

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**AŞI KOPOLİMERİZASYONLA POLİESTER LİFLERİN
ASİDİK VE BAZIK FONKSİYONEL GRUPLARLA
FONKSİYONLANDIRILMASI VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Sabri AKDENİZ

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN

Yozgat 2010

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**AŞI KOPOLİMERİZASYONLA POLİESTER LİFLERİN
ASİDİK VE BAZIK FONKSİYONEL GRUPLARLA
FONKSİYONLANDIRILMASI VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Sabri AKDENİZ

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından I.F.E.F.-2009-08 kodu ile desteklenmiştir.**

Yozgat 2010

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 7011010005 numaralı öğrencisi Sabri AKDENİZ'in hazırladığı “Aşı Kopolimerizasyonla Poliester Liflerin Asidik ve Bazik Fonksiyonel Gruplarla Fonksiyonlandırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 24/05/2010 Pazartesi günü saat 11:00'de yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Cengiz SOYKAN

Üye : Yrd.Doç.Dr.Ramazan COŞKUN
(Danışman)

Üye : Doç.Dr.Mustafa SAÇMACI

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 12/7/10 tarih ve 09sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Ergin HAMZAOĞLU

AŞI KOPOLİMERİZASYONLA POLİESTER LİFLERİN ASİDİK VE BAZİK FONKSİYONEL GRUPLARLA FONKSİYONLANDIRILMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sabri AKDENİZ

**Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

2010; Sayfa: 98

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN

ÖZET

Bu çalışmada aşı kopolimerizasyonla asidik ve bazik fonksiyonel gruplarla fonksiyonlandırılmış poliester lifler sentezlendi ve özelliklerindeki değişimler araştırıldı. Fonksiyonlandırılmış lifler, benzoilperoksit (Bz_2O_2) başlatıcısı kullanılarak maleik asit / metakrilamit (MAA/MAAm) monomer karışımının polietilenteraftalat (PET) liflere aŐılanmasıyla hazırlandı. AŞılama verimine etki eden faktörler, monomer oranı, başlatıcı ve monomer derişimi, polimerizasyon süresi ve sıcaklığının etkileri araştırıldı. Fonksiyonlandırılmış poliester lifler FTIR, SEM, DSC ve TGA ile karakterize edildi. AŞılama veriminin monomer oranına oldukça bağlı olduğu özellikle MAA/MAAm (50/50) oranına kadar monomer oranının değiştirilmesi aşılama verimini pek fazla etkilemediği, 50/50 oranının üzerindeki artışların aşılama verimini hızlıca artırdığı gözlemlendi. Monomer derişiminin ve polimerizasyon sıcaklığının artırılması aŐılanma hızını ve doygunluk aŐılanma verimini artırdığı fakat başlatıcı derişimindeki artışın aşılama hızını artırdığı ancak doygunluk aşılama verimini azalttığı gözlemlendi. Fonksiyonlandırılmış poliester liflerin artan aşılama verimiyle lif geometrisinin değişmediği, filament çaplarının arttığı, camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) arttığı (~ % 80), daha yüksek aşılama verimlerinde ise liflerin yumuşama göstermeden bozdukları, termal kararlılıklarının azaldığı, dispers, asidik ve bazik boyalarla boyanabilirliklerinin ve su tutma kapasitelerinin arttığı gözlemlendi.

Anahtar kelimeler: PET lifler; aşılama ; benzoil peroksit; komonomer; boyanabilirlik

**FUNCTIONALIZATION OF POLYESTER FIBERS WITH ASIDIC AND
BASIC GROUPS BY GRAFT COPOLYMERIZATION AND
INVESTIGATION OF SOME PROPERTIES**

Sabri AKDENİZ

**Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Master of Science Thesis**

2010; Page:98

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Ramazan COŞKUN

ABSTRACT

In this study synthesised of functionalized polyester fibers with asidic and basic groups by graft copolymerization and investigation of some properties. Functionalized poly (ethylene terephthalate) (PET) fibers were synthesized by grafting of maleic acid - methacrylamide (MAA-MAAm) monomer mixtures by using benzoylperoxide as initiator onto PET fibers in an aqueous medium. The functionalized fibers were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimeter, and scanning electron microscopy. The effects of reaction conditions, such as monomer mixture ratio, monomer mixture and initiator concentration, polymerization time, and temperature on grafting were investigated. In alone grafting of MAA, grafting was not observed. However, the use of MAAM as a comonomer increased the amount of MAA inserted to the PET fiber up to 23.9%. An increase in the temperature between 75 °C and 95 °C and also, increase in monomer mixture concentration between 0.50 M and 1.00 M increased the grafting rate and saturation graft yield. The graft yield has shown an increase up to an initiator concentration of 1.0×10^{-2} M and decreased afterwards. The grafting increased the dyeability with disperse, acidic and basic dyes, and water absorption capacity but decreased the thermal stability of the fibers.

Key words: PET fibers; grafting; benzoyl peroxide; comonomer; dyeability

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın planlanması ve yűrűtűlmesinde, alıőmalarım sűresince benden ilgi ve desteęini esirgemeyen, bilgi ve hoőgűrűlerinden yararlandıęım Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŐKUN'a sonsuz saygı ve Őukranlarımı sunarım.

Bu araőtırmayı destekleyen Bozok Ŭniversitesi Bilimsel Araőtırma Projeleri Birimi yetkililerine teőekkűr ederim.

Ayrıca çalıőmalarım esnasında benden ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme ve eőime en içten teőekkűrlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT	İv
TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xi
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	2
1.1. Polimerlerin Tanımı ve Sınıflandırılması	2
1.1.1. Molekül Ağırlığına Göre	2
1.1.2. Doğada Bulunup Bulunmamasına Göre	3
1.1.3. Yapılarına Göre	3
1.1.4. Zincir Yapısına Göre	3
1.1.5. Zincirin Fiziksel ve Kimyasal Yapısına Göre	4
1.1.6. Sentezlenme Reaksiyonlarına Göre	5
1.1.7. Isıya Gösterdikleri Davranışlara Göre	5
1.2. Polimerleşme Reaksiyonları	6
1.2.1. Basamaklı (Kondensasyon) Polimerleşme	6
1.2.2. Zincir (Katılma) Polimerleşmesi	6
2. AŞI KOPOLİMERLEŞME	11
2.1. Aşı Kopolimerin Tanımı	11
2.2. Aşı Kopolimerizasyon Yöntemleri	12
2.2.1. Ana Polimere Radikal Etkisi	13
2.2.2. Ana Polimerin Hidroperoksidasyonu	15
2.2.3. Redoks Tepkimeleri	17
2.2.4. Fotokimyasal Yöntem	18
2.2.5. İyonlaştırıcı Işıklar	20

2.2.6.	Diğer Yöntemler	23
3.	POLİESTER LİFLER	26
3.1.	Poliester Liflerin Tanımı ve Yapısı	26
3.2.	Poliester Liflere Etki Eden Faktörler	28
3.2.1.	Suyun Poliester Liflere Etkisi	28
3.2.2.	Asitlerin Poliester Liflere Etkisi	28
3.2.3.	Alkalilerin Poliester Liflere Etkisi	29
3.2.4.	Yükseltgen ve İndirgen Maddelerin Poliester Liflere Etkisi	30
3.2.5.	Organik Çözgenlerin Poliester Liflere Etkisi	31
3.2.6.	Sıcaklığın Poliester Liflere Etkisi	31
3.2.7.	Işık ve Hava Koşullarının Poliester Liflere Etkisi	32
3.3.	Üretim Yöntemi	32
3.4.	Poli(etilenteraftalat)'ın Özellikleri	38
4.	LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	40
4.1.	Polimerizasyon Sıcaklığının ve Süresinin Etkisi	41
4.2.	Monomer ve Başlatıcı Derişimini Etkisi	45
4.3.	Monomer Karışımlarının Aşılması	48
4.4.	Aşılmanın Poliester Lif Özelliklerine Etkisi	50
4.4.1.	Su Tutma Kapasitesi	50
4.4.2.	Boyanabilirlik	52
4.4.3.	Yoğunluk ve Çap	54
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	56
5.1.	Deneylede Kullanılan Kimyasal Maddeler	56
5.2.	Deneylede Kullanılan Cihazlar	57
5.3.	Aşı Kopolimerizasyon Yöntemi	57
5.4.	MAA/MAAm Monomer Karışımı Aşılmalı Liflerde Metakrilamit Miktarının Tayini	58
5.5.	Aşılmalı PET Liflerin Su Tutma Kapasitelerinin Tayini	58
5.6.	Flament Çaplarının Ölçülmesi	59
5.7.	Liflerin Boyanması ile İlgili Deneyleler	59

5.8.	Taramalı Elektron Mikroskobu	61
5.9.	Termogravimetrik Analiz (TGA)	61
5.10.	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi	61
5.11.	Termal Analiz Sonuçları (DSC)	61
6.	DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	62
6.1.	Aşılama Verimi Üzerine Monomer Karışım Oranının Etkisi	62
6.2.	Aşılama Verimi Üzerine Sıcaklık ve Sürenin Etkisi	65
6.3.	Aşılama Verimi Üzerine Monomer Derişiminin Etkisi	66
6.4.	Aşılama Verimi Üzerine Başlatıcı Derişiminin Etkisi	68
6.5.	Aşılanmış Liflerin Bazı Özelliklerinin İncelenmesi	70
6.5.1.	Fourier Transform İnfrared Spektrumu	70
6.5.2.	Taramalı Elektron Mikroskop Fotoğrafları	72
6.5.3.	Termogravimetrik Analiz Sonuçları	76
6.5.4.	Termal Analiz Sonuçları	78
6.5.5.	Çap Değişimi	80
6.5.6.	Su Tutma Kapasitesi	80
6.5.7.	Boyanabilirlik	81
7.	SONUÇ	91
KAYNAKLAR		93
ÖZGEÇMİŞ		98

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 6.1:	MAA/MAAm aşılmasında elde edilen aşılama verimleri 63
Şekil 6.2:	MAA/MAAm karışımında aşılama veriminin polimerizasyon sıcaklığı ve süresi ile değişimi 66
Şekil 6.3:	MAA/MAAm karışımında aşılama veriminin monomer derişimi ile değişimi 68
Şekil 6.4:	MAA/MAAm monomer karışımında aşılama veriminin başlatıcı derişimi ile değişimi..... 70
Şekil 6.5:	Saf PET, ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin FTIR spektrumları..... 72
Şekil 6.6:	MAA/MAAm ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin 500 büyütmedeki SEM fotoğrafları..... 74
Şekil 6.7:	Saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm m PET liflerin 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafları 75
Şekil 6.8:	Saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin termogramları 77
Şekil 6.9:	Saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin DSC termogramları..... 79
Şekil 6.10:	Saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin su tutma kapasitelerinin aşılama verimi ile değişimi..... 81
Şekil 6.11:	Dispers, asidik ve bazik boyalarla boyanmış saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin K/S değerleri 83
Şekil 6.12:	Dispers, Asidik ve Bazik boya ile boyanmış Saf PET'in makro fotoğrafları 84
Şekil 6.13:	Dispers boya ile boyanmış değişik aşılama verimlerine sahip PET liflerin makro fotoğrafları 85
Şekil 6.14:	Asidik boya ile boyanmış değişik aşılama verimlerine sahip PET liflerin makro fotoğrafları 86
Şekil 6.15:	Bazik boya ile boyanmış değişik aşılama verimlerine sahip PET liflerin makro fotoğrafları 87

Şekil 6.16:	Dispers boya ile boyanmış saf PET ve değişik değişik aşılama verimlerine sahip PET liflerin 400 büyütmedeki filament görüntüleri.....	88
Şekil 6.17:	Asidik boya ile boyanmış saf PET ve değişik değişik aşılama verimlerine sahip PET liflerin 400 büyütmedeki filament görüntüleri.....	89
Şekil 6.18:	Bazık boya ile boyanmış saf PET ve değişik değişik aşılama verimlerine sahip PET liflerin 400 büyütmedeki filament görüntüleri	90

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 5.1: Reaksiyonlarda kullanılan kimyasal maddeler.....	55
Tablo 6.1: MAA/MAAm monomer karışımı aşılınmış PET liflerin içerdiği azot miktarından aşılınmış zincirler içindeki MAA ve MAAm aşılama verimleri	64
Tablo 6.2: Saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin termogram verileri.....	76
Tablo 6.3: Saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin camsı geçiş sıcaklığı (T _g) verileri.....	78
Tablo 6.4: Saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin filament çaplarındaki değişme.....	80
Tablo 6.5: Dispers, asidik ve bazik boyalarla boyanmış saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin K/S değerleri	82

GİRİŞ

Günümüzde poli(etilen teraftalat) (PET), poliester lif üretiminde kullanılan hemen hemen tek polimerdir. İyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması, bakteri ve güvelere dayanıklılığı yanında ışık etkisi ile de degradasyona uğramaması ve ayrıca kaynama sıcaklığında bile asitlere karşı dayanıklı olması iyi yönleridir. Bu iyi özellikleri yanında nem tutuculuğunun düşük olması, boyanabilirliğinin güç olması dezavantaj yaratır. PET makromoleküllerinin aktif gruplar taşımaması bu zayıf özelliklerinden sorumludur. PET liflerin sahip olduğu özellikleri geliştirmek veya life yeni özellikler kazandırmak amacıyla başvurulan yollardan biri aş kopolimerizasyon yöntemidir[1,2]. Bu yöntem uygun fonksiyonel gruplar taşıyan monomerlerin PET lifler üzerine aşılmasıdır. Aşlamada tek tür monomer aşılabilen gibi iki veya daha fazla türde monomer karışımı da aynı anda aşılabilir. Monomer karışımlarının aşılmasıyla PET lif yapısına kopolimerik yapıda giren ve farklı fonksiyonel gruplara sahip olan bu monomerlerin özelliklerinin life aynı anda kazandırılması amaçlanır.

Bu çalışmada aş kopolimerizasyonla asidik ve bazik fonksiyonel gruplarla fonksiyonlandırılmış poliester lifler sentezlendi ve özelliklerindeki değişimler araştırıldı.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Polimerlerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Polimerler, büyük moleküller oluşturabilecek uygun fonksiyonel gruplar taşıyan basit moleküllerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan üstün fiziksel özelliklere sahip yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. Madde yapısında yer alan bu birimlere “mer” adı verilir.

Polimer maddelerin uzunlukları hep aynı olmayıp değişik sayıda mer ihtiva ederler. Polimer molekülü başına düşen ortalama mer sayısı polimerizasyon derecesi olarak tanımlanır. Her bir polimer molekülünde (zincirinde) farklı sayıda mer birimi yer alabileceğinden polimer zincirlerinin ağırlıkları farklı olur. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlığı ortalama molekül ağırlığı olarak verilir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlığı; sayıca ortalama, ağırlıkça ortalama, z-ortalama ve viskozite ortalama molekül ağırlığı şeklinde verilir.

Polimerleri sınıflandırmak için değişik yöntemler kullanılabilir. Seçilecek özelliğe bağlı olarak polimerler değişik gruplar altında toplanabilir[3].

1.1.1. Molekül Ağırlığına Göre

a) Oligomerler : Molekül ağırlığı 1500 den düşük olan dimer, trimer, tetramer türü moleküller bu gruba girer. Zincir uzunlukları 50 A^0 dan küçüktür, destillenebilirler, kristal halinde veya amorf yapıda olabilirler.

b) Polimerler :

i) Düşük Molekül Ağırlıklı Polimerler : Molekül ağırlıkları 1500-5000 arasında olan polimerler bu gruba girer. Zincir uzunlukları $50-500 \text{ A}^0$ arasında olup destillenemezler. Lineer yapıdaysalar, şişmeden çözünürler ve çözeltilerinin viskoziteleri düşüktür.

ii) Orta Molekül Ağırlıklı Polimerler : Molekül ağırlıkları 5000-10000 arasındadır. Zincir uzunlukları ise 500-2500 Å⁰ arasında olup, zincir uzunluğuna bağlı olarak doğrusal yapıda olanlar çözünürler ve şişmede gösterebilirler.

iii) Yüksek Molekül Ağırlıklı Polimerler : Molekül ağırlıkları 10000 in üzerinde ve zincir uzunlukları 2500 Å⁰ dan daha büyük olan polimerlerdir. Bu polimerler distillenemezler, doğrusal yapıda olanlar şişme göstererek çözünürler.

iv) Ağ Yapılı Polimerler : Polimer zincirlerinin birbirlerine çapraz bağlarla bağlanarak oluşturdukları dev moleküllerdir. Bu polimerlerin çözünmesi söz konusu değildir.

1.1.2. Doğada Bulunup Bulunmamasına Göre

a) Doğal Polimerler : Doğada bol miktarda bulunan polimerlerdir. Ağaçlardan elde edilen selüloz en önemli doğal polimerdir. Diğer doğal polimerler arasında proteinler, poliamitler (yün), kauçuk (cis-poliizopren) örnek olarak verilebilir.

b) Sentetik (Yapay) Polimerler : Kimyasal yöntemlerle sentezlenen polimerlerdir. Polietilen, poli(vinil klorür), poliesterler, poli(tetrafloroetilen) gibi polimerler. Sentetik (yapay) polimerlerin sentezinde kullanılan temel girdilerin kaynağı petroldür.

1.1.3. Yapılarına Göre

a) Organik Polimerler : Yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları içeren polimerler.

b) İnorganik Polimerler : Ana zincirde başta karbon atomu yerine periyodik cetveldeki IV-VI grup elementleri olan Si, Ge, B, P gibi elementlerin yer aldığı polimerler.

1.1.4. Zincir Yapısına Göre

a) Homopolimerler : Tek bir monomer biriminin tekrarlanması sonucu oluşan polimerler.

b) Kopolimer : Yapısında birden fazla monomer türü bulunduran polimerler kopolimer olarak tanımlanır. Kopolimeri meydana getiren monomerler A ve B ile gösterilirse,

A ve B' nin yanyana gelişi rastgele ise;

ABBAABAABBBBAAAB “rastgele (random) kopolimer”

A ve B periyodik olarak tekrarlanarak belli bir düzene uyarak sıralama var ise;

ABABABABAB “tekrarlanan (alternating) kopolimer”

Eğer An homopolimeri ile Bn homopolimerinin bir araya gelmesiyle oluştuysa “blok kopolimer” denir

AAAAAAAABBBBBBBB

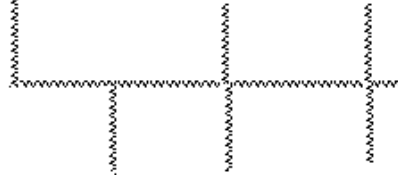
Bazı durumlarda farklı birimlerden oluşan bir polimer zinciri yine farklı bir birimden oluşan bir polimer zincirine zincir sonlar dışında bir yerden bağlanmasıyla oluşan kopolimere “aşı kopolimer (graft)” denir.



1.1.5. Zincirin Fiziksel ve Kimyasal Yapısına Göre

a) Lineer : Polimer zincirleri doğrusal bir yapıda ise “Lineer Polimerler” olarak adlandırılır.

b) Dallanmış : Eğer polimer ana zinciri üzerinde yer alan bir karbon atomu bir başka polimer zincirine bağlanmış ise “dallanmış polimer” olarak adlandırılır ve şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilir.



c) Çapraz Bağlı : Dallanmış bir polimerde her yan zincir bir ana zincire aittir. Eğer yan zincir birden fazla ana zincire (genelde iki) ait ise “çapraz bağlı” polimerler, çapraz bağ sayısının artışı ise “ağ yapılı polimerleri” oluşturur.



1.1.6. Sentezlenme Reaksiyonlarına Göre

a) Basamaklı (Kondensasyon) : Kondensasyon reaksiyonları ile elde edilen polimerler. Örneğin poliesterler.

b) Zincir (Katılma) : Sentez reaksiyonu bir çift bağın açılması ve monomerlerin birbirine zincir halkaları gibi katılmasıyla oluşan polimerler.

1.1.7. Isıya Gösterdikleri Davranışa Göre

a) Termoplastik : Isı ve basınç altında yumuşayıp akan ve çeşitli formlarda şekillendirilebilen doğrusal polimerler.

b) Termoset : Bir kez şekillendirildikten sonra tekrar çözmek ve eritmekle şekillendirilemeyen çapraz bağlı polimerler.

1.2. Polimerleşme Reaksiyonları

Çok sayıda aynı veya muhtelif düşük moleküllü maddelerin (monomerlerin) birleşerek ve aralarında hiçbir madde ayrılmadan yüksek moleküllü birleşme meydana getirme reaksiyonuna polimerleşme reaksiyonu denir.

Carothers[4], polimer maddeleri meydana geliş reaksiyonlarına göre iki temel gruba ayırmıştır. Bu ayrıma göre polimerleşme reaksiyonları, kondensasyon polimerleşmesi ve katılma polimerleşmesidir.

1.2.1. Basamaklı (Kondensasyon) Polimerleşme

İki ya da daha fazla fonksiyonel grupları bulunan monomer molekülleri polimer vermek üzere bir araya geldiğinde bu monomer moleküllerinden bir grup veya küçük bir molekülün ayrılması yoluyla yürüyen polimerleşme reaksiyonlarına basamaklı polimerleşme denir. Bu fonksiyonel gruplar, genellikle karboksil, ester, amin, alkol, izosiyanat gibi kolaylıkla tepkimeye giren gruplardır.

Kondensasyon reaksiyonu sonucu ayrılan grup veya molekül reaksiyona giren maddelerin yapısına göre amonyak, su, etanol, hidrojen klorür gibi maddeler olabilir[5]. Kondensasyon polimerleşmesinin genel stokiyometrisi şu şekilde gösterilebilir.



Monomerden n tane alınarak reaksiyon başlatılmıştır. Kondensasyon sonucu (n-1) tane molekül yapıdan ayrılarak M_n polimeri oluşmuştur.

1.2.2. Zincir (Katılma) Polimerleşmesi

Katılma polimerleşmesinde, vinil monomerleri ve dienler gibi doymamış monomerlerin zincir reaksiyonları sonucu oluşan polimerleşme reaksiyonlarıdır. Bu tip polimerleşmede zincir taşıyıcı bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi çiftleşmemiş elektronu bulunan serbest radikallerde olabilir. Bu serbest radikaller katalizör ya da başlatıcı denilen kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikaller bir vinil

monomerinin çifte bağı reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Birkaç saniye gibi kısa bir süre sonunda çok sayıda monomer büyümekte olan zincire katılır ve en sonunda iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girerek ölü polimer molekülü oluşur. Katılma polimerizasyonu genel olarak,



şeklinde gösterilir. Bu tip reaksiyonlara zincir reaksiyonları da denir.

Katılma polimerleşmesinde çift bağı homolitik kırılmasıyla meydana gelen aktif merkezler serbest radikal yapıda, heterolitik kırılmasıyla meydana gelen aktif merkezlerde iyonik yapıda olabileceğinden, katılma polimerleşmesi bu merkezlerin yapısına göre serbest radikal katılma polimerleşmesi ve iyonik katılma polimerleşmesi olarak sınıflandırılır.

1.2.2.a. Serbest Radikal Katılma Polimerleşmesi

Serbest radikal katılma polimerizasyonu, zincir polimerizasyonunun radikaller üzerinden yürüten türüdür. Bu serbest radikalleri oluşturan maddelere başlatıcı denir. Radikalik polimerizasyonda başlatıcı olarak, ısı veya ışık yardımıyla parçalanarak serbest radikal veren maddelerden yararlanılır. Bu amaçla en çok kullanılan başlatıcılar, organik peroksitler ve azo bileşikleridir.

Serbest radikal katılma polimerizasyonunun üç basamaktan oluştuğu ilk defa Flory[6] tarafından açıklanmıştır. Bu basamaklar;

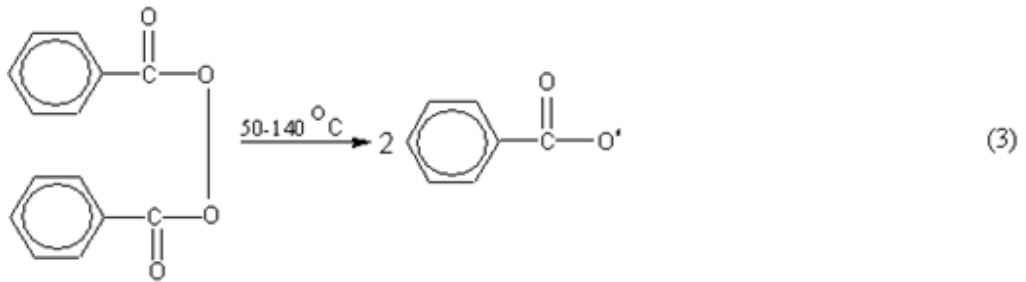
i) Başlama Basamağı : Başlama basamağında monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktive edilerek radikal haline dönüştürülür. Böyle bir radikal ısısal, fotokimyasal yolla üretilebildiği gibi, monomer ile birleşecek özellikle radikaller veren “başlatıcı” maddelerin monomere katılması ile de oluşturulabilir. (I) bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere,

Başlama tepkimesi



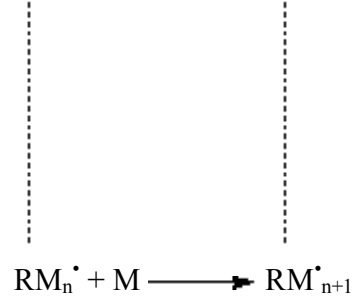
şeklinde iki basamaklı bir tepkimedir.

Bu amaçla kullanılan başlatıcılar inorganik veya organik peroksitler ile azo bileşikleridir. Azo bileşiklerinden azobisisobutironitril, peroksit bileşiklerinden de benzoil peroksit oldukça fazla kullanılmaktadır. Bu maddeler ısıyla kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan kararsız maddelerdir. Örneğin benzoil peroksit ısıyla parçalanarak aşağıdaki radikali verir.



Benzoil radikali dayanıklı olmadığı için fenil radikaline ve CO_2 gazına ayrılır.

ii) Büyüme Basamağı : Büyüme basamağı, başlama basamağında oluşan monomer radikalinin çok sayıda monomer katmasıyla polimer zincirinin hızla büyüdüğü basamaktır.

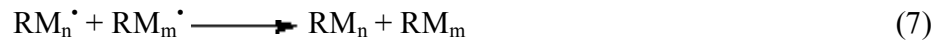


iii) Sonlanma Basamağı : Büyüyen polimer zincirlerinin aktivitesini kaybederek söndüğü, ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma “kombinasyonla” veya “disproporsiyonla” olabilir.

Kombinasyonla sonlanma :



Eğer bir hidrojen atomu bir radikalden ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, diğerinde de doymuş bir bağ meydana gelirse bu tip sonlanma olayına “disproporsiyonla sonlanma” denir.



Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşımaya karşın disproporsiyonla sonlanma da her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son grup bulundurur. Genel olarak radikal polimerizasyonunda her iki şekilde sonlanma da gözlenebilir.

Katılma polimerizasyonunda bu temel reaksiyonlar yanında transfer reaksiyonları da görülür. Büyümekte olan polimerik radikal aktifliğini, reaksiyon ortamında kullanılan maddelere göre monomere, başlatıcıya, çözücüye ve aktifliğini yitirmiş bir polimer molekülüne aktarabilir[7].



İleride açıklanacağı gibi polimere olan transfer reaksiyonları aşı kopolimer oluşumunda önemli yer tutar.

1.2.2.b. İyonik Katılma Polimerleşmesi

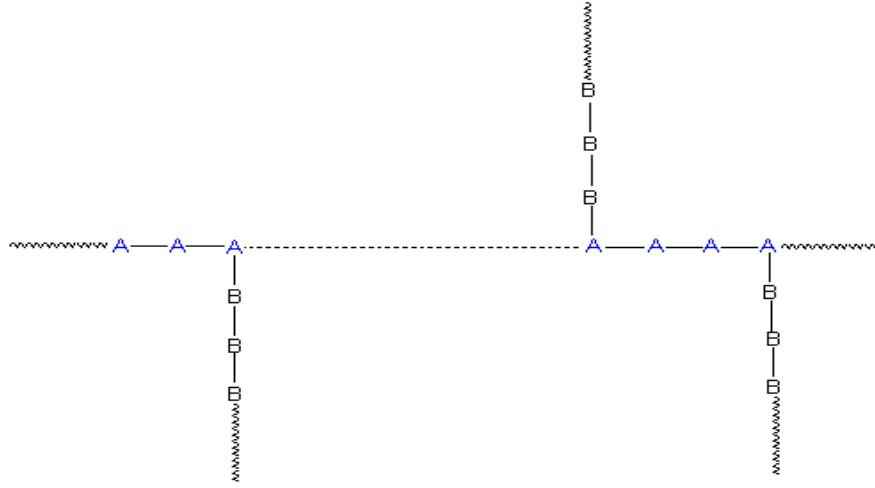
İyonik katılma polimerizasyonunda büyüyen zincirin monomer katan ucu iyonik karakterdedir. Bu iyonik uç anyonik karakterde ise olaya “anyonik polimerizasyon”, katyonik karakterde ise “katyonik polimerizasyon” dur. Ucun anyonik veya katyonik oluşu başlatıcıya bağlıdır. Örneğin, anyonik polimerizasyonda alkali metalleri, potasyum amit, alkil lityum ve Grignard bileşikleri aktif ucu anyonik, katyonik polimerizasyonda ise BF_3 , $SnCl_4$, $TiCl_4$, $AlCl_3$ gibi Friedel – Craft tipindeki katalizörler aktif ucu katyonik yapan başlatıcılardır.

2. AŞI KOPOLİMERLEŞME

2.1. Aşı Kopolimerin Tanımı

Bir polimerin ana zincirinin sonunda değil de zincir boyunca herhangi bir yerde bir aktif merkez elde edilebilirse ikinci bir monomerin bu aktif merkeze katılması ile elde edilen kopolimer aşı (graft) kopolimerler şeklinde tanımlanır.

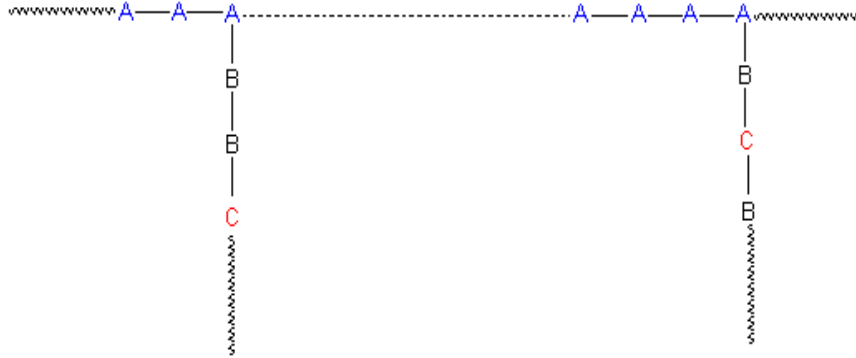
Bir aşı kopolimer en basit şekliyle, A ve B farklı monomer türleri olmak şartıyla,



şeklinde gösterilir.

