağları ise isotaktik polimer verir. Selüloz uzun bir zincir konfigürasyonuna sahip iken nişasta içeriği olan amilaz sarmal bir yapı verir (Anonim2). Bu yapıların şematik gösterimi aşağıdaki Şekil 2.3'de verilmiştir.



**Şekil 2.3**  $\alpha$  ve  $\beta$  Glikoz Yapıları(Hockenberger 2004).

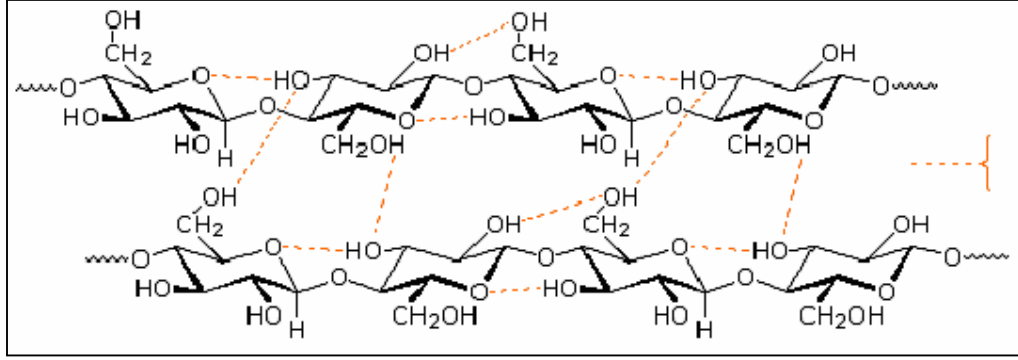


Şekil 2.3'deki  $\beta$ -D glikopiranoz moleküllerinin tekrarından oluşan bir karbonhidrat olimer olarak, selülozun moleküler yapısı gösterilmektedir (Klemm ve ark.2005). Burada dalsız bir homopolisakkarit olan selüloz, (1  $\rightarrow$ 4) glikozit bağlar tarafından bağlanmış  $\beta$ -D glikopiranoz birimlerinin karışımıdır. Bu piranoz halkalar, merkezi pozisyondaki hidroksil grupları ile  ${}^4C_1$  zincir konformasyonunda bulunur.



**Şekil 2.4** Selülozun Molekül Yapısı(Klemm Dieter ve ark. 2005).

Bu Şekil 2.4'deki (1  $\rightarrow$ 4) glikoz selülozun içindeki *OH* grupları ve  $C_2$ ,  $C_3$  ve  $C_6$ 'nın yerleşimi de gösterilmiştir.  $CH_2OH$  yan grubu da  $O_5 - C_5$  ve  $C_4 - C_5$  bağları ile göreceli bir durumda bir geçiş ölçüsü içinde düzenlenmiştir. Yapıdaki her 3 hidroksil grubuna anhidroglikoz (AGU) birimi denir (O'Sullivan 1997). Selüloz yapısında bulunan, bir anhidroglikoz ünitesinde 3 hidroksil grubunun bulunması sonucunda, bu molekülün suda çözünmesi kolaylaşır. Ancak selülozun suda çözünmesini engelleyen faktörler olarak molekül zincirlerinin birbirlerine paralel olarak sıralanması ve ayrıca makromoleküller arasında da *OH* gruplarının yardımı ile hidrojen köprülerinin kurulmuş olması ifade edilmektedir. Böylece bloke edilmiş olan hidroksil gruplarının, hidrofil etkileşimleri ortadan kaldırılmış olmaktadır. Selüloz polimeri, dallanmış uzun zincirler oluşturur. Bu zincirler üzerinde bulunan pirimer ve sekonder alkol grupları karşılıklı etkileşerek *H*- köprüleri meydana getirirler (Hockenberger 2004). Aşağıdaki Şekil 2.5'de moleküller arası hidrojen bağlarının şematik gösterimi verilmiştir.



**Şekil 2.5** Selüloz Molekülleri Arasındaki Hidrojen Bağları (Hockenberger 2004)

Selüloz molekülleri birbirlerine paralel şekilde düzenlemiş ise yukarıda görüldüğü gibi H köprüleri oluşturarak birbirlerine sağlam bir şekilde bağlanırlar. Bu bağlanmalar sonucunda kristalin bölgeler oluşur. Doğal selülozda kristalin bölgelerin oranı %70 ve rejenere selüloz da ise bu oran %35-40 arasında değişmektedir.

Asetal oksijen köprülerinin tercih edilen bağ açılarını sağlamak için her ikinci AGU halkası bir düzlem içinde  $180^\circ$  döndürülür. Bu şekildeki 2 komşu birimsel yapıya “disakkharit cellobias” adı verilmiştir. Selüloz zinciri bir ucunda D-glikoz biriminin  $C_4-OH$  ve diğer ucunda da  $C_1-OH$  aldehit grubunu içermekte olup dengeli bir haldedir.

### 2.1.2 Selülozun Polimerizasyon Derecesi

Teknik selülozlar, arındırma ve izolasyon işleminin bir sonucu olarak beyazlatılmış odun hamuruna ilave olarak karbonil ve karboksil gruplarını da içermektedir.

Selülozun açık zincir uzunluğu içindeki AGU'nun sayısı selülozun polimerizasyon derecesini ifade etmektedir. Polimerizasyon derecesi ham materyale yapılan uygulamalara, selüloz lifinin kökenine, elde edilmiş şekline bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Odun hamurunda polimerizasyon derecesi 300-1700 arasında iken diğer bitki liflerinde polimerizasyon derecesi 800 -10000 arasında olup bu değerler, yapılan uygulamalara bağlı olarak

değişiklik göstermektedir. Rejenere selüloz liflerinde ise polimerizasyon derecesi 250 - 500 arasında değişir (Klemm ve ark. 2005).

### 2.1.3 Selülozun Genel İç Yapısı

Selüloz yarı rijit bir zincir polimeri olup, selülozu meydana getiren uzun zincirli yapı, diğer molekül zincirlerine nazaran daha rijit, daha güçlü moleküller arası güçlere ve çok iyi simetrik konfigürasyona sahip bir zincirdir ve kristal kabuk kafes yapısındadır. Moleküler yapıya sahip olan selülozun karakteristik özellikleri arasında, hidrofilik yapısı, kurdele yapısı, bozunabilme özelliği ve yüksek reaktivite veren *OH* grupları sayesinde geniş kimyasal çeşitlilik verebilmesi sayılabilir.

Selülozun çok büyük uygulamaları ve biyolojik fonksiyonları onun farklı lif morfolojisi üzerine dayanmaktadır. Bu morfolojik hiyerarşi elementer fibriller, mikrofibriller ve mikrofibriler bantlar ile tanımlanabilir. Bu yapısal birimlerin boyutları;

Elementer fibriller için 1,5-3,5 nm oranında

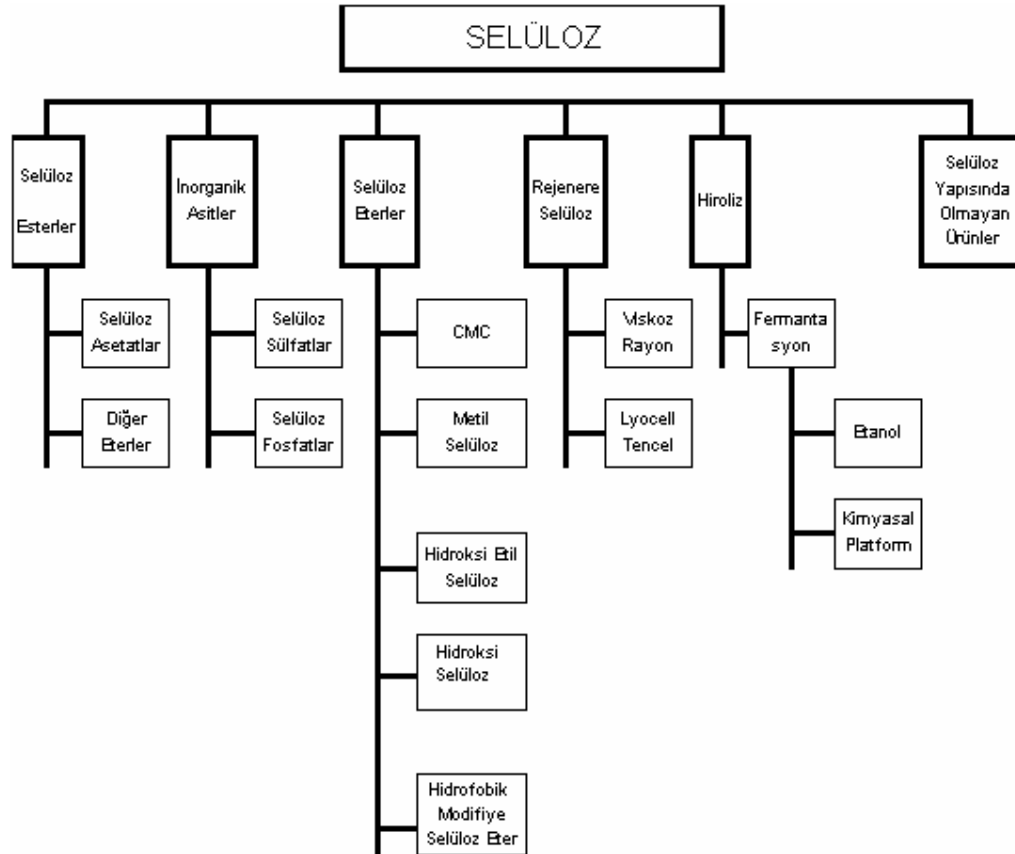
Mikrofibriller için 10 -30 nm oranında ve

Mikrofibriler bantlar için 100nm'nin üzerindedir.

Gözenek yapısı selülozun fibril morfolojisini tamamlayan önemli bir yapıdır. Bu yapı, enzimatik degradasyon ve kimyasal reaksiyonlarda faydalanmak için oldukça önemlidir (Eichhor 2001). Tüm doğal selüloz liflerinde, moleküller yönlendirilmiş olarak birbirine paralel halde bulunsalar da lif, kendi etrafında spiral yapıdadır. Bu spiral yapı lifin mukavemet, uzama, oryantasyon, elastikiyet, v.b. gibi özelliklerini önemli derecede etkiler. Spiral açısı ne kadar küçük ise bu değerler o kadar iyi olurken açı arttıkça bu değerler olumsuzlaşır. Yan yana uzanan selüloz zincirleri birbirlerine yaklaşp yoğunlaştıkları bölgede kristalize olmuş gibi görünürler ve bu bölgenin yapısı sanki münferit paketler varmış gibi bir görünüm kazanır. Selülozdaki elementer fibriller band şeklinde olup eni boyuna nazaran daha küçük bir yapıdadır. Buna göre elementer fibrillerinin eni  $15-70 \text{ \AA}^0$  arasında değişirken 30 selüloz zincirinin bir araya gelerek oluşturdukları mikrofibrillerin eni ise  $100-400 \text{ \AA}^0$  arasında değişmektedir.

Bunları elektron mikroskopuyla özel yöntem uygulayarak görmek mümkündür. Mikro fibrillerin bir araya gelmesi sonucunda ise  $100-3000 \text{ \AA}$  genişliğindeki mikro fibriler bantlar oluşmaktadır ki; bunlar iyi bir ışık mikroskopunda görülebilir. Lif yapı taşlarının; elementer fibril, mikro fibril, mikro fibriler bantların, lif içerisinde yerleşimleri de oldukça düzgündür. Bu şekildeki oryantasyon doğal selüloz liflerinden rami ve kenevir de en belirgin halde görünürken, rejenere selüloz liflerinde ise lif elementerlerinin oryantasyon derecesi, lif eldeleri sırasındaki çekme (germe) derecesine bağlı olarak büyük farklılıklar gösterir (Hockenberger 2004).

Selüloza dayalı polimerler sınıfında doğal selüloz, rejenere selüloz ve selülozun kimyasal kökenli türevleri yer almaktadır. Selülozun modifikasyonu sonucu elde edilenler arasında doğal ve rejenere selülozlar endüstride en yaygın kullanım alanı olanlardır (Eichhorn 2001).



**Şekil 2.6** Selülozdan Türetilen Ürünler (Boluk, Y. 2005)

Nishikawa ve Ona X-ışınları diffraksiyon diyagramlarını kullanarak ilk olarak yapıdaki kristalin ve amorf bölgeleri gözlemlemiştir. Herzag ve Jancke doğada yaygın olarak bulunan ve farklı kaynaklardan alınan doğal selülozun aynı X-ışınları diffraksiyon örnekleri verdiğini gözlemlemiştir. Bu doğal selüloz yapısı X-ışınları diffraksiyon çalışması sonucunda "Selüloz-I" olarak tanımlanmıştır. Meyer ve Misch tarafından önerilen selüloz kafes yapısı daha sonra Gardner ve Blackwell tarafından modifiye edilmiştir. Günümüzde bu modifiye edilmiş kristal kafes yapısı kabul edilmiştir.

Bir kristal yapı, 3 doğrultuda atomların periyodik tekrarı şeklinde tanımlanabilir. Kristal sistemlerde kafes sistemlerden bahsedilebilir. Aşağıdaki Çizelge 2.1'de en çok görülen kafes yapı tipleri gösterilmektedir.

**Çizelge 2.1** Kristal Kafes Yapıları

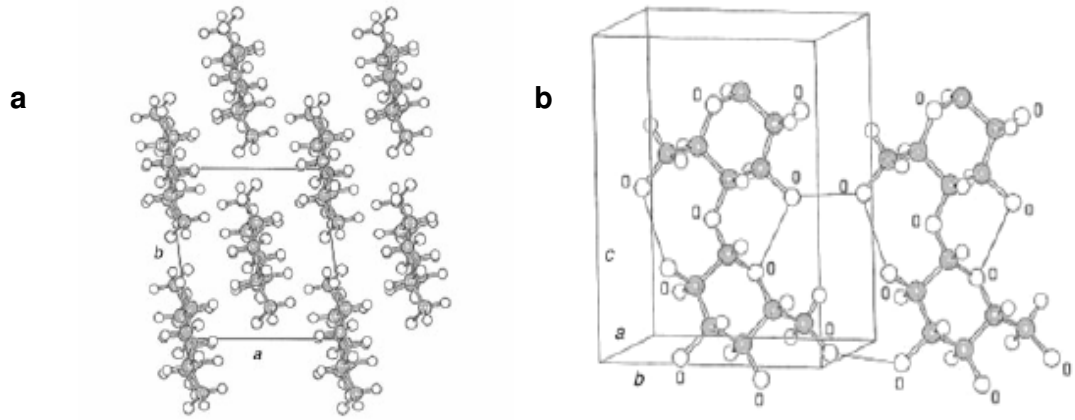
| Sistem                  | Kafes Parametreleri                                       |
|-------------------------|---|
| Triclinic               | $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$ |
| Monoclinic              | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90, \beta \neq 90$   |
| Orthorhombic            | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$          |
| Tetragonal              | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$             |
| Hexagonal               | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$        |
| Rhombohedral (Trigonal) | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90$             |
| Cubic                   | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$                |

**Kaynak:**Hockenberger 2004 Yüksek Lisans ders notları

Doğal selüloz (pamuk, rami, odun selülozu, v.b.) Selüloz-I kristal kafes yapısında bulunmaktadır. Selüloz-I' in yapısının, paralel selüloz zincirinden oluşan kapalı kafes formunda olduğu belirtilmiştir (Cuculo ve ark. 2000.).

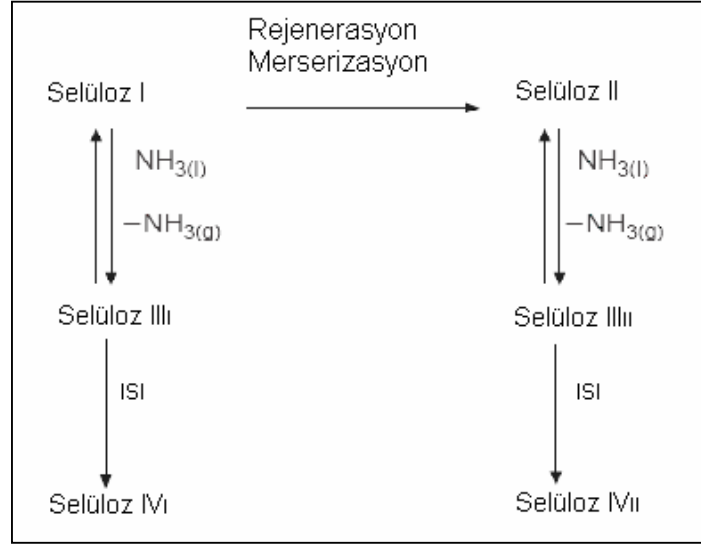
X-ışınları diffraksiyon çalışmaları sonucunda monoklinik birim hücre ile tanımlanan Selüloz-I'in kristal yapısında birim hücre iki katlı vida formunda burkulmuş eksenli birbirine paralel iki selüloz zincirinden oluşur. 1980'lerde C-CP/MAS NMR spectroscopy kullanılarak yapılan incelemede selüloz modifikasyonlarında birbirleri boyunca uzanmış  $I_{\alpha}$  ve  $I_{\beta}$  olmak üzere iki farklı

kristalin yapı ortaya çıkmıştır.  $I_\alpha/I_\beta$  oranı selüloz esasına bağlı olarak değişir. Elektron microbeam ışın diffraksiyon ve x-ışınları ile neutron diffraksiyon kombinasyonu ile son zamanlarda yapılan incelemeler, selülozun triclinik ( $I_\alpha$ ) ve monoklinik ( $I_\beta$ ) gibi iki farklı kristal yapının karışımına sahip olduğunu göstermiştir (Klemm ve ark. 2005). Şekil 2.7-a'da  $I_\beta$  kristal yapısının şematik gösterimi ve Şekil 2.7-b'de de bir birim hücrenin merkez zincirlerinin yandan görünüşü verilmiştir.



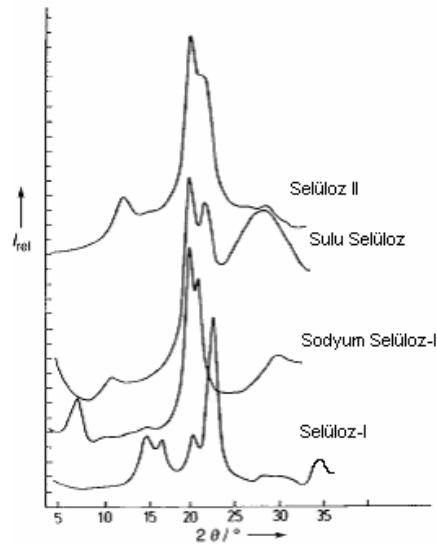
**Şekil 2.7** Selüloz  $I_\beta$  Kristal Yapısının Şematik Gösterimi: a) a-b Yüzeyi Boyunca Birim Hücrenin Yansıması b) (100) Kafes Yapısındaki Selülozun Şematize Edilişi (Klemm ve ark. 2005).

Isı ve kimyasal uygulamalar vasıtasıyla selüloz farklı kristal yapılarına (polymorphs) dönüştürülebilir. Selülozun bu kristal yapı türevleri Selüloz-I, Selüloz-II, Selüloz-III<sub>I</sub>; Selüloz-III<sub>II</sub> ve Selüloz-IV<sub>I</sub>; Selüloz-IV<sub>II</sub> olarak tanımlanmakta olup, Şekil 2.8'de gösterildiği gibi kendi iç dönüşümlerine sahiptirler (Cuculo ve ark.2000.- O'Sullivan 1997 ).



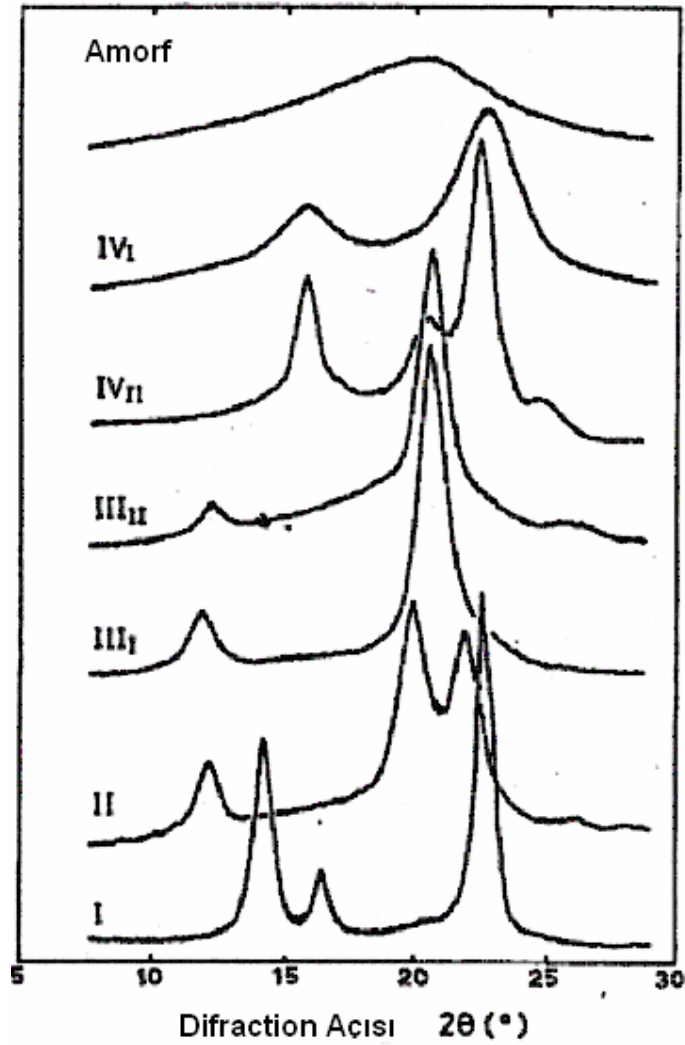
**Şekil 2.8** Selülozun Kristal Yapı Dönüşümleri (O'Sullivan 1997)

Selüloz-I'in sodyum hidroksit gibi alkali solüsyon ile muamelesi sonucu modifikasyonu sağlanabilir. Uygulama sonrası alkali kaldırıldığı zaman yeni yapının X-ışınları diffraksiyon örnekleri Selüloz-I'inkinden farklılık göstermektedir. Bu modifiye edilmiş olan selüloz, Selüloz-II olarak tanımlanmaktadır.



**Şekil 2.9** Alkalizasyon ve Rejenerasyon Boyunca Selüloz Modifikasyonunun X-ışınları Geniş Açılı Taraması (Klemm ve ark. 2005).

Hess ve Gundermann ise, Selüloz-I'e akışkan amonyak uygulaması ve su ile yıkama işlemi yaptıktan sonra yaptıkları x- ışınları diffraksiyon sonucunda elde edilen örneklerin Selüloz-I'inkinden farklı olduğunu görmüşlerdir. Sonuçta bu amonyak uygulaması yapılmış selüloza Selüloz-III adı verilmiştir. Meyer ve Badenhuisen adlı araştırmacılar Selüloz-II'nin formamid, su veya gliserol içinde 140°C-300°C arasındaki sıcaklıklarda ısıtılması sonucunda da yapının Selüloz-IV'e dönüştüğünü bulmuşlardır (Cuculo ve ark.2000.).

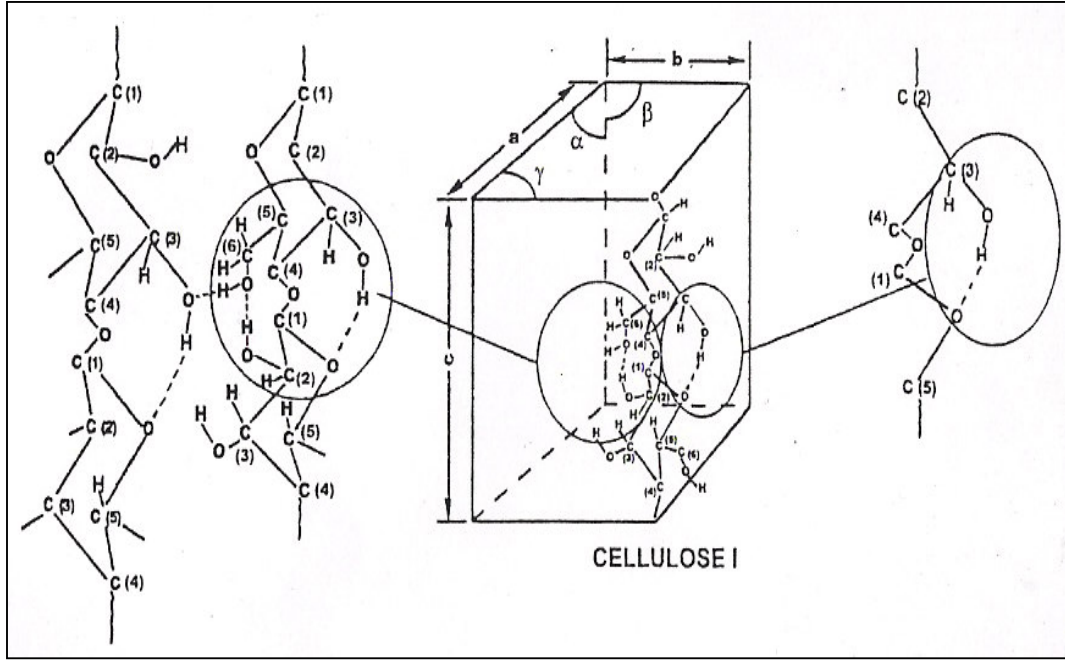


**Şekil 2.10** Selüloz Türevlerinin X- ışınları Diffraksiyon Örnekleri (Cuculo ve ark.2000.)

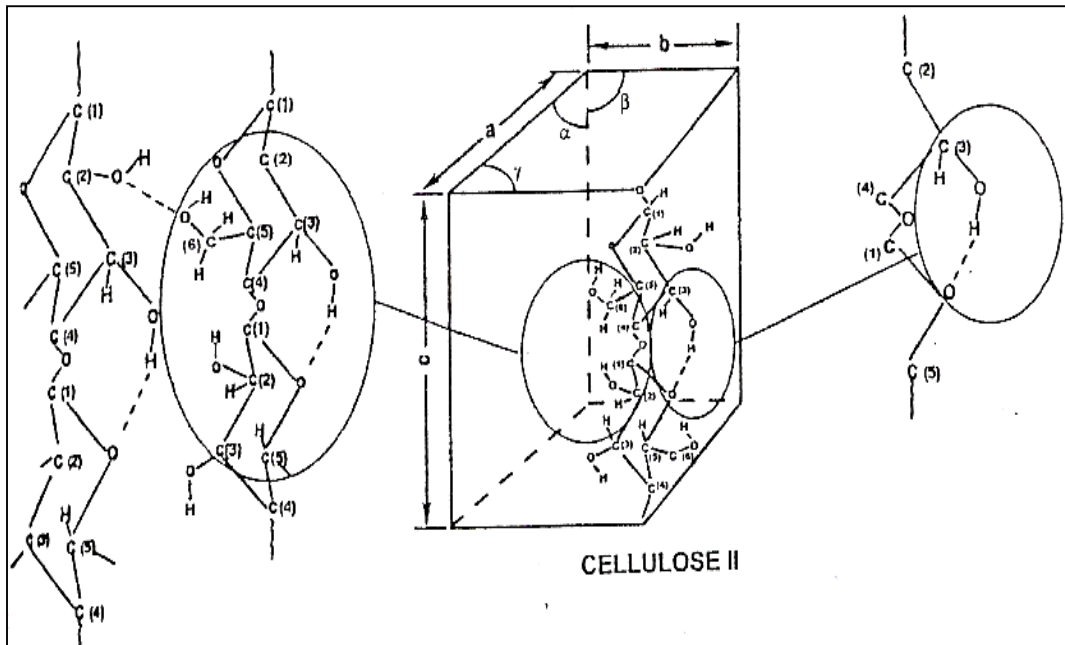


Selüloz-II olarak adlandırılan kristalin yapısına sahip olan rejenere selüloz bir polar çözücü içinde doğal selülozun eritilmesi ve bunu takiben yeni bir kristal yapısının elde edilmesi ile üretilir. Selüloz-I lifleri önemli ölçüde gücü azaltıcı safsızlıkların pek çoğunu yapısında içerirken, rejenerasyon prosesi ile çok iyi oryante olmuş lifler üretilebilir (Eichhorn 2001).

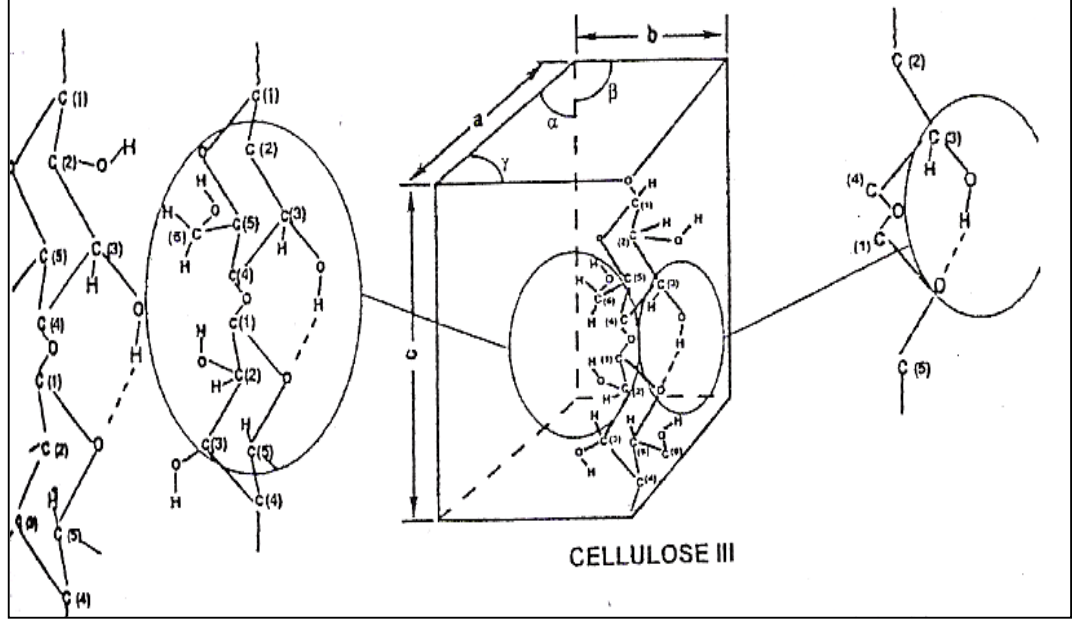
Selüloz-II kristal yapısı rejenere ve merserize edilmiş selülozun kristal yapısıdır. Rejenere selüloz; selüloz eriyiği kaynağından koagülasyon yoluyla oluşturulmuş olup, Selüloz-II yapısında ve muhtemelen hem paralel hem de anti-paralel molekül zinciri içermektedir diye bilinmektedir. Merserizasyon prosesi ise, şişmeyi gerektirmektedir, fakat selüloz-I kristalleri çözülmemekte ve paralel zincir konfigürasyonunda anti-paralel zincir yapısına dönüşüme izin vermemektedir. Bundan dolayı da selüloz zincirleri paralel konfigürasyonda kalır ve kristal yapıdaki değişim selülozun tekrar ünitesinde bulunan  $C_6$  etrafındaki rotasyon ile sağlanır. Selüloz-III yapısının kafes yapısındaki değişimde yine paralel selüloz zincirleri ile  $C_6$  etrafındaki rotasyon ile olmaktadır. Selüloz-I en sıkışık paket kristal yapısına ve en yüksek sayıda moleküller arası hidrojen bağlarına sahiptir. Bunun ardından Selüloz-II daha açık bir paket yapısına ve daha düşük sayıda  $H$  bağ sayısına sahip olurken bunu da Selüloz-III takip etmektedir. Isı veya kimyasallar vasıtasıyla Selüloz-II ve Selüloz-I grubu içinde iç dönüşüm ve Selüloz-III veya Selüloz-II'den Selüloz-I'e dönüşümü de mümkündür. Hayashi ise, Selüloz-I'den Selüloz-III<sub>I</sub> ve IV<sub>I</sub> ayrıca Selüloz-II'den de Selüloz-III<sub>II</sub> ve IV<sub>II</sub>'ye dönüşüm olduğunu ve bu ürünlerden geriye dönüşüm yapıldığını gözlemlemiştir (Cuculo ve ark.2000.).



**Şekil 2.11** Selüloz-I'in Moleküller Arası Hidrojen Bağları ve Kafes Yapısı(Cuculo ve ark.2000.).



**Şekil 2.12** Selüloz -II'nin Moleküller Arası Hidrojen Bağları ve Kafes Yapısı (Cuculo ve ark.2000.).



**Şekil 2.13** Selüloz -III'ün Moleküller Arası Hidrojen Bağları ve Kafes Yapısı (Cuculo ve ark.2000.).

Birim hücrelerden yararlanılarak hesaplanmış olan Selüloz-II' nin yoğunluğu  $1,62\text{gr/cm}^3$ 'tür. Genellikle materyal %50' den daha az bir kristalin yapıya sahiptir. Selüloz-I' de molekül zincirleri nerdeyse tam olarak uzanmış bir şekildedir. Molekül zincirleri levhaya benzer bir yapıda a eksenı boyunca moleküller arası hidrojen bağları sayesinde birbirine bağlanırlarken bu levhalar ise b eksenı boyunca Van'der Waals kuvvetleri ile bir arada tutulurlar. Selüloz-II'de ise, hidrojen bağlarının birbirlerine tutunmaları daha uzundur. Levhaların paketlenme stilleri iki farklı formda olur. Selüloz-I'de tüm molekül zincirleri açısız zincir boyunca paralel paketlenirken, Selüloz-II'de ise yakın levhalar içindeki zincirlerin paketlenmesi anti paralel modda olmaktadır. Sakurada ve Matsua x-ışınları diffraksiyon metodu ile Selüloz-I ve Selüloz-II'nin kristalinite modülünü belirlemek için yaptıkları deneyler sonucunda sırası ile Selüloz-I için kristalinite modülünün 130 GPa ve 120 GPa olduğunu ve Selüloz-II için ise kristalinite modülünün 90 GPa ve 106 GPa olduğunu ispatlamışlardır. Blackwell yapısına dayanarak Kroon Batenburg (ve ark.) hem Selüloz-I hem de Selüloz-II'nin elastik sabitini, moleküller içi ve moleküller arasındaki hidrojen bağlarını dikkate

olarak hesaplamıştır. Onların yapmış olduğu hesaplama göre zincir eksenleri boyunca Young modülü Selüloz-I için  $136 \pm 6$  GPa ve Selüloz-II için  $89 \pm 4$  GPa olarak bulunmuştur. Northolt ise, yüksek performanslı aramid liflerinininkine benzer bir yapıya sahip iyi oryante olmuş Selüloz-II liflerinin yapılarını ve deformasyon mekanizmalarını incelemiştir (Eichhorn 2001).

Selülozun kristal yapısının çalışmaları ile ilgili temel teknik X- ışınları diffraksiyon çalışmaları olup son zamanlarda Neutron diffraksiyon, Raman, Infrared ve NMR spectroscopier yardımıyla da kristalinite tayini yapılmaktadır (Eichhorn 2004).

## 2.2 Selüloz Esaslı Rejenere Lifler

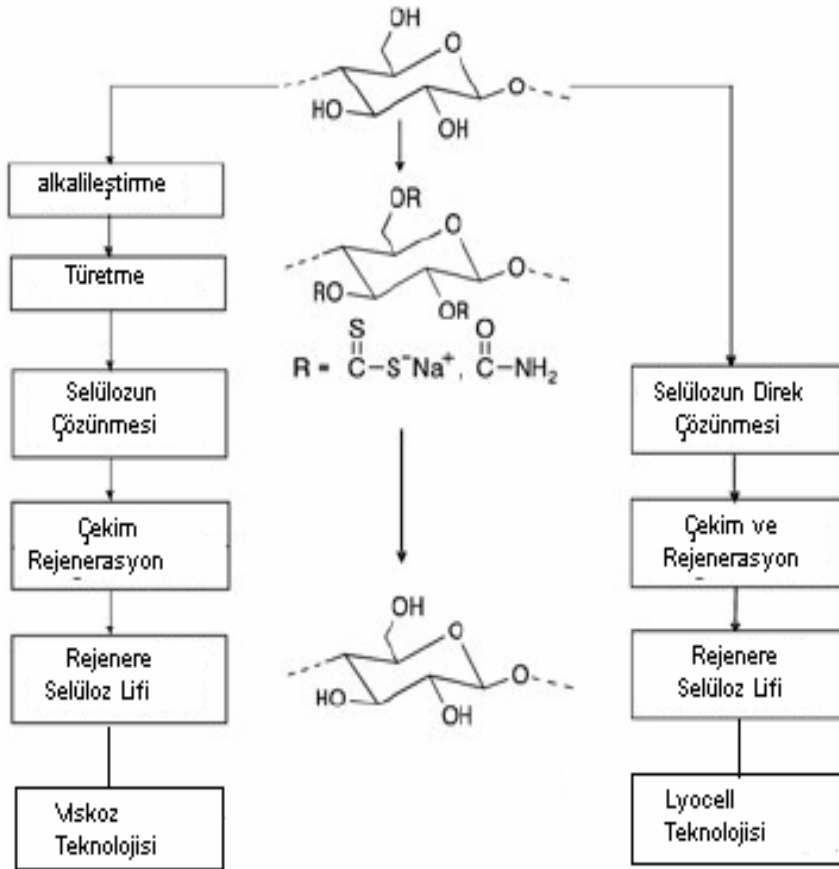
Selülozik esaslı lifler rayon lifleri ile üretime başlayan ilk insan yapımı lifler arasındadır. Selülozik lif üretimi için prosesler, selülozun polimer zincirlerinin bozundurulmasıyla başlatılmıştır. Rayon prosesinde selüloz ilk kez çözülebilir forma dönüştürülmüş olup, bir farklı kristalin form içerisinde orijinal selüloz moleküler yapısı rejenere edilmiştir.

Karakteristik polimer zincirindeki halka yapısıyla ve moleküller arası hidrojen bağlarının sonucu olarak, selüloz moleküllerinin yarı-rijit doğası selülozu sıvı kristalin oluşum için aday yapmıştır. Bazı araştırmacılar, selülozun yarı sıvı kristalin özelliği ve selüloz moleküllerinin yarı-rijit doğasının avantajından yararlanarak, selüloz çözeltisinden yüksek modüllü lifler oluşturulabileceğini tahmin etmişler ve gerekli çalışmalarla hem yüksek modüllü hem de yüksek dayanımlı lifler üretebilmişlerdir (Cuculo ve ark. 2000).

Rayon lifleri üretimi sırasında karşılaşılan çevresel problemler, araştırmacıları çevreyle dost yeni insan yapımı liflerin üretimi ile ilgili çalışmalara yönlendirmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, organik bir çözelti içinde selülozun doğrudan çözülebildiği, çözeltiden çekim prosesi ile selülozu bozundurmaksızın üretilen, çevreyle dost bir üretim prosesine sahip yeni rejenere selülozik lif olan Lyocell lifleri ve türevleri bulunmuştur. Şekil 2.14'de rejenere selüloz liflerinden konvansiyonel yöntemle göre üretilen viskoz lifi

üretimi ve yeni yöntem olan direk çözme prensibine dayanan lyocell lifi üretimi şematik olarak verilmiştir.

Doğada en bol bulunan bir materyal olan selülozun rejenerasyonu ile elde edilen ve "Rejenere Selülozik" başlığı altında toplanan selüloz esaslı lifler, selülozik liflerin üretimlerinin kolaylığı, düşük yoğunluğa sahip olmaları, içeriklerinde düşük metal iyonları bulunması gibi özel karakteristikleri ile karbon lifleri için en önemli öncülerden biri olduğu söylenebilir (Peng ve ark. 2003).



**Şekil 2.14** Rejenere Selüloz Tekniğinin Proses Prensibi (Klemm ve ark. 2005)

Selülozdan elde edilen liflerle ilgili yapılmış olan bu genel açıklamadan sonra bu çalışmada kullanılmış olan rejenere selülozik esaslı lifler sınıfından, Viskoz rayon lifleri, Modal lifleri, Lyocell lifleri ve türevlerinin üretim prosesleri ve genel özellikleri ile ilgili gerekli açıklamalar sırasıyla yapılacaktır.

### 2.2.1 Viskon Lifi

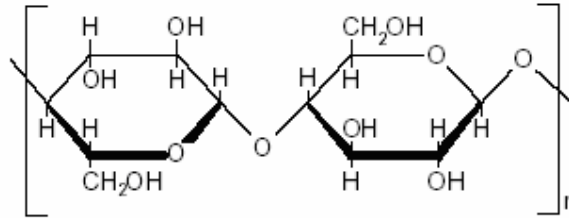
İlk olarak İngiltere’de bulunan C.F. Cross, E.J. Bevan ve C. Beadle 1892 yılında rayonun büyük ölçüde geliştirilmesini sağlamışlar ve çözünmez yapıdaki selülozun nitro selüloz içinde çözüldüğünü keşfetmişlerdir. Selüloza ilk olarak kostik soda ile daha sonra karbon disülfid ile muamele edilmiş ve sulandırılmış kostik soda içinde çözülmüş bir ürün elde edilmiştir. Elde edilen bu viskoz akışkan Cross, Bevan ve Beadle tarafından “Viskoz” olarak adlandırılmıştır.

1904 yılında Courtaulds Ltd. tarafında viskoz prosesinin hakları satın alınmış ve dünya rayon üretiminde pek çok başarılı metod, firma tarafında geliştirilmiştir.

1914’e kadar viskoz rayon lifleri üretiminin neredeyse tamamı kontinü filament olarak yapılırken, 1930 yılları boyunca kesikli rayon üretim prosesi hazırlanmıştır.1940 yıllarında ise, kontinü filament liflerinin kullanımı kadar kesikli rayon lifleri kullanımı başlamıştır.

Viskoz rayon yapımı için ham materyal olarak ya pamuk linteri ya da odun hamuru türevleri kullanılır (Cook 1993).

En fazla uygulanan rejenere selüloz lifi elde etme yöntemi olan viskoz yönteminin özü; linterler veya selüloz maddesinin kostik sodayla muamelesi sonucu oluşan sodyum selülozunu, karbondisülfid ile muamele edip selüloz-ksantojenat haline dönüştürmeye dayanmaktadır. Selüloz-ksantojenat seyreltik kostik soda içerisinde çözülebilmekte olup, bu şekilde elde edilen çözeltinin düzelerden geçirildikten sonra asitli bir banyoya sokulmasıyla, çözülme sona ermekte yani lifler katılaşmaktadır (Tarakçioğlu 2000.).



**Şekil 2.15** Viskoz Lifini Kimyasal Formülü (Tarakçioğlu 2000.).

Rejenere selüloz lifi olan viskoz rayon lifinin eldesi şu adımlardan oluşmaktadır.

### **2.2.1.1 Viskoz Rayon Lifinin Eldesi**

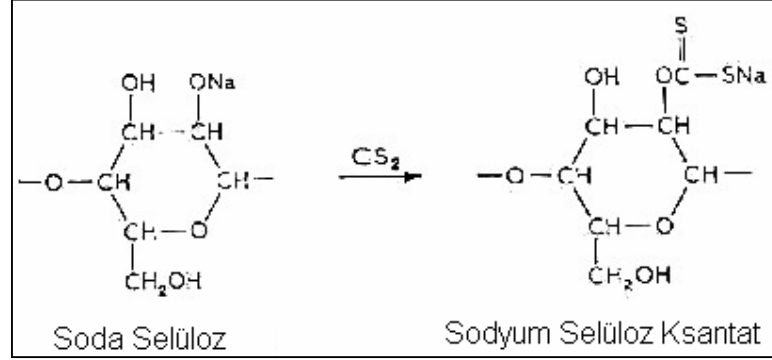
Konvansiyonel lif üretim prensibine dayalı olarak üretilen viskon liflerinin üretimi, aşağıda maddeler halinde verilen işlem aşamalarının gerçekleştirilmesi ile sağlanmaktadır .

- 1) Alkali Selüloz Oluşturulması
- 2) Ön Olgunlaştırma
- 3) Sülfürleme
- 4) Viskoz Çözeltisinin Hazırlanması
- 5) Ard olgunlaştırma
- 6) Çekim
- 7) Yıkama ve Kükürt Giderme
- 8) Ağartma ve preperasyon

### **1. Alkali Selüloz Oluşturulması**

Viskoz rayon üretiminde ilk adım alkali selülozun üretimidir. Viskoz üretiminde selüloz maddesi ile tabakalar halinde ya da elyaf halinde çalışılır. Selüloz hamuru tabakaları 2 ¼ saat süresince, sıcaklığı 16 °C civarında olan %18-19'luk kostik soda içerisine bastırılıp iyice ıslatılır. Bu işlem sırasında kostik sodanın bir kısmı selüloz makromoleküllerindeki hidroksil gruplarıyla sodyumselülozat (alkolat) oluşturacak şekilde tepkimeye girerken, bir kısmı katılma (adisyon) ürünü şeklinde absorbtif kuvvetlerle selüloz makromoleküllerine bağlanmaktadır. Islatma işleminden sonra presleme işlemi ile fazla selülozun uzaklaştırılması sağlanır. Selüloz maddesinin kostik soda ile

muamelesi sonucu oluşan ürüne <<alkaliselüloz>> denilmektedir. Elde edilen alkali selüloz fazla suyun uzaklaştırılmasından sonra bir parçalayıcı içinde ufalanarak toz kırıntıları formuna getirilir. Elde edilen kırıntılar bir günden fazla bir süre boyunca dinlendirmeye bırakılır. Dinlenme prosesi boyunca, uzun selüloz molekülleri havanın oksijeni tarafından bağlanır ve uzun molekül zincirleri kısa moleküller halinde parçalanır (Cook 1993 – Tarakçıoğlu 2000).



**Şekil2.16** Sodyum Selüloz Ksantat Oluşumu (Cook 1993).

## 2. Ön Olgunlaştırma

Kuvvetli bazik ortamda selüloz makromolekülleri hava oksijenine karşı hassastır ve özellikle sıcaklık da yüksek ise, makromoleküller oksidatif ve hidrolitik olarak parçalanmaya başlarlar. Bu durumdan lif eldesinde kullanılacak selüloz makromoleküllerinin kısmen parçalanmasının (ortalama polimerizasyon derecesinin düşmesinin) sağlanmasında faydalanılmaktadır.

Selüloz makromoleküllerinin ortalama polimerizasyon derecesi 600-1200 civarında olup, alkali selüloz eldesi sırasında kısa makromoleküllü  $\beta$  ve özellikle  $\gamma$ -selüloz kısmı kostik sodayla çözülüp uzaklaştığından ortalama polimerizasyon derecesi daha da artmaktadır. Bilindiği gibi polimer maddelerin belirli konsantrasyonundaki çözeltilerinin akışkanlığı, polimerizasyon derecesi arttıkça yükselmektedir. Bu nedenle ortalama polimerizasyon derecesi 1000'in üstünde olan selüloz makromoleküllerinden hareketle elde edilecek selüloz-ksantojenat (viskoz) çözeltilerinin kıvamlılığını (viskozitesini) düşürmek için, çözeltinin



konsantrasyonunu düşük tutmak mümkünse de bu da ekonomik çalışma şekli olmamaktadır. Sonuç olarak, düzelerden fazla bir basınç gerektirmeden geçebilecek selüloz-ksantojenat çözeltisi hazırlayabilmek için, selüloz makromoleküllerinin ortalama polimerizasyon derecesinin 400'ün altına düşürülmesi zorunluluğu ortaya çıkmaktadır.

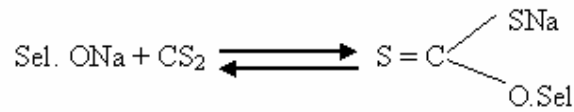
Yalnız düzelerdeki deliklerin çaplarının daha büyük tutulduğu ve liflerin gerekerek inceltildiği özel lif çekme yöntemlerinde, daha yüksek polimerizasyon derecelerindeki (600-800) selüloz makromolekülleri ile de çalışmak mümkün olmaktadır.

Alkali selülozu bekletmeye bırakarak, ortalama polimerizasyon derecesinin düşmesinin sağlanmasına <<ön olgunlaştırma>> denilir.

Ön olgunlaştırmada genellikle parçalanmış alkali selülozu 20-24 °C'da 35-40 saat hava teması ile bekletilir. Beklemeye polimerizasyon derecesi 350-400 olduğunda son verilir (Tarakçioğlu 2000).

### 3. Sülfürleme

Ön olgunlaştırmadan geçmiş alkali selüloz bundan sonraki adımda karbonsülfür ile muamele edilerek, selüloz-ksantojenata dönüştürülür. CS<sub>2</sub> miktarı selülozun %30-36'sı kadar olmalıdır.

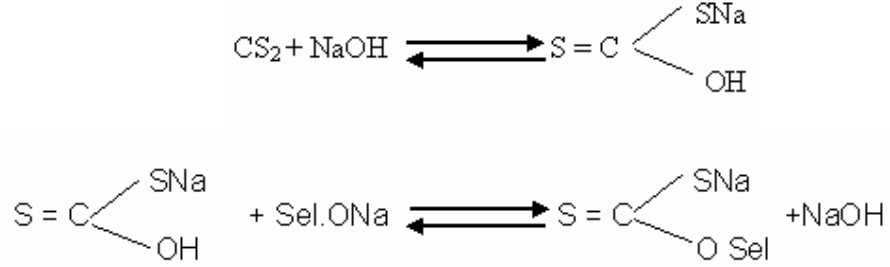


Alkali Selüloz

Selüloz-Ksantojenat

Karbondisülfid ile alkali selüloz arasında meydana gelen reaksiyon ekzotermiktir. Bu nedenle dıştan soğutarak 30° C'de muhafaza edilir. Reaksiyon tamamlandıkça meydana gelen selüloz sodyum ksantojenat ortamda çözülür.

Bu tepkimeye genellikle karbonsülfürün kendisi değil, bunun sodyumhidroksit ile oluşturduğu bir ara ürün olan sodyumsulfitkarbonat girmektedir.

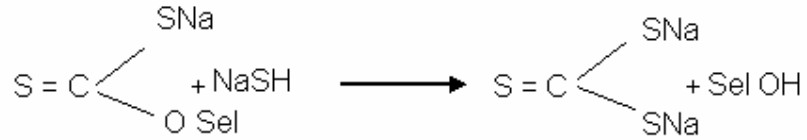
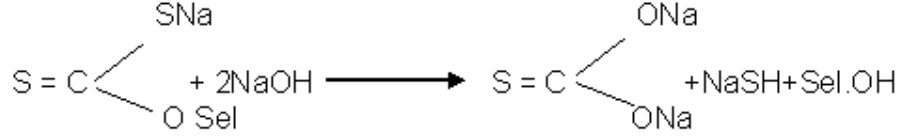
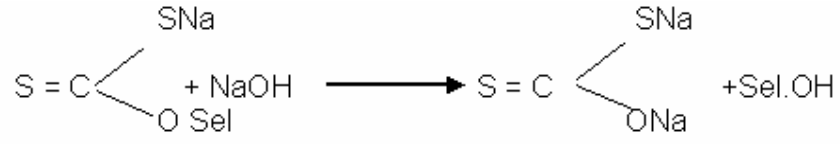


Tepkime önce amorf bölgelerdeki selüloz makromoleküllerinin – ONa ve – OH gruplarının ksantogenat haline dönüşmesi şeklinde başlamakta ve bunların hepsi tepkimeye girebilmektedir (triksantogenat oluşması). Zamanla H-köprülerinin kopmasıyla, kristalin bölgelere de nüfuz edebilecek hale gelince buralardaki makromoleküllerin –ONa ve OH grupları tepkimeye girmeye başlamaktadırlar. Tepkime doğrudan CS<sub>2</sub> (veya sodyumsulfitkarbonat) ile oluşabilirse de, çoğunlukla başlangıçta amorf bölgelerde oluşmuş fazla miktardaki ksantogenatların denge tepkimeleri üzerinden kristalin bölgelere kayması şeklinde olmaktadır. Böylece birkaç saat sonunda bütün selüloz makromolekülleri aynı derecede esterleşmiş (ksantogenat oluşturmuş) hale gelmektedir.

