

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜN-PET KARIŞIMLI İPLİKLERDE LİF TANIM ve KOMPOZİSYONUNUN
ANALİTİK METOTLARLA TESPİTİ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seher Cihan USUL

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

EYLÜL 2017

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜN-PET KARIŞIMLI İPLİKLERDE LİF TANIM ve KOMPOZİSYONUNUN
ANALİTİK METOTLARLA TESPİTİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Seher Cihan USUL
(162080901)**

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Kenan YILDIRIM

EYLÜL 2017

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 162080901 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Seher Cihan USUL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "YÜN-PET KARIŞIMLI İPLİKLERDE LİF TANIM ve KOMPOZİSYONUNUN ANALİTİK METOTLARLA TESPİTİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Kenan YILDIRIM**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH**
Bursa Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Sibel ŞARDAĞ
Uludağ Üniversitesi

Savunma Tarihi : 11 Eylül 2017

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi/...../.....

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Seher Cihan USUL

İmzası :

X X X X X



Anneme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez danışmanlığımı üstlenerek çalışmalarımın her aşamasında değerli katkılarını esirgemeyen hocam Doç. Dr. Kenan YILDIRIM'a, tez çalışmamda analitik ölçümleri yaptığım BUTEKOM'a, çalışmalarına destek olan BUTEKOM müdürü Şengül TEKE ve laboratuvar sorumlu uzmanı Hasan YÖRÜK'e, test numunelerimi temin ettiğim FİSTAŞ ve GÖL İPLİK firmalarına, tez jürimde bulunan ve tezimle ilgili kıymetli görüşlerinden yararlandığım Doç. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH ve Yrd. Doç. Dr. Sibel ŞARDAĞ'a, ayrıca yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince bana anlayış gösteren değerli eşim ve meslektaşım Yusuf Ziya USUL'a teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2017

Seher Cihan Usul

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	xvii
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1 TS EN ISO 1833 Standardı	5
2.1.1 Ticari nem ve lifsi olmayan maddelerin TS EN ISO 1833-1’deki yeri	5
2.1.2 TS EN ISO 1833’e göre çözücünün çözünmeyen life etkisi	6
2.1.3 Miktersal lif analizinde kullanılan deney düzenekleri	7
2.1.4 TS EN ISO 1833-1’de miktersal analiz yönteminin aşamaları	7
2.1.5 TS EN ISO 1833-4’te yün ve diğer lif bileşenlerinin miktersal analizi	8
2.1.6 Yün karışımli tekstil ürünlerinde TS EN ISO 1833-4 metodunun uygulanmasında yaşanan problemler	11
2.2 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)	12
2.2.1 DSC ölçme prensibi	14
2.2.2 DSC termogramlarının değerlendirilmesi	17
2.2.2.1 Camsı geçiş	18
2.2.2.2 Erime entalpisi	18
2.2.2.3 Kristalinite oranı	20
2.2.2.4 Entalpi değerlendirmesi	21
2.2.3 DSC çalışmasını etkileyen faktörler	23
2.2.3.1 Cihaz kalibrasyonunu kontrol etme	23
2.2.3.2 Numune boyutu ve numune hazırlama	25
2.2.3.3 Numune kabı seçimi	25
2.2.3.4 Kullanılan inert gaz	26
2.2.3.5 Soğutucular	26
2.2.3.6 Tarama oranlarının ve numune boyutunun etkileri	26
2.2.3.7 Termal tarihçe etkileri	28
2.3 Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektrofotometre	30
2.4 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	31
2.5 Polyester Elyafı	31
2.5.1 PET polimer yapısı	32
2.5.2 PET lif geometrisi	33
2.5.3 Yarı kristalin polimerler için morfoloji modelleri	33
2.6 Yün Elyafı	37

2.6.1 Yünün fiziksel yapısı	38
2.6.2 Yünün kimyasal bileşimi	40
2.6.3 Yünün termal özellikleri	41
2.6.4 Yünün morfolojik özellikleri	43
2.6.5 Yünün ısı ve nem yönetimi	43
2.6.6 Alkalilerin ve asitlerin yüne etkisi	44
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	45
3.1 Materyal	45
3.2 Yöntem.....	47
3.2.1 Elyafların hazırlanması	47
3.2.2 FT-IR ile çalışma yöntemi	47
3.2.3 TGA ile çalışma yöntemi	48
3.2.4 DSC ile çalışma yöntemi.....	48
3.2.5 Matematiksel denklem	53
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	54
4.1 FT-IR Spektrumları.....	54
4.2 TGA Termogramları	58
4.3 DSC Termogramları	59
4.4 MS Excel Programı ile Yapılan Çalışma Sonuçları.....	82
4.5 SPSS İstatistik Programı ile Yapılan Çalışma Sonuçları	95
4.6 Ölçüm Belirsizliği Hesabı	99
4.7 Laboratuvarlar Arası Karşılaştırma Test Sonuçları	102
4.8 Test Sonuçları Benzerlik Analizi	104
4.9 DSC Termogram Analizinde Pik Alanı Hesaplama.....	106
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	107
KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ	112

KISALTMALAR

ATR	: Hafifletilmiş Toplam Yansıma
CMC	: Hücre Zarı Kompleksi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
GCMS	: Gaz Kromatografisi Kütle Spektrofotometresi
GUM	: ISO Ölçüm Belirsizliği Açıklama Kılavuzu
IEC	: Uluslararası Elektroteknik Komisyonu
ISO	: Uluslararası Standardizasyon Teşkilatı
LOI	: Limit Oksijen İndeksi
PE-HD	: Yüksek Yoğunluklu Polietilen
PET	: Poli (etilen teraftalat); Polyester
SPSS	: Sosyal Bilimler için İstatiksel Analiz
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
UV	: Ultraviyole

SEMBOLLER

A	: Ticari sodyum hipokloritteki aktif klor yüzdesi
a₁	: Çözünmeyen bileşen için kabul edilmiş higroskopik nemi
a₂	: Çözünen bileşenin kabul edilmiş higroskopik nem değeri
b₁	: Çözünmeyen bileşenin ön işlemde kaynaklanan kayıp yüzdesi
b₂	: Çözünen bileşenin ön işlemde kaynaklanan kayıp yüzdesi
bk.	: Bakınız
cal	: Kalori
c_i	: Duyarlılık katsayısı
Cl	: Klor
ClO	: Hipoklorit
cm	: Santimetre
c_p	: Özgül ısı
d	: Ticari sodyum hipoklorit çözeltisinin 20°C 'deki yoğunluğu
Den	: Denye
dk	: Dakika
dT	: Birim zaman
dtex	: Desiteks
g	: Gram
J	: Joule
KI	: Potasyum iyodür
k_i	: Dağılım katsayısı
l	: Litre
lab	: Laboratuvar
m	: Kütle
M	: N normalitedeki sodyum hipoklorit hazırlanması için ticari sodyum hipokloritten alınacak miktar
m₀	: Numunenin kuru kütlesi
m₁	: Kalıntının kuru kütlesi
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
mW	: Miliwatt
N	: Hazırlanacak sodyum hipoklorit çözeltisinin normalitesi
N	: Newton
Na₂S₂O₃.5H₂O	: Sodyum tiosülfat
NaCl	: Sodyum klorit
NaOCl	: Sodyum hipoklorit
NaOH	: Sodyum hidroksit
ör.	: Örnek
P	: Temiz, kuru çözünmeyen bileşen yüzdesi
P₁	: Temiz kuru çözünmeyen bileşenin hesaplanmış yüzdesi

P_{1A}	: Çözünmeyen bileşenin, ön işlem esnasındaki kütle kaybına ve kabul edilmiş higroskopik nem değerlerine göre düzeltilmiş yüzdesi
P_R	: Referans fırınının termal gücü
P_S	: Numune fırınının termal gücü
Q	: Isı enerjisi
Q_{OR}	: Fırından referans kabına olan ısı akışı
Q_{OS}	: Fırından numune kabına olan ısı akışı
sn	: Saniye
T_{efm}	: Bitiş sıcaklığı
T_{eim}	: Başlangıç sıcaklığı
T_{fm}	: Erimenin ölçülebilir bitiş noktası
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
T_{im}	: Erimenin ölçülebilir başlangıcı
T_m	: Erime sıcaklığı
T_{pm}	: Maksimum pik sıcaklığı
T_R	: Referans malzeme sıcaklığı
T_S	: Numune sıcaklığı
$u(x_i)$: Standart belirsizlik
$U_i(y)$: Varyans
u_c	: Birleşik standart belirsizlik
U_c	: Genişletilmiş belirsizlik
v	: Hız
V	: Titrasyonda sarf edilen 0,1 N sodyum tiyosülfat miktarı
V_0	: Ticari sodyum hipoklorit çözeltisinden alınan numune miktarı
$vb.$: ve benzeri
W	: Watt
w_c	: Kristalinite
ΔH	: Entalpi değişimi
ΔH_c	: Soğuk kristalizasyon ısısı
ΔH_m	: Absorblanan ısı miktarı (Erime Entalpi Değişimi)
ΔT	: Sıcaklık farkı
μm	: Mikrometre
μW	: Mikrowatt
%	: Yüzde
$^{\circ}C$: Santigrat derece

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : DSC’de analiz edilebilen termal olaylar	15
Çizelge 2.2 : Yaygın kullanılan bazı polimerlerde %100 kristalinite için erime entalpileri	21
Çizelge 2.3 : Yaygın lifler için yanma değerleri	42
Çizelge 3.1 : FT-IR ölçümleri için hazırlanan numuneler ve lif oranları	47
Çizelge 3.2 : TGA ölçümleri için hazırlanan numuneler ve lif oranları	48
Çizelge 3.3 : DSC ölçümleri için hazırlanan 1.set numuneler	49
Çizelge 3.4 : DSC ölçümleri için hazırlanan 2.set numuneler	50
Çizelge 4.1 : Toplu DSC termogramı için seçilmiş numuneler	82
Çizelge 4.2 : 1.set numunelere ait kompozisyon oranları ve DSC analizine ait değerler	83
Çizelge 4.3 : 2.set numunelere ait kompozisyon oranları ve DSC analizine ait değerler	87
Çizelge 4.4 : 1.set ve 2.set numunelerin kompozisyon oranları ve DSC analizine ait toplu değerler.....	91
Çizelge 4.5 : 1.set için varyans analizi	95
Çizelge 4.6 : 1.set için analiz özeti	95
Çizelge 4.7 : 2.set için varyans analizi	96
Çizelge 4.8 : 2.set için analiz özeti	96
Çizelge 4.9 : Birleştirilmiş değerler için varyans analizi	97
Çizelge 4.10 : Birleştirilmiş değerler için analiz özeti	97
Çizelge 4.11 : MS Excel regresyon analizinden elde edilen denklemler	98
Çizelge 4.12 : SPSS analizinden elde edilen denklemler	98
Çizelge 4.13 : Belirsizlik değişkenleri ölçümleri	100
Çizelge 4.14 : Değişkenlerin standart sapmaları	101
Çizelge 4.15 : Ağırlık validasyon ölçümleri	101
Çizelge 4.16 : Belirsizlik bütçesi	101
Çizelge 4.17 : TS EN ISO 1833-4 metodu (Lab A, Lab B) ve geliştirilen DSC metodu karşılaştırmaları	102
Çizelge 4.18 : TS EN ISO 1833-4 metodu (Lab B) ve geliştirilen DSC metodu karşılaştırmaları	103
Çizelge 4.19 : TS EN ISO 1833-4 metodu (Lab B, Lab C) ve geliştirilen DSC metodu karşılaştırmaları	103
Çizelge 4.20 : %95 güven aralığında referansa bağlı olarak laboratuvar analiz sonuçları arasındaki korelasyon	105
Çizelge 4.21 : %95 güven aralığında eşleştirilmiş örneklemeler için t-testine göre referans ile laboratuvar analiz sonuçları arasındaki benzerlik oranı	105

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : Termal geçişleri gösteren DSC termogramının şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.2 : Heat flux DSC'nin şematik diyagramı.....	16
Şekil 2.3 : Power compensation DSC'nin şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.4 : Camsı geçişin basamak şeklinde gösterimi.....	18
Şekil 2.5 : Bir erime eğrisindeki karakteristik sıcaklıklar.....	19
Şekil 2.6 : Erime eğrisi ve semi-kristalinler için lamel kalınlık dağılımı.....	20
Şekil 2.7 : Entalpi değerlendirmesi için farklı baseline tiplerinin şematik gösterimi (doğrusal ve eğimli).....	22
Şekil 2.8 : Polipropilen için doğrusal ve eğimli baseline çizgileri; değerlendirme limitleri ile erime noktası eğiminin şematik gösterimi.....	22
Şekil 2.9 : Günlük yapılan indiyum entalpi (a) ve indiyum erime sıcaklığı (b) doğrulaması değerleri.....	24
Şekil 2.10 : Tarama hızı etkisi.....	27
Şekil 2.11 : Numune miktarı etkisi.....	27
Şekil 2.12 : Yüksek yoğunluklu Polietilen (PE-HD) numunesinin 1.ısıtma taraması, belirli soğutma ve 2.ısıtma taraması.....	29
Şekil 2.13 : PET'in camsı geçiş, soğuk kristalizasyon ve erime geçişini gösteren ısıtma eğrisi.....	30
Şekil 2.14 : PET monomeri.....	32
Şekil 2.15 : Sentetik lif (solda) ve yün lifinin (sağda) mikroskopik görüntüsü.....	38
Şekil 2.16 : Kortikal hücrelerin düzenlenmesi ve hücre zarı kompleksi.....	39
Şekil 2.17 : İnce merinos yün lifi yapısının şematik gösterimi.....	39
Şekil 2.18 : Yün molekülünün yapısal formülü.....	40
Şekil 2.19 : Yün molekülünün sarmal düzenlenmesi.....	41
Şekil 3.1 : Çalışmada kullanılan yün elyafı (solda) ve PET elyafı (sağda).....	45
Şekil 3.2 : Mettler Toledo XPE105 5 dijital hassas terazi.....	45
Şekil 3.3 : TA DSC-Q2000 DSC cihazı.....	46
Şekil 3.4 : TA TDA-Q600 TGA cihazı.....	46
Şekil 3.5 : Thermo Nicolet İS50 FT-IR cihazı.....	46
Şekil 3.6 : Yün-PET karışımı elyafın genel DSC termogramı.....	51
Şekil 3.7 : PET lifinin termal geçişini gösteren örnek bir termogram.....	52
Şekil 4.1 : %100 yün içeren 1.numunenin ardışık çekilen FT-IR spektrumları.....	54
Şekil 4.2 : %10 PET içeren 2.numunenin ardışık çekilen FT-IR spektrumlar.....	55
Şekil 4.3 : %0 PET içeren 1.numune ve %10 PET içeren 2.numuneye ait FT-IR spektrumları.....	55
Şekil 4.4 : %10'ar artışla PET içeren (1, 2 ve 3. numuneler) 3 numunenin FT-IR spektrumları.....	56
Şekil 4.5 : %0 ile %90 arasında PET içeren 5 farklı numuneye ait FT-IR spektrumları.....	57
Şekil 4.6 : %100 PET içeren iki numuneye ait FT-IR spektrumları.....	57

Şekil 4.7 : Farklı kompozisyonlarda hazırlanan 5 numuneye ait toplu TGA termogramı.....	58
Şekil 4.8 1.set 1.numune genel DSC termogramı.....	59
Şekil 4.9 1.set 2.numune genel DSC termogramı.....	60
Şekil 4.10 1.set 3.numune genel DSC termogramı.....	60
Şekil 4.11 1.set 4.numune genel DSC termogramı.....	61
Şekil 4.12 1.set 5.numune genel DSC termogramı.....	61
Şekil 4.13 1.set 6.numune genel DSC termogramı.....	62
Şekil 4.14 1.set 7.numune genel DSC termogramı.....	63
Şekil 4.15 1.set 8.numune genel DSC termogramı.....	63
Şekil 4.16 1.set 9.numune genel DSC termogramı.....	64
Şekil 4.17 1.set 10.numune genel DSC termogramı.....	64
Şekil 4.18 1.set 11.numune genel DSC termogramı.....	65
Şekil 4.19 1.set 12.numune genel DSC termogramı.....	66
Şekil 4.20 1.set 13.numune genel DSC termogramı.....	66
Şekil 4.21 1.set 14.numune genel DSC termogramı.....	67
Şekil 4.22 1.set 15.numune genel DSC termogramı.....	67
Şekil 4.23 1.set 16.numune genel DSC termogramı.....	68
Şekil 4.24 1.set 17.numune genel DSC termogramı.....	68
Şekil 4.25 1.set 18.numune genel DSC termogramı.....	69
Şekil 4.26 1.set 19.numune genel DSC termogramı.....	70
Şekil 4.27 1.set 20.numune genel DSC termogramı.....	70
Şekil 4.28 1.set 21.numune genel DSC termogramı.....	71
Şekil 4.29 1.set 22.numune genel DSC termogramı.....	71
Şekil 4.30 1.set 23.numune genel DSC termogramı.....	72
Şekil 4.31 1.set 24.numune genel DSC termogramı.....	73
Şekil 4.32 1.set 25.numune genel DSC termogramı.....	73
Şekil 4.33 1.set 26.numune genel DSC termogramı.....	74
Şekil 4.34 1.set 27.numune genel DSC termogramı.....	74
Şekil 4.35 1.set 28.numune genel DSC termogramı.....	75
Şekil 4.36 1.set 29.numune genel DSC termogramı.....	75
Şekil 4.37 1.set 30.numune genel DSC termogramı.....	76
Şekil 4.38 1.set 31.numune genel DSC termogramı.....	76
Şekil 4.39 1.set 32.numune genel DSC termogramı.....	77
Şekil 4.40 1.set 33.numune genel DSC termogramı.....	77
Şekil 4.41 1.set 34.numune genel DSC termogramı.....	78
Şekil 4.42 1.set 35.numune genel DSC termogramı.....	78
Şekil 4.43 : 1.set 2.numune DSC termogramının hesaplamada kullanılan kısmı	79
Şekil 4.44 : 1.set 16.numune DSC termogramının hesaplamada kullanılan kısmı. ...	80
Şekil 4.45 : 1.set 34.numune DSC termogramının hesaplamada kullanılan kısmı. ...	81
Şekil 4.46 : Yün-PET kompozisyonunda yaklaşık %15 PET artış oranının zamana bağlı toplu termogramı.....	82
Şekil 4.47 : 1.set numunelerde PET oranına göre PET erime entalpisindeki değişim.....	84
Şekil 4.48 : 1.set numunelerde PET oranına göre yün su çıkış entalpisindeki değişim.....	85
Şekil 4.49 : 1.set numunelerde yün oranına göre yün su çıkış entalpisindeki değişim.....	86
Şekil 4.50 : 2.set numunelerde PET oranına göre PET erime entalpisindeki değişim.....	88

Şekil 4.51 : 2.set numunelerde PET oranına göre yün su çıkış entalpisindeki değişim.....	89
Şekil 4.52 : 2.set numunelerde yün oranına göre yün su çıkış entalpisindeki değişim.....	90
Şekil 4.53 : PET oranına göre PET erime entalpisindeki değişim (1.set ve 2.set numuneler birleştirilmiş değerler)..	92
Şekil 4.54 : PET oranına göre yün su çıkış entalpisindeki değişim (1.set ve 2.set numuneler birleştirilmiş değerler)	93
Şekil 4.55 : Yün oranına göre yün su çıkış entalpisindeki değişim (1.set ve 2.set numuneler birleştirilmiş değerler)	94
Şekil 4.56 : 1.set PET oranına göre PET erime (a) ve yün su çıkış (b) entalpileri.....	95
Şekil 4.57 : 2.set PET oranına göre PET erime (a) ve yün su çıkış (b) entalpileri.....	96
Şekil 4.58 : PET oranına göre PET erime (a) ve yün su çıkış (b) entalpileri (1.set ve 2.set birleştirilmiş)	97
Şekil 4.59 : İndiyum termogramı.....	100



YÜN-PET KARIŞIMLI İPLİKLERDE LİF TANIM ve KOMPOZİSYONUNUN ANALİTİK METOTLARLA TESPİTİ

ÖZET

İplik kompozisyonunda bulunan lif tanımı TS 4739 standardı ve / veya analitik cihazlarla; karışımlarının miktarsal tayini ise TS 1700, TS 4785 ve TS EN ISO 1833 standartlarında belirtilen yöntemlerle yapılmaktadır. Bu yöntemlerin yüksek maliyetli ve uzun süreçli olması, uzman iş gücü gerektirmesi, laboratuvarlar arası tekrarlanabilirliğinin düşük olması ve kullanılan kimyasalların çevreye ve insan sağlığına olan zararlı etkileri nedeniyle yeni analiz yöntemleri geliştirilmesi gerekmektedir. Bu tez çalışmasında yün-polyester (PET) karışimli iplik ve kumaş formundaki tekstil ürünlerinde lif tanınması ve lif kompozisyonlarının belirlenmesinde, mevcut klasik yöntemlere alternatif olacak çevre dostu, hızlı ve düşük maliyetli Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) bazlı analitik bir analiz yöntemi geliştirilmiştir.

DSC çalışması için %3'lük polyester lifi artışlarıyla %0'dan %100'e kadar polyester içerecek şekilde yün-polyester karışimli 35 adetten oluşan 1 set numune hazırlanmıştır. Çalışmanın doğruluğunu arttırmak için aynı oranlarda 2. bir numune seti hazırlanarak toplam numune sayısı 70'e yükseltilmiştir. Yapılan DSC analizlerinde her bir numune için yün su çıkışı ve PET erime entalpileri değişimleri incelenmiştir. Bu değişim miktarları ile yün ve polyester lif oranları arasında doğrusal bir ilişki bulunmuş ve bu ilişki formüle edilmiştir. Bu formüllerde farklı DSC'lerdeki yan etkilerin oluşturduğu belirsizliğin azaltılmasına yönelik olarak indiyum referans malzemesi erime entalpi düzeltilmesi, kat sayı olarak kullanılmıştır.

Bulunan formüllerin kontrolü için, yün-polyester oranı bilinmeyen 3 farklı numune DSC ile analiz edilerek yün su çıkış ve PET erime entalpileri tespit edilmiştir. Bu değerler oluşturulan formüllere girilerek lif oranları tayin edilmiştir. Aynı numuneler bağımsız akredite 3 farklı laboratuvara gönderilerek TS ISO EN 1833-4 metoduna göre lif oran analizi yaptırılmıştır. Yapılan istatistiksel değerlendirme ile laboratuvar sonuçları ve DSC metodu sonuçları karşılaştırılmış, sonuçlar arasında %95 güven aralığında PET oranı sonuçlarında %96 benzerlik, yün oranı sonuçlarında %100 benzerlik bulunmuştur. Böylece yeni geliştirilen metodun doğru, güvenilir ve kesin sonuç verdiği kanıtlanmıştır.

Geliştirilen metodun daha fazla örnekle ve daha farklı karışımlarla çalışma yapılarak pamuk-PET, viskon-PET gibi diğer lif kompozisyon oranlarının belirlenmesinde de kullanılabilceği öngörüsü yapılmıştır.

Diğer analitik cihazlar olan Fourier Transform Infrared (FT-IR) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ile benzer bir çalışmanın yapılıp yapılamayacağını görmek için de analizler yapılmıştır. FT-IR cihazı için %10'luk artışlarla PET lifi içeren 11 adet; TGA cihazı için yaklaşık %20'lik artışlarla PET lifi içeren 5 adet yün-PET karışimli numune hazırlanmıştır. Analizler sonucunda FT-IR spektrumlarının ATR ünitesi üzerine denk gelen lif yoğunluğuna göre değiştiği görülmüş, pikler incelenerek

karışım içindeki liflerin varlığı veya yokluğu tespit edilebilmiştir. Ancak numune içindeki lif dağılımının homojen olmaması nedeniyle miktarsal analiz yapılamamıştır. TGA Termogramları incelendiğinde ise karışım içindeki lif oranı değişikçe eğrideki eğim değişiminin doğrusal olmadığı görülmüştür. Eğimdeki değişiklikler ile kompozisyon içindeki lif oranları arasında bir regresyon bulunmadığı için TGA ile miktarsal analize yönelik çalışma yapılamamıştır. Hem FT-IR hem TGA analizlerinin lif kompozisyonunun miktarsal analizinde kullanımının uygun olmadığı görülmüştür.

Sonuç olarak lif cinsi ve miktarı tayininde karmaşık ve uzun süren klasik yöntemleri kullanmaktansa DSC gibi daha hızlı, basit ve güvenilir analitik bir yöntem kullanmanın daha verimli olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu yöntem kullanılarak test tekrarlanabilirliğinin artırılması hedeflenmiştir. Geliştirilen yöntemle test, 2 gün süren klasik yöntemin aksine, numunenin hazırlanması ve cihaza yüklenmesi, cihazın analiz süresi ile birlikte maksimum 1,5 saat sürmektedir. Böylece zaman ve iş gücü tasarrufu sağlanmış, ayrıca hiçbir kimyasal kullanılmadığından kimyasal sarfı, zararı veya bertaraf problemi ortadan kaldırılmıştır.

Anahtar kelimeler : Kantitatif analiz, Lif kompozisyonu, Yün, Polyester, Karışım iplik, DSC

DETERMINATION of FIBER DEFINATION and COMPOSITION by ANALYTICAL METHODS in WOOL-PET YARN BLENDS

SUMMARY

The fiber description in the yarn composites is made with TS 4739 standard and / or analytical instruments; and the quantitative determination of the mixtures is made with the methods which specified in TS 1700, TS 4785 and TS EN ISO 1833 standards. After the publication of the TS EN ISO 1833 standard series, TS 1700 and TS 4785 have lost the update. Since the TS EN ISO 1833 standard series is prepared to include both standards, comparisons are made with this series.

New analysis methods are needed to be developed due to the high cost and long process of current methods, the need for specialized labour force, the low reproducibility between laboratories and the detrimental effects on the environment and human health of chemicals which are used. In this thesis, an environmentally friendly, fast and low cost Differential scanning calorimetry (DSC) based analytical method has been developed to identify fibers and determine fiber compositions of wool-polyester (PET) blended yarns and fabrics.

In this study, firstly TS EN ISO 1833 standard was explained; the general principles of this method, the experimental setups used in quantitative fiber analysis, the steps of quantitative analysis method are explained. TS EN ISO 1833-4 standard, which describes the method of quantitative analysis of binary fiber mixtures containing wool, was then described. The problems and obstacles experienced during the application of the test method according to this standard were stated. In particular, the preparation of the sodium hypochlorite solution and the difficulty in controlling the active chlorine content were addressed.

In this study, 2,8 dtex black dyed combed wool fibers and 1,44 Den polyester (PET) fibers were used. Wool and PET fibers were conditioned for 24 hours in a laboratory environment to provide standard moisture content.

DSC, Fourier Transform Infrared (FT-IR) and Thermal Gravimetric Analysis (TGA) instruments were used to test the determination of wool-PET fiber composition ratios by analytical methods. First, suitable test specimens for these devices have been prepared.

For the DSC study, 35 samples of wool-polyester blends were prepared. These samples contain polyester fiber in 3% increments from 0% to 100%. To increase the accuracy of the work, a second set of samples was prepared at the same rate and the total number of samples was increased to 70.

From the thermograms obtained from the DSC, the water output enthalpy of wool was calculated at the first heating, while the melting enthalpy of the PET was calculated at the second heating. In the first heating step, the output enthalpy of the water near 100°C was examined and the ratio between the change in this energy and the amount of wool was established. Because the wool contains 18% moisture and

does not contain moisture in the PET structure, the water output only occurs in wool and the water output increase was observed as the amount of wool in the sample increases. Wool is a fiber that is directly decompose without melting, so the enthalpy change observed near 250°C in the second heating is due to melting of PET fiber. The ratio between this enthalpy change and the amount of PET was established.

A linear relationship between the wool and polyester fiber ratios were found at the end of the DSC study and the relationship was formulated. In order to reduce the uncertainty of the side effects of the different DSCs in these formulations, the indium reference material melt enthalpy correction was used as the coefficient. For control, 3 different samples of wool-polyester ratio were analysed by DSC and wool water output and PET melting enthalpies were determined. The fiber ratios were determined by entering these values into the formed formulas. The same samples were sent to 3 independent laboratories and subjected to fiber ratio analysis according to TS ISO EN 1833-4. The results of the laboratory and DSC methods were compared with the statistical evaluation, and the results showed 96% similarity in the 95% confidence interval. Thus, the newly developed method proved to be accurate, reliable and accurate.

It was predicted that the developed method can be used in determining other fiber composition ratios such as cotton-PET, viscose-PET by working with more samples and different mixtures.

Analyses were also conducted to see if a similar work could be done with other analytical instruments, FT-IR and TGA. 11 wool-PET blend samples containing PET fiber with 10% increments for FT-IR and 5 wool-PET blend samples containing PET fiber with approximately 20% increments for TGA were used.

It was observed in FT-IR spectra that the peaks changed as the fiber composition ratios changed. Through the presence and absence of the peaks, comments on the fiber description in the composition could be made, but no information was available to make quantitative analysis. In the FT-IR measurements, inconsistencies were observed in the spectra as the fiber distribution in the sample was not homogeneous. How the fiber distribution at the corresponding portion of the ATR is, the device gave its spectrum and did not give the spectrum of the general mixture. For this reason, no study for quantitative analysis according to FT-IR data was made. In TGA study, it was concluded that the ratio change was difficult to calculate from the mass change. There was no regression analysis between the changes in the fibers and the fiber ratios in the composition, so no study on quantitative analysis with TGA was made.

It has been found that the use of both FT-IR and TGA analyses in quantitative analysis of fiber composition is not appropriate. As a result, it has been observed that it is more efficient to use faster, simpler and more reliable analytical method such as DSC, when using complex and long-standing classical methods for determining fiber quality and quantity. It is also aimed to increase the test reproducibility using this method. Unlike the conventional analytical method, which takes 2 days, preparation of the sample and loading of the device takes a maximum of 1,5 hours with the analysis time of the device. This new method saves time and labour, and since no chemicals are used, the problem of chemical consumption, environmental and health damage or chemical disposal has been removed.

Key words : Quantitative analysis, Fiber composition, Wool, Polyester, Blend yarn, DSC

1. GİRİŞ

İplik kompozisyonda bulunan liflerin tanımı TS 4739 standardı ve / veya analitik cihazlarla, karışımlarının miktarsal tayini ise TS 1700, TS 4785 ve TS EN ISO 1833 standartlarında belirtilen yöntemlerle yapılmaktadır [1-4]. TS EN ISO 1833 standart serisinin yayınlanmasından sonra TS 1700 ve TS 4785 güncelliğini yitirmiştir. TS EN ISO 1833 standart serisi her iki standardı da içerecek şekilde hazırlandığından karşılaştırmalar bu standart üzerinden yapılmaktadır. Bu yöntemlerin yüksek maliyetli ve uzun süreçli olması, uzman iş gücü gerektirmesi, laboratuvarlar arası tekrarlanabilirliğinin düşük olması ve kullanılan kimyasalların çevreye ve insan sağlığına olan zararlı etkileri nedeniyle yeni analiz yöntemleri geliştirilmesi gerekmektedir.

TS 4739 standardı tekstil liflerini fiziksel, kimyasal ve mikroskopik yollarla tanınmasına dair metotları kapsar. Tekstil lifleri mikroskop altında incelenerek tek veya birkaç tip liften oluştuğu tespit edilir. Tek tip liften oluşuyor ise, ısıtma ve yakma yolları ile ön ayırmaya tabi tutularak gruplandırılır. Her gruptaki liflerin cinsi, boyanabilme, çözünme, erime noktası, yoğunluk, mikroskopik görünüm vb. özelliklerindeki farklılıklardan yararlanılarak tespit edilir. Birkaç tip liften oluşan numunelerde ise, lifler çözücülerle muamele edilerek gruplara ayrılır ve tek life uygulanan metotlardan da yararlanılarak lif cinsleri tayin edilir [1].

TS EN ISO 1833 standardı bir seri standarttan oluşmakta olup; TS EN ISO 1833-1, TS EN ISO 1833-2,, TS EN ISO 1833-24 standartlarını içermektedir. TS EN ISO 1833-1 standardı, miktarsal lif kompozisyonunun belirlenmesindeki genel prensipleri ve ikili lif karışımlarındaki hesaplama formülasyonlarını; TS EN ISO 1833-2 ise üçlü lif karışımlarındaki hesaplama formülasyonlarını içerir. Protein lifi ve diğer liflerden oluşan karışımlarda, karışım içindeki protein lifinin oransal tespiti için de TS EN ISO 1833-4 metodu kullanılır [4-6].

TS EN ISO 1833-4 metoduna göre yün elyafı, bilinen bir kuru kütlede alkali ortamda sodyum hipoklorit ile çözündürülür. İplik kompozisyonunda protein lifi dışındaki kalan elyaf toplanır, yıkanır, kurutulur ve kuru ağırlığı ölçülür. Kalan lifin kuru

ağırlığının toplam kuru ağırlığa oranı kompozisyondaki çözünmeyen lif oranını verirken, çözünen yün lifi oranı ise bu oranın 100'den çıkartılması ile hesaplanır. Çözünmeyen lifin hipokloritten etkilenme durumu düzeltme katsayısıyla dengelenir.

Bu metotta yünün çözünmesini aktif klor sağladığından hazırlanan çözeltinin hemen kullanılması ve sodyum hipoklorit kimyasalının da taze olması gerekmektedir. Çözelti ve sodyum hipokloritteki değişimler kompozisyon analizinde tekrarlanabilirliği düşürmektedir. Analiz süreci, kuru ağırlık bazında sürdürüldüğünden yüksek oranda ısı enerjisi, iş gücü ve zaman israfına neden olmaktadır.

Bu tez çalışmasında geliştirilen alternatif metot yün-polyester (poli etilen teraftalat-PET) karışımı bazında olmasına karşın, metodun pamuk-PET, viskon-PET, keten-PET gibi karışımların kompozisyon analizinde de kullanılabilmesi öngörülmektedir. Bu metot, PET lifinin termoplastik özelliğinden ve yün lifinin higroskopik nem özelliğinden faydalanmaktadır. Bilindiği gibi yün lifi erimeden bozunabilen bir lifdir. PET ise termoplastik bir lif olup 245-250°C civarında erimeye başlamaktadır. Erimenin gerçekleşmesi için gerekli olan ısı enerjisi PET lifi için spesifik bir değerdir. Bu değer PET'in morfolojisi değişmediği takdirde aynı kalmaktadır. Yün-PET karışımı tekstil ürünlerinin termal analizlerinde bulunan erime enerjisi, sadece PET ile ilgili olacağından karışımdaki PET oranının artmasına paralel olarak artacaktır. Bu artış PET lifi oranı ile doğrusal olarak değişmektedir. Söz konusu bu değişimin regresyon eğrisi ve buna bağlı olarak regresyon denklemi oluşturularak miktarsal kompozisyon analizinin yapılabileceği görülmüştür. Alternatif olarak, polyester yapısında su bulunmaması ve yün yapısında su bulunması farklılığından da faydalanılabileceği görülmüştür. Oda koşullarındaki sıcaklık ve nemde yün %18 oranında su içermektedir [7]. Yün-PET karışımında su miktarındaki değişim tamamen karışımdaki yün oranına bağlı olacağından yün oranı arttıkça termal analizindeki su çıkış enerjisi de artacaktır. Söz konusu değişimin regresyon eğrisi, PET erime eğrisine benzer şekilde oluşturularak yün oranının tayin edilebileceği görülmüştür. Yapılan çalışmada yünden su çıkışı ve PET erime entalpileri değişimleri incelenerek miktarsal analize gidileceğinden bu yöntem için kullanılacak en etkili analitik cihazın Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) olduğuna karar verilmiştir. Farklı DSC'lerdeki yan etkilerin oluşturduğu belirsizliğin azaltılmasına yönelik olarak indiyum referans malzemesi erime entalpi düzeltmesi, kat sayı olarak kullanılmıştır. Geliştirilen metotla yapılan yün-PET karışımındaki miktarsal kompozisyon analiz sonuçları, TS EN ISO

1833-4 metoduna göre yapılan analiz sonuçları ve referans malzeme sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucunda yeni geliştirilen metodun doğru, güvenilir ve kesin sonuç verdiği gözlenmiştir. Diğer analitik cihazlar olan Fourier Transform Infrared (FT-IR) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ile de benzer bir çalışmanın yapılıp yapılamayacağını görmek için analizler yapılmıştır. Ancak hem FT-IR hem TGA analizlerinin lif kompozisyonunun miktarsal analizinde kullanımının uygun olmadığı görülmüştür. Dolayısıyla lif cinsi ve miktarı tayininde karmaşık ve uzun süren klasik yöntemleri kullanmaktansa DSC gibi daha hızlı, basit ve güvenilir analitik yöntemler kullanmanın daha verimli olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu yöntem kullanılarak test tekrarlanabilirliğinin artırılması hedeflenmiştir. Analitik yöntemle test, numunenin hazırlanması ve cihaza yüklenmesi, cihazın analiz süresi ile birlikte maksimum 1,5 saat süreceği öngörülmüştür. Böylece klasik yöntemlere göre zaman tasarrufu sağlanmış olacaktır, ayrıca hiçbir kimyasal kullanılmadığından kimyasal sarfi, zararı veya bertaraf problemi söz konusu değildir.

Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı; yün-PET karışımı iplik ve kumaş formundaki tekstil ürünlerinde lif tanınması ve lif kompozisyonlarının belirlenmesinde mevcut TS EN ISO 1833-4 metoduna alternatif olacak, çevre dostu, sağlığa zararsız, hızlı ve düşük maliyetli, laboratuvarlar arası tekrarlanabilirliği ve doğruluğu yüksek, DSC bazlı analitik bir analiz yöntemi geliştirmektir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Miktarsal lif kompozisyonunun belirlenmesi ve lif karışımlarındaki oran hesaplamaları günümüzde TS EN ISO 1833 standart serisi ile yapılmaktadır. Bu standart spektrofotometrik, kromatografik, diferansiyel termal analiz metotlarını kapsamaz. Bu tip analitik cihazlarla lif tanınmasına yönelik literatürde birçok çalışma yapılmış olup başarılı bir şekilde sonuçlandırılmıştır [8-11]. Ancak özellikle vurgulamak gerekir ki, lif tanınması miktarsal bir analiz olmayıp sadece bileşen içindeki lif cinsinin belirlenmesine yöneliktir.

Literatürde yapılan araştırmalarda bu çalışmanın konusu olan karışımli ipliklerde lif kompozisyon oranının DSC ile belirlenmesine yönelik herhangi bir çalışmanın olmadığı görülmüştür. Bu çalışmaya benzer olmamakla beraber sadece miktarsal oranın erime enerjisiyle doğrusal ilişkisi olduğunu gösteren bir adet çalışmaya rastlanmıştır. Deng Fei ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada on farklı standart lif niteliksel olarak araştırılmıştır. Ayrıca beş adet PET-pamuk kompozit lif, niceliksel olarak DSC ile analiz edilerek lif varlığı tespit edilmeye çalışılmıştır. Her lifin karakteristik erime sıcaklığı sayesinde DSC’de termogram eğrilerinin tipik erime piki ve pozisyonu verdiği gözlenmiştir. 20 ile 400°C sıcaklıkta çalışılarak %100, %80, %60, %40, %20 ve %0 oranında PET’in erime enerjisi farklılıkları incelenmiştir. Bu çalışmada erime entalpi değişiminin PET miktarıyla doğru orantılı biçimde arttığı gösterilerek DSC’nin, lif kompozisyonu miktarsal analizinde kullanımına uygun olabileceği sonucuna varılmıştır [12].

Miki Takashi ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada tekstil materyallerinin infrared absorpsiyon spektrumları sınıflandırılmaya çalışılarak lif kompozisyon bilgisine ulaşılmaya çalışılmıştır [13]. Tez çalışmasının ‘Araştırma Bulguları ve Tartışmalar’ bölümünde ayrıntılı biçimde anlatıldığı gibi FT-IR ATR ünitesi üzerinde gelen lif karışımının homojen olması gerekmektedir. Numunenin ATR üzerindeki konumuna göre analiz sonucu değişebilmektedir. Çoklu lif karışımlarında, ipliklerde ve kumaşlarda bu homojenliğin sağlanması zordur. Bu nedenle, ilgili makalede spektrumlardan elde edilen verilerle PET-pamuk lifi kompozisyonu arasında doğrusal

bir regresyon eğrisi çizilmiş ve laboratuvar koşullarında FT-IR ile kantitatif analiz yapılabileceği sonucuna varılmış olsa da, metodun endüstriyel olarak uygulanabilirliği kısıtlıdır.

2.1 TS EN ISO 1833 Standardı

TS EN ISO 1833 Standart serisi içindeki TS EN ISO 1833-1 standardı, miktarsal lif kompozisyonunun belirlenmesindeki genel prensipleri ve ikili lif karışımlarındaki hesaplama formülasyonlarını; TS EN ISO 1833-4 ise protein lifi ve diğer liflerden oluşan karışımlarda, karışım içindeki protein lifinin oransal tespiti için kullanılmaktadır.

2.1.1 Ticari nem ve lifsi olmayan maddelerin TS EN ISO 1833-1'deki yeri

Tekstilde özellikle doğal lifler, bünyesinde nem bulunduran liflerdir ve lif yapısındaki nem miktarı, havadaki nem miktarına bağlı olarak değişmektedir. Dolayısıyla bu da ticari ağırlığı değiştiren bir parametredir. Miktarsal lif analizlerinde ya kuru ağırlık üzerinden ya da belli sıcaklık ve rutubet ortamında kondüsyonlanmış liflerin ağırlıkları üzerinden hesaplamalar yapılır. Ticari nem oranları ISO/TR 6741-4 standardında belirtilmiştir ve bu ticari nem haricindeki ağırlık lifsi madde sayılamaz. Miktarsal lif analizlerinde kuru kütle baz alınarak TS EN ISO 1833-1'e göre test yapılır ve daha sonra ticari nem değeri eklenir.

Lifsi olmayan maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan çözümler ve işlem şartlarını içeren tablo TS EN ISO 1833-1 standardında ek olarak yer almaktadır. TS EN ISO 1833-2'den sonraki standartlarda miktarsal lif kompozisyon analizi, çözünen lif bazında düzenlenmiştir. Her bir standart, çözünen lif ve çözücü ismiyle yayınlanmış olup hangi lif karışımlarına uygulanacağı standart metotta belirtilmiştir.

Lif karışımları veya bitmiş tekstil ürünleri, ya doğal olarak oluşan ya da işlenmeyi kolaylaştırmak için sonradan ilave edilen yağ, mum ya da katkı maddeleri içerebilir. İçerisinde tuzlar ve diğer suda çözünebilir maddeler de mevcut olabilir. Bu maddelerin bazıları veya tümü analiz sırasında uzaklaştırılır ve çözünebilir elyaf bileşeni olarak hesaplanır. Bu hatadan kaçınmak için, lifsi olmayan madde, analizden önce lif karışımından uzaklaştırılmalıdır. Yağların, mumların ve suda çözünen maddelerin uzaklaştırılması için ön muamele yöntemi, TS EN ISO 1833-1 standardının ekinde tanımlanmıştır. Ayrıca tekstil ürünleri, lifleri birbirine bağlamak,

su iticilik veya kırışma direnci gibi özel nitelikler kazandırmak için ilave edilen reçineleri veya başka maddeleri de içerebilir. Bu tür katkı maddeleri de hatalara neden olabilir ve numune analiz edilmeden önce uzaklaştırılmalıdır. Katkı maddelerinin giderilmesi imkansız ise, analiz yöntemleri artık geçerli değildir. Boyalı elyaflardaki boya, elyafın ayrılmaz bir parçası olarak kabul edilir ve çıkarılamaz.

Farklı lifsi olmayan maddeleri uzaklaştırılması için farklı kimyasallar, soxhylet cihazı, erlen ve ısıtıcı plaka kullanılır. En yaygın olarak kullanılan yöntem ise petrol eteri veya damıtılmış veya deiyonize su ile ekstraksiyondur.

Kuru numune bir soxhylet cihazında petrol eteri ile saatte en az altı döngü ile 1 saat ekstrakte edilir. Petrol eterinin numuneden buharlaşmasına izin verilir. Numune 1 saat soğuk suya batırılır ve daha sonra 1 saat daha $(65 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ 'de suda bekletilir. Her iki durumda da, 100/1 oranında bir çözelti/numune oranı kullanılır ve zaman zaman çözelti çalkalanır. Ardından sıkılarak veya santrifüjlenerek fazla su numunedan alınır ve daha sonra numune kurutulur.

Lifsi olmayan madde, petrol eteri ve su ile uzaklaştırılmadığında, lif bileşenlerinin esasını değiştirmeyen uygun bir yöntemle uzaklaştırılmalıdır. Bununla birlikte, bazı ağartılmamış, doğal elyaflar (ör. jüt, ceviz) için, petrol eteri ve su ile normal ön-muamelenin tüm doğal olmayan elyafı maddeleri uzaklaştırmadığına dikkat edilmelidir. Numune hem petrol eteri hem de suda çözünmeyen bitim maddeleri içermediği takdirde, ilave ön işleme tabi tutulmaz.

Özellikle içinde birden fazla madde bulunması durumunda, belirli türde elyaf içermeyen maddenin giderilmesi önemli miktarda kimyasal kaynağın kullanılmasını gerektirebilir ve lifsi olmayan maddenin giderilmesi için muamele edilecek her malzeme ayrı bir problem olarak görülmelidir. Bazı tehlikeler, metotta verilen yöntemlerde kullanılan reaktifler ve çözücülerle ilişkili olduğundan, bu yöntemler yalnızca tehlikelerle ve alınması gereken önlemlerle ilgili bilgili kişiler tarafından kullanılmalıdır [4].

2.1.2 TS EN ISO 1833-1'e göre çözücünün çözünmeyen life etkisi

Genel olarak, TS EN ISO 1833'ün farklı bölümlerinde açıklanan yöntemler, belirli bir bileşen için seçilen çözücüye dayanır. Lif karışımlarında, bileşenler çözücü ile uzaklaştırıldıktan sonra çözünmeyen kalıntı tartılır ve çözünen bileşenin oranı kütle kaybından hesaplanır.

TS EN ISO 1833'ün bazı yöntemlerinde, bir karışımın çözünmez bileşeni, çözünebilir bileşeni çözmek için kullanılan ayıraçta kısmen çözülebilir. Yani bir lifin çözünmesinde kullanılan çözücüler, çözünmeyen life de kısmen zarar verebilir. Bu metotlarda mümkün olduğunca, çözünmeyen lifler üzerinde çok az veya hiç etkisi olmayan reaktifler seçilir. Analiz sırasında kütle kaybı olduğu biliniyorsa sonuç düzeltilmelidir; bu amaçla her bir standart metotta hangi çözücünün hangi life ne kadar zarar verebileceğine yönelik düzeltme faktörleri (d) de verilmiştir. Herhangi bir analiz yapılmadan önce, karışımda bulunan tüm elyaflar tanımlanmış olmalıdır [4].

2.1.3 Miktersal lif analizinde kullanılan deney düzenekleri

Lif kompozisyon oranlarının belirlenmesinde birçok farklı cihaz ve ekipman kullanmak gerekir. Bunların başlıcaları tartım kapları, iğne, petrol eteri, su, cam filtre hunisi, kapasitesi 30 ml - 40 ml, gözenek boyutu 90-150 µm olan kapalı sinterlenmiş disk filtresi, vakumlu balon, silika jel içeren desikatör, numuneleri (105 ± 3) °C'de kurutmak için havalandırmalı etüv, analitik hassas terazidir (0,0002 g veya daha iyi bir çözünürlük ile) [4].

2.1.4 TS EN ISO 1833-1'de miktersal analiz yönteminin aşamaları

Ölçümler kuru kütle bazında yapıldığından analiz esnasında numunenin şartlandırılmasına (kondüsyonlanmasına) gerek yoktur. Ön muamele edilmiş yani üzerindeki lifsi olmayan maddeler uzaklaştırılmış laboratuvar test örneğinden yaklaşık 1 g ağırlığında bir test örneği alınır, yaklaşık 10 mm'lik uzunluklarda kesilir. Numune bir tartım şişesine konularak kuru ağırlığa gelinceye kadar etüvde kurutulur, sabit kütle elde edilinceye kadar kurutma devam etmelidir. Tüm kurutma işlemleri fırın kapağı kapalı olarak, havalandırmalı bir fırında (105 ± 3) °C'de, en az 4 saat ve en fazla 16 saat süreyle gerçekleştirilir.

Kurumadan sonra, tartım şişesi fırından çıkarılmadan önce kapağı kapatılır ve soğutma için hızlıca bir desikatöre aktarılır; soğuma tamamlanıncaya kadar en az 2 saat desikatörde bekletilir. Numune soğutulduktan sonra 0,0002 g hassasiyetle tartılır. Kurutma, soğutma ve tartım işlemleri sırasında numuneler veya kalıntılar çıplak el ile tutulmamalıdır.

Tartılan test örnekleri uygun erlenler içerisine konular ve uygun miktarda çözücü ilave edilir. Erlenler standardın ön gördüğü süre ve sıcaklık parametreleri bazında su

banyosunda çözme işlemine tabi tutulur. Çözme işlemi sonrasında seramik huni veya gooch hunisi kullanılarak süzme işlemi yapılır. Kalıntı tekrar 105°C’de etüvde kurutulur kuru ağırlığa getirilir, bir desikatörde soğutulur ve tartılır.

- 1.tartıma numune kuru kütlesi,
- 2.tartıma kalıntı kuru kütlesi denir.

Çözünmeyen bileşenin kütlesi, karışımdaki toplam lif kütlesinin yüzdesi olarak ifade edilir. Lif kompozisyonunun miktarsal tayini Formül 2.1 ile hesaplanır [4].

$$P = (100 \times m_1 \times d) / m_0 \quad (2.1)$$

- P : Temiz, kuru çözünmeyen bileşen yüzdesi
m₀ : Numunenin kuru kütlesi
m₁ : Kalıntının kuru kütlesi
d : Çözünmeyen lif bileşenin, çözücünden etkilenmesinden dolayı kütlesindeki değişimin düzeltme faktörü’dür.

Her bir lif farklı oranda nem içereceğinden ticari nem ile ağırlıklandırılmış lif kompozisyonunun belirlenmesi gerekmektedir ki ticari olarak bu değer önem arz etmektedir. Ticari nem ağırlıklandırılması Formül 2.2 yardımı ile yapılmaktadır.

$$P_{1A} = \frac{100P_1(1 + \frac{a_1 + b_1}{100})}{P_1(1 + \frac{a_1 + b_1}{100}) + (100 - P_1)(1 + \frac{a_2 + b_2}{100})} \quad (2.2)$$

- P_{1A} : Çözünmeyen bileşenin, ön işlem esnasındaki kütle kaybına ve kabul edilmiş higroskopik nem değerlerine göre düzeltilmiş yüzdesi,
P₁ : Temiz kuru çözünmeyen bileşenin hesaplanmış yüzdesi,
a₁ : Çözünmeyen bileşen için kabul edilmiş higroskopik nem yüzdesi,
a₂ : Çözünen bileşenin kabul edilmiş higroskopik nem yüzdesi
b₁ : Çözünmeyen bileşenin ön işlemde kaynaklanan kayıp yüzdesi,
b₂ : Çözünen bileşenin ön işlemde kaynaklanan kayıp yüzdesi’dir.

2.1.5 TS EN ISO 1833-4’te yün ve diğer lif bileşenlerinin miktarsal analizi

TS EN ISO 1833-4 standardı, belirli protein dışı elyafların ve bir protein elyafının ikili karışımlarından yapılmış tekstillerdeki lifsi olmayan maddenin giderilmesinden sonra protein lifi yüzdesini belirlemek için hipoklorit kullanan test yöntemini tanımlar.

Birkaç tane protein elyafı mevcutsa, yöntem toplamlarının miktarlarını verir, bireysel miktarları vermez. Protein elyafı, bilinen bir kuru kütlede alkalın sodyum hipoklorit ile çözündürülür. Tortu toplanır, yıkanır, kurutulur ve tartılır. Gerekirse düzeltilen kütlesi, karışımın kuru kütlelerinin bir yüzdesi olarak ifade edilir.

Yün içerikli lif karışımlarının miktarsal analizi de TS EN ISO 1833-1'i temel alan bir dizi komplike işlemde oluşmaktadır. TS EN ISO 1833-4 standardında açıklanan test metoduna göre öncelikle karışımındaki lifsi olmayan maddeler uzaklaştırıldıktan sonra protein lifinin çözücüsü sodyum hipoklorit çözeltisi hazırlanmalıdır. 1 mol/l sodyum hipoklorit çözeltisine yeterli miktarda sodyum hidroksit ilave edilerek konsantrasyonu 5 g/l'ye getirilir. Çözelti iyodometrik olarak standartlaştırılabilir, ancak konsantrasyonu 0,9 mol/l ila 1,1 mol/l aralığında kritik değildir [6].

