

# BÖLÜM 11

## LİF TEKNOLOJİSİ

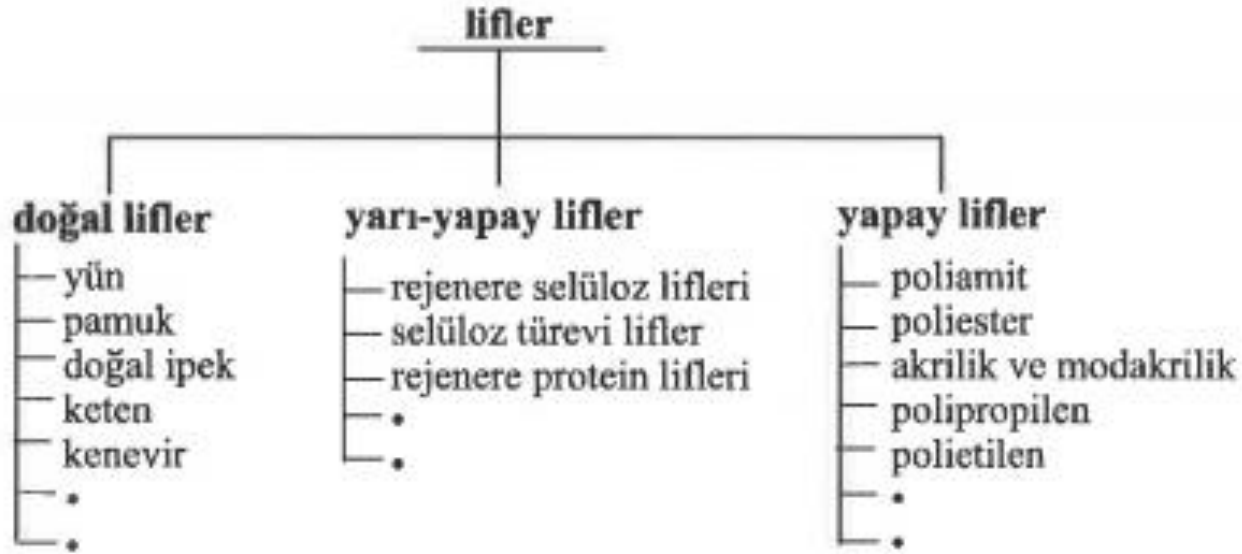
Tekstil endüstrisinin ana girdileri olan iplik ve dokumaların üretildiği lifler, polimerlerin tüketildiği bir başka önemli alandır. Yün, pamuk, poliester, akrilik, poliamit türü doğal veya sentetik liflerden elyaflar, ipler ve dokumalar vb ürünler yapılır ve kullanılır.

En genel anlamıyla *lif*; esnek, makroskopik açıdan homojen yapıda, uzunluk/çap oranı büyük maddeler şeklinde tanımlanır. Bir malzemenin lif grubunda incelenebilmesi için uzunluk/çap oranının en az 100 olması gerektiği varsayılır.

## 11.1 LİFLERİN GRUPLANDIRILMASI

Lifler, polimerlerin gruplandırılmasına benzer şekilde kaynağı göz önüne alınarak *doğal, yarı-sentetik ve sentetik lifler* gruplarına ayrılırlar (Şekil 11.1). Doğal lifler, doğada lif geometrisinde bulunurlar ve çoğu kez bir ön temizleme veya hazırlık işleminden geçirildikten sonra doğrudan iplik yapımı ya da dokuma amacıyla kullanılırlar. Pamuk, ipek, yün, keten, angora, kendir doğal liflere örneklerdir. Doğal lifleri oluşturan polimerin üretiminde ya da bu polimere lif şeklinin verilmesinde insan emeği söz konusu değildir.

*Yarı-sentetik liflerde*, lifi oluşturan polimer doğal kaynaklardan sağlanır, polimere lif geometrisi insanlar tarafından verilir. Yarı-sentetik liflerin içerisinde ticari açıdan en önemlisi, üretiminde doğada en bol bulunan polimer olan selülozun kullanıldığı rejenere selülozik liflerdir. Rejenere selülozik lifler, selülozun çözünür bir türevine lif geometrisi verildikten sonra rejenarasyonla yeniden selüloz yapısına dönülerek elde edilirler. Rejenere selülozik liflere kısaca, *selülozik lifler*, *selülozikler* veya *rayonlar* adı da verilir.



**Şekil 11.1** Liflerin elde edildiği kaynağa göre gruplandırılması.

Ticari boyutlarda üretimi yapılan ilk yarı-sentetik lif, Fransız kimyacı Chardonnet'in 1889 da ürettiği Chardonnet ipeği olmuştur. Chardonnet ipeği, selüloz nitratin rejenarasyonu ile üretilen rejenere selülozik türü liftir.

İlk ticari sentetik lif, 1938 de ticari üretimine başlanan naylon 6-6 dır (poliamit) ve Naylon 6-6 üretildiği yıllarda dikiş ipliği, paraşüt bezi, kadın giyim eşyaları yapımında kullanılmıştır. 1938 de kaprolaktamdan naylon 6, 1940 da *Saran* [poli(vinil klorür)], 1950 ler de ise Terylene (poliester) ile birlikte akrilik liflerin (poliakrilonitril) ticari üretimi başlamıştır. Kurşun geçirmez yeleklerin yapımında kullanılan Kevlar 1971 yılında geliştirilen aromatik poliamit yapısında bir polimerdir.

Sentetik liflerin zaman içerisinde türleri artmış ve hızla farklı alanlarda yün, pamuk, doğal ipek, keten gibi doğal liflerin yerlerini almışlardır. Çizelge 11.1 de 1982 ve 2002 yıllarında dünyada üretilen toplam sentetik ve selülozik liflerin değerleri verilmiştir. Çizelgeden görülebileceği gibi poliesterler ve olefin (polietilen, polipropilen) lifleri önemi artan liflerdir ve poliester lifler dünya sentetik lif üretiminin yarısından fazlasını kapsamaktadır.

**Çizelge 11.1** Dünya lif üretimi.

	<u>1982</u>	<u>2002</u>
poliester	37	58
selülozik	21	6
naylon	20	11
akrilik	15	8
olefin	7	17

## 11.2 LİFLERE YÖNELİK BAZI KAVRAMLAR

### *düze*

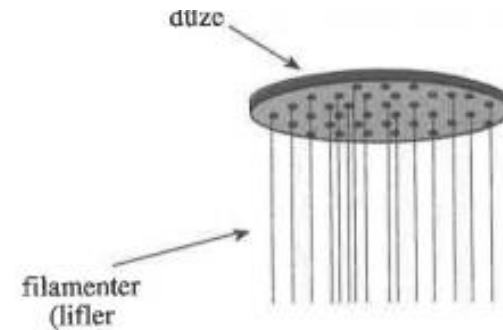
Sentetik lif üretimi sırasında, lif haline getirilecek polimer eritilerek ya da çözeltisi hazırlanarak, *düze* denilen kalıplardan geçirilip polimer telleri haline dönüştürülür. Bu işleme *lif çekme* adı verilir. Düze, çok sayıda küçük delik içeren metal, cam türü malzemelerden yapılmış bir kalıptır (Fotoğraf 11.1). Düze deliklerinin sayısı, büyüklüğü ve şekli amaca göre değişir.

### *filament*

Düze deliklerinden basılan polimer (eritilerek ya da çözelti halinde) hemen düze altında sonsuz uzunlukta polimer telleri şeklinde biçimlenir. Üzerine ileri bir işlem uygulanmamış bu polimer tellerinin her birisine *filament* denir. Filament, aynı zamanda lif tanımına da uymaktadır. Bu nedenle günlük kullanımda iplik veya iplerdeki her bir lif parçasına da filament denilir (Şekil 11.2).



Fotoğraf 11.1 Düze.

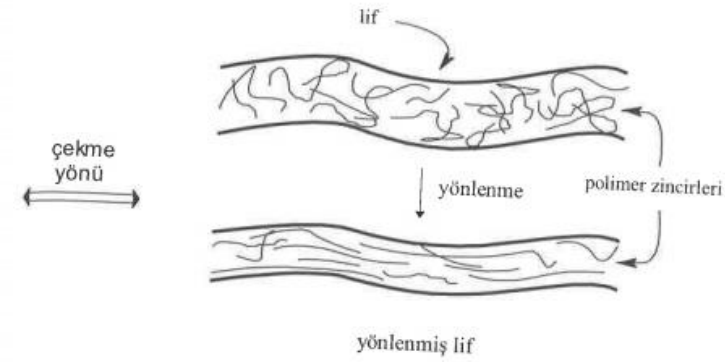


Şekil 11.2 Filament düze çıkışındaki polimer telleri için kullanılan bir kavramdır. Sıkça lif yerine de filament kavramı kullanılır.

### monofil, multifil

İp, iplik gibi ürünler genelde belli sayıda filamentin biraraya getirilip çoğu kez eğirme vb işlemlerden geçirilmesi ile hazırlanır. Birden fazla filamentten üretilen bu tür liflere (ipliklere) *multifil* denir. Bazı ürünler *monofil* adı verilen tek filamentlerden yapılırlar. Diş fırçalarının kılları, balık misinaları, bazı ince çoraplar monofillerden yapılmıştır. Naylon 6 monofilamentleri balık misinalarının yapımında kullanılırken, naylon 6 multifilamentleri kord bezi yapımında kullanılır.

Bir ipliğin çok sayıda filamentten oluşması esneklik ve dayanıklılık açısından önemlidir. Multifilament lifler aynı kalınlıktaki monofilamentlerden esnekler ve eğme, bükme türü dış mekanik etkilere karşı daha dayanıklıdır.



Şekil 11.3 Bir lif parçasında bulunan polimer zincirlerinin çekme kuvveti altında yönlenmesi.

### kesikli ve sürekli lif

Sürekli lifler, uzunlukları sonsuz liflerdir. Sentetik lifler sürekli liflerdir ve filamentlerinin sonuna sarıldıkları bobin ya da makaranın sonunda ulaşılır.

Kesikli lifler, uzunlukları bilinen liflerdir. Yün, pamuk vb çoğu doğal lifin uzunlukları belli büyüklükler arasındadır. Doğal liflerin içerisinde yalnız ipek sürekli dir. Tekstil endüstrisinde sentetik lifler kesilerek kesikli lif haline getirilirler ve doğal liflerle karıştırılarak kullanılırlar.