Ana zincirde ve yan zincirlerde yer alan monomer türlerinin sayısına bağlı olarak çok değişik yapılarda aşı kopolimerler elde etmek mümkündür. Ana zincirin tek tür monomerden, yan zincirlerin bir başka monomer türünden oluşması yukarıda verilen yapıya benzer şekilde, ana zinciri ve yan dalları homopolimerik olan bir aşı kopolimer verir.

Ana zincirin bir tür monomerden, yan dalların farklı monomerlerden meydana gelmesi durumunda ise;



şeklinde, ana zinciri homopolimerik yan dalları kopolimerik olan bir aşı kopolimer elde edilir. Bunun terside söz konusu olabilir, yani ana zincir birden fazla monomer türü içerirken yan dallarda değişik tür de monomerler içerebilir, sonuçta hem ana zinciri hem de yan zincirleri kopolimerik olan bir aşı kopolimer elde edilir. Ana polimer zincirinde ve yan zincirlerde yer alan monomer çeşidi arttıkça çok daha karmaşık yapıları aşı kopolimer oluşur.

İki farklı monomerin kopolimerizasyonu ile oluşan bir rastgele kopolimer genellikle homopolimerlerinin özellikleri arasında bir davranış gösterirken, bir aşı kopolimer kendisini oluşturan polimerlerin üstün özelliklerini birleştirebilir. Bunun için aşı kopolimerlerin polimer kimyasındaki yeri son derece önemlidir.

2.2. Aşı Kopolimerizasyon Yöntemleri

Aşı kopolimerizasyon yöntemlerinin temeli bir makromolekül üzerinde aşılama başlatabilecek aktif merkezler oluşturmaya dayanır. Bu aktif merkezler bir serbest radikal olabildiği gibi, anyonik veya katyonik merkez ya da kondensasyon polimerizasyonunu başlatabilecek bir kimyasal grup olabilir.

Ana polimer zincirinde aktif merkezlerin oluşturulmasında çeşitli yöntemler uygulanır. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz.

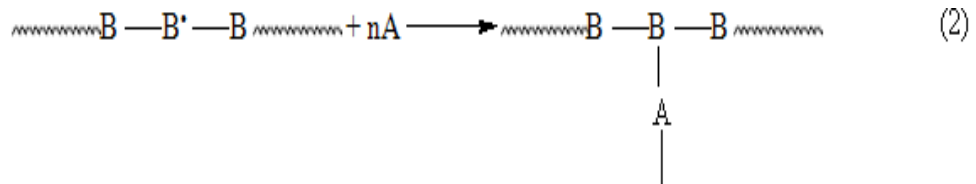
- a) Ana Polimere Radikal Etkisi
- b) Ana Polimerin Hidroperoksidasyonu
- c) Redoks Tepkimeleri
- d) Fotokimyasal Yöntemler
- e) İyonlaştırıcı Işımlar
- f) Diğer Yöntemler

2.2.1. Ana Polimere Radikal Etkisi

Ana polimere radikal etkisi ile aşı kopolimer eldesi, zincir transfer tepkimelerinden veya doymamış polimere radikal etkisinden yararlanılarak gerçekleştirilir.

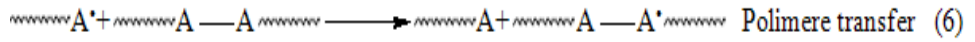
2.2.1.1. Zincir transfer tepkimeleri :

Zincir transfer tepkimelerinden yararlanılarak aşı kopolimer eldesinin temeli, bir serbest radikalın bir polimer zincirinden bir atom (hidrojen) kopararak aşılama için uygun bir aktif merkez oluşturmasına dayanır. Serbest radikal büyüyen bir polimer zinciri olabileceği gibi bir başlatıcıdan meydana gelmiş radikallerde olabilir. Bu tür bir zincir transferinin meydana gelmesi için polimerizasyon sisteminde polimerleşebilen bir monomerin, bir polimer zincirinin ve bir serbest radikal kaynağının bulunması gerekir. Böyle bir ortamda aşı kopolimer oluşumunu şu şekilde gösterebiliriz.



Genelde etilenik ya da vinil monomerlerin serbest radikallerle başlatılan polimerizasyonunda gözlenen polimerik radikallerin katıldığı transfer tepkimeleri monomer, başlatıcı, çözücü ve ölü polimer ile bu polimerik radikal arasında olur.

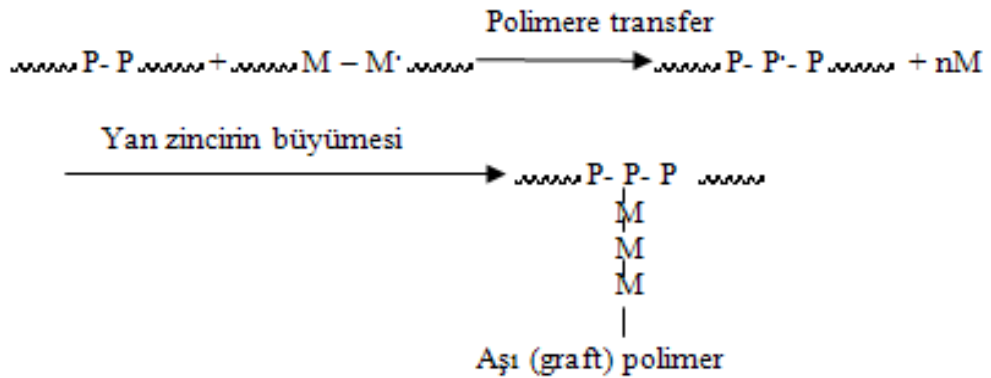
Yukarıda sözü edilen tepkimeleri;



şeklinde sıralayabiliriz. Burada I, M, S sırası ile başlatıcı, monomer ve çözücü moleküllerini gösterir.

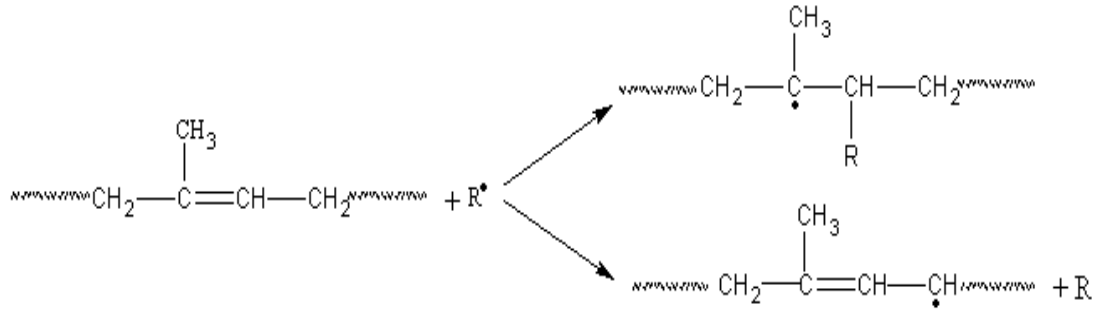
Bu tepkimelerin gerçekleştiği ortamda eğer başka tür bir polimer molekülü bulunuyorsa bu durumda $\sim\sim\sim A^{\bullet}$ polimerik radikali ile $\sim\sim\sim B-B-B \sim\sim\sim$ polimeri arasında (1) nolu tepkimenin olması beklenir. Aşı kopolimerizasyonundan sorumlu olan tepkime bu tepkimedir.

Örneğin, bir ölü polimer zinciri (P), farklı bir monomerin (M) polimerleştirildiği ortamda bulunursa, büyüyen M monomerlerinin zincirlerinden P polimerine bir zincir transferi olabilir. Bu aktif merkez M monomerini katmaya devam edeceği için sonuçta bir aşı kopolimer meydana gelebilir.



2.2.1.2. Doymamış Polimere Radikal Etkisi :

Makromoleküller üzerine radikallerin etkisinden yararlanılarak aşırı kopolimer elde etme yöntemlerinden bir diğeri de ana polimer olarak doymamış yapı içeren polimeri kullanmaktır. Doymamışlık ana zincir üzerinde olabileceği gibi ana zincire bağlı yan gruplar üzerinde de olabilir. Doymamış yapı içeren bir polimerin aşırı kopolimerizasyonu iki ayrı aktif merkez üzerinden gerçekleşebilir. Doymamışlık noktaları radikal zincir polimerizasyonu için uygun yerlerdir. Ayrıca serbest radikaller tarafından koparılacak atomlara da sahiptirler. Bu durum poli(izopren) üzerinde gösterilirse aktif merkezler,



şeklinde oluşur. İkinci bir aşılama merkezi söz konusu olduğu için bu yolla yapılan aşılama zincir transfer tepkimelerinden yararlanılarak yapılan aşılamaya göre daha kompleks bir özellik gösterir.

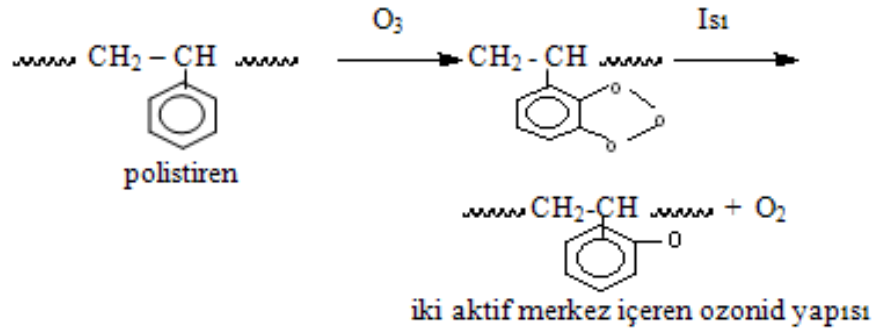
2.2.2. Ana Polimerin Hidroperoksidasyonu

Aşırı kopolimer hazırlamanın diğeri bir yolu da, polimer zinciri boyunca rastgele pozisyonlarda hidroperoksit grupları oluşturmaktır. Aşırı kopolimerizasyon, hidroperoksit gruplarının ısı veya redoks yoluyla aktif hale gelmesi sonucu başlatılabilmektedir.

Polimer zinciri boyunca hidroperoksit grupları oluşturmanın çeşitli yolları vardır. En basit yöntemlerden birisi, uygun yan grupların doğrudan oksidasyonudur. Bir polimerin, kararlı makromoleküller peroksitler vermesi yapısıyla yakından ilgilidir. Polistirenin peroksidasyonu sonucu çok az hidroperoksit grubu oluşurken, Poli(p-izopropil stiren) de çok iyi bir verim elde edilmiştir[8].

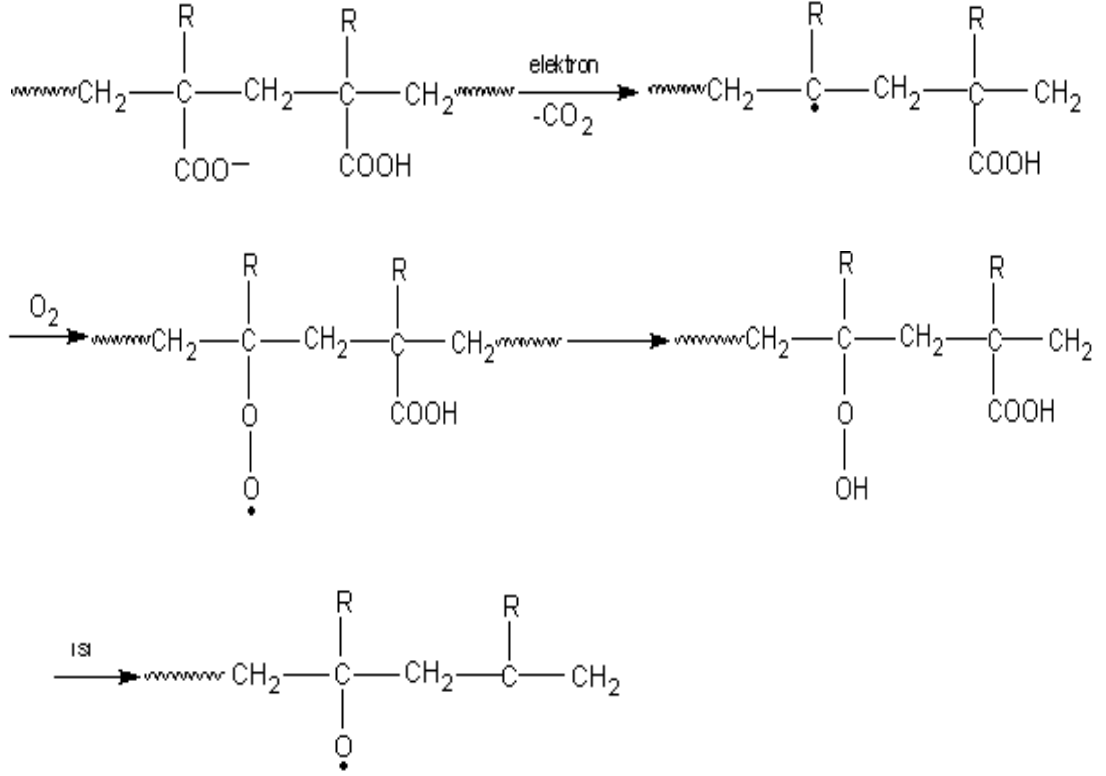
Polimerin ozon ile etkileştirilmesi ile de hidroperoksitler oluşturulabilir. Ozonizasyon işleminde polimer iskeletinde aktif bölgelerin oluşumu belli bir değere kadar artar. Bu değerin üstünde parçalanma olur. Bu yöntem doymamış yapı içeren polimerlere ve kararsız hidrojen atomları içeren polimerlere uygulanır. Bu amaçla stiren, metil metakrilat, akrilonitril ve viniliden klorür hidroperoksidasyona uğratılmış pet film ve liflere aşılanmıştır[9].

Bu yöntemle örnek olarak polistirenin ozonlanması sonucu polimer zinciri üzerinde aşılama başlatacak aktif uçların oluşturulması verilebilir.



Ozonlamanın aşırı derecede olması aşılacak polimerin bozunmasına yol açabilir.

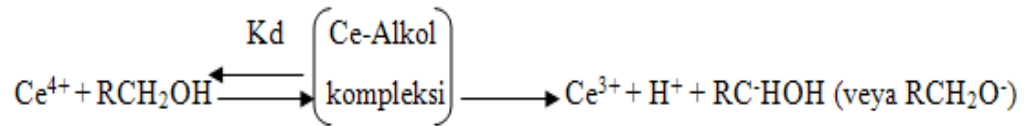
Hidroperoksit oluşturmada elektroliz de kullanılabilir. Polimerik asitler elektroliz edilirse ana zincir üzerinde radikaller oluşur. Serbest radikallerin oksijenle birleşerek daha sonra hidroperoksitler oluşturmaları ile yan hidroperoksit grupları içeren polimer elde edilir. Bu polimerin monomer yanında ısıtılması ile aşı kopolimer elde edilir[10].



2.2.3. Redoks Tepkimeleri

Mino ve Keizerman, nitrat (NO_3^-), ve sülfat (SO_4^{2-}) gibi seryum (IV)(Ce^{4+}) tuzlarının; alkoller, tiyoller, glikoller, aldehitler ve amitler gibi organik indirgenler yanında kuvvetli redoks sistemleri oluşturduğunu bulmuşlardır.

İndirgen olarak alkoller kullanıldığı zaman tepkimenin;

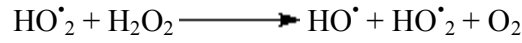
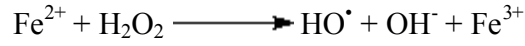


şeklinde yürüdüğü ileri sürülmüştür.

Bu tepkimede Ce^{4+} , sulu çözeltideki seryum (IV) kompleksini $\text{RC}\cdot\text{HOH}$ serbest radikali gösterir.

Eğer indirgen olarak Polivinilalkol gibi polimerik bir indirgen kullanılır ve tepkime bir vinil monomeri yanında gerçekleştirilirse aşılı kopolimer elde edileceğini ileri süren araştırmacılar, seryum amonyum nitrat kullanılarak, düşük molekül ağırlıklı polivinilalkol üzerine; akrilamid, akrilonitril ve metilmetakrilat aşılmasını bu yolla gerçekleştirmişlerdir[11].

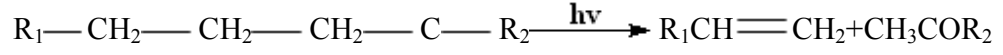
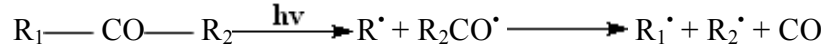
Demir (III)-hidrojen peroksit[12] ve potasyum permanganat okzalik asit[13] redoks sistemleri de aşılama çalışmalarında kullanılmıştır. Demir (II)-hidrojen peroksit sistemi için reaksiyon şöyledir:



Aşılı kopolimerizasyonu başlatan radikaller HO^\bullet ve HO_2^\bullet radikalleridir. Bu nedenle aşılama zincir transfer tepkimeleri üzerinden yürür.

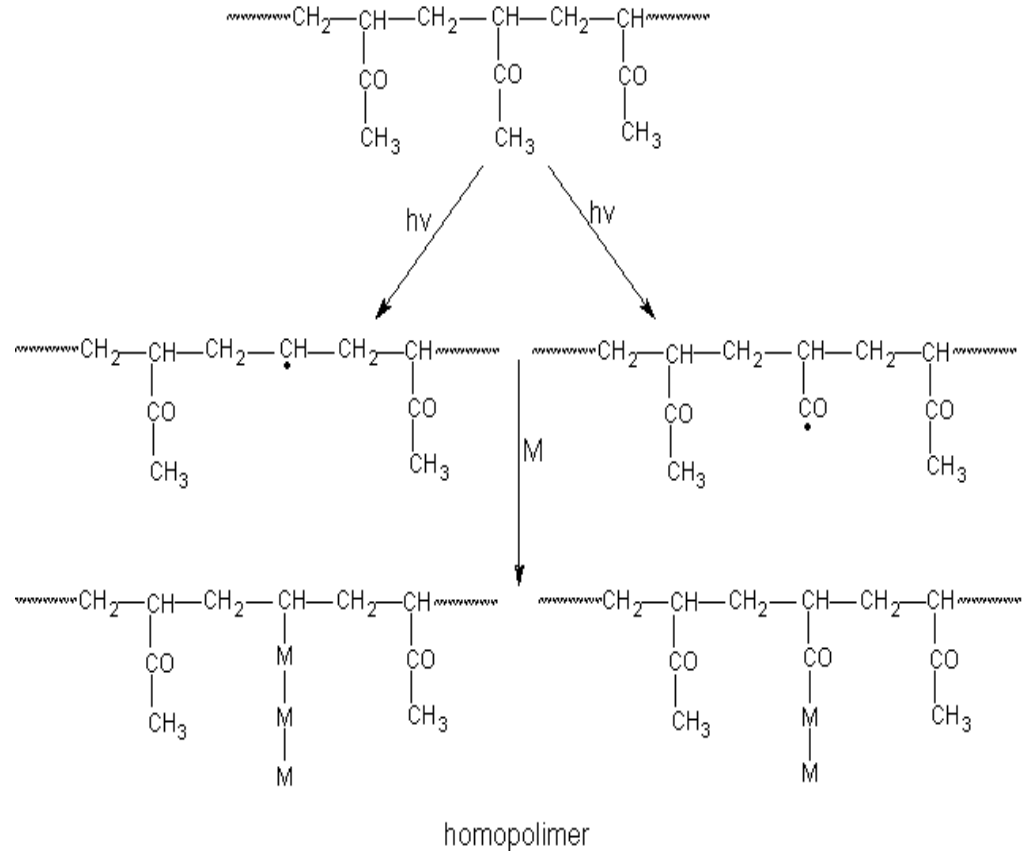
2.2.4. Fotokimyasal Yöntem

Görünür ya da ultraviyole bölgesinde ışın absorpsiyonu yapan bir molekülün enerjisi artar ve molekül uyarılmış bir durum alır. Enerji bakımından zenginleşen böyle bir molekül ya serbest radikaller verecek şekilde ayrışır ya da enerjisini tekrar yayar. Polimer molekülleri söz konusu olduğunda oluşan serbest radikaller aşılı kopolimerizasyonun başlatılmasında kullanılabilir. Çoğu kez düşük enerjili ışınlarla polimerlerde bağ kopması, ortama ışığa duyarlı bir madde (photosensitizer) eklenmesiyle kolaylaştırılır. Alifatik ketonlar faydalı photosensitizerlerdir. Gaz fazında ve çözelti fazında yapılan çalışmalar sonucu iki ayrı mekanizma üzerinden fotoliz tepkimesinin yürüdüğü gösterilmiştir.



Birinci reaksiyonda; serbest radikaller oluşturulur. İkinci reaksiyonda; moleküller bir olefin ve daha düşük karbonlu bir keton vermek üzere karbonil gruplarına göre $\alpha-\beta$ konumunda parçalanabilir. Bu da serbest radikallerin oluşması ile gerçekleşir.

Guilet ve Norrish[14] karbonil grubu içeren vinil polimerlerin ışınlama ile makromoleküler serbest radikallerin blok ya da aşırı kopolimer eldesinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir. UV ışınları yardımıyla poli(metil-vinil keton) üzerine akrilonitril aşılması ile ilgili olarak aşağıda verilen tepkimeleri önermişlerdir. M ile gösterilen monomer; akrilonitril, vinil asetat veya metakrilat olabilir.

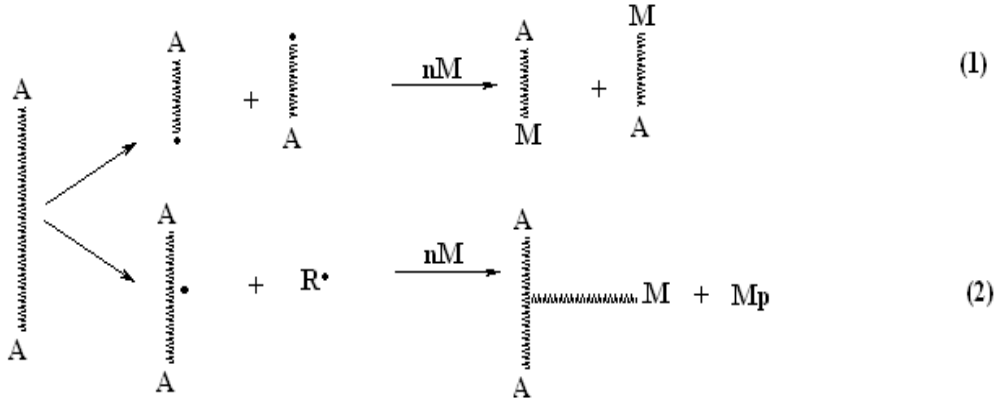


2.2.5. İyonlaştırıcı Işımlar

Aşı kopolimer eldesinde, polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşturmak üzere iyonlaştırıcı ışınlardan da yararlanır. Yöntem değişik şekillerde uygulanabilir.

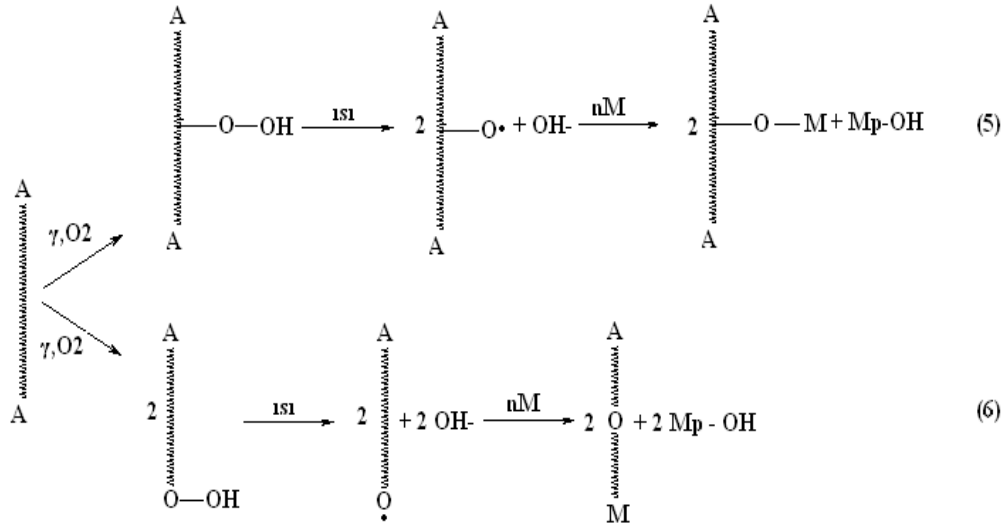
- i) Bir polimerin bir monomer yanında vakumda doğrudan ışınlanması,
- ii) Bir polimerin havada peroksi veya hidroperoksi grupları oluşturmak üzere ışınlanması, daha sonra bu polimerin monomerle havasız ortamda etkileştirilmesi,
- iii) Bir polimerin vakumda ışınlanması böylece oluşan radikallerin daha sonra bir monomerle etkileştirilmesi,
- iv) İki farklı polimerin vakumda birlikte ışınlanması,

i) İyonlaştırıcı ışınlardan yararlanarak aşı kopolimer eldesinin en basit yolu; vakumda monomerle, polimerin birlikte ışınlanmasıdır. Bir polimerin (Ap), bir monomer yanında (M) ışınlanması sonucu oluşan polimer aşı veya blok kopolimerdir. Bu tepkimeler;



şeklinde gösterilir[15].

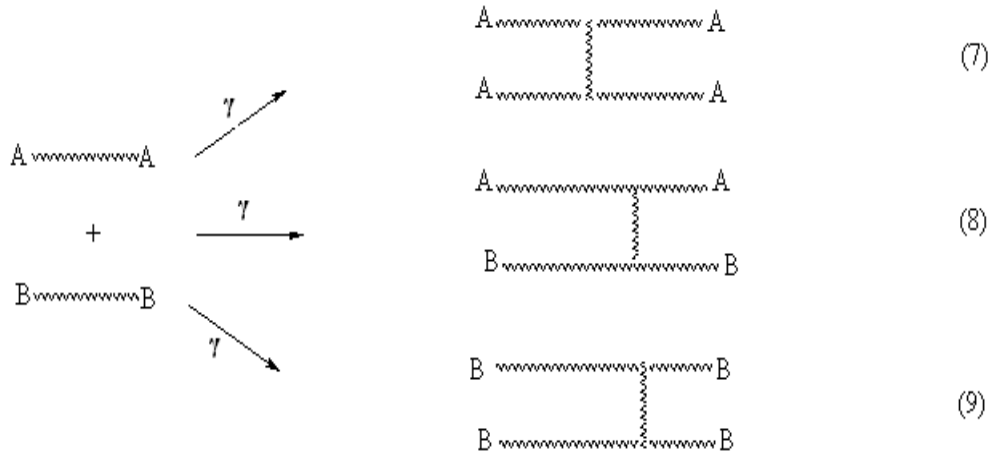
Aşılama yapılacak Ap polimeri ışın etkisi ile degradasyona girebilecek bir polimer ise tepkime (1) meydana gelir. Bu durumda ürün bir blok kopolimerdir. Ap polimeri çapraz bağ vermeye yatkın bir polimer ise (2) tepkimesi etkin olur ve sonuçta aşı kopolimer ile birlikte homopolimer de meydana gelir. Her iki durumda da ortamda bulunan M monomeri ışının etkisi altında kalacağından homopolimerleşme söz konusudur.



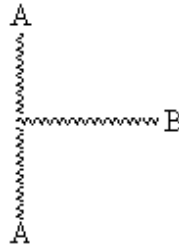
Tepkimelerden görüldüğü gibi hidroperoksitlerin ısısal bozunması sonucu oluşan hidroksil radikalleri de homopolimerizasyonu başlatıcı bir rol oynar.

iii) Oksijensiz bir ortamda polimerlerin ışınlanması sonucu oluşan radikaller, ortamın viskozitesinin yüksek olması halinde sonlanmış olarak kalabilirler. Bu radikaller uzun süre aktifliklerini korurlar. Böyle bir ortama monomer katılırsa aşırı kopolimer elde edilebilir. Aşılama etkinliği doğrudan canlı radikallerin sayısına bağlıdır. Radikal hareketliliği sıcaklık ve sistemin fiziksel durumuna bağlı olduğu için, düşük sıcaklıkta, polimerin camsı durumunda veya kristalin durumunda daha bol bulunacağı açıktır.

iv) İki ya da daha fazla türde polimerin fiziksel karışımının ışınlanması ile de aşırı kopolimer elde edilebilir. Çapraz bağ vermeye yatkın iki polimer karışımının ışınlanması sonucu;



tepkimleri beklenir[15]. Polimerlerden birisi, örneğin Bp degradasyona yatkın ise, ayrıca aşağıdaki şekilde aşı kopolimerde olabilir.



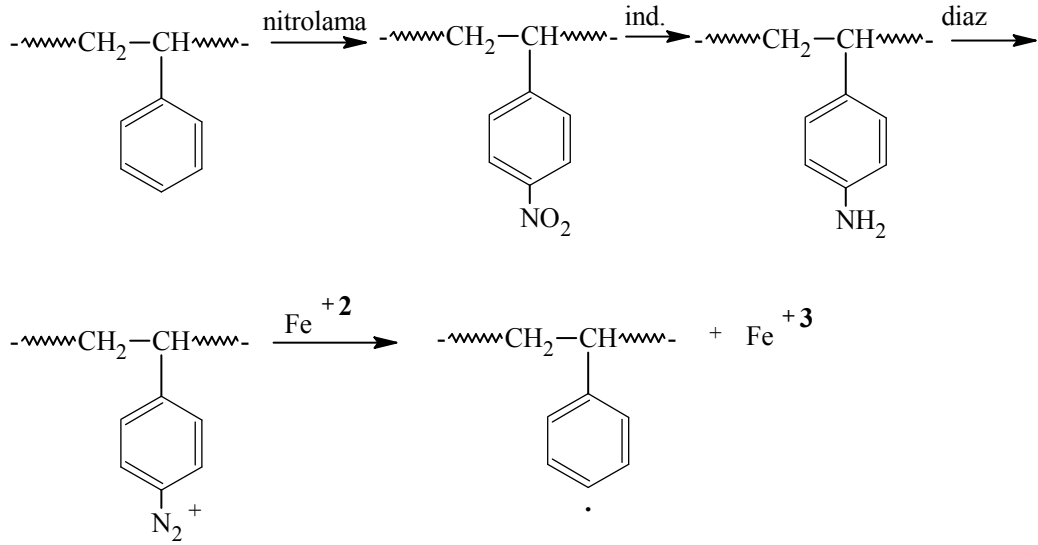
2.2.6. Diğer Yöntemler

Aşı kopolimerler iyonik mekanizma üzerinden yürüyen polimerizasyonla da elde edilebilir. Katyonik şartlar altında polimerizasyonu başlatabilmek için **karbonyum** iyonları rol oynarken, anyonik bir mekanizma da aşılamaı **karbanyonlar** başlatmaktadır. Kockelberg ve Smeets[16] izobütülenin klormetillenmiş polistiren üzerine, alüminyum bromür yardımıyla aşılmasında aşağıdaki katyonik mekanizmayı önermişlerdir.

