PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
PAMUKKALE UNIVERSITY ENGINEERING COLLEGE
MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ
JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCES
YIL : 2005
CİLT : 11
SAYI : 3
SAYFA : 319-323

AKRİLİK LİF ÜRETİMİNDE KOAGÜLASYON BANYOSUNUN ÖNEMİ

İsmail TİYEK, Faruk BOZDOĞAN
Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, 35100-Bornova/İzmir

Geliş Tarihi : 25.10.2004

ÖZET

Akrilik liflerinin yaş çekim yöntemiyle üretiminde lif oluşumu koagülasyon banyosu sayesinde meydana gelmektedir. Dolayısı ile yaş çekim yöntemiyle elde edilen liflerin fiziksel özellikleri büyük oranda koagülasyon banyosu şartları tarafından etkilenmektedir. Bu yüzden koagülasyon banyo parametrelerinin çok iyi bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu makalede hem koagülasyon banyosunda meydana gelen difüzyon ve faz değişimi gibi bazı fiziksel olaylar ve hem de bu olayların meydana gelmesinde etkili olan bazı koagülasyon banyo parametreler özetlenmiştir. Ayrıca bunların liflerin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisi belirtilmeye çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Akrilik lif üretimi, Yaş çekim, Koagülasyon banyosu

THE IMPORTANCE OF COAGULATION BATH IN ACRYLIC FIBER PRODUCTION

ABSTRACT

In the production of acrylic fibers using wet-spinning method, fiber formation takes places in the coagulation bath. Therefore, physical properties of the fibers, produced by the wet-spinning method, is affected by coagulation bath conditions. For this reason, coagulation bath parameters have to be checked very well. In this paper, both the physical events such as diffusion and phase transition, occured in the coagulation bath, and some coagulation bath parameters that affect these physical events are studied. Furthermore, it is tried to express their affects on the physical characteristics of the fibers.

Key Words : Acrylic fiber production, Wet-spinning, Coagulation bath

1. GİRİŞ

İlk olarak DuPont tarafından 1944 yılında Orlon ticari ismi altında tanıtılan akrilik lifleri o zamandan bu yana çok hızlı bir gelişme göstermiş ve günümüzde dünyada en fazla kullanılan dördüncü sentetik lif haline gelmiştir. Bu hızlı artış hem akrilik liflerinin kullanım alanının genişlemesiyle ve hem de özellikle yün fiyatlarındaki artış ile doğrudan ilişkili olarak gerçekleşmiştir (Bozdoğan ve Karacan, 2000; Bozdoğan et al., 2000; Bozdoğan ve Tiyek, 2003; Bozdoğan et al., 2004).

Son yıllarda dünya çapında akrilik lif üretiminde meydana gelen değişikliklere göz atacak olursak; 2000 yılında bir önceki yıla göre % 6.3'lük bir artış gerçekleşirken 2001 yılında ise % 3.5'lik bir azalma gerçekleşmiştir. 2002 yılında akrilik lif üretiminde tekrar bir yükseliş gözlenmiş ve akrilik lif üretimi önceki yıla göre % 6.4 oranında artarak 2.742 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Bu miktar 2001 yılı üretiminden 165 bin ton daha fazla bir üretimi ifade etmektedir. 2003 yılında ise tekrar % 6 oranında bir düşüş yaşanarak 2.574 milyon ton olarak gerçekleşmiştir (Tablo 1). En fazla akrilik lif üretimi Batı Avrupa'da (Türkiye dahil) gerçekleşmiştir. Ülke bazında bakıldığında ise en

fazla üretim Çin tarafından gerçekleştirilmiştir (Anon., 2003a; 2004; Bozdoğan et al., 2004).

Tablo 1. Dünya Akrilik Lif Üretimi (Anon., 2003; Anon., 2003a; Anon., 2004)

	2003 (1000 ton)
Batı Avrupa	800
USA	115
Çin	629
Tayvan	135
Kore	127
Japonya	298
Hindistan	111
Diğer Asya Ülkeleri	58
Toplam	2.574

Türkiye'de 2003 yılındaki yıllık akrilik lif üretim kapasitesi 277 bin ton civarındadır. Bunun 250 bin tonluk çok büyük kısmı AKSA Akrilik Kimya Sanayii A.Ş.'ye aittir. AKSA Akrilik Kimya Sanayii dünya akrilik lif üretiminde de % 9'luk payı ile 2. sırada bulunmaktadır. Ayrıca AKSA, bütün dünyadaki akrilik lif üreticileri arasında tek çatı altındaki en büyük akrilik lif üreticisi konumundadır. Türkiye'deki ikinci akrilik lif üreticisi ise 27 bin ton/yıl üretim kapasitesiyle İstanbul Elyaf Sanayii A.Ş.'dir (Bozdoğan ve Tiyek, 2003; Bozdoğan et al., 2004), (http://tad.com.tr).

