

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AZOBİSİZOBÜTİRİNİTRİL BAŞLATICISI İLE
POLİ(ETİLEN TERAFTALAT) LİFLERE METAKRİLAMİDİN
AŞILANMASI**

Şerife ALAKARA

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2006**

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Mehmet SAÇAK danışmanlığında, Şerife ALAKARA tarafından hazırlanan “**Azobisizobütironitril Başlatıcısı ile Poli(Etilen Teraftalat) Liflere Metakrilamidin Aşılması**” adlı tez çalışması 12/10/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Muzaffer TALU
Gazi Üniv., Fen-Edebiyat Fak., Kimya ABD

Üye : Prof. Dr. Mehmet SAÇAK
Ankara Üniv., Fen Fak., Kimya ABD

Üye : Doç. Dr. Ali SINAĞ
Ankara Üniv., Fen Fak., Kimya ABD

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ülkü MEHMETOĞLU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AZOBİSİZOBÜTİRİNİTRİL BAŞLATICISI İLE POLİ(ETİLEN TERAFTALAT) LİFLERE METAKRİLAMİDİN AŞILANMASI

Şerife ALAKARA

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet SAÇAK

Bu çalışmada, poli(etilen teraftalat) lifler üzerine, azobisizobütironitril yardımıyla metakrilamit monomerinin aşırı kopolimerizasyonu incelenmiş ve aşılama hızının bazı özelliklerinin belirlenmesine çalışılmıştır.

Metakrilamit monomerinin aşılmasında, sıcaklığın yükseltilmesi ile aşılama hızı ve doygunluk aşılama veriminin arttığı gözlenmiştir. Benzer şekilde, monomer ve başlatıcı derişimindeki artışların da aşılama verimini arttırdığı saptanmıştır.

Metakrilamit aşılama hızının artışına bağlı olarak çaplarının arttığı, yoğunluklarının ise azaldığı gözlenmiştir.

Bazı alkollerin ve dimetilformamit, piridin gibi bazı çözücülerin aşılama verimi üzerindeki etkileri değişik çözücü/su oranlarında aşırı kopolimerizasyon gerçekleştirilerek incelenmiştir.

Termogravimetrik analiz sonuçlarından, aşılama ile lif bozunma sıcaklığının düştüğü, taramalı elektron mikroskopundan elde edilen fotoğraflardan ise aşılama hızına bağlı olarak orijinal lif yüzeyinde değişiklikler meydana geldiği gözlenmiştir.

2006, 76 sayfa

Anahtar Kelimeler: Poli(etilen teraftalat) lif, aşırı kopolimerizasyon, metakrilamit, azobisizobütironitril

ABSTRACT

Master Thesis

THE GRAFTING OF METHACRYLAMIDE ONTO POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FIBERS BY AZOBISISOBUTYRONITRILE AS INITIATOR

Şerife ALAKARA

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet SAÇAK

In this study, the grafting of methacrylamide on poly(ethylene terephthalate) fibers using azobisisobutyronitrile was investigated and some properties of grafted fibers were determined.

An increase in temperature leads to an increase in the grafting rate and graft yield of methacrylamide. Similarly, the increases in monomer and initiator concentration also increased the grafting yield.

The diameter values of methacrylamide grafted fibers increased with grafting, but their densities decreased.

The effect some solvents like alcohols, dimethyl formamide and pyridine upon the grafting yield has also been studied using various solvent/water ratios.

The thermogravimetric analysis results revealed that the decomposition temperature of the fibers decreased with grafting. The electron micrographs showed that grafting changed the surface morphology of the fiber.

2006, 76 pages

Key Words: Poly(ethylene terephthalate) fiber, graft copolymerization, methacrylamide, azobisisobutyronitrile

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik ortamda olduğu kadar beşeri ilişkilerde de engin fikirleriyle yetişme ve gelişmeme katkıda bulunan danışman hocam sayın Prof.Dr. Mehmet SAÇAK'a, laboratuvar çalışmalarım esnasında sabrını ve yardımlarını eksik etmeyen sevgili hocam sayın Doç.Dr.Meral KARAKIŞLA'ya katkılarından dolayı saygı ve Őükranlarımı sunarım.

Ayrıca TGA analizlerinin yapılmasında katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a, çalışmalarım süresince birçok fedakarlıklar göstererek beni destekleyen değerli aileme en derin duygularla teşekkür ederim.

Şerife ALAKARA

Ankara, Ekim 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER	1
2.1 Poliester Lifler.....	4
2.1.1 Poliester liflerin tanımı ve yapısı.....	4
2.1.2 Poliester liflere etki eden faktörler	5
2.1.3 Üretim yöntemi.....	10
2.1.4 Poli(etilen teraftalat)'ın özellikleri.....	13
2.2 Aşı Kopolimerler	15
2.2.1 Aşı kopolimer tanımı	15
2.2.2 Aşı kopolimerizasyon yöntemleri	18
2.3 Poli(Etilen Teraftalat) Lifler Üzerine Yapılan Aşı Kopolimerizasyonla İlgili Kaynak Araştırması	31
2.3.1 Aşı kopolimerizasyona sıcaklığın ve sürenin etkisi	32
2.3.2 Aşı kopolimerizasyona monomer ve başlatıcı derişiminin etkisi	35
2.3.3 Aşılamanın poliester lif özelliklerine etkisi	39
3. MATERYAL VE YÖNTEM	43
3.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler	43
3.2 Aşı Kopolimerizasyon Yöntemi	43
3.3 Lif Yoğunluklarının Belirlenmesi	44
3.4 Liflerin Nem Tutuculuk Tayini	44
3.5 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi	45
3.6 Termogravimetrik Analiz	45
3.7 Taramalı Elektron Mikroskobu	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	46
4.1 Aşılama Verimi Üzerine Sıcaklık ve Sürenin Etkisi.....	46

4.2 Aşılama Verimi Üzerine Başlatıcı Derişiminin Etkisi.....	48
4.3 Aşılama Verimi Üzerine Monomer Derişiminin Etkisi.....	50
4.4 Aşılama Kinetiği.....	51
4.4.1 MAAM'in bireysel derecesi.....	51
4.4.2 Başlatıcının bireysel derecesi.....	54
4.4.3 Aşılama hız bağıntısı.....	57
4.4.4 Aşılama aktivasyon enerjisi.....	57
4.5 Çözücülerin Aşılama Verimi Üzerine Etkisi.....	59
4.6 Aşılama Verimine Katyon Etkisi.....	61
4.7 MAAM Aşılanmış PET Liflerin Özelliklerinin İncelenmesi.....	61
4.7.1 Yoğunluk ve çap değişimi.....	61
4.7.2 Nem tutuculuk değişimi.....	62
4.7.3 Taramalı elektron mikroskop fotoğrafları.....	63
4.7.4 Termogravimetrik analiz sonuçları.....	64
4.7.5 Fourier transform infrared spektrumu.....	68
5. SONUÇ.....	70
KAYNAKLAR.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	76

SİMGELER DİZİNİ

AA	Akrilik Asit
AIBN	Azobisizobutironitril
Bz ₂ O ₂	Benzoil Peroksit
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
MA	Metakrilat
MAA	Metakrilik Asit
MAAm	Metakrilamit
MMA	Metil Metakrilat
PET	Poli(etilen teraftalat)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
UV	Ultraviyole Işınları
γ	Gamma Işınları
%A	Yüzde Aşılama Verimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1 PET üzerine MAAM aşılmasında, aşılama veriminin polimerizasyon sıcaklığı ve süresi ile değişimi	47
Şekil 4.2 PET üzerine MAAM aşılmasında, aşılama veriminin başlatıcı derişimi ile değişimi.....	49
Şekil 4.3 PET üzerine MAAM aşılmasında, aşılama veriminin monomer derişimi ile değişimi.....	50
Şekil 4.4 PET üzerine MAAM aşılmasında, aşılama hız hesabı için aşılama veriminin monomer derişimine bağılılığının 0-60 dk aralığında yeniden çizilmiş grafiği	53
Şekil 4.5 PET üzerine MAAM aşılmasında, aşılama hızının MAAM derişimine bağılılığı	54
Şekil 4.6 PET üzerine MAAM aşılmasında, aşılama hız hesabı için aşılama veriminin başlatıcı derişimine bağılılığının 0-60 dk aralığında yeniden çizilmiş grafiği.....	55
Şekil 4.7 PET üzerine MAAM aşılmasında, aşılama hızının AIBN derişimine bağılılığı	56
Şekil 4.8 PET üzerine MAAM aşılmasında, aşılama hız hesabı için aşılama veriminin polimerizasyon sıcaklığına bağılılığının 0-60 dk zaman aralığında yeniden çizilmiş grafiği.....	58
Şekil 4.9 PET üzerine MAAM aşılmasında, arrhenius grafiği.....	59
Şekil 4.10 PET üzerine MAAM aşılmasında, aşılama veriminin çözücü/su oranı ile değişimi.....	60
Şekil 4.11 a. Saf PET, b. %42,0 MAAM aşılı lifin 1,500 büyütmedeki SEM fotoğrafları	65
Şekil 4.12 a. Saf PET, b. %42,0 MAAM aşılı SEM fotoğrafları (x4,000).....	66
Şekil 4.13 Metakrilamit aşılı PET liflerin termogramları; aşılama verimleri a., aşılammamış; b., %42,0 MAAM aşılı liflerin bozunma sıcaklıkları	67
Şekil 4.14 a. Saf PET; b. Saf poli(metakrilamit) ve (c) %42,0 MAAM aşılı PET lifin FTIR spektrumu.....	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 PET üzerine MAAM aşılmasında, aşılama hızının MAAM derişimine bağılılığının $\log [MAAM]$ 'nin $\log R_g$ 'ye karşı değerleri.....	52
Çizelge 4.2 PET üzerine MAAM aşılmasında, aşılama hızının AIBN derişimine bağılılığının $\log [AIBN]$ 'nin $\log R_g$ 'ye karşı değerleri	55
Çizelge 4.3 PET üzerine MAAM aşılmasında, arrhenius grafiği elde etmek için; $1/T$ 'nin $\log R_g$ karşı değerleri	57
Çizelge 4.4 PET üzerine MAAM aşılmasında, aşılama verimi üzerine $[Cu^{+2}]$ ve $[Ni^{+2}]$ iyonlarının etkisi	61
Çizelge 4.5 PET üzerine MAAM aşılmasında, aşılama verimi ile lif yoğunluklarının ve çaplarının değişimi	62
Çizelge 4.6 PET üzerine MAAM aşılmasında, MAAM aşı PET liflerin nem tutuculuk değerleri	63

1. GİRİŞ

Polimerler, günlük yaşantımızın her alanında yaygın olarak kullandığımız plastik, kauçuk, sentetik lif, boyalar, yapıştırıcılar gibi malzemelerin üretiminde kullanılan temel girdilerdir. Polimerler hafif ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı insan yaşamını kolaylaştırmış ve çoğu sanayi alanında kullanımdadır.

Doğada lif halinde bulunan yün, doğal ipek, pamuk ve keten türü polimerler giyim amacıyla insanlar tarafından ilk çağlardan bu yana kullanılmaktadır. Teknolojik ilerleme ve yaşam kalitesi her geçen gün daha fazla önem kazanarak insan yaşamının her alanında etkisini hissettirmekte ve beklentilerin yükselmesine yol açmaktadır. Dolayısıyla tekstil sektöründe de rekabet edebilmek ve piyasada iyi bir yer edinebilmek için, artık sadece üretmek değil olabilecek en kaliteli, en iyi ve en yüksek performanslıyı üretmek gerekli hale gelmiştir.

Özellikle son yıllarda yüksek teknolojik liflerle ilgili olarak dünyada oldukça yoğun bilimsel araştırmalar yapılmaktadır. Bunların ışığında çok ilginç lifler ve kumaşlar üretmiştir ki, bu gelişmeleri tekstil ve moda fuarında da izlemek mümkündür. Modern lifler ve tekstiller incelendiğinde lif üreticileri ile tekstil terbiyecilerinin sıkı bir işbirliği içinde oldukları görülmektedir. Yani lif modifikasyonu ile elde edilen bir takım üstün özellikler, özel bitim işlemleri, laminasyon ve kaplama teknikleri uygulayarak daha da güçlendirilmektedir. Sonuçta doğal liflerin konfor sağlayan olumlu özellikleriyle yüksek teknolojiyi birbiriyle buluşturan, kimyasal lif esaslı yüksek performanslı tekstiller üretilmektedir. Akrilik, naylon, poliester, modal, viskon, poliüretan, poliolefin, aramid gibi çeşitli polimer esaslı olabilen yüksek teknolojik bu yeni yapay lifler daha önceleri üretilmesi mümkün olmayan, gelişmiş özelliklere sahip tekstillerin üretilmesine olanak sağlamıştır.

Poli(etilen teraftalat) polimeri de tekstil sanayide lif olarak kullanılan önemli bir polimerdir. PET lifler; ağartıcı maddelere, deterjanlara, ışığa, böcek ve bakterilere karşı dayanıklıdır. Ayrıca kaynama noktasında dahi asitler karşısında dayanım gösterir. Buna rağmen nem tutuculuğunun düşük olması, boyanabilirliğinin iyi olmaması, antistatik özelliğinin zayıf olması gibi istenmeyen yönleri de vardır.

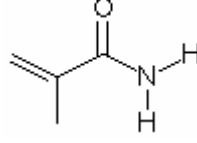
İki ayrı maddenin fiziksel karışımından yapılan ürünler, bazı durumlarda kendini oluşturan maddelerin saf hallerinden daha iyi özellikler taşıyabilmektedir. Örneğin; tunç gibi metal alaşımları, alaşımı oluşturan saf metallere göre daha üstün mekaniksel özelliklere sahiptir. Ancak metallerde başarıyla uygulanan bu yöntem polimerlerde çoğu kez iyi sonuç vermez. Polimerler genelde birbirleriyle uyumlu değil ve fiziksel karışımlarında ayrı faz halinde bulunmaya eğilimlidirler. Buna karşın, uyumlu olmayan iki polimerin monomerlerinin bir polimer zincirinde birlikte bulunması (kopolimer) polimerin bazı özelliklerini geliştirebilir veya polimere yeni özellikler kazandırabilir.

İstenmeyen özelliklerin geliştirilmesi amacıyla uygulanan yöntemlerden biri aşılı kopolimerizasyondur. Bu metodla PET lifler üzerine akrilamit, metakrilik asit, N-vinil-2-pirolidon gibi çeşitli vinil monomerleri aşılı olarak liflerin istenilen özelliklere sahip olması sağlanır.

Aşılı kopolimerlerde, kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirine bağlanmıştır. Bağlanma noktalarının (aşılama noktaları) sayısı az ya da çok olabilir. Aşılı kopolimerlerin özellikleri, genelde homopolimerlerinin özellikleri arasındadır. Lifin aşılama ile kazanacağı özellikler monomere bağlı olacağı için genellikle, kimyasal aktivite gösterebilecek fonksiyonel gruplara sahip monomerler seçilir.

Burada monomer olarak metakrilamit kullanılmıştır. Metakrilamitin mol kütlesi 85g/mol, erime noktası 108-112°C, kaynama noktası 215°C'dir.

MAAm'nin yapısında –CO (karbonil) ve –NH₂ (amin) gibi fonksiyonel gruplar bulunur. Aşılama sırasında homopolimer olarak poli(metakrilamit) oluşur.



Metakrilamit (CH₂=C(CH₃)CONH₂)

Bu çalışmada; metakrilamit monomerinin azobisisobütironitril (AIBN) yardımıyla PET lifler üzerine aşılması incelenmiştir. Başlatıcı ve monomer derişimi, sıcaklık ve zaman gibi aş kopolimerizasyon koşulları değiştirilerek aşılama verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Aşılınmış liflerin infrared spektrometresi ile yapısı, taramalı elektron mikroskopu ile yüzey morfolojisi ve termogravimetrik analiz yöntemi ile termal özellikleri irdelenerek, nem tutuculuk, yoğunluk ve çap gibi özelliklerindeki değişmeler de incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Poliester Lifler

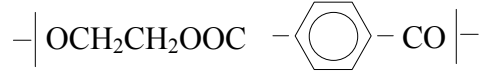
2.1.1 Poliester liflerin tanımı ve yapısı

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 birçok 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)



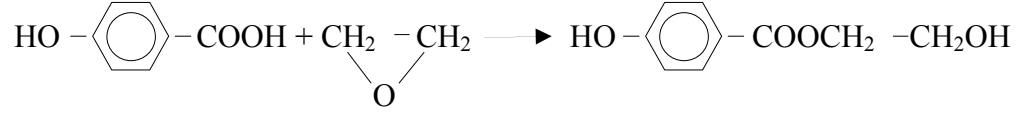
PET

şeklindedir (Farrow and Hill 1969).

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

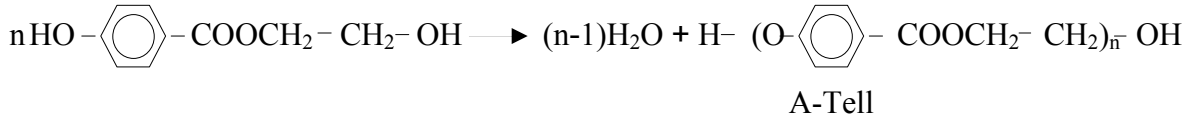
Özellikle Amerika'da geliştirilen "Kodel" elyafı; dimetilteraftalat ile 1,4 sikloheksadimetanolün kondenzasyonundan elde edilir. Kodel lifleri çok sağlam, ısıya ve çözücüye dayanıklı, yıkaması ve kuruması çok kolay liflerdir. "Vycron" ve "Fortrel" PET'in değişik modifikasyonları ile elde edilen poliester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



p-hidroksibenzoik asit etilen oksit

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. camı 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 makro moleküllerin yerleşimi de önemli değişikliklere uğramaktadır. Makromoleküllerin mümkün derece düzensiz ve yumak şekline yakın bir yapı ile yerleşime sahip oldukları amorf bölgelere "isotrop kristalin olmayan", makro molekülleri oldukça düzenli ve açılmış bir yapı ile yerleşime sahip oldukları amorf bölgelerde "anizotrop kristalin olmayan" bölgeler denilmektedir.

2.1.2 Poliester liflere etki eden faktörler

i) Suyun poliester liflerine etkisi

Poliester lifleri hidrofob bir karaktere sahiptir. Suyun liflerin içerisine işlemesindeki zorluk nedeniyle, poliester lifleri 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.

ii) Asitlerin poliestere etkisi

Poliester lifleri genel olarak asitlere karşı iyi bir dayanıklılık gösterir. Oda sıcaklığında sülfürik, hidroklorik ve nitrik asit gibi kuvvetli anorganik asitlerin %30'luk konsantrasyona kadar olan çözeltilerinin uzun süre (birkaç gün) etki ettirilmesi halinde bile, poliestere liflerinde önemli bir zarar söz konusu olmaz. Ancak liflerin asitlere karşı gösterdiği bu dayanıklılık sınırsız olmayıp, yüksek sıcaklıklardaki derişik kuvvetli asitlerin etkisiyle poliestere lifleri tamamen çözülebilmektedir. Poliester lifleri 213°C sıcaklıktaki kaynar ortofosforik asit içerisine atıldıklarında bile hemen çözünmez ve böylece poliestere lifler tanınır. 50°C sıcaklıktaki %75'lik sülfürik asit ile 50 saat muamele edilen poliestere liflerinin kopma dayanımlarında %10'a kadar bile azalma meydana gelmez.