Aşı kopolimer eldesinde yararlanılan bir diğer yöntem de kondensasyon tepkimeleridir. Karboksil, amin, hidroksil, tiyol ve ester grupları içeren polimer molekülleri kondensasyon reaksiyonu ile blok ve aşı kopolimer oluşturabilirler. Fonksiyonel gruplar zincir sonlarında yer alırsa blok kopolimer, fonksiyonel gruplar zincir boyunca yer alırsa aşı kopolimer verir.

Aşı kopolimer eldesinde yararlanılan bir diğer yöntem de kondensasyon tepkimeleridir. Karboksil, amin, hidroksil, tiyol ve ester grupları içeren polimer molekülleri kondensasyon reaksiyonu ile blok ve aşı kopolimer oluşturabilirler. Fonksiyonel gruplar zincir sonlarında yer alırsa blok kopolimer, fonksiyonel gruplar zincir boyunca yer alırsa aşı kopolimer verir.

Aşı kopolimer eldesinde aromatik amino grubu içeren polimerlerden de faydalanılır. Böyle bir makromolekülün diazolanmasıyla polimerik bir diazonyum tuzu elde edilir. Bu tuzun, demir (III) ile tepkimesi sonucu aşı kopolimerizasyonu başlatabilecek polimerik radikaller oluşur. Polistirenin nitrolanıp daha sonra indirgenmesi ile aromatik amin grubu içeren bir polimer elde edilebilir[17].



3. POLİESTER LİFLER

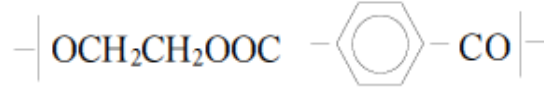
3.1. Poliester Liflerin Tanımı ve Yapısı

Poliester lifler, yapısında kütlece en az % 85 oranında bir hidroksi alkol ile teraftalik asidin esteri bulunduran polimerlerden elde edilen lifler olarak tanımlanır.

Poliester, başta sentetik elyaf sektöründe olmak üzere elektrik, otomotiv gibi bir çok sanayi alanında yer edinmiş polimer türüdür. Poliester lif yapımında kullanılan en önemli poliester ise; doğrusal yapıda bir polimer olan poli(etilen teraftalat) (PET)'tir.



Endüstriyel olarak PET, teraftalik asit ya da dimetil teraftalatın etilen glikol ile polimerizasyonu sonucu elde edilen bir kondenzasyon polimeridir. PET zincirinde yinelenen birim (mer)



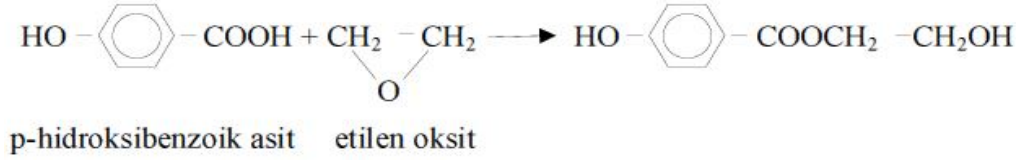
PET

şeklindedir[18].

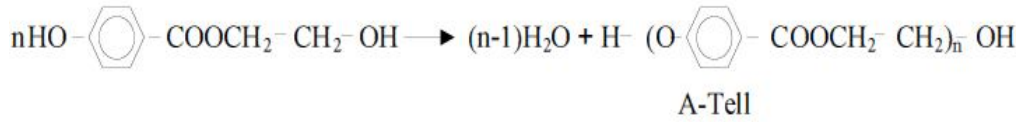
PET lifler; Kodel, Grilene, Sidera, Belima, Terylene, Fortrel, Vycron, Ecron, Trevira, Dacron gibi 2000'in üzerinde patentli isme sahiptir.

Özellikle Amerika'da geliştirilen "Kodel" elyafı; dimetil teraftalat ile 1,4 sikloheksadimetanolün kondenzasyonundan elde edilir. Kodel lifleri çok sağlam, ısıya ve çözücüye dayanıklı, yıkaması ve kuruması çok kolay liflerdir. "Vycron" ve "Fortrel" PET'in değişik modifikasyonları ile elde edilen poliester liflerdir. 1971 yılında

Japonya’da A-Tell adı verilen bir başka poliester, poliester-polieter yapısında bir polimerdir. A-Tell oluşumu için p-hidroksibenzoik asit ile etilen oksit etkileştirilir.



Meydana gelen ester molekülleri kondenzasyon reaksiyonuna girerek, poliester-polieter oluşturur.



Normal poliester liflerinin ortalama polimerizasyon derecesi 100, ortalama molekül ağırlıkları ise 20.000 civarındadır. Ancak piyasada ortalama polimerizasyon derecesi 300’ e ve molekül ağırlığı 55.000’ e yaklaşan özel, yüksek dayanıma sahip poliester lifleri de bulunmaktadır. Amorf poliesterin 1. camsı geçiş sıcaklığı 70°C civarında iken, germe işlemi uygulanmış ve fikse edilmiş poliester liflerinde bu değer 80-85°C civarına kadar çıkmaktadır. Germe ve fiksaj işlemi sırasında lifler kristalin bir yapı kazanmakla birlikte, aynı zamanda amorf bölgedeki makromoleküllerin yerleşimi de önemli değişikliklere uğramaktadır. Makromoleküllerin mümkün derece düzensiz ve yumak şekline yakın bir yapı ile yerleşime sahip oldukları amorf bölgelere “izotrop kristalin olmayan”, makromoleküllerin oldukça düzenli ve açılmış bir yapı ile yerleşime sahip oldukları amorf bölgelerde “anizotrop kristalin olmayan” bölgeler denilmektedir.

3.2. Poliester Liflere Etki Eden Faktörler

3.2.1. Suyun Poliester Liflere Etkisi

Poliester lifler hidrofob bir karaktere sahiptir. Suyun liflerin içerisine işlemesindeki zorluk nedeniyle, poliester lifler soğuk ve sıcak sudan fazla etkilenmemektedirler. Ancak kaynar su veya su buharı etki ettirildiğinde, ester bağlarının hidrolizi sonucu, makro moleküllerin polimerizasyon dereceleri ve dolayısıyla liflerin özellikleri de olumsuz yönde etkilenir. Özellikle HT basınç altındaki işlemlerde bu daha belirgin olarak görülmektedir.

3.2.2. Asitlerin Poliester Liflere Etkisi

Poliester lifler genel olarak asitlere karşı iyi bir dayanıklılık gösteren liflerdir. Oda sıcaklığında sülfürik, hidroklorik ve nitrik asit gibi kuvvetli anorganik asitlerin %30'luk konsantrasyonuna kadar olan çözeltilerinin uzun süre (birkaç gün) etki ettirilmesi halinde bile, poliester liflerde önemli bir zarar söz konusu olmamaktadır. Ancak liflerin asitlere karşı gösterdiği bu dayanıklılık sınırsız olmayıp, yüksek sıcaklıklardaki derişik kuvvetli asitlerin etkisiyle poliester lifler tamamen çözülebilmektedir. Bu zarar nitrik asitte en etkin şekilde meydana gelirken fosforik asitte kendini pek hissettirememektedir. Poliester lifler 213°C sıcaklıktaki kaynar ortofosforik asit içerisine atıldıklarında bile hemen çözünmemektedirler. Bundan poliester liflerin tanınmasında faydalanılmaktadır. 50°C sıcaklıktaki %75'lik sülfürik asit ile 50 saat muamele edilen poliester liflerin kopma dayanımlarında %10'a kadar bile azalma meydana gelmez.

Poliester liflerin sülfürik aside karşı gösterdiği bu dayanıklılıktan, poliester/selüloz lif karışımlarının kantitatif analizlerinde faydalanılmaktadır. Yalnız sıcaklık ve konsantrasyon arttıkça zarar da artmaktadır. Bu durum, poliester/yün karışımlarının karbonizasyonu sırasında göz önünde bulundurulması gereken bir husustur.

Organik asitlerin poliestere liflere etkisi ise, mono-, di- ve triklorasetik asitler gibi bazı kuvvetli organik asitler de yüksek sıcaklıklarda poliestere lifleri çözebilmektedir. Zayıf ve orta kuvvetteki organik asitlerin poliestere liflere zarar verme tehlikeleri ihmal edilebilecek kadar azdır. Derişik asetik ve formik asit ile 95°C’ de 72 saat işlem gören poliestere liflerinin dayanım kaybı %10’ u geçmemektedir. Oysaki böyle bir işlem görmüş olan poliestere liflerinin esneme (uzama) yeteneklerinin artması gerekir. Bu artışın, organik asitlerin poliestere liflerini şişirme özelliklerinden ileri gelir.

3.2.3. Alkalilerin Poliestere Liflere Etkisi

Poliestere makromoleküllerinde benzen halkalarından kaynaklanan dispersiyon çekim kuvvetleri ve H köprüleri nedeniyle, sıkı bir moleküler üstü yapıya sahip olduğundan bazlara karşı da dayanıklı bir liftir. Ancak bu dayanım derişik kuvvetli bazlara karşı sınırlıdır. Kuvvetli bazlar, poliestere dıştan itibaren sabunlaştırarak parçalamaya başlarlar ki, alkalizasyon işleminin temelinde bu etkileşim yatar. Lifte ağırlık kaybı oluşur, lif yüzeyi pürüzlü bir görünüm alır, tutum yumuşar, buruşma özelliği azalır, ipeğimsi bir hal alır. Bu teknikten ıslanabilme ve giyim özelliklerinin iyileştirilmesinde yararlanır. Ayrıca boyanma özellikleri de değişir.

Bazların poliestere etkisi; bazın konsantrasyonu, sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişir. Bu parametrelerden ikisi yüksek iken, biri mutlaka düşük tutulmalıdır. Bu da pamuk/poliestere karışımlarının ön terbiyesinde önem taşımaktadır. Bu durum orta kuvvetteki alkaliler için de aynıdır (soda-amonyak gibi). Amonyak, liflerde ağırlık kaybına yol açmaz iken, lif dayanımını azaltır.

Poliestere filament ipliklerin sodyum hidroksit ile muamele edilmeleri sonucu, lif tellerinin (filamentlerin) yüzeylerindeki parlak ve kaygan tabaka uzaklaşacağından, hafif pürüzlü ve dalgalı bir lif yüzeyi ortaya çıkmaktadır ki, böylece bu ipliklerden yapılmış mamulün ipeğimsi bir görünüm, daha yumuşak bir tutum ve daha az buruşur bir özellik kazanması sağlanabilmektedir. Bu avantajları nedeniyle, filament ipliklerden yapılmış belirli tip mamullerin sudan kostik ile muamele edilmesi, gittikçe yaygınlaşan bir uygulama alanı bulmaktadır.

Poliester boyamacılığı sırasında ortaya çıkan ve çok rahatsız edici bir durum olan “oligomer” sorununun çözümünde de, liflerin sud kostik ile muamele edilmesinden faydalanmak mümkündür. Yüksek sıcaklıkta yapılan sulu işlemler sırasında liflerin içerisindeki oligomerlerin bir kısmı doğrudan lif yüzeyine gelerek orada kristalleşmekte, kristalleştikten sonra tekstil mamulü tarafından filtre edilmekte ve liflerin yüzeyinde gevşek olarak tutulmasını sağlar. Bir Alman patentine göre, oligomer problemini çözmenin etkili bir yolu, bunları daha kristalleşmeye başlamadan önce, hidrolitik olarak parçalamaktır. Bunun içinde poliester malzemenin boyamaya başlamadan önce sud kostik ile muamele edilmesi önerilmektedir.

Poliester liflerinin soda çözeltilerine karşı dayanıklılığı iyi olup, %10' luk soda çözeltisiyle, 40 °C sıcaklıkta 72 saat muamele edilen liflerde herhangi bir ağırlık veya dayanım kaybı söz konusu olmamaktadır. Su camının (sodyum silikatın) poliester liflerini çözme etkisi de, sud kostiğe nazaran çok azdır.

Amonyak ve metil amin cinsinden bazların poliester liflerine etkisi lif yüzeyinden başlamayıp, içinden başladığı için moleküldeki ester bağlarının hidrolizi ile liflerin ortalama polimerizasyon dereceleri (molekül ağırlıkları) ve buna bağlı olarak kopma dayanımlarında hemen düşüş görülür, fakat liflerde önemli bir ağırlık kaybı meydana gelmemektedir. Ancak muamele edilme süresi uzatıldığında liflerin ağırlığı da hissedilir derecede azalmaya başlamaktadır.

3.2.4. Yükseltgen ve İndirgen Maddelerin Poliester Liflere Etkisi

Poliester lifleri yükseltgen ve indirgen maddelere karşı olağan üstü bir dayanıklılık göstermektedir. Sodyumhipoklorit, sodyum klorit, hidrojen peroksit, sodyum bikarbonat gibi yükseltgen ve sodyumhidrojensülfid (bisülfid), sodyumdiyonit (hidrosülfid) gibi indirgen maddelerle, ağır koşullar (yüksek konsantrasyon, yüksek sıcaklık, uzun muamele süresi) altında yapılan deneyler sonunda bile liflerin dayanımlarında çok az bir azalma meydana geldiği görülmektedir. Normal ağartma koşullarında, yukarıda sayılan yükseltgen ve indirgen ağartma maddelerinin hiçbiri liflere zarar vermemektedir ve en iyi beyazlık dereceleri sodyum klorit ile

sağlanıldığından, poliester malzemenin ağartılmasının sodyum klorit ile yapılması diğer yöntemlere tercih edilmektedir.

3.2.5. Organik Çözgenlerin Poliester Liflere Etkisi

Aseton, dioksan, dietileter, metanol, etanol, benzen, toluen, ksilen, metilen klorür, kloroform, karbontetraklorür, perkloretilen, trikloretilen gibi çok kullanılan çözgenlerin soğukta ve kısa sürede poliester liflerine hiçbir etkileri olmadığı gibi, sıcakta veya uzun süreyle etki ettirildiklerinde de liflerde önemli bir değişikliğe yol açmaz. Ancak bunların bir kısmı daha fikse edilmemiş liflerin önemli ölçüde büzüşmesine (çekmesine) neden olabilmektedir.

Fenol ve homologları, benzil alkol, nitrobenzen, m-krezol gibi bazı organik çözgenler kolaylıkla; dimetilformamid, o-diklorbenzen gibi bazı çözgenlerde daha ağır koşullar altında, poliester liflerini tümüyle çözebilmektedirler. Poliester liflerini çözebilen bileşiklerin ve bazı başka bileşiklerin seyreltik sulu çözelti veya dispersiyonları, liflerin şişmesine yol açmakta ve kimyasal enerjileri sayesinde amorf bölgelerindeki makro moleküller arası bağların azalmasını sağlamaktadırlar. Söz konusu bileşiklerin bu özelliklerinden, poliester liflerinin boyanmasında ve bazı işlemlerinde difüzyon hızlandırıcısı olarak faydalanılmakta ve bunlara "Carrier" denilmektedir.

3.2.6. Sıcaklığın Poliester Liflere Etkisi

Erime noktası 255-260 °C civarında bulunan PET liflerinin yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklılığı bir çok doğal ve yapay life nazaran daha iyidir. Poliester liflerinin düşük sıcaklıklara karşı dayanıklılıkları da iyi olup, hatta -40 °C' de tutulan liflerin kopma dayanımlarında %6' ya kadar bir artış meydana gelmektedir. Buna karşılık liflerin esneme yetenekleri %30' a kadar bir azalma göstermekteyse de, lifler elastikiyetlerini korumaktadır. Yalnız, bu düşük sıcaklıklarda liflerin elastikiyet modülü önemli derecede artmış olmaktadır.

Yüksek sıcaklıklarda liflerin sararma riski bakımından da poliestere lifleri diğer sentetik liflere nazaran daha iyi bir performans göstermektedir. Poliestere liflerinin yüksek sıcaklıklara karşı gösterdiği dayanıklılık kuru sıcaklık için geçerli olup, havadaki su buharı oranı arttıkça, hidrolitik parçalanma tehlikesi de artacağından, liflerin gösterdiği dayanıklılık da, daha düşük olmaktadır. Poliestere liflerinin erime noktasının üzerindeki sıcaklıklarda ısıtılmaları halinde, önce yavaş bir şekilde başlayan piroliz, sıcaklık arttırıldıkça hızlanmaktadır.

3.2.7. Işık ve Hava Koşullarının Poliestere Liflere Etkisi

Poliestere lifler ışık etkisine karşı oldukça dayanıklı liflerdir. Poliestere liflerine birinci derecede etki eden ışınlar, 290-330 nm dalga boyundaki mor ötesi (UV) ışınlar olduğundan ve bu ışınların önemli bir kısmı pencere camı tarafından absorbe edildiğinden poliestere liflerinden yapılan perdelerin güneş ışınlarına karşı dayanıklılığı, yukarıda belirtilenden de yüksektir.

Poliestere liflerinin 290-330 nm dalga boyundaki ışınları absorbe etmesi sırasında, makromoleküllerdeki teraftalikasit ester grupları kromofor olarak görev yapmaktadırlar. Bu şekilde alınan enerji (300 kJ / Einstein), karbonil grubuna komşu C-O bağlarının kopmasını sağlamaya yetmektedir. Karbonil radikalinden karbonmonooksidin kopmasıyla da, benzen halkasında radikal (fenil radikali) oluşmaktadır.

Açık havada, yağmur, çığ ve ozonun etkisiyle, fotokimyasal reaksiyonlara ek olarak, makromoleküllerin hidrolitik ve oksidatif olarak parçalanmaları tehlikesi de vardır. Fakat buna rağmen poliestere liflerinin açık hava (atmosfer) şartlarına karşı dayanıklılığı da iyidir.

3.3. Üretim Yöntemi

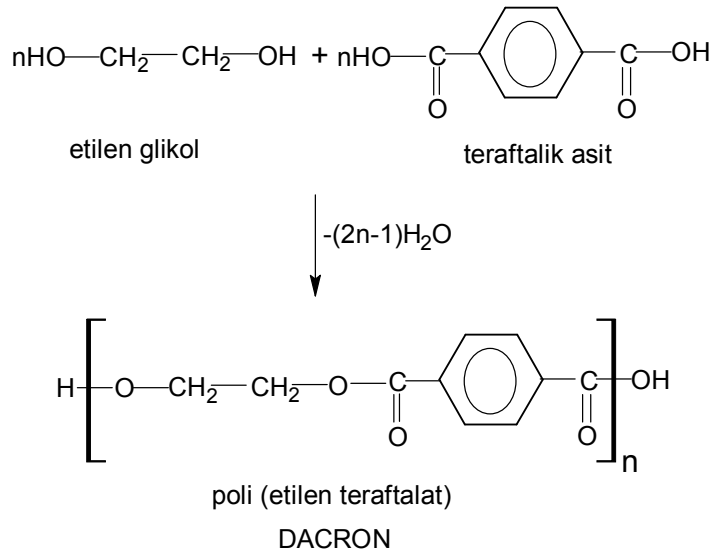
Poliesterelerden lif üretimine ilişkin ilk çalışmalar Carothers ve Hill(1932) tarafından yapılmıştır[18]. Alifatik poliestere üzerine yapılan bu çalışmalardan elde edilen polimerlerin erime noktalarının düşük olması ve ticari üretim için uygun özellikler

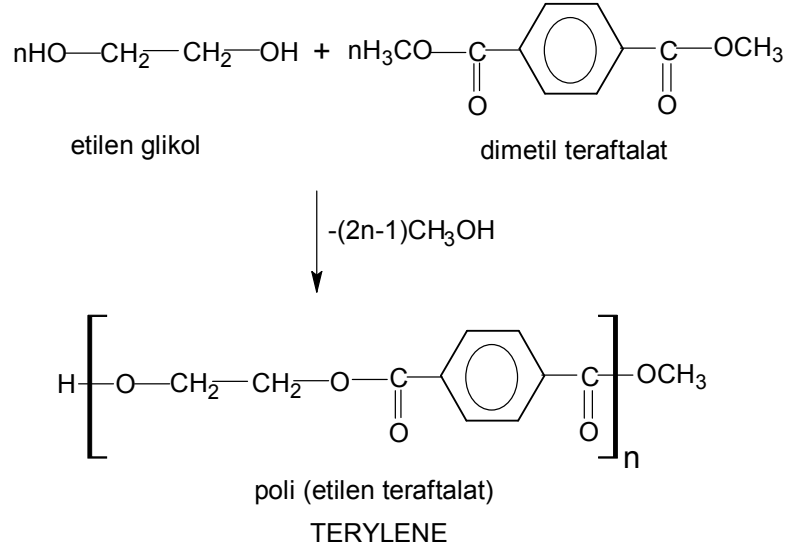
göstermemesi nedeniyle bir sonuç alınamamıştır. 1939-1941 yılları arasında J. R. Whinfield ve J. T. Dickson teraftalik asit ve etilenglikolün kondenzasyonu sonucu PET' i elde etmişler ve bundan da poliester lifini üretmişlerdir[19].

Hoechst, Du Pont ve Eastmann poliester üreten dünyanın en büyük firmalarıdır. 2. Dünya savaşından sonra İngiltere' de I.C.I. firması Terylene ve Amerika' da Du-Pont firması Dacron lifini ilk ticari poliester lifi olarak piyasaya sürmüşlerdir.

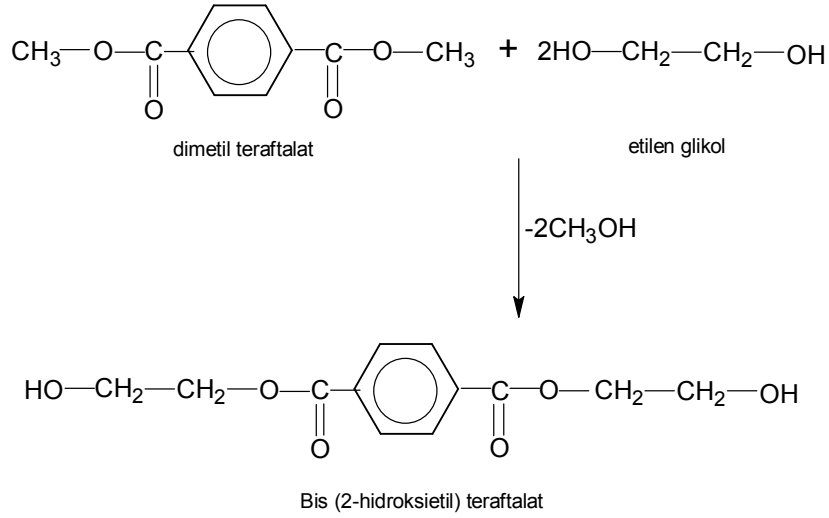
“Dacron” üretiminde çıkış maddeleri teraftalik asit ve etilen glikol, “Terylen” de ise dimetil teraftalat ve etilen glikoldür.

Net Tepkimeler :





“Terylene” üretimi iki adımda gerçekleştirilir. İlk adımda etilen glikol miktarı fazla alınarak son uçları hidroksil grubu içeren bis (2- hidroksi etil) teraftalat monomeri elde edilir.



Bu adımda tepkime sıcaklığı 150 °C’ nin üzerindedir ve tepkime düşük basınçta sürdürülür. Tepkime ester değişim tepkimesidir. Ester değişim tepkimesi denge üzerinden ilerlediği için polimerizasyon yan ürünü metanol sistemden sürekli

uzaklaştırılmalıdır. Çinko, magnezyum, kalsiyum ve kurşun tuzları bu adımda kullanılan katalizörlerdir.

Kondenzasyon tepkimesinin devamı ikinci bir reaktörde gerçekleştirilir. Tepkime düşük basınçta 280 °C dolayında ester değişmesi şeklinde, uygun molekül ağırlığında polimer elde edilene kadar sürdürülür. Açığa çıkan yan ürün etilen glikol sistemden uzaklaştırılır. Antimon bileşikleri bu adımda kullanılan katalizörlerdir.

Polimerizasyon sonunda polimer reaktörden uzun çubuklar halinde alınır, soğutulur ve taşıma kolaylığı amacıyla taneler (chips) halinde kesilir. Polimerden lif çekimi erimiş polimerin düzelerden basılması ile gerçekleştirilir. Polimer tanelerinin lif çekimine gönderilmeden önce kurutulmuş olması gerekir. Aksi halde hidrolitik degradasyon söz konusudur. Düzelerden çıkan polimer filamentler düze altında hava akımı ile soğutulur. Daha sonra germe-çekme işlemine gönderilir.

1950' li yıllardan sonra poliester lifi üretiminde büyük artışlar olmuş ve poliesterin modifiye edilmesi sonucu diğer çeşit lif türleri üretimi de hız kazanmıştır.

1960'lı yıllarda ise yapılan bütün çalışmalar, poliesterin boyanması için gerekli boyar madde, yeni boyama teknikleri, yardımcı kimyasal maddeler ve yeni modifiye poliester lifleri bulmak için yoğunlaştırılmıştır. Petrol sanayinin bir türevi olan PET lif, eriyikten lif çekme işlemi ile üretilir. Poliester lif üretimi ile ilgili teknolojilerin artmasıyla birlikte dünya çapında gözle görülebilir bir üretim artışı yaşanmış ve uygulama alanında yünle karıştırılmaya en elverişli niteliklere sahip poliester lifleri, sentetik lifler arasında en çok üretilen ve tüketilen lifler arasında yerini almıştır.

1995'ten bu yana poliester, nonwoven endüstrisinde yaygın olarak kullanılan polimerdir ikincisi ise polipropilendir. Fakat 1996 yılında poliolefinler ve polipropilen oranı %46, poliester oranı ise %45 iken 1998 sonunda oranlar şöyle olmuştur; olefin elyafları %49, poliester ise %42'dir.

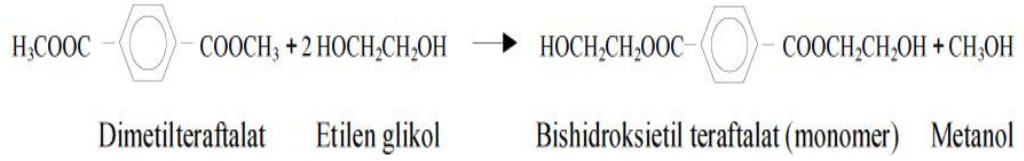
Poliester elyaf dünyada çok önemli elyaftır. İlk önceleri pek kullanılmasa da zamanla kullanımı yaygınlaşmış ve daha da geliştirilmiştir. Elyafın, kendisinin geliştirildiği gibi, elyafın boyanabilirlik özellikleri ve yeni boyama metotları geliştirilmiştir. Poliester lifleri tek başına kullanıldığı gibi doğal ve yapay diğer liflerle de kullanılabilirler. Poliester lifleri diğer doğal ve yapay liflere göre daha zor boyanırlar. Bunun da sebebi poliester liflerinin yüksek kristalite göstermesidir. Bu özelliğinden dolayı poliester lifleri açık aparatlarda boyanırken carrier denilen organik maddelerden yararlanır. Hatta çoğu zaman işletmelerde kapalı sistem boyamalarında da daha verimli boyamalar içinde kullanılmaktadır. Carrierlerin boyama esnasında lekelerle sebebiyet vermesi, boyamadan sonra elyaf üzerinde kalıntı bırakması ve kokusunun kalması gibi istenmeyen etkilerinin yanında çevreye zararlı olmaları nedeniyle sanayide kullanım alanının daralmasına rağmen poliester boyamacılığının vazgeçilmez bir yardımcısıdır. Başka alternatifler sunulmadığı sürece kullanılmaya devam edilecektir.

Terilen ve trevira, sağlam tekstil elyafı için; melinex, yüksek kaliteli şeffaf filmleri için kullanılan ticari isimlerdir. Ayrıca karbonatlı içeceklerin şişelenmesinde ve önde gelen dielektrik özellikleri yüzünden enjeksiyonla kalıplanabilen elektrik malzemeleri için kullanılır. Poliester lifleri diğer liflerle yapılan karışımlara çok iyi uyum sağlamak ve özellikle de pamuk, yün, viskos rayon ile çok iyi sonuçlar vermektedir.

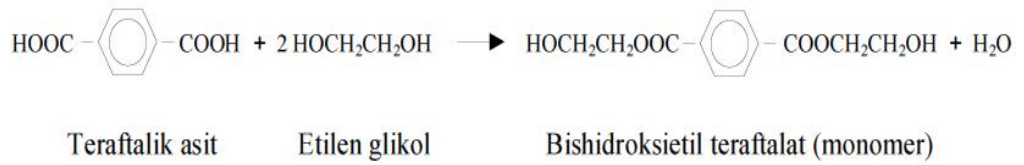
Bu karışımlardan elde edilen ürünler mükemmel özellikler veren popüler ürünler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bütün bu iyi özelliklerin yanı sıra; poliester lifinin sahip olduğu tutum ve kabarıklığın yün kadar iyi olmaması, yüksek derecede boncuklaşma eğiliminde olması, boyama ve baskı uygulamalarında parlak-derin koyuluktaki renklerin ve iyi derecede elde edilebilmesi için yüksek derecede sıcaklık gerektirmesi poliester içeren mamüllerin üretimi sırasında karşımıza çıkan zorluklardır.

Lif üretiminde kullanılan PET için geliştirilmiş 2 yöntem vardır.

a) Birinci yöntemde dimetil teraftalat ile etilen glikol kullanılır. Bu yöntemde sürekli ve kesikli olmak üzere iki şekilde üretim yapılır.



b) İkinci yöntem ise saf teraftalik asit, etilen glikol ile tepkimeye girer. Burada da yine kesikli veya sürekli olarak üretim yapılmaktadır.



