

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**2-HİDROKSİETİL METAKRİLAT MONOMERİNİN AKRİLİK TEKSTİL
LİFLERİNE AŞILANMASI VE AŞILAMA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ LİF
ÖZELLİKLERİNDEKİ DEĞİŞİMLERİN İNCELENMESİ**

Merve BARUT

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2019**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Merve BARUT tarafından hazırlanan “2-Hidroksietil Metakrilat Monomerinin Akrilik Tekstil Liflerine Aşılması ve Aşılama ile Modifiye Edilmiş Lif Özelliklerindeki Değişimlerin İncelenmesi” adlı tez çalışması 11/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Hayrettin TÜMTÜRK
Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Mehmet SAÇAK
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdürü Vekili

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

11/07/2019



Merve BARUT

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

2-HİDROKSİETİL METAKRİLAT MONOMERİNİN AKRİLİK TEKSTİL LİFLERİNE AŞILANMASI VE AŞILAMA İLE MODİFİYE EDİLMİŞ LİF ÖZELLİKLERİNDEKİ DEĞİŞİMLERİN İNCELENMESİ

Merve BARUT

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA

Bu tez çalışmasında, tekstil sektöründe önemli olan poli(akrilonitril) (PAN) liflerin yüzeyi kimyasal modifikasyon yöntemlerinden biri olan aşırı kopolimerizasyon tekniği ile modifiye edilerek hidrofilik özellik kazandırıldı. Bu amaçla 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) monomerinin radikalik başlatıcı kullanılarak PAN life aşılama ile PAN-g-PHEMA kopolimer lifi hazırlandı. Aşılama verimi açısından en yüksek ve lif yapısının en iyi korunduğu polimerizasyon koşullarının belirlenmesi amacıyla polimerizasyon ortamı, başlatıcı türü ve derişimi, monomer derişimi, polimerizasyon sıcaklığı ve süresinin etkileri incelendi. PAN-g-PHEMA liflerinin yapısal analizi Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (ATR-FTIR) ve Proton nükleer manyetik rezonans (^1H -NMR) spektroskopik teknikler ile gerçekleştirildi. Saf PAN, saf poli(hidroksietil metakrilat) (PHEMA) ve PAN-g-PHEMA kopolimer lifin ısı davranışları karşılaştırmalı olarak termogravimetrik analiz (TGA) ile incelendi. Aşılama verimi saf PAN life göre morfolojisindeki değişim taramalı elektron mikroskopu (SEM) tekniği ile izlendi. Modifiye edilen liflerin boyanabilirlik, kopma mukavemeti ve kopma uzaması, nem tutuculuk ve su tutuculuk, özelliklerindeki değişimleri aşılama verimine bağlı olarak incelendi. Farklı oranlarda aşılama verimi liflerin ve saf PAN lifin Direct Black 38 boya ile boyanabilirliği ultraviyole- görünür bölge spektrofotometresi (UV-vis) ölçümleri ile $g_{\text{boya}}/g_{\text{lif}}$ olarak hesaplandı. Boyama işleminde etkili parametreler olan aşılama oranı, boya miktarı, pH ve boyama süresi koşullarının $g_{\text{boya}}/g_{\text{lif}}$ değeri üzerine etkileri incelendi. Boyama sonrasında, özellikle, farklı pH değerlerine sahip boya çözeltilerinde boyanmış modifiye liflerin deterjan çözeltisi ile yıkama öncesi ve sonrasındaki renk ölçüm değerleri $L^*a^*b^*$ ve K/S değerleri esas alınarak karşılaştırıldı.

Haziran 2019, 88 sayfa

Anahtar Kelimeler: poliakrilonitril, aşırı kopolimerizasyon, 2-hidroksietil metakrilat, yüzey modifikasyonu, akrilik lif

ABSTRACT

MSc. Thesis

GRAFTING OF 2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE TO THE ACRYLIC FIBERS AND INVESTIGATION OF THE CHANGES IN THE PROPERTIES OF FIBER MODIFIED BY GRAFTING

Merve BARUT

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

Supervisor: Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA

In this thesis, the hydrophilicity property was imparted to the surface of poly(acrylonitrile) (PAN) fibers, which are important fibers in the textile sector, by modification with a graft copolymerization technique. For this purpose, with the polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) monomer on the fiber surface using a radical initiator, PAN-g-PHEMA copolymer fiber was prepared. The effects of polymerization conditions such as solvent type, initiator type and concentration, monomer concentration, polymerization temperature and time were investigated in terms of the highest graft yield, where the dimensional stability of the fiber is preserved. The structural analysis of the PAN-g-PHEMA fibers was performed by ATR-FTIR and ¹H-NMR techniques. Thermal behaviors of pure PAN, pure PHEMA and PAN-g-PHEMA copolymer fiber were comparatively examined with TGA analysis. The change in the morphology of the grafted fiber was monitored with scanning electron microscope (SEM) technique in comparison with pure PAN. Depending on the grafting yields of the modified fibers, the changes in the dyeability, tensile strength and elongation at break, moisture and water retention were investigated. The dyeability of pure PAN fiber and graft modified-fibers with different grafting yields was investigated with Direct Black 38 dye, and the results were calculated as $g_{\text{dye}}/g_{\text{fiber}}$ from UV-vis measurements. Effects of the dyeing conditions such as grafting yield, amount of dye (g) in the solution, pH and dyeing duration were examined on the $g_{\text{dye}}/g_{\text{fiber}}$ value of the fibers. After dyeing process of the fibers, the color measurement values before and after detergent washing were compared on the basis of L*a*b* and K/S values.

June 2019, 88 pages

Key Words: polyacrylonitrile, graft copolymerization, 2-hydroxyethyl methacrylate, surface modification, acrylic fiber

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince pratik, teorik, deneysel katkı ve yardımları ile geniş bilgi ve tecrübelerini bana aktaran, desteğini her zaman gördüğüm insani yönüyle çok kıymetli sayın danışman hocam Prof.Dr. Meral KARAKIŞLA'ya (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) ve alanında engin bilgi ve tecrübeleri ile yardım ve desteğini benden esirgemeyen, soruları ile beni doğru bilgiye ulaşmaya yönlendiren saygıdeğer hocam Prof.Dr. Mehmet SAÇAK'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübeleri ile adımlarımı kolaylaştıran, destek ve yardımlarını her zaman gördüğüm değerli hocam Araş.Gör.Dr. Meryem KALKAN ERDOĞAN'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) ve sevgili çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. Bu zamanlara gelebilmemde maddi ve manevi en büyük desteği aldığım çok değerli ailem (annem, babam ve kardeşlerim), yakın arkadaşlarım ve sevgili nişanlıma her zaman yanımda oldukları için çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması “Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP)’nın 18L0430005 no’lu Lisansüstü Tez Projesi (Yüksek Lisans)” ile desteklenmiştir.

Merve BARUT

Ankara, Temmuz 2019

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1 Poli(akrilonitril) Lifler	4
2.1.1 Akrilik liflerin özellikleri.....	7
2.1.1.1 Kimyasal özellikleri.....	8
2.1.1.2 Fiziksel özellikleri.....	9
2.2 Liflerin Modifikasyonu	10
2.2.1 Fizikokimyasal modifikasyon.....	12
2.2.2 Kimyasal modifikasyon	14
2.2.2.1 Aşı kopolimerizasyon	15
2.4 Poli(2-Hidroksietil metakrilat).....	18
2.5 Sentetik Liflerin Boyanması.....	19
2.5.1 Boyarmaddeler	20
2.5.2 PAN liflerin boyanması	24
2.6 Kaynak Özetleri	25
2.6.1 Akrilik liflerin modifikasyonu	25
2.6.2 2-Hidroksietil metakrilat aşılانmış lifler.....	27
2.6.3 Direct boya ve liflerin boyama çalışmaları	31
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	34
3.1 Materyal	34
3.2 Yöntem	35
3.2.1 PAN-g-PHEMA aşı kopolimerinin hazırlanması.....	35
3.2.2 PAN-g-PHEMA aşı kopolimerinin boyanması.....	36
3.2.3 Boyanmış PAN-g-PHEMA liflerin absorpladığı boya miktarının belirlenmesi	37
3.3 Karakterizasyon Çalışmaları ve Kullanılan Cihazlar	38
3.3.1 FTIR spektroskopisi.....	38
3.3.2 ¹ H-NMR spektroskopisi.....	38
3.3.3 UV-Vis spektroskopisi	38
3.3.4 SEM	38
3.3.5 TGA	39
3.4 Aşılانmış Liflerin Özelliklerinin İncelenmesi	39
3.4.1 Mekanik özellikler.....	39
3.4.2 Nem tutuculuk	39
3.4.3 Su tutuculuk.....	40
3.4.4 Renk ölçümü	40
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	43

4.1 Aşı Kopolimerizasyon Koşullarının Belirlenmesi	43
4.1.1 Başlatıcı türünün belirlenmesi	43
4.1.2 Başlatıcı Derişiminin Etkisi	44
4.1.3 Polimerizasyon ortam çözücü türü ve oranının belirlenmesi	46
4.1.4 Monomer Derişiminin Etkisi	49
4.1.5 Polimerizasyon sıcaklığı ve süresinin etkisi	50
4.2 Karakterizasyon Sonuçları	52
4.2.1 ATR-FTIR	52
4.2.2 ¹ H-NMR	55
4.2.3 SEM mikrografları	58
4.2.4 TGA	59
4.3 PAN lif-g-PHEMA Kopolimerinin Özelliklerinin İncelenmesi	62
4.3.1 Kopma mukavemeti ve kopma uzaması	62
4.3.2 Nem tutuculuk	64
4.3.3 Su tutuculuk	65
4.4 PAN-g-PHEMA Aşı Kopolimer Lifinin Boyanması	66
4.4.1 Direct Black 38 Kalibrasyon Grafiği	66
4.4.2 Boyama ön denemeleri	69
4.4.3 Boya çözeltisindeki boya miktarının lifin boyanabilirliğine etkisi	70
4.4.4 Aşılama veriminin lifin boyanabilirliğine etkisi	71
4.4.5 Boya çözeltisinin pH'ının lifin boyanabilirliğine etkisi	72
4.5 Renk Ölçüm Test Sonuçları	73
5. SONUÇ	79
KAYNAKLAR	82
ÖZGEÇMİŞ	88

SİMGELER DİZİNİ

g	Gram
kg	Kilogram
L	Litre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
M	Molarite
nm	Nanometre
N	Newton
°C	Santigrat derece
cN	Santinewton

Kısaltmalar

A	Absorbans
APS	Amonyum peroksidisülfat
ATR-FTIR	Attenuated total reflectance-fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
AIBN	Azobisisobütironitril
Bz ₂ O ₂	Benzoil peroksit
Bm	Boyarmadde
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
δ ₆ -DMSO	Dötero-dimetilsülfoksit
Et	Etanol
pH	Hidrojen iyonu derişiminin bir ölçüsü
HCl	Hidroklorik asit
HEMA	2-Hidroksietil metakrilat
Met	Metanol
MEK	Metil etil keton
DMF	N, N-dimetilformamit
PAN	Poli(akrilonitril)
PAN-g-PHEMA	Poli(akrilonitril)-aşı- Poli(2-hidroksietil metakrilat) kopolimeri
PHEMA	Poli(2-hidroksietil metakrilat)
PVAc	Poli(vinil asetat)
¹ H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
CAN	Seryum amonyum nitrat
NaOH	Sodyum hidroksit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
V _T	Toplam hacim
UV-Vis	Ultraviyole görünür bölge (Mor ötesi)
CIE L*a*b*	Uluslararası aydınlatma komisyonu tarafından belirtilen matematiksel koordinatlarla açıklanan renk tanımlama sistemi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Liflerin sınıflandırılması	4
Şekil 2.2 Poli(akrilonitril)'in sentezi.....	6
Şekil 2.3 Akrilonitrilin başlama tepkimesi	16
Şekil 2.4 Akrilonitrilin büyüme ve sonlanma tepkimeleri ile serbest radikal katılma polimerizasyonunun ilerleyişi.....	17
Şekil 2.5 2-Hidroksietil metakrilat (HEMA) monomeri	18
Şekil 2.6 HEMA'nın radikal başlatıcı olan Bz ₂ O ₂ ile polimerleştirilmesi.....	19
Şekil 2.7 Direct Black 38'in kimyasal yapısı.....	23
Şekil 3.1 CIE L*a*b* renk uzayının şematik gösterimi	41
Şekil 4.1 PAN life aşıl原因 HEMA miktarının yüzde oran olarak değerinin başlatıcı derişimi ile değışimi ([HEMA]: 0,25 M, V _T : 20 mL, PAN lif: 0,3 g, Sıcaklık: 80°C , Polimerizasyon süresi: 2 saat, Çözücü Oranı: 10/90 (v/v) (Aseton/Su))	45
Şekil 4.2 Çözücü türü ve çözücü oranının değıştirilmesiyle PAN life aşıl原因 yüzde HEMA miktarının değışimi ([HEMA]: 0,25 M, V _T : 20 mL, [Bz ₂ O ₂]: 1x10 ⁻³ M, PAN lif: 0,3 g, Sıcaklık: 80°C, Polimerizasyon Süresi: 2 saat)	49
Şekil 4.3 HEMA derişimi ile yüzde aşıl原因 veriminin değışimi (V _T : 20 mL, PAN lif: 0,3 g, [Bz ₂ O ₂]: 1x10 ⁻³ M, Sıcaklık: 80°C, Polimerizasyon Süresi: 2 saat, Çözücü Oranı: 10/90 (v/v) (Aseton/Su)).....	50
Şekil 4.4 Polimerizasyon sıcaklığının zamanla değışiminin aşıl原因 verimine etkisi ([HEMA]: 0,25 M, V _T : 20 mL, PAN lif: 0,3 g, [Bz ₂ O ₂]: 1x10 ⁻³ M, Çözücü Oran: 10/90 (v/v) (Aseton/ Su)).....	51
Şekil 4.5 Saf PHEMA, %89 ve %53 HEMA aşıl原因mış PAN-g-PHEMA kopolimer lif ve saf PAN lif örneklerinin 500-4000 cm ⁻¹ dalgasayısı aralığındaki % geçirgenliğe karşı kaydedilen FTIR spektrumları	54
Şekil 4.6 Saf PAN lif, saf PHEMA ve PAN-g-PHEMA kopolimerine ait ¹ H-NMR spektrumları	57
Şekil 4.7 a) Saf PAN lifin 5000 büyütme, b) Saf PAN lifin 12.000 büyütme, %80 HEMA içeren PAN-g-HEMA kopolimer lifinin c) 5000 ve d) 10.000 büyütmelede çekilen SEM görüntüleri.....	58
Şekil 4.8 Saf PAN lifin TGA eğrisi	60
Şekil 4.9 Saf PHEMA'nın TGA eğrisi.....	61
Şekil 4.10 %80 HEMA içeren PAN-g-PHEMA kopolimer lifinin TGA eğrisi.....	61
Şekil 4.11 Farklı oranlarda HEMA aşıl原因mış PAN-g-PHEMA kopolimer lifinin kopma mukavemeti değerlerinin değışimi	63
Şekil 4.12 Farklı oranlarda HEMA aşıl原因mış PAN-g-PHEMA kopolimer lifinin % kopma uzaması değerlerinin değışimi	63
Şekil 4.13 Farklı % aşıl原因mış PAN-g-PHEMA liflerinin 7 gün süre ile % nem tututma değerleri	65
Şekil 4.14 Farklı pH'larda 0,036 g/30 mL Direct Black 38 boya çözeltilerinin 400-700 nm dalga boyu aralığında çekilen UV-vis spektrumları	66
Şekil 4.15 Direct Black 38 boya çözeltilisinin zaman içerisinde bozunma grafiğı.....	67
Şekil 4.16 pH=3 olan boya çözeltilisi ile 515 nm'de hazırlanan kalibrasyon grafiğı	68

Şekil 4.17 pH=5 olan Direct Black 38 çözeltisi ile 521 nm için hazırlanan kalibrasyon grafiği	68
Şekil 4.18 pH=11 olan boya çözeltisi ile 610 nm’de hazırlanan kalibrasyon grafiği	69
Şekil 4.19 Farklı yüzdelerde HEMA içeren PAN-g-PHEMA liflerin boyama ön deneme işlemi sonrası çekilen fotoğrafları ([Boya çözeltisi]: 0.15 M, Boyama Sıcaklığı: 85°C, Süre: 4 saat, pH=5).....	70
Şekil 4.20 Boya çözeltisinin derişiminin, % HEMA içeren PAN-g-PHEMA kopolimer lifin boya alışı üzerine etkisi.....	71
Şekil 4.21 Farklı yüzdelerde HEMA monomeri içeren aşılınmış PAN-g-PHEMA liflerin $g_{\text{boya}}(x10^{-3})/g_{\text{lif}}$ olarak boyanabilirliklerinin aşılama verimi ile değişimi (pH=5, Boya Miktarı: 0.036 g_{boya} , V_T : 30 mL)	72
Şekil 4.22 %89 aşılınmış PAN-g-PHEMA liflerin Direct Black 38 boyası ile zaman içerisinde $g_{\text{boya}}/g_{\text{lif}}$ cinsinden boya alış miktarı (Sıcaklık: 85°C, Boyama Süresi: 2 saat, Boya Miktarı: 0,036 g_{boya} , V_T : 30 mL).....	73
Şekil 4.23 Farklı pH'lara sahip çözeltilerde boyanmış %80-90 oranlarında HEMA içeren PAN-g-PHEMA liflerin boyama ve renk ölçüm testleri sonrası çekilen fotoğrafları (Boya Miktarı: 0,036 g_{boya} , V_T : 30 mL, Boyama Süresi: 2 saat, Sıcaklık: 85°C).....	74
Şekil 4.24 Farklı pH'lara sahip çözeltilerde boyanmış ve laboratuvarıda deterjan ile yıkama sonrası analize gönderilmek üzere hazırlanan %80-90 oranlarında HEMA içeren PAN-g-PHEMA lif örneklerinin fotoğrafları (Yıkama Süresi: 30 dakika).....	75
Şekil 4.25 Deterjan ile yıkama işlemi esnasında deterjanlı suda yıkanan liflerin fotoğrafları (soldan sağa sırasıyla M5, M9, M11)	77
Şekil 4.26 Yıkama işlemi sonrası sabit tartıma gelmesi için etüve konulmaya hazırlanan farklı pH değerlerinde boyanmış kopolimer liflerin saat camı üzerindeki fotoğrafları.....	77
Şekil 4.27 Yıkama işlemi sonrası M1 lifinin absorbladığı boyayı desorplaması sonucu beherdeki deterjanlı yıkama çözeltisinde meydana gelen renk değişimi (yıkama öncesi çözelti rengi şeffaftır).....	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Özel isimli akrilik liflerin iyonik özellikleri ve yapılarında kullanılan monomerler	7
Çizelge 2.2 PAN'ın çözünürlük testi	8
Çizelge 2.3 HEMA' nın bazı fiziksel kimyasal ve yapısal özellikleri	19
Çizelge 2.4 Lif çeşidine göre boyarmaddelerin sınıflandırılması	21
Çizelge 2.5 Özelliklerine göre boyarmaddeler.....	22
Çizelge 2.6 Direct Black 38 boyasının haslık özellikleri	24
Çizelge 3.1 Boyanmış PAN-g-PHEMA kopolimer lifinden Direct Black 38'in ekstraksiyonu için denenen çözücüler ile çözeltiye geçen boya rengi , sıcakta ve oda koşullarında liflerin çözünürlüğüne dair deneysel gözlemler	37
Çizelge 4.1 Başlatıcı türüne bağlı olarak PAN life aşıl原因 HEMA miktarının değişimi	44
Çizelge 4.2 Farklı yüzde oranlarda aseton içeren aseton/su karışımlarının PAN life aşıl原因 yüzde HEMA miktarına etkisi	47
Çizelge 4.3 Farklı yüzde oranlarda metanol içeren metanol/su karışımlarının PAN life aşıl原因 yüzde PHEMA miktarına etkisi	47
Çizelge 4.4 Farklı yüzde oranlarda MEK içeren MEK/su karışımlarının PAN life aşıl原因 yüzde PHEMA miktarına etkisi	48
Çizelge 4.5 Farklı % oranlarda HEMA aşıl原因mış PAN-g-PHEMA liflerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerlerinin aşıl原因 verimine bağlı değişimi	62
Çizelge 4.6 Farklı oranlarda aşıl原因mış liflerin % su tutuculuk değerleri.....	66
Çizelge 4.7 Farklı pH değerlerinde boyanmış PAN-g-PHEMA liflerin CIE L*a*b* ve K/S renk ölçümü değerleri	74
Çizelge 4.8 Farklı pH da boyanmış ve boyama sonrası deterjan çözeltisi ile 5 kez tekrar edilen yıkama kurutma işlemlerinden geçirilen PAN-g-PHEMA liflerin yıkama sonrası renk ölçümü test sonuçları.....	76

1. GİRİŞ

Belirli incelik, uzunluk ve mukavemeti olan esnek ve yumuşak materyaller lif olarak adlandırılmaktadır. Çeşitli amaçlarla kullanılan doğal liflerin çoğu bitkisel (pamuk, keten, jüt) kökenli olmakla birlikte, hayvansal (yün, kaşmir, angora, ipek) ve madensel kökenli (metalik lifler, cam lifleri) liflerdir. İnsan sağlığı yönünden doğal liflerin olumlu yönleri bu liflere olan ihtiyacı arttırsa da doğal kaynakların sınırlı olması kimyasal liflerin üretimine ihtiyaç oluşturmuştur. Kimyasal lifler üretilirken hammaddesi doğal yolla veya kimyasal sentez yoluyla elde edilmiş olabilir.

Tekstil endüstrisinde önemli bir yere sahip olan lifler kendine has özellikleri ile karakterize edilirler ve alkali-asit dayanımı, ışık haslığı, renk haslığı, kopma dayanımı gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedirler. Liflerin sahip oldukları kendine has özellikleri onların kullanım alanlarını belirlemekte ancak gelişen sanayi ve teknoloji ile birlikte artan farklı talepler de bu kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. İhtiyacı karşılayacak fakat bazı özellikleri bakımından dezavantajlı sentetik ve doğal liflere çeşitli yöntemlerle yeni özellikler kazandırılır. Materyallerin temel özelliklerini değiştirmeden yüzeylerinde fiziksel veya kimyasal değişikliklerin meydana getirilmesi yüzey modifikasyonu olarak tanımlanır. Fizikokimyasal, kimyasal ve biyokimyasal olmak üzere çeşitli yüzey modifikasyon yöntemleri bulunmaktadır. Biyokimyasal yöntemlerde enzimlerin kullanılması dolayısıyla daha çevre dostu süreçler olarak kabul edilirler.

Akrilik lifler kimyasal sentez yoluyla üretilir. Polivinil türevi lifler içerisinde yer alan akrilik lifler kimyasal bileşim oranlarının farklı olmasıyla akrilik ve modakrilik lifler olmak üzere birbirlerinden ayrılır. Akrilonitril monomerinin polimerleşmesi ile elde edilen PAN lif yüksek kimyasal direnç gösterir, iyi antibakteriyel özelliktedir, haşere, güve, küf ve mantarlara karşı dirençlidir ve güneş ışığından etkilenmez. PAN lifin yün benzeri yapısı ve iyi kimyasal özellikleri onun tekstil alanındaki önemli konumunu korumasında etkili olmuştur. Avantajlarının yanı sıra PAN'ın hidrofobik yapısından kaynaklı düşük nem ve su absorblama, tüylenme eğilimi gösterme, düşük aşınma mukavemeti ve sürtünmeye karşı direncinin düşük olması gibi dezavantajları da

bulunmaktadır. %100 PAN'dan oluşan saf PAN lifin (Orlon) kristalitesi yüksektir. Homopolimer zincirleri arasında gerçekleşen hidrojen bağları PAN'ın boyanabilirlik gibi bazı özelliklerini kısıtlamaktadır. Bu nedenle farklı monomerler ile kopolimerleri oluşturulur.

2-Hidroksietil metakrilat (HEMA), yapısındaki hidroksil (-OH) fonksiyonlu grupları sayesinde hidrofilik özellik gösteren ve kolay polimerleşebilen bir monomerdur. Katılma polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu, gibi çeşitli tekniklerle polimerleştirilebilmektedir. PHEMA'nın hidrojelieri ise implant yapımında ve biyomateryal olarak ilaç salınım sistemlerinde, esnek ve yumuşak yapısı ile kontak lens yapımında kullanılmaktadır (Busin ve Spitznas 1988). PHEMA'nın tıp, dişçilik gibi biyoyumluluk gerektiren alanlarında kullanılıyor olması insan sağlığına zararının olmadığını gösterir. Radikalik katılma polimerizasyonu ile polimerleştirilebilen HEMA'nın, aşı kopolimerizasyon tekniği ile çeşitli lif, kumaş ve malzemelere aşılama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Fiziksel ve kimyasal modifikasyon yöntemlerinin de kullanıldığı aşılama çalışmalarında, malzemelerin hidrofilik özellik kazanarak su absorpsiyonu ve nem absorpsiyonu değerlerinin arttığı bilinmektedir.

Yüzey modifikasyonu bir çeşit kimyasal modifikasyon yöntemidir. Materyalin yüzeyinde değişiklik meydana getirir. Aşı kopolimerizasyonu ile doğal ve sentetik liflerin çeşitli monomerler ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilir. Modifiye edilen lifler yapılarına kazandırılan fonksiyonlu gruplara bağlı olarak yeni özellikler kazanır veya kendinde varolan özellikler iyileştirilir. Boyanabilirlik, renk ve ışık haslığı, antibakteriyel özellik göstermek, kopma mukavemeti, termal kararlılık, kimyasallara karşı direnç gibi özellikler modifiye liflerin kazandığı bazı özelliklerdendir.

Bu tez çalışmasının amacı akrilik tekstil lifi olan PAN lifin, 2-hidroksietil metakrilat monomeri ile yüzey modifikasyonunu gerçekleştirmek ve modifiye edilen liflerin özelliklerindeki değişimleri incelemektir. Modifikasyon yöntemi olarak en çok tercih edilen metotlardan biri olan aşı kopolimerizasyon tekniği seçildi. Sulu ortamda radikalik başlatıcı varlığında katılma polimerizasyonu ile PAN-g-PHEMA kopolimer lifler elde edildi. Kopolimer eldesinde en uygun polimerizasyon koşullarının belirlenmesi

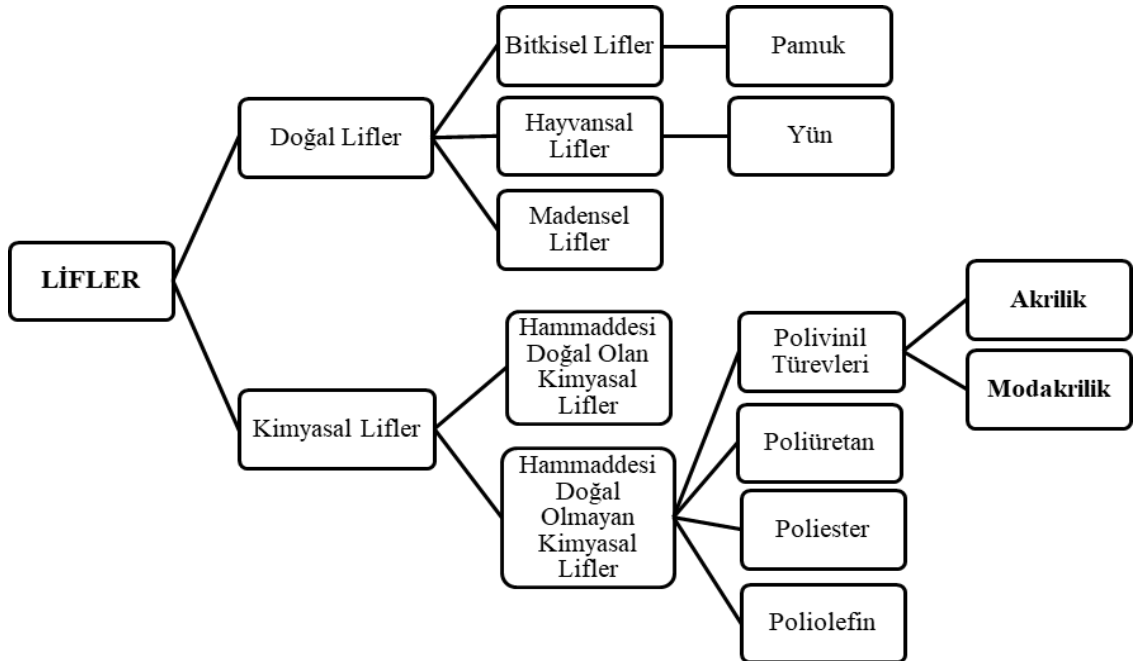
amacıyla kullanılacak başlatıcının türü ve derişimi, ortam çözücüsünün türü ve çözücü oranı, monomer derişimi, polimerizasyon süresi ve polimerizasyon sıcaklığı incelemeleri gerçekleştirildi. Aşı kopolimerizasyon sonrası liflerin boyanabilirlik, nem tutuculuk, su tutuculuk değerleri, kopma mukavemeti ve kopma uzaması özelliklerindeki değişimleri belirlendi.

Liflerin yapısal analizleri FTIR ve ¹H-NMR spektroskopik yöntemleri ile gerçekleştirildi. Morfolojik özelliklerindeki değişimlerin incelenmesinde SEM tekniğı kullanıldı. N₂ ortamında gerçekleştirilen TGA analizi ile termal bozunma sıcaklığı ve kütle kaybı hakkında bilgi edinildi. PAN-g-PHEMA kopolimer liflerinin selüloz, pamuk benzeri bir yapı kazanması ile birlikte selüloz ve pamuğı boyayan ancak saf PAN lifi boyamayan Direct Black 38 boyası ile boyanması gerçekleştirildi. Boyama işlemi koşullarının belirlenmesi amacıyla boya miktarı, pH değeri ve % aşılama veriminin boyama absorpsiyonu üzerine etkileri araştırıldı. Farklı pH değerlerinde boya banyolarında boyanan modifiye liflerin deterjanla yıkama öncesi ve yıkama sonrası renk ölçümleri alınarak sonuçları yorumlandı.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Poli(akrilonitril) Lifler

Esnek, makroskobik olarak homojen yapıda, eğilmeye, bükülmeye, sarılmaya elverişli uzunluk/çap oranı çok büyük olan küçük kesitli, belirli bir mukavemeti olan yumuşak materyaller lif olarak tanımlanmaktadır. Lifler en genel haliyle, Doğal Lifler ve Kimyasal Lifler olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Doğal lifler kendi içinde elde edildikleri ham maddelere göre *Bitkisel Lifler*, *Hayvansal Lifler* ve *Madensel Lifler* olmak üzere üçe ayrılır. Bu liflerin hammaddesi ve life verilen şekli doğa tarafından sağlanır, insan katkısı yoktur. Kimyasal Lifler ise iki şekilde elde edilirler. Bunlar; *Ham Maddesi Doğal Olan Kimyasal Lifler* ve *Ham Maddesi Doğal Olmayan Kimyasal Lifler* olarak ayrılır. Ham maddesi doğal olan kimyasal lifleri oluşturan polimer doğadan sağlanırken, life verilen şekil insan tarafından sağlanmaktadır. Ham maddesi doğal olmayan kimyasal liflerde ise polimer, kimyasal sentez yoluyla elde edilmekte ve lif şekli insan tarafından verilmektedir (Anonim 2010).



