T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

Alifatik ve Aromatik Poliamit esaslı Karbon Lif Üretimi ve Karakterizasyonu

Proje No: FCD-2012-4005

Çok Disiplinli Araştırma Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:
Prof Dr İsmail Karacan
Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü

Araştırmacının Adı Soyadı:
Prof Dr Talat Özpozan
Fen Fakültesi, Kimya Bölümü

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Birimi
Tarafından FCD-2012-4005 kodlu proje ile desteklenmiştir.

TEMMUZ 2015

KAYSERİ

İÇİNDEKİLER

ÖZET **6**
ABSTRACT **7**
1. GİRİŞ **8**
1.1. Karbon Lifinin Tarihi Gelişimi 8
1.2. Dünya'da ve Türkiye'de Karbon Lif Pazarı 9
2. AMAÇ VE KAPSAM **13**
3. GENEL BİLGİLER **14**
3.1. Karbon Allotropları 15
3.1.1. Elmas 15
3.1.2. Grafit 16
3.1.3. Fullerenler 16
3.1.4. Karbon Nanotüpler 16
3.2. Karbon Kaynakları 17
3.3. Karbon Liflerinin Yapısı ve Morfolojisi 17
3.4. Karbon Lif Üretim Aşamaları 21
3.4.1. Stabilizasyon (Oksidasyon) 22
3.4.2. Karbonizasyon 27
3.4.3. Grafitizasyon 28
3.5. Karbon Lif Üretiminde Kullanılan Hammaddeler ve Üretim Yöntemleri 29
3.5.1. PAN Esaslı Karbon Lif Üretimi 30
3.6. Karbon Liflerinin Özellikleri 36
3.7. Karbon Lifinin Kullanım Alanları 43
3.7.1. Hava ve Uzay Endüstrisi 43
3.7.2. Rüzgar Enerjisi 44
3.7.3. Sportif Malzemeler 45
3.7.4. Otomotiv Endüstrisi 46
3.7.5. Elektronik 47
3.7.6. Yapı ve İnşaat Endüstrisi 47
3.7.7. Denizcilik 48
3.7.8. Sağlık Sektörü 49
3.8. Karbon Lifinin Geleceği 49
4. GEREÇ VE YÖNTEM **54**
4.1. Materyal 54
4.2. Testlerde Kullanılan Cihazlar 54
4.2.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 54
4.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA) 54
4.2.3. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektrometresi 55
4.2.4. Raman Spektrometresi 55
4.2.5. X-Işını Difraksiyonu (XRD) 55
4.2.6. Yoğunluk Kolonu Cihazı 55
4.2.7. Mukavemet Test Cihazı 56
4.2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 56
4.2.9. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Cihazı 56
4.2.10. Karbon Tüp Fırını 56
4.2.11. Elementel Analiz Cihazı 57
4.3. Diğer Cihazlar 57
4.3.1. İplik Numara Çıkrığı 57
4.3.2. Optik Mikroskop 57
4.3.3. Stabilizasyon (Isıl İşlem) Fırını 57

4.3.4. ETÜV (Kurutma Fırını) 58
4.3.5. Elektronik Hassas Terazi 58
4.3.6. Mekanik ve Manyetik Karıştırıcılar 58
4.3.7. pH Ölçüm Aleti 58
4.3.8. Fritöz (Isıtıcı) 58
4.3.9. Santrifüj Cihazı 59
4.4. Yöntem 59
4.4.1. DSC Deneyleri 59
4.4.2. TGA Deneyleri 60
4.4.3. FT-IR Deneyleri 61
4.4.4. XRD Deneyleri 63
4.4.5. Mukavemet Deneyleri 66
4.4.6. Yoğunluk Deneyleri 66
4.4.7. Raman Deneyleri 67
4.4.8. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Deneyleri 70
4.4.9. Elektriksel İletkenlik Deneyleri 71
4.4.10. Elementel Analiz Deneyleri 74
4.4.11. Karbonizasyon Deneyleri 74
4.4.12. Ham Nylon 66 Üzerinde Yapılan Kimyasal İşlemler 74
5. BULGULAR 78
5.1. Nylon 6 Stabilizasyon Çalışmaları 78
5.2. Renk Değişimi ve Yakma Testi 78
5.3. İplik Numara Ölçümleri 80
5.4. Lif Çapı Ölçümleri 80
5.5. Yoğunluk Ölçümleri 80
5.6. Mukavemet Ölçümleri 82
5.7. DSC Analizi 84
5.8. TGA Analizi 86
5.9. FT-IR Analizi 87
5.10. X-RD Analizi 89
5.11. SEM Çalışması 90
6.1. Karbonizasyon İşlemi Öncesi Çalışmalar 92
6.2. Karbonizasyon Çalışması 97
6.2.1. İplik Numara Ölçümleri 97
6.2.2. Lif Çapı Ölçümleri 98
6.2.3. Yoğunluk Deneyleri 99
6.2.4. Mukavemet Çalışması 99
6.2.5. FT-IR Çalışması 100
6.2.7. Elektriksel İletkenlik Çalışması 103
6.2.8. SEM Çalışması 105
7. Nylon 6.6 stabilizasyon çalışmaları 107
7.1. Sulu % 3 $CuCl_2$ (Bakır Klorür) Setine Ait Stabilizasyon Çalışmaları 107
7.1.1. Renk Değişimi ve Yakma Testi 107
7.1.2. İplik Numarası Ölçümleri 108
7.1.3. Lif Çapı Ölçümleri 108
7.1.4. Yoğunluk Ölçümleri 108
7.1.5. Mukavemet Ölçümleri 109
7.1.6. DSC Analizi 110
7.1.7. TGA Analizi 114
7.1.8. FT-IR Analizi 116

7.1.9. X-RD Analizi 120
7.2. Sulu % 3 $CuCl_2$ ile Stabilize Olmuş Nylon 66 Numuneye Ait Karbonizasyon Çalışmaları 125
7.2.1. Ön Karbonizasyon Çalışmaları 125
7.2.2. Nylon 6.6 Karbonizasyon Çalışmaları 128
7.3. Etanol İçerisinde % 1 $CuCl_2$ (Bakır Klorür) ile Nylon 66 Stabilizasyon Çalışması ... 131
7.3.1. Sulu % 3 $CuCl_2$ ve Susuz (Etanol İçerisinde) % 1 $CuCl_2$ ile Kimyasal İşlem Sonucu Mukavemet Verilerinin Karşılaştırılması 133
7.4. Etanol İçerisinde % 1 $CuCl_2$ (Bakır Klorür) ile Nylon 66 Karbonizasyon Çalışmaları 134
7.4.2. Lif Çapı Ölçümleri 137
7.4.3. Yoğunluk Ölçümleri 138
7.4.4. Mukavemet Ölçümleri 140
7.4.5. FT-IR Ölçümleri 145
7.4.6. X-RD Ölçümleri 147
7.4.7. Element Analizi 150
7.4.8. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri 151
7.4.9. SEM Çalışması 152
8.0. Meta-aramid karbonizasyon çalışmaları 154
8.1. Karbon verimi, lif çapı ve yoğunluk 154
8.2. Element analizi 155
8.3. X-ışını difraksiyonu 156
8.4. IR spektroskopisi 161
8.5. Raman spektroskopisi 164
8.6. Mekanik özellikler 168
8.7. Elektriksel özellikler 172
8.8. Yüzey morfolojisi 174
9.0. Para-aramid karbonizasyon çalışmaları 175
9.1. Lif çapı, karbon verimi ve yoğunluk ölçümlerinin değerlendirilmesi 178
9.2. Element analizi sonuçlarının değerlendirilmesi 179
9.3. X-ışını difraksiyon ölçümlerinin değerlendirilmesi 180
9.4. Raman spektrumlarının değerlendirilmesi 185
9.5. Mukavemet testi ölçümlerinin değerlendirilmesi 189
9.6. Elektriksel iletkenlik ölçümlerinin değerlendirilmesi 192
10. TARTIŞMA VE SONUÇ 194
KAYNAKLAR 205

Alifatik ve Aromatik Poliamit esaslı Karbon Lif Üretimi ve Karakterizasyonu

ÖZET

Bu proje çalışmasında karbon lif üretim hammaddesi olarak alifatik naylon 6 ve naylon 66 lifleri kullanılmıştır. Aromatik poliamit hammaddesi olarak meta-aramit ve para-aramit karbon lif üretiminde kullanılmıştır. Naylon 6 ve naylon 66 liflerinin termoplastik özellik göstermesi nedeni ile termal stabilizasyon ve karbonizasyon aşamaları yerine getirilmiştir. Aromatik polimer yapısından dolayı meta-aramid ve para-aramid lifleri doğrudan karbonizasyon işlemine maruz bırakılmışlardır. Karbonizasyon işlemleri azot gazı ortamında 500-1100ºC arasında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar naylon 6 ve naylon 6 liflerine kimyasal işlem uygulamakla başlamış, $CuCl_2$ sulu çözeltisi ile yaş işlem sonunda stabilizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Stabilizasyon işleminde amaç numunenin yüksek sıcaklıklara dayanımını sağlamaktır. Hazırlanan numunelerin iplik numarası, lif çapı, yoğunluğu, mukavemeti test edilmiş, DSC, TGA, X-RD ve SEM analizleri yapılmıştır. Stabilizasyon sonrası azot gazı ortamında karbonizasyon işlemleri yerine getirilmiştir. Elde edilen karbon lif numunelerinin iplik numarası, lif çapı, mukavemeti, yoğunluğu ölçülmüş; FT-IR, X-RD, SEM analizi yapılmış ve elektriksel iletkenlik özellikleri incelenmiştir. Karbon lif yüzey analizinde taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılmıştır. Çalışmalar sonunda elde edilen karbon lif numunelerinin mekanik özellikleri, yoğunluğu, karbon oranı, elektriksel iletkenliği karbonizasyon sıcaklığının artması ile artmış, lif çapı, iplik numarası, karbon verimi, hidrojen ve azot oranı ise azalmıştır.

Anahtar kelimeler: Alifatik poliamit, aromatik poliamit, nylon 6, nylon 66, meta-aramid, para-aramid, karakterizasyon

Production and Chcracterization of Aliphatic and Aromatic polyamide-based carbon fibers

ABSTRACT

During the course of the present study, aliphatic polyamide fibers, namely polyamide 6 and polyamide 66, were used as precursors for the production of carbon fibers. Aromatic polyamids, such as meta-aramid and para-aramid, were also used as precursors for the production of carbon fibers. Due to the thermoplastic nature of the aliphatic polyamides, thermal stabilization and carbonization stages were performed. On the other hand, meta-aramid and para-aramid fibers were subjected to carbonization only due to the presence of aromatic rings in their chain structure. Carbonization step was carried out in a nitrogen atmosphere at temperatures ranging from 500 to 1100ºC. Thermal stabilization of nylon 6 and nylon 66 fibers was initiated with a chemical treatment using cupric chloride solution followed by stabilization treatment in an air atmosphere. The aim with thermal stabilization was to allow the chemically treated samples to resist high carbonization temperatures. Thermally stabilized samples were characterized using linear density, fiber diameter, density, mechanical properties, infrared spectroscopy, thermal analysis (DSC, TGA), X-Ray diffraction and scanning electron microscopy meaurements. Characterization of carbon fibers was performed using linear density, fiber diameter, density, mechanical properties, infrared spectroscopy, X-Ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and electrical property measurements. Surface morphology of carbon fibers was investigated using SEM. The results suggest that the mechanical properties, density, carbon content, electrical conductivity increase with increasing carbonization temperature, whereas the fiber diameter, linear density, carbon yield, hydrogen ve nitrogen content decreased with temperature.

Key words: Aliphatic polyamide, aromatic poliamide, nylon 6, nylon 66, meta-aramid, para-aramid, characterization

1. GİRİŞ

Karbon lifi, uygun hammaddenin çok yüksek sıcaklıklarda oksijenli ve oksijensiz ortamda ısıl işlemler yapılması ile elde edilen ve en az % 90 karbon elementi içeren lifler olarak tanımlanmaktadır [1]. Karbon lifleri ağırlıkça en az % 90 karbon içeren uygun bir öncü lifinin piroliziyle elde edilir [2]. Karbon lifleri organik esaslı hammaddelerin asal gaz ortamında 1000-1500 °C arasındaki ısıl işlemler ile elde edilir [3] (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Karbon lifleri [4,5].

Karbon lifleri genel olarak % 90'dan daha fazla karbon içerir ve yüksek gerilme mukavemeti (yaklaşık 2-7 GPa), iyi sıkıştırma mukavemeti (3 GPa'ya kadar), yüksek gerilme modülü (yaklaşık 200-900 GPa), düşük yoğunluk (yaklaşık 1.75-2.18 g/cm^3), iyi sıcaklık dayanımı, düşük termal genleşme, mükemmel elektrik ve termal iletkenlik ve iyi kimyasal dayanımı içeren dikkate değer özelliklere sahiptir [2,6,7].

1.1. Karbon Lifinin Tarihi Gelişimi

Ticari olarak kullanılan ilk karbon lifi Thomas Edison tarafından selülozik öncü liflerden 1879 yılında elektrik ampulünde filament olarak kullanılmak üzere üretilmiştir [8,9]. Bu patent karbon liflerinin varlığını gösteren ilk belgedir [6]. Onun selüloz esaslı karbon lifi Almanya'nın Berlin şehrinde 1880'lerde elektriksel aydınlatmada kullanıldı [10]. Edison'un bulduğu karbon lifi; pamuk veya bambu gibi selüloz esaslı malzemelerden yapılmıştır. Günümüzde kullanılanlar gibi petrol esaslı değildir. Bambu lifleri kontrol altında tutulan atmosfer şartlarında yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem ile karbonizasyon yapılmıştır. Bu günümüzde de en çok kullanılan ve "piroliz (ısıl bozunma)" olarak bilinen bir metottur. Sonuç olarak karbonize edilen bambu lifleri yanmaz ve ısıya dayanıklı hale gelmiştir [11,12].

İlk lif yapısı 1889 yılında oluşturulmuştur [8]. 1950'li yılların sonlarında yüksek sıcaklığa maruz kalacak kıyafetlerin üretimi için yapay ipeğin karbonize edilmesi ile karbon liflere ilgi

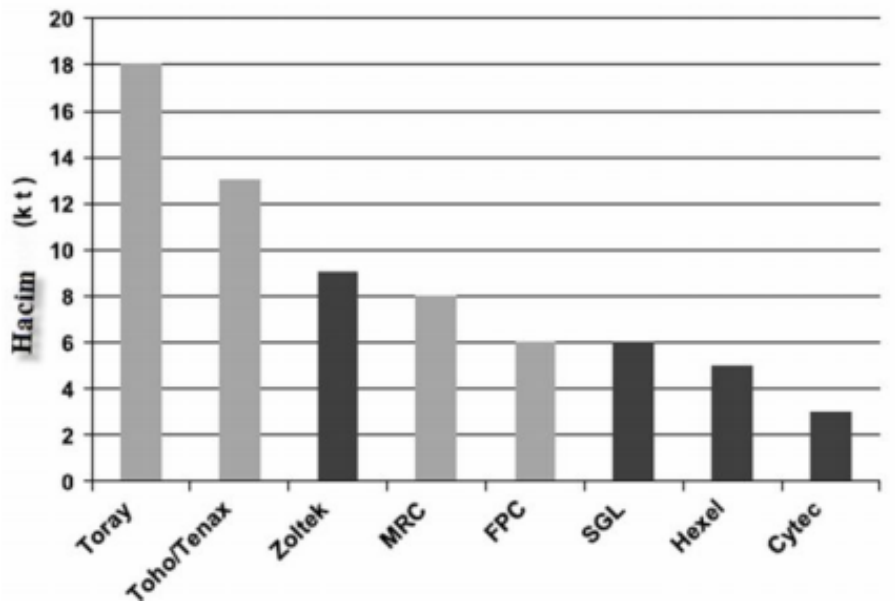
yeniden artmıştır [13]. Modern karbon lifleri 1950'lerden sonra ve 1960'lardan önce İngiltere'de Watt, Japonya'da Shindo ve Amerika'da Bacon tarafından geliştirilmiştir [14-16]. 1950'lerin sonu ile 1960'ların başında yüksek mukavemette karbon lifi üretmek için çok çaba harcanmıştır. Wright Patterson Air Force Base (Ohio, ABD) bilim adamları viskoz rayonu karbon lif ham maddesi olarak kullanmıştır. Japonya'nın Osaka şehrinde bulunan endüstriyel Araştırma Enstitüsü'nde Shindo poliakrilonitril öncüsünü kullanmıştır [17]. Pazarlarda yüksek performanslı PAN esaslı karbon liflerin üretimine ticari olarak ilk kez 1960'larda tanık olunmuştur. Onların selüloz esaslı karbon lifleriyle karşılaştırıldığında ekonomik üretimi, üstün mekanik özellikleri ve yüksek veriminden dolayı yakında başarılı bir hikayesi olacaktır [6].

- Yüksek mukavemetli ve yüksek modüllü karbon lif üretiminde kullanılan iki yöntemden biri olan organik öncü liflerden (rayon ve PAN) üretim hemen hemen 1959-1961 yılları arasında yapılmıştır. Union Carbide tarafından rayon kullanılarak karbon lif üretimi yapılmıştır [18]. Selüloz, karbon lifi için kullanılan ilk öncü lif olmasına rağmen, bugün karbon lif üretimi için en çok PAN kullanılmaktadır. Bunu ise petrol zifti takip etmektedir. 1963 yılında ise yüksek modüllü karbon lifi ziftten üretilmiştir [19,20]. Karbon lifi ayrıca yüksek sıcaklıklarda ayrıştırıcı gaz olan hidrokarbonlardan da üretilmektedir. Bu esasa dayanarak ilk karbon lifi 1980'de üretilmiştir [11].

Bugün karbon lifleri birçok ürünün önemli bir parçasıdır ve her yıl yeni uygulama alanları geliştirilmektedir. ABD, Japonya ve Batı Avrupa karbon liflerin lider üreticileridir [21].

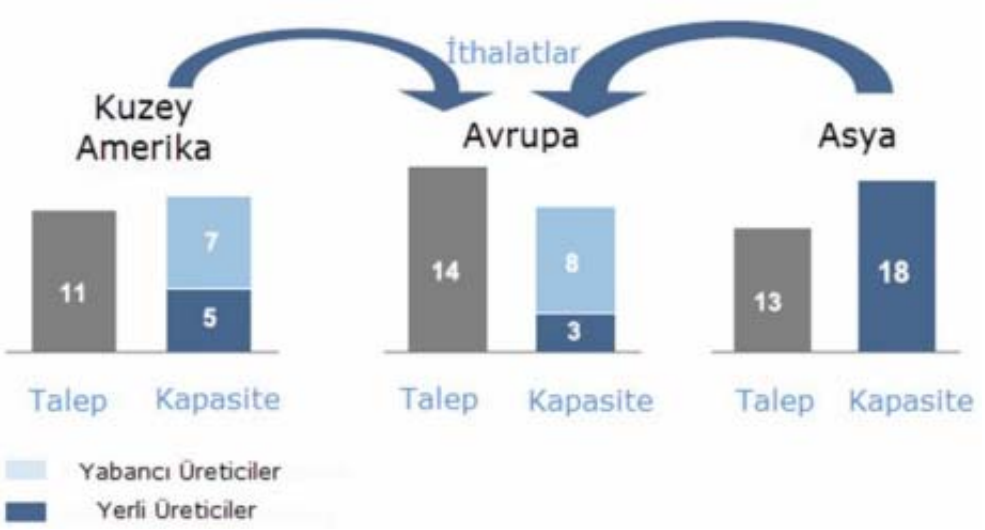
1.2. Dünya'da ve Türkiye'de Karbon Lif Pazarı

PAN esaslı karbon lifleri esas olarak İngiltere'de geliştirilmesine rağmen, ticari olarak ve sonraki gelişimi Amerika ve Japonya'da gerçekleşmiştir. 2008'de PAN esaslı karbon lifinin kapasitesinin 68.000 ton olduğu bildirilmiştir. % 60'ı Asya'daki yerli üreticiler tarafından genel olarak Japonya'da üretilmektedir. İkinci olarak Amerika'da Zoltek, Hexcel ve Cytec firmaları tarafından üretilmektedir. SGL Grup Avrupa'nın tek üretici firmasıdır [10]. Şekil 1.2.'de bazı karbon lif firmalarının üretim hacimleri verilmiştir.



Şekil 1.2. Karbon lif üreten başlıca firmalar ve üretim hacimleri [10].

Japon karbon lif üreticileri Amerika'da olduğu kadar Avrupa'da da şube işletmektedir. Kuzey Amerika pazar talebi yerli yabancı üreticilerce karşılanır. Asya pazar kapasitesi kendi ihtiyacından daha büyüktür. Şekil 1.3.'de görüldüğü gibi Avrupa pazarı daha küçük kapasitelidir ve Avrupa'daki yabancı işletmeler bile Avrupa ihtiyacını karşılayamamaktadır. Avrupa en büyük karbon lif kullanıcısı olmasına rağmen kendi yerli tedarikçisini oluşturamamıştır [10]. En büyük karbon lifi tüketicisi % 60'lık payla Amerika'dır [22].



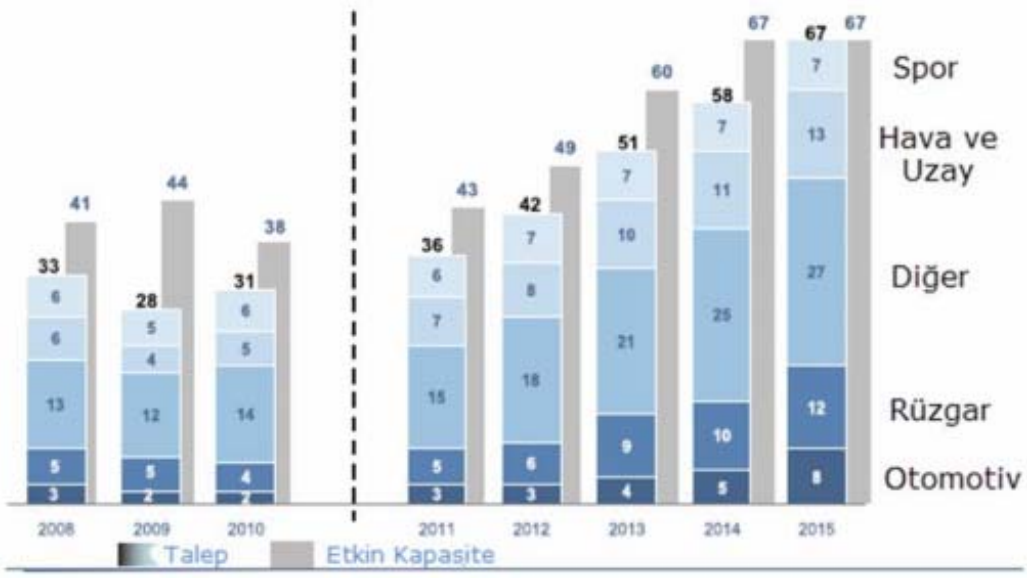
Şekil 1.3. Karbon lifi talep ve kapasiteleri [10].

Karbon lif üretiminde en önemli şey uygun PAN öncü materyal bulunmasıdır. Bu özel öncünün üretimi tekstil PAN lif üretimiyle benzeşmektedir. Bu öncünün üretiminde kimyasal karışımına, saflığına, eğrilmesine ve tekstil üretim parametrelerine dikkat etmek gerekir. Bu bilgi üreticinin kendisine özgüdür ve herkese açık değildir [10].

Tablo 1.1. Karbon lif maliyeti ve bileşenleri [10].

Maliyet Bileşenleri	**Maliyet Paylaşımı (%)**
PAN öncüsü	45
Enerji	20
İşçilik	10
Bakım	8
Kimyasal işlemler	8
Diğerleri	9

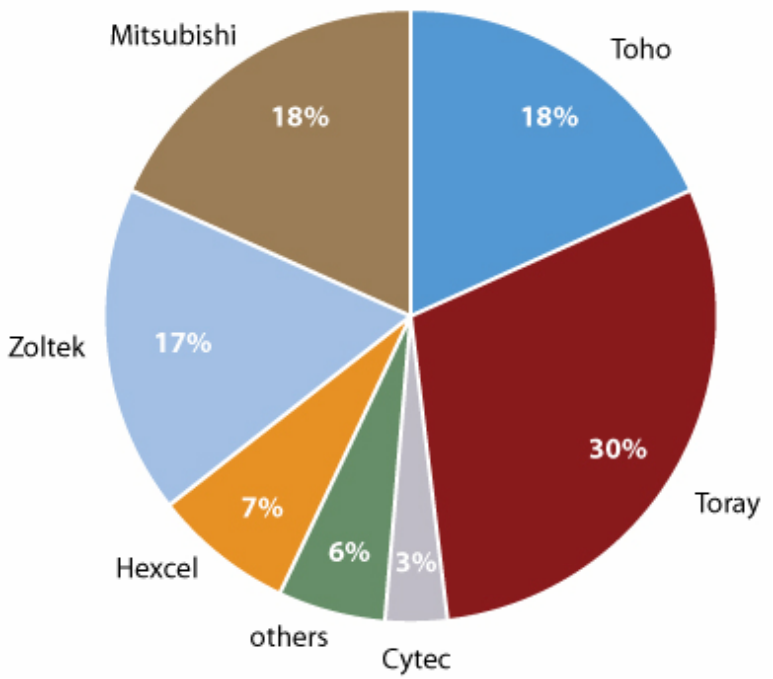
Karbon lifleri maliyeti yüksek malzemedir ve maliyette düşüş için kütle pazarına girmek ön şarttır. Karbon lifinin yapısal maliyetinin % 45'i öncü maliyedir. Bu hammadde maliyeti ham petrol fiyatlandırmasına dayanır ve varili 50-60 $'dır. İkinci sıradaki % 20 ile enerji maliyetidir. Tablo 1.1.'de karbon lifi maliyet bileşenleri verilmiştir. Enerji tasarrufunu belli bir limite düşürmek mümkün fakat fiyatlardaki yükseliş göz önüne alınmalıdır [10].



Şekil 1.4. Karbon lif kullanım alanlarının yıllara göre değişimi [10].

Karbon lif kullanım alanlarının yıllara göre değişimi Şekil 1.4'de gösterilmiştir. Son zamanlarda Türkiye'de de AKSA (Akrilik Kimya Sanayi A.Ş.) tarafından karbon elyafı deneme üretimlerinde bulunulmuştur. AKSA tarafından yapılan açıklamada 42 ton/yıl kapasiteli Pilot Tesis'in yatırımının gerçekleşebilmesini teminen 12 milyon USD tutarında bütçe ayrıldığı belirtilmiştir [18]. 2009 yılında 1500 ton/yıl kapasiteli karbon elyaf üretim hattını devreye alan AKSA sektöre hammadde sağlayan ilk Türk şirketi olmanın yanı sıra dünyanın 9.karbon elyaf üreticisi şirketi konumuna gelmiştir [23]. AKSA yıllık 308.000 ton kapasitesi ve % 14'lük dünya pazar payıyla dünyanın en büyük akrilik elyaf üreticisidir [24].

Türk mühendislerinin başarısı sonucunda kendi teknolojik altyapısını geliştirerek 2009 yılında karbon elyaf pazarına giren AKSA, 2012 yılında The Dow Chemical Company'nin iştiraki Dow Europe Holdings B.V. ile % 50'lik eşit hisseye dayalı ortak bir global girişim olan DOWAKSA'yı kurmuştur. Bu global girişim ile DOWAKSA, karbon elyaf ve karbon elyaf ara malları üretiminde liderliğe oynayan en güçlü adaylardan biri olmuştur [25]. Yüksek teknoloji yatırımlarında dünyada uygulanan ve "kümelenme" olarak tabir edilen endüstriyel yapılanmanın DOWAKSA tesisi ve Yalova çevresinde gelişmesi, Türkiye'nin stratejik anlamda da elini güçlendirecektir [25]. Karbon lif pazar payının şirketlere göre dağılımı Şekil 1.5'de gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Karbon lif pazar payının şirketlere göre dağılımı [26].

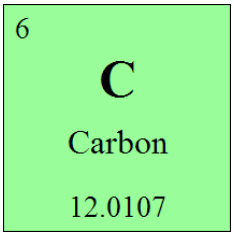
2. AMAÇ VE KAPSAM

Bu projede alifatik (nylon 6 ve nylon 66) ve aromatik poliamit (meta-aramid ve para-aramid) liflerinin hammadde olarak kullanımı ile yüksek performanslı karbon lifi üretilmiştir. Karbon lif üretiminde en az 3 aşama gerekmektedir. Birinci aşamada, hammadde kimyasal ön işlemden geçirilmekte, daha sonra termal stabilizasyon aşamasına maruz bırakılmakta ve sonunda yüksek sıcaklıklarda (1000-1100ºC) karbonizasyon işlemi yapılmaktadır. Termal stabilizasyon işlemi ile numuneler karbonizasyon işlemlerine hazır hale getirilmektedir. Termal stabilizasyonun sağlanması aynı zamanda karbonizasyon aşamasını hızlandırmakta, nihai ürün olan karbon lif özelliklerini olumlu yönde etkilemekte ve üretim maliyetini düşürmektedir. Bu çalışmada alifatik poliamit lifleri Bursa'da faaliyet gösteren SİFAŞ AŞ tarafından temin edilmiştir. Proje sırasında ihtiyaç duyulan aromatik poliamit lifleri ticari olarak Kevlar® ve Twaron® markası ile üretilmekte olup elimizde bol miktarda mevcuttur. 2010 yılı sonu itibari ile dünyada yıllık toplam alifatik poliamit (poliamit 6 ve poliamit 66) elyaf üretim miktarı 3,5 milyon tonu bulmuştur. Bu rakam elimizde karbon elyaf üretimi için potansiyel hammadde miktarını göstermektedir. Türkiye dünyanın en önemli sentetik elyaf üreticilerinden olup 2014 yılı sonu itibari ile yıllık toplam sentetik elyaf üretimi yaklaşık 1 milyon tonu geçmiştir. Öbür taraftan dünya karbon elyaf üretimi ise 2014 yılı sonu itibari ile 50,000 ton/yıl olarak gerçekleşmiştir. Karbon elyaf kullanımında özellikle havacılık, otomotiv ve rüzgar enerjisi sektörlerinde son yıllarda yoğun bir artış gözlenmiştir. Türkiye'de AKSA AKRİLİK AŞ tarafından deneme üretimlerine 2009 yılında başlanan akrilik esaslı karbon elyaf üretimi ise dünya piyasalarında memnuniyetle karşılanmıştır. Tarihi itibari ile viskoz rayon ve akrilik esaslı olarak üretilen karbon liflerine yeni hammadde kaynağı ihtiyacı çok acil olarak hissedilmektedir. Yüksek karbon verimi ve düşük üretim maliyeti ile alifatik ve aromatik poliamit lifleri yeni bir alternatif hammadde kaynağı olarak değerlendirilmiştir. Proje çerçevesinde Türkiye'de üretilen alifatik poliamitler üzerinde denemeler yapılarak yüksek performanslı karbon lif üretimi için ön çalışmalar yapılmıştır. Bu proje ile hem Türkiye'de hem de dünya'da üretimi yapılan alifatik ve aromatik poliamit lifleri karbonize edilmiş nihai ürünlere katma değer kazandırılmış ve Türkiye'nin yurt dışı kaynaklı bilim ve teknoloji transferi bağımlılığı ciddi oranlarda azaltılmıştır.

3. GENEL BİLGİLER

Simgesi C, atom numarası 6, atom ağırlığı 12.011 olan karbon, periyodik çizelgenin IVA grubunda silisyum, germanyum, kalay ve kurşun elementleriyle birlikte yer alır (Şekil 3.1). Bu elementlerin en hafifi ve en az metalik olanıdır. Periyodik çizelgedeki başka birçok grubun tersine, IVA grubu elementleri, kimyasal bakımdan birbirinden çok farklıdır; grubu temsil edici davranışı en az gösteren de karbondur. Serbest karbon atomunun 1s kabuğunda iki elektron, 2s ve 2p kabuklarındaysa bağ oluşturmaya hazır dört değerlik elektronu bulunur. Metallerden ve ametallerin birçoğundan farklı olarak karbonda bağ oluşumu genellikle iyonik değil, kovalent (ortaklaşa) niteliktedir. Bunun nedenlerinden biri, karbonun atom sayısının küçük olması, bu nedenle de atom çekirdeğine yakın olan değerlik elektronlarını çok sıkı tutmasıdır. Ayrıca bir karbon atomunun kararlı bir iyon haline gelmesi için dört elektron alması ya da yitirmesi gerekir. Bu da oldukça büyük enerji isteyen bir olaydır [27].

Ortaklaşa bağlanmada her karbon atomu, değerlik elektronlarını karşılıklı olarak başka atomlarla paylaşır. Karbon bileşiklerinin çoğunda, bitişik bir atom, 1-3 arasında elektron verir; buna karşılık karbon da eşit sayıda elektron katkısı yapar ve tek, çift ya da üçlü bağ oluşur [27]. Karbon elementine ait fiziksel özellikler Tablo 3.1'de listelenmiştir.



Şekil 3.1. Karbon elementi [28].

Tablo 3.1. Karbon elementine ait fiziksel özellikler [27].

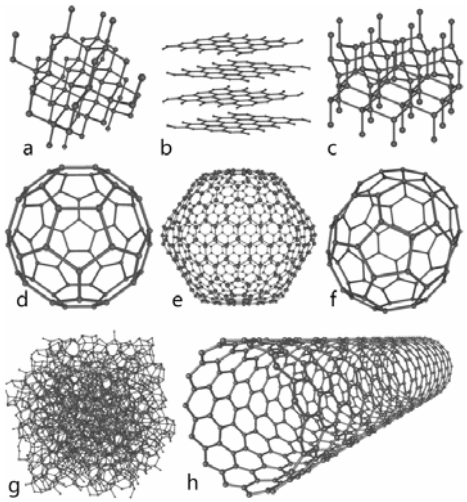
Fiziksel Özellikleri			
Maddenin hali	Katı	**Kaynama noktası**	4000 °K 3727 °C
Yoğunluk	2.267 g/cm^3	**Ergime ısısı**	100 kJ/mol
Sıvı haldeki yoğunluğu	2.267 g/cm^3	**Buharlaşma ısısı**	120 kJ/mol
Ergime noktası	4300-4700 °K 4027-4427 °C	**Isı kapasitesi**	8.517 (grafit) 6.115 (elmas) J/(mol.K)

3.1. Karbon Allotropları (Şekil 3.2)

Aynı maddenin değişik kristal biçimlerine allotrop denir; allotrop sözcüğü *değişik biçim* anlamında Yunanca iki sözcükten gelir. Elmas ve grafit, karbonun allotroplarıdır. Elmasta her karbon atomu, dört başka karbon atomuna bağlanarak üç boyutlu katı bir yapı oluşturur; grafitte ise karbon atomları, üst üste yığılmış geniş, yassı levhalar oluşturacak biçimde, iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanmıştır. Bu levhalar birbirlerinin üzerinden kolayca kayar; grafitin iyi bir yağlayıcı olma özelliği de bundan kaynaklanır. Grafitin kağıt üzerinde iz bırakmasının nedeni de, bu ince atom levhalarının grafitten ayrılarak kağıdın üzerinde birikmesidir. Elmas ve grafit dışında karbonun ayrıca altıgen elmas gibi doğal, camsı karbon, fullerenler kümelenmiş elmas nanoçubukları, karbon nanoköpüğü, doğrusal asetilenik karbon (LAC) gibi yapay allotropları da vardır. Karbonun belirgin, kendilerine özgü bir yapısı ya da biçimi olmayan allotropuna amorf karbon denir. Kömür bu biçimdedir [27].

3.1.1. Elmas

Arı (saf) elmas, bilinen en sert doğal maddedir. Renksiz ve saydam olmasına karşın, başka minerallerle arılığı bozulduğu zaman, pastel renklerden mat siyaha kadar uzanan çeşitli renklerde bulunabilir. Elmas, kimyasal bakımdan eylemsizdir ama yüksek sıcaklıklarda havada yanması sağlanabilir. Bilinen ısıyı ileten en iyi malzemedir ve elektrik yalıtkanıdır. Elmasın özellikleri, bütünüyle birbirine kenetlenmiş dörtyüzlü karbon atomlarının oluşturduğu kristal yapısından kaynaklanır; bu atomların her biri, en yakın dört komşusuna ortaklaşa bağlanmıştır. C-C bağının olağanüstü dayanıklılığı ve ortaklaşa bağlarla kenetlenmiş yapısı, elmasın sert ve eylemsiz olmasını sağlayan nedenlerdir [27].



Şekil 3.2. Karbonun bazı allotropları: (a) Elmas; (b) Grafit; (c) Altıgen elmas; (d-f) Fullerenler (C_{60}, C_{540}, C_{70}); (g) Amorf karbon; (h) Karbon nanotüp [29].

3.1.2. Grafit

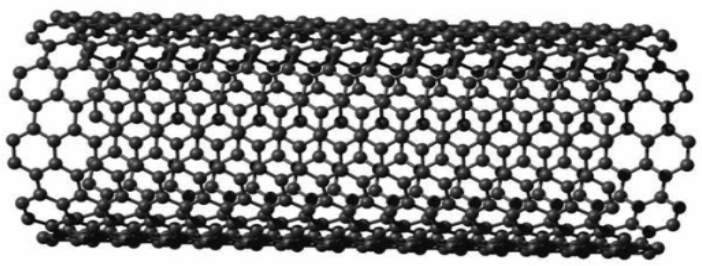
Grafit, karbonun yaygın bir allotropudur. Yumuşak, yağlı, kağıtta iz bırakan, siyah renkli bir katı maddedir. Grafitte her bir karbon atomu aynı düzlemde bulunan diğer üç atoma altıgen halkalar oluşturacak şekilde bağlanır. Oluşan ağ iki boyutludur ve bu şekilde meydana gelen tabakalar birbirine zayıf Van der Waals kuvveti ile bağlanır. Bu yüzden, tabakalar birbirlerinin üzerinde kolayca kayar. Grafit çok yüksek sıcaklıklara dayanabilir, ayrıca çok iyi bir elektrik iletkenidir. Bu nedenle, çamaşır makinesi ve elektrikli süpürge gibi aygıtlardaki elektrik motorlarının fırçaları grafitten yapılır. Son dönemlerde uzay kapsüllerinin ısı kalkanlarının yapımında da grafitten yararlanılmaya başlanmıştır [27].

3.1.3. Fullerenler

Karbonun yapay allotropları olan fullerenler, grafit benzeri yapılara sahiptir fakat grafit gibi saf altıgen değil, aynı zamanda beşgen ve hatta bazen yedigen kristallerde içerir. Bu yapı, altıgen kristallerden oluşan ana düzlemin kıvrılarak küreler, elipsoidler ve silindirler oluşturmasına yol açar. Fullerenlerin yapıları ve özellikleri nanomalzemeler alanında dev bir araştırma konusudur. Buckyball denen yapılar, üçgen karbon yapılarının küresel biçimlerde kapanmasından oluşan oldukça büyük moleküllerdir [27]. En çok bilinen en basit buckyball molekülü, futbol topuna benzer yapısıyla C_{60} **buckminsterfullerene**dir [30].

3.1.4. Karbon Nanotüpler (Şekil 3.3)

Silindirlerden oluşan fulleren tipi yapılardır. Önemli elektronik ve mekanik özelliklere sahip nanoyapılardır. Enerji iletimi diğer iletkenlere göre daha fazladır, karbon nanotüplerde fullerenler gibi yapay olarak üretilirler. Karbon nanotüpler oluşturmak için önce fullerenler oluşturulur. Fullerenler buharlaştırılır ve grafenlere (grafin) ayrışır; sonra sarılarak bunlardan farklı özellikte karbon nanotüpler üretilir. Elektrik iletkenliği karbon nanotüp yapısının geometrik özelliğine göre değişiklik gösterir, geometrik parametrelerini değiştirerek elektrik iletkenliğini kontrol edebiliriz. Tek boyutlu iletken ve yan iletken yapılardır, sp^2 şeklinde bağlanırlar [31].



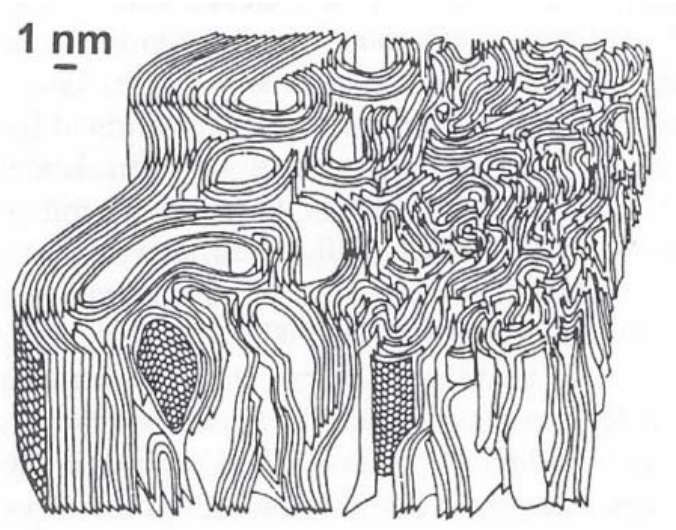
Şekil 3.3. Tek duvarlı karbon nanotüp [31].

3.2. Karbon Kaynakları

Karbon, hava, toprak ve su arasında dolaşır. Gaz halindeki karbon, karbondioksit (CO_2) olarak atmosferde ve sularda erimiş haldedir. Su içeriğinde bulunan karbon, mercan resifleri ve suda yaşayan canlıların iç veya midye gibi kabuklu canlıların dış iskeletlerinde depo edilir. Karadaki karbon, kireçtaşları, dolamitler gibi kayalar ve kalkerli kabuklar, turba toprakları (kutuplarda ve yakın çevresindeki donmuş topraklar), petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlarda bulunur. Canlı organizmaların kimyasal yapısının vazgeçilmez bir bileşeni olduğundan canlılar bir karbon deposu durumundadır [32].

3.3. Karbon Liflerinin Yapısı ve Morfolojisi

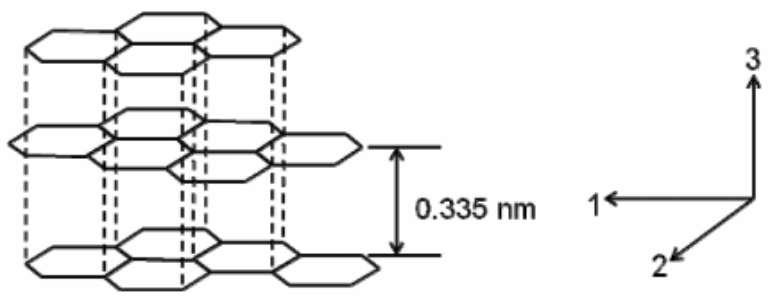
Karbon liflerinin ince yapısı turbostatik karbon düzlemlerinin temel yapısal birimlerini içerir. Turbostatik düzlemler arasındaki mesafe genellikle >0.34 nm iken mükemmel grafit düzlemleri arasındaki mesafe 0.3345 nm'dir [33]. Karbon lifleri tipik olarak bir kabuk-çekirdek tekstüre sergilemesi optik mikroskop kullanılarak doğrulanmıştır [2]. Kabuk daha yüksek yönlenmeden tercih edilir ve lif yüzeyinde malzemenin yoğunluğu daha yüksek olarak sonuçlanır [34]. Kabuk oluşumu ayrıca PAN öncül lifi çekimi sırasında koagülasyon şartlarıyla ilişkilidir. Şekil 3.4.'de farklı karakterizasyonlara dayalı karbon lifleri için temel yapısal birimlerin bir şematiği gösterilmiştir [35].



Şekil 3.4. Bir karbon lifinde düzenlenmiş temel yapısal birimlerin bir şematiği [35].

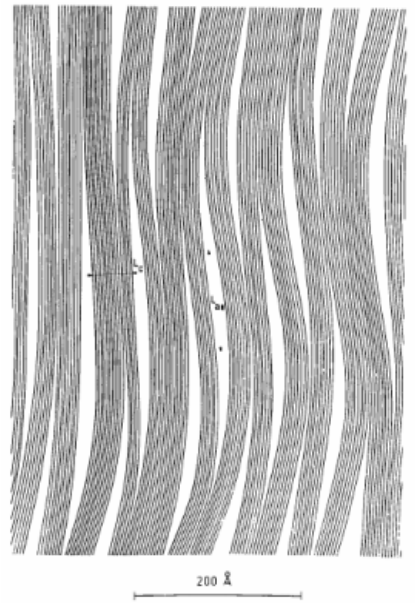
Bir karbon lifinin atomik yapısı grafite benzerdir, karbon atomu içeren tabakalar (grafen levhalar) Şekil 3.5.'de gösterildiği gibi düzenli bir hekzagonal desende düzenlenmiştir. Öncüller ve üretim işlemlerine bağlı olarak karbon liflerinde tabaka düzlemleri ya turbostatik

grafitik ya da bir hibrit yapı olabilir. Grafitik kristalin bölgelerde tabaka düzlemleri düzenli bir örgüde bir diğerine paralel dizilir. Bir düzlemdeki atomlar sp^2 bağlanmasıyla kovalent bağlıyken levhalar arasındaki etkileşim Van der Waals kuvvetleri göreceli olarak zayıftır. Tek bir grafitik kristalde iki grafen tabaka (d_{002}) arasındaki d-aralığı yaklaşık 0.335 nm'dir. Bu tek kristalin elastik sabiti hesaplanmıştır [38]. C_{11} ve C_{33} sırasıyla 1060 GPa ve 36.5 GPa'dır fakat kayma için C_{44} 4.5 GPa gibi düşüktür. Fakat pek çok karbon liflerinin temel yapısal birimi turbostatik tabakaların bir dizilimini içerir. Bir turbostatik yapıda paralel grafen levhaları düzensiz bir şekilde veya gelişi güzel katlanmış, eğimli veya bölünmüş dizilir. Bildirilmiştir ki düzensiz dizilme ve sp^3 bağlanmasının varlığı d-aralığını 0.344 nm'ye artırabilir [36,37].



Şekil 3.5. Grafitik kristallerin yapısı ve kristal doğrultusu [38].

Genellikle iyi dizilmiş grafitik kristalin yapısı yalnızca mezofaz ziftte (MP) ve buhar üreten karbon liflerinde gözlenebilirken turbostatik yapı PAN gibi diğer öncüllerden karbon liflerinde gözlenebilir. Stabilize olmuş PAN liflerinin grafitizasyonunda kristalitler ya komşu kristalitlerle birleşerek ya da düzensiz karbonlar etrafında birleşerek büyür. Ek olarak kristalitler içerisindeki tabaka düzlemleri dönerek ve değişmesiyle yeniden düzenlenir. Fakat bu organizasyonların derecesi düşüktür ve grafit lifler hala tabaka düzlemlerinin yoğun rotasyonel kaymasının varlığıyla turbostatiktir [38] (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. PAN karbon liflerinin mikro yapısı [39].

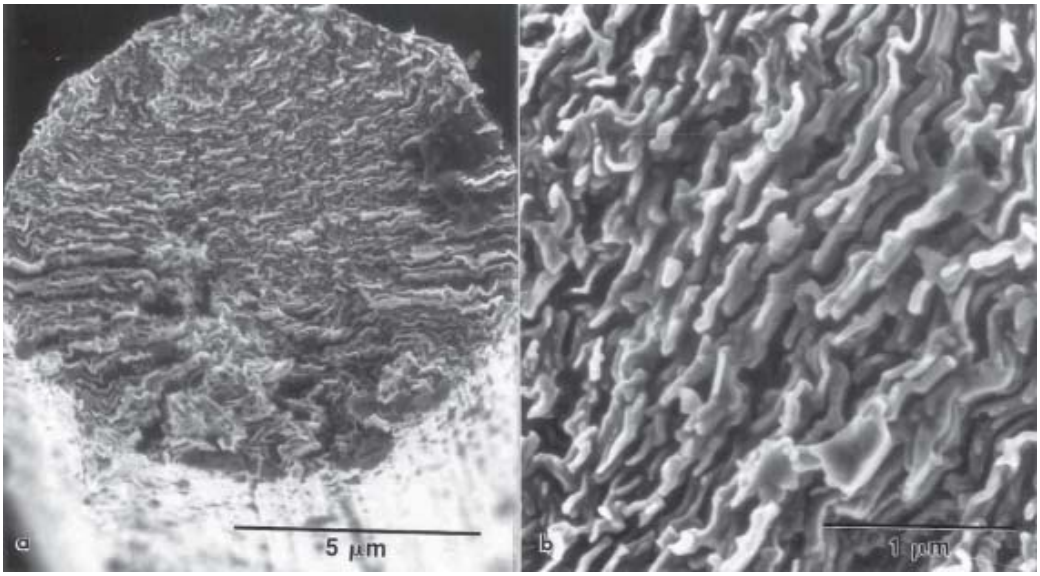
İyi bilinmektedir ki mikro yapı lif özelliklerini etkiler. Lif ekseni boyunca grafen katmanların paralel dizilmesi ve değiştirilmiş π elektronların yüksek içeriğinden dolayı karbon lifleri lif doğrultusunda iyi termal ve elektrik iletkenlikleri gösterir. Termal iletkenlik katsayıları 21-125 W/mK aralığında iken metallere yakındır. Yüksek modüllü MP karbon lifleri olması durumunda termal iletkenlik oda sıcaklığında 500 W/mK'den daha fazla olabilir. Grafitleşmiş karbon liflerinin elektrik iletkenliği ayrıca metallere yakındır [40]. Yüksek kristal yönlenmesiyle yüksek modüllü MP karbon lifleri genellikle PAN karbon liflerinden daha yüksek bir elektrik iletkenliği gösterir [38].

Karbon liflerinin yüksek modülü yüksek kristallik ve lif doğrultusunda kristallerin iyi diziliminden oluşurken karbon liflerinin mukavemeti öncelikle liflerdeki kusurlar ve kristalin morfolojileri tarafından etkilenir [36]. MP karbon lifleri genellikle daha yüksek elastik modül gösterir fakat PAN karbon liflerinden daha düşük gerilme mukavemeti gösterir [41]. Isıl işlem sıcaklığının artmasıyla daha büyük ve daha iyi dizilmiş grafitik yapı geliştirmek için lifin Young's modülü iyileştirilebilirken uzaklaştırılan kusurlar lif mukavemetini iyileştirme potansiyeline sahiptir [38].

Karbon lifleri kısmen grafen katmanlar ve fibriller yapılar arasındaki zayıf Van der Waals kuvvetinden dolayı düşük sıkıştırma mukavemetine sahiptir. MP karbon lifleri genellikle PAN karbon liflerinden daha düşük sıkıştırma mukavemetine sahiptir [36]. Lif burulma

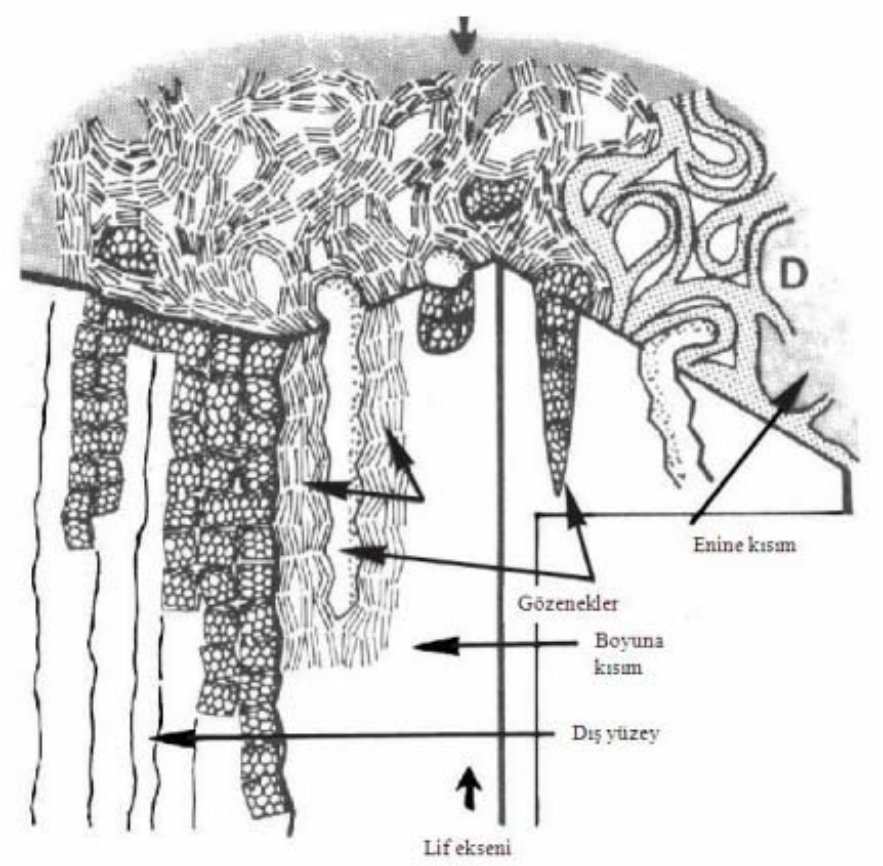
davranışları ayrıca mikro yapıyla da ilişkilidir. PAN karbon lifleriyle kıyaslandığında MP karbon lifleri daha düşük burulma modülü gösterir çünkü katmanlar arasındaki radyal yapıları kaymayı kolaylaştırır. Lif enine kesitinde katmanların son derece rastgele dağılımı PAN karbon liflerinin daha yüksek burulma modülüne katkı sağlar [38].

Yüksek modüllü zift esaslı karbon lifleri yüksek yönlenme sergilerken PAN esaslı karbon liflerinin yönlenmesi göreceli olarak düşüktür. Yüksek modüllü zift esaslı karbon lifleri (P-100 ve P-120) ayrıca grafitik levha benzeri morfoloji (Şekil 3.7 ve 3.8) sergiler, hem de XRD'den üç boyutlu düzeni açık bir kanıtıdır [42]. Karbon lifleri mikro bölgelerin oluşumundan dolayı eğilebilir ve bükülebilir; ayrıca bu bölgeler kusurlar, boşluklar, çıkıklar, tanecik sınırları ve safsızlıklar içerir [43].



a **b**

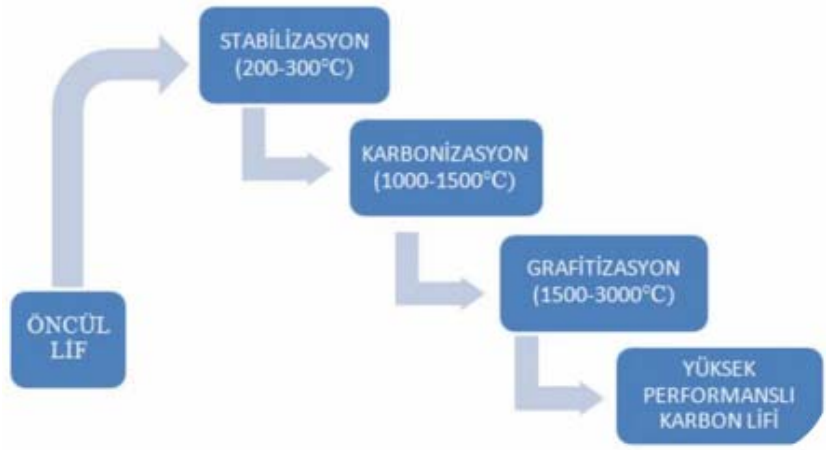
Şekil 3.7. Zift esaslı P-100 lifinin bir taramalı elektron mikrografı. (a) düşük ve (b) yüksek büyütme [42].



Şekil 3.8. Karbon lifinin yapısı [44].

3.4. Karbon Lif Üretim Aşamaları

Karbon lif üretimi genellikle stabilizasyon ve karbonizasyon aşamalarından oluşmaktadır. Bunun yanında isteğe bağlı olarak da grafitizasyon aşaması bulunmaktadır. Şekil 3.9.'da karbon lif üretim aşamaları gösterilmiştir.

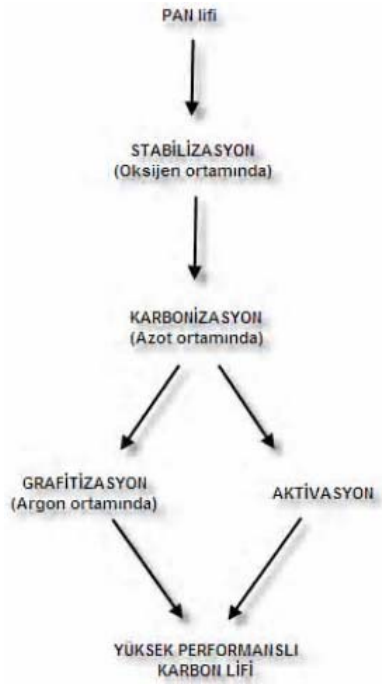


Şekil 3.9. Karbon lif üretim aşamaları [45].

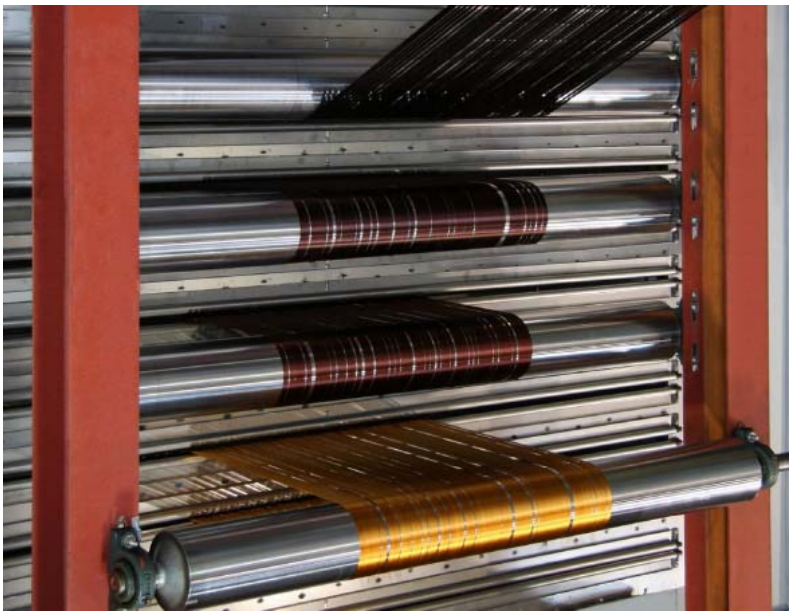
3.4.1. Stabilizasyon (Oksidasyon)

Şekil 3.9 ve 3.10'da verilen; PAN lifinin yüksek performanslı karbon lifine dönüşüm adımları arasında en önemli ve zaman alan adım oksidatif stabilizasyondur [46]. Bu işlem oksidasyon, dehidrojenasyon, halkalaşma, aromatizasyon ve çapraz bağlanma gibi halkalı bağ yapısını oluşturan kimyasal reaksiyonlar olarak açıklanır [47,48]. Oksidatif stabilizasyon adımı, farklı kimyasal reaksiyonların ve karbon lif yapısının oluşması ile tamamlanır [46].

Stabilizasyon işlemi genellikle oksijenli bir ortamda öncül liflerin ısıl işleme tabi tutulmasıyla gerçekleşir. Karbon lif üretimi açısından bu aşama çok önemli olmakla birlikte buradaki numune özellikleri direkt olarak nihai karbon lifin özelliklerini belirlemektedir. Dolayısıyla karbon lif üretim sürecinin en sıkıntılı ve zorlu aşaması burasıdır. Yeterli derecede termal kararlılığa ulaşamayan lifler, karbonizasyon aşamasındaki yüksek sıcaklıklara dayanamamaktadır. Bu yüzden stabilizasyon aşaması bir nevi öncül life termal kararlılık kazandırma aşamasıdır [45]. Stabilizasyon esnasında, öncül lifler büzülmeyi önleyerek moleküler yönlenmenin artmasını sağlamak için gergin bir şekilde ısıl işleme tabi tutulur. Stabilizasyon işlemi 200-300 °C aralığında gerçekleşmektedir [45].



Şekil 3.10. PAN lifinin yüksek performanslı karbon lifine dönüşüm adımları [18].

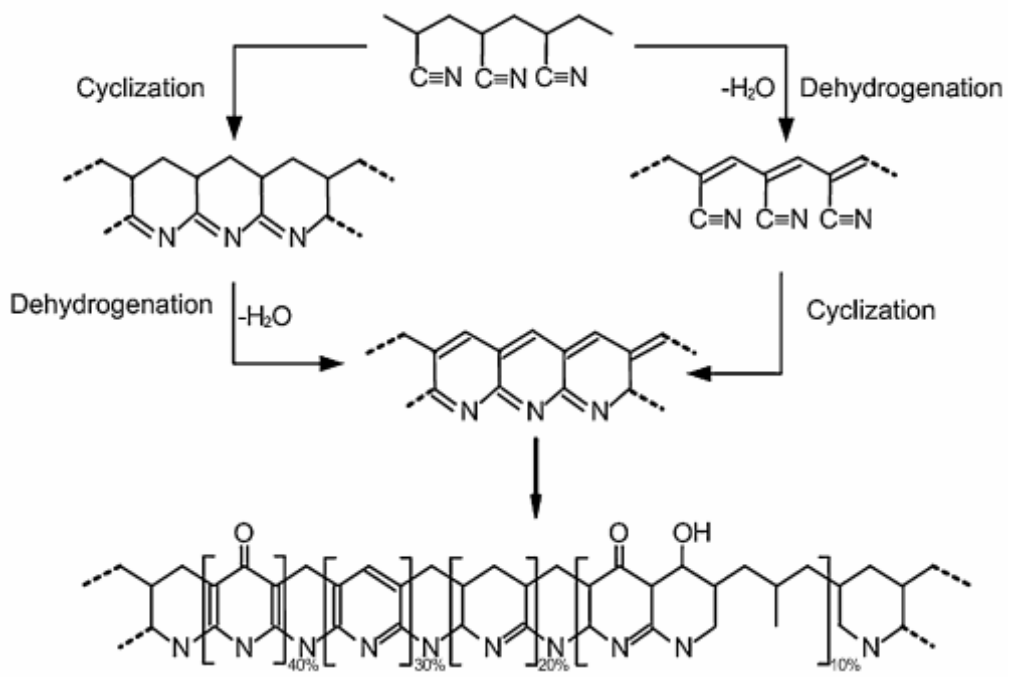


Şekil 3.11. Stabilizasyon esnasındaki renk değişimi [49].

Öncül lifler stabilizasyon işlemi sırasında Şekil 3.11.'de gösterildiği gibi sıcaklık ve artan sürelerin etkisiyle renk değişimine uğramaktadır. Renk önce beyazdan-kahverengiye ve sonrasında da koyu kahverengiden-siyaha doğru değişmektedir. Numunede ki renk değişim işlemleri bize lifin termal kararlılığı hakkında bir ön bilgi vermektedir [45].

Stabilizasyon prosesi, atmosfer şartlarında lifin kimyasal yapısını değiştirir ve ısıl olarak kararlı hale getirir, bu yüzden erime veya bozunma olmaz [50]. Son zamanlarda stabilizasyon prosesinin PAN lifinin C≡N (nitril) bağlarını C=N (nitrilo) bağlarına dönüştürerek halkalı polimer yapısı oluşturan [51] ve PAN molekülleri arasındaki çapraz bağlanmanın gelişmesini sağlayan çok önemli bir adım olduğu bilinmektedir [52]. Stabilize olan liflerdeki termal kararlılık, akrilik moleküllerindeki nitril gruplarının halkalaşmasından kaynaklanan merdiven yapı oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Setnescu [53] eliminasyon, halkalaşma ve aromatizasyon reaksiyonlarından dolayı CH_2 ve CN gruplarının kaybolduğunu ve C=C, C=N ve =C-N gruplarının oluştuğunu gözlemlemiştir. Stabilizasyon adımı boyunca PAN esaslı öncül liflerin rengi beyazdan sarı, kahverengi ve son olarak siyaha dönüşür. Bu renklendirme mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır. Fakat siyah rengin görünmesinin; halkalı yapının oluşmasından dolayı olduğuna inanılmaktadır [54,55].

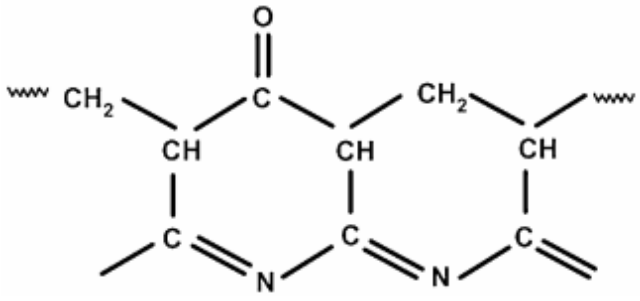
Bu proseste, gereken sıcaklık PAN lifine uygulanan ısıl işlemi etkileyen önemli bir faktördür. Burada uygulanan ısıl işlem, genellikle 180-300 °C arasındaki sıcaklıkta PAN lifine uygulanan stabilizasyon işlemidir [50,56]. Sıcaklık 180 °C iken molekül zincirleri açılırlar. Fakat bazı araştırmacılar, sıcaklığın 200-300 °C arasında olduğu zaman lifin stabilize olduğunu bulmuşlardır [48,51,57-61]. En iyi performansta karbon lifi üretimi için en iyi sıcaklığın 270 °C olduğu savunulmuştur [62]. Fakat diğer araştırmacılar stabilizasyonun tamamlanması için 300 °C'den yüksek bir ısıl işlem gerektiğini bulmuşlardır [63-65]. PAN lifinin 270 °C'de kararlı hale gelmeyeceğini 400 °C üzerinde sıcaklığa ihtiyacı olduğu savunulmuştur [66]. PAN lifinin optimum stabilizasyon şartlarında, stabilize olmayan liften ve yüksek sıcaklıkta stabilize olan liften daha yüksek modülde karbon lif üretilir [58]. Eğer sıcaklık çok yüksekse lifler aşırı ısınır, parçalanabilir veya yanabilir. Bununla birlikte eğer sıcaklık çok düşük ise reaksiyon çok yavaş olur ve stabilizasyon tamamlanamaz, düşük karbon verimi olur [46]. Stabilizasyon prosesi boyunca PAN'ın kimyasal yapısını değiştiren iki önemli reaksiyon vardır [67]. Bunlar Şekil 3.12'de gösterilen dehidrojenasyon ve halkalaşma reaksiyonlarıdır. Piroliz işlemi sırasında yüksek sıcaklığa dayanabilme yeteneği olan ve termal olarak kararlı olan basamaklı polimer yapı biçimi her ikisinde önemlidir. Buna ek olarak stabilizasyon işlemi ayrıca reaksiyona giren polimer sayesinde oksijenin difüzyonu hakkında bir fikir veren oksidasyon reaksiyonunda mevcut olabilir [68].



Şekil 3.12. PAN stabilizasyonunda meydana gelen reaksiyonlar [67,69].

3.4.1.1. Oksidasyon Reaksiyonu

Oksidasyon, PAN esaslı öncül liflerin stabilizasyonu boyunca süren ve öncül life bağlı olan bir adımdır. Ticari olarak PAN'ın stabilizasyonu hava ortamında yapılmaktadır. Stabilizasyonun oksijensiz atmosferde de yapılabilmesine rağmen halkalı (merdiven) yapıdaki (Şekil 3.13) PAN içerisinde gelişen oksijen grupları içeren bir polimer iskeleti, yüksek sıcaklıkta karbonizasyon işlemine daha dayanıklı olması ve mükemmel stabilite sağlaması bakımından daha avantajlıdır [70].

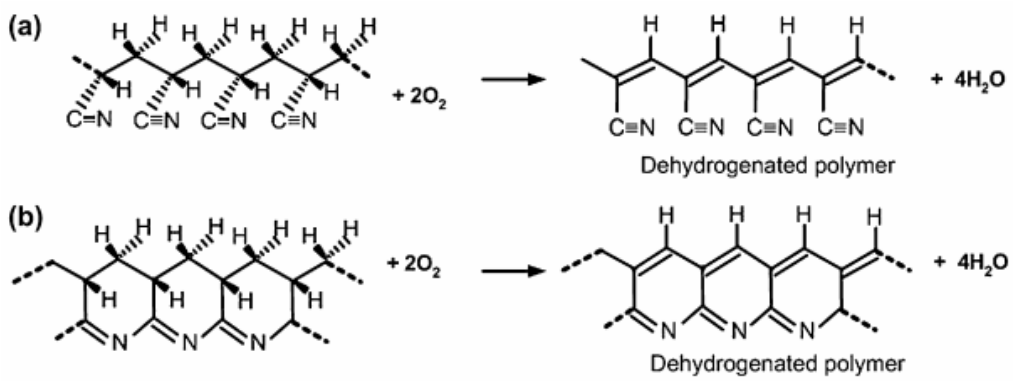


Şekil 3.13. Halkalı PAN yapısı [52].

Aktivasyon enerjisinin hava ortamında, azot ortamından daha büyük olduğu sonucuna ulaşılmıştır [71]. Bu doğrultuda oksijenin, aktivasyon enerjisindeki artıştan dolayı halkalaşma merkezinin oluşumu için bir başlatıcı olduğunu göstermektedir [46].

3.4.1.2. Dehidrojenasyon (Hidrojen Giderme) İşlemi

Dehidrojenasyon işlemi, stabilize olan karbon zincirlerinde çift bağ oluşumu ve halkalaşma işlemidir. Dehidrojenasyon reaksiyonu en az iki temel adımdan oluşur; ilk adım oksidasyon ve ikinci adım ise suyun uzaklaştırılması işlemidir. Yapılan çalışmalar orijinal PAN polimerinde ve halkalaşmış merdiven yapıdaki polimerin de dehidrojenasyona uğradığını göstermektedir [71]. Şekil 3.14'den bir sonuç çıkaracak olursak; reaksiyon daima Şekil 3.14'deki gibi gelişmektedir [46].

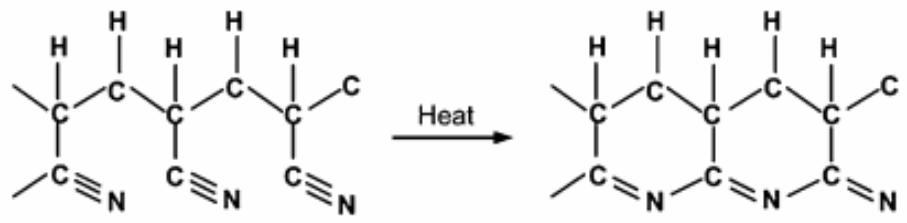


Şekil 3.14. Stabilizasyon prosesi boyunca dehidrojenasyon reaksiyonu: (a) PAN polimeri; (b) halkalaşmış PAN [46].

Reaksiyon ilerlemesi için ihtiyaç duyulan oksijen alınana kadar dehidrojenasyon oksijensiz atmosferde gerçekleşmez. Bu halkalaşma reaksiyonundan farklıdır. Reaksiyonda oluşan çift bağ veya doymamış bağlar polimerlerin termal kararlılığını geliştirir ve karbonizasyon boyunca zincir kopmalarını azaltmaktadır [72].

3.4.1.3. Halkalaşma Reaksiyonu

PAN'ın stabilizasyon prosesinde en önemli ve son adım halkalaşma adımıdır. Öncül lif içerisinde bulunan nitril gruplarının stabil bir form halini almak için komşu gruplarla reaksiyonu ile halkalaşma gerçekleşmektedir [71]. Nitril gruplarının halkalaşması bir ekzotermik reaksiyondur ve gaz halindeki ürünlerin çıkışı bu reaksiyona eşlik eder [73]. Bu reaksiyon molekülleri bir arada tutmak ve sağlamlığı artırmak açısından önemlidir [74-77]. Şekil 3.15'de halkalaşmış yapı modeli verilmiştir.



Şekil 3.15. Tamamen halkalaşmış aromatik yapı modeli [78].

3.4.2. Karbonizasyon

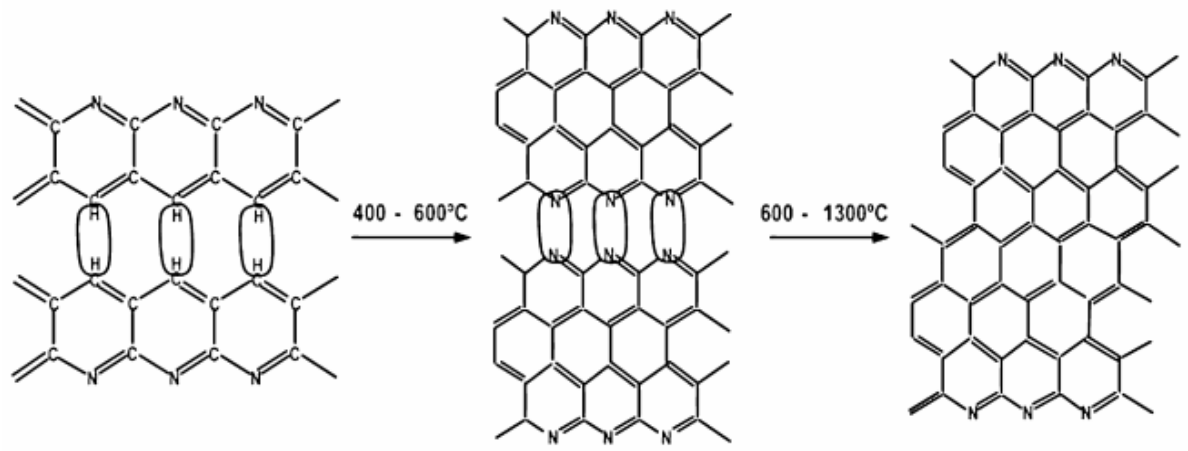
Karbonizasyon adımında, yüksek sıcaklıkta ısıl işlem ile karbon olmayan elementlerin liften uzaklaştırılması ve stabilize edilmiş öncül lifin karbon life dönüştürülmesi gerçekleşmektedir. Karbonizasyon oksijensiz ortamda 1000-2500 °C sıcaklık aralığında yapılmaktadır [79].