Uygulamada her bir glikoz yapı taşı için 0,70-0,75 mol CS<sub>2</sub> alınmaktadır. Sülfürleme sonucu ortalama substitüsyon derecesi ise 0,5'dir. Karbonsülfürün geri kalan kısmı yan tepkimelere girmektedir. Bu yan tepkimeler içerisinde en önemlisi sodyumtritiokarbonat oluşmasıdır. Bu ürünün turuncu-kahverengi rengi selüloz-ksantogenatin sarı-yeşil rengini bastırmaktadır.



Oluşan selüloz-ksantogenat da dayanıksız olduğundan, gerek sülfürleme sırasında, gerekse daha sonraki çözme ve ard olgunlaştırma sırasında, çeşitli şekillerde tepkimeye girerek yan ürünlerin oluşmasına yol açmaktadır.



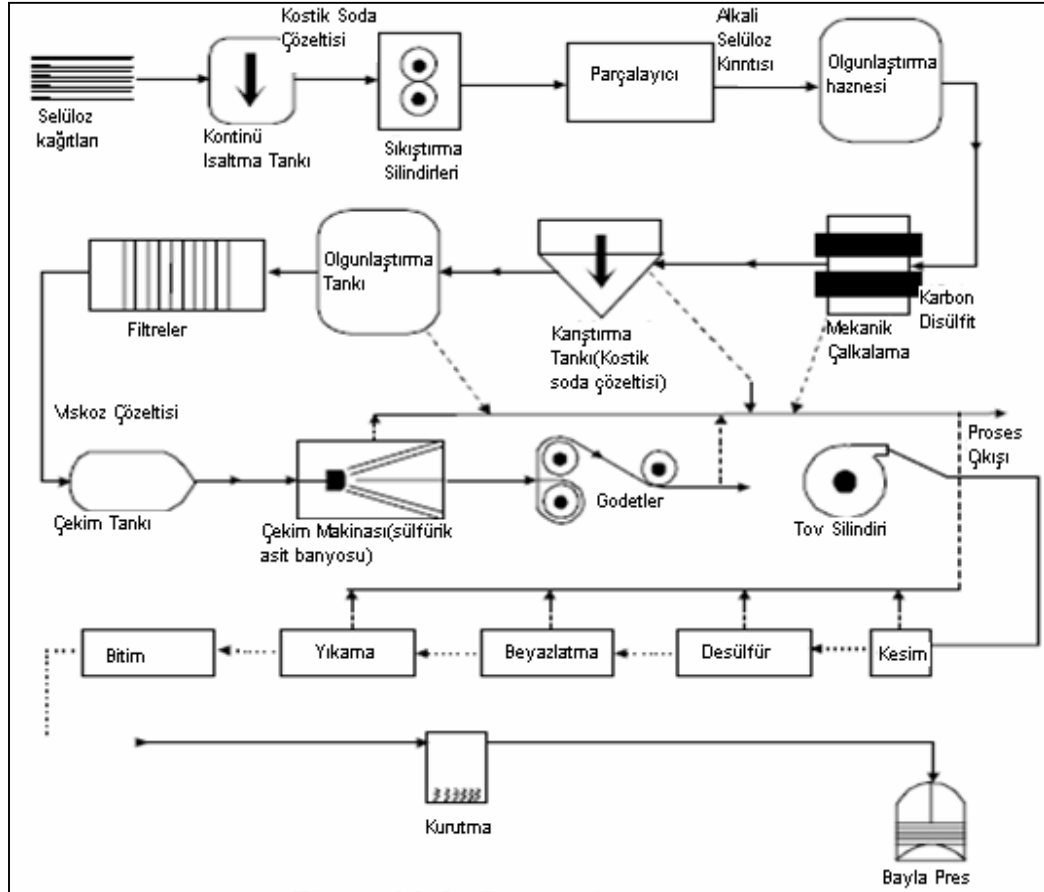
Bu tepkimelerden de anlaşılacağı gibi sülfürlenmiş alkaliselüloz substitüsyon derecesi 0,5 olan saf selüloz-ksantogenattan oluşmamaktadır, heterojen bir karışımdır. İşlemler sırasında CS<sub>2</sub> ortamdaki alkali ile de reaksiyona girerek inorganik kirlilikleri oluşturmaktadır. Bu selüloz karışımına karakteristik sarı rengini vermektedir. Elde edilen çözelti viskoz bir sıvıdır. Bu nedenle bu çözeltiliye viskoz çözeltilisi denir. (Tarakçıoğlu 2000 – Anonim1)

#### 4. Viskoz Çözeltilisinin Hazırlanması:

Selüloz ksantojenat esasında saf suda çözülebilmektedir, fakat bu şekilde elde edilen çözelti hidroliz nedeni ile çok dayanıksız olduğundan, lif çekiminde kullanılmamaktadır. Lif çekiminde kullanılabilecek viskoz çözeltilisi, selüloz-ksantojenatı özel karıştırma ve yoğurma donatımı bulunan, soğutulabilen cihazlarda, seyreltik kostik soda içerisinde çözerek hazırlanmaktadır. Çözeltiye %0,6 kadar türk kırmızısı yağı konulursa çözeltilinin homojenliğinin sağlanması daha iyi olmaktadır. Turuncu renkli çözeltiliden reaksiyona girmemiş karbon sülfürün fazlası vakumla uzaklaştırılır. Üzerine

karışımında %6,5 NaOH ve %7,5 selüloz bulunacak şekilde seyreklik NaOH çözeltisi eklenir.

Hazırlanan viskoz çözeltisine mat iplik elde etmek isteniyor ise matlaştırıcı pigment olarak  $TiO_2$  eklenir. Pigment miktarı istenen matlık derecesine göre ayarlanır. Bu aşamada istenirse ayrıca renkli pigmentler eklenerek renkli viskoz iplikleri elde edilebilir (Tarakçioğlu 2000).



Şekil 2.17 Viskoz Lifi Eldesi ve İşlem Aşamaları (Anonim-1982)

### 5. Ard Olgunlaştırma

Selüloz-ksantojenat dayanıksız bir bileşik olduğundan daha sülfürleme sırasında kısmen parçalanmaya başlamaktadır. Bu nedenle, viskoz çözeltisi hazırlandıktan sonra hemen lif çekimine geçilirse, her seferinde aynı özelliklere

sahip lifler elde edilemeyecektir. Ard olgunlaştırmadan amaç, viskoz çözeltisinin özelliklerini değişmez belirli bir düzeye getirmektir.

Ard olgunlaştırmanın özü; viskoz çözeltisini belirli sıcaklık şartlarında (15-18°C) bir günden daha uzun bir süre boyunca (48-80 saat) olgunlaşmasına ve sabitlenmesine izin vermeye dayanırken bu sırada birçok kereler filtreleme işleminin de yapıldığı bir adımdır. Filtrasyon işleminde lif çekiminde sorun yaratabilecek veya viskoz filamentinde kusurlara yol açabilecek çözünmemiş maddeler uzaklaştırılmaktadır. Düşük moleküler ağırlığa sahip moleküller içindeki uzun selüloz moleküllerinin bazıları kırılır ve çözeltinin başlangıç viskozitesi düşer. Diğer taraftan soydum selüloz-ksantatin bazılarının kırılması sayesinde selülozun rejenere edilmesine karşın çözeltinin başlangıç viskozitesi artmış olur. Eğer olgunlaştırmaya uzun bir zaman boyunca izin verilirse çözeltideki selüloz dibe çöker.

Uygulamada ard olgunlaştırma süresi genellikle 2-3 gün olarak seçilir. Böylece viskoz çözeltisinin akışkanlığı ve dolayısıyla koagülasyon yeteneğinin birkaç saat içerisinde fazla değişmediği bölgede kalınmış olur. Buda hep aynı özellikte viskoz çözeltisi eldesini kolaylaştırır.

Selüloz-ksantojenatin su içerisindeki çözeltisinde, ksantojenatin parçalanması %100 hidroliz sonucu olmaktadır. Selüloz-ksantojenatin baz (kostik soda) içerisindeki çözeltilerinde ise, hidroliz sonucu parçalanma yanında ksantogenatin sabunlaşması sonucu parçalanmada rol oynamaktadır.

Sabunlaşma tepkimesi oranı çözeltideki sodyum hidroksit miktarı yükseldikçe artmakta ve %18-20 kadar sodyum hidroksit içeren çözeltide tüm parçalanmanın yarısını oluşturmaktadır. Viskoz çözeltisi %5-7 kadar sodyum hidroksit içerdiğine göre, burada hidroliz yoluyla parçalanma biraz daha ağır basmaktadır. (Cook 1993 – Tarakçioğlu 2000- Anonim1)

## **6. Çekim**

Olgunlaşmış viskoz çekim çözeltisi son filtre safhasına doğru geçirilir ve çekimin oluşturduğu metal bir kap içindeki ince delikler boyunca basılır.

Düzeler altın, platinyum, polladium, tantalum ve diğer korozyona dayanıklı metallere yapılır. Düzedeki delikler genellikle 0,005-0,0125 mm çapındadır ve her bir düze bunların 20000 ve üzerindeki değerlerde deliklerden oluşur.

Düzeler, lif çöktürme banyosunun içinde bulduklarından, düze deliklerinden geçen viskoz çözeltisi ışınları, aşağıda belirtilen asit ve tuz içeren lif çöktürme banyosu ile temas haline gelmektedirler. Banyonun görevi, çözelti ışınlarının katılaşmasını sağlamaktır. Pıhtılaştırıcı banyoda bulunan tuz ve asit miktarları;

Sülfirik asit ağırlığının %4-12'si

Sodyum Sülfat ağırlığının %10-22'si

Çinko Sülfat ağırlığının %1-5'i kadardır.

Çöktürme banyosundan geçerken liflerin katılaşmasında çeşitli kimyasal ve fizikokimyasal olaylar rol oynamaktadır. Pıhtılaştırıcı banyoda sodyum selüloz-ksantat yeniden selüloza dönüşür. Bu banyo sıvısında çözülmez, böylece viskoz çözeltisine ait ince jel, katı viskoz filamanına dönüşür.

Çekim banyosu son derece kompleks bir olaydır. Sodyum sülfat sodyum selüloz-ksantatı pıhtılaştırarak filaman oluşumunu sağlar. Daha sonra aşağıda ifade edilen yollardan biri ile selüloza dönüşüm sağlanır.

- a) Sodyum selüloz-ksantat, daha sonra selüloza ayrılan selüloz-ksantik aside dönüşür.
- b) Sodyum selüloz-ksantat, ilk önce çinko selüloz-ksantata, daha sonra selüloz-ksantik aside ve son olarak selüloza dönüşür.

Adımlarda selüloz ksantik asidinin oluşması çok hızlı parçalanması ise biraz yavaş olmaktadır. Selüloz-ksantojen asidinin oluşması için viskoz çözeltisinin 14 olan PH değerinin 2'ye düşmesi gerekmektedir.

Tuz kullanılmadığı takdirde, düzelerden çıkan filamentlerin dış kısımlarının asit ile teması sonucu PH hemen 2'nin altına düşecek ve selüloz-ksantojenatin parçalanması ile dış kısımlarda katılaşma meydana gelecektir. Katılaşan bu dış kısımlar, asidin iç kısımlarda kalan çözeltiye difüzyonunu zorlaştıracağından iç kısımlar tamamen pıhtılaşamayacaktır. Bu nedenledir ki liflerin pıhtılaşma hızı ve başlayış yeri çok önemlidir. Birçok durumlarda

banyoya asidin yanında yalnız sodyum sülfat ilave etmekte yetmemekte, çinko sülfat ilavesi gerekmektedir.

Çinko iyonları bir taraftan suda çözülme ve daha güçlü parçalanmış çinko selüloz-ksantojenat oluşturarak, diğer taraftan da Statu Nascendi halindeki hidrojen ile tepkimeye girerek ZnS ve çözeltideki tritiokarbonat ile tepkimeye girerek ZnCS<sub>3</sub> oluşturarak etki göstermektedir. Bu bileşikler lif jölesinin etrafını saran koruyucu bir zar oluşturmakta, böylece hidrojen iyonlarının liflerin çevresine difüzyonunu yavaşlatmaktadır. Viskoz yöntemine göre lif çekiminde ksantojenatın parçalanması ne kadar yavaşlatılabilir ve pıhtılaşma ne kadar iyi olursa, lifin özellikleri de o kadar iyi olmaktadır.

Çinko selüloz-ksantojenatın selüloz ksantik aside dönüşümü sodyum selüloz-ksantatın selüloz ksantik aside dönüşümünden daha yavaş olduğu için yukarıda (b)'de ifade edilen süreç (a)'ya göre daha yavaş işlemektedir.

Banyoda bulunan sülfirik asit selüloz-ksantojenatın parçalanarak hidrat selüloza dönüşmesini sağlamaktadır. Viskozun yukarıda belirtildiği gibi banyo kullanılarak pıhtılaşması işleminde çinko sülfat düşük konsantrasyon içerisinde ve asidin filamanın merkezine nüfuz ettiği süre içerisinde filamanın sadece küçük bir bölümüne nüfuz edebilir. Filamentin özünü kapsayan önemli bölümü böylece doğrudan yolla (a) yeniden üretilir. Sadece dış kabuk daha yavaş yöntem olan (b) ile yeniden üretilir. Filamanın dış tabakasında yeniden oluşumun (rejenerasyon) daha yavaş yolla gerçekleşmesi, selülozun daha düzgün şekilde pıhtılaşmasını sağlar ve düzgün viskoz liflerinde görülen tipik kabuk etkisini meydana getirir. Öz küçüldükçe kabukta buruşma meydana gelir ve filamanda loblu kesit gerçekleşir (Cook 1993 – Tarakçioğlu 2000).

Genel olarak viskoz lifi üretiminin esasları açıklanacak olursa; viskoz lifi elde edilmesinde filamentlerin gönderildiği banyo içerisinde çözücü, su ve asit vardır. Çekim sırasında lif çekim banyosunda bulunan asit yardımıyla Na ve CS<sub>2</sub> çekim çözeltisinden uzaklaştırılır ve böylece saf, çözünmez ve molekül zincir uzunluğu yeniden ayarlanmış ilkinin nazaran daha kısa, molekül uzunluğuna sahip selüloz lifleri elde edilmektedir.

Banyoya ilk püskürtüldüğü anda filament içinde çözücü ve polimer maddesi vardır. Banyodaki çözücü miktarı filament içindekinden çok azdır. Bu

nedenle aradaki basınç farkı nedeniyle yapıdaki çözücü, difüzyon sayesinde banyoya geçmeye başlar. Yapıdaki çözücünün uzaklaşmaya başladığı noktalarda ise, faz değişimi sayesinde katılaşma meydana gelir.

Banyodan geçiş hızı yüksek olduğu zaman filamentin dış kısmındaki çözücü madde dışarıya çıkar ve buralarda sertleşmeyle kabuk oluşumu meydana gelir. Bu katılaşma nedeniyle iç kısımlardaki çözücü madde dışarıya çıkamadığından dolayı dış kısmı kabuk, iç kısmı yumuşak bir yapı oluşur ve zamanla bu yumuşaklıktan dolayı iç kısma doğru çökmeler meydana gelir. Sonuç olarak viskon liflerinin kesitleri bu nedenle düzensizdir. Merkez kabuk etkisi yüksektir. Kısa molekül zincirine sahip ve zayıf moleküller arası bağları bulunan bir lif elde edilmiş olur (Hockenberger 2004).

Uygulamada kullanılan lif çöktürme banyosunun sıcaklığı 40-60 °C civarında olup liflerin banyo içerisinde kaldıkları mesafe 25-80cm. kadardır. Bu mesafe lif çekme hızına bağlı olarak da değişmektedir. Liflerin banyo içinde belirli bir süre kalmasını sağlamak için, lif çekme hızı yavaş ise banyo içerisinden geçirilen mesafeyi kısa tutmak, lif çekme hızı yüksek ise banyo içerisinden geçirilen mesafeyi uzun tutmak gereklidir.

Lif çekimi sırasında üzerinde özenle durulması gereken bir nokta da, lif çöktürme banyosu konsantrasyonu ve sıcaklığın sabit tutulmasıdır. Lifler pıhtılaşırken sürekli olarak lif çöktürme banyosuna su getirdiklerinden, önlem alınmaz ise banyo konsantrasyonu değişecektir. Bu nedenle banyo çözeltisi büyük rotasyon pompalarının yardımıyla devamlı olarak sirküle edilmektedir. Banyo çözeltisinin hareket yönü genellikle liflerin banyo içerisindeki hareket yönü ile aynıdır. Buradaki sülfirik asit konsantrasyonu, giriş ve çıkışta en fazla %1'lik bir fark göstermelidir. Sirküle edilen banyo çözeltisi filtre edildikten sonra, derişik sülfirik asit ilave edilerek asit konsantrasyonu kolaylıkla ayarlanabilir. Esas sorun, selüloz-ksantojenatin parçalanması sırasında açığa çıkan sodyum sülfat nedeniyle, sodyum sülfat konsantrasyonunun sabit tutulmasıdır. Bunun için genellikle banyo çözeltisi alçak basınç altında belirli tuz konsantrasyonuna kadar buharlaştırılır. Bu şekilde değiştirilmiş olan çözelti ters akım prensibine göre soğutulur ve böylece sodyum sülfatın kristalizasyonu sağlanır.



Düzelerden çıktıktan sonra lif çöktürme banyosu içerisinde belirli bir miktar yol alan ve katılaştırmanın büyük kısmı tamamlanmış olan liflerin, banyodan dışarı çıkarılması, düzelerin banyo içerisindeki yerleşim durumuna göre dik veya hafif eğimli olarak gerçekleştirilir. Liflerin banyodan çıkarılması sırasında çekme hızı çok önemlidir. İstenildiği takdirde liflerin düzelerden çıkışından daha yüksek bir hızla çekilerek lifler daha yüksek bir germeye tağbi tutulabilir. Germe sonucu liflerin boyu uzadığı gibi lifler içerisindeki lif elementlerinin lif eksenine daha paralel bir yerleşim kazanmaları sağlanmaktadır. Bu ise makromoleküller arası çekim kuvvetlerinin artmasına, dolayısıyla liflerin dayanımlarının artmasına yol açmaktadır. Genellikle liflerin banyodan çekilme hızı, çözeltinin düzelerden püskürtülme hızından oldukça yüksektir (Tarakçioğlu 2000.).

## **7. Yıkama ve Kükürt Giderme**

Lif çöktürme banyosundan çıkan liflerin önce iyi bir yıkamadan geçirilmesi zorunludur. Lifler üzerinde kalacak az miktarda asit ve tuz artıkları bile, özellikle daha sonra yapılan kurutma sırasında liflerin zarar görmesine yol açabilmektedir. Bu nedenle liflerin içerdiği birçok tuz ve diğer suda çözünebilir kirlilikleri uzaklaştırmak için yıkama işlemi yapılmalıdır.

Liflerin yıkanması su ile ve uygun bir basınçla yapılmaktadır. Yıkamadan sonra liflerdeki kükürt artıklarının uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için sodyumhidroksit, sodyumsülfat veya sodyumsülfür bulunan çözeltiler kullanılır. Ardından sıcak suyla durulama yapılır. (Tarakçioğlu 2000, Anonim1)

## **8. Ağartma ve Preperasyon**

Liflerin hafif sarımtırak rengini gidermek için rejenere selüloz lifleri bundan sonraki adımda bir sodyumklorit veya hidrojenperoksit (nadiren de hipoklorit)  $\text{NaClO}$  ağartmasından geçirilirler. Lifler iyice şişmiş durumda bulduklarından, oksidasyon maddelerine karşı hassastırlar. Bu nedenle ağartmanın dikkatli ve ılıman koşullar altında yapılmasına özen gösterilmelidir.

Ağartmadan sonra iyice durulanan lifler, preperasyon maddeleriyle muamele edilirler. HCl ile asitlendirme işlemi yapılır. Sonra germe çekme işlemiyle dayanıklılığı artırılır.

Rejenere selüloz lifleri 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklara karşı hassas olduklarından bunların kurutulması dikkat ister. Suyun büyük kısmı santrüfjleyerek veya bastırarak yapılan ön kurutmada uzaklaştırılır. Esas kurutma genellikle 50-75°C sıcaklıktaki havayla ters akım prensibine göre kesiksiz olarak yapılmaktadır. Yer yer fazla kurutmanın meydana gelmesini önlemek için kurutmanın sıcak kuru hava yerine, sıcak nemli havayla yapıldığı işletmelere de rastlanılmaktadır.

Normal viskoz liflerinde, lif kesiti homojen olmayıp, liflerin iç kısımlarıyla dış kısımları, lif elementlerinin yerleşim düzenliliği ve yoğunluğu bakımından farklılık göstermektedir. Dolayısıyla bu iki kısım arasında gerilim ve büzülme farklılıkları vardır. İyi bir kurutma sonucu bu farklılıklar da kısmen azaltılabilir (Tarakçioğlu 2000).

### **2.2.1.2 Viskoz Rayon Liflerinin Özellikleri**

Rayon filamentleri üretim prosesinin biçimlendirme kısmındaki püskürtme ve germe süresince selüloz molekülleri belirli bir derecede oryante edilir ve sıraya dizilirler. Buradaki moleküller düzenli bir biçimde birlikte paketlenabilir ve onlar kristalin bölgeler biçiminde, amorf selüloz bölgesi olan diğer bölgeden ayrılırlar.

Bu bakımdan rayon filamentleri pamuk liflerine benzer olup bunlar kısmen amorf ve kısmen de kristalin yapılar içeren selüloz moleküllerini içerirler. Ancak içerdikleri sayılar bakımından rayon lifleri pamuktan farklıdır.

Viskoz üretimi boyunca selüloz molekülleri bir miktar bozunmaya maruz kalmaktadırlar ve muhtemelen normal viskoz lif molekülleri, 200-700 glikoz birimi içermektedirler. Pamukta ise selüloz molekülleri çok daha uzundur ve 2000-10000 glikoz birimi içermektedirler.

Normal viskoz lifindeki kristalin materyal oranı genellikle %25-30 arasında olup diğer taraftan pamuktaki bu oran %70-75 kadar yüksektir. Rayondaki kristalitler pamuktakinden daha küçüktür, rayondaki kristalitler yaklaşık olarak  $300 \text{ \AA}^0$  uzunluğunda ve  $40 \text{ \AA}^0$  genişliğinde iken pamuktakiler  $600 \text{ \AA}^0$  uzunluğunda ve  $60 \text{ \AA}^0$  genişliğindedirler. Dahası lif eksenine boyunca kristalitlerin oryantasyonu pamukta rayona göre daha mükemmeldir. Bu faktörlerin hepsi rayon ve pamuk arasındaki fiziksel özelliklerin farklılaştırılmasına yardımcı olmaktadır (Cook 1993).

Normal viskoz liflerinde, lif kesiti homojen olmayıp, liflerin iç kısmıyla (çekirdek, nüve) dış kısımları (manto-kabuk) lif elementlerinin yerleşiş düzenliliği ve yoğunluğu bakımından farklılık göstermektedirler. Dolayısıyla bu iki kısım arasında gerilim ve büzülme farklılıkları vardır. İyi bir kurutma sonucu bu farklılıklar da kısmen azaltılabilmektedir.

Rayon ve pamuk liflerinin kristalin bölge oranlarındaki farklılıktan dolayı fiziksel ve kimyasal özelliklerinde de farklılıklar meydana gelir. Bu nedenle viskoz lifi pamuktan daha mukavemetsiz, kimyasal reaktiflere karşı da direnci daha azdır. Islanıldığında dayanıklılığı daha da azalır. Bunun nedeni viskoz liflerinde dışta sıkı bir tabaka ve içte ise gevşek bir tabakanın bulunmasıdır. Mukavemeti kuru iken 2,0-2,6 gr/denye, ıslakken 0,95-1,5 gr/denye'dir. Kopmadan %17-25 uzama gösterebilir. Bu lif suda ve bazı çözeltilerde pamuktan daha fazla şişer. Benzeri pamuklu kumaşlardan daha fazla boyca ve ence kısıma gösterir. %60 bağıl nemde %11-13 kadar nem çeker. Ağartma gerektiğinde sodyum hipoklorit veya hidrojen peroksit kullanılır. Ağartma, daha çok lif haline getirilmeden önce kağıt hamuru halinde iken yapılır.  $150^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda dayanıklılık azalır.  $185-205^{\circ}\text{C}$ 'deki sıcaklıklarda yanar. Yandıığında yanık kağıt kokusu duyulur. Viskoz rayonu filament halinde elde edildiğinde ipeğe çok benzer. Viskoz ipeği kullanılan düze başlığına bağlı olarak farklı inceliklerde elde edilebilir. Enine kesiti dairesel değil, kıvrımlıdır. Çok fazla parlaktır. Üretimde matlaştırıcı pigmentlerin ilavesi ile bile mercerize pamuk parlaklığına erişilebilir. Parlaklığı nedeni ile, dayanıklılık gerektirmeyen yerlerde ipek yerine kullanılır. Ayrıca ince çekilmiş sentetik filamentlere de karıştırılır.

Bunun dışında viskoz ipeğine kıvrımlar vererek ve 6-20 cm boyunca keserek kesikli elyaf şeklinde de kullanılır. Pamuk ve yün ile karıştırılarak kullanılan kesilmiş viskoz liflerine *viskon* adı verilir (Cook 1993 – Tarakçioğlu 2000 – Seventekin ve ark.2004 )

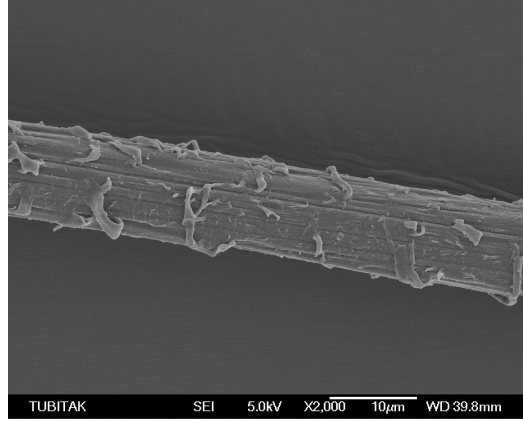
### 2.2.1.3 Viskoz Rayon Liflerinde Kabuk Etkisi

Viskoz çözeltisi pıhtılaşma banyosuna püskürtüldüğünde filamanın dış kısmında bir selüloz kabuğu oluşmaya başlar. Pıhtılaşma devam ederken filamanın çekirdeği sertleşerek ve büzülerek filaman dış kabuğunun buruşmasına sebep olur. Bu olayın etkisiyle normal viskoz filamanına ait testere dişli bir kesit görülebilir.

Boyama ve filitreleme incelemesi ile kabuk ayırt edilebilir. Çekirdeğin boyanması kabuğa göre daha kolay gerçekleşir, aynı şekilde filitreleme sırasında mikroskop ile kolaylıkla görülebilen koyu bir gölge bırakarak boyasını kolaylıkla bırakabilir.

Kabuk ve özün ikisi de selüloz olmasına rağmen kristalin yapısı ve yerleşimi açısından birbirlerinden ayrılırlar. Kabuktaki kristalitler çekirdeğe göre daha küçüktür ve kabukta bulunan amorf bölgedeki moleküller, çekirdektenine göre daha az karışıktır ve gelişi güzel düzenlenmiştir. Kabuk daha üniform bir yapıdadır ve kabukta bulunan kristalitlerin oryantasyonu çekirdeğe göre daha yüksektir (Cook 1993).

Kuru mekanik ya da yaş mekanik işlemlerle yapılan fibrilleştirme işlemi sonrasında lif yüzeyinde bulunan kabuk zarar görüp soyulmakta ve içerisinde bulunan zayıf bağlı molekül zincirleri dıştaki zayıf kabuğun kalkması ile ön plana çıkmaktadır. Dış kabuğun ortadan kalkması ile daha da zayıflayan yapıya uygulanan dış kuvvetler sonucu lifte kolay kopmalar kendini göstermektedir (Hockenbereg 2004 ).

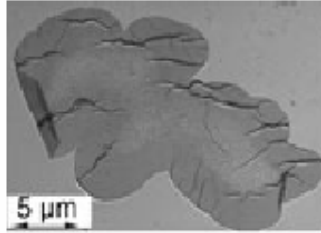


**Şekil 2.18** Viskon Lifinin Fibrilleşmiş Yüzey SEM Çalışması

#### 2.2.1.4 Viskoz Rayon Liflerinin Kesit Yapısı

Filamentlerin kesit şekli, uygun şekildeki çekim delikleri içinden lif çözültisinin püskürtülmesi ile çeşitlendirilebilir. Filament kesitinin modifikasyonunda bugün için önemli ilerlemeler başlamıştır. Yuvarlak kesitli filamentler, yuvarlak çıkıntılara sahip tipik normal viskoz filamentlerinin örtme gücünden daha zayıf bir örtme etkisine sahiptirler. Birçok sentetik filament şimdi yuvarlak olmayan formda üretilmeye başlanmıştır. Örneğin trilobal kesitte.

Bir filamentin çapı incelik ve kalınlık arasında sürekli bir değişim gösterebilir ve bu da rayon liflerinden özel efektli kumaşların yapılmasına olanak sağlar (Cook 1993).



Viskon

**Şekil 2.19** Selüloz Lif Çeşidinin Kesit Görünüşü, Viskon Lifi (Klemm ve ark. 2005).

### **2.2.1.5 Viskoz Rayon Liflerinde Kıvrım**

Viskoz liflerine krimp etkisi, mekanik yolla veya kimyasal yolla olmak üzere iki farklı şekilde verilebilir. Mekanik olarak örneğin filamentin dışlı silindirler arasından geçirilmesiyle kıvrım etkisi verildiği gibi kimyasal olarak ise filamentin pıhtılaşmasını kontrol etmekle (bu yol asimetrik kesitli lif yaratmakta kullanılır) sağlanabilir.

Kıvrım, uzama kontrolünü daha iyi takip edecek şekilde her zamankinden daha fazla tuz ve daha az asit ilave edilen pıhtılaştırma banyosu içinden viskoz çekimi ile ortaya çıkmaktadır. Elde edilen filament daha sonra kesikli halde kesilir ve kurutulur.

Bir lif içinde bulunan kıvrım miktarı desitex'e bağlı olarak değişir. 1,7 dtex inceliğindeki liflerin her cm'de 5 kıvrım mevcut iken 3,3 dtex inceliğindeki liflerin ise her cm'de 3 kıvrım bulunmaktadır. Eğer liflere çok fazla kıvrım verilirse proses boyunca çok fazla neps oluşumu meydana gelir. Eğer çok az kıvrım verilirse bu durumda da proses boyunca çok düşük kohezyon, liflerin birbirine tutunma etkisi, meydana gelir. Kıvrım ile kohezyon birbirleri ile ilişkili olan parametrelerdir (Cook 1993).

### **2.2.1.6 Viskoz Rayon Liflerinde Hava Kabarcıklarının Filament Yapısına Etkisi**

Çekim boyunca çözeltinin düzgün akışını engelleyecek ve viskoz filamentinde zayıf noktalara yol açacak olan hava ve diğer gaz kabarcıklarının vakum ile uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu uzaklaştırma işlemi son zamanlarda ultra ses dalgaları ile de yapılmaktadır. Normal viskoz lif üretim prosesinde yapılması gerekli olan bu hava kabarcıklarının uzaklaştırılması işleminin zaman içinde lif üretim prosesinin bir parçası olacağı saptanmıştır. Hava ve diğer gaz kabarcıklarının filamentin kopma gücü üzerindeki etkisi belirlendikten sonra, filament içinde sıkışmış hava ve diğer gazların hava

kabarcıkları yoluyla çekim sayesinde viskoz filamentlerinin örtme faktörü arttırılabilmektedir. 1976 yılında Courtaulds Ltd. firması tarafından çıkartılan hallow viskoz lifi "viloft" filament içinde meydana gelen karbondioksit sayesinde yapılmıştır. Bu lif yüksek hacim ve nem absorpsiyonuna sahiptir. Polyester lifleri ile karşılaştırıldığında yüksek bir örtme etkisi göstermektedir. Bu lif yaygın olarak dokusuz yüzeylede yüksek nem absorpsiyonu ve önemli nem tutma özelliğinden dolayı tıbbi ve cerrahi kumaşlar alanında kullanılmaktadır (Cook 1993-Seventekin ve ark.2004).

### **2.2.2 Modal Lifi**

Modal lifi yaygın olarak yüksek dayanım ve yüksek yaş modül verme prosesi ile elde edilen rejenere selüloz liflerine verilen genel bir terimdir. (Cook 1993).

Normal viskoz liflerinin eksikliği, kopma dayanımlarının düşük olmasından ziyade bu dayanımın lifler ıslanınca iyice düşmesidir. Bu liflerin yaş kopma dayanımları, kuru kopma dayanımlarının ancak %55-65'i kadar olmaktadır. Diğer bir deyimle normal viskoz liflerinin yaş modülleri daha düşüktür. Bu nedenle kuru dayanımları normal kuru viskoz liflerine nazaran çok daha yüksek olmayan, fakat yaş modülleri yüksek olan özel viskoz lifleri (modal lifleri) üretimi gittikçe artan bir önem kazanmaktadır. Modal liflerinin yaş kuvvet / esneme eğrilerinin normal viskoz rejenere selüloz liflerine nazaran daha dik olmasının (pamuğa benzemesinin) yanında önemli bir avantajları da, bunlardan yapılan kumaşların ıslanınca normal viskoz liflerinden yapışmış kumaşlara nazaran çok daha az çekmeleridir (Tarakçıoğlu 2000.).

Modal liflerinin de çeşitli tipleri vardır. Bunların bir kısmı bazlara karşı dayanıklıdır ve pamuk gibi mercerize edilebilirler. Diğer bir tip modal lifi ise bazlara karşı dayanıklı değildir, fakat daha yüksek esneme yeteneğine sahiptir. HWM (High Wet Modul – Yüksek Yaş Dayanımlı) Tipi olarak bilinen bu liflerin eldesinde de yüksek polimerizasyon derecesinde selüloz kullanılmakta, sülfürlemede substitüsyon derecesinde selüloz kullanılmakta, sülfürlemede substitüsyon derecesi yüksek tutulmaktadır.

Diğer tiplerden farklı olarak, bunlarda lif çöktürme banyosuna çinkosülfat ve modifikatör de konulmaktadır (Tarakçioğlu 2000 ).

Modal lif üretimin esası; yine viskoz lif üretim prensibine benzemekte olup yüksek sübsitütasyon derecesinde sülfürlenmiş selüloz-ksantojenat kullanmak ve lif çöktürme banyosunda selüloz-ksantojenat parçalanmaya başlamadan liflerin iyi bir şekilde pıhtılaşmasını sağlamak ve bu lif jölesini gerdirmeye dayanmaktadır. Viskon ve modal liflerinin üretimi arasındaki temel farklılık üretim sırasında kullanılan CS<sub>2</sub> miktarı ve lif çekimi sırasında liflerin banyodan geçiş hızları yani banyoda kalış süreleridir.

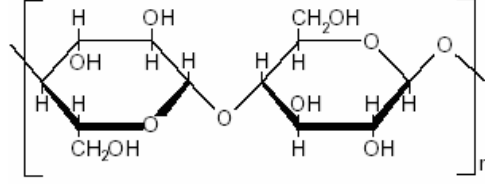
Modal lifi üretiminde kullanılan CS<sub>2</sub> miktarı, viskoz lifi eldesinde kullanılanlara nazaran daha az olup, modal lifinin banyodan geçiş hızında viskon lifi üretiminde filamentlerin banyodan geçiş hızından daha düşüktür. Banyodan geçiş süresi liflerin kesitlerini, lifteki merkez kabuk etkisini, önemli derecede etkilerken geçiş sırasındaki germe ise molekül zincirleri düzenlenişini, zincir uzunluğunu ve zincirler arasındaki bağ yapısını önemli derecede etkilemektedir.

Üretim sırasında modal liflerinin banyodan geçiş hızı yavaş tutulduğu için dıştaki kabuk oluşumu yavaş meydana gelmekte ve iç kısımdaki çözeltide dışarıya kolaylıkla çıkabilmektedir. Merkezde viskona nazaran daha fazla katılma meydana geldiği için, zamanla iç-dış farkından dolayı dış kabukta çok fazla çökmeler meydana gelmemekte bu da viskona nazaran biraz daha düzgün kesitli liflerin elde edilmesine yol açmaktadır.

Sonuçta merkez kabuk etkisi viskon liflerine nazaran düşük, daha düzgün kesite sahip, viskoz ile aynı olan kısa molekül zincirlerine ve zayıf moleküller arası bağlara sahip olan lifler elde edilir.

Bu liflerin elde edilmesinde kullanılan selüloz makromoleküllerinin ortalama polimerizasyon dereceleri de (450-800), normal viskoz liflerine (250-400) nazaran genellikle daha yüksek olmaktadır (Tarakçioğlu 2000-Hockenberger 2004).

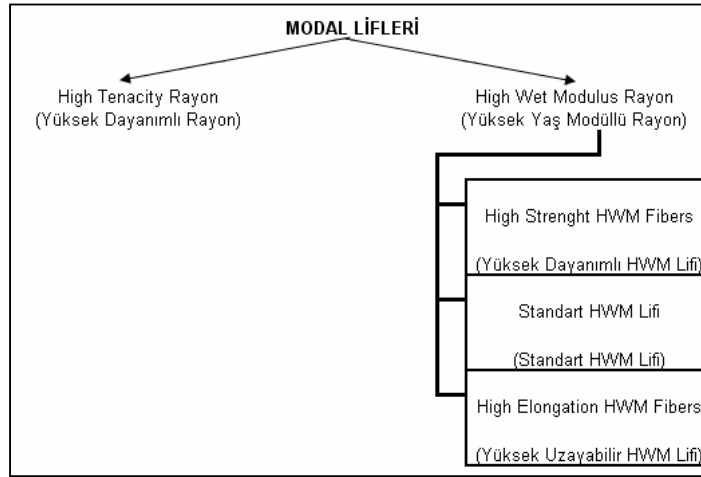




**Şekil 2.20** Modal Lifinin Kimyasal Formülasyonu (Cook 1993).

### 2.2.2.1 Modal Liflerinin Sınıflandırılması

Modal lifleri, tanımında da bahsedildiği gibi yüksek dayanım ve yüksek yaş modüllü rejenere selülozik esaslı liflere verilen genel bir ad olduğunda dolayı sınıflandırılması da bu temel iki lif başlığı altında yapılmaktadır.



**Şekil 2.21** Modal Liflerinin Sınıflandırılması (Cook 1993).

#### A. Yüksek Dayanımlı Rayon Lifi

Son yarım yüzyıl boyunca endüstriyel uygulamalarda güçlendirilmiş tekstil ipliklerinin kullanımının önemi hızlı bir şekilde artmıştır. Yüksek dayanıklılığa sahip iplikler, hortumlarda, taşıyıcı kayışlarda, tekerleklerde v.b. uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Bu tip yüksek dayanımlı ipliklerin ihtiyaç duyulduğu ve en önemli rol oynadığı nokta otomobil tekerlekleri içindeki kullanımıdır. 1930'lu yıllara kadar bu istek pamuk ipliklerinin kullanımı ile karşılanmaktaydı. Üretimi yapılan normal tekstil rayonlarından yapılan iplikler, o

zamanlarda otomobil lastiklerinin içinde takviye elemanı olarak kullanımlar için yeterli dayanıma sahip değillerdi. Bu yüzden araştırmalar, yeterli yüksek dayanıma sahip rayon üretimine yönlendirildi.

Rayonun fiziksel karakteristikleri filamentin karakteristik yapısına bağlıdır. Rayonların hepsi selülozun rejenerasyonundan meydana gelirler, fakat selüloz molekülleri çeşitli uzunluklarda olabilir ve onlar filamentin kendisine ve birbirlerine göre her çeşit yolla yerleşebilirler. Selüloz moleküllerinin yerleşimi ve doğasına gelince, filamentin düzenlenmesi çeşitlendirilebilir. Filament içinde selüloz moleküllerinin yerleşmesi, çekim banyosu içinde yer alan pıhtılaşma ve rejenerasyon şartları tarafından kontrol edilir. Lif ekseni boyunca oryante olan kristalitlerin ölçüsünü gerdirmeye ve çekim şartları etkilemektedir. Bazı filamentlerin yapıları her noktada aynıdır, bazıları ise dış yapılarından farklı olan bir merkez yapısına sahiptir. Bu faktörlerin hepsi rayon çekimi ile üretilen filamentlerin diğer özellikleri ve dayanımı üzerine büyük ölçüde etkilidir. Rayonun gerdirilmesi, pıhtılaştırılması ve rejenerasyon tekniğinin anlaşılması ve kontrol edilmesi ile uygun özellikte türevler üretmekte mümkün olurken, bu yolla modern yüksek dayanımda liflerin üretimi sağlanmıştır.

### **A.1) Yüksek Dayanımlı Rayon Lifinin Üretimi**

Tümü kabuk olan yüksek dayanımlı lif üretiminde pıhtılaştırıcı banyoya rejenerasyon geciktirici ilave edilir, böylece asit tarafından selüloz rejenerasyonu yavaşlar ve lifteki rejenerasyonda daha yavaş yol olan sodyum selüloz-ksantatın önce çinko selüloz ksantata daha sonra selüloz ksantik asite ve son olarak selüloza dönüşmesi yoluyla gerçekleşmesini sağlar. Bu etki çekim banyosunda yüksek yoğunluklu çinko tuzu kullanılarak artırılır. Bu şekilde gerçekleştirilen daha yavaş rejenerasyon germe için zamana ve oryantasyonun daha verimli olmasına olanak sağlar. Yüksek dayanımlı rayon üretiminde viskoz filamentlerine verilen ilave gerilim selüloz moleküllerinin düzenlenme derecesini artırır. Bu kristalin materyal oranı artışının etkisine ve lif ekseni yönünde daha yüksek kristalitler ve moleküler oryantasyonun oluşmasına bağlıdır. Lifin fiziksel yapısının değişimi gerilim artışı ve uzama kısalmasıyla sonuçlanır.

Yüksek dayanımlı rayon üretiminde lifin pıhtılaştırılması ve gerilmesi, filamanın iç yapısını etkileyecek şekilde kontrol edilir. Bu olaya kabuk oranındaki artış ve çekirdek tamamıyla kaybolana kadar, çekirdek oranındaki azalma eşlik eder. Lif daha düzgün bir şekilde pıhtılaştır ve çekirdek etkisi azalırken, kesit daha az tırtıklı hale gelir.

Tümü kabuk olan lif durumundaki gibi kesit hemen hemen daireseldir. Bu tip lif kabuğundaki moleküllerin oryantasyon ve düzgünlüğünün artması lifin gerilme gücünün artması ile sonuçlanır. Bir filamentin molekülleri düzenli değilse ve zayıf oryantasyon derecesine sahipse veya lif boyunca oryantasyon ve kristalinite büyük ölçüde değişiyorsa gerilme stresine karşı direnç bir kerede, uygun moleküllerin küçük bir kısmı tarafından karşılanacaktır. Lif gerildikçe bu moleküller zayıflayacak ve gerilimi diğer moleküller devralacaktır ve bunlarda zayıflayacaktır proses böyle devam edecek ve sonuçta kopma meydana gelecektir.

Sıradan viskoz rayon ince bir kabuğa ve oldukça yüksek testere dişli kesit yapısına sahiptir. Yüksek dayanımlı filamentte kabuk kalınlığı artar ve düşük değerlerde testere dişli kesit yapısına sahip olur yani kesit dairesel yakındır.

## **A.2) Yüksek Dayanımlı Rayon Lifinin Yapı ve Özellikleri**

Yüksek dayanımdaki rayonlar, normal viskoza benzer kimyada rejenere edilmiş selülozdurlar. Yüksek dayanımlı rayon ile düzenli viskoz rayon arasındaki farklar olarak, viskozun hazırlanması boyunca meydana gelen selülozun bozunma derecesi, kristalizasyon derecesi, kristalitlerin ölçüsü, oryantasyon derecesi, filamentin üniformalitesi ve iyi yapısı bulunmaktadır.

## **A.3) Yüksek Dayanımlı Rayon Lifinin Kullanım Alanları**

Yüksek dayanımdaki rayon lifleri içinde selüloz makromoleküllerinin yüksek oryante edilmesi çözeltideki boya moleküllerine ve suya karşı engel

oluşturmaktadır. Yüksek dayanımdaki rayonların boya alımları kolay olmayıp bunların uygulama alanlarında renk çok az bir öneme sahiptir.

Bu lifler endüstriyel liflerin en baskınları olup kauçuk ve benzeri materyaller ile kullanılırlar. Yüksek dayanımdaki rayon liflerinin endüstrideki diğer uygulamaları, koruyucu kumaş ve muşamba uygulamasında, şemsiye kumaşlarında, plastikleri destekleme malzemesi olarak, hortumların güçlendirilmesinde, otomobil lastiklerinde v.b. uygulamalarda kullanılırlar.

#### **A.4)Yüksek Dayanımlı Rayon Lifinin Özellikleri**

Yüksek dayanımlı liflerin gerilme uzaması kuru halde 24-44 cN/tex, yaş halde 17-22 cN/tex arasındadır. Esneme kuru halde %9,5-11,5 yaş halde %20-22 arasındadır. Yüksek dayanımlı rayonların başlagıç modülü 883-1104 cN/tex iken normal viskozun 485-662 cN/tex'dir. Yüksek dayanımlı rayonların neme duyarlılığı azdır. Kaybettiği nemi geri kazanımı düşüktür ve yüksek dayanımdaki lifler normal viskoz lifleri kadar şişemezler (Cook 1993).

#### **B. Yüksek Yaş Modüllü Rayon Lifi**

Modal lifleri 1930'larda özellikle lastikler, taşıma bantları ve pompalar gibi endüstriyel kullanım için geliştirilmiştir. Daha sonraları eğirme koşulları, kimyasal çözgenler ve germe ünitelerindeki değişiklikler sayesinde daha yüksek kristaliniteye ve dolayısıyla daha iyi mukavemete sahip rayon lifleri üretilmiştir.

1950'lerde viskoz rayonlar Avrupa'da "polynosique" rayonlar olarak tanımlanan yeni bir teknik ile üretilirdi. Bu terim "cellulosique" ve yüksek polimerizasyon derecesini tanımlayan "poly"nin kombinasyonundan türetilen bir terimdir. Bu terim daha sonraları "polinosic" olarak modifiye edilmiştir. Japonya'da ilerleyen gelişmelerle 1951 yılında S. Tachikawa yüksek yaş modüle sahip rayon liflerinin üretimini başlatmıştır. Modal liflerinin özel bir sınıfı olan bu lifler polinozik lifler olarak adlandırılmıştır.

U.S. Federal ticaret komisyonu tarafından polinosic lifler 0<sup>0</sup> C'dan düşük %8'lik sodyum hidroksit solüsyonu ile çalışmaya dayanıklı ,kesikli mikrofibriler ve ince yapıda üretilen selülozik bir liftir.

Courtaulds LTD.'den J.D. Griffiths tarafından polinosik (HWM) lifler 3 ana grup altında toplanabilir. Bunlar;

- 1) Yüksek Mukavemetli HWM lifleri
- 2) Standart HWM Lifleri
- 3) Yüksek Uzayabilirlikte HWM lifleridir (Cook 1993).

Aşağıdaki tabloda 3 farklı HWM lifinin özellikleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

**Çizelge 2.2** HMW Modal Lifinin Fiziksel Özelliklerinin Karşılaştırılması

|                            | HWM MODAL        |          |                | Rayon  | Pamuk |
|----------------------------|------------------|----------|----------------|--------|-------|
|                            | Yüksek Dayanımlı | Standart | Yüksek Uzamalı |        |       |
| <b>Kuru Dayanım cN/Tex</b> | 41-46            | 28-35    | 33-42          | 22     | 32    |
| <b>Yaş Dayanım cN/Tex</b>  | 30-35            | 18-27    | 21-30          | 12     | 35    |
| <b>Kuru Uzama %</b>        | 6-10             | 8-12     | 12-14          | 18     | 9     |
| <b>Yaş Uzama (%)</b>       | 8-14             | 9-16     | 16-20          | 22     | 10    |
| <b>Yaş Modül cN/Tex</b>    | 132-221          | 98-159   | 53-80          | 35     | 106   |
| <b>Su Alma %</b>           | 65-75            | 55-70    | 65-75          | 90-100 | 50    |

**Kaynak:** Handbook of Textile Fibres.1993,s.54

### B.1) Yüksek Yaş Modüllü Rayon Lifinin Üretimi

Modal liflerinin eldesin de  $\alpha$ -selüloz içeriği mümkün olduğu kadar yüksek, polimerleşme derecesi mümkün olduğu kadar doğal selülozunkine yakın olan selüloz kullanılmaktadır. Tachikawa prosesi ile HWM modal liflerinin üretim aşamaları aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır.

1) Selülozun alkali eriğiye bastırılması ile alkali selüloz bulamacı elde edilir. Bunu normal viskoz üretiminde olduğu gibi bir alkali selüloz preslendikten sonra parçalama işlemi izler. Bu işlemler sırasında sıcaklığın 20 °C'nin üstüne çıkmamasına dikkat edilir ve işlemin iki saatte bitirilmesi sağlanır. Alkali selüloz çok az dinlendirilir.

2) İkinci adımda karbon sülfürle muamele edilen alkali selüloz ile ditiyo karbonik asidin selüloz esterinin sodyum tuzu veya kısa adı ile "ksantanat" elde edilir. Bu amaçla kullanılan karbon sülfür miktarı normal viskoz için kullanılanlardan daha azdır. Bu işlem 2.5 saatte tamamlanır ve işleme 20 °C'nin altında başlanır. Bir saat içinde sıcaklık yavaş yavaş 25 °C'ye yükseltilir.

3) Üçüncü adımda %6 oranında selüloz %2.8 sodyum hidroksit eş değerine uygun şekilde hazırlanır ve eriyik içinde çözündürülür. Normal viskoz usulünde sodyum ksantanat, kostik soda çözeltisinde çözünür.

4) Dördüncü adım pıhtılaşma banyosunda gerçekleşir. Yüksek oryantasyon ve yüksek kristalizasyon dereceli bir moleküler yapı elde etmek için düşük sıcaklık, düşük asit derecesi ve tuz içeren (çinkosülfat) banyo kullanılmaktadır. Pıhtılaşma banyosu çok sulu olup %1 oranında sülfürik asit içerir ve 25 °C'de püskürtülen filamentler, boylarının üç katı gerdirilerek uzatılırlar. Gerdirme ve uzatma işlemi daha yüksek de olabilir. Bu şekilde elde edilen modal liflerinin polimerizasyon derecesi yaklaşık olarak 500-700 arasında olup normal rayonların en az iki katı kadardır.

Çok az veya hiç tuz içermeyen çekim banyosunun sulandırılmış asidi içinde yavaş bir şekilde selülozun pıhtılaşması ve rejenerasyonu yapılır. Bu, çekimin yavaşça tamamlanmasına izin vererek moleküllerde yüksek oryantasyon ve kristalizasyon derecesine müsaade eder (Cook 1993).