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

Organik asitlerin poliestere liflerine etkisi ise, mono-, di- ve triklorasetik asitler gibi bazı kuvvetli organik asitler de yüksek sıcaklıklarda poliestere liflerini çözebilmektedir. Zayıf ve orta kuvvetteki organik asitlerin poliestere liflerine 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.

iii) Alkalilerin poliestere liflerine etkisi

Poliester 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, poliesteri 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 yararlanılır. Ayrıca boyanma özellikleri de değişir.

Bazların poliester etkisi; bazın konsantrasyonu, sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişir. Bu parametrelerden ikisi yüksek iken, biri mutlaka düşük tutulmalıdır. Bu da pamuk / poliester 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.

Poliester 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 sud 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.

iv) Yükseltgen ve indirgen maddelerin poliester liflerine 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 vermektedir ve en iyi beyazlık dereceleri sodyum klorit ile sağlanıldığından, poliester malzemenin ağartılmasının sodyum klorit ile yapılması diğer yöntemlere tercih edilmektedir.

v) Organik çözügenlerin poliester liflerine etkisi

Aseton, dioksan, dietileter, metanol, etanol, benzen, toluen, ksilen, benzin, metilen klorür, kloroform, karbontetraklorür, perkloretilen, trikloretilen gibi çok kullanılan çözügenlerin 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 çözümler kolaylıkla; dimetilformamid, o-diklorbenzen gibi bazı çözümlerde daha ağır koşullar altında, poliestere liflerini tümüyle çözebilmektedirler. Poliestere liflerini çözebilen bileşiklerin ve bazı başka bileşiklerin seyreltik sulu çözelti veya dispersiyonları, liflerin şişmesine yol açmakta ve kimyasal enerjileri sayesinde amorf bölgelerindeki makromoleküller arası bağların azalmasını sağlamaktadırlar. Söz konusu bileşiklerin bu özelliklerinden, poliestere liflerinin boyanmasında ve bazı işlemlerinde difüzyon hızlandırıcısı olarak faydalanılmakta ve bunlara “Carrier” denilmektedir.

vi) Sıcaklığın poliestere liflerine etkisi

Erime noktası 255-260°C civarında bulunan PET liflerinin yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklılığı bir çok doğal ve yapay lüfe nazaran daha iyidir. Poliestere liflerinin düşük sıcaklıklara karşı dayanıklılıkları da iyi olup, hatta -40°C’da 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 lüflere 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.

vii) Işık ve açık hava koşullarının poliestер liflerine etkisi

Poliester lifler ışık etkisine karşı oldukça dayanıklı liflerdir. Poliester 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 poliester liflerinden yapılan perdelerin güneş ışınlarına karşı dayanıklılığı, yukarıda belirtilenden de yüksektir.

Poliester liflerinin 290-330 nm dalga boyundaki ışınları absorbe etmesi sırasında, makro moleküllerdeki teraftalikasit esteri 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, makro moleküllerin hidrolitik ve oksidatif olarak parçalanmaları tehlikesi de vardır. Fakat buna rağmen poliester liflerinin açık hava (atmosfer) şartlarına karşı dayanıklılığı da iyidir.

2.1.3 Üretim yöntemi

Poliesterin tarihçesi J.R.Whinfield ve J.T.Dickson 1939-1941 yılları arasında teraftalik asit ve etilenglikolün kondenzasyonu sonucu PET'i elde etmişler ve bundan da poliester lifini üretmişlerdir. 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.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 boyarmadde, 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.

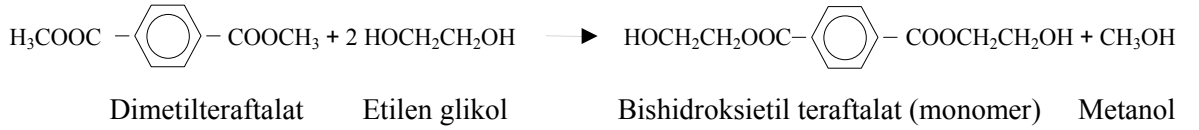
Poliester elyaf dünyada çok önemli elyaftır. İlk önceleri pek kullanılmasa da zamanla kullanımı yaygınlaşmış ve daha da geliştirilmiştir. Elyafın kendisinin geliştirildiği gibi, elyafın boyanabilirlik özellikleri ve yeni boyama metotları geliştirilmiştir. Poliester lifleri tek başına kullanıldığı gibi doğal ve yapay diğer liflerle de kullanılabilirler. Poliester lifleri diğer doğal ve yapay liflere göre daha zor boyanırlar. Bunun 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.

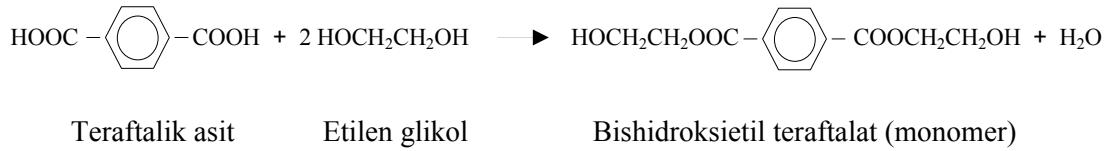
Bu karışımlardan elde edilen ürünler mükemmel özellikler veren popüler ürünler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bütün bu iyi özelliklerin yanı sıra; poliester lifinin sahip olduğu tutum ve kabarıklığın yün kadar iyi olmaması, yüksek derecede boncuklaşma eğiliminde olması, boyama ve baskı uygulamalarında 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-ksilenin 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.

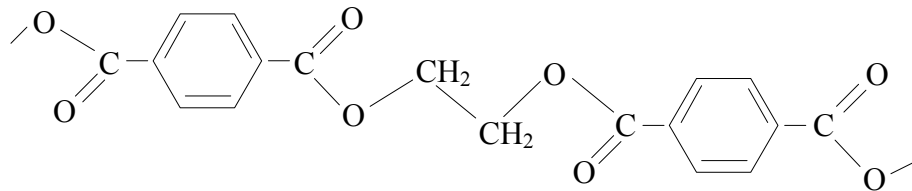
Polimerizasyon tek bir reaktörün içerisinde vakumda 290°C’ de devamlı karıştırılarak yapılır. Bu nedenle monomer molekülleri birbiriyle birleşip birçok ‘mer’ den oluşan polimer zincirlerini meydana getirerek polimeri oluştururlar.

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.

2.1.4 Poli(etilen teraftalat)’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 nalyona göre daha dayanıklıdır. Bakteri ve böceklere karşı dayanıklı olmasının yanı sıra ışık etkisi ile degretasyona uğramaz. Ancak PET erime noktası üzerindeki sıcaklıklarda degrede olur. Isısal degretasyonun ester bağlarından rasgele zincir kopması şeklinde meydana geldiği ve ısısal degretasyonda temel tepkime aşağıdaki gibi olduğu belirtilmiştir (Fetters 1964).



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 kırışmaya 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 boyarmaddenin liflere difüze olabilmesi 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.

2.2 Aşı Kopolimerler

İlk kez Houtz ve Adkins (1933) bir polimer molekülünün büyüyen polimer moleküllerinin bulunduğu bir ortamda moleküler büyüklüğünün arttırılabildiğini göstermiştir. Polistiren içeren bir ortamda yapılan stirenin polimerizasyonu ile ilgili çalışmalarında viskozite ölçümleri sonucu ilk polistiren üzerine yeni stiren birimlerini katıldığı sonucuna varmışlardır.

Polimerizasyon kinetiği üzerine önemli çalışmaları olan Flory (1937) teorik olarak polimer molekülü ile büyüyen polimer molekülleri arasında meydana gelebilecek zincir transfer tepkimeleri sonucu dallanmış vinil polimerlerinin oluşabileceğini belirtmiştir. 1950'lerin başına kadar "aşırı kopolimer" tanımı kullanılmamış. 1952'de ise uluslararası bir polimer kimyası kavramını almıştır.

2.2.1 Aşırı kopolimer tanımı

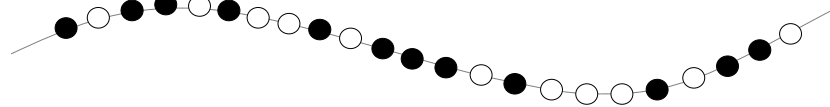
Polimer zincirinde çoğu kez dallamalar gözlemlenir. Eğer kopolimerlerden birinin oluşturduğu bir blok diğerinin oluşturduğu zincirdeki aktif bir noktaya, bir dal şeklinde, bağlanarak bir kopolimer oluşturursa bu tür bir kopolimere aşırı kopolimeri denilir. Bir polimer zincirindeki yan dallanmaların cinsi, boyu, dallanma yoğunluğu ve bağlanma yerleri kontrol edildiği takdirde, o polimere çok değişik ve yeni bir takım özellikler kazandırılabilir.

Kopolimerizasyon teknikleri, özellikli ürünler elde edebilmek için, gittikçe daha fazla uygulanmaktadır. Aşı kopolimerler, bir polimer yanında başka tür bir monomerin polimerizasyonu ile elde edilebilir. Bu koşullarda polimerizasyon sonunda ortamda aşılansız polimer, aşı kopolimer ve aşılansız monomerin homopolimerinin bulunduğu bir karışım oluşacaktır. Karışımın homopolimerleri çözebilen uygun çözücülerle yıkanarak aşı kopolimer ayrılır. Karışımından aşı kopolimerin çöktürülerek ayrılması bir başka yöntemdir.

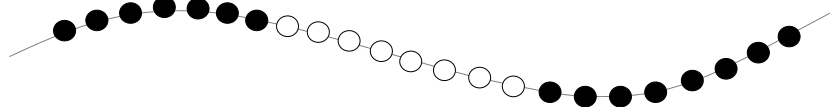
- i) Çapraz bağ vermeye yatkın polimerlerin bir monomer yanında iyonlaştırıcı ışınlarla etkileştirilmesi sonucu aşı kopolimer verebilir.
- ii) Herhangi bir monomerin radikalik katılma polimerizasyonu, ortamda bulunan başka tür bir polimer varlığında yapılırsa, polimer zincir transferi sonucu diğer polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşabilir. Bu aktif merkeze stiren gibi bir monomer katılarak aşı kopolimer elde edilir. Kopolimer zincirleri değişik şekillerde bulunabilmektedir:

○ = A
● = B

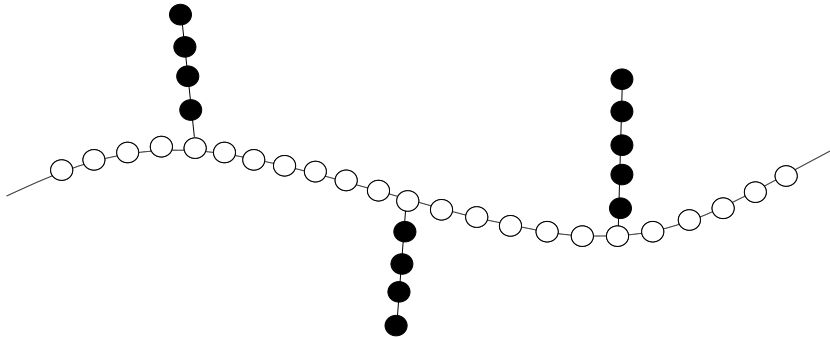
Rasgele



Blok



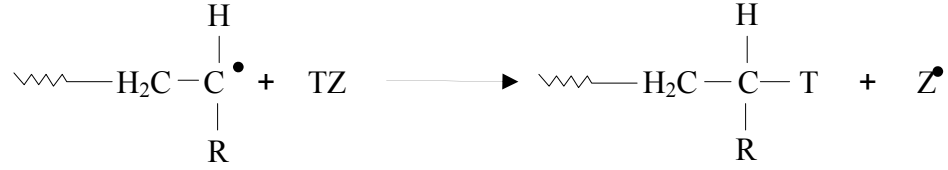
Aşı



- Başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin monomer molekülleriyle etkileşerek ilk monomerik aktif merkezleri oluşturması
- Monomerik aktif merkezlerin yalnızca monomer moleküllerini katarak doğrusal bir şekilde büyümesi
- Polimer zincirlerinin sonlanması

adımları izlemesi beklenir. Ancak, polimerizasyon ortamındaki aktif merkezlerde büyüme ya da sonlanma tepkimeleri dışında bazı yan tepkimeler de gerçekleşir.

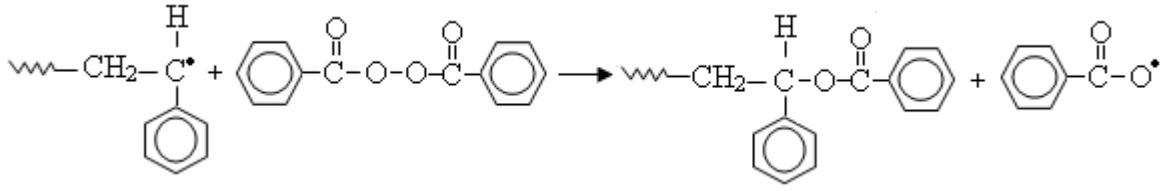
Aktif bir polimer zinciri ve polimerizasyon ortamındaki (transfer zincir) TZ ile gösterilen bir molekül arasında gerçekleşen zincir transfer tepkimesi en genel haliyle aşağıdaki gibi verilir.



zincir transfer tepkimesinin genel gösterimi

Zincir transfer tepkimesi sonucu oluşan Z^\bullet türü radikaller çoğu kez monomerle etkileşerek yeni bir zinciri başlatma yeteneğine sahiptir. Bu nedenle, zincir transfer tepkimeleri polimerizasyon hızını değiştirmez. Z^\bullet radikallerinin monomer katma istekleri aktif polimer zincirlerinden düşük ise, başka moleküllerle tepkimeye girerek polimerizasyon hızını azaltır.

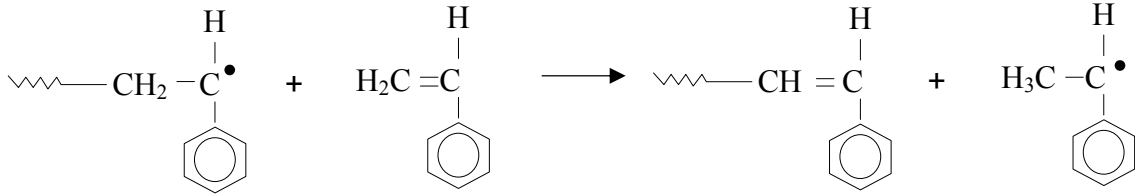
TZ molekülü, polimerizasyon ortamında bulunan monomer, başlatıcı, çözücü, polimer ya da dışardan sisteme katılmış herhangi bir maddenin molekülü olabilir. Benzoil peroksitle başlatılan stirenin radikalik polimerizasyonu sırasında ortamındaki aktif polistiren zincirleri aktifliklerini benzoil peroksitle girdikleri tepkimeler sonucu başlatıcıya aktarabilirler (başlatıcıya zincir transferi).



Benzoil peroksit

başlatıcıya transfer

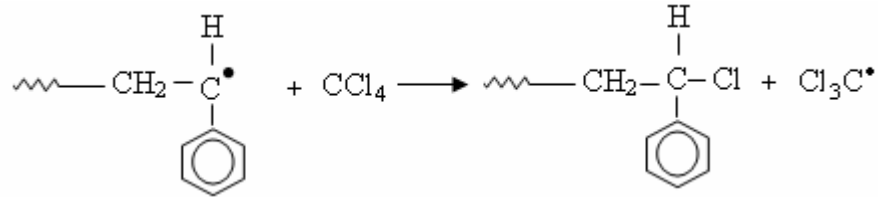
Aktif bir polistiren zinciri, stiren moleküllerinden birisiyle tepkimeye girerek de aktifliğini kaybedebilir (monomere zincir transferi).



stiren

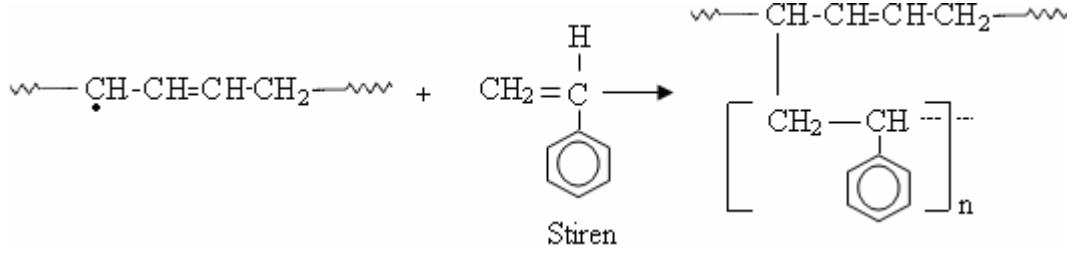
monomere transfer

Stirenin polimerizasyonu, zincir transferine yatkın kloroform gibi bir çözücüde yapılırsa çözücüye transfer tepkimesi şeklinde ilerler. Flor dışındaki halojenler zincir transferine yatkındır.



çözücüye transfer

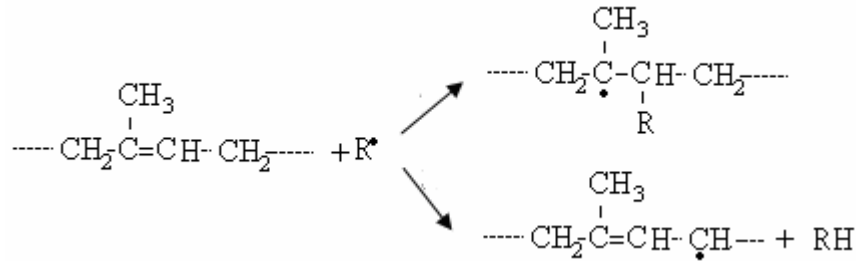
Zincir transfer tepkimeleri PET lifler üzerine yapılan aşılmalarda da etkin olabilir. PET üzerine yapılan elektron spin rezonans çalışmaları bu polimerin aşağıda yapıları verilen iki radikal türü verdiği göstermiştir.



PET liflerin bulunduğu bir ortamda akrilamit, akrilik asit, stiren gibi monomerlerin polimerizasyonu yapılırsa, zincir transfer tepkimeleriyle oluşacak yukarıdaki aşılama noktalarına monomerler katılır. Daha sonra lifler uygun bir çözücüyle yıkanarak aşılama monomerin homopolimeri uzaklaştırılır.

Doymamış polimerlere radikal etkisi

Çift bağ içeren makromoleküller yanında bir vinil monomeri polimerleştiği zaman aşılı kopolimer elde edilir. Bu nedenle sentetik ve doğal kauçuklar gibi ana zincir üzerinde çift bağ bulunduran polimerler aşılı kopolimerlerin eldesinde yaygın olarak kullanılmıştır. Bu durum poli(izopren) üzerinde örneklerine aktif merkezler,



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

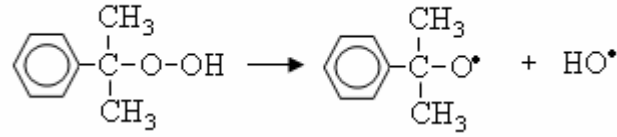
ii) Ana polimerin hidroperoksidasyonu

Aşılı kopolimer eldesinde kullanılan önemli bir yöntem olan hidroperoksidasyon yönteminde, ana polimer zincir boyunca rasgele yerlerde hidroperoksit grupları

oluşturularak polimer zincirinin çok işlevli bir başlatıcı olarak görev yapmasını sağlar. Aşırı kopolimerizasyon, uygun bir monomer yanında bu hidroperoksit gruplarının termal veya redoks aktivasyonu ile başlatılabilir. Hidroperoksit grupları oluşturmasının değişik yolları vardır.