Poliester lif üretiminde son yıllarda sürekli üretim yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde polimer taneler haline getirilmeden doğrudan erimiş halde düzelerle gönderilir. Böylece polimerin taneler haline getirilmesi ve tekrar eritilerek düzelerden basılması adımları ortadan kaldırılarak maliyet azaltılır. Ayrıca polimerin bu adımlar sırasında polimerin karşılaşacağı degradasyon da en aza iner. Her iki yöntemde de etilen glikol, etilenin oksidasyonu ve hidratasyonu ile oluşur. Burada saflaştırma bir sorun yaratmaz. Bunun yanı sıra p-kilenin oksidasyonu ile teraftalik asit katı ve toz halinde olup saflaştırılması kolay değildir. Bu nedenle erime noktası düşük olan ve saflaştırılması sorun yaratmayan teraftalik asit esteri olan dimetilteraftalat teraftalik asit yerine kullanılmaktadır.

Birinci yöntemin dezavantajı transesterleşme sonucu açığa çıkan su yerine yanıcı ve parlayıcı bir alkol olan metanolün olmasıdır. Bundan dolayı bu yolla yapılan esterleşmede daha sıkı güvenlik önlemlerinin alınması gerekmektedir.

Polimerizasyon tek bir reaktörün içerisinde vakumda 290 °C de devamlı karıştırılarak yapılır. Bu nedenle monomer molekülleri birbiriyle birleşip birçok 'mer' den oluşan polimer zincirlerini meydana getirerek polimeri oluştururlar.

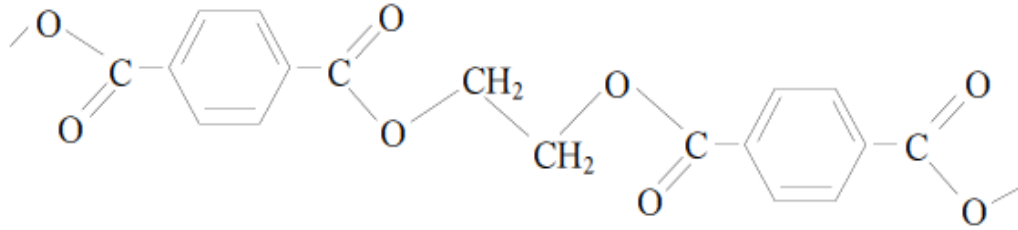
Son yıllarda teraftalik asidi daha da saflaştırmak için yapılan çalışmalar başarı ile sonuçlandığından ve yöntemin daha ekonomik oluşu, teraftalik asit kullanılan genelde sürekli sistem uygulayan üretimlerin gerek Amerika ve gerekse Avrupa'da

artmasına neden olmuştur. Direkt teraftalik asit kullanım sistemi ile yapılan üretimde poliester daha iyi bir homojenlik gösterir.

3.4. Poli(etilenteraftalat)'ın Özellikleri

Yüksek elastik modülü, düşük nem tutma yeteneği (%100 bağıl nemde %1), biçimsel kararlılığı, aşınmaya dayanımı ile elyaf yapımında önemli bir avantaja sahip olan PET 4-6 çekme oranı ile %45-70 kristalliğe ulaşır.

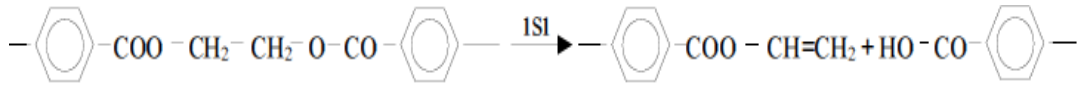
Poliester liflerinde kristalin bölgelerde yalnızca trans-trans konformasyonu mevcut iken, amorf bölgelerde trans-trans konformasyonun yanında diğer konformasyonlarının da olduğu kabul edilmektedir



Kristal oluşumu titan dioksit, magnezyum dioksit, antimon (III) gibi çekirdeklenme maddeleri (Nucleating Agents) kullanılarak hızlandırılabilir. PET makromolekülleri yüksek bir simetri düzeyine sahip olduğu için trans-trans konformasyonunda bulunmayı tercih etmektedirler. Trans-Trans konformasyonunda, karbonil gruplarının oluşturdukları dipoller zıt yönlerde uzanmış olduklarından, birbirlerini doyurmakta ve böylece daha düşük enerji düzeyi, daha stabil bir molekül yapısı ve daha yüksek bir erime noktası sonuçlarını doğurmaktadır.

Erime (258-263°C) ve camsı geçiş sıcaklığı (80°C) yüksektir. Poliester liflerinin 1.camsı geçiş sıcaklığında, amorf bölgelerdeki PET makromoleküllerinin ancak etilen (-CH₂ – CH₂-) gruplarındaki rotasyon ve titreşim hareketleri etkili duruma geçerken, aromatik halkaların hareketliliği ise, aralarındaki daha yoğun bağlar nedeniyle, kendilerini ancak daha yüksek sıcaklıklarda belli edebilmektedirler.

PET, naylondan daha yüksek yoğunluğa sahip olup, lif halinde naylona göre daha dayanıklıdır. Bakteri ve böceklere karşı dayanıklı olmasının yanı sıra ışık etkisi ile degradasyona uğramaz. Ancak PET erime noktası üzerindeki sıcaklıklarda degrade olur. Isısal degradasyonun ester bağlarından rasgele zincir kopması şeklinde meydana geldiği ve ısısal degradasyonda temel tepkime aşağıdaki gibi olduğu belirtilmiştir [17].



PET liflerin kesiti dairesel, boylamasına görünüşü ise düzgün ve eşit dağılımlıdır. PET sıcak metakrezol, triklorasetik asit ve o-klor fenolde çözünür. PET, kaynama noktasında bile zayıf asitlere karşı dirençlidir. Kuvvetli asitlerde ise HCl'ye bile soğukta direnç gösterir. Zayıf alkalilerden etkilenmez, kuvvetli alkalilere ise direnci azdır. Beyazlatıcı maddelere, deterjanlara, kuru temizleme maddelerine, sabunlara, keton ve alkollere de dayanıklıdır. Yükseltgeyici maddelere dirençlidir, sülfürik asite üç günlük sürede 60°C'de direnç göstermiştir. Ayrıca kırılmaya karşı da dayanıklıdır.

Poliester lifleri 1. camsı geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda (kaynama sıcaklığında bile) iyi bir verim ile boyanamamaktadır. PET liflerin boyanmasında genelde dispers boyalar kullanılır. Bu boyalar lif yapısına fiziksel olarak yerleşirler. Yeterince boyar maddenin liflere difüzebilmesi için, benzen halkalarının titreşim enerjilerinin bunlar arasındaki yoğun çekim kuvvetlerini de yenebilecek düzeye çıkması ve böylece amorf bölgelerde daha büyük ve etkili makro molekül bölümlerinin yer değiştirebilmesinin sağlanması gerekmektedir.

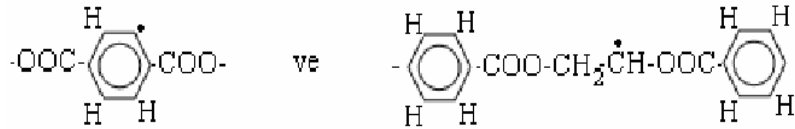
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

PET liflerin sahip olduğu özellikleri geliştirmek veya life yeni özellikler kazandırmak amacıyla başvurulan yollardan birisi de aşırı kopolimerizasyon yöntemidir. Tek monomer yanında iki veya daha fazla türde monomerin aynı anda PET lifler üzerine aşılmasına ilişkin çalışmalar değişik araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir.

Aşırı kopolimerizasyon çalışmalarında bir vinil monomeri ile aşılınmış lifin yeni özelliklerinin incelenmesi yanında, aşılama verimi ve aşılama koşullarını etkileyen faktörlerin belirlenmesi de önem taşır. PET lif üzerine yapılan aşılama çalışmalarında bazı yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemler temelde, kimyasal yöntemler ve ışınlama yöntemleri diye ikiye ayrılabilir.

Işınlama yöntemlerinin uygulanabilirliği kolay olmakla birlikte özellikle yüksek dozlarda PET'in degradasyonu söz konusudur[20] ve düşük radikal verimi elde edilir[21].

PET γ - ışınları etkisi altında,



şeklinde iki tür radikal verir[22]. Aşılama noktaları olarak düşünülen bu merkezler kimyasal yöntemle, H_2O_2 [23], azobisisobütironitril[24] ve benzoil peroksit[25] gibi radikalik başlatıcılar kullanılarak uygun koşulların sağlanmasıyla oluşturulabilir. Kimyasal yöntemlerde aşırı kopolimerizasyonu denetlemek zor olsa da, ana polimerin degradasyonu oldukça düşük düzeyde kalır. Buna karşın ekonomik açıdan ve aşılama koşullarının güçlüğü gibi dezavantajlar da gösterir.

4.1. Polimerizasyon Sıcaklığının ve Sürenin Etkisi

Polimerizasyon sıcaklığının, PET lifler üzerine yapılan aşılamalardaki etkisi iki şekilde gözlenir. Sıcaklığın yükseltilmesi ile aşı kopolimer verimi sürekli artabilir ya da belli bir sıcaklıktan sonra aşılama verimi azalabilir.

PET lifler üzerine 2-metil-5-vinil piridin'in aşılmasında[26] sıcaklığın 65°C'den 95°C'ye ve 2 – hidroksi etil metakrilatın aşılmasında[1] ise sıcaklığın 85 °C'ye kadar yükseltilmesi aşılama verimini arttırmıştır.

Benzer şekilde akrilik asit'in PET lif üzerine aşılmasında polimerizasyon sıcaklığı 85°C ile 115°C arasında tutulmuş ve sıcaklığın yükseltilmesi aşılama verimini ve aşılama hızını artırıcı yönde etki yapmıştır[23].

Hekzavalent krom (Cr^{+6}) iyonları kullanılarak metil metakrilatın PET üzerine aşılmasında da sıcaklığın yükseltilmesiyle aşılama veriminin arttığı gözlenmiştir[27].

Metil metakrilatın $KBrO_3$ -diüre redoks sistemi yardımıyla PET üzerine aşılmasında sıcaklığın yükseltilmesi ile aşılama veriminin arttığı görülmüştür. Örneğin; 75°C'de aşılama veriminin %32,1 değerine ulaştığı tespit edilmiştir[28].

$Fe^{+2} - H_2O_2$ sistemi yardımıyla glisidil metakrilatın PET lifler üzerine aşılmasında sıcaklık 65°C' den 95°C'ye kadar artırıldığında aşılama verimi ve aşılama hızında önemli miktarda artma gözlenmiştir[12].

Yukarıda verilen çalışmalarda, aşılama veriminin sıcaklık ile arttığı belirtiliyorsa da, PET lif üzerine yapılan aşılama çalışmalarında, PET' in camsı geçiş sıcaklığı yakınında aşılama veriminin bir maksimumdan geçtiği görülmektedir. Bunun nedeni PET liflerin şişebilirliğinin ve PET zincirlerinin hareketliliğinin sıcaklık ile artmasıdır. Aşılama veriminin camsı geçiş sıcaklığı altında düşük değerlerde kalması monomer difüzyonunun güçlüğüne bağlanırken, sonlanma tepkimelerinin hızlanması aşılama verimini azaltıcı yönde etki yapmaktadır.

Aşı kopolimerizasyon tepkimeleri uygulanan sıcaklıkta yeterince uzun sürdürülürse, belli bir süre sonra aşılama verimi en yüksek değerine ulaşır. Polimerizasyonun daha uzun sürelerde yürütülmesi bu değeri arttırmaz ve hemen hemen aşılama verimi sabit değerler gösterir. Bu durum her sıcaklık için geçerlidir. Herhangi bir sıcaklıkta, polimerizasyon süresinin artırılması ile aşılama veriminde bir değişiklik gözlenmiyorsa, bu sabit aşılama değerine “doygunluk aşılama verimi” denir. Doygunluk aşılama verimi aynı zamanda, polimerizasyonun gerçekleştirildiği sıcaklıkta elde edilebilecek maksimum aşılama verimi olur[29].

Polimerizasyon sıcaklığının yükseltilmesi ile aşılamanın arttığı tespit edildiği bir diğer çalışma da 2-hidroksi etil metakrilatın Bz_2O_2 yardımıyla PET lifler üzerine aşılama çalışmasıdır. Bu çalışmada sıcaklık $85^{\circ}C$ ye kadar yükseltilmiş bununla beraber aşılamanın arttığı da gözlenmiştir[1].

Saçak ve Pulat PET lif üzerine akrilamid monomerini benzoil peroksit yardımıyla aşılama çalışmaları ve optimum polimerizasyon sıcaklığını $75^{\circ}C$ olarak en yüksek aşılama değerini ise %40,0 olarak elde etmişlerdir. Polimerizasyon sıcaklık aralığı $70^{\circ}C - 92^{\circ}C$ arasında tutulmuş ve aşılama veriminin $75^{\circ}C$ ’ den daha yüksek sıcaklıklarda azaldığını gözlemişlerdir[30].

Benzer şekilde metakrilik asitin PET lif üzerine benzoil peroksit ile aşılama çalışmasında polimerizasyon sıcaklık aralığı $70^{\circ}C - 90^{\circ}C$ alınmış ve maksimum aşılama verimi $85^{\circ}C$ ’ de %32,6 olarak elde edilmiştir. Araştırmacılar aşılama veriminin $85^{\circ}C$ ’ nin üzerindeki sıcaklıklarda ise azaldığını belirtmişlerdir[31].

Akrilik asitin benzoil peroksit ile PET lif üzerine aşılama çalışmasında polimerizasyon sıcaklığı $60^{\circ}C$ ile $90^{\circ}C$ arasında tutulmuş ve sıcaklığın yükseltilmesi aşılama verimini arttırmıştır[32].

Azobisisobütironitril yardımıyla metil metakrilatın PET lif üzerine aşılama çalışmasında polimerizasyon sıcaklığı $60^{\circ}C$ ile $90^{\circ}C$ arasında gerçekleştirilmiş ve maksimum

aşılama verimi %15,0 olarak elde edilmiştir. Bu çalışmada da aşılama veriminin sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir[24].

Akrilamitin, H₂O₂ yardımıyla PET üzerine aşılmasında polimerizasyon sıcaklık aralığı 60 °C - 120 °C arasında tutulmuş ve maksimum aşılama verimi 95 °C’ de %7,6 olarak elde edilmiştir. Aşılama verimi 95 °C dolaylarına kadar yükselmiş, bu sıcaklığın üzerinde ise hızla düşerek 115 °C’ de %1,5 gibi düşük bir değer elde edilmiştir[33].

Metakrilik asitin AIBN yardımıyla ile aşılmasında ise; sıcaklığın yükseltilmesi ile aşılama verimi ve aşılama hızının arttığı saptanmıştır. Örneğin; 90 °C’ de aşılama hızının %27,9/20 dk, aşılama veriminin %32,1 değerine ulaştığı gözlenmiştir[34].

Anilin ve o-toluidin’in PET lifler üzerine aşılama çalışmalarında, sıcaklığın 323 °K’ e ulaşması ile maksimum verime ulaşılsa da bundan sonraki sıcaklıklarda verimin azaldığı gözlenmiştir[35].

Metakrilik asitin PET üzerine aşılama çalışmalarında, polimerizasyon sıcaklığının artması ile aşılama veriminin de arttığı gözlenmiştir[36].

Bz₂O₂ yardımıyla HEMA’ ın PET lifler üzerine aşılmasında ise; polimerizasyon sıcaklığı 60 °C - 90 °C aralığında tutulmuş, 85 °C’ de maksimum aşılama değeri olan %38,5’ lik bir verime ulaşılmış ancak bu sıcaklık değerinden sonra aşılama veriminin azaldığı tespit edilmiştir[37].

Polimerizasyon sıcaklığının yükseltilmesi bazı durumlarda aşılama verimi üzerine olumsuz etki yapmaktadır. Araştırmacılar aşılama veriminin 85 °C’ nin üzerindeki sıcaklıkta ise azaldığını belirtmişlerdir.

Metakrilamitin, Bz₂O₂ yardımıyla PET üzerine aşılmasında polimerizasyon sıcaklık aralığı 75 °C - 90 °C arasında tutulmuş ve maksimum aşılama verimi 90 °C’ de %93,4 olarak elde edilmiştir[38].

Ce⁺⁴ iyonları kullanarak akrilik asitin PET üzerine aşılmasında 313-333 °K sıcaklık aralığında çalışılmış, 324 °K' de maksimum aşılama değeri olan %45,0' lik bir verime ulaşılmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise aşılama veriminin düştüğü gözlenmiştir[39].

2-akrilamit-2-metil propan sülfonik asitin, seryum amonyum nitrat yardımıyla PET üzerine aşılmasında, sıcaklık aralığı 50 °C – 95 °C seçilmiştir. 85 °C' ye kadar aşılama verimi artmış ancak daha yüksek sıcaklıkta azalma gözlenmiştir[40].

Benzoil peroksit yardımı ile itakonik asit/akrilamit monomer karışımının PET lifler üzerine aşılmasında sıcaklık aralığı 65 - 95 °C tutulmuş, ve 85 °C' de maksimum aşılama verimine ulaşılmış daha yüksek sıcaklıklarda ise aşılama veriminin azaldığı tespit edilmiştir[41].

AIBN başlatıcısı yardımı ile metil metakrilat' ın PAN lifler üzerine aşılmasında 65-90 °C sıcaklık aralığında çalışılmış ve 85 °C ye kadar aşılama veriminin arttığı daha yüksek sıcaklıklarda ise aşılama veriminin azaldığı belirtilmiştir[42].

Metil akrilatın PET lif üzerine aşılmasında polimerizasyon sıcaklığı 20°C ile 45°C arasında tutulmuş ve sıcaklığın yükseltilmesiyle aşılama verimi artmıştır[43].

İtakonik asit/metakril amit monomer karışımının PET liflere Bz₂O₂ ile aşı kopolimerizasyonunda polimerizasyon sıcaklığı 65-85 °C aralığında artırılmasında doyumluk aşılama veriminin ve aşılama hızının arttığı ancak 85 °C' nin üzerindeki sıcaklık artışının doyumluk aşılama verimini azalttığı belirtilmiştir[44].

Ayrıca yine literatürde Bz₂O₂ başlatıcısı kullanılarak krotonik asit/metakril amit monomer karışımıyla PET liflerin fonksiyonlandırılması çalışmasında ise artan sıcaklıkla (65-95 °C) doyumluk aşılama veriminin ve aşılama hızının arttığı gözlenmiştir[45].

4.2. Monomer ve başlatıcı derişiminin etkisi

Aşı kopolimerizasyon işlemi çeşitli türde (radikalik veya redoks) başlatıcılarla gerçekleştirilebilir. Genellikle aşılama verimi, artan başlatıcı derişimi ile önce hızlı bir artış, daha sonra artan başlatıcı derişimi ile yavaş bir azalma göstermektedir.

2-metil-5-vinil piridinin benzoil peroksit yardımıyla PET üzerine aşılmasında başlatıcı derişimi %0,8 - %1,0 arasında iken aşılama verimi maksimum degerine ulaşmış fakat daha yüksek başlatıcı derişimlerinde ise bir azalma gözlenmiştir[46].

H₂O₂ başlatıcı ile 2-metil-5-vinil piridinin PET üzerine aş kopolimerizasyonunu, başlatıcı derişim aralığını $6,85 \times 10^{-2}$ - $27,29 \times 10^{-2}$ mol/L, monomer derişim aralığını ise 0,162 - 0,648 mol/L olarak gerçekleştirmiştir. Her iki durum da aşılama verimi ve hızı, başlatıcı ve monomer derişimi arttıkça artmıştır[26].

Metil metakrilatın hegzavalent krom iyonları (Cr⁺⁶) ile polimerizasyonunda monomer derişimi; $27,98 \times 10^{-2}$ - $103,27 \times 10^{-2}$ mol/L, başaltıcı derişimi ise $8,33 \times 10^{-4}$ - 58×10^{-4} mol/L aralığında seçilmiştir. Hem monomer hem de başlatıcı derişimi arttıkça aşılamanın da arttığı tespit edilmiştir[27].

H₂O₂ yardımı ile akrilik asitin PET üzerine aşılmasında aşılama veriminin başlatıcı derişiminin 1000 meq/L degerine kadar arttığını, daha yüksek derişim değerlerinde ise azaldığını gözlemişlerdir. Aşılama verimindeki benzer değişim monomer etkisinde de görülmüştür. Aşılama verimi, akrilik asit derişiminin %10 değerine kadar artmış, bu derişim değerinin üzerindeki değerlerde ise azalmıştır[23].

Metil metakrilatın KBrO₃-diüre redoks sistemi yardımıyla PET üzerine aşılmasında monomer derişimi; $28,16 \times 10^{-2}$ - $103,21 \times 10^{-2}$ mol/L, başlatıcı derişimi ise $10,0 \times 10^{-3}$ - $25,0 \times 10^{-3}$ mol/L aralığı seçilmiştir. Hem monomer hemde başlatıcı derişimi arttıkça aşılamanın da arttığı tespit edilmiştir[28].

Fe^{+2} - H_2O_2 redoks sistemiyle glisidil metakrilatı PET üzerine aşılama hızı ve aşılama veriminin H_2O_2 derişiminin 30 meq/L, glisidil metakrilat derişiminin %4' ne kadar arttığını bu derişimlerin üzerinde de azaldığını gözlemişlerdir[12].

2-hidroksi etil metakrilatın PET üzerine aşılmasında, benzoil peroksit derişiminin 0,016 mol/L'ye kadar artırılması ile aşılama veriminin önemli derecede arttığını daha yüksek başlatıcı derişimlerinde ise azaldığını gözlemişlerdir. Monomer derişiminin 0,48 mol/L'ye kadar artırılması ile de aşılama verimi büyük ölçüde artmıştır[1].

Benzoil peroksit ile akrilaminin PET lifler üzerine aşılmasında monomer ve başlatıcının etkisini incelemişler ve aşılama veriminin başlatıcı derişiminin yaklaşık 0,05 g/50 mL değerine kadar arttığını daha sonra yavaş bir şekilde azaldığını gözlemişlerdir[30].

PET üzerine benzoil peroksit yardımıyla metakrilik asit monomerini aşılama hızı. Maksimum aşılama verimi, Bz_2O_2 derişimi $4,0 \times 10^{-3}$ mol/L alındığında elde edilmiştir. Daha yüksek başlatıcı derişimlerinde ise aşılama veriminde yavaş bir azalma söz konusu olmuştur. Aşılama verimi, monomer derişiminin artmasıyla artmıştır[31].

Akrilik asit, Bz_2O_2 ile PET üzerine aşılandığında; $75^\circ C$ ' de 0,875 mol/L monomer derişiminde en yüksek aşılama elde edilmiştir. Bu derişimden daha yüksek değerlerde ise aşılama sabit kalmıştır. Başlatıcı derişiminin $4,0 \times 10^{-3}$ M değerine kadar artırılması ile aşılamının hızlı bir şekilde arttığı bu derişimin üzerinde az da olsa bir düşüş gösterdiği belirtilmiştir[32].

Metil metakrilat derişimini 0,038 mol/L ile 0,150 mol/L aralığında tutarak AIBN yardımıyla PET lifler üzerine aşılama çalışmalarında; monomer derişimi arttıkça doygunluk noktasına ulaşmak için gereken sürenin arttığını ve $0,9 \times 10^{-3}$ M başlatıcı derişiminde maksimum aşılamının olduğu tespit etmişlerdir[24].

Akrilamitin PET liflere H₂O₂ başlatıcısı ile aşılmasında; akrilamit derişimi 1,83 M' ı buluncaya denk aşılamanın yükseldiğini, daha yüksek değerlerde azaldığını aynı şekilde başlatıcı derişimi 0,16 M' da iken en yüksek aşılama verimine ulaştığını ve bu derişim arttırıldığında aşılamanın yavaş bir hızla düştüğünü saptamışlardır[33].

Etil akrilatın Bz₂O₂ ile aşılmasında; monomer derişimindeki artış aşılama verimini arttırmıştır ve 4,61 M' da ise aşılama sabit kalmıştır[47].

2 Anilin ve o-toluidinin PET üzerine aşılmasında; monomer derişimi ile aşılamanın arttığı aynı şekilde başlatıcı derişiminin yükseltilmesiyle de aşılama veriminin yükseldiği gözlenmiştir[35].

Bz₂O₂ yardımı ile 2-hidroksi etil metakrilatın PET üzerine aşılması çalışmalarında; monomer derişimi 0,1-0,8 M aralığında tutulmuş ve 0,5 M' da maksimum aşılama verimi olan %38,5 değerine ulaşılmış, daha yüksek değerlerde ise aşılama veriminde düşüş kaydedilmiştir. Başlatıcı derişimi ise 0,5x10⁻²- 3,0x10⁻² M aralığında alınmış, 2,0x10⁻² M'a kadar aşılama artışı gözlenmiş, daha yüksek derişimlerde ise azalma tespit edilmiştir[37].

Benzoil peroksit ile metakrilamitin PET üzerine aşılmasında monomer ve başlatıcının etkisini incelemiştirlerdir. Aşılama veriminin başlatıcı derişimi 0,25- 0,50 mol/L aralığında tutulmuş ve monomer derişimi arttıkça doygunluk noktasına ulaşmak için gereken sürenin arttığını, başlatıcı derişimi ise 1,0x10⁻³- 16,0x10⁻³ mol/L aralığında alınmış, 8,0x10⁻³ mol/L'ye kadar aşılama artışı gözlenmiş, daha yüksek derişimlerde ise azalma görülmüştür[38].

Ce⁺⁴ başlatıcı ile akrilik asitin PET üzerine aşı kopolimerizasyonunu, başlatıcı derişim aralığını 0,49x10⁻³-1,82x10⁻³ M, monomer derişim aralığını da 1,17-2,19 M olarak gerçekleştirmiştir. Her iki durum da aşılama verimi ve aşılama hızı, başlatıcı ve monomer derişimi arttıkça artmış, ancak daha yüksek derişimlerde azalma tespit edilmiştir[39].

2-akrilamit-2-metil propan sülfonik asitin, seryum amonyum nitrat yardımıyla PET üzerine aşılmasında, monomer derişimi 0,1-2,0 M aralığında tutulmuş ve 1,0 M’ da maksimum aşılama verimine ulaşılmış, daha yüksek değerlerde ise aşılama veriminde düşüş kaydedilmiştir. Başlatıcı derişimi ise $1,5 \times 10^{-2}$ M’ a kadar aşılama artış gözlenmiş, daha yüksek derişimlerde ise azalma tespit edilmiştir[40].

PET lifler üzerine Bz_2O_2 başlatıcısı ile metakrilamitin aşılmasında maksimum aşılama verimi başlatıcı derişimi 8×10^{-3} M alındığında elde edilmiş ve daha yüksek başlatıcı derişimlerinde ise aşılama veriminde azalmanın olduğu, monomer derişimi arttıkça ise doygunluk aşılama verimine ulaşmak için gereken sürenin arttığı belirtilmiştir[38].

Metil metakrilat’ ın AIBN ile PAN liflere aşılmasında ise monomer derişim aralığı 0,2-0,9 mol/L aralığında tutulmuş ve 0,7 mol/L de maksimum aşılama verimine ulaşılmış daha yüksek monomer derişimlerinde ise aşılama veriminde yavaş bir düşüşün olduğu tespit edilmiştir. Başlatıcı derişimi ise $7,3 \times 10^{-3}$ M’ a kadar aşılama veriminde artış gözlenmiş (%94), daha yüksek başlatıcı derişimlerinde ise aşılama veriminde azalmanın olduğu görülmüştür[42].

Benzoil peroksit ile itakonik asit/akrilamit karışımının PET üzerine aşılmasında başlatıcı derişiminin $1,0 \times 10^{-2}$ M’ da maksimum aşılama gözlendiği ancak daha yüksek derişimlerde aşılama azalma olduğu görülmüştür[41].

Metil akrilatın PET lif üzerine aşılmasında başlatıcı verimi $16,29 \times 10^{-4}$ mol/L, monomer derişiminin 3,8 mol/L ye kadar artırılması ile aşılama veriminin önemli derecede arttığını daha yüksek başlatıcı ve monomer derişimlerinde ise azaldığını gözlemişlerdir[43].

4.3. Monomer Karışımlarının Aşılması

PET lifler üzerine tek tür monomerin aşılması yanında, iki ya da daha fazla türde monomerin birlikte aşılması ile ilgili pek çok çalışma literatürde yer almaktadır.

Monomer karışımlarının aşılmasıyla PET lif yapısına kopolimerik yapıda (yan zincirler halinde) giren ve farklı fonksiyonel gruplara sahip olan bu monomerlerin, arzu edilen özelliklerinin aynı anda life kazandırılması amaçlanır.

Aşı kopolimerizasyon işleminde birden fazla monomerin (komonomer) aynı anda kullanılmasında çoğu kez sinercistik etki gözlenir. Tek başına yeterli düzeyde PET lif üzerine aşılınmayan bir monomer, komonomerin sinercistik etkisi sonucu lif yapısına yüksek oranlarda aşılabilir. Bazı durumlarda aşılama kullanılan monomerlerden birinin negatif sinercistik etkisi söz konusu olsa da diğer monomerin pozitif sinercistik etkisi baskın gelerek sonuçta, toplam aşılama üzerine pozitif bir sinercistik etki gözlenir.

Akrilamit ve metakrilik asit karışımının PET lif üzerine aşı kopolimerizasyonunu incelemiştir. Denenen monomer karışım oranlarında, tek monomere göre aşılama veriminde artış gözlenirken, maksimum aşılama verimi (%43) monomerlerin 30/70 (g akrilamit/g metakrilik asit) oranındaki karışımında elde edilmiştir[2].

Akrilik asit/stiren karışımının PET lif üzerine aşı kopolimerizasyonu Hebeish ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Monomerlerin 60/40 (mol akrilik asit/ mol stiren) oranındaki karışımı kullanılarak yapılan aşılama %101,2 değerinde aşılama verimi elde edilirken, aynı koşullarda tek akrilik asit için %1,5, tek stiren için %19,2 değerinde aşılama verimi elde edilebilmiştir[48].

Lokhande ve arkadaşları (1984), akrilamit ve akrilik asit karışımının PET lif üzerine aşı kopolimerizasyonunu incelemiştir. Denenen monomer karışım oranlarında, tek monomere göre aşılama veriminde artış gözlenirken, maksimum aşılama verimi monomerlerin 50/50 (g akrilamit/g akrilik asit) oranındaki karışımında elde edilmiştir[49].

İtakonik asit/Metakril amit[44], krotonik asit/metakril amit[45], monomer karışımlarının PET liflere aşılması çalışmalarında tek başlarına asitler kullanılması durumunda aşılama çok küçükken, metakril amit komonomerinin kullanılmasında aşılama veriminin ve lif yapısına giren asit miktarının arttığı belirtilmiştir.