Şekil 2.1 Liflerin sınıflandırılması

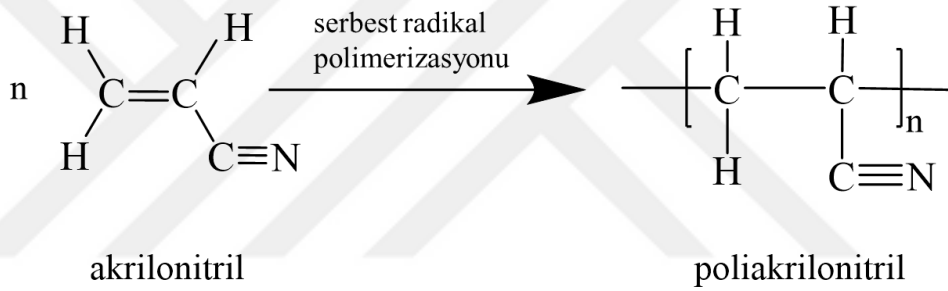
Ham maddesi kimyasal olan liflere aynı zamanda sentetik lifler de denilmektedir. Sentetik liflerin yapısında doğal ürün yoktur, hammaddesi kimyasal sentez yoluyla elde edilir. Laboratuvarlarda hazırlanan bu maddeler, lif haline getirilebilecek yapıya sahip olmalıdır. Sentetik maddelerden elde edilen kimyasal liflerin hammaddesi petrol, taş kömürü ve kimyasal ilavelerdir. Kimyasal yollarla ayrıştırılan tanecikler, eritilir veya çözündürülür. Düze adı verilen delikli aparatlardan preslenerek geçirilir. Soğutma odasında katılaştırılarak kesiksiz lifler (elyaf) oluşturulur. Germe ve çekme yöntemleri ile lifler bobinlere sarılır. Üç farklı lif çekme yöntemi vardır. Bunlar; yaş çekim, kuru çekim ve eriyik halde çekimdir (Saçak 1994).

Yapısında vinil grubu ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) bulunan monomerlerin polimerleşmesi ile oluşan liflere polivinil türevi lifler denir. Vinilik kısma bağlı fonksiyonlu gruba göre poli(vinil klorür) ($-\text{Cl}$), poli(vinil alkol) ($-\text{OH}$), poli(akrilonitril) ($-\text{CN}$) şeklinde adlandırılır. PAN lifler; ham maddesi doğal olmayan kimyasal lifler arasında polivinil türevi lifler sınıfı içerisinde yer alan sentetik liflerdir.

PAN lif; petrol sanayi ürünü olan akrilonitrilin polimerleşmesi ile elde edilir. Bunlar; akrilik lif ve modakrilik lif olmak üzere iki çeşittir. %85 ve daha yüksek oranda poliakrilonitril içeren liflere *akrilik lifler* denir. %35-85 oranı arasında poliakrilonitril içeren liflere ise *modakrilik lifler* denir. Bu liflerde akrilonitrilin yanında komonomer olarak vinil klorür, viniliden klorür ve vinildisiyanit kullanılır. Dynel 1954 yılında ilk üretilen akrilonitril ve vinil klorür kopolimeri içeren modakrilik liftir (Saçak 1994). Akrilonitril-vinil klorür kopolimerinden yapılmış liflerin alevlenmeye karşı dirençleri PAN liflerden yüksektir. Verel ve Zefran modakrilik liflere diğer örneklerdir.

Akrilik lifler, vinil siyanür olarak da adlandırılan akrilonitril ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$) monomerinin radikalik katılma polimerizasyonu ile elde edilir. 1940'lı yıllarda DuPont firması tarafından geliştirilmeye başlanmış ve 1950 yılında patenti alınarak Orlon adı ile piyasaya çıkarılmıştır. %100 akrilonitril polimerizasyonu ile homopolimer olarak üretilen Orlon, yüksek kristalitesi ve polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağları nedeniyle sert bir yapıya sahiptir. Polimer zincirinde negatif polarlığı bulunan nitril

grupları, bir başka polimer zincirinin metilen grubu hidrojeni ile hidrojen köprüleri oluşturur. Bu bağlar, polimer zincirlerini çapraz bağ oluşturarak bir arada tutar. Diğer yandan Van der Waals kuvvetleri de zincirleri bir arada tutarak polimerin kristallenme oranını arttırır ve çözünürlüğünü azaltır. Bu nedenle uzun yıllar PAN polimerini çözebilecek uygun bir çözücü araştırılmakla geçmiştir (Saçak 1994). Boyanmasının zor olması ve kırılğan yapısı sebebiyle %15 oranında farklı monomerlerin ilavesi ile kopolimere dönüştürülen lifler akrilik lif adını alır. 1952’ de Acrilan üretimine geçilmiş, daha sonraları Dralon, Courtelle, Dayne gibi ticari isimlerle çeşitli akrilik lifler üretilmiştir. Yaş ve kuru çekim (eğirme) yöntemleriyle üretimleri sağlanan lifler, eklenen komonomer ile özellikleri sanayi, endüstri ve tekstil alanlarında kullanıma uygun hale getirilir (Anonim 2019) .



Şekil 2.2 Poli(akrilonitril)’in sentezi

Akrilonitrilin sulu çözeltisi peroksit sülfat/ sülfıt tiyosülfat katalizörlüğünde anyonik monomerler ile polimerize edildiğinde Anyonik modifiye PAN lifler elde edilir. Modifiye edilen yapı anyonik özellik kazanır ve böylelikle katyonik boyarmaddelerle boyanabilir hale gelir.

Katyonik modifiye PAN liflerin eldesinde polimerleşme esnasında vinil pridin, vinil pirazin gibi azot içeren kimyasallar katılarak kopolimer elde edilir. Modifiye edilen lifler kazandıkları katyonik yapı dolayısıyla anyonik boyalarla boyanabilir hale gelir.

Çizelge 2.1 Özel isimli akrilik liflerin iyonik özellikleri ve yapılarında kullanılan monomerler

İyonik Durum	Kullanılan Monomerler	Liflerin Özel İsimleri
Anyonik PAN lif	Metil metakriat	Dolan, Dalon, Orlon 42, Acribel, Zefran 200, Acrylan C3, Crylor S
	Metil akrilat	
	Vinil pirolidon	
Kasyonik PAN Lif	Vinil piridin	Acrilan C, Orlon 28, Orlon 44, Creslan
	Vinil klorür	
	Vinil asetat	
Noniyonik PAN lif	Vinil klorür	Dynel, Verel, Zefran 100, Tekian
	Viniliden klorür	
	Vinil pirolidon	
Noniyonik PAN Lif	Metakrilat	Crylor H, Verel
	Metil metakrilat	

2.1.1 Akrilik liflerin özellikleri

Poliakrilonitril lifler, yapay lifler arasında yüne benzer bir his vermesi, yumuşak tutumlu olması, hacimli ve parlak yapısı, güneş ışığı ve kimyasallara karşı dayanıklılık gibi özelliklere sahip olması nedeniyle doğal life benzer sentetik lifler arasında tekstil sektöründe önemli bir yere sahiptir. Sıcak banyoda yumuşar, termoplastik yapıya sahiptir. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) yapısında bulunan komonomere göre 60-120 °C arasında değişiklik gösterir. Bir polimerin lif olarak kullanılabilmesi için belli bir kopma dayanımına sahip olması gerekir. PAN zincirleri arasındaki dipol–dipol polar etkileşimleri polimere mekanik dayanıklılık kazandırarak lif olarak kullanılmasını sağlar (Saçak 2018). Homopoliakrilonitrilden yapılan lifler; sıcak gaz filtre sistemlerinin yapımında, gölgelik dokumalarında, polimerlerde takviye amaçlı katkı malzemesi olarak, yatlarda sızdırmazlığı sağlamak amacıyla çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Ancak PAN lifler giyinme amaçlı dokumalar için uygun değildir ve bu tür malzemelerin yapımında daha çok kopolimerleri halinde kullanılır. Hafifliği, çabuk kuruması, bakımının kolay olması gibi avantajları sayesinde tente, eşofman, döşemelik, kumaş,

masa örtüsü, halı, battaniye, örgü iplikleri, triko giysiler gibi çeşitli tekstil alanlarında kullanılmaktadır. Avantajlarının yanında, kopma ve aşınmaya karşı dayanıklılığının düşük olması ve ısı altında oluşan buruşuklukların kalıcı olması, kristalitelerinin yüksek olması nedeniyle boyanma zorlukları gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Akrilik liflerin çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikleri aşağıda açıklanmıştır (Anonim 2011)

Çizelge 2.2 PAN'ın çözünürlük testi

Çözücü	H ₂ O	DMSO	DMF	THF	Met	Et
Çözünürlük	—	+	+	±	—	—

(—): çözünmez, (+): çözünür, (±): şartlı çözünür $M_n \leq 22,000$ g/mol

Modakrilik liflerinin mukavemetleri ve sürtünmeye karşı dayanıklılıkları iyi değildir. Yaylanma yeteneği ve esneme özellikleri iyidir. Dökümlü bir liftir. Güneş ışığına karşı dayanıklılıkları çok iyidir. Kimyasal maddelere karşı ve aleve karşı dayanıklılığı iyidir. Modakrilik liflerinin nem çekme özelliği çok düşüktür, değeri %0,4-3 arasında değişir. Sürtünmeden dolayı liflerde tüylenme problemi ile karşılaşılabilir. Modakrilik liflerden yapılan ürünler 110°C ve daha düşük sıcaklıklarda ütülenmelidir.

2.1.1.1 Kimyasal özellikleri

Kimyasal maddelerden etkilenme: Akrilik lifleri derişik nitrik asit ve sülfürik asit dışında kalan diğer asitlere karşı dayanıklıdır. Özellikle sıcak haldeki kuvvetli alkaliler life zarar verir, sararma ve kahverengiye dönüşme gözlenir. Soğukta alkalilere karşı dayanıklılığı iyidir. Kuru temizlemede kullanılan çözücüler liflerin sertleşmesine yol açabilir. Klorlu ağartıcılar dışındaki ağartıcılara karşı dayanıklıdır. Dimetilformamit (DMF) gibi polar çözücülerde çözünürler.

Çevresel faktörlere karşı dayanıklılık: PAN liflerin güneş ışığına karşı dayanıklılığı oldukça iyidir. Bakteri, mantar, küf, güve ve diğer zararlı böcekler akrilik liflere zarar vermez.

Elektriklenme özelliği: Akrilik liflerin elektrik iletme özellikleri, az nem çekiciliğe sahip oldukları için, düşüktür. Bu nedenle akrilik ürünlerde statik elektriklenme problemi ile karşılaşılır.

Sıcaklık etkisi: PAN liflerin sıcaklığa karşı dayanıklılıkları oldukça sınırlıdır. Akrilik liflerin belirli bir erime noktası yoktur. Erime noktaları 215–255°C arasında içeriğindeki komonomerlere bağlı olarak değişir. 250°C’ nin üzerinde yumuşama ve yapışma özelliği gösterirler. 150°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda sararabilir. Bu nedenle tekstil ürünü olarak kullanımında ütölme sıcaklığı 140°C’ nin altında olmalıdır.

Yanma özelliği: Akrilik lifler alevle karşılaştığında eriyerek yanar, alev çekildikten sonra da yanmaya devam ederler. Yanma sonucunda kimyasal bir koku ve siyah bir is bırakırlar. Oluşan küller sert, siyah ve şekilsizdir.

2.1.1.2 Fiziksel özellikleri

Enine kesit ve boyuna görünüş: Yaş eğirme yöntemine göre üretilen akrilik liflerin enine kesiti yuvarlak veya fasulye şeklindedir. Kuru eğirme yöntemine göre elde edilen akrilik liflerin enine kesiti yer fıstığı şeklindedir. Yuvarlak veya fasulye şeklinde enine kesite sahip olan akrilik liflerin yaylanma yeteneği, yer fıstığı şeklinde enine kesite sahip olan akrilik liflerin de yumuşaklığı ve parlaklığı iyidir. Akrilik liflerin boyuna görünüşleri pürüzsüz, bükümlü ve çizgilidir.

İncelik ve uzunluk: Akrilik lifleri çeşitli uzunluklarda üretilebilir. Kullanım alanına bağlı olarak filament halde olabileceği gibi kesikli (stapel) şeklinde de olabilir. Kesikli olarak kullanılacak liflerin daha hacimli olması için kıvrım kazandırılır.

Mukavemet: Akrilik liflerin mukavemeti diğer sentetik lifler (naylon, poliester) kadar yüksek değildir, daha çok pamuk ve yün gibi doğal liflerin mukavemetine yakın değerdedir. Akrilik liflerin mukavemeti 2–3,6 g/denye arasındadır. Yaş iken mukavemetinde %10-15 oranında düşüş gözlenir.

Nem tutuculuk özelliği: Akrilik liflerin nem çekme özelliği düşüktür. Bu oran normal şartlarda %1–2,6 arasında değişmektedir. Akrilik liflerinin nem çekme özelliği düşük olmasına rağmen mikro liflerin yüzeylerinde su tutma özellikleri yüksektir.

Sürtünmeye karşı dayanıklılık: Akrilik lifler sürtünmeye karşı dirençli değildir.

Boyut değiştirmezlik: Akrilik liflerinin boyut değiştirmezliği iyi değildir. Buhar uygulaması akrilik ürünlerinin boyutlarında değişikliğe neden olabilir.

Esneklik ve yaylanma özelliği: Akrilik liflerinin esneklik özelliği diğer sentetik liflere oranla daha düşüktür. Yaylanma özelliği ise lifin türüne göre iyiden çok iyiye doğru farklılıklar gösterir. Akrilik liflerinin uzama oranı %20–36 arasında değişir. Akrilik lif %1 uzatıldığında %95 oranında esneyebilir.

Hacimsel yoğunluk: Akrilik liflerin özgül ağırlığı 1,14–1,19 g/cm³ arasında değişmektedir. Bu özgül ağırlık değeri poliamitten yüksek, diğer liflerden düşüktür.

Renk: Beyaz ya da beyaza yakın renklerdedir. Ancak uygun boya seçimleri ile uygun koşullarda veya modifikasyon sonucu kazandırılan fonksiyonlu gruplar sayesinde farklı boyarmaddeler ile istenilen renklerde boyanabilirler.

Parlaklık: Akrilik lifler normalde parlaktır ancak kullanım yerine göre matlaştırılabilir. Parlak, yarı mat ve mat olarak üretilebilir. Parlaklık derecesi life eklenen pigmentin türüne bağlıdır.

2.2 Liflerin Modifikasyonu

Doğal ve sentetik lifler, kimyasal bileşimlerinin yapılarına kazandırdığı karakteristik fiziksel, kimyasal, mekanik özellikleri sayesinde tekstil, mühendislik, biyoteknoloji ve endüstriyel alanlar başta olmak üzere çeşitli uygulama alanlarında önemli bir yere sahiptir. Liflerin kullanım yerleri, özelliklerine ve kullanım ihtiyacına göre

belirlenmektedir. Ancak bazı özellikleri bakımından yetersiz kalmaktadır. Gelişen teknoloji ve değişen tüketim ihtiyaçları bu liflerin bazı dezavantajlarını gidermeye yönelik hamleler yapılmasına sebep olmuştur. Araştırmacılar, tüylenme, kir tutma, elektrostatik yük oluşturma, boyanma zorluğu gibi olumsuz yönleri nedeniyle kullanım alanları kısıtlanan liflere çeşitli kimyasal ve fiziksel işlemler uygulayarak istenilen özellikleri kazandırmaya yönelik çalışmalar yapmaktadır. Geliştirilmek istenen özellikler hidrofilik veya hidrofobik yapı oluşturmak, boyanabilirlik, yüzey pürüzsüzlüğü, antibakteriyel veya antistatik özellik, iletkenliği artırmak amaçlı olabilir.

Sentetik liflerin daha çok hidrofobik doğalarından kaynaklanan olumsuzlukları gidererek doğal tekstil liflerinin olumlu yönlerine benzetilmesi amacıyla yapılan çalışmalarda malzemeler kimyasal ve fiziksel çeşitli modifikasyon yöntemleri ile modifiye edilirler (Parvinzadeh ve Ebrahimi 2011, Shahidi 2013)

Modifikasyon, bir materyalin yapısında veya yüzeyinde gerçekleştirilen kimyasal ve/veya fiziksel değişiklikler olarak tanımlanmaktadır. Bir materyalin kütle özelliklerini etkilemeden yüzeyinde fonksiyonel gruplar oluşturulmasına yüzey modifikasyonu denir. Amacı yüzeyin yapısını güçlendirmektir. Lifler, yüzey modifikasyonu ile yüzeylerinde yeni fonksiyonlu gruplar oluşturularak boyanabilirlik, hidrofilik veya hidrofobik yapı, kimyasala karşı etkisizlik, yanmazlık, antibakteriyel özelliklik, iletkenlik gibi özellikler kazanmaktadır.

Tekstil liflerinin yüzey modifikasyon yöntemleri üç temel başlık altında sınıflandırılmaktadır. Bunlar; *fizikokimyasal yöntemler*, *kimyasal yöntemler* ve *biyokimyasal yöntemler*dir. Fizikokimyasal ve kimyasal modifikasyon bir sonraki başlık altında detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Biyokimyasal modifikasyon yöntemleri ise kimyasal yöntemlere alternatif olarak amilaz, katalaz, selüloz gibi enzimler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Enzimler spesifik etkinlikleri olan katalitik aktiviteli biyolojik katalizörlerdir. Bu yöntemde yan ürün oluşmaması ve az miktarda enzim kullanılması enerji ve zaman tasarrufu sağlar. Bununla birlikte çevreye ve insan sağlığına da zararının olmaması yöntemin avantajları arasındadır.

2.2.1 Fizikokimyasal modifikasyon

Fizikokimyasal işlemler, kimyasalların kullanımı olmadan liflerin yapısını ve yüzey özelliklerini değiştirir. Kimyasal madde gerektirmediklerinden bu yöntemler çevre dostu süreçler olarak kabul edilir. Korona boşalması, ozon, ısıt işlemler, plazmalar, UV ve γ (gama)-radyasyonu, X-ışını, elektron veya iyon bombardımanı bazı fizikokimyasal modifikasyon metodlarındandır.

Isıl işlemler; yüksek sıcaklık etkisi ile moleküllerin uyarılması, iyon ve radikallerin aktivasyonudur. Bek tarafından oluşturulan alev ile kontrol edilen işlemler genellikle adhezyonun artırılması için kullanılmaktadır (Okay 2018)

Ozonlama; ozon (O_3) gazının kullanılmasıyla gerçekleşir. O_3 son derece reaktif, sıcaklığa dayanıklılığı olmayan, oksijen (O_2)'e dönüşmeye meyilli, aşındırıcı bir gazdır. Bu nedenle kullanılacağı zaman üretilmesi gerekir, depolanması sağlanamaz. Endüstriyel olarak ozon üretimi için başlıca kullanılan iki metottan birincisi 185 nm de UV (ultraviyole) kullanımı, ikincisi korona boşalımı olarak bilinen ve kendi içerisinde farklı uygulamaları bulunan dielektrik metodudur (Öztürk ve Eren 2010).

Ozonlama işlemlerinde pH, sıcaklık, mekanik karıştırma, ozon dozajı ve süre etkili başlıca faktörlerdir. Pamuk, yün, ipek ve jütün ağartılmasında, denim yıkama, naylon lif ve polyester terbiyesinde bu yöntem kullanılmaktadır (Prabaharan ve Rao 2001).

Plazma; tekstilerin yüzey modifikasyonlarında sıkça kullanılan yöntemlerdendir. Birçok çeşidi olmakla birlikte sıcak plazma ve soğuk plazma tekniği olmak üzere ikiye ayrılır. Soğuk plazma tekniğinde iyonlar, nötr atomlar, radikaller, elektronlar, uyarılmış parçacıklar ve UV ışınları yüksek sıcaklık yerine elektrik akımı ile oluşturulmaktadır. Bu yöntem Ar (Argon), N_2 (Azot), O_2 (Oksijen), NH_3 (Amonyak), gazlarının kullanımıyla, kısa süreli işlem sonucunda su ortamı gerektirmeden ve materyalin mekanik özelliklerine zarar vermeden yüzey modifikasyonu sağlar. Plazma işlemi sırasında oluşan reaktif yapılar, polimerin temel özelliklerini bozmadan yüzeyde

aşındırma, zincir kopması, çapraz bağlanma, aşılama gibi çeşitli modifikasyonlar sağlamaktadır. Düşük basınç plazma tekniğinin diğer yöntemlere göre tek düzelik, tekrarlanabilirlik, çevreye karşı duyarlılık gibi önemli avantajları vardır (Güleç 2004). Yapılan bir çalışmada PAN kumaşın su ve yağ iticilik performansını artırmak amacıyla florlu monomer ve çapraz bağlayıcı kullanılarak düşük basınçlı mikrodalga plazma yöntemi ile polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir (Hochart vd. 2003). Plazma işlemleri sonucu poliester kumaşların hidrofilitesi, kimyasal reaktifliği, kaplama ve matrislere adhezyonu artmakta ayrıca yüzey morfolojisi de değişmektedir. Monomer kullanılması durumunda güç tutuşurluk, su/yağ iticilik, antibakteriyellik gibi özellikler de kazandırılabilir (Yaman vd. 2008)

Korona boşalımları ve dielektrik bariyer boşalımları; bir gazın iki elektrot arasında parçalanmasıdır. Polimer bir yüzeye maruz kalan gaz tabakasına yüksek voltajda elektrik alanı uygulandığında, hava elektiriği iletmek için iyonlara ayrılır. Elektrik kaynağından gelen mavimsi parıltı korona olarak adlandırılmaktadır (Agrawal vd. 2011). Atmosferik basınç altında çalışan plazma sistemleri arasında en yaygın olanlarıdır. (Bogaerts vd. 2002, La Porte 1997, Roth 2001, Shishoo 2007) Atmosfer basıncında gerçekleşmesi bir avantaj olmasına rağmen tekstilleri fonksiyonelleştirecek bir yapıya sahip değildir. Dokunmuş kumaş veya ipliklerin derinlerine ulaşp yapıya etki edemediğinden zayıf bir modifikasyon türüdür (Bogaerts vd. 2002, La Porte 1997).

Yüksek enerjili elektronlar, γ -ışınları, X-ışınları; çapraz bağlama ve aşılama için kullanılan iyon ve ışın radyasyonlarıdır. Yüksek enerjili elektronlar hızlandırıcı kullanarak yüzeye gönderilir. Yüksek enerji ile yüzeyden kopan atom ve moleküller, radikaller oluşturur. Bu sayede başlayan radikal polimerizasyon ile yüzeyde çapraz bağlanma sağlanarak modifikasyon gerçekleştirilmektedir (Hsieh 2018). Bunlar yüksek enerjilerini malzemeye dağıtırlar.

UV ışınları; elektromanyetik spektrumda 200-400 nm arasında yer alan, görülmeyen ve iyonize olmayan ışınlardır. Dalga boyu küçük olan ışının enerjisi yüksektir. Çarptığı yüzeylerde, zayıf bağların kopup yeni fonksiyonel grupların oluşmasını sağlar, bu

sayede yüzeye etki etme kabiliyeti yüksektir. Malzemelerin, ıslanabilirlik, adhezyon gibi özelliklerinin artmasını sağlarken; foto-oksidasyon etkisi ile yüzeyin antistatik özelliklerini de değiştirmektedir (Yaman vd. 2008).

2.2.2. Kimyasal modifikasyon

Liflerin kimyasal modifikasyonu; kimyasal maddelerin aplikasyonu ile meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonucu, bu maddelerin, tekstil materyallerinin yüzeyine kovalent bağlar ile bağlanması şeklinde meydana gelmektedir. Aşılama, sol-jel biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, alkali/asidik mikro yüzey modifikasyonları kimyasal modifikasyon yöntemlerinden bazılarıdır.

Sol-jel; adını solusyon ve jelleşme kelimelerinden alır. Bir sıvı ile kararlı kolloidal katı partiküllerin süspansiyonuna sol, kolloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeleklere ise jel adı verilmektedir. Sol-jel yöntemi ile kaplamada; tekstil materyallerine fonksiyonel gruplar katılarak farklı özellikler kazandırılır. Bu yöntem ile kazandırılan bazı özellikler; fotokromik, elektrokromik ve termokromik, aşınma dayanımı, filtrasyon, adsorpsiyon ve seçici-geçirgenlik, UV-koruyuculuk, antimikrobiyalılık, antistatiklik, kendi-kendini temizleme, buruşmazlık, süper hidrofobluk, güç tutuşurluk ve su-kir-yağ iticiliktir (Mete 2013) .

Kimyasal modifikasyon yöntemlerinin bir kısmı emdirme, çektirme yoluyla liflere apliedilirken, bir kısmı da lif yüzeyinde aşılacak komonomer, kopolimer veya grupların varlığında aşılı polimerizasyonuyla gerçekleştirilir. Polimerizasyon oluşumu aktif merkezler üzerinden gerçekleşir. Aşılı polimerizasyonu sırasında lif üzerinde aktif merkezler bulunmuyorsa lifi oluşturan makromolekül zinciri üzerinde aktif merkezler oluşturulması gerekmektedir.

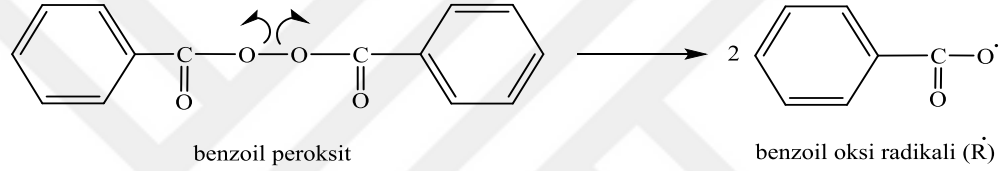
2.2.2.1. Aşı kopolimerizasyon

İki veya daha fazla monomerden oluşan polimerler kopolimer adını alır. Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyon yöntemleriyle sentezlenebilir. Katılma polimerizasyonu özellikle radikalik kopolimerizasyon, kopolimer oluşumu için en uygun yöntemdir. Monomerlerin bağlanma yerlerine göre kopolimerlerler isimlendirilmektedir. Bunlar rastgele kopolimer, ard arda kopolimer, blok kopolimer ve aşı kopolimerdir.

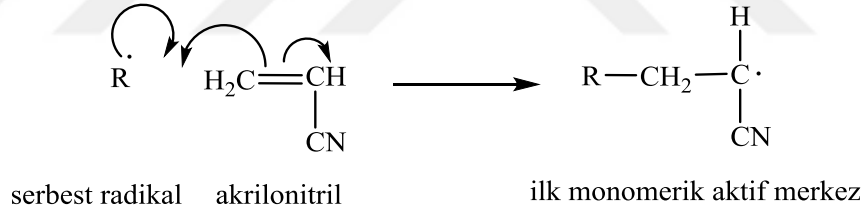
Polimer ana zincirine farklı bir monomerin, zincir sonları dışında, başka bir bölgeden bağlanmasıyla aşı kopolimer oluşur. Bir polimer yanında başka bir monomerin polimerleştirilmesiyle elde edildiklerinde polimerizasyon ortamında aşıl原因an monomerin homopolimeri, aşı kopolimer ve aşıl原因anmamış polimer birlikte bulunur. Çöktürme veya homopolimeri çözebilen çözücülerde yıkama işlemiyle aşı kopolimer ayrılır. Aşı kopolimerizasyonu; iyonlaştırıcı ışınlarla etkileştirme, radikalik katılma polimerizasyonu, katyonik polimerizasyon, anyonik polimerizasyon, başlatıcıdan oluşan serbest radikaller yardımıyla aktif merkezler oluşturarak sentezlenir. Aktif merkezler reaktivitesini lif materyaline vererek lif üzerinde aktif merkezler oluşmasına ve oluşan bu merkezlere monomerin aşıl原因masına olanak sağlar. Aşıl原因anacak monomerin cinsi uygulanacak reaksiyon türünün seçiminde önemli rol oynar. Aşı kopolimerizasyon yöntemiyle tekstil materyaline çeşitli fonksiyonel gruplar kimyasal olarak katılır (Saçak 2018).

Radikalik katılma polimerizasyonun başlatılması; organik moleküllerin ısıl bozunması, redoks tepkimeleri, fotokimyasal (görünür bölge veya UV-ışınları), yüksek enerjili ışınlarla (γ -ışını, X-ışınları, elektron, nötron), elektrokimyasal (radikal, anyon, katyon) ve ısıl başlama yollarıyla gerçekleştirilir. Radikal oluşturucu olarak benzoil peroksit (Bz_2O_2), asetil peroksit, 2,2'-azobisisizibütironitril (AIBN), amonyum peroksidisülfat (APS) gibi başlatıcılar ve redoks yükseltgenler kullanılır. Polimerizasyon; *başlama*, *büyüme* ve *sonlanma* basamakları üzerinden ilerler. Başlama basamağı aktif monomerik merkezlerin olduğu ilk adımdır. Başlatıcının bozunma tepkimesi de bu aşamada

değerlendirilir. Büyüme basamağında aktif merkezler korunarak monomerlerin aktif merkezlere katıldığı adımdır. Sonlanma basamağı aktif polimer zincirinin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri adımdır. Sonlanmış polimer zinciri *ölü polimer zinciri* adını alır. Aktif zincirler arasında birleşerek sonlanma ya da ayrı ayrı sonlanma tepkimeleri gerçekleşmektedir. Monomerin yapısı ve polimerizasyon sıcaklığı sonlanma tipini etkileyebilir. Aktif polimer zincirlerinde büyüme ve sonlanma dışında bazı yan tepkimeler de oluşabilir. Bu tepkimeler, aktif bir polimer zincirinin aktifliği bir başka moleküle aktardığı *zincir transfer tepkimeleri* olarak adlandırılmaktadır. Zincir transfer tepkimeleri; başlatıcıya transfer, monomere transfer, çözücüye transfer, zincirler arası ve zincir içi transferlerdir (Saçak 2018).

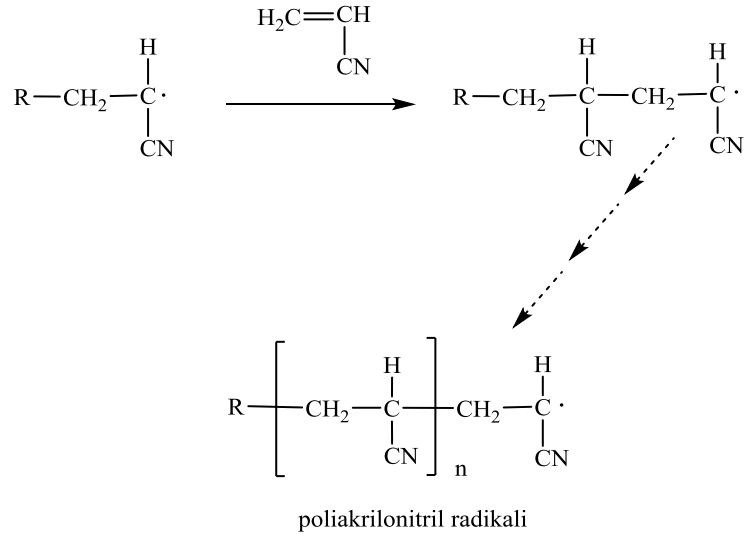


Başlatıcının parçalanması

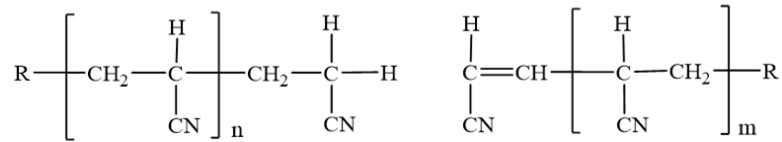
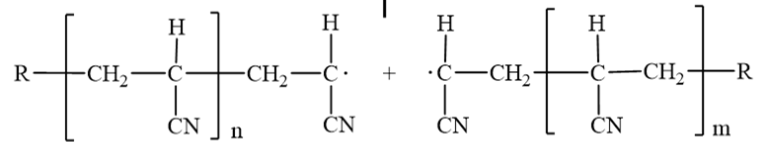
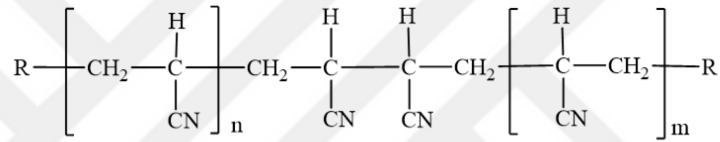


Başlama tepkimesi

Şekil 2.3 Akrilonitrilin başlama tepkimesi



Büyüme tepkimesi

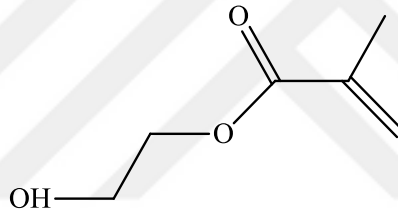


Şekil 2.4 Akrilonitrilin büyüme ve sonlanma tepkimeleri ile serbest radikal katılma polimerizasyonunun ilerleyişi

Radikalik katılma polimerizasyonunda yüksek monomer derişiminin kullanılmasıyla ortam viskozitesi polimerizasyonun son aşamalarında çok yükselir. Hareket yetenekleri kısıtlanan aktif zincirlerin birbirlerini bularak sonlanma tepkimelerine girmesi zorlaşır. Başlama ve büyüme tepkimelerinin hızlarında fazla bir değişim gözlenmezken sonlanma tepkimelerinin yavaşlaması sonucu polimerizasyon hızı belirgin bir şekilde artar. Bu olay *jel etkisi* (*Trommsdorff-Norrish* veya *Norrish-Smith* etkisi) olarak tanımlanır (Saçak 2018).

