

Poli (Hekzametilen Adipamid) Liflerinin Çeşitli Yöntemlerle Karakterizasyonu

Kemal Şahin TUNÇEL*

Siirt Üniversitesi, Sosyal Bilimler Meslek Yüksekokulu, Geleneksel El Sanatları Bölümü, Siirt, TÜRKİYE

MAKALE BİLGİSİ / ARTICLE INFO

Geliş Tarihi / Received: 23.05.2018

Kabul Tarihi / Accepted: 18.01.2019

Anahtar Kelimeler:
Poliamid 66
Yoğunluk
Kızılötesi spektroskopisi
X ışını difraksiyonu
Termal analiz

ÖZET

Bu çalışma, poli (hekzametilen adipamid) liflerinin bazı yapısal ve fiziksel özelliklerinin yoğunluk, kızılötesi spektroskopisi, X-ışını kırınımı, gerilme mukavemeti ve termal analiz yöntemleriyle karakterize edilebileceğini göstermiştir. Karakterizasyon işlemlerinin sonucunda Poliamid 66 liflerinin yoğunluğu, moleküler ve kristal yapısı, mukavemeti, sıcaklığın etkisiyle kütlede meydana gelen değişim, erime ve camsı geçiş sıcaklıkları gibi özellikleri belirlenmiştir.

Characterization of Poly (Hexamethylene Adipamide) Fibers by Various Methods

ABSTRACT

This study has shown that some structural and physical properties of poly (hexamethylene adipamide) fibers can be characterized by density, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, tensile strength and thermal analysis methods. As a result of the characterization processes, properties such as density, molecular and crystal structure, strength, change in mass with effect of temperature, melting and glass transition temperatures have been determined for Polyamide 66 fibers.

Keywords:
Poliamid 66
Density
Infrared spectroscopy
X-ray diffraction
Thermal analysis

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: kemalsahintuncel@gmail.com

1. Giriş

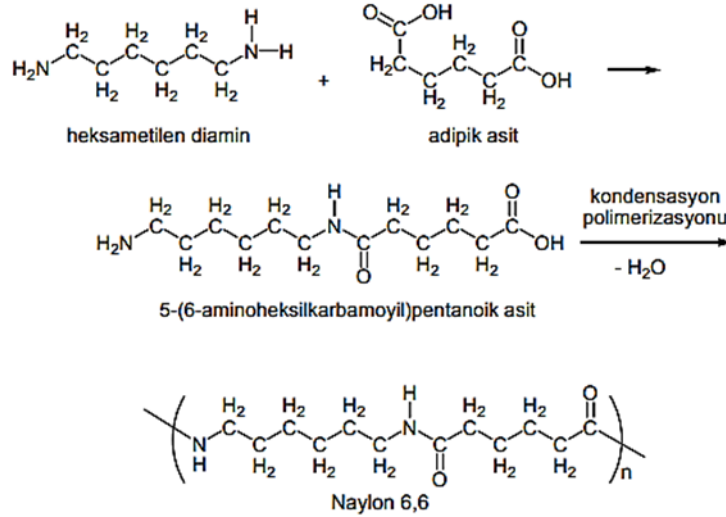
Poliamid lifleri (PA) sentetik lifler grubunun bir üyesi olup, dünyada üretilen ilk sentetik lifdir. Poliamid denildiğinde, yapısında amid (-CO-NH-) grubunun belirli aralıklarla tekrarlandığı polimerler anlaşılmaktadır. DuPont firması tarafından bu ürüne ticari olarak "Naylon" ismi verilmiş ve tüm poliamid lifleri için halen günümüzde naylon sözcüğü kullanılmaktadır (Başer, 2002; Adanır, 2015). Mucizevi lif olarak piyasaya sürülen naylon lifleri ilk olarak bayan çoraplarının üretiminde kullanılmaya başlanmış olup, A.B.D.'nin II. Dünya savaşına girmesiyle birlikte daha çok savaş malzemesi (paraşüt, halat vb.) şeklinde kullanılmıştır. Naylon lifi, kimyasal liflerin üretilmesinde öncü konumunda olan, çok kullanılan ve çok çeşitleri olan bir lifdir. Hammaddesi petrol türevleridir. Bugüne kadar en çok bilinen naylon lifleri, PA 6 ve PA 66'dır (Banazlı, 2006).

Bu iki polimer makromoleküllerinin kimyasal yapıları (her ikisinde de monomerler amid bağları üzerinden birbirine bağlıdır ve ortalama olarak bir amid bağına 5 tane -CH₂ grubu düşmektedir) ve molekül ağırlıkları birbirine benzemektedir. Kimyasal yapıdaki benzerliğe rağmen her iki lifin erime noktalarında ve fiziksel-teknolojik özelliklerinde farklılıklar vardır. PA 6 makromolekülleri arasında oluşabilecek H köprüsü sayısı PA 66 makromoleküllerine nazaran daha azdır. Bu nedenle PA 66 daha yüksek erime sıcaklık derecesine sahiptir (Hockenberger, 2004; Kaya ve Hockenberger, 2015).

PA lifleri iki farklı şekilde elde edilebilmektedir. Birincisi Lineer yapıda bir diamin ile lineer yapıda bir dikarboksilik asidin polikondenzasyon reaksiyonundan elde edilebilir. Bu tarz poliamidler de amid grupları arasında farklı uzunlukta metilen grupları bulunmaktadır. İkincisi ise, poliamid'in bir monomeri

olarak, tek bir monomer de kullanılabilir. Bu durumda kullanılacak başlangıç maddesi ω - amino karboksilik asittir ve onunda lineer yapıda olması gerekmektedir.