Terilen dokuma üzerine hidrofilik gruplar içeren monomerlerin aşılmasında, polimerizasyon sistemine %15-30 oranında stiren katılmasının aşılama verimini artırdığı belirtilmiştir[50].

4.4. Aşılamanın Poliester Lif Özelliklerine Etkisi

Günümüzde ticari boyutlarda üretimi yapılan akrilonitril, naylon 6, naylon 6-6, PET gibi sentetik kökenli lifler içerisinde PET in önemli bir yeri vardır. PET, lif üretimi için arzu edilen üstün özelliklere sahip bir polimerdir. Polimer zincirlerinin yönelme sonucu çok iyi paketlenbilmesi, mikroorganizmalara, aşınmaya, büzülme, germeye karşı dirençli olması, dayanıklılığı üstün yönleridir. Bu iyi özelliklerine karşı nem tutuculuğunun düşük olması gibi istenmeyen özelliklere de sahiptir. Hidrofobik olması, kristalin yapısı ve kimyasal olarak da reaktif gruplar içermemesi bu zayıf özelliklerin sonucudur.

PET liflerin özelliklerini iyileştirmek ya da yeni özellikler kazandırmak amacıyla çeşitli yöntemler kullanılır. Bunlardan birisi de aşırı kopolimerizasyon yöntemidir. Poliester yapısına aşırı kopolimerizasyon yöntemiyle uygun fonksiyonel gruplar taşıyan monomer veya monomer karışımları ilave edilmeye çalışılır. Böylece aşılama monomerin yada monomerlerin özelliklerinin life kazandırılması amaçlanır.

4.4.1. Su Tutma Kapasitesi

PET lifler hidrofobik karakterlerinden dolayı çok düşük nem tutuculuk değerine sahiptirler (%0,41). Aşılama ile lif yapısına giren hidrofilik gruplar nem tutuculuğunun artmasına yardımcı olabilir. Ayrıca, aşılama ile PET lif yapısında meydana gelen genişleme de nem tutuculuğun artışına etki edecektir.

H₂O₂ ile akrilik asit-stiren karışımının PET üzerine aşılmasında, aşılama liflerin nem tutuculuk değerlerinin aşılamaya bağlı olarak arttığı gözlenmiştir[48].

Benzoil peroksit ile metakrilik asit monomerinin PET lif üzerine aşılmasında, aşılama veriminin %16,5' den %30' a kadar artırılmasıyla nem tutuculuk değeri de %2,3' den

%3,8' e kadar artmıştır. Bu durum aşılama sonucu lif yapısına giren -COOH grupları ile hidrofilik özelliğin artmasıyla açıklanmıştır[31].

Benzoil peroksit ile akrilik asit monomerinin PET lif üzerine aşılmasında nem tutuculuğu, lif yapısına giren hidrofilik -COOH gruplarına bağlı olarak belli bir aşılama değerine kadar arttığını daha yüksek aşılama değerlerinde ise azaldığını gözlemişlerdir[32].

Metakrilik asitle yapılan bir başka aşılama çalışmasında da, nem tutuculuk aşılama ile belli bir değere kadar artmış daha sonra ise azalmıştır. Bu durum lifin poroz kısımlarının, belli bir aşılama değerinden sonra tutulup bir bariyer etkisi göstermesine bağlanmıştır[51].

Seryum amonyum nitrat ile akrilamitin şişirilmiş PET lifler üzerine aşılmasında, nem tutuculuk aşılamaya bağlı olarak artmış ve %13,50 aşılama veriminde %1,92 olarak elde edilmiştir. Bu durum, sadece akrilamit aşılama sonucu lif yapısının açılmasıyla değil, aynı zamanda -NH₂ gibi polar grupların lif yapısına girmesiyle lifin hidrofilik özelliğinin artmasına bağlanmıştır[52].

AIBN başlatıcısı ile metil metakrilat monomerinin PAN lifler üzerine aşılmasında aşılama veriminin artmasıyla su tutma kapasitesinin arttığı ve %80' in üzerindeki aşılama verimlerinde ise azaldığı belirtilmiştir[42].

İtakonik asit/metakril amit[44], krotonik asit/ metakril amit[45] monomer karışımlarıyla fonksiyonlandırılmış PET liflerin su tutma kapasitelerinin belli bir aşılama verimine kadar arttığı, belli bir aşılama veriminden sonra ise azaldığı belirtilmiştir. Bu durum artan aşılama verimi ile hidrofilik grupların lif yapısına girerek su tutmayı artırdığı ancak yüksek aşılama verimlerinde ise bu hidrofil grupların (asit ve amit) hidrojen bağ yapabileceği ve oluşan yoğun hidrojen bağının barier etki yaparak su difüzyonunu azalttığıyla açıklanmıştır.

Benzoil peroksit ile metakrilamit monomerinin PET lif üzerine aşılmasında, aşılama veriminin %6,1' den %70,4' e kadar artırılmasıyla nem tutuculuk değeri de %0,48' den %1,68' e kadar artmıştır. Bu durum aşılama sonucu lif yapısına giren $-NH_2$ grupları ile hidrofilik özelliğın artmasıyla açıklanmıştır[52].

Ce^{+4} ile akrilik asit monomerinin PET lif üzerine aşılmasında, aşılama veriminin %9,0' dan %39,05' e kadar artırılmasıyla nem tutuculuk değeri de %0,6' dan %2' ye kadar artmıştır. Bu durum aşılama sonucu lif yapısına giren $-COOH$ grupları ile hidrofilik özelliğın artmasıyla açıklanmıştır[39].

4.4.2. Boyanabilirlik

PET lifler diğerk pek çok lif türünde bulunan ve boyanmayı sağlayan, boya moleküllerini kabul edebilecek uygun kimyasal gruplar taşımazlar. Bu nedenle boyanabilecekleri tek boya türü dispers boyalardır. Bu tür boya molekülleri bile, dispersiyon halinde buldukları çözeltilerden lif içerisine zor geçeler. Bu güçlüğü yenmek amacıyla PET liflerin dispers boyalarla boyanması ya yüksek sıcaklık ve basınç altında yapılır ya da boya banyosunda “taşıyıcı” adı verilen yani boya moleküllerinin lif içerisine taşınmasını kolaylaştıran kimyasallar kullanılır. Her iki yolda özel sistemler ve işlemler gerektiren pahalı yöntemlerdir.

Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı, PET liflerin daha ekonomik koşulları isteyen asidik, bazik veya bunlara benzer diğerk boya türleriyle boyanabilmelerini sağlamayı amaçlayan çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmaların bir bölümünü de PET lifler üzerine boya moleküllerini kabul edebilecek uygun kimyasal gruplar taşıyan bir monomerin (veya monomerlerin) aşılmasına yönelik araştırmalar oluşturur.

PET lifler üzerine akrilik asit aşılmasında bazik boyalarla boyanabilirliğın, akrilamit aşılmasında da asidik boyalarla boyanabilirliğın arttığını gözlenmişlerdir. Her iki durumda da boyanabilirlik aşılama miktarındaki artışa bağılı olarak yükselmiştir[53].

PET lifler üzerine metil metakrilat aşılmasında Duranol Red 2R ve Duranol Violet 2R boya larını kullanarak, boyanabilirliğin arttığını gözlemişlerdir[54].

Değişik oranlarda akrilamit aşılınmış PET liflerin asidik boya (Scarlet Red B) ile boyanabilirliğinin akrilamit aşılama miktarına bağlı olarak yaklaşık %22 aşılama ya kadar arttığı, daha yüksek aşılama verimlerinde ise boyanabilirlikte önemli bir düşüş meydana geldiği gözlenmiştir. Ayrıca aşılınmış PET liflerin dispers boya (Blue BR) ile boyanabilirliğinin %22 aşılama verimine kadar arttığı, daha yüksek aşılama verimlerinde ise aşılınmış PET liflerin dispers boya absorpsiyonunun değişmediği gözlenmiştir[55].

Benzer şekilde, PET lifler üzerine akrilik asit aşılmasında da liflerin bazik boya (Metilen mavisi) ile boyanabilirliğinin %9,1 aşılama değerine kadar arttığı, daha yüksek aşılama değerlerinde ise azaldığı gözlenmiştir[32].

Metakrilik asit aşılınmış PET liflerin dispers boya larla (Naviline Brown ve Foron red 5-FL) boyanabilirliğinde ilerleme olduğu belirtilmiştir[51].

Azobisisobütironitril başlatıcısı ile akrilamit/metakrilik asit karışımı aşılınmış PET liflerin, hem asidik (Chrome yellow FR) hem de bazik (Metilen mavisi) boya larla boyanabilirliğinin artan aşılama verimiyle arttığı gözlenmiştir[2].

Benzer şekilde akrilonitril/stiren, akrilamit/stiren ve akrilonitril/akrilamit karışımları aşılınmış poliester kumaşların asidik, bazik, dispers ve reaktif boya larla boyanabilirliğin arttığı gözlenmiştir. Her üç durumda da boyanabilirlik aşılama miktarındaki artışa bağlı olarak yükselmiştir[56].

AIBN başlatıcısı ile metil metakrilat monomerinin PAN lifler üzerine aşılmasında saf PET yalnızca 0,09 g boya/g fiber asidik boya ile boyanırken aşılama veriminin %70,4' e artmasıyla 0,92 g boya/g fiber asidik boya ile boyandığı belirtilmiştir[42].

Literatürde itakonik asit/ metakril amit[44] ve crotonik asit/metakril amit[45] monomer karışımlarıyla fonksiyonlandırılmış PET liflerin aşılama verimi arttıkça hem asidik hemde bazik boya ile boyanabilirliğinin arttığı belirtilmiştir.

Ayrıca yine literatürde PET kumaşların aşılama ile akrilik asit ve hidroksi etil metakrilatla hidrofilik modifikasyonu yapılmış ve modifiye edilen PET kumaşların asidik, bazik ve dispers boyalarla boyanma özelliğinin geliştiği açıklanmıştır[57].

4.4.3. Yoğunluk ve Çap

PET liflerin farklı fonksiyonel gruplar taşıyan bir monomer veya monomer karışımıyla aşılması durumunda yoğunluk ve çap değerlerinde gözlenen değişimler farklı araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir.

Seryum amonyum nitrat ile akrilamidin şişirilmiş PET lifler üzerine aşılması çalışmasında, aşılama ile çap değerlerinin arttığını ve en düşük aşılama verimi %2,65 değerinde 21,05 um iken %10,17 aşılama veriminde 34,21 up olarak belirlenmiştir[52].

Azobisisobütironitril yardımıyla PET liflere metakrilik asit ve akrilamid – metakrilik asit karışımının aşılması çalışmasında, aşılama ile çap değerlerinin arttığını ve en düşük aşılama verimi %37,5 metakrilik asit aşılama veriminde lif yoğunluğu 1,3571 g/cm³ iken %63,6 akrilamid – metakrilik asit karışımı aşılama veriminde 1,3587 g/cm³ olarak gözlenmiştir. Aynı çalışmada çap değerlerinin her iki durumda da aşılama verimi ile arttığı belirlenmiştir[2].

Benzoil peroksit ile metil metakrilat aşılama ile PET liflerde benzer etki gözlenmiştir. En yüksek aşılama değeri olan %36,8 aşılama veriminde lifin çapı 2,03x10² mm iken yoğunluğu 1,3345 g/cm³ olarak ölçülmüştür[58].

Azobisisobütironitril başlatıcısıyla PET liflere metil metakrilat aşılama veriminin %5,7' den %14,6' ya kadar artırılmasıyla çap değerleri, 1,9528x10² mm' den

2,3393x10² mm değerine yükselirken, yoğunluk değerleri ise 1,3695 g/cm³' den 1,3616 g/cm³ değerine azalmıştır[24].

Benzoil peroksit yardımı ile metakrilik asit aşılanmış PET liflerin aşılamaya bağlı olarak çap değerlerinin arttığını, yoğunluk değerlerinin ise azaldığını gözlemişlerdir[31].

Benzer şekilde, benzoil peroksit başlatıcısı ile akrilamid aşılanmış PET liflerin aşılamaya bağlı olarak lif çapının arttığı, lif yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir[30].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyleerde kullanılan PET lifler (30 filament, 110 d Tex), SASA Suni ve Sentetik Elyaf Sanayi A.Ş.'den (Adana) sağlandı. Küçük çileler haline getirilen örnekler (0.300 ± 0.010 g) asetonla 24 saat Soxhlet'de ekstrakte edilerek temizlendi ve 50°C 'de kurutulup sabit tartıma getirildi.

Aşı kopolimerizasyon işleminde kullanılan monomerler metakrilamit (MAAm) (Merck), malaik asit (MA) (Merck) marka olup herhangi bir saflaştırma işleminden geçirilmeden temin edildiği şekilde kullanıldılar.

Başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksit (Bz_2O_2) (Merck) metanol ve kloroform karışımından iki kez kristallendirildikten sonra, vakumda iki gün kurutuldu.

Reaksiyonlarda kullanılan kimyasal maddelerin adı ve kimyasal formülü tablo 5.1 de gösterilmiştir.

Tablo 5.1. Reaksiyonlarda kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Kimyasal formülü
1 Metakrilamit	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
2 Maleik asit	$\text{COOH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$
3 Benzoil peroksit	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOOCC}_6\text{H}_5$

5.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

- Terazi, Precisa XB 220 A, 0,0001 g duyarlılıkta (Bozok Üniversitesi)
- Etüv, (Bozok Üniversitesi)
- Su banyosu, Memmert (Bozok Üniversitesi)
- Buzdolabı , İndesit (Bozok Üniversitesi)
- Diferansiyel Taramalı Kalorimetri, SETARAM DSC 131 (Bozok Üniversitesi)
- Termogravimetrik Analiz (Erciyes Üniversitesi)
- Taramalı Elektron Mikroskobu, LEO 440 (Erciyes Üniversitesi)
- ATR-FTIR, PELKİNELMER 400 (Erciyes Üniversitesi)
- Elementel analiz cihazı, LECO CHNSO-932 (Bozok Üniversitesi)
- UV, Datacolor 3600d (Erciyes Üniversitesi)
- Olympus BX51 Optik Mikroskop (Bozok Üniversitesi)

5.3. Aşı Kopolimerizasyon Yöntemi

PET lifler ($0,300 \pm 0,001$ g) 50 mL'lik polimerizasyon tüpüne konduktan sonra, üzerine uygun miktarda MAAM ve MAA' in karışımı kondu. Daha sonra üzerine 2 mL asetonda çözülmüş Bz_2O_2 ilave edildi ve karışım su ile 20 mL' ye tamamlanarak hemen sıcaklığı ± 1 °C ile kontrol edilebilen su banyosuna daldırıldı. Başlatıcı ilavesinin yapıldığı an, aşı kopolimerizasyonunun başladığı zaman olarak kabul edildi. Aşılardan sonra, polimerizasyon karışımından alınan lif örnekleri önce kabaca su ile yıkandı. Daha sonra lif örnekleri yıkama suyu en az 4 kez değiştirilerek 4 saat süreyle kaynayan su ile yıkama ve ardından da 6 saat Soxhlet'te su ile ekstrakte edilerek homopolimerlerden temizlendi ve sabit tartıma gelinceye kadar 50°C'de kurutuldu. Daha sonra tartıldı ve aşılama verimi

(%A), orjinal ve aşılansmış lif kütlelerinden aşğıdaki eşitlik yardımıyla gravimetrik olarak hesaplandı.

$$\%A = \frac{W_g - W_o}{W_o} \times 100$$

W_g = Aşılansmış lifin kuru kütlesi

W_o = Orijinal lifin kuru kütlesi

5.4. MAA/MAAm Monomer Karışımı Aşılansmış Liflerde Metakrilamit Miktarının Tayini

MAA/MAAm monomer karışımı aşılansmış liflerde yapıya giren MAAm miktarı, element analiziyle bulunan azot miktarından aşğıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$\%MAAm = \%N \left(\frac{W_g \times M}{W_o \times 14} \right)$$

M : Metakrilamit' in molekül kütlesi (86,11 g/mol)

MAA miktarı ise toplam aşılama dan, MAAm miktarının çıkarılması ile elde edildi.

5.5. Aşılansmış PET liflerin su tutma kapasitelerinin tayini

Değişik aşılama verimlerine sahip PET lifler saf su içerisinde 25 °C'de 48 saat bekletildi. Saf su içerisinde alın an lifler filtre kağıdı ile fazla suyu alındı ve tartıldı. Daha sonra bu lifler 55 °C de 96 saat süreyle etüvde kurutulup tekrar tartıldı. Aşğıdaki bağıntıdan liflerin su tutma kapasiteleri % olarak hesaplandı.

$$\% \text{ Su tutuculuk} = \frac{g_s - g_k}{g_k} \times 100$$

Bu eşitlikte;

g_s = Sulu ortamda bekletilmiş lifin kütlesi (g),

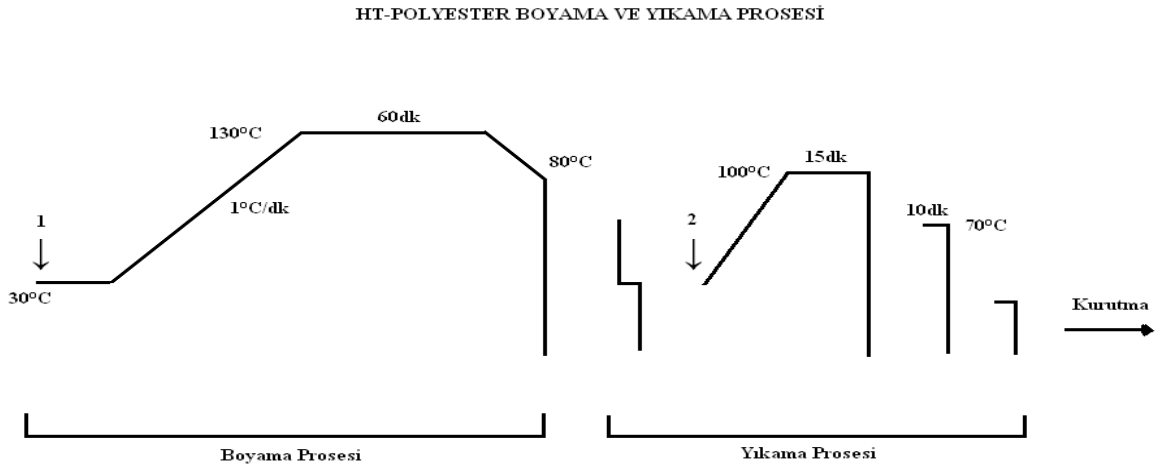
g_k = Lifin kuru kütlesidir (g).

5.6. Flament Çaplarının Ölçülmesi

Çap ölçümlerinde Olympus BX51 model optik mikroskop kullanıldı. Ölçümler her örnek için 5 ayrı bölgede gerçekleştirildi ve ortalamaları çap değeri olarak alındı. Fotoğraflar yine aynı mikroskopla alındı.

5.7. Liflerin Boyanması İle İlgili Deneyler

Boyama işlemleri standart HT Roaches Model-MB marka laboratuvar tipi boyama makinesinde gerçekleştirilmiştir. Dispers, asidik ve bazik boya stok çözeltilerinden 1:30 flote oranında alınarak boyamalar 200 ml'lik paslanmaz çelik tüplerde gliserin banyosunda aşağıdaki boyama grafiğine göre işlem yapılarak eş zamanlı mordanlama tekniğine göre boyandı ve ardından soğuk ve sıcak yıkama yapılarak boyama süreci tamamlandı.



Boyamaya başlanmadan önce boyarmadde ve kimyasallar (1) birlikte paslanmaz çelik tüpler içine ayrı ayrı alınarak boyamalar gerçekleştirilmiştir. Boyama işlemlerine

30°C'de başlanarak 130°C'ye 1°C/dk ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta 60 dk. boyama işlemi devam etmiştir. Boyama işlemleri tamamlandıktan sonra yıkama işlemlerine geçilmiştir. İlk olarak taşmalı yıkamadan sonra 1 g/lt non-iyonik yıkama maddesi (2) ile kaynar sabunlu yıkama-sıcak durulama-soğuk durulama işlemleri yapılmıştır. Bütün boyamalar için aynı proses kullanılmıştır. Değişik boyalarla yapılan boyamaların boyama verimleri Datacolor 3600d spektrofotometresinde yansıma renk ölçümleri yapılarak elde edilmiştir. Renkli lif numuneleri yansıma yüzdeleri üzerinden Kubelka-Munk denkleminde göre K/S değeri ile renk verimlilik analizi yapılmıştır[59].

$$K/S = (1 - R)^2/2R$$

Burada R; yansıma, K; absorpsiyon ve S; dağılma katsayılarıdır.

1) Dispers Boyama Reçetesi

% 1 Dianix Blue 79 %200

1 g/lt Setamol WS (Dispergatör)

1ml/lt Asetik asit (%15'lik)

2) Asidik Boyama Reçetesi

% 1 Synasid Blue BRL

1 g/lt Setamol WS (Dispergatör)

1ml/lt Asetik asit (%15'lik)

3) Bazik Boyama Reçetesi

% 1 Astrozon Blue 5GL %200

1 g/lt Setamol WS (Dispergatör)

1ml/lt Asetik asit (%15'lik)

5.8. Taramalı Elektron Mikroskobu

MAA/MAAm karışımı aşılınmış liflerin yüzeyi altınla kaplandıktan sonra mikrografları, LEO 440 model elektron mikroskobu ile Erciyes Üniversitesi KOSGEB Teknoloji Geliştirme Merkezinde alındı.

5.9. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz, 25-700⁰C sıcaklık aralığında, akış hızı 200mL/dak olan He atmosferinde, oda sıcaklığından başlayarak 10⁰C/dak'lık ısıtma hızı ile PERKINELMER marka termal analiz aleti kullanılarak Erciyes Üniversitesi KOSGEB Teknoloji Geliştirme Merkezinde yapıldı.

5.10. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

Lif örneklerinin infrared spektrumları PERKINELMER 400 ATR-FTIR Spektrofotometresi ile Erciyes Üniversitesi KOSGEB Teknoloji Geliştirme Merkezinde alındı.

5.11. Termal Analiz (DSC)

DSC analizi, 25-300⁰C sıcaklık aralığında, 10⁰C/dak ısıtma hızında, 25 mL/dak N₂ akış hızında SETARAM DSC 131 Model termal analiz aleti kullanılarak Bozok Üniversitesi Erdoğan Akdağ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yapıldı.

6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, MAA/MAAm karışımının PET lifler üzerine Bz₂O₂ yardımıyla aşılması ve aşılı liflerin bazı özelliklerinde ki değişimler incelenmiştir. Başlatıcı ve monomer derişimi, sıcaklık, monomer karışım oranı, polimerizasyon süresi gibi aşılı kopolimerizasyon koşulları değiştirilerek aşılama verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Aşılınmış liflerin SEM, TGA, ve FTIR ile karakterizasyonu yapılmış, ayrıca liflerin nem tutuculuk, asidik, bazik ve dispers boyalarla boyanabilirlik ve çap gibi özelliklerdeki değişimler incelenmiştir.

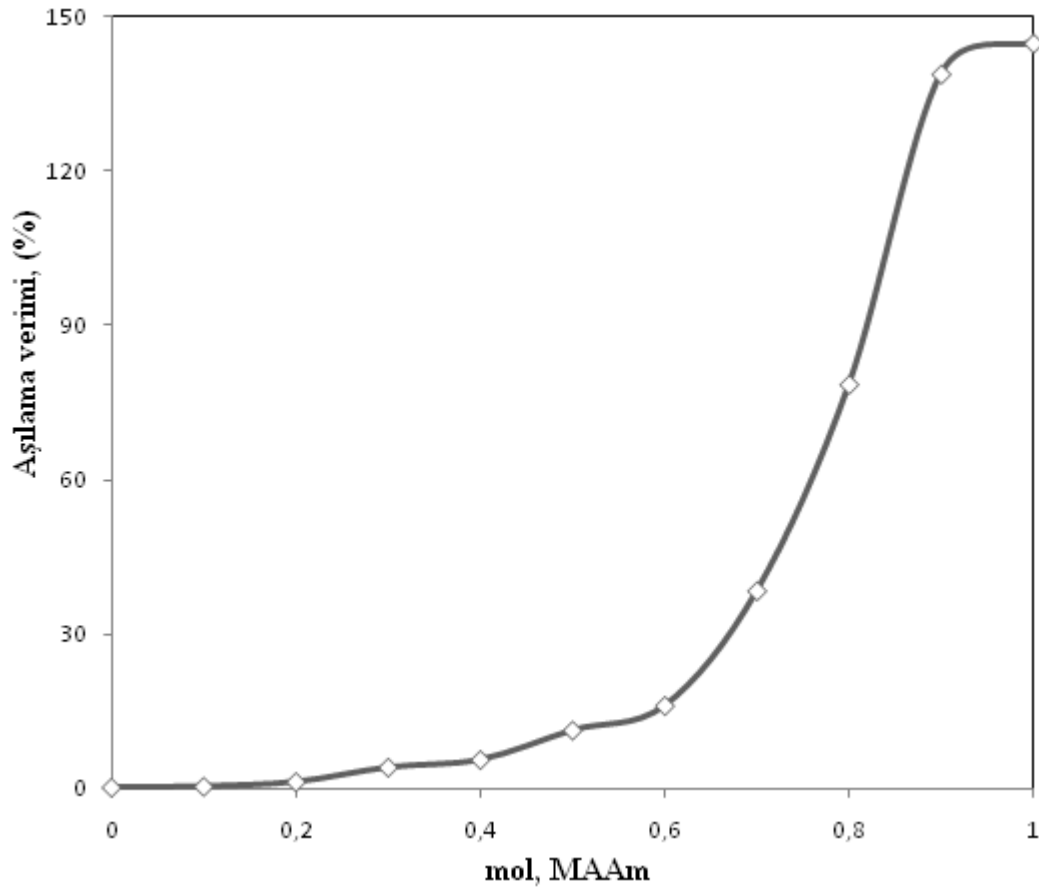
Lifler üzerine yapılan aşılama çalışmalarında, aşılama kullanılan monomerin, homopolimerleri de aşılı kopolimerizasyon ortamında oluşur. Homopolimerin aşılınmış liflerden uzaklaştırılması (liflerin temizlenmesi) için uygulanan genel yöntem uygun çözücülerle lifin ekstraksiyonudur. Oldukça uzun zaman alması ve fazlaca çözücü harcanmasına neden olmakla birlikte bu yöntem uygulanabilirliği kolay olduğu için ve aşılınmış lifte fazlaca zarar vermediği için tercih edilir. Lif örnekleri daha sonra kurutulur ve tartılır. Örnekte gözlenen kütle artışı aşılamanın bir göstergesi olarak kabul edilir. Çalışmada, poli(metakril amit), poli(maleik asit) ve poli(maleik asit/metakril amit) homo ve kopolimerlerinin homopolimerinin uzaklaştırılması için, çözücü olarak su seçilmiş ve yıkama işlemleri kaynayan su içerisinde yapılmıştır. MAA/MAAm aşılansından sonra lif örneği 6 saat yıkama suyu en az dört kez değiştirilerek kaynayan suda, daha sonra 8 saat Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur.

6.1. Aşılama Verimi Üzerine Monomer Karışım Oranının Etkisi

Aşılama verimi üzerine monomer karışım oranının etkisini araştırmak için toplam monomer karışımının derişimi 1×10^{-2} mol/20 ml de sabit tutularak, MAA ve MAAm farklı miktarlarda alınarak aşılama verimleri belirlendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.1' de verilmiştir.

Şekil 6.1' den görüldüğü gibi MAA ve MAAm monomerlerinin birlikte aşılması aşılama veriminde önemli bir artışa neden olmaktadır. Ayrıca aşılama verimi monomerlerin karışım oranından da oldukça etkilenmektedir. MAA/MAAm 50/50

oranına kadar aşılama verimi çok yavaş değişirken 50/50 oranının üzerindeki monomer oranı artışı yani MAAM miktarının artması aşılama verimini çok hızlıca artırmaktadır. Bu durum MAAM' in PET ile daha kararlı aktif merkezler oluşturmasıyla açıklanabilir [41]. MAA ile birlikte MAAM' in komonomer olarak kullanılmasında maksimum aşılama verimi her iki monomerin 10/90 MAA/MAAM (mol/mol) karışımında elde edilmiştir (%138,9).



Şekil 6.1. MAA/MAAM monomer karışımı aşılama verimlerinde elde edilen aşılama verimleri: T, 85 °C; t, 3 saat; [Bz₂O₂], 1,0x10⁻² mol/L ; [MAA/MAAM] = 1,0x10⁻² mol/L

MAA/MAAM karışımının aşılama verimlerinde yan zincirlerde hem MAA hem de MAAM birimleri yer alacaktır. Element analizi ile aşıllı liflerde azot tayini yapılarak yan zincirlerde yer alan MAAM miktarı hesaplandı. Toplam aşılama miktarından, MAAM miktarı çıkarılarak yapıya giren MAA miktarı belirlendi. Böylece, monomer karışımları kullanılarak yapılan aşılama, PET yapısına giren MAA ve MAAM aşılama verimleri ayrı ayrı bulundu. Sonuçlar Çizelge 6.1' de verilmiştir.

Tablo 6.1. MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin içerdiği azot miktarından aşılansmış zincirler içindeki MAA ve MAAm aşılama verimleri: T, 85 °C; t, 3 saat; [Bz₂O₂], 1,0x10⁻² mol/L; MAAm/MA monomer karışımı derişimi, 1,0x10⁻² mol/20 ml.

Oran MAA/MAAm (mol/mol)	Toplam Aşı (%)	%N	PET yapısındaki monomer değişimi	
			%MAAm	%MAA
100/0,00	0	0	0	0
90/10	0,85	0,13	0,79	0
80/20	1,7	0,271	1,7	0
70/30	4,2	0,473	3	1,2
60/40	11,7	1,23	8,3	3,3
50/50	18,2	1,843	13,2	5
40/60	39,5	3,349	28,4	11,1
30/70	81	4,887	53,8	27,2
20/80	90,9	6,507	75,4	15,5
10/90	138,9	6,77	98,2	40,7

Çizelge 6.1' den görüldüğü gibi mevcut deneysel koşullarda MAA' in Bz₂O₂ ile PET lifler üzerine yüksek oranlarda aşılansması mümkün olmazken komonomer olarak MAAm' in kullanılması MAA' in PET yapısına girmesini sağlamaktadır. Örneğin tek başına MAA PET lif üzerine aşılansması gözlenmezken MAA üzerine (9x10⁻³ mol) MAAm eklenmesi durumunda MAA' in toplam aşılama verimi içindeki payını ve aşılansmış zincirlerdeki payını artırmaktadır(%40). Ayrıca monomer karışım oranı değiştirilerek yapılan aşılama, MAA tek başına aşılansmasına göre daha fazla yapıya girdiği görülmektedir. Bu durum MAAm' in MAA' e pozitif sinercistik etki yapmasıyla açıklanabilir.