2.4 Poli(2-Hidroksietil metakrilat)

Poli(2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA), 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) monomerinin polimerleştirilmesi ile elde edilen bir polimerdir. HEMA monomeri metakrilik asitin esteridir.



Şekil 2.5 2-Hidroksietil metakrilat (HEMA) monomeri

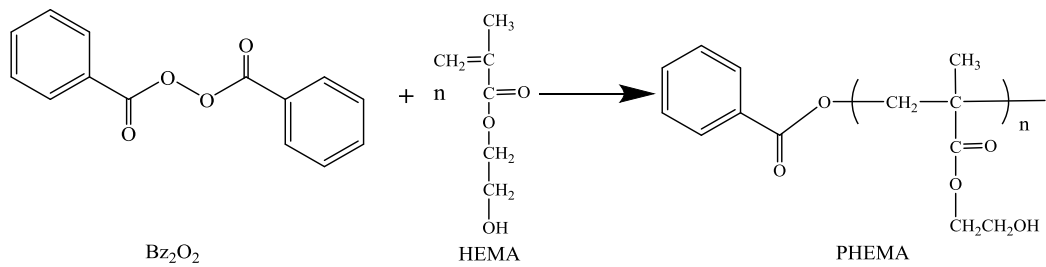
HEMA karakteristik kokuya sahip kolayca polimerleşebilen renksiz, berrak viskoz bir sıvıdır. Suda kolayca çözünür ve uçuculuğu nispeten düşüktür. Yanıcı, patlayıcı, oksitletici özelliği yoktur. Çizelge 2.3’de HEMA’nın bazı fiziksel, kimyasal ve yapısal özellikleri verilmiştir. HEMA’dan oluşan hidrojeller biyouyumlu olarak implant yapımında, tıpta ilaç dağıtım sistemleri gibi farklı uygulama alanlarında sıklıkla tercih edilir (Kaetsu vd. 1987, Kálal 1984, Pywell vd. 1986). PHEMA hidrojelleri mükemmel biyouyumluluk göstermesine rağmen mekanik özellikleri zayıftır (Klomp vd. 1983). Optik lens yapımında kullanımında az oranda çapraz bağlayıcı ile hazırlandıklarında polimerlerin sulu ortamda şişmesi önlenir. Tıbbi uygulamalarda da yaygın olarak çapraz bağlanmış PHEMA hidrojelleri kullanılır. HEMA; radikal başlatıcılar, γ -ışınları, UV-ışınları, plazma gibi çeşitli yöntemlerle polimerize edilir (Wang vd. 2012).

Çizelge 2.3 HEMA' nın bazı fiziksel kimyasal ve yapısal özellikleri

Özellikler	Değerler
Molekül Formülü	C ₆ H ₁₀ O ₃
Molekül Ağırlığı	130,143 g/mol
Suda Çözünürlük *	100 g/ L
Yoğunluk*	1,071 g/cm ³
Erime Noktası	-99°C
Kaynama Noktası	213°C
Parlama Noktası	106°C
Renk	Şeffaf
Yapısı	Viskoz Sıvı

*20°C'de

PHEMA hidrofobik olmakla beraber kimyasal yapısındaki hidrofilik gruplara bağlı olarak %10 ile %600 oranında su çekerek şişebilir. Malzemelerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla HEMA'nın çeşitli teknikler kullanılarak selüloz, dekstran, nişasta gibi doğal polimerler ve polietilen, poliüretan, polivinil alkol, poliester gibi sentetik polimerler ile aşılması ile çok sayıda kopolimer çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.6 HEMA'nın radikal başlatıcı olan Bz₂O₂ ile polimerleştirilmesi

2.5 Sentetik Liflerin Boyanması

Tekstil malzemelerinin çeşitli boyarmaddelerle muamele edilerek kalıcı olarak renklendirilmesi boyama olarak adlandırılır. Lif veya kumaşa kimyasal bağlarla

bağlanarak ona renk veren maddelere boyarmadde adı verilir. Kumaş/lifler eski çağlarda bitki veya hayvanlardan elde edilen tabii boyalar ile boyanıyordu. Bu boyalar doğal liflere anorganik maddeler yardımıyla tatbik edilirler. Sentetik boyaların keşfiyle tabii boyaların kullanımı azalmıştır. Sentetik boyalar daha geniş renk yelpazesi oluşturmakla birlikte kumaş/lif kalitesinin de artmasını sağlamaktadır. Liflerin boyanmasında meydana gelen bazı zorluklar boya sanayisinin gelişimini sağlamıştır. Çeşitli yeni sentetik liflerin üretilmesiyle birlikte boya teknolojisinde de gelişim ve yeni üretim ihtiyacı artmıştır. Sentetik liflerin boyanmasında seçilecek boyarmadde çeşidi; boyama yöntemine, boyamanın gerçekleştirileceği ortama, boyanacak lifin türüne, istenilen haslık özelliklerine göre belirlenmelidir. Boyarmaddelerin tekstil liflerine bağlanması şu mekanizmalar üzerinden yürür;

- Boyarmaddenin adsorbsiyon ile life bağlanması (direkt Bm ile boyama)
- Suda çözünmüş haliyle life emdirilen boyarmaddenin lif içinde çözünmez duruma getirilmesi (küp, çözülebilen küp, azoik Bm ile boyama)
- Boyarmadde ile lif arasında elektrostatik çekime dayanan bir tuz oluşması (asit Bm boyama)
- Boyarmaddenin lif içerisinde çözünmesi (dispers Bm ile boyama)
- Boyarmaddenin life kimyasal olarak bağlanması (reaktif Bm ile boyama)
- Boyarmaddenin yapay reçine yardımıyla life yapıştırılması (pigment Bm ile boyama)

Life bağlanan Bm'nin dış etkilere karşı mukavemetine renk haslılığı denir. Uygulanacak boyama prosesi renk haslılığını önemli ölçüde etkiler. Kullanım amacına uygun Bm seçimi renk haslılığı açısından oldukça önemlidir çünkü Bm'nin kimyasal yapısına bağlıdır.

2.5.1 Boyarmaddeler

Tekstil liflerini boyayan boyarmaddeler çok çeşitlidir ve üç ana başlık altında toplanır. Bunlar:

- Boyarmadde yapılarına göre sınıflandırma
- Boyarmadde özelliklerine göre sınıflandırma
- Lif türüne göre sınıflandırma'dır.

Boyarmaddeler, **yapılarına göre** sınıflandırıldığında, 28 çeşit olup bunların kimyasal yapıları söz konusudur. Nitro ve nitroso boyarmaddeleri, polimetin boyarmaddeleri, kükürt boyarmaddeler, arilmetin boyarmaddeleri, karbonil boyar maddeleri, azo boyarmaddeleri bu sınıflandırmaya bazı örneklerdir.

Lif çeşidini boyama özelliklerine göre boyarmaddeler; pamuk, poliester, keten, yünü boyayan boyarmaddeler şeklinde sınıflandırılır (Çizelge 2.4).

Özelliklerine göre boyar maddeler; direkt, asit, bazik, mordan, küpe(vat), kükürt, reaktif, azoik, ingradin, oksidasyon, dispers, krom, pigment boyarmaddeler olarak ayrılmaktadır. Bu boyarmaddelerin özellikleri Çizelge 2.5'de sunulmuştur.

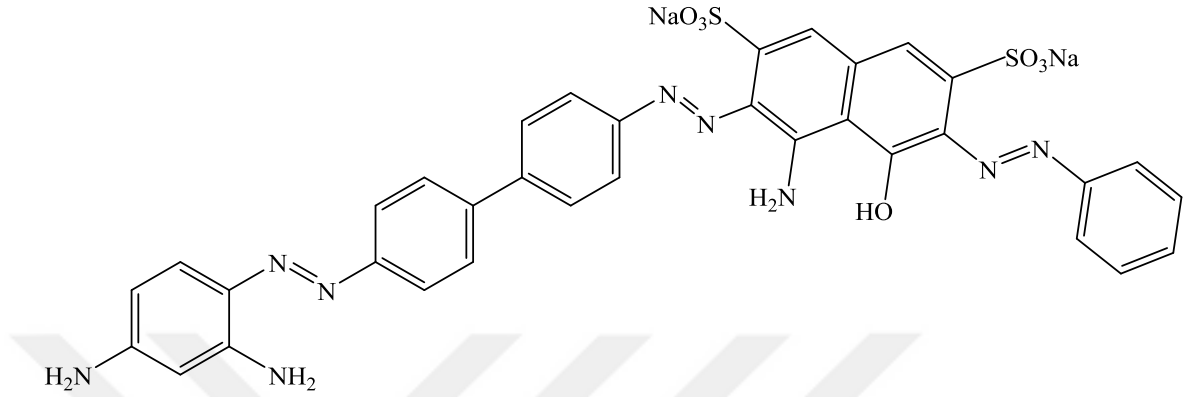
Çizelge 2.4 Lif çeşidine göre boyarmaddelerin sınıflandırılması

Lif Türü	Boyarmadde
Selülozik elyaf (pamuk)	Direkt, Küpe, Kükürt, Naftal (Azoik), Reaktif, Ingrain, Oksidasyon, Pigment, Bazik
Keten	Küpe, Reaktif
Jüt	Bazik, Asit, Direkt
Yün	Asit, Krom, Metal-Kompleks, Reaktif, Bazik, Küpe
İpek	Bazik, Asit, Direkt, Krom, Reaktif, Küpe, Tabii
Poliamit	Dispers, Direkt, Asit, Krom
Poliester	Dispers, Azoik, Küpe
Poli(akrilonitril)	Dispers, Bazik

Çizelge 2.5 Özelliklerine göre boyarmaddeler

Boyarmadde	Uygulandığı lif türü	Özellikleri
Direkt	Yün, pamuk, ipek selüloz elyaf,	Suda çözünür. Çoğu disazo-, poliazo- grubu taşıyan azo boyarmaddelerdir. Kimyasal yapıları asit boyarmadde ile benzerlik gösterir. Fiyatları uygundur. İyonlanma nedeniyle anyonik boyarmaddelerdir. Önceden işlem yapılmaksızın life direk çekilirler. Life kimyasal olarak bağlanma göstermezler. Işık haslıkları iyidir. Yıkama haslıkları zayıftır.
Dispers	Selüloz triasetat, poliakrilonitril, naylon,	Suda çözünürlükleri azdır. Süspansiyon şeklindeki banyoya lifin konulması ile boyama yapılır. Akrilik liflerde solmazlığı iyidir.
Küpe (Vat)	Pamuk, selüloz elyaf, viskon, rayon, keten, kısmen yün	Suda çözünmezler. İndirgenlerin etkisiyle suda çözünebilen renksiz bileşiklere dönüşürler. Selülozik lifler çözünen renksiz bileşikler boyama banyosundan üzerine çeker.
Kükürt	Selüloz elyaf, pamuk, naylon	Kükürt bulunduran karmaşık yapılı organik bileşiklerdir. Renkleri parlak değildir. Koyu renkleri iyi boyar ve ucuzdur
Azoik	Pamuk, kısmen de asetat ipeği, naylon, poliester	İnkişaf boyarmaddeleri de denir. Yapısında olmayan ve suda çözünen bir diazonyum tuzu ile beta-naftol türevinin lif üzerinde reaksiyonu ile boyama gerçekleşir. Yıkanmaya karşı dayanıklıdır. Renk solmazlığı ve parlaklığı vardır.
Reaktif	Pamuk, rayon, naylon, selüloz elyaf	Çoğu klorotriazinil türevidir. Lifler ile tepkimeye girerek kimyasal bileşik oluşturur. Sürekli boyamalar için uygundur. Renkleri parlaktır ve renk skalası geniştir.
Oksidasyon	Selüloz elyaf	Aromatik aminlerin lif üzerinde oksitlenmesi ile elde edilir. Haslığı yüksektir. Anilin siyahı en önemli üyesidir.
Asit	İpek, poliamit, yün	Hemen hepsi organik asitlerin tuzlarıdır. Uygulama asidik banyoda gerçekleştirilir.
Bazik	Yün, akrilik lif	Suda çözünebilir boyarmaddelerdir. Mordant ile birlikte kullanılırlar. Suda çözündüklerinde artı yüklü renkli iyonlarına ayrılan katyonik boyarmadde grubudur.
Pigment	Cam lif, pamuk, yün, sentetik lifler	Lif ile doğrudan birleşme özelliği yoktur. Reçine gibi bağlayıcılar ile life sabitlenirler ve sıcaklığa maruz bırakılarak boyanma sağlanır.
Mordant	Yün, poliamit, zayıf olarak da pamuk, keten, ipek	Krom boyarmaddeler adı da verilmektedir. Asidik karakterlidir. Krom iyonunun bağlanması için sodyum veya potasyum bikromat tuzları ile birlikte kullanılır.

Direct Black 38: Direct Meta boyası birçok farklı isimle adlandırılmaktadır. Direct Black 38 yaygın kullanılan isimlerinden biridir. Molekül formülü $C_{34}H_{25}N_9Na_2O_7S_2$ olan boya siyah bir toz halindedir. Molekül ağırlığı 781,73 g/mol'dür.



Şekil 2.7 Direct Black 38'in kimyasal yapısı

Direct Black 38 boyası 25°C'de 3g/L çözünürlüğe sahiptir. Selüloz lifini iyi boyar (80°C de). Pamuk, viskon, ipek, poliamit lifler ve harmanlanmış kumaşlarda, deri, ahşap, biyolojik ve plastik renklerinde, siyah mürekkebin hammaddesi olarak kullanılmaktadır.

Haslık: Boyalı tekstil numunelerinin çeşitli ortam koşullarına maruz bırakılmasıyla rengin gösterdiği dayanıklılığa haslık adı verilir. Işık, yıkama, sürtme, oksijene maruz bırakma gibi çeşitli ortam koşullarına maruz bırakılan tekstil numunelerinin haslık değerleri 5 veya 9 ölçekli gri skala ile ölçülür. 1'den 5'e kadar farklı numaralandırılan haslık değerlerinden 1 haslık değerinin çok düşük (çok kötü) olmasını ifade ederken, 5 değeri haslığın yüksek olduğu (mükemmel haslık) anlamına gelmektedir. Sürtme haslığı daha çok kumaşlar için kullanılırken yıkama ve ışık haslığı hem lif hem de kumaşlar için kullanılmaktadır.

Çizelge 2.6 Direct Black 38 boyasının haslık özellikleri

Haslık Türü	Değer
Yıkama haslığı	2
Işık haslığı	3-5
Sürtme haslığı (kuru)	4
Sürtme haslığı (yaş)	3

2.5.2 PAN liflerin boyanması

PAN lif önceleri %100 akrilonitril monomerinin polimerleştirilmesi ile üretiliyordu. Doğaları gereği bu lifler yüksek yönlenme, kristalite ve camsı geçiş sıcaklığına sahiptir (Tg:104°C). Liflerin hidrofob karakteri ve hidrojen köprüleri nedeniyle oluşan sıkı lif yapısı, Bm'nin bağlanabileceği fonksiyonel grup varlığının olmayışı bu liflerin boyanmasına olanak vermez. Özelliklerini iyileştirmek, boyama yeteneğini arttırmak için akrilonitril monomeri yanında %15 oranına kadar başka bir monomer katılıp komonomer oluşturulur. Bu şekilde akrilik liflerin Tg'si 85°C 'nin altına düşürülebilir. Eklenen komonomerin polarlık özelliklerine göre lifler anyonik veya katyonik karakter alır. Poliakrilonitril zincirine komonomer olarak vinil piridin, akrilamit gibi bileşiklerin katılması bileşiğe asidik ortamlarda katyonik karakter kazandırır. Buna karşılık akrilik asit ve sodyum vinil benzen sülfonat gibi monomerler lifleri negatif yüklü kılar. Bu nedenle akrilik lifleri içindeki monomerin yapısına bağlı olarak *anyonik modifiye akrilik lifler* ve *katyonik modifiye akrilik lifler* şeklinde adlandırılır.

Akrilik elyafın eldesi sırasında vinil asetat, vinil klorür gibi anyonik ve katyonik grup içermeyen komonomerlerin kullanılması ile liflerin daha düşük sıcaklıklarda ve daha kolaylıkla boyarmadde alması sağlanmakta, fakat alınan boyarmadde miktarı artmaktadır.

Akrilik liflerin boyanmasında en fazla kullanılan boyarmadde cinsi katyonik boyar maddeler ve dispersiyon boyarmaddelerdir. Dispersiyon boyarmaddeler ile açık tonlarda

boyamalar gerçekleşmektedir. Hidrofobik karakterde olan ve suda çözünürlük sağlayacak grup içermeyen 1:2 metal kompleks boyarmaddeler de akrilik liflerin boyanmasında kullanılabilir.

Boyama işlemleri sırasında life bağlanmayan ve banyoda veya lif yüzeyinde kalan boyar maddelerin sonraki aşamalarda renk değişimi ve haslık gibi sorunlara sebebiyet vermemesi için boyama sonunda yıkama işlemi yapılır. Yıkama işlemi boyanan rengin açık veya koyu oluşuna göre farklılık gösterebilir. Koyu renklerin yıkama işlemleri açık renklere göre daha uzun sürmektedir. Yıkamalar genellikle kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıkta ve yeterli miktarda sabun kullanılmasıyla gerçekleştirilir. Beş farklı yıkama koşulu vardır. En sık tercih edilen 40°C de 30 dakika süresince gerçekleştirilen yıkama koşuludur. Arkasından gerekirse distile soğuk su ile durulama yapılmalıdır.

2.6 Kaynak Özetleri

2.6.1 Akrilik liflerin modifikasyonu

Akrilik liflerin serbest radikal bir başlatıcı olarak Bz_2O_2 kullanılmasıyla sulu ortamda metakrilamit (MAA) ile aşı kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Başlatıcı derişimi, monomer derişimi ve 75-95°C sıcaklık aralığının aşılama verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Maksimum aşılama verimine 3×10^{-3} mol/L Bz_2O_2 konsantrasyonunda, 85°C sıcaklıkta ulaşılmıştır. En yüksek aşılama verimi %166,6 olarak bulunmuştur. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 80–95°C sıcaklık aralığında 33,8 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Aşılanan liflerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. TGA sonuçları akrilik lifin bozunma sıcaklığının aşılama ile arttığını ortaya koymuştur. SEM görüntülerinden aşılamanın lif morfolojisini değiştirdiği ve kabuk benzeri heterojen bir yapı ortaya koyduğu yorumlanmıştır. Aşılanan liflerin su ve nem tutuculuklarında da bariz bir artış rapor edilmiştir. Kısacası poliMAA aşılmasının termal kararlılık, nem tutuculuk ve su tutuculuk değerlerini arttırdığı bildirilmiştir (Çelik ve Önal 2004).

PAN lif alkali hidroliz ve klorlama reaksiyonlarından sonra kazein aşıl原因 olarak liflerin morfolojileri incelenmiş, karakterizasyonu FTIR, XRD, SEM ile gerçekleştirmiştir. Liflerin em tutuculuk, su tutuculuk, elektrik direnci gibi mekanik özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak aşıl原因 PAN lifin işlem görmemiş PAN life göre higroskopikliğinin arttığı görülmüş. Nem emilimi, spesifik elektrik direnci ve su tutma değerinin tümü, bazı hidrofilik grupların varlığına atfedilen bir dereceye kadar geliştirilmiştir. Aşılı PAN lifinin gerilme mukavemeti, işlenmemiş life kıyasla bir dereceye kadar azalma gösterse de giyme gereksinimini karşılar nitelikte olduğunu bildirmişlerdir (Jia ve Du 2006).

Metil metakrilat monomerinin (MMA) ticari akrilik life (PAN) aşı kopolimerizasyonu, başlatıcı olarak AIBN kullanılmasıyla incelenmiştir. Bu çalışmada, monomer ve başlatıcı konsantrasyonunun, polimerizasyon süresi ve sıcaklığın aşıl原因 verimine etkileri incelenmiştir. Aşıl原因 reaksiyonu için en uygun polimerizasyon koşulları 0,7 M MMA, 0,0073 M AIBN, 85°C reaksiyon sıcaklığı ve 60 dakikalık reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Lif yapısı FTIR, DSC, TGA, SEM karakterizasyon teknikleri ile incelenmiştir. Su tutuculuk, fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Termal analiz verileri, aşıl原因 veriminin artmasıyla, aşıl原因 veriminin %13,5'e kadar olan lif numunelerinde çok az değişiklik meydana geldiğini ve aşıl原因mış liflerin ısı geçişlerinin, ham lif numunesi ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak aynı davranışa sahip olduğunu göstermiştir. Aşıl原因 lif morfolojisini de hafifçe etkilemiştir. Deneysel mekanik özelliklere ait verilerin aşıl原因 veriminin artmasıyla maksimum uzamanın azalacağını ancak bunun %13,5'e kadar değişebileceğini açıkça gösterdiğini rapor etmişlerdir. PMMA aşıl原因ması su tutuculuğu arttırmıştır. Bu çalışmada maksimum aşıl原因 verimi %94 olarak bulunmuştur (Bagheri vd. 2008).

Ticari akrilik lif üzerine akrilamitin (AAm) 75-95°C sıcaklık aralığındaki aşı kopolimerizasyonu sulu ortamda serbest radikalik başlatıcı olan Bz₂O₂ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada başlatıcı ve monomer konsantrasyonu, lif miktarı, polimerizasyon süresi ve sıcaklığının aşıl原因 verimine etkisi incelenmiştir. En uygun başlatıcı konsantrasyonunun 85°C'de 2x10⁻³ M bildirilmiştir. Aşıl原因 verimi monomer konsantrasyonu ile artmış ancak en uygun derişim rapor edilmemiştir. Reaksiyonun

aktivasyon enerjisi, 75-95°C sıcaklık aralığında 35,81 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aşılı liflerin karakterizasyonu, yapı ve morfolojileri FTIR, SEM ve TGA ile incelenmiştir. Aşılama lif yüzey morfolojisini etkilemiş ancak lif geometrisinde herhangi bir deformasyon gözlenmemiştir. TGA verileri, akrilik liflerin termal stabilitesinin aşılama verimi ile arttığını göstermiştir. SEM görüntülerinden lif yüzeyinin homojen görünümünün değiştiği ve yüzeyde artan aşılama derecesinde kabuk benzeri heterojen bir yapı olduğu görülmüştür. Aşılı akrilik liflerin nem tutuculuk, su tutuculuk, boyanabilirlik ve antimikrobiyal aktivitesi incelenerek PAAm aşılama işleminin bu özellikleri arttırdığı rapor edilmiştir. Bu durumun akrilik lif ve polimer arasında fiziksel ve/veya kimyasal bağlar vasıtasıyla güçlü etkileşimler oluşturduğu varsayılmaktadır (Çelik vd. 2012).

PAN kumaşın alev geciktiriciliğini arttırmak amacıyla UV ile indüklenmiş foto aşılı polimerizasyon tekniği kullanılarak yüzeyine HEMA aşılantısı uygulanmıştır. Hazırlanan PAN-g-HEMA kumaşını alev geciktirici PAN kumaş (FR-PAN-g-HEMA) haline getirmek için üre ile katalizlenen fosforik asit ile reaksiyona sokulmuştur. Kumaşların yapısı FTIR, XRD, XPS ve SEM ile tanımlanmıştır. Sonuçlar HEMA'nın başarılı bir şekilde aşılandığını göstermiştir. Aşılı kumaşın kristal yapısı önemli ölçüde değişmemiş, ancak hazırlanan alev geciktirici (FR) PAN kumaşın kristal yapısı değişmiştir. Termal analiz sonucu modifiye FR-PAN-g-HEMA lif/kumaşının %32 LOI (sınırlayıcı oksijen indeksi) değeri ile iyi alev geciktirici özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir. Sonuç olarak iki teknik ile (UV indüklenmiş foto polimerizasyon ve kimyasal modifikasyon) alev geciktirici PAN kumaş hazırlanmıştır. Aşılanan kumaşın termal kararlılığı azalırken, alev geciktirici kumaşın termal bozunma sıcaklığı azalmış, pikler genişlemiş ve ayrışma hızı yavaşlamıştır (Ren vd. 2017).

2.6.2 2-Hidroksietil metakrilat aşılantısı lifler

HEMA, akrilamid (AAm), N-isopropil akrilamid (NiPAAm), akrilik asit (AA), 2-metoksietilakrilat (MEA) ve 2-hidroksietil akrilatın (HEA), pamuk, selüloz asetat, rayon ve bakır ipeği üzerinde plazma polimerizasyonları gerçekleştirilmiştir. Lifler içinde en

iyi sonucu pamuk verirken; monomerlerden en iyi sonucu ilk olarak HEMA, ikinci olarak NiPAAm göstermiştir. HEMA'nın optimum aşılama sıcaklığı 60-65°C olarak bulunmuştur. Plazma polimerizasyonu bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında aşılamanın azaldığı görülmüştür. HEMA'nın plazma polimerizasyonu, ipliklerin kopma mukavemetini arttırmaktadır. Bunun nedeni, fibrillerin aşı polimerleri ile birbirlerine bağlanmaları olarak açıklanmıştır (Zubaidi ve Hirotsu 1996).

Hindistan cevizi lifinin mekanik özelliklerini geliştirmek ve su absorpsiyonunu azaltmak amacıyla UV radyasyonu HEMA ile kürlenmiştir. Foto başlatıcılarla metanolde farklı HEMA konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlandı. Radyasyon dozu, HEMA konsantrasyonu ve bekletme süresi, monomerin aşılama derecesi ve kürlenmiş lifin mekanik özellikleri optimize edilmiştir. %5 HEMA, 10 dakikalık bekletme süresi üretilen radyasyonun yedinci geçişinde işlem görmemiş lifere kıyasla daha yüksek çekme dayanımı (%65) ve kopma uzaması (%250) göstermiştir. Bu işlemde en yüksek aşılama değeri %4,4'tür. Mekanik özelliklerinin daha da iyileştirilmesi amacıyla %10'luk alkali (potasyum Hidroksit) çözeltisi ile kürleme işleminden 1 saat önce muamele edilmiştir. %10'luk alkali işlemi sonrası liflerin işlem görmemiş life kıyasla %5,3 aşılama, %95 gerilme dayanımı ve %320 kopma uzaması ile özelliklerinde artış gözlenmiştir. Ayrıca %1'lik katkı maddesi (akrilamit, üre ve silan gibi) ilavesinin etkisi incelenmiştir. En iyi performansı silan göstermiştir. Silanla işlem görmüş Hindistan cevizi lifinin su absorpsiyonu işlem görmemiş liflere kıyasla daha azdır (Khan vd. 2003).

İpeğin ağırlık artışı elde etmek ve özelliklerini iyileştirmek için Bombyx mori ipekleri, 80°C de 30 dakika reaksiyon süresinde APS başlatıcısı varlığında HEMA ve metil metakrilat (MMA) ile ayrı ayrı aşılanmıştır. HEMA ve MMA ile aşılanmış ipeklerin nem kazanımı, kullanılan monomerlerin hidrofilikliğine bağlı olarak değişmiştir. HEMA aşılı ve MMA aşılı ipliklerdeki asit ve alkalın dirençlerinin açıkça iyileştirildiği bildirilmiştir. Bu çalışmada hem ticari sentetik boyalar (asit ve reaktif boyalar) hem de zerdeçaldan, potasyum alüminyum sülfatla ekstrakte edilmiş doğal bir boya kullanılmıştır. Sonuçlar, boya alımının, asit ve kurkumin boyaları kullanıldığında PHEMA veya poli(metil metakrilat) varlığında arttığını göstermiştir. Asit ve reaktif

boyalarla boyanmış HEMA aşılı ipliğin yıkama haslığı seviyesinin, zambk alınmış ipliğine benzerdiğı bildirilmiştir. Asit boya ile boyanmış MMA aşılı ipliğin polimer konsantrasyonu %65 olduğunda yıkanmasına karşı renk haslığı artmıştır. Her iki monomer ile aşılanmış ipek için yıkama haslığı, doğal kurkumin boyarmaddesiyle boyandıklarında iyileştirilmiştir. Asit ve alkali terleme haslığı özellikleri, asit, reaktif ve kurkumin boyaları uygulandığında HEMA aşılı ve MMA aşılı iplikler için değişmeden kalmıştır (Tsukada vd. 2001).

Bombyx mori ipeği üzerine HEMA monomerinin aşı kopolimerizasyon yöntemi kullanılarak aşılması gerçekleştirilmiştir. Aşılama ile ipeğin termal bozunma sıcaklığının ve kopma kuvveti özelliklerinin geliştirildiği bulunmuştur. HEMA aşılanmış liflerin boyanabilirliği bazı doğal ve sentetik boyalar kullanılarak incelenmiştir. Boyama sonrası ipeğin renk haslığı ve boyanabilirlik sonuçları incelendiği zaman daha yüksek verimli HEMA aşılanmış liflerin incelenen bütün boyalarda, boya alımının yüksek olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda incelenen liflerin yıkama haslığı, ışık ve sürtme direnci özelliklerinin aşılama verimi ile değişmediği belirlenmiştir (Prachayawarakorn ve Khanchaiyapoom 2010).

HEMA monomerlerinin pamuk lifi üzerine aşı kopolimerizasyonu Bz₂O₂ başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon koşulları incelenmiş ve optimum aşılama koşulları 0,25 M HEMA konsantrasyonu, 50°C, 2 saat aşılama süresi ve 0,08 M Bz₂O₂ konsantrasyonu olarak bulunmuştur. Maksimum aşılama yüzdesi ve aşılama etkinliği değerleri sırasıyla %47,6 ve %51,2 olarak elde edilmiştir. Aşı kopolimerizasyonunun varlığı SEM analizi ile kanıtlanmıştır. şişme yüzdesi değerleri, aşılanmış liflerin şişme kapasitelerinin, işlem görmemiş pamuk liflerinden yaklaşık 3 kat daha yüksek olduğunu göstermektedir. Aşılı ve işlem görmemiş pamuk lifleri, benzer hava şartlarına karşı renk haslığı ve kuru sürtme haslığı derecelerine sahip olsada, aşılı pamuk lifleri, aşılanmış pamuk liflerine göre daha yüksek yaş sürtme ve yıkama haslığı oranlarına sahiptir (Pulat ve Nuralin 2011).