### yönlenme

Yönlenme, polimer zincirlerinin birbirlerine paralel olacak şekilde düzenlenmeleri anlamında kullanılan bir kavramdır. Lif, film gibi polimerlerden yapılan ürünler herhangi bir doğrultuda çekildiğinde, polimer zincirleri çekme kuvveti doğrultusunda yönlenebilmektedir. Yönlenmenin temel etkileri,

- zincirler yaklaşır
- zincirler arası ikincil etkileşimler artar
- polimerin kopma kuvveti gibi mekanik özellikleri gelişir
- kristal oranı vükselir

### 11.3 LİFLERİN BAZI ÖZELLİKLERİ

#### uzunluk/çap oranı

Liflerin en önemli boyutsal özelliklerinden birisi *uzunluk/çap oranlarıdır*. Sentetik ve yarı sentetik lifler düzelerden sürekli basılarak üretildikleri için uzunlukları sonsuz varsayılır ve uzunluk/çap oranlarının anlamı yoktur. Bu iki grup lif, kesikli liflerle karıştırılarak kullanıldıklarında veya bazı uygulamalarda belli boylarda kesilirler. Bir başka yaklaşımla kesikli haldeki sentetik ve yarı sentetik liflerin uzunluk/çap oranlarının tam kontrolü yapılabilir ve tüm liflerin aynı boyda olması sağlanabilir.

Doğal ipek dışındaki doğal lifler kesiklidirler ve lif türüne bağlı farklı uzunluk/çap oranlarındadırlar (Çizelge 11.2).

Çizelge 11.2 Bazı doğal liflerin uzunluk/çap oranları.

lif	tipik uzunluk (mm)	tipik çap (mm)	uzunluk/çap
pamuk	25	0,0178	1 400
yün	75	0,0254	2 950
keten	25	0,0203	1 250
jüt	2,5	0,015	170
kenevir	20	0,022	910

## kesit geometrisi

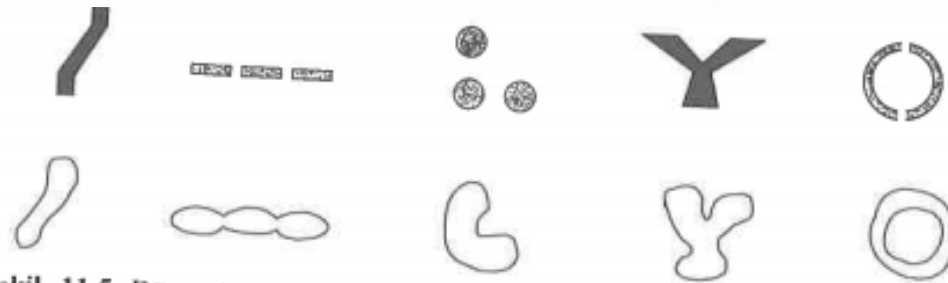
Doğal liflerin kesit geometrileri birbirlerinden farklıdır. Örneğin, yün liflerin kesiti hemen hemen dairesel, pamuk liflerinin kesiti ise fasulye görüntüsündedir (Şekil 11.4).

Sentetik ve yarı sentetik liflerin kesit geometrileri, lif üretiminde kullanılan düze deliklerinin tasarımına bağlıdır. Şekil 11.5 de gösterildiği gibi düze deliklerinin geometrisi kontrol edilerek farklı kesit görüntülerinde lifler üretilir, filamentlerin içerisinde boşluklar bırakmakta olasıdır.

## doğrusal yoğunluk

Liflerle ilgili önemli fiziksel verilerden birisi, lifin birim uzunluğunun kütlesidir. Böyle bir ölçüm, lifin *doğrusal yoğunluğuna* karşılık gelir. Liflerin doğrusal yoğunlukları farklı birimlerle verilir. En yaygın kullanılanları, *denye* ve *tex*dir.

Denye, 9000 metre lifin (veya ipliğin) gram cinsinden kütlesidir. Denyesi 18 olan bir ipin, 9 000 metresinin 18 gram geldiği anlaşılır. Bu ip, 36 filamentten oluşmuş ise doğrusal yoğunluk 18/36 şeklinde gösterilir. Lifteki her bir filamentin denyesi ise 0,5 olur. *Tex*, 1 000 metre lifin gram cinsinden kütlesidir ve daha sık kullanılır.



Şekil 11.5 Düz deliklerinin geometrilerine bağlı olarak elde edilecek lif kesit görüntüleri. Üst sıra düze deliğinin şeklini, alt sıra elde edilecek lifin kesitini gösterir.



### çift kırma indisi

Liflerin ışığı kırma değerleri, lif eksenine dik ve lif eksenine paralel doğrultularda farklıdır. *Çift kırma indisi*, lifin eksenine dik yöndeki kırma indisinden ( $\varepsilon$ ) eksenine paralel yöndeki kırma indisinin ( $\omega$ ) çıkarılmasıyla bulunur.

Liflerde çift kırma indisine yol açan temel etken, yönlenmedir. Yönlenmeyle lif eksenine paralel bir düzene geçen polimer zincirleri, eksenine dik yönde gelen ışığı daha fazla kırarlar. Örneğin germe-çekme işleminden geçirilmemiş naylon 6-6 liflerinin kırma indisleri 0,02 dir ve bu değer yönlendirmeden sonra 0,063 e yükselir. Liflerin çift kırma indisinin büyüklüğü aynı zamanda yönlenme derecelerinin de bir ölçüsüdür. Çizelge 11.3 de bazı doğal ve insan yapısı liflerin çift kırma indisleri verilmiştir. Amorf yapıdaki camın çift kırma indisi sıfırdır.

**Çizelge 11.3** Bazı liflerin çift kırma indisi ( $\varepsilon-\omega$ ) değerleri.

lif	$\varepsilon$	$\omega$	$\varepsilon-\omega$
cam	1,547	1,547	0,000
yün	1,556	1,547	0,009
pamuk	1,580	1,533	0,047
doğal ipek	1,591	1,538	0,053
akrilik	1,524	1,520	0,004
polietilen	1,556	1,512	0,044
naylon 6-6	1,582	1,519	0,063
poliester	1,710	1,535	0,175

## 11.4 LİF ÜRETİMİNE UYGUN POLİMERLERİN YAPISI

Liflerden üretilen kumaş, ip, halı vb malzemeler kullanımları sırasında çekme ve sıkıştırma gibi mekaniksel etkilerle sıkça karşılaşılır. Özellikle çekme, liflerin en sık karşılaştığı kuvvet türüdür. Polimer zincirleri arasındaki ikincil etkileşimler (hidrojen bağları, polar etkileşimler vb) çekme dayanımını etkileyen temel unsurlardır ve zincirleri arasında kuvvetli ikincil etkileşimler bulunan polimerlerden lifler hazırlanabilir.

Aşağıda kristaliteyi arttıran etkenler (lif yapımına uygun polimerlere bulunması gereken temel özellikler) kısaca verilmiştir.

### **zincir şekli**

Genelde doğrusal zincirlerden oluşan polimerler lif yapımına uygundur. Zincir üzerindeki dallanmalar, zincirlerin birbirlerine yaklaşmalarını engelleyerek kristallenmeyi olumsuz yönde etkilerler.

### **mol kütlesi**

Liflerin kopma biçimi polimer zincirlerinin uzunluğuna (mol kütlesi) bağlıdır. Küçük zincirli liflerde kopma genelde zincirlerin ayrılması şeklindedir. Zincir uzunluğu arttıkça zincirler arası etkileşimler artar ve lif daha büyük yüklemelerde kopar. Polimerin mol kütlesi belli bir değere ulaştığında polimer zincirlerini birbirinden ayırmak için gerekli kuvvet, polimer zincirlerini kırmak için gereken kuvveti geçer ve lif, polimer zincirleri kırılarak kopar. Zincir kırılması ise kimyasal bağların kırılması anlamına gelir. Bu nedenle polimerin mol kütlesi belli bir değeri geçtikten sonra lifin kopma dayanımı fazlaca değişmez. Yüksek mol kütlesi lif üretimi için aranan bir özellik olsa da, mol kütlesi düşük sayılabilecek bir polimer diğer yapısal özellikleri nedeniyle lif yapımı için uygun olabilir.

## yan gruplar

Büyük yan gruplar zincir esnekliğini azaltır ve zincirlerin kristal örgüsüne yerleşmek için yapması gerekli hareketleri kısıtlar. Ana zincirleri üzerinde iri yan gruplar bulunmayan polimerler lif yapımına uygundur.

## taktisite

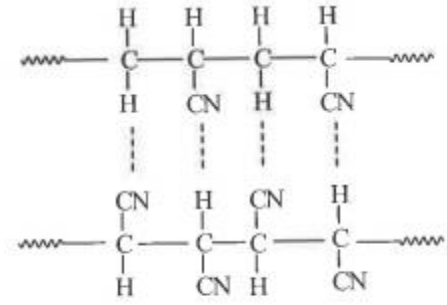
Polimer taktisitesi kristaliteyi etkileyen bir başka faktördür. İzotaktik polimerlerde yan grupların zincir boyunca bir tarafta düzenli şekilde sıralanması, sindiyotaktik polimerlerde yan grupların zincir boyunca bir altta bir üstte olacak şekilde düzenli yerleşimi, kristallenme eğilimini artırır. Ataktik polimerlerde yan grupların zincir boyunca yerleşme geometrilerinde belli bir düzen yoktur ve bu polimerlerden dayanıklı lifler elde edilemez.

## zincirler arası etkileşimler

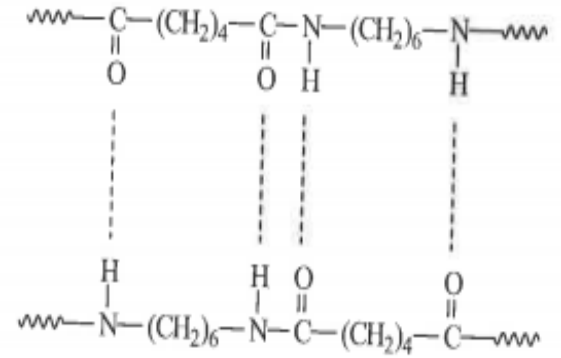
Polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağı, polar etkileşimler vb ikincil kuvvetlerin yoğunluğu kristallenmede etkin rol oynar. Poliamitlerde, zincirleri arasındaki yoğun hidrojen bağları nedeniyle kristal oranı yüksektir ve lif üretimine uygundurlar (Şekil 11.6). Poliakrilonitril de ise zincirleri arasındaki polar etkileşimler zincirleri sıkıca bir arada tutar ve polimerden yapılacak liflerin dayanıklı olmasını sağlar (Şekil 11.7).

## geometrik izomerlik

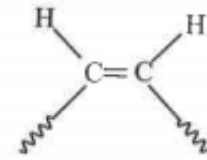
Polimer ana zincirindeki cis-çift bağlar, o- ve m-fenilen grupları zincirin doğrusallığını bozar ve zincirlerin dönme ve bükülme hareketlerini zorlaştırarak kristallenmeyi güçleştirir. Bu grupları taşıyan polimerler dayanıklı lif yapımına uygun değildirler. p-Fenilen halkaları ise kristallenmeyi kolaylaştırdıklarından zincirler arası etkileşimleri arttırırlar.