Literatürde yapılan çalışmalara bakılacak olursa benzer durumlarla karşılaşmak mümkündür. İA/MAAm monomer karışımının PET liflere aşılansmasında İA tek başına aşılansmazken komonomer olarak MAAm' in kullanılması durumunda lif yapısına giren İA miktarı %30' a kadar arttığı belirtilmiştir[45].

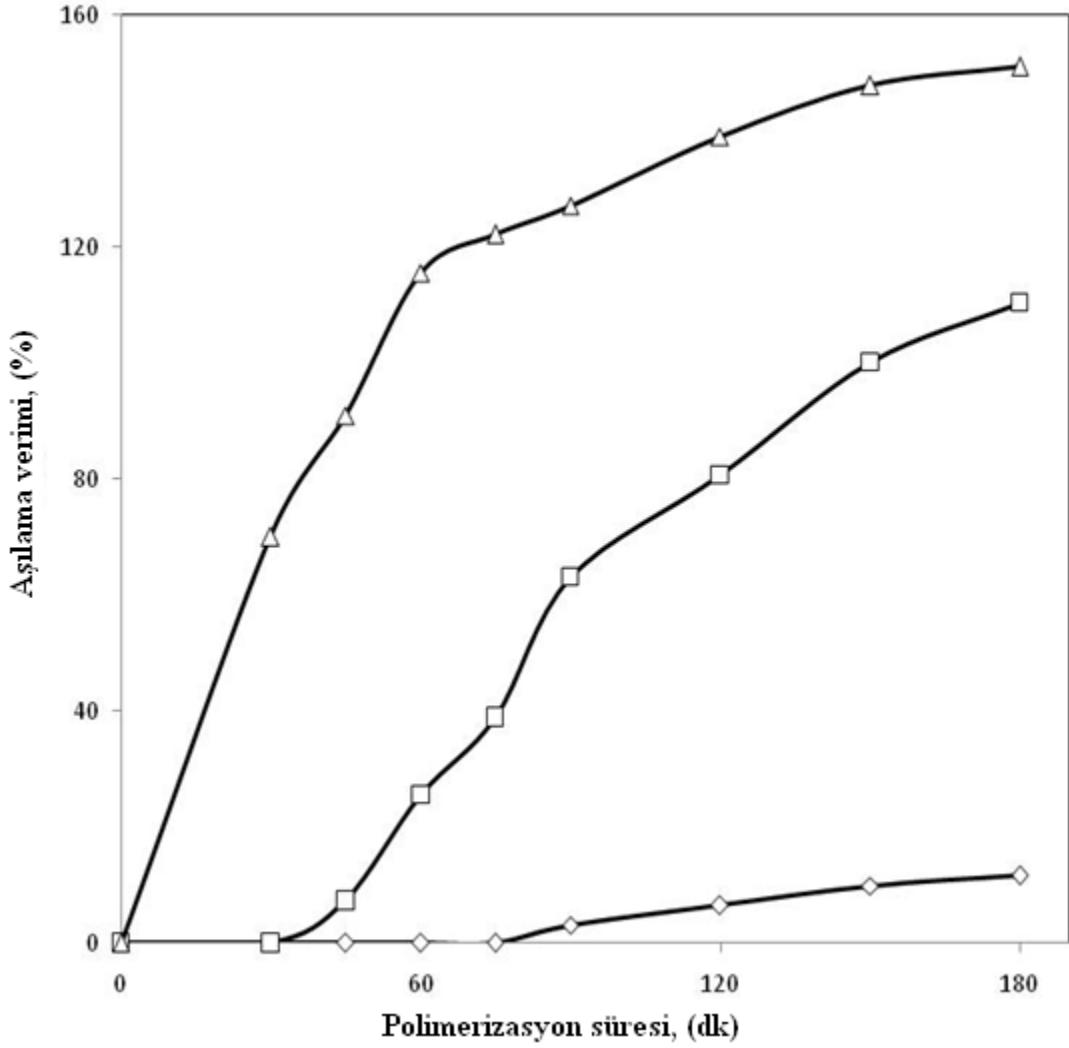
6.2. Aşılama Verimi Üzerine Sıcaklık ve Sürenin Etkisi

Monomer derişimi 0,50 mol/L, başlatıcı derişimi $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L ve monomer oranı 10/90 değerlerinde sabit tutularak PET lifler üzerine MAA/MAAm monomer karışımının aşı kopolimerizasyon işlemi 75, 85 ve 95 °C' de değişik sürelerde yapıldı ve elde edilen sonuçlar şekil 6.2' de gösterildi.

Şekilden görüldüğü gibi sıcaklığın 75 °C' den 95 °C' ye yükseltilmesi aşılama verimini ve aşılama hızını artırıcı yönde etki yapmaktadır. 75 °C' de şekil 6.2' den görüldüğü gibi 3 saat sonundaki aşılama verimi %11,6 gibi düşük bir değerde kalmıştır. Bu sıcaklıkta yaklaşık 75 dakikalık bir indüksiyon periyodu gözlenmiştir. 85 °C' de aşılama verimi aynı süre sonunda %110,5' e yükselirken, gözlenen indüksiyon periyodu da 30 dakikaya düştü. 95 °C' de ise aşılama verimi sıcaklıktaki yükselmeye bağlı olarak arttı ve indüksiyon periyodu da gözlenmedi.

Sıcaklığın yükselmesi; Bz_2O_2 ' in parçalanma hızını dolayısıyla ortamdaki serbest radikal derişimini, monomer moleküllerinin hareketliliğini, PET' in şişebilirliğini ve monomer moleküllerinin lif içerisine difüzyonunu hızlandırır. Ayrıca başlama, büyüme ve sonlanma tepkimelerinin hızı da sıcaklıkla artar.

Literatürde belirtildiği gibi sıcaklık artışının diğer bir sonucu da, özellikle PET' in camsı geçiş sıcaklığı (80°C) üzerinde, PET liflerin şişebilirliği ve PET zincirlerinin hareketliliği ve böylece PET makromoleküllerinin radikalik tepkimelere girebilme yeteneğini arttırmasıdır. Bu da aşılama hızını artırıcı yönde etki yapar. Benzer sonuçlar literatürde değişik araştırmacıların yapmış olduğu değişik çalışmalarda da gözlenmiştir[41,45,60,61].



Şekil 6.2. MAA/MAAm monomer karışımının PET lif üzerine aşılmasında aşılama verimi üzerine sıcaklık ve sürenin etkisi; (◇), 75 °C; (□), 85 °C; (△), 95 °C; [Bz₂O₂], 1,0x10⁻² mol/L; [MAA/MAAm] derişimi 1,0x10⁻² mol/20mL, molce 10/90 MAA/MAAm.

6.3. Aşılama Verimi Üzerine Monomer Derişiminin Etkisi

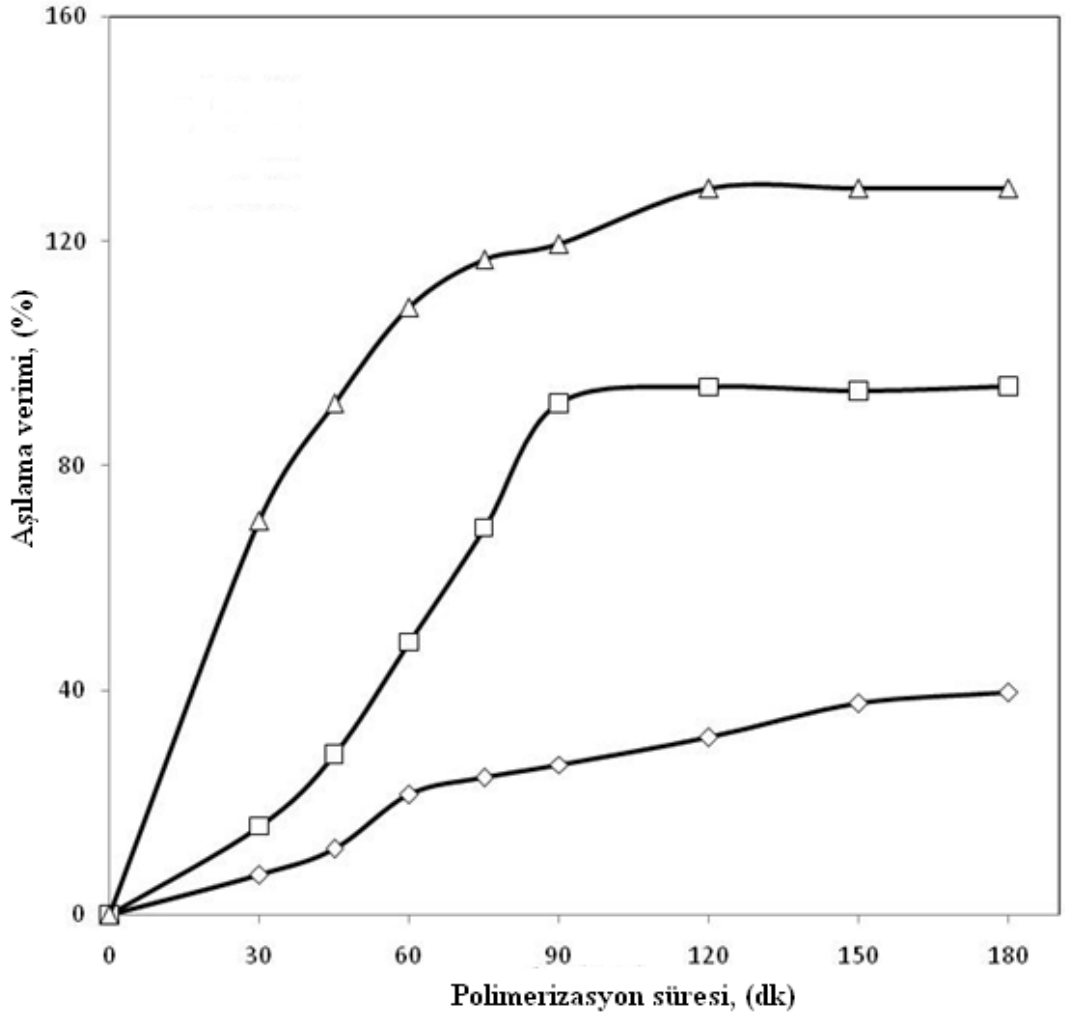
Aşılama verimi üzerine monomer derişiminin etkisini araştırmak için MAA/MAAm karışım oranı 10/90 (mol/mol) değerinde sabit tutularak değişik monomer derişimlerinde aşılama işlemleri gerçekleştirilmiştir ve elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 6.3' de verilmiştir.

Şekil 6.3'den görüldüğü gibi MAA/MAAm derişimi 0,25 mol/L alınarak yapılan aşılama elde edilen doygunluk aşılama verimi % 24,5 iken; 0,5 mol/L MAA/MAAm derişiminde doygunluk aşılama verimi % 139,1' e kadar

yükselmektedir. Denenen üç ayrı MAA/MAAm derişimi içinde indüksiyon periyodu gözlenmemiştir.

Yine Şekil 6.3'den görüldüğü gibi artan monomer derişimine bağı olarak doygunluk aşılama veriminin ve polimerizasyon hızının arttığı ve buna bağı olarak doygunluk aşılama verimine varma süresinin kısaldığı gözlenmiştir.

Düşük monomer derişiminden yüksek monomer derişimlerine doğru aşılamanın artmasını; monomer derişimi arttıkça PET lif içerisine difüzlenen monomer birimlerinin sayısının artmasıyla açıklanabilir. Bunun sonucu olarak, PET üzerindeki aktif merkezlerin ve büyümekte olan aktif yan zincirlerini katmak için monomer moleküllerini bulma olasılığı artacak ve aşılama verimi yükselecektir[62,44].



Şekil 6.3. MAA/MAAm karışımında aşılama veriminin monomer derişimi ile değişimi: (◇); 5×10^{-3} mol/20ml, (□); 7×10^{-3} mol/20ml, (Δ); 1×10^{-2} mol/20ml, [T], 95 °C; $[Bz_2O_2]$; $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L, [molce 10/90 MAA/MAAm]

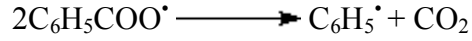
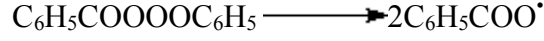
6.4. Aşılama Verimi Üzerine Başlatıcı Derişiminin Etkisi

PET lifler üzerine MAA/MAAm monomer karışımı aşılmasında başlatıcı derişiminin aşılama verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla diğer koşullar sabit tutularak, benzoil peroksit (Bz_2O_2) derişimi $0,5 \times 10^{-2}$ mol/L' den $1,5 \times 10^{-2}$ mol/L' ye artırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.4'de gösterilmiştir.

Şeki 6.4' den görüldüğü gibi aşılama verimi, başlatıcı derişiminin $0,5 \times 10^{-2}$ mol/L - $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L değerleri arasında artarak aşılama verimi % 106, 5 değerine kadar yükselmektedir. Daha yüksek Bz_2O_2 derişimlerinde ise aşılama veriminde bir azalma gözlenmiştir.

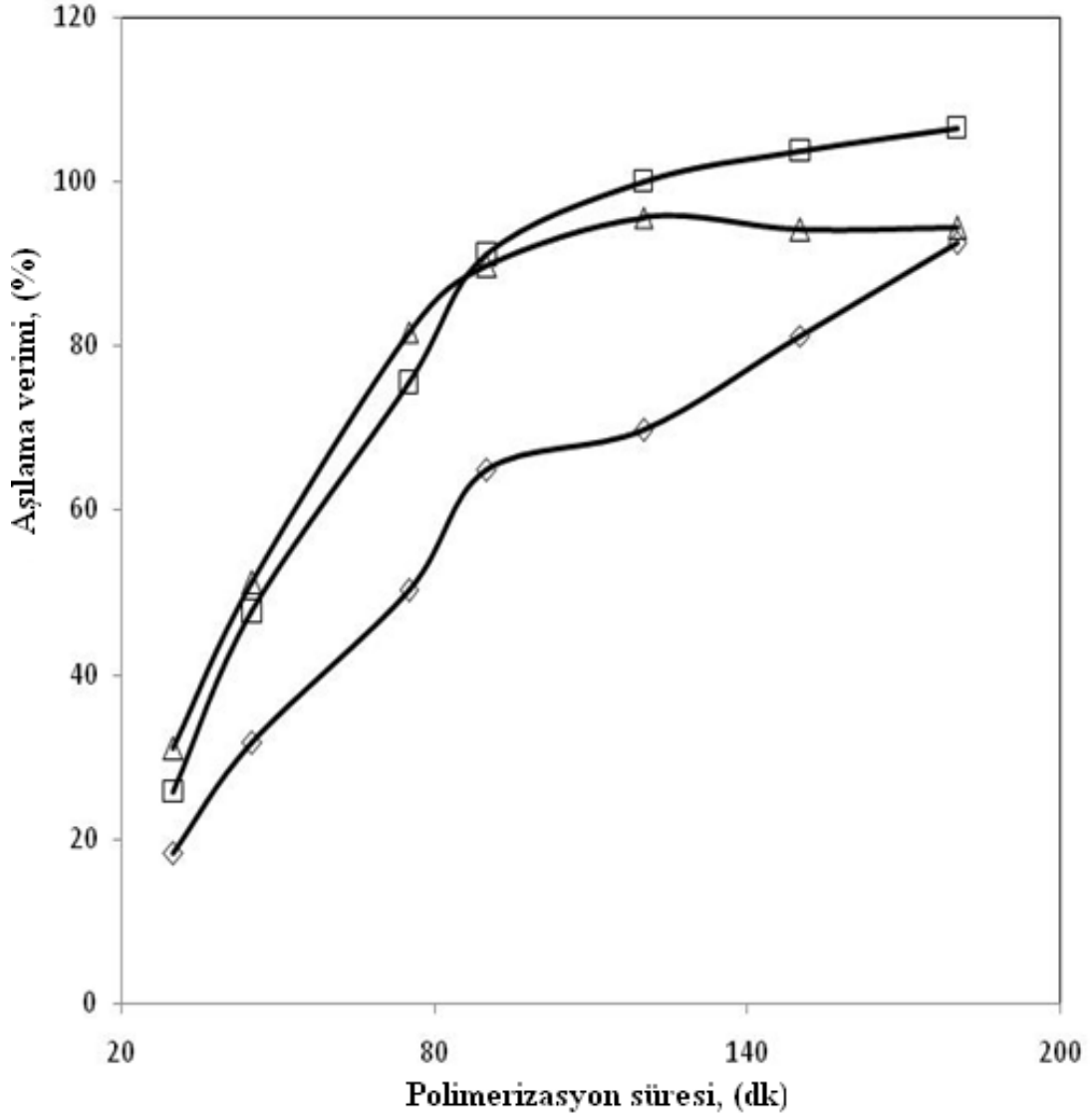
Aşılama veriminin başlatıcı derişimine bu şekilde bağlılığı çoğu araştırmalarda gözlenmiştir ve tipik bir davranıştır[30,63,41,45,61].

Benzoil peroksit sıcaklık etkisi ile,



tepkimelerine göre, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\bullet$ (birincil radikal) ve $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ (ikincil radikal) radikalleri verecek şekilde parçalanır. Benzoil peroksit derişiminin arttırılması ile birincil ve ikincil serbest radikallerin sayısı çoğalır. Bunun sonucu hem homopolimerik hem de kopolimerik radikal zincirleri çoğalır. Ortamda radikalik polimer zincirlerinin çoğalması, PET makromolekülleri ile bu radikaller arasındaki zincir transfer tepkimelerinin hızını artırır. Bu durum aşılamaı arttırıcı yönde etki yapar.

Benzoil peroksit derişiminin daha fazla arttırılması ortamdaki radikal derişimini oldukça arttıracığından, sonlanma tepkimeleri hızlanır. Bunun sonucu, PET makromoleküllerinden aktif merkez oluşma hızı düşer ve bu durum aşılama veriminde azalmaya neden olur.



Şekil 6.4. MAA/MAAm monomer karışımında aşılama veriminin başlatıcı derişimi ile değişimi: (◇); $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L, (Δ); $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L, (□); $1,5 \times 10^{-2}$ mol/L, T; 95 °C, MAA/MAAm; 10/90 (mol/mol); monomer derişimi, 1×10^{-2} mol/20ml.

6.5. Aşılanmış Liflerin Bazı Özelliklerinin İncelenmesi

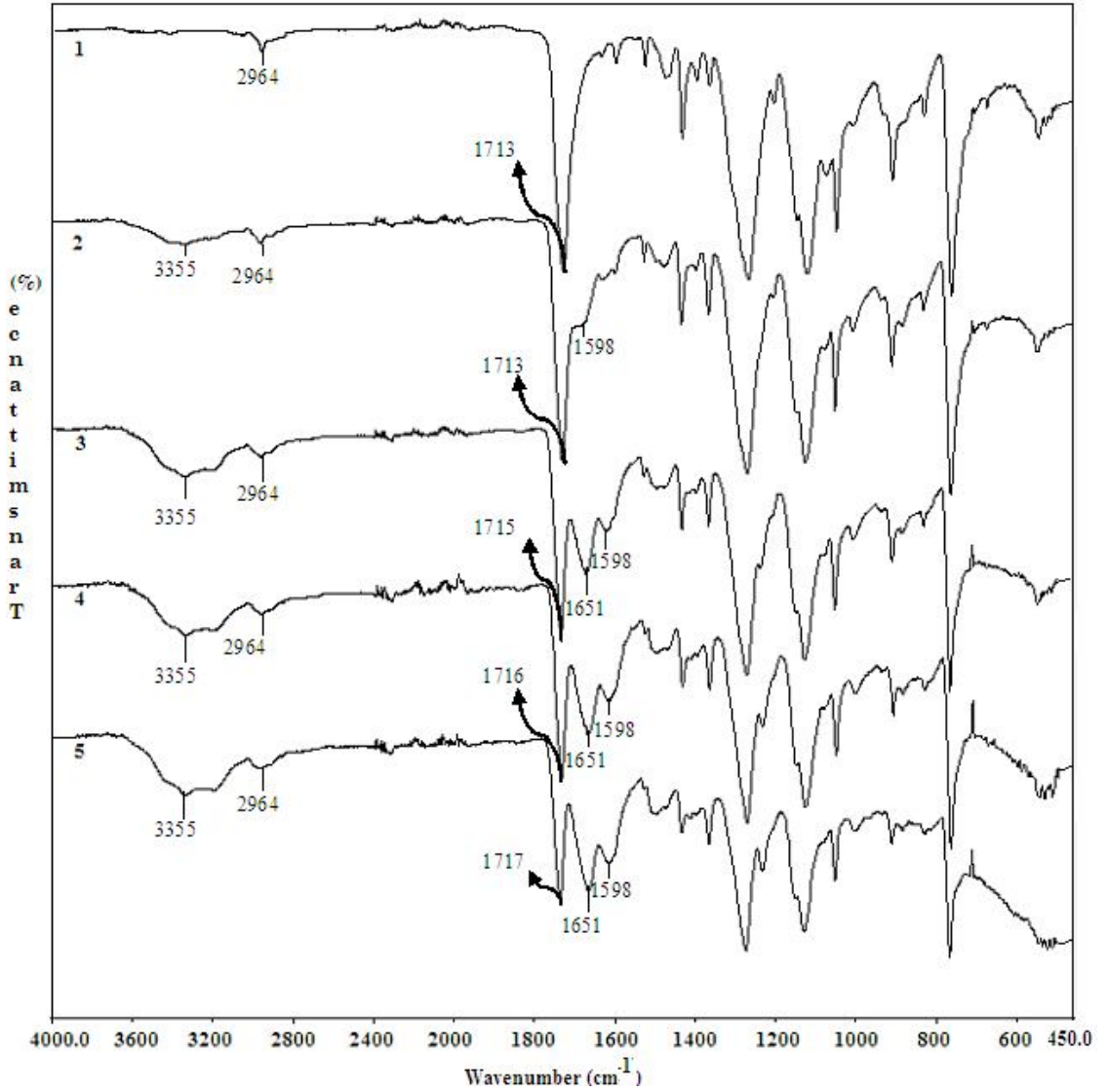
6.5.1. Fourier Transform İnfrared Spektrumu

Şekil 6.5' de aşılanmamış ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin FTIR spektrumları verilmiştir.

PET liflere MAA/MAAm monomer karışımının aşılanması durumunda aşılanmamış lifde gözlenmeyen maleik asitin –COOH gruplarından kaynaklanan 3355 cm^{-1} deki asit piki ve metakril amitin –NH₂ gruplarından kaynaklanan 1598 ve 1651 cm^{-1} de

karbamat pikleri gör÷lmektedir. Ayrıca gözlenen piklerin şiddeti artan aşılama verimi ile de artmaktadır.

FTIR spektrumları ana polimer iskeletine bağlı yan zincirlerin bulunduğu noktaları belirtmek için yeterli olamamasına rağmen çoğu aşılama çalışmalarında destekleyici bir etken olarak gösterilmektedir.



Şekil 6.5. Saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin FTIR spektrumları 1) saf PET, 2) %7,4, 3) %25,6, 4) %63,2, 5) %128,1 MAA/MAAm aşılı

6.5.2. Taramalı Elektron Mikroskop Fotoğrafları

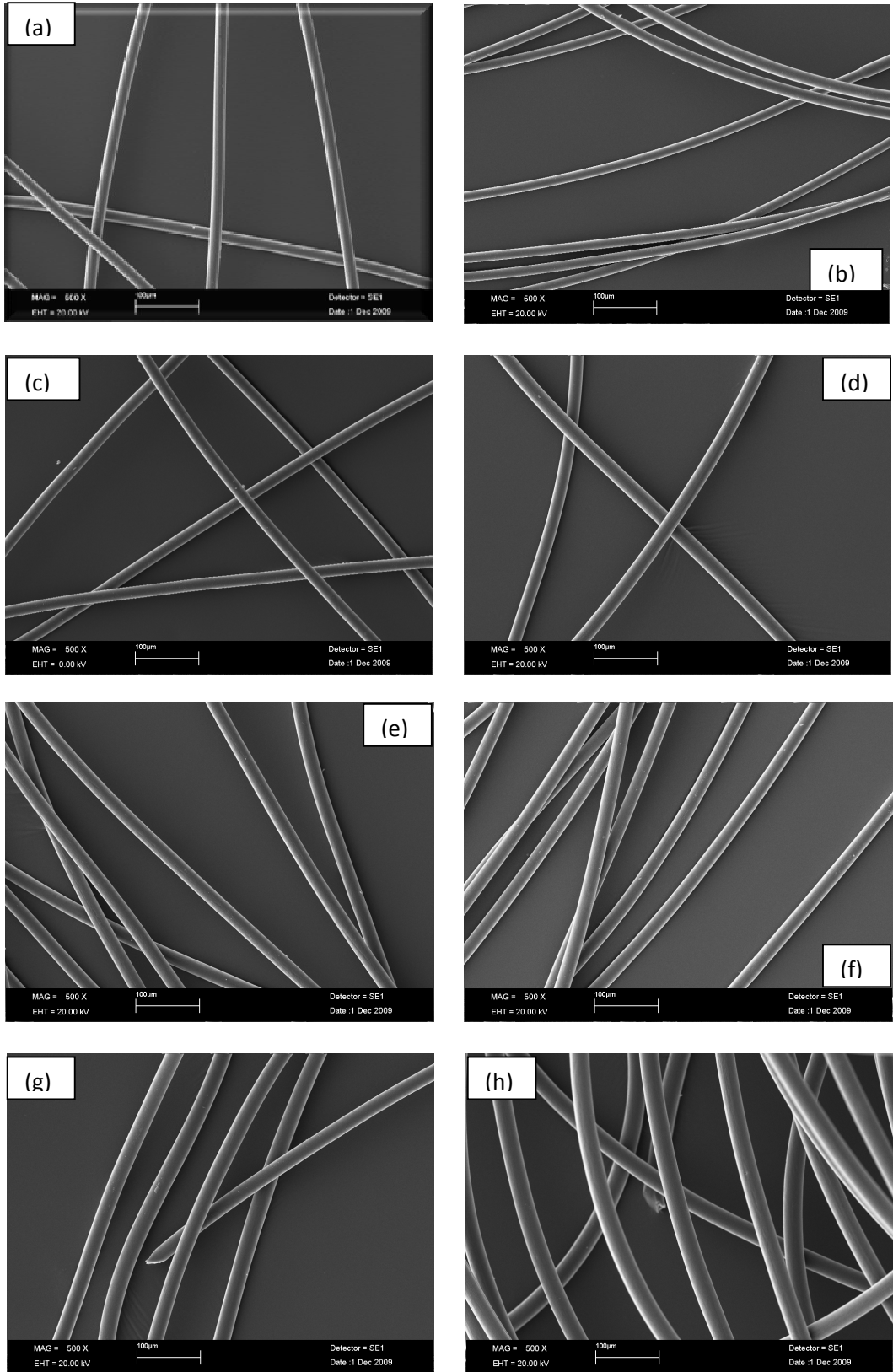
Saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin yüzey analizleri LEO 440 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapıldı ve alınan 500 ve 5000 büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 6.6 ve Şekil 6.7’ de verilmiştir.

SEM görüntüleri incelendiğinde saf PET lifin yüzeyi bazı kirliliklerin dışında oldukça homojen ve tek düze olduğu görülmektedir(Şekil 6.7). Ancak MAA/MAAM aşılı liflerin SEM görüntüleri incelendiğinde yüzey morfolojisinde değişim

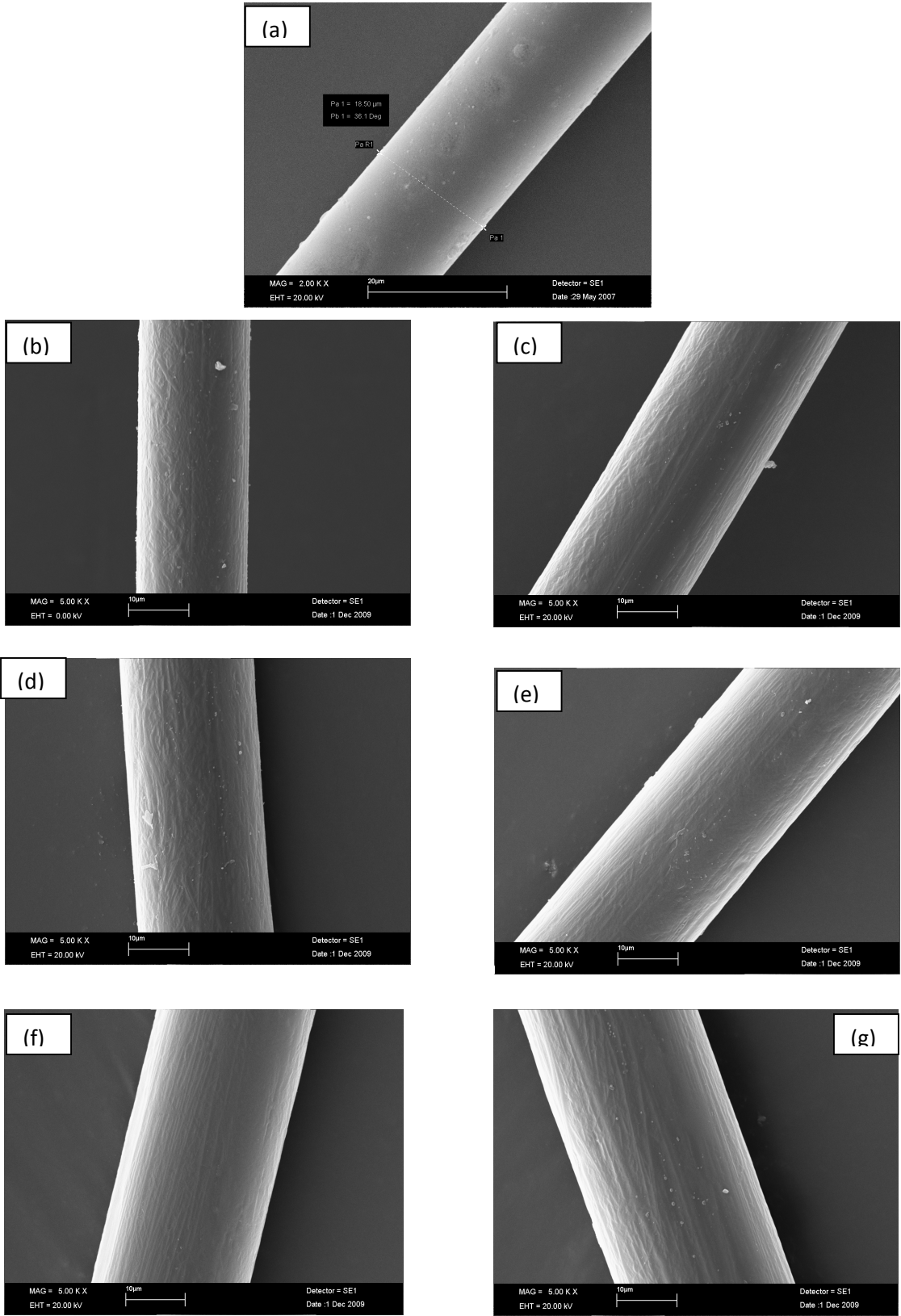
gözenmekte, yüzey nispeten düz ve homojen yapısını korusa da lif uzunluğuna paralel bir yönelmenin olduğu görülmektedir. Ayrıca artan aşılama verimi ile bir tabakalaşma olduğu görülmektedir.