## **B.2) Yüksek Yaş Modüllü Rayon Lifinin Özellikleri**

HWM (Polinosik) liflerinin polimerizasyon derecesi 500'dür. Bu lifler pamuk lifi karakterindedirler, incelikleri nedeniyle uygun staphel uzunluklarında büküm makinalarında işlenebilirler. Filamentler üniformdur, kesitleri tipik olarak daireseldir ve kabuk efektine sahip değildirler. Mikro yapısı fibrilerdir. Örneğin

nitrik asit ile muamele edildiğinde filament küçük küçük fibriller halinde ayrılır. Fibriller filament kesiti boyunca üniform bir şekilde dağılır. Kristalin bölge oranı %55'dir. Bu açıdan pamuk ile karşılaştırıldığında pamuğun kristalin bölge oranı %70-75 ve normal rayon liflerinin ise %40-45'dir. Liflerin hem amorf bölge hem de kristalin bölge içindeki uzun selüloz moleküllerinin oryantasyon derecesi HWM modal liflerinde, düzenli rayon liflerinden daha yüksektir (Cook 1993).

### **B.3) Yüksek Yaş Modüllü Rayon Lifinin Kullanım Alanları**

Modal lifleri Öko-Textstandart 100'ün önerdiği tüm insan ekolojisi için gereksinimleri karşıladığından ve pestisid gibi hiçbir zararlı maddeyi içermediğinden dolayı cilde herhangi bir zarar vermedikleri için deriyle doğrudan temas eden tekstiller için (iç giyim sektörü gibi) kullanılması gayet doğaldır. Ayrıca vücut nemini emme, fakat geri vermeme özelliğine sahip olduğundan bu nem çabuk buharlaşmaktadır ve bunun sonucunda da mamul vücuda yapışmamakta olup iyi bir giyim fizyolojisi sağlamaktadırlar. Bu lifler yüksek düzeyde su emicilik ve hızlı kuruma, nem alıcılık, sıcaklık kontrolü, boyut stabilitesi, kolay bakım, tekrarlı yıkamalar sonrası bile tuşe özellikleri ve renk haslıklarını koruyabilme özelliğine sahip olduklarından dolayı selüloz esaslı liflerin en modernini olarak görülebilirler. Genel olarak iç giyim, spor giyim, çorap, mayo ve havlu üretiminde tercih edilen başlıca liflerdendir (Seventekin ve ark. 2004).

#### **2.2.3 Lyocell Lifi**

Lyocell lifleri büyük viskon üretici firmalarının yıllarca süren araştırma ve geliştirme çalışmalarının sonucunda oluşturulmuş ve rejenere selüloz liflerinin üçüncü jenerasyonu şeklinde ortaya çıkmışlardır. İşlem görmemiş viskon lifleri birinci, Modal lifleri ikinci ve Lyocell lifleri ise rejenere selüloz liflerinin üçüncü nesil temsilcisidir (Seventekin ve ark.1998).

Lyocell terimi hem organik çözümlere çözülerek üretilen tüm rejenere selüloz lifleri için kullanılan genel bir kavram, hemde Lenzing firmasının bu

yönteme göre ürettiği kendi lifleri için kullandığı marka ismidir. Piyasada bulunan lyocell lifleri üreten firmalara göre değişik isimler alabilmektedir. Buna bağlı olarak Lenzing firmasının ürettiği lifler Lenzing-Lyocell, Courtaulds firması tarafından üretilen lifler ise Tencel adını almaktadır. Günümüzde ise bu liflerin tümü Tencel adı altında toplanmaktadır (Seventekin ve ark.1998).

Genel olarak tanımlanacak olursa Lyocell lifi; direk çözücü tekniği kullanılarak oluşturulan ticari bir lif olan Tencel lifini de içeren, fibril/ boşluk mikro yapısına sahip olduğu bilinen bir liftir (Moss ve ark.2002).

Selülozik lifler yaygın olarak sert odundan hazırlanmaktadır ve bunlar yumuşak odunlardan hazırlanan liflerle karşılaştırıldıklarında bu tip liflerin molekül uzunlukları kısa olup daha kısa moleküller arası bağlara sahip olma gibi kendilerine özgü bazı özelliklerinin olduğu bilinmektedir. Sonuç olarak kullanılan selüloz tipinin elde edilen lyocell lifinin fiziksel özellikleri üzerine bazı önemli etkileri bulunmaktadır. Bu etkilerden Lyocell lifinin kristalin yapısını etkileyeni ise oldukça azdır, çünkü var olan tüm odun selülozu tipleri (sert veya yumuşak odun olsun) selüloz-II yapısında bulunmaktadır (Chae ve ark. 2003).

Lyocell liflerinin üretiminde, selüloz bozundurulmaksızın organik bir çözücü olan NMMO içinde doğrudan çözündürülür, ve bozundurulmamış selüloz çözeltilisinden çekim prosesi ile lif elde edilir (Kreze ve ark.2003).

### 2.2.3.1 Selülozu Doğrudan Çözen Çözücüler

Selülozu bozundurmaksızın ve hiçbir toksik madde ya da kirlilik üretmeden doğrudan çözen çözücüler olarak bilinenlerin hepsi iki bileşenden meydana gelirler. Bunları aşağıda isimleri ve kimyasal formülasyonları ile verilmişlerdir.

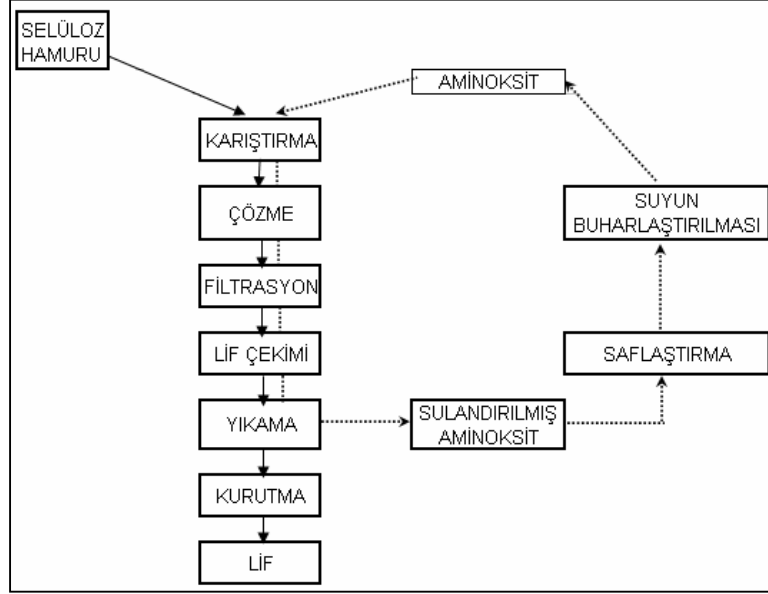
- 1) (NMMO/H<sub>2</sub>O) N-metil morfolin-N-oksit/Su
- 2) (LiCl/DMAc) Lityumklorid/Dimetil asetamid
- 3) (TFA/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) Trifluoroasetic asit/Dikloretan
- 4) (Ca(SCN)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) Kalsiyum tiyosiyanat/Su
- 5) (NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>SCN) Amonyak/Amonyum tiyosiyanat
- 6) (ZnCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) Çinkoklorid/Su



### 7) (NaOH/H<sub>2</sub>O) Sodyum Hidroksid/Su

Günümüzde yalnızca NMMO/H<sub>2</sub>O çözücüsü Courtaulds firması tarafından kullanılarak Tencel ticari isimli lif üretilmektedir (Cuculo ve ark. 2000).

Selülozun en iyi çözücüsü olan N-methyl morpholine N-oxide+su+selüloz bir anahtar sistem haline gelmiş olup selüloz liflerinin endüstriyel üretimi için halen kullanılmaktadır (Nicolai ve ark. 1996).



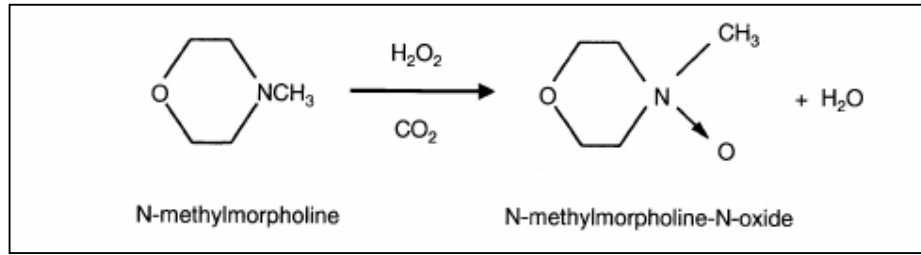
**Şekil 2.22** Lyocell Lifi Üretiminde NMMO 'nun Geri Dönüşümü (Cole 1992).

Lyocell lif üretim prosesi tamamlandıktan sonra üretimde kullanılan NMMO organik çözücünün %99,5 oranında geri kazanımı sağlanmaktadır. Kalan miktar ise arıtma tesislerinde temizlenebilecek bir miktardır (Seventekin ve ark.1998). Yukarıdaki Şekil 2.22'de lif üretimi ve geri kazanımı gösterilmekte olup, genel hatlarıyla lif üretimi açıklanacak olursa; odun hamuru ve amin oksid su içinde bir çözelti olarak karıştırılır. Daha sonra viskozik bir akışkan elde etmek için su buharı etkisi altında çözüneceği sürekli eritici üniteye doğru gönderilir. Bu hazırlanmış olan viskozik sıvı amin oksidin sulandırılmış çözeltisi içine püskürtülür ve pıhtılaşma sonucunda selüloz esaslı Lyocell lifi formuna dönüştürülür. Sonra yıkama kurutma yapılarak lif proses için hazır hale getirilir. Sulandırılmış amin oksid daha sonra tekrar kullanılmak üzere saflaştırılmak

zorundadır bu nedenle fazla su buharlaştırılarak yeniden kullanılabilir amin oksid elde edilir (Cole 1992).

### 2.2.3.2 Selüloz-NMMO Solüsyonu

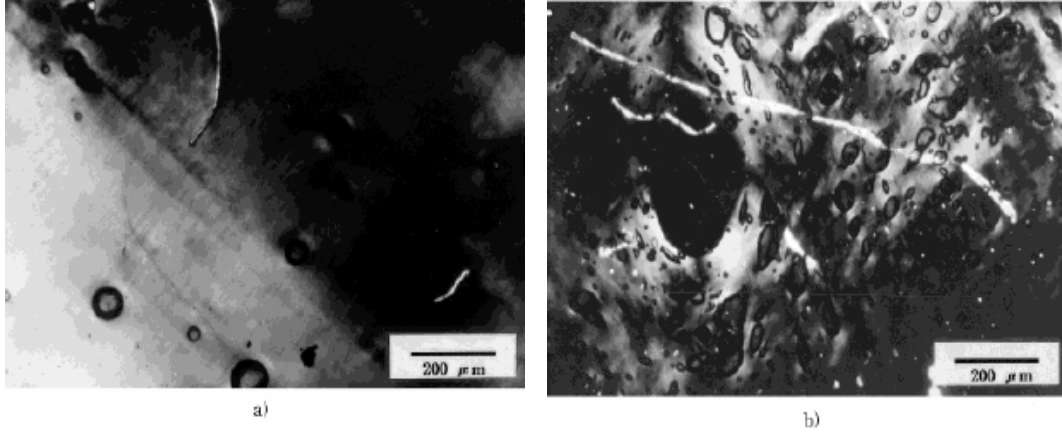
Sulu çözelti içinde NMMO( N-methylmorpholine-N-oxide), herhangi bir türevi olmaksızın selülozu fiziksel olarak çözebilmektedir. NMMO hidrojen peroksit ile üçlü amine N-methylmorpholine'in oksidasyonu ile üretilir.



**Şekil 2.23** NMMO(N-methylmorpholine-N-oxide)'in Oluşumu (Fink ve ark. 2001).

Saf NMMO'nun erime sıcaklığı 170°C 'dir. Her NMMO molekülü ile bir su molekülünün hidrasyonu yaklaşık 74 °C erime noktasına sahip NMMO-monohidrat oluşumuna izin verir ki böylece selüloz için ileri bir erime meydana gelir.

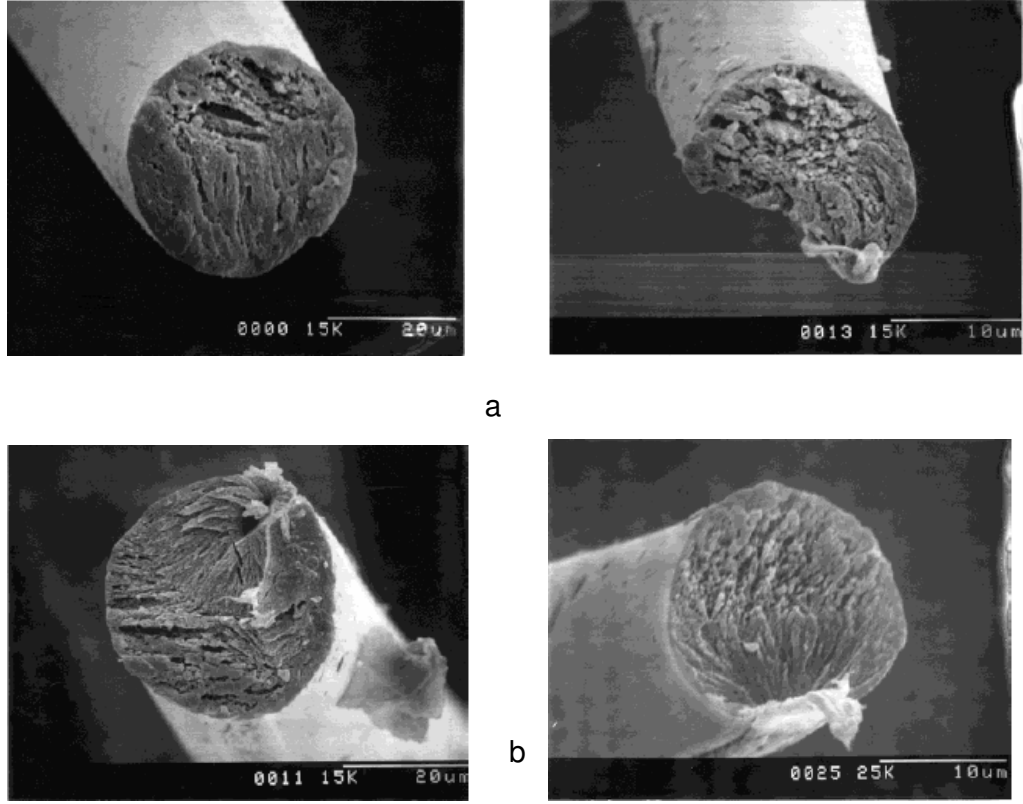
NMMO, selülozu çözebilmektedir, çünkü yapısında bulunan N-O grupları hidrojen bağı formundadır. NMMO hidratlar arasında, anhidrat NMMO, selüloz için en iyi çözücü olarak bilinir. Bunun 185°C gibi yüksek erime sıcaklığından dolayı gerçek uygulamaları sınırlıdır. Bu yüzden NMMO hidratlar genel olarak selüloz için bir çözücü olarak kullanılırlar. NMMO hidratların çözme gücü hidrasyon sayısı n'nin değerine bağlıdır. Eğer n>1.5 ise o zaman selüloz şişer, eğer n> 2 ise o zaman çözülme olmaz n'nin 1'den küçük olduğu bir değerde ise değer azalması ile çözme gücü artmaktadır. Aşağıdaki Şekil 2.24'de n=1.0 'lık NMMO monohidrat içinde selülozun %15 sulu çözelti solüsyon morfolojisinin optik mikroskop görünümü vardır (Kim ve ark.2000).



**Şekil 2.24**  $n=1.0$  'lık NMMO Monohidrat İçinde Selülozun %15 Sulu Çözelti Solüsyon Morfolojisinin Optik Mikroskop Görünümü (Kım ve ark.2000).

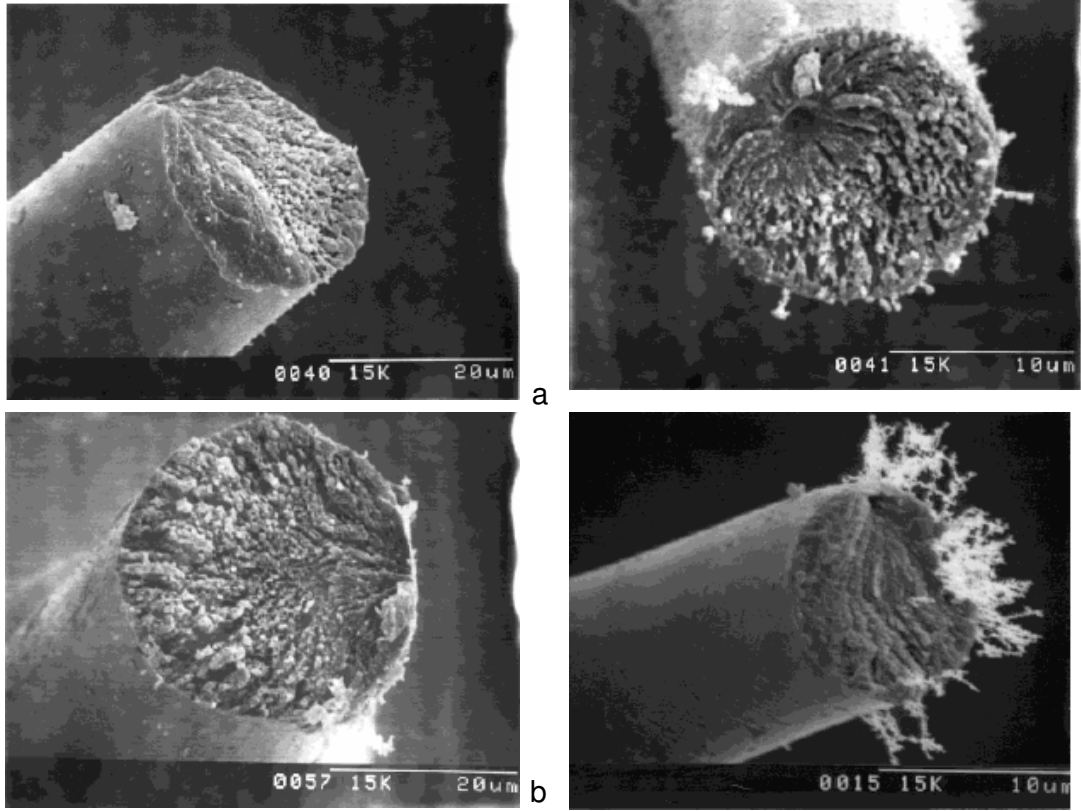
a'da selüloz içinde bazı çözünmemiş selüloz mikrofibrillerinin bulunduğu gösterilmektedir, b'de ise selülozun molekül ağırlığı artırıldığı zaman mikrofibrillerin miktarında bir artış olduğu gösterilmektedir. Buradan da anlaşılmaktadır ki  $n=1.0$ 'da %15'lik suda ve daha yüksek konsantrasyonlarda bazı mikrofibriller çözünmeden kalırken, bu oranın %12-13 olması durumunda selüloz solüsyonu tamamıyla çözünmektedir. Yine NMMO hidrat içinde selüloz solüsyonunda  $n=1.0$  olması durumunda dinamik viskozite ve koruma modülün artması selülozun molekül ağırlığını ve konsantrasyonunu arttırmaktadır.

Aşağıdaki Şekil 2.25'de selüloz liflerinin iç yapısı üzerine NMMO hidrat içindeki hidrasyon sayısının etkilerinin mikroskopik görünüşleri verilmektedir. Buradaki görünümlerden a'da  $n=1.0$  olması durumundaki gerilme kırılma yüzeyi gösterilirken b'de  $n=0.72$  durumundaki gerilme kırılma yüzeyi gösterilmektedir. Hidrasyon sayısındaki azalma sonucunda gerilme kırılma yüzeyi üzerinde, mikrofibrillerin varolması sayesinde çekim ile moleküler oryantasyonun arttığı gösterilmektedir (Kım ve ark.2000).



**Şekil 2.25** NMMO Selüloz Lifinin Morfolojisi Üzerine Hidrat Sayısının Etkisi (Kırm ve ark.2000).

Aşağıdaki Şekil 2.26'de ise  $n=0.72$ 'de 28.5'lik ve 170'lik büküm aralığında selüloz liflerinin morfolojisi üzerine selülozun molekül ağırlığının etkileri gösterilmektedir.



**Şekil 2.26** Selüloz Liflerinin Morfolojisi Üzerine Selülozun Molekül Ağırlığının Etkisi(Kım ve ark.2000).

Burada dikkat edilmesi gereken nokta, selülozun molekül ağırlığının yüksek olması durumunda düşük çekim oranlarında bile ince fibriler yapıda lifler üretilebilmektedir.

### 2.2.3.3 Selülozun Direk Çözeltisi

Chanzy ve arkadaşları selülozun NMMO ve su karışımı içinde liyotropik mezofaz formunda olduğunu bildirmiştir. Mezofaz'ın meydana gelmesi selülozun moleküler ağırlığına, çözelti sisteminin su içeriğine, selülozun konsantrasyonuna ve çözelti sıcaklığı gibi bazı parametrelere bağlıdır.

100°C'nin üzerinde çözeltide yavaş yavaş çift kırınım görünür.

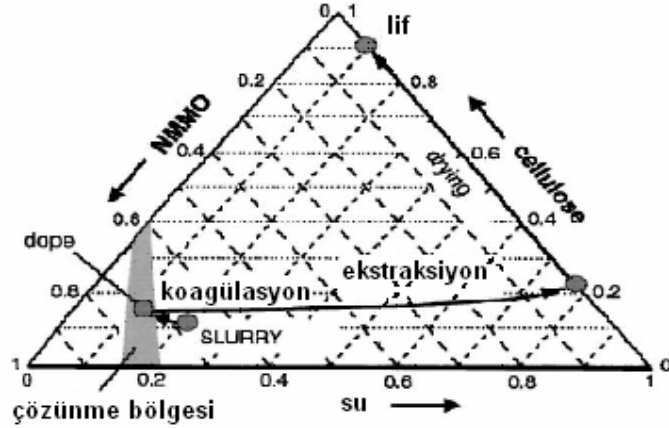
110°C'nin üzerinde çözelti tamamıyla isotropiktir.

90°C'ye kadar soğutulduğunda ise çözelti tekrar çift kırınıma dönebilir.

Bu sıcaklık geçişi; selülozun polimerizasyon derecesi ve çözelti konsantrasyonu ile doğrudan, çözelti içindeki suyun molar oranı ile ise dolaylı olarak değiştirilebilir. Su molar oranı; NMMO anhidrousun molü başına suyun mol sayısıdır. Örneğin polimerizasyon derecesi 600 ve su mol oranı 0,3 olan %35 sulu bir çözelti 140<sup>0</sup>C'de ısı geçişine sahiptir. Su mol oranı 1,0'ın yukarısında olduğu zaman çözelti mesophase formunda değildir ve çözeltinin konsantrasyonu önemsenmemektedir.

Su içeriği ve polimerizasyon derecesinin etkisine ilave olarak mezofaz çözeltisinin meydana gelişini, birde çözelti konsantrasyonu etkiler. Düşük polimerizasyon derecesinde selüloz kullanıldığı zaman yüksek konsantrasyonda mezofaz çözeltisi elde edilir. Örneğin polimerizasyon derecesi 130 olan selüloz kullanıldığı zaman %25'lik su konsantrasyonunda mezofaz çözeltisi meydana gelir (Cuculo ve ark. 2000).

Selülozun erime özelliği ile ilgili ilk incelemeler temel selüloz-NMMO- su diyagramının oluşum safhalarının kurulmasına yol açmıştır (Fink ve ark. 2001).



**Şekil 2.27** Selüloz-NMMO-Su Safhalarının Diyagramı(Fink ve ark. 2001).

NMMO-su çifti içinde selülozun çözünürlüğü Şekil 2.27'de gösterilmiştir. Bu safhada diyagram içinde göreceli küçük bölgeler gösterilir ki bu bölgelerde selüloz yüksek konsantrasyonlu NMMO içinde tamamiyle çözülmüştür (Fink ve ark. 2001).

İlk olarak NMMO-su karışımı içinde selülozun bir kıvamlı çözeltisi üretilir. Bu kıvamlı çözelti bileşimi, saf su noktası ve son selüloz çözeltisinin karışımı arasında doğrusal bir hat üzerinde herhangi bir yerde seçilebilir. Kıvamlı çözelti selüloz liflerinin şişmesi ve tamamıyla ıslanma özelliklerini uzatmak için sulandırılabilir. Sonuç olarak tamamen çözünmeye ulaşıldığı bölgenin bileşimine kadar buharlaşma sıcaklığı ve düşük basınçta kıvamlı çözeltiden su uzaklaştırılır ve böylece homojen ve şekil alabilir selüloz çözeltisi oluşturulur. Homojen selüloz çözeltisi üretimiyle çeşitli selülozik materyaller mükemmel özellikleri ve çok sayıdaki şekillendirme tekniği yardımıyla üretilebilirler (Fink ve ark. 2001).

NMR ile yapılan çalışmalar göstermiştir ki selüloz türevleri veya bir bileşimi NMMO ile birlikte yer almaz. Ancak kendi başına selüloz, su ve alkol gibi hidroksil grubu içeren diğer bileşikler ve NMMO içindeki N-O güçlü dipollerin oksijeni arasında hidrojen bağı oluşumu beklenmektedir. Bu yüzden diğer selülozun çözünmesi suyun varlığı içinde yaptırılırsa NMMO molekülleri için su ve selüloz arasında bir reaksiyon yer almak zorundadır. Bu yüzden homojen selüloz çözeltisi suyun az miktarı ile üretilebilir (Fink ve ark. 2001).

Son zamanlarda yeni bir Lyocell prosesi "Cocel Prosesi" tasarlanmıştır. Bundaki bazı karakteristik özellikler Lyocell prosesine benzemektedir. Bu yeni proses, selülozu erimiş-NMMO-hidrat içinde yaklaşık 5 dakikada, selülozun yok denecek kadar az bozulmasına izin verecek şekilde çözülmesini sağlamaktadır. Dahası bu proseste kullanılan NMMO hidratın hidrasyon sayısı (n) 1'den büyüktür.

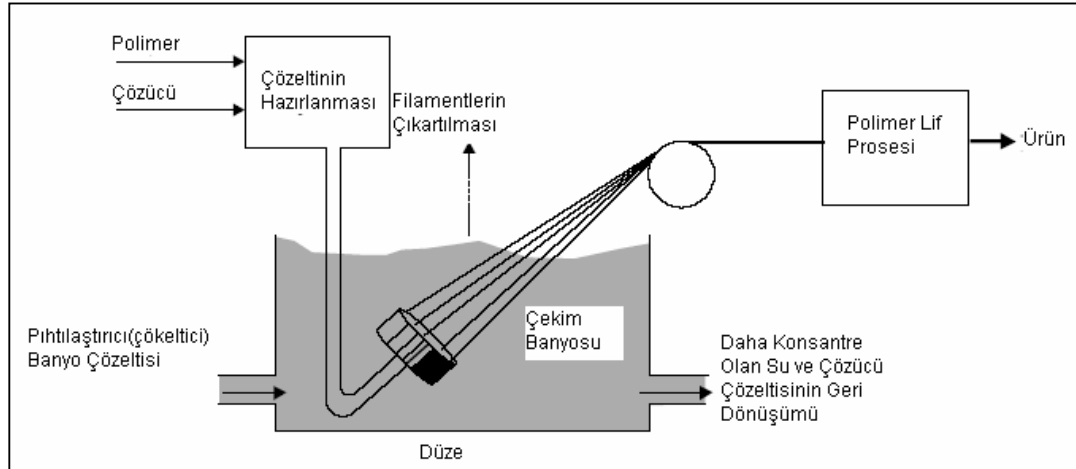
#### **2.2.3.4 NMMO ve Su**

Selüloz/NMMO/Su çözeltisi içine  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gibi belirli katkı maddelerinin ilavesiyle liflerin mekanik özelliklerini arttırdığı bulunmuştur. Chanzy ve arkadaşları, katkı maddelerinin ilave edildiği çözeltiden çekilen liflerde, öz yapısı lif eksenine paralel uzanan, mikrofibril paketlerinin tamamından meydana geldiğini göstermişlerdir.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 'ün ilavesi dayanımı artırır ancak liflerin yanal kohzyonunu azaltır ve elde edilen liflerin fibrilleşmesi kolaylaşır.

Kumaş ve liflere enzim uygulanmasıyla, çoklu çapraz bağlayıcı kimyasal uygulamalarıyla veya reaktif boya ile liflerin fibrilleşme eğilimleri önlenir (Cuculo ve ark. 2000).

### 2.2.3.5 Lyocell Lifi Üretiminde Kullanılan Çekim Sistemleri

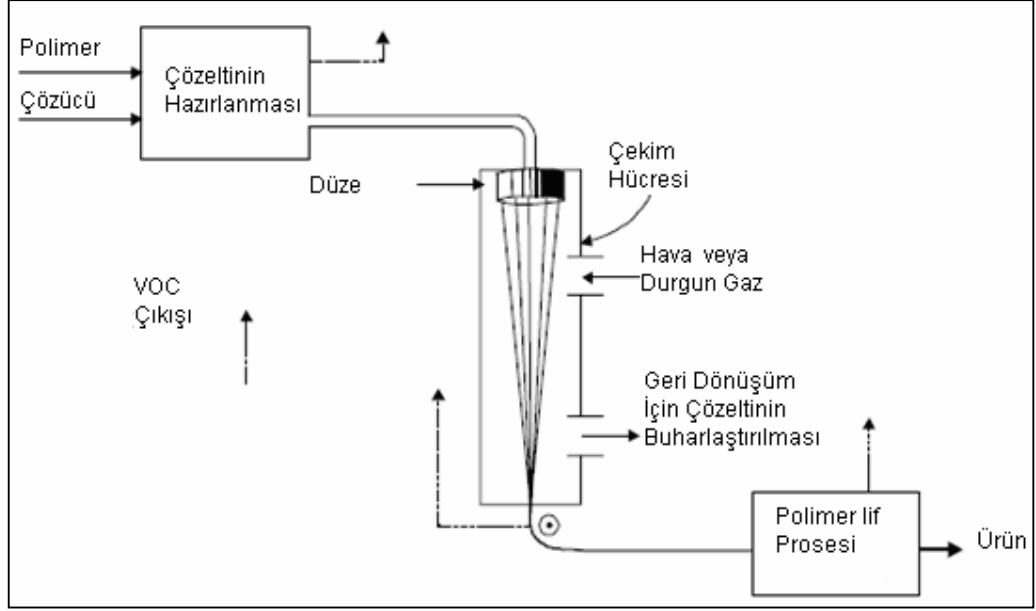
Lyocell lifleri Şekil 2.28'de gösterildiği gibi yaş çekim veya Şekil 2.29'da gösterildiği gibi kuru-jet olmak üzere iki çekim yöntemiyle üretilirler. Yaş çekim yönteminde çözelti, bir pıhtılaştırıcı içine çekim süresince direkt olarak basılır. Pıhtılaştırıcı, polimer için bir çözücü değildir. Pıhtılaşma banyosu içine püskürtülen çözelti yayılır, lifler daha fazla uzatılır ve yıkanır (Cuculo ve ark. 2000).



**Şekil 2.28** Yaş Çekim Prosesi (Anonim-1982)

Kuru çekim prosesinde çözelti hava içine püskürtülür ve hemen pıhtılaştırıcı içine ilerler. Hava boşluğunun amacı lif kesiti boyunca oryantasyonu artırma amacıyla püskürtücüye daha fazla akış sağlamaktır. Hava boşluğu aynı zamanda polimer çözeltisinin sıcaklığını değiştirir. Genelde pıhtılaştırıcının sıcaklığından daha yüksek olan bir değere çikartır.





**Şekil 2.29** Kuru Çekim Prosesi (Anonim-1982)

NMMO/su içindeki selülozun çekimi durumunda hava boşluğu içindeki nem ve sıcaklık miktarı lif fibrilasyonunu etkiler (Cuculo ve ark. 2000).

Genel olarak yaş çekim yoluyla elde edilen liflerin fiziksel özelliklerinin çoğunlukla, aynı çekim şartlarında, çekim çözeltisinin safhasına bağlı olduğu düşünülmektedir. Bu karakteristik özellik, (PPTA) (p-phenylene terephthalamide) gibi tamamıyla aromatik polimerlerin, kuru-jet/yaş-çekim yönteminde özellikle farklılık göstermektedir. Bu yüzden aramidler için anisotropik safhada yaş çekim kullanılır. Lyocell lifleri içinde aynı şey beklenmektedir. Çünkü NMMO'nun konsantrasyonuna ve hidrasyon sayısına bağlı olarak Lyocell lifi çekim çözeltisi anisotropik veya isotropik olabilir. PPTA için önemli olmazken Lyocell lifleri için çekim çözeltisinin safhası (isotropik-anisotropik olma durumu) lifin fiziksel özellikleri açısından önemlidir (Chae ve ark. 2003).

### 2.2.3.6 Lyocell Lif Oluşumu

Konvansiyonel viskoz prosesine karşı rejenere selülozik lif olan Lyocell lifinin yapısal oluşumu farklı bir tiptir.

NMMO teknolojisi, proses adımlarının sayısının azaltılması ile üretim olmaksızın rejenere selüloz lif üretimi için çevreyle dost, kaynakları koruyan, basit bir teknolojidir.

Buradaki  $n$  değerinin selülozun davranışında önemli rol oynadığını daha önce söylemiştik. Kaynaklara göre lyocell prosesinde kullanılan NMMO hidratın hidrasyon sayısı  $n < 0,9$  olup bu durumda çekim çözeltisi anisotropik yani akışkan kristalin safhasındadır. İotropik ve anisotropik haldeki çözeltilerden çekilen lyocell liflerinin farklı fiziksel özelliklere sahip olduğu düşünülmekte olup isotropik çekim safhasında üretilen liflerde daha düşük makrofibrasyona sahip liflerin üretilmediği görülmüştür (Chae ve ark. 2002).

NMMO içinde selülozun eritilmesi ve çekimi Courtaulds LTD. tarafından ticari olarak geliştirilmiştir. Çözeltinin hazırlanmasında sulandırılmış NMMO ve  $n$ -propyl gallet'in karışımına selülozun ilave edilmesi gerekmektedir.  $n$ -propyl gallet selülozun polimerizasyon derecesinin stabilize edilmesi için bir anti oksidant olarak kullanılır. Karıştırma bir yağ banyosu içinde  $130^{\circ}\text{C}$ 'a ısıtılan hava sızdırmaz bir kap içinde yapılır. Karıştırma ısı çok önemlidir çünkü  $150^{\circ}\text{C}$ 'ın üzerine çıktığında çözeltinin istenmeyen hızlı parçalanması patlamalara neden olabilir. Tamamıyla normal bir çözünme  $130^{\circ}\text{C}$ 'de ve 30 dakika içinde meydana gelir. Tam olarak çözünme sıcaklığı ve zamanı çözeltinin içeriği ile değişebilir. Verilen konsantrasyonda selülozun tamamıyla çözünmesi selülozun polimerizasyon derecesine doğrudan bağlıdır (Cuculo ve ark. 2000).

Konsantre NMMO-su solüsyonundan lif oluşumunun safhaları aşağıdaki gibi karakterize edilebilir.

1)NMMO-MH(monohidrat)'ın bir kapalı bileşimi ile NMMO su karışımı içinde selüloz hamurunun çözülmesi ile çekim çözeltisinin çökeltilmesi

2) Çökeltme banyosu içine, bir hava girdabı sayesinde, buharlaşma sıcaklığında çekim çözeltisinin çıkartılması

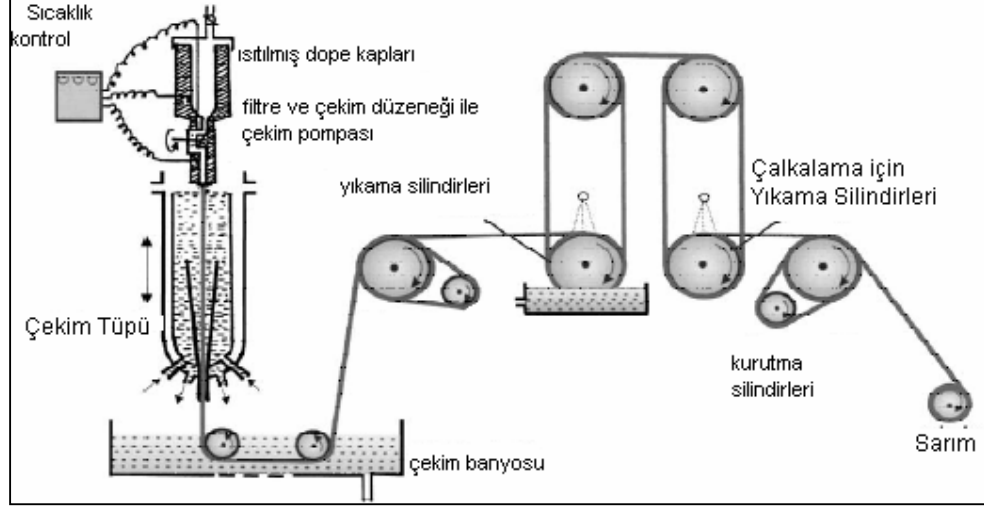
3) Bir sulu banyo ve diğer akışkan çözeltileri içinde selüloz lifinin pıhtılaştırılması

4)Yıkama

5)Kurutma

## 6) Bitim işlemleri

Aşağıdaki Şekil 2.30'da kuru-jet/yaş-çekim prosesi şematik olarak gösterilmektedir.



**Şekil 2.30** Kuru- Jet/Yaş-Çekim Prosesi ile Lyocell Lifinin Elde Edilmesi (Fink ve ark. 2001).

Genel olarak çözeltinin bileşimi %8-20 Selüloz  
 %75-80 NMMO  
 %5-12 Su'dan oluşmaktadır.

Elde edilen yüksek viskozitedeki selüloz çözeltisi filtre edilir. Bunu takiben düzelerden geçirilerek 90-120 °C arasındaki yüksek sıcaklıklarda sulu lif çekim banyosunda selüloz-NMMO-su çözeltisi şekil alır (Fink ve ark. 2001-Seventekin ve ark. 1998).

Lif çekiminden sonra NMMO'nun aşırı suyu buharlaştırılarak konsantrasyona aktarılır ve çözeltinin hazırlanmasında tekrar kullanılır. Bu geri kazanma %99,5 oranında olur geri kalan değer ise arıtma tesislerinde geri kazanılacak kadardır (Seventekin ve ark.1998). Genel olarak lifin kurutulması, yıkanması, selülozun pıhtılaştırılması, hava girdabı ve çekim ünitesi içinde selüloz-NMMO'nun bozundurulması ile Lyocell lifleri üretilmiş olur.

Yüksek viskozik yapıdaki çözeltinin şekillenmesi boyunca kristalizasyon prosesi, pıhtılaşma, aynı zamanda da oryantasyon ile yapısal oluşum belirlenir. Bitim uygulama şartları kurutma gibi presipitasyon şartları, çözelti

karakteristikleri ile kristalitalizasyon etkilenir. Tüm proses parametreleri birbiri ile bağımlıdır (Fink ve ark. 2001).

Bugünlerde Lyocell lifleri hem kesikli hem de filament halinde üretilebilirler. Konvansiyonel selüloz lifleri ile karşılaştırıldığında, NMMO tipi liflerin önemli özellikleri şöyle sıralanabilir.

- 1) Yaş ve kuru dayanımları yüksektir.
- 2) Yaş ve kuru kopma uzamaları düşüktür.
- 3) Yaş ve kuru modülleri yüksektir.
- 4) Düğüm ve loop dayanımları yüksektir.
- 5) Yüksek fibrilasyon yeteneğine sahiptir.

### **2.2.3.7 Üretim Parametrelerinin Elde Edilen Lif Üzerine Etkileri**

Lyocell lif üretimindeki kuru-jet/yaş-çekim prosesinde kullanılan, liflerin püskürtüldüğü düze boyutlarının, hava boşluğu ve hava boşluğu içindeki hava şartlarının, liflerin hava boşluğu içinden çıkıp banyoya girme aşamasının ve çekim oranının, elde edilen lif kristalizasyonu üzerine önemli etkileri bulunmaktadır. Çekim oranı hava boşluğu içindeki filament profili üzerinde etkili değildir. Selüloz çözeltisinin hacimsel akış oranı tarafından çekim uzunluğu kontrol edilebilmektedir.

Hava boşluğu lif üretim prosesinde önemli bir parametredir. Çünkü hava boşluğu life iyi mekanik özellikler vermek için polimer oryantasyonu sağlamakta ve arzu edilen lineer yoğunlukta lif çekimine izin vermektedir. Hava boşluğu içinde devam eden birkaç proses vardır. Bunlar;

- 1) Filamentin sıcaklığını azaltmak
- 2) Liflerin yüzeyi boyunca bir taraftan diğer tarafa suyun kütleli transferini sağlamak
- 3) Materyalin hızlandırılması ve lif çapının azaltılması
- 4) Polimer zincirinin oryantasyonu
- 5) Selüloz çözeltisi veya selülozun kristalizasyonunu mümkün kılmaktır.

Hava boşluk yoğunluğu liflerin polimer kristalinitesi, kristalin oryantasyonu ve ilave olarak da liflerin başlangıç modülleri üzerinde etkili değildir.

Hava boşluğu içinde 20mm'den sonra filament yüzey sıcaklığı 90°C'ye kadar kademeli olarak yükselirken hava boşluğunun 250 mm'sinden sonra filament kuşatma sıcaklığı mümkün olduğunca düşmektedir. Bunun sebebi biçimlenme durumunda büküm banyosu girişindeki termal soğuma derinliğinin çok yüksek olmasıdır. Çünkü materyal çok komponentli bir sistemdir. Sipinodal bozunma boyunca daha sert ayrılma safhalarına izin verir. Polimer bölgeleri arasına zincirlerin tam olarak nüfuz etmesindeki azalma ve zayıf nokta sayısındaki artış hem mukavemet hem de kopma uzamasını azaltır.

Hava boşluğundaki sıcaklık artışı ile filamentin soğuma davranışında azalma beklenmektedir. Bu da polimer kristalinitesi ve kristalin oryantasyonun azalmasına öncülük eder. Filament hava boşluğu içinde belirli derecede soğutulur. Çünkü NMMO çok higroskopiktir. Bu yüzden su almaya eğilimlidir. Çünkü uzun zaman boyunca atmosferdeki su buharı ile emdirilmeye maruz kalmıştır. Su alımı gevşemeye izin verirken materyalin viskozitesini düşürmektedir. Hava boşluğu içinde filamentin soğutulması yalnızca hava sıcaklık değişimiyle olmaz, çözelti viskozitesi ve sıcaklıktaki değişimin sebep olduğu kütle transferi (suyun buharlaştırılması) yoluyla da gerçekleşir. Eğer kuruma başlayana kadar soğutulursa bu yüzden polimer kristalinitesi ve kristalin oryantasyonda artış görülebilir.

Hava boşluk uzunluğunun aksine hava boşluk şartları; çekim banyosu girişinde filamentin çiftkırınımı üzerinde önemli etkiye sahiptir. Bu yüzden liflerin son polimer kristalinitesi ve kristalin oryantasyonu değerlerinin farklı olabileceği beklenebilir.

Hava boşluk şartları liflerin çekim hızı üzerinde de belirli bir etkiye sahiptir.

Kuru ve soğuk hava şartları ile çekimin çok kolaylaşması beklenmektedir. Çözeltinin en sıcak ve en düşük viskoziteye sahip olduğu düze kenarındaki çözelti konsantreyken, soğutulan polimer çözeltisinin viskozitesi daha hızlı arttığından dolayı çekim daha çabuk olur.

Ilık ve nemli hava ile kondüsyonlanmış hava boşluğu vasıtasıyla liflerin şişmesi azaltılabilir. Kütle transfer etkilerinden dolayı kompozisyonun farklılaşması veya daha iyi soğutma sayesinde çekim hattında daha yüksek gerilim vardır. Ilık ve nemli hava ile kondüsyonlanmış uzun hava boşluğu olması durumunda polimer kristalizasyonu ve kristalin oryantasyonu banyo yüzeyinin hemen öncesinde olur. Burada bir maksimuma ulaşıp sonra düşer. Rahatlamaya izin veren polimer çözeltisini azaltan suyun içeriye nüfuziyeti vardır ve sonuçta lif dayanımı düşer. Tüm durumlarda çekim boyunca polimer zincirlerinde bir miktar kayma meydana gelir.

Hava şartları liflerin dayanımı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Hava boşluk şartları, verilen ılık ve nemli hava ile kuvvetlendirildiğinde ve kısa hava boşluğu kullanıldığında dikkat edilecek etki liflerinin dayanıklılığının artması ve yüksek kopma dayanımına sahip olmalarıdır. Kuru ve sıcak havayla şartlandırılmış kısa hava boşluğu kullanıldığında liflerin başlangıç modüllerinde herhangi bir fark görülmeyebilir. Uzun hava boşluğu ile bu durum daha karmaşıktır. Soğuk hava ile hava boşluğunun uzatılması üzerine dayanımda artış olur. Hava ısıtıldığı ve kısmen de nemlendirildiği zaman burada güçlü etkileşimler görülebilir. Dayanım çok düşer.

Sonuç olarak en güçlü filamentleri uzun hava boşluğunda kuru hava ile veya kısa hava boşluğunda nemli hava ile yapılan çekimler verir.

Düze ölçüleri büyük ya da küçük olduğu zaman liflerin, içine püskürtüldüğü hava boşluk uzunluğu, çap profili üzerinde büyük bir etkiye sahiptir.

Aynı hava boşluğu şartlarında kullanılan ince ve kalın düzelerden elde edilen liflerin yapıları farklıdır. İnce düzeler kullanıldığında çekim banyosuna girerken farklı hava boşlukları kullanılsa da filamentler aynı oryantasyona sahiptirler, çünkü bunların polimer kristalinitesi ve kristalin oryantasyonları aynıdır. Bu nedenle elde edilen liflerin farklı olması beklenemez. Kalın düzeler kullanıldığında, hava boşluğu sonundaki çift kırınım değerinin, ince düze kullanımındaki nazaran çok düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu olay kalın düzeler ile zayıf soğutma ve az gerilime izin veren düşük viskozitenin sonucudur.

Lif üretimi sırasında çekim dalgalanması denilen bir olay gerçekleşmektedir. Bu çok yüksek veya çok düşük çekim oranlarında sistem soğutulduğu zaman, eriyik çekim içinde normal olarak görülen bir problemdir. Lif çapındaki periyodik yükselmeler olarak tanımlanabilir. Çekim oranının artması ile bu çekim dalgalanması azalmaktadır (Mortimer ve ark.1996).

Yüksek çekim oranları verildiğinde filament hava boşluğu içinden geçerken, filament üzerine daha büyük yük gelir ve bu yüzden elde edilen lif çapı daha ince yapıda olur (Moss ve ark.2002).

### **2.2.3.8 Lyocell Liflerinin Özellikleri**

Lyocell lifleri yüksek kristalinite derecesine sahiptirler. Bu liflerin elementer fibrilleri yüksek oryante olmuş amorf bölgeler sayesinde yönlendirilmiş lif ekseninde ayrılmıştır ve bu fibriller yüksek ıslak ve kuru dayanıma izin vermektedirler. Bu yüzden Lyocell lifleri su ile yıkanabilir (Chae ve ark. 2003). Dahası bu lifler su ile ıslatıldığında ve kuru haldeyken pamuk ve viskoz rayon gibi diğer selülozik esaslı liflerden daha az çekme gerilimi gösterirlerken, ıslak halde mekanik gerilmeler altında fibrilleşme eğilimlerinden dolayı da farklılık göstermektedirler (Chae ve ark. 2003, Nicolai ve ark. 1996). Lyocell liflerinin yapısı üzerine yapılan araştırmalar göstermişlerdir ki, Lyocell lifleri modal ve viskoz liflerininkinden daha zayıf kristalitler arası yanal bağlara sahiptirler. Lif oluşumunun bir aşaması olan çekim prosesi ise yüksek oryante olmuş kristalin bölgelerde büyük kırılmalar oluşumuna neden olmaktadır (Nicolai ve ark. 1996). Lyocell liflerinin diğer avantajları arasında yumuşaklığı, iyi örtücülük yeteneği, diğer materyaller ile kolay karıştırılabilmesi ve biyolojik olarak parçalanabilme yeteneği sayılabilir (Chae ve ark. 2003).

Lyocell liflerinin parlaklık, boya alabilme yeteneği, boyut stabilitesi ve görünüm gibi bazı özelliklerini geliştirmek için mercerizasyon işlemi gereklidir. Sulu NaOH içinde selülozun şişmesinden dolayı, moleküller içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının kopmasının sonucunda selülozik yapının etkilediği bilinmektedir. Ancak buna ilave olarak selüloz hamur tipinin, hem lif şişme

derecesine hem de ağırlık kaybına etkisi tam olarak açıklanamamaktadır (Chae, ve ark. 2003).

Ekolojik bakımdan Lyocell lifleri, çok ilginç yeni selülozik lifler olup doğada yetişen hammaddeden yapılmaktadır. Bu liflerden meydana gelen mamüller tekrar kullanılabilirler, yani geri kazanımları mümkündür. Çöp olarak yakılıp yok edildiğinde bile atık suda tamamen parçalanabilmektedirler. Yanma esnasında ortalama 15kj/g'lık su açığa çıkar. 8 gün sürede anaerobik bakteriler özelliklerini kaybederler. Aerobik bakteriler ile de 4 hafta sonra özelliklerinde azalma meydana gelir ve bunu karbondioksit-su halinde tamamen parçalanma izler (Seventekinve ark. 1998).

### **2.2.3.9 Lyocell Liflerinin Merkez Kabuk Etkisi**

Diğer rejenere selülozik esaslı liflerde olduğu gibi, Lyocell liflerinde de lif oluşumu sırasında meydana gelmiş olan kabuk öz yapısı ve lif içinde belirli bir oryantasyonda bulunan boşluk yapısı mevcuttur.

Doğal bitkilerden elde edilen liflerin yapılarının üniform olduğu görülür. Doğal bitkilerden elde edilen lifler ve doğal özlü rejenere lifler, benzer fibril boşluk yapılarına sahip olmalarına rağmen, çözültiden direk çekim ile elde edilen liflerin mikro yapılarına radyal dönmeler etki etmektedir.

Lyocell liflerinde kabuk, özden daha yüksek bir oryantasyona sahiptir. Tüm çekim proseslerinin ortak bir olgusu, pıhtılaşma banyosuna girdiğinde filamentlerin dış tabakasının katılma hızının izafi olmasıdır veya gerilimlerin düzgün olmayan radyal dağılımlar vermesidir.

Dış tabaka ile karşılaştırıldığında özün katılma zamanı, dış tabakadan daha uzundur. Muhtemelen özden kabuğa doğru oryantasyondaki artışın nedeni; yüksek oryante olmuş yapının uzun boşluk oluşumuna müsaade etmesidir.

Sıcaklık veya çözelti konsantrasyonunun yükselme veya düşmesi sonucu filament yüzeyinden uzaklığa bağlı bir fonksiyon olarak, soğuma derinliği değişebilir ve kabuğun soğuma derinliği öze göre daha yüksektir. Bunun sonucu olarak da kabukta öze göre dalga boyu dalgalanması daha kısa olacaktır.



