T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

SUNİ VE SENTETİK LİFLERİN TERMAL OLARAK STABİLİZE EDİLMESİ

Hazırlayan

Tuba DEMİREL

Danışman
Prof. Dr. İsmail KARACAN

Doktora Tezi

Ocak 2022
KAYSERİ

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

SUNİ VE SENTETİK LİFLERİN TERMAL OLARAK STABİLİZE EDİLMESİ

(Doktora Tezi)

Hazırlayan

Tuba DEMİREL

Danışman
Prof. Dr. İsmail KARACAN

Bu çalışma, Erciyes Üniversitesinin YÖK 100/2000 öncelikli alanlar tarafından Mikro-Nano malzemeler doktora programı kapsamında burs ile desteklenmiştir.

Ocak 2022
KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Tuba DEMİREL

“Suni ve Sentetik Liflerin Termal Olarak Stabilize Edilmesi” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan	**Danışman**
Tuba DEMİREL	Prof. Dr. İsmail KARACAN

Makine Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. Veysel ÖZCEYHAN

TEŞEKKÜR

Doktora süresince akademik anlamda her türlü desteği sağlayan değerli danışmanım Prof. Dr. İsmail KARACAN'a teşekkürü bir borç bilirim. Doktora tez dönemim boyunca deney malzemelerinin seçimi konusunda bana her zaman destek olan Makine Mühendisliği bölümünden değerli Doçent. Dr. Eyyüp GEÇEKÇİOĞLU hocama da teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora tez dönemim boyunca bana yardımcı olan sayın Ersin DEMİRAY'a teşekkür ederim. Doktoradaki takım arkadaşlarım; sayın MD. Mahbubor RAHMAN'a ve sayın Kemal Şahin TUNÇEL'e de ortak çalışma yaptığımız için teşekkür ederim. Sadece bu çalışmam boyunca değil, tüm yaşamım boyunca desteği ile yanımda olan benden sevgi ve şefkatini hiçbir zaman esirgemeyen değerli annem Kebire DEMİREL'e ve canım babam Muzaffer DEMİREL'e de en içten teşekkür ederim. Son olarak Yükseköğretim Kurulu tarafından belirlenen YÖK 100/2000 öncelikli alanlarda mikro-nano malzemeleri doktora burs programını Erciyes Üniversitesinde açtıkları için kendilerine de teşekkür ederim.

Tuba DEMİREL

Ocak 2022, KAYSERİ

SUNİ VE SENTETİK LİFLERİN TERMAL OLARAK STABİLİZE EDİLMESİ

Tuba DEMİREL

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi, Ocak 2022
Danışman: Prof. Dr. İsmail KARACAN

ÖZET

Öncül liflerin termal stabilizasyonu, hava ortamında çok aşamalı bir ısıl işlem yaklaşımı kullanılarak uygulanmıştır. Bu tez çalışmasında suni ve sentetik öncül lifler araştırılmıştır. Stabilizasyon aşamasının etkileri; poliakrilonitril (PAN), alifatik naylon 6 (PA6) ve viskon rayon esaslı öncül liflerin yapısı ve mekanik özellikleri üzerinde araştırılmıştır. Kimyasal ön işlem için sulu çözeltiler şu şekilde uygulanmıştır: PAN'da %5 amonyum bromür, naylon 6'da %1 demir klorür ve viskoz rayon için %3 amonyum sülfamat + %0.75 üre'dir. Stabilizasyon işleminden elde edilen numuneler; lineer yoğunluk, lif çapı veya kalınlığı, yoğunluk, çekme testi, lif karakterizasyonu (FT-IR, XRD, TGA ve DSC) teknikleri ile birlikte kullanılmıştır. Artan stabilizasyon süresi sonucunda, iplik numarasında, lif çapında veya kalınlığında, gerilme mukavemetinde ve elastik modül değerlerinde bir azalma; yoğunlukta ise bir artış göstermiştir. FT-IR spektrumları; bir hava atmosferinde artan stabilizasyon sıcaklığı ve bekleme süreleri ile çift bağlı C=C bağlarının ve aromatik yapıların oluşumunu göstermiştir. X-ışını kırınım sonuçlarının analizi; aromatizasyonun hızlı oluşumunu ve artan stabilizasyon süresi ile düzensiz amorf faz reaksiyonlarını göstermiştir. TGA analizi için stabilizasyon süresi ve sıcaklığı; karbon veriminin (%) arttığını gösterirken, DSC analizi erime ve bozunma pikinin tamamen ortadan kalktığını göstermiştir. Kimyasal ön işlemlerden sonra farklı stabilizasyon sıcaklıkları kullanılarak oksijen içeren bir ortamda ısıl işlemler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Kimyasal ön işlemlerin sonuçları; renk çeşitlikleri, termal olarak kararlı yapıların varlığını ve varlığını gösterir.

Anahtar Kelimeler: Stabilize lifler, PAN, Naylon 6, Viskoz rayon, Lif karakterizasyonu

THERMAL STABILIZATION OF MAN-MADE AND SYNTHETIC FIBERS

Tuba DEMİREL

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
PhD Thesis, January 2022
Supervisor: Prof. Dr. İsmail KARACAN

ABSTRACT

Thermal stabilization of precursor fibers was performed using a multi-step annealing approach in an air environment. In this thesis study, man-made and synthetic precursor fibers are researched and the effect of stabilization stage on the structure and the mechanical properties of polyacrylonitrile (PAN), aliphatic nylon 6 (PA6) and viscose rayon-based precursor fibers were investigated. The aqueous solutions for the pre-chemical treatment was applied to as follows: 5% ammonium bromide for PAN, 1% ferric chloride for nylon 6 and 3% ammonium sulfamate + 0.75% urea for viscose rayon. The samples obtained from the stabilization step were used a combination of linear density, fiber diameter or thickness, density, tensile testing, fiber characterization (FT-IR, XRD, TGA and DSC) techniques. The results showed a decrease in linear density, fiber diameter or thickness, tensile strength and elastic modulus values; an increase in density with increasing stabilization time. FT-IR spectra showed the formation of double bonded C=C bonds and aromatic structures with increasing stabilization temperature and waiting times in an air atmosphere. Analysis of the X-ray diffraction results showed the rapid formation of aromatization and disordered amorphous phase reactions with increasing stabilization time. Stabilization time and temperature for TGA analysis showed that the carbon yield (%) increased while DSC analysis showed that the melting and degradation peak completely disappeared. Thermal treatments were carried out in an oxygen containing environment using different stabilization temperatures following chemical pretreatments. Also results of Chemical pretreatments, color variations indicate the occurence of thermally stable structures.

Keywords: Stabilized fibers, PAN, Nylon 6, Viscose rayon, Fiber characterization

İÇİNDEKİLER

SUNİ VE SENTETİK LİFLERİN TERMAL OLARAK STABİLİZE EDİLMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK ii
KABUL VE ONAY iv
TEŞEKKÜR v
ÖZET vi
ABSTRACT vii
İÇİNDEKİLER viii
KISALTMALAR VE SİMGELER xvivi
TABLOLAR LİSTESİ xvii
ŞEKİLLER LİSTESİ xxi
GİRİŞ 1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI

1.1. Polimerik Malzemeler 4
1.2. Dünyada Plastik İhracatını Yönlendiren Ülkeler 6
1.3. Liflerin Tanımı 7
1.4.Liflerin Sınıflandırılması 8
1.5. Polimerden Lif Üretimi ve Çekme (Eğirme) Yöntemleri 11
1.5.1. Eriyikten Çekme (Eğirme) 12
1.5.2. Çözeltiden Çekme (Eğirme) 13
1.5.2.1. Yaş Çekme (Eğirme) 13
1.5.2.2. Kuru Çekme (Eğirme) 14
1.5.3. Jelden Çekme (Eğirme) 15

1.6. Deneysel Çalışmada Kullanılan Öncül Liflerin Özellikleri ve Üretim Aşamaları....16
1.6.1. PAN Esaslı Sentetik Lifler....16
1.6.1.1. Akrilonitril Komonomeri....18
1.6.1.2. PAN Molekül Ağırlığı....19
1.6.1.3. PAN Polimerinin Üretimi....19
1.6.1.4. PAN Polimerinin Düzeden Lif Çekimi....20
1.6.1.5. Dünyada PAN Lif Pazarı....20
1.6.2. Naylon 6 Esaslı Sentetik Lifler....20
1.6.2.1. Kaprolaktam Monomeri....28
1.6.2.2. Naylon 6'nın Üretimi....29
1.6.2.3. Naylon 6'nın Düzeden Lif Çekimi....32
1.6.2.4. Naylon 6'nın Lif Pazarı....33
1.6.3. Viskoz Rayon Esaslı Suni (Rejenere) Lifler....35
1.6.3.1. Selülozun Molekül Yapısı....37
1.6.3.2. Rayon (Rejenere Selüloz) Esaslı Lif Üretimi....40
1.6.3.2.1. Viskoz Rayon Polimerinin Düzeden Lif Çekimi....41
1.6.3.2.2. Viskoz Rayon Lif Pazarı....44
1.7. Kompozit Malzemeler ve Sınıflandırılması....45
1.7.1. Takviye Malzemesine Göre Kompozitler....46
1.7.1.1. Elyaf Takviyeli Kompozitler....46
1.7.1.2. Parçacık Takviyeli Kompozitler....47
1.7.1.3. Tabakalı Kompozitler....48
1.7.1.4. Karma (Hibrit) Kompozitler....48
1.7.2. Matris Malzemesine Göre Kompozitler....48
1.7.2.1. Metal Matrisli Kompozitler....49
1.7.2.2. Seramik Matrisli Kompozitler....49
1.7.2.3. Polimer Matrisli Kompozitler....49
1.8. Karbon Elementi....51
1.9. Karbon Elementinin Özellikleri....51
1.10. Karbon Elementinin Allotropları....52
1.11. Karbon Elementinin Faz Diyagramı....54
1.12. Aktif Karbon (Aktivasyon) 55

1.13. Karbon Lifin Tanımı.....57
1.14. Karbon Lifin Tarihi.....58
1.15. Karbon Lif Pazarı.....58
1.16. Karbon Lifin Morfolojik Yapısı.....60
1.17. Karbon Lif Üretimi.....61
1.17.1. Termal Stabilizasyon Aşaması.....62
1.17.2. Karbonizasyon Aşaması.....62
1.17.3. Aktivasyon Aşaması.....63
1.17.4. Grafitizasyon Aşaması.....65
1.17.5. Yüzey İşleme Aşaması.....66
1.17.6. Boyutlandırma Aşaması......66
1.18. Ticari Esaslı Karbon Lif Hammaddeleri.....66
1.18.1. PAN Esaslı Öncül Liflerden Karbon Lif Üretimi.....67
1.18.1.1. Termal Stabilizasyon.....69
1.18.1.1.1. De-hidrojenasyon.....69
1.18.1.1.2. Oksidasyon.....70
1.18.1.1.3. Halkalaşma.....70
1.18.1.2. Karbonizasyon.....71
1.18.1.3. Grafitizasyon.....74
1.18.1.4. Yüzey İşleme.....74
1.18.2. Zift Esaslı Öncül Liflerden Karbon Lif Üretimi.....75
1.18.2.1. Termal Stabilizasyon.....77
1.18.2.2. Karbonizasyon.....78
1.18.2.3. Grafitizasyon.....79
1.18.2.4. Yüzey İşleme.....79
1.18.3. Viskoz Rayon Esaslı Öncül Liflerden Karbon Lif Üretim.....79
1.18.3.1. Termal Stabilizasyon ve Karbonizasyon.....80
1.18.3.2. Grafitizasyon ve Yüzey İşleme.....83
1.19. Karbon Liflerin Sınıflandırılması.....83
1.19.1. Modülüne Göre Sınıflandırma.....83
1.19.2. Mukavemetine Göre Sınıflandırma.....84
1.19.3. Son Isıl İşlemlerine Göre Sınıflandırma.....84
1.20. Karbon Liflerin Genel Özellikleri.....86

1.21. Karbon Liflerin Kullanım Alanları....90
1.21.1. Uçak Endüstrisi....92
1.21.2. Uzay Endüstrisi....94
1.21.3. İnşaat Sektörü....95
1.21.4. Otomotiv ve Raylı Sistem Endüstrisi....96
1.21.5. Sportif Malzeme Endüstrisi....97
1.21.6. Rüzgar Türbin Endüstrisi....98
1.21.7. Elektronik Endüstrisi....99
1.21.8. Denizcilik Endüstrisi....99
1.21.9. Sağlık Endüstrisi....100
1.22. Karbon Liflerin Geleceği....101
1.23. Termal Stabilizasyonu Etkileyen Faktörler....101
1.23.1. Ortam Sıcaklığının Etkisi....102
1.23.2. Isıtma Hızının Etkisi....104
1.23.3. Ortamdaki Gazların Etkisi....106
1.23.4. Moleküler Ağırlığın Etkisi....114
1.23.5. Lif Çekim (Eğirme) Şartlarının Etkisi....115
1.23.6. Fiziksel Yöntemlerin Öncül Liflere Etkisi....115
1.23.7. Komonomerin Hızlandırıcı Etkisi....117
1.23.8. Kimyasal Emdirmenin Öncül Liflere Etkisi....119
1.23.8.1. Metal Bileşiği Olmayan Çözeltide Kimyasal Ön İşlem....121
1.23.8.2. Metal Bileşikli Çözeltide Kimyasal Ön İşlem....128

2. BÖLÜM
MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal....131
2.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar....131
2.2.1. Tekstil Laboratuvarında Kullanılan Cihazlar....132
2.2.1.1. İplik Numara Tespit Çıkrığı....132
2.2.1.2. Elektronik Hassas Terazi....132
2.2.1.3. pH Metre Ölçüm Cihazı....133
2.2.1.4. Mekanik Karıştırıcı....133
2.2.1.5. Isıtıcı Tabla....134

2.2.1.6. Santrifüj Cihazı.....135
2.2.1.7. Etüv (Kurutma Fırını).....135
2.2.1.8. Yüksek Sıcaklık Kül Fırını.....136
2.2.1.9. Karbon Tüp Fırını.....137
2.2.1.10. Optik Mikroskop.....137
2.2.1.11. Mukavemet Test Cihazı.....138
2.2.2. Numunelere Uygulanan Yapısal ve Morfolojik Analizler.....139
2.2.2.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....139
2.2.2.2. X-ışını Kırınımı (XRD).....140
2.2.2.3. Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre (FT-IR).....143
2.2.2.4. Termogravimetrik Analiz (TGA).....144
2.2.2.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....146
2.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemeler.....148
2.4. Yöntem.....151
2.4.1. Numune Tutucu Malzemesi.....152
2.4.2. Öncül Liflerin Deneysel Çalışmadaki Adımları.....153
2.4.3. Öncül Liflere Uygulanan Kimyasal Emdirme İşlemleri.....154
2.4.3.1. PAN Öncül Liflere Uygulanan Kimyasal İşlem.....154
2.4.3.2. Naylon 6 Öncül Liflere Uygulanan Kimyasal İşlem.....157
2.4.3.2.1. %1 Demir (III) Klorür Sulu Çözelti Uygulama.....157
2.4.3.3. Viskoz Rayon Öncül Liflere Uygulanan Kimyasal İşlem.....160
2.4.4. Öncül Liflerin Stabilizasyon İşlemler.....161
2.4.4.1. PAN Öncül Liflerin Stabilizasyon İşlemi.....162
2.4.4.2. Naylon 6 Öncül Liflerin Stabilizasyon İşlemi.....163
2.4.4.3. Viskoz Rayon Öncül Liflerin Stabilizasyon İşlemi.....167

3. BÖLÜM
BULGULAR

3.1. Renk Değişimi ve Alev Testi.....173
3.1.1. PAN Esaslı Öncül Liflerin Renk Değişimi ve Alev Testi.....174
3.1.2. Naylon 6 Esaslı Öncül Liflerin Renk Değişimi ve Alev Testi.....175
3.1.2.1. % 1 Lityum Klorür + % 99 Etanol Çözeltisi.....177

3.1.2.2. % 2 Lityum Klorür + % 98 Etanol Çözeltisi.....178
3.1.2.3. % 3 Fosforik Asit + % 97 Etanol Çözeltisi.....178
3.1.2.4. % 3 Fosforik Asit +%3 Borik Asit +%94 Etanol Çözelti.....179
3.1.2.5. % 3 Tartarik Asit + % 97 Saf Su Çözeltisi.....180
3.1.2.6. %3 Tartarik Asit+%10 Etilen Glikol+%87 Su Çözeltisi.....180
3.1.2.7. %3 Tartarik Asit+%10 Etilen Glikol+%3 Üre Çözeltisi.....181
3.1.2.8. % 3 Tartarik Asit + % 3 Borik Asit + % 2 TEA Çözelti.....182
3.1.2.9. % 5 Tiyoüre + % 10 Etilen glikol + % 85 Su Çözeltisi.....182
3.1.2.10. % 2 Fosforik Asit + % 6 Üre + % 92 Su Çözeltisi.....183
3.1.2.11. % 4 Fosforik Asit + % 4 Üre + % 92 Saf Su Çözeltisi.....184
3.1.2.12. % 3 Fosforik Asit + % 6 Üre + % 91 Su Çözeltisi.....184
3.1.2.13. % 4 Fosforik Asit + % 4 Borik Asit + % 92 Su Çözelti.....185
3.1.2.14. % 4 Fosforik Asit + % 4 Borik Asit + % 4 Üre Çözelti.....186
3.1.2.15. % 2 Fosforik Asit + % 6 Üre + % 3 GC Çözeltisi.....186
3.1.2.16. % 2 Fosforik Asit + % 6 Üre + % 1 GC Çözeltisi.....187
3.1.2.17. % 3 Sülfamik Asit + % 97 Su Çözeltisi.....188
3.1.2.18. % 3 DAP + % 3 Üre Sulu Çözeltisi.....188
3.1.2.19. % 5 Çinko Klorür Sulu Çözeltisi.....189
3.1.2.20. % 3 Lityum Klorür + % 3 Potasyum Bromür Çözelti.....189
3.1.2.21. % 3 Amonyum Klorür + % 10 Etilen Glikol Çözelti.....190
3.1.2.22. % 3 BAM + % 7.5 Potasyum Bromür Sulu Çözelti.....190
3.1.2.23. % 5 Bakır (II) Klorür + % 95 Su Çözeltisi.....191
3.1.2.24.% 3 Bakır (II) Klorür + %7.5 Potasyum Klorür Çözelti...192
3.1.2.25.% 3 Bakır (II) Klorür +%7.5 Potasyum Bromür Çözelti...194
3.1.2.26. % 5 Demir (III) Klorür Sulu Çözeltisi.....194
3.1.2.27. % 15 Amonyum Persülfat Sulu Çözeltisi.....195
3.1.2.28. % 5 Amonyum Sülfat + % 5 Üre Sulu Çözeltisi.....196
3.1.2.29. % 1 Demir (III) Klorür Sulu Çözeltisi.....197
3.1.3. Viskoz Rayon Esaslı Öncül Liflerin Renk Değişimi ve Alev Testi.....200
3.2. İplik Numarası Değişimi..... 200
3.2.1. PAN'nın İplik Numarası Değişimi.....203
3.2.2. Naylon 6'nın İplik Numarası Değişimi.....204
3.2.3. Viskoz Rayonun İplik Numarası Değişimi.....206

3.3. Stabilizasyon Verimi (%) **208**
3.3.1. PAN'ın Stabilizasyon Verimi (%) **208**
3.3.2. Naylon 6'nın Stabilizasyon Verimi (%) **209**
3.3.3. Viskoz Rayonun Stabilizasyon Verimi (%) **209**
3.4. Lif Çapı Değişimi **209**
3.4.1. PAN'nın Lif Kalınlığı **210**
3.4.2. Naylon 6'nın Lif Çapı **211**
3.4.3. Viskoz Rayon Lif Kalınlığı **212**
3.5. Yoğunluk Deneyleri **213**
3.5.1. PAN'nın Yoğunluk Testleri **214**
3.5.2. Naylon 6'nın Yoğunluk Testleri…… **215**
3.5.3. Viskoz Rayon'un Yoğunluk Testleri **216**
3.6. Mukavemet Ölçümleri **217**
3.6.1. PAN'nın Mukavemet Ölçümü **221**
3.6.2. Naylon 6'nın Mukavemet Ölçümü **224**
3.6.3. Viskoz Rayonun Mukavemet Ölçümü **226**
3.7. SEM Analizleri **229**
3.7.1. Ham PAN Lifi SEM **229**
3.7.2. Ham Naylon 6 Lifi SEM **230**
3.7.3. Ham Viskoz Rayon Lifi SEM **231**
3.7.4. Isıl İşlem Gören Öncül Liflerin SEM Görüntüleri **232**
3.8. XRD Analizleri **236**
3.8.1. PAN'nın XRD Analizi **241**
3.8.2. Naylon 6 (PA6)'nın XRD Analizi **244**
3.8.3. Viskoz Rayon'nun XRD Analizi **249**
3.9. FT-IR Analizleri **256**
3.9.1.PAN'nın FT-IR Analizi **256**
3.9.2. Naylon 6'nın FT-IR Analizi **261**
3.9.3. Viskoz Rayonun FT-IR Analizi **265**
3.10. TGA Analizleri **271**
3.10.1. PAN'nın TGA Analizi **272**
3.10.2. Naylon 6'nın TGA Analizi **274**
3.10.3. Viskoz Rayonun TGA Analizi **276**

3.11. DSC Analizleri.....**278**

3.11.1. PAN'nın DSC Analizi.....**279**

3.11.2. Naylon 6'nın DSC Analizi.....**280**

3.11.3. Viskoz Rayonun DSC Analizi.....**284**

4. BÖLÜM
TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Tartışma ve Sonuçlar.....**287**

4.1.1. PAN Esaslı Lifler.....**287**

4.1.2. Naylon 6 (PA6) Esaslı Lifler.....**290**

4.1.3. Viskoz Rayon Esaslı Lifler.....**293**

4.2. Öneriler.....**297**

KAYNAKÇA.....**300**

EKLER.....**355**

ÖZGEÇMİŞ.....**395**

KISALTMALAR VE SİMGELER

SEMBOL	ANLAMI
MMC	Metal Matrisli Kompozitler
CMC	Seramik Matrisli Kompozitler
PMC	Polimer Matrisli Kompozitler
CFRP	Karbon Lif Takviyeli Polimer
PAN	Poliakrilonitril
PA6	Polyamid 6 veya Ticari Adı Naylon 6
XRD	X-ışını difraksiyonu
FT-IR	Furier Dönüşümlü Infrared Sektrofotometre
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
µm ve nm	Mikrometre ve Nanometre
$\mathbf{T_g}$	Camsı Geçiş Sıcaklığı (Yumuşama Sıcaklığı)
$\mathbf{T_m}$	Erime Sıcaklığı
$\mathbf{T_d}$	Degrasyon (bozunma) sıcaklığı
$\mathbf{FeCl_3}$	Demir (III) Klorür
$\mathbf{NH_4Br}$	Amonyum Bromür

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Polimerlerin T_g ve T_m sıcaklık verileri 6
Tablo 1.2. Ülkelerin 2015 yılında ortalama plastik ihracat fiyatları 6
Tablo 1.3. Teknik tekstillerin kullanım yerleri 8
Tablo 1.4. Liflerin kaynağına göre sınıflandırılması 9
Tablo 1.5. Selüloz esaslı liflerin sınıflandırılması 9
Tablo 1.6. Yüksek performanslı liflerin sınıflandırılması 10
Tablo 1.7. Akrilik (PAN) lifin kimyasal ve fiziksel özellikleri 17
Tablo 1.8. Akrilik lif üretiminde kullanılan komonomer 19
Tablo 1.9. Polyamid türlerinin kimyasal yapıları ve erime noktalar 23
Tablo 1.10. Polyamid 6 ve Polyamid 6.6'nın % kristal dereceleri 24
Tablo 1.11'de genel ve mekanik özellikleri özetlenmiştir 25
Tablo 1.12. Kaprolaktamın katalizörleri 28
Tablo 1.13. İnsan yapımı liflerin sınıflandırılması 35
Tablo 1.14. Rayon liflerinin sınıflandırılması 36
Tablo 1.15. Viskoz rayon liflerinin genel özellikleri 37
Tablo 1.16. Kompozit liflerin mekanik özellikleri 47
Tablo 1.17. Karbonun fiziksel özellikleri 51
Tablo 1.18. Suni ve sentetik liflere ait teorik % karbon verimi 66
Tablo 1.19. PAN esaslı liflerde sıcaklığın etkileri 68
Tablo 1.20. Zift esaslı karbon lifte oluşan ağırlık kaybı 76
Tablo 1.21. Zift esaslı karbon liflerin elementel analiz 79
Tablo 1.22. Karbon lif ve grafit whisker'lerin mekaniksel özellikleri 84
Tablo 1.23. Farklı hammaddelerden üretilen karbon liflerin sınıflandırılması 85
Tablo 1.24. Karbon elyaf ve çeliğin mekanik özellikleri 88
Tablo 1.25. PAN esaslı karbon liflerin özellikleri 88
Tablo 1.26. Zift esaslı karbon liflerin özellikleri 89
Tablo 1.27. Çeşitli hammaddelerden üretilen karbon verimi (%) 90
Tablo 1.28. Ton cinsinden dünyada çeşitli alanlardaki karbon lif tüketimi 90
Tablo 1.29. Karbon liflerin kullanım alanları 91
Tablo 1.30. Stabilize PAN liflerinin mekanik özellikleri 116

Tablo 1.31. PAN üretiminde kullanılan çeşitli monomerler 117
Tablo 1.32. Stabilize PAN liflerinin özellikleri 122
Tablo 1.33. $KMnO_4$ işlem görmüş stabilize PAN numunelerin mekanik özelliği 123
Tablo 2.1. Deneysel çalışmada kullanılan öncül lifler 148
Tablo 2.2. Liflerin bünyesindeki teorik atomsal verimleri (%) 149
Tablo 2.3. 304 kalite paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi 153
Tablo 2.4. % 5 Amonyum bromürün sulu çözeltisinin pH değişimi 155
Tablo 2.5. % Konsantrasyonlu $FeCl_3$ sulu çözeltisinin pH değişimi 158
Tablo 2.6. % 3 Amonyum sülfamat + % 0.75 üre sulu çözeltisinin pH değişimi 160
Tablo 2.7. %5 Amonyum bromür emdirmeli PAN stabilizasyon parametreleri 162
Tablo 2.8. %1 Demir (III) klorür emdirmeli Naylon 6 stabilizasyon parametreleri 164
Tablo 2.9. %3 Amonyum sülfamat-Viskoz rayon stabilizasyon parametresi 168
Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan bobinlerdeki ham ipliklerin özellikleri 172
Tablo 3.2. Yanmazlık ve renk değişimi testi 175
Tablo 3.3. Naylon 6 ipliğinin yanmazlık kazandığı sulu çözeltiler 176
Tablo 3.4. Rengi tamamen siyahlaşıp yanmazlık kazanmayan Naylon 6 ipliği 176
Tablo 3.5. Naylon 6 stabilizasyon sonrası renk değişimleri 177
Tablo 3.6. Naylon 6'nın yanmazlık ve renk değişimi 199
Tablo 3.7. Viskoz rayonun alev testi 200
Tablo 3.8. İpliklerin yükleme ve iplik numarası karşılaştırması 202
Tablo 3.9. Ham PAN'nın iplik numarası (Tex) 203
Tablo 3.10. PAN liflerinin yaş işlem sonrası iplik numarası 204
Tablo 3.11. Stabilize PAN'nın iplik numarası değişimi 204
Tablo 3.12. Ham naylon 6'nın iplik numarası 205
Tablo 3.13. Naylon 6 liflerinin yaş işlem sonrası iplik numarası 205
Tablo 3.14. Stabilize naylon 6 liflerinin iplik numaraları 206
Tablo 3.15. Ham viskoz rayon iplik numarası (Tex) 206
Tablo 3.16. Viskoz rayon liflerinin yaş işlem sonrası iplik numarası 207
Tablo 3.17. Stabilize viskoz rayonun iplik numarası değişimi 208
Tablo 3.18. PAN'nın stabilizasyon verimi (%) 208
Tablo 3.19. Naylon 6'nın stabilizasyon verimi (%) 209
Tablo 3.20. Viskoz rayonun stabilizasyon verimi (%) 209
Tablo 3.21. Ham multi-flament PAN lifinin kalınlığı (μm) 210

Tablo 3.22. Stabilize olmuş PAN numunelerin lif kalınlığı (µm) 211
Tablo 3.23. Ham Naylon 6'nın lif çapı ölçümü (µm) 211
Tablo 3.24. Stabilize olmuş %1 $FeCl_3$ emdirmeli naylon 6'nın lif kalınlığı (µm) 212
Tablo 3.25. Ham viskoz rayonu lif çapı (µm) 212
Tablo 3.26. %3 Amonyum sülfamat+ %0.75 üre-viskoz rayon stabilize lifler 213
Tablo 3.27. PAN'nın stabilizasyon sonrasındaki yoğunluk değerleri 214
Tablo 3.28. Naylon 6'nın stabilizasyon sonrasındaki yoğunluk değerleri 216
Tablo 3.29. Stabilize viskoz rayon numunelerin yoğunluk değerleri 217
Tablo 3.30. Farklı gerinim oranlarında ham PAN'ın mekanik özellikleri 221
Tablo 3.31. Stabilize PAN numunelerin mukavemet ölçümleri 224
Tablo 3.32. Stabilizeli Naylon 6 numunelerin mukavemet ölçümleri 226
Tablo 3.33. Stabilize Viskoz rayon numunelerin mukavemet ölçümleri 227
Tablo 3.34. %5 NH_4Br sulu çözeltisinde emdirilen PAN numunelerin yansıma değerleri ((100) düzlemin piki kullanılmıştır) 242
Tablo 3.35. 5% NH_4Br sulu çözeltisinde emdirilen PAN numunelerin yansıma değerleri ((110) düzlemin piki kullanılmıştır) 243
Tablo 3.36. Ham naylon 6 liflerinin XRD eğri analizi sonuçları 245
Tablo 3.37. Amorf karbon yanal boyutunun karşılaştırması 248
Tablo 3.38. Stabilize naylon 6 numunelerin faz oranları 248
Tablo 3.39. Ham viskoz rayon lifinin X-ışını yansımalarının pik parametreleri 250
Tablo 3.40. Numunelerin X-ışını kırınım yansımalarının varlığı ve yokluğu 252
Tablo 3.41. Ham ve stabilize viskoz rayonun kristalliği ve amorflaşması 252
Tablo 3.42. X-ışını dönüşüm indeks (%) değerlerinin karşılaştırılması 253
Tablo 3.43. (020) yansımaları için kristal boyutunun karşılaştırması 254
Tablo 3.44. Amorf karbon yanal boyutunun karşılaştırması 255
Tablo 3.45. PAN -IR titreşim bantları 4000-500 cm^{-1} bölge 257
Tablo 3.46. Ham poliamid 6 lifine ait 4000-800 cm^{-1} bölgesine ait titreşimler 261
Tablo 3.47. Ham viskoz rayon lifine ait IR piklerin moleküler titreşimleri 265
Tablo 3.48. Hidrojen bağlanma indeksi 268
Tablo 3.49. Stabilizeli viskoz rayon liflerin de-hidrojenasyon indeksi 268
Tablo 3.50. Stabilizeli viskoz rayon liflerin oksidasyon indeksi 270
Tablo 3.51. Stabilizeli viskoz rayon liflerin kristallik indeksi 270
Tablo 3.52. 500°C ve 1000°C karbon verim sürelerinin değişimi 273

Tablo 3.53. 500°C ve 1000°C karbon verim sürelerinin değişimi 275
Tablo 3.54. 400°C ve 650°C karbon verim sürelerinin değişimi 278
Tablo 3.55. Ham PAN numunenin DSC verisi 280
Tablo 3.56. Ham ve emdirilmiş Naylon 6 liflerinin DSC analizleri 281
Tablo 3.57. Ham ve stabilize Naylon 6 liflerinin termal özellikleri 283

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Maddenin moleküler halleri 5
Şekil 1.2. 1980-2025 yılları arasındaki tahmini lif üretim miktarları 7
Şekil 1.3. Polimer malzemeleri için çok boyutlu ölçekler: (a) moleküler zincirler, (b) lifler, (c) iplikler, (d) kumaşlar 7
Şekil 1.4. Çeşitli liflerin kendi ağırlığında kopma uzunluğu (km) 11
Şekil 1.5. Yüksek performanslı liflerin mekanik özellikleri 11
Şekil 1.6. Düze çeşitleri 12
Şekil 1.7. Eriyikten çekme yöntemi ve termoplastik polimerlerin erime sıcaklıkları 13
Şekil 1.8. Yaş çekme yönteminde lif haline getirilen polimerler ve kullanılan çözücü .. 14
Şekil 1.9. Kuru çekme yönteminde lif haline getirilen polimerler…….. 15
Şekil 1.10. Jelden lif çekim yöntemi 16
Şekil 1.11. PAN yapı modeli: (a) polimer zincir açılımı, (b) akrilonitril monomeri 16
Şekil 1.12. Üretilen polimerlerin hammaddeleri 17
Şekil 1.13. Akrilonitril monomeri ve poliakrilonitril (PAN) polimerinin molekülü….. 18
Şekil 1.14. Akrilik lifin oluşum şeması 19
Şekil 1.15. Yıllara göre akrilik lif üretim miktarları (ton) 20
Şekil 1.16. Amid fonksiyonel grup gösterimi 21
Şekil 1.17. Polyamid 6 liflerinin mikro yapısının şematik gösterimi 21
Şekil 1.18. Molekül zincirlerinin konumu 22
Şekil 1.19. Alifatik, aromatik ve yarı aromatik polyamidlerin (PA) yapısı 22
Şekil 1.20. Amid bağlarının su ile etkileşimi 24
Şekil 1.21. Polyamid 6 (PA6)'nın moleküler yapısı 25
Şekil 1.22. Polyamid 6 (PA6)'nın DSC sıcaklık aralığı 26
Şekil 1.23. Polyamid 6'da bağıl nemin camsı geçiş sıcaklığına (T_g) etkisi 27
Şekil 1.24. (a–c) PA6 liflerinin boyuna ve enine kesitindeki SEM görüntüsü (10 μm) . 27
Şekil 1.25. Fenol'den kaprolaktam sentezi 28
Şekil 1.26. Benzen'den kaprolatam sentezi 29
Şekil 1.27. 6-Amino kaproik asit'den Naylon 6 (PA6) sentezi 29
Şekil 1.28. Kaprolaktamın molekül yapısı 30
Şekil 1.29. Kesiksiz naylon 6 (PA6)'nın polimerizasyon diyagramı 30

Şekil 1.30. (a) Kaprolaktamdan naylon 6 sentezi, (b) halkalı kaprolaktam yapısının alifatik (düz) zincire dönüşümü 31
Şekil 1.31. Sulu ortamda Naylon 6 sentezi 32
Şekil 1.32. Naylon 6 liflerinin üretim şeması 33
Şekil 1.33. Naylon 6 sentetik polimerinin üretim aşaması 34
Şekil 1.34. Dünya çapında naylon kullanım miktarı dağılımları 34
Şekil 1.35. Selülozdan yararlanma alanları 35
Şekil 1.36. Liflerin enine-boyuna kesit SEM: (a) Standart viskoz lifi (sol), modal lifi (orta) (10 μm), (b) Standart viskoz lifinin boyuna (7010X büyütme) 36
Şekil 1.37. β-bağlı D-glikoz biriminden oluşan doğrusal zincirli selüloz $(C_6H_{10}O_5)n$ ... 38
Şekil 1.38. α veya β- bağlı glikoz (dekstroz, D-glikoz) kimyasal yapı molekülü 38
Şekil 1.39. Selülozda hidrojen köprülerinin oluşumu 39
Şekil 1.40. Selülozda hidrojen bağlarının gösterimi 39
Şekil 1.41. Selüloz nitratın molekül yapısı 40
Şekil 1.42. Merserize olmamış (sol) ve merserize olmuş (sağ) selülozik lif 41
Şekil 1.43. Viskoz rayon lif üretim işlemi 42
Şekil 1.44. Alkali selülozun molekül yapısı 42
Şekil 1.45. Sodyum selüloz ksantatın molekül yapısı 43
Şekil 1.46. Lif çekimindeki molekül yapısı 44
Şekil 1.47. Viskoz elyaf tüketimi 44
Şekil 1.48. Ashby diyagramı 45
Şekil 1.49. Kompozit malzemenin takviye elemana göre sınıflandırılması 46
Şekil 1.50. Liflerin kompozit içindeki farklı konumları 46
Şekil 1.51. Doğal lif takviyeli kompozit malzeme üretim şeması 47
Şekil 1.52. Lifler kullanılarak oluşturulmuş tabakalı kompozitler 48
Şekil 1.53. Lif esaslı polimer kompozitin yapısı 49
Şekil 1.54. Polimer matrisli kompozitin mekanik özelliğe etkisi 50
Şekil 1.55. Havacılık malzemelerin yapısal verimliliği 51
Şekil 1.56. Karbonun sekiz allotropunun kristal formları: (a) Elmas, (b) Grafit, (c) Lonsdaleite, (d) Fulleren C60, (e) Fulleren C540, (f) Fulleren C70, (g) Amorf karbon (h) Tek katmanlı karbon nanotüp 52
Şekil 1.57. Hekzagonal grafitin kimyasal yapısı, (a) Karbon atomlarının arasındaki bağlar, (b) Tabaka düzlemlerinin üç boyutlu yapısı arasındaki mesafeler 53

Şekil 1.58. Grafitin SEM görüntüsü (200 µm).....53
Şekil 1.59. Karbon elementinin allotroplarının elektron dizilimleri.....54
Şekil 1.60. Karbon elementinin faz diyagramı.....54
Şekil 1.61. Toz şeklinde aktif karbon görünümü (15-25 µm).....55
Şekil 1.62. Aktif karbonun gözenek yapısı 250X (2µm).....56
Şekil 1.63. Aktif karbon üretim şeması.....56
Şekil 1.64. Karbon liflerinden üretilmiş kumaş 57
Şekil 1.65. Log ölçeğinde lif çapı boyutlarının karşılaştırması 57
Şekil 1.66. Karbon liflerin tüketim miktarları.....58
Şekil 1.67. Karbon lif üretim maliyetine etki eden faktörler 59
Şekil 1.68. Karbon elyaf üreten ülkeler 59
Şekil 1.69. Kilo-ton olarak küresel CFRP talebi 60
Şekil 1.70. Karbon liflerin aromatik (halkalı) molekül yapısı 60
Şekil 1.71. Karbon lifin morfolojik yapısı 61
Şekil 1.72. Karbon lifin üretim akış şeması 61
Şekil 1.73. PAN lifinin stabilizasyondan sonra renk ve molekül yapı değişimi.....62
Şekil 1.74. PAN ve zift (pitch) esaslı karbon lif ve aktivasyon üretimi.....63
Şekil 1.75. Yüksek performanslı karbon lif üretimindeki aktivasyon adımı 64
Şekil 1.76. Viskoz rayon esaslı aktif karbon lifinin gözenekli yüzey yapısı FE-SEM: (a) 10X (3µm) ve (b) 100X (300 nm).....64
Şekil 1.77. Sıcaklığa bağlı olarak polimerdeki; (a) Grafit yapısının oluşumu, (b) Grafen tabakalarının yönlenme modellenmesi.....65
Şekil 1.78. PAN esaslı karbon liflerin özellikleri 67
Şekil 179. PAN'nın piroliz işlemi sonucunda elementel analiz yüzdeler.....68
Şekil 1.80. Hava ortamındaki termal stabilizasyon işleminde PAN'nın dehidrojenasyon reaksiyonu: (a) ilk aşamada hidrojenlerin bağlanması, (b) Aromatik PAN……..69
Şekil 1.81. PAN'nın oksidasyon reaksiyonundaki molekül yapısı 70
Sekil 1.82. PAN'nın tamamen halkalaşmış yapısı 70
Şekil 1.83. Stabilizasyonda PAN'nın halkalı yapıya dönüşümü.....71
Şekil 1.84. PAN'nın stabilizasyondan karbonizasyona kadar halkalaşma 72
Şekil 1.85. PAN'nın moleküler kimyasal yapı değişimi.....73

Şekil 1.86. PAN liflerinin iç yapısının şematik görüntüsü: (a) izotropik merkez ve yönlendirilmiş yüzey tabakası; (b) merkez ve yüzey katmanlarının farklı yönelimi; (c) bir tür hakim yönelim; (d) poliakrilonitril karbon liflerin çalışma yüzeyi SEM (1µm) .74
Şekil 1.87. PAN esaslı karbon liflerin yüzey işleme adımları 74
Şekil 1.88. Zift çeşitlerinin molekül yapısı 75
Şekil 1.89. (a) İzotropik, (b) Mezofaz esaslı karbon liflerin SEM görüntüsü (5µm).....76
Şekil 1.90. Model yapıları: (a) Taş kömürü katranı kaynaklı izotropik karbon lif, (b) zift kaynaklı izotropik karbon lif.....76
Şekil 1.91.(a) Kömür katmanı kaynaklı mezofaz karbon lifi, (b) petrol kaynaklı mezofaz karbon lifi.....77
Şekil 1.92. Zift esaslı karbon lif üretimi 77
Şekil 1.93. Zift esaslı karbon liflerin kesit modelleri: (a) Soğan kabuğu tipi yapı (teğet); (b) radyal yapı; (c) P-serisi elyafın yapısı; (d) izotropik yapı TP; (e) tip elyafın yapısı; (f) P-25 mezofaz zift karbon liflerin çalışma yüzeyi SEM (10µm) 78
Şekil 1.94. Taş kömürü katranı ve ziftten karbon lif üretimi 79
Şekil 1.95. Glikozidik bağ gösterimi 80
Şekil 1.96. Oksijenli ısıl işlem sürecinin şematik gösterimi 81
Şekil 1.97. Selülozun karbona dönüşüm reaksiyonları 82
Şekil 1.98. Selülozik esaslı karbon liflerin kristal yapı.....83
Şekil 1.99. Karbon liflerin çekme mukavemetinin lif çapı ile karşılaştırması.....85
Şekil 1.100. Farklı hammadde esaslı karbon liflerin mekanik özellikleri.....86
Şekil 1.101. PAN esaslı karbon lif üretiminde karbonizasyon sıcaklığı-mukavemet ve young modülü arasındaki ilişki 87
Şekil 1.102. Karbon liflerin SEM görüntüsü (1500X, 3000X, 20000X büyütme) 87
Şekil 1.103. Karbon liflerin gerilme mukavemeti-gerilme modülü grafiği 89
Şekil 1.104. (a) Karbon lif dokuması, (b) 2 mm kalınlığındaki karbon lif katkılı polimer matrisli kompozit plaka.....91
Şekil 1.105. Airbus ve Boeing uçakların kompozit % ağırlığı 92
Şekil 1.106. Boeing 747, 767, 777 ve 787 uçakların üretim malzemesi.....93
Şekil 1.107. Airbus A350 uçağında kompozit kullanım.....93
Şekil 1.108. Savaş uçağının görünümü.....94
Şekil 1.109. Karbon esaslı kompozittentilen uzay aracı 94
Şekil 1.110. Basınç tüpü 95

Şekil 1.111. Kirişler ve kolonların CFRP ile güçlendirilmesi 95
Şekil 1.112. Otomotiv ve raylı sistemde CFRP'nin kullanılması 96
Şekil 1.113. Karbon lifin otomotivde CFRP olarak kullanımı.....96
Şekil 1.114. CFRP'nin spor amaçlı uygulamal.....97
Şekil 1.115. CFRP'den imal edilmiş bisiklet.....97
Şekil 1.116. Türbin kanadı ve güç kapasitesindeki gelişim.....98
Şekil 1.117. Rüzgar türbin kanadının ve ekipmanlarının yerleşimi.....98
Şekil 1.118. Elektronik cihazlardaki ince grafit iletken levha 99
Şekil 1.119. CFRP'nin botun iskeletinde kullanımı 100
Şekil 1.120. İmplant ve protezlerde CFRP'nin kullanımı.....100
Şekil 1.121. Karbon lif takviyeli polietereterketon kompozit intramedüller plaka.....101
Şekil 1.122. PAN öncül lifinde sıcaklığa bağlı olarak por oluşumlarının SEM (10nm): (a) 1000°C, (b) 2300°C, (c) 2800°C 102
Şekil 1.123. PAN öncül lifleri (a) 1:0, (b) 9:1 ve (c) 3:1 oranlarında 270°C'de stabilize ve 1000°C'de karbonize işlemleri 103
Şekil 1.124. Stabilize PAN liflerinin kabuk (skin)-çekirdek (core) yapısı 104
Şekil 1.125. Stabilize PAN liflerindeki ısınma hızının etkisi 105
Şekil 1.126. Stabilize PAN liflerindeki ısıtma oranının mukavemete etkisi.....106
Şekil 1.127. Stabilize PAN liflerının farklı gazlara karşı büzülme davranışı (%) 107
Şekil 1.128. PA6 (•) ve PA6.6 (□) liflerinin ısıl işlemde büzülme davranışı (%) 107
Şekil 1.129. Hava ortamında stabilize PAN lifine oksijen miktarının etkisi 108
Şekil 1.130. 260°C'de stabilize PAN liflerinin sonuçları 109
Şekil 1.131. Stabilize PAN liflerinin farklı gaz ortamındaki molekül dönüşümleri.....110
Şekil 1.132. Stabilize PAN liflerinin renk değişimi ve FT-IR analizi 111
Şekil 1.133. Stabilize PAN liflerinin SEM görüntüleri (8000X büyütme-10 μm) ve oksijen içerikleri; (a) %5 (b) %10 (c) %15 (d) %21 112
Şekil 1.134. Stabilizasyon işlemlerinde hava ve ozon gazındaki farklı ısıtma hızlarında; (a) yoğunluk değişimi, (b) büzülme sıcaklık değişimi 113
Şekil 1.135. 260°C'de stabilize PAN (ko-VA) lifinin SEM görüntüsü (20 μm).....113
Şekil 1.136. Su ve ısının etkisi ile polyamid'in degrasyonu 114
Şekil 1.137. Halkalı yapının yoğunluğa etkisi 115
Şekil 1.138. Liflerin oryantasyonuna germe-çekmenin etkisi 116
Şekil 1.139. PAN'nın homo ve ko-polimerin DSC'de karşılaştırması 118

Şekil 1.140. Sülfür miktarının karbon lif verimine (%) etkisi 119
Şekil 1.141. Liflerin sıvı içinde şişmesi 120
Şekil 1.142. Bazik maddelerin PAN'a bağlanması 120
Şekil 1.143. 400°C'de ısıl trikloroetil fosfat ile işlem görmüş C/C kompozit malzemenin oksidasyonu üzerine etkisi 121
Şekil 1.144. %15 Guanidin karbonat 80°C 15 dakika (yıkanmış ve yıkanmamış) 240°C 1 saatlik numunelerin DSC analizi 122
Şekil 1.145. $KMnO_4$'nun PAN'a bağlanması 123
Şekil 1.146. Konak (PAN) ve katkı maddesi (NH_4Br) arasındaki etkileşimi 125
Şekil 1.147. DSC'de görülen enerji miktarları 125
Şekil 1.148. Alev geciktirici polyamid 6 (FRPA6)'nın üretim aşaması 127
Şekil 1.149. Amonyum bileşiklerinin sıcaklık ile degrasyonu 128
Şekil 1.150. PAN liflerinin $CuSO_4$ (Bakır II sülfat) ile etkileşimi 128
Şekil 1.151. (a) PA 6.6' da hidrojen ile birbirine bağlı tabakalar (b) PA6.6 polimerine $FeCl_3$ yapısının hidrojen bağı olmadan birbirine bağlanması 130
Şekil 2.1. İplik numarası tespit çıkrığı 132
Şekil 2.2. Elektronik hassas terazi 133
Şekil 2.3. pH metre ölçüm cihazı 133
Şekil 2.4. Mekanik karıştırıcı 134
Şekil 2.5. Elektrikli ısıtıcı tabla 134
Şekil 2.6. Santrifüj cihazı 135
Şekil 2.7. Etüv (kurutma) cihazı 136
Şekil 2.8. Stabilizasyon (ısıl işlem) fırını 136
Şekil 2.9. Karbonizasyon fırını 137
Şekil 2.10. Optik mikroskop 138
Şekil 2.11. Mukavemet test cihazı. (a) cihaz; (b) dijital ekran; (c) çene 138
Şekil 2.12. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 140
Şekil 2.13. Kristal yapı tayininde X-ışını kırınımı oluşumu 141
Şekil 2.14. Kristal kafes parametrelerinin temsili gösterimi 141
Şekil 2.15. X-Işını Difraksiyonu (XRD) 142
Şekil 2.16. XRD aparatı; stabilize 5 dk numuneli (sol), numunesiz hali (sağ) 142
Şekil 2.17. Fourier Transform Infrared (FT-IR) 144
Şekil 2.18. Termogravimetrik Analiz (TGA) 145

Şekil 2.19. Tüp içindeki numune temsili örneği (FT-IR ve TGA) 146
Şekil 2.20. Polimer temogram eğrisi 147
Şekil 2.21. Referans ile numunenin kullanılması (sol), alüminyum kap (sağ) 147
Şekil 2.22. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) (sol), küçük pres (sağ) 148
Şekil 2.23. % 99 konsantrasyonlu amonyum bromür 149
Şekil 2.24. Susuz demir (III) klorür 149
Şekil 2.25. Amonyum sülfamat 150
Şekil 2.26. PAN iplik bobini 150
Şekil 2.27. Naylon 6 iplik bobini 151
Şekil 2.28. Viskoz rayon iplik bobini 151
Şekil 2.29. 304 SS numune tutucusuna ait ölçü boyutları 152
Şekil 2.30. Deneyde kullanılan öncül liflere uygulanan işlem basamakları 153
Şekil 2.31. Kimyasal ön işlem sırası: (a) % 5 Amonyum bromürün sulu çözelti karışımı (b) Isıtıcı tabladaki durumu (c) Kimyasal olarak emdirilen PAN iplikleri 156
Şekil 2.32. Stabilizasyon aşamasına kadar halojen amonyum bromürün etkileri 156
Şekil 2.33. Demir (III) klorür ($FeCl_3$) çözeltisinde emdirilmiş Naylon 6 iplikleri 159
Şekil 2.34. Saf suda Naylon 6 (PA 6)'ya $FeCl_3$'ün bağlanması 159
Şekil 2.35. Kimyasal ön işlem sırası: (a) % 3 Amonyum sülfamat + % 0.75 üre sulu çözeltisinin karışımı (b) Kimyasal olarak emdirilen Viskoz rayon iplikleri 161
Şekil 2.36. % 5 NH_4Br emdirilen PAN liflerinde çoklu adımda ısıl işlem 163
Şekil 2.37. %1 $FeCl_3$ emdirmeli naylon 6'nın stabilizasyonu 164
Şekil 2.38. Ham PA6 polimerinin zincir yapısı 166
Şekil 2.39. Metal halojeninin PA 6'nın oksijen atomuna bağlanması 167
Şekil 2.40. Selülozun stabilizasyondaki reaksiyonları 168
Şekil 2.41. Stabilizasyondaki reaksiyon: selülozun grafite dönüşmesi 169
Şekil 2.42. % 3 Amonyum sülfamat + % 0.75 üre viskoz rayon stabilizasyonu…….. 170
Şekil 3.1. Tüm tekstil malzemelerinin yanma döngüsü 173
Şekil 3.2. Stabilize ipliğe uygulanan alev testi 174
Şekil 3.3. Stabilize olmuş PAN liflerinin üretim şeması 174
Şekil 3.4. Stabilize liflerin optik mikroskoptaki 40X büyütmesi 175
Şekil 3.5. 180°C - 190°C - 200°C - 210°C - 220°C'de her bir sıcaklık adımında 30 dk ve 60 dk beklemeli olacak şekilde ısıl işlemi 177

Şekil 3.6. 180°C - 190°C - 200°C - 210°C - 220°C'de her bir sıcaklık adımında 60 dk beklemeli olacak şekilde ısıl işlemi 178
Şekil 3.7. 180°C - 190°C - 200°C - 210°C - 220°C'de 60 dk bekletmede ısıl işlem… 179
Şekil 3.8. 180°C - 2 saat bekletme + 215°C - 2 saat bekletmede ısıl işlemi 179
Şekil 3.9. 180°C'de 4 sa, 8 sa ve 12 sa bekletme 180
Şekil 3.10. 80°C'de ısınma hızı 2°C/dk 4 sa bekletme, 8 sa ve 12 sa bekletmeli 181
Şekil 3.11. Naylon 6 ipliğinin renk değişimi 182
Şekil 3.12. Tek adımda 180°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şeklide fırında en uzun süre olan 20 saat bekleme süresi 182
Şekil 3.13. Tek adımda 180°C'de 2°C/dk en uzun süre olan 20 saat bekletilmesi 183
Şekil 3.14. Tek adımda 190°C'de 2°C/dk en uzun süre 20 saat beklemesi 183
Şekil 3.15. Tek adımda 190°C'de 2°C/dk 20 saat beklemesi 184
Şekil 3.16. Tek adımda 190°C'de 2°C/dk en uzun süre olan 20 saat beklemesi 185
Şekil 3.17. Liflerinin mukavemetinin azalması 185
Şekil 3.18. Tek adımda 190°C'de 2°C/dk-20 saat beklemesi 186
Şekil 3.19. Tek adımda 190°C'de 2°C/dk-20 saat beklemesi 187
Şekil 3.20. Tek adımda 190°C'de 2°C/dk-20 saat beklemesi 187
Şekil 3.21. Tek adımda 190°C'de 2°C/dk-20 saat beklemesi 188
Şekil 3.22. Tek adımda 190°C'de 2°C/dk-16 saat beklemesi 188
Şekil 3.23. 1 sa 90°C'de tabla üzerinde ısıtılma sonucunda ipliğin parçalanması 189
Şekil 3.24. Tek adımda 190°C'de 2°C/dk-20 saat beklemesi 190
Şekil 3.25. Tek adımda 180°C'de 2°C/dk'de 12 ve 16 saat ayrı ayrı bekletme 191
Şekil 3.26. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme işlemi 192
Şekil 3.27. Tek adımda 190°C'de ısınma hız oranı 1°C/dk'da 20 saat beklemesi 192
Şekil 3.28. Tek adımda 180°C'de 20 ve 24 saatte siyaha dönmesi 193
Şekil 3.29. Karbonizasyon fırının numune tutucusu 193
Şekil 3.30. Tek adımda 180°C'de 20 sa siyaha dönmesi 194
Şekil 3.31. Naylon 6 ipliğinin tek adımda 190°C'de 20 saat bekletilmesi sonucu renk değişimi: (a) 1°C/dk (b) 2°C/dk (c) Ham numune 195
Şekil 3.32. (a) %15 Amonyum persülfat sulu çözeltisinde ayrışma (b) 1 sa emdirme . 196
Şekil 3.33. Meta - aramid polimerinin kimyasal yapısı 196
Şekil 3.34. Meta - aramid polimerinin emdirme işleminden sonraki ısıl işlemi 197

Şekil 3.35. Stabilizasyon aşamasında Naylon 6 ipliği renk değişimi: (a) ham numune (beyaz) (b) %1 $FeCl_3$ emdirilmiş numune (c) 170°C'de 2°C/dk ısıtma hızında 6 sa beklemeli stabilizasyon işlemindeki numune (d) En son adım 245°C/dk'da 0.3°C/dk ısıtma hızında farklı stabilizasyon sürelerinde bekleme zamanlarındaki numune (30 dk, 60 dk, 90 dk, 120 dk) 198
Şekil 3.36. Naylon 6 ipliğinin stabilizasyon aşaması: (a) Kimyasal işlem görmemiş ham numune (b) 170°C sıcaklıkta 2°C/dk ısıtma hızında 6 saat bekletildiğinde (c) 245°C sıcaklıkta 2°C/dk ısıtma hızında 30 dk bekletildiğinde 198
Şekil 3.37. 40 X büyütmede liflerin kendi içindeki konumu 199
Şekil 3.38. Stabilize viskoz rayon numunelerdeki renk değişimleri: (a) Ham viskoz rayon, (b) 5 dk, (c) 10 dk, (d) 15 dk, (e) 20 dk, (f) 25 dk, (g) 30 dk 200
Şekil 3.39. Lif yüzeyinden 20 ölçüm alınması 210
Şekil 3.40. Ham PAN ipliğinin yoğunluk ölçümü 215
Şekil 3.41. PAN konumu: (a) 5 dk (b) 15 dk (c) 30 dk (d) 45 dk (e) 60 dk (f) 75 dk .. 215
Şekil 3.42. Naylon 6 ipliklerin konumu: (a) 30 dk, (b) 60 dk, (c) 90 dk, (d) 120 dk 216
Şekil 3.43. Viskoz rayon ipliklerin konumu: (a) 5 dk, (b) 10 dk, (c) 15 dk, (d) 20 dk, (e) 25 dk, (f) 30 dk 217
Şekil 3.44. Mukavemetin karekteristik bölgeleri 218
Şekil 3.45. Çekme kuvveti - % Kopma uzama grafiği 219
Şekil 3.46. Stabilize PAN çekme kuvveti-% kopma uzaması: (a) Ham PAN, (b) 5 dk bekleme süresi, (c)15 dk bekleme süresi, (d)30 dk bekleme süresi 222
Şekil 3.47. Stabilize PAN çekme kuvveti-% kopma uzaması: (e) 45 dk bekleme süresi, (f) 60 dk bekleme süresi, (g) 75 dk bekleme süresi 223
Şekil 3.48. %1 FeCl3-Naylon 6 ipliklerinin stabilizasyon şartları (245°C'de 0.3°C/dk): (a) Ham Naylon 6 (b) 30 dk; (c) 60 dk; (d) 90 dk ; (e) 120 dk 225
Şekil 3.49. %3 Amonyum sülfamat+%0.75 üre-viskoz rayonun stabilizasyonu: (a) Ham numune (b) 5 dk, (c) 10 dk, (d) 15 dk, (e) 20 dk, (f) 25 dk (g) 30 dk 228
Şekill 3.50. Ham PAN esaslı lifin SEM görüntüleri: (a) Lifin uzunlamasına 1500X büyütme-10µm, (b) lifin uzunlamasına 10.000X büyütme-10µm, (c) lifin kesit görünümü 10.000X büyütme-10µm 230
Şekill 3.51. Ham Naylon 6 esaslı lifin SEM görüntüleri: (a) Lifin uzunlama (2000X büyütme-2µm), (a) lifin uzunlama (5000X büyütme-2µm), (b) lifin kesiti (2000X büyütme-2µm) 231

Şekil 3.52. Ham viskoz rayon farklı büyütmelerde boyuna ve enine SEM: (a) 5000X-10µm, (b) 10.000X-2 µm, (c) 10.000X -2 µm, (d) 2400X-10µm.....232
Şekil 3.53. Ham PAN numunesinin 235°C'de 10.000X büyütme-2µm stabilizasyon bekleme süreleri: (a) 2 sa, (b) 4 sa, (c) 8 sa, (d) 16 sa, (e) 24 sa, (f) 32 sa 233
Şekil 3.54. %5 $FeCl_3.6H_2O$'de 120 dk-stabilize PAN SEM: 2500, 10.000X-10µm 234
Şekil 3.55. Naylon 6.6 esaslı karbon liflerinin SEM görüntüleri (20.000X-1µm): a) 500°C; b) 700°C; c) 900°C ve d) 1100°C.....235
Şekil 3.56. 250°C'lik stabilize numuneye ait SEM görüntüleri; (a,c) 10.000X-2µm; 1000°C'de karbonize lifin SEM görüntüleri; (b,d)10.000X-2µm 236
Şekil 3.57. X-ışınlarının kristal düzlemlerinden saçılması 237
Şekil 3.58. Atomların kristal yapı dizilimi.....238
Şekil 3.59. Miller indis yönleri 239
Şekil 3.60. Kübik sistem için Miller indis gösterimi 239
Şekil 3.61. % 5 NH_4Br 250 °C farklı sürelerde ısıl işlem gören X-ışını saçılma grafiği: (a) Ham PAN (b) 5 dk, (c) 15 dk (d) 30 dk (e) 45 dk, (f) 60 dk (g) 75 dk.....241
Şekil 3.62. XRD naliz değerleri: (□) Stabilizasyon indeksi (%), (○) Kristallenme oranı (%), (□) Amorf oranı (%).....244
Şekil 3.63. Ham naylon 6 X-ışını taramasında difraktogramın eğri analizi.....246
Şekil 3.64. Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak bozulmamış ve termal olarak stabilize edilmiş PA6 multifilamentinin Ekvator X-Işını kırınım izleri. a: bozulmamış PA6; b: 30 dakika; c: 60 dakika; d: 90 dakika; e: 120 dak. 247
Şekil 3.65. Ham viskoz rayonun X-ışını saçılma grafiği 249
Şekil 3.66. %3 Amonyum Sülfamat + %0.75 üre viskoz rayon stabilize liflerinin XRD sonuçları: (a) Ham; (b) 5 dk; (c) 10 dk; (d) 15 dk; (e) 20 dk; (f) 25 ,(g) 30 dk 251
Şekil 3.67. X-ışını dönüşüm indeksi değerlerine bekleme süresinin etkisi.....253
Şekil 3.68. (020) düzlemi için kristal boyutunun değişimi 254
Şekil 3.69. Turbostatik karbon katman sayısının karşılaştırması.....255
Şekil 3.70. % 5 NH4Br + 250 °C farklı sürelerde ısıl işlem görmüş numunenin 4000-2000 cm^{-1} aralığındaki -IR spektrumları: (a) Ham PAN, (b) 5 dk, (c) 15 dk, (d) 30 dk, (e) 45 dk, (f) 60 dk, (g) 75 dk.....258
Şekil 3.71. % 5 NH_4Br + 250°C farklı sürelerde ısıl işlem görmüş numunenin 2000–450 cm^{-1} aralığındaki -IR spektrumları: (a) Ham PAN, (b) 5 dk, (c) 15 dk, (d) 30 dk, (e) 45 dk, (f) 60 dk, (g) 75 dk 259

Şekil 3.72. Stabilize ve ham PAN liflerinin IR-dönüşüm indeksi 260
Şekil 3.73.Stabilize ve ham PAN liflerinin hidrojen giderme indeksinin karşılaştırılması: (a) A_{1452}/A_{1368}, (b) A_{2920}/A_{1368} 260
Şekil 3.74. PA 6 FT-IR spektrumu 3750-2450 cm^{-1} (a) Ham PA6; stabilizasyon süresi (b) 30 dk, (c) 60dk; (d) 90 dk; (e) 120 dk. 262
Şekil 3.75. Stabilizasyon süresinin etkisi ilen 3270 cm^{-1} 'de IR titreşimi 263
Şekil 3.76. Stabilizasyon süreleri ile 2856 ve 2920 cm^{-1}'de -IR piklerinin değişimi 263
Şekil 3.77. PA 6 FT-IR spektrumu 1825-900 cm^{-1} titreşim bandı; (a) Ham PA6; (b) 30 dk, (c) 60 dk, (d) 90 dk, (e) 120 dk 264
Şekil 3.78. 4000-3000 cm^{-1} bölgesinde ham viskon rayonun eğri analizi 266
Şekil 3.79. 4000-2000 cm^{-1} aralığındaki stabilize viskoz rayon; (a) Ham numune, (b) 5 dk, (c) 10 dk, (d) 15 dk, (e) 20 dk, (f) 25 dk, (f) 30 dk 267
Şekil 3.80. 4000-2000 cm^{-1} aralığındaki stabilize viskoz rayon; (a) Ham numune, (b) 5 dk, (c) 10 dk, (d) 15 dk, (e) 20 dk, (f) 25 dk, (f) 30 dk 269
Şekil 3.81. Oksidasyon süresinin bir fonksiyonu olarak saf ve oksitlenmiş viskoz suni ipek liflerinin toplam kristallik indeksi (O) ve amorf fraksiyonunun (□) değişimi 271
Şekil 3.82. % 5 NH4Br sulu çözeltisinde 250 °C'de ısıl işlem görmüş numunelerin TGA analizi: (a) Ham PAN, (b) 5 dk, (c) 15 dk (d) 30 dk (e) 45 dk, (f) 60 dk (g) 75 dk.....272
Şekil 3.83. % 5 NH_4Br emdirmeli 250°C-stabilize PAN liflerinin (a) 500°C (O) ve (b) 1000°C (□) karbon verimleri 273
Şekil 3.84. 245°C'de stabilizasyon suresine bağlı olarak değişen TGA: (a) Ham Naylon 6; (b) 30 dk; (c) 60 dk; (d) 90 dk; (e) 120 dk 275
Şekil 3.85. Stabilize naylon 6 karbon verimleri: (O) 500°C; (□) 1000°C.....276
Şekil 3.86. Stabilize viskoz rayonun TGA verileri: (a) Ham viskoz rayon; (b) 5 dk; (c) 10 dk; (d) 15 dk; (e) 20 dk; (f) 25 dk; (f) 30 dk 277
Şekil 3.87. (O) 400ºC ve (□) 650ºC karbon verimlerinin değişimi.....277
Şekil 3.88. Ham PAN'nın DSC verisi.....280
Şekil 3.89. DSC termogramları: (a) Ham naylon 6 ; (b) %1 $FeCl_3$ emdirilen 281
Şekil 3.90. 245°C'de stabilize-Naylon 6 numelerin DSC termogramları: (a) 30 dk; (b) 60 dk; (c) 90 dk (d) 120 dk ısıl işlemleri.....282
Şekil 3.91. Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak işlenmemiş ve termal olarak stabilize edilmiş Naylon 6 liflerinin: DSC kristalliği (□) ve amorflaşma (O).....284

Şekil 3.92. Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak ASM-U emdirilmiş ve oksitlenmiş viskoz rayon liflerinin DSC termogramları: (a) Ham viskoz rayon, (b) 5 dk; (c) 10 dk, (d) 15 dk, (e) 20 dk, (f) 25 dk, (g) 30 dk 285

GİRİŞ

Karbon lif, yapısında en az %92 karbon elementi içermekte olup yüksek performanslı lif grubundadır. Karbon lifi elde etmek için uygun hammaddenin çok yüksek sıcaklıklarda oksijenli ve daha sonra oksijensiz inert gaz ortamında ısıl işlemler görmesi gerekmektedir. Ticari açıdan karbon lif üretiminde, karbon verimliliği iyi olan bazı suni ve sentetik liflerden yararlanılmaktadır. Suni lif (örn. Viskoz rayon), insan yapımı kimyasal bir lif türüdür. Sentetik lifler ise (örn. PAN ve Naylon grubu), petrol ürünleri olarak karşımıza çıkmaktadır.

Karbon lifin diğer tüm liflere göre en önemli avantajı ise yüksek elastik modül özelliğidir. Aynı zamanda yüksek ısılarda özelliğini koruma ve yüksek yorulma dayanımına sahiptir. Karbon lifler; kimyasallara, korozyona ve ısıya karşı çok yüksek dayanım gösterirler. Bu malzemeler, son zamanlarda önemini arttırarak kompozit sektöründe sıkça kullanılan bir kavramdır. Mühendislikte kullanılan malzemelerin belirli özeliklere sahip olması istenir. Karbon lifleri; termal stabilizasyon, karbonizasyon ve grafitizasyon aşamalarınının sırası ile üretilmektedir. Termal stabilizasyon işlemi karbon lif üretimindeki ilk aşama olup karbonizasyon işlemi için de çok büyük önem arz etmektedir. Karbon liflerin kalitesini etkileyen üretim özelliklerinin başında stabilizasyon süresi, stabilizasyon sıcaklığı, karbonizasyon işlemi gibi özelikler gelmektedir. Karbon lif üretiminin maliyetini belirleyen bazı önemli faktörler vardır. Bu tez çalışmasında, suni ve sentetik esaslı orijinal liflere farklı kimyasal ön işlem uygulanarak termal stabilizasyon aşamasının hızlandırılması amaçlanmıştır. Karbon lif üretiminde özellikle termal stabilizasyon aşaması en fazla zaman ve enerji isteyen bir ön işlemdir. PAN ipliğinden karbon lif üretimi yapmak için de çeşitli kimyasal adımlara ve ısıl işlemlere tabi tutulur. Yüksek sıcaklıkta oksidasyonu (en fazla 250ºC) sonucunda karbonlaştırılması ve karbonizasyon (1100-1400ºC) sonucunda grafitik faza geçilmesi ile sadece karbon atomu bulunan halkalı yapıya dönüşmektedir.

Bu tez çalışmasında; farklı kimyasal ön işlem teknikleri kullanılarak suni ve sentetik liflerden üretilecek stabilize liflerinin stabilizasyon aşamalarındaki etkileri değerlendirilmiştir. Kimyasal bileşikler, ham madde olarak seçilen liflerin termal kararlılık aşamasının hızlandırılmasında kullanılmıştır. Böylelikle stabilizasyon aşamasının hızlandırılması ile karbonizasyon aşaması da hızlanarak nihai ürün olan karbon lif özelliklerini olumlu yönde etkileyip üretim maliyetini düşürmesini de sağlanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen stabilize lif numunelerin mekanik özellikleri, yoğunluğu, karbon oranı, lif çapı, iplik numarası, karbon verimi, stabilizasyon sıcaklığı ile polimerin yapısının nasıl değiştiği üzerine etkileri incelenmiştir. En yüksek mukavemet değerlerine ve en yüksek karbon oranına sahip lifler bulunmuştur. Bu tez çalışmasının en önemli kısmını ise kimyasal yöntemler kullanılarak suni ve sentetik liflerin termal kararlılığının sağlanması ve karbonlaştırması oluşturacaktır. Termal kararlılık ile liflerin yüksek sıcaklıklarda yanmaları engellenmektedir. Özellikle farklı sıcaklıklarda ve farklı ısınma hızlarının mekanik özellikleri ve moleküler yapıları üzerindeki etkileri araştırılacaktır. Bu tez çalışmasında yapılan suni ve sentetik liflere uygulanacak kimyasal işlemlerdeki çözeltilerin konsantrasyon miktarları ise literatür ışığında belirlenmiştir. Ön kimyasal emdirilme işlemleri farklı sürelerde (5-120 dk) yapılarak ideal yükseltgenme şartları belirlenmiştir. Bu aşamada en az mukavemet kaybı şartı aranmıştır. %30 ve daha fazla mukavemet kaybı olan şartlar dikkate alınmamıştır. Ön kimyasal emdirilme işlemlerden sonra oksijenli ortamda yapılacak ısıl işlemler (stabilizasyon) ile termal kararlılık aşaması gerçekleştirilmiştir. Stabilizasyon işlemleri farklı sıcaklıklarda (215 ile 250 °C arasında) yapılarak polimer üzerine sıcaklığın etkilerinin önemi araştırılmıştır. Ayrıca ısınma hızının ve fırın içinde bekletme sürelerinin de etkileri araştırılmıştır. Elde edilen numunelerin yapısal ve mekanik özelliklerinin analiziler ile karakterize edilmesi son aşama olmuştur.

Yapılacak deneysel çalışmalar ile hem Türkiye'de hem de dünyada büyük miktarlarda üretimi yapılan suni ve sentetik liflerinin termal kararlılık aşamalarının yerine getirilmesi ile nihai ürünlere katma değer kazandırılacak ve Türkiye'nin yurt dışı kaynaklı bilim ve teknoloji transferi bağımlılığı azaltacağı ön görülmüştür. Yapılacak çalışmanın literatürdeki yeri, hangi eksiklikleri nasıl tamamlayacağı üzerine durulmuştur. Bunun sonucunda konunun önemini belirleyen literatürde birçok makale

ve tez incelenmiştir. Stabilize lif elde etmek için ham madde olarak Viskoz rayon suni lifleri, PAN ve PA6 sentetik lifleri bu tez çalışmasında kullanılmıştır. Bu liflere stabilizasyon işlemi öncesinde farklı kimyasal emdirilme işlemleri yapılarak daha sonra oksijenli ortamda farklı sıcaklıklarda ısıl işlemler uygulanmıştır. Numunelere uygulanan kimyasal emdirilme ve daha sonra yapılan ısıl işlemler sonucunda numunelerde renk değişimine neden olmuştur. Stabilizasyon aşamasındaki renk değişimleri numunelerin yanmazlık özelliğini etkilediği gözlemlenmiştir. Bazı numunelerin tamamen siyah rengine dönmesi termal yönden kararlı bir yapıya kavuştuğunu göstermiştir. 250 °C ve üzerindeki ısıl işlem sıcaklıklarında numunelerin yanmazlık özelliğini kazandıkları görülmüştür. Isıl işlemler sonucunda elde edilen numunelerin polimer yapısında fiziksel ve kimyasal değişimler olmuştur. Elimizde bulunan kimyasal bileşikler termal kararlılık aşamasının hızlandırılmasında kullanılacak olup elde edilen stabilize liflerinin mekanik özelliklerine olan etkileri araştırılmıştır.

Fiziksel ve kimyasal yapıdaki değişimler lif çapı ve iplik numarası ölçümleri, termogravimetrik (TGA) analiz, FT-IR spektroskopisi, X-ışını difraksiyonu (XRD), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada; orijinal numunelerden ve kimyasal işleme maruz bırakılan numunelerden elde edilen stabilize liflerin özellikleri karşılaştırılmıştır. Yapılan işlemler sonucunda; numunelerin iplik numaraları, çekme mukavemetleri elastik modülü karşılaştırılmıştır. TGA, FT-IR, XRD ve DSC analiz testleri neticesinde elde edilen veriler doğrultusunda grafik eğrileri çizilmiştir. Bu analiz eğrileri doğrultusunda yapısı değişen numunelerin çapraz bağlar oluşturarak daha kararlı bir yapı oluşturduğu bilgileri elde edilmiştir. Deneysel parametrelerin ve ham madde seçiminin stabilize liflerin üzerine olan etkileri karşılaştırılarak hangi ortamda hangi malzemelerin kullanılmasının daha faydalı olacağı araştırılmıştır.

1. BÖLÜM

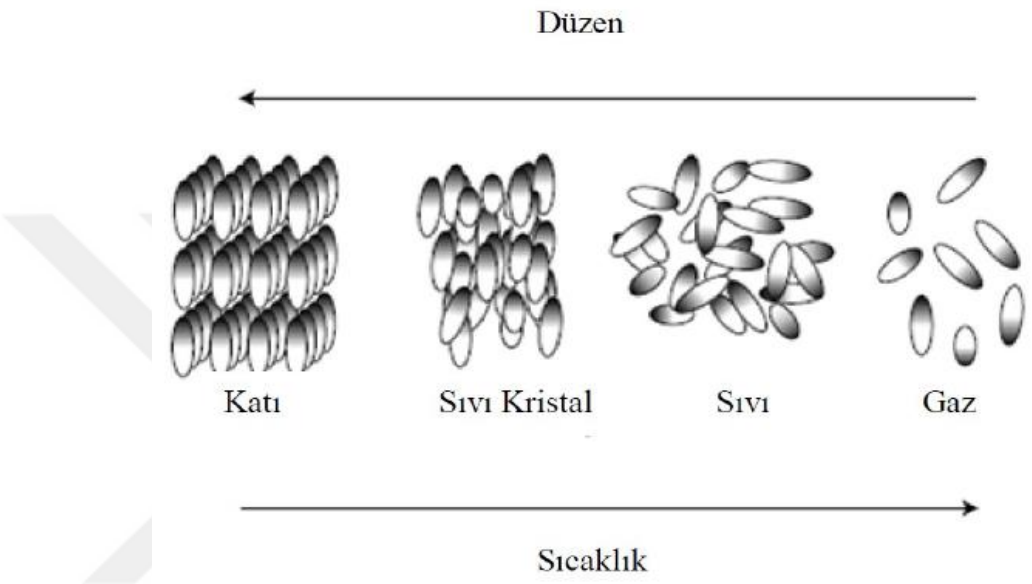
GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI

1.1. Polimerik Malzemeler

C, H, O, N ve diğer organik veya inorganik monomerlerin yüksek molekül ağırlıklı uzun zincirlerle bağlanması ile oluşan yapıya polimer denilmektedir [1]. Tek bir polimer molekülünün içinde birden fazla küçük aynı molekül (monomer) tekrar etmektedir. Monomerlerin birleşip polimer olması için çift bağ gereklidir [2]. Endüstride kullanılan polimerik malzemeler fiziksel ve mekanik özelliklerine göre; plastik, kauçuk ve lifler olmak üzere üç ana sınıfa ayrılır. Polimer için endüstride en fazla plastik kavramı geçmektedir [3]. Organik bileşiklerin polimer ana zincirinde mutlaka karbon atomu bulunmaktadır. Yan zincirlerinde ise hidrojen, oksijen, azot, kükürt gibi elementler de bulundurabilir. İnorganik bileşiklerin ana zincirinde ise karbon bulunmaz. Plastikler organik bileşik sınıfında yer almaktadır [4]. Plastikler, günümüzde metaller kadar yaygın kullanıma sahiptirler. Plastikler fiziksel özelliklerine göre termosetler ve termoplastikler olmak üzere iki ana gurupta sınıflandırılmaktadır [5-7]. Termosetlerin makromolekülleri arasında çapraz bağları olduğundan dolayı ısıtıldıklarında yalnızca bir kereliğine şekil alabilirler. Sonrasında tekrar şekillendirmek için ısıtılırsa bozunurlar. Poliesterler, kevlar lifleri, PVC örnek verilebilir [8]. Termoplastiklerin makromolekülleri arasında kimyasal bağ yoktur [9]. Bu kimyasal bağın olmamasının en önemli avantajı ise ısıtıldığında eriyebilir ve yeniden şekillendirilebilir. Polietilen, polistren ve polipropilen örnek verilebilir [5, 6, 9].

Sıvı kristaller yapı olarak değerlendirildiğinde anizotropik katı ve izotropik sıvı arasında farklı bir yönelimsel türe sahiptir [10, 11]. Sıvı kristaller, bir sıvı gibi akar ama molekülleri bir katı gibi yönlüdür [12]. Plastikler, sıvı kristal yapıdadır [5, 6]. Şekil 1.1'de maddenin moleküler halleri verilmiştir [13, 14]. Sıvı kristal polimerleri; termotropik ve liyotropik kristal polimerler şeklinde iki alt başlıkta toplanabilir. Bu alt

başlıklar ise polimerin termoset (liyotropik sıvı kristal yapısı vardır) veya termoplastik (termotropik sıvı kristal yapısı vardır) özelliğini belirler [15]. Alifatik düz zincir polimerleri (polyamid gibi) termotropik sıvı kristal polimer grubunda yer almaktadır. PBO (Zylon) ve Para-aramid (Kevlar) halkalı (aromatik) yapıya sahip polimerler liyotropik sıvı kristal polimerler termoset plastik grubuna girmektedir [16, 17].



Şekil 1.1. Maddenin moleküler halleri [13, 14]

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), hem termoset hem de termoplastikte mevcuttur. Termoplastikler, T_g üzerinde bir sıcaklığa kadar ısıtıldığında erime özelliği mevcuttur [17]. Termoset plastik, camsı geçiş sıcaklığı bozunma sıcaklığına yakın olduğu için erime göstermeden direkt yanma reaksiyonu başlar (Tablo 1.1) [16, 17].

Termoplastik ısıl geçiş sırası; Camsı geçiş (yumuşama) sıcaklığı ($T_g = T_c$) => Erime sıcaklığı (T_m) => Degrasyon (bozunma) sıcaklığı (T_d).

Termoset polimerde ısıl geçiş sırası; Camsı geçiş sıcaklığı ($T_g = T_c$) => Degrasyon (bozunma) sıcaklığı (T_d).

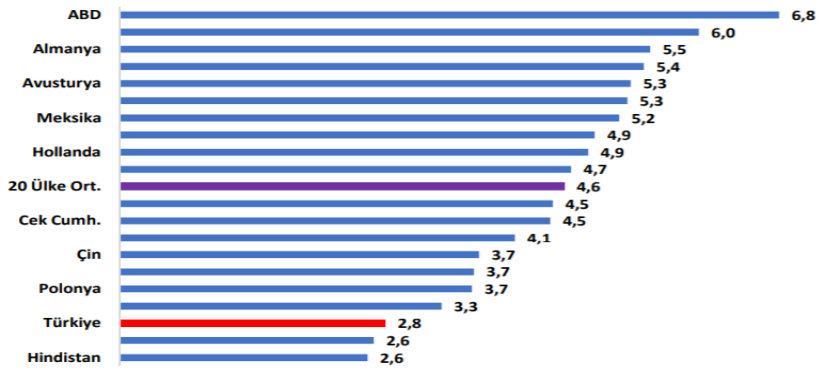
Tablo 1.1. Polimerlerin T_g ve T_m sıcaklık verileri [17]

Polimer	Tg (°C)	Tm (°C)
Selüloztributiral	120	183
Polimetilmetakrilat	105	-
Polistiren (izotaktik)	105	240
Politetrafloroetilen	127	327
Polikarbonat	149	225
Poliakrilonitril	130	-
Polivinilformal	105	-
Poli n-vinilpirolidon	175	-
Polivinilklorür	87	212
Nylon 6	50	215
Nylon 66	60	260
Polivinilasetat	29	-
Polietilentereftalat	69	267
Etilselüloz	43	-
Polivinilalkol	85	258
Polivinilbutiral	49	-
Polioksimetilen	-13	160
Polipropilen	-20	150
Doğal Kauçuk	-75	-
Polidimetilsiloksan	-123	-54
Poliizobutilen	-70	-
Cis-poliizopren	-70	28
Polikloropren	-50	80
Polivinilmetileter	-20	144
Poliviniletileter	-25	86
Poli (vinil-n-butileter)	-52	64
Polivinilizobutileter	-18	115
Polivinilidenklorür	-17	186
Polivinil terbutileter	-8	260
Polietilen	-105	137

1.2. Dünyada Plastik İhracıtını Yönlendiren Ülkeler

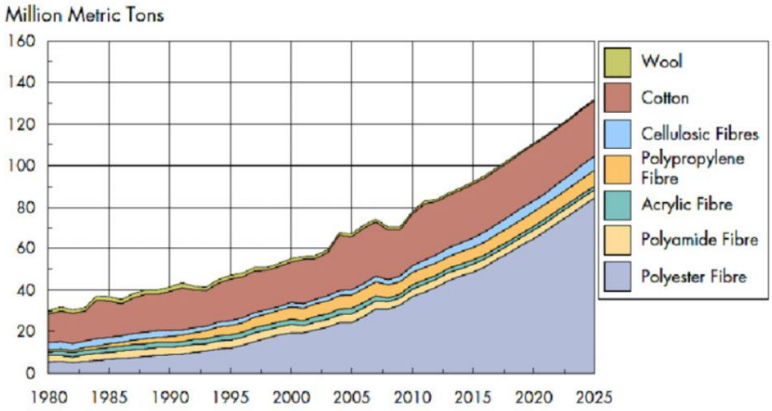
Tablo 1.2'de PAGEV'in raporunda, 2015 yılında dünyadaki plastik ihracatını yönlendiren ülkelerin ortalama ihracat fiyatlarının değer tablosu verilmiştir. Türkiye'nin ihracatta yarattığı katma değer ise 1,2 $/kg olduğu görülmüştür [18].

Tablo 1.2. Ülkelerin 2015 yılında ortalama plastik ihracat fiyatları [18]



2013 yılında dünyada selüloz esaslı elyaf üretimi (pamuk,selüloz, yün) 29.7 milyon ton olduğu tahmin edilmiştir. Aynı yıl dünya çapında sentetik esaslı lif üretimi incelendiğinde 55.8 milyon ton olduğu tahmin edilmiştir. 2013 yılı dünya çapındaki

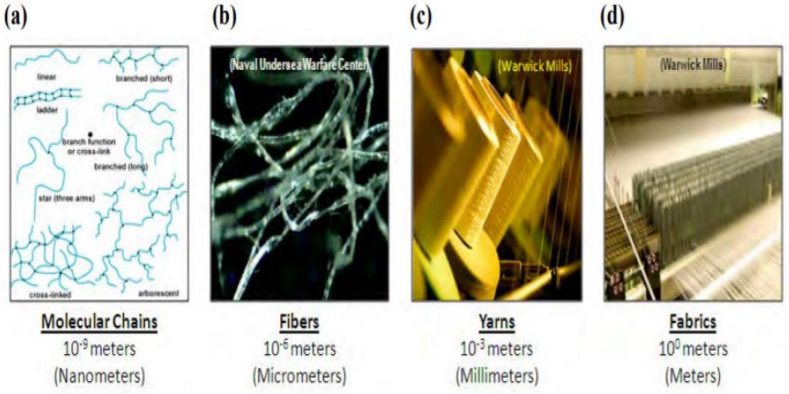
toplam üretim sonuçlarına bakıldığında yaklaşık 85.5 milyon ton elyaf üretimi olduğu görülmektedir. Şekil 1.2'ye bakıldığında dünya çapındaki sentetik elyaf hacmi büyümesi, gelecekteki toplam elyaf üretiminin %98'ini oluşturmaktadır. Sentetik elyaflar içinde ise % 95'lik pay ile poliester lifleri oluşturmaktadır [5, 19].



Şekil 1.2. 1980-2025 yılları arasındaki tahmini lif üretim miktarları [5, 19]

1.3. Liflerin Tanımı

Lifin literatür tanımında en az uzunluk/çap oranının 100 olması gerekmektedir [20]. Tekil hali "lif", çoğulu "elyaf (lifler)" olarak isimlendirilir [21-23]. Lifler, multi-filament (uzun iplik) veya ştapel (kesikli) lif formuna dönüştürülerek kullanıma hazır hale getirilmektedirler [24]. Lifler belirli bir esnekliğe sahiptir. Liflere büküm ve kat verilip bir araya getirilmesi oluşan lif topluluğuna "iplik" denir [25, 26]. Şekil 1.3'te polimer zincirlerinin birleşerek lifleri ve bunlar da bir araya gelerek ipliği oluşturduğu şematik olarak verilmiştir. İplikler dokunarak kumaşı oluşturmaktadır [27].



Şekil 1.3. Polimerler; (a) moleküler zincirler, (b) lifler, (c) iplikler, (d) kumaşlar [27]

1.4. Liflerin Sınıflandırılması

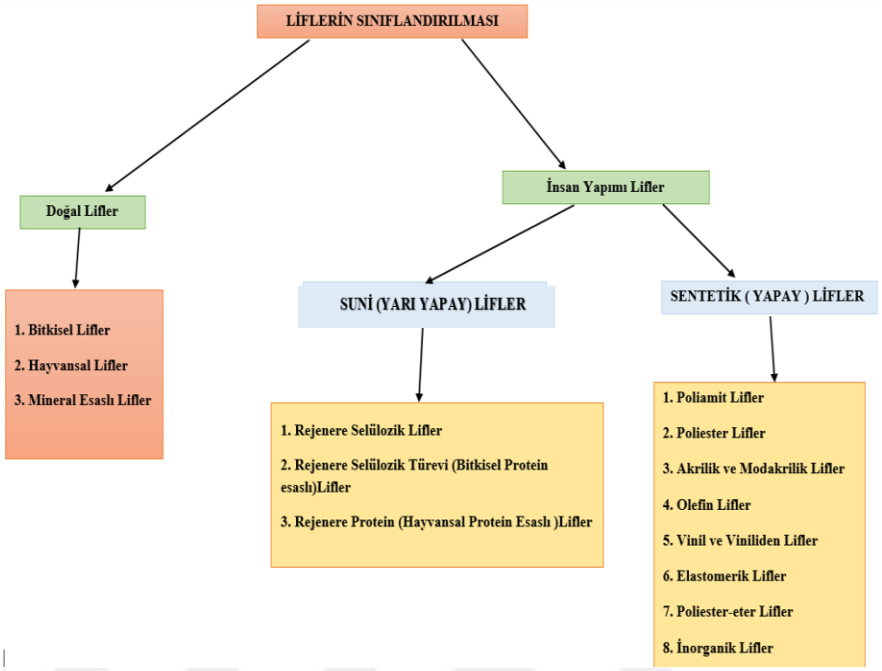
Tekstil lifleri, endüstrideki çoğu uygulamaların temel hammaddesini oluşturmaktadır. Endüstride kullanım alanlarına göre teknik tekstil lifleri ve geleneksel tekstil lifleri olmak üzere ikiye ayrılır. Yüksek performans sağlayan tekstil lifler teknik tekstiller grubuna girmektedir [28]. Kompozit ürünlerde farklı biçimlerde çeşitli malzemeler (elyaf destekli kompozitler vs.) kullanımı günümüzde teknik tekstili önemli hale getirmiştir. Tablo 1.3'te teknik tekstillerin kullanım alanlara ve kullanım yerleri verilmiştir [29].

Tablo 1.3. Teknik tekstillerin kullanım yerleri [29]

Sektör	Uygulamalar
Uzay	Çeşitli iç ve dış aksesuarlar , ısı kalkanları , roket ağızlıkları , astronot giysileri
Otomotiv	Kayışlar ,döşemeler ,üstü açık arabaların tenteleri , üst astarlar , hortumlar , emniyet kemerleri , koltuk Döşemeleri
İnşaat	Çeşitli erezyon kayma vs. önleyici jeotekstiller , çeşitli elyaf tabanlı yalıtım malzemeleri
Tıp	Bandajlar , takma kemikler , tek kullanımlık çarşaflar , hastane önlükleri , ameliyat eldivenleri ve maskeleri
Çeşitli Koruyucu Elbiseler	İtfaiye elbiseleri , dökümhane ve petrol işçileri kıyafetleri , yarış arabası ve jet pilotları giysileri , kimyasal savaş üniformaları
Ofis Gereçleri	Kitap kapları (cilt bezleri) , çeşitli bez zarflar , yazıcı ve daktilo şeritleri
Çeşitli Ev Gereçleri	Fırçalar , diş ipleri , hava filtreleri , bahçe eldivenleri , sigara filtreleri , halat , sicim ve çeşitli müzik aletlerinin telleri (klasik gitar , bağlama vs.) çeşitli temizlik bezleri , makyaj pamukları
Günlük Kullanıma Yönelik Ürünler	Sırt çantaları , balık ağları , can yelekleri , çeşitli kask ve miğferler , şişme botlar , halatlar , çeşitli sporlar için üretilen giysiler

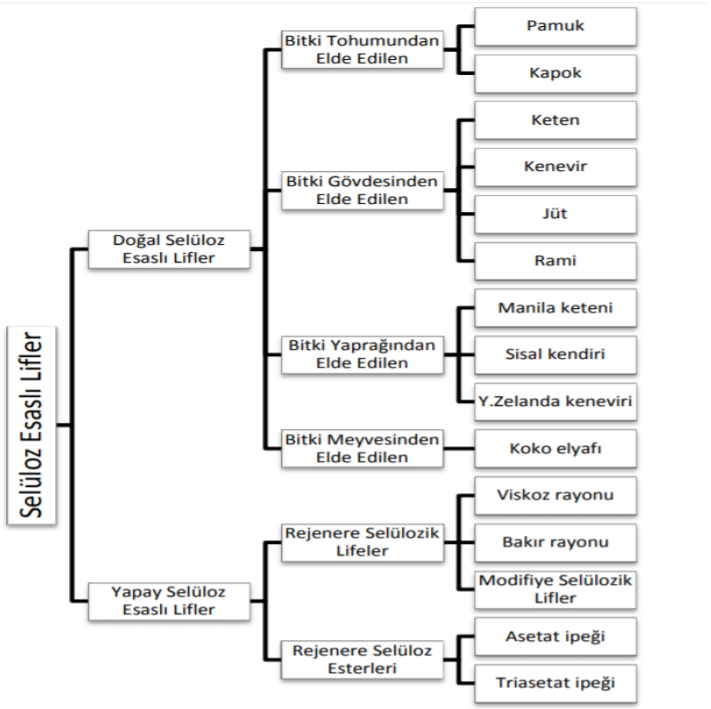
Tablo 1.4'te liflerin sınıflandırılması verilmiştir [20, 30]. Doğal lifler, günümüzde dünyada artan nüfusun talebini karşılayamadığı için pek çok alanda sentetik lifler kullanılmaya başlanmıştır.

Tablo 1.4. Liflerin kaynağına göre sınıflandırılması [20, 30]



Tablo 1.5'te bitkisel kaynaklı selüloz esaslı suni (rejenere) liflerin ayrıntılı olarak sınıflandırılmıştır [31]. Bu lifler piyasada multi-filament (uzun iplik) halde bulunmaktadır [31, 32].

Tablo 1.5. Selüloz esaslı liflerin sınıflandırılması [31]

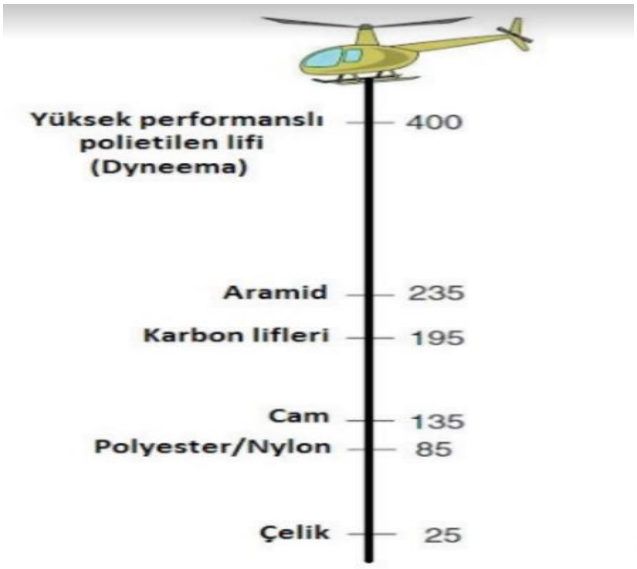


Sentetik lifler, ana başlangıç maddeleri petrokimya endüstri ürünü olan polimerlerden hidrojen, azot ve karbon gibi kimyasal maddelerden elde edilmektedirler. Sentetik lifleri, plastiğin eritilmesi veya çözeltiden çekme yöntemi ile lif haline getirilir [20, 22, 30]. Sentetik polimerlerin yapıları sıkı kristalin haldedir. Lif içi difüzyonunu sağlayan amorf bölgeleri oluşturmak için gözeneklere yüksek ısı ile birlikte; su ile gevşetme, yardımcı maddeler ile gevşetmeyi açmak gerekir [33]. Yüksek performanslı lifler metallere göre, yüksek mukavemet ve orta&yüksek modüle sahip olması, hafif olması, yüksek sıcaklıklara ve kimyasallara karşı dayanıklıdırlar (Tablo 1.6) [29].

Tablo 1.6. Yüksek performanslı liflerin sınıflandırılması [29]

Özellik	Uygun Lif Tipi
Mukavemet ve sertlik	P-aramid , Cam elyafı , Karbon , Polyetilen İnorganik ve aromatik kopolimerler
Isıya dayanıklılık	M-aramid , PTFE , Inorganikler
Isıya dayanıklılık + Mekanik Performans	Karbon , Seramik
Kimyasallara Dayanıklılık	PTFE
Diğer özel kullanımlar	Cam elyafı (optik lif)

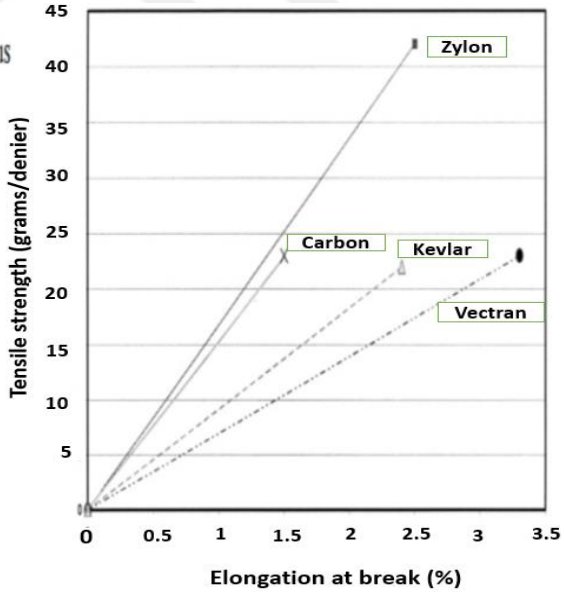
Yüksek performanslı liflerden karbon lifler de aromatik zincir grupları içinde yer almaktadır. Bu zincir yapısında karbonlar altıgen şeklinde birbirine bağlanmıştır [22, 30, 34]. Karbon lifler, çelikten 5 kat hafif 10 kat güçlü olduğu görülmüştür [35]. Yüksek performanslı lif grubunda olan karbon lifleri yüksek mukavemet ve yüksek elastisite modüllü olup düşük yoğunluğu ön plana çıkarmaktadır [36]. Liflerin mukavemetini, serbest kopma uzunluğu yöntemine göre ifade edilmektedir. Serbest kopma uzunluğu çelik için 25 km, karbon lifleri için 195 km ve yüksek performanslı polietilen (HPPE) lifleri için 400 km bulunmuştur (Şekil 1.4) [36-38].



Şekil 1.4. Çeşitli liflerin kendi ağırlığında kopma uzunluğu (km) [36-38]

Zylon, karbon lif, Kevlar ve Vectran, Şekil 1.5'te önemli yüksek performanslı liflerin karşılaştırması verilmiştir [39].

Type of fiber	Tensile strength (gpd)	Elongation at break (%)	Tensile modulus (gpd)
Kevlar	22	2.4	850
Carbon	23	1.5	1480
Zylon	42	2.5	2000
Vectran	23	3.3	525



Şekil 1.5. Yüksek performanslı liflerin mekanik özellikleri [39]

1.5. Polimerden Lif Üretimi ve Çekme (Eğirme) Yöntemleri

Düze (spinneret), polimerlerden lif çekimini sağlayan üzerinde çok küçük delikleri bulunan metal plakadır [40]. Düzeler endüstride istenilen düze deliği sayısı, boyut ve şekillere göre üretilmektedir (Şekil 1.6) [41].

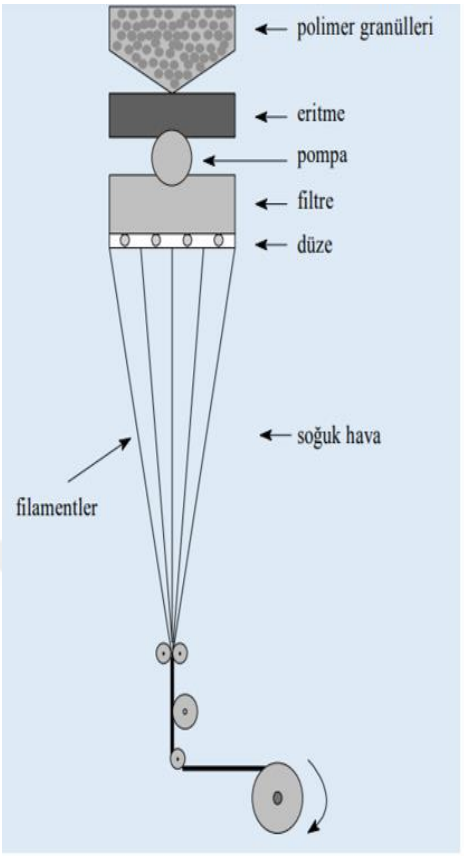


Şekil 1.6. Düze çeşitleri [41]

Belirli bir viskoziteye sahip sıvı polimer, düzelerden geçirilerek yarı eriyik halde filament (uzun şeritli lifler) haline getirilmektedir. Polimer, termoplastik (ısıtıldığında yumuşayıp eriyebilirler) ise eriyikten çekim işlemi uygulanır. Eğer polimer, termoset (ısıtıldığında erimez yanar) ise uygun bir çözücüde çözülerek lif formuna dönüştürülür[42]. Düzeden çıkan lifler hava veya su yardımıyla soğutulur ve katılaşmaları sağlanır. Böylelikle istenilen özellikte lifler üretilmektedir [43]. Düzeden çıktıktan sonra iplik bobine sarılmadan önce lif – metal sürtünmesini azaltıp lifin aşınmasını önlemek amacıyla Spin–finish anti-statik yağı ile yağlama yapılmaktadır. Bu yağlama işlemi ile Liflerin birbirine tutunmaları kolaylaşır ve böylece iplikte bulunan lifler birbirinden ayrılmaz [44]. PAN ve viskoz rayon polimerleri çözeltiden çekme yöntemi ile lif üretilmektedir. PA6 (Naylon 6) polimerleri ise eriyikten çekme yöntemi kullanılarak üretilmektedir. Jel ile çekme yöntemleri fazla kullanılmamaktadır [45]. Polimerden lif çekimi 3 aşamada olmaktadır: Eriyikten çekme, çözeltiden çekme ve jelden çekmedir.

1.5.1. Eriyikten Çekme (Eğirme)

Termoplastik polimerlerden lif çekme yöntemidir. Diğer yöntemlere göre kolay bir yöntemdir. Bu yöntemde polimer, ekstrüzyon ile eritilir, süzülür ve düze deliklerinden basınç uygulanarak sabit bir hızla geçirilir sonrasında direkt olarak soğutulur. En son aşamada ise filamenetler dediğimiz istenilen uzunlukta lifler üretilir. Naylon 6 termoplastik polimerinin 215°C'de erime sıcaklığı bulunmaktadır. Lif çekim sıcaklığı ise 270°C'dir (Şekil 1.7) [45].



lif türü	erime sıcaklığı (°C)	çekme sıcaklığı (°C)
naylon 6-6	265	280-290
naylon 6	215	270-280
poli(etilen teraftalat)	265	280-300
poli(tetrametilen teraftalat)	225	240-260
poli(1,4-bismetilensiklohekzan teraftalat)	290	310-320
polietilen	115-138	250-300
polipropilen	167	250-300
poli(*p*-fenilen sülfit)	285	300

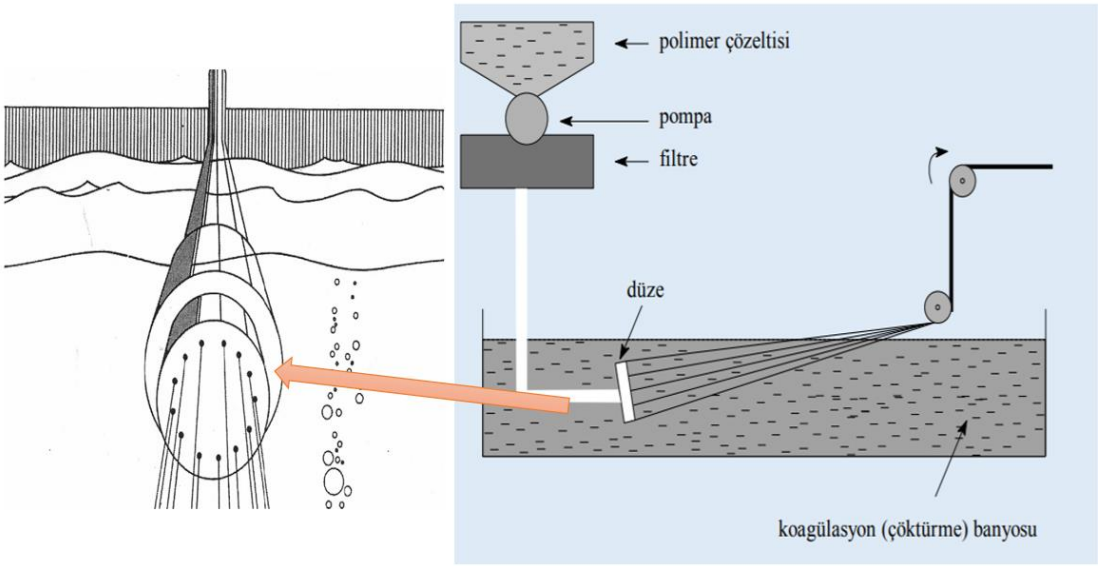
Şekil 1.7. Eriyikten çekme yöntemi ve termoplastik polimerlerin erime sıcaklıkları [45]

1.5.2. Çözeltiden Çekme (Eğirme)

Termoset polimerlerin lif eldesinde kullanılan yöntemdir. Kuru çekme ve yaş çekme olarak iki farklı aşaması mevcuttur.

1.5.2.1. Yaş Çekme (Eğirme)

Bu yöntemde, Düzeler kimyasal sıvı içeren banyo içine daldırılır. Lif çekiminde kullanılacak polimere uygun bir çözelti içerisinde polimer çözdürülüp sıvı hale getirilir. Daha sonra kimyasal banyo içerisine daldırılıp çözünmüş polimer düze deliklerinden geçirilip katılaştırılması sağlanır. Düzelerden filament halinde lif çekimi yapılmaktadır. Akrilik ve viskoz rayon liflerinde bu yöntem uygulanmaktadır. Şekil 1.8'te polimerler ve onların çözücüleri verilmiştir [42].

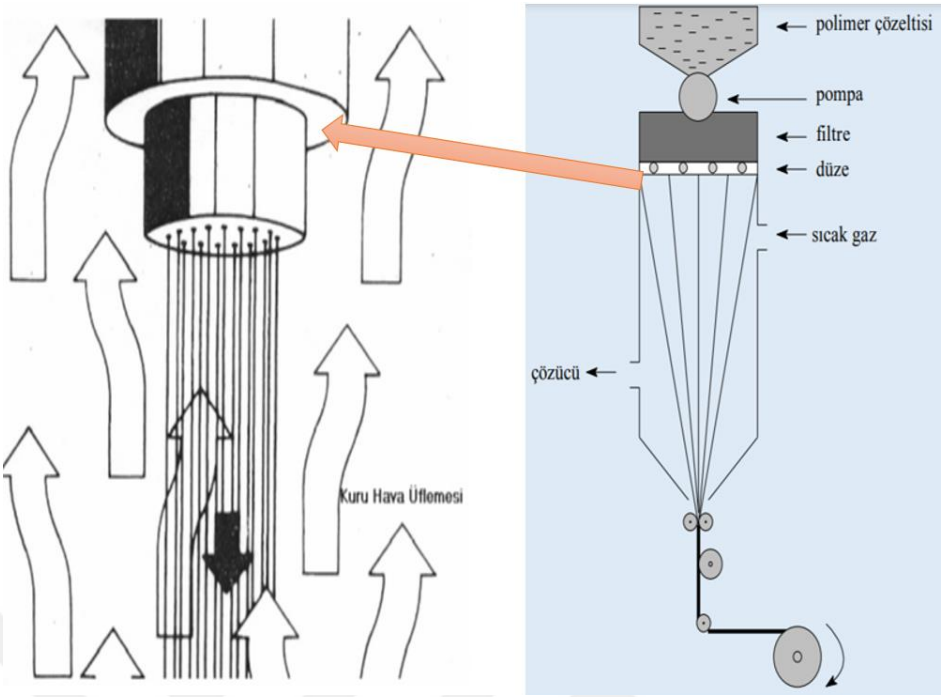


polimer	çözücü	çöktürme banyosu
viskos	ksantat ester ve sodyum tuzlarının sulu çözeltisi	seyreltik sülfürik asit/çinkosülfat
bakır-amonyum	sulu bakıramonyum hidroksit	su
rejenere protein	seyreltik sodyum hidroksit	seyreltik sülfürik asit/sodyum sülfat
poli(vinil alkol)	su	sulu sodyum sülfat
akrilik	dimetil aset amit	%50 sulu dimetil asetamit
	dimetil formamit	%50 sulu dimetil formamit
	dimetil sülfoksit	%50 sulu dimetil sülfoksit

Şekil 1.8. Yaş çekme yönteminde lif haline getirilen polimerler ve çözücüler [22, 45]

1.5.2.2. Kuru Çekme (Eğirme)

Çözelti içerisinde polimerler çözündükten sonra düzelerden basılmaktadırlar [42]. Düze sistemi ısıtılmış inert (asal) gaz ortamına yerleştirilmiştir. Azot gazı asal gaz olarak kullanılmaktadır. Isıtılmış gaz sayesinde çözücü madde buharlaştırılır ve kuru hava üflemesi sonucunda katılaşma sağlanarak filament lifler üretilmektedir (Şekil 1.9) [46].

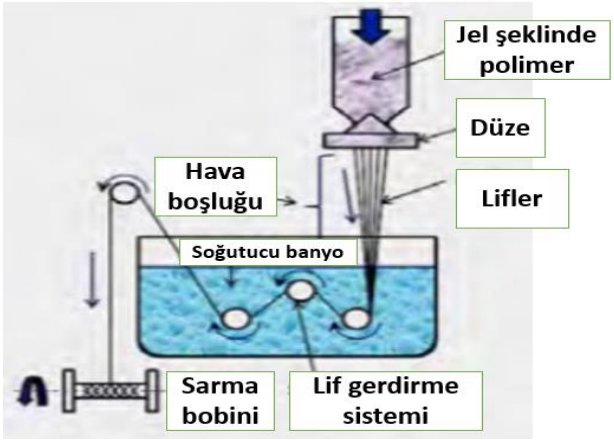


lif	çözücü	polimer derişimi (%)
selüloz diasetat	aseton + su	20-30
selüloz triasetat	metilen klorür + metanol	20-22
akrilik	dimetil formamit, dimetil asetamit	25-32
modakrilik	aseton, dimetilformamit	25-30
spandeks lifler	dimetil formamit, dimetil asetamit	
modakrilik lifler	aseton	
poli(vinil klorür)	karbon disülfür + aseton	35
poli(vinil alkol)	su	
polibenzimitazol	dimetilformamit + %5 LiCl	
vinil klorür kopolimerleri	aseton, metil etil keton	

Şekil 1.9. Kuru çekme yönteminde lif haline getirilen polimerler [22, 45]

1.5.3. Jelden Çekme (Eğirme)

Jelden çekmenin diğer adı kuru-yaş çekimdir. Jel şekline getirilmiş polimerler düzelerden hava ortamında geçirilir. Daha sonra sıvı banyoda soğutulur ve katı hale getirilerek filament halinde bobinlere sarılırlar. Bu yöntemde polimer zincirleri arasında sağlam bağlar oluşmaktadır. Bu da liflerin mukavemetini arttırmaktadır. Yüksek mukavemetli polietilen ve aramid lifleri bu yöntemle üretilirler (Şekil 1.10) [42].



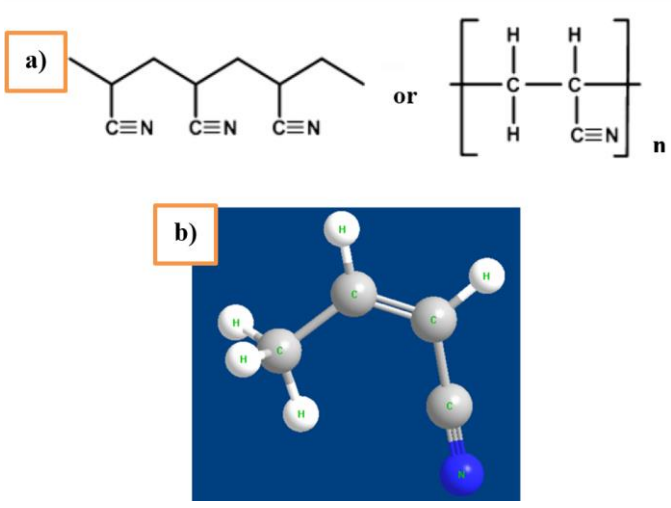
Şekil 1.10. Jelden lif çekim yöntemi [47]

1.6. Deneysel Çalışmada Kullanılan Öncül Liflerin Özellikleri ve Üretim Aşamaları

Karbon liflerin önemli aşaması stabilizasyon aşamasıdır. Stabilizasyon aşamasında üç öncül lif çeşidi kullanılmıştır. Sentetik liflerden PAN (Akrilik) ve Polamid 6 (Naylon 6/PA6) lifleri kullanılmıştır. Selüloz esaslı suni liflerden ise Viskoz rayon lifleri tercih edilmiştir. Stabilizasyon aşamasında kullanılan hammaddelerin etkileri gözlemlenmiştir.

1.6.1. PAN Esaslı Sentetik Lifler

Ticari ad olarak akrilik veya poliakril kullanılmaktadır. 1948'de DuPont firması Orlon diğer adı ile adlandırılan poliakrilik (PAN-poliakrilonitril) elyaf üretmiştir [48, 49]. Şekil 1.11'de PAN'ın moleküler yapısı gösterilmiştir [50].