Kullanılacak çözelti, ticari sodyum hipoklorit (NaOCl) çözeltisinin damıtık su ile uygun oranlarda seyreltilmesiyle istenen konsantrasyonlarda elde edilir. Bu işlem şu şekilde yapılır: Ticari sodyum hipoklorit çözeltisinden 10 ml alınır, ölçülü bir balonda damıtık su ile 250 ml'ye tamamlanır, bu çözeltiden 25 ml'lik numune erlene alınarak 3-5 ml %10 (m/m)'luk potasyum iyodür (KI) çözeltisi ve 2-3 ml buzlu asetik asit katılır. 0,1 N ayarlı sodyum tiyosülfat (Na₂S₂O₃.5H₂O) çözeltisi ile iyodun rengi açılana kadar titre edilir. 5 ml 10 g/l'lik nişasta çözeltisi katılır, mavi renk kaybolana kadar titrasyona devam edilir. Ticari sodyum hipoklorit çözeltisindeki aktif klor konsantrasyonu yüzde olarak Formül 2.3'teki gibi hesaplanır.

$$\text{Aktif klor yüzdesi (kütlece)} = (V \times 3,55) / V_0 \times d \quad (2.3)$$

V : Titrasyonda sarf edilen 0,1 N sodyum tiyosülfat miktarı (ml)

V₀ : Ticari sodyum hipoklorit çözeltisinden alınan numune miktarı (ml)

d : Ticari sodyum hipoklorit çözeltisinin 20°C'deki yoğunluğu (g/ml)'dur.

1 mol hipoklorit (ClO) iyonunun bir mol klordan oluştuğu ve klorun ekivalent ağırlığının 35,5 g olduğu dikkate alınarak sodyum hipokloritten alınacak miktar Formül 2.4'e göre hesaplanır.

$$M = (N \times 35,5 \times 100) / A \quad (2.4)$$

M : N normalitedeki sodyum hipoklorit hazırlanması için ticari sodyum hipokloritten alınacak miktar (g)

N : Hazırlanacak sodyum hipoklorit çözeltisinin normalitesi

A : Ticari sodyum hipokloritteki aktif klor yüzdesi (kütlece)'dir.

Formül 2.4'ten hesaplanan miktarda ticari sodyum hipoklorit çözeltisi alınarak ölçülü balonda damıtık su ile litreye tamamlanıp istenen N normalitedeki sodyum hipoklorit çözeltisi hazırlanır. Sodyum hipoklorit zamanla bozunduğundan koyu renk şişelerde en çok 1-2 gün saklanmalı, gereğinde kullanılmadan önce aktif klor konsantrasyonu tekrar tespit edilmelidir [1].

Kullanım alanı çok yaygın olan sodyum hipoklorit sıvı halde temiz yeşilimsi sarı, sulu çözeltisinde kuvvetli klor kokulu bir kimyasaldır (pH>12). Genellikle aktif klor oranı %15 - %16'lık sulu çözelti şeklinde ticareti yapılmaktadır. Kullanım esnasında dikkatli olunması ve uygun ekipmanların kullanılması gerekmektedir. Sıvı sodyum hipoklorit cilde bulaştırılmamaya özen göstermelidir. Göz, cilt ve solunum yolları için çok ciddi korozif madde özelliğindedir. Sodyum hipoklorit soluyan kişilerde yorgunluk, uyuklama, baş ağrısı, baş dönmesi, deri döküntüleri gibi şikayetler görülebilir. Burun ve boğazı tahriş ederek solunum zorluğuna ve solunum yollarında şişliğe neden olur. Cilde teması halinde su ile yıkanmalıdır. Kesinlikle deri yoluyla emilmesine engel olunmalıdır. Su toplanması ve yara ile birlikte ciddi cilt tahribatına neden olur [14].

Sodyum hipoklorit, soğukta 27°C'den düşük sıcaklıklarda klor gazının sodyum hidroksit çözeltisine etkisi sonucu üretilir.

$2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ reaksiyon denkleminde görüldüğü gibi, kullanılan klorun ancak yarısı hipoklorit şekline geçmektedir. Fakat hipokloritler, klordan üstün bir oksidasyon gücüne sahiptirler. Sodyum hipoklorit içerdiği aktif klor miktarına göre değer kazanmaktadır [15].

Klorun yün protein yapısının hidrolizini kolaylaştırdığı bu tip halojenlerin peptid bağlarını oksidatif bir prosesle parçalayabildiği bilinmektedir [16]. Alkali sodyum hipoklorit çözeltisindeki klor konsantrasyonu arttıkça yündeki sistin bağlarındaki parçalanma da artar [17].

Uygun pH ve sıcaklık sağlanamaması durumunda hipoklorit sadece yüne değil karışım içindeki diğer lifleri de bozundurmakta ve kalıntı miktarını azaltmaktadır. Miktersal analiz bu kalıntı miktarının toplam kütleyle oranlanması ile bulunduğundan, kalıntının azalması test sonucunun doğruluğunun da azalmasına sebep olur.

TS EN ISO 1833-1'de açıklanan genel prosedür uygulanarak numunenin kuru ağırlığı ölçülür. Test örnekleri erlenlere konular, gram numune başına 100 ml hipoklorit reaktifi ilave edilir, numuneyi ıslatmak için şiddetle çalkalanır ve (20 ± 2) °C'de bir su

banyosunda 40 dakika süreyle sürekli çalkalama yapılır. Erlendeki kalıntı (çözünmeyen lif) filtrelendir ve kalıntı elyafları, küçük bir hipoklorit reaktifi ile yıkanarak huniye aktarılır. Daha sonra kalan artıklar su, seyreltik asetik asit ile nötralize edilir ve son olarak suyla yıkanır. Her bir işlemde eklemekten sonra huninin altındaki erlenden sıvı boşaltılır. Son olarak, kalıntı TS EN ISO 1833-1'de açıklanan genel prensiplere göre işleme tabi tutulur ve tartılarak kalıntı kuru ağırlık elde edilir. Formül 2.1 ve Formül 2.2 kullanılarak lif kompozisyonu hesaplanır. Tekstil malzemelerinin homojen bir karışımında, bu yöntemle elde edilen sonuçların güven sınırları % 95'lik güven aralığı için ± 1 'den büyük değildir [6].

2.1.6 Yün karışımli tekstil ürünlerinde ISO1833-4 metodunun uygulanmasında yaşanan problemler

Yün ve polyester karışımları giysilerde sık kullanılan liflerdir. Bu tip karışımli kumaşlar özellikle dış giyimde ve askeri kıyafetlerde kullanılmaktadır. Çeşitli test laboratuvarlarından alınan geri bildirimlerde, yapılan kompozisyon analizlerinde ve test tekrarlanabilirliğinde çeşitli zorlukların yaşanıldığı belirtilmiştir. Özellikle aktif klorun çok değişken olması, kontrol edilmesinin test sürecinde zor olması nedeniyle sorunlar yaşanmaktadır. TS EN ISO 1833-4 standardına göre laboratuvarlarda ayıraç olarak hipoklorit çözeltisi kullanılır. Hipoklorit ile protein esaslı lifler çözülür ve kalıntı sentetiktir. İlgili standartta hipoklorit çözeltisi hazırlamak için sodyum hipoklorit veya lityum hipoklorit kullanılabileceğinden de bahsedilmektedir. Lityum hipokloritin aktif klor içeriği sabit kalmaktadır ancak piyasada lityum hipoklorit bulunamadığından analizler sodyum hipoklorit ile gerçekleştirilmektedir. Sodyum hipoklorit çözeltisi her test için taze olarak hazırlanmalıdır. Hazırlanan çözeltinin aktif klor içeriği kontrol edilir, 35 +/- 2 g/l olmalıdır. Bu aktif klor içeriğini sağlamak için kullanılacak kimyasal açıkça belirtilmemektedir. Bu analizde %15-16 sodyum hipoklorit içeren ticari sodyum hipoklorit kullanılmaktadır. Aktif klor içeriği seyreltilerek istenen değere ayarlanmaktadır. Aynı çözeltinin ertesi gün kullanılmak istenmesi durumunda tekrar aktif klor içeriği kontrol edilmelidir. Eğer iyodometrik kontrol sonucunda istenen aktif klor içeriği düşmüşse tekrar çözelti hazırlanmalıdır. Hipoklorit çözeltisi doğru şekilde hazırlanmalıdır, laboratuvar koşulları çok önemlidir. Çözeltinin geri kazanımı mümkün değildir.

Yukarıda açıklanan tüm test aşamaları değerlendirildiğinde, yün içerikli karışımların miktarsal analizinin zorluğu açıkça görülmektedir. Gerek numunenin teste hazırlık aşamasında ve testte kullanılacak kimyasalların hazırlık sürecinde, gerekse testin yapılışı esnasında; yüksek oranda süre, işçilik ve sarf malzeme kaybı yaşanmaktadır. Tek bir analiz süresi; numune ve kimyasal hazırlığı, yıkama, kurutma, bekleme aşamaları dikkate alındığında yaklaşık 2 günü bulmakta, dolayısıyla bu süre test operatörlerinin iş yükünü oldukça arttırmaktadır.

2.2 Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)

DSC cihazı; polimer, plastik, gıda cam ve seramik gibi birçok farklı endüstride kullanılmaktadır. DSC, malzemelerin erime sıcaklık ve enerjileri, yumuşama sıcaklığı (camsı geçiş) ve spesifik ısı, ısı iletim katsayısı, kristalinite yüzdesi ve reaksiyon kinetiği ve malzeme reaksiyon özelliklerini karakterize eder.

DSC, madde geçişleriyle ilişkili sıcaklık ve ısı akışını zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirler. Aynı zamanda, faz değişiklikleri, erime, oksidasyon ve diğer ısı ile ilgili değişimlerin neden olduğu fiziksel geçişler sırasında malzemelerin endotermik (ısı emme) ve ekzotermik (ısı yayma) süreçleri hakkında nicel ve nitel veriler sağlar.

Kalorimetre, maddenin fiziksel veya kimyasal bir değişime uğrarken emilen veya salınan ısı miktarını belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Maddenin yapısında oluşan böyle bir değişiklik, maddenin iç enerjisi değiştirir. Sabit basınçta bu iç enerji, entalpi (H) olarak bilinir. Pratik uygulamalarda çoğunlukla iki hal arasındaki entalpideki değişim ile ilgilenilir. Entalpi değişimi genel olarak Formül 2.5'teki gibi tanımlanır.

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT \quad (2.5)$$

ΔH : Entalpi değişimi

c_p : Özgül ısı

dT : Birim zaman'dır.

Entalpideki değişim (ΔH) DSC tarafından doğrudan ölçülebilir, entalpi birim kütleyi katı fazdan sıvı faza çeviren ısı miktarı (J/g) olarak tanımlanır. Erime geçişi DSC termal eğrisinde pik olarak görülen endotermik bir reaksiyondur. Entalpi değişimi maddeye verilen ısının, maddenin kütlesine bölünmesiyle bulunan enerji miktarıdır,

termal eğride erime pikinin altında kalan alanın hesaplanmasıyla belirlenir. DSC'nin entalpi değişimi hesabı Formül 2.6'daki gibi tanımlanır:

$$\Delta H=Q/m \quad (2.6)$$

ΔH : Entalpi değişimi

Q : Isı enerjisi

m : Kütle'dir [18,19].

Isı değişimi, endotermik, ekzotermik veya camsı geçiş olaylarla polimerin ısı kapasitesini değiştirir. Kristalin yapıların erimesi, buharlaşma veya camsı geçiş gibi entalpi arttıran prosesler endotermik olarak adlandırılırken kristalizasyon, çapraz bağ oluşumu aşamalı sertleşme ve bozunma gibi entalpiyi azaltan prosesler ekzotermik olarak adlandırılır. Amorf yapıdaki bağların kopması camsı geçiş sıcaklığıdır ve DSC'de pik oluşmaz, ısı kapasitesinde düşme gerçekleşir.

Isı bir enerji formudur ve Joule cinsinden ölçülür. Isı ve sıcaklık aynı kavramlar değildir. Bir joule (J); 1 Newton (N) kuvvetin, bir cisim kuvvet doğrultusunda 1 metre (m) hareket ettirmek için yapılan iş miktarıdır (gereken enerji). Joule mekanik bir özellikte olmasına rağmen ısı enerjisi için uygun bir formdur. Isı akışı, saniyedeki Joule değişimi olarak ölçülür.

Sıcaklık; belirli bir skalada ölçülen ısı derecesidir ve Santigrat ($^{\circ}\text{C}$) skalası kullanılmaktadır.

Bir watt (W); 1 saniye (s) zamanda 1 Joule iş için harcanan güçtür. Isı akışı watt veya miliwatt olarak da ölçülür. 1 Miliwatt (mW) 1 watt'ın 1000'de biridir. Isı akışı numunenin ısınırken veya soğurken DSC tarafından ölçülen enerji akışıdır.

Bir kalori (cal); 1 gr suyun sıcaklığını 1°C arttırmak için gerekli olan ısı miktarıdır. (1cal = 4,184 J) [18, 20]

Özgül ısı kapasitesi c_p , 1 gr maddenin sıcaklığını sabit basınç altında 1°C arttırmak için gerekli olan enerji miktarıdır. c_p değerini hesaplamak için ayrıntılı ekipmana ihtiyaç duyulduğundan, DSC'de bu değer yerine birim zamanda birim kütle başına ısı akışı hesaplanır. Q, özgül ısı kapasitesiyle doğru orantılıdır, orantı faktörü ise ısıtma hızıdır (v). Isı akışı ve c_p arasındaki ilişki Formül 2.7 ve Formül 2.8'de gösterildiği gibidir.

$$Q = c_p \times m \times \Delta T \quad (2.7)$$

$$Q/m = v \cdot c_p \quad (2.8)$$

c_p : Özgül ısı kapasitesi

m : Malzeme kütlesi

Q : Eklenen ısı

ΔT : Sıcaklık değişimi

v : Isıtma hızı'dır.

Formül 2.8, önemli etkiye sahip olan ısıtma hızı ve kütle arasındaki ilişkiyi açıkça göstermektedir. Isı akışı (numuneye giren veya çıkan enerji akışı), sıcaklık ve/veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülür [21].

DSC termogramının erime pikinden kristalinite oranının da hesaplanabilir olması, erime enerjisinin malzeme için spesifik bir özellik olduğunu gösterir [22].

2.2.1 DSC ölçme prensibi

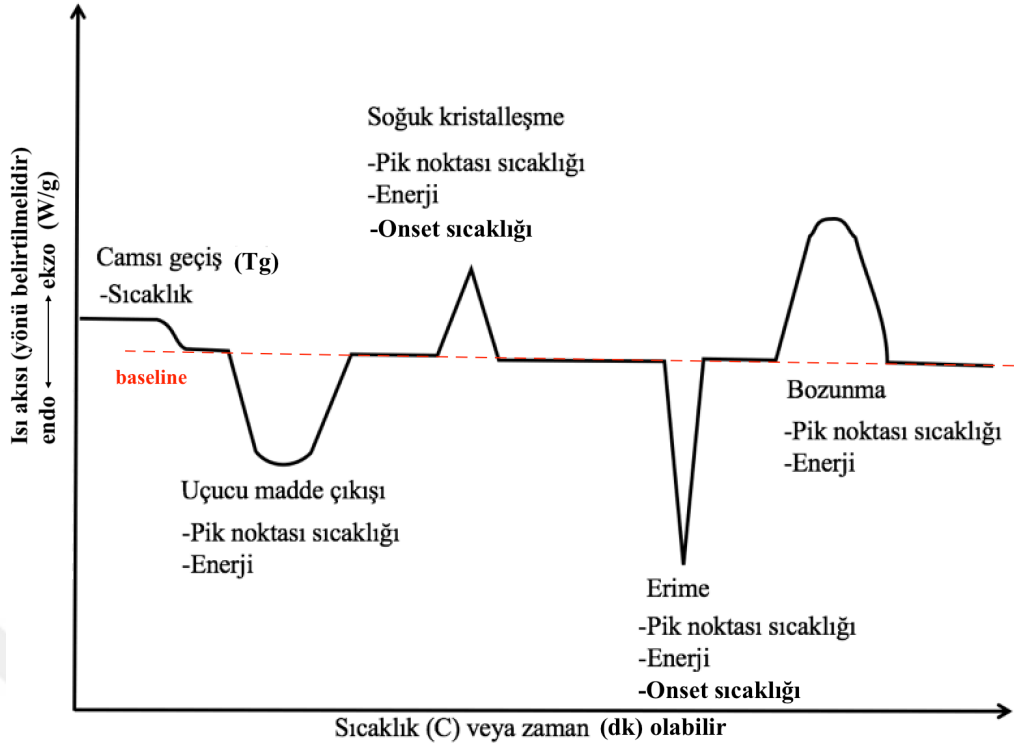
Bir numune ve referans maddenin termal geçişleri arasındaki farkı ölçmek için iki DSC metodu tanımlanır:

1. Isı akışı ölçüm metodu (Heat Flux)

2. Güç telafisi ölçüm metodu (Power Compensation)

Power compensation DSC, doğrudan numuneye giden veya gelen ısı akışını ölçerken, heat flux DSC, numune ile boş bir referans numune kabı arasındaki sıcaklık değişimini ölçer ve daha sonra ısı akışını hesaplamak için algoritmalar kullanır [18].

Her iki DSC metodunda da Şekil 2.1'deki gibi bir termogram elde edilir.



Şekil 2.1 : Termal geçişleri gösteren DSC termogramının şematik gösterimi [19]

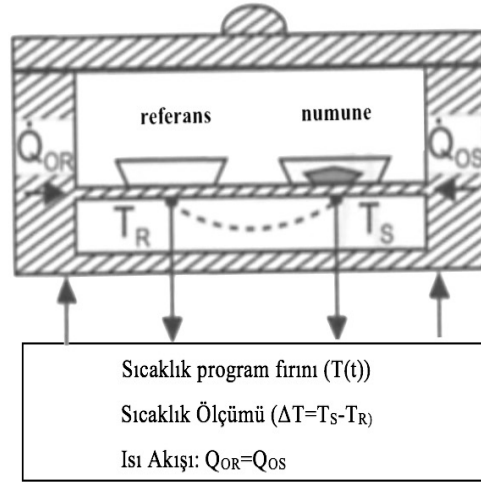
Entalpideki değişim, kalorimetre yardımıyla ısı akışının (Q), baseline'a göre yer değişiminin kaydedilmesiyle ölçülür. Baseline, hiçbir reaksiyon veya geçişin gerçekleşmediği şartları gösteren, eğrinin doğrusal kısmıdır. Reaksiyon ve/veya geçiş sıcaklığının başlangıçta sıfır olduğu kabul edilir.

Bu DSC termogramlarından Çizelge 2.1'deki olaylar analiz edilebilir.

Çizelge 2.1 : DSC'de analiz edilebilen termal olaylar [19]

Durum	Endotermik	Ekzotermik
Faz Değişimi	X	X
Erime	X	
Kristalleşme		X
Buharlaşma	X	
Süblimasyon	X	
Oksidasyon		X
Bozunma	X	X
Pre-curing (Reçineler)		X
Camsı geçiş	Baseline değişimi	
Cp değişimi	Baseline değişimi	

Isı akışlı DSC’de (bk. Şekil 2.2) test odacığı, numunenin ve referans malzemenin kontrollü bir sıcaklık programına göre birlikte ısıtıldığı veya soğutulduğu bir fırından oluşur. Termal iletken metal bir disk üzerinde bulunan iki ölçüm noktasının sıcaklığı sürekli ölçülür. Numune ve referans malzeme sıcaklık programına aynı şekilde tepki gösterdiği sürece, hem numune hem de referans malzemede ısı akışı sabit kalır. Böylece, iki ölçüm noktası arasındaki sıcaklık değişimi de sabit kalmış olur.



Şekil 2.2 : Heat flux DSC'nin şematik diyagramı [21]

T_R : Referans malzeme sıcaklığı,

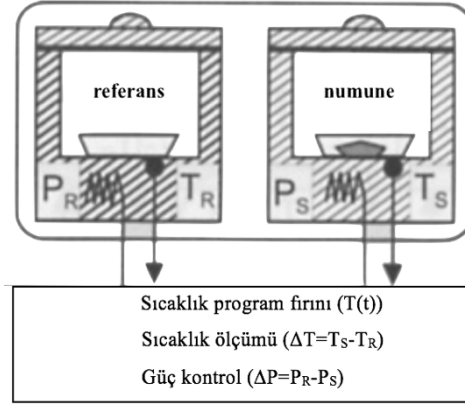
T_S : Numune sıcaklığı,

Q_{OR} : Fırından referans kabına olan ısı akışı,

Q_{OS} : Fırından numune kabına olan ısı akışı'dır.

Isı akışlı DSC'nin avantajları öncelikle göreceli sağlamlığı, kullanım kolaylığı, gaz çıkışı olan numunelerle çalışılsa bile basit ölçüm yapabilmesidir. Isıtma eğrileri dengeli bir baseline'a sahiptir ve camsı geçişlerin çok net şekilde ölçümüne imkan sunmaktadır.

Power compensation prensibine göre çalışan DSC'lerde (bk. Şekil 2.3) ise ısıtma odacığı, tanımlı birincil bir ısıtma programı tarafından bağımsız olarak kontrol edilen iki küçük ayrı fırından oluşur. Numunedeki ekzotermik veya endotermik bir reaksiyon, iki fırın arasında bir sıcaklık farkına (ΔT) yol açarsa, numunedeki enerji değişimini telafi etmek için numune fırınına güç (enerji) uygulanır veya fırından enerji uzaklaştırılır. Sistem ideal olarak her zaman 'termal boşluk' durumunda tutulur. Termal güçteki fark (ΔP), referans termal güce (P_R) göre ısı akışındaki değişimdir (ΔQ).



Şekil 2.3 Power compensation DSC'nin şematik gösterimi [21]

- T_R : Referans malzeme sıcaklığı,
 T_S : Numune sıcaklığı,
 P_R : Referans fırınının termal gücü,
 P_S : Numune fırınının termal gücü'dür.

Power compensation DSC'si çok hızlı reaksiyonları ölçmek için kullanılabilir, çünkü küçük fırınların düşük zaman sabitleri vardır. Elektriksel telafi çok hızlı gerçekleştiğinden numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkları çok düşüktür [21].

Isı akışlı DSC, daha düşük hızlarda ($30^\circ\text{C}/\text{dk}$ 'ya kadar) etkili bir şekilde ısıtıp veya soğuturken, enerji telafili DSC çok hızlı oranlarda ($500^\circ\text{C}/\text{dk}$ 'ya kadar) ısıtma ve soğuma özelliğine sahiptir. Isıtma/soğutma konusundaki farklılıkları, kalorimetrelerin tasarımı ve her birinin ısı transfer özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Hızlı soğutma hızlarından dolayı, power compensation DSC, genellikle analiz edilmesi zor veya hızlı soğutma (quenching) oranları gerektiren malzemeler için kullanılır. Power compensation DSC, tüm kalorimetreler arasında en iyi sıcaklık kontrolü ve enerji hassasiyetine sahiptir [18].

Pratik amaçlar için her iki yöntem de aynı bilgiyi verdiği için her iki yönetime de Diferansiyel Taramalı Kalorimetre denir [21].

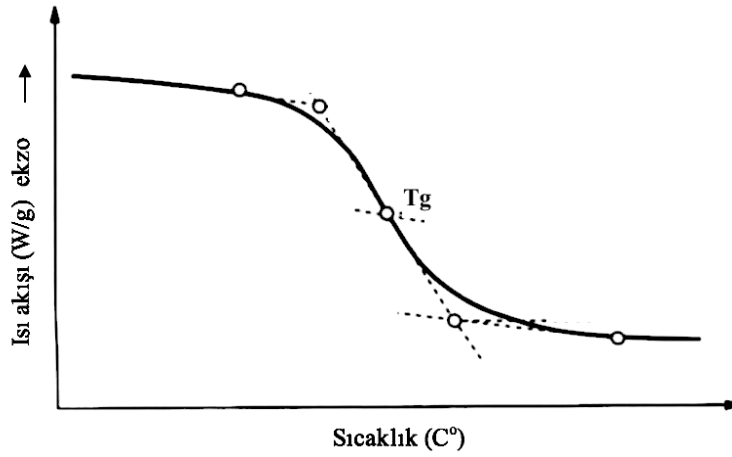
2.2.2 DSC termogramlarının değerlendirilmesi

DSC numunedeki artan veya azalan entalpideki endotermik ve ekzotermik efektlerin ölçümü için idealdir. Isı akışının sıcaklık veya zamana bağlı olarak değişimini gösteren grafiğe termogram denir. Termogramda oluşan pikler ve bu piklerin yorumlanması için aşağıdaki kavramların anlaşılması gerekmektedir.

2.2.2.1 Camsı geçiş

Amorf polimerlerin veya yarı kristal termoplastiklerin amorf alanlarının camsı geçişleri, camsı veya enerji-elastik halden lastik veya entropi-elastik hal değişimini işaret eder. Zincir segmentlerinin hareketliliği, camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üstünde gerçekleşir. T_g 'de yeni bir termal hareketlilik (segment hareketi) oluşması nedeniyle, özgül ısı kapasitesinde (c_p) kademeli bir değişiklik meydana gelir. Malzeme, hacim ve entalpide belirgin bir değişime uğrar. Bu bir rahatlama geçişidir ve gerçek bir faz geçişi değildir. Oluşan sıcaklık aralığına camsı geçiş aralığı denir. Konvansiyonel olarak, camsı geçiş sıcaklığı, spesifik ısı kapasitesindeki değişikliğin yarısının meydana geldiği sıcaklıktır.

şekil 2.4 endotermik bir işlem için tipik bir camsı geçişi göstermektedir. Isı akışında (veya ısı kapasitesinde) kademeli bir değişiklik meydana gelir.



şekil 2.4 Camsı geçişin basamak şeklinde gösterimi [21]

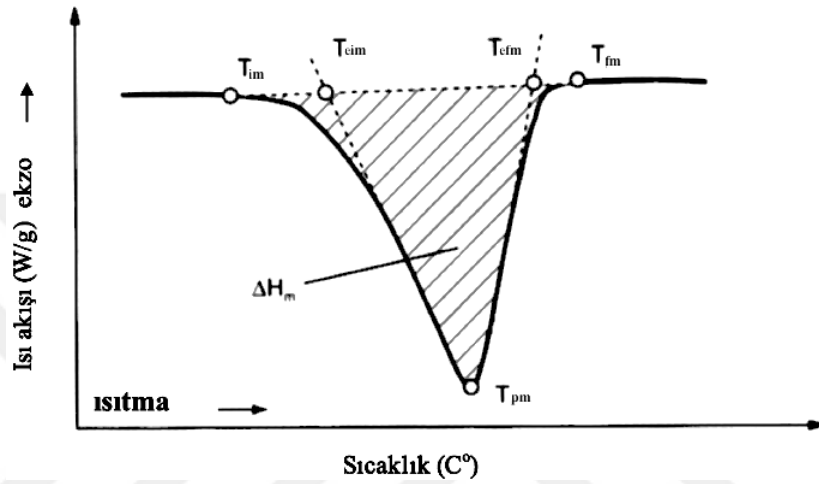
Camsı geçiş sıcaklığı T_g , polimer bağlarındaki fiziksel kuvvetlerin yumuşmasını karakterize eder. Bu, kimyasal yapının ve polimer dallanmasının ve çapraz bağlanma derecesinin bir fonksiyonudur. Cam geçişinin şekli ve sıcaklık konumu, polimerin morfolojisine bağlı iken; morfoloji, daha önceki işlemlerde polimere uygulanan koşullara, örneğin soğutma ve polimerin termal öyküsüne büyük ölçüde bağlıdır [21].

2.2.2.2 Erime entalpisi

Erime piki altındaki alan polimeri eritmek için gerekli olana enerji miktarını gösterir. Entalpi değişimi (ΔH) Joule/gram (J/g) cinsinden ifade edilir. Erime, enerji absorblayan endotermik bir reaksiyondur. Piki alanının hesaplanması süreç geliştirme ve materyal karakterizasyonunda oldukça faydalıdır. Piki alanı ayrıca malzemenin

kristalinite oranının belirlenmesinde de kullanılır. Bu alanın hesaplanması, erime pikinin başladığı ve bitişi nokta arasında, baseline'ın düz kısımları işaretlenerek yapılır [18].

Erime; katı, kristal halden amorf sıvı hale olan bir değişimdir. Kütle kaybı veya kimyasal değişim meydana gelmez. Buna endotermik entalpi değişikliği eşlik eder. Şekil 2.5 karakteristik sıcaklıkları, erime entalpisini ve bir DSC eğrisinde kullanılan etiketleri göstermektedir [21].



Şekil 2.5 Bir erime eğrisindeki karakteristik sıcaklıklar [21]

T_{im} : Erimenin ölçülebilir başlangıcı

T_{eim} : Başlangıç sıcaklığı

T_{pm} : Maksimum pik sıcaklığı

T_{efm} : Bitiş sıcaklığı

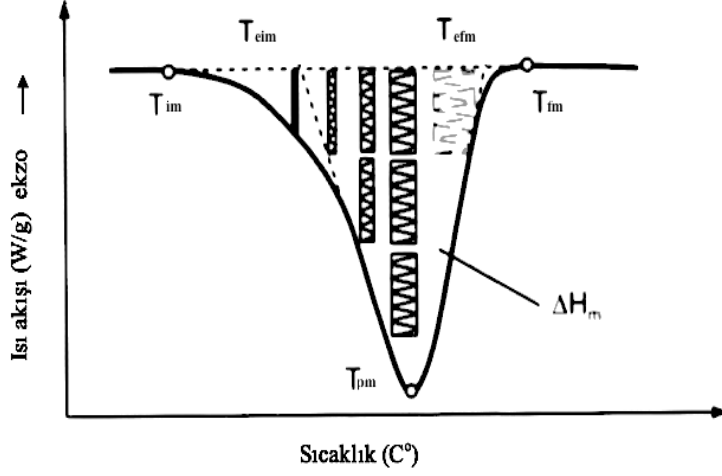
T_{fm} : Erimenin ölçülebilir bitiş noktası

ΔH_m : Absorblanan ısı miktarı (Entalpi değişimi)'dir.

Yarı-kristalin polimerler nispeten geniş bir aralıkta erir. Camsı geçiş aralığı gibi, erime aralığı esas olarak polimerlerin yapısına göre değişir.

Gerçek erime süreci, erime eğrisinin şekli ve dolayısıyla ondan elde edilen karakteristik değerler, numunenin termal ve mekanik geçmişine bağlıdır. Ayrıca erime profili, ısıtma sırasında sıcaklık-zaman rejiminden etkilenir (ör. ısıtma hızı); düşük ısıtma hızları polimerlerde kristal yeniden düzenleme veya yeniden kristalleştirmeyi veya her ikisini de teşvik eder.

Yarı kristalin polimerler, farklı katman kalınlıklarına sahip kristalitlerden oluşur. Şekil 2.6'daki erime eğrisi bu düzensiz yapıyı göstermektedir [21]. Küçük kristaller daha erken erirken büyük kristaller daha yüksek sıcaklıklarda erimektedir. Kristalin büyüklük farklılıkları ne kadar fazlaysa pik o kadar geniş olur, bunu tersi de doğrudur [22].



Şekil 2.6 Erime eğrisi ve semi-kristalinler için lamel kalınlık dağılımı [21]

Başlangıç sıcaklığında (T_{im}), DSC tarafından tespit edilebildiği kadarıyla, daha ince veya daha az kusursuz olan kristalitler erimeye başlar. Erime pik sıcaklığı (T_{pm}), kristalitlerin çoğunun erime sıcaklığıdır. Pikin yükselen kanadın eğiminin öncelikli olarak, polimer örneğinin enstrümental gecikmesi ve ısıl iletkenliği nedeniyle mi yoksa halen mevcut daha kalın kristalitlerin erimesinden mi kaynaklandığını söylemek zordur. Erimenin bittiği sıcaklıkta (T_{fm}) tüm kristaller tamamen erimiş ve kristalin düzen yok edilmiştir. Bu sıcaklığa erime sıcaklığı (T_m) da denir. Bir numunenin entalpi değişimi (ΔH); başlangıç sıcaklığı, T_{im} 'yi, bitiş sıcaklığı T_{fm} ile birleştiren çizgi (baseline) ve eğri ile sınırlandırılan alan üzerinden hesaplanır. Erime durumunda, bu entalpi değişimi, mevcut kristalin bölgenin eritilmesi için gereken enerjidir [21].

2.2.2.3 Kristalinite oranı

Kristallik yüzdesi, yarı kristalin bir polimer tarafından sergilenen kırılma, sertlik, rijitlik veya modül, optik netlik, sürünme veya soğuk akış, bariyer direnci (gaz transferini içeri veya dışarı doğru engelleme yeteneği), uzun süreli kararlılık gibi temel özelliklerin birçoğuyla doğrudan bağlantılıdır.

Pik alanı kristalinite ölçümünde kullanılır. Erime (ΔH_m) ve soğuk kristallenme (ΔH_c) ısıları, pik altındaki alanlar toplanarak (J/g) belirlenir. Numunenin verilen termal

geçmişine bağlı olarak, DSC deneyi sırasında soğuk kristalizasyon ekzotermik piki gözlemlenebilir veya olmayabilir. Kristalinite yüzdesi Formül 2.8 kullanılarak belirlenir:

$$\% \text{ Kristalinite} = [\Delta H_m - \Delta H_c] / \Delta H_m^\circ \times \% 100 \quad (2.8)$$

ΔH_m : Erime ısısı (J/g),

ΔH_c : Soğuk kristalizasyon ısısı (J/g),

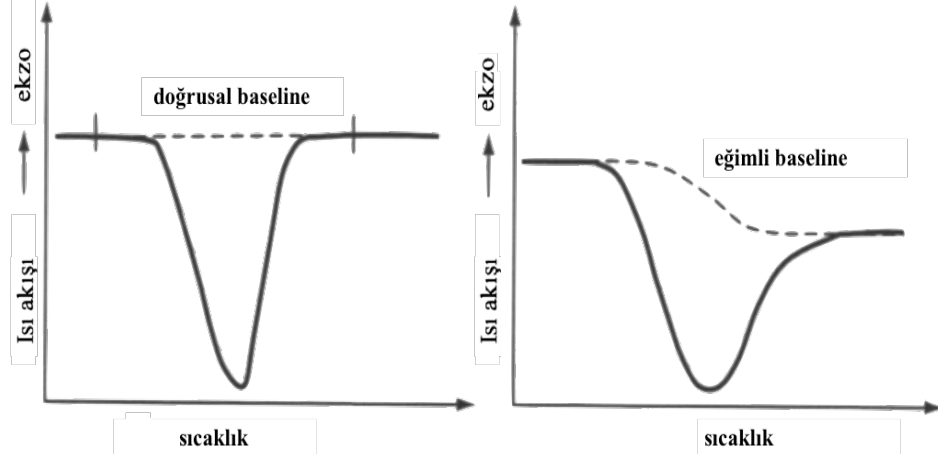
ΔH_m° : Bu terim referans bir değerdir ve polimerin % 100 kristalin olması halinde erime ısısını temsil eder (J/g). % 100 kristalin PET için ΔH_m° 140,1 J/g değeri kullanılır (bk. Çizelge 2.2)

Çizelge 2.2 : Yaygın kullanılan bazı polimerlerde %100 kristalinite için erime entalpileri [23].

Polimer	ΔH_m° (J/g)
Nylon 6	230,1
Nylon 6.6	255,8
PET	140,1
Polipropilen	207,1
Polietilen	293,6

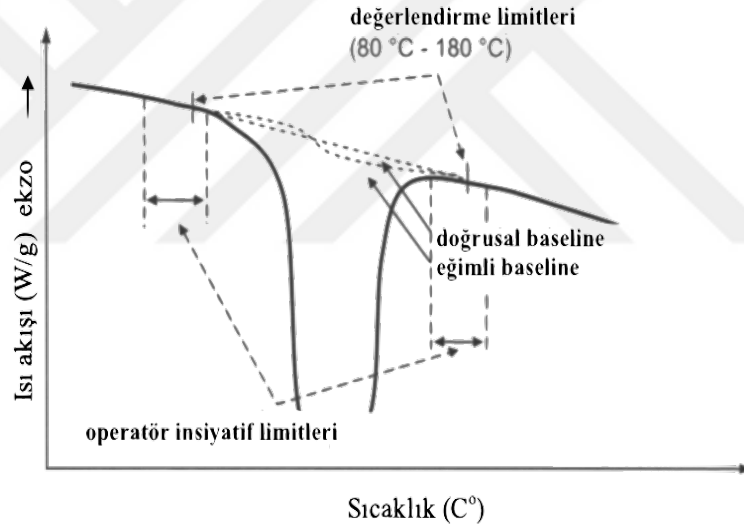
2.2.2.4 Entalpi değerlendirmesi

Entalpi değerlendirmelerinde genellikle erime ve kristalizasyon sırasında c_p 'de bir değişiklik meydana gelmesine rağmen geçiş öncesi ve sonrası baseline'lar düz bir çizgi ile birleştirilir (bk. Şekil 2.7). Belirgin bir c_p değişimine eşlik eden kimyasal reaksiyonlar söz konusu olduğunda, düz bir baseline çizgisinin çizilebilmesi için çok fazla nokta yoktur. Özellikle termosetlerde çapraz bağlanma reaksiyonları önemli miktarda baseline kaymasına neden olabilir. Bu gibi durumlarda, geçiş öncesi ve sonrası tanjant, eğimli bir çizgi yardımıyla değiştirilir. Eğimli baseline'lar erime veya kristalizasyon eğrilerinin bütünleşmesi için nadiren kullanılır. Uçucu maddelerin ya da kimyasal reaksiyonların buharlaşması için daha yaygın şekilde kullanılırlar.



Şekil 2.7 : Entalpi değerlendirmesi için farklı baseline tiplerinin (doğrusal ve eğimli) şematik gösterimi [21]

Sadece eğim farkı değil, aynı zamanda baseline oluşturmak için teğetlerin uygulandığı sıcaklıklar da sonuçları büyük ölçüde etkiler (bk. Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : Polipropilen için doğrusal ve eğimli baseline çizgileri; değerlendirme limitleri ile erime noktası eğiminin şematik gösterimi [21]

Baseline yapısının erime tepe sıcaklığı (T_{pm}) üzerinde hiçbir etkisi yoktur. Ölçüm ilkeleri de karşılaştırılabilir niteliktedir. Entalpi değerlendirmelerinde, deneysel olarak belirlenen ΔH_m değeri, seçilen baseline'a bağlıdır. Eğri ideal olarak şekillendirilmemişse, aynı ölçümde %30'a kadar entalpi farklılıkları (eğimli ve doğrusal baseline karşılaştırılması) oluşabilir [21].

2.2.3 DSC çalışmasını etkileyen faktörler

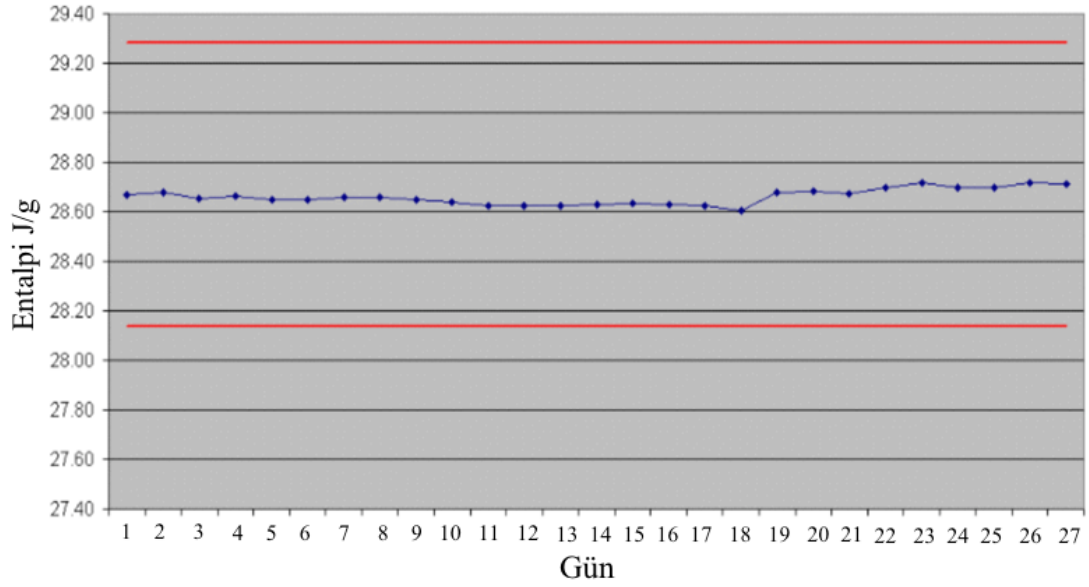
DSC'nin çalışma değişkenleri analiz sonuçlarını etkiler. Bu değişkenler kontrol edilip onaylanmazsa, tekrarlanamayan test sonuçları doğuracaktır. En iyi sonuçların elde edilebilmesi için, bu değişkenlerden hiçbiri göz ardı edilmemelidir. Başlıca değişkenler şunlardır:

- Cihazın temizliği
- Cihaz soğutucu
- Kalibrasyon parametreleri
- Numune kabı seçimi
- Numune boyutu
- Numune hazırlama
- Numune kapsülleme
- Basınç
- Sıcaklık aralığı
- Tarama hızı [18]

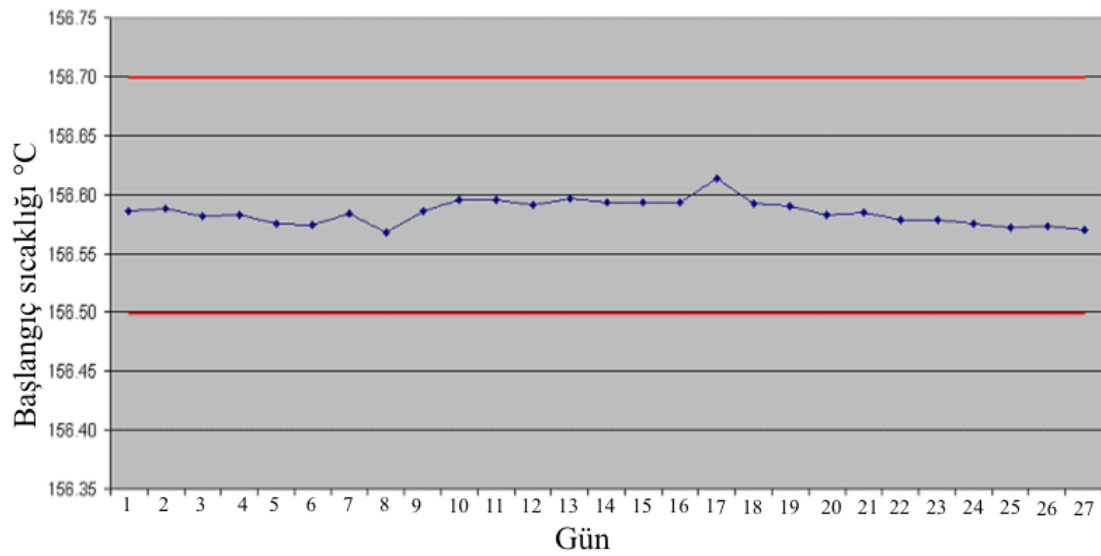
2.2.3.1 Cihaz kalibrasyonunu kontrol etme

Kontrol edilmesi gereken ilk değişken analiz cihazının doğru şekilde kalibre edilmesidir. Bu kontrol, kapsüllenmiş kalibre bir referans materyalin DSC'de analiz edilerek; erime sıcaklığı ve erime için gereken geçiş enerjisi değerlendirilerek kolayca yapılır. Kalibrasyon için kullanılan tipik referans malzeme indiyumdur. İndiyumun erime sıcaklığı 156°C'dir. % 99,999 saflıktadır. Erime pikinin altındaki entegre alan doğru sıcaklık ve enerji kalibrasyonuna (ΔH) dönüşür. Bu test, günlük veya haftalık olarak veya gerektiğinde düzenli olarak yapılabilir. Kalibrasyonda kullanılan referans malzeme miktarı 3-5mg , tarama hızı da 5 veya 10 °C/dk olmalıdır. Doğru şekilde kalibre yapıp yapılmadığını görmek için, indiyumun beklenen veya teorik değerleri (aynı tarama hızı ile aynı koşullar altında çalışılan, vb.) başka bir indiyum çalışma sonuçları ile karşılaştırılır. Kabul edilebilir tolerans aralığı operatör tarafından seçilir. Kalibrasyon çalışmasından sonra kalibrasyon termogramı analiz edilir. Analiz sonuçlarındaki bulgular (erime sıcaklığı T_m ve erime enerjisi ΔH) cihaza girilerek referans malzemenin olması gereken değerleri ile analiz sonucu elde edilen değerler cihazın yazılımı tarafından karşılaştırılır ve gerekli düzeltmeler cihaz yazılımı tarafından yapılır [18].

İndiyum referansı ile yapılan günlük doğrulamalarda entalpi ve sıcaklık değerlerinin seçilen aralıkta nasıl değiştiği Şekil 2.9'da gösterilmektedir. Entalpi ve sıcaklık değerleri kesin olmayıp günden güne belli aralıkta değiştiği gibi cihazdan cihaza da değişebilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 2.9 : Günlük yapılan indiyum entalpi (a) ve indiyum erime sıcaklığı (b) doğrulaması değerleri [24]

2.2.3.2 Numune boyutu ve numune hazırlama

En iyi sonuç için numune ağırlığı, şekli ve hazırlığı her çalışma için aynı olmalıdır. Numune, numune kabının tüm tabanını kaplamalıdır ve ideal olarak 3 mg'dan daha ağır olmalıdır.

DSC örnek numuneleri farklı fiziksel formlara sahip olabilir; bunlar ince filmler, kalın filmler, kompozit levhalar, tozlar, parçacıklar, topaklar, sıvılar veya köpüklerdir. Numune hazırlama araçlarının kötü seçimi aslında numunenin kristal yapısını değiştirebileceğinden, numune hazırlama önemlidir. Bunun bir örneği mekanik enerjiyi ısı enerjisine çeviren ve polimerin yapısını değiştirebilen kesme esnasında sürtünme yaratan bir kesicinin kullanılmasıdır. Tozlar ve sıvılar herhangi bir mekanik etkiye maruz kalmadan hazırlanabileceği için DSC için hazırlanması en kolay maddelerdir. Filmler için mantar delici, temiz bir kağıt delici, makas, bıçak veya tıraş bıçakları kullanılabilir. Kompozit tabaka malzemesi örnek numuneleri DSC için makas ve bıçak ile hazırlanır. Bu aletler, numuneye zarar verebilecek ısı üretir. Bunu engellemek için numuneye reaksiyona girmeyecek su bazlı bir soğutucu madde seçilebilir. Parçacıklar ve peletler, tozdan daha büyük ve boyutunda düzensiz olan örneklerdir. Numune hazırlamak için en iyi yol, bir ustura bıçağı kullanarak parçaları, daha küçük parçalar halinde dilimlemektir. Numunenin üniform ısıtılması için küçük parçalar halinde olmalıdır. Büyük parçacıklardan kaçınılamıyorsa, üniform ısınma için daha yavaş bir tarama hızı kullanılır. Köpüklerde düşük yoğunluklarından dolayı DSC'ye numune hazırlamak zor olabilir. Büyük hacimli bir numune kabı ve numuneyi sıkıştırmak için bir cımbız kullanılır. Sıkıştırma sırasında numuneye aktarılan mekanik enerjinin bir sonucu olarak malzemenin özellikleri değişeceğinden, köpüğün ezilmesine engel olunmalıdır [18].

2.2.3.3 Numune kabı seçimi

Isıtma sırasında kalorimetrenin numuneden korunması için, örnekler bir numune kabında kapsülendir ve numune kapları numunelerin tutulmasını sağlar. Çoğu numune kabı, içine örnek yerleştirildikten sonra sonra sıkıştırılır veya kapatılır. Sıkıştırma ve kapatma genellikle kalorimetre ısıtma elemanı ve test numunesi arasındaki ısı transfer özelliklerini artırır. Çok sayıda numune kabı ve sıkıştırma tertibatı mevcuttur. Numune kabı seçimi, ilgilenilen örnek türüne ve sıcaklık aralığına dayanır. Numune kabı ve sıkıştırıcıların genel kategorileri şunlardır:

- Standart numune kapları ve sıkıştırıcılar
- Özel kaplar
- Fotokalorimetrik kaplar
- Uçucu örnek numune kapları ve sıkıştırıcılar
- Buhar basıncı numune kapları ve sıkıştırıcılar
- Büyük hacimli paslanmaz çelik numune kapları ve sıkıştırıcılar
- Yeniden kullanılabilir yüksek basınçlı kapsüller ve sızdırmazlık elemanları
- Otomatik örnek alma sistemi numune kapları ve üniversal sıkıştırıcılar [18]

2.2.3.4 Kullanılan inert gaz

Numune ortamını kontrol etmek için kalorimetrede saf bir gaz kullanılır. DSC ile kullanılan tipik gaz kuru ve % 99,9 saflıkta, akış hızı 20 ila 50 ml/dk arasında olmalıdır. Genel termal analiz için, 20 ila 30 ml/dk arasında bir hız seçilir ve her zaman DSC bu akış hızında çalıştırılır. Azot, -120 ila 750°C arasındaki deneylerde en sık kullanılan saf gazdır [18].

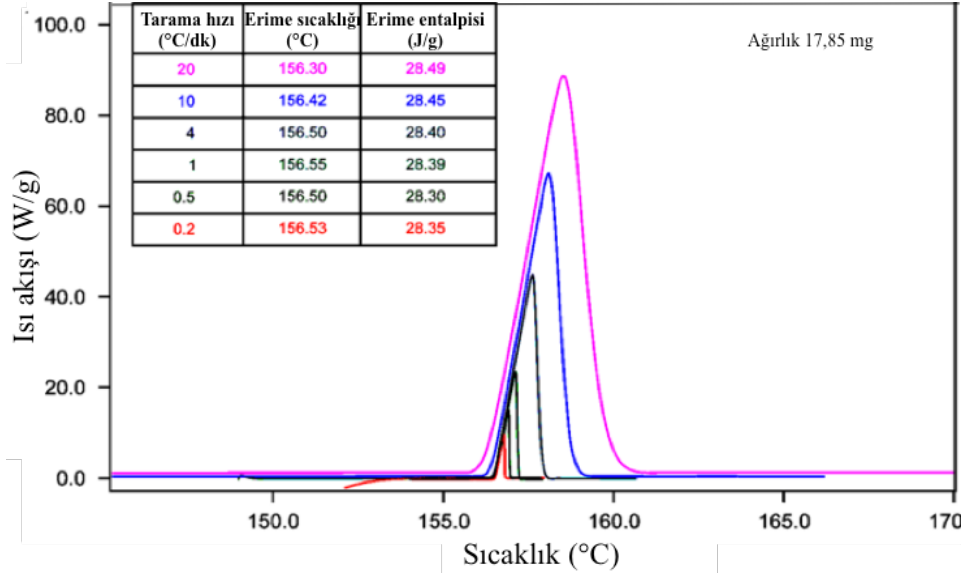
2.2.3.5 Soğutucular

DSC analizi yapılırken daima bir soğutucu kullanılır. Ortam sıcaklığının üstünde olup olmadığı önemli değildir. İlgilenilen sıcaklık aralığında örnek dengeyi sağlamak için uygun soğutucu kullanılmalıdır. DSC'nin -80°C'ye kadar çalışmasını sağlayan kalorimetreye bağlanan ticari soğutucular (intercooler) vardır. Daha düşük sıcaklık elde etmek için sıvı azot kullanılır [18].

2.2.3.6 Tarama oranlarının ve numune boyutunun etkileri

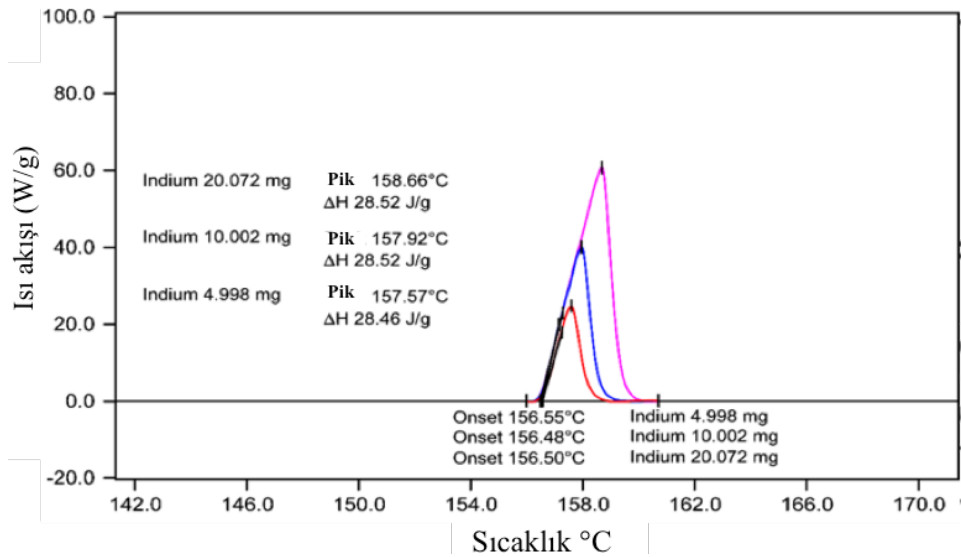
En iyi numune kabı başarıyla seçildikten sonra dikkate alınması gereken iki değişken vardır: Maksimum örnek boyutu ve analizler için en iyi tarama oranı.