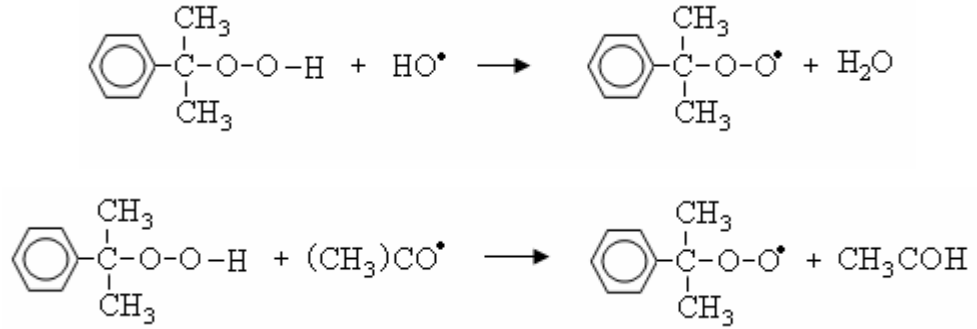
Polimer zinciri boyunca hidroperoksit grupları oluşturmanın en kolay yolu uygun yan grupların doğrudan oksidasyonudur. Bu yöntemde, organik hidroperoksitler (RCOOH), diperoksitler (ROOR) ve peresterler(-RC-OOR[•]) genellikle vinil polimerizasyonunu başlatabilecek serbest radikal türlerine parçalanırlar (eter bağında).

Hidroperoksitler radikallere karşı duyarlıdır.



Kümil hidroperoksit Kümil oksit radikali

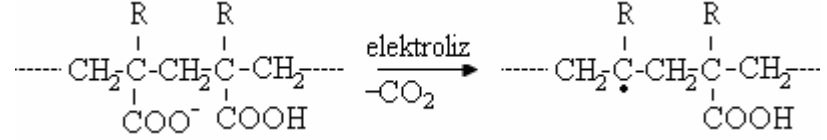
Polimerizasyon ortamında bulunabilecek radikal türleriyle kolayca etkileşerek peroksi radikallerine dönüşürler. Aşağıda bu tepkimelere örnekler verilmiştir.



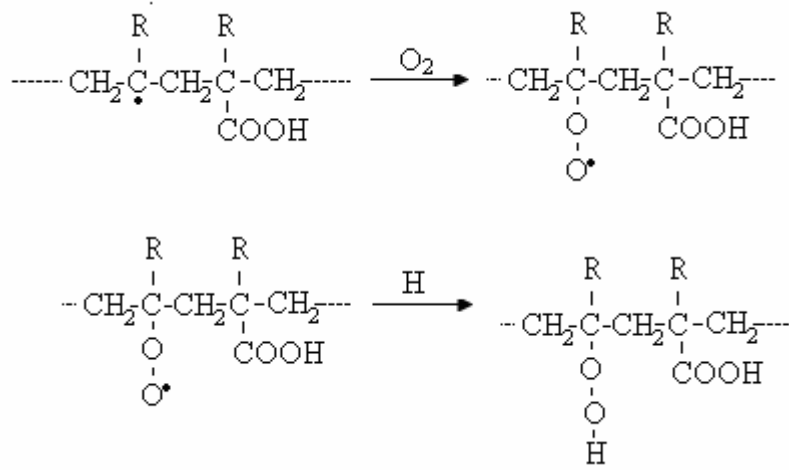
Hidroperoksit ve radikal etkileşiminden oluşan peroksit radikalleri çoğu kez monomer katacak kadar aktif değildir ve yeni bir zincir başlatamazlar. Bu nedenle organik hidroperoksitlerin radikalik polimerizasyonunda kullanımı sınırlıdır.

Direkt veya doğrudan oksidasyon yöntemine örnek olarak poli(izopropil stiren) üzerine metil metakrilat aşılması verilebilir. Benzoil peroksit varlığında O₂ gazı geçirilerek hidroperoksit grupları oluşturulur.

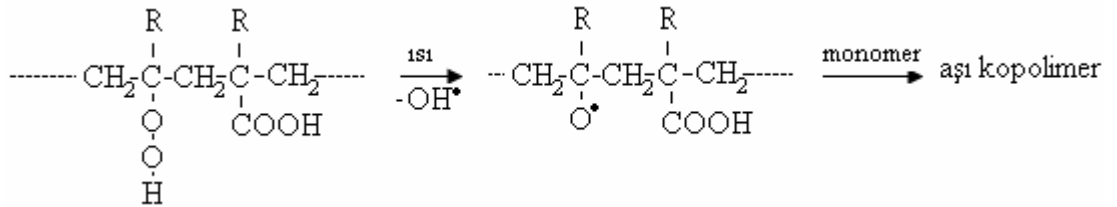
Hidroperoksit oluşturmada elektrolizden de yararlanılabilir. Polimerik asitler elektroliz edilirse, ana zincir üzerinde radikaller oluşur (Kolbe sentezi).



Serbest radikallerin oksijenle birleşerek daha sonra da hidroperoksitler oluşturmaları ile yan hidroperoksit grupları içeren polimer elde edilir.

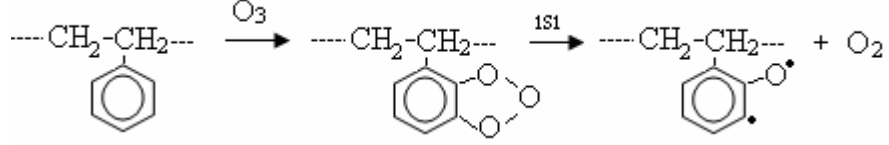


Bu polimerin bir monomer yanında ısıtılması ile aşı kopolimer elde edilebilir.



Polimerin ozon ile etkileşmesi ile de hidroperoksitler oluşturulabilir. Yöntem doymamış yapı içeren polimerlere ve kararsız hidrojen atomları içeren polimerlere uygulanabilir ozon

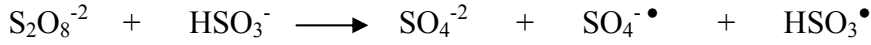
ile etkileştirilmiş PET lif ve film stiren, metil metakrilat, akrilonitril ve viniliden klorür yanında ısıtılması ile adı geçen monomerlerin aşılması gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle örnek olarak polistirenin ozonlanması sonucu polimer zinciri üzerinde aşılmayı başlatacak aktif uçların oluşturulması verilebilir.



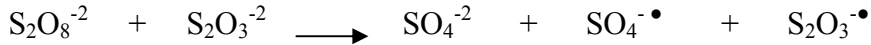
Ozonlamanın aşırı derecede olması ana polimerin bozunmasına yol açabilir.

iii) Redoks tepkimeleri

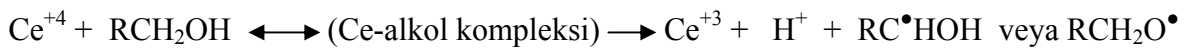
Redoks başlatıcılar, genelde suda çözünen ve oda sıcaklığı yakınlarında indirgenme-yükseltgenme (redoks) tepkimeleriyle radikal üreten bileşiklerdir. Örneğin, bisülfat iyonları (HSO_3^-) ve persülfat iyonları ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$),



tepkimesine göre SO_4^{2-} iyonlarına ve $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikal-anyonuna indirger. Tiyosülfatta ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) persülfat iyonlarını indirgemede kullanılır.

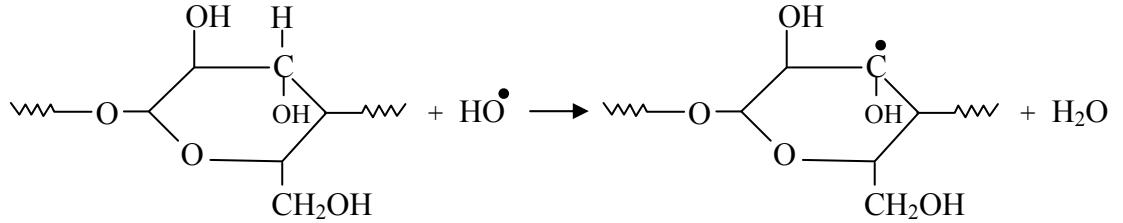


Mino and Kaizerman (1958), NO_3^- ve SO_4^{2-} gibi bazı Ce^{+4} tuzlarının organik indirgenler yanında kuvvetli redoks sistemleri oluşturduğunu bulmuşlardır. Bu indirgenler alkoller, tiyoller, glükoller, aldehytler ve aminlerdir. Yükseltgenme ve indirgenme, seryum iyonları ile vinil polimerizasyonunu başlatan geçici serbest radikal üretir. İndirgen olarak kullanıldığı zaman reaksiyon şu şekilde gerçekleşir;



Bu tepkimede, Ce^{+4} sulu çözeltisindeki $Ce(IV)$ kompleksini ve $RC^{\bullet}HOH$ serbest radikalini gösterir. Bu polimerik indirgen ajan kullanılırsa poli(vinil alkol) ve oksidasyon bir vinil monomeri yanında yapılırsa aşırı kopolimer elde edilir. Pamuk, nişasta, jelatin, selüloz ve jüt gibi doğal polimerler üzerine de yoğun aşılama çalışmaları yapılmıştır. Araştırma sonuçları selüloz üzerindeki aşılama merkezlerinin zincir transferiyle değil, daha çok başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin doğrudan selülozdan hidrojen koparmasıyla oluştuğunu göstermiştir. $H_2O_2 - Fe^{+2}$ redoks başlatıcı sisteminden oluşan OH^{\bullet} radikalleri selülozun hidroksil gruplarıyla etkileşir ve selüloz zincirleri üzerinde aktif merkez oluşturur.

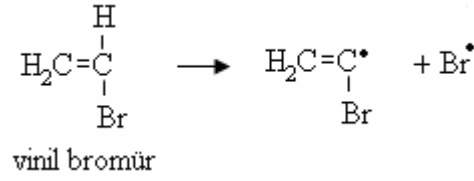
Ortamda ayrıca bir vinil monomeri bulunduğu bu aktif merkezler üzerinden aşılama gerçekleşir.



iv) Fotokimyasal yöntem

Bir molekül görünür bölgede ve UV bölgede elektromanyetik bir ışını absorpluyor ise, enerjisi aniden artar ve molekül uyarılmış bir durum alır. Enerji bakımından zenginleşen böyle bir molekül, ya serbest radikal verecek şekilde ayrışır ya da enerjisini fluoresans, fosforesans veya çarpışma yoluyla dağıtarak azaltır.

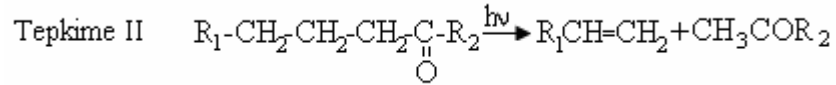
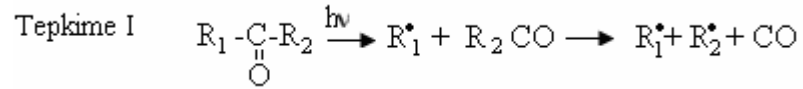
Bundan dolayı bazı monomerler görünür bölge veya UV-ışınları etkisiyle doğrudan polimerleşirler (fotopolimerizasyon). Vinil bromür, stiren, metil metakrilat ve vinil alkil ketonlar bu tür monomerlerdir. Vinil bromür, 300 nm veya daha düşük dalga boyundaki ışınları absorplayarak brom atomunun homolitik kopmasıyla doğrudan radikal üretir.



Fotopolimerizasyon deneysel çalışma aralığı yaklaşık 250-500 nm dalga boyundaki ışınları kapsar. Bu dalga boyundaki ışınları absorplayarak polimerleşebilen monomer sayısı fazla değildir.

Fotopolimerizasyon uygun olmayan monomerlerin polimerizasyonu, polimerizasyon ortamına fotosensitayzır denilen kimyasal maddeler katılarak yapılabilir. Fotosensitayzırlar, uygun dalga boyundaki ışık altında serbest radikaller verecek şekilde parçalanırlar veya enerjilerini monomere aktararak radikal üretmesini sağlarlar.

Azo bileşikleri ve peroksitler gibi çoğu başlatıcılar aynı zamanda iyi birer fotosensitayzırdırlar. 180°C dolayında radikal verimi iyi olan azoizopropan, UV-ışınları etkisiyle aşağıdaki gibi parçalanarak oda sıcaklığında yeterli sayıda radikal üretir. Gaz ve çözelti fazında yapılan çalışmalar sonucu fotoliz tepkimesinin iki ayrı mekanizma üzerinden yürüdüğü göstermiştir.



Tepkime I'de parçalanma sonucu serbest radikal oluşurken, II. tepkimede parçalanma ürünü olarak keton ve olefin oluşmaktadır. Gulliet and Norish (1954), karbonil grupları içeren vinil polimerlerinin ışınlanma ile makromoleküller serbest radikal oluşturabileceğini, oluşan makromoleküller serbest radikallerin blok ya da aşırı kopolimer eldesinde kullanılabilirliğini belirtmişlerdir.

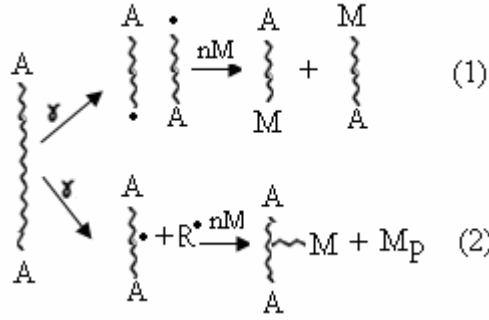
durumdadır. İyonlaştırıcı fotonların enerjileri ise pek çok iyonlaşmış ve uyarılmış molekül oluşturacak kadar yüksektir.

Organik moleküllerin ışınlanması genelde radikal oluşumuna yol açar. Eğer ışınlama hava varlığında gerçekleşirse (hava iyi bir radikal tutucudur) polimer içerisinde peroksitler ve hidroperoksitler oluşur. Eğer polimerin kristalitesi yüksek ve ışınlama düşük sıcaklıkta havasız ortamda yapılırsa oluşan serbest radikaller sistem içerisinde uzun bir süre canlılığını koruyabilir. Bu şekilde elde edilen serbest radikaller, peroksitler, hidroperoksitler veya canlı radikaller blok ve aşırı kopolimer sentezinde kullanılır.

Saf monomerin ya da çözeltilerinin γ - veya x - ışınları, hızlandırılmış elektronlar veya nötronlar gibi taneciklerle etkileştirilmesi, radikalik zincir polimerizasyonunu başlatmakta kullanılır. Stiren, akrilonitril, izopren, metil metakrilat, vinil klorür gibi çok sayıda monomer, iyonlaştırıcı ışınların etkisinde polimerleşir. Bunlardan bazıları şu şekilde uygulanabilir;

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

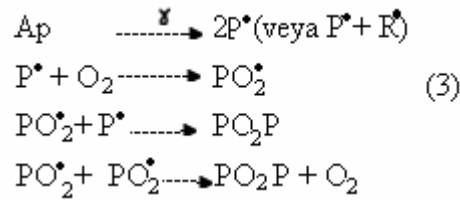
İyonlaştırıcı ışınlardan yararlanarak aşırı kopolimer eldesinin en basit yoludur. Bir polimerin A_p ($A_p=A-----A$) bir monomer (M) yanında ışınlanması sonucu oluşan polimer aşırı veya blok kopolimerdir. Bu reaksiyon şu şekilde gerçekleşir;



Bu arada A---- ve A-----A, Ap polimerinden oluşan polimerik serbest radikalleri, R• ise düşük molar kütleli bir radikali veya hidrojen atomunu gösterir. Aşılama yapılacak Ap polimeri degretasyona girebilen bir polimer ise, ışın etkisi ile tepkime(1) meydana gelir. Bu durumda ürün blok kopolimerdir. Ap polimeri çapraz bağ vermeye yatkın bir polimer ise tepkime (2) daha etkin olur ve aşılama kopolimer ile birlikte homopolimer de meydana gelir.

Diğer yöntemde polimerik yapı, peroksit bağları oluşturmak için hava ya da oksijen ortamında ışınlanmaktadır. Oluşan peroksit grupları kararlıdır ve polimer aktifliğinin kaybolması ile soğukta muhafaza edilebilir. Sonuç olarak, polimer havasız ortamda bir monomer yanında ısıtılırsa, peroksi grupları serbest radikallere parçalanarak aşılama kopolimerizasyonu başlatılabilir.

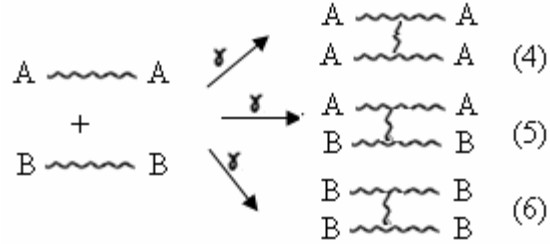
Temelde ön ışınlama metodu, homopolimer vermeyecektir. Çünkü monomer direkt olarak asla ışınlamaya açık değildir. Bazı durumlarda havada ışınlama, polimer iskeleti üzerindeki hidroperoksitlerin oluşmasına yol açar. Bunlar, ısı ile hidroksil radikalleri vererek parçalanırlar. Bu hidroksil radikalleri katılan monomerin homopolimerizasyonunu başlatabilirler. Aşılama reaksiyonu, peroksidasyon ışınmasının kinetiğine direkt olarak bağlıdır.



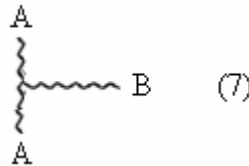
Kararsız hidrojen atomları içeren polimerler için zincir peroksidasyonu, hidroperoksit oluşumuna yol açar (PO₂H). (3). eşitliklerde peroksidasyonun oluşması görülmektedir. Peroksit ürününün oluşması için ışınlama dozunu ayarlamak gerekir.

Oksijensiz bir ortamda polimerlerin ışınlanması sonucu oluşan radikaller ortamın vizikositesinin yüksek olması halinde sonlanmamış olarak kalabilirler. Bu radikaller uzun süre aktifliğini korurlar. Böyle bir ortama bir monomer katılırsa aşırı kopolimer elde edilebilir. Aşılama etkinliği doğrudan canlı radikal sayısına bağlıdır. Radikal hareketliliği sıcaklığa ve sistemin fiziksel durumuna bağlı olduğu için düşük sıcaklıkta ve polimerin camsı durumunda böyle radikallerin daha bol bulunabileceği açıktır.

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, aşağıdaki reaksiyonlar beklenir (Chapiro 1962).



Polimerlerin birisi örneğin Bp degradasyona yatkın ise, ayrıca aşağıdaki şekilde bir aşırı kopolimer de olabilir (7).



Bu çalışmada, PET zincirlerine monomer aşılmasında yukarıda açıklanan yöntemlerden ana zincire radikal etkisi uygulanmıştır.

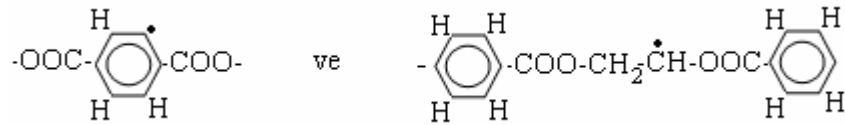
2.3 Poli(Etilen Teraftalat) Lifler Üzerine Vinil Monomerlerinin Aşı Kopolimerizasyonu ile İlgili Kaynak Araştırması

PET liflerin sahip olduğu özellikleri geliştirmek veya life yeni özellikler kazandırmak amacıyla başvurulan yollardan birisi de aşı kopolimerizasyon yöntemidir. Monomerin PET lifler üzerine aşılmasına ilişkin çalışmalar değişik araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir.

Aşı 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 (Potnis *et al.* 1969) ve düşük radikal verimi elde edilir (Memetea and Stannet 1979).