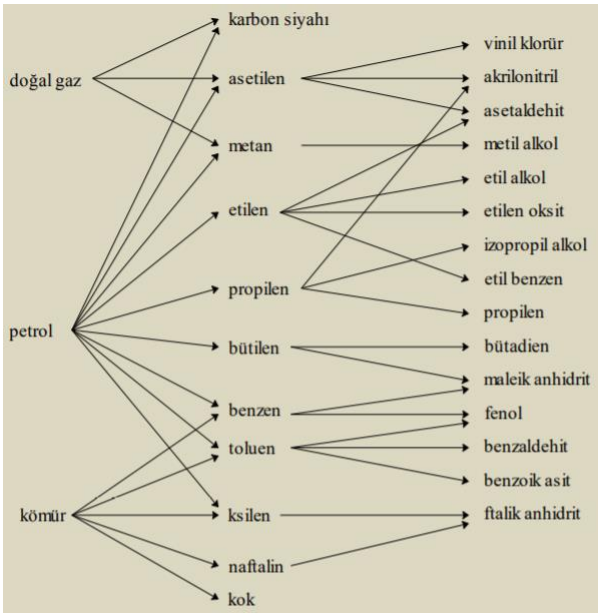
Şekil 1.11. PAN yapı modeli: (a) polimer zincir açılımı, (b) akrilonitril monomeri [51]

PAN liflerinin özellikleri Tablo 1.7'de verilmiştir [52].

Tablo 1.7. Akrilik (PAN) lifin kimyasal ve fiziksel özellikleri [52]

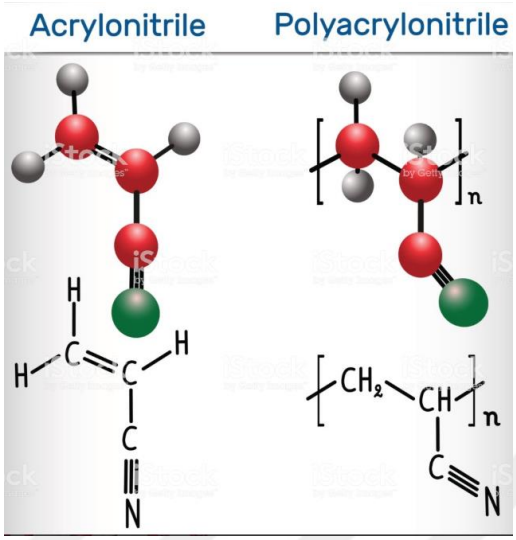
Etkenler	PAN (veya Poliakrilonitril ve ticari adı Akrilik) liflerin fiziksel ve kimyasal özellikleri
Su	Bünyesinde çok fazla suyu absorbe edemediği için yaş işlem sonrasında mukavemetinde % 10-20 oranında azalma meydana gelmektedir. Düşük nem çekme özelliği vardır.
Asitler	Zayıf asitlere karşı dürençlidir. Nitrik asit ve sülfirik asit gibi yüksek dereceli asidik çözeltilerde de-polimerizasyon reaksiyonları meydana gelir.
Bazlar	Kuvvetli bazlardan olunsuz etkilenirler.
Sıcaklık	Sıcaklıklara karşı dayanımı sınırlıdır. Yüksek sıcaklıklarda (120°C'nin üzerinde) uzun süre tutulduğunda degrelasyona maruz kalır. 140°C sıcaklık ütü sıcaklığı olup uzun süre bu sıcaklıkta tutulmamalıdır. 150°C ve üzerinde sararmalar gözlenir. 250°C ve üzerinde yumuşamalar ve liflerin birbirine yağışmaları gözlenir.
Uzunluk ve kullanım alanları	Kesikli (ştapel) elyaf halinde piyasada kullanılırken kompozitlere de filament şeklinde uygulanır.
Yoğunluk	1.16-1.18 gr/cm^3 arasında değişen yoğunluğa sahiptir.
Mukavemet (Kuru)	Orta veya iyi derecede bir mukavemete sahiptir.
Mukavemet (Yaş)	Yaşken mukavemette %10-15 oranında düşme gözlenir.
Uzama elastikiyeti	İyi derecede elastikiyete sahiptir.

PAN (Akrilik) liflerinde, 150ºC'nin üzerinde sararma olabilir. 250ºC nin üzerinde yumuşama ve yapışma söz konusudur. Belirli erime noktaları yoktur ve yanar [52]. PAN lifinin %2'nin altında, nem çekme özelliği vardır. Bu nedenle kuruması hızlı olmaktadır. PAN lifi keçeleşmez [53]. Ham petrolün damıtılması (destilasyon) sonucunda Şekil 1.12'de üretilen polimerlerin hammaddeleri verilmiştir. Burada akrilonitrilin ana hammaddesinin asetilen gazından elde edildiği görülmektedir [54-56].



Şekil 1.12. Üretilen polimerlerin hammaddeleri [54]

Şekil 1.13'te PAN polimerinin monomer ve kimyasal modellenmesi verilmiştir [57]



Şekil 1.13. Akrilonitril monomeri ve poliakrilonitril (PAN) polimerinin molekülü [57]

Asetilen maddesi ve bakır klorür katalizörü ile hidrojen siyanürün sulu 1-2 atm'lik 80-90°C ortamda reaksiyona girdiğinde saf akrilonitril ürünü elde edilmektedir [58].

1.6.1.1. Akrilonitril Komonomeri

%100 poliakrilonitril homopolimerlerinden oluşan PAN lifleri ticari olarak kullanılamazlar. Bunun yerine poliakrilonitril'in kopolimerleri kullanılır [52, 59]. Yapısında % 15 komonomer ve %85 akrilonitril içeren ticari adı akrilik (PAN) olan lifler olarak piyasaya sürülmektedir. Polimere komonomer eklendiğinde ise polimer zincirleri polarlık kazanarak yapıdaki kristalin bölgeleri azaltmaktadır. Bunun sonucunda ise bazı çözücülerde çözünme yeteneği ile boyanma yeteneği kazanmaktadır [60]. Komonomer içerikleri genellikle %2'den %15'e değişen akrilik asit, metakrilik asit ve metakrilat gibi tipik komonomerlerdir. Bu komonomerlerin kullanımı, nitril-nitril etkileşimini kısmi olarak yok ederek daha iyi zincir diziliminin olmasına izin verir [52, 59]. Nötral komonomerler, polimer çekiminin kolay olması, poliakrilonitril liflerinin çözünürlüğünü iyileştirmek ve amorf bölge miktarını arttırmak için akrilonitril monomerlerinin içine katılmaktadır. Asidik (iyonik) komomerler ise, liflerin hidrofilitesini arttırmak için kullanılırlar. Halojen içeren komonomerler (viniliden klorür, vinil bromür ve vinilklorür gibi) de yüksek güç tutuşurluk özelliği kazandırmak için kullanılmaktadır [61,62]. Poliakrilonitrilde bulunan "nötral-asidik-halojen"

komonomerler üç gruba ayrılmaktadır. Akrilik lifleri nötral komonomerler daha fazla içermektedir. Yapılarında az miktarda ise asidik komonomerler bulundurmaktadır. Tablo 1.8'de komonomerler ve bunların polimer içerisindeki miktarlarına yer verilmiştir [46].

Tablo 1.8. Akrilik lif üretiminde kullanılan komonomer [46]

Akrilonitril	Nötral komonomer	Asidik komonomer
% 90 – 94	% 6 – 9 Metil akrilat Vinil asetat Metil metakrilat	% 0 – 1 Sodyum stiren sülfonat Sodyum metalil sülfonat Sodyum sülfofenil metalil Eter İtakonik asit

1.6.1.2. PAN Molekül Ağırlığı

Ortalama molekül ağırlığı PAN polimerleri için çok önem arz etmektedir. Yaş çekim yöntemi ile lif üretiminde kullanılan polimerin molekül ağırlığı yaklaşık 100.000-120.000 arasında olmaktadır. Karbon lif üretiminde kullanılan PAN polimerinin daha yüksek molekül ağırlığa sahip olması gerekmektedir. Bu durumda yaklaşık 250.000 molekül ağırlığına sahip olmalıdır [63].

1.6.1.3. PAN Polimerinin Üretimi

PAN lifleri en az % 85 akrilonitril monomeri içermelidir [52].

Şekil 1.14'te akrilik lif üretim aşaması incelendiğinde, öncelikle akrilonitril monomerlerinden zincir polimerizasyon reaksiyonu ile PAN makro-molekülleri oluşturularak lif çekim yöntemi ile filament formu elde edilmektedir [64, 65].



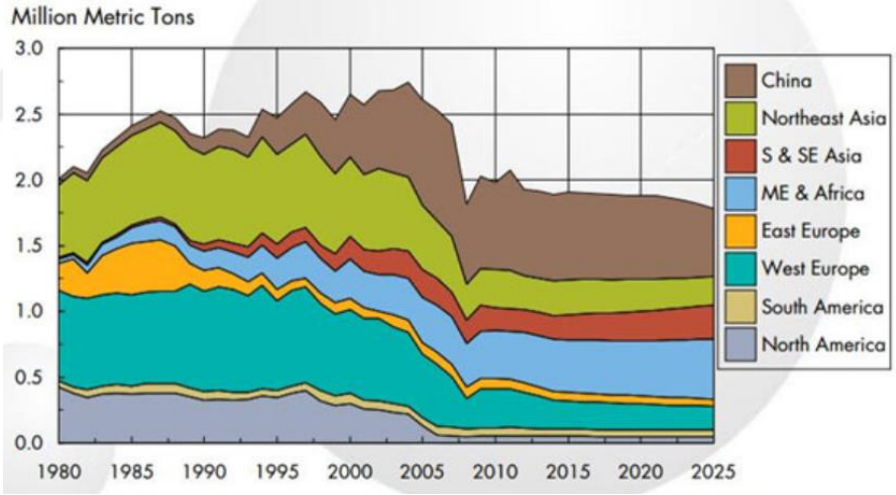
Şekil 1.14. Akrilik lifin oluşum şeması [64]

1.6.1.4. PAN Polimerinin Düzeden Lif Çekimi

Poliakrilonitril (PAN) polimerinin sentezi sonrasında 200°C'ye kadar ısıtıldığında erimeden bozunmaktadır. Bu nedenle eriyikten lif çekimi yöntemi ile üretilemezler. PAN'dan lif çekimi yapılabilmesi için lif çekim çözeltisi hazırlanmalıdır [58, 66]. Yaklaşık %85'i yaş çekim ve %15'i kuru çekim yöntemiyle PAN lifler üretilmektedir [46, 52, 59]. Yaş çekim işlemi ile PAN lifi üretme en fazla görülmektedir [67]. Yaş çekim ile üretilen akrilik liflerinde komonomer olarak en fazla vinil asetat kullanılmaktadır. Kuru çekim ile üretilen akrilik liflerinde ise komomer metil akrilat seçilmiştir [58, 63, 68].

1.6.1.5. Dünyada PAN Lif Pazarı

Akrilik lifleri, dünyada sentetik lif üretiminde 2.7 milyon tonluk paya sahip olarak dördüncü sırada bulunmaktadır (Şekil 1.15) [69, 70].



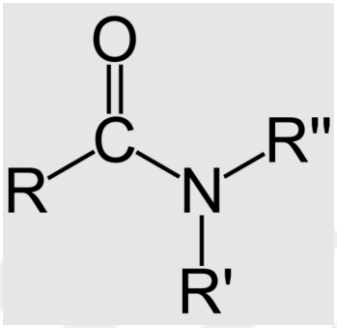
Şekil 1.15. Yıllara göre akrilik lif üretim miktarları (ton) [70]

Türkiye'de ise AKSA şirketi yaş çekim yöntemini tercih etmektedir. Yaş çekim yönteminin tercih edilme nedeni ise kuru çekime göre filament (lif) sayısının fazla olması ile beraber maliyetlerin düşmesini sağlamıştır [61].

1.6.2. Naylon 6 Esaslı Sentetik Lifler

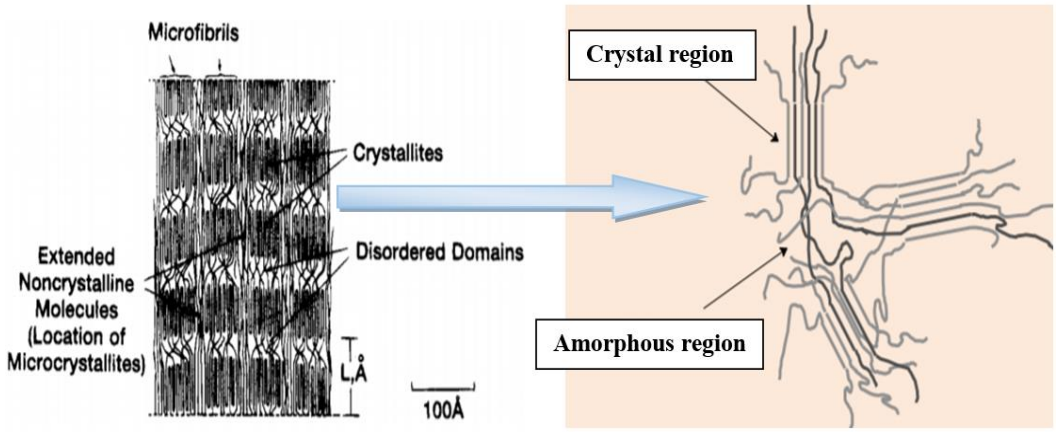
Polyamid esaslı tekstil liflerinin ticari adı naylondur. Günümüzdeki endüstride; naylon, mühendislik uygulamalarında kompozit alanlarında fazla kullanılmaktadır. Çeşitli

özelliklere sahip polyamidler sentezlenebilmektedir. Piyasada en fazla Naylon 6 (PA6/ε-Kaprolaktam) ve Naylon 6.6 (PA6.6) kullanılmıştır [71, 72]. Naylonların, asit ve amin gruplarından oluşup yinelenen birimler (monomerleri) birbirlerine amid bağları ile bağlanmaktadırlar [73]. Kimyada amid yapısı; azot atomuna (N) bağlı bir karbonil (C=O) grubu bulundurmaktadır (Şekil 1.16) [74].



Şekil 1.16. Amid fonksiyonel grup gösterimi [74]

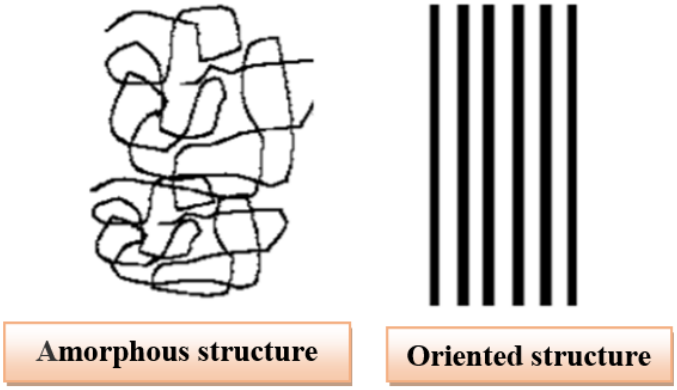
Naylonların alifatik zincir yapısı kolayca kristalleşmelerine elverişlidir [72]. Şekil 1.17'de Polyamid 6 liflerinin mikro yapısı verilmiştir ve amorf ve kristal yapıları gösterilmiştir [75, 76].



Şekil 1.17. Polyamid 6 liflerinin mikro yapısının şematik gösterimi [76]

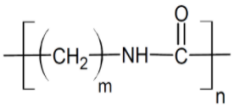
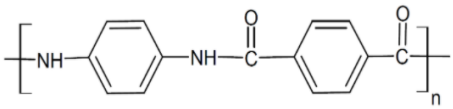
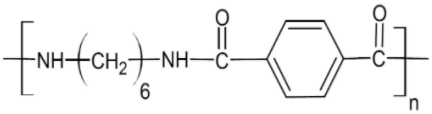
Amorf bölge oranı fazla olan lifler: Daha dayanıksız, kimyasal reaktiflerden daha kolay etkilenme, daha kolay boyanabilme, kolayca bükülme gözlenir. *Kristalin bölge oranı fazla olan lifler:* daha dayanıklı, kimyasal reaktiflerden daha zor etkilenme, daha zor boyanabilme, zor bükülme gözlenir [32]. Şekil 1.18'te oryante yapı, kristal veya düzenli

yapı gösterilmiştir. Kristal yapı, düzenli sıralanmış polimer moleküllerini gösterir. Kristal molekül zincirleri sarmal ya da zig-zag zincir şeklinde bulunmaktadır [77, 78].



Şekil 1.18. Molekül zincirlerinin konumu [77]

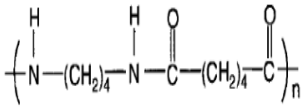
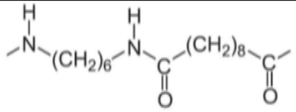
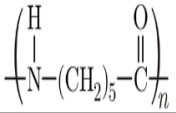
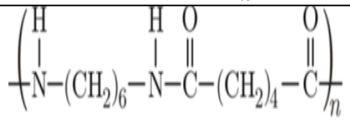
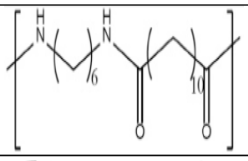
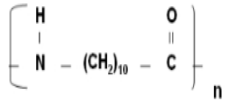
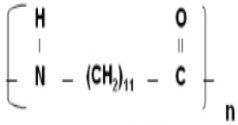
Kristal polimerler, yapısında amorf bölgeler bulunursa yarı kristal yapıya dönüşür. Naylonun yapısı yarı kristaldir [78]. Naylonlarda; sıcaklığın artmasıyla amorf yapı değişerek sertliğini, çekme mukavemetini ve kopma mukavemetini azalttığı tespit edilmiştir [79, 80]. Naylon, sadece alifatik (düz zincirli) yapıda değil aynı zamanda aromatik (halkalı yapı) ve kısmi aromatik olarak da bulunmaktadır. Şekil 1.190' da bu zincir grupların gösterimleri ile piyasada ticari olarak kullanılan isimleri verilmiştir[81].

Polyamide	Structure of Repeat Unit	Trade Name
Aliphatic Polyamide		Aegis®, Ultramid®, Nypel®
Aromatic Polyamide		Kevlar®, Technora®, Teijin®
Semi-Aromatic Polyamide		Arlen®, Ultramid T KR®

Şekil 1.19. Alifatik, aromatik ve yarı aromatik polyamidlerin (PA) yapısı [81]

Naylon (PA-Polyamid) suyu çok az çeker, sonucunda çabuk kurur. PA lifleri tüm sentetik lifler arasında en çok nem çekme (%3-8.5) özelliğine sahip liftir [53]. Alifatik yapılı Polyamid türlerinin kimyasal yapıları ve erime noktaları Tablo 1.9'da verilmiştir. Polyamid 11 ve Polyamid 12 diğer çeşitlerine göre daha az su tutma özelliklerine sahiptirler [79].

Tablo 1.9. Polyamid türlerinin kimyasal yapıları ve erime noktaları [79]

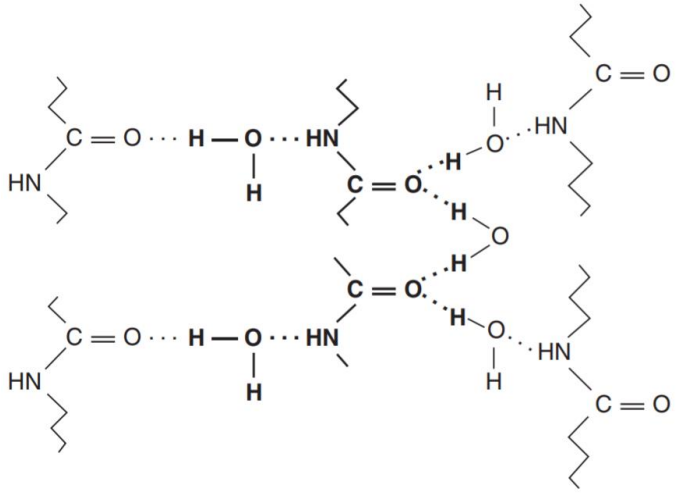
Polyamid (PA-Naylon) Türleri	Kimyasal Yapısı	Erime Noktası (°C)
Polyamid 4.6		295
Polyamid 6.10		220
Polyamid 6		210-220
Polyamid 6.6		255-265
Polyamid 6.12		195-210
Polyamid 11		180-190
Polyamid 12		160-209

Polyamid 6 (PA6-Naylon 6) polimeri, düşük camsı geçiş sıcaklığı, düşük yoğunluğa sahiptir. PA6 polimerinin nem emme kapasitesi de fazladır [82]. Tablo 1.10'a bakıldığında Naylon 6 (PA6) ve Naylon 6.6 (PA6.6) iplikleri kıyaslandığında PA6.6'nın daha yüksek kristallenme oranının olduğu gözlenmiştir [83].

Tablo 1.10. Polyamid 6 ve Polyamid 6.6'nın % kristal dereceleri [83]

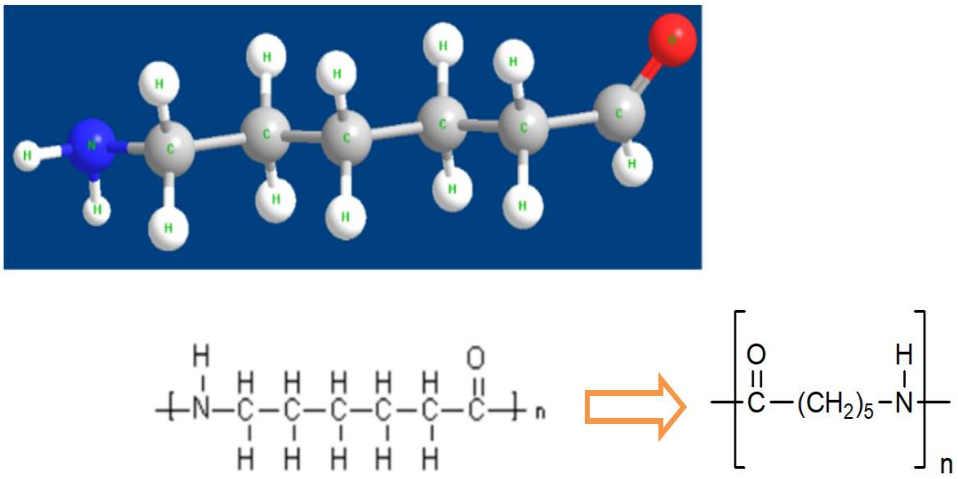
Kind of fibres	Degree of crystallinity
	[%]
PA 6.0 staple	40
PA 6.6 staple	41
PA 6.0 multifilament	39
PA 6.6 multifilament	40
PA 6.0 texturised	37
PA 6.6 texturised	38

Polyamid, hidrofilik (suyu seven) özellik göstermektedirler [84]. Su, hidrojene bağlı amid gruplarına ve amorf bölgelere nüfuz eder. Su polyamid için iyi bir plastikleştiricidir. Bu plastikleştirici özellik de lifin mukavemetini ve Tg'yi düşürür. Aynı zamanda % kopma uzamayı da yükselterek molekül zincirlerinin hareketliliğini de artırır [43]. Su molekülleri Şekil 1.20'de iki karbonil ve ile amid bağları arasındaki hidrojen bağlarıyla yer değiştirerek gevşek şekilde bağlanır [80].



Şekil 1.20. Amid bağlarının su ile etkileşimi [80]

PA6 (Naylon 6) olarak bilinen polimerin kimyadaki adı ise ε-Kaprolaktam'dır. PA6'nın molekül yapısal modeli Şekil 1.21 'de gösterilmiştir [85]. Amid bağlarına 5 tane $–CH_2$ (Metilen) grubu bağlanmıştır [71, 72]. Polyamid alifatik (düz) zincirlere sahiptir [86].



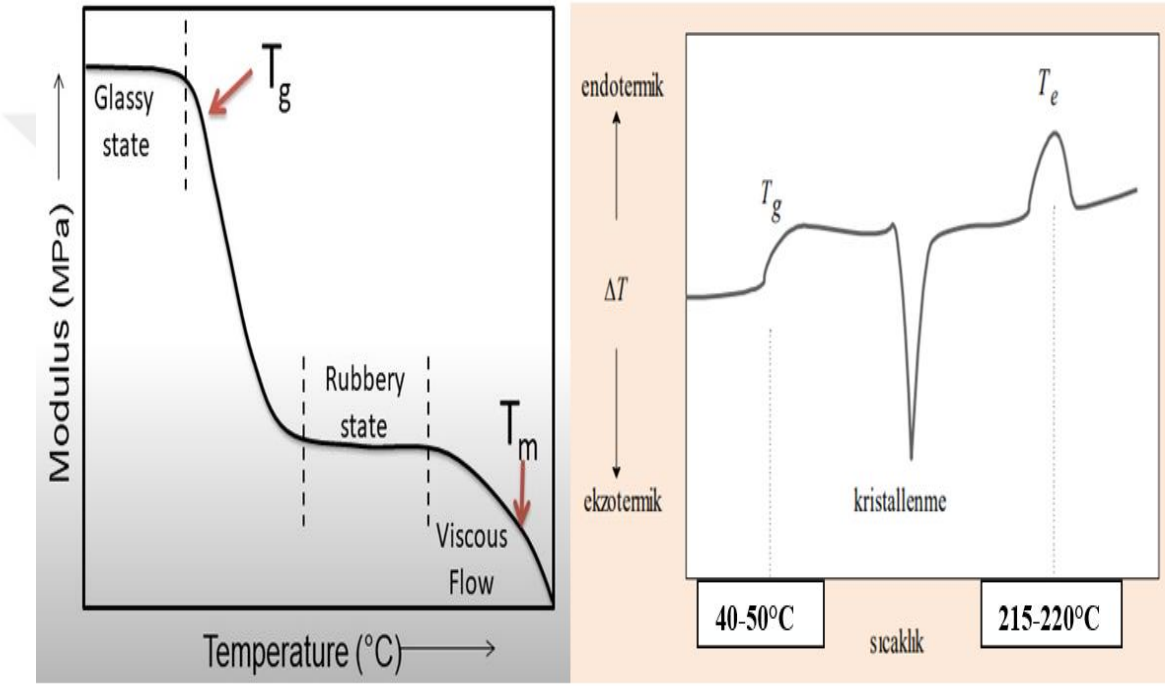
Şekil 1.21. Polyamid 6 (PA6)'nın moleküler yapısı [85, 87]

Tablo 1.11'de genel ve mekanik özellikleri özetlenmiştir [88-93].

Tablo 1.11. Naylon 6 polimerinin genel ve mekanik özellikleri[88-93]

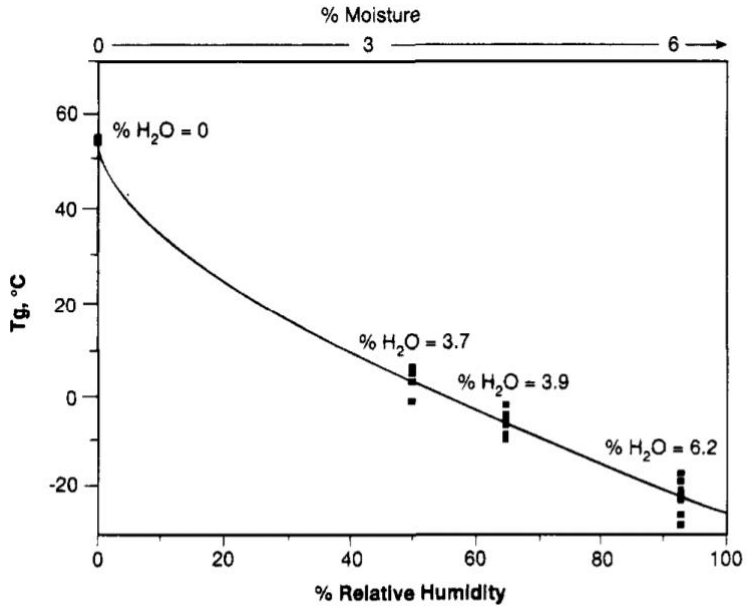
	Özellik	Değerler
Genel Özellikleri	Malzemenin adı	Polyamid 6, Naylon 6, ε-Kaprolaktam
	Sembolü	PA6
	Moleküler ağırlığı	20000 gr/mol
	Kimyasal formülü	$(C_6H_{11}NO)_n$
	Yoğunluğu	1.14 gr/cm^{-3}
	Nem tutması (%)	% 2.5-5
	Işık yansıtma kabiliyeti	İyi değil
	Sürtünme katsayısı	0.15-0.42
	Kristallenme derecesi (%)	% 27.2
Termal Özellikler	T_g (camsı geçiş sıcaklığı)	48-88 °C
	Maksimum işlem sıcaklığı	90- 170 °C
	T_m (erime sıcaklığı)	210-220 °C
	Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	434 °C
Mekanik Özellikler	Çekme dayanımı (MPa)	40-80 MPa
	Elastik modül (çekmede)	700–2600 MPa
	Kopma uzaması (%)	Kuru ve yaş ortamda
	Kuru ortamda - Kopma uzaması (%)	% 28–42
	Yaş ortamda - Kopma uzaması (%)	% 36–52

Naylon 6 (PA6) polimerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_e veya T_m) gösterilmiştir. PA6 endotermik ısıya sahiptir yani ısı alır. Şekil 1.22'de kristallenme sırasında naylon polimeri ısı alır. Camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üzerinde tüm polimerde yumuşak yani plastikleştirici özelliğe sahip olur ve lastik gibi hareket ederler. Mekanik özellikleri de değişir. Camsı geçiş sıcaklığını ise molekülün zincir esnekliği (veya zincir sertliği), yan grup moleküller, ana zincirdeki dallanmalar ve çapraz-bağlar etkilemiştir [27, 43, 95, 94].



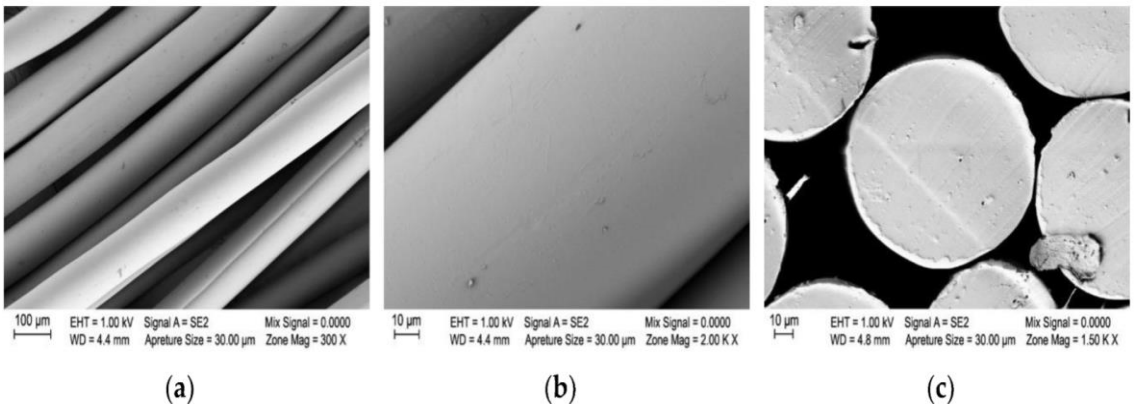
Şekil 1.22. Polyamid 6 (PA6)'nın DSC sıcaklık aralığı [27, 43, 94, 95]

Kristallenmenin miktarı arttıkça erime sıcaklığı (T_m) artmakta ve ergime aralığı daralmaktadır [96]. Şekil 1.23'de Polyamid liflerinin yüzeyinde suyu absorbe etme miktarı arttıkça camsı geçiş sıcaklığının (T_g) düştüğü gözlemlenmiştir. Molekülerin zincirlerinin arasındaki hidrojen bağlarının su ile yer değiştirmesiyle açıklanabilir. Polimer, bünyesine nem aldığında şişme meydana getirmektedir [76].



Şekil 1.23. Polyamid 6'da bağıl nemin camsı geçiş sıcaklığına (T_g) etkisi [76]

PA 6 lifleri, 60°C üzerindeki sıcaklığa maruz kaldığında çapraz bağlanmalar oluşur ve jel formuna döner. Naylon lifleri 90°C'yi geçmeyen sıcaklıklarda zarar görmez. 120°C' yi aşan sıcaklıklarda bekleme zamanı arttıkça 1 saat beklemeden sonra sararmaya başlar. Yandığında tutuşmaz ve eriyerek damlalar oluşturur. 350°C'de ise tamamen termal bozunmaya girerler. Kopma dayanımları da azalmaya başlar. Yaş olduklarında; dayanımları %10 oranında azalmaktadır [43, 97]. Polyamid liflerinin yuvarlak olması düze deliğinin yuvarlak şekilli olmasına bağlıdır [43]. Şekil 1.24'te Polyamid 6 (PA6) lifinin SEM görüntüsü verilmiştir [98].



Şekil 1.24. (a–c) PA6 liflerinin boyuna ve enine kesitindeki SEM görüntüsü: (a) 330X büyütme- 100 µm, (b)2000X büyütme-10 µm, (c)1500X büyütme-10 µm [98]

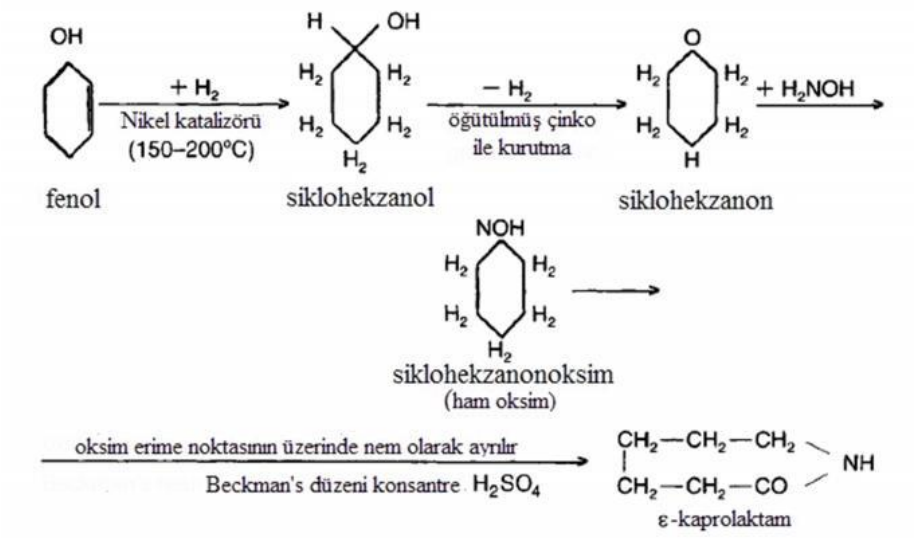
1.6.2.1. Kaprolaktam Monomeri

Kaprolaktam, kuru ortamda sentezlenemez. Ortamda genellikle su ve katalizöre ihtiyaç vardır. Asit, baz veya su katalizör olarak seçilmektedir. Ortam koşulları ve katalizör isimleri Tablo 1.12'de verilmiştir. Genellikle kaprolaktam monemerlerinin sentezi için; fenol ve benzen hammaddeleri kullanılmaktadır. Popüler hammadde ise fenoldür [99].

Tablo 1.12. Kaprolaktamın katalizörleri [99]

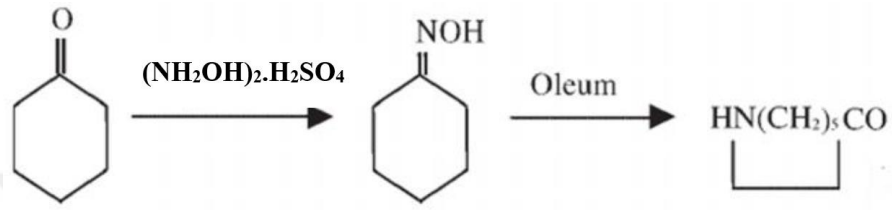
Katalizör sistemleri			
Parametre	**Asit**	**Baz**	**Su**
Tip	Hidrolik asit veya onların tuzları gibi güçlü	Karbonat, hidrit, alkolat, alkali hidroksit veya toprak alkali metaller	-
Oran	Hızlı	Çok hızlı	Yavaş
Özel şartlar	Susuz	Susuz	-
Verim	Düşük	Yüksek	Yüksek
Kullanım	Ticari değil	Sözde	Ticari

Wallach; 1900'lerin sonunda, fenol hammaddesini siklohegzanon ($C_6H_{10}O$) molekülüne dönüştürmüştür. Fenol verimi siklohekzanol ve siklohekzanon fazının % 95'i kadardır. Siklohegzanon, hidroksilaminle reaksiyona girerek siklohekzan oksim (-C=NOH grubu içeren) bileşiğine dönüştürmüştür. Beckmann, oksim bileşiğinin sülfirik asit içinde yeniden düzenleyerek kaprolaktam elde etmiştir (Şekil 1.25) [100]. Siklohegzanon molekülü; bir keton fonksiyonel grubuna sahip altı karbonlu halka moleküllerden oluşmaktadır [100, 101].



Şekil 1.25. Fenol'den kaprolaktam sentezi [102]

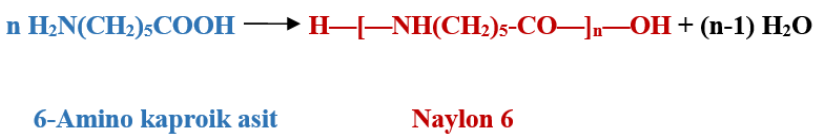
Beckman, yüksek konsantre sülfürik asit (oleum) kaprolaktamı oluşturmuştur (Şekil 1.26). Hidroksil Amonyum Sülfat (Hidroksilamin sülfat, $(NH_2OH)_2.H_2SO_4$), amonyum karbonat çözeltisinde azot oksidin emilimiyle hazırlanır, sonra sülfür dioksit ile oluşturulmuş amonyum nitrit, hikroksilamine indirgenir. Bu hidroksilamin sülfata hidroliz olur ve hidroksilamin sülfat, oksim oluşturmak için siklohekzanonla reaksiyona girer. Reaksiyon sonucunda kaprolaktam monomeri oluşmaktadır.



Şekil 1.26. Benzen'den kaprolatam sentezi [103]

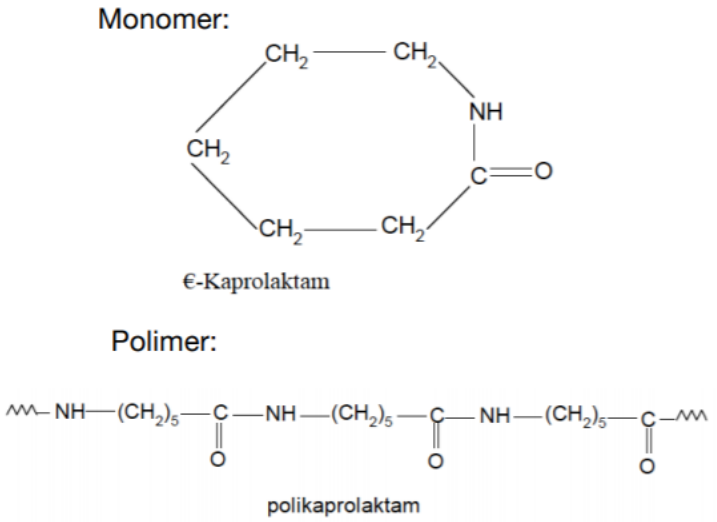
1.6.2.2. Naylon 6'nın Üretimi

Şekil 1.27'de 6-amino kaproik asidin doğrudan ısıtılması ile polimerleşmiştir. Bu da ilk polyamid sentezi olmuştur. Sikliklaktamın yanında poli(ε-kaproamit) oluşmuştur. Monomer olarak 6-amino kaproik asit kullanılan tepkimede oluşan PA6 polimeri sert ve çözeltide zor çözünür olduğu için hiçbir amaca yönelik kullanılmamıştır. PA6 nın ticari bir değer kazanması 1939' dan günümüze kadar endüstriyel olarak ε-kaprolaktamın Polyamid 6 (PA6-naylon 6) üretiminde kullanılması ile başlamıştır [104, 105].



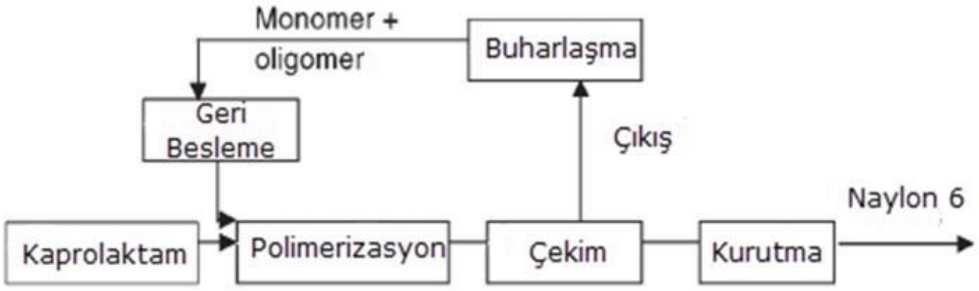
Şekil 1.27. 6-Amino kaproik asit'den Naylon 6 (PA6) sentezi [104, 105]

Polyamid 6 (poliprolaktam) sentezinde kaprolaktam diğer adı ε-kaprolaktam (OC-$(CH_2)_5$-NH) monomerleri kullanılmaktadır (Şekil 1.28). Poli(ε-kaprolaktam)'a dönüşümünde halka açılma polimerizasyonu ile geçekleşir [77, 99, 100, 105].



Şekil 1.28. Kaprolaktamın molekül yapısı [77, 99, 100].

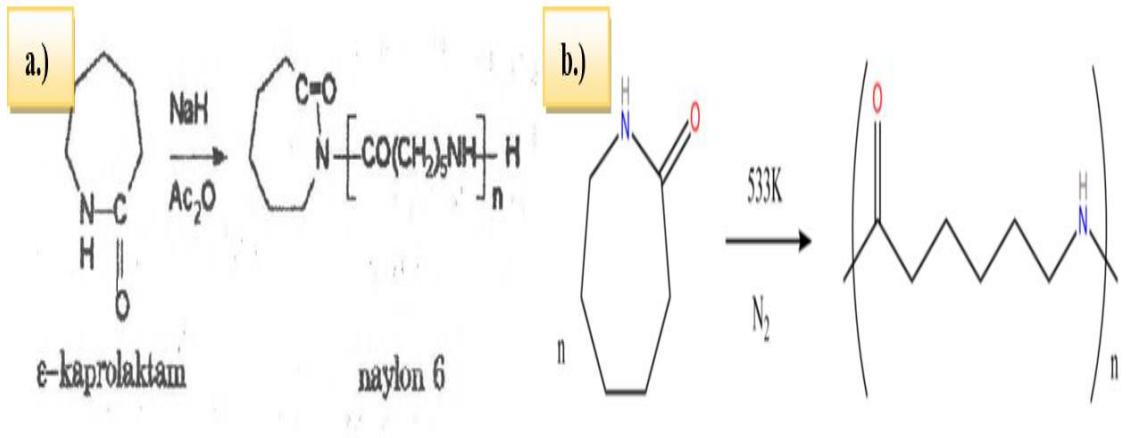
Oda sıcaklığında kaprolaktam renksiz kristal tuz şeklinde bulunmaktadır. Erime noktası 71°C ve kaynama noktası 270°C'dir [101]. Şekil 1.29'da naylon 6 lifine ait kesiksiz üretim diyagramı yer almaktadır [103, 105].



Şekil 1.29. Kesiksiz naylon 6 (PA6)'nın polimerizasyon diyagramı [103, 105]

Günümüzde Naylon 6 polimerinin üretilmesinde İki farklı üretim tekniği vardır [104, 105, 106]:

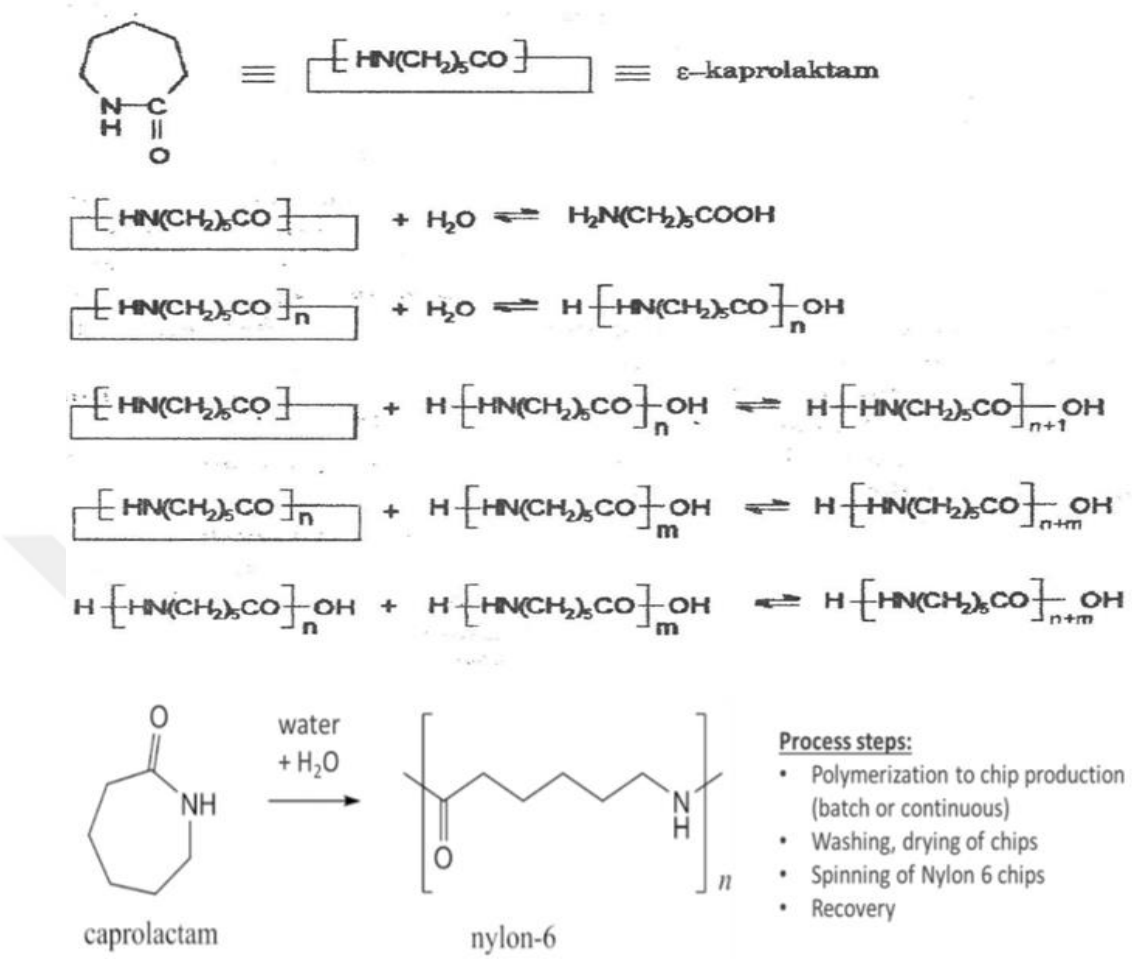
Birinci üretim tekniği: Kaprolaktam ham maddesi, alkali metal katalizörlüğünde anyonik mekanizmadan polimerleştirilir. Şekil 1.30'da 1. Üretim tekniği kullanılmıştır.



Şekil 1.30. (a) Kaprolaktamdan naylon 6 sentezi, (b) halkalı kaprolaktam yapısının alifatik (düz) zincire dönüşümü [104, 105, 106]

Ko-katalizör olarak asetik anhidrit bileşiği kullanılır. Kaprolaktamın polikaprolaktam'a dönüşümü, halka açılması polimerizasyon üzerinden gerçekleşir ancak ticari açıdan PA 6 üretimi için uygun değildir. Çünkü ortamda yer alabilecek az orandaki safsızlıklar polimerizasyon hızını ve polimerin molekül ağırlığını olumsuz, yönde etkiler [66, 77, 99, 104, 105].

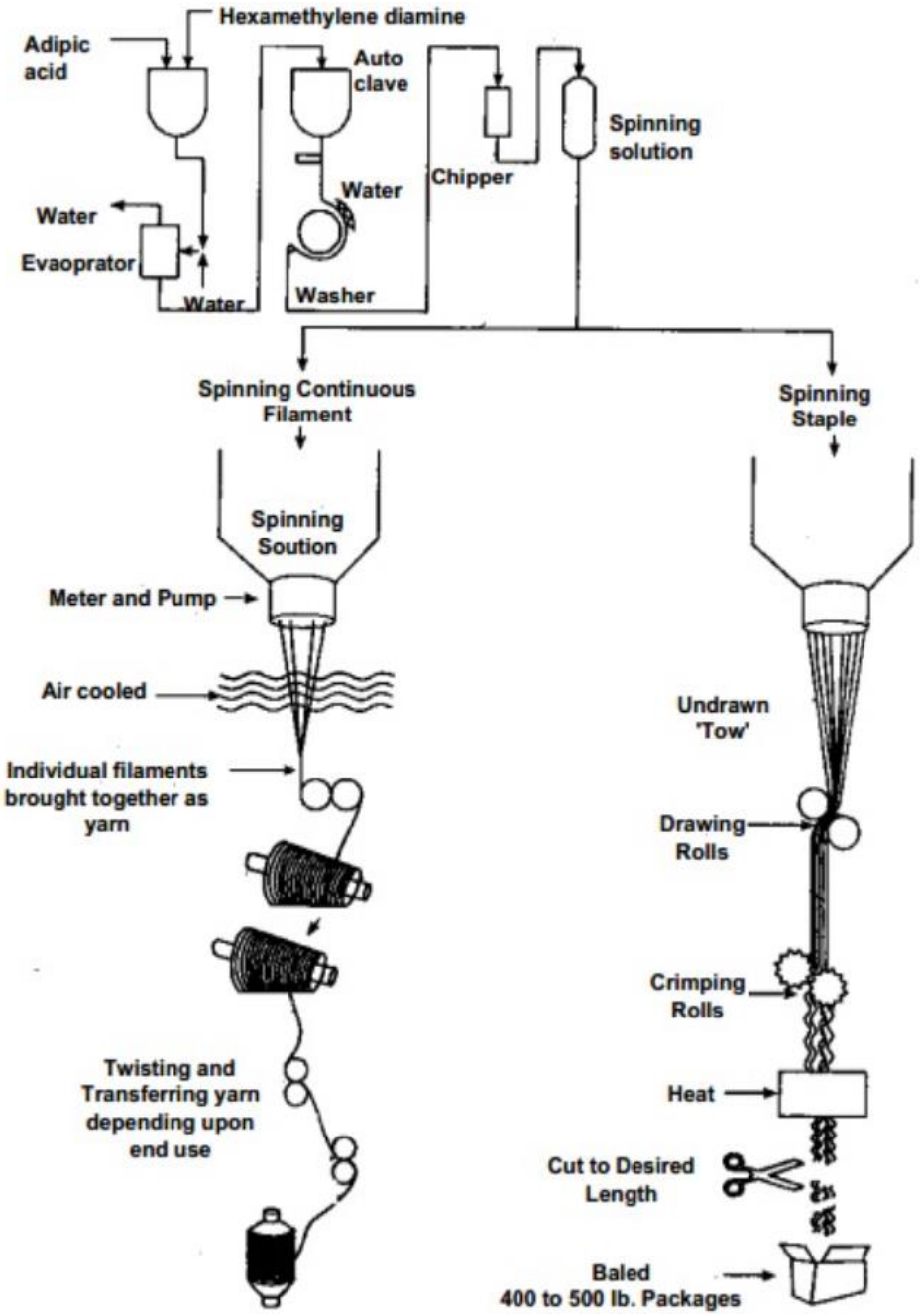
İkinci üretim tekniği: Kaprolaktam 260°C civarında su, amino asitler, gibi başlatıcılar kullanılmak suretiyle polimerleştirilir. Ortama asetik asit katılır. Tepkime başlangıcında halka monomeri su tarafından hidroliz edilerek halka açılmasına neden olur ve amino kaproik asit oluşur. Halka açılması sonucunda zamanla amin ve karboksil grubu sayısı artar. Karboksil gruplarının sayısının artması ile halka açılması hızlanır. Tepkime basınç altında olmalıdır. Kaprolaktam yaklaşık % 95 i tepkimeye girerek ilk adımda kısa polimer zincirleri oluşur. Tepkimenin sonlarına doğru ise tepkime başlangıcında oluşan kısa zincirler uzun zincirlere dönüşmüşlerdir. Sonlanmanın gerçekleştiği adımdır. Zincir stabilizatörü (kimyada bozulmayı önlemek için kullanılan bir kimyasaldır) olarak ortama mono fonksiyonel amin veya asit katılarak istenilen molekül ağırlığında polimer elde edilir. Şekil 1.31'de su varlığındaki kaprolaktam polimerizasyonu sırasında gözlenebilecek tepkimeler ayrıntılı şekilde verilmiştir [66, 77, 99, 104, 105].



Şekil 1.31. Sulu ortamda Naylon 6 sentezi [66, 77, 99, 104, 105]

1.6.2.3. Naylon 6'nın Düzeden Lif Çekimi

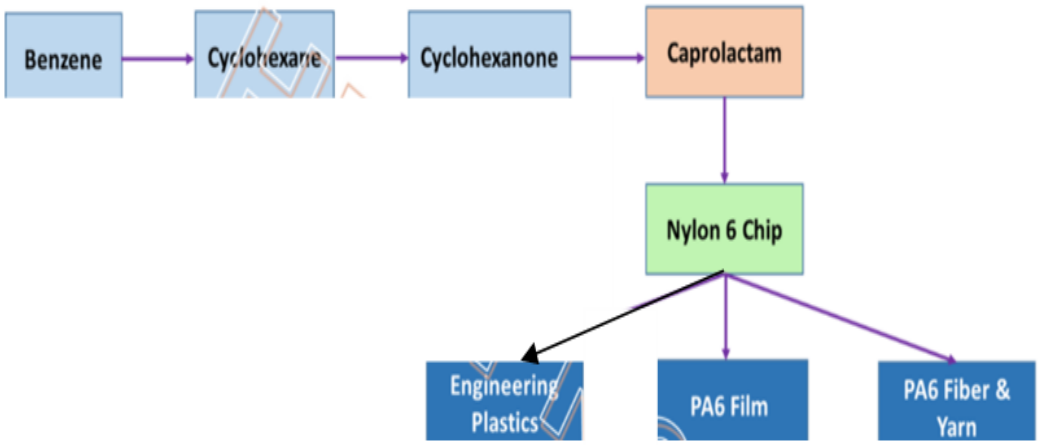
İpliklerin mukavemetlerinin artmasında germe–çekme işlemi uygulanmaktadır [107]. Kaprolaktam maddesi, 260°C'de basınç altında polimerleştirilir. Eriyikten çekme işleminde PA6 polimeri 220°C'de eritilir, süzülür ve basınç uygulanarak sabit bir hızla düzelere basılır. Bu lifler, düzelerden basılarak ipliğe dönüştürülür. Düzeden çekme sıcaklığı ise 270-280°C arasındadır. Düzeden çekme sıcaklığı, erime sıcaklığının üzerindedir. Polyamid; erime sıcaklığında tam olarak homojen karışıma sahip olmadığından dolayı erime sıcaklığının üzerindeki sıcaklıkta tam homojen karışım sağlanmaktadır. Eriyikten çekme işlemi diğer çekim işlemlerine göre maliyeti daha azdır [108]. Şekil 1.32'de PA6 polimerinden filament ve ştapel olarak üretimi gösterilmiştir [109].



Şekil 1.32. Naylon 6 liflerinin üretim şeması [109]

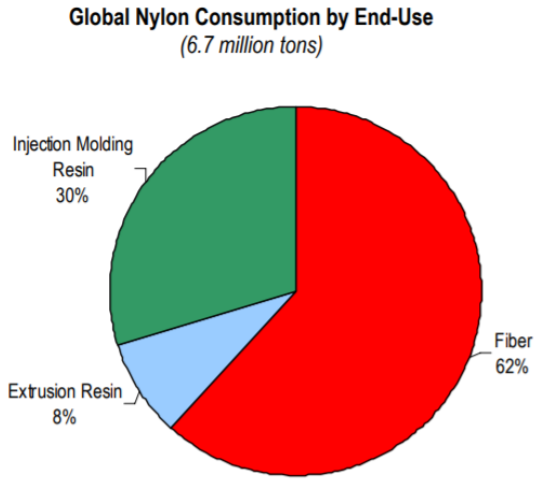
1.6.2.4. Naylon 6'nın Lif Pazarı

Ticari adı Naylon 6 olan PA6 yongası, mühendislik plastikleri ürünü, film, elyaf ve iplik üretmek için kullanılabilir. Şekil 1.33'te Naylon 6'nın endüstriyel üretim zincir yapısını göstermektedir [110].



Şekil 1.33. Naylon 6 sentetik polimerinin üretim aşaması [110]

Şekil 1.34'te görüldüğü gibi naylonlar lif şeklinde önemli olmaktadır. Dünyada % 30'u enjeksiyon kalıplama reçineleri, % 8 kalıptan basma reçineleri ve %62 lif olarak Naylon 6 ve Naylon 6.6 şeklinde tüketilmektedir [111].



Şekil 1.34. Dünya çapında Naylon kullanım miktarı dağılımları [111]

Dünyada çoğu Naylon 6 polimeri; halı, lastik kord üretimi için filament iplikler şeklinde üretilmektedir. Naylon 6 polimeri; başta tekstilde lif yapımında kullanılmak üzere elektronik endüstrisinde kullanılan kompozitte ve nano materyalde geliştirilmektedir. Polyamidlerin plastik endüstrisi için kalıplama ve ekstrüzyon reçineleri olarak kullanımı da günümüzde önemi artmaktadır [112-115]. Son 10 yılda, Çin'deki naylon elyaf üretimi yılda yaklaşık % 10 oranında artmıştır [116].

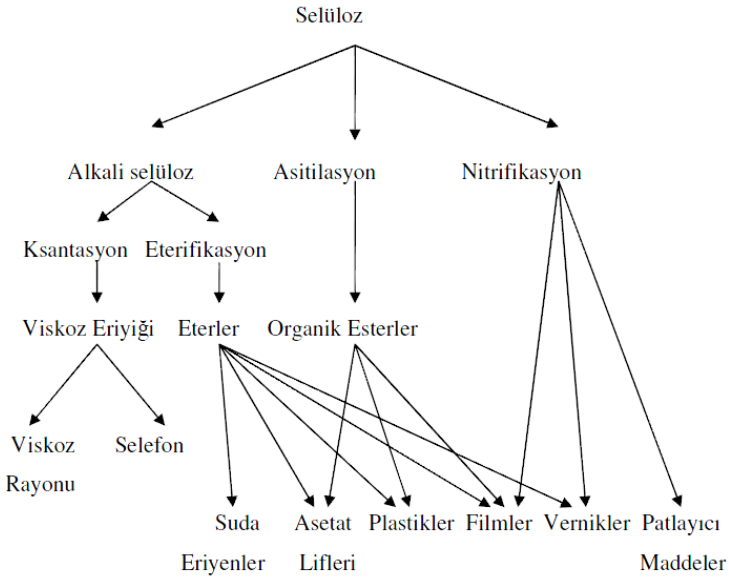
1.6.3. Viskoz Rayon Esaslı Suni (Rejenere) Lifler

İnsan yapımı kimyasal lifler: sentetik lifler, suni (rejenere) lifler ve anorganik liflerdir. İnsan yapımı lifler doğada doğrudan bulunmazlar [66]. Tablo 1.13'te insan yapımı liflerin sınıflandırılması ayrıntılı gösterilmiştir [22].

Tablo 1.13. İnsan yapımı liflerin sınıflandırılması [22]

İnsan Yapımı (Kimyasal) Lifler				
Sentetik Lifler		Rejenere Lifler		Anorganik Lifler
Zincir Polimerizasyonu	Adım Polimerizasyonu	Selüloz Esaslı	Protein Esaslı	
Poliamid 6 Polipropilen Polietilen PAN PVA PVC PTFE	Poliester Poliamid 6.6 Poliüre Poliüretan Elastan	Viskoz Rayonu Bakır Rayonu Nitrat Rayonu Selüloz Asetat Lyocell	Zein Kazein Fibroin	Cam Lifleri Metalik Lifler Silikat Lifleri Karbon Lifleri Bor Lifleri

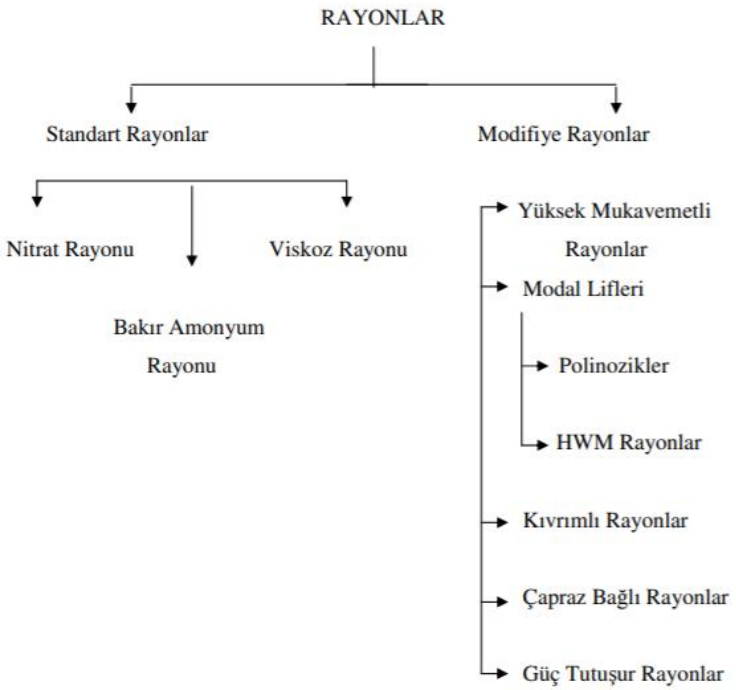
Sentetik liflerin hammaddesi polimerler tamamen yapay olarak sentezlenmektedir. Petrol ürünleri, hidrojen, azot ve karbon gibi kimyasal maddelerden kimyasal polimerleşme reaksiyonları ile üretilmektedir [20]. Rejenere selüloz lifler; literatürde rayon veya yapay ipek terimleri olarak geçmektedir [117]. Selüloza uygulanan çeşitli kimyasal ön işlemler sonucunda farklı alanlarda kullanılmak üzere farklı malzemeler elde edilmektedir. Şekil 1.35'te viskoz rayonun ana hammaddesinin alkali selüloz olduğu görülmektedir [22]:



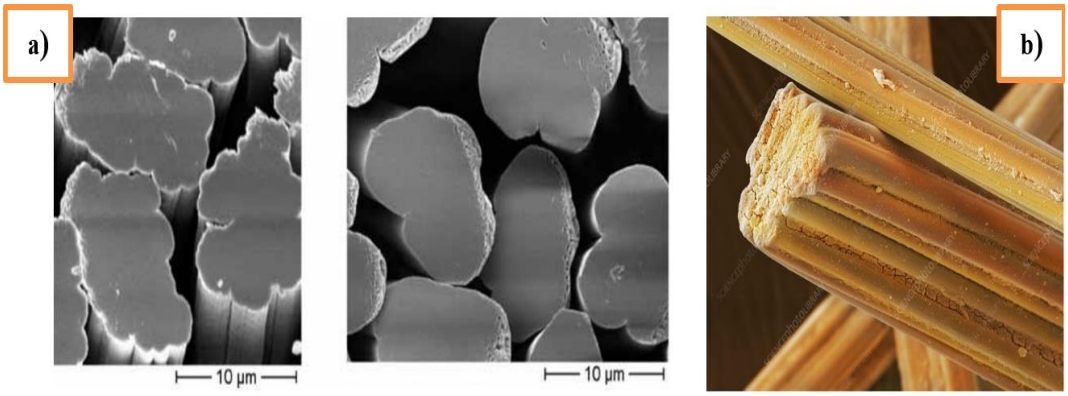
Şekil 1.35. Selülozdan yararlanma alanları [22]

Rayon liflerinin genel olarak sınıflandırması Tablo 1.14'te gösterilmiştir [22, 32]

Tablo 1.14. Rayon liflerinin sınıflandırılması [22, 32]



Viskoz liflerinin enine kesiti dairesel değil kıvrımlı olmaktadır. Boyuna yüzey görüntülerinde ise uzun ince çizgileri mevcuttur. Bu çizgiler lifin yüzeyindeki çökmelerden dolayı oluşmaktadır. Şekil 1.36'da SEM görüntüleri verilmiştir. Viskoz rayon elyaf, bitki hücrelerindeki selülozun moleküler yapısından dolayı düzensiz şekilde üretilmektedir [118].



Şekil 1.36. Liflerin enine-boyuna kesit SEM: (a) Standart viskoz lifi (sol), modal lifi (orta) (10 µm) [118], (b) Standart viskoz lifinin boyuna (7010X büyütme) [119]

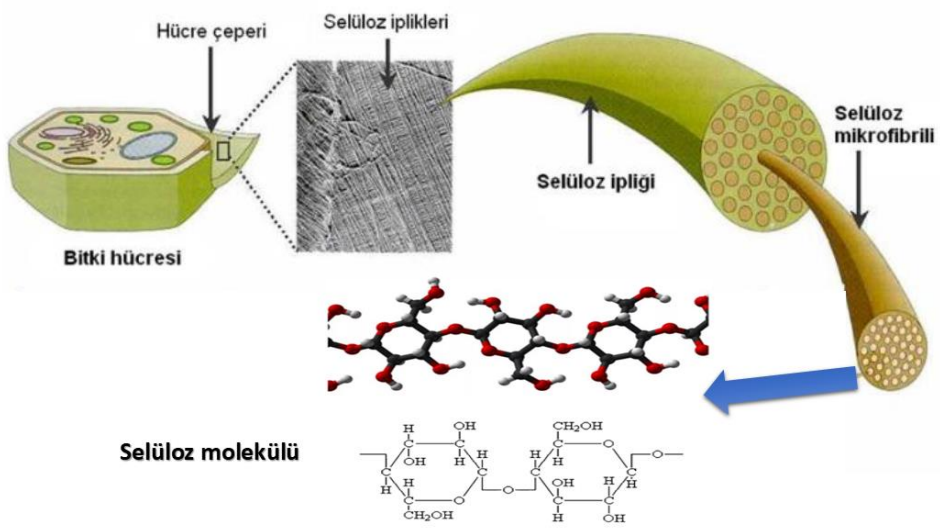
Tablo 1.15'de viskoz rayon liflerinin özellikleri verilmiştir [120, 121].

Tablo 1.15. Viskoz rayon liflerinin genel özellikleri [120, 121]

Ölçütler	Özellikler	Ölçütler	Özellikler
Nem miktarı	Lif suyun içinde şişer ve ıslaklıktan dolayı mukavemetinde azalma olur. %10-16 nem tutma özelliği vardır.	**Yoğunluk**	1.50-1.53 gr/cm^3
Sıcaklık	150°C'nin üzerinde kolay yanarlar. Ütüleme sıcaklığı 135°C'dir.	**Polimer tipi**	Termoset özelliği gösterir. Termoplastik özelliği yoktur. İyi bir iletkendir.
Bazlar (alkaliler)	Kuvvetli bazlar dayanıklılığını azaltır.	**Asitler**	Kuvvetli asitlerden etkilenir. Sıcak veya soğuk asitler lifleri deforme yapar.
Mukavemet	Kuru iken 18-22 cN/tex, ıslak iken 9-11 cN/tex'tir. Yaş lifin mukavemeti %30-50 düşmüştür.	**% Uzama**	Kuru halde % 11 ve yaş halde %25-35 uzama olmaktadır.

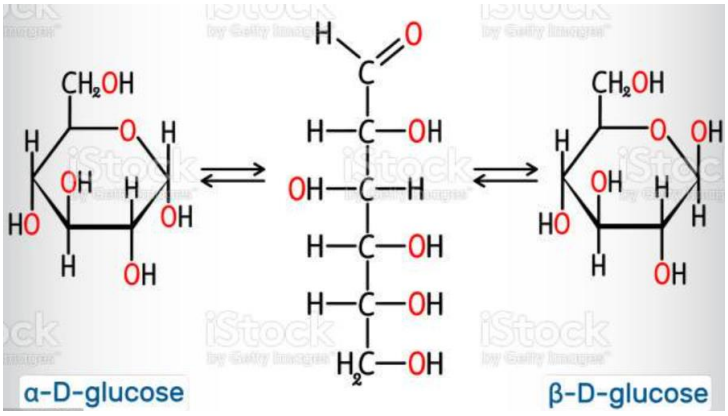
1.6.3.1. Selülozun Molekül Yapısı

Doğada bitkiler tarafından fotosentez yoluyla oluşturulan selüloz çok fazla miktarda hücre zarlarında bulunmaktadır. Selülozun $(C_6H_{10}O_5)_n$ hammadde olarak lif üretiminde kullanılabilmesi için yapısındaki α-selüloz değerinin yüksek olması gerekmektedir [117]. β-bağlı D-glikoz monomeri 180°'lik farklı duruş şekilleri ile monomerin 1. ve 4. Karbon atomları üzerinden O köprüleri ile birbirine bağlanmaktadır. Bu bağa ise asetal bağları denilmektedir. Rayonun yapısında bulunan selüloz hammaddesinin molekül yapısı gösterilmiştir [22, 32]. Selüloz, % 44 C, % 6.2 H ve % 49 O atomları içermektedir. $C_6H_{10}O_5$ kapalı formüle sahiptir (Şekil 1.37) [122].



Şekil 1.37. β-bağlı D-glikoz biriminden oluşan doğrusal zincirli selüloz [122-124]

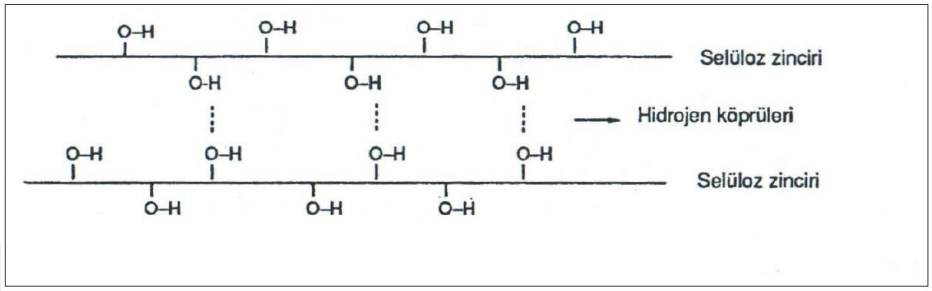
Saf selüloz hidroliz edildiğinde yaklaşık % 95 verimle 6 karbonlu glikoz yapıtaşlarına dönüşmektedir. α veya β-bağlı D-glikoza ($C_6H_{12}O_6$) dönüşür (Şekil 1.38). Selülozun molekül yapısı, bir D-glikoz molekülünün bir su molekülü eksikliğine denk gelmektedir [122].



Şekil 1.38. α veya β- bağlı glikoz (dekstroz, D-glikoz) kimyasal yapı molekülü [125]

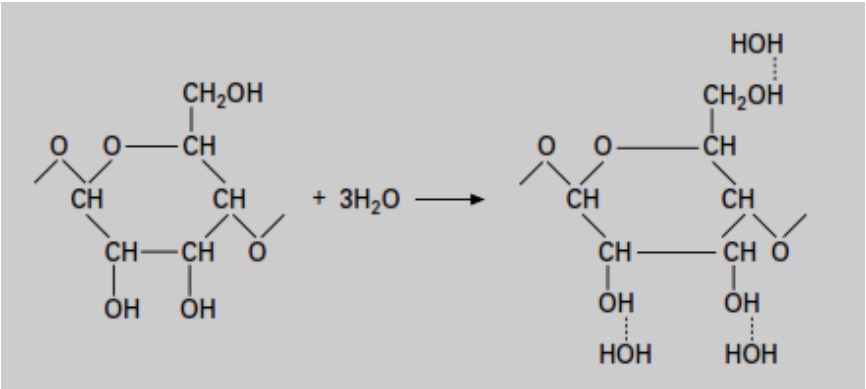
NaOH çözeltisinde α-selülozun (odun selülozu) yaklaşık %18'i çözünmez. α-selüloz kısmı ise rejenere selüloz liflerin üretiminde yaygın kullanılmaktadır [66]. Odunlarda bulunan selüloz maddesinin iç yapısındaki madde miktarları sülfit yöntemine göre incelenmiştir. Bu miktarlar odunun cinsine göre farklılık göstermektedir. Ortalama değerlere bakıldığında ise α-selüloz miktarı %87.5-89.5, β-selüloz miktarı %3.5-6, γ-selüloz miktarı %4.5-7, lignin miktarı %0.05-0.1'dir [126].

Rejenere selülozik liflerde, selüloz polimeri dallanmış uzun zincirler oluşturmaktadır. Bu selülozik polimer zincirleri üzerinde bulunan primer ve sekonder alkol grupları karşılıklı H-köprülerini meydana getirir (Şekil 1.39). H-köprüleri paralel bağlanarak kristal bölgeleri oluşturur. H-köprülerin düzensiz ve karmaşık olarak bulunduğu alanlara da amorf bölge denilmektedir. Doğal selülozda kristal bölgeler %70, rejenere selülozda kristal bölgeler yaklaşık %35-40 kadardır [32].



Şekil 1.39. Selülozda hidrojen köprülerinin oluşumu [32]

Selüloz polimer zincirlerinin lineer yapısı her zincirin dış tarafında hidroksil gruplarının düz bir şekilde dağılımı ile oluşur. Hidroksil grupları zincirler arası hidrojen bağlar ve birbirine kilitli yapılar meydana getirmektedir (Şekil 1.40). Amorf bölgelerin tamamına su ve diğer çözücüler ulaşabilir fakat kristalin bölgelere çözücüler ulaşamazlar [127].



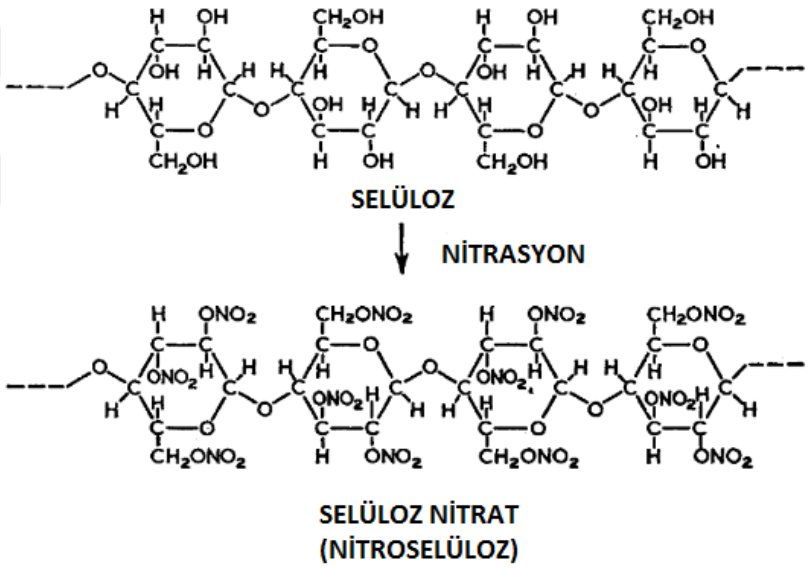
Şekil 1.40. Selülozda hidrojen bağlarının gösterimi [127]

Çözücülerde selüloz lifinin şişmesi için ilk olarak suyun selülozda bulunan amorf kısımlara nüfuz ederek ve dağılarak liflerin şişmesine neden olabilir. Bir selüloz yapıda kristalin kısım çözücü molekülleri ile buluşmaz ve amorf kesitin şişen kısımlarında gergiye neden olur [128].

1.6.3.2. Rayon (Rejenere Selüloz) Esaslı Lif Üretimi

Filamentler, düzeden çekildikten sonra moleküllerin lif eksenine paralel olarak oryantasyonu için yeterli miktarda gelir. Böylece, lifin sağlamlığı arttırılarak fiziksel özelliklerinde gelişme ortaya çıkar [120].

Nitrat rayon lifleri: Hammaddesi selülozdur. Selüloz; %40 sülfirik asit, %40 nitrik asit ve %20 su içeren çözeltide 45 ºC'de 2 saat bekletilir. Bunun sonucunda, selüloz nitrat elde edilir. Elde edilen selüloz nitrat sıvısı, düzelerden çekilip katılaştırılması ile uzun filamentler halinde ipeğe benzeyen nitrat rayonu lifleri üretilmektedir. Şekil 1.41'de selüloz nitratın moleküler yapısı gösterilmiştir [22].



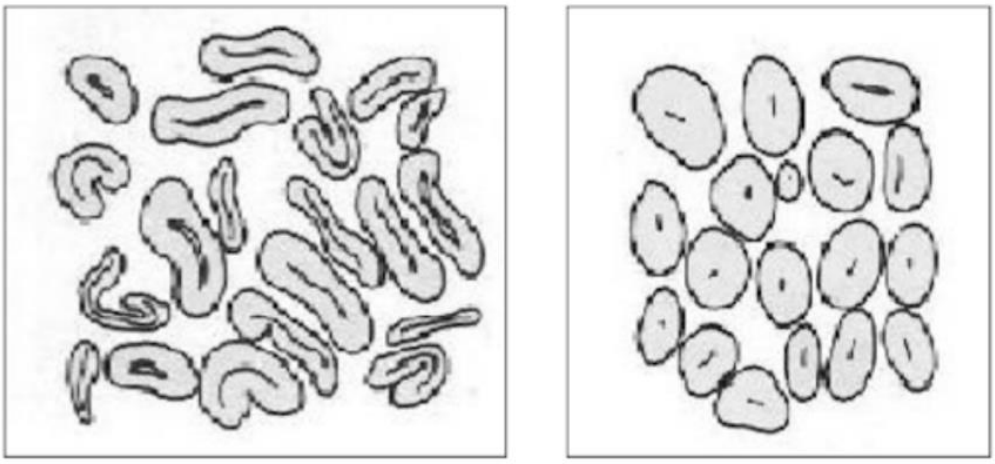
Şekil 1.41. Selüloz nitratın molekül yapısı [22]

Selüloz esaslı rejenere lifler grubunda en fazla kullanıma sahip olan viskoz rayon liflerdir [129].

Viskoz rayon lifleri: Selüloz önce soda ile daha sonra sodyumbisülfit ile reaksiyona tabi tutularak sodyum selüloz elde edilmiştir. Bugün viskoz yöntemi ile elde edilen rejenere selüloz lifleri, dünyanın her tarafında üretilmekte ve kullanılmaktadır [117]. Viskoz rayon (Filament halde) ve Viskon (Ştapel halde) olmak üzere iki önemli üretim şekli mevcuttur [130].

1.6.3.2.1. Viskoz Rayon Polimerinin Düzeden Lif Çekimi

Selülozik lifler; gergin ortamda, yüksek konsantrasyondaki kostikle yapılan bu işleme merserizasyon denir. Kostikleme işlemi; 80°C'de sodyum hidroksit (NaOH) (3-5 gr/lt) çözeltisinde yapılmaktadır. Gergin ortamda kuvvetli bazik çözeltiyle karşılaşan selülozik liflerin moleküllerinin şişmesi sonucu molekül yapılarında büzülmeler oluşmaz. Bu da selülozik liflerin mukavemetinin artmasına ve boyayı bünyesinde tutma yeteneğinin artmasına neden olmaktadır. Şekil 1.42'de merserize işleminin selüloza etkileri temsili olarak görülmektedir [131].

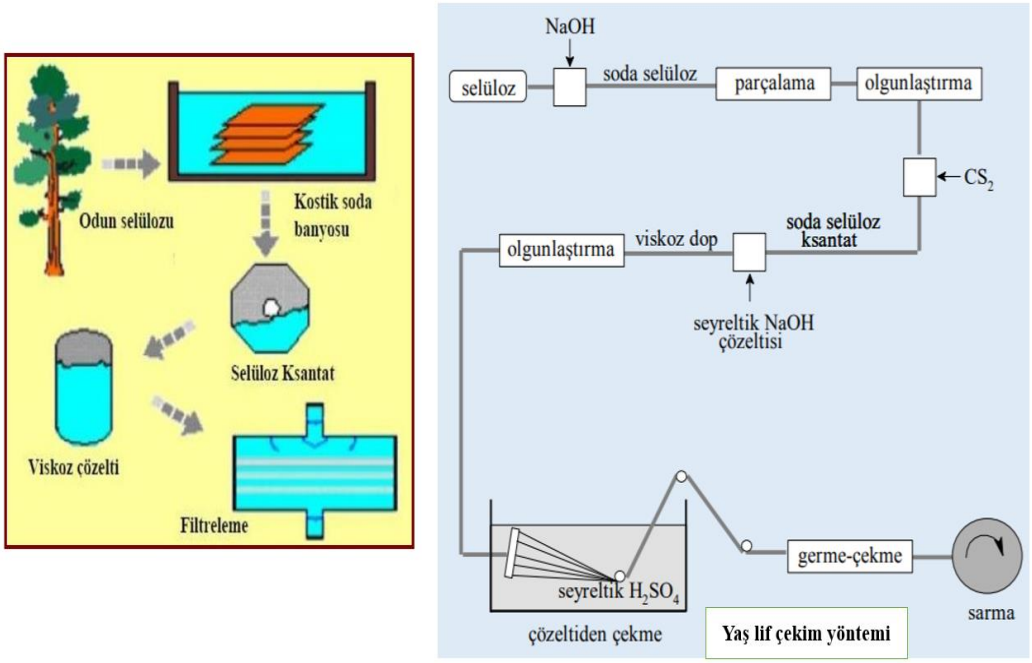


Şekil 1.42. Merserize olmamış (sol) ve merserize olmuş (sağ) selülozik lif [131]

<u>Merserizasyon işlemi esnasında aşağıdaki kimyasal yapı değişiklikleri oluşmaktadır [132]:</u>

- Selülozun kristal yapısı; kostik sodanın (NaOH) polimerin kimyasal yapısını yeniden şekillendirerek Na-Selüloz oluşması ve liflerin şişmesi,
- Selüloz zincirleri arasında bulunan hidrojen ve Van der Waals bağlarının kırılması,

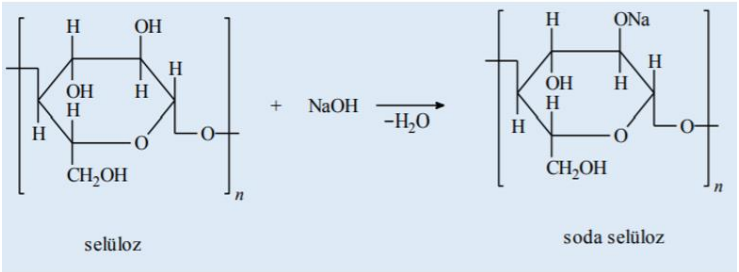
Standart viskoz rayon lif üretimi aşaması Şekil 1.43'te bulunan adım sırası ile oluşmaktadır [133].



Şekil 1.43. Viskoz rayon lif üretim işlemi [133, 134]

1. Artık maddelerden temizleme işlemi: Odun ve linter hammaddesi ile kostik soda (NaOH) ve sodyum bisülfit ($NaHSO_3$) birlikte kullanılarak selülozu yabancı maddelerden temizler.

2. Alkali selüloz hazırlanması: Temizlenen selüloz hamuru % 18 kostik soda (NaOH) çözeltisi ile işlem görerek yapıdaki hemiselüloz kısmı ayrılarak 1 saat içinde alkali selüloz (soda selüloz) haline dönüşür (Şekil 1.44). Oluşan alkali selüloz yüksek reaktiviteye sahip olduğundan dolayı birçok reaksiyonda selülozun sodyum tuzu gibi davranmasını sağlamaktadır [22, 133].

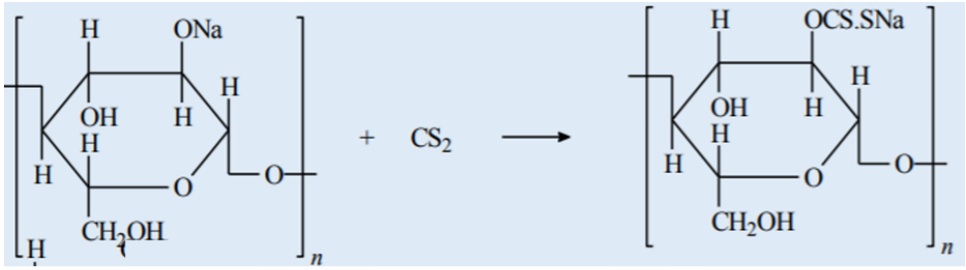


$$C_6H_9O_4OH + NaOH \longrightarrow C_6H_9O_4.ONa + H_2O$$

(Selüloz)

Şekil 1.44. Alkali selülozun molekül yapısı [22, 134]

3. Ksantasyon işlemi: Alkali selüloz çözeltisi, hava geçirmeyen ortamda 30°C sıcaklıkta karbon disülfit (CS_2) ile reaksiyona girmesi sağlanır. Tepkime sonucunda sarı renkli selüloz ksantat elde edilir (Şekil 1.45) [22, 134].



$$C_6H_9O_4ONa + CS_2 \longrightarrow C_6H_9O_4OCSSNa + Na_2CS_3$$

Sodyum Selüloz Ksantat

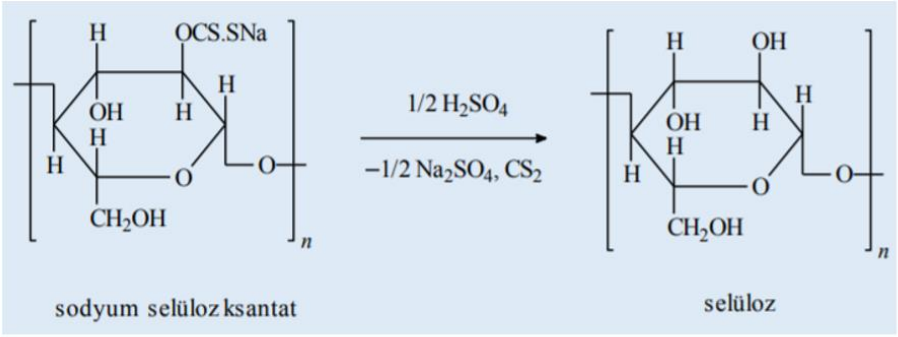
Şekil 1.45. Sodyum selüloz ksantatın molekül yapısı [22, 134]

4. Çözme, karıştırma ve olgunlaştırma adımı: Selüloz ksantatın çözülmesi için karıştırıcı tankına %4-6 arasındaki konsantrasyonda Seyreltik sodyum hidroksit (NaOH) sulu çözelti eklenir. 17°C'de 3-6 saatlik karıştırma uygulanır. Selüloz ksantat portal rengi ile kıvamlı haline dönüşür. (1.1)'de olan reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu maddeye viskoz çözeltisi denilmektedir. Bu çözeltiden elde edilen lifler parlak olmaktadır. Mat renk elde edilmesi isteniyorsa TiO_2 gibi kimyasallar katılmalıdır. Bu viskoz çözeltisi (dop) olgunlaştırma odasına aktarılarak 20°C sıcaklıkta 2 gün bekletilir. (1.2)'de olan reaksiyon meydana gelmektedir. Çözelti belirli bir viskozite kazandığında lif çekimi adımına geçilir [22, 130, 133, 135].

Karıştırma reaksiyonu: $C_6H_9O_4.OCSSNa + NaOH \longrightarrow$ Viskoz çözeltisi (1.1)

Olgunlaştırma reaksiyonu: $C_6H_9O_4.OCSSNa + H_2O \longrightarrow C_6H_9O_4OH + NaOH$ (1.2)

5. Lif çekimi: Viskoz çözeltisi, filtreden geçirilerek asitli banyo içinden düzelere aktararak selüloz ksantattan yaş çekim işlemiyle katı halde viskoz filamentler elde edilmektedir. Viskoz liflerin uzatılmasıyla lif ekseni doğrultusunda selüloz moleküllerin oryantasyonu sağlanır. Asitli banyo derişimleri %10 H_2SO_4, %24 Na_2SO_4 ve %2 $ZnSO_4$ içermektedir. Çekim sıcaklığı 54°C'de çekim hızı 120 m/dk seçilmektedir. Şekil 2.46'da banyodan lif çekimindeki molekül olayı gösterilmiştir [22].

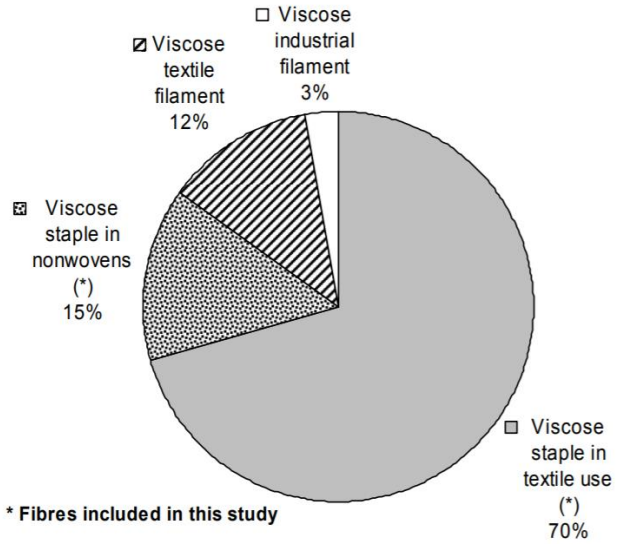


$$C_6H_9O_4.OCSSNa + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_9O_4.OH + CS_2 + Na_2SO_4$$

Şekil 1.46. Lif çekimindeki molekül yapısı [22, 134]

1.6.3.2.2. Viskoz Rayon Lif Pazarı

Dünyadaki rayonların çoğu Amerika Birleşik Devletleri ve Birleşik Krallık'ta yapılırken günümüzde piyasada bulunan çoğu rayon Hindistan, Pakistan, Endonezya ve Çin gibi ülkelerde üretilmektedir [136]. 2015 yılındaki viskoz rayon tüketim çeşitleri verilmiştir (Şekil 1.47) [137].



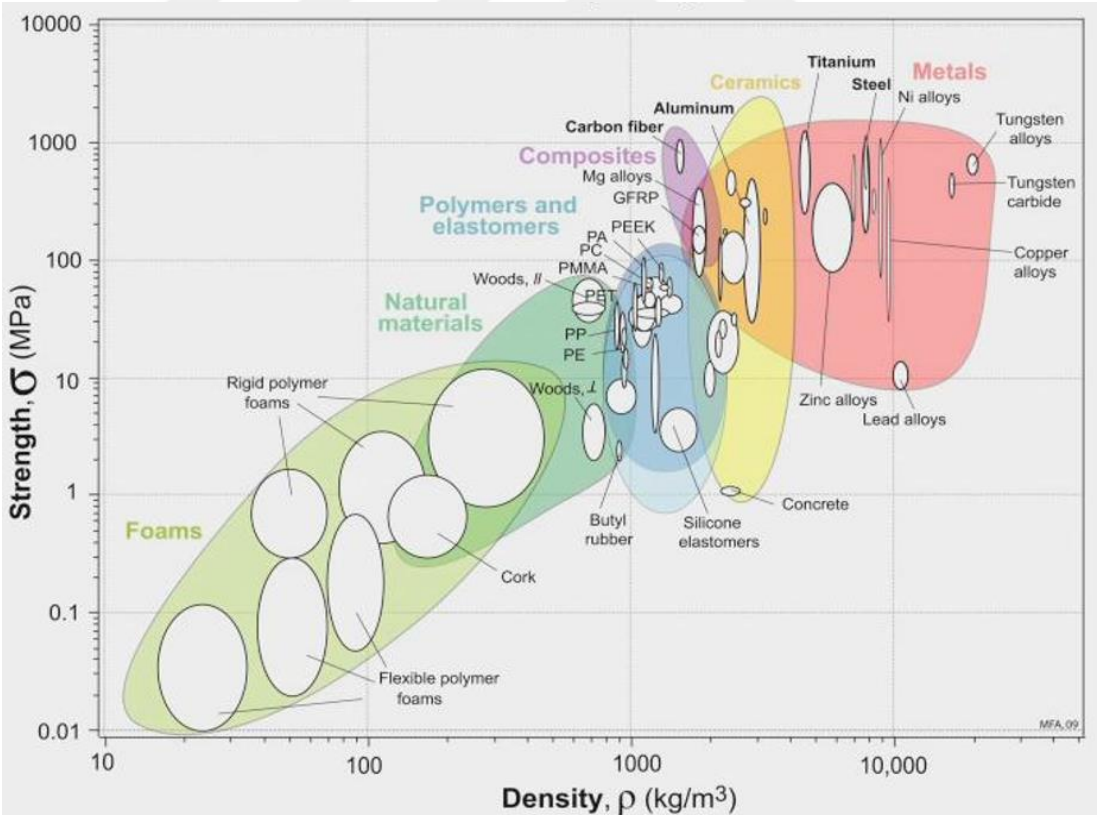
Şekil 1.47. Viskoz elyaf tüketimi [137]

Mühendislik yeni nesil malzemesinin alt sınıfında bulunan elyaf takviyeli polimer esaslı kompozitlere günümüzde önem verilmektedir. Ana hammaddesi elyafın işlevselliğinin araştırılması ve mekanik özellikleri açısından geliştirilmesi de kompozit sektöründe

ilerlemelerin olmasını sağlayacaktır. Kompozitlerde kullanılan elyafın (liflerin) önemi "1.7. Kompozit malzemeler" alt başlıklarında ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

1.7. Kompozit Malzemeler ve Sınıflandırılması

Farklı fiziksel veya kimyasal özelliklere sahip iki veya daha fazla malzemeyi tek malzemede toplayarak malzemeye yeni özellikler ortaya koymak için kompozitler üretilmektedir [138]. Kompozitler, tek malzeme bileşenlerine göre daha dayanıklıdır. Matris (matrix-bağlayıcı-primer faz) elemanı ve takviye (reinforcement-dolgu malzemesi-dispers faz-ikinci veya sekonder faz) elemanı kompozit için gereklidir [139,140]. Şekil 1.48'de klasik malzeme seçim yöntemi (Ashby diyagramında) kompozit malzemelerin mukavemet ve yoğunluk değerlerinin diğer malzemeler ile karşılaştırılması gösterilmiştir. Karbon liflerinin dayanımının yüksek olduğu diyagramdan anlaşılmaktadır [141-143].

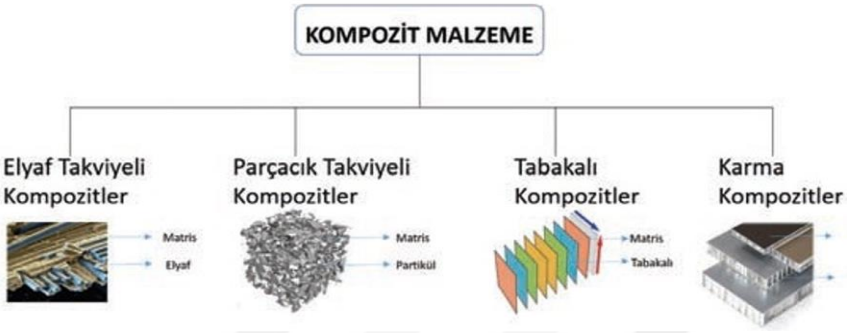


Şekil 1.48. Ashby diyagramı [141-143]

Literatürde kompozit malzemeleri, takviye malzemesi ve matris malzemesine göre iki şekilde sınıflandırılmaktadır [144].

1.7.1. Takviye Malzemesine Göre Kompozitler

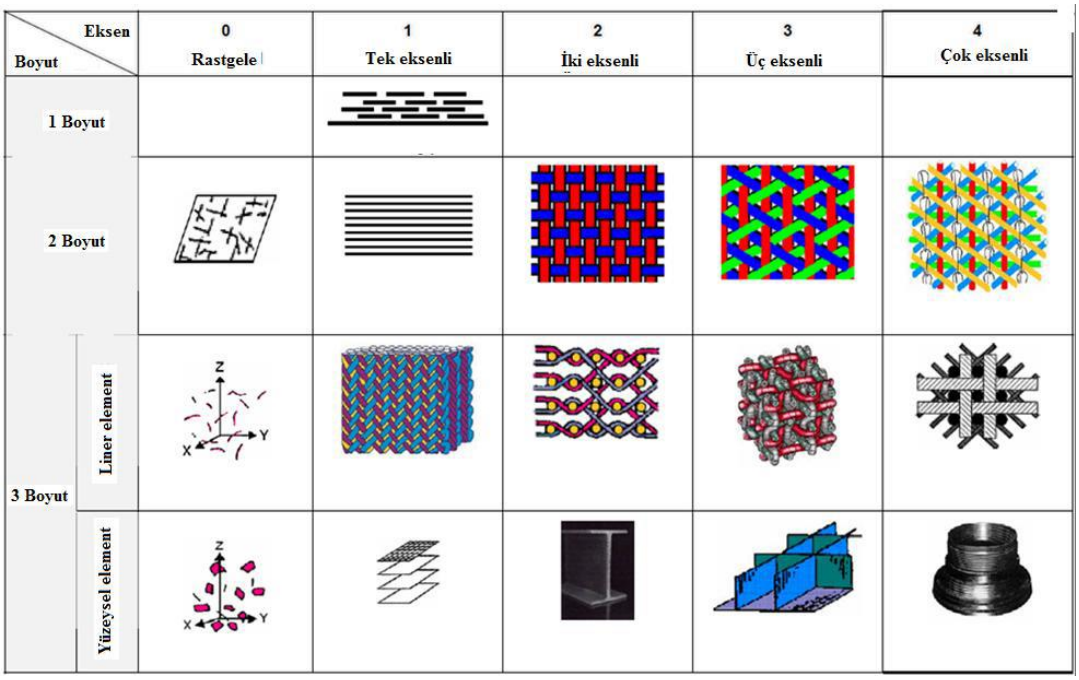
Takviye elemanına göre dört şekilde sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırma Şekil 1.49'da verilmiştir [145,146, 148].



Şekil 1.49. Kompozit malzemenin takviye elemana göre sınıflandırılması [148]

1.7.1.1. Elyaf Takviyeli Kompozitler

Elyaf takviyeli kompozitler, yüksek performanlı liflerin sünek matris malzemesi içerisine ilave edilmesi ile oluşturulan yeni nesil malzemelerdir. Yük taşımanın önemli olduğu yerlerde kullanımı tercih edilmektedir. Uygulanacak yükler liflerin malzeme içindeki konumunu belirlemektedir. Şekil 1.50'de liflerin kompozit içindeki konumları gösterilmiştir. Bu kompozit türü anizotropik özelliğe sahiptir [144].



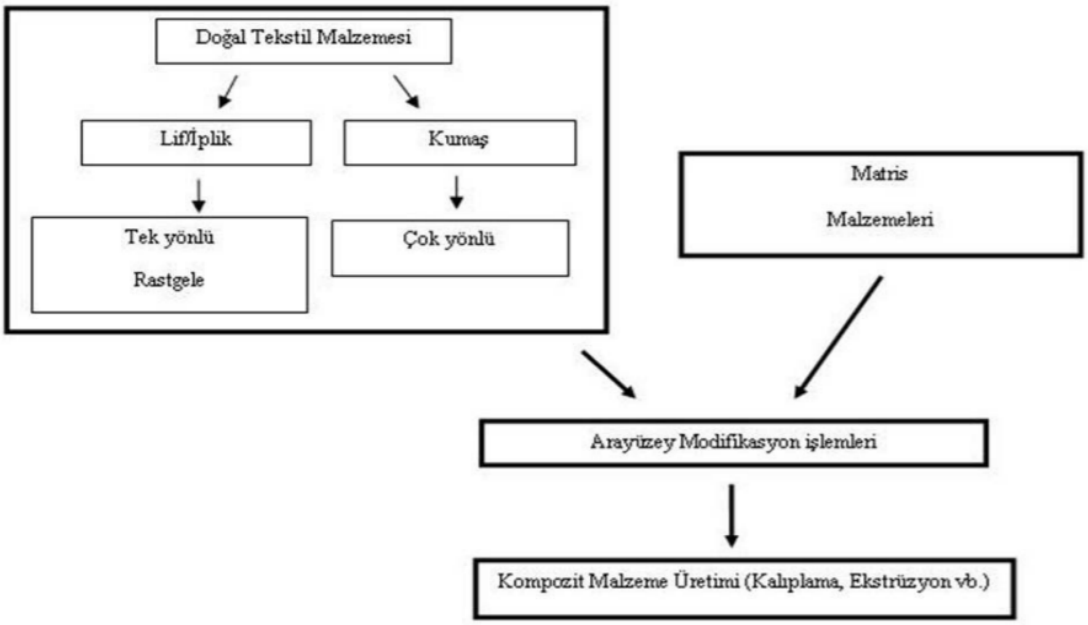
Şekil 1.50. Liflerin kompozit içindeki farklı konumları [144]

Tablo 1.16'da takviye elemanı olarak kullanılan liflerin karakteristik özellikleri sınıflandırılmıştır [146].

Tablo 1.16. Kompozit liflerin mekanik özellikleri [146]

Özellik	Karbon	Aramid (Aromatik Polyamid)	E-glass
Çekme Dayanımı	Çok iyi	Çok iyi	Çok iyi
Basınç Dayanımı	Çok iyi	Yetersiz	Yeterli
Elastisite Modülü	Çok iyi	İyi	Yeterli
Yorulma Davranışı	Mükemmel	İyi	Yeterli
Alkali Direnci	Çok iyi	İyi	Yetersiz

Kompozitte kullanılan diğer liflere göre üstün mekanik özellikleri sahip olan karbon lif; uzun lif veya kesilmiş lif formundan farklı olarak dokuma şeklinde de kompozitlerde kullanılmaktadır [149]. Şekil 1.51'de doğal liflerden kompozit üretim şeması gösterilmiştir [150].



Şekil 1.51. Doğal lif takviyeli kompozit malzeme üretim şeması [150]

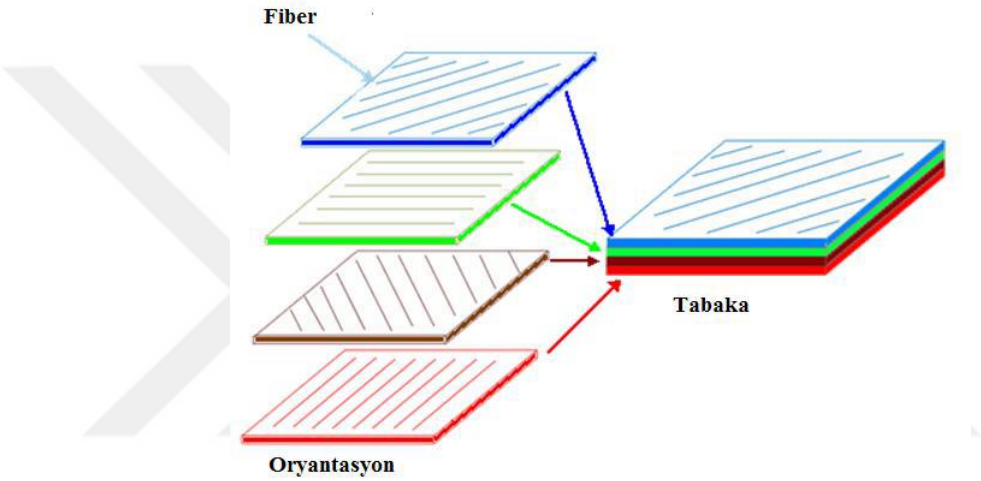
1.7.1.2. Parçacık Takviyeli Kompozitler

Parçacık takviyeli kompozitler, matris malzemesi içine düzenli ya da düzensiz geometriye sahip takviye elemanlarının rastgele dağıtılması ile elde edilmektedir. Bu kompozit türü izotropik yapıya benzer homojen yapı göstermektedir [140, 151].

Diğer takviye elemanlarına göre parçacık takviyeli kompozitlerin dayanımı daha yüksektir [151].

1.7.1.3. Tabakalı Kompozitler

Farklı elyaf yönlenmelerine sahip tabakaların üst üste veya yan yana getirilmesiyle oluşturulan tabakalı kompozit malzemeler, metallere göre hafif ve mukavemetlidirler. Askeri alanlarda ve hafif zırhlarda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Şekil 1.52'de tabakalı kompozit malzemelerin üretim şeması verilmiştir [144, 152].



Şekil 1.52. Lifler kullanılarak oluşturulmuş tabakalı kompozitler [144, 152].

1.7.1.4. Karma (Hibrit) Kompozitler

İki ya da daha fazla lif çeşidinin aynı kompozit yapıda olmasıyla oluşan malzemeye hibrid kompozitler denir. Kevlar ve grafit liflerin kullanıldığı kompozit yapı örnek gösterilebilir. Kevların basma mukavemeti düşüktür. Grafitin ise basma mukavemeti iyidir [152]

1.7.2. Matris Malzemesine Göre Kompozitler

Kompozit malzemelerin matris tiplerine göre literatürde 3 ana başlık altında toplanmaktadır; Metal matrisli kompozitler (MMK, MMC), Seramik matrisli kompozitler (SMK, CMC) ve Polimer matrisli kompozitler (PMK, PMC)'dir [153].

1.7.2.1. Metal Matrisli Kompozitler

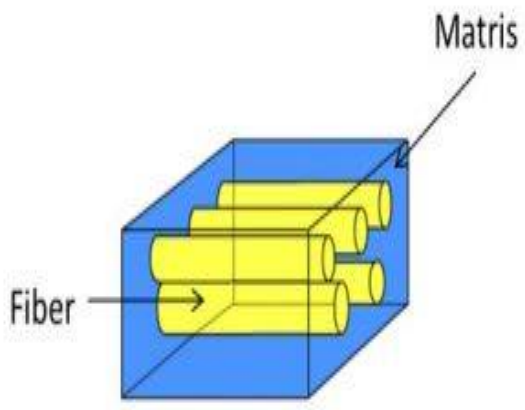
Matris elemanı metaliktir ve daha fazla Al ve alaşımları, Zn ve alaşımları, Cu ve Mg kullanılmaktadır. Lif takviyesinin malzeme seçimi olarak da silisyum karbür, grafit, alümina ve tungsten kullanılmaktadır [154]. Bu malzemelerin yoğunluklarının yüksek ve korozyon dayanımının kullanıldığı yere göre göreceli olarak düşük olması olumsuz özellikleri arasında sayılmaktadır [155].

1.7.2.2. Seramik Matrisli Kompozitler

Seramik malzemeler, normal şartlarda yüksek performanslı malzemelerdir fakat yapı içerisinde gevrek olmaları diğer malzeme tiplerine göre dezavantaj olmaktadır [156]. Seramik matrisli kompozit malzemelerde; matris malzemesi Al_2O_3, AlN, ZrN, TiN yaygın olarak kullanılmaktadır. Takviye malzemesi ise Al_2O_3, SiC, $BaTiO_3$, AlN, B_4C, TiB_2, ZrN, ZrB_2 ve TiN yaygın olarak kullanılmaktadır [157].

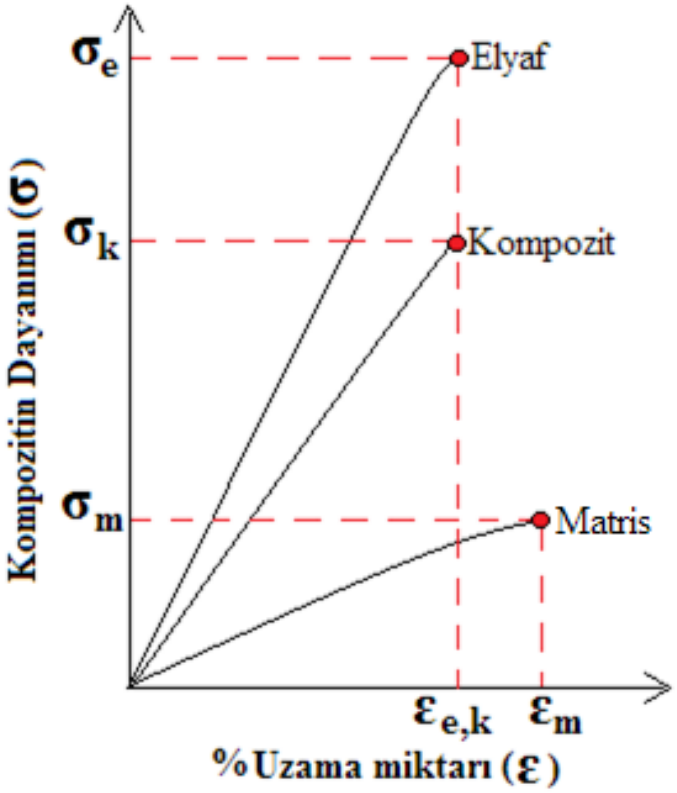
1.7.2.3. Polimer Matrisli Kompozitler

Polimerlerin gelişmesi ile polimer matrisli kompozitlere verilen önem de artmıştır[158]. Termoset esaslı malzemelerin molekülleri bir seferlik ısıtıldığında çapraz bağlanıp atomlar birbiri üzerinden kaymayacağından geri dönüşümü olmayan malzemelerdir. Epoksi matrisi ise en fazla kullanılan termoset malzemedir [159, 160]. Şekil 1.53'te kompozitin genel lifli yapıları gösterilmiştir [147].



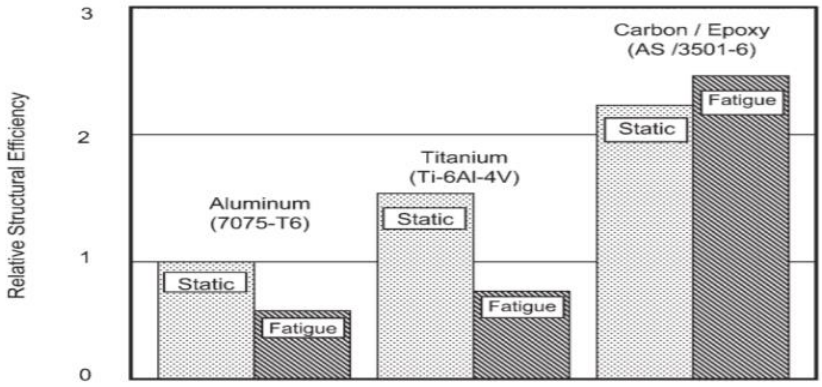
Şekil 1.53. Lif esaslı polimer kompozitin yapısı [147]

Polimer matrisli bir kompozit için mekanik özelliklerinin değişimi Şekil 1.54'te verilmiştir. Matris içine katılan lif miktarına göre kompozit elyaf ile matris arasında bir değerdedir [161, 162].



Şekil 1.54. Polimer matrisli kompozitin mekanik özelliğe etkisi [161, 162]

Takviye elemanı lifler ile güçlendirilmiş polimerler (veya plastikler) olarak da söylenebilmektedir. Günümüzde kompozit yapılarda en fazla kullanılan takviye elemanları sürekli (multi-filament) liflerdir. Kesikli (ştapel) lif türleri mukavemet kaybını azaltır. Liflerin ince çaplı olarak üretilmeleri yapısal hata oranlarını en aza indirerek yüksek mekanik özellikleri göstermektedir [163]. Karbon (grafit veya işlemine göre aktif karbon) lifler, çeşitli polimer matrisler ile kullanılmaktadırlar. Piyasada en fazla epoksi reçinesi tercih edilmektedir. Karbon lif takviye elemanları polimerlerin haricinde alüminyum, magnezyum gibi metal matrislerle de kullanılmaktadır [164]. Şekil 1.55'te karbon/epoksi kompoziti, Ti-6Al-4V alaşımı, 7075-T6 alüminyumun statik ve yorulma dayanımlarının yapısal verimliliği karşılaştırılmıştır [165].



Şekil 1.55. Havacılık malzemelerin yapısal verimliliği [165]

Tez çalışması için kullanılan karbon lifler, polimer matrisin önemli hammaddesini oluşturmaktadır. Karbon liflerin ilk aşaması olan stabilizasyon aşamasındaki özelliklerini geliştirmek için çalışmalar yapılmıştır. Karbon liflerin mekaniksel özellikleri arttırılırsa gelecekte daha dayanıklı kompozitler üretilebilir.

1.8. Karbon Elementi

Doğadaki bileşiklerin %94'ü (4 milyondan fazlası) karbon içerir. Karbonun simgesi C olup atom numarası 6 ve atom ağırlığı ise 12.011 gr/mol'dur [166-168].