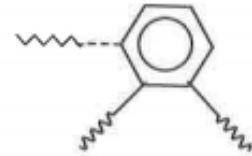
Şekil 11.7 Poliakrilonitril zincirleri arasındaki dipol-dipol etkileşimler.



Şekil 11.6 Naylon 6-6 zincirleri arasındaki hidrojen bağları.



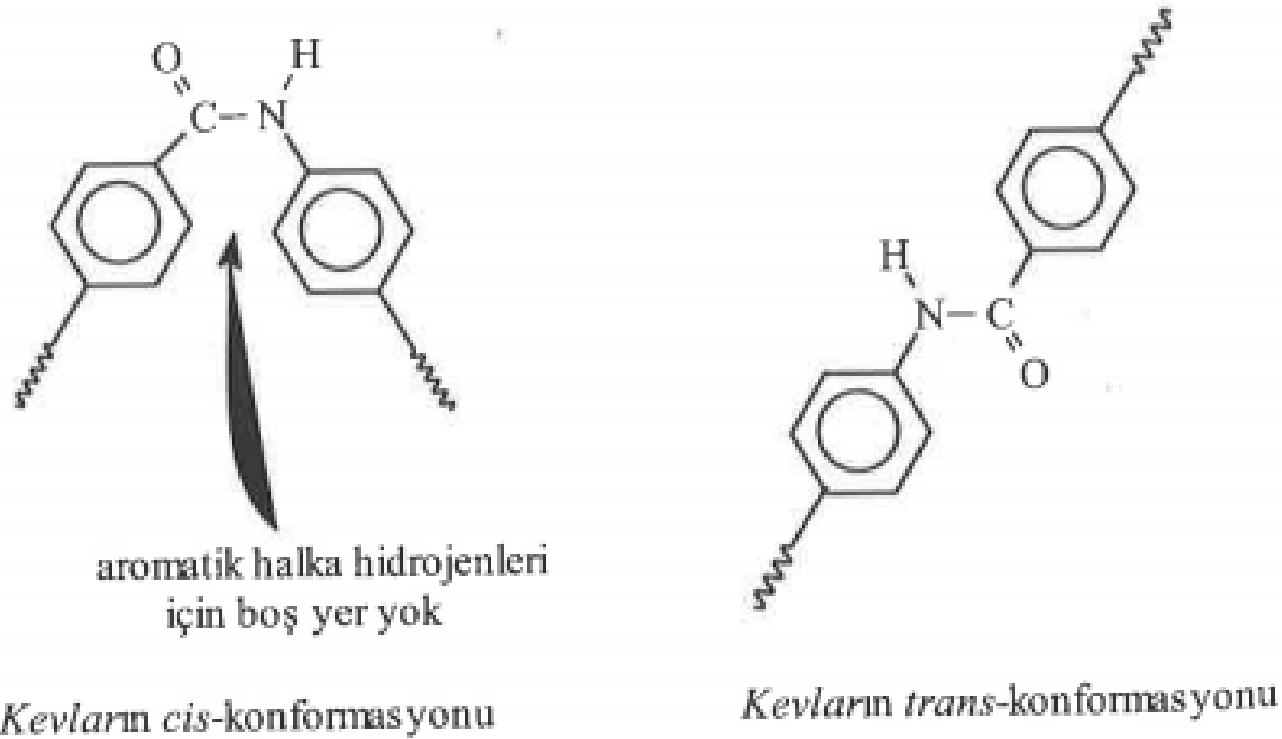
cis-çift bağ



o- veya m- fenilen

## 11.5 DOĞAL LİFLER

Doğal lifler; doğada, lif geometrisinde bulunan polimerlerdir. Yapılarını oluşturan kimyasal maddenin sentezinde veya bu maddenin lif şekline getirilmesinde insan emeği yoktur. Ön temizleme ve hazırlama işlemlerinden geçirildikten sonra doğrudan dokuma veya diğer amaçlar için kullanılırlar.



Şekil 11.8 Kevların *cis*- ve *trans*-konformasyonları.

## y n

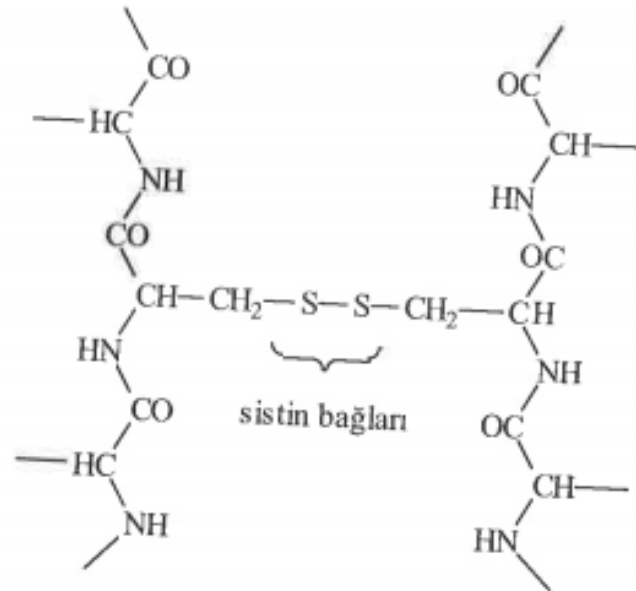
Y n liflerinin uzunluğu 5-35 cm arasında değişir. Giyim amaçlı kullanıma 7,5-15 cm arası uzunluğa sahip lifler uygundur. İnce y n liflerin çapı 16 mikron dolayındadır, kalın y n liflerde çap 40 mikrona kadar yükselir. Kesit görüntüleri dairesel veya hafif elips biçimindedir. Lif inceliği arttıkça kıvrım sayısı artar, ince y n liflerinde 2,5 cm başına ortalama 15 kıvrım bulunur. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıksızdır, buna karşın çoğu organik çözücüden etkilenmezler, kolay boyanırlar.

Y n, *keratin* olarak bilinen protein yapısındadır. Keratin, bir lifsel proteindir ve derinin dış yüzeyinin, saın, tüylerin ana bileşenidir. Keratinin polipeptit zincirlerinde yaklaşık 20 tane farklı amino asit bulunduğu aydınlatılmıştır. Bu amino asitlerin yaklaşık %33  n  (mol) glisin, alanin, fenilalanin, lösin, izolösin ve valin oluşturur.

Keratini oluşturan polipeptit zincirleri *sistin bağları* ile birbirine bağlanırlar (şekil 11.9). Sistin bağları keratinin geleneksel organik çözücülerde çözünmesini engeller. Sistin bağları hidroliz, indirgenme ya da y kseltgenmeyle kırılarak  z neabilen keratin türevleri elde edilebilir.

## ipek

İpek, sürekli filamentlerden oluşan tek doğal liftir. İpek böceğinin ağzından salgılanan sıvı (*sıvı ipek*) hava ile temas ettiğinde iki filament verecek şekilde katılaşır. Filamentleri, bağlayıcı görevi yapan *serisin* isimli madde birarada tutar. Etrafındaki serisinle birlikte bu iki filament *doğal ipek* denir. Serisin, genelde dokuma halindeki son ürüne uygulanan yıkama işlemiyle uzaklaştırılır.

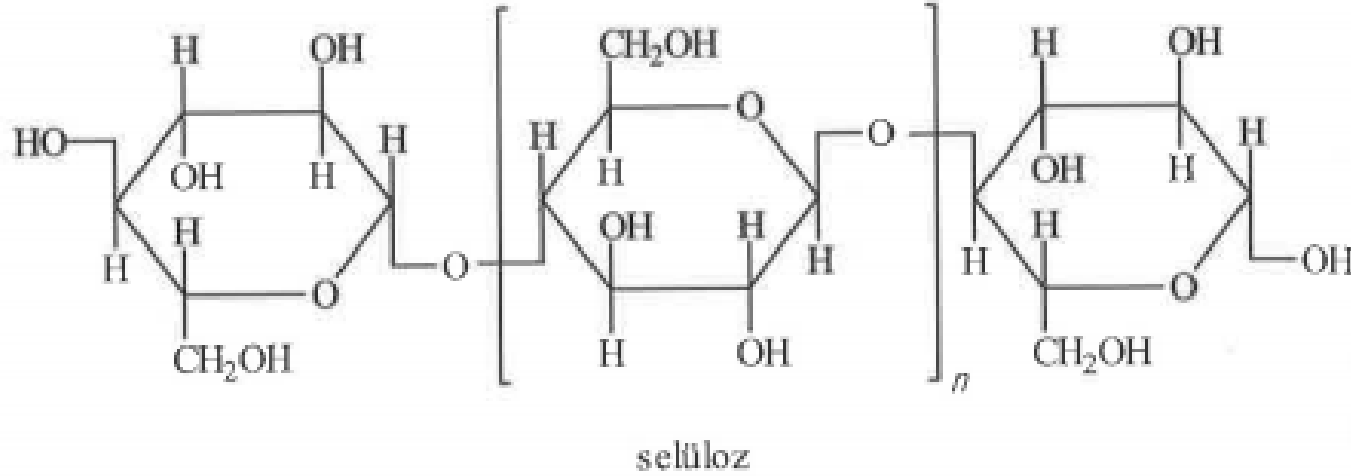


**Şekil 11.9** Keratindeki polipeptit zincirleri sistin bağlarıyla birbirine bağlanmışlardır.

İpeğin proteinine *fibroin* adı verilir ve yapısı keratine benzerdir. Fibroindeki amino asitlerin yaklaşık %85 ini glisin, alanin ve serin oluşturur. İpek filamentleri düzgün yüzlü, üçgen kesitli ve kısmen şeffaftır. Ortalama çapları 10 mikron, yoğunlukları  $1,25 \text{ g/cm}^3$ , kopma dayanımları 3-5 g/denye arasında, kopma uzamaları yaş hallerinde %30, kuru iken %20-25 dolayındadır. İpek çoğu organik çözücüye dayanıklıdır, asit ve bazlarda bozunarak çözünür.

## pamuk

Pamuk, bitki kaynaklı lifler arasında en önemlisidir. Diğer bitkisel lifler gibi pamuğun temel bileşeni doğada en fazla bulunan polimer olan selülozdur. Selüloz, anhidroglikoz birimlerinden (glikoz kalıntısı) oluşan, yüksek mol kütleli bir polimerdir.



Pamukta selüloz oranı %94 düzeyindedir ve polimerizasyon derecesi 4 000-5 000 arası değişir. Bu polimerizasyon derecesi büyüklüğü yaklaşık 800 000 dolayındaki bir mol kütleline karşılık gelir. Pamuk kozalarında bulunan selüloz amorf yapıdadır. Kozalar açıldığında kurumayla birlikte kristalizasyon başlar ve %65-85 değerlerine kadar yükselir. Selülozik olmayan bileşenler yüksek sıcaklıklarda pamuğun seyreltik bazla yıkanmasıyla uzaklaştırılır.