Pet γ - ışınları etkisi altında,



şeklinde iki tür radikal verir (Campbell *et al.* 1970). Aşılama noktaları olarak düşünülen bu merkezler kimyasal yöntemle, H_2O_2 (Hebeish *et al.* 1981), azobisisobütironitril (Saçak vd. 1993) ve benzoil peroksit (Buchenska 1997) gibi radikalik başlatıcılar kullanılarak uygun koşulların sağlanmasıyla oluşturulabilir. Kimyasal yöntemlerde aşı kopolimerizasyonu denetlemek zor olsa da, ana polimerin degradasyonu oldukça düşük düzeyde kalır. Buna karşın ekonomik açıdan ve aşılama koşullarının güçlüğü gibi dezavantajlar da gösterir.

2.3.1 Aşı kopolimerizasyona sıcaklığın 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 piridinin aşılmasında (Hebeish *et al.* 1978) sıcaklığın 65°C'den 95°C'ye kadar yükseltilmesi aşılama verimini arttırmıştır.

Benzer şekilde akrilik asitin 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 (Hebeish *et al.* 1981).

Hekzavalent krom (Cr^{+6}) iyonları kullanılarak metil metakrilatın PET üzerine aşılmasında da sıcaklığın yükseltilmesiyle aşılama veriminin arttığı gözlenmiştir (Tripathy *et al.* 1981).

Metil metakrilatın $KBrO_3$ -diüre redoks sistemi yardımıyla PET üzerine aşılmasında sıcaklığın yükseltilmesi ile aşılama verimi arttığı görülmüştür. Örneğin; 75°C'de aşılama veriminin %32,1 değerine ulaştığı tespit edilmiştir (Munmaya *et al.* 1982).

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 (Hebeish *et al.* 1983).

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 arttırılması 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 (Saçak 1986).

Polimerizasyon sıcaklığının yükseltilmesi ile aşılamanın arttığının tespit edildiği bir diğer çalışma da 2-hidroksi etil metakrilatın Bz_2O_2 yardımıyla PET lifler üzerine aşılama verimi. Bu çalışmada sıcaklık $85^{\circ}C$ 'ye kadar yükseltilmiş bununla beraber aşılamanın arttığı da gözlenmiştir (Abdel-Bary *et al.* 1988).

Saçak and Pulat (1989), PET lif üzerine akrilamid monomerini benzoil peroksit yardımıyla aşılama verimi ve optimum polimerizasyon sıcaklığı $75^{\circ}C$, en yüksek aşılama değerini %40,0 dolayında elde etmişlerdir ve daha yüksek sıcaklıklarda ise azalma görülmüştür.

Akrilik asitin PET lif üzerine aşılama veriminde polimerizasyon sıcaklığı $60^{\circ}C$ ile $90^{\circ}C$ arasında tutulmuş ve sıcaklığın yükseltilmesi aşılama verimi arttırmıştır (Saçak and Oflaz 1993).

Azobisisobütironitril yardımıyla metil metakrilatın PET lif üzerine aşılama veriminde 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 (Saçak vd. 1993).

Saçak vd. (1995), PET lif üzerine metil metakrilat aşılmasını benzoil peroksit yardımıyla başlatmışlar ve polimerizasyon sıcaklığını 70°C ile 90°C aralığında gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklığın yükselmesi ile aşılama veriminde belirgin bir artış görülmüştür.

Akrilaminin, H₂O₂ yardımıyla PET üzerine aşılmasında polimerizasyon sıcaklığı 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 (Saçak and Çelik 1996).

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 (Saçak and Çelik 1998).

65°C ile 90°C arasındaki değişik sıcaklıklarda, Bz₂O₂ yardımıyla monofilament PET lifler üzerine etil akrilat aşılmasında optimum sıcaklık 80°C olarak bulunmuş ve bu sıcaklığın üzerinde aşılamanın düştüğü rapor edilmiştir (Saçak and Karakışla 1998).

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 (Anbarasan *et al.* 2000).

Metakrilik asitin PET üzerine aşılama çalışmalarında, polimerizasyon sıcaklığının artması ile aşılama veriminin de arttığı gözlenmiştir (Uchida *et al.* 2000).

Bz₂O₂ yardımıyla HEMA'nın 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 değerinde sonra aşılama veriminin azaldığı tespit edilmiştir (Şanlı and Ünal 2002).

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 (Saçak and Ongun 2003).

Chansook *et al.* (2003), 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.

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 (Şanlı and Zemzem 2003).

Benzoil peroksit ile itakonik asit/akrilamit karışımının PET üzerine aşılmasında 65°C-95°C sıcaklık aralığında çalışılmış, maksimum aşılama 85°C gözlenmiştir. Benzer şekilde daha yüksek derişimlerde ise aşılama azalma olduğu tespit edilmiştir (Saçak and Coşkun 2005).

Metil akrilatın PET lif üzerine aşılmasında polimerizasyon sıcaklığı 20°C ile 45°C arasında tutulmuş ve sıcaklığın yükseltilmesiyle aşılama verimi artmıştır (Liu and Li 2006).

2.3.2 Aşı kopolimerizasyona monomer ve başlatıcı derişiminin etkisi

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

2-metil-5-vinil piridin'in benzoil peroksit yardımıyla PET üzerine aşılmasında başlatıcı derişimi %0,8-%1,0 arasında iken aşılama verimi maksimum değerine ulaşmış fakat daha yüksek başlatıcı derişimlerinde ise bir azalma gözlenmiştir (Shalaby *et al.* 1976).

Hebeish *et al.* (1978), H₂O₂ başlatıcı ile 2-metil-5-vinil piridin'in PET üzerine aşı kopolimerizasyonunu, başlatıcı derişim aralığını 6,85x10⁻²-27,29x10⁻² mol/L, monomer derişim aralığını da 0,162-0,648 mol/L olarak gerçekleştirmiştir. Her iki durum da aşılama verimi ve hızı, başlatıcı ve monomer derişimi arttıkça artmıştır.

Metil metakrilatın hegzavalent krom iyonları (Cr⁺⁶) ile polimerizasyonunda monomer derişimi; 27,98x10⁻²-103,27x10⁻² mol/L, başlatıcı derişimi ise 8,33x10⁻⁴-58x10⁻⁴ mol/L aralığında seçilmiştir. Hem monomer hem de başlatıcı derişimi arttıkça aşılamanın da arttığı tespit edilmiştir (Tripathy *et al.* 1981).

Hebeish *et al.* (1981), H₂O₂ yardımı ile akrilik asitin PET üzerine aşılmasında aşılama veriminin başlatıcı derişiminin 100 meq/l değerine 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.

Metil metakrilatın KBrO₃-diüre redoks sistemi yardımıyla PET üzerine aşılmasında monomer derişimi; 28,16x10⁻²-103,21x10⁻² mol/L, başlatıcı derişimi ise 10,0x10⁻³-25,0x10⁻³ mol/L aralığı seçilmiştir. Hem monomer hemde başlatıcı derişimi arttıkça aşılamanın da arttığı tespit edilmiştir (Munmaya *et al.* 1982).

Hebeish *et al.* (1983), Fe⁺²-H₂O₂ redoks sistemiyle glisidil metakrilatı PET üzerine aşlamışlar. Aşılama hızı ve veriminin H₂O₂ derişiminin 30 meq/L, glisidil metakrilat derişiminin %4'e kadar arttığını bu derişimlerin üzerinde de azaldığı gözlenmiştir.

Abdel-Bary *et al.* (1988), 2-hidroksi etil metakrilatın PET üzerine aşılmasında, benzoil peroksit derişiminin 0,016 mol/L'ye kadar arttırılması ile aşılama veriminin önemli derecede arttığını daha yüksek başlatıcı derişimlerinde ise azaldığını gözlemişlerdir. Monomer derişiminin 0,48 mol/L'ye kadar arttırılması ile de aşılama verimi büyük ölçüde artmıştır.

Saçak and Pulat (1989), benzoil peroksit ile akrilamitin PET 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.

Saçak vd. (1992), PET üzerine benzoil peroksit yardımıyla metakrilik asit monomerini aşlamışlardır. Maksimum aşılama verimi, benzoil peroksit derişimi $4,0 \times 10^{-3}$ mol/L alındığında elde edilmiştir. Daha yüksek başlatıcı derişimlerinde ise yavaş bir azalma söz konusu olmuştur. Aşılama verimi, monomer derişiminin artmasıyla artmıştır.

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 arttırılması ile aşılamanın hızlı bir şekilde arttığı bu derişimin üzerinde az da olsa bir düşüş gösterdiği belirtilmiştir (Saçak and Oflaz 1993).

Saçak vd. (1993) 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 başaltıcı derişiminde maksimum aşılamanın olduğu tespit etmişlerdir.

Akrilamitin PET liflere H_2O_2 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 (Saçak and Çelik 1996).

Saçak and Çelik 1998'deki bir diğer çalışmalarında metakrilik asiti AIBN yardımıyla PET liflere aşılamaştır. Monomer derişiminin yükselmesi ile aşılamanın arttığını, başlatıcı derişimini belli bir değere ulaşıncaya kadar aşılamanın yükseldiğini bu değerden sonra ise yavaş da olsa bir düşüş olduğunu rapor etmişlerdir.

Etil akrilatın Bz_2O_2 ile aşılmasında; monomer derişimindeki artış aşılama verimini arttırmıştır ve 4,61 M'da ise aşılama sabit kalmıştır (Karakışla and Saçak 1998).

Anilin ve o-toluidinin PET üzerine aşılmasında; monomer derişimi ile aşılamanın arttığı aynı şekilde başlatıcı derişiminin yükseltilmesiyle de aşılama veriminin yükseldiği gözlenmiştir (Anbarasan *et al.* 2000).

Bz_2O_2 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 $0,5 \times 10^{-2}$ - $3,0 \times 10^{-2}$ M aralığında alınmış, $2,0 \times 10^{-2}$ M'a kadar aşılama artış gözlenmiş, daha yüksek derişimlerde ise azalma tespit edilmiştir (Şanlı and Ünal 2002).

Saçak and Ongun (2003), benzoil peroksit ile metakrilamitin PET üzerine aşılmasında monomer ve başlatıcının etkisini incelemişlerdir. 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 $1,0 \times 10^{-3}$ - $16,0 \times 10^{-3}$ mol/L aralığında alınmış, $8,0 \times 10^{-3}$ mol/L'ye kadar aşılama artış gözlenmiş, daha yüksek derişimlerde ise azalma görülmüştür.

Chansook *et al.* (2003), Ce^{+4} başlatıcı ile akrilik asitin PET üzerine aşırı kopolimerizasyonunu, başlatıcı derişim aralığını $0,49 \times 10^{-3}$ - $1,82 \times 10^{-3}$ M, monomer derişim aralığını da 1,17-2,19 M olarak gerçekleştirmiştir. Her iki durum da aşılama verimi ve hızı, başlatıcı ve monomer derişimi arttıkça artmış, ancak daha yüksek derişimlerde azalma tespit edilmiştir.

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 artışı gözlenmiş, daha yüksek derişimlerde ise azalma tespit edilmiştir (Şanlı and Zemzem 2003).

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 (Saçak and Coşkun 2005).

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 (Liu and Li 2006).

2.3.3 Aşılamanın poliestere 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 paketlenmesi, mikroorganizmalara, aşınmaya, büzülmeye, 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 gruplar taşıyan monomer ilave edilmeye çalışılır. Böylece aşılana monomerin özelliklerinin lile kazandırılması amaçlanır.

Hebeish *et al.* (1982), H₂O₂ ile akrilik asit-stiren karışımının PET üzerine aşılmasında, aşılama işlemi liflerin nem tutuculuk özelliklerinin aşılama ile arttığı gözlenmiştir.

Benzoil peroksit başlatıcısı ile akrilamid aşılama işlemi PET liflerin aşılama ile arttığı lif çapının arttığı, yoğunluğunun ise azaldığını gözlenmiştir (Saçak vd. 1989).

Benzoil peroksit ile metakrilik asit monomerinin PET lif üzerine aşılmasında, aşılama veriminin %16,5'dan %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 özelliğın artmasıyla açıklanmıştır. Ayrıca liflerin çap değerlerinin aşılama ile arttığı, yoğunluk değerlerinin ise azaldığını gözlemişlerdir (Saçak vd. 1992).

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 artmasına etki edecektir.

Benzer şekilde, AIBN başlatıcısı yardımıyla metil metakrilat aşılama veriminin %5,7'den %14,6'ya kadar artırılmasıyla çap değeri $1,9528 \times 10^2$ mm'den $2,3393 \times 10^2$ mm değerine yükselirken, yoğunluk değeri ise $1,3695 \text{ g/cm}^3$ 'den $1,3616 \text{ g/cm}^3$ değerine azalmıştır. Nem tutuculuğu ise aşılama ile yavaş bir şekilde arttığı gözlenmiştir (Saçak vd. 1993).

Saçak and Oflaz (1993), 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.

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 (Somonathan *et al.* 1995).

Saçak vd. (1995), metil metakrilat aşılansmış PET liflerde nem tutuculuğun %14,8 aşılama veriminde %0,56 olarak maksimum değerine ulaştığını, daha yüksek aşılama değerlerinde ise azaldığını gözlemişlerdir. En yüksek aşılama değeri olan %36.8 aşılı lifin çapı $2,03 \times 10^2$ mm iken yoğunluğu ise $1,3345 \text{ g/cm}^3$ olarak ölçülmüştür.

Seryum amonyum nitrat ile akrilamitin şişirilmiş PET lifler üzerine aşılansmasında, nem tutuculuk aşılama ya bağlı olarak artmış ve %13,50 aşılama veriminde %1,92 olarak elde edilmiştir. Bu durum, sadece akrilamit aşılansması sonucu lif yapısının açılmasıyla değil, aynı zamanda $-\text{NH}_2$ gibi polar grupların lif yapısına girmesiyle lifin hidrofilik özelliğinin artmasına bağlanmıştır (Şanlı vd. 1997).

Son olarak, seryum amonyum nitrat ile akrilamidin şişirilmiş PET lifler üzerine aşılansması çalışmasında, aşılama ya bağlı olarak çap değerleri artmış ve en düşük aşılama verimi %2,65 değerinde $21,05 \mu\text{m}$ iken %10,17 aşılama veriminde $34,21 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir (Şanlı vd. 1997).

Bu sonuçlardan, aşılama ile hacmin büyüdüğü dolayısıyla çapta da büyüme olduğu görülmektedir. Diğer taraftan, hacmin büyümesiyle de yoğunluk küçülmektedir. Bu durum aşılamanın lif kütlesine olan katkısının lif hacmine olan katkısından daha az olduğunu gösterir.

PET liflerin aşı kopolimerizasyonu ile viskozite değerlerinde de değişimler gözlenir. Aşılamanın bir göstergesi olarak intrinsik viskozite değerlerinin arttığı çeşitli araştırmacılar tarafından belirlenmiştir.

Saçak vd. (1989), değişik oranlarda akrilamit aşılansmış PET liflerin intrinsik viskozite değerlerinin aşılama ile büyüdüğünü gözlemişlerdir. Saf PET'in 25°C ve m-krezoldeki intrinsik viskozitesi 0,067 dL/g bulunurken, %9,1 ve %28,9 aşılansmış liflerin intrinsik viskoziteleri sırasıyla 0,148 ve 0,538 dL/g olarak bulunmuştur.

Benzer davranışlar, PET üzerine AIBN ile metil metakrilatın (Saçak *et al.* 1993) ve seryum amonyum nitrat yardımıyla akrilamitin (Şanlı *et al.* 1997) aşılansmasında gözlenmiştir.

Benzoil peroksit ile metakrilamit monomerinin PET lif üzerine aşılansmasında, aşılama veriminin %6,1'den %70,4' e kadar arttırılmasıyla nem tutuculuk değeri de %0,48'den %1,68'e kadar artmıştır. Bu durum aşılama sonucu lif yapısına giren -NH₂ grupları ile hidrofilik özelliğın artmasıyla açıklanmıştır (Saçak and Ongun 2003).

Ce⁺⁴ ile akrilik asit monomerinin PET lif üzerine aşılansmasında, aşılama veriminin %9,0'dan %39,05'e kadar arttırılmasıyla 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 (Chansook *et al.* 2003).

Saf PET'in 85°C ve 2-akrilamit-2-metil propan sülfonik asitteki intrinsik viskozitesi 0,23 dL/g bulunurken, %2,5 ve %6,4 aşılansmış liflerin intrinsik viskoziteleri sırasıyla 0,24 ve 0,37 dL/g olarak bulunmuştur (Şanlı and Zemzem 2003).

Akrilamit ile benzoil peroksitin PET lifler üzerine aşılama çalışmasında çap değerleri artmış ve en düşük aşılama verimi %10,0 değerinde 2,687x10⁻³cm iken %38,7 aşılama veriminde ise 2,878x10⁻³cm olarak belirlenmiştir (Saçak and Coşkun 2005).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Deneylerde 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 monomer metakrilamit (MAAm) (Merck), asetonla kristallendirildi.

Başlatıcı olarak kullanılan azobisizobutironitril (AIBN) metanolden iki kez kristallendirildikten sonra, P₂O₅ üzerinde vakum desikatöründe kurutuldu. Diğer kimyasal maddeler olan aseton, metanol, etanol, bütanol, piridin, dimetil formamit (DMF), ksilen ve karbontetraklorür Merck marka olup temin edildiği şekilde kullanıldı.

3.2 Aşı Kopolimerizasyon Yöntemi

Lif örnekleri uygun miktarda MAAm içeren polimerizasyon tüpüne kondu. Üzerine 2,5 mL asetonitrilde çözülmüş AIBN ilave edildi ve su ile karışım 15 mL'ye tamamlanarak sıcaklığı $\pm 1^\circ\text{C}$ 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 örneği 4 saat kaynayan su ile yıkama suyu en az 3 kez değiştirilerek ve ardından 8 saat Soxhlet'te su ile ekstrakte edilerek homopolimerden temizlendi.

Yıkama işleminden geçirilen lif örnekleri sabit tartıma gelinceye kadar 50°C'de vakum altında kurutuldu.

Başlangıçta alınan PET liflerin kütleleri (L_0) ve aşılınmış PET liflerin kütleleri (L) tartıldı ve yüzde aşılama verimi (%A), aşağıdaki bağıntı yardımıyla gravimetrik olarak hesaplandı.

$$\% \text{ Aşılama verimi (\%A)} = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

L = Aşılınmış lifin kuru kütlesi

L_0 = Orijinal lifin kuru kütlesi

3.3 Lif Yoğunluklarının Belirlenmesi

Lif yoğunlukları ksilen ve karbontetraklorürden hazırlanan kolon (yüksekliği 40 cm, çapı 5cm) yardımı ile belirlendi. Kolona önce, belli hacimde karbontetraklorür ($d=1,59 \text{ g/cm}^3$) daha sonra iki sıvı karışmayacak şekilde aynı hacimde ksilen ($d= 0,86 \text{ g/cm}^3$) konuldu.

Kolon boyunca yoğunluk değişiminin sağlanması için, 23°C 'de 4-5 gün bekletildi. Kolonun çeşitli seviyelerindeki yoğunluk değerinin bulunmasında, 23°C 'de yoğunlukları 1/1000 hassasiyetle bilinen orijinal bilyalardan (Davenport Ltd., İngiltere) yararlanıldı. Lif örneklerinden kesilen yaklaşık 5 mm uzunluğundaki parçalar kolona atılarak denge seviyeleri okundu. Okuma işlemi katedometre yardımı ile, $\pm 0.01 \text{ mm}$ duyarlılıkla yapıldı.

3.4 Liflerin Nem Tutuculuk Tayini

Nem tutuculuk ölçümleri için, örnekler bağıl nem değeri %65 olan ortamda, $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süreyle bekletildi. Ortamdan alınan lif örnekleri tartıldıktan sonra, 110°C 'de vakumda kurutulup, P_2O_5 yanında desikatörde 2 saat bekletildi ve tekrar tartıldı. %65 bağıl nemli ortamın hazırlanmasında sülfirik asit çözeltisinden ($d=1,275\text{g/cm}^3$, 20°C) yararlanıldı (Weast 1984).