1.9. Karbon Elementinin Özellikleri

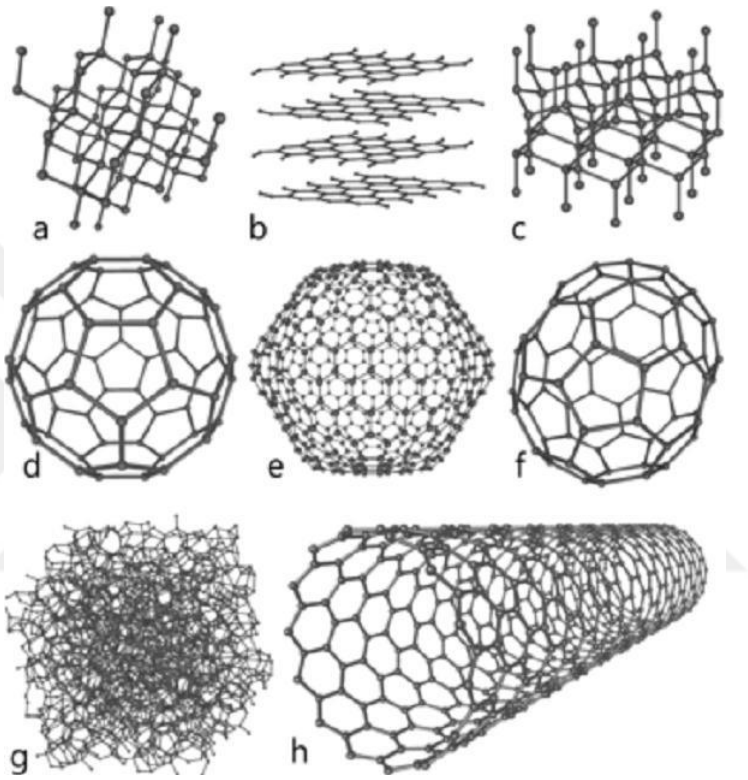
Karbon elementi diğer elementlerle çeşitli tepkimelere girmektedir. Karbon atomları asit ve baz kimyasalları ile tepkimeye girmezler [169]. Karbonun fiziksel özellikleri Tablo 1.17'de verilmiştir [166, 170].

Tablo 1.17. Karbonun fiziksel özellikleri [166, 170]

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)

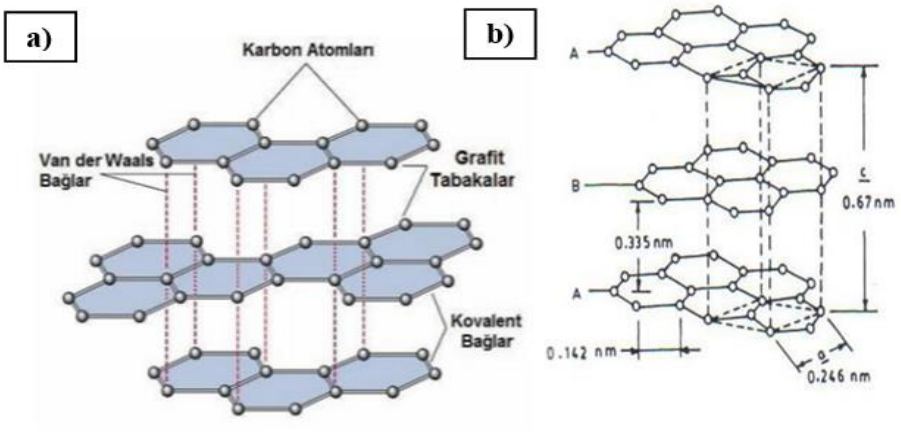
1.10. Karbon Elementinin Allotropları

Uzayda farklı şekilde element atomlarının yerleşmesi ile oluşan değişik kristal yapılara allotrop denir [166, 170]. Karbonun Ströck 240 tarafından sekiz allotropu sınıflandırdığı moleküler yapıları Şekil 1.56'da sırasıyla gösterilmiştir. Karbonun en yaygın allotropları; grafit ve elmastır [171].



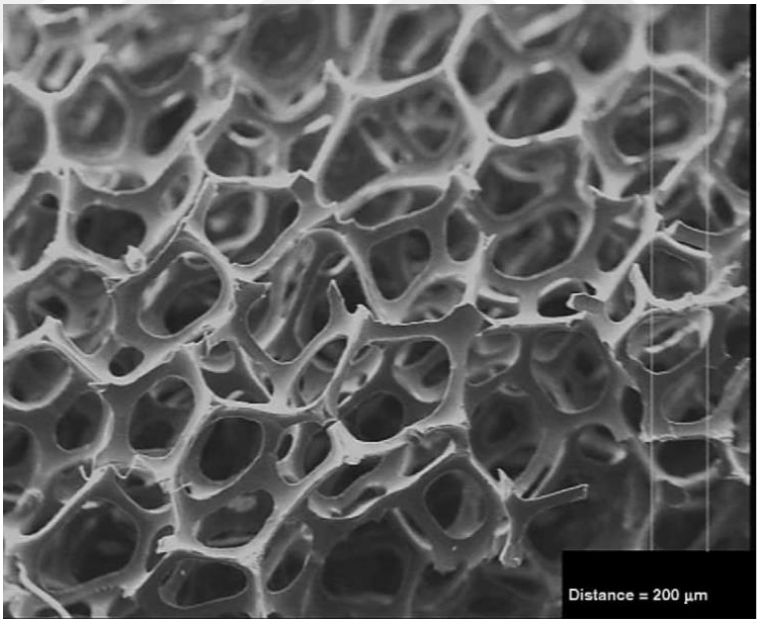
Şekil 1.56. Karbonun sekiz allotropunun kristal formları: (a) Elmas, (b) Grafit, (c) Lonsdaleite, (d) Fulleren C60, (e) Fulleren C540, (f) Fulleren C70, (g) Amorf karbon (h) Tek katmanlı karbon nanotüp [171]

Grafitin kristal yapısı incelendiğinde karbon atomları, altıgen halkaları (hekzagonal) oluşturmuştur. Grafitin; katmanlı zayıf kuvvetler ile birbirine bağlı yapısı, paralel grafen plakaların birbiri üzerinden kaymasını sağlamıştır [169, 172, 173]. Şekil 1.57(a)'da karbon atomları; geniş, yassı levha şeklindeki düzlemleri oluşturacak şekilde birbirlerine bağlanmıştır. Şekil 1.57(b)'de tabaka düzlemlerinin üç boyutlu düzeni gösterilmiştir. Düzlem içerisinde bulunan karbon bağları kuvvetli olmaktadır. Düzlemler arasında bulunan karbon bağları ise düzlemin içeriğine göre zayıftır [174].



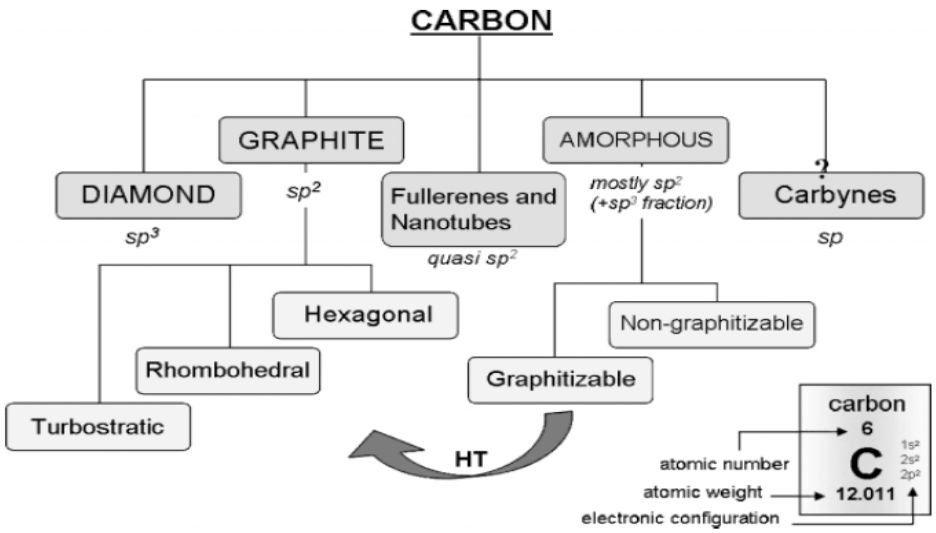
Şekil 1.57. Hekzagonal grafitin kimyasal yapısı, (a) Karbon atomlarının arasındaki bağlar [104], (b) Tabaka düzlemlerinin üç boyutlu yapısı arasındaki mesafeler [174]

Grafit düzlemler anizotropik özellik göstermektedir. Şekil 1.58'de grafitin SEM görüntüsü verilmiştir [175].



Şekil 1.58. Grafitin SEM görüntüsü (200 µm) [175]

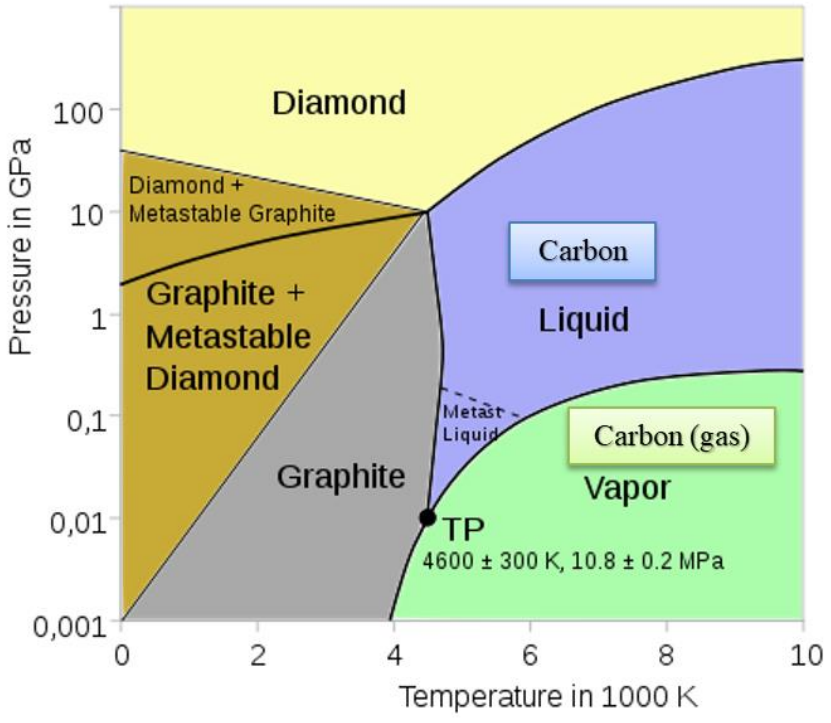
Karbonun belirgin, kendilerine ait bir şekli olmayan allotropa amorf karbon denir. Amorf karbonlar ise kömür şeklinde ve yumuşaktır [171, 176]. Şekil 1.59'da karbon elementinin allotroplarının elektron dizilimlerine göre sınıflandırması verilmiştir [177].



Şekil 1.59. Karbon elementinin allotroplarının elektron dizilimleri [177]

1.11. Karbon Elementinin Faz Diyagramı

Elementel karbon maddesinin üzerindeki basınç-sıcaklık etkileri faz diyagramı ile gösterilmektedir. Değişen sıcaklıklar ve basınçlar sonucunda karbon elementinin faz durumları Şekil 1.60'da gösterilmiştir [178-181].



Şekil 1.60. Karbon elementinin faz diyagramı [178-181]

Bir basınç atmosferinde grafit, katı karbonun termodinamik olarak kararlı tek şeklidir. Makul sıcaklıklarda dönüşümün gerçekleşme hızı esasen sıfırdır. Daha yüksek sıcaklıklarda dönüşümün gerçekleşme hızı artar. Elması bir basınç atmosferinde (argon gibi inert bir gazın) 4000 Kelvin'e kadar ısıtınca daha azı grafit haline geldiği gözlemlenmiştir. Elmas 200.000 atmosfer basıncında termodinamik olarak kararlı tek katı karbon formu olmasına rağmen, dönüşüm oranı yaklaşık 3000º K'nin altında yavaştır. Grafit, düşük basınçlarda katı karbonun kararlı formudur. Grafiti makul bir oranda elmas haline dönüştürmek için 100.000 atm basınç ve yaklaşık 4000 K sıcaklık gerekli olacaktır. Elmasın grafite geri dönüş hızı sıradan çevresel koşullar altında ölçülemez derecede yavaştır; tüm bu karbon-karbon bağlarını kırmak için yeterli termal enerji yoktur [178-181].

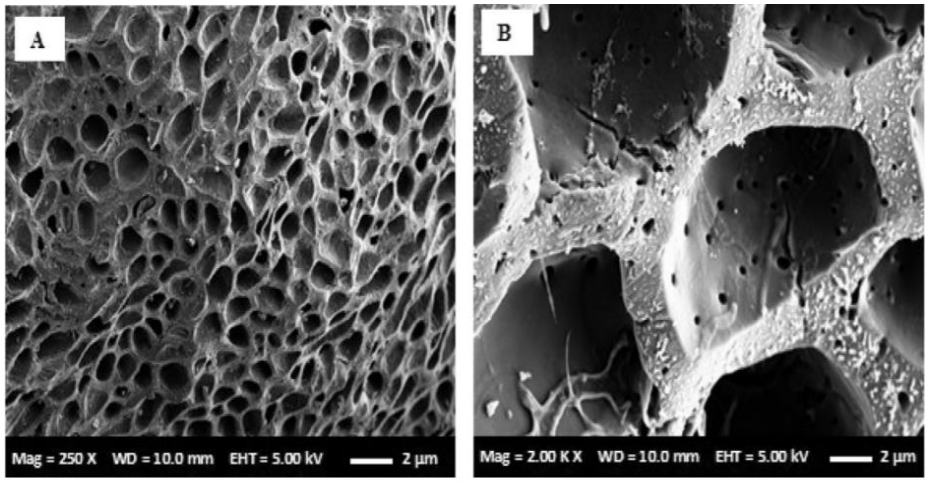
1.12. Aktif Karbon (Aktivasyon)

Aktif karbonlar organik esaslı olup yapısında yaklaşık %87-97 oranında karbon içermektedir. Aktif Karbonun literatürdeki diğer isimleri; Karbon, Grafit, Toz Aktif Karbon, Granül Aktif Karbon, Mineral Karbon, 7440-44-0, Aktif Kömür, Aktifleştirilmiş Odun Kömürü, Adsorba, Adsorbit olarak geçmektedir [182, 183]. Aktif karbonun temel kimyasal yapısı, saf grafitin yapısı ile benzerlik göstermektedir ama grafitten daha düzensiz amorf bir yapıya sahiptir [184]. Şekil 1.61'de aktif karbonun toz halindeki görüntüsü verilmiştir [185].



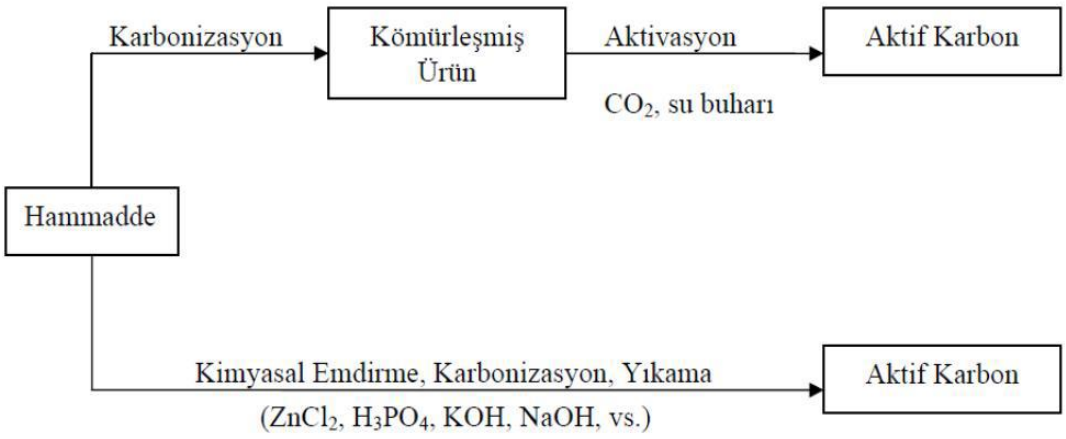
Şekil 1.61. Toz şeklinde aktif karbon görünümü (15-25 μm) [185]

Şekil 1.62'de aktif karbonun SEM mikro gözenekli yapısı şematik olarak görülmektedir[186].



Şekil 1.62. Aktif karbonun gözeneği -2µm (a) 250X büyütme, (b)2000X büyütme[186]

Aktif karbonun üretiminde temel iki işlem vardır. İlk adım karbonizasyonda, hammadde piroliz edilerek karbonlaşmış grafit benzeri aromatik yapılara dönüştürülür. İkinci adım ise aktivasyondur. Aktivasyon sürecinde, pirolizlenmiş numunede gözenekli yapıları geliştirip fazla sayıda gözenekler oluşturarak istenmeyen molekülleri uzaklaştırmak için planlanmıştır [182, 183, 187]. Şekil 1.63'te aktif karbonun üretimi gösterilmiştir [32].



Şekil 1.63. Aktif karbon üretim şeması [32]

Aktif karbon üzerindeki açık bulunan gözenekler, kirletici maddeleri yakalamasını sağlamaktadır. Aynı zamanda bu gözenekli yapılar; hızlı emme kinetiği, kullanılabilirlik, geniş yüzey alanı, tasarımı kolay gözenek yapısı, hidrofobiklik, geri dönüşümlü olma ve maliyet açısından da çeşitli avantajlar sunmaktadır [187-189].

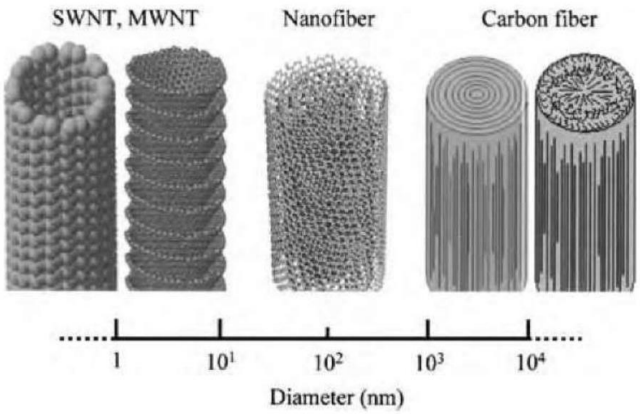
1.13. Karbon Lifin Tanımı

Karbon liflerin önemli özellikleri; sıcak ve nemli ortamlarda ve yorulma yüklerine maruz kaldıklarında çok iyi performans gösterirler. Nemi emmezler. Çok düşük ısıl genleşme katsayısına sahiptirler [146, 161, 190]. Karbon lifler, organik öncül liflerin çok yüksek sıcaklıklarda (1000-1500°C) oksijenli ve oksijensiz ortamda ısıl işlemler sonucunda lif ekseni boyunca grafit kristal düzenli yapısının oluşmasıyla elde edilen ve kütlece en az % 92 karbon elementi içeren lifler olarak tanımlanmaktadır. Karbon lifler, düzenli hekzogonal mikro yapısına sahiptir [191-197]. Karbon liflerin literatürdeki diğer isimleri; karbon elyaf, karbon fiberler, karbon filamentler, karbon iplikler ve karbon fitil (iplik) şeklinde tanımlandığı görülmüştür [94]. Şekil 1.64'te karbon liflerden oluşturulan iplik ve karbon kumaş gösterilmiştir [196, 197].



Şekil 1.64. Karbon liflerinden üretilmiş kumaş [196, 197]

Tek Duvarlı Nanotüpler (SWNT), Çok Duvarlı Nanotüpler (MWNT), çapların değişimi ise nanotüpler için 1- 10 nm arasında değişirken karbon lifler için 10^2-10^4 nm'ye kadar değişmektedir (Şekil 1.65) [198].



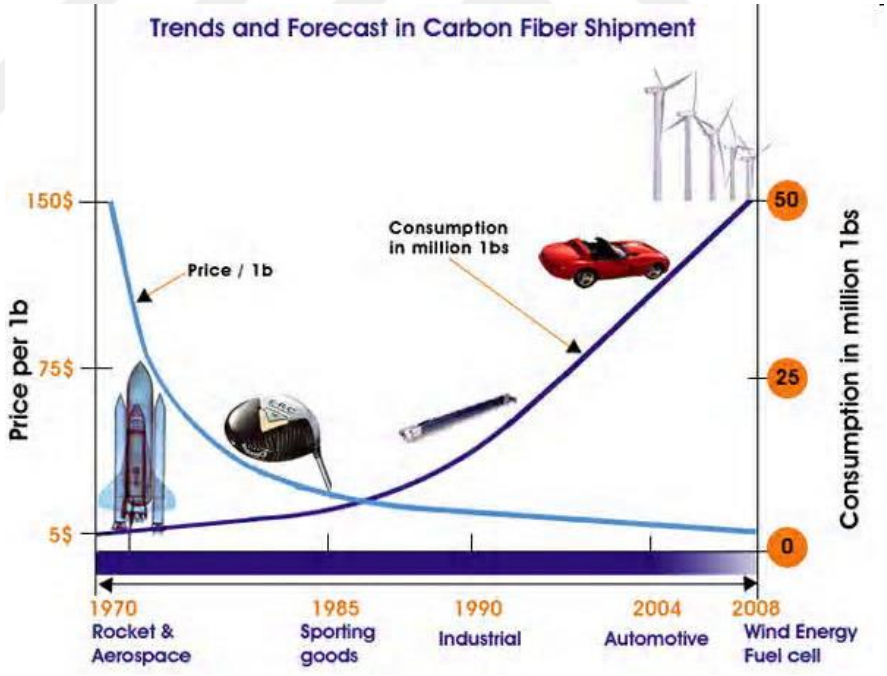
Şekil 1.65. Log ölçeğinde lif çapı boyutlarının karşılaştırması [198]

1.14. Karbon Lifin Tarihi

1879 yılında elektrik ampül filamanı olarak karbon lif kullanan Thomas Edison, hammadde olarak ilk bambu liflerini kullanmıştır. Daha sonra suni selülozu (rayon) karbon filamentlere dönüştürmeyi bulmuştur [28, 172, 199, 200]. 1959'da, ilk önemli tekstil sınıfı karbon elyaf, suni ipek (viskoz rayon) kumaştan ticari olarak üretilmiştir ve fenolik-matris kompozitin takviye elemanı olarak roket motorlarının çıkış koni parçalarında kullanılmıştır. 1964-1975 arası döneminde suni, PAN ve zift esaslı liflerden çok yüksek mukavemet ve yüksek modüllü karbon lifler oluşturulmuştur [201].

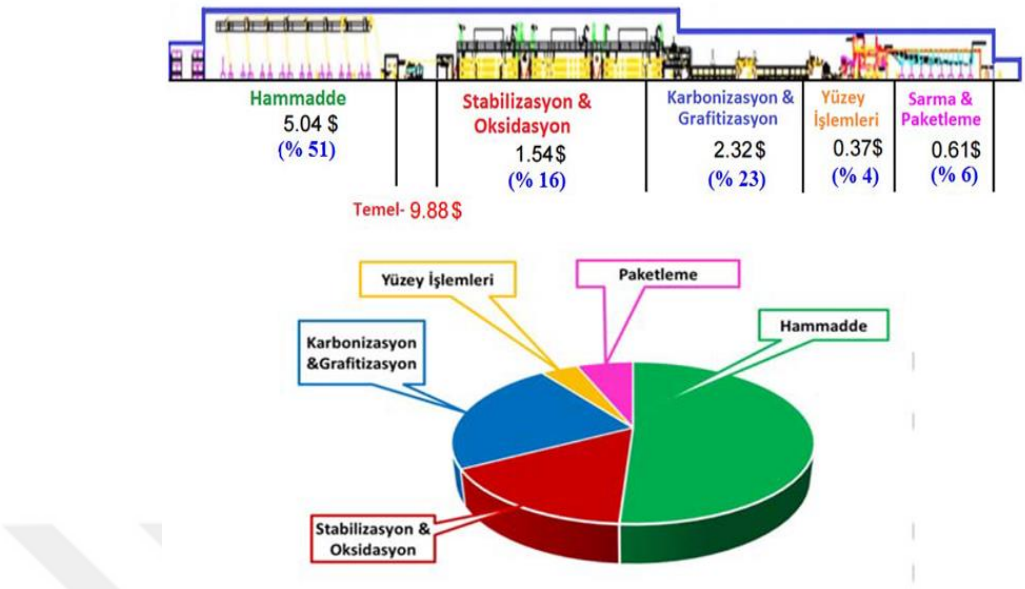
1.15. Karbon Lif Pazarı

Sekil 1.66'da karbon lifin 2008 yılına kadar olan tüketim miktarlarının durumu ve bu tüketim miktarlarının hangi alanlarda ne kadar olduğu görülmektedir [52, 202].



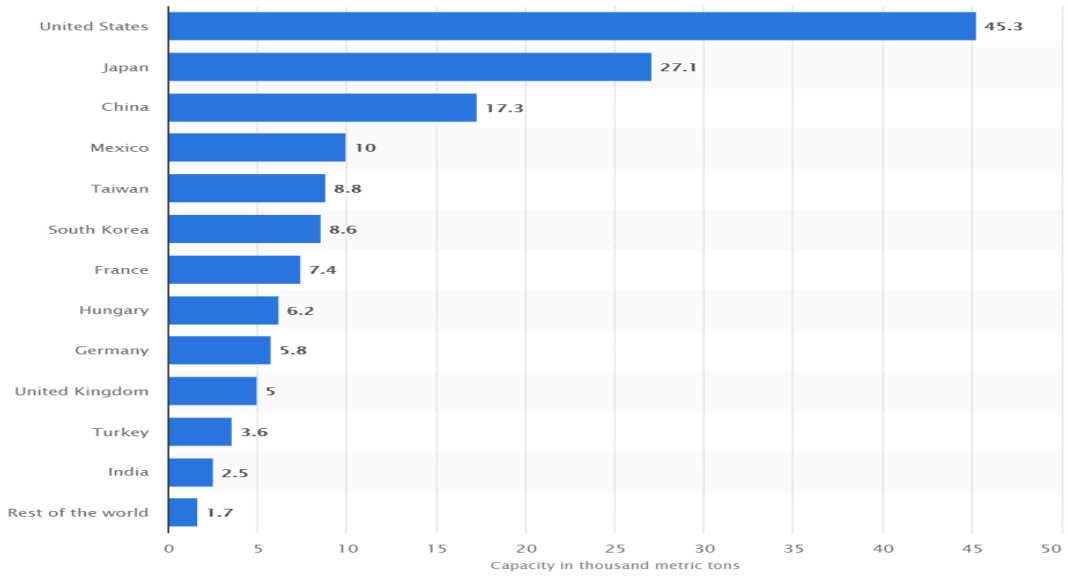
Şekil 1.66. Karbon liflerin tüketim miktarları [52, 202]

Şekil 1.67'de karbon lif üretiminde etki eden unsurların yüzdelik dilimlere dağılımları gösterilmiştir. Stabilizasyon ve karbonizasyon işlemleri toplam maliyetin %39'nu karşılamaktadır [203, 204].



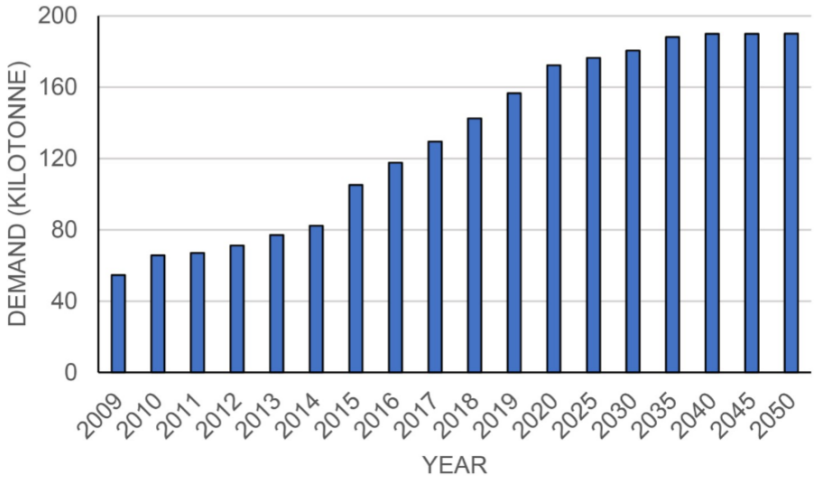
Şekil 1.67. Karbon lif üretim maliyetine etki eden faktörler [203, 204]

2018 yılında sekiz ülkede karbon lif üretildiği görülmektedir (Şekil 1.68) [205].



Şekil 1.68. Karbon elyaf üreten ülkeler [205]

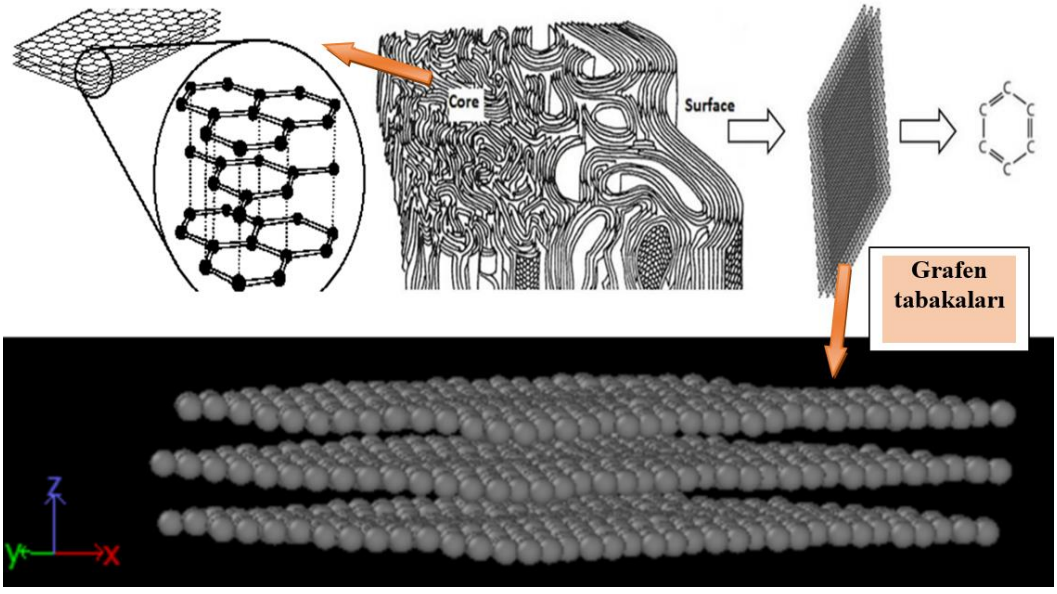
Karbon lif takviyeli polimer kompozitlerin (CFRP) dünya çapındaki pazar arayışları Şekil 1.69'da verilmiştir. CFRP'lere olan talep 2010'dan 2020'ye üç katına çıkmıştır ve 2050 yılına kadar 190 katı geçmesi beklenmektedir [206].



Şekil 1.69. Kilo-ton olarak küresel CFRP talebi [206]

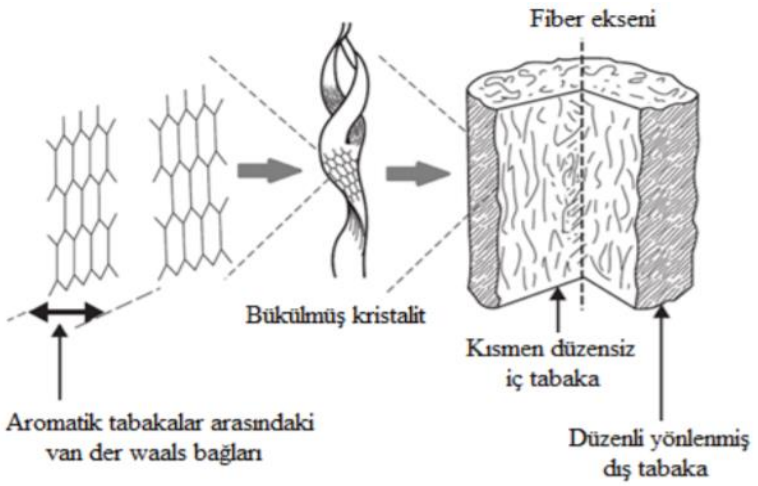
1.16. Karbon Lifin Morfolojik Yapısı

Karbon lifinin atomik yapısı grafite benzerdir. Karbon atomu içeren tabakalar (grafen levhalar) düzenli şekilde hekzagonal desende düzenlenmiştir [207, 208]. Şekil 1.70'te karbon lifinin moleküler yapı görünümü şematik olarak verilmiştir. Simüle edilmiş grafit yüzeyinin her biri toplam 1344 atom içinde 448 karbon atomu içeren 3 tabakalı yığılmış grafenden yapılmıştır. Grafen tabakaları x-y düzlemi boyunca yönlendirilir. Bu katmanlı tabakalar birbirinden etkilenmektedir [209].



Şekil 1.70. Karbon liflerin aromatik (halkalı) molekül yapısı [209]

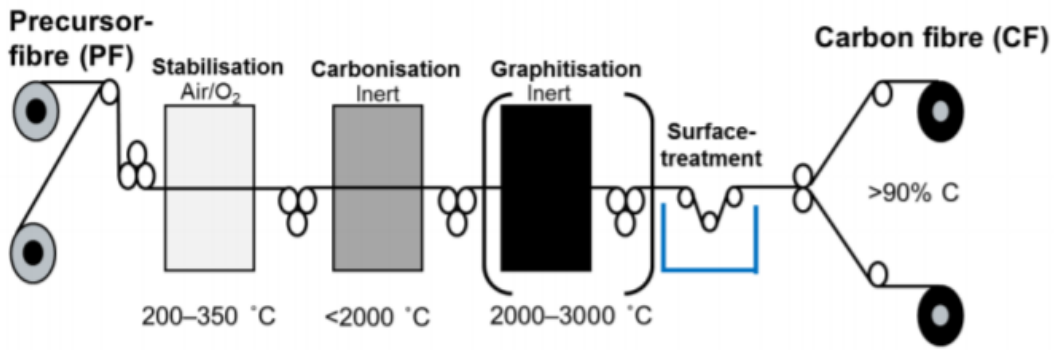
Şekil 1.71'de karbon liflerin yapısındaki lif eksenine paralel iki boyutlu karbon şeritler bulunmaktadır. Karbon liflerin mikro yapısındaki kıvrımlar arasındaki güçlü molekül içi bağlar mekanik özelliklerini etkilemektedir [204, 210, 211].



Şekil 1.71. Karbon lifin morfolojik yapısı [204, 210, 211]

1.17. Karbon Lif Üretimi

Karbon liflerin üretiminde kullanılan hammadde; öncül, prekursör (precursor) veya orijinal lifler olarak literatürde tanımı geçmektedir [52, 105]. Öncül liflerden karbon lif üretimi; iki zorunlu ve bir opsiyonel aşamadan oluşmaktadır. Bunlar sırasıyla; 1. Termal stabilizasyon (Oksidasyon), 2. Karbonizasyon, 3. Aktivasyon 4. isteğe bağlı grafitizasyon aşaması 5. Yüzey işlemleri 6. Boyutlandırma aşamasıdır [52, 170]. Şekil 1.72'de tüm polimerlerde kullanılan karbon lif üretim işlem aşaması sırası ile gösterilmiştir [212, 213].



Şekil 1.72. Karbon lifin üretim akış şeması [212, 213]

1.17.1. Termal Stabilizasyon Aşaması

Termal stabilizasyon (termal kararlılık) çok önemli ilk bir zorunlu yapılması gereken adımdır ve genellikle oksijence zengin hava atmosferinde gerçekleştirilir ancak bazen atmosfer ortamı yerine ozonla zenginleştirilmiş hava, sadece saf oksijen, sadece amonyak gazı, azot ve argon gazları gibi inert atmosferler de tercih edilebilir [214, 215]. Hava ortamında ilk olarak düşük sıcaklıkta (200-350°C) termal stabilizasyon ısıl işlemi yapılır ve sonrasında stabilize olmuş lifler elde edilir. Isıl işlemlerin amacı karbon olmayan atomların molekül yapıdan uzaklaştırmaktadır [214-216]. Şekil 1.73'te hammadde olarak PAN öncül lifi kullanılmıştır. Numunedeki tam siyah renge dönüşüm lifin termal kararlılığı hakkında ön bilgi vermektedir. Hammadde yeteri kadar termal kararlılık özelliği göstermediği takdirde karbonizasyon işlemleri sırasında lif formunu kaybetmektedir [217].



Şekil 1.73. PAN lifinin stabilizasyondan sonra renk ve molekül yapı değişimi [217-220]

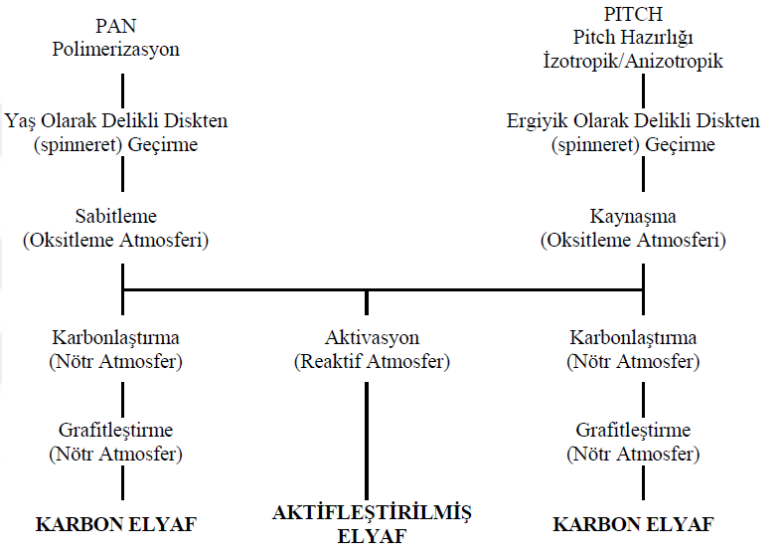
1.17.2. Karbonizasyon Aşaması

Karbonizasyon (karbonlaşma) aşaması; oksijensiz ortamda yüksek sıcaklıkta(1000-1500°C) stabilize liflere zorunlu olarak uygulanan ısıl işlem ile karbon olmayan atomların liften uzaklaştırılarak karbon life dönüşmesidir. Böylelikle halkalı yapılar

oluşarak grafit benzeri bir yapı elde edilir [200]. Karbonizasyon işleminde, inert(asal) gaz ortamında birinci ısıtma bölgesi (ön karbonizasyon/400-600°C) ve ikinci ısıtma bölgesi (ana karbonizasyon/600-1500°C) olmak üzere iki önemli bölge mevcuttur [221].

1.17.3. Aktivasyon Aşaması

Aktivasyon aşaması isteğe bağlı olarak karbonizasyon işleminden sonra gerçekleştirilmektedir (Şekil 1.74) [207, 222, 223].



Şekil 1.74. PAN ve zift (pitch) esaslı karbon lif ve aktivasyon üretimi [207, 222, 223]

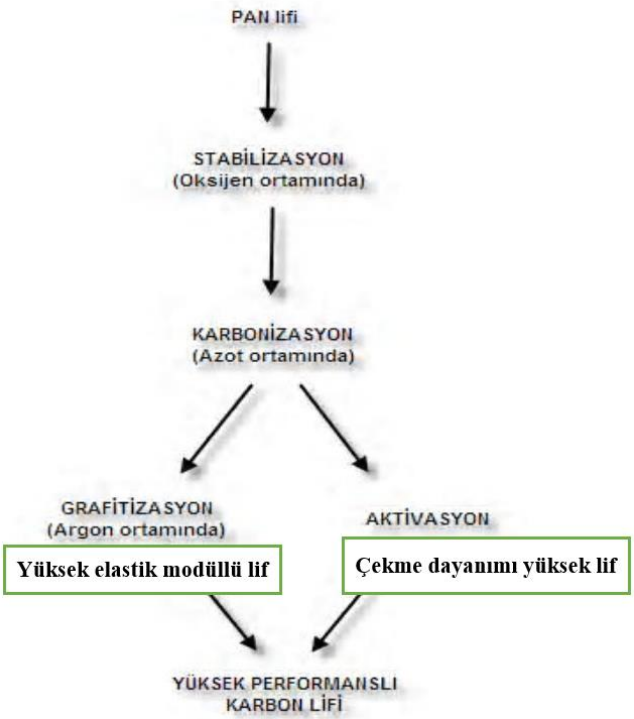
<u>Aktive edilmiş karbon liflerinin üretimi 3 adımda gerçekleşir [32, 224]:</u>

1-Termal stabilizasyon veya termal kararlılığın (yanma direncinin) sağlanması,

2-Karbonizasyon (Oksijensiz inert azot veya argon gaz ortamında),

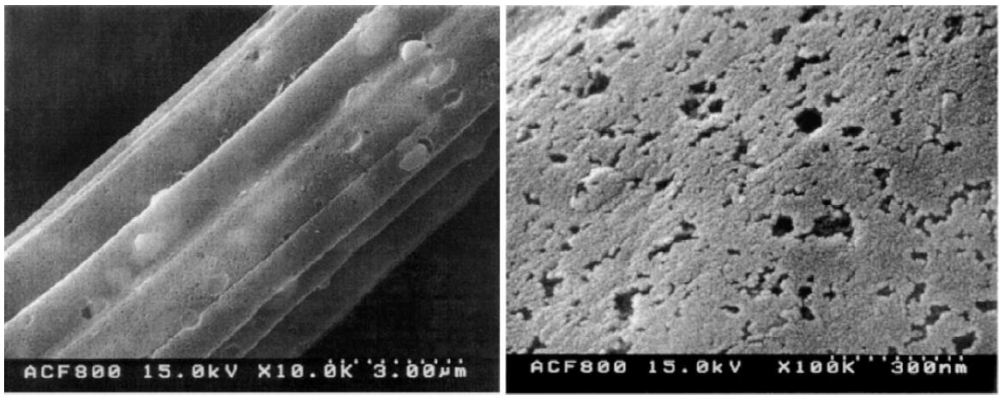
3-Aktivasyon (CO_2 ortamı porların/gözeneklerin miktarını hızlandırır, 850-1000°C)

Şekil 1.75'te PAN lifinin yüksek performanslı karbon lifine dönüşüm adımları verilmiştir. Karbonizasyon işleminin sonunda; grafitizasyon aşaması uygulandığında yapıda kristallenme artarak grafit karbon molekül yapısı oluşurken, aktivasyon işlemi ile aktif karbon oluşmaktadır. Grafitizasyon aşamasında 2500-3000°C arasında yüksek sıcaklıklarda devam edilerek karbon oranı yüksek daha düzenli bir yapı elde edilir. Aktivasyonda ise gözenekli yapı ile yüzey pürüzlülüğü artırılmaktadır [52].



Şekil 1.75. Yüksek performanslı karbon lif üretimindeki aktivasyon adımı [52]

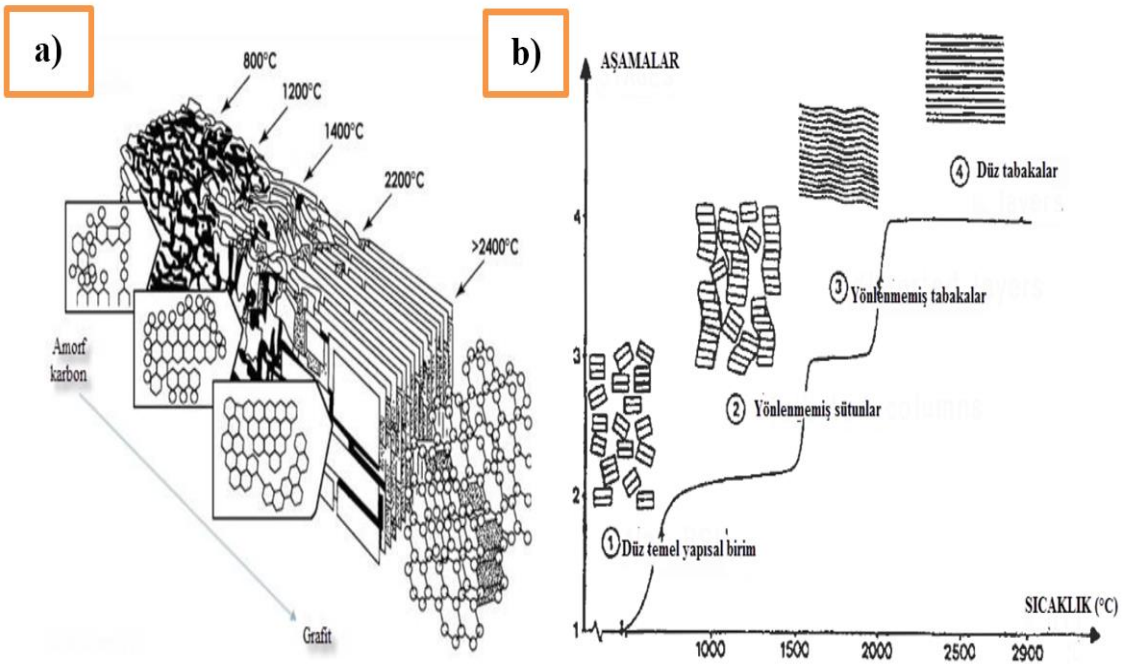
Aslında karbonizasyon işleminden sonra tüm lifler aktivasyon sürecini aslında yaşamaktadır [52]. Aktif karbon lifler, özellikle PAN veya selüloz esaslı lifleri hammadde olarak kullanmaktadır. Fiziksel veya kimyasal işlemlerle aktivasyon yapılmaktadır [225]. Şekil 1.76'da viskoz rayon esaslı aktif karbon liflerin yüzey yapısına bakıldığında maksimum gözenek çapı 300 Å olduğu literatürde tespit edilmiştir [224, 226].



Şekil 1.76. Viskoz rayon esaslı aktif karbon lifinin gözenekli yüzey yapısı FE-SEM: (a) 10X (3µm) ve (b) 100X (300 nm) [224]

1.17.4. Grafitizasyon Aşaması

Grafitizasyon (grafitleşme) aşamasında genellikle argon gazı kullanılır ve yüksek karbon oranlı (% 99) grafit esaslı bir ürün elde edilir. İsteğe bağlı olarak yapılmaktadır. Şekil 1.77 (a)'da polimerlerden karbon lifin oluşumundaki sıcaklığa bağlı olarak grafitizasyon etkisi ile iç yapıda meydana gelen yapısal değişimleri verilmiştir. Grafit yapının artmasından dolayı grafitleşmiş karbon lifi yüksek mekanik özelliklere ulaşmaktadır. Düşük sıcaklıklardan kademeli olarak sıcaklığın arttırılması (400ºC'den 2000ºC'ye kadar) ısıtılarak karbon atomları grafitik yapıya dönüştüğünde kayda değer miktarda katlanma ve bükülmeler gözlemlenebilir. Şekil 1.77 (b)'de grafitleşme üzerindeki sıcaklığın etkileri 4 aşamada gerçekleştirilmektedir. Birinci aşamada, 1000°C'ye kadar karbon tabaka düzlemleri düzgün şekilde yönlendirilmemiştir. İkinci aşamada, 1000-1500°C sıcaklık arasında düzgün yönlendirilmeyen grafen tabakaları birbirini sıkıştırarak düzenli hale geçmektedir. Üçüncü aşamada, 1500-2000°C grafen tabakalar arasında yanlış yönlendirme azalmaktadır. Dördüncü olan son aşamada ise, 2000°C'nin üzerindeki bozulan karbon grafen tabaka düzlemlerinin tavlanmasını içermektedir [227-229].



Şekil 1.77. Sıcaklığa bağlı olarak polimerdeki; (a) Grafit yapısının oluşumu, (b) Grafen tabakalarının yönlenme modellenmesi [227-229]

1.17.5. Yüzey İşleme Aşaması

Yüzey işlemesi olmamış karbon lifler, matris malzemeler üzerine iyi yapışmayan bir yüzeye sahiptir. Bu nedenle kompozit yapımında epoksi reçine ve erimiş haldeki metaller bu lifleri tam olarak ıslatmamaktadır. Karbon liflerin yüzeyinde hidrofil gruplar oluşturmak için yüzey işlemleri uygulanmalıdır. Bunun sonucunda, bu liflerden düşük kayma mukavemetine sahip kompozitler üretilir [230].

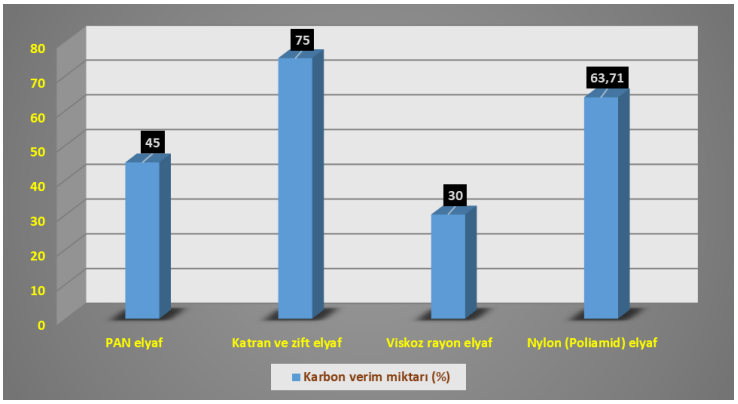
1.17.6. Boyutlandırma Aşaması

Boyutlandırma aşamasın zorunlu yapılmaktadır. Lifler, yüzey işlemesinden sonra sarım işleminde hasar görmelerini engellemek için kaplanmaktadır [231]. Kaplama malzemeleri, kompozit malzemeleri oluşturmak için kullanılan yapıştırıcı ile uyumlu seçilmelidir. Kaplama malzemelerinde; epoksi, polyester, naylon, üretan bulunmaktadır. Kaplanmış lifler, bobine sarılır. Bobinden lifler, çeşitli boyutlarda iplikler halinde bükülüp piyasaya sürülmektedir [99, 232].

1.18. Ticari Esaslı Karbon Lif Hammaddeleri

Kaliteli karbon lifine kolayca dönüştürülebilmede; dairesel kesit alanına, daha ince yapıya, iyi mekanik özelliklere, stabilizasyon-karbonizasyon aşamasındaki ısıl işlemlerde erimeyen ve geride yüksek değerli karbon verimliliğine ve bu karakteristik özelliklere sahip polimer öncül lifler gerekmektedir [233]. Endüstride PAN (Poliakrilonitril), zift (pitch) ve viskoz rayon (suni ipek) esaslı öncül lifler ticari olarak uygun görülmüştür.

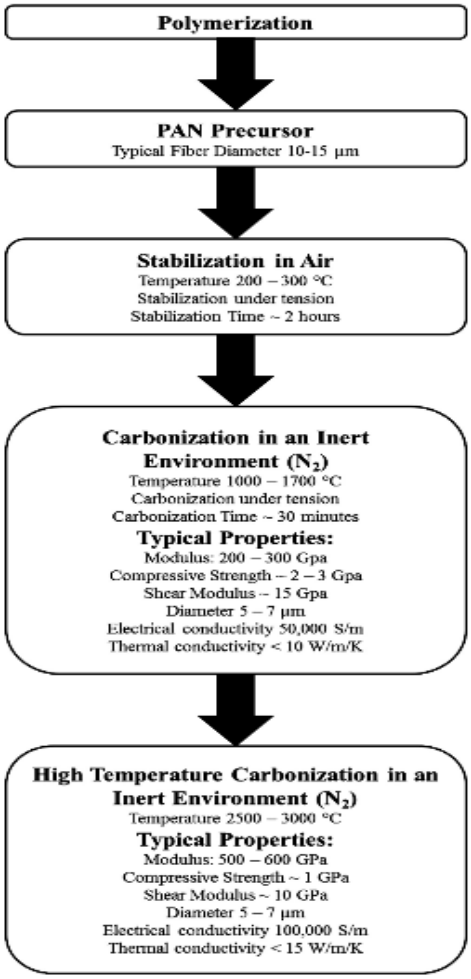
Tablo 1.18. Suni ve sentetik liflere ait teorik % karbon verimi [199, 234]



Tablo 1.18'de sentetik ve suni liflerden üretilen karbon liflerin verimi % olarak verilmiştir. 1 kg öncül liften elde edilen karbon % verimleri; PAN % 45-50, zift % 75-90, viskoz rayon % 20-30 olarak literatürde belirtilmiştir [199, 234].

1.18.1. PAN Esaslı Öncül Liflerden Karbon Lif Üretimi

Şekil 1.78'de karbonizasyon ve grafitizasyon arasında aşamalarda PAN polimerinin değişen mekanik özellikleri gösterilmiştir. Grafitizasyon aşamasına gelindiğinde ise elastik modülün arttığı gözlemlenmiştir [235]. Karbonizasyon sonrasında PAN lifinden üretilen karbon lifinin çekme dayanımı yaklaşık 3000 MPa ve elastik modulü de yaklaşık 250 GPa olduğu gözlemlenmiştir [236].



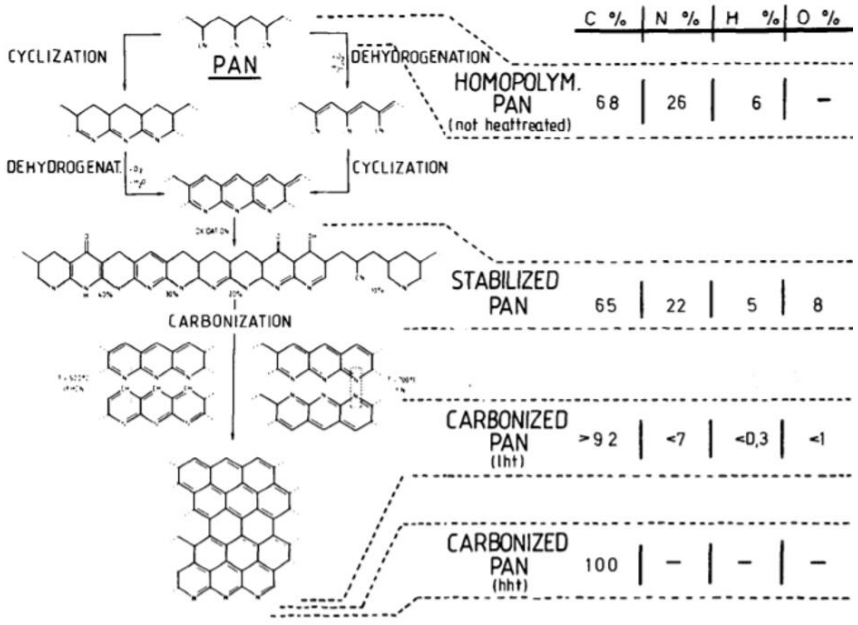
Şekil 1.78. PAN esaslı karbon liflerin özellikleri [235]

PAN esaslı karbon liflerin düşük sıcaklıklarda (200–1000°C), gaz çıkış şekilleri Tablo 1.19'da gösterilmiştir [237, 238].

Tablo 1.19. PAN esaslı liflerde sıcaklığın etkileri [237, 238]

Temperature (°C)	Observation	Interpretation
220	HCN evolved and O_2 chemically bonded	Ladder polymer formation and oxidation of polymer
260	Little changed. No modulus increased	No chain scission
300	Large CO_2 and H_2O evolution; also CO, HCN, and some nitriles. No modulus increased	CO_2 from –COOH groups in oxidized polymer No cross-linking
400	CO_2, H_2O, CO, HCN, and NH_3 evolved. Small evolution of C3 hydrocarbons and nitriles Modulus increased	Cross-linking by intramolecular H_2O elimination
500	Increased H_2 evolution. Some NH_3 and HCN evolved. Modulus increased	Cross-linking by dehydrogenation
600	Reduced H_2 evolution. HCN and trace N_2	Cross-linking by dehydrogenation
700	N_2, HCN, and H_2 evolution. Modulus increased	Cross-linking by dehydrogenation and evolution of N_2
800	Large increase in N_2, H_2, and HCN still evolved. Modulus increased	Cross-linking by evolution of N_2
900	Maximum evolution of N_2, some H_2, and traces of HCN. Modulus increased	Cross-linking by N_2 elimination
1,000	N_2 evolution decreases to approximately the same level as that at 800 °C. Trace H_2 evolved. Modulus increased	Cross-linking by N_2 elimination

Şekil 1.79'da PAN liflerinin karbonizasyon sırasında; kimyasal yapısındaki değişimleri ve elementsel oranları verilmiştir. Karbonizasyon aralığı 1200-1400°C arasında olmaktadır. Stabilizasyon işleminde hidrojenler havadaki oksijen yardımı ile koparılarak polimerin yapısından alınmaktadır. Karbon oranının arttığı gözlenmiştir [236].



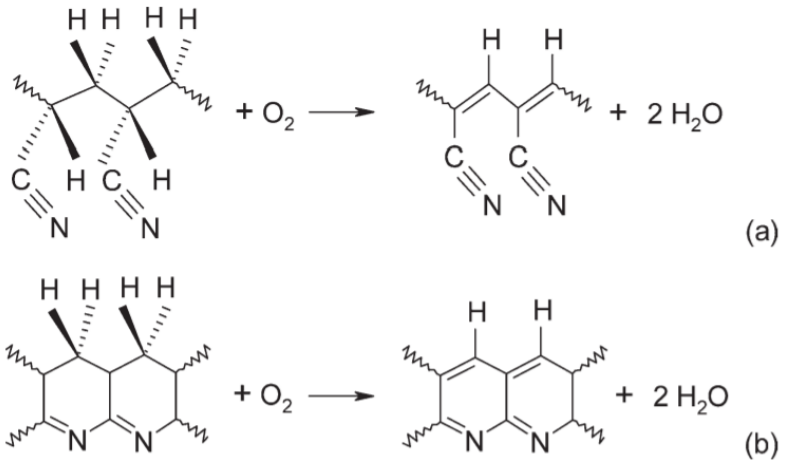
Şekil 1.79. PAN'nın piroliz işlemi sonucunda elementel analiz yüzdeleri [236]

1.18.1.1. Termal Stabilizasyon

Literatürde PAN'nın stabilizasyonu 180-300°C arasında gerçekleşmektedir. Yüksek ısıya maruz kalan lifler eriyebilir veya yanabilir. Sıcaklık düşük olursa tamamlanmamış stabilizasyon işlemi ortaya çıkar ve mukavemet bakımından zayıf karbon lifler üretilir bu da istenmeyen bir durumdur [239]. PAN lifleri için literatürede en iyi stabilize olma sıcaklığı 270°C olmalıdır [240]. Termal stabilizasyon aşamasında; de-hidrojen, oksidasyon ve halkalaşma olmak üzere üç önemli reaksiyon olmaktadır.

1.18.1.1.1. De-hidrojenasyon

De-hidrojenasyon (hidrojen uzaklaştırma) reaksiyonu, hidrojenlerin ve suyun polimerden uzaklaştırılmasıdır. Bu reaksiyon oksijensiz ortamda gerçekleşemez [239]. İlk olarak hidrojenler yapıdan uzaklaştırır ve karbon-karbon çift bağ oluşumu ile sonuçlanır. Bu olay halkalaşma reaksiyonu başlatır. Halkalaşma ile birlikte merdiven benzeri moleküler yapılar oluşur. Bu molekül yapılar, oksitlenmiş PAN liflerini ısıya dayanıklı ve yanmaz hale getirmektedir. Karbonizasyon sırasında zincir kopmaları azalmaktadır (Şekil 1.80) [241].

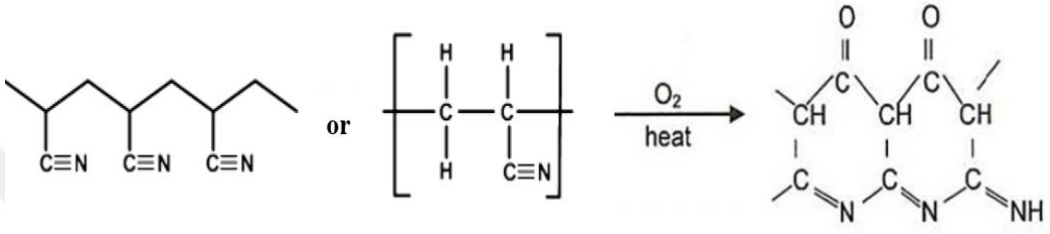


Şekil 1.80. Hava ortamındaki termal stabilizasyon işleminde PAN'nın dehidrojenasyon reaksiyonu: (a) ilk aşamada hidrojenlerin bağlanması, (b) Aromatik PAN [241]

De-hidrojenasyon işlemleri ile birlikte de-polimerizasyon reaksiyonu da meydana gelmektedir. Bu reaksiyon ile polimerin molekül yapısı bozularak yeni molekül yapı şekline dönüşmeye başlamaktadır [52].

1.18.1.1.2. Oksidasyon

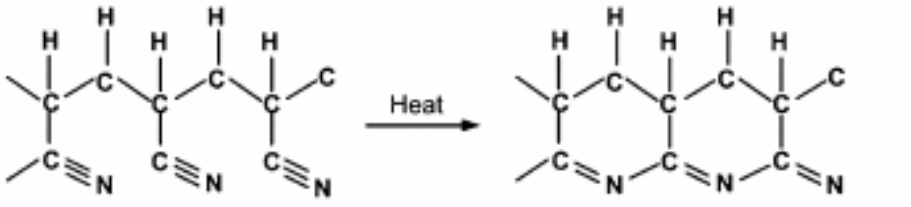
Ticari PAN esaslı öncül liflerine hava ortamında 200-300°C'de oksitadif termal stabilizasyon aşaması uygulanır [52, 242]. Bu reaksiyonda; hidrojenler bileşikten uzaklaştırılıp halkalı yapı elde etmek için polimere oksijen emdirilir. Hem de-hidrojenasyon hem de halkalaşma reaksiyonlarının içerisinde oksidasyon reaksiyonları da olmaktadır (Şekil 1.81) [52, 239, 243].



Şekil 1.81. PAN'nın oksidasyon reaksiyonundaki molekül yapısı [52, 82, 239, 244, 170]

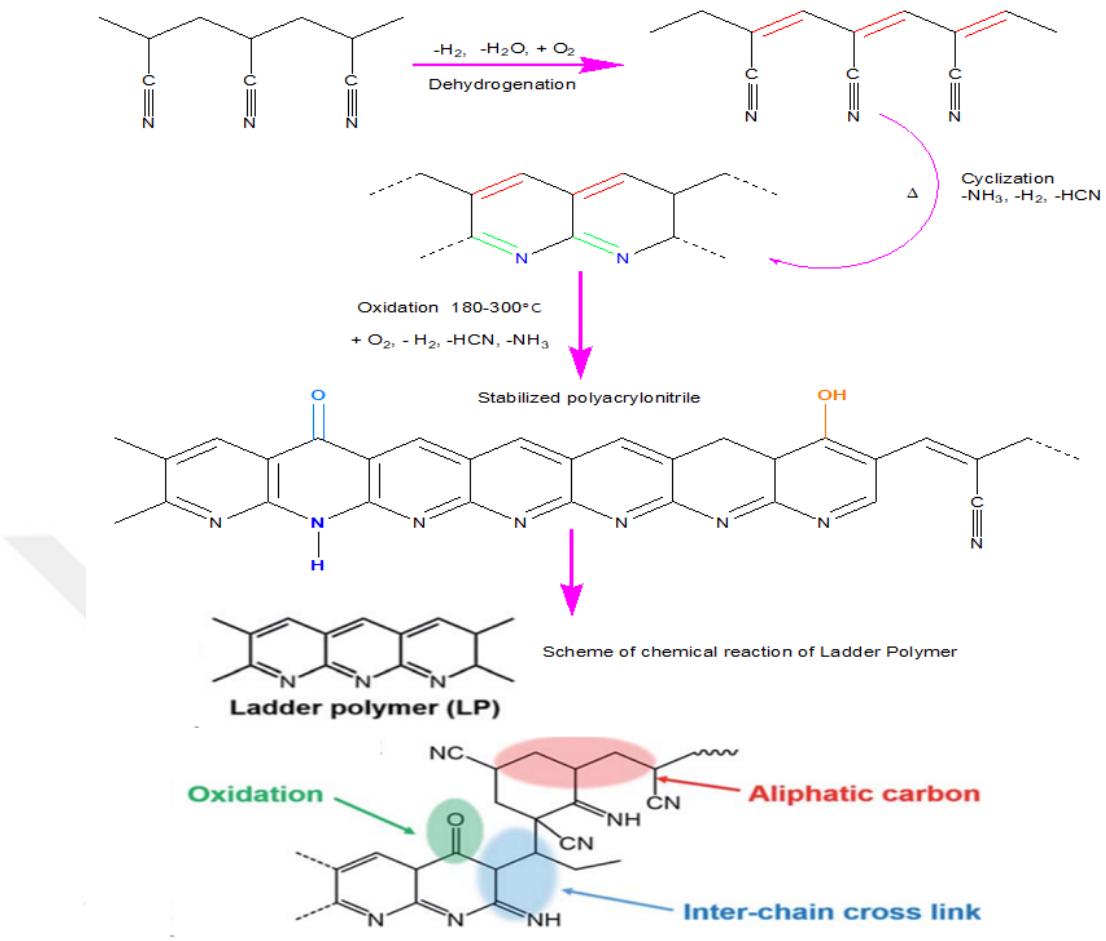
1.18.1.1.3. Halkalaşma

Bu reaksiyon, öncül polimerdeki nitril gruplar ile gerçekleşmektedir. Halkalaşma ve de-hidrojenasyon reaksiyonu ile birlikte merdiven benzeri moleküler yapılar oluşmaktadır. Şekil 1.82'de de-hidrojenasyon reaksiyonu ile gerçekleşen tamamen halkalaşmış hegzagonal (altıgen) yapı modeli mevcuttur [52, 241, 245].



Sekil 1.82. PAN'nın tamamen halkalaşmış yapısı [52, 241, 245]

PAN'nin stabilizasyon reaksiyonlarının temel formları, PAN'ın zincir içi polimere (LP) dönüştüren kimyasal reaksiyonlar Şekil 1.83'de gösterilmektedir. Moleküler yapı; çapraz bağlanma, alifatik karbon ve karbonil gruplarından oluşmuştur [246-250].



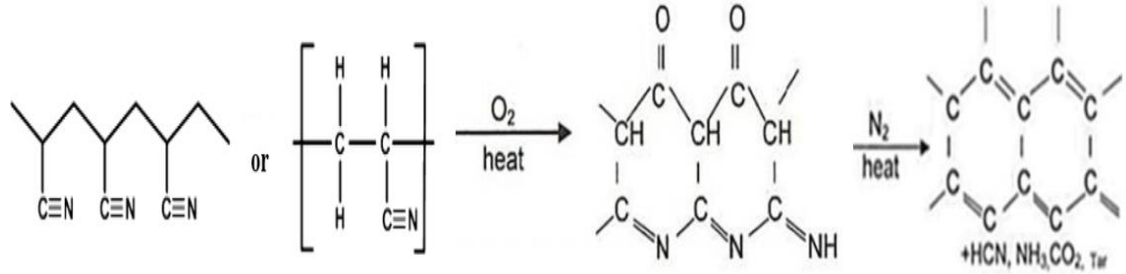
Şekil 1.83. Stabilizasyonda PAN'nın halkalı yapıya dönüşümü [246-250]

Termal stabilizasyon aşamasında, PAN polimer yapısındaki C≡N (Nitril) bağları, C=N (Nitrilo) bağlarına dönüşmeye başlayacaktır. Dönüşüm oranı ortamdaki oksijen miktarına bağlıdır. C≡N bağı bir C=N bağına dönüştürüldüğünde, bağıl zincirler arasındaki bağlanma enerjisi önemli ölçüde azalır. Bu nedenle, oksitlenmiş liflerin mukavemeti azalmaktadır. Oksidasyon sırasında başlangıçta oksijen, life çok hızlı bağlanır ve zamanla bu kimyasal bağ yavaşlamaya başlamaktadır. Nitril gruplarının daha fazla dönüşümü ile liflerin direnci azalacak ve stabilize (veya oksitlenmiş) liflerin elastik modülü azalacaktır [250-252].

1.18.1.2. Karbonizasyon

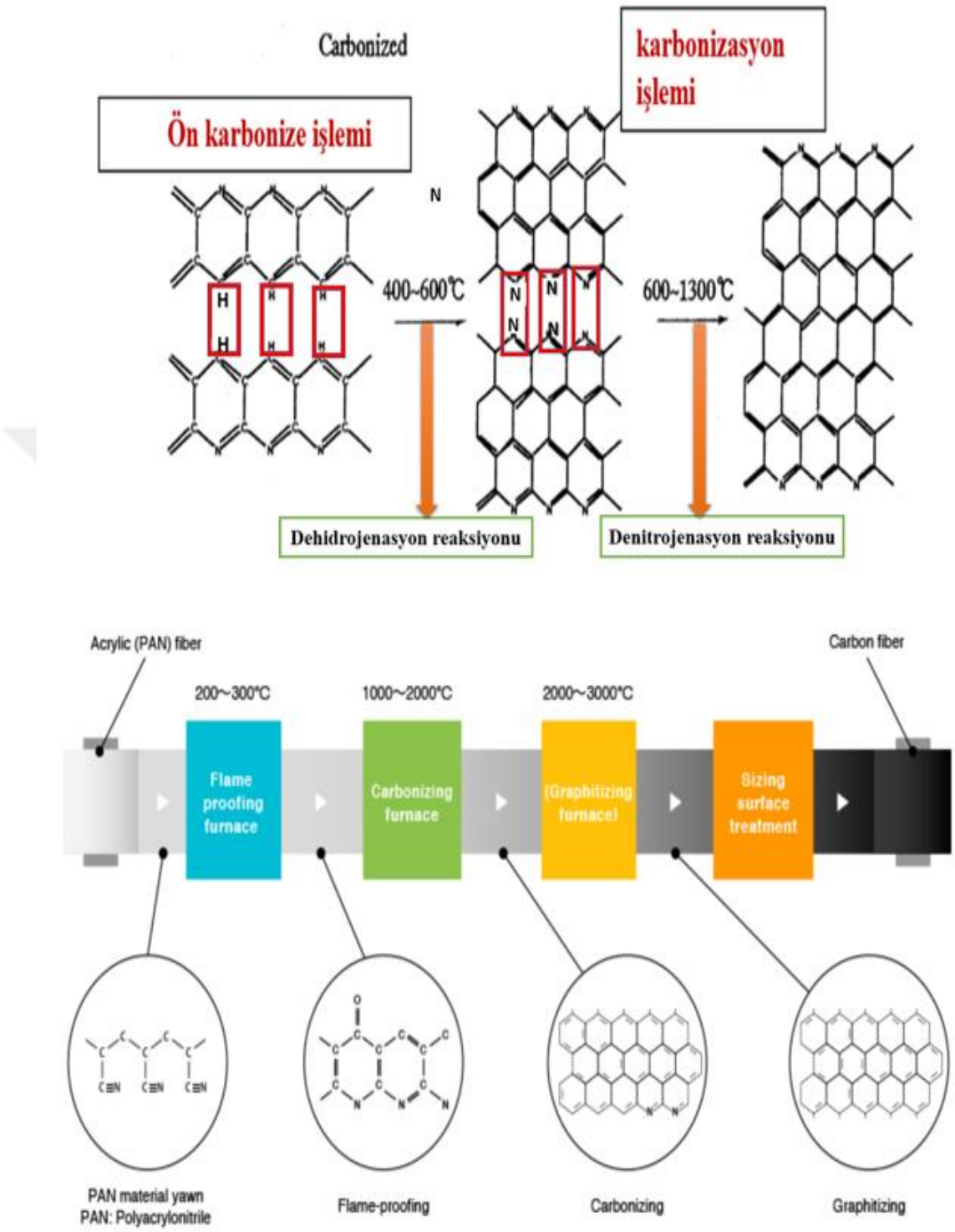
Karbonizasyon aşamasında, oksijensiz ortamda 1000-2500°C sıcaklık aralığında ısıl işlem ile stabilize lifin karbon life dönüştürülmesi gerçekleşmektedir [52]. Stabilizasyon ve karbonizasyon aşamalarında oksijen, nitrojen ve hidrojen atomları uzaklaştırılır.

Karbon lif işleminin her adımında sıcaklık arttıkça karbon atomu kalır ve diğer atomlar molekülden uzaklaşır. Karbonizasyon aşamasında karbon dışındaki tüm elementler; hidrojen siyanür (HCN), su (H_2O), karbon monoksit (CO), karbondioksit (CO_2), nitrojen (N_2), hidrojen (H_2) ve amonyak (NH_3) yapıdan uzaklaşmaktadır. Bu sıcaklıkta, okside edilmiş polimerde bulunan hidroksil grupları çapraz bağlanmayı başlatmaktadır. Bu da halkalaşmayı arttıracaktır. Karbonizasyon sonunda elementel miktarlar incelendiğinde; karbon % 92'ye artmakta, azot % 7'ye azalmakta ve hidrojen % 0.3'ten daha az olmaktadır [52, 246-250]. Karbonizasyon işlemindeki azot ortamı lifin parçalanmaları engellenmektedir ve liflerin yavaş bir şekilde ısınması sağlanarak lifleri yüksek ısıda parçalanması önlenmektedir (Şekil 1.84) [170, 244].



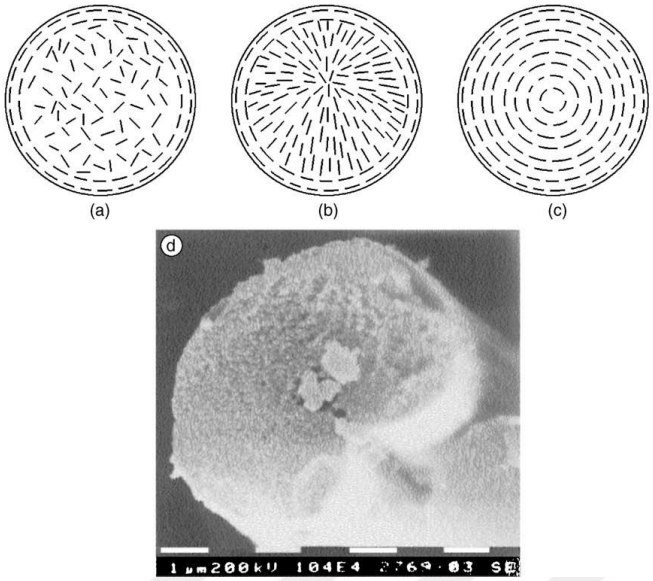
Şekil 1.84. PAN'nın stabilizasyondan karbonizasyona kadar halkalaşma [170, 244]

Şekil 1.85'de dönüşüm aşamalarının her bir adımındaki kimyasal değişimleri verilmiştir. PAN öncül lifler, 180–200°C'nin üzerine ısıtıldığında, otokatalitik halkalaşma reaksiyonu, bir serbest radikal mekanizma yoluyla gerçekleşir. Stabilizasyon işlemi ile karbonizasyon aşamasında yüksek sıcaklıklara dayanabilmesi sağlanır. 400-600°C aralığında inert azot gazı ortamında ön karbonizasyonda proliz işlemi uygulanmaktadır. Burada oksijen, azot ve hidrojen uzaklaştırılmaktadır. Daha sonra, 600-1300°C'de inert azot gaz ortamında asıl karbonizasyon işlemi uygulanarak azot atomları moleküler yapılardan gider. Böylelikle birleşmeler meydana gelerek grafen tabakaları oluşturmaktadırlar. Kısmen karbonize olmak için ön karbonizasyon şarttır. Karbonizasyon işlem sonrasında karbon olmayan tüm atomlar moleküler yapılardan tamamen uzaklaştırılır [221, 234, 253, 254].



Şekil 1.85. PAN'nın moleküler kimyasal yapı değişimi [221, 234, 253, 254]

PAN öncül lifler piroliz işleminden önce ve sonra anizotropik bir yönelim gösterirler ve ısıl işlem sırasında kolaylıkla gerilebilirler (Şekil 1.86) [255].



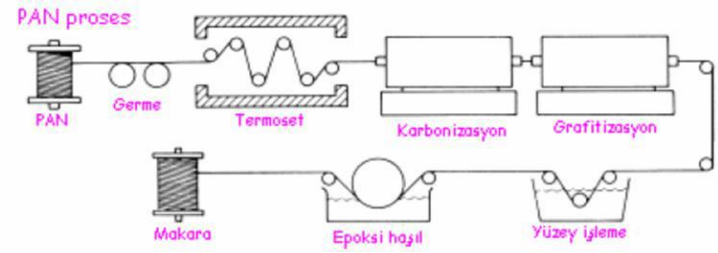
Şekil 1.86. PAN iç yapısının şematik görüntüsü: (a) izotropik merkez ve yönlendirilmiş yüzey tabakası; (b) merkez ve yüzey katmanlarının farklı yönelimi; (c) bir tür hakim yönelim; (d) poliakrilonitril karbon liflerin çalışma yüzeyi SEM (1µm) [255]

1.18.1.3. Grafitizasyon

Grafitleşme, PAN esaslı öncül liflerinin işlenmesinde isteğe bağlı olarak yapılan son aşamadır. Argon gazı ortamında % 99 karbon oranı ile grafit esaslı lifler elde edilmektedir. Grafitleşme aşamasında karbonlaşma ve stabilizasyon aşaması gibi lif kayıpları meydana gelmez. Aksine lif ekseni yönünde daha düzenli bir yapının oluşmasını sağlamaktadır [52].

1.18.1.4. Yüzey İşleme

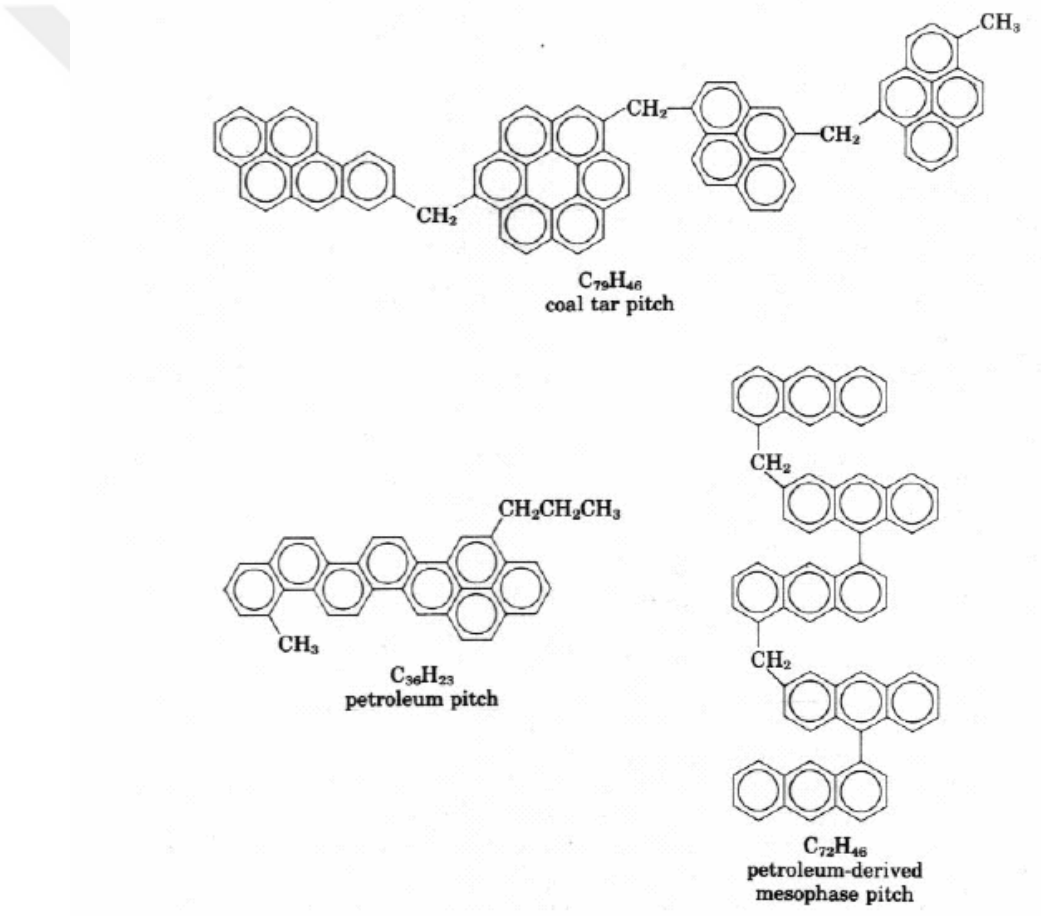
Özellikle PAN karbon lifleri üzerine yüzey işlemleri yapılmaktadır. Şekil 1.87'de PAN liflerine yüzey işleme süreci şematik olarak gösterilmiştir [199].



Şekil 1.87. PAN esaslı karbon liflerin yüzey işleme adımları [199]

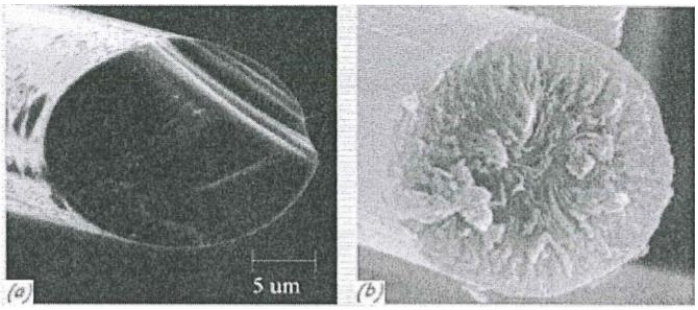
1.18.2. Zift Esaslı Öncül Liflerden Karbon Lif Üretimi

Zift (Pitch), organik maddelerin piroliz sonucu veya katranın distilasyonu (damıtma) sonucunda üretilmektedir. Zift esaslı liflerin flament halinde üretimine bakıldığında; zift yüksek sıcaklık ile yumuşama noktasına getirilir. Daha sonra basınç yardımıyla düzelerden geçirilir. Ardından eriyik polimer, cihazın soğutma kısmında zift tekrar katı hale gelir ve moleküler yöneliminin artmasını sağlayarak bir bobine sarılmaktadır [204]. Temsili zift malzemelerin moleküler yapıları Şekil 1.88'de görülmektedir. Ziftin moleküler yapısına bakıldığında aromatik gruplar içerdiği görülmektedir [256].



Şekil 1.88. Zift çeşitlerinin molekül yapısı [256]

Piyasada katran ve ziftten elde edilen hammaddeler; izotropik ve anizotropik (mezofaz) zift olmak üzere iki farklı özelliklere sahip yapılar mevcuttur (Şekil 1.89) [199, 257, 258].



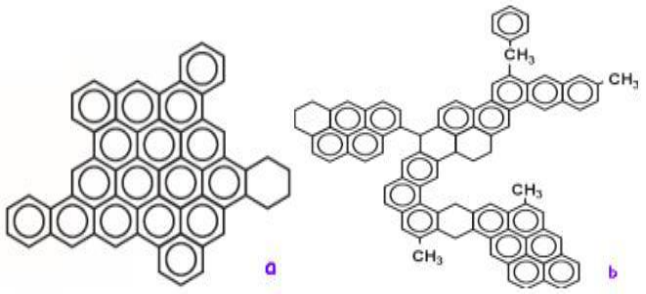
Şekil 1.89. (a) İzotropik, (b) Mezofaz esaslı karbon liflerin SEM (5µm) [199, 257, 258]

Stabilizasyon ve karbonizasyon işlemleriyle birlikte ağırlık kaybına bağlı öncül lif çaplarında azalma gözükmektedir (Tablo 1.20) [244, 259].

Tablo 1.20. Zift esaslı karbon lifte oluşan ağırlık kaybı [244, 259].

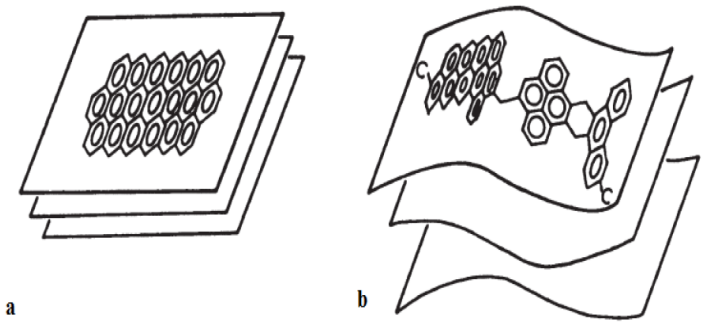
İşlem	Kütle kaybı (%)	Çapdaki azalma (%)	Lineer büzülme (%)
Stabilizasyon	13	20	18
Karbonizasyon	51	27	17
Toplam	57	42	32

İzotropik ziftin oksidasyon reaksiyonu oldukça uzundur ve endüstriyel olarak fazla tercih edilmemektedir. Bu tür düşük kaliteli karbon lifler, çeşitli plastiklerle dolgu maddeleri ve ısı yalıtım malzemeleri olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.90) [199, 256].



Şekil 1.90. Model yapıları: (a) Taş kömürü katranı kaynaklı izotropik karbon lif, (b) zift kaynaklı izotropik karbon lif [199, 256]

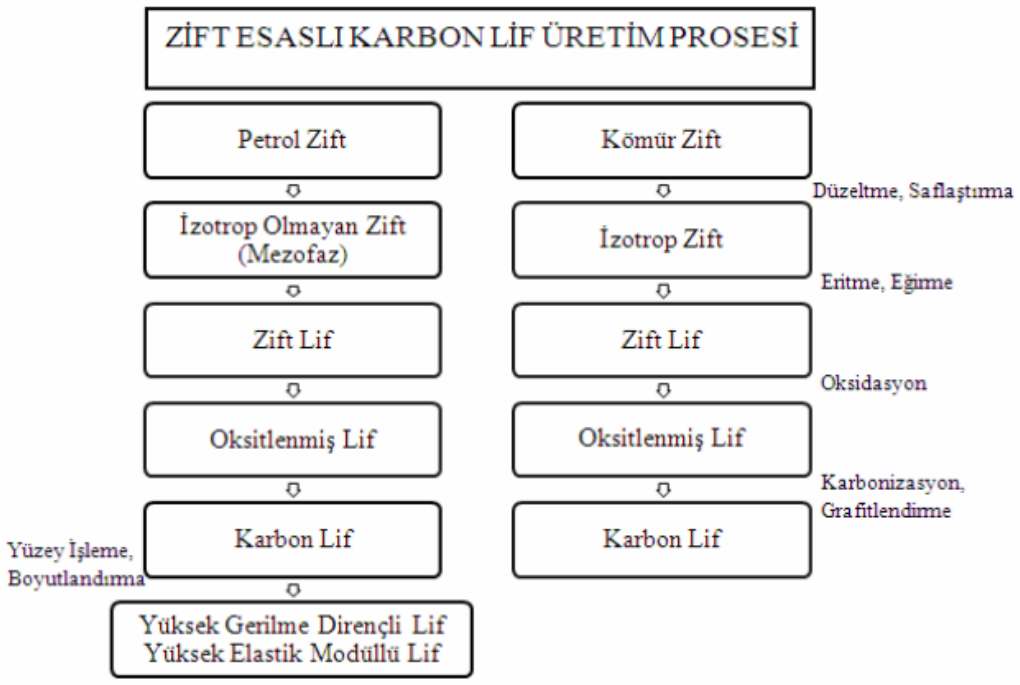
Şekil 1.91'de taş kömürü katranından üretilen yapı aromatiktir [230, 257, 260].



Şekil 1.91. (a) Kömür katmanı kaynaklı mezofaz karbon lifi, (b) petrol kaynaklı mezofaz karbon lifi [230, 257]

1.18.2.1. Termal Stabilizasyon

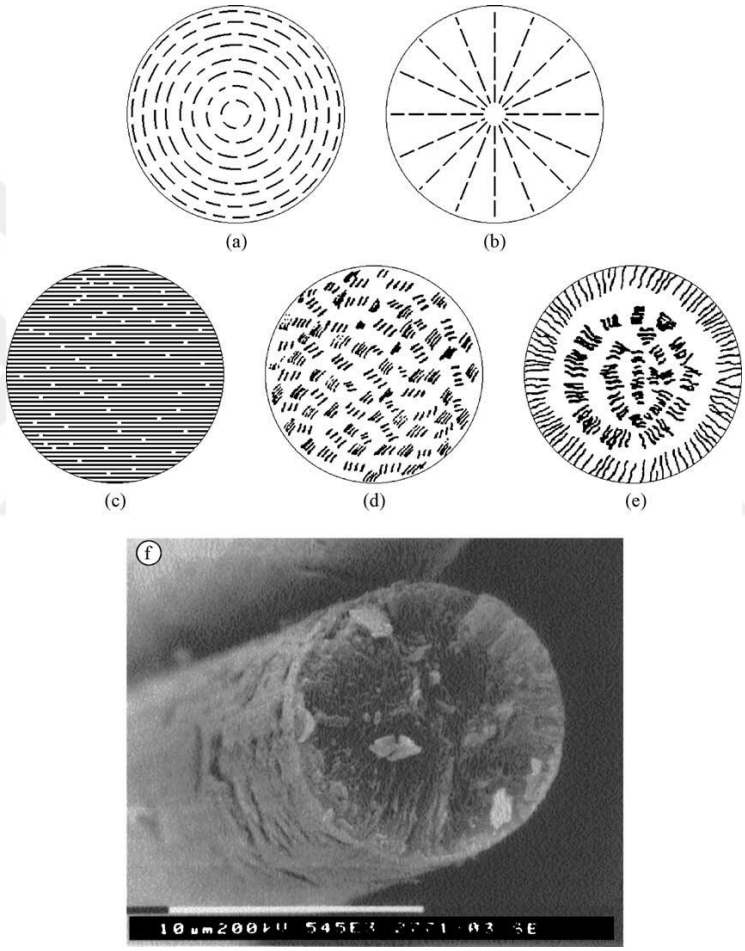
Stabilizasyonda zift öncül lifleri yüksek sıcaklıklarda ve yüksek ısıtma hızlarında ilk olarak işlem yapılmamalıdır. Oksidasyon reaksiyonlarının daha hızlandırır ve ziftin yapısında bulunan aromatik (halkalı) yapıları bozmaktadır. Böylece bir sonraki aşama olan karbonizasyon aşamasında liflerin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir [204]. Stabilizasyon; 250-400°C arasında işlem yapılmaktadır. Karbonizasyon; 1000-1500°C arasında işlem yapılmaktadır (Şekil 1.92) [170].



Şekil 1.92. Zift esaslı karbon lif üretimi [170]

1.18.2.2. Karbonizasyon

Zift için 440-450°C üzeri sıcaklıklarda lif çekimi oldukça zor olmaktadır, bu işlem sıcaklığı önemlidir. Zift esaslı stabilize lifler inert azot gazı ortamında, 900-1000°C'de birkaç dakikalık bir ön karbonizasyon işlemi uygulanmaktadır. Zifttten elde edilen liflerin karbonizasyonu sırasında CH_4 ve H_2 gibi gazlar açığa çıkmaktadır. Lifte ağırlık kaybı olmaktadır (Şekil 1.93) [170, 199, 204, 255].



Şekil 1.93. Zift esaslı karbon liflerin kesit modelleri: (a) Soğan kabuğu tipi yapı (teğet); (b) radyal yapı; (c) P-serisi elyafın yapısı; (d) izotropik yapı TP; (e) tip elyafın yapısı; (f) P-25 mezofaz zift karbon liflerin çalışma yüzeyi SEM (10µm) [255]

Zifttten karbon lif üretimi esnasında yapıdaki element analizi değerleri Tablo 1.21'de verilmiştir [170, 261].

Tablo 1.21. Zift esaslı karbon liflerin elementel analizi [170, 261]

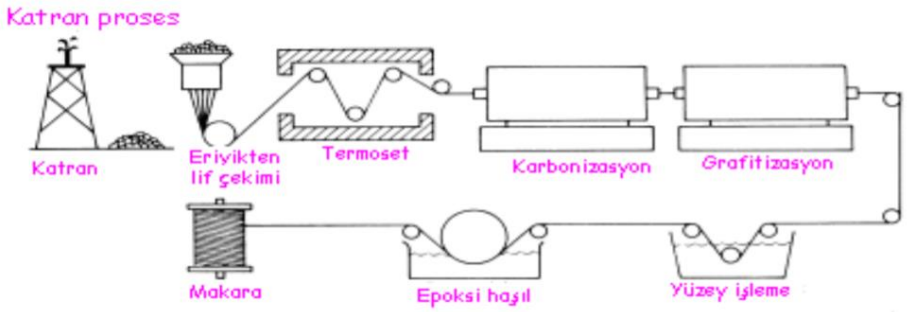
Numune	H/C Atom oranı	Element		w/%	
		C	H	N	O
Zift hammaddesi	0.54	92.03	4.36	0.35	3.26
Çekilmiş lif	0.53	90.40	4.25	0.40	4.95
Stabilize lif	0.41	80.13	2.91	0.45	16.51
Karbonize lif	0.02	95.90	0.16	00	3.92

1.18.2.3. Grafitizasyon

Grafitizasyonda tabakalar, kristalin grafit yapısına yaklaşır. Bu işlem sadece mezofaz zifften esaslı karbon liflere uygulanabilmektedir. Grafitizasyon yaklaşık 3100ºC'de tutulmaktadır [204].

1.18.2.4. Yüzey İşleme

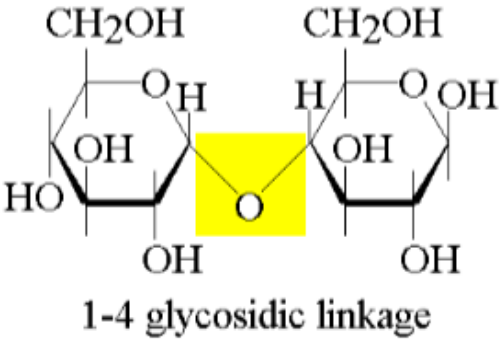
Karbonizasyon ve grafitizasyon işleminden sonra üretilen zift esaslı karbon liflerin ıslanabilirlik özelliği az olduğundan dolayı kompozit yüzeylerde kimyasal bağlar zorlaşmaktadır. Zift esaslı karbon liflere diğer karbon lifler gibi yüzey işleme ve haşıl uygulanmaktadır (Şekil 1.94) [170, 204, 262].



Şekil 1.94. Taş kömürü katranı ve zifttten karbon lif üretimi [170, 204, 262]

1.18.3. Viskoz Rayon Esaslı Öncül Liflerden Karbon Lif Üretimi

Selüloz öncülü, β-(1-4) glikozidik bağlarla bağlanan glikozidik esaslı molekül yapısı Şekil 1.95'te gösterilmiştir. Bir şeker türevinin hemiasetal veya hemiketal grubuyla başka bir molekülün -OH grubu arasındaki kovelent bağları ile glikozidik bağ oluşmaktadır [263, 264].



Şekil 1.95. Glikozidik bağ gösterimi [263, 264]

Selüloz maddesi direkt olarak karbon lif üretimi zor olduğu için öncelikle rejenere selüloz esaslı öncül lifler üretilmekte daha sonra bu öncüllerden karbon lif üretilmektedir [199, 230].

1.18.3.1. Termal Stabilizasyon ve Karbonizasyon

Tang ve Bacon, selülozun karbona dönüştürülmesinde de-hidrasyon yani lifte hidroksil (-OH) kayıpları olmaktadır. Aşağıda belirtilen dört basitleştirilmiş temel aşamaların gerçekleştiğini belirtmişlerdir [265];

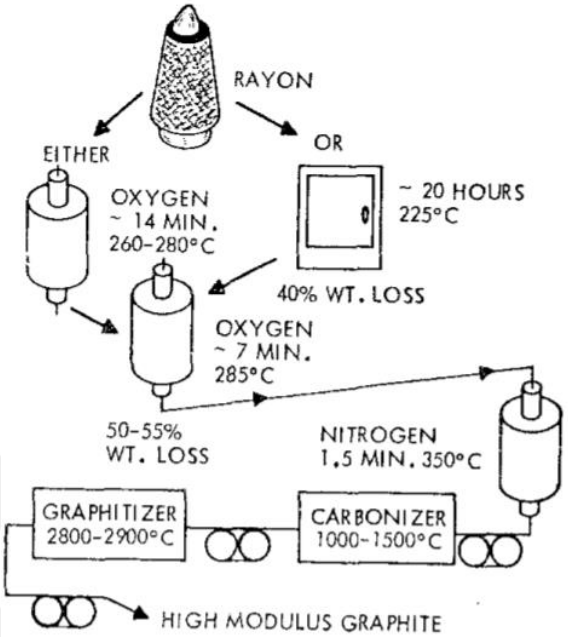
Aşama I: Yanal düzende küçük bir değişiklik derecesi ile yaklaşık olarak %12 oranında emilen suyun (25–150°C) fiziksel olarak dışarı salınımı (selülozun emdiği suyun lif içinden atılma olayı),

Aşama II: Selülozun yapısında bulunan (–H) ve (–OH) kısımlarının dehidrasyonu 150–240°C stabilizasyon aşamasında olmaktadır. FT-IR analizinde, (–C=O) ve (–C–C–) 'nin artarak de-hidrasyon reaksiyonun intra-moleküler olduğunu gösterir.

Aşama III: H_2O, CO ve CO_2 gazlarının oluşumuna yol açan serbest radikal reaksiyonu 240-400°C arasındaki stabilizasyon ve ön karbonizasyon aşamasında glikozidik bağın ısı etkisi ile ayrılması sonucunda (C=O) ve bazı (C-C) bağları oluşmaya başlamaktadır.

Aşama IV: Halkalaşma reaksiyonu 400°C ve üzeri sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Her bir selüloz birimi, dört karbon (C) atomu içeren yapıya dönüşerek -H'nin 400°C'nin üzerinde grafit benzeri bir yapıya sahip bir C polimerine çıkarılmasını içeren yoğunlaştırma reaksiyonları yoluyla polimerize olmaktadır.

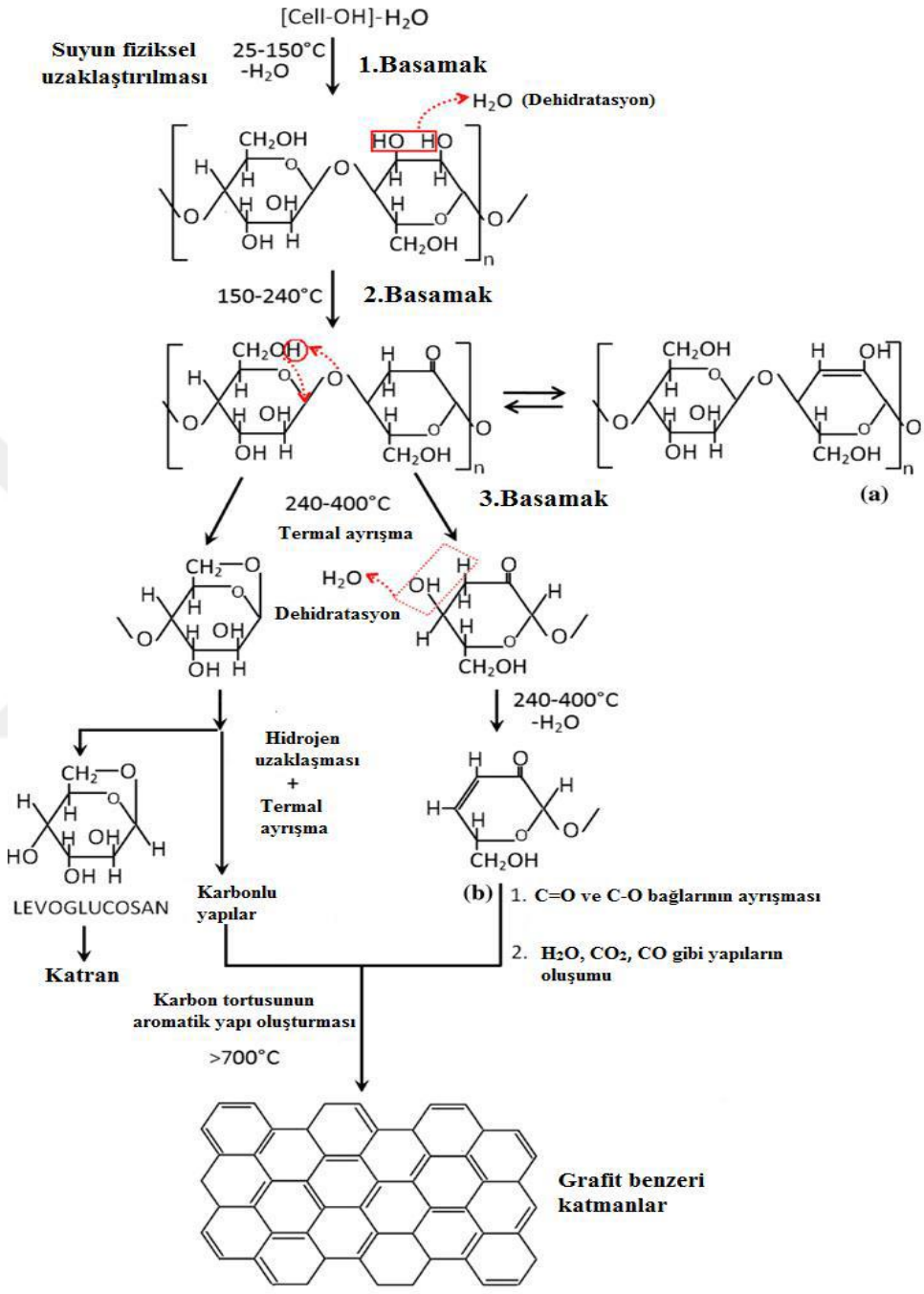
260-280°C'de oksijen ortamında 7 dakika ısıl işlem uygulanmıştır ve lifteki toplam ağırlık kaybı yaklaşık %50-55 olmuştur. 225°C'de hava ortamında yaklaşık 20 saatte ısıl işlem yapılmıştır. Sonuç olarak % 40 ağırlık kaybolmuştur (Şekil 1.96) [266].



Şekil 1.96. Oksijenli ısıl işlem sürecinin şematik gösterimi [266]

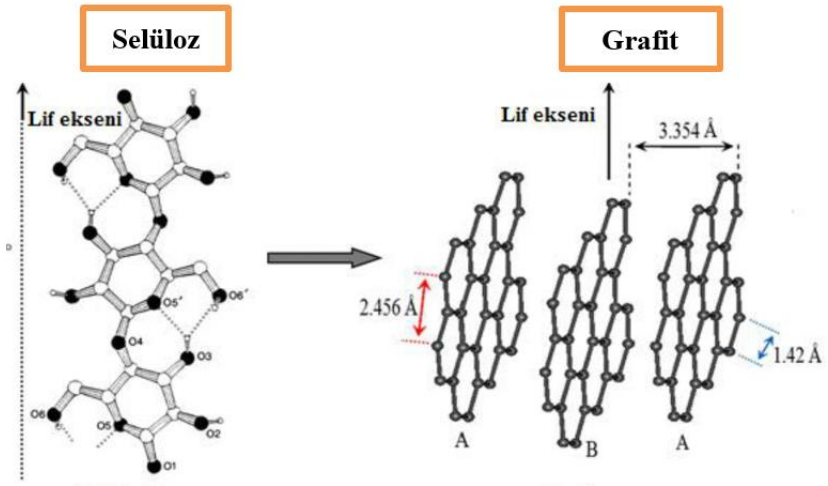
Selülozun stabilizasyon aşamasında; de-hidrasyon ve de-polimerizasyon olarak iki reaksiyon meydana gelmektedir. Şekil 1.97'de (1. ve 2. basamak) gösterilmiştir. Düşük sıcaklıkta (< 300°C) selüloz yapısını değiştiren dehidratasyon reaksiyonu olmaktadır. Bu reaksiyonu sırasında hidroksil (-OH) grupların dağılması sonucunda çift bağlar oluşmaktadır sonrada bu bağlar karbonizasyon aşamasında aromatik (halkalı) bir yapı ile sonuçlanmaktadır. 240-400°C arasında glikozidik bağların termal bozunumu ve eter bağlarının ayrışması gerçekleşir. Bu reaksiyon aşaması boyunca de-polimerizasyon monosakkarit türevlerine dönüşmektedir. Bu bağlar karbon olmayan (O-H) gazlar salarak aromatik yapının oluşması sağlanır. Selülozun karbonizasyonu 300°C'de başlayarak 900°C'ye kadar devam eder. Karbonun temel mikro yapısı 3. basamakta oluşmaktadır. Daha sonra 400 ve 900°C arasında yapının ısıtılmasıyla inert atmosfer altında daha düzenli karbon yapılara dönüşüm gözlemlenir. Selülozun karışık doğasından dolayı karbonizasyonun bu aşamasında bozulma ve birçok reaksiyonun varlığı söz konusudur. Yüksek sıcaklıklarda buhar parçaları önemli kütle kaybına neden

olur. Bu nedenle yavaş ısıtma oranlarıyla karbon veriminin arttırılması sağlanmıştır (Şekil 1.97) [230, 233, 267].



Şekil 1.97. Selülozun karbona dönüşüm reaksiyonları [230, 233, 267]

Şekil 1.98'de selülozik esaslı karbon lifinin kristal yapısı gösterilmektedir [230, 233].



Şekil 1.98. Selülozik esaslı karbon liflerin kristal yapısı [230, 233]

1.18.3.2. Grafitizasyon ve Yüzey İşleme

PAN ve zift esaslı öncül liflere uygulanan işlemlerin aynısı viskoz rayon esas liflere de uygulanmaktadır. 2.18.1.3. Grafitizasyon (PAN) ve 2.18.2.3. Grafitizasyon (Zift) 2.18.1.4. Yüzey İşleme (PAN) ve 2.18.2.4. Yüzey İşleme (Zift) bölümlerine bakınız.

1.19. Karbon Liflerin Sınıflandırılması

Karbon liflerin sınıflandırılması; gerilme direncine, esneklik (elastik) modulüne ve ısıl işlemin son sıcaklığına göre yapılmaktadır [268].

1.19.1. Modülüne Göre Sınıflandırma

- **Ultra yüksek modüllü tip (UHM):** Modülü 500 Gpa üzeridir. Union Carbide firmasının P120 modeli (820 Gpa) mezofaz– pitch esaslı karbon lifler
- **Yüksek modüllü tip (HM):** Modülü 300 – 500 Gpa karbon liflerdir. Toray firmasının M50 modeli (500 Gpa) PAN esaslı karbon lif
- **Orta modüllü tip (IM):** Modülü 300 Gpa'ya kadar olan karbon lifleri bu gruba girer. Toray firmasının M30 modeli (294 Gpa) PAN esaslı karbon lifler
- **Düşük modüllü tip (LM):** Modülü 100 Gpa'dan düşüktür. Izotropik yapısı olan bu liflerin düşük mukavemet özellikleri vardır [29, 120, 269, 270].

1.19.2. Mukavemetine Göre Sınıflandırma

- **Yüksek Mukavemetli (HS):** Mukavemeti 3 Gpa'dan yüksek olan karbon lifleri bu gruba girer. Hercules'in PAN esaslı AS-6 modeli (4.14 Gpa) bu gruba bir örnektir.
- **Ultra Yüksek Mukavemetli (UHS):** Mukavemeti 5 Gpa'dan yüksek olan karbon lifleri bu gruba girer. Örnek olarak Toray'ın PAN esaslı T1000 modeli (7.06 Gpa) gösterilebilir [29, 231, 269, 270].

1.19.3. Son Isıl İşlemlerine Göre Sınıflandırma

- **Tip I:** Yüksek ısıl işlemli karbon lif (HTT), uygulanan ısıl işlem 2000°C'nin üzerinde ise yüksek elastik modüllü lif (325 GPa) elde edilir. Grafit oluşmaktadır.
- **Tip II:** Orta ısıl işlemli karbon lif (IHT), uygulanan ısıl işlem 1500-2000°C arasında bir sıcaklıkta olursa orta elastik modüllü (250-325 GPa) ve yüksek mukavemetli lif elde edilir,
- **Standart Tip:** Isıl işlemi 1000-1500°C arasında olduğunda standart elastik modüllü (200-350 GPa)'dür.
- **Tip III:** düşük ısıl işlemli karbon lif, uygulanan ısıl işlem 1000°C'e kadar ise düşük modüllü (200'e kadar GPa) ve düşük mukavemetli lif elde edilir [29, 120, 269, 270, 271].

1 GPa'ın değeri 1000 N/mm^2'dir. Tablo 1.22'de karbon liflerin mekaniksel özelliğinin sınıflandırması verilmiştir [272].

Tablo 1.22. Karbon lif ve grafit whisker'lerin mekaniksel özellikleri [272]

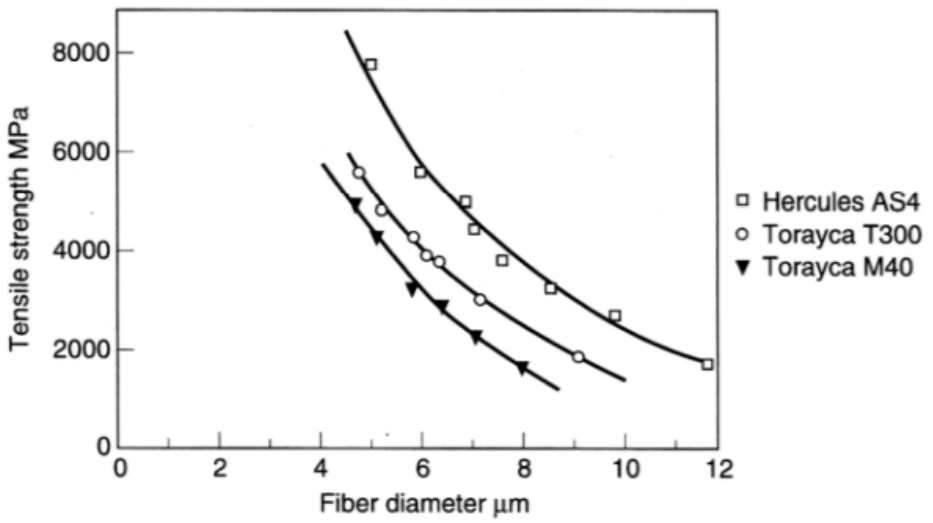
Madde	Modül (N/mm²)	Kopma dayanımı (N/mm²)	Yoğunluk (g/cm³)
Standart tip III	200000	2000	1,7
Standart tip II	250000	3000	1,8
Standart tip I	400000	2500	1,9

Tablo 1.23'te ticari karbon lif üretiminde rayon, PAN ve ziftin daha uygun olacağı literatürlerde belirtilmiştir. Rayondan esaslı 75S kodlu karbon lifinin germe mukavemeti ile M50 kodlu PAN esaslı karbon liflerin germe mukavemetine yakındır. Germe dayanımı liflerin uzamasına bağlıdır [272-274].

Tablo 1.23. Farklı hammaddelerden üretilen karbon liflerin sınıflandırılması [272-274]

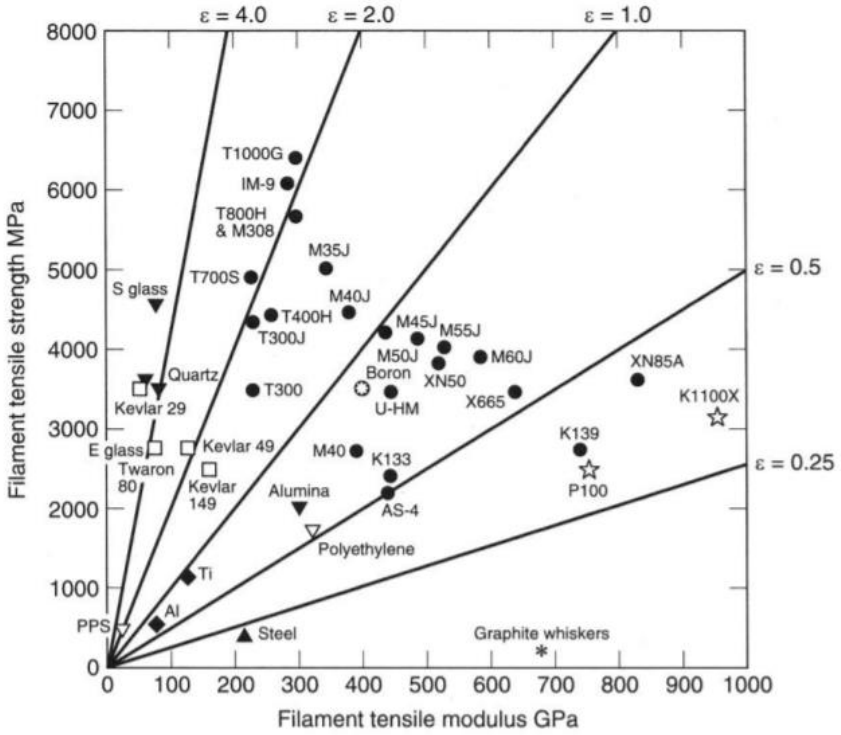
	Üretici Firma	Tip	Yoğunluk (g/cm^3)	Çekme Mukavemeti (GPa)	Elastik Modül (GPa)	Uzama (%)	Elektriksel Özdirenç (µOhm*m)
Rayon	Union Carbide, Thornel®	50S	1,67	1,9	390	0,5	10
		75S	1,82	2,5	520	0,5	-
PAN	Toray, Torayca®	T800	1,8	5,6	290	1,9	13
		M50	1,91	2,4	490	0,4	7,6
İzotropik katran	Kureha	T101F	1,65	0,8	33	2,4	150
		T201F	1,57	0,7	33	2,1	50
Mezofaz katran	Union Carbide, Thornel®	P25	1,9	1,4	160	0,9	13
		P120	2,18	2,2	830	0,3	2,2
Grafit		-	2,25	-	1000	-	0,4

Karbon liflerin çapı küçüldükçe mukavemet artmıştır (Şekil 1.99). PAN öncülünün çapının küçültülmesi sonucunda karbon liflerin yaklaşık 5 µm çapında daha yüksek mukavemetlerde üretilmesini sağlamıştır [275].