Yukarıda sayılan yöntemlerle ve değişik başlangıç maddeleri kullanılarak yapılan sentezlerle, çok sayıda farklı poliamid ürünleri elde edilebilir. Bu ürünleri birbirinden ayırt etmek için poliamidlerin ticari ismi olan Naylon sözcüğünden sonra numaralandırma yapılmaktadır. Yapılan bu numaralandırma işleminde birinci yöntemle elde edilen poliamidler de Naylon sözcüğünün sonuna iki rakam (Naylon 66) getirilir. Bunlardan birincisi diamindeki karbon sayısını, ikincisi ise dikarboksilik asitteki karbon sayısını göstermektedir (Başer, 2002). Naylon 66'nın başlangıç maddeleri heksametilendiamin (HMDA) ve adipik asittir (Şekil 1).



Şekil 1. PA 66 kimyasal yapısı (Beşergil, 2008)

Poli (heksametilen adipamid) polimeri, ana zincir üzerinde yan dal veya zincirler arası çapraz bağ içermez. Mol kütlesi 12000–20000 arası olan polimer lif üretimine uygundur. Çözünme ve erime zorluğu nedeniyle yüksek mol kütleli polimerin işlenmesi sorun yaratır. Bu nedenle belli bir mol kütlesi değerine ulaşıldığında polimerizasyon uygun yöntemlerle durdurulur (Saçak, 2002). Eriyikten çekim yöntemiyle lif haline getirilebilen PA 66'nın, multifilament, monofilament, şapnel ve tow şeklinde geniş denye ve şekillerde, farklı şapnel uzunluklarında üretilmesi mümkündür (Gürcüm, 2010).

Poliamidler lineer yapı, yüksek mol kütleli bir polimer sınıfı içerisinde yer almaktadır. Termoplastik bir ürün olan poliamid yüksek dayanım, sertlik, iyi kimyasal ve elektriksel özelliklere sahip, yoğunluğu düşük ve birçok farklı türleri olan bir sınıfı tanımlamaktadır (Kohan, 1995; Erdoğan, 2014). Ticari olarak bulunabilen tüm poliamid esaslı polimerler arasında PA 66 en yüksek erime noktasına sahip ve en dayanıklı olanıdır. Dolayısıyla yüksek sıcaklık gerektiren durumlarda tercihen kullanılmaktadır (Kocatüfek, 2013).

Tüm bu sayılan özellikleri nedeniyle PA 66 mühendislik plastiklerinin en önemli gruplarından birini oluşturmakla (Moralıoğlu, 2013) beraber gerek çeşitli kompozit yapıların içerisinde gerekse başlı başına tekstil sektörü içerisinde kendisine geniş kullanım alanları bulmaktadır. Dolayısıyla bu liflere ait çeşitli yapısal, fiziksel ve mekanik özelliklerin bilinmesi, bu liflerin kullanım alanlarının belirlenmesi açısından da önem arz etmektedir. Polimerlerin üretim koşulları ve parametreleri, polimer özelliklerinin değişmesine yol açan faktörlerdendir. Bu çalışma aynı zamanda hammaddesi poli (heksametilen adipamid) olan diğer çalışmalara da bu anlamda bir ışık tutacak olup hammaddenin tanımlanmasına yardımcı olacaktır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyalin hazırlanması

Bu çalışma kapsamında kullanılan PA 66 filamentleri Polyteks A.Ş.'den tedarik edilmiş olup 15.6 tex (1000 metre uzunluğundaki bir ipliğin gram cinsinden ağırlığı) iplik numarasına sahip ve 68 filament içermektedir. Filament kesiti dairesel olmakla beraber lif çapı ortalama olarak 11.5 μm 'dir. Çalışmalar

sırasında kullanılacak olan PA 66 filamentleri ölçümler öncesinde % 5'lik etanol çözeltisi içerisinde 50 °C'de yarım saat işlem görmüş ve PA 66 filamentlerinin üretimi esnasında maruz kalmış oldukları spin-finish yağlarının uzaklaştırılması sağlanmıştır. Etanol sonrasında su ile yapılan yıkama işlemlerinin ardından filamentler etüv içerisinde 80 °C'de 2 saat boyunca kurutulmuştur.

2.2. Verilerin toplanması

Yoğunluk ölçümleri; oda sıcaklığında Davenport marka çift kolonlu yoğunluk ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kolon perkloretilen (1.62 g cm⁻³) ve izopropil alkol (0.78 g cm⁻³) kullanılarak homojen bir şekilde doldurulmuştur. Eşitlik 1 kullanılarak yoğunluk açısından polimer kristalinitesi hesaplanmıştır.

$$\chi_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \times 100$$

Burada ρ kristalinite derecesi tayin edilen polimer yoğunluğu 1.1580 g cm⁻³ olarak alınmış, ρ_a % 100 amorf polimer yoğunluğu 1.09 g cm⁻³ olarak alınmış, ve ρ_c ise % 100 kristalin polimer yoğunluğu 1.24 g cm⁻³ olarak alınmıştır (Nichols, 1954; Vasanthan ve Salem, 2000, 2001).

Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ölçümleri; Seiko DSC-6200 Exstar 6000 modeli DSC cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler için kullanılan numune ağırlığı yaklaşık olarak 5 miligramdır. Cihaz ısıtma hızı dakikada 10 °C olup, üst sıcaklık noktası 350 °C olarak belirlenmiştir. Isı akış kalibrasyonu için; indiyum ($\Delta H = 28.45 \text{ J g}^{-1}$), sıcaklık kalibrasyonu için; indiyum ($T_m = 156.6 \text{ °C}$) ve çinko ($T_m = 419.51 \text{ °C}$) standartları kullanılmıştır. Numuneler dakikada 50 mL'lik azot akış hızı altında test edilmiştir. Eşitlik 2 kullanılarak DSC açısından polimer kristalinitesi hesaplanmıştır.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o} \times 100$$

Burada ΔH_m PA 66 numunesine ait erime entalpisi 63.66 J g⁻¹ olarak alınmış, ΔH_m^o ise, % 100 kristalin PA 66 polimerine ait erime entalpisi 196 J g⁻¹ olarak alınmıştır (Wyzgoski ve Novak, 1987; Marcellan ve Bunsell, 2003; Aydemir ve ark., 2017).

Termogravimetrik analiz (TGA) ölçümleri; Perkin Elmer Diamond termogravimetrik diferansiyel termal analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler için kullanılan numune ağırlığı yaklaşık olarak 4-6 miligramdır. Cihaz ısıtma hızı dakikada 10 °C olup, üst sıcaklık noktası 1200 °C olarak belirlenmiştir. Sıcaklık kalibrasyonu; indiyum ($T_m = 156.6 \text{ °C}$), kalay ($T_m = 231.88 \text{ °C}$), çinko ($T_m = 419.51 \text{ °C}$), alüminyum ($T_m = 660.1 \text{ °C}$) ve altın ($T_m = 1064.18 \text{ °C}$) standartları kullanılarak yapılmıştır. Ağırlık denge kalibrasyonu için oda sıcaklığında 20 miligramlık bir standart kullanılmıştır. Ölçümler dakikada 200 mL'lik azot akış hızı altında yapılmıştır.

Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) ölçümleri; Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Absorbans modunda elmas bazlı Gladi ATR modeli ATR kullanılmıştır. Ölçümler 50 taramanın ortalaması alınarak, 4000-600 cm⁻¹ dalga sayıları arasında gerçekleştirilmiştir. 2 cm⁻¹ rezolüsyon kullanılmıştır.

X-ışını kırınım (XRD) ölçümleri; Bruker marka AXS D8 Advance modeli geniş açılı bir X-ışını difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nikel filtreli, CuK α ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$) radyasyonu, 40 kV'lık bir voltaj ve 40 mA'lık bir akım kullanılmıştır. Saçılma verileri 10-35° arasında 2 θ aralığında toplanmıştır. Kristalin pikler altındaki bütünlük şiddetinin deneysel izler altındaki toplam saçılmanın bütünlük şiddetine oranı şeklinde verilen ve aşağıdaki gibi ifade edilen Eşitlik 3 ile XRD açısından kristalinite hesabı yapılmıştır (Hindeleh ve Johnson, 1978).

$$\chi_c = \frac{\int_0^\infty I_{cr}(2\theta)d(2\theta)}{\int_0^\infty I_{tot}(2\theta)d(2\theta)}$$

Mukavemet ölçümleri; Instron marka mukavemet test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler % 50 çekme oranı, 25 mm çene mesafesi ve dakikada 12.5 mm çekme hızı kullanılarak yapılmıştır. Test sonucunda çekme kuvveti (N), çekme mukavemeti (N Tex⁻¹, MPa), kopma uzama (%) ve Elastik modül (N Tex⁻¹, MPa) cinslerinden olmak üzere 10 kopmanın ortalaması şeklinde hesaplanmıştır.

Dinamik mekanik analiz (DMA) ölçümleri; Perkin Elmer marka 8000 modeli bir dinamik mekanik analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Testler 3 farklı frekans (0.1-1-10 Hz) altında 240 °C sıcaklığa kadarki aralıkta yapılmıştır. Polimere ait camı geçiş sıcaklığı (T_g) özellikleri farklı frekanslar altında incelenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Lif yoğunluğunu ölçmek için yoğunluk kolonu, belirlenen yoğunluk aralığında ($1-1.3 \text{ g cm}^{-3}$) perkloretilen ve izopropil alkol kullanılarak homojen bir şekilde doldurulmuştur. Kolon doldurulduktan sonra yoğunluğu bilinen 6 adet referans bilyesi ve 6 adet santrifüj edilmiş iplik numunesi kolon içerisine bırakılmış ve 24 saat boyunca denge konumuna gelmeleri için bekletilmiştir. Her bir referans bilyesinin kendi yoğunluklarına karşılık gelen yükseklikleri ölçülerek, x ekseninin; kolon yüksekliği, y ekseninin; yoğunluk değerleri olduğu bir kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Bu grafikten yararlanılarak 6 noktadan geçen en iyi doğru denklemi ($y = -0.00200x + 1.24648$) sayesinde, kolon içerisinde yükseklikleri ölçülen numunelere ait yoğunluk değerleri bulunmuş olup sonuç ortalama değer olarak verilmiştir (Tablo 1).

Polimerler % 100 amorf, % 100 kristalin ya da yarı kristalin yapıda olabilirler. Amorf kristallerde, polimer zincirleri yapı içerisinde belirli bir düzene sahip değildir. Genellikle günlük hayat içerisinde kullanılan polimerler arasında tamamen amorf yapıda olan polimer olmasına rağmen tam kristalin yapıda polimerler bulunmamaktadır.