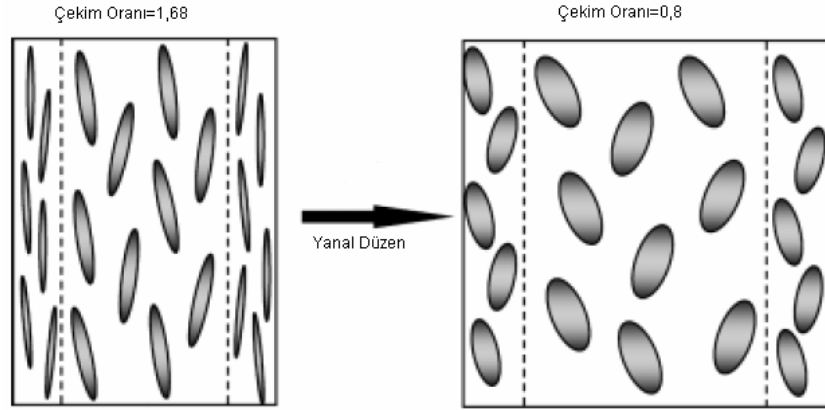
Dahası mikro yapının etkisiyle lif yüzeyinden merkeze doğru uzaklığın artmasıyla katılma zamanı artacaktır. Micro yapıdaki yerel farklılıklar, ıslanma aşamasında özelliklerin etkilenmesine ve ıslak lifte iç gerilmelerin meydana gelmesi de liflerin su içinde şişme yeteneğinde yerel farklılıkların oluşmasına sebep olabilir. Pıhtılaşma banyosunun sıcaklık ve kimyasal bileşimindeki farklılıktan dolayı liflerin banyo içindeki soğuma derinlikleri farklılık gösterir. Lif çözeltisi düşük sıcaklıktaki banyoda, yüksek sıcaklıktaki banyoya göre daha fazla katılma derinliği verir ve bu yüzden mikro yapıda daha iyi artış gösterir. Soğuma derinliği birde çözünmez yapıdaki çözücünün gücüne bağlıdır.

Lif eldesi sırasında kullanılan çekim oranı elde edilen lif iç yapısının oryantasyonunu etkiler, yüksek çekim oranları daha oryante olmuş yapılar verir. Yüksek çekim oranı verildiğinde, filament hava boşluğu içinden geçerken filament üzerine daha fazla yük gelir ve bu yüzden elde edilen lifin çapı daha incedir.

Özdense kabuktaki dalga boyu iniş-çıkış hareketlerinin yoğunluğunun daha kısa olması sonucu olarak, kabuğun katılma derinliğinin, özün katılma derinliğinden daha fazla görüleceği beklenmektedir. Yani kabuk özden daha çabuk katılmaktadır. Bu nedenle kabukta spinodal bozunma mekanizması daha ilk safhalarda olacaktır. Özün katılması daha uzun sürmektedir yani spinodal yapı katılmaya izin verir. Sonuç olarak öz kabuktan daha az ve daha büyük boşluk morfolojisine sahiptir.

Şekil 2.30'da kabuk ve özde bulunan boşluk yapısındaki farklılıklar gösterilmiştir. Kabuktaki boşluklar özdekine nazaran daha yüksek oryantasyona sahiptirler. Lif eksenine boyunca boşlukların uzunluğu lifin bir ucundan diğer ucuna kadar sabit kalır (Moss ve ark. 2002).

Liflerin hazırlanmasında kullanılan farklı proses şartları elde edilen lifin mikro yapısı üzerinde etkilidir. Yüksek çekim oranı kullanılarak elde edilen lifler düşük çekim oranıyla elde edilen liflere nazaran daha uzun, daha seyrek boşluklara sahip olup, bu boşluklar lif eksenine boyunca daha yüksek bir şekilde oryante edilmişlerdir.

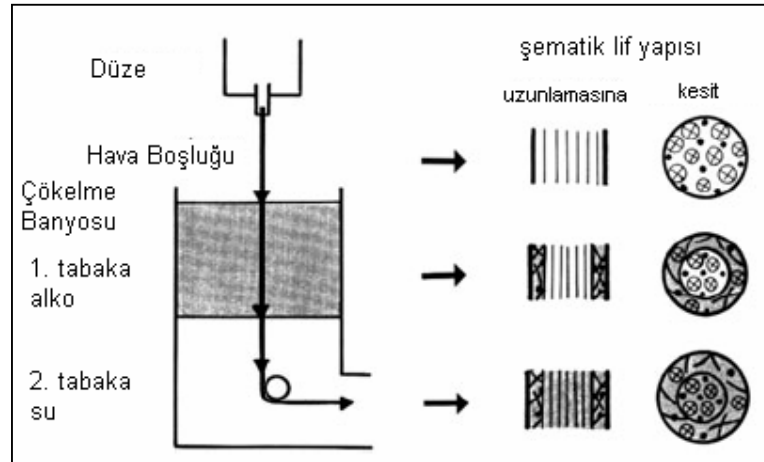


**Şekil 2.31** Farklı Çekim Oranlarındaki Lyocell Liflerinin Kabuk ve Özdeki Boşluk Yapısı ve Boşlukların Yerleşimi (Moss ve ark. 2002).

Değişik çekim oranları ile mikro yapıdaki yönelmelerin çoğunluğu, filament hava boşluğu boyunca gecerken filament üzerine değişik yük konmasının sonucudur. Çekim oranı ne kadar yüksek olursa hava boşluğu içinden geçerken filament üzerine gelen yükte o kadar yüksek olur. Çekim oranının artmasıyla oryantasyonun arttığı gözlemlenmiştir. Ancak yüksek yüklerden dolayı yapı lif eksenine doğru daha etkili bir şekilde oryante olabilir. Muhtemelen birde daha yüksek oryante yapıdan dolayı yüksek çekim oranıyla elde edilen liflerin ortalama boşluk uzunluğu daha yüksektir. Bu yüzden daha uzun boşlukların oluşumuna izin verir. Düşük çekim oranıyla elde edilen liflerdense yüksek çekim oranıyla elde edilen lifler daha küçük çaplara ve daha küçük yanal periyotlara sahiptirler. Bu faktörler, proses boyunca, yüksek çekim oranında filament üzerine gelen yüksek yükün bir sonucudur. Lif üretiminde kullanılan pıhtılaşma banyosu şartlarındaki değişim boşlukların oryantasyonu üzerinde önemli bir etkiye sahip değilken, çekim oranındaki değişim boşlukların oryantasyonunda etkilidir. Düşük çekim oranı kullanılarak hazırlanmış liflerdense daha yüksek çekim oranı kullanılarak hazırlanmış liflerin boşluk sistemleri daha yüksek bir oryantasyona sahiptirler. İyi oryante edilmemiş liflere göre, yüksek oryante edilmiş liflerin kabuk ve özü arasındaki boşlukların oryantasyon genişliğinde büyük farklar görülmektedir (Moss ve ark. 2002).

Mortimer ve Peguy (1996) pıhtılaşma banyosunun değişik şekillerde düzenlenmesinin, hacim özelliklerini etkilediğini bulmuşlardır. NMMO konsantrasyonunun artması ile hem fibrilleşme uzunluğu hem de kopma uzamasında bir azalma vardır. Pıhtılaşma banyosunun sıcaklığındaki değişimlerde kararlı eğilimler verip çekim banyosu sıcaklığının artması ile hem kopma uzaması hem de dayanım azalır.

Lyocell liflerinin fibrilleşme davranışları ve dayanıklılıkları, kristalin olmayan bölgelerdeki yüksek oryantasyonların sonucudur. Lyocell liflerinin kristalin ve oryantasyon derecelerinin azaltılması alkali banyo içinde daha yumuşak bir çökeltme ile sağlanabilir. Lifler, alkol ve su içinde meydana gelen iki adımlı çökeltme sayesinde, dayanıklı(sert), yüksek oryantasyonda bir öz ve yumuşak, fibrilleşmeyen kabuk formunda üretilebilirler. Bu üretim şekli aşağıda verilen Şekil 2.32'de gösterilmiştir.



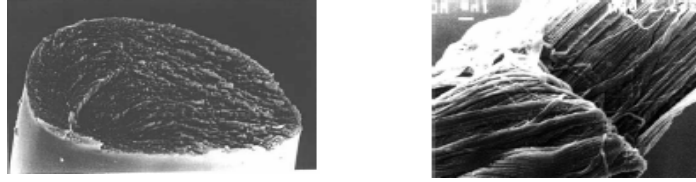
**Şekil 2.32** Lyocell Liflerine Çift Banyo Uygulamasıyla Kabuk Öz Yapısının Temeli (Klemm ve ark.2005)

### 2.2.3.10 Lyocell Liflerinin Fibrilleşme Davranışı

Tencel lifleri kendi içinde Tencel Standart, Tencel A-100 ve Lyocell LF olarak, özelliklerindeki bir takım farklılıklardan dolayı farklı isimler ile

anılmaktadırlar. Bu sınıflandırmanın temel nedeni ise Lyocell liflerinin sahip olduğu fibrilleşme özelliğidir.

Bir selülozik lif olarak Lyocell ıslak abrasyon altında fibrilleşme eğilimine sahiptir. Çekim prosesi selüloz zincirlerinin lif eksenine boyunca uzanmalarına ve sıralanmalarına sebep olur. Bu yüzden amorf bölgeler azalırken daha oryante olmuş kristalin bölgeler oluşur. Bu fibriller yapı yüksek lif kararlılığında fakat düşük lateral kohezyondan sorumludur. Bir ıslak şişme durumunda mekanik gerilmeler için lifler konu olduğunda bu senaryo kötüleşir çünkü kristalin bölgeleri bağlayan hidrojen bağları koparak ayrılır (Udomkitchdecha ve ark.2002).



**Şekil 2.33** Lyocell Lifinin Fibriller Yapısı (Eichinger ve ark.2002)

Lyocell liflerden elde edilen kumaşların çok sayıda yıkanmasında bitim işlemi ile boyama gibi ıslak işlemler sırasında, mekanik etkiler bağlı olarak uzunluk boyunca oluşan yarıklardan lifler yüzeye çıkabilir, bu istenmeyen bir özellik olup fibrillenme olarak adlandırılır. Genel olarak fibrillenme; suda şişmiş tek liflerin mekanik zorlanmalarla lif yüzeyi boyunca ayrılması anlamına gelmektedir (Seventekin ve ark. 1998).

Lyocell esaslı bir malzemenin fibrillenmesi üzerine etkili olan bir takım faktörler şöyle sıralanabilir.

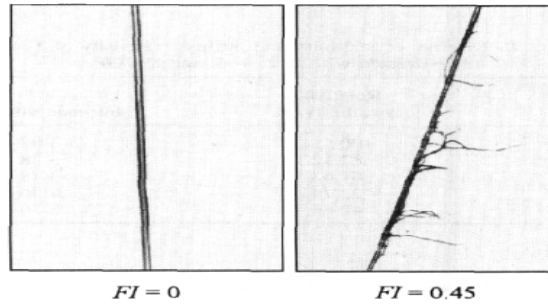
- 1) Düşük iplik bükümü / daha gevşek yapı
- 2) Yüksek sıcaklık
- 3) Alkali ortam
- 4) Yoğun mekanik etkiler
- 5) Düşük flotte oranı

Fibrillenmeyi azaltıcı etkiler olarak da aşağıdaki faktörler sayılabilir.

- 1) Yüksek büküm / sık dokuma

- 2) Düşük sıcaklık
- 3) Daha az mekanik etki
- 4) Perilan RFC / Perilan VF gibi kırık önleyici maddelerin kullanılması
- 5) Yüksek flötte oranı
- 6) Boyamadan önce ve sonra ütüleme
- 7) Boyamadan önce ve sonra özel selüloz kombinasyonları ile enzimatik işlem (Seventekin ve ark.1998).

Lyocell liflerinin fibrilleşme derecesi ile bu liflerin çift-kırınım, relatif kristalinite ve viskozitesi arasında ilişki vardır. Lyocell liflerinin en önemli özelliklerinden biri olan fibrilleşme yeteneğini ortadan kaldırmak ya da kısmen azaltmak için uygulanan etkin yöntem bitim çözeltisi içine çapraz bağlama ajanı ilavesi şeklinde olmaktadır. Uygun bir çapraz bağlama ajanı selüloz zincirleri arasındaki kovalent bağlar gibi bir sulu alkali içinde selüloz moleküllerinin hidroksil grupları içinde reaksiyona girer. Reaksiyon iç tabakadaki fibrilasyona karşı lifin dış katmanında meydana gelir. Bu nedenle de lifin çevresel fibrilasyonu azalır. Bitim solüsyonu içindeki çapraz bağlama ajanının konsantrasyonu arttığı zaman lifin relatif kristalinitesi azalır. Çapraz bağlama meydana gelince molekül ağırlığı artar ve dolayısıyla viskozitede de artış gözlenir. Zincirlerin düzenlenmesi ile iyi oryante olmuş lifler lif eksenine boyunca yüksek anisotropik karakteristik gösterir. Bir alkali ortamda şişme sırasında 0'dan 0.45'e kadar liflerin fibrilasyon indeksindeki değişim Şekil 2.33'de gösterilmektedir. Buradan anlaşılır ki lif şişme durumunda olduğu zaman fibriller yer alır (Udomkichdecha ve ark.2002).



**Şekil 2.34** Bir Alkali Ortamda Şişme Sırasında 0'dan 0.45'e Kadar Liflerin Fibrilasyon İndeksindeki Değişim (Udomkichdecha ve ark.2002).

### 2.2.3.11 Fibrilleşme Davranışını Azaltma Yolları

Yukarıda da daha önce lyocell liflerinin en önemli özelliklerinden biri olan fibrilleşme yeteneğini ortadan kaldırmak ya da kısmen azaltmak için uygulanan etkin yöntemin bitim solüsyonu içine çapraz bağlama ajanı ilave edilmesi olduğundan bahsedilmişti. Bunun dışında Lyocell liflerinin fibrilasyon yoğunluğunun azaltılması yapıyı modifiye edici birkaç yolla da sağlanabilmektedir. Bu yollar genel olarak şöyle sıralanabilir.

- 1) Polimer çözeltisine yapıştırıcı madde ilave edilmesi
- 2) Çekim parametrelerinin değiştirilmesi
- 3) Çekim banyosunun modifikasyonu
- 4) Liflere bitim işlemi uygulanması

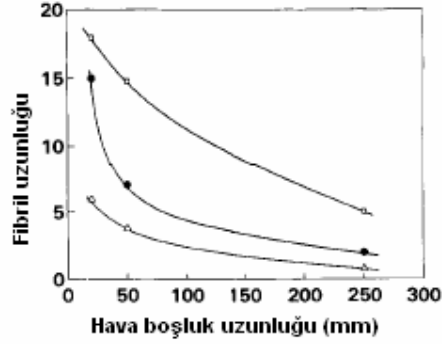
Lyocell liflerinin fibrilasyon yoğunluğunun azaltılması üzerine yapılan bir araştırmada lif üretimi sırasındaki tüm proses adımlarında bulunan teknik parametrelerin lifin fibrilleşmesi üzerine etkili olduğu bulunmuştur. Bu parametrelerin tek tek ele alınarak fibrilasyon üzerindeki etkileri ile ilgili detaylı bilgi aşağıda verilmiştir. Bu araştırmada incelenen proses adımları;

- 1) Hava Boşluğu
- 2) Çekim Hızı
- 3) Lif Çekim Oranı
- 4) Polimer Çözeltisinin Selüloz İçeriği
- 5) Polimer Çözeltisinin Su İçeriği
- 6) Çekim Banyosu Konsantrasyonu
- 7) Çekim Banyosu Sıcaklığı olarak sıralanabilir.

#### 1) Hava Boşluğu :

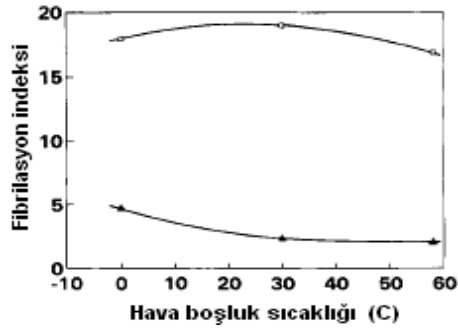
Lifi oluşumunun önemli bir aşaması olan hava boşluğunun filamentin oluşumu üzerine güçlü bir etkisi vardır. Hava boşluğu uzunluğu ve içindeki nem miktarı değişiminin dayanım üzerine önemli bir etkisi bulunmaktadır. Şekil 2.35'den kolayca görülmektedir ki uzun hava boşluğu çok düşük fibrilasyona

izin verirken, soğuk uzun hava boşluğu şartlarında fibrilasyon daha yüksektir. Buna karşın, ılık nemli ve kısa hava boşluğu şartlarında elde edilen liflerde ise fibrilasyon daha düşük olmaktadır. Kondüsyonlama yapılmamış hava boşluğu içindeki çekim sonucunda ise kısa hava boşluğu kullanıldığında daha yüksek uzun hava boşluğu kullanıldığında ise liflerde daha düşük fibrilasyon meydana gelmektedir.



**Şekil 2.35** Selüloz Liflerinin Üretimi Sırasında Hava Boşluk Uzunluğu ile Fibrilasyon İndeksi Arasındaki İlişki (Mortimer ve ark. 1996).

Şekil 2.36'da hava boşluk uzunluğu ile sıcaklık arasındaki ilişki gösterilmiş olup kısa hava boşluğu kullanıldığında lifte önemli bir etki gözlenmezken, uzun hava boşluğu kullanıldığında sıcaklığın artması fibrilasyon oluşumunu azaltmaktadır.

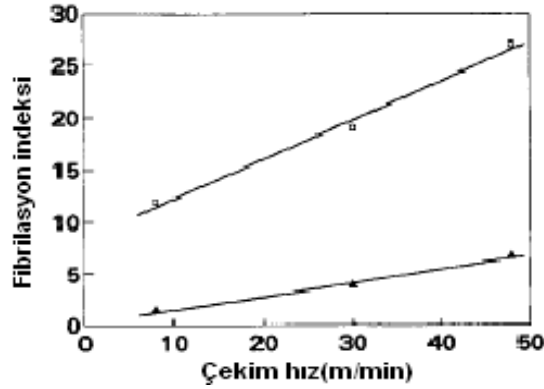


**Şekil 2.36** Selüloz Liflerinin Üretimi Sırasında Hava Boşluk Sıcaklığı ile Fibrilasyon İndeksi Arasındaki İlişki (Mortimer ve ark. 1996).

Fibrilasyonun yanında kuru hava veya kondüsyonlanmamış şartlarda hava boşluk uzunluğunun artması sonucu lif dayanımı ve uzayabilirliğinde de artış gözlenirken kısa hava boşluğu ve yüksek nemli hava kullanımı sonucunda da dayanımda artış gözlenir, ancak nemli hava ve uzun hava boşluğu kombinasyonu sonucunda ise hem dayanım hemde kopma uzamasında bir düşüş meydana gelmektedir (Mortimer ve ark. 1996).

## 2) Çekim Hızı :

Çekim hızının fibrilasyon üzerine etkileri Şekil 2.37'de gösterilmiş olup çekim hızının artması liflerin fibrilleşme eğilimlerinin de artmasına neden olmaktadır.

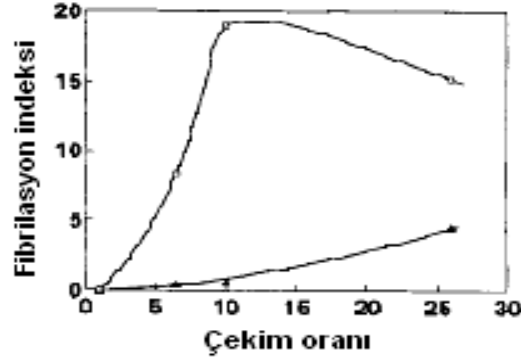


**Şekil 2.37** Selüloz Liflerinin Üretimi Sırasında Çekim Hızı ile Fibrilasyon İndeksi Arasındaki İlişki (Mortimer ve ark. 1996).

## 3) Çekim Oranı:

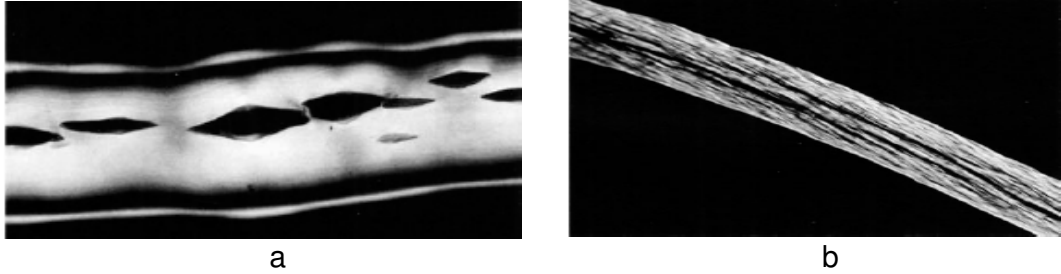
Çekim oranının az olmasının elde edilen lifin polimer oryantasyonunun düşmesine neden olduğu bilinen bir şeydir. Şekil 2.38'de farklı çekim oranları ile fibrilasyon indeksi arasındaki ilişki gösterilmektedir.





**Şekil 2.38** Selüloz Liflerinin Üretimi Sırasında Çekim Oranı ile Fibrilasyon İndeksi Arasındaki İlişki (Mortimer ve ark. 1996).

Farklı çekim oranları ile çekilmiş liflerin son çapları arasında da farklılıklar gözlenmektedir. Genel olarak çekim oranının artması sonucu lif fibrilasyonunda da bir artış gözlenmektedir. Şekil 2.39'da farklı çekim oranları ile üretilmiş liflerin fibriler yapıları gösterilmektedir. Kısa hava boşluğunda çekim oranının artışı fibrillenme yeteneğini artırır. Fakat çekim oranının düşük tutulmasında ise yüksek dayanım ve düşük fibrilasyona sahip liflerin üretilebilmesi mümkün olabilmektedir. Diğer taraftan uzun hava boşluğu ile yüksek çekim oranlarında ise iyi mekanik özelliklere sahip az fibrillenebilen lifler üretilebilmektedir.



**Şekil 2.39** Farklı Çekim Oranları ile Üretilmiş Liflerin Fibriler Yapılarının Görünümü (Mortimer ve ark. 1996).

#### 4) Polimer Çözeltisinin Selüloz İçeriği:

Çözeltinin viskozitesi güçlü bir şekilde selüloz içeriğine bağlıdır. Buna

dayanarak selüloz içeriğinin azalması çözelti viskozitesini de azaltmaktadır denilebilir. Çözelti içinde bulunan selüloz miktarının artması liflerin fibrilleşmeye olan eğiliminin de azalmasını sağlamaktadır. Çözelti içindeki selüloz konsantrasyonu ile liflerin fibrilleşme indeksi arasındaki ilişki aşağıdaki şekil 2.40'da gösterilmektedir.



**Şekil 2.40** Solüsyon İçindeki Selüloz Konsantrasyonu ile Liflerin Fibrilleşme İndeksi Arasındaki İlişki (Mortimer ve ark. 1996).

### 5) Polimer Çözeltisinin Su İçeriği:

Çekim banyosu girişinde soğuk ve kuru hava şartları kullanıldığı zaman polimerin çift-kırınımının artması için çözelti içindeki su miktarının azaltılması gerekmektedir. Bu azalma sonucunda meydana gelen viskozitedeki artış sonucunda yüksek fibrilasyona sahip lifler üretilmektedir.

### 6) Çekim Banyosu Konsantrasyonu:

Çekim banyosunda bulunan %25 konsantrasyonda saf su ve NMMO çözeltisi ile Lyocell lifleri elde edilir. Saf su NMMO çözeltisine nazaran daha çözünmez bir baskı oluşturur. Su yerine %25'lik NMMO kullanımı fibrilleşmeyi azaltır. Fibrilasyonu düşük olan bir lifin dayanımı daha düşüktür.

## 7) Çekim Banyosu Sıcaklığı:

Düşük çekim banyosu sıcaklığı fibrilasyon indeksinin artmasına sebep olabilir. Çünkü ısı baskı yükselecektir ve sonuç olarak spinodal bozunma etkileri güçlenecektir.

Mekanik fibrilasyon ve enzimatik defibrilasyon uygulamaları Lyocell liflerinin kopma gerilmesi ve dayanımını önemli derecede modifiye ederken, bu uygulamaların young modülü üzerinde önemli bir etkisi yoktur. Lyocell liflerinden oluşturulan bir Lyocell kumaş mekanik fibrilasyon işlemine tağbi tutulduğunda kumaşta önemli miktarda düzensiz yüzeysel fibrilleşme mevcut olmaktadır. Çünkü kumaş hacmi ile karşılaştırıldığında alt tabakadaki lifler mekanik uygulamalardan etkilenmezler ve lif çapıyla, lif lineer yoğunluğunda önemli bir değişme meydana gelmemektedir.

Lyocell kumaşları fibrilleştirmedeki enzim uygulaması sonucunda yüzeydeki fibriller kaldırılır. Enzimatik uygulama boyunca yer alan spesifik hidrolizden dolayı yapının mekanik özelliklerindeki degradasyon daha yüksektir.

Mekanik defibrilasyon uygulaması yalnızca yüzey liflerini etkilerken enzimatik defibrilasyon uygulaması kumaş içindeki tüm lifleri potansiyel olarak etkilemektedir.

Hem mekanik hem de enzimatik defibrilasyon uygulaması sonucunda amorf selülozun kristalin selüloz-II'ye dönüşümü ile lif kristalinitesinde azalma meydana gelmektedir. Bu oluşum büyük bir ihtimalle mekanik etki sonucunda meydana gelmektedir çünkü bilinmektedir ki tek başına enzimatik uygulamalar kristalinitede önemli değişimlere neden olamazlar. Endüstriyel uygulamalar sonucunda liflerin kristaliniteleri çok daha kolay degrade edilebilmektedir. Uygulamalar boyunca liflerde meydana gelen yapısal ve morfolojik değişimler liflerin çekme yeteneğini arttırmış olduğundan dolayı boyama işlemleri sırasında kullanılacak boya miktarı, işlem uygulanmamış Lyocell kumaşların boyanması sırasında kullanılacak boya miktarından daha yüksektir (Carrillo ve ark. 2003).

### 2.2.3.12 Lyocell Liferi Üzerine Isıl Muamelenin Etkisi

Selüloz yarı rijit zincir polimeri olduğu için selüloz/NMMO. Su içinde akışkan kristalin formda olabilir. Ancak Lyocell liflerinin çekim çözeltisi var olan çekim şartları altında akışkan kristalin değildir. Bu yüzden Lyocell liflerinin tüm çekim davranışları aramid liflerinin akışkan kristalin çekimine benzerdir. Termoplastik aramid lifleri için (PPTA) poly(-p-phenylene terephthalamide) ısı muamele sayesinde kristalinite, oryantasyon ve yoğunluk artırılabilir ve lif yapısı iyileştirilebilir. Isıl muamele sayesinde aramid liflerinin mekanik özelliklerinde de büyük bir artış meydana gelir. Thuringion Institute of Textile and Plastic Research in Germany'in yaptığı çalışmalar göstermiştir ki , Lyocell liflerinin elastik modüllerinin artışında Lyocell filamentlerinin şişme gerilmesi etkili bir rol olabilir. Su ve NaOH ile şişen liflerin gerilmesi yoluyla sırasıyla suyla%50, NaOH ile %80 oranında Lyocell liflerinin elastik modülü artmıştır.

Wei ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmaya göre; Lyocell liflerinin mekanik özellikleri üzerine kuru sıcaklığın etkisi incelenmiş ve kuru sıcaklıktaki bir artış ile liflerin dayanımları iyileşmiştir. Maksimum etki 100°C de olmuştur. Sıcaklığın biraz daha artması ile Lyocell liflerinin dayanımı şiddetle azalmıştır.

Isıl muamele boyunca liflere uygulanan gerilim artışı ile Lyocell liflerinin başlangıç modülü ve gerilme direnci artmış diğer taraftan aynı zamanda liflerin kopma uzaması azalmıştır.

Isıl muamele boyunca liflere uygulanan gerilim liflerin çiftkırınımı üzerine de etkili olmuştur. Gerilimdeki artış ile liflerin çift-kırınımında biraz iyileşme görülmekteyken, liflerin genel oryantasyonu da artmıştır. Sabit gerilim altında ısı muamele gören liflerin kristalinitesi biraz artmış, kristalin oryantasyonu da biraz değişmiştir.

Genel olarak bir termoplastik kristalin polimerin kristalinitesi çekim prosesi sayesinde düzeltilebilir. Ancak suyla şişmiş Lyocell liflerine gerilim ile ısı muamele uygulandığı zaman yeniden kristallenme ve kristalitlerin zarar görmesi olmaz, çünkü selüloz termoplastik olmayan bir polimerdir. Bu yüzden Lyocell liflerinin kristalinitesi, ısı muamele süresince gerilimdeki artış ile iyileşmez.

Muamele görmüş Lyocell liflerinin;

- 1) Genel oryantasyonu artar
- 2) Kristalin oryantasyonu sürekli olarak yenilenir. Bu yüzden de,
- 3) Amorf oryantasyon belirgin bir şekilde artar.

Bilinmektedir ki aslında bir lifin dayanımı, amorf oryantasyona ve modülü de, kristalin oryantasyona ve kristaliniteye bağlıdır. Selüloz lifleri için gerilim ile ısı muamele amorf oryantasyonu biraz iyileştirir ve yarı rijit zincirler daima oryante edilir. Bu yalnızca dayanımı değil, aynı zamanda liflerin modülünü de arttırır.

Isıl muamele sonucunda Lyocell liflerinin dayanımı ve modülü artmış olmasına ve uygulama sonucunda liflerin mekanik özellikleri iyileşmiş olmasına rağmen, bu iyileşme uzun zaman boyunca korunamamaktadır. Bir nedendir ki gerilim ile ısı muamele edildiğinde Lyocell liflerinin amorf oryantasyonu artar, fakat liflerin modül ve dayanımındaki (mekanik özelliklerindeki) iyileşme sabitlenemez, çünkü yeni kristalit oluşumlar ve fiziksel çapraz bağ varlığı yoktur, bu yüzden amorf saha içindeki yeni oryante olmuş moleküller zamanla yavaş yavaş serbest hale gelir ve bu liflerin dayanım ve modülünün ısı muamele öncesindeki duruma dönmesini sağlar.

Michels ve arkadaşları bulmuşlardır ki, Lyocell lifleri üç yönde düzenlenmiş akışkan kristalin polimerlerin yapısı ile karşılaştırılabilen iki boyutlu bir düzendedir.

Lyocell liflerinin kristalinitesi, çekim prosesi boyunca formu kolay olan selülozun iki boyutlu düzeninin dehidrasyonu sayesinde oluşturulmuştur, fakat üç boyutlu düzenlemenin oluşturulması zordur. Üç boyutlu su içeriğinin azaltılması ile oluşturulabilir. Hidrojen bağlarının oluşumundan sonra selülozun molekül tabakaları arasındaki mesafe daha da kısaldığı zaman selüloz kristallenmeye başlar. Kristalit oluşuktan sonra ısı muamele ve çekim sonrası Lyocell lifleri su ile şişirilmiş gibi yeniden kristallenir ve kristalitleri parçalanmaz (Zhang ve ark.2006).

## 2.2.4 Lyocell LF

Lenzing A.G. üretim işlerinde çapraz bağlı kimyasallar ile fibrilasyona uğramayan yeni bir Lyocell lifi olan Lyocell LF'yi geliştirmiştir ve Lyocell LF elyafının fibrilasyon eğilimindeki gelişmeyi üretim aşamasında kimyasal çapraz-bağ sayesinde bastırarak elde etmeyi başarmış bulunmaktadır.

Lyocell LF elyafının üretimi Şekil 2.41'de gösterildiği gibi bilinen Lyocell yaş eğirme prensibine dayanmaktadır. Bu anlamda, selüloz hamuru yüksek viskozite çözültisi olan NMMO (N-methylmorpholine-N-oxide) çözültisinde çözünerek suyun buharlaştırılması ile düzelerden geçirilmek sureti ile üretilir. Takiben hava boşluğunda gerilerek selüloz sulu NMMO solüsyonunda presipitasyon işlemine tağbi tutulur. Daha sonra elyaf ilave bir bitim işlemi ile kimyasal olarak çapraz bağlanır. Bu ise fibrilasyona doğru olan eğilimin selüloz molekülleri arasındaki ilave bağ maddelerinin verilmesi ile önlenmekte olduğu anlamına gelmektedir. Bu çapraz bağlamanın gerekli olduğu ve Lyocell elyafının karakteristiğinin büyük bir çoğunluğunun bu yolla teşkil edilen çapraz bağlamanın kuru olmayan bu proses aşaması ile gerçekleştirildiği bilinmektedir. Sonraki proseste ise eğirme için gerekli olan yumuşak bitim işlemi uygulanır ve elyaf kurutulur.

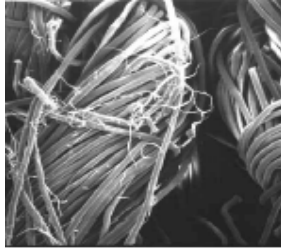
|                |  |  |   |
|----------------|--|--|---|
| Selüloz Hamuru | NMMO Çözülme Prosesi<br>Eğirme İşlemi<br>Kesikli Elyaf Tabakası<br><b>Standart Lyocell</b> | İlave Çapraz Bağlama Maddesi<br>Bitim<br><b>Çapraz Bağlama</b> | Eğirme Bitimi<br>Kurutma<br><b>Lyocell LF</b> |
|----------------|--|--|---|

**Şekil 2.41** Lyocell LF Elyafının Üretim Prensibi (Yükseloğlu 2001)

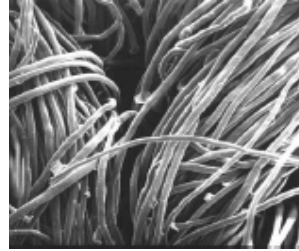
Benzer teknoloji kullanıldığı için elde edilen Lyocell LF'nin temel özellikleri standart Lyocell ile aynıdır. Ancak üretim esnasındaki çapraz bağlama sonucunda fibrilasyonu durdurmak için ilave bitim işlemine gerek kalmaksızın

kolaylıkla kontrol edilebilen şartlarda Lyocell LF elyafını üretmek mümkün olduğundan üreticiler tarafından tercih sebebi olabileceği düşünülmektedir.

Çapraz bağlı yardımcı maddeler neticesinde normal Lyocell'e göre elyafın daha belirgin aniyonik karakteristiği olduğu, belirli boyarmadde gruplarında (direkt boyama) boyama afinitesinin azaldığı görülmektedir.



Standart Lyocell



Lyocell LF

**Şekil 2.42** Standart Lyocell ve Lyocell LF Elyafının Boyamadan Sonraki Yüzeyleri (Eichinger ve ark. 2002)

Çapraz bağlama Lyocell LF elyafının verilerini ve performans değerlerini etkileyerek kendisine has elyaf karakteristiğini oluşturur. Buna göre çapraz bağlama sonucuna göre elyaf kopma uzaması azalmaktadır. Aşağıdaki Çizelge 2.3'de standart Lyocell ve Lyocell LF elyafının özellikleri verilmiştir.

**Çizelge 2.3** Standart Lyocell ve Lyocell LF Elyafının Özellikleri

| Elyaf Özellikleri                 | Lyocell LF | Standart Lyocell |
|-----------------------------------|------------|------------------|
| Mukavemet(cN/tex)                 | 35-37      | 40-42            |
| Uzama(%)                          | 9-11       | 15-17            |
| Yaş Mukavemet(%)                  | 27-29      | 34-36            |
| Yaş Uzama(%)                      | 11-13      | 17-19            |
| Bisfa Islak Modül<br>(cN/tex/%5ε) | 9,5-10,5   | 9-10             |

**Kaynak:**Man-Made Selülozik Elyafta Yeni Tercih.2001,s.33

Lyocell LF'nin daha yüksek erişilebilirlik ve daha modifiye edilmiş gözenek yapısı özellikleri ile su tutma kapasitesinin ve şişme davranışlarının

olduğu görülmektedir. Lyocell LF'nin şişme davranışındaki bu değişikliğe rağmen yaş rijitliği standart Lyocell liflere göre şaşkırtıcı derecede daha düşük olmaktadır.

#### Çizelge 2.4 Lyocell LF Elyafının Yapısal Parametreleri

| Elyaf Parametreleri                    | Lyocell LF | Standart Lyocell |
|--|------------|------------------|
| Gözenek Hacmi(ml/g)                    | 0,82       | 0,6              |
| İç Yüzey(m <sup>2</sup> /g)            | 507        | 374              |
| Su Tutma Kapasitesi(%)                 | 69         | 55               |
| H <sub>2</sub> O'da Şişme Kalınlığı(%) | 34         | 15               |

**Kaynak:**Man-Made Selülozik Elyafta Yeni Tercih.2001,s.33

Lyocell LF'nin bir avantajı da kullanım esnasında veya bitim işlemlerinde eko-toksikolojik bileşiklerin ortaya çıkmamasıdır. Bu nedenle Lyocell LF'de çapraz bağ kimyasından ötürü bir formaldehit mevcut değildir. Bitim işlemcileri için spesifik ve bilinen koşullarda fibrilasyona karşı korumanın önem taşıdığı bilinmektedir. Her bir bitim işlemi basamağı çapraz bağlamayı daha büyük veya daha az seviyelerde etkilediğinden, bitim işleminin çapraz bağlamadaki kimyasal direncinin dikkate alınarak iyi ayarlanması gerekmektedir. Buna göre en önemli değişken pH değeri, sıcaklık, süre ve mekanik işlemlerdir. Her bir bitim işlemi artı bir efekt verdiği için çapraz bağlamayı etkileyebilmesi bakımından önemlidir. Lyocell LF elyafının kimyasal stabilitesi, alkali ortamlardaki düşük sıcaklıklarda oldukça iyidir, bu ise %100 kumaşların ve pamukla karışımlarının büyük bir çoğunluğunun bitim işlemlerini kapsadığı anlamına gelmektedir. Oksidasyon maddelerinin (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) varlığı, daha yüksek alkali ortamlarda sıcaklık ve zaman faktörleri belirgin olsa bile fibrilasyona karşı korumadaki belirgin azalmaya işaret etmektedir.

Lyocell LF, asitli ortamlarda oldukça hassastır. pH 4 civarındaki bitim işlemlerinde düşük sıcaklıklarda ve sürelerde ve daha düşük pH değerlerinde kolaylıkla muamele edilebilir bununla beraber fibrilasyona karşı korumada hızlı bir azalmaya neden olur. Çapraz bağlar asit ya da alkali bitim işlemlerinin



yüksek sıcaklıklarına (>100 °C) dirençli değildir. Buda pratik olarak PES-HT boyamalarında etkilenmektedir.

### **2.2.5 Rejenere Selülozik Liflerinin Yapısal Karakteristikleri ve Karşılaştırılması**

Lyocel liflerinin önemli özellikleri, yüksek mukavemet ve nispeten düşük uzamaya sahip olmalarıdır. Bu lifler viskoz lifleri ile karşılaştırıldıklarında yüksek kristalinite derecesi ve yüksek oryantasyonları ile ayırt edilebilirler. Bu önemli özellikleri yüksek yaş uzama yetenekleri ile yansıtılmaktadır ve beklenenin aksine bu liflerin su alma yetenekleri Viskoz liflerinininkiyle aynıdır.

Konvansiyonel Viskon, Modal ve Lyocell liflerinin kimyasal bileşimleri aynı olmasına rağmen, bu liflerin farklı üretim prosesleri ve farklı üretim şartlarından dolayı, liflerin yoğunlukları, moleküler kütleleri, polimerizasyon dereceleri, moleküler yerleşimleri, kristalitleri ve amorf bölgelerinin ölçüsü, kristalin ve amorf oryantasyonları, boşlukların şekli ve boyutları ve fibriller arası yanal bağ moleküllerinin sayısı ve kesit şekilleri farklılık göstermektedir. Bu yüzden bu liflerin yapıya sıvı alma prosesinde yer alan, amorf bölgelerin düşük düzenlenme oranları, bu liflerin emme özelliklerinde önemli bir etkiye sahiptir. Ne su ne de sulu çözgenler liflerin kristalin bölgelerine giremezler. Viskon ve Lyocell lifleri, içerdikleri kristalinite dereceleri, kristalit boyutları ve kristalin olmayan selüloz zincir segmentlerinin oryantasyonu gibi yapısal farklılıklarından dolayı farklı özelliktedirler.

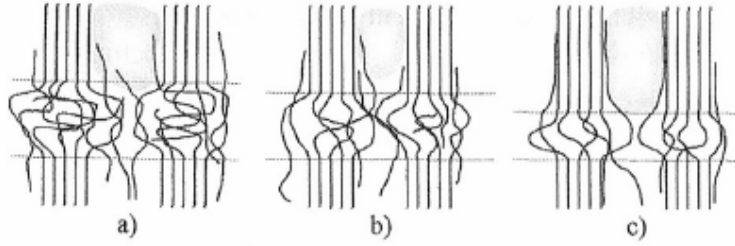
Tüm selülozlar içinde boşluk sistemi belirli bir rol oynamaktadır. Boşlukların iç yüzey bölgeleri ve hacimleri, liflerin su alma ve reaksiyona girebilme kabiliyeti üzerinde belirli bir etkiye sahiptir. Boşluk sisteminin liflerin mekanik özellikleri üzerine etkileri azdır. Boşlukların şekli, çekim prosesinin tabiatı ile doğar ve elementer fibrillerin kristalizasyonu boyunca formlanır. Büyük çaplardaki boşluklar sahip Lyocell ve Viskon lifleri farklı boşluk dağılımları göstermektedirler. Modal liflerinde ise boşlukların hacimleri küçük, iç yüzeyleri ise büyüktür. Her üç lif tipi de benzer iç yüzey bölgelerine sahiptir.

Selülozun güç ve yüksek su alma kapasitesi onun bir fizikokimyasal özelliğidir. Selülozun su ve sonuç olarak su içinde çözünmüş boyayı alabilmesi, amorf ve kristalin bölge dağılımı ve ölçüsü ile çeşitlendirilebilir ve bölgelerin düşük düzenlenmesi ile bağlantılıdır. Selülozun içine su ve sulu çözelti alabilirliği sıklıkla su ile birbirine tesir etmeleriyle karakterize edilebilir. Çünkü su zayıf hidrojen bağlarını kopartır, fakat yüksek oryante olmuş bölgeler içine giremez. Belirli şartlar altında şişmiş lifler tarafından tutulan akışkan suyun miktarının ölçümü ile su tutma hacmi tespit edilebilir. Selülozik liflerin mekanik özelliklerini etkileyen en önemli faktörler, moleküler kütle, makromoleküllerin sıralanması ve kristalinite veya yanal düzenlenme derecesidir (Kreze ve ark. 2003).

Lyocell lifleri, konvensiyonel tekstiller olan Modal ve Viskon liflerinden farklı olarak çevreyle dost kristalin yapıdadırlar. Lyocell lifleri uzun moleküllerinden dolayı Modal ve Viskon lifleri ile karşılaştırıldıklarında yüksek moleküler kütle ve polimerizasyon derecesine sahiptirler.

Kristalit boyutları, kristalin safhaların parçası, kristalin yapılarındaki farklılığın sebebi, lif oluşumu boyunca farklı şartların sebebidir. Kristalizasyonu hızlandıran liflerin oluşumu sırasında gerilmeleri boyunca yüksek oryantasyonun bir sonucu olarak, Lyocell liflerinin kristalinite dereceleri yüksektir. Gerilmeyle daha iyi vaziyete konarak üretilen Modal liflerinde yüksek gerilme oranı en önemli kesin bir etkiye sahiptir. Selülozun çabuk rejenerasyonu ile elde edilen Viskoz liflerinde gerilme oranı düşüktür ve bunun kristalizasyonun oryantasyonu üzerine etkisi azdır. Sonuç olarak kristalinite miktarı azdır. Viskoz lifleri ile karşılaştırıldığında Modal liflerinin yüksek oryantasyon faktörü, lif oluşum prosesinde pıhtılaşma ve yavaş rejenerasyonun bir sonucudur. Bu da yüksek gerilme oranına ve germe boyunca yönlendirilen deformasyon içinde yüksek bir oryantasyona izin verir. Modal ile ve özellikle Viskon lifleri ile karşılaştırıldığında Lyocell lifleri, yüksek oryantasyon faktörüne sahiptir. Bunu sebeplerinden biri Viskoz çekim prosedürü ve NMMO'dan dolayı lif çekim solüsyonu arasındaki farktır. Lyocell liflerinin yapımında kullanılan yeni çözücüler muhtemelen farklı çözücü yapısına sahiptirler.

Modal, Viskon ve Lyocell liflerinin kristalin bölge yapıları, amorf bölge yapıları ve boşluk yapıları birbirinden farklıdır. Polimerizasyon derecesi, yoğunluk, kristalinite indeksi ve moleküler oryantasyon faktörleri Lyocell lifleri için yüksektir. Lyocell liflerinin boşluk kısımları ve amorf bölgeleri küçüktür, hepsinden ziyade boşluların sayısı Viskon liflerinininkine benzerdir. Aşağıdaki Şekil 2.43'de Modal, Viskon ve Lyocell liflerinin az düzenlenmiş amorf bölgeleri ve boşluk kısımları şematize edilmiştir. En yüksek su tutma yeteneğine sahip olan Viskon liflerini sırasıyla Lyocell lifleri ve Modal lifleri takip etmektedir. Lyocell liflerinin emme özellikleri en çok hidrofilitik olan Viskon lifleri ile en az hidrofilitik olan Modal lifleri arasında yer alır. Amorf bölge oranı ve boşluk kısımları liflerin su ve sulu çözümleri alabilme özelliği ve prosesleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Kreze ve ark. 2003)

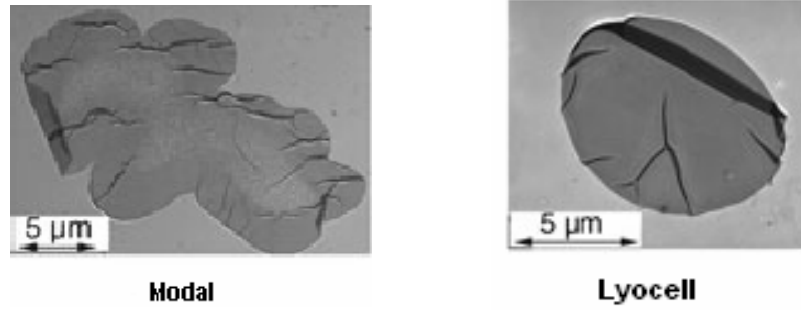


**Şekil 2.43** Rejenere Selüloz Liflerinin Farklı Türlerinin Boşluk ve Amorf Bölge Düzenlenişleri a)Viskon, b)Modal, c)Lyocell (Kreze ve ark. 2003).

Rejenere selülozik liflerin emme özellikleri için boşlukların yapısal özellikleri, onların hacmi, çapı ve az miktarda da iç yapıları, diğer liflerin yapısal karakteristiklerinden daha önemlidir. En yüksek kristalinite ve oryantasyon derecesine rağmen, Lyocell liflerinin sahip olduğu mükemmel emme özellikleri Viskon liflerinininkine benzerdir. Lyocell liflerinin yapısal karakteristikleri onların iyi mekanik özelliklerini açıklamaktadır. Yüksek kristalinite derecesi, yüksek moleküler oryantasyon derecesi, yüksek moleküler kütesine sahip olması, Lyocell liflerinin yüksek dayanım ve elastik modül değerlerine ulaşmasına imkan verir. Boşluk sayısının filamentin mekanik özellikleri üzerinde çok az bir etkisi bulunmaktadır.

Modal lifleri yüksek oryantasyon derecesindeki Viskoz lifleri ile karşılaştırıldıklarında güçlü uzamaya sahiptirler ve onların moleküler oryantasyonlarındaki artış ile dayanımları artar. Rejenere selülozik esaslı lifler içinde en fazla uzayan Viskoz lifi, bunu takiben Modal lifi ve bunlara göre en az uzayan lif ise Lyocell lifidir. Lyocell lifleri için doğru olan bir şey vardır ki, yaş halde uzamaları arttıkça modül ve dayanımları azalır. Lif yapısındaki belirli farklılıkların bir sonucu olarak Lyocell lifleri ile karşılaştırıldıklarında yaş halde Modal ve Viskon liflerinin dayanımlarında büyük bir azalma vardır.(Kreze ve ark. 2003).

Lif kesitleri açısından karşılaştırıldıklarında ise Modal lifleri daha loplu bir kesite sahipken, Lyocell liflerinin kesitleri dairesele daha yakındır. Aşağıdaki Şekil 2.44'de Lyocell ve Modal liflerinin kesit görünüşleri verilmiştir.



**Şekil 2.44** Lyocell ve Modal Liflerinin Kesit Görünüşleri (Klemm ve ark.2005).

**Çizelge 2.5** Rejenere Selülozik Esaslı Liflerin Karşılaştırılması(Anonim1)

|                             | Lyocell   | Viskon    | HWM       | Pamuk     |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Yoğunluk                    | 1,5       | 1,5       | 1,5       | -         |
| Kuru Dayanım (g/den)        | 4.8 - 5.0 | 2.6 - 3.1 | 4.1 - 4.3 | 2.4 - 2.9 |
| Kuru Uzama (%)              | 14 - 16   | 20 - 25   | 13 - 15   | 7-9       |
| Yaş Dayanım (g/den)         | 4.2 - 4.6 | 1.2 - 1.8 | 2.3 - 2.5 | 3.1 - 3.6 |
| Yaş Uzama (%)               | 16 - 18   | 25 - 30   | 13 - 15   | 12-14     |
| Su Tutma (%) <sup>***</sup> | 65        | 90        | 75        | 50        |

**Kaynak:** Manufactured Cellulosic Fibres. [www.boltom.ac.uk](http://www.boltom.ac.uk)

**Çizelge 2.6** Rejenere Selülozik Esaslı Liflerin Karşılaştırılması(Anonim1)

|  | Lyocell | Viskon  | Modal   | Pamuk |
|--|---------|---------|---------|-------|
| <b>Polimerizasyon derecesi<br/>DPw</b> | 600-800 | 200-250 | 400-600 | 2000  |
| <b>Kristalinite</b>                    | 0,62    | 0,39    | 0,39    | 0,71  |
| <b>Boşluk hacmi<br/>ml/g</b>           | 0,6     | 0,68    | 0,49    | 0,3   |
| <b>İç Yüzey<br/>m<sup>2</sup>/g</b>    | 418     | 444     | 407     | 207   |
| <b>Ana Gözenek Çapı<br/>Amstrong</b>   | 28-30   | 31      | 23      | 28    |

**Kaynak:** Manufactured Cellulosic Fibres. [www.boltom.ac.uk](http://www.boltom.ac.uk)

### 2.2.6 Rejenere Selülozik Esaslı Liflerin Öncülüğünde Karbon Liflerinin Üretimi

Selüloz lifleri; üretiminin kolaylığı, düşük yoğunluğa sahip olması, içeriklerinde düşük metal iyonları bulunması gibi tek karakteristiklerinden dolayı karbon lifleri için önemli öncülerden biridir. Selüloz temelli karbon liflerinin kristalin yapısı düzensizdir, bu da onların düşük iletim katsayısı vermesini ve bunlardan yapılan materyallerde mükemmel bir termal izolasyon ve aşınma direnci sağlar.

Selüloz temelli karbon liflerinden yapılan materyaller uzay çalışmaları ve havacılık gibi özel alanlarda kullanılırlar. Dahası selüloz esaslı karbon lifleri iyi bir biyolojik uygunluğa sahiptir ve tıbbi uygulamalarda kullanılabilirler.