Lif örneklerinin yüzde nem tutuculuk değerleri aşağıdaki bağıntı yardımıyla bulundu.

$$\% \text{ Nem Tutuculuk} = \frac{L_n - L_k}{L_k} \times 100$$

L_n = Nemli ortamda koşullandırılmış lif

L_k = Kuru lifin kütlesi

3.5 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

Lif örneklerinin infrared spektrumları KBr pellet yapılarak MATTSON 1000 Model FTIR spektrometresi ile alındı.

3.6 Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz, 25-650°C aralığında Shimadzu DTA-60H, Model termal analiz aleti kullanılarak akış hızı 200 ml/dak olan N₂ atmosferinde yapıldı. Örnekler oda sıcaklığından başlayarak 10°C/dak'lık ısıtma hızı ile ısıtıldı.

3.7 Taramalı Elektron Mikroskopu

Aşılammamış ve %42,0 MAAm aşılı liflerin yüzeyi altınla kaplandıktan sonra mikrografları, JEOL-JSM-5600 Model mikroskop ile alındı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

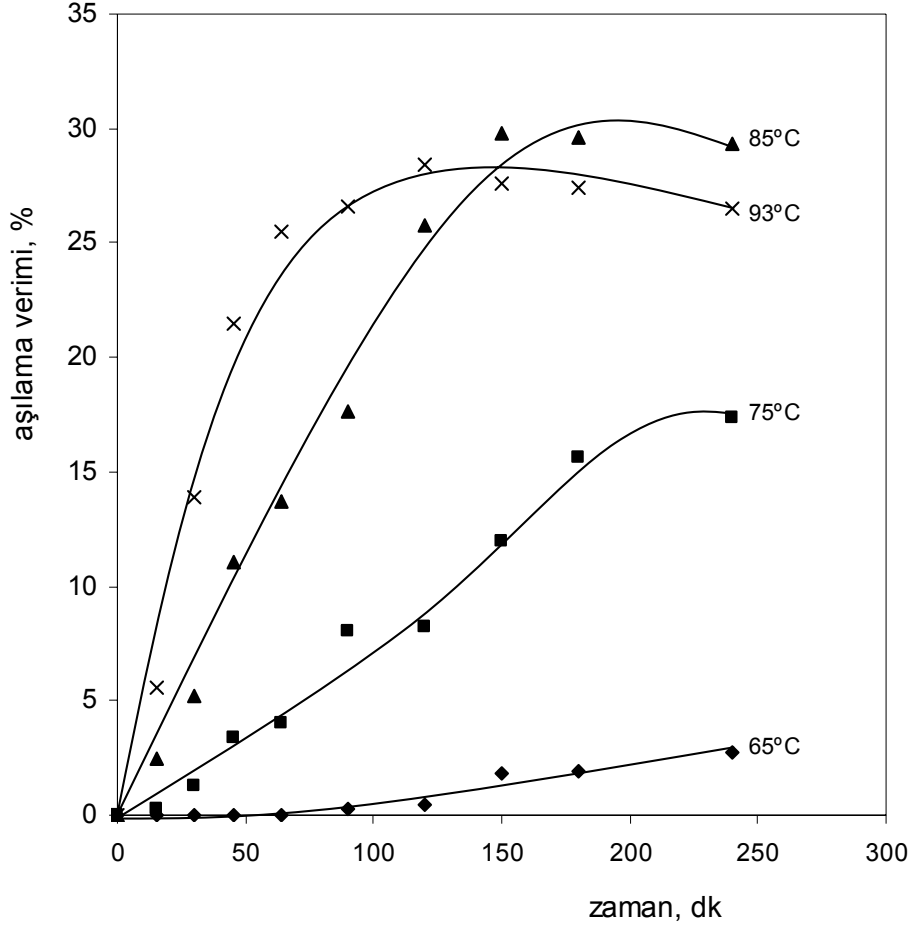
Bu çalışmada, MAAM'in PET lifler üzerine AIBN yardımıyla aşılması incelenmiştir. Başlatıcı ve monomer derişimi, sıcaklık, polimerizasyon süresi gibi aş kopolimerizasyon koşulları değiştirilerek aşılama verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Aşlanmış liflerin FTIR, TGA ve SEM ile karakterizasyonu yapılmış, ayrıca liflerin nem tutuculuk, yoğunluk ve çap gibi özelliklerdeki değişimler incelenmiştir.

Lifler üzerine yapılan aşılama çalışmalarında, aşılama kullanılan monomerin, homopolimerleri de aş kopolimerizasyon ortamında oluşur. Homopolimerin aşlanmış 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 aşlanmış life 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(metakrilamit) homopolimerinin uzaklaştırılması için, çözücü olarak su seçilmiş ve yıkama işlemleri kaynayan su içerisinde yapılmıştır. MAAM aşılmasında önce lif örneği 24 saat oda sıcaklığında su ile, daha sonra 8 saat Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur.

4.1 Aşılama Verimi Üzerine Sıcaklık ve Sürenin Etkisi

PET lif üzerine MAAM monomerinin aşılmasında aşılama veriminin polimerizasyon sıcaklığı ve süresine bağlılığı şekil 4.1'de görülmektedir. Aş kopolimerizasyon işlemi 65, 75, 85 ve 93°C'de 4 saat sürdürülmüş; monomer derişimi 0,75 mol/L, başlatıcı derişimi ise $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L değerlerinde sabit tutulmuştur. Sıcaklığın 65°C'den 85°C'ye yükseltilmesi aşılama verimini ve aşılama hızını arttırıcı yönde etki yapmıştır. 65°C altındaki sıcaklıklarda yapılan aşılama denemelerinde 4 saat süren aşılama sonunda aşılama

gözlenmemiştir. 65°C'de ise şekil 4.1'den görüldüğü gibi 4 saat sonundaki aşılama verimi %2,8 gibi düşük bir değerde kalmıştır.



Şekil 4.1 PET üzerine MAAM aşılamaında, aşılama veriminin polimerizasyon sıcaklığı ve süresi ile değişimi (◆): 65°C, (■): 75°C, (▲): 85°C, (x): 93°C, [AIBN]: 2×10^{-2} mol/L, [MAAm]: 0,75 mol/L

65°C'da yaklaşık 1 saatlik bir indüksiyon periyodu söz konusudur. 75°C'de aşılama verimi aynı süre sonunda % 17,4'ye yükselirken, gözlenen indüksiyon periyodu 5 dakikadır. Denenen diğer sıcaklıklarda aşılama verimi sıcaklıktaki yükselmeye bağlı olarak artmaya devam etmiş ve indüksiyon periyodu da gözlenmemiştir. Aşılama hızı ve aşılama verimi sıcaklıkla artmıştır ve 85°C'de aşılama hızı %5,2/30 dak ve aşılama verimi %29,8 değerine

kadar yükselmiştir. 93°C'de ise aşılama veriminde bir düşüş gözlenmiştir. Sıcaklığın yükselmesi sistemde AIBN bozunma hızını, serbest radikal derişimini, monomer hareketliliğini ve monomerin lif içerisine difüzyonunu hızlandırır. Ayrıca, başlama, büyüme ve sonlanma hızı da sıcaklıkla artar.

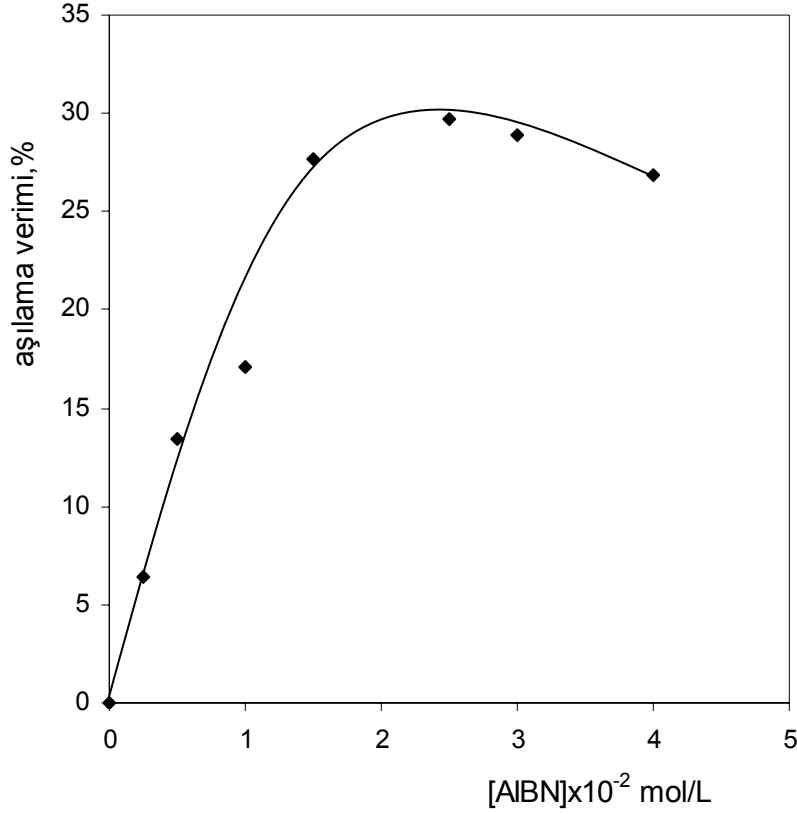
Sıcaklık artışının diğer bir sonucu da, özellikle PET'in camsı geçiş sıcaklığı (80°C) ve üzerinde, PET liflerin şişebilirliği ve PET zincirlerinin hareketliliği ve böylece PET makromoleküllerinin radikalik tepkimelere girebilme yeteneğini arttırmasıdır. Bu da aşılamaı arttırıcı yönde etki yapar (Schamberg and Hoigne 1970).

Yüksek sıcaklıklarda sonlanma tepkimeleri hızlandığı için aşılama veriminde azalma gözlenmiştir (Saçak and Coşkun 2005).

Aşılama verimi 80°C ve üzerindeki sıcaklıklarda belli bir süre sonunda hemen hemen sabit bir değerde kalmaktadır (doyunluk aşılama verimi). Monomer molekülleri aşılama ve homopolimerizasyon tepkimelerinde harcanacak ve sıcaklık yükselmesiyle bu harcanma adımları hızlanacaktır. Dolayısıyla ortamdaki monomer derişimi hızla azalarak belli bir süre sonra aşılama da belli bir artış gözlenmeyecektir.

4.2 Aşılama Verimi Üzerine Başlatıcı Derişiminin Etkisi

PET lif üzerine MAAm aşılama sırasında başlatıcı derişiminin aşılama üzerine etkisini incelemek amacıyla diğer koşullar sabit tutularak, AIBN derişimi $0,25 \times 10^{-2}$ mol/L'den $4,0 \times 10^{-2}$ mol/L'ye arttırılmış ve şekil 4.2'deki sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 4.2'den görülebileceği gibi aşılama verimi $0,25 \times 10^{-2}$ mol/L AIBN derişimine kadar hızla artarak %27,7 aşılama verimi değerine kadar yükselmektedir. Daha yüksek AIBN derişimlerinde ise yavaş da olsa aşılama veriminde bir azalma gözlenmektedir. Aşılama veriminin başlatıcı derişimine bu şekilde bağıllığı çoğu araştırmalarda gözlenmiştir ve tipik bir davranıştır (Saçak and Pulat 1989) ve (Kale vd. 1975).



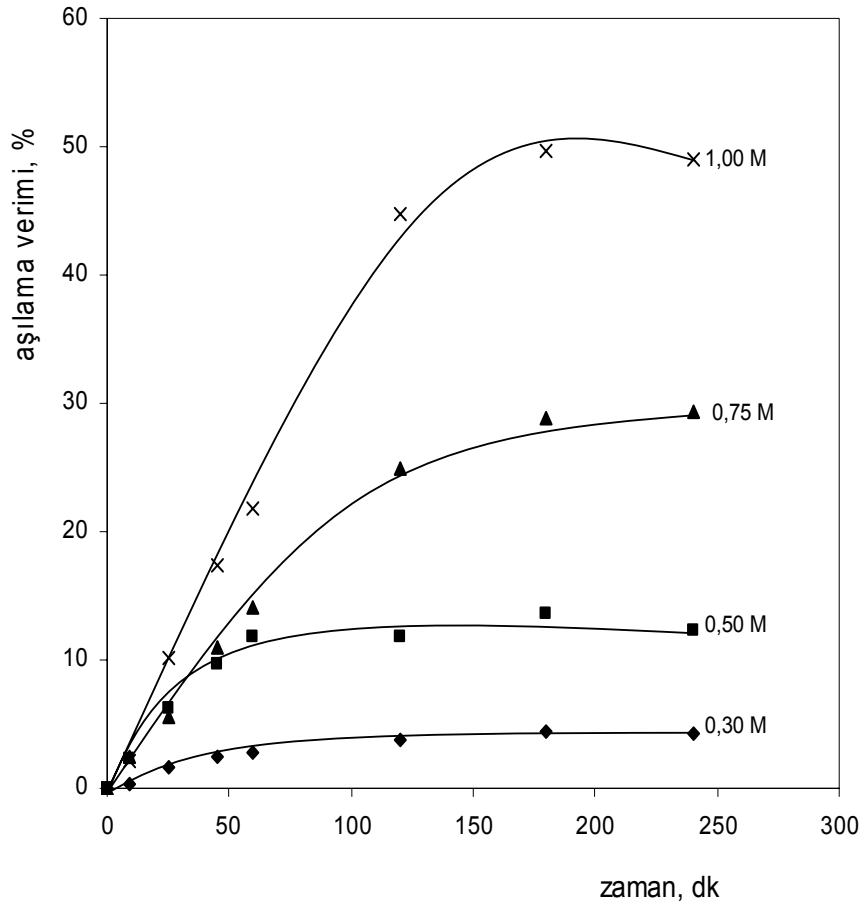
Şekil 4.2 PET üzerine MAAm aşılamaında, aşılama veriminin başlatıcı derişimi ile değişimi [MAAm]: 0,75M, Sıcaklık: 85°C, Polimerizasyon süresi: 4 saat

Beklenildiği gibi başlatıcı derişimindeki artış, AIBN'nin sıcaklık etkisi ile bozunması sonucu oluşacak nitril radikalleri derişimini artırır ve bu serbest radikaller doğrudan PET ana zincirinden hidrojen kopararak aşılama için uygun PET radikalleri oluştururlar. Nitril radikalleri aynı zamanda çözeltide MAAm'nın homopolimerizasyonunu da başlatır. Aktif homopoliMAAm zincirlerinin PET ana zincirleri ile verecekleri zincir transfer tepkimeleri, aşılama için uygun merkezlerin oluşmasına neden olan diğer bir faktördür.

AIBN derişimindeki daha fazla artış ise, ortamdaki radikal türlerini aşırı arttıracak için sonlanma tepkimeleri hızlanır. Bu nedenle belli bir AIBN derişim değeri üzerinde, aşılama veriminin yavaş da olsa azalması, sonlanma tepkimelerinin hızlanmasına ve aşılama olumsuz yönde etkilemesine bağlanabilir (Saçak vd. 1993).

4.3 Aşılama Verimi Üzerine Monomer Derişiminin Etkisi

İncelenen dört ayrı MAAm derişimi için, aşılama verimlerinin polimerizasyon süresi ile değişimi Şekil 4.3’de verilmiştir. Şekil 4.3’den görüleceği gibi, MAAm derişimindeki artış aşılama verimini arttırmaktadır. MAAm derişimi 0,3 mol/L alınarak yapılan aşılama elde edilen doygunluk aşılama verimi %4,4 iken; 1,0 mol/L MAAm derişiminde doygunluk aşılama verimi %49,0’a kadar yükselmektedir. Denenen dört MAAm derişimi için indüksiyon periyodu gözlenmemiştir.



Şekil 4.3 PET üzerine MAAm aşılamaında, aşılama veriminin monomer derişimi ile değişimi [AIBN], $2,5 \times 10^{-2}$ mol/L; Sıcaklık, 85°C; [MAAm], (x); 1,00 mol/L (▲); 0,75 mol/L (■); 0,50 mol/L (◆); 0,30 mol/L

Monomer derişimindeki artış aynı zamanda aşılama hızını da arttırmaktadır. Monomer derişimindeki artış PET içine difüzlenmiş monomer birimlerin sayısını arttıracaktır. Bunun sonucu olarak, PET üzerindeki aktif merkezlerin ve büyümekte olan aktif yan zincirlerin katmak için monomer moleküllerini bulma olasılığı artacak ve aşılama verimi yükselecektir.

4.4 Aşılama Kinetiği

Metakrilamitin PET liflere aşılmasında aşılı kopolimerizasyon hızının (R_g) monomer derişimine ve başlatıcı derişimine bağıllığı aşağıdaki bağıntı ile verilmektedir (Saçak and Ongun 2003).

$$R_g = k \times [AIBN]^a \times [MAAm]^b$$

Bu bağıntıdaki “a” ve “b” başlatıcının ve monomerin bireysel dereceleri olup deneysel olarak belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın aşılama verimi üzerine etkisinden yararlanılarak aşılama aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

4.4.1 MAAm’in bireysel derecesi

Aşılama verimini; başlatıcı derişimi ve sıcaklık sabitken polimerizasyon süresi ve MAAm derişimi ile değişimi şekil 4.3’te daha önce verilmiştir. Bu grafiğin 0-60 dakikalık periyodu aşılama hızını hesaplamak için tekrar çizilmiş ve şekil 4.4’teki grafik elde edilmiştir. Grafikteki doğruların eğimleri aşılama hızına (R_g) karşılık gelmektedir. Bu eğimlerden hızlar hesaplanmış (çizelge 4.1) ve $\log R_g$ ’ye karşı $\log [MAAm]$ grafiğe alınarak şekil 4.5’te görülmekte olan grafik elde edilmiştir. Grafikte yer alan doğrunu eğimi; aşılama hızının MAAm derişimine kaçınıcı dereceden bağı olduğunu vermektedir. Eğim, dolayısıyla aşılama hızının MAAm’e bağıllığı 1,6 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.1 PET üzerine MAAM aşılmasında, aşılama hızının MAAM derişimine bağlılığının log [MAAM]'nin log Rg'ye karşı değerleri