Yine şekillerden görüldüğü gibi yüksek orandaki aşılama lif geometrisini etkilememiş ve lifin uzunluğuna görüntüsünde deforme edici lokal bir etki yapmamıştır. Aşılama lifin her bölgesine homojen bir etki yaparak, sadece lif çapının artışına neden olmuştur.

Sonuç olarak artan aşılama lif geometrisinin değişmediği ancak lif çapında bir değişim olduğu söylenebilir.



Şekil 6.6. (a)%7,5, (b) %11,6, (c)%25,8, (d)%35,7, (e) %70,8, (f) %90,2, (g) %127,3, (h) %150,8 MAA/MAAm fonksiyonlandırılmış PET liflerin 500 büyütmedeki SEM fotoğrafları



Şekil 6.7. (a)Saf PET (b)%7,5, (c)% 11,6, (d)%25,8, (e)%35,7, (f) %70,8, (g) %90,2 MAA/MAAm fonksiyonlandırılmış PET liflerin 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafları

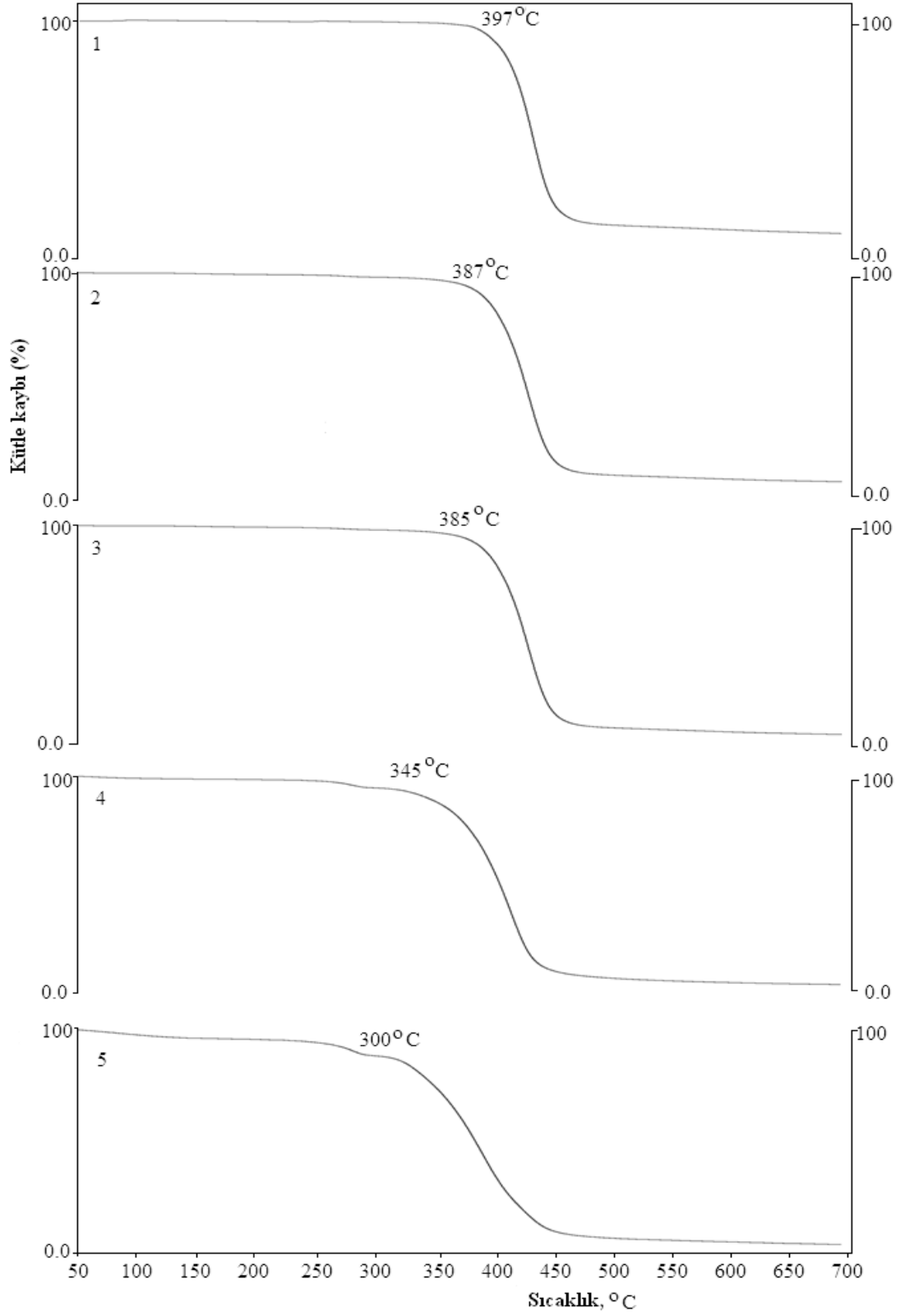
6.5.3. Termogravimetrik Analiz Sonuçları

Şekil 6.8’ de saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin termogramları görülmektedir. Şekil 6.8’den faydalanılarak Çizelge 6.2 oluşturulmuştur.

Tablo 6.2. Saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin termogram verileri

Örnek	%A	Bozunma başlangıç sıcaklığı (IDT °C)	Kütle kaybı (%)	Atık (%)
PET	Saf	397	87,8	12,2
MAAm/MAA-g-PET	7,4	387	92,7	7,3
MAAm/MAA-g-PET	25,6	385	95,13	4,87
MAAm/MAA-g-PET	63,2	345	96,35	3,65
MAAm/MAA-g-PET	128,1	300	97,59	2,41

Çizelge 6.2’ den görüldüğü gibi saf PET’in 397 °C’ de başlayan kütle kaybı %87,8 değerine kadar yükselmiştir. %7,4 MAA/MAAm karışımı aşılması ile PET’ in başlangıç bozunma sıcaklığı 387 °C’ de başlayan kütle kaybı ise % 92,7 değerine ulaşmıştır. Daha yüksek aşılmalarda ise sırasıyla %25,6 aşılama % 95,13, %63,2 aşılama %96,35 ve %128,1 aşılama ise %97,59 değerinde kütle kayıpları elde edilmiştir. PET liflere MAA/MAAm monomer karışımı aşılması durumunda PET’in başlangıç bozunma sıcaklığının ve aşılama ile kalan atık miktarının azaldığı görülmekte. Bu sonuçlardan PET liflere MAA/MAAm karışımı aşılması durumunda liflerin ısıl kararlılığının azaldığı görülmektedir. Bu duruma literatürde değişik araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda da rastlamak mümkündür[31,60,61].



Şekil 6.8. Saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin termogramları 1) saf PET, 2) %7,4, 3) %25,6, 4) %63,2, 5) %128,1 MAA/MAAm aşılı

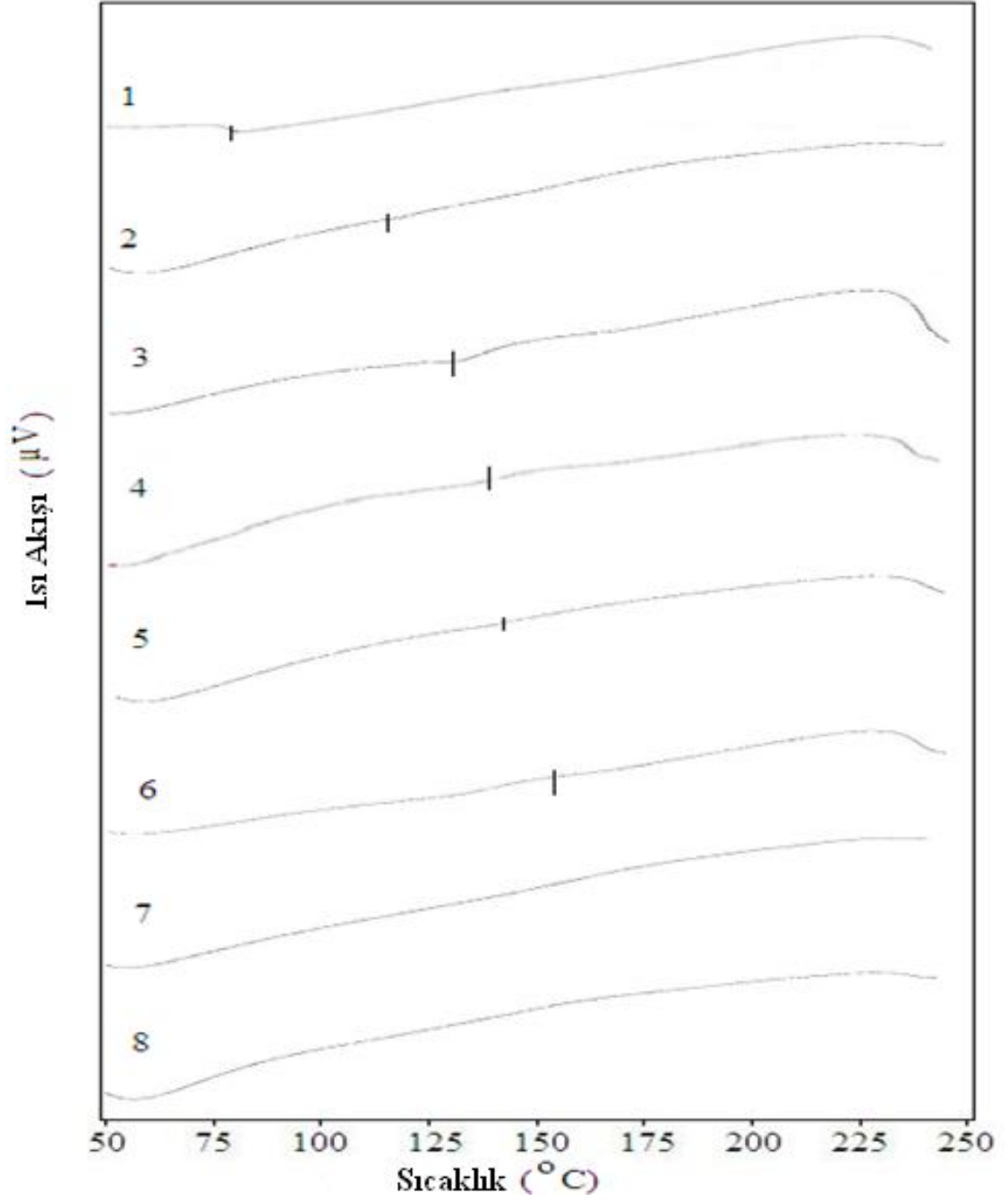
6.5.4. Termal Analiz Sonuçları (DSC)

Şekil 6.9’ da saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin DSC termogramları görülmektedir. Şekil 6.9’ dan faydalanılarak Çizelge 6.3. oluşturulmuştur.

Tablo 6.3. Saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin DSC termogramları,

Aşılama Verim (%)	Tg (°C)
Saf PET	78
6,7	116,0
14,6	121,5
30,8	137,5
66,5	141,6
87,0	158,5
108,7	—
124,8	—

Çizelge 6.3.’ den görüldüğü gibi, saf PET’in camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 78 °C dir. Camsı geçiş sıcaklığı 78 °C olan saf PET’ in artan aşılama verimi ile artmaktadır ve %87’ nin üzerindeki aşılama verimlerinde ise PET liflerde camsı geçiş sıcaklığı gözlenmemektedir.



Şekil 6.9. Saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin DSC termogramları; (1) saf PET; (2) 6.7%; (3) 14.6 %; (4) 30.8 %; (5) 66.5%; (6) 87% ; (7) 108.7%; (8) 124.8% MAA/MAAm aşılı

Bu artış PET liflere aşıl原因anan iri MAA/MAAm zincirlerinin PET liflerin zincir hareketliliğini ve esnekliğini (serbest hacmi) azaltmasıyla açıklanabilir. %80' in üzerindeki artan aşıl原因alarda yumuşama sıcaklığının gözlenmemesi aşıl原因anan MAA/MAAm monomerlerinin polar gruplarının molekül içi veya moleküller arası oluşabilecek yoğun hidrojen bağlarından kaynaklandığıyla açıklanabilir[33,34].

6.5.5. ap Değişimi

Saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin filament çaplarındaki değişme izelge 6.4' de verilmiştir.

Tablo 6.4. Saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı aşılanmış PET liflerin filament çaplarındaki değişme.

Aşılama Verimi (%)	ap x10 ⁴ (cm)
Saf PET	18,2
7,5	19
11,6	22
25,8	23
35,7	24
70,8	27
90,2	29

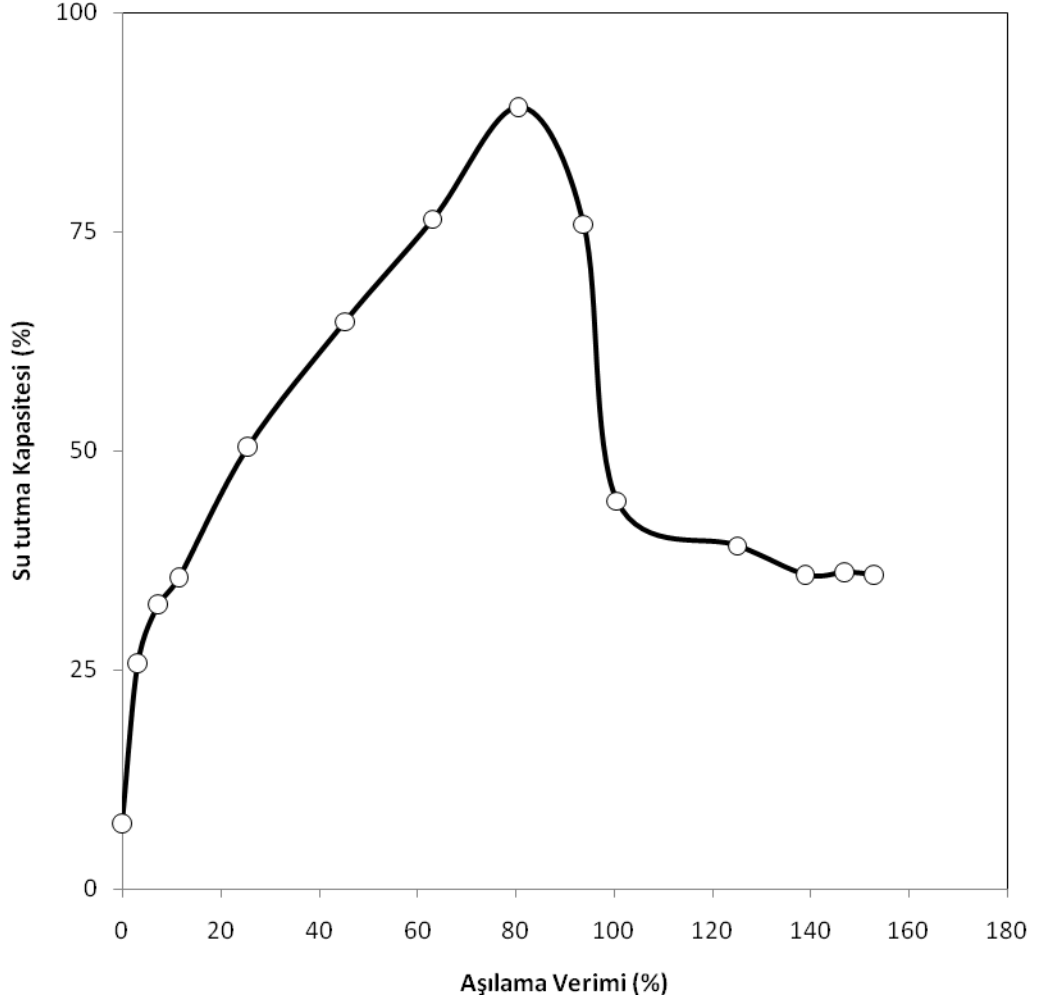
MAA/MAAm aşılanmış PET liflerin filament çaplarının, saf PET lif ile karşılaştırıldığında, artmakta olduğu görülmektedir. Bu durum artan aşılamayla PET filamentlerinin açılmasıyla açıklanabilir.

6.5.6. Su Tutma Kapasitesi

şekil 6.10'da saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin aşılama verimine bağlı olarak su tutma kapasiteleri verilmiştir.

PET lifler hidrofobik yapıda olmaları nedeniyle nem tutuculukları oldukça düşüktür (% 0,4). şekil 6.10'dan grldğu gibi, MAA/MAAm monomer karışımı aşılanması ile PET liflerin su tutma kapasitesi %80,7 aşılama verimine kadar artmaktadır. Bu artış, aşılama ile lif yapısına sokulan karboksil ve amit gruplarından kaynaklanır. Ayrıca aşılama işelmi sonucu lif yapısında gözlenen genişlemenin de su tutma kapasitesin de etkili olacağı açıktır. %80,7' nin üzerindeki aşılama verimlerinde ise tekrar azaldığı görülmektedir. Azalmanın sebebi MAA/MAAm monomerlerinin

polar gruplarının molekül içi veya moleküller arası oluşabilecek yoğun hidrojen bağlarından ve bu oluşan yoğun hidrojen bağları barier etki yaparak PET' in içerisinde su difüzyonunu azaltmasıyla açıklanabilir[44.45].



Şekil 6.10. Saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin aşılama verimine bağlı olarak su tutma kapasitelerinin değişimi

6.5.7. Boyanabilirlik

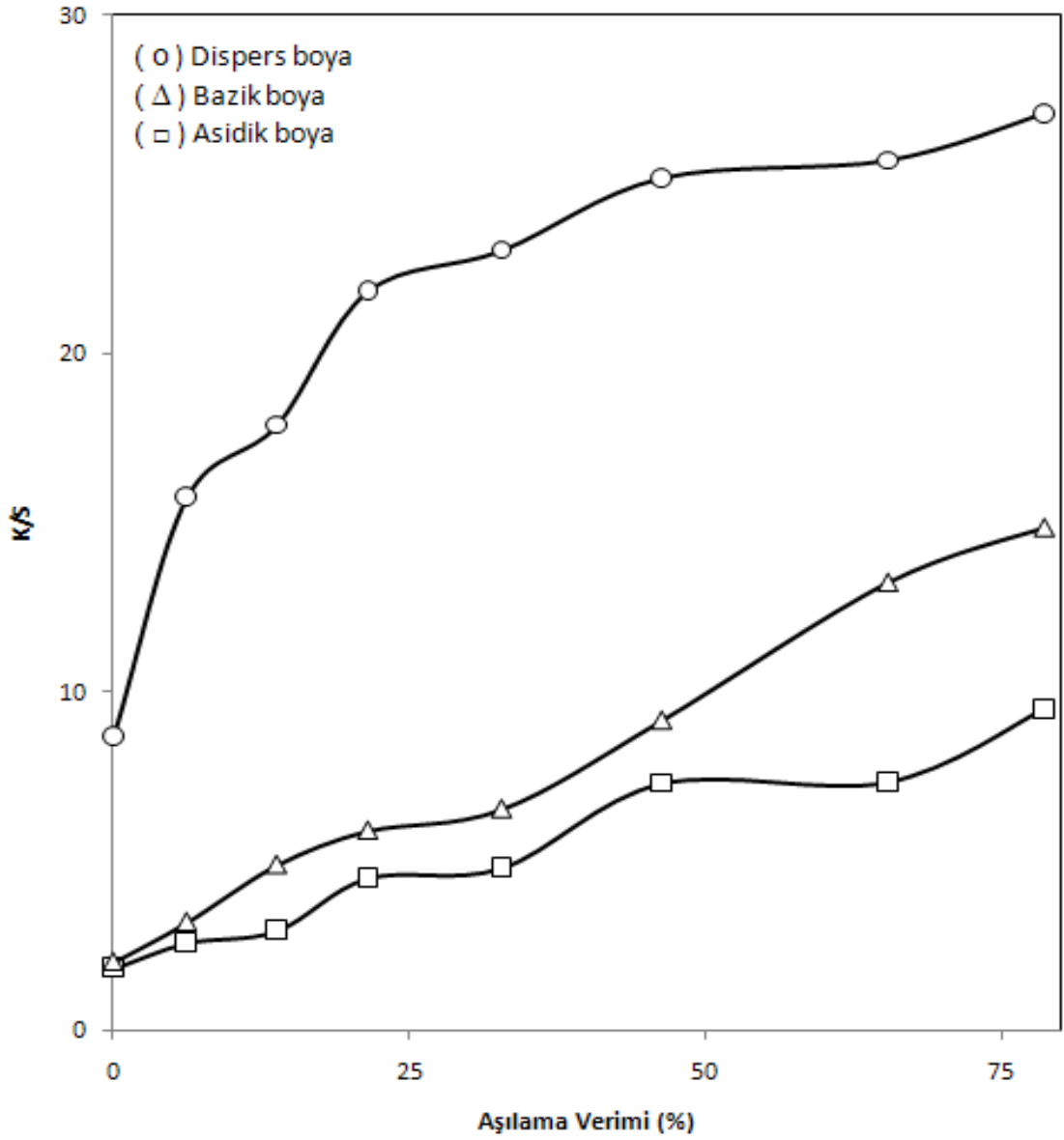
PET lifler boya molekülleri ile etkileşebilecek uygun fonksiyonel gruplar içermediği için yalnızca dispers boyalarla boyanırlar. PET lifler üzerine, MAA/MAAm monomer karışımının aşılması ile asidik boya molekülleriyle etkileşebilecek $-NH_2$ grupları ve bazik boya molekülleri ile etkileşebilecek $-COOH$ grupları sokularak PET liflerin hem asidik hem de bazik boyalarla boyanabilmesi sağlanabilir. PET

liflere MAA/MAAm monomer karışımı aşılmasının boyanabilirlik üzerine etkisini araştırmak amacıyla yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 6.5’de verilmiştir.

Tablo 6.5. Dispers, asidik ve bazik boyalarla boyanmış saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin K/S değerleri.

Aşılama verimi (%)	K/S		
	Dispers	Asidik	Bazik
0	8,66	1,82	2,01
6,2	15,74	2,58	3,19
13,8	17,88	2,94	4,88
21,5	21,84	4,49	5,89
32,8	23,05	4,79	6,53
46,3	25,19	7,28	9,15
65,4	25,71	7,32	13,22
78,6	27,1	9,48	14,84

Çizelge 6.5’deki veriler kullanılarak Şekil 6.11 oluşturuldu. Çizelge 6.5’den görüldüğü gibi, dispers boya ile boyanmış saf PET lifin K/S değeri asidik ve bazik boyalarla boyanmış PET liflerinkinden oldukça büyüktür. Bu PET liflerin asidik ve bazik boyalarla etkileşebilecek fonksiyonel grupları olmadığından sadece fiziksel olarak dispers boyalarla boyanabilirliği ile açıklanabilir. Bu durum aşılammış PET liflerin dispers, asidik ve bazik boyalarla boyandıktan sonraki makro fotoğraflarından da görülmektedir(Şekil 6.12). Ancak artan aşılama verimiyle PET liflerin dispers, asidik ve bazik boyalarla boyanabilirliğinin arttığı görülmektedir. Bunun nedeni aşılama ile lif yapısına giren $-NH_2$ ve $-COOH$ gruplarının asidik ve bazik boyalarla boyanmayı geliştirdiğini ve ayrıca artan aşılama ile açılan lif yapısının dispers boya difüzyonunu artırarak boya tutumunu artırdığı söylenebilir[55].



Şekil 6.11. Dispers, asidik ve bazik boyalarla boyanmış saf PET ve değişik oranlarda MAA/MAAm monomer karışımı ile fonksiyonlandırılmış PET liflerin K/S değerleri.

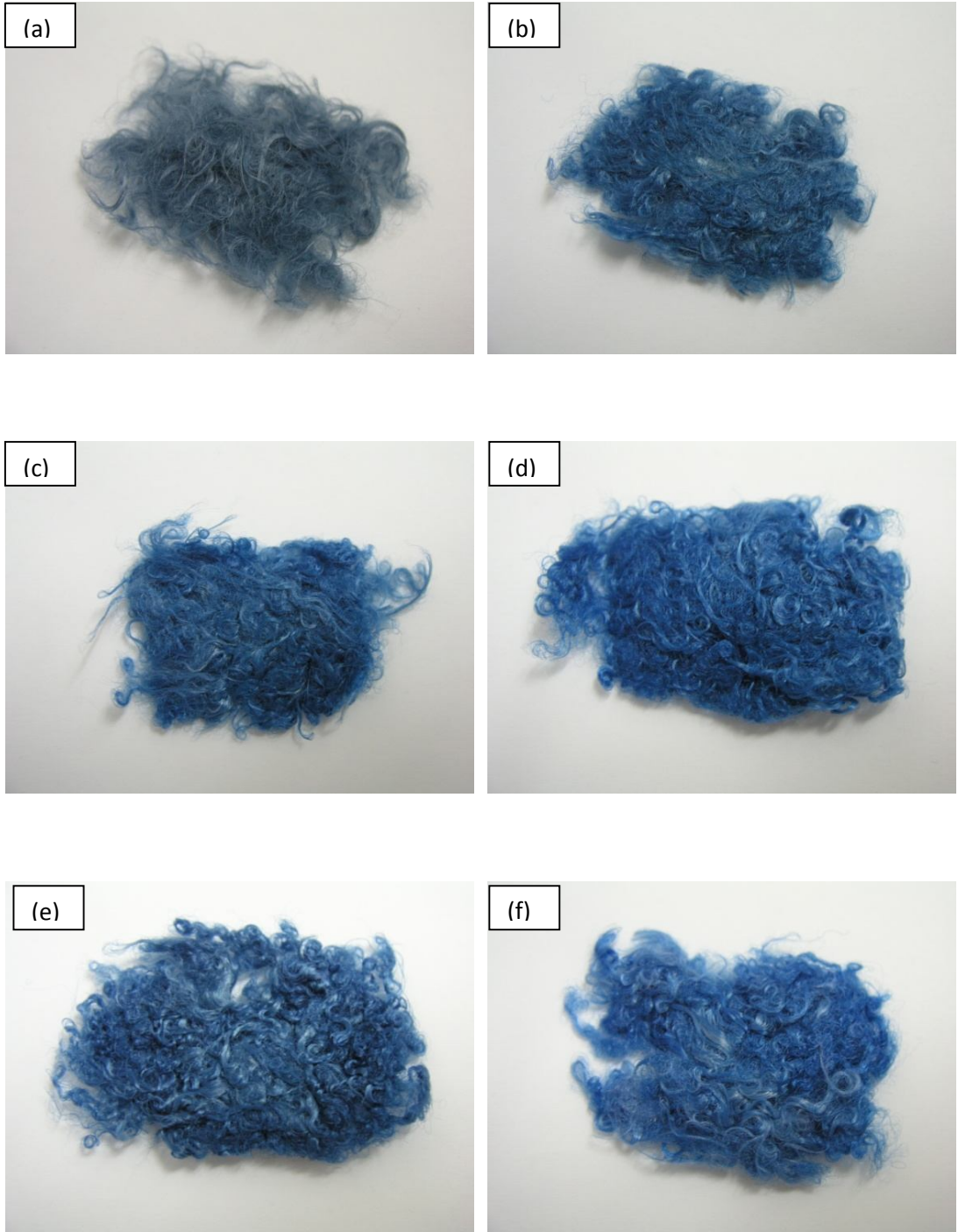
Ayrıca şekil 6.16, 6.17 ve 6.18’ de boyanmış liflerin optik mikroskop görüntülerinden görüldüğü gibi renk tonu ve renk homojenliği açısından oldukça iyi olduğu görülmektedir. Bu da aşılamanın lif yapısında homojen olduğunu göstermektedir.