Pek çok selüloz temelli karbon lifleri modal ve viskoz rayon gibi tekstil sınıfından yapılırlar. Sabunlaştırılmış asetat rayon ipliği, cuprammonium rayon v.b. gibi diğer rejenere selülozik liflerde karbon liflerinin öncüsü olarak kullanılabilir. Ne yazık ki bu liflerin hepsinin bazı kusurları vardır ve bunlar, elde edilen karbon lifi özelliklerini olumsuz olarak etkiler. Bu kusurlar, büyük boşluk içeriğini (viskon rayon, tekstil rayon, sabunlaştırılmış asetat rayon ipliği v.b.) ve lifler arası bağları (cuprammonium rayon) da kapsamaktadır. Öncülerin, filamentler arası bağları ve yüksek boşluk içeriği özellikleri karbonizasyon sonrası karbon liflerinin, zayıf ve kolay kırılabilir olmasına izin vermektedir. Polinozik rayonun karbon lifleri için mükemmel bir öncü olduğu söylenebilir,

ancak onlardan yapılan lifler yüksek modüle sahip olmazlar. Polimerizasyon derecesi 450'den fazla olan Modal lifleri, polimerizasyon derecesi 250 olan Viskon yerine öncü olarak kullanıldığında elde edilen karbon lifinin gerilme direnci, 800 °C'de karbonizasyondan sonra yaklaşık olarak %30 oranında artmaktadır. Pamuk, rami gibi doğal selüloz lifleri, karbon liflerinin öncüsü olarak kullanılmaya uygun değildir, çünkü bunlar sürekli filament yapısında olamayıp, düşük oryantasyon derecesine sahiptirler ve lignin gibi saf olmayan materyaller içerirler.

Karbon lifleri için iyi bir öncünün, dairesel bir kesit, incelik, yüksek mukavemet, modül, birkaç kusur, v.b. gibi karakteristiklere sahip olması gerekmektedir. İfade edilen bu karakteristikler doğrudan elde edilen karbon yapısına yansıtacaktır.

Rayon lifleri ile karşılaştırıldığında Lyocell lifleri, yüksek dayanım, yüksek modül, kuru halde düşük çekme ve düşük dayanım, yaş halde modülün azalması gibi eşsiz özelliklere sahiptirler. Lyocell lif eksenine boyunca molekül zincirleri yüksek oryantasyona sahiptir ve liflerin inceliği kolay kontrol edilebilir. Dahası Lyocell liflerinin kesitleri daireseldir ve kesitinde çok az kusurlar vardır, buna karşın Rayon liflerinin kesiti ovaldir, daha fazla kusurlara sahiptirler ve lif yüzeyi oldukça girintili çıkıntılıdır. Tüm bu özelliklerinden dolayı Lyocell lifleri Karbon lifleri için mükemmel öncüdürler.

Karbon liflerinin mekanik özellikleri öncü lifin mekanik özelliklerine bağlıdır. Elde edilen karbon liflerinin modülü üzerine, öncü Lyocell liflerinin modülü az etkili olurken yüksek dayanımlı Karbon lifleri, yüksek dayanımlı Lyocell liflerinden elde edilirler. Lyocell temelli karbon liflerinin mekanik özellikleri, Rayon temelli Karbon liflerinin mekanik özelliklerinden daha iyidir (Peng ve ark. 2003).

### **2.3 Tekstil Liflerinin Mekaniksel Davranışlarının Analizi**

Liflerin mekaniksel özellikleri, uygulanan bir yüke karşı olan davranışları ve deformasyon mekanizmalarıdır ve en önemli özelliklerinden biridir. Çünkü bu özellikler hem lif üretimi hem de kullanımı sırasında liflerin davranışı hakkında

bilgi verir. İplik veya son ürün olarak tekstil yapısının özellikleri lif yapısıyla lif düzenlenmesi arasındaki karmaşık ilişkiye bağlıdır.(Şengönül 1996)

Tekstil liflerinin mekaniksel davranışlarının analizi başlığı altında, bu çalışma kapsamında yapılan deneyler göz önüne alınarak lifler mekaniksel analizler hakkında genel bilgi verilecektir. Buna bağlı olarak liflerin mekaniksel davranışlarını 4 ana başlık altında toplayabiliriz.

- 1) Tekstil liflerinin çekme davranışı
- 2) Tekstil liflerinin sürünme davranışı
- 3) Tekstil liflerinin fibrilleşme davranışı
- 4) Tekstil liflerinin kopma davranışı

### **2.3.1 Tekstil Liflerinin Çekme Davranışı**

Çekme davranışı, liflerin lif eksenini yönünde uygulanan kuvvetlere ve deformasyonlara karşı gösterdikleri tepki olarak tanımlanabilir.

Malzemenin durumu, malzemenin görmüş olduğu işlemlere, mekanik zorlamalara, bünyesinde bulundurduğu rutubet miktarına ve sıcaklığa bağlıdır.

Çalışmalar sırasında malzeme boyutlarının deney sonuçları üzerinde direkt bir etkisi vardır. Malzeme en zayıf noktasından kopacağı için uzun bir numune boyunda bu zayıf noktanın olma şansı, kısa numune boyundan daha fazladır. Bu nedenle deneyler sırasında numune uzunluğu önemlidir. Çekme deneyleri üzerine etkili olan diğer bir faktör de testin yapılış yöntemi ve zamanıdır. Tekstil liflerinin uzama değeri sadece uygulanan yüke bağlı bir değer değildir. Aynı zamanda yükün ne kadar bir süre uygulandığına bağlıdır. Kopmanın olması için gerekli yük deney hızına bağlıdır. Hızlı bir çekme deneyi için daha büyük bir kopma yükü gerekir. Bu nedenle yükün uygulandığı süre ve uygulama hızı sonuçları etkiler. Çekme deneyinin yapıldığı ortamın nem ve sıcaklık durumu da elde edilen gerilme-gerinim eğrilerini ve lifin kopma davranışını önemli derecede etkilemektedir. Tüm liflerde su lifin içine girdiği zaman lifte plastikleştirici etki yapar ve lifi yumuşatır. Tüm lifler yüksek nem oranlarında daha kolay uzayabilir hale gelirler. Çünkü selüloz molekülleri arasında maksimum H bağı miktarı vardır. Ancak nem ile birlikte bu çapraz

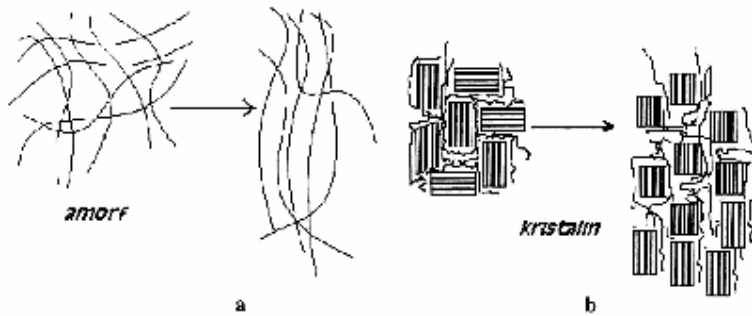
bağların bir kısmı su molekülleri ile yer değiştirir. Bu da yapıyı gevşetir ve akma olayı kolaylaşır, modül azalır ve kopma uzaması değeri artar. Pamuk ve diğer selüloz lifleri daha mukavemetli hale gelirken diğer tüm liflerin su etkisi ile mukavemet değerleri azalır. Pamuk ve diğer selüloz esaslı liflerde fibriller, lif eksenine  $\alpha$  heliks açısıyla sarılıdır. Bu nedenle lif üzerinde bir gerilim bulunur. Su bu fazladan gerilim değerinin ortadan kalkmasına veya azalmasına neden olur. Böylece su alımıyla mukavemet artar.

Bir lif üzerine herhangi bir kuvvet uygulandığında uzama iki nedenden dolayı oluşur.

- 1) Zincir moleküllerinin kısmen gerilmesi
- 2) Kristalin olmayan bölgelerdeki moleküllerin düzleşmesi (Sonuçta aralarındaki H bağlarında bir gerilim oluşur.)

Çekme deneyleri sırasında malzemenin nasıl davranacağı, yapısına ve moleküllerinin nasıl düzenlendiğine, molekül zincirleri üzerindeki bağlara, molekül zincirleri arasındaki bağlara ve molekül zincirlerinin esnekliğine bağlıdır. Bu durum bir liften diğerine farklılık gösterdiği gibi aynı tip lif için bile birinden diğerine farklılık gösterir.

Moleküler oryantasyon kopma uzama eğrisinin x eksenine göre yükselmesi veya alçalması yönünde etkili olur. Kötü oryante bir yapı daha iyi oryante bir hale gelebilmek için daha fazla uzayabilme şansına sahipken başlangıçta zaten iyi oryante bir yapı için bu mümkün değildir. (Hockenberger 2004).

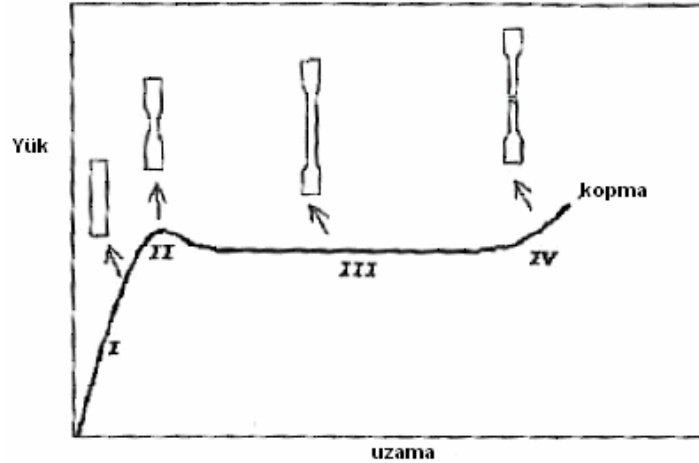


**Şekil 2.45** Oryantasyonun Etkilerinin Şematik Gösterimi (Hockenberger 2004)



Şekil 2.45 (a)'da görülen yapıda doğrusal elementlerden oluşan bir amorf yapı görülmektedir. Germe doğrultusuna paralel yönde olan elementler buna dik yöndeki elementlerden daha fazla defomasyona karşı koyacaklardır. Bu da selüloz lifinin kristalin olmayan bölgelerdeki oryantasyonunun etkisini açıklar. Lif üretimi sırasında uygulanan germe ile istenen yönde oryantasyon sağlanır ve kristalin bölgeler arasındaki bağlantılar ile stabilize edilir. Kuru halde gerilen ve kalıcı olarak sert yapılan bir lif hidrojen bağları ile stabilize olacaktır yani istenen oryantasyonu gösterir. Kristalin oryantasyonda önemli bir rol oynar kristalin yapılarda kristalin bölgeler rijit dolgu partikülleri gibi düşünülebilirler ve bütün deformasyon kristalin olmayan bölgelerde oluşur Şekil 2.45 (b) . Ancak başlangıçta kristalitler az oryante ise deformasyon daha kolay olacaktır ve daha kolay hareket edecektir. Böylece uzama daha az gerilim uygulayarak kristalin olmayan bölgelerde sağlanabilir.

Tek bir lifin kademeli olarak arttırılan bir kuvvet karşısında davranışı kopma noktasını da gösteren bir yük uzama eğrisiyle gösterilebilir. Çekme deneyleri sonucunda elde edilen yük uzama eğrileri lifte meydana gelen fiziksel değişimleri ifade eden 5 bölgeden oluşmaktadır. Genel olarak yük uzama grafiği Şekil 2.46'da verilmiştir



**Şekil 2.46** Sünnek Bir Malzeme İçin Tipik Gerilme Gerinim Eğrisi (Hockenberger 2004)

- 1) **Hook Bölgesi (Elastik Bölge):** Malzemenin, üzerine bir kuvvet uygulandığında, belli bir miktar uzadığı ve belli bir süre sonra bu kuvvet kalkınca, malzemenin tekrar eski haline geldiği bölgedir.
- 2) **Akma Bölgesi (Boyun Verme Bölgesi):**Elastik deformasyon sırasında uzunluk arttıkça çap düzenli olarak azalır. Çap azalmasının çok hızlı gerçekleştiği ve boyun vermenin gözlemlendiği, kalıcı deformasyonun meydana geldiği bölgeye akma noktası denir. Bu bölgede yük kaldırıldığında toparlanma pek çok bağın kopmuş olması nedeniyle tamamlanamaz.
- 3) **Soğuk Germe Bölgesi:** Boyun vermenin tüm malzemeye yayıldığı olaydır. Bu bölgede molekül zincirleri, malzemenin yeni formunu oluşturmak için oryante olmaya başlar.
- 4) **Gerinim Sertleşmesi Bölgesi:** Büyük uzamalarda eğrinin tekrar yukarıya doğru hareket ettiği bölümdür. Genel olarak germede meydana gelen morfolojik değişimler karışıktır ve gerinim sertleşmesi hem moleküler oryantasyon hem de morfolojideki değişimlerden dolayı oluşur.
- 5) **Kopma Noktası:** Malzemenin üzerine verilen yükü taşıyamayıp koptuğu noktadır.

Liflerde uzamalar amorf bölgelerde meydana gelmektedir. Bir lif kristalin bölgelerinden çekme uygulayınca amorf bölgedeki molekül zincirleri açılır ve birbirinden ayrılmaya başlarlar. Açılmaya başlayan molekül zincirleri aynı zamanda da çekme kuvveti nedeniyle uzarlar. Bazı molekül zincirleri uzama sırasında fazla gerilirler ve koparlar. Bu noktadan sonra malzeme rahatlar ve bu noktaya akma noktası denir. Malzemeye çekme yükü uygulaması devam ettiği sürece malzeme bünyesinde bulunan molekül zincirlerine kuvvet uygulanılmıyormuş gibi olup, bu aşamadaki çekme ile molekül zincirleri oryante olur. Bu aşamadan sonrada çekme devam ederse, amorf bölge içinde kopmuş olan birçok molekül zinciri ile bunların dışında iyice gerilmiş olan molekül zincirleri, üzerlerine gelen kuvveti kaldıramaz hale gelip koparlar ve sonuçta lif kopması gerçekleşmiş olur(Hockenberger 2004).

### 2.3.2 Tekstil Liflerinin Sürünme Davranışı

Life uygulanan bir yük sonucu oluşan uzama, yükün ne kadar sürede uygulandığına ve life daha önce uygulanan mekanik zorlamaların durumuna bağlıdır.

Life herhangi bir kuvvet uygulandığında lif ani bir uzama gösterir. Kuvvetin etkisi altında, lif zaman geçtikçe uzamaya devam eder. Bu davranışa sürünme-toparlanma (sürünme-toparlanma) davranışı denir. Toparlanma çok uzun sürelerde devam edebilir (Hockenberger 2004).

Sürünme; sabit bir yüke maruz kalmış malzemelerde belirli bir zaman periyodunda uzamada görülen artış olarak tanımlanır (Koral 2003).

Numuneler ile ilgili kuvvet-gerilme-zaman hakkındaki sağlıklı bilgilerin alınması için yapılan en basit mekanik testlerden biri sürünmedir. (Meredith 1956). Sürünme ölçümleri, sadece tek bir numune ile yapılan ve bunun performansını test eden en kolay uzun dönem testlerindedir (Rich 2004). Sürekli bir germede kuvvet gevşemesi gözlemlerinin teoriksel olarak değerlendirilmesi oldukça basittir, çünkü test boyunca numunenin dış geometrisi değişmeden kalır.

Leadermen tarafından yapılan filament materyallerin sürünmesi konusu üzerindeki ilk çalışmanın ayrıntıları yeniden gözden geçirilmiş ve Weber tarafından ipek filamentinin sürünmesi üzerine çalışılmıştır. Colins ise, 1924 yılında 20<sup>0</sup>C'deki su içine daldırılmış mercerize tek pamuk lifinin sürünmesi ve sürünmenin geri kazanılması ile ilgili çalışma yapmıştır (Meredith 1956).

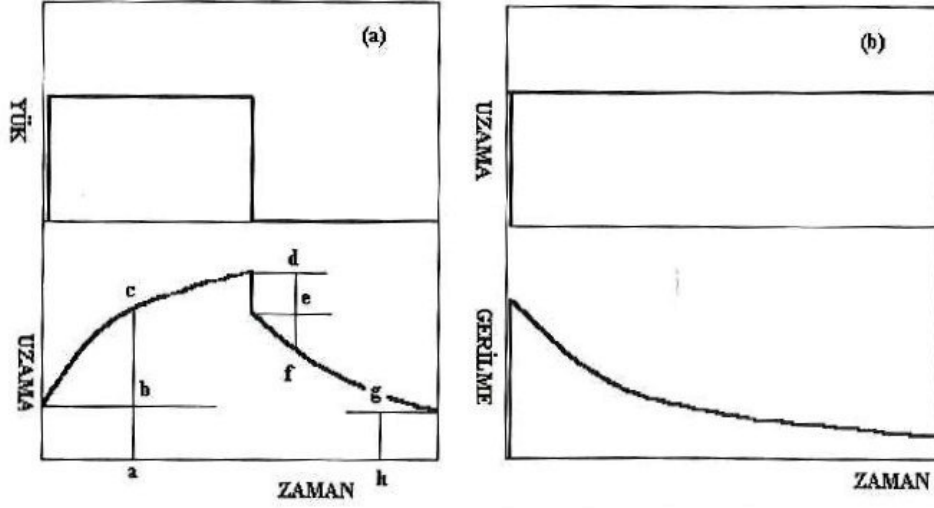
Güçlendirilmiş kompozit liflerin, olağanüstü durumlar altında çok iyi performanslarından dolayı teknolojik önemleri büyüktür. Bu lif kompozitleri yüksek sabit yük altında sürünme kopması isminde zamana bağlı bir zayıflama gösterirler. Sürünme kopması, bu liflerin yaşam sürelerini sınırlar ve sonuç olarak yapım elementleri için bu materyallerin uygulanabilirliği üzerine yüksek bir etkiye sahiptir. Hem odun gibi doğal lif kompozitleri, hem de güçlendirilmiş lif kompozitlerinin çeşitli tipleri sürünme kopması olgusu göstermektedir, bu olgu uzun yıllar boyunca sürekli olarak teorik ve deneysel açılarından ilgi çekmiştir (Kun ve ark. 2003).

Plastikler ve daha genel materyaller arasındaki en büyük fark polimerlerin zamana bağılı viskoelastik davranışlarıdır. Eğer plastik parçaların kontrollü deformasyonları sağlanırsa, onlar zamanla yük altında rahatlarlar veya sürekli bir yük altında tutuluyorsa bunlardaki deformasyon devam eder.

Sürünme uzamanın devam etmesi veya sürekli yük altında plastik parçaların deformasyonu olarak da tanımlanabilir. Bu zamanla polimerlerin viskoelastik akışlarının sonucudur. Sürünme özellikle uzun süreli çalışmaların en yaygınıdır (Rich 2004).

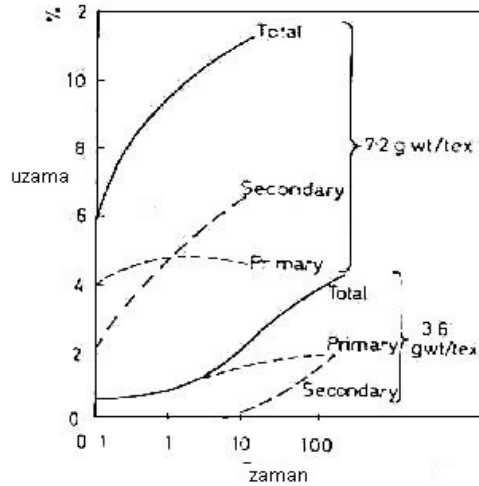
Şekil 2.47'de bir life belirli bir zaman boyunca verilen ve sonra kaldırılan sürekli bir yükün uygulanmasının etkisi verilmiştir. Anlık uzama sürünme tarafından takip edilir. Yükün kaldırılması ani toparlanmada artış verir ki, bu genellikle ani uzamaya eşittir. Bu ani toparlanmayı zamanla kısmi olarak toparlanmalar takip eder ki buna rağmen hala geri alınamayan uzamalar kalır. Bu yüzden toplam uzama üç kısma bölünür (Morton ve ark.1986).

- 1) **Ani Elastik Deormasyon;** Bu deformasyon anlıktır ve geri alınabilir. Çekme gerilmesinin uygulanmasıyla elde edilen malzemenin modülüne ters orantılıdır. Yani düşük modüllü bir malzeme, yüksek modüllü bir malzemedenden daha fazla uzar.
- 2) **Birincil Sürünme;** Buradaki deformasyon zaman içinde geri alınır.
- 3) **İkincil Sürünme;** Buradaki deformasyon birincil sürünme bölgesindeki gibi geri alınamaz. Bu bölge sabit bir orana doğru yavaşlayan sürünmeyi temsil eder.



**Şekil 2.47** a) Sürekli Yük Altında Sürünme ve Yük Kaldırıldığında Ani Toparlanma, a-b,d-e; Ani Uzama, Ani toparlanma; b-c; Birincil Sürünme; e-f; İkincil Sürünme; g-h; Kalıcı Uzama. b) Sürekli Yük Altında Gerinim Gevşemesi (Morton ve ark.1986).

O'Shaughnessy, viskon rayon ipliklerinin toplam uzamasının bölünmesi ile ilgili olarak çalışmıştır. O'Shaughnessy sürekli bir yük altında sürünmeyi ve yükün zamanla değişmesi sonrasında geri almayı ölçmüştür. Aşağıdaki şekil 2.48'de logaritmik ölçülerle çizilmiş viskon rayon lifine ait birincil ve ikincil sürünme eğrileri gösterilmiştir.



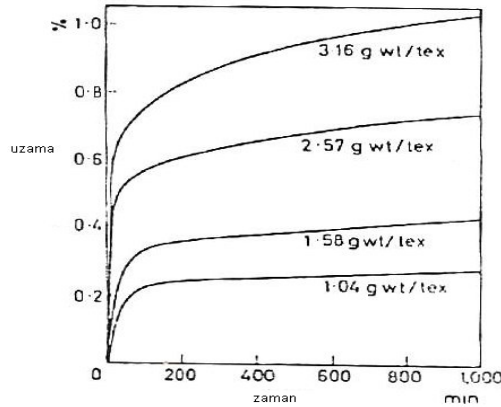
**Şekil 2.48** %60 Realativ Nemde Viskoz Rayonun Birincil ve İkincil Sürünmesi (Morton ve ark.1986).

Toparlanmadan sonra, eğer tekrar aynı yük uygulanıyorsa, sürünme oranı numune üzerinde yapılan ilk testten elde edilen sürünme değerinden daha azdır. Birincil sürünme büyük olasılıkla aynı oranda gerçekleşir ve ikincil sürünme gerçekleşmez. Burada mekaniksel kondüsyonlamanın etkisi görülmektedir, çünkü eğer ikincil sürünmenin ihmal edilebilir olması için yeterli süre yük uygulanabilirse, daha sonraki uygulamalarda bir ikincil sürünme olmayacaktır. Toparlanma böylece tamamlanabilecektir. Buradaki bazı düzensizlikler logaritmik zaman ölçülerinin kullanılmasına neden olur.

İkincil sürünme bir lifin daimi uzamasının kalıcı deformasyonunun büyük bir kısmında artış verir ve genellikle esneme noktasının aşağısında ihmal edilebilir.

Leaderman, Viskon rayon , Asetat, İpek ve Naylondaki birincil sürünmenin klasik incelemesini açığa çıkarmıştır. Onun deneylerinde 11 inç'lik numuneler bir terazinin bir koluna asılmıştır ve terazinin diğer kolu serbest bırakılmıştır. 0 zamanında filamentte bir yük uygulanmıştır, filamentin uzaması bir kathetrometre ile ölçülmüştür. Ölçümler ilk dakika boyunca her 15 sn'de ve daha sonra uzun aralıklarla yükün uygulandığı 24 saat için yapılmıştır ve bu yolla sürünme takip edilmiştir. Leaderman'ın testlerinin pek çoğu %65 relativ nem ve 21°C'de yapılmıştır.

Sadece birincil sürünmeyi ihtiva etmek için ilk numune mekanik şartlandırılmış ve küçük kuvvetler kullanılmıştır, çünkü yükün ilk uygulamaları sonucunda bazı daimi deformasyonlar bulunmuştur, fakat sonraki uygulamalarda mükemmel geri dönüşüm gözlenmiştir.

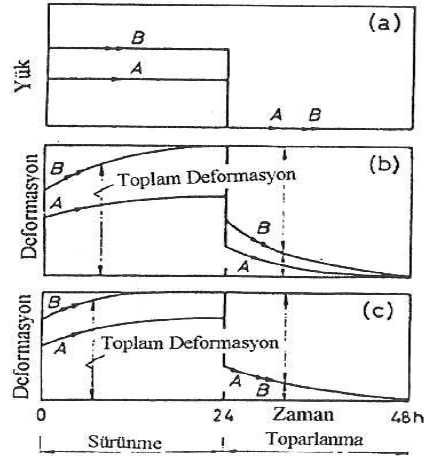


**Şekil 2.49** Viskoz Rayonun Birincil Sürünmesi (Morton ve ark.1986).

Uygulamalar zamana karşı çizildiği zaman, eğriler Şekil 2.49'da olduğu gibi elde edilir. Sürünme datası genellikle sürekli yük altında zamanın logaritmasının bir fonksiyonu olarak açık sürünme modülü şeklinde ifade edilir. Hatırlanmalıdır ki, modül gerilme boyunca kuvvetin oranıdır. Bu yüzden açık sürünme modülü, sürekli kuvvetin asıl gerilme ölçüsü tarafından bölünmesidir. Uzun zaman boyunca davranışı göstermek için, sonuçları zamanın logaritmik ölçüleri üzerinde çizmek daha kullanışlıdır.

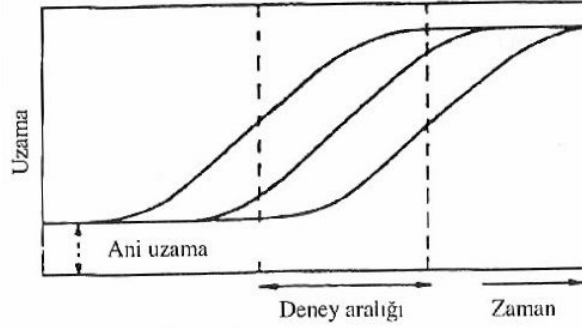
Şekil 2.50'de gösterildiği gibi Viskon rayon ve Asetatın geri dönüşüm eğrileri ters çevrilmiş sürünme eğrileri ile hemen hemen aynıdır. İpeğin toparlanma eğrileri sürünme eğrileri ile aynıdır. Fakat Şekil 2.50(b)'de gösterildiği gibi uzamaları ondan biraz yüksektir. Bunun anlamı life uygulanan yük kaldırıldığında ani kısalmayı, yük uygulandığında ani uzamadan daha azdır.

Düşük yükte, Naylon'da toparlanma eğrileri, sürünme eğrileriyle aynıdır, fakat yüksek yük altındaki davranışları Şekil 2.50(c)'de gösterilmiştir. Bunda görülecektir ki ani toparlanma ani uzamadan azdır, fakat toparlanma oranı, sürünme oranından yüksektir. Bu yüzden geri dönüşüm uzun zaman sonunda tamamlanır. Toparlanma oranının aslında belirli seviyenin yukarısında tüm yükler için aynı olabileceği bulunmuştur.



**Şekil 2.50** Liflerin Sürünme ve Toparlanma Eğrileri a)Yük-Zaman Diyagramı b) ve Viskoz Rayon ve Asetat Lifinin ve Düşük Yükte Naylon Lifinin Davranışı c) Yüksek Yükte Naylonun Davranışı (Morton ve ark.1986).

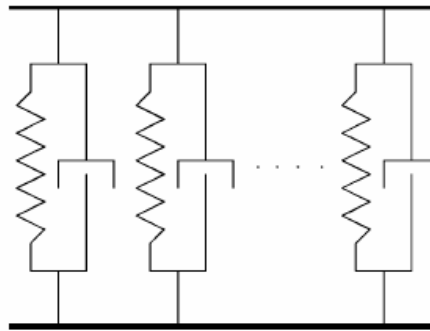
Toparlanma eğrilerinin farklı lifler için farklı olabileceği görülmüştür. Bu testlerin yapıldığı zamanlar üzerindeki sınırların bir sonucudur. Çok kısa zaman aralıklarında ölçüm yapmak mümkün değildir ve çok uzun zaman aralıklarında da ölçüm yapmak pek elverişli olmaz. Eğer böyle olursa tüm eğrilerin Şekil 2.51'de olduğu gibi S harfi şeklinde olması beklenmektedir.



**Şekil 2.51** Geniş Zaman Aralığında Sürünme Eğrileri (Morton ve ark.1986).

Bu diyagramdan görülecektir ki deneysel olarak bulunmuş eğrilerin şekli, deneysel zaman içinde uzanan eğrinin parçasına bağlıdır. Yani eğrinin hangi kısmının deney süresi içinde kaldığı önemlidir (Morton ve ark.1986).

Tekstil liflerinin sıvı içindeki kendine özgü özelliklerinin bazılarını taklit etmek için, değişik matematiksel modeller tasarlanmıştır. Matematiksel modellerde; yavaş sürünme veya gevşeme davranışını benzetmek amacıyla, elastik efektleri sağlamak için yay elementlerini ve sönümlendirme elementlerini içerirler (Meredith 1956).



**Şekil 2.52** Sürünme ve Gevşeme Davranışını Temsil Eden Yay ve Sönümlendirme Elemanları (Kun ve ark.2003)



Steinberger nem ile Asetatın sürünmesinin arttığını bulmuştur. Değişim %40 relatif nemin aşağısında küçüktür fakat daha yüksek nemlerde önemlidir. Cuprammonium rayon liflerinde ise düzensiz sonuçlar elde etmiştir.

Catsiff, Naylon'un nem ile ani uzamasının düzenli arttığını ifade etmesine rağmen, tüm nem oranlarındaki şartlar boyunca Naylon'un birincil ve ikincil sürünmesi üzerine nemin etkisinin benzer düzensiz davranışlar gösterdiğini bulmuştur.

Leaderman Asetatın sürünmesinin sıcaklık artışıyla arttığını bulmuştur.

Feughelman ise çeşitli sıcaklık ve yüklerde su içinde Yün liflerinin sürünmesini gözlemlemiştir.

Speakman ve Ripa sürünmenin anormal yüksek bir oran gösterdiği birkaç lif ile tek Yün liflerinde sürünme oranının büyük oranda değiştiğini bulmuştur. Speakman ve Ripa, düşük sülfür içinde yüksek oranda sürünme olduğunu ifade etmiştir ki, bu sülfür içeriğinde yüksek oranda sürünme olması, sistin bağları içermesinden kaynaklanmaktadır (Morton ve ark.1986).

### **2.3.3 Tekstil Liflerinin Fibrilleşme Davranışları**

Fibrilasyon farklı araştırmacılar tarafından farklı şekillerde tanımlanmıştır. Buna göre fibrilleşme; Seventekin (1998) tarafından suda şişmiş tek liflerin mekanik zorlanmalarla lif yüzeyi boyunca ayrılması olarak tanımlandığı gibi, Woodings (2002) tarafından ise; aşındırıldığı zaman lif yüzeyi üzerinde fibriller ve mikrofibriller oluşumları ile bir lifin yoğunlaştırılması olarak tanımlanabilmektedir.

Başlangıçta fibriller yapının yalnızca doğal liflerde olduğuna inanılırdı (Zhang ve ark. 2006). Doğal selülozik lifler mikrofibriller bir yapıda meydana gelirler ve bu lifler özellikle ıslandıklarında aşınma sayesinde bozdukları zaman fibriller ve mikrofibriller meydana gelebilir. Bu liflerin fibrilleri orijinal liflerinkine benzer özelliklere sahiptirler, fakat onların yüksekliklerinin artması ve çok yüksek yüzey bölgelerine sahip olmalarından dolayı birbirleri arasında çok yüksek bağlara sahiptirler.

Rejenere selüloz lifleri genellikle, fibrillerden daha kısa süre içinde aşındırılırlar ve bunların tanecikleri aynı yolla hidrojenle bağlanır. Gelişimlerinden güçlü bağların kullanılmaması, onların uzunluklarının kısılmasını önler. Rejenere selüloz liflerinin modülleri arttırılırken, moleküler yapıları daha fibriler olur ve en yüksek modüllü versiyonu olan polinozik lifler yüksek fibrilasyona sahiptirler.

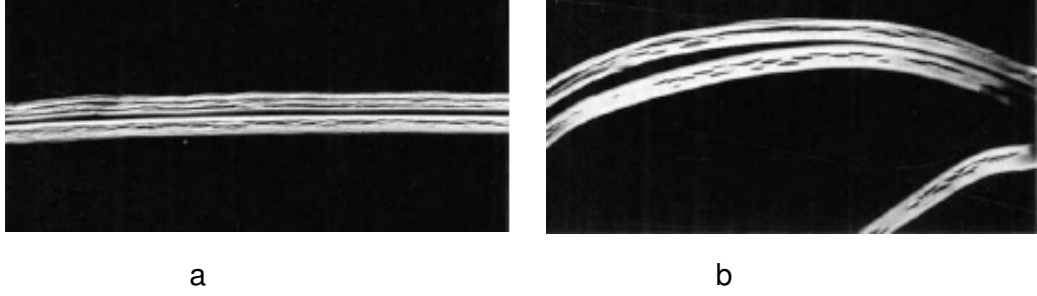
Lyocell liflerinin kuru jet/yaş çekimi, lyotropik rijit çubukların çıkartılmasına benzer olarak tanımlanmaktadır ki, bu yöntem lifin bir ucundan diğer ucuna bütün kesiti boyunca birbirlerini tutan, oldukça yüksek mikrofibriler yapıya sebebiyet verir. Lyocell liflerinin Viskoz rayonunkinden farklı kabuk-öz yapısının olduğu gözlemlenmiştir.(Woodings 2002)

İnsan yapımı selülozik lifler higroskopik materyallerdir ve onlardan yapılmış lifler, iplikler ve kumaşlar su gibi çözücülerde şişmeleriyle dramatik değişimler gösterirler. Bilinmektedir ki NMMO prosesi ile üretilen Lyocell liflerinde, bu liflerin lineer kristalin fibriler morfolojilerinden dolayı güçlü fibrilasyon yoğunluğu bulunmaktadır. İnsan yapımı selülozik liflerdeki fibrilasyon yoğunluğu bu liflerin şişme özellikleri ile güçlü bir şekilde ilişkilidir.(Okubayashi 2005)

Farklı tekstil yapıları örneklerinde fibril yapısının daha az veya daha fazla dağılması liflerin oryantasyon derecesine bağlıdır. Kristalin oryantasyona sahip olmayan liflerde fibrilsel dağılma olmaz bu nedenle Viskoz rayon, Modal Lyocell lifi ve türevlerinin sahip oldukları kristalin yapılarına bağlı olarak bu liflerin fibrilleşmelerinde farklılık göstermektedir. Fibrilleşme üzerinde etkili olan diğer önemli bir parametre de liflere uygulanan çekimdir.

Aynı çekim banyosu kullanılarak elde edilen filamentlere çıkışta farklı gerilimler uygulandığında bu filamentlerin yapısal bozunmaları yani fibrilleşmeleri farklı olmaktadır.

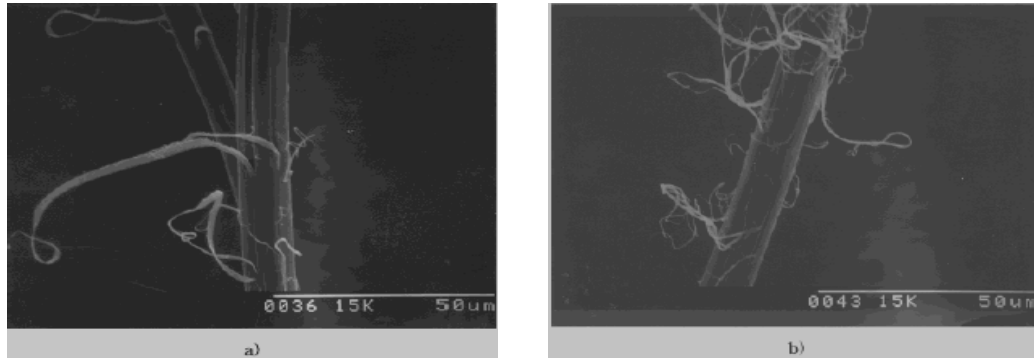
Yüksek fibrilleşme eğilimine sahip olan lifler daha fazla boşluğa sahiptirler ve daha kolay kayarak ayrılmalar görülmektedir.



**Şekil 2.53** Selülozik esaslı lif yüzeyinde görülen yarılmalar:a) Yüksek fibrilasyona sahip lif b)Düşük fibrilasyona sahip lif (Mortimer ve ark.1996).

Yüksek oryante olmuş liflerde şişme arttığı zaman fibrilasyon daha kolay meydana gelmektedir. Liflerin fibrilasyon davranışı, onların kristalin bölge içindeki molekül oryantasyonlarından etkilenmektedir. Genel olarak fibrilasyon indeksi, relativ kristalinite ve çift-kırınım tarafından pozitif olarak etkilenirken viskozite tarafından negatif olarak etkilenmektedir (Udomkichecha ve ark.2002).

Aşağıdaki Şekil 2.54'de selüloz liflerinin fibrilasyonu üzerine NMMO hidratın hidrasyon sayısının etkisi gösterilmektedir.  $n$ 'nin değeri fibrillerin çapları üzerine etkilidir.  $n=1.0$  olması durumunda mikrofibrillerin çapları  $1-2.5\mu m$  arasında değişirken  $n=0.72$  de ise mikrofibril çapları  $0.3-1.5\mu m$  arasında değişmektedir.



**Şekil 2.54** Selüloz Liflerinin Fibrilasyonu Üzerine NMMO Solüsyonunun Hidrat Sayısının Etkisi a)  $n=1.0$  ve b) $n=0.72$  (Kım ve ark.2000).

Doğal selüloz liflerinin fibriler yapısıyla ilgili olarak çalışmalarda sülfürik asit, sodyum hidroksit, cuprammonium, gibi şişirici ajanlar kullanılmaktadır. Bu ajanlardan Rayon liflerinin bozundurulmasında da yararlanılmaktadır. Selüloza sulandırılmış alkali uygulaması sıklıkla yapılabilir. Bu uygulama lifin fibril oryantasyonu, mekanik özellikleri, kimyasalların lif içine nüfuz edebilme imkanı ve lif görünüşünün geliştirilmesi gibi lif morfolojisinde değişimlere sebep olabilir (Zhang 2006).

Lyocell diğer selülozik lifler ile karşılaştırıldığında mükemmel bir lif olmasına rağmen, tek bir filament içindeki mikroliflerin uzunlamasına ayrılması olarak tanımlanan fibrilasyonun kolaylıkla meydana geldiği bir lifdir. Lyocell'deki fibrilasyon özelliği, şeftali kabuğu ve diğer yumuşak dokunma etkileri gibi özel efektleri kazanmak için lif yüzeyinin modifikasyonunu işaret etmektedir. Fakat bu özellikleri, endüstriyel uygulamalarda yaygın kullanımını sınırlandırmaktadır.

Fibrilasyon yoğunluğu üzerine polimerlerde, önemli bir etkiye sahiptirler. Mekanik abrasyondan dolayı meydana gelen fibrillerin sayılarının hesaplanması ile liflerin fibrilasyon yoğunluğu hesaplanırken daha önceden tanımlanan iki önemli parametre göz önünde bulundurulmalıdır. Bunlardan birincisi fibrilasyon sağlamlığı ve diğeri de fibrilasyon hassasiyetidir. Lyocell lifleri şişirici ajanlar ve ısı ile en yüksek fibrilasyon hassasiyetine ve en düşük fibrilasyon sağlamlığına sahip olup, sonuçta en yüksek fibrilasyon yoğunluğuna sahiptirler.

Fibrilasyon davranışının kontrolü, yeni çekim teknolojisi ile çapraz bağlama ajanlarının uygulamasıyla, enzim uygulamasının artırılıp azaltılmasıyla yapılmaktadır. Çekim sonrası enzimatik uygulamalar, polifonksiyonel reaktif boyalar ile çapraz bağlayıcı uygulaması, reçineli bitim işlemleri, halojen triazin bileşikleri ve bunların kombinasyonları v.b. gibi uygulamalarla, Lyocell liflerinin fibrilasyon yoğunluğunu, modifiye edici teşebbüslerde bulunulmuştur.

Sulandırılmış metal katyonları ölçüsünün, sıcaklığın ve şişirici ajanların konsantrasyonunun artması ile lif şişme derecesini artırır. Şişmiş Lyocell liflerindeki, fibriller arası yanal bağların azalmasına izin veren hidrojen bağ moleküllerinin ayrılması fibrilasyonun meydana gelmesine neden olur. Böylece liflerin fibrile yoğunluğu artmaktadır (Zhang 2005, 2006 ).

Lyocell liflerinin fibrilasyon yoğunluğunu etkileyen polimerlerden, yüksek sıcaklıkta veya uzun zamanda liflerin en iç yerlerine nüfuz edebilirler ve buda fibrilasyon yoğunluğunu artırırken mikrofibriller arası firiksion gücünü azaltmaktadır. Polimerlerin en iç kısma nüfuz etmesi liflerin içine girebilen suyun azalmasına yol açmaktadır. Uygulamalarda kullanılan polimer tipinin fibrilasyon yoğunluğu ve aşınma direnci üzerinde etkisi vardır. Ancak polimer konsantrasyonunun, fibrilasyon ve aşınma direnci üzerinde önemli bir etkisi bulunmamaktadır. İkincil polietilen türevleri ile karşılaştırıldığında aminofonksiyonel polysiloksan, fibrilasyonu geciktirici bir polimerdir. Poliakrilat, poliüretan ve polyisosiyanat türevlerinin uygulamalarda kullanılmasıyla fibrilasyona mani olunmaktadır. Ancak kumaşa bu polimerlerle yapılan uygulamalar sonucunda fibrilasyon gözlenebilirken aynı şartlarda polisiloksan ile liflere yapılan uygulamalar sonucunda fibrilasyon meydana gelmemektedir. Fibrilasyon direnci ve aşındırma direnci üzerine poliisosiyanat ve poliakrilat türevlerini içeren karışımın kullanılmasının, polimer konsantrasyonunun ve polimer tipinin önemli bir etkisi yoktur. Ancak tek başına poliisosiyanat ile aniyonik poliakrilat yalnızca fibrilasyon direncini değil aynı zamanda aşınma direncini de arttırmaktadır

Lyocell liflerinin fibrilasyonunun azaltılması ve kontrol dilmesi için en güvenli method lif üretim prosesi boyunca çapraz bağlama ajanlarının kullanılmasıdır. Bu işlem nemli çekimde lif formunda kimyasal çapraz bağlayıcılar yardımıyla üretim prosesi boyunca ilave bir adım sayesinde yapılır.

Yumuşatıcı ve düzleştirici etkiye sahip polimerlerdense binderlerin uygulanması ile Lyocell'in fibrilasyon yoğunluğu iyileştirilmiştir. Yumuşatıcının ilavesi çapraz bağlı kumaşların fibrilasyon direncini arttırmakta fakat aşınma direncini arttırmamaktadır.

Sulandırılmış potasyum hidroksit (KOH) solüsyonunun çapraz bağlı Lyocell kumaşlara çapraz bağlayıcı öncesi ve sonrası uygulanması sonucu, Lyocell liflerinin fibrilasyon yoğunluğu hızlanmaktadır. (Zhang 2005, 2006 ).

Çapraz bağlayıcılarla işlem görmüş kumaşlara reaktif boya ve alkalilerle muamele sonucu yapı içindeki liflerin fibrilasyonunda değişim görülmektedir. Çapraz bağlama sonrasında reaktif boya ile boyama işlemi liflerin hem

fibrilasyonun hem de liflerin şişmesinin gecikmesine yardımcı olur. Alkali içermeyen çapraz bağlanma uygulamasındaki çapraz bağlayıcı konsantrasyonu lifin fibrilasyon yoğunluğunu etkilemektedir. Öte yandan alkali desteklenmiş uygulamalar fibrilasyon direncini artırır bu ise, sulandırılmış alkali çözeltisinde fibril yapısının yeniden düzenlenmesinden dolayı olabilir. Reaktif boyalarla boyanmış Lyocell kumaşların, fibrilleri arasındaki çapraz bağlanma derecesi artar bu ise fibriller arası iç etkileşimin güçlenmesinin bir sonucu olup böylece fibrillerin kayması önlenir. Son alkali uygulaması fibrilasyon yoğunluğunun düşük tutulmasını sağlmasına rağmen şişme derecesinin yükselmesine sebep olur. Bu da ifade eder ki, son alkali uygulaması liflerin gözenek yapısını değiştirebilir. Ancak fibriller arasındaki çapraz bağları etkilemez. İlave olarak liflerin boya alımını artırır, ön alkali uygulamasıyla genişletilen gözenekler çapraz bağlayıcı uygulamasıyla kaplanır. Reaktif boyama binder uygulanmış kumaşların şişme miktarı ve fibrilasyon yoğunluğunun uygulanmasına yardımcı olur (Zhang 2006).

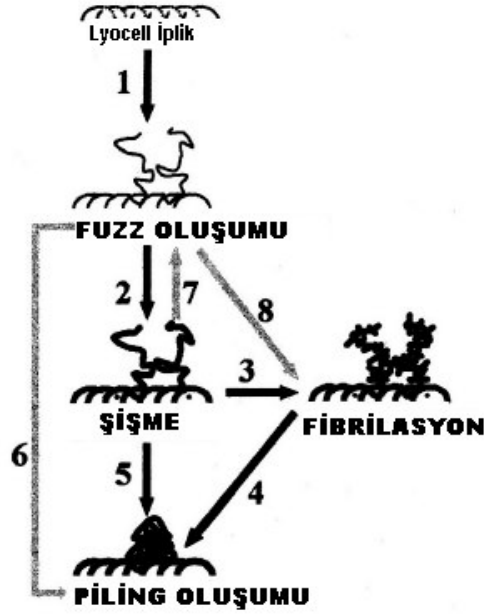
### 2.3.3.1 Fibrilleşme Davranışlarının Tespiti

Rejenere selülozik esaslı liflerin fibrilleşme davranışları çok farklı yöntemler ile test edilebilmektedir. Fibrilleşmiş olan selülozik esaslı liflerdeki fibril sayısı, fibrillerin kıvrımlılığı, fibril uzunluğu gibi değerler çeşitli teknikler yardımı ile tespit edilmektedir.

Fibrillerin tespit edilmesinde çalkama testi uygulanabilmektedir. Burada 8 tek lif 20 mm uzunluğunda kesilmekte ve 20 ml'lik numune şişesine 4 ml destile su ile konularak 9 saat süresince maximum güçte çalkalanmaktadır (Seventekin ve Öktem 1998). Bir diğer fibrilleştirme tekniği ise sodalı çözelti içinde çalkama esasına dayanan tekniktir. Burada da kuru haldeki rejenere selülozik esaslı lif numunesinden alınan 1g'lık numune içinde 12g/lt  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisinin 50 ml'sini bulunduran bir flaşk içine konarak dakikada 120 devir yapacak şekilde 30 dakika boyunca çalkalamaya tağbi tutulması şeklinde yapılmakta ardından ise 80°C'de 30 dakika kurutma işlemine maruz kalması şeklinde yapılmaktadır

(Udomkichdecha ve ark.2002). Yukarıda ifade edilen fibrilleştirme proseslerinde sonra liflerin fibriler yapısının tespiti için güçlü mikroskoplar kullanılmaktadır.

Bir diğer yöntemde, ICI pillin test yöntemine göre mamül kumaşların 7000 devirde pilingleştirilmesi esasına dayanmaktadır. Kuru mekanik etki sırasında kumaş içindeki ipliklerden sürtünme ve aşınma sonucunda dışarıya çıkan fibriller, ilerleyen etkileşimler sonrasında bir araya toplanarak pilinglerin (fibriler toplulukların) oluşmasına neden olur. Kuru bir proses olan ICI test metodunun dışında pilinleştirme etkisi, yıkama ve ardından yapılan kurutma prosesiyilede sağlanabilir. Aşağıdaki Şekil 2.55'de mekanik etkiler sonucunda meydana gelmiş fibriller ve bunlardan oluşan piling mekanizması şematik olarak gösterilmiştir. Genellikle kumaş formuna uygulanmakta olup görsel olarak ve dokunma hissi ile fibriler yapı fark edilebilir.



**Şekil 2.55** Yaş Uygulama Boyunca Piling Oluşumunun Mekanizması 1-7; Fuzz Oluşumu, 2; Şişme, 3-8; Fibrilasyon, 4-5-6; Piling Oluşumu (Okubayashi ve ark.2005)

Fibrilleşme derecesi normal olarak *FI* fibrilasyon indeksi terimi ile ifade edilir. Bu ifadeye göre  $\sum_i$  fibril uzunluğunu ve  $\ell$ 'de lif uzunluğunu ifade eder (Udomkichdecha ve ark.2002).

$FI = \sum_i / \ell$  ifadesi fibrilleşme derecesi hakkında bilgi verir.

Fibril uzunluğu ve lif uzunluğu pratikte iki boyutlu fotoğraflar formunda optik mikroskop ile değerlendirilebilir. Ancak Lyocell liflerinin fibrilasyonu tüm lif yüzeyi boyunca meydana gelir ve bu yüzden daha doğru ölçüm için üç boyutlu ölçüm aleti gerekli olmaktadır. Fibrilasyon derecesinin kontrolü için birkaç yaklaşım önerilmektedir. Bunlar; çekim parametrelerinin kontrolü (çekim aleti boyutu, sıcaklık, çekim oranı v.b.), hava girdap şartları ve liflere uygulanan bitim işlemleri olarak söylenebilir (Udomkichdecha ve ark.2002).

### 2.3.4 Tekstil Liflerinin Kopma Davranışları

Liflerin mekaniksel davranışlarını açıklarken onların herhangi bir yük uygulanması veya deformasyon sonucu kopma mekanizmalarının belirlenmesi gerekir. Liflerin kopma mekanizmaları belirlenirken uygulanan testler şunlardır:

- 1) Çekme deneyleri
- 2) Yorulma deneyleri
  - a) Çekme yorulması
  - b) Esneklik yorulması
  - c) Bi-aksiyal dönme yorulması
  - d) Yüzey aşınması
- 3) Makaslama kuvvetleri oluşturulması
- 4) Kimyasal etkiler oluşturulması

Özellikle güçlü mikroskopların kullanılmasıyla (SEM gibi taramalı elektron mikroskobu) liflerin kopma mekanizmaları daha ayrıntılı olarak belirlenmiştir.

Liflerin kopma davranışları sınıflandırıldığında 6 tip kopma davranışı gözlenmiştir. Bunlar:

- 1) Kırılgan malzeme kopması
- 2) Sünek malzeme kopması
- 3) Eksensel çatlama ile kopma
- 4) Tanelenerek kopma
- 5) Fibrilsel kopma
- 6) Yüksek çekim hızlarında oluşan kopma

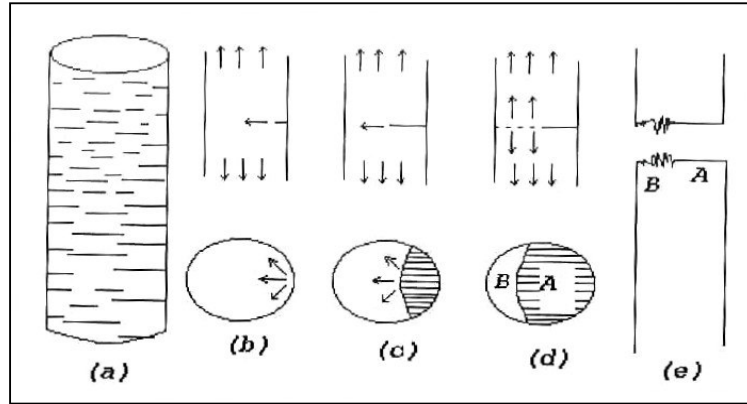


### 2.3.4.1 Kırılgan Malzeme Kopması

Keskin ve ani kopmanın sonucu temiz ve düzgün bir kopma mekanizması oluşur. Lif eksenine dik, yatay tek bir yarık olarak kendisini gösterir (cam lifindeki gibi).