Karbonizasyon işleminde ısıtma oranları açısından iki önemli bölge vardır. Bunlardan birincisi, 600 °C'ye kadar olan kısımdır ve bu bölümde ısıtma hızı kütle transferini yavaş bir şekilde gerçekleştirmek için 5 °C/dk'den daha az olmalıdır. Hızlı bir ısıtma oranı ve kütle transferi yüzeyde delikler oluşmasına sebebiyet verebilmektedir. Bu por adı verilen gözeneklerin oluşma nedeni ise, sıcaklığın etkisiyle yapıdan uzaklaşan gazlardır [3]. Bu birinci ısıtma bölgesi, çoğu kimyasal reaksiyonu ve uçucu ürünlerin çıkışını içerdiğinden dolayı gerçekten çok önemlidir [45]. İkinci önemli ısıtma bölgesi ise 600-1500 °C arasındadır. Bu kısımda daha yüksek ısıtma hızları kullanılabilmektedir, çünkü lif yüzeyinin zarar görme ihtimali çoğu gaz difüzyonunun birinci ısıtma bölgesinde tamamlanmış olması nedeniyle daha da azalmıştır.

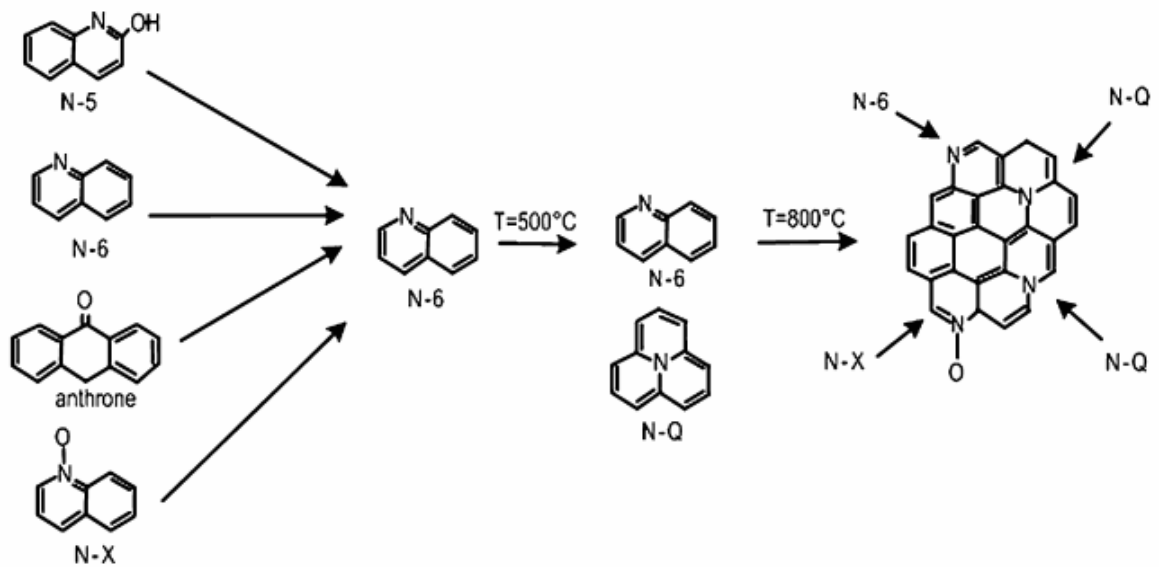
Çok yüksek sıcaklıklarda oksidasyonu önlemek için karbonizasyon işlemi azot veya argon gazı kullanılarak inert bir atmosfer altında gerçekleştirilir. Karbonizasyon sırasında, ısıl işlemin farklı aşamalarında özellikle 1500 °C'ye kadar liflerin dayanımı ve modül değerleri hızla bir artış gösterirken, 1500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda lif dayanımı giderek azalmaktadır buna rağmen modül değerleri yavaş bir şekilde artış göstermektedir [3].

İşlem sonunda lifteki karbon içeriği % 92'ye çıkmakta, azot % 7'ye düşmekte ve hidrojen ise % 0.3'ten daha da az kalmaktadır [79]. 1000 °C'lik karbonizasyonda düşük modül tipinde karbon lif üretilir ve orta modüllü veya tip 2 karbon lifi en fazla 1500 °C'de üretilir [58,80-82]. Trinquecoste ve ekibi 1000 °C civarında ısıl işlemle yüksek gerilme mukavemetli lif

üretildiğini gözlemlediler ve yüksek modüllü lif için daha yüksek sıcaklık işlemi gerekir [83]. Böylece Şekil 3.16 ve Şekil 3.17'de gösterildiği gibi PAN yapısı değişecektir [84,85].



Şekil 3.16. Karbonizasyon sırasında PAN öncülü için yapı değişimleri [84].



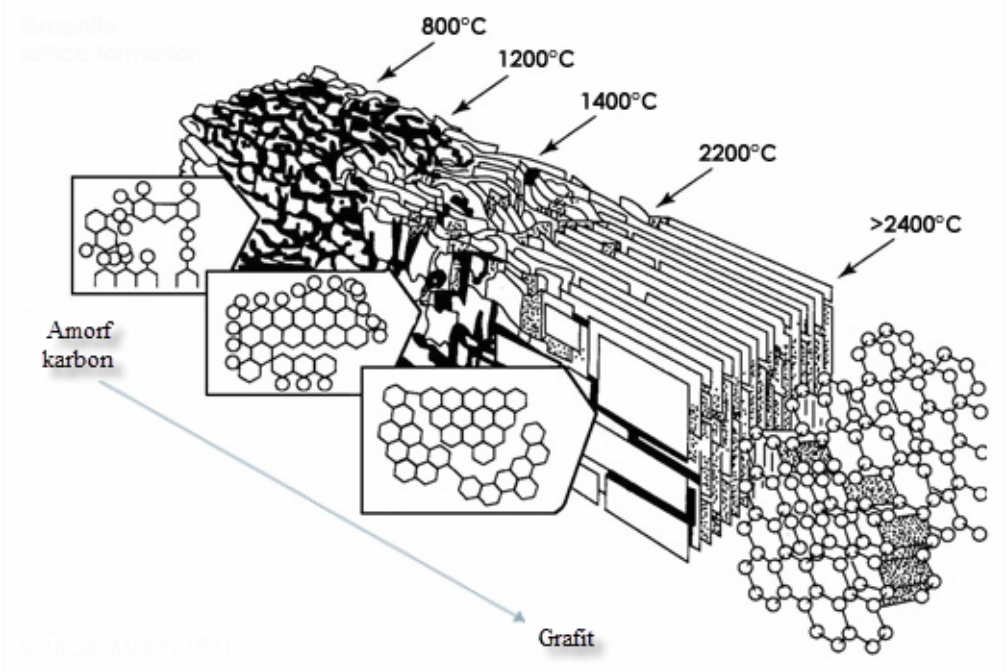
Şekil 3.17. Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla beraber stabilize PAN öncülün kimyasal dönüşümü ve yapısal taslağı. N-5, ketopiridin; N-6, piridin benzeri N; N-X piridin-N-oksit; N-Q, grafit benzeri N [85].

3.4.3. Grafitizasyon (Şekil 3.18)

Performansı daha fazla geliştirmek için karbonlaşmış lif grafitizasyon işlemine geçmelidir. Grafitizasyon yüksek sıcaklık işleminde termal bozunmayla birlikte ısıl işlem tarafından karbon yapısının grafit yapısına dönüştürülmesidir. Aslında hem karbon lifi hem de grafit lifinin üretim işlemi temel olarak aynıdır, ya karbonizasyondur ya da grafitizasyondur.

Grafitizasyon sırasında sıcaklık yalnızca 1600 °C'ye kadar yükseltilmez, fakat 3000 °C'yi aşar [65,86,87]. Bir başka deyişle grafitizasyon işlemi yüksek ısıtma sıcaklığında bir karbonizasyon işlemidir. Bu aşamada PAN polimerinin % 99'u karbon yapısına dönüştürülmüştür. Bu koşulda üretilen karbon lifi çok yüksek modüllü lif ya da tip I karbon lifi olarak sınıflandırılabilir [46].

Bu aşamada genellikle argon gazı kullanılır ve yüksek karbon oranlı (% 99) grafit esaslı bir ürün elde edilir. Grafitizasyon sırasında azot gazının kullanılmamasının sebebi azotun 2000 °C'nin üzerinde yapıyla reaksiyona girmesinden dolayıdır [3,88]. Grafit yapının artmasından dolayı grafitleşmiş karbon lifi yüksek mekanik özelliklere ulaşır [45].



Şekil 3.18. Grafit yapısının oluşumu [89].

3.5. Karbon Lif Üretiminde Kullanılan Hammaddeler ve Üretim Yöntemleri (Tablo 3.2)

Karbon lifleri ticari olarak selüloz ve PAN öncülleri dışında ayrıca mezofaz zifftten üretilmektedir [90-92]. Karbon lifi üretimi için alifatik doğrusal zincirli polimer lifleri karbon lif üretiminde ham madde olarak kullanmak için birçok çalışma yapılmıştır. Bu nedenle polipropilen, polivinil alkol, polietilen, polistiren, sindiyotaktik 1,2-polibütadiyen ve polivinilden klorür/vinil klorür kopolimer lifleri deneysel karbon lifleri üretimi için kullanılmıştır [93-98].

Tablo 3.2. Üç temel öncül lif için elde edilen karbon verimleri (* 1 kilogram öncül liften elde edilen karbon lif verimi) [11].

Karbon lif üretiminde kullanılan öncül lif (hammadde)	**Teorik karbon verimi (%)**	*** Üretimde görülen karbon verimi (%)**
Rayon	44.44	20-30
Poliakrilonitril	68	45-50
Zift	-	75-90

Bir takım çalışmada PA6 ve PA66 lifleri gibi alifatik poliamitler ayrıca karbon liflerin üretimi için öncül olarak kullanılmıştır. Düşük termal stabilitelerinden dolayı alifatik poliamitlerin (PA6 ve PA66) karbon lif üretimi için termal stabilizasyon ve karbonizasyon aşamalarından geçmesi gerekir [99-102].

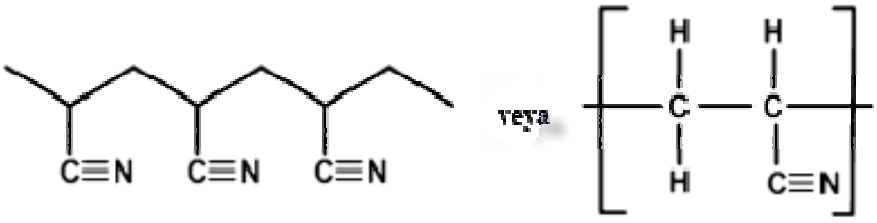
3.5.1. PAN Esaslı Karbon Lif Üretimi

İlk olarak 1940'larda DuPont PAN liflerini tekstil lifi olarak kullanılmak üzere geliştirdi [2]. 1960'lar öncesinde Japonya Osaka'daki Government Industrial Research Institute'de PAN lifleri ilk olarak A. Shindo tarafından karbonize ve grafitize edildi ve bu lifler sırasıyla 0.75 GPa gerilme mukavemeti ve 112 GPa modül sergiledi. 1960'lar sırasında İngiltere'deki Royal Aircraft Establishment'te W. Watt ve W. Johnson ve Amerika'daki Union Carbide'deki R. Bacon ayrıca PAN'dan karbon lifleri üretimi için bir metot geliştirdiler [2].

PAN şu anda yüksek mukavemetli karbon lifleri üretmek için en önemli öncüldür (Şekil 3.19). PAN homopolimeri yaklaşık % 68 karbon içerir. Polar nitril grubu moleküller arası kuvvetli bir etkileşim sağlar ve PAN'ın erime noktasını yüksek tutmasını sağlamaktadır. PAN erime sıcaklığı altında bozunur ve PAN lifleri yaygın olarak çözeltiden çekmeyle üretilmektedir [2].

Günümüzde kullanılan karbon liflerinin büyük çoğunluğu mekanik özelliklerinin de karbon verimi kadar iyi olmasından dolayı akrilik lif formundaki PAN öncül maddesinden yapılmaktadır. PAN polimer zincirlerinde karbon atomları arasında sıkı bir bağ vardır ve bozunma sıcaklığı yüksektir [46]. PAN esaslı karbon liflerinin mukavemeti diğerlerine göre

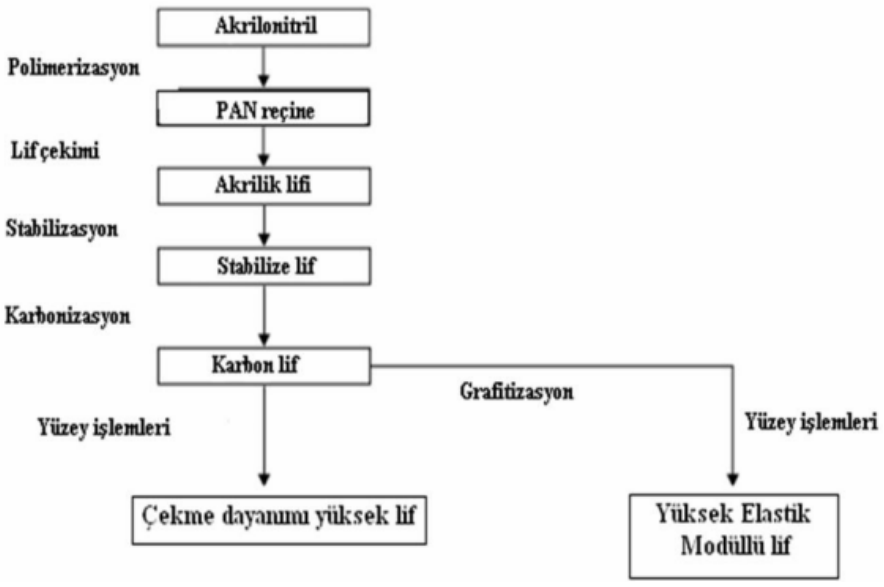
daha iyi olmaktadır [103]. Ayrıca PAN esaslı liflerin zift, rayon vb. ile kıyaslandığında yüksek performanslı karbon lifi üretimine en uygun olduğu bulunmuştur çünkü PAN'ın yüksek bozunma sıcaklığı ve çok yüksek karbon verimi (> % 50) vardır [104]. PAN liflerinin öncül madde olarak kullanılmasının diğer bir sebebi ise temel yapısını değiştirmeksizin hızlı bir şekilde piroliz olmasıdır [18].



Şekil 3.19. Poliakrilonitrilin moleküler yapısı [46].

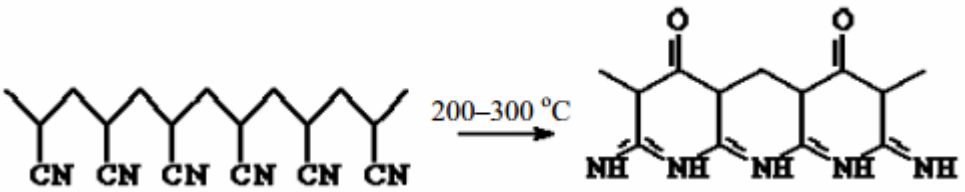
Üretilen karbon liflerinin yaklaşık olarak % 90'ı PAN lifi esaslıdır. Genellikle kuru lif çekim yöntemine göre üretilmiş olan PAN lifleri karbon lif üretiminde kullanılsa da, kopma dayanımı 500 N/mm^2'den fazla olan yaş lif çekim yöntemine göre üretilmiş PAN lifleri de kullanılabilmektedir [105].

PAN esaslı polimerlerden karbon lifi elde edilirken, 180-300 °C'de oksidatif dengeye ulaşılmakta, 1000 °C sıcaklıkta karbonizasyon (1500 °C'ye kadar çıkabilir) ve 1500-3000 °C'de grafitizasyon işlemi gerçekleştirilmektedir [105] (Şekil 3.20).



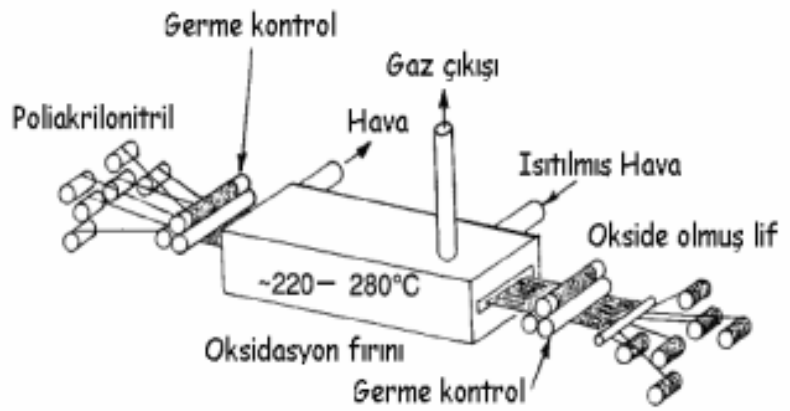
Şekil 3.20. PAN esaslı karbon lif üretim süreci [106].

PAN'ın karbon lifine dönüşümünün ilk aşamasında, oksidasyonda PAN lifleri 200-300 °C'ye ısıtılır, oryantasyonsuzluğu önlemek için buruşukluk kontrol edilir. Oksidasyon işlemi sırasında PAN lifleri Şekil 1.26.'daki konuma gelir ve Şekil 3.21'de oksidasyon prosesi görülmektedir. Yüksek derecede polar olan her ikinci karbon atomu üzerinde nitril grubu bulunan PAN, 200-220 °C'ye ısıtıldığında ticari lifler arasında merdiven polimer olarak şekillenen tek liftir ve polimer termal stabilitesi yükselir çünkü küçük uçucu parçaların kolay şekillenmesini önler [17] (Şekil 3.21).



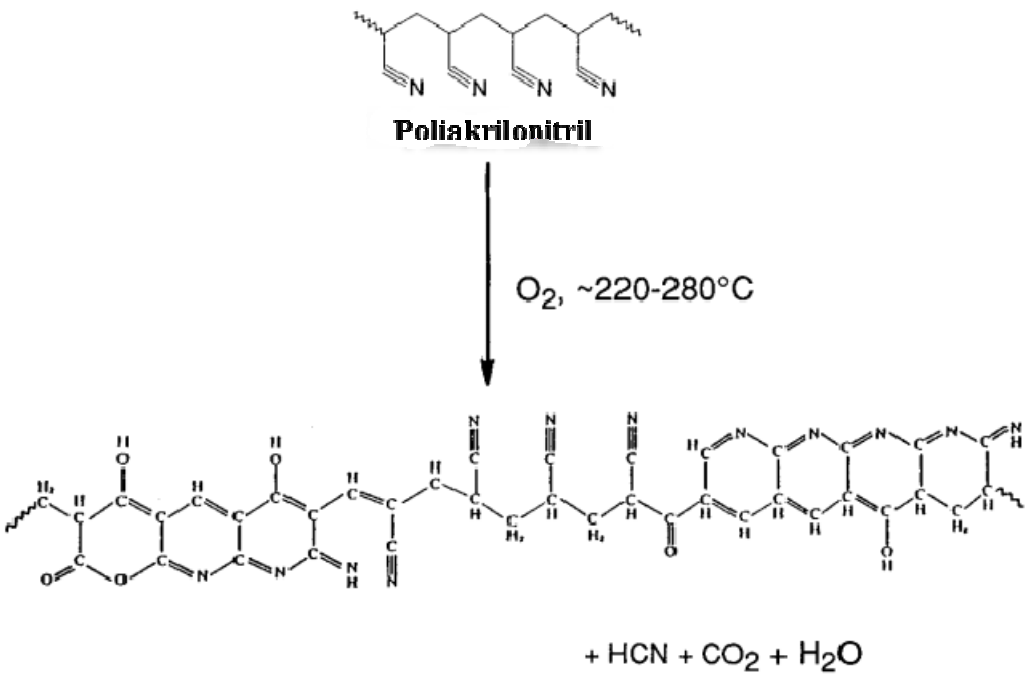
Şekil 3.21. PAN'ın oksidasyon işlemi [107].

Lifler 220 °C'ye ısıtıldığında [-CH_2-] gruplarının oksidasyonu ile keton grupları şekillenir. Oksidasyon aşamasında yüksek modüllü karbon lifindeki zincirler arası [-O-] bağlarının oluşumuna izin verir fakat bu mekanizma hakkında şüpheler olduğu bildirilmiştir [17] (Şekil 3.22).



Şekil 3.22. PAN liflerinin oksidasyonu [108].

Oksidasyon işlemi sırasında lif rengi sarıya, kahveye ve sonunda siyaha dönmektedir. İşlem sırasında su, CO_2 ve HCN gibi gaz çıkışı nedeniyle ağırlık kaybı oluşmakta ve liflerde büzülme meydana gelmektedir. Oksidatif işlem sırasında 240-300 °C arası reaksiyon ekzotermiktir [105].



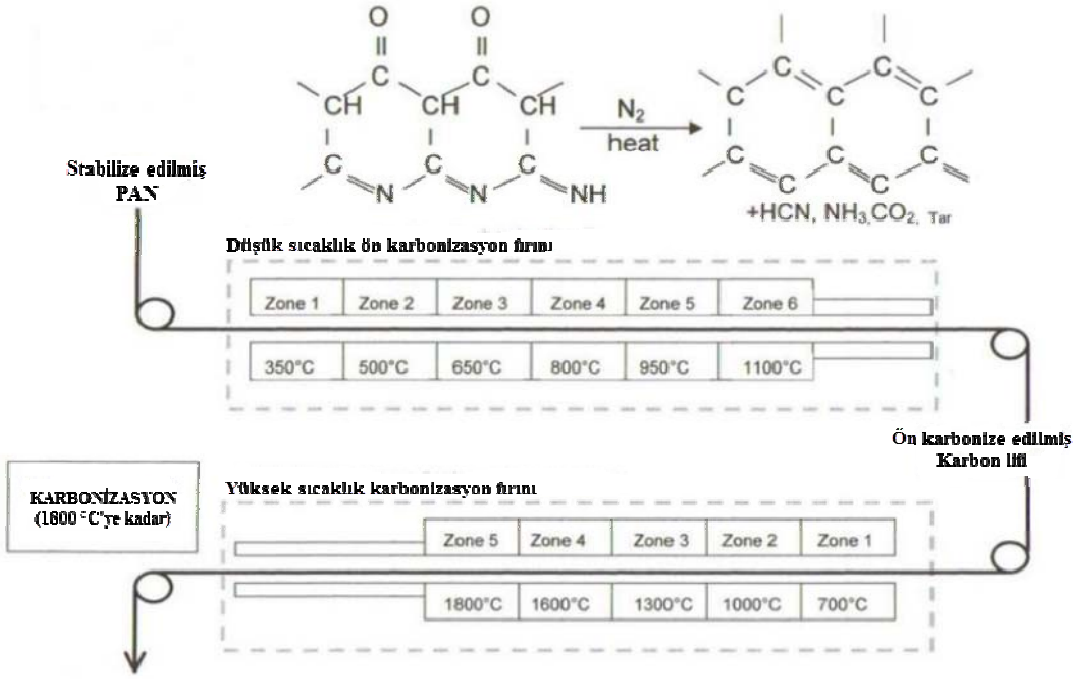
Şekil 3.23. PAN liflerin stabilizasyonu ve en çok gözlenen fonksiyonel gruplar [108].

Karbon lif üretiminin ikinci aşaması olan karbonizasyon adımında, hava ile oksidasyon işlemi uygulanmış PAN liflere, karbonizasyon işlemi inert gaz, CO, H_2 veya azot ortamında 1200-1600 °C'de yapılmaktadır. Karbonizasyon işlemi azot ortamında yapıldığı zaman, karbonizasyon ortamında bulunan oksijen nedeniyle hem lif parçalanmaları engellenmekte hem de yavaş bir şekilde ısınmayı sağlayarak açığa çıkan CH_4, H_2O, NH_3, N_2, HCN, CO_2 ve CO gazların hızlı hareketleri nedeniyle karbonizasyon fırınlarına zarar vermesi engellenmektedir [105,109].

Karbonizasyon iki aşamada gerçekleşmektedir. 1100 °C'ye kadar ön karbonizasyon ve yaklaşık 1600-1800 °C'ye kadar karbonizasyon işlemi gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda zincir bölünmesine ve aynı zamanda çapraz bağlanmaya neden olan hidrojen, metan, akrilonitril ve hidrojen siyanür gibi gazlar açığa çıkmaktadır [110].

Karbonizasyon işlemi boyunca, karbon olmayan elementler özellikle HCN, NH_3 ve H_2 uzaklaştırılmaktadır. Ön karbonizasyon işleminde ise değişik miktarlarda H_2O, CO ve CO_2 açığa çıkmaktadır. Bunların yanında az miktarlarda H_2 ve CH_4'te serbest kalmaktadır. Ön

karbonizasyon ve karbonizasyon işlemleri sırasında açığa çıkan uçucu gazların çoğunluğu 1000 °C sıcaklık değerlerinin altında meydana gelmektedir [105].



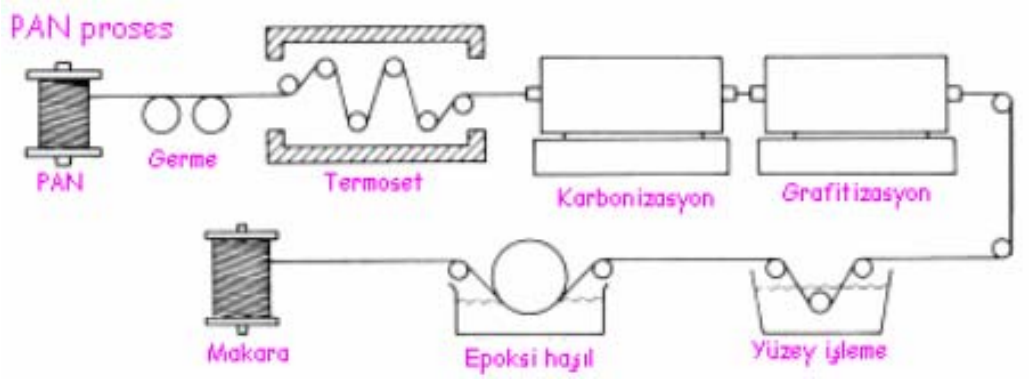
Şekil 3.24. PAN lifinin karbonizasyonu [109].

400 °C sıcaklık altında lif yapısında % 60-72 karbon, % 20-24 azot, % 5-10 oksijen ve % 2-4 hidrojen içerirken, 1200-1600 °C'de karbonizasyon işlemi sonunda ise lif yapısında % 98 karbon, % 1-2 azot ve % 0.5 hidrojen bulunmaktadır [105].

Üçüncü adımda ise karbon liflerinin özelliklerini iyileştirmek için argon atmosferinde grafitizasyon işlemi uygulanmaktadır. Grafitizasyon işlemi 3000 °C'ye varan sıcaklıklarda yapılmaktadır. Bu sıcaklıklarda karbon lifi üretimi için kullanılan hammaddenin yapısında karbon harici tüm elementler uzaklaştırılmaktadır. Son karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak karbon liflerindeki karbon miktarı % 80-99 arasında değişmektedir. Grafitizasyon işlemi sırasında lif yapısında yeniden kristalizasyon meydana gelmektedir. Liflerin anizotropi derecesi artmaktadır. Kullanılan hammaddenin oryantasyon derecesi ve karbon lif üretimi sırasında çıkılan maksimum sıcaklık üretilen karbon lifin modülünü oldukça fazla etkilemektedir [105].

Özellikle PAN liflerinden karbon lifi üretiminden sonra liflere yüzey işlemleri uygulanmaktadır. Bu işlemlerde amaç, polimerik matriks materyali ile uyumluluğunu

artırmaktır. Yüzey işlemlerinde yüzey pürüzlülüğü artırılsa da, esas amaç yüzeyde oksijenlenmiş grup konsantrasyonunu artırmaktır [105].



Şekil 3.25. PAN liflerinden karbon lif üretimi [105].

Yüksek sıcaklıklarda hava ve CO_2 gibi gazlarla işlem, lifi sodyum hidroklorür ve nitrik asit çözeltilerine daldırma ve elektrolitik olarak aşınma işlemi bu amaçla uygulanan işlemler arasındadır. Matriks ile lif arasında bağ dayanımları artırılarak kompozitlerde interlaminar kayma dayanımı artırılmaktadır [105].

Yüzey işlemeden sonra çok az miktarda haşıl maddesi ile muamele edilerek karbon liflerinin ıslanabilirliği artırılmaktadır. Bu amaçla kullanılan haşıl maddesi düşük molekül ağırlığına sahip epoksi reçinesidir. Bu haşıl maddesi ile lif ıslanabilirliği artırılmakta ancak tutumun iyileşmesi sağlanamamaktadır. Bu nedenle haşıllamaya rağmen bu lifler ile dokuma ve kompozit materyal üretmek oldukça zordur [105]. Tablo 3.3'te PAN esaslı karbon liflerinin özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.3. PAN esaslı karbon liflerinin özellikleri [111].

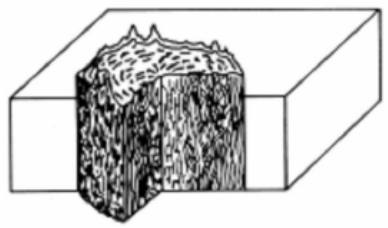
Özellik	Birim	Ticari	Uzay Endüstrisi		
		Standart Modül	Standart Modül	Orta Modül	Yüksek Modül
Germe modülü	GPa	228	220-241	290-297	345-448
Germe dayanımı	MPa	380	3450-4830	3450-6200	3450-5520
Kopma uzaması	%	1.6	1.5-2.2	1.3-2.0	0.7-1.0
Elektriksel özdirenç	μΩ*cm	1650	1650	1450	900
Isı iletkenliği	W/m*K	20	20	20	50-80
Eksen yönünde elektriksel uzama katsayısı	10^{-6}*K	-0.4	-0.4	-0.55	-0.75
Yoğunluk	g/cm^3	1.8	1.8	1.8	1.9
Karbon içeriği	%	95	95	95	+99
Lif çapı	μm	6-8	6-8	5-6	5-8

3.6. Karbon Liflerinin Özellikleri

Karbon liflerinin yoğunluğu kullanılan hammadde ve işlem sıcaklığına bağlı olarak 1.6-2.2 g/cm^3 arasında değişiklik göstermektedir. Karbon lif üretiminde kullanılan hammadde yoğunluğu 1.14-1.19 g/cm^3 arasında değişmektedir. Elde edilen lif modülündeki artış grafitizasyon sıcaklığının artışı ile artmaktadır [111].

Karbon liflerinden yapılmış kompozitler 1020 çelik konstrüksiyonlardan 5 kat daha dayanıklı ve 1/5 ağırlığındadır. Aynı şekilde 6061 alüminyum konstrüksiyonlardan 7 kat daha dayanıklı iken, 2 kat daha sert ve 1.5 kat daha hafiftir. Karbon liflerinin yorulma davranışı bilinen tüm metallerden daha iyidir. Uygun reçine ile kaplandığı zaman elde edilen kompozitin korozyona karşı dayanımı iyi olmaktadır. Katran esaslı karbon liflerinin elektriksel iletkenliği bakırdan 3 kat daha fazladır. Karbon lifleri kloylıkla erimedikleri için yüksek sıcaklıkların oluştuğu uçak frenlerinde ve roketlerde kullanılmaktadır. Karbon liflerinin özelliklerini dikey ve yatay olarak kristalitlerin mikro yapıdaki yerleşimi etkilemektedir. Kurdela benzeri kristalitler az veya çok eksene paralel şekilde yerleşmiştir. Bu kristalitlerin uzunluğu ve düzlüğü lif modülünü etkilemektedir [111].

Her bir kristalit, çoklu tabakadan oluşmaktadır. Her bir tabaka, grafen tabaka olarak isimlendirilen hekzagonal yapı şeklinde düzenlenmiş karbon atomlarından meydana gelmektedir. Tabaka içindeki güçlü C-C bağları life, yüksek dayanım ve sertlik verirken, tabakalar arasındaki zayıf Van der Waals bağları kayma direncinin artmasına sebep olurken, ısı ve elektrik iletkenliğinin yüksek olmasına neden olmaktadır. Kristalitlerin kalınlığı ve uzunluğu karbon liflerinin elektriksel, ısıl özelliklerini ve modülünü etkilemektedir. Daha büyük ve daha oryante olmuş grafen düzlemi daha yüksek termal ve elektriksel iletkenlik sağlamaktadır. Mikro yapının oryantasyonu plastik deformasyon veya ısıl işlemler ile değiştirilebilmektedir [111].



Şekil 3.26. PAN esaslı karbon lifin görünüşü (400 GPa modüle sahip) [111].

Tablo 3.4. Çeşitli ticari karbon liflerinin özellikleri [2].

	Firma	Lifler	Gerilme mukavemeti (GPa)	Gerilme modülü (GPa)	Sıkıştırma mukavemeti (GPa)	Yoğunluk (g/cm^3)	Termal iletkenlik (W/mK)	Elektriksel iletkenlik (S/m)
PAN Esaslı	Hexcel	AS4	4.27	228		1.79		6.5×10^4
		IM8	5.58	304		1.79		
	Cytec	T300	3.75	231		1.76	8	5.56×10^4
		T650/35	4.28	255		1.77	14	6.67×10^4
	Toray	T300	3.53	230	2.88	1.76		
		T1000G	6.37	294		1.80		7.14×10^4
		M55J	4.02	540	0.90	1.91		1.25×10^5
		M60J	3.80	590	1.67	1.91		1.25×10^5
Zift Esaslı	Cytec	P-25	1.38	159	1.15	1.90	22	7.69×10^4
		P-55S	1.90	379	0.85	1.90	120	1.18×10^5
		P-100S	2.41	758	0.48	2.16	520	4.00×10^5
		P-120S	2.41	827	0.45	2.17	640	4.55×10^5
		K-800X	2.34	896		2.20	900~1000	$(6.67\sim8.33) \times 10^5$
		K-1100	3.10	965	0.20	2.20	900~1100	$(7.69\sim9.09) \times 10^5$

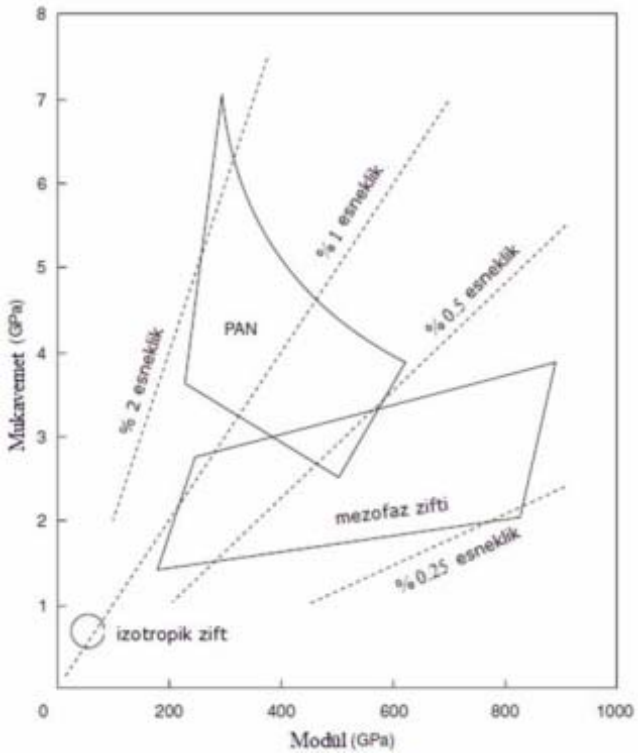
Yatay düzlemde karbon lif yapısında bulunan grafen tabakalar soğan katmanları gibi görünmektedir. Lifin orta kısmı rastgele yerleşmiş durumdadır. Mikro yapıdaki gözenek ve çatlakların çoğunluğu düzenli yerleşmiş yüzeyden rastgele yerleşmiş kor kısmına geçerken veya kor kısmında meydana gelmiştir. Karbon lif üretimi sırasında meydana gelen çatlaklar yüzeyde gözlenmektedir. Katrandan üretilmiş karbon lifleri daha büyük grafen tabakaya sahiptirler. Aksiyal yapıdan farklı olarak, radyal yapı hammaddeye ve işlem koşullarına

bağlıdır. Kompozit içinde binlerce karbon lifi bağlandığından mukavemet ortalama bir değer olmasına rağmen, çatlak büyüklüğü ve yoğunluğu karbon liflerinin dayanımını düşürmektedir [111].

Tablo 3.5. Çeşitli hammaddelerden üretilmiş karbon liflerinin özellikleri [92].

	Tip	Yoğunluk (mg/m^3)	Germe dayanımı (GPa)	Germe modülü (GPa)	Uzama (%)	Elektriksel özdirenç (μOhm*m)
Rayon	50S	1.67	1.9	390	0.5	10
	75S	1.82	2.5	520	0.5	-
PAN	T800	1.80	5.6	290	1.9	13
	M50	1.91	2.4	490	0.4	7.6
İzotropik katran	T101F	1.65	0.8	33	2.4	150
	T201F	1.57	0.7	33	2.1	50
Mezofaz katran	P25	1.90	1.4	160	0.9	13
	P120	2.18	2.2	830	0.3	2.2
Tek kristal grafit		2.25	-	1000	-	0.4

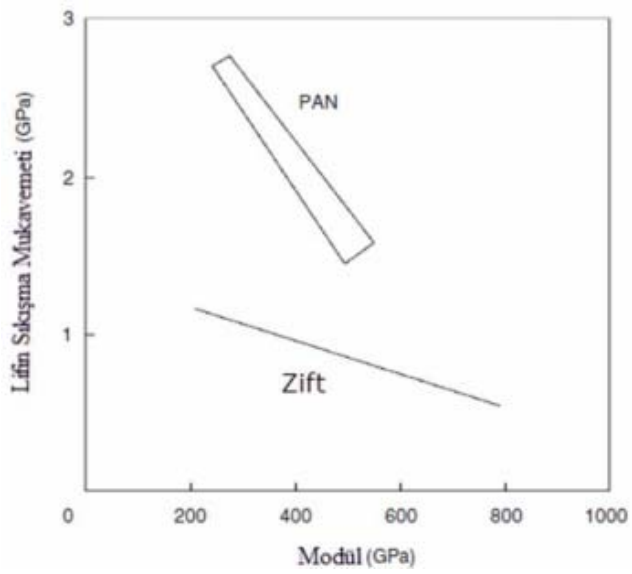
PAN esaslı karbon lifleri katran esaslı karbon lifleri ile karşılaştırıldığında, daha yüksek germe ve sıkıştırma dayanımına, daha fazla kopma uzamasına ve daha düşük modüle sahiptir. PAN esaslı karbon lifleri kullanım sırasında optimum lif özelliklerini sağlamaktadır. Tabaka yerleşimlerinin iyi olması kristalit yığınlarının boylarının kısa olması kayma zararını minimize etmektedir. Bu durumda sıkıştırma ve germe dayanımı iyi olmaktadır [111].



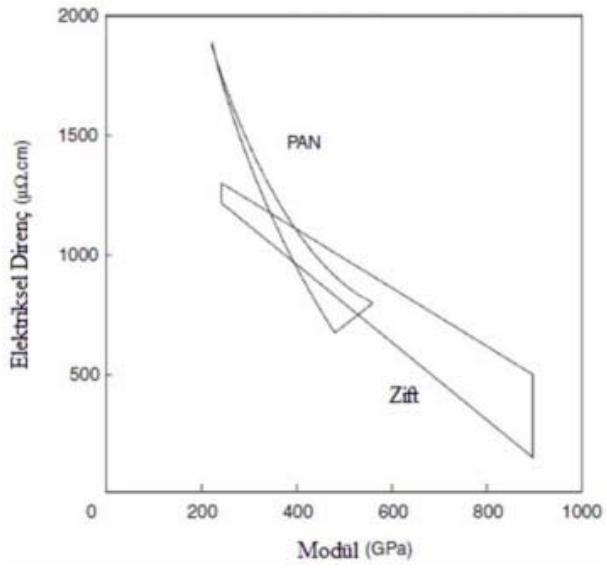
Şekil 3.27. Karbon liflerinin gerilme özellikleri [112].

Şekil 3.27'de farklı hammaddelerden yapılmış karbon liflerinin gerilme özellikleri görülmektedir. Esnekliği daha düşük olan mezofaz ziftin modülü daha yüksektir. PAN esaslı karbon lifinin mukavemeti yüksek olmasına karşın modülü daha düşüktür.

Daha büyük kristalitlere ve daha iyi oryantasyon derecesine sahip olmaları nedeniyle katran esaslı karbon lifleri çok yüksek modüle, iyi derecede elektriksel ve termal iletkenliğe sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı uydu yapımında kullanılmaktadır [111].



Şekil 3.28. Karbon liflerinin sıkıştırma özellikleri [112].



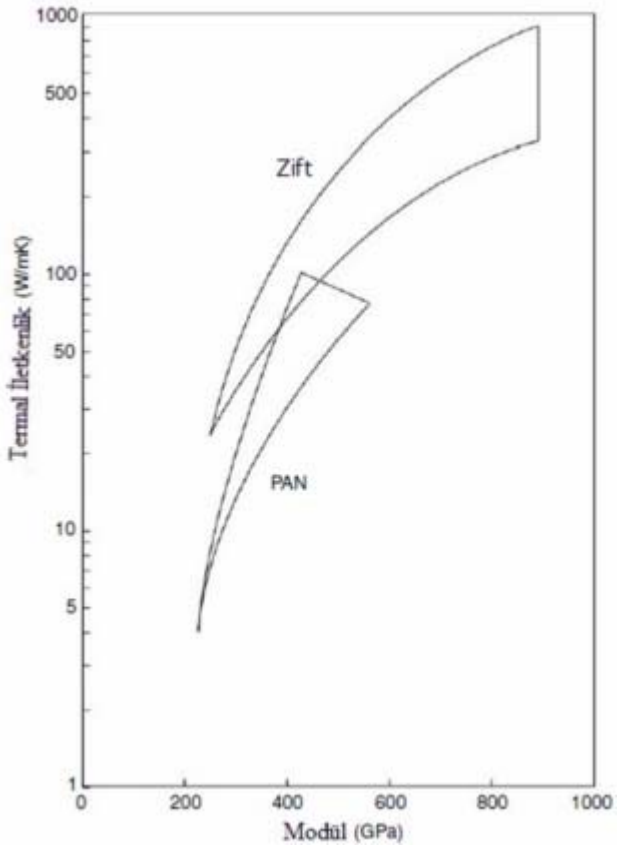
Şekil 3.29. Karbon liflerinin elektrik direnci [112].

Şekil 3.28'de PAN ve zift esaslı karbon liflerinin sıkıştırma özellikleri karşılaştırılmıştır. Burada PAN esaslı karbon lifinin sıkıştırma mukavemeti zift esaslı karbon lifine göre daha yüksektir.

Şekil 3.29'da PAN ve zift esaslı karbon liflerin elektriksel direnci verilmiştir. Şekle göre PAN esaslı karbon lifin elektrik direnci daha yüksektir.

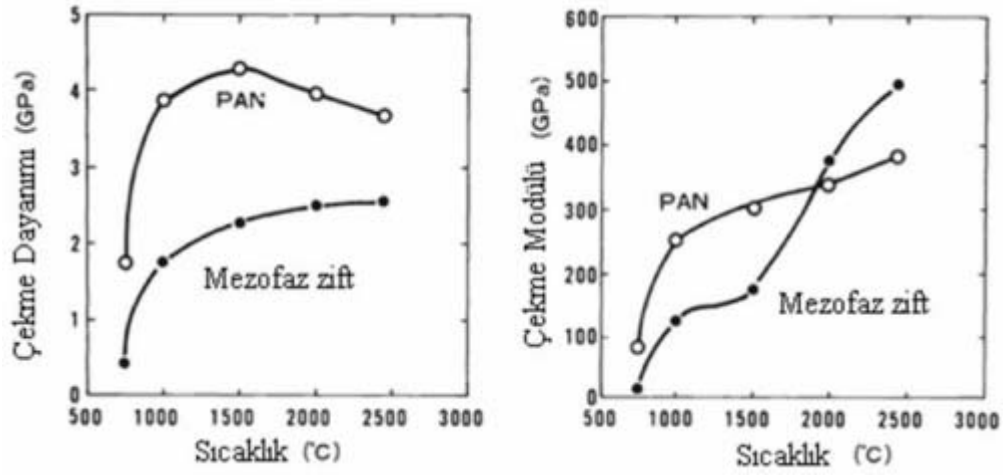
Karbon liflerinin en önemli özelliklerinden birisi de çok iyi yorulma direncine sahip olmasıdır ki, bu özellik aramit ve cam liflerinden karbon lifini ayırmaktadır. 2200 °C altındaki sıcaklıklarda karbon liflerinde büzülme davranışı gözlenmemektedir [111].

Karbon liflerinin inert ve polar olmayan yüzey özellikleri nedeniyle, reçine erimiş haldeki metaller karbon liflerini kolaylıkla ıslatamamaktadır. Karbon lifleri asla güçlü bağlar oluşturamamaktadır. Bu nedenle karbon liflerinin yüzeyinde hidrofil gruplar oluşturmak için yüzey işlemleri uygulanmalıdır. Lif ile reçine arasındaki adhezyon kuvvetinde bağ sayısı, bağ kuvvetinden daha etkilidir [111].



Şekil 3.30. Karbon liflerinin termal iletkenliği [112].

Şekil 3.30'da PAN ve zift esaslı karbon liflerin termal iletkenliği gösterilmektedir. Termal iletkenlik zift esaslı karbon lifinde PAN esaslı karbon lifine göre daha yüksektir.



Şekil 3.31. PAN ve mezofaz zift esaslı karbon liflerin sıcaklığa bağlı özellikleri [92].

Şekil 3.31'de PAN esaslı karbon lifin çekme dayanımı mezofaz zift esaslı karbon lifinden yüksek olmasına rağmen özellikle 1500 °C'lik sıcaklıktan sonra PAN esaslı karbon lifin çekme dayanımı azalmaktadır. Aynı şekilde 2000 °C'lik sıcaklığa kadar PAN ve mezofaz esaslı karbon liflerin modülü artarken, özellikle 2000 °C'den sonra mezofaz zift esaslı karbon lifin modülü daha yüksektir.

İnorganik bir materyal olan karbon lifleri nem, açık hava, çözgen, baz ve zayıf asitlerden oda sıcaklığında etkilenmemektedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda oksidasyondan oldukça fazla etkilenmektedir [111].

Lif ile kuvvetlendirilmiş metal matriks kompozitlerde, lifler yüksek statik dayanım sağlarken metal matriks lifi dış etkilere karşı korumaktadır. Bu tür kompozitler yüksek sıcaklıklarda iyi mekanik özellikler, yüksek sertlik, yüksek dayanım, eğilme rijitliği ve iyi derecede oksidasyon ve korozyon dayanımı göstermektedir [111].

Karbon elyafların en önemli özellikleri düşük yoğunluğunun yanında yüksek mukavemet ve tokluk değerleridir. Karbon elyaflar, nemden etkilenmezler ve sürünme mukavemetleri çok yüksektir. Aşınma ve yorulma mukavemetleri oldukça iyidir. Bu nedenle askeri ve sivil uçak yapılarında yaygın bir kullanım alanına sahiptirler [113].

Karbon lifi kimyasal olarak inert bir malzeme olduğu için birlikte kullanıldıkları malzemeler ile reaksiyona girmez. Yüksek termal ve elektriksel iletkenliğe sahiptir. Karbon lifin ısıya

karşı boyutsal stabilitesi, mikro yapısında var olan molekül içi bağlardan dolayı yüksektir [114].

3.7. Karbon Lifinin Kullanım Alanları

Karbon lifleri uzay ve havacılık, uçak, nükleer, sportif eşyalar, biyomedikal ve ileri teknoloji otomobillerde kullanılmaktadır. Karbon liflerinin yüksek mukavemeti, yüksek modülü ve düşük yoğunluğu onları uzay ve havacılık ve sportif eşyaların uygulamaları için elverişli kılar. Karbon lifleri ayrıca kimyasal korumalı giysi, elektromanyetik koruyucu ve dokusuz kumaş olarak güç tutuşurluk için kullanılmaktadır [2].

Karbon lifi tüketimini % 21 hava-uzay endüstrisi; % 15 endüstriyel uygulamalar; % 14 spor malzemeleri; % 11 rüzgar enerjisi; % 10 otomotiv sanayi; % 9 elektronik; % 8 yağ ve gaz; % 8 inşaat ve yapı; % 4 denizcilik alanı oluşturmaktadır [44].

3.7.1. Hava ve Uzay Endüstrisi (Şekil 3.32)

Fiziksel dayanım, düşük ağırlık, yüksek boyutsal stabilite, korozyon dayanımı gibi mükemmel özellikleri sayesinde bu alanda oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Epoksi ve poliimid reçineleri ile alüminyum gibi hafif metallerin takviyesiyle elde edilen karbon kompozitleri hava ve uzay endüstrisinde kullanılmaktadır [44].



Şekil 3.32. Hava ve uzay endüstrisinde karbon lifin kullanımı [115-118].

Uzay roket motorlarında, uydularda ve füzelerde de karbon lifi kullanılmaktadır. AV-8B uçaklarında; kanatlar, yatay dengeleyiciler, ön gövde ve kontrol yüzeyleri, F-29 uçağının kanat yüzeyleri, A380 yolcu uçağının kanat panelleri ve flaplar, Boeing 757 ve 767'lerde

kontrol yüzeyleri karbon-epoksi kullanılarak yapılmaktadır [44]. Boeing 767'lerde; karbon lifi içeren kompozitler toplam malzemenin % 3'ünü oluşturmaktadır. Bu oran Boeing 777 modelinde % 7'ye çıkmıştır. Karbon kompozitler % 50 daha az ağırlık ve % 20 daha az yakıt tüketimi sağlamaktadırlar [2]. Karbon elyaf takviyeli polimer kompozit yapıya sahip F-16, F-22 vb. avcı uçakları alüminyum alaşımlarına oranla % 25-40 oranında daha hafiftirler. Bu hafiflik uçaklara hız, daha uzun menzil ve daha fazla mermi taşıma imkanı vermektedir. Airbus A320 uçaklarında, spoylerlerde, eleronlarda, kuyruk takımlarında, silindirik motor kılıflarında karbon takviyeli kompozitler kullanılmaktadır [44].

3.7.2. Rüzgar Enerjisi (Şekil 3.33)

Rüzgar gücü, dünyada kullanımı en çok artan yenilenebilir enerji kaynaklarından biri haline gelmiştir. Rüzgar türbinleri, rüzgardaki kinetik enerjiyi önce mekanik enerjiye daha sonra da elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Bir rüzgar türbini genel olarak kule, jeneratör, hız dönüştürücüler (dişli kutusu), elektrik-elektronik elemanlar ve pervane kısımlarından oluşur. Rüzgardan sağlanan güç pervane çevresiyle doğrudan orantılı ve pervane kanatlarının çapının karesine bağlıdır [44].



Şekil 3.33. Rüzgar enerjisi alanında karbon lifin kullanımı [119,120].

Spesifik dayanım ve sertlik rüzgar türbinlerinde çok önemlidir. Bu yüzden karbon lifi kullanımı avantajlı olmaktadır. Karbon lifinin hafif ağırlığı ve ileri aerodinamik profili, kule ve motorda yükü azaltmada yardımcı olur. Pervane kanatlarının büyüklüğü arttıkça rotorun süpüreceği çevre artacağından 45-50 m'den büyük kanatlarda ağırlık önemli bir kriter olmaktadır. Dolayısıyla karbon lifi kullanımı avantajlı olmaktadır. Karbon lifi yüksek sertliği, hafif ağırlığı ve hem statikte hem de yorulmadaki mükemmelliğinden dolayı bu alanda tercih edilmektedir [44].

3.7.3. Sportif Malzemeler (Şekil 3.34)

Özellikle ağırlığın azalması, dolayısıyla hareket kabiliyetinin ve dayanıklılığın artmasını sağlayan karbon elyaf takviyeli kompozitler spor malzemelerinde oldukça sık kullanılmaktadırlar. Örneğin, 210 gram ağırlığındaki karbon raketler, titadan yapılmış raketlere kıyasla dört kat daha sert ve çok daha hafiftir. Bu raketler darbe emici özelliğe sahip kinetik raketler olarak tanımlanmaktadır [44].



Şekil 3.34. Sportif malzemelerde karbon liflerin kullanımı [121-124].

Bisikletlerde titreşimleri sönümleme amacıyla pedalda ve gövdede; hafif, ince, düzgün ve rijit bir yapı kazanması amacıyla beyzbol ve golf sopalarında kullanılmaktadır. Bu sektördeki yıllık büyüme yaklaşık % 6'dır [44].

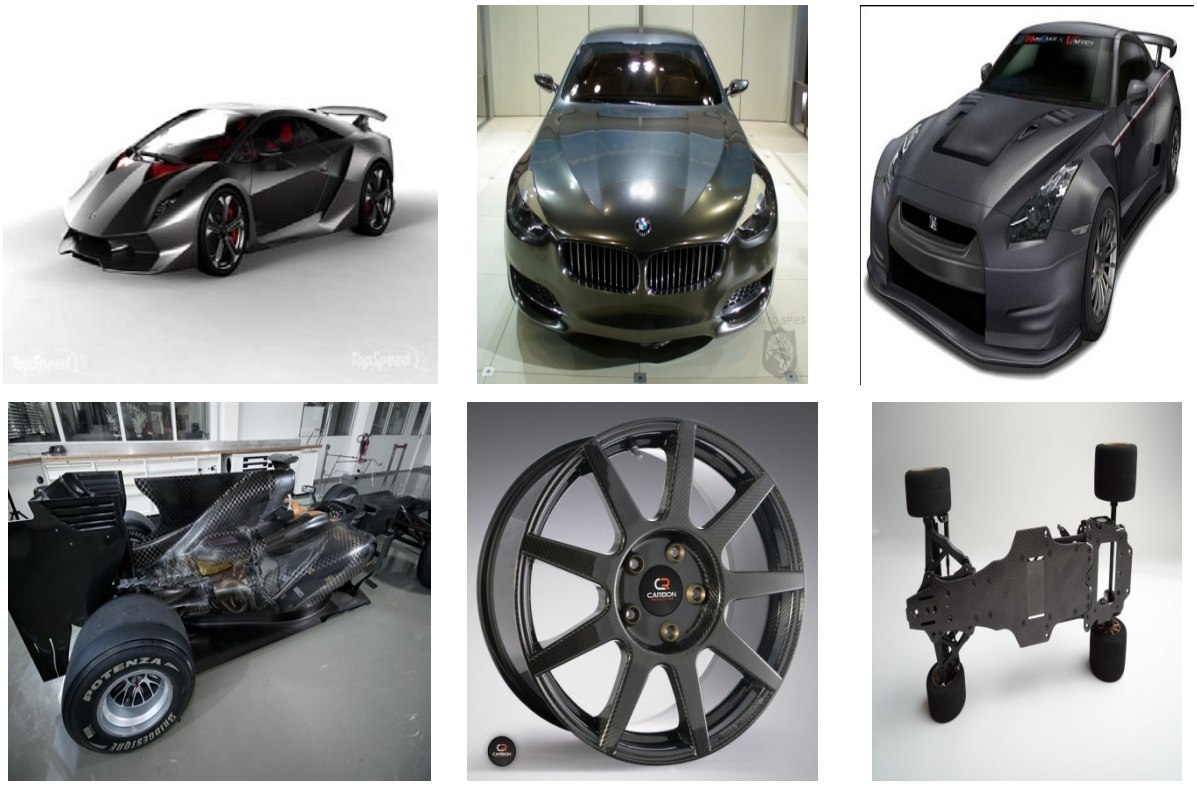
Aşağıda karbon elyafların kullanıldığı uygulamalar ile ilgili birkaç örnek verilmiştir;

- Golf ve beyzbol sopaları,
- Balıkçı oltaları,
- Yatlar ve yelkenliler,

- Bilardo masaları ve sopaları,
- Kayak sporunda kullanılan kızaklar,
- Sörf tahtaları,
- Atıcılıkta kullanılan oklar [107].

3.7.4. Otomotiv Endüstrisi (Şekil 3.35)

Karbon lifi takviyeli polimerler ağırlık azaltmada cam lifi takviyeli polimerlere göre çok avantajlıdır. Karbon lif ve kompozitlerin yarış arabalarında kullanım amacı da ağırlığı düşürüp yakıt masrafını azaltmak ve maksimum dayanım sağlamaktır. Karbon kullanımı, aracın ağırlık merkezini alçaltıp yol tutuş performansını daha da artırmaktadır [44].



Şekil 3.35. Karbon lifinin otomotiv sektöründeki kullanım alanları [125-130].

Ticari araçlar için de karbon lifi takviyeli polimerler daha iyi enerji absorbsiyonu, gelişmiş titreşim sönümleme ve çalışma performansından dolayı tercih edilmektedirler. Bazı araba firmaları karbon lifi takviyeli polimer bileşenleri çoktan beri kullanmaktadır. İnorganik lif ve karbon liflerinin bir organik latex ile bağlanması sonucu elde edilen kompozit materyaller otomobil hava yastıklarında hava ile şişirme ünitesinde filtre materyali olarak kullanılmaktadır. Yakıt hücrelerinde de karbon lifi kullanılmaktadır. Karbon lifi zorunlu

elektriksek özellikleri ve tanımlanan kütle özellikleriyle yarı geçirgen bir membran olarak kolayca yapılandırılabildiği için polimer elektrolit yakıt hücrelerinde elektrot olarak da tercih edilen bir materyal olmaktadır. Yakıt filtrelerinde de ısıya ve basınca dayanımı yüksek olduğu için tercih edilmektedir. Karbon elyaf takviyeli seramikten yapılmış fren diskleri aynı yapıdaki çelik diske göre 4 kat daha uzun ömürlü ve % 50 daha hafiftir. Karbon lifinin fiyatı otomotiv sektörü için kritik bir yön olmaktadır [44].

3.7.5. Elektronik (Şekil 3.36)

Dijital kamera ve laptop iskeleti olarak kullanılan karbon lifi; termoplastik bir reçine ile oluşturduğu kompozit malzemelerle notebook parçalarında ve elektronik parçalarda da kullanılmaktadır. Karbon lifi ile takviyelendirilmiş polimerler sensör olarak kullanılmaktadır [44]. Ayrıca son zamanlarda akıllı cep telefonları yapımında da karbon lifi kullanılmaktadır.



Şekil 3.36. Elektronik sektöründe karbon lifi kullanımı [131,132].

3.7.6. Yapı ve İnşaat Endüstrisi (Şekil 3.37)

İnşaat alanında yapısal güçlendirme amacıyla uygulanmaktadırlar. Burada sargı, eğilme, darbe dayanımı, sehim amaçlı kontrol gibi nedenlerle karbon lifleri ya da kompozitleri tercih edilmektedir. Karbon yünü ve keçeleri ısı izolasyon maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Karbon lifleri köprü iskelelerinde, kirişlerde, sütunlarda ve döşemelerde antisismik takviye elemanı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca mil, ızgara ve inşaat demirlerinde de takviye elemanı olarak da kullanılmaktadır. Japonya'da depreme dayanıklı binalarda takviye malzemesi olarak kullanılması düşünülmektedir [44].



Şekil 3.37. Yapı ve inşaat sektöründe karbon lifi kullanımı [133-135].

3.7.7. Denizcilik (Şekil 3.38)

Gemi yapım malzemesi olarak çelik yerine karbon kompozit malzemelerin kullanımı, gemilerin radara yakalanma ihtimalini azaltmaktadır. Geminin toplam ağırlığı düştüğünden dolayı yakıt harcaması azalmakta ve daha rahat hareket imkanı bulabilmektedir. Ayrıca gemi, çelikle yapılan gemilere oranla % 50 daha hafif olduğundan daha fazla malzeme taşıyabilmektedir. Çok yönlü kumaş formundaki karbon lifleri başlıca takviye elemanı olarak yalnızca gövde kenarı ve diplerde değil aynı zamanda üst kademelerde de kullanılmaktadır. Yelkenli gemilerde karbon lifinin sertlik ve dayanımı zincir plakalarda, dümen, rulman, direk ve salda yüksek yoğunluklu yüklemelerle başa çıkabilmek için kullanılmaktadır [44].



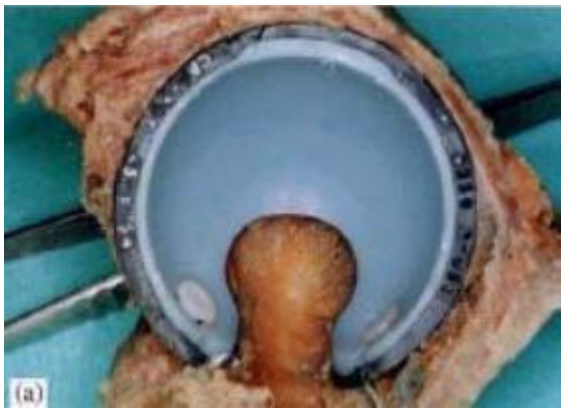
Şekil 3.38. Denizcilik sektöründe karbon lifin uygulamaları [136,137].

Deniz botları ve ticari sallarda sandviç yapıdaki karbon lifi takviyeli plastiklerin kullanımı oldukça başarılı olmuştur. Deniz botları alüminyuma karşılık % 30 daha hafiflemiş ve % 20 yakıt tasarrufu sağlamıştır. Modern yarış yelkenlerinde karbon lifleri düşük ağırlıkta yüksek mukavemet istenilen yerlerde kullanılabilmektedir. Uçurtma yelkenlerinde kontrol

bölmesinde karbon kompozit elyaf malzemesinden yapılmış bir şasi, kaplama, elektronik komponentler, dişli kutusu ve motor bulunmaktadır [44].

3.7.8. Sağlık Sektörü (Şekil 3.39)

Karbon lifinin bilinen bütün malzemeler içinde en iyi biyo-uyumluluğa sahip olduğu ve kemik, yumuşak doku ve kanla uyumlu olduğu bilinmektedir [44]. Karbon lifi ile kuvvetlendirilmiş polibütilentereftalat çeşitli kemik yapılarında kullanılmaktadır. İmplantasyon sırasında kemik kayıplarını azaltmak için kemik içerisine yerleştirilmektedir. Toksik olmaması ve vücuda minimum zararı nedeniyle bu uygulamalarda önemli bir kullanım alanı bulmaktadır [138].



Şekil 3.39. İmplantasyon işlemi [111].

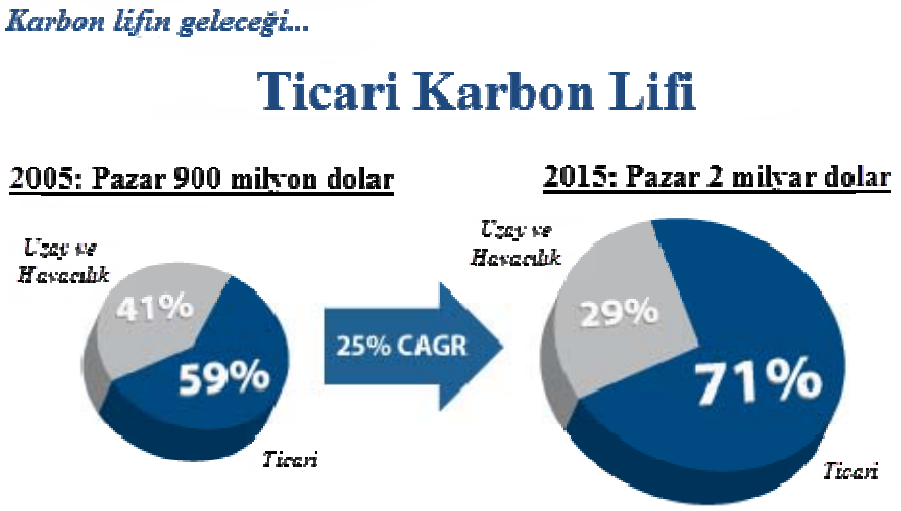
3.8. Karbon Lifinin Geleceği (Şekil 3.40)

Karbon liflerindeki pek çok gelişme günümüzde maliyet düşürmeye yöneliktir. Karbon liflerinin üretim maliyetinin düşürülmesi ile karbon liflerinin kullanımının artacağı bir gerçektir. Karbon lif üretim hızı da bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Karbon lif teknolojisinde meydana gelen yeni buluşlar karbon liflerinin kullanımının artmasına ve cam liflerinin trendine ulaşmasına yardımcı olmaktadır. Karbon liflerinin kullanım kompozisyonlarının geliştirilmesi lif teknolojisinin gelişimi için büyük bir adım olacaktır [111].

Günümüzde dünya genelinde otomotiv endüstrisi için karbon lif üretiminde önemli derecede artış beklenmektedir. Ortalama bir otomobilde 10-100 kg karbon lif kullanılmakta ki dünyada 50 milyon otomobil için ne kadar kullanıma sahip olacağını hesaplamak istendiğinde karbon lif üretiminin de 5-50 kat artacağı tahmin edilmektedir [20].

Karbon lifinin geleceği birçok farklı endüstrinin geniş potansiyelinden dolayı çok parlaktır. Bunlar arasında;

- **Alternatif Enerji:** Rüzgar türbinleri, sıkıştırılmış doğalgaz depolama ve ulaştırma, yakıt tankları.
- **Yakıt Tasarruflu Otomobiller:** Şu anda yüksek performanslı otomobiller küçük üretimde kullanılmakta ancak arabalar büyük seri üretime doğru ilerliyor.
- **İnşaat ve Altyapı:** Hafif ön-dökümlü beton, depremden koruma.
- **Petrol Araştırma:** Derin denizlerde sondaj platformları, sondaj boruları [139].



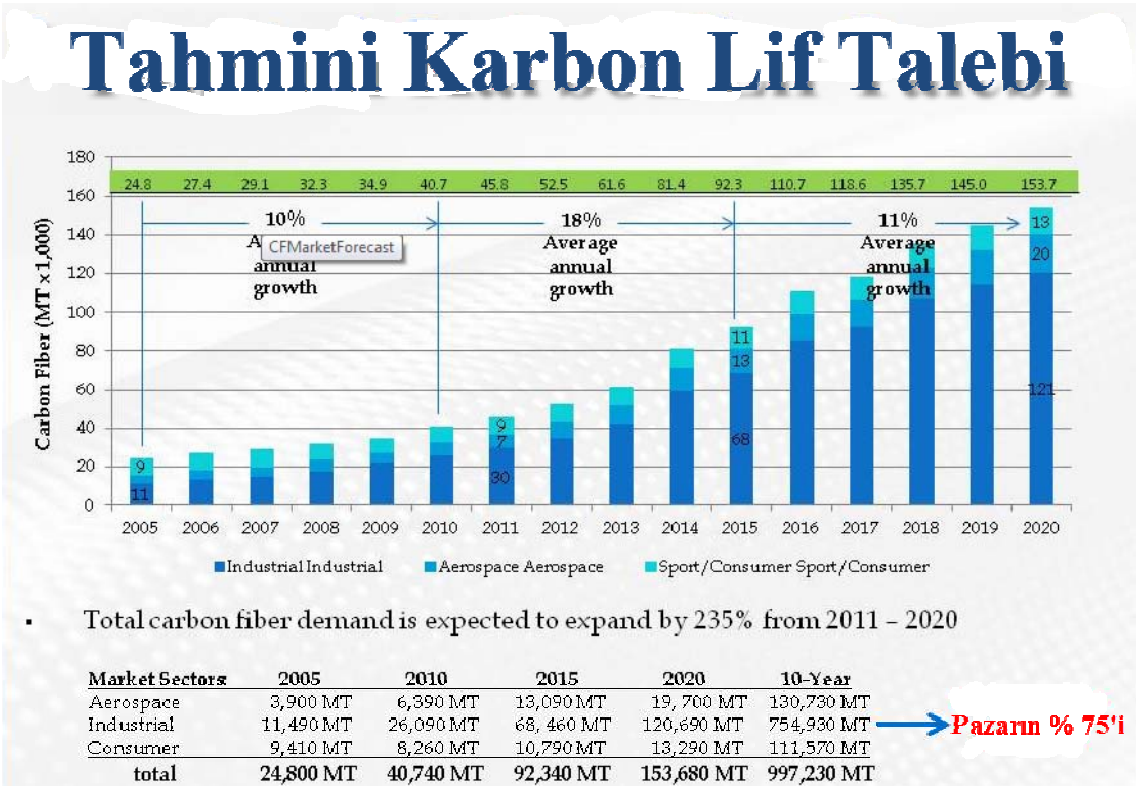
Şekil 3.40. Karbon lifinin 2005-2015 yılları arasında uzay ve havacılık ve ticari alanındaki payı [139].

Bu ve diğer endüstrilerde karbon liflerini tamamen geliştirmek için karbon lif üreticileri kapasitelerini artırmaya devam etmesi ve kendi zihniyetlerini değiştirmesi gerekir böylece ticarileşme konseptinde kararlı olmaları gerekir. Karbon lif üreticileri geniş potansiyele ulaşmak istiyorlarsa karbon lif sanayisinde şunlara izin vermeleri gerekir:

- Yeni uygulama alanları hedeflenmeli,
- Yeni ve daha düşük maliyetli teknoloji geliştirilmeli,
- Yeni yatırımlarda uzun vadeli hedeflerde kâr göz önünde bulundurulmalı,
- Tedarikçinin maliyeti ve gelecek stratejisi tamamen anlaşılmalı,
- Pazar sahiplerini tanımlamalı ve onlara odaklanmalı,
- Maliyeti düşürmeye ısrarla çalışmalı,
- Zayıf oyuncuları güçlü olanlarla güçlendirmeye yardımcı olup onları birleştirmeli,

- Karbon liflerin ilk rakibinin, karbon lif çeşitlerinin değil diğer materyaller olduğunu iyice anlamalı [139].

Şekil 3.41'de 2005-2020 yılları arasındaki farklı endüstri dallarında tahmini karbon lif talebi gösterilmektedir.



Şekil 3.41. 2005-2020 yılları arasındaki farklı endüstri dallarında tahmini karbon lif talebi (metrik ton) [140].

Karbon liflerinin pazarı son 20 yılda yıllık ortalama yaklaşık % 12 oranında büyümüştür ve böylece 2017'de piyasanın 1.6 milyar $ olacağı tahmin edilmektedir [141]. Toplam küresel karbon lifi yıllık talep 2011'de 45.800 metrik tondu ve 2015'de yaklaşık 93.000 metrik ton olacağı tahmin edilmektedir [142]. Üretim maliyetlerindeki daha fazla azalmayla karbon lifi kullanımının daha yüksek bir oranda büyümesi beklenmektedir.

Tablo 3.6. Tahmini küresel karbon lif üretim miktarları (metrik ton) [143].

Year	Nameplate Capacity	Actual Output	Knockdown
	metric tonnes		
2012 (est.)	111,785	67,071	60%
2016 (est.)	156,845	106,655	68%
2020 (est.)	169,300	121,896	72%

Tablo 3.6 incelendiğinde küresel karbon lif üretimi tahmini olarak yıldan yıla artmaktadır.

Tablo 3.7. Farklı endüstrilerde 2012-2020 yılları arasında tahmini küresel karbon lif üretim talebi miktarı (metrik ton) [143].

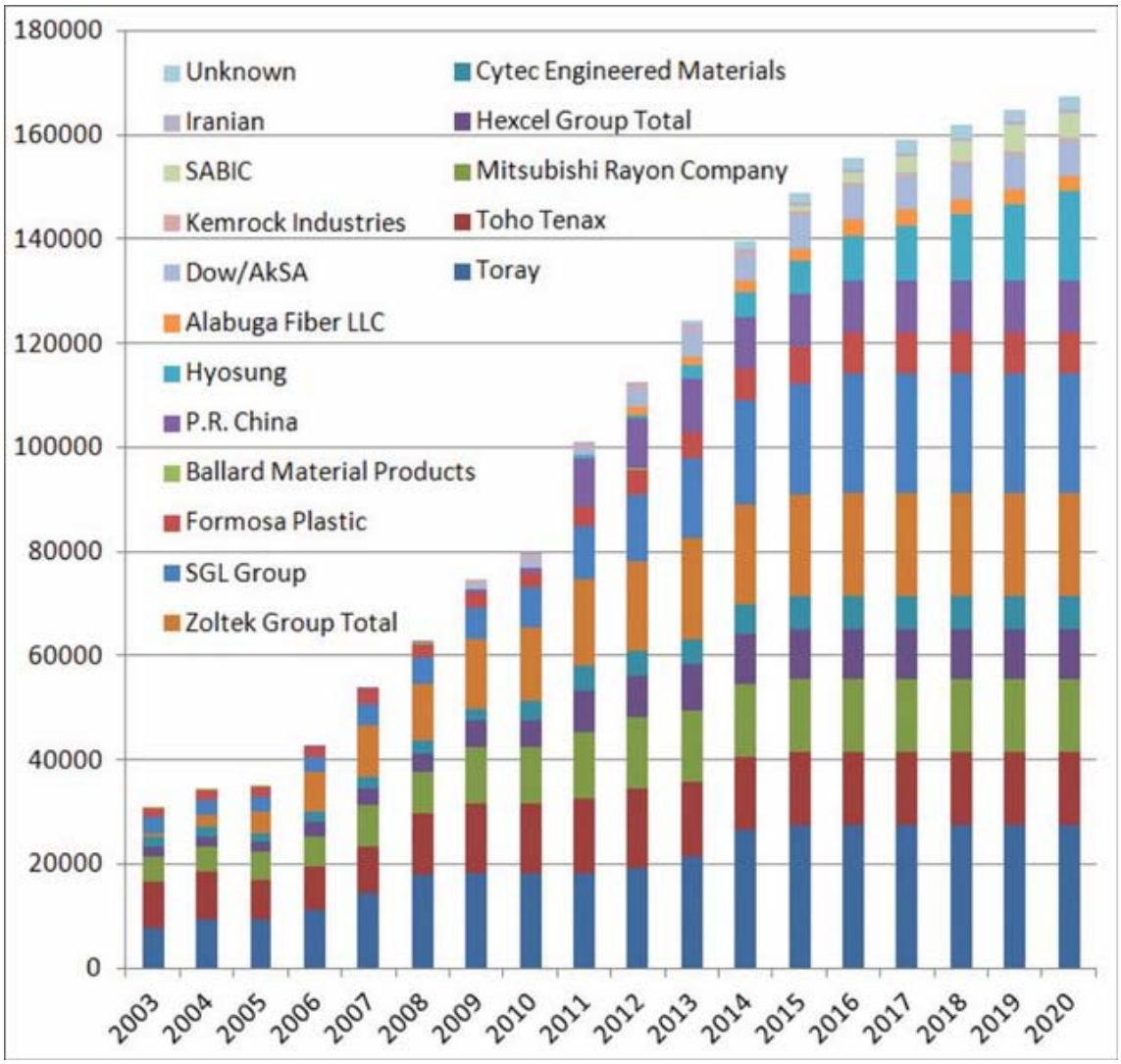
Market	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
	metric tonnes								
Aerospace	7,800	9,220	11,550	13,090	13,670	14,340	16,260	18,100	19,570
Consumer	9,990	10,280	10,530	11,110	11,790	12,410	12,770	13,110	13,730
Industrial	29,430	33,060	38,370	43,280	49,280	51,380	58,130	63,100	69,160
Total	47,220	52,560	60,450	67,480	74,740	78,130	87,160	94,310	102,460

Tablo 3.7'ye göre 2012-2020 yılları arasında uzay ve havacılık, tüketiciler ve endüstriyel alanlarda karbon lif üretiminin yıldan yıla açık bir şekilde arttığı görülmektedir.