HEMA'nın poli(γ-metil L-glutamat) (PMLG) membranları üzerine radyasyona bağlı aşı kopolimerizasyonunun su ve etanol ortamında araştırılmıştır. Sistemin viskozitesi

HEMA'nın PMLG membranına aşılmasına olanak sağlamıştır. Su ve etanolün karışık çözücü bileşiminin % aşılama üzerinde önemli etkisi görülmüştür. Suya az miktarda etanol eklendiğinde % aşılama önemli ölçüde artış gözlenirken, etanole çok az miktarda su eklendiğinde % aşılama hızla azalmıştır. Azalışın nedeninin devre dışı bırakma (deaktivasyon) etkisine atfedilebileceği söylenmiştir. Doz oranını da % aşılama üzerinde etkilidir. Yüksek dozlarda yayılma ve ayrılma yarışmalı reaksiyonları dalgalanma olayları meydana getirir. Aşılama oranının sadece aşılama sıcaklığına değil aynı zamanda HEMA'nın konsantrasyonuna da bağlı olduğu bildirilmiştir (Yue-E vd. 1997).

Polietilen/polipropilen (PE/PP) dokunmamış kumaşlar, HEMA'nın γ ile başlatılmış tersine çevrilebilir ilave parçalanma zinciri transferi (RAFT) aracılı aşılama ile fonksiyonel hale getirilmiş ve aşılama numunelerin karakterizasyonu, FTIR, XPS, SEM, TGA ve temas açısı ölçümü teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. FTIR ve XPS analizlerinde, oksijenli içerikte belirli bir aşılama derecesine kadar bir artış olduğu gösterilmiştir. Sonuçlar "ön mekanizma" kavramını izleyen bir aşılama sürecine işaret ettiği bildirilmiştir. İlk aşılama, en üstteki yüzey tabakasında meydana geldiği ve daha sonra polimer matrisinin kütlesine iletildiği belirtilmiştir. RAFT polimerizasyonunun kullanılmasının, ön mekanizma ile uygun bir substrat ve hızlı polimerize olan bir monomer kullanıldığında, kontrollü bir şekilde daha yüksek aşılama değerleri elde etmek için faydalı olabileceği ve geleneksel aşılama daha iyi kontrollü aşılama sağladığını ifade etmişlerdir (Kodama vd. 2014).

Maleik anhidrit (MA) ve HEMA, poliamit 66 (PA 66) kumaşın yüzeyine, alev koruyuculuk direncini arttırmak amacıyla sırasıyla kimyasal aşılama ve pad-dry fiziksel işlemiyle uygulanmıştır. Yanıcılık karakterizasyonu, kimyasal aşılamanın, yanma sırasında oluşan sözde "iskele etkisi"nden kaynaklanan erime sürecini ortadan kaldırarak kumaşın damlama önleyici özelliğini geliştirebileceğini göstermiştir. Kimyasal aşılama, damlama eğilimini önemli ölçüde düşürmüş ve PA 66 kumaşının emiciliğini arttırmıştır. Aşılı numuneler için erime işleminin ortadan kalkmasının, kumaş yüzeyinde aşılı zincirlerin erken ayrışmasından ve yanıcı uçucu konsantrasyonunu azaltabilen yapışkan bir karbonlu tabaka oluşmasından kaynaklandığı

ileri sürülmektedir. Kimyasal aşılama, numunelerin hidrofilikliğini önemli ölçüde iyileştirirken, fiziksel işlem PA 66 numunelerinin hidrofilikliğini azaltmıştır. Fiziksel işlem ayrıca, monomer moleküllerinin erken ayrışması ve yanma işlemi sırasında kumaşın erimiş büzüşmesi nedeniyle, hasarlı uzunluk ve LOI sonuçları açısından kumaşın alev geciktiriciliğini de artırabilir. Kimyasal olarak aşılanmış numune, 20 defadan fazla bir süre yıkama döngüsüne dayanabilir, fiziksel olarak işlem görmüş numune yıkamaya dayanamaz (Jiang vd. 2015).

Kitosan (CS)'ın ilaç dağıtım sistemindeki su absorpsiyon kapasitesini geliştirmek için HEMA monomeri ile iki farklı gama radyasyon yöntemiyle modifikasyonu sağlanmıştır. Çözünmüş veya toz CS üzerine HEMA bu yöntemle doğrudan aşılanmıştır. Sistemin homojenliği değiştirilerek aşılama yüzdesi doğrudan kontrol edilmiştir. Düşük ve orta aşılama yüzdeleri (%20-70) heterojen yöntemle elde edilirken, homojen yöntemin daha yüksek aşılama yüzdeleri (~%340) verdiği bildirilmiştir. CS-g-HEMA, ATR-FTIR, TGA, XRD yöntemleri ile karakterize edilmiştir. CS'ın modifikasyondan sonra hidrofilikliğı geliştirilmiştir. Şişme davranışı, kritik pH, ve ilaç absorpsiyonu diklofenak ilacı kullanılarak değerlendirilmiş. Sonuçlar, düşük aşılama yüzdeleri kullanıldığında HEMA varlığının şişme ve ilaç alımı üzerinde olumlu bir etkisi olduğunu göstermektedir; Ayrıca, gastrointestinal koşullarda ilaç sistemleri için gerekli olan asit pH'sında iyi bir şişme göstermiştir. HEMA'nın varlığının düşük aşılama yüzdeleri kullanıldığında ilaç alımında olumlu bir etkiye sahip olduğu bildirilmiştir. Bununla birlikte, protonlanmış CS-g-HEMA, farklı pH'larda olduğu gibi hem suda hem de katyonik yükler ve iyi emme yetenekleri nedeniyle hücre kültürü ve gen tedavisi için avantajlı bir biyomateryal olduğu vurgulanmıştır (Islas vd. 2018).

2.6.3 Direct boya ve liflerin boyama çalışmaları

Anti-akar liflerin bazik boya ile boyanmasını incelemiştir. Boyama sıcaklığı, boyama süresi, pH değeri ve boyama yardımcı maddeleri (dengeleyici ajan) koşullarının tümü boya alımını etkilemektedir. 65°C nin altında hem ticari akrilik lif hem de anti akar akrilik lifin boya alımı çok azdır. 65-95°C arasında boya alımı artar ve her iki lif için de

benzer eğri göstermektedir. Boya alımının artması artan sıcaklıkla birlikte gerçekleşen zincir hareketliliğine bağlanmıştır. Boyama işlemi süresi incelendiğinde 20 dakikada boya alımı çok hızlıdır. 2 saatin sonunda ise denge durumuna ulaşır. Boyamanın eşit gerçekleştirilmesi için kullanılan sodyumsülfat ile iyonik kuvvetlerin artışına bağlı olarak boya katyonları ile yarışan Na^+ iyonlarına bağlı olarak boya absorpsansı azalır. Dengeleyici ajan kullanımı ile boya alımı büyük ölçüde azalmıştır. pH=2 nin altında boya alımı düşüktür. Anti-akar akrilik liflerin bazik boyarmaddeler ile boyanmasında pH=4-5 aralığı önerilmektedir (Yu ve Chen 2006).

Akrilik liflerin hidroksilamin kullanımı ile modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve farklı miktarlarda azot içeriğine sahip amidoksim grubu içeren modifiye lifler doğal boya olan zerdeçal ve kök boyalar ile boyanmıştır. Boya işeminde boya konsantrasyonu, pH, tuz konsantrasyonu, süre, sıcaklık, alüminyum ve demir sülfat mordanların etkilerini incelenmiştir. Sonuç olarak modifiye liflerin renk kuvvetlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. En yüksek renk kuvveti değerine zerdeçal boyası için pH=5'te, kök boyası için pH=2'de ulaşılmıştır. Boyanabilirliğin amidoksim grubundaki azot içeriğine bağlı olduğu belirtilmiştir (El-Shishtawy vd. 2009).

50 adet farklı bitki ile akrilik liflerin boyanmasını gerçekleştirilmiştir. İlk olarak mordant kullanmadan direk boyanma gerçekleştirmiş ve bitkilerin çoğunluğunda iyi renk verimi değerleri elde etmiştir. Boyanan liflerin yıkama, kuru ve yaş sürtme haslığı değerleri orta, iyi, çok iyi derecelerinde değişirken ışık haslıkları orta ve düşük seviyelerdedir. Daha sonra en iyi sonucu veren bitkilerin laboratuvar ortamında toz formda doğal boya üretimlerini gerçekleştirmiştir. Zerdeçal, kök boya, indigo ve kathindi bitkilerinden elde edilen toz formdaki doğal boyalarla akrilik lifleri üzerinde sırasıyla sarı, kırmızı, mavi, kahverengi renklerin elde edilebildiği ve elde edilen rengin koyuluğunun kullanılan boya miktarına bağlı olarak genelde arttığını saptamıştır. Boyama işlemlerinde oldukça iyi yıkama ve sürtme haslığı değerleri elde edilirken ışık haslıkları zerdeçal dışındaki doğal boyaların orta ila iyi seviyelerde olduğunu bildirmiştir. Hidroksilamin ile ön işlem yoluyla akrilik liflerinin kimyasal modifikasyonu ve liflerin doğal boyalarla boyanabilirliğinin geliştirilmesi üzerine yapılan kapsamlı çalışmalar sonucunda akrilik kumaşlarda aşırı sararma gözlemlendiğini

belirtmiştir. Ancak doğal boyalarla boyama işlemlerinde kullanılan bitkilerin yetiştiği bölgeler ve toplandığı mevsimlerin boyanın hazırlanmasında belirlenen boya nüansının sürekli aynı kalamayacağı ve daha sonraki zamanlarda aynı renk elde edilmek istendiğinde değişeceğinden dezavantaj oluşturduğu anlaşılmaktadır (Yaver 2015)

Pamuk kumaş farklı konsantrasyonlarda üç azoik boya (Direct Blue 713, Direct Red 81 ve Direct Yellow 27) ile sırasıyla mavi, kırmızı ve sarı renklerde boyanmıştır. Her bir boya çözeltisi 0,5 g boyanın 0,5 L distile su içerisinde çözünmesi ile hazırlanmıştır. Boyanın pamuğa yapışmasına yardımcı olmak için her bir boya banyosuna yaklaşık 2 g sodyum klorür (NaCl) eklenmiştir. 10 g pamuk örneklerinin ısıtıcılı karıştırıcıda 95°C’de 30 dakika boyunca belirli sürelerde absorbansı Mikrospektrofotometri (MSP) ile alınmıştır. MSP, tekstil liflerinde renk analizi için hızlı, bir tekniktir. Bu teknik, mikroskopi ve UV-Vis spektroskopisini birleştirerek, boyanmış tekstil lifleri gibi çok küçük renkli numunelerin doğrudan analiz edilmesini sağlar ve böylece zaman alıcı ve yıkıcı ekstraksiyonlara olan ihtiyacı ortadan kaldırmaktadır. Üç rengin tümü için belirgin renk solması ve absorbansta bir azalma gözlemlendiği, ancak en çok kırmızıya boyanmış liflerde gerçekleştiği bildirilmiştir (Forster vd. 2017).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Tez çalışmasının ana materyali olan PAN lif (AKSA A.Ş), kullanılmadan önce üzerindeki kirlilikleri uzaklaştırmak amacıyla aseton (Merck) ile, geri soğutucu altında, kaynama sıcaklığında 2 saat süre ile yıkandı. PAN lifin aşılama ile modifikasyonunda kullanılan 2-hidroksietil metakrilat monomeri Merck firmasından temin edildi ve saflaştırılmadan kullanıldı. Radikalik başlatıcı olarak kullanılan Bz_2O_2 ve azobis(izobütironitril) (AIBN) Merck marka olup bu başlatıcılar kloroform/metanol (50/50) (v/v) çözücü karışımından iki kez kristallendirildikten sonra kullanıldı. Diğer başlatıcılar amonyum peroksidisülfat (APS) ve seryum amonyum nitrat (CAN) ise Sigma-Aldrich firmasından temin edildiği gibi kullanıldı. Polimerizasyon sonrası aşılana lifleri yıkamak amacıyla kullanılan etanol ve polimerizasyon ortamı çözücüleri olarak kullanılan aseton, etil metil keton ve metanol Merck firmasından temin edildi.

Aşılana PAN liflerin boyanmasında kullanılan Direct Meta (Direct Black 38) boyası Burboya firmasından temin edildiği gibi kullanıldı. Boya çözeltisinin pH'ını ayarlamak için kullanılan hidroklorik asit (%37'lik) ve sodyum hidroksit Merck firmasından temin edilerek doğrudan kullanıldı.

Boyanmış liflerin renk ölçümü analizlerinin ikinci aşamasındaki test işlemlerinde düşük oranda köpük oluşturan, fosfat, optik beyazlatıcı ve proteaz içermeyen, sodyum alüminyum silikat (%32,5) esaslı, ISO 105C08 standardına uygun ve ev tipi yıkamaya karşı tekstillerin renk haslığı testlerinde kullanılan bir referans deterjan kullanıldı.

Deneyler reaksiyon karışımının sıcaklığını kontrol edebilen ve karıştırılabilen Radleys marka 6'lı reaksiyon sistemlerinde gerçekleştirildi. Yıkama işlemleri için Soxhlet ekstraksiyon cihazı kullanıldı.

3.2 Yöntem

3.2.1 PAN-g-PHEMA aşı kopolimerinin hazırlanması

Planlanan deney sistemlerinde belirlenen şartlar için gerekli hesaplamalar yapılarak PAN liflerin ve polimerizasyon ortamında kullanılacak monomer ve başlatıcıların $\pm 0,0005$ hassasiyetle tartımları alındı. Toplam reaksiyon hacmi 20 ml olacak şekilde hesaplanan miktarda HEMA monomeri ve başlatıcı ile birlikte hazırlan polimerizasyon çözeltileri 50 ml'lik iki ağızlı dibi yuvarlak reaksiyon balonlarına ilave edildi. Belirlenen sıcaklıklarda ve sürelerde geri soğutucu altında polimerizasyonlar gerçekleştirildi. Polimerizasyon işlemi sonunda karışımdan uzaklaştırılan lifler Soxhlet de etanol çözücüsü ile başlatıcı, monomer artıkları ve homopolimerinden uzaklaştırılması amacıyla 24 saat süreyle yıkandı. Yıkanan lifler 55°C'de vakum etüvünde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Kurutulmuş liflerin kütlesindeki artış miktarı kullanılarak yüzde aşılama verimleri Eşitlik 1'de verilen formül ile hesaplandı.

Başlatıcı türü, çözücü (polimerizasyon ortamı) türü, başlatıcı derişimi, monomer derişimi, süre ve sıcaklık incelemeleri için ayrı ayrı deney grupları oluşturularak deneyler gerçekleştirildi ve bu koşulların % aşılama verimi üzerine etkileri incelendi. Aşılanan liflerin % Aşılama verimi Eşitlik 1'de verilen formüle göre hesaplanlandı.

$$\% \text{ Aşılama Verimi} = \frac{m_a - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Formülde verilen m_0 lifin aşılama öncesi kütlesi, m_a aşılama sonrası lifin gram cinsinden kütlesidir.

3.2.2 PAN-g-PHEMA aşı kopolimerinin boyanması

Boya seçimi: PAN liflerin boyanmasında kullanılan boyalar bazik ve dispers boyalardır. Literatürdeki çalışmalarda liflerin modifikasyonları ile diğer boya çeşitleri ile de boyandığı bilinmektedir. Bu tez çalışması ile gerçekleştirilen aşılama sonucunda PAN lif yapısına kazandırılan –OH (hidroksil) fonksiyonlu grubu sayesinde modifiye edilen liflere pamuk ve selüloz benzeri yapının kazandırıldığı düşünülmektedir. Bu sebeple saf PAN lif ve aşı kopolimer liflerin boyama işlemleri için ön denemeler pamuk ve selülozu boyayabilen direkt ve reaktif boyalar ile gerçekleştirildi. Direkt boya olarak kullanılan Direct Black 38 boyasının ön denemelerde saf PAN'ı boyamadığı ancak PAN-g-PHEMA liflerini boyadığı distile su ile yıkama sonrası örneklerin göz ile yapılan incelemesinden anlaşıldı. Reaktif boya olarak Reaktif Red kullanıldı. Hem saf PAN hem de aşılınmış liflerde boyanma ilk başta var gibi görünse de distile su ile yıkama sonrası her iki lif türünün de bu boyayı tutmadığı görüldü. Bu nedenle ön denemelerdeki gözlemlere dayanarak boyama deneylerinde Direct Black 38'in kullanılmasına karar verildi.

Boyama işlemi: Direkt boya ile boyama işlemi farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltilerde gerçekleştirildi. Bunun için üç farklı kalibrasyon grafiği çizildi. İlk olarak pH= 1 ve pH=3 için belirli derişimde hazırlanan boya çözeltisine yeterli miktarda HCl ilaveleriyle $g_{\text{boya}}/\text{mL}$ 'ye karşı UV'den ölçülen absorbans değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile asidik ortam kalibrasyon grafiği elde edildi. İkinci olarak pH=5 distile su ortamı kalibrasyon grafiği oluşturuldu ve son olarak da pH= 9 ve pH=11 boya çözeltileri için ortama yeterli miktarda NaOH çözeltileri ilave edilerek bazik ortam kalibrasyon grafiği çizildi. Aşılınmış liflerin boyama işlemleri belirlenen boya derişimlerinde ve pH'larda hazırlanan çözeltilerde ve geri soğutucu altında yapıldı. Belirlenen sıcaklıkta istenilen sürelerde boya çözeltilerinden örnekler çekildi. Çekilen örnekler belirli oranlarda seyreltildi ve UV cihazında absorbans değerleri ölçüldü. Liflerin boya alışı miktarları $g_{\text{boya}}/g_{\text{lif}}$ olarak hesaplandı.

3.2.3 Boyanmış PAN-g-PHEMA liflerin absorpladığı boya miktarının belirlenmesi

Saf ve aşılınmış liflerin yapısına aldığı boya miktarının belirlenmesinde kullanılacak yollardan birisi lif yapısına absorpsiyon ile katılan boyanın çözücü yardımıyla desorpsiyonu ve desorpsiyon sonrası çözeltinin UV-Vis spektrumlarında boya miktarının belirlenmesine dayanmaktadır. Bu amaçla Direct Black 38 ile boyanmış aşılı liflerden seçilen farklı çözücülerle boyanın ekstraksiyonu denemeleri yapıldı. Bu işlem sırasında, aynı zamanda, her bir çözücünün lifin fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri de gözlemlendi. Elde edilen gözlemsel veriler Çizelge 3.1’de sunuldu.

Çizelge 3.1 Boyanmış PAN-g-PHEMA kopolimer lifinden Direct Black 38’in ekstraksiyonu için denenen çözücüler ile çözeltiye geçen boya rengi, sıcakta ve oda koşullarında liflerin çözünürlüğüne dair deneysel gözlemler

Çözücü Adı	Soğuk	Sıcak	Lif	Çözelti Rengi
Etilenglikol monoetileter (Etg)	-	+	-	Yeşil
Etanol (Et)	-	+	-	Yeşil
Sodyum hipoklorit (NaOCl)	-	-	-	Şeffaf
Asetonitril (AcN)	-	-	-	Sarımtırak
Hidroklorik asit (1M HCl)	-	-	-	Sarımtırak
Dimetil glioksim (DMSO)	±	+	+	Yeşil
N- metil piroolidon (NMP)	-	+	+	Sarı

((+) = lif çözüldü, (-) = lif çözünmedi, (±) = lif çok az çözüldü. Boya: Direct Black 38)

Yapılan bu denemeler ve gözlemler sonunda lif yapısında boyayı, tamamen çözücü fazına alabilen çözücü bulunamadı ve bazı çözücülerin de PAN lifi çözmediği gözlemlendi. Bu nedenle boyama işlemleri sonrası boyanın liften uzaklaştırılması yöntemi tercih edilmedi. Bunun yerine ikinci yol olarak boyama çözeltisinden absorpsiyonla uzaklaştırılabilen boya miktarının UV-Vis spektroskopik tekniği ile izlenmesi yolu tercih edildi.

3.3 Karakterizasyon Çalışmaları ve Kullanılan Cihazlar

3.3.1 FTIR spektroskopisi

Örneklerin yapısal analizi için kullanılan FTIR spektrumları, 500-4000 cm⁻¹ dalgasayısı aralığında Perkin Elmer Spectrum 100 spektrofotometre cihazı kullanılarak kaydedildi.

3.3.2 ¹H-NMR spektroskopisi

Aşı kopolimer lif yapısının aydınlatılması ¹H-NMR spektroskopisi ile DMSO-d₆' da kaydedilen spektrumlar tetrametilsilan (TMS) iç standardı kullanılarak hazırlanan çözeltilerden, Agilent marka 600 MHz'lik frekansta, 14.1 tesla alan gücüne sahip, üzerinde 12'lik autosampler bulunan Premium Compact NMR cihazı kullanılarak kaydedildi.

3.3.3 UV-Vis spektroskopisi

Farklı yüzdelerde HEMA aşılansarak modifiye edilen PAN-g-PHEMA liflerinin 515, 521 ve 610 nm'de, farklı pH değerlerindeki boyama bayolarından belirli sürelerde çekilen örneklerin UV-Vis spektrumları kuvarz küvetler kullanılarak, Shimadzu UV-1700 PharmaSpec UV-Vis Spektrofotometresi cihazı ile ölçüldü. 260-700 nm dalga boyu aralığında kaydedilen spektrumlardan absorpsiyon değerleri okunarak boyama sonuçları değerlendirildi.

3.3.4 SEM

Aşılansmamış ve aşılama sonrası lif yüzey morfolojisindeki değişimleri incelemek amacıyla Au-Pd ile kaplanmış liflerin Quanta 400F alan emisyon FE-SEM-EDX cihazı ile görüntüleri alındı.

3.3.5 TGA

Örneklerin 30-730°C sıcaklık aralığında kütle kaybının başladığı sıcaklık ve kütle kaybı değerleri ile artık kütle miktarının belirlenmesi amacıyla yapılan TGA ölçümleri N₂ (azot) atmosferinde 5°C/dakika ısıtma hızında Perkin Elmer Diamond Termal Analiz Cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

3.4 Aşılanmış Liflerin Özelliklerinin İncelenmesi

3.4.1 Mekanik özellikler

Kopma ile sonuçlanan bir çekme deneyinde örneğin kopması için uygulanan en büyük kuvvete kopma mukavemeti adı verilir. Kilogram (kg) veya newton (N) cinsinden verilmekle birlikte iplik için genellikle cN/cm² ile ifade edilir. Kopma mukavemetine ulaşıldığı anda numunenin uzunluğundaki artışa ise kopma uzaması adı verilir. Kopma uzamasının formülü Eşitlik 2’de verilmiştir.

$$\% \text{ Kopma Uzaması} = (\text{Uzama Miktarı} / \text{Başlangıç Uzunluğu}) \times 100 \quad (3.2)$$

TS EN ISO 2062’nin tanımı tekstilde paketten alınan ipliklerden tek ipliğin kopma kuvveti ve kopma anındaki uzamasının sabit hızlı uzama cihazı (CRE) kullanılarak tayin edilmesidir.

Farklı yüzdelerde HEMA aşılanmış PAN lif örneklerinin mekanik özellikleri TS EN ISO 2062 şartlarına uygun olarak ölçüldü.

3.4.2 Nem tutuculuk

PAN-g-PHEMA olarak modifiye edilen liflerin nem tutuculuklarını incelemek amacıyla %23, %49, %73 ve %95 oranlarında aşılanmış lifler her bir aşılama oranından ikişer

adet alınarak etüvde 2 gün süre ile kurutulup sabit tartıma getirildi. Tartımları alınan lifler ortası boş desikatörün kenarlarına sırasıyla yerleştirildi. Desikatörün boşluk kısmında 500 ml'lik beher içerisinde beheri tam dolduracak şekilde saf su bulunmaktadır. Desikatörün kapağı vazelinlenip vakumlanarak kapatıldı. 25°C'de 1 saat, 3 saat, 6 saat, 9 saat, 3 gün, 5 gün ve 7 gün sürelerinde nem çeken örneklerin tartımları alındı. Eşitlik 3'de verilen formüle göre nemli ve kuru lif kütleleri farkından yapılan hesaplama ile aşıl原因an liflerin % nem tutuculuk oranları belirlendi.

$$\% \text{ Nem Tutuculuk} = \frac{m_{\text{nemli}} - m_{\text{kuru}}}{m_{\text{kuru}}} \times 100 \quad (3.3)$$

Lifin nem çekmeden önceki kütlesi m_{kuru} , nem çekmiş lifin kütlesi ise m_{nemli} 'dir.

3.4.3 Su tutuculuk

Liflerin su tutuculuk özelliklerini incelemek amacıyla öncelikle lifler 2 gün süreyle etüvde sabit tartıma getirildi. Lifler 25° C de distile su içerisinde farklı deney setlerinde 3 saat süre ile bekletildi. Tamamen ıslatılan lifler hızlı bir şekilde alınarak eşit boyutlarda kesilen iki süzgeç kağıdı arasına yerleştirildi. Uygulanan eşit kuvvetler ile lif bünyesinde bulunan fazla sudan kurtararak hemen tartıldı. Kuru ve yaş kütlelerinin tartılan liflerin % su tutuculuk değerleri Eşitlik 4'te verilen formüle göre belirlendi.

$$\% \text{ Su Tutuculuk} = \frac{m_{\text{yaş}} - m_{\text{kuru}}}{m_{\text{kuru}}} \times 100 \quad (3.4)$$

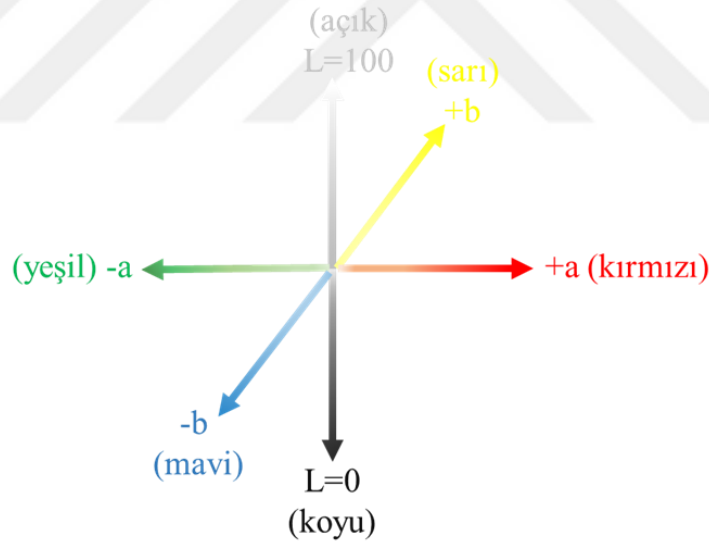
Su tutmuş lifin kütlesi $m_{\text{yaş}}$, kuru lifin kütlesi m_{kuru} 'dur.

3.4.4 Renk ölçümü

Farklı pH değerlerine sahip çözeltilerde boyanan modifiye liflerin yıkama öncesi ve deterjan ile yıkama sonrası renk ölçümleri Minolta 3600d Spektrofotometresi'nde, D65

ışık kaynağında 10°'lik gözlem açısı ile gerçekleştirildi. Sonuçlar Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) $L^*a^*b^*$ uzayına göre verildi.

CIE $L^*a^*b^*$ renk değerlerinin ölçümü için kullanılan, üç koordinatlı sistemdir. Sistem renkleri tanımlanırken insan gözündeki konik yapılı ışık algılama hücrelerinin üç tipte olduğu ve bunların mavi, yeşil ve kırmızı ışıklara hassas olduğu bilgisi temel alınır. Matematiksel sisteme göre verilen dikey koordinattaki L^* açıklığı/koyuluğu ifade ederken yatay a^* ve b^* kromatiklik koordinatlarıdır (Şekil 3.1). Koordinatlardan $+a^*$ yönde kırmızı, $-a^*$ yönde yeşil, $+b^*$ yönde sarı ve $-b^*$ yönde ise mavidir. a^* ve b^* değerleri artarken ve merkezden uzaklaşarak hareket ederken, rengin canlılığı da artmaktadır. C^* kroma'dır, rengin doygunluğu hakkında bilgi verir. Renk uzayının merkezinden yatay doğrultuda uzaklaştıkça rengin kroma değeri artar. Kırmızıdan sarıya artış gösteren dönme açısı olan H^* rengin derece cinsinden bir ölçüsüdür.



Şekil 3.1 CIE $L^*a^*b^*$ renk uzayının şematik gösterimi

Farklı pH derecelerinde boyanan liflerin deterjan ile yıkama öncesi ve sonrası renk farklılığının belirlenmesinde ΔE renk uzaklıkları farkı değeri kullanıldı. Referans örnek olarak M1 (pH=1) lifi alındı ve renk farklılığı bu life göre belirlendi. ΔE ; renk düzleminde bulunan iki renk koordinatı arasındaki uzaklık anlamına gelen CIE $L^*a^*b^*$ sisteminden bulunan bir değerdir. Eşitlik 5 ile ifade edilir.

$$\Delta E=[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (3.5)$$

L*: Açıklık/koyuluk değeri (+ daha açık, - daha koyu)

a*: Kırmızılık/yeşillik değeri (+ daha kırmızı, - daha yeşil)

b*: Sarılık/mavilik değeri (+ daha sarı, - daha mavi)

ΔE değerinin büyüklüğü iki renk arasındaki farkın büyüklüğünü ortaya koyar. Bu değer büyümeye ile renk farkı artar.

Tekstil materyallerinde yüzeyin ışığı absorblama ve ışığı saçma özelliği ile bu yüzeyin üzerine düşen ışığı yansıtması arasındaki ilişki Kubelka-Munk eşitliği (eşitlik 6) ile ifade edilir. Örneklerin K/S renk kuvveti değerleri Kubelka-Munk eşitliği ile hesaplandı.

$$K/S = (1-R)^2/2R \quad (3.6)$$

R: Reflektans (yansıma) (λ_{max})

K: Absorpsiyon katsayısı

S: Saçılma katsayısı

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Aşı Kopolimerizasyon Koşullarının Belirlenmesi

PAN lif yüzeyine HEMA monomerinin aşılama ön denemelerinde dikkate değer verilerin elde edilmesinden sonra en yüksek aşılama verimine ulaşmak için polimerizasyon koşullarının sistematik olarak değiştirilmesiyle en uygun deney şartlarının belirlenmesine çalışıldı. Bu amaçla, ilk olarak, radikalik katılma polimerizasyonu için kullanılacak başlatıcının belirlenmesi için seçilen başlatıcı türleri ile deneyler gerçekleştirildi. Başlatıcı türü belirlendikten sonra sırasıyla çözücü ortamı, başlatıcı derişimi, monomer derişimi ve polimerizasyon sıcaklığı ve sürenin aşılama verimi üzerine etkileri incelendi

4.1.1 Başlatıcı türünün belirlenmesi

Başlatıcı türünün aşılama verimi üzerine etkisini incelemek için, öncelikle, APS, CAN gibi redoks yükseltgenler ve AIBN ve Bz₂O₂ gibi radikalik başlatıcılar seçildi. Her bir başlatıcının uygun çözücülerde 5x10⁻³ M'lık çözeltileri hazırlandı. 0,3000±0,001 g'lık çileler halinde hazırlanan PAN lifler. 50 mL'lik cam balonlar içerisine yerleştirildi ve üzerine uygun derişimde monomer ve başlatıcı çözeltilerinin ilavesi ile 80°C'ye ayarlanan sistemde polimerizasyon başlatıldı. Polimerizasyon süresi, başlangıçta, 2 saat olarak belirlendi. Polimerizasyon süresi sonunda PAN-g-PHEMA kopolimer lifler önce kaynamakta olan su ve ardından Soxhlet sisteminde 1 gün etilalkol çözücüsü ile homopolimerinden uzaklaştırmak amacıyla yıkandı. 50°C de vakum etüvünde 24 saat kurutulduktan sonra tartıldı ve % aşılama verimi değerleri Eşitlik 1'e göre hesaplandı.