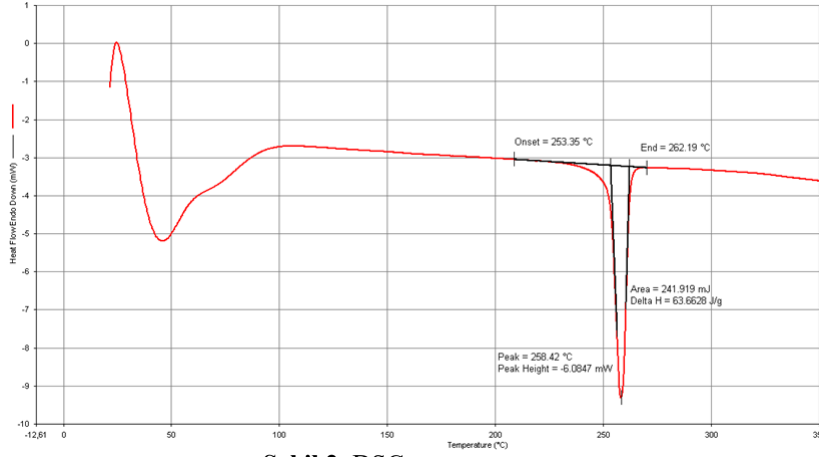
Tekstil lifleri de, yapı içerisinde amorf ve kristalin alanları bir arada barındırmasından dolayı (Durmuş ve ark., 2017) yarı kristalin yapıda polimerler olarak karşımıza çıkmaktadır. PA 66 filamentlerinin yoğunluk açısından kristalinite derecesi Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmış ve yaklaşık olarak % 45.3 olduğu gözlenmiştir.

Tablo 1. Kalibrasyon grafiği üzerinden okunan yoğunluk verileri

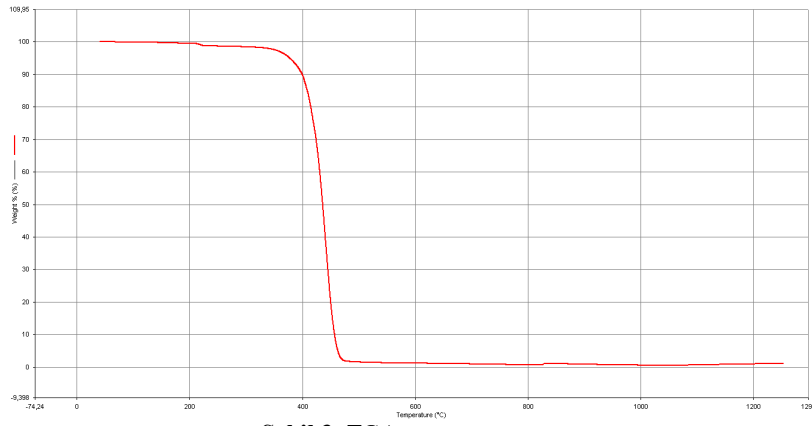
	Referans yüksekliği (cm)	Referans yoğunluğu (g cm^{-3})	Lif yüksekliği (cm)	Lif yoğunluğu (g cm^{-3})
1	62.5	1.12	44.7	1.1571
2	54	1.14	44.5	1.1575
3	43.2	1.16	44.2	1.1581
4	33.3	1.18	44.1	1.1583
5	23	1.2	44	1.1585
6	13.2	1.22	43.9	1.1587
				Ortalama: 1.1580

Şekil 2'de PA 66 numunesine ait DSC termogramı verilmiştir. Bu termograma bakıldığında 50-100 °C arasında PA 66 polimerinin fiziksel olarak absorbe ettiği suyun dehidrasyonu görülmektedir. Yaklaşık olarak 253 °C'de erime olayı başlarken, erime pik sıcaklığı 258.4 °C'de görülmüş olup, yaklaşık olarak 262 °C'de erime olayı sonlanmıştır. Erime entalpisi 63.66 J g^{-1} olarak hesaplanmıştır. Eşitlik 2 kullanılarak PA 66 filamentlerinin DSC açısından kristalinite derecesi hesaplanmış ve yaklaşık olarak % 32.5 olduğu gözlenmiştir.

Şekil 3'de PA 66 filamentlerinin ısınım etkisiyle kütlelerinde meydana gelen değişimi gösteren TGA termogramı verilmiştir. Bu termograma bakıldığında 350 °C'ye kadar ki kullanım sıcaklıklarında kütle kaybı % 2-3 arasında iken özellikle 350 °C'den sonra kütle kaybı sıcaklık artışının etkisiyle hızla artmaktadır. 350-460 °C arasında kütle kaybı maksimum olup % 95 civarındadır. PA 66 filamentlerinde sıcaklığın etkisiyle çok büyük bir ağırlık kaybı görülmektedir. Sonuç olarak, 1100 °C'de kütle kaybı % 99.35 olup, geriye % 0.65'lik kısım kalmaktadır. Bu belirtilen sıcaklık aralıkları, PA 66 filamentlerinin ısıya duyarlı olduğu uygulama alanlarında kullanımını kısıtlamaktadır.