Şekil 1.99. Karbon liflerin çekme mukavemetinin lif çapı ile karşılaştırması [275]

Ticari olarak üretilen selüloz esaslı karbon liflerin düşük çekme mukavemeti, düşük elastik modülü ve düşük karbon verimlerinden dolayı diğer hammaddelere göre önemlerini kaybetmektedir (Şekil 1.100) [272, 274, 275].



● Karbon lif, ✱ Selüloz esaslı karbon lif, □ Aramid lif, ▼ Seramik ve cam lif,

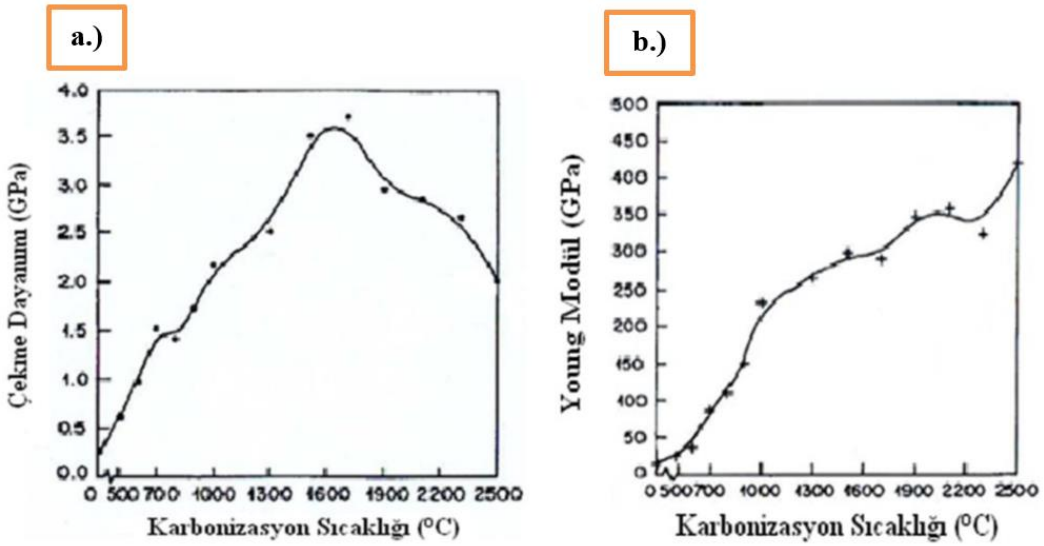
♦ Metal lif, * Grafit whisker, ▽ Organik polimer lif

Şekil 1.100. Farklı hammadde esaslı karbon liflerin mekanik özellikleri [272, 274, 275]

1.20. Karbon Liflerin Genel Özellikleri

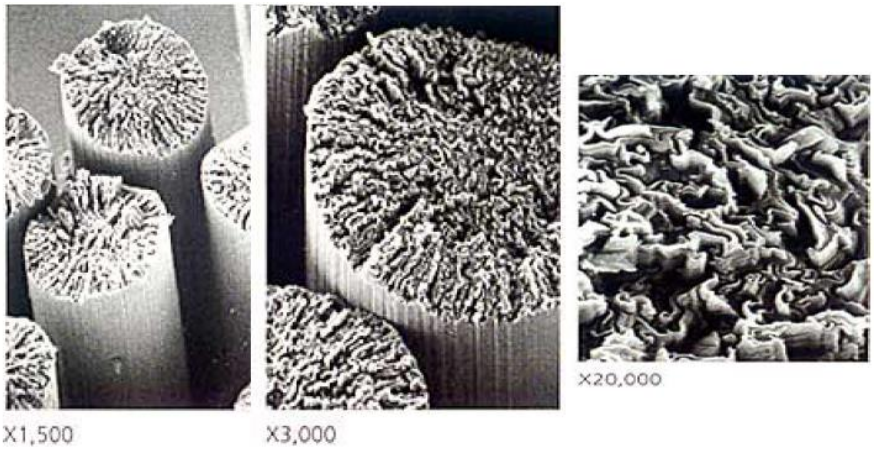
Karbon lifler, düşük lif yoğunluğu, düşük ağırlıklarından dolayı hafiflerdir. Gerilme mukavemeti, bir malzemenin boyun vermeden veya kırılmadan önce gerilirken veya çekilirken dayanabileceği maksimum gerilmedir. Karbon lifler, genellikle 5-10 μm çaplarında olmaktadırlar [231].

Karbonizasyon işleminde; 1500°C'ye kadar liflerin dayanımı ve modül değerleri hızla bir artış gösterirken 1500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda lif dayanımı giderek azalmaktadır. Ancak modül değerleri yavaş bir şekilde artış göstermektedir (Şekil 1.101) [244, 276].



Şekil 1.101. PAN esaslı karbon lif üretiminde karbonizasyon sıcaklığı-mukavemet ve young modülü arasındaki ilişki [244, 276]

Karbon lifler, yüksek mekanik dayanım gerektiren uygulamalarda sıklıkla kullanılabilmektedir. Sabit kullanım gerilmesinde hızlı aşınmaz [210]. Grafitleşmiş karbon liflerinin elektrik iletkenliği ayrıca metallere yakındır [277]. 2200°C altındaki sıcaklıklarda karbon liflerde büzülme davranışı gözlenmez [230]. Karbon lif üretiminde kullanılan çeşitli hammaddeden oluşan öncül liflerin yoğunluğu 1.14-1.19 gr/cm^3 arasında değişmektedir. Karbon liflerinin yoğunluğu ise kullanılan öncül lifler, işlem süresi ve işlem sıcaklığına bağlı olarak 1.6-2.2 gr/cm^3 arasındadır [278]. Şekil 1.102'de karbon elyafının mikroskobik fotoğrafı 1.500X, 3.000X ve 20.000X kez büyütülmüş olarak görünmektedir [223, 279].



Şekil 1.102. Karbon liflerin SEM görüntüsü (1500X, 3000X, 20000X büyütme) [223]

Tablo 1.24 incelendiğinde çeliğe oranla karbon elyaf çok daha mukavimdir. Karbon elyafların çekme mukavemetleri çeliğin yaklaşık 3 katı, yoğunluğu yaklaşık 1/5 katı kadar ve özgül mukavemeti de yaklaşık 12 katı kadardır [207].

Tablo 1.24. Karbon elyaf ve çeliğin mekanik özellikleri [207, 279]

Malzeme	**Çekme Mukavemeti (GPa)**	**Elastiklik Modülü (GPa)**	**Yoğunluk (g/cm^3)**	**Özgül Mukavemet (GPa)**
Standart Modüllü Karbon Elyaf	3,50	230.0	1,75	2.00
Çelik	1,30	210.0	7,87	0.17

Ticari olarak en fazla zift ve PAN esaslı lifler kullanılmaktadır. (Tablo 1.25 ve Tablo 1.26) [244].

Tablo 1.25. PAN esaslı karbon liflerin özellikleri [244]

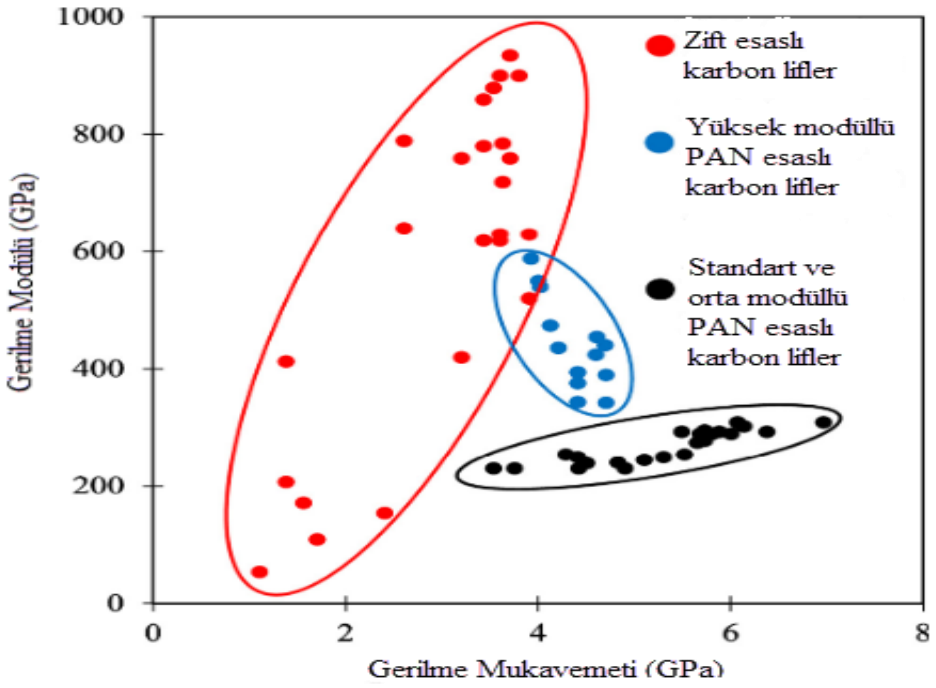
		Ticari	Uzay Endüstrisi		
Özellik	Birim	Standart Modül	Standart Modül	Orta Modül	Yüksek Modül
Germe Modülü	GPa	228	220-241	290-297	345-448
Germe Dayanımı	MPa	380	3450-4830	3450-6200	3450-5520
Kopma uzaması	%	1,6	1,5-2,2	1,3-2,0	0,7-1,0
Elektriksel özdirenç	μΩ*cm	1650	1650	1450	900
Isıl iletkenliği	W/m*K	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

Büyük kristalitlere ve daha iyi oryantasyon (moleküler yönelim) derecesine, çok yüksek modüle, iyi derecede elektriksel ve termal iletkenlikte Zift esaslı karbon lifler, PAN ve rayon esaslı karbon liflere göre daha iyidir [244].

Tablo 1.26. Zift esaslı karbon liflerin özellikleri [244]

Özellik	Birim	Düşük Modül	Yüksek Modül	Ultra-Yüksek Modül
Germe Modülü	GPa	170-241	380-620	690-965
Germe Dayanımı	MPa	1380-3100	1900-2750	2410
Kopma uzaması	%	0,9	0,5	0,4-0,27
Elektriksel özdirenç	μΩ*cm	1300	900	220-130
Isıl iletkenliği	W/m*K	-----	-----	-----
Eksen yönünde elektriksel uzama katsayısı	10^{-6}*K	-----	-----	-----
Yoğunluk	g/cm^3	1,9	2,0	2,2
Karbon içeriği	%	+97	+99	+99
Lif çapı		11	11	10

Şekil 1.103'te zift ve PAN esaslı karbon liflerin mekanik özelliklerine ait grafik verilmiştir. Zift esaslı karbon liflerin gerilme modüllerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. PAN karbon liflerinin de gerilme dayanımlarının daha iyi olduğu gözlenmiştir [235, 280].



Şekil 1.103. Karbon liflerin gerilme mukavemeti-gerilme modülü grafiği [235, 280]

PAN esaslı karbon liflerinin mukavemeti mezofaz esaslı karbon liflerinden fazla olmasına rağmen modül değerleri düşük olduğu görülmüştür (Tablo 1.27) [244, 274, 281].

Tablo 1.27. Çeşitli hammaddelerden üretilen karbon verimi (%) [244, 274, 281]

	Karbon verimi (%)	Germe modülü (GPa)
Rayon	10-30	100[1)] 390-520[2)]
PAN	40-45	150-500
İzotropik katran	80-85	30-80[1)] 400-600[2)]
Mezofaz katran	80-85	120-830

1) sıcak germe yapılmadan önce,
2) 2500^{0}C'da germe yapılmış

1.21. Karbon Liflerin Kullanım Alanları

Kompozitin çekirdeğini oluşturan en temel önemli ham maddesi kompozitin içinde kullanılan pekiştirici liflerdir [282, 283]. Karbon liflerin çeşitli alanlarda uygulanabilirliğinin sağlanması ile tüketim miktarları dünya çapında artmıştır. Tablo 1.28'de hafifliğinden dolayı uzay malzemeleri, endüstri alanları ve spor malzemelerinde kullanılmıştır [18].

Tablo 1.28. Ton cinsinden dünyada çeşitli alanlardaki karbon lif tüketimi [230]

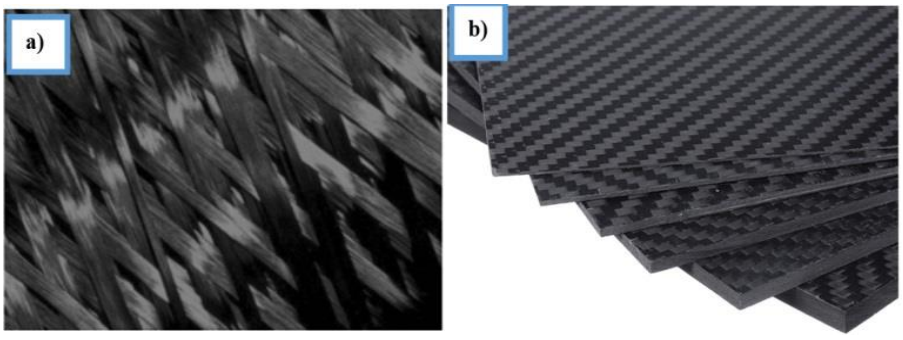
Kullanım Alanları	2009	2010	2011	2015	2019
Rüzgar enerjisi	7.060	9.990	12.290	37.560	64.190
Endüstriyel rulmanlar	400	430	450	680	800
Basınçlı kaplar	1.280	1.480	1.650	7.250	11.470
Arabaların gövde yapıları	1.800	2.300	2.700	4.000	5.300
İnşaat yapı malzemeleri	1.500	1.700	1.900	2.850	3.600
Kalıp parçaları	1.470	1.710	2.000	2.700	3.700
Diğer endürstiriyel uygulamalrdaki kullanımı	21.210	25.870	29.620	66.760	105.060

Karbon liflerinin karakteristikleri ve kullanım alanları da Tablo 1.29'da ayrıntılı verilmiştir [274, 284].

Tablo 1.29. Karbon liflerin kullanım alanları [274, 284]

Karakteristikleri	Kullanım Alanları
1-Fiziksel dayanım, özel tokluk ve düşük ağırlık	Uzay, yol ve liman yapımlarında, spor malzemelerinde
2-Yüksek boyut stabilitesi, düşük termal uzama katsayısı ve düşük aşınma	Füze, uçak frenlerinde, uzay antenlerinde ve destek yapılarda, büyük teleskoplarda
3-İyi mukavemet	İşitsel ekipmanlar, hoparlör, robot kolu
4-Elektriksel iletkenlik	Otomobil, elektronik ekipmanlar için kaplama,
5-X-ışını geçirgenliği ve biyolojik hareketsizlik	Protez, X-ışını cihazları, tendonlar
6-Yorulma direnci, kendi kendini yağlama, yüksek sönüm	Tekstil makineleri
7-Kimyasal hareketsizlik, yüksek korozyon direnci	Kimyasal endüstri, nükleer alan, valfler, yelkenler
8-Elektromanyetik özellik	Zincir koparan büyük jeneratörler, radyolojik ekipmanlar

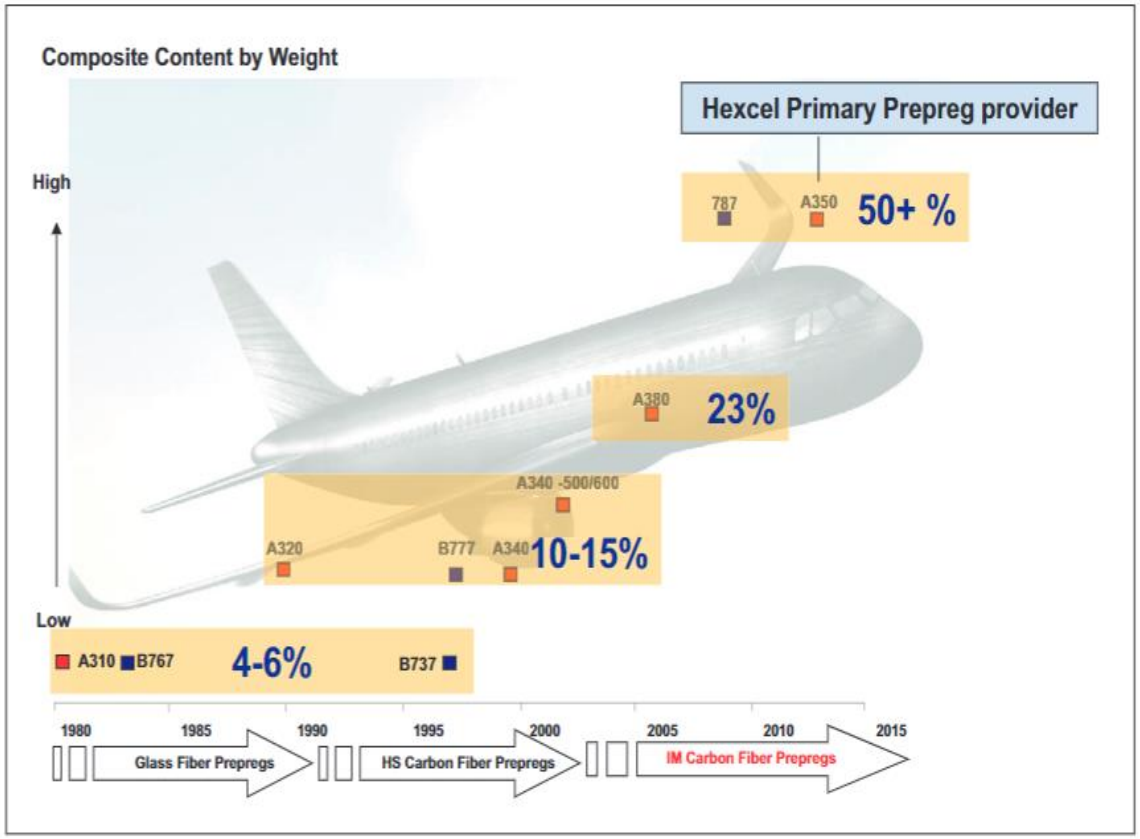
Karbon elyaf malzemeler son zamanlarda elektronik, medikal ve enerji alanlarında da yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [223]. Şekil 1.104(a)'da karbon liflerinin dokuma şeklinde üretilmiş hali verilmiştir. Şekil 1.104(b)'de ise karbon lif dokumadan üretilmiş 2 mm kalınlığında polimer matrisli kompozit plaka gösterilmiştir [149, 285].



Şekil 1.104. (a) Karbon lif dokuması [149], (b) 2 mm kalınlığındaki karbon lif katkılı polimer matrisli kompozit plaka [285]

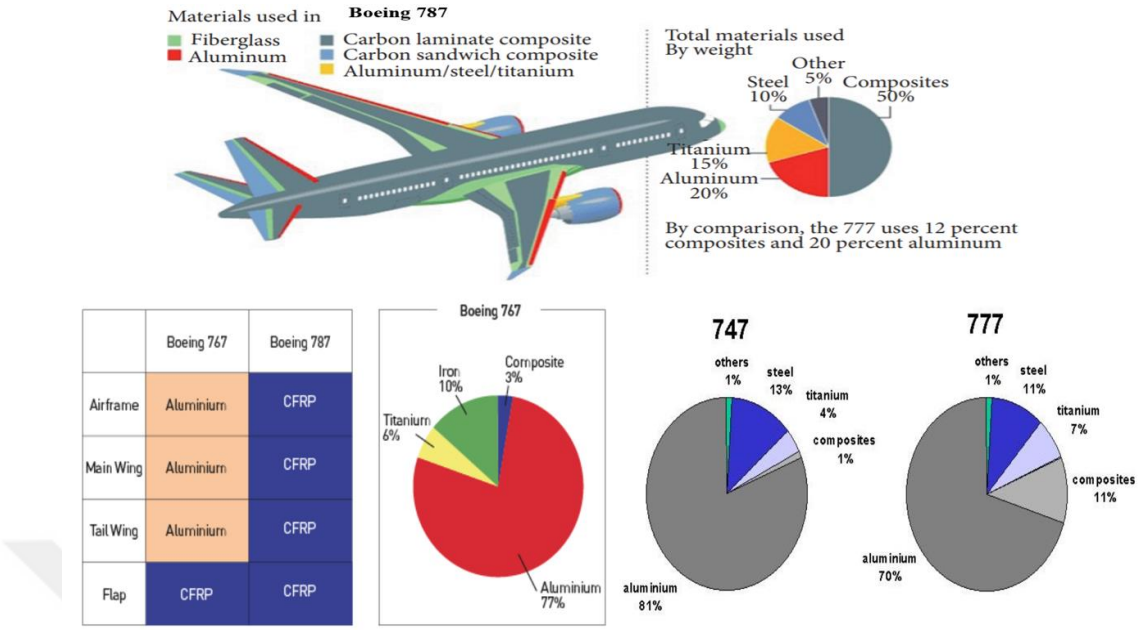
1.21.1. Uçak Endüstrisi

Karbon lif takviyeli kompozitlerde yıllar ilerledikçe teknolojinin gelişmesine bağlı olarak uçakların gövde parçalarındaki kompozit kulanım miktarının arttığı gözlemlenmiştir [286, 287]. 1980-1990 arasında uçaklarda kullanılan kompozitlerde cam elyaf takviye elemanı kullanılmıştır. 1990-2000 arasında yüksek mukavemetli (HS) karbon elyaf takviye elemanı seçilmiştir. 2000'den günümüze kadar orta modül (IM) karbon elyaf takviye elemanı kullanılmaktadır (Şekil 1.105). Günümüzde Hexcel kompozit üretim fabrikası, kompozit malzemeler uçaklara üretilmektedir [288, 289].



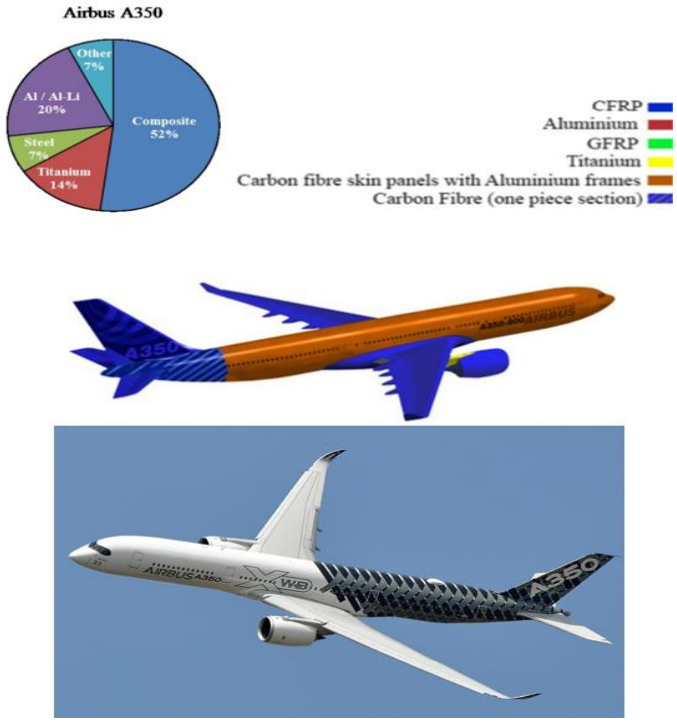
Şekil 1.105. Airbus ve Boeing uçakların kompozit % ağırlığı [289]

2003 yılından itibaren uçaklarda karbon lif esaslı kompozit uygulamaları kullanılmaya başlanmıştır (Şekil 1.106). 2003 yılında uçuşu başlatılan Boeing 787 uçakta CFRP kompozit malzeme, gövde ve kanatlar dahil olmak üzere uçağın toplam ağırlığının yaklaşık %50'sini oluşturaktadır [290-293].



Şekil 1.106. Boeing 747, 767, 777 ve 787 uçakların üretim malzemesi [290-293]

2015 yılında uçuşu başlatılan Airbus A350 uçakta yaklaşık 40 ton karbon elyaf takviyesi kullanılmıştır. Yakıt tüketimi 100 km'de üç litreden daha az olmaktadır (Şekil 1.107) [294-297].



Şekil 1.107. Airbus A350 uçağında kompozit kullanımı [294-297]

Savaş uçağı olan Northrop F5'lerin gövdeleri grafit-epoksi veya karbon elyaf takviyeli termoset reçineli prepreg kompozitinden yapılmıştır. Bu malzeme ise kanat panelleri ve uçak gövdesinin en fazla yüke maruz kalan kiriş parçasında kullanılmıştır (Şekil 1.108) [120, 298].



Şekil 1.108. Savaş uçağının görünümü [120, 298]

1.21.2. Uzay Endüstrisi

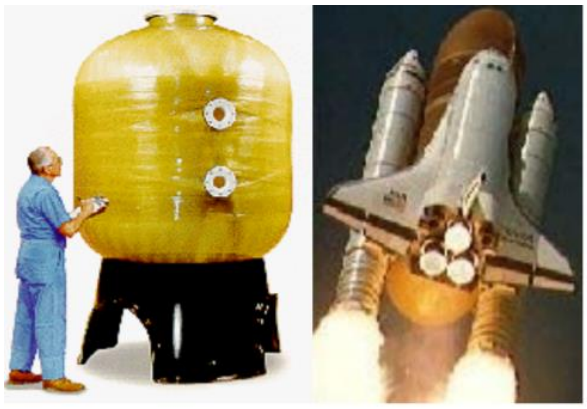
Roket motor kutuları, özel yüksek basınçlı CFRP esaslı kompozit pervaneler, uçak gövdesi ve kanat bölgeleri, yüksek basınç tüplerinin üretiminde, (Bu tüpler havacılık, uzay ve askeri sistemlerde kullanılmaktadır), uzay sanayinde yakıt depolarının imalatında kullanılmaktadır (Şekil 1.109) [223, 230, 299-301].



Şekil 1.109. Karbon esaslı kompozittentilen uzay aracı [223, 230, 299-301]

Uzay araçları için kullanılan itici gaz tankları karbon elyaf takviyeli PEEK (Polietereterketon) matrisli kompozitlerden yapılmaktadır. Gaz çıkış nozulları karbon

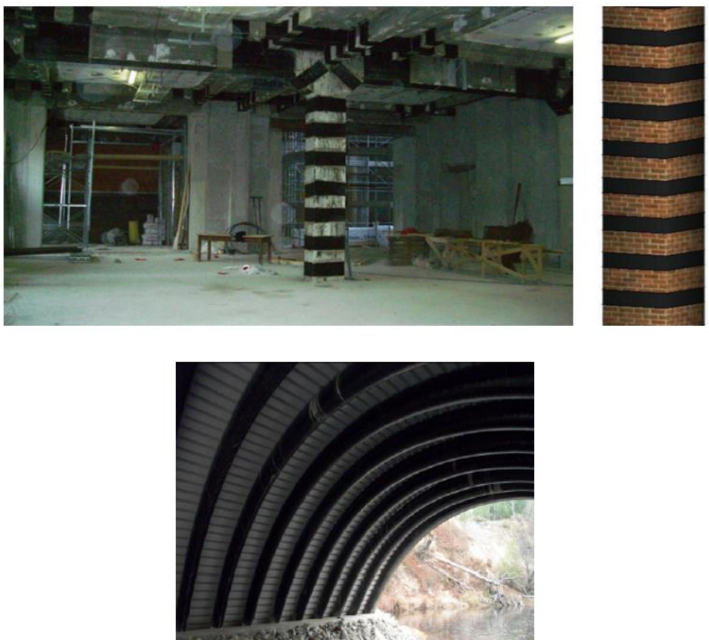
elyaf takviyeli fenolik reçinelerden ya da karbon-karbon kompozitlerden yapılmaktadır (Şekil 1.110) [230, 302].



Şekil 1.110. Basınç tüpü [230, 302]

1.21.3. İnşaat Sektörü

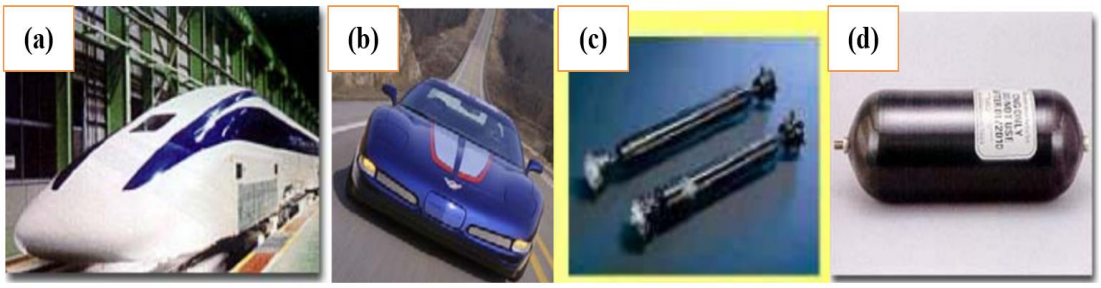
Karbon elyaf takviyeli polimer (CRFP) matrisli kompozitler, inşaat sektöründe özellikle güçlendirme ve yalıtım amaçlı iki çeşit kullanım alanı vardır. Bina ve köprü kolonlarında güçlendirme amaçlı kullanılmaktadır. Ayrıca inşaatların zemin ve duvarlarında da hem güçlendirme hem de yalıtım amaçlı kullanılmaktadır (Şekil 2.111) [230, 268, 302-304].



Şekil 1.111. Kirişler ve kolonların CFRP ile güçlendirilmesi [230, 302]

1.21.4. Otomotiv ve Raylı Sistem Endüstrisi

Karbon elyaf takviyeli kompozit malzemeler özellikle otomobillerin ve trenlerin kaportalarında Şekil 1.112 (a, b), şaftlarında Şekil 1.112 (c) ve yeni nesil hidrojen enerjili otomobillerin yakıt depolarının Şekil 2.112 (d) yapımında kullanılmaktadır [223].



Şekil 1.112. Otomotiv ve raylı sistemde CFRP'nin kullanılması [223]

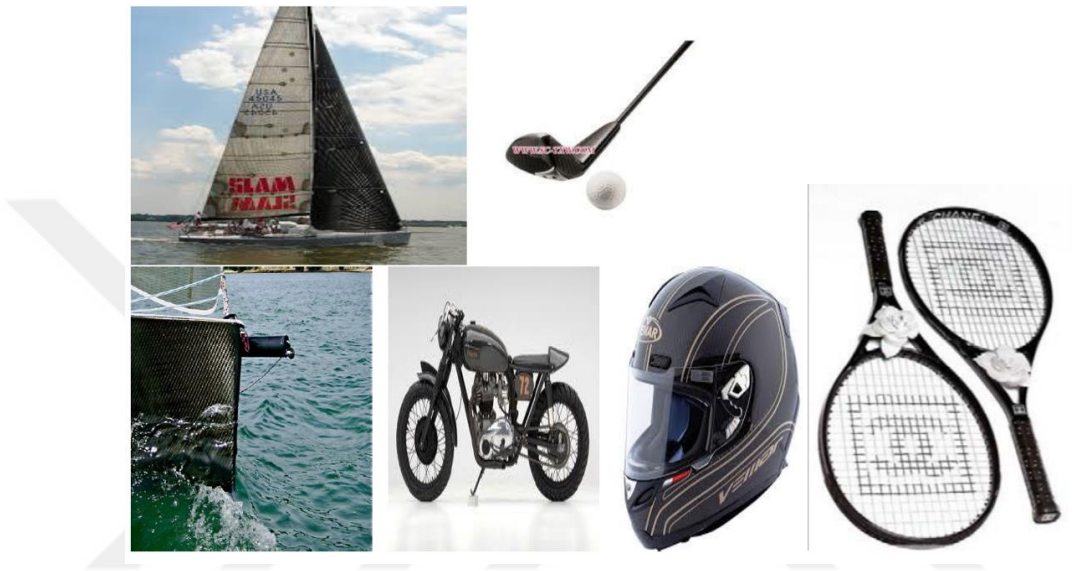
Karbon elyaf takviyeli seramikten yapılmış fren diskleri aynı yapıdaki çelik diske göre 4 kat daha uzun ömürlü ve % 50 daha hafiftir (Şekil 1.113) [305-309].



Şekil 1.113. Karbon lifin otomotivde CFRP olarak kullanımı [305-309]

1.21.5. Sportif Malzeme Endüstrisi

Balıkçı oltaları, yatlar, yelkenler, tenis raketleri, sörf tahtaları, kızaklar, hokey sopaları ve okçuluk okları-yayları, karbon elyaf takviyeli kompozitler ile yaygın olarak üretilen ürünlerdir. Örneğin, daha hafif bir tenis raketi ile kişi çok daha hızlı raket hızı elde edebilir ve sonuçta topa daha sert ve daha hızlı vurabilir (Şekil 1.114) [120, 310].



Şekil 1.114. CFRP'nin spor amaçlı uygulamaları [120, 310]

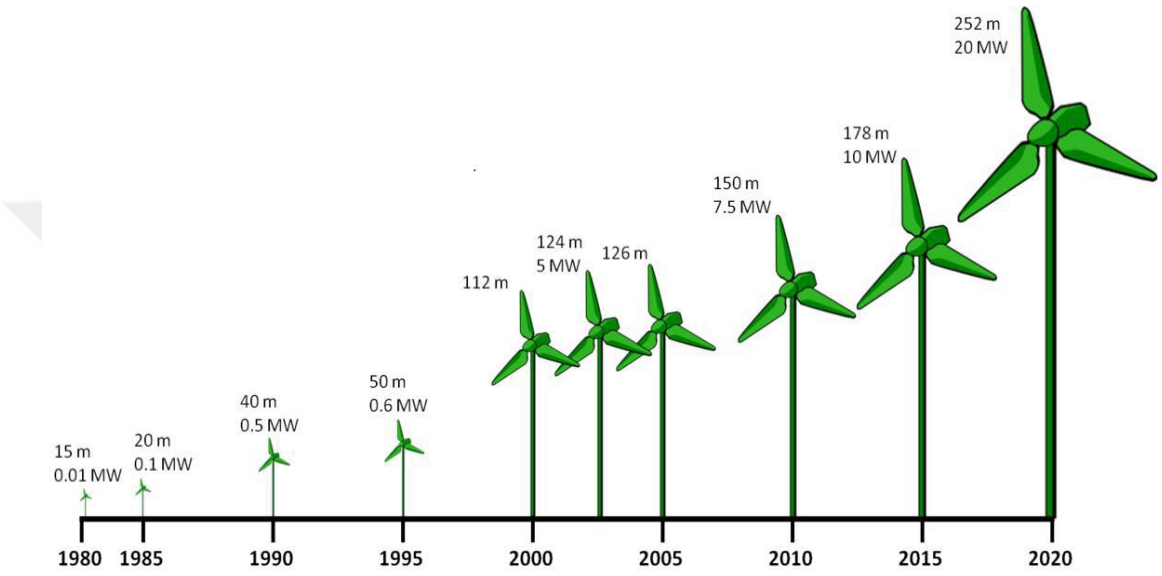
Bisikletlerde titreşimleri sönümleme amacıyla pedal ve gövdede kullanılmaktadır [311]. Bisikletçiler tüm karbon elyaf esaslı kompozitten yapılan bisikleti ve bisiklet ayakkabılarını kullanırlar (Şekil 1.115) [312].



Şekil 1.115. CFRP'den imal edilmiş bisiklet [312]

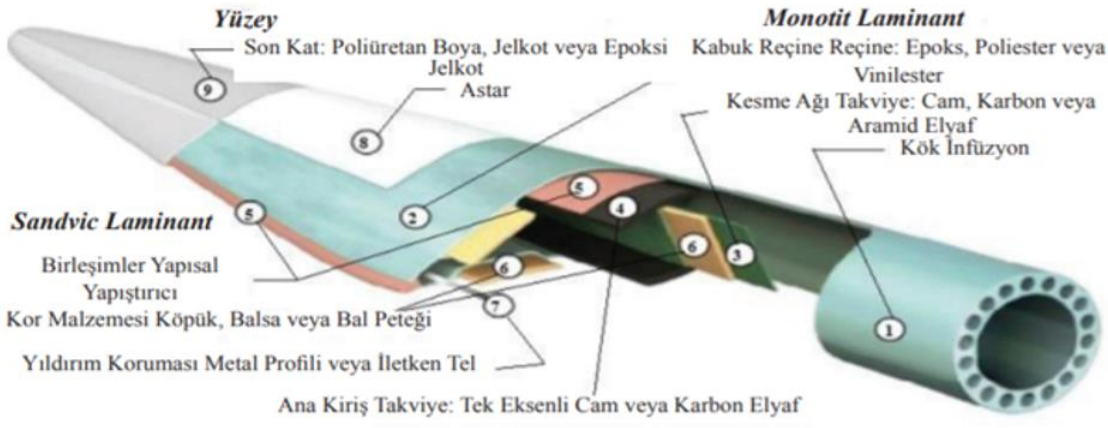
1.21.6. Rüzgar Türbin Endüstrisi

Rüzgar türbin kanatlarının üretiminde mukavemet ve sertlik özelliklerinden dolayı elyaf takviyeli plastik (Fiber Reinforced Plastics-FRP) kompozitler kullanılmaktadır. Karbon lifinin hafif ağırlığı ve ileri aerodinamik profili, kule ve motorda yükü azaltmada yardımcı olur (Şekil 1.116) [313].



Şekil 1.116. Türbin kanadı ve güç kapasitesindeki gelişme [313]

Rüzgar türbin kanat tasarımı Şekil 2.117'de gösterilmiştir. Rüzgar türbin kanadında cam, aramid ve karbon elyaftan birisi takviye elemanı olarak kullanılmaktadır [314-316].



Şekil 1.117. Rüzgar türbin kanadının ve ekipmanlarının yerleşimi [314-316]

1.21.7. Elektronik Endüstrisi

Bakır kompozit karbon nano kaplama termal grafit levhalar ise yüksek etkili ısı iletkenliği ve emilimi, stabilize cihaz fonksiyonu ile yeni yüksek performanslı termal iletken arayüzlü malzemedir ve belirli parçalardan veya cihazlardan yayılan yüksek sıcaklık ısısını yaymak suretiyle arıza olasılığını azaltmak için tercih sebebidir. PDP, LCD TV, Set üstü kutusu, Dizüstü, Notebook, Projektör, Cep telefonu, el tipi cihazlar, Otomotiv elektroniğinde bakır kompozit karbon nano kaplama termal grafit levha kullanılmaktadır (Şekil 1.118) [230, 317, 318].



Şekil 1.118. Elektronik cihazlardaki ince grafit iletken levha [230, 317, 318]

1.21.8. Denizcilik Endüstrisi

Gemi yapım malzemesi olarak çelik yerine karbon elyaf takviyeli kompozit (CFRP) malzemelerin kullanımında toplam ağırlığı düşürdüğünden dolayı yakıt harcaması azalmakta ve daha rahat hareket imkanı bulabilmektedir (Şekil 1.119) [230, 319].



Şekil 1.119. CFRP'nin botun iskeletinde kullanımı [230, 319]

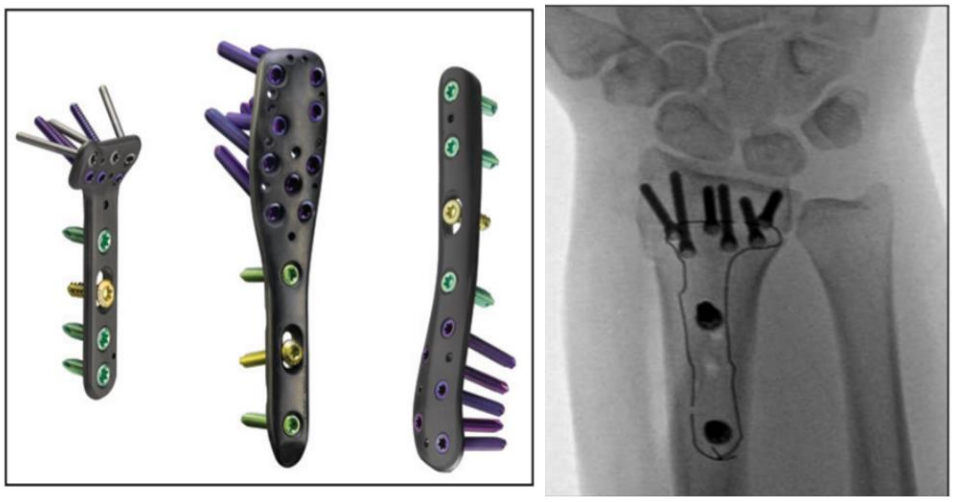
1.2.1.9. Sağlık Endüstrisi

Karbon elyaf esaslı kompozitlerin hafifliğinden dolayı Şekil 1.120 (a, b)'de medikal alandaki uygulamalarda (tekerlekli sandalyede, protezlerde, yapay kemikte, implantların yapımında, kalp sübaplarında gibi) ticari olarak kullanılmaktadır [223]. Şekil 1.120 (c)'de VICARBO markalı abument (dayanak) vidası; güçlendirilmiş yüksek performanslı karbon elyaf takviyeli polimer kompozitten (CFRP) üretilmiştir. Abumentin vida dişleri ise abumenti implanta sabitleyen bir cıvata gibi çalışmaktadır [320-322].



Şekil 1.120. İmplant ve protezlerde CFRP'nin kullanımı [320-322]

CFRP-PEEK implantlar, geleneksel metal implantlara göre çeşitli avantajlar sunmaktadır. Şekil 1.121'de gösterilmiştir [323].



Şekil 1.121. Karbon lif takviyeli polietereterketon kompozit intramedüller plaka [323]

1.22. Karbon Liflerin Geleceği

Karbon lifler üzerine yapılan çalışmalar günümüzde üretim maliyetini düşürmeye yöneliktir ve karbon elyaf takviyeli kompozitlerin geleceğini oluşturmaktadır [194, 230]. Günümüzde dünya genelinde otomotiv endüstrisi için karbon lif üretiminde önemli derecede 5-50 kat artacağı artacağı tahmin edilmektedir. Ortalama bir otomobilde 10-100 kg karbon lif kullanılmaktadır [230, 324].

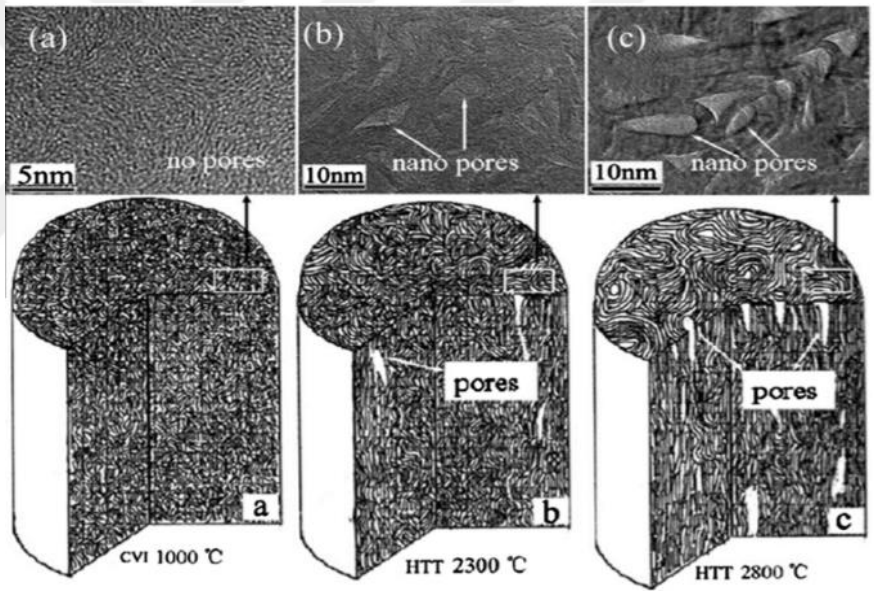
1.23. Termal Stabilizasyonu Etkileyen Faktörler

Karbon lif üretim adımlarında; termal stabilizasyon, zaman alan ve enerji tüketiminin fazla olması sonucunda literatürdeki deneysel çalışmalar bu adıma yönelmiştir. Ortamdaki; sıcaklığın etkisi, ısıtma hızının etkisi, gazların etkisi, moleküler ağırlığın ve eğirme şartlarının etkisi, fiziksel yöntemlerin öncül lifler üzerindeki etkisi, PAN öncül liflerin yapısında bulunan komonomerlerin hızlandırıcı etkisi, kimyasal yöntem olan emdirme işleminin öncül lifler üzerindeki etkisi literatürde termal stabilizasyon aşamasını etkileyen faktörlerdir.

1.23.1. Ortam Sıcaklığının Etkisi

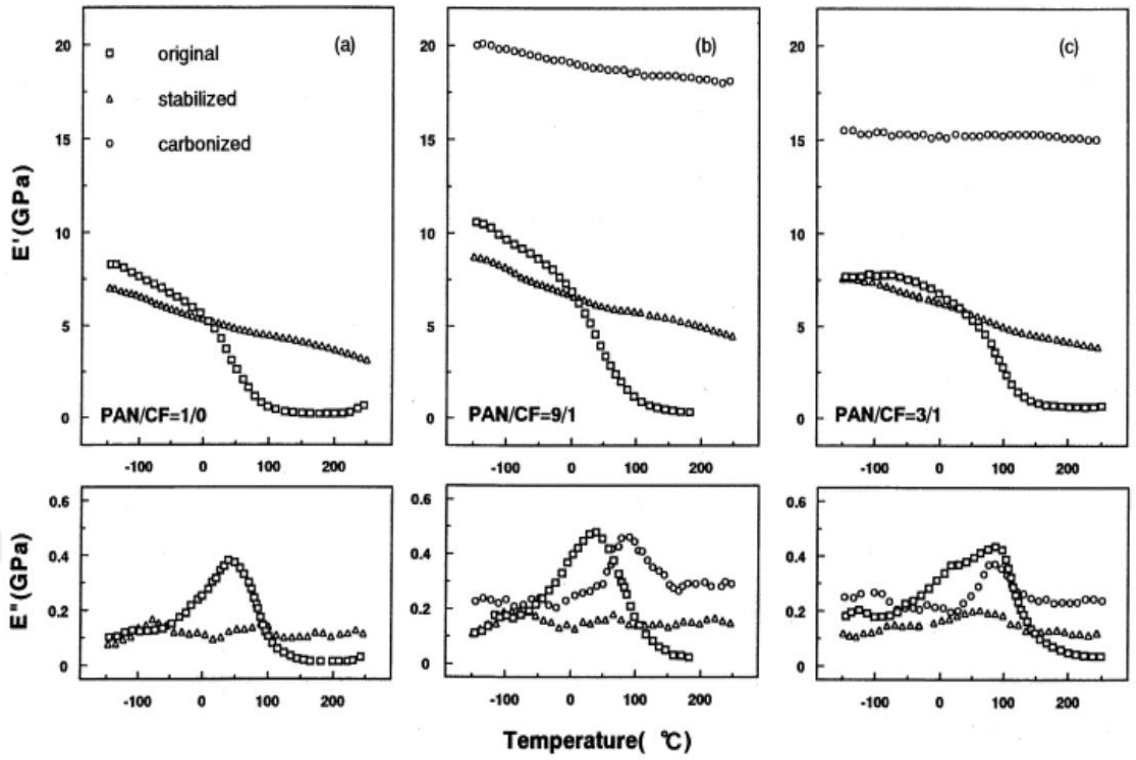
Karbon elyaf üretiminde en önemli parametrelerden birisi sıcaklıktır. Liflere uygulanan ani ısıl işlem ile sıcaklık çok yüksek (> 300°C) olursa liflerin aşırı ısınmasından dolayı parçalanarak yanma veya erime davranışları gözlenmiştir. Stabilizasyonda düşük sıcaklıkta (200-250°C) ısıl işlem yavaş yavaş uygulanarak lif derformasyonların önüne geçilmektedir. Sıcaklık çok düşük uygulanırsa (< 200°C) reaksiyon çok yavaş gerçekleşeceği için karbon verimi düşük olmaktadır [170, 239, 252].

Şekil 1.122'de PAN esaslı öncül liflere (T700) uygulanan sıcaklık değeri arttıkça lif yüzeyinde porların (gözeneklerin) oluştuğu gözlemlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça porların yüzeyde genişlemesiyle gerilme direncini düşürmektedir [235].



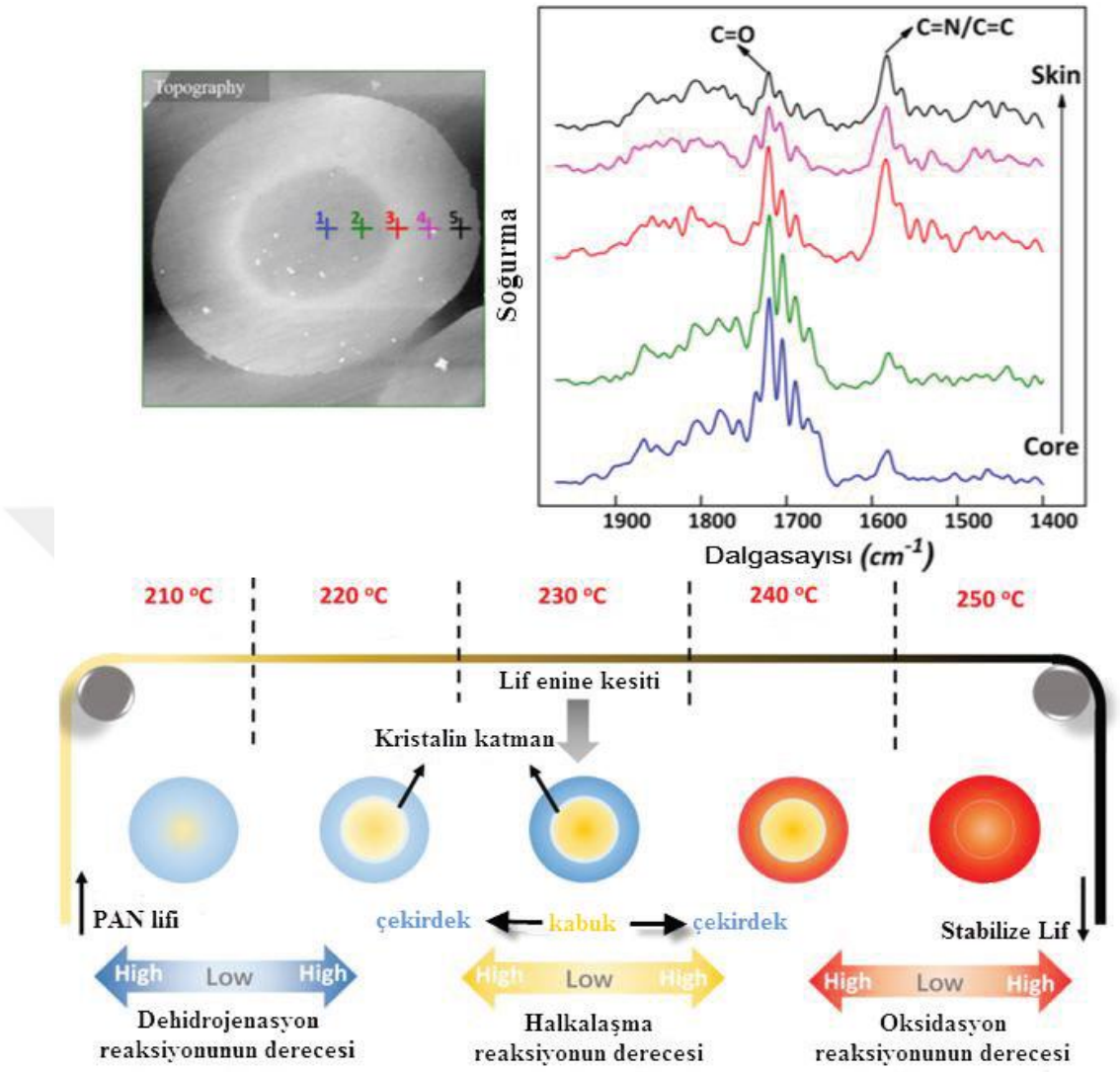
Şekil 1.122. PAN öncül lifinde sıcaklığa bağlı olarak por oluşumlarının SEM (10nm): (a) 1000°C, (b) 2300°C, (c) 2800°C [235]

Şekil 1.123'de PAN öncül liflerine 270 ve 1000°C sıcaklıklarda uygulanan ısıl işlemlerin elastik modül (GPA) değerlerinin üzerindeki etkileri sonuçlandırılmıştır. Karbonize olmuş liflerin elastik modül değerleri stabilize olmuş life göre daha yüksek olmuştur [221].



Şekil 1.123. PAN öncül lifleri (a) 1:0, (b) 9:1 ve (c) 3:1 oranlarında 270°C'de stabilize ve 1000°C'de karbonize işlemleri [221]

Sha ve ark., stabilize PAN liflerinin tüm kesit boyunca kabuk-çekirdek yapısının oluşum mekanizmasını ortaya çıkarmak için foto-indüklenmiş kuvvet mikroskobu adlı nano ölçekli çözünürlüğe sahip güçlü cihaz ile incelemişlerdir. Reaksiyonlar farklı renklerle temsil edilmiştir. Mavi renk, de-hidrojenasyonu temsil etmektedir. Sarı, halkalaşmayı temsil eder. Kırmızı, oksidasyon aşaması ile stabilize olmuş karbon lifi temsil etmektedir. Kabuk kısmına oksijen yardımı ile de-hidrojenasyon işlemi uygulanmıştır. Bu işlemde kabuk (skin) ile çekirdek (core) kısmındaki heterojen oksijen dağılımına bağlanabilir. Lif yüzeyindeki C=C bağlarının lifin iç yapısına göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu da ortamdaki ısının yüzey ile etkileşimini göstermektedir. Kalın çaptaki lifin karbon life dönüşümünde olumsuzlukların ortaya çıkması ihtimal halini almıştır. Heterojenlik, kabuk ve çekirdek arasındaki ara yüzde oluşan kristal tabaka ile de artmıştır. Stabilizasyon işlemi arttıkça, kristal tabaka da oksidasyon yardımı ile halkalı moleküler yapısına dönüşerek stabilize lif şeklini almıştır. Sıralı olarak, tüm monofilament içindeki oksidasyonun artması, lifin görünüşte homojen olmasını sağlayabilir (Şekil 1.124) [326].

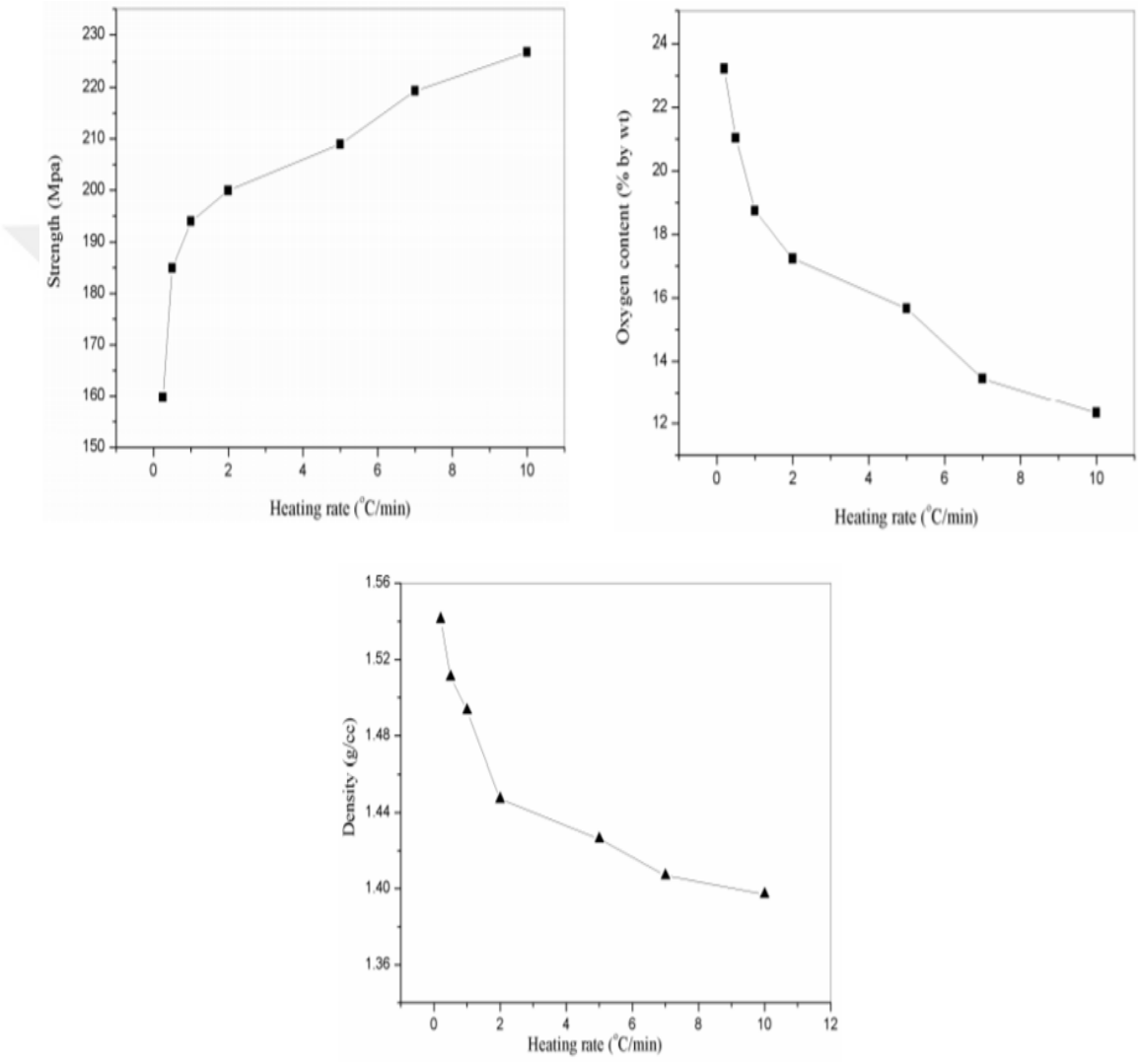


Şekil 1.124. Stabilize PAN liflerinin kabuk (skin)-çekirdek (core) yapısı [326]

1.23.2. Isıtma Hızının Etkisi

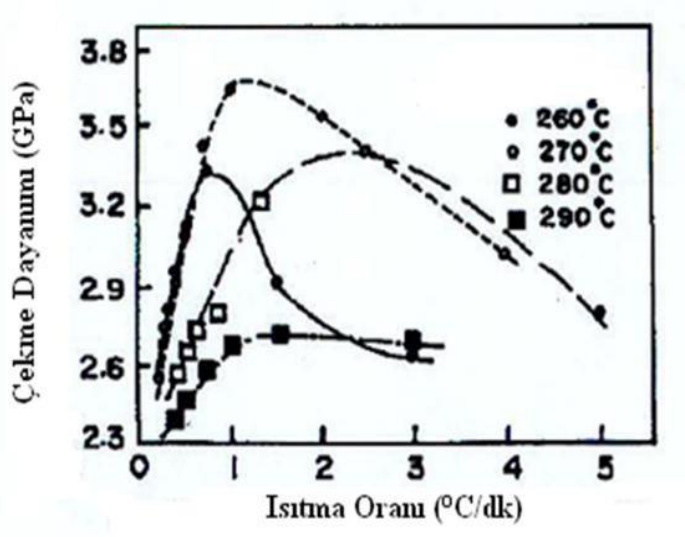
Hou ve ark., termal stabilizasyon için optimum ısıtma hızı 5°C/dk'yı geçmemesi gerektiğini savunmuşlardır. Isıtma hızı (oranı) ve bekleme süresi de karbon lif üretimindeki her adımında önemli parametrelerden olmuştur. Öncül lif, yüksek sıcaklıklardaki ısınma ile parçalanabilmektedir. Bu yüzden ısıl işlem sıcaklığı iyi tespit edilmelidir. Termal stabilizasyonda ısıtma hızı yüksekse (> 5°C/dk) stabilizasyon işlemi kısa sürmektedir. Bunun sonucunda ise yetersiz stabilizasyon olacaktır. Bu da karbon lifin mekanik özelliklerini olumsuz etkileyecektir. Isıtma hızı çok düşük değerde olursa (< 1°C/dk) stabilizasyon işlemi çok fazla uzun süreceğinden dolayı fırın içinde kalma

süresi uzayacaktır. Sonuç olarak yine karbon lif mekanik özelliklerini olumsuz etkileyecektir. Şekil 1.125'te liflerin yoğunluklarına bakarak stabilizasyon işlemlerinde oksijen yüklemesi hakkında yorum yapılabilir. Isıtma hızındaki artışla birlikte yoğunluk ve oksijen içeriğinde sürekli bir düşüş göstermiştir. Kimyasal büzülme miktarı minimum 5°C/dk'lık bir ısıtma hızında gösterilmiştir [327].



Şekil 1.125. Stabilize PAN liflerindeki ısınma hızının etkisi [327]

Şekil 1.126'da PAN esaslı öncül liflerin stabilizasyon esnasındaki ısıtma oranının karbon lifin mukavemetine olan etkisi gösterilmiştir. Genellikle küçük ısıtma hızlarıyla (1-2°C/dk) stabilizasyon gerçekleşmektedir sonucuna varılmıştır. Sıcalık arttıkça çekme dayanımında azalmaların olmuştur [240, 244, 276].

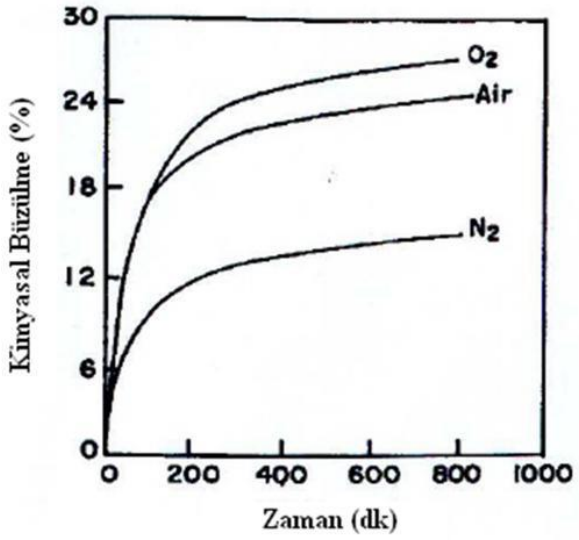


Şekil 1.126. Stabilize PAN liflerinin ısıtma oranının mukavemete etkisi [240, 244, 276]

Termal stabilizasyon aşamasında; halkalaşma, oksidasyon ve de-hidrojenasyon işlemleri ekzotermik ısı transferi reaksiyon ile sağlanmaktadır. Genel olarak öncül lifler için kritik işlem sıcaklığıa (180°C) kadar kısmen yüksek ısıtma hızları kullanılabilse de, özellikle 180°C'den sonra daha yavaş ısıtma hızları kullanılmalıdır [64]. Çıkarılacak sonuç; stabilizasyon aşamasında fazla bekletilmemeli ve ısıtma hızı 5°C/dk'dan yüksek olmayıp deneysel çalışmalar ile ısıtma hızının optimal değeri belirlenmelidir.

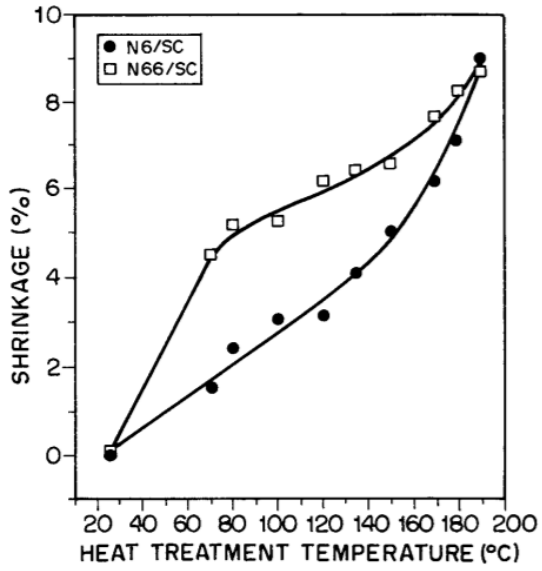
1.23.3. Ortamdaki Gazların Etkisi

Öncül lifin stabilizasyon işlemi; hava, oksijen, sülfür dioksit, hidrojen klorür, azot oksit, brom-oksijen karışımı, hidrojen klorür-oksijen karışımı gibi çeşitli gaz ortamlarda gerçekleştirilebilir ancak oksijenli ortamlarda yapılan stabilizasyon işlemleri oksijenin bulunmadığı inert gaz ortamlarına göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür [192]. Şekil 1.127'te öncül lif aynı zamanda oksijenli ortamda inert ortama nazaran daha fazla kimyasal büzülme göstermektedir. Bu da oksijenli ortamda reaksiyonların daha hızlı oluştuğunun bir göstergesidir. İnert gazlar karbonizasyon aşamasında daha çok faydalı olmaktadır [192, 244].



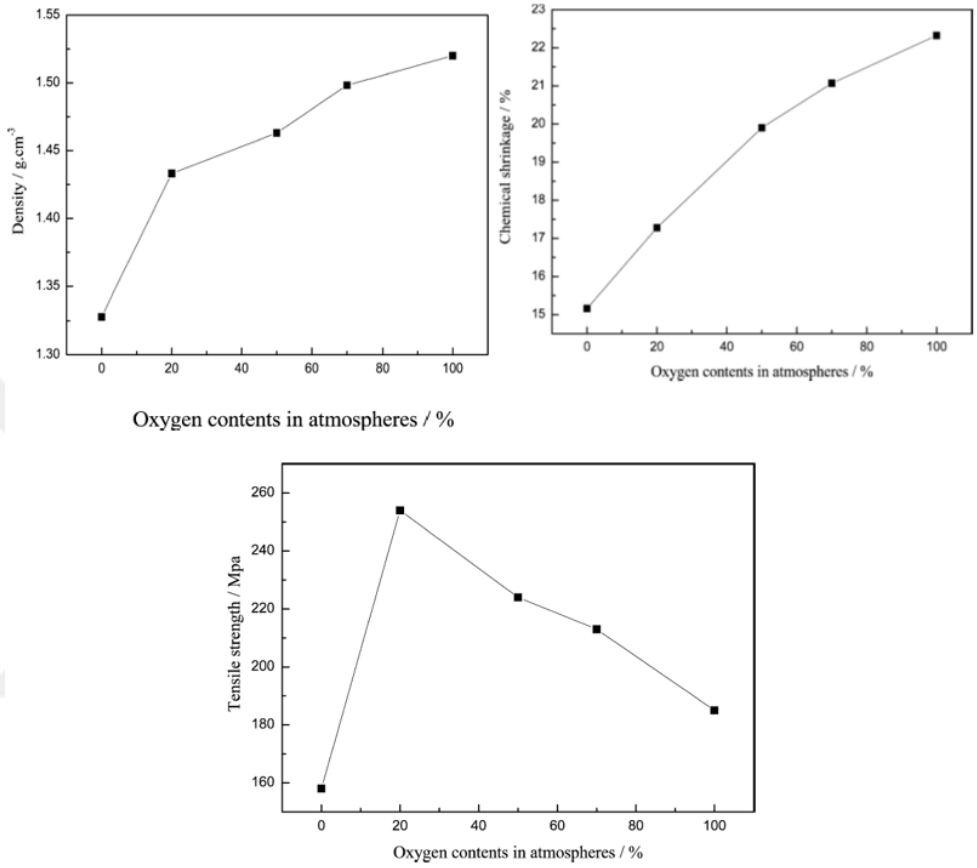
Şekil 1.127. Stabilize PAN liflerinın gazlara karşı büzülme davranışı (%) [192, 244]

Şekil 1.128'te naylon 6 lifinin büzülme miktarı Naylon 6.6 lifine göre daha azdır. 140°C'nin üzerine çıkıldığında Naylon 6'nın büzülme miktarı ve bağ yapısında çağraz bağlanma artmaktadır. Naylon 6.6 lifleri incelendiğinde ise 70°C sıcaklıktan 190°C sıcaklığa ulaştığında yaklaşık % 51'i büzülmüştür. Naylon 6 liflerin büzülme davranışı Naylon 6.6 liflerine göre daha düşük çıkmıştır. Hem Naylon 6 hem de Naylon 6.6 liflerinde kristallenme boyutları arttıkça büzülme miktarlarında da artış olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, büzülmelere etki eden hidrojen bağ sayısı ile kristallenme oranı olduğu görülmüştür [80, 328].



Şekil 1.128. PA6 (•) ve PA6.6 (□) liflerinin ısıl işlemde büzülme davranışı (%) [328]

Şekil 1.129'te PAN esaslı öncül liflere hava ortamında stabilize işlem yapılmıştır. Oksijen miktarı arttıkça stabilize liflerin yoğunluk değerleri artmıştır. Stabilize liflerin kopma dayanımı oksijen miktarının artması ile azalmıştır [329].

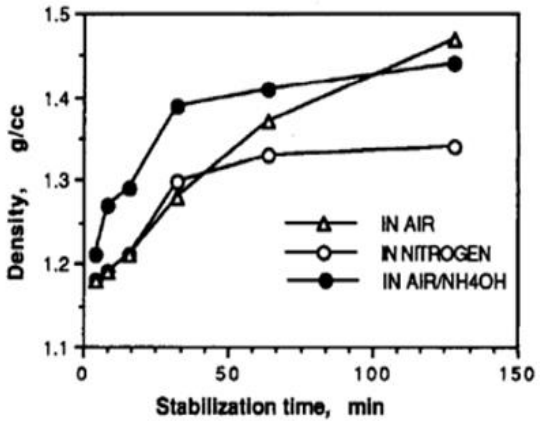


Şekil 1.129. Hava ortamında stabilize PAN lifine oksijen miktarının etkisi [329]

Didchenko ve ark., PAN esaslı öncül lifleri kullanarak hidrojen klorür ve oksijen gazlarını kullanarak stanilizasyon deneyi yapmışlardır. Oksijen+hidrojen klorür gaz karışımı kullanılan ortamdaki stabilizasyon işlemi sadece oksijen gazı kullanılanın stabilizasyonuna göre daha hızlı reaksiyon gerçekleşmiştir. Gaz karışımı stabilizasyonu sonucunda elastik modülü ve çekme dayanımının daha iyi olduğu belirtilmiştir [330].

Peebles ve ark., PAN esaslı öncül lifleri oksijen vaya amonyak içeren ortamda oda sıcaklığından 150-350°C'ye kadar ısıtarak stabilize etmişlerdir. %100 amonyak bulunan ortamda stabilizasyon yavaş gerçekleşmiştir. Oksijen + amonyak gaz karışımı kullanıldığında ise sade amonyak gazına göre daha hızlı stabilizasyon sağlandığı gözlenmiştir [331].

Bhat ve ark., stabilizasyon sırasında hava, azot ve azot-hava karışımındaki çevre şartları dikkate alınarak kimyasal işlem görmemiş PAN esaslı öncül liflerin kinetik ve morfolojik etkileri araştırılmıştır. Hava ve azot ile işlem görmüş numuneler karşılaştırıldığında, azot ile muamele edilmiş numunelerde ekzoterm eğrileri önce hızla kaybolduğu gözlemlenmiştir. DSC diyagramına bakıldığında egzoterm eğrilerinin değerlerinin azaldığı görülmüştür. Ekzotermin kaybolduğu zaman numunelerin tamamen stabilize olduğunu gösterir. Termogravimetrik analizde, amonyak varlığının zincir reaksiyonunda ki enerjinin kinetiğini hızlandırdığı gözlemlenmiştir. Hava/NH_4OH ortamında stabilize edilen numunelerin ağırlık kaybı yüzdesi, karşılık gelen sıcaklık ve zamanda hava veya azotta stabilize edilenlere kıyasla daha azdır. Stabilizasyon ortamında Hava/NH_4OH ortamı havaya göre lifler daha hızlı kararmaya başlandığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak amonyak gazının karbon lif oluşumunu hızlandırdığı gözlenmiştir (Şekil 2.130) [332].



DSC exotherm (cal/g) (scanned in nitrogen at 20°C/min)

Stabilization time*	Stabilization Environment		
	Air	Nitrogen	Air/NH_4OH
4 min	106	111	100
8 min	106	101	61
16 min	102	79	n.d.
32 min	39	n.d.	n.d.
64 min	n.d.	n.d.	n.d.

Precursor—111 cal/g
n.d.—not detected
*—stabilized at 260°C, constant length

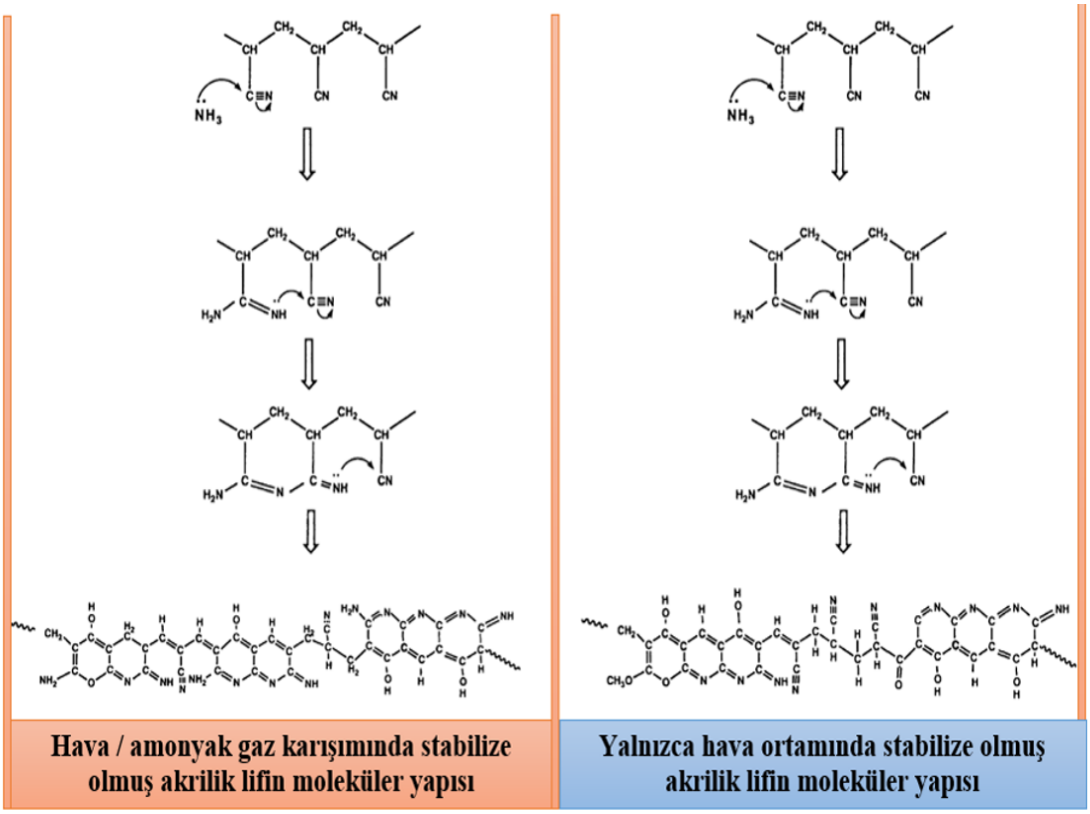
Results from color change and burning test

Stabilization time, (min)	Color			Burning		
	Nitrogen	Air	Air/NH_4OH	Nitrogen	Air	Air/NH_4OH
0	White	White	White	F	F	F
4	L. Yellow	Yellow	D. Brown	F	F	F
8	Yellow	Brown	Black	F	F	F
16	D. Yellow	D. Brown	Black	F	F	F
32	Brown	Black	Black	F	F	P
64	D. Brown	Black	Black	F	P	P

D.—Dark, L.—Light, F—Fails, P—Passes

Şekil 1.130. 260°C'de stabilize PAN liflerinin sonuçları [332]

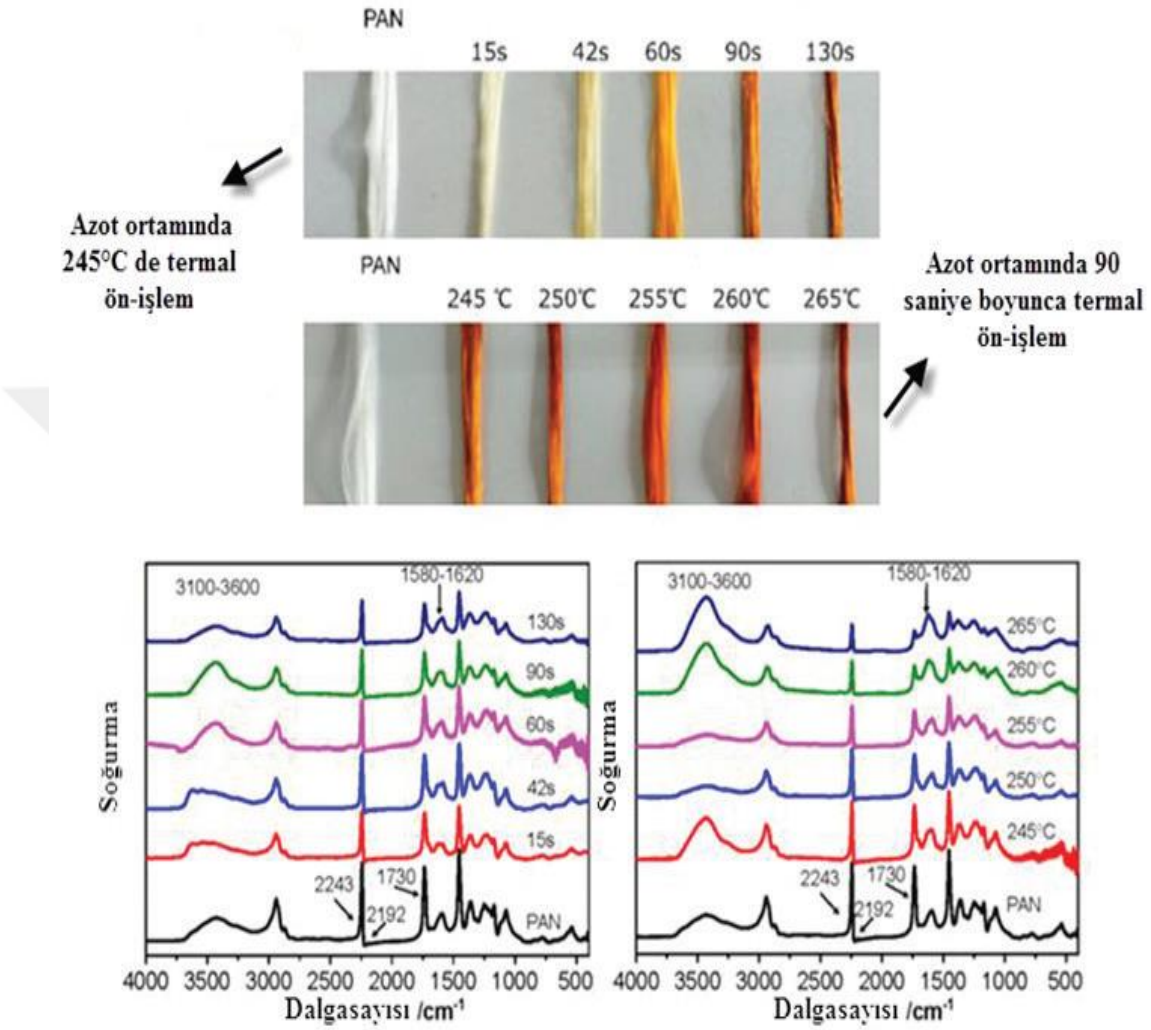
Bhat ve ark., PAN esaslı öncül liflerinin stabilizasyon reaksiyonları için kullanılan amonyak gazı, asidik olmayan akrilik öncül liflerinin stabilizasyon kinetiği üzerinde hızlandırıcı bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Nitril gruplarının zincirler arası ve zincir içi polimerizasyonunun başlatılmasında amonyağın paylaşılmayan elektron çiftinin nükleofilik etkisinin ve öncülde zayıf başlayan akrilat işlevselliğinin hızlı başlayan akrilamid işlevselliğine dönüşmesini sağlamıştır. Şekil 1.131' de PAN lifinin stabilizasyon işleminde amonyak gazı kullanıldığında yanma süresinin kısaldığı ve halkalaşmanın daha fazla sayıda olduğu gözlemlenmiştir [333].



Şekil 1.131. Stabilize PAN liflerinin farklı gaz ortamındaki molekül dönüşümleri [333]

Dang ve ark., stabilizasyon işleminden önce azot ortamında 90 sn hızlı bir termal ön işlemle PAN esaslı öncül liflerinin yapısında meydana gelen renk değişimleri Şekil 4'de verilmiştir. FT-IR spektrumlarına göre, özellikle 2243 cm^{-1}'de nitril gruplarına ait titreşim piklerinin zaman ve sıcaklığın etkisiyle azaldığı ve 1580-1620 cm^{-1} dalga sayıları arasında halkalı (–C=N–) ve (–C–N–) gruplarının oluştuğu belirtilmiştir. Bu nedenle, halkalaşmanın azot ortamındaki termal ön-işlem sırasında meydana geldiği

ifade edilmiştir. Bu ön ısıl işlemler geleneksel stabilizasyon aşamasını kısaltarak zamandan ve enerjiden tasarruf edilmesini sağlamıştır (Şekil 2.132) [64, 334].

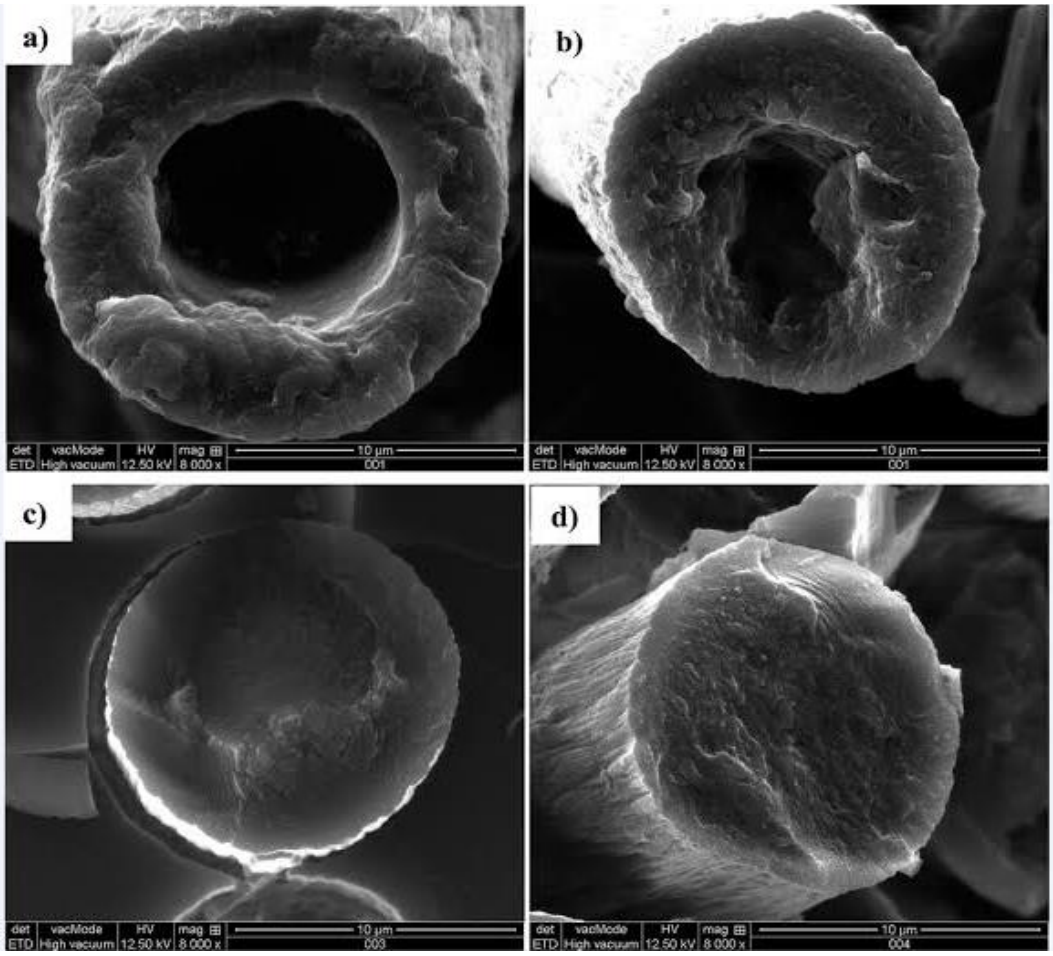


Şekil 1.132. Stabilize PAN liflerinin renk değişimi ve FT-IR analizi [64, 334]

Soulis ve ark., stabilize liflerin oksijen içeriğinin yaklaşık %8-21 arasında ve stabilize lif yoğunluğunun ise 1.34- 1.40 gr/cm^3 arasında olması gerektiğini belirtmişlerdir [335].

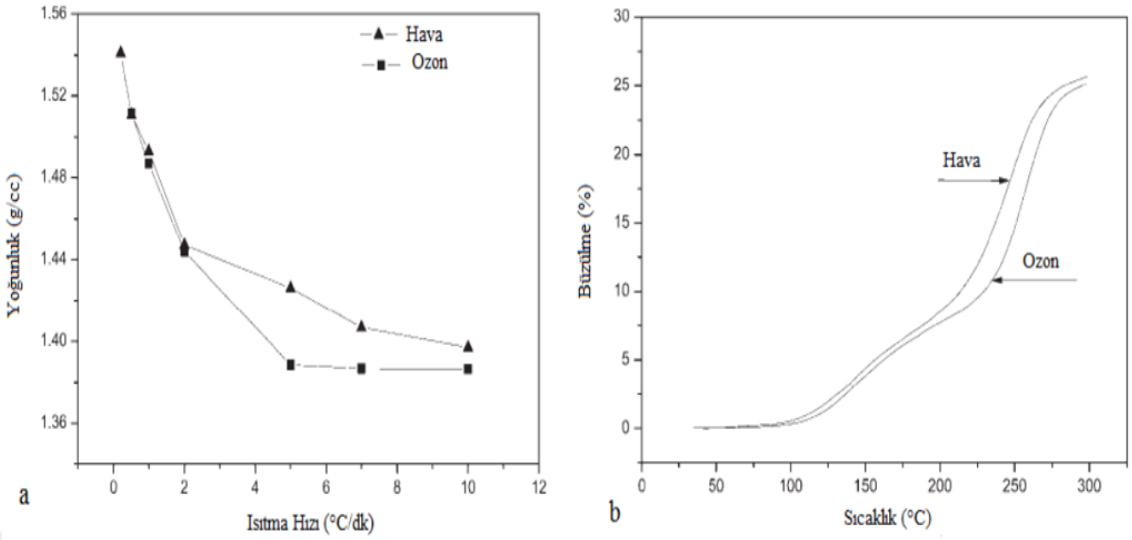
J. Wang ve ark., PAN esaslı öncül liflere 170'den 230°C'e kadar çoklu ısılişlem adımında 1°C/dk ısıtma hızında 30 dk bekleme süresi ortamında ısıl işlem yapmışlardır. Stabilize PAN esaslı liflerin optimum oksijen içeriğinin %15-21 arasında olması gerektiğini Şekil 1.133'te 10 µm boyutundaki SEM ile belirtmişlerdir. %5-10 oksijen içeriklerinin az geldiği için lifin ortasını boş bıraktığı gözlenmiştir. %15-21 oksijen seviyesinin ideal olduğu lifin ortasının boş kalmadığı gözlenmiştir. Stabilizasyonda

rtamda %15 ve üzeri oksijen bulunması uygun görülmüştür. Öncül liflerin stabilizasyonunda oksijen içeriğinin çok yüksek olması ve çok düşük olması ile karbon liflerin mukavemetini düşürmektedir. Ortamdaki oksijen içeriğinin optimum düzeyde belirlenmesi daha yüksek performanslı karbon lifler üretmek için çok önemli olmaktadır. Bu da deneysel çalışmalar ile bulunmaktadır [336].



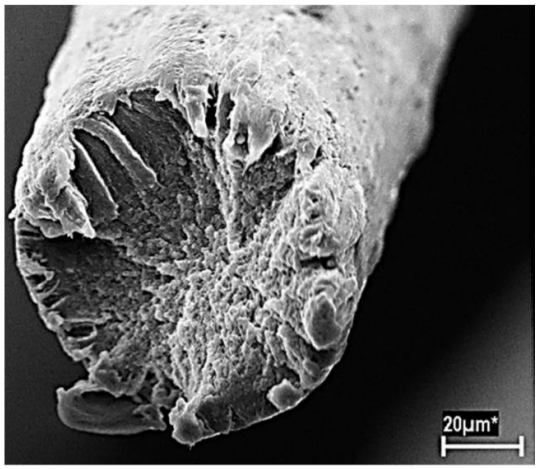
Şekil 1.133. Stabilize PAN liflerinin SEM görüntüleri (8000X büyütme-10 µm) ve oksijen içerikleri; (a) %5 (b) %10 (c) %15 (d) %21 [336]

Hou ve ark., hava ortamı ile ozon gazının bulunduğu ortam arasındaki büzülme ve stabilizasyon sürelerini karşılaştırmıştır. Her iki ortamda da 5°C/dk ısıtma hızı ile daha az büzülme olduğunu bulmuşlar. Ozon gazı ile zenginleştirilmiş ortamda daha az büzülme olduğu ve daha düşük yoğunluk değerine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Bu ise ozon gazının hava ortamına göre stabilizasyonu hızlandırdığını göstermektedir (Şekil 1.134) [337].



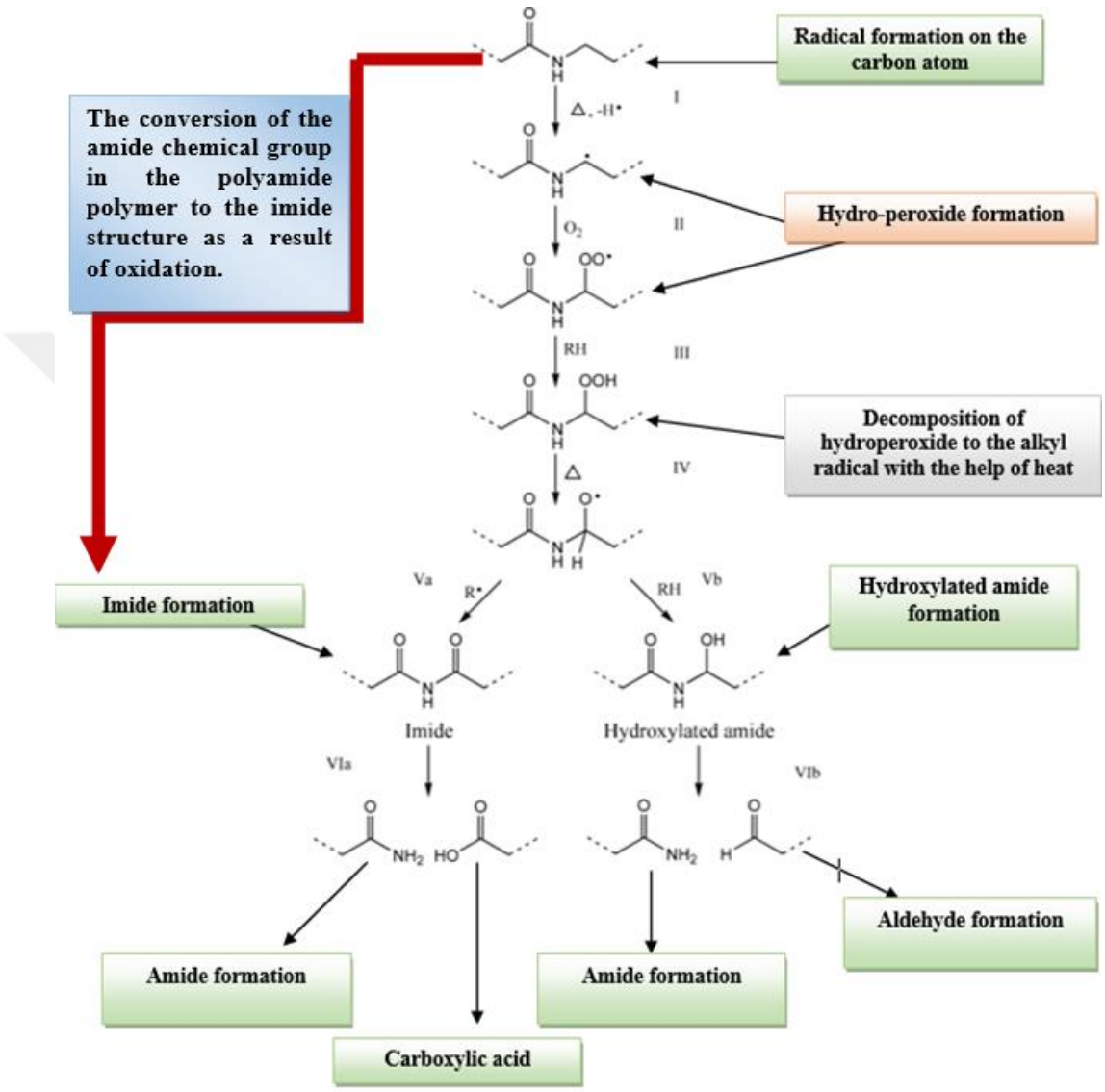
Şekil 1.134. Stabilizasyon işlemlerinde hava ve ozon gazındaki farklı ısıtma hızlarında; (a) yoğunluk değişimi, (b) büzülme sıcaklık değişimi [337]

Naylon (Polyamid) oksijene karşı hassastır. Isıl işlem sırasında ilk olarak naylon polimeri yüksek miktarda oksijen ile reaksiyona girer daha sonra bu miktar düşmektedir. Oksijen, naylonda bulunan amin (-NH_2) ve karboksil (-COOH) grupları termal stabilizasyona karşı hassas hale getirir [338-340]. PAN lifleri elde etmek için %94/kütle akrilonitril monomer (AN) ve %6/kütle vinil asetat (VA) içeren bir PAN kopolimeri kullanılmıştır. İşlem sıcaklığı 200°C, 220°C, 240°C ve 260°C olarak ayarlanmıştır. Her sıcaklıkta, 30 dk, 60 dk ve 90 dk bir izoterm muamelesi yapıldı. 260°C ve üzerindeki ısıl işlemlerin yapılması mümkün değildir çünkü lifler kopmaya yol açan ani büzülme göstermiştir. Şekil 1.135'te gösterilmiştir [341].



Şekil 1.135. 260°C'de stabilize PAN (ko-VA) lifinin SEM görüntüsü (20 µm) [341]

Şekil 1.136'da PA'nın su ve ısı ile degrasyonu sonucu oluşan yapıları gösterilmiştir. Kırmızı ok ile gösterilen kısım amid gruplarının oksidasyonu (termal stabilizasyon) sonucunda imid guruplarının oluşması görülmektedir [339, 340].



Şekil 1.136. Su ve ısının etkisi ile polyamid'in degrasyonu [339, 340]

1.23.4. Moleküler Ağırlığın Etkisi

Yu ve ark. ile Bajaj ve ark., öncül liflerin molekül ağırlığı yaklaşık 10^5 ve molekül ağırlık dağılımı yaklaşık 2-3 (M_w/M_n) olmasını önermişlerdir. Stabilizasyon ve karbonizasyon işleminde yüksek derecede yapısal düzgünlük ve yüksek mukavemetli-elastik modüllü özelliklere sahip karbon liflerin üretiminde moleküler ağırlıklar önemlidir [342, 343].

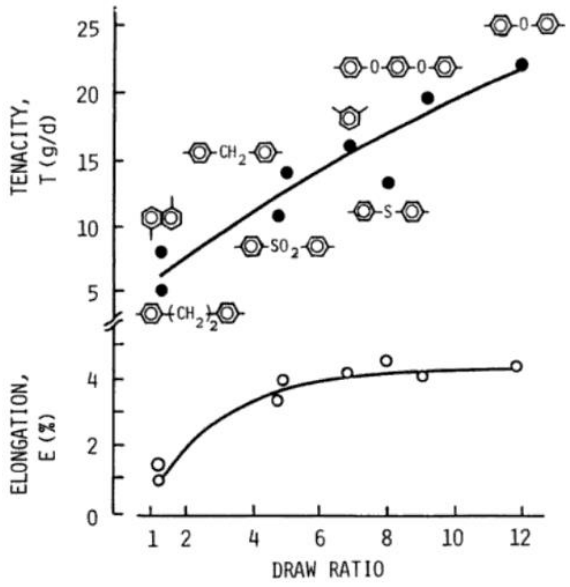
Tsai ve Lin, molekül ağırlığının öncül liflerin morfolojisi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Moleküler ağırlıktaki artışın; kristal boyutunda bir artışa ve ortalama gözenek çapında bir azalmaya neden olduğunu belirtmişlerdir [344].

1.23.5. Lif Çekim (Eğirme) Şartlarının Etkisi

Polimer zincirlerin yapıda bulunma konumları karbon liflerin mekanik özelliklerinde önemlidir. Eğirme şartları polimer zincirlerin yapıdaki konumlarını önemli ölçüde etkilemektedir [342].

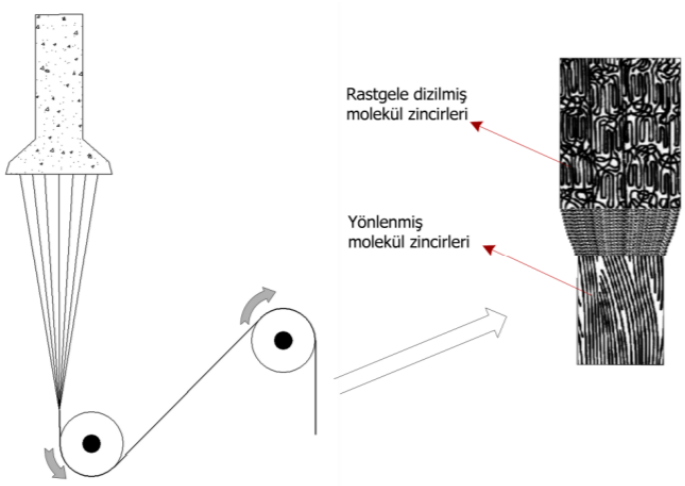
1.23.6. Fiziksel Yöntemlerin Öncül Liflere Etkisi

Tekstil liflerini diğer maddelerden ayıran çok fazla anizotrop olmalarıdır. Lif ekseni etrafında iyi veya kötü gerdirme ile sağlanan oryantasyon (moleküler yönlenme) fiziksel özellikler için iyi bir ölçü oluşturmaktadır [345]. Şekil 1.137'ye bakılarak moleküler halkalı yapının olması ile çekme katsayısı-uzamayı (%) ve yoğunluğu nasıl etkilediği gösterilmiştir. Halkalı yapı miktarı artınca polimerin çekme dayanımı, uzama ve yoğunluk değerleri de artmaktadır [346].



Şekil 1.137. Halkalı yapının yoğunluğa etkisi [346]

Şekil 1.138'de düzeden çıkan eriyikili polimerin lif haline dönüşene kadar moleküler yönlenmenin (oryantasyonun) etkileri gösterilmiştir [347].



Şekil 1.138. Liflerin oryantasyonuna germe-çekmenin etkisi [347]

Takaku ve ark., multifilament PAN lifi kullanılarak kimyasal emdirme işlemi yapılmadan sadece stabilizasyon ve karbonizasyon işlemi yapılmıştır. Tablo 1.30'da gösterilen işlemlerde sıcalığın artması ile çekme dayanımının (GPA) azaldığı gözlemlenmiştir. Böylelikle PAN liflerinde sıcaklık değerini 250°C'nin üzerine çıkarmamak gereklidir [214].

Tablo 1.30. Stabilize PAN liflerinin mekanik özellikleri [214]

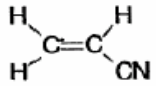
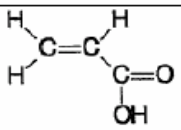
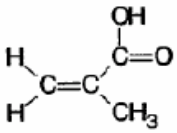
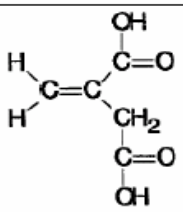
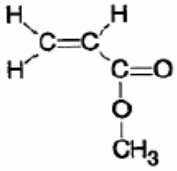
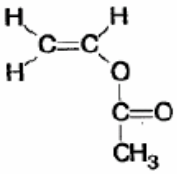
	Stabilized fibers		Carbon fibers	
Stabilization conditions	Density (g/cm³)	Orientation	Orientation	Tensile modulus (GPa)
240°C for 300 min	1.423	0.73	0.79	230
255°C for 145 min	1.429	0.73	0.79	240
270°C for 68 min	1.433	0.69	0.78	197

Öncül liflerin üretiminde uygulanan eğirme işlemi sonrasındaki gerdirme sadece lif çapını azaltmak için değil aynı zamanda öncül lifin makro moleküllerinin moleküler oryantasyonunu da arttırarak daha iyi mekanik özelliklere sahip iplik haline getirmektedir. Literatür incelendiğinde lif çapı yüksek olan hammaddeler kullanılarak üretilen stabilize liflerde oksijen içeriği homojen dağılmadığı için yüksek mukavemete sahip karbon lif üretimini zorlaştırmaktadır. Aynı zamanda yüksek boyutta lif çaplarının ısıl işlem süresi uzamaktadır [64]. Stabilizasyon işleminde ısıl işlem etkisi ile liflerde büzülmeler oluşmaktadır. Büzülmeleri önlemek ve moleküler oryontasyonu sağlamak için lifleri bir miktar gerilim altında ısıl işleme tabi tutmak gerekmektedir [192].

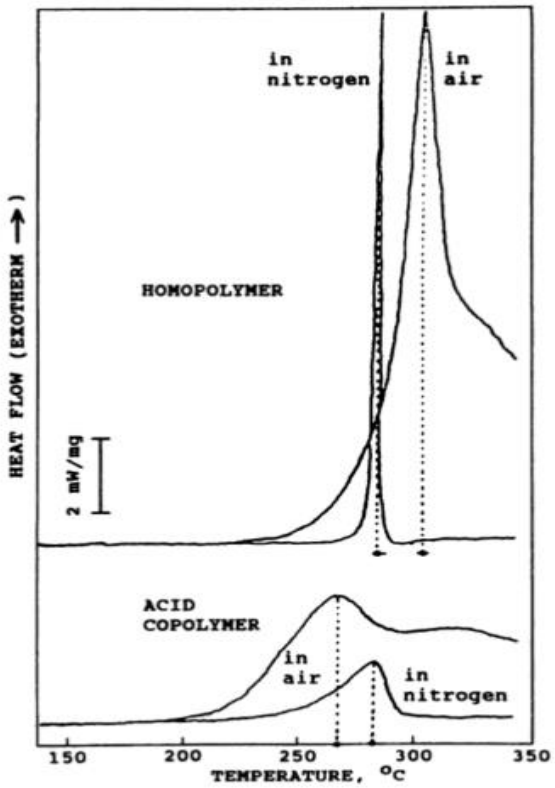
1.23.7. Komonomerin Hızlandırıcı Etkisi

Homopolimer PAN esaslı öncül lifler, güçlü nitril-dipol etkileşimleri sonucuyla kolayca çözeltide çözülemez ve emdirilme işlemi yapılamaz. Sonuç olarak liflerin işlenebilirliğini olumsuz yönde etkilemektedir [226, 348]. Metil akrilat (MA), vinil asetat (VA), itakonik asit (IA), akrilik asit (AA) ve 2-etil heksil akrilat (2-EHA) gibi komonomerler, bir iyonik halkalaşma mekanizması yoluyla stabilizasyon aşamasında daha iyi sonuçlar alınmasında kullanılmaktadır. Bu bileşenler arasında itakonik asit, yapısındaki iki karboksilik asit grubunun varlığı nedeniyle nitril halkalaşma reaksiyonunu katalize etmede ve stabilizasyon verimini arttırmada etkili bir monomer olarak literatür taramasında gözükmektedir [64]. PAN üretiminde kullanılan bazı komonomerler ve kimyasal yapıları Tablo 1.31'de verilmiştir [52, 215]

Tablo 1.31. PAN üretiminde kullanılan çeşitli monomerler [52, 215]

Monomer	Kimyasal Yapısı
Akrilonitril (AN)	
Akrilik asit (AA)	
Metakrilik asit (MAA)	
İtakonik asit (IA)	
Metil akrilat (MA)	
Vinil Asetat (VA)	

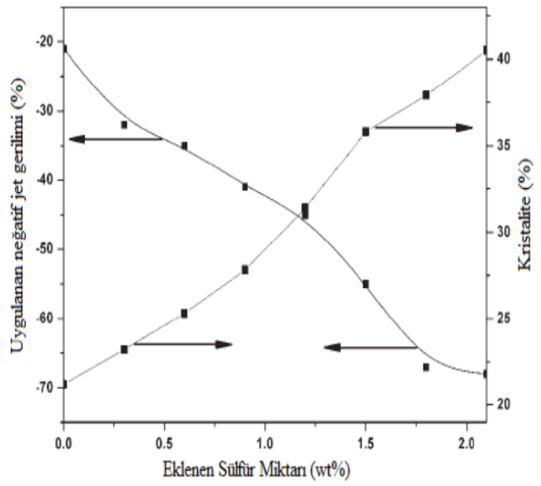
Frushor ve Knorr'un yaptığı çalışmada, Şekil 1.139'da ısı akışı (enerjisi)-sıcaklık değerlerine bakıldığında, homo-polimer (hepsi aynı monomerdir) olarak üretilmiş PAN elyafına stabilizasyon işlemi yapıldığında hava ortamında daha uzun süreli ve yüksek sıcaklıkta oluştuğu gözlemlenmiştir. Ko-polimer (içinde farklı monomerler vardır) olarak üretilmiş PAN elyafında ise stabilizasyonda hava ortamında yapılan işlemde hem sıcaklık değeri daha az hem de azot ortamına göre daha erken işlem yapıldığı gözlemlenmiştir. Hava ortamında ne kadar az süre tutulursa o kadar az oksijen yüklemesi olur. Buradan çıkacak sonuç ise kopolimeri hava ortamında daha iyi olduğu gözlenmiştir [350].



Şekil 1.139. PAN'nın homo ve ko-polimerin DSC'de karşılaştırması [350]

Wang, Y.X ve Wang, C.G, PAN polimerinin içine sülfür bileşiği eklenerek kopolimer elde edilmiştr. Sülfür bileşiği kopolimerin hidrofilik özelliğini arttırmıştır. Sülfürlü ko-polimerden elde edilen lifler çok yüksek oryantasyon derecesine sahiptir. Bu sülfürlü ko-polimerler halkalaşma reaksiyonunun aktivasyon enerjisini (başlangıç sıcaklığı) düşürmektedir. Makalede stabilizasyon ve karbonizasyon adımları net şekilde verilmemiştir. Sadece karbon lif üretildiği yazılmıştır. Kükürt ilavesi ile geliştirilen karbon lifler, gerilme mukavemetinde yaklaşık %30'luk bir gelişme gösterir ve

halkalaşma aktivasyon enerjisi orijinal 150 kJ mol^{-1}'den yaklaşık 110 kJ mol^{-1}'ye düşmektedir (Şekil 1.140) [351].



Numune Kodu	Kopma Mukavemeti (GPa)	Kopma Uzama (%)	Karbon Verimi (%)
P0	2.76	1.21	94.44
P1	2.88	1.35	95.56
P2	3.18	1.37	95.71
P3	3.36	1.41	95.89
P4	3.48	1.45	96.21
P5	3.60	1.48	96.48
P6	3.53	1.52	97.21
P7	3.50	1.52	97.55

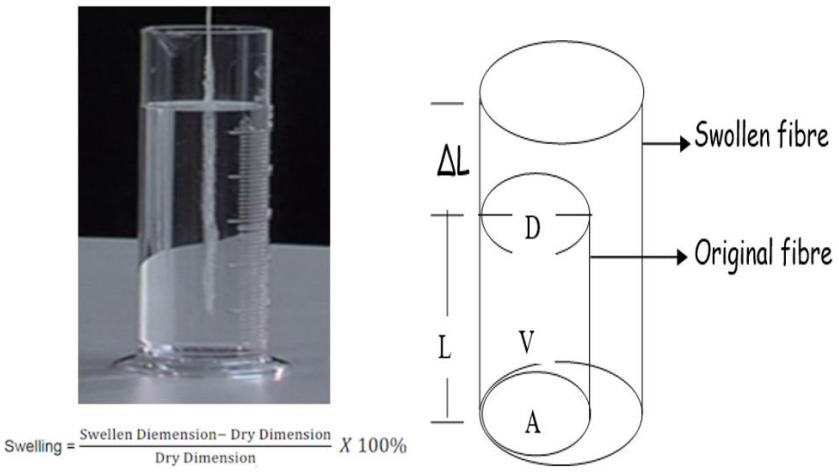
P0 = %0.0, P1=%0.3, P2=%0.6, P3=%0.9, P4=%1.2, P5=%1.5, P6=%1.8, P7=%2.1
Kükürt ekleme konsantrasyonları ağırlıkça sırası

Şekil 1.140. Sülfür miktarının karbon lif verimine (%) etkisi [351]

Bu tezin deneysel çalışmalarında; PAN, Naylon 6 ve Viskoz rayon iplikleri kullandık. PAN esaslı öncül liflerinin kimyasal yapısında %10 vinil asetat ve %90 akrilonitril monomerleri bulunmaktadır ve deneysel PAN ipliğimiz kopolimer yapısına sahiptir. Naylon 6 ipliğimiz %100 homo-polimerdir. Viskoz rayon ipliğimiz ise %100 selüloz homo-polimer içermektedir.

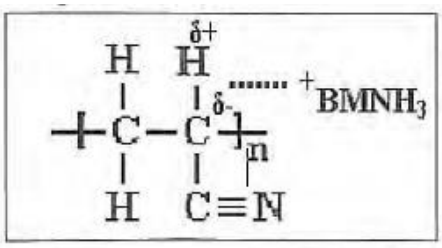
1.23.8. Kimyasal Emdirmenin Öncül Liflere Etkisi

Lifler suyu emdiğinde boyutsal olarak değişir (uzunluk, çap, alan). Şişme enine yönde (genişlik olarak) ve eksenel yönde (uzunluk olarak) meydana gelir. Çap, uzunluk, alan ve hacimlerdeki artış açısından ifade edilebilir. Şişmenin önemi ise boya ve kimyasalları emme kapasitesini arttırır. Şekil 1.141'de şişme sonucu life ait görüntüsü ve şişme miktarının % olarak hesaplanması verilmiştir. Lifler suya daldırıldığında, su molekülleri bu moleküler boşluklara girer ve polimer zincirlerini yerlerinden iterek liflerde şişme oluşur [352].



Şekil 1.141. Liflerin sıvı içinde şişmesi [352]

Karbon lif ticari üretimi için polipropilen, polietilen, poliamid gibi polimer içerikli birçok malzeme öncül lifler olarak değerlendirilmiş olmasına rağmen sadece viskoz rayon, zift ve PAN esaslı karbon liflerin üretimi mümkün olmuştur [252, 353, 354]. PAN öncül liflerinde nitrilin etkisiyle metilen gruplarına bağlı hidrojen atomları aktifleşerek polimer negatif değer kazanmaktadır. Şekil 1.142'de (+) yüklü bazik katyonun, (-) yüklü PAN'a ikincil çekim kuvvetlerinin (hidrojen köprüleri ve Van der Waals çekim kuvvetleri) yanı sıra elektrostatik çekim kuvvetleri ile de bağlandığı söylenebilir [355, 356].