Çizelge 4.1 Başlatıcı türüne bağlı olarak PAN life aşıl原因 HEMA miktarının değışimi

Başlatıcı Türü	% Aşılama Verimi
Bz ₂ O ₂	63,3
CAN	24,0
AIBN	9,6
APS	5,2

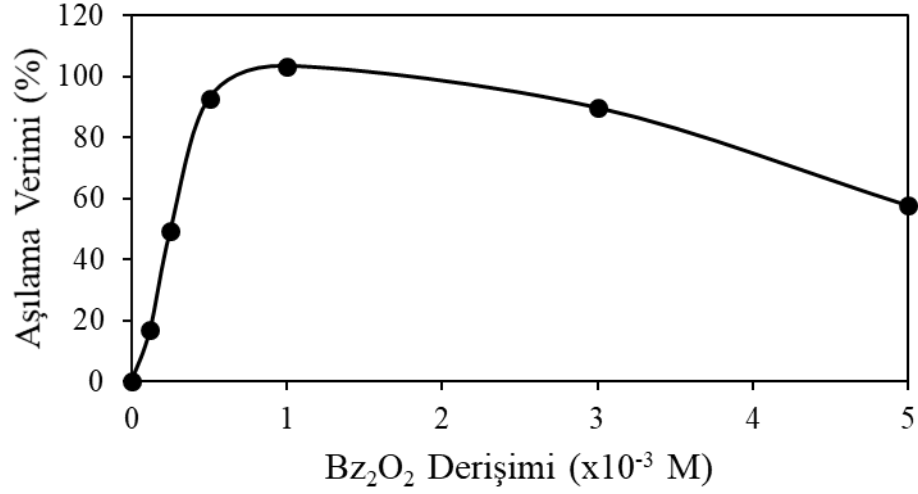
([HEMA]: 0,25 M, [Başlatıcı konsantrasyonu]: 5×10^{-3} M, Sıcaklık: 80°C, Polimerizasyon Süresi: 2 saat, PAN lif: 0,3 g, Çözücü Oranı: 10/90 (v/v) (Aseton/Su))

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi Bz₂O₂ başlatıcısının kullanıldığı polimerizasyonlarda diğer başlatıcılar ile karşılaştırıldığında % aşıl原因 verimi en yüksek %63,3 olarak bulundu. Yapılan literatür araştırmalarında da lif materyallerine vinil monomerlerin aşıl原因ması çalışmalarında genel olarak Bz₂O₂ radikalik başlatıcısı tercih edildiğı belirlenmiştir. Bu nedenle bundan sonraki deneylere Bz₂O₂ başlatıcısı kullanılarak devam edildi. Coşkun ve arkadaşları, 80°C’de, PET lif üzerine itakonik asit/akrilamit monomerinin aşıl原因ması çalışmasında Bz₂O₂ başlatıcısı ile en yüksek aşıl原因 verimine ulaştıklarını belirtmişlerdir. (Coşkun vd. 2005).

En yüksek aşıl原因 veriminin elde edildiğı başlatıcı türünün belirlenmesinden sonra başlatıcının deney ortamındaki derişiminin aşıl原因 verimi üzerindeki etkisi incelendi.

4.1.2 Başlatıcı derişiminin etkisi

Başlatıcı derişiminin etkisini belirlemek amacıyla PAN lif ve belli derişimdeki monomer çözeltisi içeren karışımına $1,2 \times 10^{-4}$ – $1,0 \times 10^{-1}$ M aralığında değışen derişimlerde Bz₂O₂’in asetondaki çözeltileri ilave edilerek, 80°C de 2 saat süre ile polimerizasyonlar gerçekleştirildi. Sürenin sonunda lif örnekleri polimerizasyon ortamından alınıp önce kaynamakta olan su ve Soxhlet cihazında etanol ile yıkandı. Kurutma ve tartım işlemleri sonunda belirlenen % aşıl原因 verimi değeri Şekil 4.1’de grafiğe geçirildi.



Şekil 4.1 PAN life aşılama HEMA miktarının yüzde oran olarak değeri başlatıcı derişimi ile değeri ([HEMA]: 0,25 M, V_T: 20 mL, PAN lif: 0,3 g, Sıcaklık: 80°C , Polimerizasyon süresi: 2 saat, Çözücü Oranı: 10/90 (v/v) (Aseton/Su))

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi en yüksek aşılama verimi %103,5 değeri ile 1×10^{-3} M Bz₂O₂ derişiminde elde edildi. Bu değerdan daha yüksek başlatıcı derişimlerinde ise aşılama veriminin gittikçe düştüğü ve 0,05 M dan sonra sabit kaldığı gözlemlendi. Bu düşüşün sebebi, artan Bz₂O₂ derişimi ile homopolimer oluşma olasılığının artması ile açıklanabilir. Ayrıca polimerizasyon ortamında zincir büyüme tepkimesi ve sonlanma tepkimeleri aynı anda ilerlemekte olduğu için başlatıcı derişiminin artması ile sonlanma tepkimelerinin hızının artması ve bu tepkimenin büyüme tepkimelerine baskın gelmesi sonucu PAN life ile aşılama PHEMA miktarında azalma beklenebilir.

Bz₂O₂ sıcaklık etkisi ile bozunarak benzoiloksi radikali oluşturduğu için başlatıcı derişiminin artmasıyla artan serbest benzoiloksi radikalleri PAN ana zincirinden hidrojen kopararak aşılama için uygun polimerik ana zincir radikallerini oluşturur. Serbest başlatıcı radikalleri aynı zamanda HEMA homopolimerlerinin oluşmasında da rol alır. Oluşan homoPHEMA zincirlerinin PAN ana zinciri ile zincir tranfer tepkimeleri ile aşılama için aktif merkez oluşturma olasılığı da bulunmaktadır. Bu olasılıklar düşünüldüğünde başlatıcı derişiminin artmasıyla ortamda oluşan radikal türlerinde aşırı artış gerçekleşeceği için sonlanma tepkimelerinin hızlanması beklenen bir durumdur.

Bz₂O₂ derişiminin belli bir değerden sonra daha fazla arttırılması ile bu ortamda birlikte yürüyen büyüme ve sonlanma tepkimelerinden sonlanma tepkimelerinin baskın gelmesi ile PAN lif üzerinde gerçekleşen aş polimerizasyonunun yavaşlaması ve dolayısıyla aşılana PHEMA içeriğinde düşüş gözlenebilir (Çelik ve Saçak 1996, Ren vd. 2017).

4.1.3 Polimerizasyon ortam çözücü türü ve oranının belirlenmesi

Çözücülerin polimerizasyon reaksiyonlarında etkili olduğu bilinmektedir ve bu amaçla % aşılama verimine çözücü türünün etkisini belirlemek amacıyla; aseton, metanol ve metil etil keton (MEK) çözücüleri ile denemeler gerçekleştirildi. Her bir çözücünün ve çözücü oranının, aynı anda, etkisini belirlemek amacıyla polimerizasyon ortamında Bz₂O₂ yi çözmek için kullanılan çözücü türü ve diğer bileşen olan su ile birlikte çözücü/su oranları değiştirilerek aşılama işlemleri gerçekleştirildi.

Bu amaçla, reaksiyon balonlarına toplam çözelti hacmi 20 mL olacak şekilde sırası ile 1, 2, 3, 4, 6, 7, 10 ve 14 mL aseton ve 20 mL'ye tamamlayacak şekilde su ilave edilerek hazırlanan çözücü/su karışımlarında Bz₂O₂ çözülerek PAN lif ve 0,25 M HEMA monomeri içeren ortama ilave edildi ve polimerizasyonlar başlatıldı. Polimerizasyonlar 80°C sıcaklıkta gerçekleştirildi.

Çözücülerin, vinil monomerlerin serbest radikal polimerizasyonu üzerindeki etkileri çeşitli çalışmaların konusu olmuştur. Çözücü etkisi, çözücünün polaritesinin, monomer ile etkileşiminin ve/veya çözücü ve radikal etkileşimlerine bağlı olarak açıklanabilir (Saçak vd. 1995, Valdebenito ve Encinas 2003).

Aseton-su çözücü karışımı: PAN lif ve belli derişimde HEMA içeren karışım üzerine farklı oranlardaki aseton içeren çözücü karışımında çözünmüş Bz₂O₂'in 1x10⁻³ M derişimde çözeltisinin ilavesi ile PAN lif varlığında 2 saat süre ile polimerizasyonlar gerçekleştirildi. Sürenin sonunda uygulanan yıkama işleminden geçirilen lifler kurutuldu ve tartıldı. Seçilen aseton çözücüsü ile belirlenen aseton/su (v/v) oranlarında

(5/95, 10/90, 15/85, 20/80, 30/70, 35/65, 50/50, 70/30) elde edilen aşılama verimleri Çizelge 4.2 ve karşılaştırmalı olarak Şekil 4.2’de verildi.

Çizelge 4.2 Farklı yüzde oranlarda aseton içeren aseton/su karışımlarının PAN lifte aşılama yüzde HEMA miktarına etkisi

Aseton/Su	Aseton	Su	Aşılama Verimi (%)
5/95	1 mL	19 mL	30,39
10/90	2 mL	18 mL	103,48
15/85	3 mL	17 mL	103,38
20/80	4 mL	16 mL	69,64
30/70	6 mL	14 mL	72,47
35/65	7 mL	13 mL	41,10
50/50	10 mL	10 mL	27,02
70/30	14 mL	6 mL	7,10

([HEMA]: 0,25 M, V_T : 20 ml, PAN lif: 0,3 g, $[Bz_2O_2]$: 1×10^{-3} M, Sıcaklık: 80° C, Polimerizasyon Süresi: 2 saat)

Metanol-su çözücü karışımı: Başlatıcıyı çözmek için polimerizasyon ortamı olarak seçilen bir diğer çözücü olan metanolün yukarda belirlenen oranlarda karışıma ilavesi ile aynı şartlarda gerçekleştirilen polimerizasyon deneyleri sonunda farklı yüzdelerde PHEMA aşılama lifler hazırlandı ve metanol/su oranına bağlı olarak değişen aşılama verimi değerleri Çizelge 4.3 ve Şekil 4. 2’de gösterildi.

Çizelge 4.3 Farklı yüzde oranlarda metanol içeren metanol/su karışımlarının PAN lifte aşılama yüzde PHEMA miktarına etkisi

Metanol/Su	Metanol	Su	Aşılama Verimi (%)
5/95	1 mL	19 mL	101,15
10/90	2 mL	18 mL	91,70
15/85	3 mL	17 mL	53,24
20/80	4 mL	16 mL	38,73
30/70	6 mL	14 mL	44,52
35/65	7 mL	13 mL	34,91
50/50	10 mL	10 mL	24,69
70/30	14 mL	6 mL	15,72

([HEMA]: 0,25 M, V_T : 20 mL, PAN lif: 0,3 g, $[Bz_2O_2]$: 1×10^{-3} M, Sıcaklık: 80° C, Polimerizasyon Süresi: 2 saat)

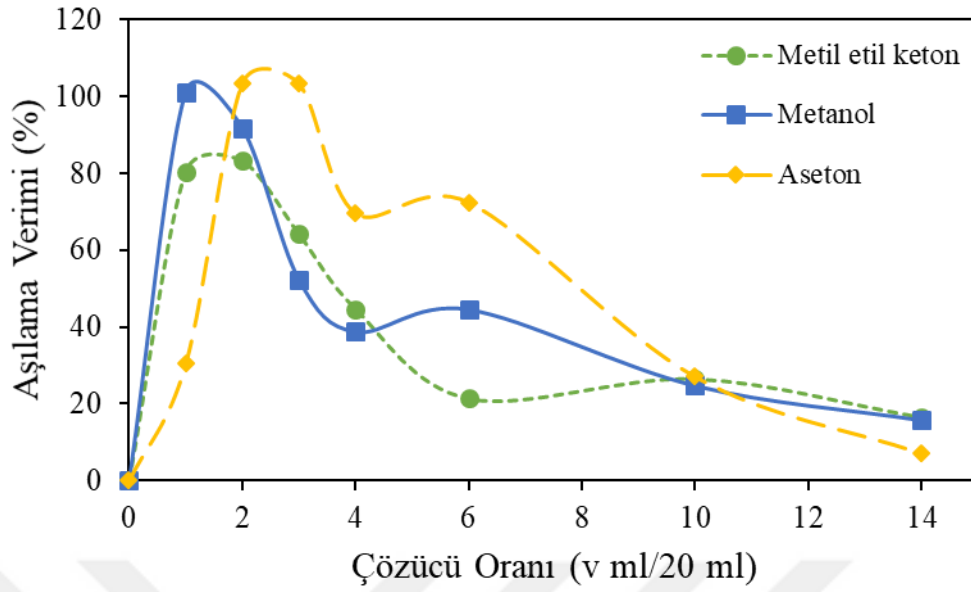
MEK-su çözücü karışımı: Son olarak polimerizasyon ortamında Bz₂O₂'in çözücüsü olarak seçilen diğer bir çözücü olan MEK ve farklı oranlarda kullanılan miktarı ile gerçekleştirilen polimerizasyon deneyleri sonunda liflerin içerdikleri aşılınmış HEMA miktarının değişimi Çizelge 4.4 ve Şekil 4.2'de görülmektedir.

Sonuç olarak Çizelge 4.2, 4.3, 4.4'de listelenen ve Şekil 4.2'de karşılaştırmalı olarak verilen aşılama verimi değerleri incelendiği zaman polimerizasyon ortamı olarak 10/90 v/v oranında organik çözücü/su kullanıldığı durumlarda her üç çözücü ile en yüksek % aşılama verimine ulaşıldığı gözlemlendi. Bz₂O₂ başlatıcısı ile poli(etilen teraftalat) (PET) lif üzerine metilmetakrilat aşılması çalışmasında da aseton/su oranının 10/90 kullanılması ile en yüksek aşılama verimine ulaşıldığı rapor edilmiştir (Saçak vd. 1995). Aynı zamanda, organik çözücü miktarı arttıkça aşılama veriminde düşüş olduğu da gözlemlendi. PET üzerine metakrilik asit aşılandığı bir başka çalışmada da çözücü/su denemelerinde çözücü oranının artmasıyla aşılama veriminin düştüğü benzer sonuçlar rapor edilmiştir (Saçak vd. 1992).

Çizelge 4.4 Farklı yüzde oranlarda MEK içeren MEK/su karışımlarının PAN life aşılama veriminde PHEMA miktarına etkisi

MEK/Su	MEK	Su	Aşılama Verimi (%)
5/95	1 mL	19 mL	80,45
10/90	2 mL	18 mL	83,20
15/85	3 mL	17 mL	64,00
20/80	4 mL	16 mL	44,70
30/70	6 mL	14 mL	94,92
35/65	7 mL	13 mL	28,74
50/50	10 mL	10 mL	26,48
70/30	14 mL	6 mL	16,48

([HEMA]: 0,25 M, V_T: 20 mL, PAN lif: 0,3 g, [Bz₂O₂]: 1x10⁻³ M, Sıcaklık: 80° C, Polimerizasyon Süresi: 2 saat)

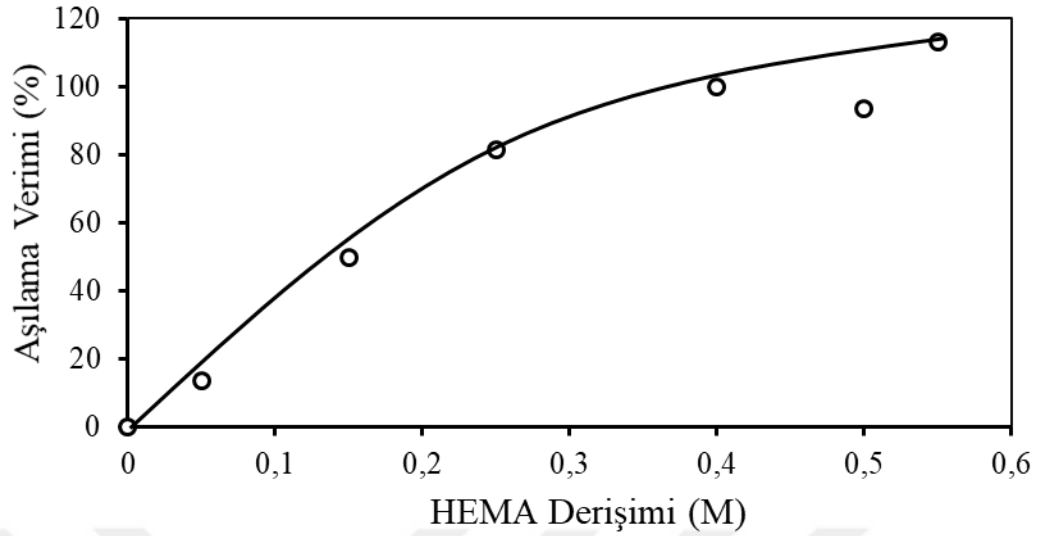


Şekil 4.2 Çözücü türü ve çözücü oranının değiştirilmesiyle PAN life aşılama verimi HEMA miktarının değişimi ([HEMA]: 0,25 M, V_T : 20 mL, $[Bz_2O_2]$: 1×10^{-3} M, PAN lif: 0,3 g, Sıcaklık: 80°C, Polimerizasyon Süresi: 2 saat)

Ayrıca, şekil ve çizelgelerde sunulan sonuçlara dayanarak yüksek aşılamanın 5/95 metanol ortamında (%101,15) elde edildiği bulunmasına rağmen, her orandaki metanol/su karışımında aşılama verimi yüksek aşılama verimi elde edilmediği için, en yüksek aşılamanın elde edildiği 10/90 oranındaki aseton/su (%103,5) karışımı seçildi ve bundan sonraki deneyler de bu ortamda sürdürüldü.

4.1.4 Monomer Derişiminin Etkisi

Monomer derişiminin aşılama verimi üzerine etkisi HEMA derişiminin 0,05 M dan 0,55 M 'a kadar artırılması ile ve bu aralıkta seçilen 6 farklı derişimde hazırlanan monomer çözeltilerinde gerçekleştirilen polimerizasyonlarla incelendi. Aşılama süresinin sonunda yıkanan lifler kurutuldu ve tartımları alınarak elde edilen veriler Şekil 4.3'de grafiğe geçirildi.



Şekil 4.3 HEMA derişimi ile yüzde aşılama veriminin değişimi (V_T : 20 mL, PAN lif: 0,3 g, $[Bz_2O_2]$: 1×10^{-3} M, Sıcaklık: 80°C, Polimerizasyon Süresi: 2 saat, Çözücü Oranı: 10/90 (v/v) (Aseton/Su))

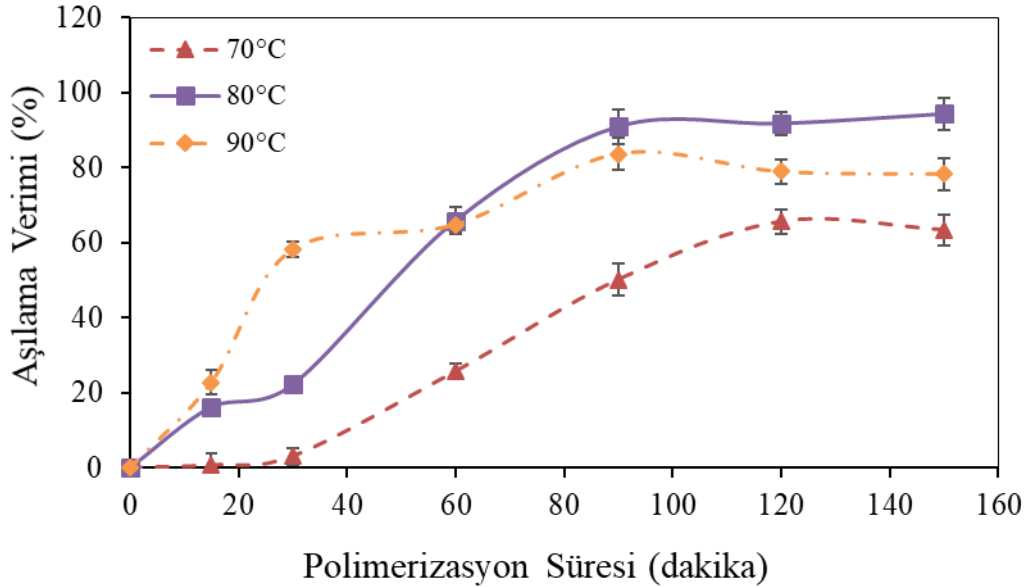
Monomer derişimi arttıkça % aşılama veriminin arttığı gözlemlendi ve 0,55 M HEMA derişiminde %113 değerinde aşılama verimi hesaplandı. Artan monomer derişimi çok sayıda aktif monomer merkezlerinin de artmasına neden olacağından PAN lif yapısına daha fazla sayıda HEMA moleküllerinin katılma olasılığını arttıracacağından aşılama verimi de artabilir. Ancak yüksek monomer derişimlerinde ortam viskozitesinin önemli ölçüde artışı ve çok miktarda kopolimerizasyon ile birlikte homopolimer oluşumu da gerçekleşir. Liften homopolimerlerin uzaklaştırılması daha fazla çözücü ve zaman gerektirdiğinden yaklaşık %80 aşılama veriminin elde edildiği HEMA derişimi (0,25 M) en uygun derişim olarak belirlendi ve deneylere bu derişim ile devam edildi (Ren vd. 2017).

4.1.5 Polimerizasyon sıcaklığı ve süresinin etkisi

Sıcaklığın PAN life aşılama verimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla aşılama çalışmaları 60°C, 70°C, 80°C, 90°C sıcaklıklarda, Bz_2O_2 derişimi 1×10^{-3} M alınarak 0,25 M HEMA içeren karışımda, 15-150 dakika aralığında değişen farklı sürelerde gerçekleştirildi. Belirlenen süreler sonunda tepkime ortamından alınarak yıkanıp kurutulan liflerin aşılama verimleri Şekil 4.4'de karşılaştırmalı olarak verildi.

60°C’de zamanla yüzde aşılama verimlerinin %0,23 gibi çok çok düşük değerde kalması sebebiyle aşılamanın bu sıcaklıkta başarılı olmadığı sonucu çıkarıldı. Bu nedenle sıcaklık incelemelerinde 70°C ve daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen veriler değerlendirildi. Yapılan literatür araştırmasında da Bz₂O₂ başlatıcısının kullanıldığı çalışmalarda radikal oluşturmak için bozunma sıcaklığının 55-60°C olduğu bilindiği için (Saçak vd. 1995) 60°C de gerçekleştirilen polimerizasyon deneyinde başlatıcının bozunup serbest radikaller oluşturamadığı ve bu nedenle PAN lifte aşılamanın gerçekleşmediği söylenebilir.

Şekil 4.4’den de görüldüğü gibi 70°C’de aşılama veriminin 120 dakikaya kadar zamanla arttığı ve bu sürenin sonunda en yüksek %65,6 olarak elde edilebildiği belirlendi. 120 dakikadan daha uzun sürede (150. dakika) % aşılama verimi önemli ölçüde değişmediği için daha uzun sürelerde incelemeye devam edilmedi. 80°C sıcaklıkta aşılama veriminin 90. dakikada %90’lara ulaştığı daha uzun sürelerde ise önemli ölçüde değişmediği gözlemlendi. Polimerizasyon sıcaklığının 90°C’e çıkarılması ile de aşılama veriminin daha hızlı bir şekilde 90. dakikaya kadar zamanla arttığı en yüksek %83,7 aşılama verimine ulaşıldığı ve bu süreden sonra yaklaşık sabit kaldığı gözlemlendi.



Şekil 4.4 Polimerizasyon sıcaklığının zamanla değişiminin aşılama verimine etkisi ([HEMA]: 0,25 M, V_T: 20 mL, PAN lif: 0,3 g, [Bz₂O₂]: 1x10⁻³ M, Çözücü Oran: 10/90 (v/v) (Aseton/ Su))

Polimerizasyon sıcaklığının değiştirilmesi ile 4 farklı sıcaklık için elde edilen aşılama verimlerinin Şekil 4.4’de birlikte değerlendirilmesi ile 70°C sıcaklığın polimerizasyonda belirgin oranda aşılama elde etmek için yeterli olduğu, sıcaklığın 80°C’den 90°C’ye çıkarılması ile aşılama veriminde az da olsa bir düşüş gözlemlendi ve bu durum yüksek sıcaklıkta başlatıcı etkinliğinin düşmesi ile açıklanabilir (Çelik vd. 2012, Şanlı ve Ünal 2002). Sonuç olarak Bz₂O₂ başlatıcısının etkinliğinin en iyi olduğu sıcaklığın 85°C olduğuna karar verildi. Aynı zamanda şekilden açık bir şekilde görülen önemli bir nokta artan sıcaklık ile ilk dakikalar dikkate alındığında aşılama hızının arttığıdır.

4.2 Karakterizasyon Sonuçları

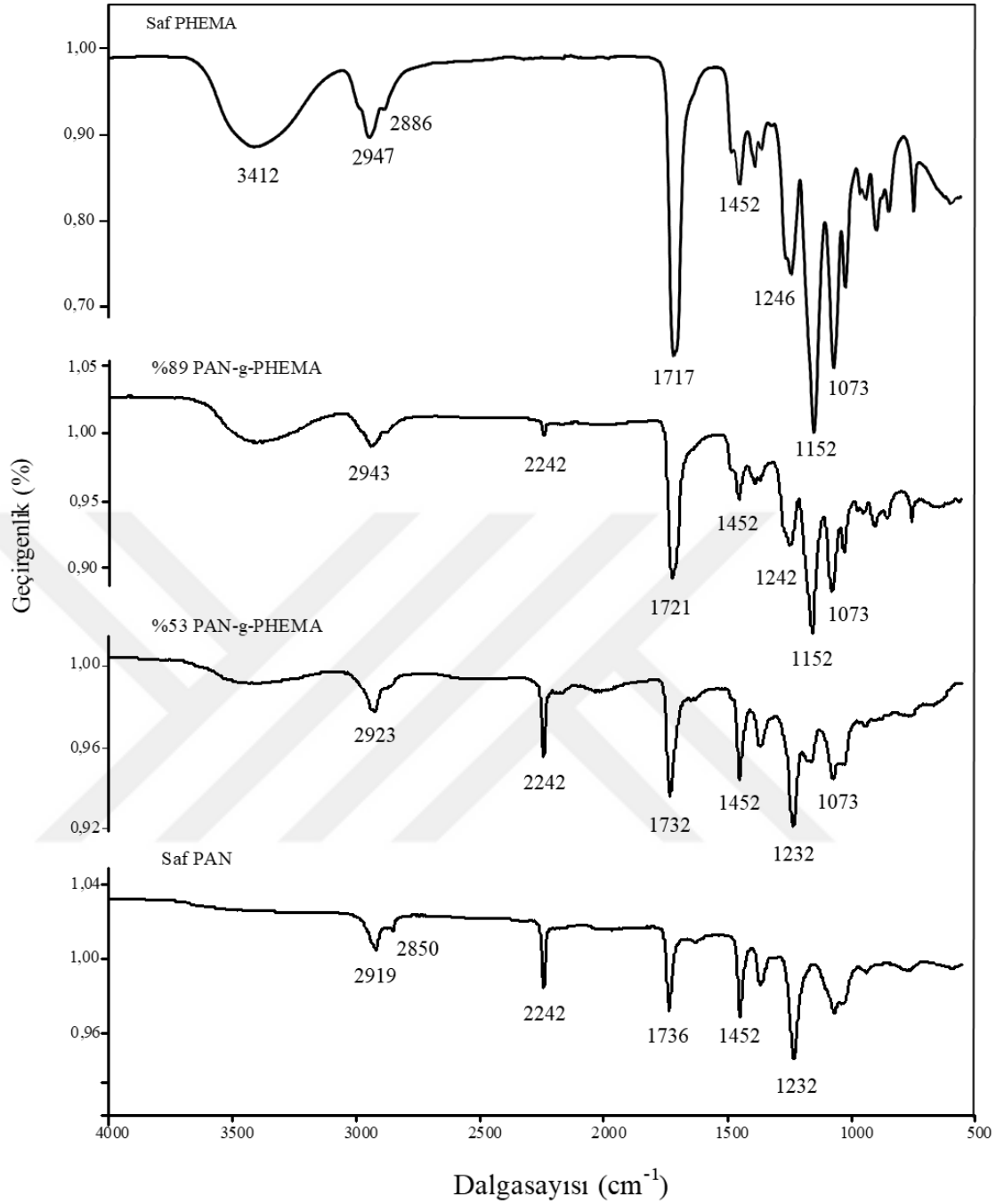
4.2.1 ATR-FTIR

PAN lif yapısına katılan PHEMA polimerinin varlığının tespiti ve yapısının aydınlatılması FTIR spektrumları kaydedildi. Saf PHEMA, saf PAN, %53 ve %89 PHEMA aşılama PAN-g-PHEMA kopolimer liflerin spektrumları Şekil 4.5’de verildi. PHEMA’nın spektrumuna bakıldığında 3100- 3600 cm⁻¹ arasındaki geniş bant yapısında bulunan –OH gerilme titreşimine aittir. 1152 cm⁻¹ ve 1246 cm⁻¹ bantları sırasıyla HEMA’nın yapısındaki -C-O-C ve C-O gerilme titreşimlerinden ve 748 cm⁻¹ C-O düzlem dışı gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır(Passos vd. 2016, Ren vd. 2017). Aynı zamanda 1073 cm⁻¹’de –OH deformasyonuna ait banda rastlanmaktadır (Ren vd. 2017). Sırasıyla CH₃ ve CH₂ (veya CH) gerilme titreşimlerine karşılık gelen bantlar 2947 cm⁻¹ ve 2886 cm⁻¹’de görülmektedir (Erdoğan 2017). 1717 cm⁻¹’de görülen bandın varlığı ise ester karboksil gruplarının –C=O gerilmesine aittir.

Saf PAN life ait spektrum incelendiğinde, 2242 cm⁻¹ ve 2919 cm⁻¹’de gözlenen bantlar sırayla PAN lif için karakteristik olan -C≡N gerilme titreşimi ve alifatik metilen (CH₂) birimlerin varlığını gösterir (Ren vd. 2017). 1736 cm⁻¹ ve 1232 cm⁻¹’de gözlenen bantlar ise PAN lif yapısında az oranda bulunan poli(vinil asetat) (PVAc) birimlerindeki -C=O ve -C-O-C- gruplarının germe titreşimlerinden ileri gelmektedir (Voronko vd. 2015). 1452 cm⁻¹’de gözlenen band CH₂ eğilmesinden kaynaklanmaktadır (Zhao vd. 2014).

Oluşturulan kopolimerlere ait spektrumlar incelendiğinde %89 HEMA içeren PAN-g-PHEMA ve %53 HEMA içeren PAN-g-PHEMA kopolimer lif için sırasıyla 2943 cm⁻¹ ve 2923cm⁻¹'de görülen bantlar alifatik metilen gruplarının -CH₂ gerilme titreşimine aittir. Her iki spektrumda 2242 cm⁻¹'de PAN lif için karakteristik olan -C≡N gerilme titreşimi bantları göstermektedir. İki kopolimer lif için 1073 cm⁻¹'de görülen bant -OH deformasyonundan kaynaklanmaktadır. 1452 cm⁻¹ bantları CH₂ eğilme titreşimlerinden kaynaklanırken 1242 cm⁻¹ ve 1232 cm⁻¹'de görülen -C-O gerilme titreşimleri PAN'da bulunan PVAc yapısındaki asetat grubunun varlığını belirtmektedir. Ayrıca 3100-3600 cm⁻¹ aralığında aşılama oranı ile şiddeti artan bantlar yüksek aşılama veriminde PHEMA'nın yapıya daha çok girdiğine bir kanıt niteliğindedir(Şanlı vd. 2002).

Spektrum genel olarak incelendiğinde aşılama oranının artışı ile önceleri saf PAN life benzeyen modifiye PAN liflerin daha çok PHEMA spekturumuna benzeyerek bant aralıklarının da benzer şekilde genişlediği görülmektedir. Bu da HEMA'nın farklı aşılama oranlarında PAN'a aşılandığının kanıtı niteliğindedir.