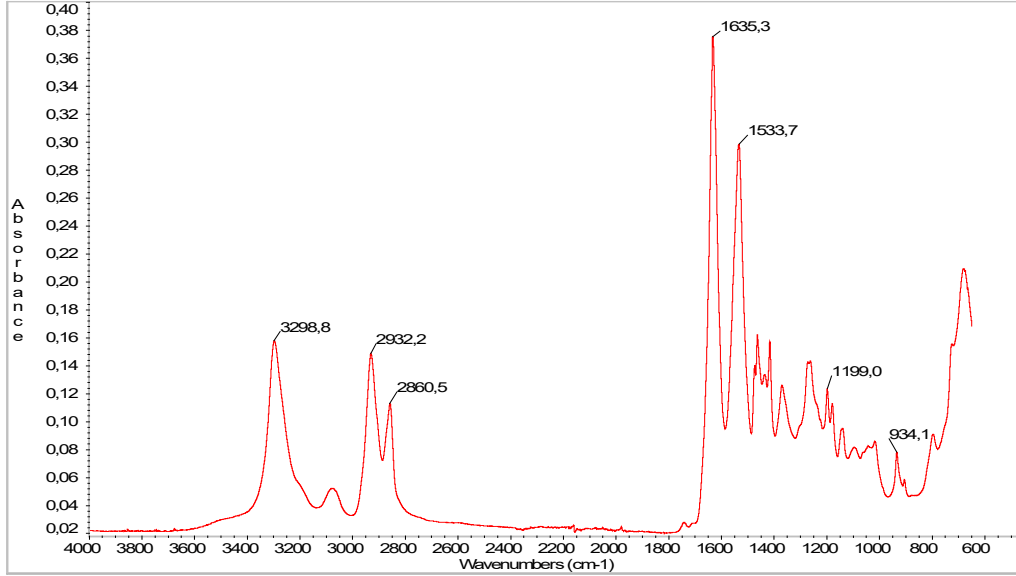
Şekil 2. DSC termogramı



Şekil 3. TGA termogramı

IR spektroskopisi, moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi veren önemli tekniklerden birisidir. PA 66 polimerine ait, $4000-600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları arasındaki FT-IR spektrumu Şekil 4'de gösterilmiştir. Polimer zincirleri arasındaki serbest halde bulunan N-H gerilmelerine ait soğurma piki, 3300 cm^{-1} üzerindeki dalga sayılarında olması beklenirken spektrumda bu dalga sayılarında soğurma piki gözlenmemektedir. Bu durum yapıdaki N-H gerilmelerinin neredeyse % 100'ünün hidrojen bağlarıyla bağlı olmasıyla açıklanabilmektedir. Polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının sebep olduğu etkileşimlerin bir sonucu olarak ortaya çıkan N-H ve C=O gerilme titreşimleri sırasıyla 3298 ve 1635 cm^{-1} 'de soğurma bandı olarak gözlenmiştir. Asimetrik C-H gerilmesi 2932 cm^{-1} 'de gözlenirken, simetrik C-H gerilmesi 2860 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bunun yanı sıra 1800 ve 600 cm^{-1} arasındaki bölge ise Tablo 2'de de bahsedildiği gibi, kristalin ve amorf titreşimler dâhil olmak üzere pek çok titreşimleri içermektedir. 1635 cm^{-1} amit I ve 1533 cm^{-1} amit II soğurma bandları olmakla beraber spektrumdaki en şiddetli bandlardır.

1500 cm^{-1} dalga sayısından sonraki kısım PA 66 polimerinin parmak izi olarak adlandırılan bölgesidir ve pek çok tek bağ bu bölgede soğurma bandı verir; bunların enerjileri birbirlerine yakın olduğundan komşu bağlar arasında kuvvetli etkileşimler oluşur.



Şekil 4. FT-IR spektrumu

Böylece, çizilen soğurma bandları bu çeşitli etkileşimlerin sonucunu gösterir ve molekülün tüm iskelet yapısına bağlıdır. Bu bölgedeki spektranın açıklaması, karmaşıklığı nedeniyle çoğu kez tam olarak yapılamaz. Diğer taraftan karmaşık yapı her madde için tek ve karakteristik olduğundan bölgenin tanımlanması amacıyla kullanılır.

Tablo 2. (4000-2600 cm^{-1}) IR soğurma bandları

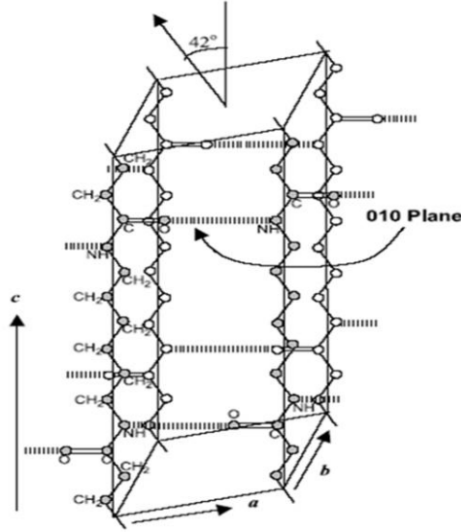
Frekans (cm^{-1})	Band tanımlama
3450	Serbest haldeki N-H gerilmesi (Skrovanek ve ark.,1985)
3298	Hidrojen bağlı N-H gerilmesi (Skrovanek ve ark.,1985)
3075	N-H gerilmesi+Amit II katlı tonu (Cooper ve ark., 2001)
2932	CH_2 asimetric gerilmesi (Skrovanek ve ark.,1985)
2860	CH_2 simetric gerilmesi (Skrovanek ve ark.,1985)

PA 66 polimerinin 2600-1800 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki bölgede pik vermemesinden dolayı soğurma band tanımlamaları iki ayrı tablo halinde Tablo 2 ve Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. (1800-450 cm^{-1}) IR soğurma bandları