2. AKRİLİK LİF ÜRETİMİ

Akrilik lif üretiminde kullanılan poliakrilonitril (PAN) polimerleri akrilonitril monomerlerinin radikal zincir polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Poliakrilonitril polimerleri eriyikten lif çekimi için kullanılan yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldığında erimeyip kimyasal yapısında değişiklikler meydana geldiği için eriyikten lif çekimi yöntemine uygun değildir. Dolayısı ile PAN polimerlerinden eriyikten lif çekimi yöntemiyle lif üretmek mümkün olmamaktadır (Bozdoğan, 1995; Seventekin, 2003; Bozdoğan et al., 2004).

Ancak poliakrilonitril (PAN) polimerleri; uygun çözücüler içerisinde çözülerek lif çekimi için uygun akışkanlıkta polimer çözeltisi haline getirilebilmektedir. Bu sebeplerden dolayı PAN polimerlerinden lif üretimi çözeltiden lif çekimi yöntemine göre gerçekleştirilmektedir. PAN polimeri bilinen bir çok çözücüde çözünmemektedir. Çözücü (solvent) olarak en çok Dimetil Formamid (DMF) ve Dimetil Asetamid (DMAc) solventleri kullanılmaktadır. PAN'ın çözülmesinde kullanılan solventler üretilen liflerinin özelliklerinin belirlenmesinde de rol oynamaktadır (Frushour and Knorr, 1985; Bach and Knorr, 1990; Capone, 1995).

Aşağıdaki Tablo 2'de akrilik lif çekiminde kullanılan solventler ve bu çekim doplarındaki polimer içerikleri verilmiştir (Capone, 1995).

Tablo 2. Akrilik Lif Çekiminde Kullanılan Solventler ve Çekim Dopundaki Polimer İçerikleri (Capone, 1995)

Solvent	% Polimer
Dimetilformamid (DMF)	28-32
Dimetilasetamid (DMAc)	22-27
Sodyumtiyosiyanat (NaSCN)	10-15
Çinko klorür (ZNCL2)	8-12
Dimetilsülfoksit (DMSO)	20-25
Nitrik asit	8-12
Etilen karbonat	15-18

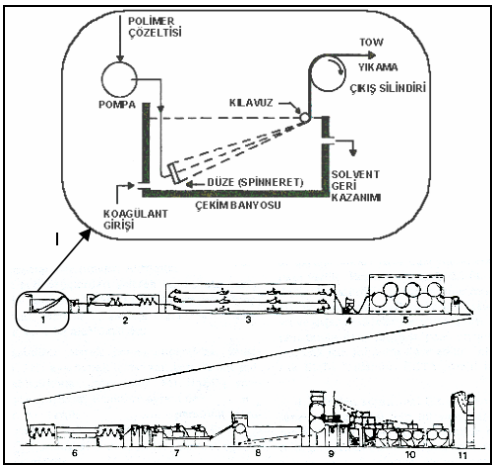
Poliakrilonitril (PAN) polimerlerinden hem yaş çekim ve hem de kuru çekim yöntemleriyle lif üretilebilmek mümkün olmakla birlikte, üretimin yaklaşık % 85'i yaş çekim yöntemiyle, kalanı ise kuru çekim yöntemiyle gerçekleştirilmektedir (Capone, 1995; Bozdoğan et al., 2004).

Hazırlanan polimer çözeltisinden lif çekimi için, üzerinde çok ince delikler olan düze (spinneret) sistemleri kullanılmaktadır. Bu düzeler üzerindeki delik sayısı, kullanılacak çekim yöntemine göre çok büyük değişiklikler göstermektedir. Ayrıca bu delikler düze üzerinde segmentler yani gruplar halinde yerleştirilmiştir. Bu sayede düzelerden fışkırtılan filamentlerin arasına koagülantın daha iyi nüfuz etmesi sağlanmaktadır (Frushour and Knorr, 1985; Bach and Knorr, 1990; Capone, 1995).