Pamuk çoğu kez *mercerizasyon* işleminden geçirilerek kullanılır. Mercerizasyon işlemi 1850 de J. Mercer tarafından geliştirilmiştir ve mercerizasyon işleminde pamuk lifler veya dokumalar 1-3 dakika gibi kısa bir süre 30-40 °C de seyreltik NaOH ile etkileştirilir.

## 11.6 YARI-SENTETİK LİFLER

Yarı-sentetik liflerin üretiminde kullanılan polimer doğadan sağlanır ve uygun işlemlerden geçirilerek insan emeğiyle lif haline getirilir. Bu amaçla kullanılan en önemli doğal polimer selülozdur.

Doğal selüloz, yüksek mol kütlesi ve selüloz zincirleri arasındaki yoğun hidrojen bağları nedeniyle geleneksel çözücülerde çözünmez. Selüloz; selüloz triasetat, selüloz nitrat gibi kimyasal türevlerine dönüştürülerek çözünür hale

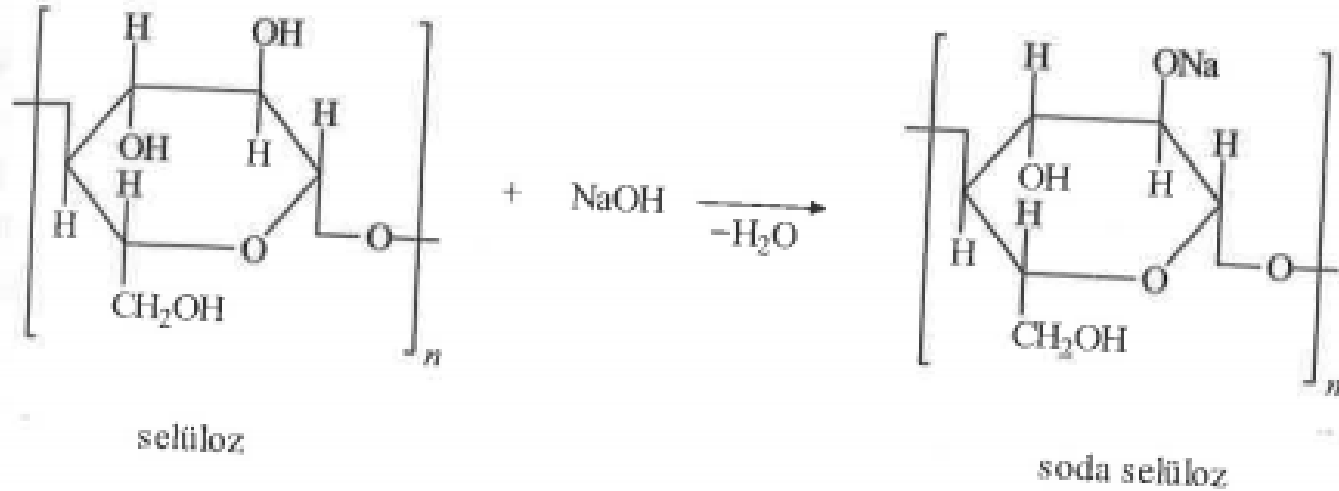
getirilir. Çözünür türev, daha sonra lif üretim adımlarında kullanılır. Selüloz türevi, lifin kullanımı süresince aynı kimyasal yapısını korursa *selüloz türevi lifler* grubunda incelenir. Selülozun kimyasal türevi, uygun işlemlerle yeniden selüloz yapısına dönüştürülürse, lif; *rejenere selülozik lif* (rayon) grubuna girer.



## rejenere selülozik lifler

Rejenere selülozik lifler ayrıca *rayon lifler* olarak adlandırılır ve *viskoz yöntemi*, *bakır amonyum yöntemi* ve *asetatın sabunlaştırılması yöntemi* rayon ile üretilirler. Aşağıda viko<sup>z</sup> yöntemiyle rayon üretim aşamaları verilmiştir. Viskoz rayon t<sup>u</sup>retimiyle elde edilen liflere *viko<sup>z</sup> rayon lifler* veya kısaca *viskoz lifler* denir.

Selüloz; %15-20 lik NaOH çözeltisi ile 25 °C da etkileştirilerek alkali selüloza (*soda selüloz*) dönüştürülür. Tepkime her bir glikoz kalıntısında bulunan üç -OH grubundan birisi tepkimeye girecek şekilde ilerletilir.

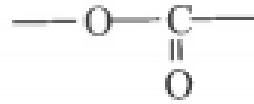


## 11.7 SENTETİK LİFER

Ticari üretimi yapılan sentetik lifler içerisinde en önemlileri poliestерler, poliamitler, poliolefinler ve akriliklerdir. Bu bölümde sözü edilen liflere yönelik kısa bilgiler verilecek, ayrıca kompozit yapımında kullanılan cam, karbon ve bor lifler de incelenecektir.

### poliester lifler

Poliesterler, ana zincirleri üzerinde aşağıda yapısı verilen ester bağlarının yinelandığı polimerlerdir. Genel olarak poliester lifler, ağırlıkça en az %85 oranında diol ve diasitin esterini içeren lifler olarak tanımlanırlar.

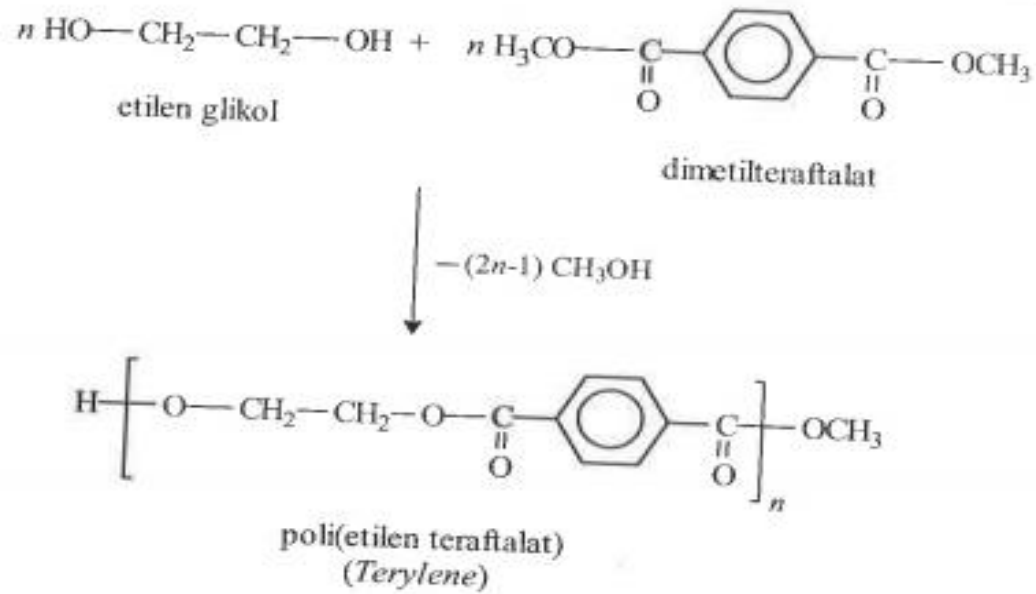


ester bağı

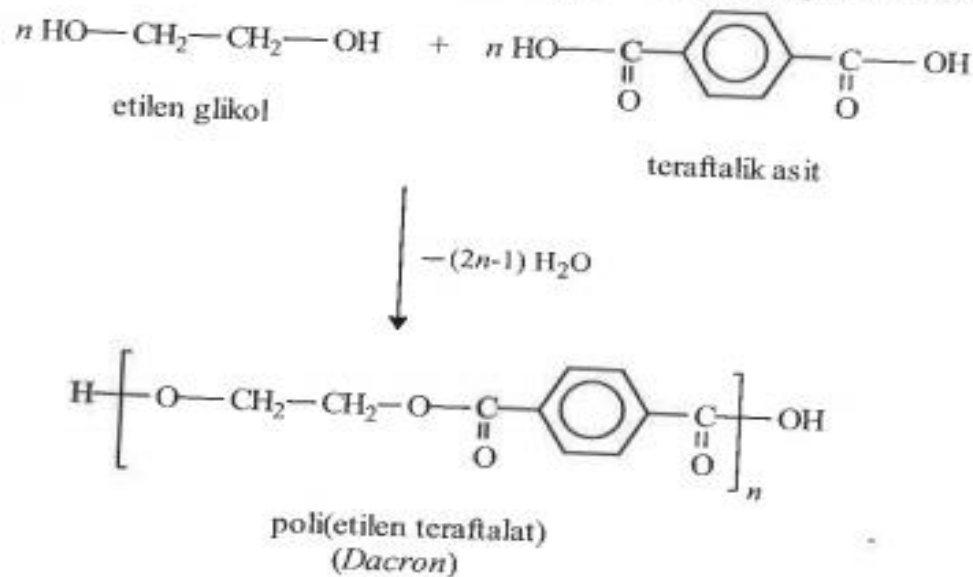
İlk poliester olan *Terylene*, etilen glikol ve dimetil teraftalatın sentezlenmiştir. Daha sonraları etilen glikol ve teraftalik asitten *Dacron* ticari adlı poliester lifler üretilmiştir. Çıkış maddeleri ayrı olsa da, *Dacron* ve *Terylene* temelde aynı kimyasal yapıdadır ve her ikisinin de polimeri poli(etilen teraftalat)tır (PET). PET, son yıllarda özellikle su, kola şişeleri gibi şekillendirilmiş parçaların üretiminde kullanılmakla birlikte %60 kadarı lif halinde tüketilir. Ticari açıdan önemli poliesterlerden birisi, üretiminde diol olarak etilen glikol yerine 1,4-sikloheksan dimetanolün kullanıldığı poli(1,4-sikloheksandimetilen teraftalat)tır.

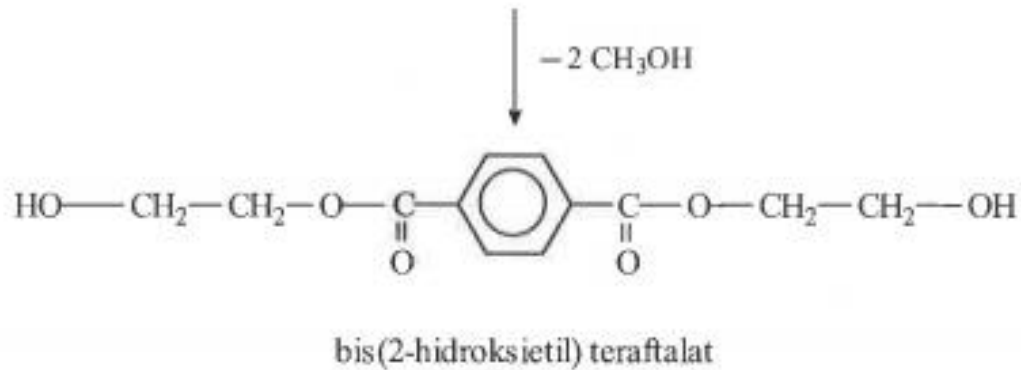
*poli(etilen tereftalat)*

*Terylene*, etilen glikol ve dimetil tereftalatın aşağıdaki tepkime ile üretilir.