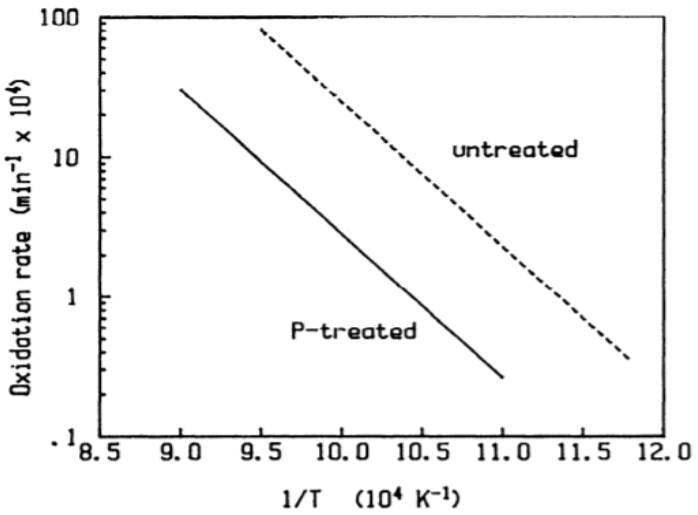
Şekil 1.142. Bazik maddelerin PAN'a bağlanması [355]

Kimyasal yöntemler, stabilizasyon sürecini hızlandırmak için stabilizasyondan önce öncül liflerinin çeşitli kimyasal maddelerle ön işlemden geçirilmesi şeklinde gerçekleşmektedir: Metal bileşikler haricindeki kimyasal bileşikler ile emdirme işlemlerindeki stabilizasyonu hızlandırma ve metal bileşikler kullanılarak kimyasal emdirme işlemleri ile stabilizasyonu hızlandırma işlemleri gerçekleştirilir. Kimyasal emdirme yöntemlerin kullanıldığı tüm çalışmalarda ortaya çıkan ortak sonuç ise termal

stabilizasyon bekleme süresinin azaldığı, halkalı yapı oluşumu hızlandığı ve karbonizasyon sıcaklıkları için gerekli olan termal stabiliteyi sağlayarak koruduğu görülmüştür.

1.23.8.1. Metal Bileşiği Olmayan Çözeltide Kimyasal Ön İşlem

Figueiredo ve Bernardo'nun C/C kompozit çalışmasında, az miktarda fosfor veya bor katkısı 600-1000°C sıcaklık aralığındaki karbonun gazlaşma oranını önemli ölçüde azalttığı bulunmuştur. Fosfor katkısının Şekil 1.143'te sıcaklığın oksijen oranına etkisi karşılaştırılmıştır. Kimyasal işleme tabi tutulmayan numunede daha fazla oksijen yüklemesi görülürken kimyasal işleme uygulanan numude de ise yüklenen oksijen miktarının düştüğü görülmüştür. Oksijen yüklemesi fazla olursa bu da numunede olumsuz etki yaratacaktır [357].



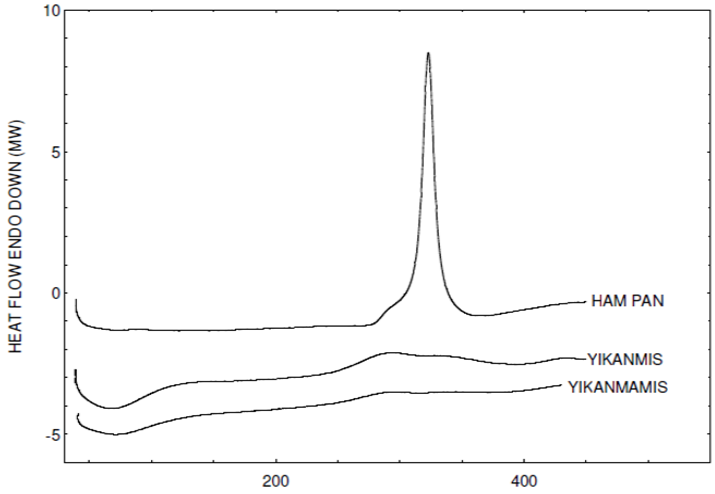
Şekil 1.143. 400°C'de ısıl trikloroetil fosfat ile işlem görmüş C/C kompozit malzemenin oksidasyonu üzerine etkisi [357]

Karacan ve Erdoğan, Multifilament PAN öncül liflerine % 15 guanidin karbonat sulu çözeltisinde 15 dk süresince 80°C'de emdirilmiştir. Daha sonra hava ortamında 5 ile 75 dk arasında bekleme sürelerinde 240°C sıcaklıkta stabilizasyon işlemi gerçekleşmiştir. Tablo 1.32'de stabilizasyon sonrası PAN öncül liflerinin özellikleri gösterilmiştir. Kimyasal işlem uygulanmasının nedeni izotermal stabilizasyon aşamasını hızlandırıp işlem süresini kısaltarak lifin içine daha az oksijen girmesi ile mukavemetin azalması önlenmektedir [358].

Tablo 1.32. Stabilize PAN liflerinin özellikleri [358]

Stabilizasyon süresi (dk)	İplik numarası (Tex)	İplik numarası kaybı (%)	Yoğunluk (gr/cm³)	Yoğunluk artışı (%)
Ham PAN	15.88	0	1.18	0
5	15.34	-3.4	1.29	9.74
15	15.15	-4.59	1.31	10.67
30	15.06	-5.16	1.32	11.80
45	14.82	-6.68	1.33	13.10
60	13.20	-16.88	1.35	14.15
75	13.10	-17.50	1.36	15.28

Erdoğan, %15 Guanidin karbonat sulu çözeltisinde 15 dk ısıl işlem görmüş stabilize PAN liflerini saf su ortamında yıkayıp ve yıkamayarak DSC analiz sonuçları PAN öncül lifleri ile Şekil 1.144'te kıyaslanmıştır. Pik yüksekliği yıkanmamış numunede oluşmamıştır. Yıkamak iyi bir fikir olmamıştır.



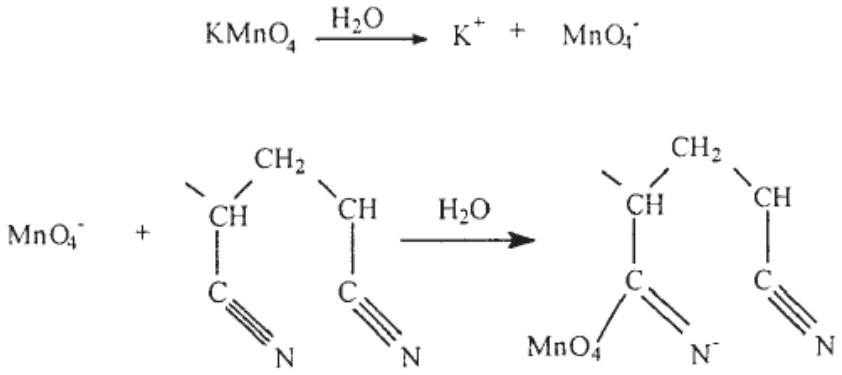
Şekil 1.144. %15 Guanidin karbonat 80°C 15 dakika (yıkanmış ve yıkanmamış) 240°C 1 saatlik numunelerin DSC analizi [52]

Jie ve Wangxi, PAN öncül liflerini $KMnO_4$ (Potasyum permanganat) ile kimyasal emdirilme işlemi yapılmıştır. Tablo 2.33'te kimyasal emdirme işlemi görmüş ve görmemiş öncül liflerin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması verilmiştir. $KMnO_4$, termal stabilizasyon süresini azaltarak katalitik bir etki göstermiştir ve karbon liflerinin çekme mukavemetinin % 15-20, yüzde kopma uzama değerinin de % 20-30 artmasını sağlamıştır [359].

Tablo 1.33. $KMnO_4$ işlem görmüş stabilize PAN numunelerin mekanik özelliği [359]

Isıl işlemler	Stabilizasyon işlemi		Stabilizasyon işlemi		Karbonizasyom işlemi	
Fiziksel özellikler	Kimyasal işlem görmemiş stabilize numune		Kimyasal işlem görmüş stabilize numune		Kimyasal işlem ve kimyasal işlem görmemiş numuneler	
Sıcaklık değeri (°C)	250°C	270°C	250°C	270°C	Kimyasal işlem görmeyen karbon lif	Kimyasal işlem gören karbon lif
Yoğunluk (gr/cm^3)	1.28	1.37	1.30	1.39	1.79	1.80
Yüzey/çekirdek oranı (%)	74.8	81.2	77.5	83.4	-----	----
Çekme mukavemeti (GPa)	0.36	0.32	0.34	0.31	3.75	4.33
Elastik modül (GPa)	4.01	3.37	2.89	2.77	203.8	182.7
Uzama (%)	11.3	10.5	10.7	9.8	1.84	2.37

Ko ve Lin çalışmasında, $KMnO_4$ ile işlem yapılan PAN esaslı öncül liflerde stabilizasyon süresinin kısaldığı ve mekanik özelliklerin geliştiği bilgisini desteklemişlerdir. Potasyum permanganat kimyasalı sıda çözündüğünde potasyum ve permanganat iyonlarına ayrılmaktadır. Permanganat iyonu AN birimlerine atakta katalizör görevi görerek halkalaşmayı başlatır. (Şekil 2.145). Kimyasal emdirilme sonrasında XRD analizinde daha küçük kristal boyutu görülerek lifin halkalaşma sıcaklığını yaklaşık 20°C düşürmüştür [360].



Şekil 1.145. $KMnO_4$'nun PAN'a bağlanması [360]

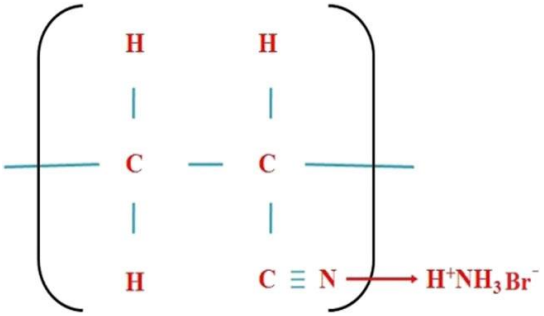
Zhang ve wang, PAN öncül liflerini $CoSO_4$ (Kobalt sülfat) çözeltisinde emdirilerek halkalaşma (merdiven yapı) sıcaklığının azaltılmasında katalizör görevi yapmıştır [361].

Riggs ve Heights, PAN esaslı öncül lifine H_2O_2 (Hidrojen peroksit) çözeltisinde kimyasal emdirme işlemi yapılmıştır. Daha sonra oksijen içeren atmosferde stabilizasyon işlemi uygulanmıştır. Kimyasal emdirme sonucunda stabilizasyonunda oksidatif çapraz bağlanma reaksiyonu hızlanmıştır. Stabilizasyon işleminden sonra yapılan karbonizasyon ile numunelere yanmazlık kazandırıldığı görülmüştür [362].

Maghe ve ark., PAN liflerini %7.5 konsantrasyondaki 1-butil-3-metilimidazolyum asetat iyonik sulu çözeltisi içerisinde 30 saniyeden 24 saate kadar farklı sürelerde bekletmiş ve 180-238°C arasında stabilize etmiştir. İyonik sıvıların etkisiyle stabilizasyon artarak nitril bağ şiddetinin daha hızlı azaldığı görülmüştür [363].

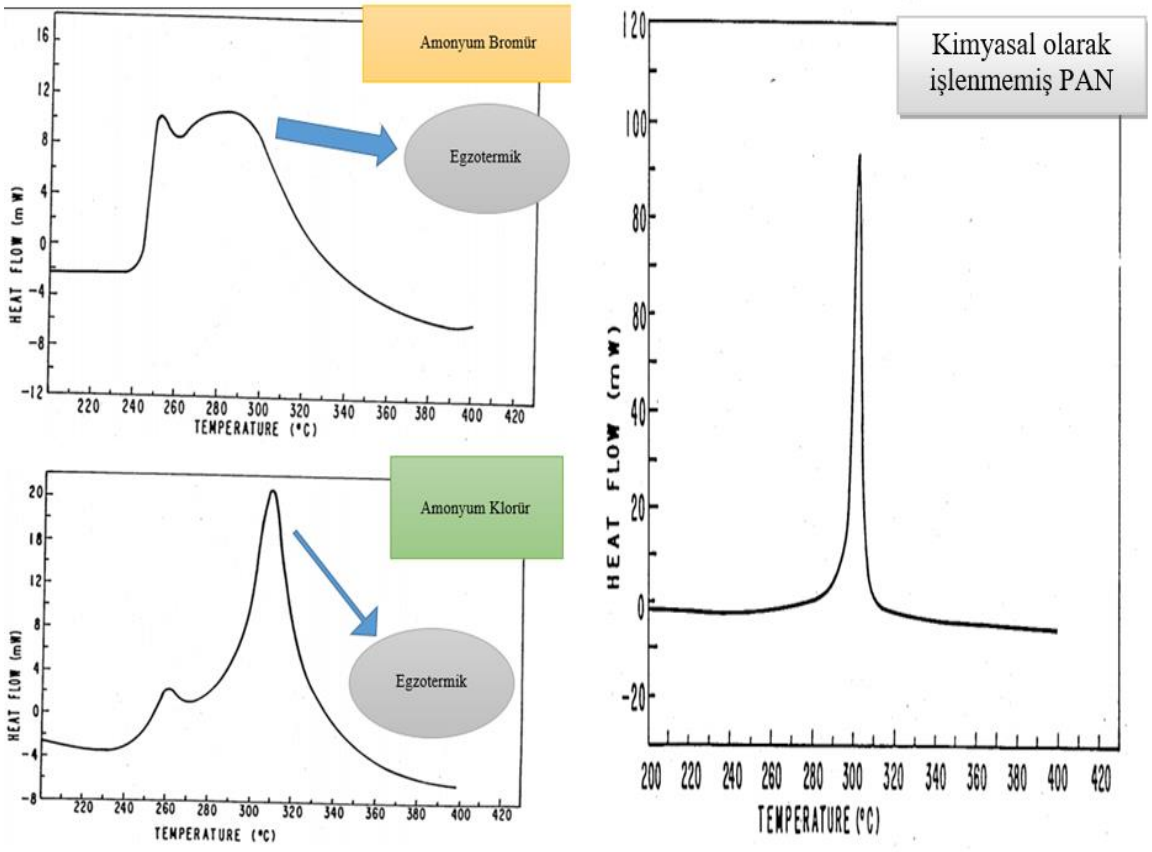
Amonyum bromür (NH_4Br), hidrobromik asidin amonyum tuzudur. Suda kolayca çözünür. Havaya maruz kaldığında, bromürün oksidasyonu nedeniyle yavaş yavaş sarı bir renk almaktadır. Hidrobromik asidin (HBr) amonyum tuzu suda güçlü bir elektrolit oluşturmaktadır. NH_4Br, yüksek sıcaklıklarda termal olarak amonyak ve hidrojen bromide ayrışır [364].

Karthikeyan ve ark., Dimethylform amide (DMF) çözeltisinde PAN (MW = 150.000, Sigma-Aldrich) ve NH_4Br (AR sınıfı, Merck) çözdürme işlemi yapılmıştır. Bu çözelti birkaç saat karıştırılarak homojen çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra çözeltide döküm tekniği kullanılarak amonyum bromür (NH_4Br) ile katkılı poliakrilonitril (PAN) esaslı yeni bir proton ileten polimer elektroliti hazırlanmıştır. Şekil 1.146'da amonyum bromürün PAN polimerine karışım sonucunda bağlantısı şematize edilmiştir. Saf PAN polimerinin camsı geçiş sıcaklığı daha önceden Dissanayake ve ark. tarafından 88.1°C olarak rapor edilmiştir. PAN içinde NH_4Br tuz konsantrasyonlarını da %30' a kadar arttırarak DSC termogram sonuçları incelenmiştir. Karışım ile oluşturulan polimer elektrolitlerin camsı geçiş sıcaklığındaki Tg'sinin azaldığı gözlenmiştir. %70 PAN, %30 NH_4Br kompleksinin 82.3°C'lik düşük bir Tg'ye sahip olduğu bulunmuştur [365].



Şekil 1.146. Konak (PAN) ve katkı maddesi (NH_4Br) arasındaki etkileşimi [365]

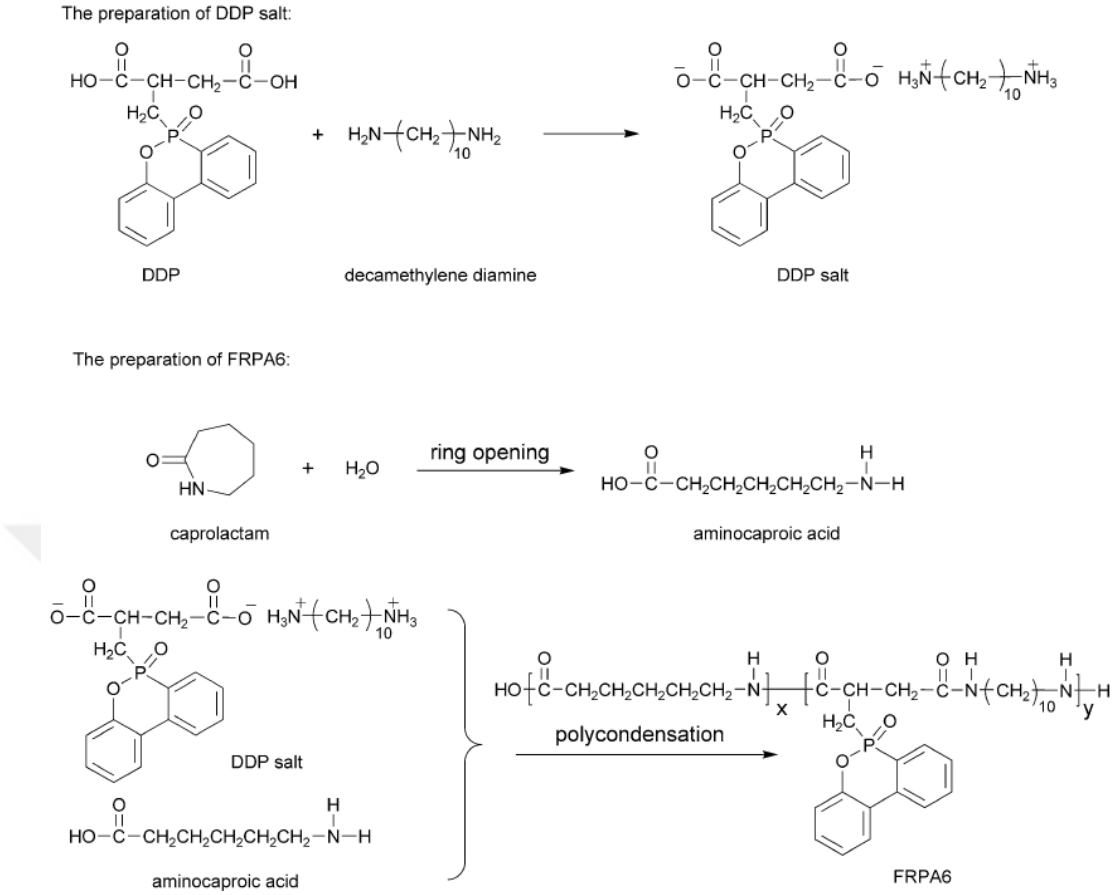
Amonyum klorür, amonyum bromür kullanılarak amonyum tuzları ile muamele edilmiş PAN esaslı öncül lifler kullanılarak stabilizasyon işlemi yapılmıştır. 200-400°C arasında hava ortamında stabilize edilmişlerdir. Şekil 2.147'de DSC diyagramında amonyum klorürün enerji piki daha fazla çıktığı görülmüştür. Liflerde iyileşme amonyum bromürde daha iyi olduğu anlaşılmıştır. PAN öncül liflerinin DSC pikine göre kimyasal emdirilme işlemi görmüş liflerin pikindeki azalma termal dayanımın arttığının göstergesi olmuştur [366].



Şekil 1.147. DSC'de görülen enerji miktarları [366]

Stabilizasyonda ve karbonizasyon aşamasında yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça polimerler zincirleri birbirinden ayırılır. Bunun sonucunda mukavemet kayıplarından dolayı kırılgan yüzeyler meydana gelir. Bu problemlerden kaçınmak için kimyasal emdirme yapılmaktadır [120, 367].

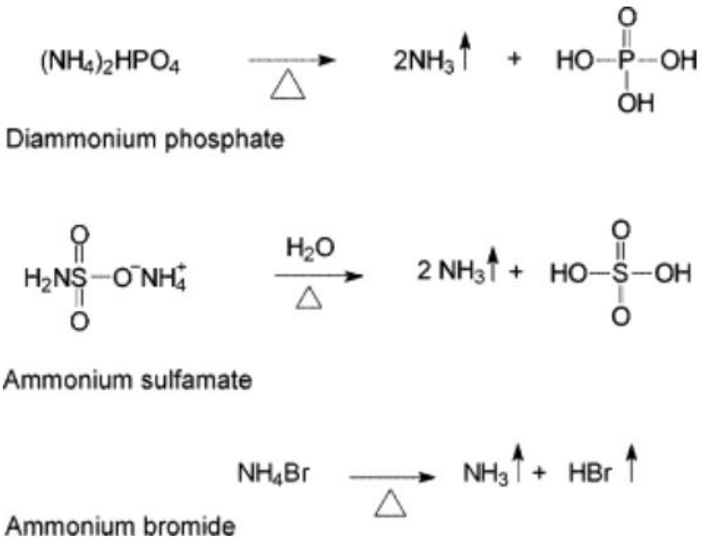
Plaisantin ve ark., rayon esaslı öncül liflere organosilikon bileşiklerini emdirmişlerdir. Kimyasal işlem uygulanmayan rayon esaslı öncül liflerin mukavemeti ısıtma oranlarına bakılmaksızın düşük çıktığı gözlemlenmiştir. Organosilikon bileşikleri (C-Si), karbon-silisyum bağı ihtiva eden organik bileşiklerdir. Karbonizasyon aşamasında organosilikon emdirmenin sonucunda yaklaşık iki katı kadar mukavemetinde önemli artış sağlanmıştır. Organosilikon bileşikler, polimer üzerindeki kritik yüzey bozukluğunun azaltılmasını sağlamaktadır [120, 368, 369]. Şekil 1.148'de aleve dayanıklı Naylon 6 polimerinin sentezindeki halkalı yapılar görülmektedir. Kendinden alev geciktirici poliamid 6 (FRPA6), kaprolaktam ve 9,10-Dihidro-10-[2,3-Di(hidroksikarbonil)propil]-10-Posfajenantren-10-oksidin (DDP) tuzu ile eriyik şekilde polikondensasyonu ile sentezlenmiştir. Sonrasında ise FRPA6 lifleri eriyik eğirme tekniği ile hazırlanmıştır. Lifin aleve karşı dayanıklılığı olması için fosforun reaksiyonun hızlandırıcı etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. Burada halkalaşmayı arttıran etken madde ise DDP tuzu olmuştur. Tepkimede DDP tuzunun konsantrasyon miktarı artınca işlenmemiş Naylon 6 lifinin Tm = 221.29°C olan erime sıcaklığı 215.03°C'ye kadar düştüğü görülmüştür. Aynı zamanda karbonlaşma veriminin de arttığı görülmüşütür. DSC sonucundan ise lifin aleve karşı daha dayanıklı olduğu söylenir. Fosforun alev geçiktirici üzerinde katalizör etkisi olduğu kadar mekanik özelliklere de olumsuz etkiyi yaptığı literatürde görülmüştür [370].



Şekil 1.148. Alev geciktirici polyamid 6 (FRPA6)'nın üretim aşaması [370]

Semenova ve arkadaşları, naylon liflerinde termal stabilizasyonu arttırmak için borik asit tuzunu katalizör olarak kullanmış azot ortamında da 175°C'de ısıl işleme tabi tutarak naylonun yapısında çapraz bağlanma reaksiyonlarını sağlamıştır [371]. Amonyum Sülfamatın temel kullanım alanlarını alev geciktirici endüstrileri oluşturmaktadır [372].

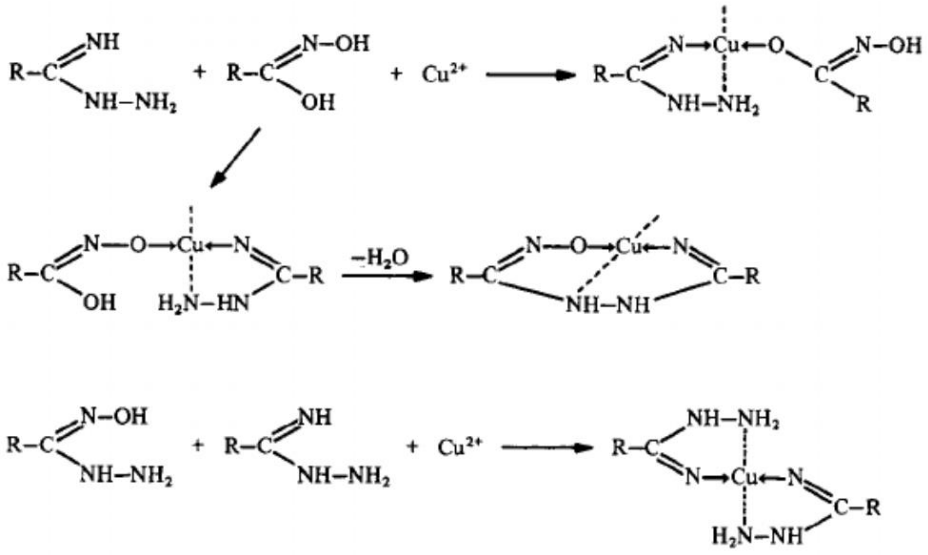
Gay-Lussac, pamuk için alev geciktirici olarak bir boraks ve amonyum sülfat muamelesi önermiştir. Güçlü asitlerin amonyum tuzları, selüloz için dayanıklı olmayan alev geciktiriciler olarak yararlıdır. Ticari olarak önemli üç kimyasal tuz; diamonyum fosfat, amonyum sülfamat ve amonyum bromürdür (Şekil 1.149). Diamonyum fosfat ve amonyum sülfamat, sadece çapraz bağlanmayla değil aynı zamanda selülozu dehidre ederek karbona dönüştürerek yoğun faz alev geciktiriciler olarak işlev görmektedir. Suda çözünmeyen amonyum polifosfat, etkili bir alev geciktiricidir [373].



Şekil 1.149. Amonyum bileşiklerinin sıcaklık ile degrasyonu [373]

1.23.8.2. Metal Bileşikli Çözeltide Kimyasal Ön İşlem

Karaivanova ve Badev, PAN esaslı öncül lifleri %2 $CuSO_4$ (Bakır II sülfat) sulu çözeltisinde kimyasal emdirme sonucunda aktif grupların çapraz bağlarının oluşumuna etki ederek aleve dayanıklılığı arttırılmıştır. Lif ağırlığında artış gözlemlenmiştir. Şekil 1.150'de PAN esaslı öncül lifine Cu^{2+} iyonu bağlanmıştır. Halkalaşma oluşumu gözlenmiştir [374].



Şekil 1.150. PAN liflerinin $CuSO_4$ (Bakır II sülfat) ile etkileşimi [374]

Andrichenko ve Druzhinina, Naylon 6 (PA6) polimerini kimyasal işlemlere gerek kalmadan aleve karşı dirençli yapmak için 43 saat boyunca 170°C'de stabilizasyon gerçekleştirilmiştir. Bu ısıl işlemde termoplastisite kaybı ile çapraz bağlamanın tamamlanması uzun zaman almıştır. Polimer-metal komplekslerinin kimyasal ön işlem yapılması durumunda, polimerin çapraz bağlı yapısının oluşumunun eşlik ettiği stabilizasyon aşamasındaki 170°C'de 2 saatlik termokimyasal işlemleri önemli ölçüde hızlandırmıştır [375].

Dun ve Sansom, inorganik tuzları iki gruba ayırmıştır. Birinci grup metal halojenlerde ($ZnCl_2$, $CuCl_2$, $FeCl_3$, $CrCl_3$ ve $MnCl_2$) metal iyonları, naylonda bulunan amid grubunun karboksil oksijeni ile kompleks bağ oluştururken, ikinci grup metal halojenler (LiCl, $CaCl_2$ ve $MgCl_2$) ise N-H grubundaki hidrojenle yer değiştirerek kompleks bağlar oluşturduğu gözlemlenmiştir [376]. Alkali ve geçiş metal tuzlarının polyamidin amid gruplarıyla kompleks bağ oluşturur ve kompleks bağ stabilizasyon işlemi hzlandırmaktadır. Bunun sonucunda ise Naylon polimerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerini de değiştirmektedir [377].

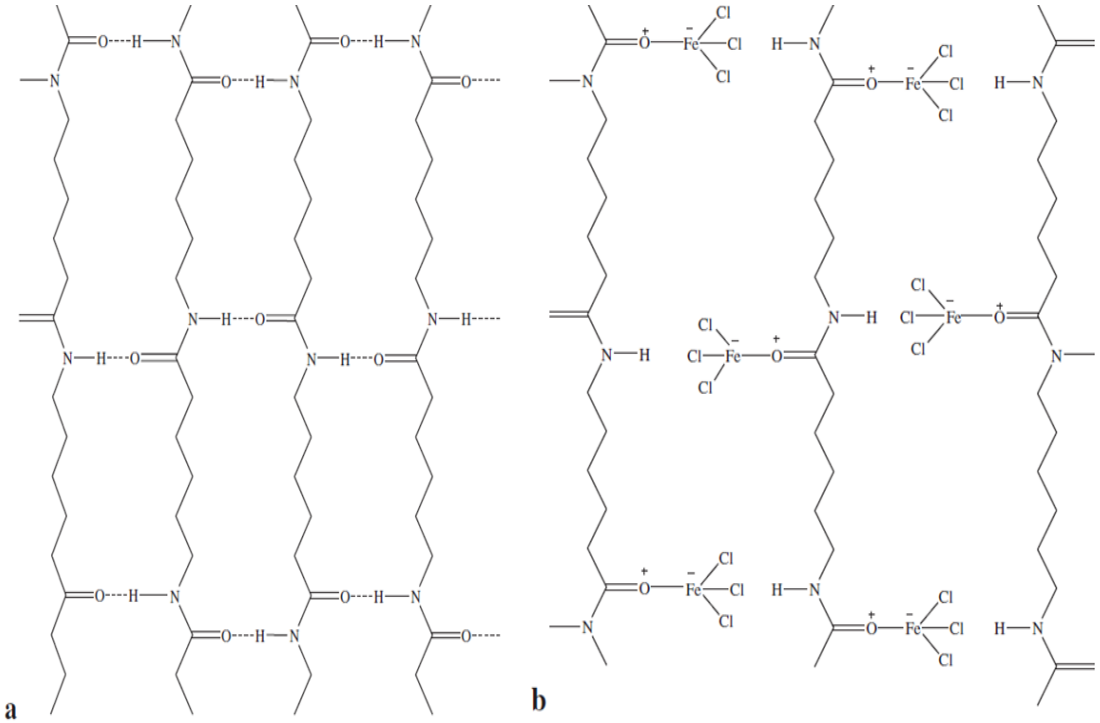
Semenova ve arkadaşları, naylon liflerinde termal stabilizasyonu arttırmak için borik asit tuzunu katalizör olarak kullanmış azot ortamında da 175°C'de ısıl işleme tabi tutarak naylonun yapısında çapraz bağlanma reaksiyonlarını sağlamıştır [371]. Tomibe ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada lif tarafından emilen metal tuzunun içeriği arttıkça lifin mukavemetinde düşmeler gözlemlenmiştir [378, 379].

Dong ve Gijsman, oksijen alım hızı sıcaklıkla arttığı için 120-170°C arasında $FeCl_3$ ile muamele edilmiş PA6 (Polyamid 6 veya Naylon 6)'nın termo-oksidatif bozunmasını araştırmışlardır. Fe^{3+} metal iyonları stabilizasyonu hızlandırmıştır [380].

Demir (III) klorür ($FeCl_3$), katalizör ve oksidasyon maddesi olarak kullanılır. Suda çözünür kristal demir kaynağıdır. Klorür anyonlarından (Cl^-) en az biri çeşitli klorlamalarla oluşturulur ve ilgili metal veya katyona kovalent olarak bağlanır [381].

Tunçel ve Karacan'nın yapmış olduğu çalışmada, Naylon 6.6 lifini % 4 demir klorür ($FeCl_3$) sulu çözeltisinde 90°C'de 2 saat bekletilerek emdirilmiştir. 215°C'de hava ortamında 6 saat ısıl işleme maruz bırakılmıştır. Stabilizasyon işleminin sonucunda ise numuneler yanmazlık özelliği kazanmıştır. Naylon 6.6 liflerinin erime sıcaklığında ise

düşüş gözlemlenmiştir. Şekil 1.151'de Naylon 6.6 (PA6.6) liflerinin yapısına Fe^{3+} iyonları ile birleşerek girdiği gözlemlenmiştir [382].



Şekil 1.151. (a) PA 6.6' da Hidrojen ile birbirine bağlı tabakalar (b) PA6.6 polimerine $FeCl_3$ yapısının hidrojen bağı olmadan birbirine bağlanması [382]

Platova ve ark., naylon liflerin kimyasal bağlanma özelliklerini metal tuzlarının sulu çözeltilerinde emdirilerek bulmaya çalışmışlardır. Bakırın diğer metal tuzlarına göre daha iyi bağ yaptığını gözlemlemişlerdir. Bu da termal stabilizasyon etkisini arttırarak naylon liflerinin daha karbonlaşmasını sağlamıştır [383]. Öncül liflerinin stabilizasyon süresini düşürüp yanmazlık özelliği kazandırmanın yanında öncül life oksijen girdisini azaltarak liflerin mukavemetini arttırmak da önemlidir. Stabilizasyon hızlandırıldığında liflere fazla oksijen girişi önlenmelidir. Bir nevi öncül liflere kimyasal emdirme ile kaplama yapılmaktadır.

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Termal stabilizasyon yöntemi, karbon lif üretiminde önemli ve temel bir adımdır. Ticari olarak günümüzde suni ve sentetik liflerden en fazla üretilen lifler seçilmiştir. Stabilize liflerin hammaddeleri; poliakrilonitril (PAN), polyamid 6 (PA6-naylon 6) ve viskoz rayon liflerinden oluşan 20 metrelik iplikler deneysel çalışmada kullanılmıştır. Stabilizasyon yöntemi, hava ortamında ilgili parametrelerin değiştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu hammaddelere çeşitli kimyasal emdirme işlemi uygulanarak stabilizasyon reaksiyonlarına etki edip etmediği araştırılmıştır. Stabilizasyonu hızlandırıcı etkilerin karbon lif adayı stabilize numunelere etkisine bakılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, stabilizasyon sırasında kimyasl emdirme işleminin polimerin moleküler yapısını etkileyerek halkalaşma olşumunu hızlandırdığı gözlemlenmiştir. "2.2. Deneysel çalışmada kullanılan cihazlar" alt başlığı altında tezdeki deneysel çalışmada kullandığımız cihazlar tanımlanmıştır.

Türkiye'de bulunan Dowaksa karbon elyaf üreten şirketten karbon ipliğinin birim metre başına düşen üretim maliyet raporu istenmiştir. Ticari bilgi olduğundan dolayı böyle bir rapor gönderilmemiştir.

2.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Optik mikroskop, yoğunluk, mukavemet ölçümü ve diğer cihazlar için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği bölümündeki polimer süreç ve karakterizasyon Laboratuvarı kullanılmıştır. Numunelere uygulanan analiz ölçümleri ise Erciyes

Üniversitesi bünyesinde bulunan Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (TAUM) yapılmıştır.

2.2.1. Tekstil Laboratuvarında Kullanılan Cihazlar

Deneylerde sırasıyla kullanılan cihazların amaçları alt bölümlerde bahsedilmiştir. Toplam 11 cihaz kullanılmıştır:

2.2.1.1. İplik Numara Tespit Çıkrığı

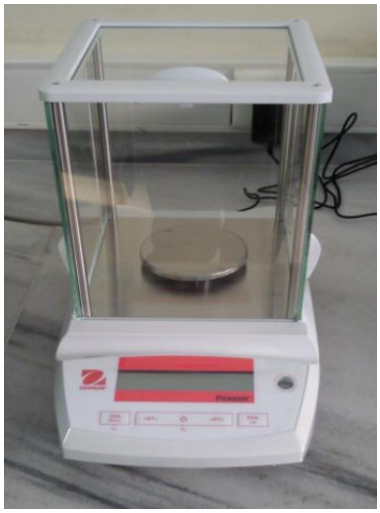
Çıkrık iplik numara ölçümlerinde kullanılmaktadır. Belli uzunlukta ipliğin sarılarak tartılması kürarına gre çalışmaktadır. Her turda 1 metre iplik sarılır. OFFICINE BRUSTIO marka iplik numara çıkrığı kullanılmıştır (Şekil 2.1). Çıkrığın uzunluk birimi yarda olup yapılan ölçümler 100 yarda uzunluk (91.44 metre) üzerinden hesaplanarak "Tex" biriminden ifade edilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan suni ve sentetik ipliklere kimyasal işlem uygulamadan önce çıkrık ile 20 metre ölçülmüştür.



Şekil 2.1. İplik numarası tespit çıkrığı

2.2.1.2. Elektronik Hassas Terazi

Tez çalışmasındaki iplik numara ölçümünde gerekli gramaj hesabının yapılmasında, kimyasal çözeltilerin yoğunluklarının belirlenmesinde, kimyasal malzemelerin hassas bir şekilde tartılmaları için kullanılmaktadır. 220 gr kapasite ve 0.1 mg hassasiyete sahiptir. OHAUS marka PIONEER model elektronik hassas terazi kullanılmıştır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Elektronik hassas terazi

2.2.1.3. pH Metre Ölçüm Cihazı

İpliklerine uygulanan kimyasal işlemler için hazırlanan kimyasal çözeltilerin pH ve sıcaklık değerinin bulunmasında kullanılır. WTW marka pH 3110 model pH ölçüm aleti kullanılmıştır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. pH metre ölçüm cihazı

2.2.1.4. Mekanik Karıştırıcı

Tez çalışmasında kullanılan suni ve sentetik ipliklerin üzerinde yapılan kimyasal işlemler için gerekli kimyasal çözeltiler, yoğunluk çözeltileri gibi deney malzemelerinin

hazırlanması amacıyla mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Mekanik karıştırıcı WiseStir HS-100D marka en fazla 1000 devirde karıştırma sağlamaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Mekanik karıştırıcı

2.2.1.5. Isıtıcı Tabla

Tez çalışmasında kullanılan iplikler üzerinde yapılan kimyasal işlemler için çözeltilerin beher içinde hazırlanması kimyasal işlemlerde etkin bir ısıtma sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Lifleri camsı geçiş sıcaklığına (T_g) getirmek için Termal markalı tablalı elektrikli ısıtıcı kullanılmıştır (Şekil 2.5). Sıcaklık değişimleri 15 dk aralık ile ölçülmüştür.



Şekil 2.5. Elektrikli ısıtıcı tabla

2.2.1.6. Santrifüj Cihazı

Yoğunluk ölçümünden önce ipliklerin hazırlanan yoğunluk çözeltilerine (istenilen konsantrasyonlu izopropil alkol+perkloretilen) batırılıp kurutulduktan sonra 14 ml'lik cam tüp veya plastik tüp içerisine atılarak cihaza karşılıklı ve eşit ağırlıkta konulmaktadır. İşlem yüksek devirde 3500 rpm (devir/dk)'de 30 dk süreyle dairesel dönme hareketiyle tüpteki sıvıların karışması sağlanmıştır. İzopropil+perkloretilen sıvı karışımları yüksek devirde karışmadığı zaman belirli bir zaman sonra heterojen karışım gibi görünmektedir. Elektro-mag marka M815P model santrifüj cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.6). Kesinlikle santrifüj cihazının içine mikadan yapılma tüpler konulmamalıdır. Hızlı dönme sırasında mika çatlamalara maruz kalmaktadır.



Şekil 2.6. Santrifüj cihazı

2.2.1.7. Etüv (Kurutma Fırını)

Fanla oluşturulan hava akımı ve ısı etkisiyle tekstil ürünlerinin kurutulması amacıyla kullanılmaktadır. Stabilizasyon işlemi öncesinde suni ve sentetik liflerin üzerine uygulanan kimyasal ön işlemlere yaş işlem denmektedir. Sonrasında lifteki fazla nemi uzaklaştırmak ve kurutmak amacıyla Şekil 2.7'de verilen Microtest marka MST-120 model kullanılmıştır. Etüv cihazının sıcaklık aralığı 50-250°C arasındadır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Etüv (kurutma) cihazı

2.2.1.8. Yüksek Sıcaklık Kül (Stabilizasyon) Fırını

Öncül liflerin termal kararlılık kazanması için TERMAL marka ısıl işlem fırını kullanılmıştır. Stabilizasyon (Isıl işlem-kül) fırını şeklinde de geçmektedir. Bu fırınlar, 300°C'ye kadar ısıtma için tasarlanmıştır. Fırın 1-6°C/dk arasında ısıtma hızına sahiptir. Bu fırın 1400 watt enerji gücünde, 50 Hz frekansında ve faz-nötr arası gerilimi de 230 Volt'tur (Şekil 2.8). Bu değerler bizim stabilizasyon durumunu da etkilemektedir. Ayrıca farklı ısıtma hızı, süre ve işlem sıcaklığı deneylerde kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıkta polimerik ipliklerin büzülmesini önlemek için özel metal çerçeve kullanılmıştır.

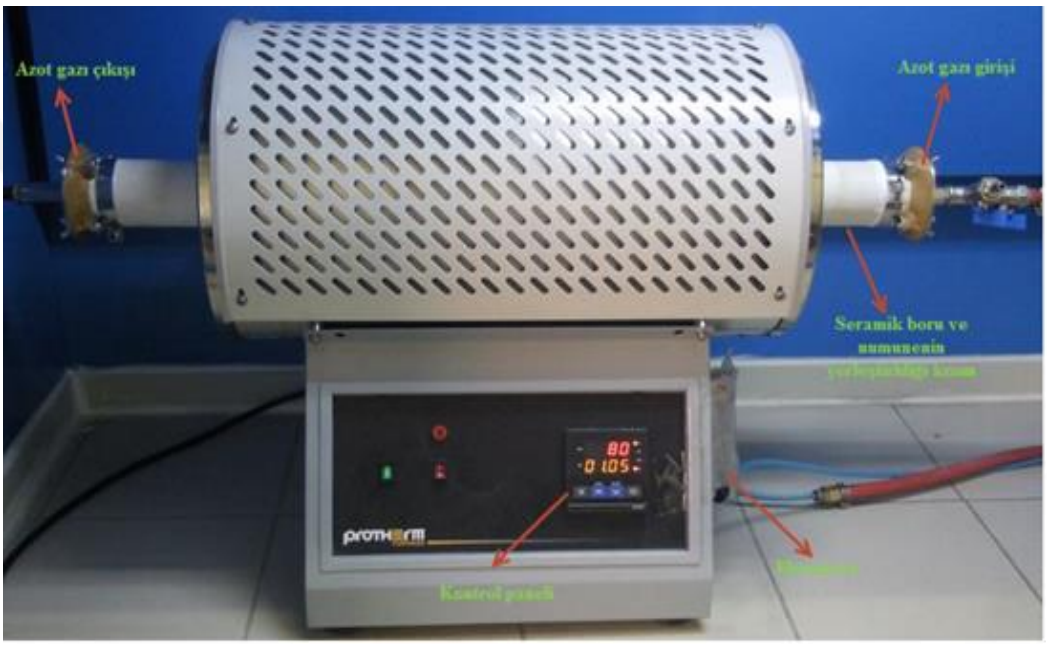




Şekil 2.8. Stabilizasyon (ısıl işlem) fırını

2.2.1.9. Karbon Tüp Fırını

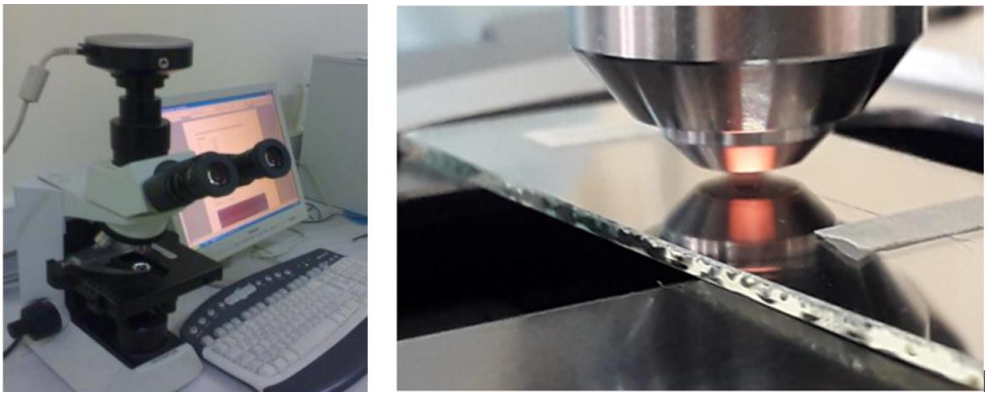
Stabilize olan liflerin karbonizasyon işlemlerini gerçekleştirmek için veya azot gazı ortamında ve yüksek sıcaklıkta stabilizasyon işlemi uygulamak için kullanılmaktadır. Karbon tüpün markası PTF 12-16/PC 442 MP5 seri numaralı PROTHERM FURNACES'dir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Karbonizasyon fırını

2.2.1.10. Optik Mikroskop

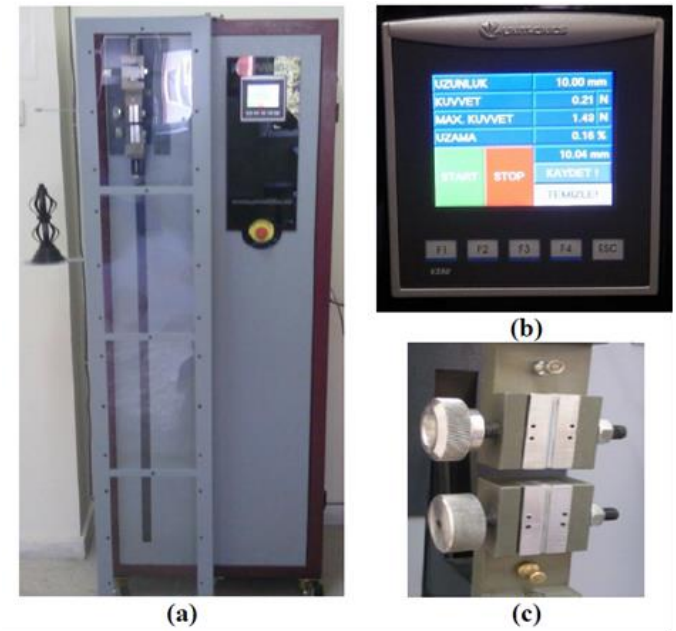
Lif ve iplik yapılarının mikroskobik görsel inceleme uygulamalarında ve öncül liflere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemler sonucunda elde edilen numunelerin mikron boyutta lif çaplarını belirlemek için OLYMPUS marka CX31 model optik mikroskop kullanılmıştır. Lif çapı ölçümünde 5 adet lif örneği cam lam üzerine alınarak bunların üzerinden farklı kısımlarından 20 adet ölçüm yapılmıştır. Bu ölçümlerin aritmetik ortalaması ile lif çap değeri hesaplanmıştır. Şekil 2.10'da ince lif örneği lama yapıştırılmış şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Optik mikroskop

2.2.1.11. Mukavemet Test Cihazı

Çene aparatları ile mesafeleri değiştirilerek ipliklerde kopma mukavemeti ve germe-çekme esasına dayalı birçok mukavemet testi yapılmaktadır. Mukavemet deneyleri, Tekstil Mühendisliği laboratuvarında bulunan Zwick/Roell 1446 marka mukavemet test cihazında gerçekleştirilmiştir. Mukavemet analizleri için PROWHITE marka mukavemet test cihazı yazılımı kullanılmıştır (Şekil 2.11). Mukavemet değerleri bilgisayar ortamınıa aktarılmıştır. İpliklere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin mekanik özellikleri test edilmiştir.



Şekil 2.11. Mukavemet test cihazı. (a) cihaz; (b) dijital ekran; (c) çene

2.2.2. Numunelere Uygulanan Yapısal ve Morfolojik Analizler

Polimer yapısı hakkında analiz sonuçları daha net bilgi vermektedir. Lif karakterizasyon analiz teknikleri aşağıda belirtilmiştir;

- ***Taramalı elektron mikroskobu (SEM):*** Morfoloji ve yüzey analizi
- ***X-Işını Kırınımı (XRD):*** Kristal yapı ve faz analizi, ortalama kristalit boyutu
- ***Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi (FT-IR):*** Kimyasal kompozisyonun belirlenmesi
- ***Termogravimetrik Analiz (TGA):*** Sıcaklık etkisiyle numunedeki kütle kayıpları
- ***Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC):*** Termal analiz ve faz dönüşümü

2.2.2.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Elektron ve foton sinyalleri oluşturmak için yüksek enerjili elektronların numune ile etkileşmesi gerekmektedir. Daha sonra dedektör (algılayıcı) farklı açılarda saçılan elektronları toplar ve toplanan bu sinyallerin mikroskop yazılımı ile işlenerek SEM görüntüleri elde edilir (Şekil 2.12) [384]. Kullanılan SEM cihazının modeli Leo 440 Computer Controlled Digital'dir. Tanecik boyutu, şekli ve sınırları, malzemedeki farklı fazların belirlenmesi, metal, lif ve polimer numunelerin incelenmesi kısacası her türlü katı numunenin mikro yapısı incelenebilir. 5X-300.000X kat arası büyüterek görüntüleme kapasitesine sahiptir. Geniş numune çemberine (270 mm x 270 mm x 250 mm) vardır. 5 eksen motorize kartezyen kontrolü (X=100mm, Y=120mm, Z=60mm, Tilt=0-90°, Dönme=360°) ile çalışmaktadır.

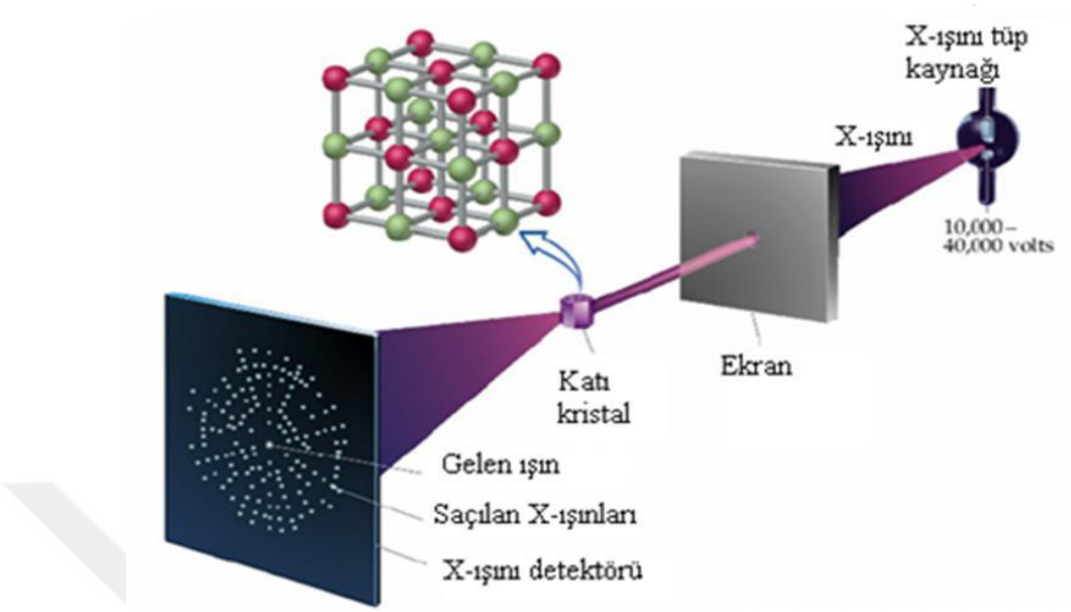


Şekil 2.12. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Tez çalışmasında kullanılan suni ve sentetik esaslı öncül liflerin mikro yapısının yüzeyini görüntülemek için SEM kullanılmıştır.

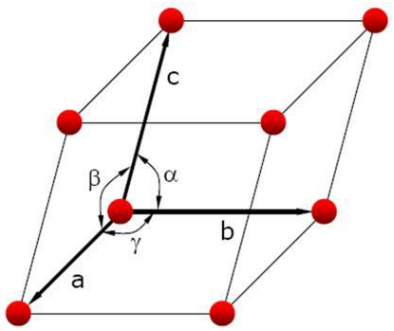
2.2.2.2. X-ışını Kırınımı (XRD)

X-Işınları kristalin madde üzerine geldiğinde kristal içindeki atom veya atom düzlemleri elektronlar tarafından emilerek kristal içinde kırınıma uğrarlar. Bu elektronlar salınım yapmaya başlayarak kristalinin farklı bölgelerinden belirli doğrultularda yoğunlaşmış fotonlar yaymaya başlayarak yansıtırlar. Tanecik karakteri gösteren elektromagnetik radyasyona foton denir. Yansıma açısı X-ışınları dalga boyu ile düzlemler arasındaki mesafeye bağlıdır. Bu fotonlar X-ışınının 0.1-100 Å elektromanyetik dalga boyu şiddetini oluşturmaktadır. Yansıma pik şiddeti değerleri ASCII formatında bilgisayar ortamına aktarılır (Şekil 2.13) [244, 385].



Şekil 2.13. Kristal yapı tayininde X-ışını kırınımı oluşumu [244, 385]

Bir kristalin kafes yapısını tanımlamak için 6 parametre gereklidir. Kristal birim hücre şekli için birim hücre kristal kafes parametrelerinin (a,b,c,V,α,b ve g) bulunmakatadır (Şekil 2.14). Toplamda 14 özgün kafes yapısı vardır [244]. X-ışını kırınım desenleri yardımıyla; metaller, alaşımlar, kaplama malzemeleri, polimer, plastikler, bazı kristalin veya amorf kompleks bileşiklerin kristal yapısı ve birim hücre parametreleri belirlenmektedir [386].



Şekil 2.14. Kristal kafes parametrelerinin temsili gösterimi [244]

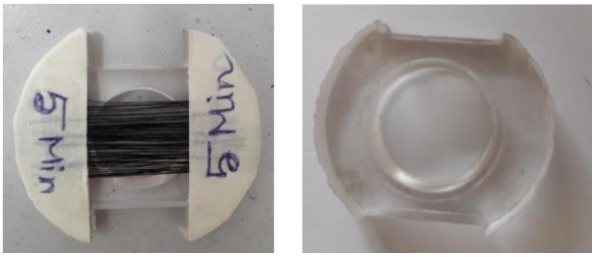
X–Işını difraksiyonu (XRD), değişik dalga boylarında ışın üretimek için Cu tüpleri kullanılmaktadır. Ölçümler esnasında difraktometredeki bakır hedefe, 20kV-60kV'luk aralığında gerilim ve 6mA-80mA aralığında akım uygulanarak (λ=1.5418Å) dalga

boylu Cu-Kα ışınları gönderilmiştir. Merkezi laboratuarında bulunan BRUKER marka AXS D8 Advance modele sahip XRD cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.15). Tarama açısı aralığı $10 \leq 2\theta \leq 35$ derece seçilmiştir. Tarama hızı 0.1°/dk'dir. hkl değerlerinin otomatik hesaplanmasında "Win Index" yazılımı kullanılmıştır.



Şekil 2.15. X-Işını Difraksiyonu (XRD)

Suni ve sentetik esaslı öncül lifler ile bu liflere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen stabilize olmuş numunelerin kristal yapılarından amorf yapıya dönüşüm zamanlarını ve değişimleri tespit etmek için XRD analizi kullanılmıştır. XRD analizine numuneleri üzerine yapıştımak için şeffaf polyamidden yapılmıştır. Aparatın boyutları; 40x33x5 mm olup aparatın dış kısmına açılan çentik genişliği 2 mm ve içteki çemberin çapı 5 mm ölçülerinden Erciyes Üniversitesi Makine Mühendisliği atölyesinde imal edilmiştir (Şekil 2.16). X-ışının fotonlarını yüzeyden rahat geçirebilmesi için orta kısmı boş bırakılmıştır. Bize analiz sonucunu orta kısımdaki atomların titreşimi vermektedir.



Şekil 2.16. XRD aparatı; stabilize 5 dk numuneli (sol), numunesiz hali (sağ)

2.2.2.3. Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre (FT-IR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopi ile; molekülün yapısındaki bağların yeri ve konumu, molekül zincirlerin alifatik ve aromatik olduğu, molekül yapısının ve fonksiyonel grupların tespit edilmesi, kantitatif programı ile numune içerisindeki bileşenlerin miktar tayini yapılmaktadır. Bu yöntemin temelinde molekül içi bağlar üzerine düşürülen kızılötesi ışınların, bağların titreşim ve dönme hareketleri ile soğrulmasına dayanmaktadır. Soğrulma olayı yalnızca dipol momente sahip polar moleküllerde gözlenmektedir [230, 387, 388]. Fourier dönüşümü ile numuneden geçen ışığın frekansları analiz ederek spektrum haline getirilmektedir. İnfrared (kızılötesi) yoğunluğuna karşı atomların titreşimi ile oluşan dalga boyu sayısını ölçen FT-IR analizi özetle analitik bir yöntemdir [105, 389, 390].

Kızılötesi (kızılaltı, infrared veya IR) ışınım, elektromanyetik dalgalardır. Aynı zamanda birer fotonlardır. Gama ışını, X-ışını, moröte, kızılöte, mikrodalga ve radyo dalgaları temelde yalnızca fotonlardır. Bu fotonların enerjisi yani frekansları farklı olmaktadır. En güçlü foton enerjisi X-ışınlarından çıkmaktadır. Foton enerji değerleri infarared ve X-ışını ile karşılaştırıldığında; kızılöte (IR) değeri 1.7 eV–1.24 meV iken X-ışını ise 124 keV – 124 eV'dur [391]. İnfrared ışınının absorbsiyonu çeşitli titreşim ve dönme hareketleri arasındaki enerji farklarının küçük olması nedeniyle daha çok molekül yapılarla sınırlıdır. Cihazdaki kızılötesi bölgesi 14000 ile 10 cm^{-1} arasındadır. İnfrared bölgesi üçe ayrılır: 1-Yakın dalga boylu kızılötesi (0.78-2.5 μm-NIR; 4000~14000 cm^{-1}), 2-Orta dalga boylu kızıl ötesi (2.5-25 μm-MIR; 400~4000 cm^{-1}), 3-Uzak dalga boylu kızıl ötesi (25-1000μm-FIR; 4~400 cm^{-1}) [120, 230, 390, 392]. Mühendislik analizlerinde 4000 ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta -IR bölgesi kullanılmaktadır. Uzak -IR bölgesi metal-ametal bağlarını ve anorganik bileşiklerin yapılarının bulunmasında kullnılmaktadır [120, 230].

Plastik, lif, yapıştırıcı ve reçineler, boyalar, kauçuklar, kaplamalar gibi bileşikleri hızla ve kesin olarak tespit etmek için kullanılır [393]. Numuneden alınan spektrumlar, saf bileşiklerin spektrumlarının yer aldığı cihazın bilgisayar kütüphanedeki spektrumlarla karşılaştırılarak bağların tanımı yapılmaktadır [394]. Perkin Elmer 400 FT-IR/FT-FIR spectrometer spotlight 400 imaging system model FT-IR spektrometre cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Fourier Transform Infrared (FT-IR)

Deneysel katı-toz numunelerin FT-IR sprektrum analizinde, 2 cm^{-1} çözünürlükte ve 50 tarama sayısında MIR (4000-400 cm^{-1}) absorpsiyon spektrum (dalga sayıları) aralığında gerçekleştirilmiştir.

2.2.2.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetri (TGA) analizi, malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kayıplarının belirlenmesinde kullanılmaktadır [395]. 15 mgr toz halindeki numuneyi oda koşullarından (25°C) başlayarak 1200°C'ye kadar sabit ısıtma hızında ısıtıldığında toz numunenin kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilir. Kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiğine "termogram veya termal bozunma eğrisi (TG)" denir. Fırın sıcaklığı termogramı için en önemli etkendir [105, 230].

TGA ölçümünün sonunda % kütlenin zamana ya da sıcaklığa karşı grafigi TGA eğrileri olarak görüntülenmektedir [396]. Sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin kütlesindeki değişim ve bu değişimin yayıldığı aralık malzemenin aynı zamanda termal kararlılığının göstergesidir. Deney numunesinin kütlesinin değişmesine neden olan reaksiyonlar; bozunma, yükseltgenme ve bileşenin buharlaşmasıdır [395, 397]. TGA cihazındaki numuneyi oksitlenmekten korumak ve fırın içini yabancı gazlardan korumak için genelde yüksek sıcaklıklara dayanan inert gaz saf azot veya argon gazı kullanılmaktadır. Cihazı etkileyen parametreler: ısıtma hızı, ortamda kullanılan gaz, reaksiyon ısısı,

numune kabı ve numunenin yerleştirilme şeklidir [105]. Numune, oksijen atmosferinde ısıtılırsa oksitlenme, oksijensiz inert atmosferde ısıtılırsa, piroliz olayı meydana gelir. Piroliz havasız yerde yüksek sıcaklıkta ısıtmadır [389].

Transformasyon, buharlaşma, de-kompozisyon, de-karbonasyon, de-hidrosilasyon, de-hidrasyon, metallerin oksidasyonu, korozyon, polimerlerin bozunması, tekstil (lif, iplik, kumaş) ürünlerinin ısıya ve aleve dayanıklılığının tespit edilmesi uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Numune ağırlığı 4-6 mg arasında seçilerek azot gazı ortamında ısıl işlem gerçekleşir. Isıtma hızı 10°C/dk ve 1000°C sıcaklığa kadar çıkmaktadır [398]. PERKIN ELMER marka DIAMOND model TGA cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Polimer esaslı malzemeler için kullanılan önemli bir ısıl analiz yöntemidir. Termoplastik, termoset, elastomerik polimerlerde sıklıkla kullanılmaktadır. Termogravimetrik Analiz (TGA) ile ham numune ve stabilizasyon numunelerinin sıcaklık ile kütle kaybını belirlemek için kullanılmıştır. TGA ile numunelerin karbon verimleri tespit edilmiştir. Şekil 2.19'da stabilize olan ve ham öncül lifler kullanılmıştır. Numune ağırlığı yaklaşık 4-6 mgr arasında hassas terazide tartılarak tüplere konulmuştur. Numune tozu hem FT-IR hem de TGA analizleri için kullanılmaktadır. Bu işlemler tüm deneysel çalışmalarda kullanılmaktadır.

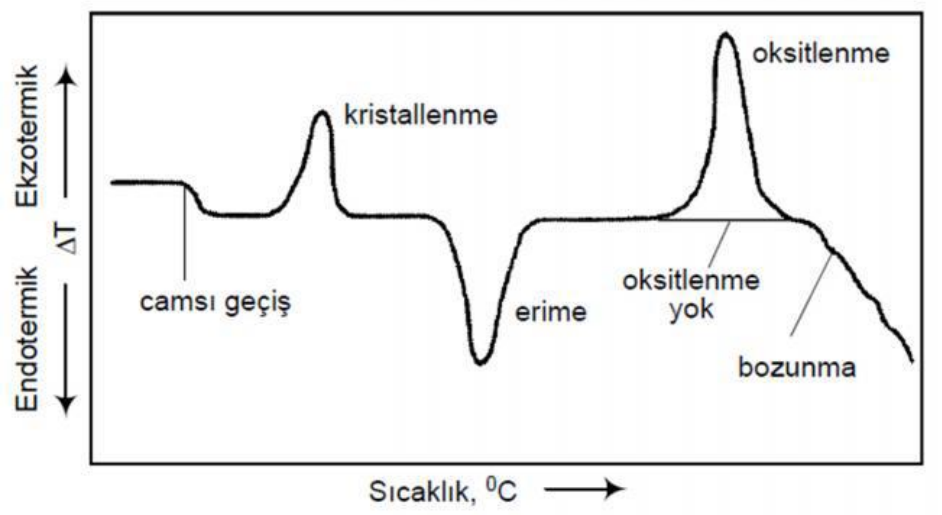


Şekil 2.19. Tüp içindeki numune temsili örneği (FT-IR ve TGA)

2.2.2.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC ile enerjinin -70 - 730^{o}C arasındaki sıcaklığa ve zamana bağlı olarak değişimi elde edilir. Polimer ve plastiklerde karakterizasyon, saflık tayini, termal kararlılık; inorganik maddelerde dehidrasyon, faz geçişi, dekompozisyon; metallerde faz geçişinde Tekstil malzemelerin; erime, bozunma, camsı geçiş sıcaklığı, kristallenme sıcaklığının bulunmasında, kristallenme oranlarının tespitinde kullanılmaktadır [399]. Cihazın içine konulan tozu standart ağırlığı yaklaşık 5-10 mg arasında olmalıdır. Bu değerlerin dışındaki ağırlık değerleri ısı akış ölçümünün doğruluğunu sınırlamaktadır. 0.01ºC ile 500ºC/dak ısıtma hızına sahiptir. Numune ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan veya salıverilen enerji miktarı değişimlerini analiz etmektedir [400]. Camsı geçiş sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında polimer moleküllerinin hareketliliği artararak ilk başta polimer zincirleri belirli bir düzen kurmaya ve yeniden kristal yapı oluşturmaya başlar. DSC analizinde ise kristalleşme esnasında polimer molekülleri etrafa ısı vererek ekzotermik çukurlaşmalar görülmektedir. Kristalleşen polimerler daha yüksek sıcaklığa ısıtılırsa kristal yapıdaki polimer zincirleri arasındaki kovelent bağlar kopar düzenli yapılarını kaybetmeye ve moleküller serbestçe hareket etmeye başlarlar. Böylelikle kristalleşme sırasında açığa çıkan enerji ile erime sırasında polimer kristallerinin erimesi için gerekli ısı enerjisi de DSC tarafından ölçülmektedir. Ölçüm sırasında difaransiyel termogram eğrisinde aşağı doğru çukurlaşma oluyorsa egzotermik etki gözlenir. Dışarıya ısı veren tepkimelere egzotermik denilmektedir. Bu da maddenin enerjisinin azaltmaktadır [401, 402]. Endotermik tepkime (reaksiyon) oluşumu sırasında ısı alan reaksiyonlardır. Eğri yukarı

doğru tümsek oluşturuyorsa endotermik olur [244, 402-404]. Özetle ısının etkisi ile erime, kristallenme ve camsı geçiş sıcaklıklarının bulunmasında DSC analizi polimerler için önemli olmaktadır (Şekil 2.20) [105, 244].



Şekil 2.20. Polimerin diferansiyel temogram eğrisi [105, 244]

Toz numuneye koyulan alüminyum kapları 600°C ve üzeri sıcaklıklarda çalıştırılmaz çünkü erimektedir. Cihaz her testten sonra 50°C soğutularak yeni numunede kullanıma hazır hale gelmektedir [396, 405]. DSC baslangıçta 30°C civarında başlamaktadır. Yaygın olarak ısıtma hızı 10°C/dk kullanılmaktadır. Saf gaz olarak genellikle oksitlenmeyi önlemek için azot inert gazı en uygun seçimdir. Alüminyum esaslı referans malzemeler bir kez kullanılıp atılmaktadırlar (Şekil 2.21).



Şekil 2.21. Referans ile numunenin kullanılması (sol), alüminyum kap (sağ)

Erciyes Üniversitesi Tesktil Mühendisliği laboratuvardaki SEIKO DSC 6200 EXSTAR 6000 modelli DSC cihazı kullanılmıştır. Isı akışını kontrol eden bilgisayardan oluşur. DSC analizi sırasında mavi seramik kap, numunelerin üzerine kapatılarak ısı kaçışı

önlenir. Alüminyum kaplara toz numuneleri küçük pres ile içine aktarılmaktadır (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) (sol), küçük pres (sağ)

DSC ölçümlerinden önce indiyum, kalay ve çinko ile sıcaklık kalibrasyon yapılmıştır. Sıcaklık ve ısı akış (heat flow) değerleri sırası ile; indiyum 156.6°C ve 28.45 J/gr, kalay 231.88°C ve 60,46 J/gr, çinko 419.51°C ve 112.01 J/gr bulunmuştur. Bu değerler doğru sonuçlardır. Bu değerler sağlanmadığı zaman yazılımdan ayarlama yapılmıştır.

2.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmada öncül lif olarak 3 farklı iplik türü kullanılmıştır (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Deneysel çalışmada kullanılan öncül lifler

Öncül lifler	**Öncül lif türü**
PAN ipliği	Sentetik lif
Naylon 6 (PA6-Polyamid 6) ipliği	Sentetik lif
Viskoz rayon ipliği	Suni lif

Deneysel çalışmada birden fazla kimyasal tozlar ile çalışma yapılmıştır. Birden fazla kimyasal denenmiştir. İçinden en iyi etkileri veren 3 kimyasal seçilerek liflerin analizi yapılmıştır:

- PAN ipliği => Amonyum Bromür (NH_4Br)(Halojen amonyum tuzudur)
- Naylon 6 ipliği => Demir (III) Klorür ($FeCl_3$) (Metal klorür tuzudur)
- Viskoz rayon ipliği => Amonyum Sülfamat ($H_6N_2O_3S$) (Halojen amonyum tuzudur)

Tablo 2.2’ de kimyasal ve ısıl işlem görmemiş öncül liflerin molekül yapılarındaki teorik atomsal değerleri verilmiştir.

Tablo 2.2. Liflerin bünyesindeki teorik atomsal verimleri (%)

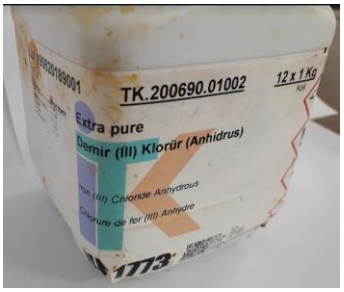
İplik Bobini	Kimyasal formülü	% C	% H	% N	% O
PAN	C_3H_3N	67.92	5.66	26.4	----
Naylon 6 (PA6)	$C_6H_{11}NO$	66.06	10.09	12.84	11.02
Viskoz rayon	$C_6H_9O_4.OH$	44.44	6.13	---	49.38

Sentez Teknik (Kayseri) firmasından 1 kg olarak temin edilmiştir ve fiyatı 680 tl’dir(Şekil 2.23).



Şekil 2.23. % 99 konsantrasyonlu amonyum bromür

Arkim Kimya Mühendislik (Kayseri)’den 1 kg şeklinde temin edilmiştir. Fiyatı 80 tl’dir(Şekil 2.24).



Şekil 2.24. Susuz demir (III) klorür

Arkim Kimya Mühendislik (Kayseri)'den 500 gr şeklinde temin edilmiştir. Fiyatı 1660 tl'dir (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. Amonyum sülfamat

Vinil asetatın, lif üretimi sırasında daha yüksek gerilme ve daha yüksek moleküler yönelim sağlama amacına hizmet ettiğine inanılmaktadır. PAN öncül lifler, % 90 akrilonitril (AN) ve % 10 vinil asetat (VA) monomer birimlerinden oluşan kimyasal bileşiminden yapılır [216, 406]. Ticari PAN (poliakrilonitril veya akrilik) öncül multifilament lifler, Türkiye'deki AKSA Akrilik firması tarafından deneysel çalışma için ücretsiz gönderilmiştir (Şekil 2.26).



Şekil 2.26. PAN iplik bobini

Ticari Naylon 6 multi filament lifler, Anadolu İplik ve Tekstil Fabrikaları San. A.Ş. firması tarafından deneysel çalışma için ücretsiz gönderilmiştir (Şekil 2.27).



Şekil 2.27. Naylon 6 iplik bobini

Rejenere selüloz esaslı viskoz rayon multifilament lifler, Karsu Tekstil Fabrikası San. A.Ş. tarafından deneysel çalışma için ücretsiz gönderilmiştir. Rengi gri şeklinde olmaktadır (Şekil 2.28).



Şekil 2.28. Viskoz rayon iplik bobini

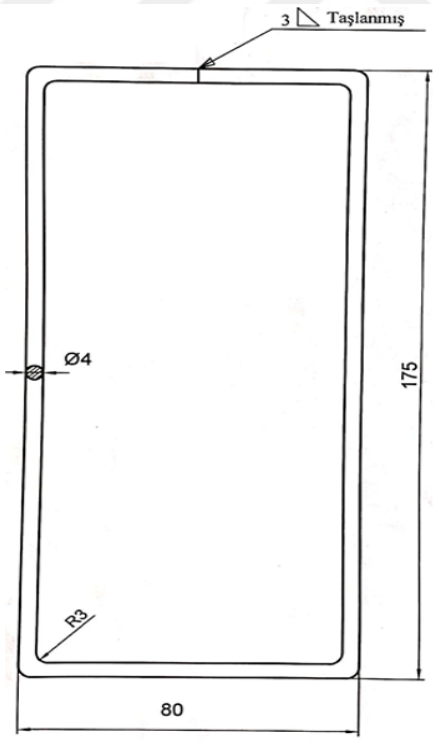
2.4. Yöntem

Deneysel çalışmamıza başlamadan önce kullanacağımız iplik bobinleri tespit edilmiştir. Daha sonra literatür araştırmalarından yola çıkarak kimyasal tuzların etkileri araştırılmıştır. Kullanılacak kimyasal tuzlar da belirlendikten sonra en son adım olan deneysel parametreler tespit edilmiştir. Mühendislik açısından deneysel parametrelerin tespiti önemlidir. Çeşitli kimyasal sulu çözeltilerin lifler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Oksidasyon (stabilizasyon) işlemi sonrasında; lif kalınlığı ölçümü, iplik numarası, ipliğe uygulanan yükleme miktarı hesapları, mukavemet ve alev testleri, lif karakterizasyon analizleri uygulanmıştır. Termal stabilizasyon yönteminde en önemli parametreler; Isıl işlemde bekleme süresi, stabilizasyon sıcaklığı, hava ortamındaki ısıl

işlem ve ısıtma hızıdır. Ayrıca kimyasal ön işlem ile stabilizasyon sürecindeki enerji tüketim maliyetlerinin azalacağı düşünülmektedir.

2.4.1. Numune Tutucu Malzemesi

Metal çerçeve şeklindeki numune tutucusuna 20 metrelik iplikler sarılmaktadır. Daha sonra beher içinde bu numune tutucuları bekletilmektedir. Kimyasal maddelerden etkilenmemesi için 304 paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Yalnız metal iyonları içeren çözeltilerde aşınma çerçeve üzerinde artmıştır. Şekil 2.29' da gösterildiği gibi ölçek 1:1 boyutlarında çizilmiştir. 302 veya 306 SS çelikler de kullanılabilir. Ama maliyet açısından 304 SS çeliği uygun görülmüştür. Asıl uygun olanı özel yapım çelik üzerine teflon kaplamalı veya ısıya dayanıklı mika tarzında metal çerçeveler kullanılmasıdır. O zaman tüm asidik ve bazik kimyasallara karşı dayanıklı olmaktadır. Bunlar da maliyeti fazla arttırmaktadır.



Şekil 2.29. 304 SS numune tutucusuna ait ölçü boyutları

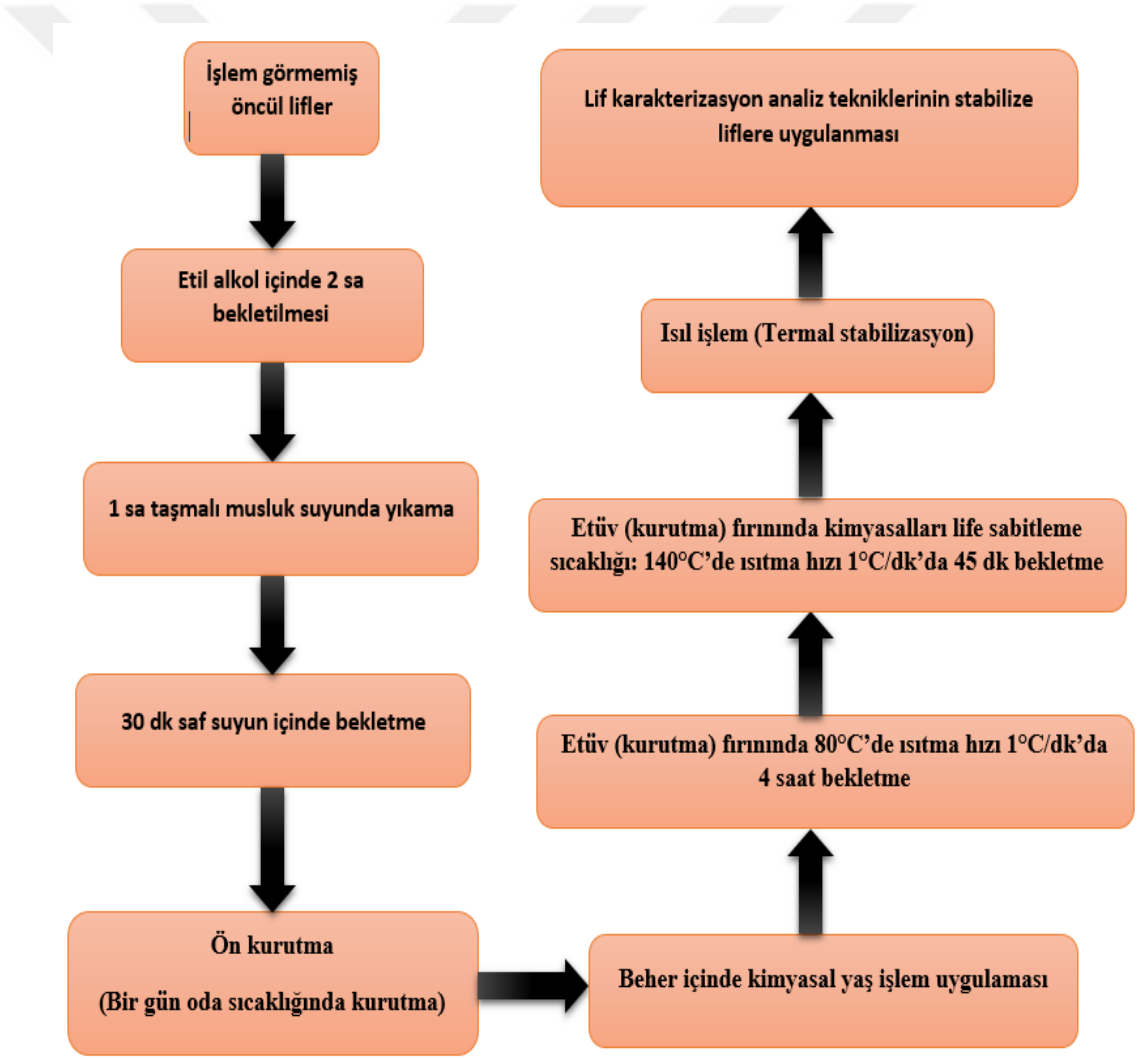
304 kalite paslanmaz çelik (SS), temel paslanmaz çelik kalitelerinden biri olup (Tablo 2.3) en yaygın kullanılanıdır. Bu kalite EN normuna göre 1.4301 ya da X5CrNi18-10, UNS normuna göre ise S304 olarak adlandırılmıştır [407].

Tablo 2.3. 304 kalite paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi [407]

Kalite	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni
304	%0.08	%2	%0.045	%0.03	%0.75	%18-20	%8-10

2.4.2. Öncül Liflerin Deneysel Çalışmadaki Adımları

Şekil 2.30'da verilen işlem basamakları deneysel çalışmada kullanılan suni ve sentetik öncül lifler için geçerlidir. Çalışmada yapılan işlemler özetlenmiştir. En son basamakta ise lif karakterizasyon teknikleri bulunmaktadır.



Şekil 2.30. Deneyde kullanılan öncül liflere uygulanan işlem basamakları

%10 etanol-su çözeltisi 1000 ml beherde hazırlanmıştır. Karışımda beherde taşma olmaması için 780 ml'lik kısmı doldurulmuştur. Suda 1 gr = 1 ml'dir. Etanolü de gram cinsinden düşünürsek; ***Çözelti içindeki etanol ve saf su miktarları şu şekilde hesaplanmıştır:***

1000 x %10 = 100 ml (% 10 etanol) ve d_{etanol} = 0.80 gr/cm^3 d=M/V ise
0.80 = m/100 => 80 gr etanol oluyor. 800-100 = 700 ml (% 90 saf su)

Deneyde kullanılan öncül lif numuneleri üzerinde bulunan safsızlıkları gidermek amacıyla %10 etil alkol (etanol-C_2H_6O) çözeltisi 2 saat oda sıcaklığında mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırılan etil alkol-su çözelti içerisine metal çerçeve numune tutucusu üzerine 20 metre sarılan öncül lif numuneleri 2 saat alkol-su çözeltisi içinde bekletilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığında (20ºC) 1 saat musluk altında taşmalı suda yıkama yapılmıştır. Temizlemesinin son aşaması en son 30 dk saf suda (kaynatılmış suda) bekletilmiştir. İşlem sonunda yıkanmış numuneler 1 gün çeker ocakta kurumaya bırakılmıştır. Yıkanıp kurutulan numunelere termal açıdan kararlılık sağlamak için kimyasal işlemler uygulanmıştır.

2.4.3. Öncül Liflere Uygulanan Kimyasal Emdirme İşlemleri

Lifleri deneye başlamadan önce temizlemek ortak yapılan bir işlem basamağıdır. Liflere farklı kimyasal işlemler uygulanmıştır. Çözeltiler mekanik karıştırıcıda 500 rpm'de oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Karışım sonunda pH değerleri ölçülmüştür. PAN, Naylon 6 ve viskoz rayon liflerine uygulanan kimyasal emdirme işlemleri alt başlıklar altında anlatılmıştır. Liflerin yükleme yüzde denklemleri 4. Bölümdeki Bulgular kısmında verilmiştir.

2.4.3.1. PAN Öncül Liflere Uygulanan Kimyasal İşlem

% 5 Amonyum bromür tozu kullanılmıştır. 1000 gr'lık beherin 800 gramı dolu olacak şekilde miktarlar hesaplanmıştır. Beheri kütle (gram) cinsinden almamızın nedeni ise kimyasal çözeltideki maddeyi toz şeklinde kullandığımız içindir. **% 5 Amonyum Bromür + % 95 saf su karışımı olan çözeltinin miktar hesabı aşağıda verilmiştir:**

% 5 Amonyum bromür => 800 gr x $\frac{5}{100}$ = 40 gr

% 95 saf su karışımı => 800 gr x $\frac{95}{100}$ = 760 gr (sıvı olduğu için ml değerinde almak daha kolay olacaktır. Yoğunluğu (d) = 1 gr/ml)

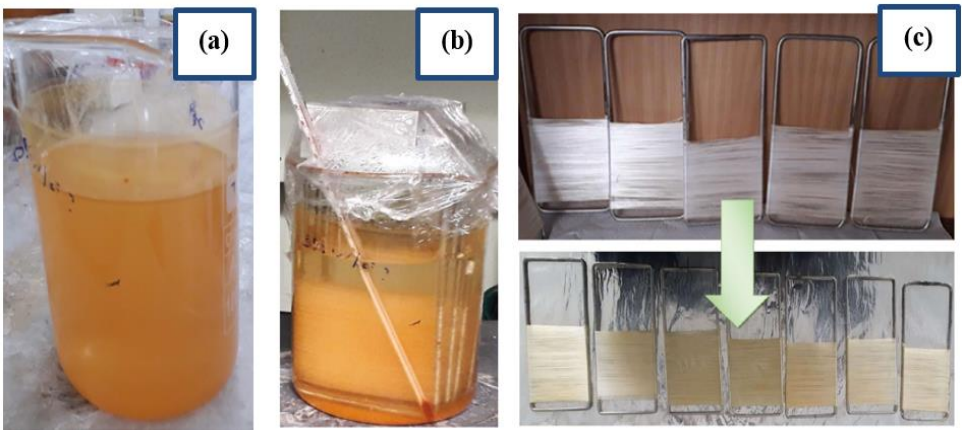
v = $\frac{m}{d}$ => $\frac{760\ gr}{1\ \mathrm{gr/ml}}$ => 760 ml

% 5 Amonyum bromür + % 95 saf su karışımı, mekanik karıştırıcıda 24 sa (1 gün) süre ile karışmıştır (Tablo 2.4).

Tablo 2.4. % 5 Amonyum bromürün sulu çözeltisinin pH değişimi

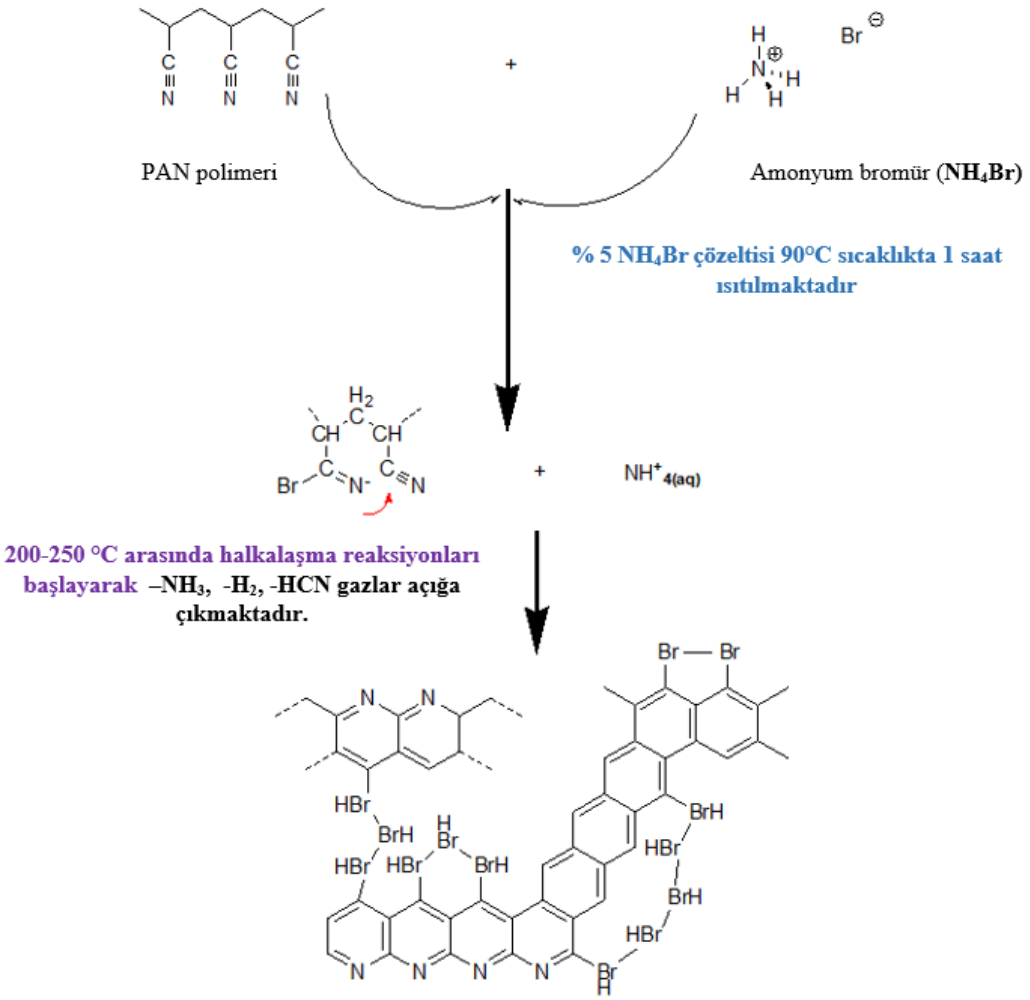
% 5 Amnyum bromür (NH_4Br) + % 95 su çözeltisi	Sıcaklık (°C)	pH
%5	20.8 (Oda sıcaklığı)	5.82 (Zayıf dereceli asidik)

Numunelere termal açıdan yanma esnasında kararlılık sağlamak amacıyla 20 metrelik iplikler 5 tane metal çerçevelere sarılmıştır. Toplamda 100 metredir. PAN iplikleri kimyasal emdirme işleminden önce beyaz renkli iken emdirilme sonrasında saman sarısı rengini almaktadır. Isıtıcı tabladaki çözelti içerisinde 90°C'de 1 sa bekletilmiştir. Bekletilme sırasında sıcaklık kontrollleri termometre ile 20 dakikada bir yapılmaktadır (Şekil 2.31). Isıtıldıktan sonra su içerisinde amonyum bromür hava ile etkileşimle sarı rengini almaktadır. Ham PAN öncül liflerin iplik numarası 59.7 ± 0.1 Tex iken %5 NH_4Br emdirmeli PAN ipliğinin numarası ise 61.64 ± 1.19 Tex'tir. Liflere yüklenme yüzdesi + %3.3' tür. Emdirme ile iplik numarasında bir artış olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 2.31. Kimyasal ön işlem sırası: (a) % 5 Amonyum bromürün sulu çözelti karışımı (b) Isıtıcı tabladaki durumu (c) Kimyasal olarak emdirilen PAN iplikleri

Kimyasal emdirme işleminden termal stabilizasyona kadar PAN polimerindeki moleküler yapı değişimleri Şekil 2.32'de verilmiştir.



Şekil 2.32. Stabilizasyon aşamasına kadar halojen amonyum bromürün etkileri

2.4.3.2. Naylon 6 Öncül Liflere Uygulanan Kimyasal İşlem

İlk olarak naylon 6.6 lifleri ile deneyler yapılmıştır ama naylon 6'nın kimyasal yapısı naylon 6.6'ya göre daha az hidrojen bağları olduğundan stabilize olması kolay olduğu için naylon 6 öncül lifleri stabilize lif deneysel çalışmalarda kullanılması tercih edilmiştir. Deneylerde saf su kullanılmasının nedeni, hem iyi bir çözücü olması hem de lifi şişirme ve ıslatma özelliği olmasıdır. Naylon 6 polimerinin camsı geçiş sıcaklığı (50°C) üzerine çıkılarak polimerin yumuşatılması sağlanp üzerindeki kimyasal ile bağlanması kolaylaşmıştır. 225°C'de naylon 6 polimerinde erime olmaktadır. Önce 1 gün %5 demir (III) klorür ($FeCl_3$) çözeltisinin içinde 1 gün bekletildikten sonra 90°C'de tabla üzerinde 1 sa ısıtma işlemi ile emdirilme yapılmıştır. Sonuç olarak kimyasalın içinde naylon 6 ipliği fazla bekletildiği için liflerde deformasyonla gözlemlenmiştir. Ya oda sıcaklığında bekletme yapılacaktır ya da tabla üzerinde ısıtılarak kimyasal yaş işlem yapılacaktır. Kesinlikle liflere iki işlem birlikte uygulanmamalıdır. Mekanik karıştırıcı 400 rpm (dev/dk) hızında döndürülmüştür. Naylon 6 alifatik (düz) zincirli olduğu için stabilizasyon işlemi zor olmaktadır. Bundan dolayı çeşitli kimyasal işlemler uygulanarak termal kararlığı sağlayıp yanmazlık özelliği kazandıran özelliğin metal ile bileşik oluşturan tuzların olduğu görülmüştür. Halojen grupların naylon üzerine fazla etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Uygulanan kimyasallar alt başlıklar halinde aşağıda belirtilmiştir. %1 demir (III) klorür ($FeCl_3$) sulu çözeltisi üzerine yoğunlaşılmıştır.

2.4.3.2.1. % 1 Demir (III) Klorür Sulu Çözeltisi Uygulaması

Ön deneysel çalışmalar yapılmıştır. Uygun sonuçları demir klorür çözeltisi alınmıştır. %3-4-5 konsantrasyonlu demir klorür çözeltisinde emdirilmiş naylon 6 liflerinde mukavemetin olmadığı gözlemlenmiştir. Deney seti olarak $FeCl_3$ sulu çözeltisinin % 3, % 4 ve % 5 konsantrasyonuna etkisine bakılmasına karar kılınmıştır. Deney setimizi tek adımlı olanları iptal edip iki adımlı (170°C-245°C) sıcaklıklarda yaptıktan sonra lif çapı ve yoğunluk değerlerine bakılmıştır. İpliklerin mukavemeti düştüğünden dolayı cihaz algılamadı. % 5 demir (III) klorür ($FeCl_3$) çözeltisinin içinde 1 gün bekletildikten sonra 90°C'de tabla üzerinde 1 sa ısıtma işlemi ile emdirilme yapılmıştır. Sonuç olarak kimyasalın içinde naylon 6 ipliği fazla bekletildiği için liflerde deformasyonla gözlemlenmiştir. Ya oda sıcaklığında bekletme yapılacaktır ya da tabla üzerinde

ısıtılarak kimyasal yaş işlem yapılacaktır. Kesinlikle liflere iki işlem birlikte uygulanmamalıdır. Mekanik karıştırıcı 400 rpm (dev/dk) hızında döndürülmüştür. %1 $FeCl_3$ sulu çözeltisinde mukavemetin olduğu gözlenmiştir. Bu çözeltiden termal kararlılık işleminden sonuç alındığından dolayı karakterizasyon analizleri yapılmıştır. 1000 gr'lık beherin 800 gramı dolu olacak şekilde miktarlar hesaplanmıştır. Beheri kütle (gram) cinsinden almamızın nedeni ise kimyasal çözeltideki maddeyi toz şeklinde kullandığımız içindir.

% 1 demir (III) klorür ($FeCl_3$) + % 99 saf su karışımı olan çözeltinin miktar hesabı aşağıda verilmiştir:

% 1 Demir (III) klorür => 800 gr x $\frac{1}{100}$ = 8 gr

% 99 saf su karışımı => 800 gr x $\frac{99}{100}$ = 792 gr (sıvı olduğu için ml değerinde almak daha kolay olacaktır. Yoğunluğu (d) = 1 gr/ml'dir.

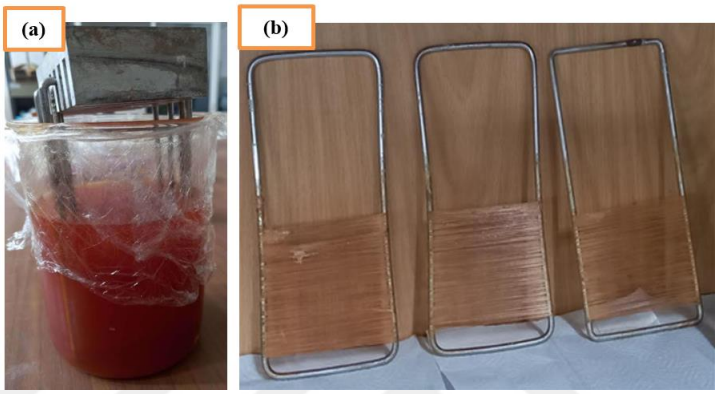
$$v = \frac{m}{d} \Rightarrow \frac{792\ gr}{1\ \mathrm{gr/ml}} \Rightarrow 792\ \mathrm{ml}$$

1000 ml'lik behern 800 ml'lik kısmı doldurulmuştur. 200 ml'lik kısmının boş bırakılma nedeni ise mekanik karıştırıcının 500 rpm (dev/dk) hızında dönmesi ile taşma meydana gelmesini önlemektir. Beher içinde 8 gr $FeCl_3$ ve 792 ml saf su kullanılmıştır. % 1 $FeCl_3$ + % 95 saf su karışımı, mekanik karıştırıcıda 24 sa (1 gün) süre ile karışmıştır. % konsantrasyonlu $FeCl_3$ sulu çözeltilerin iplik numaraları tabloda verilmiştir. Konsantrasyon miktarı arttıkça yükleme miktarının da arttığı gözlenmiştir (Tablo 2.5).

Tablo 2.5. % Konsantrasyonlu $FeCl_3$ sulu çözeltisinin pH değişimi

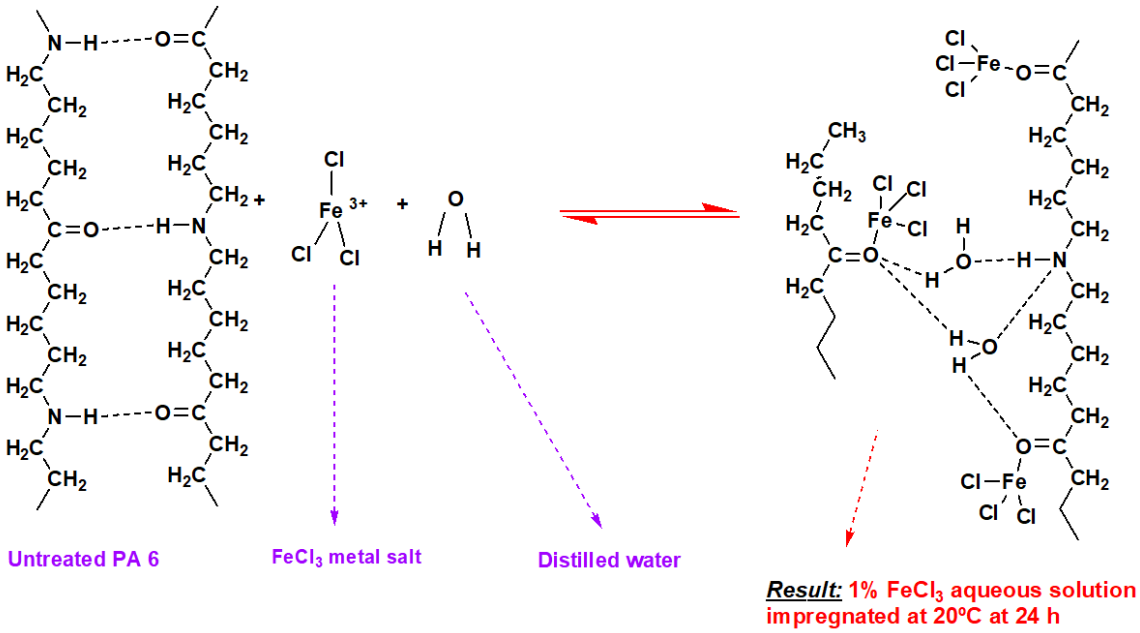
% Konsantrasyon	pH	İplik numarası (Tex)	Yükleme miktarı
% 1 $FeCl_3$	1.93	**17.64**	**+ %11.43**
% 3 $FeCl_3$	1.92	**17.45**	**+ % 10.22**
% 4 $FeCl_3$	1.73	**17.93**	**+ % 13.25**
% 5 $FeCl_3$	1.66	**18.10**	**+ % 14.34**
Ham Naylon 6	---	**15.83**	-------

Numunelere termal açıdan yanma esnasında kararlılık sağlamak amacıyla 20 metrelik iplikler 4 tane metal çerçevelere sarılmıştır. Toplamda iplik uzunlukları 800 metredir. Metal iyonları numune çerçevelerini ve iplikleri aşındırdığı için tablada ısıtma yapılmamıştır. Istma yapıldığında iplikleri parçaladığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak 1 gün (24 sa) oda sıcaklığında numuneler beher içinde bekletilmiştir. Kimyasal emdirme işleminden sonra ısıl işlem uygulanmıştır (Şekil 2.33).



Şekil 2.33. Demir (III) klorür ($FeCl_3$) çözeltisinde emdirilmiş Naylon 6 iplikleri

Kimyasal emdirme işleminde Naylon 6 polimerindeki moleküler yapı değişimleri Şekil 2.34'te verilmiştir. Saf su içinde çözülen demir (Fe^{3+}) iyonlarının Naylon 6 polimeri belirli bir sürede (24 sa) bünyesine emerek zayıf bağlar ile bağlanmıştır. Stabilizasyon işleminde de klor (Cl^-) atomları HCl (g) şeklinde polimer yapısından uzaklaşmıştır.



Şekil 2.34. Saf suda Naylon 6 (PA 6)'ya $FeCl_3$'ün bağlanması

Ham Naylon 6 öncül liflerin iplik numarası 15.83 ± 0.05 Tex iken %1 $FeCl_3$ emdirmeli naylon 6 ipliğinin numarası ise 17.64 ± 0.59 Tex'tir. Liflere yüklenme yüzdesi + %11.43' tür. Ham öncül liflere kıyasla emdirilmiş Naylon 6 numunesinin iplik numarasında bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Metal halojenlerde bulunan metal iyonların ağırlığından dolayı yükleme miktarı metal olmayan halojen gruplara göre yüksek çıkmıştır. Stabilizasyon işleminde iplik numarasında kayıplar olmuştur.

2.4.3.3. Viskoz Rayon Öncül Liflere Uygulanan Kimyasal İşlem

% 3 Amonyum sülfamat tozu kullanılmıştır. 1000 gr'lık beherin 800 gramı dolu olacak şekilde miktarlar hesaplanmıştır. Beheri kütle (gram) cinsinden almamızın nedeni ise kimyasal çözeltideki maddeyi toz şeklinde kullandığımız içindir. Kullanılan üre lifleri yumuşatarak amom sülfamatın emdirilmesini aylaştırmıştır. **% 3 Amonyum sülfamat + % 0.75 üre + % 96.25 saf su karışımı olan çözeltinin miktar hesabı aşağıda verilmiştir:**

% 3 Amonyum sülfamat => 800 gr x $\frac{3}{100}$ = 24 gr

% 0.75 Üre => 800 gr x $\frac{0.75}{100}$ = 6 gr

% 96.25 saf su karışımı => 800 gr x $\frac{96.25}{100}$ = 770 gr (sıvı olduğu için ml değerinde almak daha kolay olacaktır. Yoğunluğu (d) = 1 gr/ml)

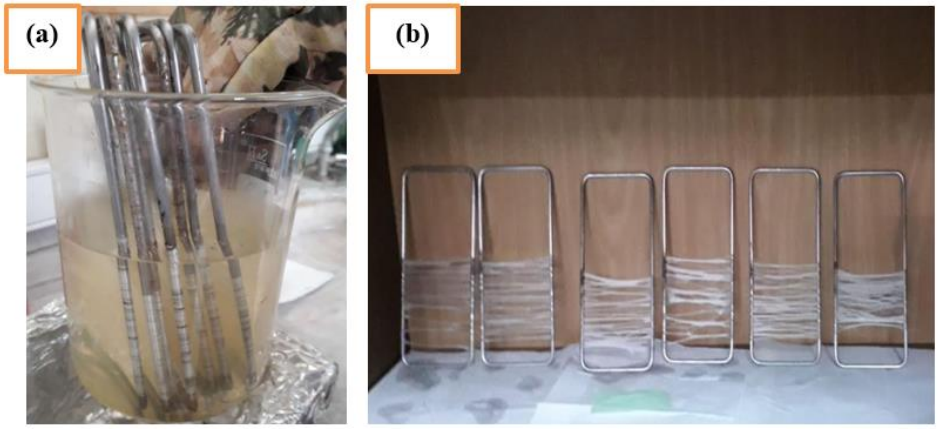
v = $\frac{m}{d}$ => $\frac{770\ gr}{1\ \mathrm{gr/ml}}$ => 770 ml

mekanik karıştırıcıda 24 sa (1 gün) süre ile 400 dev/dk'da karışmıştır (Tablo 2.6).

Tablo 2.6. % 3 Amonyum sülfamat + % 0.75 üre sulu çözeltisinin pH değişimi

% 3 Amonyum sülfamat ($H_6N_2O_3S$) + % 0.75 üre ($CO(NH_2)_2$) + % 96.25 saf su (H_2O) karışımı	Sıcaklık (°C)	pH
%3	21.2 (Oda sıcaklığı)	6.5 (Zayıf dereceli asidik)

Numunelere termal açıdan yanma esnasında termal kararlılık sağlamak amacıyla 20 metrelik iplikler 6 tane metal çerçeveye sarılmıştır. Toplamda 120 metredir. Viskoz rayon ipliklerinin nemi emme kapasitesi sentetik ipliklere göre fazla olduğundan dolayı oda sıcaklığında 2 sa emdirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 24 sa kurumaya bırakılmıştır. Viskoz rayon iplikleri suyun içinde hemen büzülme eğilimi göstermiştir (Şekil 2.35).



Şekil 2.35. Kimyasal ön işlem sırası: (a) % 3 Amonyum sülfamat + % 0.75 üre sulu çözeltisinin karışımı (b) Kimyasal olarak emdirilen Viskoz rayon iplikleri

Ham viskoz rayon öncül liflerin iplik numarası 30.44 ± 0.19 Tex iken % 3 Amonyum sülfamat + % 0.75 üre kimyasal emdirmeli viskoz rayon ipliğinin numarası ise 33.71 ± 1.12 Tex'tir. Liflere yüklenme yüzdesi + %10.74'tür. Kimyasal işlem görmemiş ham öncül liflere kıyasla emdirilmiş viskoz rayon numunesinin iplik numarasında bir artış olduğu gözlenmiştir.

2.4.4. Öncül Liflere Uygulanan Stabilizasyon İşlemler

Kimyasal emdirme işlemlerinden sonra suni ve sentetik öncül lifler öncelikle 140°C'de 1°C/dk'da 45 dk bekleme süresince emilen kimyasallar lifin içine nüfuz edilmiştir. Daha sonra farklı sıcaklık ve bekleme sürelerinde stabilizasyon işlemleri bir hava atmosferinde gerçekleştirmiştir. Numunelerdeki fiziksel çekmeyi ve moleküler yönelim kaybını önlemek için paslanmaz çelik çerçevelere gergin şekilde sarılmıştır. Stabilizasyon sonucunda öncül lifler tamamen siyaha dönerek yanmazlık özelliği ile birlikte termal özellik kazanmaktadır. Karbon lif üretme işlemi için önemli olan karbonizasyona uygun hale gelmektedirler.

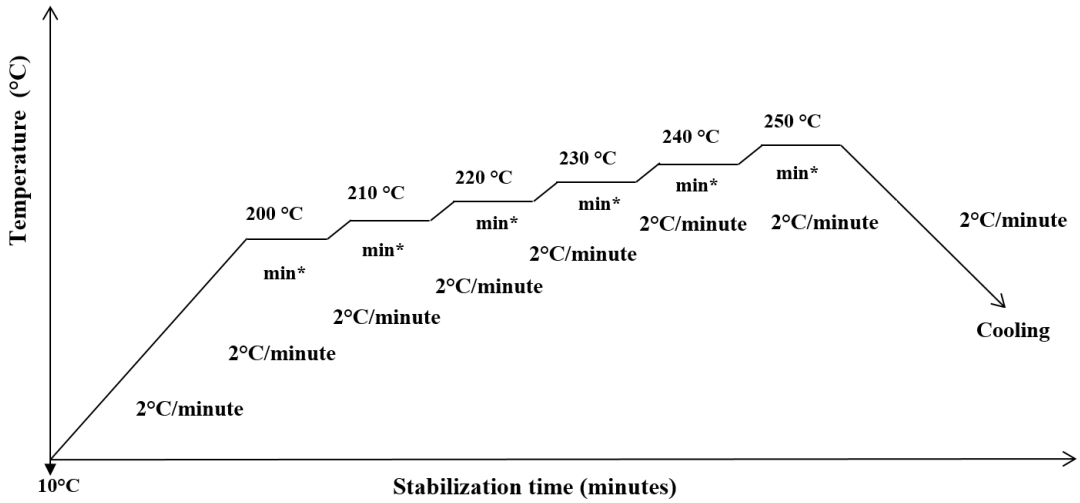
2.4.4.1. PAN Öncül Liflerin Stabilizasyon İşlemi

Jellinek ve Das, PAN lifleri için 250°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda termal bozunmaların meydana geldiğini bildirmişlerdir [408]. Amonyum bromür emdirmeli PAN numunelerine uygulanacak olan satabilizasyon parametreleri Tablo 2.7'de belirtilmiştir.

Tablo 2.7. %5 Amonyum bromür emdirmeli PAN stabilizasyon parametreleri

Parametreler		***Termal stabilizasyon sıcaklıkları***					
		200°C	*210°C*	*220°C*	*230°C*	*240°C*	*250°C*
Hava ortamındaki stabilizasyon		✓	✓	✓	✓	✓	✓
Stabilizasyon zamanı (dk) / ***Deneysel numarası (Exp.)***	***Exp 1.***	*5*	*5*	*5*	*5*	*5*	*5*
	Exp 2.	*15*	*15*	*15*	*15*	*15*	*15*
	Exp 3.	*30*	*30*	*30*	*30*	*30*	*30*
	Exp 4.	*45*	*45*	*45*	*45*	*45*	*45*
	Exp 5.	*60*	*60*	*60*	*60*	*60*	*60*
	Exp 6.	*75*	*75*	*75*	*75*	*75*	*75*
Isıtma hızı *(°C/dk)*		*2*	*2*	*2*	*2*	*2*	*2*

Yüksek sıcaklıklarda polimerdeki bozunmayı önlemek için deneysel çalışmada en yüksek sınır 250°C'lik seçilmiştir ve 200'den 250°C'ye 10°C artan sıcaklıkta altı farklı bekleme sürelerinde (5, 15, 30, 45, 60, 75 dk) çoklu ısıtma adımları uygulanarak deneysel çalışma yapılmıştır. Isıtma hızı 2°C/dk sabit seçilmiştir. Şekil 2.36'da çoklu adımda ısıl işlem grafiği mevcuttur. Farklı bekleme süreleri (5, 15, 30, 45, 60, 75 dk) uygulanmaktadır.



Şekil 2.36. % 5 NH_4Br emdirilen PAN liflerinde çoklu adımda ısıl işlem

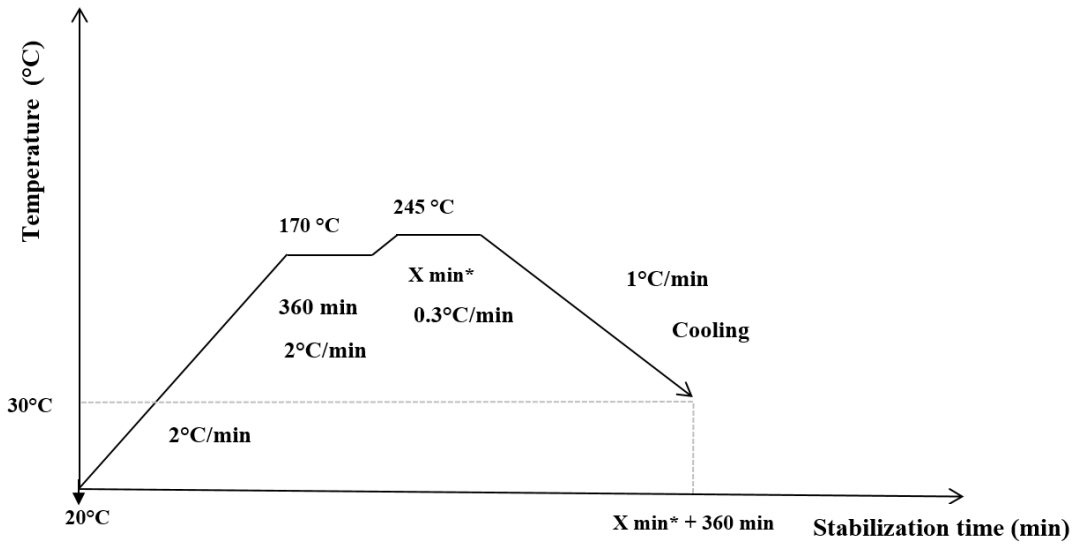
2.4.4.2. Naylon 6 Öncül Liflerin Stabilizasyon İşlemi

Dünyada PAN polimerinden daha ucuz olan Naylon üretimi daha fazladır. Karbon lif üretim maliyetlerini ucuzlatmak için PAN polimeri dışında naylon 6 polimeri kullanılmaktadır. Stabilize naylon 6 esaslı liflerinin mukavemet değerleri ise stabilize PAN esaslı liflere göre çok düşük olduğu gözlenmiştir. Çeşitli kimyasallar naylon 6 lifine uygulanarak stabilizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. En iyi sonucu metal bileşikli tuzlardan alınmıştır. Termal kararlılıkta metal tuzlarının etkisi görülmüştür. Halojen tuzların etkisi fazla gözlenmemiştir. Naylon 6 ipliği ile yapılan kimyasal emdirmeli veya ham numune çalışmalarında, direkt yüksek sıcaklığa sırası ile maruz bırakıldığında (200-210-220-230-240-250°C)'de eridiği gözlemlenmiştir. Yanmazlık özelliği kazanan deneysel çalışmada düşük sıcaklıkta 190 veya 180°C'de çalışmaya başlanmışır. Sonrasında sıcaklık 245°C'ye çıkıldığında termal kararlılık (yanmazlık) özelliği kazanıldığı gözlenmiştir (Tablo 2.8).