Genellikle bu çok düzgün kopma bölgesi merkezi çatlakın büyümeye başladığı yer olan bir yarım dairesel bölgesidir ve kalan kopma bölgesi hala lif eksenine diktir, ancak daha pürüzlü, testere dişli bir yüzeydir. Bu şekildeki kopma tipik bir kırılğan malzeme kopmasıdır ve Griffith tarafından ilk kez ortaya atılan doğrusal elastik kopma mekanizma teorisine uyar.

Şekil 2.56'da klasik kırılğan malzeme çekme kopması gösterilmiştir. Lif yüzeyi kaçınılmaz bir şekilde küçük yarıklar veya çatlaklar içerir. Herhangi bir gerilim life uygulandığı zaman, her bir çatlakın ucunda bir gerilim konsantrasyonu oluşur. Çatlakların derinliği arttıkça bu gerilim yoğunlaşması da artar. Life uygulanan yük arttırıldıkça sonuçta en derin çatlaktan büyüme başlar ve çatlak lif eksenine dik bir doğrultuda ilerler.



**Şekil 2.56** Kırılgan Malzeme Çekme Kopması (Şengönül 1996).

Yük arttırıldıkça bu çatlak hızla büyür ve düzgün ayna görüntüsü olacak şekilde çatlakın büyüme noktasından lif içerlerine doğru ilerler.

Bu ilerleme, çatlakın önündeki lif kısmındaki gerilme değeri, içteki yarıklardan dolayı çatlak büyümesi oluşmasına neden oluncaya kadar devam

eder. Daha sonra, bu ikinci kısımda daha pürüzlü bir kopma yüzeyi oluşturur. Kopan lif yüzeyinde ayna görüntülü ve tırtıklı olmak üzere iki bölüm bulunur.

Tam kırılğan kopma mekanizması için en gerekli özellik, malzeme geriniminin hiç plastik akma olmaksızın her yerde elastik olmasıdır. Gerilim oluşumuna bir alternatif de, büyüyen çatlağın yakınlarındaki malzemenin yüksüz kalmasından dolayı, elastik gerilim enerjisindeki azalma nedeniyle çatlağın ilerleyeceği kriteriyle kopma mekanizmasının açıklanabileceğidir.

Lif eksenine dik kopmalar en basit form olmasına rağmen daha az sıklıkla gözlenir. Açılarla oluşan çatlaklar gözlemlenmek de mümkündür.

Çatlak yönünün değişmesi için pek çok neden bulunur. Tüm lifteki maksimum çekme gerilmesi lif eksenine dik bir düzlem üzerindedir ve çatlağın açılma hattı üzerinde bulunur. Bu iki yönün aynı doğrultulu olması kopmanın lif eksenine 45° de bulunan kayma gerilmeleri de etki eder. Bu gerilmeler çatlağın diğer yönlerde ilerlemesine etkili olabilir. Diğer bir olasılık da iki ayrı çatlağın oluşması ve aralarındaki kayma kopması nedeniyle birbirine bağlanmalıdır.

Kırılğan malzeme kopma mekanizması Cam lifi dışında diğer inorganik liflerde de görülür. Bunlar yüksek modüllü, doğrusal gerilme-gerinim eğrisine sahip Seramik liflerdir. Lif mukavemeti, isi yalıtım amacıyla kullanılmak istenenlerde yüksektir. Kopma uzaması her zaman çok düşüktür. Pek çok bu tür Seramik liflerinin kopması Cam liflerinde görülene benzerdir.

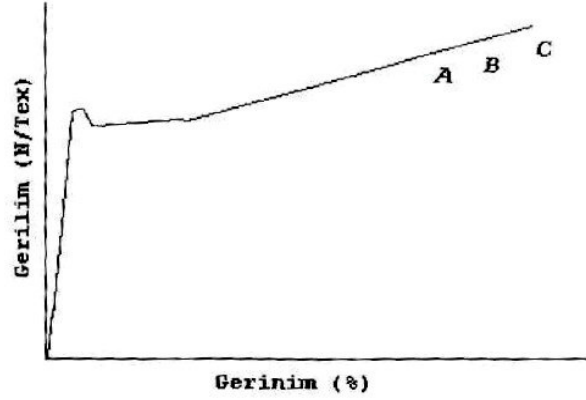
Bu liflerde düzgün kırılğan malzeme çekme kopması mekanizması görülür. Bu tür kopma bazı Karbon liflerinde çok daha belirgindir. Örneğin başlangıç lifi Viskoz-rayon olanlarda bu durum barizdir. Diğer tip karbon lifleri tanelenerek kopma mekanizması gösterirler.

Çok ilginç bir şekilde, kırılğan malzeme çekme kopma mekanizması, düşük modüllü, yüksek uzayabilirlik özelliğine sahip elastomerik malzemelerde de görülür. Bu tür malzemelerin gerilme-gerinim eğrisi grafikteki eğrisidir.

Ancak deformasyonun elastik oluşu önemli bir noktadır ve kopmadan hemen önce deformasyon doğrusaldır ve kısmen yüksek modüllüdürler. Kopmaya yakın duruma ulaşma şeklinden malzeme etkilenmez.

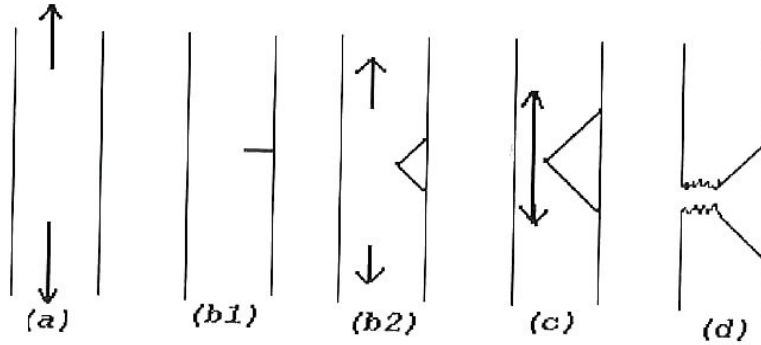
### 2.3.4.2 Sünek Çekme Kopması

Nylon gibi eriyikten çekilerek elde edilen sentetik liflerin kopması akma tarafından kontrol edilir.



**Şekil 2.57** Sünek Malzemelerin Gerilme Gerinim Eğrisi(Şengönül 1996).

Kopmada üç ana bölge bulunur. Çatlağın başlangıcı A, stabil çatlak büyümesi B ve sonuç kopmanın olduğu C bölgesi. Bu kopma bölgeleri ince liflerin kopmasında da gözlenir. Ancak kalın monofilamentlerin kopmasında bazı özellikler bulunmaktadır. Bazen kopma, lif yüzeyinin altında bulunan boşluklar nedeniyle de oluşur. Bunlar büyürler ve sonuçta birleşerek çatlak haline dönüşürler. Çatlağın yüzeyi konkavdır ve strüktürü ince boşluklar halindedir. B 'den, kopma bölgesi C' ye geçiş yamaçlı bir yapı gösterir. Sonuç olarak kopmanın en uzak kenarında bazı düzensiz yırtılmalar gösterir.



**Şekil 2.58** Sünek Kopma Mekanizması (Şengönül 1996).

Başlangıçta malzeme bir yük altında üniform olarak uzatılır. Ancak çekme gerilmesi belirli bir seviyeye ulaştınca çatlak malzemenin içerilerine doğru büyümeye başlar. Çatlak lif yüzeyindeki bir yarıktan, bir film üzerine bilinerek yapılan bir kesikten ya da kalın bir teldeki iç boşluklardan büyümeye başlar. Malzemenin plastik akması çatlağın v-çentiği şeklinde açılmasına neden olur. Bu yarık, malzemenin içerilerine doğru yavaşça ilerler. V'nin açık ucundaki süreksiz ayrılma, diğer taraftaki sürekli uzamanın olduğu plastik kaymanın uzun bölgesiyle ilgilidir. Son kopma kesitin kopmamış kısmındaki yüksek gerilme altında oluşur. Kopmanın benzer şekli plastik filmlerde Walker, Haward ve Hay (1979) tarafından gözlenmiştir. Ancak bu tür sistemlerde kopma mekanizması oldukça karmaşıktır. Gerilme ve gerinim dağılımları henüz analiz edilmemiştir. Nylon lifinin kopmasında v-çentik tipi kopma en çok görülmesine rağmen kopmanın diğer formları da gözlenir.

Çatlak başlangıcı lif eksenine dik bir çizik, küçük bir yarık, bir nokta, geniş bir hat ya da belirli açılı çizgiden de olabilir. Son olan başlangıç v-çentik formunu bozar ve bazı ekstrem şartlarda kademeli kopmalar görülür. Bazı durumlarda çatlak lif üzerinde iki yerde başlar. Bunlar birbirine zıt yönlü ya da eksensel olarak yer değiştirmiş olabilir.

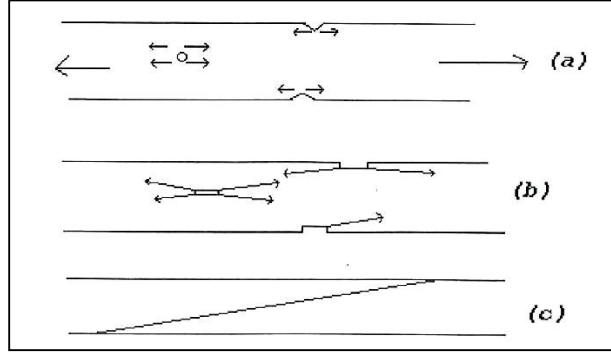
Çok ender olarak kopmanın başlangıcı yüzey değil lifin iç kısmıdır. Bu durum eğer lif içerisinde bir açık, yarık varsa gözlenir. Sünek malzemelerde görülen çatlak ilerlemesinin 3-boyutlu geometrisi lif içerisinde çift koni oluşumuna neden olur. Bunlarda son kopmaya neden olur. Lifler kısmen hidrojen peroksit ile okside edilmiştir.

### **2.3.4.3 Eksensel Çatlaklar**

Kevlar gibi yüksek derecede oryante olmuş, yüksek kristaline değerine sahip doğrusal polimer lifleri çok yüksek mukavemete sahiptirler ve neredeyse tamamen doğrusal kopma-uzama grafiğine sahiptirler. Filamentler uzun eksensel çatlakların oluşmasıyla koparlar.

Eğer lif tamamen mükemmel bir şekilde üniform olsaydı ve düzgün bir gerilime maruz bırakılsaydı lif eksenine paralel düzlemlerde çapraz olarak hiçbir

gerilme olmazdı ve böylece eksensel çatlaklara ayrılma içinde neden olmazdı, ancak eğer herhangi bir süreksizlik veya hata lif yüzeyinde yada içeride bulunuyorsa, bu durum kayma gerilimlerinin oluşumuna neden olur. Life uygulanan yük arttırıldıkça kayma gerilmeleri miktarı da artar ve sonuçta yan yapıştırıcı bağları yener ve eksensel bir çatlak oluşumuna neden olur. Eğer çatlak çok az miktarda da olsa neden dışı ise, sonuçta lifi geçer ve kopmaya neden olur. Kopma bu şekilde oluşur. Çünkü çok küçük kayma gerilmeleri bile zayıf moleküller arası bağları (polimer molekülleri arasındaki), büyük çekme gerilmeleri molekül zincirleri içerisindeki kovalent bağları koparmadan önce yener.



**Şekil 2.59** Eksensel Kopma Mekanizması (Şengönül 1996).

Çekme kopmalarının çoğunda kopan ucun bir tanesinde pek çok çatal uç görülürken tek bir uç vardır. Bu durum malzeme içerisindeki veya deney metodundaki asimetriklikten kaynaklanmaz. Geometrinin bir sonucudur.

Tek bir çatlak yüzeydeki bir yarıktan büyür ve kollara ayrılarak bölünür ve pek çok çatlak oluşur.

Ancak eğer tüm çatlaklar aynı oranlarda büyürse, dışta bulunan lifin diğer ucuna daha önce varacak ve kopan uçlardan birisi çok daha hızlı ilerlese bile, her iki uçta çok saçaklı basit bir model görülmez. Bu şekil daha karmaşık olacaktır. Yeni başlayan çatlaklar bir uçta görülecektir.

Yüksek modüllü PE eksensel çatlaklarla kopan diğer bir liftir. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü lif yüksek modüllü, kristalin ve oryante bir liftir ve yüksek mukavemete sahiptir.

Normal naylon lifleri düşük sıcaklıklarda çekme gerilmesine maruz bırakılırsa,(sıvı nitrojen içerisinde) genellikle uzun eksensel çatlamlar koparlar. Ancak uzun çatlaklar özel önlemler alındığında, örneğin lif ve deney çeneleri aynı hat üzerine ayarlandığında ve hiçbir dönme olmadığında görülmemiştir. Çatlaklara ayrılma küçük kayma gerilmelerinin büyük çekme gerilmeleri ile birlikte bulunmasından dolayı oluşur. Çok düşük sıcaklıklarda iç zincir hareketliliği, bağlar etrafında kilitlenir ve malzeme camsı olur. Sünek davranış kırılğan hale dönüşür. Böylece uzama-kopma eğrisi akma olmadan keskin bir şekilde biter. Farklı formda kopma beklenmesi bu durumda normaldir. Orta dereceli oryantasyonlarda bile eksensel yapısından önce yansal yapısının yol vermesi ilginçtir.

#### **2.3.4.4 Yüksek Hızlı Çekme Kopması**

Sünek malzeme kopması incelendiğinde uzama oranı arttırıldıkça v-çentik boyutlarının arttığı bilinmektedir. 1 saniyelik kopma zamanları için bu durum gösterilmiştir. Ancak çok yüksek hızlarda daha değişik bir durum oluşur. En çok görülen form mantar uç formudur. Bu uç düzgün, pürüzsüz ve küresel formdadır. Bu da malzemede bir erime olabileceğini göstermektedir.

Yavaş kopmalardan fark oluşumu nedeni izotermal durumdan adiabatik şartlara olan değişimdir. Yavaş çekmelerde ısı çevreye dağılabilir ancak yüksek hızlarda çekmenin yarattığı ısı (kopma bölgesinde) lifi ısıtır. Yumuşama erimeye yakın, viskozik malzemenin bölgesel akış ile kopmasına neden olur. Böylece başlangıçtaki çatlak mekanizması ortadan kalkar. Kopmadan sonraki snap-back malzemenin kopan uçlarında mantar görüntüsünün oluşumuna neden olur. Ucun tam şekli termomekaniksel kuvvetlerin oluşumuna bağlıdır.

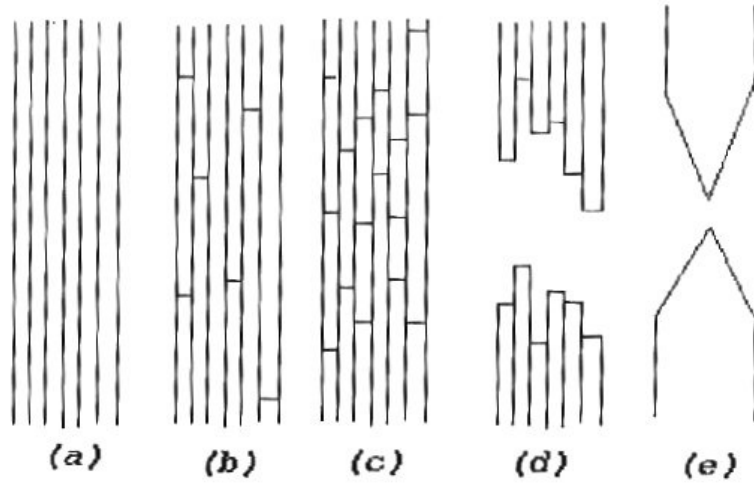
Bazı durumlarda yüzeyde bir başlangıç kısmı görülebilir. Ancak bu durum kopma hızı biraz yavaşlatıldığında gözlenir. Çatlak ilerlemesine 2 kısım, adım oluşu ilginçtir ve son kopma daha küreseldir ve buda erime veya yumuşama sonucudur. Çok yüksek hızlarda mantar kafa daha küçüktür.

Polyesterde de aynı form gözlenir. Yüzeyde küçük snap-back'ler görülür.

### 2.3.4.5 Fibrilsel Kopma

Pamuk lifi bir gerilim altında farklı şekillerde kopar. Bu neme ve life uygulanan kimyasal işlemlere bağlıdır. Çok belirgin fibrilsel kopma bu formlardan biridir.

Pamuk lifinin kristalin mikrofibrilinin bir topluluğu olduğu bilinir ve fibriller ıslatıldığında absorbe edilmiş su moleküllerinin tabakaları tarafından ayrılırlar. Fibriller arasında iç etkileşim çok zayıf olacaktır ve birbirlerinden bağımsız olarak kopacaklardır. Tüm fibriller koptuğu zaman(c) iki uç ayrılır(d). Lif artık kopmuştur. Kopan uçlar fibriller topluluğu halindedir. Lif kurudukça suyun yüzey gerilimi altında eğimli uç haline gelirler.



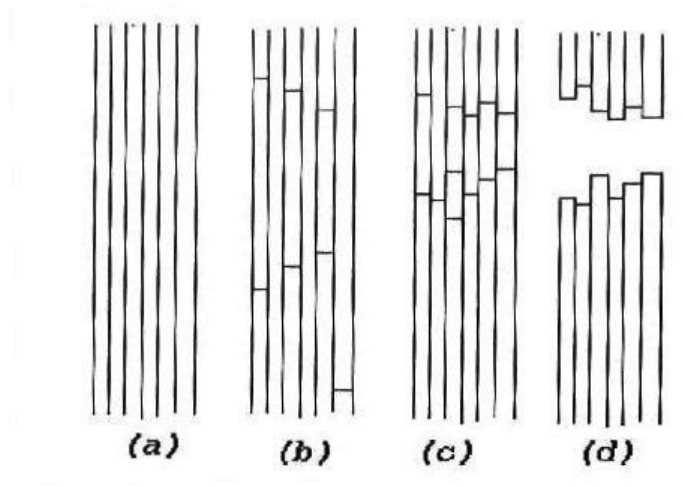
**Şekil 2.60** Fibrilsel Kopma Mekanizması (Şengönül 1996).

### 2.3.4.6 Tanelenerek Kopma

Rayon, asetat, akrilik ve diğer solüsyondan çekilen lifler, alüminyum oksit ve karbon lifleri.

Düşük kristaliniteye sahip lifler genellikle daha çok güçlü birbirlerini etkileyen moleküllerle, tüm solüsyondan elde edilen lifler gibi çekme-uzama eğrisine sahiptir.

Başlangıçta elastik bölgeler vardır ve %2 'lik uzamadan sonra akma gösterirler. Burada çok zayıf toparlanma vardır. Viskoza, rayon, asetat(diasetat, triasetat), akrilik(poliakrilonitril), gibi lifler bu gruba girerler. Koptuklarında taneli yüzeye sahiptirler ve lif eksenine aşağı yukarı dik kopmadır. Benzer kopmalar belirli şartlar altında pamuk ve yün liflerinde görülür.



**Şekil 2.61** Tanelenerek Kopma Mekanizması (Şengönül 1996).

Asetat liflerindeki kopma rayon liflerinden daha belirgindir. Lif boyunca gözle görülebilir çatlaklar bulunur. Bunun anlamı, lifin her yeri bir kısım koptuğunda kopmanın eşiğine gelmiştir. Bu gerçekten asetat lifi için bilinen bir gerçektir. Bu lif kopma esnasında parçalanarak çok küçük parçacıklara ayrılır.

Triasetat lifleri de benzer şekilde kopar, ancak kopan yüzey daha pürüzsüzdür. Tanelemenin belirginliği selülozdan viskoza (rayon) ikincil selüloz asetata ve selüloz triasetata doğru azalır. Bu değişim eriyebilirliğin kolaylığına göre değişir. Bu durumda yüzeyde plastik deformasyon sırasında üretilen ısının etkisini belirler. Selüloz, güçlü hidrojen bağları ile bağlıdır, erimeyecektir ancak yüksek sıcaklıklarda şarj olurken ikincil asetat bazı problemlere karşı erir, ancak triasetat tamamen termoplastiktir, oluşum yumuşama kopma yüzeyinde daha yuvarlak ve pürüzsüz yüzey oluşumuna neden olur.

Yapılan çalışmalar akrilik liflerinin çekim sırasında çözücü fazlasının lif içerisindeki boşlukları doldurduğunu göstermiştir. Sonra yapılan kurutma germe



işleminde boşluklar uzar ve sonuçta kaybolurlar. Ancak başlangıçtaki boşluk yüzeyler malzemeyi fibrilsel elementlere ayıran zayıf sınırlar olarak kalır.

Gerilim belli bir seviyeye ulaştığı zaman, birimler kopmaya başlar. Ancak süreksizlik, lif kesiti boyunca ilerleyerek bir çatlak oluşumuna neden olarak yeterince büyük gerilim konsantrasyonuna mani olur. Birimler arasında bir yapışma vardır. Gerilim fazlalığı komşu birimlere transfer olur ve yakın pozisyonlarda kopmalar görülür. Sonuçta kopma tüm çap boyunca kümülatif hale gelir.

Bazı durumlarda basit tanelenerek kopmadan sapmalar olabilir. Yüzeyde tanelenerek kopma detayları verirken, tüm etki sünek malzeme kopması gibi olabilir. Yani v-çentik açılması ve sonuçta kopmanın oluşması durumu, Courtelle liflerinde bu tir kopma görülmektedir.

Diğer liflerde kopma iki farklı yerde oluşur ve bir eksensel çatlak ile birleşir. Böylece basamaklı kopma oluşur. Viskoz rayonda bu durum görülmektedir. Ancak basamaklar akrilik liflerinde daha belirgin bir şekilde görülmektedir. Lif önce eksensel çatlayabilir daha sonra bağımsız olarak iki kısma ayrılabilir ve kopabilir. Özel durumlarda kopma lifteki en zayıf bölgeden olabilir. Bu zayıf bölgelerde büyük boşluklar bulunur ve bu boşluklar yükü taşıyacak malzemenin alanını daraltır. Sonuç olarak lifin nasıl üretildiği tanelenerek kopma mekanizması üzerinde etkilidir. (Şengönül 1996).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1 Lifler

Bu çalışmada endüstriyel uygulamalar için üretilmiş 5 değişik tipte rejenere selülozik esaslı lif kullanılmıştır. Bunlar Tencel Standart, Tencel A-100, Lyocell LF, Modal (Polinozik tipi) ve Viskon lifleridir. İç yapı olarak ilişkili bu rejenere selülozik esaslı lifler tekstil sektöründe önemli bir yere sahip olmakta ve her alanda kullanım için tercih edilmektedirler. Bu çalışmamız süresince kullanmış olduğumuz bu beş tip rejenere selülozik esaslı lif birbirleri ile kıyaslanarak malzeme özelliklerini daha iyi anlaşılabilmesi için seçilmiştir.

Malzemeler Lenzing Firması ile bağlantılı olan Kayserideki Karsu Tekstil Sanayi Ticaret A.Ş. tarafından lif formunda temin edilmiştir. Bu deneysel çalışmanın birinci aşamasında liflerin doğal formlarından yararlanılmış, çalışmanın ikinci aşamasında ise liflerin su+soda çözeltisi içinde fibrilleştirme işlemine tağbi tutularak fibrilleştirilmesi sağlanmış ve bu formları üzerinde çalışma yapılmıştır. Kullanılan liflere ait üretici bilgileri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

**Çizelge 3.1** Deneylerde kullanılan liflerin özellikleri\*

| LİFLER          | LİF İNCELİĞİ | LİF UZUNLUĞU |
|-----------------|--------------|--------------|
| VİSKON          | 1,3 dtex     | 38 mm        |
| MODAL           | 1,3 dtex     | 38 mm        |
| TENCEL STANDART | 1,4 dtex     | 38 mm        |
| TENCEL A-100    | 1,4 dtex     | 38 mm        |
| LYOCELL LF      | 1,3 dtex     | 38 mm        |

\*Üretici bilgileri

### **3.1.2. Yardımcı Elemanlar**

#### **3.1.2.1. Kronometre**

Fibrilasyon ve sürünme deneylerinde ölçüm zamanlarını daha sağlıklı olarak ayarlayabilmek için kronometre kullanılmıştır.

#### **3.1.2.2. Beher**

Fibrilasyon deneyinde fibrilleştirme çözeltisini hazırlamak için kullanılmıştır.

#### **3.1.2.3. Kurutma Kağıdı**

Fibrilasyon deneyi sonrası çalkanan numuneler üzerindeki fazla suyun bir kısmı 30'lık süre ile kurutma kağıtları arasında alınmıştır.

#### **3.1.2.4. pH-metre**

Fibrilasyon deneyi çözeltisinin istenen pH değerini sağlayıp sağlamadığını kontrol etmek amacıyla kullanılmıştır.

#### **3.1.2.5. Saf Su**

Saf su fibrilasyon deneyi çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmış olup Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünden alınmıştır.

#### **3.1.2.6. Soda**

Soda fibrilasyon deneyi çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmıştır.

### 3.1.3. Aletler ve Cihazlar

#### 3.1.3.1. Instron Mukavemet Test Cihazı

Lif formundaki malzemeye yapılan çekme deneylerinde Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü Fizik laboratuvarında bulunan Instron 4301 tipi test cihazından yararlanılmıştır. Çalışma sırasında kullanılan materyal formuna uygun seçilen lif çenelerinin, malzemeyi sıkıştırması kompresör yardımıyla hava basıncı ile sağlanıp, bu çenelerde kullanılmak üzere 10 newton'luk yük hücreleri seçilmiştir. Dataların eldesi instron ile bağlantılı olan Vestel marka bilgisayar yardımıyla sağlanmıştır.



**Şekil 3.1** Instron Mukavemet Test Cihazı

#### 3.1.3.2. Su Banyosu

Lif formundaki malzemeye yapılan fibrilasyon deneyinde Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında bulunan NÜVE ST 402 model su banyosu kullanılmıştır.



**Şekil 3.2** Su Banyosu

### 3.1.3.3. Soğutmalı Inkübatör

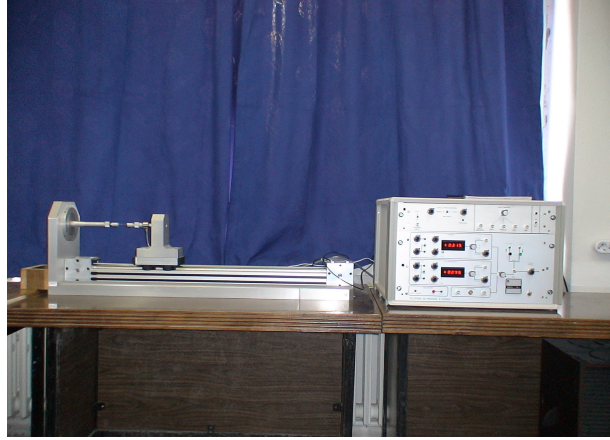
Lif formundaki malzemeye yapılan fibrilasyon deneyi sonucunda üzerindeki fazla suyu alınmış yaş haldeki numuneler Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında bulunan NÜVE ES 500 model soğutmalı inkübatör içinde kurutulmuşlardır.



**Şekil 3.3** Soğutmalı Inkübatör

### 3.1.3.4. Sürünme Test Cihazı

İşlem görmemiş ve fibrilleştirme işlemine tağbi tutulmuş liflerin sürünme deneyi Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü fizik laboratuvarında bulunan Pilotage De Machine D'essais marka sürünme test cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Sürünme Test Cihazı

### 3.1.3.5. Işıklı Mikroskop

Fibrilasyon çalışması sonrası numunelerde oluşan fibriler yapıyı incelemek amacıyla Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü fizik laboratuvarında bulunan Olympus B061 ve Olympus C011 model ışıklı mikroskoplar kullanılmıştır.



Şekil 3.5 Işıklı Mikroskoplar

### 3.1.3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) çalışmaları Gebze Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Laboratuvarları'nda bulunan Jeol JSM-6335 F model SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.6** Taramalı Elektron Mikroskobu

## 3.2. Yöntem

Bu çalışma kapsamında yapılan deneylerde malzemenin iki formu ile çalışılmıştır. Deneylerde ilk önce liflerin işlem görmemiş hali kullanılmış daha sonra aynı kategorideki liflere yaş ortamda mekanik etki ile fibrilleştirme işlemi uygulanmıştır. Fibrilleştirme çalışmalarında fibrilasyon özelliği elimine edilmiş olan Lyocell LF lifi kullanılmamıştır.

Deneyler temel olarak 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada liflerin çekme deneyleri yapıldı, ikinci aşamada liflerin sürünme deneyleri ve son aşama olan üçüncü aşamada ise çekme ve sürünme çalışması sonucunda liflerin kopan uç, yüzey ve kesit görüntülerini görmek için SEM çalışması yapılmıştır.

Lifleri fibrilleştirme çalışmasında özel olarak hazırlanmış sodalı çözelti kullanılmıştır. Liflerle yapılan çekme ve sürünme deneylerinde liflerin instron ve

sürünme cihazı çenelerinden aymaması için lifler önceden özel olarak hazırlanmış kartonlara yapıştırılmıştır.

Fibrilleştirme, çekme ve sürünme deneyleri Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölüm Laboratuvarları'nda, SEM analizleri ise Gebze Tübitak Araştırma Merkezi Malzeme Laboratuvarları'nda yapılmıştır.

### 3.2.1. Çekme Deneyi

Rejenere selüloz esaslı monofilament lifler alt ve üst taraftan 4'er mm genişliğinde ve yanlardan 10'ar mm genişliğinde kartondan yapılmış pencerelerin tam ortasına iki uçlarından henkel ürünü poligom adlı yapıştırıcı ile yapıştırıldı. Numuneler, yapıştırma işleminden sonra yapıştırıcının donması ve kayma hatalarının minimize edilmesi için 48 saat boyunca oda sıcaklığında bekletildiler. Karton pencereler daha sonra çenelere düzgün bir şekilde takılıp alt ve üst çenelerin birbirinden ayrılması için karton kenarlarının her iki yan tarafı da dikkatli bir şekilde kesildi. Deneylerde çene hızı 50mm/dak ve çeneler arası mesafe 30 mm olarak kullanılmıştır. Her lif tipi için minimum 20 numune ile çalışılmış olup testin meydana geldiği atmosfer şartları için Eichhorn ve ark.(2001)'nin yapmış olduğu çalışma referans olarak alınmış olup  $50 \pm 5$  % relativ nem ve  $23 \pm 1$  °C atmosfer değerlerinde çalışılmıştır (Eichhorn ve ark.2001).

### 3.2.2. Fibrilleştirme Deneyi

Bu çalışmaya başlamadan önce liflerin fibrilleşecekleri saatin tespit edilmesi için bir ön çalışma yapılmış ve en uygun çalışma süresinin 5 saat olduğu tespit edilmiştir. 12g/l lik  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi hazırlanıp bunun içinden alınan 50ml'lik çözelti ve ağırlığı 1g olan rejenere selülozik esaslı lif numunesi, İç çapı 70mm ve Yüksekliği 105 mm olan metal çalkama kabı (flask) içerisine Çözelti Yüksekliği 12mm olacak şekilde konuldu. Daha sonra flask'lar çalışmanın yapıldığı ve yatay öteleme hareketi yapan NÜVE ST 402 model su banyosu üzerinde bulunan haznelere yerleştirilip oda sıcaklığında 5 saat



boyunca dakikada 200 devirde çalışacak şekilde çalkalandılar. İşlem bittikten sonra flasklar içinden alınan numuneler cam beherler içinde durularak önce hafifçe üzerindeki su uzaklaşacak şekilde elle sıkıldılar ve daha sonra ilk olarak 30 dakika kurutma kağıtları arasında ve sonra da 30 dakika 80°Cde NÜVE ES 500 model soğutmalı inkübatör içinde kurutulduklar (Udemkichdecha ve ark. 2002).

### 3.2.3. Sürünme Deneyi

Sürünme sabit bir yüke maruz kalmış malzemelerde belli bir zaman periyodunda uzamada görülen artış olarak tanımlanır. Bu çalışma 24 saatlik zaman dilimi içinde rejenere selülozik esaslı numunelerimizin sürünme davranışının incelenmesi esasına dayanmaktadır.

Rejenere selüloz esaslı monofilament lifler alt ve üst taraftan 4'er mm genişliğinde ve yanlardan 10'ar mm genişliğinde kartondan yapılmış pencerelerin tam ortasına iki uçlarından henkel ürünü poligom adlı yapıştırıcı ile yapıştırıldılar. Numuneler, yapıştırma işleminden sonra yapıştırıcının donması ve kayma hatalarının minimize edilmesi için 48 saat boyunca oda sıcaklığında bekletildiler. Bu çalışmaya başlamadan önce normal ve fibrilleşmiş liflere uygulanacak kuvvetin tespiti üzerinde çalışmalar yapılmış ve en sağlıklı sonuçlar normal liflerin sürünmesi için kopma mukavemet değerinin %40'ı, fibrilleşmiş liflerin sürünmesi için kopma mukavemet değerinin %60'ı uygulandığında bulunmuştur. Aşağıdaki Çizelge 3.3'de cihaza girilen yük değerleri verilmiştir. Çalışma sırasında 100g'lık yük hücreleri kullanılmakta olup her çalışma öncesi cihaz kalibre edilmiştir. Çenelerin hızı 0,0698m/dak olarak ayarlandı. Lif tipine göre çalışılacak yük değeri girişi, kalibrasyon ayarı ve çenelerin hızı ayarlandıktan sonra numuneler, başlangıçta aralarındaki mesafe 30 mm olarak ayarlanmış olan çeneler arasına takılarak sıkıştırıldılar. Daha sonra çenelere takılmış olan karton pencereler, alt ve üst çenelerin birbirinden ayrılması için kartonların her iki yan tarafından dikkatli bir şekilde kesildi. Çalışma sırasında belirli aralıklarla 24 saat süresince veri alındı. Malzemedeki

sürünme ilk anda daha hızlı olduğu için yüklemenin ilk dakikalarında mümkün olduğunca sık veri alınmasına dikkat edilmiştir

**Çizelge 3.2** Sürünme Cihazından Veri Alım Sıklıkları ve Adetleri

| Zaman Dilimi (Dakika) | Data alım sıklığı | Alınan Data Sayısı |
|-----------------------|-------------------|--------------------|
| İlk 1 dak.            | 5 sn'de bir       | 12                 |
| +2                    | 10 sn'de bir      | 12                 |
| +4                    | 20 sn'de bir      | 12                 |
| +6                    | 30 sn'de bir      | 12                 |
| +9                    | 45 sn'de bir      | 12                 |
| +14                   | 1 dak'da bir      | 12                 |
| +24                   | 2 dak'da bir      | 12                 |
| +60                   | 5 dak'da bir      | 12                 |
| +120                  | 10dak'da bir      | 12                 |
| +100                  | 20dak'da bir      | 5                  |
| +90                   | 30dak'da bir      | 3                  |

24 saat sonunda cihaz durdurulmuş yük değeri 0,15N değerine çıkartılıp çenelerin hızı 0,1643m/dak olarak ayarlandıktan sonra 24 saat boyunca sürünmüş olan numunenin cihaz üzerinde kopartılması sağlandı. Ortam şartları  $50 \pm 5$  % relatif nem ve  $23 \pm 1$  °C atmosferdedir

**Çizelge 3.3** Sürünme Cihazına Girilen Veri Değerleri

| LİF TİPİ            | INSTRON DEĞERLERİ |                     | %DEĞERLERİ    |                     | CIHAZA GIRİLEN DEĞER |                     |
|---------------------|-------------------|---------------------|---------------|---------------------|----------------------|---------------------|
|                     | NORMAL LİFLER     | FİBRİLLEŞMİŞ LİFLER | NORMAL LİFLER | FİBRİLLEŞMİŞ LİFLER | NORMAL LİFLER        | FİBRİLLEŞMİŞ LİFLER |
|                     | MAX.LOAD ( N )    |                     | 40%           | 60%                 | gram (g)             |                     |
| <b>TENCEL A-100</b> | 0,0567            | 0,0509              | 0,03402       | 0,03054             | 0,347                | 0,311               |
| <b>TENCEL STD</b>   | 0,0608            | 0,0499              | 0,03648       | 0,02994             | 0,372                | 0,305               |
| <b>MODAL</b>        | 0,0486            | 0,0411              | 0,02916       | 0,02466             | 0,297                | 0,251               |
| <b>VISCONÉ</b>      | 0,0399            | 0,0352              | 0,02394       | 0,02112             | 0,244                | 0,215               |
| <b>LYOCEL LF</b>    | 0,0460            | -                   | 0,0276        | -                   | 0,281                | -                   |

### 3.2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu Çalışması

İnstron ve sürünme sonrası hem normal haldeki hemde fibrilleşmiş haldeki liflerin kopan uç ve yüzey analizlerinin yapılmasında elektron mikroskobundan yararlanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü tarama sargıları yardımıyla oluşturulmaktadır. Belirli çap ve enerjisi olan elektron demeti tarama sargıları yardımı ile numunenin incelenmesi arzu edilen noktası üzerine gönderilir. Elektron demeti ile numunenin etkileşmesi sonucu elde edilen veriler sadece bombardıman edilen noktaya aittir. SEM'de mevcut olan yüksek çözünürlükten dolayı malzemenin parlatılması inceleme açısından avantaj sağlamaktadır.

Çalıştığımız numuneye ve alana (kesit, yüzey, uç...v.b) bağlı olarak numuneler önce özel hazneler üzerine yapıştırılmış ve iletkenliği sağlayan çift taraflı yapışkanlığa sahip karbon bantlar üzerine yapıştırıldılar. Daha sonra malzememiz iletken olmamasından dolayı liflerimiz manometre mertebesinde iletken bir film ile kaplanarak iletken hale getirildiler ve incelemeye alındılar.

#### 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada çekme, fibrilleştirme, sürünme ve SEM çalışmaları yapılmıştır. Deney sonuçları çizelgeler, grafikler ve resimler şeklinde verilmiş ve sonuçlar yorumlanmıştır.

##### 4.1 Çekme Deneylerinin Sonuçları

Çekme deneyleri, bu çalışmanın esasını teşkil eden ve tek malzeme formumuz olan beş farklı tipteki rejenere selülozik esaslı lifler üzerine iki aşamada uygulanmıştır. Birinci aşamada İşlem görmemiş lif çekme deneyleri yapılmış, ikinci aşamada ise fibrilleşmiş lif çekme deneyleri yapılmıştır.

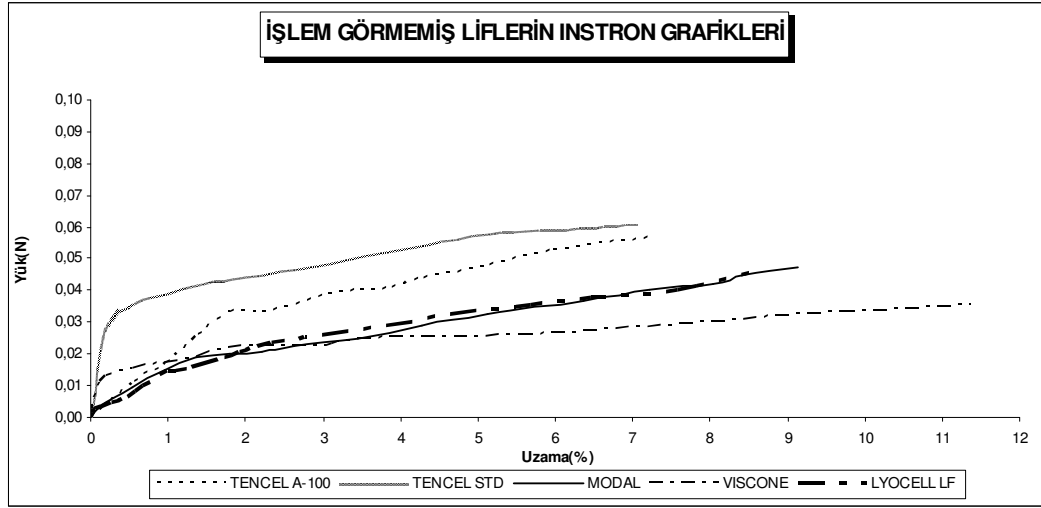
##### 4.1.1 İşlem Görmemiş Lif Çekme Deneylerinin Sonuçları

Bu çalışmada kullanılan Rejenere Selülozik esaslı liflerden ilk aşamada kullanılan Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100 ve Lyocell LF liflerine ait çekme deneyi sonuçları Çizelge 4.1'de, yük-uzama grafikleri ise Şekil 4.1.'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1** İşlem Görmemiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100 ve Lyocell LF Liflerine Ait Çekme Deneyi Sonuçları

| LİF TİPİ            | MODULS<br>( N/tex ) | MAX. TEN.<br>( N/tex ) | MAX.LOAD<br>( N ) | MAX %STN.<br>( % ) |
|---------------------|---------------------|------------------------|-------------------|--------------------|
| <i>VISCON</i>       | 7,725 ± 1,39        | 0,3069 ± 0,03          | 0,0399 ± 0        | 11,17 ± 2,46       |
| <i>MODAL</i>        | 9,86 ± 1,53         | 0,374 ± 0,05           | 0,0486 ± 0,01     | 9,115 ± 1,87       |
| <i>TENCEL STD</i>   | 14,58 ± 2,39        | 0,4154 ± 0,04          | 0,0608 ± 0,01     | 7,069 ± 1,03       |
| <i>TENCEL A-100</i> | 12,9 ± 1,94         | 0,4052 ± 0,04          | 0,0567 ± 0,01     | 7,272 ± 1,05       |
| <i>LYOCELL LF</i>   | 10,084 ± 1,81       | 0,3539 ± 0,04          | 0,046 ± 0,01      | 8,502 ± 1,94       |

İşlem görmemiş liflere ait çekme deneyi sonuçları incelendiğinde Tencel Standart lifinin en yüksek modül, dayanım ve kopma yükü değerine sahip olmasına karşılık en düşük kopma uzaması değerini verdiği görülmektedir. Tencel Standart lifini takiben aynı sıralamayla ikinci sırada Tencel A-100 lifi gelirken Lyocell LF lifi modül, kopma uzaması değerleri bakımından üçüncü ve dayanım, kopma yükü bakımından da dördüncü sırada yer almaktadır. Lyocell lif grubu dışında olan Modal lifi ise modül bakımından dördüncü sırada, dayanım ve kopma yükü bakımından üçüncü sırada ve kopma uzaması bakımından da en fazla uzayan ikinci lif olma durumundadır. Viskon lifi, Tencel Standart lifinin aksine en düşük modül, dayanım ve kopma yükü değeri verirken, en yüksek kopma uzaması verdiği de görülmektedir.



**Şekil 4.1** İşlem Görmemiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100 ve Lyocell LF Liflerine Ait Yük-Uzama Eğrileri

Liflerin yük uzama grafikleri incelendiğinde ise Tencel Standart'ın %0.59, Tencel A-100'ün %1.8, Lyocell LF'nin %0.89, Modal'ın %0.93 ve Viskon lifinin ise %0.11'lik uzama sonucunda bir akma bölgesi gösterdikleri gözlenmekte olup akma bölgesinden sonra tüm liflerde gerinim sertleşmesi ve kopma görülürken sadece Tencel A-100 lifinde gerinim sertleşmesinden sonra ikinci bir akma bölgesi de gözlenmektedir.

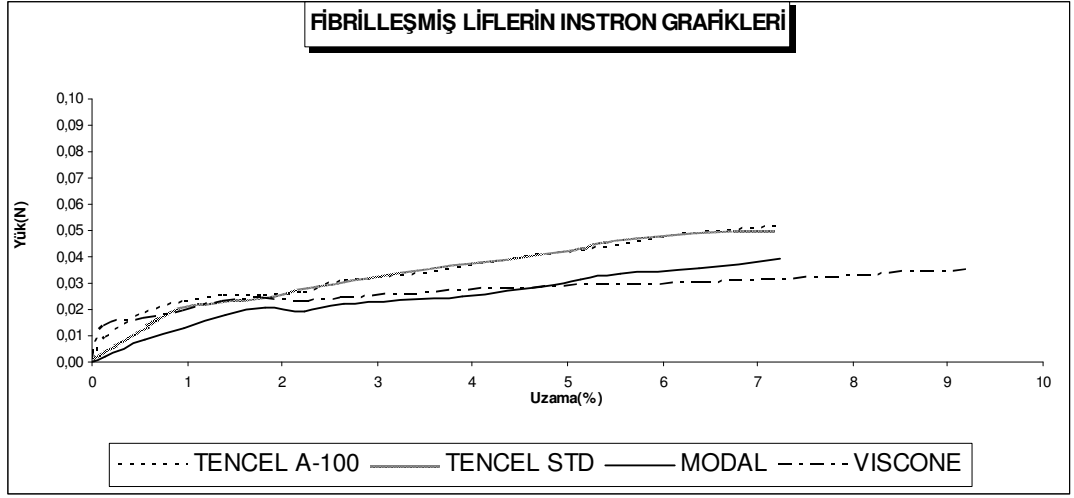
#### 4.1.2 Fibrilleşmiş Lif Çekme Deneylerinin Sonuçları

Bu çalışmada kullanmış olduğumuz Rejenere selülozik esaslı liflerden deneyimizin ikinci aşaması olan fibrilleştirilmiş lifler ile yapılan bu çalışmada kullanılan Viskon, Modal, Tencel Standart ve Tencel A-100 liflerine ait çekme deneyi sonuçları Çizelge 4.2'de yük uzama grafikleri ise Şekil 4.2.'de verilmiştir.

**Çizelge 4.2** Fibrilleşmiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100 Liflerine Ait Çekme Deneyi Sonuçları

| LİF TİPİ            | MODULS<br>( N/tex ) | MAX. TEN.<br>( N/tex ) | MAX.LOAD<br>( N ) | MAX %STN.<br>( % ) |
|---------------------|---------------------|------------------------|-------------------|--------------------|
| <i>VISCON</i>       | 6,797 ± 1,99        | 0,2708 ± 0,03          | 0,0352 ± 0        | 9,17 ± 2,62        |
| <i>MODAL</i>        | 9,1 ± 1,08          | 0,316 ± 0,05           | 0,0411 ± 0,01     | 7,197 ± 1,64       |
| <i>TENCEL STD</i>   | 10,86 ± 1,9         | 0,3565 ± 0,02          | 0,0499 ± 0        | 7,179 ± 1,53       |
| <i>TENCEL A-100</i> | 20,86 ± 1,61        | 0,3638 ± 0,3           | 0,0509 ± 0        | 7,17 ± 1,16        |

Fibrilleştirme işlemine tağbi tutulmuş rejenere selülozik esaslı liflerin çekme deneyi sonuçları incelendiğinde Tencel A-100 lifi en yüksek modül, dayanım ve kopma yükü değerine sahip olmasına karşılık en düşük kopma uzaması değerini verdiği görülmektedir. Tencel A-100 lifini takiben aynı parametre sıralamasıyla ikinci sırada Tencel Standart üçüncü sırada Modal lifi gelmekte ve son olarak da Tencel A-100 lifinin aksine en düşük modül, dayanım ve kopma yüküne karşılık en yüksek kopma uzamasına sahip olan Viskon lifi dördüncü sırada yer almaktadır.



**Şekil 4.2** Fibrilleşmiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100 Liflerine Ait Yük- Uzama Grafikleri

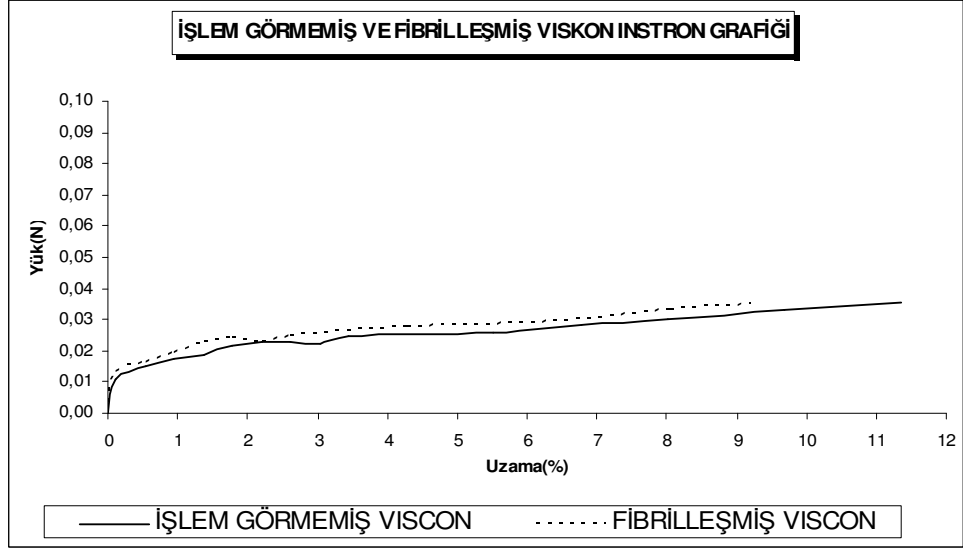
Liflerin yük uzama grafikleri incelendiğinde Tencel A-100'ün %1.39, Tencel Standart %0.91, Modal lifi %0.56 ve Viskon lifi %0.12'lik uzama sonucunda akma bölgesi göstermekte olup sonrasında tüm lifler gerinim sertleşmesi bölgesi ve kopma göstermişlerdir.