Bu sene sonunda piyasaya sürülecek olan tamamen elektrikli, dört kapılı BMW i3 senede yaklaşık 30.000 adet üretilecek. Araç, yolcu kabini karbon liften yapılan ilk örnek olacak, araçta BMW/SGL Grup ortaklığının Moses Lake fabrikasında bu amaçla ürettiği karbon lifler kullanılıyor [143].



Şekil 3.42. BMW/SGL Grup ortaklığıyla üretilen ilk elektrikli otomobil [143].



Şekil 3.43. Dünya karbon lif üreticileri ve 2003-2020 yılları arası küresel piyasadaki tahmini payları [143].

Şekil 3.43'e baktığımızda dünyada karbon lif üreten firmaların üretim miktarlarının yıllar geçtikçe genel olarak arttığını görmekteyiz. DOW/AKSA ortaklığıyla üretilen karbon lifleri de küresel pazarda üretimini gelecekte daha da artıracaktır.

4. GEREÇ VE YÖNTEM

4.1. Materyal

Bu çalışma sırasında kullanılan nylon 6 multifilamentleri SİFAŞ AŞ'den, nylon 66 (PA 66) multifilamentleri POLYTEKS A.Ş.'den, TWARON multifilamentleri TWARON GmBH (Almanya) firmasından ve New Star multifilamentleri Yantai Spandex Co. Ltd firmasından temin edilmiştir.

4.2. Testlerde Kullanılan Cihazlar

4.2.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Bu çalışmada kullanılan filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin termal özelliklerinin analiz edilmesi için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuarında bulunan SEIKO DSC 6200 EXSTAR 6000 modelli DSC cihazı kullanılmıştır.

DSC ölçümlerinde hazırlanan numuneler yaklaşık olarak 5 mg olacak şekilde tartıldıktan sonra alüminyum kaplara konularak preslenmiştir. Hazırlanan numune referans (boş) numunesi ile birlikte cihaza yerleştirilerek 50-525 °C arasında çalışma sıcaklığına ayarlanıp ısıtma hızı 10 °C/dk'dir. Ölçümler azot (N_2) atmosferinde gerçekleştirilmiştir. DSC ölçümlerinden önce indiyum ile kalibrasyon yapılmıştır. Kalibrasyon değerleri sıcaklık kalibrasyonu ve ısı akışı (heat flow) değerleri olarak girilmiştir. Sıcaklık kalibrasyonunda indiyum (T_m= 156.6 °C) kullanılmış olup ısı akışı kalibrasyonunda ise indiyum standart olarak kullanılmıştır (ΔH= 28.45 J/g).

4.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bu çalışmada kullanılan filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin sıcaklığın artmasıyla kütlelerinde meydana gelen değişimleri incelemek için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuarında bulunan PERKIN ELMER marka DIAMOND model TGA cihazı kullanılmıştır. TGA ölçümlerinde kullanılan tipik numune ağırlığı 4-6 mg arasında olup ısıtma hızı 10 °C/dk ve 1100 °C sıcaklığa kadar çıkılmaktadır. Ölçümler azot gazı ortamında gerçekleştirilmiştir.

4.2.3. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektrometresi

Bu çalışmada kullanılan filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin ve ayrıca nihai ürün olan karbon liflerinin yapısal özelliklerini incelemek için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuarında bulunan PERKIN ELMER Spectrum 400 FT-IR spektrometre cihazı kullanılmıştır. Testler, 50 tarama ile 4000-400 cm^{-1} dalga sayıları arasında gerçekleştirilmiştir. Çözünürlük 2 cm^{-1} olarak belirlenmiş olup ATR elmas penceresi kullanılmıştır. ATR-IR, numunelerin yüzeyinden yaklaşık birkaç mikronluk hassasiyete sahip olan bir yüzey karakterizasyon tekniğidir. Bu sistemde elmas pencere kullanılmasının nedeni ise şöyle açıklanabilir; 1000 cm^{-1}'de germanyum pencere numune yüzeyinden 0.65 μm derinliğe inebilirken, elmas pencere yine 1000 cm^{-1}'de numune yüzeyinden 1.66 μm derinliğe kadar inebilmektedir. Bu durum ölçümlerde daha hassas bir sonuç alınmasını sağlamaktadır [144].

4.2.4. Raman Spektrometresi

Bu çalışmada kullanılan filamentlerin karbonizasyon aşamalarından sonra elde edilen numunelerin belirlenen parametreler ışığında Raman analizleri yapılmıştır. Bu analizler Bozok Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuarında bulunan inVia RENISHAW marka Raman spektrometresi kullanılmıştır. Analizler için 2000-500 cm^{-1} arasındaki bölge kullanılarak elde edilen karbon lifinin yapısal özellikleri incelenmiştir. 785 nm dalga boylarında tek lazer kaynağı kullanılmış olup optik mikroskop 100 nm büyütme ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.5. X-Işını Difraksiyonu (XRD)

Bu çalışmada kullanılan filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin ve karbonizasyon işlemlerinden sonra elde edilen karbon liflerinin kristal yapılarında meydana gelen değişimlerin incelenmesi için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuarında bulunan BRUKER marka AXS D8 Advance modele sahip XRD cihazı kullanılmıştır.

4.2.6. Yoğunluk Kolonu Cihazı

Bu çalışmada kullanılan filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin ve karbonizasyon işlemlerinden sonra elde edilen karbon liflerinin yoğunluklarında meydana gelen değişimleri incelemek için Erciyes

Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuarında bulunan DAVENPORT marka çift kolonlu yoğunluk cihazı kullanılmıştır.

4.2.7. Mukavemet Test Cihazı

Bu çalışma kullanılan filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin ve karbonizasyon işlemlerinden sonra elde edilen karbon liflerinin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuarında bulunan PROWHITE marka mukavemet test cihazı kullanılmıştır. Ölçüm yapılacak numuneler için en uygun çekme hızı (mm/dk) ve çene mesafesinin (mm) ayarlanması gerekir. Ham nylon 66, kimyasal işlem görmüş, stabilizasyon ve karbonizasyon numuneleri için ayrı ayrı parametreler girilerek ipliklerin koparılma işlemi gerçekleştirilmiştir. İplik halinde yapılan ölçümler sonucunda çekme mukavemeti (N/Tex, GPa ve MPa), kopma uzama (%) ve başlangıç (elastik) modül (N/Tex, GPa) değerleri elde edilmiştir. Numuneler için en uygun çene mesafesi ve çekme hızı ayarlandıktan sonra ipliğin çeneler arasına sıkıştırılması ile numune kopana kadar çekilmektedir.

4.2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Bu çalışmada kullanılan filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan ısıl işlemler sonucunda elde edilen stabilizasyon numunelerinin ve karbonizasyon işlemi sonucu elde edilen karbon liflerinin yüzey özelliklerinin belirlenmesi için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuarında bulunan LEO 440 marka SEM cihazı kullanılmıştır.

4.2.9. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Cihazı

Bu çalışmada kullanılan filamentlere uygulanan karbonizasyon işlemi sonrasında elde edilen karbon liflerinin elektriksel iletkenlik özelliklerini incelemek için Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü laboratuarında bulunan elektriksel iletkenlik cihazı kullanılmıştır.

4.2.10. Karbon Tüp Fırını

Bu çalışmada kullanılan filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemler sonucu termal açıdan stabilize olan numunelerin karbonizasyon işlemlerini gerçekleştirmek için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuarında bulunan PTF 12-16/PC 442 MP5 seri numaralı PROTHERM FURNACES marka karbon tüp fırını kullanılmıştır. Karbonizasyon işlemleri azot gazı ortamında yapılmakta olup cihaza bağlı bulunan flow meter'den gaz akışı 200 mL/dk olarak ayarlanmıştır ve bu gaz akışı tüm işlem boyunca sabit kalması sağlanmıştır. Cihaz maksimum 1200 °C'ye çıkabilmektedir ancak karbonizasyon işlemleri için maksimum 1100 °C'lik sıcaklık kullanılmıştır.

4.2.11. Elementel Analiz Cihazı

Bu çalışma kullanılan filamentlerinin termal açıdan stabil hale geldikten sonra bu numunelere uygulanan karbonizasyon işlemleri sonucunda elde edilen karbon liflerinin içeriğinde bulunan element (C, H, S, N, O gibi) miktarlarının tespit edilmesi için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuarında bulunan LECO/TruSpec Micro/CHNSO marka elementel analiz cihazı kullanılmıştır.

4.3. Diğer Cihazlar

4.3.1. İplik Numara Çıkrığı

Bu çalışmada kullanılan ipliklerin, bu ipliklere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemler sonucunda elde edilen numunelerin ve karbonizasyon işlemleri sonucunda elde edilen karbon liflerinin iplik numara değişimlerini incelemek için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuarında bulunan OFFICINE BRUSTIO marka iplik numara çıkrığı kullanılmıştır. Çıkrığın uzunluk birimi yarda olup yapılan ölçümler 100 Yarda uzunluk (91.44 metre) üzerinden gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tex cinsinden ifade edilmiştir.

4.3.2. Optik Mikroskop

Bu çalışmada kullanılan ham ipliklerin, bu ipliklere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemler sonucunda elde edilen numunelerin ve karbonizasyon işlemleri sonucunda elde edilen karbon liflerinin lif çaplarını belirlemek için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuarında bulunan OLYMPUS marka CX31 model optik mikroskop kullanılmıştır. Lif çaplarının ölçümünde 5 adet lif örneği alınarak her lif örneğinin farklı kısımlarından 20 adet ölçüm yapılarak ortalaması alınıp lif çapları bulunmuştur. Ölçümler yapılmadan önce optik mikroskobun kalibrasyonu yapılmaktadır. Üzerinde metrik göstergeler bulunan özel lamel kullanılarak hem yatay hem de dikey yönde kalınlık ölçüleri kalibre edilir. Tez çalışmasında lif çapını belirlemek için dikey yönde ölçüm yapıldığından kalibrasyon da dikey yönde yapılmıştır.

4.3.3. Stabilizasyon (Isıl İşlem) Fırını

Bu çalışmada kullanılan filamentlerine uygulanan kimyasal işlemler sonrasında numunelerin termal açıdan kararlılığını (stabilizasyon) sağlamak için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuarında bulunan TERMAL marka ısıl işlem fırını kullanılmıştır. Fırın 1-6 °C/dk arasında ısıtma hızına sahiptir ve 400 °C'lik sıcaklığa ulaşmaktadır. Yapılan çalışmada 1 °C/dk ısıtma hızı ve 180-215 °C arasındaki işlem sıcaklıkları kullanılmıştır.

4.3.4. ETÜV (Kurutma Fırını)

Bu çalışmada kullanılan filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemler sonucunda elde edilen numuneler üzerindeki fazla nemi (suyu) uzaklaştırmak ve numuneleri kurutmak amacıyla Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuarında bulunan MICROTEST marka MST-120 model etüv kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan numunelere 50 °C'de 24 saat süreyle kurutma işlemi yapılmıştır.

4.3.5. Elektronik Hassas Terazi

Bu çalışmada kullanılan ham ipliklerin, bu ipliklere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemler sonucunda elde edilen stabilizasyon numunelerin, karbonizasyon işlemleri sonucunda elde edilen karbon numunelerinin, kimyasal işlemler için hazırlanan çözeltilerin yoğunluklarının belirlenmesi ve DSC analizleri için hazırlanan numunelerin ağırlıklarının belirlenmesi amacıyla Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuarında bulunan OHAUS marka PIONEER model elektronik hassas terazi kullanılmıştır.

4.3.6. Mekanik ve Manyetik Karıştırıcılar

Bu çalışmada kullanılan ipliklere uygulanan kimyasal işlemler için kullanılan kimyasal çözeltilerin ve yoğunluk ölçümü için hazırlanan çözeltilerin homojen bir şekilde karışmasını sağlamak için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuarında bulunan WiseStir marka HS-100D model mekanik karıştırıcı ve HEIDOLPH marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Mekanik karıştırıcı 200-3000 rpm devirde çalışırken, manyetik karıştırıcı 0-1400 rpm devirde çalışmaktadır ve ısıtma sistemine sahiptir.

4.3.7. pH Ölçüm Aleti

Bu çalışmada kullanılan ipliklerine uygulanan kimyasal işlemler için hazırlanan kimyasal çözeltilerin hazırlanması ve uygulanması sırasında pH ve sıcaklık kontrolünü yapmak ve değişimleri saptamak için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuarında bulunan WTW marka pH 3110 model pH ölçüm aleti kullanılmıştır.

4.3.8. Fritöz (Isıtıcı)

Bu çalışmada kullanılan ipliklerin üzerinde yapılan kimyasal işlemler için çözeltilerin hazırlanması ve uygulanması sırasında işlem sıcaklığını ayarlamak ve kimyasal işlemleri gerçekleştirmek için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuarında bulunan HB4 basic IKA-WERKE marka fritöz (ısıtıcı) kullanılmıştır. İçerisinde gliserin bulunan ısıtıcı değişen sıcaklık rampalarıyla çözeltileri ısıtma imkanı verir.

4.3.9. Santrifüj Cihazı

Bu çalışmada kullanılan ham ipliklerin stabilizasyon numuneleri ve karbonizasyon numunelerinin yoğunluk ölçümlerinden önce ipliklerin hazırlanan yoğunluk çözeltilerine batırılıp kurutulduktan sonra boş bir cam tüp içerisine atılıp cihaza yerleştirilerek (karşılıklı ve eşit ağırlıkta) numunelerin havasını almak için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuarında bulunan elektro-mag marka M 815 P model santrifüj cihazı kullanılmıştır. İşlem 3500 rpm'de 30 dk süreyle dairesel dönme hareketiyle gerçekleştirilmiştir.

4.4. Yöntem

Proje çalışmasında kullanılan nylon 6, nylon 66 filamentlere çeşitli kimyasal ön işlemler, bunları takiben stabilizasyon işlemleri ve son olarak da karbonizasyon işlemleri uygulanmıştır. Meta-aramid ve para-aramid multifilamentlere ön kimyasal işlemler yapılmamış olup meta-aramid multifilamentlere stabilizaston ve karbonizasyon işlemleri yapılmış olup para-aramid multifilamentlere sadece karbonizasyon işlemleri yapılmıştır.

Uygulanan bu işlemler sonucunda numunelerin yapısında kimyasal ve fiziksel değişimler meydana gelmiştir. Bu değişimleri incelemek için çeşitli yöntemler kullanılmıştır.

4.4.1. DSC Deneyleri

DSC tekniğiyle diferansiyel termal analiz tekniği arasındaki fark, diferansiyel tarama kalorimetrisi tekniğinde enerji farkının ölçülmesi, diferansiyel termal analiz tekniğinde ise sıcaklık farkının ölçülmesidir. Diferansiyel tarama kalorimetrisinde grafikler, numune ve referans arasındaki ısı farkının sıcaklığa karşı çizilmesiyle elde edilir [45].

Kısacası DSC tekniği, polimerleri ısıttığımız zaman ne gibi fiziksel değişimlere uğrayacağını gösteren bir yöntemdir. DSC biri referans diğeri ise numunenin konduğu iki ısıtıcıdan, bu sistemi ısı kaybı olmadan tutan bir hücreden ve ısı akışını kontrol eden bilgisayardan oluşur. DSC yönteminde test edilen numunenin ve referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarı, sıcaklığın zamana bağlı fonksiyonu olarak ölçülür. Numune ve referans test boyunca aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılarak ve aynı hızda ısıtılarak, numunenin ve referansın üzerindeki ısı akışının hızı ölçülür ve karşılaştırılır [145].

DSC, numune ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. Numune ile referans sıcaklığı aynı tutulmaya çalışılır. Eğer numune ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için örneğe verilen enerji miktarı değiştirilir. Bu yolla numunedeki faz değişimi sırasındaki ısı transferi

miktarı saptanır [145]. Diferansiyel termal yöntemlerin polimerik maddelerin tanımlanmasında çok geniş bir uygulama alanı bulunur. Bir polimerin ısıtılması süresince karşılaştığı çeşitli değişiklikler (geçişler) bir termogramla izlenebilir [146].

4.4.2. TGA Deneyleri

Kontrollü sıcaklık programı altında, bir maddenin veya bu maddeden türeyen ürünlerin özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri incelemede kullanılan metotlar topluluğuna *termal analiz metotları* denir [147]. TGA metotlarında, programlı olarak arttırılan bir sıcaklık işlemiyle maddenin kütlesinde meydana gelen değişiklik sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Numune genel olarak sabit sıcaklık değerinde ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur. TGA kontrollü örnekle doğrusal olmayan sıcaklık programları da kullanılabilir. Sıcaklık programı seçimi numune hakkında istenen bilgiye dayalıdır [45]. Termogravimetrik analiz cihazında, hassas bir analitik terazi, bir fırın, bir fırın sıcaklığı kontrol edici ve programlayıcı ve bir kaydedici bulunur. Kaydedici, örnek kütlesinin sıcaklığa karşı grafiğini çizer. İnert bir atmosferde gerektiği hallerde bunu sağlayacak yardımcı sistemlere de gereksinim olur. TGA ile bir örneğin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir [146].

Hassas terazi: 1 mg'dan 100 grama kadar kütleleri kanditatif olarak tartma özelliğine sahip olmalıdır. En çok kullanılan 5-50 mg arasında tartım yapanlardır. Böyle teraziler numune kapları iyi tasarlanmış bir fırın içine yerleştirilir. Terazinin diğer kısımları bu fırından izole edilir. Çalışma esnasında numune ısınır ama terazi hiçbir zaman ısınmaz. Tartma sırasında terazi kollarında meydana gelen hareketler manyetik bir sistemle dengelenir. Modern termo-terazilerde bir de bilgisayarlı sıcaklık ölçme sistemi bulunur.

Fırın: TGA'da kullanılan fırınların sıcaklıkları 25-1600 °C arasında değişir. Bunlardan sıcaklık yükselmesi çeşitli hızlarda ayarlanabilir. Bu 1 °C/dk ile 150 °C/dk arasında değişir. Fırın kendisi ile terazi arasında ısı geçişi olmayacak şekilde imal edilir. Fırına konan numuneyi oksijenden korumak amacıyla genel olarak saf azot gazı veya argon gazı kullanılır. Böylece numune oksitlenmekten korunur hem de fırının içi yabancı gazlardan etkilenmez.

TGA'yı etkileyen bazı faktörler vardır. Bunlar; ısıtma hızı, fırın sıcaklığı, reaksiyon ısısı, numune kabı ve numunenin yerleştirilme şeklidir. Bu nedenle TGA'dan tekrarlanabilir sonuçlar alınması güçtür. İyi sonuçlar almak, çok emek ve tecrübeyi gerektirir [147].

Isıtma hızı: Isıtmalar esnasında genelde, numune kabının içiyle dışı arasında bir sıcaklık farkı olur. Bu fark kabaca numunenin ısıtma hızına bağlıdır. Bunun sonucu maddenin kütlesinde meydana gelmeye başlayan değişiklik $T_i°$ sıcaklığında değil de T_i sıcaklığında meydana geliyormuş gibi ölçülür. T_i sıcaklığı genelde $T_i°$ sıcaklığından daha yüksektir. Çünkü numunenin sıcaklığı olarak ölçülen sıcaklık, numune kabının dışından ölçülen sıcaklıktır. Sıcaklık algılayıcı cihaz (termal sıcaklık çifti) numunenin içine daldırılmaz. Isıtma hızının büyümesiyle bu iki sıcaklık arasındaki fark da büyür. Bundan başka kütle kaybının sona erdiği sıcaklığa, T_f denecek olursa, bu sıcaklıkta aynı şekilde ısıtma hızına bağlı olarak değişir. Ayrıca kütle kaybının başladığı T_i sıcaklığıyla sona erdiği T_f sıcaklığı arasındaki fark da (T_f-T_i) ısıtma hızının artmasıyla artar. Bu da önemli hatalara neden olur [147].

Fırın sıcaklığı: Termogramı etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Parçalanma ürünlerinin fırın atmosferinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanmasına neden olur. Bundan dolayı fırın atmosferi devamlı olarak, inert bir gazla temizlenir. Bunun sonucu parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter. Ayrıca bir organik madde oksijen atmosferinde ısıtılırsa oksitlenme (yanma), oksijensiz atmosferde ısıtılırsa piroliz olayı meydana gelir [147].

Reaksiyon ısısı: Üzerinde çalışılan maddenin yapısından gelen bir özellik olduğundan değiştirilemez. Ancak etkisi değiştirilebilir. Bir endotermik işlem, bir ekzotermik işlemden daha yavaş cereyan eder [147].

Numune kabı: Numune kabı TGA'da çok önemlidir. Bunun nedenleri ise şöyledir; beklenmedik bir reaksiyonu katalizleyerek olması gereken bir reaksiyonu karıştırır veya yok edebilir ya da meydana gelen gazlardan bazılarını adsorblayabilir [147].

Numunenin yerleştirilme şekli: Numunenin miktarı, parça büyüklüğü ve numune kabına yerleştirilmesi genel olarak farklı ısınmalara neden olur. Büyük parçaların dış kısımları hızlı ısınırken iç kısımları yavaş ısınır. Bunun sonucu, numunenin dış kısımları bozunurken iç kısımları sağlam kalır. Böylece termal parçalanma aralığı büyür ve olayın inanırlığı azalır. Küçük parçacıklar bu olayın meydana gelmesini azaltırken, parçacıkların sıkıştırılmasını artırır [147].

4.4.3. FT-IR Deneyleri

Moleküllerin IR ışığını (0.78-1000 μm dalga boylu veya 12800-10 cm^{-1} dalga sayılı) absorbsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır.

Moleküler maddeler için infrared absorbsiyon emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişmelerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir [148].
İnfrared bölgesi üçe ayrılır: 1- Yakın (0.78 μm-2.5 μm), 2- Orta (2.5 μm-25 μm), 3- Uzak infrared (25 μm-1000 μm). Genellikle 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin (koordinasyon bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir [148]. Dalga sayısı ($1/\lambda$), hem enerji hem de frekansla doğru orantılı olduğundan, infrared spektroskopide genellikle doğrusal bir dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. Dalga sayısı dalga boyunun tersidir. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak ölçeklenmeye uygun olmadığından dalga sayısının kullanılması tercih edilmektedir [148].

İnfrared ışınları UV ve X-ışınları ile ilgili incelenen elektronik geçişlerin hepsini oluşturacak kadar enerjili değildir. Bu nedenle, infrared ışınının absorbsiyonu çeşitli titreşim ve dönme hareketleri arasındaki enerji farklarının küçük olması yüzünden daha çok moleküler yapılarla sınırlıdır. İnfrared ışınını absorblayabilmesi için bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur. Örneğin, hidrojen klorür gibi bir molekülün etrafındaki yük dağılımı, klorun hidrojenden daha çok elektron yoğunluğuna sahip olması nedeniyle simetrik değildir. Bu nedenle hidrojen klorürün belli bir dipol momenti vardır ve bu moleküle polar molekül denir. Dipol moment, yük merkezleri arasındaki uzaklık ve yük farkının büyüklüğündeki farka bağlıdır [148]. Hidrojen klorür molekülü titreşirken, dipol momentinde bir değişme olur ve ışının elektrik alanı ile etkileşebilecek bir alan meydana gelir. Işının frekansı molekülün doğal titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin genliğinde bir değişme meydana getiren net bir enerji alış verişi gerçekleşir; bu da ışının absorbsiyonu demektir. Benzer şekilde, asimetrik moleküllerin ağırlık merkezi etrafında dönmesi, ışınla etkileşebilen periyodik bir dipol değişimi meydana getirir. Polar bağlar genellikle IR aktiftir. O_2 ve Cl_2 gibi homonükleer türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişme olmaz; bu nedenle böyle bileşikler infrared bölgede absorbsiyon yapmazlar. Bu tip birkaç bileşik hariç, diğer bütün moleküler türler infrared ışınını absorblarlar [148].

Bir moleküldeki atomların birbirine göre yerleşim durumları tam olarak sabit olmayıp, moleküldeki bağlar etrafında çok sayıda titreşim ve dönme sonucu devamlı değişir. Basit iki

veya üç atomlu bir molekül için, böyle titreşimlerin sayısını, özelliğini ve bu titreşimlerle absorblanan enerji arasındaki ilişkiyi açıklamak kolaydır. Böyle bir analiz, çok sayıda atomdan meydana gelen moleküller için imkânsız değilse bile, zor olur. Büyük moleküllerde sadece çok sayıda titreşim merkezi bulunmaz, ayrıca bazı titreşim merkezleri arasında etkileşim de söz konusudur ve bu etkileşimlerin de göz önüne alınması gerekir.

Titreşimler gerilme ve eğilme denilen iki grupta toplanabilir. Gerilme titreşiminde iki atom arasındaki bağ ekseni boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi söz konusudur. Eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının değişmesi ile karakterize edilir ve dört tiptir. Makaslama, sallanma, salınma ve burkulma. Titreşim tipleri Şekil 2.33'te şematik olarak görülmektedir [148].

Bir IR cihazının temel parçaları şunlardan ibarettir; ışın kaynağı, monokromatör ve detektördür. Işın kaynağı olarak elektrikle 1500-2000 °C'ye kadar ısıtılan bir seramik çubuk kullanılır. Monokromatör, frekans taraması yapmak ve ışını dalga boylarına ayırmak için vardır. Bu işlem şebeke veya prizma ile yapılır. Detektör olarak da genellikle fotoseller kullanılır.

Böyle bir spektrometrede her dalga boyunda referans ve numune ışın demetlerinin şiddetleri arasındaki fark ölçülür. Numune bir frekansta absorbsiyon yaptığında, numune ve referans ışın şiddetleri arasında bir fark meydana gelir ki, bu fark detektör tarafından algılanıp referans ışın şiddetinin, numunenin ışın şiddetine göre ayarlanmasını sağlatır. Böylece denge dışı ortaya çıkan ışın şiddetleri arasındaki fark sıfıra indirilmiş olunur. Bu esnada ekranda absorbsiyon pikleri gözükmektedir. Eğer numune herhangi bir soğurma yani absorbsiyon yapmaz ise, ışın şiddetleri arasında fark oluşmayacağından dolayı absorbsiyon pikleri gözlenmez [148].

4.4.4. XRD Deneyleri

X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 0.1-100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. Dalga boyları küçük, girginlik dereceleri fazla olan X-ışınına "sert X-ışını", dalga boyları büyük, girginlik dereceleri az olan X-ışınına "yumuşak X-ışını" denir. Kristalografide 0.5-2.5 Å (yumuşak), radyolojide 0.5-1 Å (sert) dalga boylarındaki X-ışınları kullanılır. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 defa daha büyüktür ve X-ışını fotonu (parçacığı) görülen ışığın fotonundan daha yüksek enerjiye

sahiptir. Şu halde bu ışınları belirleyen iki özellik kısa dalga boyu ve yüksek enerjiye sahip olmalarıdır.

X-ışınları hem dalga hem de tanecik özelliği gösterirler. Dolayısıyla çift karakterlidirler. Fotoelektrik soğurulma, Compton saçılması (inkoherent saçılma), gaz iyonizasyonu ve sintilasyon tanecik özellikleri; hız, polarizasyon ve Rayleigh saçılması (koherent saçılma) dalga özellikleridir. Tanecik karakteri gösteren elektromanyetik radyasyona foton denir [149].

X-ışınları, doğal X-ışınları ve yapay X-ışınları olmak üzere iki şekilde meydana gelir;

Doğal X-ışınları: Atom çekirdeği tarafından K enerji kabuğundan elektron yakalanması, alfa bozunumu, iç dönüşüm ve beta bozunumu olaylarıyla meydana gelir.

Bir atoma dışarıdan gelen veya gönderilen yüksek enerjili elektronlar o atomun ilk halkalarından elektronlar koparırlar. Atomdan kopan bu elektronun yerine daha yüksek seviyelerden (üst halkalardan) elektronlar atlayarak kopan elektronun yerindeki boşluğu doldururlar. Bu sırada ortaya çıkan enerji fazlalığı X-ışını şeklinde dışarı salınır.

Çekirdek içerisinde bulunan protonlardan bir tanesi hareketi esnasında atomun ilk halkalarındaki elektronu yakalar ve nötrleşir. Yakalanan bu elektronun halkasındaki boşalan yere diğer bir halkadan bir elektron atlamasıyla X-ışını meydana gelebilir [149].

Yapay X-ışınları: Maddenin; elektron, proton, parçacıkları veya iyonlar gibi hızlandırılmış parçacıklarla etkileşmesinden ya da X-ışını tüpünden veya başka bir uygun radyoaktif kaynağından çıkan fotonlarla etkileşmesinden meydana gelir. Maddenin, fotonlarla etkileşmesinden karakteristik (çizgi) X-ışınları, yüklü parçacıklarla etkileşmesinden hem karakteristik hem de sürekli X-ışınları elde edilir [149].

X-ışını tüpü yüksek voltajlı bir katot ışını tüpüdür. Tüp yüksek vakumda havası boşaltılmış cam bir kılıftan oluşmuştur. Bir ucunda anot (pozitif elektrot), diğer ucunda katot (negatif elektrot) bulunur ve bunların her ikisi de lehimle sıkıca mühürlenmiştir. Katot, ısıtıldığında elektron salan tungsten materyalinden yapılmış bir flamandır. Anot, kalın bir çubuk ve bu çubuğun sonundaki metal hedeften oluşur.

Anot ve katot arasına yüksek voltaj uygulandığında katot flamanda elektron yayınlanır. Bu elektronlar yüksek gerilim altında anoda doğru hızlandırılır ve hedefe çarpmadan önce yüksek hızlara ulaşır. Yüksek hızlı elektronlar metal hedefe çarptıklarında enerjilerini aktararak bir

foton yayınlanır. Oluşan X-ışını demeti cam zarfın içindeki ince cam pencereden geçer. Bazı tüplerde tek dalga boylu X-ışını elde etmek için filtre kullanılır [149].

Hareketli bir elektronun kinetik enerjisi vardır. Yüksek hıza sahip bir elektron tungstene çarpınca bir tungsten atomu ile çarpışır. Elektron durdurulana kadar birçok atomla çarpışmak zorunda kalabilir. Elektronun durdurulması sırasında kaybedilen kinetik enerjinin yüzde biri veya daha az kısmı X-ışını ışımasına, geri kalan kısmı ise ısı enerjisine dönüşür [149].

Röntgen tarafından 1895 yılında keşfedilen ve spektrumları Moseley tarafından açıklanan X-ışınlarının kristal yüzeylerinden saçılması ilk kez Alman Fizikçi Max Theodor Felix von Laue tarafından 1912 yılında incelenmiştir. Laue'nin yanında çalışma arkadaşları Friedrich ve Knipping deneylerinde dalga boyu dağılımı geniş bir aralıkta olan X-ışınlarını kullandığı halde İngiliz Fizikçiler William Henry Bragg ve oğlu Lawrence Bragg dalga boyu dağılımı dar bir aralıkta olan X-ışınlarını kullanmışlardır. Oğul Bragg, X-ışınlarını kristal yapı analizinde kullanarak fizikte bir devrim yapmıştır [150].

Bragg's denklemi: Bir kristal üzerine gönderilen monokromatik X-ışınları kendi dalga boylarına ve kristalin düzlemleri arasındaki d_{hkl} uzaklığına bağlı olarak belli θ açılarında saçılmaktadır. Birinci ve ikinci düzlemlerdeki örgü noktalarına çarparak saçılan X-ışınları arasındaki yol farkı X-ışınlarının λ dalga boyunun tam katları olduğunda girişim yapılabilmektedir. Böylece;

$$\mathbf{2.d_{hkl}.sin\theta = n.\lambda} \qquad (4.1)$$

Yukarıdaki gibi Bragg denklemi elde edilir. n= 1,2,3,… şeklinde tam katlarına saçılmanın mertebesi denir. Saçılan ışınların girişimi detektörde bir pik haline dönüştürülmektedir. Kristal yapısına bağlı olarak farklı saçılma açılarında farklı şiddette pikler ortaya çıkmaktadır. Bu pikleri gösteren grafiğe "XRD deseni" denir. Bu desenlerin ihtiva ettiği yansımalar sayısal değerlere dönüştürülerek maddenin kristal yapı analizinde değerlendirilir [150].

Kafes yapıların kristal yapısı deneysel olarak X-ışınları analizi ile incelenir. X-ışınları kristalin bir maddeye yöneltildiğinde kristal içindeki atom veya atom düzlemleri tarafından yansıtılırlar. Yansıma açısı X-ışınları dalga boyu ile düzlemler arasındaki mesafeye bağlıdır [150].

4.4.5. Mukavemet Deneyleri

İplik mukavemetinin ölçümünde, biri sabit biri hareketli iki çene arasına yerleştirilen ipliğe gittikçe artan kuvvet uygulanır. Bu kuvvetin etkisiyle iplikte bir miktar uzama görülür ve ipliğin dayanıklılık derecesine göre herhangi bir kuvvet değerinde iplik kopar.

İpliğin koptuğu andaki kuvvet **"kopma kuvveti"** olarak tanımlanır. İpliğin koptuğu ana kadar oluşan uzama miktarının ipliğin ilk boyuna oranına ise **"kopma uzaması"** adı verilir ve % olarak ifade edilir [151]. İplik mukavemeti değeri ifadesine iplik numarası (lineer yoğunluğu) da katılmalıdır. Buna göre iplik mukavemeti değeri, ölçülen bu kopma kuvvetinin iplik numarasına (lineer yoğunluğuna) oranı olarak ifade edilir ve ölçüm birimlerine göre **g/Tex** veya **cN/Tex** şeklinde gösterilir. **Elastik bölge** adı verilen bölgede kuvvetle uzama arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu bölgede kuvvet ortadan kaldırıldığında malzeme orijinal uzunluğuna veya en yakın değere geri döner. Bu bölgede kuvvetin uzamaya oranına **"Elastikiyet Young Modülü"** adı verilir. Malzeme dayanabildiği maksimum kuvvet değerinden sonra elastik bölgeden çıkar. Bu durumda eğer kopuş gerçekleşmezse malzeme akma davranışı gösterir ve malzeme elastik davranışını kaybeder. Artık kuvvette yapılan küçük artışlarla uzamada büyük artışlar elde edilebilir ve uzama miktarının büyük kısmı kalıcıdır. Bu bölgeye **plastik bölge** denir. Kuvvet-uzama eğrisinin altında kalan alan, malzemeyi koparmak için harcanan enerjiyi, diğer bir deyişle **kopma işi**ni verir. Kopma işi ise malzemenin sağlamlığı hakkında bilgi vermektedir [151].

4.4.6. Yoğunluk Deneyleri

Yoğunluk kolonu yöntemi, liflerin yoğunluklarını belirlemede kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Yoğunluk kolonu yaklaşık 5 cm çapında ve 100 cm uzunluğunda bir cam boru içerisinde, eşit hacimde, örneğin, perkloretilen (yoğunluğu 1.58-1.63 g/cm^3) ve izopropil alkol (yoğunluğu 0.77-0.79 g/cm^3) doldurularak hazırlanır. Kolon doldurulmadan önce kullanılacak olan yoğunluk çözeltilerinden eşit hacimde alınıp bir gün boyunca mekanik karıştırıcıda karıştırılır. Hazırlanan kolon bir gün kadar sabit sıcaklık (23±1 °C) banyosunda bekletildiğinde, izopropil alkol ve perkloretilenin her biri difüzyon sonucu, kolon boyunca 0.77 g/cm^3 ve 1.63 g/cm^3 sınırları arasında değişen sıvı düzeyleri oluşur. Karışım sıvılarının hacimlerinin belirlenmesinde aşağıdaki denklem kullanılır:

$$\rho_{kar.} = \frac{V_1\rho_1 + V_2\rho_2}{V_1 + V_2} \qquad (4.2)$$

Bu aşamada kolona yoğunlukları bilinen farklı yoğunluklara sahip kalibrasyon bilyeleri atılır. Kalibrasyon bilyelerin yoğunluğu 0.77-1.63 g/cm^3 yoğunluk sınırına uygun aralıklarda olmalıdır [45].

Bilyeler kolon içerisinde kendi yoğunluklarına karşılık gelen seviyelerde dururlar. Daha sonra yoğunluğu ölçülecek lif örneğinden küçük bir parça alınarak önce içerisindeki havanın alınması için 30 dakika boyunca santrifüj işlemine tabi tutulur ve sonrasında numuneler kolona atılır. Atılan numuneler kolon içerisinde kendi yoğunluğuna eşit olan sıvı seviyesinde durmaktadır. Kolona atılan numuneler bir süre kolon içerisinde bekletildikten sonra referans bilyelerinin ve numunelerin yükseklikleri tespit edilir. yoğunlukları bilinen referans bilye yükseklikleri yardımıyla yoğunluk-yükseklik (kalibrasyon) grafiği elde edilir. Elde edilen grafikten bir bağıntı ortaya çıkar ve bu bağıntı yardımıyla yoğunlukları bilinmeyen numunelerin yoğunluğunu tespit etmiş oluruz.

Yöntemde kullanılan yoğunluk sıvıları dışında başka sıvılar da kullanılmaktadır. Bu sıvılar Tablo 4.1'de listelenmiştir.

Tablo 4.1. Bazı yoğunluk kolonu sıvılarının oda sıcaklığındaki yoğunlukları [11].

Sıvı	**Yoğunluk (g/cm^3)**
n-Heptan	0.7
Dietilen glikol	1.1
Karbon tetraklorür	1.6
Pentakloraetan	1.7
Etilendibromür	2.2
Tetrabromaetan	3.0

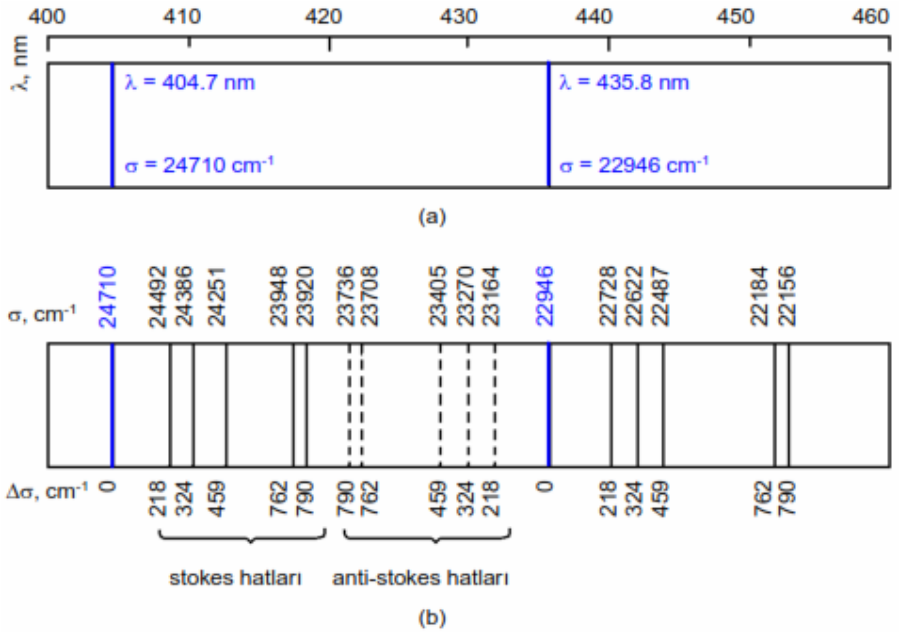
4.4.7. Raman Deneyleri

Raman spektroskopisi, infrared spektroskopisi gibi titreşim enerjisi üzerine kurulmuştur. Gelen ışının dalga boyuyla madde tarafından dağıtılan ışının dalga boyu arasındaki farklar *orta infrared* bölgesinde görülen dalga boylarının aynıdır. Bu bakımdan ve daha sonra görülecek bazı özellikler bakımından, bu iki spektroskopi metodu arasında benzerlikler vardır. Ancak, bu iki spektroskopi metodunun dayandığı temel olaylar birbirinden çok farklıdır. Buna rağmen, bunlar birbirini tamamlayan iki ayrı bilim dalıdır [147].

Raman spektroskopisinin infrared spektroskopisine bazı üstün yanları vardır. Bunlar başlıca:

1) Infrared spektroskopisinde zararlı olan su buharı, Raman spektroskopisinde zararlı değildir. Hatta Raman spektroskopisinde su çözücü olarak bile kullanılır.
2) Infrared spektroskopisinde çok kullanılan ve hava şartlarına dayanıksız olan NaCl, KBr gibi maddelerden yapılan hücreler Raman spektroskopisinde kullanılmaz. Bunların yerine cam ve kuvars hücreler (kaplar) kullanılır [147].

Işın demeti şeffaf bir ortamdan geçtiği zaman radyant gücün bir kısmı, demetin geliş yönüne göre çeşitli açılarla her yönde saçılır. Ortamdaki tanecikler moleküler boyutlardaysa saçılan ışın gözle saptanamaz; buna "Rayleigh saçılması" denir. Ortamdaki tanecikler ışının dalga boyu ile kıyaslanabilir boyutlarda olursa saçılma, Tindal etkisi veya bulanıklık şeklinde gözlenebilir [152].

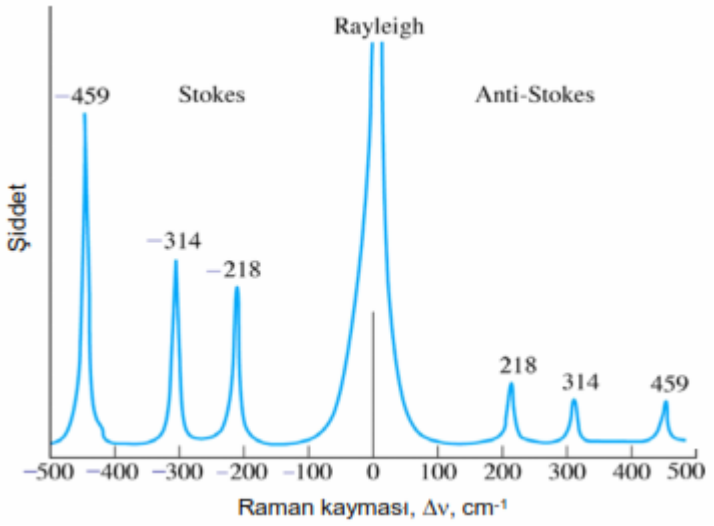


Şekil 4.1. (a) Bir civa arkının ve (b) CCl_4 (karbon tetraklorür)'ün Raman spektrumu [152].

Maddeyi ışınlamada kullanılan ışına, uyarıcı ışın da denir. Rayleigh ışınının dalga sayısıyla, bir Raman ışınının dalga sayısı arasında belirli bir frekans farkı vardır. Bu farka *Raman kayması* denir [147]. Düşük enerjilerdeki Raman spektral hatlarının görünümü fluoresans deneylerinde gözlenen hatlara benzer; bu nedenle bu yöndeki Raman kaymalarına bazen "Stokes kaymaları" denir. İki olay (Raman ve fluoresans) temelde farklı işlemlere dayanır; bu sebepten fluoresans ve Raman spektrada aynı terimlerin kullanılması şanssızlık kabul

edilebilir. Yüksek enerji yönündeki kaymalara “anti-Stoke” kaymalar denir. Anti-Stokes hatlar, daima, karşılığı olan Stokes hatlardan daha zayıftır [152].

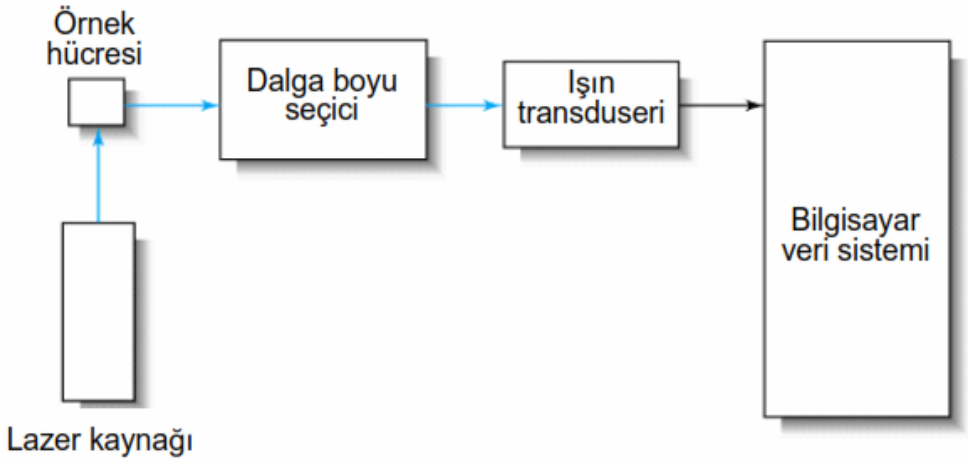
Bir maddenin Raman spektrumunda üç tür pik görülür. Bunlar: 1) Rayleigh ışını piki, 2) Stokes ışını piki, 3) anti-Stokes ışını pikidir [147].



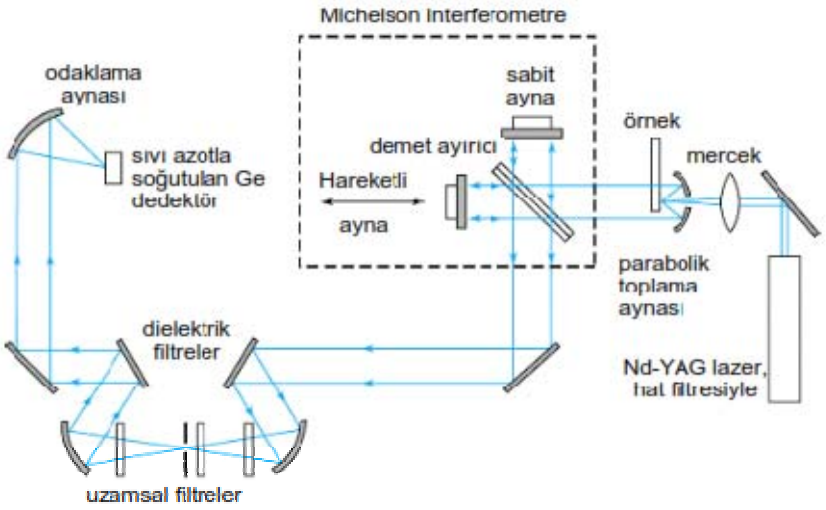
Şekil 4.2. CCl_4’ün Raman spektrumu [152].

Raman cihazları başlıca üç kısımdan meydana gelir. Bunlar:

1) Lazer kaynağı,
2) Numuneyi ışınlama sistemi,
3) Uygun bir spektrofotometredir [147].



Şekil 4.3. Bir Raman cihazının kısımları [152].

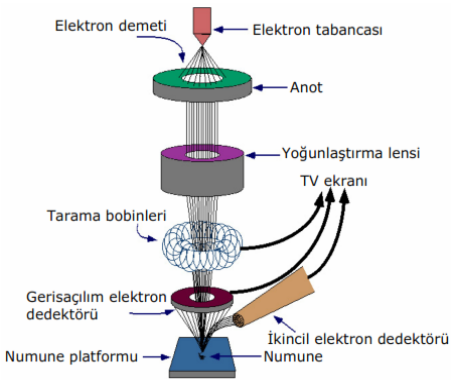


Şekil 4.4. FT-Raman cihazının şematik görünümü [152].

Raman spektrometreler dizayn yönünden klasik UV/görünür dispers enstrümanlara benzer: çoğunda çift grating sistem bulunur ve transduser olarak fotomultiplierler kullanılır. Fourier Transform Raman spektrometrelerde soğutulmuş germanyum veya çok kanallı transduser sistemler bulunmaktadır [152].

4.4.8. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Deneyleri

Taramalı elektron mikroskopta, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını flouresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi (1) taramalı elektron mikroskopinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve (2) elektron mikroprob analizinde kullanılan X-ışını emisyonudur [153].



Şekil 4.5. Taramalı elektron mikroskop kolonu [154].

Çalışması en kolay olan numuneler elektriği iletenlerdir. Çünkü engellenmemiş veya yavaşlatılmamış bir şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşan gerçek olmayan yapay verileri en aza indirir. Ayrıca, elektrikçe iyi iletken numuneler genellikle ısıyı iyi ilettiklerinden ısısal bozunma olasılığı en azdır. Ancak, ne yazık ki çoğu biyolojik ve mineralojik numuneler iletken değildir.

İletken olmayan numunelerin SEM görüntülerini elde etmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Fakat en çok uygulanan tekniklerde numune yüzeyi tozlaşma veya vakum buharlaşma uygulanarak ince bir metalik film tabakasıyla kaplanır. Kaplama işlemlerinde dikkat edilecek nokta, aşırı kalın kaplamanın yüzey ayrıntılarını örtmesidir. Bu nedenle optimum bir kalınlığın seçilmesi gerekir [153].

Bu çalışmada numunelerin SEM analizi için, numuneler üzerinde daire şeklinde 8 adet özel SEM kalıbı bulunan ve karbon bant olarak bilinen yüzeye ikişer adet yapıştırılmış ve yansımaları engellemek için üzerine kaplama yapılmıştır. SEM analizlerinde x5000, x10000, x12000, x20000, x30000 ve x50000 büyütme oranları kullanılmıştır.

4.4.9. Elektriksel İletkenlik Deneyleri

Elektriksel yüklerin herhangi bir etki ile bir yönde veya her iki yönde de hareketi elektriksel iletkenlik olarak tanımlanır. Elektriksel iletkenlik hareketi taneciklere göre sınıflandırılır. Bu sınıflandırmada hareketli tanecikler elektronlar ise elektronik iletkenlik, iyonlar ise iyonik iletkenlik, her iki tanecik türününse hareketli olduğu iletkenlik türü karma iletkenlik olarak tanımlanmıştır. Bu durumda iletkenlik üçe ayrılır ve Şekil 4.6'daki gibi gruplandırılır [153].



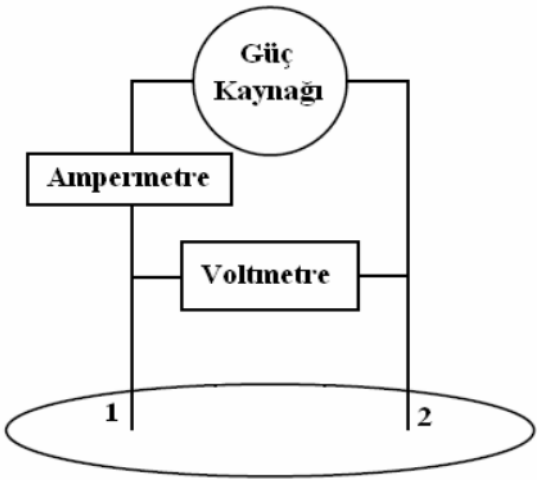
Şekil 4.6. İletkenliğin sınıflandırılması [153].

Tablo 4.2. Malzemelerin elektriksel iletkenlik değerleri [153].

Malzeme		İletkenlik $(\Omega.cm)^{-1}$
İyonik İletkenler	İyonik Kristaller	$<10^{-16} - 10^{-2}$
	Katı Elektrolitler	$10^{-1} - 10^{3}$
	Sıvı Elektrolitler	$10^{-1} - 10^{3}$
Elektronik İletkenler	Metaller	$10^{3} - 10^{7}$
	Yarıiletkenler	$10^{-3} - 10^{4}$
	Yalıtkanlar	$<10^{-10}$

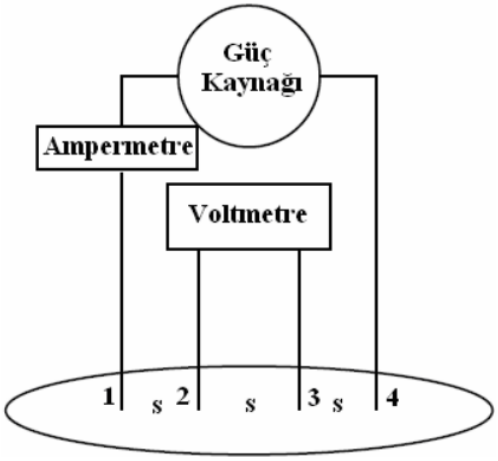
Bazı kristal ve metallerin elektriksel iletkenlik değerleri Tablo 4.2' de verilmiştir.

Özdirencin ölçülmesi: İletkenlik ve özdirenç (dirençlilik) bir malzemenin karakteristik özelliğidir. Bir numunenin elektriksek iletkenliğinin belirlenmesi için ölçülen voltaj ve akım şiddeti ile hesaplanan özdirenç değeri ile numunenin geometrik yapısı arasında bir ilişki vardır. Bu nedenle özdirencin hesaplanmasında kullanılan Ohm Kanunu; R= V/I eşitliğine geometrik yapıya bağlı olan bir düzeltme faktörü (Resistivity Correction Factor) değeri ilave edilerek özdirenç hesaplanır. Bu düzeltme katsayısı numunenin kalınlığına ve kalınlık geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne, numune kenar sınırlarının yapısına, kontakların numune üzerinde bulunduğu konuma ve kontakların düzenine bağlı olarak değişir [153].



Şekil 4.7. İki nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği [153].

Şekil 4.7’de iki metal iletken kontak tel ile yapılan bu ölçüm yöntemi iki nokta elektriksel iletkenlik ölçümü olarak adlandırılır. Burada direncin belirlenebilmesi için V ve I değerinin doğrudan belirlenmesi yeterlidir [153].



Şekil 4.8. Dört nokta D.C. elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği [153].

Şekil 4.8’de dört nokta D.C. elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği, özellikle kontak direnci numune direncine oranla yüksek olan iyi iletkenlerin ve yarı iletkenlerin özdirencinin belirlenmesinde ortaya çıkar. Dört nokta D.C. elektriksel iletkenlik ölçme tekniğinde kullanılan kontakların dirençleri ölçümde hesaba girmez ve hesaplanan değer sadece numunenin özdirencidir. Bu amaçla kurulan düzenekte kontaklardan ikisi numune üzerinden akan akımı ölçmek için, ikisi ise herhangi iki nokta arasındaki potansiyel farkı ölçmek için kullanılır. Şekil 4.8’de görüldüğü gibi 1. ve 4. problardan akım 2. ve 3. problardan ise potansiyel fark ayrı ayrı ölçüldüğü için iki nokta iletkenlik ölçüm tekniğindeki gibi kontak dirençleri ölçüme doğrudan dahil olmaz. Yine bu sistemde de kontak direnci söz konusudur ama ölçümün sonucunu çok etkileyeceğinden ihmal edilebilir [153].

Bu çalışmada elde edilmiş olan karbonizasyon numunelerinin elektriksel özelliklerini incelemek için cam lamel üzerine yaklaşık 20 mm uzunluğunda yerleştirilen numuneler 4 problu dört nokta D.C. elektriksel iletkenlik ölçüm tekniğiyle 10 mm’lik bir uzunlukta ölçümler yapılmış olup 5 ile 200 V arasında değişen voltajlar uygulanmıştır ve özdirenç değerleri elde edilmiştir.

4.4.10. Elementel Analiz Deneyleri

Bu çalışmada karbonizasyon işlemi sonucunda elde edilen karbon liflerinin içeriğindeki element miktarlarının tespit edilmesi için elementel analiz tekniği kullanılmıştır. Bunun için karbon lifleri birkaç cm uzunlukta kesilerek toz haline getirilmiştir. 1-3 mg numune tartıldıktan sonra gümüş kapsüllere yerleştirilmiş ve preslenerek üzeri kapakla kapatılmıştır.

Analiz 1075 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum, yakıcı gaz olarak ise oksijen kullanılmaktadır. Numunenin yüksek sıcaklıkta çok hızlı bir şekilde yakılması sonucu elde edilen yanma gazları taşıyıcı gaz olan helyum kullanılarak detektöre gönderilmektedir. Böylece analiz sonucunda karbon liflerinin içeriğinde bulunan C, H, N ve O miktarları yüzdesel olarak tespit edilmiştir.

4.4.11. Karbonizasyon Deneyleri

Karbonizasyon işlemi yapılacak stabilizasyon numunesi karbon tüp fırını için özel olarak tasarlanmış olan numune tutucusuna gergin bir şekilde sarılarak karbonizasyon fırınına yerleştirilir. Numune yerleştirildikten sonra azot gazı giriş ve çıkış vanaları sıkıca kapatılır ve gaz kaçağı ihtimaline karşı vanalar etrafına macun sürülür. Böylece işlem başlangıcından sonuna kadar azot gazı akışı kesintisiz olarak sağlanmış olur. Azot gaz akışı 200 cc/dk olarak ayarlanır ve akış 1 saat boyunca devam eder. Burada amaç karbonizasyon işlemi öncesi ortamın oksijenden tamamen arındırılmasıdır.

Tez çalışmasında karbonizasyon işlemi için 500-1100 °C işlem sıcaklığı ve 5 °C/dk ısıtma hızı kullanılmıştır. Tüm işlemlerde soğutma hızı 2 °C/dk'dır. Azot gaz akışı fırın soğuyana kadar devam eder. Yukarıdaki işlem parametreleri fırının kontrol paneli kısmına yazılarak işlem başlatılmış olur.

4.4.12. Ham Nylon 66 Üzerinde Yapılan Kimyasal İşlemler

Bu çalışmada kullandığımız ham nylon 66 numuneleri için öncelikle iplik üzerinde bulunan safsızlıkları gidermek amacıyla % 10 etanol (C_2H_6O) çözeltisi 2000 g olacak şekilde hazırlanmıştır. Çözelti içerisindeki etanol ve saf su miktarları şu şekilde hesaplanmıştır.

2000 x % 10 = 200 g etanol 2000-200 = **1800 ml saf su (H_2O)**

d_{etanol} = 0.803 g/cm^3 d = m/V 0.803 = 200/V → V = **249.1 ml etanol**

Hazırlanan % 10'luk etanol çözeltisine ham nylon 66 numuneleri daldırılarak oda sıcaklığında (25 °C±1) 30 dakika yıkama yapılmıştır. Süre sonunda numunelere 30 dakikada saf suda yıkama yapıldıktan sonra aynı işlemler ikinci kere tekrarlanmıştır. İşlem sonunda

yıkanmış numuneler oda sıcaklığında 1 gün beklemeye alındıktan sonra etüvde (kurutma fırınında) 50 °C'de 24 saat kurutulmuştur.



Şekil 4.9. % 10'luk etanol çözeltisinde yıkama işlemi.

Yıkanıp kurutulan numunelere termal açıdan kararlılık sağlamak amacıyla % 3 $CuCl_2$ (Bakır (II) Klorür) çözeltisi ile kimyasal işlem uygulanmıştır. Susuz bakır (II) klorür kimyasalı KİMETSAN'dan tedarik edilmiştir ve % 99 saflıktadır. Bu işlem için toplam 2200 g'lık çözelti hazırlanmıştır ve çözeltide kullanılan bakır (II) klorür ve saf su miktarları şu şekilde hesaplanmıştır.

2200 x % 3 = **66 g $CuCl_2$** ve 2200-66 = **2134 ml saf su (H_2O)**

Çözelti hazırlandıktan sonra mekanik karıştırıcıda 900 rpm'de 30 °C±2 sıcaklıkta 19 saat boyunca karıştırılır. Süre sonunda susuz bakır (II) klorür çözeltisinin daha iyi çözünmesini sağlamak amacıyla fritözde 60-70 °C'de sıcaklığa ısıtılarak yine 900 rpm'de 5 saat daha karıştırılır ve böylece çözelti toplamda 24 saat karıştırılmış olur. Süre sonunda çözeltinin oda sıcaklığındaki **yoğunluk değeri 1.0087 g/10 ml** olarak ölçülmüştür. Çözeltinin karışım boyunca sıcaklığa bağlı olarak pH değerlerindeki değişimler 1 saat arayla kontrol edilmiştir ve Tablo 4.3'te gösterilmiştir.

Yıkanmış PA 66 numuneleri % 3 $CuCl_2$ çözeltisine 60 °C'de iken daldırılmıştır. 1 °C/dk ısıtma hızıyla fritözde 80 °C sıcaklığa çıkarılmıştır ve bu sıcaklıkta 30 dakika beklenerek kimyasal işlem gerçekleştirilmiştir. Çözelti 80 °C'de iken pH değerlerindeki değişimler incelenmiştir ve Tablo 4.3'te gösterilmiştir. Kimyasal işlem sonunda numunelerin üzerindeki fazla sıvı temiz bir havlu yardımıyla uzaklaştırılmıştır ve oda sıcaklığında 1 gün beklemeye

alınmıştır. Kurutma fırınında 50 °C'de 24 saat kurutulan numuneler 30 °C'de 72 saat daha kurutma yapılmıştır.

Tablo 4.3. % 3 $CuCl_2$ çözeltisinin sıcaklığa bağlı olarak pH değerlerindeki değişim.

Sıcaklık (°C)	**pH**	**Sıcaklık (°C)**	**pH**
32	3.56	58	3.31
33	3.55	68	3.16
31	3.55	63	3.17
30	3.54	65	3.14
25	3.51	64	3.13

Yukarıdaki Tablo 4.3'te görüldüğü gibi çözelti sıcaklığı değişimine bağlı olarak pH değerleri de değişmektedir. 32 °C'de pH 3.56 iken 64 °C'de pH değeri 3.13 olmuştur.

Tablo 4.4. Çözelti sıcaklığı 80 °C'de iken süreye bağlı pH değişimi.

Süre (dk)	**pH**
0	2.80
30	2.73

Tablo 4.4'te görüldüğü gibi çözelti 80 °C'de iken 30 dk sonunda pH değeri 2.73 olarak ölçülmüştür.



(a) (b) (c)

Şekil 4.10. % 3 $CuCl_2$ ile kimyasal işlemde çözeltinin ve numunenin durumu. (a) Kimyasal işlem öncesi çözelti; (b) Kimyasal işlem sonrası çözelti; (c) Kimyasal işlem sonrası PA 66 numunesi.

Bu çalışmada kullanılan ham PA 66 numunesinin iplik numarası **16.37 Tex** iken % 3 $CuCl_2$ ile kimyasal işlem sonucu ipliğin numarası **% 5.74'lik** bir artışla **17.31 Tex** (87 Yarda = 79.5528 metre ve 1.3771 g) olduğu gözlemlenmiştir.

5. BULGULAR

5.1. Nylon 6 Stabilizasyon Çalışmaları

% 3 $CuCl_2$ çözeltisiyle kimyasal işlemi yapılan naylon 6 numuneleri nemin olumsuz etkisini ortadan kaldırmak için kurutulduktan sonra stabilizasyon işlemleri için hazır hale gelmiştir. Yapılan ısıl işlemler naylon 6 polimerinin erime noktasının 39 °C (219-180=39) altında yapılmıştır. Kimyasal işlemle muamele yapılmasının nedeni stabilizasyon süresini kısaltmaktır. Optimum ısıl işlem sıcaklığı belirlendikten sonra numuneler sırayla 180 °C'de

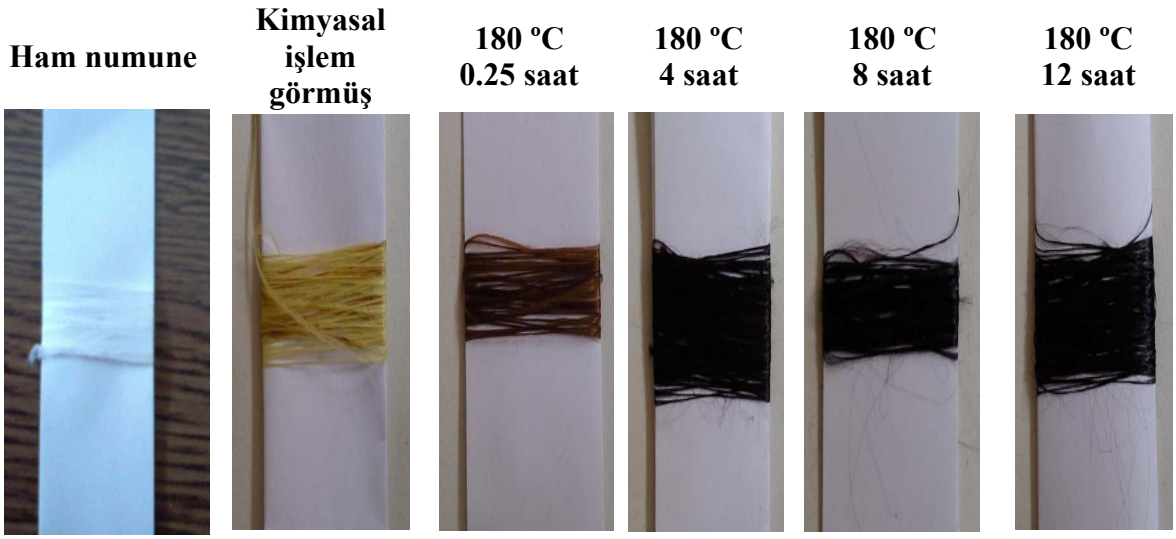
- ✓ 12 saat
- ✓ 8 saat
- ✓ 4 saat
- ✓ 0.25 saat (15 dk) ısıl işleme tabi tutulmuştur.

Bu ısıl işlemlerin ardından stabilize olmuş numuneler üzerinde şu analizler yapılmıştır:

- ✓Renk değişimi ve yakma testi,
- ✓ İplik numarası,
- ✓ Lif çapı,
- ✓ Yoğunluk,
- ✓ Mukavemet,
- ✓ DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
- ✓ TGA (Termogravik Analiz)
- ✓ FT-IR (Infrared Spektroskopi)
- ✓ X-RD (X-ışını Difraksiyonu)
- ✓ SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

5.2. Renk Değişimi ve Yakma Testi

% 3 $CuCl_2$ kimyasal işlem görmüş ve ardından 180 °C'de farklı sürelerde stabilizasyonu yapılmış naylon 6 numunelerinin renk değişimleri Şekil 5.1'de verilmiş, stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen iplik numara, lif çapı, karbon verimi değişimleri ile yakma testi sonuçları Tablo 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Stabilizasyon numunelerinin renk değişimi

Şekil 5.1'de görüldüğü gibi rengin stabilizasyon süresine bağlı olarak koyulaştığı görülmektedir. 4 ve 8 saatin renkleri birbirine yakınken 12 saatin sonunda siyah bir renk ortaya çıkar.

Tablo 5.1. Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak renk, lif, çapı, iplik numarası, karbon verimi değişimleri ve yakma test sonuçları

Stabilizasyon Süresi (saat)	Renk	Yakma testi	Lif Çapı (µm)	Lif Çapı Değişimi (%)	İplik No. (Tex)	İplik Numara Değişimi (%)	Karbon Verimi (%)
Ham	Beyaz	Başarısız	10.91±0.31	-	8.55	-	-
Kimyasal işlem görmüş	Sarı	Başarısız	11.56±0.26	+5.9	9.21	+7.7	-
0.25 (15 dk)	Açık kahverengi	Başarısız	11.01±0.20	+0.9	8.51	-0.4	99
4	Koyu kahverengi	Başarısız	10.77±0.19	-1.2	8.37	-2.1	97.8
8	Siyaha yakın	Başarısız	10.69±0.30	-2	8.28	-3.1	96.8
12	Siyah	Başarılı	10.59±0.27	-2.9	8.24	-3.6	96.3

5.3. İplik Numara Ölçümleri

Yapılan % 3 $CuCl_2$ kimyasal işlem sonrasında 180 °C'de farklı sürelerde stabilize edilmiş numunelerin iplik numarasındaki değişimi Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1'de görüldüğü gibi stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte ham numuneye göre iplik numarasında azalma olmuştur. Ham numunenin iplik numarası 180 °C'de yapılan 12 saatlik stabilizasyondan sonra 8.55 tex'den 8.24 tex'e kadar düşmüştür. Bu azalmanın sebebi yapıdan su buharı, CO, CO_2 gibi uçucuların uzaklaşmış olmasıdır.

5.4. Lif Çapı Ölçümleri

Farklı sürelerde stabilize olmuş numunelerin lif çapı incelenmiş ve çap değişimleri Tablo 5.1'de verilmiştir. Yapılan ölçümler sonunda ham numuneye göre stabilize olan numunelerin çaplarında azalma gözlenmiştir. 12 saatin sonunda lif çapı 10.59 μm'ye düşmüş, ham numuneye göre çapta % 3 azalma gerçekleşmiştir.

5.5. Yoğunluk Ölçümleri

% 3 $CuCl_2$ yaş işlem görmüş ve hava ortamında 180 ºC'de ısıl işlem yapılmış naylon 6 stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak yoğunluk değişimini belirlemek için yoğunluk kolonu kullanılmıştır. Kolona bırakılmış numunelerin ve bilyelerin bulunduğu yükseklikler ile kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğru denklemi kullanılarak belirlenen yoğunluk değerleri Tablo 5.2'de verilmiştir. Hazırlanan birinci kolonda 180 ºC'de 12 saat ısıl işlem görmüş numunenin yoğunluğu 1,3546±0.0129 g/cm^3 olarak bulunmuştur.

Tablo 5.2. Stabilizasyonu 180 ºC'de 12 saat yapılmış naylon 6 numunesinin kolon yüksekliği ve yoğunluğu

Numara	Referans Yüksekliği (cm)	Referans Yoğunluğu (g/cm^3)	180 °C 12 saat Numune Yüksekliği (cm)	180 °C 12 saat Numune Yoğunluğu (g/cm^3)
1	5.3	1.34	35.3	1,372
2	13.4	1.36	40	1,354
3	25.2	1.42	40.9	1,350
4	37.5	1.46	43.2	1,342
5	42.0	1.48		
Ortalama				**1.3546±0.0129**

Diğer stabilizasyon numuneleri için yeni bir kolon hazırlanmıştır. İkinci kolonda 180 ºC'de 4 saat, 8 saat ve 0.25 saat (15 dk) ısıl işlem görmüş numunelerin yoğunlukları ölçülmüştür.

Hazırlanan ikinci kolon için yine perkloretilen ve izopropil alkol sıvıları kullanılmıştır. Kolon için kullanılan yoğunluk aralığı 1.060 g/cm^3 ile 1.516 g/cm^3'tür. Kolona bırakılan bilyeler yoğunlukları, yükseklikleri ve stabilizasyon numunelerin yükseklikleri Tablo 5.3'de verilmiştir. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen denklem sayesinde numunelerin yoğunlukları belirlenmiş ve Tablo 5.4'de verilmiştir.

Tablo 5.3. İkinci Kolon referans bilyelerin yükseklikleri, yoğunlukları ve 180 °C de 0.25 saat, 4 saat ve 8 saatlik stabilizasyon numunelerinin yükseklikleri

Numara	Referans Yüksekliği (cm)	Referans Yoğunluğu (g/cm^3)	180 °C 0.25 saat Numune Yüksekliği (cm)	180 °C 4 saat Numune Yüksekliği (cm)	180 °C 8 saat Numune Yüksekliği (cm)
1	44.8	1.24	42,9	24,4	18.8
2	38.1	1.26	43,1	27,5	20.0
3	32.6	1.28	45,1	27,9	20.8
4	26.5	1.30	45,6	35	22.0
5	20.0	1.32	-	-	-
6	13.3	1.34	-	-	-

Tablo 5.4. 180 °C de 0.25 saat, 4 saat ve 8 saatlik stabilizasyon numunelerinin yoğunlukları

180 °C 0.25 saat Numune Yoğunluğu (g/cm^3)	180 °C 4 saat Numune Yoğunluğu (g/cm^3)	180 °C 8 saat Numune Yoğunluğu (g/cm^3)
1,2423	1,3017	1,3197
1,2416	1,2917	1,3158
1,2352	1,2904	1,3132
1,2336	1,2677	1,3094
1.2382±0.0044	**1.2879±0.0144**	**1.3145±0.0043**

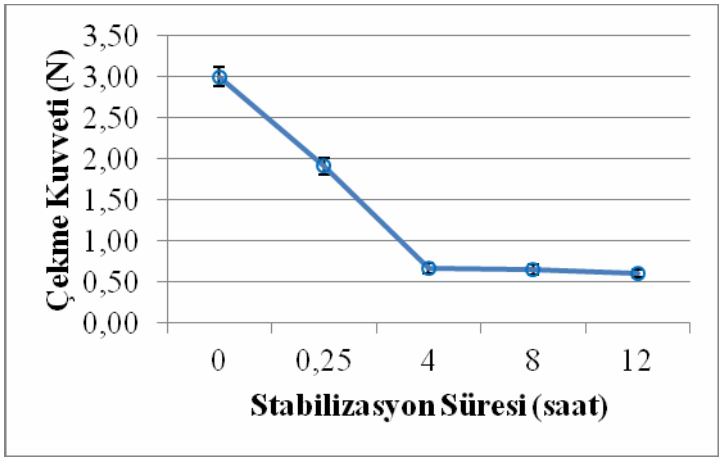
Tablo 5.5. Stabilizasyon numuneleri ve ham numunenin yoğunluğu

Ham	180 °C-0.25 saat	180 °C-4H	180 °C-8H	180 °C-12H
1.1396±0.0005	1.2382±0.0044	1.2879±0.0144	1.3145±0.0043	1.3546±0.0129

Ham numune ve tüm stabilizasyon numunelerine ait yoğunluk değerleri Tablo 5.5'de verilmiştir. Stabilizasyon süresinin artmasıyla yoğunluk da artmaktadır. Hidrojen köprülerinin yapıdan uzaklaşmasıyla yapıda karbon oranının artışına bağlı olarak yoğunluğun arttığı düşünülmektedir.