Yavaş bir tarama hızı, baseline'da iyi bir çözünürlüğe ve keskin olan daha küçük bir pike sahip termal eğriye neden olacaktır. Sıcaklık olarak birbirine yakın bileşenleri ayırmak veya çözmek için yavaş tarama oranları kullanılır. Yavaş tarama oranları 5°C/dk veya daha düşüktür. Hızlı bir tarama hızı, zayıf baseline çözünürlüğü ile geniş bir tepe noktası olan termal eğriye neden olur (bk. Şekil 2.10). Daha hızlı tarama oranları, görülmeyi kolaylaştırmak için büyütülecek ince olaylar için kullanılır. Camsı geçiş sıcaklıkları genellikle 20°C/dk veya daha hızlı gibi daha hızlı oranlarda taranır [18].



Şekil 2.10 : Tarama hızı etkisi [19]

Küçük numune boyutu, termal eğri üzerinde daha yavaş bir tarama hızıyla karşılaştırılabilir bir etkiye sahiptir. Küçük bir numune boyutu, baseline'da iyi bir çözünürlüğe ve keskin olan daha küçük bir pike sahip olan bir termal eğriye neden olacaktır (bk. Şekil 2.11). Sıcaklıkta birbirine yakın olan bileşenleri ayırmak veya çözmek için küçük numune kullanılır. Büyük numune boyutu termal eğri üzerinde daha hızlı bir tarama hızıyla karşılaştırılabilir bir etkiye sahiptir. Büyük bir örnek, zayıf baseline çözünürlüğüne sahip geniş bir tepe noktası olan termal eğriye neden olur. Daha büyük numune boyutları, camsı geçiş sıcaklıkları gibi büyütme ihtiyacı duyan hassas olaylar için kullanılır [18].



Şekil 2.11 : Numune miktarı etkisi [19]

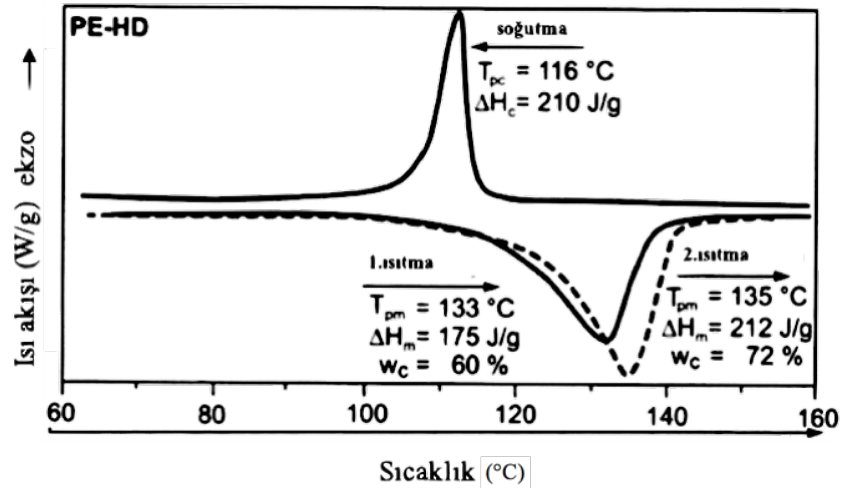
Şekil 2.11 numune miktarı arttıkça, miktara bağlı olarak erime grafiğinin nasıl değiştiğini gösterir. Numune miktarı arttıkça toplam pik alanı da artmıştır fakat numune miktarı arttığında erime için harcanan enerji de arttığından entalpi değişimi (ΔH) aynı kalmaktadır. Pik alanı ağırlığa bölündüğünde yine aynı ΔH değeri bulunur.

2.2.3.7 Termal tarihçe etkileri

Isı geçmişi olarak da bilinen termal tarihçe, polimerlerdeki bellek etkisini tanımlar. Basitçe, polimerler sıcaktan veya soğuktan etkilenir ve son etkiyi hatırlarlar. Bu, laboratuvarında kontrol edilmesi gereken bir değişken olarak kabul edilir. Isı geçmişi malzemenin camsı geçişinde, erimesinde ve kristalleşme sıcaklıklarında güçlü bir etkiye sahiptir. Sıcaklık değişiklikleri polimerde termal gerilmelere neden olur, bu gerilmelerin kapsamı ve sonuçları genellikle bilinmemektedir ve kontrolsüzdür. Polimerlerin karşılaştırılması, her bir numuneye kontrollü bir termal geçmiş uygulandığında en doğru şekilde yapılabilir. Kontrollü bir ısı geçmişi bir polimere uygulamak için, alınan ısı öyküsü silinmelidir. Bu, malzemenin erime sıcaklığının üstünde ısıtılması ve malzemenin birkaç dakika boyunca aynı sıcaklıkta tutulması ile yapılır. Genellikle malzeme erime noktasının hemen üstünde, yaklaşık 10°C kadar ısıtılır ve 5-10 dakika bekletilir. Bu silme işlemi sırasında hiçbir ayrışma veya buharlaşma oluşmamasına dikkat edilir. Sonra bilinen ısı öyküsü, hızlı veya yavaş soğutulmuş numuneye uygulanabilir. Numuneleri karşılaştırırken, her numune aynı ısı geçmişine tabi tutulmalıdır. Bunu gerçekleştirmenin basit bir yolu, analizin çok aşamalı bir ısıtma-denge-soğutma-denge-ısıtma deneyi olarak ayarlanmasıdır.

Birinci ısıtma birinciyle, ikinci ısıtma ikinci ile karşılaştırılmalıdır. İlk ısılar ikinci ısılarla karşılaştırılmamalıdır, çünkü her numunenin ısı öyküsü farklıdır [18].

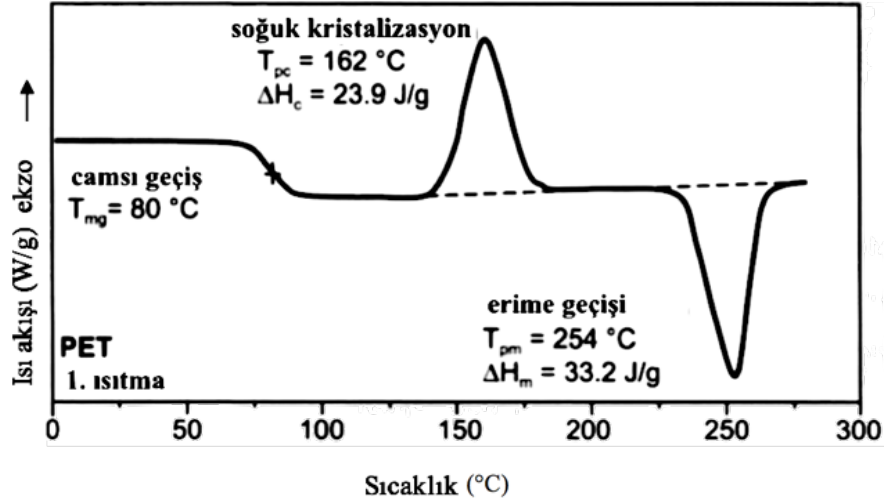
Bir DSC ölçümünde, termal ve mekanik öykü ile ilgili bilgiler 1. ısıtma eğrisi ile ortaya çıkar. 2. ısıtma eğrisi, verilen dinamik koşullar altında (1.ısıtma taramasının bitiş sıcaklığı, soğutma hızı, 2. ısıtma taramasının ısıtma oranı) karşılaştırmalı denemelerde malzeme özelliklerini belirlemek için kullanılır.



Şekil 2.12 : Yüksek yoğunluklu Polietilen (PE-HD) numunesinin 1.ısıtma taraması, belirli soğutma ve 2.ısıtma taraması [21] (Numune kütlesi yaklaşık 3mg, ısıtma oranı 10°C/dk, soğutma oranı 10°C/dk, gaz: Nitrojen)

Şekil 2.12 ortam sıcaklığından başlayıp 10°C/dk hızla 200°C'ye yükselen PE-HD için birinci ısıtma taramasını göstermektedir. Daha sonra örnek, ortam sıcaklığına (soğutma eğrisi) 10°C/dk hızında kontrollü şekilde soğutulur ve 200°C'ye (2. ısıtma taraması) tekrar ısıtılır. Her durumda, pik sıcaklığı ve erime veya kristalleşme entalpisi değerlendirilir. 2. eğri, daha yüksek tepe noktası sıcaklığına ve daha yüksek erime ısısına sahiptir ve bu nedenle 1.eğriden daha büyük kristalinite gösterir. 2.ısıtma eğrisinin erime sıcaklığı (ΔH_m), kabaca soğutma eğrisinden gelen kristalleşme entalpisine (ΔH_c) karşılık gelir ve 1. turdaki erime ısısından yaklaşık %20 daha yüksektir. Bu, işlem sırasında soğutma oranının DSC deneyinden daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Isı geçmişi hakkında ilave kanıtlar, ısıtma sırasında meydana gelen soğuk kristalizasyon ile sağlanır. PET, bu etkiyi gösteren iyi bir örnektir. Şekil 2.13'te kristalleşmeyi büyük oranda bastıran bir proses olan, eriyikten T_g 'nin altına hızla soğutulan bir numunenin 1. ısıtma eğrisi gösterilmektedir. Sonuç, içecek şişelerinde kullanılan gibi saydam, ağırlıklı olarak amorf bir malzemedir. 1. ısıtma eğrisi, bir yarı kristalin termoplastik için oldukça yüksek bir endotermik camı geçiş aşaması içerir. Yaklaşık 140°C'den itibaren, soğuk kristalizasyon ($\Delta H_c=23,9$ J/g), segment hareketliliğinin daha fazla olması nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Yeni oluşan ve zaten var olan kristaller yaklaşık 220°C'de erimeye başlar; erime ısısı ΔH_m 33,2 J/g'dır. 33,2 J/g'lık erime ısısının kristalleşme entalpisi (ΔH_c) olan 23,9 J/g ile karşılaştırılması, kristalitlerin çoğunun sadece ısıtma sırasında oluştuğunu gösterir [20, 21].



Şekil 2.13 : PET'in camsı geçiş, soğuk kristalizasyon ve erime geçişini gösteren ısıtma eğrisi [21]

Kontrollü soğutma yavaş veya hızlı olabilir. Hızlı soğutmada polimer kristallenmeye zaman bulamadığı için kristalin oranı düşük, amorf oranı yüksek bir morfolojiye sahip olur. Yavaş soğutmada ise polimer makro molekülleri katlanarak kristal yapı oluşturmak için gerekli zamanı bulacağından kristalinite oranı yüksek morfolojik bir yapıya sahip olur. Bu nedenle iki kademeli ısıtma çalışmalarında soğutma hızı önemlidir. Soğutma hızı aynı olmayan iki analiz sonucunun karşılaştırılması mümkün değildir. Soğutma hızı sabit tutulduğu takdirde ikinci sıcaklık çevriminde alınan erime entalpi enerjisi tamamen polimerin spesifik enerjisi olacaktır [22].

2.3 Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektrofotometre

Analitik analiz yönteminde kullanılan Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrofotometre cihazı ile kimyasal madde ve malzemelerin moleküler yapısı hakkında bilgi edinilir. Elde edilen veriler kullanılarak kimyasal maddeler, plastik, kauçuk, sünger, tekstil ve tekstil yardımcı malzemelerinin ve reçinelerin özellikleri, cinsi ve karakterizasyonu ile ilgili veriler elde edilir. Moleküllerin etkilendiği frekans her bir molekül için ayırt edici karakteristik bir özellik olduğundan, farklı molekül gruplarının farklı dalga boylarındaki titreşimlerinden yola çıkılarak oluşan spektrum yorumlanır ve analiz yapılır. Pik yükseklik ve alanlarından beer-lambert yasası kullanılarak kantitatif analiz de yapılabilmektedir. Bu sayede kompozisyon içindeki farklı madde konsantrasyonları ölçülebilmektedir. FT-IR'da katı numunelerle çalışma kolaylığı getiren ATR (Attenuated total reflectance-Zayıflatılmış toplam yansıma)

ünitesi kullanımı yaygındır. Söz konusu ünite ile numune hazırlama olmaksızın direk ölçümler yapılabilmekte ve kantitatif analiz yapılabilmektedir. Bu kantitatif analiz homojen dağılmış kompozisyonların tespitinde uygun olmasına karşın heterojen bir dağılım gösteren malzeme kompozisyonu belirlenmesinde yetersiz kalmaktadır [19].

2.4 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Termal gravimetrik analiz (TGA) tekniği; polimerik malzemenin ısıl davranışı, inorganik dolgu miktarı, karbon siyahı miktarı, polimerik malzemenin bozunma sıcaklığı, polimerik malzeme miktarı, organik katkı miktarı, karışım polimerlerde yaklaşık karışım oranları analizinde kullanılır. TGA, kontrollü bir atmosferde (oksijen ve azot ortamında), artan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ya da zamanın bir fonksiyonu olarak izotermik şekilde bir materyaldeki ağırlık değişimini ve oranını ölçer. Bir ağırlık değişimine neden olan herhangi bir olayda açığa çıkan gazlardan GCMS (gaz kromatografisi kütle spektrofotometresi) veya FT-IR ara fazı kullanılarak malzeme kompozisyonu karakterize edilebilmektedir [19].

2.5 Polyester Elyafı

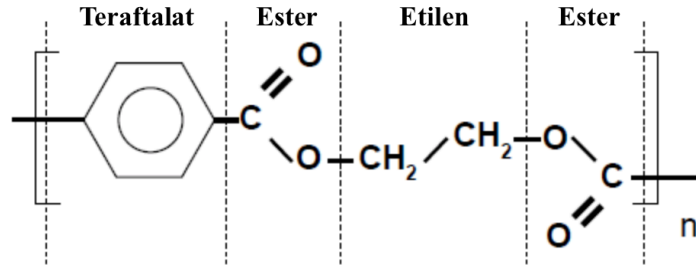
Polyester lifi dünyada en çok kullanılan sentetik elyafıdır. Tekstil ve endüstriyel pazarlara ticari olarak hakim olmasının nedeni yüksek performansı, düşük maliyeti ve çevre üzerindeki zararsız etkilerin benzersiz bir bileşimidir. Polyester elyaf endüstrisi, zamanın diğer ‘mucize’ sentetik elyaflarıyla birlikte, II. Dünya Savaşı sonrası döneminde geliştirilmiştir. Sentetik elyaflar tekstil endüstrisinde devrim yaparak geleneksel bitkisel ve hayvansal elyaflara kıyasla birtakım avantajlar sağlamıştır. Lif kuvvet ve düzgünlüğü artmış; daha ince ipliklerin, daha yüksek işleme hızlarıyla, daha az atık oluşumuyla ve daha geniş bir kapsamda kumaş üretimi olanaklı hale gelmiştir. Daha iyi termal kararlılıkla bakımı daha kolay olan ‘kalıcı ütülü’ kumaşların üretilmesini mümkün kılmıştır [25].

Polyester elyafı ABD Federal Ticaret Komisyonu tarafından içinde ağırlık bazında en az %85 dihidrik alkol ve teraftalik asitten oluşan ester grubu içeren lif olarak tanımlanmıştır. En çok kullanılan polyester lifi lineer polietilen teraftalattır (PET). PET, termoplastik bir polimer olup, yapıdaki ester bağı yüksek sıcaklıkta su molekülü

ile hidroliz olur ve bozunur. Bu nedenle tüm termoplastik polyesterler gibi PET ipliği de kuru ortamda üretilmelidir [22].

2.5.1 PET polimer yapısı

PET polimeri, Şekil 2.14'teki monomerin tekrar eden birimlerinden oluşur; her bir birim yaklaşık 1,09 nm'lik bir fiziksel uzunluğa ve yaklaşık 200 moleküler ağırlığa sahiptir. İdeal olarak, etilen glikol ve tereftalik asitten üretildiğinde solda H- ve sağda -OH grubu ile kaplıdır [25].



Şekil 2.14 : PET monomeri [26]

Polimer moleküllerinde yönlendirmeyi sağlayacak herhangi bir mekanizma yokluğunda, PET camsı katı bir yapıdadır ve spesifik özgül ağırlığı 1,38 g/cm³'tür. Moleküler yapı, polimer zincirlerinin rastgele birbirine sarılı olması nedeniyle bir kase spagettiye benzer. Zincirler, van der Waals kuvvetleri vasıtasıyla birbirlerine çekilmektedir. Bu çekim, moleküler titreşimi ve bağ dönüşlerini tetikleyen termal enerji ilavesi ile zayıflatılabilir. Bazı zincir parçaları, özellikle uzunluklarının bir bölümü birbirine paralel ise, diğerlerine göre daha yakın şekilde paketlenabilir. Bu bölgelerde daha kuvvetli bağlar oluşur. Yeterli moleküler yönlendirme mevcutsa, mikro yapının bölgeleri sıralı, tekrar eden bir yapıya yerleşir ve kristalleşir.

Amorf bir polimerin moleküler hizalanması stabil değildir. Daha mükemmel düzenli kristalin bir yapıya, ya da daha düzensiz bir yapıya dönüşebilir. Her iki durumda da, sistemin serbest enerjisi azaltılır. Yeterli zaman ve / veya termal enerji göz önüne alındığında, yönlendirilmiş bir amorf polimer bu yönlerden birinde veya her ikisinde değişecektir.

Amorf bölgelerdeki van der Waals çekim kuvvetleri nispeten düşük sıcaklıklarda kırılabilir. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) bunun meydana geldiği karakteristik sıcaklıktır. T_g'nin üzerindeki sıcaklıklarda, moleküler yeniden düzenleme daha kolay hale gelir, bu durum plastik deformasyona ve ısı çıkışıyla kristalin düzen oluşumuna izin verir.

Kristalin fazda daha kuvvetli olan bağ kuvvetlerini yeniden kırmak için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulur ve bu faz geçişi gerçek erime noktasını (T_m) temsil eder. Bununla birlikte, bu geçiş bir polimerde keskin bir şekilde tanımlanmamıştır, çünkü erime sıcaklıkları kristalitlerin büyüklüğüne bağlıdır. Daha küçük kristalitler daha kolay erir.

Amorf PET'in T_g değeri 65-75°C aralığındadır ve bu, çekildikten sonra kısmen kristalleşerek (zincir segmentlerinin azaltılmış dönme hareketliliği ile) 125°C'ye yükselebilir. Kristalin erime noktaları 245-285°C arasındadır [25].

2.5.2 PET lif geometrisi

Liflerin ticari üretiminde önemli noktalardan biri elyaf çaplarını kontrol etmektir. Bir diğeri, elyafın içsel yapısını, özellikle polimer moleküllerinin yönlendirilmesini kontrol etmektir. Polimer moleküllerinin elyaf eksenine boyunca yönlendirilmesi; morfolojiyi ve dolayısıyla boya alımı, çekme ve gerilme mukavemeti gibi elyaf özelliklerini de kontrol etmektedir.

Elyafın üretim prosesi, erimiş PET'in düşük hızda küçük deliklerden ekstrüzyonuyla başlar, ancak elyaf, üretim işlemi tamamlanmadan önce ilk uzunluklarının yüzlerce katına kadar gerilir. Germe işlemi, çapın azalmasını ve polimer moleküllerinin gerdirme yönünde yönlendirilmesini sağlar. Bu yönlendirme arttıkça, polimer zincirleri birbirine giderek daha yakınlaşır ve malzemenin yoğunluğu kademeli olarak yükselir ve bazı bölgelerde kristalleşir. Elyaf yoğunluğu, elyafta bulunan yönlendirme miktarının bir göstergesidir; bir PET elyafı tipik olarak %50 oranında kristalleşmiştir [25].

2.5.3 Yarı kristalin polimerler için morfoloji modelleri

Polietilen tereftalat (PET) ipliğinin makro moleküler yapısı doğrusal uzun zincirli moleküller tarafından oluşturulmuştur. Makro moleküller, binlerce tekrarlayan birimden oluşur ve agregasyon, bozunma, kristalleşme, oryantasyon ve makro molekül zincir katlaması sırasında basit moleküllerden farklı karakteristik davranışlar gösterir. Literatür, PET ipliğinin diğer yarı kristalin polimerler gibi kristalin ve amorf (kristal olmayan) bölgelerden oluştuğunu göstermektedir. Oryantasyon (makro moleküler yönlendirme), lif uzunlaşmasına yönde çekildiğinde amorf bölgede gerçekleşir. Makro molekülün bir elyafta yönlendirilmesi, elyaf gerilimi davranışı üzerinde büyük etkiye

sahiptir. Çekme mukavemeti artar ve uzama, moleküler yönlendirme arttıkça azalır. Kristalin bölge; lifin sertliği, dayanıklılığı, ısıl direnci ve stabilite özellikleriyle ilgilidir. Amorf bölge esas olarak uzayabilirlik, esneklik, iyileşme, nem alımı ve boyanabilirlik özelliklerini etkiler [27].

Günümüze kadar polimer morfolojisi için çeşitli modeller geliştirilmiştir ve bu modellerin her biri tartışmalar ve açmazlar içermektedir. Genellemenin yapıldığında polimer morfoloji türü iki ana sınıfta incelenebilir; *saçaklı misel* (fringed micelle) modeli ve *lamelli* (lamellar) model [22]. Hermann, Gerngross ve Abitz tarafından jelatin yapısını anlatan saçaklı misel (fringed micelle) modeli genişletilmiş ve Flory tarafından diğer polimerlere uyarlanmıştır. Modele göre, bir polimerin makro moleküler yapısının parçaları bir araya gelerek bir kristal faz oluştururlar. Kristalin büyümesi, amorf bölgelerde dolaşık ve gerilmiş fazlarının varlığıyla engellenir. Bir saçak, amorf ve kristal faz arasındaki molekül zinciridir [27]. Lamelli modelin ise farklı araştırmacılar tarafından önerilmiş farklı versiyonları mevcuttur. Strocks, sumatra zankı filmini incelerken film inceliğinin makro molekül uzunluğundan daha kısa olduğunu görmüş ve makro molekülün film oluşturması için katlanması gerektiğini öngörmüştür. Bu çalışma sonucunda makro molekülün katlanarak (chain-folding) paketlenmesi görüşünü bildirmiştir. Bu model yarı kristalin polimerlerin morfolojisini açıklamak için de kabul görmüş ve Schlesinger ve Leeper tarafından sürdürülmüştür [22].

Sözü edilen iki temel modele ek olarak, liflerin morfolojisini açıklamak için Flory tarafından *rastgele tekrar girişli katlanma* (random reentry folded) modeli önerilmiştir. Bu modele göre makro molekül zincirleri aynı lamel içine rasgele katlanmakta veya bitişik lamellere katılmaktadır. Lamellerin üst ve alt yüzeyleri zincirlerin geri dönüşümü ve kristalin lameller ile amorf faz arasında geçiş bölgesinin bulunduğu döngülerden oluşur. Diğer model olan *bitişik tekrar girişli zincir katlanması* modeli (adjacent reentry chain folded), iki tür model içerir: *Pürüzsüz yüzey* ve *Pürüzlü yüzey* modelleri. İki model hemen hemen aynıdır, ancak zincir uç kusurlarına bağlı olarak lamel yüzeyinin pürüzlülüğü gibi küçük farklılıkları vardır. Son olarak, *katlaştırma* modeli (Erstarrungsmodell) Fischer tarafından önerilmiş ve nötron saçılım yöntemleri test sonuçlarına göre oluşturulmuştur [27]. Modele göre kristalizasyon dolaşık haldeki makro molekülün gerdirilmesiyle oluşur. Bu sayede zincirin bir kısmı oluşan lamellerin içinde kalır ve bir kısmı da lameller arasındaki

boşlukta serbest olarak yerleşir. Lameller kristalin bölgeyi, iki lamel arasındaki serbest yerleşim bölgesi de amorf bölgeyi oluşturur [22].

Liflerin kopma uzama testindeki akma noktası, soğuk kristalleşme ve kaynama çekme özellikleri lif morfolojisindeki değişime bağlı olduğundan, elyaf morfolojisinin anlaşılması önemlidir. Amorf bölgedeki herhangi bir değişiklik lif özelliklerinin değişmesine neden olur. Buraya kadar bahsi geçen modeller PET ipliği morfolojisini yeterince açıklayamazlar. Bu çalışmalara ek olarak K. Yıldırım ve Y. Ulcay tarafından önerilen *üç fazlı* modelde, amorf faz iki parçaya bölünerek yönlendirilmiş ve yönlendirilmemiş bölgeler tasvir edilmiştir. Bu bölgelerin oranı, PET ipliğine uygulanan oryantasyon işlemine göre değişmektedir [27]. Ayrıca A. Fujimori ve Y. Hayasaka tarafından da *kristal yapılarda oryantasyon* modeli önerilmiştir. Her iki modelde lamelli model esas alınmış ve bu model polimer davranışını daha iyi ifade edecek şekilde revize edilmiştir [22]. Yıldırım ve Ulcay modelinde yarı kristalin polimer yapısı üç fazlı bir model kullanılarak tanımlanır. Bu üç faz; kristalin faz, amorf faz ve kristalin ile serbest amorf arasındaki bir ara bölgeden oluşmaktadır. Bu verilere dayanılarak, spagetti benzeri amorf bölgedeki zincirlerin yönlendirilmiş amorf bölgedeki zincirlerle bağlantılı olduğu kanaatine varılabilir. Hem yönlendirilmiş hem de yönlendirilmemiş makro moleküller iki kristalin yapı arasında bulunur ve spagetti benzeri amorf bölgedeki makro moleküller, yönlendirilmiş amorf bölgedeki zincirler arasındaki bağların kırılmasından önce ipliğe uzunlamasına uygulanan yükten etkilenmez [27].

Lif çekim hızı, çekim ortam sıcaklığı, düzeden çıkan eriyik miktarı, ekstrüderdeki polimer eriyik sıcaklığı ve soğutma şartları lif çekimi esnasında PET iplik özelliklerini değiştiren parametrelerdir [22]. PET ipliği eğirme sırasında tamamen amorf yapıdadır, çekim hızının artmasıyla amorf bölgedeki oryantasyon artarak lifte kristal yapılar oluşmaya başlar. Uygulanan aksel yöndeki gerilimle makro moleküller birbirinden ayrılarak kristalin yapıları oluşturacak şekilde katlanarak kısalır. Sarım hızı arttıkça kristalinite ve oryante olmuş amorf bölge artar. Sarım hızı moleküler oryantasyonu etkilediğinden moleküler oryantasyon değiştiği için erime pik alanının entalpisi de sarım hızı arttıkça artar. İpliğe uygulanan büküm ise, iplik içinde bir gerilim oluşturur ve bükümün tersi yönünde ipliği açılmaya zorlar. Bu gerilimi gidermek ve ipliğin açılmasını engellemek için kondisyonlama veya ısıl fikse işlemleri ile büküm ipliğe sabitlenmelidir. Uygulanan ısıl işlem sıcaklığı ve süresi PET ipliğinin yapısını,

morfolojisini, mekaniksel ve fiziksel özelliklerini değiştirmektedir [28]. Yapılan ısı işleme iplik morfolojisi yeniden oluşturulmaktadır. Bu oluşum esnasında makro moleküllerin amorf ve kristalin bölgelerde yerleşimi değişmektedir. Bükümden dolayı makro moleküllerde oluşan gerilim nedeniyle yapıdaki kristaller yeniden düzenlenmekte ve amorf bölgedeki oryante olmuş makro moleküler bükümün verdiği şekle bağlı olarak yeniden konumlanmaktadır. İplik eksenini etrafında bükülen makro moleküller aksel zorlanmaya maruz kalırlar, bunun sonucu makro moleküler yapıda oluşan gerilim kristalin yapı oluşumunu tetikler. Kristalin yapıdaki makro moleküller arası bağ erime sıcaklığı olarak bilinen sıcaklıkta kopmaktadır, bu da PET için 245-250°C'dir. Bu bağlar kristalinite oranıyla doğrudan alakalıdır. Özetle, lif üretim şartlarının değişmesiyle, polyester lif morfolojisi değişmekte, ve bu değişimden dolayı da erime enerjisi, artan kristalinite ile artmaktadır. PET ipliğinin mukavemeti, esnekliği, elastikiyeti, boya alım özelliği de iplik morfolojisine bağlıdır [22,27]. Büküm fisesi olayında oluşan durum tekstüre işleminde de oluşmaktadır. Yapılan araştırma göstermiştir ki, hem tekstüre işleminde hem de büküm işlemi sonrasında uygulanan ısı fikse işlemindeki sıcaklık ve süre iplik morfolojisini değiştirmektedir. Tekstüre işleminde ipliğe kalıcı kıvrım kazandırılması için makro moleküler konformasyonun değişmesi gerekmektedir. Bu ise PET polimerinin T_g sıcaklığının üzerine ısıtılmasını gerektirir [22]. Polyester karışım ipliklere ek olarak bu iplikle üretilmiş kumaşlara da ısı fikse yapılmaktadır ve fikse şartları firmadan firmaya değişmektedir, kumaşın gördüğü ısı işlemler de iplik morfolojisini etkilemektedir.

Özetle, PET gibi yarı kristalin polimerler hem kristalin hem de amorf fazlar veya bileşenler sergiler. Polimerin kristalinite seviyesi, fiziksel ve termal özelliklerinde, rijitlik veya modül, kırılma hızı, optik netlik, gazlara karşı bariyer direnci, ölçüsel stabilite, yüksek sıcaklık performansı gibi kilit faktörleri de kapsayan önemli bir etkiye sahiptir. Bir polimerik ürünü içeren kristalin ve amorf bileşenler arasındaki denge, polimerin kimyasal bileşenlerinin yanı sıra, nihai ürünü üretmek için kullanılan işlemlerin (soğuma hızları, termal geçmişler) bir fonksiyonudur. Polimerin kimyası ile ilgili olarak, eriyikten soğutulduktan sonra polimerin kristalleşme hızını çeşitli faktörler etkileyebilir. Bunlar arasında polimer zincir oluşumu, katkı maddeleri (ör. pigmentler, antioksidanlar, katalizörler), çekirdekleştirme ajanları, plastikleştirici maddeler, ortalama molekül ağırlığı, moleküler ağırlık dağılımı, geri dönüşümlü ürünlerin varlığı bulunmaktadır [29].

Tüm bahsi geçen ısıf fikse, lif çekim hızı, tekstüre vb. gibi ısıf ve mekanik üretim şartları değiştiğinde kristalin yapıya bağlı olarak PET morfolojisi değişir, morfoloji değişince de erime enerjisi değişmektedir. Üretim ve bitim işlemleri sırasında lifin kristalin yapıları bozulmakta, yeni kristalin yapılar oluşmaktadır. Bu sırada işlem şartlarına bağlı olarak kristal bozukluklar da oluşabilir. Bu bozukluklar da DSC termogramının düzgün oluşmamasına neden olur. Termogramda pik bozukluklarının önüne geçmek ve morfolojik değişikliklere neden olan işlem farklılıklarını sıfırlamak; dolayısıyla da erime enerjisine etkisini gidermek için bu tez çalışmasında DSC’de iki ısıf çevrimli analiz planlanmıştır. İlk ısıtma aşamasından elde edilen termogram, hem malzeme özellikleri hem de üretim faktörleri etkisi gibi termal geçmiş hakkında bilgi içerirken, ikinci ısıtma (ısıtma-soğutma ve ısıtma) termogramı sadece malzeme özellikleri hakkında bilgi vermektedir [30]. Birinci çevrim sonunda yani ilk sıcaklık taramasında, üretim parametrelerinin oluşturduğu morfolojik farklılıkların sıfırlanması ve böylece PET lifinin termal geçmişinin elimine edilmesi planlanmıştır. İkinci ısıf çevrimde kontrollü bir kristalinite oluşturulmuş ve termal öykünün lif karışım oranına etkisi izole edilmiştir. 1. ısıtma çevriminden sonra soğutma aynı şartlarda yapıldığından PET içinde benzer kristal yapılar oluşacaktır. 1.çevrim sonunda oluşan yeni morfolojiyi 2.çevrimle tekrar ısıttığımızda ise aynı şartlarda oluşturulmuş olan yeni kristal yapı eriyecektir. Dolayısıyla sadece lif oranına bağlı olarak erime enerjisinin belirlenebileceği kurgulanmıştır.

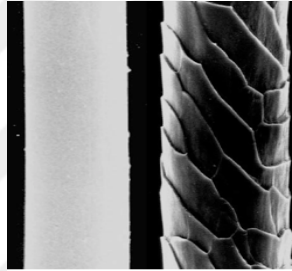
2.6 Yün Elyafı

Yün, benzersiz hücresel yapısı nedeniyle arzu edilen birçok özelliğe sahiptir. Üst düzey modadan aleve dayanıklı ürünlere; halı ve döşemeliklerden askeri ve spor kıyafetlere kadar çok farklı amaçlar için değerli bir malzemedir. Çoğu özellik tüm yün elyafı için aynıdır, ancak farklı koyun ırklarından kaynaklanan bazı farklılıklar taşıyabilir. Bu farklılıklar yünün görünümünü, tuşesini ve dolayısıyla hangi amaçla kullanılacağını etkiler [31].

Isı ve nem yönetimi, aleve dayanıklı özelliği, konfor, koku bastırma, bakım kolaylığı ve UV koruması nedeniyle askerlik uygulamalarında, spor giysilerinde ve günlük giyimde; ayrıca halı, döşeme, özellikle statik elektriğin önemli olduğu uygulamalarda (uçak halıları, hassas elektronik ekipmanlara sahip binalar, yakıt transfer tesisleri vb.) yün mantıklı bir seçimdir. Yün lifi, karmaşık fiziksel ve kimyasal yapıları sayesinde

koku gelişimini ve çoğalmasını sentetik malzemelerden veya pamuktan daha fazla engeller. Formaldehit, azot dioksit ve kükürt dioksit gibi potansiyel olarak zararlı iç hava kirleticilerini etkili bir şekilde emer ve onları çevreden etkin bir şekilde uzaklaştırır. Yünün, ısı ve nemi etkili bir şekilde tamponlama yeteneği, iç hava kirleticilerini kontrol etme eğilimi sayesinde, güvenli ve sağlıklı iç mekan ortamları oluşturmak için kullanımını ideal hale getirir. Özellikle ıslak olduğunda, yün halıların sert döşeme yüzeylerine kıyasla daha yüksek bir kinetik sürtünme katsayısı vardır, bu durumda kayma/düşme ihtimalini azaltır. Serili bulunduğu odanın ses emilimine yardım ederken, odanın uygun bir sıcaklıkta kalmasına olanak tanır [32].

Şekil 2.15'te görüldüğü üzere yünlerin yüzeyi, çok pürüzsüz bir yüzeye sahip olan tipik sentetik elyaflardan çok farklıdır [31].

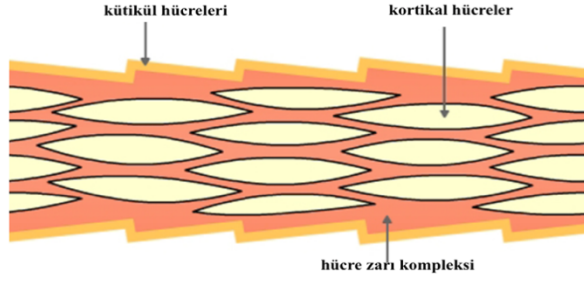


Şekil 2.15 : Sentetik lif (solda) ve yün lifinin (sağda) mikroskopik görüntüsü [31]

Yün elyafları, cepler oluşturan ve yüne süngerimsi bir his veren ve kullanıcı için yalıtımı sağlayan kıvrımlara veya buklelere sahiptir. Elyafın dış yüzeyi, balık derisi gibi üst üste binen bir dizi tırtıklı pullardan oluşur [33]. Bu pullara kütikül adı verilir. Kütikül hücrelerinin dış kenarları, lifin ucuna doğru bakar ve pürüzlü bir kenar oluşturur. Bu, elyafların bir yönde birbiri üzerinde kolayca kaymasına olanak tanırken, diğer yönde kaymamasına ve yünün keçe yeteneğine sahip olmasına imkan tanır. Kütikül hücreleri, ayrıca elyafı hasar görmekten koruyan sert bir dış cephe sağlar. Hücreler, yünü su itici kılan mumsu bir kaplamaya sahiptir, ancak yine de su buharı emilimine izin verirler. Su itici yüzey yün gıysilerini doğal olarak su geçirmez hale getirir ve aynı zamanda lekelenme ihtimalini azaltır, çünkü kumaşa dökülen sıvıları kolayca emmez [31].

2.6.1 Yünün fiziksel yapısı

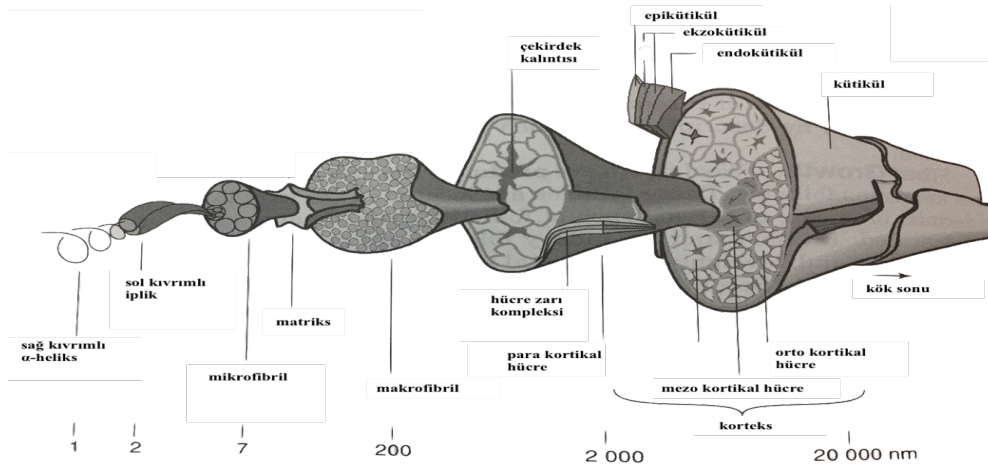
Lif, üç tabakadan oluşur; dış tabaka olarak adlandırılan pulsu yapıdan oluşan kütikül(epidermis), korteks adı verilen ve lif kütlesinin %90'ını oluşturan orta tabaka ve medulla adı verilen bal peteğine benzer yapıdaki iç çekirdek [34].



Şekil 2.16 : Kortal hücrelerin düzenlenmesi ve hücre zarı kompleksi [31]

Korteks adı verilen yün elyafının iç kısmı, üst üste binen ve hücre zarı kompleksi (cell membran cortex-CMC) (bk. Şekil 2.16) ile çevrelenen uzun ve gittikçe incelen hücrelerden oluşur. Kortal hücreler aynı zamanda karmaşık bir iç yapıya sahiptirler (bk. Şekil 2.17). Korteks ana kütleli içerir ve yün liflerinin birçok mekanik özelliklerini belirler [35]. Bu hücrelerin içindeki en küçük bileşen, yüne esneklik, elastikiyet, yaylanma ve kırışık iyileşme özellikleri kazandıran yay benzeri bir yapıdır. Bu yapı, su moleküllerini kolayca çeken ve emen yüksek kükürt proteinleri içeren bir matriste çevrilidir. Yün, ıslanmadan ağırlığının % 35'ine kadar su emebilir. Aynı zamanda boya maddelerini çok iyi absorbe eder ve korur, terin buharlaşmasına yardımcı olur ve kokuları emer. Matris aynı zamanda yünün ateşe dayanıklı ve antistatik özelliklerini de oluşturur [31].

Yün liflerinin uzunluğu, koyun ırkı ve hayvandan çıkarıldığı parça gibi farklı faktörlere bağlı olarak 2 cm ile 38 cm arasında değişir. Yünün çapları da değişir. İnce liflerin çapı 15 ila 17 μ m, orta liflerin çapı 24 ila 34 μ m ve kaba yün yaklaşık 40 μ m çapındadır. Doğal yünün rengi koyunun cinsine bağlıdır, ancak çoğu yün bir fildişi renktir, ancak ayrıca gri, siyah ve kahverengi olabilir [34].

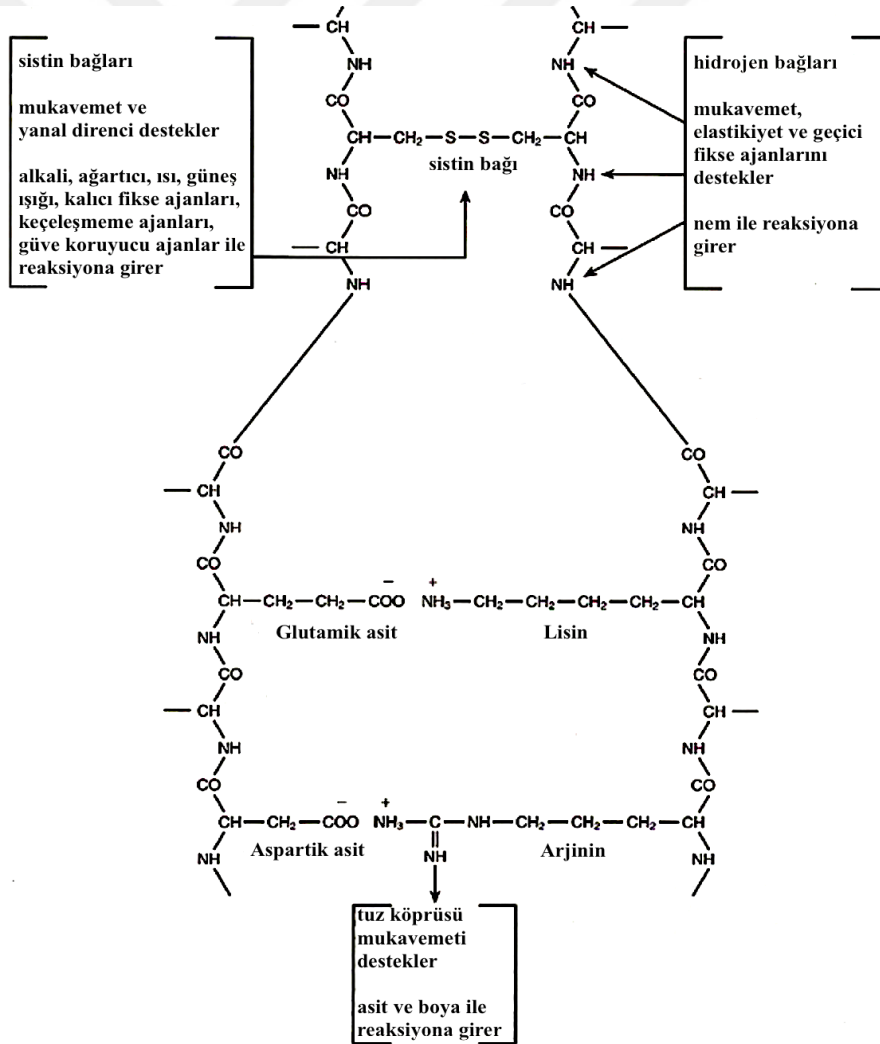


Şekil 2.17 : İnce merinos yün lifi yapısının şematik gösterimi [35]

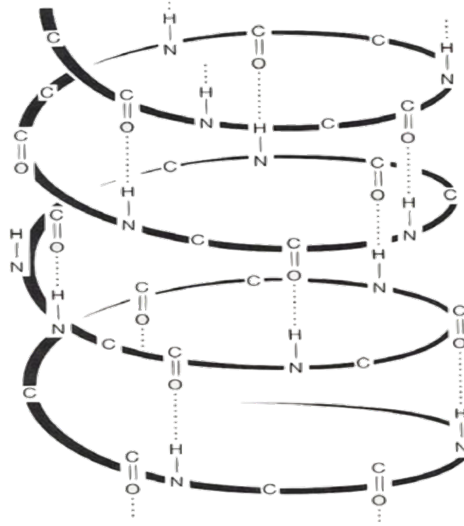
2.6.2 Yünün kimyasal bileşimi

Yün elyafının proteini, karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeren keratindir, buna ek olarak yün kükürt içerir. Bunlar, uzun polipeptit zincirlerinde amino asitler olarak birleştirilir. Yün 18 farklı aminoasit içerir. Uzun zincirli yapısına ek olarak yün, sistin veya kükürt bağları olarak adlandırılan çapraz bağlara, ayrıca tuz köprüleri ve hidrojen bağlarına sahiptir (bk. Şekil 2.18 ve Şekil 2.19).

Zincirlerdeki çapraz bağlantılar, uçların yukarıya ve aşağıya hareket etmesine izin verir ve böylece elyafın esnekliği sağlanır. Keratin hem asitler hem de bazlarla reaksiyona girer ve bu da onu amfoterik bir madde haline getirir. Keratin rahat bir durumda iken, yünün yüksek gerilme özelliğinden sorumlu olan alfa-keratin adı verilen helezonik veya spiral bir yapıya sahiptir. Elyaf gerildiğinde polimerlerini açma eğilimi gösterir ve bu katlanmamış konfigürasyon beta-keratin olarak bilinir [34,36].



Şekil 2.18 : Yün molekülünün yapısal formülü [34]



Şekil 2.19 : Yün molekülünün sarmal düzenlenmesi [34]

2.6.3 Yünün termal özellikleri

Yün elyafı doğal olarak aleve dirençlidir ve performansı diğer yaygın olarak karşılaşılan tekstil elyaflarınıkindini aşar. Yünün diğer tekstil malzemeleriyle karşılaştırıldığında düşük yanma ısı ve düşük ısı yayılım özelliği vardır. Yün yakıcı bir madde ile doğrudan temasa girerse, dumanlı bir alevle yavaşça yanarken eriyip yapışma yapmaz ve alev kaynağı uzaklaştırıldıktan sonra kendi kendini söndürür. Yün yanarken yalıtkan bir kalıntı oluşturur ve çoğu sentetik elyafın yanması sırasında oluşandan daha az duman ve zehirli gaz üretir [32]. Kuru havada 100-108°C’de yün uzun süre ısıtıldığında, nemini kaybeder, lif sertleşir ve mukavemet kaybeder. Nemli havaya geri bırakılırsa, nemi çabucak emer; yumuşaklığını ve gücünü geri kazanır. Herhangi bir süre için 100°C aşılsa yün sertleşir. Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında bozunmaya başlayarak sarı bir renk alır ve $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ açığa çıkar. 204°C’de karbonlaşma başlar ve sonunda 300°C’de tamamen karbonlaşır [36]. Yün yakıldığında, yapısındaki azot nedeniyle yanık saç (tüye) benzer şekilde karakteristik bir koku ortaya çıkar. Alevden uzaklaştırıldığında, artık yanmaz ve her bir elyafın ucunda siyah bir topuz veya kömürleşmiş küre bulunur. Bu nedenle yün ateşe dayanıklıdır [37].

Yünlü doğal yangın direnci, doğal olarak yüksek azot (%14) ve su içeriğinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, yün yanmak için çevredeki ortamdan daha yüksek seviyelerde oksijen gerektirir. Oldukça güçlü bir ısı kaynağına maruz bırakıldığında, yün tutuşabilir ve yanma genellikle kısa bir süre devam eder. Buna ek olarak, yünün aşırı çapraz bağlanmış hücre zarı yapısı, yün yanma noktasına kadar ısıtıldığında şişer

ve alev yayılımını önleyen bir izolasyon tabakası oluşturur. Pamuk 255°C'de yanarken, yün tutuşmaya başlamadan önce sıcaklık 570-600°C'ye ulaşmalıdır. Polyester 230-292°C'de erir ve naylon 160-260°C gibi daha düşük bir sıcaklıkta erir; ancak yün erimez ve sentetikler gibi damlayarak cilde yapışmaz. Yaygın olarak kullanılan tekstil liflerinden (pamuk, rayon, polyester, akrilik ve naylon) yün yaygın olarak tutuşmaya en dayanıklı lif olarak kabul edilmektedir [38].

Limit oksijen indeksi (LOI), yanmayı sağlamak için gereken minimum oksijen miktarının bir ölçüsüdür. Yünün yanıcı olabilmesi için havadaki mevcut oksijenden daha fazla oksijen gerekir [38,39]. Yaygın tekstil liflerinin yanma değerleri Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Yaygın lifler için yanma değerleri [39].

Lif	LOI (Limiting Oxygen Index) (%)	Yanma ısısı (Kcal/g)	Yanma sıcaklığı (°C)	Erime sıcaklığı (°C)
Yün	25,2	4,9	570-600	erimez
Pamuk	18,4	3,9	255	erimez
Naylon	20,1	7,9	485-575	160-260
Polyester	20,6	5,7	485-560	230-292
Rayon	19,7	3,9	420	erimez

Yünün yüksek tutuşma sıcaklığı; yüksek nem geri kazanımı, kükürt içermesi (% 3-4), düşük hidrojen içeriği (% 6-7), yüksek azot içeriği (% 15-16) ve sistin-S içeren amino asitleri (% 10,4-11,8) içermesi ile alkalıdır. % 21 veya daha düşük LOI değerleri olan elyaflar kolaylıkla tutuşabilir ve hızla yanar; LOI değeri % 21-25'ten yüksek olanlar alev geciktirici olarak sayılır ve yanıcı değildir. Bir elyafın LOI değeri, elyafa alev geciktirici madde eklenmesiyle değiştirilebilir. Yünün pirolizi, artan sıcaklık ile oluşan birçok yan ürün üreten bir dizi reaksiyondan oluşur. 230°C ile 240°C arasında sarmal yapının kopmasıyla yün katı halden sıvıya dönüşür. 250-295°C'de, endotermik reaksiyonla sistin disülfid bağlarının kopması nedeniyle sülfür bileşikleri ve hidrojen sülfid açığa çıkar. 250°C'nin üzerindeki pirolizin başlangıcıyla, karbonlaşma oluşturan reaksiyon gerçekleşir ve diğer uçucular uzaklaşır. Hava varlığında, 270°C ile 320°C arasında kükürt dioksit oluşur. Hidrojen sülfid açığa çıkmasıyla eş zamanlı gerçekleşen sistin oksidasyonu ile sistin disülfidin bölünmesi, yünün yakılması esnasında başlangıçtaki ekzotermik reaksiyonun ayrılmaz bir parçasıdır [40].

2.6.4 Yün morfolojik özellikleri

Yün zayıf bir doğal lifdir. Güçlü hidrojen bağı oluşmasına izin vermeyecek şekilde, birbirine yeteri kadar yakın paketlenemeyen büyük moleküller içeren geniş amorf bir alana sahiptir. Böylece yünde birçok zayıf bağ ve güçlü sistin bağları vardır. Nem, hidrojen bağlarını zayıflatarak ıslak olduğunda lifi daha da zayıflatır [34].

Yün karmaşık bir yapıya sahip olmasına rağmen, lifin gerilme özellikleri büyük ölçüde iki fazlı bileşik model açısından bakıldığında anlaşılabilir. Bu modellerde, lif eksenine paralel yönlendirilmiş suyun nüfuz edemediği kristalin bölgeleri (genellikle ara filamentlerle bağlantılı olarak) bir yarı kristalin biyopolimer oluşturmak üzere suya duyarlı bir matriste gömülüdürler. Bu filamentlerin paralel yönelmesi, son derece anizotropik olan bir elyaf olmasına neden olur [35].

Ara filamanlar içinde α -helis polipeptit zincirlerin düzenli paketlenmesi, lifin kuru hacminin yaklaşık % 70'ini kaplayan bir kristal faz oluşturur. Bu faz, zamana bağlı bir sıcaklıkta geri dönüşümsüz olarak bozunur. Yünün boyanması ve bitim işlemleri sırasında elyafın erimesi gerçekleşmez. Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklıklar gerektiren yün ve sentetik elyaf harmanlamaları işlenirken dikkatli olunmalıdır. Amorf matris fazı, yüksek bir konsantrasyonda sistin amino asidi içerir ve bu nedenle, yüksek derecede çapraz bağlıdır. Diğer amorf materyallerde olduğu gibi, yün lifinde, fiziksel yaşlanmaya karşı hassas olan bir camsı geçiş T_g tespit edilmiştir. Su, plastikleştirici olarak işlev görür ve doymuş olduğu zaman kuru lifin camsı geçiş sıcaklığını 170°C 'den sıfırın altına düşürür. Camsı geçiş sıcaklığı önemli bir parametredir, çünkü yünün özellikleri ve performansı, camsı geçiş sıcaklığına bağlı olarak çevresel koşullardan (sıcaklık ve nem) etkilenir. Kumaşta geçici kırışıklıklar veya pili oluşturulması gibi işlemler T_g sıcaklığı üzerinde uygulanıp, sonra T_g sıcaklığı altına geçişle kumaşa sabitlenir [35].