Tablo 2.8. %1 Demir (III) klorür emdirmeli Naylon 6 stabilizasyon parametreleri

Parametreler		*Termal stabilizasyon sıcaklıkları*	
		170°C	*245°C*
Hava ortamındaki stabilizasyon		✓	✓
Stabilizasyon zamanı (dk) / ***Deneysel numarası (Exp.)***	***Exp 1.***	*360*	*30*
	Exp 2.	*360*	*60*
	Exp 3.	*360*	*90*
	Exp 4.	*360*	*120*
Isıtma hızı *(°C/dk)*		*2*	*0.3*

Naylon 6 numunelerine uygulanacak olan stabilizasyon parametreleri daha ayrıntlı olarak Şekil 2.37'de belirtilmiştir. Oda sıcaklığından ısıl işlem başlayarak 170-245°C ve daha sonra 30°C'ye soğumuştur. X min* = (30, 60, 90 ve 120 dk) her aşamadaki stabilizasyon aşamasının o sıcaklıktaki bekleme süresini göstermektedir.



Şekil 2.37. %1 $FeCl_3$ emdirmeli naylon 6'nın stabilizasyonu

Isıl işlem aşaması aşağıda verilmiştir:

5 deneysel çalışma setinin ısıl işlem basamakları sırası ile verilmiştir.

1. **Deney**

• 10°C den 170°C ye ısınma hızı 2°C/dk çıkılarak stabilizasyon basamakları 360 dk bekletilmiştir.

• 170 °C sıcaklıktan 245 °C ‘ ye kadar ısınma hızı 0.3 °C/min olacak şekilde çıkılarak 0 dk bekletilmiştir.

• 245°C’ den oda sıcaklığına kadar 1°C/dk ısınma hızında soğumaya geçilmiştir.

2. **Deney**

• 10°C den 170°C ye ısınma hızı 2°C/dk çıkılarak stabilizasyon basamakları 360 dk bekletilmiştir.

• 170 °C sıcaklıktan 245 °C ‘ ye kadar ısınma hızı 0.3 °C/min olacak şekilde çıkılarak 30 dk bekletilmiştir.

• 245°C’ den oda sıcaklığına kadar 1°C/dk ısınma hızında soğumaya geçilmiştir.

3. **Deney**

• 10°C den 170°C ye ısınma hızı 2°C/dk çıkılarak stabilizasyon basamakları 360 dk (6 sa) bekletilmiştir.

• 170 °C sıcaklıktan 245 °C ‘ ye kadar ısınma hızı 0.3 °C/min olacak şekilde çıkılarak 60 dk bekletilmiştir.

• 245°C’ den oda sıcaklığına kadar 1°C/dk ısınma hızında soğumaya geçilmiştir.

4. **Deney**

• 10°C den 170°C ye ısınma hızı 2°C/dk çıkılarak stabilizasyon basamakları 360 dk bekletilmiştir.

• 170 °C sıcaklıktan 245 °C'ye kadar ısınma hızı 0.3 °C/min olacak şekilde çıkılarak 90 dk bekletilmiştir.

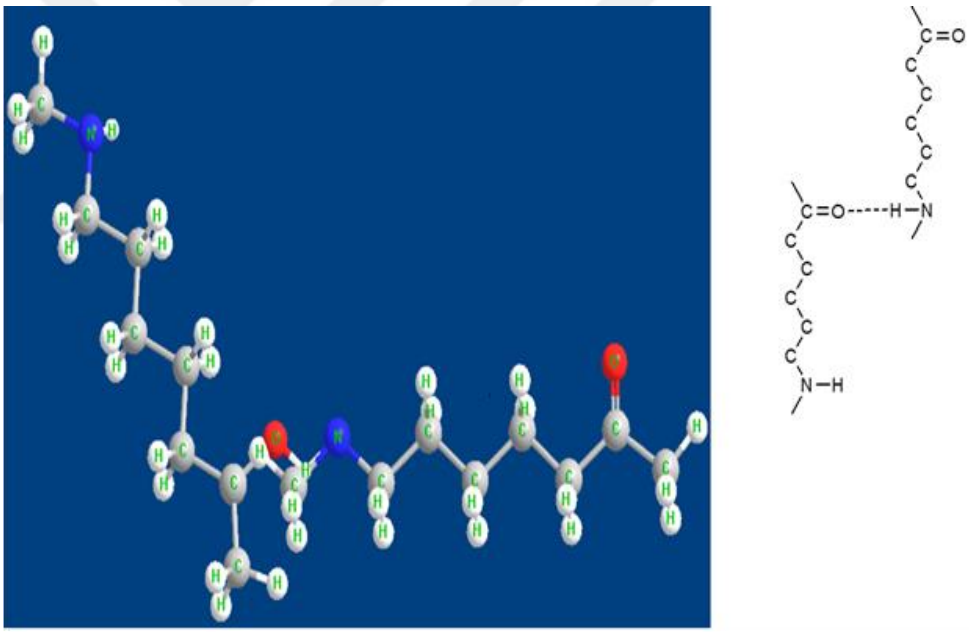
• 245°C' den oda sıcaklığına kadar 1°C/dk ısınma hızında soğumaya geçilmiştir.

5.Deney

• 10°C den 170°C ye ısınma hızı 2°C/dk çıkılarak stabilizasyon basamakları 360 dk bekletilmiştir.

• 170 °C sıcaklıktan 245 °C' ye kadar ısınma hızı 0.3 °C/min olacak şekilde çıkılarak 120 dk bekletilmiştir.

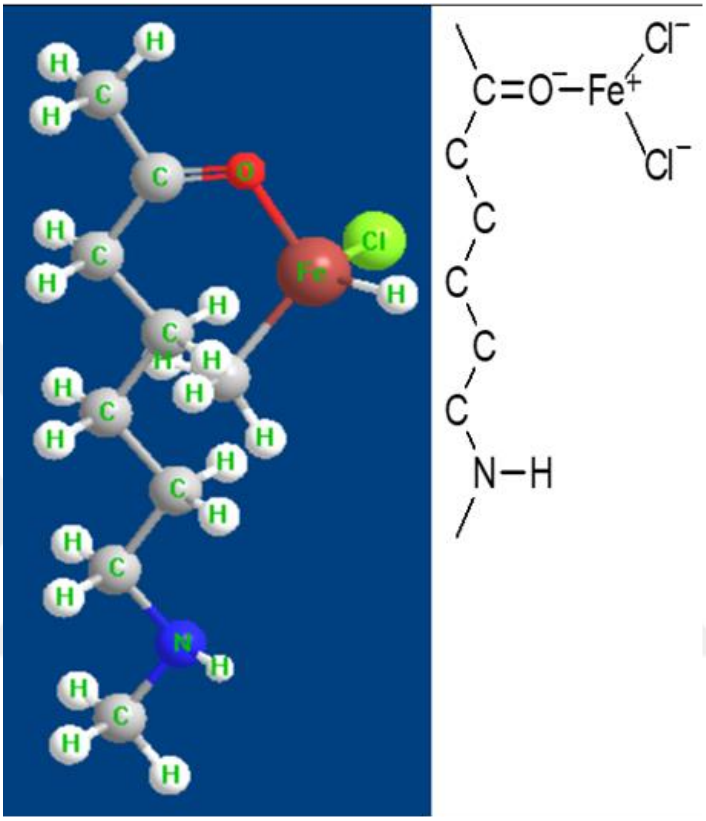
• 245°C' den oda sıcaklığına kadar 1°C/dk ısınma hızında soğumaya geçilmiştir.



Şekil 2.38. Ham PA6 polimerinin zincir yapısı

Literatürde metal halojenlerin ($CuCl_2$, $CuBr_2$, $FeCl_3$) polyamid ile etkileşmeleri sonunda erime sıcaklığı azalmıştır [409]. Naylon yani polyamid grubunda metal tuzları kullanıldığında metal tuzlarında bulunan metal iyonlarının naylonun zincir yapısındaki amid grupları arasındaki etkileşimi hızlandırmıştır. Metal iyonları amid gruplarındaki karbonil oksijen ile uyum sağlamaktadır (Şekil 2.38). B grubu metal iyonları polyamid zincirler arasındaki hidrojen bağlarını kıracak kadar güçlüdür ve hidrojen bağlarında oluşan bu değişim ile polyamidin erime noktasını düşürdüğü görülmüştür. Şekil 2.39'da

demir atomu ile Naylon 6'nın amid bağları arasında ısının etkisi ile etkileşim olmuştur ve hidrojen kökleri ile demir arasında kompleks oluşturarak birbirine cross link (Çapraz bağlanma) ile bağlanmıştır. Bu çapraz bağlanmalar ise termal dayanımı ve yanmazlık özelliğini arttırmaktadır.



Şekil 2.39. Metal halojeninin PA6'nın oksijen atomuna bağlanması

2.4.4.3. Viskoz Rayon Öncül Liflerin Stabilizasyon İşlemi

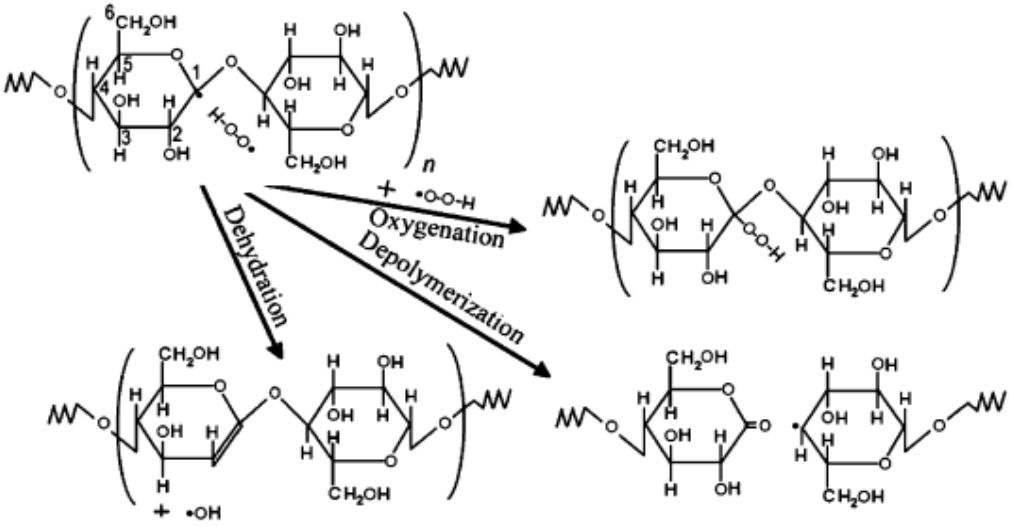
Viskoz rayon ipliği suni selülozdan üretildiği için yüksek sıcaklıklara maruz bırakıldığında hassas olan iplik daha da hassaslaşarak mukavemetini kaybetmektedir. Bu nedenle düşük sıcaklıkatan başlayarak yüksek sıcaklığa yavaş yavaş maruz bırakıldığında stabilize olmuş numuneleri elde edebilmekteyiz. Selülozun halkalı yapısından dolayı PAN ipliğine benzer şekilde kimyasal emdirme işlemi kullanmadan yanmaz stabilize lifler üretilebilmektedir. Ancak kimyasal ön işlem ile mukavametlerinde artış ve stabilize olma süresinde azalma yapılması için kullanılmıştır.

Tablo 2.9'da % 3 Amonyum sülfamat + % 0.75 üre emdirmeli viskoz rayon ipliğine uygulanan sırasıyla stabilizasyon sıcaklık değerleri verilmiştir. 6 farklı ısıl işlem süresi kullanılmıştır. Isıtma hızı da 2°C/dk'dir.

Tablo 2.9. %3 Amonyum sülfamat-Viskoz rayon stabilizasyon parametresi

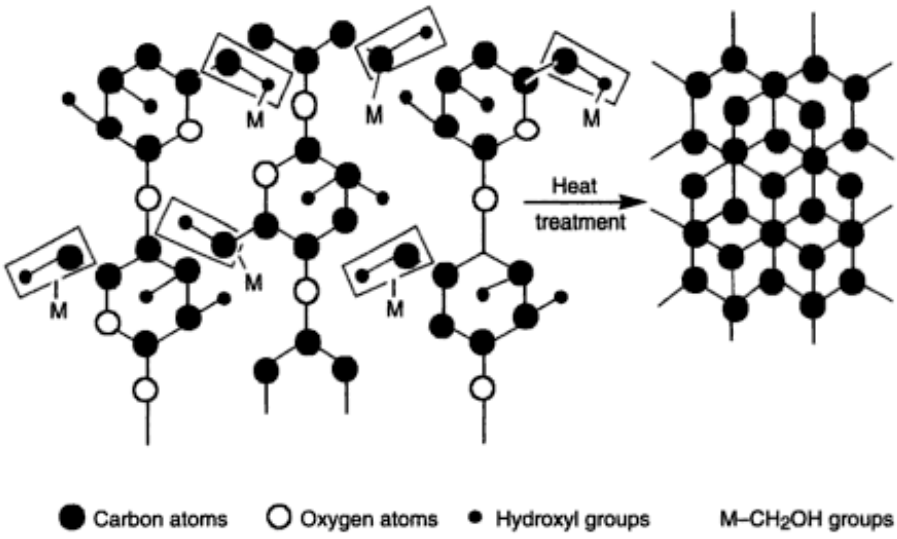
Parametreler		***Termal stabilizasyon sıcaklıkları***							
		150 °C	***175 °C***	***200 °C***	***210 °C***	***220 °C***	***230 °C***	***240 °C***	***245 °C***
Hava ortamındaki stabilizasyon		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Stabilizasyon zamanı (dk) ***Deneysel numarası (Exp.)***	***Exp 1.***	*5*	*5*	*5*	*5*	*5*	*5*	*5*	*5*
	Exp 2.	*10*	*10*	*10*	*10*	*10*	*10*	*10*	*10*
	Exp 3.	*15*	*15*	*15*	*15*	*15*	*15*	*15*	*15*
	Exp 4.	*20*	*20*	*20*	*20*	*20*	*20*	*20*	*20*
	Exp 5.	*25*	*25*	*25*	*25*	*25*	*25*	*25*	*25*
	Exp 6.	*30*	*30*	*30*	*30*	*30*	*30*	*30*	*30*
Isıtma hızı *(°C/dk)*		*2*	*2*	*2*	*2*	*2*	*2*	*2*	*2*

Stabilize olmadan önceki selülozun dönüşüm reaksiyonları sırasıyla dehidrojenasyon (hidrojen uzaklaştırma), depolimerizasyon, oksidasyon (Şekil 2.40) [410-412] ve halkalaşma (Şekil 2.41) [413] reaksiyonları olmaktadır. Stabilizasyon işlemindeki en önemli olan reaksiyon oksidasyon adımıdır. Çünkü fazla oksijen yüklenmesi durumunda liflerin mukavemetinde düşüşler gözlenmektedir.



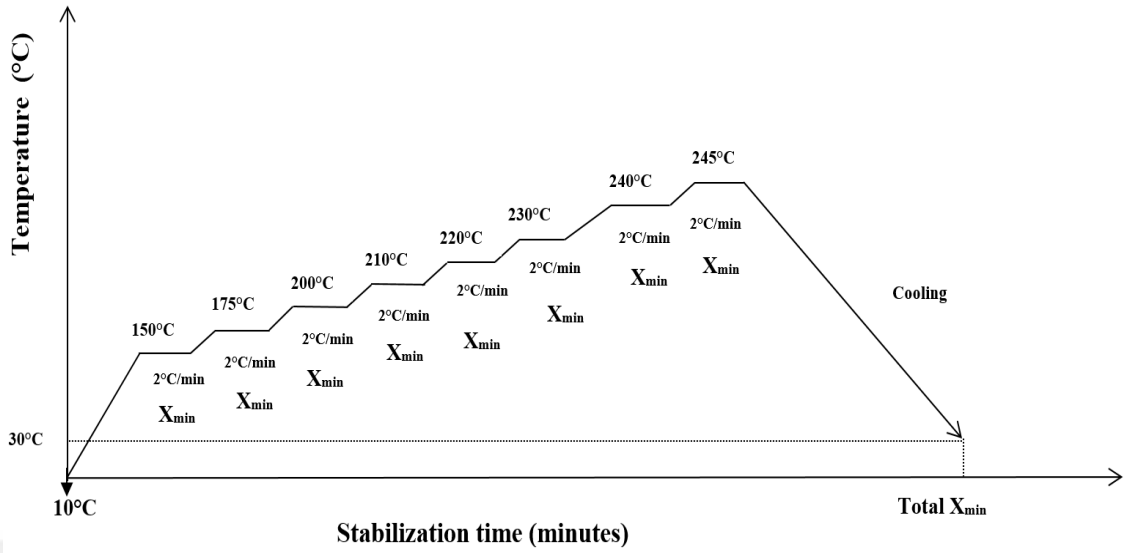
Şekil 2.40. Selülozun stabilizasyondaki reaksiyonları [410-412]

Stabilizasyon sıcaklığının artması ile selüloz moleküllerindeki karbon olmayan atomlar ve hidroksil (-OH) gruplarak uzaklaşarak halkalı yapılara dönüşmektedir (Şekil 2.41). Selülozun dönüşümü düz zincirli polimerlere göre daha kolaydır [413].



Şekil 2.41. Stabilizasyondaki reaksiyon: selülozun grafite dönüşmesi [413]

Yanmazlık özelliği kazandırmak için amonyum sülfamat kimyasalı uygulanmıştır. % 3 Amonyum sülfamat + % 0.75 üre sulu çözeltisinden emdirilen viskoz rayon ipliğinin stabilizasyonunda 6 set uygulanmıştır. Bu setlerin ısıl işlem basamakları ortaktır sadece fırın içinde bekleme süreleri farklıdır. 10°C'den 150°C'ye ısınma hızı 2°C/dk çıkarak X_{min} süresinde bekletilmiştir. Böyle sırası ile ısıl işlemler devam etmiştir (Şekil 2.42). Kimyasal ön işlem görmüş viskoz rayon numunelerine uygulanacak olan stabilizasyon parametreleri daha ayrıntlı olarak Şekil 2.42'de belirtilmiştir. Oda sıcaklığından ısıl işlem başlayarak 150-245°C arasındaki sıcaklıkta farklı bekleme sürelerinde beklenmiştir daha sonra 30°C'ye soğumuştur. Sıcaklık 245°C'ye çıkıldığında termal kararlılık (yanmazlık) özelliği kazanıldığı gözlenmiştir. X min* = (5, 10, 15, 20, 25 ve 30 dk) her aşamadaki stabilizasyon aşamasının o sıcaklıktaki bekleme süresini göstermektedir.



Şekil 2.42. % 3 Amonyum sülfamat + % 0.75 üre emdirmeli viskoz rayon stabilizasyon

Patent literatürüne göre, tek başına sülfamik asidin polimerine etkisine bakılmıştır. Yumuşatıcı etkisinden dolayı selülozik liflerin gerilme mukavemeti değerlerinde ciddi azalma ile sonuçlanmıştır. Mevcut araştırmada, oksidasyon reaksiyonları sırasında oluşabilecek mukavemet kaybını en aza indirmek için azot içeren bir katkı maddesi olarak üre, amonyum sülfamat ile birlikte kullanılmıştır [414]. Molekül yapısında azot atomu bulunan ürenin (CH_4N_2O), amonyum sülfamat ($H_6N_2O_3S$) ve selüloz ($C_6H_{10}O_5$) zincirlerinde bulunan hidroksil grupları arasındaki reaksiyonu hızlandırmada çözelti içinde kullanılmıştır. Amonyum fosfat ve amonyum sülfamat yangın geciktirici kimyasal tuzlardır [415]. Lewin ve arkadaşlarına göre, amonyum sülfamatın tamamen bozunması 270 ile 400^{o}C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [416]. Üre katkısı olmadan amonyum sülfamat ($H_6N_2O_3S$) kimyasalı yüksek sıcaklığa maruz bırakıldığında sülfamik asit (NH_3SO_3) ve amonyak (NH_3) açığa çıkarmaktadır. Sülfamik asidin bozunması da yaklaşık 205^{o}C'de meydana gelmektedir [417]. (2.1) reaksiyon denklemine bakınız.

$$H_6N_2O_3S \rightarrow NH_3SO_3 + NH_3 \quad (2.1)$$

Viskoz rayon ($C_6H_{10}O_5$-CH_2-OH) liflerinin oksidasyonu, 5-30 dk arasında değişen sürelerde selüloz ($C_6H_{10}O_5$) polimerinin yüksek ısıdan dolayı ortaya çıkan sülfamik asit ile aralarındaki hidroksil (-OH) gruplarının reaksiyonu sonucunda selüloz sülfat ($C_6H_{10}O_5$ -CH_2-O-SO_3NH_4) bileşiğini oluşmuştur. (2.2) reaksiyon denklemine bakınız.

$C_6H_{10}O_5\text{-}CH_2\text{-}OH + NH_3SO_3 \rightarrow C_6H_{10}O_5\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}SO_3NH_4$ (2.2)

Üre (CH_4N_2O) varlığında sülfamik asit (NH_3SO_3) ısı işlem sonucunda reaksiyona girerek sülfonatlı üre ($NH_2CONHSO_3H$) ve amonyağa (NH_3) dönüştmektedir. (2.3) reaksiyon denklemine bakınız.

$NH_3SO_3 + NH_2(CO)NH_2 \rightarrow NH_2CONHSO_3H + NH_3$ (2.3)

Sülfonatlı üre ($NH_2CONHSO_3H$) daha sonra viskoz rayon ($C_6H_{10}O_5\text{-}CH_2\text{-}OH$) liflerinde bulunan selülozun polimer zincirlerinin (–OH) grupları ile reaksiyona girerek selüloz sülfonatlı üre ($C_6H_{10}O_5\text{-}H_2\text{-}SO_3CONH_2$), amonyak ($NH_3$) ve su buharı ($H_2O$) yan ürünleri meydana gelmiştir. (2.4) reaksiyon denklemine bakınız.

$C_6H_{10}O_5\text{-}CH_2\text{-}OH+NH_2CONHSO_3H \rightarrow C_6H_{10}O_5\text{-}H_2\text{-}SO_3CONH_2+NH_3+H_2O$ (2.4)

3. BÖLÜM

BULGULAR

Deneysel çalışmada, kimyasal işlem görmemiş suni ve sentetik lif grubundaki viskoz rayon ve PAN, naylon 6 öncül lifleri kullanılmıştır. Bu öncül lifler termal stabilizasyon işleminine alınmadan önce stabilizasyon süresini kısaltmak için kimyasal ön işlem uygulanarak liflere emdirme yapılmıştır. Kimyasal ön işlem olmadan üretilen karbon liflerin mekanik özellileri yetersiz görülmüştür. Stabilizasyon (180-350°C) işlemi liflerin karbonizasyonunda (600-1000°C) yüksek sıcaklıkta aniden bozunmasını (degrasyon) önlenmek için yapıldığından önemli ve temel bir adımdır.

Erime ve bozulma içeren alifatik polimer zincirlerine uygulanan stabilizasyon işlemi oksijenli atmosferde uygulanmaktadır. Polimer yapısında dehidrojenasyon reaksiyonları sonucunda, hidrojen kaybolması meydana gelerek çapraz bağlanmalar oluşur. Bu reaksiyonda liflere yanmazlık özelliği kazandırırlır. Bu da termal kararlılık oluşturmaktadır. Deneysel çalışmada kullandığımız bobinlerdeki ipliklerin özellikleri verilmiştir (Tablo 3.1):

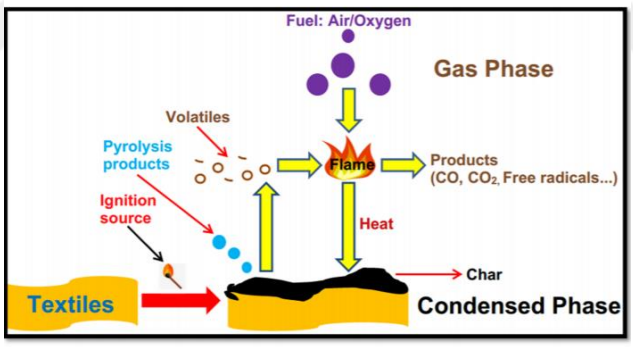
Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan bobinlerdeki ham ipliklerin özellikleri

İplik Bobini	Kimyasal formülü	İplikteki filament sayısı	İplik numarası (Tex)	Lif çapı (µm)	Lif yoğunluğu (gr/cm^3)
PAN	C_3H_3N	180	59.7 ± 0.1	21.99 ± 0.15	1.18
Naylon 6 (PA6)	$C_6H_{11}NO$	48	15.83 ± 0.05	19.85 ± 0.3	1.14
Viskoz rayon	$C_6H_9O_4.OH$	64	30.44 ± 0.19	22.53 ± 0.12	1.5

Oksijenli hava ortamında uygulanan ısıl işlemler sonucunda stabilize olmuş numunelere aşağıdaki analizler yapılmıştır: Renk değişimi, alev testi, iplik numarası değişimi, stabilizasyon verimi (%), lif çapı değişimi, yoğunluk deneyleri, mukavemet ölçümleri, SEM, XRD, FT-IR, TGA ve DSC analizleri uygulanmıştır. Stabilizasyon işlem öncesi suni ve sentetik öncül liflere uygulanan kimyasal işlem ve stabilizasyon işlemlerinde kullanılan parametreler detaylı olarak 2. Bölümde bulunan Metaryal ve Metot bölümünde açıklanmıştır.

3.1. Renk Değişimi ve Alev Testi

Piroliz sıcaklığı, ısının etkisiyle kimyasal bozulmanın meydana geldiği sıcaklıktır. Şekil 3.1'te yanma prosesi gösterilmiştir. Piroliz, polimerlerin yanmasındaki temel ilk adımıdır. Maddenin oksijen ile birleşmesiyle kimyasal ayrışmanın meydana geldiği ve yanma reaksiyonu sırasında ışık ve ısı oluşumuna neden olan yanma sıcaklığıdır [418, 419].



Şekil 3.1. Tüm tekstil malzemelerinin yanma döngüsü [418, 419]

Stabilizasyon işlemindeki lifin rengi, ilk önce beyazdan koyu kahverengiye daha sonra da siyaha dönüşmüştür. Renklerdeki değişimler termal açıdan stabilize olmuş numuneleri vermektedir. Polimerlerin temel zincirlerinde bulunan; hidroksil (-OH), karbonil (-C=O) ve karboksilik (-COOH) gruplara oksijene dayalı fonksiyonel grupların bağlanması ile stabilizasyon işlemi gerçekleşmiştir. Alev testi uygulaması çakmak ile yapılmaktadır. Alev testi ile yanmazlık özelliği kazanan iplikler stabilize olmuştur ve karbonizasyon işlemine hazırdır. Yanmazlık özelliği kazanmayan lifleri karbonizasyon işlemine maruz bırakıldığında liflerde erime, bozunmalar meydana gelecektir. Önemli olan diğer bir husus da liflere tamamen yanmazlık özelliği

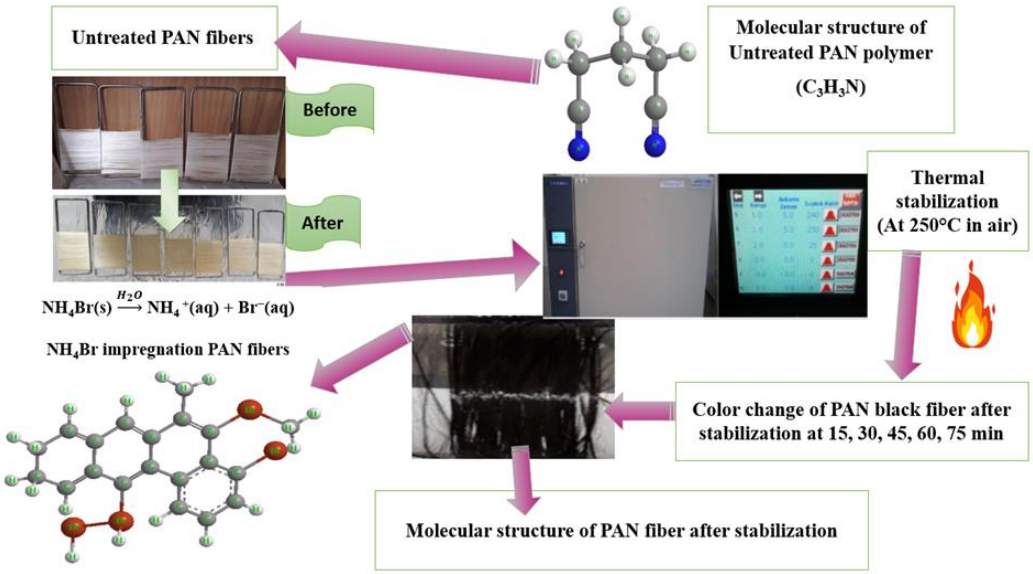
kazandırdıktan sonra lifleri daha fazla bekleme süresinde stabilizasyona maruz bırakılmaması gerekmektedir. Fazla sürede bekleme yapılırsa liflere oksijen yüklemesi fazla olacağından mekaniksel özelliklerinde düşmeler oluşacaktır. Liflerin mukavemetinde %30 düşme ideal görülmüştür. Daha fazla düşmeler liflerin değerlerini olumsuz etkileyecektir. Şekil 3.2'de liflerin termal kararlılığındaki alev testi çakmak ile yapılmıştır. Sonuç olarak yanmazlık özelliği kazandığı görülmektedir. Alev testi PAN, Naylon 6 ve viskoz rayon ipliklerine de uygulanmıştır.



Şekil 3.2. Stabilize ipliğe uygulanan alev testi

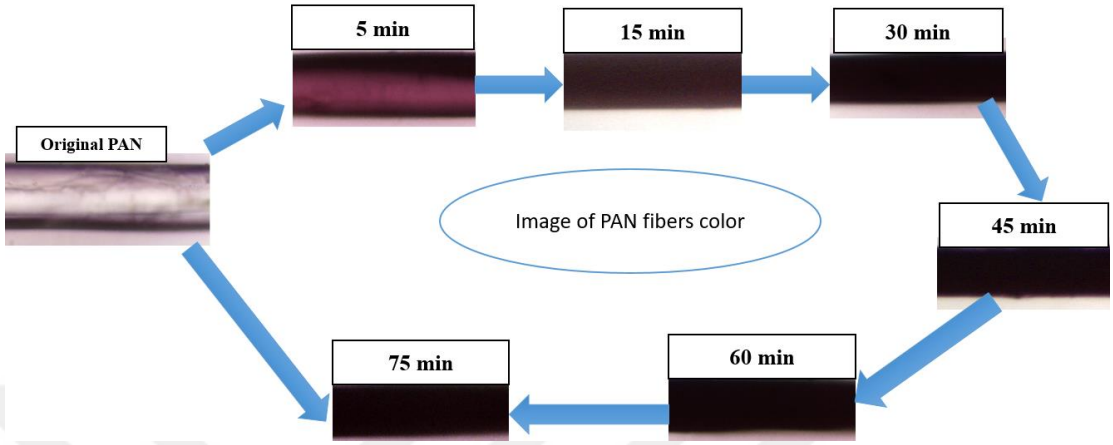
3.1.1. PAN Esaslı Öncül Liflerin Renk Değişimi ve Alev Testi

PAN öncül liflerinin stabilizasyon aşaması boyunca uygulanan işlemler ve lifteki renk değişimleri gözlenmiştir. Şekil 3.3'te PAN öncül liflerine stabilizasyon aşamasında uygulanan işlemler gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Stabilize olmuş PAN liflerinin üretim şeması

Optik mikroskopta 40X büyütmede bakılan liflerin renklerinin dönüşümleri şematik olarak verilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Stabilize liflerin optik mikroskoptaki 40X büyütmesi

200-250°C sıcaklıkta uygulanan 15, 30, 45, 60, 75 dk bekleme sürelerinde liflerin tamamen siyahlaştığı gözlenmiştir. Yanmazlık özelliği 45 dk bekleme süresi ve sonrasında kazanmıştır (Tablo 3.2).

Tablo 3.2. Yanmazlık ve renk değişimi testi

Stabilizasyon zamanı (dk)	Renk değişimleri	Alev testi
Ham PAN	Beyaz	Başarısız
5	Koyu kahverengi	Başarısız
15	Siyahımsı	Başarısız
30	Siyah	Başarılı gibi
45	Siyah	Başarılı
60	Siyah	Başarılı
75	Siyah	Başarılı

3.1.2. Naylon 6 Esaslı Öncül Liflerin Renk Değişimi ve Alev Testi

Naylon 6 ve Naylon 6.6 her iki iplik, 50°C'de yumuşar ve sırasıyla 215°C'de ve 265°C'de erir. Naylon 6 polimeri 430°C'nin üzerinde pirolize olur ve 450°C'de yanmaya maruz kalır.

Tablo 3.3. Naylon 6 ipliğinin yanmazlık kazandığı sulu çözeltiler

Alev Testinde Başarılı olan Kimyasal Yaş İşlem Görmüş Naylon 6 İpliğinin Stabilizasyon İşleminden Sonra Tam Siyahlaşma olmuş ve Yanmazlık Özelliği Kazanmış Naylon 6 ipliği
% 5 Bakır (2) Klorür ($CuCl_2$) + % 95 Saf Su çözeltisinde Emdirilmiş Naylon 6 İpliği
% 5 Demir (3) Klorür ($FeCl_3$) + % 95 Saf Su Çözeltisinde Emdirilmiş Naylon 6 İpliği
% 4 Fosforik Asit + % 4 üre + % 92 Saf Su çözeltisinde Emdirilmiş Naylon 6 İpliği

Metal tuzlarının ve fosfor içeren fosforik asitin daha etkili olduğu gözlenmiştir (Tablo 3.3). Organik asit olarak bir tek fosforik asitte gözlemlenmiştir. Isıl işlemlerde Naylon 6 polimerinin yumuşama sıcaklığı 170°C'dir. Isıl işlemleri tek adımda 180°C ile 190°C'de uzun zaman beklemeli uygulanmıştır. Fakat en iyi sonuçlar iki adımlı olacak şekilde yapıldığında elde edilmiştir. İki adımlı aşamada 170°C + 245°C olacak şekilde uygulanmıştır. Düşük ısıdan yüksek ısıya doğru gidildiğinde naylon ipliğin ani bir yüksek sıcaklığa maruz kalması önlenerek ipliğin erimesi engellenmiştir. Naylon 6 ipliğinin rengi tamamen siyahlaşmıştır ama yanmazlık kazanmamıştır. Daha fazla ısıl işlem uygulandığında ipliğin eridiği gözlenmiştir (Tablo 3.4).

Tablo 3.4. Rengi tamamen siyahlaşıp yanmazlık kazanmayan Naylon 6 ipliği

Rengi Tamamen Siyahlaşan ama Yanmazlık Kazanmayan Naylon 6 İpliği
% 3 Sülfamik Asit + % 97 Saf Su çözeltisinde Emdirilmiş Naylon 6 İpliği
% 3 Bakır (2) Klorür ($CuCl_2$) + % 95 Saf Su çözeltisinde Emdirilmiş Naylon 6 İpliği
% 3 Bakır (2) Klorür ($CuCl_2$) + % 7.5 Potasyum Bromür (KBr_2) + % 89.5 Saf Su çözeltisinde Emdirilmiş Naylon 6 İpliği
% 3 Fosforik Asit (H_3PO_4) + % 97 Etanol (etil alkol) çözeltisinde Emdirilmiş Naylon 6.6 İpliği
% 4 Fosforik Asit + % 4 üre + % 92 Saf Su çözeltisinde Emdirilmiş Naylon 6 İpliği

Naylon 6 ipliğine uygulanan kimyasal işlemlerden sonra stabilizasyon adımında iplik kahverengine dönmüştür (Tablo 3.5). Kimyasal çözeltilerde emdirilmiş Naylon 6 öncül lif ile ilgili ön deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Tablo 3.5. Naylon 6 stabilizasyon sonrası renk değişimleri

Stabilize sonrası kahverengindeki Naylon 6 ipliği	Stabilize sonrası kahverengindeki Naylon 6 ipliği	Stabilize sonrası kahverengindeki Naylon 6 ipliği
% 3 Bakır Asetat Monohidrat + % 7.5 Potasyum Bromür + % 89.5 Saf Su çözeltisi	% 3 Tartarik Asit + % 97 Saf Su çözeltisi	% 4 Fosforik Asit + % 4 Borik Asit + % 4 Üre + % 88 Saf Su çözeltisi
% 1 Lityum Klorür + % 99 Etanol (etil alkol) çözeltisi	% 3 Tartarik Asit + % 10 Etilen Glikol + % 87 Saf Su çözeltisi	% 2 Fosforik Asit + % 6 Üre + % 3 Guadin Karbonat + % 89 Saf Su çözeltisi
% 2 Lityum Klorür + % 98 Etanol (etil alkol) çözeltisi	% 3 Tartarik Asit + % 10 Etilen Glikol + % 3 Üre % 84 Saf Su çözeltisinde Emdirilmiş Naylon 6 İpliği	% 2 Fosforik Asit + % 6 Üre + % 3 Guadin Karbonat + % 89 Saf Su çözeltisinde Emdirilmiş Naylon 6 İpliği
% 3 Fosforik Asit (H3PO4) + % 3 Borik Asit + % 94 Etanol (etil alkol) çözeltisi	% 3 Tartarik Asit + % 3 Borik Asit + % 2 Trietanolamin (TEA), % 92 Saf Su çözeltisi	% 4 Fosforik Asit + % 4 Borik Asit + % 92 Saf Su çözeltisi
% 3 Lityum Klorür ($LiCl_2$) + % 3 Potasyum Bromür + % 94 Saf Su çözeltisi	% 5 Tiyoüre + % 10 Etilen glikol + % 85 Saf Su çözeltisi	% 2 Fosforik Asit + % 6 üre + % 92 Saf Su çözeltisi
% 3 Amonyum Klorür (NH_4Cl_2) + % 10 Etilen Glikol + % 87 Saf Su çözeltisi	% 2 Fosforik Asit + % 6 Üre + % 1 Guadin Karbonat + % 93 Saf Su çözeltisi	% 3 Diamonyum Hidrojen Fosfat (DAP) + % 3 üre + % 94 Saf Su çözeltisi

3.1.2.1. % 1 Lityum Klorür + % 99 Etanol Çözeltisi

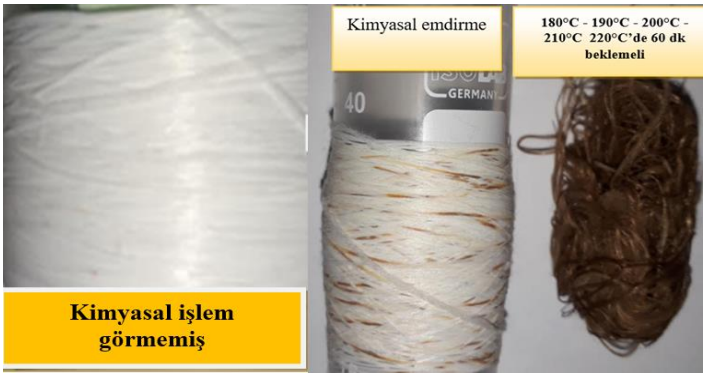
Bu karışımın pH değeri 6.72 olup oda sıcaklığında 21°C'de ölçülmüştür. Mekanik karıştırıcı ile 1 gün karıştırılmıştır. Oda sıcaklığında 1 gün boyunca bekletilerek kimyasal emdirme işlemi yapılmıştır. Şekil 3.5'te siyahlaşma gözlemlenmemiştir. Stabilizasyon aşamasında ise çok adımlı ısıl işlem yapılmıştır. Isınma hız oranı sabit 1°C/dk tutulmuştur. Isıl işlem sırası ise 180°C - 190°C - 200°C - 210°C - 220°C'de her bir sıcaklık adımında 30 dk ve 60 dk beklemeli olacak şekilde ısıl işlem gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. 180°C - 190°C - 200°C - 210°C - 220°C'de her bir sıcaklık adımında 30 dk ve 60 dk beklemeli olacak şekilde ısıl işlem

3.1.2.2. % 2 Lityum Klorür + % 98 Etanol Çözeltisi

Bu karışımın pH değeri 6.59 olup oda sıcaklığında 19.3°C'de ölçülmüştür. Mekanik karıştırıcı ile 1 gün karıştırılmıştır. Oda sıcaklığında 1 gün boyunca bekletilerek kimyasal emdirme işlemi yapılmıştır. Stabilizasyon aşamasında ise çok adımlı ısıl işlem yapılmıştır. Isınma hız oranı sabit 1°C/dk tutulmuştur. Isıl işlem sırası ise 180°C - 190°C - 200°C - 210°C - 220°C'de her bir sıcaklık adımında 60 dk beklemeli olacak şekilde ısıl işlem gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.6'da siyahlaşma gözlenmemiştir.



Şekil 3.6. 180°C - 190°C - 200°C - 210°C - 220°C'de her bir sıcaklık adımında 60 dk beklemeli olacak şekilde ısıl işlem

3.1.2.3. % 3 Fosforik Asit + % 97 Etanol Çözeltisi

Bu karışımın pH değeri 2.24 olup oda sıcaklığında 25°C'de ölçülmüştür. Mekanik karıştırıcı ile 1 gün karıştırılmıştır. 90°C'de ısıtıldığında fosforik asitin etkisi ile liflerde parçalanma olduğundan dolayı oda sıcaklığında 1 gün boyunca bekleterek kimyasal

emdirme işlemi yapılmıştır. Stabilizasyon aşamasında ise çok adımlı ısıl işlem yapılmıştır. Isınma hız oranı sabit 1°C/dk tutulmuştur. Isıl işlem sırası ise 180°C - 190°C - 200°C - 210°C - 220°C'de her bir sıcaklık adımında 60 dk beklemeli olacak şekilde ısıl işlem gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.7'de fosforik asitin etkisi ile lifler siyaha dönmüştür ama alev testinde yanmazlık özelliği kazanmamıştır.



Şekil 3.7. 180°C - 190°C - 200°C - 210°C - 220°C'de 60 dk bekletmede ısıl işlem

3.1.2.4. % 3 Fosforik Asit + % 3 Borik Asit + % 94 Etanol Çözeltisi

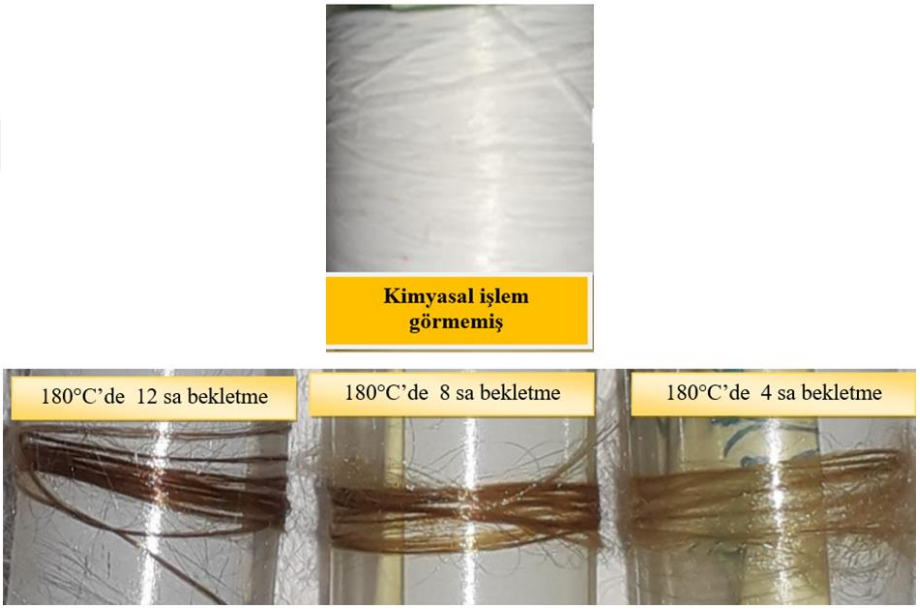
Bu karışımın pH değeri 1.33 olup oda sıcaklığında 25°C'de ölçülmüştür. Mekanik karıştırıcı ile 1 gün karıştırılmıştır. Oda sıcaklığında 1 gün boyunca bekletilerek kimyasal emdirme işlemi yapılmıştır. Stabilizasyon aşamasında ise çok adımlı ısıl işlem yapılmıştır. Isınma hız oranı sabit 2°C/dk tutulmuştur. Isıl işlem sırası ise 180°C - 2 saat bekletme + 215°C - 2 saat bekletme olacak şekilde ısıl işlem gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.8'de fosforik asitin etkisi, borik asit katılmasıyla düştüğü gözlemlenmiştir. Fosforik asitin etkisi ile koyu karamel rengini almıştır ancak tam siyaha dönmemiştir. Yanmazlık özelliği kazanmamıştır.



Şekil 3.8. 180°C - 2 saat bekletme + 215°C - 2 saat bekletmede ısıl işlem

3.1.2.5. % 3 Tartarik Asit + % 97 Saf Su Çözeltisi

Bu karışımın pH değeri 1.80 olup oda sıcaklığında 21.7°C'de ölçülmüştür. Tartarik asitin lifi şişirici özelliği vardır. Bu yüzden bu kimyasal kullanılmıştır. Mekanik karıştırıcı ile 1 gün karıştırılmıştır. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme yapılmıştır. 180°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk fırında 4 sa bekletme, 8 sa bekletme ve 12 sa bekletme olacak şekilde ayrı ayrı 3 farklı ısıl işlem yapılmıştır. Bu bekleme süresince iplikte siyahlaşma gözlemlenmemiştir. Şekil 3.9'da verilmiştir. En kısa 4 sa bekleme yapılmıştır. Bu sürede ipliğin rengi beyazdan açık sarıya dönmüştür ve bekletme süresi yetersiz bulunup 8 ve 12 sa bekleme işlemleri yapılmıştır. En uzun 12 sa bekleme sonunda naylon 6 ipliği beyaz renginden koyu karamel rengine dönüşmüştür. Fazla ısıtma yapılırsa liflerde kopmalar oluşacağı için bu deneysel çalışmada verim alınmamıştır.

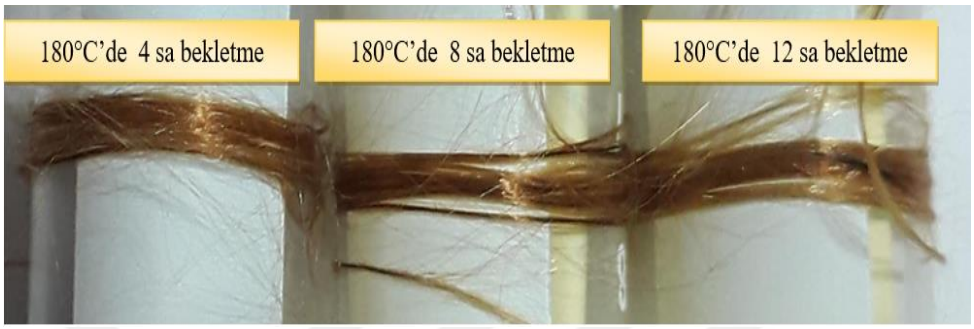


Şekil 3.9. 180°C'de 4 sa, 8 sa ve 12 sa bekletme

3.1.2.6. % 3 Tartarik Asit + % 10 Etilen Glikol + % 87 Saf Su Çözeltisi

Bu karışımın pH değeri 1.75 olup oda sıcaklığında 26°C'de ölçülmüştür. mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada literatürde life ıslatıcı ve şişirici etkisi olduğundan dolayı etilen glikol sıvısı tartarik asitin içine ilave edilmiştir. Tartarik asitin hem kolay çözünebilmesi

için hem de iplikteki siyahlaşma miktarını artırabilmek için bu deneyel çalışma yapılmıştır. 180°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk fırında 4 sa bekletme, 8 sa bekletme ve 12 sa bekletme olacak şekilde ayrı ayrı 3 farklı ısıl işlem yapılmıştır. İplikler glikol konulması ile daha koyu renge dönüşmüştür. Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. 80°C'de ısınma hızı 2°C/dk 4 sa bekletme, 8 sa ve 12 sa bekletmeli

3.1.2.7. % 3 Tartarik Asit + % 10 Etilen Glikol + % 3 Üre Çözeltisi

Bu sulu çözelti karışımın pH değeri 1.94 olup oda sıcaklığında 26.7°C'de ölçülmüştür. Mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme yapılmıştır. Çözelti asidik olduğunda reaksiyon yavaş ilerlediği gözlemlenmiştir. Etilen glikol ile üre Çözeltinin asidik etkisini azaltmak için ve pH'ını arttırmak için kullanılmıştır. Aynı zamanda üre karbonlaştırmayı da arttıkmaktadır. Yapılan bu çalışmada 160-170-180-190-200-210-220°C çoklu adım şeklinde her bir sıcaklıkta 5 dk beklemeli ısınma hız oranı 0.5 °C/dk olacak şekilde yapılmıştır. Şekil 3.11'de naylon 6 ipliğindeki renk değişimleri gözlemlenmiştir. İpin 5 dk süresince eridiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle tekli adımda ısıl işlem tercih edilmiştir. Naylon 6 polimerinde etilen glikol katkili olan tartarik asitli cozelti, etilen glikol katkılı olmayana gore daha fazla renginde koyulaşma olmuştur (Beyazdan karamele dönmüştür). Tekli adımda 180°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şeklide fırında 16 sa bekleme yapıldığında Naylon 6 ipliğin eridiği gözlemlenmişitir. Tekli adımda 180°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şeklide fırında en uzun süre olan 12 saat bekleme yapılmıştır. Deney sonucunda ipin rengi koyu kahverengiye dönüşmüştür.



Şekil 3.11. Naylon 6 ipliğinin renk değişimi

3.1.2.8. % 3 Tartarik Asit + % 3 Borik Asit + % 2 TEA Çözeltisi

Bu karışımın pH değeri 1.50 olup oda sıcaklığında 25°C'de ölçülmüştür. Mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme yapılmıştır. Tek adımda 180°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şeklide fırında en uzun süre olan 20 saat bekleme yapılmıştır. Tartarik asitin çapraz bağ yapma özelliği vardır. Borik asitin ise kimyasal reaksiyonu hızlandırıcı etkisi bulunmaktadır. Trietanolamin (TEA) ise çapraz bağları hızlandırıcı etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Fakat beklenen siyahlaşma (karbonlaşma) etkisi tam oluşmamıştır. Şekil 3.12'de görüldüğü koyu kahve rengine dönüşmüştür. Yanmazlık özelliği olmasa bile demiri çektiği görülmüştür. Isıl işlem sonucunda Naylon 6 ipliğinde manyetiklik özelliği artmıştır.

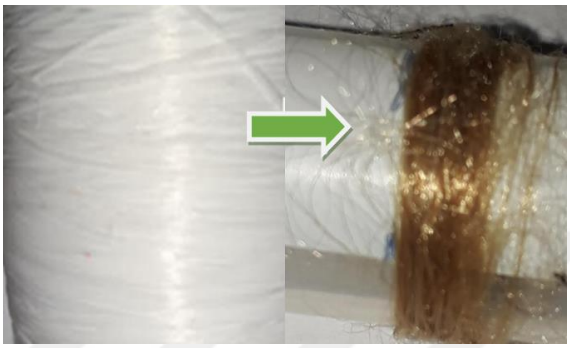


Şekil 3.12. Tek adımda 180°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şeklide fırında en uzun süre olan 20 saat bekleme süresi

3.1.2.9. % 5 Tiyoüre + % 10 Etilen glikol + % 85 Su Çözeltisi

Bu karışımın pH değeri 6.3 olup oda sıcaklığında 26°C'de ölçülmüştür. Mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme yapılmıştır. Tek adımda 180°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şeklide fırında en uzun süre olan

20 saat bekleme yapılmıştır. Tiyoüre 182°C'de erimektedir. Tiyoüre literatürde life ateşe dayanıklılık özelliği vermektedir. Bu nedenle deneme amaçlı % 5 tiyoüre kullanılmıştır. Etilen glikol sıvısının ise lifi şişirme özelliği olduğundan dolayı kullanılmıştır. Fakat beklenen siyahlaşma (karbonlaşma) etkisi tam oluşmamıştır. Şekil 3.13'te görüldüğü koyu kahve rengine dönüşmüştür



Şekil 3.13. Tek adımda 180°C'de 2°C/dk en uzun süre olan 20 saat bekletilmesi

3.1.2.10. % 2 Fosforik Asit + % 6 Üre + % 92 Su Çözeltisi

Bu karışımın pH değeri 1.53 olup oda sıcaklığında 23.4°C'de ölçülmüştür. mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. Şekil 3.14'te verilmiştir. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme yapılmıştır. Lifte tam kararma olmamıştır ve siyaha yakın koyu kahverengi olmuştur. İplikte yanmazlık özelliği oluşmamıştır. Aynı zamanda mukavemeti çok düşmüştür. Tek adımda 190°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şeklide fırında en uzun süre olan 20 saat bekleme yapılmıştır. 24 saatte ipte erime gözlemlenmiştir. Fosforik asit kimyasal yapısından dolayı karbonlaşmada katalizör etkisi yaptığı görülmüştür.



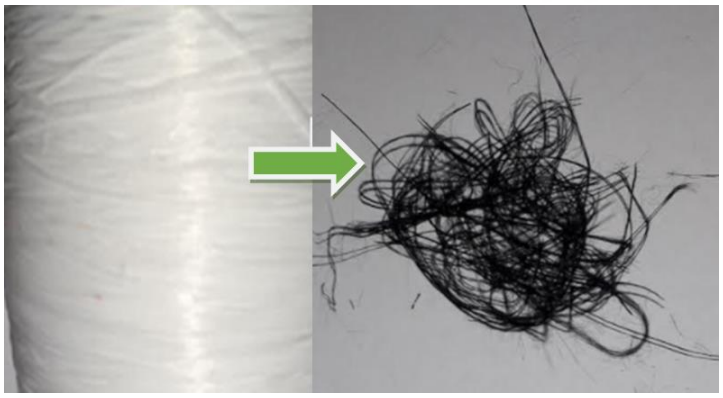
Şekil 3.14. Tek adımda 190°C'de 2°C/dk en uzun süre 20 saat beklemesi

3.1.2.11. % 4 Fosforik Asit + % 4 Üre + % 92 Saf Su Çözeltisi

Bu karışımın pH değeri 1.22 olup oda sıcaklığında 24.3°C'de ölçülmüştür. mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme yapılmıştır. Tek adımda 190°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şeklide fırında en uzun süre olan 20 saat bekleme yapılmıştır. İplikte siyahlaşma (Karbonlaşma) gözlemlenmiştir. Yakma testinde başarılı olmuştur. Naylon 6 ipliği yanmazlık özellik kazanmıştır. Mukavemet değeri, test cihazının algılayamayacağı kadar düşüktür.

3.1.2.12. % 3 Fosforik Asit + % 6 Üre + % 91 Su çözeltisi

Bu karışımın pH değeri 1.38 olup oda sıcaklığında 23.6°C'de ölçülmüştür. mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme yapılmıştır. Tek adımda 190°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şeklide fırında en uzun süre olan 20 saat bekleme yapılmıştır. 24 saatte ipte erime gözlemlenmiştir. Rengi tam siyaha dönmüştür. Yanmazlık özelliği kazanmamıştır. Mukavemet yoktur. Şekil 3.15'te ipliğin renk değişimleri gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Tek adımda 190°C'de 2°C/dk 20 saat beklemesi

% 3 Fosforik Asit + % 6 üre sulu çözeltisi ile % 4 Fosforik Asit + % 4 üre sulu çözeltisinin ısıl işlem sonuçları karşılaştırıldığında, ürenin fosforik asitin emilmesini kolaylaştırıldığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda yanmazlık özelliğini de fosforik asitin konsantrasyonu üreden fazla olduğunda yanmazlık özelliği artmakta olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak fosforik asit çapraz bağlanmayı sağlayarak karbonlaştırma etkisi yapmaktadır. Üre ise katalizör görevi görerek tepkimeyi hızlandırmıştır. Dikkat edilecek husus ise fosforik asit % 4 ün üzerinde fazla miktarda

kullanılırsa ipliğin deforme olmasını sağlayarak daha fazla mukavemet kayıpları sağladığı görülmüştür.

3.1.2.13. % 4 Fosforik Asit + % 4 Borik Asit + % 92 Su Çözelti

Bu karışımın pH değeri 0.94 olup oda sıcaklığında 24.4°C'de ölçülmüştür. Mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme yapılmıştır. Tek adımda 190°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şeklide fırında en uzun süre olan 20 saat bekleme yapılmıştır. 24 sa bekletmede ise ipin eridiği gözlemlenmiştir. Şekil 3.16'da % 4 fosforik asit + % 4 borik asit + % 92 saf su da emdirilen naylon 6, tam olarak siyahlaşma görülmemiştir ve yanmazlık özelliği kazanmamıştır. % 2 Fosforik Asit + % 6 üre + % 92 Saf Su çözeltisine göre ipin mukavemeti daha çok düşmüştür.



Şekil 3.16. Tek adımda 190°C'de 2°C/dk en uzun süre olan 20 saat beklemesi

% 4 fosforik asit + % 4 borik asit + % 92 saf su çözeltisinde emdirilen naylon 6 ipliğinin mukavemetinin düşük olduğu Şekil 3.17'de görülmektedir.



Şekil 3.17. Liflerinin mukavemetinin azalması

3.1.2.14. % 4 Fosforik Asit + % 4 Borik Asit + % 4 Üre Çözelti

Bu sulu çözelti karışımın pH değeri 1.16 olup oda sıcaklığında 24.3°C'de ölçülmüştür. Mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme yapılmıştır. Tek adımda 190°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şeklide fırında 20 saat bekleme yapılmıştır. Sonuç olarak mukavemet cihazında çekim yapılmayacak kadar mukavemeti çok düşüktür. Rengi de kahverengi olmuştur. Yanmazlık özelliği kazanmamıştır. 24 saat bekelemede ise erimiştir (Şekil 3.18).



Şekil 3.18. Tek adımda 190°C'de 2°C/dk-20 saat beklemesi

Çözeltiye üre katılınca pH yükselmiştir ve üre katalizör görevi görmüştür. üre kullanılmayan çözeltiye göre Naylon 6 ipliğin rengini siyaha yakın olmasını sağlamıştır.

3.1.2.15. % 2 Fosforik Asit + % 6 Üre + % 3 GC Çözeltisi

Bu sulu çözltili karışımın içinde guadin karbonat (GC) kullanıldığı için çözeltiyi düşük asidik seviyeye düşürmüştür. pH değeri 6.89 olup oda sıcaklığında 24.4°C'de ölçülmüştür. Mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme yapılmıştır. Tek adımda 190°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şeklide fırında 20 saat bekleme yapılmıştır. 24 saat beklemelide ip erimiştir. Rengi ise koyu kahverengiye dönmüştür. Şekil 3.19'da renk değişimleri gösterilmiştir.



Şekil 3.19. Tek adımda 190°C'de 2°C/dk-20 saat beklemesi

3.1.2.16. % 2 Fosforik Asit + % 6 Üre + % 1 GC Çözeltisi

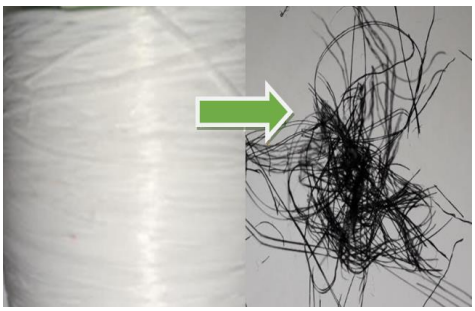
Bu sulu çözelti karışımın pH değeri 2.17 olup oda sıcaklığında 24.4°C'de ölçülmüştür. Guadin karbonat (GC) konsantrasyonu düştüğünden dolayı pH değerimiz yüksek asidik seviyesine kaymıştır. Mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme yapılmıştır. Tek adımda 190°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şeklide fırında 20 saat bekleme yapılmıştır. 24 saat beklemelide ip erimiştir. Guadin karbonat kullanılmasının nedeni çözeltinin pH değerini arttırarak çözeltinin asidik değerini düşürmektir. Fakat fosforik asitin etkisi de pH değeri ile ters orantılıdır. Bu değer azalınca fosforik asitin etkisi artacağından Naylon 6 ipte daha fazla siyah rengine dönme görünmüştür. Diğer konsantrasyonlar sabit tutularak sadece guadin karbonat konsantrasyonu değiştirilerek stabilizasyon sonrası ipteki renk değişimine bakılmıştır. Şekil 3.20'de renk değişimleri gösterilmiştir. Rengi koyu kahverengiye dönmüştür.



Şekil 3.20. Tek adımda 190°C'de 2°C/dk-20 saat beklemesi

3.1.2.17. % 3 Sülfamik Asit + % 97 Su Çözeltisi

Bu karışımın pH değeri 1.5 olup oda sıcaklığında 26°C'de ölçülmüştür. Mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme yapılmıştır. Tek adımda 190°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şeklide fırında 20 saat bekleme yapılmıştır. 24 saat beklemelide ip erimiştir. Şekil 21'de naylon 6 ipliğinde siyahlaşma gözlemlenmiştir. Ama yanmazlık özelliği kazanmamıştır. Sülfamik asit, esnek naylon 6 polimerini kırılgan ve sert bir şekile dönüştürmüştür.



Şekil 3.21. Tek adımda 190°C'de 2°C/dk-20 saat beklemesi

3.1.2.18. % 3 DAP + % 3 Üre Sulu Çözeltisi

Bu sulu çözeltili karışımın pH değeri 7.96 olup oda sıcaklığında 25.2°C'de ölçülmüştür. pH değerini diamonyum hidrohen fosfat (DAP) ykseltmiştir. Mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme yapılmıştır. Tek adımda 190°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şeklide fırında 16 saat bekleme yapılmıştır. 20 saat beklemelide ip eriyip ipler biribirine yapışmıştır. Şekil 3.22'de görüldüğü gibi renk değişimine bakıldığında rengi koyu kahverengi olmuştur. Siyahlaşma olmamıştır. Yanmazlık özelliği kazanmamıştır. Fakat ışığı yansıtma özelliği bulunmuştur.



Şekil 3.22. Tek adımda 190°C'de 2°C/dk-16 saat beklemesi

3.1.2.19. % 5 Çinko Klorür Sulu Çözeltisi

F,Cl,Br,I grubu peryodik çetvelde halojen grubu içerisinde yer almaktadır. B grubu geçiş metalleri grubunda ise çinko bulunmaktadır. Geçiş metalleri ile halojenin oluşturuduğu halojen-metal tuzlarının etkisinin olacağı literatürleri inceleyerek düşünülmüştür. Bu nedenle çinko klorür tuzu denenmiştir. Bu sulu çözeltide çinko klorür ($ZnCl_2$) olduğu için pH değeri 5.83 olarak ölçülmüştür ve oda sıcaklığında 23.7°C'dir. Mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. Daha sonra 1 saatlik 90°C'de tabla üzerinde ısıtılma sonucunda Şekil 3.23'te Naylon 6 ipliğini deforme etmiştir. Bu yüzden de stabilizasyon aşamasın bu yüzden geçilememiştir. Isıtılarak emdirilmekten ziyade oda sıcaklığında 1 gün emdirilme işlemi yapılırsa daha iyi olacağı düşünülmektedir. Bazı kimyasal maddeler ile naylon grubunu camsı geçiş sıcaklığının üzerinde ısıtılması ile degrasyon yani polimerin parçalanmasını hızlandırdığı gözlemlenmiştir. Bu konu hakkında literatürde fazla bilgi bulunmamaktadır ve deneysel çalışmalar ile bulunmuştur.



Şekil 3.23. 1 sa 90°C'de tabla üzerinde ısıtılma sonucunda ipliğin parçalanması

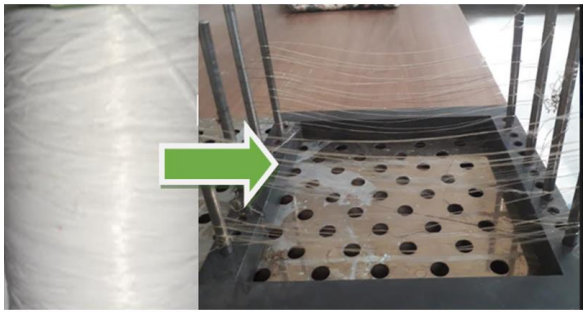
3.1.2.20. % 3 Lityum Klorür + % 3 Potasyum Bromür Çözelti

F,Cl,Br,I grubu peryodik çetvelde halojen grubu içerisinde yer almaktadır ve metal değillerdir. B grubu geçiş metalleri grubunda ise Lityum bulunmaktadır. Bu sulu çözelti karışımın pH değeri 6.9 olup oda sıcaklığında 26°C'de ölçülmüştür. Mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme yapılmıştır. Lityum klorürün güç tutuşurluk etkisinden dolayı ve potasyum bromürün antioksidan

özelliğinden dolayı bu kimyasallar bir arada denenmiştir. Tek adımda 190°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şeklide fırında 20 saat bekleme yapılmıştır. Sonuç olarak iplik erimiştir.

3.1.2.21. % 3 Amonyum Klorür + % 10 Etilen Glikol Çözelti

Amonyum tuzu üzerinde deneme yapılmıştır. Bu karışımın sulu çözeltisinin pH değeri 3.78 olup oda sıcaklığında 23.7°C'de ölçülmüştür. Mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. Etilen glikol kullanılmasının nedeni ise amonyum tuzunun iyi bir şekilde çözülmesidir. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme yapılmıştır. Tek adımda 190°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şeklide fırında 20 saat bekleme yapılmıştır. 20 saatten fazla beklemede ipin eridiği gözlenmiştir (Şekil 3.24). İpin renginde fazla değişiklik olmayıp mukavemetinde fazla bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Manyetiklik özelliğini az miktarda kazandığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.24. Tek adımda 190°C'de 2°C/dk-20 saat beklemesi

3.1.2.22. % 3 BAM + % 7.5 Potasyum Bromür Sulu Çözelti

Bakır asetat monohidrat (BAM) güç tutuşurluk etkisi ve potasyum bromürün antioksidan özelliği olduğundan bu deneysel çalışmada kullanılmıştır. Aynı zamanda bakır asetat monohidrat şeklinde olduğundan suda çözülmesi kolaylaşmaktadır. Bu karışımın pH değeri 4.707 olup oda sıcaklığında 23.4°C'de ölçülmüştür. mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme yapılmıştır. Tek adımda 180°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şeklide fırında 12 ve 16 saat ayrı ayrı bekletmeler yapılmıştır. Bunun sonucunda Şekil 3.25'te görüldüğü gibi 16 saat beklemede renk daha da koyulaşmıştır fakat siyahlaşma gözlemlenmemiştir. Yanmazlık

özelliği kazanmamıştır. 20 saat beklemede ise ipin eriyip birbirine yapıştığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.25. Tek adımda 180°C'de 2°C/dk'de 12 ve 16 saat ayrı ayrı bekletme

3.1.2.23. % 5 Bakır (II) Klorür + % 95 Su Çözeltisi

% 5 Bakır (II) klorür ($CuCl_2$) + % 95 saf su çözeltisinin pH değeri 1.93 olup oda sıcaklığında 24°C'de ölçülmüştür. % 3 Bakır (II) klorür ($CuCl_2$) + % 95 saf su çözeltisinin pH değeri ise oda sıcaklığında 2.01 olarak ölçülmüştür. Oda sıcaklığında mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme yapılmıştır. Hava ortamında ısıtma yapıldığı için turkuaz renginden yeşil rengine dönüşmüştür. Bu da metal tuzunun ısıtılması ile havanın oksijeni ile tepkimeye girdiğini göstermektedir. Daha sonra tek adımda 190°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şeklide fırında 20 saat bekleme yapılmıştır (Şekil 3.26).



Şekil 3.26. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme işlemi

Şekil 3.27'de Naylon 6 ipliğinde siyahlaşma gözlemlenmiştir ve yanmazlık özelliği kazanmıştır. Mukavemet cihazında çekme yapılmayacak kadar mukavemeti düşüktür.



Şekil 3.27. Tek adımda 190°C'de ısınma hız oranı 1°C/dk'da 20 saat beklemesi

90°C'de tablada yarım saat kimyasal emdirme yapılmıştır. Daha sonra tek adımda 190°C'de ısınma hız oranı 1°C/dk olacak şeklide fırında 20 saat bekleme yapılmıştır. 20 saatten fazla ısımada ipin eridiği gözlemlenmiştir. Naylon 6 ipliğinin rengi siyaha dönmüştür ama yanmazlık özelliği kazanmamıştır. Kimyasal emdirme işleminin 30 dk daha az olması ve ısınma hızının 2°C/dk'dan 1°C/dk'ye düşürüldüğünden dolayı yanmazlık özelliği kazanmamıştır.

3.1.2.24. % 3 Bakır (II) Klorür + % 7.5 Potasyum Klorür Çözelti

Bu sulu çözeltinin pH değeri 3.52 olup oda sıcaklığında 25.4°C'de ölçülmüştür. Mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. 90°C'de tablada 1 saat kimyasal emdirme yapılmıştır. Potasyum klorür kullanılma nedeni ise ısıtma esnasında redoks tepkimesi

meydana gelerek ipliğin siyahlaşması ve yanmazlık özelliğinin oluşmasının hızlanmasını sağlamaktır ama deney başarısız olmuştur. Tek adımda 180°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şekilde 16, 20 ve 24 saat bekletilmiştir. 20 ve 24 saatte siyahlaşma olmasına rağmen yanmazlık özelliği kazanmamıştır ve 24 saatin sonunda iplik erimemiştir. Termal 400 hava ortamında kullanılan fırında 16 saat bekleme yapılmıştır. Şekil 3.28'de siyaha yakın çok koyu kahverengiye dönüşmüştür fakat yanmazlık özelliği kazanmamıştır. Yanmazlık özelliği kazanması için karbonizasyon fırırında azot ortamında ısıl işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.28. Tek adımda 180°C'de 20 ve 24 saatte siyaha dönmesi

Karbonizasyon işlemi yapılacak stabilizasyon numunesi karbon tüp fırını için özel olarak tasarlanmış olan Şekil 3.29'da verilen numune tutucusuna gergin bir şekilde sarılarak karbonizasyon fırınına yerleştirilmiştir.



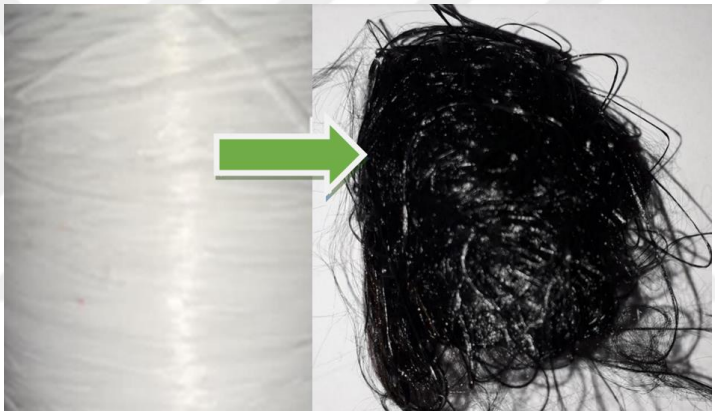
Şekil 3.29. Karbonizasyon fırının numune tutucusu

Numune yerleştirildikten sonra azot gazı giriş ve çıkış vanaları sıkıca kapatılmıştır. Naylon 6 numunesi bu fırında azot gaz akışı 200 cc/dk'da 250°C'de 2 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulmuştur. Deney sonucunda, istenilen siyah renginde görünüm elde

edilmiştir fakat beklenilen yanmazlık özelliği tam olarak elde edilmemiştir. Mukavemet ise daha da düşmüştür. Azot ortamında bekletme süresi arttırılırsa yanmazlık özelliği kazanılabileceği düşünülmektedir.

3.1.2.25. % 3 Bakır (II) Klorür + % 7.5 Potasyum Bromür Çözelti

Bu sulu çözeltisinin pH değeri 3.33 olup oda sıcaklığında 23.9°C'de ölçülmüştür. Mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. 90°C'de tabla üzerinde 1 saat ısıtılarak emdirme yapılmıştır. Tek adımda 180°C'de ısınma hız oranı 2°C/dk olacak şekilde 20 saat bekletilmiştir. Şekil 3.30'a bakıldığında gözle görülür şekilde tam siyahlaşma gözlemlenmiştir. Ama yanmazlık özelliği kazanmamıştır.



Şekil 3.30. Tek adımda 180°C'de 20 sa siyaha dönmesi

3.1.2.26. % 5 Demir (III) Klorür Sulu Çözeltisi

Bu karışımın pH değeri 1.66 olup oda sıcaklığında 23°C'de ölçülmüştür. Mekanik karıştırıcıda 1 gün karıştırılmıştır. Bu deneyde 90°C'de tabla üzerinde 1 sa ve yarım sa ısıtma yapılmıştır. 90°C'de tabla üzerinde 1 sa beklemeden sonra stabilizasyon aşamasında tek adımda 190°C'de ısınma hızlarını sırasıyla 1°C/dk ve 2°C/dk olacak şekilde 20 saat bekletilmiştir. Şekil 3.31'de ham naylon 6 lifi verilmiştir. Şekil 3.31 (a) ve (b)'de tam siyahlaşma gözlenmiştir. Fakat 1°C/dk ısınma hızında yanmazlık özelliği kazanmamıştır.

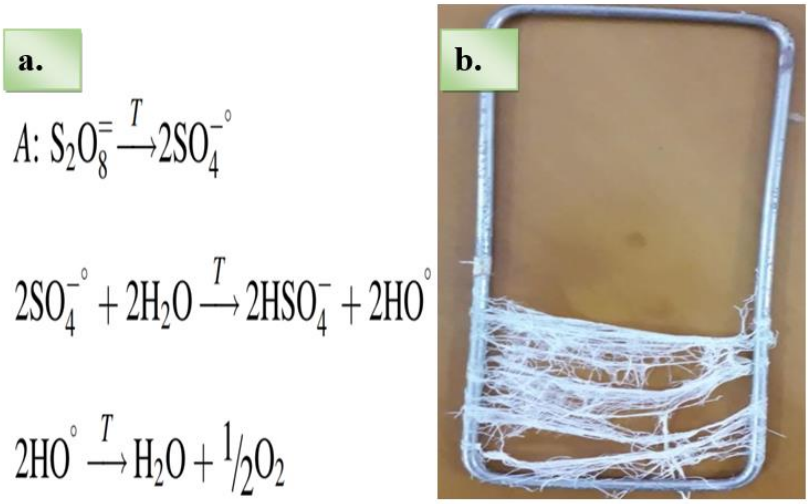


Şekil 3.31. Naylon 6 ipliğinin tek adımda 190°C'de 20 saat bekletilmesi sonucu renk değişimi: (a) 1°C/dk (b) 2°C/dk (c) Ham numune

Sonuç olarak, metal tuzları kullanılarak 90°C'de tabla üzerinde 1 sa bekleme yapıldığında sonrasında stabilizasyon aşamasında 2°C/dk ısınma hızı kullanıldığında naylon 6 ipliğinde tam siyahlaşma gözlemlenmiştir ve aynı zamanda yanmazlık özelliği de kazanmıştır.

3.1.2.27. % 15 Amonyum Persülfat Sulu Çözeltisi

Amonyum persülfat kükürtlü bir kimyasal tuzdur. 17.4°C sıcaklık derecesinde pH değeri 2.87 olarak bulunmuştur. Öncelikle yaş işlem 90°C sıcaklık derecesinde tabla üzerinde 1 saat emdirilme işlemi yapılmıştır. Emdirilme işlemi sonucunda iplikler parçalanmıştır. Bu yüzden 1 gün boyunca oda sıcaklığında naylon 6 ipliği kimyasal içinde bekletilmiştir. Şekil 3.32'de görüldüğü gibi iplikte parçalanma gözlenmiştir.

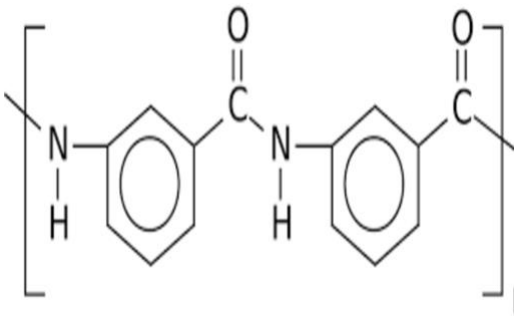


Şekil 3.32. (a) %15 Amonyum persülfat sulu çözeltisinde ayrışma (b) 1 saat emdirme sonucu

Amonyum sülfatın ısının etkisi ile havanın oksijeni ile reaksiyona girerek H_2SO_4 (sülfirik asit) gazına dönüştüğü gözlemlenmiştir. Üç adımlı ısıl işlem yapılmıştır. 140°C'de 5 dk 1°C/dk ısınma hızında işlem gördükten sonra 170°C'de 6 saat 2°C/dk ısınma hızında işlemden sonra 245°C'de 2 saat 0.2°C/dk ısınma hızında işlem görmüştür. Siyahlaşma olmuştur ama iplikte erime gözlemlenmiştir. Yanmazlık özelliği kazanılmamıştır. Yüksek ısıdan dolayı ipliğin eridiği düşünülmektedir.

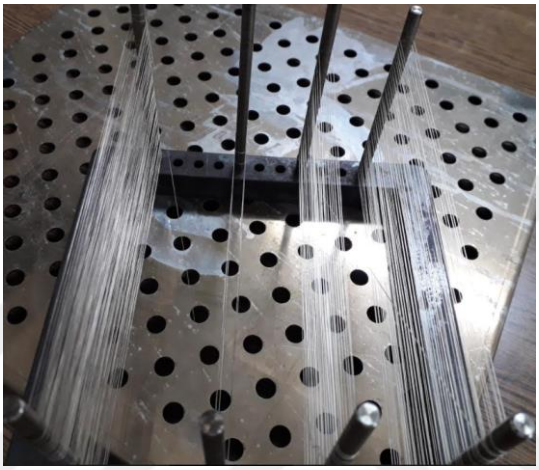
3.1.2.28. % 5 Amonyum Sülfat + % 5 Üre Sulu Çözeltisi

Meta-aramid lifleri naylonun türevi bir polimerdir. Kimyasal yapısında halkalı moleküller barındırmaktadır. Meta aramid'in ticari adı Nomex'tir. Meta aramid lifleri kullanılmıştır.



Şekil 3.33. Meta - aramid polimerinin kimyasal yapısı

1 gün oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Çözeltinin ölçümü oda sıcaklığında 24.5°C'de pH ölçümü 6.23 olarak ölçülmüştür. 90°C'de 1 saat tabla üzerinde emdirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.34'te stabilizasyonda çoklu adımda 200-210-220-230-240-250°C'de ısınma hız oranı 2.5°C/dk'da ve her bir adımda 90 dk beklemeli ısıl işlem sonucunda ipliklerde siyahlaşma gözlemlenmemiştir ve rengi beyaz olarak kaldığı gözlenmiştir.



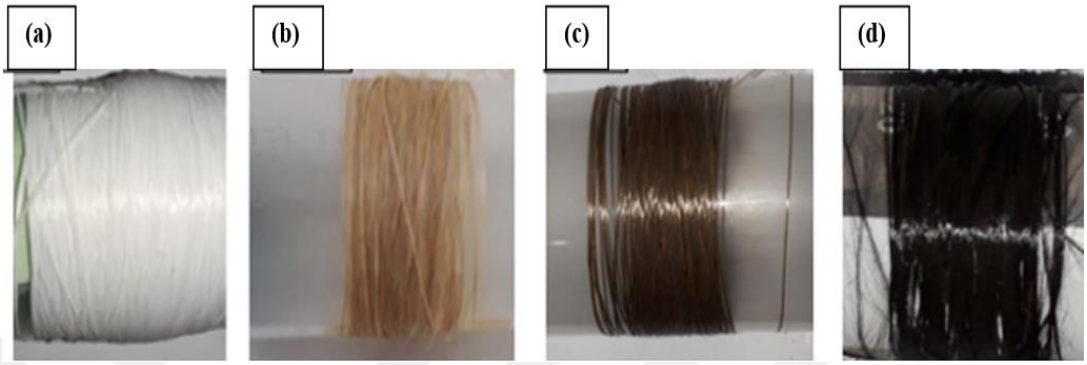
Şekil 3.34. Meta - aramid polimerinin emdirme işleminden sonraki ısıl işlemi

Aynı işlem % 5 demir (3) klorür + % 95 sulu çözeltisi için yapılmış ve 90°C'de 1 saat tabla üzerinde emdirme işlemi gerçekleştirilmiştir ve olumsuz sonuç elde edilmiştir. Metal tuzunda da siyahlaşma gözlenmemiştir. Bu durumda amonyum ve demir klorür tuzlarının etkisini göstermemesinin nededini ise fırın içinde bekletmeyi daha uzun yapılması gerektiği gözlemlenmiştir. Halkalı yapıların varlığı naylon grubu olan nomex'i stabilize olmuş life dönüştürmeye yetmediği gözlemlenmiştir. Bu da naylon gruplarının stabilize karbon lif olmalarını zorlaştırmaktadır.

3.1.2.29. % 1 Demir (III) Klorür Sulu Çözeltisi

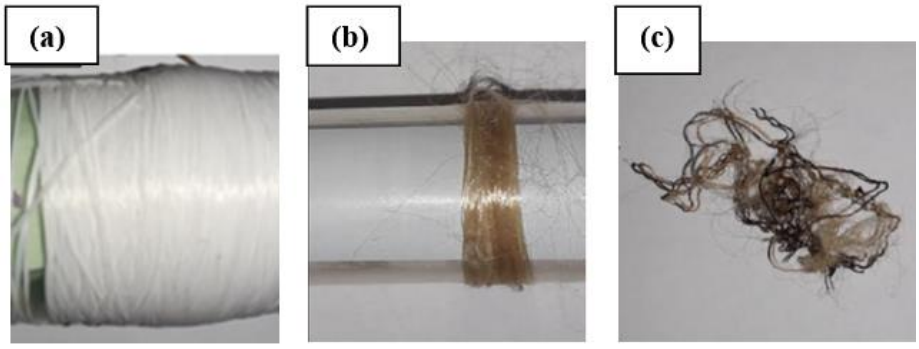
Stabilizasyon ortamında uygun sıcaklıkta bekleme zamanı arttıkça kimyasal işlem görmüş Naylon 6 lifler degrasyona uğramadan siyahlaşma görülmektedir. Naylon 6 ipliği ilk başta beyaz rengine sahiptir (Şeki 3.35(a)). Oda sıcaklığında 24 sa boyunca % 1 $FeCl_3$ ile emdirilmiş naylon 6 lifleri açık kahverengine dönmüştür (Şeki 3.35(b)). 170°C'de 2°C/dk ısıtma hızında 6 sa bekleme sonunda iplikler koyu kahverengine dönüşürken bu işlemden sonra sıcaklığın 245°C'ye çıkarılıp 0.3°C/min ısıtma hızında

farklı stabilizasyon sürelerinde (30 dk, 60 dk, 90 dk, 120 dk) bekletilmiştir. 30 dk bekleme süresinde siyahımsı renk alırken diğer bekleme sürelerinde ise naylon 6 ipliği tamamen siyah rengine dönüşerek yanmazlık özelliği kazanmışlardır.



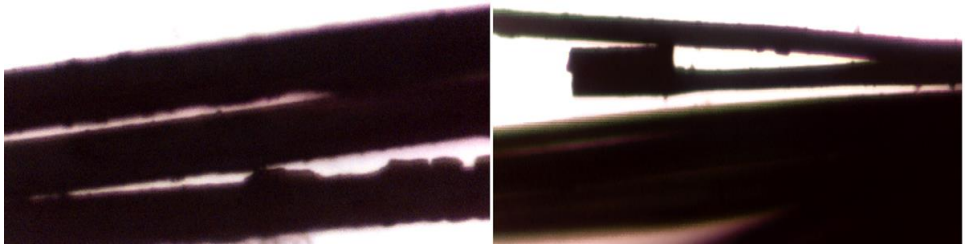
Şekil 3.35. Stabilizasyon aşamasında Naylon 6 ipliği renk değişimi: (a) ham numune (beyaz) (b) %1 $FeCl_3$ emdirilmiş numune (c) 170°C'de 2°C/dk ısıtma hızında 6 sa beklemeli stabilizasyon işlemindeki numune (d) En son adım 245°C/dk'da 0.3°C/dk ısıtma hızında farklı stabilizasyon sürelerinde bekleme zamanlarındaki numune (30 dk, 60 dk, 90 dk, 120 dk)

Kimyasal işlem görmeyen naylon 6 liflerini (Şekil 3.36(a)), 170°C sıcaklıkta 2°C/dk ısıtma hızında 6 saat bekletildiğinde Şekil 3.36(b)'de açık sarı rengine dönüşmüştür. 245°C sıcaklıkta 2°C/dk ısıtma hızında 30 dk bekletildiğinde naylonun termoplastiklik özelliğinden dolayı ipliğin eridiği görülmüştür (Şekil 3.36(c)). Görüldüğü üzere naylon 6'nın termal kararlılık kazanabilmesi için kimyasal işlem önemlidir.



Şekil 3.36. Naylon 6 ipliğinin stabilizasyon aşaması: (a) Kimyasal işlem görmemiş ham numune (b) 170°C sıcaklıkta 2°C/dk ısıtma hızında 6 saat bekletildiğinde (c) 245°C sıcaklıkta 2°C/dk ısıtma hızında 30 dk bekletildiğinde

Naylon 6 polimeri alifatik (düz) zincirli olduğundan dolayı halkalaşmaya dönüşümü zordur. Bunun için çeşitli kimyasallar denenmiştir. Tablo 3.3'te stabilizasyon sonrası tam siyah rengini alarak alev testinde yanmazlık özelliği kazanan Naylon 6 ipliğinde kullanılan kimyasal çözeltilerin adları verilmiştir. %1 ve %3 konsantrasyonlu demir (III) klorür sulu çözeltilerinde termal kararlılık kazanarak yanmazlık özelliği kazanmıştır. Demir iyonlarının çözeltideki konsantrasyonları arttıkça naylon 6 polimerinin mukavemetinin düştüğü gözlemlenmiştir. Mukavemet olarak en iyi sonucu %1 konsantrasyonlu demir (III) klorür vermiştir. Optik mikroskopta 40X büyütmede, naylon 6 liflerinin Şekil 3.37'de siyahlaştığı gözlenmiştir ancak liflerinin bir kısmında homojen şekilde yanma olduğundan dolayı lif yapısının bozulmadığı diğer kısımlarda ise lif yapısı bozulmuştur. Bu da lifin mukavemetinin büyük ölçüde azalmasına neden olmuştur. Isının etkisi ile liflerin birbirinden ayrıldığı veya kaynaştığı gözlenmiştir.



Şekil 3.37**.** 40 X büyütmede liflerin kendi içindeki konumu

Tablo 3.6'da Naylon 6'nın stabilizasyon işlemi 60 dk'da yanmazlık özelliği kazandırıldığı gözlenmiştir. Bu kimyasal emdirme işleminin başarılı olduğu açığa çıkmaktadır.

Tablo 3.6. Naylon 6'nın yanmazlık ve renk değişimi

Stabilizasyon zamanı (dk)	**Renk değişimleri**	**Alev testi**
Ham Naylon 6	Beyaz	Başarısız
30	Siyahımsı	Başarılı gibi
60	Siyah	Başarılı
90	Siyah	Başarılı
120	Siyah	Başarılı

3.1.3. Viskoz Rayon Esaslı Öncül Liflerin Renk Değişimi ve Alev Testi

Viskoz rayon öncül liflerinin stabilizasyon aşaması boyunca uygulanan işlemlerde renk değişimleri gözlenmiştir. Kimyasalın etkisi ile 5-30 dk arasındaki bekleme sürelerinde liflerin tamamen siyahlaştığı gözlenmiştir (Şekil 3.38).



Şekil 3.38. Stabilize viskoz rayon numunelerdeki renk değişimleri: (a) Ham viskoz rayon, (b) 5 dk, (c) 10 dk, (d) 15 dk, (e) 20 dk, (f) 25 dk, (g) 30 dk

Yanmazlık özelliği 5 dk bekleme süresi ve sonrasında kazanmıştır (Tablo 3.7.).

Tablo 3.7. Viskoz rayonun alev testi

Stabilizasyon zamanı (dk)	Renk değişimleri	Alev testi
Ham viskoz rayon	Gri	Başarısız
5	Siyah	Başarılı
10	Siyah	Başarılı
15	Siyah	Başarılı
20	Siyah	Başarılı
25	Siyah	Başarılı
30	Siyah	Başarılı

3.2. İplik Numarası Değişimi

İplikte aranan incelik özelliği; istenen kumaşın sağlamlığından düzgünlüğüne, hidrofilliğinden parlak bir yüzeye sahip olmasına kadar çok geniş bir yelpazeyi etkiler. Tek tek liflerin bir araya gelmesi ile elde edilen ipliğin inceliğini çap olarak mevcut ölçü aletleri ile kesin olarak tesbit etmek mümkün değildir. Ağırlık numaralandırma sistemi veya uzunluk numaralandırma sistemi ile iplik inceliğinin tesbiti yapılmaktadır.

İpliklerin incelik ve kalınlıkları numaraları ile belirtilir. Numaralandırma iki farklı şekilde yapılmaktadır [420]:

Uzunluk Numaralandırması: Belirli bir ağırlığa düşen uzunluk miktarı ile numaralandırmadır. Uzunluk Numara Sistemleri; Metrik Numara (Nm), İngiliz Pamuk İpliği (Ne), Fransız Numaralandırma (Nf), İngiliz Keten İpliği (Ne L), İngiliz Kamgarn İpliği (Ne K), İngiliz Straygarn İpliği (Ne W) birimleri kullanılmaktadır.

Ağırlık Numaralandırması: Belirli bir uzunluğa düşen ağırlık miktarı ile numaralandırmadır. Ağırlık Numara Sistemlerinde; Uluslararası ağırlık birimleri (Tex, Dtex) ve Denye (den) birimleri kullanılmaktadır.

Uluslararası Ağırlık Sistemi (Tex): Uluslararası sistemdir. Her türlü iplik için kullanılabilir. 1000 metre ipliğin kaç gram geldiğinin ifadesidir. 1000 metre uzunluğundaki tekstil malzemesinin gram cinsinden ağırlık değeri olarak tanımlanır. Direkt numaralandırma sistemidir. Bu sistemde SI (Sistem internasyonal) birim sistemi kullanılır. Ağırlık => gram, uzunluk => metre cinsinden ifade edilir.

İplik numarası hesabını yaparken 20 metrelik ipliği hassas terazi üzerine konulma işleminde ipin karışmaması için üzerine sarılmasını sağlayan bir malzeme (plastik numune şişesi veya kağıt) konulmamıştır. Çünkü her bir ipin sarıldığı malzemenin (plastik numune şişesi veya kağıt) ağırlıkları değişmektedir. İplerin ölçüm sırasında karışmaması için 20 metrelik iplik ele sarılarak her bir ölçüm için iplerin uzunluk ve ağırlıkları esas alınıp iplik ölçümleri yapılmıştır. Denklem 3.1'de iplik numarası (Tex) hesaplama formülü verilmiştir:

$$\text{İplik numarası (Tex)} = \frac{\text{Ağırlık (gram)}}{\text{Uzunluk (metre)}} \text{ X } 1000 \qquad (3.1)$$

Denklem 3.2'de iplik numarasının (Denye) olarak ölçümünün formülü verilmiştir:

$$\text{Denye} = \frac{9000\ metre}{1000\ \text{metre}} \text{ X İplik numarası (Tex)} \qquad (3.2)$$

İpliğin DPF (Denier Per Filament) hesabı, İplikteki her filamanın ağırlığını verir. Filaman denyesi olarak belirtilir. Hesaplanırken önce denye hesabı bulunur. Daha sonra bobinin içinde yazanfilament sayısına bölünerek DPF değeri bulunur. 1 Tex = 1 gram olarak düşünülebilinir (Denklem 3.3).

$$DPF = \frac{Denye\ değeri}{\text{İkiye katlanmış toplam filament sayısı}} \quad (3.3)$$

İplik numarasındaki azalma Denklem 3.4 ile hesaplanırken iplik numarasındaki artış ise Denklem 3.5 ile hesaplanmaktadır.

$$\%\ \text{İplik no kaybı} = \frac{\text{Kimyasal emdirmeli iplik no} - \text{Stabilizasyon sonrası iplik no}}{\text{Kimyasal emdirmeli iplik no}} x100 \quad (3.4)$$

$$\%\ \text{İplik yükleme miktarı} = \frac{\text{Kimyasal emdirmeli iplik no} - \text{Ham iplik no}}{\text{Ham iplik no (Tex)}} x100 \quad (3.5)$$

İplik numarası belirlemede "Tex Numara Belirleme Sistemi" kullanılmıştır. Stabilize numunelerin iplik numaraları kimyasal ve ısıl işlem görmemiş öncül liflere göre düşmüştür. Bu azalmanın nedeni ise; su buharı (H_2O), CO, CO_2 gibi ucucu gazların ısıl işlem sırasında numuneden uzaklaşması sonucunda oluşmaktadır. Karbon türevi gazlar çıktığı için karbon verimi diğer bir adıyla stabilizasyon verimi gerilemiştir. Aksine karbon verim değeri karbonizasyon işlemi olduğunda artacaktır. Tablo 3.8'de deneysel çalışmada kullanılan suni ve sentetik liflerin kimyasal yaş işlem ile emdirilmiş çözeltisi ve liflere yüklenen % yükleme miktarları verilmiştir.

Tablo 3.8. İpliklerin yükleme ve iplik numarası karşılaştırması

İplik türleri	Kimyasal ve ısıl işlem görmemiş Ham liflerin iplik numuarası (Tex)	Emdirilen kimyasal çözelti adı	Yaş işlem sonrası liflerin iplik numarası (Tex)	Yükleme miktarı (%)
PAN ipliği	59.7 ± 0.1	% 5 NH_4Br sulu çözeltisi	61.64 ± 1.19	+ %3.3
Naylon 6 ipliği	15.83 ± 0.1	% 1 $FeCl_3$ sulu çözeltisi	17.64 ± 0.6	+% 11.43
Viskoz rayon ipliği	30.44 ± 0.19	% 3 Amonyum sülfamat + % 0.75 üre sulu çözeltisi	33.71 ± 1.12	+ %10.74

Metal iyonlarının ağır olmasından dolayı en fazla yüklemeyi metal halojen grubu oluşturmuştur. Diğer bir etken ise liflerin emme miktarlarındaki değişimleridir. Amonyum sülfamat ile amonyum bromür halojen bileşikli tuzlardır. PAN sentetik lifi ile viskoz rayon suni lifi kıyaslandığında suni lifin bünyesinde nem tutma oranı daha fazla olduğu için yükleme miktarı PAN lifine göre daha fazla olmuştur.

3.2.1. PAN'nın İplik Numarası Değişimi

PAN liflerinin kimyasal ve ısıl işleminden önce ham halde iken iplik numarası ölçümü yapılmıştır. Çıkrık makinası, İngiliz birim sistemindeki yard hesabını kullanmaktadır. İplik numarasını daha daha hassas olarak değerinin bulunması için iplik uzunlukları 110 yard (~100.58 metre) alınmıştır. En uygun değeri elde etmek için 6 ayrı numara ölçümü yapılmıştır. Her numara ölçümü için 100.58 metre uzunluk üzerinden hesaplanmış ve bu 6 ayrı ölçümün ortalaması alınarak ham numunenin iplik numarası belirlenme işlemi yapılmıştır. Ham PAN'nın ortalama iplik numarası 59.68 Tex'tir. Tablo 3.9'da değerler verilmiştir.

Tablo 3.9. Ham PAN'nın iplik numarası (Tex)

ÖLÇÜM SAYISI	AĞIRLIK (Gram)	UZUNLUK (Metre)	İPLİK NUMARASI (Gram/Metre = TEX)
1	6.004	100.584	59.686
2	5.986	100.584	59.511
3	6.012	100.584	59.768
4	6.009	100.584	59.736
5	6.003	100.584	59.684
6	6.002	100.584	59.671
ORTALAMA	537.084 Denye		59.676
STD STANDART SAPMA			0.089

PAN liflerine kimyasal emdirme işlemi yapılmşıtır. Tablo 3.10'da yaş işlem sonrası iplik numarası değişimi kullanılmıştır. 6 tane metal çerçevenin her birine 20 metrelik iplikler sarılmıştır. PAN öncül liflerin ham iplik numarası 59.7 ± 0.1 Tex iken %5 amonyum bromür emdirmeli PAN liflerinin iplik numarası 61.64 ± 1.19 Tex'tir. Liflerin yükleme yüzdesi + %3.3' tür.

Tablo 3.10. PAN liflerinin kimyasal emdirmeli yaş işlem sonrası iplik numarası

ÖLÇÜM SAYISI	AĞIRLIK (Gram)	UZUNLUK (Metre)	İPLİK NUMARASI (Gram/Metre = TEX)
1	1.2368	20	61.84
2	1.2766	20	63.83
3	1.2332	20	61.66
4	1.2091	20	60.46
5	1.2166	20	60.83
6	1.2248	20	61.24
ORTALAMA	554.787 Denye		61.64
STD STANDART SAPMA			1.19

% 5 amonyum bromür sulu çözeltisinde emdirilen PAN öncül liflerinin stabilizayon işlemleri yapılmıştır. İplik numarası değerleri ham numuneye göre Tablo 3.11'de kıyaslanmıştır. Sıcaklık arttığında iplik numarası kayıpları (%) olarak gözlemlenmiştir.

Tablo 3.11. Stabilize PAN'nın iplik numarası değişimi

Stabilizasyon zamanı (dk)	İplik numarası (Tex)	İplik numarası kaybı (%)
Ham PAN	59.68	-----
5	59.29	-3.82
15	57.43	-6.83
30	57.33	-7.01
45	55.18	-10.49
60	55.07	-10.67
75	51.07	-17.15

3.2.2. Naylon 6'nın İplik Numarası Değişimi

İplik numarasını daha daha hassas olarak değerinin bulunması için iplik uzunlukları 110 yard (~ 100.584 metre) alınmıştır (Tablo 3.12).

Tablo 3.12. Ham naylon 6'nın iplik numarası

ÖLÇÜM SAYISI	AĞIRLIK (Gram)	UZUNLUK (Metre)	İPLİK NUMARASI (Gram/Metre = TEX)
1	1.5956	100.584	15.863
2	1.5836	100.584	15.744
3	1.5938	100.584	15.845
4	1.5976	100.584	15.883
5	1.588	100.584	15.788
6	1.596	100.584	15.867
ORTALAMA	142.488 Denye		15.832
STD STANDART SAPMA			0.054

Naylon 6 öncül liflerin ham iplik numarası 15.83 ± 0.1 Tex iken %1 demir (III) klorür emdirmeli numunelerin iplik numarası 17.64 ± 0.6 Tex'tir. Liflerin yükleme yüzdesi + %11.43' tür (Tablo 3.13).

Tablo 3.13. Naylon 6 liflerinin yaş işlem sonrası iplik numarası

ÖLÇÜM SAYISI	AĞIRLIK (Gram)	UZUNLUK (Metre)	İPLİK NUMARASI (Gram/Metre = TEX)
1	0.3462	20	17.31
2	0.3494	20	17.47
3	0.3739	20	18.695
4	0.3482	20	17.41
5	0.3463	20	17.315
ORTALAMA	158.76 Denye		17.64
STD STANDART SAPMA			0.594

Tablo 3.14'te stabilizasyon süresi arttıkça iplik numarasının azaldığı görülmüştür.

Tablo 3.14. Stabilize naylon 6 liflerinin iplik numaraları

Stabilizasyon zamanı (dk)	İplik numarası (Tex)	İplik numarası kaybı (%)
Ham naylon 6	15.83	-------
30	12.6	28.57
60	11.86	32.77
90	11.68	33.79
120	10.40	41.04

3.2.3. Viskoz Rayonun İplik Numarası Değişimi

İplik numarasını daha daha hassas olarak değerinin bulunması için iplik uzunlukları 110 yard (~ 100.584 metre) alınmıştır (Tablo 3.15).

Tablo 3.15. Ham viskoz rayon iplik numarası (Tex)

ÖLÇÜM NO	UZUNLUK (METRE)	AĞIRLIK (GRAM)	UZUNLUK (Metre)	İPLİK NUMARASI (Gram/Metre = TEX)
1	100.584	3.0653	20	30.48
2	100.584	3.093	20	30.75
3	100.584	3.0589	20	30.41
4	100.584	3.033	20	30.15
5	100.584	3.0592	20	30.41
6	100.584	3.0608	20	30.43
Ortalama	273.96 Denye			30.44
Standart sapma				0.19

Tablo 3.16'da viskoz rayon liflerine kimyasal emdirme sonunda iplik numaralarının arttığı gözlenmiştir. Bu liflerin kimyasalı bünyesine absorbe ederek şiştiğini söyleyebiliriz.

Tablo 3.16. Viskoz rayon liflerinin yaş işlem sonrası iplik numarası

ÖLÇÜM SAYISI	AĞIRLIK (Gram)	UZUNLUK (Metre)	İPLİK NUMARASI (Gram/Metre = TEX)
1	0.6707	20	33.535
2	0.6508	20	32.54
3	0.6718	20	33.59
4	0.7102	20	35.51
5	0.6534	20	32.67
6	0.6882	20	34.41
ORTALAMA	303.39 Denye		33.71
STD STANDART SAPMA			1.12

Ham liflerin iplik numarası 30.44 ± 0.19 Tex'tir. % 3 Amonyum sülfamat + % 0.75 üre kimyasal emdirmeli viskoz rayon ipliğinin numarası ise 33.71±1.12 Tex'tir. Liflere yüklenme yüzdesi +%10.74'tür. Isıl işlem süresi arttıkça ipliknumarasında azalma olurken % olarak iplik numarasında kayıplar artmaktadır (Tablo 3.17). İplik numaraında kıplar artınca da stabilizasyon verimi (%) düşmektedir.

Tablo 3.17. Stabilize viskoz rayonun iplik numarası değişimi

Stabilizasyon zamanı (dk)	İplik numarası (Tex)	İplik numara kaybı (%)
Ham viskoz rayon	30.44	----
5	19.87	- % 41.06
10	19.46	- % 42.27
15	19.23	- % 42.95
20	17.7	- % 47.49
25	17.51	- % 48.06
30	16.75	- % 50.31

3.3. Stabilizasyon Verimi (%)

Stabilizasyon verimi (%) ve iplik numarası (%) değişiminin toplamı 100'ü tamamlanmaktadır. İplik numarası değişimi (%) bulunduğunda stabilizasyon verimi (%)'de ortaya çıkmaktadır. Isıl işlem süresi arttıkça stabilizasyon verimi düşmektedir. Bu azalmanın temel nedeni; ısıl işlem sonrası polimerin yapısından ucucu gazların (H_2O,CO,CO_2 gibi) uzaklaşmasıdır. En iyi şekilde ısıl işlem parametreleri araştırılıp bu parametrelerin optimizasyonu yapılmalıdır. Fazla ısıya maruz kalındığında lifler olumsuz etkilenmektedir.

3.3.1. PAN'ın Stabilizasyon Verimi (%)

Karbon verimi (%) değerleri Tablo 3.18'de gösterilmiştir.

Tablo 3.18. PAN'nın stabilizasyon verimi (%)

Stabilizasyon zamanı (dk)	Stabilizasyon verimi (%)
Ham PAN	100
5	96.19
15	93.17
30	93.01
45	89.52
60	89.34
75	89.00

3.3.2. Naylon 6'nın Stabilizasyon Verimi (%)

Bekleme süresine bağlı olarak stabilizasyon verimleri (%) Tablo 3.19'da verilmiştir.

Tablo 3.19. Naylon 6'nın stabilizasyon verimi (%)

Stabilizasyon zamanı (dk)	Stabilizasyon verimi (%)
Ham naylon 6	100.00
30	71.43
60	67.23
90	66.21
120	58.96

3.3.3. Viskoz Rayonun Stabilizasyon Verimi (%)

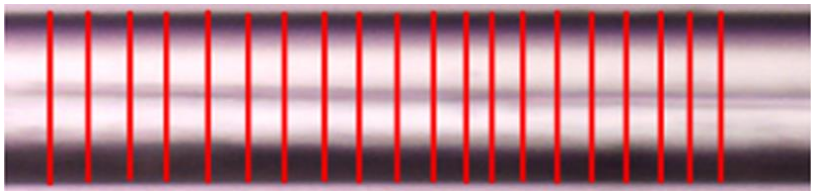
Bekleme süresine bağlı olarak stabilizasyon verimleri (%) Tablo 3.20'de verilmiştir.

Tablo 3.20. Viskoz rayonun stabilizasyon verimi (%)

Stabilizasyon zamanı (dk)	Stabilizasyon verimi (%)
Ham viskoz rayon	100.00
5	58.94
10	57.73
15	57.05
20	52.1
25	51.94
30	49.69

3.4. Lif Çapı Değişimi

Ham (işlenmemiş) numunelerin lif çapı ölçümünde, bobinden alınan 10 farklı lif numunesi lam üzerine yapıştırılmış ve 40X büyütmede her bir lifin ekseni boyunca 20 farklı noktadan ölçüm uygulanmıştır (Şekil 3.39).



Şekil 3.39. Lif yüzeyinden 20 ölçüm alınması

Hassasiyetin artması için ham liften 10 ölçüm alınmıştır. Stabilize lif çapı ölçümünde 5 farklı lif numunesi üzerinden 20 farklı noktadan ölçüm alınmıştır ve toplamda 100 ölçümün ortalaması hesaplanmıştır. Ölçüm yapılan lif çapları veya lif kalınlıkları mikrometre (µm) cinsinden bulunmuştur.

$$\text{Lif çapı değişim (\%)} = \frac{\text{Ham ipliğin lif çapı} - \text{Stabilizasyon sonrası ipliğin lif çapı}}{\text{Ham ipliğin lif çapı}} \text{ x } 100 \qquad (3.6)$$

3.4.1. PAN'nın Lif Kalınlığı

PAN liflerinin kesiti fasulye şeklinde olduğu için lif çapı yerine lif kalınlığı kullanılmaktadır. Tablo 3.21'de ham PAN liflerinin 20 farklı noktadan ölçülen lif kalınlık değerleri verilmiştir. Ortalama ham lif çapı ise 22 ± 0.15 µm olarak bulunmuştur. Stabilize lifler de aynı şekilde ölçülmüştür.

Tablo 3.21. Ham multi-flament PAN lifinin kalınlığı (µm)

ÖLÇÜM NO	1.NUMUNE	2.NUMUNE	3.NUMUNE	4.NUMUNE	5.NUMUNE	6.NUMUNE	7.NUMUNE	8.NUMUNE	9.NUMUNE	10.NUMUNE
1	22.72	23.50	22.23	21.55	22.62	23.4	19.71	23.59	19.32	22.72
2	22.82	23.11	21.94	22.04	22.23	23.79	19.71	22.43	19.22	22.62
3	22.82	22.82	22.14	21.84	22.33	23.98	18.83	22.43	18.83	22.72
4	22.82	22.91	22.33	21.75	22.23	23.4	19.51	22.52	19.51	22.33
5	22.82	23.30	22.14	21.94	22.14	23.5	19.61	22.23	19.51	22.43
6	22.82	22.82	22.14	21.75	22.14	23.4	19.42	22.23	19.13	22.82
7	23.20	23.11	21.94	21.55	21.75	23.59	19.32	21.84	19.51	23.20
8	22.82	22.91	21.55	21.46	22.14	23.5	19.32	21.36	19.22	23.40
9	22.82	23.11	21.94	22.23	22.72	23.69	19.81	21.55	19.32	23.20
10	22.72	22.82	21.75	21.94	22.14	23.5	19.32	21.36	19.81	23.11
11	22.72	23.11	21.75	21.75	22.04	23.79	19.51	21.55	20.10	22.52
12	22.72	23.20	21.94	21.94	22.14	23.4	19.71	22.04	20.58	23.30
13	22.91	23.11	22.04	22.23	22.62	23.4	20.39	22.52	19.61	23.11
14	23.11	23.01	22.14	22.23	22.23	23.4	20.00	22.72	19.51	22.82
15	23.01	23.40	21.94	22.33	22.14	23.79	19.61	21.46	19.81	23.20
16	22.72	23.01	21.84	22.82	22.23	23.79	19.42	20.87	19.81	23.20
17	22.43	23.20	21.94	22.72	22.33	23.3	19.42	22.43	19.42	22.82
18	22.72	23.20	21.84	22.62	22.43	23.2	19.61	22.72	18.93	23.11
19	22.72	23.11	21.94	22.72	22.23	23.69	19.61	22.91	19.22	23.01
20	22.43	23.11	21.94	22.82	22.33	23.4	19.90	21.75	19.61	22.91
Ortalama:	22.79	23.09	21.97	22.11	22.25	23.55	19.59	22.13	19.50	22.93
STD:	0.182	0.184	0.182	0.442	0.219	0.206	0.316	0.655	0.401	0.304

Tablo 3.22'de fırın içinde bekleme süresi arttıkça lif kalınlığında azalma olduğu görülmüştür.

Tablo 3.22. Stabilize olmuş PAN numunelerin lif kalınlığı (µm)

Stabilizasyon zamanı (dk)	Lif kalınlığı (µm)	Lif kalınlığı değişimi (%)
Ham PAN	22 ± 0.15	-----
5	17.29 ± 0.3	-21.41
15	16.90 ± 0.14	-23.18
30	16.31 ± 0.29	-25.86
45	16.30 ± 0.26	-25.91
60	16.18 ± 0.05	-26.45
75	13.95 ± 0.1	-36.59

3.4.2. Naylon 6'nın Lif Çapı

Naylon 6'nın liflerinin kesiti yuvarlak şeklinde olduğu için lif çapı kullanılmıştır. Naylon 6 lifleri daire şeklinde olduğu için ölçüm kolaylıkla alınmıştır. Ham naylon 6 lifinin lif çapı ölçümü Tablo 3.23'te verilmiştir. Ortalama ham lif çapı ise 19.85 ± 0.30 µm olarak bulunmuştur.

Tablo 3.23. Ham Naylon 6'nın lif çapı ölçümü (µm)

Ölçüm No	1.Numune	2. Numune	3. Numune	4. Numune	5. Numune	6. Numune	7. Numune	8. Numune	9. Numune	10. Numune
1	19.51	21.36	20.49	19.42	19.61	19.9	20.1	20.1	20.68	20
2	19.42	20.87	20.29	20	20.1	19.61	20	20	20.19	19.61
3	19.32	20.58	20.49	19.61	19.51	20.19	19.9	20.19	19.61	19.81
4	19.42	20.97	20.87	19.71	19.13	19.42	19.61	20	19.81	19.32
5	19.42	20.97	20.78	19.51	19.22	19.71	19.61	20	20.49	19.51
6	19.51	20.87	20.68	19.71	19.51	19.61	19.81	19.9	20.29	19.42
7	19.81	20.97	20.68	19.61	19.32	19.32	19.51	19.22	20.39	19.61
8	19.81	20.97	20.78	19.51	19.42	19.81	19.9	20.29	20.39	19.61
9	19.42	20.87	20.97	19.9	19.42	19.81	19.61	20.1	19.9	20.1
10	19.9	21.07	20.49	19.61	19.22	19.61	19.61	20	19.81	19.81
11	19.22	20.68	20.87	19.71	19.22	19.9	19.81	19.9	20	19.71
12	19.03	20.68	20.78	19.9	19.42	19.81	19.42	20.49	20.39	19.42
13	19.32	21.07	20.39	19.71	19.42	19.61	19.22	20.49	19.81	19.61
14	18.93	20.39	20	19.42	18.74	20	18.83	20.49	20.29	19.22
15	18.83	20.68	20.19	20	19.22	19.42	19.22	20.29	19.9	18.93
16	18.64	20.87	20.49	19.61	19.13	19.71	19.03	19.81	20.19	19.03
17	18.74	21.26	20.68	19.13	19.13	19.51	18.35	20.1	20.19	19.32
18	18.74	20.58	20.19	19.22	19.22	19.42	18.93	20	20.1	19.51
19	18.64	20.49	20.49	19.51	19.42	19.32	19.13	20.39	20.19	19.51
20	18.74	21.17	20.49	19.22	20.1	20	19.13	20.29	20	19.9
Ortalama:	19.22	20.87	20.55	19.60	19.37	19.68	19.4	20.10	20.13	19.55
STD	0.41	0.26	0.26	0.25	0.31	0.24	0.45	0.29	0.27	0.30

Tablo 3.24'e bakıldığında kimyasal ve ısıl işlem görmemiş naylon 6 liflerinin ortalama lif çapı 20 ± 0.3 µm'dur. 120 dk süre sonunda 16.81 ± 0.05 µm olmuştur. Kullanılan metal halojen tuzlarının etkisi sayesinde uzun stabilizasyon süresi olan 120 dk'nın lif çapındaki düşüş PAN ve viskoz rayonun lif çapındaki düşüşe göre daha az olmuştur. Halojen grubu tuzlarının metal katkılı halojen tuzlarına göre lif çapındaki düşüşü daha fazla yaptığı düşünülebilir.