Şekil 4.5 Saf PHEMA, %89 ve %53 HEMA aşılannış PAN-g-PHEMA kopolimer lif ve saf PAN lif örneklerinin 500-4000 cm^{-1} dalğasayısı aralığındaki % geçirgenliğe karşı kaydedilen FTIR spektrumları

PHEMA'nın 1650 cm^{-1} 'de gözlenmesi beklenen reaksiyona girmemiş HEMA monomerine ait banda rastlanmamıştır (Passos vd. 2016). Bu durumun açıklamasını, aşılann lifler ile aynı koşullarda hazırlanan HEMA'nın tamamen polimerleştiğı ve

oluşan PHEMA'nın bünyesinde monomer safsızlığı bulundurmadığı şeklinde yapabiliriz (Taddei vd. 2018).

PAN lifi ait spektrumda 2242 cm^{-1} de görülen bant şiddetinin aşılama oranı arttıkça azaldığı görülmektedir. ATR-FTIR cihazı yüzeyden ölçüm yapmaktadır. Yoğun aşılama ile PAN lifin bu kısımlarına çapraz bağlar, kuvvetli moleküller içi ve moleküller arası bağlarla bağlanan HEMA nedeniyle bu bant sinyalinin düştüğü söylenebilir (Passos vd. 2016).

4.2.2 $^1\text{H-NMR}$

PAN-g-PHEMA kopolimer yapısının ileri aydınlatılması amacıyla örneklerin δ_6 -DMSO çözücüsünde hazırlanan çözeltilerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alındı. PAN lif ve PHEMA homopolimeri zincir yapıları üzerindeki her bir proton, bir harf ile adlandırıldı ve spektrumdaki yerleri bu adlandırmaya göre yapıldı. Lif ve homopolimer karışımı olan PAN-g-PHEMA kopolimeri için de diğer örneklerle aynı protonlara aynı harfler verildi (Şekil 4.6).

Spektrumlar genel olarak incelendiğinde yapılarında polimerizasyon ortamından kalan H_2O ve analiz çözücüsünden kalan DMSO protonlarına ait yüksek şiddette sinyaller sırasıyla $\delta=3,3\text{ ppm}$ ve $\delta=2,5\text{ ppm}$ 'de her üç örnekte de görülmektedir (Şekil 4.6).

Spektrumda PAN lif için karakteristik $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_2$ grubu pikleri sırasıyla $\delta=3-3,2\text{ ppm}$ (CH_b , 1H, $I_{3-3,2}=18,28$) ve $\delta=2,05\text{ ppm}$ (CH_{2a} , 2H, $I_{2,05}=16,98$)'de görülür. Yapıda bulunan az orandaki polivinil asetat (PVAc)'ın protonlarına ait $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ protonları sırasıyla $\delta=5,1\text{ ppm}$ (CH_d , 1H, $I_{5,1}=0,95$), $\delta=2,0\text{ ppm}$ (CH_{2c} , 2H, $I_{2,0}=16,98$) ve $\delta=2,1\text{ ppm}$ (CH_{3e} , 3H, $I_{2,1}=12,13$)'de pik verir (Kummerlöwe vd. 2010).

PHEMA homopolimeri ve PAN-g-PHEMA kopolimerine ait spektrumlar incelendiğinde PHEMA için karakteristik OH grubu protonları $\delta=4,8\text{ ppm}$ 'de (OH_k ,

1H, $I_{4,8}=10,52$) görülmektedir (Babazadeh 2007, Passos vd. 2016). PHEMA'nın diğer belirleyici pikleri $\delta=3,9$ ppm (CH_{2i} , 2H, $I_{3,9}=20,87$) ve $\delta=3,6$ ppm (CH_{2j} , 2H, $I_{3,6}=20,35$) sırasıyla COO-CH_2 VE CH_2OH gruplarındaki metilen birimleri protonlarına karşılık gelmektedir (Babazadeh 2007, Passos vd. 2016). Polimer ana zincirini oluşturan metilen birimlerindeki protonlar $\delta=1,9-2,1$ ppm (CH_{2f} , 2H, $I_{1,9-2,1}=19,04$)'de pik verirken, $\delta=0,7-0,9$ ppm (CH_{3g} , 3H, $I_{0,7-0,9}=26,45$)'de metil grubu protonları pik vermektedir (Davaran vd. 2017). Ayrı ayrı sonlanma sonucu zincirin diğer ucunda oluşması muhtemel çift bağlı CH_{2m} grubunun protonlarına karşılık gelen $\delta=5,6-6,05$ ppm (CH_{2m} , 2H, $I_{5,6-6,05}=2,5$)'de pikler görülür. $7,5-7,9$ ppm (CH, 1H, $I_{7,4-7,9}=0,45$)' de gözlenen çok küçük bant Bz_2O_2 yapısındaki aromatik C-H bağlarına karşılık gelmektedir (Hatada vd. 1997).

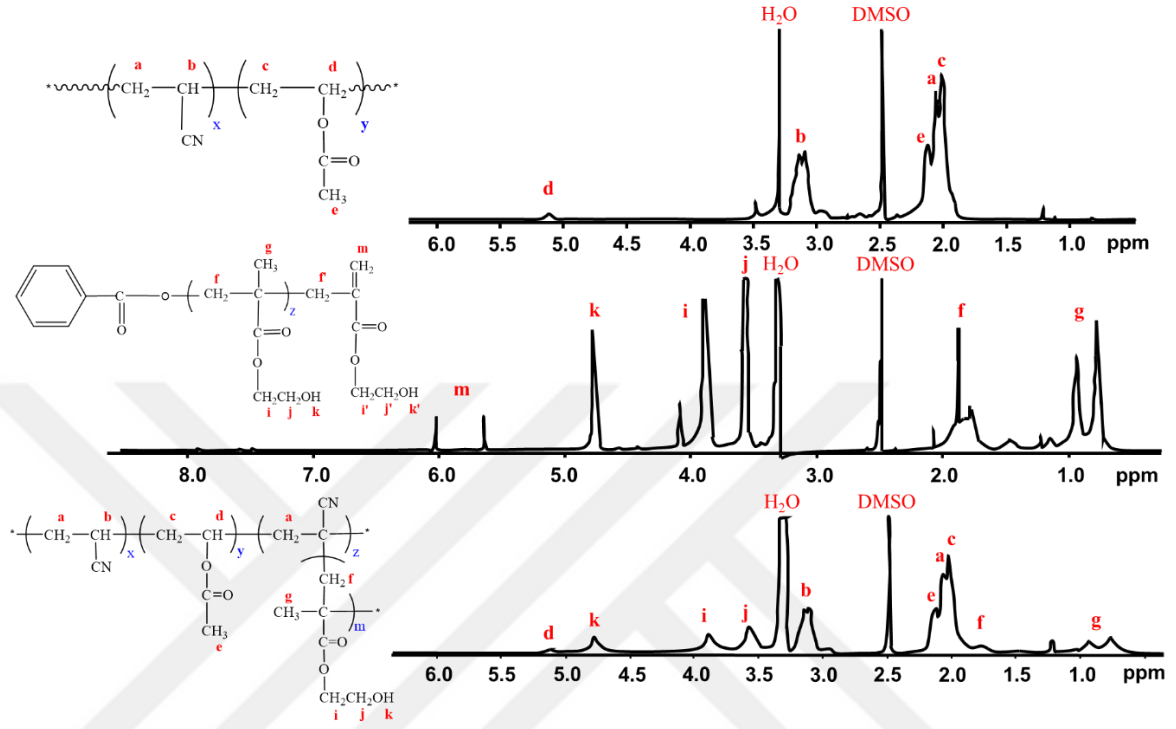
%89 PAN-g-PHEMA kopolimerine ait spektrumda PAN ve PHEMA'ya ait karakteristik piklerin düşük şiddette varlığı tespit edilebilmektedir. Pik şiddetlerinin düşük olma sebebi, kopolimerin δ_6 -DMSO'da az çözünmesine bağlı olarak seyreltik numunenin analiz edilmiş olması şeklinde yorumlanmaktadır.

Her bir örneğin karakteristik piklerinin birbirleriyle çakışmadığı dikkate alındığında, karakteristik piklerin şiddetlerinin birbirlerine oranlanması ile kopolimerin bileşimi hakkında yorum yapılabilir. PAN-g-PHEMA'nın yapısında sadece PHEMA'dan gelen hidroksil grubu bulunması sebebiyle bu grup protonun integral alanının tüm protonların integral alanına oranlanması ile kopolimer zincirindeki % PHEMA içeriği Eşitlik 6'da verilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ PHEMA} = \frac{I_{\text{OH}}}{I_{\text{OH}} + I_{\text{CHb}} + I_{\text{CH3e}/3}} \times 100 \quad (4.1)$$

Formülde proton piklerinin integral alan verileri yerlerine konulduğunda $7,3/(7,3+15,27+(8,47/3))$ 'den kopolimer zincirindeki HEMA içeriği %28,75 olarak bulundu. Bu oranın gravimetrik olarak belirlenen aşılama verimi hesabından daha düşük olduğu görülmektedir. Farkın nedeni aşılama ile oluşan kimyasal bağlanmanın yanında,

HEMA'nın fiziksel kaplama hidrojen bağı veya çapraz bağ oluşturarak PAN lif yüzeyine tutunmuş olabileceği şeklinde yorumlanabilir (Passos vd. 2016).



Şekil 4.6 Saf PAN lif, saf PHEMA ve PAN-g-PHEMA kopolimerine ait ¹H-NMR spektrumları

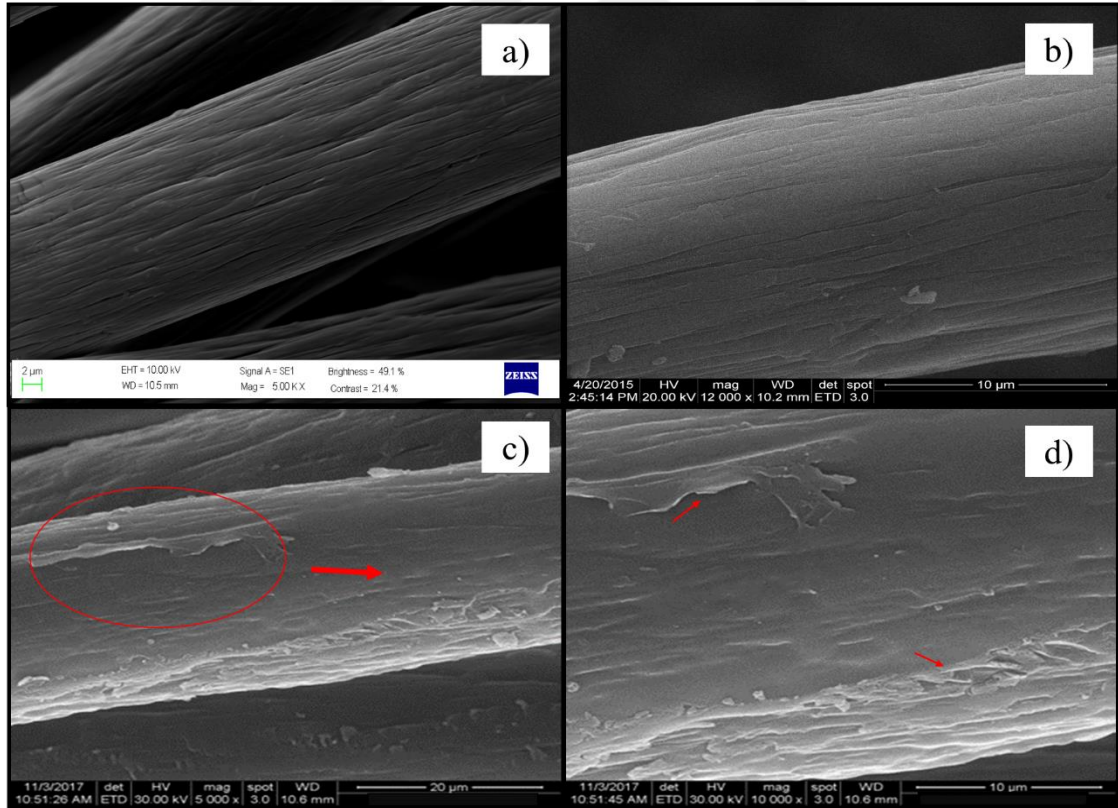
PAN-g-PHEMA spektrumuna bakıldığında PAN'ın akronitril kısmına ait pikler $\delta=2,05$ ppm (CH_{2a}, 2H, $I_{2,05}=24,46$) ve $\delta=3,01$ ppm (CH_b, 1H, $I_{3,01}=15,27$)'de görülür. $\delta=2,01$ ppm (CH_{2c}, 2H, $I_{2,01}=24,46$), $\delta=5,12$ ppm (CH_d, 1H, $I_{5,12}=1,7$) ve $\delta=2,13$ ppm (CH_{3e}, 3H, $I_{2,13}=8,47$)'de görülen pikler PAN'ın PAc kısmından ileri gelmektedir. Aşılı lifin HEMA kısmı protonlarının pikleri sırasıyla $\delta=1,78$ ppm (CH_{2f}, 2H, $I_{1,78}=3,71$), $\delta=0,76-0,93$ ppm (CH_{3g}, 3H, $I_{0,76-0,93}=9,69$), $\delta=3,89$ ppm (CH_{2i}, 2H, $I_{3,89}=6,36$) ve $\delta=3,56$ ppm (CH_{2j}, 2H, $I_{3,56}=8,21$)'de gözlenir. Aşılmanın başarılı bir şekilde gerçekleştiğini destekler.

Aşılama ile saf PAN'a göre PAN-g-PHEMA kopolimerinin CH_b bandının şiddetinde gerçekleşen azalmadan olası kopolimer yapısının şekilde verildiği gibi olduğu

söylenbilir. Ayrıca FTIR spektrumlarında da CN gerilme titreşimlerini veren 2242 cm^{-1} pikindeki azalma da bu yapıyı destekler niteliktedir.

4.2.3 SEM mikrografları

Saf PAN lif ve %80 HEMA içeren PAN-g-PHEMA kopolimer lifinin SEM görüntüleri Şekil 4.7’de verildi. Şekil 4.7.a ve 4.7.b’de verilen daha pürüzsüz düz bir yüzeye sahip ancak uzunlamasına oluklu yapıda olan saf PAN lifin görüntüleri %80 oranında HEMA içeren PAN-g-PHEMA liflerinkiler ile karşılaştırıldı (Şekil 4.7.c ve 4.7.d). İki farklı büyütmede alınan görüntülerde, PHEMA’nın ince film halinde ve tabakalar şeklinde PAN lif yüzeyini kapladığı açıkça görülmektedir. Bu kaplamanın lifin uzunlamasına oluklu yapısını kaybettiği de açıkça seçilmektedir. Aşılama ile genel olarak homojen kaplama dikkat çekmektedir.



Şekil 4.7 a) Saf PAN lifin 5000 büyütme, b) Saf PAN lifin 12.000 büyütme, %80 HEMA içeren PAN-g-PHEMA kopolimer lifinin c) 5000 ve d) 10.000 büyütmelede çekilen SEM görüntüleri

4.2.4 TGA

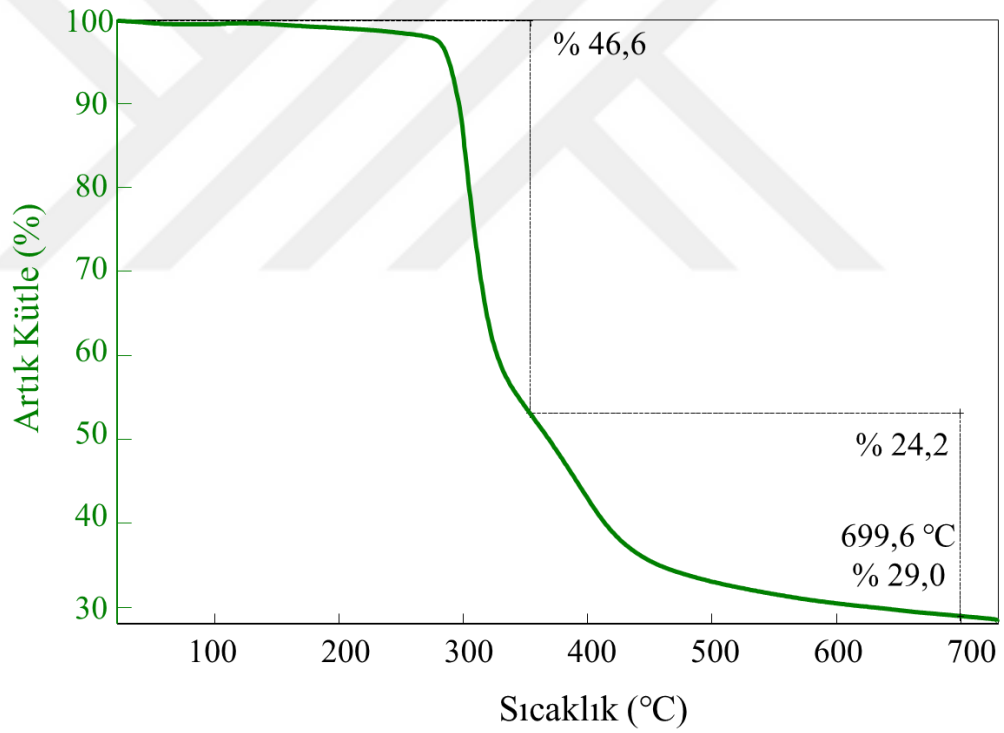
Saf PAN lif, saf PHEMA ve %80 HEMA içeren PAN-g-PHEMA kopolimer lif örneklerinin 30-750°C aralığında, N₂ (azot) atmosferinde, 5°C/dakika hızında çekilen kütle kaybı değerlerini ve bozunma sıcaklıklarını gösteren termogramları şekil 4.8, 4.9 ve 4.10'da sırasıyla verilmiştir. PAN lifin N₂ atmosferinde yakılması ile nitril gruplarının halkalaşarak karbonlaşıp artık kütle bıraktığı bilinmektedir (Bajaj vd. 2001).

Saf PAN lifin ısıtılması ile birlikte kontrollü koşullar altında üç işleme tabi tutulur. Bunlar; stabilizasyon, karbonizasyon ve grafitleşmedir. 170°C ye kadar gözlenen çok düşük kütle kaybı lifin çektiği nem ve yıkama çözeltisinden gelen uçucu bileşenlerden kaynaklanır. İlk aşaması nitril gruplarının halkalaşmasının sonucu olarak gerçekleşir (Şekil 4.8). İkinci adımda kütle kaybı çok hızlı gerçekleşir. Bu adımda halkalı yapının geridönüşümsüz olarak karbonizasyon ve ayrışması 280-350°C sıcaklıkları arasında gözlenmektedir. İlk iki aşamanın toplam kütle kaybı %46,6'dır. Son olarak 350°C'de lifin degradasyonu ile %24,4'lük kütle kaybı meydana gelir. 699,6°C de saf PAN liften geriye %29 artık kütle kalmıştır (Ren vd. 2017).

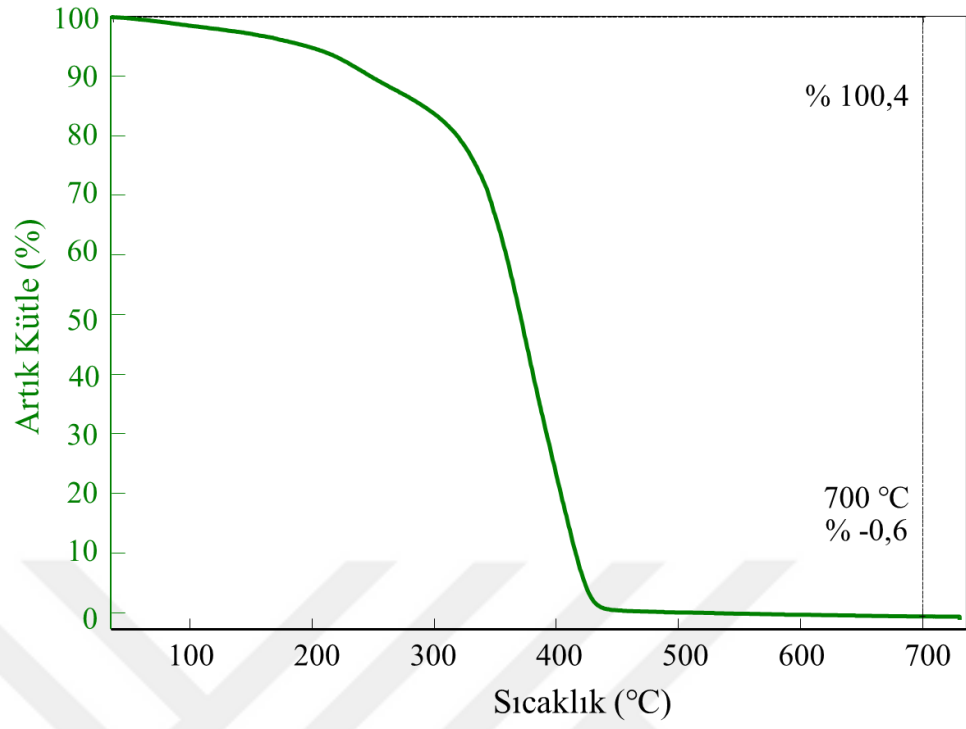
Şekil 4.9'dan görüldüğü gibi PHEMA tek aşamada termal bozunmaya uğramaktadır. 700°C de %100 bozunmaya uğrayarak PHEMA'dan geriye artık kütle kalmadığı belirlenmiştir.

PAN-g-HEMA kopolimer lifinin PAN lif ve PHEMA arasından bir ısı davranış gösterdiği görülmektedir (Şekil 4.10). Ancak farklı olarak termal bozunma 4 aşamada gerçekleşti. İlk aşamada kopolimer yapısında kalan su ve çözücünden ileri geldiği anlaşılan 107°C'ye kadar görülen %1,6'lık kütle kaybıdır. Sonraki üç aşama PAN lif ile aynı sırada ilerler. İkinci aşamada 176°C'de gözlenen %3'lük hafif kütle kaybı kopolimerin yapısında bulunan nitril gruplarının halkalaşması sonucu reaksiyona katılmayan kuyruk tabanı gruplarındaki amonyak, nitril gibi uçucu bileşiklerin uzaklaşması ile meydana gelir. Kopolimerin termal bozunmasında 220°C de gözlenen %25,1'lik hızlı kütle kaybı olan üçüncü adımı, PAN lifin ikinci adımıyla benzerdir.

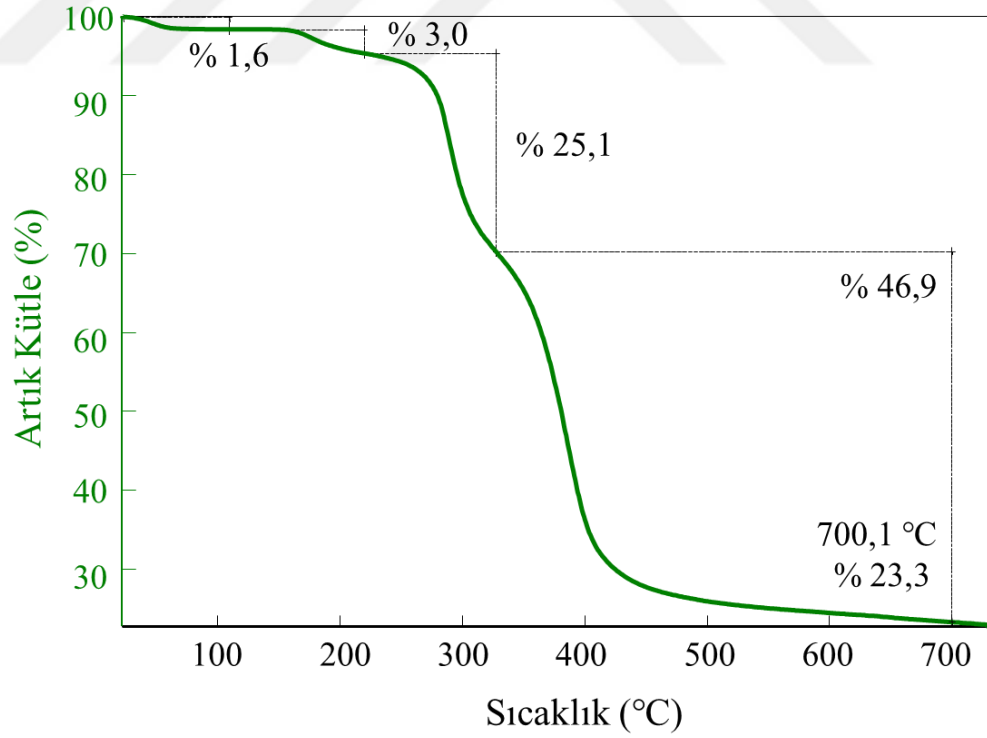
Ancak bu adımda kopolimerin toplam kütle kaybının (%29,7) saf PAN lifin kütle kaybına (%46,6) göre çok daha az olduğu görülmektedir. Son adımda ise kopolimerin 322°C de başlayan %46,9'luk kütle kaybı termal ayrışma sonucu oluşan bozunmanın meydana getirdiği hidrojen gazı salınımdan kaynaklanır. Sonuç olarak PAN-g- PHEMA kopolimer lifi de saf PAN lif ile benzer şekilde 700,1°C de %23,3' lük artık kütle bırakır. Termal analiz sonucunda aşılınmış kopolimer lifin bozunması ile oluşan artık kütle miktarı (%23,3), saf PAN'ın oluşturduğu artık kütle miktarından (%29) daha düşüktür. Bu durum aşılama ile açıklanabilir. Aşılama lifte bozulan kısım daha fazla olduğu için artık kütle miktarı azalmıştır. Sonuç olarak termal bozunma sıcaklığının PAN-g-PHEMA lifte (355°C), saf PAN life (322°C) oranla düştüğü yapılan başka bir çalışma ile de desteklenmektedir (Ren vd. 2017).



Şekil 4.8 Saf PAN lifin TGA eğrisi



Şekil 4.9 Saf PHEMA'nın TGA eğrisi



Şekil 4.10 %80 HEMA içeren PAN-g-PHEMA kopolimer lifinin TGA eğrisi

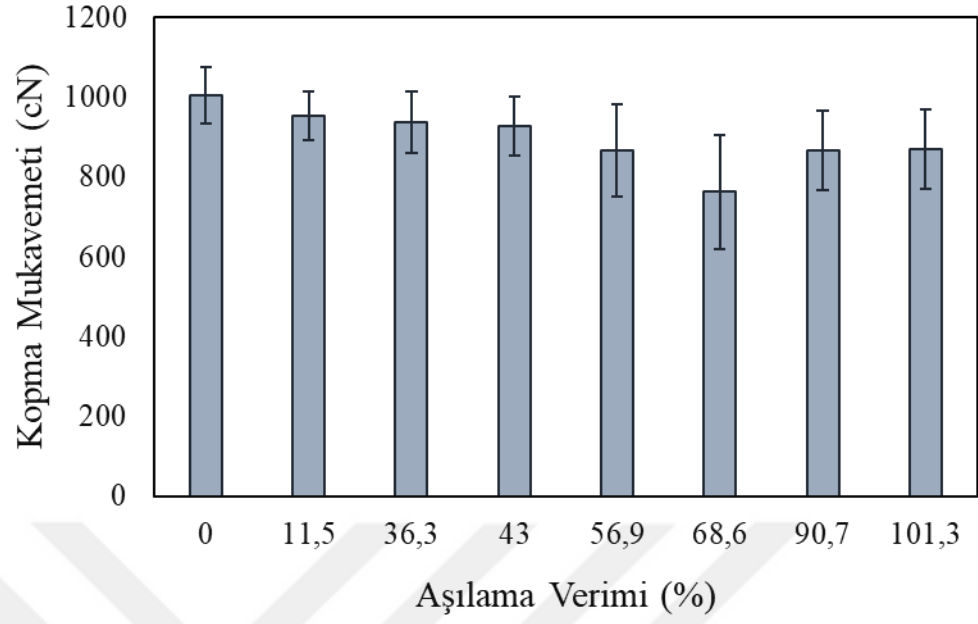
4.3 PAN lif-g-PHEMA Kopolimerinin Özelliklerinin İncelenmesi

4.3.1 Kopma mukavemeti ve kopma uzaması

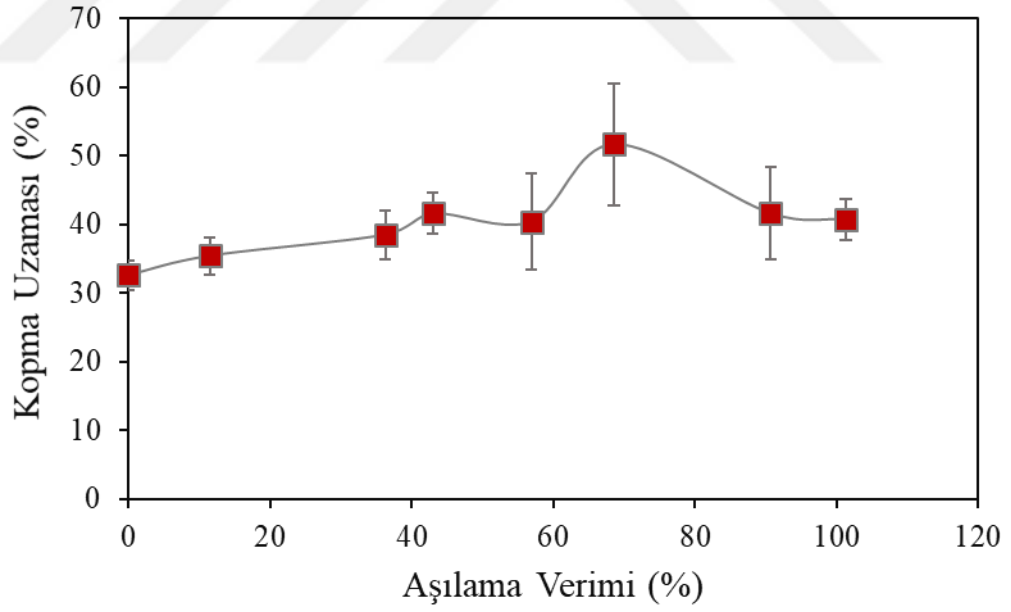
Saf PAN ve farklı yüzde HEMA aşılama verimlerine sahip PAN-g-PHEMA liflerinin kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri standart sapma (std. sapma) değerleri ile birlikte Çizelge 4.5 ve Şekil 4.11, 4.12’de verildi. Mekanik test verileri incelendiği zaman saf PAN’ın kopma mukavemetinin aşılama life göre daha yüksek olduğu görüldü. Yapılan bir çalışmada pamuk life HEMA aşılama işleminden sonra kopma mukavemetinin arttığı bildirilmiştir (Zubaidi vd. 1996). Buna karşın modifikasyon sonucunda PAN lif farklı davranış gösterdi. Ayrıca aşılama oranı arttıkça kopma mukavemeti değerindeki değişimler az da olsa %57 gibi aşılama değerine kadar azaldı ve daha yüksek aşılama oranlarında önemli bir değişim gözlenmedi. Yüzde olarak kopma uzaması değerleri de aşılama ile çok az da olsa değişim gösterdi ve %68 oranında aşılama oranından sonra değişmedi. Bu gözlem aşılamanın life az da olsa esneklik kattığı anlamına gelebilir.