2.6.5 Yünün ısı ve nem yönetimi

Yün lifi higroskopiktir ve su varlığının, amorf bölgelerdeki spesifik kimyasal gruplarla ilişkili olduğuna inanılmaktadır, polar yan grupları ve protein zincirlerinin peptit grupları en önemlileridir. Bununla birlikte, bu suyun tam yeri, hali ve lifin içine girdiği mekanizma üzerine tartışmalar devam etmektedir. Lipid dış tabakasının bir sonucu olarak, yün yüzeyi hidrofobiktir (su itici). Dış yüzeyi kurudur ve sıvılarla hemen ıslanmaz. Ayrıca hidrofilik (su seven) iç yapıya sahiptir [35]. Çoğu sentetik

elyafın tersine, yün ıslanmaya başlamadan önce, cildin yüzeyinden veya ortamdan büyük miktarda (kendi ağırlığının %35'ine kadar) nem uzaklaştırma kapasitesine sahiptir. Bir kumaşın yapısından su buharı geçmesine izin verme kabiliyeti, kullanıcının konforunu önemli ölçüde etkiler. Yün lifinin kimyasal yapısı sayesinde nemi emme ve bırakma yeteneğine sahip olması, dış ve iç çevreye bağlı olarak ısıyı kazanması ve serbest bırakması anlamına gelir; böylece kullanıcıları çevre değişikliklerine karşı tamponlar. Yün elyafı nemi emerken, küçük ama algılanabilir miktarda ısı açığa çıkarır. Bir giyim veya çorap uygulamasında bu, ıslak ve serin koşullarda kullanıcının soğumasını engeller. Sıcak koşullarda ters etki oluşur ve vücudun mikro iklimini korumak için doğal bir etki oluşturur [32].

2.6.6 Alkalilerin ve asitlerin yüne etkisi

Yün keratininin kimyasal yapısı, özellikle alkaline maddelere karşı hassastır. Yün, pamuk üzerinde çok az etkisi olan kostik soda çözeltilerinde çözülür [41]. Yün güçlü alkalilerle muamelede hızla tahrip olur [36]. Sabun, sodyum fosfat, amonyak, boraks ve sodyum silikat gibi zayıf alkaliler düşük sıcaklıkta yüne zarar vermez. Alkaline çözeltileri yünün disülfid çapraz bağlarını açabilirken, sıcak alkaliler onu çözebilir. Yün, %5 sodyum hidroksit çözeltisi içinde kaynatıldığında birkaç dakika içinde tamamen çözülür. Yün bozunurken önce sararır, sonra kaygan hale gelir ve jöle benzeri bir kütleye dönüşerek çözülür. Sodyum karbonatın zayıf çözeltileri, sıcak kullanıldığında ya da uzun süre maruz bırakıldığında yüne zarar verebilir. 31°C'nin altındaki konsantre alkaliler, yün pullarını bir araya getirerek yünün parlaklığını ve mukavemetini artırır; buna mercerize yün denir [34]. Yün alkaliler tarafından kolaylıkla bozunduğu için alkaline bir ortam olan terleme, peptid bağlarının ve amid yan zincirlerinin hidrolizi sonucunda yünü zayıflatacaktır.

Yün aside karşı daha dayanıklıdır. Bunun nedeni, peptid gruplarını hidrolize etmeleri, ancak polimerleri çapraz bağlayan disülfid bağlarını sağlam bırakmalarıdır. Bu polimer sistemini zayıflatmasına rağmen lifi çözmez. Yün sadece sıcak sülfürik asitle ve nitrik asitle hasar görür. Asitler yün elyafındaki tuz bağlantılarını etkinleştirmek için kullanılır, bu da onu boyanabilir hale getirir [34]. Yün sıcak konsantre sülfürik asit tarafından hasar görür ve kolayca parçalanır. Genellikle mineral asitlere dayanıklıdır, yüksek sıcaklıklarda bile diğer asitlerden etkilenmez [41]. Bu özellik, yünün hasar görmeden karbonize edilmesine izin verir [36].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

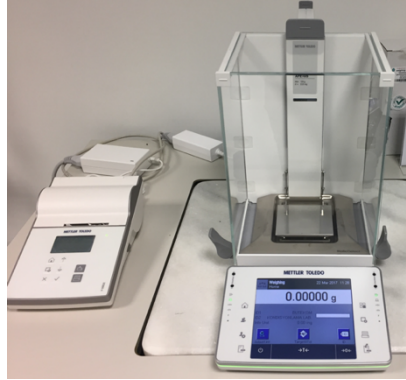
3.1. Materyal

Bu çalışmada 2,8 dtex, siyah boyalı, taranmış yün elyafı ve 1,44 Den, ekru PET elyafı kullanılmıştır (bk. Şekil 3.1). Yün elyafı Fistaş (Bursa) firmasından, PET elyafı Göl İplik (İnegöl/Bursa) firmasından temin edilmiştir.



Şekil 3.1 : Çalışmada kullanılan yün elyafı (solda) ve PET elyafı (sağda)

Numune tartımları için Mettler Toledo marka XPE105 model hassas terazi (bk. Şekil 3.2) kullanılmıştır. Terazi hassasiyeti 0,01 mg, maksimum ölçüm kapasitesi 120 gr'dır.



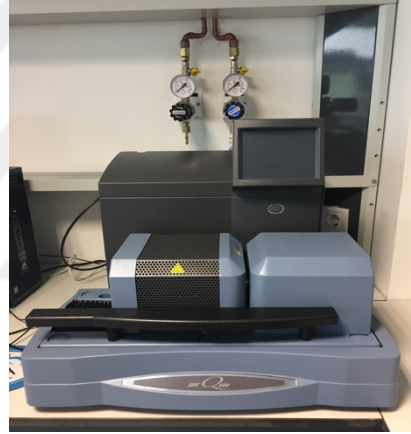
Şekil 3.2 : Mettler Toledo XPE105 5 dijital hassas terazi

DSC termogram çekimleri için TA marka DSC-Q2000 model, heat flux metoduna göre çalışan Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) test cihazı (bk. Şekil 3.3) kullanılmıştır. Cihaz çalışma aralığı -80~600 derece, sıcaklık doğruluğu +/- 0,1°C, sıcaklık hassasiyeti +/- 0,01°C, dinamik ölçüm aralığı >+/- 500 mW ve hassasiyeti 0,5µW'tır. Analizde standart alüminyum, kapalı numune kapları kullanılmıştır.



Şekil 3.3 : TA DSC-Q2000 DSC cihazı

TGA termogram çekimleri için TA marka TDA-Q600 model Termal Gravimetrik/Diferansiyel Termal Analiz (TGA/DTA) test cihazı (bk. Şekil 3.4) kullanılmıştır. Analizde standart alüminyum, kapalı numune kapları kullanılmıştır.



Şekil 3.4 : TA TDA-Q600 TGA cihazı

FT-IR moleküler yapı analizi için Thermo Scientific-Nicolet marka Smart Orbit Diamond model ATR ünitesi olan, İS50 model Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrofotometre test cihazı (bk. Şekil 3.5) kullanılmıştır.



Şekil 3.5 : Thermo Nicolet İS50 FT-IR cihazı

3.2 Yöntem

3.2.1 Elyafaların hazırlanması

Lif üretiminde kullanılan bitim yağının, yapılacak miktarsal analizi etkilememesi için yün ve PET lifleri saf Metanol ile 40°C’de 15 dk yıkanarak lif üzerinden elimine edilmiştir. Laboratuvar ortamında yün ve polyester lifleri 24 saat kondüsyonlanarak standart nem içermesi sağlanmıştır. Daha sonra lifler standart alüminyum numune kaplarına sığacak şekilde, maksimum 4 mm uzunluğunda kesilmiştir.

Hassas bir ölçüm yapabilmek için kullanılan terazinin çözünürlüğü yüksek seçilmiş, 0,00001 g hassasiyetinde tartım yapabilen analitik bir terazi tercih edilmiştir. Aksi takdirde sonuçların doğruluğu ve güvenilirliği azalacağından terazi hassasiyetinin yüksek olması büyük önem taşır. Tartımlar da kondüsyonlanmış ortamda yapılmıştır.

3.2.2 FT-IR ile çalışma yöntemi

FT-IR spektrumları 4cm^{-1} çözünürlükte $4000\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında alınmıştır. FT-IR analizinde kullanmak için kütleli olarak %10’luk artışlarla %0’dan %100’e kadar PET lifi içerecek şekilde toplam 11 adet numune tartılarak hazırlanmıştır. İlk numune kütleli olarak %100 yün-%0 PET içeren toplam 3 mg malzemeden oluşurken, 2.numune %90 yün-% 10 PET içeren toplam 3 mg malzemeden oluşmaktadır. PET miktarı %100 oluncaya kadar %10’luk artışlarla numune tartılarak hazırlanmaya devam edilmiştir. Çizelge 3.1’de numune kodları ve içerdikleri lif oranları gösterilmiştir. Hazırlanan her numune numaralandırılarak tanımlanmış ve teste hazır hale getirilmiştir.

Çizelge 3.1 : FT-IR ölçümleri için hazırlanan numuneler ve lif oranları.

Numune adı	Lif oranı	
1.Numune	%0 PET	%100 Yün
2.Numune	%10 PET	%90 Yün
3.Numune	%20 PET	%80 Yün
4.Numune	%30 PET	%70 Yün
5.Numune	%40 PET	%60 Yün
6.Numune	%50 PET	%50 Yün
7.Numune	%60 PET	%40 Yün
8.Numune	%70 PET	%30 Yün
9.Numune	%80 PET	%20 Yün
10.Numune	%90 PET	%10 Yün
11.Numune	%100 PET	%0 Yün

3.2.3 TGA ile çalışma yöntemi

TGA'da 30-600°C arası azot ortamında, 600-900°C arası oksijen ortamında, 20ml/dk gaz akışı ve 20°C/dk sıcaklık artış hızıyla çalışılmıştır. Analiz sonucu, termogram üzerinde kütle değişim türevi eğrisi referans alınarak hesaplanmıştır.

TGA analizlerinde kullanılmak üzere kütleli olarak yaklaşık %20'lik artışlarla %0'dan %90'a kadar yün lifi içerecek şekilde toplam 5 adet numune tartılarak hazırlanmıştır. 1.numune kütleli olarak %100 PET-%0 yün içeren 3 mg malzemedan oluşurken, 2.numune %80 PET-%20 yün içeren 3 mg malzemedan oluşmaktadır. Çizelge 3.2'de numune kodları ve içerdikleri lif oranları verilmiştir. Lif karışımları standart alüminyum numune kaplarına konularak özel presleme aletinde kapağı kapatılmış, her numune numaralandırılarak tanımlanmış ve teste hazır hale getirilmiştir.

Çizelge 3.2 : TGA ölçümleri için hazırlanan numuneler ve lif oranları.

Numune adı	Lif oranı	
1.Numune	%100 PET	%0 Yün
2.Numune	%80 PET	%20 Yün
3.Numune	%50 PET	%50 Yün
4.Numune	%20 PET	%80 Yün
5.Numune	%10 PET	%90 Yün

3.2.4 DSC ile çalışma yöntemi

DSC'de 30-280°C arası azot ortamında, heat flux metodu ile, 20ml/dk gaz akışı ve 10°C/dk sıcaklık artış hızıyla çalışılmıştır. Analiz sonucunda termogram üzerinde yün su çıkış entalpi pikleri ve PET erime entalpi pikleri referans alınarak hesaplama yapılmıştır. Pik alan hesaplamalarında lineer baseline kullanılmıştır.

DSC ölçümlerine test hassasiyetini arttırmak için kütleli olarak %3'lük artışlarla %0'dan %100'e kadar PET lifi içerecek şekilde, 1 set için toplam 35 adet numune tartılarak hazırlanmıştır. Bu çalışma 2 set numune ile yürütüldüğünden toplam numune sayısı 70 olarak belirlenmiştir. Bir sete ait ilk numune miktarsal olarak %100 Yün-%0 PET içerikli toplam 3 mg malzemedan oluşurken, 2. numune %97 yün-%3 PET lifinden oluşan toplam 3 mg malzemedan oluşmaktadır. PET miktarı %100 oluncaya kadar %3'lük artışlarla numune tartılarak hazırlanmaya devam edilmiştir. Lif karışımları DSC cihazı için tasarlanmış standart alüminyum numune kaplarına

konularak özel presleme aletinde kapağı kapatılmış, her numune numaralandırılmış ve teste hazır hale getirilmiştir. Çizelge 3.3'te 1.set numune kodları ve elyaf karışım oranları, Çizelge 3.4'te ise 2.set numune kodları ve elyaf karışım oranları gösterilmiştir.

Çalışılan elyaf boyutlarının çok küçük olması sebebiyle birebir aynı oranlarda numune karışımı hazırlamak zorlaşmış, birinci set ve ikinci set elyaf oranları birbirinden farklı olmuştur (bk. Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4).

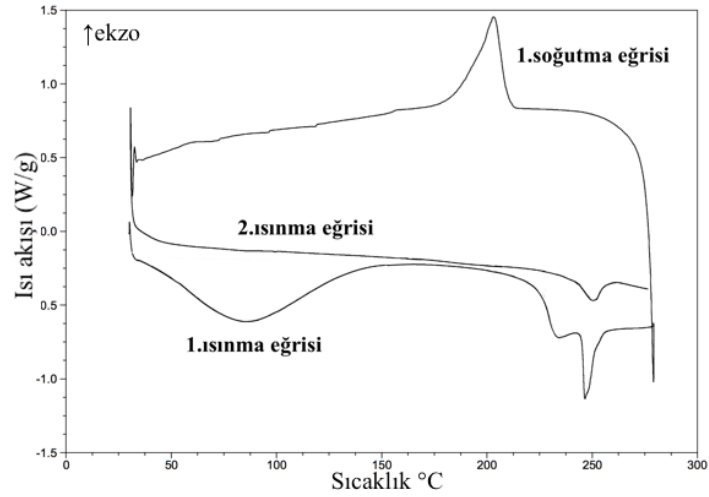
Çizelge 3.3 : DSC ölçümleri için hazırlanan 1.set numuneler.

Numune Adı	Numunede Hedef PET Oranı (%)	Numunede Hedef PET Miktarı (mg)	Numunede Hedef Yün Miktarı (mg)	Numunede Gerçek PET Oranı (%)	Numunede Gerçek Yün Oranı (%)	Numunede Gerçek PET Miktarı (mg)	Numunede Gerçek Yün Miktarı (mg)	Numune Gerçek Toplam Miktar (mg)
1	0	0,00	3,00	0,0	100,0	0,00	3,00	3,00
2	3	0,09	2,91	3,0	97,0	0,09	2,93	3,02
3	6	0,18	2,82	6,6	93,4	0,20	2,82	3,02
4	9	0,27	2,73	9,2	90,8	0,28	2,75	3,03
5	12	0,36	2,64	12,0	88,0	0,36	2,64	3,00
6	15	0,45	2,55	15,2	84,8	0,46	2,57	3,03
7	18	0,54	2,46	18,2	81,8	0,55	2,48	3,03
8	21	0,63	2,37	20,5	79,5	0,62	2,40	3,02
9	24	0,72	2,28	24,4	75,6	0,74	2,29	3,03
10	27	0,81	2,19	27,5	72,5	0,83	2,19	3,02
11	30	0,90	2,10	29,9	70,1	0,91	2,13	3,04
12	33	0,99	2,01	32,6	67,4	0,98	2,03	3,01
13	36	1,08	1,92	36,2	63,8	1,09	1,92	3,01
14	39	1,17	1,83	39,8	60,2	1,19	1,80	2,99
15	42	1,26	1,74	42,1	57,9	1,27	1,75	3,02
16	45	1,35	1,65	44,2	55,8	1,34	1,69	3,03
17	48	1,44	1,56	47,7	52,3	1,44	1,58	3,02
18	51	1,53	1,47	51,3	48,7	1,54	1,46	3,00
19	54	1,62	1,38	54,3	45,7	1,64	1,38	3,02
20	57	1,71	1,29	56,6	43,4	1,71	1,31	3,02
21	60	1,80	1,20	59,3	40,7	1,79	1,23	3,02
22	63	1,89	1,11	62,9	37,1	1,90	1,12	3,02
23	66	1,98	1,02	65,6	34,4	1,96	1,03	2,99
24	69	2,07	0,93	68,0	32,0	2,06	0,97	3,03
25	72	2,16	0,84	71,9	28,1	2,18	0,85	3,03
26	75	2,25	0,75	74,8	25,2	2,25	0,76	3,01
27	78	2,34	0,66	77,5	22,5	2,34	0,68	3,02
28	81	2,43	0,57	81,1	18,9	2,45	0,57	3,02
29	84	2,52	0,48	84,1	15,9	2,53	0,48	3,01
30	87	2,61	0,39	86,8	13,2	2,63	0,40	3,03
31	90	2,70	0,30	89,7	10,3	2,71	0,31	3,02
32	93	2,79	0,21	93,0	7,0	2,80	0,21	3,01
33	96	2,88	0,12	95,7	4,3	2,89	0,13	3,02
34	99	2,97	0,03	96,4	3,6	2,94	0,11	3,05
35	100	3,00	0,00	100,0	0,0	3,02	0,00	3,02

Çizelge 3.4 : DSC ölçümleri için hazırlanan 2.set numuneler.

Numune Adı	Numunede Hedef PET Oranı (%)	Numunede Hedef PET Miktarı (mg)	Numunede Hedef Yün Miktarı (mg)	Numunede Gerçek PET Oranı (%)	Numunede Gerçek Yün Oranı (%)	Numunede Gerçek PET Miktarı (mg)	Numunede Gerçek Yün Miktarı (mg)	Numune Gerçek Toplam Miktar (mg)
1	0	0,00	3,00	0,0	100,0	0,00	3,01	3,01
2	3	0,09	2,91	3,6	96,4	0,11	2,92	3,03
3	6	0,18	2,82	6,0	94,0	0,18	2,83	3,01
4	9	0,27	2,73	9,3	90,7	0,28	2,74	3,02
5	12	0,36	2,64	13,2	86,8	0,40	2,63	3,03
6	15	0,45	2,55	15,1	84,9	0,45	2,54	2,99
7	18	0,54	2,46	18,3	81,7	0,55	2,45	3,00
8	21	0,63	2,37	21,3	78,7	0,64	2,37	3,01
9	24	0,72	2,28	24,5	75,5	0,74	2,28	3,02
10	27	0,81	2,19	27,7	72,3	0,84	2,19	3,03
11	30	0,90	2,10	30,1	69,9	0,91	2,11	3,02
12	33	0,99	2,01	32,9	67,1	0,99	2,02	3,01
13	36	1,08	1,92	36,6	63,4	1,11	1,92	3,03
14	39	1,17	1,83	38,9	61,1	1,17	1,84	3,01
15	42	1,26	1,74	42,6	57,4	1,29	1,74	3,03
16	45	1,35	1,65	45,2	54,8	1,35	1,64	2,99
17	48	1,44	1,56	48,7	51,3	1,46	1,54	3,00
18	51	1,53	1,47	51,2	48,8	1,53	1,46	2,99
19	54	1,62	1,38	54,3	45,7	1,63	1,37	3,00
20	57	1,71	1,29	57,5	42,5	1,73	1,28	3,01
21	60	1,80	1,20	60,2	39,8	1,80	1,19	2,99
22	63	1,89	1,11	62,9	37,1	1,90	1,12	3,02
23	66	1,98	1,02	65,9	34,1	1,99	1,03	3,02
24	69	2,07	0,93	68,2	31,8	2,06	0,96	3,02
25	72	2,16	0,84	71,2	28,8	2,15	0,87	3,02
26	75	2,25	0,75	74,5	25,5	2,25	0,77	3,02
27	78	2,34	0,66	77,8	22,2	2,35	0,67	3,02
28	81	2,43	0,57	80,5	19,5	2,43	0,59	3,02
29	84	2,52	0,48	83,4	16,6	2,51	0,50	3,01
30	87	2,61	0,39	86,7	13,3	2,61	0,40	3,01
31	90	2,70	0,30	89,1	10,9	2,70	0,33	3,03
32	93	2,79	0,21	92,4	7,6	2,78	0,23	3,01
33	96	2,88	0,12	95,0	5,0	2,88	0,15	3,03
34	99	2,97	0,03	97,7	2,3	2,97	0,07	3,04
35	100	3,00	0,00	100,0	0,0	3,00	0,00	3,00

Hazırlanan numuneler birer birer DSC cihazına yüklenmiş, her bir numune için toplam kütle DSC programına girilmiştir. Isıtma-soğutma-ısıtma şeklinde hazırlanan DSC programına göre ölçüm 30°C'den başlatılmış, 10 derece/dk hızla sıcaklık artırılarak 280°C'ye kadar ısıtılmış, ardından 40 derece/dk hız ile 30°C'ye kadar soğutulmuştur. Daha sonra 10 derece/dk hız ile numune tekrar 280°C'ye ısıtılarak ölçüm yapılmıştır. 2. ısınma da tamamlandıktan sonra cihaz kendini oda sıcaklığına kadar hızla soğutarak 2. çevrimini tamamlamaktadır. Şekil 3.6'da yün-PET karışımı elyafların belirlenen programa göre 2 çevrimli DSC termogramı gösterilmektedir.



Şekil 3.6 :Yün-PET karışımı elyafın genel DSC termogramı

1. eğri ilk ısıtma eğrisidir,
2. eğri soğutma eğrisidir,
- 3.eğri tekrar (ikinci) ısıtma eğrisidir.

DSC'den elde edilen termogramlardan birinci ısıtmada yündeki su çıkış entalpisi, ikinci ısıtmada ise PET'in erime entalpisi hesaplanmıştır.

Yün lifi, kabul edilen ticari nem değerine göre %18 oranında nem içerir. Fakat yün lifi bulunduğu ortam neminden kolaylıkla etkilenebildiği için her zaman bu oranda nem içermeyebilir, bu değer daha düşük veya daha yüksek olabilir. Kondüsyonlanmış ortamda bekletilen numunelerdeki nem oranı dengeye getirilerek birinci ısıtma eğrisinde oluşan yün su çıkış pikinin miktarsal lif analizinde kullanılabilceği düşünülmüştür. Ayrıca PET lifinin erime entalpisi ortama göre farklılaşmadığından, bu değer de miktarsal analizde kullanılmasının uygun olduğu düşünülmüş ve bu çalışma PET erime entalpisindeki ve yün su çıkış entalpisindeki değişim üzerine kurgulanmıştır.

Yün lifinde erime noktası yoktur, erime sadece PET'de olduğundan bu liflerin erime entalpileri ölçülmüştür. Erime entalpileri de PET miktarına göre değişeceğinden, farklı PET miktarlarından elde edilen entalpilerle PET oranı arasında regresyon oluşturulmuştur. Elde edilen regresyon denkleminde yün-PET karışımındaki PET oranı tespit edilmiştir.

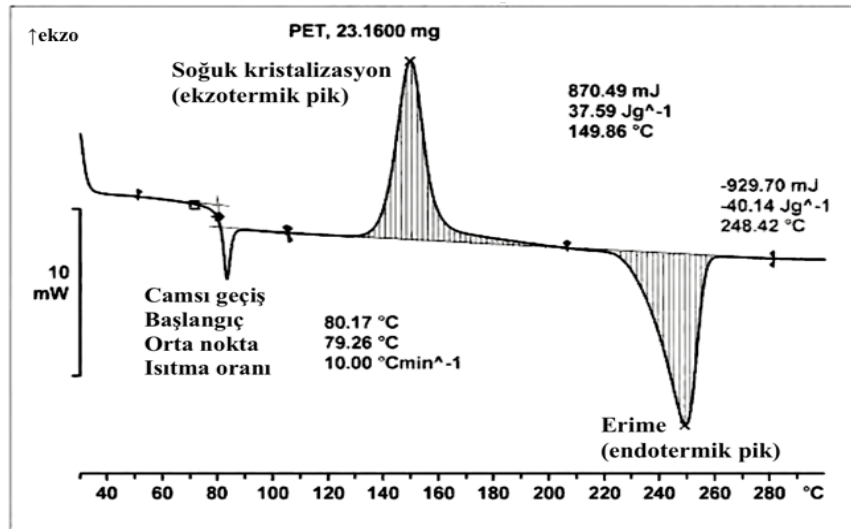
İlk ısıtma adımında 100°C civarında yündeki suyun çıkış entalpisi incelenmiş, bu enerjideki değişimle yün miktarı arasında orantı kurulmuştur. Yün %18 oranında nem

içermesi ve PET yapısında nem bulundurmaması nedeniyle su çıkışı sadece yünde gerçekleşecektir ve numunedeki yün miktarı arttıkça su çıkışı artışı gözlenecektir.

PET lifi her işletmede farklı işlem görmekte ve süreçte gördüğü her bir ısıl ve mekanik işlem PET lifinin morfolojisini değiştirmektedir. Bu değişim PET in spesifik erime enerjisinin de değişmesine neden olmaktadır. Bu değişim ise DSC termogramındaki birinci ısıtmadaki ilk erime pikine yansımaktadır. Bu nedenle ilk ısıtmada yaklaşık 240°C’de gerçekleşen ilk erime piki kullanıma uygun değildir. Dolayısıyla ilk ısıtma ile üretim şartlarının sıfırlanarak PET lifinin morfolojisindeki değişimin giderilmesi, farklı işletmelerin ürettiği PET lifleri analizinde eşit şartlar oluşturulması amaçlanmıştır. Bu sayede DSC testi öncesinde geçmiş ısıl işlem etkisini gidermek için uygulanması düşünülen, hazırlanan PET numunelerini etüvde ön ısıtmaya tabi tutup tüm numuneleri eşit şartlara getirme zorunluluğu ortadan kalkmıştır. Bu durum 2.bölümde ayrıntılı şekilde anlatılmıştır.

İkinci ısıtmada, yaklaşık 240°C civarında oluşacak PET erime pik alanından erime entalpisi değeri kullanılarak bu değerden PET miktarına gidilmiştir. PET erime entalpisi, PET miktarı ile orantılı olacağından, numunedeki %0 PET ile %100 PET miktarının erime eğrileri de miktara bağlı olarak farklı olacaktır. Dolayısıyla %0 PET’de erime piki olmayacak, %100 PET de ise maksimum pik oluşacaktır.

Şekil 3.7’de PET lifinin termal geçişlerini gösteren örnek bir termogram görülmektedir. Bu termogramda PET’e ait camsı geçiş, soğuk kristalizasyon ve erime olaylarına ait endotermik ve ekzotermik piklerin konumları incelenebilir.



Şekil 3.7 : PET lifinin termal geçişini gösteren örnek bir termogram [42]

3.2.5 Matematiksel denklem

DSC termogramlarının yorumlanmasında öncelikle PET erime entalpisinden PET miktarına gidilecek, yün su çıkış eğrisi ile bu değer korelasyonu yapılacaktır. Numunedeki PET veya yün oranına bağlı olarak erime entalpisindeki ve su çıkış entalpisindeki değişim incelenerek, iki değişken (PET erime entalpsi-PET oranı veya yün su çıkış entalpsi-yün oranı) arasında MS Excel ve SPSS programı kullanılarak regresyon eğrisi oluşturulacaktır. Bu analiz sonucunda $y=(ax+b)*k$ gibi 1.dereceden matematiksel bir denklem kurulacaktır. Karışım oranı bilinmeyen kompozisyonların DSC analizi yapıldıktan sonra bu denkleme PET erime entalpsi girildiğinde karışımdaki PET miktarı, yüne göre oluşturulan denkleme yün su çıkış entalpsi girildiğinde ise numunedeki yün oranı hesaplanabilecektir. Bu denklemde y değeri lif oranını (%), x değeri PET erime entalpisini veya yün su çıkış entalpisini (J/g), k ise DSC indiyum düzeltme katsayısını ifade etmektedir.

DSC’de entalpi ölçümleri indiyum kalibrasyonuna göre yapılmaktadır ve bu cihazı kullanan her laboratuvar kendi indiyum kalibrasyon değerini bilmelidir. Laboratuvarlar arası cihaz farklılığından ve kalibrasyondan gelen belirsizlikleri elimine etmek için bu çalışmada geliştirilmiş denkleme indiyum düzeltme katsayısı eklenmiştir. Denklem her laboratuvar da aynı sonucu verebilmesi için denklem bu düzeltme katsayısı ile çarpılmalıdır.

İndiyum düzeltme faktörü (k); bu çalışmada kullanılan DSC indiyum doğrulamasında bulunan entalpinin, metodu uygulayan laboratuvarın test öncesi indiyum doğrulamasında bulunan entalpiye bölünmesiyle elde edilir.

$$k = 29,43 \text{ (J/g)} / \text{Laboratuvar indiyum doğrulamasında bulunan entalpi (J/g)}$$

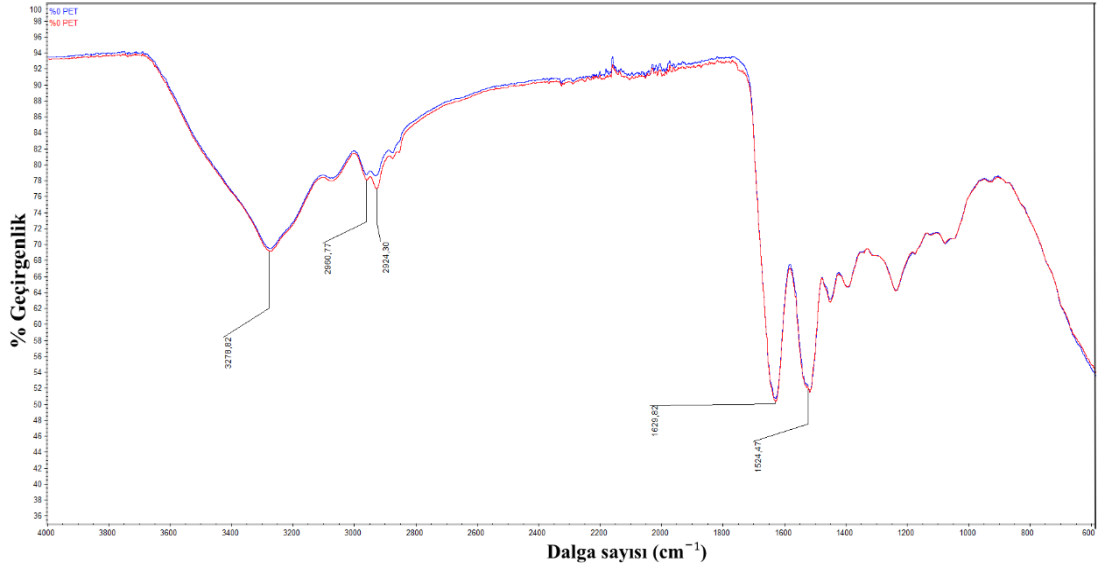
Metodun doğruluğunu görmek için farklı oranlarda yün-PET içeren 3 farklı referans kumaş ile analiz yapılmıştır; hem TS EN ISO 1833-4 metoduna göre hem de geliştirilen DSC metoduna göre numuneler test edilmiştir. Buna ilave olarak farklı laboratuvarlar arası karşılaştırma testleri de yapılmıştır. Laboratuvarlar TS EN ISO 1833-4 metoduna göre test işlemlerini yapmış, elde ettikleri sonuçlar geliştirilen yeni metot sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

FT-IR, TGA ve DSC ölçümleri için hazırlanan tanımlı numuneler sırasıyla cihazlara yüklenerek analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ve yorumları aşağıda verilmiştir.

4.1 FT-IR Spektrumları

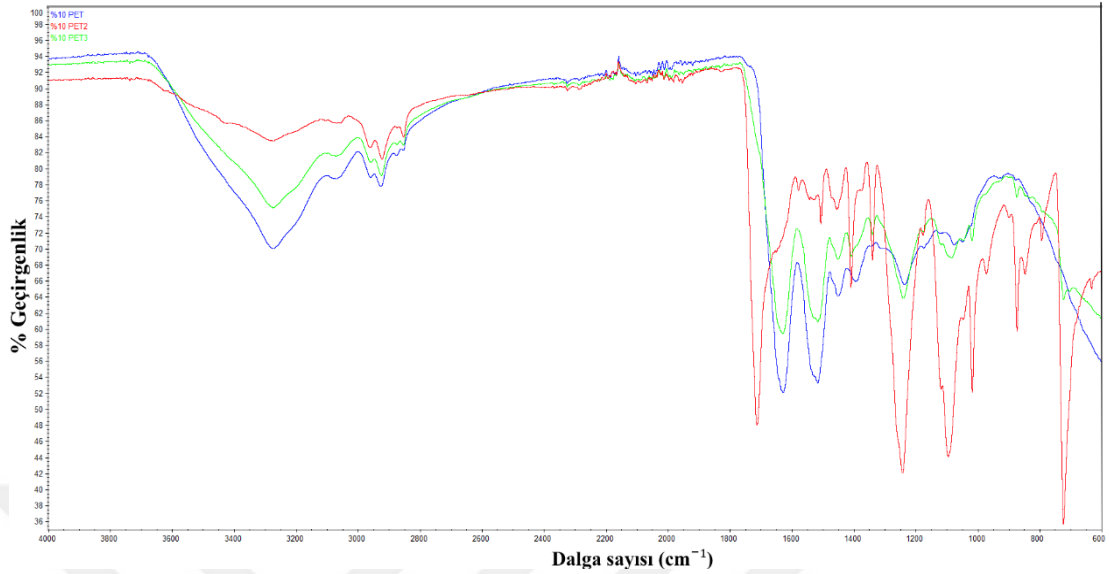
FT-IR analizleri için hazırlanan %10'luk artışlarla PET içeren 11 adet numune için ardışık ve karışık spektrum çekimleri yapılmış; farklı molekül gruplarına göre spesifik pikler veren spektrumlar yorumlanmıştır. Lif kompozisyon oranları değiştiğinde FT-IR piklerinin de değiştiği gözlenmiştir. Piklerin varlığı ve yokluğu üzerinden kompozisyon içindeki lif tanımlaması hakkında yorum yapılabilmiş, fakat miktarsal analizin yapılmasına yetecek bir bilgiye ulaşılamamıştır.



Şekil 4.1 : %100 yün içeren 1.numunenin ardışık çekilen FT-IR spektrumları

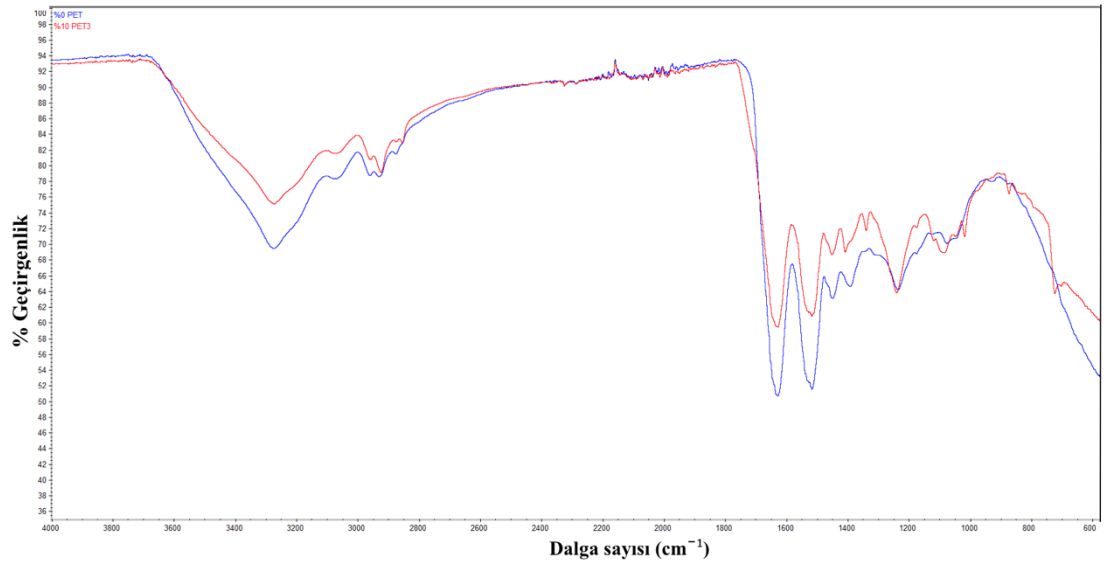
Yapılan FT-IR ölçümlerinde numunenin homojen olması halinde spektrum piklerinin konumlarında bir sapma olmadığı gözlenmiştir. Ölçüm yapılan numune kendi içinde homojen olduğunda pik konumlarında, yüksekliklerinde ve alanlarında değişim olmadığı görülmüştür. Şekil 4.1'de görülen % 100 yün içeren numunenin ardışık iki ölçüm spektrumu örtüşmektedir. 3278'daki pik su molekülündeki –OH grubuna; 2960

ve 2924'te görülen pik yün makro molekülünden gelen $-CH_2$ grubuna; 1524 ve 1629'da gerçekleşen çift pik yün makro molekülündeki amid $-O=C-NH$ grubuna aittir.



Şekil 4.2 : %10 PET içeren 2.numunenin ardışık çekilen FT-IR spektrumları

%10 PET içeren numunenin ardışık çekimlerinde, numune içindeki liflerin homojen dağılmaması nedeniyle spektrumların farklı veriler içerecek şekilde oluştuğu görülmüştür. Bu değişimde özellikle PET'in 1700 dalga sayısı civarındaki piklerinin etken olduğu görülmüştür. Şekil 4.2'de görülen %10 PET-% 90 yün içeren numuneye ait kırmızı spektrumun diğerlerine göre farklı olmasının nedeni, numunedeki PET dağılımının homojen olmaması ve ATR ünitesi üzerinde PET lif yoğunluğunun yüne göre fazla olmasıdır. Aynı numuneye ait diğer çekimlerde ise yün lifi ATR ünitesi üzerine daha fazla geldiğinden spektrumlar arasında farklılıklar oluşmuştur.

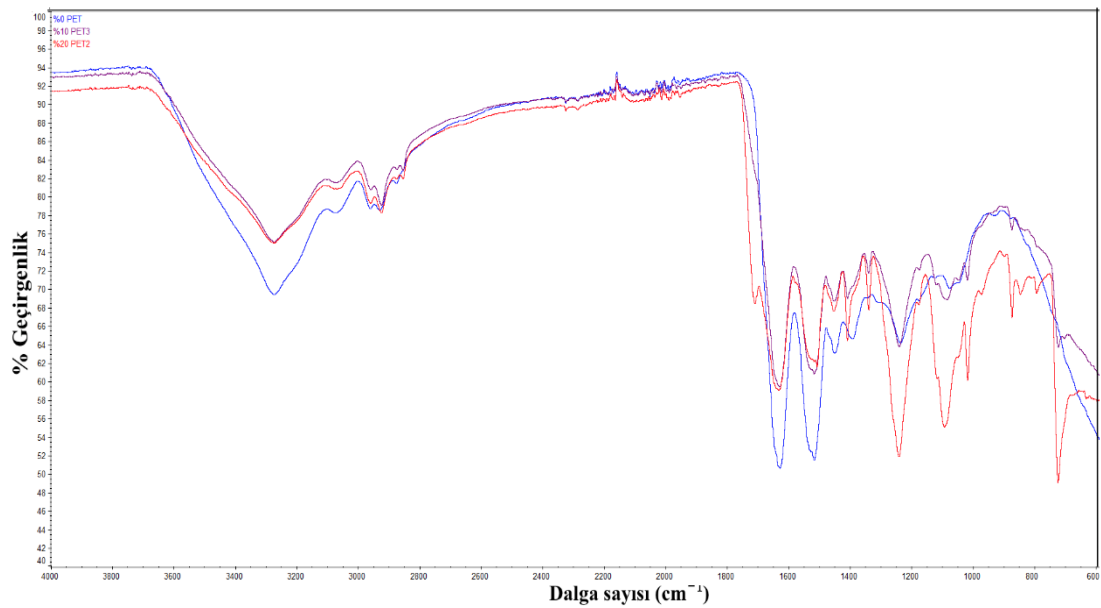


Şekil 4.3 : %0 PET içeren 1.numune ve %10 PET içeren 2.numuneye ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.3'teki %0 PET-%100 yün içeren numuneye ait mavi spektrum ve %10 PET-%90 yün içeren numuneye ait kırmızı spektrum incelendiğinde, PET içerikli numunenin spektrumunda ester piklerinin oluşmaya başladığı görülmektedir. %10 PET içeren numuneye ait kırmızı spektrumda, %100 yün içeren numuneye ait mavi spektrumdakine göre 3300 dalga sayısında daha küçük su piki oluşmuştur. Yapıdaki yün azalıp PET miktarı arttıkça, kümülatifte su miktarının azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca PET arttıkça spektrumda amid grubuna ait pik azalmış ve 1700'de ester grubuna ait pikler görülmeye başlamıştır. Pik yükseklikleri molekül konsantrasyonuna göre değişmektedir, molekül konsantrasyonu arttıkça pik yükseklikleri de artmaktadır. %10 PET lifi içeren aynı numunenin farklı çekimlerine ait spektrumlar incelendiğinde (Şekil 4.2), ATR ünitesi ve numune arasındaki sıkıştırma oranı ve numune içindeki liflerin homojen dağılmamasının spektrumdaki pik yükseklerini ve alanını değiştirdiği görülmüştür. Baskı kuvveti aynı olsa da ATR ünitesine denk gelen lif oranı değiştikçe pik yüksekliğinin de etkilendiği görülmüştür.

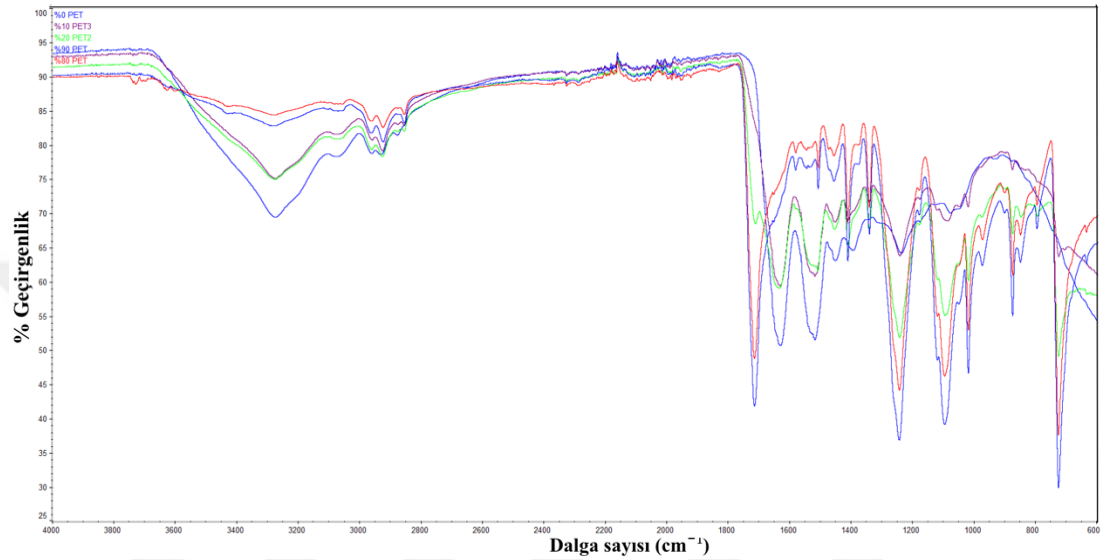
Şekil 4.4'te 1700'lerde %20 PET oranına sahip numuneye ait kırmızı spektrumda ester piklerinin yüksekliğinin arttığı görülmektedir.

%20 PET numunesinin spektrumunda 1200 ve 1000 dalga sayısında ester yapısındaki C-O pikinin şiddetinin artmaya başladığı görülmüştür. 700'lerde halkalı yapıya ait pikler görülmektedir.



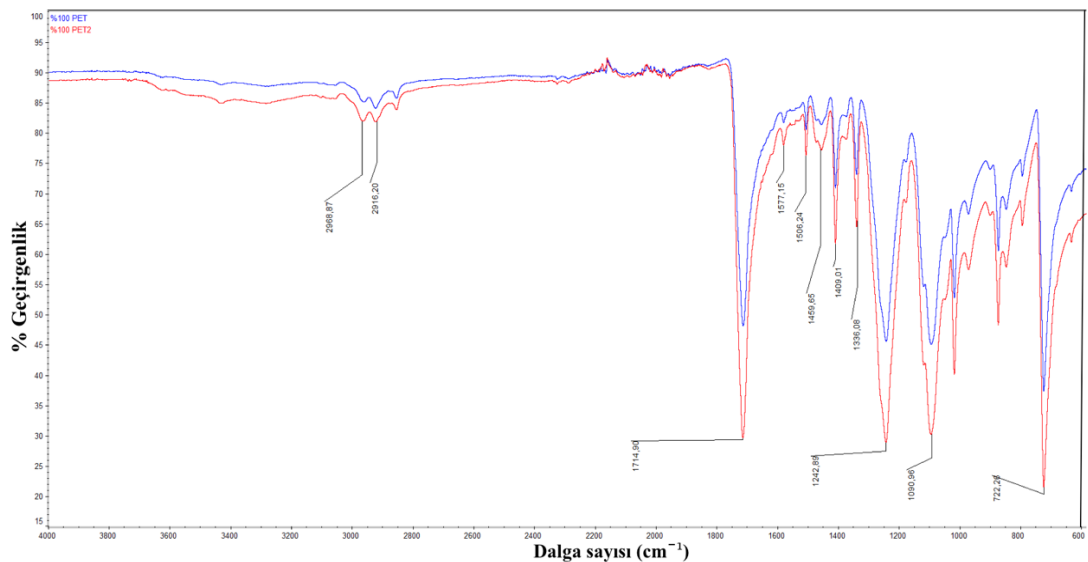
Şekil 4.4 : %10'ar artışla PET içeren (1, 2 ve 3. numuneler) 3 numunenin FT-IR spektrumları

Şekil 4.5'teki spektrum incelendiğinde 1700'lerde PET hakimiyetinin başladığı görülmektedir. Ester grubuna ait $-C=O$ ve $-C-O$ ve PET'e ait halkalı yapı piki etkinleşmiştir. Yün miktarı azaldıkça su miktarı azaldığından $-OH$ grubu piki gittikçe zayıflamıştır. %100 yün içeren numuneye ait Şekil 4.5'teki mavi spektrumda 1500-1600'lerde amid piklerinin etkin olduğu, numunedeki PET miktarı arttıkça bu piklerin etkinliğini yitirdiği görülmektedir.



Şekil 4.5 : %0 ile %90 arasında PET içeren 5 farklı numuneye ait FT-IR spektrumları

%100 PET içeren numuneye ait Şekil 4.6'daki FT-IR spektrumu incelendiğinde ; 2966, 2916, 1459 ve 1366'da makro moleküldeki $-CH_2$ grubuna ait pikler; 1714'te ise ester grubundaki $-C=O$ piki görülmüştür. 1242 ve 1090'daki ester grubundaki $C-O$ grubuna ait derin pikler; 1577, 1500, 1400 ve 722'de ise PET'deki halkalı yapıya ait pikler görülmüştür.

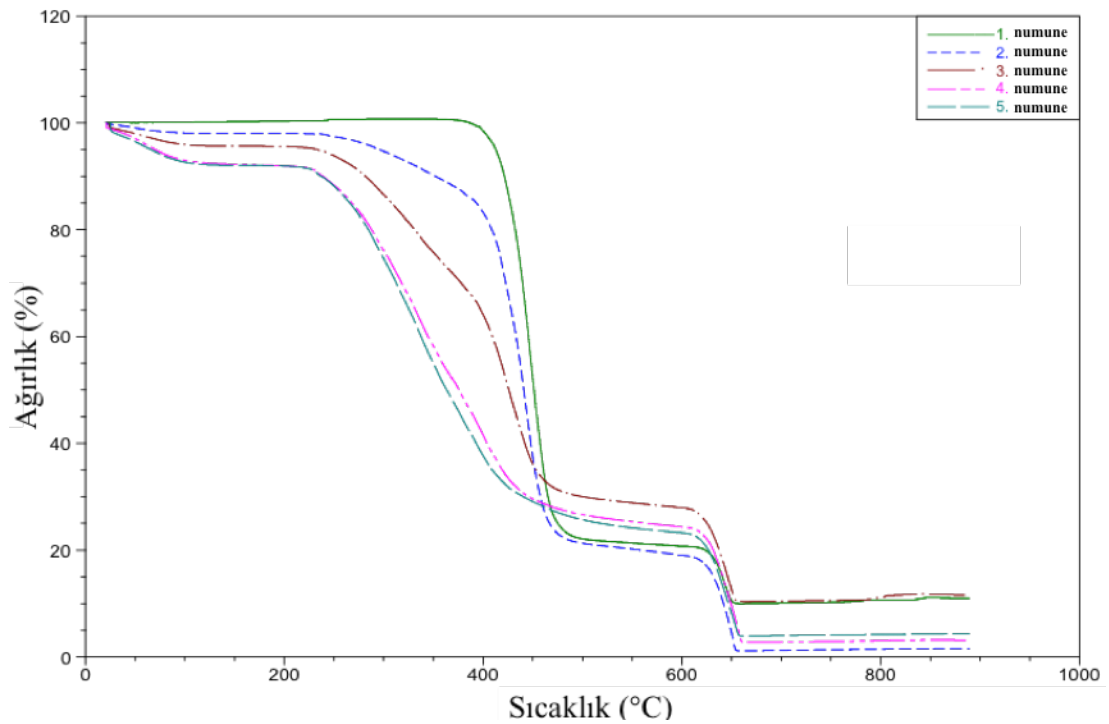


Şekil 4.6 : %100 PET içeren iki numuneye ait FT-IR spektrumları

FT-IR ölçümlerinde numunedeki lif dağılımı homojen olmadığı için spektrumlarda tutarsızlıklar görülmüştür. ATR üzerine denk gelen kısımdaki lif dağılımı nasılsa, cihaz onun spektrumunu vermiş, genel karışımın spektrumunu vermemiştir. Bu nedenle FT-IR verilerine göre miktarsal analize yönelik bir çalışma yapılamamıştır.

4.2 TGA Termogramları

TGA termogramında ilk kırınım uçucuların çıkışını, ikinci ve üçüncü kırınım polimerik yapının bozunmasını, son kırınım ise karbon siyahı bozunmasını göstermektedir. Analiz edilen numunede polimer tek tip olduğunda (ör. %100 PET içeren 1.numune) polimer bozunmasını ve karbon siyahı bozunmasını gösteren eğri iki kırınımlı oluşmuş; buna karşın numunedeki polimer sayısı ve oranı değiştikçe eğri ve kırınımın şekli değişmiştir. Yapıdaki yün oranı arttıkça bozunma eğrisini şekli de değişmiştir. Lif oranı değiştikçe eğrideki eğimin değişiminin doğrusal olmadığı görülmüştür. Şekil 4.7'deki yaklaşık %20'lik artışla PET içeren 5 adet numunenin eğrilerinden anlaşıldığı üzere, oran değişiminin kütle değişiminden hesaplanmasının güç olduğu sonucuna varılmıştır. Eğimdeki değişiklikler ile kompozisyon içindeki lif oranları arasında bir regresyon olmadığı görülmüş, bu nedenle TGA ile miktarsal analize yönelik bir çalışma yapılamamıştır.