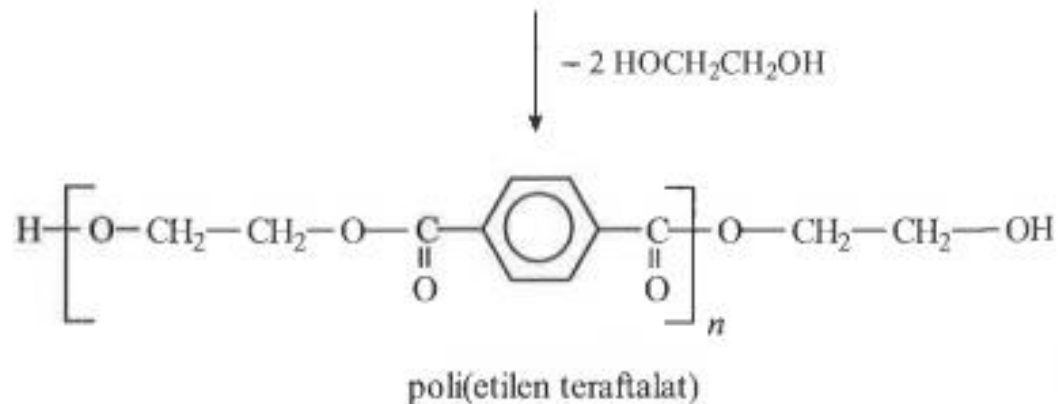


*Dacron* ise etilen glikol ve tereftalik asitten aşağıdaki tepkimeyle elde edilir.




$$n \text{ HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$$

bis(2-hidroksietil) teraftalat

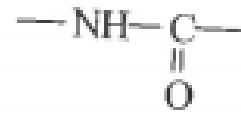


Sürekli poliestere lif üretiminde, reaktörde erimiş halde bulunan polimer doğrudan düzelere basılır. Kesikli üretimde polimer granül haline getirilerek şekillendirilmiş parçaların yapımına yönelik üretim yapan yerlere satılabileceği gibi yeniden eritilerek poliestere lif üretilebilir.

Poliester lifler, zayıf asitlere karşı asitlerin kaynama sıcaklıklarında dayanıklıdır. Kuvvetli asitlere oda sıcaklığında dayanımı iyi olmakla birlikte (Şekil 8.2), kuvvetli bazlar karşısında dayanımı zayıftır. Cam arkasında güneş ışığına direnci iyi olduğundan perde yapımında yaygın kullanılır. Uzun süreli kullanımda naylon lifler sararırken, poliestere lifler beyazlığını korur. Halı, mayo, ip, kord bezi, döşeme, halat, ince iç çamaşırları, aside dayanıklı dokumaların yapımında da kullanılmaktadır.

## poliamit lifler

Poliamit lifler, ana zincirleri üzerinde,



amit bağı

şeklinde amit bağları yinelenen polimerlerden yapılan liflerdir ve ilk sentezlerinden bu yana *naylon* geleneksel adıyla adlandırılırlar. Çıkış maddelerinin değiştirilmesiyle farklı poliamitler sentezlenebilir. Ticari açıdan önemli poliamitler naylon 6-6, naylon 6, naylon 6-10 ve aramitler grubundaki poli(*m*-fenilen izoftalamit) ve poli(*p*-fenilen teraftalamit)tir. Poliamitler lif üretimi dışında kompozitlerde ve elektronik, uzay ve havacılık, elektrik, otomobil vb alanlarda kullanılırlar.

Poliamitler hidrojen bağ yapabilme özellikleri nedeniyle neme duyarlıdırlar ve nem tutuculukları diğer sentetik liflerden yüksektir. Yapıdaki amit biriminin artışı polimerin su adsorpsiyonunu yükseltir. Su plastikleştirici gibi işlev yaparak polimerin kopma noktasında uzamasını artırırken, çekme dayanımını azaltır.

*nylon 6-6*

*poli(hekzametilen adipamit)*

Naylon 6-6 hazırlanmasına yönelik bilgiler yığın polimerizasyonu bölümünde verilmiştir. Burada polimerin lif üretimi açısından kısaca değerlendirmesi yapılacaktır.

Poli(hekzametilen adipamit) polimeri, ana zincir üzerinde yan dal veya zincirler arası çapraz bağ içermez. Mol kütlesi 12 000-20 000 arası olan polimer lif

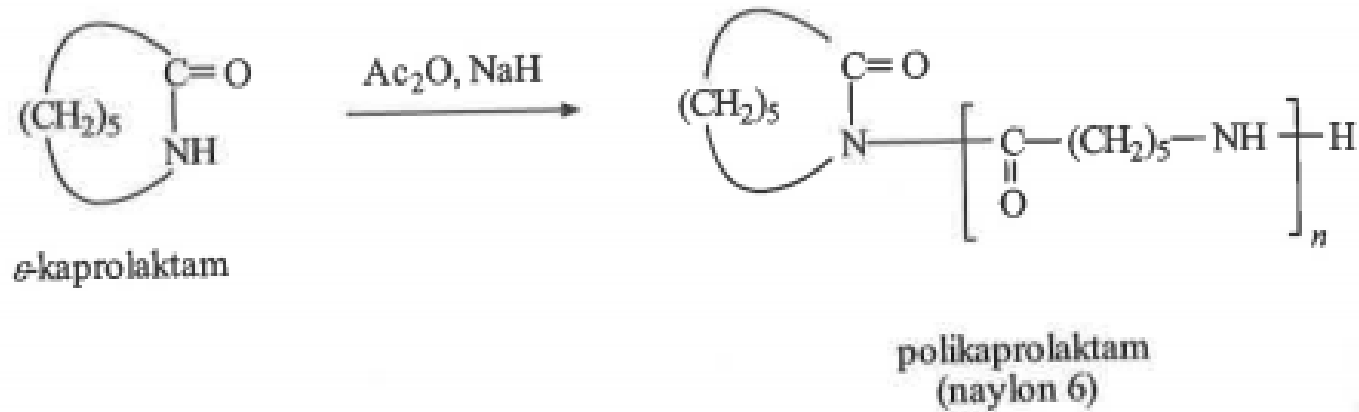
eldesi için uygundur. Çözünme ve erime zorluğu nedeniyle yüksek mol kütleli polimerin işlenmesi sorun yaratır.

Naylon 6-6, yüksek mekanik dayanımı nedeniyle ip, halat, paraşüt bezi ve kayış yapımında kullanılır. Yaş haldeki kopma dayanımları da iyidir ve misina, balık ağı yapımına uygundur. Kimyasal kararlılıkları nedeniyle ayrıca süzme amaçlı dokumalarda, biyolojik kararlılıkları nedeniyle cibinlik yapımında kullanılırlar. En önemli kullanım alanlarından birisi de halıcılık sektörüdür. Naylon 6-6 dan yapılan halılar kolay temizlenir ve kalabalık yerlerde kullanıma uygundurlar. Monofilament naylon 6-6 lifler; çorap, diş fırçası ve elbise yapımında yaygın olarak kullanılır.

nylon 6

poli( $\epsilon$ -kaprolaktam)

Naylon 6,  $\epsilon$ -kaprolaktamın polimerizasyonu ile üretilir. Kaprolaktamın, poli( $\epsilon$ -kaprolaktam)a dönüşümü halka açılması polimerizasyonu üzerinden yürür.



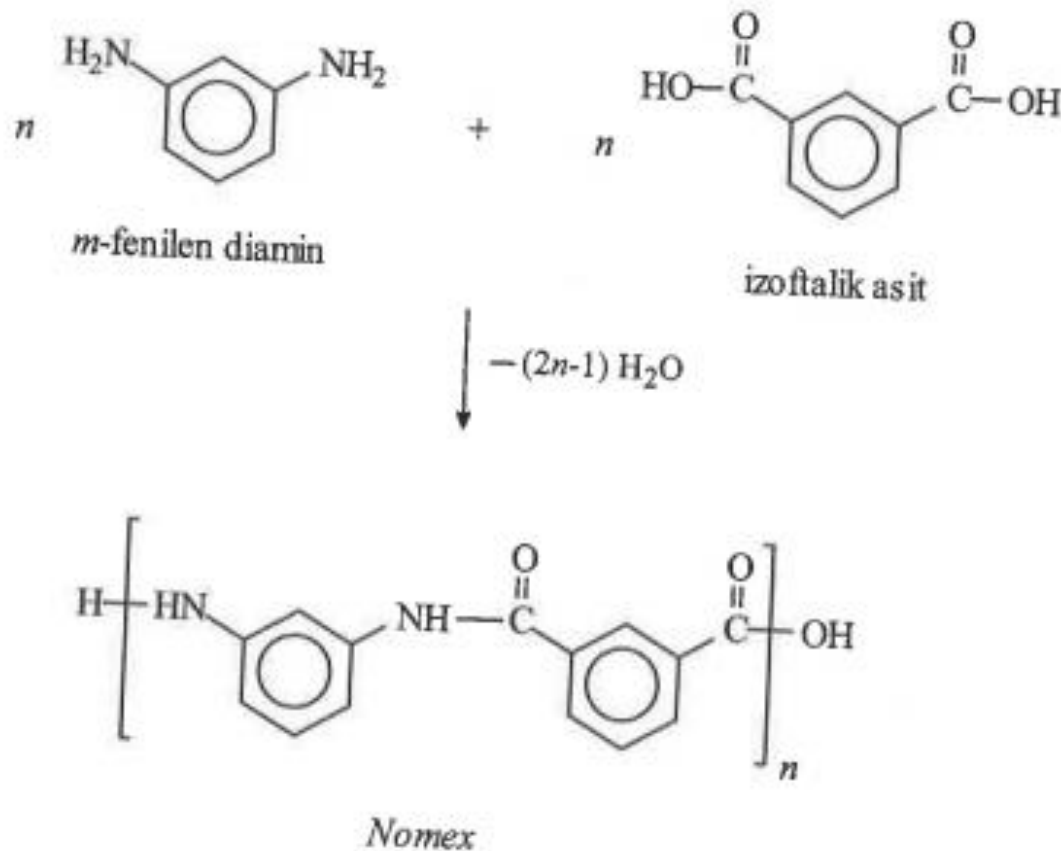
Kaprolaktamın ticari üretiminde kaprolaktam su yanında 260 °C dolayına ısıtılır. Ortama ayrıca, mol kütlesi kontrolü amacıyla asetik asit katılır. Tepkime başlangıcında su, siklik monomeri hidroliz ederek halkayı açar ve  $\epsilon$ -amino kaproik asite dönüştürür. Polimerizasyon,  $\epsilon$ -amino kaproik asitin kaprolaktamla etkileşmesi şeklinde ilerler. Ortama monofonksiyonel amin veya asit katılarak polimerizasyon durdurulur ve lif üretimine uygun 20 000-36 000 mol kütlesi sınırlarında polimer elde edilir. Yüksek mol kütleli nylon 6, kaprolaktamın anyonik polimerizasyonu ile elde edilir.