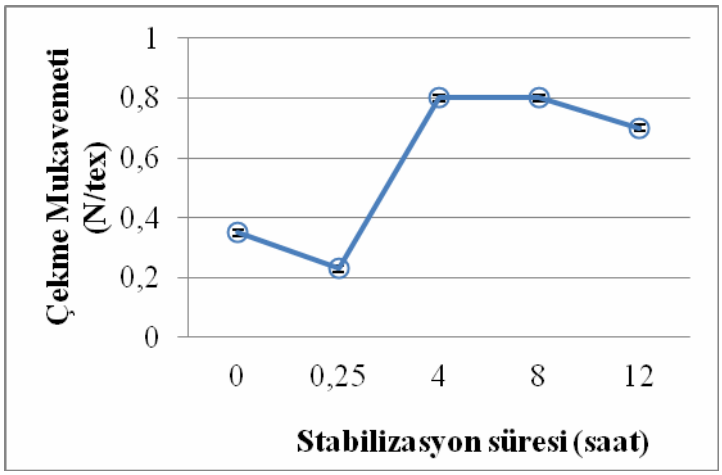
5.6. Mukavemet Ölçümleri

Farklı sürelerde termal kararlılığı sağlanan numunelerin mukavemetleri incelenmiştir. Mukavemet testleri numunelerin çekme kuvveti, kopma uzaması, çekme mukavemeti ve elastik modülü gibi mekanik özellikleri hakkında bilgi vermektedir.



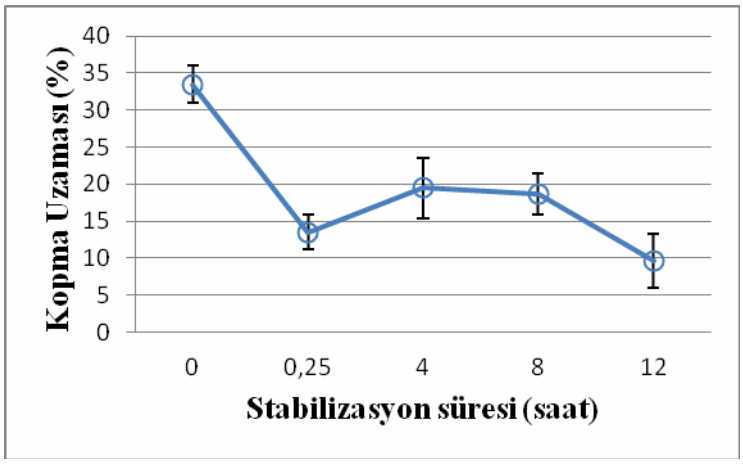
Şekil 5.2. Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen çekme kuvveti

Şekil 5.2'de görüldüğü üzere stabilizasyon süresinin artması çekme kuvvetini azaltmaktadır. Bunun nedeni azalan hidrojen köprülerinin yapıyı amorflaştırmasıdır. Cu^{+2} iyonlarının yapıya nüfuz etmesi termal kararlılık sağlarken mukavemette azalmaya neden olur. Karbonizasyon öncesinde numunenin optimum mukavemet optimum termal kararlılıkta olması gereklidir.



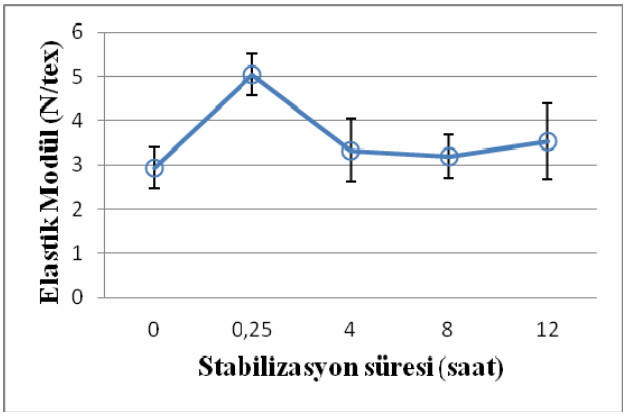
Şekil 5.3. Stabilizasyon numunelerinin stablizasyon süresine bağlı olarak değişen çekme mukavemeti

Şekil 5.3'de çekme mukavemeti değişimi görülmektedir. 4 ve 8 saatlik numunelerin çekme kuvveti birbirine yakınken 12 saatlik numunede küçük azalma mevcut ancak termal kararlılığı en iyidir.



Şekil 5.4. Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen kopma uzaması

Şekil 5.4'de kopma uzama grafiği görülmektedir. Stabilizasyon süresinin artmasıyla tüm numunelerde kopma uzama azalmıştır. 4 ve 8 saatlik numunelerin kopma uzması birbirine yakınken, 12 saatlik numunede kopma uzama % 10 civarında olup, diğerlerine göre en az kopma uzamaya sahiptir. Bunun nedeni termal stabilite sonucu gerçekleşen reaksiyonlardır.

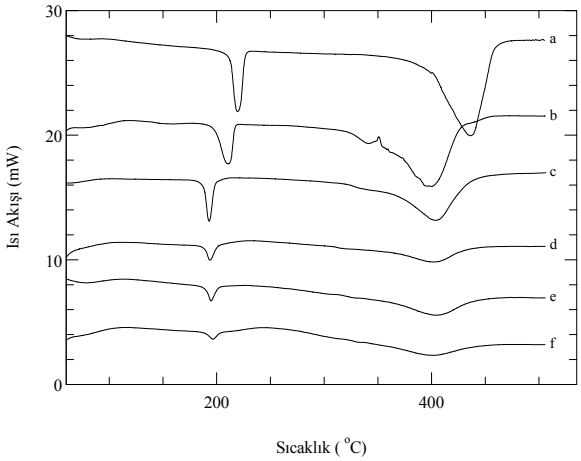


Şekil 5.5. Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen elastik modülü

Şekil 5.5'de gösterilen elastik modül grafiğinde kopma uzamanın tersi bir durum söz konusudur. Elastik modülde ham numune dışında tüm numunelerde artış mevcutken, 15 dakikalık numunede maximum olmuştur. 12 saatlik numune 8 ve 4 saatlik numuneye göre daha yüksek elastik modüle sahiptir. Naylon 6 ipliğe uygulanan kimyasal işlemden itibaren iplikte mukavemet kaybı söz konusudur. Stabilizasyon süresine bağlı olarak mukavemette meydana gelen azalma Çekme kuvveti azalırken kopma uzama da azalmaktadır.

5.7. DSC Analizi

DSC tekniği ile ham, kimyasal işlem görmüş ve ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerin termal özellikleri incelenmiştir.



Şekil 5.6. Stabilizasyon numunelerinin DSC termogramları. (a) naylon 6 ham numune; (b) % 3 $CuCl_2$ yaş işlem numunesi; (c) 180 °C 15 dk ısıl işlem; (d) 180 °C 4 saat ısıl işlem; (e) 180 °C 8 saat ısıl işlem; (f) 180 °C 12 saat ısıl işlem

Şekil 5.6'daki termograma göre ısıl işlem süresinin artmasıyla birlikte naylon 6 ham numunenin erime noktasında ve erime entalpisinde azalma gerçekleşmiştir. Test sırasında 500 ºC ye çıkılarak bozunma pikleri de gözlenebilmiştir. Bozunma pikleri stabilizasyon süresine bağlı olarak yayvanlaşmakta ve bozunma entalpisi de azalmaktadır. Yine bozunma sıcaklığının ısıl işlem süresine bağlı olarak azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, 12 saatlik stabilizasyon sonunda termal kararlılığın sağlandığının ve numunenin ısıl bozunmaya karşı direncinin arttığının göstergesidir.

Tablo 5.6'daki DSC verilerinden hareketle stabilizasyon indeksi Denklem 5.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{DSC stabilizasyon indeksi (\%)} = \frac{\Delta H_o - \Delta H}{\Delta H_o} x100 \qquad (5.1)$$

ΔH_0: Ham naylon 6 numunesinin erime entalpisi

ΔH: Stabilizasyon numunesinin erime entalpisi

DSC stabilizasyon indeksinin stabilizasyon süresinin artmasıyla arttığı gözlenmiştir (Tablo 5.6).

Tablo 5.6. Stabilizasyon numunelere ait DSC verileri

Stabilizasyon süresi (Saat)	**Erime Sıcaklığı (˚C)**	**Erime Sıcaklığı Azalması (˚C)**	**Erime Entalpisi ΔH (J/g)**	**DSC Kristalitesi (%)**	**DSC-Stabilizasyon Indeksi (%)**
0	219.0	0.0	74.0	38.95	0.0
%7.7 Cu^{++}	210.0	9.0	55.73	29.33	24.69
0.25 (15 dk)	192.91	26.09	51.52	27.11	30.37
4	193.74	25.26	32.10	16.9	56.6
8	194.71	24.29	25.3	13.31	65.81
12	196.4	22.6	6.6	3.48	91.1

Metal tuzları ile poliamidlerin amid gupları arasındaki etkileşimin yapı ve özelliklerini iyileştirmede yeni olanaklar sağladığı, metal iyonlarıyla koordinasyon içinde olduğu bilinmektedir.

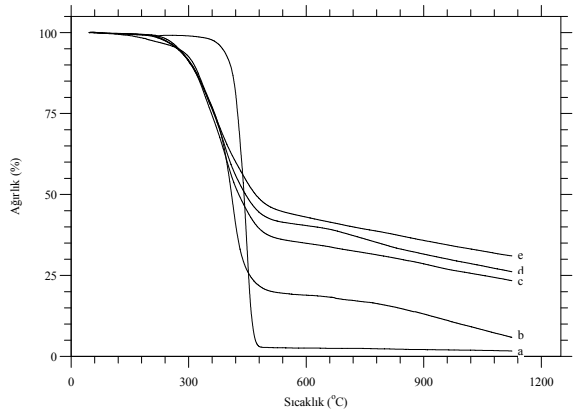
Erime noktasındaki düşüş ve kristallik oranındaki azalma, bakır iyonları ile amid grupları arasındaki güçlü bağlanmadan kaynaklanır (Tablo 5.6). Bakır iyonlarının amid gruplarıyla oluşturduğu bu kompleks amorf bölgeye nüfuzu kolaylaştırır. Stabilizasyonun ileri seviyesinde bu kompleks istenilen bölgede ilerlememizi sağlar.

Cu^{+2} iyonları amid gruplarındaki karbonil oksijeni ile uyum sağlar, bakır iyonlarının bu düzeni naylon 6 zincirleri arasındaki hidrojen bağlarını kıracak güçte olduğu düşünülür. Naylon 6'nın bünyesine katılan Cu^{+2} iyonları hidrojen bağlarında sebep olduğu değişimle erime noktasını düşürür. 180 °C de yapılan işlem sayesinde γ faz gözlenmez.

Tablo 5.6'da gösterilen DSC verileri 12 saatlik ısıl işlem sonunda naylon 6'nın erime noktasının 219 °C'den 196.4 °C'ye düştüğünü gösterir. DSC verilerinden kristallik oranı da denklem 5.1 ile hesaplanabilmektedir.

5.8. TGA Analizi

TGA tekniği ile ham ve kimyasal işlem sonrası ısıl işlem görmüş numunenin sıcaklık değişimine bağlı olarak uğradığı kütle kayıpları incelenmiştir.



Şekil 5.7. Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen TGA termogramları (a): ham PA6; (b) 180 ºC 15 dk; (c) 180 ºC 4 saat; (d) 180 ºC 8 saat; (e) 180 ºC 12 saat

Şekil 5.7 (a)'da ham naylon 6'nın 50 ºC ile 300 ºC arasındaki sıcaklıkta stabil olduğu ve kütle kaybının yaşanmadığı görülmüştür. Bu noktadan itibaren yaklaşık 480 °C ye kadar hızlı bir parçalanma oranı gözlenir. 1000 °C ye ulaştığında toplam kütle kaybı % 98 olurken karbon verimi % 2'dir. Termogramda 110 ºC de numuneler tarafından absorbe edilen nem kaybolurken, 300 ºC ile 480 ºC arasındaki bölgede hızlı kütle kaybı gözlenir. Bunun nedeni naylon 6'nın bozunma reaksiyonlarında bakırın katalitik etkisidir. Ham naylon 6'nın kütle kaybı daha dar bir alanda gerçekleşirken, termal olarak stabil olmuş numunelerin daha geniş bir sıcaklık aralığında kütle kaybına uğradığı gözlenir. Tablo 5.7'de stabilizasyon numunelerinin 500 °C ve 1000 °C deki karbon verimlerine ait değerler verilmiştir.

Tablo 5.7. Stabilizasyon numunelerinin TGA analizi sonucu elde karbon verimi değerleri (%)

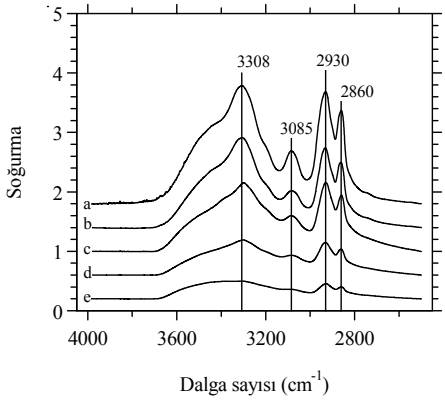
Numune	**500 °C**	**1000 °C**
PA6 ham	2.75	1.95
180 ºC 0.25 saat	20.47	9.80
180 ºC 4 saat	30.68	26.0
180 ºC 8 saat	42.91	29.1
180 ºC 12 saat	46.76	33.59

Tablo 5.7'de ham ve stabilize olmuş numunelerin 500 °C ve 1000 °C deki karbon verimleri karşılaştırıldığında 180 °C de 12 saat ışıl işleme tabi tutulmuş numunenin en iyi karbon verimine sahip olduğu gözlenir. 500 °C de karbon verimi % 46.76 iken, 1000 °C'de karbon verimi yaklaşık % 33.6 ile ham numuneye göre en yüksek değerdedir. Bu sonuçlar gösteriyor ki; bakır klorür muamelesi etkili bir stabilizasyon sağlayarak kütle kayıplarını azaltır ve karbon verimini yükseltir. Bunun nedeni bakır iyonları sayesinde oluşan moleküller arası çapraz bağlanma reaksiyonlarıdır.

5.9. FT-IR Analizi

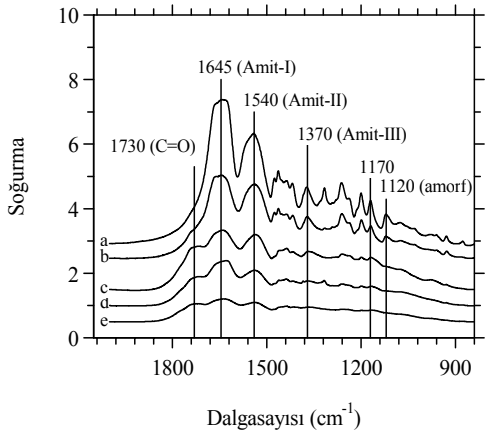
FTIR analizi ham numune ve kimyasal işlemden sonra ısıl işlem görmüş numunelerin spektroskopik değişimleri, soğurma şiddetleri incelenmiştir.

3308 cm^{-1} piki hidrojen bağlı N-H gerilmesidir, Şekil 5.8'de 12 saatin sonunda tamamıyla kaybolduğu gözlenir. Naylon 6 polimeri hidrojen bağlı amid gruplarına sahip olduğundan hidrojen bağlarının varlığının bir kanıtıdır. 3085 cm^{-1} piki amid katlı tona aittir, oda tamamen kaybolmuştur. 2930 cm^{-1} piki asitmetrik CH_2 gerilmesine karşılık gelir, bu pikin de şiddetinin azaldığı gözlenir. 2860 cm^{-1} piki simetrik CH_2 gerilmesine aittir, yine stabilizasyon süresine bağlı olarak şiddetinde azalma gözlenmiştir.



Şekil 5.8. Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen IR spektrumları 4000-2600 cm^{-1} arasındaki IR spektrumları (a) PA 6 ham; (b) 180 °C 15 dk; (c) 180 °C 4 saat; (d) 180 °C 8 saat; (e) 180 °C 12 saat.

Şekil 5.9'daki parmak izi bölgesine baktığımızda 1730 cm^{-1} dalga boyunda sürenin artmasıyla birlikte bir pik ortaya çıkmıştır, bunun nedeni oksidasyon işlemi ile yapıya oksijenin katılmış olmasıdır. 1645 cm^{-1} piki amit I, karbonil gerilmesi (C=O) olarak adlandırılır. Bu gerilmenin şiddeti süreye bağlı olarak azalmıştır.

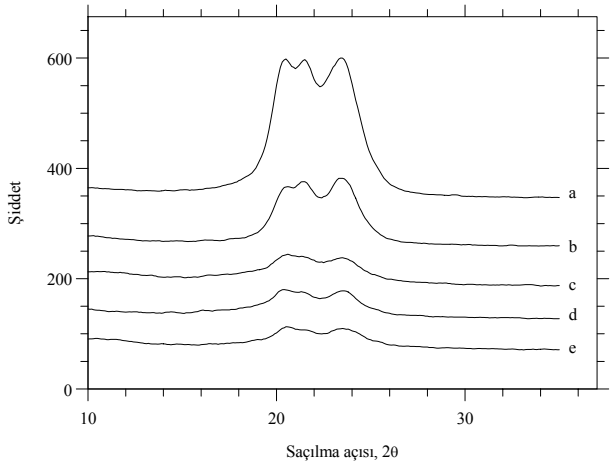


Şekil 5.9. Stabilizasyon numunelerinin 2000-850 cm^{-1} arasındaki IR spektrumları (a) PA 6 ham; (b) 180 °C 15 dk; (c) 180 °C 4 saat; (d) 180 °C 8 saat; (e) 180 °C 12 saat.

1540 cm^{-1} piki amid II bağı olarak tanımlanır, onun şiddetinde de belirgin bir azalma vardır. 1370 cm^{-1} piki amid III gerilmesidir ve şiddeti neredeyse kaybolmuştur. 1170 cm^{-1} piki yapının amorflaştığını gösterir. 1120 cm^{-1} piki bunun bir kanıtıdır, C-C gerilmesi olarak adlandırılır.

5.10. X-RD Analizi

XRD tekniği ile ham ve kimyasal işlem sonrası ısıl işleme tabi tutulan numunelerin kristal yapılarındaki değişim incelenmiştir. Şekil 5.10'da stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak α (200), γ (200) ve α (002/200) faz yansımalarına ilişkin pik yüksekliği görülmektedir.



Şekil 5.10. Stabilizasyon numunelerine ait X-ışını difraktogramları (a): ham PA6; (b) 180 ºC 15dak; (c) 180 ºC 4 saat; (d) 180 ºC 8 saat; (e) 180 ºC 12 saat

Stabilizasyon süresi arttıkça α(200), γ(200) ve α(002/200) faz yükseklikleri azalmaktadır. Bu azalma yine numunenin amorflaşma eğiliminde olduğunu gösterir. 12 saatin sonunda önemli derecede azalma gerçekleşmiş olup, kristallik yerini amorflaşmaya bırakmıştır. Polimer zincirlerindeki amid gruplarıyla uyumlu bir kompleks oluşturan Cu^{+2} iyonları termal kararlılık sağlamıştır.

Tablo 5.8. % 3 $CuCl_2$ yaş işlem görmüş ve hava ortamında ısıl işlem yapılmış naylon 6 numunelerin faz yükseklikleri

Numune	**α(200) Yüksekliği**	**γ(200) Yüksekliği**	**α(002/202) Yüksekliği**	**Σ(α(200)+ γ(200)+ α(002/202)**	**XRD Stabilizasyon indisi (%)**
PA6 ham	126.1	72.9	145.3	344.3	-
180 ºC 15 dk	63.8	51.3	64.7	179.8	47.8
180 ºC 4 saat	19.8	8.8	18.3	46.9	86.5
180 ºC 8 saat	10.5	6.5	14.7	31.7	90.8
180 ºC 12 saat	9.7	4.5	10	24.2	93.0

Tablo 5.8'deki X-RD verilerinden hareketle X-RD stabilizasyon indisi Denklem 5.2 ile hesaplanabilmektedir.

$$\text{X - RD stabilizasyon indeksi (\%)} = \frac{\Sigma I_o - \Sigma I}{\Sigma I_o} x100 \qquad (5.2)$$

ΣI_o = ham numune faz yükseklikleri toplamı $(I_{\alpha(200)} + I_{\gamma(200)} + I_{\alpha(002/200)})$

ΣI = stabilizasyon süresine bağlı faz yükseklikleri toplamı $(I_{\alpha(200)} + I_{\gamma(200)} + I_{\alpha(002/200)})$

Bu denklemden hesaplanan değerlere göre X-RD dönüşüm indeksi stabilizasyon süresine bağlı olarak artış göstermektedir (Tablo 5.8). 12 saatlik stabilizasyon sonucu X-RD indeksi % 93' e ulaşmıştır.

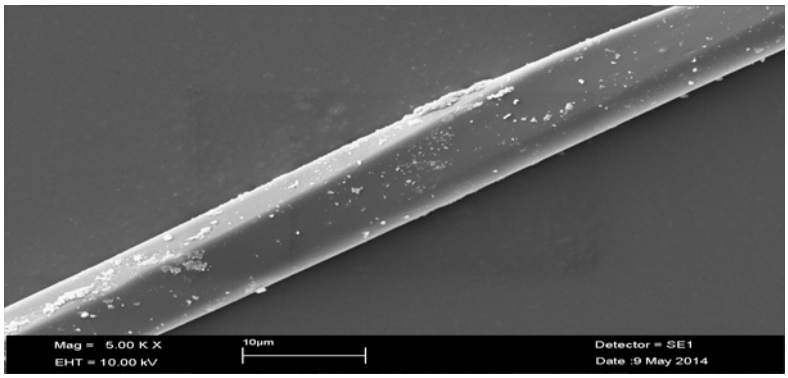
Tablo 5.9. Stabilizasyon numunelerinin faz oranları

Numune	**α-faz oranı (%)**	**γ-faz oranı (%)**	**Amorf faz oranı (%)**
PA6 ham	28.8	3.9	67.3
180 ºC 15 dk	20.5	3.8	75.7
180 ºC 4 saat	16.2	3.3	80.5
180 ºC 8 saat	9.8	2.4	87.8
180 ºC 12 saat	9.3	1.9	88.8

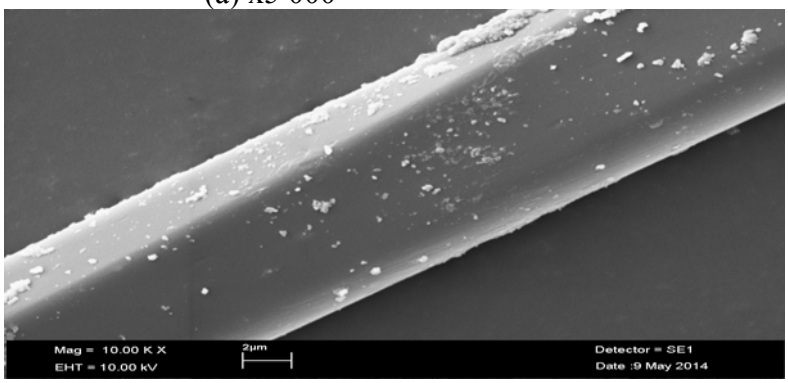
Stabilizasyon süresine bağlı olarak yapıdaki α-faz, γ-faz ve amorf faz oranları % olarak Tablo 5.9'da verilmiştir. Stabilizasyon süresi arttıkça α-faz ve γ-faz oranı azalırken, amorf faz oranı artmaktadır.

5.11. SEM Çalışması

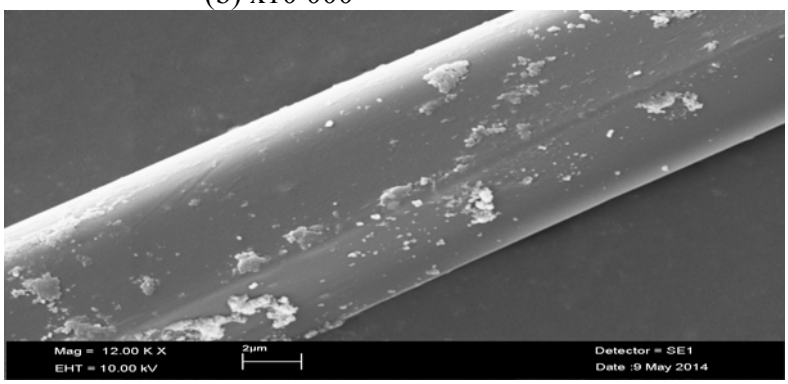
%3 $CuCl_2$ kimyasal işlem görmüş ve hava ortamında 180 °C'de 12 saat ısıl işlem yapılmış naylon 6 numunesinin SEM çalışması yapılmış ve Şekil 5.11'de bu çalışmaya ait görüntüler verilmiştir. Numuneler 5000, 10000 ve 12000 büyütme yapılarak inceleme yapılmıştır. Numune yüzeyinde Cu^{+2} kimyasal kalıntıların varlığı görülmektedir. Polimere nüfuz eden Cu^{+2} iyonlarının bir kısmı da yüzeyde kalmıştır. Kimyasal işlemin ardından durulama yapılmadığından böyle bir görüntünün oluştuğu ve durulama işleminin lif yüzeyinde kalan Cu^{+2} iyonlarını uzaklaştırabileceği düşünülmektedir. Şekil 5.11'de lif kesitinin elips benzeri bir yapıda olduğu görülmektedir. Kimyasal işlem ve ısıl işlem sırasında uygulanan gerginlik nedeniyle elips şeklini aldığı düşünülmektedir.



(a) x5 000



(b) x10 000



(c) x12 000

Şekil 5.11. % 3 $CuCl_2$ kimyasal işlem görmüş ve hava ortamında 180 °C'de 12 saat ısıl işlem yapılmış naylon 6 numunesinin; (a) x5000, (b) x10000, (c) x12000 büyütme ile alınmış SEM görüntüleri.

6. Nylon 6 Karbonizasyon İşlemleri

6.1. Karbonizasyon İşlemi Öncesi Çalışmalar

% 3 $CuCl_2$ kimyasal işlemi uygulanan numuneler 180 °C de farklı sürelerde stabilize edilmiş ve karbonizasyon aşaması için optimum mukavemet ve optimum termal kararlılıktaki numune karbonizasyon için kullanılmıştır. Karbonizasyonuna karar verilen numune 180 °C'de 12 saat ısıl işlem görmüş numunedir.

Numunenin bu haliyle karbonizasyonun yapılması için öncelikle 110 °C de 20 saat kurutulmuştur. Su buharının karbonizasyon aşamasında sorun yaratmaması için bu kurutma işlemi yapılmıştır.

Karbonizasyon işlemine geçmeden önce iki aşamalı ön çalışma yapılmıştır. Birinci aşamada numune azot ortam 250 °C de piroliz, ikinci aşamada yine azot ortamda 250 °C-500 °C arasında ısıl işlem yapılmıştır. Kütle kaybının maksimum yaşandığı bu sıcaklık aralığında numuneye hassas ısıtma işlemi uygulanarak çapraz bağlanma reaksiyonlarına imkan verilmiştir.

Birinci aşama: Ön piroliz çalışmasında azot ortamda 12 saatlik stabilizasyon numunesi 250 °C'de

- ✓ 0 dk,
- ✓ 2 saat,
- ✓ 4 saat,

Değişen sürelerde azot ortamda 1ºC/dk hızla piroliz edilmiştir. Numunelerin iplik numarası, lif çapı, mukavemet, yoğunluk testleri ve 250 °C'de 4 saatlik numunenin DSC testi yapılmıştır. 250 °C'de azot ortamda farklı sürelerde piroliz edilmiş numunelere ait iplik numara ve lif çapı değerleri Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1. 250 °C'de azot ortamda farklı sürelerde yapılan piroliz sonrası numunenin iplik numara, lif çapı değişimi

250 °C'de bekletme süresi (saat)	Uzunluk (m)	Ağırlık (g)	İplik no (tex)	Çap (µm)
0	9.65	0.0722	7.47	9.73±0.19
2	6.20	0.0455	7.33	9.48±2.11
4	7.11	0.0516	7.25	9.24±0.26

Tablo 6.1'de 180 ºC'de 12 saatlik stabilizasyon sonrası 250 ºC'de azot ortamda piroliz işlemine tabi tutulan numunenin, piroliz süresinin artmasına bağlı olarak iplik numara değişimi ve lif çap değişimi görülmektedir. Sürenin artmasıyla iplik numarası ve lif çapı azalmıştır. 250 °C'de azot ortamda farklı sürelerde yapılan piroliz sonrası numunelerin yoğunlukları ile bilyelerin yükseklik ve yoğunlukları Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2. Referans bilyeleri ve 250 °C 4 saatlik numunenin yükseklik ve yoğunlukları

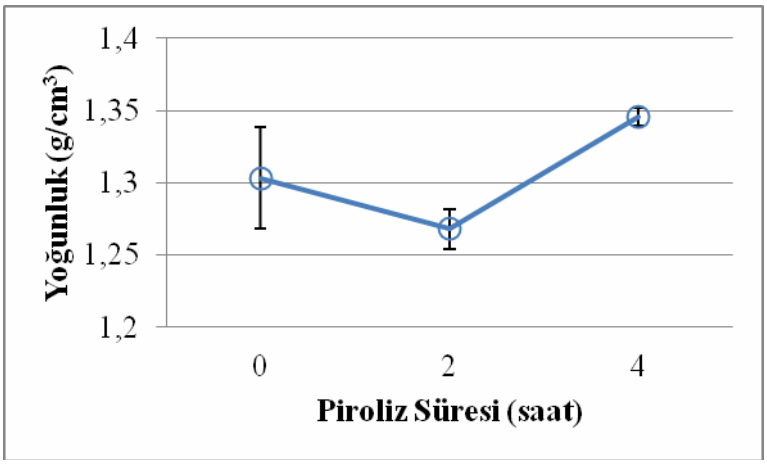
Numara	**Referans Yüksekliği (cm)**	**Referans Yoğunluğu (g/cm^3)**	**250C 4 saat Numune Yüksekliği (cm)**	**240C 4 saat Numune Yoğunluğu (g/cm^3)**
1	5.3	1.34	41.0	1,3501
2	13.4	1.36	43.3	1,3411
3	25.2	1.42		
4	37.5	1.46		
5	42.0	1.48		
Ortalama				**1,3456± 0,0063**

Birinci yoğunluk kalibrasyon grafiği sayesinde azot ortamda 250°C 4 saat işlem görmüş numunenin yoğunluğu 1,3456±0,0063 g/cm^3 olarak belirlenmiştir.

Yükseklikleri belirlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri Tablo 6.3'de gösterildiği gibi 250 °C'de 0 saatlik numunenin yoğunluğu 1.3033± 0.0315 g/cm^3 iken, 250 °C'de 2 saatlik numunenin yoğunluğu 1.2678± 0.0137 g/cm^3 olarak belirlenmiştir.

Tablo 6.3. 250 °C'de azot ortamda 0 saat, 2 saat ve 4 saat piroliz olmuş numunelerin yoğunlukları

250°C 0 saat Numune Yoğunluğu (g/cm^3)	**250°C 2 saat Numune Yoğunluğu (g/cm^3)**	**250°C 4 saat Numune Yoğunluğu (g/cm^3)**
1,3447	1,2792	1,3501
1,3229	1,2741	1,3411
1,2998	1,2741	-
1,2847	1,2670	-
1.3033± 0.0315	1.2678± 0.0137	1.3456± 0.0063



Şekil 6.1. 250 °C'de azot ortamda piroliz süresine bağlı olarak yoğunluk değişimi

Şekil 6.1'de görüldüğü gibi en yüksek yoğunluk 250 °C'de 4 saat piroliz olmuş numunede gözlenmiştir. Yoğunluğun yüksek olması kararlı bir yapının varlığını gösterir. 250 °C'de azot ortamda farklı sürelerde yapılan piroliz sonrası numunelerin mekanik özelliklerini belirlemek için mukavemet testleri yapılmış ve Tablo 6.4'deki veriler elde edilmiştir.

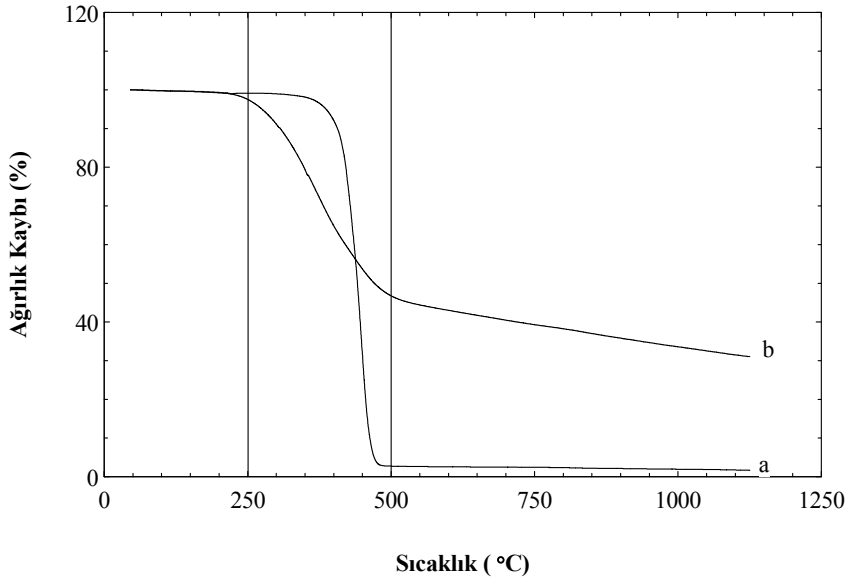
Tablo 6.4. 250 °C'de azot ortamda farklı sürelerde yapılan piroliz sonrası numunenin mukavemet testi sonucu elde edilen veriler

Numune (250 °C)	Çekme Kuvveti (N)	Çekme Mukavemeti (N/Tex)	Çekme Mukavemeti (GPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastik Modülü (N/Tex)	Elastik modülü (GPa)
0 saat	0,35±0.03	0,05±0.0	0.06±0.0	7,48±4.28	2.76±0.89	3.60±1.16
2 saat	0,32±0.06	0,04±0.01	0.05±0.01	3,45±0.74	1.75±0.48	2.22±0.35
4 saat	0,34±0.09	0.05±0.01	0.06±0.02	2.28±0.78	3.35±1.12	4.50±2.04

Tablo 6.4'de görüldüğü gibi 250 ºC 4 saat işlem gören numune çekme kuvveti ve mukavemeti diğer numunelerle yaklaşık değerdedir. Fakat kopma uzaması diğer numunelerden düşük ve elastik modülü diğer numunelerden yüksektir. Bunun nedeni olarak bu sıcaklıkta işlem gören numunede piroliz süresinin artmasıyla molekül içi bağ (intramoleküler bağ) oluşumu ve reaksiyonların varlığı düşünülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak piroliz numuneleri arasından 250 °C'de 4 saat olan numune seçilmiştir. Nedeni elastik modülünün yüksek, kopma uzamasının düşük olması, yoğunluğunun yüksek olmasıdır.

İkinci aşama: Seçilen piroliz numunesi ile 500 °C sıcaklığa çıkılmıştır. 500 °C'de azot ortamda 2 ºC/dk hızla farklı sürelerde yapılan ısıl işlemin çapraz bağlanma, moleküller arası bağlanma (intermoleküler) reaksiyonları için çok önemli olduğu düşünülmektedir. 250 °C ile

500 °C arasında ısıl işlem görecek olan numuneye hassas davranmak gereklidir. Buna TGA verilerinden karar verilmiştir.



Şekil 6.2. TGA termogramında kütle kayıplarının fazla olduğu 250-500 °C arasındaki kritik nokta;(a) ham PA 6, (b) 180 °C-12 saat

Şekil 6.2'deki TGA termogramında 250 °C ile 500 °C arasında maximum kütle kaybı yaşandığı için burada numuneye hassas davranılmıştır. Isıtma hızı çok yüksek tutulmamıştır. 500 °C'de

✓0 dk

✓15 dk

✓30 dk

sürelerinde azot ortamda ısıl işlem yapılmıştır. Burada amaç bekletme süresinin etkisini incelemektir. Numunelerin iplik numarası, mukavemeti, yoğunluğu testleri ile 500 °C'de 15 dakikalık numunenin DSC testi yapılmıştır. Azot ortamda 500 °C'de 0 dk, 15 dk ve 30 dk ısıl işlem görmüş numunelerin iplik numara ve yoğunluk değerlerine ait veriler Tablo 6.5'de verilmiştir.

Tablo 6.5. Azot ortamda 500 °C'de 0 dk, 15 dk ve 30 dk ısıl işlem görmüş numunelerin uzunluk,kütle,iplik numarası ve yoğunluk değerleri

Numune	Uzunluk (m)	Kütle (g)	İplik no (tex)	Yoğunluk (g/cm^3)
500°C-0 dk	6.50	0.0252	3.87	1.585
500°C-15 dk	4,73	0.0181	3.83	1.611
500°C-30 dk	5.70	0.0217	3.80	1.635

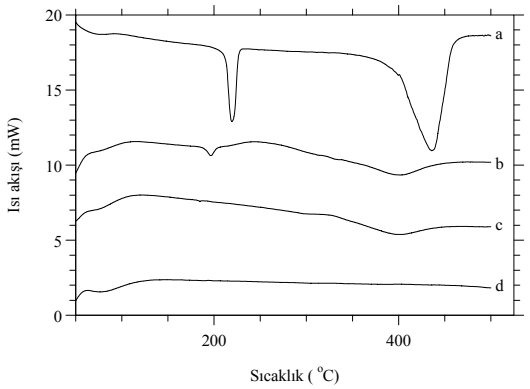
Azot ortamda 500 °C'de farklı sürelerde bekletilen numunelerin iplik numarası sürenin artmasıyla azalma göstermiştir (Tablo 6.5). Bekletme süresinin kütle kaybını artırdığı düşünülmektedir. Fakat bu azalma 250-500 °C arasında gerçekleşen kütle kaybına oranla daha azdır. Çünkü karbon olmayan elementlerin oranı da 500 °C'ye ulaştığında azalmıştır.

500 °C de 0 dk, 15 dk ve 30 dk bekletme süresiyle karbonizasyonu yapılan numunelerin yoğunluk değişimi Tablo 6.5'de görülmektedir. Sürenin artmasıyla yoğunluk artmıştır. Yapıdaki karbon oranının artması bunun nedeni olarak düşünülmektedir. Azot ortamda 500 °C farklı bekletme sürelerinde karbonizasyon yapılmış numunelerin mekanik özelliklerini incelemek için mukavemet testleri yapılmış ve Tablo 6.6'da veriler elde edilmiştir.

Tablo 6.6. Azot ortamda 500 °C farklı bekletme sürelerinde karbonizasyon yapılmış numunelere mukavemet analizinden elde edilen veriler

Numune 500 °C	Çekme Kuvveti (N)	Çekme Mukavemeti (N/Tex)	Çekme Mukavemeti (GPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastik Modülü (N/Tex)	Elastik modülü (GPa)
0 dk	0.08±0.02	0.02±0.0	0.02±0.0	0.66±0.26	3.69±1.13	5.85±1.80
15 dk	0.07±0.02	0.02±0.01	0.03±0.01	0.86±0.20	2.07±0.47	3.34±0.76
30 dk	0.04±0.01	0.01±0.0	0.02±0.01	0.59±0.13	2.04±0.62	3.33±1.01

Tablo 6.6'da sürenin artması ile mukavemet ve kopma uzama azalmaktadır.



Şekil 6.3. DSC termogramları. (a) naylon 6 ham numune; (b) 180 °C 12 saat ısıl işlem (hava ortamında); (c) 250 °C 4 saat ısıl işlem (azot gazı ortamında); (d) 500 °C 15 dakika ısıl işlem (azot gazı ortamında).

Şekil 6.3'de DSC termogramında 180 °C de 12 saat stabilizasyonla birlikte erime pikinin küçüldüğü, bozunma pikinin azaldığı ve yayvanlaştığı görülmüştür. 250 °C'de azot ortamda yapılan piroliz sonrası erime piki tamamen kaybolmuş, yine bozunma piki azalarak daha da yayvan hale gelmiştir. 500 °C deki ısıl işlem sonunda ise bozunma piki tamamen ortadan

kaybolmuştur. Bu durum numuneyi daha yüksek sıcaklıklarda muamele etme imkanı verir. Bu sıcaklıktan sonra numune daha yüksek sıcaklıklarda bozunmadan kalabilmektedir. 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C'de yapılan karbonizasyon işlemleri de bunu kanıtlamaktadır. Azot ortamda 500 °C'de farklı sürelerde yapılmış karbonizasyon numunelerine ait bazı özellikler incelenmiştir. Bu aşamadan sonra karbonizasyon sıcaklık değişimine bağlı değişimler incelenecektir.

6.2. Karbonizasyon Çalışması

Ön işlemlerin ardından karbonizasyon aşamasına geçilmiştir. Karbonizasyon aşamasında 500 ºC de 15 dk azot ortamda karbonlaştırılmış numune sırayla 600, 700, 800, 900 ve 1000 ºC'ye çıkarılıp 15'er dk bekletme süresinde ısıl işlem görmüştür. 500 ºC'den sonra üçüncü rampa olarak öngörülen sıcaklığın artırılması sırasında 5 ºC/dk hızı ve 200 mL/dk gaz akışı parametreleriyle karbonizasyon işlemi gerçekleşmiştir. Sıcaklık oranının belirlenmesinde TGA verileri etkili olmuştur. 500 ºC'den sonra kütle kayıp oranının az olması, sıcaklık artışının en az 5 ºC/dk hızla gerçekleşebileceğini gösterir.

Karbonizasyon numunelerin tabi tutulduğu testler:

- ✓İplik numara ölçümü
- ✓Lif çapı ölçümü
- ✓Yoğunluk
- ✓Mukavemet
- ✓FT-IR
- ✓X-RD
- ✓Elektriksel İletkenlik
- ✓SEM Analizi

6.2.1. İplik Numara Ölçümleri

Farklı sıcaklıklarda 15'er dakika karbonizasyon işlemine tabi tutulmuş numunelerin iplik numarası tex cinsinden, iplik numarası değişim oranları ve karbon verimleri % olarak Tablo 3.23'te verilmiştir.

Tablo 6.7. Karbonizasyon numunesinin iplik numara değişimi

Numune	Uzunluk (m)	Kütle (g)	İplik Numarası (tex)	Karbon Verimi (%)
500 ºC	4.62	0.0177	3.83	44.7
600 ºC	4.76	0.0181	3.80	44.4
700 ºC	4.39	0.0166	3.78	44.2
800 ºC	5.72	0.0215	3.75	43.8
900 ºC	4.79	0.0179	3.73	43.6
1000 ºC	8.84	0.0216	3.69	43.1

Tablo 6.7'de görüldüğü gibi iplik numarası sıcaklığın artmasıyla azalma göstermiştir. Bunun nedeni yapıda halen mevcut olan bazı uçucu gazların uzaklaşmasına bağlı olarak kütle kaybının yaşanmasıdır. Gerçekleşen bazı reaksiyonlarla özellikle hidrojen ve oksijen içerikli bileşiklerin (CO, CO_2, H_2, H_2O) yapıdan ayrılmasıdır. 1000 ºC'deki numunenin iplik numarası 3,69 tex'e kadar düşmüştür. Karbon verimi ise 500 °C'de % 44.7 iken 1000 °C'de verim % 43.1'e düşmüştür. Bu durum yine 500 ile 1000 °C arasında kütle kaybının daha az olduğunu göstermektedir.

6.2.2. Lif Çapı Ölçümleri

Farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu yapılan stabilize naylon 6 numunelerinin lif çapları ölçülmüş ve Tablo 6.8'deki değerler elde edilmiştir.

Tablo 6.8. Karbonizasyon numunelerinin lif çapı değerleri

Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	Lif Çapı (µm)
500	8.11±0.27
600	7.56±0.24
700	7.18±0.24
800	6.56±0.20
900	6.03±0.17
1000	5.33±0.21

Tablo 6.8'de görüldüğü gibi karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla lif çapı azalmaktadır. Bunun nedeni yapıdan su buharı ve bazı uçucu gazların ayrılması sonucu yaşanan kütle kaybıdır. Ham numunenin lif çapı 10.91µm iken, 1000 °C'deki numunenin lif çapı 5.33 µm'ye kadar düşmüştür. Lif çapında yaklaşık % 51 kayıp mevcuttur.

6.2.3. Yoğunluk Deneyleri

Karbonizasyon numunelerinin yoğunlukları belirlenirken yoğunluk tüplerinden faydalanılmıştır. Bunun nedeni karbonizasyon numunelerinin renklerinin birbirine benzemesi ve büküm vermenin zor olmasıdır. 10 cm yükseklikte ve çapı 14 mm olan tüplerde hazırlanan yoğunluk çözeltileri kullanılmıştır. Yoğunluk sıvısı olarak perklor ve etilen-dibromür kullanılmıştır Yüksek yoğunlukta hazırlanan çözeltilerin yoğunluğunun azaltılması şartıyla her bir numunenin yoğunluğu belirlenmiştir. Ölçüm sırasında numunelerin tüpün orta kısmında asılı kalmasına dikkat edilmiştir. Çünkü numunenin yoğunluğu sıvının yoğunluğuna eşitse ortada bir yerde asılı kalacaktır. Numunelerin yoğunluk değerleri Tablo 3.25'te verilmiştir.

Tablo 6.9. Karbonizasyon numunelerinin yoğunluk değerleri

500 ºC	600 ºC	700 ºC	800 ºC	900 ºC	1000 ºC
1.611	1.774	1.783	1.793	1.804	1.828

En yüksek yoğunluk 1000 °C de 15 dk karbonizasyon yapılmış numuneye aittir. Yoğunluğu 1.828 g/cm^3'dir. Yoğunluk değerleri karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla artma göstermiştir. Yoğunluğun karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak artmasının nedeni; yapıda karbonlaşmanın artmasıdır.

6.2.4. Mukavemet Çalışması

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen karbonizasyon işleminin sıcaklık artışına bağlı olarak mukavemet analizi yapılmış Tablo 3.26'daki veriler elde edilmiştir. Her bir numune için en az 15 koparma yapılmış, % 10 çekme uygulanmıştır. Kaymayı önlemek için sürtünmeyi artırıcı önlemler alınmıştır.

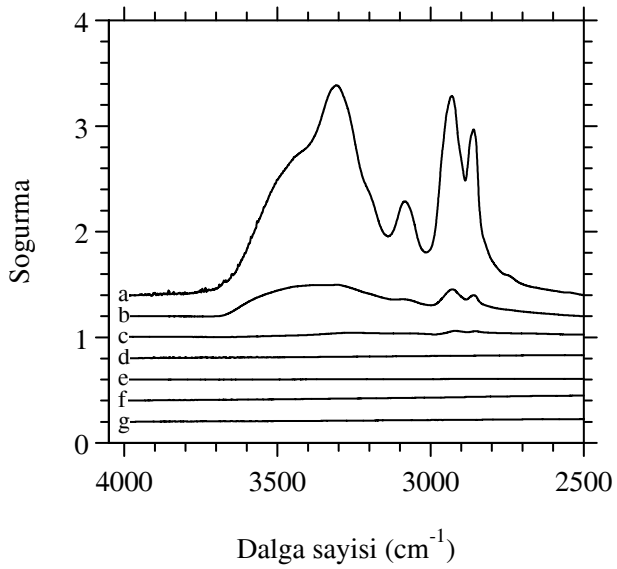
Tablo 6.10. Karbonizasyon numunelerine ait mukavemet verileri

Karbonizasyon sıcaklığı (ºC)	Çekme Kuvveti (N)	Çekme Mukavemeti (N/Tex)	Çekme Mukavemeti (GPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastik Modülü (N/Tex)	Elastik modülü (GPa)
500	0.07±0.02	0.02±0.01	0.03±0.01	0.86±0.20	2.07±0.47	3.34±0.76
600	0.06±0.02	0.02±0.00	0.03±0.01	0.61±0.20	2.83±0.81	5.02±1.44
700	0.12±0.02	0.03±0.01	0.06±0.02	0.45±0.11	7.67±1.77	13.67±3.15
800	0.14±0.03	0.04±0.01	0.07±0.02	0.45±0.10	8.93±2.53	16.01±4.73
900	0.15±0.04	0.04±0.01	0.07±0.02	0.50±0.10	8.66±2.47	15.62±4.46
1000	0.20±0.05	0.05±0.01	0.10±0.02	0.53±0.13	10.76±1.8	19.67±3.29

Tablo 6.10'da görüldüğü gibi karbonizasyon numunelerinin sıcaklık değişimine bağlı olarak çekme kuvvetinin ve çekme mukavemetinin karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla artış gösterdiği, kopma uzamanın ise azaldığı görülmektedir. Elastik modül değerleri artış göstermekte ve sıcaklık 1000 °C'ye ulaştığında ise maksimum olmaktadır. Elastik modüldeki artış yapının halkalı bir yapıya dönüştüğünü ve sıcaklığın artmasıyla elastik modül değerlerinin artacağı düşünülmektedir.

6.2.5. FT-IR Çalışması

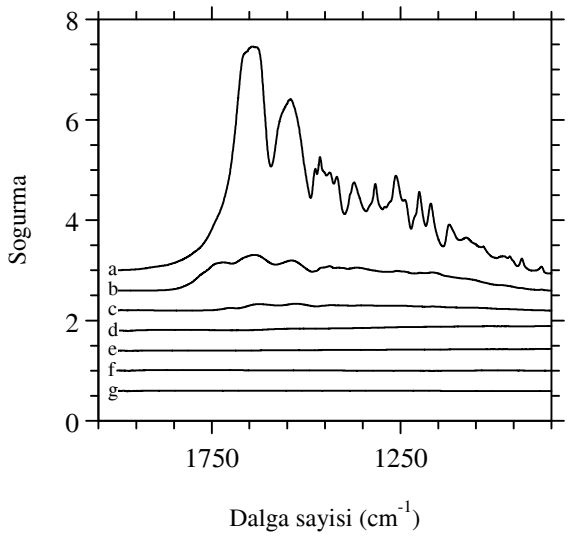
Stabilizasyon işlemi sonrasında 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C de 15'er dakikalık sürelerle karbonizasyonu işlemi yapılmış naylon 6 numunelerinin yapısal değişimleri FT-IR spektroskopik yöntemi ile incelenmiştir.



Şekil 6.4. Stabilizasyon işleminden ve karbonizasyon aşamasından sonra elde edilen bazı numunelerin 4000-2600 cm^{-1} arasındaki IR spektrumları (a) PA6 ham; (b)180 °C 12 saat; (c) 250 °C 4 saat; (d) 500 °C 15 dakika; (e) 600 °C 15 dakika; (f) 800 °C 15 dakika; (g) 1000 °C 15 dakika.

IR spektroskopisi termal stabilizasyon ve karbonizasyon işlemleri sırasında meydana gelen kimyasal ve yapısal dönüşümleri kapsamlı olarak incelemek için kullanılmıştır. Şekil 6.4'te yer alan 4000-2600 cm^{-1} arasındaki IR spektrumları incelendiğinde ham numunedeki N-H gerilmesi, amid katlı tonu ve CH_2 simetrik ve asitmerik gerilmelerin şiddeti stabilizasyonla birlikte azalmıştır. Amit (NHCO) grupları arasındaki zincirler arası hidrojen bağları komşu polimer zincirler arasında meydana gelir. 3500 ve 3100 cm^{-1} arasındaki IR bölgesi hidrojen

bağlı N-H gerilme titreşimlerine aittir. Amit grubunun karbonil (C=O) oksijen atomuyla bakır iyonlarının kompleksleşmesinden dolayı serbest N-H bantları ortaya çıkar ve bunun neticesi olarak hidrojen bağları etkisini kaybeder. Hidrojen bağlarının yokluğunda ise hidrojen bağlı N-H titreşimlerinin şiddeti ise stabilizasyon sonucu azalma göstermiştir. Aynı zamanda stabilizasyon işlemleri sırasında hidrojen atomlarının polimer zincirlerinden uzaklaşması sonucu C=C bağları oluşmaktadır. Bu durumda simetrik ve asimetrik metilen gruplarının şiddetlerinde azalma görülmüştür. 250 °C 4 saat pirolizle birlikte hidrojen ve oksijen içeren fonksiyonel gruplarının çoğunun polimer yapısından uzaklaşması sonucu olarak N-H ve metilen (CH_2) pik ve gerilmelerin tamamen kaybolduğu görülmektedir. Karbonizasyon işlemiyle birlikte C=C bağlarının oluştuğu, molekül içi halkalaşma reaksiyonlarının gerçekleştiği düşünülmektedir.

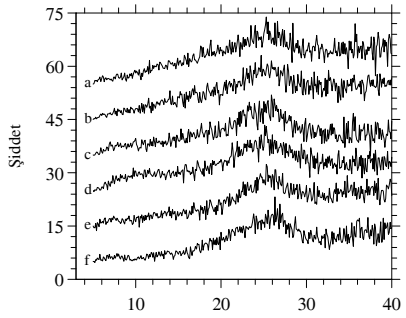


Şekil 6.5. Stabilizasyon işleminden ve karbonizasyon aşamasından sonra elde edilen bazı numunelerin 2000-850 cm^{-1} arasındaki IR spektrumları (a) PA6 ham; (b)180 °C 12 saat; (c) 250 °C 4 saat; (d) 500 °C 15 dakika; (e) 600 °C 15 dakika; (f) 800 °C 15 dakika; (g) 1000 °C 15 dakika.

Parmak izi bölgesinin görüldüğü Şekil 6.5 incelendiğinde stabilizasyon sırasında oluşan 1730 cm^{-1} pik C=O bağına karşılık geldiği ve pirolizle birlikte kaybolduğu görülmektedir. Bunun bakır iyonlarının oksijenle bağ yapmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 250°C 4 saatlik pirolizle birlikte diğer pik ve gerilmelerin yok olduğu görülmektedir. Molekül içi bağlanmanın etkisinde olduğu düşülmektedir.

6.2.6. X-RD Çalışması

Stabilizasyon işlemi sonrasında 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C de 15'er dk sürelerde karbonizasyonu yapılmış naylon 6 numunelerinin X-RD analizleri yapılmış ve elde edilen difraktogramlar Şekil 6.6'da ve elde edilen veriler Tablo 6.11'de verilmiştir.



Şekil 6.6. Karbonizasyon numunelerin ekvatoral X-ışını difraksiyon grafikleri (a) 500 °C 15 dk; (b) 600 °C 15 dk; (c) 700 °C 15 dk; (d) 800 °C 15 dk; (e) 900 °C 15 dk; (f) 1000 °C 15 dk;

Karbonizasyon sıcaklığının artışına bağlı olarak piklerin sivrileştiği gözlenmiştir (Şekil 6.6). Bu sivrileşmenin nedeni yapıda oluşmuş aromatik yapının sıkı bir şekilde paketlenmesi düşünülmektedir. Elde edilen karbonizasyon numunelerinde meydana gelen bu sivrileşme aromatik esaslı karbon yapıların oluşması sırasında sıcaklığın artması ile grafit tabakaların birbirine daha fazla yaklaşması sonucu çok katmanlı grafen yapıların oluşmasına bağlanmaktadır.

Tablo 6.11. Karbonizasyon numunelerinin X-ışını difraksiyon çalışmalarına ait pik parametreleri

Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	(2θ) 002 açısı	002 d-aralığı (Å)	Yarı yükseklik Genişliği (2θ)	L_c (Å) Kristal kalınlığı	Grafit Tabakalarının Sayısı
500	23.92	3.72	11.6	7.78	2.09
600	24.63	3.61	8.88	10.18	2.82
700	24.63	3.61	8.33	10.86	3.00
800	24.74	3.60	7.92	11.41	3.17
900	24.84	3.58	7.75	11.67	3.26
1000	25.24	3.53	5.82	15.56	4.41

Yapılan X-ışını difraktogram çalışmalarında yansımaların analizlerinden Bragg denklemi kullanılarak grafit katmanları arası d-aralığı hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra piklere ait yarı-yükseklik genişliği ve kristalite yüksekliği hesaplamaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.11'de verilmiştir.

Elde edilen verilere göre karbonizasyon sıcaklığının artması ile beraber 2θ açısının kademeli olarak azaldığı ve grafen katmanları arasındaki d-aralığının ise azaldığı görülmüştür. Bu sonuçlar grafit tabakaların birbirlerine daha da yaklaştığını göstermektedir. Bragg denklemine göre hesaplanan d-aralığının sıcaklığa bağlı değişimi Tablo 6.11'de gösterilmiştir.

Tablo 6.11'de L_c değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi verilmiştir. Kristal kalınlığı karbonizasyon sıcaklığının artışına bağlı olarak artmış ve 1000 °C'de 15.56 Å olmuştur. Sıcaklığın artmasıyla bu değerin daha da yükseleceği tahmin edilmektedir.

6.2.7. Elektriksel İletkenlik Çalışması

Karbonizasyon numunelerinin elektriksel iletkenlik özellikleri incelenmiş ve Tablo 6.12'de özdirenç, iletkenlik, logaritmik iletkenlik gibi özelliklerine ait veriler yer almaktadır.

Tablo 6.12. Karbonizasyon numunelerinin elektriksel iletkenlik sonucu elde edilen verileri

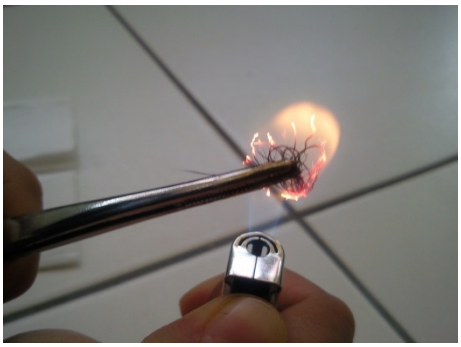
Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Özdirenç (Ω^{-1} cm^{-1})**	**İletkenlik (S cm^{-1})**	**Logaritmik iletkenlik**
500	$2.727\pm1.114 \times 10^{5}$	$4.428\pm2.14\times10^{-6}$	-5.39±0.19
600	$3.343\pm0.365\times10^{6}$	$3.022\pm0.314\times10^{-7}$	-6.52±0.04
700	$1.234\pm0.823\times10^{4}$	$8.11\pm1.911\times10^{-4}$	-3.84±0.72
800	$2.655\pm0.97\times10^{3}$	$4.113\pm1.10\times10^{-4}$	-3.4±0.13
900	$1.338\pm0.28\times10^{2}$	$7.676\pm1.032\times10^{-3}$	-2.11±0.07
1000	$7.185\pm0.415\times10^{1}$	$1.396\pm0.075\times10^{-2}$	-1.85±0.02

Grafen tabakalardan oluşan karbon lif ekseni boyunca elektriksel iletkenlik π-elektronlarının hareketi olarak değerlendirilir. Karbon liflerinin özdirenci karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla azalır. Tüm karbon lifi çeşitlerinin özdirenci metallerden yüksektir. Tablo 6.12'de görüldüğü gibi özdirenci karbonizasyon sıcaklığa bağlı olarak azalmaktadır.

Tablo 6.12'de iletkenliğin karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla elektriksel iletkenlik artmıştır. Bunun nedeni karbon içeriğinin artması ve tabakaların birbirine yaklaşmasıdır.

Karbonizasyon sıcaklığının artması ile elektriksel iletkenlik kademeli olarak artar. 600-1000 °C arasındaki karbonizasyon reaksiyonları boyunca karbon olmayan elementlerin uzaklaşması nedeniyle yapıda karbon oranı yükselir ve elektriksel iletkenlik yükselir.

Saf grafitin elektriksel iletkenliği 2.5×10^{4} S/cm olduğu bildirildi. Karbonizasyon liflerinin elektriksel iletkenliğini artırmak için gerilim altında sıcaklığın 1000 °C'nin üzerine mümkün olduğu kadar 2500 °C ya da 3000 °C'ye çıkarmak gerekir. 1000 °C'lik numuneye ait yakma testi Şekil 6.7'de verilmiştir.

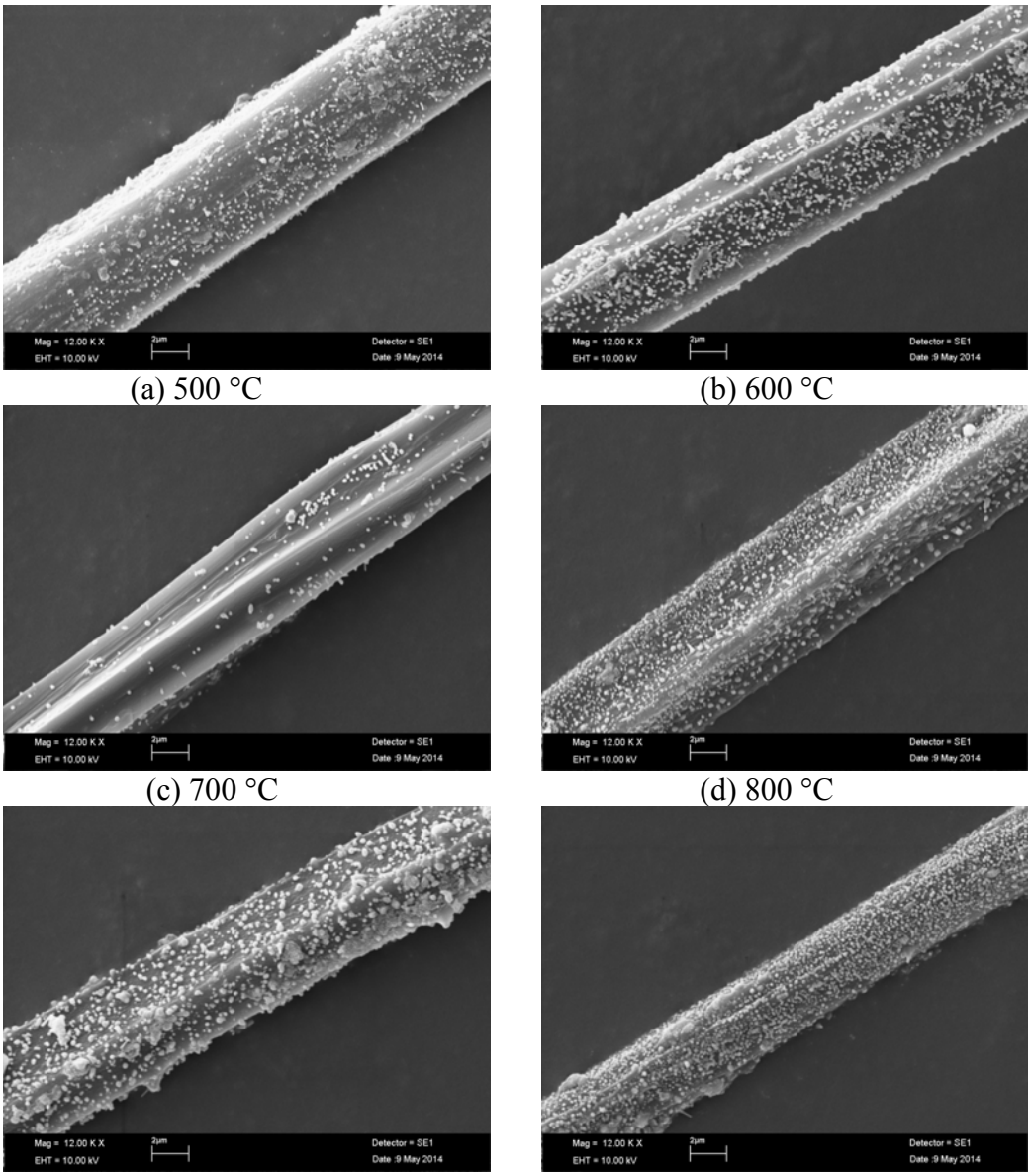


Şekil 6.7. 1000 °C'lik numune yakma testi

6.2.8. SEM Çalışması

Karbonizasyon sonrası numunelerin yüzey özellikleri incelemek için X12000 büyütme ile SEM analizi yapılmış ve elde edilen görüntüler Şekil 6.8'te verilmiştir.

SEM analizi yapılan 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C'lik numunelerde; lif yüzeyindeki kalıntıların varlığı ve zamanla arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni karbonizasyon sırasında tüp içinde biriken gaz artıklarının sebep olduğu kalıntılar ve daha önce kimyasal işlemden kalan Cu nanopartikül kalıntılarıdır. Bakır elementinin buharlaşma sıcaklığı 1084,62 °C olarak bildirilmiştir. Bakır elementinin yüzeyden uzaklaşması için karbonizasyon sıcaklığının 1000 °C'nin üzerinde olması gerekir. Lif, uygulanan gerginlik nedeniyle elips şeklini almıştır. Bu durum Şekil 6.8'de belirgin olarak görülmektedir.



(a) 500 °C (b) 600 °C

(c) 700 °C (d) 800 °C

(e) 900 °C (f) 1000 °C

Şekil 6.8. Karbonizasyon numunelerinin x12000 büyütmeli SEM görüntüler

7. Nylon 6.6 stabilizasyon çalışmaları

Bu proje kapsamında nylon 66 filamentlerinin yaş işlemleri sulu 3 $CuCl_2$ (Bakır Klorür) ile ve etanol içerisinde %1 $CuCl_2$ (Bakır Klorür) ile yapılmıştır.

7.1. Sulu % 3 $CuCl_2$ (Bakır Klorür) Setine Ait Stabilizasyon Çalışmaları

Sulu bakır klorür çözeltisi ile ön kimyasal işlem görmüş PA66 lifleri hava ortamında 215 °C'de 15 dakika ile 6 saat arasında farklı sürelerde termal stabilizasyon işlemine maruz bırakılmıştır. Optimum ısıl işlem sıcaklığı belirlendikten sonra numunelere sırayla 215 °C'de 0.25 (15 dakika), 2, 4 ve 6 saat olmak üzere ısıl işlem yapılmıştır.

Oksijenli ortamda yapılan ısıl işlemlerin ardından stabilize olmuş numuneler üzerinde aşağıdaki analizler yapılmıştır. Bunlar;

- Renk değişimi,
- Yakma testi,
- İplik numarası,
- Lif çapı,
- Yoğunluk,
- Mukavemet,
- DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri),
- TGA (Termogravimetrik Analiz),
- FT-IR (Infrared Spektroskopi) ve
- X-RD (X-ışını Difraksiyonu).

7.1.1. Renk Değişimi ve Yakma Testi

Termal stabilizasyon ilk aşamalarda beyazdan koyu kahverengiye son aşamada ise siyaha dönüşerek numunelerin lif renginde büyük değişimlere neden oldu (Tablo 7.1). Bakır klorürün dehidrasyonundan dolayı PA66 liflerin termal stabilizasyonu sırasında renk değişimleri kısmen olabilir. Renklerdeki yoğun değişim ilerleyen aşamalarda termal açıdan stabilize olmuş yapının varlığı için belirti olarak görülebilir. Belirgin yoğun renk değişimleri termal stabilizasyon sırasında PA66 lifleri ve bakır iyonları arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonları gösterir.

Koyu renk oluşumu hidroksil (-OH), karbonil (-C=O) ve karboksilik (COOH) gruplarının formunda temel polimer zincirlerine oksijene esaslı fonksiyonel grupların bağlanması ve yeterli stabilizasyondan dolayı olduğu düşünülmektedir. Yakma testine ilişkin deneysel çalışma Tablo 7.1'deki numuneler için yapılmıştır. Numuneler bakır klorür ön işlemi ardından yapılan termal stabilizasyon aşamasından sonra elde edilen numuneler arasında 6 saatlik süre sonrasında elde edilen numunenin kritik yakma testinden geçtiği görülmüştür. 6 saatlik stabilizasyon süresiyle numunenin yüksek karbonizasyon sıcaklıklarına dayanması

beklenmektedir. PA66 lifleri termal stabilizasyon sonrası iplik numarasındaki tespit edilen değişimler Tablo 7.1'de gösterilmiştir.

Tablo 7.1. % 3 $CuCl_2$ ile ön işlem görmüş ve 215 °C'de farklı stabilizasyon sürelerinde ısıl işlem görmüş numunelerin karakterizasyonu.

Stabilizasyon Süresi (Saat)	Renk	Lif Çapı (µm)	Lif Çapı Değişimi (%)	İplik Numarası (Tex)	İplik Numarası Değişimi (%)	Karbon Verimi (%)	Yoğunluk (g/cm^3)
Ham	Beyaz	11.67±0.30	-	16.37±0.06	-	100	1.1585
% 5.74 Cu^{++}	Açık kahverengi	11.24±0.20	-3.68	17.31	5.74	105.74	-
0.25	Koyu kahverengi	10.98±0.17	-5.91	16.13	-1.47	98.53	1.2652
2	Siyah	10.64±0.18	-8.83	15.15	-7.45	92.55	1.3068
4	Siyah	10.50±0.18	-10.03	14.28	-12.77	87.23	1.3644
6	Siyah	9.49±0.26	-18.68	14.01	-14.42	85.58	1.3807

7.1.2. İplik Numarası Ölçümleri

% 3 $CuCl_2$ ile yapılan kimyasal işlem sonrasında 215 °C'de farklı sürelerde stabilize olmuş numunelerin iplik numarasındaki değişimi Tablo 3.1'de sunulmuştur. Tablo 7.1' de görüldüğü gibi stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte ham numuneye göre iplik numarasında azalma olmuştur. 6 saatlik stabilizasyon sonrası iplik numarası % 14.42 azalma göstermiştir. Ham numunenin iplik numarası, 215 °C'de ve 6 saatlik stabilizasyondan sonra 16.37 Tex'den 14.01 Tex'e kadar düşmüştür. Bu azalmanın sebebi olarak yapıdan su buharı (H_2O), CO, CO_2 gibi uçucuların numune ortamından uzaklaşmış olmasıdır. Karbon verimi ise 6 saat sonra % 85.58'e gerilemiştir (Tablo 7.1).

7.1.3. Lif Çapı Ölçümleri

PA66 liflerinin termal stabilizasyon sonrası lif çapında tespit edilen değişimler Tablo 7.1'de gösterilmiştir. % 3 $CuCl_2$ ile ön işlem görmüş ve farklı sürelerde stabilize edilmiş PA66 numunelerin lif çapları incelenmiş ve çap değişimleri Tablo 7.1'de verilmiştir. Yapılan ölçümler sonunda ham numuneye göre stabilize olan numunelerin çaplarında azalma gözlemlenmiştir. 6 saatlik stabilizasyon işlemi sonunda lif çapı 11.67 µm'den 9.49 µm'ye düşmüş ve ham numuneye göre çapta % 18.68'lik bir azalma görülmüştür.

7.1.4. Yoğunluk Ölçümleri

% 3 $CuCl_2$ ile kimyasal işlem görmüş ve hava ortamında 215 ºC'de ısıl işlem yapılmış PA66 stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak yoğunluk değişimini

belirlemek için yoğunluk kolonu kullanılmıştır. Kolon için perkloretilen (ρ= 1.6301 g/cm^3) ve izopropil alkol (ρ= 0.790 g/cm^3) çözeltileri kullanılmıştır. Numunelerin yoğunluğu hazırlanan kolon içerisnde tespit edilmiştir. Hazırlanan kolonda 215 ºC'de ısıl işlem görmüş numunelerin yoğunluğu Tablo 7.1'de verilmiştir. 6 saat süre ile yapılan ısıl işlem sonrası yoğunluğun 1.3807±0.0049 g/cm^3 olduğu görülmektedir. Bu numune karbonizasyon çalışmalarının temelini teşkil etmektedir. Stabilizasyon sonrası elde edilen numunelerin yoğunluk değerlerindeki değişim Tablo 7.2'de gösterilmiştir. % 3 $CuCl_2$ ile ön işlem görmüş ve 215 °C'de farklı sürelerde stabilize olmuş numunelerin ortalama yoğunluk değerleri ve standart sapma değerleri Tablo 7.2'de verilmiştir.

Tablo 7.2. % 3 $CuCl_2$ ile ön işlem görmüş ve 215 °C'de farklı sürelerde ısıl işlem görmüş PA66 numunelerine ait yoğunluk ve standart sapma değerleri.

	0.25 saat	**2 saat**	**4 saat**	**6 saat**
Numune Sayısı (Adet)	**Numune Yoğunluğu (g/cm^3)**	**Numune Yoğunluğu (g/cm^3)**	**Numune Yoğunluğu (g/cm^3)**	**Numune Yoğunluğu (g/cm^3)**
1	1.2650	1.3070	1.3679	1.3825
2	1.2660	1.3030	1.3744	1.3867
3	1.2620	1.3040	1.3661	1.3821
4	1.2670	1.3060	1.3596	1.3786
5	1.2660	1.3140	1.3541	1.3736
X	1.2652	1.3068	1.3644	1.3807
STD Sapma	0.0019	0.0043	0.0078	0.0049

Tablo 7.2'de 215 °C'de farklı sürelerde stabilize olmuş numunelerin ortalama yoğunluk değerlerindeki değişim gösterilmiştir. 215 °C'de stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte yoğunluk değerlerinde artış meydana gelmiştir.

7.1.5. Mukavemet Ölçümleri

Stabilizasyon sonrası PA66 numuneleri farklı sürelerde termal kararlılık sağladıktan sonra mukavemet testlerinden geçirilmiştir. Mukavemet testleri numunelerin çekme kuvveti, kopma uzaması, çekme mukavemeti ve elastik modülü gibi mekanik özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Stabilizasyon aşamasından sonra elde edilen numunelerin mukavemet verileri Tablo 7.3'de verilmektedir. Çekme kuvveti stabilizasyon süresine bağlı olarak azalma göstermektedir.