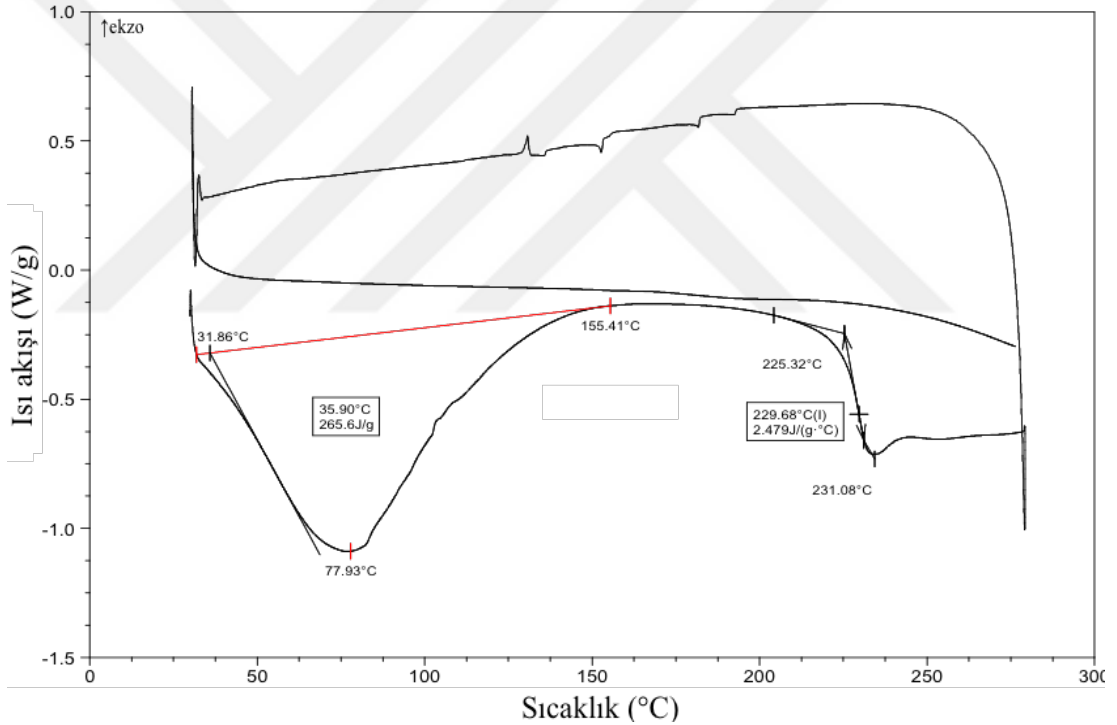


Şekil 4.7 : Farklı kompozisyonlarda hazırlanan 5 numuneye ait toplu TGA termogramı

4.3 DSC Termogramları

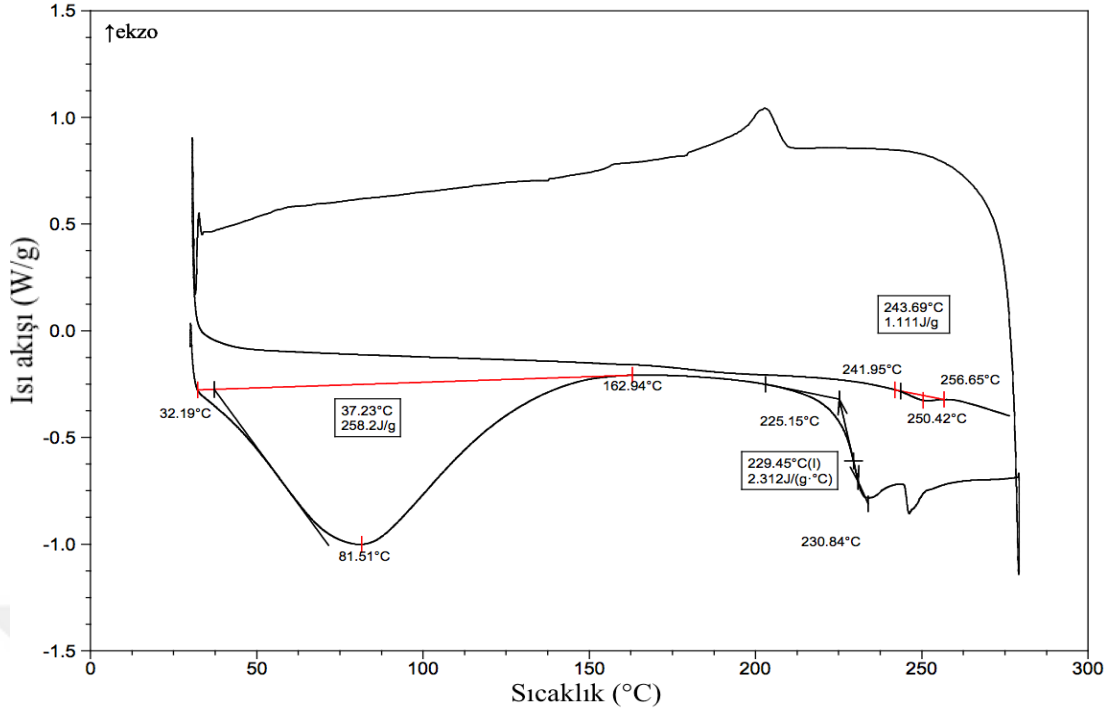
Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4’te gösterilmiş oranlara göre hazırlanan 1.set ve 2. sete ait numuneler, sırayla DSC cihazına yüklenmiş ve cihazdan okunan termogramlar yorumlanmıştır. Bu kısımda sadece 1.sete ait genel termogramlar ve yorumları verilecektir. 2. set numunelerin analizinden de benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Şekil 4.8’deki 1.set 1 nolu örneğin genel termogramına bakıldığında, birinci çekimde ilk ısıl olayın yün yapısındaki su çıkışı olduğu ve yün yapısındaki su çıkışı entalpisinin 265,6 J/g olduğu görülmektedir. İkinci ısıl olayın ise basamak şeklinde ısı kapasite değişimine neden olan yünün karbonlaşması olduğu görülmüş, yapıda PET lifi olmadığından üçüncü bir ısıl olay gözlenmemiş, herhangi bir erime pikinin oluşmadığı gözlenmiştir.

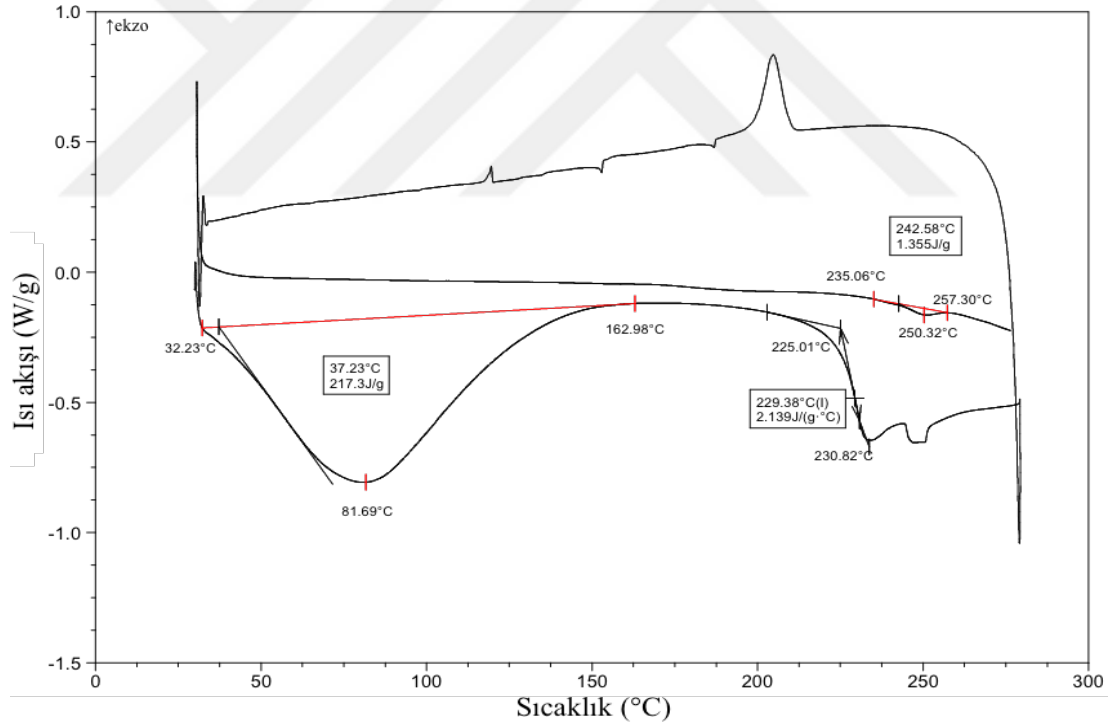


Şekil 4.8 : 1.set 1.numune genel DSC termogramı

Şekil 4.9’deki 1.set 2 nolu örneğin DSC termogramında, yapıdaki yünün %3 oranında azalmasıyla yün su çıkışı entalpisinin de bir önceki numuneye göre azalarak 258,2 J/g olduğu görülmektedir. PET lifinin yapıda %3 oranındaki varlığı nedeniyle bir önceki termograma göre üçüncü bir ısıl olay oluşmuş, PET lifinin erimesine neden olan endotermik ısıl olay nedeniyle 250°C’de erime piki gözlenmiştir. PET erime entalpisinin 1,11 J/g olduğu görülmektedir.

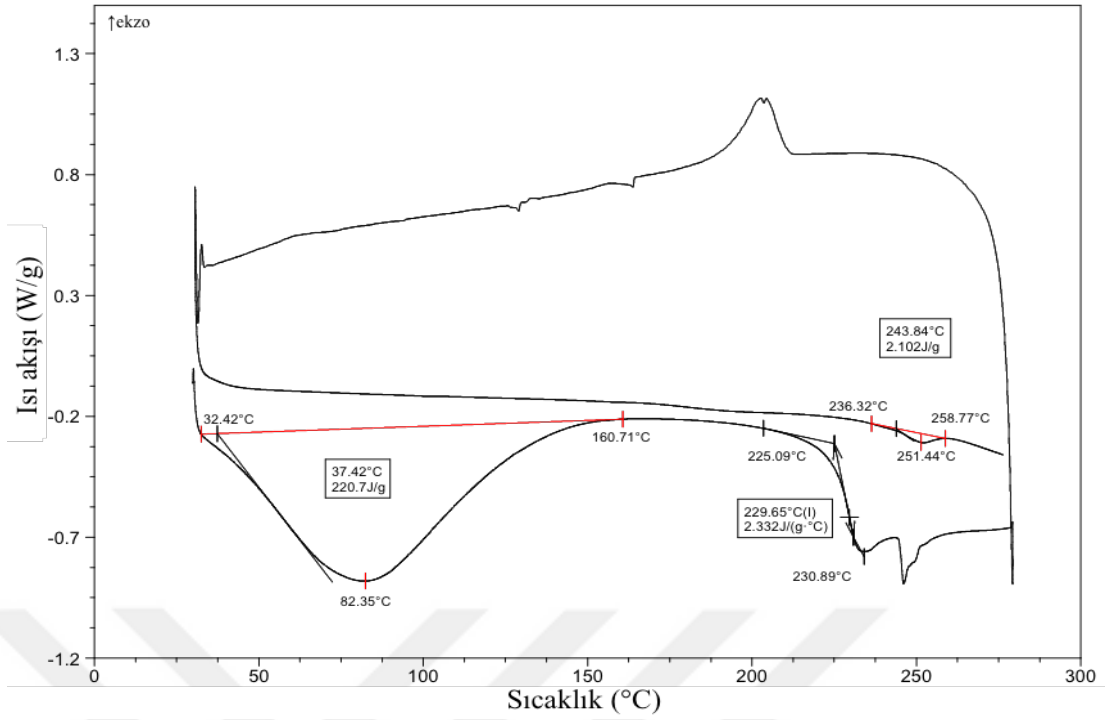


Şekil 4.9 : 1.set 2.numune genel DSC termogramı



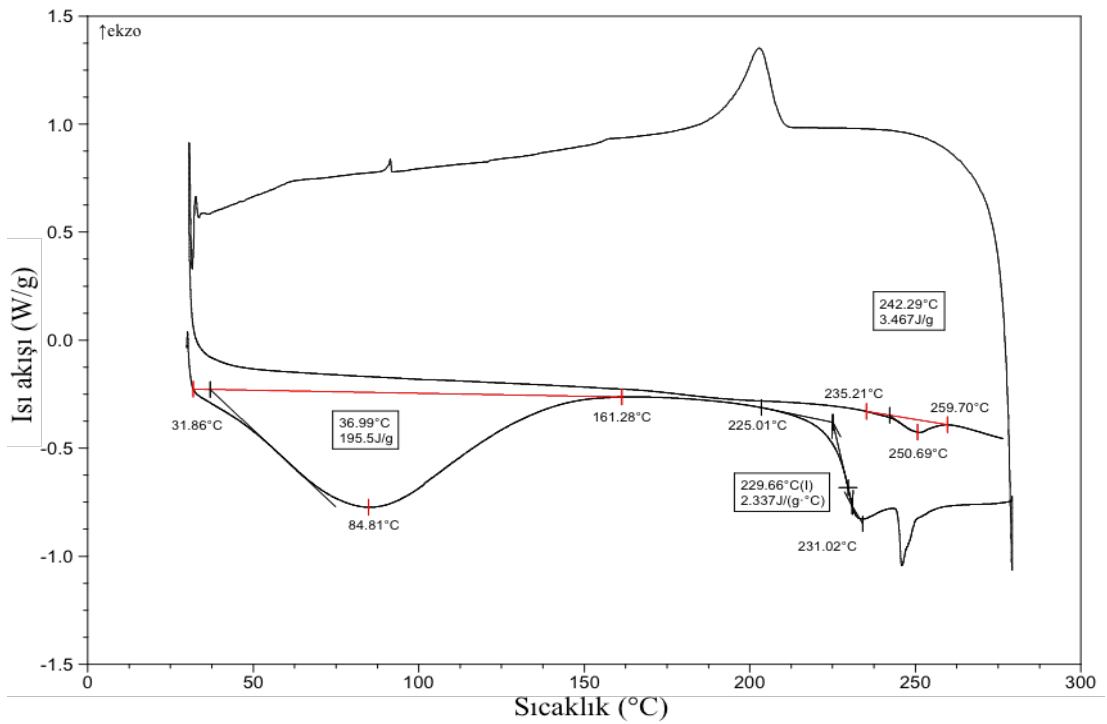
Şekil 4.10 : 1.set 3.numune genel DSC termogramı

Şekil 4.10'daki 1.set 3 nolu numune termogramı incelendiğinde yün miktarının azalıp, PET miktarının artmaya devam etmesiyle birlikte, yün su çıkış entalpisinin sabit oranda azaldığı, PET erime entalpisinin ise artmaya başladığı gözlenmiştir.



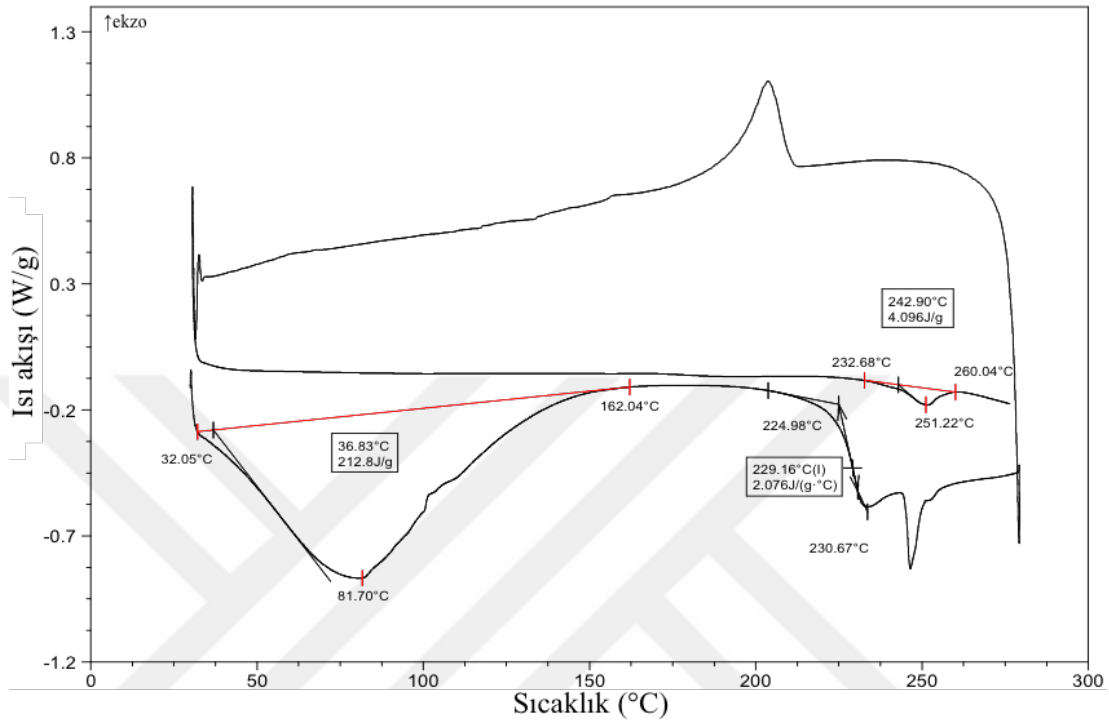
Şekil 4.11 : 1.set 4.numune genel DSC termogramı

Şekil 4.11 deki 1.set 4 nolu numune termogramında, yün miktarının %3 azalması nedeniyle su çıkış entalpisinin bir önceki numuneye göre daha düşük seviyede olması beklenmektedir. Fakat termogram incelendiğinde entalpinin bir miktar arttığı ve 217,3 J/g'ın üzerinde seyrettiği görülmüştür. Numunedeki PET oranı artmaya devam ettiğinden erime entalpisindeki artış da devam ederek 2,102 J/g olmuştur.



Şekil 4.12 : 1.set 5.numune genel DSC termogramı

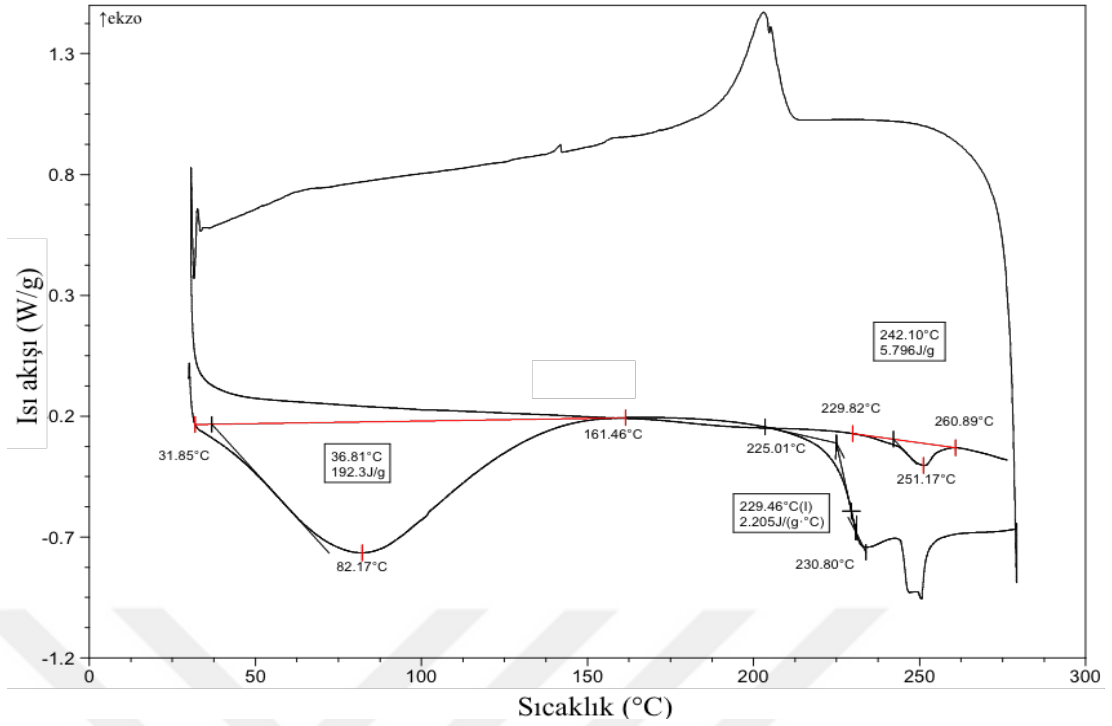
Şekil 4.12'deki 1.set 5 nolu numuneye ait termogram incelendiğinde, yün su çıkış entalpisinin tekrar azalma eğilimi göstermiş olduğu ve 195,5 J/g değerinde kaldığı görülmektedir. Artışa devam eden PET oranına bağlı olarak, PET erime enerjisi de bir önceki numuneye göre artmıştır, entalpinin 3,467 J/g olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13 1.set 6.numune genel DSC termogramı

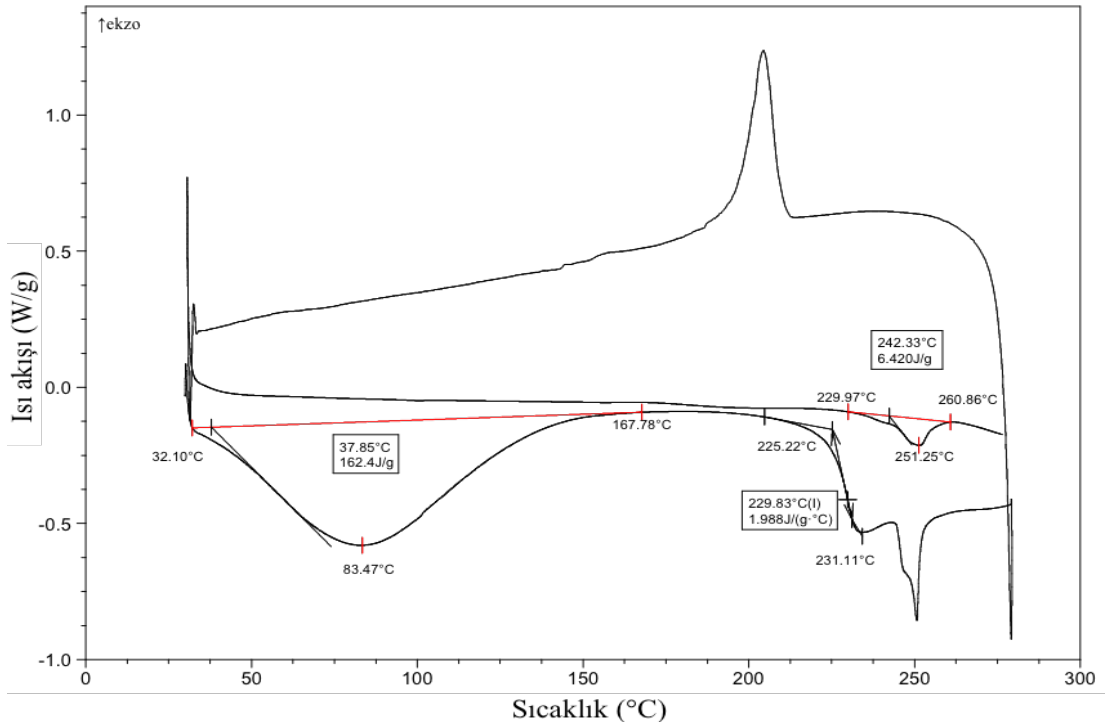
Şekil 4.13'teki 1.set 6 nolu numuneye ait termograma bakıldığında, yün su çıkış entalpisinin doğrusal orandaki azalışı tekrar bozulduğu ve bir önceki numuneye göre içindeki yün miktarı azalmasına rağmen entalpinin artışa geçerek 212,8 J/g olduğu görülmektedir. PET erime entalpisindeki artışın ise beklendiği gibi doğrusal olarak devam ettiği ve 4,10 J/g olduğu görülmektedir.

Şekil 4.14'teki 1.set 7 nolu numunenin termogramı incelendiğinde yün su çıkış entalpisinin tekrar azalma seyrine girdiği ve bir önceki numune değeri 212,8 J/g iken bu numunenin su çıkış entalpisinin 192,3 J/g olduğu görülmektedir. Numunedeki PET oranındaki artışa bağlı olarak PET erime enerjisi de bir önceki numuneye göre artmış ve 5,796 J/g olarak tespit edilmiştir.

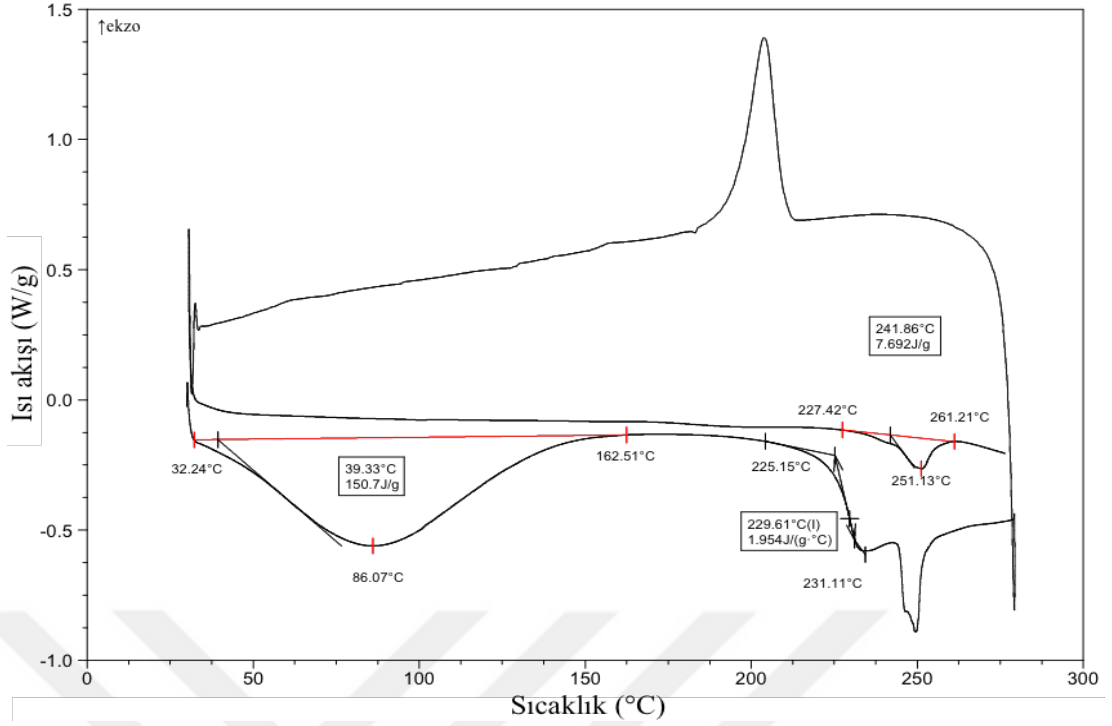


Şekil 4.14 : 1.set 7.numune genel DSC termogramı

Şekil 4.15'teki 1.set 8 nolu numunenin termogramı incelendiğinde yündeki su çıkış entalpisindeki düşüş trendinin korunduğu, numunedeki yün miktarındaki azalışa bağlı olarak su çıkış entalpisinin de azaldığı görülmektedir. PET oranındaki artış devam ettiği için erime entalpisindeki doğrusal artış trendi de devam ettiği görülmüştür

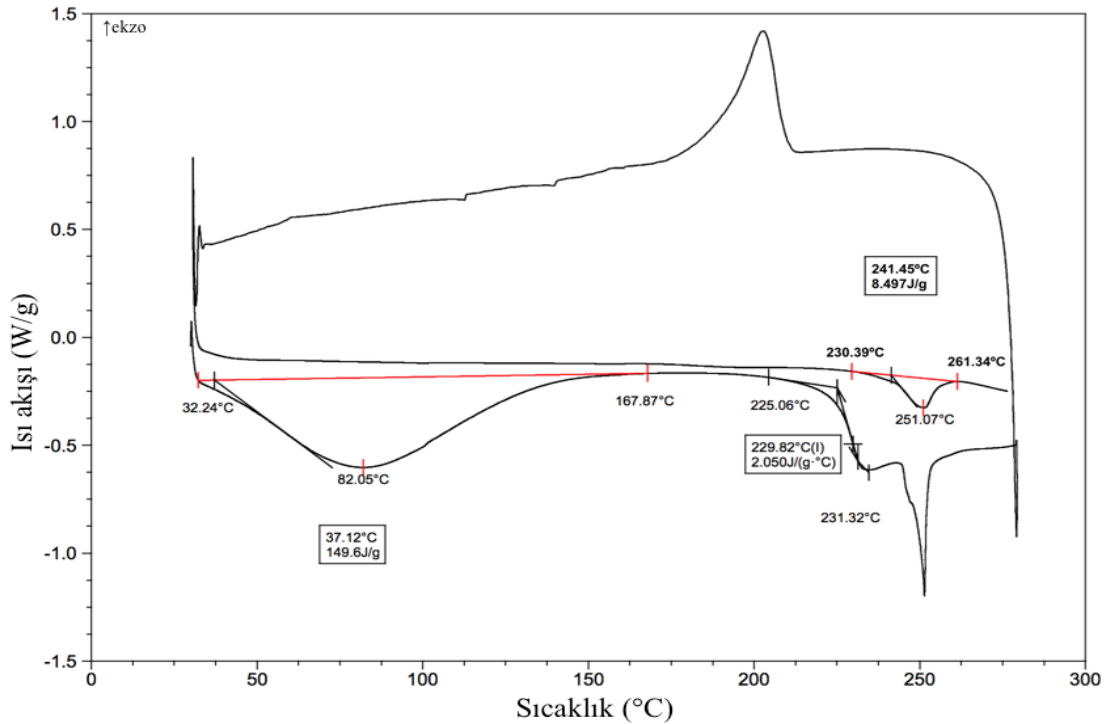


Şekil 4.15 : 1.set 8.numune genel DSC termogramı



Şekil 4.16 : 1.set 9.numune genel DSC termogramı

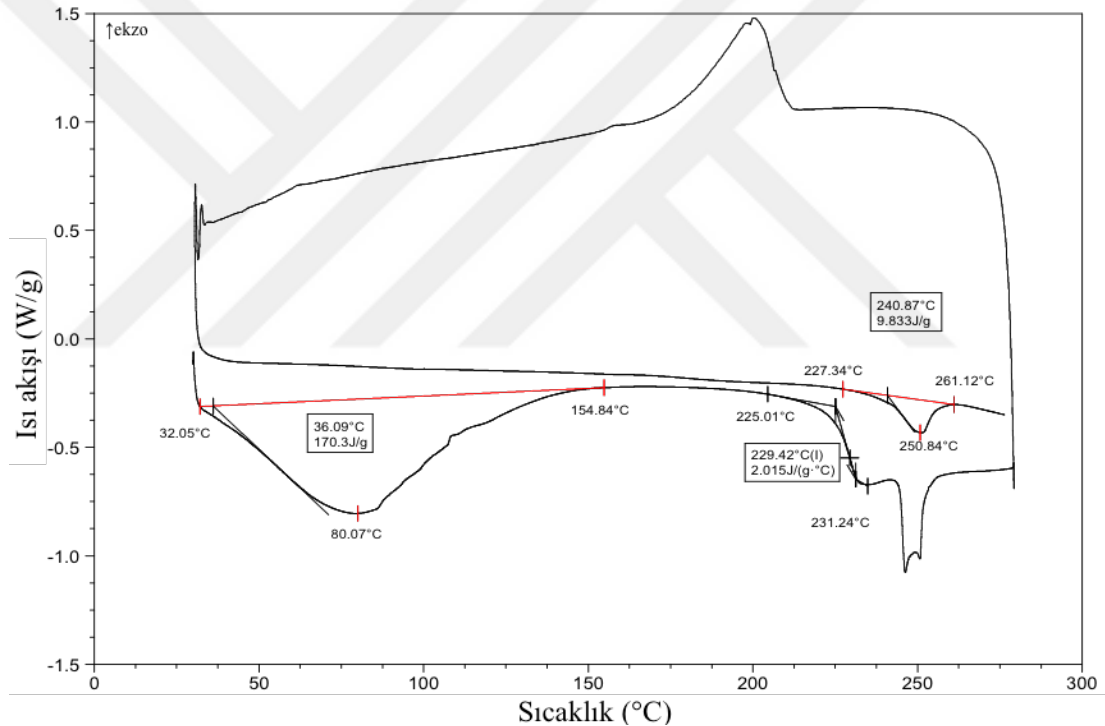
Şekil 4.16'daki 1.set 9 nolu numunenin termogramına bakıldığında, yün miktarındaki yaklaşık %4 lük azalmayla doğru orantılı olarak yün su çıkış entalpisindeki azalma devam etmiştir. PET artışına bağlı olarak erime entalpisindeki artış eğiliminin korunduğu görülmektedir.



Şekil 4.17 : 1.set 10.numune genel DSC termogramı

Şekil 4.17'deki 1.set 10.numunenin termogramı incelendiğinde, yün su çıkış entalpisindeki azalma ve PET erime entalpisindeki artışın doğrusal olarak devam ettiği görülmektedir. Yün su çıkış entalpisini 149,6 J/g'a düşmüş, PET erime entalpisini 8,49 J/g'a yükselmiştir.

Şekil 4.18'deki 1.set 11 nolu numuneye ait termogramda yün su çıkış entalpisinin ani bir artışa geçerek 170,3 J/g olduğu görülmüştür. PET erime entalpisindeki artış devam etmektedir. Yün entalpisinde görülen bu tip değişikliklerin sebebinin numunenin kondüsyonlanmamış ortama maruz bırakılması sonucu üzerine nem alması veya vermesi; alan hesaplamasında eğrinin şeklinden dolayı hata yapılmış olma ihtimali veya yünün doğal elyaf olmasından dolayı morfolojisindeki heterojenlik olduğu düşünülmektedir.

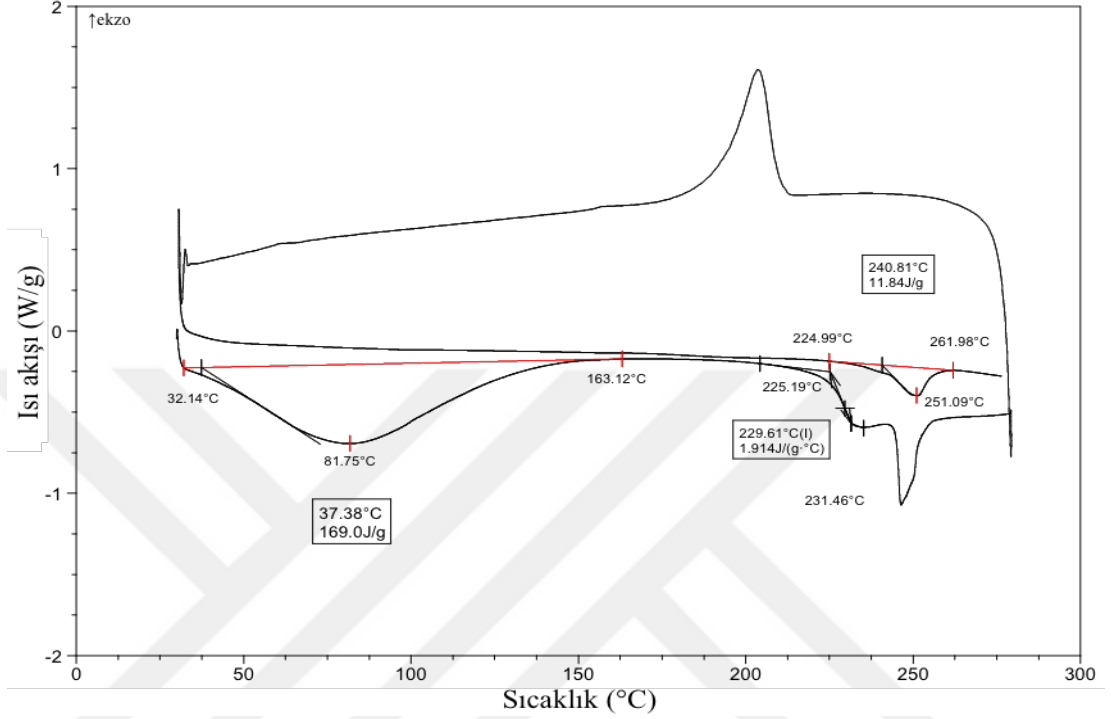


Şekil 4.18 : 1.set 11.numune genel DSC termogramı

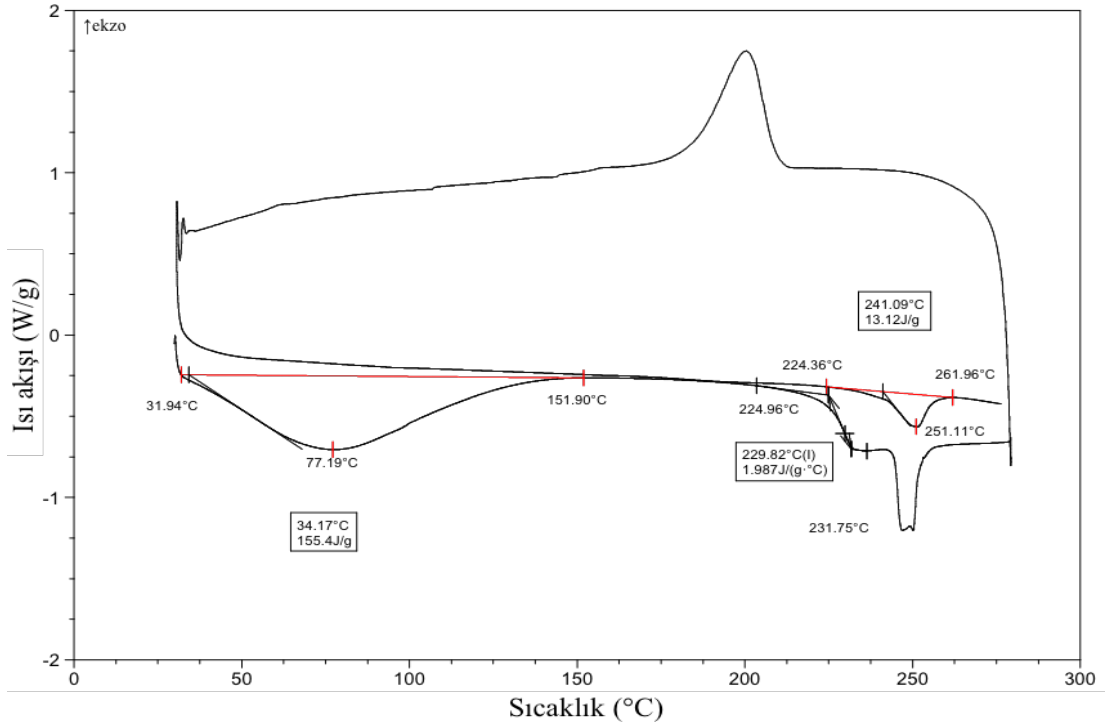
Şekil 4.19'daki 1.set 12. numune termogramında yün su çıkış entalpisini tekrar azalmaya başlamış ve 169 J/g olarak tespit edilmiştir. PET erime entalpisindeki artış trendi değişmemiş, numunedeki PET miktarının artışına bağlı olarak doğrusal olarak artmaya devam etmiştir.

Şekil 4.20'de görülen 1.set 13 nolu numuneye ait termogram incelendiğinde, yün lifi oranındaki azalışa bağlı olarak su çıkış entalpisindeki azalmanın doğrusal olarak devam ettiği görülmektedir. Yün miktarında sabit orandaki azalmaya rağmen 10. ve

11. numune arasında gerçekleşen artış, 11. numuneden sonra tekrar azalma eğilimine girmiş ve 13. numunedeki de bu azalma trendinin korunduğu görülmektedir. PET erime entalpisi 13,12 J/g olarak tespit edilmiş ve çalışmanın bu aşamasına kadar numuneler arasında doğrusal artıştan herhangi bir sapma gözlenmemiştir.

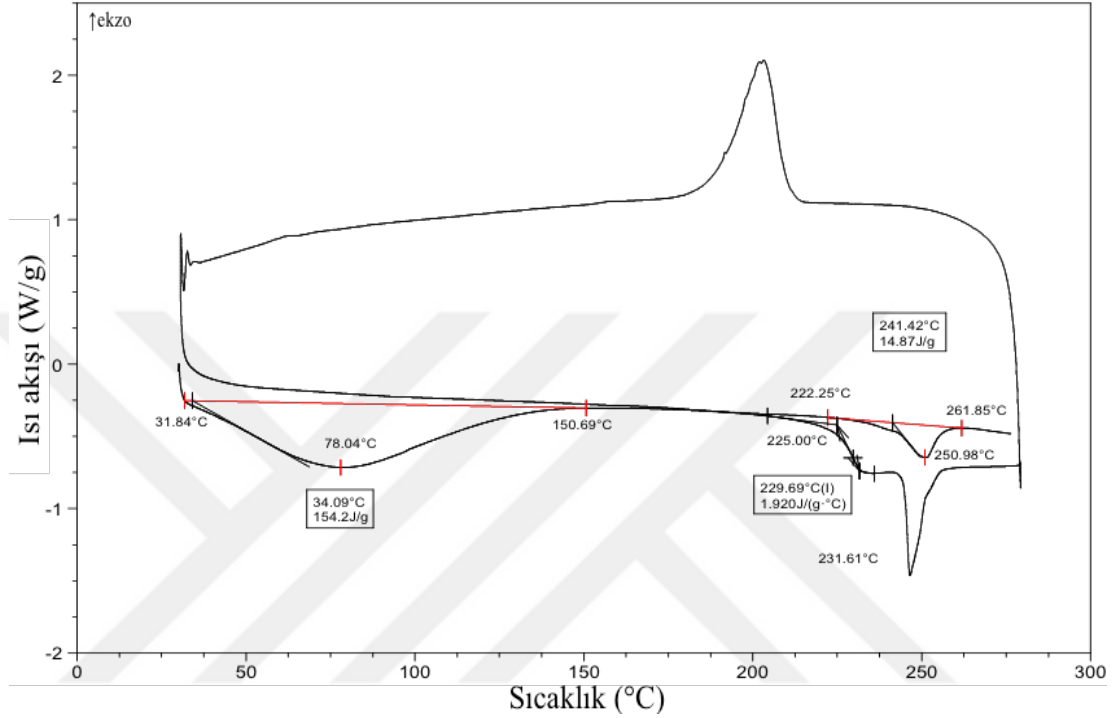


Şekil 4.19 : 1.set 12.numune genel DSC termogramı

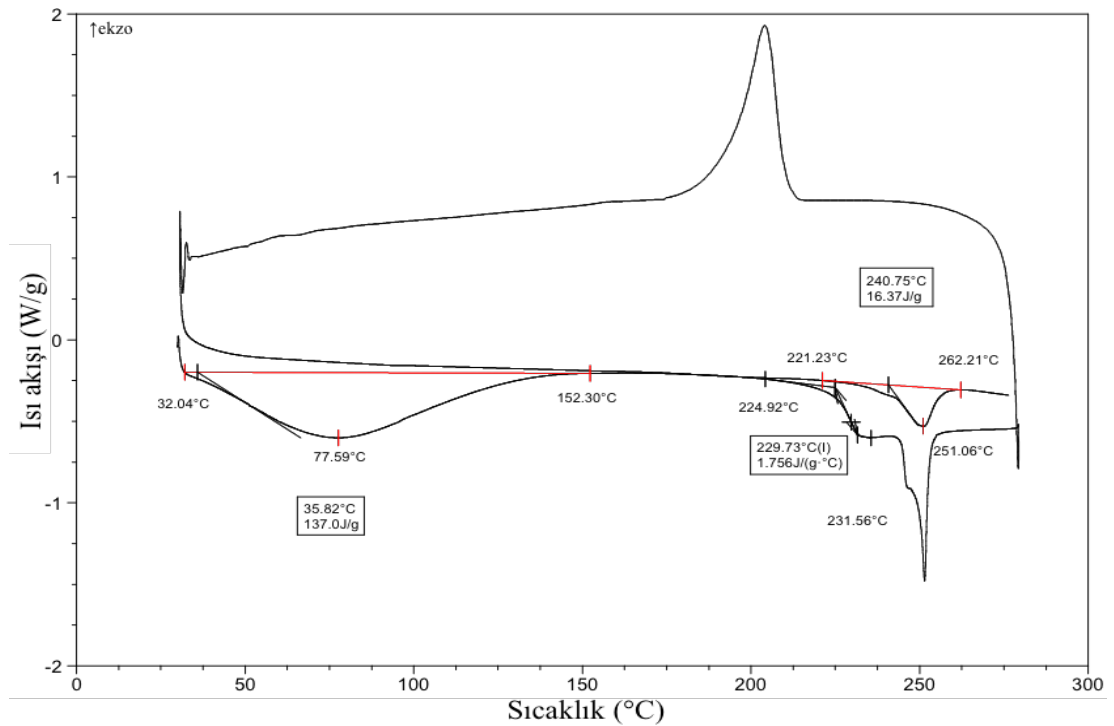


Şekil 4.20 : 1.set 13.numune genel DSC termogramı

Şekil 4.21'deki 1.set 14 numune termogramı ve Şekil 4.22'deki 15 nolu numune termogramına bakıldığında, yün su çıkış entalpisindeki azalma ve PET erime entalpisindeki artışın doğrusal olarak devam ettiği görülmektedir. 14. numunede 154,2 J/g olan yün su çıkış entalpi, 15. numunede 137 J/g'a düşmüş; 14,87 J/g olan PET erime entalpi ise 16,37 J/g'a yükselmiştir.

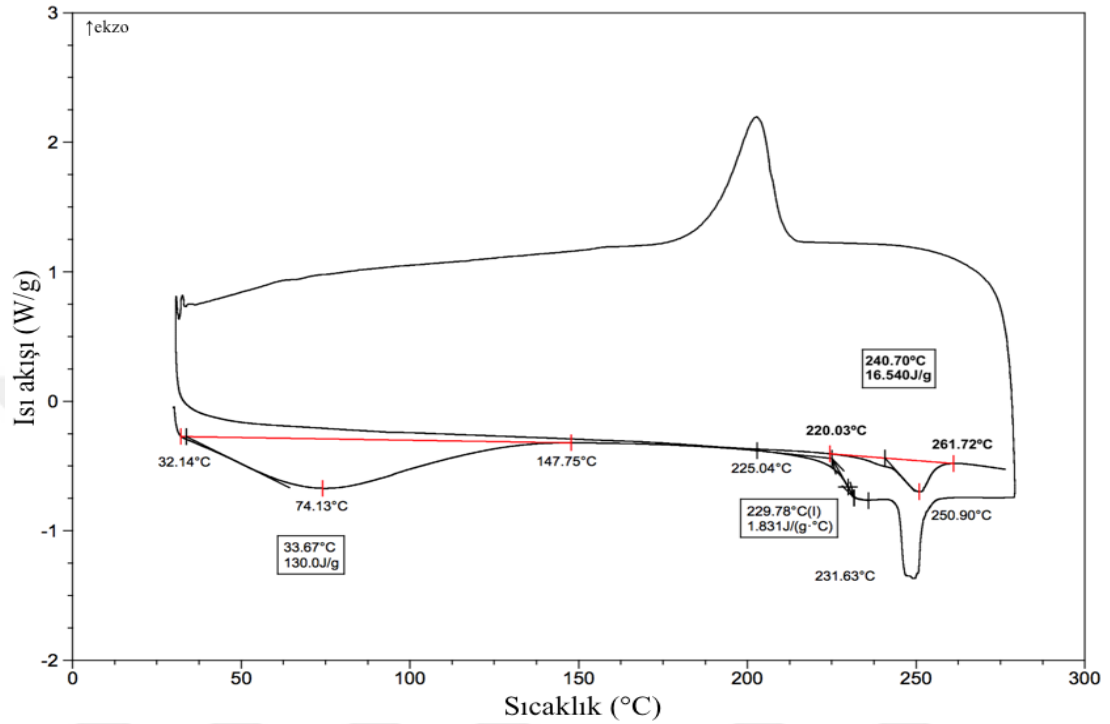


Şekil 4.21 : 1.set 14.numune genel DSC termogramı

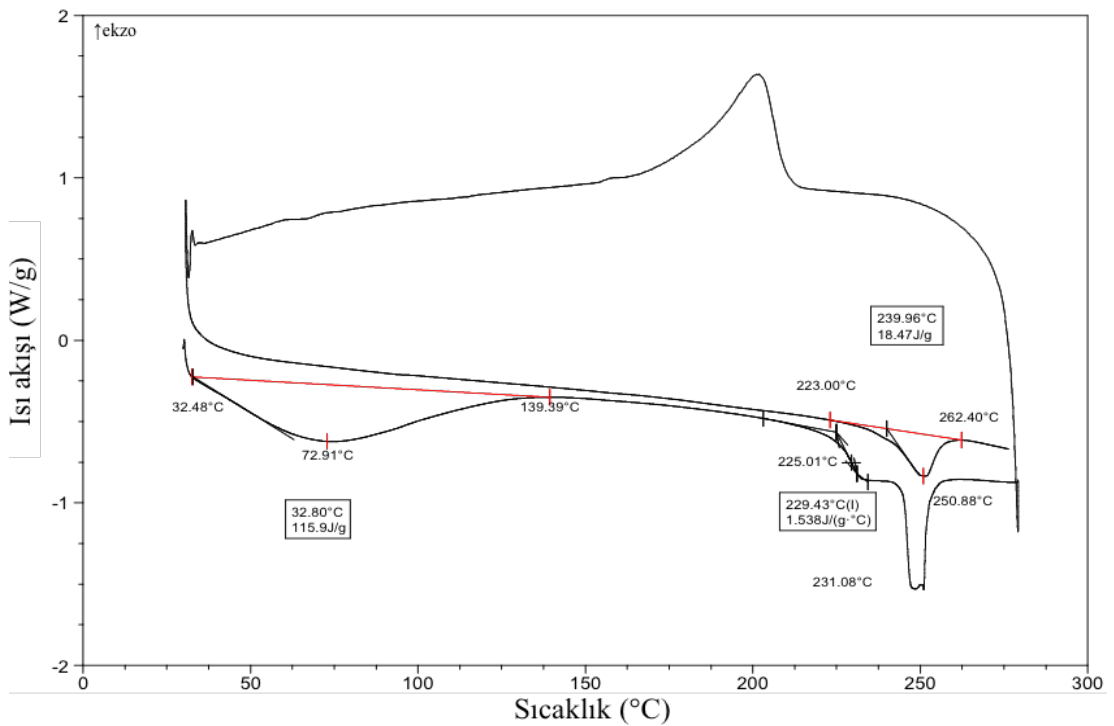


Şekil 4.22 : 1.set 15.numune genel DSC termogramı

Şekil 4.23'teki 1.set 16 nolu numunenin termogramında görüldüğü üzere yün su çıkış entalpisi azalmaya devam etmiş ve 130 J/g olarak gözlenmiştir. PET miktarında artış yaklaşık %2,5 oranında olmasına rağmen, erime entalpisinde belirgin bir değişiklik gözlenmemiş, bir önceki numuneye yakın bir değerde kaldığı tespit edilmiştir.

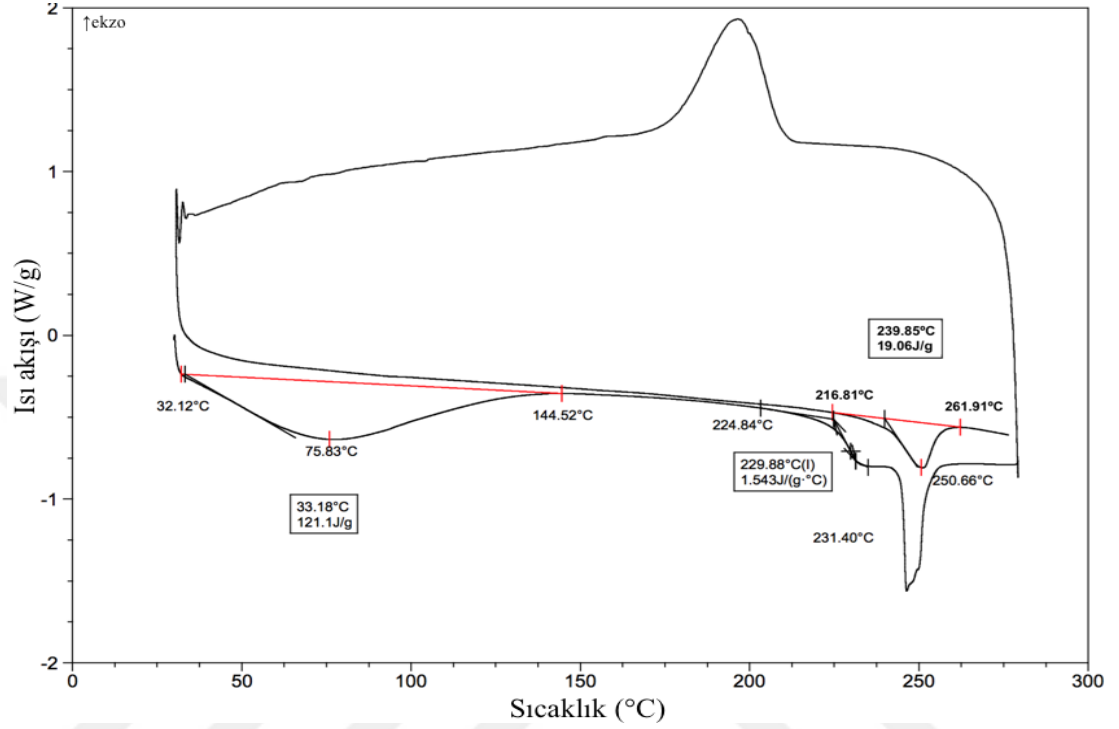


Şekil 4.23 : 1.set 16.numune genel DSC termogramı



Şekil 4.24 : 1.set 17.numune genel DSC termogramı

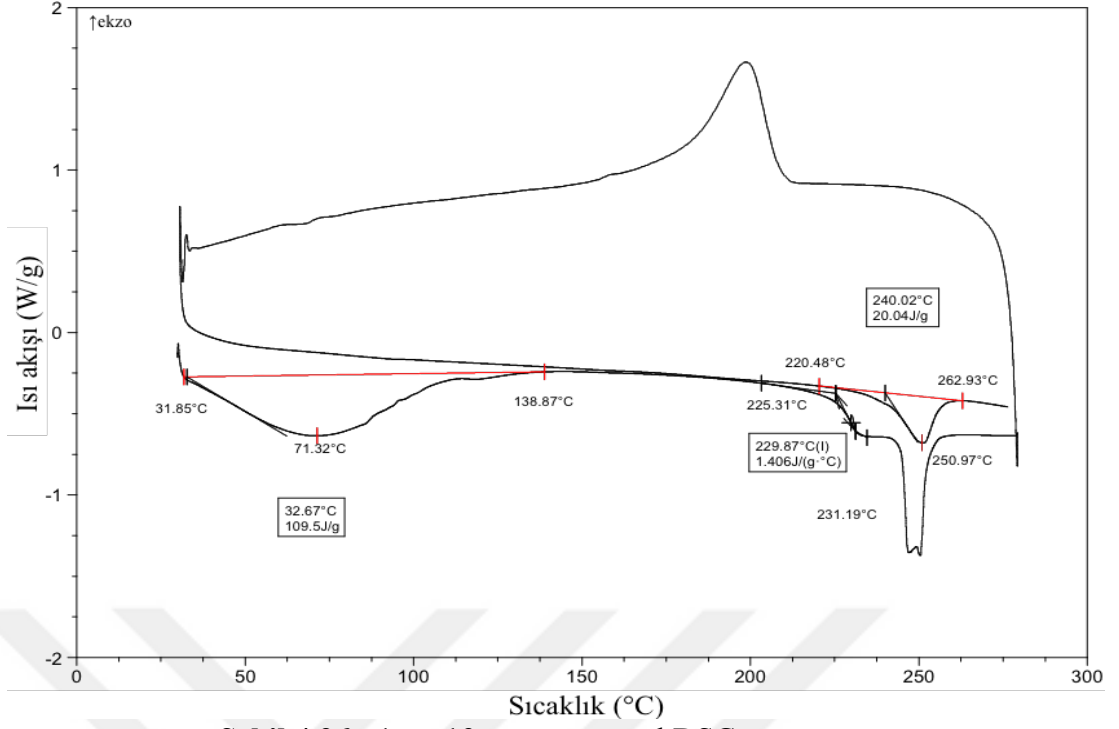
Şekil 4.24'teki 1.set 17 nolu numunenin termogramı incelendiğinde, yün su çıkış entalpisinde belirgin bir azalma gözlenmiş, bir önceki değer 130 J/g iken 116 J/g'a düştüğü görülmüştür. PET erime entalpisindeki artış doğrusal olarak devam etmiş, 16,54 J/g'dan 18,47 J/g'a yükselmiştir.