Tablo 3.24. Stabilize olmuş %1 $FeCl_3$ emdirmeli naylon 6'nın lif kalınlığı (µm)

Stabilizasyon zamanı (dk)	Lif çapı (µm)	Lif çapı değişimi (%)
Ham naylon 6	20 ± 0.3	----
30	17.23 ± 0.1	-13.85
60	17.05 ± 0.29	-14.75
90	16.93 ± 0.28	-15.35
120	16.81 ± 0.05	-15.95

3.4.3. Viskoz Rayon Lif Kalınlığı

Viskoz rayon liflerinin kesiti yuvarlak olmadığı için lif kalınlığı terimi kullanılmıştır. Ham viskoz rayon liflerinin ortalama kalınlığının 22.53 ± 0.12 µm olarak bulunmuştur (Tablo 3.25).

Tablo 3.25. Ham viskoz rayonu lif çapı (µm)

ÖLÇÜM NO	1. NUMUNE	2. NUMUNE	3. NUMUNE	4. NUMUNE	5. NUMUNE	6. NUMUNE	7. NUMUNE	8. NUMUNE	9. NUMUNE	10. NUMUNE
1	24.27	23.3	22.04	21.46	21.17	22.52	21.94	22.62	21.65	21.84
2	24.27	23.4	22.23	21.26	21.75	22.62	22.72	22.23	22.23	21.84
3	24.08	23.11	22.23	21.26	21.84	22.82	22.72	22.62	21.94	21.75
4	24.27	23.11	22.52	21.55	21.46	23.01	22.82	22.62	21.75	21.36
5	24.08	23.4	22.82	21.84	21.55	22.82	22.82	22.43	22.33	20.97
6	24.47	23.98	22.52	21.75	21.17	23.4	22.72	23.3	21.94	21.07
7	24.27	23.3	22.82	22.04	21.75	23.01	22.43	22.43	21.94	21.36
8	23.98	23.69	23.01	21.55	21.65	23.2	22.43	22.14	21.75	21.17
9	24.76	23.3	22.23	22.04	22.14	23.3	22.43	22.14	21.84	21.46
10	24.47	23.88	23.01	22.04	22.62	23.11	22.52	22.23	21.84	21.36
11	24.66	23.5	23.01	21.94	21.75	22.82	21.94	21.94	22.43	21.26
12	24.47	23.5	23.5	21.46	21.84	22.82	22.43	21.75	22.52	21.55
13	24.17	23.3	23.11	21.84	22.04	22.23	22.33	21.84	22.72	20.87
14	24.76	24.76	23.4	22.14	21.94	22.43	22.62	22.52	22.91	21.26
15	23.98	23.79	23.4	21.84	21.46	22.14	22.33	22.14	22.82	21.26
16	24.37	24.08	23.59	21.46	21.94	21.46	22.72	22.14	22.62	20.97
17	24.17	24.47	23.5	21.65	21.36	21.46	22.82	21.94	22.52	20.87
18	23.98	23.79	23.79	21.17	21.84	21.84	22.62	22.04	22.72	21.36
19	24.37	23.2	23.79	21.65	22.33	21.46	21.94	21.65	23.01	20.78
20	24.56	23.88	23.4	21.94	22.23	22.33	22.91	21.46	22.72	20.97
Ortalama X :	**24.32**	**23.64**	**22.99**	**21.69**	**21.79**	**22.54**	**22.51**	**22.21**	**22.31**	**21.27**
Standart Sapma S:	**0.25**	**0.45**	**0.55**	**0.29**	**0.37**	**0.61**	**0.30**	**0.42**	**0.44**	**0.32**

Tablo 3.26'da stabilize olan liflerin ısıl işlem süreleri arttıkça lif kalınlığında azalma olmuştur. Isıl işlem ve kimyasal işlem görmemiş viskoz rayonun lif kalınlığı 22.53±0.12 µm'dir. 30 dk bekleme süresinde 16.28±0.21 µm kalınlığa düşmüştür. Stabilizasyon süresi arttıkça yanmazlık özelliği kazandığı gözlenmiştir.

Tablo 3.26. %3 Amonyum sülfamat+%0.75 üre-viskoz rayon stabilize lifler

Stabilizasyon zamanı (dk)	Lif kalınlığı (µm)	Lif kalınlığı değişim (%)
Ham viskoz rayon	22.53 ± 0.12	------
5	18.30 ± 0.78	-18.77
10	17.80 ± 0.30	20.99
15	17.40 ± 0.18	22.77
20	17.22 ± 0.26	23.57
25	16.42 ± 0.06	27.12
30	16.28 ± 0.21	27.74

3.5. Yoğunluk Deneyleri

Ham ipliklerin yoğunluk değerleri kesinlik oluşturması açısından iplik bobininin alındığı firmadan öğrenilmiştir. Deneysel çalışmalar sırasında laboratuvar ortamında da test edilerek firmanın bilgisi ile aynı sonucu vermiştir. 2 veya 3 cm boyutunda 6 tane parça iplikten kesilerek 14 ml'lik plastik tüplerde bulunan yoğunluk sıvıları içine 6 tane atılmaktadır. Oda sıcaklıkta hazırlanan yoğunluk sıvıları izopropil alkol yoğunluğu ($\rho_1 = 0.79$ gr/cm^3) ve perkloretilen yoğunluğu ($\rho_2 = 1.61$ gr/cm^3) sıvılarının bir kombinasyonudur. Karıştırılan bu iki sıvı santifirüj cihazına yerleştirildikten sonra 30 dk 3000 dev/dk boyunca döndürülerek karıştırılmaktadır. Yoğunluk sıvılarının homojen olarak karıştırılabilmesi önemlidir. Santifürüje konulmadığından tam karışmadığı için istenilen değerin bulunması zorlaşacaktır. 14 ml'lik tüpün içinde 2 veya 3 cm boyutundaki 6 tane hazırladığımız ipliklerin çoğu tüpün ortasında kaldığı zaman tüpün içindeki sıvını yoğunluğuna eşit olacaktır. Liflerinin yoğunluğunun belirlenmesinde kullanılan bu yöntem tekstil sektöründe yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

$$\rho_{kar} = \frac{V_1.\rho_1 + V_2.\rho_2}{V_1 + V_2} \tag{3.7}$$

Karışım sıvılarının hacimlerinin belirlenmesinde Denklem (3.7) kullanılmaktadır [421]. 200-250°C'de farklı sürelerde yapılan stabilizasyon işlem basamakları verilmiştir. PAN, Naylon 6 ve viskoz rayon ipliklerinin stabilizasyonu sonucunda yoğunluk ölçüm deneyleri yapılmıştır.

Ölçümler literatürden kimyasal ve ısıl işlem görmemiş ipliklerin yoğunları bulunarak tekrardan ölçülmüştür. Stabilizasyon sonucunda liflerde yoğunluk artışları olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni de bekleme süresi arttıkça ortamdan oksijen yüklemesi polimerde arttığından dolayı yoğunluğu arttırmaktadır. Aynı zamanda düz zincirden çapraz bağlanmalar ile halkalaşmaya başlanması sonucunda da liflerin yoğunluğunu arrtırdığı literatür araştırmalarının desteği ile düşünülmektedir.

3.5.1. PAN'nın Yoğunluk Testleri

Yoğunluk deneyiiçin 10 cm boyutunda 14 ml'lik cam tüpler kullanılmıştır. Cam tüpün ortasına toplanıp sabit durursa iplik numunelerinin yoğunluğu istediğimiz yoğunluk olacaktır. Tablo 3.27'de ham PAN liflerinin yoğunluğu 1.18 gr/cm^3 olarak ölçülmüştür.

Tablo 3.27. PAN'nın stabilizasyon sonrasındaki yoğunluk değerleri

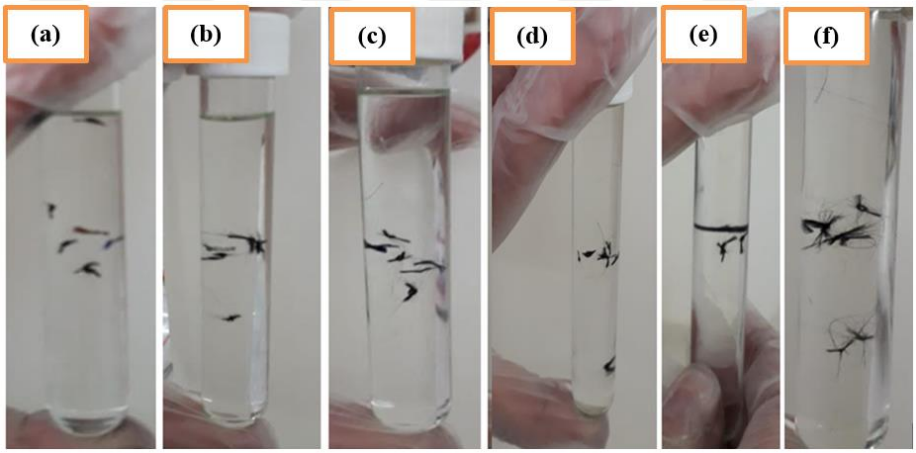
Stabilizasyon zamanı (dk)	**Yoğunluk değeri (gr/cm^3)**
Ham PAN	1.18
5	1.22 ± 0.04
15	1.25 ± 0.03
30	1.26 ± 0.06
45	1.35 ± 0.03
60	1.36 ± 0.5
75	1.40 ± 0.04

Ham PAN'nın yoğunluk ölçümü Şekil 3.40'da gösterilmiştir.



Şekil 3.40. Ham PAN ipliğinin yoğunluk ölçümü

75 dk bekleme zamanında 1.40 ± 0.04 gr/cm^3 olarak ölçülmüştür. İpliklerin tüp içindeki konumları tolerans değerlerini belirtmektedir (Şekil 3.41).



Şekil 3.41. PAN konumu: (a) 5 dk (b) 15 dk (c) 30 dk (d) 45 dk (e) 60 dk (f) 75 dk

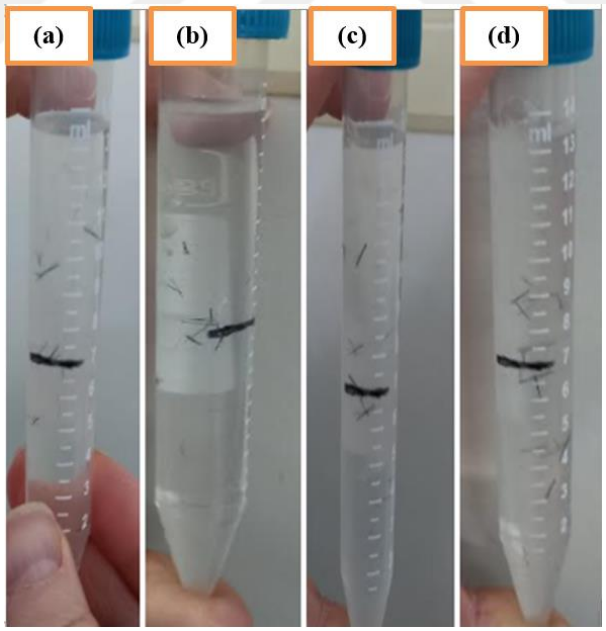
3.5.2. Naylon 6'nın Yoğunluk Testleri

Tablo 3.28'de ham naylon 6 liflerinin yoğunluğu 1.14 gr/cm^3 olarak ölçülmüştür. 120 dk bekleme zamanında 1.35 ± 0.05 gr/cm^3 olarak ölçülmüştür.

Tablo 3.28. Naylon 6'nın stabilizasyon sonrasındaki yoğunluk değerleri

Stabilizasyon zamanı (dk)	**Yoğunluk değeri (gr/cm^3)**
Ham Naylon 6	1.14
30	1.30 ± 0.05
60	1.32 ± 0.03
90	1.33 ± 0.04
120	1.35 ± 0.05

İpliklerin tüp içindeki konumları tolerans değerlerini belirtmektedir (Şekil 3.41).



Şekil 3.42. Naylon 6 ipliklerin konumu: (a) 30 dk, (b) 60 dk, (c) 90 dk, (d) 120 dk

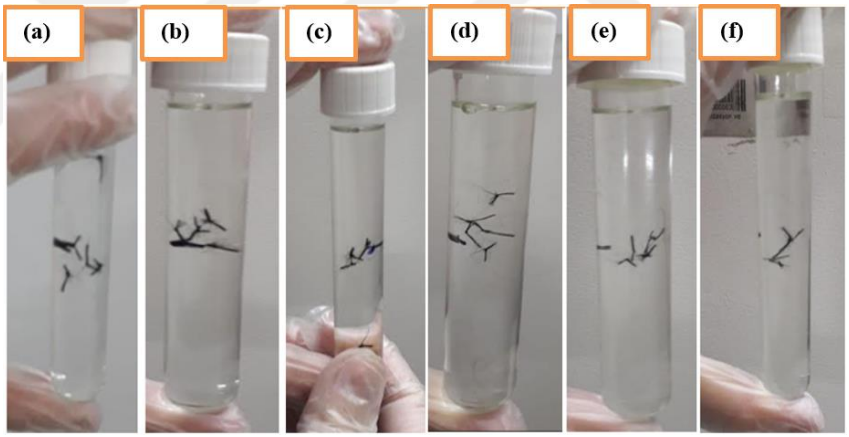
3.5.3. Viskoz Rayon'un Yoğunluk Testleri

Tablo 3.29'da ham viskoz rayon liflerinin yoğunluğu 1.5 gr/cm^3 olarak ölçülmüştür. 30 dk stabilizasyon süresinde 1.73 ± 0.04 gr/cm^3 olarak ölçülmüştür.

Tablo 3.29. Stabilize viskoz rayon numunelerin yoğunluk değerleri

Stabilizasyon süresi (dk)	Yoğunluk değerleri (gr/cm^3)
Ham viskoz rayon	1.5
5	1.6 ± 0.04
10	1.65 ± 0.03
15	1.68 ± 0.06
20	1.69 ± 0.03
25	1.70 ± 0.5
30	1.73 ± 0.04

İpliklerin tüp içindeki konumları tolerans değerlerini belirtmektedir (Şekil 3.43). Stabilizasyon süresi arttıkça yoğunluğun arttığı gözlenmiştir.



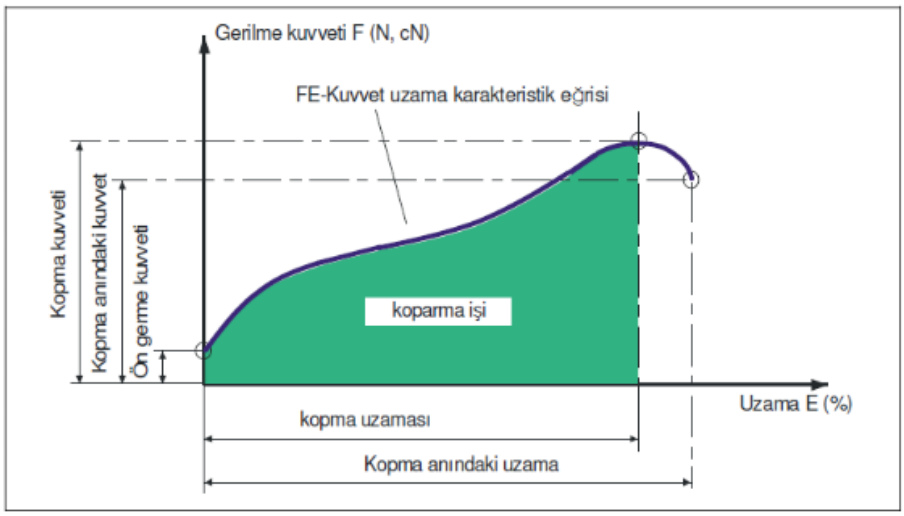
Şekil 3.43. Viskoz rayon ipliklerin konumu: (a) 5 dk, (b) 10 dk, (c) 15 dk, (d) 20 dk, (e) 25 dk, (f) 30 dk

3.6. Mukavemet Ölçümleri

Mukavemet testleri numunelerin; çekme kuvveti, kopma uzaması, çekme dayanımı ve elastik modülü mekanik özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Mukavemet testleri, en uygun test hızı (mm/dk) ve çene mesafesi (mm) belirlenmiştir. İki çene arasına yerleştirilen ipliğe gittikçe belirli hızda artan kuvvet uygulanır. Uygulanan bu kuvvetin etkisiyle iplikte uzama görülür ve kopar. Kuvvet-uzama eğrisinin (Şekil 3.44) altında

kalan alan, malzemeyi koparmak için harcanan enerjiyi, diğer bir deyişle kopma işini verir. Kopma değeri bize malzemenin sağlamlığı hakkında bilgi vermektedir [244].

- **Kopma mukavemeti:** İpliğin koptuğu andaki kaydedilen yük miktarıdır.
- **(%) Uzama:** İpliğin kuvvet etkisinde başlangıç uzunluğuna göre artış miktarıdır. % olarak ifade edilir.
- **Elastik uzama:** Elastik bölgede yük malzeme üzerinden kaldırıldığında malzeme orijinal uzunluğuna veya en yakın değerine geri döner. Bu bölgede kalıcı hasar olmaz. Bu bölgede kuvvetin uzamaya oranına elastik modülü veya young modülü adı verilmektedir.
- **Elastik (Young) modülü:** Kuvvet-uzama eğrisinin eğimidir. Elastik bölgede gerilme altında alzemenin uzamaya karşı gösterdiği direnç olarak adlandırılır.
- **Plastik uzama:** Malzeme dayanabildiği maksimum kuvvet değerinden sonra elastik bölgeden çıkar. Plastik bölgede, malzeme akma davranışı göstererek elastik davranışını kaybeder. Artık uzama miktarının büyük kısmı kalıcıdır ve numune eski haline geri dönmez.



Şekil 3.44. Mukavemetin karekteristik bölgeleri [105, 120, 422]

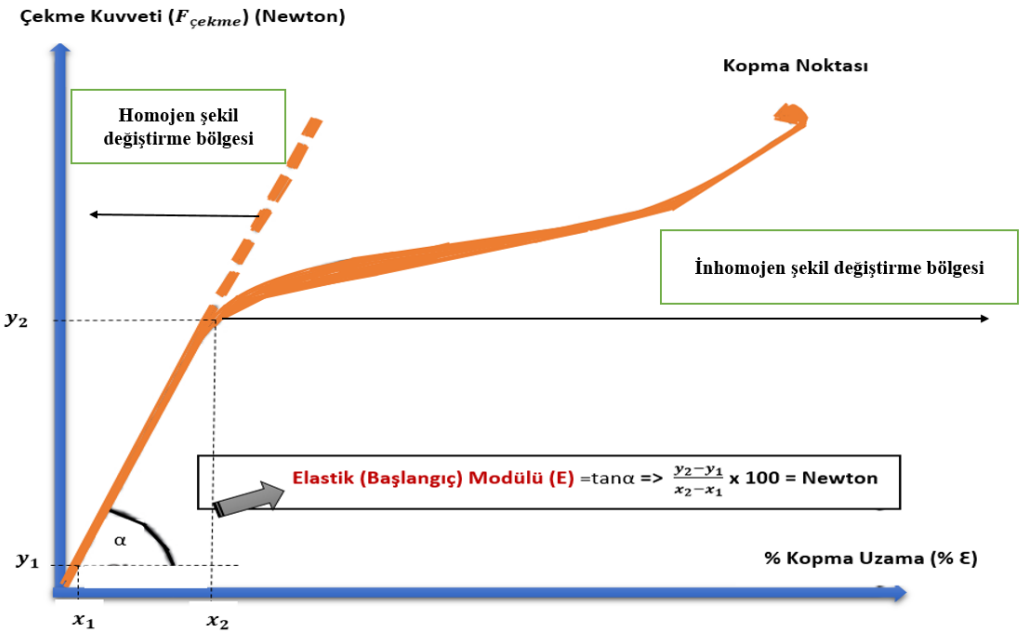
20 koparma ile yapılan mukavemet testinden elde edilen 20 değerin N/tex ve GPa olarak çekme mukavemeti ve baslangıç modülleri hesaplanmıştır. Yapılan tüm testler 26

mm çene mesafesi, 13 mm/dk test hızı ve 0.1 N ön yük değerleri ile yapılmıştır. % 50 çekme oranı ile yapılan mukavemet testinden kuvvet (N)-uzama (%) grafikleri elde edilmiştir. GPa birimini hesaplarken kullanılan ipin yoğunluk (ρ = gr/cm^3) değerlerini de hesaba katılmıştır (Denklem 3.8).

$$\text{Çekme mukavemeti (Gpa)} = \frac{\text{Maksimum çekme kuvveti (N)}}{\text{İplik numarası (Tex)}} \text{ x İpin yoğunluğu} \qquad (3.8)$$

Tez çalışmamızda çekme mukavemeti, MPa cinsinden alınmıştır (Denklem 3.9).

$$\text{Çekme mukavemeti (MPa)} = \frac{\text{Maksimum çekme kuvveti (N)}}{\text{İplik numarası (Tex)}} \text{ x İpin yoğunluğu x1000} \qquad (3.9)$$



Şekil 3.45. Çekme kuvveti - % Kopma uzama grafiği

Kopma uzaması, malzemenin sünekliğinin ölçümünün yanı sıra, kalitesi hakkında bize bilgi verdiği için de önemli bir kavramdır. Mukavemet cihazından elde edilen değerleri Easy plot grafik çizme programında çizildikten sonra elde edilen x ve y değerleri ile Elastik modül değeri aşağıdaki formül ile excel' de hesaplanmıştır. x_1 ve y_1 değerleri bize elastik modülün başlangıç noktasını vermektedir. Plastik deformasyon başlamadan önceki elastik modül sınırının koordinat değerlerini göstermektedir (Şekil 3.45).

Bir malzemenin kopuncaya veya kırılıncaya kadar dayanabildiği en yüksek çekme gerilmesi, çekme kuvveti tarafından bulunur. % Kopma uzaması Denklem 3.10'da

verilmiştir. Denkelm 3.11 ve Denklem 3.12'de elastik (başlangıç) modülü GPa cinsinden bulmak için de kullanır.

$$\%\ \text{Kopma Uzaması}=\left(\frac{\text{Son Uzunluk}-\text{İlk Uzunluk}}{\text{İlk Uzunluk}}\right)x100 \quad (3.10)$$

$$\text{Elastik Modül (N)} = \tan\alpha \Rightarrow \frac{y_2-y_1}{x_2-x_1} \text{ x } 100 \quad (3.11)$$

$$\text{Elastik (başlangıç) modül (Gpa)} = \frac{\text{Elastik (başlangıç) modülü (N)}}{\text{İplik numarası (Tex)}} \text{ x İpin yoğunluğu} \quad (3.12)$$

İplik mukavemeti ipliğin kopmaya karşı direnimini belirtir ve direkt olarak kumaşın yırtılmaya karşı dayanımını etkiler. Bu da karbon lif katkılı kompozitler için önemli bir detaydır. Çekme kuvveti ise stabilizasyon (oksidasyon) süresine bağlı olarak sonuçlarda azalma göstermiştir. Cihazın ürettiği gerilme oranını ise Denklem 3.13'ten hesaplanmaktadır.

$$\text{Gerilme Oranı} \Rightarrow \frac{\text{Test hızı } \left(\frac{\text{mm}}{\text{dk}}\right)}{\text{Çene mesafesi (mm)}} \text{ x } 100 \quad (3.13)$$

Stabilizasyon işleminde degrasyon (bozunma) ve zincirler arasında çapraz bağlanma aynı anda birlikte olabilmektedir. Bazen stabilizasyon parametrelerinden dolayı degradasyonunun daha fazla veya çapraz bağlanmanın daha fazla olduğu zamanlar vardır. Degrasyon reaksiyonu ağır basarsa polimer zincirleri arasında zayıflama olur ve ipliğin mukavemetinde düşme gözlenir. Zincirler arasında çapraz bağlama reaksiyonu baskın olursa daha sağlam bir moleküler yapı oluşarak iplik mukavemeti artmaktadır. Kimyasal ön işlem uygulana deneysel setlerde çapraz bağlanma reaksiyonu baskın olduğundan dolayı referans olarak alınan ham numune değerlerinin mukavemetine göre artış görülmüştür. Stabilizasyon ipliğin mukavemetinin düşüşü normal ve beklenen bir durumdur. Karbonizasyon adımında çapraz bağlanma reaksiyonları artacağı için mukavemet değeri de artacaktır.

Elastik modülü Newton cinsinden EasyPlot yazılımından bulunmuştur. Koparmanın kaynak kodları (ASCII) EasyPlot programı ile açılıp ardından grafik üzerinden elastik bölge belirlenmiştir. Belirlenen bu bölgenin doğrusu çizilip eğimi belirlenmiştir. Bulunan bu değer 100 ile çarpılarak birim uzamaya karşı gösterdiği mukavemet değerini bulmuştur. Bulunan bu değer iplik numarasına bölünür ve ardından ipliğin yoğunluğu ile çarpılır bu işlemler sonucunda numunelerin elastik modülü bulunmuştur.

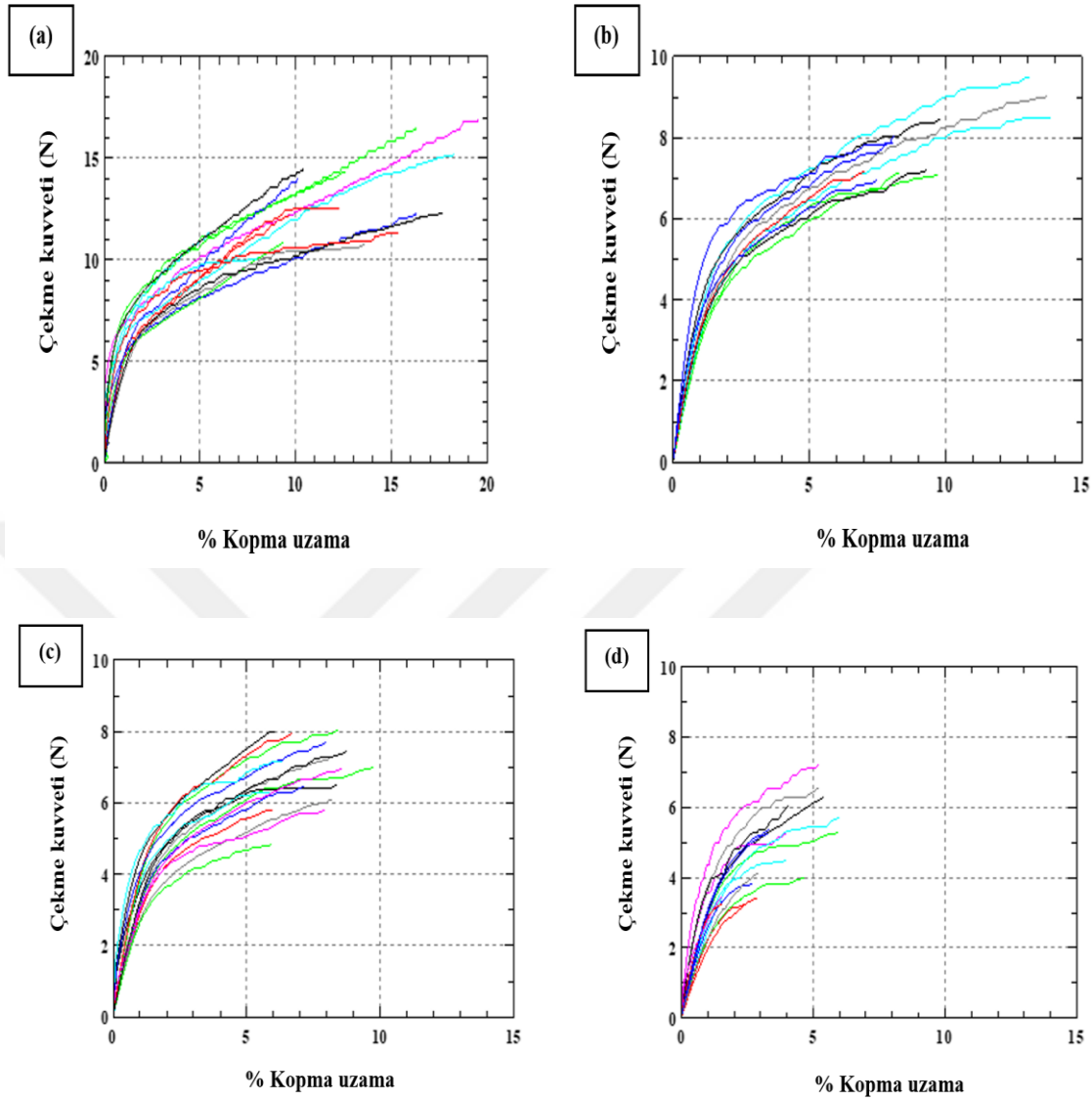
3.6.1. PAN'nın Mukavemet Ölçümü

Stabilize PAN ipliğinin çekme mukavemetindeki düşüş ham numune ile kıyaslandığında yaklaşık %30 kadar olmalıdır [52, 423]. Ham PAN liflerine farklı gerilme oranı ve çene mesafesinde işlem uygulanmıştır. Tablo 3.30'da test hızı yavaşladıkça % gerilme oranı azalmıştır. Gerilimdeki dalgalanma, daha yüksek bir gerinim oranında azalmıştır.

Tablo 3.30. Farklı gerinim oranlarında ham PAN'ın mekanik özellikleri

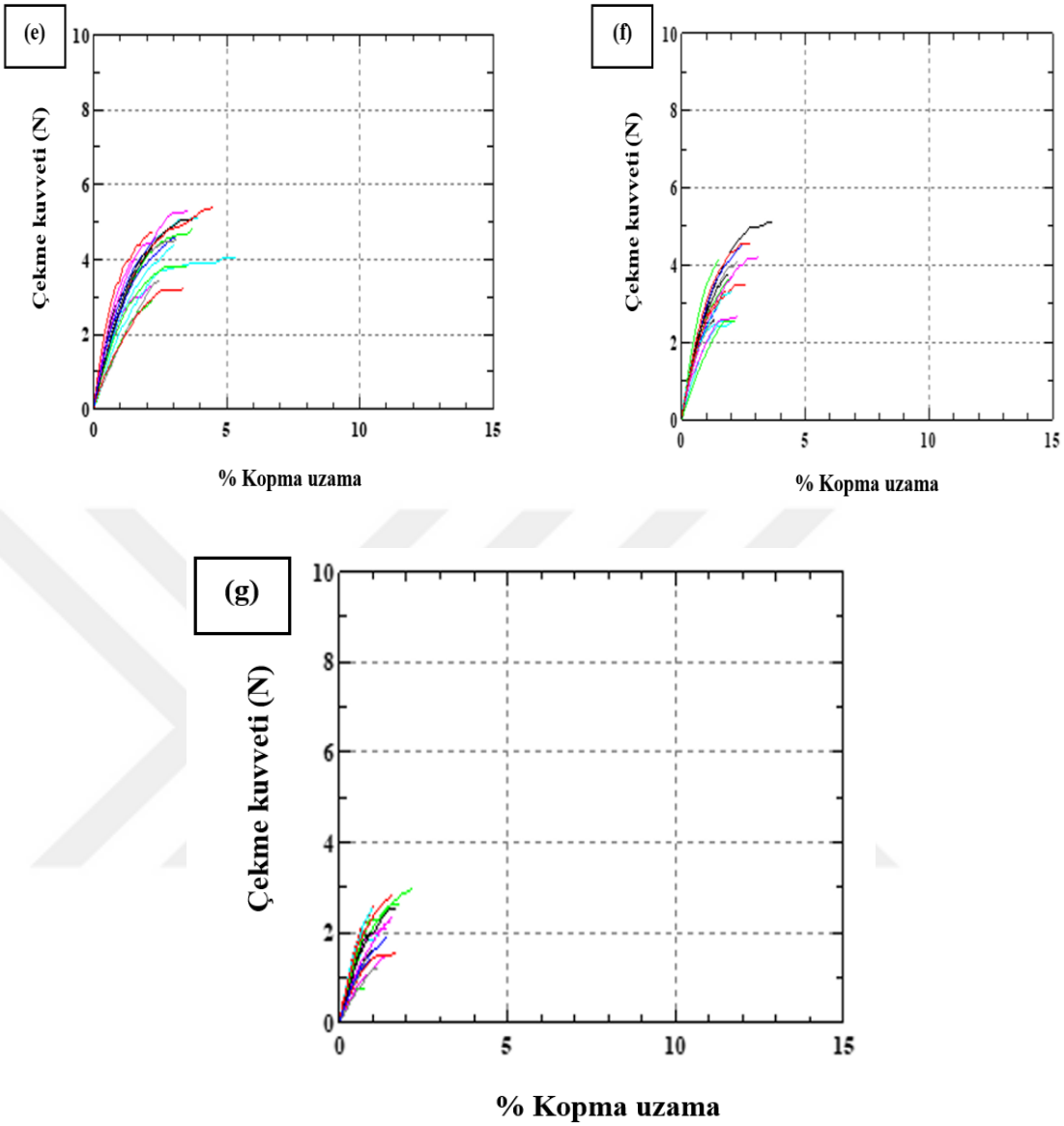
Gerilme oranı (%)	Çene mesafesi (mm)	Test hızı (mm/dk)	Çekme kuvveti (N)	Çekme mukavemeti (MPa)	Kopma uzaması (%)	Elastik modül (N)	Elastik modül(GPa)
100	20	20	14.30 ± 1.51	282.66 ± 29.92	8.16 ± 1.99	849.9 ± 148.07	16.8 ± 2.93
75	20	15	13.64 ± 1.95	269.63 ± 38.50	10.37 ± 2.51	863.75 ± 124.15	17.08 ± 2.45
50	20	10	13.23 ± 3.12	261.68 ± 61.78	9.74 ± 2.63	798.85 ± 126.52	15.79 ± 2.5
25	20	5	12.83 ± 1.52	253.74 ± 30.06	10.87 ± 3.57	717.2 ± 122.17	14.18 ± 2.42
15	20	3	12.66 ± 1.68	250.29 ± 33.26	9.63 ± 3.03	771.85 ± 60.68	15.26 ± 1.2
5	20	1	12.55 ± 1.08	248.08 ± 21.36	8.36 ± 1.63	824.5 ±47.59	16.3 ± 0.94

Stabilizasyon PAN numunelerin mukavemet analizinde 20 mm çene mesafesi ve 5 mm/dk gerinim test hızındaki gerilme oranı % 25 olup ön gerilim 0.05'tir. Optimum değerleri kullanılmıştır. Şekil 3.46'da mukavemetinde azalmaların stabilizasyon süresine bağlı olduğu görülmektedir.



Şekil 3.46. Stabilize PAN çekme kuvveti-% kopma uzaması: (a) Ham PAN, (b) 5 dk bekleme süresi, (c)15 dk bekleme süresi, (d)30 dk bekleme süresi

Stabilizasyon süresi 45, 60 ve 75 dk'ya çıkıldığında ise çekme kuvveti ile % kopma uzamasının azaldığı görülmüştür (Şekil 3.47). Kopma uzaması azaldıkça elastik modül de azalmaktadır. Beraberinde çekme kuvveti de azalmaktadır. Stabilizasyon süresinin artması ile numunelerin çekme mukavemeti azalmıştır.



Şekil 3.47. Stabilize PAN çekme kuvveti-% kopma uzaması: (e) 45 dk bekleme süresi, (f) 60 dk bekleme süresi, (g) 75 dk bekleme süresi

%5 amonyum bromür emdirmeli stabilize PAN ipliğinin çekme mukavemetinin 5 ile 30 dakikalık stabilizasyon süreleri arasında %20 azaldığı sonucuna varılmıştır. Çekme mukavemetinin 30 ile 60 dakika arasında stabilizasyon süreleri arasında %9.1 oranında azalmıştır. Çekme mukavemetinin 60 ile 75 dakika arasında ise +%2.5 artmıştır. Sonuç olarak 60 dakikaya kadar polimerin kristal yapıları bozulur ve amorfizasyon süreci başlar. 75 dakika boyunca amorf yapının bir kısmı halka yapısına dönüşür. Bu aşamada halka yapısının çekme mukavemetini arttırdığı düşünülmektedir. Ham PAN ipliğinin elastik modülü 14.18 GPa'dır. Kimyasal emdirmeli PAN ipliğine uygulanan 5 dakikalık

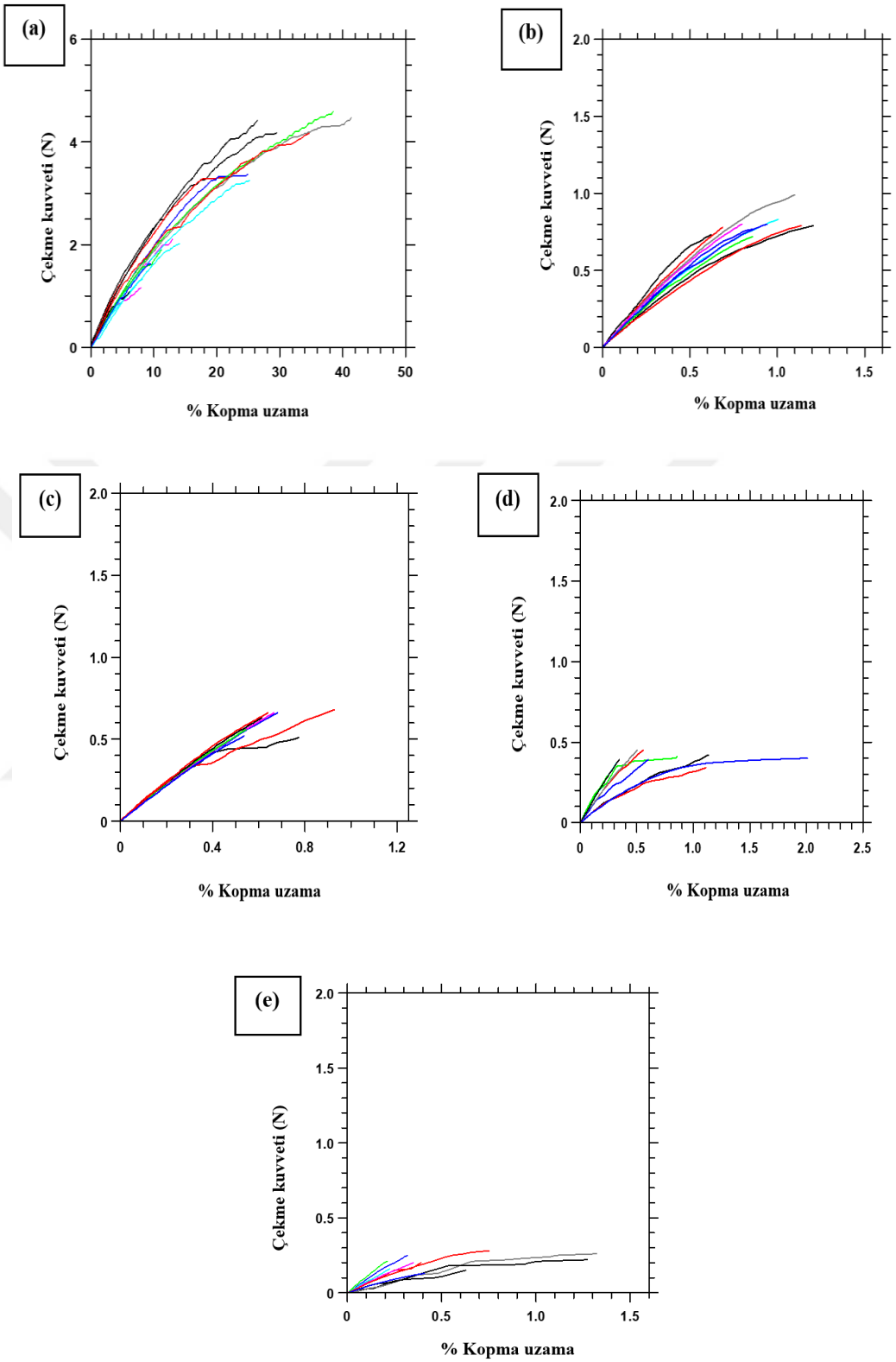
çok aşamalı stabilizasyondan sonra 13.25 GPa'ya düşmüştür. Ani bir düşüş olmadığı gözlenmiştir. Elastik modüller incelendiğinde; 0 ile 45 dakika arasında kademeli bir azalma olmuştur. 45 ile 60 dakika arasında biraz artmış, 60 ile 75 dakika arasında önemli bir artış olmuştur. Moleküler yapıdaki halkalaşma arttıkça kopma uzama yüzdesi azalmıştır. Stabilizasyon sıcaklığı ve stabilizasyon süresine bağlı olarak çekme mukavemeti (MPa), kopma uzaması (%) ve elastik modül (GPa) azalmıştır. Amorf bölgedeki yönlendirilmiş moleküler zincirlerin çözülmesiyle mekanik özellikleri olumsuz etkileyerek azalma meydana gelmiştir. Isıl ve kimyasal işlem görmemiş ham PAN numunesine göre stabilize PAN numuneleri ısının etkisiyle % kopma uzamasında azalmalar olmuştur (Tablo 3.31).

Tablo 3.31. Stabilize PAN numunelerin mukavemet ölçümleri

Stabilizasyon Süresi (Dakika)	Çekme kuvveti (N)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Maksimum (Kopma) uzaması (%)	Başlangıç (Elastik) Modulü (N)	Başlangıç (Elastik) Modulü (GPa)
Ham PAN	12.83 ±0.52	253.74 ±30.06	11.87 ±3.57	717.2 ±122.17	14.18 ±2.42
5	7.71 ±1.14	158.61 ±23.50	6.81±1.03	644.15 ±73.37	13.25 ±1.51
15	5.80 ±1.16	126.20 ±25.35	4.29 ±1.11	592 ±63.31	12.89 ±1.38
30	4.91 ±0.7	107.8 ±15.39	2.89 ±0.95	561.45 ±51.51	12.34 ±1.13
45	3.87 ±0.69	94.79 ±16.88	1.83 ±0.55	481.55 ±47.33	11.78 ±1.16
60	3.43 ±0.87	84.81 ±21.42	1.35 ±0.45	478.10 ±73.61	11.81 ±1.81
75	3.32 ±0.72	91.14 ±19.80	1.30 ±0.26	466.40 ±76.68	12.79 ±2.10

3.6.2. Naylon 6'nın Mukavemet Ölçümü

Stabilizasyon Naylon 6 numunelerin mukavemet analizinde 20 mm çene mesafesi ve 5 mm/dk gerinim test hızındaki gerilme oranı % 25 olup ön gerilim 0.0.5'tir. Optimum değerleri kullanılmıştır (Şekil 3.48).



Şekil 3.48. %1 $FeCl_3$-Naylon 6 ipliklerinin stabilizasyon şartları (245°C'de 0.3°C/dk): (a) Ham Naylon 6 (b) 30 dk; (c) 60 dk; (d) 90 dk ; (e) 120 dk

Isıl ve kimyasal işlem görmemiş ham Naylon 6 numunesine göre stabilize numuneleri ısının etkisiyle % kopma uzamasında azalmalar olmuştur (Tablo 3.32).

Tablo 3.32. Stabilizeli Naylon 6 numunelerin mukavemet ölçümleri

Stabilizasyon süresi (dakika)	Çekme kuvveti (N)	Çekme mukavemeti (MPa)	Maksimum (Kopma) uzaması (%)	Başlangıç (Elastik) modülü (N)	Başlangıç (Elastik) modülü (GPa)
Ham Naylon 6	3.01±1.36	216.85±97.84	22.05±13.41	267.15±124.19	19.24±8.94
30	0.8±0.07	82.64±7.64	0.93±0.19	120.54±16.10	12.44±1.66
60	0.59±0.09	65.78±9.8	0.73±0.19	107.24±23.67	11.94±2.63
90	0.39±0.05	44.52±5.56	0.74±0.54	100.27±21.65	11.42±3.6
120	0.21±0.05	26.74±6.37	0.59±0.41	60.96±24.9	7.91±3.23

İşlenmemiş ham Naylon 6, 216.85 MPa'da en yüksek gerilme mukavemetine sahiptir. %1 $FeCl_3$ sulu sulu çözeltide emdirilen numunelere stabilizasyon işlemi uygulanmıştır. 30 dakikalık stabilize Naylon 6 liflerinin gerilme mukavemeti 82.64 MPa'dır ve yoğunluğu 1.30 gr/cm^3'tür. 120 dakikalık stabilize Naylon 6 liflerinin gerilme mukavemeti 26.74 MPa'dır ve yoğunluğu 1.35 gr/cm^3 olarak bulunmuştur. Deney sonucunda, stabilizasyon süresi arttıkça yoğunluğun arttığı ve çekme mukavemetinin de azaldığı görülmüştür.

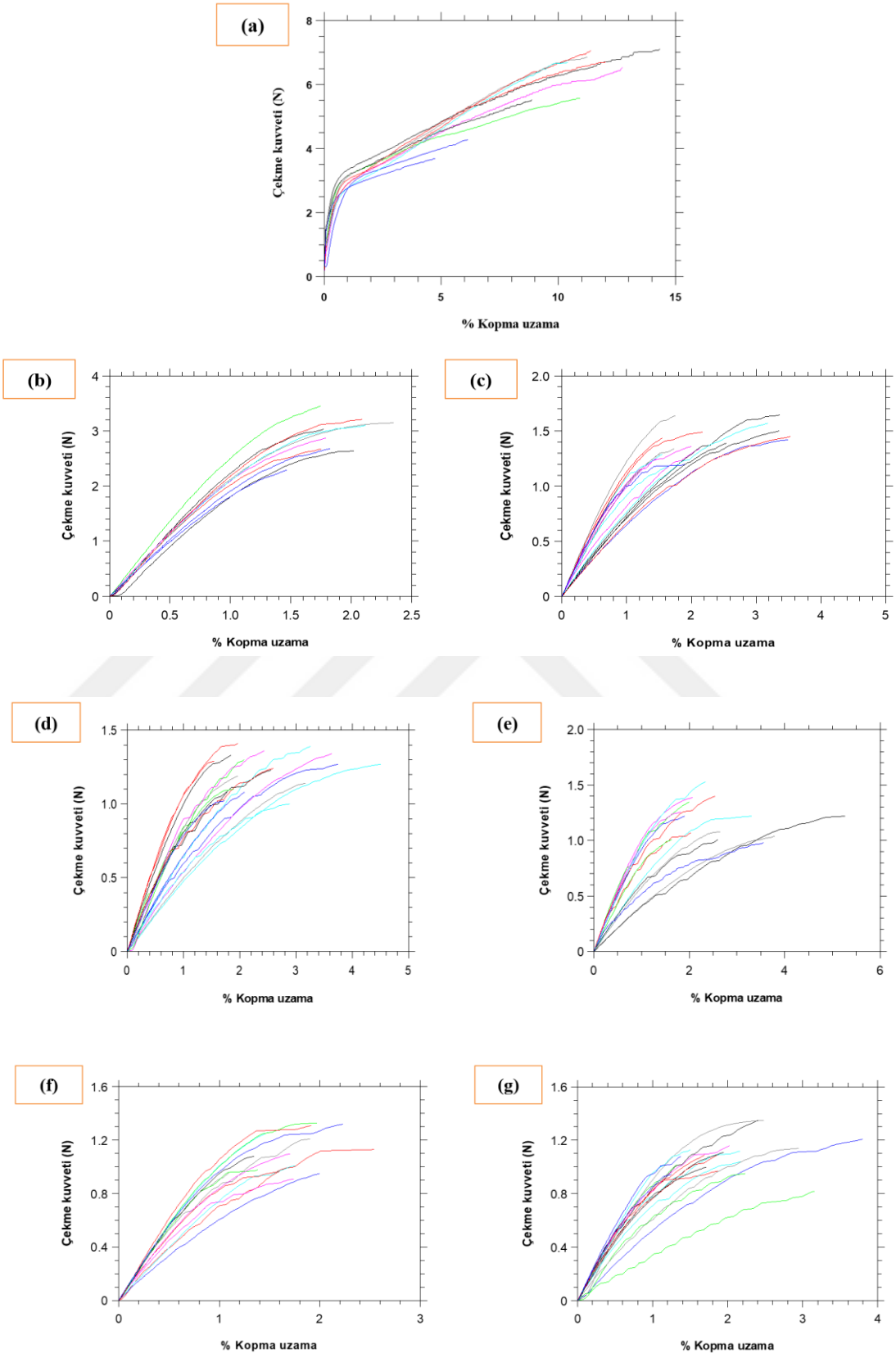
3.6.3. Viskoz Rayonun Mukavemet Ölçümü

Stabilizasyon viskoz rayon numunelerin mukavemet analizinde 20 mm çene mesafesi ve 5 mm/dk gerinim test hızındaki gerilme oranı %25 olup ön gerilim 0.0.5'tir. Optimum değerleri kullanılmıştır. Ham numuneye göre % kopma uzaması ile çekme kuvveti (N) değerlerinde azalma olmuştur (Tablo 3.33).

Tablo 3.33. Stabilize Viskoz rayon numunelerin mukavemet ölçümleri

Stabilizasyon Süresi (Dakika)	Çekme kuvveti (N)	Çekme mukavemeti (MPa)	Maksimum kopma uzaması (%)	Elastik modulü (N)	Elastik modulü (GPa)
Ham Viskoz rayon	5.65±1.27	278.19±62.40	10.89±2.83	162.85±37.88	8.02±1.87
5	2.93±0.28	235.57±22.45	2.03±0.53	220.38±34.81	17.75±2.80
10	1.40±0.14	119.09±11.85	2.58±1.02	101.04±29.82	8.57±2.53
15	1.21±0.13	114.99±0.8	2.5±0.85	85.98±25.85	8.16±2.45
20	1.16±0.17	101.9±14.69	2.5±0.98	94.84±28.25	8.33±2.48
25	1.15±0.22	111.89±21.47	1.75±0.36	111.35±17.55	10.81±1.7
30	1.07±0.13	110.77±13.90	2.03±0.68	98.44±19.62	10.17±2.02

İşlenmemiş (ham) ve %3 Amonyum sülfamat + %0.75 üre sulu çözeltiside emdirilmiş-stabilize edilmiş viskoz rayon liflerin çekme mukavemeti değerleri Tablo 3.33'te sunulmuştur. 150-245°C sıcaklık aralığında çoklu adımda ısıl işlem yapılmıştır. Ham viskoz rayon ipliğin çekme mukavemeti 278 Mpa iken 5 dakikalık termal olarak stabilize edilmiş numunenin çekme mukavemeti 235.57 Mpa'a kadar gerilemiştir. Çekme mukavemetinde yaklaşık %15.47'lik bir düşüş göstermiştir. 20 dk beklemede çekme mukavemeti 110.77 Mpa'dır ve ham ipliğe göre çekme mukavemeti değerinde % 60.15'lik keskin bir düşüş olmuştur. Polimer zincirlerinde önemli ölçüde enerji kaybından dolayı çekme mukavemetinin azalmasının ana sebebi olmuştur. 20 dk bekleme süresinden 25 dk bekleme süresine çıkıldığında ise 111.89 Mpa değeri elde edilmiştir ve 20 dk bekleme süresine göre yaklaşık %9.8'lik çekme mukavemetinde artış olmuştur. Elastik modülü 5 ile 20 dk arasında düşmektedir. 25 dk bekleme süresinden sonra elastik modülünün çıktığı gözlenmiştir. Moleküller arası çapraz bağlama reaksiyonlarının diğer bekleme sürelerine göre daha optimizeli şekilde olduğu düşünülmektedir (Tablo 3.33). Şekil 3.49 incelendiğinde ise çekme kuvveti ile % kopma uzaması mevcuttur. Stabilizasyon süresi boyunca ısının etkisi ile % kopma uzama da düzenli bir azalış olurken 5 dk bekleme süresindeki % kopma uzamasında ham ipliğe göre % 81.36'lık bir azalış olmuştur. 10, 15 ve 20 dk bekleme sürelerinde ise 5 dk bekleme süresine göre % kopma uzamasında artış meydana gelmiştir. Bunun da polimerin yapısından dolayı dalgalanmaların olduğunun göstergesidir.



Şekil 3.49. %3 Amonyum sülfamat+%0.75 üre-viskoz rayonun stabilizasyonu: (a) Ham numune (b) 5 dk, (c) 10 dk, (d) 15 dk, (e) 20 dk, (f) 25 dk (g) 30 dk

3.7. SEM Analizleri

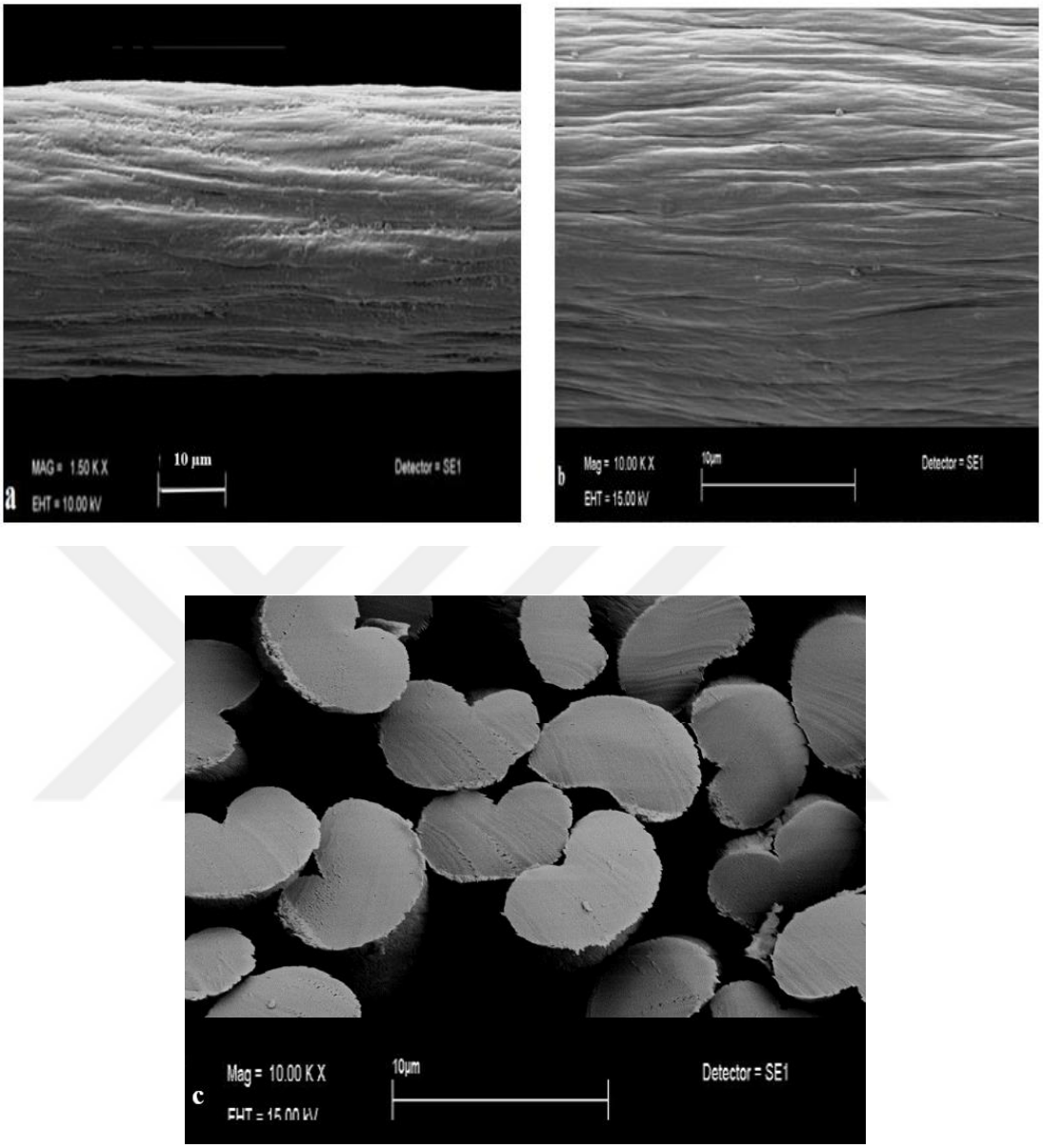
Tez çalışmasında ısıl işlem görmemiş ham suni ve sentetik filament liflerin yüzey morfolojisini incelemek tarama elektron mikroskobu ile yüzey görüntülerini elde etme çalışması yapılmıştır. Dedektör ve numuneler arasındaki mesafe çoğu numune için 8 ile 12 mm arasında tutulup, 10kV'luk bir çalışma voltajı kullanılmıştır.

Numunenin hazırlanması: Ham suni ve sentetik lifler 2 cm uzunluğunda kesilmiştir. Bu lifler 5'er filament şeklinde paralel olarak karbon bantları üzerine yapıştırılmıştır. Daha sonra bu numune SEM cihazına yerleştirildikten sonra farklı büyütme oranlarında görüntü alınması sağlanmıştır. 1500X, 2000X, 2400X, 5000X, 10.000X farklı büyütme oranlarında değişik pozisyonlarda lifsenine uzunlamasına ve kesit görüntüler alınmıştır.

SEM görüntü analizleri bize tam olarak lifin morfolojik yapısı hakkında net bilgi vermediği için XRD, FT-IR, TGA ve DSC analizleri yapılarak polimerin yapısındaki kristalin ve amorf yapı hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

3.7.1. Ham PAN Lifi SEM

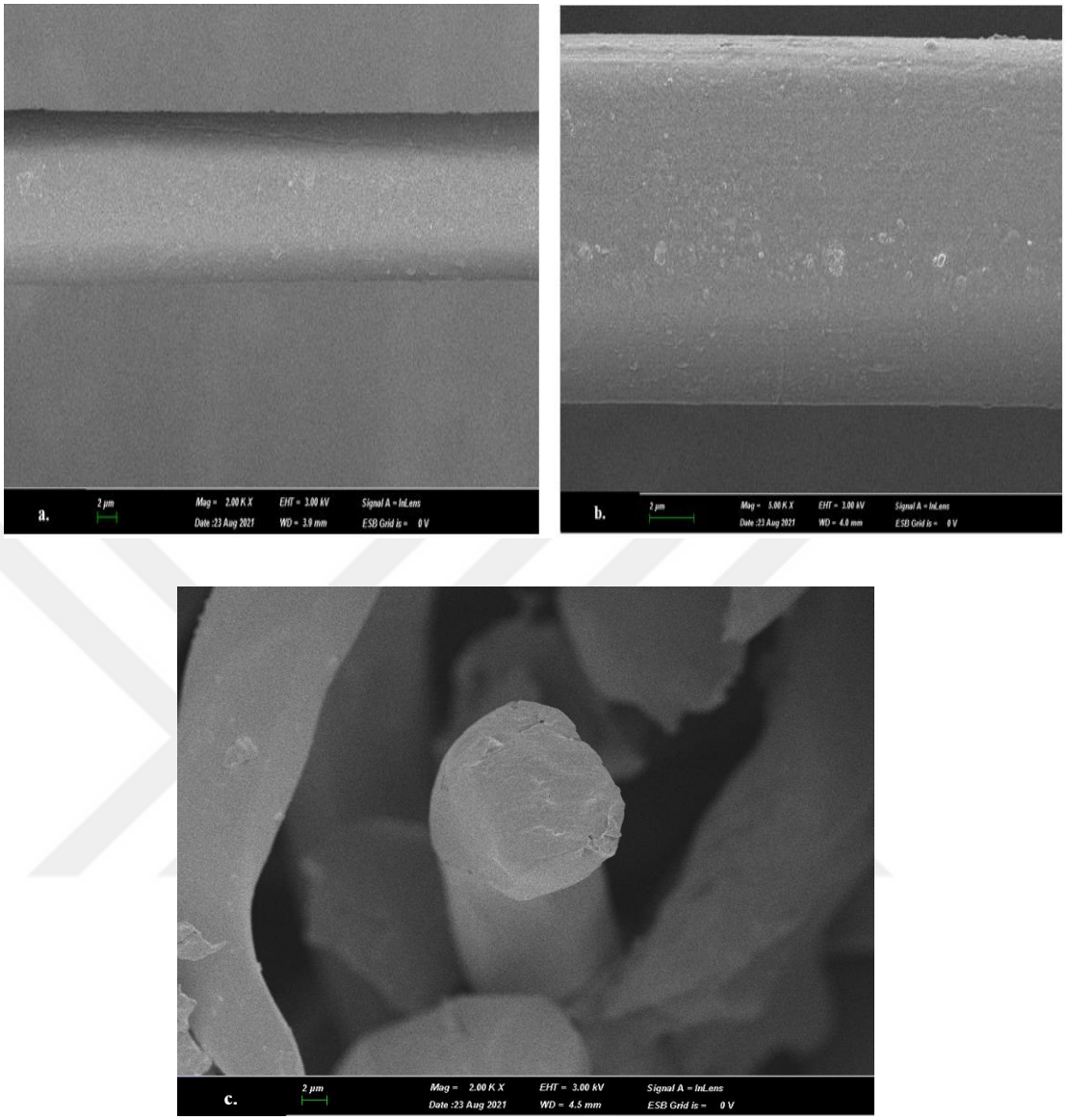
Yaş eğirme yönteminde elyaf ekstrüzyon işleminin etkileri nedeniyle, Şekil 1'deki filamentlerin uzunlamasına ekseni boyunca oluk benzeri çizgiler ve düzensiz yüzey özellikleri gözlenmektedir. Bu yüzey özelliklerinin, filamentlerden koagülasyon havuzuna solvent salınmasıyla geliştirilmesi beklenir. Çözücülerin salınması ayrıca Şekil 3.50'de PAN liflerinin böbrek şeklindeki enine kesit şeklinin oluşumuna da yol açmıştır.



Şekill 3.50. Ham PAN esaslı lifin SEM görüntüleri: (a) Lifin uzunlamasına 1500X büyütme-10µm, (b) lifin uzunlamasına 10.000X büyütme-10µm, (c) lifin kesit görünümü 10.000X büyütme-10µm

3.7.2. Ham Naylon 6 Lifi SEM

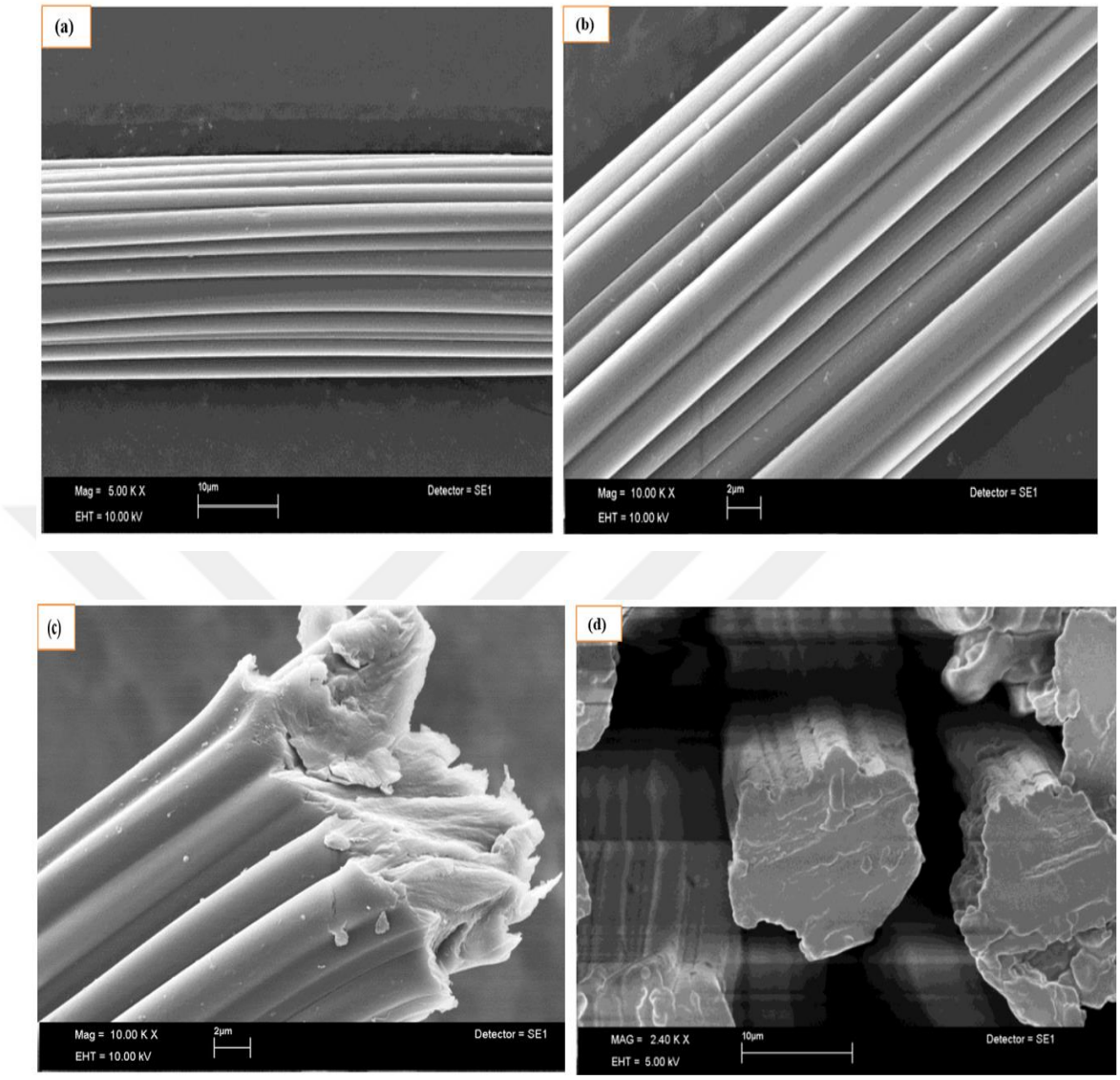
Yaş eğirme yöntemi ile üretilen polyamid 6, ticari adı ile Naylon 6 liflerinin SEM görüntüsü Şekil 3.51'de verilmiştir. Lifin uzunlaması olan kesite bakıldığında, PAN liflerine göre daha düzgün yüzey olduğu görülmektedir. Yuvarlak kesite sahiptirler.



Şekill 3.51. Ham Naylon 6 esaslı lifin SEM görüntüleri: (a) Lifin uzunlama (2000X büyütme-2µm), (a) lifin uzunlama (5000X büyütme-2µm), (b) lifin kesiti (2000X büyütme-2µm)

3.7.3. Ham Viskoz Rayon Lifi SEM

Ham viskoz rayon lifinin SEM görüntüleri Şekil 3.52'de verilmiştir. Lifin uzunlamasına görüntüsüne bakıldığında pileli şeklindedir. Kesit şekli literatür kaynaklara dayanarak silindir şeklinde olmadığı görülmüştür ve kırık bir silindir şekline benzemektedir.

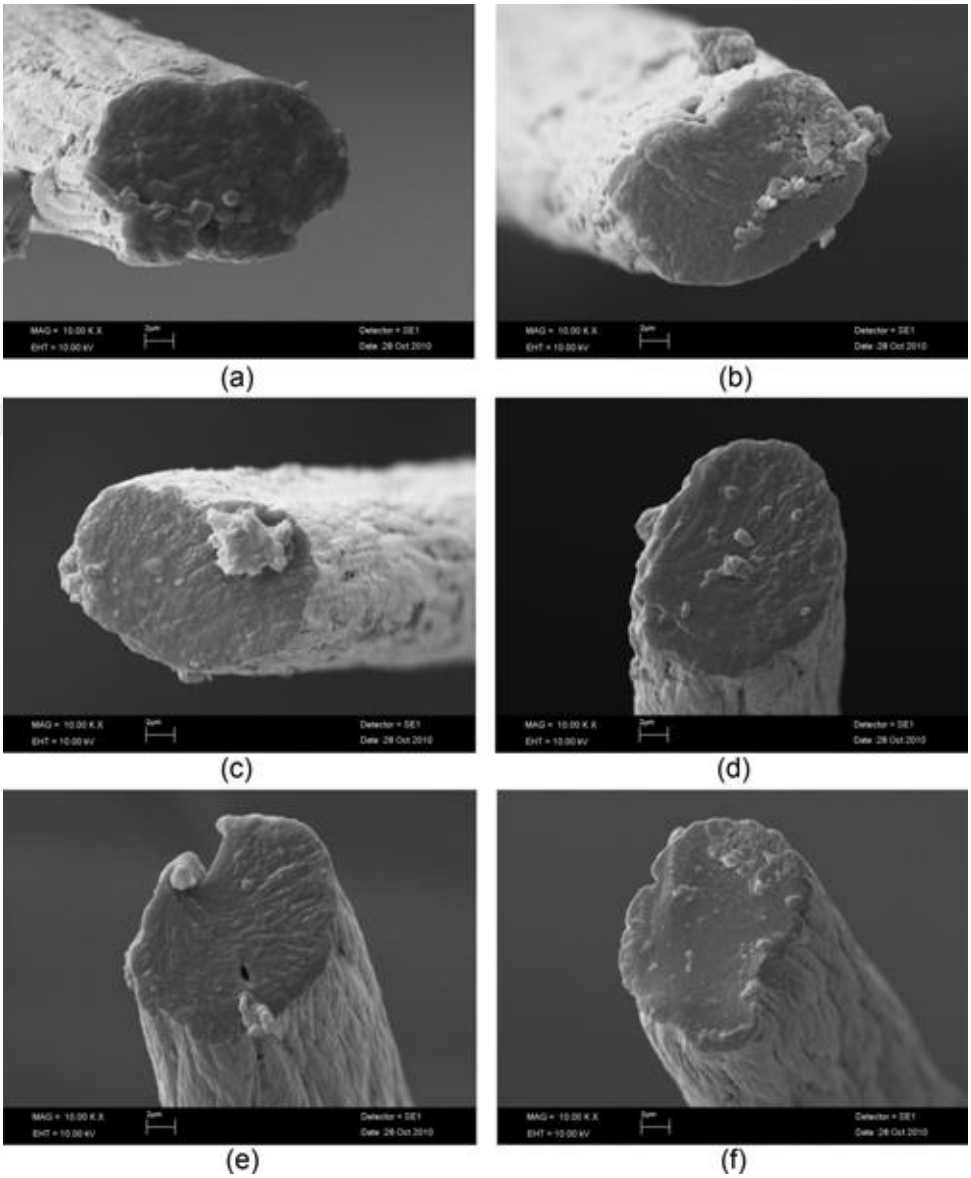


Şekil 3.52. Ham viskoz rayon farklı büyütmelerde boyuna ve enine SEM: (a) 5000X-10µm, (b) 10.000X-2 µm, (c) 10.000X -2 µm, (d) 2400X-10µm

3.7.4. Isıl İşlem Gören Öncül Liflerin SEM Görüntüleri

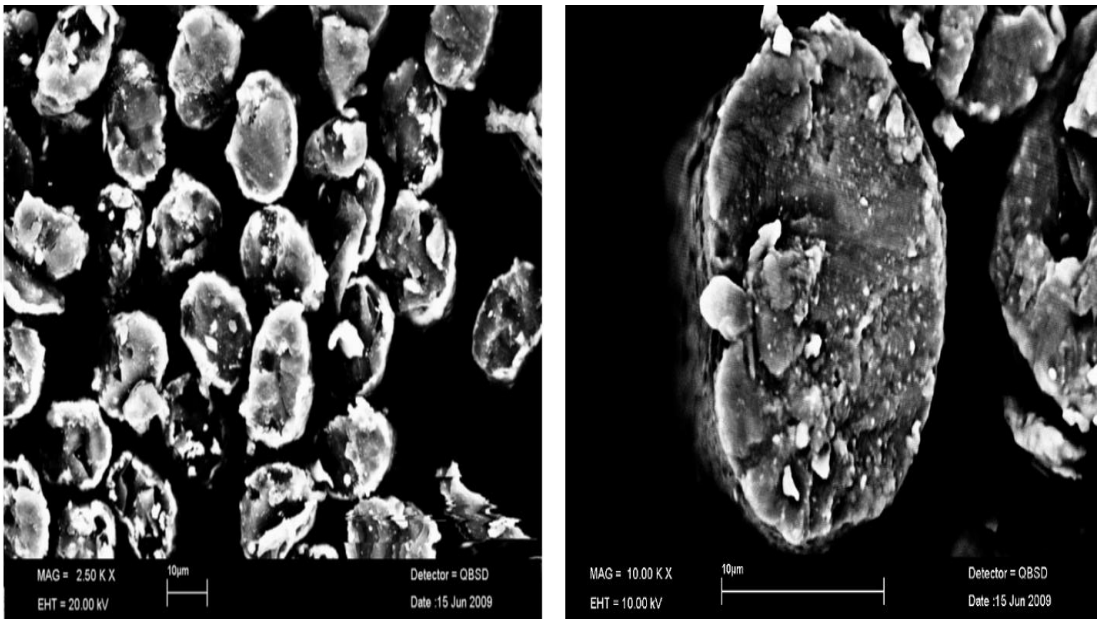
Prof. Dr. İsmail KARACAN hocanın yönettiği karbon lif üretimi üzerine yapılan tez çalışmalarda; PAN, naylon ve viskoz rayon öncül liflerinin ısıl işlem sonrasındaki SEM görüntüleri TAUM'da çekilmiştir. Numunelerden kesit görüntü almak için BSE dedektör kullanılmıştır. Çekilen SEM görüntülerinin analizi aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır:

Isıl işlemli PAN liflerinin SEM analizi: Karacan ve Erdoğan'nın çalışmasında, ham PAN numuneye kimyasal ön işlem uygulanmadan önce sıcaklığın ve stabilize bekleme sürelerinin etkileri araştırılmıştır. PAN lifleri, kimyasal ön işlem uygulamadan da yapıları gereği stabilize liflere dönüşebilmektedir. 235°C'de 1°C/dk ısıtma hızında farklı stabilizasyon bekleme sürelerinde işlem yapılmıştır. Fasulye şeklinin bekleme süresi arttıkça dairesel şekline dönüştüğü gözlenmiştir. 16 saatte yanmazlık özelliği kazanmıştır. 16 saatten fazla bekleme yapıldığında lif yüzeyinde deformelerin olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.53) [216, 424].



Şekil 3.53. Ham PAN numunesinin 235°C'de 10.000X büyütme-2µm stabilizasyon bekleme süreleri: (a) 2 sa, (b) 4 sa, (c) 8 sa, (d) 16 sa, (e) 24 sa, (f) 32 sa [216]

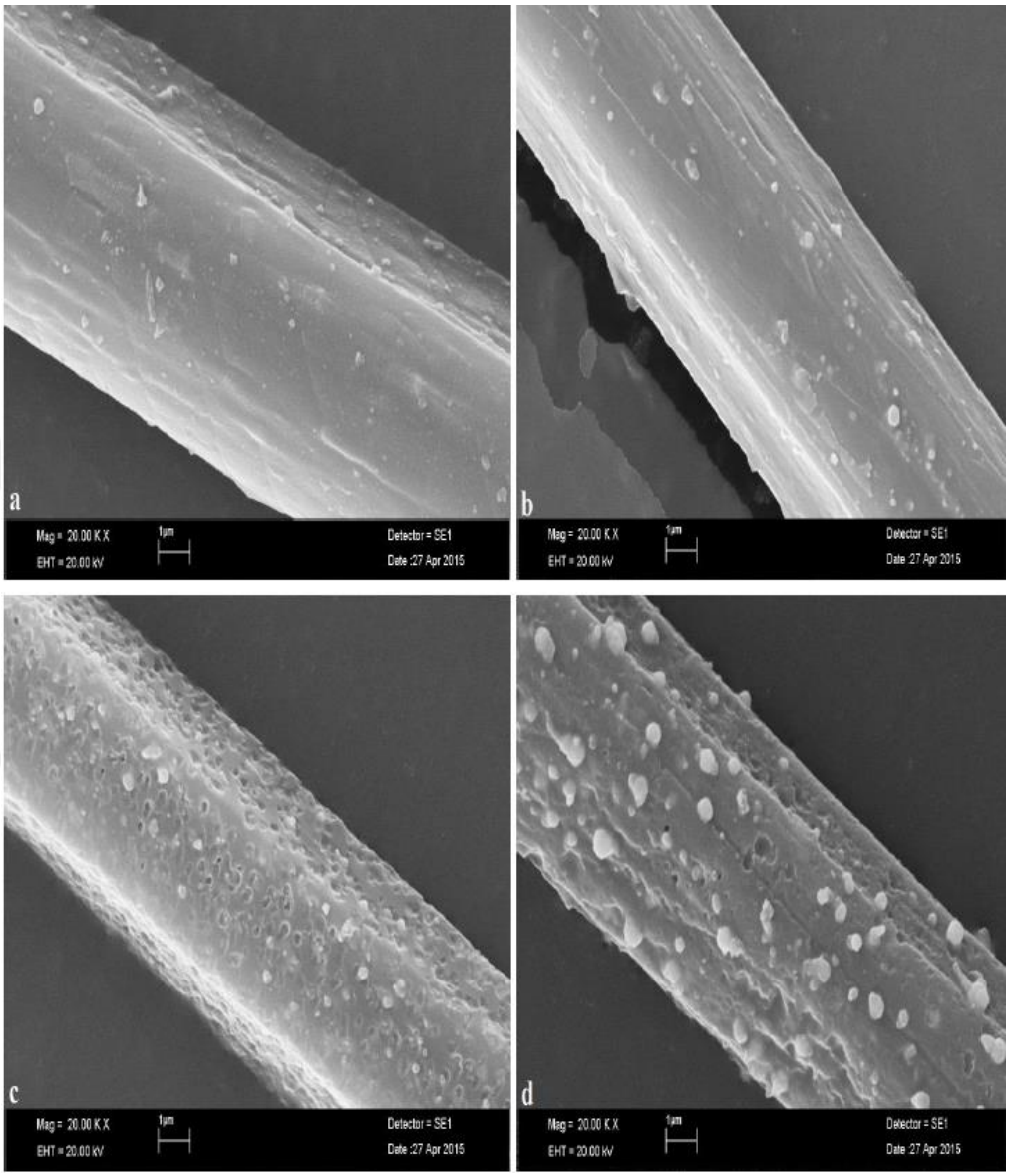
Erdoğan'nın PAN ile ilgili tez çalışmasında, Şekil 3.54'de PAN liflerine %5 $FeCl_3.6H_2O$ konsantrasyonlu çözeltide ısıtıcı tabla üzerinde 95°C'de 30 dk emdirilme işlemi uygulanmıştır. Sonrasında 240°C'de 120 dk'lık ısıl işlem uygulanmıştır. Numuneye emdirilen metal iyonları liflerin yüzeyinde ince film tabakası oluşturmuştur. Bu tabaka da bir parlama şeklinde SEM'de görülmektedir.



Şekil 3.54. %5 $FeCl_3.6H_2O$'de 120 dk-stabilize PAN: 2500X ve 10.000X-10µm [52]

Isıl işlemli Naylon liflerinin SEM analizi: Naylon 6 ve Naylon 6.6 aynı polyamid (PA) grubunda yer aldığından dolayı metal halojen tuzlarının etkisi yapıları fazla değiştirmemektedir. Erzurumluoğlu'nun polyamid (naylon) grubundan Naylon 6.6 lifleri tez çalışmasında, %3 $CuCl_2$ sulu çözeltisinde emdirilme işlemi sonrasında 215°C'de 1°C/dk ısıtma hızında 6 saat ısıl işlem sonucunda farklı ısıl işlem sürelerinde karbonizasyon işlemi 5°C/dk ısıtma hızında gerçekleşmiştir. Karbonizasyon işlemi sırasındaki SEM fotoğrafları alınmıştır. Metal halojenli tuzların sulu çözeltisinde emdirilen iplik filamentlerin çevresi metal iyonlar ile kaplandığı gözlenmiştir. Lif ekseni doğrultusu boyunca karbon liflerinin yüzeyinde çok sayıda boşluklu yapı (gözenekli yapı) mevcuttur. Bu gözenekler mukavemetin düşmesine yol açmaktadır. Sonuç olarak liflerin stabilize işlem sonrası yıkanıp fazla metal iyonlarından ayrıştırılması gerekmektedir. Aksi taktirde lif yüzeylerine zarar verip mukavemetlerini düşürmektedirler. 900°C'de sayıca fazla görünen gözenekli yapılar ise sıcaklığın 1100°C'ye yükseltilmesiyle azalmıştır. Lif yüzeyinde kimyasal işlemde kullanılan metal

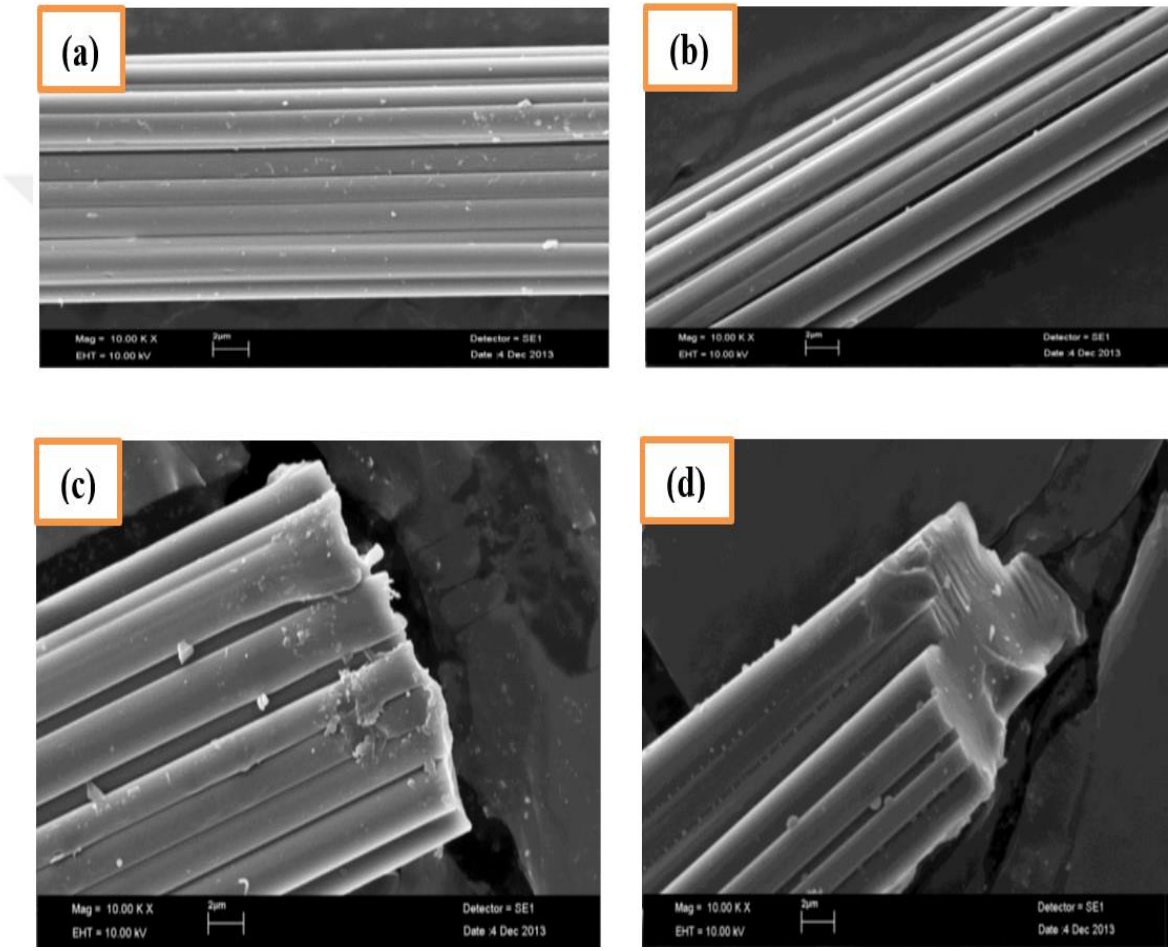
tuzları yani Cu^{++} kalıntıları görülmektedir. Bakır elementinin yüzeyden uzaklaşması için karbonizasyon sıcaklığının 1000 °C'nin üzerinde olması gerekir (Şekil 3.55) [170].



Şekil 3.55. Naylon 6.6 esaslı karbon liflerinin SEM görüntüleri (20.000X-1µm): a) 500°C; b) 700°C; c) 900°C ve d) 1100°C [170]

Isıl işlemli Viskoz rayon liflerinin SEM analizi: Gül'ün viskoz rayon üzerine yaptığı tez çalışmasında, % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş olan ham viskoz rayon numunelerinin termal stabilizasyon aşamasından sonra 250°C'lik numunenin SEM çalışması yapılmıştır. Verilen görüntülerden de anlaşıldığı gibi ham viskoz rayon da görülen pile yapısının stabilize numunesinde de görülmektedir. Bu termal stabilizasyon aşamasında numunenin fiziki yapısını koruduğunu ve kesit

yapısında çok fazla değişiklik olmamıştır. Ayrıca numunenin yüzeyinde yer yer kimyasal madde kalıntılarını görmek mümkündür. 1000°C'de karbon lifin yüzeyi fiziki yapısı olarak ham viskon rayonuna çok yakındır. Karbonizasyon sıcaklığının kontrollü ve yavaş olması yüzeyde istenmeyen yapı bozulmalarını da engellemektedir. Metal olmayan halojen tuzlarının sulu çözeltisinde emdirilen ipliğin liflerinde ise yüzeyde kalıntıya fazla rastlanmamıştır (Şekil 3.56) [120].

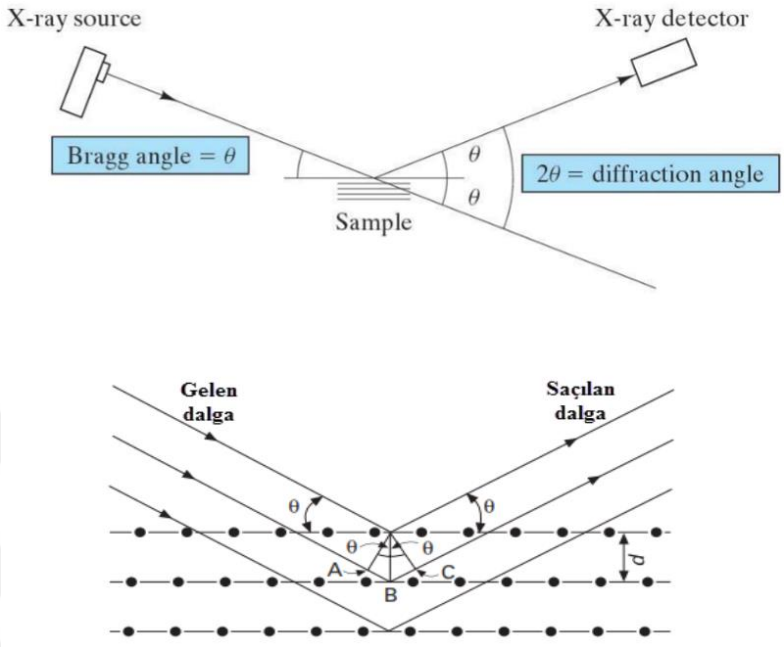


Şekil 3.56. 250°C'lik stabilize numuneye ait SEM görüntüleri; (a,c) 10.000X-2µm; 1000°C'de karbonize lifin SEM görüntüleri; (b,d)10.000X-2µm [120]

3.8. XRD Analizleri

Her bir kristalin, atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları kırması esasına dayanmaktadır. X-ışını kırınım analiz metodu, numuneyi tahrip etmez. X-ışını yansıma piklerinden elde edilen veriler kristal yapının düzeni hakkında bilgi vermektedir.

Bragg Denklemi: θ açısına Bragg açısı ve 2θ açısına da difraksiyon açısı denilmektedir (Şekil 3.57) [120, 425, 426].



Şekil 3.57. X-ışınlarının kristal düzlemlerinden saçılması [120, 425, 426]

Kendi dalga boyuna ve kristal atomik düzlemler arasındaki d_{hkl} uzaklığına bağlı olarak X-ışınlarının gelme açısı θ olmaktadır. X-ışınlarının dalga boyu λ'dır. Yani piklerin oluştuğu Bragg açıları ölçüm yapılan kristal malzemenin belli atom düzlemlerini "d" düzlemler arası mesafe parametresi ile ifade eder. Bragg denklemindeki (3.14) denklem kullanılarak d-aralığı veya d_{hkl} (d-spacing (Å veya nm)) değeri hesaplanmıştır.

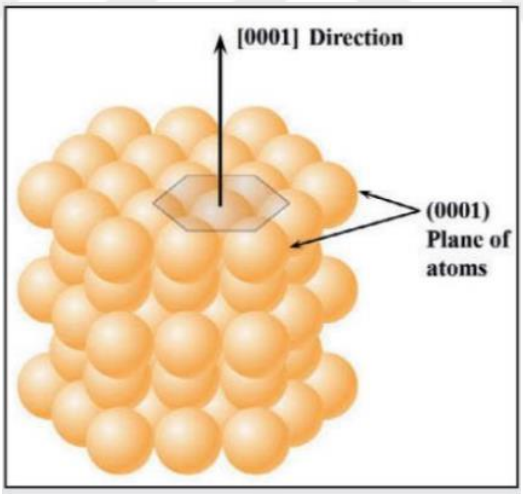
$$n.\lambda = 2.d_{hkl}.\sin\theta \qquad (3.14)$$

Bragg denkleminde ise θ açısını bulmak için de $\theta = \sin^{-1}(\frac{n.\lambda}{2.d_{hkl}})$ derece denklemi kullanılmaktadır [427]. Bragg denkleminde n=1,2,3…. n. mertebeden tam katlarına saçılmanın mertebesi (difraksiyon dalgaları) olarak tanımlanır [120].

Bragg denkleminden düzlemler aradı mesafe (d_{hkl}) saptandıktan sonra yukarıdaki formülden kafes parametresi (a_0) nm boyutunda saptanabilir (3.15). Kübik yapıya sahip yüzeylerin (a) değerleri aynıdır [425].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad d_{hkl} = \frac{a_o}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{3.15}$$

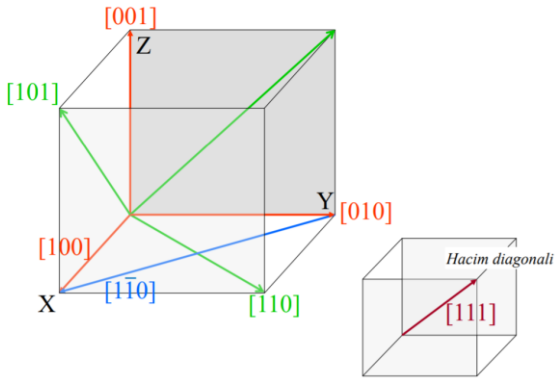
Mühendislik malzemelerinin çoğunun atom dizilimi üç boyutlu atom düzeni şeklinde tekrarlanmaktadır. Bu düzenli yapıya "kristal" denilmektedir [427]. Atom dizilim kalıplarının en basit ve düzenli olanı birbirine dikey ve birbirine eşit uzaklıkta üç paralel düzlemin oluşturduğu küp biçimidir. Uzay birbirinden eşit uzaklıktaki üç tane paralel düzlem tarafından bölünmüştür. x,y ve z eksenleri karşılıklı olarak birbirine dikey konumdadırlar. Birim hücredeki atomların konumları koordinat sisteminde [x,y,z] ile gösterilir. α, β, γ açıları vardır [428]. Kristal yapıdaki değişik nokta, doğrultu ve düzlemleri adlandırmak için Miller indis terimi kullanılmaktadır. Kübik sistemde doğrultu ve düzlemleri Miller indisleri ile ifade edilmektedir (Şekil 3.58) [429]. Miller indis gösteriminde köşeli parentez [] atomun konumu hakkında bilgi verirken ayraçlı parantez () ise atom düzlemlerinin konumu hakkında bilgi vermektedir [430].



Şekil 3.58. Atomların kristal yapı dizilimi [430]

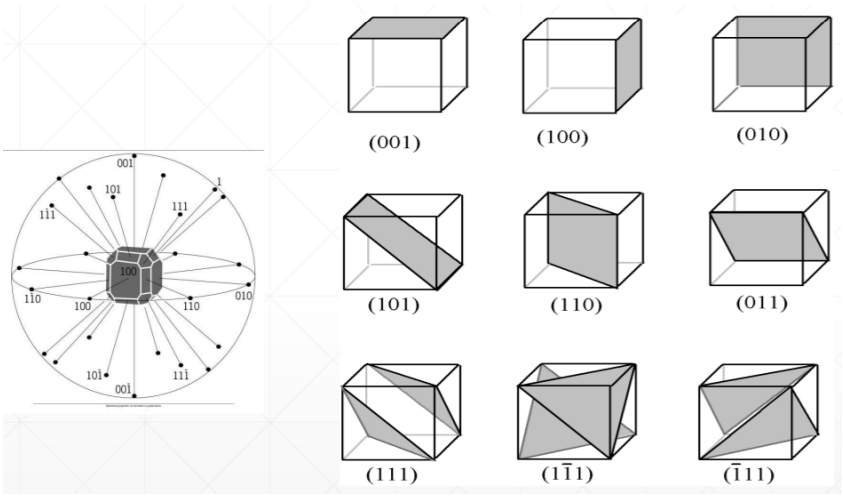
Miller indisleri kesirli sayı olamaz. Tam sayı olmalıdır. Negatif konumları da sayı üzerinde (-) ile gösterilir (örn. $\bar{1}$) [431]. Düzleme ait Miller indisleri parantez içinde (hkl) şeklinde kristal düzlemleri belirtmek için kullanılmıştır. Atom yönlerini de h,k,l harfleri şeklinde belirtilmektedir. 101 ve 100 yönleri merkezden ve kafes biriminin 1,0,1 ve 1,0,0 mesafelerinden sırasıyla geçen doğrulardır. XRD cihazı bize kırınım katsayısı (n), (hkl) değerlerini, X-ışının yaydığı dalga boyunu (λ), kırınım katsayısı (n) Bu miller indisleri ile X-ışın difraksiyonunu kullanılarak düzlemler arası mesafe (d_{hkl}),

kristal yapılar, kafes parametresi (a) ve atom çapları bulunabilmektedir (Şekil 3.59) [32, 429, 430].



Şekil 3.59. Miller indis yönleri [430]

Kübik sistemlerde bir düzlem ile aynı indislere sahip doğrultular bu düzleme diktir (Şekil 3.60). Birim hücrenin tekrarlanması ile oluşmuş olan paralel düzlemler, kristallerdeki yönleri ve uzaklıkları tanımlar. Kristallografik düzlemlere miller indisleri denir [432].



Şekil 3.60. Kübik sistem için Miller indis gösterimi [432]

Kristallik oranı (χ_c): X-ışını saçılmalarından elde edilen pik verilerle hesaplanan 2θ açısı numunelerin kristallik oranları hakkında bize bilgi verebilmektedir. Kristallik oranı, çözümlenen tepe noktalarının altındaki entegre yoğunluğun, deneysel iz altındaki

toplam saçılımın entegre yoğunluğuna oranı olarak tanımlanmaktadır [433]. Bu çalışmada, değerlendirme ölçümler 2θ ve 5-35° aralığında gerçekleştirilmiştir. Kristallik oranın hesaplanmasında Denklem 3.16 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\chi_c = \frac{\int_0^{\infty} I_{cr}(2\theta)\mathrm{d}(2\theta)}{\int_0^{\infty} I_{tot}(2\theta)\mathrm{d}(2\theta)} \quad (3.16)$$

X-ışını stabilizasyon indeksi (%): X-ışını dönüşüm indeksi (%) olarak da tanımlanmaktadır. X-ışını yansımalarından elde edilen pik şiddeti ölçülerek 110, $1\bar{1}0$, 020 üç kristal yansıma pik değerleri belirlenerek bu şiddetlerin toplamı ($\sum I_0$ $veya$ $\sum I$) ile stabilizasyon indeksleri belirlenmiştir [434]. I_0 ve I değerleri 2θ açısı yaklaşık 17° olan pik yüksekliğidir [435]. Denklem 3.19 kullanılarak hesaplanmaktadır.

Ham numunelerin pik şiddeti toplamı => $\sum I_0 = I_{110} + I_{1\bar{1}0} + I_{020}$ (3.17)

İşlem görmüş numunelerin pik şiddeti toplamı => $\sum I = I_{110} + I_{1\bar{1}0} + I_{020}$ (3.18)

Stabilizasyon indeksi (%) = $\frac{\sum I_0 - \sum I}{\sum I_0}$ x 100 (3.19)

Burada I_o, ham liflerin 2θ=17°'de (100) yansıma yoğunluğunu gösterirken, buna uygun olarak, stabilize liflerin 2θ=17°'de (100) yansıma yoğunluğunu göstermektedir.

Kristalite yüksekliği (L_{hkl}): Karbon atomunun (002) yansımasının genişliğini Scherrer denklemi 3.20'de verilen formül kullanarak kristalite yüksekliği hesaplanmaktadır. Kristal tabakalar arası mesafeler hakkında bilgi vermektedir [436, 437].

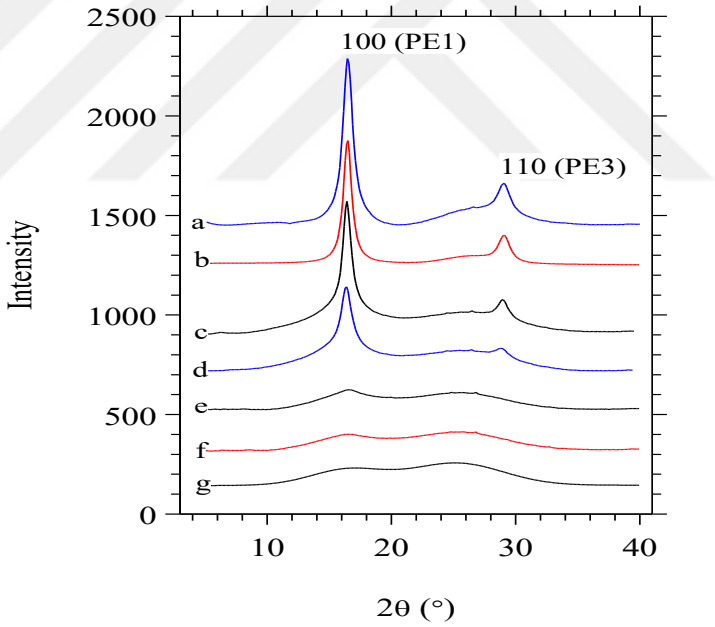
$$L_{hkl} = \frac{K.\lambda}{\beta_{002}.\cos(\theta)} \quad (3.20)$$

Görünür yan kristalit boyutu, ilgili belirli yansıma için Scherrer denklemi kullanılarak stabilize lifler için değerlendirilmiştir. Burada L_{hkl} ortalama kristalit uzunluğunu gösterir. hkl düzlemlerine x-ışınları dikey olacak şekilde gelmektedir. (hkl)'de bulunan her bir harf kristal üzerinde yansıyan ışının şiddetini göstermektedir. K = Scherrer sabiti (K=1), θ = Bragg açısı, β_{002} = (002) yansımasının yarı yükseklik genişliği, λ = X-ışını dalga boyu, λ = 0.154 nm olarak alınmıştır [436]. Literatürde λ = 1.541 Å olarak geçmektedir [437]. 1Å= 0.1 nm'dir [438]. Numunelerin yapısal kararlılıkları açık polimer zincir yapılarının kapalı zincir (halkalı-aromatikleşmiş yapı) dönüşmesi ile

sağlanmaktadır. Kristallik ve amorflaşma oranı (%) da XRD analiziyle bulunmaktadır [439].

3.8.1. PAN'nın XRD Analizi

Ham numuneye uygulanan kimyasal ve ısıl işlemler sonrasında polimerin kristal yapısındaki değişimlerin görülebilmesi için X-ışını difraksiyon analizi yapılmıştır ve elde edilen grafiklerden kristal yapı özellikleri ile ilgili bilgiler elde edilmiştir. XRD analizi en iyi sonuçların alındığı amonyum bromür setinden elde edilen numuneler üzerine uygulanmıştır. Şekil 3.61'de ham poliakrilonitril (PAN) filament numuneye yapılmış olan XRD analiz sonucu verilmiştir. PAN polimerindeki hekzagonal yapıdan kaynaklanan iki baskın (100) ve (110) kristal düzlemlerin pik yansımaları görülmektedir.



Şekil 3.61. % 5 NH_4Br 250 °C farklı sürelerde ısıl işlem gören X-ışını saçılma grafiği: (a) Ham PAN (b) 5 dk, (c) 15 dk (d) 30 dk (e) 45 dk, (f) 60 dk (g) 75 dk

Şekil 3.61'de ısıl işlemdeki bekleme süresi arttıkça dalga boyundaki pik yüksekliği ve pik alanında düşme olmaktadır. Stabilizasyon süresine bağlı olarak kristal yapılarda değişiklikler olmuştur. Stabilizasyon süresinin artması ile pik şiddetleri azalmakta ve 75 dk'da nerdeyse sıfırlanmıştır. Numuneler daha kararlı yapı hallerine dönüşmektedir. Ham PAN numunesinin hegzagonal şeklindeki kristal yapısı sıcaklık ve beklemenin

etkisi ile bozularak amorf bir yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. Elde edilen grafiklerin analizleri yapılarak pik değerlerinden stabilizasyon indeksi ve d-aralığı hesaplanmıştır. Numunedeki bu değişim, numunenin stabilize olduğu anlamına gelmiştir. Stabilizasyon yapılan süre arttıkça stabilizasyon derecesi de artmakta numune daha amorf yapı halini almaktadır. Tablo 3.34 ve 3.35'te (100) ve (110) düzlem yansımaları için hesaplanmış d-aralık değerleri verilmiştir. Bu düzlem yansımaları, altıgen bir birim hücreye atanan 0.538 ve 0.294 nm d-mesafeli iki sıralı pik göstermektedir. Sonuçlar sıralı piklerin olduğunu göstermektedir. Tablo 3.34'te, (100 pik) yansımanın d-aralığının, 5-75 dakika arasındaki stabilizasyon sürelerinde toplamda %2.97'lik bir kafes d-aralığı genişlemesi sergilemiştir. Tablo 3.35'te (110 pik) yansımaların toplam kafes d-aralığı genişlemesi de %0.68 olmuştur. İlerleyen stabilizasyon etkileşimleri tarafından altıgen kristal kalınlığın (nm) kademeli şekilde bir kaybı olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.34. %5 NH_4Br sulu çözeltisinde emdirilen PAN numunelerin yansıma değerleri ((100) düzlemin piki kullanılmıştır)

Stabilizasyon süresi (dk)	(100) Pik yüksekliği	(100) Pik konumu 2θ (derece)	d-aralığı (nm)	d-aralığı genişlemesi (%)	(100) Yarı yükseklik genişliği 2θ (derece)	Kristal kalınlığı (nm)	Zincir sayısı
0	842	16.48	0.538	0.0	0.92	9.7	18
5	614	16.48	0.538	0.0	0.93	9.6	18
15	539	16.42	0.539	0.19	0.95	9.4	17
30	308	16.42	0.539	0.19	0.97	9.2	17
45	21	16.40	0.540	0.37	1.53	5.8	11
60	11	16.27	0.544	1.11	1.97	4.5	8
75	7	16.27	0.544	1.11	7.08	1.3	2

Tablo 3.35'te (110) düzlemlerin pik noktasının kristal kalınlığı 4.82'den 1.46 nm'ye düştüğü belirtilmiştir. (110) düzlemlerinin altıgen kristal yapıdaki zincir sayıları incelendiğinde ise işlem görmemiş ham PAN numunenin 16 zincir sayısı mevcut iken, 5 dakikalık stabilizasyon süresi işlem görmüş numunede 5 zincir sayısı mevcuttur. 15 ve 30 dakikalık stabilizasyon süreleri için stabilize edilen diğer numuneler için yanal kristalit boyutunda hesaplanan zincir sayıları 5'te kalmıştır. 45, 60 ve 75 dk da ise amorflaşma gözlendiği için zincir hesaplanmamıştır. (110) düzlemlerin pik noktasının 30 dakikalık stabilizasyon süresine kadar stabilizasyon reaksiyonları, ancak kristalleşme reaksiyonlarının bir sonucu olarak gittikçe azalmaya başlamış ve daha yüksek

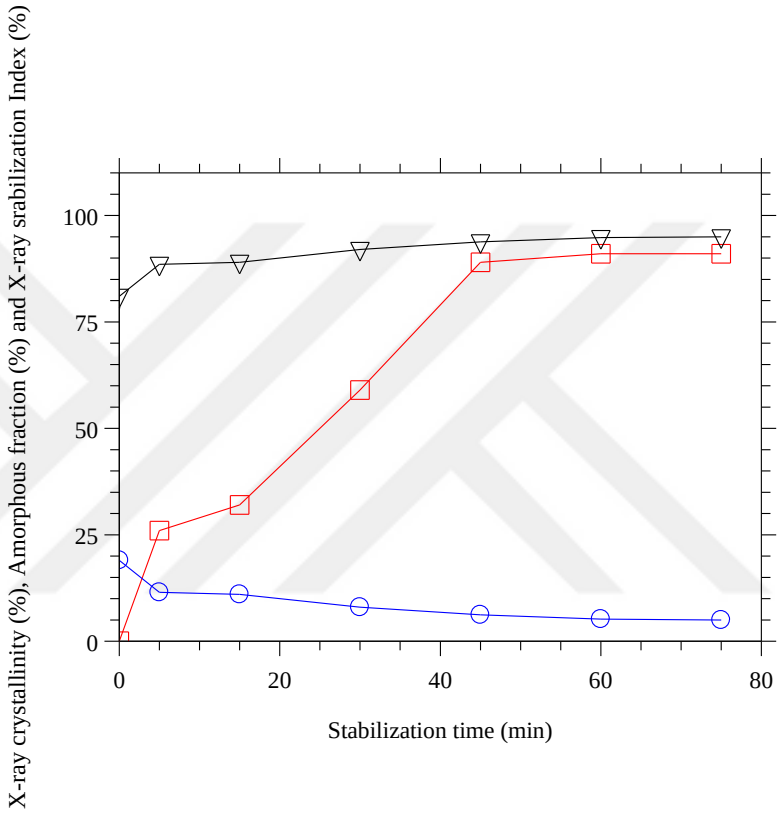
stabilizasyon sürelerinde (45, 60, 75 dk)'larda sırasında pik noktaları tamamen ortadan kaybolmuştur (Şekil 3.21). Havada ortamında kademeli şekilde meydana gelen stabilizasyon aşamasının, devam eden stabilizasyon reaksiyonları nedeniyle görünen kristal yapının kademeli olarak azalmasına ve buna karşılık gelen yanal kristalit boyutunun azalmasına etkili olmuştur. Yanal kristal boyutlarından değerlendirilen (110) düzlemlerinden altıgen kristal yapıdaki zincir sayıları da Tablo 3.35'te sunulmuştur.

Tablo 3.35. %5 NH_4Br sulu çözeltisinde emdirilen PAN numunelerin yansıma değerleri ((110) düzlemin piki kullanılmıştır)

Stabilizasyon süresi (dk)	(110) Pik yüksekliği	(110) Pik konumu 2θ (derece)	d-aralığı (nm)	d-aralığı genişlemesi (%)	(110) Yarı yükseklik genişliği 2θ (derece)	Kristal kalınlığı (nm)	Zincir sayısı
0	189.5	30.31	0.294	0.0	1.89	4.82	16
5	33.3	30.33	0.294	0.0	5.88	1.56	5
15	32.9	30.25	0.295	0.34	6.18	1.48	5
30	31.7	30.25	0.295	0.34	6.25	1.46	5
45	-	-	-	-	-	-	-
60	-	-	-	-	-	-	-
75	-	-	-	-	-	-	-

X-ışını stabilizasyon indeksi verilerinin artan stabilizasyon süresi ile arttığı gözlemlenmiştir. d-aralıklarında (nm) artış gözlenmesinin nedeni ise polimer zincirleri arasındaki mesafe artarak zincirler birbirinden uzaklaşmıştır. Yarı yükseklik genişlikleri incelendiğinde ham numunenin (110) düzlem pikinde 1.89° iken 30 dk'da ise 6.25°'ye yükselmiştir. Yarı yükseklik genişliğindeki bu artış polimerin amorflaştığını göstermektedir. Kristal kalınlığında da azalmalar gözlenmiştir. Stabilizasyon etkileşimlerinin mevcudiyetinde aromatik yapı evriminin miktarını değerlendirmek için güvenilir bir teknik olarak görülebilir. Şekil 3.62'de X-ışını amorflaşma ile kristallenme miktarı görülmektedir. (100), (110) düzleminin pik yansımaları değerleri incelendiğinde; ısıl işlem sıcaklığının artması ile beraber genişlediğini ve kristal boyutları küçülmüştür. PAN kristal yapı 250°C'de 45 dk ve sonrasında tamamen yok olmakta ve yerini % 100 amorf yapıya bırakmaktadır. Numuneler bu aşamadan sonra karbonizasyon aşamasına girerlerse 250°C'de yapılan ısıl işlem ile hazır hale gelecektir. Numuneler kazandıkları yanmazlık özelliği sayesinde yüksek karbonizasyon

sıcaklıklarına hazır hale gelmektedirler. X-ışını kristallik miktarları azalan bir eğilim sergilediğini ve amorflaşma miktarı da artan bir eğilim gözlemlendiğini göstermektedir. X-ışını kristallik değerleri %19'dan %5'e kadar bir azalma eğilimi göstermiştir. Bununla birlikte, amorflaşma değerleri, artan stabilizasyon süresi ile %81'den %95'e yükselen ters bir eğilim sergilemiştir.



Şekil 3.62. XRD naliz değerleri: (□) Stabilizasyon indeksi (%), (ο) Kristallenme oranı (%), (▽) Amorf oranı (%)

Bütün bu veriler incelendiğinde ısıl işlem süresi artması ile PAN lifinin karesteristik verileri olan (100), (110) düzlem pik yansımalarının şiddeti azalmakta ve yayvanlaşmaktadır. Bu da PAN lifinin kristal yapısının bozunarak amorf yapıya dönüşmesini göstermektedir.

3.8.2. Naylon 6 (PA6)'nın XRD Analizi

Naylon 6 (PA6)'da stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak α (200), γ (200) ve α (002/200) faz yansımalarına ilişkin pik yüksekliği görülmektedir. X-ışını kırınım ölçümleri, PA6 liflerinin kristal formlarında bir arada bulunan α ve γ'nın varlığını

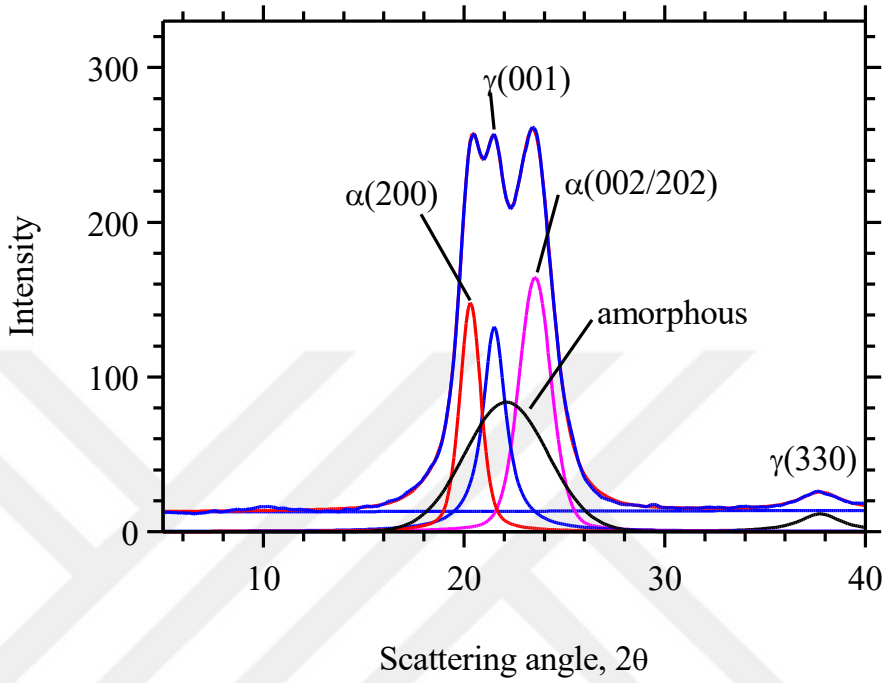
göstermiştir. PA6 polimerinde α-fazı büyük faz olarak gözlemlenmiştir. γ-fazı ise 2θ=12°'de gözlenmiştir. Her iki kristal yapı da polimer zincirleri arasında farklı hidrojen bağı oluşumlarına sahip monoklinik kristal formlarını içermektedir. Her iki kristal form da, lif yönüne paralel b ana eksenini varsayan monoklinik birim hücreleri içermektedir [440]. Polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının yer değiştirmesinin farklı kristal yapılarla sonuçlanmıştır. α-fazının (002) yansıma düzleminde hidrojen bağlı zincirlerin düzlemsel tabakalarını içerdiği bilinmektedir. α-fazı, tamamen uzatılmış düzlemsel zikzak zincirler içeren kararlı bir monoklinik kristal form ile karakterize edilir, burada anti-paralel zincirler hidrojen bağları oluşturarak (002) düzlem oluşturur [441].