**Çizelge 4.3** İşlem Görmemiş-Fibrilleşmiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100 Liflerine Ait Çekme Yükü Deney Datalarının % Değişimleri

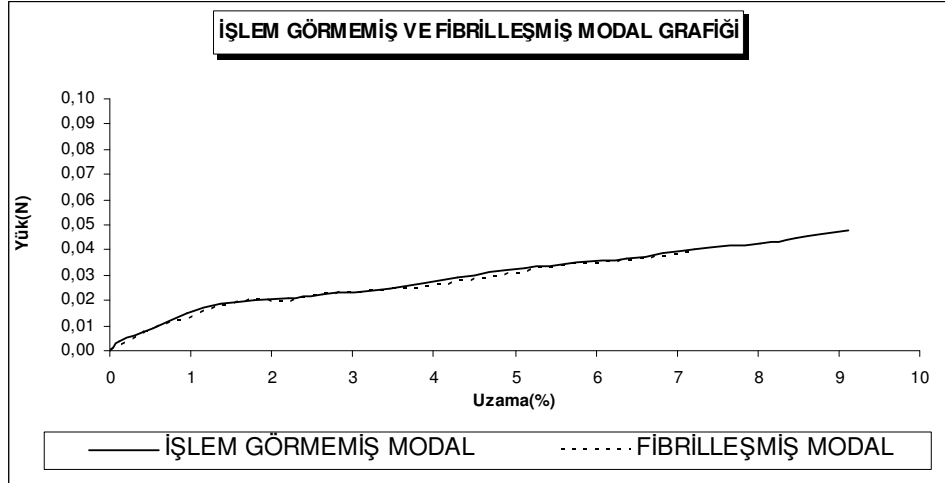
| LİF TİPİ            | MODULS<br>( N/tex ) | %<br>DEĞİŞİM  | MAX.<br>TEN.<br>( N/tex ) | %<br>DEĞİŞİM | MAX.LOAD<br>( N ) | %<br>DEĞİŞİM | MAX<br>%STN.<br>( % ) | %<br>DEĞİŞİM |
|---------------------|---------------------|---------------|---------------------------|--------------|-------------------|--------------|-----------------------|--------------|
| <i>VISCONE</i>      | 7,725               | <b>12,01</b>  | 0,3069                    | <b>11,76</b> | 0,0399            | <b>11,78</b> | 11,17                 | <b>17,91</b> |
|                     | 6,797               |               | 0,2708                    |              | 0,0352            |              | 9,17                  |              |
| <i>MODAL</i>        | 9,86                | <b>7,71</b>   | 0,3740                    | <b>15,51</b> | 0,0486            | <b>15,43</b> | 9,115                 | <b>21,04</b> |
|                     | 9,1                 |               | 0,316                     |              | 0,0411            |              | 7,197                 |              |
| <i>TENCEL STD</i>   | 14,58               | <b>25,51</b>  | 0,4154                    | <b>14,18</b> | 0,0608            | <b>17,93</b> | 7,069                 | <b>-1,56</b> |
|                     | 10,86               |               | 0,3565                    |              | 0,0499            |              | 7,179                 |              |
| <i>TENCEL A-100</i> | 12,9                | <b>-61,71</b> | 0,4052                    | <b>10,22</b> | 0,0567            | <b>10,23</b> | 7,272                 | <b>1,40</b>  |
|                     | 20,86               |               | 0,3638                    |              | 0,0509            |              | 7,17                  |              |

|  |                              |
|--|------------------------------|
|  | : Normal lif değerleri       |
|  | : Fibrilleşmiş lif değerleri |

### 4.1.3 İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Lif Çekme Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması



**Şekil 4.3** İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Viskon Grafiği



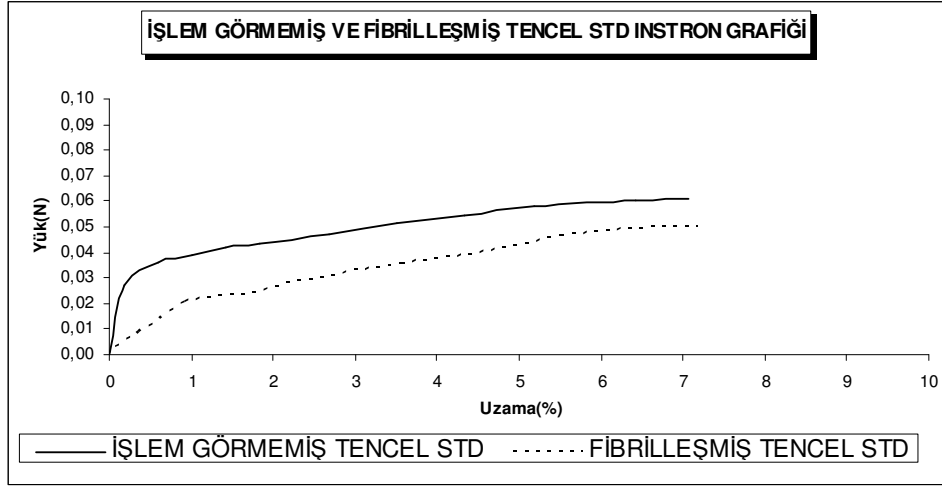
**Şekil 4.4** İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Modal Grafiği

Modal ve Viskon lifleri üretim prosesleri bakımından birbirlerine çok benzemekle birlikte üretim aşamasında kullanılan çözücü madde türü nedeniyle Lyocell adı altındaki lif grubu üretim prosesinden farklılık göstermektedir. Modal ve Viskon lifleri üretimi arasındaki temel farklılık ise üretim sırasında kullanılan



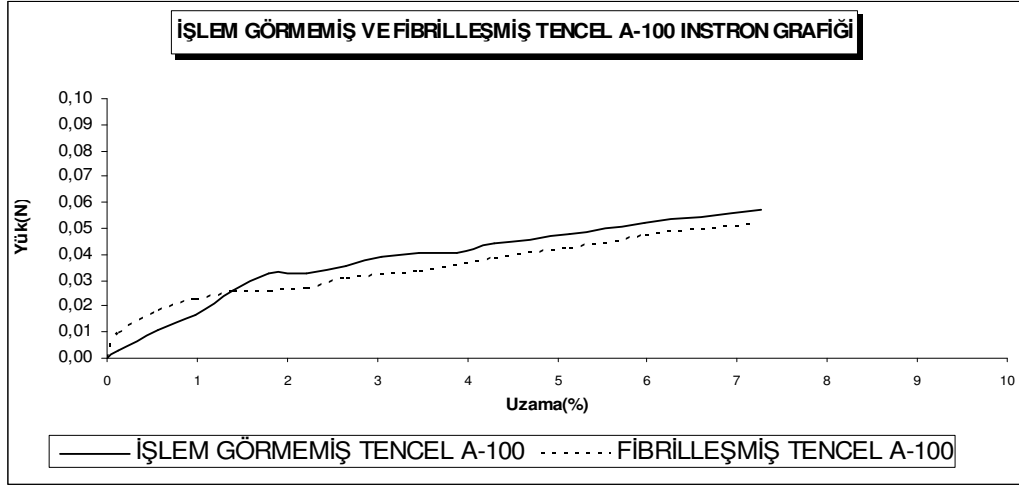
CS<sub>2</sub> miktarı ve liflerin çekim banyosunda kalış süresi olarak gösterilmektedir. Banyodan geçiş süresi ise liflerin kesitlerini, liflerin merkez kabuk etkisini önemli derecede etkilerken geçiş sırasındaki germe ise molekül zincirleri düzenlenişini, zincir uzunluğunu ve zincirler arasındaki bağ yapısını önemli derecede etkilemektedir. Buna bağlı olarak Viskon lifleri kısa molekül zincirlerine, yüksek merkez kabuk etkisine, molekül zincirleri arasındaki zayıf bağlara ve düzensiz kesit yapısına sahip olurken Modal lifi viskoz lifine göre daha düşük merkez kabuk etkisine, daha düzgün kesit yapısına ve buna karşılık olarak Viskon gibi kısa molekül zincirlerine ve zayıf moleküller arası bağlara sahiptirler.

Modal ve Viskon liflerinin çekme deneyi sonuçları ve grafikleri incelendiğinde işlem görmemiş ve fibrilleştirme işlemine tağbi tutulmuş liflerin deformasyona karşı olan dirençleri yani modüllerinin liflerin her biri için değişimleri sırasıyla %7.71 ve %12.01 gibi oldukça düşük bir değerdedir. Bu düşük değişim değerleri grafikler incelendiğinde eğrilerin birbirlerine çakışacak bir durumda bulunmalarından kolayca görülebilmektedirler. Liflerin her iki formlarındaki kopma yükü değişimleri de sırasıyla %15.43 ve %11.78 gibi düşük bir değer olmasına karşılık kopma uzama değerlerindeki değişim Tencel Standart ve Tencel A-100 liflerinin kopma uzama değerleri ile karşılaştırıldığında oldukça fazladır ve sırasıyla %21.04 ve %17.91 değerlerindedir. Liflerin iki formu arasındaki bu yüksek kopma uzama değişiminin nedeni ise liflerin yapısında bulunan molekül zincirleri arasındaki bağların zayıflığı ve kısa molekül zinciri uzunluğudur. Fibrilleşme sonrası kopma uzama değerlerinin düşmesinin nedeni yine fibrilleşme ile dış kabuğun sıyrılması ve kısa zayıf bağlarla bağlı molekül zincirleri üzerine kuvvetin direk etkimesi olarak söylenebilir.



**Şekil 4.5** İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Tencel Standart Grafiği

Tencel Standart liflerini, molekül zincirleri bir reçine içerisine batırılmış aralarında herhangi bir bağ bulunmayan araları ve dış yüzeyi kabuk şeklinde reçine ile kaplı cam çubuklar şeklinde tanımlanabilir. Bu nedenle yapıya yaş/kuru mekaniksel bir etki yapıldığında dış kabuk soyulup uzaklaştığı için iç taraftaki serbest molekül zincirleri bir anda serbest kalıp dağılmakta ve fibrilsel bir görüntü meydana getirmektedirler. İşlem görmemiş ve fibrilleştirme işlemine tabii tutulmuş Tencel Standart lifinin çekme deneyi sonuçları ve grafikleri incelendiğinde liflerin deformasyona karşı olan dirençleri yani modüllerinde %25,51'lik bir azalma gözlenmektedir. Bu azalmanın nedenini ise yukarıda açıklanan yapıyı göz önüne alarak yapılırsa başlangıçta kapalı bir form üzerine kuvvet etki etmekteyken ikinci durumda dış kabuğu soyulmuş ve dağılmış molekül zincirleri topluluğu üzerine kuvvet etki etmektedir. Doğal olarak birinci durumdaki yapının deformasyona karşı direnci ikinci durumdakine nazaran daha yüksek olmaktadır. Bu durum liflerin her iki formu karşılaştırıldığında kopma yükü değerleri arasındaki %17,93'lük azalmanın nedenini de açıklamış olur. Tencel Standart lifinde de yine Tencel A-100 lifinde olduğu gibi kopma uzaması değerleri arasındaki değişim yok denecek kadar az olup %1,56'lıktır.



**Şekil 4.6** İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Tencel A-100 Grafiği

Tencel A-100 lifi, normal Tencel Standart lifinin yaş/kuru mekanik etkiler sonucunda, yapısında meydana gelen fibrillenmeye karşı aşırı eğilimli yapısının; yapıya çapraz bağlayıcılar ilave edilmesi ile fibrilleştirme eğilimi azaltılmış lif formudur. Bu çapraz bağlayıcı ilavesi ile Tencel Standart lifi molekül zincirleri arasındaki bağ sayısı artmış ve yapı daha stabil hale gelmiştir. Bu formdaki Tencel Standart lifi yeni ismiyle Tencel A-100 lifi molekül zincirleri arasındaki amorf boşlukları artık çapraz bağlarla doldurulmuş, dış kısmı dayanıksız amorf bir kabuk ile örtülü cam çubuk şeklindeki pek çok molekül zincirinden meydana gelmektedir. İşlem görmemiş ve fibrilleştirme işlemine tağbi tutulmuş Tencel A-100 liflerinin çekme deneyi sonuçları ve grafikleri incelendiğinde lifin fibrilleştirme işlemi sonucunda deformasyona karşı olan direnci yani modülünde % 61.71 gibi büyük bir artış olduğu gözlenmektedir. Bu artışın nedenini açıklamak gerekirse; ilk aşama olan işlem görmemiş liflerin çekme deneyi sırasında life uygulanan kuvvet, dışta bulunan kabuksu dış yüzeyle kaplı molekül zincirleri üzerine etkimektedir. Dış kabuğun ve azda olsa içteki molekül zincirlerinin etkisiyle, lifin, deformasyona karşı olan direncine bağlı olarak modülü belirlenmektedir. Ancak ikinci aşama olan fibrilleştirme işleminden sonraki çekme deneyleri sırasında ise, artık life uygulanan kuvvet doğrudan molekül zincirlerine ve molekül zincirleri arasındaki çapraz bağlara

etkimektedir. Çünkü dış kabuk bu çalışma sırasında yaş mekanik etkiler nedeniyle lif üzerinden sıyrılmıştır. Bu nedenle daha dirençli olan iç yapıya bağlı olarak fibrilleşmiş lifin modülü tespit edilmiştir. Tencel A-100 lifinin her iki formuna uygulanan çekme sonucunda ise kopma yükü değerinde %10'luk bir azalma görülürken kopma uzaması değerlerindeki değişim ise yok denecek kadar az yani %1.4'lüktür. Modül artış nedenindeki açıklamadan yararlanarak kopma yükü azalmasını da açıklayacak olursak fibrilleşme sonrasındaki kopma yükü düşüş nedenini dış kabuğun yaş-mekanik etki (fibrilleşme) ile uzaklaşması olarak söyleyebiliriz.

## **4.2 Sürünme Deneylerinin Sonuçları**

Sürünme deneyleri, işlem görmemiş liflere ve fibrilleşmiş liflere olmak üzere iki aşamada yapılmıştır. İşlem görmemiş liflere yapılan sürünme deneyi çalışması kapsamında; Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100, ve Lyocell LF lifleri ile çalışılırken, fibrilleşmiş sürünme deneyi çalışma kapsamında ise Viskon, Modal, Tencel Standart ve Tencel A-100 lifleri ile çalışılmıştır. Her aşamada liflerin üçer tekrarlı çalışmaları yapılmıştır.

### **4.2.1 İşlem Görmemiş Lif Sürünme Deneylerinin Sonuçları**

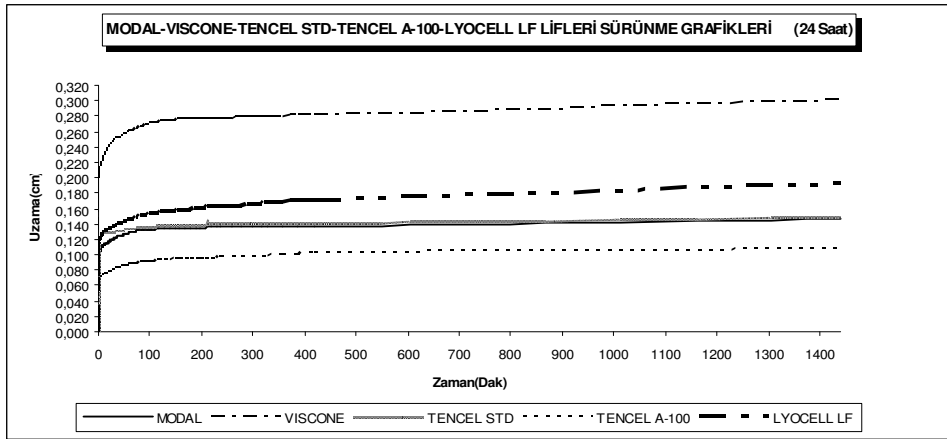
Bu çalışma kapsamında kullanmış olduğumuz Rejenere Selülozik esaslı liflerden ilk aşamada kullanılan Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100, ve Lyocell LF liflerine ait sürünme deneyi sonuçları Çizelge 4.4'de, sürünme grafiği ise Şekil 4.7'de verilmiştir.

**Çizelge 4.4** İşlem Görmemiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100, ve Lyocell LF Liflerine Ait Sürünme Deneyi Sonuçları

| LİF TİPİ            | LİFLERİN BAŞLANGIÇ UZUNLUĞU (mm) | 24 SAATLİK SÜRÜNME SONUCU UZAMA (mm) | 24 SAATLİK SÜRÜNME SONUCU KOPMA ANINDAKİ MAX. UZAMA (mm) | 24 SAATLİK SÜRÜNME SONUCU MAX. KOPM YÜKÜ (N) |
|---------------------|----------------------------------|--------------------------------------|--|--|
| <i>VISCONE</i>      | 30                               | 33,01                                | 33,87  | 0,0337                                       |
| <i>MODAL</i>        | 30                               | 31,46                                | 31,85  | 0,0416                                       |
| <i>TENCEL STD</i>   | 30                               | 31,49                                | 32,11  | 0,0529                                       |
| <i>TENCEL A-100</i> | 30                               | 31,07                                | 31,56  | 0,0424                                       |
| <i>LYOCELL LF</i>   | 30                               | 31,93                                | 32,40  | 0,0313                                       |

İşlem görmemiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100, ve Lyocell LF liflerine ait 24 saatlik bir zaman dilimindeki sürünme sonucu uzama değerlerinin verildiği Çizelge 4.4'den de görüleceği gibi bu grubu oluşturan rejenere selülozik esaslı liflerin, çekme deneyleri sonucunda elde edilen kopma yükü değerlerinin %40'ının uygulanması sonucunda en fazla sürünme gösteren lif Viskon lifidir. Viskon lifini ikinci sırada Lyocell LF, üçüncü sırada Tencel Standart, dördüncü sırada ise, Modal lifi takip ederken en az sürünme etkisini gösteren lifin Tencel A-100 olduğu görülmektedir.

Liflerin başlangıç uzunlukları 30 mm olarak alınmış olup 24 saatlik sürünme sonucunda Viskon lifi %10,03, Lyocell LF lifi %6,43, Tencel Standart lifi %4,97, Modal lifi %4,87 ve Tencel A-100 lifi %3,44'lük uzama göstermiştir.



**Şekil 4.7** İşlem Görmemiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100, ve Lyocell LF Liflerine Ait 24 Saatlik Sürünme Sonucu Grafikleri

Şekil 4.7’de işlem görmemiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100, ve Lyocell LF liflerine ait 24 saatlik sürünme süresince liflerin sürünme davranışları grafiksel olarak gösterilmiştir. 24 saatlik data alımları sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda çizilmiş olan eğriler yukarıda verildiği gibi daha kolay yorum yapılabilmesi için tek bir eksen üzerinde çakıştırılmıştır.

Grafik üzerinden de görüldüğü gibi lifler üzerine kopma mukavemet değerinin %40’ı uygulandığında  $t=0$  anında liflerdeki uzama “0” olarak alınmıştır. Zaman ilerledikçe sabit yük altında sürünmeye maruz kalan lifler, ilk önce ani bir uzama, daha sonra birincil sürünme ve son olarak da ikincil sürünme değerleri vermişlerdir. Grafikteki eğriler lif bazında ele alınarak incelendiğinde, Tencel A-100 lifi ilk 5 dakika süresince 0,070 cm’lik ani bir uzama gösterirken, ani uzamanın hemen bitiminde başlayan ve 103 dakika süresince 0,022 cm’lik birincil sürünme aralığı, en küçük eğime sahip ikincil sürünme bölgesi vermektedir. Modal lifi yine ilk 5 dakikalık bölge içinde 0,109 cm’lik ani uzama göstermekte olup Tencel A-100’e göre aynı ani sürünme zaman diliminde, daha fazla uzama göstermiştir. Modal lifi, 93 dakikalık bir zaman içinde 0,024 cm’lik birincil sürünme aralığına sahip olup ikincil sürünme eğimi açısından Tencel A-100’den daha büyük bir eğime sahiptir. Tencel Standart lifi 9 dakikalık bir zaman diliminde 0,128 cm’lik ani uzamaya, 129 dakikalık bir süre boyunca 0,011 cm’lik birincil sürünme aralığına ve Tencel A-100’den sonra üçüncü sırada ikincil sürünme eğimine sahiptir. Lyocell lifi 6 dakikalık bir süre boyunca 0,126 cm’lik ani bir uzama ve 162 dakikalık zaman aralığı içinde 0,033 cm’lik uzama ile birincil sürünme bölgesine ve dördüncü sırada, Tencel Standarttan daha yüksek bir eğimle, ikincil sürünme aralığı göstermektedir. Bu gruptaki son lif olan Viskon lifi 2,83 dakika gibi en kısa zaman aralığı içinde 0,207 cm’lik en uzun ani uzama değerini verirken 165,17 dakikalık zaman boyunca 0,069 cm’lik yine en büyük birincil sürünme aralığını ve en yüksek eğimli ikincil sürünme değerini vermektedir.

#### 4.2.2 Fibrilleşmiş Lif Sürünme Deneylerinin Sonuçları

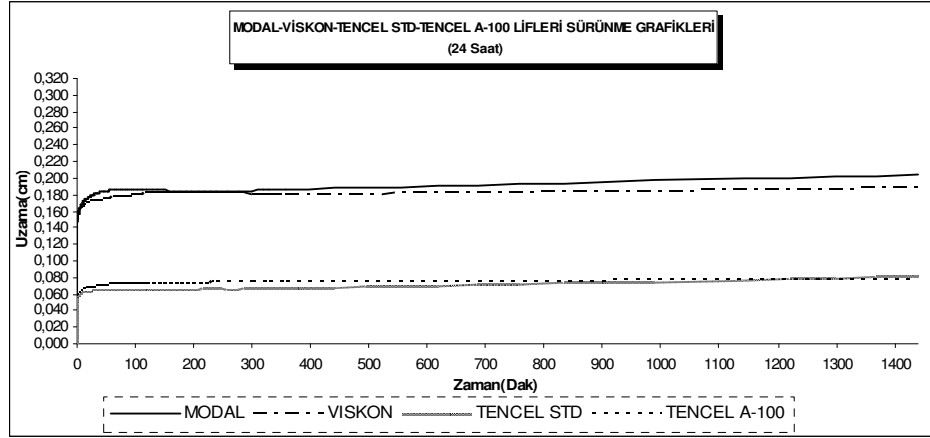
Bu çalışma kapsamında kullanmış olduğumuz Rejenere Selülozik esaslı liflerden ikinci aşamada kullanılan Viskon, Modal, Tencel Standart ve Tencel A-100 liflerine ait sürünme deneyi sonuçları Çizelge 4.5, ve sürünme grafiği ise Şekil 4.8'de verilmiştir.

**Çizelge 4.5** Fibrilleşmiş Viskon, Modal, Tencel Standart ve Tencel A-100 Liflerine Ait Sürünme Deneyi Sonuçları

| LİF TİPİ            | LİFLERİN BAŞLANGIÇ UZUNLUĞU (mm) | 24 SAATLİK SÜRÜNME SONUCU UZAMA (mm) | 24 SAATLİK SÜRÜNME SONUCU KOPMA ANINDAKİ MAX. UZAMA (mm) | 24 SAATLİK SÜRÜNME SONUCU MAX. KOPM YÜKÜ (N) |
|---------------------|----------------------------------|--------------------------------------|--|--|
| <i>VISCONE</i>      | 30                               | 31,95                                | 33,02  | 0,0424                                       |
| <i>MODAL</i>        | 30                               | 32,04                                | 32,08  | 0,0257                                       |
| <i>TENCEL STD</i>   | 30                               | 30,81                                | 31,16  | 0,0303                                       |
| <i>TENCEL A-100</i> | 30                               | 30,84                                | 31,14  | 0,0549                                       |

Fibrilleştirilmiş Viskon, Modal, Tencel Standart ve Tencel A-100 liflerine ait 24 saatlik bir zaman dilimindeki sürünme sonucu uzama değerlerinin verildiği Çizelge 4.5'den de görüleceği gibi, bu grubu oluşturan rejenere selülozik esaslı liflerden, çekme deneyleri sonucunda elde edilen kopma yükü değerlerinin %60'ının uygulanması sonucunda en fazla sürünme gösteren lif Modal lifidir. Modal lifini ikinci sırada Viskon, üçüncü sırada Tencel A-100 lifi takip ederken en az sürünme etkisini gösteren lifin Tencel Standart olduğu görülmektedir.

Liflerin başlangıç uzunlukları 30 mm olarak alınmış olup 24 saatlik sürünme sonucunda Modal lifi %6,8, Viskon lifi %6,5, Tencel A-100 lifi %2,97 ve Tencel Standart lifi %2,7'lik uzama göstermiştir.



**Şekil 4.8** Fibrilleşmiş Viskon, Modal, Tencel Standart ve Tencel A-100 Liflerine Ait 24 Saatlik Sürünme Sonucu Grafikleri

Şekil 4.8'de işlem görmemiş Viskon, Modal, Tencel Standart ve Tencel A-100 liflerine ait 24 saatlik sürünme süresince liflerin sürünme davranışları grafiksel olarak gösterilmiştir. 24 saatlik data alımları sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda çizilmiş olan eğriler yukarıda verildiği gibi daha kolay yorum yapılabilmesi için tek bir eksen üzerinde çakıştırılmıştır.

Grafik üzerinden de görüldüğü gibi lifler üzerine kopma mukavemet değerinin %60'ı uygulandığında  $t=0$  anında liflerdeki uzama "0" olarak alınmıştır. Zaman ilerledikçe sabit yük altında sürünmeye maruz kalan lifler, ilk önce ani bir uzama, daha sonra birincil sürünme ve son olarak da ikincil sürünme değerleri vermişlerdir. Grafikteki eğriler lif bazında ele alınarak incelendiğinde Tencel A-100 lifi ilk 9,30 dakika süresince 0,065 cm'lik ani bir uzama gösterirken, ani uzamanın hemen bitiminde başlayan ve 48,7 dakika süresince 0,007 cm'lik birincil sürünme aralığı en küçük eğime sahip ikincil sürünme bölgesi vermektedir. Tencel Standart lifi 8,30 dakikalık bölge içinde 0,062 cm'lik ani uzama gösterirken, 24,7 dakikalık bir zaman süresi içinde 0,003 cm'lik birincil sürünme aralığına ve ikincil sürünme eğimi açısından Tencel A-100'den daha büyük bir eğime sahiptir. Viskon lifi 3,20 dakikalık bir zaman diliminde 0,157 cm'lik ani uzama, 64,8 dakikalık bir süre boyunca 0,02 cm'lik birincil sürünme aralığına ve Tencel A-100'de sonra üçüncü sırada ikincil sürünme eğimine sahiptir. Bu gruptaki son lif olan Modal lifi 4,20 dakika gibi en

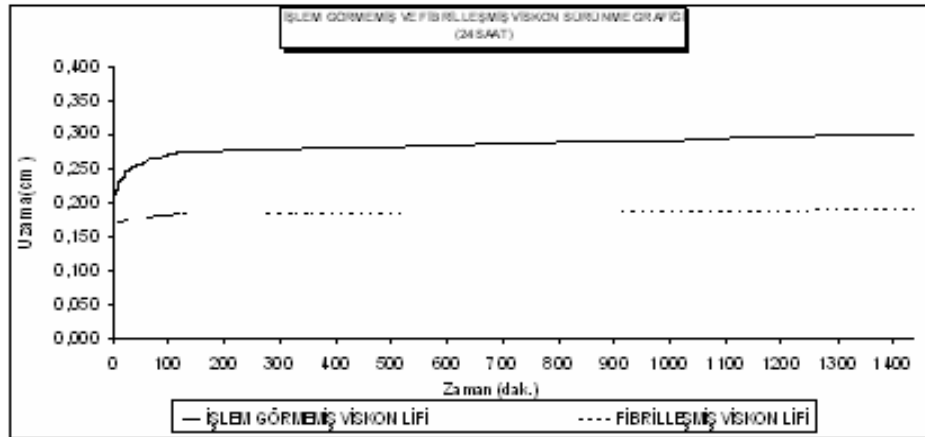


kısa zaman aralığı içinde 0,163 cm'lik en uzun ani uzama değerini verirken 63,8 dakikalık zaman boyunca 0,023 cm'lik yine en büyük birincil sürünme aralığını ve en yüksek eğimle ikincil sürünme değerini vermektedir.

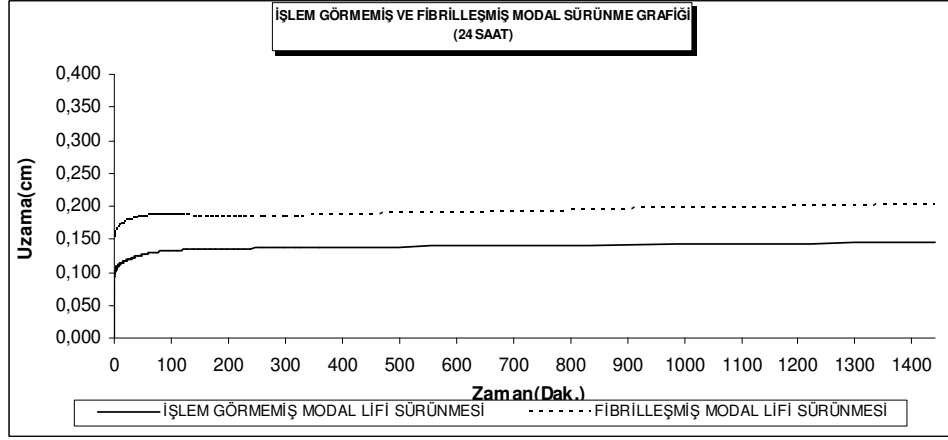
#### 4.2.3 İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Lif Sürünme Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması

Tekstil liflerinin sürünme davranışlarını incelerken malzemelerin işlem görmemiş ve fibrilleşmiş durumdaki modül değerleri, moleküller arası bağları ve bu bağların durumları, liflerin amorf bölge oryantasyon dereceleri göz önüne alınarak yorum yapılmıştır.

Ani ve elastik uzama malzemenin modülü ile ters orantılıdır, düşük modüllü lifler, yüksek modüllü liflere nazaran daha çok uzama göstermektedirler. Liflerin yapısında bulunan molekül zincirlerinin esnekliği ise yine sürünme üzerinde etkili olup, esnek zincirli moleküller arası bağları az olan lifler çok fazla sürünme göstermektedirler. Liflerin amorf bölge oryantasyonları, yani amorf bölge içindeki molekül zincirlerinin düzenli yerleşiminin derecesi sürünmeyi etkilemektedir. Amorf bölgede molekül zincirleri çok iyi oryante olmuş ise lifin uzaması azdır. Lif sürünmeye karşı direnç gösterir. Amorf oryantasyon kötü olduğunda da malzeme sürünmeye karşı direnç gösterir, çünkü yapı iç içe girmiş ve ayrılmaz durumda bulunan birçok molekül zincirinden oluşmaktadır.



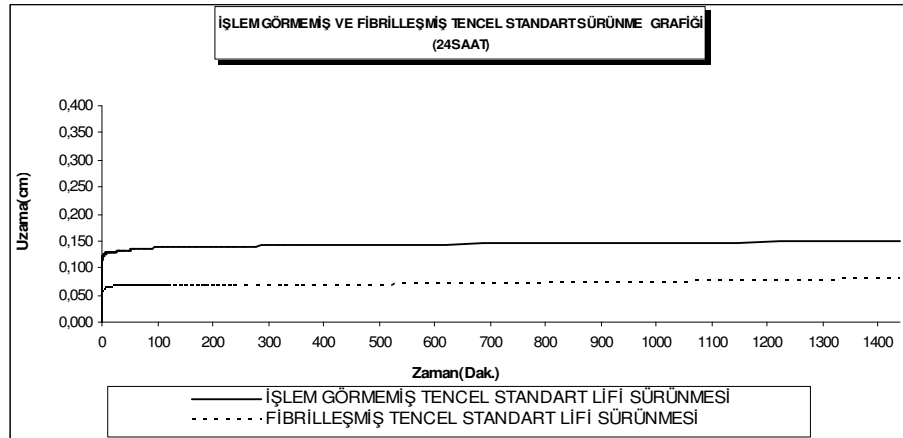
Şekil 4.9 İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Viskon Lifi Sürünme Grafiği



**Şekil 4.10** İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Modal Lifi Sürünme Grafiği

Viskon lifinin merkez kabuk etkisi Modal lifine göre daha yüksek olmasına karşılık bu liflerin her ikisi de birbirlerine benzer kısa molekül zincirlerine ve zayıf moleküller arası bağlara sahiptirler.

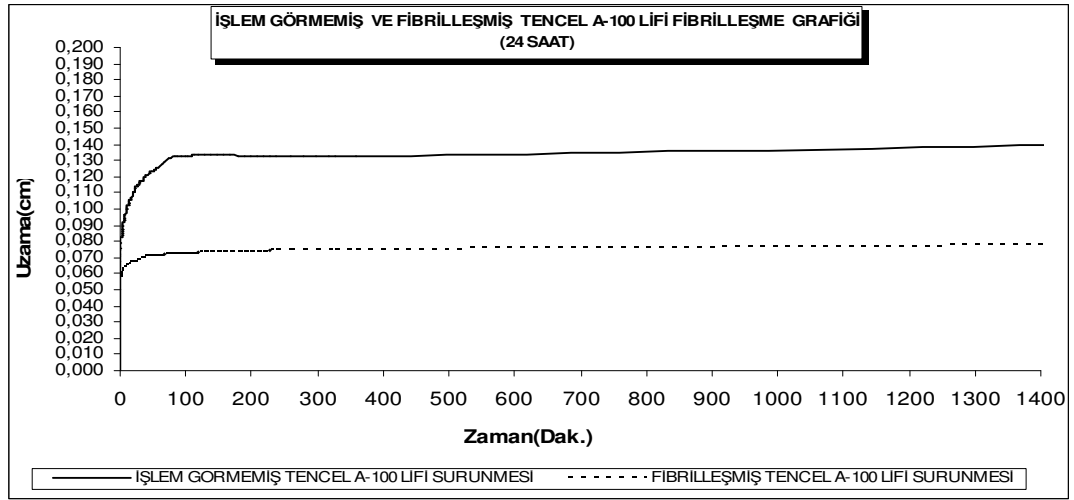
Fibrilleştirme işlemi sonucunda, başlangıçta merkez kabuk etkisi yüksek olan viskonun, deformasyona karşı olan direnci, viskona göre merkez kabuk etkisi daha az olan modalın deformasyona karşı olan direncinden daha fazla oranda düşmüştür. Yani fibrilleştirme işlemi sonrasında viskonun modülündeki değişim, fibrilleştirme işlemi sonrasında modalın modülündeki değişimden daha fazladır. Bunun sonucu olarak da işlem görmemiş durumda modülü viskon lifinden yüksek olan modal lifi, daha az sürünürken, fibrilleştirme işlemi sonrasında modülü viskonunkine nazaran çok az bir değişim gösteren modal lifinin sürünmesi viskon lifinin sürünmesinden daha fazla olmaktadır.



**Şekil 4.11** İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Tencel Standart Lifi Sürünme Grafiği

Tencel Standart lifleri molekül zincirleri bir reçine içine batırılmış aralarında herhangi bir bağ bulunmayan, molekül zincirleri arası ve lif dış yüzeyi reçine ile kaplı cam cubuklar şeklinde tanımlanabilir.

Bu formdaki yapıya bir kuvvet etki ettirildiği zaman malzemenin bir bütün olarak kuvvete karşı gösterdiği direnç yüksek olur. Ancak life fibrilleştirme işlemi adı altında bir yaş-mekanik etki yapıldığında lifin dış kısmında bulunan zayıf amorf yapıdaki kabuk uzaklaştırılmakta ve aralarında bağ bulunmayan iç yapıdaki molekül zincirleri dağılmaktadır. Fibrilleştirme işlemi sonrasında oluşan bu yapı üzerine kuvvet etki ettirildiğinde ise, bu serbest haldeki yapının kuvvet etkisiyle meydana gelen deformasyona karşı direnci, işlem görmemiş lif formuna göre daha düşük olacaktır. Dış kabuk etkisinin ortadan kalkması sonucunda molekül zincirlerinin daha serbest kalması ve dağılması sonucunda yapının amorf oryantasyonu kötüleşmiş olduğundan malzeme sürünmeye karşı direnç gösterir hale gelmiştir. Yani malzeme işlem görmemiş lif durumundansa fibrilleştirilmiş durumda daha az sürünme göstermektedir.



**Şekil 4.12** İşlem Görmemiş ve Fibrilleşmiş Tencel A-100 Lifi Sürünme Grafiği

Tencel A-100 lifi, molekül zincirleri arasındaki amorf boşlukları çapraz bağlayıcılarla doldurulmuş, dış kısmı dayanıksız amorf kabukla örtülü, içte cam cubuk şeklinde pek çok molekül zinciri bulunan ve bu zincirler arasındaki bağları fazla olan bir liftir.

Fibrilleşmiş Tencel A-100 lifinin modülü, yapılan çekme deneyleri sonucunda işlem görmemiş Tencel A-100 lifine göre %61 oranında artmış göstermiştir. İşlem görmemiş life uygulanan kuvvet, dışta bulunan zayıf amorf yapıdaki kabuksu bölgeye ve bu bölge ile kaplı iç tarafta bulunan molekül zincirlerine etkinken, fibrilleştirme işlemi sonrasında etkiyen kuvvet, fibrilleştirme işlemi sırasında uzaklaştırılmış olan dıştaki zayıf amorf yapının içinde bulunan molekül zincirlerine ve onlar arasındaki bağlara etkimektedir. Buna bağlı olarak da fibrilleştirilmiş durumdaki lif, işlem görmemiş durumdaki life göre daha fazla direnç göstermekte ve dolayısıyla liflerin daha az sürünmesine izin vermektedir.

### 4.3. Sürünme Deneyleri Sonrası Çekme Deneylerinin Sonuçları

#### 4.3.1 Sürünme Sonrası Çekme Deneyi Kopma Uzaması Değerlerinin Karşılaştırılması

**Çizelge 4.6** İşlem Görmemiş ve Fibrilleştirilmiş Liflerin Başlangıç ve 24 Saatlik Sürünme Sonrası Kopma Uzaması Değerlerinin Karşılaştırılması

| LİF TİPİ     | İŞLEM GÖRMEMİŞ LİFLERİN BAŞLANGIÇ VE 24 SAATLİK SÜRÜNME SONRASI KOPMA UZAMASI DEĞERLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI |                            |                            |  | FİBRİLLEŞTİRİLMİŞ LİFLERİN BAŞLANGIÇ VE 24 SAATLİK SÜRÜNME SONRASI KOPMA UZAMA DEĞERLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI |                            |                            |  |
|--------------|--|----------------------------|----------------------------|--|---|----------------------------|----------------------------|--|
|              | LİFLERİN BAŞLANGIÇ UZUNLUĞU (mm)   | İNSTRON KOPMA UZAMASI (mm) | SÜRÜNME SONRASI UZAMA (mm) | SÜRÜNME SONRASI İNSTRON KOPMA UZAMASI (mm) | LİFLERİN BAŞLANGIÇ UZUNLUĞU (mm)  | İNSTRON KOPMA UZAMASI (mm) | SÜRÜNME SONRASI UZAMA (mm) | SÜRÜNME SONRASI İNSTRON KOPMA UZAMASI (mm) |
| VİSKON       | 30   | 33,77                      | 33,01                      | 33,87                                      | 30  | 33,03                      | 31,95                      | 33,02                                      |
|              | %11,17   |                            | %2,50                      |  | %9,17   |                            | %3,13                      |  |
| MODAL        | 30   | 33,01                      | 31,46                      | 31,85                                      | 30  | 32,33                      | 32,04                      | 32,08                                      |
|              | %9,12  |                            | %1,2                       |  | %7,20   |                            | %0,12                      |  |
| TENCEL STD   | 30   | 32,28                      | 31,49                      | 32,11                                      | 30  | 32,32                      | 30,81                      | 31,16                                      |
|              | %7,07  |                            | %1,90                      |  | %7,18   |                            | %1,12                      |  |
| TENCEL A-100 | 30   | 32,35                      | 31,07                      | 31,55                                      | 30  | 32,32                      | 30,84                      | 31,14                                      |
|              | %7,27  |                            | %1,80                      |  | %7,17   |                            | %0,96                      |  |
| LYOCELL LF   | 30   | 32,79                      | 31,39                      | 32,4                                       |   |                            |                            |  |
|              | %8,50  |                            | %1,45                      |  |   |                            |                            |  |

İşlem görmemiş ve fibrilleştirme işlemine tağbi tutulmuş liflere sürünme testleri yapıldıktan sonra bu liflere çekme testi uygulanmıştır. İşlem görmemiş liflere sürünme deneyi sonrasında çekme testi yapıldığında, Viskon lifi %2,5'lik kopma uzaması değeriyle birinci sırada bulunurken Tencel Standart lifi %1,9'la

ikinci, Tencel A-100 lifi %1,6 ile üçüncü, Lyocell LF lifi %1,45 ile dördüncü sırada gelirken en az kopma uzaması değeri veren lif %1,2'lik uzamayla Modal lifi olmuştur.

Çizelge 4,6'dan da görüldüğü gibi fibrilleştirilmiş ve daha sonra 24 saatlik sürünme işlemine tağbi tutulmuş Tencel A-100, Tencel Standart, Modal ve Viskon liflerine çekme testi yapıldığında, sürünme işlemi sonucunda kopartılan liflerden, Viskon %3,13'lük kopma uzaması değeriyle birinci sırada bulunurken, Tencel Standart lifi %1,12'lik uzamayla ikinci, Tencel A-100 lifi %0,96'lık uzamayla üçüncü sırada yer alırken en az kopma uzaması gösteren lif %0,12'lik uzama ile modal lifi olmuştur.

#### 4.3.2 Sürünme Sonrası Çekme Deneyi Instron Kopma Yükü Değerlerinin Karşılaştırılması

**Çizelge 4.7** İşlem Görmemiş ve Fibrilleştirilmiş Liflerin Başlangıç ve 24 Saatlik Sürünme Sonrası Kopma Yükü Değerlerinin Karşılaştırılması

| LİF TİPİ     | İŞLEM GÖRMEMİŞ LİFLERİN BAŞLANGIÇ VE 24 SAATLİK SÜRÜNME SONRASI KOPMA YÜKÜ DEĞERLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI |                                | FİBRİLLEŞMİŞ LİFLERİN BAŞLANGIÇ VE 24 SAATLİK SÜRÜNME SONRASI KOPMA YÜKÜ DEĞERLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI |                                |
|--------------|---|--------------------------------|---|--------------------------------|
|              | İNSTRON KOPMA YÜKÜ (N)  | SÜRÜNME SONRASI KOPMA YÜKÜ (N) | İNSTRON KOPMA YÜKÜ (N)  | SÜRÜNME SONRASI KOPMA YÜKÜ (N) |
| VİSKON       | 0,0399  | 0,0337                         | 0,0352  | 0,0424                         |
|              | %15,5   |                                | %17   |                                |
| MODAL        | 0,0486  | 0,0416                         | 0,0411  | 0,0257                         |
|              | %14,40  |                                | %37   |                                |
| TENCEL STD   | 0,0608  | 0,0529                         | 0,0499  | 0,0303                         |
|              | %13   |                                | %39   |                                |
| TENCEL A-100 | 0,0667  | 0,0424                         | 0,0509  | 0,0549                         |
|              | %25,2   |                                | %7  |                                |
| TENCEL A-100 | 0,0460  | 0,0313                         |   |                                |
|              | %32   |                                |   |                                |

İşlem görmemiş lifler için yapılan ve bu çalışmada kullanılan tüm liflerin sürünme işlemi sonrasında kopartılmaları sırasında, kopma yükü değerleri tespit edilmiş ve liflerin başlangıçtaki kopma yükü değerlerine göre, tüm liflerin kopma yükü değerlerinin 24 saatlik sürünme sonrasında düştüğü görülmüştür. Bu düşüş viskon lifinde %15, Tencel Standart lifinde %13, Tencel A-100 lifinde %25, Lyocell LF lifinde %32 ve Modal lifinde %14 oranlarındadır. Tüm liflerin

mukavemetlerindeki bu düşüşün nedeni için, olarak liflerin sabit bir yük altında 24 saat sürünmesi sonucunda yapıdaki zayıf noktaların artmış olmasını söyleyebiliriz.

Fibrilleştirilmiş lifler için yapılan ve bu çalışmada kullanılan tüm liflerin sürünme işlemi sonrasında kopartılmaları sırasında, yine liflerin kopma yükü değerleri tespit edilmiştir. Fibrilleştirilmiş liflerin başlangıçtaki kopma yükü değerlerine göre, tüm liflerin kopma yükü değerlerinin 24 saatlik sürünme sonrasında değişim gösterdiği görülmüştür. Tencel Standart ve Modal liflerinin kopma yükü değerleri sürünme işlemi sonrasında düşüş gösterirken, Tencel A-100 ve Viskon liflerinin kopma yükü değerleri sürünme işlemi sonrasında artış göstermektedir. Bu düşüş ve artış değerleri yukarıdaki Çizelge 4,7'de verilmiş olup buna göre liflerde meydana gelen kopma yükü değerlerindeki değişim liflere göre şöyle sıralanabilir. Tencel Standart lifinde %39 ve Modal lifinde %37'lik bir koma yükü düşüş oranı gözlenirken, Tencel A-100 lifinde %7 ve Viskon lifinde %17'lik kopma yükü artış oranları gözlenmektedir. 24 saatlik sürünme sonrasında liflerin kopma yüklerinde meydana gelen bu değişimlerin nedenleri liflerin merkez kabuk etkileri göz önüne alınarak açıklanacaktır.

Fibrilleşmiş sürünme sonrası Viskon lifinin kopma yükü, sürünme işlemi görmemiş haldeki lifin kopma yükünden daha fazla olurken, fibrilleşmiş Modal lifinin kopma yükü, sürünme işlemi görmemiş haldeki lifin kopma yükünden daha azdır.

Fibrilleşmiş Modal lifinin modülü, fibrilleşmiş Viskon lifinin modülünden daha yüksektir. Buda Modal lifinin fibrilleştikten sonra deformasyona karşı direncinin, Viskon'unkinden daha yüksek olması demektir. Ancak bu yüksek değerde, sürünme uzama değerinin daha az olmasına neden olur. Lifin sabit yük altında bu yüke karşı gösterdiği direnç daha fazladır ve sonuçta az uzar ancak buna karşılık ani yük altındaki kopuşu sırasında ilk durumdakine göre daha düşük bir kopma yükü değeri verebilir. Viskon lifinin fibrilleşme sonrası modülünün düşük olması ise lifin 24 saatlik sürünme uzaması değerinin yüksek olmasına neden olur yani, sabit yük altında lif oldukça fazla uzar bu uzama ani yük uygulandığında da devam eder sonuçta lifin yüksek bir kopma yüküyle kopmasına neden olur.

Tencel Standart lifi daha önce de bahsedildiği gibi molekül zincirleri arası ve lif dış yüzeyi reçine ile kaplı cam çubuklar şeklindedir. Fibrilleştirme işlemi ile lif dış yüzeyinde bulunan zayıf amorf yapı zarar görmüş ve uzaklaştırılmış iç tarafta bulunan molekül zincirleri mekanik etkiler sonucu dağılmıştır. Bu forma girmiş lifler, kopma yüklerinin %60'ı altında 24 saatlik sürünme işlemine tağbi tutulduklarında bu sürünme zamanı içinde life etkiyen yüke karşı lifin ortasında büyük bir oranda dağılmadan duran molekül zincirleri topluluğu en fazla direnci gösterirlerken, fibrilleşme sonucu dağılan lifler daha az direnç göstermişlerdir. 24 saatlik sürünme sonrasında life ani bir yük uygulandığında ise zayıflamış ve büyük bir oranda dağılmış molekül zincirleri fazla direnç göstermeden ilk kopma yüküne nazaran daha düşük bir yük değerinde kopmuştur.

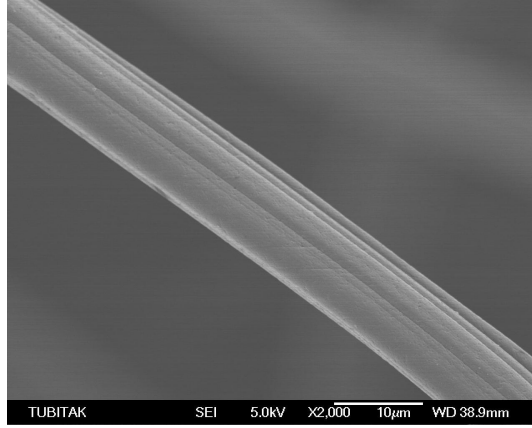
Tencel A-100 lifinin molekül zincirleri arasındaki bağlar lif üretimi sırasında yapıya çapraz bağlayıcıların ilavesiyle arttırılmıştır. Fibrilleştirme işlemi sonucunda lifin dış kısmında bulunan amorf kabuksu yapı zarar görmüş ve uzaklaştırılmış, iç taraftaki molekül zincirleri mekanik etkiler sonucu zarar görmekte ancak aralarındaki çapraz bağlayıcılar etkisiyle Tencel Standart liflerine göre, fibrilleşme daha az olmaktadır. 24 saatlik sürünme sırasında lif üzerine gelen yüke direnç gösteren, dağılmamış oryante haldeki molekül zincirleri sayısı oldukça yüksektir ve sürünme sırasında liflerin molekül zincirleri kısmen düzenlendiği için sürünme sonrasında uygulanan ani kopma yüküne karşı daha fazla direnç gösterirler. Bu nedenle fibrilleşmiş sürünme sonrası çekme yükü değeri normal fibrilleşme sonrası çekme yükü değerinden daha yüksektir.

#### **4.4. Elektron Mikroskobu SEM Çalışması**

Bu çalışmanın son adımı olan SEM çalışmasında, çalışmanın esasını teşkil eden ve tek malzeme formumuz olan beş farklı tipteki rejenere selülozik esaslı liflerin yüzey ve kopan uçlarının mikroskopik çalışması yapılmıştır. Yüzey çalışmasında ilk adımda işlem görmemiş liflerin ve ikinci adımda ise fibrilleşmiş liflerin SEM çalışması yapılmıştır. Kopan uçların kesit görüntüleri üzerine yapılan çalışma ise 2 aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada liflerin işlem

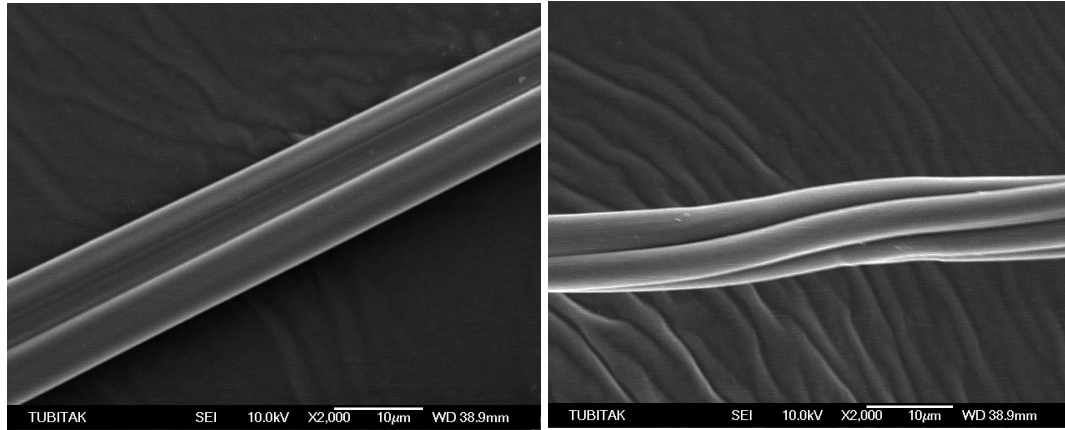
görmemiş ve fibrilleşmiş formlarının çekme testi sonucundaki kesit görünüşleri, ikinci aşamada ise liflerin işlem görmemiş ve fibrilleşmiş formlarına sürünme sonrası çekme testinin kesit görüntülerinin SEM çalışması yapılmıştır.

#### 4.4.1 İşlem Görmemiş Lif Yüzeyi SEM Çalışması Sonuçları



**Şekil 4.13** İşlem Görmemiş Viskon Yüzeyi SEM Çalışması

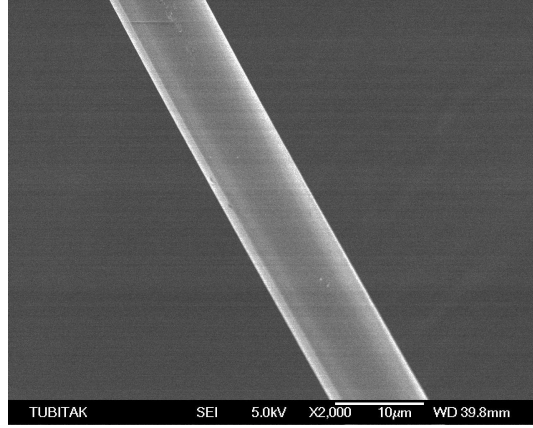
Viskon lifleri loplü kesit yapısına sahiptirler. Lif oluşum prosesi sırasında öz kısmı yumuşak, kabuk kısmı ise sert bir yapıdadır. Üretim prosesi devam ederken flamanın çekirdeği sertleşmeye başlar ve büzülerek dış kabuğun içe doğru çökmesine neden olur. Çökmeler sonucunda loplü bir kesit ve Şekil 4.13'de gösterildiği gibi lif boyunca uzanan oluklu bir lif yüzeyi oluşur.