Çizelge 4.5 Farklı % oranlarda HEMA aşılama verimlerine sahip PAN-g-PHEMA liflerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerlerinin aşılama verimine bağlı değişimi

Aşılama Verimi (%)	Kopma Mukavemeti (cN)		Kopma Uzaması (%)	
	Ortalama	Std. Sapma	Ortalama	Std. Sapma
Saf PAN	1004	71	32,6	2,17
11,5	954	61,9	35,4	2,7
36,3	936	77	38,5	3,59
43,0	928	74,7	41,6	3,0
56,9	867	116	40,4	7,06
68,6	763	142,8	51,7	8,9
90,7	867	101	41,6	6,69
101,3	870	99,7	40,7	3,0



Şekil 4.11 Farklı oranlarda HEMA aşılانmış PAN-g-PHEMA kopolimer lifinin kopma mukavemeti değeri lerinin değ iş imi

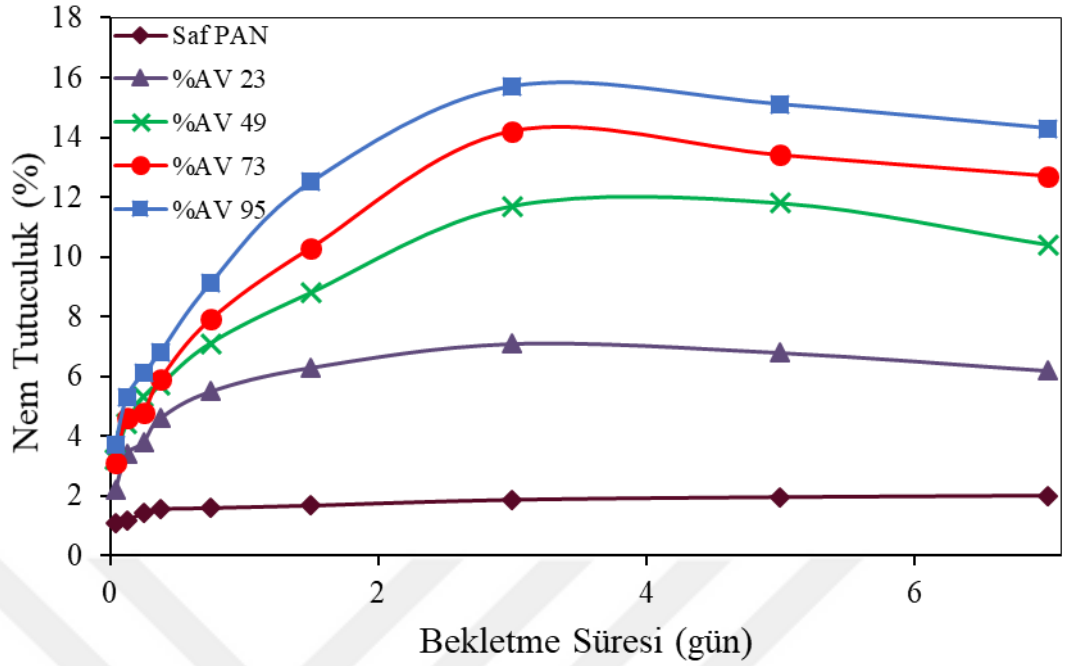


Şekil 4.12 Farklı oranlarda HEMA aşılانmış PAN-g-PHEMA kopolimer lifinin % kopma uzaması değeri lerinin değ iş imi

Aşılama sonrası PAN lifin mekanik özelliklerinde kopma mukavemetinde ve kopma uzaması değerlerinde zayıflama yönünde önemli bir değişiklik kaydedilmezken düşük aşılamalarda kopma uzamasında az da olsa iyileşme sağlanmıştır.

4.3.2 Nem tutuculuk

Saf PAN ve farklı aşılama oranlarına sahip PAN-g-PHEMA liflerinin nem tutuculuk değerleri, nemli ortamda bekletilme sürelerine bağlı olarak Şekil 4.13' de verildi. Saf PAN'ın nem tutuculuk değeri oldukça düşükken artan aşılama verimine bağlı olarak nem tutuculuğun 8 kat kadar arttığı açıkça görülmektedir. Bu durum -OH fonksiyonlu gruba sahip HEMA'nın PAN lif yapısına katılması ile açıklanabilir. Aynı zamanda HEMA miktarının artması ile nem tutuculuğun da artması aşılamanın bir delili olarak sunulabilir. Örneğin, saf PAN lif için okunan %2' lik nem tutuculuk değeri %95 aşılama lif de %15,7 değerine ulaştı. Aşılama işlemi sonrasında SEM görüntüsünden de açıkça görülebildiği gibi PAN lif çapının artmasının nem tutuculuğun artışında da etkili olduğu rapor edilmiştir (Freddi vd. 1996, Tsukada vd. 2001). Nem tutuculuk değerlerinin %65 bağıl nem oranına sahip ortamda zamanla değişimi incelendiği zaman, aşılama verimine bağlı olmaksızın 3. günde en yüksek % nem tutuculuk değeri ne ulaşıldığı gözlemlendi. Saf PAN için ise en yüksek değer %2,01 olarak bulunmuştur. Farklı sürelerde incelenen % nem tutuculuk değerleri 3 güne kadar her bir örnek için süre arttıkça artmaktadır. Ancak 3 günden sonraki incelemelerde hafif bir düşüşle bu oranların yaklaşık sabit kaldığı söylenebilir. Bu durum lifin nem doygunluğuna ulaştığı anlamına gelmektedir. 3 günden sonra inceleme yapmanın çok da anlamlı olmadığı söylenebilir.



Şekil 4.13 Farklı % aşılانmış PAN-g-PHEMA liflerinin 7 gün süre ile % nem tututma değerleri

4.3.3 Su tutuculuk

Saf PAN lif ve farklı % aşılama verimlerine sahip PAN-g-PHEMA kopolimer lifinin % su tutuculuk değerleri Çizelge 4.6'da görülmektedir. Artan aşılama verimine bağlı olarak su tutuculuk değerlerinin arttığı ve yüksek aşılama verimi değerlerinde değişim miktarının azaldığı gözlemlendi (Bagheri vd. 2008) Bu durum nem tutuculuk incelemelerine benzer şekilde lif yapısına eklenen -OH fonksiyonlu gruplarının varlığı ile açıklanabilir (Tsukada vd. 1998). %73 HEMA aşılانmış lif saf PAN'a kıyasla yaklaşık su tutuculuk değeri %56 oranında artış göstermiştir. %95 aşılama verimine sahip lifte su tutuculuk değerinde az da olsa gözlenen düşüş, yoğun aşılama sebebiyle yapıda çapraz bağlanmaların veya hidrojen bağı oluşumunun artmasından kaynaklı olarak hidroksil fonksiyonlu grubunun azalması ile açıklanabilir.

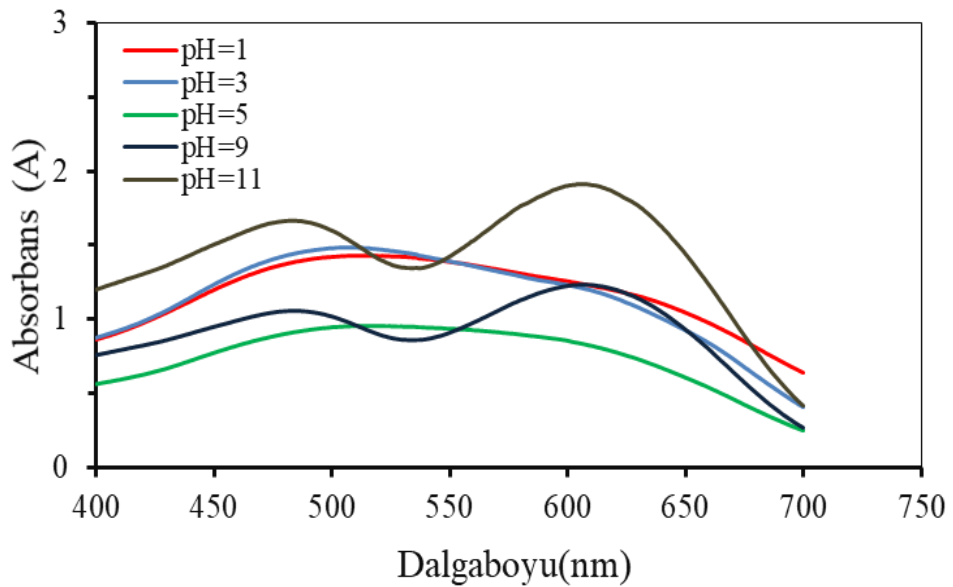
Çizelge 4.6 Farklı oranlarda aşılınmış liflerin % su tutuculuk değerleri

Örnekler	% Su Tutuculuk
Saf PAN	252
%23 PAN-g-PHEMA	298
%45 PAN-g-PHEMA	308
%73 PAN-g-PHEMA	394
%95 PAN-g-PHEMA	376

4.4 PAN-g-PHEMA Aşı Kopolimer Lifinin Boyanması

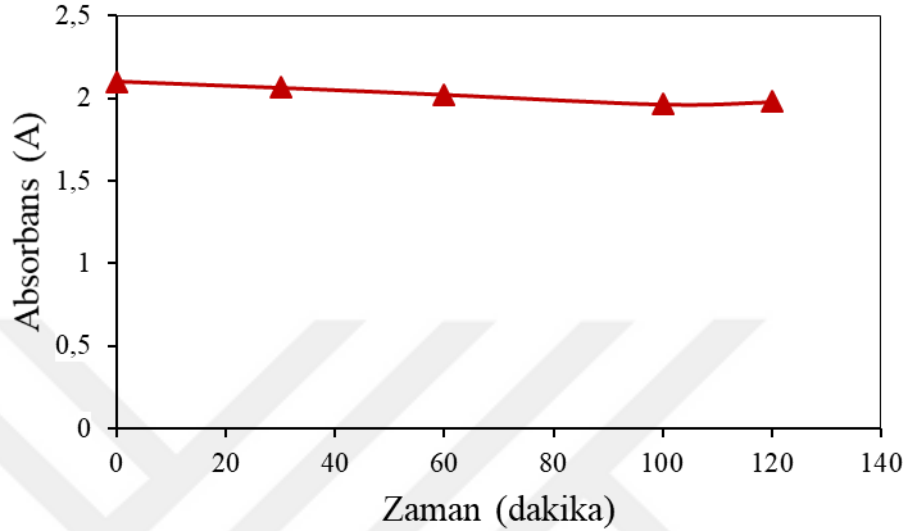
4.4.1 Direct Black 38 Kalibrasyon Grafiği

Direct Black 38 boyanın absorbansının 2 A (Absorbans) olarak gözlemlendiği derişimde, 5 farklı pH değerinde hazırlanan sulu çözeltisinin, 400-700 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrumları kaydedildi (Şekil 4.14). Bu spektrumlardan farklı pH daki boya çözeltilerinin maksimum absorbans yaptığı piklerin dalga boylarının pH = 1 ve pH = 3 için 515 nm, pH = 5 için 521 ve pH = 9 ve pH = 11 için 610 olduğu belirlendi.



Şekil 4.14 Farklı pH'larda 0,036 g/30 mL Direct Black 38 boya çözeltilerinin 400-700 nm dalga boyu aralığında çekilen UV-vis spektrumları

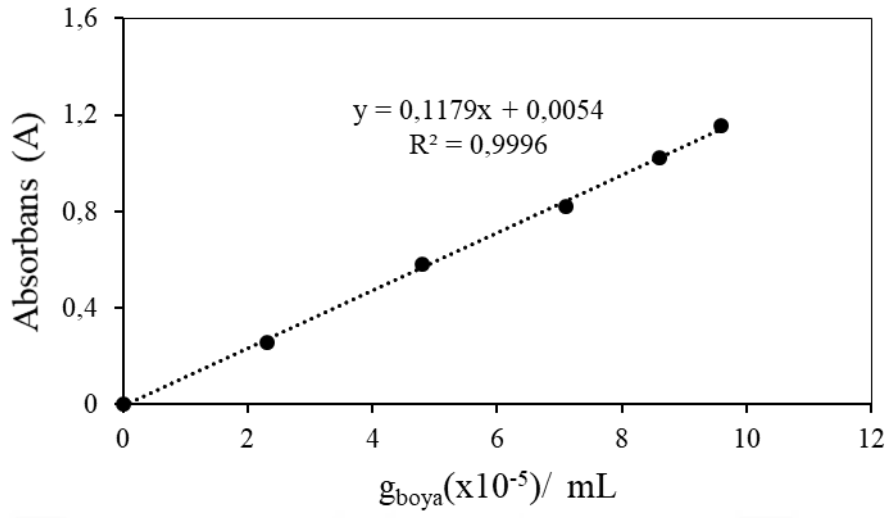
Bu boya çözeltisinin 120 dakika boyunca, belli zaman aralıklarında 521 nm deki absorbansı takip edilerek boyanın bu süreçteki ve çalışılan şartlarda bozunması izlendi. (Şekil 4.15).



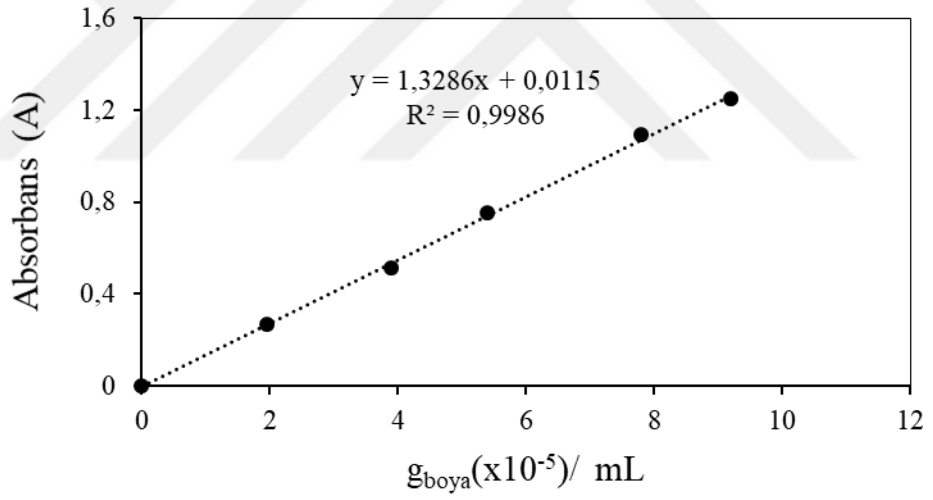
Şekil 4.15 Direct Black 38 boya çözeltisinin zaman içerisinde bozunma grafiği

Şekil 4.15’de görüldüğü gibi hazırlanan boya çözeltisinin incelemelerin yapılacağı süre içinde oldukça kararlı olduğu anlaşıldı. Örneğin 120 dakikanın sonunda %5,9 oranında $((2,101-1,977)/ 2,101 \times 100)$ absorbans kaybı vererek bozunduğu hesaplandı.

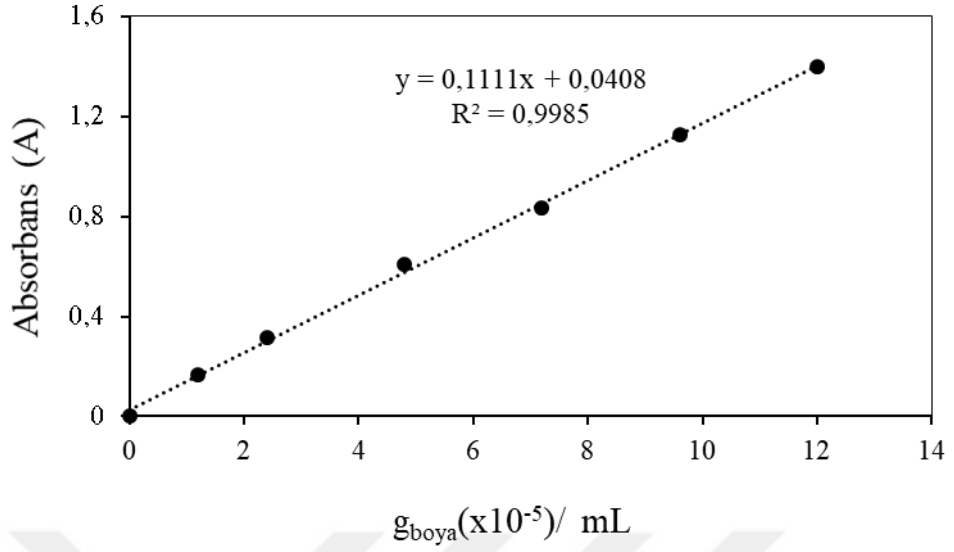
Daha sonra 3, 5 ve 11 gibi üç farklı pH çözeltisinde hazırlanan Direct Black 38 (Direct Meta) boya çözeltisi için kalibrasyon grafikleri oluşturuldu (Şekil 4.16, 4.17 ve 4.18). Bu amaçla Şekil 4.14’de kaydedilen spektrumdan okunan maksimum absorbans veren piklerin dalga boyunda ölçümler alındı. pH=3 için hazırlanan kalibrasyon grafiği pH=1 ve pH=3 çözeltilerinde gerçekleştirilen boyama deneylerinde kullanılırken, pH=5 kalibrasyon grafiği kendi çözeltisinde yapılan boyamalar için kullanıldı. pH=9 ve pH=11 boya banyolarında yapılan boyamaların ölçüm sonuçları ise pH=11 de hazırlanan kalibrasyon grafiğine göre değerlendirildi.



Şekil 4.16 pH=3 olan boya çözeltisi ile 515 nm’de hazırlanan kalibrasyon grafiği



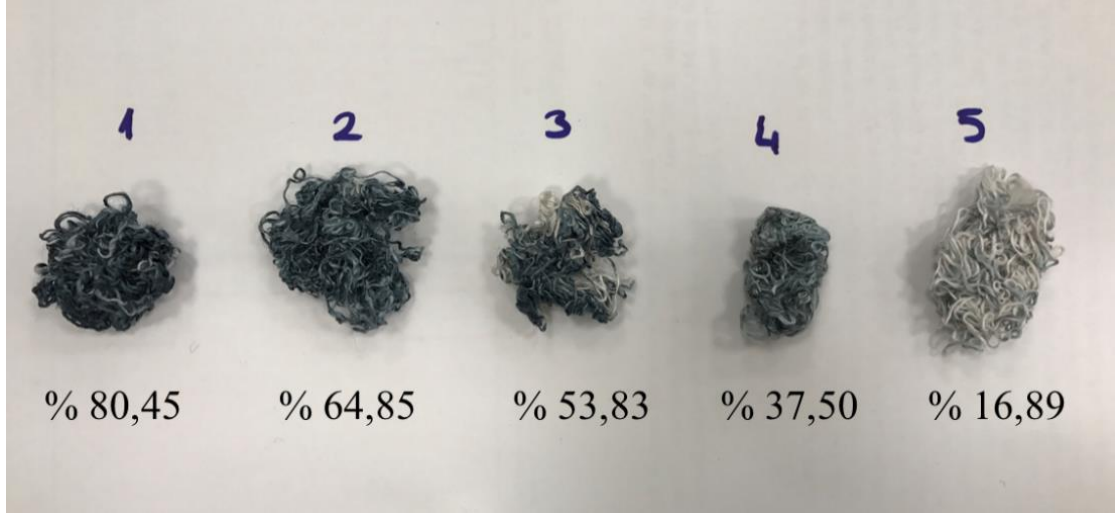
Şekil 4.17 pH=5 olan Direct Black 38 çözeltisi ile 521 nm için hazırlanan kalibrasyon grafiği



Şekil 4.18 pH=11 olan boya çözeltisi ile 610 nm’de hazırlanan kalibrasyon grafiği

4.4.2 Boyama ön denemeleri

Farklı yüzde HEMA aşılannmış PAN-g-PHEMA liflerinin Direct Black 38 boyası ile boyanması için hazırlanan pH=5 ortamında, 0,15 M’lık (0,012 g_{boya} , V_T :105 mL) stok çözeltiden ayrı ayrı boya banyolarına alınarak gerçekleştirilen boyama işlemleri sonunda kurutulanan liflerin görüntüleri şekilde verildi. Gözle yapılan incelemelerde aşılama miktarının artışının boyanmayı etkilediği ancak yeterli derecede olmadığı görülmektedir (Şekil 4.19). Çalışmalara boya miktarı ve pH değerleri değiştirilerek liflerin boya alımının incelenmesi ile devam edilmesine karar verildi.



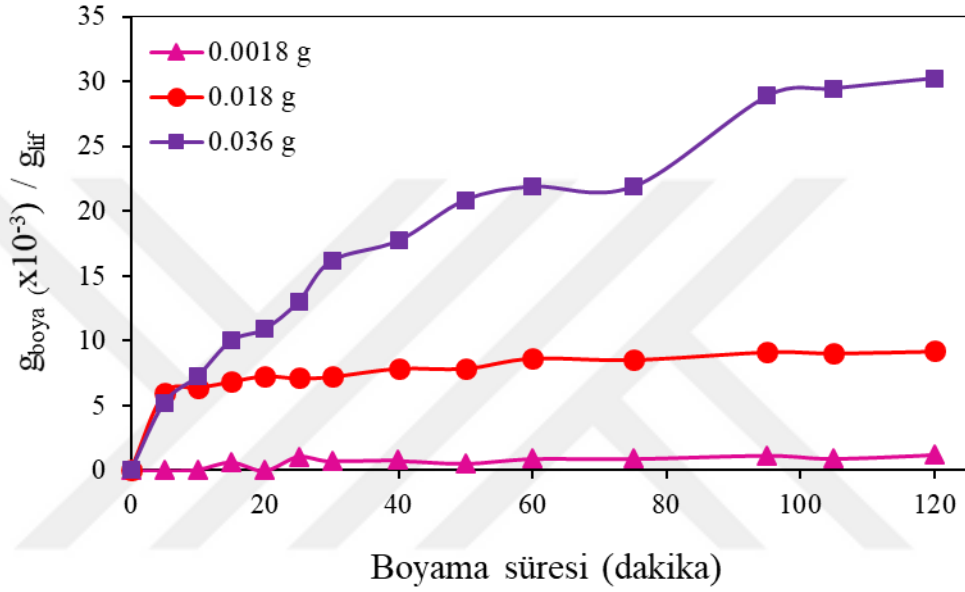
Şekil 4.19 Farklı yüzdelerde HEMA içeren PAN-g-PHEMA liflerin boyama ön deneme işlemi sonrası çekilen fotoğrafları ([Boya çözeltisi]: 0.15 M, Boyama Sıcaklığı: 85°C, Süre: 4 saat, pH=5)

4.4.3 Boya çözeltisindeki boya miktarının lifin boyanabilirliğine etkisi

Boyama çalışmalarında %80-90 arasında aşılınmış lifler kullanıldı. Yaklaşık bu oranlarda HEMA içeren PAN-g-PHEMA liflerin boyanmasında, öncelikle boya miktarının etkisinin incelenmesi amacıyla 0,0018 g, 0,018 g ve 0,036 g boyanın 30 mL’de çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan boya çözeltileri dibi yuvarlak iki ağızlı balonlara alınarak karıştırıcılı ısıtıcıda geri soğutucu altında kaynama sıcaklığına getirildi. İlk olarak pH=5 boya çözeltisinde kaynama sıcaklığında 2 saat süreyle gerçekleştirilen boyama işlemleri sırasında boya çözeltisinden belli aralıklarla örnekler çekildi, uygun ve yeterli seyreltmeler yapılarak UV-Vis spektroskopi cihazında belirlenen dalga boyundaki absorbansları izlendi. Okunan absorbans değerleri seyreltme oranları da dikkate alınarak oluşturulan kalibrasyon grafiği denklemlerinde yerlerine konularak gerekli hesaplamalar sonucunda 1 gram lifin absorblayabildiği boya miktarı hesaplandı.

Şekil 4.20’de görüldüğü gibi en düşük boya derişimi olan 0,0018 g_{boya}/30 mL çözeltisinde en yüksek boya alım miktarının $1,2 \times 10^{-4}$ g_{boya}/g_{lif} kadar düşük olduğu ve gözle lif renginin değişiminin çok çok az olduğu gözlemlendi. Boya miktarının 10 kat artırılması (0,018 g_{boya}/30 mL) sonrasında ilk 5 dakikada lifin alabileceği kadar boyayı

aldığı (6×10^{-3} g_{boya}/g_{lif}) ve daha uzun süren boyamalarda bu miktarın değişmediği gözlemlendi. Boya miktarının 2 kat daha artırılması sonrasında lifin boya alışının 90 dakikaya kadar düzenli bir şekilde arttığı ve 120 dakika sonunda $30,2 \times 10^{-3}$ g_{boya} /g_{lif} değerinde olduğu hesaplandı. Bu da lifin 30 mg düzeyinde boya absorbladığı anlamına gelmektedir ki literatür verilerine göre iyi düzeyde bir boyama olarak değerlendirilebilir (Kobayashi vd. 2006, Kwok vd. 2017).

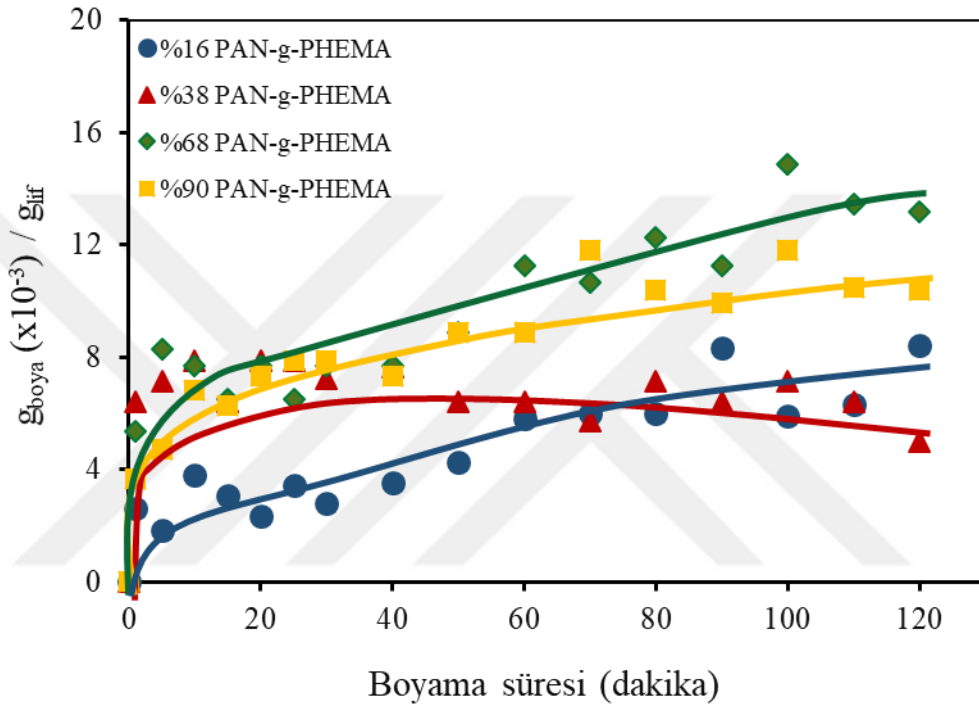


Şekil 4.20 Boya çözeltisinin derişiminin, % HEMA içeren PAN-g-PHEMA kopolimer lifin boya alışı üzerine etkisi

4.4.4 Aşılama veriminin lifin boyanabilirliğine etkisi

pH=5 ve boya derişimi 0,036 g Direct Black 38'in 30 mL sulu çözeltisinde sabit derişimde tutulan çözeltelerde denemeler gerçekleştirildi. Balonlarda kaynama sıcaklığına getirilen karışıma sırasıyla %16, %38, %68 ve %90 HEMA içeren PAN-g-PHEMA lifler ilave edilerek boyama süresi başlatıldı. Belirlenen sürelerde her bir deney balonundan 0,25 mL çözelti örnekleri çekildi. Bu işlem 2 saat süreyle gerçekleştirildi. Çekilen her bir örnek üzerine belli miktar distile su ilavesiyle seyreltilerek UV cihazının kuvars küvetlerine yerleştirilip cihazdan absorbans değerleri okundu. Okunan absorbans değerleri pH=5 (distile su) kalibrasyon grafiğı denkleminde yerlerine konulduktan sonra liflerin boya alım miktarları g_{boya}/g_{lif} olarak hesaplandı ve grafiğı geçirildi (Şekil 4.21).

Şekil 4.21’de görüldüğü gibi %68 aşılansmış lifin boya alımının 14,86 $\text{mg}_{\text{boya}}/\text{g}_{\text{lif}}$ değeri ile en yüksek olduğu görülmektedir. Bu değeri %90 ve %38 aşılı lifler takip eder. En az miktarda boya alımını %16 aşılı lif göstermiş gibi görünse de 2 saat sürenin sonlarına doğru boya alım miktarı %38 aşılı life yaklaşımıştır (8,43 $\text{mg}_{\text{boya}}/\text{g}_{\text{lif}}$). İncelenen 4 farklı aşılama değerine sahip liflerin boya alış değerlerinin 60. dakikaya kadar arttığı sonra artış hızının yavaşladığı ve 90. dakikadan sonra önemli ölçüde değişmediği gözlemlendi.



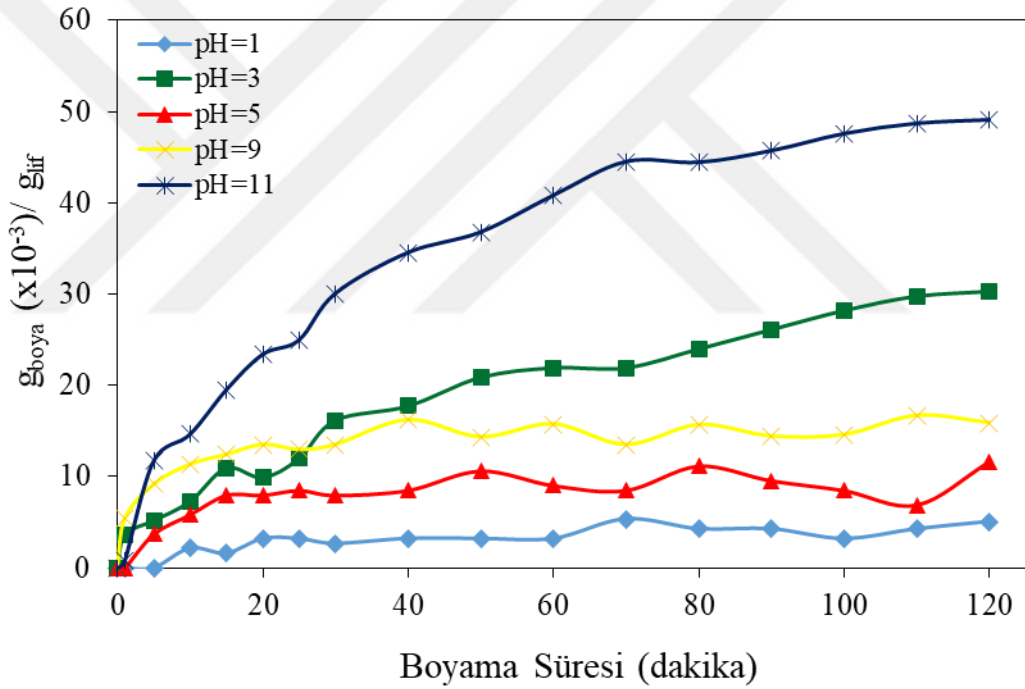
Şekil 4.21 Farklı yüzdelerde HEMA monomeri içeren aşılansmış PAN-g-PHEMA liflerin $\text{g}_{\text{boya}}(\times 10^{-3})/\text{g}_{\text{lif}}$ olarak boyanabilirliklerinin aşılama verimi ile değişimi (pH=5, Boya Miktarı: 0.036 g_{boya} , V_T : 30 mL)

4.4.5 Boya çözeltisinin pH'ının lifin boyanabilirliğine etkisi

Aşılansmış liflerin boya alış değerlerine pH etkisinin incelenmesi amacıyla farklı pH değerlerinde 0,036 g boya içeren 30 mL'lik çözeltiler hazırlandı. Asidik pH oluşturmak için 1M HCl, bazik pH oluşturmak için 1 M NaOH çözeltilerinden yeterli miktarlarda ayrı ayrı boya çözeltilerine ilave edildi. %80-90 arasında aşılama verimi değerlerine sahip PAN-g-PHEMA liflerin bu sabit derişim, farklı pH çözeltilerinde boyaması gerçekleştirildi. Boyama sırasında belirlenen sürelerde boyama çözeltilerinden mikropipet ile çekilip seyreltilen örneklerin UV cihazında pH değerine uygun olarak

seçilen dalga boyundaki absorbans değerleri okundu ve yine incelenen çözeltiye uygun kalibrasyon grafiğinden her bir lifin aldığı boya miktarı $g_{\text{boya}}(x10^{-3})/g_{\text{lif}}$ cinsinden hesaplandı.