Tablo 7.3. % 3 $CuCl_2$ ile ön işlem görmüş ve 215 °C'de farklı stabilizasyon sürelerine ait mukavemet verileri.

Stabilizasyon Süresi (Saat)	Çekme Kuvveti (N)	Çekme Mukavemeti (N/Tex)	Çekme Mukavemeti (GPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastik Modülü (N/Tex)	Elastik Modülü (GPa)
Ham	5.414±0.133	0.331±0.008	0.383±0.009	28.40±3.83	3.53±0.60	4.09±0.70
% 5.74 Cu^{++}	4.747±0.303	0.274±0.018		20.77±3.41	5.00±0.85	
0.25	2.239±0.094	0.139±0.006	0.176±0.007	11.66±1.44	4.97±0.61	6.28±0.77
2	1.235±0.086	0.082±0.006	0.107±0.007	7.58±1.29	4.36±0.66	5.70±0.86
4	1.073±0.026	0.075±0.002	0.103±0.003	6.89±1.40	4.00±0.54	5.46±0.73
6	1.062±0.050	0.076±0.004	0.105±0.004	4.59±1.02	3.97±0.40	5.48±0.55

Tablo 7.3'de numunelerin çekme mukavemeti değerlerindeki değişim gösterilmiştir. Stabilizasyon işlemi sırasında dağılan ve etkinliğini kaybeden hidrojen köprüleri sayesinde zincirler arası etkileşim yok olmakta ve mukavemette azalma görülmektedir.

Tablo 7.3'de 215 °C'de farklı sürelerde stabilize olmuş numunelerin kopma uzamasında meydana gelen değişim görülmektedir. Stabilizasyon süresinin artmasıyla tüm numunelerde kopma uzama azalmıştır. 2 ve 4 saatlik numunelerin kopma uzması birbirine yakınken, 6 saatlik numunede kopma uzama % 4.6 civarında olup, diğerlerine göre en az kopma uzamaya sahiptir. Bunun nedeni stabilizasyon işlemi sonucu gerçekleşen halkalaşma reaksiyonlarıdır.
Tablo 7.3'de gösterilen elastik modül grafiğinde kopma uzamanın tersi bir durum söz konusudur. Elastik modülde ham numune dışında tüm numunelerde artış mevcutken, 15 dakikalık numunede maksimum olmuştur. 6 saatlik numune 4 saatlik numuneye göre daha yüksek elastik modüle sahiptir.

7.1.6. DSC Analizi

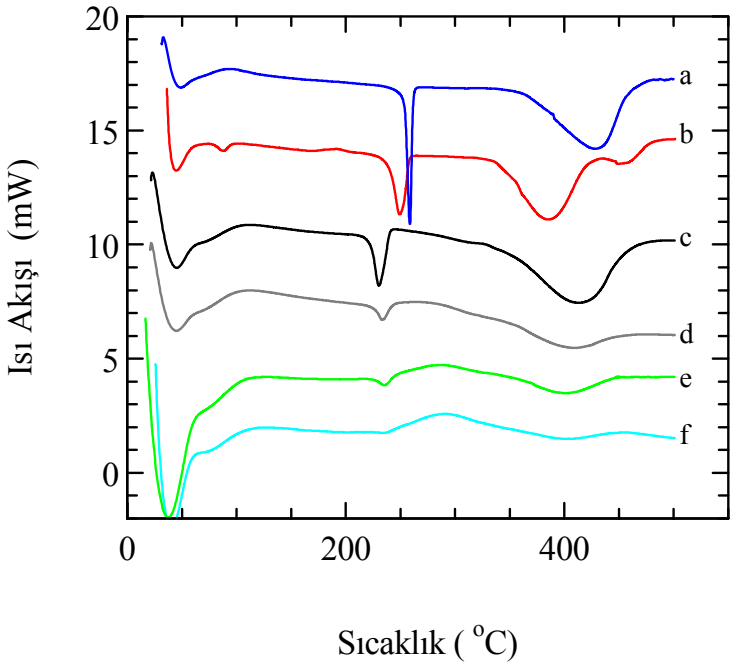
DSC analiz yöntemi ile kimyasal işlem görmüş ve ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerin termal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.1'te sunulmuştur. Ham ve bakır klorür ile ön işlem görmüş termal açıdan stabilize olmuş PA66 liflerinde termal stabilizasyon reaksiyonlarının termal davranışı DSC analiz yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Ham ve bakır klorürle ön işlem görmüş ve termal açıdan stabilize olmuş PA66 liflerinin DSC termogramları Şekil 7.1'de gösterilmiştir. Şekil 7.1'de sunulan tüm termogramların erime endotermini takiben 50-100 °C bölgesinde adsorbe suyun fiziksel dehidrasyonundan dolayı

bir endotermi gösterilmiştir. Tablo 7.4 ilerleyen süreyle 21.9 °C ve 27.9 °C arasında erime sıcaklığının azalmasında oluşan PA66 lifleri üzerinde bakır (Cu^{+2}) iyonlarının birleşmesini gösterir. Tablo 7.4 ve Şekil 7.1'de gösterildiği gibi erime noktaları ham numune için 258.4 °C'den bakır klorürle ön işlem görmüş 6 saatte termal açıdan stabilize olmuş PA66 lifi 236.5 °C'ye azalmıştır. Erime noktasının azalması ve dekristalizasyonu metal halojen tuzunun ($CuCl_2$, $CuBr_2$, $FeCl_3$) davranışının PA66'ya katıldığını göstermektedir. Erime sıcaklığındaki azalma bakır halojenlerin demir halojenlerinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. PA66'yla birleşmiş bakır klorür ($CuCl_2$) camsı geçiş (T_g) sıcaklığı bakır (Cu^{+2}) iyonu içeriğinin artmasıyla yükseldiğini bildirmiştir fakat T_g'deki artış hızı demir klorür ($FeCl_3$) sistemi için aynı metal halojen içeriğiyle bakır klorürden ($CuCl_2$) daha yüksek olduğu bildirilmiştir.

Tablo 7.4. % 3 $CuCl_2$ ile ön işlem görmüş ve 215 °C'de farklı stabilizasyon sürelerine ait DSC verileri.

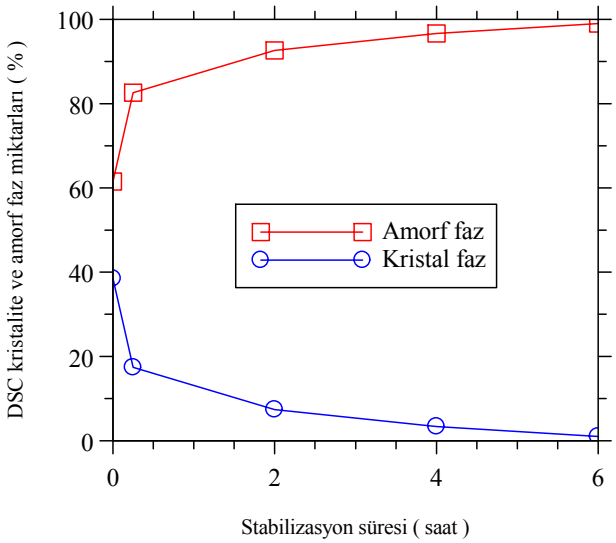
Stabilizasyon Süresi (Saat)	**Erime Sıcaklığı (° C)**	**Erime Sıcaklığı Azalması (° C)**	**Erime Entalpisi ΔH (J/g)**	**DSC Kristalitesi (%)**	**DSC-Stabilizasyon İndisi (%)**
Ham	258.40	-	75.40	38.47	-
% 5.74 Cu^{++}	249.12	-9.28	71.10	36.28	5.70
0.25	230.47	-27.93	34.10	17.40	54.77
2	233.41	-24.99	14.57	7.43	80.68
4	235.85	-22.55	6.67	3.40	91.15
6	236.50	-21.90	1.92	0.98	97.45

DSC açısından kristallik değerlerinin hesaplanmasında PA66 polimerinin % 100 kristalin değeri 196 J/g olarak alınmıştır.



Şekil 7.1. % 3 $CuCl_2$ ile ön işlem görüp 215 °C sıcaklıkta farklı sürelerde hava ortamında ısıl işlem görmüş PA66 numunelerinin DSC termogramları. (a) ham PA66; (b) % 3 $CuCl_2$ kimyasal işlem numunesi; (c) 215 °C 15 dk ısıl işlem; (d) 215 °C 2 saat ısıl işlem; (e) 215 °C 4 saat ısıl işlem; (f) 215 °C 6 saat ısıl işlem.

Şekil 7.1'deki termogramlara göre ısıl işlem süresinin artmasıyla birlikte PA66 ham numunenin erime noktasında ve erime entalpisinde azalma görülmüştür. DSC tarama sırasında 500 ºC ye çıkılarak bozunma piklerinin davranışı da incelenmiştir. Bozunma pikleri stabilizasyon süresine bağlı olarak genişlemekte ve bozunma entalpisi değerinde azalma eğilimi görülmektedir. Yine bozunma sıcaklığının ısıl işlem süresine bağlı olarak azaldığı gözlenmiştir. Bu durum 6 saatlik stabilizasyon sonunda termal kararlılığın sağlandığının ve numunenin ısıl bozunmaya karşı direncinin arttığının göstergesidir. 6 saat sonunda 6 saatlik numunenin erime sıcaklığı ham numuneye göre 21.9 °C azalma göstermiştir. 215 °C'de ilerleyen stabilizasyon süresiyle dekristalizasyon reaksiyonlarının bir sonucu olarak erime entalpisi (ΔH) değerlerindeki azalma Tablo 7.1'de görülebilir. Erime entalpisi değerleri kristallik derecesinin değerlendirilmesi için kullanılabilir. PA66 lifinin yapısı polimorfik bir kristal yapı gösterir ve ağırlıklı olarak α fazı ve β fazının küçük bir miktarını içerir. Erime entalpi değerleri kullanılarak DSC kristallik değerleri hesaplanabilmektedir. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.1'de gösterilmiştir. Şekil 7.2'de ayrıca amorf faz oranları verilmiştir. Amorf faz oranı, kristallik değeri azalırken artma eğilimi göstermiştir.



Şekil 7.2. % 3 $CuCl_2$ ile kimyasal işlem görmüş ve hava ortamında ısıl işlem yapılmış PA66 numunelerine ait DSC kristallik ve amorf faz değerlerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişimi.

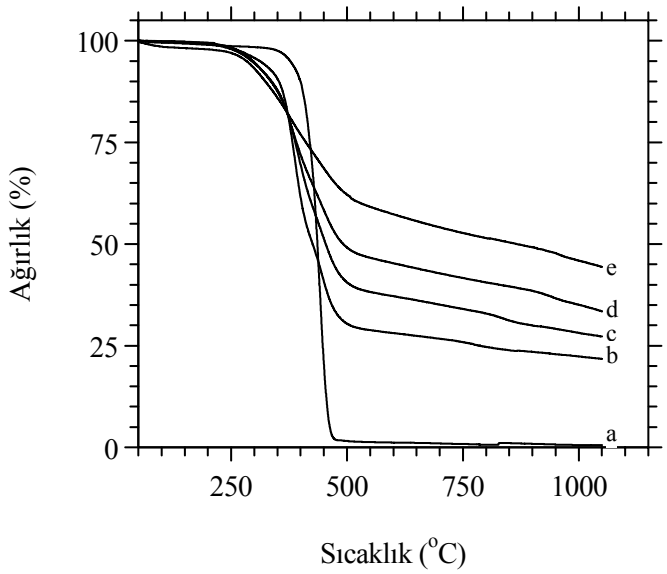
Tablo 7.4'de listesi yapılan DSC kristallik (%) değerleri stabilizasyon süresinin artmasıyla dekristalizasyon reaksiyonlarının bir sonucu olarak azalması Şekil 7.2'de gösterilmiştir. DSC kristallik değerinin ham PA66 lifi için % 38.47'den bakır klorürle ön işlem görmüş ve 6 saatlik stabilizasyon süresi sonunda termal açıdan stabilize olmuş numune % 0.98'e düştüğü bulunmuştur. DSC termogramlarının analizi bakır klorürle ön işlem görmüş ve termal açıdan stabilize olmuş PA66 lifleri 6 saatlik stabilizasyon sonrası neredeyse tamamen amorf hale geldiği görülmüştür. Erime sıcaklığının azalması ve PA66 liflerinin bakır iyonları ve amit grupları arasındaki güçlü bir kompleksleşmenin doğrudan sonucu olduğundan dekristalizasyon reaksiyonlarının oluşumudur.

DSC termogramları ayrıca stabilizasyon (dönüşüm) indeksini hesaplamak için kullanılmıştır. Şekil 7.1 6 saatlik stabilizasyon süresi sonrası erime endoterminin neredeyse tamamının kaybolduğunu gösterir. 6 saatte stabilize olmuş PA66 liflerinin erime endoterminin kaybolduğunu göstermesi halkalaşma reaksiyonlarının tamamlandığını gösterir. Asal gaz atmosfer ortamında daha fazla karbonizasyon yoğun moleküller içi ve zincirler arası çapraz bağları içeren aromatikleşmiş yapıların oluşumunda sonuçlanması beklenmektedir.

DSC stabilizasyon indeksi değerleri stabilizasyon süresinin artmasıyla arttığı bulunmuştur ve 15 dakika ve 6 saat arasında stabilize olmuş numuneler için sırasıyla % 54.8 ve % 97.5 arasında değiştiğini göstermiştir (Tablo 3.4).

7.1.7. TGA Analizi

TGA tekniği ile ham ve kimyasal işlem sonrası ısıl işlem görmüş numunenin sıcaklık fonksiyonuna bağlı olarak uğradığı kütle kayıpları incelenmiştir.



Şekil 7.3. Ham ve % 3 $CuCl_2$ ile ön işlem görüp 215 ºC sıcaklıkta farklı sürelerde ısıl işlem gören PA66 numunelerine ait TGA termogramları. (a) ham PA66; (b) 15 dak; (c) 2 saat; (d) 4 saat; (e) 6 saat.

Ham PA66 numune kalıntıları (Şekil 7.3a) 50 °C'den 350 °C'ye kadar termal açıdan stabil ağırlık kaybının açık bir işaretinin olmadığı yerdir. Termal stabilitenin bu bölgesi 475 °C'ye kadar bozunmanın nispeten daha hızlı oranda olduğu görülmektedir. Toplam ağırlık kaybı ham PA66 numunesi için 1000 °C civarında % 0.6 karbon veriminin oluşmasıyla % 99.4 olduğu bulunmuştur. Bakır klorürle ön işlem görmüş ve termal açıdan stabilize olmuş PA66 liflerinin TGA termogramları (Şekil 7.3(b-e)) 110 °C'ye kadar suyun emiliminde bir kayıp görülmüştür ve PA66 lifinin radikal degradasyon reaksiyonlarında bakır iyonlarıyla ilgili katalitik etkiden dolayı 350 ve 475 °C arasındaki sıcaklık bölgesinde çok daha hızlı bir kütle kaybı görülmüştür.

Bakır klorürle ön işlem görmüş ve termal açıdan stabilize olmuş PA66 liflerinin TGA termogramları stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak Şekil 7.3'te çizilmiştir. TGA termogramları PA66 polimer zincirleri arasında zincirler arası çapraz bağlanma reaksiyonlarının artmasından dolayı karbon veriminin arttığını gösteren stabilizasyon süresinin artmasıyla ağırlık kaybının azaldığını gösterir. Ham numune dar bir sıcaklık aralığında ağırlığını kaybeder oysa termal açıdan stabilize olmuş numuneler şiddetli zincirler

arası çapraz bağlanmayla ilişkili merdiven benzeri yapı oluşumundan dolayı geniş bir sıcaklık aralığında ağırlığını kaybeder. Ham ve bakır klorürle ön işlem görmüş ve termal açıdan stabilize olmuş PA66 liflerinden belirlenen 500 ve 1000 °C'deki karbon verimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.4'te gösterilmiştir. Sonuçlar stabilizasyon süresinin artmasıyla karbon veriminin arttığını göstermiştir. 500 °C'deki karbon verimi % 30'dan % 62 aralığında 1000 °C'den daha yüksek olduğu bulunmuştur. Karbon verimi bakır klorürle ön işlem görmüş ve 215 °C'de 6 saatte stabilize olmuş PA66 lifleri için 1000 °C'de % 46'lık maksimum bir değere ulaşmıştır. TGA analizlerinden elde edilen sonuçlar bakır klorürle ön işlem görmüş ve termal açıdan stabilize olmuş PA66 lifleri çapraz bağlanma reaksiyonlarının bir sonucu olarak ham PA66 lifinden daha yüksek termal stabilite kazandığını göstermiştir. Bakır klorürle ön işlem muhtemelen halkalaşma, moleküller içi ve zincirler arası çapraz bağlanma reaksiyonlarının etkisinden dolayı çok etkili bir termal stabilizasyon ve karbonizasyon (azot atmosferi altında çalışan TGA'nın aynı karbonizasyon sırasında) reaksiyonlarında sonuçlandığı görülmektedir. Bakır klorürle ön işlem termal stabilizasyon sırasında etkili bir halkalaşma ve dehidrojenasyon reaksiyonlarına neden oldu. Dehidrojenasyon reaksiyonlarının ilerlemesi sırasında yüksek karbon verimine yol açan ve zincirler arası çapraz bağların oluşumuyla hidrojen atomlarının kaybı doymamış bölgeleri oluşturdu.

Tablo 7.5 dikkate alındığında ham ve stabilize olmuş numunelerin 500 ºC ve 1000 ºC deki karbon verimleri karşılaştırıldığında 215 ºC de 6 saat ışıl işleme tabi tutulmuş numunenin en iyi karbon verimine sahip olduğu gözlenir. 500 ºC de karbon verimi % 62.2 iken 1000 ºC de karbon verimi yaklaşık % 45.9 ile ham numuneye göre en yüksek değerdedir. Bu sonuçlar gösteriyor ki; bakır klorür muamelesi etkili bir stabilizasyon sağlayarak kütle kayıplarını azaltır ve karbon verimini yükseltir. Bunun nedeni bakır iyonları sayesinde oluşan moleküller arası çapraz bağlanma ve halkalaşma reaksiyonlarıdır.

Tablo 7.5. % 3 $CuCl_2$ ile ön işlem görmüş ve hava ortamında ısıl işlem yapılmış PA66 numunelerin TGA analizi sonucu elde edilen karbon verimi değerleri (%).

Numune	**500 °C**	**1000 °C**
Ham PA66	1.5	0.6
215 ºC 15 dk	30.4	22.3
215 ºC 2 saat	40.6	28.2
215 ºC 4 saat	49.2	35.1
215 ºC 6 saat	62.2	45.9

7.1.8. FT-IR Analizi

FTIR analizi ham numune ve kimyasal işlemden sonra ısıl işlem görmüş PA66 numunelerin spektroskopik değişimleri, soğurma şiddetleri incelenmiştir. IR spektroskopisi termal stabilizasyon işlemi sırasında meydana gelen kimyasal dönüşümleri kapsamlı olarak incelemek için kullanılmıştır. Ham ve bakır klorürle ön işlem görmüş ve stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak termal açıdan stabilize olmuş PA66 liflerinin 3700-2500 cm^{-1} bölgesine ait IR spektrumları Şekil 7.4'de gösterilmiştir.

3500 ve 3100 cm^{-1} arasındaki IR bölgesi hidrojen bağlı N-H gerilme titreşimlerine aittir. Ham PA66'da amit (NHCO) grupları arasındaki zincirler arası hidrojen bağları komşu polimer zincirlerinde meydana gelir. Şekil 7.4a 3300 cm^{-1} üzerinde bantların olmamasından dolayı yaklaşık % 100 hidrojen bağlı zincirler içeren ham PA66 lifini göstermektedir. N-H gerilme bandı daha yüksek bir frekanslı "trans-konformasyon" katkısı ve daha düşük bir frekanslı "cis-konformasyon" katkısı içeren kompozit bir banttır. Daha düşük bir frekanslı omuzla N-H bandının asimetrik yapısı ve sonraki metal halojenlerle işlem üzerindeki değişimler "cis"ten "trans" konformasyona PA66'nın yapısındaki değişimler olarak açıklanabilir.

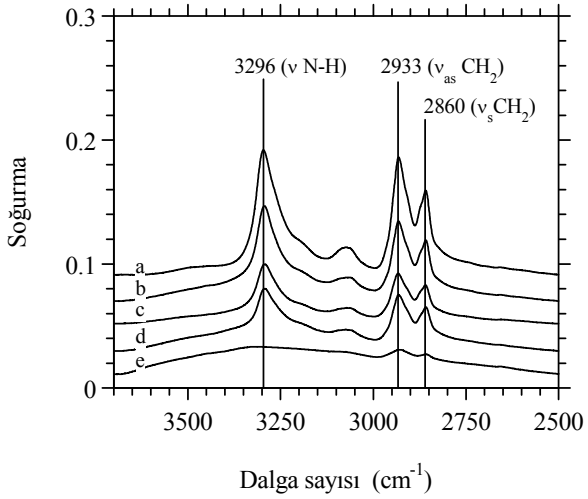
Belirtmek gerekir ki "trans-konformasyon" olarak kabul edilen zincirler "düz zincirler" içerir ve genellikle kristal bölgelerde bulunur. Fakat bazı durumlarda "trans-konformasyon" içeren bazı zincirler ayrıca amorf bölgelerde bulunabilir. Diğer yandan "cis-konformasyon" olarak kabul edilen zincirler hemen hemen daima amorf bölgelerde bulunur.

Şu anki çalışmada belirtilen ham PA66 yapısı stabilize olmuş numunelerin spektrumunda 3190 cm^{-1} civarında omuz varlığının hissedilmesine rağmen 3296 cm^{-1}'de keskin ve simetrik bant tarafından gösterilerek daha fazla "trans" konformasyondur. (Şekil 7.4). Bu öneriler stabilizasyon reaksiyonları sırasında meydana gelen kimyasal büzülmenin bazı çeşidini içerir. Bazı zincirlerin "trans" konformasyondan "cis" konformasyon değişimine neden olduğu için kimyasal büzülme beklenmektedir. Bu tür dönüşümlere neden olabilen amit grupları ve bakır iyonları arasındaki kompleksleşmeden dolayı hidrojen bağlarının azalması beklenmektedir. Hidrojen bağlı N-H bandının pik pozisyonu erime sırasında daha yüksek frekansa kaydığı bilinmektedir.

Bakır klorürle ön işlem ve sonrasında hava atmosferinde termal stabilizasyon, stabilize olmuş numunelerin IR spektrumu tespit edilebilir şiddet değişimlerini göstermiştir, özellikle 3400-2800 cm^{-1} bölgesinde NH ve CH_2 gerilmesiyle ilgili titreşimler bağlantılıdır. Termal açıdan stabilize olmuş PA66 liflerinin IR spektrumu 3600'den 3350 cm^{-1}'e uzanan geniş bir "serbest N-H" bandının oluşumunu gösterdi. Amit grubunun karbonil (C=O) oksijen atomuyla bakır iyonlarının kompleksleşmesinden dolayı serbest N-H bantlarının varlığındadır. Karbonil oksijen atomuyla bakır iyonları bağları ilişkisi olduğu zaman polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağları kopar ve N-H bağları serbest kalır. Hidrojen bağlı N-H bandı kristal fazlardaki değişimlerle pik pozisyonu değişmediği için konformasyonel olarak duyarsız olduğu bulunmuştur. Ham PA66 lifinin IR soğurma bantlarına ait bant tayinleri Tablo 7.6'da gösterilmiştir.

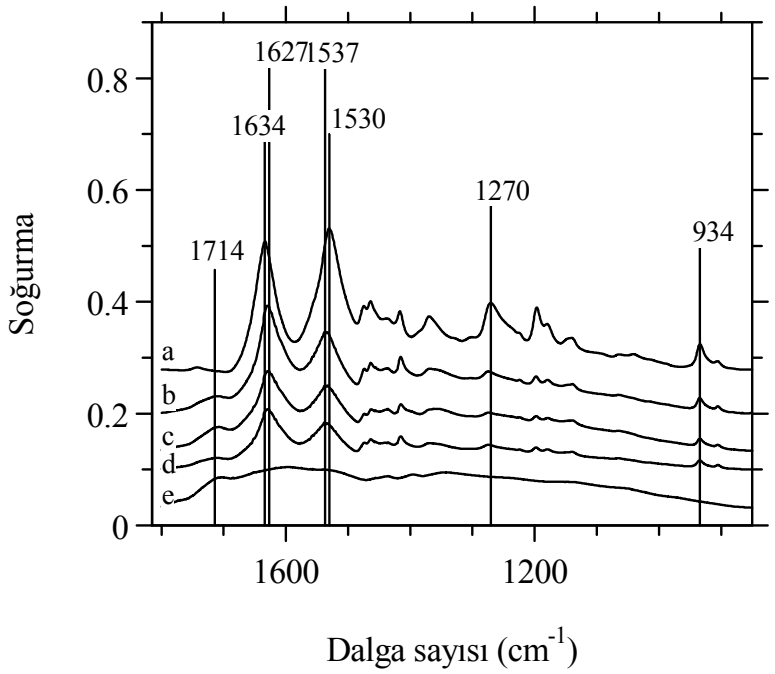
Tablo 7.6. Ham PA66'ya ait IR spektrumları bant tayinleri [5].

Frekans, cm^{-1}	**Band tanımlama**
3297	Hidrojen bağlı N-H gerilmesi
3075	Amit-II katlı tonu
2930	CH_2 asimetrik gerilmesi
2858	CH_2 simetrik gerilmesi
1741	Karbonil (C=O) gerilmesi
1633	Amit-I (C=O gerilmesi)
1533	Amit-II bandı
1475	CH_2 makaslama (N-H komşusu)
1464	CH_2 makaslaması
1420	CH_2 makaslama (C=O komşusu)
1370	Amit-III bandı
1270	Hidrokarbonla birleşmiş amit-III bandı
1197	CH_2 burulması
1140	C=O burulması
935	C-C=O gerilmesi
731	Amit-IV (N-H sallanma)
684	Amit-V
578	Amit-VI
534	O=C-N eğilmesi



Şekil 7.4. % 3 $CuCl_2$ ile ön işlem görmüş ve 215 °C sıcaklıkta oksijenli ortamda farklı sürelerde stabilizasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin 4000-2600 cm^{-1} arasındaki IR spektrumları. (a) ham PA66; (b) 15 dk; (c) 2 saat; (d) 4 saat; (e) 6 saat.

3296 cm^{-1} ve 1634 cm^{-1}'deki bantlar PA66 zincirleri arasındaki hidrojen bağı etkileşimlerine bağlı olarak kuvvetli N-H ve C=O gerilme titreşimlerine dayanmaktadır. Stabilizasyon süresinin artmasıyla 3296, 2933 ve 2860 cm^{-1}'deki NH ve CH_2 titreşimlerinin şiddetleri kademeli olarak azalmıştır fakat tamamen kaybolmamıştır. Hidrojen bağlı N-H ve metilen (CH_2) bantlarının bant genişlikleri stabilizasyon süresinin artmasıyla genişlediği bulunmuştur. 2933 ve 2860 cm^{-1}'deki metilen (CH_2) bantları ilerleyen süreyle şiddetlerinin çoğu azalır fakat hala küçük miktarı kalmıştır, dehidrojenasyon reaksiyonlarında yer alan hidrojen atomların tamamını göstermez. Metilen (CH_2) gruplarının şiddetinin azalması termal stabilizasyon reaksiyonları sırasında meydana gelen dehidrojenasyon reaksiyonlarının açık bir göstergesidir. 215 °C'de 6 saatte stabilize olmuş numune için hidrojen bağlı N-H titreşiminin şiddeti polimer zincirlerinin amit grupları arasındaki hidrojen bağlarının azalması tamamlandığını göstererek tamamen kaybolmuştur. Bu ayrıca bakır iyonlarıyla kompleksleşmede hidrojen bağlı N-H gruplarının tamamen katılmasını doğrulamaktadır.



Şekil 7.5. % 3 $CuCl_2$ ile ön işlem görmüş ve 215 °C sıcaklıkta oksijenli ortamda farklı sürelerde stabilizasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin 1800-850 cm^{-1} arasındaki IR spektrumları. (a) ham PA66; (b) 15 dk; (c) 2 saat; (d) 4 saat; (e) 6 saat.

Ham ve stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak termal açıdan stabilize olmuş PA66 liflerinin 1800-850 cm^{-1} bölgesine ait IR spektrumları Şekil 7.5'de gösterilmiştir. Bu bölge amit I, amit II, amit III, amit IV, amit V ve amit VI titreşimleriyle beraber birkaç kristal ve amorf titreşimlerini içeren birkaç bant içerir. Stabilize olmuş PA66 liflerinin IR spektrumu oksidatif çapraz bağlanma reaksiyonlarının bir sonucu olarak karbonil (C=O) gerilmesine dayanan 1714 cm^{-1}'de bulunan yeni bir omuz oluşumu ve varlığını gösterdi. Bu bandın şiddeti stabilizasyon süresinin artmasıyla kademeli ve devamlı olarak güçlendirilmiştir (Şekil 7.5). Amit I ve amit II pikleri Şekil 7.5'de görülen spektrumda şiddetli bantların çoğu 1634 cm^{-1} ve 1530 cm^{-1}'de konumlanmıştır. Amit I bandı karbonil (C=O) gerilme bandı tarafından baskın olduğu bilinen 1634 cm^{-1}'de konumlanmıştır (Şekil 7.5). Kristal fazla ilgili IR bantları polimer zincirleri arasında muhtemelen hidrojen bağlarının kaybına neden olan dekristalizasyon reaksiyonlarının başlangıcının bir sonucu olarak stabilizasyon süresinin artmasıyla ve çoğu şiddetlerin kaybolmasıyla 1198 cm^{-1} ve 934 cm^{-1}'de konumlanmıştır.

15 dakika ve 4 saat arasında stabilizasyon süresinin artmasıyla numunelerin IR spektrumu karbonil oksijen atomlarıyla bakır iyonlarının koordinasyonunu göstererek amit I bandının

frekansı 1634 cm^{-1}'de 1627 cm^{-1}'ye daha düşük bir frekans değişkenliği göstermiştir. Halbuki amit II bandı 1530 cm^{-1}'de 1537 cm^{-1}'de daha yüksek bir frekansa dönüştü. Amit II bandı özellikle düzlem içi N-H eğilmesine dayanır ve serbest N-H bağlarına ayrılarak polimer zincirleri arasında hidrojen bağlarının kopmasına neden olan karbonil oksijenle bağlı bağlar bakır iyonlarıyla koordineli olduğu zaman daha yüksek frekansa hareket etmesi beklenir. Serbest N-H bağlarıyla ilgili frekansın daha yüksek frekansa dönüşmesi beklenir. Amit I ve amit II bantlarının değişen pozisyonları stabilizasyonun başlangıç aşamaları sırasında daha fazla değişmemiştir. Çoğu bantların şiddetleri PA66 yapısı içerisinde bakır iyonlarının birleşmesinin neden olduğu dekristalizasyon reaksiyonlarının başlangıcının bir sonucu olarak stabilizasyon süresi 6 saate ulaştığı zaman kaybolmuştur. 6 saatte stabilize olmuş numune moleküller içi çapraz bağlı yapıların oluşumunu gösteren C=C bağlarının varlığından dolayı 1595 cm^{-1}'de geniş bir bant göstermiştir.

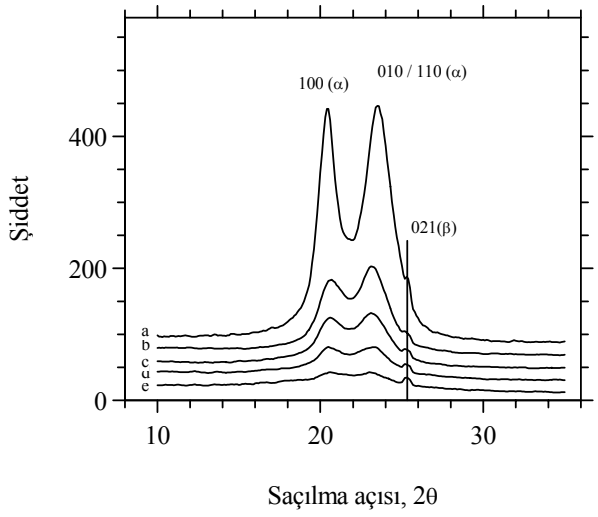
7.1.9. X-RD Analizi

XRD tekniği ile ham ve kimyasal işlem sonrası ısıl işleme tabi tutulan numunelerin kristal yapılarındaki değişim incelenmiştir (Şekil 7.6 ve Şekil 7.7). Bunn ve Garner tarafından bildirilen X-ışını difraksiyon ölçümleriyle birlikte bulunan çekilmiş PA66 liflerinde kristal formları α ve β'nın varlığını göstermiştir. α fazlı yapı başlangıçta PA66 liflerinde büyük faz olarak önerilmiştir. Sadece β fazın küçük bölümü 010 yansımalarına göre 2θ=12°'de gözlenmiştir. Kristal formların her ikisi α fazı aşağıdaki birim hücre parametrelerine sahip olduğu bildirilirken; a= 0.49 nm, b= 0.54 nm, c= 1.72 nm, α= 48.5°, β= 77°, γ= 63.5° triklinik birim hücreye sahip olduğu bilinmektedir. α fazı (010) düzleminde hidrojen bağlı zincirlerin düzlemsel levhalar içerdiği bilinir. α fazında polimer zincirleri levha formunda hidrojen bağlarıyla amit grupları arasında birbiriyle bağlanmıştır. Hidrojen bağlı levhalar 0.36 nm'lik bir miktarla yukarı çıkarılır. β fazı durumunda ayrıca (010) düzleminde hidrojen bağlarıyla bağlı polimer zincirlerinin levhaları vardır; sadece bu iki kristal faz arasındaki fark c-ekseni boyunca hidrojen bağlı levhalar başarılı bağıl konumlarda yer alır. β fazında ikinci H-bağlı tabaka ilk olarak aynı seviyedeki geri dönüşler birinci ve üçüncüye göre yukarı çıkarılır.

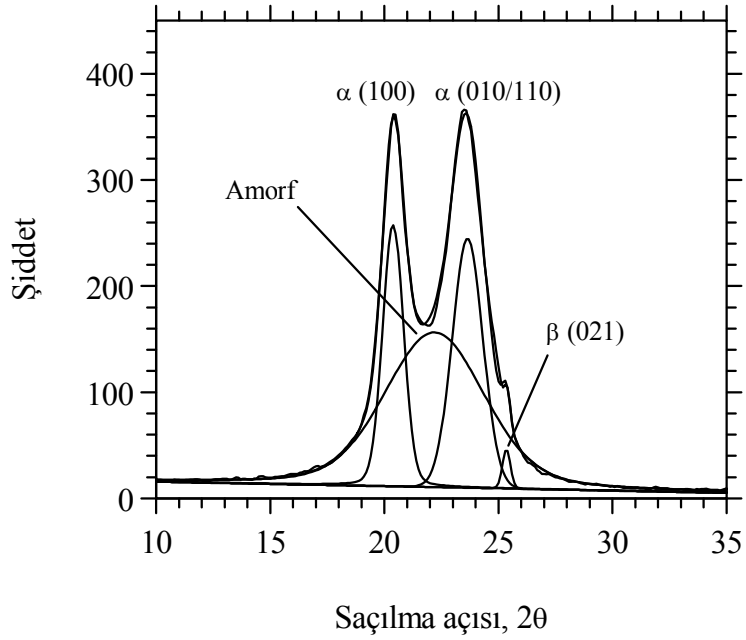
Ham PA66 lifi ve bakır klorür ile ön işlem görmüş 215 °C'de 15 dakika ile 6 saat stabilizasyon süresi aralığında termal açıdan stabilize olmuş PA66 liflerinin ekvatoral X-ışını difraksiyon izleri Şekil 7.6'da gösterilmiştir. Ham PA66 lifinin ekvatoral X-ışını difraksiyon grafiği Şekil 7.7'da bir amorf fazla beraber α ve β kristal formu içeren bir polimorfik yapının birlikte bulunması ve varlığı gösterilir. Ham PA66 lifinin pik parametreleri deneysel ve

hesaplanan d-aralıklarının karşılaştırılmasıyla beraber Tablo 7.7'de listelenen eğri analizinden sonra elde edildi. Ham PA66 lifinin ekvatoral X-ışını difraksiyon izinin yakın bir incelemesi (Şekil 7.6a, Tablo 7.7) 2θ= 20.38° ve 23.65°'de iki büyük yansımaları gösterir, üst üste bindirilmiş geniş amorf hali üzerinde α fazının (100) ve (010/110) yansımaları olarak indekslenmiştir. Eğri analizi yapılmış X-ışını difraksiyon grafiği β faz yapısının (021) yansıması olarak indekslenmiş olan omuz olarak 2θ= 25.36°'de bulunan bir pikin varlığı Şekil 7.7'de gösterilmiştir.

Bakır klorürle ilgili difraksiyon piklerinin eksikliği sadece amorf bölgeler üzerinde yayılmış olan PA66 yapısı üzerinde görünen bakır klorürün birleşmesi için açık bir kanıttır. Şekil 7.7 ham ve bakır klorürle ön işlem gömüş ve termal açıdan stabilize olmuş PA66 liflerinin ekvatoral X-ışını difraksiyon izlerinin detaylı bir incelemesini ilerleyen sürelerle kristal yapının kademeli ve sürekli bir kaybı olduğunu gösterir. 100 ve 010/110 α fazlı yansımaların şiddeti, sürekli olarak azalan (Şekil 7.6 ve 7.7) eğri analizi işleminden elde edildi. Bu davranış termal stabilizasyon aşaması sırasında meydana gelmiş olan amorflaşma reaksiyonlarının bir türü olması açık bir kanıttır. (100) ve (010/110) α fazlı yansımaların varlığı ekvatoral X-ışını difraksiyon izlerinin 6 saatlik stabilizasyon süresi sonrası kaybolduğu gözlendi (Şekil 7.6). Herhangi bir durumda (010/110) yansımasının şiddeti α fazlı yapının (100) yansımasından her zaman daha yüksek olduğu görünür (Şekil 7.7).



Şekil 7.6. % 3 $CuCl_2$ ile ön işlem görüp 215 ºC sıcaklıkta farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait X-ışını difraktogramları. (a) ham PA66; (b) 15 dak; (c) 2 saat; (d) 4 saat; (e) 6 saat.



Şekil 7.7. Ham poliamid 66 lifin X-ışını difraksiyonu taraması sonucu elde edilen difraktogramın eğri analizi.

Tablo 7.7. Ham PA66 liflerinin XRD eğri analizi sonuçları.

Pik ref.	**f**	**A (Yükseklik)**	**W (Genişlik)**	**2θ açısı**	**d-gözlenen aralığı (nm)**	**d-hesaplanan aralığı (nm)**
100 (α)	0.9	245.9	1.28	20.38	0.434	0.436
Amorf	0.8	145.7	6.00	22.20	0.400	-
010/110 (α)	1.0	234.7	1.89	23.65	0.376	0.369
021 (β)	1.0	36.7	0.50	25.35	0.351	0.350

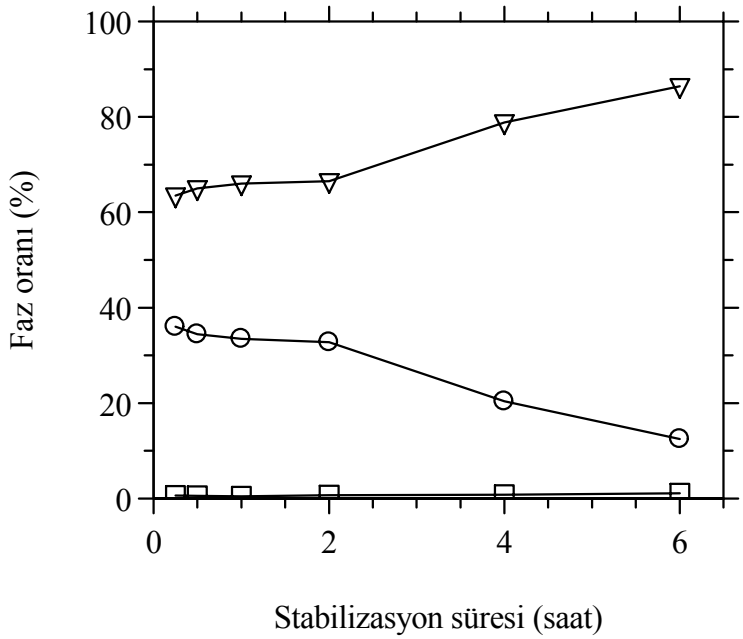
α ve β fazlı hidrojen bağlı levhalar (010) düzlemleri içerisinde meydana gelir. Şekil 7.6'da gösterilen X-ışını difraksiyon grafikleri stabilizasyon süresinin artmasıyla polimer zincirlerinin amit grupları arasındaki hidrojen bağlanmasının büyük bir kaybını ve α fazlı yapıya göre (010) yansımasının şiddetindeki kaybını göstermektedir. α fazda ortaya çıkan (100) ve (010/110) yansımalarının d-aralıkları PA66 zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının kaybından dolayı termal stabilizasyon reaksiyonlarındaki değişimleri gösterir (Şekil 7.6). (100) yansımasının d-aralığı ham PA66 lifinde 0.434 nm'den bakır klorür ön işlemi ve PA66 liflerinin termal stabilizasyonundan dolayı ortalama 0.430 nm'lik bir değere düşmüştür. Bu

hidrojen bağlı levhalar arasındaki mesafenin daha kısa geldiğini ve hidrojen bağlı levhaların birbirine daha yakın hareket ettiği açıkça görülür (Şekil 7.6). (010/110) yansımalarının d-aralığı 0.376 nm'den ortalama 0.382 nm'lik bir değere yükselmiştir. Bu polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının kopmasından dolayı hidrojen bağlı zincirlerin birbirinden uzakta hareket ettiğini gösterir. Ekvatoral X-ışını difraksiyon grafiklerinin eğri analizlerinden elde edilen pik parametreleri görünür kristalliğin derecesi ve kristal fazların bölümlerini belirlemek için kullanılabilir.

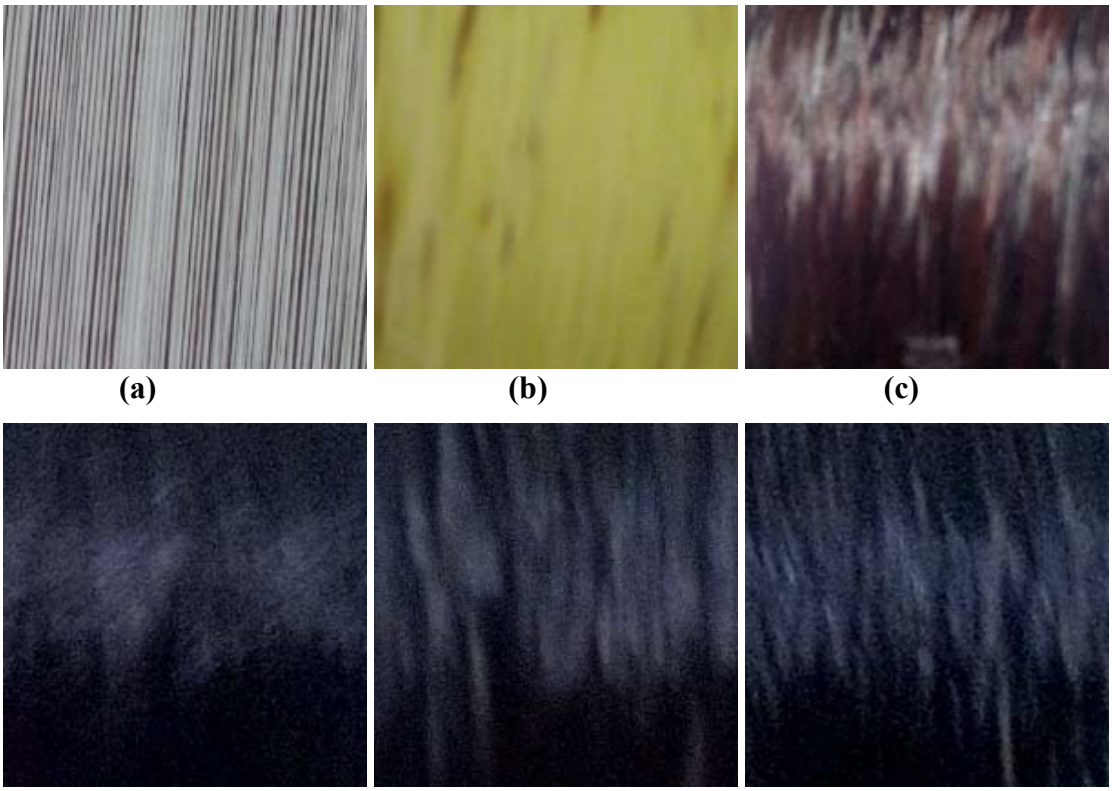
Burada vurgulanması gereken görünür X-ışını kristallik rastgele seçilen iki açı arasında tanımlanmıştır ve en uygun matematiksel çözüm olarak düşünülmelidir. Bu çalışmada görünür X-ışını kristalliği 2θ aralığında 10 ve 35° arasında hesaplanmıştır. α fazlı bölüm (100) ve (010/110) yansımalarının toplam pik alanlarının kullanılmasıyla ölçüldü hâlbuki β fazlı bölüm sadece (021) yansımasının pik alanı kullanılmasıyla ölçüldü. Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak α, β ve amorf fazlar açısından faz oranlarının karşılaştırılması Şekil 7.8'de gösterilmiştir.

α fazlı oranını β fazından her zaman daha yüksek ve ilerleyen süreyle her iki fazın oranlarının azalması Şekil 7.8'de ayrıca gösterilmiştir. Diğer taraftan amorf faz oranın stabilizasyon aşaması sırasında meydana gelen dekristalizasyon reaksiyonlarının ilerlemesinden dolayı sürekli olarak zamanla artmıştır. α faz oranı 6 saat sonunda % 36'dan % 12.5'e azalmıştır, oysa β faz oranı 6 saatlik stabilizasyon süresi sonunda hafifçe % 0.6'dan % 1.1'e yükselmiştir. Başka bir deyişle amorf faz oranı 6 saatlik stabilizasyon süresi sonunda % 63.5'ten % 86.4'e yükselmiştir.

Şekil 7.9'da ham PA66, bakır klorürle kimyasal işlem görmüş ve 215 °C'de farklı sürelerde ısıl işlem sonucu numunede meydana gelen renk değişimleri gösterilmiştir.



Şekil 7.8. Bakır klorür emdirilmiş ve stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak termal açıdan stabilize olmuş PA66 liflerinin faz oranlarının değişimi. (Δ) amorf faz; (O) α fazı; (□) β fazı.



(a) **(b)** **(c)**

(d) **(e)** **(f)**

Şekil 7.9. % 3 $CuCl_2$ ile ön işlem görmüş ve 215 °C'de farklı sürelerde stabilize olmuş numunelerdeki renk değişimi. (a) ham PA66; (b) kimyasal işlem numunesi; (c) 215 °C 15 dk; (d) 215 °C 2 saat; (e) 215 °C 4 saat; (f) 215 °C 6 saat.

7.2. Sulu % 3 $CuCl_2$ ile Stabilize Olmuş Nylon 66 Numuneye Ait Karbonizasyon Çalışmaları

% 3 bakır klorürle kimyasal işlem görmüş ve 215 °C 6 saatte stabilize olmuş numunenin karbonizasyon işlemleri öncesi numunenin yüksek karbonizasyon sıcaklıklarına dayanımını artırmak amacıyla öncelikle azot ortamında farklı sıcaklıklarda ön karbonizasyon (piroliz) işlemi yapılmıştır.

7.2.1. Ön Karbonizasyon Çalışmaları

PA 66'nın TGA grafiğini dikkate aldığımızda yaklaşık 250-500 °C arasındaki sıcaklık bölgesinde kütle kaybının çok fazla olduğu görülmektedir. Yani bu bölge kritik bölgedir. 500 °C'den 1000 °C'ye kadar olan sıcaklık bölgesinde ise kütle kaybı daha az olmakta ve yüksek karbonizasyon sıcaklıklarına dayanım artmaktadır. Karbonizasyon işlemleri öncesinde bu kritik bölgedeki kütle kaybını en aza çekebilmek için azot ortamında ısıl bozunma (piroliz) işlemi yapılmalıdır.

% 3 bakır klorürle kimyasal işlem görmüş ve 215 °C 6 saatte stabilize olmuş numunenin pirolizi azot ortamında bütün sıcaklıklarda 5 °C/dk'lık ısıtma hızı kullanılarak birinci rampada 250 °C'de 2 saat, ikinci rampada 275 °C'de 1 saat ve üçüncü rampada 300 °C'de 1 saat olmak üzere gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemi sonrasında numunenin karakterizasyonu için iplik numarası, yoğunluk ve mukavemet çalışması yapılmıştır.

7.2.1.1. İplik Numarası Ölçümü

Piroliz işlemi sonrasında ipliğin numarası Tablo 7.8'de ve piroliz sonrası ipliğin numarasının ham iplik ve stabilize olmuş ipliğin numarasına göre karşılaştırılması Tablo 7.9'da gösterilmiştir.

Tablo 7.8. Piroliz işlemi sonrası iplik numara analizi.

Uzunluk (m)	Ağırlık (g)	İplik numarası (Tex)
7.347	0.0906	12.33

Tablo 7.9. Piroliz işlemi sonrası iplik numarasının ham numune ve stabilize olmuş numuneye göre kıyaslanması.

Numune	İplik numarası (Tex)	İplik numarası değişimi (%)	Karbon verimi (%)
Ham	16.37±0.06	-	100
Stabilize	14.01	-14.42	85.58
Piroliz	12.33	-24.68	75.32

Tablo 7.9 incelendiğinde ham numunenin iplik numarası 16.37 Tex iken piroliz sonrasında 12.33 Tex'e düşmüştür. Ham iplik numarasına göre piroliz numunesinde % 24.68'lik bir azalma olmuştur. Bu azalmaya piroliz işlemi sonrası yapıdan uçucu gazların (H_2O, CO, CO_2 gibi) uzaklaşması neden olarak gösterilebilir. Karbon verimi ise piroliz işlemi sonrası % 75.32'ye kadar düşmüştür.

7.2.1.2. Yoğunluk Ölçümü

Piroliz işlemi sonrası numunenin yoğunluğunu tespit etmek için yoğunluk aralıkları 1.15-1.63 g/cm^3 olan yoğunluk kolonu hazırlanmıştır. Kolonun hazırlanmasında izopropil alkol (0.79 g/cm^3) ve perklor etilen (1.63 g/cm^3) sıvılarının karışımı kullanılmıştır. Piroliz numunesinin yoğunluğu hazırlanan kolon içerisnde tespit edilmiştir.

Piroliz işlemi sonrası numunelere ait yükseklik ve yoğunluk değerleri Tablo 7.10'da verilmiştir.

Tablo 7.10. Piroliz işlemi sonrası numunelerin yükseklik ve yoğunluk değerleri.

Numune sayısı (adet)	**Numune yüksekliği (cm)**	**Numune yoğunluğu (g/cm^3)**
1	36.3	1.3604
2	36.3	1.3604
3	36.7	1.3588
4	36.6	1.3592
5	36.1	1.3613
X		**1.3600**
S		**0.0010**

Tablo 7.10'a göre piroliz işlemi sonrası numunenin yoğunluğu 1.3600±0.0010 g/cm^3 olarak belirlenmiştir. Stabilize olmuş numunenin yoğunluğuna (1.3807 g/cm^3) göre düşük çıkması piroliz işleminin azot ortamında yapılması ve oksijen elementinin yapıya bağlanamamasından kaynaklanmaktadır.

7.2.1.3. Mukavemet Ölçümü

Piroliz işlemi sonrası numunenin mukavemet ölçümü yapılmıştır. Ölçüm sırasında çekme kuvveti (N), çekme mukavemeti (MPa), kopma uzaması (%) ve elastik modül (GPa) değerleri tespit edilmiştir. Numunenin mukavemet analiz sonuçları Tablo 7.11'de gösterilmiştir.

Tablo 7.11. Piroliz işlemi sonrası numunenin mukavemet verileri.

Numune	**Çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Kopma uzaması (%)**	**Elastik modülü (N/Tex)**	**Elastik modülü (GPa)**
Piroliz	0.888±0.068	0.072±0.005	98±7	2.98±1.39	5.72±1.07	7.77±1.46

Piroliz işlemi sonrası numunenin çekme kuvveti-kopma uzama grafiği Şekil 3.25'te gösterilmiştir. Piroliz işlemi sonrası numunenin stabilize olmuş numuneye göre mukavemet verilerinin kıyaslanması Tablo 7.12'de gösterilmiştir. Piroliz numunesinin detaylı mukavemet analizi tezin sonunda ekler kısmında verilmiştir.

Tablo 7.12. Stabilize olmuş numunenin ve piroliz işlemi sonrası numunenin mukavemet verilerinin karşılaştırılması.

Numune	Çekme kuvveti (N)	Çekme mukavemeti (N/Tex)	Çekme mukavemeti (MPa)	Kopma uzaması (%)	Elastik modülü (N/Tex)	Elastik modülü (GPa)
Stabilize	1.062±0.050	0.076±0.004	105±4	4.59±1.02	3.97±0.40	5.48±0.55
Piroliz	0.888±0.068	0.072±0.005	98±7	2.98±1.39	5.72±1.07	7.77±1.46

Tablo 7.12'de görüldüğü gibi stabilize olmuş numunenin çekme kuvveti 1.062 N iken piroliz işlemi sonrası 0.888 N'ye düşmüştür. Stabilize olmuş numunenin çekme mukavemeti 105 MPa iken piroliz işlemi sonrası 98 MPa'ya düşmüştür. Stabilize olmuş numunenin kopma uzaması % 4.59 iken piroliz işlemi sonrası % 2.98'e düşmüştür. Bu azalmalar piroliz işleminde stabilize olmuş numuneye göre yüksek sıcaklığın kullanılmasıdır. Elastik modül değerleri stabilize olmuş numunede 5.48 GPa iken piroliz işlemi sonrası 7.77 GPa'ya kadar yükselmiştir. Elastik modüldeki bu artış sıcaklığın artmasıyla birlikte zincirler arası çapraz bağlanmanın artmasıyla açıklanabilir.

Piroliz aşamasından sonra karbon lif üretimi için karbonizasyon aşamasına geçilmiştir.

7.2.2. Nylon 6.6 Karbonizasyon Çalışmaları

Ön karbonizasyon aşamasından sonra nihai ürün olan karbon lifin üretimi için karbonizasyon aşamasına geçilmiştir. Karbonizasyon aşaması, piroliz numune üzerinden olmak şartıyla azot ortamında (200 ml/dk akış hızıyla) 5 °C/dk'lık ısıtma hızı kullanılarak bekletme süresi olmadan sırasıyla 500, 600, 700, 800, 900, 1000 ve 1100 °C'lik karbonizasyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. 5 °C/dk'lık ısıtma hızının kullanılmasında TGA sonuçları etkili olmakla birlikte 500 °C'lik sıcaklıktan sonra kütle kaybının az olması etkili olmuştur. Yüksek kaliteli karbon lifleri elde etmek için ısıtma hızı 5 °C/dk'den daha yüksek olmamalıdır. Karbonizasyon işlemi sonrası elde edilen karbon liflerinin özelliklerinin karakterize edilmesinde iplik numarası, lif çapı, yoğunluk ölçümü ve mukavemet analizleri yapılmıştır.

7.2.2.1. İplik Numarası Ölçümleri

Bekletme süresi olmadan farklı sıcaklıklarda karbonizasyon aşamasına tabi tutulan numunelerin iplik numarası ölçümleri ve karbon verimleri Tablo 7.13'de gösterilmiştir.

Tablo 7.13. Karbonizasyon işlemi sonrası numunelerin iplik numarası ve karbon verimi değerleri.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Uzunluk (m)**	**Ağırlık (g)**	**İplik numarası (Tex)**	**İplik numarası değişimi (%)**	**Karbon verimi (%)**
Ham	91.44	1.49648	16.37	-	100
500	6.438	0.0530	8.23	-49.73	50.27
600	5.140	0.0393	7.65	-53.27	46.73
700	5.822	0.0423	7.26	-55.65	44.35
800	7.362	0.0516	7.01	-57.18	42.82
900	5.592	0.0381	6.81	-58.40	41.60
1000	5.531	0.0363	6.56	-59.93	40.07
1100	5.221	0.0326	6.24	-61.88	38.12

Tablo 7.13'de görüldüğü gibi karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla beraber numunelerin iplik numaralarında azalma meydana gelmiştir. Bu durumun nedeni olarak karbonizasyon aşamasında meydana gelen reaksiyonlara bağlı olarak ortamdaki uçucu gazların (CO, CO_2, H_2, H_2O, NH_3 gibi) uzaklaşmasıyla beraber yaşanan kütle kayıpları gösterilebilir. Tablo 3.13'de görüldüğü gibi ham PA 66'nın iplik numarası 16.37 Tex iken 1100 °C'de % 61.88'lik bir azalışla 6.24 Tex'e kadar düşmüştür. Aynı şekilde karbon verimi 500 °C'de % 50.27 iken 1100 °C'de % 38.12 olarak bulunmuştur. Bu durum 500 °C ile 1100 °C arasındaki sıcaklıklarda kütle kaybının az olduğunu göstermektedir.

7.2.2.2. Lif Çapı Ölçümleri

Bekletme süresi olmadan farklı sıcaklıklarda karbonizasyon aşamasına tabi tutulan numunelerin lif çapı ölçümleri yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar Tablo 7.14'te verilmiştir.

Tablo 7.14. Karbonizasyon işlemi sonrası numunelerin lif çapı ölçüm sonuçları.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Lif çapı (µm)**	**Lif çapı değişimi (%)**
Ham	11.67±0.30	-
500	7.61±0.16	-34.79
600	7.22±0.16	-38.13
700	6.98±0.15	-40.19
800	6.79±0.18	-41.82
900	6.58±0.16	-43.62
1000	6.25±0.13	-46.44
1100	5.92±0.13	-49.27

Tablo 7.14'de görülmektedir ki karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte lif çapında azalma gözlenmektedir. Bu azalmanın nedeni karbonizasyon işleminde meydana gelen reaksiyonlar ve yapıdan uçucu gazların (CO, CO_2, H_2, H_2O, NH_3 gibi) uzaklaşmasıyla kütle kaybının yaşanmasıdır. Tablo 7.14'e göre ham PA 66'nın lif çapı 11.67 μm iken 1100 °C sonunda % 49.27'lik bir kayıpla 5.92 μm'ye kadar düşmüştür.

7.2.2.3. Yoğunluk Ölçümleri

Bekletme süresi olmadan farklı sıcaklıklarda karbonizasyon aşamasına tabi tutulan numunelerin yoğunlukları belirlenmiştir ve elde edilen sonuçlar Tablo 7.15'te verilmiştir. 500 °C'lik karbonizasyon numunesinin yoğunluk ölçümü için izopropil alkol (0.79 g/cm^3) ve perklor etilen (1.63 g/cm^3) sıvıları kullanılarak yoğunluk aralıkları 1.15-1.63 g/cm^3 olan yoğunluk kolonu hazırlanmıştır. 600 °C'den 1100 °C'ye kadar olan numunelerin yoğunluk ölçümü için izopropil alkol (0.79 g/cm^3), perklor etilen (1.63 g/cm^3) ve etilen dibromür (2.17-2.20 g/cm^3) sıvılarının üçlü karışımı kullanılarak yoğunluk aralıkları 1.30-1.90 g/cm^3 olan yoğunluk kolonu hazırlanmıştır.

Tablo 7.15. Karbonizasyon işlemi sonrası numunelerin yoğunluk ölçümü sonuçları.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Yoğunluk (g/cm^3)**
500	1.4752±0.0043
600	1.6207±0.0087
700	1.6301±0.0085
800	1.6467±0.0063
900	1.6826±0.0029
1000	1.7036±0.0015
1100	1.7328±0.0041

Tablo 3.15 incelendiğinde karbonizasyon sıcaklığı en yüksek olan 1100 °C'deki numunenin yoğunluğu 1.7328±0.0041 g/cm^3 bulunmuştur. Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla numune yoğunluğunda meydana gelen değişim Tablo 7.15'de gösterilmiştir. Tablo 7.15'de görüldüğü gibi karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte numunenin yoğunluğu da artmaktadır. Bu artışın sebebi karbonizasyon sıcaklığının artışına bağlı olarak yapıda karbonlaşmanın artmasıdır.

7.2.2.4. Mukavemet Ölçümleri

Bekletme süresi olmadan farklı sıcaklıklarda karbonizasyon aşamasına tabi tutulan numunelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla mukavemet testleri yapılmıştır ve elde edilen verilen Tablo 7.16'da gösterilmiştir. Karbonizasyon numunelerinin mukavemet analizinde 10 mm çene mesafesi ve % 10 çekme oranı kullanılmış olup 15 tane ölçümün ortalaması olacak şekilde koparma testi yapılmıştır.

Tablo 7.16. Karbonizasyon işlemi sonrası numunelerin mukavemet ölçüm verileri.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	Çekme kuvveti (N)	Çekme mukavemeti (N/Tex)	Çekme mukavemeti (MPa)	Kopma uzaması (%)	Elastik modülü (N/Tex)	Elastik modülü (GPa)
500	0.234±0.028	0.028±0.003	42±5	0.39±0.08	8.25±1.81	12.17±2.67
600	0.204±0.086	0.027±0.011	43±18	0.20±0.06	15.44±4.32	25.03±7.01
700	0.257±0.059	0.035±0.008	58±13	0.22±0.04	17.04±3.20	27.77±5.21
800	0.394±0.068	0.056±0.010	93±16	0.36±0.10	22.47±4.85	37.01±7.99
900	0.407±0.089	0.060±0.013	101±22	0.30±0.09	29.53±9.66	49.70±16.25
1000	0.411±0.044	0.063±0.007	107±11	0.30±0.08	36.06±6.17	61.43±10.52
1100	0.427±0.047	0.068±0.008	119±13	0.40±0.18	42.10±8.53	72.96±14.78

Tablo 7.16'dan anlaşılacağı üzere en yüksek mekanik özellikler 1100 °C'de elde edilmiştir. 1100 °C'deki çekme mukavemeti ve elastik modül değerleri sırasıyla 119 MPa ve 72.96 GPa'dır.

7.3. Etanol İçerisinde % 1 $CuCl_2$ (Bakır Klorür) ile Nylon 66 Stabilizasyon Çalışması

Sulu ortamın yanı sıra susuz (etanol içerisinde) ortamda hazırlanan bakır klorür çözeltisinin numune özelliklerine etkisini araştırmak için birkaç deneme yapılmıştır. Susuz ortamda yapılan kimyasal işlem sonrası numunenin stabilizasyonu için optimum sıcaklık ve bekletme sürelerini belirlemek amacıyla ısıl işlemler yapılmıştır. Isıl işlemlerde çift rampalı sistem kullanılmıştır. İkinci rampanın sıcaklığı 250 °C olarak belirmiştir. Bunun nedeni PA 66'nın DSC verilerine göre 250 °C'de kütle kaybının az olması ve erime sıcaklığının altında olmasıdır. Birinci rampanın sıcaklığının belirlenmesinde ise 175, 190 ve 205 °C sıcaklıklardan en optimum olanın seçilmesi için çekme mukavemetinin en yüksek olması istenmiştir. Isıl işlem için belirlenecek sıcaklıklardaki ısıtma hızı ise birinci rampada 1 °C/dk iken ikinci rampada ise 0.3 °C/dk'dır. Birinci rampadan ikinci rampaya geçişte ısıtma hızının çok düşük olmasının nedeni yapıdaki çapraz bağlanmaları artırarak mukavemete olumlu

etkisini göstermektir. Bekletme sürelerini belirlemek için de çekme mukavemetinin en yüksek olduğu veriler dikkate alınmıştır.

Optimum sıcaklık ve bekletme sürelerini belirlemek amacıyla yapılan ısıl işlemler sonrası numunelerin mukavemet analiz sonuçları Tablo 3.17'de gösterilmiştir.

Tablo 7.17. Farklı sıcaklık ve bekletme sürelerinde yapılan ısıl işlemler sonucundaki numunelerin mukavemet verileri.

İşlem sıcaklığı (°C)	**İşlem süresi (saat)**	**Çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Kopma uzaması (%)**	**Elastik modülü (N/Tex)**	**Elastik modülü (GPa)**
205+250	2+0	1.136±0.098	0.082±0.007	116±10	2.16±0.74	7.68±0.69	10.84±0.97
190+250	2+0	1.200±0.045	0.088±0.003	124±5	2.60±0.36	7.38±0.64	10.39±0.91
175+250	2+0	1.133±0.058	0.084±0.004	118±6	3.21±1.04	6.76±0.88	9.48±1.24
190+250	0+2	0.772±0.117	0.062±0.009	91±14	0.86±0.19	8.63±0.77	12.65±1.13
190+250	0+0	1.254±0.040	0.090±0.003	127±4	3.05±0.85	7.49±0.84	10.64±1.20

Tablo 7.17 incelendiği zaman 250 °C'de bekletme süresi artırıldığı zaman çekme kuvveti ve çekme mukavemetinde azalma olmaktadır. Bu yüzden 250 °C'de bekletme yapılmayacaktır. Diğer sıcaklığı belirlemek içinde 175, 190 ve 205 °C'de 2 saat bekletme yapıldığı zaman 190 °C'de 2 saat bekletilen numunenin çekme kuvveti ve çekme mukavemeti en yüksek olduğu görülmektedir. 190 °C sıcaklık belirlendikten sonra bekletme süresinin etkisini görebilmek için 2 saat yerine bekletme süresi olmadan işlem yapılmıştır. Sonuca göre 190 °C'de 2 saat bekletme sonucu çekme kuvveti ve çekme mukavemeti sırasıyla 1.20 N ve 124 MPa iken 190 °C'de bekletme olmadığı zaman çekme kuvveti ve çekme mukavemeti sırasıyla 1.254 N ve 127 MPa'dır. Bu sonuçlara göre optimum sıcaklık ve bekletme süresi, mukavemet verilerine göre birinci rampada 190 °C 0 (bekleme yok) ve ardından 250 °C 0 (bekleme yok)'dır. Yapılan ısıl işlem sonucu numunede stabilizasyon aşaması tamamlanmıştır. Çünkü basit alev karşısında yapılan yakma testi sonucu numune yanmazlık özelliği göstermiştir.

% 1 bakır klorürle (etanol içerisinde) kimyasal işlem görmüş ve 190 °C-0H+250 °C-0H'de stabilize olmuş numune ile farklı sıcaklık ve bekletme sürelerinde yapılan diğer ısıl işlemler sonucu numunelerin yoğunluğunu tespit etmek için yoğunluk aralıkları 1.15-1.63 g/cm^3 olan yoğunluk kolonu hazırlanmıştır. Kolonun hazırlanmasında izopropil alkol (0.79 g/cm^3) ve perklor etilen (1.63 g/cm^3) sıvıları kullanılmıştır. Numunelerin yoğunluğu hazırlanan kolonda belirlenmiş olup yoğunluk değerleri Tablo 7.18'de gösterilmiştir.

Tablo 7.18. % 1 bakır klorürle (etanol içerisinde) farklı sıcaklık ve bekletme sürelerinde yapılan ısıl işlemler sonucu numunelerin yoğunluk verileri.

Sıcaklık (°C)	Isıtma hızı (°C/dak)	Bekleme Süresi (saat)	Yoğunluk (g/cm^3)
175+250	1+0.3	2+0	1.4024±0.0024
190+250	1+0.3	2+0	1.4070±0.0011
205+250	1+0.3	2+0	1.4115±0.0024
190+250	1+0.3	0+2	1.4658±0.0014
190+250	1+0.3	0+0	1.4217±0.0022

Tablo 7.18'ye göre % 1 bakır klorürle (etanol içerisinde) stabilize olmuş numunenin yoğunluğu sıcaklığın artmasıyla birlikte 1.4217±0.0022 g/cm^3 olarak bulunmuştur ve bu da karbonizasyon aşamasına teşkil etmektedir. Aynı şekilde yoğunluğu 1.4658 g/cm^3 olan numunenin çekme mukavemeti düşük olduğu için tercih edilmemiştir. Bulunan yoğunluk değeriyle beraber stabilize olmuş numunenin yeni mukavemet verileri ayrıca Tablo 7.19'da gösterilmiştir.

Tablo 7.19. % 1 bakır klorürle (etanol içerisinde) stabilize olmuş numunenin mukavemet verileri.

Çekme kuvveti (N)	Çekme mukavemeti (N/Tex)	Çekme mukavemeti (MPa)	Kopma uzaması (%)	Elastik modülü (N/Tex)	Elastik modülü (GPa)
1.254±0.040	0.090±0.003	127±4	3.05±0.85	7.49±0.84	10.64±1.20

Tablo 3.19'e göre % 1 bakır klorürle (etanol içerisinde) kimyasal işlem görmüş ve 190 °C-0H+250 °C-0H'de stabilize olmuş numunenin çekme mukavemeti ve elastik modül değerleri sırasıyla 127 MPa ve 10.64 GPa'dır.

7.3.1. Sulu % 3 $CuCl_2$ ve Susuz (Etanol İçerisinde) % 1 $CuCl_2$ ile Kimyasal İşlem Sonucu Mukavemet Verilerinin Karşılaştırılması

Sulu ve susuz ortamda hazırlanan bakır klorür çözeltileri ile yapılan kimyasal işlem sonucunda numunenin mekanik özelliklerine olan etkisi karşılaştırılmış ve elde edilen veriler Tablo 7.20'de gösterilmiştir.

Tablo 7.20. Sulu ve susuz ortamda hazırlanan bakır klorür çözeltileri ile yapılan kimyasal işlem sonucu numunenin mukavemet verilerinin karşılaştırılması.

Numune	**Çekme Kuvveti (N)**	**Çekme Mukavemeti (N/Tex)**	**Kopma Uzaması (%)**	**Elastik Modülü (N/Tex)**
Ham	5.414±0.133	0.331±0.008	28.40±3.83	3.53±0.60
Sulu % 3 $CuCl_2$	4.747±0.303	0.274±0.018	20.77±3.41	5.00±0.85
Susuz % 1 $CuCl_2$	5.213±0.148	0.299±0.008	12.07±1.07	10.83±0.36

Tablo 7.20'de görüldüğü gibi sulu ortamda bakır klorürle yapılan kimyasal işlem sonrası numunenin çekme kuvveti, çekme mukavemeti ve elastik modülü sırasıyla 4.747 N, 0.274 N/Tex ve 5.00 N/Tex iken susuz (etanol içerisinde) ortamda bakır klorürle yapılan kimyasal işlem sonrası numunenin çekme kuvveti, çekme mukavemeti ve elastik modülü sırasıyla 5.213 N, 0.299 N/Tex ve 10.83 N/Tex'dir. Sulu ortam sonrası ham numuneye göre çekme mukavemetinde yaklaşık % 17'lik bir kayıp varken bu oran susuz ortam sonrası çekme mukavemetindeki kayıp yaklaşık % 9'a kadar düşürülmüştür. Yani bakır klorür çözeltisinin susuz ortamda hazırlanmasının mekanik özelliklere olan olumlu etkisi açıkça görülmektedir. Nylon 66 ıslandığında amorf bölgelerdeki H-bağlarının büyük bir kısmı su molekülleri tarafından hidroliz edildiğinden dayanıklılığı azalır. Bu yüzden önce H-bağları daha ileri hidrolizde ise peptit bağları (-CONH-) kopar.

7.4. Etanol İçerisinde % 1 $CuCl_2$ (Bakır Klorür) ile Nylon 66 Karbonizasyon Çalışmaları

% 1 bakır klorürle termal stabilizasyon işlemi 190 °C-0 + 250 °C-0 olarak yüksek sıcaklıkta sağlandığı için ön karbonizasyon işlemine tabi tutulmamıştır. Yani termal açıdan stabilize olmuş numunenin yüksek karbonizasyon sıcaklıklara dayanması kolaylaşmıştır. % 1 bakır klorürle termal açıdan stabilize olmuş numunelerin karbonizasyon işlemi azot ortamında 200 ml/dak azot gazı akış hızı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon aşamasında kullanılacak ısıtma hızının belirlenmesi için deneme çalışması yapılmıştır. Bu çalışma için de sırasıyla 500, 700, 900 ve 1100 °C'lik karbonizasyon sıcaklıkları belirlenmiş olup ısıtma hızı olarak da 2.5 °C/dk ve 5 °C/dk kullanılmıştır. Belirlenen sıcaklıklarda ve ısıtma hızlarında karbonizasyon aşaması gerçekleştirilmiş olup numunelerin mekanik özellikleri kıyaslanarak

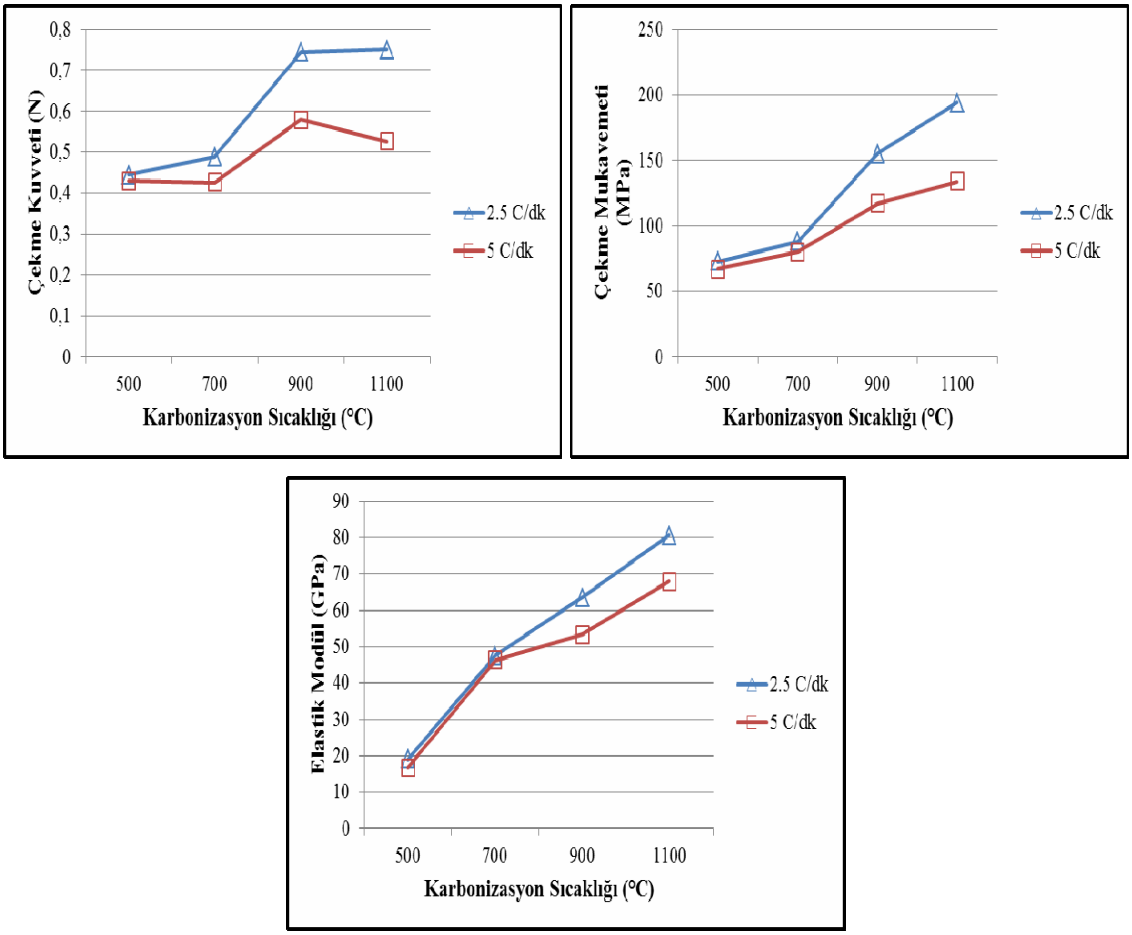
hangi ısıtma hızında en iyi sonuçları veriyorsa o ısıtma hızında karbonizasyon işlemleri yapılmıştır. Belirlenen sıcaklıklarda bekletme süresi kullanılmamıştır.