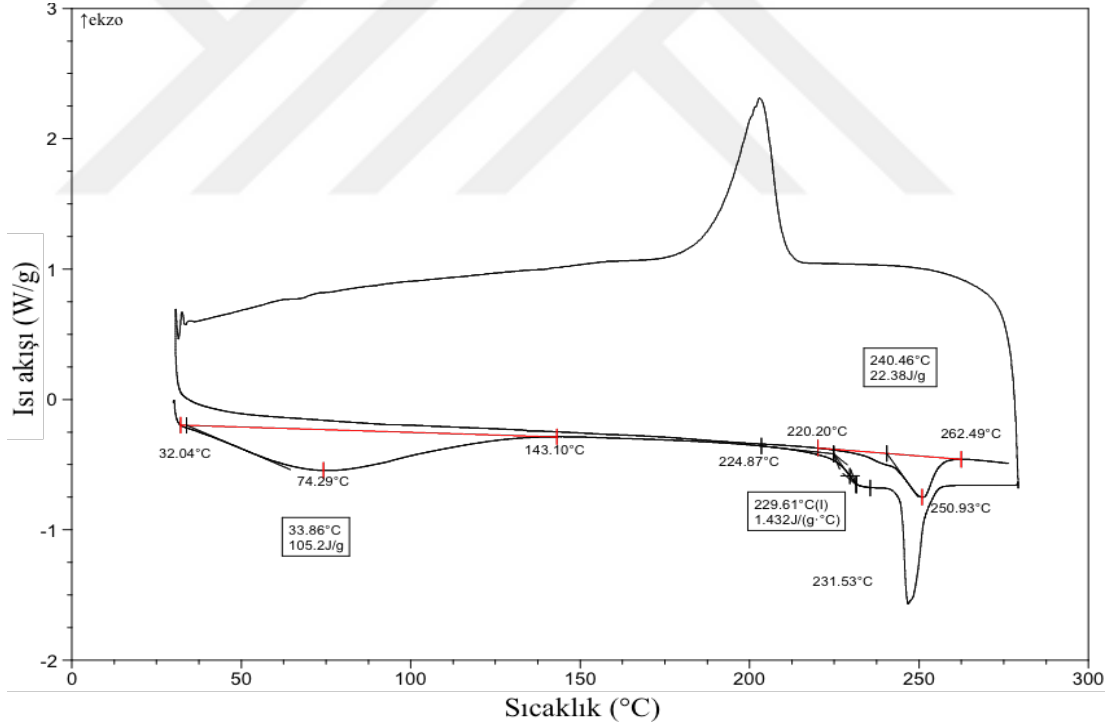
Şekil 4.25 : 1.set 18.numune genel DSC termogramı

Şekil 4.25'teki 1.set 18 nolu numune termogramında, yün miktarı bir önceki numuneye göre azalmasına rağmen, yün su çıkış entalpisinin yükselişe geçtiği görülmektedir. PET erime entalpisini ise artan PET yüzdesi ile artmaya devam etmiştir.

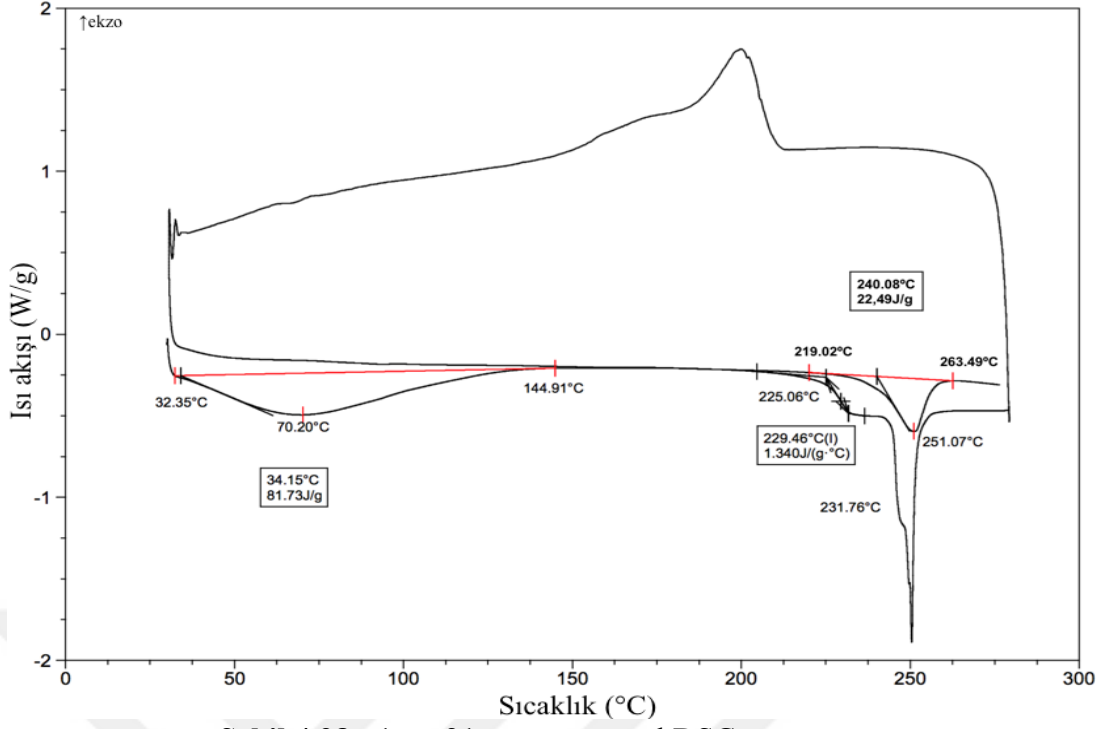
Şekil 4.26'daki 19. numune, şekil 4.27'deki 20. numune ve şekil 4.28'deki 21. numune termogramları sırasıyla incelendiğinde, kompozisyonda artan PET oranı ile birlikte PET erime entalpisinin de doğrusal olarak arttığı açıkça görülmektedir. 19.numunede 20,04 J/g iken, 20. numunede 22,38 J/g ve 21. numunede 22,49 J/g olmuştur. Kompozisyonda aynı oranla azalan yün elyafına ait su çıkış entalpisini de gittikçe azalmaktadır. Sırasıyla 109,5 J/g'dan 105,2 J/g'a ve 21. numunede ise 81,73 J/g'a düşmüştür.



Şekil 4.26 : 1.set 19.numune genel DSC termogramı

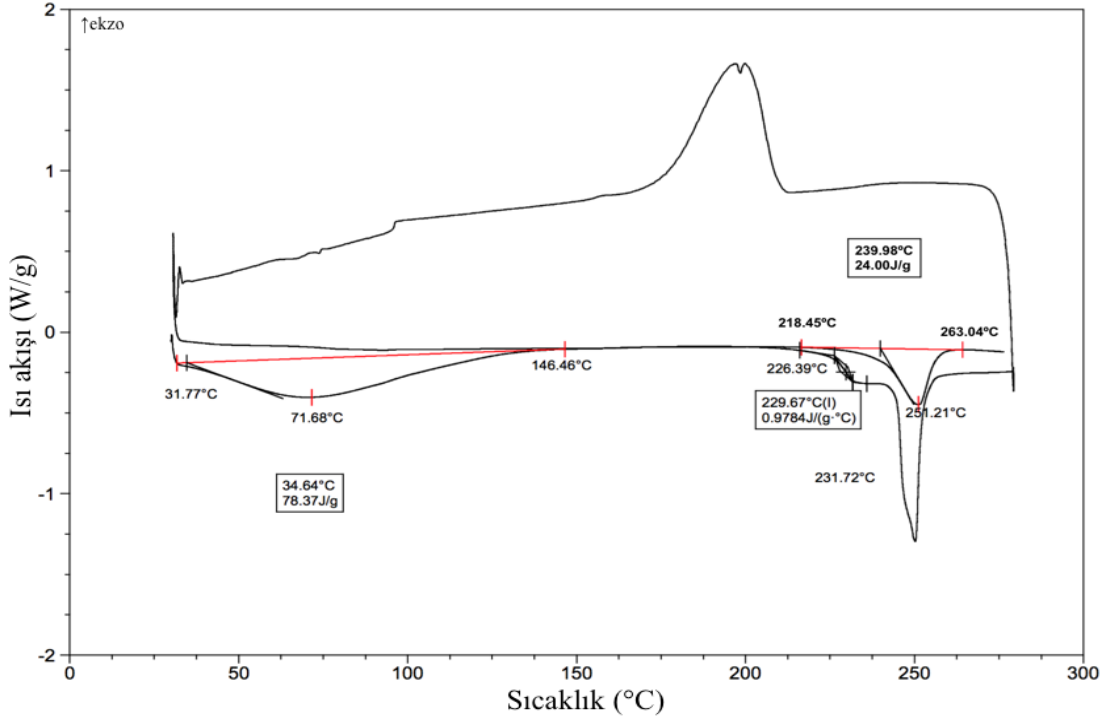


Şekil 4.27 : 1.set 20.numune genel DSC termogramı

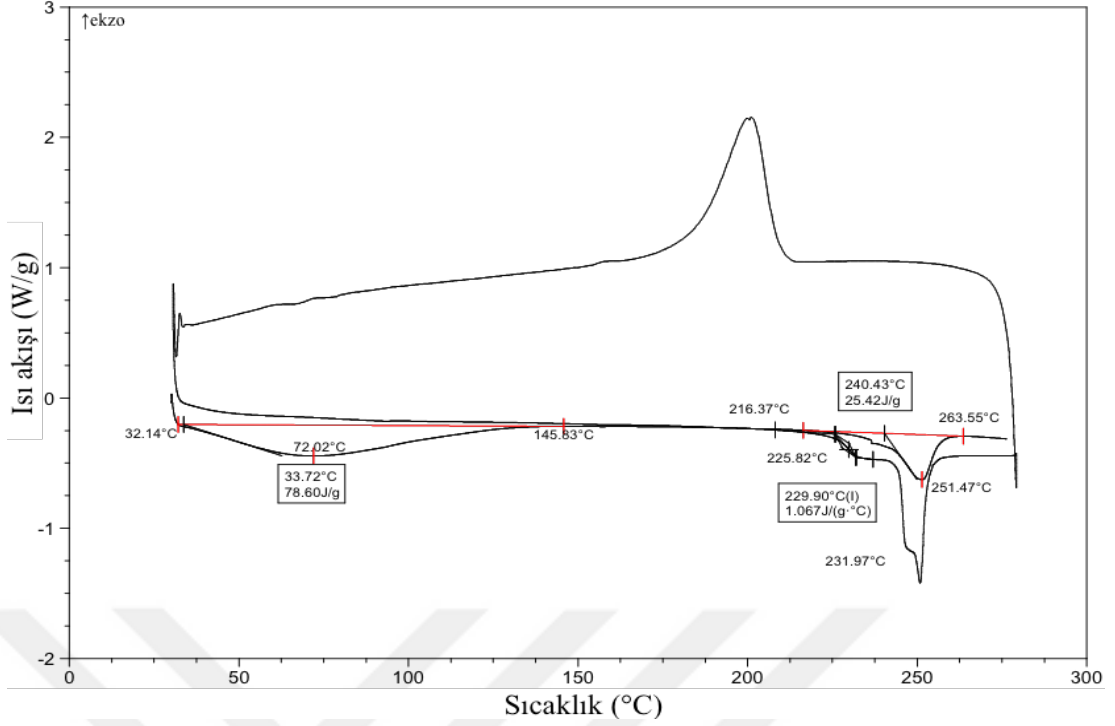


Şekil 4.28 : 1.set 21.numune genel DSC termogramı

Şekil 4.29'daki 22. numune ve Şekil 4.30'daki 23. numune termogramlarında PET erime entalpisindeki doğrusal artış devam ederek 24 J/g'dan 25,42 J/g'a yükselmiştir. 23. numunede bir önceki numuneye göre yaklaşık %3 oranında yün miktarında azalma olmasına rağmen, yün su çıkış entalpisi sabit kalmıştır.

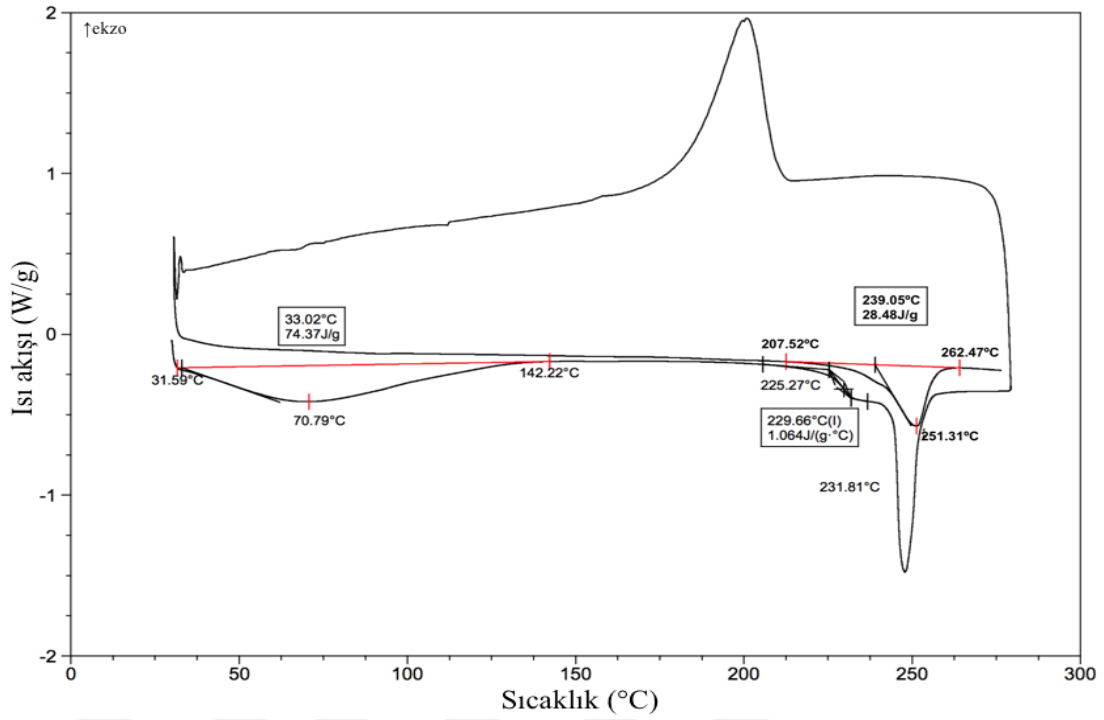


Şekil 4.29 : 1.set 22.numune genel DSC termogramı

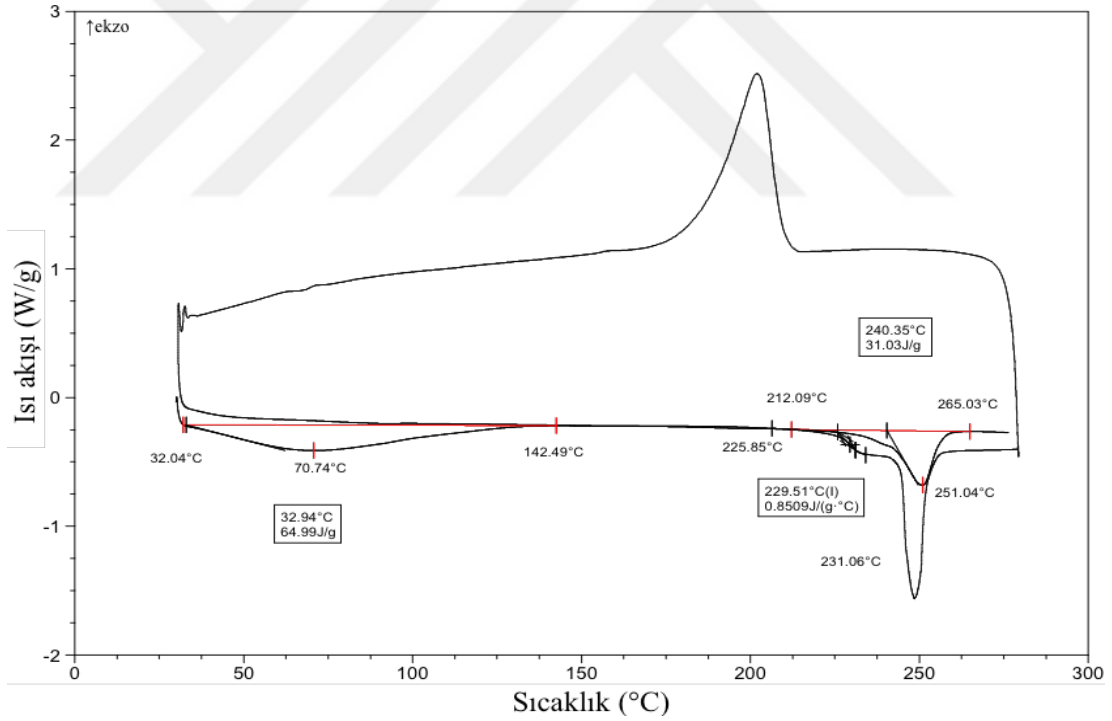


Şekil 4.30 : 1.set 23.numune genel DSC termogramı

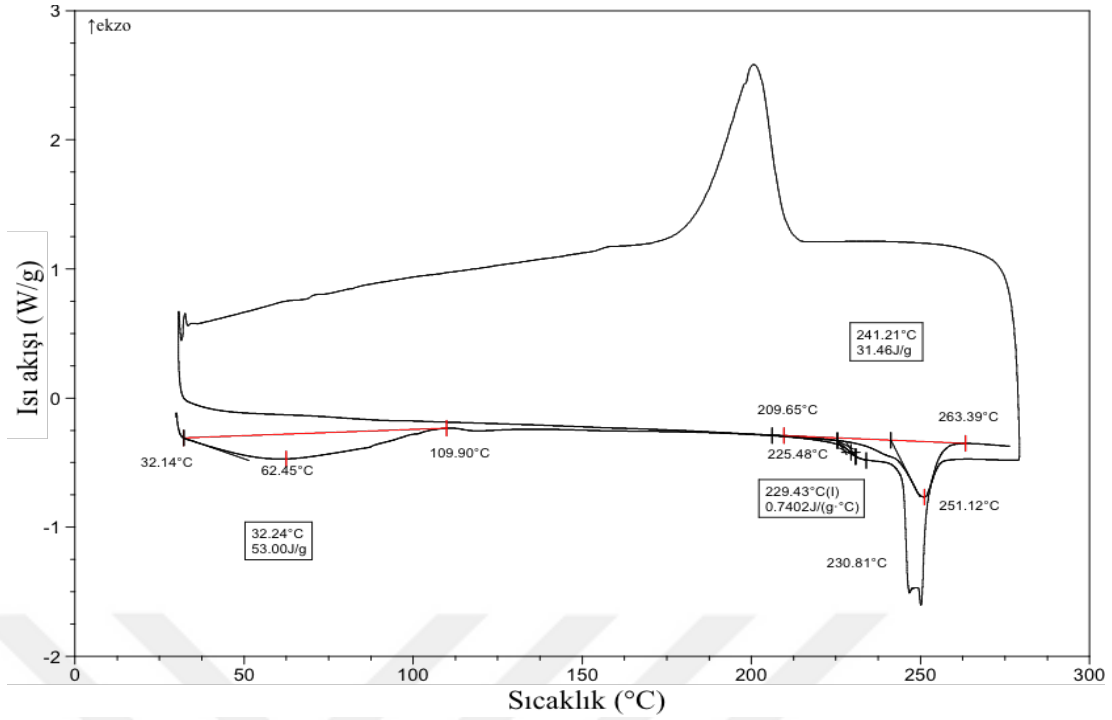
Sırasıyla Şekil 4.31, Şekil 4.32, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'teki 24-27. numune termogramları incelendiğinde, 24. numuneden itibaren kompozisyondaki yün oranının azalmaya devam etmesiyle, yün su çıkış entalpisinde fark edilir şekilde doğrusal oranda düşüşler gözlenmiştir. 24. numunede 74,37 J/g olan su çıkış entalpisi 25, 26 ve 27. numunelerde sırayla 64,99 J/g'a, 53 J/g'a ve 45,99 J/g'a kadar düşmüştür. PET erime entalpisindeki artış ise küçük oranlarda olmuş, 24.numuneye ait Şekil 4.31'deki termogramda 28,48 J/g okunmuştur. PET erime entalpisi 25, 26 ve 27. numunelerde sırayla 31,03 J/g'a, 31,46 J/g'a ve 32,44 J/g'a yükselmiştir.



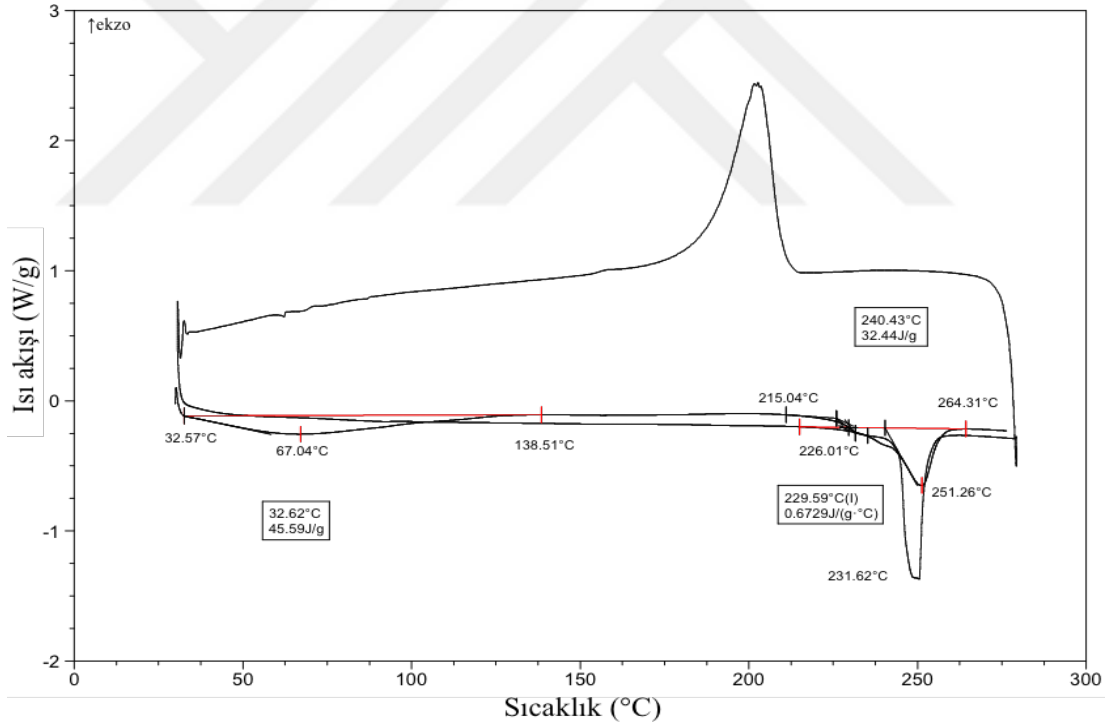
Şekil 4.31 : 1.set 24.numune genel DSC termogramı



Şekil 4.32 : 1.set 25.numune genel DSC termogramı



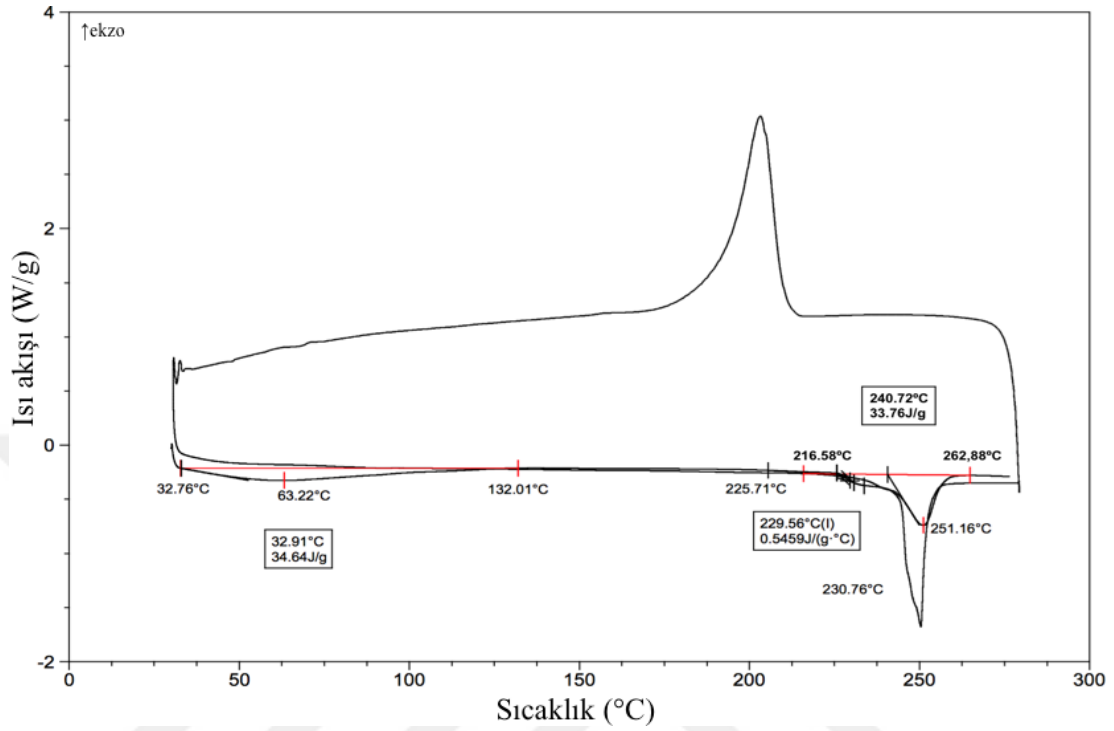
Şekil 4.33 : 1.set 26.numune genel DSC termogramı



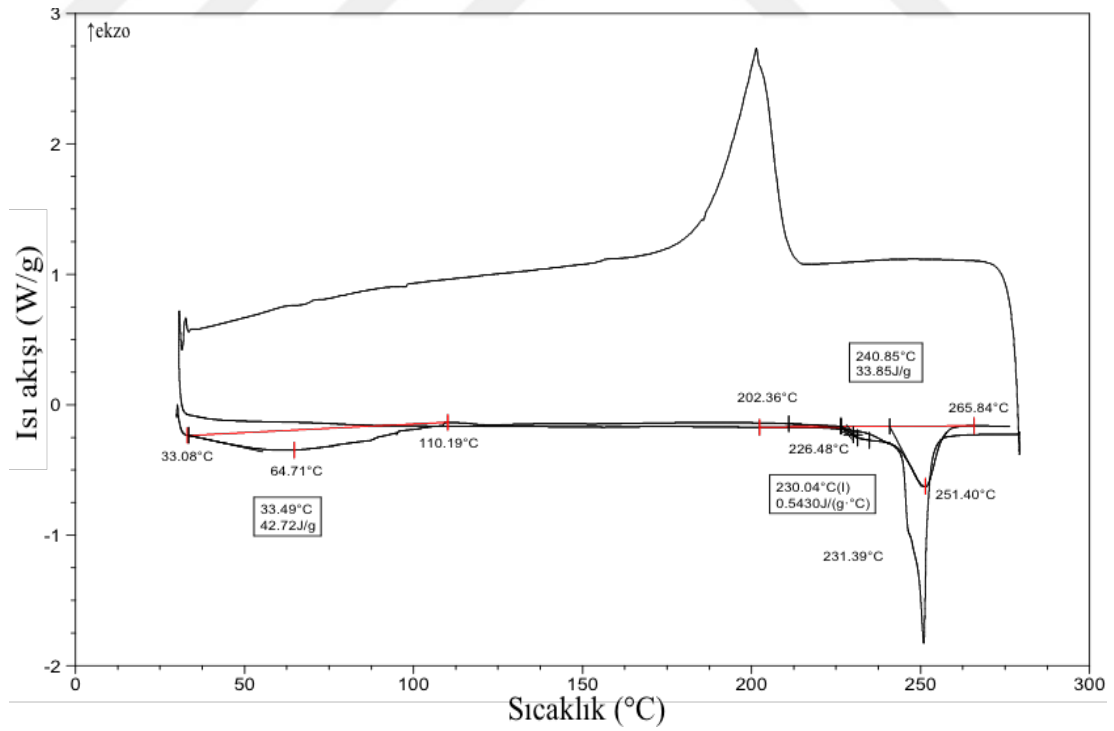
Şekil 4.34 : 1.set 27.numune genel DSC termogramı

Şekil 4.35'teki 28. numuneye ait termogramda 34,64 J/g'a kadar düşen yün su çıkışı entalpisi, 29. numunede yün oranının azalmaya devam etmesine rağmen Şekil 4.36'daki termogramında görüldüğü gibi 42,72 J/g'a yükseldiği görülmüştür. Fakat ardından devam eden numunelerle birlikte tekrar azalma eğilimine girmiş,. Şekil 4.37'deki 30. numune termogramı ve şekil 4.38'deki 31. numune termogramında

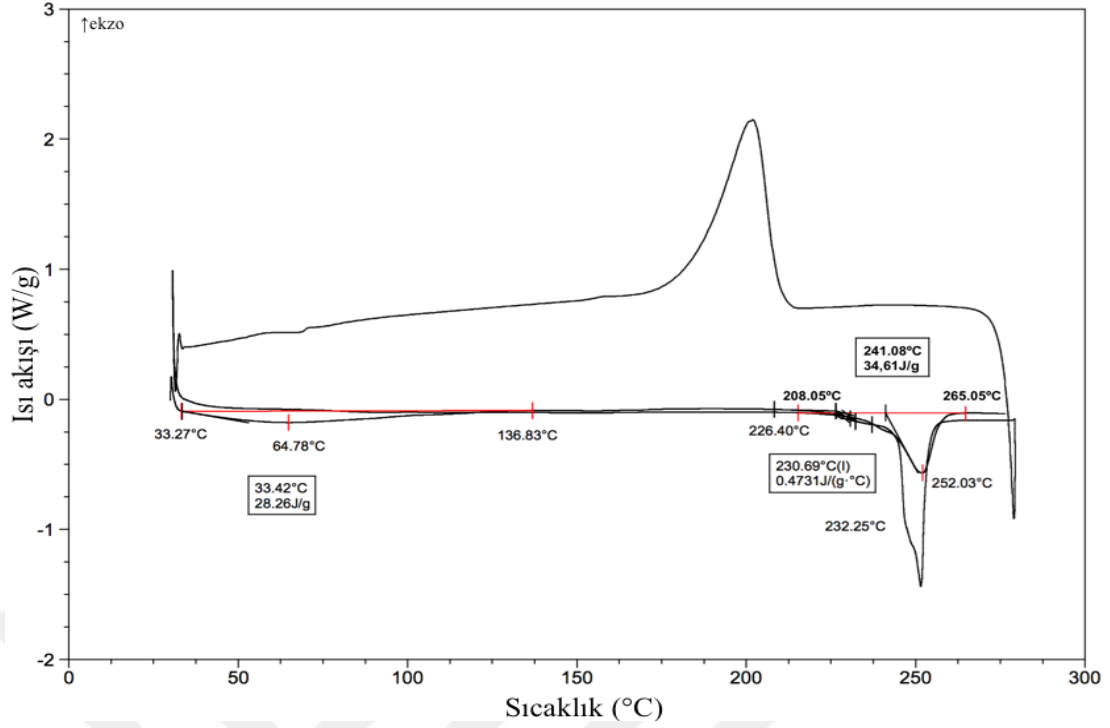
sırasıyla 28,26 J/g ve 19,04 J/g değerleri gözlenmiştir. PET erime entalpi değeri ise 28. numuneden itibaren artan PET oranı ile artmaya devam etmiş, 30. numuneye kadar sırasıyla 33,76 J/g, 33,85 J/g, 34,61 J/g ve 31. numunede 35,18 J/g değeri okunmuştur.



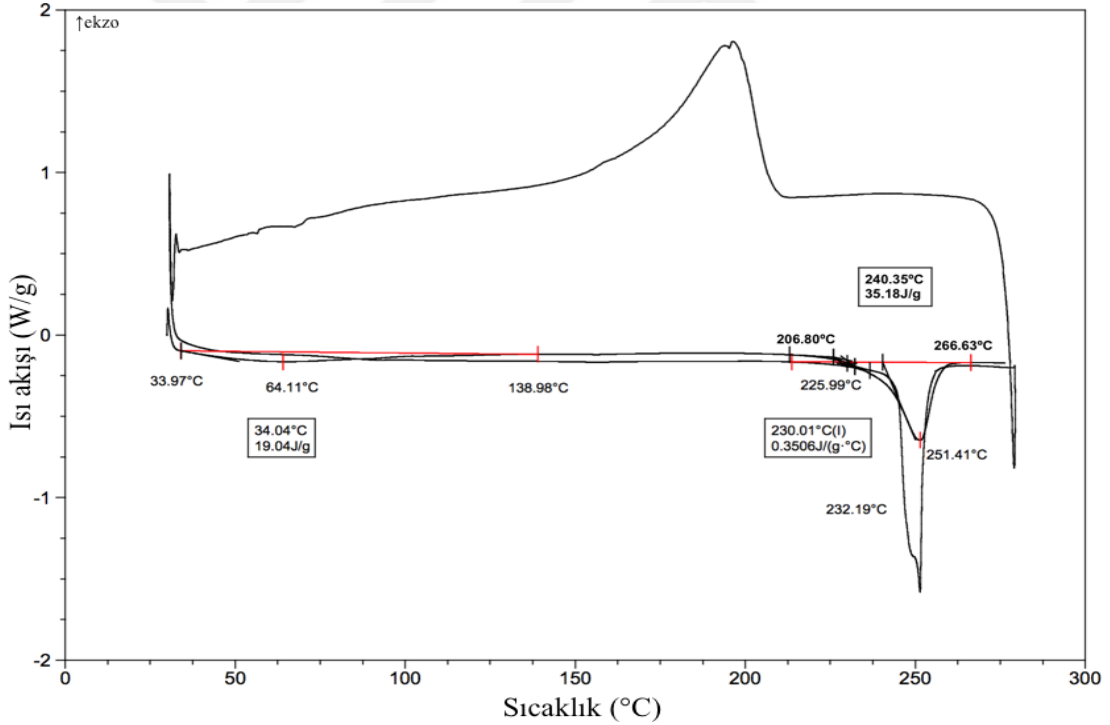
Şekil 4.35 : 1.set 28.numune genel DSC termogramı



Şekil 4.36 : 1.set 29.numune genel DSC termogramı



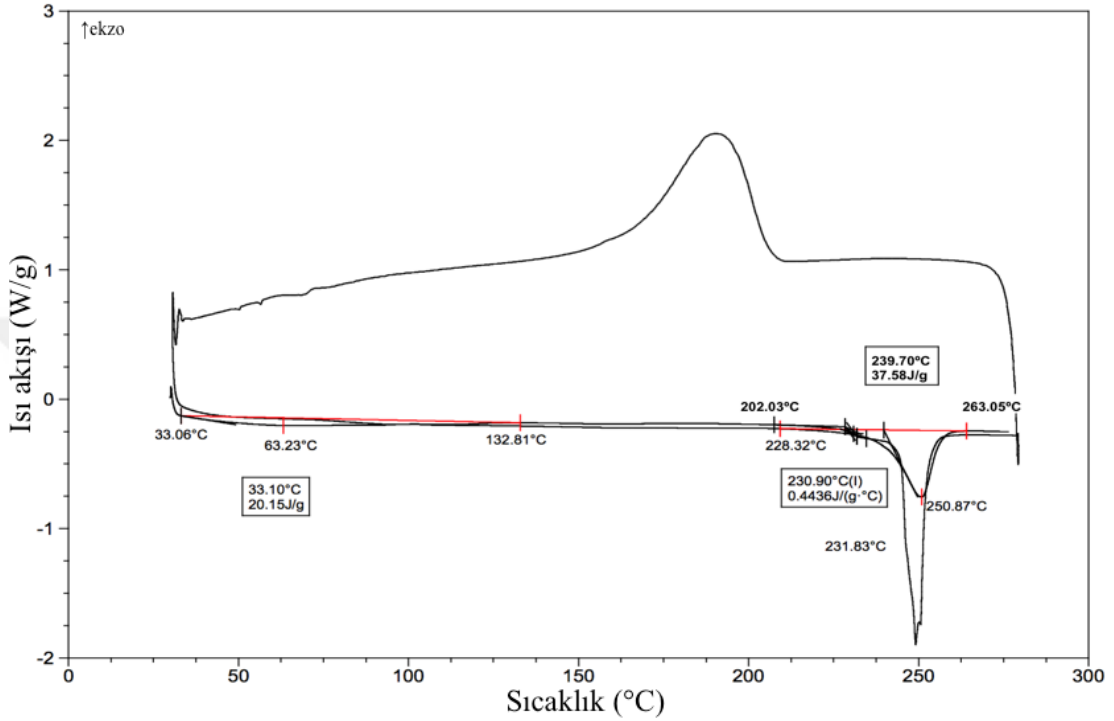
Şekil 4.37 : 1.set 30.numune genel DSC termogramı



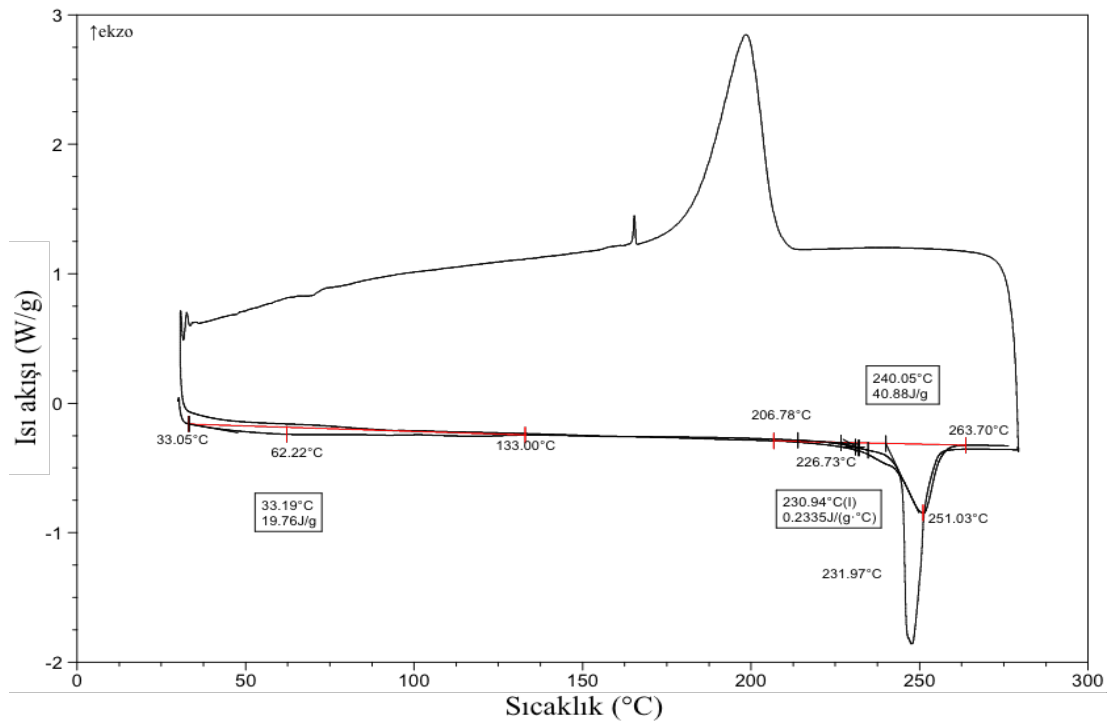
Şekil 4.38 : 1.set 31.numune genel DSC termogramı

Şekil 4.39'daki 32. numune termogramında yün su çıkış entalpisinde bir önceki numuneye göre yaklaşık 1 J/g'lık bir artış olduğu görülmüştür. Şekil 4.40'taki 33. numune termogramında, bir önceki numunede 20,15 J/g olan yün su çıkış entalpi değeri azalan yün oranı ile birlikte azalmış ve 19,76 J/g olmuştur. Şekil 4.41'deki 34. numune termogramında ise yün su çıkış entalpisinin 17,36 J/g olduğu gözlenmiştir.

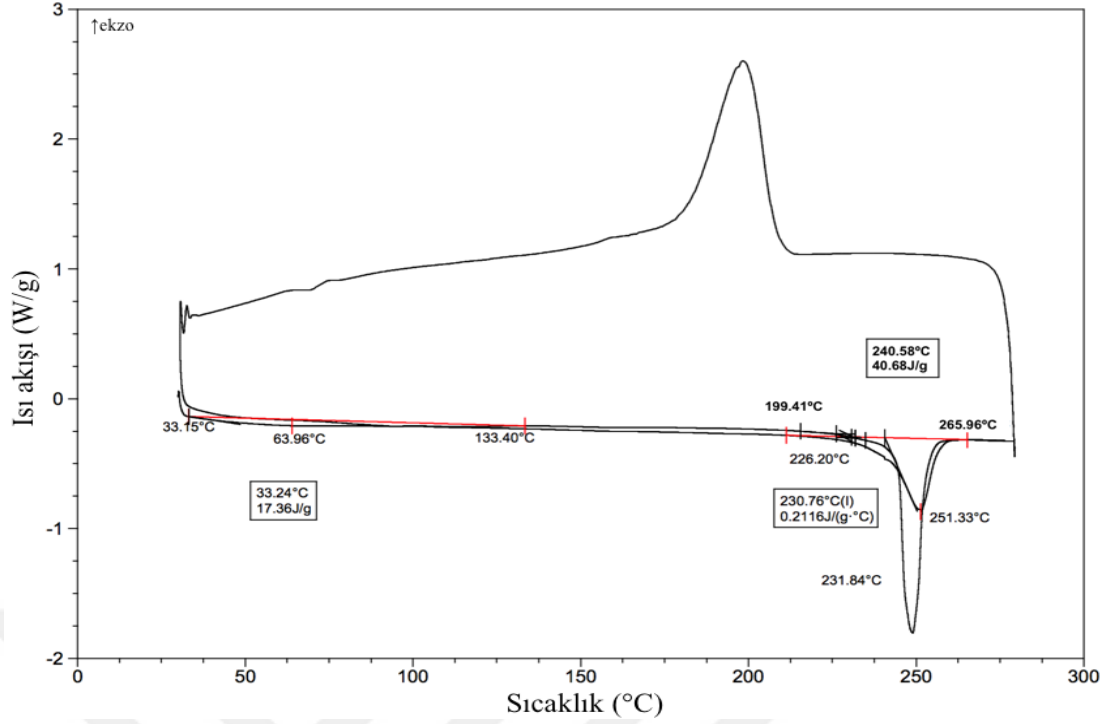
PET erime entalpisi 33. numuneye kadar doğrusal olarak artmış fakat 34. numunede artışı durmuştur. 32. numune 37,58 J/g olan değer, 33.numunede 40,88 J/g ve 34. numunede 40,68 J/g olarak okunmuştur. Bu durağanlığın veya gerilemenin sebebinin cihaz titreşimi veya elektrik dalgalanması, soğutma esnasındaki herhangi bir düzensizlik veya soğutmada oluşan morfolojik farklılık olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.39 : 1.set 32.numune genel DSC termogramı

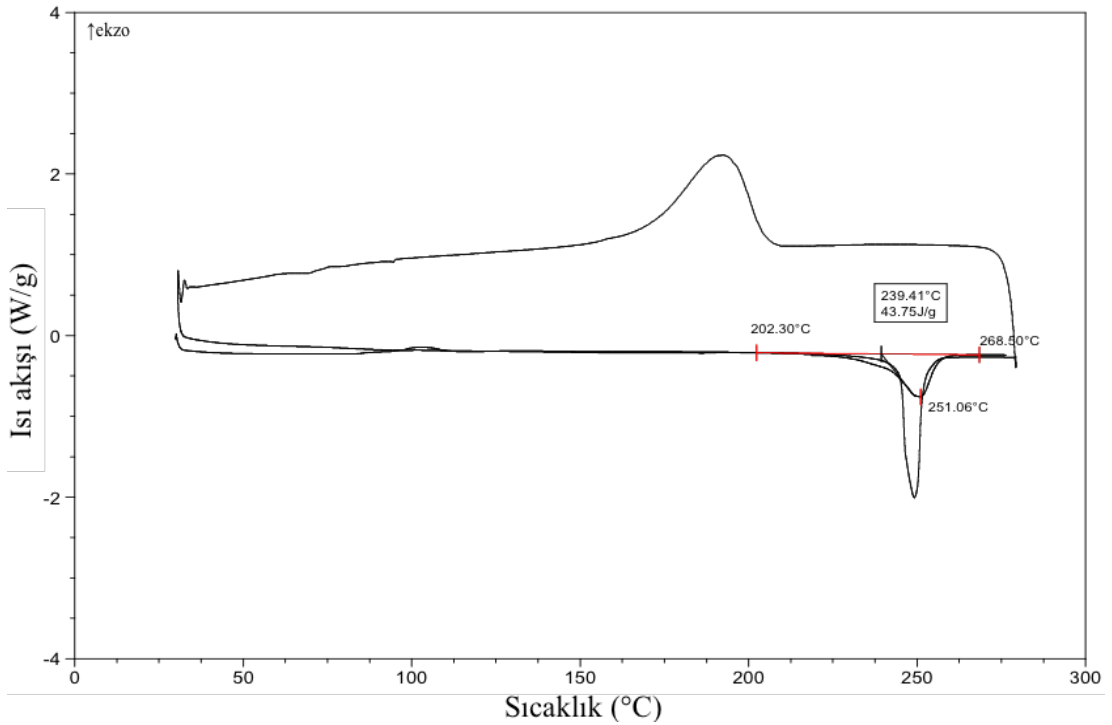


Şekil 4.40 : 1.set 33.numune genel DSC termogramı



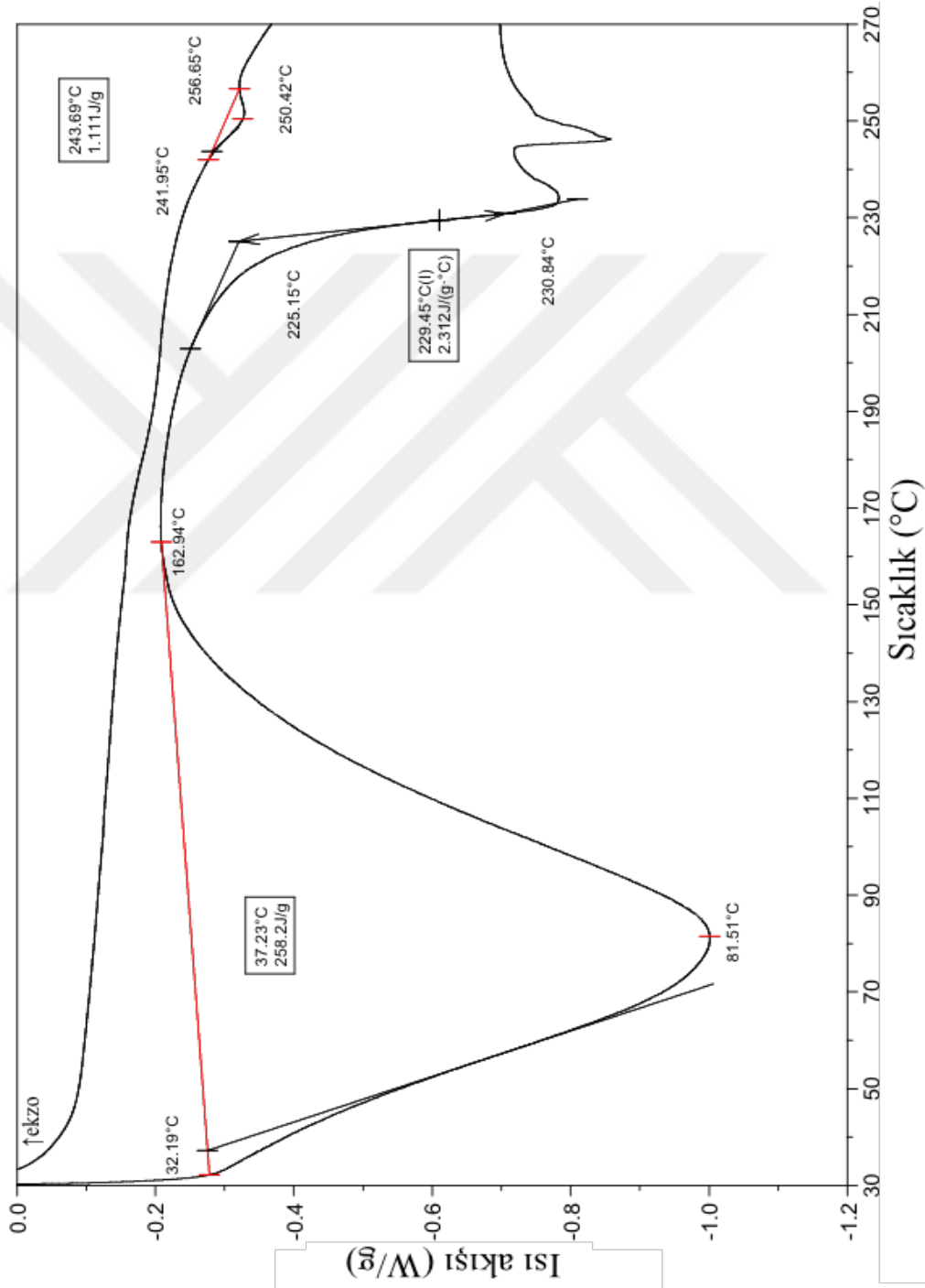
Şekil 4.41 : 1.set 34.numune genel DSC termogramı

Şekil 4.42’de 1.sete ait son numune olan 35. numunenin termogramı incelendiğinde, bu numune kompozisyonunda yün bulunmadığından herhangi bir su çıkış piki olmadığı gözlenmiştir. Numunedeki PET oranı maksimum olduğundan en yüksek PET erime entalpisi 43,75 J/g olarak bu numunede görülmüştür.