Kuru çekim yönteminde çekim çözeltisi kulesi içerisine yerleştirilmiş olan düzelerden çekim kulesi içerisine fışkırtılmaktadır. Aynı zamanda kule içerisine gönderilen ısıtılmış gaz sayesinde dop polimeri içerisindeki solventin büyük oranda uzaklaştırılmasıyla polimerin katılaşarak lif haline gelmesi sağlanmaktadır (Frushour and Knorr, 1985; Bach and Knorr, 1990; Capone, 1995).

Yaş çekim yönteminde ise çekim çözeltisi, koagülant içeren bir sıvı banyosuna daldırılmış olan düze sisteminden banyo içerisine fışkırtılmaktadır. Banyo içerisindeki nonsolvent ile polimer içerisindeki solventin karşılıklı difüzyonu sayesinde polimerin katılaşarak lif haline dönüşmesi sağlanmaktadır. Yaş çekimle akrilik üretiminde ilk lif formasyonu koagülasyon banyosu içerisinde gerçekleştiği için koagülasyon banyosu parametreleri liflerin bilhassa fiziksel özellikleri üzerinde belirleyici bir rol oynamaktadır (Frushour and Knorr, 1985; Capone, 1995). Aşağıda Şekil 1'de yaş çekim yöntemine göre poliakrilonitril lif üretim tesisinin şematik görünümü verilmiştir (Capone, 1995; Seventekin, 2003).

Hem kuru ve hem de yaş çekimden sonra Akrilik liflerinin gördüğü işlemler esas olarak aynıdır. Ancak bu işlemlerin sıraları veya uygulanma şartları bir miktar farklılık gösterebilmektedir. Bu işlemler yıkama, gerdirme, preparasyon, kurutma, kıvırcıklaştırma, tavlama işlemleridir. Bütün bu işlemlerin liflerin fiziksel özellikleri üzerine etkisi olmaktadır.



1- Lif çekimi, 2-Yaş gerdirme, 3-Yıkama, 4- Preparasyon, 5- Kurutma, 6- Ard gerdirme, 7- Kıvırcıklaştırma, 8- Buharlama, 9- Soğutma, 10- Kesme, 11- Balya

Şekil 1. PAN lif üretim tesisinin şematik görünümü (Capone, 1995; Seventekin, 2003)

3. KOAGÜLASYON BANYOSU

Koagülasyon; düzelerden çok ince sıvı hüzmeleri halinde fışkırtılan polimer çözeltisinin içerisindeki solventin büyük miktarda uzaklaştırılarak polimer maddenin lif formuna dönüştürülmesi işlemidir. Bu işlem için kullanılan koagülasyon banyosu, içeriğinde solvent ve nonsolvent bulunan bir sıvı ortamdır. Koagülasyon banyosunda solvent olarak polimer çekim çözeltisindeki solventin aynısı kullanılmaktadır. Nonsolvent olarak ise büyük çoğunlukla polimerin çözünmediği ancak dop içerisine nüfuz edebilen ve solvent ile karışabilen bir sıvı olan su kullanılmaktadır (Frushour, and Knorr, 1985; Bach and Knorr, 1990; Capone, 1995).

Koagülasyon banyosu, lif üretiminde ilk lif oluşumunun gerçekleştiği aşamadır ve lif özelliklerinin oluşmasında çok önemli bir rol oynamaktadır. Koagülasyon banyosunda polimer maddenin jel halinde lif formuna gelmesi, solvent ile nonsolventin karşılıklı akarak yer değiştirilmesiyle gerçekleşmektedir (Frushour, and Knorr, 1985; Bach and Knorr, 1990; Capone, 1995).

Koagülasyon banyosunda polimer / solvent / nonsolvent etkileşimi sonucunda lif şekillenmekte ve değişik özellikler kazanmaktadır. Bu etkileşimde, koagülasyon banyosunda meydana gelen iki olay özellikle çok önemli rol oynamaktadır. Bunlar Difüzyon ve faz değişimi olaylarıdır. Liflerin yapısının belirlenmesinde bu iki önemli olay birlikte etkili olmaktadır.

Yaş çekimde faz değişimi ve difüzyon hızından dolayı gözenekli bir lif yapısı elde edilir. Kuru çekimde 0.1μ büyüklüğündeki gözenekler oluşurken, yaş çekimde bu gözenekler 0.3μ civarında olmakta ve daha da büyüyerek 10μ a kadar çıkabilmektedir (Frushour, and Knorr, 1985).