Frekans (cm^{-1})	Band tanımlamaları
1741	Karbonil (C=O) gerilmesi (Charles ve ark., 2009)
1635	Amit I (C=O gerilmesi) (Skrovanek ve ark.,1985)
1533	Amit II bandı (Skrovanek ve ark.,1985)
1475	CH_2 makaslama (N-H komşusu) (Cooper ve ark., 2001)
1464	CH_2 makaslama (Cooper ve ark., 2001)
1420	CH_2 makaslama (C=O komşusu) (Cooper ve ark., 2001)
1370	Amit III bandı (Sengupta ve ark., 2005)
1270	Hidrokarbonla birleşmiş amit III bandı (Cannon ve Harris, 1969)
1199	Hidrokarbonla birleşmiş amit III bandı (kristalin) (Sengupta ve ark., 2005)
1140	C=O burulması (amorf) (Elzein ve ark., 2002)
934	C-C=O gerilmesi (Elzein ve ark., 2002)
731	Amit IV (N-H sallanma) (Jakes ve Krimm, 1971)
684	Amit V (Jakes ve Krimm, 1971)
578	Amit VI (Jakes ve Krimm, 1971)
534	O=C-N eğilmesi (Jakes ve Krimm, 1971)

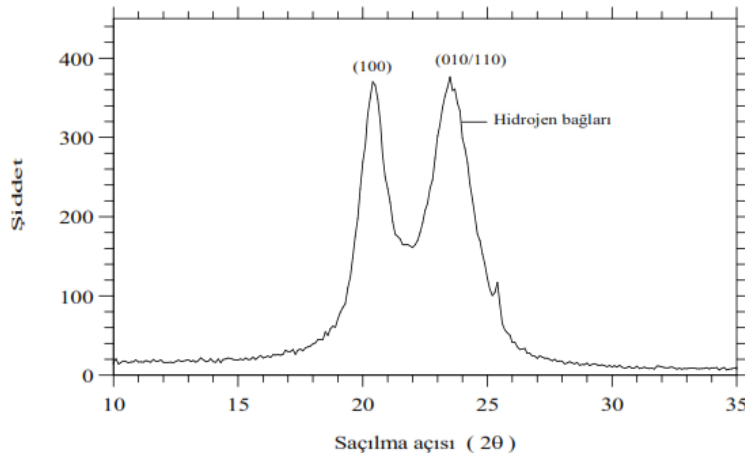
PA 66 liflerine ait XRD ölçümleri Bunn ve Garner, (1947) tarafından da belirtildiği gibi α ve β kristalin formlarını içermektedir. α faz; $a=0.49$ nm, $b=0.54$ nm, $c=1.72$ nm, $\alpha=48.5^\circ$, $\beta=77^\circ$, $\gamma=63.5^\circ$ şeklindeki birim hücre parametrelerine sahipken, her iki kristalin formda triklinik olarak bilinen birim hücrelerine sahiptir (Bunn ve Garner, 1947). Şekil 5’de PA 66 triklinik birim hücresi gösterilmiştir. α fazı (010) düzleminde hidrojen bağlı zincirlerin düzlemsel tabakalarından oluşur. Şekil 6’da PA 66 polimerine ait X-ışını difraktogramı verilmiştir.



Şekil 5. PA 66 triklinik birim hücresi (Bunn ve Garner, 1947)

Verilen difraktogramdan elde edilen pik parametreleri Bragg denkleminde kullanılarak (100) yansımasına ait hidrojen bağlı katmanlar ve (010/110) yansımalarına ait hidrojen bağlı polimer zincirleri arasındaki d mesafeleri hesaplanıp Tablo 4’de gösterilmiştir. Bunun yanı sıra yapılan eğri analizi sayesinde referans pikler için pik yüksekliği ve yarı yükseklik genişliği değerleri de hesaplanıp yine Tablo 4’de gösterilmiştir.

X-ışını kristallik, rastgele seçilen iki açı arasında tanımlanmıştır ve en uygun matematiksel çözüm olarak Eşitlik 3’deki gibi düşünülmelidir. Bu çalışmada görünür X-ışını kristallığı 2θ aralığında 10 ve 35° arasında hesaplanmıştır.



Şekil 6. X-ışını difraktogramı

α fazlı bölüm (100) ve (010/110) yansımalarının toplam pik alanlarının kullanılmasıyla, β fazlı bölüm sadece (021) yansımasının pik alanının kullanılmasıyla ölçülmüştür. PA 66 filamentlerinin XRD açısından kristalinite derecesi hesaplanmış ve yaklaşık olarak % 57.2 olduğu gözlenmiştir.

Tablo 4. XRD'den elde edilen pik parametreleri

Referans Pik	(2 θ)	Yükseklik	Genişlik	d mesafesi (nm)
100 (α)	20.38	245.9	1.28	0.434
010/110 (α)	23.65	234.7	1.89	0.376
021 (β)	25.35	36.7	0.50	0.351
Amorf	22.20	145.7	6.00	-

PA 66 iplik mukavemeti ölçümleri, üst çenenin sabit alt çenenin hareketli olduğu bir sistem ile 25 mm çene mesafesinde ve dakikada 12.5 mm hız ile 10 adet numunenin kopartılması esasına göre yapılmıştır. Sonuçlar, 10 adet ölçümün ortalaması alınarak ortaya çıkmış ve standart sapmaları hesaplanarak Tablo 5'de verilmiştir.