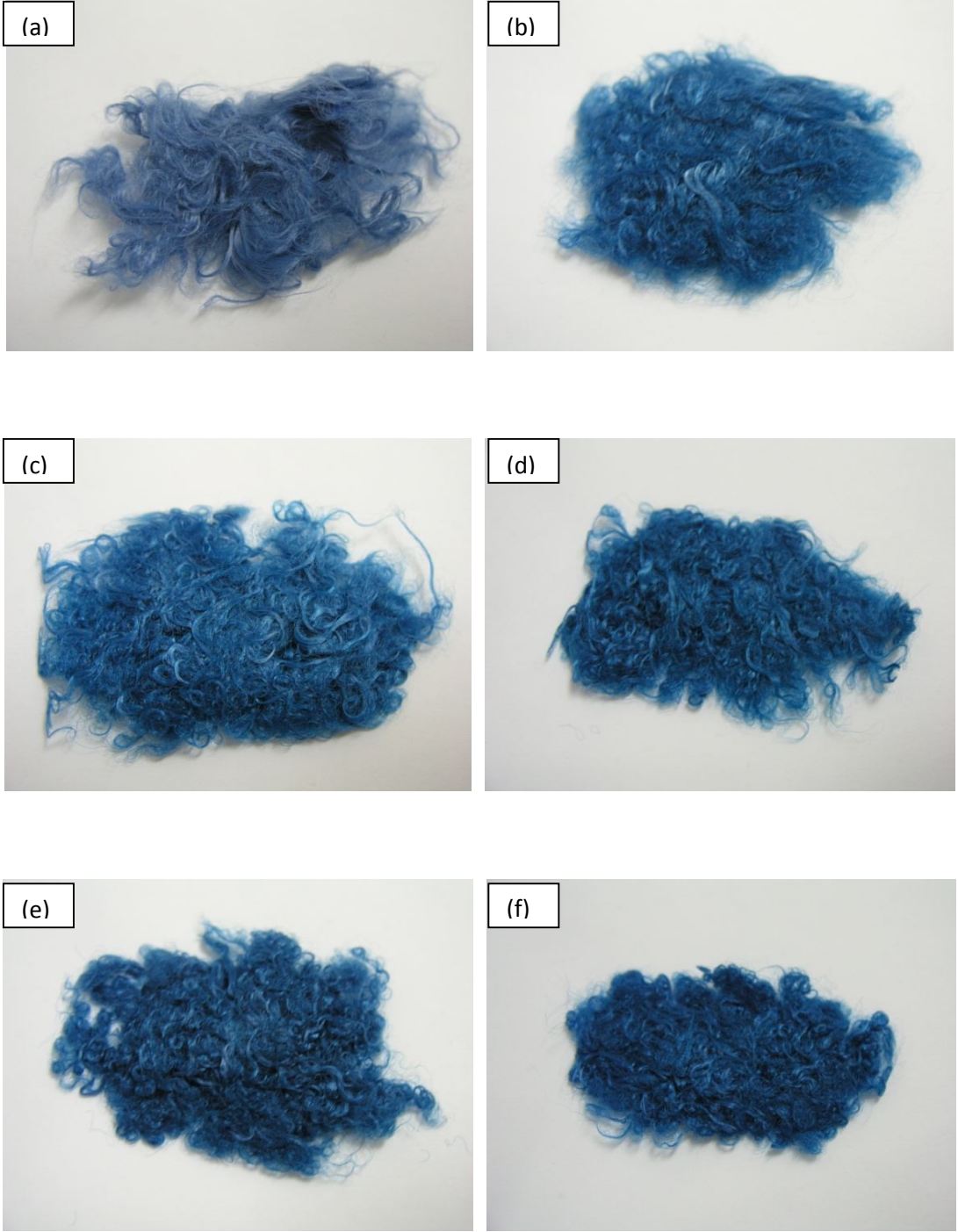
Şekil 6.12. Dispers, Asidik ve Bazik boya ile boyanmış Saf PET'in makro fotoğrafları (a) Dispers boya, (b) Asidik boya, (c) Bazik boya



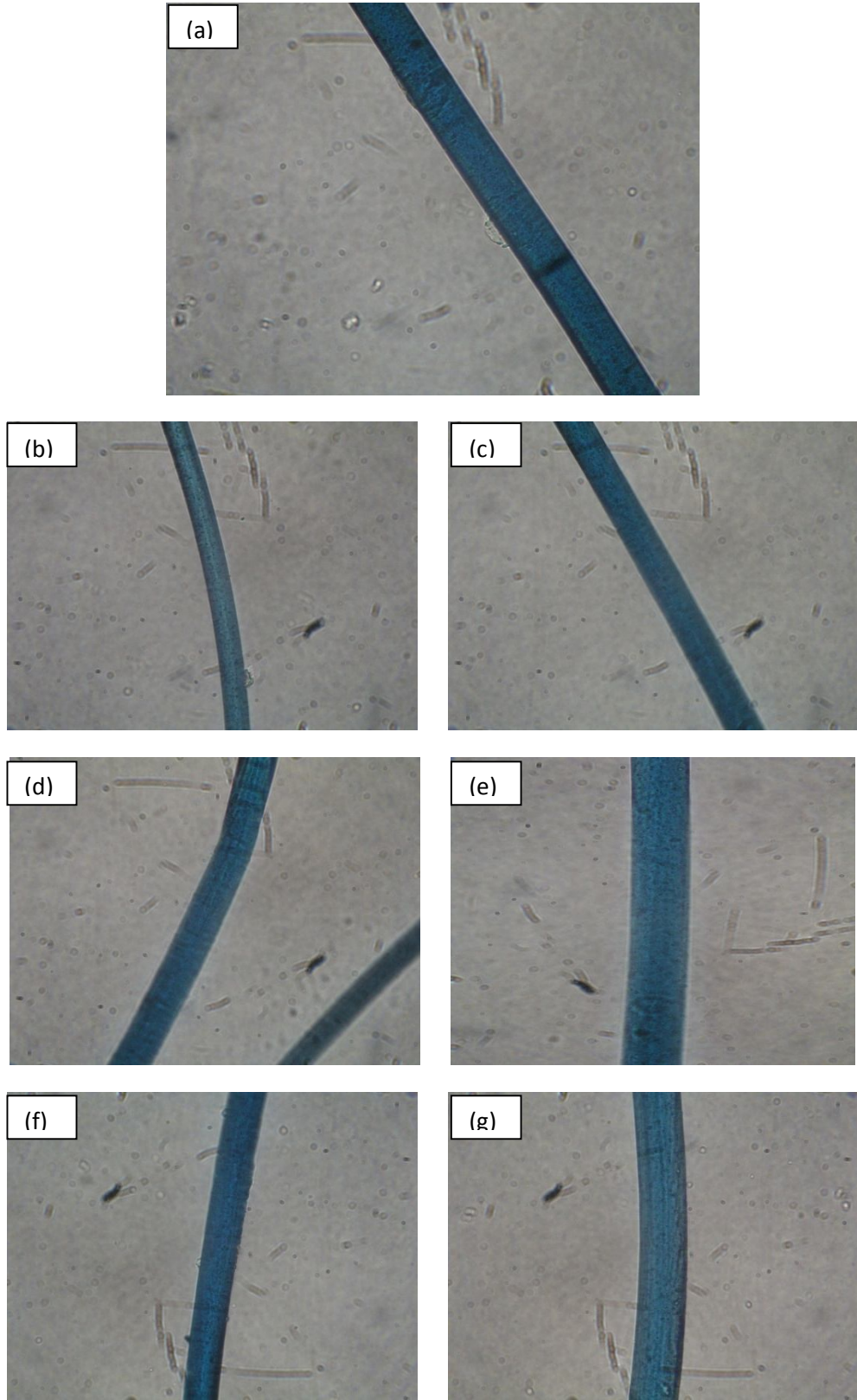
Şekil 6.13. Dispers boya ile boyanmış değişik aşılama verimlerine sahip PET liflerin makro fotoğrafları (a) %20,9, (b) %72,0, (c) %74,5, (d) %85,4, (e) %147,9, (f)%149,2 MAA/MAAm Aşılı



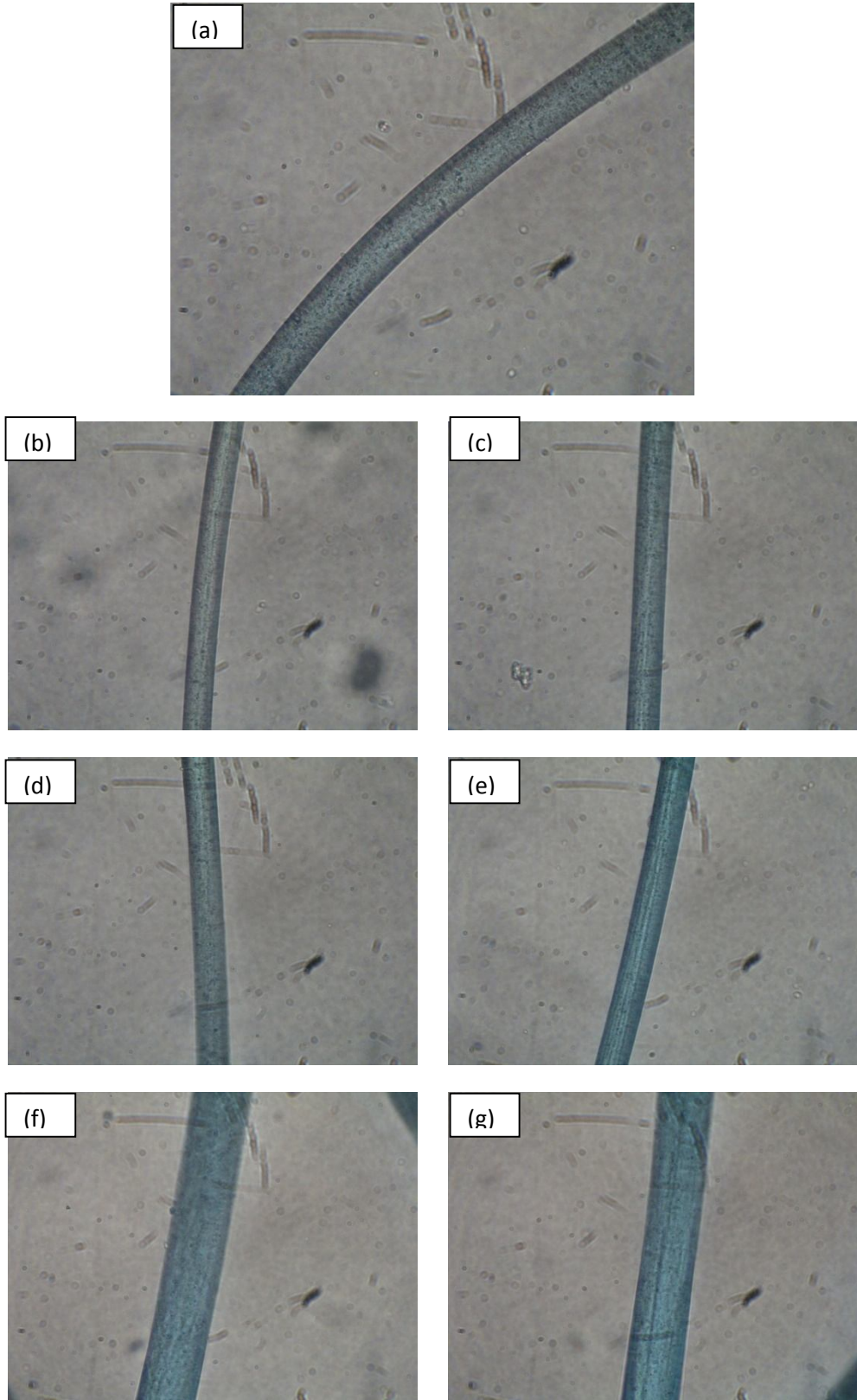
Şekil 6.14. Asidik boya ile boyanmış değişik aşılama verimlerine sahip PET liflerin makro fotoğrafları (a) %20,9, (b) %72,0, (c) %74,5, (d) %85,4, (e) %147,9, (f)%149,2 MAA/MAAm Aşılı



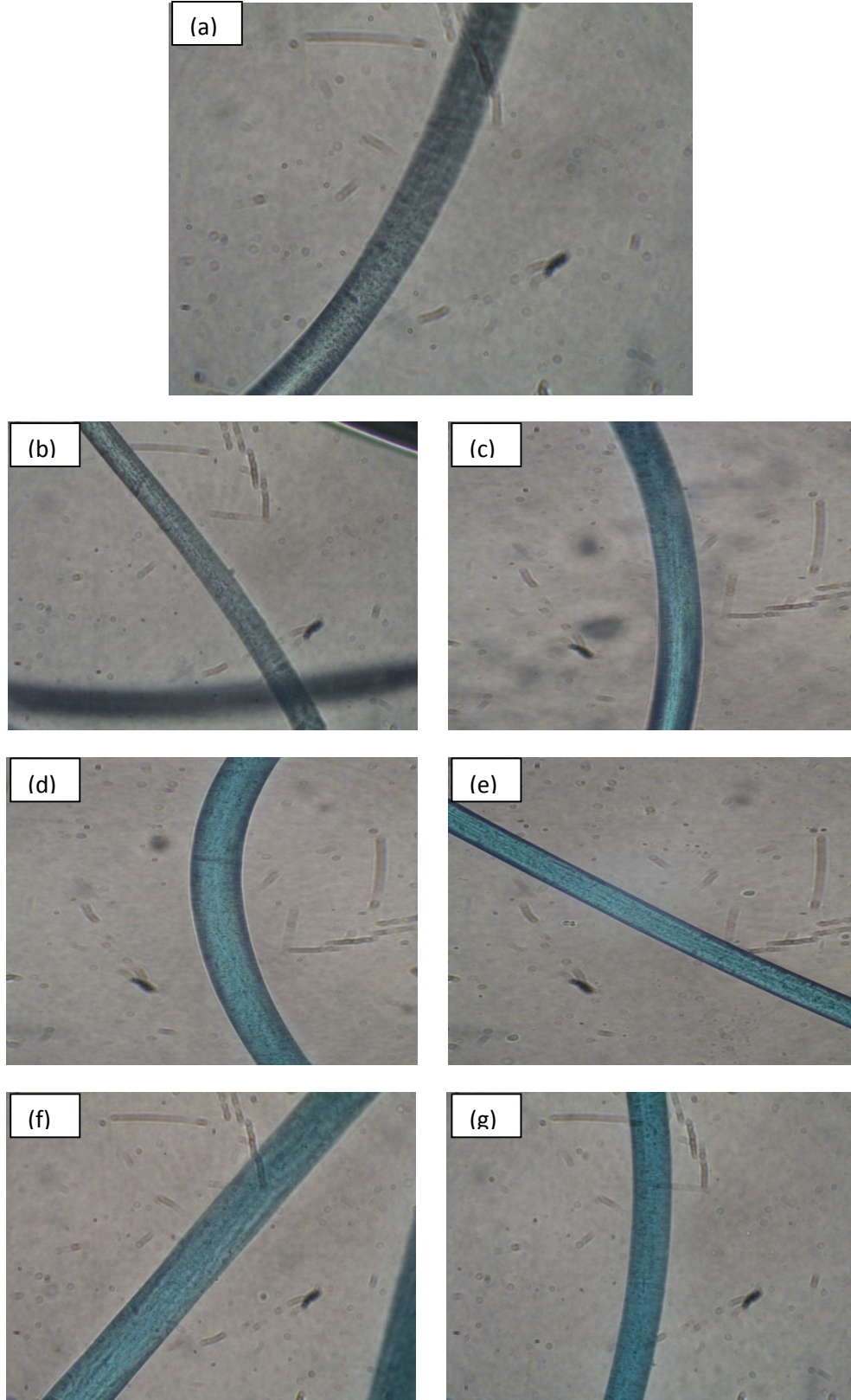
Şekil 6.15. Bazık boya ile boyanmış değişik aşılama verimlerine sahip PET liflerin makro fotoğrafları (a) %20,9, (b) %72,0, (c) %74,5, (d) %85,4, (e) %147,9, (f)%149,2 MAA/MAAm Aşılı



Şekil 6.16. Dispers boya ile boyanmış değişik aşılama verimlerine sahip PET liflerin 400 büyütmedeki filament görüntüleri (a) saf PET, (b) %20,9, (c) %72,0, (d) %74,5, (e) %85,4, (f) %147,9, (g)%149,2 MAA/MAAm Aşılı



Şekil 6.17. Asidik boya ile boyanmış değişik aşılama verimlerine sahip PET liflerin 400 büyütmedeki filament görüntüleri (a) saf PET, (b) %20,9 (c) %72,0, (d) %74,5, (e) %85,4, (f) %147,9, (g)%149,2 MAA/MAAm Aşılı



Şekil 6.18. Bazık boya ile boyanmış değişik aşılama verimlerine sahip PET liflerin 400 büyütmedeki filament görüntüleri (a) saf PET, (b) %20,9 (c) %72,0, (d) %74,5, (e) %85,4, (f) %147,9, (g)%149,2 MAA/MAAm Aşılı

SONUÇ

- a) Bz₂O₂ başlatıcısı yardımıyla PET lifler üzerine MAA/MAAm monomer karışımının aşılanaabileceği gözlemlendi.
- b) MAA' in Bz₂O₂ ile PET lifler üzerine yüksek oranlarda aşılması mümkün olmazken komonomer olarak MAAM' in kullanılması PET lif yapısına giren MAA miktarını kütlece %40,7 değerine kadar artırdı.
- c) Aşılama veriminin monomer oranına oldukça bağlı olduğu özellikle MAA/MAAm (50/50) oranına kadar monomer oranının değiştirilmesi aşılama verimini pek fazla etkilemediği, 50/50 oranının üzerindeki artışların aşılama verimini hızlıca artırdığı gözlemlendi.
- d) Optimum başlatıcı derişimi 1x10⁻² mol/L olarak bulundu. Optimum başlatıcı derişiminin altındaki ve üzerindeki derişimlerde aşılama veriminin düştüğü gözlemlendi.
- e) PET liflere MAA/MAAm monomer karışımının aşılmasında 75-95 °C aralığında sıcaklığın artırılması doygunluk aşılama verimini ve aşılama hızını artırdığı gözlemlendi.
- f) Fonksiyonlandırılmış PET liflerin su tutma kapasiteleri, %80,7 aşılama verimine kadar artarken %80,7' nin üzerindeki aşılama verimlerinde ise azaldı.
- g) Fonksiyonlandırılmış PET liflerin artan aşılama verimi ile lif geometrisinin değişmediği sadece yüzeyde kabuğumsu bir tabakanın oluştuğu ve filament çaplarının arttığı gözlemlendi.
- h) Termogravimetrik analiz sonuçlarından fonksiyonlandırılmış PET liflerin artan aşılama verimi ile bozunma başlagıç sıcaklığının ve kalan atık miktarının azaldığı gözlemlendi.
- i) Fonksiyonlandırılmış PET liflerin artan aşılama verimine bağlı olarak dispers, asidik ve bazik boyalarla boyanabilirliklerinin geliştiği gözlemlendi.

- j) DSC analizinden MAA/MAAm aşılanmış PET liflerin artan aşılama verimi ile camsı geçiş sıcaklıklarının (Tg) arttığı (~ % 80), daha yüksek aşılama verimlerinde ise liflerin yumuşama göstermeden bozundukları gözlendi.

KAYNAKLAR

1. Abdel-Bary, E.M.,A.A. and Abdel-Razik, H.H. 1988. Effect of graft Copolymerization of 2- Hydroxyethyl Methacrylate on Properties of Polyester Fibers and Fabrics, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35 (2); 439-448
2. Çelik, M., Saçak, M., 1996. Grafting of acrylamide-methacrylic acid mixture onto poly(ethylene terephthalate) fibers by azobisisobutyronitrile, *J. Apply. Poly. Sci.* 59, 609-617.
3. Akovalı G., Giriş ve Genel Tanıtım, Temel ve Uygulamalı, Polimer., Ankara, 2, 1984
4. Carothers H.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 511, 2545, 1929.
5. Blokland R., "Elasticity and Structure of Polyurethane Networks", Rotterdam Univ. Press, Rotterdam, New York. 1968.
6. Flory D. J., "Principle of Plymer Chemistry" Cornel University press, Ithac, New York, 1953.
7. Flory D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 241, 1937.
8. Han W., and Lecvhtenbohmer H., "Die Peroxydation on Polystyrol and Poly-P-isopropystrol", *Markomol. Chem*, 16, 50, 1955
9. Korsak U.V., Mozgova K.K., and Shkolina M. A., "Preparation of Graft Copolimers. V. Grafts of Vinly Monomers on Poly (ethylene terephthalate)", *Vyskomol Soedin.*, 1, 1064, 1959
10. Smets G., Poot A., Mullier M., and Bex J. P., "Synthesis of Graft Copolimers", *J. Polym. Sci.*, 34, 287, 1959.
11. Mino, G. and Kaizerman, S., 1958. A new method for the oreparation of graft copolymers, polymerization initiated by ceric lon redox systems, *J. Polym. Sci.* 31, 242-243.
12. Hebeish, A., Shalaby, S.E. and Bayazeed, A.M., 1983. Polymerization of glycidyl methacrylate with poly(ethylene terephthalate) fibers using Fe+2-H₂O₂ redox system, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 303-310.
13. Paradhan A. K., Pati N. C., and Nayak P.Z., "Geafting Vinly monomers onto polyester fibers, *J. Apply. Polym. Sci.*, 27, 2133, 1982.
14. Gullet, J. E. and Norrish, R.G.W., 1954. Photoysis of poly(methyl vinyl ketone) formation of block polymers, *Nature*, 173, 625-627.
15. Chapiro, A., 1962. Radiation chemistry of polymeric systems, high polymer sers., intersciens, John Wiley and Sons., Inc., Vol. 2, New York.

16. Kogkelberg G., and Smeets G., "Ionik Grafting", J. Polym. Sci., 32, 227, 1958
17. Fettes, E. M., 1964. Chemical reaction of polymers, high polymer sers., interscience, John Wiley and Sons., Inc., New York Vol. 19, 609.
18. Carothers, W.H. and Hill, J. W., 1932. Studies of polymerization and ring formation. XV. Artificial fibers from synthetic linear condensation superpolymers, J. Am. Chem. Soc., 54, 1579-1587.
19. Farrow, G. and Hill, E. S. 1969. Polyester Fibers, Encyclopedia of Polymer science and Technology; Mark, H. F., Gaylord.
20. Potnis, S.P., Dhetty, S.M., Rao, K.N. and Prakash, J., 1969. Studies in effect of g-radiation on synthetic fibers-1, Angew. Makromol. Chem., 6, 127-135.
21. Memetea, T. and Stannett, V. 1979. Radiation Grafting to Poly(ethylene terephthalate) Fibers, Polymer, 20; 465-468.
22. Campbell, D., Monteith, L.K. and Turner, D.T., 1970. Post-irradiation free radical reactions in Poly(ethylene terephthalate), J. Polym. Sci., Part A-1, 8, 2703-2711.
23. Hebeish, A., Shalaby, S. E. and Bayazeed, A. M. 1981. Graft Polymerization of Methy Methacrylate on Poly(ethylene teraphthalate) Fibers using H₂O₂ as Initiator, J. Appl. Polym. Sci., 26; 3253-3269.
24. Saçak, M., Baştug, N. and Talu, M. 1993. AIBN-tnitiated Grafting of Methyl Metacrylamide onto Poly(ethylene Teraphtalate) Fibers, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 50; 1123-1129.
25. Buchenska, J., 1997. Modification of polyester fibers by grafting with poly(acrylic acid), J. Appl. Polym. Sci., 65 , 967-977.
26. Hebeish, A., Shalaby, S.E. and El-Shahid, M.F., 1978. Graft polymerization of 2-methyl-5-vinyl pyridine on poly(ethylene terephthalate) fibers using H₂O₂ as initiator, Angew. Makromol. Chem., 66, 139-154.
27. Tripathy, A.K., Mishra, M.K., Lenka, S. and Nayak, P.L. 1981. Grating Vinyl Monomers onto Polyester Fibers. I. Graft Copolymerization of Methyl Metacrylamide onto PET using Hexavalent Chromium, J.Appl. Polym. Sci., 26; 2109-2111.
28. Munmaya, K., Tripathy, A.K., Mishra, M.K., 1982. Graft Copolymerization of Acrylamide onto PET with Potassium Permanganate as tniator, J. Appl. Polym. Sci., 27, 1845- 1847.
29. Saçak, M., 1986. Poliester liflerde aşı kopolimerizasyonu ve bazı özelliklerin incelenmesi. A.Ü. Fen Bilimleri Ens. Doktora Tezi(yayımlanmış), Ankara.

30. Saçak, M. and Pulat, E., 1989. Benzoyl-peroxide-initiated graft copolymerization of poly(ethylene terephthalate) fibers with acrylamide, *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 539-546.
31. Saçak, M., Sertkaya, F. and Talu, M., 1992. Grafting of poly(ethylene terephthalate) fibers with methacrylic acid using benzoyl peroxide, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 1737-1742.
32. Saçak, M. and Oflaz, F., 1993. (B), Benzoyl peroxide-initiated graft copolymerization of poly(ethylene terephthalate) fibers with acrylic acid, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 50, 1909-1916.
33. Saçak, M. and Çelik, M., 1996. Hydrogen peroxide initiated grafting of acrylamide onto poly(ethylene terephthalate) fibers in benzyl alcohol, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 59, 1191-1194.
34. Saçak, M. and Çelik, M. 1998. Grafting Acrylamide-Acrylic Acid Mixture onto PET Fibers by AIBN, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 59; 609-617.
35. Anbarasan, R., and Gopalan, A. 2000. Chemical grafting of Poly (aniline) and Poly (o-toluidine) onto PET Fibre, *European Polymer Journal.*, 36 (8); 1725-1733.S
36. Uchida, E., Iwata, H. and Ikada, Y. 2000. Surface Structure of Poly(ethylene teraphthalate) Film Grafted with Poly(metacrylic acid), *Polymer*, 41(10); 3609-3614.
37. Sanli, O., Aytemiz, S. and Ünal, H.t. 2002. Graft Copolymerization of 2-Hydroxy Ethyl Methacrylate on Dimethyl Sulfoxide, *Pure Appl. Chem.*, A39(5); 447-465.
38. Saçak, M., Ongun. N and Aksu, L. 2004. Graft Polymerization of Methacrylamide onto Poly(ethylene terephthalate) Fibers with Benzoyl Peroxide as Initiator and their Characterization, *Macromol. Chem. Phys.* 205, 1995–2001.
39. Chansook, N. and Kiatkamjornwong, S.2003. Ce(IV)-Initiated Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Poly(ethylene terephthalate) Fiber, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 1952–1958.
40. Sanli, O., Zemzem, R. and Ünal, H.t. 2003. Graft Copolymerization of 2-Acrylamido-2- methyl Propane Sulfonic Acid on Dimethyl Sulfoxide Pretreated Poly(Ethylene Terephthalate) Films Using Cerium Ammonium Nitrate as Initiator, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, A40 (9); 947–961
41. Coşkun, R., Saçak, M., and Karakişla, M. 2005. Graft Copolymerization of an Itaconic Acid/Acrylamide Monomer Mixture onto Poly(ethylene terephthalate) Fibers with Benzoyl Peroxide, *J. Appl. Polym. Sci.*, 97, 1795–1803

42. Bagheri, A. R., Abdouss, M., Shoushtari, A. M., Javanbakht, M. And Zargaran, M. 2008. Characterization and Studies on Grafting of Methyl Methacrylate onto PAN Fibers, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 45:7, 516-522
43. Liu, Y. and Li, S. 2006. Grafting of Methyl Acrylate onto PET Initiated by Diperoxydicuprate(II). *Journal of Macro. Sci., Part A: Pure and Apply. Chem.*, 43:1255–1263.
44. Coşkun, R., 2007. Graft Copolymerization of Itaconic Acid-Methacrylamide Comonomers onto Poly(ethylene terephthalate) Fibers, *European Polymer Journal* 43, 1428-1435.
45. Coşkun, R., 2008. Synthesis of Functionalized Poly(ethylene terephthalate) Fibers by Grafting of Crotonic Acid/Methacrylamide Monomer Mixture, *Reactive & Functional Polymers* 68, 1702-1712
46. Shalaby, S.E., Bayazeed, A.M. and Hebeish, A. 1978. Factors Affecting Polymerization of 2-Methyl-5-Vinyl Pyridine on Poly(ethylene terephthalate) Fibers using Benzoyl Peroxide as Initiator, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22;1361.
47. Karakışla, M. and Saçak, M. 1998. Grafting of Ethyl Acrylate onto Monofilament Polyester Fibers using Bz_2O_2 . *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 70; 1701-1705.
48. Hebeish, A., Shalaby, S.E. and Bayazeed, A.M., 1982. H_2O_2 -induced graft polymerization of acrylic acid/styrene mixtures on poly(ethylene terephthalate) fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 197- 209.
49. Lokhande, H.T., Telh, M., Rao, K.N. and Rao, M.H., 1984. Grafting onto polyester fibers. IV. Synergism during graft copolymerization of binary mixtures of vinyl monomers onto polyester fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 1843-1856.
50. Jones, J.I.M., 1969. Radiation pre-treatment for dyeing polyester, *Brit. J.* 1, 129,424(1968); *C.A.* 70, 20937j.
51. Somanathan, N. and Subrahmaniam, V. 1995. Grafting Copolymerization of Polyester Fibers, *J.M.S.- Pure Appl. Chem.*, A(32), 1025-1036.
52. Şanlı, O., Aytemiz, S. and Ünal, H.İ., 1997. Graft copolymerization of acrylamide on swollen poly(ethylene terephthalate) fibers using cerium ammonium nitrate initiator, *J.M.S.- Pure Appl. Chem.*, A34(6), 1003-1015.
53. Suzuki, K., Kido, I. and Tanabe, N., 1972. Graft copolymerization of vinyl monomers onto poly(ethylene terephthalate) fibers, *Sen'i Gakkaishi* 28(9), 343-352; *C.A.* 77, 165878v.

54. Lenka, S. and Nayak, P. L. 1983. Photoinduced Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto PET using Peroxydiphosphate as Photoinitiator, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 21(6); 1871-1875.
55. Saçak, M. ve Pulat, E., 1990. poli(etilen tereftalat) liflerin aşı kopolimerizasyon yöntemiyle boyanabilirliğinin geliştirilmesi, *doğa. Tr. J. Of Chemistry C13, S3*, 246-253.
56. Zohdy, M.H., Sahar, S.M., Hassan, M.S., Khalil, E.M., El-Hossam, M. and El-Naggar, A.M., 1999. Selective properties of polyester and cotton/polyester fabrics gamma radiation grafted with different binary mixtures of vinyl monomers, *Polym. Int.*, 48, 515-525.
57. Huang, W., and Jang, j., 2009, Hydrophilic Modification of PET Fabric Via Continuous Photographing of Acrylic Acid (AA) and Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA), *Fibers and Polymers*, Vol.10, No.1, 27-33
58. Saçak, M., Eski, N. and Talu, M., 1995. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto poly(ethylene terephthalate) fibers using benzoyl peroxide, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, A32, 1735-1749.
59. McDonald R., "Colour Physics for Industry", SDC publication, 1997, England
60. Çelik, M., 1998. Azobisizobutironitril Yardımıyla Metakrilik Asit ve Akrilamid/Metakrilik Asit Karışımının Poli(etilen tereftalat) Lifler Üzerine Aşı Kopolimerizasyonu, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi,
61. Alakara, Ş., 2006. Azobisizobutironitril Başlatıcısı ile Poli(etilen tereftalat) Liflere Metakrilamidin Aşılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi,
62. M. Yiğitoğlu, M. Arslan, *Polym. Bull.* 58 (2007) 785.
63. Kale, P.D., Lokhande, H.T., RAO, K.N. and RAO, M.H., 1975. Grafting on polyester fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 461-480.
64. McDonald R., "Colour Physics for Industry", SDC publication, 1997, England

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Yozgat-Akdağmadeni'nde doğan Sabri AKDENİZ, ilk, orta ve lise öğrenimini Yozgat' ta tamamladı. 2001 yılında kazandığı Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2006 yılında başarıyla bitirmiştir.

2007 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN danışmanlığında hazırladığı “**Aşı Kopolimerizasyonla Poliester Liflerin Asidik ve Bazik Fonksiyonel Gruplarla Fonksiyonlandırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı teziyle 2010 yılında mezun olmuştur.

İletişim Bilgileri

Adres : Bozok Üniversitesi FEF Kimya Bölümü Divanlı Yolu 10. km.

66100 YOZGAT

Telefon: (505) 833 25 81

E-posta: akdenizsabri@hotmail.com