Poliakrilonitril çekim çözeltisinin (dopunun) düzelerden banyo içerisine fışkırtılma hızı (V), koagülasyon banyosundan çıkış hızından (V_1) daha büyüktür (Frushour, and Knorr, 1985).

$$(V) = \frac{Q}{(\pi/4)D^2} \qquad (1)$$

Burada;

D: düze delik çapı,
Q: debiyi ifade etmektedir.

Bu durum çekim banyosu içerisinde filamentin gerdirilmediği anlamına gelmemektedir. Çünkü filament düzeden çıktığında üzerine etki eden normal basınçtan dolayı, şişmeye ve hızı azalmaya başlayacak ve filamentin serbest hızı (Vf) banyodan çıkış hızından daha düşük (Vf < V1 < (V)) olacaktır. Dolayısıyla banyo içerisinde filament bir miktar gerdirilmektedir. Şişme yüzünden koagülasyon banyosu içerisine fışkırtılan filamentin çapı düze delik çapının 10 katına kadar çıkabilmektedir (Frushour and Knorr, 1985).

Difüzyon olayı; koagülasyon banyosuna fışkırtılan filament içerisindeki solvent ile banyo içerisindeki nonsolventin karşılıklı akarak yer değiştirmesidir. Difüzyon ile polimer dopu içerisindeki solvent miktarı azalmakta ve bu azalma sayesinde filament katı bir jel halini almaktadır. Ayrıca bu difüzyon olayı yaş çekim ile elde edilen liflerin yapısındaki gözeneklerin meydana gelmesine sebep olmaktadır. Daha sonraki işlemlerde bu gözeneklerin bir kısmı elimine edilse de tamamen ortadan kaldırılamamaktadır (Frushour and Knorr, 1985; Capone, 1995).

Diğer olay ise faz değişimidir. Faz değişiminde düzelerden fışkırtılan solventçe zengin filamentler önce polimer açısından zengin bir jel haline dönüşmekte ve daha sonraki işlemlerde solventin tamamen uzaklaştırılmasıyla katı hale gelmektedir.

Yani koagülasyon banyosundan çıkarılan lifler birbirlerine ara bağlarla bağlanmış bir fibriler ağ yapısındadır. Burada, jelleşme çok önemlidir ve istenilen bir olaydır. Çünkü, jelleşme olmadan doğrudan katılaşma olursa, polimer zincirlerindeki ara bağlar korunamayacak ve lif mukavemeti daha düşük olacaktır (Frushour and Knorr, 1985; Capone, 1995).

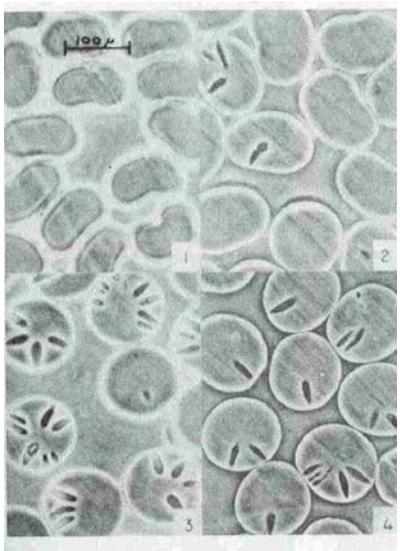
Difüzyon ve faz değişimi olayını ve dolayısı ile koagülasyon işlemini etkileyen başlıca parametreler aşağıda verilmiştir.

- Dop Viskozitesi
- Dop içerisindeki polimer konsantrasyonu
- Dop sıcaklığı
- Koagülasyon banyo sıcaklığı
- Koagülasyon banyo konsantrasyonu
- Koagülasyon süresi

Bu parametrelerden ilk üç tanesi (dop viskozitesi, dop içerisindeki polimer konsantrasyonu ve dop sıcaklığı) dop hazırlama ünitesi ile ilgilidir.