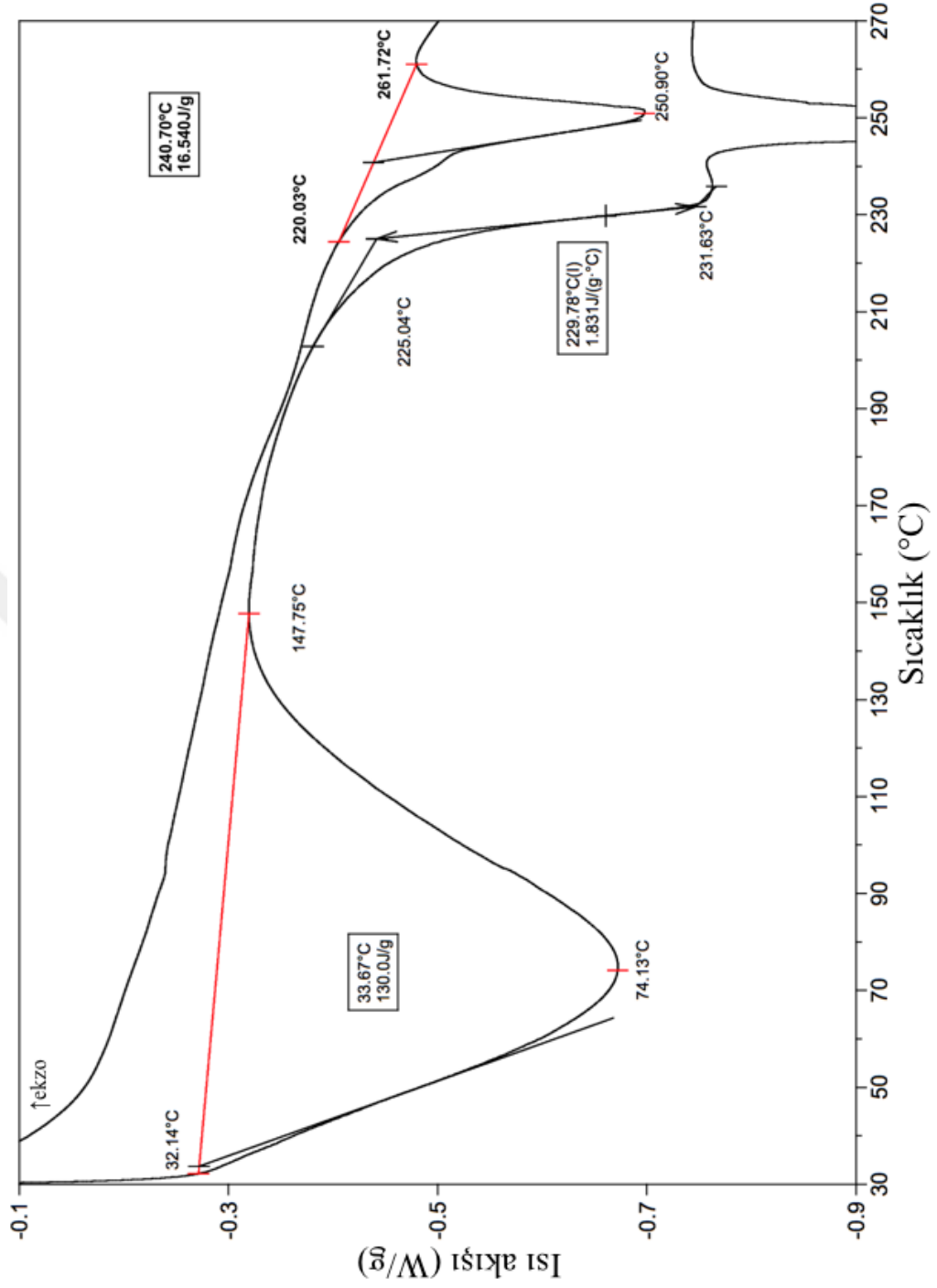


Şekil 4.42 : 1.set 35.numune genel DSC termogramı

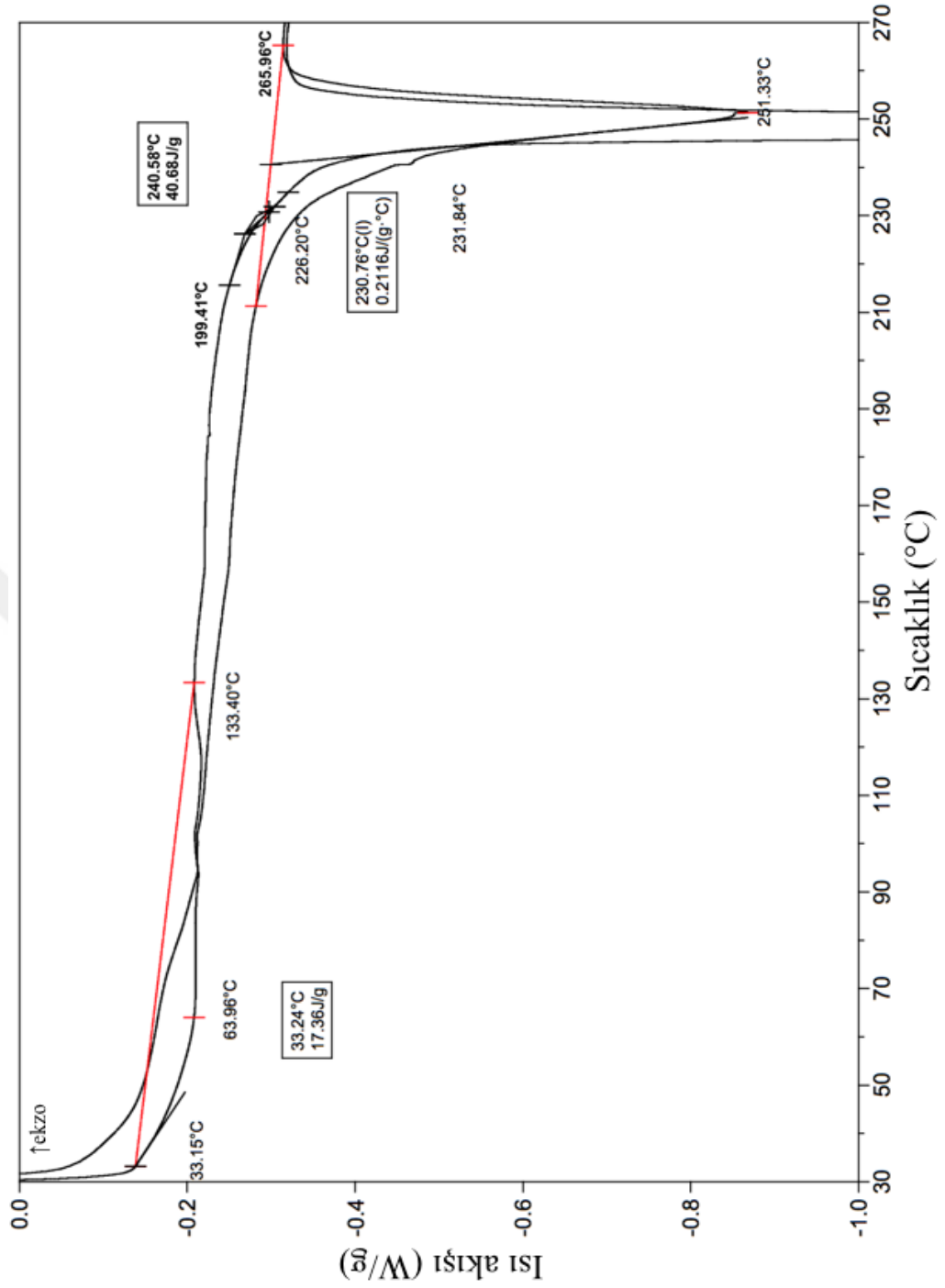
Şekil 4.43'te 2. numuneye ait termogramın, Şekil 4.44'te 16. numuneye ait termogramın, Şekil 4.45'te ise 34. numuneye ait termogramın, alan hesaplamasında kullanılan kısmı genişletilmiş şekilde verilmiştir. Analiz yapılırken pikin başlangıç ve bitiş noktalarının seçilmesi büyük önem arz ettiğinden, düşük, orta ve yüksek oranda PET lifi içeren karışımların analizlerinin nasıl yapıldığı bu termogramlarda daha ayrıntılı şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.43 : 1.set 2.numune DSC termogramının hesaplamada kullanılan kısmı

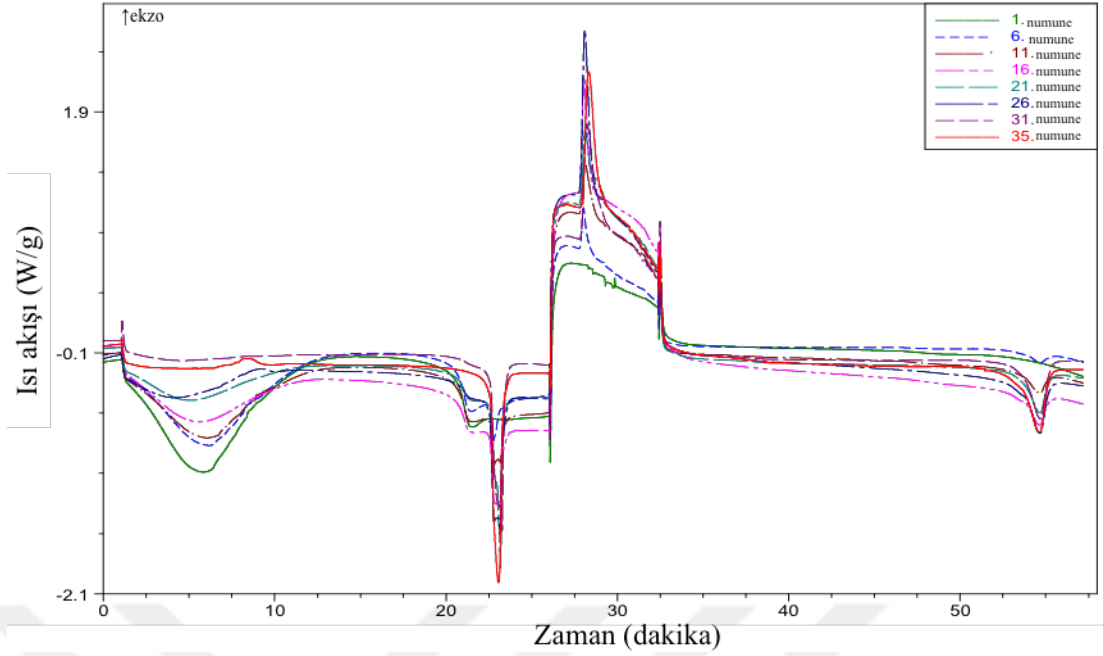


Şekil 4.44 : 1.set 16.numune DSC termogramının hesaplamada kullanılan kısmı



Şekil 4.45 : 1.set 34.numune DSC termogramının hesaplamada kullanılan kısmı

Şekil 4.46'da yün-PET kompozisyonunda %15'lik PET oranı artışıyla seçilmiş 8 adet numunenin toplu termogramı verilmiştir. Kompozisyondaki PET oranı arttıkça, PET erime pik yüksekliğinin (50-60. dk) arttığı, yün su çıkış pik yüksekliğinin (0-10. dk) ise azaldığı net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.46 : Yün-PET kompozisyonunda yaklaşık %15 PET artış oranının zamana bağlı toplu termogramı

Şekil 4.46'daki toplu termogram için seçilmiş numune oranları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Toplu DSC termogramı için seçilmiş numuneler.

Numune No	Numunede PET Oranı (%)	Numunede Yün Oranı (%)
1	0,0	100,0
6	15,2	84,8
11	29,9	70,1
16	44,2	55,8
21	59,3	40,7
26	74,8	25,2
31	89,7	10,3
35	100,0	0,0

4.4 MS Excel Programı ile Yapılan Çalışma Sonuçları

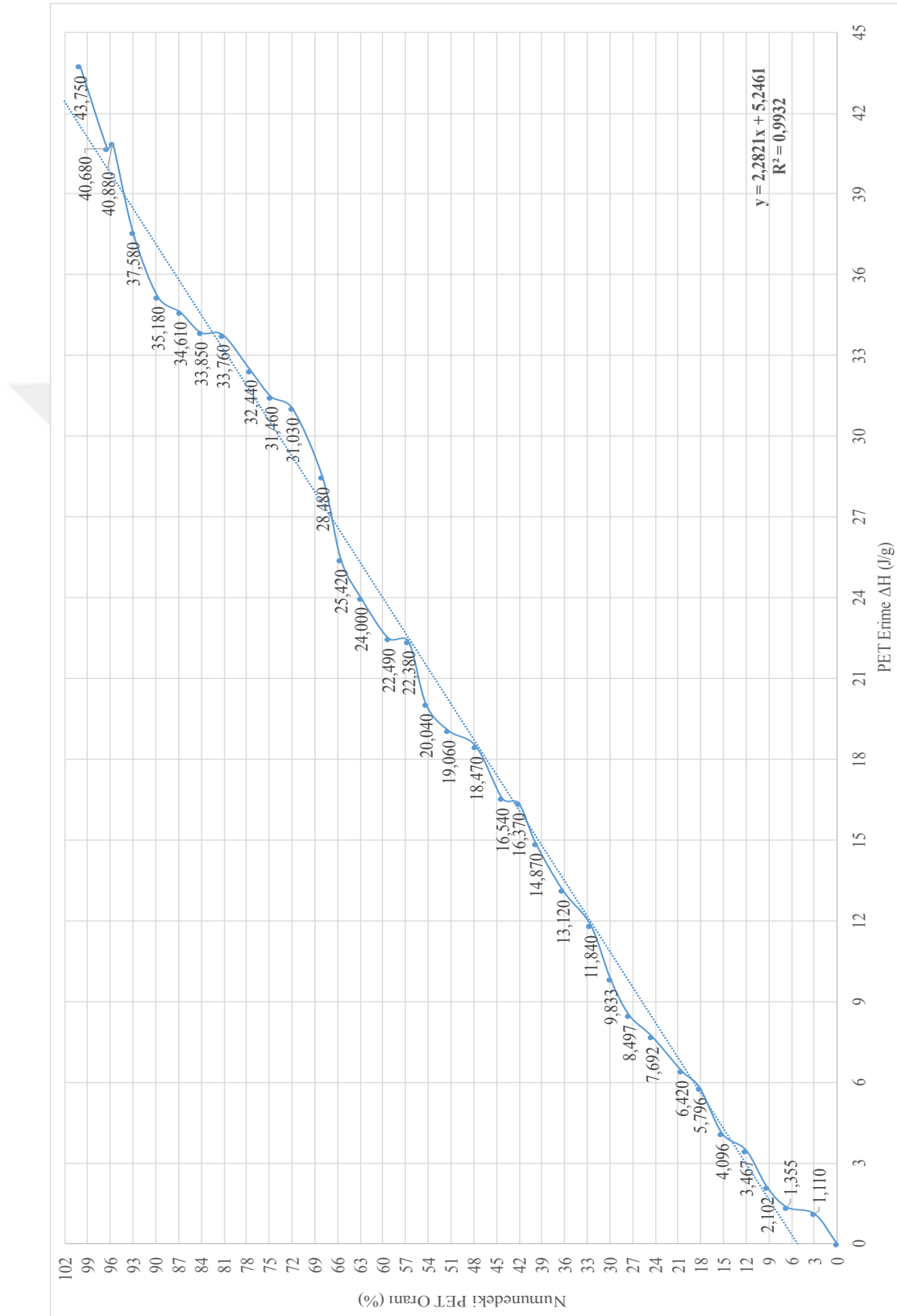
35'er numuneden oluşan 1.set ve 2.set yün-PET numunelerinin DSC ölçümlerine ait toplu veriler ve 70 numuneye ait birleştirilmiş değerler bu kısımda verilmiştir. Ayrıca değişen yün ve PET lifi oranlarına göre entalpideki değişimleri gösteren grafikler, bu verilere göre yapılan regresyon analizi ve formüller gösterilmiştir.

1.sete ait yün-PET lifi kompozisyon oranları ve yapılan DSC ölçümlerine göre elde edilen tüm veriler Çizelge 4.2'deki gibidir.

Çizelge 4.2 : 1.set numunelere ait kompozisyon oranları ve DSC analizine ait değerler.

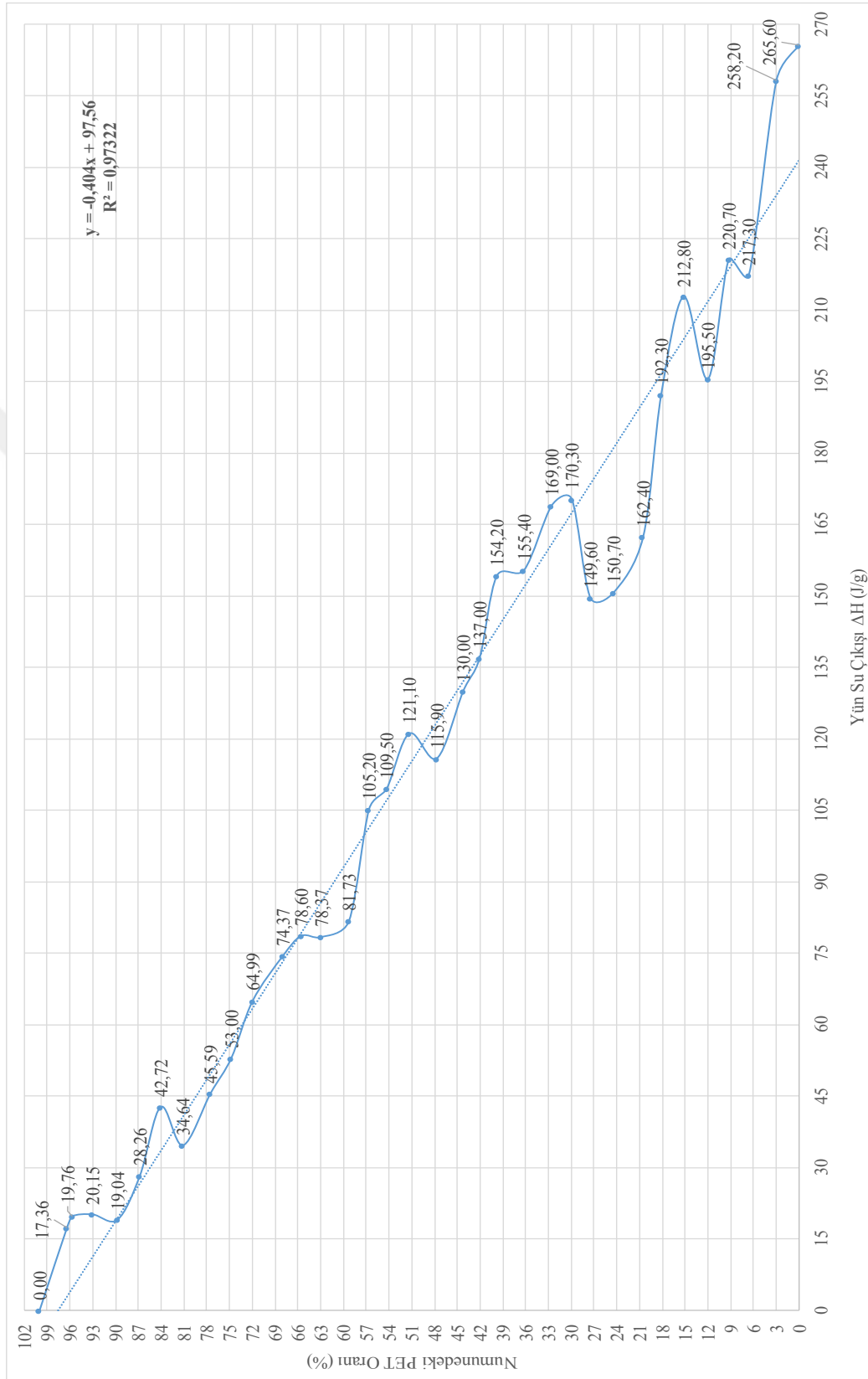
Sıra No	Numunede Hedef/PET Oranı (%)		Numunede Gerçek/PET Oranı (%)		Numunede Gerçek Yün Oranı (%)		Numunede Gerçek PET Miktarı (mg)		Numunede Gerçek Yün Miktarı (mg)		Numunede Gerçek Toplam Miktar (mg)		Yün Su Çıkışı Başlangıç Sıcaklığı (°C)		Yün Su Çıkışı Pik Sıcaklığı (°C)		Yün Su Çıkışı Sonlanma Değişimi (ΔH) (J/g)		PET Erime Başlangıç Sıcaklığı (°C)		PET Erime Pik Sıcaklığı (°C)		Yün Karbonlaşma Entalpi Değişimi (ΔH) (J/g)		Yün Karbonlaşma Başlangıç Sıcaklığı (°C)	
	Hedef (%)	PET (%)	Hedef (%)	PET (%)	Hedef (%)	PET (%)	Hedef (mg)	PET (mg)	Hedef (mg)	PET (mg)	Hedef (mg)	PET (mg)	Hedef (mg)	PET (mg)	Yün Su Çıkışı Başlangıç (°C)	Pik Sıcaklığı (°C)	Yün Su Çıkışı Başlangıç (ΔH) (J/g)	Pik Sıcaklığı (ΔH) (J/g)	PET Erime Başlangıç (°C)	Pik Sıcaklığı (°C)	PET Erime Başlangıç (ΔH) (J/g)	Pik Sıcaklığı (ΔH) (J/g)	Yün Karbonlaşma Entalpi Değişimi (ΔH) (J/g)	Pik Sıcaklığı (°C)	Yün Karbonlaşma Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Pik Sıcaklığı (°C)
1	0	0,00	3,00	0,00	100,0	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00	3,00	0,00	78	155	0,000	0	0	0	0	0	2,479	0	2,479	230	230	
2	3	0,09	2,91	0,09	97,0	0,09	2,93	0,09	2,93	0,09	3,02	258,200	37	82	1,110	244	250	257	257	257	2,312	250	2,312	229	229	
3	6	0,18	2,82	0,20	93,4	0,20	2,82	0,20	2,82	0,20	3,02	217,300	37	82	1,355	243	250	257	257	257	2,139	250	2,139	229	229	
4	9	0,27	2,73	0,28	90,8	0,28	2,75	0,28	2,75	0,28	3,03	220,700	37	82	1,102	244	251	259	259	259	2,332	251	2,332	230	230	
5	12	0,36	2,64	0,36	88,0	0,36	2,64	0,36	2,64	0,36	3,00	195,500	37	85	1,467	242	251	260	260	260	2,337	251	2,337	230	230	
6	15	0,45	2,55	0,46	84,8	0,46	2,57	0,46	2,57	0,46	3,03	212,800	37	82	1,496	243	251	260	260	260	2,076	251	2,076	229	229	
7	18	0,54	2,46	0,55	81,8	0,55	2,48	0,55	2,48	0,55	3,03	192,300	37	82	1,576	242	251	261	261	261	2,205	251	2,205	229	229	
8	21	0,63	2,37	0,62	79,5	0,62	2,40	0,62	2,40	0,62	3,02	162,400	38	83	1,642	242	251	261	261	261	1,998	251	1,998	230	230	
9	24	0,72	2,28	0,74	75,6	0,74	2,29	0,74	2,29	0,74	3,03	150,700	39	86	1,692	242	251	261	261	261	1,954	251	1,954	230	230	
10	27	0,81	2,19	0,83	72,5	0,83	2,19	0,83	2,19	0,83	3,02	149,600	37	82	1,847	241	251	261	261	261	2,050	251	2,050	230	230	
11	30	0,90	2,10	0,91	70,1	0,91	2,13	0,91	2,13	0,91	3,04	170,300	36	80	1,55	241	251	261	261	261	2,015	251	2,015	229	229	
12	33	0,99	2,01	0,98	67,4	0,98	2,03	0,98	2,03	0,98	3,01	169,000	37	82	1,840	241	251	262	262	262	1,914	251	1,914	230	230	
13	36	1,08	1,92	1,09	63,8	1,09	1,92	1,09	1,92	1,09	3,01	155,400	34	77	1,320	241	251	262	262	262	1,987	251	1,987	230	230	
14	39	1,17	1,83	1,19	60,2	1,19	1,80	1,19	1,80	1,19	2,99	154,200	34	78	1,487	241	251	262	262	262	1,920	251	1,920	230	230	
15	42	1,26	1,74	1,27	57,9	1,27	1,75	1,27	1,75	1,27	3,02	137,000	36	78	1,630	241	251	262	262	262	1,756	251	1,756	230	230	
16	45	1,35	1,65	1,34	55,8	1,34	1,69	1,34	1,69	1,34	3,03	130,000	34	74	1,831	241	251	262	262	262	1,831	251	1,831	230	230	
17	48	1,44	1,56	1,44	52,3	1,44	1,58	1,44	1,58	1,44	3,02	115,900	33	73	1,939	240	251	262	262	262	1,538	251	1,538	229	229	
18	51	1,53	1,47	51,3	48,7	1,54	1,46	1,54	1,46	1,54	3,00	121,100	33	76	1,906	240	251	262	262	262	1,543	251	1,543	230	230	
19	54	1,62	1,38	54,3	45,7	1,64	1,38	1,64	1,38	1,64	3,02	109,500	33	71	2,040	240	251	263	263	263	1,406	251	1,406	230	230	
20	57	1,71	1,29	56,6	43,4	1,71	1,31	1,71	1,31	1,71	3,02	105,200	34	74	2,280	240	251	262	262	262	1,432	251	1,432	230	230	
21	60	1,80	1,20	59,3	40,7	1,79	1,23	1,79	1,23	1,79	3,02	81,730	34	70	2,490	240	251	263	263	263	1,340	251	1,340	229	229	
22	63	1,89	1,11	62,9	37,1	1,90	1,12	1,90	1,12	1,90	3,02	78,370	35	72	2,400	240	251	263	263	263	0,978	251	0,978	230	230	
23	66	1,98	1,02	65,6	34,4	1,96	1,03	1,96	1,03	1,96	2,99	78,600	34	72	2,542	240	251	264	264	264	1,067	251	1,067	230	230	
24	69	2,07	0,93	68,0	32,0	2,06	0,97	2,06	0,97	2,06	3,03	74,370	33	71	2,880	239	251	262	262	262	1,064	251	1,064	230	230	
25	72	2,16	0,84	71,9	28,1	2,18	0,85	2,18	0,85	2,18	3,03	64,990	33	71	3,030	240	251	265	265	265	0,851	251	0,851	230	230	
26	75	2,25	0,75	74,8	25,2	2,25	0,76	2,25	0,76	2,25	3,01	53,000	32	62	3,460	241	251	263	263	263	0,740	251	0,740	229	229	
27	78	2,34	0,66	77,5	22,5	2,34	0,68	2,34	0,68	2,34	3,02	45,590	33	67	3,440	240	251	264	264	264	0,673	251	0,673	230	230	
28	81	2,43	0,57	81,1	18,9	2,45	0,57	2,45	0,57	2,45	3,02	34,640	33	63	3,760	241	251	263	263	263	0,546	251	0,546	230	230	
29	84	2,52	0,48	84,1	15,9	2,53	0,48	2,53	0,48	2,53	3,01	42,720	33	65	3,850	241	251	266	266	266	0,543	251	0,543	230	230	
30	87	2,61	0,39	86,8	13,2	2,63	0,40	2,63	0,40	2,63	3,03	28,260	33	65	3,610	241	252	265	265	265	0,473	252	0,473	231	231	
31	90	2,70	0,30	89,7	10,3	2,71	0,31	2,71	0,31	2,71	3,02	19,040	34	64	3,180	240	251	267	267	267	0,351	251	0,351	230	230	
32	93	2,79	0,21	93,0	7,0	2,80	0,21	2,80	0,21	2,80	3,01	20,150	33	63	3,580	240	251	263	263	263	0,444	251	0,444	231	231	
33	96	2,88	0,12	95,7	4,3	2,89	0,13	2,89	0,13	2,89	3,02	19,760	33	62	4,080	240	251	264	264	264	0,234	251	0,234	231	231	
34	99	2,97	0,03	96,4	3,6	2,94	0,11	2,94	0,11	2,94	3,05	17,360	33	64	4,680	241	251	266	266	266	0,212	251	0,212	231	231	
35	100	3,00	0,00	100,0	0,0	3,02	0,00	3,02	0,00	3,02	3,02	0,000	0	0	4,750	239	251	269	269	269	0,000	251	0,000	0	0	

Numunelerdeki artan PET oranlarına göre değişen PET erime entalpi grafiği 1.set numuneler için Şekil 4.47’de gösterilmiştir.



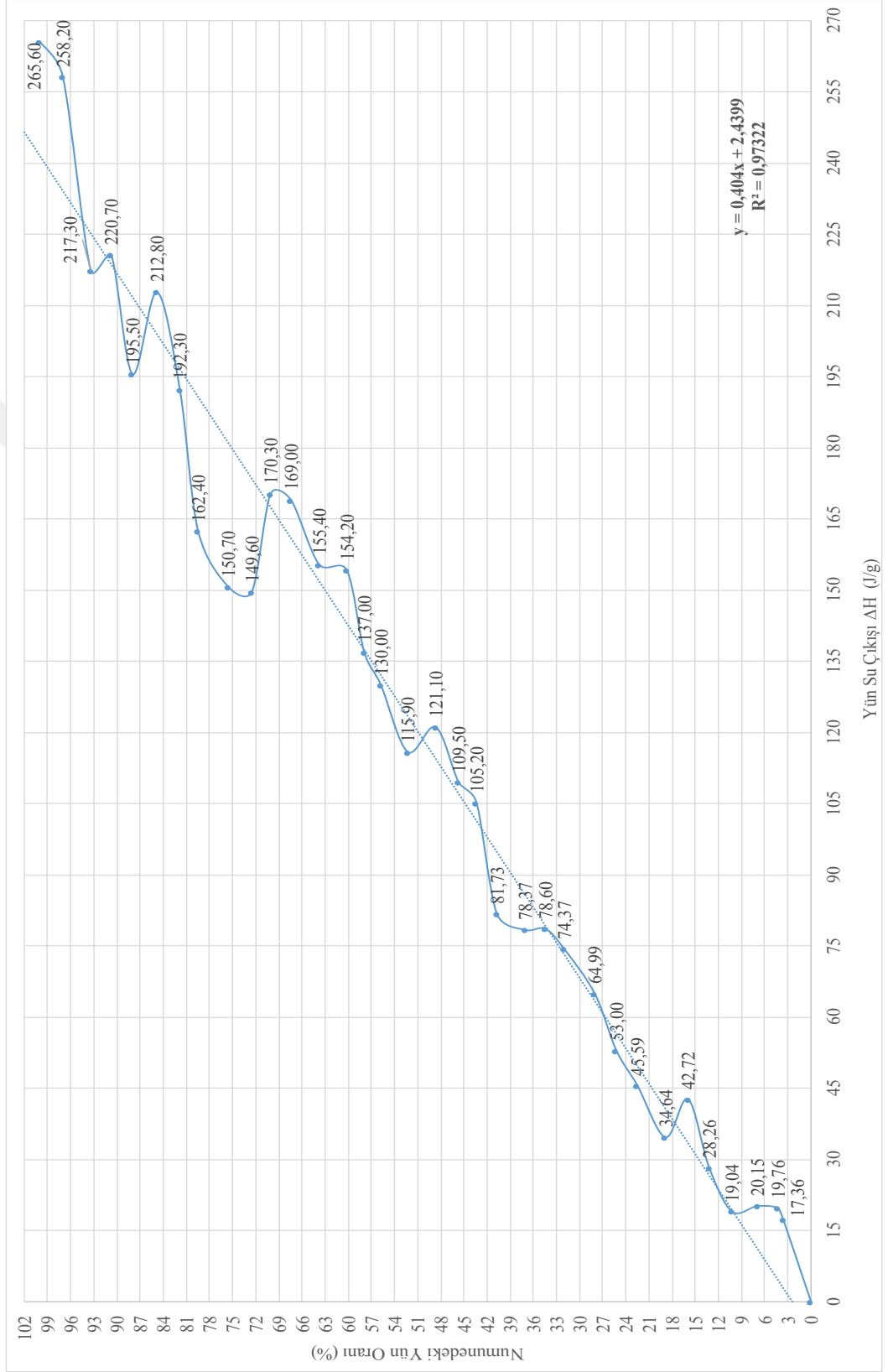
Şekil 4.47 : 1.set numunelerde PET oranına göre PET erime entalpisindeki değişim

Numunelerdeki artan PET oranlarına göre değişen yün su çıkış entalpi grafiği 1.set numuneler için Şekil 4.48’de gösterilmiştir.



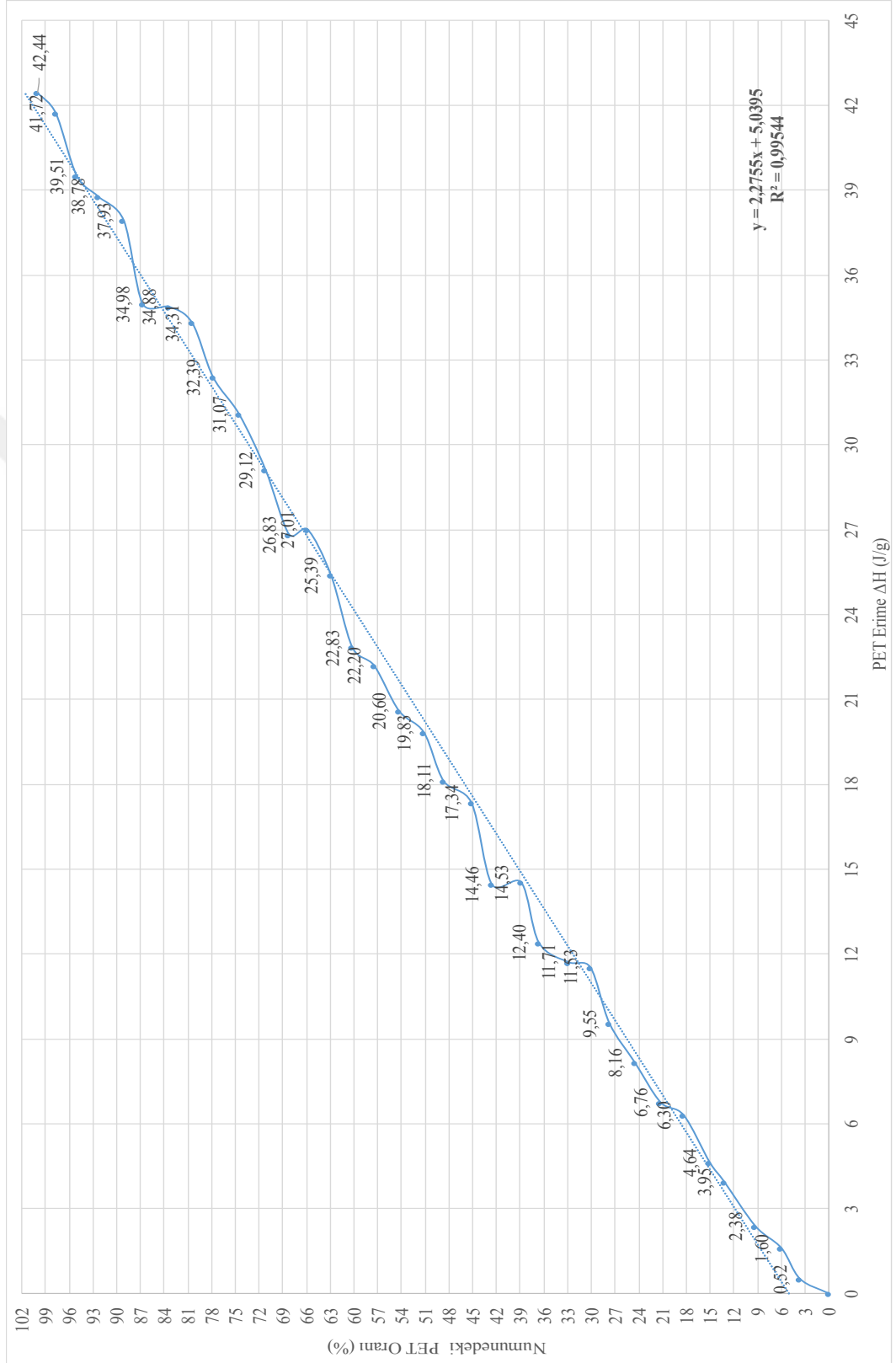
Şekil 4.48 :1.set numunelerde PET oranına göre yün su çıkış entalpisindeki değişim

Numunelerdeki artan yün oranlarına göre değişen yün su çıkış entalpi grafiği 1.set numuneler için Şekil 4.49’da gösterilmiştir.



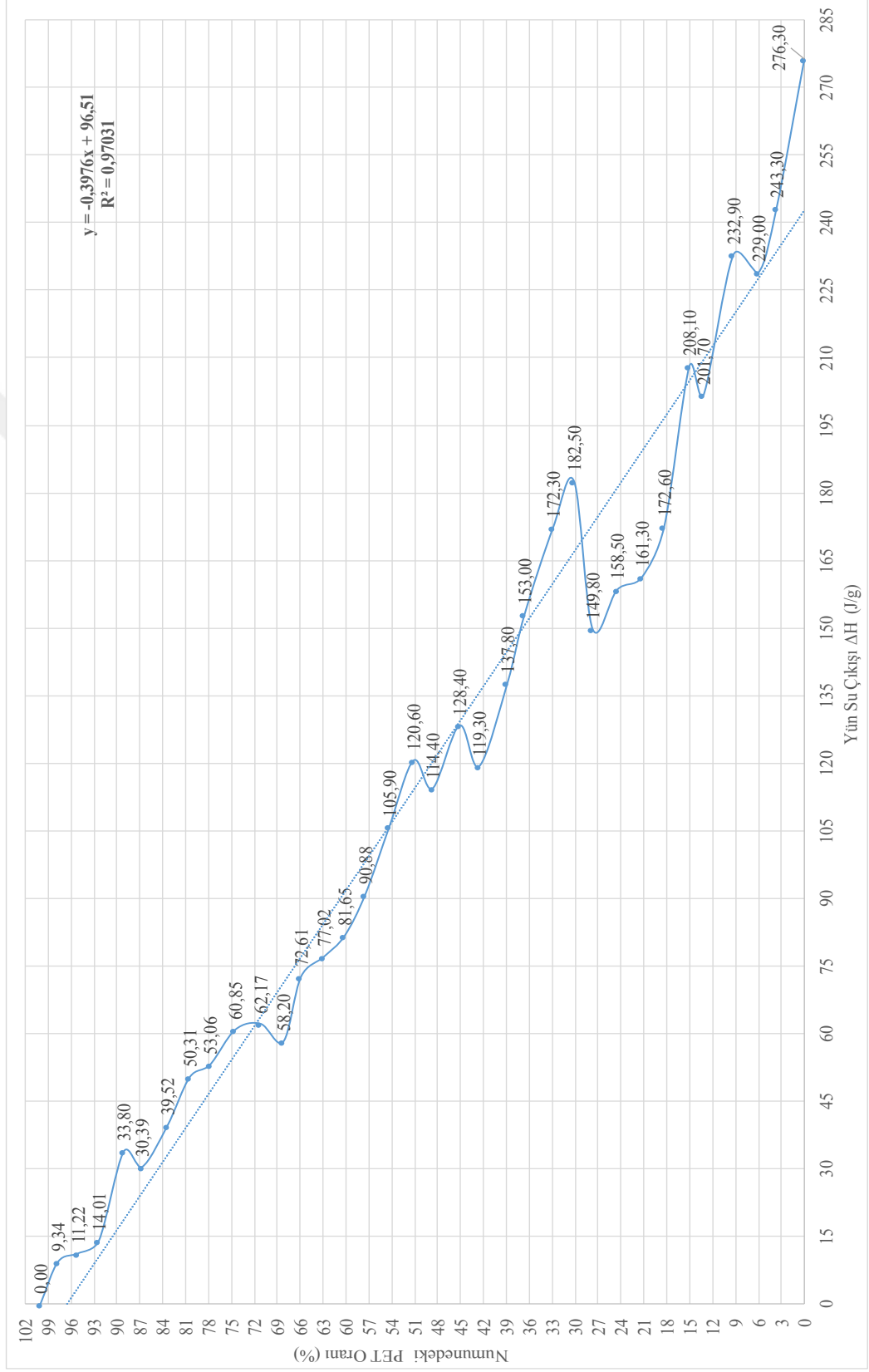
Şekil 4.49 : 1.set numunelerde yün oranına göre yün su çıkış entalpisindeki değişim

Numunelerdeki artan PET oranlarına göre değişen PET erime entalpi grafiği 2.set numuneler için Şekil 4.50’de gösterilmiştir.



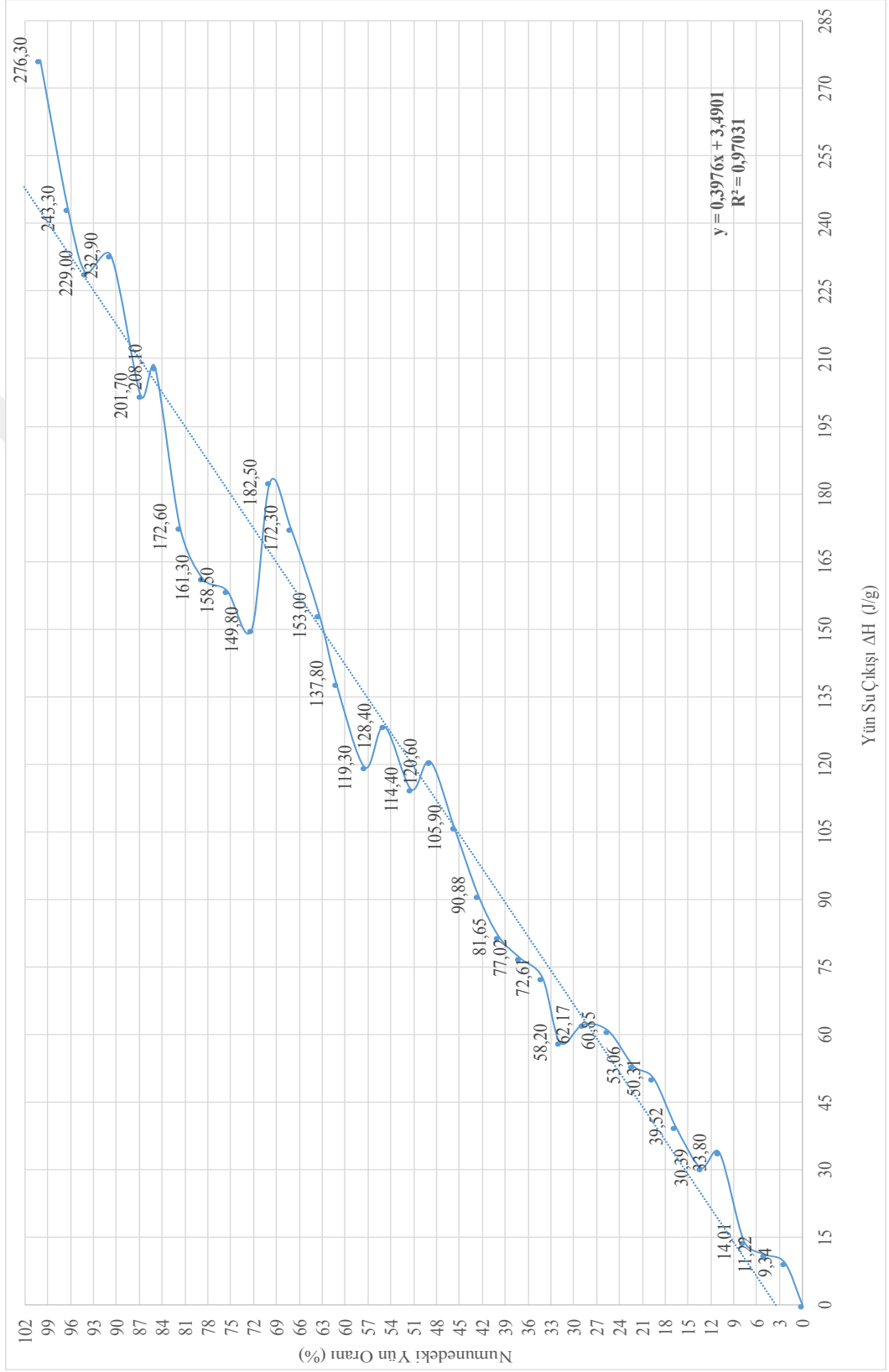
Şekil 4.50 : 2.set numunelerde PET oranına göre PET erime entalpisindeki değişim

Numunelerdeki artan PET oranlarına göre değişen yün su çıkış entalpi grafiği 2.set numuneler için Şekil 4.51’de gösterilmiştir.



Şekil 4.51 : 2.set numunelerde PET oranına göre yün su çıkış entalpisindeki değişim

Numunelerdeki artan yün oranlarına göre değişen yün su çıkış entalpi grafiği 2.set numuneler için Şekil 4.52’de gösterilmiştir.



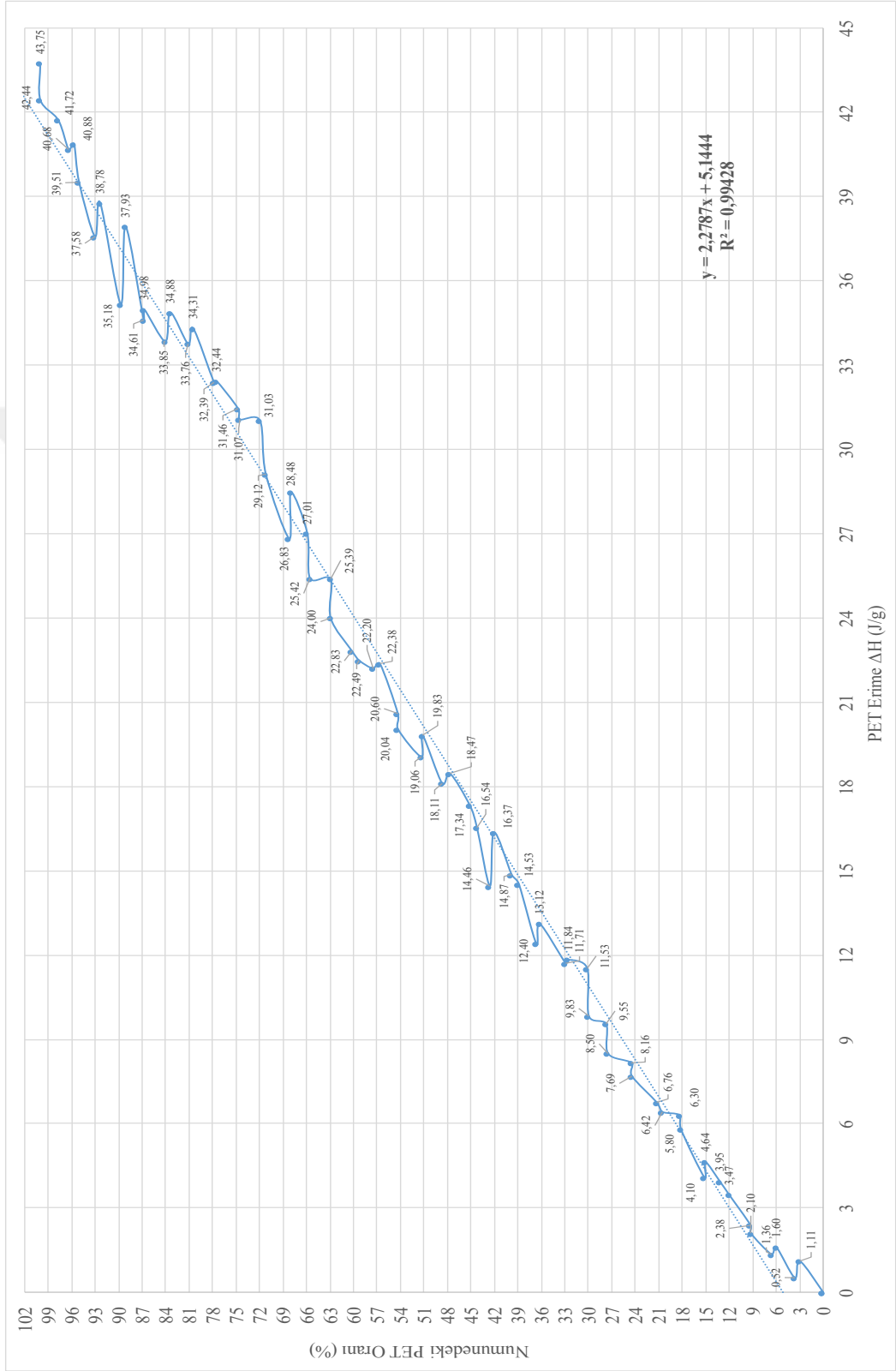
Şekil 4.52 : 2.set numunelerde yün oranına göre yün su çıkış entalpisindeki değişim

1.set ve 2.set numunelerin kompozisyon oranları ve DSC analizine ait toplu değerler Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 : 1.set ve 2.set numunelerin kompozisyon oranları ve DSC analizine ait toplu değerler.

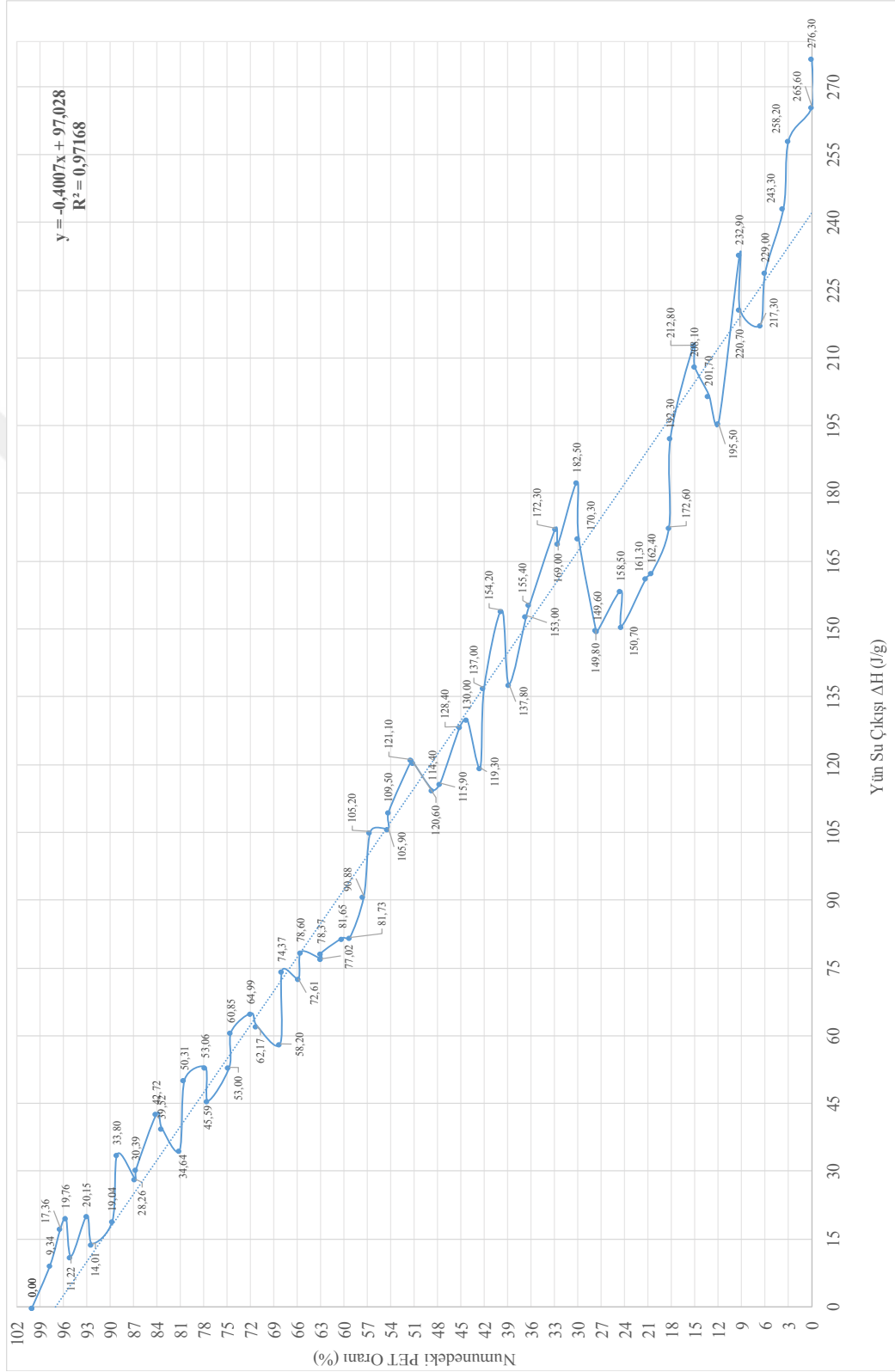
Sıra No	Numune Gerçek PET Oranı (%)	Numune Gerçek Yün Oranı (%)	PET Erime Entalpi Değişimi (ΔH) (J/g)	Yün Su Çıkışı Entalpi Değişimi (ΔH) (J/g)	Sıra No	Numune Gerçek PET Oranı (%)	Numune Gerçek Yün Oranı (%)	PET Erime Entalpi Değişimi (ΔH) (J/g)	Yün Su Çıkışı Entalpi Değişimi (ΔH) (J/g)
1	0,00	100,00	0,000	276,300	36	51,33	48,67	19,060	121,100
2	0,00	100,00	0,000	265,600	37	54,30	45,70	20,040	109,500
3	2,98	97,02	1,110	258,200	38	54,33	45,67	20,600	105,900
4	3,63	96,37	0,516	243,300	39	56,62	43,38	22,380	105,200
5	5,98	94,02	1,604	229,000	40	57,48	42,52	22,200	90,880
6	6,62	93,38	1,355	217,300	41	59,27	40,73	22,490	81,730
7	9,24	90,76	2,102	220,700	42	60,20	39,80	22,830	81,650
8	9,27	90,73	2,381	232,900	43	62,91	37,09	24,000	78,370
9	12,00	88,00	3,467	195,500	44	62,91	37,09	25,390	77,020
10	13,20	86,80	3,948	201,700	45	65,55	34,45	25,420	78,600
11	15,05	84,95	4,639	208,100	46	65,89	34,11	27,010	72,610
12	15,18	84,82	4,096	212,800	47	67,99	32,01	28,480	74,370
13	18,15	81,85	5,796	192,300	48	68,21	31,79	26,830	58,200
14	18,33	81,67	6,300	172,600	49	71,19	28,81	29,120	62,170
15	20,53	79,47	6,420	162,400	50	71,95	28,05	31,030	64,990
16	21,26	78,74	6,760	161,300	51	74,50	25,50	31,070	60,850
17	24,42	75,58	7,692	150,700	52	74,75	25,25	31,460	53,000
18	24,50	75,50	8,163	158,500	53	77,48	22,52	32,440	45,590
19	27,48	72,52	8,497	149,600	54	77,81	22,19	32,390	53,060
20	27,72	72,28	9,553	149,800	55	80,46	19,54	34,310	50,310
21	29,93	70,07	9,833	170,300	56	81,13	18,87	33,760	34,640
22	30,13	69,87	11,530	182,500	57	83,39	16,61	34,880	39,520
23	32,56	67,44	11,840	169,000	58	84,05	15,95	33,850	42,720
24	32,89	67,11	11,710	172,300	59	86,71	13,29	34,980	30,390
25	36,21	63,79	13,120	155,400	60	86,80	13,20	34,610	28,260
26	36,63	63,37	12,400	153,000	61	89,11	10,89	37,930	33,800
27	38,87	61,13	14,530	137,800	62	89,74	10,26	35,180	19,040
28	39,80	60,20	14,870	154,200	63	92,36	7,64	38,780	14,010
29	42,05	57,95	16,370	137,000	64	93,02	6,98	37,580	20,150
30	42,57	57,43	14,460	119,300	65	95,05	4,95	39,510	11,220
31	44,22	55,78	16,540	130,000	66	95,70	4,30	40,880	19,760
32	45,15	54,85	17,340	128,400	67	96,39	3,61	40,680	17,360
33	47,68	52,32	18,470	115,900	68	97,70	2,30	41,720	9,340
34	48,67	51,33	18,110	114,400	69	100,00	0,00	42,440	0,000
35	51,17	48,83	19,830	120,600	70	100,00	0,00	43,750	0,000

Numunelerdeki artan PET oranlarına göre değişen PET erime entalpi grafiği, 1.set ve 2.set numuneler için birleştirilmiş değerler Şekil 4.53'te verilmiştir.