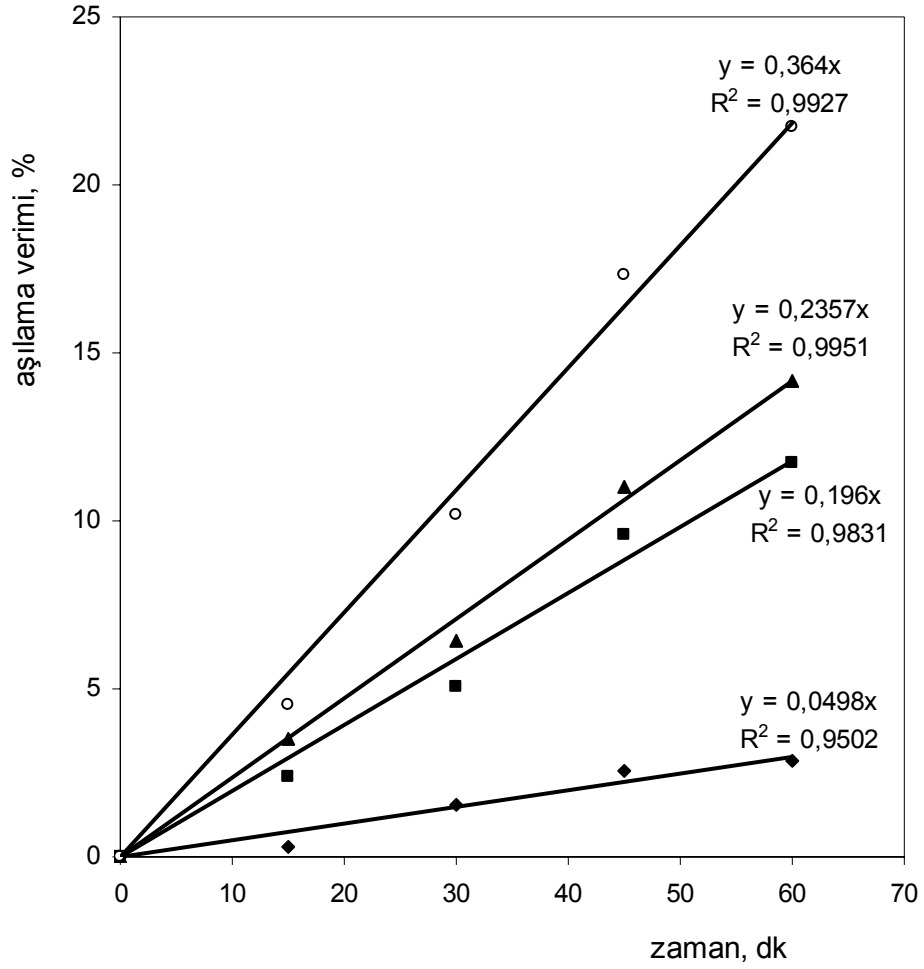
log [MAAM]	log Rg
0,5	1,0
0,7	1,6
0,9	1,7
1,0	1,9

Sıcaklık, 85°C; [AIBN], $2,5 \times 10^{-2}$ mol/L

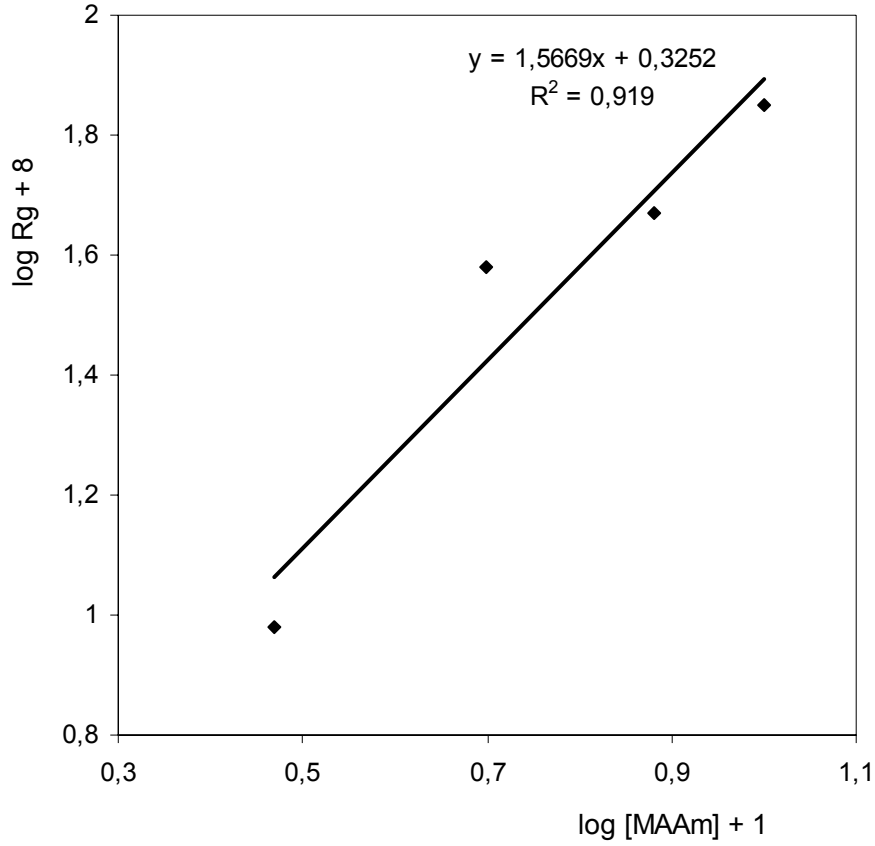
Metakrilik asidin AIBN yardımıyla PET lifler üzerine aşılama çalışması grafik üzerinden kinetik inceleme çalışma olup; monomerin bireysel derecesi 1,3 (Saçak vd. 1993) olduğu ve Bz₂O₂ yardımıyla PET liflere akrilik asit aşılmasında ise monomerin bireysel derecesinin 2,3 olarak hesaplandığı belirtilmiştir (Saçak and Oflaz 1993).

2- akrilamit-2-metil propan sülfonik asitin, seryum amonyum nitrat yardımıyla PET üzerine aşılmasında monomerin bireysel derecesi 0,1 olarak hesaplanmıştır (şanlı and Zemzem 2003).

PET liflere Bz₂O₂ yardımıyla metakrilamit aşılmasında monomerin bireysel derecesinin 0,5 olduğu (Saçak and Ongun 2003), akrilamit ile benzoil peroksitin PET lifler üzerine aşılama çalışmasında ise monomerin bireysel derecesi 0,74 olarak tespit edilmiştir (Saçak and Coşkun 2005).



Şekil 4.4 PET üzerine MAAm aşılama hız hesabı için aşılama veriminin monomer derişimine bağılığının 0-60 dk zaman aralığında yeniden çizilmiş grafiği: Sıcaklık, 85°C; [AIBN], $2,5 \times 10^{-2}$ mol/L; [MAAm], (○); 1,00 mol/L (▲); 0,75 mol/L (■); 0,50 mol/L (◆); 0,30 mol/L



Şekil 4.5 PET üzerine MAAm aşılamaında, aşılama hızının MAAm derişimine bağılığı (log R_g-log [MAAm] grafiği) Sıcaklık, 85°C; [AIBN], 2,5x10⁻² mol/L

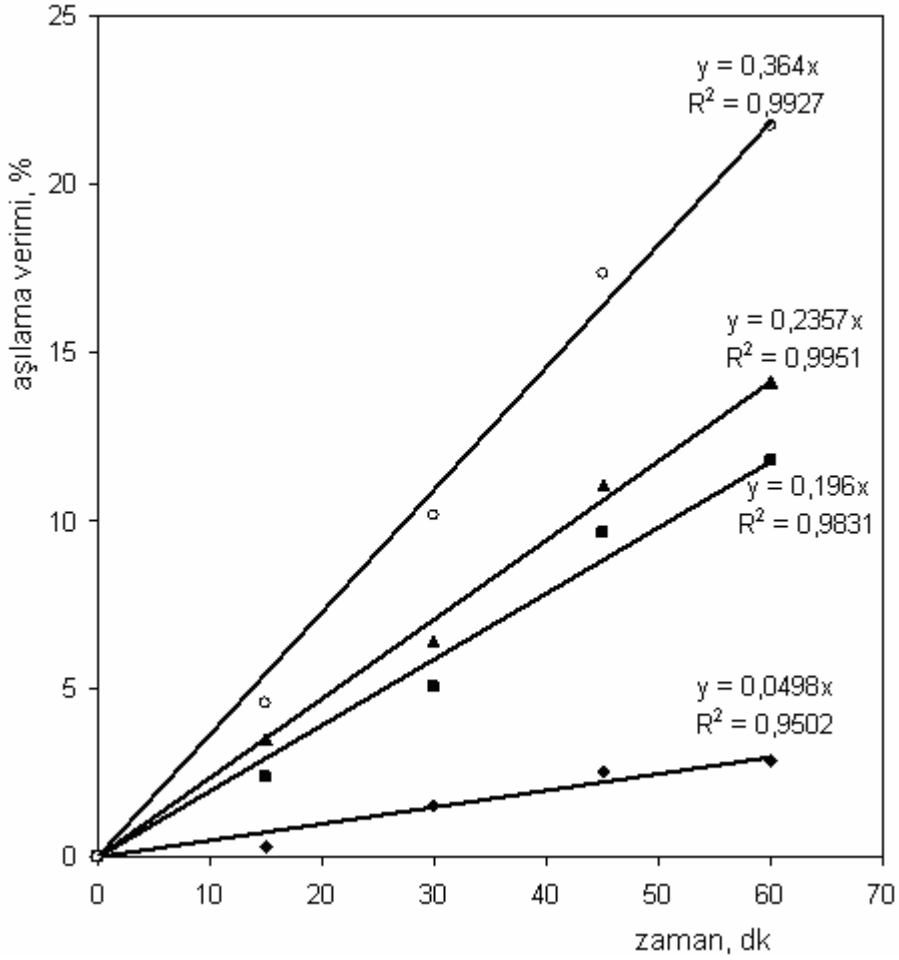
4.4.2 Başlatıcının bireysel derecesi

Aşılama veriminin; monomer derişimi ve sıcaklık sabitken polimerizasyon süresi ve AIBN derişimi ile değişimi 0-60 dk zaman aralığı için Şekil 4.6'da yeniden verilmiştir. Grafikteki doğrular üzerinde belirtilen eğimler aşılama hızına (R_g)'ye karşılığ gelmektedir. Çizelge 4.2'de verilen hesaplanmış log [AIBN] değerleri log R_g'ye karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.7 elde edilmiştir.

Çizelge 4.2 PET üzerine MAAm aşılmasında, aşılama hızının AIBN derişimine bağılılığının $\log [AIBN]$ 'nin $\log R_g$ 'ye karşı değerleri

$\log [AIBN]$	$\log R_g$
0,7	0,7
1,0	1,3
1,3	1,4
1,6	1,6

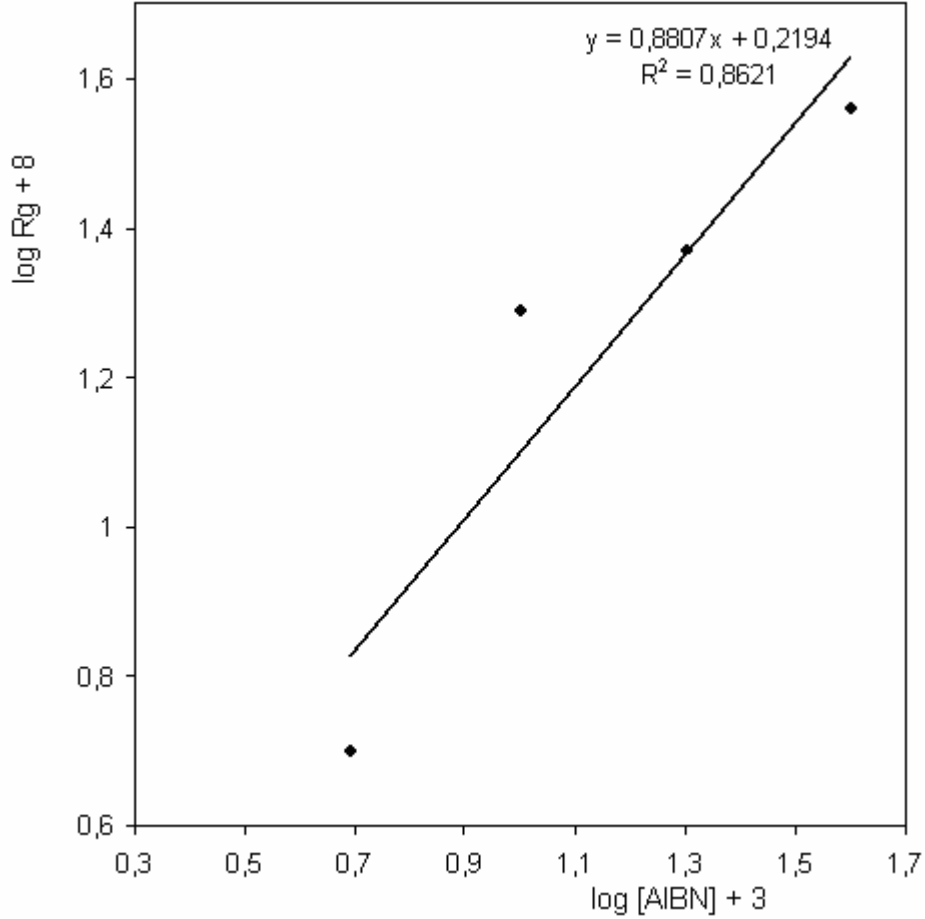
Sıcaklık, 85°C; [MAAm], 0,75 mol/L



Şekil 4.6 PET üzerine MAAm aşılmasında, aşılama hız hesabı için aşılama veriminin başlatıcı derişimine bağılılığının 0-60 dk zaman aralığında yeniden çizilmiş grafiği: Sıcaklık, 85°C; [MAAm], 0,75 mol/L; [AIBN], (o); $4,0 \times 10^{-2}$ mol/L (\blacktriangle); $2,5 \times 10^{-2}$ mol/L (\blacksquare); $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L (\blacklozenge); $0,5 \times 10^{-2}$ mol/L

Grafikte yer alan doğrunun eğimi; aşılama hızının AIBN derişimine kaçınıcı dereceden bağılı olduğunu vermektedir. Bu değer yaklaşık 0,9 olarak bulunmuştur.

Metil metakrilatın AIBN yardımıyla PET lifler üzerine aşılama çalışmasında; başlatıcının bireysel derecesi 0,9 (Saçak vd. 1993) olduğu, Bz₂O₂ PET liflere AA aşılmasında başlatıcının bireysel derecesi 0,9 olduğu (Saçak and Oflaz 1993), 2- akrilamit-2-metil propan sülfonik asitin, seryum amonyum nitrat yardımıyla PET üzerine aşılmasında başlatıcının bireysel derecesi 0,4 olarak (Şanlı and Zemzem 2003) olduğu ve akrilamit ile benzoil peroksitin PET lifler üzerine aşılama çalışmasında başlatıcının bireysel derecesi 0,65 olduğu rapor edilmiştir (Saçak vd. 2005).



Şekil 4.7 PET üzerine MAAm aşılmasında, aşılama hızının AIBN derişimine bağılılığı (log Rg-log [AIBN] grafiği) Sıcaklık, 85°C; [MAAm], 0,75 mol/L

4.4.3 Aşılama hız bağıntısı

Ayrıntıları verilen deney sonuçlarından yararlanılarak, [MAAm] monomerinin [AIBN] ile PET lifler üzerine aşı kopolimerizasyonunun hız bağıntısı;

$$R_g = k \times [AIBN]^{0,9} \times [MAAm]^{1,6}$$

şeklinde elde edilmiştir. Toplam derece ise $0,9 + 1,6 = 2,5$ 'dur.

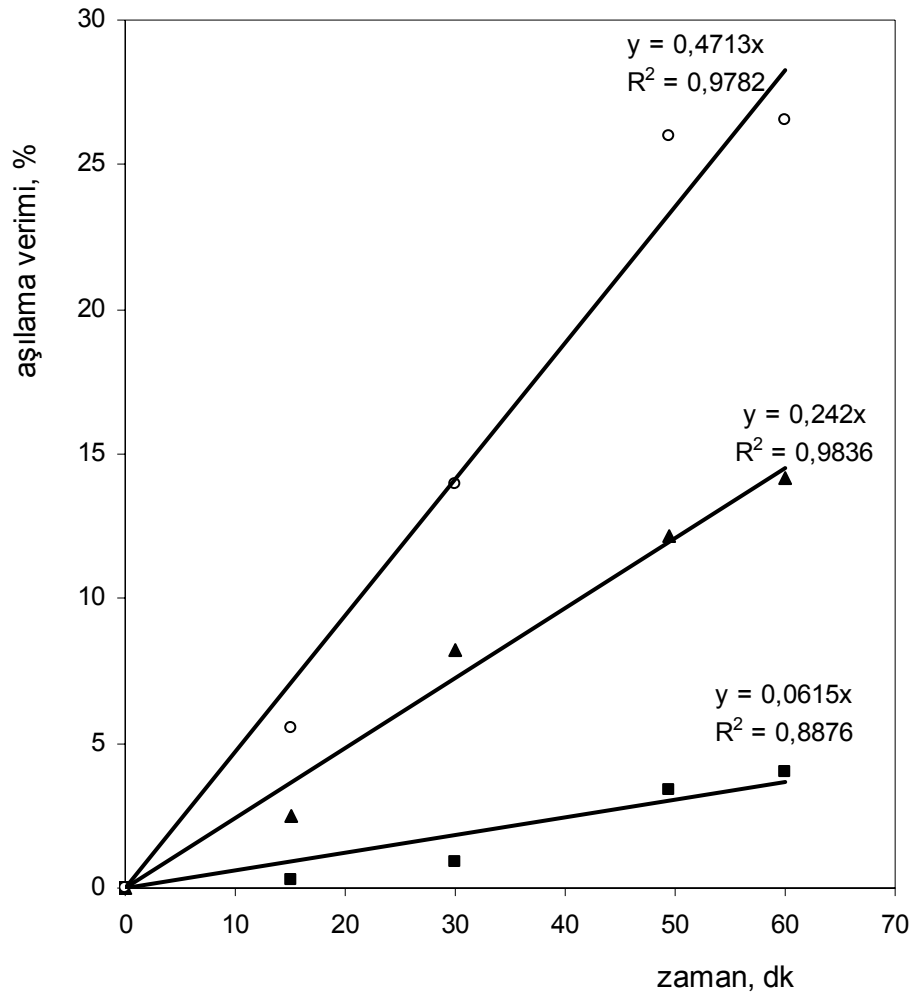
4.4.4 Aşılama aktivasyon enerjisi

Aşılama hızının; monomer derişimi, başlatıcı derişimi ve polimerizasyon süresi sabitken sıcaklık ile değişimini gösteren grafik şekil 4.8'de görölmektedir. Grafikteki doğruların eğimleri aşılama hızına (R_g) karşılık gelir. Bu hızlar çizelge 4.3'de verildiği gibi hesaplandıktan sonra $\log R_g$ 'ye karşı $1/T$ grafiğe alınmış ve şekil 4.9'da görölmekte olan grafik elde edilmiştir (Arrhenius Grafiği). Grafikte yer alan doğrunun eğiminden yararlanılarak aşılama aktivasyon enerjisi (E_a); 12,5 kcal/ mol olarak bulunmuştur.