Koagülasyon banyosunun önemli parametrelerinden birisi olan koagülasyon banyo sıcaklığı liflerin yapısı üzerinde çok büyük bir etkiye sahiptir. Çünkü difüzyon ve faz ayırım mekanizmasını doğrudan etkileyen bir parametredir. Sıcaklık arttıkça faz ayırımı ve difüzyon hızı artmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda koagülasyon banyo sıcaklığı arttıkça koagülasyondan çıkarılmış filamentlerin ve dolayısı ile de üretilen nihai liflerin daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Yine banyo sıcaklığının artırılmasıyla liflerin yoğunluğu düşmekte, kristal büyüklüğü ve oryantasyonu azalmaktadır. Ayrıca elde edilen liflerin mukavemetinde düşüş ve uzamasında artışlar gözlenmiştir (Froshour and Knorr, 1985; Bach and Knorr, 1990; Capone, 1995; Aşağıdaki Şekil 2'de BMAc içeren ancak farklı sıcaklıklardaki koagülasyon banyo çıkışlarından alınan akrilik liflerinin enine kesit şekilleri görülmektedir (Frushour and Knorr, 1985).

Lif yapısını ve özelliklerini etkileyen çok önemli koagülasyon banyosu parametrelerinden biri de koagülasyon banyo konsantrasyonudur. Koagülasyon banyosu içerisindeki solvent konsantrasyonu teorik olarak % 0-100 arasında olabilir. Ancak Banyo hiç solvent içermediğinde difüzyon hızı ve faz ayırımı çok hızlı gerçekleşeceğinden dolayı lif yapısı çok büyük ve aşırı gözeneklere sahip olacaktır. Solvent konsantrasyonu % 100'e doğru yaklaştığında ise banyo içerisinde çok fazla solvent olduğundan polimerden banyo içerisine solventin transferi gerçekleşmeyeceğinden dolayı koagülasyon meydana gelmeyecektir. Burada önemli olan faz ayırımı ve difüzyon hızının istenilen lif özelliklerini sağlaması için optimum banyo konsantrasyonu ile çalışmaktır (Frushour and Knorr, 1985; Capone, 1995).



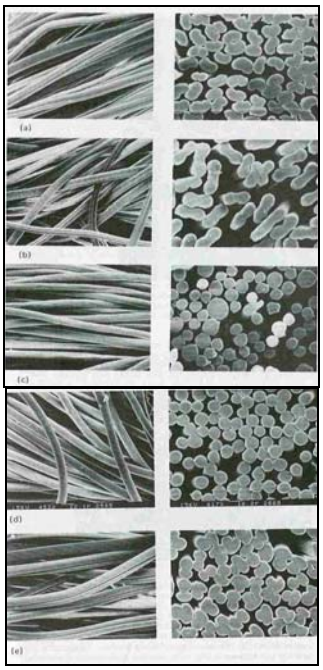
Şekil 2. DMAc içeren banyoda farklı sıcaklıklarda (1- 10 °C, 2- 40 °C, 3- 55 °C, 4- 70 °C) koagüle edilmiş liflerin enine kesit görüntüleri (koagülasyon banyosu çıkışından alınan liflerdir), (Frushour and Knorr, 1985)

Diğer önemli bir parametre ise koagülasyon süresidir. Koagülasyon işleminin gerçekleşmesi için filamentin koagülasyon banyosu içerisinde belirli bir süre kalması gerekmektedir. Koagülasyon işlemi filament ile banyo arasındaki kütle transferi dengeye gelinceye kadar devam etmektedir. Bu süre içerisinde filamentin koagülasyon banyosu içerisinde kalması sağlanmalıdır. Bu süre difüzyon olayı ve faz ayırımının gerçekleşmesi ile doğrudan ilgilidir. Koagülasyon gerçekleşmeden filamentler banyoyu terk ederse, koagülasyon banyosunda faz ayırımı gerçekleşmeyeceği ve ileriki yıkama işleminde çok hızlı difüzyon meydana geleceğinden dolayı istenilen lif yapısı elde edilemeyecektir (Frushour and Knorr, 1985; Capone, 1995).

Bütün bu parametreler ve koagülasyon banyosunda ve daha sonraki işlem basamaklarında meydana gelen olaylar elde edilecek liflerin fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Ayrıca bu liflerin enine kesit şekilleri de üretim metodu ve yapılan işlemlerin özelliklerinden doğrudan etkilenmektedir. Hatta bu enine kesit şekilleri bazı ticari akrilik liflerinin tanınmasında belirleyici parametrelerden biri olarak kullanılabilmektedir. Çünkü bu liflerin enine kesit şekilleri; üretim metodu, kullanılan kimyasallar ve yapılan diğer işlemlerin özelliğine göre farklılıklar göstermektedir (Frushour and

Knorr, 1985; Capone, 1995). Şekil 3'de bazı ticari akrilik liflerinin tipik enine ve boyuna kesit şekilleri görülmektedir (Frushour and Knorr, 1985).