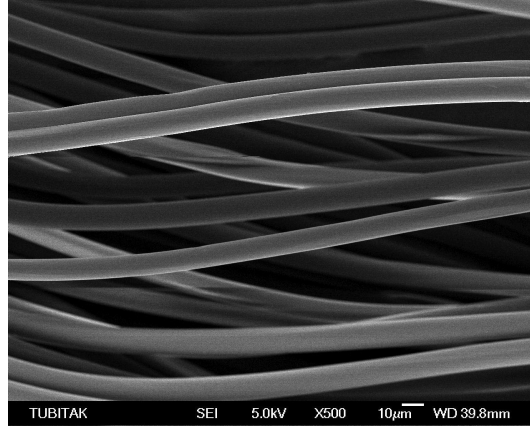
**Şekil 4.14** İşlem Görmemiş Modal Yüzeyi SEM Çalışması



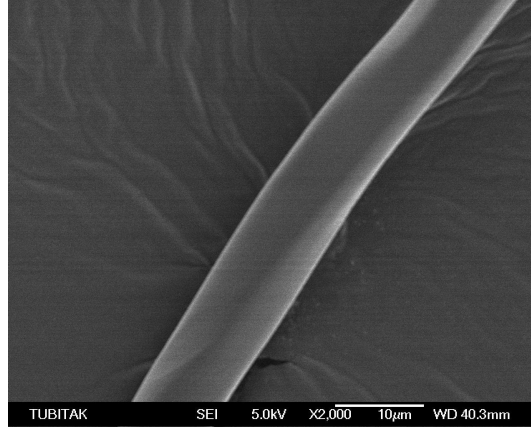
Viskon lifine nazaran daha zayıf kabuk etkisine sahip olan modal liflerinin de üretim prosesi sırasında öz kısmı yumuşak kabuk kısmı ise sertleşmiş bir formdadır. proses devam ederken iç kısmın sertleşmeye başlamasıyla kabukta içe doğru çökmeler başlar. Viskon lifine göre daha zayıf kabuğa sahip modal lifindeki çökmeler ve yüzeydeki oluklu yapı daha belirgindir.



**Şekil 4.15** İşlem Görmemiş Tencel Standart Yüzeyi SEM Çalışması



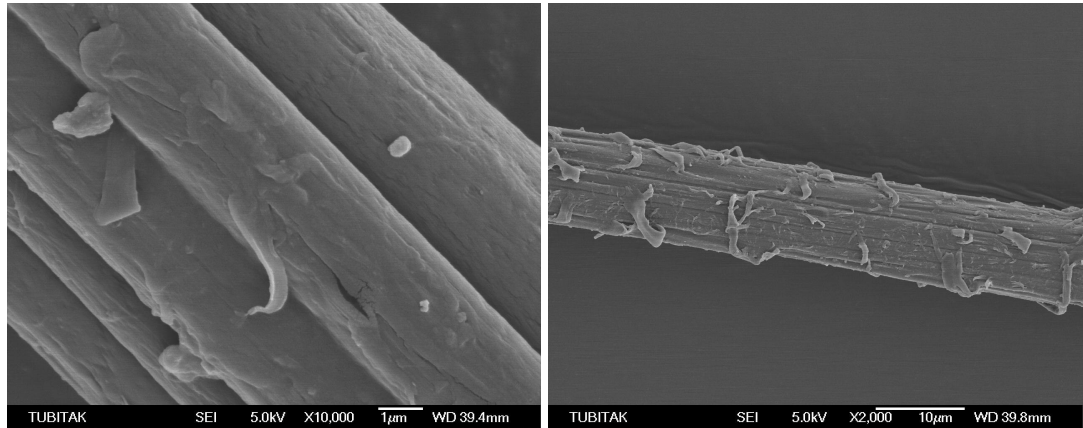
**Şekil 4.16** İşlem Görmemiş Tencel A-100 Yüzeyi SEM Çalışması



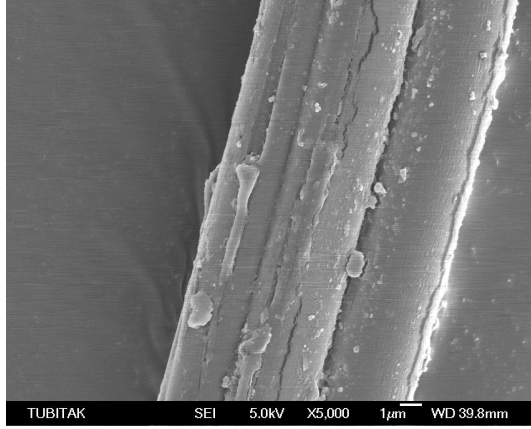
**Şekil 4.17** İşlem Görmemiş Lyocell LF Yüzeyi SEM Çalışması

Lyocell lif grubu içinde bulunan Tencel Standart, Tencel A-100 ve Lyocell LF liflerinin yüzey görünüşleri cam çubuklar gibi düzgündür. Bu liflerde kabuk öz arasındaki oran yok denecek kadar azdır, daha doğrusu yapı sadece kabuktan meydana gelmiştir. Lif oluşumu sırasındaki çekim banyosu ve hava boşluğu şartları sayesinde düzgün bir yüzey etkisi oluşur.

#### 4.4.2 Fibrilleşmiş Lif Yüzeyi SEM Çalışması Sonuçları

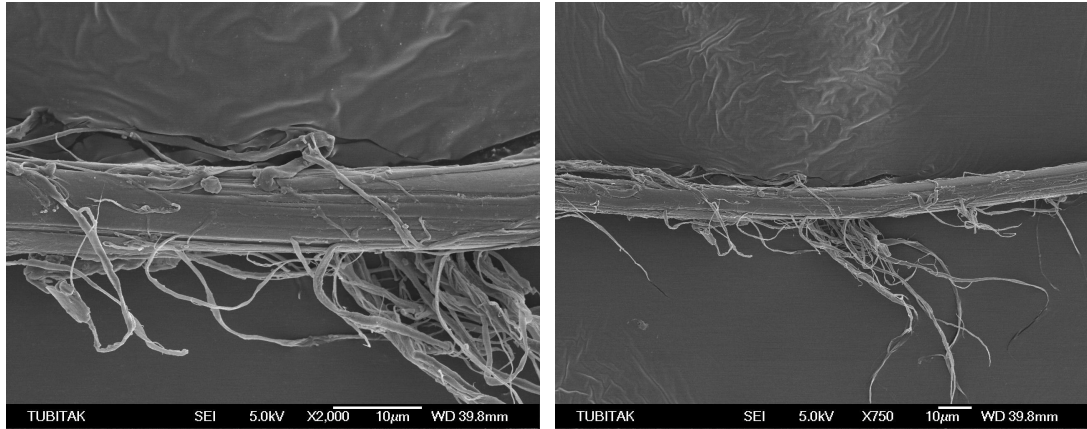


**Şekil 4.18** Fibrilleşmiş Viscon Yüzeyi SEM Çalışması

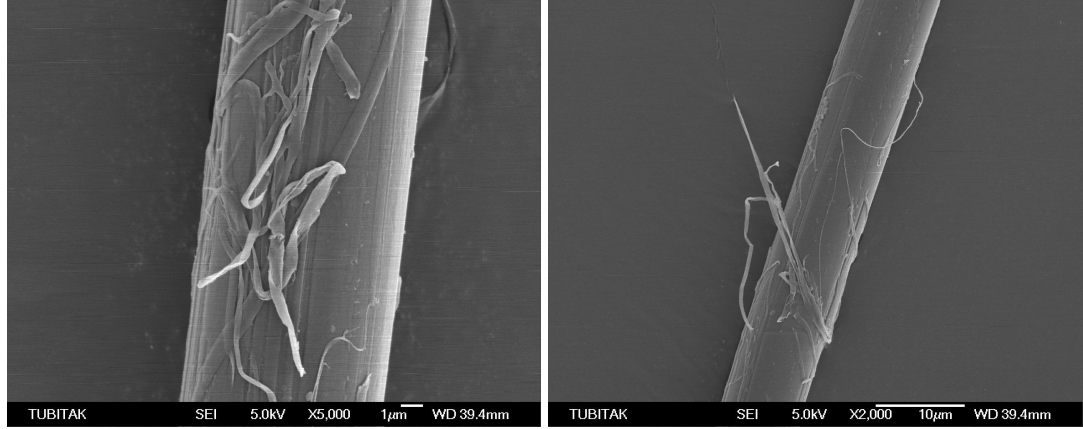


**Şekil 4.19** Fibrilleşmiş Modal Yüzeyi SEM Çalışması

Viskon ve Modal liflerinin fibrilleştirme işlemi sonrasında her iki lifin de dışındaki zayıf amorf kabuk zarar görmekte ve kısmen parçalanmaktadır. Bu zarar sonucunda iç taraftaki molekül zincirleri, dıştaki kabuğun kısmen uzaklaşmasıyla dışarıya doğru çıkmaktadır. Ancak yapıdaki moleküller arası hidrojen bağlarının fazlalığı molekül incirlerinin fazla çıkmasına izin vermemektedir. Şekil 4.18 ve 4.19'da sırasıyla Viskon ve Modal liflerine ait fibrilleştirme sonrası yüzey SEM çalışmaları verilmiştir. Şekillerden de lif yüzeyinde meydana gelen bozunmalar ve molekül incirlerinin yüzeye çıkışı kolaylıkla görülmektedir.



**Şekil 4.20** Fibrilleşmiş Tencel Standart Yüzeyi SEM Çalışması

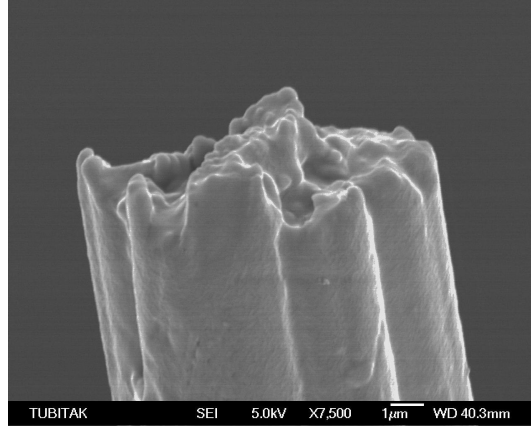


**Şekil 4.21** Fibrilleşmiş Tencel A-100 Yüzeyi SEM Çalışması

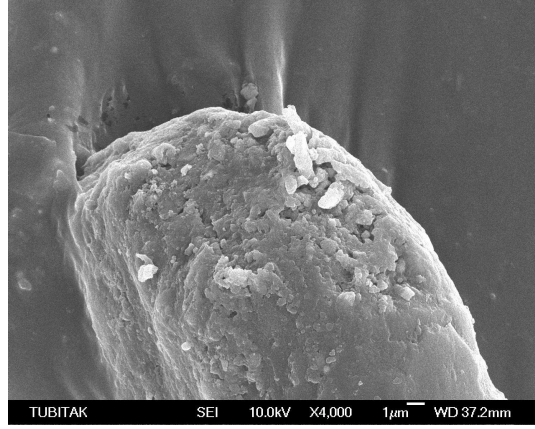
Bu lifler, ıslak abrasyon altında fibrilleşme eğilimine sahiptirler. Çekim ile lif eksenine boyunca düzgün bir şekilde uzanan molekül zincirleri sayesinde yüksek kristalin ve düşük amorf bölgeye sahiptirler. Lyocell grubundaki liflerde fibrilleşme daha fazla meydana gelmektedir. Islak muamele sonucunda birde mekanik etki vasıtasıyla lif içindeki molekül zincirlerini bağlayan hidrojen bağları koparak ayrılır ve molekül zincirleri serbest kalarak dağılırlar. Şekil 4.20’de gösterildiği gibi Tencel Standart lifindeki fibrilleşme etkisi oldukça yüksektir, buna karşı Şekil 4.21’de gösterildiği gibi Tencel A-100 liflerinde daha az bir fibrilleşme görülmektedir. Bunun nedeni ise lif üretimi sırasında ilave edilen çapraz bağlayıcı ajanlar sayesinde lif içindeki molekül zincirleri arasındaki bağ sayılarının fazlalığıdır.

#### **4.4.3 İşlem Görmemiş Liflerin Kopma Mekanizmalarının Analizi**

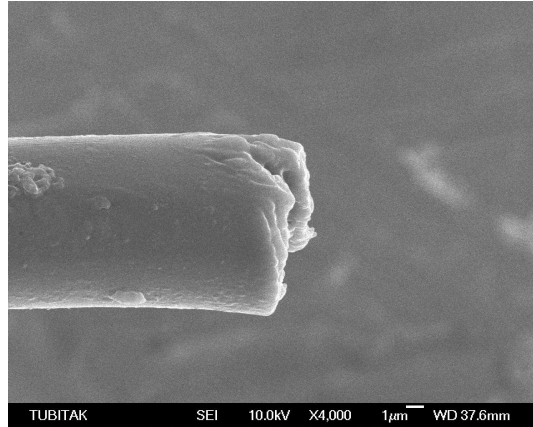
Tekstil liflerinin kopma mekanizmaları ile detaylı bilgi bölüm 2.3.4’teki tekstil liflerinin mekaniksel davranışlarının analizi başlığı altında verilmiştir. Genel olarak söyleyebiliriz ki selüloz esaslı liflerde, fibrilsel ve tanelenerek kopma mekanizması ve bunlara ilave olarak da bazen sünek ve aksenel kopmalar meydana gelebilmektedir.



**Şekil 4.22** İşlem Görmemiş Viskon Lifinin Çekme Sonrası Kopma Analizi

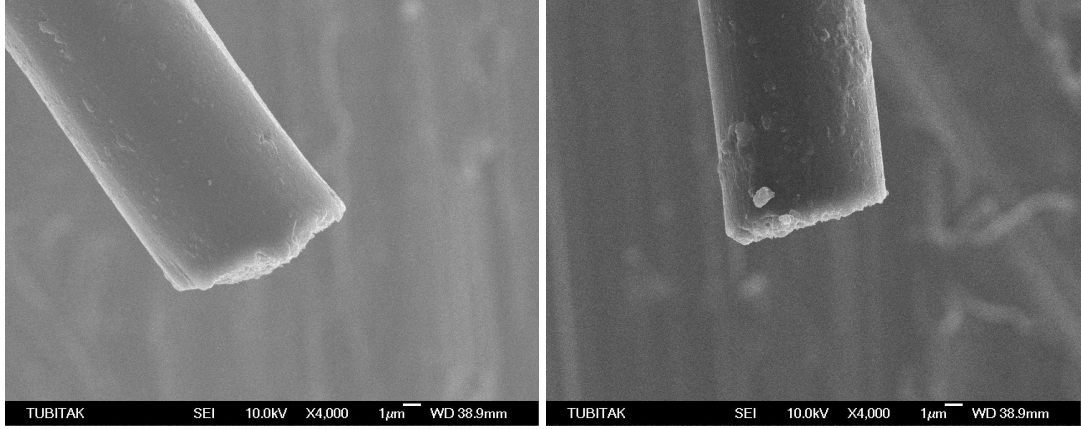


**Şekil 4.23** İşlem Görmemiş Modal Lifinin Çekme Sonrası Kopma Analizi

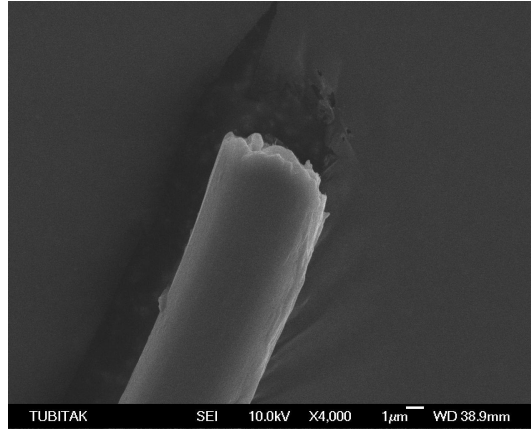


**Şekil 4.24** İşlem Görmemiş Tencel Standart Lifinin Çekme Sonrası Kopma Analizi

İşlem görmemiş Viskon, Modal ve Tencel Standart liflerine yapılan çekme testleri sonucunda elde edilen kopan uç SEM resimleri sırasıyla Şekil 4.21, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de verilmiştir. SEM çalışmasından da görüldüğü gibi Viskon lifi kesitinde aksenal çatlaklarla birleşmiş tanelenerek kopma meydana gelmiş, Modal ve Tencel Standart lifinde ise tanelenerek kopma meydana gelmiştir.



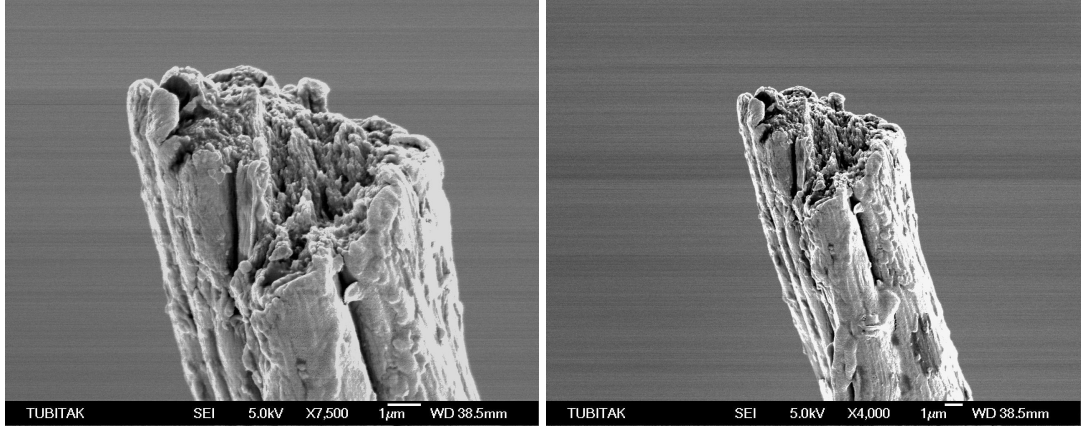
**Şekil 4.25** İşlem Görmemiş Tencel A-100 Lifinin Çekme Sonrası Kopma Analizi



**Şekil 4.26** İşlem Görmemiş Lyocell LF Lifinin Çekme Sonrası Kopma Analizi

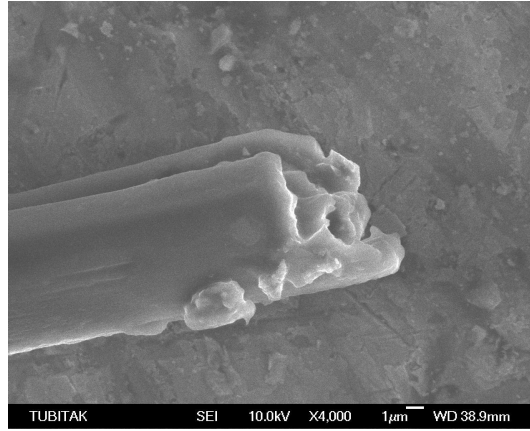
İşlem görmemiş Tencel A-100 ve Lyocell LF liflerine yapılan çekme testleri sonucunda elde edilen kopan uç SEM resimleri sırasıyla Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da verilmiştir. SEM çalışmasından da görüldüğü gibi Tencel A-100 ve Lyocell LF lifi kesitinde tanelenerek kopma meydana gelmiştir.

#### 4.4.4 Fibrilleşmiş Liflerin Kopma Mekanizmalarının Analizi



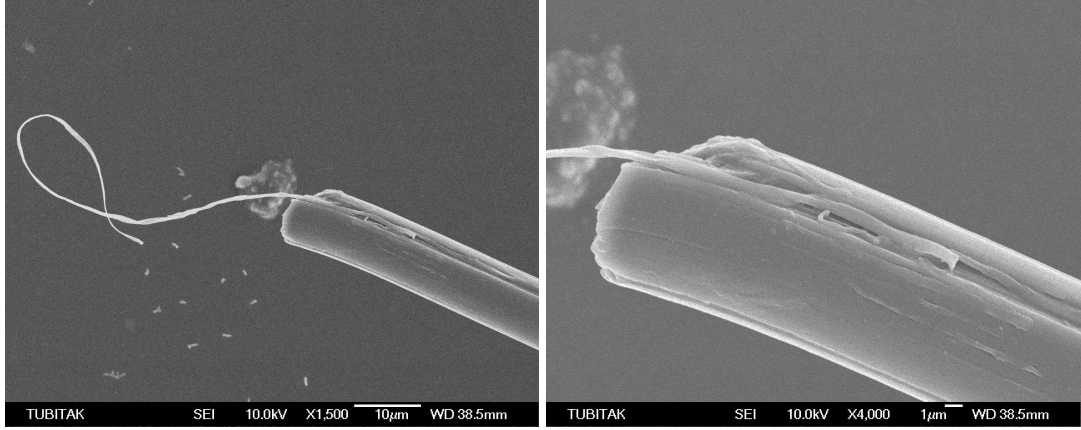
**Şekil 4.27** Fibrilleşmiş Viskon Lifinin Çekme Sonrası Kopma Analizi

Fibrilleştirilmiş Viskon lifine yapılan çekme testi sonucunda elde edilen kopan uç SEM resimleri Şekil 4.27’de verilmiştir. SEM çalışmasından da görüldüğü gibi Viskon lifi yoğun bir şekilde tanelenerek kopma göstermiştir.



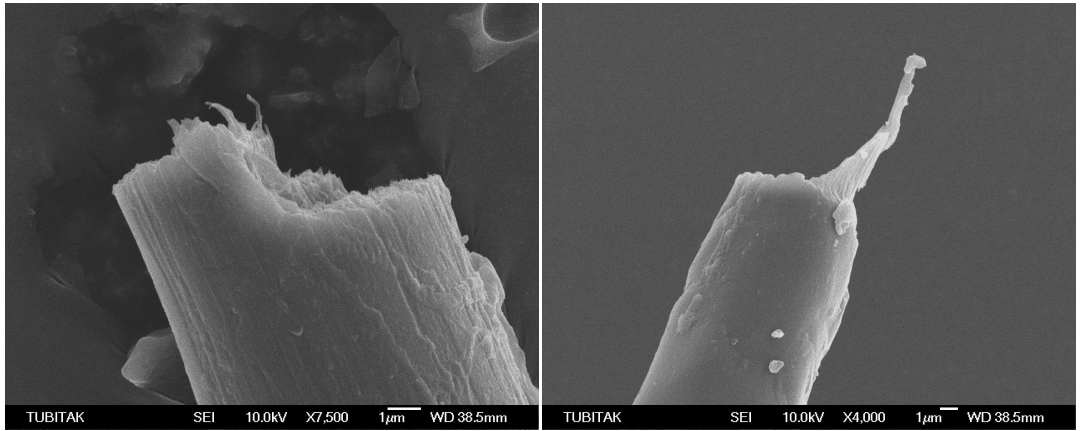
**Şekil 4.28** Fibrilleşmiş Modal Lifinin Çekme Sonrası Kopma Analizi

Fibrilleştirilmiş Modal lifine yapılan çekme testi sonucunda elde edilen kopan uç SEM resimleri Şekil 4.28’de verilmiştir. SEM çalışmasından da görüldüğü gibi Modal lifi derin boşluklara sahip tanelenerek kopma göstermiştir.



**Şekil 4.29** Fibrilleşmiş Tencel Standart Lifinin Çekme Sonrası Kopma Analizi

Fibrilleştirilmiş Tencel Standart lifine yapılan çekme testi sonucunda elde edilen kopan uç SEM resimleri Şekil 4.29'da verilmiştir. SEM çalışmasından da görüldüğü gibi Tencel Standart lifi tanelenerek kopma göstermiştir.

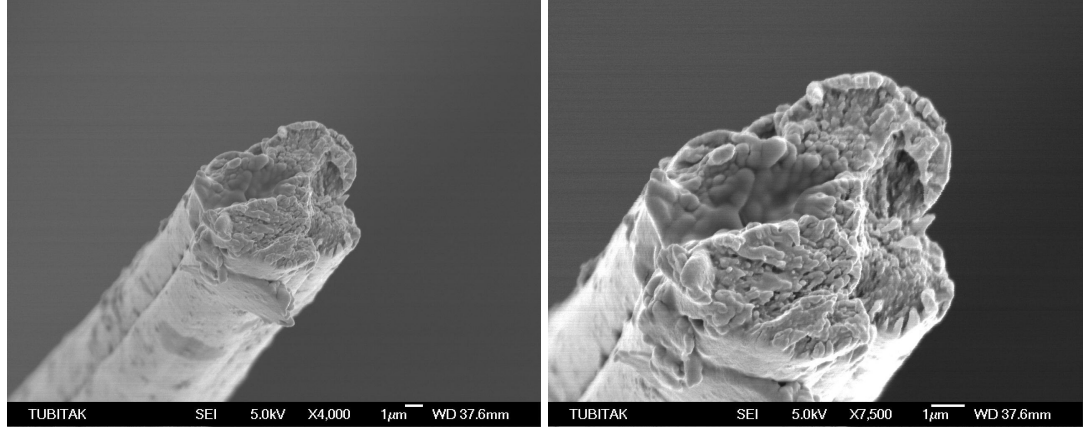


**Şekil 4.30** Fibrilleşmiş Tencel A-100 Lifinin Çekme Sonrası Kopma Analizi

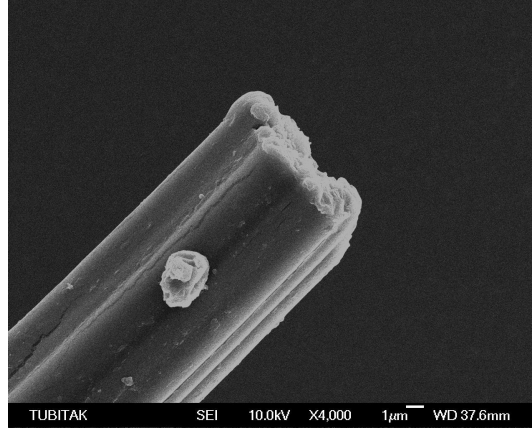
Fibrilleştirilmiş Tencel A-100 lifine yapılan çekme testi sonucunda elde edilen kopan uç SEM resimleri Şekil 4.30'da verilmiştir. SEM çalışmasından da görüldüğü gibi Tencel A-100 lifi tanelenerek kopma göstermiştir.



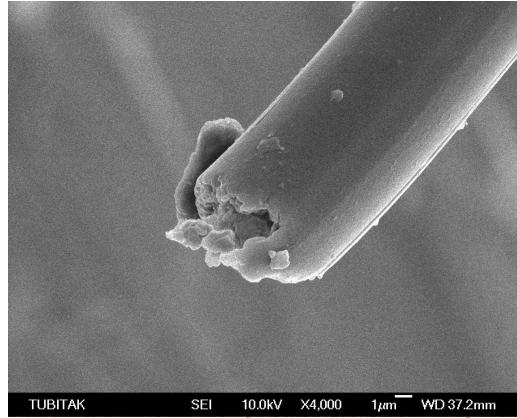
#### 4.4.5 İşlem Görmemiş Liflerin Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Mekanizmalarının Analizi



**Şekil 4.31** İşlem Görmemiş Viskon Lifinin Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Analizi

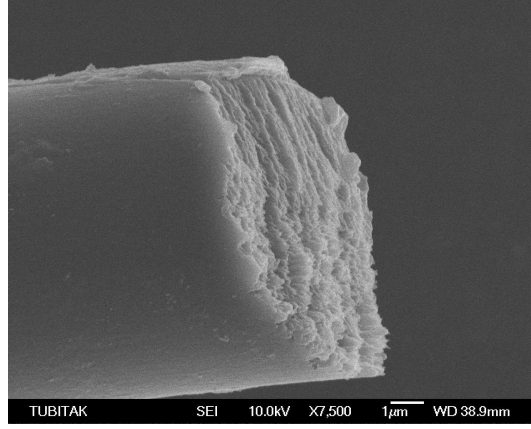


**Şekil 4.32** İşlem Görmemiş Modal Lifinin Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Analizi

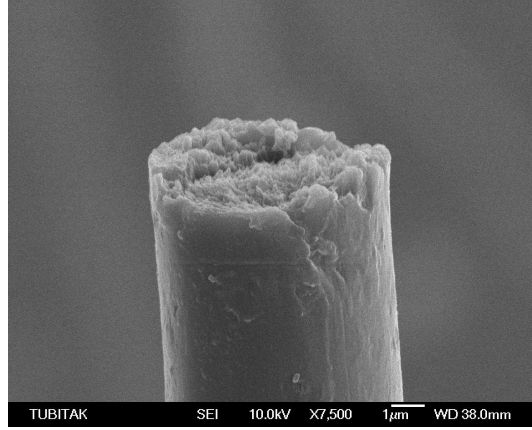


**Şekil 4.33** İşlem Görmemiş Tencel Standart Lifinin Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Analizi

İşlem görmemiş Viskon, Modal ve Tencel Standart liflerine yapılan sürünme sonrası çekme testleri sonucunda elde edilen kopan uç SEM resimleri sırasıyla Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'de verilmiştir. SEM çalışmasından da görüldüğü gibi Viskon, Modal ve Tencel Standart lifinde tanelenerek kopma meydana gelmiştir.



**Şekil 4.34** İşlem Görmemiş Tencel A-100 Lifinin Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Analizi

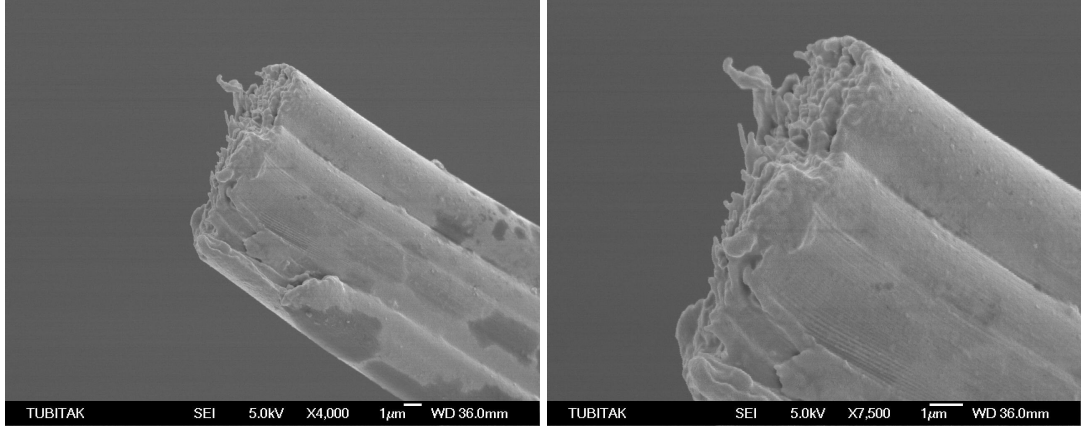


**Şekil 4.35** İşlem Görmemiş Lyocell LF Lifinin Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Analizi

İşlem görmemiş Tencel A-100 ve Lyocell LF liflerine yapılan sürünme sonrası çekme testleri sonucunda elde edilen kopan uç SEM resimleri sırasıyla

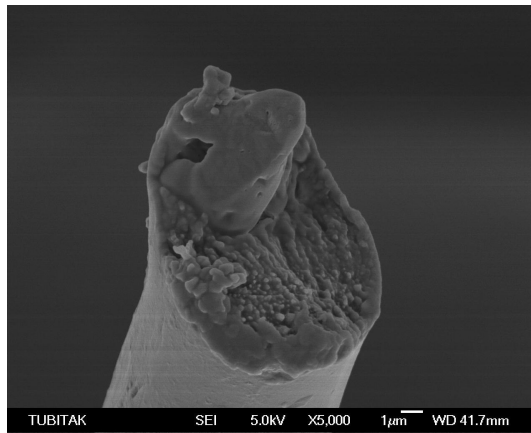
Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'de verilmiştir. SEM çalışmasından da görüldüğü gibi Tencel A-100 ve Lyocell LF lifi kesitinde tanelenerek kopma meydana gelmiştir.

#### 4.4.6 Fibrilleşmiş Liflerin Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Mekanizmalarının Analizi



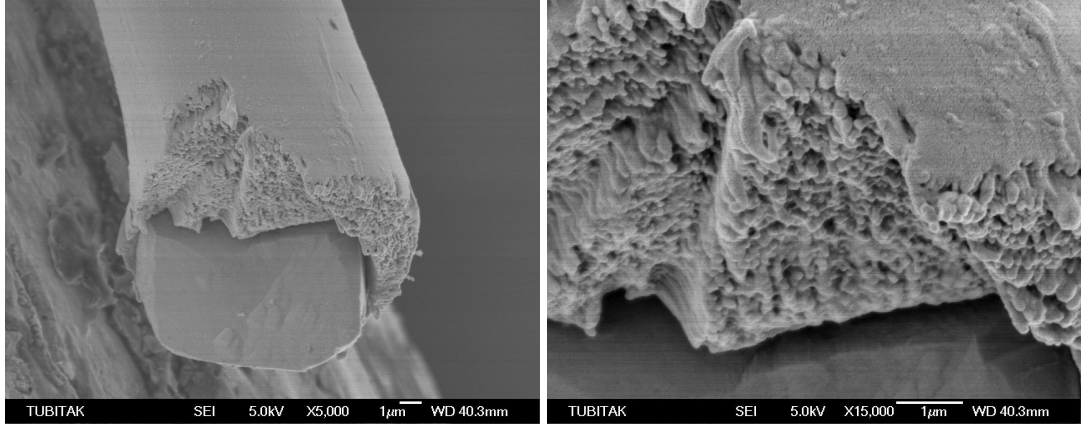
**Şekil 4.36** Fibrilleşmiş Modal Lifinin Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Analizi

Fibrilleştirilmiş Modal lifine yapılan sürünme sonrası çekme testi sonucunda elde edilen kopan uç SEM resimleri Şekil 4.36'da verilmiştir. SEM çalışmasından da görüldüğü gibi Modal lifi derin boşluklara sahip tanelenerek kopma göstermiştir.



**Şekil 4.37** Fibrilleşmiş Tencel Standart Lifinin Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Analizi

Fibrilleştirilmiş Tencel Standart lifine yapılan sürünme sonrası çekme testi sonucunda elde edilen kopan uç SEM resimleri Şekil 4.37'de verilmiştir. SEM çalışmasından da görüldüğü gibi Tencel Standart lifi tanelenerek kopma göstermiştir.



**Şekil 4.38** Fibrilleşmiş Tencel A-100 Lifinin Sürünme-Çekme Sonrası Kopma Analizi

Fibrilleştirilmiş Tencel A-100 lifine yapılan çekme testi sonucunda elde edilen kopan uç SEM resimleri Şekil 4.38'de verilmiştir. SEM çalışmasından da görüldüğü gibi Tencel A-100 lifi tanelenerek kopma göstermiştir.

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada çalışmanın esasını teşkil eden ve tek malzeme formumuz olan beş farklı tipteki rejenere selülozik esaslı liflerin iki formu üzerine çekme ve sürünme deneyleri yapılmış, her bir çalışma sonucunda liflerin yüzey ve kopan uçları SEM çalışması ile incelenmiştir. Liflerin formları birinci aşamada, İşlem görmemiş lif formunda olup ikinci aşamada ise yaş uygulama ve mekanik abrasyon sonucunda fibrilleşmiş lif formu kullanılmıştır. Deney sonuçları bölüm 4.'de çizelgeler, grafikler ve resimler şeklinde tartışmalı olarak verilmiştir.

Bu çalışma sonucunda genel olarak sonuçlandırma yapacak olursak ;

Çekme deneyi çalışmasının sonuçları Çizelge 4.3'de (bkz.s:127) de genel olarak verilmiştir. Buna göre, İşlem görmemiş liflerin çekme deneyleri sonucunda Tencel Standart lifi modül, dayanım, kopma yükü, değerleri açısından birinci sırada yer alırken kopma uzaması değeri açısından en son sırada yer almaktadır. Tencel Standart lifinin aksine, Viskon lifi modül, dayanım, kopma yükü, değerleri açısından en son sırada yer alırken kopma uzaması değeri açısından ilk sırada yer almaktadır. Fibrilleştirilmiş liflerin çekme deneyleri sonucunda Tencel A-100 lifi modül, dayanım, kopma yükü, değerleri açısından birinci sırada yer alırken kopma uzaması değeri açısından en son sırada yer almaktadır. Tencel A-100 lifinin aksine, bu çalışmada da yine Viskon lifi modül, dayanım, kopma yükü, değerleri açısından en son sırada yer alırken kopma uzaması değeri açısından ilk sırada yer almaktadır.

Sürünme deneyi ve sürünme sonrası çekme deneyi çalışmasının sonuçları çizelgeler halinde aşağıda gösterilmiş olup, İşlem görmemiş liflerin sürünme deneyi ve sürünme sonrası çekme deneyi sonucuna ait veriler Çizelge 5.1'de gösterilmiştir. Buna göre, İşlem görmemiş liflerin sürünme deneyleri sonucunda Viskon lifi en kısa sürede en yüksek ani uzama değeri, en uzun zaman diliminde yine en uzun birincil sürünme değeri ve en yüksek ikincil sürünme eğimi vermektedir. Buna karşılık, Tencel Standart lifi en uzun sürede en kısa ani uzama değeri, en kısa birincil sürünme değeri vermektedir. Sürünme sonrası yapılan çekme deneyi sonucunda ise en yüksek kopma

uzaması değerini yine Viskon lifi verirken, en yüksek kopma yükü değerini ise Tencel Standart lifi vermektedir.

**Çizelge 5.1** İşlem Görmemiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100, ve Lyocell LF Liflerine Ait Sürünme Deneyi Sonuçlarının Karşılaştırılması

| İŞLEM GÖRMEMİŞ LİFLERİN SÜRÜNME SONUÇLARI |                |               |                |               |                 |                                       |                                |        |
|---|----------------|---------------|----------------|---------------|-----------------|---------------------------------------|--------------------------------|--------|
| MODÜL                                     | ANİ UZAMA      |               | İLCİL SÜRÜNME  |               | İKİNCİL SÜRÜNME | Sürünme Sonrası<br>Kopma Uzama Değeri | Sürünme Sonrası<br>Kopma Yükti |        |
|   | SÜRE<br>(dak.) | UZAMA<br>(cm) | SÜRE<br>(dak.) | UZAMA<br>(cm) | EĞİM            | %                                     | (t)                            |        |
| VİSKON                                    | 7,73           | İlk 2,83      | 0,207          | 165,17        | 0,069           | 1                                     | 2,5                            | 0,0337 |
| MODAL                                     | 9,86           | İlk 5,00      | 0,109          | 93            | 0,024           | 4                                     | 1,2                            | 0,0416 |
| TENCEL ST.                                | 14,58          | İlk 9,00      | 0,128          | 129           | 0,011           | 3                                     | 1,9                            | 0,0529 |
| TENCEL A-100                              | 12,9           | İlk 5,00      | 0,07           | 103           | 0,022           | 5                                     | 1,6                            | 0,0424 |
| LYOCELL LF                                | 10,08          | İlk 6,00      | 0,126          | 162           | 0,033           | 2                                     | 1,45                           | 0,0313 |

Fibrilleşmiş liflerin sürünme deneyi ve sürünme sonrası çekme deneyi sonucuna ait veriler Çizelge 5.2'de gösterilmiştir. Fibrilleşmiş liflerin sürünme deneyleri sonucunda Modal lifi en kısa süreden en yüksek ani uzama değeri, en uzun birincil sürünme uzaması ve en yüksek ikincil sürünme eğimi vermektedir. Buna karşılık, Tencel A-100 lifi en uzun sürede en kısa sayılabilecek ani uzama değeri, en kısa birincil sürünme ve en düşük ikincil sürünme eğimi değeri vermektedir. Sürünme sonrası yapılan çekme deneyi sonucunda ise en yüksek kopma uzaması değerini yine Viskon lifi verirken, en yüksek kopma yükü değerini ise Tencel Standart lifi vermektedir.

**Çizelge 5.2** Fibrilleşmiş Viskon, Modal, Tencel Standart, Tencel A-100 Liflerine Ait Sürünme Deneyi Sonuçlarının karşılaştırılması

|              |       | FİBRİLLEŞMİŞ LİFLERİN SÜRÜNME DEĞERLERİ |          |                |          |                 |                               |                             |
|--------------|-------|---|----------|----------------|----------|-----------------|-------------------------------|-----------------------------|
|              |       | AHİ UZAMA                               |          | I. CİL SÜRÜNME |          | II. CİL SÜRÜNME | Sürünme Sonrası Kopma Uzaması | Sürünme Sonrası Kopma Yüklü |
|              | MODÜL | SÜRE (dak.)                             | UZAMA cm | SÜRE (dak.)    | UZAMA cm | EĞİM            | %                             | (H)                         |
| VİSKON       | 6,79  | 4,20                                    | 0,157    | 64,3           | 0,02     | 2               | 3,13                          | 0,424                       |
| MODAL        | 9,1   | 3,20                                    | 0,163    | 63,3           | 0,023    | 1               | 0,12                          | 0,257                       |
| TENCEL ST.   | 10,86 | 8,30                                    | 0,062    | 24,7           | 0,003    | 3               | 1,12                          | 0,303                       |
| TENCEL A-100 | 20,86 | 9,30                                    | 0,065    | 48,7           | 0,007    | 4               | 0,96                          | 0,549                       |

Bu çalışmanın son aşaması olan SEM çalışmasında ise, İşlem görmemiş liflerin yüzey görüntülerinin incelenmesi sonucunda viskon ve modal liflerinde merkez kabuk etkisinden dolayı içeriye çökmelerden oluşan loplu kesit yapısı açıkça görülmektedir. Tencel Standart, Tencel A-100 ve Lyocell LF liflerinin ise yüzeyleri cam cubuklar şeklinde düzgündür.

Fibrilleştirme işleminden sonra ise viskon ve modal lifinden yüzeye çıkan fibrillerin sayısı ve uzunluğu oldukça az olurken Tencel Standart lifinin yüzeyinde yoğun bir fibrilleşme meydana gelmektedir. Son lif olan Tencel A-100 lifinin fibrilleşmesi ise yapısında bulunan çapraz bağlama ajanlarından dolayı azdır.

Tüm liflerin her iki durumda da kopan uç SEM resimleri ise liflerin tanelenerek koptuğunu göstermiştir.

**KAYNAKLAR**

ANONIM. 1982. Synthetic Fibers. Organic Chemical Process Industry  
[www.epo.gov](http://www.epo.gov).

ANONIM (1). Manufactured Cellulosic Fibres. [www.boltom.ac.uk](http://www.boltom.ac.uk)

ANONIM(2) [www.dissertation.ub.rug.nl](http://www.dissertation.ub.rug.nl)

ATAV,R., G.DURAK, T.OKTEM, ve N.SEVENTEKİN. 2004. Modal Liflerinin Üretimi, Özellikleri, Terbiye İşlemleri ve Kullanım Alanları. Tekstil ve Konfeksiyon. 81-86

BOLUK,Y.2005.Pathways from Biomass to Products. [www.arc.ab.ca](http://www.arc.ab.ca)

CARRILLO,F., X.COLOM, J.VALLDEPERAS, D.EVANS, M.HUSON, ve J.CHURCH. 2003. Structural Characterization and Properties of Lyocell Fibers After Fibrillation and Enzymatic Defibrillation Finishing Treatments. Textile Research Journals 73 (11):1024-1030

CHAE,D.W., H.G.CHAE, B.C.KIM, Y.S.OH, S.M.JO, ve W.S.LEE. 2002. Physical Properties of Lyocell Fibers Spun from Isotropic Cellulose Dope in NMMO Monohydrate. Textile Research Journals 72 (4):335-340

CHAE,D.W., K.R.CHOI, B.C.KIM, ve Y.S.OH, 2003. Effect of Cellulose Pulp Type on the Mercerizing Behavior and Physical Properties of Lyocell Fibers. Textile Research Journals 73 (6):541-545

COLE,D.J. 1992. A New Cellulosic Fibre - Tencel. MUKHOPADHYAY,S. K. (Editör). Advances in Fibre Science.The Textile Institute. Manchester. p.25-30



COOK,J.G.1993. Handbook of Textile Fibres. Vol.2, Man-Made Fibres Part A, Merrow Publishing Co.Ltd.England, p.9-65

CUCULO,J.A., N.AMINUDDİN, ve M.W.FREY. 2000. Solvent Spun Cellulose Fibers. SALEM, D.R.(Editör). Structure Formation in Polymeric Fibers.Hanser. Munich. p. 296-328

EICHHORN, S. J., R.J.YOUNG, ve W. Y. YEH. 2001. Deformation Processes in Regenerated Cellulose Fibers. Textile Research Journals 71(2):121-129

EICHHORN,S.J., R.J.YOUNG, ve G.R.DAVIES. 2004. Modeling Crystal and Molecular Deformation in Regenerated Cellulose Fibers. Biomacromolecules. (6):507-513

EICHINGER,D., H.FIRGO, ve C.H.ROHRER. 2002. Lenzing Lyocell-a Versatile Fiber . Mat.Res.Soc.Symp. Proc. Vol 702 Lenzing Austria.

FINK,H.P., P.WEIGEL, H.J.PURZ, ve J.GANSTER. 2001. Structure Formation of Regenerated Cellulose Materials From NMMO-Solutions. Prog. Polymer Science. (26):1473-1524

HOCKENBERGER,A.2004.Tekstil Fiziği.Alfa Basın Yayım Dağıtım Ltd.Şti. İstanbul.256s.

HOCKENBERGER,A.2004.Selülozik Esaslı Liflerin Kristalin Yapıları. Yüksek Lisans Ders Notları(Yayınlanmamış)

KIM,D.B., W.S.LEE, S.M.JO, Y.M.LEE, ve B.C.KIM. 2002. Physical Properties of Lyocell Fibers Spun from Different Solution-Dope Phases. Journal of Applied Polymer Science. (83):981-989

KLEMM,D., B.HEUBLEIN, H.P.FINK, ve A. BOHN. 2005. Cellulose:Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. Polymer Science. p. 3358-3393

KORAL,S.2003. Kord Bezi Teknolojisinde Kullanılan Bazı Tekstil Liflerinin Mekanik Özellik-Yapı İlişkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi(Yayınlanmamış),Bursa.54s.

KREZE,T., S.MALEJ. 2003.Structural Characteristics of New and Convetional Regenerated Cellulosic Fibers. Textile Research Journals 73 (8):675-684

KUN,F., R.C.HIDALGO, H.J.HERRMANN, ve K.F.PAL.2003. Scaling Laws of Creep Rupture of Fiber Bundles. The American Physical Society.p.1-8

LIU,R.G., Y.Y.SHEN, H.L.SHAO, C.X.WU, ve X.C.HU. 2001. An Analysis of Lyocell Fibers Formation as a Melt-Spinning Process. Cellulose (8):13-21

MEREDITH,R.1956. The Mechanical Properties of Textile Fibres. North-Holland Publishing Company, Amsterdam.p.39-70. 333p.

MORTIMER,S.A. ve A.A.PEGUY. 1996. Methods of Reducing the Tendency of Lyocell Fibers to Fibrillate. Journal of Applied Polymer Science. (60):305-316

MORTIMER,S.A. ve A.A.PEGUY. 1996.The Influence of Air-Gap Conditions on the Structure Formation of Lyocell Fibers. Journal of Applied Polymer Science. (60):1747-1756

MORTON,E. ve S.W.S.HEARLE. 1986. Physical Properties of Textile Fibres. The Textile Institute. Manchester.p.341-358 660p.

MOSS,C.E., M.F.BUTLER, M.MULLER ve R.E.CAMERON.2002. Microfocus Small-Angle X-Ray Scattering Invastigation of the Skin-Core Microstructure of Lyocell Cellulose Fibers. Journal of Applied Polymer Science. (83):2799-2816

NICOLAI,M., A.NECHWATAL, ve K.P.MIECK. 1996. Textile Crosslinking Reactions to Reduce the Fibrillation Tendency of Lyocell Fibers. Textile Research Journals 66 (9):575-580

O'SULLIVAN,A.C.1997. Cellulose: The Structure Slowly Unravels. Cellulose (4):173-207.

OKUBAYASHI,S., U.J.GRIËSSER, ve T.BECHTOLD. 2004. A kinetic study of moisture sorpsion and desorpsion on lyocell fibers. Carbohydrate Polymers (58):293-299

OKUBAYASHI,S. ve T.BECHTOLD. 2005. A Pilling Mechanismof Man Made Cellulosic Fabrics-Effects of Fibrillation. Textile Research Journals 75 (4):288-292

PENG,S., H.SHARO, ve X.HU. 2003. Lyocell Fibers as the Precursor of Carbon Fibers. Journal of Applied Polymer Science. (90):1941-1947

RICH,G. 2004.Creep. [www.eng-tips.com](http://www.eng-tips.com)

SEVENTEKİN,N. ve T.ÖKTEN. 1998. Lyocell Lifleri. Tekstil Terbiye & Teknik. 78-81

ŞENGÖNÜL,A.1996.Tekstil Liflerinin Kopma Mekanizmaları.Tekstil Maraton.s.19-30

TARAKÇIOĞLU,I.2000.Tekstil Terbiyesinde Yıkama Yöntemleri ve makinaları. Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Uygulama Merkezi Yayını No:4 Cilt:1 ISBN 975-483-449-0

UDEMKICHDECHA,W., S.CHIARACORN, ve P.POTIYARAJ. 2002. Relationships Between Fibrillation Behavior of Lyocell Fibers and Their Physical Properties. Textile Research Journals 72 (11):939-943

YUKSELOGLU,M.S. 2001. Man-made Selülozik Elyafıta Yeni Tercih:Lyocell LF olabilir mi?. Electronic Journal of Textiles Vol:1 (1) :1-7

ZHANG,W., S.OKUBAYASHI, W.BADURA, ve T.BECHTOLD. 2005. Fibrillation Tendency of Cellulosic Fibers.VII.Cobined Effects of Treatments with an Alkali,Crosslinking Agent, and Reactive Dye. Journal of Applied Polymer Science. (100):1176-1183

ZHANG,W., S.OKUBAYASHI, W.BADURA, ve T.BECHTOLD. 2006. Fibrillation Tendency of Cellulosic Fibers, Part6:Effects of Treatments with Additive Polymers. Journal of Applied Polymer Science. (101):4140-4147

ZHANG,H., H.SHAO, ve X.HU. 2006. Effect of Heat Treatment on the Structure and Properties of Lyocell Fibers. Journal of Applied Polymer Science. (101):1738-1743

WELCH,L.M., W.E.ROSEVEARE, ve H.MARK. Fibrillar Structure off Rayon Fiber

WOODINGS,C. 2002.Opportunities Arising from the Fibrillation of Lyocell.  
[www.nonwoven.co.uk](http://www.nonwoven.co.uk)

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince çalışmalarımı yönlendiren ve yol gösteren sayın danışmanım Prof. Dr. Aslı HOCKENBERGER'e bütün kalbimle teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen Doç.Dr. Dilek KUT, Yrd. Doç.Dr. Esra KARACA, Öğr.Gör.Dr. Hüseyin Aksel EREN ve Arş.Gör. Serpil KORAL'a teşekkür ederim.

Hammedde desteği sağlayarak bu çalışmanın gerçekteőmesinde büyük rol oynayan KARSU Tekstil Sanayi Ticaret A.Ő.'ye teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca gerek maddi gerekse manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1979 yılında Bursa'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Bursa'da tamamladı.1999 yılında Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2002 yılında lisans öğrenimini tamamlayıp aynı yıl Uludağ Üniversitesi Orhangazi Meslek Yüksekokulu Tekstil Programında Uzmanlık kadrosu ile göreve başladı. 2004 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Öğrenimine başladı. Aynı Yıl Uludağ Üniversitesi Orhangazi Meslek Yüksekokulu Tekstil Programında Öğretim Görevlisi kadrosuna atandı ve halen aynı kurumda görev yapmaktadır.