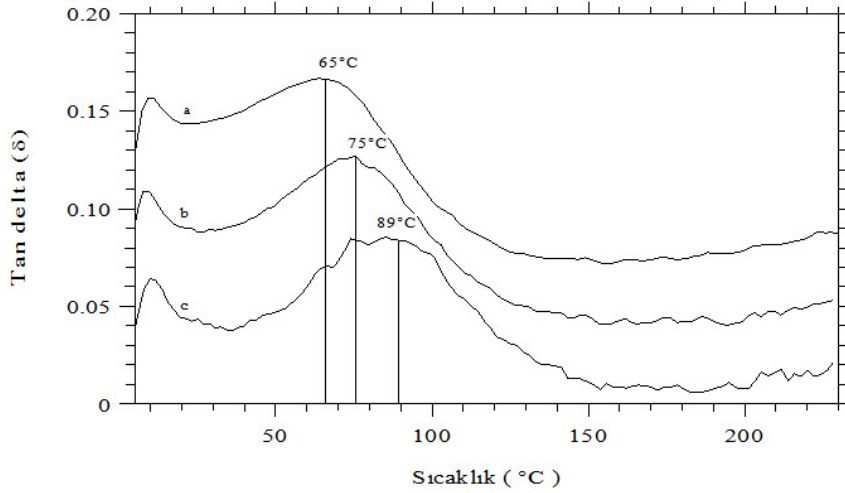
Tablo 5. Mukavemet verileri

Test no	Çekme kuvveti (N)	Çekme mukavemeti		Kopma uzaması (%)	Elastik modül (N)	Elastik modül	
		(N Tex ⁻¹)	(MPa)			(N Tex ⁻¹)	(MPa)
1	5.94	0.36	415.65	25.31	5.39	0.3255	377.07
2	5.80	0.35	406.03	32.61	5.55	0.3356	388.77
3	6.00	0.36	420.05	31.01	5.59	0.3378	391.32
4	5.75	0.35	402.79	35.56	5.18	0.3129	362.48
5	6.17	0.37	432.21	30.49	5.21	0.3151	365.02
6	6.20	0.37	434.07	30.72	5.26	0.3179	368.27
7	6.06	0.37	424.45	23.56	4.99	0.3014	349.15
8	6.33	0.38	443.22	28.44	5.44	0.3289	381.01
9	5.93	0.36	414.84	27.01	5.09	0.3075	356.22
10	5.77	0.35	404.06	32.89	5.06	0.3059	354.37
X	6.00	0.36	419.74	29.76	5.28	0.32	369.37
S	0.20	0.012	13.73	3.68	0.21	0.01	14.63

X : Ortalama, S: Standart sapma

Dinamik mekanik analiz yöntemi (DMA), numune üzerinde küçük bir gerilim döngüsünün uygulandığı bir yöntemdir. Bu yöntem ile numunenin sıcaklığa, gerilime, ve frekansa karşı gösterdiği tepki ölçülmektedir. Tekstil liflerinin de içinde bulunduğu polimerler, hem elastik hem de viskoz-özellik gösteren özel malzemelerdir ve visko-elastik malzeme olarak adlandırılırlar. Polimerlerin sahip olduğu birçok özgül özellik, bu visko-elastik davranıştan kaynaklanmaktadır.

Polimerlerin amorf halde bulunan zincirlerinin camsı halden kauçuğumsu hale geçtiği sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı denilmektedir ve T_g ile gösterilmektedir. DMA yöntemi de camsı geçiş sıcaklığının tespit edilmesinde kullanılan en hassas yöntemlerdendir. PA 66 polimerinin camsı geçiş sıcaklıklarını gösteren veriler frekansa bağlı olarak Şekil 7'de gösterilmiştir.



Şekil 7. PA 66 Tan δ grafiği (a; 0.1 hertz b; 1 hertz c; 10 hertz)

DMA'dan elde edilen Tan delta – sıcaklık grafiğinin tepe noktaları numuneye ait camsı geçiş sıcaklıklarını vermektedir (Ünal ve ark., 2018). Şekil 7'de de görüldüğü gibi camsı geçiş sıcaklıklarındaki değişime frekanstaki değişimin etkisi gözlenmiştir. 0.1 Hz'lik frekans altında camsı geçiş sıcaklığı 65 °C'iken, 10 Hz'lik frekans altında ise 89 °C çıkmaktadır.

4. Sonuçlar

Bu çalışma ile çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak PA 66 liflerinin yapısal ve fiziksel özellikleri hakkında bilgiler verilmiştir. Fiziksel yapının incelenmesinde optik mikroskop, yoğunluk kolonu, X-ışını difraksiyonu, kızılötesi spektroskopisi ve termal analiz yöntemleri başarı ile kullanılmıştır.

Özellikle yoğunluk ölçümleri sırasında PA 66 liflerinin, polimer zincirleri arasında bulunan hidrojen bağlarının etkisiyle su içerisinde şişmesinden kaynaklı olarak, yoğunluk kolonun doldurulmasında perkloretilen ve izopropil alkol kullanımı tercih edilmiştir. Bunun yanı sıra PA 66 liflerinin 50-100 °C sıcaklıkları arasında fiziksel olarak absorbe ettiği suyun etkisinden dolayı camsı geçiş sıcaklığı DSC tekniğinde gözlenememiş ve bunun yerine DMA tekniği kullanılmış olup camsı geçiş sıcaklığına frekansın etkisi de gözlenmiştir. Diğer yandan DSC, yoğunluk ve XRD açısından olmak üzere polimer kristalinite hesaplamalarında farklı yöntemlerin de kullanılabileceği belirtilmiştir. Termal analiz yöntemlerinde ise; polimerin yaklaşık olarak 258 °C'de eridiği ve kütlelerinin % 98'ini yine yaklaşık olarak 350 °C'ye kadar koruyabildiği anlaşılmıştır. Bununla birlikte PA 66 filamentlerinin çekme mukavemeti ve elastik modülleri ortalama değerinde sırasıyla 420 ve 370 MPa olarak bulunmuştur.