*nylon mP-I (NOMEX)*

*poli(m-fenilen izoftalamit)*

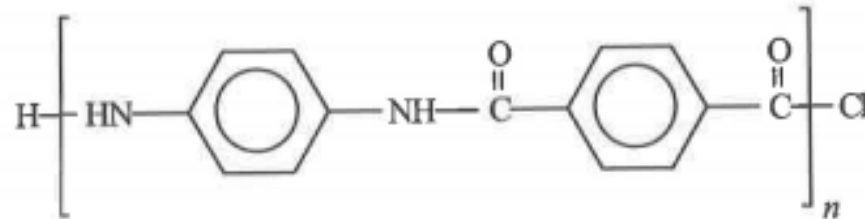
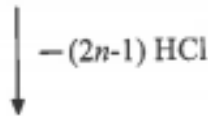
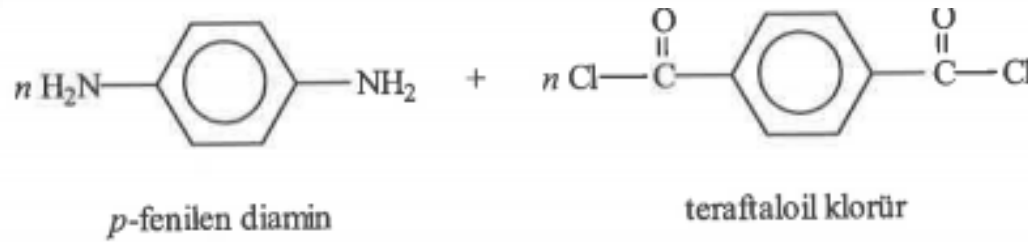
Naylon *mP-I*, ilk kez *Nomex* ticari adı ile üretilmiştir ve ana zincirlerinde aromatik gruplar bulunan bir poliamittir. İzofthalik asit (veya izoftaloyl klorür) ve *m*-fenilen diaminden kondensasyon polimerizasyonu ile sentezlenir.



nylon pP-T (KEVLAR)

poli(p-fenilen teraftalamit)

Son yıllarda (1971) sentezlenmiş önemli bir aramittir. Teraftaloil klorür ve p-fenilen diaminin kondensasyonundan üretilir.

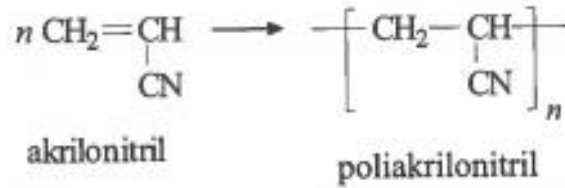


*Kevlar*

*Kevlar*, *Nomex* gibi kristalitesi ve ısı kararlılığı yüksek, sert zincirlerden oluşan bir polimerdir. Renkleri sarı olan Kevlar lifler, birim kütle başına en yüksek dayanıklılık gösteren liflerdir. Mekanik dayanımı Nomexden iyidir ve modülü çelikten daha yüksektir, 500 °C gibi yüksek sıcaklıklara dayanabilir. Kevlar yalnız bir kaç çözücüde çözünür, bunlardan birisi sülfürik asittir. En zayıf noktası ışıktan etkilenmesidir.

## akrilik ve modakrilik lifler

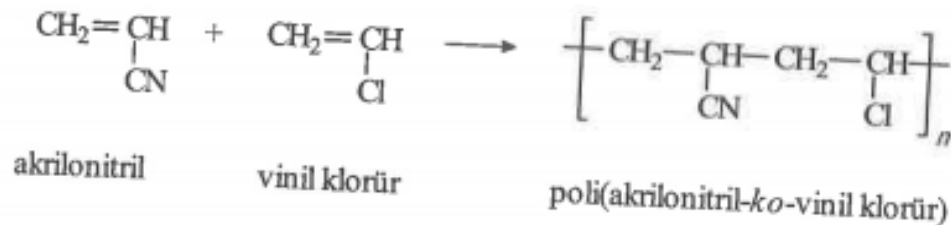
Akrilik liflerin temel polimeri, akrilonitrilden elde edilen poliakrilonitrildir. Akrilonitril, süspansiyon, emülsiyon veya çözelti polimerizasyonu yöntemlerinden birisi ile polimerleştirilebilir.



Ağırlıkça %85 ve daha yüksek oranda poliakrilonitril polimeri içeren liflere akrilik lifler denir. Nitril gruplarının polar yapısı nedeniyle poliakrilonitril zincirleri arasında güçlü polar etkileşimler vardır, polimerin kristalitesi de yüksektir. Bu iki özellik polimerin çözünmesini ve poliakrilonitrilden üretilen liflerin boyanmasını zorlaştırır. Daha çok yapıya ikinci bir monomer katılarak çözünme ve boyanma

ılık akrilonitril lif Orlon ticari adı ile 1950 de üretilmiştir. Poliakrilonitril kuru veya yaş lif çekme yöntemleri ile lif haline getirilir. Kuru çekmede çözücü genelde dimetilformamittir. Yaş çekmede polimer organik veya inorganik çözücülerde çözülerek, organik ve inorganik katkı maddeleri içeren sulu çözelti içerisine basılır. Akrilik liflerin kimyasal dayanımları ve ısıl kararlılıkları iyidir.

Modakrilik lifler, kütlece %35-85 arasında poliakrilonitril içeren kopolimerlerden yapılan liflere verilen genel addır. İlk modakrilik lif, 1954 de üretimine başlanan ve akrilonitril ile vinil klorürün kopolimeri olan Dyneldir.



## **olefin lifler**

Olefin lifler, k t lece en az %85 oranında etilen, propilen gibi olefinlerin polimerlerini içerirler ve poliolefin lifler adıyla da bilinirler. Dünya sentetik lif üretimi içerisindeki payı hızla artarak 2002 yılında poliestерlerden sonra en fazla üretilen lif konumuna gelmiştir.

Olefin liflerinin içerisinde en önemlileri polipropilen ve polietilen liflerdir. Polipropilen lif üretimine polietilenden daha yatkındır ve her iki polimer, aynı zamanda şekillendirilmiş malzemelerin yapımında kullanılırlar. Polietilen ve polipropilene yönelik bilgiler Bölüm 7 de verilmişti, burada lif açısından polietilen ve polipropilen değerlendirilecektir.

### *polietilen*

Polietilenin yüksek basınçta üretilen alçak yoğunluklu türü lif yapımına uygun değildir. Yoğun dallanma nedeniyle polimerin yoğunluğu ve kristalitesi

### *polipropilen*

Ziegler-Natta katalizörlerinin polimerizasyon sistemlerinde kullanılmaya başlanması, polietilenle birlikte polipropilenden lif eldesine olanak sağlamıştır. Polipropilen lif üretimine, yüksek derecede yönlenebilmesi ve yüksek kristal oranı nedeniyle izotaktik polipropilen uygundur.

Polipropilen, yoğunluğu düşük olan polimerlerden birisidir (0,90-0,92 g/cm<sup>3</sup>). Nem tutmazlar, kimyasallara dirençlidirler. Ancak polipropilen liflerin boyanması zordur ve bu özellikleri kullanım alanlarını önemli oranda sınırlar. Güneş ışığı etkisinde bozunmaya uğradıkları için çekme işleminden önce, polimer içerisine ultraviyole ışınlarını absorbe eden stabilizatörler katılır.

## cam lifler

Cam lifler anorganik lif grubunda yer alır toplam anorganik lif üretiminin yaklaşık %90 ını oluştururlar. Camın temel girdileri silika kumu (%50 den fazla  $\text{SiO}_2$  içeren kum), kireç taşı ( $\text{CaCO}_3$ ), alüminyum hidroksit, borik asit ve sodyum sülfat, susuz borakstır. Cam lif üretiminin ilk aşamasında sözü edilen maddeler birlikte 1500-1700 °C ye kadar ısıtılarak eritilir. Erimiş haldeki cam daha sonra düzelere basılır ve düze altından alınan filamentler (cam telleri) soğutularak çapları 5-24  $\mu\text{m}$  arasında değişen filamentler elde edilir.

Cam üretim girdilerin bileşimi değiştirilerek, farklı özelliklerde camlar hazırlanır. Çizelge 11.4 de E-camı ve S-camının bileşimi verilmiştir. E-camı en ucuz camdır.

**Çizelge 11.4** E-camı ve S-camının bileşimi (%).

kimyasal (%)	cam türü	
	E-camı	S-camı
$\text{SiO}_2$	54	64
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14,5	26
$\text{CaO}$	17	-
$\text{MgO}$	4,5	10
$\text{B}_2\text{O}_3$	8,5	-
$\text{Na}_2\text{O}$	0,5	-