Burada; Acrilan lifleri DMAc banyosunda yaş çekim yöntemiyle, Orlon lifleri DMF solventinde kuru çekim yöntemiyle, Courtelle ve Cresland lifleri sulu inorganik tuz ($ZnCl_2$) çözeltilerinde yaş çekim yöntemiyle üretilmiştir. Buradan rahatlıkla görülebileceği gibi değişik üreticilerin kullanmış olduğu farklı üretim yöntem ve şartları sebebiyle tipik enine kesit şekilleri oluşmakta ve oluşan enine kesit şekilleri de bu liflerin tanınmasında önemli rol oynamaktadır.



Şekil 3. Bazı Akrilik liflerinin boyuna ve enine kesitlerinin elektron mikroskobu görünüşleri, a) Acrilan (Monsanto), b) Orlon (DuPont), c) Courtelle (Courtauld) d) Creslan (Cytec), e) Orlon 21 bikomponent (DuPont); (Frushour and Knorr, 1985)

4. SONUÇ

Yaş çekim yöntemiyle akrilik lif üretiminde lif yapısının ve liflerin fiziksel özelliklerinin amaca uygun olması isteniyorsa koagülasyon banyosu parametrelerinin çok iyi ayarlanması gerekmektedir. Özellikle koagülasyon banyo sıcaklığı, koagülasyon banyosu içerisindeki solvent konsantrasyonu ve koagülasyon süresinin çok iyi kontrol edilmesi ve birbirleriyle optimum olarak ayarlanması gerekmektedir. Aksi takdirde istenilen lif yapı ve özelliklerinin elde edilmesi mümkün olmayacaktır.

5. KAYNAKLAR

Anonim, 2003. *Chem. Fibres International,* 53, August.

Anonim, 2003a. *Chem. Fibres International,* 53, February.

Anonim, 2004. *Chem. Fibres International,* 54, April.

Bach, H. C. and Knorr, R. S. 1990. "*Acrylic Fibers*", Polymers: Fibers and Textiles, A Compendium.

Bozdoğan, F. 1995. "*Türkiye'de Üretilen Bazı Akrilik Liflerin Uzama ve Burulma Özellikleri ile Bazı İç Yapı Özelliklerinin Araştırılması*", Tekstil ve Mühendis, Yıl : 9, Ay : Mart-Haziran, Sayı: 47-48.

Bozdoğan, F. ve Karacan, İ. 2000. "*Poliakrilonitril (PAN) Kökenli Akrilik Liflerin Yapı ve Özelliklerinin Tanımlanması Üzerine Bir Araştırma.*", E. Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma ve Uygulama Merkezi Yayınları No: 15, E. Ü. Basımevi - Bornova-İzmir-Turkey.

Bozdoğan, F. ve Tiyek, İ. 2003. '*Akrilik Lifi İç Yapı Uzayında Yolculuk*' Tekstil Trend, Şubat.

Bozdoğan, F., Karacan, İ. ve Kitagawa, T. 2000. "*Characterization of Structure and Properties of Polyacrylonitrile-based Acrylic Fibres*", Vol. 8, No.3., Journal of Material Science and Technology.

Bozdoğan, F., Karacan, İ. ve Tiyek, İ. 2004. '*Characterisation of Structure and Properties of A Selection of Polyacrylonitrile (PAN)-Based Acrylic Fibers Produced in Turkey*' E. Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma ve Uygulama Merkezi Yayınları, ISBN No: 975-483-636-1, E. Ü. Basımevi, Bornova-İzmir-Turkey.

Capone, G. J. 1995. "*Wet-Spinning Technology*", Acrylic Fiber Technology and Application.

Frushour, B. G. and Knorr, R. S. 1985. '*Acrylic Fibers*', Handbook of Fiber Science and Technology: Volume IV- Fiber Chemistry.

http://www.aksaakrilik.com.tr

http://www.tad.com.tr

Seventekin, N. 2003. "*Kimyasal Lifler*", Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma ve Uygulama Merkezi Yayınları, E. Ü. Basımevi, Bornova-İzmir-Turkey.