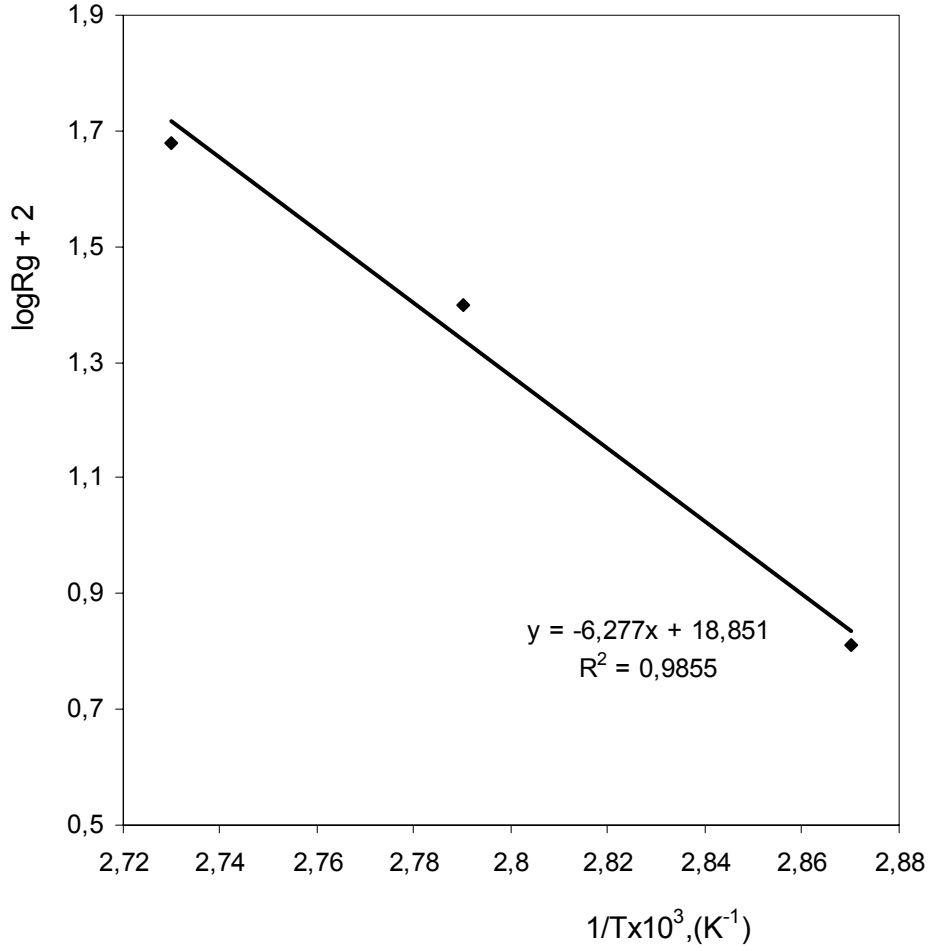
Çizelge 4.3 PET üzerine MAAm aşılamasında, arrhenius grafiği elde etmek için; $1/T$ 'nin $\log R_g$ karşı değerleri

$1 / T$	$\log R_g$
2,7	1,7
2,8	1,4
2,9	0,8

Sıcaklık, 85°C; [AIBN], $2,5 \times 10^{-2}$ mol/L; [MAAm], 0,75 mol/L



Şekil 4.8 PET üzerine MAAm aşılama hız hesabı için aşılama veriminin polimerizasyon sıcaklığına bağlılığının 0-60 dk zaman aralığında yeniden çizilmiş grafiği: [MAAm], 0,75 mol/L; [AIBN], $2,5 \times 10^{-2}$ mol/L; Sıcaklık, (o); 366°K, (▲); 358°K, (■); 348°K

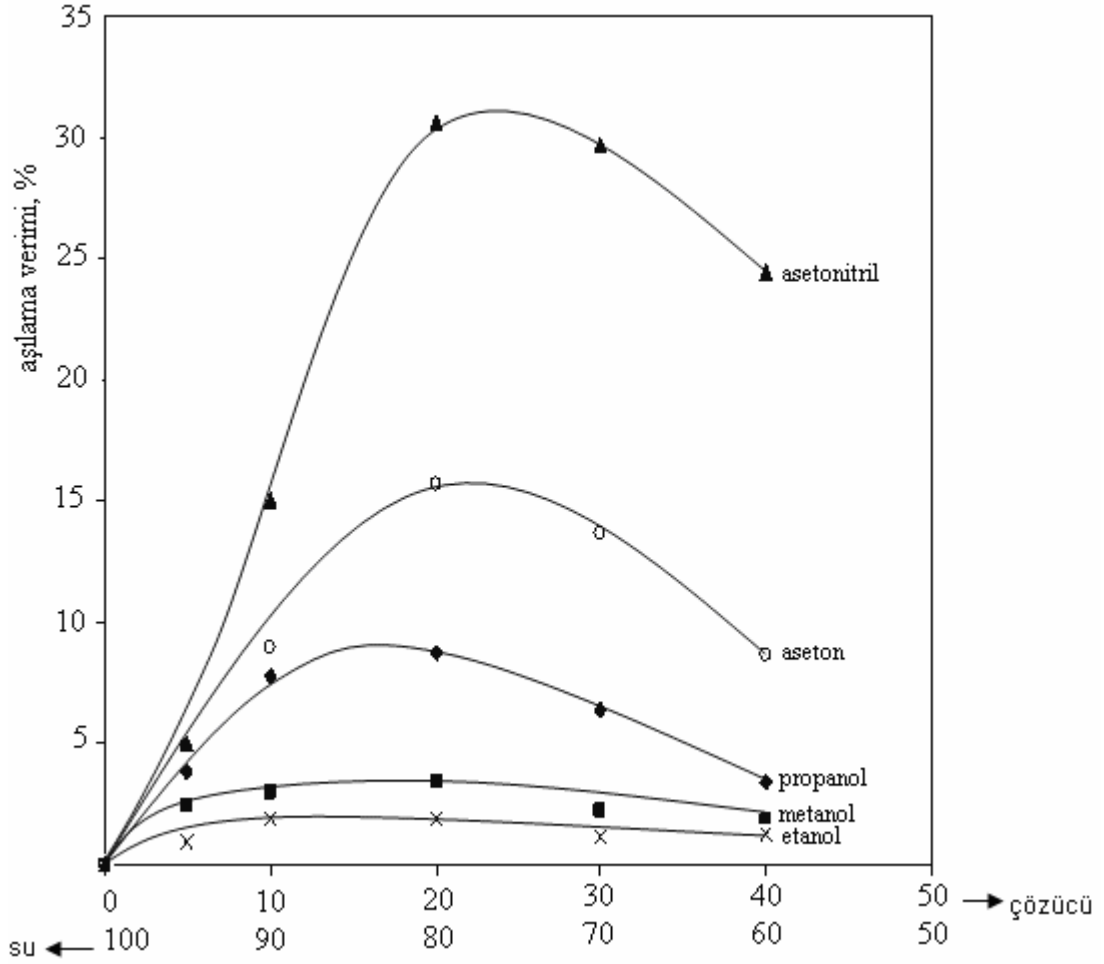


Şekil 4.9 PET üzerine MAAm aşılmasında, arrhenius grafiği, [AIBN], $2,5 \times 10^{-2}$ mol/L; [MAAm], 0,75 mol/L

4.5 Çözücülerin Aşılama Verimi Üzerine Etkisi

Çalışmanın bu kısmında, tepkime ortamına eklenen çözücü türü ve çözücü/su oranlarının aşılama verimi üzerine etkileri incelenmiştir (şekil 4.10). Aşılama, tepkime sisteminin toplam hacmi 15 ml’de sabit tutularak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.10’den görüldüğü gibi propanol, metanol, etanol, aseton, asetonitril denenен çözücülerdir. Aşılama veriminde artış gözlenmiş ancak 20/80 oranından sonra verimde düşüş gözlenmiştir.



Şekil 4.10 PET üzerine MAAM aşılmasında, aşılama veriminin çözücü/su oranı ile değişimi [AIBN], $2,5 \times 10^{-2}$ mol/L; Sıcaklık, 85°C ; [MAAM], 0,75 mol/L; çözücü türü, (▲);asetonitril, (○); aseton, (◆); propanol, (■);metanol, (x); etanol

Aşı kopolimerizasyon ortamında oluşan homopolimetakrilamit; aseton ve pridin gibi çözücülerde çözünmediği için ortamdan çökerek ayrılır. Bu nedenle çöken homopolimerin lif yüzeyinde bir tabaka oluşturabileceği ve monomerin lif içerisinde difüzyonunu engelleyerek aşılama verimini düşürdüğü söylenebilir. Aşı kopolimerizasyon ortamına eklenen çözücüler aşılama verimini fiziksel (PET'in şişebilirliği, monomer ve başlatıcının difüzyonu) ve kimyasal (başlama, zincir transfer ve sonlanma tepkimelerinde yer alma vb.) olarak etkileyebilirler. Bu nedenle çözücülerin aşılama verimi üzerine etkilerini yorumlamak zordur. Ancak çözücülerin polarlığına bağlı olarak aşılama verimi artar.

MAA monomerinin Bz₂O₂ yardımıyla PET lifler üzerine aşılmasında çözücü etkisi araştırılmış ve bazı alkoller, DMF, DMSO, piridin gibi çözücülerle yapılan çalışmalar sonucunda da aşılama veriminin düştüğü görülmüştür.(Saçak vd. 1993).

4.6 Aşılama Verimine Katyon Etkisi

Bu bölümde, tepkime ortamına Cu⁺² ve Ni⁺² metal iyonları ilavesinin aşılama verimine nasıl bir etki ettiği araştırılmış, sözü edilen iyonlar keyfi seçilmiştir. Cu⁺² ve Ni⁺² ilavesi arttıkça aşılama verimi azalmıştır. Cu⁺² ilavesinin aşılama verimini daha fazla etkilediği görülmüştür.

Çizelge 4.4 PET üzerine MAAM aşılmasında, aşılama verimi üzerine [Cu⁺²] ve [Ni⁺²] iyonlarının etkisi

[Cu ⁺²] (x10 ⁻⁴ mol/L)	Aşılama Verimi (%)	[Ni ⁺²] (x10 ⁻⁴ mol/L)	Aşılama Verimi (%)
0,0	31,2	0,0	31,2
0,5	23,7	0,5	30,8
1,0	22,8	1,0	30,6
2,0	22,0	2,0	30,4
3,0	21,7	3,0	29,7
4,0	20,8	4,0	27,4
10,0	13,7	10,0	26,3

[MAAM]: 0,75 M; [AIBN]: 2,5x10⁻² M; Zaman: 3 saat; Sıcaklık: 85°C

4.7 MAAM Aşılansız PET Liflerin Özelliklerinin İncelenmesi

4.7.1 Yoğunluk ve çap değişimi

Çizelge 4.5'de MAAM aşılı PET liflerin, yoğunluk ve çap değerlerinin aşılama verimi ile değişimi görülmektedir. Çizelgedeki ölçüm sonuçlarından aşılı PET liflerin yoğunluğunun

aşılama miktarına bağlı olarak düştüğü ancak bu düşüşün aşılama veriminin %11,0'den % 22,0 değerine artışı sırasında çok hızlı, daha yüksek aşılama değerlerinde yavaşladığı gözlemlendi.

Çizelge 4.5 PET üzerine MAAM aşılama sırasında, aşılama verimi ile lif yoğunluklarının ve çaplarının değişimi

Aşılama verimi (%)	Yoğunluk (g/cm ³)	Çap (x10 ⁻³ cm)
Saf PET	1,3470	2,6851
11,0	1,3440	-
22,0	1,3398	-
31,0	1,3220	-
42,0	1,3195	4,3750

[MAAM]: 0,75 M; [AIBN]: 2,5x10⁻² M; Zaman: 3 saat; Sıcaklık: 85°C

Yine yoğunluktaki azalmaya paralel olarak aşılama liflerinin çaplarının, saf PET lifle karşılaştırıldığında, artmakta olduğu görülmektedir.

Kütle artışı olurken yoğunluğun azalması, aşılamanın lif kütlesine olan katkısının lif hacmine olan katkısı yanında daha az olduğunu göstermektedir.

4.7.2 Nem tutuculuk değişimi

Metakrilamit aşıllı PET liflerinin, aşılama verimine bağlı olarak nem tutuculuklarındaki değişim çizelge 4.6'de görülmektedir.

Çizelge 4.6 PET üzerine MAAM aşılamaında, MAAM aşılı PET liflerin nem tutuculuk değerleri

Aşılama Verimi (%)	Nem Tutuculuk (%)
Saf PET	0,42
5,1	0,48
11,0	0,58
28,9	1,74
36,5	1,82
46,7	2,32
49,0	3,01

[MAAM]: 0,75 M; [AIBN]: $2,5 \times 10^{-2}$ M; Zaman: 3 saat; Sıcaklık: 85°C

Çizelge 4.6’de görüldüğü gibi %49,0 aşılama veriminde, lif nem tutuculuğu %3,01 değerine kadar yükselmiştir. Buna göre; %49,0 oranında MAAM aşılı PET lifin nem tutuculuğunu yaklaşık yedi kat artmıştır. Bu artış, yapıya sokulan hidrofilik $-NH_2$ gruplarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca aşılama işlemi sonucu lif yapısında gözlenen genişlemenin de nem tutuculuğun artmasında etkisi olacağı açıktır.

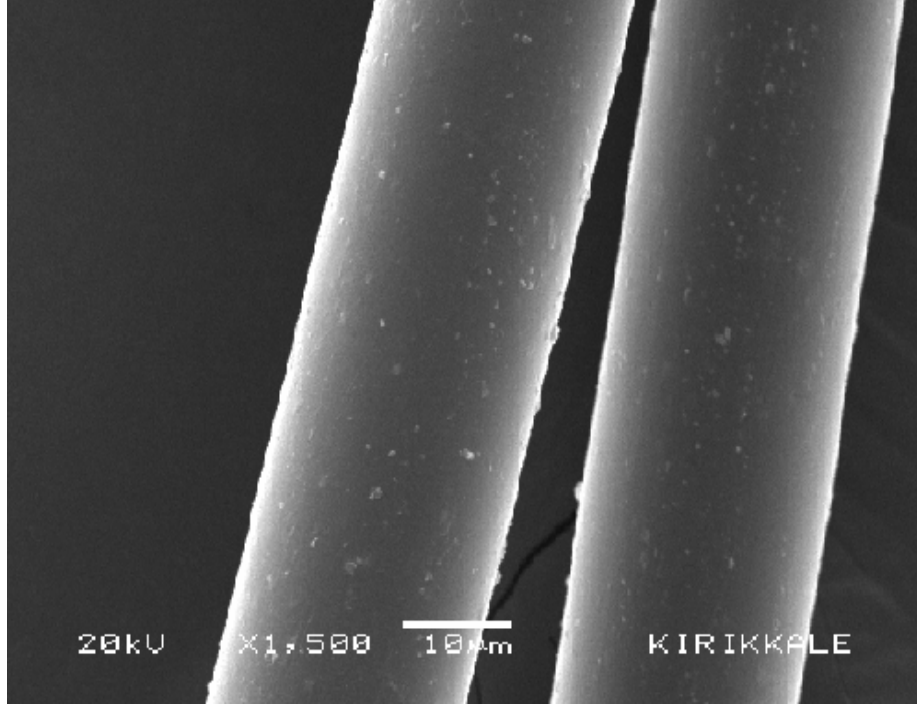
4.7.3 Taramalı elektron mikroskop fotoğrafları

PET lif üzerine metakrilamit aşılamaının lif morfolojisine etkisi SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.11.a’da aşılınmamış ve şekil 4.11.b’de %42,0 MAAM aşılı PET lifin 1,500 büyütmedeki SEM görüntüleri yer almaktadır.

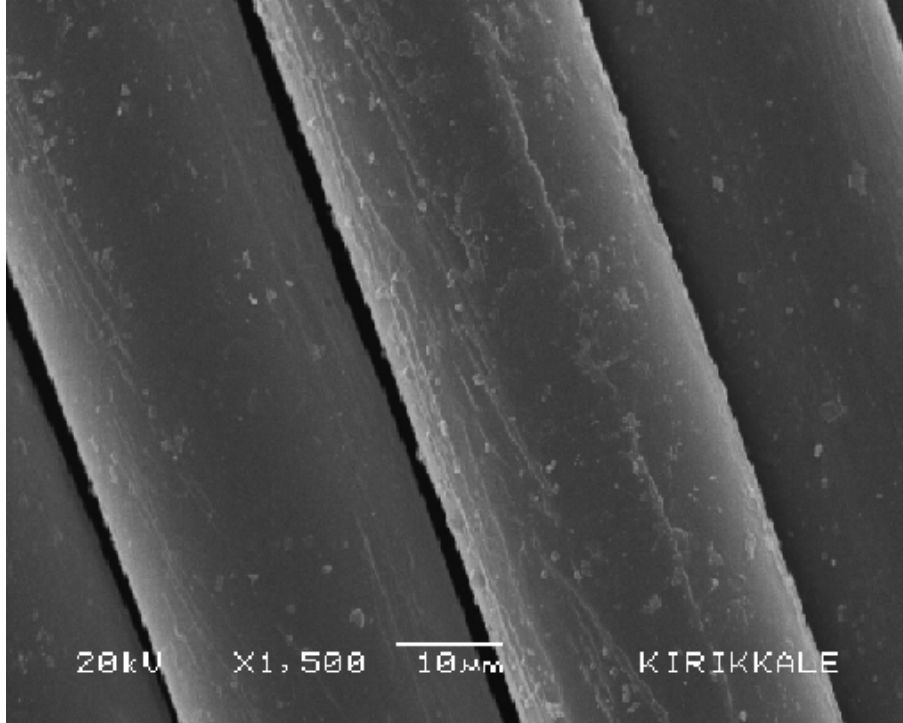
Aşılınmamış PET lif üzerinde gözlenen beyaz noktalar; aşılınmış liflerde de görülmektedir. Bunlar büyük olasılıkla lif üzerindeki toz tanecikleridir. Toz taneciğinin çapının $\sim 10 \sim 100 \mu m$ aralığına düşmesi bu görüşü doğrulamaktadır. Şekil 4.12.a’da 4000 büyütmedeki liflerde de beyaz noktalar görülmektedir.

Aşılammamış PET lifin yüzeyi oldukça düz ve homojendir (şekil 4.12.a). Taramalı elektron mikroskobundan elde edilen fotoğraflarda (%42,0 gibi aşılama değerinde) daha açık ve tabakalı ayırt edilebilen katmanlar oluşmuştur. Böylece yüzey morfolojisinin değiştiği gözlenmiştir (şekil 4.12.a ve şekil 4.12.b).

Aşılama sonucu lif çapı iki katına çıktığı halde bu artış, lifin uzunluğuna görüntüsünde herhangi bir deformasyona neden olmamış ve her bölgede aynı düzeyde genişleme gözlenerek tek düzelik korunmuştur.