## karbon lifleri

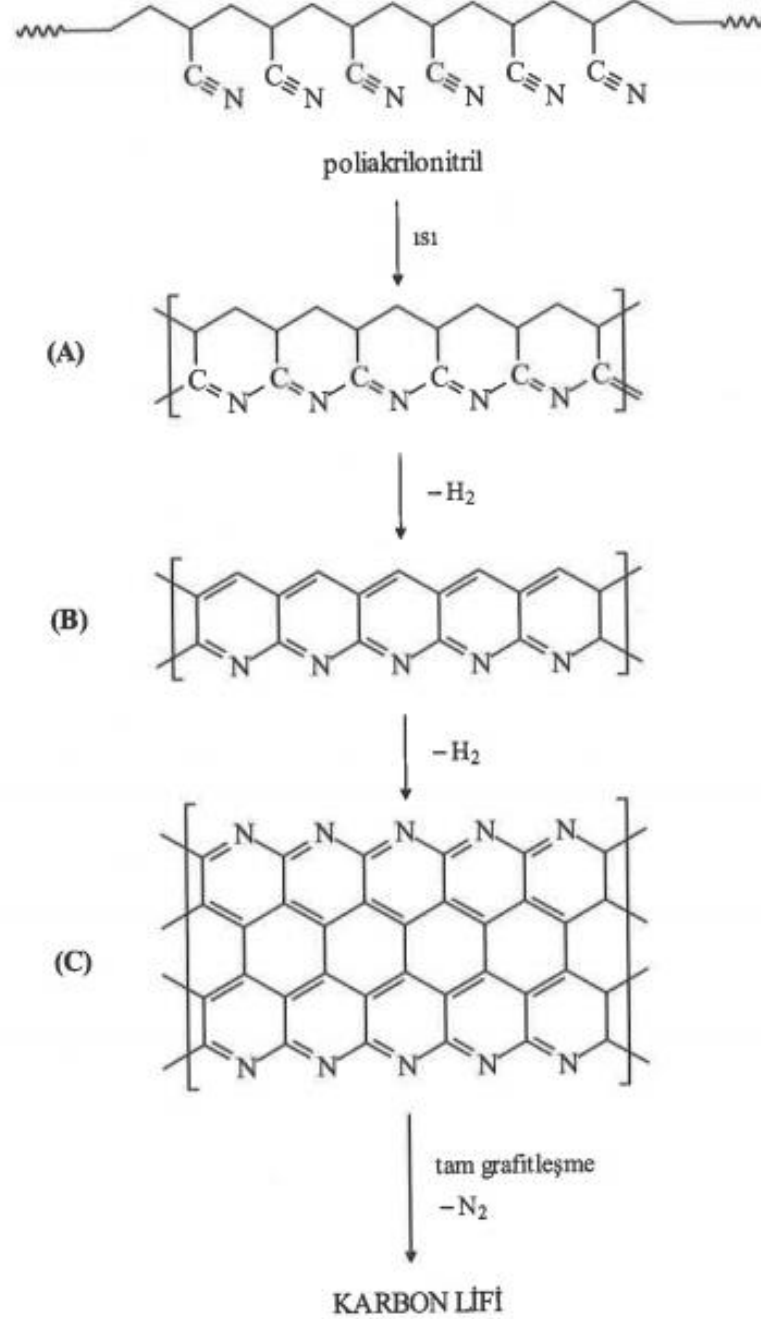
Üretimlerine 1960 ların sonlarında başlanan karbon lifleri, yapılarında en az kütlece %90 karbon bulunan liflerdir. Karbon oranının %90 ı geçtiği liflere ise grafit lifleri denir. Grafit ve karbon lifi kavramları genelde birbirlerinin yerlerine kullanılmaktadır.

Karbon lifleri selülozik veya yapay liflerin (veya dokumaların) kontrollü ısıl bozunmalarıyla (*piroliz*) ve ziftten (kömür veya petrol atığı) elde edilebilir. Poliakrilonitrilin pirolizi ile üretilen karbon lifleri en kaliteli liflerdir. Poliakrilonitrilin piroliz adımları Şekil 11.10 da verilmiştir.

İlk aşamada, poliakrilonitril zincirleri siyano grupları üzerinden birbirlerine bağlanarak polisiklik bir yapıya dönüştürler (A). Sıcaklık 700 °C a yükseltildiğinde ileri pirolizle hidrojen atomları uzaklaşır ve poliaromatik bir yapıya geçilir (B). Bu sıcaklıkta piroliz sürdürülürse poliaromatik zincirler birleşerek ince şeritlere benzeyen bir görüntü alırlar (C). Sıcaklık 1 300 °C dolayına yükseltildiğinde azot uzaklaşmasıyla ince şeritler birleşerek daha geniş şeritler oluştururlar. Benzer birleşmeler sürer ve sonuçta yalnızca karbon atomları içeren bir ürün ele geçer. Tam bir grafitleşme için sıcaklığın 2 800 °C ye kadar çıkarılması gerekir.

Modülleri göz önüne alınarak; yüksek dayanımlı, orta modüllü, yüksek modüllü ve ultra yüksek modüllü şeklinde ayrıca gruplandırılırlar.

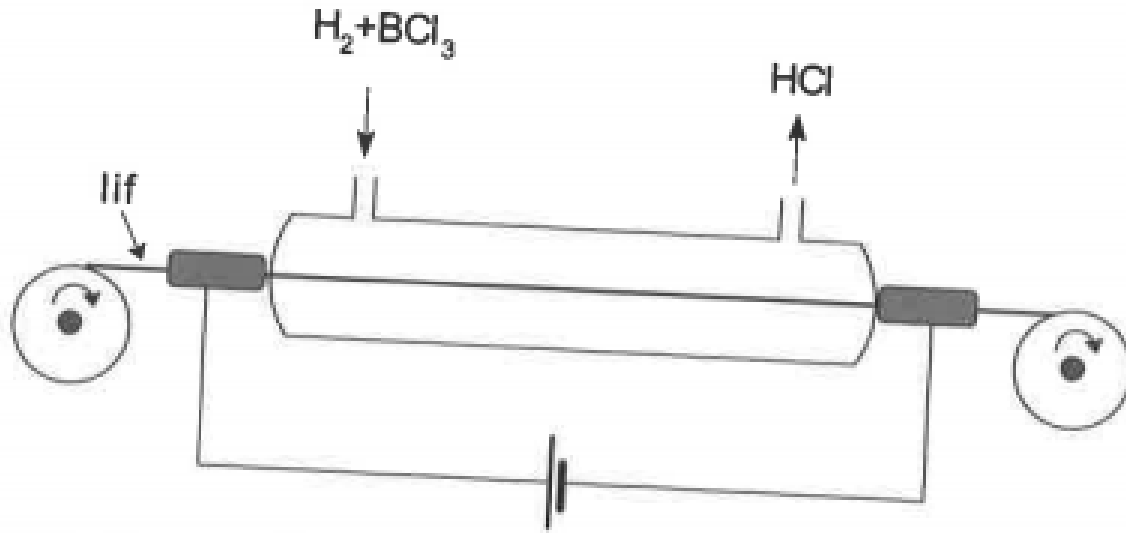
Karbon lifleri oldukça hafif, kimyasal açıdan inerttirler, her iki yönde çekme ve sıkıştırma dayanımı iyidir, iletkenlikleri yarı-iletken düzeyindedir. Proliz, yavaş ve enerji gerektiren bir işlemdir, bu nedenle karbon lifleri pahalıdır, ayrıca vurma dayanımları cam ve aramit liflerden zayıftır.



**Şekil 11.10** Poliakrilonitrilin piroliz aşamaları. Grafit yapısındaki karbon lif elde edilir.

### bor lifleri

Bor lifleri; tungusten, cam gibi bir filamentin üzerine bor kaplamayla elde edilir.  $\text{BCl}_3$  ve  $\text{H}_2$  karışımının  $1000^\circ\text{C}$  ye ısıtılmasıyla kimyasal buharlaşma sonucu oluşan bor atomları filamentlerin üzerinde yoğunlaştırılır (Şekil 11.11). Kaplamalar genelde düzensizdir, bor atomları yüzeyden filamentlerin içerisine işleyerek filamentlerin çaplarını da arttırabilirler.



Şekil 11.11 Bor lif üretimi.



## 11.8 LİF ÇEKME YÖNTEMLERİ

*Lif çekme*, bir maddenin uygun işlemlerden geçirilerek lif geometrisinde şekillendirilmesidir. Polimerler eriyik veya çözeltileri halinde düzelerden basılarak filamentlere dönüştürülürler. Polimerin eritildikten sonra lif şekline getirilmesine *eriyikten lif çekme*, polimer çözeltilerinden liflerin hazırlanmasına *çözeltiden lif çekme* adları verilir. Çözeltiden lif çekme ayrıca uygulanan tekniğe bağlı olarak *kuru lif çekme* ve *yaş lif çekme* yöntemlerine ayrılır.

Eriyikten lif çekme yöntemi, eritildiklerinde önemli bozunma gözlenmeyen polimerlere uygulanabilir. Isıl kararlılığı zayıf olan ve erime noktası dolayında bozunan polimerler, çözeltiden çekme yöntemi ile lif haline getirilebilirler.

Çözeltiden çekme yöntemi düze çıkışında filamentlere uygulanacak işleme bağlı olarak kendi içinde ayrıca ikiye ayrılır. Düze çıkışında, filamentlerden çözücünün sıcak hava, gaz veya buhar akımıyla uzaklaştırıldığı yöntem *kuru çekme yöntemi* denir. Çözücü buharlaşırken, filament halinde polimer geride kalır.

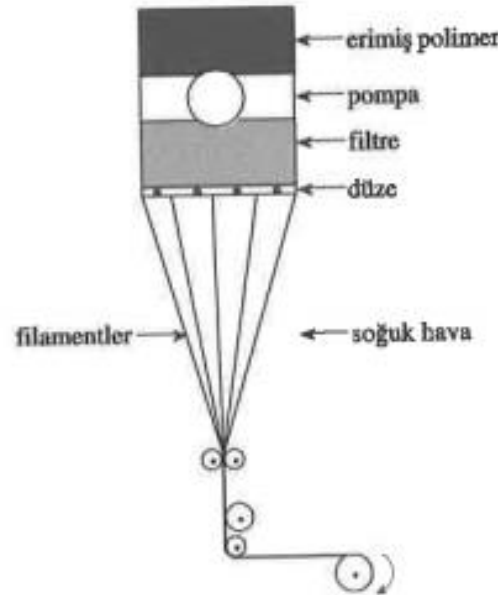
Diğer çözeltiden çekme yöntemi olan *yaş çekmede*, filamentler hemen düze çıkışında bir banyodan geçirilir. Banyoda polimerin çözücüsü ile iyi karışabilen ve aynı zamanda polimer için çöktürücü olan sıvı bulunur. Filamentler banyo içerisinden geçerken, filamentlerden çözücü banyoya çekilir ve çöktürücü polimerin (filamentlerin) katılaşmasını sağlar.

### 11.8.1 ERİYİKTEN ÇEKME

Eriyikten çekme, uygulanabilirliği en kolay lif çekme yöntemidir. Polimer eritilir, süzülür ve basınç uygulanarak sabit bir hızla düzelere basılır.

Yöntemin akış şeması Şekil 11.12 de verilmiştir. Düzedden çıkan filamentler üzerine soğuk hava gönderilerek polimerin hızla katılaşması sağlanır. Filamentlerin soğutma bölgesinde aldıkları yol yaklaşık 60 cm kadardır. Soğuyan filamentler bir

araya getirilir ve sarma bobinlerine gönderilerek 650 m/dk gibi hızlarla sarılır. Çekme işlemi erimiş polimerin oksijen ile oksidasyonunu önlemek amacıyla çoğu kez  $CO_2$  veya  $N_2$  atmosferinde yapılır. Yöntem ilk kez naylon 6-6 ve naylon 6 dan lif üretmek amacıyla geliştirilmiştir ve günümüzde çoğu polimer bu yöntemle lif haline getirilmektedir. Çizelge 11.5 de eriyikten çekme yöntemi ile lif haline getirilebilen polimerlerden bazıları erime noktaları ve lif çekme sıcaklıkları ile birlikte verilmiştir.