Şekil 4.22’de görüldüğü gibi pH=1’de boya alım miktarı en düşük ($5,35 g_{\text{boya}}(x10^{-3})/g_{\text{lif}}$) değerdedir. Bunu pH=5 ve pH=9 takip eder. Bu pH değerlerinde 20 dakikadan sonra boya alış miktarlarının sabit kaldığı gözlemlendi. Aşılan liflerin en yüksek boya alış miktarı asidik boya çözeltisi olan pH=3 de $30,2 g_{\text{boya}}(x10^{-3})/g_{\text{lif}}$ ve bazik boya çözeltisi olan pH=11’de $49,03 g_{\text{boya}}(x10^{-3})/g_{\text{lif}}$ ’dir. Ancak incelenen bu pH değerlerinde lifin boya alışının zamanla sürekli arttığı görülmektedir.

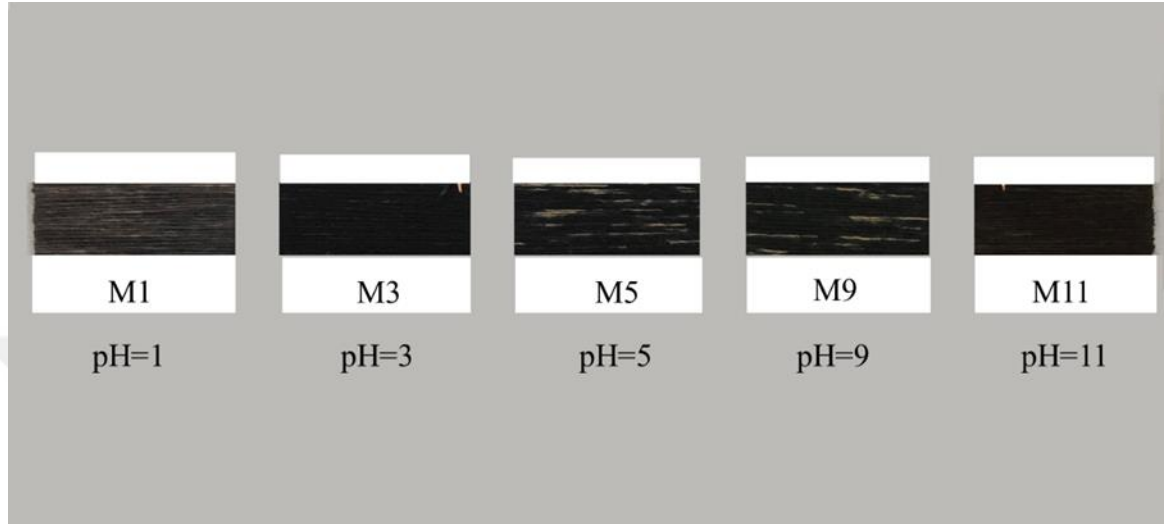


Şekil 4.22 %89 aşılansmış PAN-g-PHEMA liflerin Direct Black 38 boyası ile zaman içerisinde $g_{\text{boya}}/g_{\text{lif}}$ cinsinden boya alış miktarı (Sıcaklık: 85°C , Boyama Süresi: 2 saat, Boya Miktarı: $0,036 g_{\text{boya}}$, V_T : 30 mL)

4.5 Renk Ölçüm Test Sonuçları

Bölüm 4.4.5. başlığında pH’a göre yapılan incelemeler sonucunda boyanmış lif örneklerinin renk ölçümü testleri yapıldı. Bu amaçla $L^*a^*b^*$ renk ölçümü ve K/S renk

kuvveti değerleri izelge 4.7’de listelenerek değerlendirildi. Boyanmış liflerin renk ölçüm sonuçları alındıktan sonra örneklerin fotoğrafları çekildi ve şekil 4.23’de sunuldu.



şekil 4.23 Farklı pH’lara sahip çözeltelerde boyanmış %80-90 oranlarında HEMA içeren PAN-g-PHEMA liflerin boyama ve renk ölçüm testleri sonrası çekilen fotoğrafları (Boya Miktarı: 0,036 g_{boya}, V_T: 30 mL, Boyama Süresi: 2 saat, Sıcaklık: 85°C)

Çizelge 4.7 Farklı pH değerlerinde boyanmış PAN-g-PHEMA liflerin CIE L*a*b* ve K/S renk ölçümü değerleri

Boya zeltisinin pH değeri	Kromatik Nokta (nm)	K/S	L*	a*	b*
1	610	6,2774	33,849	-0,790	-4,429
3	610	30,4545	14,643	0,010	-4,407
5	520	23,0489	17,279	-0,865	-1,426
9	610	16,4968	21,775	-2,290	-0,087
11	400	26,0850	18,971	1,233	5,877

Sonuçlar incelendiğinde K/S değerinin farklı pH’larda değişiklik gösterdiği görülmektedir. K/S değeri yüksek olan lif örneklerinde boyarmadde miktarı fazladır (Malacara 2002). K/S değerleri en yüksek boya alımından düşük boya alımına doğru

sıralandığında M3 (30,4545), M11 (26,0850), M5 (23,0489), M9 (16,4968) ve M1 (6,2774) şeklinde olduğu görülür. En düşük boya alışının pH=1 çözeltisinde hazırlanan M1 lifi ile elde edildiği, Şekil 4.23'ü de doğrular nitelikte, düşük K/S değerinden anlaşılmaktadır. Aynı zamanda en açık renkli lif, L* değerinin yüksek (33,849) olmasından da anlaşıldığı üzere M1'dir. L* değeri 100'e yaklaştıkça renk koyulaşırken 0 değerine yaklaştıkça renk açılmaktadır. L* değerlerinin koyudan açığa doğru sıralanışı Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi M3, M5, M11, M9 ve M1 şeklindedir. a* değerlerine bakıldığında M3 ve M11 (+) kırmızı, M1, M5 ve M9 (-) yeşildir. b* değerleri incelendiğinde M1, M3, M5 ve M9 (-) değerli lifler mavi renk, M11 lifi ise sarıdır.



Şekil 4.24 Farklı pH'lara sahip çözeltilerde boyanmış ve laboratuvar ortamında deterjan ile yıkama sonrası analize gönderilmek üzere hazırlanan %80-90 oranlarında HEMA içeren PAN-g-PHEMA lif örneklerinin fotoğrafları (Yıkama Süresi: 30 dakika)

Farklı pH değerlerinde hazırlanmış boya çözeltilerinin de boyanmış lif örneklerinin ilk renk ölçüm test sonuçları L*a*b* ve K/S cinsinden elde edildikten sonra aynı lif örnekleri metot bölümünde anlatıldığı gibi deterjan çözeltisi ile 5 kez tekrar edilen

yıkama ve kurutma işlemlerinin ardından tekrar teste gönderildi. Elde edilen veriler Çizelge 4.8’de listelendi.

Yıkama işlemleri sonucunda yıkama çözeltilerinde gözlenen renkler M11 lifinin kırmızı ve M1, M3, M5, M9 liflerinin mavi renk gösterdiğini gözle yapılan inceleme ile destekler.

Çizelge 4.8 Farklı pH da boyanmış ve boyama sonrası deterjan çözeltisi ile 5 kez tekrar edilen yıkama kurutma işlemlerinden geçirilen PAN-g-PHEMA liflerin yıkama sonrası renk ölçümü test sonuçları

Boya çözeltisinin pH değeri	Kromatik Nokta (nm)	K/S	L*	a*	b*	ΔE
1	480	2,3306	47,416	0,599	1,433	14,844
3	610	7,6398	30,479	-0,863	-1,574	16,111
5	610	9,8847	28,695	-1,802	-4,346	11,821
9	470	5,5292	36,212	-2,130	4,443	15,132
11	400	20,7192	27,358	6,071	14,645	13,062

Yıkama işlemlerinden sonra tekrar renk ölçümü alınan örneklerin K/S değerlerine bakıldığında renk tonlarının açıldığı şekil den de çizelgeden de görülmektedir. Renk tonunu en çok koruyan lif diğerlerine kıyasla M11 lifi (20,7192) olmuştur. Liflerin koyudan açığa doğru sıralaması (L*) M11, M5, M3, M9 ve M1’dir. M1 lifinin yıkama sonrası renk tonunun çok açıldığı şekilde verilen fotoğraftan da görülmektedir. Yıkama sonrası M3, M5, M9 (a*:-) lifleri kırmızı iken M1, M11 (a*:+) yeşildir. M3 ve M5 mavi (b*:-) rengini korurken, M1, M9 ve M11’in sarılığı artmıştır.

ΔE değeri iki renk tonu arasındaki uzaklığın karşılaştırılmasında kullanılan pratik bir yöntemdir. Farklılığı gözlemleyebilmek için referans numune ile karşılaştırılması gerekir. Referans numune olarak saf PAN kullanılmadı. Çünkü kullanıldığı takdirde ΔE değeri çok yüksek çıkar. Bu nedenle yıkama öncesi boyalı liflerden M1 en açık renkli lif

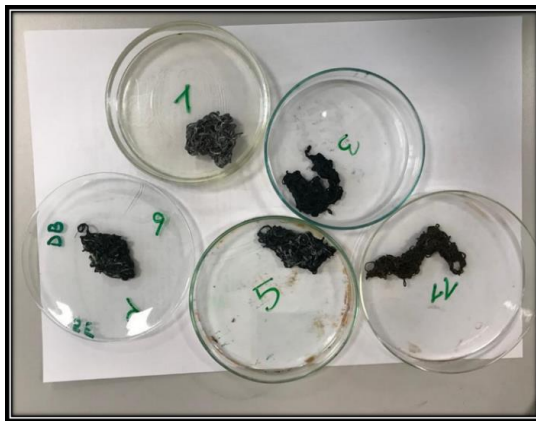
olduğu için referans numune olarak seçilmiş ve renk uzaklıkları bu life göre belirlenmiştir. M3 lifinin renk uzaklığı farkı en yüksektir.

Yıkama haslığı sonuçları değerlendirildiğinde pH=11 boya banyosunda boyanan lifin rengini en iyi koruduğu söylenebilir.

Boyama işlemleri sırasında çekilen bazı fotoğraflar Şekil 4.25, 4.26 ve 4.27’de verilmiştir.



Şekil 4.25 Deterjan ile yıkama işlemi esnasında deterjanlı suda yıkanan liflerin fotoğrafları (soldan sağa sırasıyla M5, M9, M11)



Şekil 4.26 Yıkama işlemi sonrası sabit tartıma gelmesi için etüve konulmaya hazırlanan farklı pH değerlerinde boyanmış kopolimer liflerin saat camı üzerindeki fotoğrafları



Şekil 4.27 Yıkama işlemi sonrası M1 lifinin absorbladığı boyayı desorplaması sonucu beherdeki deterjanlı yıkama çözeltisinde meydana gelen renk değişimi (yıkama öncesi çözelti rengi şeffaftır)

5. SONUÇ

1. Bu çalışmada aşırı kopolimerizasyon tekniği ile radikal başlatıcı varlığında Saf PAN modifiye edildi ve bazı özelliklerindeki değişimleri incelendi.
2. Deneyler sonucunda Bz_2O_2 uygun radikal başlatıcı olarak seçildi ve bu başlatıcı ile deneylere devam edildi. Başlatıcı derişiminin artmasıyla aşılama verimin düşük derişimlerde hızla arttığı ve sonrasında azaldığı saptandı. En uygun başlatıcı derişiminin 1×10^{-3} M olduğu görüldü.
3. Polimerizasyon ortamı olarak su ile aseton, metanol ve etil metil keton ortamlarının farklı oranlardaki karışımlarına bakıldığında en uygun ortamın 10/90 oranında aseton/su ortamı olduğu belirlendi.
4. Monomer derişiminin artmasıyla % aşılama verimi arttı. Yüksek monomer derişimlerinde polimerizasyon ortamının viskozitesi arttı. Monomer derişimi arttıkça HEMA'nın kimyasal yapısına bağlı olarak daha çok çapraz bağlanma gerçekleştiği söylenebilir.
5. Polimerizasyon süresi ve sıcaklık incelemesi sonucu polimerizasyonun 90 dakikada tamamlandığını gösterdi. $60^\circ C$ de polimerizasyon varlığından söz edilemedi. $70^\circ C$, $80^\circ C$ ve $90^\circ C$ 'lerde polimerizasyon varlığından söz edilebildi. Bu sıcaklıklarda sürenin arttırılmasıyla polimerizasyon belli oranlarda arttı ve daha sonrasında yaklaşık sabit kaldı. En uygun polimerizasyon sıcaklığının $80^\circ C$ olduğu görüldü.
6. Farklı aşılama yüzdelerinde oluşturulan PAN-g-PHEMA liflerin su tutuculuk, nem tutuculuk, kopma mukavemeti ve kopma uzaması özellikleri incelendi. Saf PAN life oranla PAN-g-PHEMA liflerinin nem ve su tutucuğunun daha yüksek olduğu belirlendi. Aşılama oranının artmasıyla modifiye liflerin % nem ve % su tutuculuk oranlarında artış gözlemlendi. Modifiye liflerin kopma mukavemeti saf PAN life oranla

azalırken, kopma uzamalarında aşılama oranı arttıkça biraz artan % kopma uzaması değerinin yüksek verimli aşılamalarda yaklaşık azalarak sabit kaldığı tespit edildi.

7. PAN-g-PHEMA yapısının analizi saf PAN ve saf PHEMA ile karşılaştırmalı olarak FTIR spektroskopisi ve ^1H -NMR teknikleri ile gerçekleştirildi ve aşılamanın varlığı desteklendi.
8. Modifiye lifin termal analizi için TGA tekniği kullanıldı. Termal kararlılığının saf PAN ile saf PHEMA arasında olduğu saptandı. Bozunmanın ilk aşamasında PHEMA'ya benzeyen kopolimerin daha sonra PAN life benzediği söylenebilir. Aşılama ile N_2 ortamında termal bozunma sonrası kalan artık kütle miktarı arttı. Termal bozunma sıcaklığı PAN life göre PAN-g-PHEMA kopolimerinde azaldı.
9. Aşılanan lifin morfolojisinin belirlenmesinde SEM tekniğinden faydalanıldı. SEM mikrograflarından HEMA'nın PAN lif yüzeyini, lif eksenine boyunca, bazı bölgelerde homojen bazı bölgelerde yığılmış bir şekilde kapladığı görüldü. Düz yüzeye sahip PAN ile karşılaştırıldığında yığınlaşan kaplamalardan aşılama veriminin yüksekliği desteklendi.
10. Direkt boya ile boyanmayan saf PAN'ın modifikasyon sonucu boyanabilirliği sağlandı. Aşı kopolimerinin Direct Meta (Direct Black 38) boyası ile boyanması gerçekleştirildi. Boyamada boya miktarının, aşılama oranının ve pH'ın zaman içerisindeki boya alım miktarı ($g_{\text{boya}}/g_{\text{lif}}$) üzerine etkileri UV cihazı ile saptandı.
11. Elde edilen UV sonuçlarından yapılan hesaplamalar ile çizilen grafiklerden boyamada kullanılacak uygun boya miktarı 0,036 g olarak belirlendi. Grafiğe bakılarak pH=11 ve pH=3 ortamlarında $g_{\text{boya}}/g_{\text{lif}}$ miktarlarının en yüksek olduğu hesaplandı. %68 aşılanmış PAN-g-PHEMA lifin boya alım miktarı en iyidir. Bunu %90 aşılanmış kopolimer lif takip eder.

12. Farklı pH ortamlarında boyanmış modifiye örneklerin yıkama öncesi ve sonrası renk ölçümleri alındı. Sonuçlar K/S renk kuvveti ölçümleri CIE L*a*b* renk uzayına göre yorumlandı. Renk ölçümü çalışmasının bir önceki çalışmayla gravimetrik olarak bulunan pH koşullarını desteklediği görüldü.
13. K/S renk kuvvetlerine bakıldığında yıkama öncesi pH=3'de hazırlanan M3 ve pH=11'de hazırlanan M11 liflerinin en iyi boya absorpsiyonu sağladığı belirlendi. K/S değeri yüksek lifin daha çok boyarmadde absorbladığı söylenebilir. Bu durum aynı zamanda gravimetrik sonucu da destekler.
14. Yıkama sonrası renk kuvveti değerleri K/S cinsinden karşılaştırıldığında yıkama öncesine göre bu değerlerin düştüğü gözlemlendi. Rengini en çok koruyan lif, pH=11 boyama banyosu çözeltisinde boyanan M11 lifi oldu. Bunu M5 (pH=5), M3 (pH=3) ve M9 (pH=9) takip etti.
15. Renk ölçümü testi incelendiğinde yıkama öncesinde aşılarmış ve boyanmış modifiye kopolimerlerde koyu renkten açığa doğru L* değerlerinin sıralaması pH=3 > pH=5 > pH=11 > pH=9 > pH=1 şeklindedir.
16. Yıkama sonrası boyanmış modifiye kopolimerlerin koyudan açığa doğru L* değerleri sıralaması pH=11 > pH=5 > pH=3 > pH=9 > pH=1 verdi. M1 lifinin yıkama sonra gözle yapılan inceleme sonunda da renginin çok fazla açıldığı desteklendi.
17. Yıkama sonrası pH=11 boya banyosunda boyanmış lif rengini en iyi koruyan dolayısıyla yıkama haslığı iyi olan liftir.

Sonuç olarak bu çalışma ile doğal liflerden olan pamuk lifini taklit eden özellikte hidrofilik grup içeren bir sentetik lif elde edilmesi sağlandı. PAN lifin modifikasyonu ile birlikte boyanabilirliği geliştirildi. PAN-g-PHEMA kopolimer lifi doğal lifler arasında yer alan pamuğa alternatif olarak kullanılabilir nitelikte sentetik lif olabilir.

KAYNAKLAR

- Agrawal, P., Gashti, M. P. ve Willoughby, J. 2011. Surface and bulk modification of synthetic textiles to improve dyeability. In: Book, Surface and bulk modification of synthetic textiles to improve dyeability. (ed)^(eds.), Saxion University of Applied Sciences.
- Anonim. 2010. Poliakrilonitril Lifleri Nedir (PAN). Web Sitesi: https://tekstilsayfasi.blogspot.com/2015/10/poliakrilonitril-lifleri-nedir-pan_30.html, Erişim Tarihi: 14.02.2019
- Anonim 2011. Tekstil Lifleri. Giyim Üretim Teknolojisi. Ankara.
- Anonim. 2019. Akrilik Elyaf. Web Sitesi: <https://aksa.com/tr/urunler/akrilik-elyaf-nedir-/akrilik-elyaf/i-14>, Erişim Tarihi: 20.05.2019
- Babazadeh, M. 2007. Synthesis, characterization, and in vitro drug-release properties of 2-hydroxyethyl methacrylate copolymers. Journal of Applied Polymer Science, 104(4);2403-2409.
- Bagheri, A. R., Abdouss, M., Shoushtari, A. M., Javanbakht, M. ve Zargarani, M. 2008. Characterization and studies on grafting of methyl methacrylate onto PAN fibers. Journal of Macromolecular Science, Part A, 45(7);516-522.
- Bajaj, P., Sreekumar, T. V. ve Sen, K. 2001. Thermal behaviour of acrylonitrile copolymers having methacrylic and itaconic acid comonomers. Polymer, 42(4);1707-1718.
- Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R. ve Van der Mullen, J. Gas discharge plasmas and their applications. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy [Internet]. 2002; 57.
- Busin, M. ve Spitznas, M. 1988. Sustained gentamicin release by presoaked medicated bandage contact lenses. Ophthalmology, 95(6);796-798.
- Coşkun, R., Saçak, M. ve Karakışla, M. 2005. Graft copolymerization of an itaconic acid/acrylamide monomer mixture onto poly(ethylene terephthalate) fibers with benzoyl peroxide.
- Çelik, M. ve Saçak, M. 1996. Grafting of methacrylic acid onto poly(ethylene terephthalate) fibers using azobisisobutyronitrile. Journal of Macromolecular Science, Part A, 33(2);191-202.
- Çelik, M. ve Önal, M. 2004. Synthesis and characterization of poly(glycidyl methacrylate)/Na-montmorillonite nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science, 94(4);1532-1538.
- Çelik, M., Qudrat, M. L., Akyüz, E. ve Açık, L. 2012. Synthesis and characterization of acrylic fibers-g-polyacrylamide. Fibers and Polymers, 13(2);145-152.

- Davaran, S., Ghamkhari, A., Alizadeh, E., Massoumi, B. ve Jaymand, M. 2017. Novel dual stimuli-responsive ABC triblock copolymer: RAFT synthesis, “schizophrenic” micellization, and its performance as an anticancer drug delivery nanosystem. *Journal of Colloid and Interface Science*, 488;282-293.
- El-Shishtawy, R. M., Shokry, G. M., Ahmed, N. S. E. ve Kamel, M. M. 2009. Dyeing of modified acrylic fibers with curcumin and madder natural dyes. *Fibers and Polymers*, 10(5);617-624.
- Erdoğan, M. K. 2017. Poliester kumaşların indigo boyarmaddeleri ile boyanabilirliğinin geliştirilmesi için poli(vinil alkol) ve modifiye poli(vinil alkol) polimerleri ile modifiye edilmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi.
- Forster, A. L., Bitter, J. L., Rosenthal, S., Brooks, S. ve Watson, S. S. 2017. Photofading in cotton fibers dyed using red, yellow, and blue direct dyes during examination with microspectrophotometry (MSP). *Forensic Chemistry*, 5;72-78.
- Freddi, G., Massafra, M. R., Beretta, S., Shibata, S., Gotoh, Y., Yasui, H. ve Tsukada, M. 1996. Structure and properties of bombyx mori silk fibers grafted with methacrylamide (MAA) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA). *Journal of Applied Polymer Science*, 60(11);1867-1876.
- Güleç, H. A. 2004. Plazma polimerizasyonu ile modifiye yüzeylerde ıslanabilirlik ve yüzey enerjisi seviyesinin ölçümü, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi.
- Hatada, K., Kitayama, T., Ute, K., Terawaki, Y. ve Yanagida, T. 1997. End-group analysis of poly(methyl methacrylate) prepared with benzoyl peroxide by 750 MHz high-resolution ¹H NMR spectroscopy. *Macromolecules*, 30(22);6754-6759.
- Hochart, F., De Jaeger, R. ve Levalois-Grützmacher, J. 2003. Graft-polymerization of a hydrophobic monomer onto PAN textile by low-pressure plasma treatments. *Surface and Coatings Technology*, 165(2);201-210.
- Hsieh, Y. L. 2018. *Surface Characteristics of Polyester Fibers* CRC Press, New York.
- Islas, L., Burillo, G. ve Ortega, A. 2018. Graft copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate onto chitosan using radiation technique for release of diclofenac. *Macromolecular Research*, 26(8);690-695.
- Jia, Z. ve Du, S. 2006. Grafting of casein onto polyacrylonitrile fiber for surface modification. *Fibers and Polymers*, 7(3);235-240.
- Jiang, P., Zhao, Q., Zhang, S., Gu, X., Hu, Z. ve Xu, G. 2015. Flammability and char formation of polyamide 66 fabric: Chemical grafting versus pad-dry process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(23);6085-6092.

- Kaetsu, I., Yoshida, M., Asano, M., Yamanaka, H., Imai, K., Yuasa, H., Mashimo, T., Suzuki, K., Katakai, R. ve Oya, M. 1987. Biodegradable implant composites for local therapy. *Journal of Controlled Release*, 6(1);249-263.
- Kálal, J. 1984. The use of methacrylic polymers in medicine. *Die Makromolekulare Chemie*, 7(S19841);31-39.
- Khan, M. A., Siraj, S. M., Rahman, M. ve Drzal, L. 2003. Improvement of mechanical properties of coir fiber (*Cocus nucifera*) with 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) by photocuring.
- Klomp, G. F., Hashiguchi, H., Ursell, P. C., Takeda, Y., Taguchi, T. ve Dobelle, W. H. 1983. Macroporous hydrogel membranes for a hybrid artificial pancreas. II. Biocompatibility. *Journal of Biomedical Materials Research*, 17(5);865-871.
- Kobayashi, Y., Kamimaru, M., Tsuboyama, K., Nakanishi, T. ve Komiyama, J. 2006. Deodorization of ethyl mercaptan by cotton fabrics mordant dyed with a direct dye and copper sulfate. *Textile Research Journal*, 76(9);695-701.
- Kodama, Y., Barsbay, M. ve Güven, O. 2014. Radiation-induced and RAFT-mediated grafting of poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) from cellulose surfaces. *Radiation Physics and Chemistry*, 94;98-104.
- Kummerlöwe, G., Behl, M., Lendlein, A. ve Luy, B. 2010. Artifact-free measurement of residual dipolar couplings in DMSO by the use of cross-linked perdeuterated poly(acrylonitrile) as alignment medium†. *Chemical Communications*, 46;8273-8275.
- Kwok, T. T., Fogg Jr, D. N., Realff, M. J. ve S., B. A. 2017. Applying direct yellow 11 to a modified Simons' staining assay. *Cellulose Chemistry and Technology*, 24;2367-2373.
- La Porte, R. J. 1997. *Hydrophilic polymer coatings for medical devices: Structure/properties, development, manufacture and applications* CRC Pres LLC, United States of America.
- Malacara, D. 2002. *Color Vision and Colorimetry: Theory and Applications* SPIE press, Washington.
- Mete, G. 2013. Sol-jel teknolojisini kullanarak pamuklu kumaşa su, yağ iticilik ve güç tutuşurluk özelliklerinin kazandırılması Yüksek Lisans, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi.
- Okay, Z. 2018. Poliakrilonitril liflerin kimyasal modifikasyonu ve modifiye edilmiş liflere gümüş parçacıkları çöktürülerek bazı özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.

- Öztürk, D. ve Eren, H. A. 2010. Tekstil terbiyesinde ozon kullanımı. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 15(2).
- Parvinzadeh, M. ve Ebrahimi, I. 2011. Atmospheric air-plasma treatment of polyester fiber to improve the performance of nanoemulsion silicone. Applied Surface Science, 257(9);4062-4068.
- Passos, M. F., Dias, D. R. C., Bastos, G. N. T., Jardini, A. L., Benatti, A. C. B., Dias, C. G. B. T. ve Maciel Filho, R. 2016. pHEMA hydrogels. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 125(1);361-368.
- Prabaharan, M. ve Rao, J. V. 2001. Study on ozone bleaching of cotton fabric – process optimisation, dyeing and finishing properties. Coloration Technology, 117(2);98-103.
- Prachayawarakorn, J. ve Khanchaiyapoom, K. 2010. Dyeing properties of Bombyx mori silks grafted by 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA). Fibers and Polymers, 11(7);1010-1017.
- Pulat, M. ve Nuralin, F. 2011. Synthesis of 2-hydroxy ethyl methacrylate grafted cotton fibers and their fastness properties. Cellulose Chemistry and Technology, 48(1-2);137-143.
- Pywell, E. J., Yalkowsky, S. H. ve Collett, J. H. 1986. The effect of a rate controlling membrane on release from polyhema hydrogels. Drug Development and Industrial Pharmacy, 12(11-13);1767-1775.
- Ren, Y., Gu, Y., Zeng, Q. ve Zhang, Y. 2017. UV-induced surface grafting polymerization for preparing phosphorus-containing flame retardant polyacrylonitrile fabric. European Polymer Journal, 94;1-10.
- Roth, R. J. 2001. Applications to nonthermal plasma processing IOP Publishing Ltd, London.
- Saçak, M. 1994. Lif Kimyası Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara.
- Saçak, M. 2018. Polimer Kimyası Gazi Kitabevi, Ankara.
- Saçak, M., Sertkaya, F. ve Talu, M. 1992. Grafting of poly(ethylene terephthalate) fibers with methacrylic acid using benzoyl peroxide. Journal of Applied Polymer Science, 44(10);1737-1742.
- Saçak, M., Eski, N. ve Talu, M. 1995. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers Using Benzoyl Peroxide. Journal of Macromolecular Science, Part A, 32(10);1735-1749.

- Shahidi, S. 2013. Surface Modification Methods for Improving the Dyeability of Textile Fabrics. In: Book, Surface Modification Methods for Improving the Dyeability of Textile Fabrics.
- Shishoo, R. 2007. Plasma technologies for textiles Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- Şanlı, O. ve Ünal, H. İ. 2002. Graft copolymerization of 2-hydroxy ethyl methacrylate on dimethyl sulfoxide pretreated poly(ethylene terephthalate) films using benzoyl peroxide. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 39(5);447-465.
- Taddei, P., Di Foggia, M., Martinotti, S., Ranzato, E., Carmagnola, I., Chiono, V. ve Tsukada, M. 2018. Silk fibres grafted with 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and 4-hydroxybutyl acrylate (HBA) for biomedical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107;537-548.
- Tsukada, M., Freddi, G., Massafra, M. R. ve Beretta, S. 1998. Structure and properties of tussah silk fibers graft-copolymerized with methacrylamide and 2-hydroxyethyl methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 67(8);1393-1403.
- Tsukada, M., Arai, T., Freddi, G., Imai, T. ve Kasai, N. 2001. Grafting vinyl monomers onto silk (*Bombyx mori*) using different initiators: Properties of grafted silk. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(6);1401-1409.
- Valdebenito, A. ve Encinas, M. V. 2003. Photopolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate: Effect of the medium properties on the polymerization rate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41(15);2368-2373.
- Voronko, Y., Eder, G. C., Knausz, M., Oreski, G., Koch, T. ve Berger, K. A. 2015. Correlation of the loss in photovoltaic module performance with the ageing behaviour of the backsheets used. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23(11);1501-1515.
- Wang, F., Wan, L. ve Xu, Z.-K. 2012. Graft polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate via ATRP with poly(acrylonitrile-co-p-chloromethyl styrene) as a macroinitiator.
- Yaman, T. N., Seventekin, N., Özdoğan, E. ve Öktem, T. 2008. Surface modification methods for improvement of adhesion to textile fibers.
- Yaver, Ş. 2015. Tekstil üretiminde temiz teknolojilerin kullanılması çerçevesinde kimyasal modifikasyon yoluyla akrilik liflerinin doğal boyalarla boyanabilirliğinin geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi.
- Yu, C. ve Chen, Y. 2006. Study on dyeing properties of functional acrylic fiber. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 43(11);1695-1702.

- Yue-E, F., Xia, Z., Xuwu, G. ve Tianyi, S. 1997. Radiation graft copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate onto poly(γ -methyl L-glutamate) membrane. Study of regularity of graft copolymerization in aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry*, 49(5);589-593.
- Zhao, Q., Gu, X., Zhang, S., Dong, M., Jiang, P. ve Hu, Z. 2014. Surface modification of polyamide 66 fabric by microwave induced grafting with 2-hydroxyethyl methacrylate. *Surface and Coatings Technology*, 240;197-203.
- Zubaidi ve Hirotsu, T. 1996. Graft polymerization of hydrophilic monomers onto textile fibers treated by glow discharge plasma. *Journal of Applied Polymer Science*, 61(9);1579-1584.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Merve BARUT

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 11.01.1991

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yılı)

Lise : Gazi Üniversitesi Vakfı Özel Anadolu Lisesi (2005-2009)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2009-2013)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü (2010-2014) (Çift Anadal)

Lisans : Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi Sosyoloji Bölümü (2016-Devam ediyor)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (2015-2019)

Çalıştığı Kurum ve Yılı

Ankara Kriminal Polis Laboratuvarı (Stajyer) 2011

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan Bildiri ve Posterler

M. Barut, M. Karakışla, M. Saçak. 2018. The preparation and characterization of polyacrylonitrile fiber-g-poly (hydroxyethyl methacrylate) copolymer by graft copolymerization technique. 31st Material Science and Engineering Conference: Advancement Innovations. Helsinki, Finland (Poster)

M. Barut, M. Karakışla, M. Saçak. 2019. Improving of dye uptake and moisture absorption abilities of polyacrylonitrile fiber by grafting of hydroxymethyl methacrylate. 5th International Conference on New Trends in Chemistry. Athens, Greece (Poster)