Farklı sıcaklıklarda ve farklı ısıtma hızlarında yapılan karbonizasyon işlemleri sonucunda numunelerin mukavemet sonuçları kıyaslanmıştır ve elde edilen veriler Tablo 7.21'de gösterilmiştir.

Şekil 7.10'da farklı sıcaklıklarda ve farklı ısıtma hızlarında yapılan karbonizasyon işlemleri sonucunda numunelerin çekme kuvveti, çekme mukavemeti ve elastik modül değerleri karşılaştırmalı olarak grafikte gösterilmiştir.

Tablo 7.21. Farklı sıcaklıklarda ve farklı ısıtma hızlarında yapılan karbonizasyon işlemi sonucu elde edilen mukavemet verileri.

Isıtma hızı (°C/dk)	**Sıcaklık (°C)**	**Çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Kopma uzaması (%)**	**Elastik modülü (N/Tex)**	**Elastik modülü (GPa)**
2.5	500	0.445±0.068	0.045±0.007	73±11	0.44±0.07	11.75±1.75	19.00±2.83
	700	0.489±0.093	0.051±0.010	88±17	0.22±0.06	27.67±5.79	47.51±9.94
	900	0.745±0.113	0.087±0.013	155±24	0.33±0.08	35.53±5.56	63.50±9.94
	1100	0.751±0.094	0.104±0.013	194±24	0.45±0.11	43.20±8.99	80.55±16.75
5	500	0.430±0.060	0.043±0.006	67±10	0.45±0.08	11.02±1.24	16.73±1.89
	700	0.427±0.046	0.047±0.005	80±10	0.22±0.07	27.37±6.66	46.34±11.29
	900	0.579±0.102	0.067±0.012	117±19	0.30±0.11	30.05±6.44	53.40±11.45
	1100	0.527±0.083	0.072±0.011	134±21	0.34±0.09	37.16±7.53	67.87±13.76



Şekil 7.10. Farklı sıcaklık ve farklı ısıtma hızı ile yapılan karbonizasyon sonucu mukavemet değişim grafikleri.

Şekil 7.10 ve Tablo 7.21'de görüldüğü gibi farklı karbonizasyon sıcaklıklarında ve 2.5 °C/dk ısıtma hızında karbonizasyon yapıldığı zaman çekme kuvveti, çekme mukavemeti ve elastik modül değerleri 5 °C/dk'lik ısıtma hızına göre daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuçla karbonizasyon aşamasında ısıtma hızı 2.5 °C/dk olarak değerlendirilmiştir.

% 1 bakır klorürle termal açıdan stabilize olmuş numunelerin karbonizasyon işlemi, azot ortamında 500, 600, 700, 800, 900, 1000 ve 1100 °C'lik sıcaklıklarda bekleme süresi olmadan 2.5 °C/dk'lık ısıtma hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Soğutma hızı 2 °C/dk olarak kullanılmıştır. Karbonizasyon işlemi sonrası numunelerin özelliklerini karakterize etmek amacıyla şu testler yapılmıştır;

- İplik numarası,
- Lif çapı,
- Yoğunluk,
- Mukavemet,
- FT-IR,
- X-RD,
- Element analizi,
- Elektriksel iletkenlik,
- SEM.

7.4.1. İplik Numarası Ölçümü

Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında ve 2.5 °C/dk'lık ısıtma hızında gerçekleştirilen karbonizasyon aşaması sonucunda numunelerin iplik numarası ölçüm verileri ve karbon verimleri Tablo 7.22'de verilmiştir.

Tablo 7.22. Karbonizasyon işlemi sonrası iplik numarası ve karbon verimi değerleri.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Uzunluk (m)**	**Ağırlık (g)**	**İplik numarası (Tex)**	**İplik numarası değişimi (%)**	**Karbon verimi (%)**
Ham	91.44	1.49648	16.37	-	100
500	7.761	0.0768	9.89	-39.58	60.41
600	9.144	0.0904	9.88	-39.65	60.35
700	8.157	0.0780	9.59	-41.60	58.40
800	9.210	0.0818	8.88	-45.75	54.25
900	7.561	0.0650	8.60	-47.46	52.54
1000	7.174	0.0571	7.96	-51.37	48.63
1100	7.303	0.0527	7.22	-55.89	44.11

Tablo 7.22'de görüldüğü gibi karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla beraber iplik numarasında azalma meydana gelmektedir. Bu azalma karbonizasyon işlemi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar ve uçucu gazların (CO, CO_2, H_2, H_2O, NH_3 gibi) yapıdan uzaklaşmasıyla oluşan kütle kayıplarından kaynaklanmaktadır. Tablo 7.22 incelendiğinde ham PA 66'nın iplik numarası 16.37 Tex iken 1100 °C'de gerçekleşen karbonizasyon işlemi sonucunda iplik numarası % 55.89'luk bir kayıpla 7.22 Tex'e kadar düşmüştür. Karbon verimi ise 1100 °C'de % 44.11 olarak bulunmuştur.

7.4.2. Lif Çapı Ölçümleri

Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında ve 2.5 °C/dk'lık ısıtma hızında gerçekleştirilen karbonizasyon aşaması sonucunda numunelerin lif çapı ölçümleri yapılmıştır ve elde edilen veriler Tablo 7.23'te gösterilmiştir.

Tablo 7.23. Karbonizasyon işlemi sonrası numunelerin lif çapı ölçüm verileri.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Lif çapı (µm)**	**Lif çapı değişimi (%)**
Ham	11.67±0.30	-
500	8.27±0.17	-29.13
600	7.98±0.17	-31.62
700	7.71±0.15	-33.93
800	7.17±0.14	-38.56
900	6.80±0.16	-41.73
1000	6.59±0.16	-43.53
1100	6.16±0.15	-47.22

Tablo 7.23'e göre karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte lif çapında azalma görülmektedir. Bu azalmanın nedeni karbonizasyon sırasında meydana gelen reaksiyonlarla beraber yapıdan uçucu gazların uzaklaşarak kütle kaybının görülmesidir. Tablo 7.23'de görülmektedir ki ham PA 66'nın lif çapı 11.67 µm iken 1100 °C'de gerçekleşen karbonizasyon sonucunda % 47.22'lik bir azalma ile 6.16 µm'ye kadar düşmüştür.

7.4.3. Yoğunluk Ölçümleri

Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında ve 2.5 °C/dk'lık ısıtma hızında gerçekleştirilen karbonizasyon aşaması sonucunda numunelerin yoğunluk ölçümleri yapılmıştır ve elde edilen veriler Tablo 7.24'te gösterilmiştir. Numunelerin yoğunluklarını belirlemek için izopropil alkol (0.79 g/cm^3), perklor etilen (1.63 g/cm^3) ve etilen dibromür (2.17-2.20 g/cm^3) sıvılarının üçlü karşımı kullanılarak yoğunluk aralıkları 1.40-2.10 g/cm^3 olan yoğunluk kolonu hazırlanmıştır.

Tablo 7.24. Karbonizasyon işlemi sonrası numunelerin yoğunluk ölçümü sonuçları.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Yoğunluk (g/cm^3)**
500	1.6176±0.0036
600	1.6585±0.0016
700	1.7171±0.0018
800	1.7391±0.0042
900	1.7874±0.0017
1000	1.8143±0.0009
1100	1.8643±0.0060

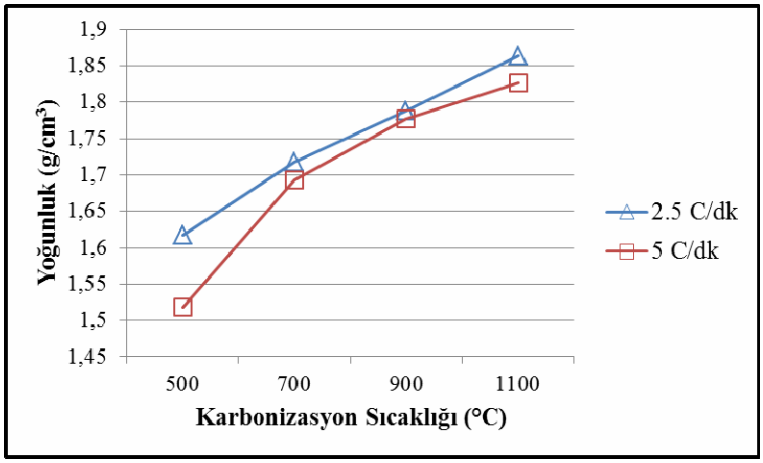
Tablo 7.24'de görüldüğü üzere karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla numunelerin yoğunluğu da artmaktadır. Bu artış yapıdaki karbonlaşmanın artmasıyla ilgilidir. Tablo 7.24'e göre karbonizasyon aşaması sonucunda numunedeki en yüksek yoğunluk değeri 1100 °C'de 1.8643±0.0060 g/cm^3 olarak ölçülmüştür.

5 °C/dk'lık ısıtma hızında yapılan karbonizasyon sonucu numunelerin yoğunluk ölçümleri yapılmıştır ve elde edilen veriler Tablo 7.25'te gösterilmiştir. Ayrıca 2.5 °C/dk ve 5 °C/dk'lık ısıtma hızında yapılan karbonizasyon sonucu elde edilen yoğunluk verileri Şekil 3.43'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 7.25. 5 °C/dk'lık ısıtma hızında yapılan karbonizasyon sonucunda elde edilen yoğunluk verileri.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Yoğunluk (g/cm^3)**
500	1.5177±0.0023
700	1.6930±0.0021
900	1.7768±0.0040
1100	1.8267±0.0069

5 °C/dk'lık ısıtma hızında gerçekleştirilen karbonizasyon sonucunda numunenin yoğunluğu 1100 °C'de 1.8267±0.0069 g/cm^3 olarak bulunmuştur.



Şekil 7.11. 2.5 °C/dk ve 5 °C/dk'lık ısıtma hızında yapılan karbonizasyon işlemi sonucu elde edilen yoğunluk verilerinin karşılaştırılması.

Şekil 7.11'te görülmektedir ki 2.5 °C/dk ısıtma hızında yapılan karbonizasyon sonucu elde edilen yoğunluk verileri 5 °C/dk'lık ısıtma hızında yapılan karbonizasyon sonucu elde edilen yoğunluk verilerine göre daha yüksektir. Karbonizasyon işleminin düşük ısıtma hızında gerçekleştirilmesi moleküller arası çapraz bağlanmayı artırarak yoğunluğun yükselmesine imkan vermektedir.

7.4.4. Mukavemet Ölçümleri

Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında ve 2.5 °C/dk'lık ısıtma hızında gerçekleştirilen karbonizasyon aşaması sonucunda numunelerin mukavemet ölçümleri yapılmıştır ve elde edilen veriler Tablo 7.26'da gösterilmiştir. Mukavemet testleri için % 10 çekme oranı, 1 mm/dk çekme hızı ve 10 mm çene mesafesi parametreleri kullanılmıştır. Her bir numunenin testi için 15 tane ölçümün ortalaması alınacak şekilde koparma yapılmıştır.

Tablo 7.26. Farklı sıcaklıklarda yapılan karbonizasyon işlemi sonucu elde edilen mukavemet verileri.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Kopma uzaması (%)**	**Elastik modülü (N/Tex)**	**Elastik modülü (GPa)**
500	0.445±0.068	0.045±0.007	73±11	0.44±0.07	11.75±1.75	19.00±2.83
600	0.433±0.084	0.044±0.008	73±14	0.26±0.06	20.47±3.09	33.94±5.12
700	0.489±0.093	0.051±0.010	88±17	0.22±0.06	27.67±5.79	47.51±9.94
800	0.529±0.046	0.060±0.005	104±9	0.22±0.05	33.87±5.67	58.91±9.87
900	0.745±0.113	0.087±0.013	155±24	0.33±0.08	35.53±5.56	63.50±9.94
1000	0.749±0.096	0.094±0.012	171±22	0.30±0.09	38.72±4.86	70.25±8.82
1100	0.751±0.094	0.104±0.013	194±24	0.45±0.11	43.20±8.99	80.55±16.75

Tablo 7.26'e göre karbonizasyon işlemi sonucunda elde edilen karbon life ait en yüksek mekanik özellikler 1100 °C'de elde edilmiştir. 1100 °C'deki numuneye ait çekme mukavemeti ve elastik modül değerleri sırasıyla 194 MPa ve 80.55 GPa'dır.

Tablo 7.26'da görülmektedir ki karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte çekme kuvveti, çekme mukavemeti ve elastik modül artmaktadır. Sıcaklığın artışı numunenin molekül ağırlığını artırmakta bu da mukavemet artışına neden olmaktadır. Moleküler yönlenmenin artışı ise elastik modül artışına doğrudan etki etmektedir. Kopma uzama sıcaklığın artması ile genel olarak azalma eğilimi göstermektedir.

7.4.4.1. 1 mm Çene Mesafesindeki Mukavemet Değerlerine Göre Yapılan Üç Nokta Analizi

Mukavemet analizi için kullanılan test cihazının çene mesafesi 10 mm'nin altına inmemektedir. Bu sebeple karbonizasyon numunelerinin 1 mm çene mesafesine göre mukavemet ölçümleri için üç nokta analizi yapılmıştır. Üç nokta analizi için sırasıyla 10 mm, 20 mm ve 40 mm çene mesafesine göre mukavemet ölçümleri yapılmıştır. Çene mesafesi arttıkça ölçüm yapılan numunede bulunan gözenekli (kusurlu) yapının artmasından dolayı mukavemette düşme meydana gelmektedir. 1 mm'lik çene mesafesinde ise lifin yapısında bulunan gözenekli yapı en az olacağından mukavemet değerlerinde artış olmaktadır.

1 mm'lik çene mesafesine göre mukavemet değerlerini hesaplayabilmek için öncelikle 10 mm, 20 mm ve 40 mm'lik çene mesafesine göre mukavemet analizi yapılmaktadır. Analiz sonrası her bir çene mesafesine göre elde edilen mukavemet değerlerinin logaritmik (Log_{10}^{x}'e göre) değerlerinin yanı sıra her bir çene mesafesinin de logaritmik değerleri hesaplanır. Bulunan değerler EASY PLOT programına x ekseni çene mesafesi ve y ekseni çekme mukavemeti olacak şekilde girildikten sonra üç noktadan geçen bir çizgi bulunur. Buradan bir denklem ortaya çıkar, denklemdeki değerin ters logaritması (inversion) alınarak 1 mm çene mesafesindeki mukavemet bulunmuş olur. Bütün bu işlemler farklı karbonizasyon sıcaklıklarında işlem görmüş karbon liflerine uygulanmıştır. Üç nokta analizi için farklı sıcaklıklarda yapılan karbonizasyon sonrası elde edilen numunelerin iplik numarası verileri Tablo 7.27'de gösterilmiştir. Aynı zamanda 1 mm'lik çene mesafesine göre ekstrapole edilmiş mukavemet değerleri Tablo 7.28'de gösterilmiştir.

Tablo 7.27. Üç nokta analizi için yapılan karbonizasyon işlemi sonrası numunelerin iplik numarası sonuçları.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Uzunluk (m)**	**Ağırlık (g)**	**İplik numarası (Tex)**	**İplik numarası değişimi (%)**	**Karbon verimi (%)**
500	9.844	0.0977	9.92	-39.40	60.60
600	9.997	0.0965	9.65	-41.05	58.95
700	9.773	0.0919	9.40	-42.58	57.42
800	9.328	0.0865	9.27	-43.37	56.63
900	11.976	0.1016	8.48	-48.20	51.80
1000	12.061	0.0960	7.96	-51.37	48.63
1100	11.160	0.0815	7.30	-55.41	44.59

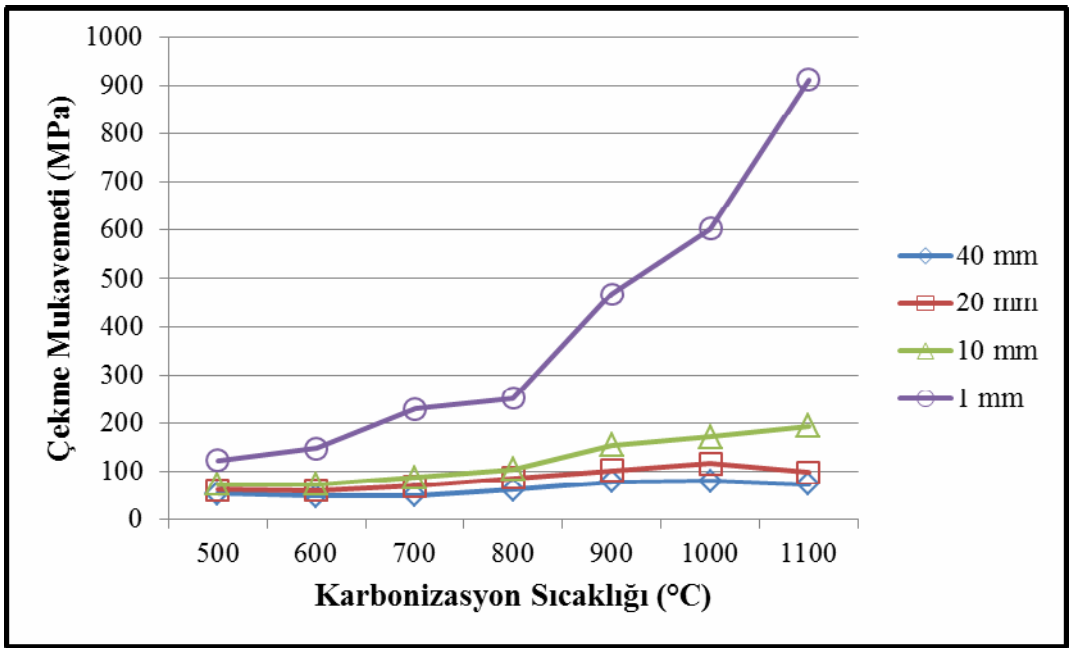
1 mm'lik çene mesafesine göre yapılan üç nokta analizi sonrası ekstrapole edilmiş mukavemet değerlerini gösteren grafik Şekil 3.46'da gösterilmiştir.

Tablo 7.28. Karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak elde edilen numunelerin 1 mm'lik çene mesafesine göre ekstrapole edilmiş mukavemet verileri.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Ekstrapole edilmiş çekme mukavemeti (MPa)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**
	Çene mesafesi (mm)			
	1	**10**	**20**	**40**
500	123	73±11	61±11	53±10
600	148	73±14	60±9	48±13
700	229	88±17	69±20	50±12
800	251	104±9	86±12	62±23
900	468	155±24	102±19	78±22
1000	603	171±22	116±28	80±21
1100	912	194±24	98±18	73±24

Tablo 7.28 incelendiğinde karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte 1 mm çene mesafesindeki çekme mukavemeti değerleri artmaktadır. 500 °C'de çekme mukavemeti 1 mm'de 123 MPa iken 1100 °C'de çekme mukavemeti 1 mm'de 912 MPa'dır. 1100 °C'de çekme mukavemeti 10 mm çene mesafesinde 194 MPa iken 1 mm çene mesafesinde 912 MPa'dır. Çekme mukavemetindeki artışa çene mesafesindeki azalmanın yanı sıra karbon lifinde yer alan gözenekli yapının varlığı neden olmaktadır.

Karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak farklı çene mesafelerinde yapılan mukavemet analizlerine göre çekme mukavemetlerinin karşılaştırılması Şekil 7.12'de gösterilmiştir.



Şekil 7.12. Karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak farklı çene mesafelerinde yapılan mukavemet analizleri sonucu elde edilen çekme mukavemeti değerlerinin karşılaştırılması.

Şekil 7.12'de görüldüğü gibi karbonizasyon sıcaklığının artmasına paralel olarak çene mesafesinin azalmasıyla birlikte özellikle de 1 mm çene mesafesinde çekme mukavemeti artmaktadır. 1100 °C'de çene mesafesine göre karşılaştırma yapıldığında en yüksek çekme mukavemeti değerine 1 mm'lik çene mesafesinde ulaşılmıştır.

7.4.4.2. Elastik Modül Değerinin Düzeltilmesi

Karbonizasyon işlemi sonrası karbon lifinde yapıda bulunan boşluklardan doğan gözenek (porozite) miktarı, karbon liflerin yoğunluğu ve XRD çalışmasından elde edilen verilerden yola çıkılarak Denklem 3.1 yardımıyla şu şekilde bulunabilir:

$$Porozite\ (\%) = \left[1 - \frac{\rho d_{002}}{\rho_g d_g}\right] \times 100 \qquad (7.1)$$

Denklem 7.1'de ρ karbon lifin yoğunluğu (g/cm^3), d_{002} karbon lifin XRD çalışmasından elde edilen düzlemler arası d-aralığı (nm), ρ_g grafitin yoğunluğu (2.26 g/cm^3) ve d_g grafitin 002 yansıma açısına göre d-aralığı (0.3354 nm)'dır. Denklem 7.1 yardımıyla karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak numunelerin porozite değerleri hesaplanmıştır ve Tablo 7.29'da gösterilmiştir.

Karbon liflerinde bulunan gözeneklerin etkisinden dolayı elastik modül değerleri düzeltilmelidir. Elastik modül değerleri, karbon liflerin enine kesitlerindeki etkili bir

azalmayla gözeneklerin etkisini sınırlandırdığı varsayılarak gözenek etkisi için denklem 7.2 kullanılarak düzeltilmiştir.

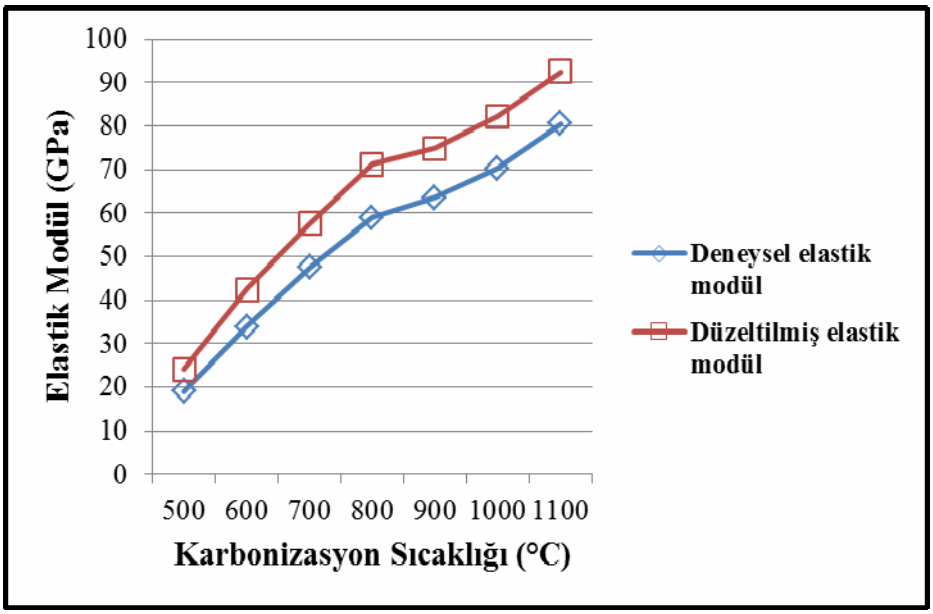
$$E_{\text{düz.}} = \frac{\rho_g d_g}{\rho d_{002}} \times E \qquad (7.2)$$

Denklem 7.2'de E karbon liflerin deneysel elastik modül değeri (GPa), ρ karbon lifin yoğunluğu (g/cm^3), d_{002} karbon lifin XRD çalışmasından elde edilen düzlemler arası d-aralığı (nm), ρ_g grafitin yoğunluğu (2.26 g/cm^3) ve d_g grafitin 002 yansıma açısına göre d-aralığı (0.3354 nm)'dır. Denklem 3.2 yardımıyla karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak numunelerin düzeltilmiş elastik modül değerleri hesaplanmıştır ve elde edilen veriler Tablo 7.29'da gösterilmiştir.

Tablo 7.29. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak stabilize ve karbonize olmuş PA66 liflerinin mukavemet özellikleri (Karbonizasyon sırasında ısıtma hızı 2.5 °C/dak olarak kullanılmıştır).

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Porozite (%)**	**Çekme mukavemeti (MPa) 1 mm**	**Deneysel elastik modül (GPa)**	**Düzeltilmiş elastik modül (GPa)**	**Değişim (%)**
500	21.25	123	19.00±2.83	24.13	26.99
600	20.05	148	33.94±5.12	42.45	25.08
700	17.43	229	47.51±9.94	57.54	21.11
800	17.20	251	58.91±9.87	71.15	20.77
900	15.11	468	63.50±9.94	74.80	17.80
1000	14.58	603	70.25±8.82	82.24	17.06
1100	12.81	912	80.55±16.75	92.39	14.69

Tablo 7.29'da görülmektedir ki porozite değerleri, karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak Denklem 7.1 kullanılmasıyla beraber % 12.81-21.25 arasında değişmektedir. Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla beraber porozite değerlerinde azalma eğilimi gözlenmektedir. Porozitenin varlığı, mukavemet özelliklerine özellikle de elastik modül değerleri üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olması beklenmektedir. Sonuç olarak deneysel elastik modül değerleri, porozitenin neden olduğu olumsuz etkiler Denklem 7.2 kullanılarak düzeltilmiştir. Porozitenin etkisinden sonra karbon liflerinin düzeltilmiş elastik modül değerleri deneysel elastik modül değerlerine göre % 14.69-26.99 arasında değişen bir artış göstermiştir.

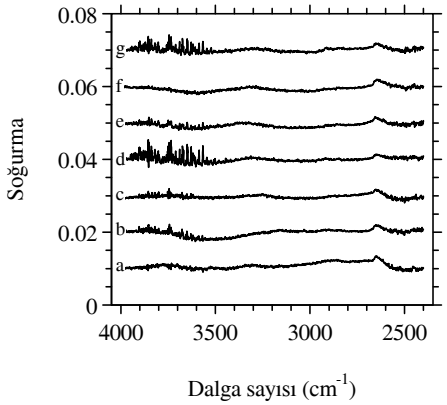


Şekil 7.13. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak elastik modül değerlerinin karşılaştırılması.

Tablo 7.29 ve Şekil 7.13'de görüldüğü gibi karbon liflerinin elastik modül değerleri, sıcaklığın artmasıyla birlikte arttığı bulunmuştur. Şekil 7.13 göstermektedir ki porozite düzeltmesinden sonra artan sıcaklıkla birlikte elastik modül değerleri 24.13 GPa'dan 92.39 GPa'ya kadar yükselmiştir. Karbon liflerin yapısında bulunan porozitenin etkisi dikkate alındığında elastik modül değerlerinde kayda değer bir artış olduğu açıkça görülmektedir. Eğer elastik modül değerlerinin hesaplanmasında porozitenin etkisi dikkate alınmazsa karbon lifine ait elastik modül değerlerinin değerlendirilmesinde hata olacağı düşünülmektedir. Karbonizasyon sıcaklığı daha da artırılırsa yapıdaki gözenek miktarının da azalacağı düşünülmektedir.

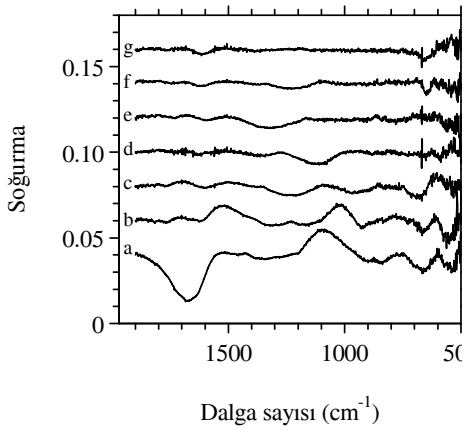
7.4.5. FT-IR Ölçümleri

Termal stabilizasyon sağlandıktan sonra sırayla 500, 600, 700, 800, 900, 1000 ve 1100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen PA66 esaslı karbon liflerin molekül yapısındaki değişimler FT-IR spektroskopik analiz yöntemi ile incelenmiştir.



Şekil 7.14. Karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak 4000-2400 cm^{-1} bölgesindeki karbon liflerinin FT-IR spektrumları. (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C; (e) 900 °C; (f) 1000 °C; (g) 1100 °C.

Şekil 7.14'daki karbon liflerinin 4000-2400 cm^{-1} bölgesindeki IR spektrumları incelenecek olursa ham PA66 lifinde yer alan hidrojen bağlı N-H gerilmesi, amit-II katlı tonu, metilen (CH_2) asimetrik ve simetrik gerilme pikleri karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla beraber tamamen ortadan kaybolmuştur. 4000-3500 cm^{-1} IR bölgesinde metal iyonlarının (Cu^{++}) etkisiyle şiddetli pikler görüldüğü düşünülmektedir. Amit (NH-C=O) grupları arasındaki zincirler arası hidrojen bağları komşu polimer zincirler arasında meydana gelir. Amit grubunun karbonil (C=O) oksijen atomuyla bakır iyonlarının birleşmesinden dolayı serbest N-H bantları ortaya çıkar ve bunun sonucunda hidrojen bağları etkisini kaybeder. Hidrojen bağlarının yokluğunda ise hidrojen bağlı N-H titreşimlerinin şiddeti termal stabilizasyonda azalmakla birlikte karbonizasyon işlemi sonrası tamamen kaybolmuştur. Bunun yanı sıra termal stabilizasyon işlemleri esnasında hidrojen atomlarının polimer zincirlerinden uzaklaşması sebebiyle C=C bağları oluşmaktadır. Metilen (CH_2) gruplarının şiddetinin azalması termal stabilizasyon reaksiyonları sırasında meydana gelen dehidrojenasyon reaksiyonlarının açık bir göstergesidir ve metilen gruplarının şiddeti karbonizasyonla birlikte kaybolmuştur. Karbonizasyon işlemiyle beraber C=C bağlarının oluştuğu ve molekül içi halkalaşma reaksiyonlarının gerçekleştiği öngörülmektedir.

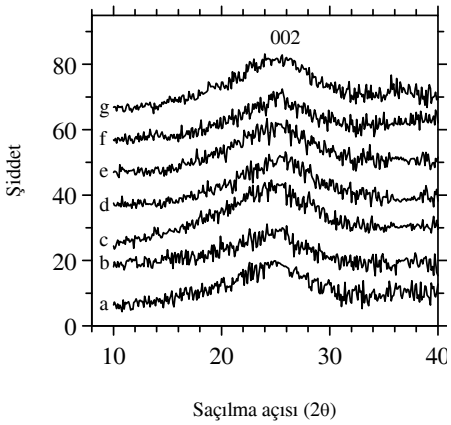


Şekil 7.15. Karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak 1900-500 cm^{-1} bölgesindeki karbon liflerinin FT-IR spektrumları. (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C; (e) 900 °C; (f) 1000 °C; (g) 1100 °C.

Şekil 7.15'de karbon liflerinin parmak izi bölgesinin görüldüğü 1900-500 cm^{-1} bölgesindeki IR spektrumları incelenecek olursa 1741 cm^{-1}'de yer alan karbonil (C=O) gerilme pikleri termal stabilizasyonda azalmakla beraber karbonizasyon sıcaklığının artmasına paralel olarak tamamen kaybolmuştur. Bu duruma bakır (Cu^{++}) iyonlarının oksijenle bağ yapmasının neden olduğu düşünülmektedir. IR spektrumunun 1640-1000 cm^{-1} bölgesinde yer alan amit-II bandı, amit-III bandı ve diğer titreşimlerin pikleri karbonizasyon sıcaklığı artışına bağlı olarak ortadan kaybolmuştur. 935-500 cm^{-1} IR bölgesinde yer alan amit-IV, amit-V, amit-VI bantları ve diğer eğilme ve gerilme pikleri de karbonizasyon işlemleri sonrası yok olmaktadır.

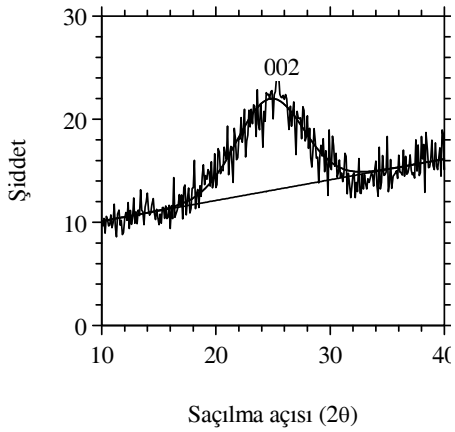
7.4.6. X-RD Ölçümleri

Termal stabilizasyon sağlandıktan sonra sırayla 500, 600, 700, 800, 900, 1000 ve 1100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen PA66 esaslı karbon liflerin kristal yapı tayini için X-RD analizleri yapılmıştır ve elde edilen difraktogramlar Şekil 7.16'de gösterilmiştir.



Şekil 7.16. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbonize olmuş PA66 liflerinin ekvatoral X-ışını difraksiyon grafikleri. (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C; (e) 900 °C; (f) 1000 °C; (g) 1100 °C.

Şekil 7.16'deki ekvatoral X-ışını difraksiyon izleri incelenecek olursa karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte piklerin sivri bir hale geldiği görülmektedir. Piklerdeki bu sivrileşme yapıda oluşan aromatik yapının sıkı bir şekilde paketlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Karbonizasyon sonucu elde edilen numunelerde oluşan bu sivrileşme halkalı yapıda karbon yapıların meydana gelmesi sırasında sıcaklık artışı ile birlikte grafit katmanların birbirine daha fazla yaklaşması sonucu çok katmanlı grafen yapıların oluşmasına bağlanmaktadır. X-RD analizlerinden piklere ait elde edilen veriler Tablo 7.30'da gösterilmiştir.



Şekil 7.17. 10-40° 2θ saçılma açısında 1000 °C'de elde edilen PA66 esaslı karbon lifinin ekvatoral X-ışını difraksiyon izine ait eğim uyarlaması.

Şekil 7.17'de 1000 °C'lik karbonizasyon sıcaklığında elde edilen PA66 esaslı karbon liflere ait 10-40° 2θ saçılma açısında 002 düzleminde yer alan ekvatoral X-ışını difraksiyon eğri analizi görülmektedir.

Tablo 7.30. 10-40° 2θ saçılma bölgesinde karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbonlaşmış PA66 liflerinin ekvatoral X-ışını difraksiyon piklerine ait analizler.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Pik konumu $(2\theta)_{002}$**	**(002) d-aralığı (nm)**	**Pik yüksekliği**	**Yarı yükseklik genişliği (°)**	**Kristal kalınlığı L_C (002) (nm)**	**Grafen katmanlarının sayısı (N)**
500	24.10	0.3690	11.97	10.94	0.826	2.239
600	24.34	0.3654	12.29	9.94	0.909	2.488
700	24.40	0.3645	12.50	9.59	0.942	2.584
800	24.65	0.3609	12.74	8.95	1.010	2.799
900	24.71	0.3600	13.98	8.02	1.127	3.131
1000	24.93	0.3569	14.42	7.52	1.202	3.368
1100	25.10	0.3545	14.45	7.21	1.255	3.540

Yapılan X-RD ölçümlerinde piklerin analizinden Bragg denklemi kullanılarak grafit katmanları arası d-aralığı hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra piklere ait yarı yükseklik genişliği, grafen katmanlarının sayısı ve Denklem 7.3 kullanılarak kristal kalınlığı (L_C) hesaplanmıştır.

$$\mathbf{Lc} = \frac{K.\lambda}{\beta.cos(\theta)} \tag{7.3}$$

Burada K Scherrer sabiti olup K=1 alınır, θ Bragg yansıma açısı, β (002) yansımasına ait yarı yükseklik genişliği ve λ ise X-ışını dalga boyu olup bu çalışmada 0.154056 nm alınmıştır.

Tablo 7.30 incelendiğinde karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla 002 yansımasına ait d-aralığı kademeli olarak azalmaktadır ve 0.3545-0.3690 nm arasında değişen değerlere sahiptir. Bunun yanı sıra β (002) yansımasına ait yarı yükseklik genişliği de karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte kademeli olarak azalmaktadır.

Tablo 7.30'a göre grafen katmanlar arası d-aralığı sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır. Bu azalma bize grafit katmanların birbirine daha da yaklaştığını göstermektedir. Tablo 7.30 incelendiğinde 002 yansımasına ait kristal kalınlığı (L_C) karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla beraber arttığı görülmektedir. 1100 °C'de kristal kalınlığı 1.255 nm değerine ulaşmıştır. Karbonizasyon sıcaklığının yükselmesiyle beraber kristal kalınlığı değerinin de artacağı tahmin edilmektedir. Bunun yanı sıra Tablo 7.30'a göre kristal kalınlığının artmasıyla grafen katmanları sayısı da artmaktadır.

7.4.7. Element Analizi

Termal stabilizasyon sağlandıktan sonra sırayla 500, 600, 700, 800, 900, 1000 ve 1100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen PA66 esaslı karbon liflerin içeriğinde bulunan C, H ve N elementlerinin yüzdesel değişimleri belirlemek için element analizi tayini yapılmıştır. Karbonizasyon aşaması esnasında karbon liflerine ait element analizi sonuçları Tablo 7.31'de verilmiştir.

Tablo 7.31. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbon liflerine ait element analizi sonuçları.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**C (%)**	**H (%)**	**N (%)**	**C/H**
500	70.81	2.84	10.38	24.93
600	72.08	1.92	9.93	37.54
700	73.67	1.67	8.84	44.11
800	74.81	1.39	7.60	53.82
900	73.29	1.05	6.01	69.80
1000	76.36	1.11	4.11	68.79
1100	79.62	0.97	2.65	82.08

Tablo 7.31'deki sonuçlar göstermektedir ki sıcaklığın artmasıyla karbon içeriği ve C/H oranı artmakta halbuki hidrojen ve azot içeriği azalmaktadır. Karbon liflerinin karbon içeriği sıcaklığın 1100 °C'ye çıkmasıyla kademeli olarak % 70.81'den % 79.62'ye yükselmiştir, halbuki hidrojen ve azot elementlerinin içeriği sıcaklığın artmasıyla kademeli olarak sırasıyla % 0.97 ve % 2.65'e düşmüştür. Karbonizasyon reaksiyonları sırasında, sıcaklık 500 °C'den 1100 °C'ye arttığında C/H oranı % 24.93'ten % 82.08'e yükselmiştir. Hidrojen ve azot içeriğinin azalması karbonizasyon reaksiyonları sırasında ortamdan H_2O, CO_2, HCN, NH_3 gibi uçucu gazların uzaklaşması ve reaksiyon sırasında oluşan büyük kütle kaybıyla açıklanabilir. Bu reaksiyonlar ayrıca grafen düzlemlerin uzamasına, genişlemesine ve kalınlaşmasına neden olur. Bu tür bir yapının oluşumu daha fazla grafen düzlemlerin oluşumuna imkan verir ve sonuçta oluşan karbon liflerin mekanik özelliklerinde iyileşmeyle sonuçlanır. 1100 °C'nin üzerindeki karbonizasyon sıcaklıklarında karbon liflerinin karbon içeriğinin daha da artacağı düşünülmektedir.

7.4.8. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Termal stabilizasyon sağlandıktan sonra sırayla 500, 600, 700, 800, 900, 1000 ve 1100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen PA66 esaslı karbon liflerinin elektriksel iletkenlik analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen veriler Tablo 7.32'de gösterilmiştir.

Tablo 7.32. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbonlaşmış PA66 liflerinin elektriksel özellikleri.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Özdirenç (Ω^{-1} cm^{-1})**	**İletkenlik (S cm^{-1})**	**Logaritmik iletkenlik**
500	$1.336\pm1.043\text{x}10^{6}$	$2.591\pm3.983\text{x}10^{-6}$	-5.93±0.56
600	$2.404\pm0.653\text{x}10^{6}$	$4.471\pm1.390\text{x}10^{-7}$	-6.37±0.13
700	$1.883\pm1.862\text{x}10^{6}$	$2.119\pm2.780\text{x}10^{-6}$	-6.01±0.62
800	$3.221\pm4.127\text{x}10^{4}$	$1.179\pm0.002\text{x}10^{-3}$	-3.79±1.17
900	$4.056\pm4.045\text{x}10^{2}$	$1.028\pm0.013\text{x}10^{-2}$	-2.32±0.63
1000	$2.378\pm3.332\text{x}10^{2}$	$1.261\pm0.010\text{x}10^{-2}$	-2.08±0.55
1100	$1.767\pm1.243\text{x}10^{2}$	$7.400\pm0.004\text{x}10^{-3}$	-2.18±0.28

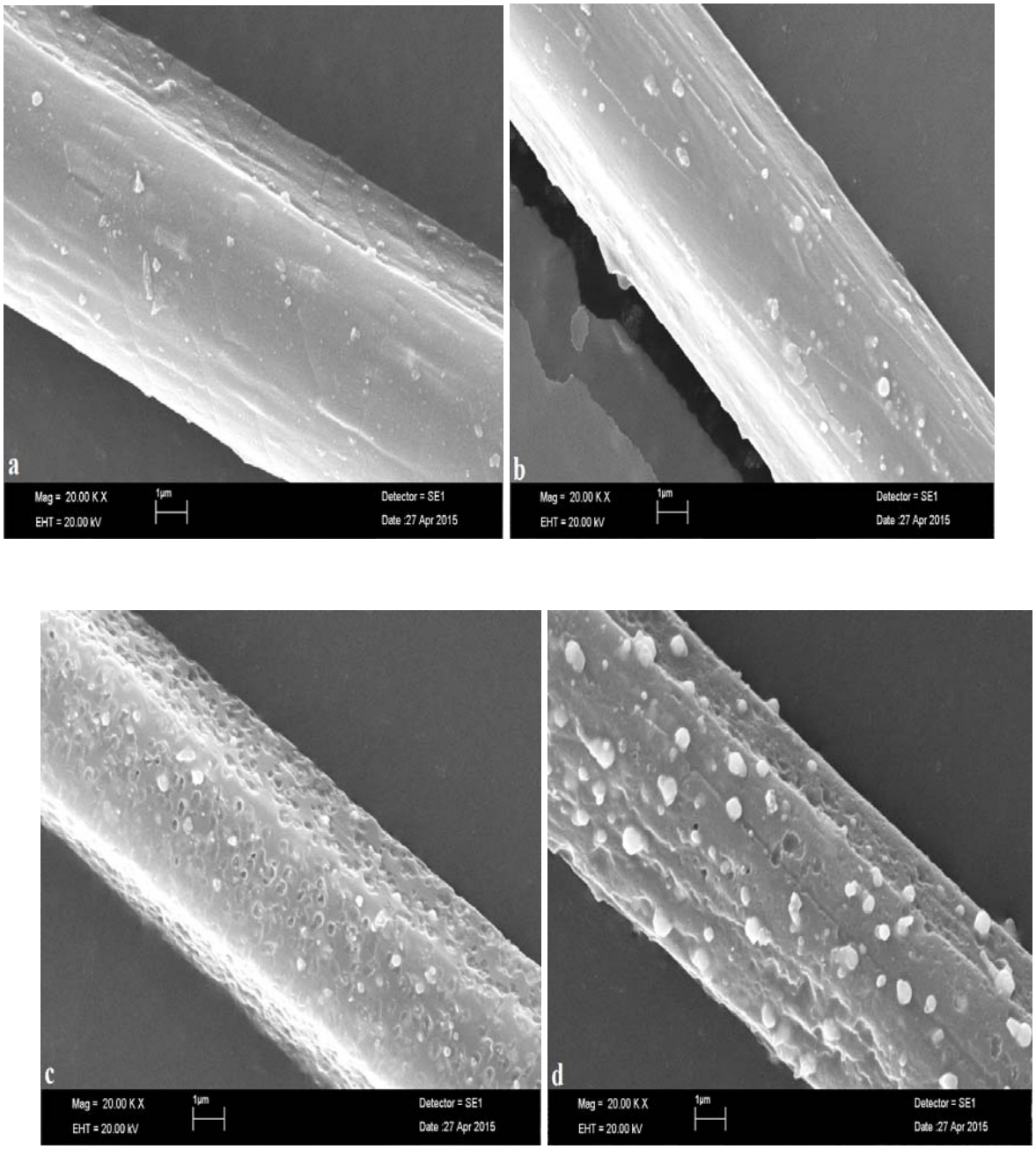
Tablo 7.32'deki sonuçlar incelendiği zaman karbon liflerinin özdirenç değerleri artan sıcaklıkla beraber azalmaktadır. Karbon lifinin özdirenç değeri 500 °C'de $1.336\text{x}10^{6}$ Ω^{-1} cm^{-1} iken 1100 °C'de $1.767\text{x}10^{2}$ Ω^{-1} cm^{-1} bulunmuştur.

Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte karbon liflerinin elektriksel iletkenliği kademeli olarak artmaktadır. Elektriksel iletkenliğindeki bu artışın sebebi karbon içeriğinin artması ve katmanların birbirine yaklaşmasıdır.

500-1100 °C arasındaki karbonizasyon reaksiyonları sırasında karbon olmayan elementlerin uzaklaşmasından dolayı karbon liflerindeki karbon içeriği kademeli olarak artar ve oldukça yüksek iletkenliğe sahip grafit olmayan karbon yapısı elektriksel iletkenlikte keskin bir artışa neden olma eğilimindedir. 500 °C'lik karbonizasyon sıcaklığında elektriksel iletkenlik $2.591\text{x}10^{-6}$ S/cm bulunmuştur ve 1100 °C'de keskin bir şekilde $7.4\text{x}10^{-3}$ S/cm'ye yükselir. Sonuçlar göstermektedir ki grafen benzeri yapıların büyümesi muhtemelen elektriksel iletkenlikte gözlenen artıştan sorumludur. Açıktır ki grafen katmanlarının kalınlığı elektriksel iletkenlikte gözlenen iyileşmelerden sorumludur. Karbon liflerinin elektriksel iletkenliğini iyileştirmek için daha yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında çalışılması gerekmektedir.

7.4.9. SEM Çalışması

Termal stabilizasyon sağlandıktan sonra sırayla 500, 700, 900 ve 1100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen PA66 esaslı karbon liflerinin yüzey özelliklerinde meydana gelen değişimi saptamak amacıyla SEM analizi yapılmıştır. SEM analizinde numunenin yüzey özelliklerini belirlemede her bir numune için ayrı ayrı 10000, 20000, 30000 ve 50000 büyütme oranları kullanılmıştır.



Şekil 7.18. PA66 esaslı karbon liflerinin SEM görüntüleri (x20000). a) 500 °C; b) 700 °C; c) 900 °C ve d) 1100 °C.

Şekil 7.18'de karbon liflerin SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 7.18'de görüldüğü gibi lif ekseni doğrultusu boyunca karbon lifler7inin yüzeyinde çok sayıda boşluklu yapı (gözenekli yapı) yer almaktadır. Bu duruma karbonizasyon sırasında meydana gelen reaksiyonların yol açtığı düşünülmektedir. Buna ek olarak yüzeydeki boşluklu yapının varlığı yüzeyde kusurlu yapı oluşumuna ve elde edilen karbon liflerinin mekanik özelliklerinin daha düşük olmasına yol açmaktadır. Lif çapları karbonizasyon işlemleri sonrası lif ekseni doğrultusu boyunca üniform şekildedir. 900 °C'de sayıca fazla görünen gözenekli yapı sıcaklığın 1100 °C'ye

yükseltilmesiyle azaldığı görülmektedir. Ayrıca lif yüzeyinde kimyasal işlemde kullanılan metal tuzları yani Cu nano partikül kalıntıları görülmektedir. Karbonizasyon sırasında uygulanan gerginlik nedeniyle lifin elips şeklini aldığı açıkça görülmektedir.

8.0 Meta-aramid karbonizasyon çalışmaları

8.1 Karbon verimi, lif çapı ve yoğunluk

Karbon verimi (yani kalan kısım) polimer hammaddeden karbon lif üretiminde önemli bir konu olarak bilinmektedir. Genellikle daha yüksek kütle kaybı ya da daha düşük verim, daha yüksek üretim maliyetleri ve daha düşük mekanik özelliklere neden olur. Hammaddenin yapısına bağlı olarak farklı işlem adımlarından elde edilen karbon verimlerin değişim göstermesi beklenmektedir. Tablo 8.1'de 500-1100 °C'de arasındaki sıcaklıkta hazırlanan karbon liflerinden elde edilmiş karbon verimleri gösterilmektedir. M-aramit hammaddesinin teorik karbon verimi % 70.6'dır. Tablo 8.1'de verilen sonuçlar göstermektedir ki sıcaklığın 1100 °C'ye artmasıyla karbon verimi % 69.7'den % 40.4'e düşmektedir.

Tablo 8.1. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak ön işlem görmüş karbonlaşmış m-aramit liflerinin özellikleri.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Lif çapı µm**	**Lif çapındaki kayıp (%)**	**Karbon verimi (%)**	**Yoğunluk g/cm^3**
New Star®	14.36±0.19	-	70.59±0.31	1.3485±0.0025
500	12.73±0.17	-11.4	69.86±0.35	1.4011±0.0021
600	10.87±0.18	-24.3	51.65±0.26	1.4439±0.0010
700	10.19±0.18	-29.0	49.48±0.31	1.4843±0.0086
800	9.59±0.16	-33.2	45.96±0.29	1.5127±0.0043
900	9.29±0.15	-35.3	45.01±0.25	1.5874±0.0031
1000	8.88±0.15	-38.2	40.99±0.32	1.6924±0.0018
1100	8.12±0.17	-43.5	40.44±0.27	1.7173±0.0014

Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak m-aramit esaslı karbon liflerinin lif çapı değerleri Tablo 8.1'de verilmiştir. 1100 °C'de elde edilen karbon lifin lif çapı ham m-aramit lifine göre toplam lif çapındaki % 43.5'lik bir azalmayla 12.7 µm'den 8.1 µm'ye düşmüştür.

Karbon liflerin lif çapı karbonizasyon işleminin 500 °C ve üzerinde gerçekleştiği zaman daha küçük olduğu bulunmuştur. Lif çapındaki önemli ciddi azalmalar 1100 °C'lik karbonizasyon

sıcaklığında gözlenmiştir. Lif çapındaki bu önemli düşüşün ana sebebi, karbonizasyon reaksiyonları sırasında m-benzendiamin, benzoik asit, benzamit, m-benzendikarbonitril, benzonitril, anilin ve m-siyanobenzoik asit gibi uçucular formunda karbon içermeyen elementlerin kaybıyla oluşan kütle kaybından kaynaklanmaktadır.

Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak nihai karbon liflerin yoğunluk değerleri Tablo 8.1'de verilmiştir. Ham m-aramit lifin yoğunluğu yoğunluk kolonunun kullanılmasıyla 1.3485 g/cm^3 olduğu bulunmuştur. Sıcaklık 500 °C'den 1100 °C'ye arttığında karbon liflerinin yoğunluk değerleri 1.4011 g/cm^3'den 1.7173 g/cm^3'ye yükselmiştir. Sıcaklığın artmasıyla yoğunluktaki artış muhtemelen karbon liflerinin yapısındaki yoğun çapraz-bağlanmalar ya da halkalaşmanın iyileşmesinden dolayı bütün yapının gelişmesiyle açıklanabilir. Sıcaklığın artmasıyla yoğunluktaki artış ayrıca çapraz bağlı heterosiklik halkaların ve halkalaşma reaksiyonlarının oluşmasının bir sonucu olarak karbon içermeyen elementlerin yapıdan uzaklaşmasının yanı sıra karbon bazal düzlemlerin genişlemesi ve uzamasından kaynaklanmaktadır.

8.2 Element analizi

Karbonizasyon işleminden elde edilen karbon liflerin element analizi sonuçları Tablo 8.2'de verilmiştir. m-aramit esaslı karbon liflerinin element analizi 5 °C/dak'lık sabit ısıtma hızı altında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki artan sıcaklıkla karbon içeriği ve C/H oranı artmakta halbuki hidrojen ve azot içeriği azalmaktadır.

Tablo 8.2. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbon liflerin element analizi.

Sıcaklık (°C)	C(wt.%)	H(wt. %)	N(wt. %)	C/H
500	70.986±2.1	4.182±0.56	11.275±	16.97
600	74.750±1.4	3.298±0.42	10.939±	22.67
700	75.706±1.6	2.270±0.53	8.630±	33.343
800	76.752±1.2	1.072±0.33	6.322±	71.62
900	77.091±1.8	0.714±0.19	5.592±	107.95
1000	78.351±2.0	0.634±0.11	3.659±	123.61
1100	80.115±2.4	0.320±0.48	2.692±	250.67

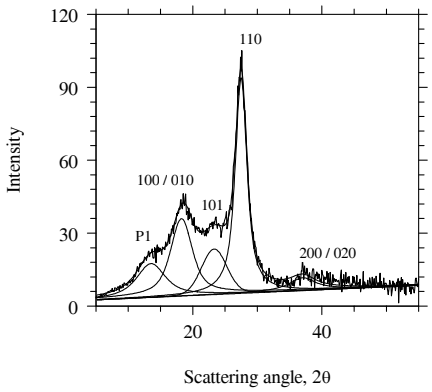
Karbonizasyon işlemi sırasında büyük bir kütle kaybı vardır, yukarıda da bahsedildiği gibi bazı katranlı maddelerin ve uçucu gazların büyük bir kısmının üretimiyle karbon içeriği artarken H ve N içeriği azalmaktadır (Tablo 8.2).

Tablo 8.2'de görüldüğü gibi sıcaklığın 1100 °C'ye artmasıyla karbon liflerinin karbon içeriği kademeli olarak % 71'den % 80'e yükselmektedir halbuki azot ve hidrojen elementlerin içeriği sıcaklığın artmasıyla kademeli olarak sırasıyla % 2.7'den % 0.3'e düşmektedir. Karbon içeriğindeki artış göstermektedir ki lif ekseni doğrultusu boyunca karbon lif yapılarının sıklaştırılmasına ve yeniden düzenlenmesine yol açan beklentiyle karbonizasyon reaksiyonları sırasında daha fazla karbon bazal düzlemler oluşmaktadır. Karbonizasyon reaksiyonları sırasında sıcaklık 500 °C'den 1100 °C'ye arttığı zaman C/H oranı % 17'den % 251'e yükselmektedir.

Beklenmektedir ki 500 °C ve üzerindeki karbonizasyon sıcaklığında, son derece organize olmuş aromatik halkalar içeren zincirler arası çapraz bağlı m-aramit zincirlerinden dolayı grafen katmanların yoğun büyümesiyle meydana gelmektedir. m-benzendiamin, benzoik asit, benzamit, m-benzendikarbonitril, benzonitril, anilin ve m-siyanobenzoik asit formunda uçucuların oluşması karbonizasyon reaksiyonları sırasında gerçekleşir. Karbonizasyon reaksiyonları ayrıca grafen düzlemlerin uzaması, genişlemesi ve kalınlaşmasıyla sonuçlanır. Bu tür bir yapının oluşumu daha fazla grafen düzlemlerin oluşumuna imkan verir ve sonuçta oluşan karbon liflerin mekanik özelliklerinde iyileşmeyle sonuçlanır.

8.3 X-ışını difraksiyonu

m-aramit hammaddesi ve bu çalışmada hazırlanan nihai karbon liflerinin mikro yapısal parametreleri ekvatoral X-ışını difraksiyon izleri analiz yöntemiyle elde edilmiştir. Şekil 1'de gösterilen ham m-aramit lifinin ekvatoral X-ışını difraksiyon izi, 100/010, 110 ve 200 yansımaları ve sırasıyla 0.486, 0.324 ve 0.243 nm d-aralıklarına sahip üç kristalin pik tarafından karakterize edilmiştir.



Şekil 8.1. m-aramit lifin ekvatoral X-ışını difraktogramının eğri analizi.

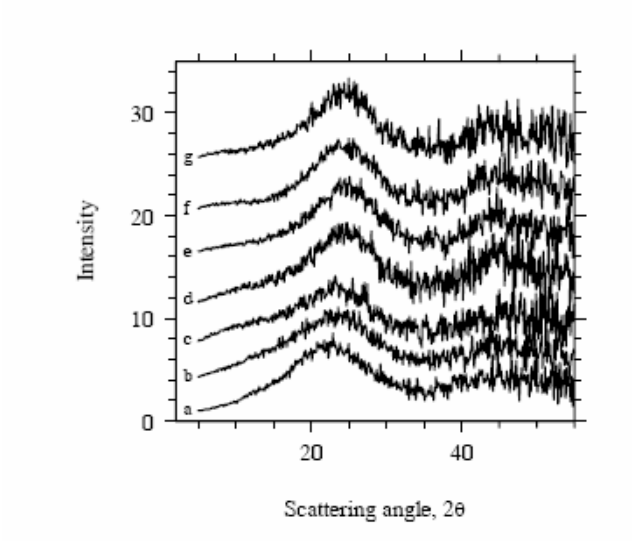
Gözlenen yansımalar a=0.527 nm, b=0.525 nm, c (lif ekseni)=1.13 nm, α=111.5°, β=111.4° ve γ=88° boyutlarıyla triklinik birim hücre olarak dizinlenmiştir. Varsayalım ki tek monomerik birim içeren birim hücre 1.47 g/cm^3 olarak hesaplanan yoğunluğu 23 °C'de ölçülen ve gözlenen 1.3485 g/cm^3 yoğunluk değeriyle oldukça iyi olduğu kabul edilmektedir. Simetri merkezine sahip olmayan polimer molekülü P1 uzay grubu seçilmiştir. Ham m-aramit lifinin ekvatoral X-ışını difraksiyon izinin eğim uyarlaması, pik konumu, pik yüksekliği ve yarı-yükseklik genişliği açısından doğru pik parametreleri elde etmek için gerçekleştirilmiştir. Eğim uyarlaması farklı kristal yapıyla ilişkili 0.69 nm d-aralığına sahip bir pik gösterir. İleri sürülmektedir ki m-aramit lifi iki farklı kristal yapıyla polimorfik bir yapıya sahip olabilir. Şimdiye kadar yayınlanan literatürde m-aramit liflerinin polimorfik kristal yapısını değerlendirmek için gerçekleştirilmiş çalışma görünmemektedir. Eğim uyarlaması ayrıca ek bir pik içeren (101) difraksiyon düzlemi olarak dizinlenmiştir (Şekil 8.1). Kuvvetle muhtemeldir ki bu yansımanın azimutal yayılması tarama aşaması sırasında ekvatoral bölge kesişmiştir. Şekil 8.1'de çizilen ham m-aramit lifinin eğri analizinden elde edilen pik parametreleri Tablo 8.3'te verilmiştir.

Tablo 8.3. Ham m-aramit lifinin eğim uyarlaması yapılmış ekvatoral X-ışını difraksiyon izinin çözülmüş pik parametreleri.

Pik referansı	f	A (Yükseklik)	W (Genişlik)	Konum (2θ)	Gözlenen d-aralığı (nm)	Hesaplanan d-aralığı (nm)
-	0.76	103.8	5.69	13.5263	0.69	0
100/010	0.65	198.9	4.56	18.5020	0.48565	0.4852-0.4874
101	0.07	100.1	5.51	23.3165	0.3812	0.3817
110	0.78	295.8	2.30	27.4950	0.3241	0.3258
200/020	1.0	40.3	5.01	37.007	0.2427	0.2426-0.2437

Karbon liflerinde grafen düzlemler birbirine paralel katman düzlemleriyle lif ekseninin uzunlaması boyunca düzenlenmektedir. Bu grafen katman düzlemleri yaklaşık olarak lif eksenine paralel üst üste yığılmış turbostratik aromatik katmanlar tarafından oluşmuştur.

Karbonizasyon sıcaklığının 500 °C'den 1100 °C'ye yükselmesiyle, sırasıyla (002) ve (100) grafit benzeri düzlemlerin difraksiyon piklerine karşılık gelen 2θ= 22 ve 45°'de merkezlenmiş iki geniş difraksiyon pikleriyle karbonlaşmış bir yapıya dönüşüm işaretlerini göstermeye başlamıştır (Şekil 8.2).



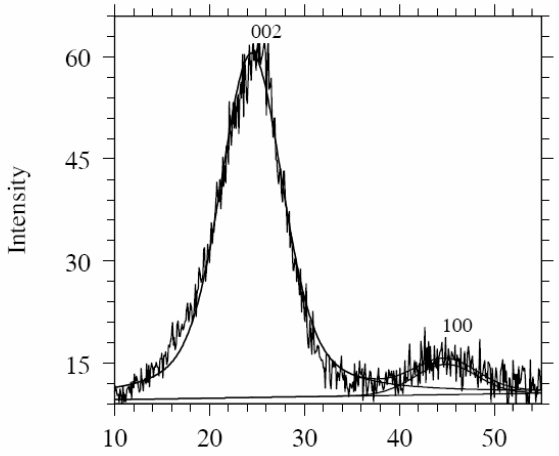
Şekil 8.2. Karbon liflerinin ekvatoral X-ışını difraksiyon izleri. (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C; (e) 900 °C; (f) 1000 °C; (g) 1100 °C.

Şekil 8.2'de görüleceği gibi (002) piki göreceli olarak güçlü ve geniştir halbuki (100) piki yarı-yükseklik genişliği açısından göreceli olarak zayıf ve geniştir. Scherrer denklemi 002 yansımasının yarı-yükseklik genişliğinden L_c (kalınlık ya da üst üste yığılan katman düzlemlerin yüksekliği) değerini hesaplamak için kullanılmıştır. Bragg denklemi (002) difraksiyon pikinden d-aralığını (katman düzlemler arasındaki mesafe) hesaplamak için kullanılmıştır. Böylece tek kristaldeki ortalama katman düzlemleri L_c/d_{002}'den hesaplanabilir.

500-1100 °C aralığındaki karbonizasyon sıcaklıklarında hazırlanan karbon liflerinin 2θ 5-55° aralığındaki ekvatoral X-ışını difraksiyon izleri Şekil 8.2'de gösterilmiştir.

Şekil 8.2'de gösterilen karbon liflerin ekvatoral X-ışını difraksiyon izleri düzensiz karbon katmanların varlığını gösteren geniş bir difraksiyon piki tarafından tanımlanmaktadır. Difraksiyon piklerinin konumu daha yüksek difraksiyon açılarına hareket eder ve yarı-yükseklik genişlikleri grafen benzeri karbon katmanların kalınlığı ve (002) yansımasının katmanlar arası d-aralığındaki azalmayı gösteren sıcaklığın artmasıyla hafifçe daralmış olur.

Pik konumu, pik şiddeti ve yarı-yükseklik genişliği açısından pik parametrelerini belirlemek için Şekil 8.2'de gösterilmiş X-ışını difraksiyon izleri için eğim uyarlaması yapılmıştır. 1100 °C'de hazırlanan karbon lif için tipik bir eğim uyarlaması Şekil 8.3'te verilmiştir. X-ışını difraksiyon izlerinin eğim uyarlamasından elde edilen yapısal parametreler Tablo 8.4'te gösterilmiştir.



Şekil 8.3. 1100 °C'de hazırlanmış karbon lifin ekvatoral X-ışını difraktogramının eğri analizi. Tarama açısı aralıkları 2θ= 5-55°'dir.

Tablo 8.4. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbonlaşmış m-aramit liflerinin ekvatoral X-ışını difraksiyon eğrilerinin 2θ= 10-40° saçılma bölgesindeki analizi.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	Pik konumu $(2\theta)_{002}$	d-aralığı (002) nm	Pik yüksekliği	Yarı-yükseklik genişliği (°)	Profil fonksiyon parametresi	L_C (002) nm	Grafen katmanların sayısı (N)
500	21.86	0.4062	5.00	13.78	0.00	0.653	1.60
600	22.35	0.3974	4.64	13.06	0.00	0.689	1.73
700	22.78	0.3899	4.89	12.42	1.00	0.725	1.86
800	24.04	0.3699	4.89	11.33	0.82	0.797	2.15
900	24.11	0.3688	6.00	10.79	0.66	0.837	2.27
1000	24.13	0.3685	5.45	10.75	0.00	0.839	2.28
1100	24.34	0.3653	6.10	10.31	0.72	0.877	2.40

Eğim uyarlaması işleminden elde edilen sonuçlar göstermektedir ki (002) yansımasının pik konumu sıcaklığın 500 °C'den 1100 °C'ye artmasıyla 21.9°'den 24.3°'ye daha yüksek bir difraksiyon açısına hareket eder, katmanlar arası d-aralığı ise 0.406 nm'den 0.365 nm'ye azalmaktadır.

Scherrer denklemi kullanılarak görünür kristal kalınlığı (L_c), enstrümental genişleme düzeltmesi sonrası (002) difraksiyon pikinin yarı-yükseklik genişliği kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar gösteriyor ki kristal kalınlığı (yani grafen) sıcaklığın 500 °C'den 1100 °C'ye artmasıyla 0.653 nm'den 0.877 nm'ye artmaktadır. Kristal kalınlığının (L_c) artması sıcaklık 500 °C'den 1100 °C'ye yükseldiğinde grafen katmanları 1.6'dan 2.4'e artmasına karşılık gelir (Tablo 8.4).

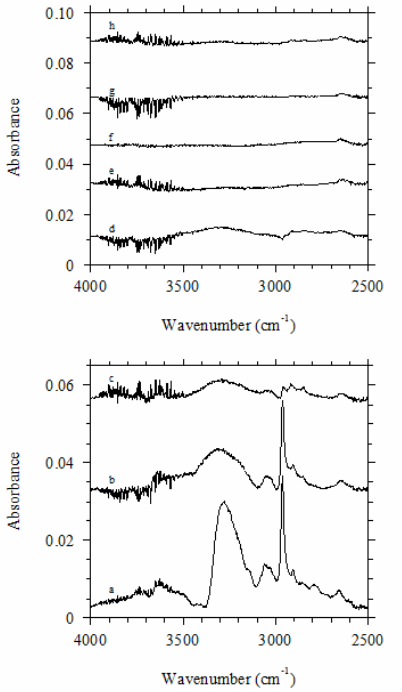
(100) difraksiyon pikinin şiddeti hafifçe daha güçlü hale gelir ve bunun yarı-yükseklik genişliği sıcaklığın 500 °C'den 1100 °C'ye artmasıyla grafen düzlemlerin düzlem içi boyutunun (L_a) bir artışıyla hafifçe daha dar hale gelir.

500 ve 1100 °C arasında hazırlanan karbon liflerinin X-ışını difraksiyon izleri karşılaştırıldığı zaman 1100 °C'de hazırlanan karbon lifine karşılık gelen (100) difraksiyon pikinin yarı-yükseklik genişliği (yani genişliği) geniştir fakat saptanabilir halbuki 500 °C'de hazırlanan numuneye karşılık gelen aynı pikin genişliği saptanamayacak kadar geniştir (Şekil 8.2). 1000 °C'de hazırlanmış karbon lifin ekvatoral X-ışını difraksiyon izi ayrıca saptanabilir (100) difraksiyon saçılması gösterir. (100) difraksiyon piki 800-900 °C ve altında hazırlanmış

karbon lifleri için saptanamaz hale gelir. Eğim uyarlaması ve enstrümental genişleme düzeltmesi sonrası (Şekil 8.3) 1100 °C'de hazırlanmış karbon lifi için grafen düzlemin düzlem içi kristal boyutu (L_a) Scherrer denklemi (1) kullanılarak 1.83 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç gösteriyor ki 500 ve 1100 °C arasındaki sıcaklıklarda hazırlanmış karbon lifleri için düzlem içi kristal boyutu (L_a) değerleri 2 nm'nin altında olması beklenmektedir.

8.4 IR spektroskopisi

Bu çalışmamız sırasında, karbonizasyon reaksiyonları esnasında meydana gelen yapısal değişimleri incelemek ve gözlemlemek için orta-IR spektroskopisi kullanılmıştır. Ham m-aramit hammaddesi ve 500 ve 1100 °C arasındaki sıcaklıklarda hazırlanmış karbon liflerinin 4000-2500 cm^{-1}'deki IR spektrumları Şekil 8.4'te çizilmiştir. Ham m-aramit lifinin IR spektrumu bant tayinleri listesi Tablo 5'te verilmiştir. Ham m-aramit lifinin IR spektrumu karbonizasyon reaksiyonları sırasında yapısal dönüşümlerin temelini oluşturur. Şekil 4a numunelerin yüzeyinde mevcut olan adsorbe edilmiş nemin varlığından dolayı maksimum 3440-3520 cm^{-1} ile 3700 ve 3400 cm^{-1} arasında OH gerilme titreşimlerine ait geniş bir emilim gösterir. Spektrum ayrıca metil (CH_3) gerilme titreşimine ait geçici olarak 2960 cm^{-1}'deki bantla birlikte 3285 cm^{-1}'de merkezlenmiş hidrojen bağlı N-H gerilme titreşimini içerir, kökeni ise belirsizdir. Bu eser miktarda safsızlıkların varlığından dolayı olabilir. Bu bölgede IR spektrumu ayrıca 3052 cm^{-1}'deki aromatik C-H titreşimini içerir. 1900-500 cm-1 bölgesi durumunda, Şekil 8.5a'da çizilen IR spektrumları 1644 cm^{-1} (amid I, özellikle C=O gerilmesi), 1522 cm^{-1} (amid II) ve 1259 cm^{-1} (amid III)'deki bantlar karakteristik amit bantlarının varlığını gösterir. Bu bölgede ek olarak aromatik C=C gerilme titreşiminden dolayı 1600 cm^{-1}'de bant görünür. Aromatik C-N gerilme titreşimleri sırasıyla 1339 ve 1306 cm^{-1}'de merkezlenmiştir (Tablo 8.5).

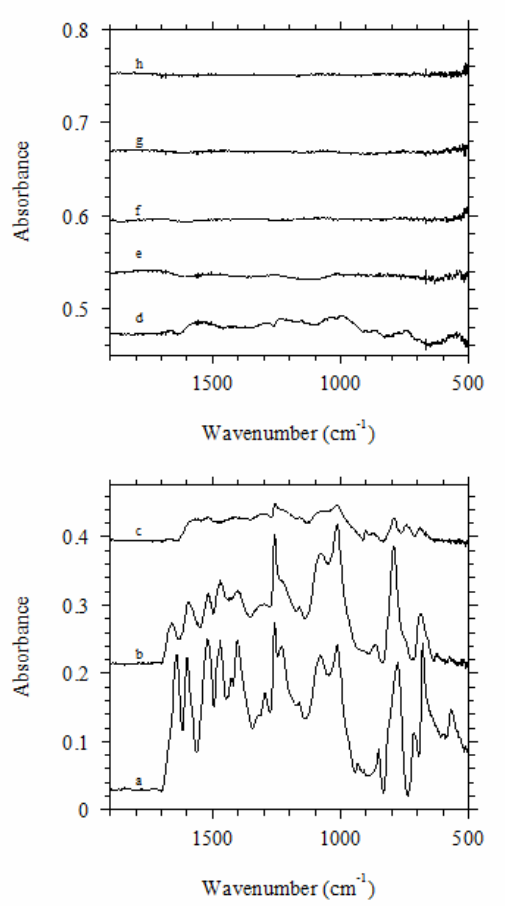


Şekil 8.4. 4000-2500 cm^{-1} bölgesindeki karbon liflerin FT-IR spektrumları. (a) ham m-aramid lifi; (b) 500 ºC; (c) 600 ºC; (d) 700 ºC; (e) 800 ºC; (f) 900 ºC; (g) 1000 ºC; (h) 1100 ºC.

Tablo 8.5. Ham m-aramit lifinin IR spektrumuna ait bant tayinleri.