Böylelikle çeşitli çalışmalarda ham madde olarak değerlendirilmek istenen PA 66 liflerinin bazı özellikleri karakterize edilmiş ve kullanım alanlarına dair bir fikir verilmiştir. Daha ileri ki bir aşamada daha detaylı bilgiler verilebilmesi için taramalı elektron mikroskobu, elemental analiz ve raman spektroskopisi gibi yöntemlerin de kullanılması yararlı olacaktır.

Kaynaklar

- Adanır, E.Ö., 2015. Tekstil Lifleri (2. Baskı). Mungan Kavram Yayınları, İzmir.
- Aydemir, D., Gündüz G., Kaygın, B., Al, G., 2017. Nano kil ve selüloz nanofibrillerin poliamid 6.6'nın termal özellikleri üzerinde etkileri. Düzce Üniversitesi İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi, 6(3): 1-8.
- Banazılı, M.M., 2006. Tekstilcinin El Kitabı (1. Baskı). Alfa Aktüel Yayınları, İstanbul.
- Başer, İ., 2002. Elyaf Bilgisi (2. Baskı). Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaası, Genel Yayın No: 687, Teknik Yayın No: 21, İstanbul.
- Beşergil, B., 2008. Polimer Kimyası (2. Baskı). Gazi Kitabevi, Ankara.
- Bunn, C.W., Garner, E.V., 1947. The crystal structures of two polyamides ('nylons'). Proceedings of the Royal Society, 189A: 39-68.
- Cannon, C.G., Harris, P.H., 1969. Chain folding and the structure of nylon 6.6 spherulites. Journal of Macromolecular Science Physics, B3: 357-364.

- Charles, J., Ramkumar, G.R., Azhagiri, S., Gunasekaran, S., 2009. FTIR and thermal studies on nylon-66 and 30 % glass fibre reinforced nylon-66. *E-Journal of Chemistry*, 6(1): 23-33.
- Cooper, S.J., Coogan, M., Everall, N., Priestnall, I., 2001. A polarized μ -FTIR study on a model system for nylon 66: implications for the nylon Brill structure. *Polymer*, 42(26): 10119-10132.
- Durmuş, F., Ekrem, M., Önal, G., 2017. Elektro-eğirme yöntemiyle ÇCKNT takviye edilerek güçlendirilmiş naylon-6,6 nano elyafların üretimi ve karakterizasyonu. *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*, 4(2): 146-155.
- Elzein, T., Brogly, M., Schultz, J., 2002. Crystallinity measurements of polyamides adsorbed as thin films. *Polymer*, 43(17): 4811-4822.
- Erdoğan, Y.E., 2014. PA 66 kompozit malzemeden imal edilmiş asansör kapı makaralarının tribolojik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gürüm, H.B., 2010. *Tekstil Malzeme Bilgisi* (1. Baskı). Güncel Yayıncılık, İstanbul.
- Hockenberger, A., 2004. *Tekstil Fiziği* (1. Baskı). Alfa Yayıncılık, İstanbul.
- Hindeleh, A.M., Johnson, D.J., 1978. Crystallinity and crystallite size measurement in polyamide and polyester fibres. *Polymer*, 19(1): 27-32.
- Jakes, J., Krimm, S., 1971. A valence force field for the amide group. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 27(1): 19-34.
- Kaya, A., Hockenberger, A., 2015. Effects of polymer structure on the electrospun polyamide nanofibers. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 27(4): 342-351.
- Kocatüfek, U.E., 2013. Poliamid esaslı malzemelerde cam elyaf katkısının sıcak plaka kaynağı üzerindeki etkisinin araştırılması. Yüksek lisans tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Kohan, M.I., 1995. *Nylon Plastic Handbook*. Hanser Publishers, Munich.
- Marcellan, A., Bunsell, A.R., Piques, R., 2003. Micro-mechanisms, mechanical behaviour and probabilistic fracture analysis of PA 66 fibres. *Journal of Materials Science*, 38(10): 2117-2123.
- Moralıoğlu, H.B., 2013. Effect of moisture after injection on the mechanical properties of PA 6 and PA 66 materials. Yüksek lisans tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Nichols, J.B., 1954. X-Ray and infrared studies on the extent of crystallization of polymers. *Journal of Applied Physics*, 25(7): 840-847.
- Saçak, M., 2002. *Lif ve Elyaf Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sengupta, R., Tikku, V.K., Somani, A.K., Chaki, T.K., Bhowmick, A.K., 2005. Electron beam irradiated polyamide-6,6 films-I: characterization by wide angle X-ray scattering and infrared spectroscopy. *Radiation Physics and Chemistry*, 72(5): 625-633.
- Skrovanek, D.J., Howe, S.E., Painter, P.C., Coleman, M.M., 1985. Hydrogen bonding in polymers: infrared temperature studies of an amorphous polyamide. *Macromolecules*, 18(9): 1676-1683.
- Ünal, H.Y., Öner, G., Pekbey, Y., 2018. Comparison of the experimental mechanic properties and DMA measurement of nanoclay hybrid composites. *European Mechanic Science*, 2(1): 31-36.
- Vasanthan, N., Salem, D. R., 2000. Infrared spectroscopic characterization of oriented polyamide 66: band assignment and crystallinity measurement. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38(4): 516-524.
- Vasanthan, N., Salem, D. R., 2001. Structure characterization of heat set and drawn polyamide 66 fibers by FTIR spectroscopy. *Materials Research Innovations*, 4(2-3): 155-160.
- Wyzygoski, M.G., Novak, G.E., 1987. Stress cracking of nylon polymers in aqueous salt solutions. *Journal of Materials Science*, 22(7): 2615-2623.