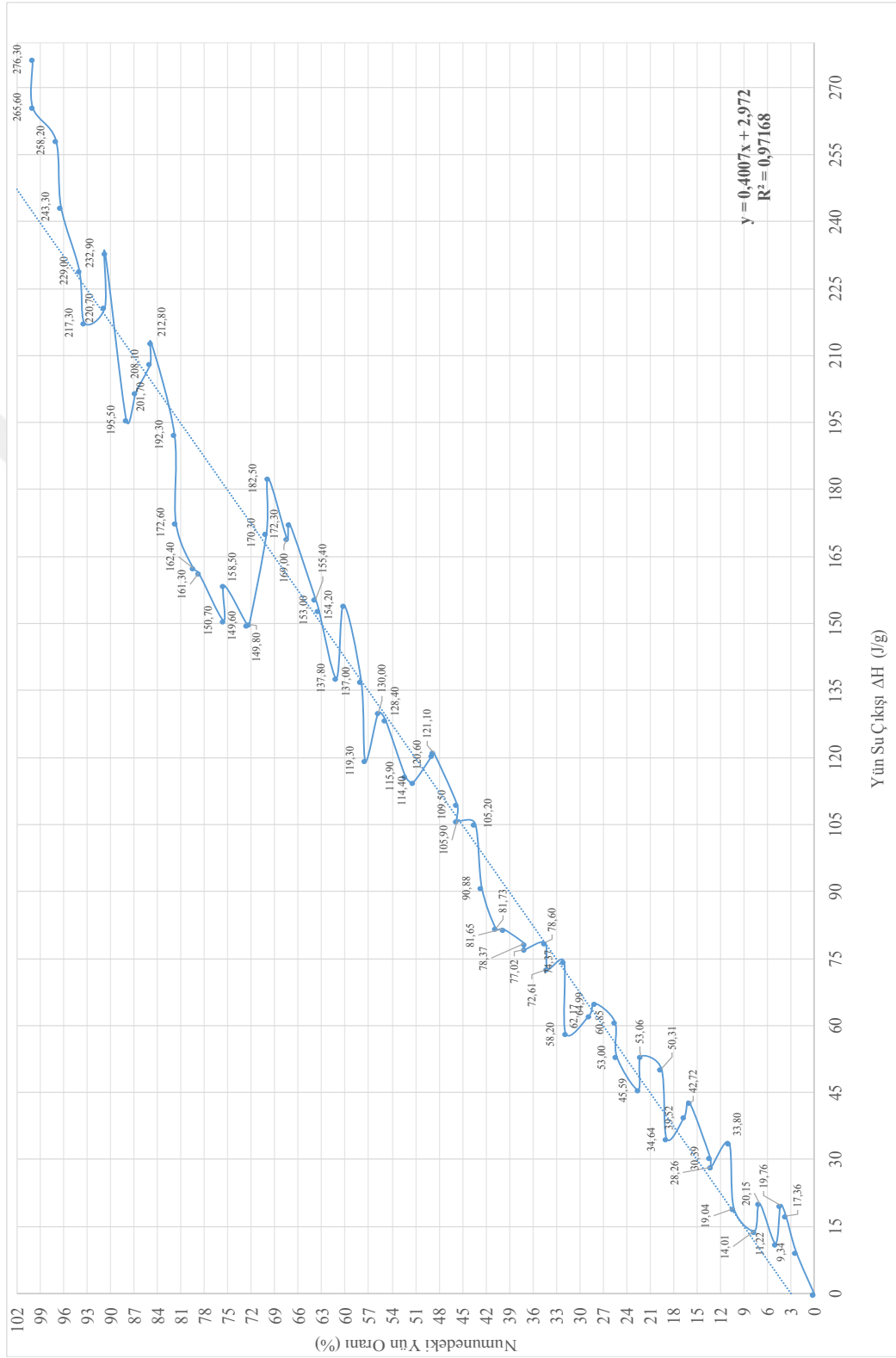
Şekil 4.53 : PET oranına göre PET erime entalpisindeki değişim (1.set ve 2.set numuneler birleştirilmiş değerler)

Numunelerdeki artan PET oranlarına göre değişen yün su çıkış entalpi grafiği, 1.set ve 2.set numuneler için birleştirilmiş değerler Şekil 4.54'te verilmiştir.



Şekil 4.54 : PET oranına göre yün su çıkış entalpisindeki değişim (1.set ve 2.set numuneler birleştirilmiş değerler)

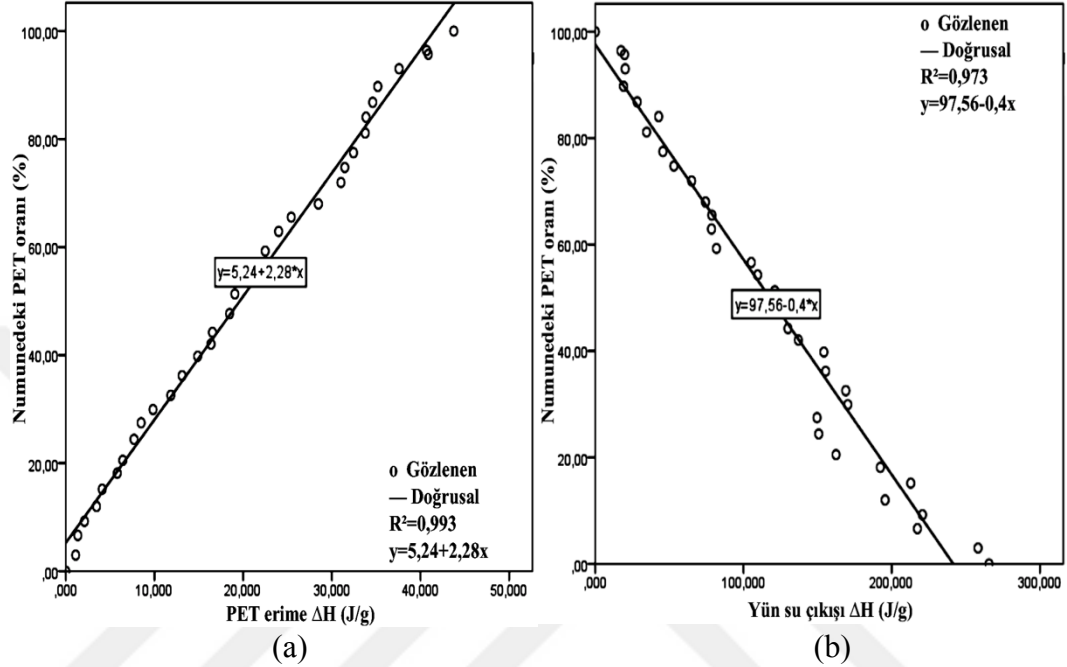
Numunelerdeki artan yün oranlarına göre değişen yün su çıkış entalpi grafiği, 1.set ve 2.set numuneler için birleştirilmiş değerler Şekil 4.55'te verilmiştir.



Şekil 4.55 : Yün oranına göre yün su çıkış entalpisindeki değişim (1.set ve 2.set numuneler birleştirilmiş değerler)

4.5 SPSS İstatistik Programı ile Yapılan Çalışma Sonuçları

Yapılan SPSS analizinden elde edilen, numunelerdeki artan PET oranlarına göre değişen PET erime entalpi grafiği ve yün su çıkış entalpi grafiği, 1.set numuneler için Şekil 4.56'da gösterilmiştir.



Şekil 4.56 : 1.set PET oranına göre PET erime (a) ve yün su çıkış (b) entalpileri

1.set numuneler için varyans analizi Çizelge 4.5'te, analiz özeti ise Çizelge 4.6'da gösterilmektedir.

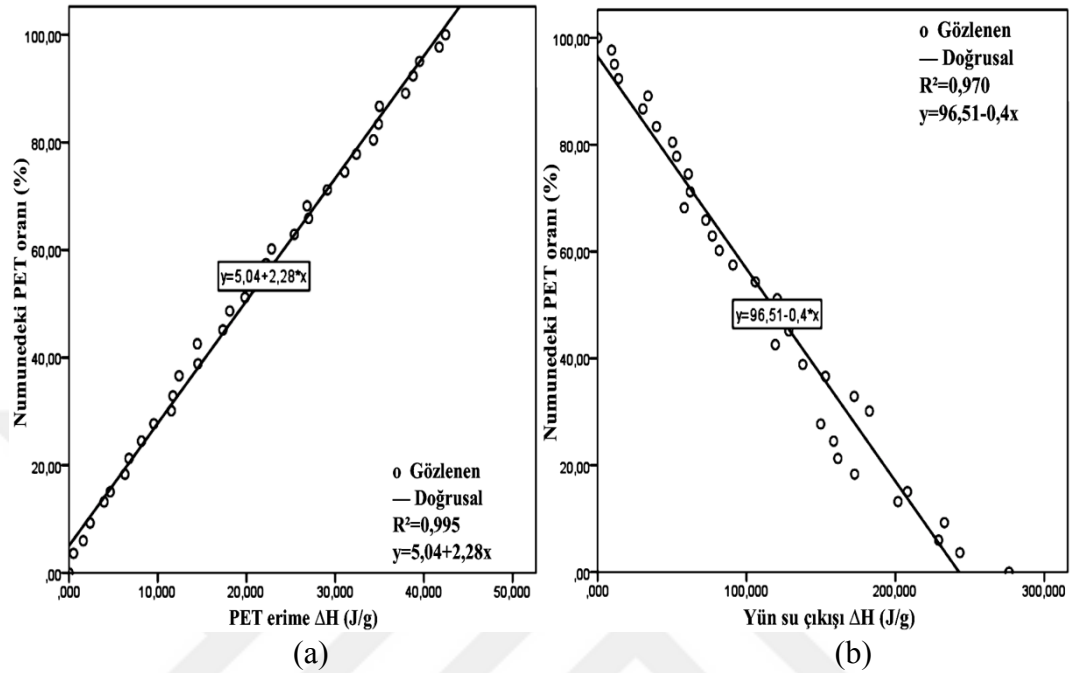
Çizelge 4.5 : 1.set için varyans analizi.

	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F	Anlamlılık
Regresyon	31206,883	1	31206,883	4821,26	0
PET Kalan	213,601	33	6,473		
Toplam	31420,485	34			
Regresyon	30578,896	1	30578,896	1199,046	0
Yün Kalan	841,589	33	25,503		
Toplam	31420,485	34			

Çizelge 4.6 : 1.set için analiz özeti.

	R	R ²	Düzeltilmiş R ²	Tahminin standart hatası
PET	0,997	0,993	0,993	2,544
Yün	0,987	0,973	0,972	5,05

Yapılan SPSS analizinden elde edilen, numunelerdeki artan PET oranlarına göre değişen PET erime entalpi grafiği ve yün su çıkış entalpi grafiği, 2.set numuneler için Şekil 4.57’de gösterilmiştir.



Şekil 4.57 : 2.set PET oranına göre PET erime (a) ve yün su çıkış (b) entalpileri 2.set numuneler için varyans analizi Çizelge 4.7’de, analiz özeti ise Çizelge 4.8’de gösterilmektedir.

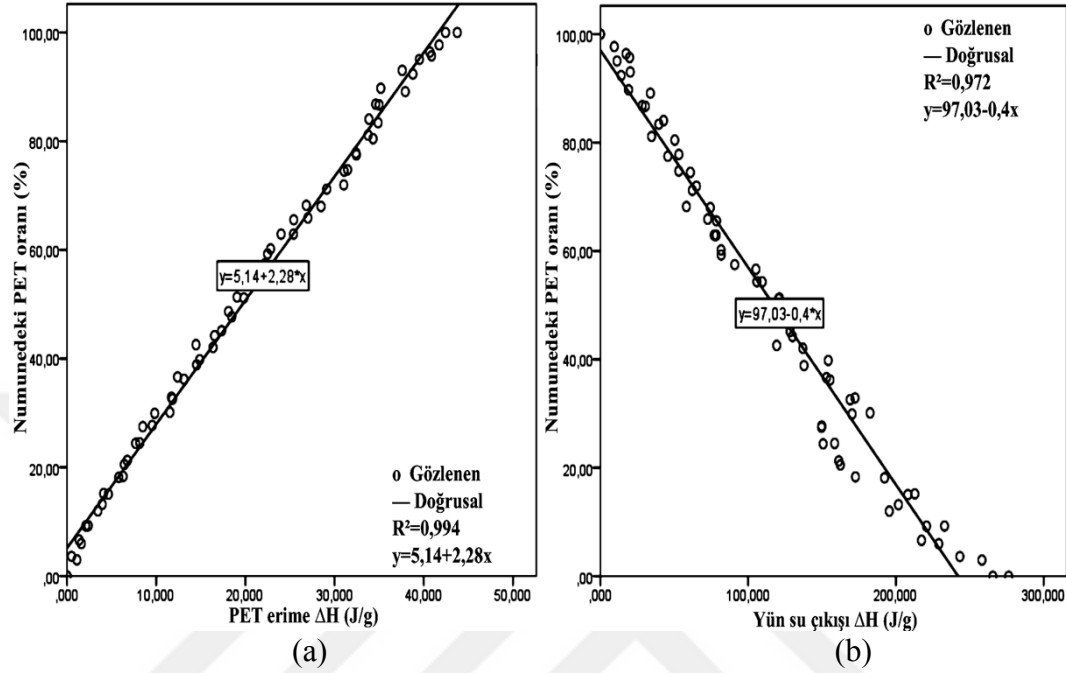
Çizelge 4.7 : 2.set için varyans analizi.

	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F	Anlamlılık
Regresyon	30969,843	1	30969,843	7204,039	0
PET Kalan	141,866	33	4,299		
Toplam	31111,708	34			
Regresyon	30187,661	1	30187,661	1078,076	0
Yün Kalan	924,047	33	28,001		
Toplam	31111,708	34			

Çizelge 4.8 : 2.set için analiz özeti.

	R	R ²	Düzeltilmiş R ²	Tahminin standart hatası
PET	0,998	0,995	0,995	2,073
Yün	0,985	0,97	0,969	5,292

Yapılan SPSS analizinden elde edilen, numunelerdeki artan PET oranlarına göre değişen PET erime entalpi grafiği ve yün su çıkış entalpi grafiği, 1.set & 2.set numuneler için birleştirilerek Şekil 4.58’de gösterilmiştir.



Şekil 4.58 : PET oranına göre PET erime (a) ve yün su çıkış (b) entalpileri (1.set ve 2.set birleştirilmiş)

1.set & 2.set numuneler için birleştirilmiş değerlere ait varyans analizi Çizelge 4.9’da, analiz özeti ise Çizelge 4.10’da gösterilmektedir.

Çizelge 4.9 : Birleştirilmiş değerler için varyans analizi.

	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F	Anlamlılık
Regresyon	62174,841	1	62174,841	11822,463	0
PET Kalan	357,615	68	5,259		
Toplam	62532,456	69			
Regresyon	60761,224	1	60761,224	2332,707	0
Yün Kalan	1771,231	68	26,048		
Toplam	62532,456	69			

Çizelge 4.10 : Birleştirilmiş değerler için analiz özeti.

	R	R ²	Düzeltilmiş R ²	Tahminin standart hatası
PET	0,997	0,994	0,994	2,293
Yün	0,986	0,972	0,971	5,104

Elde edilen tüm DSC verilerinin MS Excel analizi ile oluşturulan denklemleri Çizelge 4.11’de ve SPSS analizleri ile oluşturulan denklemleri ise Çizelge 4.12’de toplu şekilde verilmiştir. İki analiz sonucunda da birebir aynı denklemler bulunmuştur.

Çizelge 4.11 : MS Excel regresyon analizinden elde edilen denklemler.

Denklem Tipi, R ² , k	1.Set	2.Set	Birleştirilmiş
PET erime entalpisine göre PET oranı (%) denklemi	$y = (2,2821x + 5,2461) k$	$y = (2,2755x + 5,0395) k$	$y = (2,2787x + 5,1444) k$
Denklem R ²	R ² = 0,9932	R ² = 0,99544	R ² = 0,99428
Yün su çıkış entalpisine göre PET oranı (%) denklemi	$y = (-0,404x + 97,56) k$	$y = (-0,3976x + 96,51) k$	$y = (-0,4007x + 97,028) k$
Denklem R ²	R ² = 0,97322	R ² = 0,97031	R ² = 0,97168
Yün su çıkış entalpisine göre yün oranı (%) denklemi	$y = (0,404x + 2,4399) k$	$y = (0,3976x + 3,4901) k$	$y = (0,4007x + 2,972) k$
Denklem R ²	R ² = 0,97322	R ² = 0,97031	R ² = 0,97168
k düzeltme katsayısı	(29,43 / lab indiyum entalpisi)	(29,43 / lab indiyum entalpisi)	(29,43 / lab indiyum entalpisi)

Çizelge 4.12 : SPSS analizinden elde edilen denklemler.

Denklem Tipi, R ² , k	1.Set	2.Set	Birleştirilmiş
PET erime entalpisine göre PET oranı (%) denklemi	$y = (2,28x + 5,24) k$	$y = (2,28 + 5,04) k$	$y = (2,28x + 5,14) k$
Denklem R ²	R ² = 0,993	R ² = 0,995	R ² = 0,994
Yün su çıkış entalpisine göre PET oranı (%) denklemi	$y = (-0,4x + 97,56) k$	$y = (-0,4x + 96,51) k$	$y = (-0,4x + 97,03) k$
Denklem R ²	R ² = 0,973	R ² = 0,970	R ² = 0,972
k düzeltme katsayısı	(29,43 / lab indiyum entalpisi)	(29,43 / lab indiyum entalpisi)	(29,43 / lab indiyum entalpisi)

Çizelge 4.11 ve 4.12’de verilen denklemlerde;

y : Lif oranı (%) ,

x : Entalpi (J/g) ,

k : Çalışmada bulunan ortalama indiyum entalpisi / test yapılacak laboratuvarın indiyum entalpisi’dir.

Hem SPSS hem de MS Excelde DSC çalışmasından elde edilen sonuçlar analiz edilmiştir. SPSS programı ile yapılan varyans analizi sonuçlarına göre numune kompozisyonundaki PET lif oranı ile erime enerjisi arasında ve yün lifi oranı ile yün su çıkış enerjisi arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmüştür. Bu ilişkilerin matematiksel olarak ispatlanması için hem SPSS programında hem de MS Excel programında regresyon analizi yapılmıştır. Her iki yöntemde göre elde edilen regresyon eğri denklemlerinin R^2 lerinin %97 ve üzeri olduğu görülmüştür. Bu sonuçtan dolayı elde edilen denklemlerin doğruluğunun ve hassasiyetinin yüksek olduğu bulgusuna erişilmiştir. Ayrıca çalışılan her iki numune setinde de R^2 lerin yüksek çıkması test tekrarlanabilirliğinin yüksek olduğunu göstermektedir.

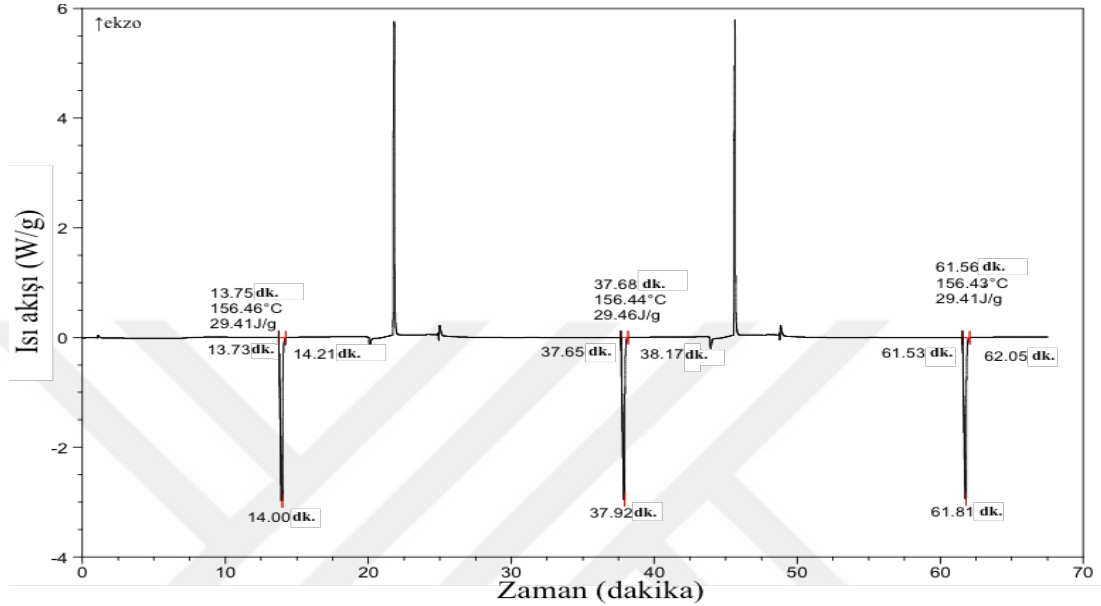
4.6 Ölçüm Belirsizliği Hesabı

Uluslararası Standart Organizasyonu (ISO) 17025 ve ISO Ölçüm Belirsizliği Açıklama Kılavuzu (GUM) gibi uluslararası dokümanlara göre temel laboratuvar işlemlerinin belirsizliklerinin ölçülmesi bir zorunluluktur. Analizlerdeki ölçümler her zaman tam ve kesin değildir ve bu kesin olmamanın (belirsizliklerin) derecesinin rakamsal olarak ifade edilmesi gerekir.

Ölçüm belirsizliği bir ölçümün sonucu ile ilgili olası dalgalanmaları tanımlayan istatistiksel parametredir. Analizle ilgili her bir laboratuvar işlemlerinin ve prosedürlerimin belirsizliğinin saptanarak ve daha sonra da birleştirilmiş toplam belirsizlik hesaplanması ile bulunabilir [43].

Her laboratuvar analiz sırasında kullanacağı cihazlar için kendi ölçüm belirsizliklerini hesaplamalıdır. Bu çalışmada ölçüm belirsizliği hesaplanırken ağırlık, indiyum entalpisi, PET erime entalpisi ve yün su çıkış entalpisi değişkenleri dikkate alınmıştır. Hesaplama kullanılan 5 adet yün-PET karışım numune kondüsyonlanmadan hazırlandığından, yün su çıkış entalpi değerleri birbirine göre oldukça farklı çıkmıştır (bk. Çizelge 4.13). Buna bağlı olarak su çıkış entalpisinin standart sapması da yüksek olduğundan (bk. Çizelge 4.14) belirsizlik hesabında sadece PET erime entalpi

değeri dikkate alınmıştır. Yün su çıkışı bazında yapılacak çalışmalarda analizin doğruluğunun artırılması için numune en az 12 saat kondüsyonlanmış ortamda bekletilmeli, numune tartımında eldiven kullanılmalı, tartımlar kondüsyonlanmış ortamda gerçekleştirilmeli, tartımdan hemen sonra numune kapsüllenererek ortam dışına çıkartılmadan DSC analizine geçilmelidir.



Şekil 4.59 : İndiyum termogramı

Ölçüm belirsizliği hesabında kullanılan indiyum kalibrasyonuna ait termogram Şekil 4.59’da verilmiştir. Kalibrasyonda kullanılan indiyum metalinin Lot numarası W03A058, ağırlığı 8,82 mg’dir. İndiyum doğrulamasında kullanılan program şu şekilde seçilmiştir: 10 °C/dk ile 220°C’ye ısıtma; 40 °C/dk ile 30°C’ye soğutma; 10 °C/dk ile 220°C’ye ısıtma; 0 °C/dk ile 30°C’ye soğutma; 10 °C/dk ile 220°C’ye ısıtma.

Çizelge 4.13’te verilen indiyum entalpi değerlerinin ortalaması olan 29,43 J/g değeri, oluşturulan metot denklemindeki k düzelme katsayısında kullanılmıştır.

Çizelge 4.13 : Belirsizlik değişkenleri ölçümleri.

Değişkenler	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	4. Ölçüm	5. Ölçüm
Ağırlık (g)	2,89184	2,89848	2,89404	2,87987	2,87578
İndiyum Entalpi (J/g)	29,41	29,49	29,41	-	-
Erime Entalpi (J/g)	30,92	31,37	29,38	32,36	30,5
Su çıkış Entalpi (J/g)	56,88	62,54	68,42	64,31	73,41

Belirsizlik bütçesi oluşturulması için tüm değişkenlere ait numune ölçümleri tamamlandıktan sonra değerlerin Çizelge 4.14’te görülen standart sapmaları hesaplanmıştır. Ağırlık validasyonu ölçümleri ise Çizelge 4.15’te verilmiştir.

Çizelge 4.14 : Değişkenlerin standart sapmaları.

Değişkenler	Değerler
Ağırlık	0,00867736
İndiyum entalpi	0,037712362
Erime entalpi	0,982152738
Su çıkış entalpi	5,564600255
Ağırlık (validasyon)	0,012488943

Çizelge 4.15 : Ağırlık validasyon ölçümleri.

Ölçüm	Değer	Ölçüm	Değer	Ölçüm	Değer
1	1,31996	6	1,31963	11	1,30693
2	1,31351	7	1,3497	12	1,29919
3	1,31939	8	1,33341	13	1,31079
4	1,30958	9	1,30983	14	1,30522
5	1,32181	10	1,32253	15	1,30217

Çizelge 4.16 : Belirsizlik bütçesi.

No	Belirsizlik Kaynağı	Standart Belirsizlik u(x _i)	Birim	Dağılım Tipi	Dağılım Katsayısı (k _i)	Duyarlılık Katsayısı (c _i)	Varyans U _i (y)	U ²
U1	Terazi kalibrasyon sertifikası	0,00012	g	Normal	2	1,00	0,00006000	0,00000000
U2	Tekrarlanabilirlik-ölçümler arası	0,00867736	g	Normal	1	1,00	0,00867736	0,00007530
U3	Kütle Tekrar üretilebilirlik-validasyon	0,00002	g	Normal	1	1,00	0,00002000	0,00000000
U4		0,01249	g	Normal	1	1,00	0,01249000	0,00015600
U5	Terazi çözünürlüğü	0,000005	g	Dikdörtgen	√3	1,00	0,00000289	0,00000000
U6	Ortam nem değişimi	4	% rh	U	√2	0,0001	0,00028284	0,00000008
U7	Cihaz İndiyum entalpisi tekrarlanabilirlik	0,037712362	J/g	Normal	1	1,00	0,03771236	0,00142222
U8		0,982152738	J/g	Normal	1	1,00	0,40096218	0,16077067

$$U_c=(k=2 \text{ için } \%95 \text{ güven aralığında genişletilmiş bileşik belirsizlik } U_c=2 [(U_1(y)+U_2(y)+\dots+U_7(y))/1/2] = \mathbf{0,81}$$

Çizelge 4.16'da gösterilen belirsizlik bütçesi hesabına göre ölçüm belirsizliği birleşik belirsizlik formülüne göre hesaplanmıştır. Birleşik standart belirsizlik Formül 4.1'e göre hesaplanır.

$$u_c=[U_1(y)+U_2(y)+\dots+U_7(y)]^{1/2} \quad (4.1)$$

k=2 için %95 güven aralığında genişletilmiş belirsizlik Formül 4.2'ye göre hesaplanmıştır.

$$U_c= k.u_c = 2 [(U_1(y)+U_2(y)+\dots+U_7(y))^{1/2}] \quad (4.2)$$

Bu formüllerde;

u_c : Birleşik standart belirsizlik,

$U_i(y)$: Varyans,

k : Hassasiyet katsayısı

U_c : Genişletilmiş belirsizlik'tir.

Çizelge 4.16'da gösterilen belirsizlik bütçesine göre genişletilmiş birleşik belirsizlik 0,81 bulunmuştur. Bu sonuca göre, geliştirilen DSC metodunda Çizelge 4.11'de verilen denklemlere göre bulunan lif kompozisyonundaki PET oranı veya yün oranı sonuçlarının %95 güven aralığında ± 1 olarak raporlanması kabul edilebilir sınırlar içindedir denilebilir.

4.7 Laboratuvarlar Arası Karşılaştırma Test Sonuçları

Çalışma kapsamında geliştirilen DSC metodu denklemlerinin kesinliği ve doğruluğu laboratuvarlar arası karşılaştırma testleriyle de ispatlanmıştır. Referans numune kullanılarak yapılan karşılaştırma testlerinde, DSC metodunun standart metot olan TS EN ISO 1833-4'e göre doğruluğu ve kesinliğinin yüksek çıktığı görülmüştür.

Karşılaştırma testlerinin gerçekleştirildiği laboratuvar isimleri, gizlilik ilkesi açısından belirtilmemiştir. Ancak tüm laboratuvarlar TS EN /IEC 17025 kapsamında akreditedir. TS EN ISO 1833-4 metoduna göre yapılan karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 4.17, Çizelge 4.18 ve Çizelge 4.19'daki gibidir.

Çizelge 4.17 : TS EN ISO 1833-4 metodu (Lab A, Lab B) ve geliştirilen DSC metodu karşılaştırmaları.

	TS EN ISO 1833-4 Metodu		DSC Metodu			Referans Değer	
	Lab A oran (%)	Lab B oran (%)	Yün su çıkış entalpisi (J/g)	Bulunan oran (%)	PET erime entalpisi (J/g)	Bulunan oran (%)	Oran (%)
Bileşenler	31,4	30,6	65,112	29,06	-	-	30
Hav İpliği	68,6	69,4	-	-	30,906	75,56	70
Yün PET							

Çizelge 4.18 : TS EN ISO 1833-4 metodu (Lab B) ve geliştirilen DSC metodu karşılaştırmaları.

		TS EN ISO 1833-4 Metodu		DSC Metodu			Referans Değer
Bileşenler		Lab B oran (%)	Yün su çıkış entalpisi (J/g)	Bulunan oran (%)	PET erime entalpisi (J/g)	Bulunan oran (%)	Oran (%)
Atkı	Yün	79,8	191,9	79,86	-	-	80
	PET	20,2	-	-	7,827	22,97	20
Çözücü	Yün	79,6	193,2	80,38	-	-	80
	PET	20,4	-	-	7,402	22,01	20

Çizelge 4.19 : TS EN ISO 1833-4 metodu (Lab B, Lab C) ve geliştirilen DSC metodu karşılaştırmaları.

		TS EN ISO 1833-4 Metodu		DSC Metodu			Referans Değer	
Bileşenler		Lab B oran (%)	Lab C oran (%)	Yün su çıkış entalpisi (J/g)	Bulunan oran (%)	PET erime entalpisi (J/g)	Bulunan oran (%)	Oran (%)
	Yün	42	43	101,3	43,56	-	-	43
	PET	53	53	-	-	23,53	58,76	53
	Elastan	5	4	-	-	-	-	4

Çizelge 4.19’da analiz sonuçları verilen iplik kompozisyonundan elastan, fiziksel olarak çıkartılarak geri kalan lif karışımının DSC ölçümleri yapılmıştır. Örneğin, bulunan %43,56 yün oranı, %100’lük lif karışımından %4’lük orandaki elastan çıkarıldıktan sonra kalan kütleinin yüzdesidir. Dolayısıyla DSC metoduna göre üçlü karışım numunesindeki asıl yün ve PET oranları Formül 4.3 ve Formül 4.4 ile hesaplanabilir.

$$\text{Yün oranı (\%)} = (96 \cdot 43,56) / 100 = 41,81 \quad (4.3)$$

$$\text{PET oranı (\%)} = (96 \cdot 58,76) / 100 = 56,4 \quad (4.4)$$

Tüm karşılaştırmalı test sonuçları incelendiğinde, yün oranı hesaplamalarında, geliştirilen DSC metodu ve TS EN ISO 1833-4 metoduna göre yapılan test sonuçlarının birebir eşleştiği görülmüştür. DSC metodu sonucu, birleştirilmiş numune değerleriyle, yün su çıkış entalpisine göre yün oranını bulma denklemi kullanılarak ($y = 0,4007x + 2,972$) (bk. Çizelge 4.11) hesaplanmıştır.

Karşılaştırmalı test sonuçlarında PET oranı hesaplamalarında ise DSC metodu ve TS EN ISO 1833-4 metoduna göre yapılan test sonuçları arasında bir sapma mevcuttur. Erime entalpisine göre PET oranı bulma denklem sonuçlarının doğruya yaklaştırılabilmesi için, birleştirilmiş numune değerleriyle, PET erime entalpisine göre PET oranı denklemi (bk. Çizelge 4.11) ($y=2,2787x+5,1444$) sonucu ile yün su çıkışı entalpisine göre PET oranı bulma denklemi ($y=-0,4007x+97,028$) sonuçlarının ortalamasının alınabileceği öngörülmüştür.

Ör. Çizelge 4.17’de bulunan değerlere göre hesaplama yapıldığında; 30,906 J/g olan PET erime entalpsi $y=2,2787x+5,1444$ denklemine girildiğinde, PET oranı % 75,56 bulunmaktadır. 65,112 J/g olan yün su çıkış entalpsi $y=-0,4007x+97,028$ denklemine girildiğinde PET oranı % 70,93 bulunmaktadır. Hem PET erime entalpisinden hem de yün su çıkış entalpisinden faydalanılarak, PET oranı iki denklem sonucunun ortalaması alınarak doğruya yaklaştırılmaya çalışılabilir. Ortalama sonucu PET oranı %73,24 bulunmaktadır. Bu değer, referans oran olan %70’e daha yakındır.

4.8 Test Sonuçları Benzerlik Analizi

Yapılan istatistiksel değerlendirmede, PET erime entalpisine göre %95 güven aralığında TS EN ISO 1833-4’e göre analiz yapan laboratuvarlar ve yeni geliştirilen DSC metodu sonuçları arasındaki benzerlik oranı %96 bulunmuştur. Yün su çıkışı entalpisine göre ise %95 güven aralığında laboratuvarlar ve DSC metodu sonuçları birebir aynı çıkmıştır, yani benzerlik %100’dür. Çizelge 4.20’de, yapılan istatistiksel çalışma sonucunda %95 güven aralığında referansa bağlı olarak laboratuvar analiz sonuçları arasındaki korelasyon gösterilmektedir. PET erime entalpisinin benzerlik oranının yün su çıkışı entalpi oranına göre düşük çıkmasının PET morfolojisindeki değişimle alakalı olduğu düşünülmektedir. Yıldırım K. ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadaki [28] veriler ışığında durum değerlendirildiğinde, DSC’de 2. çevrimden önceki soğutma esnasında oluşan sıcaklık dalgalanmaları neticesinde, PET morfolojisinde oluşan kristal bozukluklar ve büyüklük varyasyonunun, erime enerjisinde değişikliklere sebep olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.20 : %95 güven aralığında referansa bağlı olarak laboratuvar analiz sonuçları arasındaki korelasyon.

Kontrol değişkenleri		Lab A (TS EN ISO1833- 4 metodu)	Lab B (TS EN ISO1833- 4 metodu)	Su çıkış ΔH 'a göre (DSC metodu)	PET erime ΔH 'a göre (DSC metodu)	
Referans	Lab A (TS EN ISO1833-4 metodu)	Korelasyon	1	1	-1	-0,961
		Anlamlılık (2 yönlü)		0	0	0,178
		Bootstrap 95% Alt Güven Üst aralığı	1	1	-1	-1
	Lab B (TS EN ISO1833-4 metodu)	Korelasyon	1	1	-1	-0,961
		Anlamlılık (2 yönlü)	0		0	0,178
		Bootstrap 95% Alt Güven Üst aralığı	1	1	-1	-1
	Su çıkış ΔH 'a göre (DSC metodu)	Korelasyon	-1	-1	1	0,961
		Anlamlılık (2 yönlü)	0	0		0,178
		Bootstrap 95% Alt Güven Üst aralığı	-1	-1	1	0,961
	PET erime ΔH 'a göre (DSC metodu)	Korelasyon	-0,961	-0,961	0,961	1
		Anlamlılık (2 yönlü)	0,178	0,178	0,178	
		Bootstrap 95% Alt Güven Üst aralığı	-1	-1	0,961	1
		-0,961	-0,961	1	1	

Referans bazındaki korelasyona (bk. Çizelge 4.21) bakıldığında ise benzerliğin %99 olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

Çizelge 4.21 : %95 güven aralığında eşleştirilmiş örnekler için t-testine göre referans ile laboratuvar analiz sonuçları arasındaki benzerlik oranı.

Eşleştirilmiş örnekler		N	Korelasyon	Anlamlılık
1.Eş	Referans & Su çıkış ΔH 'a göre	4	1	0
2.Eş	Referans & PET erime ΔH 'a göre	4	0,998	0,002
3.Eş	Referans & LabB	4	1	0
4.Eş	Referans & LabA	4	1	0

4.9 DSC Termogram Analizinde Pik Alanı Hesaplama Yöntemi

Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen verilerden yola çıkılarak, DSC termogramlarından pik alanı hesaplayabilmek için bazı yöntemler geliştirilmiştir. Test sonuçlarındaki tekrarlanabilirliğin ve laboratuvarlar arası test sonuçlarındaki benzerliğin %95 güven aralığında sağlanması için aşağıdaki kriterlere uyulması gerekmektedir.

1-DSC analizi ısıtmalı soğutmali sistemi olan bir cihazda yapılmalıdır.

2-Test öncesinde indiyum doğrulaması yapılmalı ve indiyum erime entalpisi denklemde yerine yazılmalıdır.

3-Kullanılacak DSC cihazı, tercihen bu metodun oluşturulmasında kullanılan DSC veya daha yüksek çözünürlüğe, pik yükseklik oranına, daha iyi baseline tekrar üretilebilirliğine, daha iyi baseline doğrusallığına ve daha iyi kalorimetrik tekrarlanabilirliğe sahip olmalıdır.

4-Pik alanı hesaplamasında doğrusal metot kullanılmalıdır.

5-Su çıkışına ait entalpi hesaplaması, su çıkışının başlangıcı ve bitiş noktaları baz alınarak oluşturulan pik alanı analiz edilerek yapılmalıdır.

6-Kompozisyon oranı belirlenmesinde ikinci çekimde oluşan PET erime piki değerlendirmeye alınmalıdır. Kontrol için birinci çekimden elde edilen, yün yapısında bulunun suyun çıkışına ait pikin regresyon denklemi kullanılmalıdır.

7-PET oranı hesaplamasında kullanılan PET erime pik alanı bulunurken;

- Eğim düzgün oluşmuş ise baseline eğimini bozmayacak şekilde termogramı tamamlamak üzere bitiş noktası maksimum noktada seçilerek pik alanı belirlenmelidir.
- Eğim düzgün oluşmamış termogramlarda ise, alan ve bitiş noktası maksimum olacak şekilde pik alanı belirlenmelidir.
- Alan hesaplamasında alan çizgisi üzerinde hiçbir şekilde termogram eğrisi kalmamasına dikkat edilmelidir.
- İkinci çevrimdeki erime pikinin düzgün oluşmaması halinde analiz tekrar edilmelidir.
- Sonuçların güvenilirliğini arttırmak için birden fazla analiz yapılarak ortalama alan değeri kullanılmalıdır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüzde kullanılan TS EN ISO 1833-4 test metodunun; protein lifi içeren lif karışımlarının kantitatif analizinde hipoklorit çözeltisinin özel olarak hazırlanması gerekmesi, aktif klor konsantrasyonunun sabit kalmaması nedeniyle bu çözeltinin tekrar kullanılabilirliğinin olmaması, kullanılan çözücünün çözünmesi beklenen lifin dışındaki bileşenlere de zarar verme olasılığının yüksek olması, test esnasında tekrarlı tartımların yapılma zorunluluğu, birçok farklı alet ve aparatların kullanılması gerekmesi, test süresinin yaklaşık 2 gün olması, bunların yanında enerji, su ve kimyasal sarfiyatının yüksek olması, uzman iş gücü gerektirmesi gibi zorlukları ve engelleri bulunmaktadır.

Buna karşın bu çalışmada geliştirilen DSC metodunda ise yalnızca bir kez numune tartımı gerçekleştirilmiş, numune kapsüllenerak DSC cihazına yüklenmiş ve cihazın gerçekleştirdiği analiz sonucunda oluşan termogramlar yorumlanmıştır. Termogramlardan elde edilen, elyaflara ait entalpi değerleri, tez çalışması esnasında oluşturulan denklemlere girilerek lif kompozisyon oranları tayin edilmiştir. Toplam analiz süresi numune hazırlama ile birlikte yaklaşık 1,5 saat sürmüştür. Bu nedenle yün-PET karışimli tekstil bileşenlerinde DSC metodunun kullanılmasının efektif olduğu sonucuna varılmıştır.

TS EN ISO 1833-4'e göre analiz yapan laboratuvarlar arası korelasyon analizinde bulunan sonuç ile geliştirilen DSC metoduna göre yapılan analiz sonuçları arasındaki benzerlik %95 güven aralığı içinde PET oranında %96, yün oranında ise %100 çıkmış, böylece metodun doğruluğu da test edilmiştir. Bu benzerlikten dolayı söz konusu metodun kullanılabilmesi ancak uluslararası kabul gören bir metot haline gelebilmesi için doğruluğunun geliştirilmesi gerekliliği öngörülmüştür. Bunun için sonraki çalışmalarda daha fazla örnekle ve daha farklı karışımlarla çalışma yapılarak, bu metodun pamuk-PET, viskon-PET gibi diğer lif kompozisyon oranlarının belirlenmesinde de kullanılabilmesi öngörüsü yapılmıştır.

Diğer analitik cihazlar olan FT-IR ve TGA ile de benzer analizler yapılmıştır. FT-IR spektrumlarının ATR ünitesi üzerine denk gelen lif yoğunluğuna göre değiştiği

görölmüş, numune içindeki lif dağılımının homojen olmaması nedeniyle miktarsal analize gidilememiştir. TGA termogramları incelendiğinde ise karışım içindeki lif oranı değıştikçe eğrideki eğim değışiminin doğrusal olmadığı görölmüş, eğimdeki değışiklerle kompozisyondaki lif oranları arasında bir regresyon bulunmadığı için TGA ile miktarsal analize gidilememiştir. Yapılan deneyler sonucu hem FT-IR hem TGA analizlerinin, lif kompozisyon oranı tayininde kullanımına uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada TS EN ISO 1833-4 metoduna alternatif bir test metodu geliştirilmiş ve DSC cihazı ile yün-PET karışımlı tekstil malzemelerinde kantitatif analiz yapılabileceğı gösterilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1]TS 4739, **Tekstil liflerinin tanınması metotları**. (1986). Ankara, Türkiye: TSE.
- [2]TS 1700, **Tekstil-İkili lif karışımları-Kantitatif kimyasal analiz metotları**. (2003). Ankara, Türkiye: TSE.
- [3]TS 4785, **Tekstil - Üçlü lif karışımları - Kantitatif kimyasal analiz metotları**. (2004). Ankara, Türkiye: TSE.
- [4]TS EN ISO 1833-1, **Tekstil-Kantitatif kimyasal analizler- Bölüm 1: Deneylerin genel prensipleri**. (2012). Ankara, Türkiye: TSE.
- [5]TS EN ISO 1833-2, **Tekstil - Kantitatif kimyasal analizler - Bölüm 2: Üçlü lif karışımları**. (2012). Ankara, Türkiye: TSE.
- [6]TS EN ISO 1833-4, **Tekstil-Kantitatif kimyasal analizler- Bölüm 4: Bazı protein ve bazı diğer liflerin karışımı (hipoklorit kullanılan yöntem)**. (2012). Ankara, Türkiye: TSE.
- [7]ISO/TR 6741-4, **Tekstil-Lifler ve iplikler-Sevkiyatı yapılan mamullerin ticari kütlesinin tayini bölüm 4:Ticari katkı (tolerans) ve ticari nem için kullanılan değerler**. (2003). Ankara, Türkiye: TSE.
- [8]Guifang, W. & Hai, M. & Xin, P. (2015). Identification of Varieties of Natural Textile Fiber Based on Vis/NIR Spectroscopy Technology. *IEEE Advanced Information Technology, Electronic and Automation Control Conference (IAEAC)*, (ss. 585-589). China: Chongqing, Aralık 19-20.
- [9]Gray, F.M., Smith, M.J., Silva, M.B., (2011). Identification and Characterization of Textile Fibers by Thermal Analysis. *Journal of Chemical Education*, 88(4), 476-479, doi: 10.1021/ed1004068.
- [10]Siroka, B., Siroky, J., Bechtold, T., (2011). Application of ATR FT-IR Single Fiber Analysis for the Identification of a Foreign Polymer in Textile Matrix. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 16, 259–268, doi: 10.1080/1023666X.2011.570066.
- [11]Molloy, J.F. & Naftaly, M. & Andreev, Y.M. & Izaak, T.I. & Lanskii, G.V. & Svetlichnyi, V.A., (2014). Identification of Textile Fiber by IR and Raman Spectroscopy. *39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, (ss. 1-2). USA: The University of ArizonaTucson, Eylül 14-19.
- [12]Deng, F., Lin, X., He, Y., Li, S., Zi, R., Lai, S., Zeng, X., (2015). Quantitative Analyses of Fibers by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, 32(2), 121-127, doi: 10.3724/SP.J.1249.2015.02121.
- [13]Miki, T., Tokutake, S., Ishizawa, H., (2010). Infrared Spectroscopy of Fiber Composition of Textile Products. *Journal of the Illuminating Engineering Institute of Japan*, 94(8A), 436-440.

- [14]**Sodyum Hipoklorit Çözeltisi.** Erişim: 10 Şubat 2017, <http://www.sodyumhipoklorit.net/sodyumhipoklorit-tehlike.html>
- [15]**Sodyum Hipoklorit Üretimi.** Erişim: 10 Şubat 2017, <http://www.e-kimya.com/sodyum-hipoklorit-uretimi-ve-deney-metotlari.html>.
- [16]**Markinson, K.R.,** (1974). The Role of Chlorine in Oxidative Antifeltting Treatment of Wool. *Textile Research Journal*, 44(11), 856-857.
- [17]**Harris, M., Smith, A.L.,** (1936). Oxidation of Wool: Test for Determining the Extent of Oxidation. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 17, 577-583.
- [18]**Lobo, H., Bonilla, J.V.** (2003). *Handbook of Plastics Analysis*. New York, USA: Marcel Dekker Inc.
- [19]**Bursa Teknik Üniversitesi, Lif ve Polimer Mühendisliği Bölümü.** (2015). *Yıldırım, K., Polimer Karakterizasyonunda İleri Metodlar Ders Notları*, [PowerPoint Slaytları].
- [20]**Yıldırım, K., Altun, Ş., Ulcay, Y.,** (2011). DSC Anaysis of Partially Oriented (Poy) and Textured Poly(Ethylene Teraphtalate) Yarns. *Research Journal of Chemical Sciences*, 1(9), 57-66.
- [21]**Ehrenstein, W.G., Riedel, G. ve Trawiel, P.** (2004). *Thermal Analysis of Plastics*. Munich, Germany: Hanser Publishers.
- [22]**Yıldırım, K.** (2015). *Tekstilde Özel Konular, Termoplastik Poliester İplik Morfolojisi ve Özellikleri Eğitim Kitapçığı*, Bursa, Türkiye: BUTEKOM.
- [23]**Sichina, W.J.** (2000). *DSC as Problem Solving Tool: Measurement of Percent Crystallinity of Thermoplastics*. Norwalk, USA:Perkin Elmer Instruments Inc.
- [24]**Indium Tracking.** Erişim 21 Şubat 2017, <http://www.tainstruments.com/support/>.
- [25]**Mark, H.F.** (2003). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volume 3 Polyesters*. USA: John Wiley and Sons Inc.
- [26]**Abdel-Hadey, E.E., Abdel-Hamed, M.O., Gomaa, M.M.,** (2013). Preparation and Characterization of Commercial Polyethyleneterephthalate Membrane for Fuel Cell Applications. *Journal of Membrane Science and Technology*, 3(2), 122-129, doi:10.4172/2155-9589.1000122.
- [27]**Yıldırım, K., Ulcay, Y.,** (2014). An Experimental Study and Model Development of Poly (ethylene terephthalate) Yarn Morphology. *E-Polymers*, 14(2), 121-131, doi: 10.1515/epoly-2013-0068.
- [28]**Yıldırım, K., Köstem, M., Aydın, N., Tuna, H., Cenan, A.,** (2014). Twist Setting Temperature and Time Effects on Morphology of Polyethylene Terephthalate Yarn. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 24(2), 186-194.
- [29]**Sichina, W.J.** (2000). *DSC as Problem Solving Tool: Isothermal Cristallization of Polymers*. Norwalk, USA: Perkin Elmer Inc.
- [30]**Richardson, M.J.,** (1984). Thermal Analysis of Polymers Using Quantitative Differential Scanning Calorimetry. *Polymer Testing*, 4(2-4), 101-115.
- [31]**Properties of Wool Fiber.** Erişim: 10 Haziran 2017, <https://www.sciencelearn.org.nz/resources/875-wool-fibre-properties>

- [32]**Properties of Wool Fiber.** Erişim: 10 Haziran 2017, <http://www.campaignforwool.co.nz/technical-and-information>
- [33]**Chemical Properties of Wool Fiber.** Erişim: 10 Haziran 2017, <http://textilelearner.blogspot.com.tr/2015/12/physical-and-chemical-properties-of.html>
- [34]**Wool Fiber.** Erişim: 10 Haziran 2017. <https://textInfo.wordpress.com/2011/11/09/wool/>
- [35] **Mark, H.F.,** (2003). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volume 12 Wool*, Third Edition, 546-561, John Wiley and Sons Inc., USA.
- [36]**Wool Properties.** Erişim: 10 Haziran 2017. http://textilelearner.blogspot.com.tr/2011/08/characteristics-of-wool-fabrics_4217.html
- [37]**Chemical Properties of Wool Fiber.** Erişim: 10 Haziran 2017, <http://textilecore.com/chemical-properties-of-wool/>
- [38]**Chemical Properties of Wool Fiber.** Erişim: 9 Temmuz 2017, http://www.iwto.org/sites/default/files/files/iwto_resource/file/20160825_IWTO_Fact%20Sheets_Fact%20Sheet%201.4.pdf
- [39]**Wool Fiber.** Erişim: 22 Mayıs 2017, http://nzwool.co.nz/wp-content/uploads/2017/04/Merino-for_Military-Applications.pdf
- [40]**Kilinc, F.S.** (2013). *Handbook of Fire Resistance Textiles*. USA: Woodhead Publishing Limited.
- [41]**Physical Properties of Wool Fiber.** Erişim: 10 Haziran 2017, <http://textilelearner.blogspot.com.tr/2015/12/physical-and-chemical-properties-of.html>
- [42]**Hammer, A.,** (2013). *Thermal Analysis of Polymers, Selected Application Handbook*. Fedelich N., Giani S., Hempel E., Jing N., Nijman M., Riesen R., Schawe J., Schubnell M., 1-40, Mettler-Toledo AG, Switzerland.
- [43]**Tiryaki, O.,** (2009). Bitki Koruma Ürünlerinin Kalıntı Analizlerinde Temel Laboratuvar İşlemlerinin Ölçüm Belirsizlikleri. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 24(2), 124-132.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Seher Cihan Usul
Doğum Tarihi ve Yeri : 24.08.1983
E-posta : usulseher@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2006, Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Tekstil Mühendisliği