Dalga sayısı (cm^{-1})	**Bant tayini**
3300-3311	N-H stretching in a secondary amide in *trans* form with a bonded hydrogen
3052	C-H stretching vibrations in an unsaturated compound
1644	Amide C=O stretching in a hydrogen-bonded secondary amide (amide I band)
1600	C=C stretching vibrations of aromatic ring
1522	Coupling of C-N stretching and N-H deformation modes of C-N-H group (amide II)
1471	-
1406	-
1339	Aromatic C-N stretching vibration
1306	Aromatic C-N stretching vibration
1259	C-N stretching (amide III band)
1232	-
1081	-
1015	-
854	Out of plane C-H deformation vibrations in a meta-substituted aromatic ring
778	Out of plane C-H deformation vibrations in a meta-substituted aromatic ring
715	Out of plane N-H deformation mode
684	Out of plane C-H deformation vibrations in a meta-substituted aromatic ring

Karbonizasyon sıcaklığı 500 °C ve üzerinde artmasıyla hidrojen bağlı N-H gerilmesi, C=O gerilme ve diğer amit bantlarından (amit II, III ve IV) dolayı bantların şiddeti azalmıştır, bu durum karbonizasyon reaksiyonları sırasında azot, hidrojen ve oksijen içerikli grupların uzaklaşmasını gösterir.



Şekil 8.5. 1900-500 cm^{-1} bölgesindeki karbon liflerin FT-IR spektrumları. (a) ham m-aramid lifi; (b) 500 ºC; (c) 600 ºC; (d) 700 ºC; (e) 800 ºC; (f) 900 ºC; (g) 1000 ºC; (h) 1100 ºC.

Şekil 8.4 ve 8.5 'te verilen IR spektrumları artan reaksiyon sıcaklığıyla pik şiddetlerindeki azalmayı gösterir. Absorbsiyon şiddetindeki azalma daha yüksek frekanslarda ilerleyen genişleme ile hidrojen bağlı N-H bantları gözlenmektedir. Hemen hemen bantların tamamı mevcut polimer zincirlerinin bir parçası olarak fonksiyonel grupların (özellikle N-H ve C=O) kaybolmasından dolayı 500 °C ve üzerindeki reaksiyon sıcaklığı sonrası zayıfladığı gözlenmiştir. Aynı zamanda aromatik yapıların kondenzasyonu 1600 cm^{-1}'deki C=C gerilmesinin genişlemesiyle görüldüğü gibi polisiklik yapıların oluşmaya başladığı

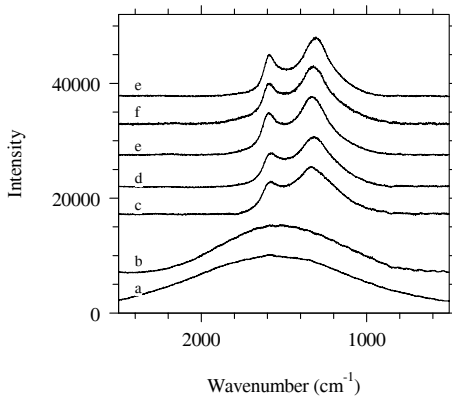
bulunmuştur (Şekil 5c-d-e). 800 °C'de karbonlaşmış numunenin IR spektrumunda bu bandın sadece küçük bir kısmı gözlemlenebilir (Şekil 8.5e). 900 °C ve üzerindeki karbonizasyon sonrası karbon liflerin IR'si tamamen görünmez hale gelir. Görünüyor ki karbon lifindeki daha büyük karbonizasyon derecesiyle IR spektrumunda daha az saptanabilirdi.

500 °C ve üzerindeki karbonizasyon işlemleri kademeli zayıflama ve polimer zincirleri arasında oluşan hidrojen bağlarının kopmasından dolayı hidrojen bağlı N-H gerilme titreşimlerinin şiddetinin nihai olarak kaybolmasını gösterir (Şekil 8.4). Şekil 8.5'te görüntülenen IR spektrumları kademeli zayıflamayı ve karakteristik amit bantlarının nihai olarak kaybolmasını gösterir. 500 °C'de hazırlanmış karbon life ait 1644 cm^{-1}'deki amit I bandı muhtemelen karbonizasyon reaksiyonlarının başlamasından dolayı 1663 cm^{-1}'e kayar. Böyle kaymalar bu bölgedeki diğer bantların durumunda gözlenmiştir.

Karbonizasyon işlemleri 500 ve 600 °C'de kademeli zayıflamaya ve polimer zincirleri arasında hidrojen bağlarının kaybından dolayı 3400-2900 cm^{-1} bölgesinde 800-1100 °C'deki hidrojen bağlı NH titreşimlerin kaybolmasına neden olmuştur (Şekil 8.4). 1900-500 cm^{-1} bölgesindeki karbon liflerine karşılık gelen karbonil (C=O) ve birkaç amit titreşimlerini içeren IR soğurma bantlarının şiddetlerinin 500, 600 ve 700 °C'de kademeli olarak zayıfladığı ve 800 °C ve üzerinde karbonizasyon reaksiyonları sırasında oksijen ve hidrojen içerikli fonksiyonel grupların uzaklaşmasını göstererek tamamen kaybolduğu gözlemlenmiştir (Şekil 8.5). Bu bulgular açıkça göstermektedir ki 700 °C ve üzerinde yapılar tamamen karbon lifine dönüşmüştür.

8.5 Raman spektroskopisi

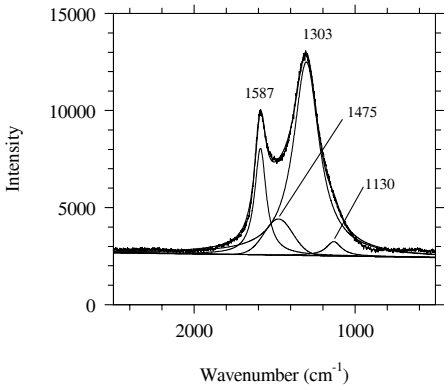
Raman spektroskopisi, karbon içerikli malzemelerin yapısal özelliklerini araştırmak için en önemli hassas araştırma araçlarından biri olarak tanınmaktadır. Raman spektrumları mükemmel grafit esaslı malzemelerin kristal yapısı üzerinde bilgi verir. Raman spektrumları karbon liflerin spektroskopik karakterizasyonu için kullanılmıştır. Şekil 8.6'da 500 ve 1100 °C arasındaki sıcaklıklarda hazırlanan karbon liflerin tipik Raman spektrumları gösterilmektedir. Şekil 8.6'da gösterilen karbon liflerin Raman spektrumlarındaki ana özellikleri, sırasıyla 1588 ve 1330 cm^{-1} civarında merkezlenmiş olan G ve D bantları olarak isimlendirilmektedir.



Şekil 8.6. Karbon liflerinin Raman spektrumları. (a) 500 ºC; (b) 600 ºC; (c) 700 ºC; (d) 800 ºC; (e) 900 ºC; (f) 1000 ºC; (g) 1100 ºC.

G-bandı, tek kristal grafitte gözlenen ve düzlem içi sp^2-bağlı kristal karbon titreşimlerine dayanmaktadır. Polikristal grafit için fakat 'düzensiz' pik (D-bandı) olarak ifade edilen diğer pikte tipik olarak gözlenmektedir. Bu bant, yapısal kusurlarla (D-bandı) düzlem içi sp^2-bağlı karbon titreşimlerine dayanmaktadır. D-bandı ayrıca turbostratik karbonun kuvvetli bozulmuş yapısı ve düzensizlikle de ilişkilidir ve mükemmel grafitin Raman spektrumunda mevcut değildir. T-bandı karbon içerikli numunelerdeki sp^3 karbona verilen isimdir. Geniş D''-bandı grafit fazdaki sp^2 bağlı amorf karbonla ilişkilidir.

Doğru spektroskopik parametreler elde etmek için Şekil 8.6'da çizilen Raman spektrumları için eğim uyarlaması işlemi kullanılmıştır. Şekil 8.7'de 1100 °C'de karbonlaşmış numune için Raman spektrumunun tipik bir eğim uyarlaması gösterilmektedir. Karbon lifleri için en iyi eğim uyarlaması 1120 (T-bandı), 1330 (D-bandı) ve 1590 (G-bandı) cm^{-1}'deki üç Lorentzian pikiyle ve 1515 (D''-bandı) cm^{-1}'deki Gaussian pikiyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.6'de gösterilen Raman spektrumları G- ve D- bantlarına karşılık gelen birinci dereceden iki baskın bant tarafından karakterize edilmektedir.



Şekil 8.7. 1100 °C'de hazırlanmış karbon lifine ait Raman spektrumun eğim uyarlaması.

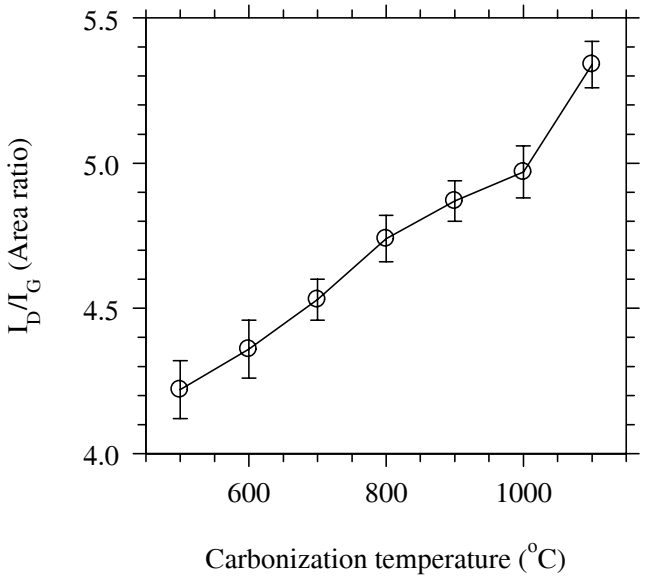
Raman spektrumlarının eğim uyarlamasından belirlenen sonuçlar göstermektedir ki daha yüksek sıcaklıklarda sp^2-bağlı kristalin karbonların büyümesine dayanan G-bandının pik konumu, 500-1100 °C arasında 1574 cm^{-1}'den 1594 cm^{-1}'e kaydığı bulunmuştur. Aynı bandın genişliği daha yüksek işlem sıcaklıklarındaki karbon lifinde düzenli bir artış göstererek daha dar bir hale gelir (Tablo 8.6). Raman bantlarının genişliğinin daralması sıcaklıktaki artışla yapısal düzenlemeye ya da düzenli karbon elementine dayanmaktadır.

Tablo 8.6. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak m-aramit liflerinin karbonizasyonundan elde edilen Raman spektrumlarının analizi.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Yarı-yükseklik genişliği (G)**	**Pik konumu (G)**	**Pik konumu (D)**	**Yarı-yükseklik genişliği (D)**
500	250±2	1574±1	1340±1	401±21
600	200±4	1576±1	1336±1	345±20
700	150±3	1580±1	1334±1	321±15
800	110±5	1584±1	1326±1	294±7
900	89±3	1586±2	1322±1	250±3
1000	94±2	1592±1	1320±2	270±1
1100	77±2	1594±2	1310±2	225±3

Görülmektedir ki D-bandının yarı-yükseklik genişliği (HHW) sıcaklığın artmasıyla 401 cm^{-1}'den 225 cm^{-1}'e azalmaktadır (Tablo 8.6). Bu davranış poliaromatik yığın boyutundaki artıştan kaynaklanan sıralama derecesindeki bir artışa dayanmaktadır. D-bandının genişliği düzensiz poliaromatik yığınların derecesini tahmin etmek için önemli parametre olarak

kullanılmıştır. D-bandının genişliğindeki azalma, poliaromatik katmanların oluşumu, alifatik ve aromatik karbonlar arasında meydana gelen çapraz bağların kaybolması ve karbonizasyon aşaması sırasında oksijen-içerikli fonksiyonel grupların buharlaşmasıyla ilişkilidir.



Şekil 8.8. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbon liflerin Raman spektrumlarının analizinden elde edilen I_D/I_G'nin (alan oranı) değişimi.

D- ve G- bantlarının bütünleşik alanlarının oranı, I_D/I_G, düzlem içi kristal boyutu (L_a)'nın bir ölçümü olarak sıkça kullanılmaktadır. Bu nedenledir ki G-bandının şiddeti ortalama düzenli grafit kristallerin hacminin bir ölçümü olarak kabul edilebilir ve D-bandının şiddeti grafit düzlemlerin kenarındaki karbon atomlarının yüzey alanının bir ölçümü olarak kabul edilebilir. Böylece I_D/I_G oranının analizi ortalama kristal kalınlığı ölçümünü verir. Böyle bir yaklaşım grafitik malzemelerin düzlem içi kristal boyutuna (L_a) ters orantılı olarak gösterilen I_D/I_G oranı Tunistra ve Koenig tarafından ileri sürülmüştür. Şekil 8.8 göstermektedir ki D- ve G-bantlarının bütünleşik alanlarının oranı, I_D/I_G, sıcaklığın artmasıyla yükselmektedir. Bu karbonlaşmış yapının tipik olarak başlamış olduğunu göstermektedir. Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça, boyut ve/veya sayıca 4 ya da 5 karbon atomlu zincir yapılar içeren kristaller büyür ve bu I_D/I_G artmasına neden olan Raman saçılmasına katkıda bulunur. D- ve G- bantlarının bütünleşik alanlarının oranındaki artış I_D/I_G göstermektedir ki grafen benzeri yapılar, yüksek işlem sıcaklıklarına maruz kaldığı gibi daha fazla amorf yapıların yeniden oluşmasıyla büyür. Hem X-ışını difraksiyonu hem de Raman spektroskopisi metotlarından ölçülebilir düzlem içi kristal boyutunu (L_a) elde etmek için daha yüksek karbonizasyon sıcaklıklarına (>1100 °C) ihtiyaç duyulmaktadır.

8.6 Mekanik özellikler

1100 °C'lik karbonizasyon sıcaklığı yeterince yüksek olmamasına rağmen grafit olmayan yapıya sahip m-aramit liflerini karbon liflerine dönüştürmek için etkiliydi. Mekanik özellikleri iyileştirmek için daha yüksek sıcaklıklar kullanılmalıdır. 500 ve 1100 °C arasındaki sıcaklıklarda hazırlanan karbon liflerinin mekanik özelliklerinin bir özeti Tablo 8.7'de verilmiştir.

Tablo 8.7. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak stabilize olmuş ve karbonlaşmış m-aramit liflerinin mekanik özellikleri. Çene mesafesi ve çekme oranı sırasıyla 10 mm ve % 10/dak'dır.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Porozite (%)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Kopma uzaması (%)**	**Deneysel elastik modül (GPa)**	**Düzeltilmiş elastik modül (GPa)**	**Elastik modüldeki iyileşme (%)**
New Star®	-	418.04±18.9	13.83±1.23	22.67±1.75	-	-
500	24.92	127.500±8.4	2.98±0.64	9.36±1.22	12.47	33.23
600	24.30	80.858±11.5	1.30±0.34	9.39±1.35	12.40	32.06
700	23.65	83.121±16.4	0.75±0.24	21.75±4.09	28.49	30.99
800	26.18	119.503±27.5	0.57±0.17	37.16±5.48	50.34	35.47
900	22.77	142.866±32.3	0.52±0.23	45.48±5.93	58.89	29.49
1000	17.72	199.703±38.4	0.50±0.40	49.38±7.94	60.02	21.53
1100	17.24	209.510±39.1	0.48±0.11	66.79±6.54	80.71	20.84

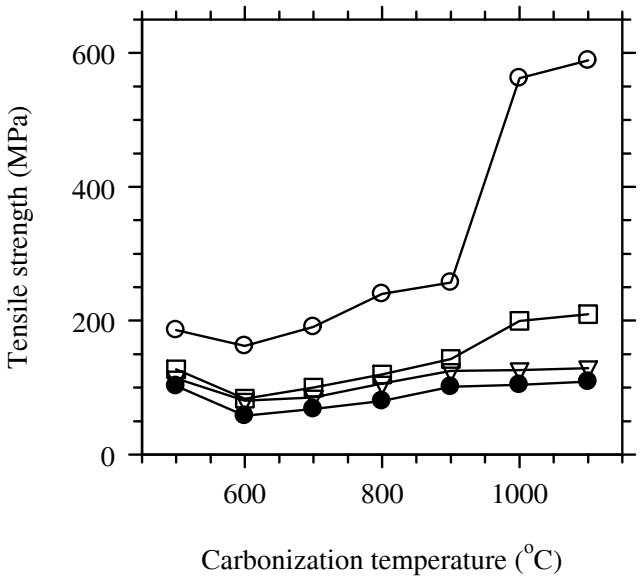
Tablo 8.7'de verilen sonuçlar mekanik özellikler üzerinde karbonizasyon sıcaklığının güçlü bir etkisini gösterir. Çekme mukavemeti ve elastik modül değerleri sıcaklığın artmasıyla yükseldiği bulunmuştur. Örneğin çekme mukavemeti değerleri 10 mm çene mesafesi ve % 10/dak çekme oranına göre karbonizasyon sıcaklığının 500 °C'den 1100 °C'ye yükselmesiyle 127.5 MPa'dan 209.5 MPa'ya artmıştır.

İç gerilim, iç ve dış boşlukların neden olduğu yüzey kusurları, katman kusurları, küçük çatlaklar ve/veya kusurlar gibi yapısal bozuklukların varlığı karbon liflerinin deneysel çekme mukavemeti değerlerinde bir azalmaya neden olduğu bilinmektedir. Çekme-uzama eğrilerinin değerlendirilmesinden elde edilen sonuçlar gösteriyor ki çekme mukavemeti değerleri çene mesafesine güçlü bir şekilde bağımlı olduğunu göstermektedir. Tablo 8.8 500 ve 1100 °C arasındaki sıcaklıklarda hazırlanmış karbon lifleri için log-log çizimi kullanıldıktan sonra çene mesafesine bağlı olduğunu göstermektedir.

Tablo 8.8. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbon liflerin çekme mukavemeti değerleri. Karbonizasyon sırasında ısıtma hızı 5 °C/dak'dır. Çene mesafesi 10 mm ve 40 mm arasındadır. Çekme mukavemeti değerleri log-log çizimi yapılarak ekstrapolasyondan 1 mm çene mesafesine göre elde edilmiştir.

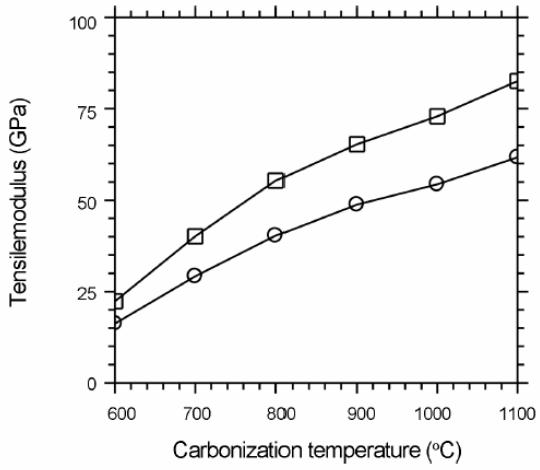
Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Çekme mukavemeti (MPa) Çene mesafesi = 1 mm**	**Çekme mukavemeti (MPa) Çene mesafesi = 10 mm**	**Çekme mukavemeti (MPa) Çene mesafesi = 20 mm**	**Çekme mukavemeti (MPa) Çene mesafesi = 40 mm**
500	186.20±8.1	127.500±8.4	113.49±9.8	102.28±7.0
600	162.18±	80.858±11.5	80.86±14.4	57.92±11.6
700	190.54±	83.121±16.4	85.23±18.6	67.97±11.8
800	239.88±	119.503±27.5	106.14±16.6	80.11±19.2
900	257.043±	142.866±32.3	125.09±24.8	101.33±26.2
1000	562.34±	199.703±38.4	126.12±32.1	104.34±25.4
1100	588.84±	209.510±39.1	129.32±29.1	109.23±25.3

Tablo 8.8'de verilen deneysel sonuçlar gösteriyor ki çene mesafesi arttıkça çekme mukavemeti değeri azalmaktadır. Bu davranış lif uzunluğu boyunca oluşan hatalardan dolayı olduğu düşünülmektedir; muhtemeldir ki çene mesafesi daha kısa olduğunda ciddi bir kusur oluşturmayacaktır. 1 mm çene mesafesine göre ekstrapolasyon sonrası sıcaklığın 500 °C'den 1100 °C'ye artmasıyla karbon liflerin çekme mukavemeti değerleri 186 MPa'dan 589 MPa'ya yükseldiği görülmüştür (Tablo 8.8 ve Şekil 8.9). Sıcaklığın artmasıyla çekme mukavemetindeki görünür artış birçok durumda hataya sebep olan iç ve/veya yüzey kusurlarının boyutundaki azalmayla ilişkilidir.



Şekil 8.9. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbon liflerin çekme mukavemeti değerlerindeki değişim. (O) Çene mesafesi= 1 mm; (□) Çene mesafesi= 10 mm; (Δ) Çene mesafesi= 20 mm; (●) Çene mesafesi= 40 mm.

Tablo 8.7 ve Şekil 10'de gösterilen sonuçlar göstermektedir ki karbon liflerinin elastik modülü sıcaklıktaki artma boyunca iyileşir. Karbon bazal düzlemlerin oluşmasıyla sonuçlanan bu davranış karbon lif numunelerinde azot, hidrojen ve oksijen gibi karbon içermeyen elementlerin kademeli olarak uzaklaşmasına neden olmaktadır.



Şekil 8.10. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbon liflerin deneysel ve düzeltilmiş elastik modüllerin karşılaştırılması. (O) Deneysel modül; (□) Düzeltilmiş modül.

Daha öncede belirtildiği gibi mikro ve nano boyutlu boşlukların önemli bir kısmı genellikle hem karbonizasyon sırasında hem de m-aramit liflerin çözeltiden çekimi sırasında tanıtılmaktadır. Bu yüzden deneysel elastik modül değerleri denklem (3) kullanılarak porozitenin varlığıyla düzeltilmiştir. Şekil 8.10'de gösterildiği gibi porozite varlığının hesaplanmasından sonra elastik modül değerleri 12.5 GPa'dan 80.7 GPa'ya yükselmiştir. Porozite düzeltmesiyle elastik modül değerlerinde ortalama % 21 ve % 35 arasında bir iyileşme görülmüştür (Şekil 8.10). Artan sıcaklıkla karbon bazal düzlemlerin oluşması karbon liflerin sıklaşmasını iyileştirmiştir ve karbon bazal düzlemlerin üst üste düzenlenmesini artırmıştır. Böylece elastik modül değerlerinde iyileşmeye neden olan üst üste dizilmiş grafen katmanların sayısı (L_c/d, Tablo 8.4) daha büyük olur. Elastik modüldeki iyileşme ayrıca muhtemelen karbon liflerinin moleküler yönlenmesinin etkisiyle de sonuçlanmaktadır. Kuvvetle muhtemeldir ki elastik modülde bir artışa neden olan sıcaklığın artması lif ekseni boyunca karbon yapıların moleküler yönlenmesinde bir iyileşmeye neden olmuştur.

8.7 Elektriksel özellikler

Şimdi de tespit edilmiştir ki grafen düzlemler içeren karbon katman şeritleri karbonizasyon reaksiyonları sırasında lif ekseni doğrultusuna paralel yönlenmiştir. Bu grafen katmanların yapıları grafitle uyumludur fakat çok daha az sıralı olduğu bulunmuştur. Bu yapılar genellikle turbostratik grafit olarak adlandırılır ve genellikle lif ekseni boyunca zayıf yönlenme ile düzensiz grafen katmanlar tarafından karakterize edilmektedir. Lif ekseni doğrultusu boyunca grafen düzlemler içeren elektriksel iletkenlik π-elektronların hareketiyle oluşturulabilir.

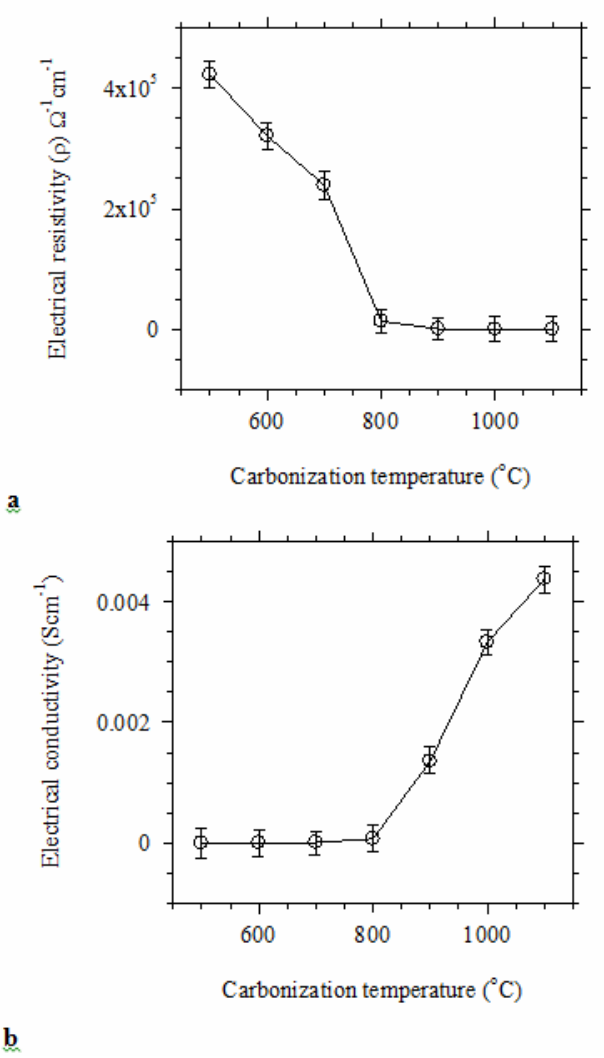
Tablo 8.9'da verilen deneysel sonuçlar göstermektedir ki hazırlanan karbon liflerin özdirenç değerleri sıcaklığın 500 °C'den 1100 °C'ye çıkmasıyla azalmaktadır. Açıktır ki daha yüksek karbonizasyon sıcaklığı nihai karbon liflerinin elektriksel özdirencinin daha düşük olmasına neden olur. Şekil 8.11 karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığında ölçülen elektriksel özdirenç ve iletkenlik arasındaki yakın ilişkiyi göstermektedir. Karbonizasyon sıcaklığındaki artış boyunca karbon liflerinin elektriksel iletkenliği kademeli olarak artmaktadır.

Tablo 8.9. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbonlaşmış m-aramit liflerinin elektriksel özellikleri. Karbonizasyon sırasında ısıtma hızı 5 °C/dak'dır.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Özdirenç (ρ) $\Omega^{-1}cm^{-1}$**	**İletkenlik (σ) S cm^{-1}**	**Log (iletkenlik)**
Nomex	$6.39\pm0.84x10^{5}$	$1.56\pm1.19x10^{-6}$	-5.80±0.08
500	$4.23\pm0.41x10^{5}$	$2.36\pm2.44x10^{-6}$	-5.63±0.39
600	$3.21\pm0.44x10^{5}$	$3.12\pm2.27x10^{-6}$	-5.50±0.36
700	$2.39\pm1.16x10^{5}$	$4.18\pm0.86x10^{-6}$	-5.38±0.06
800	$1.30\pm1.23x10^{4}$	$6.68\pm0.81x10^{-5}$	-4.11±0.09
900	$7.37\pm2.58x10^{2}$	$1.36\pm0.39x10^{-3}$	-2.87±0.41
1000	$2.99\pm2.43x10^{2}$	$3.33\pm0.41x10^{-3}$	-2.47±0.39
1100	$2.29\pm1.81x10^{2}$	$4.38\pm0.55x10^{-3}$	-2.36±0.25

500 ve 1100 °C arasında oluşan karbonizasyon reaksiyonları sırasında hidrojen, oksijen ve azot gibi karbon içermeyen elementlerin uzaklaşmasından dolayı karbon içeriği oranı kademeli olarak artar ve son derece iletken grafen benzeri bir yapı elektriksel iletkenlikte keskin bir artışa neden olduğu görülmektedir. 500 °C'lik karbonizasyon sıcaklığındaki elektriksel iletkenlik 2.36×10^{-6} S/cm olarak bulunmuştur ve 1100 °C'de keskin bir şekilde 4.38×10^{-3} S/cm'ye yükselmektedir.

X-ışını difraksiyon sonuçlarının tartışılmasında yukarıda belirtildiği gibi karbon liflerinin görünür kristal boyutunun (kristal kalınlığı, L_c) arttığı bulunmuştur ve katmanlar arası d-aralığının ise sıcaklığın yükselmesiyle azaldığı bulunmuştur. Deneysel sonuçlar gösteriyor ki grafen benzeri yapıların yanal büyümesi muhtemelen elektriksel iletkenlikte gözlenen artışlardan sorumludur. Görünüyor ki elektronların hareketi hekzagonal karbon katmanları boyunca önemli olduğu bildirilmiştir.



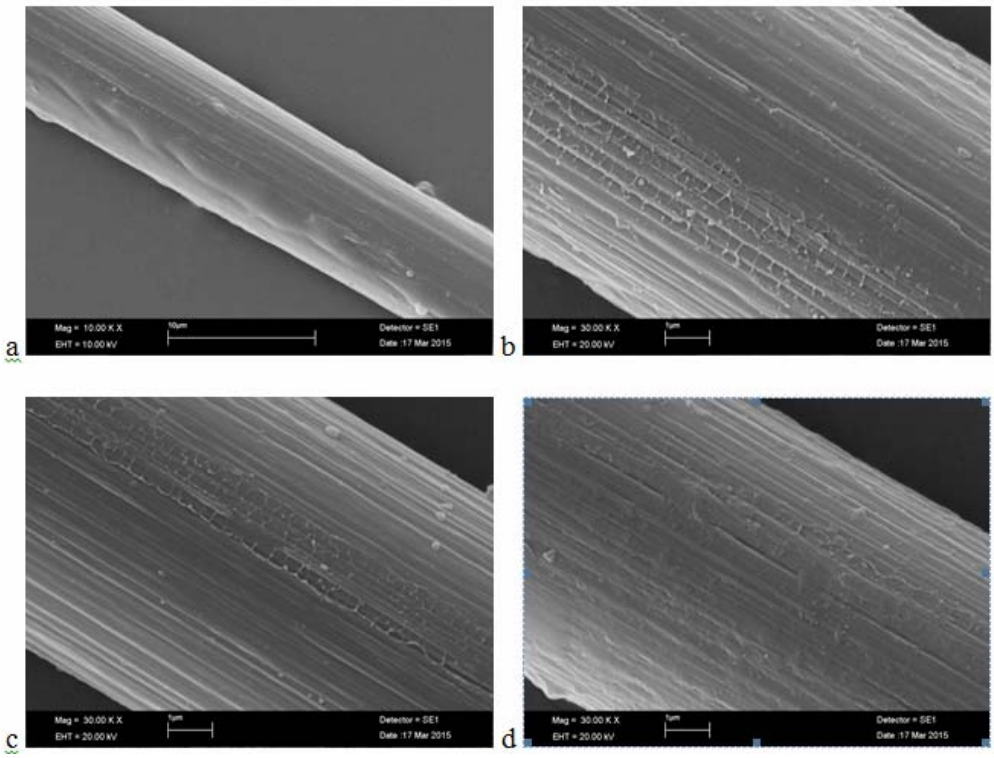
Şekil 8.11. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbon lifi numunelerinin (a) elektriksel özdirenç ve (b) elektriksel iletkenliğin değişimi.

m-aramit liflerinden üretilen grafit olmayan doğal karbon liflerden dolayı 1100 °C'de hazırlanmış karbon liflerinden elde edilen en yüksek elektriksel iletkenliğin saf grafitten ($2.5x10^4$ Scm^{-1}) çok daha düşük olduğu bulunmuştur. Bizim çalışmamızda hazırlanan karbon

liflerin elektriksel iletkenlik değerlerini daha yüksek değerlere ulaştırmak için karbonizasyon sıcaklıklarının 1100 °C'nin üzerinde olması gerekmektedir.

8.8 Yüzey morfolojisi

Bu çalışmada hazırlanmış karbon liflerinin SEM görüntüleri Şekil 8.12'de verilmektedir. Şekil 8.12'de görülebileceği gibi yaş çekim ve karbonizasyon işlemlerinin neden olduğuna inanılan lif ekseni doğrultusu boyunca karbon liflerin yüzeyinde çok sayıda boşluklar konumlanmıştır. Buna ek olarak yüzey boşluklarının varlığı nihai karbon liflerinin daha düşük mekanik özellikler ve yüzey kusurlarının oluşmasına neden olabilir. Nihai karbon lifleri lif morfolojisini korumak için bulunmuştur. Lif çapları karbonizasyon işlemleri sonrası lif ekseni doğrultusu boyunca üniform şekildedir (Şekil 8.12).



Şekil 8.12. Karbonlaşmış meta-aramit liflerinin SEM görüntüleri. (a) 500 °C; (b) 700 °C; (c) 900 °C; (d) 1100 °C.

Karbon liflerin yüzeyinin boşluklar yakınına yerleşmiş çatlak ve kusurların varlığıyla pürüzlü olduğu bulunmuştur. 500 °C'de karbonlaşmış lifler pulların varlığında kaba bir yüzey sergilemiştir. Bu pulların daha düşük sıcaklıklardaki m-aramit lifinin termal bozunmasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir (Şekil 8.12a). 700 °C'de karbon liflerin yüzeyindeki yüzey kusurları hala ayırt edilebilmektedir (Şekil 8.12b) ancak 900 ve 1100 °C'de daha düzgün

yüzey özellikleriyle görünür kusurlar daha da azalmıştır (Şekil 8.12c,d). Karbon lifleri karbonizasyon aşaması sonrası ham meta-aramit lifinin karakteristik lif ekseni doğrultusu boyunca görülen boşluklar hala mevcuttur. Görünüyor ki karbon lifinde sıcaklığın 900 ve 1100 °C'ye artmasıyla yüzey dışındaki çatlaklar ve kusurlar tavlanır ve açık yüzey bölgelerinin porozitesinde bir azalmaya neden olmuştur.

9.0 Para-aramid karbonizasyon çalışmaları

Yüksek termal stabiliteye sahip tamamen aromatik lifler karbon liflerin üretimi için birçok araştırmacı tarafından değerlendirilmiştir. Aromatik liflerin kullanılmasının arkasında yatan fikir genellikle liflere uygulanan düşük termal stabilite ve düşük erime sıcaklıklarıyla beraber termal stabilizasyon aşamasından kaçınmak içindi. Doğrudan karbonizasyon sadece bu tür hammaddelerden karbon lifi üretmek için gerekmektedir. Karbon liflerinin yaygın bir uygulama alanını sınırlayan temel neden yüksek üretim maliyetlerine sahip olmasıdır. Bu maliyetin önemli bir kısmı genellikle oksijen içerikli atmosferde yapılan uzun süreli oksidatif stabilizasyona dayanmaktadır.

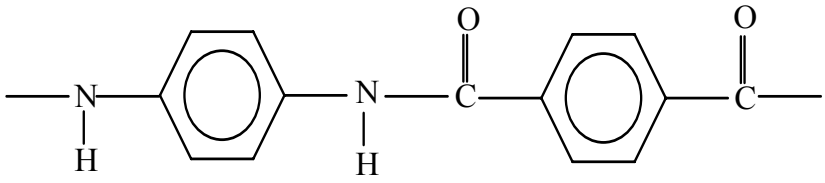
Son derece yüksek kristalin ve yönlenmiş aramit lifleri, son derece yüksek kaliteli karbon lifin üretimine yol açan üstün mekanik özelliklerinden dolayı karbon lifi hammaddesi olarak ilave avantajlara sahiptir.

Yayınlanmış literatürde iyi bilinmektedir ki nihai karbon liflerin mekanik özellikleri, oldukça yüksek kristalin ve yönlenmiş hammaddelerin kullanımıyla önemli ölçüde geliştirilmiştir. Bu sonuçları elde etmenin en iyi yolu son derece yüksek kristalin hammadde kullanılarak ve sonra uygulanan gerilimle birlikte karbonizasyon işlemi boyunca hammaddenin başlangıçtaki yüksek yönlenmesini koruyarak başlangıçta bu işlemin yapılması gerektiğidir. Karbon lifi üretim işleminin dikkatli kontrolü nihai karbon lifine transfer edilmiş hammaddenin başlangıç özellikleriyle sağlanan mükemmel mekanik özelliklere sahip karbon lifleri elde etmek için bu işlemi mümkün kılmaktır.

p-bağlı fenilen halkaları içeren son derece yüksek kristalin ve yönlenmiş aramit lifleri iyi bir karbon lifi hammaddesi olabilir. p-aramit liflerinin yüksek termal stabilitesi düşük erime sıcaklığına sahip organik hammaddelerden karbon liflerin üretimi sırasında sıkça gereken oksidatif stabilizasyon adımı ihtiyacını ortadan kaldırabilir. Oldukça maliyetli olan termal stabilizasyon adımının kaldırılması anlaşılmaktadır ki karbon lifleri tek başına doğrudan

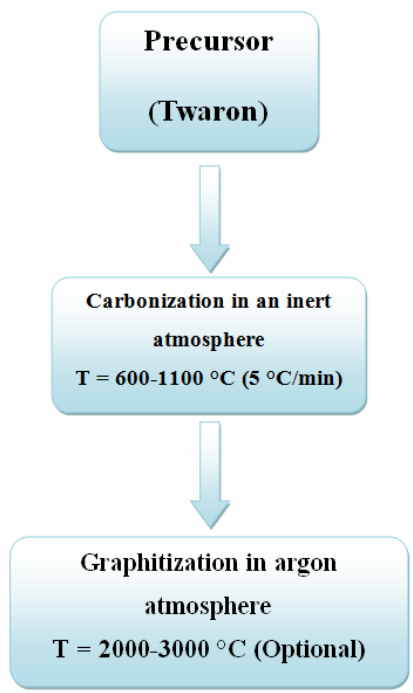
karbonizasyon işlemiyle üretilebilir, böylece oluşan karbon lifin işlenmesindeki zaman ve maliyet azalmış olur.

Aramit lifleri mükemmel fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklere sahiptir ki bu onları karbon liflerin üretimi için yararlı bir hammadde malzemesi yapar. Fiber B olarak Du Pont tarafından 1972'de ilk kez ticarileştirilmesinden beri ve sonra Kevlar olarak poli(p-fenilen tereftalamit) (PPTA) lifi son derece başarılı olmuştur (Şekil 9.1).



Şekil 9.1. poli(p-fenilen tereftalamit)'in kimyasal yapısı.

poli(p-fenilen tereftalamit) hammaddesinden karbon lifin oluşumu (I) yönlenmiş liflerin üretimi, (II) inert bir atmosferde karbonizasyon ve (III) isteğe bağlı yüksek sıcaklık (>2500 °C) grafitizasyon adımıyla mukavemet özelliklerini iyileştirmek için yapılmaktadır (Şekil 9.2).



Şekil 9.2. poli(p-fenilen tereftalamit) esaslı karbon lif üretimi için akış şeması.

p-aramit liflerin karbonizasyonu özellikle de Kevlar sadece birkaç araştırmaya konu olmuştur. p- ve m-bağlı aramit liflerin kullanımı aktif karbonların hazırlanması sırasında tipik olarak

kullanılan düşük ya da orta kristallik değerli malzemelerin kullanılmasının yerine aktif karbon liflerin hazırlanması ve karakterizasyonu için ayrıca değerlendirilmiştir.

Bildirilmiştir ki rejenere selüloz esaslı karbon lifin kütle verimi (yani karbon verimi veya kalan kısım) farklı orta sıcaklıklarda izotermal ısıl işlemlerin katılmasıyla geliştirilebilir. poli(p-fenilen tereftalamit) (PPTA) (yani Kevlar) olması durumunda karbon veriminin arttırılması açısından çelişkili raporlar mevcuttur. Fakat PPTA lifleriyle ilgili bazı ilginç sonuçlar yayınlanmıştır. Castro-Muniz ve arkadaşları göstermiştir ki en az 50 dak'lık 490-530 °C bölgesindeki orta adımlı bir işlemle karbon verimi % 60'ın üzerine çıkmıştır. Bu raporların aksine Muniz ve arkadaşları PPTA'nın karbonizasyon işleminde birkaç izotermal ısıtma adımından sonra karbon veriminde önemli bir artış olmadığını bildirmişlerdir. Görünüyor ki PPTA liflerinin kimyasal aktivasyonuna yönelik fosforik asit emdirilmesi, 1000 °C'de karbon veriminin % 52.8'e artmasını sağlamıştır ve PPTA lifine emdirme işlemi yapılmadığında (kütlece % 39.5) kesinlikle bundan daha yüksektir. Yeni bir çalışmada Castro-Muniz ve arkadaşları iddia etmektedir ki 500 °C'de 200 dak'lık bir izotermal ısıtma adımını içeren karbonizasyon işlemi daha az yönlenmiş bir karbon yapısıyla sonuçlanmıştır. Buradan anlaşılıyor ki karbonizasyon işlemi sırasında orta izotermal ısıtma adımının kullanımı karbon lifin kalitesi açısından daha az tercih edilir. Yayınlanmış literatürde açıktır ki tek adımlı bir işlemin kullanımı nihai karbon liflerin kalitesi açısından başarılı olması daha muhtemeldir.

Daha önce özetlenen araştırmalar dışında yeni bir karbon lifi hammaddesi olarak p-aramit liflerinin karbonizasyon işlemi ve karakterizasyonuyla ilgili şimdiye kadar gerçekleştirilmiş daha fazla çalışma görünmemektedir. Sonuç olarak ısıl işlem sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbon lifi üretiminde karbon lifi hammaddesi olarak p-aramit liflerinin kullanımı üzerine kapsamlı ve sistematik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Mevcut araştırma sırasında ticari olarak mevcut para-aramit liflerin kullanılması önerilmektedir ve yüksek performanslı karbon lif üretimi için olası bir hammadde olarak kullanılmıştır.

Mevcut araştırmada son derece yüksek kristalin ve yönlenmiş Twaron lifiyle başlayan ardından inert bir atmosferde doğrudan karbonizasyon işlemiyle karbon lifi üretiminin derin bir çalışması yapılmıştır. Daha sonra karbonlaşmış numunelerin yapısal, mekanik ve elektriksel özellikleri karakterize edilmiştir.

Karbon lif üretimi için hammadde olarak p-aramit liflerinin kullanılması karbon lif üretim sürecini kısaltmada avantajlıdır çünkü doğal p-aramit liflerinin oldukça yüksek ısı ve güç

tutuşurluk özelliğinden dolayı ön oksidatif stabilizasyon işlemine gerek yoktur. Örneğin, PAN ve selüloz esaslı karbon liflerin üretimi için karbonizasyon işlemi öncesi erimeyen ve dirençli hammadde oluşturmak için düşük sıcaklık oksidatif stabilizasyon gereklidir. Ön oksidatif stabilizasyon ısı yayılımının önemli bir miktarının kontrolü gerekli koşullar altında yapılmalıdır ve bu oldukça uzun ve pahalı bir süreçtir. Diğer yandan, p-aramit lifi, lif morfolojisini bozunmadan koruyarak ön oksidatif stabilizasyon işlemi gerekmeksizin karbon lifine dönüştürülebilir.

P-aramit hammaddesinin doğrudan karbonizasyonu azot atmosferi altında 100 °C'lik adımla 600-1100°C sıcaklık aralığında her işlemde 1 dak'lık bekleme süresi olarak gerçekleştirilmiştir.

9.1 Lif çapı, karbon verimi ve yoğunluk ölçümlerinin değerlendirilmesi

PPTA esaslı karbon liflerinin lif çapı değerleri karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak Tablo 9.1'de gösterilmiştir. 1100 °C'de karbon lifin lif çapı 9.52 µm çapa sahip ham Twaron lifine kıyasla % 40'lık bir azalmayla 5.68 µm'ye düşmüştür.

Tablo 9.1. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbonlaşmış Twaron liflerinin özellikleri. Her bir işlemde bekleme süresi 1 dak'dır.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Lif çapı µm**	**Lif çapındaki kayıp (%)**	**Karbon verimi (%)**	**Yoğunluk g/cm^3**
Twaron®	9.52±0.18	-	100	1.4412±0.0021
600	7.45±0.18	-21.74	49.5	1.4583±0.0014
700	7.02±0.15	-26.26	47.3	1.4893±0.0022
800	6.43±0.13	-32.46	44.3	1.5465±0.0018
900	6.10±0.15	-35.92	40.7	1.5528±0.0015
1000	5.89±0.17	-38.13	40.2	1.5623±0.0021
1100	5.68±0.16	-40.34	37.6	1.5765±0.0023

Karbon liflerinin lif çapı değerleri 600 °C ve üzerinde gerçekleşen karbonizasyon işlemiyle keskin bir şekilde düşmektedir. Lif çapındaki bu ciddi düşüş ham PPTA lifine göre gerçekleşen lif çapındaki yaklaşık % 40'lık bir kayıpla 1100 °C'lik karbonizasyon sıcaklığında gözlenmiştir (Tablo 9.1). Lif çapındaki önemli düşüşün ana nedeni karbonizasyon işlemi sırasında H_2O, CO_2, HCN, benzen, tolüen ve benzonitril gibi uçucuların karbon içermeyen elementlerin uzaklaşmasından dolayı oluşan kütle kaybına bağlanmaktadır.

Karbon verimleri birim uzunluk başına kütle değişimleri hesaplanarak karbonizasyon işlemleri boyunca Tablo 9.1'de listelenmiştir. Tablo 9.1'de listelenen sonuçlar göstermektedir ki karbon verimi karbonizasyon sıcaklığının 1100 °C'ye artmasıyla birlikte % 49.5'ten % 37.6'ya düşmektedir ve bu yayınlanan literatürle uyumludur.

Tablo 9.1 karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak oluşan karbon liflerinin yoğunluk değerlerini göstermektedir. Ham PPTA lifinin yoğunluğu yoğunluk kolonu kullanılmasıyla 1.4412 g/cm^3 olarak hesaplanmıştır. Hazırlanan karbon liflerinin yoğunluk değerleri sıcaklığın 600 °C'den 1100 °C'ye yükselmesiyle 1.4583 g/cm^3'ten 1.5765 g/cm^3'e artmıştır. Sıcaklığın artmasıyla yoğunluktaki iyileşme muhtemelen karbon liflerinin yapısındaki yoğun çapraz-bağlanmalar ya da halkalaşmanın iyileşmesinden dolayı bütün yapının gelişmesiyle açıklanabilir. Sıcaklığın artmasıyla yoğunluktaki artış ayrıca çapraz bağlı heterosiklik halkaların ve halkalaşma reaksiyonlarının oluşmasının bir sonucu olarak karbon içermeyen elementlerin yapıdan uzaklaşmasının yanı sıra karbon bazal düzlemlerin genişlemesi ve uzamasıyla da açıklanabilir.

9.2 Element analizi sonuçlarının değerlendirilmesi

Element analizi karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbon, hidrojen ve azot elementlerinin bileşimindeki değişimi nicel olarak belirlemek için yapılmıştır. Karbonizasyon aşaması sırasında karbon liflerinin bileşimindeki element analizi sonuçları Tablo 9.2'de verilmiştir. PPTA esaslı karbon liflerinin element analizi 5 °C/dak'lık sabit ısıtma hızı altında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki artan sıcaklıkla karbon içeriği ve C/H oranı artmakta halbuki hidrojen ve azot içeriği azalmaktadır.

Tablo 9.2. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbon liflerinin element analizi.

Sıcaklık (°C)	C (wt.%)	H (wt. %)	N (wt. %)	C/H
Twaron®	69.26±0.55	4.40±0.05	11.77±0.14	15.74
600	75.69±0.38	3.11±0.03	10.01±0.09	24.33
700	76.97±0.42	2.31±0.05	8.90±0.12	33.32
800	76.77±0.47	1.49±0.02	8.54±0.13	51.52
900	74.80±0.44	1.32±0.06	8.22±0.08	56.67
1000	79.88±0.46	0.93±0.07	7.60±0.11	85.89
1100	81.64±0.51	0.69±0.04	4.33±0.12	118.32

Tablo 9.2'de görüldüğü gibi sıcaklığın 1100 °C'ye artmasıyla karbon liflerinin karbon içeriği kademeli olarak % 75.7'den % 81.6'ya yükselmektedir halbuki azot ve hidrojen elementlerin içeriği sıcaklığın artmasıyla kademeli olarak sırasıyla % 4.3'ten % 0.7'ye düşmektedir.

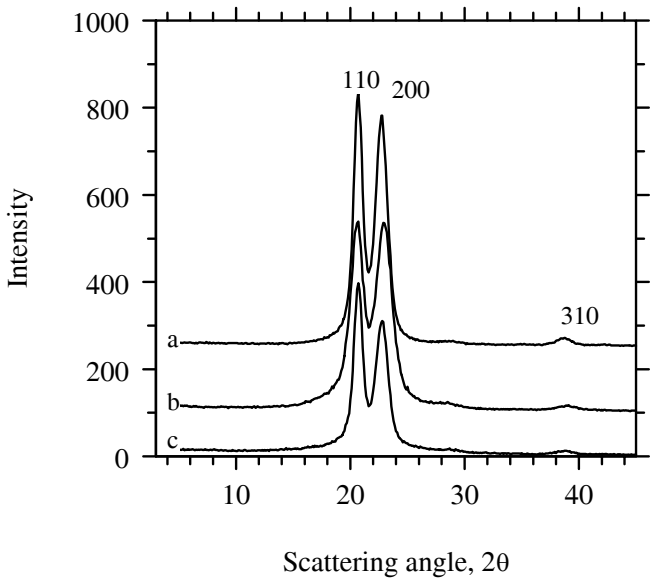
Karbon verimi ölçümlerinden daha önce de belirtildiği gibi karbonizasyon sırasında kütle kaybı meydana gelmektedir. Karbon içermeyen elementler H_2O, CO_2, HCN, benzen, tolüen ve benzonitril gibi uçucular karbonizasyon işlemi sırasında uzaklaşmaktadır ve Tablo 9.1'de 1100 °C'de % 37.6'lık bir verime sahiptir. Karbonizasyon reaksiyonları sırasında C/H oranı, sıcaklığın 600 °C'den 1100 °C'ye yükselmesiyle % 24.3'ten % 118.3'e yükselmektedir.

Bu kuvvetle muhtemeldir ki 600 °C ve üzerindeki karbonizasyon sıcaklığında, son derece organize olmuş aromatik halkalar içeren zincirler arası çapraz bağlı PPTA zincirlerinden dolayı grafen katmanların yoğun büyümesiyle meydana gelmektedir. Karbonizasyon reaksiyonları sırasında H_2O, CO_2, HCN, benzen, tolüen ve benzonitril formunda uçucuların oluşumu meydana gelir. Bu reaksiyon ayrıca grafen düzlemlerin uzamasına, genişlemesine ve kalınlaşmasına neden olur. Bu tür bir yapının oluşumu daha fazla grafen düzlemlerin oluşumunu kolaylaştırır ve sonuçta oluşan karbon liflerin mukavemet özelliklerinde iyileşmeye yol açar.

9.3 X-ışını difraksiyon ölçümlerinin değerlendirilmesi

Bu çalışmada PPTA hammaddesinin ve karbon liflerin yapısı, ekvatoral X-ışını difraksiyon izlerinin analiz edilmesiyle nicel olarak değerlendirildi.

Şekil 9.3a'da gösterilen ham Twaron lifinin ekvatoral X-ışını difraksiyon izi, sırasıyla 110, 200 ve 310 yansımalarıyla 0.432, 0.391 ve 0.233 nm d-aralığına sahip üç kristalin pik tarafından karakterize edilmiştir. Bu pikler a=0.787 nm, b=0.518 nm, c=1.29 nm and γ=90° boyutlarıyla monoklinik (psedo-ortorombik) birim hücreyle ilişkilidir. Hücre başına iki monomerik birim için PPTA'nın kristallografik yoğunluğu 1.48 g/cm^3 olarak hesaplanmıştır ve Tablo 9.1'e göre 1.4411 g/cm^3 ölçülen yoğunluktan hafifçe daha yüksektir. Birim hücrede, c-ekseni $P2_1/n(C^5_{2h})$ boşluk grubuna ait yapıya ve lif eksenine paraleldir. PPTA liflerinin yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri, sıralı bir kafes ve radyal olarak düzenlenmiş katlı-levha yapısı göstermiştir.

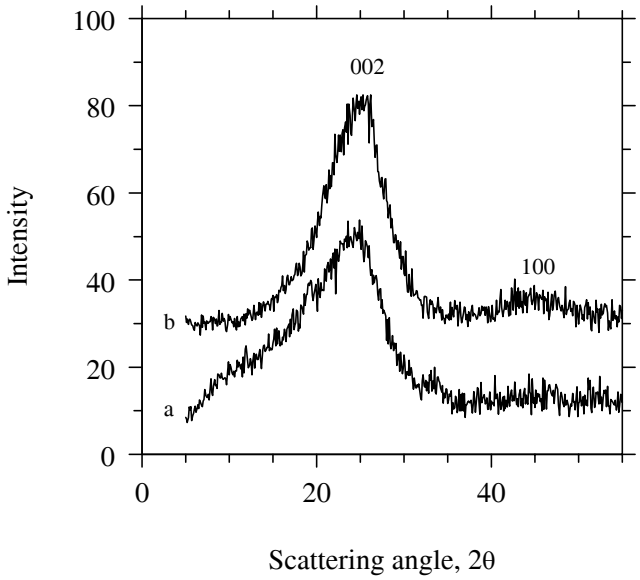


Şekil 9.3. Azot atmosferinde karbonlaşmış Twaron'un X-ışını difraksiyon izleri. a) Twaron; b) 500 °C-1 dak; c) 500 °C-2 saat.

Sırasıyla PPTA liflerinin, azot atmosferinde ısıl işlem görmüş 500 °C-1 dak ve 500 °C-2 saatlik numunelerin X-ışını difraksiyon grafikleri Şekil 9.3'te çizilmiştir. Şekil 9.3'te yayınlanan sonuçlar göstermektedir ki ısıl işlem görmüş numunelerin yapıları difraksiyon şiddetini ve kristalliğini kaybeder fakat hala 2 saatlik ısıl işlem sonrası orijinal kristal yapısını korumaktadır.

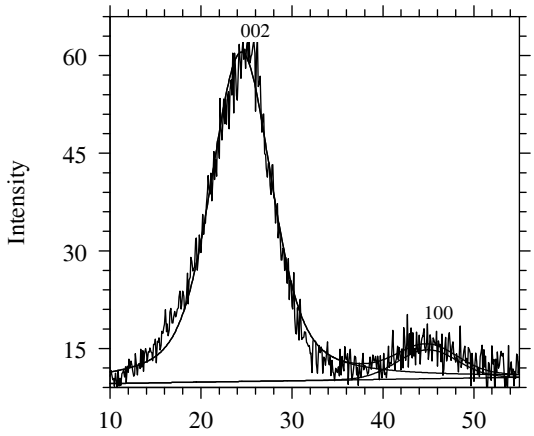
Bildirilmektedir ki 500 ve 600 °C arasında önemli bir kütle kaybı vardır ve maksimum kütle kaybı 580 °C'de meydana gelir ve bu sıcaklıktaki toplam kristalin kaybına karşılık gelmektedir.

600 °C ve üzerinde X-ışını difraksiyon izleri, sırasıyla grafit-benzeri düzlemlerin (002) ve (100) piklerine karşılık gelen 2θ= 25° ve 45°'lik iki geniş difraksiyon pikleriyle karbonlaşmış bir yapının oluşumunu göstermeye başlar (Şekil 9.4). Bu açıktır ki (002) pikleri nispeten güçlüdür halbuki (100) piki nispeten zayıftır ve yarı-yükseklik genişliği açısından uzundur. (100) difraksiyon pikinin nitel değerlendirilmesi kadar sıcaklığın 600 °C'den 1100 °C'ye kadar artmasıyla da ilgilidir, bunun şiddeti daha güçlü olur ve bunun yarı-yükseklik genişliği daha dar olur, bu durum sıcaklığın artmasıyla grafen düzlemlerin düzlem-içi boyutunun (L_a) bir artışından kaynaklandığı düşünülmektedir.



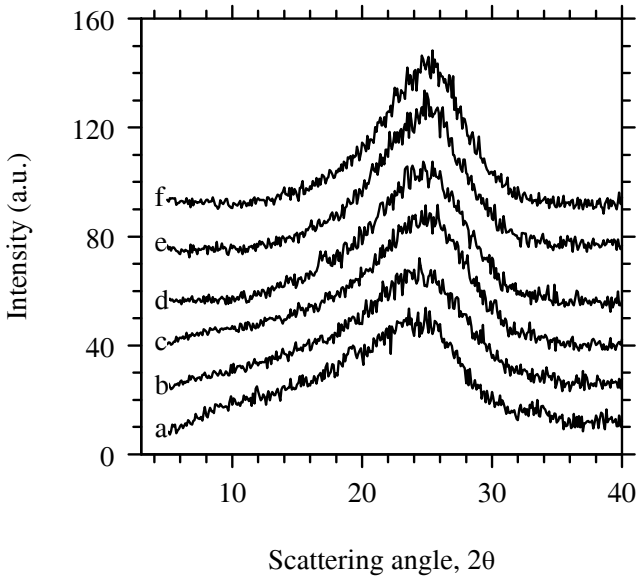
Şekil 9.4. Karbon liflerinin ekvatoral X-ışını difraksiyon izleri. a) 600 °C; b) 1100 °C. Saçılma açısı 2θ= 5-55° arasında toplanmaktadır.

600 ve 1100 °C'de hazırlanan karbon liflerinin X-ışını difraksiyon izleri karşılaştırıldığında (Şekil 9.4), (100) pikinin genişliği 1100 °C'de hazırlanan numuneye göre geniştir fakat saptanabilir halbuki aynı pikin genişliği 600 °C'de hazırlanan numuneye göre saptanamayacak kadar geniştir. 1000 °C'de hazırlanan karbon lifin ekvatoral X-ışını difraksiyon izi ayrıca saptanabilir (100) difraksiyon saçılmasını gösterir. (100) difraksiyon piki 900 °C ve altında hazırlanan karbon lifleri için saptanamaz hale gelir. 1100 °C'de hazırlanan karbon lifi için grafen düzlemin düzlem-içi kristal boyutu (L_a) Şekil 9.5'teki eğim uyarlaması sonrası ve enstrümental genişleme düzeltmesi Scherrer denklemi kullanılmasıyla 1.89 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç gösteriyor ki 600 ve 1000 °C arasındaki sıcaklıklarda hazırlanan karbon lifleri için düzlem-içi kristal boyutu (L_a) değerlerinin 2 nm'nin altında olması beklenmektedir.



Şekil 9.5. 2θ 10-55° saçılma açısında 1100 °C'de hazırlanmış karbon lifin ekvatoral X-ışını izinin eğim uyarlaması.

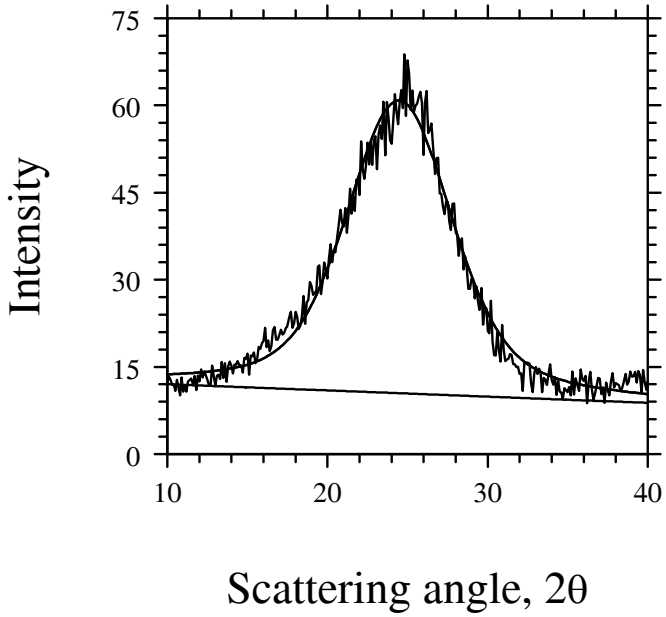
600-1100 °C aralığındaki karbonizasyon sıcaklıklarında hazırlanmış karbon liflerinin 2θ 5-40° aralığındaki ekvatoral X-ışını difraksiyon izleri Şekil 9.6'da gösterilmiştir.



Şekil 9.6. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbonlaşmış numunelerin ekvatoral X-ışını difraksiyon izleri. a) 600 °C; b) 700 °C; c) 800 °C; d) 900 °C; e) 1000 °C; f) 1100 °C.

Şekil 9.6'da gösterilen karbon liflerinin ekvatoral X-ışını difraksiyon izleri, düzensiz karbon katmanların varlığında görünen geniş bir difraksiyon piki tarafından karakterize edilmektedir. Pik konumu daha yüksek saçılma açılarına hareket eder ve ilgili grafen benzeri karbon katmanların kalınlaşması ve katmanlar arası (002) yansımasının d-aralığı azalarak yükselen

sıcaklıkla daralır. Bu karbon katmanların grafit kristallere benzer olduğu bulunmuştur fakat herhangi bir sırayla üst üste dizilmemiştir; onlar turbostratik karbon kristalleri olarak bilinirler. Şekil 6'da görülen X-ışını difraksiyon izleri pik konumu, pik şiddeti ve yarı-yükseklik genişliği açısından doğru pik parametreleri elde etmek için eğim uyarlaması yapılmıştır. 1100 °C'de hazırlanan karbon lifi için tipik eğim uyarlaması Şekil 9.7'de gösterilmiştir.



Şekil 9.7. 1100 °C-1 dak'da hazırlanmış karbon lifin ekvatoral X-ışını difraksiyon izinin eğim uyarlaması.

Tablo 9.3. 2θ 10-40° saçılma açısında karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbonlaşmış Twaron liflerinin ekvatoral X-ışını difraksiyon izlerinin analizi.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Pik konumu $(2\theta)_{002}$**	**d-aralığı (002) nm**	**Pik yüksekliği**	**Yarı-yükseklik genişliği (°)**	**L_C (002) nm**	**Grafen katmanların sayısı (N)**
600	23.53	0.3778	38.6	10.63	0.90	2.4
700	24.01	0.3703	39.5	10.51	0.91	2.5
800	24.38	0.3648	45.2	9.72	0.99	2.7
900	24.40	0.3645	49.9	9.61	1.00	2.8
1000	24.48	0.3615	54.3	8.69	1.11	3.1
1100	24.74	0.3595	50.4	8.40	1.14	3.2

Şekil 9.6'da gösterilen X-ışını difraksiyon izlerinin eğim uyarlamasından elde edilen parametreler Tablo 9.3'te özetlenmiştir. (002) difraksiyon pikinin pik konumu katmanlar arası d-aralığını hesaplamak için kullanılmıştır halbuki yarı-yükseklik genişliği Scherrer denklemi kullanılarak görünür kristal boyutunu (bu durumda kristal kalınlığı, L_c) hesaplamak için kullanılmıştır.

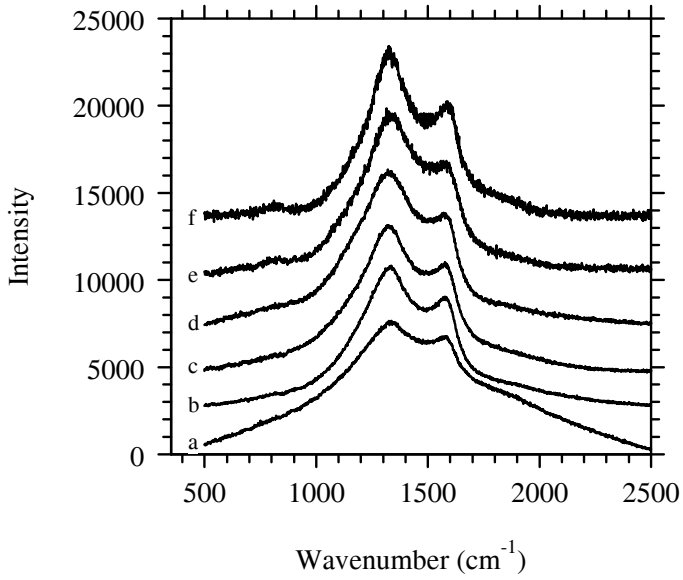
Eğim uyarlaması işleminden elde edilen sonuçlar gösteriyor ki (002) yansımasının pik konumu 600 °C'den 1100 °C'ye yükselen sıcaklıkla 23.53°'den 24.74°'ye artmaktadır, katmanlar arası d-aralığı ise 0.3778 nm'den 0.3595 nm'ye düşmektedir.

Scherrer denklemi kullanılarak görünür kristal kalınlığı (L_c) enstrümental doğrulamadan sonra ise (002) pikinin yarı-yükseklik genişliği kullanılarak hesaplanmıştır.

Sonuçlar gösteriyor ki kristal kalınlığı (yani grafen) 600 °C'den 1100 °C'ye yükselen sıcaklıkla 0.90 nm'den 1.14 nm'ye yükselmiştir. Artan kristal kalınlığı (L_c) karbonizasyon sıcaklığı 1100 °C'ye ulaştığında grafen katmanların 2.4'ten 3.2'ye artışına karşılık gelir (Tablo 3).

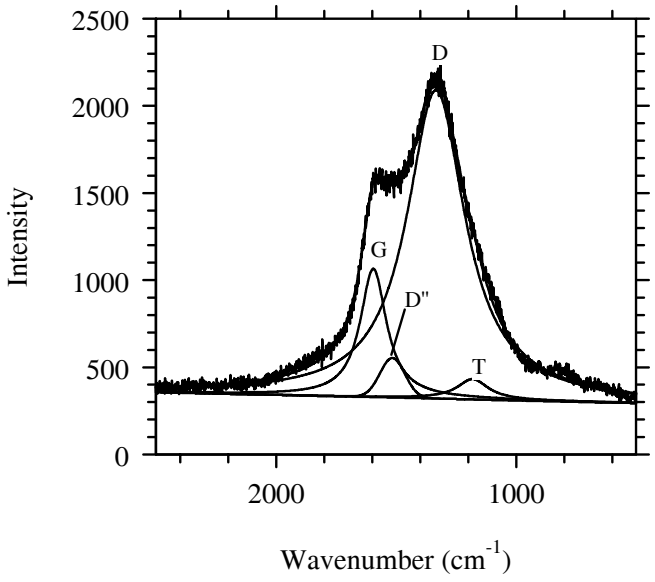
9.4 Raman spektrumlarının değerlendirilmesi

Raman spektroskopisi, karbon içerikli malzemelerin yapısal özelliklerini araştırmak için en önemli hassas araştırma araçlarından biri olarak tanınmaktadır. Raman spektrumları mükemmel grafit esaslı malzemelerin kristal yapısı üzerinde bilgi verir. Raman spektroskopisi, karbon liflerinin yapısal karakterizasyonu ve Şekil 8'de gösterilen 600-1100 °C arasındaki sıcaklıkta hazırlanan karbon liflerinin tipik Raman spektrumları için başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Şekil 9.8'de verilen Raman spektrumları G- ve D- bantlarına karşılık gelen birinci dereceden iki baskın bant tarafından karakterize edilmektedir.



Şekil 9.8. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak Twaron esaslı karbon liflerin 2000-500 cm^{-1} aralığındaki Raman spektrumları. a) 600 °C; b) 700 °C; c) 800 °C; d) 900 °C; e) 1000 °C; f) 1100 °C.

Şekil 9.8'de gösterilen Raman spektrumları için doğru spektroskopik parametreler elde etmek için eğim uyarlaması işlemi yapılmıştır. Şekil 9.9 1000 °C'de karbonlaşmış numune için Raman spektrumunun tipik bir eğim uyarlamasını göstermektedir. Karbon lifleri için en iyi eğim uyarlaması 1120 (T-bandı), 1330 (D-bandı) ve 1590 (G-bandı) cm^{-1}'deki üç Lorentzian pikiyle ve 1515 (D''-bandı) cm^{-1}'deki Gaussian pikiyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 9.9. 1000 °C'de karbonlaşmış numunenin Raman spektrumuna ait eğri analizi.

G-bandı, tek kristal grafitte gözlenen ve düzlem içi sp^2-bağlı kristal karbon titreşimlerine dayanmaktadır. Polikristal grafit için fakat 'düzensiz' pik (D-bandı) olarak ifade edilen diğer pikte tipik olarak gözlenmektedir. Bu bant, yapısal kusurlarla (D-bandı) düzlem içi sp^2-bağlı karbon titreşimlerine dayanmaktadır. D-bandı ayrıca turbostratik karbonun kuvvetli bozulmuş yapısı ve düzensizlikle de ilişkilidir ve mükemmel grafitin Raman spektrumunda mevcut değildir. T-bandı karbon içerikli numunelerdeki sp^3 karbona verilen isimdir. Geniş D''-bandı grafit fazdaki sp^2 bağlı amorf karbonla ilişkilidir.

Raman spektrumlarının eğim uyarlaması göstermektedir ki G-bandının pik konumu artmakta ve yükselen sıcaklıkla bant genişliği (yani yarı-yükseklik genişliği) azalmaktadır, Tablo 4 daha yüksek sıcaklıktaki karbon yapısındaki düzenli artışı göstermektedir. D-bandının yarı maksimum şiddetteki tam genişlik düzensiz poliaromatik yığınların derecesini tahmin etmek için önemli parametre olarak kullanılmıştır.

Tablo 9.4. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak Twaron liflerinin karbonizasyonundan elde edilen Raman spektrumlarının analizi.

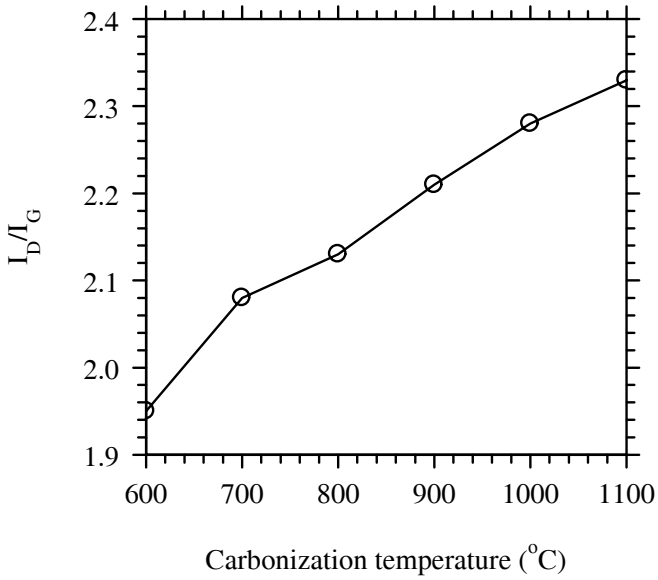
Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Yarı-yükseklik genişliği (G)**	**Pik konumu (G)**	**Pik konumu (D)**	**Yarı-yükseklik genişliği (D)**	**I_D/I_G**
600	146.2±2	1577±1	1334±1	335.5±4	1.95±0.05
700	132.9±4	1583±3	1330±1	324.8±3	2.08±0.03
800	129.7±3	1585±2	1328±2	314.0±5	2.13±0.07
900	125.8±5	1587±1	1324±1	302.4±4	2.21±0.09
1000	122.0±3	1592±2	1320±2	263.2±5	2.28±0.11
1100	113.0±2	1594±2	1317±1	244.2±3	2.33±0.12

Tablo 9.4 göstermektedir ki D-bandının yarı yükseklik genişliği (HHW) yükselen karbonizasyon sıcaklığıyla azalmaktadır. Bu davranış poliaromatik yığın boyutundaki artıştan kaynaklanan sıralama derecesindeki bir artışa dayanmaktadır. Yarı yükseklik genişliğindeki azalma poliaromatik katmanların oluşumu, alifatik ve aromatik karbonlar arasında meydana gelen çapraz bağların kaybolması ve karbonizasyon aşaması sırasında oksijen-içerikli fonksiyonel grupların buharlaşmasıyla sonuçlanır.

D- ve G-bantlarının şiddetlerinin oranı I_D/I_G L_a'nın bir ölçümü olarak sıklıkla kullanılan bir parametredir. Bu nedenledir ki G-bandının şiddeti ortalama düzenli grafit kristallerin hacminin bir ölçümü olarak kabul edilebilir ve D-bandının şiddeti grafit düzlemlerin kenarındaki karbon atomlarının yüzey alanının bir ölçümü olarak kabul edilebilir. Böylece I_D/I_G oranının analizi ortalama kristal kalınlığı ölçümünü verir. Böyle bir yaklaşım grafitik malzemelerin düzlem içi kristal boyutuna (L_a) ters orantılı olarak gösterilen I_D/I_G oranı Tunistra ve Koenig tarafından sağlanmıştır.

İyi bilinmektedir ki R-değeri (yani I_D/I_G oranı) hem grafitizasyon derecesine hem de grafit düzlemlerin sırasına bağlıdır. Ayrıca R-değeri grafit kenar düzlemlerin yoğunluğunun ya da nispi standart grafit düzlemlerin kristal sınırlarının yoğunluğunun oranına duyarlıdır, yani daha düşük R-değeri sp^2 (grafit) kümelerin daha büyük miktarı numunede var olmaktadır.

Tablo 9.4'ten görüleceği üzere G-bandının pik konumu yükselen sıcaklıkla 1577 cm^{-1}'den 1594 cm^{-1}'e yükselmektedir, daha yüksek sıcaklıklarda daha fazla sp^2 karbonların oluştuğu görülmektedir. Tablo 9.4 ve Şekil 10 ayrıca göstermektedir ki I_D/I_G oranı şiddeti yükselen sıcaklıkla artmaktadır.



Şekil 9.10. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak Raman spektrumlarından elde edilen I_D/I_G oranlarının karşılaştırılması.