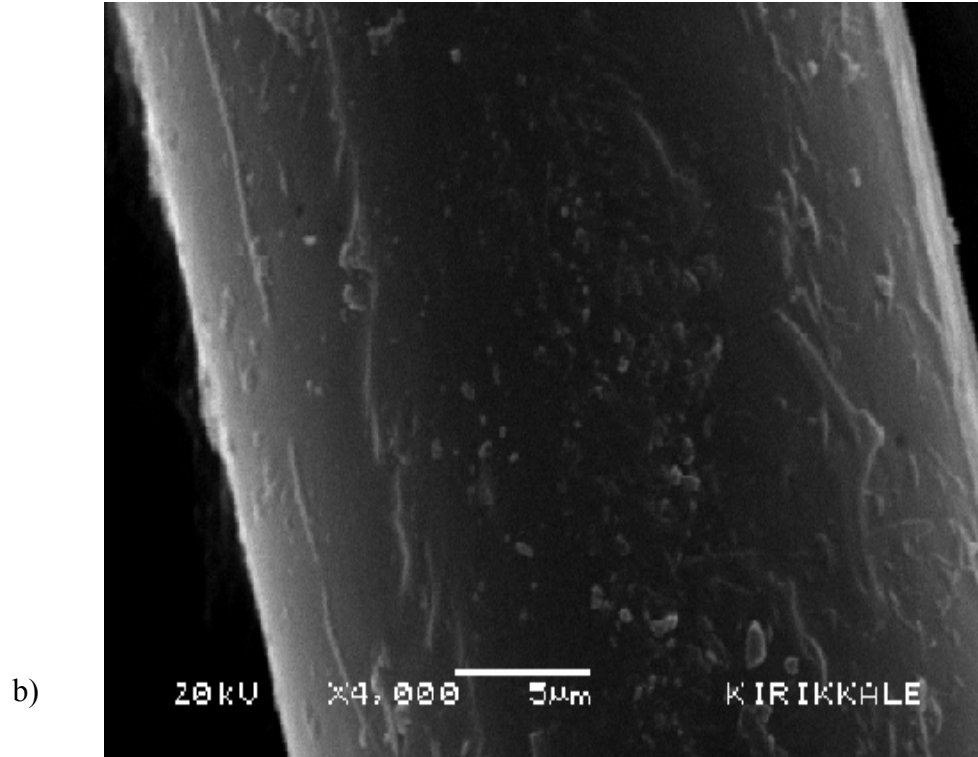
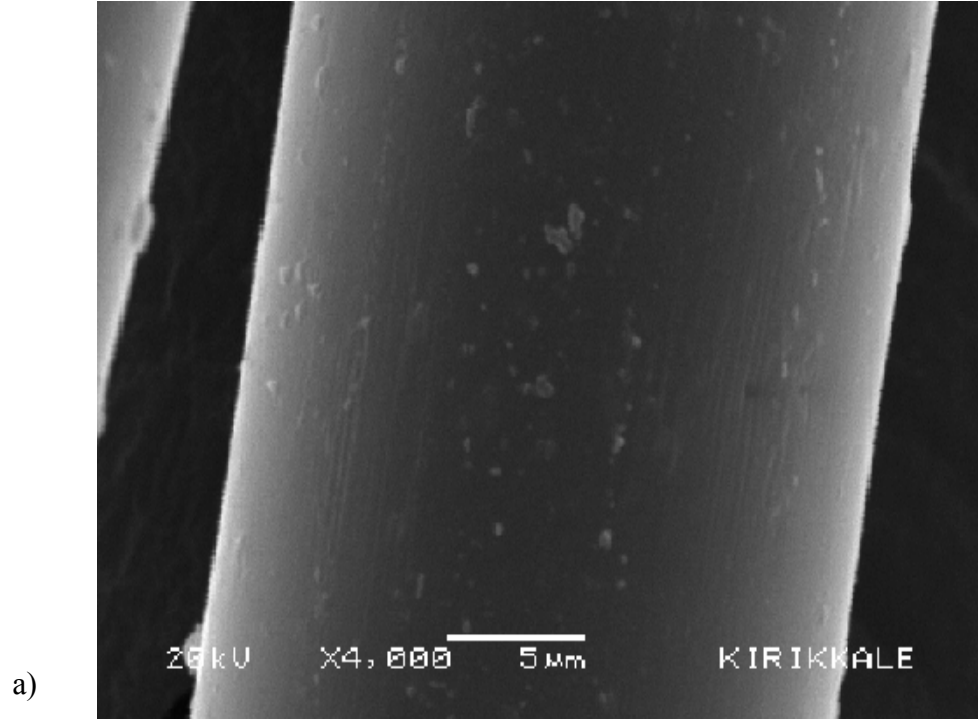


a)



b)

Şekil 4.11. a. Saf PET, b. %42,0 MAAm aşılı PET liflerin 1,500 büyütmedeki SEM fotoğrafları

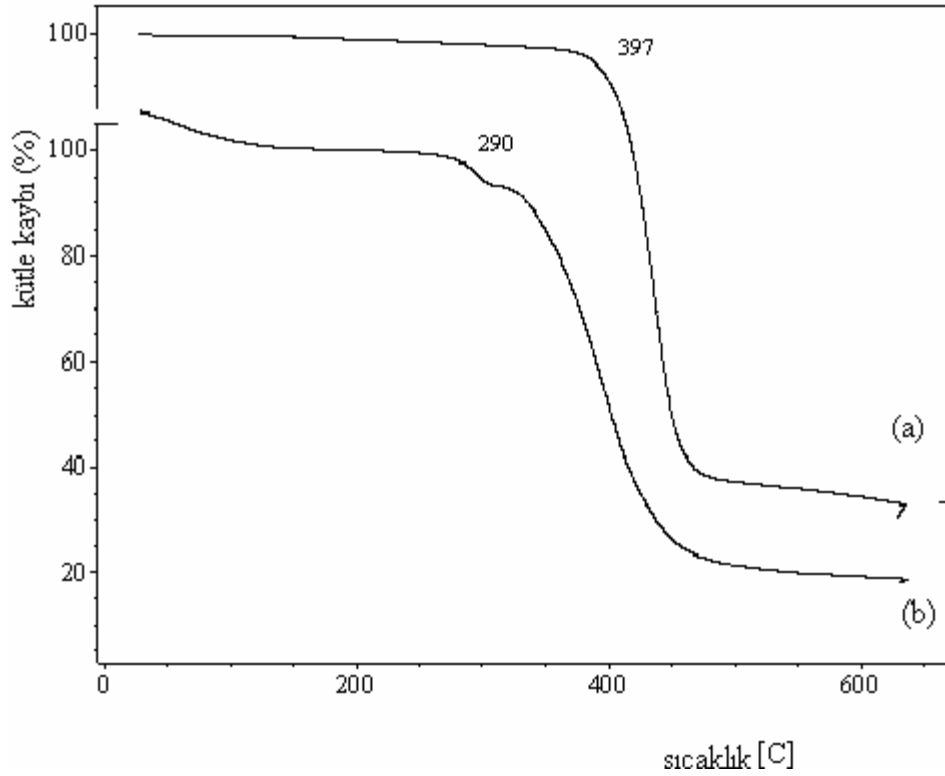


Şekil 4.12. a. Saf PET, b. % 42,0 MAAm aşılı lifin SEM fotoğrafları (x 4,000)

4.7.4 Termogravimetrik analiz sonuçları

Şekil 4.13.a'da saf PET ve şekil 4.13.b'de MAAM aşılı PET lifin termogramları görülmektedir. Saf PET'in 397°C'de başlayan kütle kaybı 470°C'de %89,1 değerine kadar yükselmiştir. %42,0 MAAM aşılı örnekte, %85 değerinde kütle kaybı gözlenmiştir.

Saf PET'in 397 °C dolayında gözlenen bozunma sıcaklığı, aşılama sonunda azalarak %42,0 MAAM aşılama 290°C'ye kadar düşmektedir. Bu ise aşılamanın PET lifin kararlılığını azalttığını göstermektedir.



Şekil 4.13 Metakrilamit aşılı PET liflerin termogramları: Aşılama verimleri

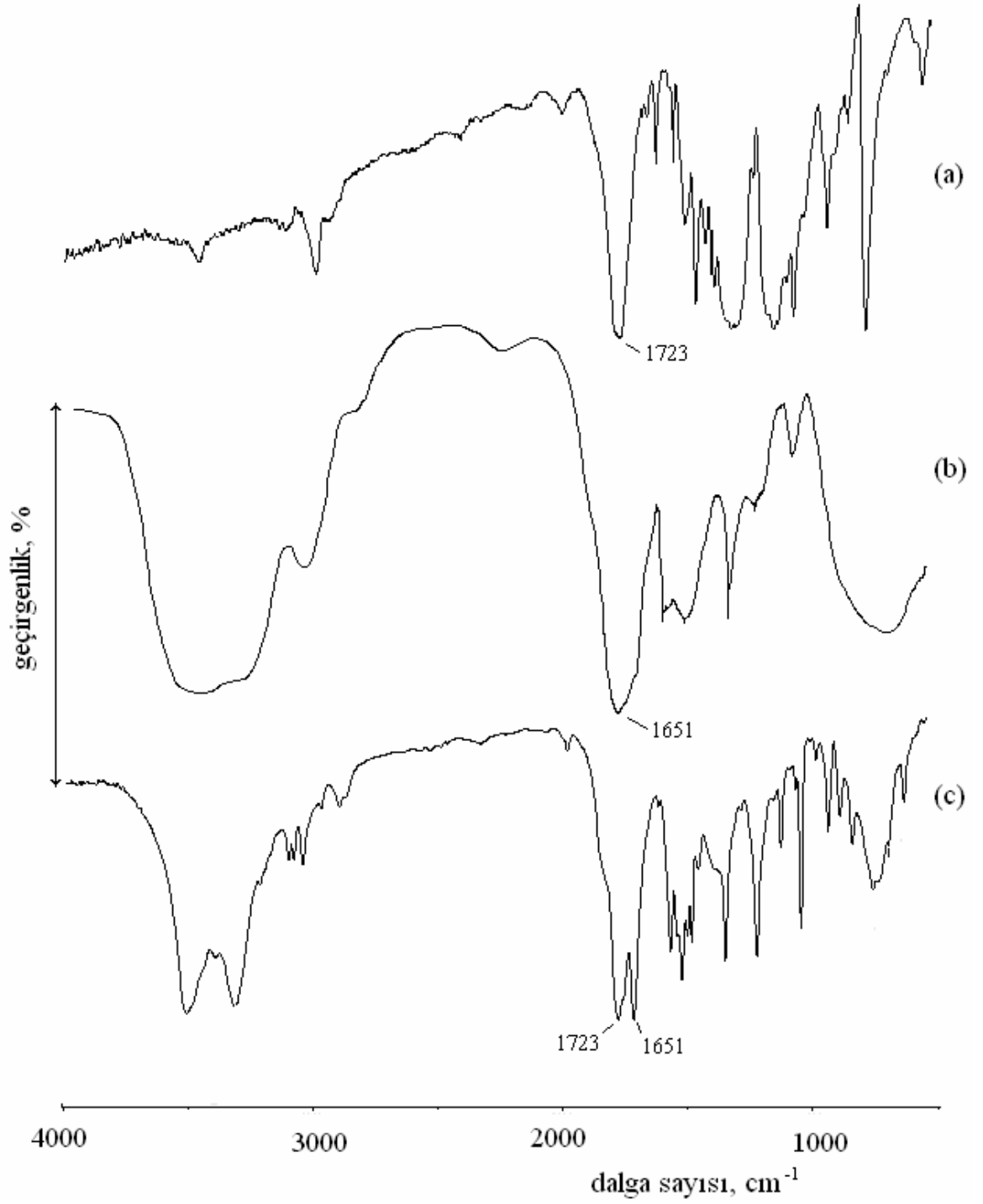
a., saf PET; b., %42,0 MAAM aşılı liflerin bozunma sıcaklıkları gösterilmiştir.

4.7. 5 Fourier transform infrared spektrumu

Şekil 4.14'te yukarıdan aşağıya doğru sırasıyla; saf PET lifin a., saf poli(metakrilamit)'in b. ve %42,0'lik metakrilamit aşılı c., PET lifin FTIR spektrumları görülmektedir.

Aşılanmış PET lifin spektrumde 3200-3400 cm^{-1} arasında gözlenen geniş band; poliMAAm'te de görülen -N-H- gerilme bandıdır. Saf PET'te 1723 cm^{-1} 'de gözlenen ester karbonil piki (C=O), aşılı PET lifte amit yapısındaki C=O grubunun etkisi ile 1651 cm^{-1} 'de bir omuz vererek genişlemiştir.

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



Şekil 4.14 a. Saf PET; b. Saf poli(metakrilamit), c. %42,0 MAAm aşı PET lifin FTIR spektrumu

5. SONUÇ

AIBN başlatıcısı ile PET lifler üzerine MAAM monomerinin aşılması sonucu elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

- a) AIBN başlatıcısı ile PET lifler üzerine MAAM monomerinin aşılabilceği gösterildi.
- b) MAAM aşılmasında, diğcr koşullar sabit tutularak, sıcaklık ve monomer derişimlerinin artırılması aşılama verimini de arttırdı.
- c) En yüksek aşılama verimi 1,00 mol/L derişiminde elde edildi. Ancak 0,75 mol/L MAAM derişiminden daha yüksek monomer derişiminde yapılan aşılamalarda PET liflerin mekanik özellikleri zayıfladı. Bu yüzden aşılanmış lifler elle ovuşturulduğunda ufalandı. Bu nedenle çalışmalarımız boyunca MAAM derişimi 0,75 mol/L olarak alınmıştır.
- d) En yüksek aşılama verimi $2,5 \times 10^{-2}$ mol/L başlatıcı derişiminde elde edildi.
- e) Aşılama sisteminde maksimum aşılama verimi polimerizasyon sıcaklığı 85°C’de kaydedildi.
- f) MAAM’in PET liflere aşılanmasında aşılama hızının (Rg) başlatıcı derişimine 0,9 ve MAAM derişimine 1,6 dereceden bağlı olduğu bulundu.
- g) Aktivasyon enerjisi 12,5 kcal/mol olarak bulundu.
- h) Bazı çözücülerin aşılama verimi üzerine etkilerinin incelenmesi sırasında diğcr koşullar sabit tutulduğunda en yüksek aşılama veriminin asetonitrille elde edildiği tespit edildi.

- i) Polimerizasyon ortamına $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ilavesi ile verimin azaldığı görüldü.
- j) Aşılammış liflerin yoğunluğu aşılama ile azaldı, filament çapları arttı.
- k) MAAM aşılı PET liflerin nem tutuculukları aşılama verimine bağı olarak arttı.
- l) Termogravimetrik analiz sonuçlarından MAAM aşılı PET liflerin termal dayanımlarının azaldığı görüldü.
- m) Taramalı elektron mikroskobundan elde edilen fotoğraflardan, %42,0 gibi aşılama değesinde yüzey morfolojisinin değıştiğı gözlendi. Çapın iki kat artmasına rağmen lifin eksenine olan görüntü değışmedi.

KAYNAKLAR

- 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
- Allcock, H.R. and Lampe, F.W. 1990. Comtemporany Polymer Chemistry 2nd ed., Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, p. 147.
- 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
- Buchenska, J. 1997. Modification of Polyester Fibers by Grafting with Poly (acrylic acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 967-977.
- Campbell, D., Monteith, L.K. and Turner, D.T. 1970. Post-Irradiation Free Radical Reactions in Poly(ethylene teraphthalate), *J. Polym. Sci. Part A-1*,8; 2703-2711.
- 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.
- 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.
- Farrow, G. and Hill, E. S. 1969. Polester Fibers, *Encyclopedia of Polymer science and Technology*; Mark, H. F., Gaylord.
- Fettes, E. M. 1964. Chemical Reactions of Vinyl Polymers, *high Polymer Sers.*, Interscience, John Wiley and Sons., Inc., New york Vol. 19; 609.
- Flory, P. J. 1937. the Mechanism of Vinyl Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, 59; 241-253.
- Hebeish, A., Shalaby, S. E. and El-Shahid, M. F. 1978. Graft polymerization of 2-Methyl-5-Vinyl Pyridine on Poly(ethylene teraphthalate) Fibers using H₂O₂ as Initiator, *Angew. Makromol. Chem.*, 66; 139-154.

- Hebeish, A., Shalaby, S. E. and Bayazeed, A. M. 1981. Graft Polymerization of Methyl Methacrylate on Poly(ethylene terephthalate) Fibers using H_2O_2 as Initiator, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26; 3253-3269.
- Hebeish, A., Shalaby, S. E. and Bayazeed, A. M. 1982. H_2O_2 - Induced Graft Polymerization of Acrylic Acid on Poly(ethylene terephthalate) Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27; 197-209.
- Hebeish, A., Shalaby, S. E. and Bayazeed, A. M. 1983. Polymerization of Glycidyl Methacrylate with Poly(ethylene terephthalate) Fibers using Fe^{+2} - H_2O_2 Redox System, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28; 303-310.
- Houtz, R. C. and Adkins, H. 1933. The Catalysis of Polymerization Ozonides, II, 3. *Am. Chem Soc.*, 55; 241-253.
- Jones, J. I. M. 1969. Radiation Pre-treatment for Dyeing Polyester *Brit. J.*, 129, 424 (1968); *C.A.* 70, 209937j.
- Kale, P. D., Lokhande, H.T., Rao, K.N. ve Rao, M.H. 1975. Grafting on Polyester Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19; 461-480.
- 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.
- 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.
- Liu, Y. and Li, S. 2006. Grafting of Methyl Acrylate onto PET Initiated by Diperoxidocuprate(III). *Journal of Macro. Sci., Part A: Pure and Apply. Chem.*, 43:1255–1263.
- Memetea, T. and Stannett, V. 1979. Radiation Grafting to Poly(ethylene terephthalate) Fibers, *Polymer*, 20; 465-468.
- Mino, G. and Kaizerman, S. 1958. A New Method for the Preparation of Graft Copolymers, Polymerization Initiated by Ceric Ion Redox Systems, *J. Polym. Sci.*, 31, 242-243.

- Misra, S., Nayak, L.P. and Sahu, G. 1982. Graft Copolymerization of Methyl Metacrylate onto Poly (ethylene Teraphtalate) Fibers using Thallium(III) Ions as İniator, J. Appl. Polym. Sci., 27; 3872.
- Munmaya, K., Tripathy, A.K., Mishra, M.K., 1982. Graft Copolymerization of Acrylamide onto PET with Potassium Permanganate as İniator, J. Appl. Polym. Sci., 27, 1845-1847.
- Saçak, M. 1996. Poliester Liflerde Aşı Kopolimerizasyonu ve Bazı Özelliklerin İncelenmesi. A.Ü. Fen Bilimleri Ens. Doktora Tezi (yayımlanmış), Ankara.
- Saçak, M. and Pulat, E. 1989. Bz₂O₂- İniated Graft Copolymerization of Poly(ethylene Terephthalate) Fibers with Acryamide, J. Appl. Polym. Sci., 38; 539-546.
- Saçak, M., Sertkaya, F. and Talu, M.1992. Graft of Poly(ethylene Teraphtalate) Fibers with Methacrylic Acid using Bz₂O₂, J. Appl. Polym. Sci., 44; 1737-1742.
- Saçak, M., Baştuğ, N. and Talu, M. 1993. AIBN-İniated Grafting of Methyl Metacrylamide onto Poly(ethylene Teraphtalate) Fibers, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 50; 1123-1129.
- Saçak, M., and Oflaz, F. 1993. Bz₂O₂-İniated Graft Copolymerization of Poly(ethylene Teraphtalate) Fibers with Acrylic Acid, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 50; 1909-1916.
- Saçak, M., Eski, N. and Talu, M. 1995. Graft Copolymerization of Acrylamide onto Poly(ethylene teraphtalate) Fibers using Bz₂O₂, J.M.S.-Pure Appl. Chem., A32; 1735-1749.
- Saçak, M. and Çelik, M. 1996. H₂O₂ İniated Grafting of Acrylamide onto Poly(ethylene teraphtalate) Fibers in Benzyl Alcohol, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 59; 1191-1194.
- Saçak, M. and Çelik, M. 1996. Grafting Acrylamide-Acrylic Acid Mixture onto PET Fibers by AIBN, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 59; 609-617.
- 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.
- Saçak, M., Karakışla, M. and Coşkun, R. 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

- Shalaby, S.E., Alam, E., Abou, Zeid, N.Y. and Bayazeed, A.M. 1976. Graft Polymerization of 2-Methyl-5-Vinyl Pyridine on Poly(ethylene terephthalate) Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20;2565-2568.
- 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.
- Somanathan, N. and Subrahmaniam, V. 1995. Grafting Copolymerization of Polyester Fibers, *J.M.S.- Pure Appl. Chem.*, A(32), 1025-1036.
- 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.
- Şanlı, O., Aytemiz, S. and Ünal, H.İ. 2002. Graft Copolymerization of 2- Hydroxy Ethyl Methacrylate on Dimethyl Sulfoxide, *Pure Appl. Chem.*, A39(5); 447-465.
- Şanlı, O., Zenzem, R. and Ünal, H.İ. 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
- Tripathy, A.K., Mishra, M.K., Lenka, S. and Nayak, P.L. 1981. Grafting Vinyl Monomers onto Polyester Fibers. I. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylamide onto PET using Hexavalent Chromium, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26; 2109-2111.
- Uchida, E., Iwata, H. and Ikada, Y. 2000. Surface Structure of Poly(ethylene terephthalate) Film Grafted with Poly(metacrylic acid), *Polymer*, 41(10); 3609-3614.
- Weast, R.C. 1984. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Astle ve Beyer, W.H. (9th ed), 64. Baskı, CRC Pres, Inc., Boca Raton, Florida.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Şerife ALAKARA

Doğum Yeri :İstanbul

Doğum Tarihi :29.10.1981

Medeni Hal :Bekar

Yabancı Dili :İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise :Kanuni Lisesi (2000)

Lisans :Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2004)

Yüksek Lisans :Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı
(2004- 2006)