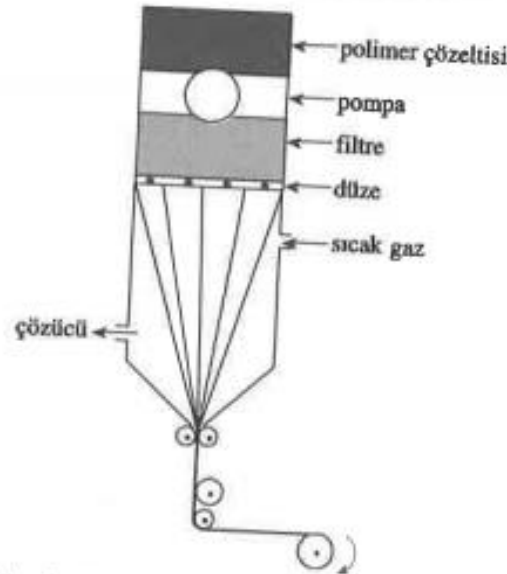
Şekil 11.12 Eriyikten çekme yönteminin adımları.

### 11.8.2 ÇÖZELTİDEN ÇEKME

Çözeltiden çekme, lif eldesinde kullanılan ilk yöntemdir. Kuru çekme ve yaş çekme olarak iki ayrı şekilde uygulanır.

Çizelge 11.5 Eriyikten çekme yöntemi ile lif haline getirilebilen bazı polimerler.

lif	erime sıcaklığı (°C)	çekme sıcaklığı (°C)
naylon 6-6	265	280-290
naylon 6	215	270-280
poli(etilen teraftalat)	265	280-300
poli(tetrametilen teraftalat)	225	240-260
poli(1,4-bismetilensiklohekzan teraftalat)	290	310-320
polietilen	95-140	250-300
polipropilen	167	250-300
poli( <i>p</i> -fenilen sülfid)	285	300
poli(tetrametilen- <i>N,N'</i> -hekzametilen dikarbamat)	184	210-225



Şekil 11.13 Çözeltiden çekme yöntemlerinden birisi olan kuru çekme yönteminin adımları.

### *kuru çekme*

Kuru çekme yönteminde polimerin viskoz çözeltisi hazırlanır ve doğrudan düzelere basılır. Düz deliklerinden geçen polimer çözeltisi üzerine, sıcak hava veya inert bir gaz akımı gönderilerek çözücü uzaklaştırılır. Geride filament halinde katılaşmış polimer kalır.

Buharlaşma sıcaklığı düşük çözücülerde gaz sıcaklığı 80-130 °C arasında, dimetil formamit gibi yüksek buharlaşma sıcaklığına sahip çözücülerde ise 200-400 °C aralığında değişir. Yöntemin işlem adımlarını gösteren bir akım şeması Şekil 11.13 de verilmiştir.

Kullanılan çözücünün çözme gücü, geri kazanım kolaylığı, buharlaşma ısısı, kaynama noktası, kararlılığı, zararlı olup olmadığı önemlidir. Kaynama noktalarının düşük oluşu ve hidrofobik karakterleri nedeniyle, apolar çözücüler daha uygundur.

Polimer çözeltisinin yüksek derişimlerde olması istenir. Örneğin, selüloz diasetat için asetondaki %20-45 lik çözeltisi, 400-1000 poise viskoziteyle 40 °C sıcaklıkta kuru çekime uygundur. Çekme hızı, eriyikten çekme yöntemindekine yakındır ve 650-900 m/dk aralığında değişir. Çizelge 11.6 da kuru çekme yöntemi uygulanan bazı polimerler ve çözücüler verilmiştir.

**Çizelge 11.6** Kuru çekme yöntemiyle lif haline getirilen bazı polimerler ve kullanılan çözücüler.

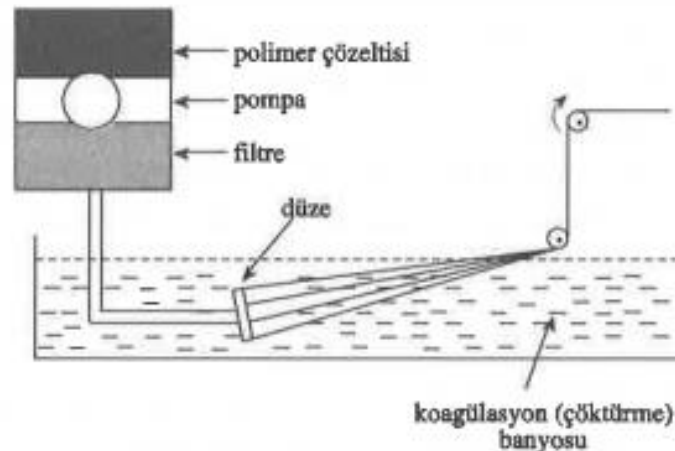
lif	çözücü	polimer derişimi (%)
selüloz diasetat	aseton + su	20-30
selüloz triasetat	metilen klorür + metanol	20-22
akrilik	dimetil formamit, dimetil asetamit	25-32
modakrilik	aseton, dimetilformamit	25-30
modakrilik lifler	aseton	
poli(vinil klorür)	karbon disülfür + aseton	35
poli(vinil alkol)	su	
polibenzimidazol	dimetilformamit + %5 LiCl	

### yaş çekme ~

Yaş çekme yönteminde, kuru çekme yöntemindekine benzer şekilde, öncelikle lif haline getirilecek polimerin viskoz bir çözeltisi hazırlanır. Çözelti boşluğa değil, çöktürme banyosu adı verilen bir banyo içerisinde bulunan sıvı içerisine basılır.

Çöktürme banyosunda, polimerin çöktürücüsü bulunur. Bu sıvı, aynı zamanda polimerin çözücüsü ile de iyi karışmalıdır. Düze çıkışında sıvı ile karşılaşan polimer pıhtılaşırken, çözücüsü banyoya geçer. Sistemin akım şeması Şekil 11.14 de görülmektedir. Çizelge 11.7 de ise yaş çekme yöntemi ile lif haline getirilen bazı polimerler verilmiştir.

Çöktürme banyosundan alınan filamentler, polimerin çözücüsü veya çöktürme banyosundan kaynaklanan kirliliklerin uzaklaştırılması amacıyla ayrıca yıkama işleminden geçirilir.



**Şekil 11.14** Çözeltiden çekme yöntemlerinden birisi olan yaş çekme yönteminin adımları.

Lif eldesine uygun olan bir polimer erime noktası yakınlarındaki sıcaklıklarda bozunursa eriyikten çekme yöntemi uygulanamaz. Polimerin çözeltisi hazırlanarak kuru çekme yöntemi ile çekilmesi düşünülebilir. Ancak, polimer çözeltisinin düze deliklerinden geçişi sırasında filament yüzeyinde oluşacak etkin gerilim kuvvetleri polimerin filament halinde değil de, damlalar halinde akmasına neden olabilir. Bu sorun, polimer çözeltisinin derişiminin arttırılması (viskozite yükselir) ile giderilebilir. Viskozitenin belli bir değeri aşması ise; süzme, düzelere

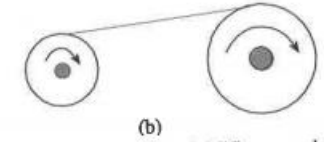
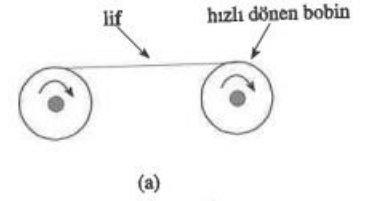
**Çizelge 11.7** Yaş çekme yöntemi uygulanan polimerler.

polimer	çözücü	çöktürme banyosu
viskoz rayon	ksantat ester ve sodyum tuzlarının sulu çözeltisi	seyreltik sülfürik asit/çinkosülfat
poli(vinil alkol)	su	sulu sodyum sülfat
akrilik	dimetil aset amit	%50 sulu dimetil asetamit
	dimetil formamit	%50 sulu dimetil formamit
modakrilik	%50 akrilonitrile kadar aseton	sulu aseton
	%50 den fazla akrilonitrilde dimetilformamit	sulu dimetilformamit
aramit	%100 sülfürik asit	su veya seyreltik sülfürik asit
nylon 6-T	derişik sülfürik asit	%40-60 sülfürik asit

### 11.8.3 GERME-ÇEKME İŞLEMİ

Filamentler hemen düze çıkışında veya daha sonra uygulanacak bir *germe-çekme işlemi* ile yönlendirilirler. Daha önce vurgulandığı gibi yönlendirilmiş liflerin kristalitesi ile birlikte zincirler arası ikincil etkileşimler artar ve polimer mekanik açıdan dayanıklılık kazanır.

Endüstride, liflerin yönlendirilmesinde iki temel yaklaşım kullanılır. Bunlardan birisi, bir bobinde bulunan lifi daha hızlı dönen başka bir bobine sarmaktır (Şekil 11.15). Lifi sarılacağı bobinin dönme hızı ayarlanarak germe-

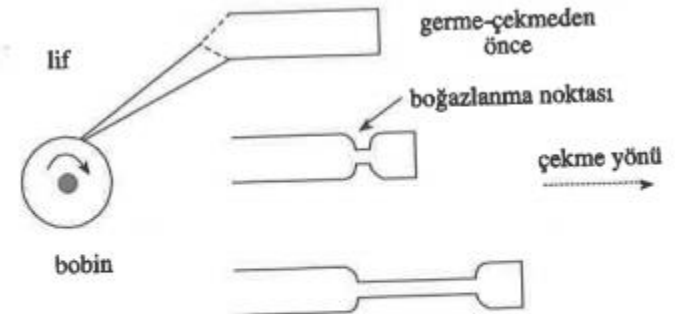


Şekil 11.15 Germe-çekme işlemi liflere uygulama yöntemleri. Lif, bulunduğu bobine göre (a) daha hızlı dönen veya (b) çapı daha büyük ve aynı hızla dönen bir başka bobine sarılır.

çekme oranı kontrol edilir. Bir başka uygulamada, lif, kendi bulunduğu bobinden daha büyük çaplı ve aynı hızda dönen bir başka bobine sarılır.

Liflerin germe-çekme işleminden geçirilmesi sırasında, Şekil 11.E de verildiği gibi bir noktada ani incelme (*boyun oluşumu*) gözlenir ve germe-çekme süresince çekilmiş bölgedeki lifin çapı değişmez. Lifi germe-çekme etkisiyle incelendiği ilk yere *boğazlanma noktası* veya *akma noktası* adı verilir.

*Germe-çekme oranı*, çekilmiş lif uzunluğunun çekilmemiş lif uzunluğuna bölümüdür ve poliamitler, poliesterler gibi çoğu yapay liflerde germe-çekme oranı 4-5 dolayında tutulur. Doğal lifler belli oranda yönlenmiş oldukları için, germe-çekme işleminden geçirilmeleri söz konusu değildir. Bir lifin kopma dayanımının gerçek büyüklüğü, germe-çekme işleminden geçirilmeden kestirilemez.



Şekil 11.16 Liflerin çekilmesi sırasında önce boğazlanma noktası denilen yerden lif uzayarak inceler. Germe-çekme işlemi süresince çekilmiş bölgedeki lifin çapı değişmez.