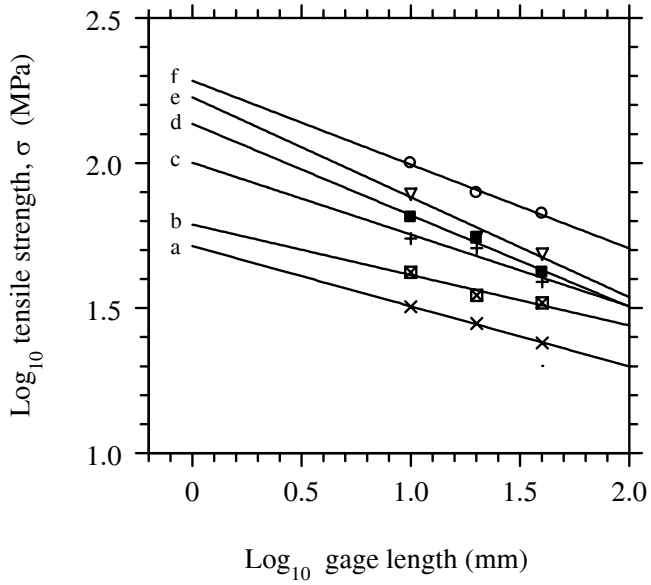
Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça, boyut ve/veya sayıca 4 ya da 5 karbon atomlu zincir yapılar içeren kristaller büyür ve bu I_D/I_G artmasına neden olan Raman saçılmasına katkıda bulunur. Karbonlaşmış bir yapının başlangıcına özgü olan I_D/I_G oranı değerleri yükselen sıcaklıkla

1.95'ten 2.33'e artmaktadır. Tablo 9.4'te görülen I_D/I_G oranındaki artış ileri sürmektedir ki X-ışını difraksiyon ölçümlerindeki bulgularla uyumlu olan görünür düzlem içi kristal boyutu (L_a) yükselen sıcaklıkla artmaktadır. X-ışını difraksiyon gözlemleriyle uyumlu olan bu kristallerin 2 nm altında boyuta sahip olanları küçüktür.

9.5 Mukavemet testi ölçümlerinin değerlendirilmesi

Teorik elastik modülü yaklaşık olarak 1000 GPa olan mükemmel bir grafit için teorik çekme mukavemetinin 180 GPa'nın üzerinde olduğu bildirilmiştir. İç gerilim, iç ve dış boşlukların neden olduğu yüzey kusurları, katman kusurları, küçük çatlaklar ve/veya kusurlar gibi yapısal bozuklukların varlığından dolayı deneysel çekme mukavemetinin teorik çekme mukavemetinden daha düşük bir büyüklükte olduğunu defalarca göstermektedir.

Karbon liflerinin çekme mukavemetinin çene-mesafesine bağlı olduğu bulunmuştur. Şekil 9.11 600-1100 °C aralığındaki ısıl işlem sıcaklıklarında hazırlanan karbon lifleri için log-log çiziminde bu bağlılığı gösterir.



Şekil 9.11. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen karbon liflerin çene-mesafesine bağlı çekme mukavemeti değerleri. a) 600 °C; b) 700 °C; c) 800 °C; d) 900 °C; e) 1000 °C; f) 1100 °C.

Tablo 9.5 ve Şekil 9.11 göstermektedir ki karbon liflerin çene mesafesi çekme testi sırasında elde edilen çekme mukavemetleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir, çene mesafesinin daha kısa olması daha yüksek çekme mukavemeti değerleri vermesine yol açar. Örneğin, 1100

°C'de ısıl işlem görmüş PPTA lifleri, 10 mm çene mesafesinde 40 mm çene mesafesinden ortalama % 49 daha yüksek ve 20 mm çene mesafesinden ortalama % 18 daha yüksek mukavemete sahiptir. En yüksek çekme mukavemeti değeri 1100 °C'lik ısıl işlem sonrası elde edilmiştir.

Tablo 9.5. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbonlaşmış Twaron liflerin çekme mukavemeti değerleri. Karbonizasyon her bir işlemde 1 dak bekletme süresi ve 5 °C/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Çekme mukavemeti (MPa) 10 mm**	**Çekme mukavemeti (MPa) 20 mm**	**Çekme mukavemeti (MPa) 40 mm**	**Ekstrapole edilmiş Çekme mukavemeti (MPa) 1 mm**
600	32±7	28±6.5	24±6	51.3
700	42±5	35±6.0	33±9.0	61.7
800	55±9	51±6	39±8	100
900	65±8	55±9	42±7	138.0
1000	79±10	56±11	49±12	169.8
1100	100±21	79±21	67±21	190.5

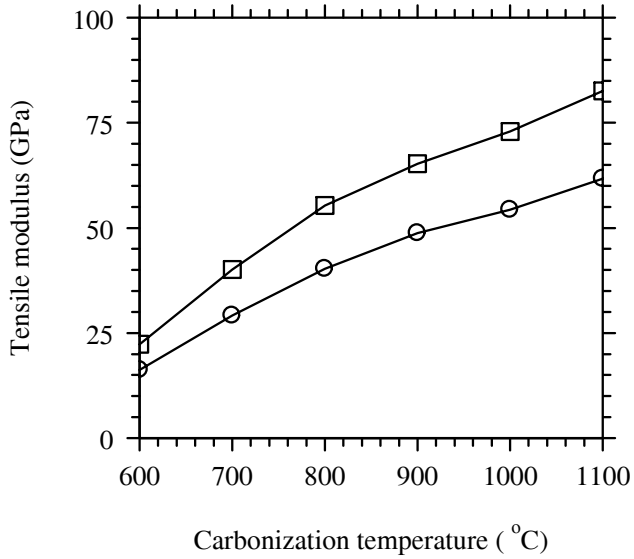
Çekme testi deneylerinden elde edilen sonuçlar göstermektedir ki çene mesafesi azaldıkça deneysel çekme mukavemeti değeri artar (Tablo 9.5 ve Şekil 9.11). Bu etki lif uzunluğu boyunca meydana gelen hatalardan dolayı olabilir; daha yüksek olasılıkladır ki çene mesafesi arttığında birkaç kusur bulunacaktır. 1 mm çene mesafesine göre ekstrapolasyon sonrası karbon liflerin çekme mukavemeti değerleri 600 °C'den 1100 °C'ye yükselen sıcaklıkla 51 MPa'dan 191 MPa'ya yükselmiştir (Tablo 9.5). Çekme mukavemetindeki artış ilerleyen sıcaklıkla birlikte birçok durumda hataya neden olan iç ve/veya yüzey kusurlarının boyutundaki azalmayla ilişkilendirilebilir.

Mukavemet özellikleri üzerinde ısıl işlem sıcaklığının önemli bir etkisi Tablo 9.6'da açıkça fark edilmektedir. Sıcaklığın 600 °C'den 1100 °C'ye yükselmesi çekme mukavemeti ve elastik modül değerlerinde bir artışa neden olmuştur (Tablo 9.6).

Tablo 9.6. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak stabilize olmuş ve karbonlaşmış Twaron liflerin mukavemet özellikleri. Karbonizasyon her bir işlemde 1 dak bekletme süresi ve 5 °C/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	Porozite (%)	Çekme mukavemeti (MPa) 1 mm	Kopma uzaması (%)	Deneysel elastik modül (GPa)	Düzeltilmiş elastik modül (GPa)
600	27.3	61.66	0.30±0.08	16.20±2.80	22.29
700	27.2	45.70	0.17±0.04	29.17±3.57	40.09
800	27.0	100	0.16±0.04	40.33±6.58	55.26
900	25.3	138.0	0.16±0.03	48.78±7.49	65.33
1000	25.5	169.8	0.19±0.04	54.31±7.87	72.89
1100	25.2	190.5	0.21±0.07	61.74±9.12	82.57

Karbon liflerin elastik modül değerlerinin Tablo 9.6 ve Şekil 9.12'de görülebileceği gibi yükselen sıcaklıkla arttığı bulunmuştur. Karbon bazal düzlemlerin oluşmasıyla sonuçlanan bu davranış karbonizasyon reaksiyonları sırasında karbon içermeyen elementlerin kademeli olarak uzaklaşmasına neden olmaktadır.



Şekil 9.12. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak elastik modül değerlerinin karşılaştırılması. (O) Deneysel elastik modül; (□) Porozite etkisiyle düzeltilmiş elastik modül.

Tablo 9.6 göstermektedir porozite değerleri hesaplanmış ısıl işlem sıcaklığının bir fonksiyonu olarak sırasıyla % 25 ve % 27 arasında değiştiği bulunmuştur. Görünüyor ki sıcaklığın

yükselmesiyle porozite değerlerinde bir azalma eğilimi vardır. Porozitenin varlığı mukavemet özellikleri özellikle de elastik modül değerleri üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olması beklenmektedir. Şekil 9.12'te görüldüğü gibi porozite düzeltmesinden sonra elastik modül değerleri yükselen sıcaklıkla 22.3 GPa'dan 82.6 GPa'ya artmıştır. Porozite düzeltmesi elastik modül değerlerinde sırasıyla ortalama % 33.8 ile % 37.7 arasında bir artışa neden olmuştur (Şekil 9.12).

X-ışını difraksiyon ölçümlerinin değerlendirilmesi sırasında yukarıda bahsedildiği gibi yükselen sıcaklıkla grafen esaslı karbon düzlemlerin oluşması karbon liflerinin sıklaşmasını iyileştirmiştir ve karbon bazal düzlemlerin üst üste düzenlenmesini artırmıştır. Sonuç olarak üst üste gelen grafen katman sayısının (L_c/d, Tablo 9.3) iyileşmesiyle görünür kristal boyutunda (L_c) bir artış vardır, bu da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elastik modül değerlerinin artışıyla sonuçlanır. Elastik modüldeki artış ayrıca karbon liflerinin moleküler yönlenmesindeki iyileşmeyle de ilgilidir. Bu yüksek bir olasılıktır ki ısıl işlem sıcaklığının artması elastik modülde bir artışa yol açan lif ekseni doğrultusu boyunca karbon liflerin yönlenmesindeki bir artışla sonuçlanmıştır.

9.6 Elektriksel iletkenlik ölçümlerinin değerlendirilmesi

Uzatılmış şerit benzeri yapılar genellikle karbonizasyon reaksiyonları sırasında grafen katmanlar içermektedir. Bu grafen esaslı karbon katmanların yapıları grafit yapılarla benzerdir ancak daha az sıralanmışlardır. Bu karbon yapılar genellikle turbostratik grafit olarak adlandırılır ve lif ekseni boyunca zayıf yönlenmiş düzensiz grafen katmanlar tarafından sıkça karakterize edilmektedir. Lif ekseni doğrultusu boyunca grafen düzlemler içeren elektriksel iletkenlik π-elektronların hareketiyle oluşturulabilir.

Tablo 9.7'de listelenen sonuçlar gösteriyor ki karbon liflerinin özdirenç değerleri sıcaklığın yükselmesiyle azalmaktadır. Şekil 9.13 oda sıcaklığında ve karbonizasyon sıcaklığında ölçülen elektriksel iletkenlik arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Karbonizasyon sıcaklığındaki artış boyunca karbon liflerinin elektriksel iletkenliği kademeli olarak artmaktadır.

Tablo 9.7. Karbonizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak karbonlaşmış Twaron liflerinin elektriksel özellikleri. Karbonizasyon her bir işlemde 1 dak bekletme süresi ve 5 °C/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Özdirenç (ρ) $\Omega^{-1}cm^{-1}$**	**İletkenlik (σ) S cm^{-1}**	**Log (iletkenlik)**
600	$6.08\pm0.8x10^{5}$	$1.64\pm0.7x10^{-6}$	-5.78±0.22
700	$1.08\ \pm0.4x10^{4}$	$9.26\pm0.3x10^{-5}$	-4.03±0.24
800	$4.09\pm0.7x10^{2}$	$2.44\pm0.4x10^{-3}$	-2.61±0.33
900	$0.26\pm0.9x10^{2}$	$3.87\ \pm1.1x10^{-2}$	-1.41±0.25
1000	$10.2\ \pm1.2x10^{0}$	$0.10\ \pm0.04x10^{0}$	-1.00 ±0.21
1100	$4.39\pm1.1x10^{0}$	$0.23\pm0.05x10^{0}$	-0.64 ±0.09

600-1100 °C arasındaki karbonizasyon reaksiyonları sırasındaki karbon içermeyen elementlerin uzaklaşmasından dolayı karbon liflerindeki karbon içeriği kademeli olarak artar ve son derece iletken grafit olmayan karbon yapısı elektriksel iletkenlikte keskin bir artışa yol açma eğilimindedir. 600 °C'lik karbonizasyon sıcaklığındaki elektriksel iletkenlik 1.64×10^{-6} S/cm olarak bulunmuştur ve 1100 °C'de keskin bir şekilde 0.23 S/cm'ye yükselmektedir.

X-ışını difraksiyon sonuçlarının değerlendirilmesi sırasında daha önce de belirtildiği gibi karbon liflerinin görünür kristal boyutunun (L_c) arttığı bulunmuştur ve düzlemler arası d-aralığının ise sıcaklığın yükselmesiyle azaldığı bulunmuştur. Sonuçlar gösteriyor ki grafen benzeri yapıların büyümesi muhtemelen elektriksel iletkenlikte gözlenen artışlardan sorumludur. Elektronların hareketi hekzagonal karbon katmanları boyunca önemli olduğu bildirilmiştir.

X-ışını difraksiyon sonuçlarının değerlendirilmesinden elde edilen sonuçlar gösteriyor ki karbon liflerinin görünür kristal boyutu (L_c) artmaktadır ve düzlemler arası d-aralığı ise sıcaklığın yükselmesiyle azalmaktadır. Açıktır ki grafen düzlemlerin kalınlaşması muhtemelen elektriksel iletkenlikte gözlenen iyileşmelerden sorumludur. Sıcaklığın kademeli olarak 600 °C'den 1100 °C'ye artması gibi elektriksel iletkenlik grafen düzlemler içeren iletken karbon kümelerin büyümesi ve oluşması tarafından hakimdir. Nano boyutta karbon yapılar 600 °C ve üzerinde oluşmaya başlar. Sıcaklığın 600 °C'den 1100 °C'ye yükselmesiyle bu iletken yapıların boyutu ve yoğunluğu büyür, bu durum yükselen sıcaklıkla iletkenliğin genel olarak artmasıyla açıklanır.

Bu çalışmada üretilen grafit olmayan doğal karbon liflerinden dolayı elektriksel iletkenlik saf grafit ($2.5x10^4$ S/cm) kadar yüksek bulunamamıştır. Bu çalışmada üretilen karbon liflerin elektriksel iletkenliğini iyileştirmek ve çok daha yüksek değerler elde etmek için, karbonizasyon sıcaklıklarının önemli derecede şu anki çalışmanın üzerinde olması gerekmektedir.

10. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu proje kapsamında alifatik poliamit olarak polamit 6 (nylon 6) ve poliamit 6.6 (nylon 66) ve aromatik poliamit olarak meta-aramit ve para-aramit lifleri karbon lif üretiminde hammadde olarak değerlendirilmiştir. Alifatik poliamit liflerinin termoplastik olmalarından dolayı stabilizasyon ve karbonizasyon aşamaları yerine getirilmiş, nihai ürünlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Naylon 6 lifine öncelikle % 3 $CuCl_2$ sulu çözeltisinde 90 °C'de 1 saat kimyasal işlem uygulanmış ve ağırlıkça % 7.7 oranında Cu^{+2} iyonlarını emdirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal işlemin amacı naylon 6 liflerinin stabilizasyon süresini kısaltmak, metal kompleks oluşturarak yapıya farklı özellikler katmak ve daha yüksek sıcaklıklara dayanımı artırmaktır. Kimyasal, ısıl ve karbonizasyon işlemleri sırasında moleküler yönlenmeyi artırmak için numuneye belli bir gerginlik uygulanmıştır. Kimyasal işlem sonrasında stabilizasyon işlemi için numuneler 180 °C'de 12, 8, 4 ve 0.25 saat gibi farklı sürelerde ısıl işlemlere tabi tutulmuştur. Renk değişimi, iplik numara ve lif çapı değişimleri incelenmiş, yoğunluk ve mukavemet testleri yapılmış, DSC, TGA, FT-IR, X-RD ve SEM analizleri yapılmıştır. Stabilizasyon sonrasında stabilizasyon süresinin artışına bağlı olarak renkte koyulaşma, iplik numarası ve lif çapında azalma gözlenmiştir. Ham numunenin iplik numarası 8.55 tex iken 12 saatlik stabilizasyon süresi sonunda 8.24 tex'e düşerken; lif çapı 10.91 μm'den 10.59 μm'ye düşmüştür. Bunun nedeni su buharıyla birlikte CO ve CO_2 gibi gazların yapıdan uzaklaşmasıdır. Stabilizasyon süresinin artmasıyla yoğunluk artmıştır. Ham numunenin yoğunluğu 1.1396 g/cm^3 iken, stabilizasyon numunelerinin yoğunlukları 1.2383-1.3546 g/cm^3 arasında seyretmiştir. Mukavemet testinde ham numunenin çekme kuvveti 3 N iken, stabilizasyon süresinin artmasıyla azalan çekme kuvveti 12 saatlik stabilizasyon süresi sonunda 0,6 N' a düşmüştür. Kopma uzama ham numunede % 33.5 iken, stabilizasyon süresinin artmasıyla azalan kopma uzama 12 saatlik stabilizasyon süresinin sonunda % 9.65 olmuştur. DSC çalışmasında stabilizasyon süresine bağlı olarak hem erime entalpisi hem de bozunma piki azalmış, erime pik sıcaklığı ham numunede 219.30 °C iken 12 saatlik stabilizasyon sonunda 196.4 °C'ye düşmüştür. Erime noktasındaki düşüş ve kristallik oranındaki azalma, bakır iyonları ile amid grupları arasındaki güçlü bağlanmadan

kaynaklanır. TGA analiziyle yapıda kaynaklanan kütle kayıpları incelenmiş, 12 saatlik süre sonunda 1000 °C'deki karbon verimi % 33.59 olmuştur. X-RD analiziyle stabilizasyon süresinin artışına bağlı olarak amorflaşmanın arttığı, kristalliğin azaldığı gözlenmiştir. Amorf faz oranı % 67.3'ten % 88.8'e yükselmiştir. FT-IR çalışmasında bazı gerilmelerin ve titreşimlerin stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte şiddetlerinin azaldığı gözlenmiştir. SEM analizinde x5000, x10000 ve x12000 büyütme ile yüzey özelliklerini incelenen 180 °C 12 saatlik numunenin yüzeyinde Cu nanopartikül kalıntılarına rastlanmış olup lif kesitinin de elips bir hal aldığı gözlenmiştir. Elips kesitin numuneye uygulanan gerginlikten kaynaklandığı düşünülmektedir.

Karbonizasyon işlemine geçmeden önce iki aşamalı ön çalışma yapılmıştır. Birinci aşamada numune azot ortamda 250 °C'de piroliz, ikinci aşamada yine azot ortamda 250 °C-500 °C arasında ısıl işlem yapılmıştır. Kütle kaybının maksimum olduğu bu sıcaklık aralığında hassas ısıtma işlemi uygulanmış ve çapraz bağlanma reaksiyonlarına imkan verilmiştir. Öncelikle azot ortamda 1 °C/dk ısıtma hızıyla 250°C'de 4, 2 ve 0 saat gibi farklı bekletme sürelerinde piroliz işlemi yapılmıştır. Burada amaç numunenin erime pikini yok ederek, bozunma pikini azaltmak ve numuneyi bir sonraki ısıl işleme hazırlamaktır. Optimum bekletme süresinin belirlenmesinde elastik modül ve yoğunluk etkili olmuştur. 250 °C'de 4 saat bekletme süresindeki piroliz numunesi 500 °C'ye 2 °C/dk hızla azot ortamda ısıl işleme tabi tutulmuştur. 500 °C de 30, 15 ve 0 dk gibi farklı bekletme sürelerinde karbonize edilen numunede kütle kaybının artmaması için bekletme süreleri kısa tutulmuştur. DSC çalışmasında 250 °C 4 saat pirolizle azalan bozunma pikinin, 500 °C'de 15 dakika karbonizasyonu yapılan numunede tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durumda numune daha yüksek sıcaklıklarda bozunmadan kalabilecektir.

Karbonizasyon için hazırlanan numuneler 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C gibi farklı sıcaklıklarda 5 °C/dk ısıtma hızıyla azot ortamda 15'er dakika karbonize edilmiştir. Karbonizasyon numunlerinde sıcaklık artışına bağlı olarak iplik numarası 500 °C'de 3.83 tex olurken, 1000 °C'de 3.69 tex olmuştur, lif çapında da benzer bir azalma söz konusudur. Yaşanan kütle kaybının daha az olduğu görülmektedir. Yoğunluk değerleri ham numunede 1.1396 g/cm^3 iken karbonizasyon numunelerinde 1.585-1.828 g/cm^3 arasında seyretmiştir. Sıcaklığın artışıyla birlikte kopma uzama düşerken, elastik modül yükselerek 1000 °C'de 19,67 GPa olmuştur. Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla elastik modülün yükseleceği tahmin edilmektedir. FT-IR çalışmasında stabilizasyondaki bazı piklerin piroliz ve karbonizasyonla birlikte tamamen kaybolduğu görülmüştür. X-RD çalışmasında piklerin

sivrileştiği gözlenmiştir. Aromatik yapının sıkı bir şekilde paketlendiği düşünülmektedir. Grafen tabakaları arasındaki uzaklığın azaldığı ve grafen tabakalarının birbirine yaklaştığı görülmüştür. Kristal kalınlığının sıcaklık artışına bağlı olarak arttığı görülmüştür. Elektriksel iletkenlik ölçümü yapılan numunelerde sıcaklık artışına bağlı olarak direncin azaldığı, iletkenliğin ise arttığı gözlenmiştir. SEM analizinde yüzeyde gözeneğe rastlanmamış fakat Cu° nanopartikül kalıntıları ve karbonizasyon sırasında oluşan bazı is gibi kalıntıların yüzeyde var olduğu görülmüştür. Cu° kalıntılarının uzaklaşması için 1000 °C'nin de üzerine çıkılması gerekmektedir. Yine SEM görüntülerinden numunelerin enine kesitlerinin elips şeklinde olduğu daha belirgindir.

Bu proje çalışmasında nylon 66 (PA 66) lifi, karbon lifi hammaddesi olarak değerlendirilmiş olup bunların stabilizasyon ve karbonizasyon aşamaları yerine getirilerek nihai ürünlerin karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Stabilizasyon işlemi için öncelikle PA 66 liflerine % 3 bakır klorürle ($CuCl_2$) 80 °C'de 30 dakika süre ile kimyasal işlem uygulanmış ve bu işlem sonucu ağırlıkça % 5.74 Cu^{+2} iyonlarını emdirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal işlemin uygulanmasındaki amaç PA 66 liflerinin stabilizasyon süresini kısaltmak, metal kompleks oluşturarak yapıya farklı özellikler kazandırmak ve daha yüksek sıcaklıklara karşı dayanımını artırmaktır. Kimyasal işlem sonrasında PA 66 liflerinin termal stabilizasyonunu sağlamak için hava (O_2) ortamında 215 °C'de farklı sürelerde (0.25-2-4-6 saat) ısıl işlemler uygulanmıştır. Isıl işlemler sonrası numunelerin fiziksel ve yapısal karakterizasyonları renk değişimi, yakma testi, lif çapı, iplik numarası, yoğunluk, mukavemet, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), termogravimetrik analiz (TGA), IR spektroskopisi ve X-ışını difraksiyonu (XRD) ölçümlerinin kullanılmasıyla yapılmıştır. Stabilizasyon işlemi sonrasında numunenin rengi stabilizasyon süresinin artışına bağlı olarak önce koyu kahverengiye, 6 saatlik stabilizasyon sonrası ise siyaha dönmüştür. Stabilizasyon sonrası PA 66 liflerinin yakma testinde, 6 saatte stabilize olmuş PA 66 lifleri normal bir alev karşısında yanmazlık özelliği kazanmıştır. Stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte numunenin iplik numarasında ve lif çapında azalmalar meydana gelmiştir. Ham PA 66'nın iplik numarası 16.37 Tex iken 6 saatlik stabilizasyon sonrası % 14.42'lik bir azalışla 14.01 Tex'e düşmüştür. Bu azalmanın sebebi olarak yapıdan su buharı (H_2O), CO, CO_2 gibi uçucuların numune ortamından uzaklaşmış olmasıdır. Ham PA 66'nın lif çapı 11.67 μm iken 6 saatlik stabilizasyon sonrası % 18.68'lik bir azalışla 9.49 μm'ye kadar düşmüştür. Stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte numunelerin yoğunluğunda artış meydana gelmiştir. Ham PA66'nın yoğunluğu 1.1585 g/cm^3 iken stabilizasyon numunelerinin yoğunluğu sürenin

artmasıyla birlikte 1.2652-1.3807 g/cm^3 arasında değişmektedir. Numunenin yoğunluğundaki artış sıcaklığın artmasının yanı sıra metal tuzlarının yardımıyla meydana gelen çapraz bağlanmalardan kaynaklanmaktadır. PA66'nın mukavemet ölçümlerinde, termal stabilizasyon sonrası stabilizasyon süresinin artışına bağlı olarak çekme kuvveti, çekme mukavemeti ve kopma uzama değerlerinde azalma gözlenmiştir. Ham numunenin çekme kuvveti 5.414 N iken 6 saatte stabilize olmuş numunenin çekme kuvveti 1.062 N'ye kadar düşmüştür. Ham numunenin çekme mukavemeti 383 MPa iken 6 saatlik stabilizasyon sonrası 105 MPa'ya düşmüştür. Çekme mukavemetinin azalmasının nedeni stabilizasyon işlemi sırasında dağılan ve etkinliğini kaybeden hidrojen köprüleri sayesinde zincirler arası etkileşim yok olmasıdır. Kopma uzama ham numunede % 28.40 iken 6 saatlik stabilizasyon sonucunda % 4.59'a kadar gerilemiştir. Bunun nedeni stabilizasyon işlemi sonucu gerçekleşen halkalaşma reaksiyonlarıdır. Elastik modülde ise ham numune (4.09 GPa) dışında tüm numunelerde artış mevcutken, 15 dakikalık numunede (6.28 GPa) maksimum olmuştur. 6 saatlik numune (5.48 GPa) 4 saatlik numuneye (5.46 GPa) göre daha yüksek elastik modüle sahiptir. DSC ölçümlerine göre stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte stabilizasyon sonrası numunenin erime pik sıcaklığı, erime entalpisi ve bozunma piki azalmıştır. Erime sıcaklığı ham numunede 258.4 °C iken 6 saatlik stabilizasyon sonrası 21.9 °C'lik azalmayla 236.5 °C'ye düşmüştür. Erime sıcaklıklarında meydana gelen azalma PA66 liflerinin bakır iyonları ve amit grupları arasındaki güçlü bir bağlanmasından kaynaklanır. Ham numunenin erime entalpisi 75.4 J/g iken 6 saatlik stabilizasyon sonunda 1.92 J/g'ye kadar düşmüştür. Stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte numunenin DSC kristallik değerlerinde azalma gözlenmiştir. Ham numunenin DSC kristallik değeri % 38.47 iken 6 saatlik stabilizasyon sonunda % 0.98'e kadar düşmüştür. Bu durum 6 saatlik stabilizasyon sonrasında yapının neredeyse tamamen amorf hale geldiğini göstermektedir. Stabilizasyon süresinin artmasıyla DSC stabilizasyon indeksi de artmıştır ve farklı sürelerde stabilize olmuş numuneler için % 54.8 ile % 97.5 arasında değiştiği gözlenmektedir. TGA ölçümlerine göre stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte PA66 polimer zincirleri arasında zincirler arası çapraz bağlanma reaksiyonlarının artmasından dolayı karbon verimi artarken numunedeki kütle kayıpları azalmıştır. Numunelerin karbon verimleri hem 500 °C hem de 1000 °C olmak üzere iki farklı noktada hesaplanmıştır. Ham numunenin 1000 °C'deki karbon verimi yaklaşık % 0.6 iken bu değer kimyasal işlemlerin etkisiyle artırılmıştır. 6 saatlik stabilizasyon sonrasında numunenin 1000 °C'deki karbon verimi % 45.9 bulunmuştur. FT-IR ölçümlerine göre stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte PA66 polimerine ait olan karakteristik pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum yapısal değişimlerin bir göstergesidir. Stabilizasyon süresinin

artmasıyla birlikte polimer zincirindeki hidrojen bağlı N-H gerilmeleri yavaş yavaş azalmaktadır ve 6 saatlik stabilizasyon sonrasında pik neredeyse kalmamıştır. Bu durum yapıdaki tüm hidrojen bağlarının koptuğunu ve metal tuzlarıyla birleştiğini göstermektedir. Yine aynı şekilde polimer zincir yapısında bulunan metilen (CH_2) gruplarının varlığını gösteren soğurma pikleri de stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte giderek azalmaktadır. Bu durum da yapıdan hidrojenlerin uzaklaştığını göstermekle birlikte dehidrojenasyon işlemine bir işarettir. Benzer şekilde PA66'nın karakteristik piklerinden olan amid I ve amid II pikleri de stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte azalma eğilimi göstermektedir. Oksijence zengin ortamda gerçekleştirilmiş olan stabilizasyon işleminde stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte yapıya oksijen bağlanmaları da gerçekleşmiş olup karbonil (C=O) gerilmeleri olarak IR'de gözlenmektedir. X-RD ölçümlerine göre stabilizasyon süresinin artışına bağlı olarak pik şiddetleri azalmaktadır. Bu durum PA66 polimer kristal yapısının azaldığını göstermektedir ve amorflaşmanın başladığına işarettir. Amorf faz oranı 6 saatlik stabilizasyon süresi sonunda % 63.5'ten % 86.4'e yükselmiştir. Sulu % 3 bakır klorürle 215 °C 6 saatte stabilize olan numuneler için karbonizasyon aşamasından önce ön karbonizasyon (piroliz) işlemine tabi tutulmuştur. Piroliz işlemindeki amaç TGA grafiğinde 250-500 °C arasındaki bölgede yaşanan maksimum kütle kaybını dikkate alarak numunelerin yüksek karbonizasyon sıcaklıklarına dayanımını artırmaktır. Buradan yola çıkarak % 3 bakır klorürle stabilize olmuş numuneler karbonizasyon işlemi öncesinde azot ortamında 5 °C/dak'lık ısıtma hızında sırasıyla 250 °C'de 2 saat, 275 °C'de 1 saat ve 300 °C'de 1 saat olmak üzere 3 rampalı piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Piroliz işlemi sonucunda yapılan DSC çalışmasında erime piki tamamen kaybolurken bozunma piki ise önemli derecede azalmıştır. Böylece numuneler yüksek karbonizasyon sıcaklıklarına dayanıklı hale gelmiştir ve karbonizasyon aşamasına geçilmiştir. Sulu % 3 bakır klorürle stabilize olan numuneler için uygulanan piroliz işleminden sonra karbonizasyon aşamasına geçilmiştir. Karbonizasyon aşamasında elde edilecek karbon lifleri için piroliz numune üzerinden gergin şekilde azot ortamında 5 °C/dak'lık ısıtma hızında sırasıyla 500, 600, 700, 800, 900, 1000 ve 1100 °C'lik sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuştur. Karbonizasyon aşamasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda numune özelliklerinde fiziksel ve yapısal değişimler meydana gelmiştir. Bu değişimleri karakterize etmek için iplik numarası, lif çapı, yoğunluk ve mukavemet çalışması yapılmıştır. Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla beraber iplik numarası ve lif çapı değerleri azalmıştır. Bu azalma karbonizasyon işlemi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucu yapıdan CO, H_2, H_2O (su buharı), CO_2, NH_3 gibi uçucu gazların uzaklaşmasıyla birlikte yaşanan büyük kütle kayıplarından kaynaklanmaktadır. Ham numunenin iplik numarası 16.37

Tex iken 1100 °C'de % 61.88'lik bir kayıpla 6.24 Tex'e kadar düşmüştür. Karbon verimi 500 °C'de % 50.27 iken 1100 °C'de % 38.12'ye kadar düşmüştür. Lif çapı ölçümlerine göre ham numunenin lif çapı 11.67 µm iken 1100 °C'de % 49.27'lik bir kayıpla 5.92 µm'ye kadar düşmüştür. Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla beraber numunelerin yoğunluğu artmaktadır. Bu artışın sebebi karbonizasyon sıcaklığının artışına bağlı olarak yapıda karbonlaşmanın artmasıdır. Sıcaklık artışına bağlı olarak numunelerin yoğunluğu 1.4752-1.7328 g/cm^3 arasında değişmektedir. Mukavemet çalışmasına göre karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte çekme kuvveti, çekme mukavemeti ve elastik modül artarken kopma uzama azalmaktadır. Çekme mukavemeti 500 °C'de 42 MPa iken 1100 °C'de 119 MPa olmuştur. Bu artışın nedeni sıcaklık artışına paralel olarak molekül ağırlığının artmasıdır. Elastik modül 500 °C'de 12.17 GPa iken 1100 °C'de moleküler yönlenmenin artmasıyla beraber 72.96 GPa'ya kadar yükselmiştir.

Sulu ortamda hazırlanan % 3 bakır klorürle yapılan kimyasal işlemler, termal stabilizasyon ve ardından karbonizasyon işlemleri sonucu elde edilen nihai ürün olan karbon liflerinin özelliklerini iyileştirmek için susuz (etanol içerisinde) ortamda % 1 $CuCl_2$ çözeltisi hazırlanmıştır. Sulu ortamda hazırlanan % 3 bakır klorür ile susuz ortamda hazırlanan % 1 bakır klorürle yapılan kimyasal işlem sonucu numunelerin mukavemet değerleri kıyaslandığında, çekme kuvveti sulu % 3 bakır klorürde 4.747 N iken susuz % 1 bakır klorürde 5.213 N'ye kadar çıkmıştır. Çekme mukavemeti sulu % 3 bakır klorürde 0.274 N/Tex iken susuz % 1 bakır klorürde 0.299 N/Tex olmuştur ve elsatik modül sulu % 3 bakır klorürde 5.00 N/Tex iken susuz % 1 bakır klorürde 10.83 N/Tex'e kadar çıkmıştır. Böylece sulu ortamda hazırlanan numuneler üzerinde etkili olan fazla nemin olumsuz etkisi giderilmiş olur.

Susuz % 1 bakır klorürle kimyasal işlem gören numunelerin termal stabilizasyon aşamasında optimum sıcaklık ve bekletme süresini belirlemek amacıyla farklı denemeler yapılmıştır. Bu denemelerde çift rampalı sıcaklık sistemi kullanılmıştır. Yapılan deneme çalışmaları sonucunda mukavemet verileri dikkate alındığında çekme mukavemeti 127 MPa olan ısıl işlem parametreleri hava ortamında 190 °C + 250 °C'de bekletme süreleri olmadan yapılan çift rampalı ısıtma sistemi kullanılarak stabilizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem için belirlenecek sıcaklıklardaki ısıtma hızı ise birinci rampada 1 °C/dk iken ikinci rampada ise 0.3 °C/dk'dır. Birinci rampadan ikinci rampaya geçişte ısıtma hızının çok düşük olmasının nedeni yapıdaki çapraz bağlanmaları artırarak mukavemete olumlu etkisini göstermektir. Ayrıca optimum sıcaklık ve bekletme sürelerinin belirlenmesinde numunelerin yoğunluğu da

dikkate alınmıştır ve sıcaklık artışıyla birlikte 190 °C + 250 °C'deki yoğunluk değeri 1.4217 g/cm^3'tür. Bu değer karbonizasyon aşamasına teşkil etmektedir. Termal stabilizasyon yüksek sıcaklıkta gerçekleştirildiği için ön karbonizasyon (piroliz) aşamasına gerek kalmamıştır.

% 1 bakır klorürle termal açıdan stabilize olmuş numunelerin karbonizasyon işlemleri için kullanılacak sıcaklıklar belli olmakla beraber hangi ısıtma hızında karbonizasyon yapılacağını belirlemek amacıyla deneme çalışmaları yapılmıştır. Bu deneme çalışmaları için sırasıyla 500, 700, 900 ve 1100 °C'lik sıcaklıkların yanı sıra ısıtma hızı olarak da 2.5 ve 5 °C/dak'lık ısıtma hızı kullanılmıştır. Hangi ısıtma hızının kullanılacağının belirlenmesinde mukavemet ve yoğunluk çalışmaları dikkate alınmıştır. Yapılan analizlere göre karbonizasyon işleminde ısıtma hızı 2.5 °C/dak olduğunda çekme kuvveti, çekme mukavemeti ve elastik modül değerleri 5 °C/dak'lik ısıtma hızına göre yüksektir. Yine aynı şekilde 2.5 °C/dak ısıtma hızında yapılan karbonizasyon sonucunda numunelerin yoğunluk değerleri 5 °C/dak'lik ısıtma hızında yapılan karbonizasyon işlemine göre yüksek çıkmıştır. Bu sonuçla karbonizasyon aşamasında ısıtma hızı 2.5 °C/dk olarak kullanılmıştır. Karbonizasyon aşamasında bekletme süresi kullanılmamıştır.

% 1 bakır klorürle stabilize olmuş numunelerin karbonizasyon işlemleri için azot ortamında gergin şekilde 2.5 °C/dak ısıtma hızı kullanılarak sırasıyla 500, 600, 700, 800, 900, 1000 ve 1100 °C'lik sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuştur. Karbonizasyon aşamasında meydana gelen reaksiyonlar sonucunda numune özelliklerinde fiziksel ve yapısal değişimler meydana gelmiştir. Bu değişimler iplik numarası, lif çapı, yoğunluk, mukavemet, FT-IR, X-RD, element analizi, elektriksel iletkenlik ve SEM analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte numunelerin iplik numarasında ve lif çapında azalmalar meydana gelmiştir. 500 °C'de iplik numarası 9.89 Tex iken 1100 °C'de % 55.89'luk bir azalmayla 7.22 Tex'e düşmüştür. Lif çapı ise 500 °C'de 8.27 μm iken 1100 °C'de % 47.22'lik bir azalmayla 6.16 μm'ye kadar düşmüştür. Bu azalmaların nedeni karbonizasyon işlemi sırasında gerçekleşen reaksiyonlara bağlı olarak ortamdan uçucu gazların uzaklaşması ve yaşanan kütle kayıplarıdır. Karbon liflerinin yoğunluğu sıcaklığının artmasına paralel olarak yapıda karbonlaşmanın artmasından dolayı yükselmektedir. Karbon liflerinin yoğunluğu karbonizasyon işlemleri sonucunda 1.6176-1.8643 g/cm^3 arasında değişmektedir. Mukavemet çalışmasında sıcaklığın artmasıyla beraber karbon liflerin çekme kuvveti, çekme mukavemeti ve elastik modül değerleri yükselmektedir. Çekme mukavemeti 500 °C'de 73 MPa iken 1100 °C'de molekül ağırlığı artışına bağlı olarak 194 MPa olmuştur. Elastik modül 500 °C'de 19.00 GPa iken 1100 °C'de moleküler yönlenmenin artışıyla birlikte

80.55 GPa'ya kadar çıkmıştır. Sıcaklığın daha da artmasıyla birlikte elastik modül değerlerinin artması beklenmektedir. Çekme mukavemeti değerlerinin iyileştirilmesi için 1 mm çene mesafesine göre mukavemet analizleri (üç nokta analizi) yapılmıştır. Bu analizler için 10, 20 ve 40 mm'lik çene mesafesinin logaritmik değeri ile her bir çene mesafesine karşılık gelen çekme mukavemeti değerlerinin de logaritmik değerleri hesaplanmıştır. Yapılan analizler sonucunda karbon liflerinin çekme mukavemeti sıcaklığın artmasına bağlı olarak çene mesafesinin azalmasıyla artmaktadır. Çene mesafesinin azalması karbon lif yüzeyinde bulunan gözenekli yapının azalmasına neden olacağından çekme mukavemeti değerleri de yükselmektedir. 10 mm'lik çene mesafesine göre çekme mukavemeti 1100 °C'de 194 MPa iken 1 mm'lik çene mesafesindeki çekme mukavemeti ise 912 MPa'ya kadar yükselmiştir. Karbon liflerinin elastik modül değerlerinin düzeltilmesi için porozite etkisi ve X-RD'den elde edilen veriler dikkate alınmıştır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte porozite değerleri azalırken elastik modülde iyileşmeler olmuştur. Sonuçlara göre porozite etkisi dikkate alınmadığında elastik modül 1100 °C'de 80.55 GPa iken porozite etkisi sonrası % 14.69'luk bir artışla 92.39 GPa'ya yükselmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı daha da artırılırsa yapıdaki gözenek miktarı azalacağı için elastik modül değerleri daha da iyileşmiş olacaktır. FT-IR çalışması sonuçlarına göre karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte karbon liflerinin yapısında yer alan fonksiyonel gruplar ve bazı piklerin tamamen kaybolduğu tespit edilmiştir. Karbonizasyon işlemiyle beraber C=C bağlarının oluştuğu ve molekül içi halkalaşma reaksiyonlarının gerçekleştiği öngörülmektedir. X-RD çalışması sonuçlarına göre karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte piklerin sivrileştiği gözlenmiştir. Piklerdeki bu sivrileşme yapıda oluşan aromatik yapının sıkı bir şekilde paketlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte grafen katmanlar arası d-aralığı azalmakta ve bu azalmayla birlikte grafen katmanlar birbirine daha da yaklaşmaktadır. Kristal kalınlığının karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte arttığı gözlenmiştir. Element analizi çalışmasındaki sonuçlara göre karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla beraber karbon içeriği ve C/H oranı artarken hidrojen ve azot içeriği azalmaktadır. Hidrojen ve azot içeriğinin azalması karbonizasyon reaksiyonları sırasında ortamdan H_2O, CO_2, HCN, NH_3 gibi uçucu gazların uzaklaşması ve reaksiyon sırasında oluşan büyük kütle kaybıyla açıklanabilir. Bu reaksiyonlar ayrıca grafen düzlemlerin uzamasına, genişlemesine ve kalınlaşmasına neden olur. Sıcaklığın daha da yükseltilmesiyle karbon içeriğinin artacağı düşünülmektedir. Elektriksel iletkenlik çalışmasında elde edilen verilere göre karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte numunelerin özdirenç değerleri azalmakta ve iletkenlik değerleri artmaktadır. Elektriksel iletkenliğindeki bu artışın sebebi karbon içeriğinin artması ve

katmanların birbirine yaklaşmasıdır. SEM analizlerine göre lif yüzeyinde gözenekli yapıya rastlanmıştır ancak karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla gözenekli yapı azalmaktadır. Aynı şekilde lif yüzeyinde karbonizasyon sırasında oluşan reaksiyonlardan kalan kalıntılara ve kimyasal işlemde kullanılan metal tuzlarının yani Cu^{++} kalıntılarına rastlanmıştır. Karbonizasyon sırasında life uygulanan gerilimden dolayı lif elips şeklini almıştır.

Oksidasyon ve karbonizasyon adımları sonrası karbon liflerin oluşması için meta-aramit lifleri hammadde olarak kullanılmıştır. Karbonizasyon işlemi 5 °C/dak ısıtma hızı kullanılarak 500 °C'den 1100 °C'ye aralığındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. M-aramit liflerinden hazırlanan karbon liflerinin yapısı ve özellikleri üzerinde ısıl işlem sıcaklığının etkisi detaylı olarak araştırılmıştır. Nihai karbon lifleri lif çapı, karbon verimi, yoğunluk, element analizi, mekanik özellik testi, X-ışını difraksiyonu, IR ve Raman spektroskopisi ve elektriksel iletkenlik ölçümleri içeren birkaç karakterizasyon teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar gösteriyor ki karbon verimi sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır ve 1100 °C sıcaklıkta % 40.4'lük bir değere ulaşmıştır. Yoğunluk, karbon içeriği, mekanik özellikler ve elektriksel iletkenlik değerleri artma eğilimi göstermiştir halbuki hidrojen ve azot içerikleri sıcaklığın yükselmesiyle azalan bir eğilim göstermiştir. Ekvatoral X-ışını difraksiyon izlerinin analizi göstermektedir ki katmanlar arası d-aralığı (d_{002}) azalmıştır ve görünür kristal yüksekliği sıcaklığın 1100 °C'ye yükselmesiyle artmıştır. Karbon liflerinden elde edilen IR spektrumlarının analizi, yüksek sıcaklık işlemi sırasında polimer zincirleri ve amorf karbon oluşması arasında bütün hidrojen bağların kopmasını gösteren dehidrojenasyon reaksiyonlarıyla birlikte azot, oksijen ve hidrojen içerikli grupların kısmi olarak kaybolduğunu göstermiştir. G- ve D- bantlarının pik konumu ve yarı-yükseklik genişliği açısından Raman spektrumlarının pik parametrelerinin güçlü bir şekilde sıcaklığa bağlı olduğunu göstermiştir. Çekme mukavemeti ve elastik modül açısından karbon liflerin mekanik özelliklerin sıcaklık, çene mesafesi ve porozitenin etkilerinden yoğun bir şekilde etkilendiği bulunmuştur. 1 mm çene mesafesine göre ekstrapolasyon sonrası karbon liflerin çekme mukavemeti değerleri sıcaklığın yükselmesiyle 186 MPa'dan 589 MPa'ya arttığı bulunmuştur. Elastik modül değerleri hem sıcaklık hem de porozite etkilerinden oldukça etkilenmiştir. Porozite düzeltmesi sonrası elastik modül değerleri 12.5 GPa ve 80.7 GPa arasında değişmiştir. Porozite düzeltmesi elastik modül değerlerinin % 21-33.5 arasında bir iyileşmeyle sonuçlanmıştır. Karbon liflerin yüzey morfolojisinin çalışılması için kullanılan SEM görüntüleri porozite ölçümlerinden elde edilen sonuçları onaylayan yüzey düzensizliklerinin varlığını göstermiştir. Görünüyor ki işlem sıcaklığının 900 ve 1100 °C'ye

artmasıyla yüzey kusurlarının dış kısmı tavlanmıştır ve yüzey bölgelerine yakın porozitede bir azalmaya neden olmuştur.

Twaron (PPTA) hammaddesinden elde edilen karbon liflerin yapısı ve özellikleri üzerinde karbonizasyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Grafit olmayan PPTA esaslı karbon lifleri 600-1100 °C aralığındaki sıcaklıklarda hazırlanmıştır. Nihai karbon liflerinin yapısı ve özellikleri lif çapı, karbon verimi, yoğunluk, element analizi, X-ışını difraksiyonu, Raman spektroskopisi, çekme testi ve elektriksel iletkenlik ölçümlerinin bir kombinasyonu kullanılarak karakterize edilmiştir. X-ışını difraksiyon analizinden elde edilen sonuçlar göstermiştir ki ısıl işlem sıcaklığının 1100 °C'ye artmasıyla katmanlar arası d-aralığı (d_{002}) azalmıştır ve grafen katmanların kalınlığı (L_c) ve düzlem içi boyutu (L_a) artmıştır. X-ışını difraksiyon ölçümleriyle uyumlu olan Raman spektrumlarından elde edilen D ve G bantlarının oranlarının şiddeti, yükselen sıcaklıkla artmıştır, bu durum grafen düzlemlerin düzlem içi boyutu (L_a) sıcaklıkla birlikte genişlediğini öne sürmektedir. Nihai karbon liflerinin yoğunluk, karbon içeriği, C/H oranı, grafen düzlemlerin düzlem içi ve kalınlığı, elektriksel iletkenlik ve mukavemet özelliklerinin yükselen sıcaklıkla birlikte iyileştiği bulunmuştur. Çekme testi ölçümlerinden elde edilen sonuçlar göstermiştir ki karbon liflerinin çene mesafesi, çekme mukavemeti değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Çene mesafesi ve poroziteye bağlı olarak bunların etkisi hesaplandıktan sonra 1100 °C'lik karbonizasyonda elde edilen PPTA esaslı karbon liflerin çekme mukavemeti ve elastik modülü sırasıyla 191 MPa ve 83 GPa olarak bulunmuştur.

Bu projenin öneri aşamasında ortaya konulan hedeflerin tamamına ulaşılmıştır. Proje sonucunda 1 adet Sci-Citation Index Expanded kategorisinde makale yayınlanmış olup 2. makalenin Temmuz 2015 tarihinde yayınlanması beklenmektedir. 2. makale yayınlandığı zaman sisteme yüklenecektir. 3. makale hazırlanmış olup en kısa bir süre içerisinde uygun bir dergiye gönderilecek ve gelişmelere göre hareket edilecektir. 4. makale hazırlık aşamasında olup gelişmeler hakkında bilgi verilecektir.

Yayın Listesi

1. Formation of Non-graphitizing Carbon Fibers Prepared from Poly(p-phenylene terephthalamide) Precursor Fibers, İsmail Karacan and Levent Erzurumluoğlu, Fibers and Polymers,Vol. 16, No. 5, 961-974 (2015). DOI 10.1007/s12221-015-0961-5 Sisteme yüklenecektir. **YAYINLANDI**

2. The effect of Carbonization temperature on the Structure and Properties of Carbon Fibers Prepared from pol(m-phenylene isophthalamaide) precursor, Ismail Karacan, Levent Erzurumluoğlu, Fibers and Polymers, Galley Proof versiyonu sisteme yüklenecektir.. **Temmuz 2015 tarihinde yayınlanması beklenmektedir.**

3. Fabrication of Carbon Fibers from Stabilized Polycaproamide (Polyamide 6) Precursor Impregnated with cupric chloride solution,Ismail Karacan, Hekime Meşeli. **Henüz yayınlanmadı. Yayınlandığı zaman sisteme yüklenecektir.**

4. Preparation and characterization of carbon fibers from poly(hexamethylene adipamide) (polyamide 66) precursor. Ismail Karacan, Levent Erzurumluoğlu. **Henüz hazırlık aşamasında. Yayınlandığı zaman sisteme yüklenecektir.**

KAYNAKLAR

1. Hegde, R.R., Dahiya, A., Kamath, M.G., 2004. Carbon fibers. (Web sayfası: http://web.utk.edu/~mse/pages/Textiles/CARBON%20FIBERS.htm), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
2. Minus, M.L., Kumar, S., 2005. The processing, properties and structure of carbon fibers. **Journal of Minerals, 57** (2): 52-58.
3. Donnet, J.B., Wang, T.K., Peng, J.C.M., 1998. Carbon Fibers. Marcel Dekker, New York, 584 pp.
4. Can carbon fiber solve the oil crisis? (Web sayfası: http://auto.howstuffworks.com/fuel-efficiency/fuel-economy/carbon-fiber-oil-crisis1.htm), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
5. (http://tr.wikipedia.org/wiki/Karbon_fiber#mediaviewer/Dosya:Coolfiber.jpg), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
6. Chand, S., 2000. Carbon fibers for composites. **Journal of Materials Science, 35** (6): 1303-1313.
7. Fitzer, E., 1989. Pan-based carbon fibers-present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by the process parameters. **Carbon, 27** (5): 621-645.
8. Edison, T.A., 1880. New Jersey, Electric Lamp. US patent 223 898, January 27, 1880.
9. Seventekin, N., 2003. Kimyasal Lifler. Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını, İzmir, 130 s.
10. Frohs, W., Jaeger, H., 2011. Carbon fiber & composite material. Landscape Germany, **TANSO, 249**: 174-178.
11. Meşeli, H., 2014. Alifatik Naylon 6 Liflerinin Karbon Lif Üretiminde Hammadde Olarak Değerlendirilmesi ve Karakterize Edilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 207 s.
12. The History of Carbon Fiber. (Web sayfası: http://www.hj3.com/company/history-of-carbon-fiber/), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
13. Bacon, R., Tang, M.M., 1964. Carbonization of cellulose fibers-II. Physical property study. **Carbon, 2** (3): 221-225.
14. Watt, W., et al., 1961. The Engineer. London, 815 pp.
15. Shindo, A., 1961. Studies on graphite fiber. **Journal of the Ceramic Association, 69**: C195
16. Bacon, R., Tang, M.M., 1964. Carbonization of cellulose fibers-I. Low temperature pyrolysis. **Carbon, 2** (3): 211-214.
17. Gupta, V.B., Kothari, V.K., 1997. Manufactured Fibre Technology. Indian Institute of Technology, Delhi, India, 661 pp.
18. Erdoğan, G., 2009. Türkiye'de Üretilen Poliakrilonitril (PAN) Esaslı Akrilik Liflerin Karbonizasyon Öncesi Oksidasyon Aşamasının Hızlandırılması ve Karakterizasyonu. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 286 s.
19. Bortner, M.J., 2003. Melt Processing of Metastable Acrylic Copolymer Carbon Precursors. Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, PhD Thesis, Blacksburg, VA, 313 pp.
20. Gül, A., 2014. Selüloz Esaslı Karbon Lif Üretiminde Isıl Kararlılık ve

Karbonizasyon Aşamalarının Yerine Getirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 227 s.

21. The History of Carbon Fiber. (Web sayfası: **http://www.zoltek.com/carbonfiber/the-history-of-carbon-fiber/**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
22. Lüleci, C., 2000. Karbon lifleri. Yüksek Lisans Ders Ödevi, İzmir.
23. AKSA. (**http://www.aksa.com/tr-TR/Kurumsal/Sayfalar/Tarihce.aspx**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
24. DowAKSA. (Web sayfası: **http://www.dowaksa.com/about-us**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
25. DOWAKSA İleri Kompozit Malzemeler Sanayi Ltd. Şti. (Web sayfası: **http://www.akkok.com/Sektorler/Kimya/Pages/DowAksa.aspx**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
26. Carbon fiber market share by company. (Web sayfası: **http://www.rmi.org/RFGraph-Carbon_fiber_market_share_by_company**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
27. Karbon. (Web sayfası: **http://tr.wikipedia.org/wiki/Karbon**), (Erişim tarihi: Temmuz 2014).
28. It's Elemental-The Element Carbon. (Web sayfası: **http://education.jlab.org/itselemental/ele006.html**), (Erişim tarihi: Temmuz 2014).
29. (**http://tr.wikipedia.org/wiki/Karbon#mediaviewer/Dosya:Eight_Allotropes_of_Carbon.png**), (Erişim tarihi: Temmuz 2014).
30. Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E., 1985. C60: Buckminsterfullerene. **Nature, 318**: 162-163.
31. Karbon elementi ve nanoteknolojideki yeri. (Web sayfası: **http://www.kuark.org/2012/08/karbon-elementi-ve-nanoteknolojideki-yeri/**), (Erişim tarihi: Temmuz 2014).
32. DÜNYA YAŞAMININ TEMEL ELEMENTİ "KARBON". (Web sayfası: **http://www.yaklasansaat.com/dunyamiz/dunya/karbon.asp**), (Erişim tarihi: Temmuz 2014).
33. Hoffman, W.P., Hurley, W.C., Liu, P.M., Owens, T.W., 1991. The surface topography of non-shear treated pitch and PAN carbon fibers as viewed by the STM. **Journal of Materials Research, 6** (8): 1685-1694.
34. Peebles, L.H., 1995. Carbon Fibers: Formation, Structure, and Properties. CRC Press, 203 pp.
35. Bennett, S.C., Johnson, D.J., 1978. Proceed. *5th Industrial Carbon and Graphite Conference,* London, **Indian Chemical Society,** 377 pp.
36. Chung, D.L., 1994. Carbon Fiber Composites. Butterworth-Heinemann, Boston, MA, USA, 3-65 pp.
37. Morley, J.G., 1987. High-Performance Fiber Composites. Academic Press, Orlando, FL, USA, 46-78 pp.
38. Huang, X., 2009. Fabrication and properties of carbon fibers. **Materials, 2** (4): 2369-2403.
39. Perret, R., Ruland, W., 1970. The microstructure of PAN-base carbon fibres. **Journal of Applied Crystallography, 3** (6): 525-532.
40. Watt, W., Perov, B.V., In Strong Fibers, pp. 327-387. Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

41. Lafdi, K., Wright, M.A., 1998. Carbon fibers, pp.169. *In:* Handbook of Composites (Eds: S.T. Peters). Chapman & Hall, London.
42. Kumar, S., Anderson, D.P., Crasto, A.S., 1993. Carbon fibre compressive strength and its dependence on structure and morphology. **Journal of Materials Science, 28** (2): 423-429.
43. Kumar, S., 1991. Advances in high performance fibres. **Indian Journal of Fibre & Textile Research, 16** (1): 52-64.
44. Turhan, E., 2011. 1x1 Rib Örgü Yapısındaki Karbon Elyafından Elde Edilen Kompozit Yapıların Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. Uşak Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Uşak, 79 s.
45. Tunçel, K.Ş., 2013. Karbon Lif Üretimi Açısından Poliamid 66 (Naylon 66) Liflerinin Değerlendirilmesi ve Termal Stabilizasyon Aşamasının Yerine Getirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 165 s.
46. Rahaman, M.S.A., Ismail, A.F., Mustafa, A., 2007. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. **Polymer Degradation and Stability, 92** (8): 1421-1432.
47. Bashir, Z., 1991. A critical review of the stabilization of polyacrylonitrile. **Carbon, 29** (8): 1081-1090.
48. Dalton, S., Heatley, F., Budd, P.M., 1999. Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibers. **Polymer, 40** (20): 5531-5543.
49. How is Carbon Fiber Made? (Web sayfası: **http://www.zoltek.com/carbonfiber/how-is-it-made/**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
50. Clingerman, ML., 2001. Development and modelling of electrically conductive composite materials. Michigan Technological University, PhD Thesis, USA, 286 pp.
51. Ko, T.H., 1991. Influence of continuous stabilization on the physical properties and microstructure of PAN-based carbon fibers. **Journal of Applied Polymer Science, 42** (7): 1949-1957.
52. David, L.I.B., Ismail, A.F., 2003. Influence of the thermastabilization process and soak time during pyrolysis process on the polyacrylonitrile carbon membranes for O_2/N_2 separation. **Journal of Membrane Science, 213** (1-2): 285-291.
53. Setnescu, R., Jipa, S., Setnescu, T., Kappel, W., Kobayashi, S., Osawa, Z., 1993. IR and X-ray characterization of the ferromagnetic phase of pyrolysed polyacrylonitrile. **Carbon, 37** (1): 1-6.
54. Friedlander, H.F., Peebles, Jr. L.H., Brandrup, J., Kirby, J.R., 1968. On the chromophore of polyacrylonitrile. VI. mechanism of color formation in polyacrylonitrile. **Macromolecules, 1** (1): 79-86.
55. Burlant, W.J., Parsons, J.L., 1956. Pyrolysis of polyacrylonitrile. **Journal of Polymer Science, 22** (101): 249-256.
56. Paiva, M.C., Kotasthane, P., Edie, D.D., Ogale, A.A., 2003. UV stabilization route for melt-processible PAN-based carbon fibers. **Carbon, 41** (7): 1399-1409.
57. Sànchez-Soto, P.J., Avilès, M.A., del Rìo, J.C., Ginès, J.M., Pascual, J., Pèrez-Rodrìguez, J.L., 2001. Thermal study of the effect of several solvents on polymerization of acrylonitrile and their subsequent pyrolysis. **Journal of**

Analytical and Applied Pyrolysis, 58-59: 155-172.

58. Ko, T.H., 1991. The Influence of pyrolysis on physical properties and microstructure of modified PAN fibers during carbonization. **Journal of Applied Polymer Science, 43** (3): 589-600.
59. Martin, S.C., Liggat, J.J., Snape, C.E., 2001. In situ NMR investigation into the thermal degradation and stabilization of PAN. **Polymer Degradation and Stability, 74** (3): 407-412.
60. Edie, D.D., 1998. The effect of processing on the structure and properties of carbon fiber. **Carbon, 36** (4): 345-362.
61. Ogawa, H., Saito, K., 1995. Oxidation behavior of polyacrylonitrile fibers evaluated by new stabilization index. **Carbon, 33** (6): 783-788.
62. Fitzer, E., Frohs, W., Heine, M., 1986. Optimization of stabilization and carbonization of PAN fibers and structural characterization of the resulting carbon fibers. **Carbon, 24** (4): 387-395.
63. Gupta, A., Harrison, I.R., 1997. New aspect in the oxidative stabilization of PAN based carbon fibers: II. **Carbon, 35** (6): 809-818.
64. Gupta, A., Harrison, I.R., 1996. New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers. **Carbon, 34** (11): 1427-1445.
65. Mittal, J., Mathur, R.B., Bahl, O.P., 1997. Single step carbonization and graphitization of highly stabilized PAN fibers. **Carbon, 35** (8): 1196-1197.
66. Mathur, R.B., Bahl, O.P., Mittal, J., 1992. A new approach to thermal stabilization of PAN fibers. **Carbon, 30** (4): 657-663.
67. Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F., 1988. Active Carbon. Marcel Dekker Inc., New York, 482 pp.
68. Beltz, L.A., Gustafson, R.R., 1996. Cyclization kinetics of polyacrylonitrile. **Carbon, 34** (5): 561-566.
69. Wiles, K.B., 2002. Determination of Reactivity Ratios for Acrylonitrile/Methyl Acrylate Radical Copolymerization via Nonlinear Methodologies Using Real Time FTIR. Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, MsC Thesis, Blacksburg, Virginia, 96 pp.
70. Rangarajan, P., Bhanu, V.A., Godshall, D., Wikels, G.L., McGrath, J.E., Baird, D.G., 2002. Dynamic oscillatory shear properties of potentially melt processable high acrylonitrile terpolymers. **Polymer, 43** (9): 2699-2709.
71. Fitzer, E., Muller, D.J., 1975. The Influence of oxygen on the chemical reaction during stabilization of PAN as carbon fiber precursor. **Carbon, 13** (1): 63-69.
72. Donnet, J.B., Wang, T.K., Peng, J.C.M., Rebouillat, S., 1998. Carbon Fibers. 3rd ed. Marcel Dekker Inc., 584 pp.
73. Peebles, Jr. L.H., Peyser, P., Snow, W., Peters, W.C., 1990. On the exotherm of polyacrylonitrile: pyrolysis of the homopolymer under inert conditions. **Carbon, 28** (5): 707-715.
74. Grassie, N., Hay, J.N., 1962. Thermal coloration and insolubilization in polyacrylonitrile. **Journal of Polymer Science, 56** (163): 189-202.
75. Takata, T., Hiroi, I., Taniyama, M., 1964. Coloration in acrylonitrile polymers. **Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemical, 2** (4): 1567-1585.
76. Brandrup, J., Peebles, Jr. L.H., 1968. On the chromophore of polyacrylonitrile. IV. Thermal oxidation of polyacrylonitrile and other nitrile-containing compounds. **Macromolecules, 1** (1): 64-72.
77. Grassie, N., McGuchan, R., 1971. Pyrolysis of polyacrylonitrile and related

polymers. III. Thermal analysis of preheated polymers. **European Polymer Journal, 7** (10): 1357-1371.

78. Houtz, R.C., 1950. Orlon acrylic fiber: chemistry and properties. **Textile Research Journal, 20** (11): 786-801.
79. Fennessey, S.F., 2006. Continuous Carbon Nanofibers Prepared From Electrospun Polyacrylonitrile Precursor Fibers. University of Massachusett Amherst, PhD Thesis, 181 pp.
80. Mittal, J., Mathur, R.B., Bahl, O.P., 1997. Post spinning modification of PAN fibers. **Carbon, 35** (12): 1713-1722.
81. Chen, J.C., Harrison, I.R., 2002. Modification of polyacrylonitrile (PAN) carbon fiber precursor via post-spinning plasticization and stretching in dimethylformamide (DMF). **Carbon, 40** (1): 25-45.
82. Donnet, J.B., Bansal, R.C., Bahl, O.P., 1992. Encyclopedia of Physical Science and Technology. Academic Press, New York, vol. 2.
83. Trinquecoste, M., Carlier, J.L., Derrb, A., Delhaes, P., Chadeyron, P., 1996. High temperature thermal and mechanical properties of high tensile carbon single filaments. **Carbon, 34** (7): 923-929.
84. Zhu, D., Xu, C., Nakura, N., Matsuo, M., 2002. Study of carbon films from PAN/VGCF composites by gelation/crystallization from solution. **Carbon, 40** (3): 363-373.
85. Laffont, L., Monthioux, M., Serin, V., Mathur, R.B., Guimon, C., Guimon, MF., 2004. An EELS study of the structural and chemical transformation of PAN polymer to solid carbon. **Carbon, 42** (12-13): 2485-2494.
86. Kaburagi, M., Bin, Y., Zhu, D., Xu, C., Matsuo, M., 2003. Small angle X-ray scattering from voids within fibers during the stabilization and carbonization stages. **Carbon, 41** (5): 915-926.
87. Mittal, J., Mathur, R.B., Bahl, O.P., Inagaki, M., 1998. Post spinning treatment of PAN fibers using succinic acid to produce high performance carbon fibers. **Carbon, 36** (7-8): 893-897.
88. Bahl, O.P., Manocha, L.M., 1976. Methods of determining optimum preoxidation time of PAN fibres. **Fiber Science and Technology, 9** (1): 77-80.
89. (**http://www.sglgroup.com/cms/_common/images/products/lexicon-of-materials/carbon-en-1.jpg**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
90. Bacon, R., Shalamon, WA., 1969. Physical properties of high modulus graphite fibers made from a rayon precursor. **Applied Polymer Symposia, 9**: 285-292.
91. Johnson, W., Phillips, L.N., Watt, W., 1968. Production of Carbon Fibres and Compositions Containing Said Fibres, National Research Development Corporation. US patent 3 412 062, November 19, 1968.
92. Matsumoto, T., 1985. Mesophase pitch and its carbon fibers. **Pure Applied Chemical, 57** (11): 1553-1562.
93. Ko, T.H., 2010. Method for Making Carbon Fabric and Product Thereof, Feng Chia University. US patent 7 670 970 B2, March 2, 2010.
94. Noss, W.J., 1970. Preparation of Carbon Fibers From Polyvinyl Alcohol Base Fibers, Union Carbide Corporation. US patent 3 488 151, January 6, 1970.
95. Zhang, D., Sun, Q., 1996. Structure and properties development during the conversion of polyethylene precursors to carbon fibers. **Journal of Applied Polymer Science, 62** (2): 367-373.

96. Sumitomo Chemical Company Ltd. Process for Producing Carbon Products in the Form of Carbon Film or Carbon Fibre, British patent 1 406 378, 1973.
97. Ashitaka, H., Kusuki, Y., Yamamoto, S., Ogata, Y., Nagasaka, A., 1984. Preparation of carbon fibers from syndiotactic 1,2-polybutadiene. **Journal of Applied Polymer Science, 29** (9): 2763-2776.
98. Boucher, E.A., Cooper, R.N., Everett, D.H., 1970. Preparation and structure of saran-carbon fibres. **Carbon, 8** (5): 597-605.
99. Johnson, W., Moreton, R., Phillips, L.N., Watt, W., 1971. Perfectionnements aux procédés pour la production defibres carbonisables et defibres de carbone. French patent 2 062 005.
100. Andrichenko, Y.D., Druzhinina, TV., 1999. Fabrication of metal-containing carbon fibre based on modified polycaproamide. **Fibre Chemistry, 31** (1): 1-7.
101. Tovmash, A.V., Budyka, A.K., Managulashvili, V.G., Rykunov, V.A., Shepelev, AD., Ogorodnikov, B.I., 2007. Adsorption of hydrogen and methane by carbon foam based on carbonized polyamide fibres. **Fibre Chemistry, 39** (6): 450-453.
102. Santangelo, J.G., 1970. Graphitization of Fibrous Polyamide Resinous Materials, Celanese Corporation. US patent 3 547 584, December 15, 1970.
103. Cato, A.D., Edie, D.D., 2003. Flow behavior of mesophase pitch. **Carbon, 41** (7): 1411-1417.
104. Wangxi, Z., Jie, L., Gang, W., 2003. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. **Carbon, 41** (14): 2805-2812.
105. Yaman, N., Öktem, T., Seventekin, N., 2006. Karbon liflerinin üretimi. **Tekstil ve Konfeksiyon, 16** (3): 164-173.
106. Manufactualing Process of carbon fiber. (Web sayfası: **http://www.carbonfiber.gr.jp/english/material/manufacture.html**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
107. Genç, G., 2008. Elyaf Sarma Yöntemiyle Üretilen Karbon Elyaf Kompozitlerde Ön Gerilme Parametrelerinin Elyaf ve Kompozit Mukavemetine Etkisi. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 88 s.
108. Edie, D.D., Diefendorf, R.J., 1993. Carbon fiber manufacturing, pp. 19-39. *In:* Carbon-Carbon Materials and Composites (Eds: John, D.B., Dan, D.E.,). Noyes Publications, New Jersey.
109. (Web sayfası: **http://www.carbon-fiber.com/cfminoz.pdf**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
110. Worasuvannarak, N., Hatori, S., Nakagawa, H., Miura, K., 2003. Effect of oxidation pre-treatment at 220-270 °C on the carbonization and activation behavior of phenolic resin fiber. **Carbon, 41** (5): 933-944.
111. Yaman, N., Öktem, T., Seventekin, N., 2007. Karbon liflerinin özellikleri ve kullanım olanakları. **Tekstil ve Konfeksiyon, 17** (2): 90-95.
112. Lavin, J.G., 2001. Carbon Fibres, pp. 156-190. *In:* High-Performance Fibres (Ed: J.W.S., Hearle). CRC Press, Boca Raton.
113. Demirel, A., 2007. Karbon Elyaf Takviyeli Epoksi Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 135 s.
114. Akgün, H., 2008. Poliüretan-Karbon Fiber Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 75 s.

115. (**https://www.cytec.com/businesses/aerospace-materials/industries-applications/regional-business-jet**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
116. (**http://www.carbonfiber.gr.jp/english/field/images/plane02_b.jpg**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
117. (**https://www.cytec.com/businesses/aerospace-materials/industries-applications/launch**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
118. (**http://www.ehow.com/list_7274695_composite-materials-used-aerospace.html**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
119. (**http://www.hexcel.com/Resources/UserGuides/SuperCap_Carbon_UserGuide.pdf**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
120. (**http://www.carbonfiber.gr.jp/english/field/energy.html**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
121. (**http://www.carbonfibergear.com/the-making-of-a-guru-carbon-fiber-bicycle/**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
122. (**http://www.sybarites.com/2007/06/chanel-carbon-fiber-tennis-racket/**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
123. (**http://www.motorcycle-sport-touring.com/carbon-fiber-motorcycle-helmets.html#gallery|pageGallery|/0/**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
124. (**http://www.nighthawkcanoes.com/pictures/tandem-17-pics/blue-hybrid-carbon-fiber.html**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
125. (**http://www.automotiveaddicts.com/8822/japanese-tuner-hints-at-carbon-fiber-wide-body-nissan-gt-r-r35**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
126. (**http://www.topspeed.com/cars/lamborghini/2013-lamborghini-sesto-elemento-ar109176.html**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
127. (**http://autochunk.com/754/2012/06/25/cr9-worlds-first-one-piece-carbon-fiber-wheel/**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
128. (**http://www.model-space.com/gb/info/what-is-a-formula-1-car-made-of/**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
129. (**http://www.speedpassion.net/carimg/sp1f1/SP-1_F1_r030.jpg**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
130. (**http://www.autospies.com/images/users/car750i/main/BMW_Concept_CS_AMI_Front.JPG**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
131. (**http://gizmodo.com/5946674/18-places-carbon-fiber-doesnt-belong**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
132. (**http://www.digitaltrends.com/computing/opinion-ultrathin-laptop-wars-sony-vaio-z-and-lenovo-ultrabooks-vs-apple-macbooks/#!bFJxXY**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
133. (**http://constructionnigeria.blogspot.com.tr/p/carbon-fiber-refurbishment.html**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
134. (**http://www.djc.com/stories/images/20111027/Backpack_Auburn_interior_big.jpg**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
135. (**http://www.hj3.com/markets/civil/commercial-buildings/**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
136. (**http://www.3mb.asia/the-use-of-composite-materials-in-nautical-applications/**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
137. (**http://www.carbonfibergear.com/all-carbon-fiber-yacht-the-palmer-johnson-48m-supersport/**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
138. Brooks, R.A., Jones, E., Storef, A., Rushton, N., 2004. Biological evaluation of carbon fibre reinforced polybutylenterephthalate (CFRPBT) employed in a novel acetabular cup. **Biomaterials, 25** (17): 3429-3438.

139. The Future of Carbon Fiber. (**http://www.zoltek.com/carbonfiber/the-future-of-carbon-fiber/**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
140. Carbon Fibers 2011 Conference-Washington D.C. (**http://compositesforecasts.com/carbon-fibers-2011-conference-washington-d-c/**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
141. Global Carbon Fiber Textile Market 2012-2017: Supply, Demand, and Opportunity Analysis, June 2012. (Web sayfası: **http://www.lucintel.com/displayreport.aspx?RepId=RPT1144**), (Erişim tarihi: Temmuz 2014).
142. Carbon fiber market: Gathering momentum. (Web sayfası: **http://www.compositesworld.com/articles/carbon-fiber-market-gathering-momentum**), (Erişim tarihi: Temmuz 2014).
143. (**http://www.compositesworld.com/articles/market-outlook-surplus-in-carbon-fibers-future**), (Erişim tarihi: Ağustos 2014).
144. Karacan, I., Benli, H., 2012. The role of dry and wet isothermal annealing treatment on the structure and the mechanical properties of isotactic polypropylene fibers. **Journal of Applied Polymer Science, 124** (4): 3037-3050.
145. (**http://polimernedir.com/?page_id=1459**), (Erişim tarihi: Eylül 2014).
146. (**http://www.bayar.edu.tr/besergil/23_BOLUM_6.pdf**), (Erişim tarihi: Eylül 2014).
147. Gündüz, T., 2002. İnstrümental Analiz. Gazi Kitabevi, Ankara, 1357 s.
148. (**http://www.w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental.pdf**), (Erişim tarihi: Eylül 2014).
149. (**http://w3.gazi.edu.tr/~mkaradag/tezler/tugcearslan.pdf**), (Erişim tarihi: Eylül 2014).
150. Benli, H., 2008. Türkiye'de Üretilen Polipropilen Liflerinin Üretim Parametreleri Mekanik Özellikleri-Molekül Yapısı Arasındaki İlişkilerin Araştırılması ve Bu İlişkilerin İyileştirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 267 s.
151. (**http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Sentetik%20Yar%C4%B1%20Mamul%20Kontrolleri%202.pdf**), (Erişim tarihi: Eylül 2014).
152. (**http://www.bayar.edu.tr/besergil/raman_spektroskopisi.pdf**), (Erişim tarihi: Eylül 2014).
153. Bozoklu, M., 2007. Holmiyum Trioksit Katkılanmış Bizmut Trioksit Polimorflarının Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 104 s.
154. (**http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KARAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/TARAMALI%20ELEKTRON%20MIKROSKOBU%5B6%5D.pdf**), (Erişim tarihi: Eylül 2014).