γ-kristalin form durumunda, polimer zincirleri, paralel zincirler arasında hidrojen bağlarının oluşumu için düzlemsel tabakalardan uzağa bükülme eğilimindedir ve yukarı ve aşağı zincir hareketlerinden oluşan düzlemsel tabakalar (200) oluşturur. Polimer zincirlerinin bu tür bükülme davranışı, kristalografik zincir ekseninin boyutunun küçülmesiyle son bulur. Sonuç olarak, γ-kristal formunun yoğunluğu α-formununkinden daha düşüktür [442]. Amid (-NH-(C=O)-) grupları arasındaki mesafenin α-kristalin form için γ-kristalin formundan daha yüksek olması beklenir. γ-kristal yapıdaki hidrojen bağı davranışının, polimer zincirleri arasında α-fazından daha düşük etkileşimlerle sonuçlanması beklenir [443, 444]. Yarı yükseklik genişliği ve kristal boyutu ile birlikte Tablo 3.36'da listelenmiştir.

Tablo 3.36. Ham naylon 6 liflerinin XRD eğri analizi sonuçları

Pik ref.	Profil fonksiyon parametresi (f)	Pikin konumu (2θ) (derece)	Pik yüksekliği	Yarı yükseklik genişliği (2θ) (derece)	Kristal boyutu (Å)
α_{200}	0.5	20.3	9346	1.16	77.1
γ_{001}	0.9	21.5	14027	1.30	69.0
Amorf	0.0	22.1	5569	-	-
$\alpha_{002/202}$	0.4	23.5	9825	1.82	49.6
γ_{330}	0.9	37.7	872	3.48	26.79

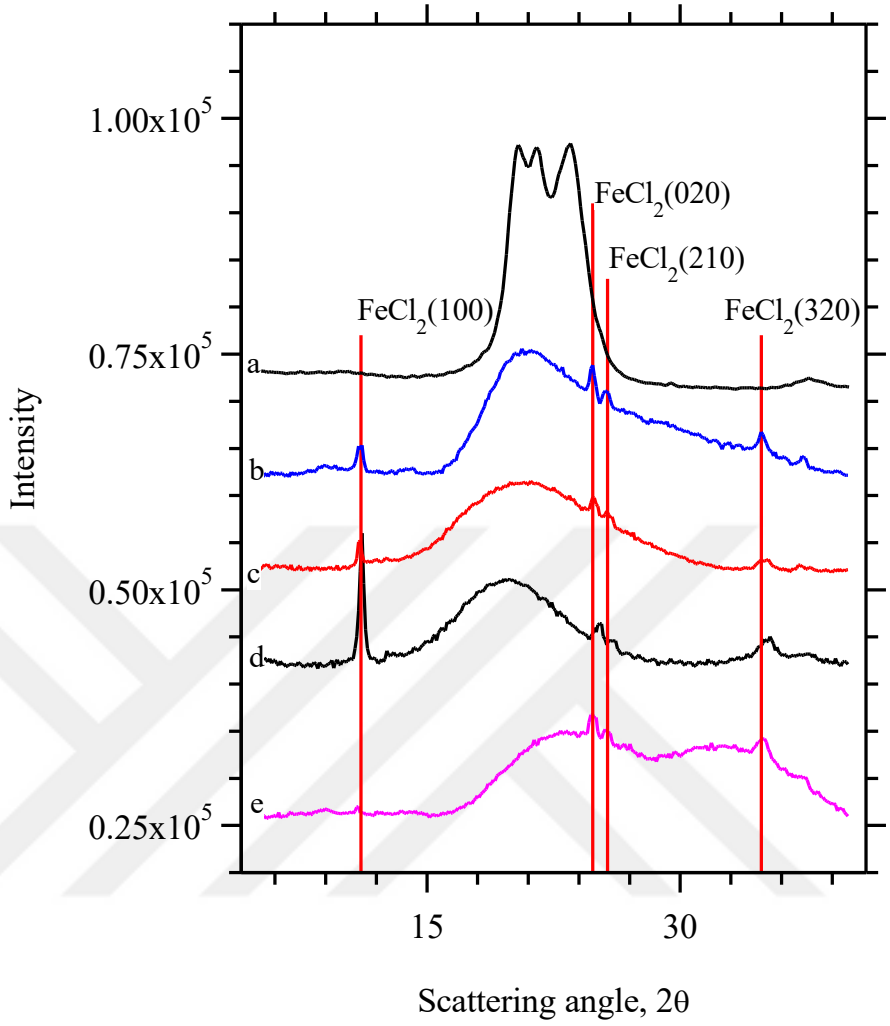
Şekil 3.63'te gösterilen ham naylon 6 lifleri, amorf bir faz ile birlikte α- ve γ-kristalin formları içeren bir polimorfik yapının varlığını göstermektedir.



Şekil 3.63. Ham naylon 6 X-ışını difraksiyonu taramasında difraktogramın eğri analizi

Naylon 6 lifleri stabilize olmadan önce % 1 demir (III) klorür ($FeCl_3$) sulu çözeltisinde kimyasal emdirilme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra termal olarak stabilize edilmiş PA6 liflerinin X-ışını kırınım izleri, stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak 30 ile 120 dakika arasında değişen stabilizasyon süreleri ile, 245°C'de stabilize edilmiş, işlenmemiş numune ve stabilize naylon 6 lifleri Şekil 3.64'te gösterilmiştir.

Kristal piklerde: 11, 24.8, 25.7 ve 35° 2θ pik konumlarında ilave dört yansıma gözlenmiştir. Emdirilme ve termal stabilizasyon reaksiyonları sırasında $FeCl_3.6H_2O$'nun bir kısmının $FeCl_2.4H_2O$'ya (Demir Klorür tetrahidrat) indirgendiği görülmektedir. Demir klorürün PA6 yapısına dahil edilmesinin sırasıyla kristal fazın yanı sıra amorf faza da yayıldığının açık bir göstergesidir.



Şekil 3.64. Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak ham ve termal olarak stabilize edilmiş PA6 multifilamentinin Ekvator X-Işını kırınım izleri. a: Ham PA6; b: 30 dakika; c: 60 dakika; d: 90 dakika; e: 120 dak.

Bu yansımalar, hücre boyutları a = 1.1749 nm, b= 0.7097 nm, c= 0.8487 nm ve γ= 111.148° 2θ pik olan bir monoklinik birim hücrenin (100), (020), (210) ve (320) yansımaları olarak indekslenir. Bu birim hücre parametreleri, $FeCl_2.4H_2O$ kristal yapısında tanımlanır [445]. Tablo 3.37'de 120 dk bekleme sürelerinde yarı yükseklik genişliğinde artma meydana gelmiştir. Buradan da grafit katmanlarının birbirine giderek yaklaştığını ve grafit katman sayısında ise artış meydana gelmiştir.

Tablo 3.37. Amorf karbon yanal boyutunun karşılaştırması

Stabilizasyon süresi (dk)	Yarı yükseklik genişliği (Amorf karbon)	Amorf karbon yanal boyutu (nm)	Grafen katman sayısı (N)
Ham Naylon 6	-	-	-
30	-	-	-
60	-	-	-
90	-	-	-
120	7.81	1.15	3.4

Stabilizasyon süresine bağlı olarak yapıdaki α-faz, γ-faz ve amorf faz oranları % olarak Tablo 3.38'de belirtilmiştir. Stabilizasyon süresi arttıkça kristal yapısında bulunan α-faz, γ-faz oranları azalırken amorf faz oranı artmaktadır.

Tablo 3.38. Stabilize naylon 6 numunelerin faz oranları

Stabilizasyon süresi (dk)	α-faz oranı (%)	γ-faz oranı (%)	Amorf faz oranı (%)
Ham naylon 6	33.5	17.5	49.0
30	0.0	0.5	99.5
60	0.0	0.0	100.0
90	0.0	0.0	100.0
120	0.0	0.0	100.0

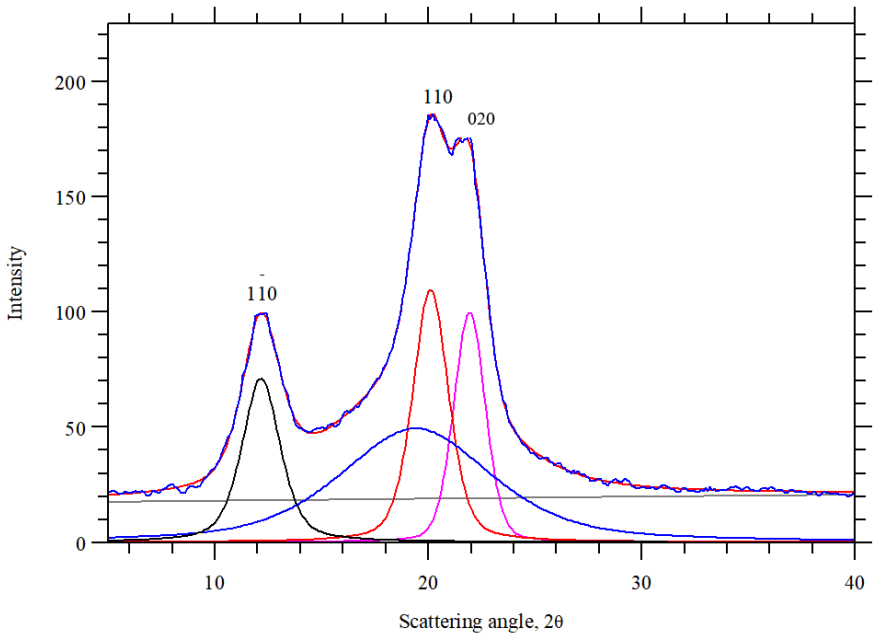
XRD tekniği ile ham ve kimyasal işlem sonrası ısıl işleme tabi tutulan numunelerin kristal yapılarındaki değişim incelenmiştir. Yapılan XRD analizleri sonucunda Şekil 11'de görüldüğü gibi stabilizasyon süresi arttıkça ham numunenin kristal yapısındadeğişiklikler olup α (200), γ (200) ve α (002/200) faz yükseklikleri azalmaktadır. Bu azalma numunenin amorflaşma eğilimnde olduğunu göstermektedir.

Naylon 6 numunenin karakteristik piki stabilizasyon süresinin artmasına bağlı olarak azalmakta ve nerdeyse yok olmaktadır. 120 dk'nın sonunda pik yüksekligi ve pik alanında önemli derecede azalma olmuştur. Kristallik yerini amorflaşma almıştır. Fe^{+3} iyonları stabilizasyon aşamasında termal kararlılık sağlamıştır.

3.8.3. Viskoz Rayon'nun XRD Analizi

İşlenmemiş viskoz suni ipek lifi, esasen rejenere selülozdur veya bazen tipik bir selüloz II kristal yapısından oluşan selüloz hidrat olarak adlandırılır. Normalde pamukla karşılaştırıldığında düşük kristalliğe sahip olduğu kabul edilir. Pamuğun kuvvetli alkali çözeltilerle merserizasyonu da bir selüloz II yapısının oluşumuna yol açar. Bazı durumlarda, bir selüloz II yapısı, nitrojen, buhar veya suda ısıl işlemden sonra ve özellikle 270°C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda gliserolde ısıl işlemden sonra bir selüloz IV yapısı içerebilir [446, 447].

Ham viskoz rayon lifinin 5-35° 2θ arası X-ışını analizi Şekil 3.5'de üç baskın pik yansıması gözükmektedir. Dördüncü pik ise 2θ=19.4° olarak ilave edilmiştir. Viskoz rayon liflerinin kristal yapısı selüloz II yapısındadır. Selüloz II yapısının birim hücresi, selüloz uzun ekseni, birim hücrenin z-eksenine paralel olduğunda ve iki selüloz molekülünün iki selobiyoz segmentini içerdiğinden dolayı monokliniktir (Şekil 3.65).



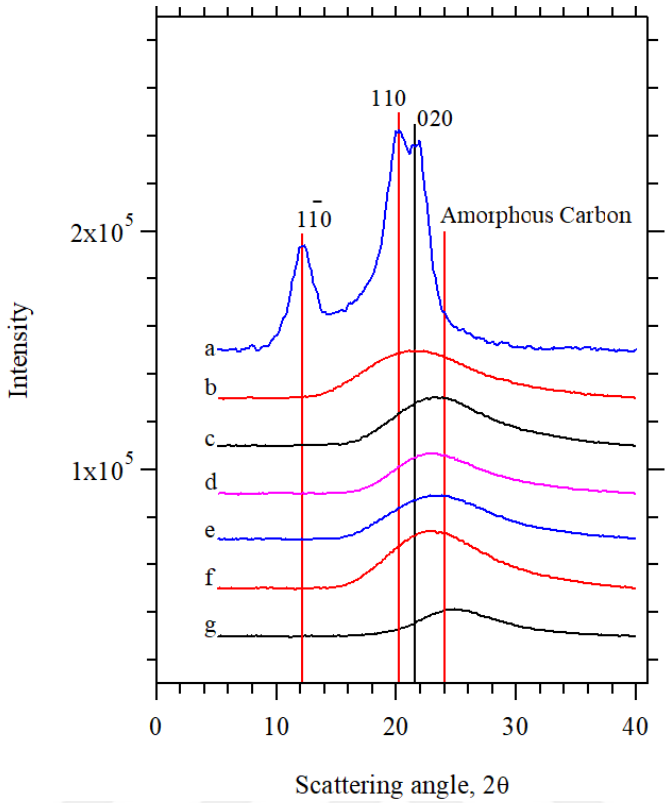
Şekil 3.65. Ham viskoz rayonun X-ışını saçılma grafiği

Tablo 3.39'da 0.728, 0.441 ve 0.405 nm aralığı sırası ile bir selüloz II yapısının ($1\bar{1}0$), (110), ve (020) yansımaları olarak üç kristalin yansıma piklerinin indeks çözümlemesi gösterilmiştir. Bu yansımalar a=0.810 nm, b=0.903 nm, c=1.031 nm ve γ=117.1° parametreleri ile monoklinik birim hücreye aittir. (110) pikinin şiddeti ($1\bar{1}0$) ve (020) piklerinin şiddetleri ile karşılaştırıldığında daha kuvvetli bir pik şiddetine sahiptir. (110) pik yansıması selüloz halkalarının oluşturduğu zincirler arasındaki hidrojen bağlarını tanımlamaktadır. Eğri analizi aşaması boyunca kristalin piklere ilave olarak saçılma açısı 2θ=19.4° (d-aralığı=0.457 nm) olan bir pik kullanılmıştır. Bu pik yayvan genişlikte ve amorf faz gibi davranmaktadır [448].

Tablo 3.39. Ham viskoz rayon lifinin X-ışını yansımalarının pik parametreleri

Pik referansı	**f**	**A (Yükseklik)**	**W (Genişlik)**	**Pozisyon (2θ)**	**Eğri analizinde gözlenen d-aralık (nm)**	**Bragg denkleminde hesaplanan d-aralık (nm)**
($1\bar{1}0$)	0.4	71.0	2.11	12.15	0.728	0.731
Amorf	0.5	49.5	8.5	19.40	0.457	-
(110)	0.4	110	1.98	20.10	0.441	0.441
(020)	0.2	99.8	1.75	21.95	0.405	0.402

Şekil 3.66'da stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak ham viskoz rayon ve %3 Amonyum Sülfamat + %0.75 Üre kimyasal emdirme işlemine tabi tutulmuştur. Stabilizasyon sonrasında oksitlenmiş stabilize liflerinin ekvatoral X-ışını kırınım izlerini göstermektedir. X-ışını kırınım izleri, netlik için ordinat (Y ekseni) boyunca kaydırılmıştır. Isıl işlem sıcaklığının 150°C'den 245°C'ye kadar artması ile selüloz II kristal yapısını kaybetmekte ve 220-245°C arasında tamamen amorf yapıya dönüşmektedir. Isıl işlem sıcaklığının artması ile ($1\bar{1}0$), (110), ve (020) piklerin yansıma alanlarının genişlediği görülmüştür. Kristal ebatların küçüldüğü yorumu yapılmaktadır. Stabilizasyon işlemi ham viskoz rayonun yapısındaki selüloz II'nin belirgin kristallik derecesi açısından moleküler yapı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Artan oksidasyon süresi ile kademeli olarak görünen kristallik kaybını göstermiştir.



Şekil 3.66. %3 Amonyum Sülfamat + %0.75 üre emdirilmiş viskoz rayon stabilize liflerinin XRD sonuçları: (a) Ham; (b) 5 dk; (c) 10 dk; (d) 15 dk; (e) 20 dk; (f) 25 dk; (g) 30 dk

Şekil 3.66'da, işlenmemiş viskoz suni ipek liflerinin ekvatoral X-ışını kırınım izinin kalitatif incelemesi, iyi tanımlanmış üç yansımayı göstermektedir. Doğru pik parametrelerinin elde edilmesi amacıyla ekvatoral X-ışını kırınım izleri için bir eğri uydurma prosedürü kullanılmıştır. Ekvatoryal X-ışını kırınım izlerinin eğri uydurması da, oksidasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak görünen X-ışını kristalliği, amorf fraksiyon ve X-ışını dönüşüm indeksi değerlerini belirlemek için kullanılmıştır.

Stabilizasyon sırasında ilerleyen bekleme süresi ile birlikte de-kristalizasyon (yani amorfizasyon) işlemi olmaktadır. Oksidasyon reaksiyonları sırasında, 5-30 dk arasında oksitlenen numuneler için 25.5° 2θ 'de bulunan geniş bir tepe tespit edilerek amorf (yani turbostratik karbon) bir yapıya dönüşmüştür (Tablo 3.40, Şekil 3.66(b-g)). ($1\bar{1}0$) ve (110) piklerinin 5 ile 30 dakika arasındaki oksidasyon sürelerinden sonra kaybolduğu, (020) pikinin tüm oksidasyon sürelerinde varlığını koruduğu görülmektedir (Tablo 3.40).

Tablo 3.40. Numunelerin X-ışını kırınım yansımalarının varlığı ve yokluğu

Stabilizasyon süresi (dk)	$(1\bar{1}0)$	(110)	(020)	Amof yapı
Ham Viskoz rayon	+	+	+	-
5	-	-	+	+
10	-	-	+	+
15	-	-	+	+
20	-	-	+	+
25	-	-	+	+
30	-	-	+	+

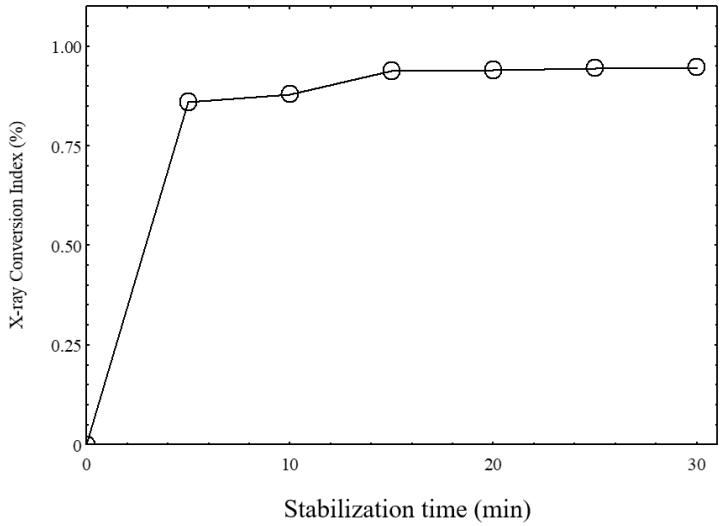
Anahtar; + : Yansıma mevcut, - : Yansıma yok

Selüloz II fazı 5 dakikalık beklemeden sonra %52.6'dan %0'a düşerken, amorf fazı da %47.4'ten %100'e yükselmiştir. Azalan X-ışını kristalliğini ve artan amorflaşmayı göstermektedir (Tablo 3.41).

Tablo 3.41. Ham ve stabilize viskoz rayonun kristalliği ve amorflaşması

Stabilizasyon süresi (dk)	X-ışını Kristalite (%)	X-ışını Amorflaşma (%)
Ham viskoz rayon	52.6	47.4
5	0	100
10	0	100
15	0	100
20	0	100
25	0	100
30	0	100

X-ışını dönüşüm indeksi değerlerinin artan oksidasyon süresi ile arttığı ve oksidasyon işlemi sırasında döngüsel merdiven yapısı oluşumunun miktarını tahmin etmek için güvenilir bir yöntem olarak kabul edilebileceği bulunmuştur [449].



Şekil 3.67. X-ışını dönüşüm indeksi değerlerine bekleme süresinin etkisi

Şekil 3.67 ve Tablo 3.42'de sunulan sonuçlarda, stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak oksitlenmiş viskoz rayon lifleri için X-ışını dönüşüm indekslerinin değerlerini göstermektedir. Stabilizasyon süresi 5 dakikadan 30 dakikaya yükseltildiğinde X-ışını dönüşüm indeksi %86'dan %95'e yükselmiştir.

Tablo 3.42. X-ışını dönüşüm indeks (%) değerlerinin karşılaştırılması

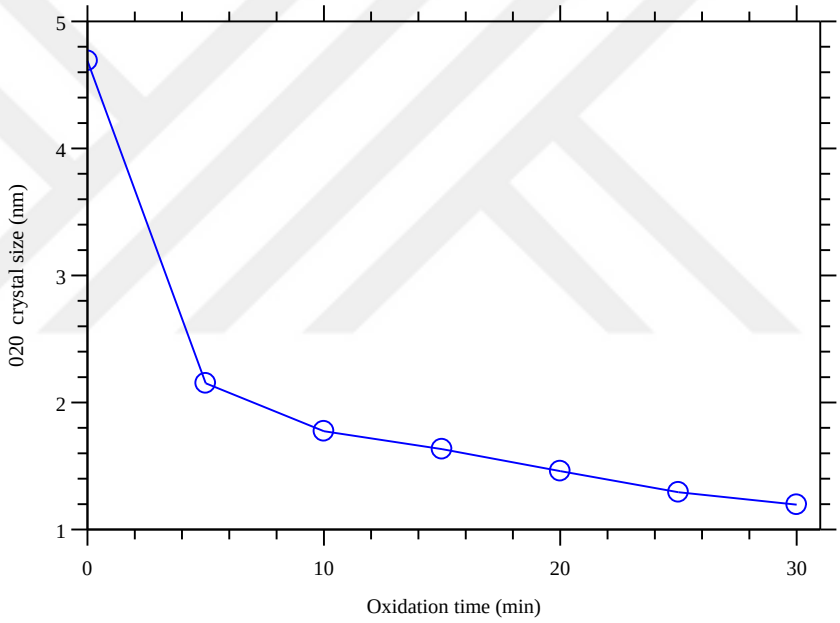
Stabilizasyon süresi (dk)	**X-ışını dönüşüm indeksi (%)**
Ham viskoz rayon	0
5	0.86
10	0.88
15	0.938
20	0.940
25	0.945
30	0.947

Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak (110) ve (020) yansımaları için düzeltilmiş kristal boyutunun karşılaştırması Tablo 3.43'te sunulmuştur. (020) pik için ham viskoz rayon ipliğinin kristalit boyutu ise 4.7 nm olarak bulunmuştur. 30 dakika bekleme süresi kullanıldığında 1.20 nm kristal boyutuna düşmüştür.

Tablo 3.43. (020) yansımaları için kristal boyutunun karşılaştırması

Stabilizasyon süresi (dk)	(020) Kristal boyutu (nm)
Ham viskoz rayon	4.690
5	2.151
10	1.774
15	1.633
20	1.460
25	1.294
30	1.196

Şekil 3.68'de görüldüğü üzere, (020) kristal pik ölüsü stabilizasyon süresinin artmasına bağlı olarak kristal boyutunda azalma ve amorflaşma miktarında ise artma gözlenmiştir.



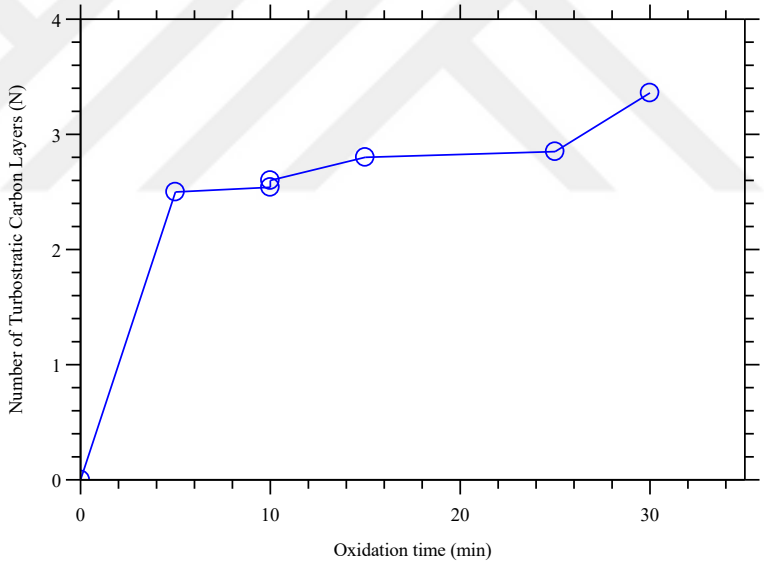
Şekil 3.68. (020) düzlemi için kristal boyutunun değişimi

5 ila 30 dakika arasındaki stabiliazsyon sürelerinde ortaya çıkan amorf karbon (yani düzensiz veya turbostratik karbon) pikleri (Tablo 3.43), düzensiz grafen katmanlarının sayısını değerlendirmek için kullanılmıştır. Tablo 3.44'te 5, 10, 15 dk bekleme sürelerinde yarı yükseklik genişliğinde artma meydana gelmiştir. Daha sonra 20, 25 ve 30 dk bekleme sürelerinde yarı yükseklik değerlerinde düşmeler olmuştur. Bir başka deyişle amorf karbon miktarında azalmalar meydana gelerek d-aralığı giderek azalmıştır. Buradan da grafit katmanlarının birbirine giderek yaklaştığını bize göstermektedir. Grafit katman sayısının da arttığı gözlenmektedir.

Tablo 3.44. Amorf karbon yanal boyutunun karşılaştırması

Stabilizasyon süresi (dk)	Yarı yükseklik genişliği (Amorf karbon)	Amorf karbon yanal boyutu (nm)	Grafen katman sayısı (N)
Ham viskoz rayon	-	0	0
5	10.40	8.7	2.5
10	10.38	8.73	2.54
15	10.06	9.0	2.6
20	9.40	9.63	2.8
25	9.23	9.8	2.85
30	7.84	11.55	3.36

Grafit için d(002)=0.3354 nm varsayarsak Amorf grafit için d(002)=0.3440 nm olmaktadır [194, 450]. Şekil 3.69'da stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak büyüyen turbostatik karbon katmanlarının sayısını göstermektedir.



Şekil 3.69. Turbostatik karbon katman sayısının karşılaştırması

Artan stabilizasyon süresi ile turbostatik karbon kalınlığını arttırmıştır. Şimdiye kadar elde edilen sonuçlar açıkça göstermektedir ki; %3 Amonyum Sülfamat + %0.75 Üre sulu çözeltisinde viskoz rayon liflerine kimyasal emdirme işlemi gerçekleştirilmiş ve ardından havada oksidasyon reaksiyonu olmuştur. Selüloz II kristal yapısının kaybına neden olduğunu ve aromatik kısımlar içeren merdiven benzeri yapılar oluşmuştur. Amonyum sülfamat/üre ön işleminin viskoz rayon liflerinin oksidasyon reaksiyonları üzerindeki hızlandırıcı etkisi, amorf karbon yapısının varlığından anlaşılmaktadır.

Yüksek sıcaklıklarda yapılacak olan karbonizasyon reaksiyonlarının, iyi gerilme özellikleri açısından yüksek kaliteli karbon elyafı ile sonuçlanması beklenmektedir. Numuneler kazandıkları yanmazlık özelliği sayesinde yüksek karbonizasyon sıcaklıklarına hazır hale gelmektedir.

3.9. FT-IR Analizleri

Ham numunelere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemler sonrasında elde edilen numunelerin kimyasal bağlarındaki moleküler yapısal değişimlerinin görülebilmesi bakımından FT-IR analizleri uygulanmıştır. Ham numunelerde tespit edilen karakteristik piklerin uygulanan işlemler sonrasında süreye bağlı olarak azaldığı ve yok olduğu gözlenmiştir. IR spektrumu malzemelerin molekül yapılarının değişmesi ile karekteristik grup piklerininrleri de değişmektedir. IR atlası olarak bilinen saf bileşiklerinin yer aldığı bir grup tanımlaması mevcuttur. Numunelerden elde edilen spektrumlar bu atlasın spektrumları ile karşılaştırılarak numunelerde meydana gelen kimyasal esaslı moleküler yapı değişimlerinin ne olduğu hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Tez çalışmasında orta-infrared bölgesi olan 4000-75 cm^{-1} dalga aralığı kullanılmıştır. Cihazın çözünürlüğü 2 cm^{-1} dalga boyu tarama sayısı da 32'dir.

Stabilizasyon aşamasında termal olarak stabilize edilmiş PAN'deki toplam çapraz bağlı merdiven şeklinde polimer miktarını değerlendirmek için, genellikle IR-dönüşüm indeksi veya diğer adı stabilizasyon indeksi kullanılır ve Denklem 3.22 belirler [451].

$$\text{IR- dönüşüm indeksi (\%)} = \frac{I_0}{I_0 + I_N} \text{ x } 100 \qquad (3.22)$$

I_0 ve I_N : Polimerler için değişen şiddet pik yoğunluklarını göstermektedir. Bazen denklemde " I " sembolü " A " şeklinde de gösterilmektedir.

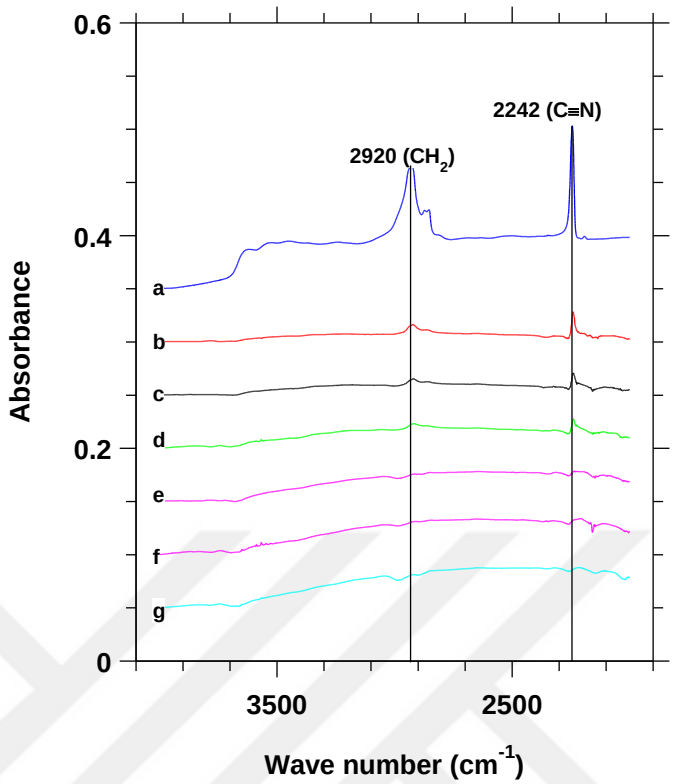
3.9.1. PAN'nın FT-IR Analizi

Ham PAN numuneye uygulanan kimyasal ve ısıl işlemler sonrasında elde edilen numunelerde meydana gelen kimyasal bağlarındaki yapısal değişimlerinin görülebilmesi bakımından numunelerin FT-IR analizleri yapılmıştır. PAN için kullanılan IR spektrumu atlası Tablo 3.45'te verilmiştir [452-455].

Tablo 3.45. PAN -IR titreşim bantları 4000-500 cm^{-1} bölge [452-455]

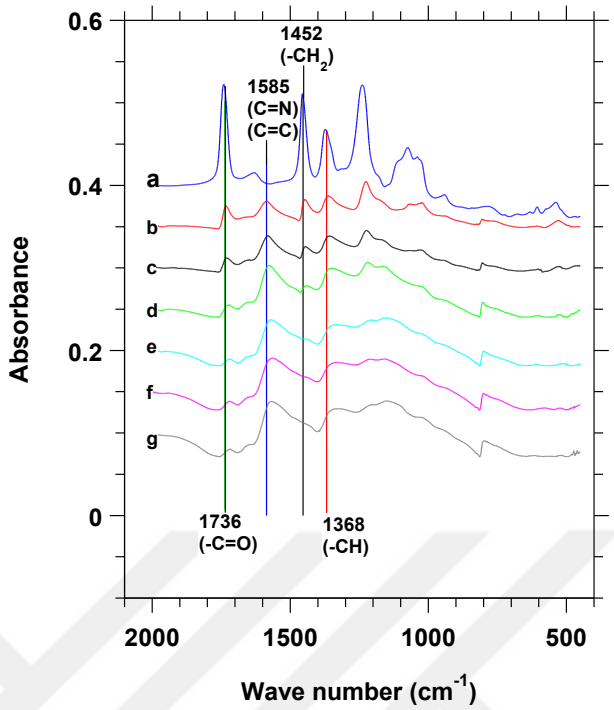
Frequency cm^{-1}	Intensity	Polarization	Assignment
3626	medium	//	-OH asymmetric stretch
3543	medium	⊥	-OH symmetric stretch
2939	strong	⊥	$-CH_2$ asymmetric stretch
2920	shoulder	⊥	-CH stretch symmetric stretch
2873	Medium	⊥	$-CH_2$ symmetric stretch
2245	v. strong	⊥	-C≡N stretch
1736	v. strong	⊥	-C=O stretch (PVA)
1629	medium	⊥	PVA
1452	v. strong	⊥	$-CH_2$ bending
1368	strong	⊥	-CH bending
1233	v. strong	-	-C-O stretch (PVA)
1070	strong	⊥	$-CH_2$ stretching
1035	strong	-	-
1028	shoulder	-	-C-O stretch (PVA)
941	medium	-	-
778	medium	⊥	C-CN stretching
570	shoulder	⊥	C-C-CN bending
537	medium	⊥	C-C-CN bending
520	shoulder	⊥	C-C-CN bending

Elde edilen spektrumlardan piklerin şiddet değerleri incelenmiştir. Şekil 3.70'te metilen (CH_2) bağının 2920 cm^{-1} titreşim bandında bulunduğu ve stabilizasyon süresinin artması ile bu bağın piklerinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durumda H_2O su buharı, $NH_{3\,(g)}$ gazlarının çıktığı gözlenmiştir. 2242 cm^{-1} titreşim bandında bulunan (C≡N) bağ yapısı kimyasal emdirme işlemi ile yapıda hızlı şekilde bozunmalar görülmüştür. (CH_2) pikindeki düşüş stabilizasyon sonrasında hidrojen kaybından (dehidrojenasyon islemi) kaynaklanmaktadır. 2242 cm^{-1} (C≡N) pikindeki düşüş ise 3 bağ ile bağlı olan C≡N gruplarının, çift bağlı olan C=N gruplarına dönüştüğünün göstergesidir. Bu çift bağ ise halkalı yapının oluşumu ile açıklanmaktadır.



Şekil 3.70. % 5 NH_4Br + 250 °C farklı sürelerde ısıl işlem görmüş numunenin 4000-2000 cm^{-1} aralığındaki -IR spektrumları: (a) Ham PAN, (b) 5 dk, (c) 15 dk, (d) 30 dk, (e) 45 dk, (f) 60 dk, (g) 75 dk

Şekil 3.71'de 2000-650 cm^{-1} aralığındaki -IR spektrumunda görüldüğü gibi; 1736 cm^{-1} (C=O), 1629 cm^{-1}, 1452 cm^{-1} (CH_2), 1367 cm^{-1}, 1233 cm^{-1} (C-O), piklerinin şiddeti stabilizasyon süresi arttıkça azaldığı görülmektedir. Bu piklerin şiddeti azalmakta fakat 1580 cm^{-1} ve 807 cm^{-1} dalga boylarında yeni pikler ortaya çıkmıştır. Bu farklı piklerin oluşması, PAN numunenin kendi karakteristik piklerinin yok olarak farklı bir yapı halini aldığının göstergesidir. Yapılan kimyasal ve ısıl işlemler boyunca numunenin karakteristik özellikleri ve yapısı değişmiştir. 1580 cm^{-1} pikinin C=C ve C=N bağları olduğu literatürde verilen bilgilerde de görülmektedir. C-H titreşimlerinin ısıl işlem sıcaklığının artması ile şiddetini kaybettiği görülmüştür. Isıl işlemin etkisi ile polimer zincirlerinden ayrılan hidrojen atomları yerine C=C çift bağlarına bırakırken hidrojen atomları hidrojen (H_2) gazı veya su (H_2O) buharı olarak ortamdan uzaklaşmaktadırlar. (–OH) grupları 225-250°C'den sonra ortadan kaybolmaktadırlar. Kristal yapıda oksijenli ortamda yapılan ısıl işlemlerin etkisi ile ısıl işlem sıcaklığının artması ile azalmakta ve 225-250°C sıcaklıklarda tamamen yok olmaktadır.



Şekil 3.71. % 5 NH_4Br + 250°C farklı sürelerde ısıl işlem görmüş numunenin 2000–450 cm^{-1} aralığındaki -IR spektrumları: (a) Ham PAN, (b) 5 dk, (c) 15 dk, (d) 30 dk, (e) 45 dk, (f) 60 dk, (g) 75 dk

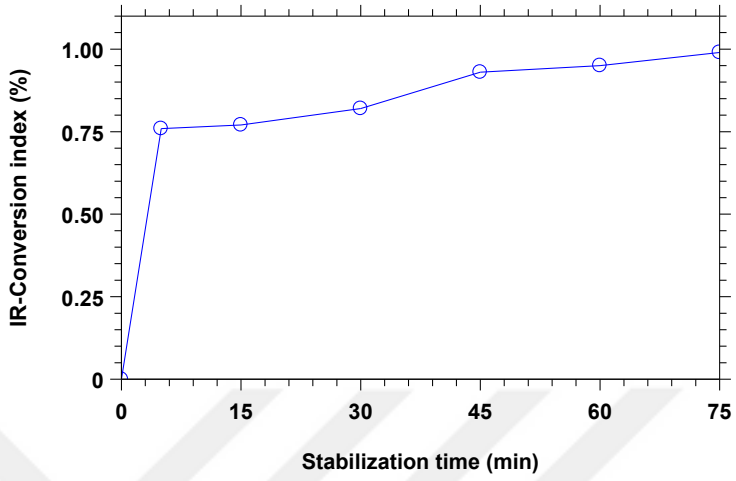
Burada A_0 = 1590 cm^{-1} şiddeti civarında bant yoğunluğunu belirtirken A_N, 2242 cm^{-1} şiddeti civarında nitril (azot grubu) bant yoğunluğunu belirtmektedir. Denklem 3.23 ve 3.24 bant yoğunluklarını belirlemede önemlidir.

$$\text{Stabilizasyon indeksi (SI)} = \frac{A_{1590}}{A_{1590}+A_{2242}} \text{x} 100 \qquad (3.23)$$

$$\text{Nitril bant yoğunluğu} = \frac{A_{2242}}{A_{1585}} \text{ x } 100 \qquad (3.24)$$

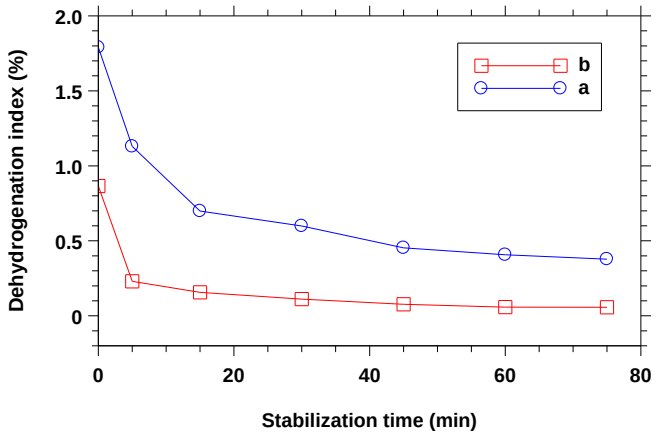
Termal stabilizasyon aşaması boyunca, nitril grubunun pik yüksekliğindeki sürekli azalma, aromatizasyon reaksiyonlarının meydana geldiğine işaret etmektedir. 1452 cm^{-1} ve 2920 cm^{-1}'de yer alan alifatik metilen (CH_2) gerilme titreşimleri, stabilizasyon süresinin artmasıyla zayıflar. 1850-850 cm^{-1} bölgesindeki bantlar için de-hidrojenasyon indeksi (A_{1432}/A_{1366}) değerlerinin hesaplanması için pik yükseklikleri kullanılmıştır. Döngüsel yapının karakterizasyonu, titreşimler IR dönüşüm indeksini değerlendirmek için 1585 cm^{-1} ve nitril'de 2242 cm^{-1}'de pik şiddeti kullanılmıştır. IR-dönüşüm indeksi genellikle daha hızlı olan bir merdiven yapısının gelişimini tanımlamak için kullanılır.

NH_4Br emdirilmiş PAN lifleri, ham PAN'a göre aromatize bir yapıya hızlı bir şekilde dönüşümünü sağlamıştır. Şekil 3.72'de detaylı olarak incelenebilir.



Şekil 3.72. Stabilize ve ham PAN liflerinin IR-dönüşüm indeksi

İlk 5 dakikalık çok adımlı stabilizasyon sürecinde, IR-dönüşüm indeks değeri çok hızlı yükselir ve %92'ye ulaşır, ancak daha sonra kademeli olarak yavaşlar. 60 dakikalık stazasyon süresinde %96'ya ulaşır. Kızılötesi spektroskopi analizinin sonuçlarıyla gösterilen stabilize PAN numunesinin 5 dakikalık-stabilize PAN için çapraz bağlı merdiven benzeri bir yapıya dönüşümüştür. De-hidrojenasyon reaksiyonlarının meydana gelmesi nedeniyle, de-hidrojenasyon indeks değerleri, Şekil 3.73'te A_{1452}/A_{1368} ve A_{2920}/A_{1368} oranları kullanılarak hesaplanan hidrojen atomlarının kaybını göstermektedir.



Şekil 3.73. Stabilize ve ham PAN liflerinin hidrojen giderme indeksinin karşılaştırılması: (a) A_{1452}/A_{1368}, (b) A_{2920}/A_{1368}

NH_4Br emdirilmiş PAN lifleri, hızlı dehidrojenasyon reaksiyonları nedeniyle ana zincirde C-C bağlarının C=C bantlarına dönüşümünü hızlandırmıştır.

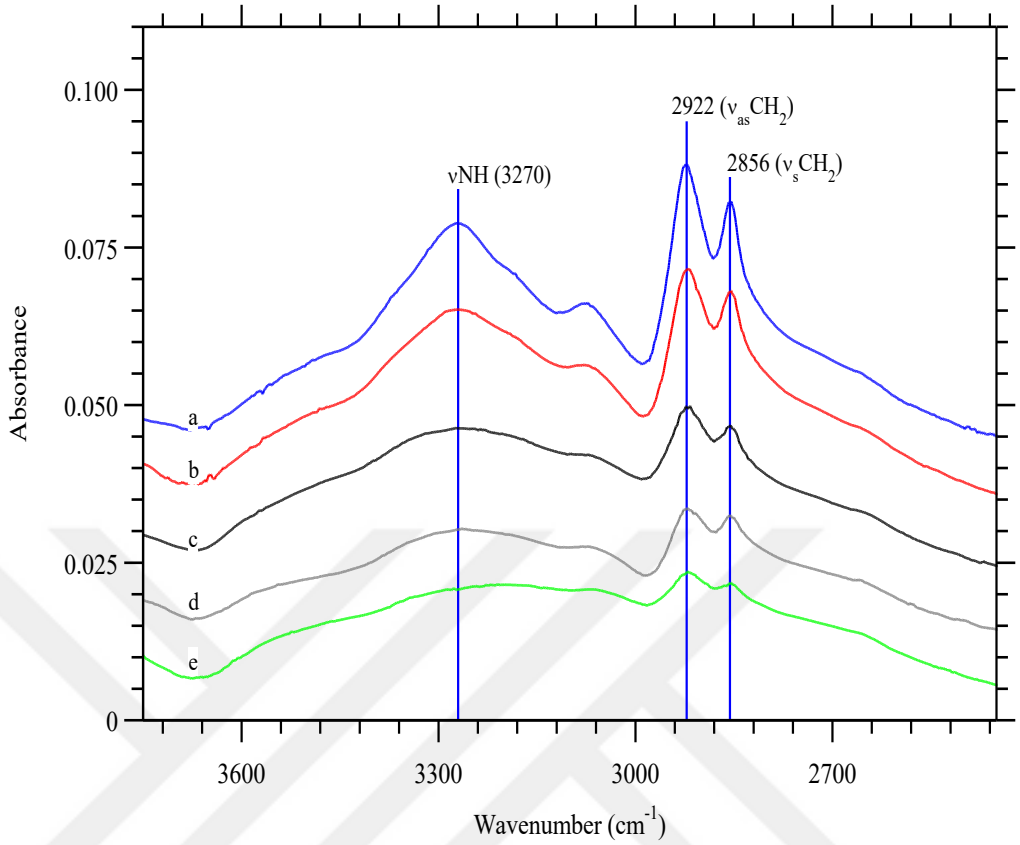
3.9.2. Naylon 6 (PA6)'nın FT-IR Analizi

Ham PA6 numuneye uygulanan kimyasal ve ısıl işlemler sonrasında elde edilen numunelerde meydana gelen kimyasal bağlarındaki yapısal değişimlerinin görülebilmesi bakımından numunelerin FT-IR analizleri yapılmıştır. Tablo 3.46'da ham PA6 polimerine ait 4000-800 cm^{-1} bölgesine ait titreşimler verilmiştir [456].

Tablo 3.46. Ham poliamid 6 lifine ait 4000-800 cm^{-1} bölgesine ait titreşimler [456]

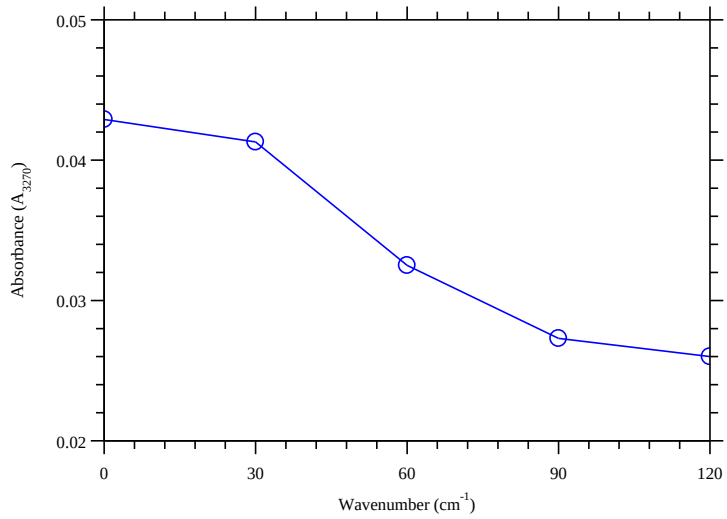
Band position, cm^{-1}	**Band Assignment**
3450 (sh)	'Free' N-H stretching
3270 (s)	Hydrogen bonded N-H stretching
3190 (sh)	N-H stretch + amide (I + II) overtone
3070 (m)	aliphatic C-H stretching
2922 (s)	CH_2 asymmetric stretching
2856 (s)	CH_2 symmetric stretching
1705 (w)	Carbonyl (C=O) stretching
1630 (s)	α-phase, Amide I (mainly C=O stretching)
1528 (s)	α-phase , Amide II, N-H in-plane bending+C-N stretch+C-C stretching
1435 (m)	CH_2 deformation (amorphous)
1370 (m)	α-phase, Amide III + CH_2 (wagging)
1316 (m)	γ-phase
1236 (w)	γ-phase, CH_2 wagging/twisting
1200 (m)	α-phase, Amide III + CH_2 (wagging)
1170 (m)	CO-NH skeletal motion (amorphous)
1124 (m)	Amorphous (internal standard)
973 (m)	γ-phase, Amide (CO-NH)
930 (m)	α-phase, Amide (NHCO)
730 (w)	Amide V mode and CH_2 rocking (internal standard)

3750-2450 cm^{-1} ve 2000-450 cm^{-1} bölgeleri olmak üzere 4000-450 cm^{-1} dalga boyları arasındaki bölge iki kısma ayrılarak analiz edilmiştir. Şekil 3.74'te spektrumda 3750-2450 cm^{-1} dalga sayısına ait bölgede genel olarak metilen (CH_2) grubu ile NH- grubuna ait titreşimleri barındırmaktadır. 3270 cm^{-1} dalga sayısında yer alan IR piki hidrojen bağlı N-H gerilmesine aittir. Artan stabilizasyon süresi ile 3270, 2920 ve 2855 cm^{-1}'de konumlanan N-H ve metilen (CH_2) titreşimlerinin yoğunlukları giderek azalmıştır ancak tamamen kaybolmamıştır. Hidrojen bağlı N-H ve metilen (CH_2) bantlarının yarı genişliklerinin artan stabilizasyon süresi ile genişlediği görülmüştür.



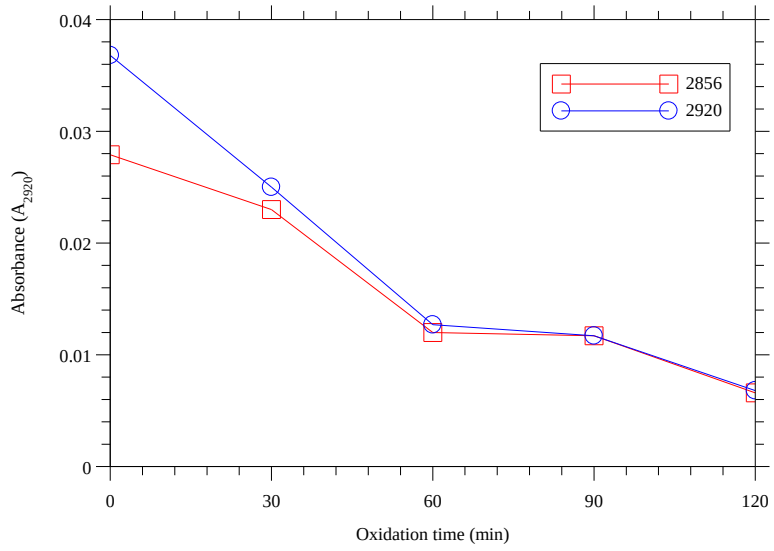
Şekil 3.74. PA6 FT-IR spektrumu 3750-2450 cm^{-1} (a) Ham PA6; stabilizasyon süresi (b) 30 dk, (c) 60 dk; (d) 90 dk; (e) 120 dk

Artan stabilizasyon süresi ile hidrojen bağlı N-H titreşimini gösteren 3270 cm^{-1}' IR bandı titreşiminde bulunan hidrojen bağlarının ayrışmasını göstermektedir ve bu bandın titreşim şiddeti kademeli olarak azalmaktadır (Şekil 3.75). 120 dakika boyunca 245°C'de stabilize edilen numune için 3270 cm^{-1}' de bulunan hidrojen bağlı N-H titreşiminin şiddeti polimer zincirlerinin amid grupları arasındaki hidrojen bağlarını göstermektedir. Bu bant neredeyse tamamen ortadan kaybolmuştur. Bu aynı zamanda N-H gruplarının demir iyonlarla kompleksleşmeye tam katılımını da doğrulamaktadır.



Şekil 3.75. Stabilizasyon süresinin etkisi ilen 3270 cm^{-1} 'de IR titreşiminin değişimi

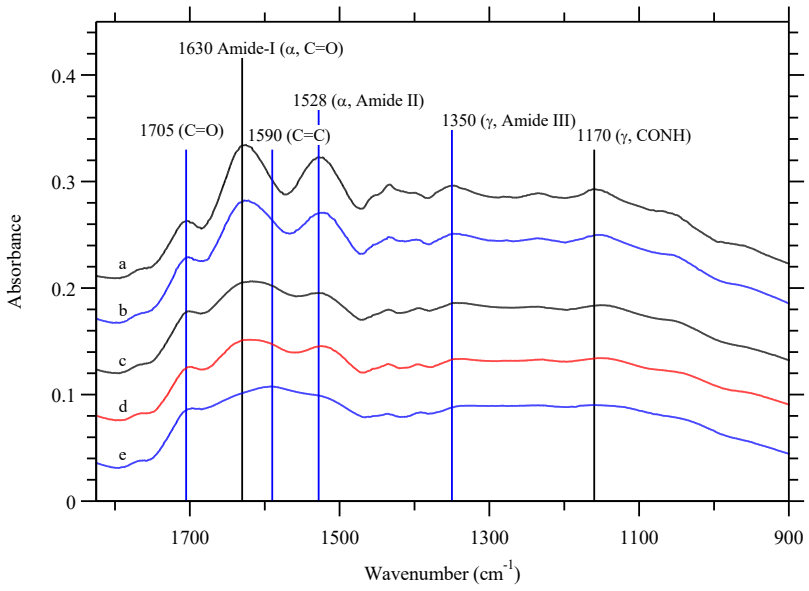
2922 ve 2856 cm^{-1}'de konumlanan metilen (CH_2) bantları, artan stabilizasyon süresi ile titreşim şiddetlerinin çoğunu kaybetmiştir ancak küçük bir miktarı kalmıştır. Bu sonuçta hidrojen türlerinin tamamının de-hidrojenasyon reaksiyonlarında yer almadığını göstermektedir. Metilen (CH_2) titreşimlerinin şiddet kaybı, termal stabilizasyon reaksiyonları sırasında hidrojen giderme reaksiyonlarının yer aldığının açık bir göstergesidir (Şekil 3.76).



Şekil 3.76. Stabilizasyon süreleri ile 2856 ve 2920 cm^{-1}'de -IR piklerinin değişimi

Stabilize edilmiş PA6 liflerinin IR spektrumu, oksidatif çapraz bağlama reaksiyonlarının bir sonucu olarak karbonil (C=O) gerilmesine atfedilen 1705 cm^{-1}'de konumlanmış yeni bir pik varlığını ve oluşumunu göstermiştir. Bu bandın şiddeti, artan

stabilizasyon süresi ile kademeli olarak güçlenmiştir. 1630 cm^{-1} ve 1528 cm^{-1}'de konumlanan amid I ve amid II pikleri en yoğun bantlardır. 1316, 1200 ve 930 cm^{-1}'de konumlanmış α-fazına karşılık gelen IR bantları artan stabilizasyon süresi ile şiddetlerinin çoğunu kaybetmiştir. 1236 ve 973 cm^{-1}'de bulunan γ-fazına karşılık gelen IR bantları da, polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının kaybından kaynaklanan kristalleşme reaksiyonlarının başlamasının bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Bu titreşim bantları da artan stabilizasyon süresi ile yoğunluklarının çoğunu kaybetmiştir. Stabilizasyon süreleri 30 ile 120 dakika arasında olan numunelerin IR spektrumları, 1630 cm^{-1} 'de amid I bandının titreşimin 1625 cm^{-1} 'de daha düşük bir titreşim bandına kaymasını göstermiştir. 1522 cm^{-1}'de amid II bandı ise 1528 cm^{-1} 'de daha yüksek bir titreşime kaymıştır. Amid II bandı esas olarak N-H'nin düzlemsel bükülmesine tanımlanmaktadır. Demir iyonlar, karbonil oksijen ile koordinasyon bağları oluşturduğundan dolayı polimer zincirleri arasında hidrojen bağlarının kopmasına neden olarak N-H bağlarını serbest bırakıp daha yüksek titreşimle hareket etmesi beklenmiştir (Şekil 3.77). Amid I ve II bantlarının değişen konumları, stabilizasyonun ilk aşamalarında fazla değişmediği gözlenmiştir. PA6 yapısına ferrik (demir) iyonların katılmasıyla oluşan de-kristalizasyon reaksiyonlarının başlaması sonucunda 120 dakikalık stabilizasyon süresine ulaşıldığında bantların çoğunun yoğunlukları kaybolmuştur.



Şekil 3.77. PA 6 FT-IR spektrumu 1825-900 cm^{-1} titreşim bandı; (a) Ham PA6; (b) 30 dk, (c) 60dk, (d) 90 dk, (e) 120 dk

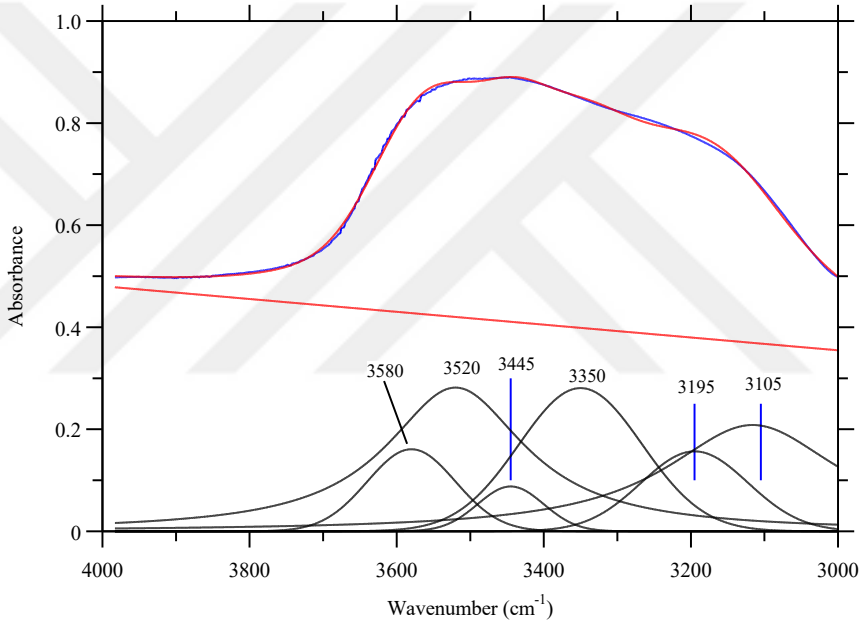
3.9.3. Viskoz rayonun FT-IR Analizi

4000 cm^{-1}'den başlayarak 800 cm^{-1}'e kadar olan bölgesi ham viskoz rayon numunesinin -IR spektrumu için taranmıştır. 1420 cm^{-1}'de Selüloz-II kristalin bantları CH_2 simetrik bükülmelerine aittir. 1378 cm^{-1}'de (–CH) bükülmelerine ait olduğu gözlenmiştir [457]. Serbest hidroksil (-OH) grupları genelde 3590-3650 cm^{-1} arasındaki pik titreşimlerine ait olduğu görülmektedir [458]. 3580 cm^{-1}'deki IR bandı serbest -OH gruplarına atanmaktadır [38], 3520, 3445, 3350 cm^{-1}'de ki bantlar ise molekül içi hidrojen bağlarının (–OH) gerilmesinden kaynaklanır [459]. Moleküller arası hidrojen bağlı -OH germe bantları 3175 ve 3115 cm^{-1} [38]'de konumlanmıştır [460]. Metil (-CH) grupları 2800-3000 cm^{-1} arasındaki bölgedeki ait olduğu görülmektedir. Ham viskoz rayon liflerinin -IR bantlarının listesi Tablo 3.47'de sunulmuştur. Bu listeye göre deneysel pik verileri yorumlanmıştır. 1645 cm^{-1} piki su veya nemden kaynaklanmaktadır. Ham viskoz rayon lifinin 1420, 1378, 1337, 1318, 1280, 1228, 1165 ve 895 cm^{-1} olan -IR pikleri Selüloz-II tip kristalin yapıyı izah etmektedir [120].

Tablo 3.47. Ham viskoz rayon lifine ait IR piklerin moleküler titreşimleri [120]

Dalga sayısı (cm^{-1})	Şiddet	Tanımlama
3497	Çok kuvvetli	OH gerilmesi (intramoleküler hidrojen bağları)
3450	Çok kuvvetli	OH gerilmesi (intramoleküler hidrojen bağları)
2927	Orta kuvvetli	CH gerilmesi
2870	Orta şiddette	CH gerilmesi
1654	Kuvvetli	Emilen H_2O hava OH gerilmesi
1420	Orta	CH_2 simetrik esneme
1378	Kuvvetli	CH_2 bükülmesi
1339	Orta	OH bükülmesi
1316	Orta	CH_2 sallanması
1281	Orta	CH bükülmesi
1202	Kuvvetli	OH bükülmesi
1160	Kuvvetli	Asimetrik eş fazlı halka gerilmesi
1106	Kuvvetli	Asimetrik eş fazlı halka gerilmesi
1052	Kuvvetli	Asimetrik eş fazlı halka gerilmesi
1030	Kuvvetli	C-O gerilmesi
1015	Kuvvetli	
1000	Kuvvetli	C-O gerilmesi
989	Kuvvetli	
898	Zayıf	Asimetrik faz dışı halka gerilmesi

Moleküller arası hidrojen bağları, molekül içi hidrojen bağlarından daha bağ kuvveti azdır. Selüloz-II'in yapısında serbest halde ve moleküller arası hidrojen köprüsünü oluşturan hidroksil (-OH) grupları bulunmaktadır. Serbest hidroksil (-OH) gruplarının liflerin sulu çözeltideki kimyasal işlem sonrasında bünyesinde barındırdığı sudan kaynaklanmıştır. Ham viskoz rayon numunenin metil (-CH) titreşimleri 3000-2000 cm^{-1} arasındaki bölgede görülmektedir. Hidroksil (-OH) grupları 3497 ve 3450 cm^{-1} pik titreşimlerinde görülmüştür. 4000-3000 cm^{-1} arasındaki bölgede ham numunenin IR spektrumu; 3580, 3520, 3445, 3350, 3175 ve 3115 cm^{-1} hidrojen bağlı -OH grupları 6 pik olarak tanımlanmıştır (Şekil 3.78).

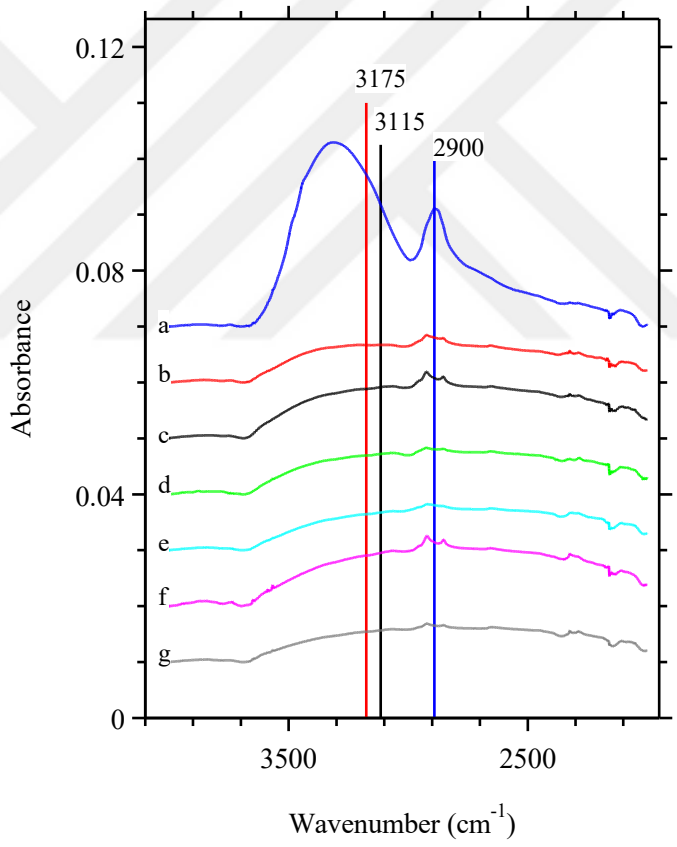


Şekil 3.78. 4000-3000 cm^{-1} bölgesinde ham viskon rayonun eğri analizi

Artan stabilizasyon süresi ile 4000 ile 2800 cm^{-1} arasında konumlanan bölgedeki metil (-CH) piklerinin şiddeti giderek zayıflamış ancak tamamen ortadan kalkmamıştır. Oksitlenmiş numunelere karşılık gelen OH-bantları başlangıçta keskinleşme göstermiş ancak artan stabilizasyon süresinin artması sonucunda şiddetlerinin çoğunu kaybetmiştir. Oksidasyon reaksiyonlarında -OH grupları ile amonyum sülfamat ile etkileşimden gelişen sülfamik asit arasındaki sülfatlaşma reaksiyonlarından dolayı de-hidrasyonun etkisi sonucunda 3195 ve 3115 cm^{-1} pik şiddetlerini göstermektedir. Hidrojen bağlı -OH grupları artan sıcaklıkla azalmıştır. Molekül içi hidrojen bağlı -OH gruplarına atanan 3520, 3445 ve 3350 cm^{-1}'deki IR bantlarını içeren bölgede şiddetin bir

kısmını kaybetmiştir ancak ilerleyen stabilizasyon süresi ile asla tamamen kaybolmamıştır. Bu da selüloz ve amonyum sülfamat arasındaki moleküller arası hidrojen bağı ile ilgili selüloz halkalarının -OH gruplarında gerçekleştiğini açıkça göstermektedir (Şekil 3.79).

Selüloz sülfat oluşumu, selülozun de-hidrasyon reaksiyonlarını teşvik eder ve karbon verimini arttırır, hidroksil gruplarının levoglukozan ve onun bozunma ürünlerini oluşturmasını engelleyerek selülozun ayrışmasını ve de-polimerizasyonunu önler [461]. Yüksek sıcaklıklarda polisülfatların oluşumu sırasında karbon oluşturmak için selülozun daha fazla dehidrasyona neden olur [462].



Şekil 3.79. 4000-2000 cm^{-1} aralığındaki stabilize viskoz rayon; (a) Ham numune, (b) 5 dk, (c) 10 dk, (d) 15 dk, (e) 20 dk, (f) 25 dk, (f) 30 dk

A_{3195}/A_{2900} ve A_{3115}/A_{2900} oranları Hidrojen Bağlanma İndeksi (HBI) olarak tanımlanmaktadır. Ham ve stabilize olmuş viskoz rayon liflerinin Hidrojen Bağ İndeksi değerlerinin oksidasyon süresine bağlı olarak azaldığı Tablo 3.48'de gösterilmiştir.

Tablo 3.48. Hidrojen bağlanma indeksi

Stabilizasyon süresi (dk)	Hidrojen bağlanma indeksi A_{3115}/A_{2900}	Hidrojen bağlanma indeksi A_{3195}/A_{2900}
Ham viskoz rayon	1.13	1.60
5	1.04	1.40
10	1.00	1.34
15	0.65	1.02
20	0.60	1.00
25	0.51	0.77
30	0.28	0.40

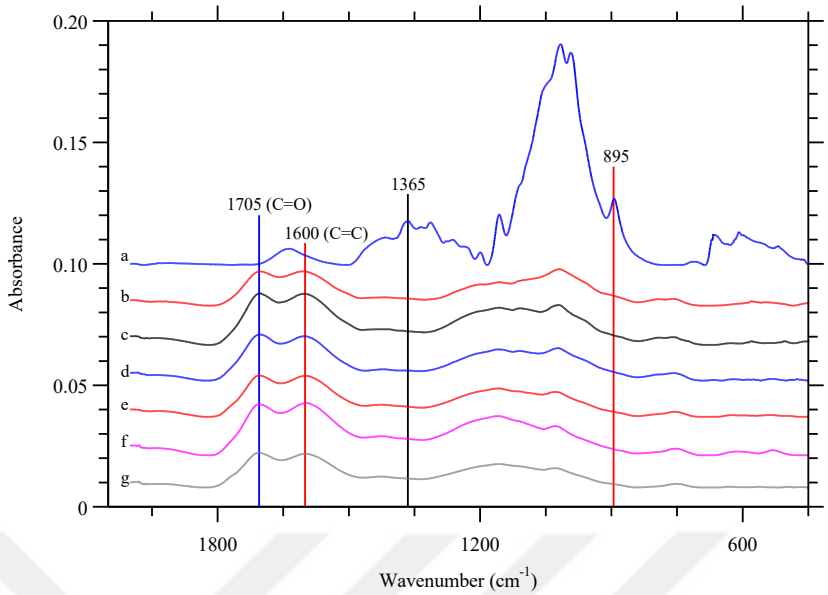
Artan stabilizasyon süresi ile moleküller arası hidrojen bağları kaybolmaktadır. Kristallik azalıp amorflaşmanın artmasının ana nedeni olduğuna inanılmaktadır. Hidrojen bağlı -OH gruplarının ve hidrojenin artan sıcaklıkla -CH gruplarından kademeli olarak kaybolması ile oksidasyon reaksiyonları sırasında dehidrasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonlarının gerçekleştiğinin açık kanıtıdır. 1264 cm^{-1}'de bulunann IR bandı, de-hidrojenasyon indeksinin değerlendirilmesi için kullanılır. 2900 cm^{-1} civarında konumlandırılan metil (-CH) bandı kullanılmıştır [460, 463].

A_{2900}/A_{1264}'ün oranı, stabilizasyon sırasında de-hidrojenasyon (hidrojenin uzaklaşması) indeksi olarak kabul edilmiştir. Tablo 3.49'da artan stabilizasyon süresi ile oksidasyon reaksiyonları ile birlikte de-hidrojenasyon reaksiyonları gerçekleşmiştir. Stabilizasyon süresinin artması sonucunda de-hidrojenasyon indeks değerlerinde azalma olmuştur.

Tablo 3.49. Stabilizeli viskoz rayon liflerin de-hidrojenasyon indeksi

Stabilizasyon süresi (dk)	A_{2900}	A_{1265}	A_{2900}/A_{1265}
Ham viskoz rayon	0.183	0.278	0.658
5	0.00165	0.0045	0.37
10	0.00180	0.0087	0.207
15	0.00091	0.0070	0.130
20	0.00087	0.0067	0.130
25	0.0013	0.0098	0.13
30	0.00058	0.0058	0.10

1900-800 cm^{-1} bölgesindeki işlem görmemiş ve amonyum sülfamat-Üre emdirilmiş ve oksitlenmiş viskon rayon liflerinin karakteristik şiddet pikleri Şekil 3.80'de sunulmuştur. Fiziksel olarak emilen su, 1645 cm^{-1} civarında karakteristik bir bant oluşumuna neden olmuştur. 1420, 1380, 1338, 1318, 1280, 1228, 1165 ve 895 cm^{-1}'de işlenmemiş viskoz rayon liflerinin IR bantlarının kristalliğe ve kafes tipine duyarlı olduğu bildirilmektedir [464].



Şekil 3.80. 4000-2000 cm^{-1} aralığındaki stabilize viskoz rayon; (a) Ham numune, (b) 5 dk, (c) 10 dk, (d) 15 dk, (e) 20 dk, (f) 25 dk, (f) 30 dk

Oksitlenmiş numunelerin IR spektrumları, 1600 cm^{-1}'de C=C çift bağlarının tireşimidir. Stabilizasyon süresi arttıkça bu pikin de şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Termal olarak oksitlenmiş viskoz suni ipek liflerinin IR spektrumu, 5 dakikalık oksidasyon zamanında güçlü bir tepe olarak gerilmeye karbonil (C=O) atanan 1705 cm^{-1}'de konumlanmış yeni bir titreşimin varlığını ve oluşumunu sergiler; bu, 10 ve 30 dakikalık oksidasyon süreleri arasında kademeli olarak pik şiddeti güçlenmiştir (Şekil 3.80). Selüloz halkalarının birincil hidroksil gruplarının, oksidasyon işlemi sırasında amonyum sülfamatın katalize edici etkisinin bir sonucu olarak karbonil (C=O) gruplarına dönüştürüldüğü görülmektedir. Oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşumu, termal oksidasyon reaksiyonlarında önemli bir rol oynamaktadır.

A_{1705}/A_{2900}'ün -IR oranı oksidasyon indeksi olarak tanımlanır. Tablo 3.50'de oksidasyon indeksinin artan stabilizasyon süresi ile arttığını görülmektedir. Artan stabilizasyon süresi ile aromatizasyon (halkalaşma) ve çapraz bağlama reaksiyonlarının bir sonucu olarak moleküler yapıda kademeli bir artışı göstermektedir.

Tablo 3.50. Stabilizeli viskoz rayon liflerin oksidasyon indeksi

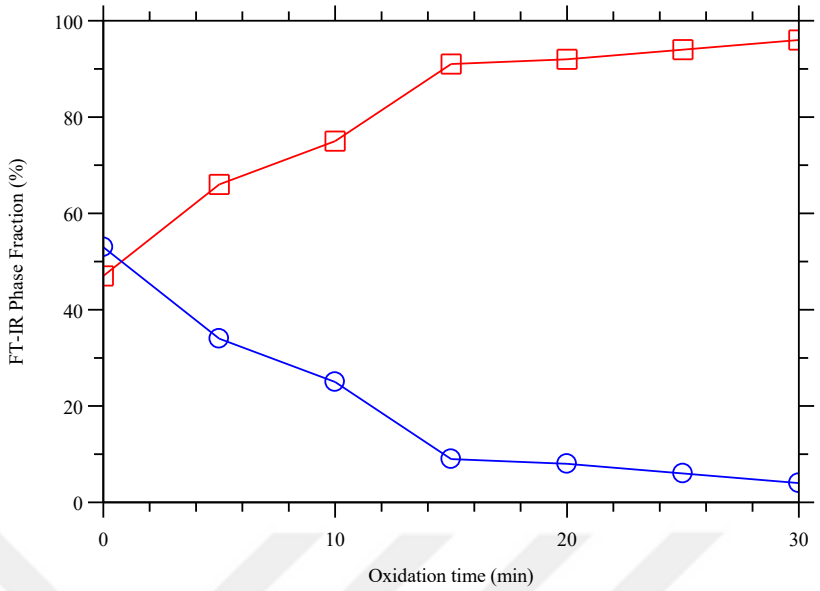
Stabilizasyon süresi (dk)	Oksidasyon indeksi A_{1705}/A_{2900}
Ham viskoz rayon	0.0
5	4.58
10	6.95
15	7.71
20	12.78
25	12.85
30	14.1

Numunelerin oksidasyon reaksiyonları sırasında kristallik derecelerinde değişiklikler göstermiştir. Oksidasyon reaksiyonları sırasında meydana gelen yapısal değişiklikleri takip etmek için toplam kristallik indeksi (TCI) kullanılır [465]. Kristallik indeksi, A_{1365}/A_{2900} oranı olarak tanımlanır ve sonuçlar Tablo 3.51'de sunulmuştur.

Tablo 3.51. Stabilizeli viskoz rayon liflerin kristallik indeksi

Stabilizasyon süresi (dk)	Toplam kristallik indeksi A_{1365}/A_{2850}	Amoflaşma (%)
Ham viskoz rayon	53	47
5	34	66
10	25	75
15	9	91
20	8	92
25	6	94
30	4	96

Stabilizasyon işlemi sırasında meydana gelen de-kristalizasyon reaksiyonları sonucunda stabilizasyon sürelerinin artmasına bağlı olarak toplam kristallik indeksinin azalmıştır. Aynı zamanda amorflaşma artmıştır (Şekil 3.81). Kullanılan amonyum sülfamat kimyasalın amorflaşmayı hızlandırdığı görülmüştür.



Şekil 3.81. Oksidasyon süresinin bir fonksiyonu olarak saf ve oksitlenmiş viskoz suni ipek liflerinin toplam kristallik indeksi (O) ve amorf fraksiyonunun (□) değişimi

-IR sonuçları amonyum sülfamat-üre sulu çözelti işleminin dehideatasyon reaksiyonlarında katalist (hızlandırıcı) görevini üstlendiği yapılan incelemeler sonucunda gözlenmiştir.

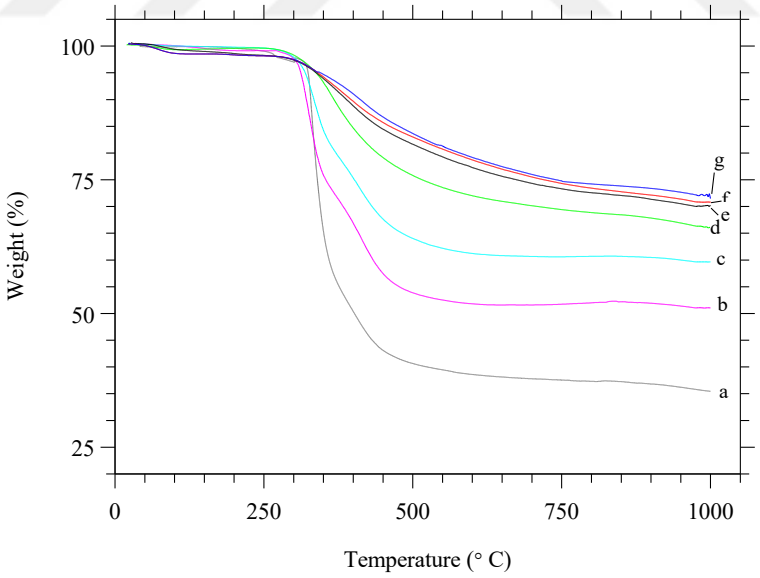
3.10. TGA Analizleri

Yüksek sıcaklıkta ısının emilimi sonucunda metal ve alaşımlarda faz değişimi olurken polimerin molekül yapısında da değişiklik meydana getirmektedir.Numuneye uygulanan kimyasal ve ısıl işlemler sonrasında elde edilen numunelerde meydana gelen termal davranış değişimlerinin görülebilmesi bakımından numuneler yaklaşık 0.5 mm boyutunda kesilip toz haline getirilmiştir. 3-4 mg şeklinde alüminyum kaplarak konularak 50-1200°C sıcaklık arasında 10°C/dak ısıtma hızında azot gazı kullanılarak elde edilmiştir. Termogravimetrik analizör cihazında sıcaklığın etkisi ile stabilize olmuş numunenin ağırlığında azalma miktarına bağlı olarak % kütlenin TGA eğrilerinin birinci türevi elde edilmektedir. Numunenin ağırlığındaki azalma miktarını stabilizasyon adımındaki ham numune üzerine etkiyen sıcaklık ve bekleme süresi etkilemektedir. Tam stabilize olmamış numunelerde ağırlık kayıpları daha fazla görülmüştür. Kütle kayıplarını en fazla etkileyen nokta ise; inert gaz bulunan ortamda termal bozunmalar olmaktadır. Bunun sonucunda, numune üzerinde uçucu gazların

buharlaşmaktadır. TGA temogramları, stabilizasyon süresisinin artması ile polimerin zincirler arasındaki çapraz bağların artması sonucunda kömürleşme veya karbon verimini arttırmaktadır.

3.10.1. PAN'nın TGA Analizi

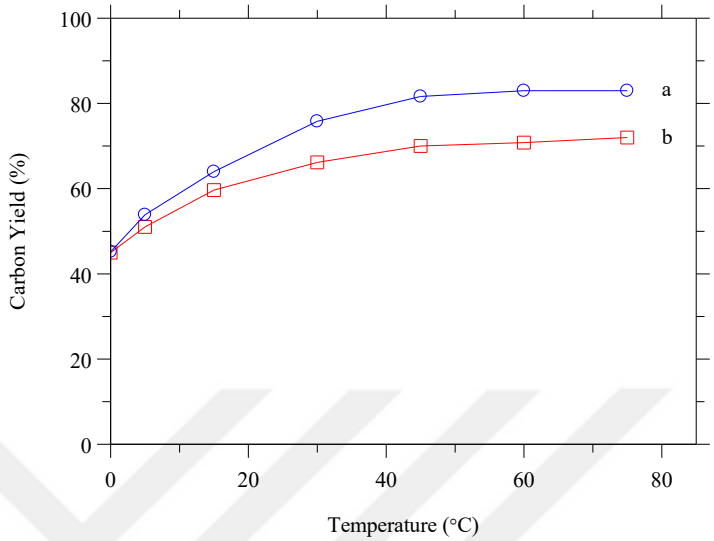
Ham PAN polimerinde bulunan C≡N bağlarını ısıl işlemde daha hızlı bir şekilde C=N bağlarına dönüştürülebilmek için kimyasal ön işlem yöntemi kullanılmıştır. Bu değişim içinde TGA analiz sonucu bilgi vermektedir. Şekil 3.82'de ham PAN'nın 300°C'ye kadar olan bölgede kütle kaybı az olmaktayken sıcaklığın artmasına bağlı olarak kütle kaybında artma gözlenmiştir. 300-500°C arasında kütle kaybı en fazla olmuştur ve kütlenin yaklaşık %60'ı sıcaklığın etkisi ile kaybolmuştur. 100 gr numuneden 40 gram numune potası içinde kalmıştır. Stabilizasyon süresi 75 dk olan en uzun bekleme süresinde % 25 kütle kaybı olmuştur. 100 gr numuneden 75 gram numune potası içinde kalmıştır. Kütle kaybının azalması ile karbon veriminin de arttığı gözlenmiştir. Özetle kütle kayıpları ısıl işlem sıcaklığının artması ile beraber hızla azalmaktadır.



Şekil 3.82. % 5 NH_4Br sulu çözeltisinde 250 °C'de ısıl işlem görmüş numunelerin TGA analizi: (a) Ham PAN, (b) 5 dk, (c) 15 dk (d) 30 dk (e) 45 dk, (f) 60 dk (g) 75 dk

Şekil 3.82'de karbon verim değerleri karşılaştırılmıştır. Kimyasal işlem görmüş ve stabilizasyona uğramış numunelerin TGA termogramları 250-500°C sıcaklık bölgelerinde stabilizasyona uğramış numuneler için daha yavaş ağırlık kaybı

göstermektedir. Bu durum aromatikleşme ve çapraz bağların oluşum reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.83. % 5 NH_4Br emdirmeli 250°C-stabilize PAN liflerinin (a) 500°C (O) ve (b) 1000°C (□) karbon verimleri

Şekil 3.83'de termal olarak stabilize edilmiş PAN lifleri, 5 dakikalık stabilizasyon süresinde 500ºC'de %63.5 ve 1000ºC'de %56.6 ağırlık kaybı görülmüştür. Stabilizasyon süresinin artmasıyla ağırlık kaybı 50 ile 450ºC arasında kademeli olarak azalır. 75 dakikalık stabilizasyon süresinde, termal olarak stabilize edilmiş PAN liflerinde ağırlık kaybı 500ºC'de %17 ve 1000ºC'de %28 olur. Burada elde edilen sonuçlar, stabilizasyon süresinin artmasıyla karbon verim değerinin arttığını göstermektedir.

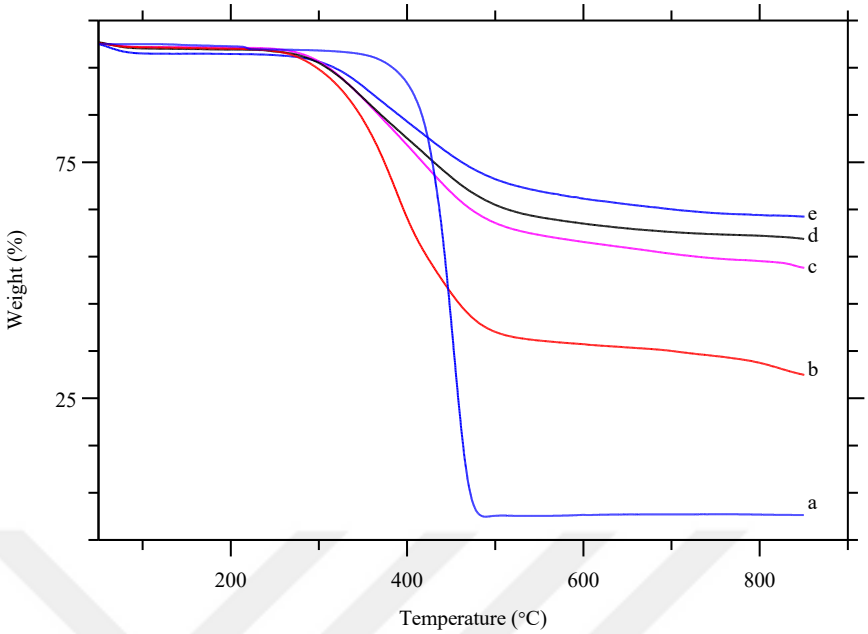
Tablo 3.52. 500°C ve 1000°C karbon verim sürelerinin değişimi

Stabilizasyon süresi (dk)	**Karbon verimi (%) 500°C**	**Karbon verimi (%) 1000°C**
0	45.2	45.0
5	53.87	51.0
15	64.0	59.66
30	75.80	66.18
45	81.62	70.00
60	82.97	70.80
75	82.99	71.50

Tablo 3.52’de 5 ile 75 dakika arasındaki farklı stabilizasyon süreleri için 500 ve 1000°C'de kademeli bir karbon verimi artışı gözlemlenir. 1000°C’de karbon verimi % 5 Amonyum bromür ile kimyasal işlem görmüş ve stabilizasyona uğramış PAN lifleri için çok daha yüksek olduğu bulunmuştur. 200-250°C sıcaklıklar arası yapılan stabilizasyon sonrası elde edilen numunelerin 500°C’deki karbon verimi değerleri 1000°C’deki karbon verimi değerlerine göre fazla olduğu görülmüştür. Bu durumda aktif karbon lif üretiminde kimyasal işlemlerden sonra 250°C’te oksijenli ortamda ısıl işlemin karbonizasyon ve aktivasyon öncesi karbon verimi açısından oldukça yararlı olacağını göstermektedir. Stabilizasyon süresinin artması ile beraber karbon veriminin de arttığı görülmektedir. İşlem görmemiş PAN liflerinin bir zincirden döngüsel bir yapıya dönüştürülmesi, ısıya dayanıklı bir forma yol açmaktadır. CO_2, CO, H_2O buharı veya O_2, HCN, N_2, O_2 ve H_2 atomları stabilizasyon ve karbonizasyon aşamalarında uzaklaştırılır.

3.10.2. Naylon 6’nın TGA Analizi

Ham ve kimyasal işlem sonrası ısıl işlem görmüş Naylon 6 numunelerinin sıcaklık değişimine bağlı olarak uğradığı kütle kayıpları incelenmiştir. Ham Naylon 6 numunesi, ciddi ağırlık kaybının olduğu 300°C'ye kadar termal kararlılığını korumuştur. Şekil 3.84’te görüldüğü gibi kütle kayıpları ısıl işlem sıcaklığının artması ile beraber hızla azalmaktadır. Ham ve stabilize olmuş Naylon 6’ların 50 ve 300ºC arasındaki sıcaklıkta dengede olduğu ve kütle kaybının yaşanmadığı görülmüştür. Bu noktadan itibaren yaklaşık 490°C’ye kadar hızlı bir parçalanma oranı gözlenir. Bu sonuçlar kimyasal ön işlemler ile ısıl işlemlerinin kütle kayıplarının azalmasında etkili olduğunu göstermiştir. TGA termogramları aynı zamanda karbon veriminin ısıl işlem sıcaklıklarının artması ile beraber arttığını göstermiştir.



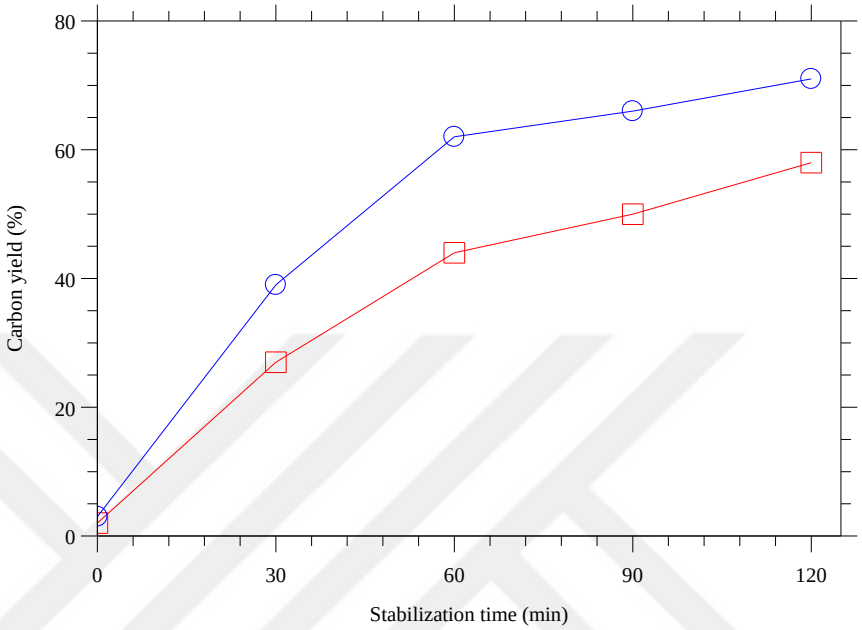
Şekil 3.84. 245°C'de stabilizasyon suresi ile değişen TGA: (a) Ham Naylon 6; (b) 30 dk; (c) 60 dk; (d) 90 dk; (e) 120 dk

Tablo 3.53'te ham Naylon 6 numunenin 500°C'de % 3 karbon verimi varken 1000°C'de karbon verimi ise %2'dir. 30 dk bekleme süresinde 500°C'de karbon verimi % 39 iken, 1000°C'de karbon verimi %27 olmuştur. 120 dk bekleme süresindeki stabilize numunenin 500°C'de karbon verimi %72 iken, 1000°C'de karbon verimi % 58 ile ham numuneye göre en yüksek değerdedir. Bu sonuçlar gösteriyor ki; demir klorür muamelesi etkili bir stabilizasyon sağlayarak kütle kayıplarını azaltır ve karbon verimini yükseltir. Bunun nedeni demir iyonları sayesinde oluşan moleküller arası çapraz bağlanma reaksiyonlarıdır.

Tablo 3.53. 500°C ve 1000°C karbon verim sürelerinin değişimi

Stabilizasyon süresi (dk)	**Karbon verimi (%) (500°C)**	**Karbon verimi (%) (1000°C)**
0	3	2
30	39	27
60	62	44
90	66	50
120	72	58

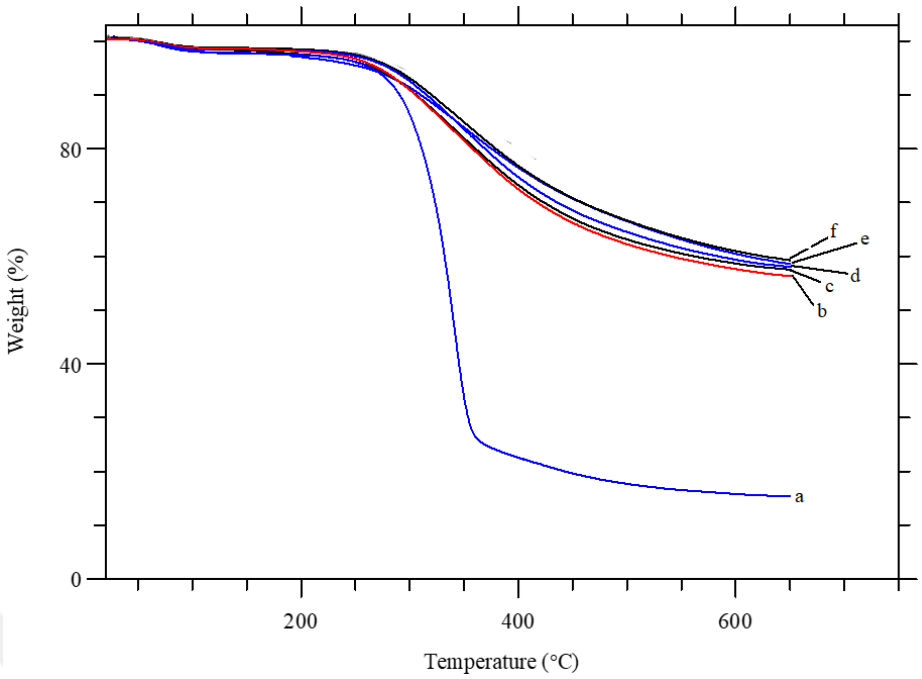
Şekil 3.85'te ham ve stabilize olmuş numunelerin 500°C ve 1000°C deki karbon verimleri karşılaştırıldığında 245°C'de 120 dk ışıl işleme tabi tutulmuş numunenin en iyi karbon verimine sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.85. Stabilize naylon 6 karbon verimleri: (O) 500°C; (□) 1000°C

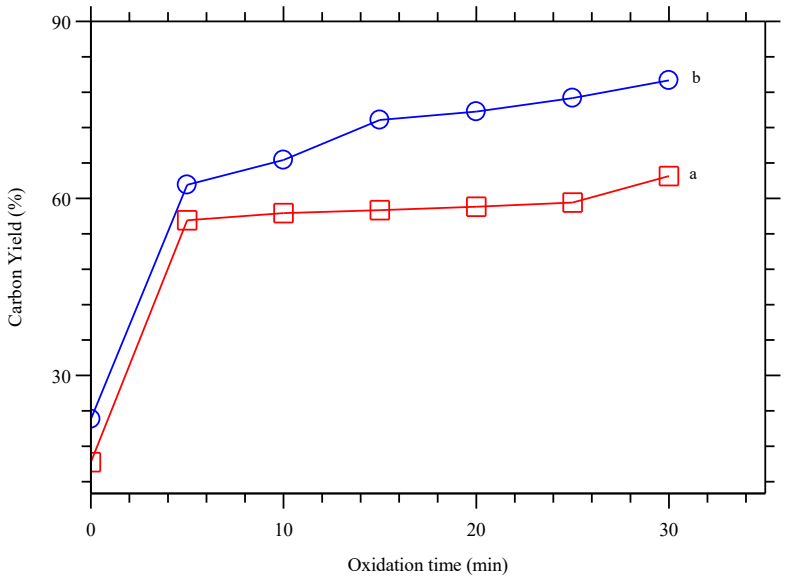
3.10.3. Viskoz Rayonun TGA Analizi

Şekil 3.86(a)'da hava atmosferinde %3 amonyum sülfamat-%0.75 üre sulu çözeltisinde emdirilmiş ve termal olarak oksitlenmiş yani stabilize edilmiş viskoz rayon liflerinin TGA termogramını göstermektedir. Su ve amonyağın buharlaşmasına karşılık gelen 220°C'ye kadar yaklaşık %5'lik bir ağırlık kaybı olmaktadır. TGA termogramı ayrıca, amonyum sülfamat, selüloz halkalarının hidroksil grupları arasındaki sülfonasyon reaksiyonunun neden olduğu selülozun ayrışmasına karşılık gelen 220 ve 285°C arasında keskin bir ağırlık kaybı göstermektedir. Ham viskoz rayonun 650°C'de karbon verimi %15.3'tür. Nemin buharlaşması 100°C civarında olmaktadır. Selülozun termal bozunması 250°C'de başlamış ve 400°C'ye kadar devam etmiştir (Şekil 3.86).



Şekil 3.86. Stabilize viskoz rayonun TGA verileri: (a) Ham viskoz rayon; (b) 5 dk; (c) 10 dk; (d) 15 dk; (e) 20 dk; (f) 25 dk; (f) 30 dk

TGA analizinde kullanılan azot atmosferinde; 250-400°C arasındaki hızlı ağırlık kaybı önemli miktarda termal bozunma reaksiyonunun meydana geldiğini, 353°C'de maksimum ağırlık kaybına ulaştığını ve 650°C'de %15.3'lük bir karbon verimi göstermiştir (Şekil 3.87).



Şekil 3.87. (O) 400ºC ve (□) 650ºC karbon verimlerinin değişimi

650°C'de karbon verimlerinin daha yüksek olduğu bulundu, bu da piroliz (yani karbonizasyon) aşaması sırasında daha yüksek verimlere işaret etmektedir. Tablo 3.54'te 400 ve 650°C 'de karbon verimleri karşılaştırılmıştır. 400°C'de karbon verimlerinin, 5-30 dakika arasında değişen stabilizasyon süreleri 650°C'de %22.6-%80 arasında değişenlerden daha yüksek olduğu bulunmuştur. 30 dakikada 650°C'de karbon verimi %63.8 değerini almıştır. Ham viskoz rayon karbon verimine göre stabilize olmuş numunelerin verim değerlerinin arttığı görülmüştür.

Tablo 3.54. 400°C ve 650°C karbon verim sürelerinin değişimi

Stabilizasyon süresi (dk)	**Karbon verimi (%) 400°C**	**Karbon verimi (%) 650°C**
0	22.6	15.3
5	62.3	56.3
10	66.5	57.5
15	73.3	58.0
20	74.7	58.6
25	77.0	59.3
30	80.0	63.8

%3 amonyum sülfamat - %0.75 üre sulu çözeltisinden elde edilen sonuçlarda, stabilizasyon işlemi sırasında sülfamik asit (NH_3SO_3) ve viskoz rayon liflerinin hidroksil (-OH) grupları arasında güçlü etkileşimler olduğunu göstermiştir ve büyük miktarda karbonize yapının oluşumuna yol açan molekül içi ve moleküller arası çapraz bağların oluşumuyla sonuçlanmıştır.

3.11. DSC Analizleri

DSC tekniği kullanılarak ısı akışının zamana veya sıcaklığa göre çizilen termogram eğrileri elde edilmektedir. Aynı zamanda polimerin camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklıkları ve termal kararlılığı tespit etmektedir. DSC ölçümü Naylon 6 ve viskoz rayon numunelerine uygulanmıştır.

DSC stabilizasyon (dönüşüm) indeksinin hesaplanmasında Denklem 3.25 kullanılmıştır [466]. Hem kristal hem de amorf fazlar dönüşüm indeks değeri denklemi yardımıyla bulunmaktadır.

$$\text{DSC-dönüşüm indeksi (\%)} = \frac{\Delta Ho - \Delta H}{\Delta Ho} \text{ x } 100 \text{ (\%)} \quad (3.25)$$

ΔH = Ham numuneye ait erime entalpisi (J/gr)

ΔHo = Kimyasal yaş işlem görmüş numunenin erime entalpisi (J/gr)

DSC'nin kristallik derecesi (χ_c) Denklem 3.26'dan bulunmaktadır [244, 467-469].

$$\chi_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{max}} \text{ x } 100 \quad (3.26)$$

ΔH = Grafikten okunan erime entalpi değeri (J/gr)

ΔH_{max} = polimerin % 100 kristalin değeri; 190 (J/gr)

DSC analizi sayesinde ipliğe uygulanan kimyasal yaş işleminin kimyasal yaş işlemi görmemiş ham iplik üzerindeki termal açıdan olan etkisi incelenmiştir. Numunelerin termal davranışları hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Numuneler yaklaşık 0.5 mm boyutunda kesilmiştir. Kırpılıp toz haline getirildikten sonra 5 mgr numune tartıldıktan sonra alüminyum kaplara yerleştirilip preslenmiştir. Üzeri kapakla kapatılmıştır. Hazırlanan numune referans (boş) alüminyum kap ile ile birlikte cihaza yerleştirilerek 50-450°C sıcaklık aralığında 10°C/dk ısıtma hızında deneysel işlem gerçekleştirilmiştir. Sistemin azot (N_2) gazı ısı akışı değeri 50 ml/dk'dır. Test sonucunda elde edilen termogramlardan Pyris® software programı kullanılarak numunenin bozunma sıcaklığı ve entalpi farkı (H) değeri hesaplanmıştır.

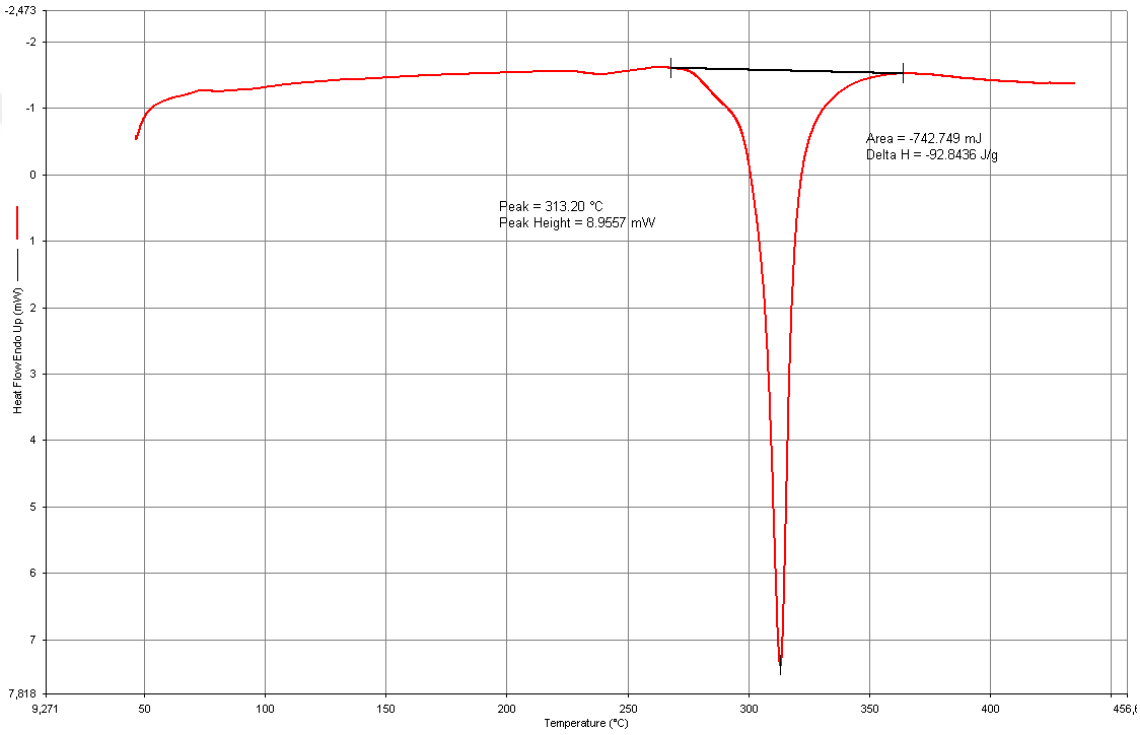
3.11.1. PAN'nın DSC Analizi

Isıl işlem sırasında polimer zincirindeki komşu nitril grupları halka haline getiren degradasyon (bozunma) reaksiyonlar meydana gelmektedir [52]. Ham numunenin termal analizi yapılmıştır (Tablo 3.55).

Tablo 3.55. Ham PAN numunenin DSC verisi

Stabilizasyon süresi (dk)	Bozunma sıcaklığı (°C)	Bozunma entalpisi ΔH, (J/gr)
Ham PAN	313.20	92.84

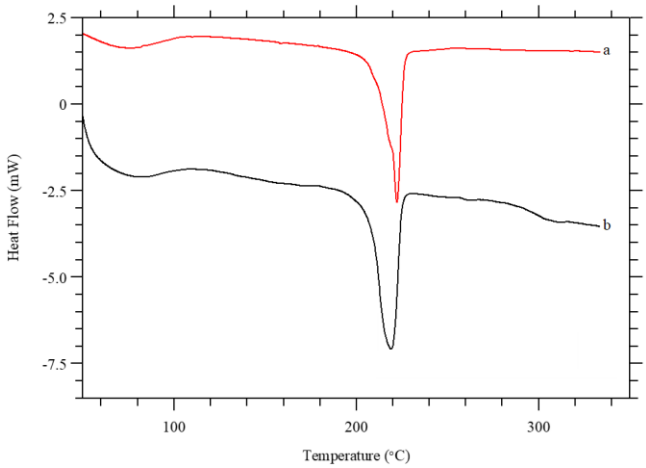
PAN polimeri termoset özellik gösterdiği için erime piki gözlenmez. Bozunma (degrasyon) reaksiyonun egzotermik pikleri gözlenmektedir (Şekil 3.88).



Şekil 3.88. Ham PAN'nın DSC verisi

3.11.2. Naylon 6'nın DSC Analizi

Naylon 6 (PA6) polimeri termoplastik özellği olduğundan dolayı camsı geçiş (yumuşama) pikinden sonra erime piki gözlenmiştir. %1 $FeCl_3$ sulu çözeltisinde emdirilmiş ve kimyasal işlem görmemiş ham naylon 6 liflerinin DSC termogramlarında iki farklı pik gözükmektedir. Şekil 3.89'da gösterilmiştir. İşlem görmemiş ham naylon 6 üzerinde bulunan su buharı 40-110°C bölgesindeki ilk pikte ortamdan uzaklaşmıştır. İkinci pikte ise 222°C civarında bulunan belirgin bir erime endotermi oluşmuştur.



Şekil 3.89. DSC termogramları: (a) Ham naylon 6 ; (b) %1 $FeCl_3$ emdirilen naylon 6

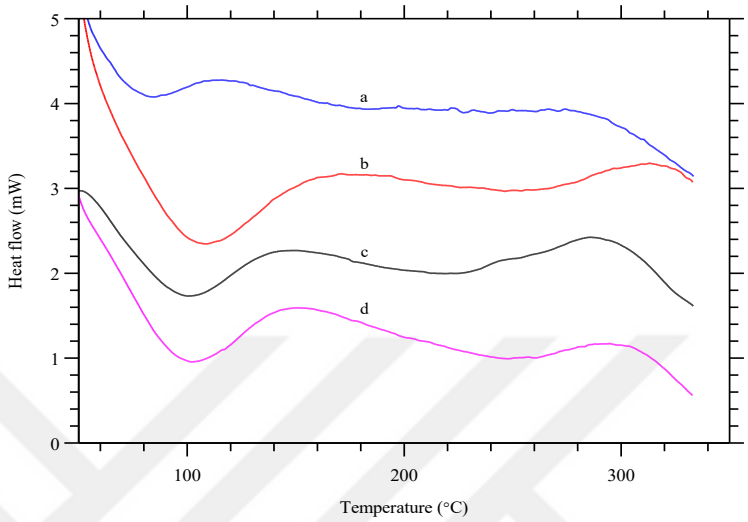
Şekil 3.89 ve Tablo 3.56'ı incelendiğinde, %1 $FeCl_3$ emdirilmiş naylon 6 numunesinin erime noktası 222°C 'den 219°C'ye düşürülmüştür. Demir iyonların (Fe^{3+}) dahil edilmesinin, erime sıcaklığının 22°C kadar düşmesine neden olmuştur. Naylon 6'ya kimyasal emdirme yapıldığında erime pik sıcaklık değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Bu da harcanan enerji miktarında düşüş olacağı anlamına gelmektedir.

Tablo 3.56. Ham ve emdirilmiş Naylon 6 liflerinin DSC analizleri

Lif adı / Parametre	**Ham Naylon 6**	**%1 $FeCl_3$-Naylon 6**
Erimenin başladığı sıcaklık (°C)	217.41	207.98
Erimenin bittiği sıcaklık (°C)	226.12	224.75
Erimenin pik sıcaklık (°C)	222.33	219.03
Erime entalpisi (ΔH) (J/gr)	64.78	66.80

Literatürde metal halojenür ($FeCl_3$, $CuCl_2$, $CuBr_2$) tuzlarının etkisi ile naylon 6'nın erime sıcaklığındaki düşüşü ve kristallik davranışının azalması bildirilmiştir. Erime noktasındaki düşüşün bakır halojenürlerde demir halojenürlere göre daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Erime noktasının azalması ve amorflaşama reaksiyonlarının oluşumu, demir iyonlari (Fe^{+3}) naylon grubunun amid grupları arasındaki güçlü bağlanmanın doğrudan sonucuna atfedilir [470]. Naylon 6 lifinin yapısı, polimorfik bir kristal formu ile karakterize edilir ve daha kararlı α-fazı ile daha az kararlı bir γ-fazının bir

kombinasyonunu içerir [471]. γ-kristal formunun 170ºC sıcaklığa kadar kararlı olduğu bildirilmektedir ve daha yüksek sıcaklıklarda daha kararlı α-fazına dönüştüğü bulunmuştur [472].



Şekil 3.90. 245°C'de stabilize-Naylon 6 numelerin DSC termogramları: (a) 30 dk; (b) 60 dk; (c) 90 dk (d) 120 dk ısıl işlemleri

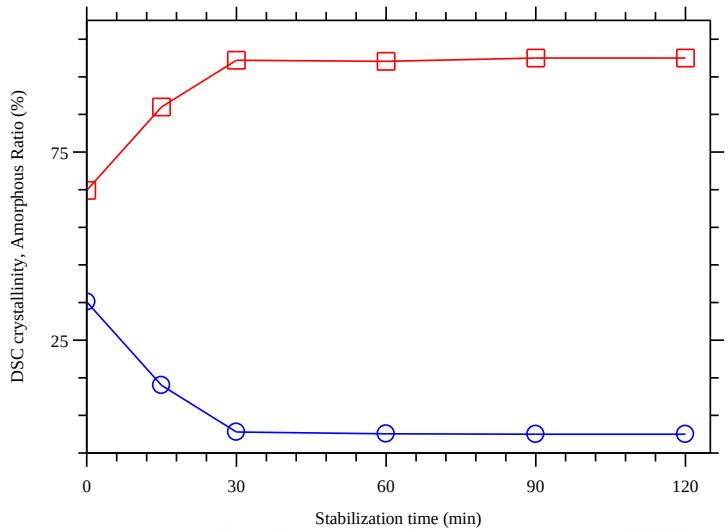
Şekil 3.90'da görüldüğü gibi stabilizasyon sürelerinin artması ile erime piki yavaş yavaş düşmekteve endoterm pikler giderek yayvanlaşmaktadır. Test sırasında 350ºC'lik sıcaklıklarda da degrasyon (bozunma) pik noktaları görülmüştür. Artan stabilizasyon süreleri sonucunda erime sıcaklığı sola doğru (azalan sıcaklığa) kaymaktadır. Şekil 3.90'da 245°C sıcaklığında 90 ve 120 dk boyunca stabilize edilen numuneler için erime endotermlerinin neredeyse tamamen ortadan kalktığını ve aromatizasyon (halkalaşma) reaksiyonları tamamlanmıştır. Demir iyonları (Fe^{+3}) Naylon 6 amid (NH-C=O) gruplarının moleküler zincirler arasındaki hidrojen bağlarını kırdıktan sonra kompleksleşmesiyle yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklılığı kolaylaştırılır. Hidrojen bağının bozulması, erime noktalarınıdaki değerlerin azalmasını sağlamaktadır. Bu iyonlar, karbonil (C=O) türleri ile kompleksleşme bağları oluşturduğundan N-H bağları serbest bırakılır. 245°C'de ilerleyen stabilizasyon süresi ile devam eden amorfizasyon süreci sonucunda erime entalpisinin (ΔH) azaldığı Tablo 3.57'de görülebilir. Erime entalpi değerleri, kristallik değerlerinin derecesini değerlendirmek için kullanılabilir. DSC termogramlarında 170ºC'nin üzerinde ve ötesinde değerlendirilen erime entalpi değerlerinin α-fazına dayandırılmaktadır. DSC kristallik değerleri, devam eden

kristalleşme reaksiyonlarının bir sonucu olarak artan stabilizasyon süresi ile azalmıştır. Numunenin erime entalpisinde artma gözlenmiştir. DSC-kristallik değeri, bozulmamış numune için %35.2'den 60 dakika boyunca stabilize edilmiş numune için %0.1'e düşmüştür. Merdiven benzeri halkalı moleküler yapının ilk 30 dakikalık sürede stabilizasyon reaksiyonları ile hızlanmıştır. 60 dakikalık stabilizasyon süresinden sonra DSC stabilizasyon indeksinin %100 değerine yaklaştığı bulunmuştur (Tablo 3.57).

Tablo 3.57. Ham ve stabilize Naylon 6 liflerinin termal özellikleri

Stabilizasyon süresi (dk)	**Erime sıcaklığı (°C)**	**Erime entalpisi ΔH, (J/g)**	**DSC Kristalitesi (%)**	**Amorflaşma oranı (%)**	**DSC-stabilizasyon indeksi (%)**
Ham Naylon 6	222.0	66.8	35.2	64.8	0.0
1% $FeCl_3$	219.0	64.8	34.1	65.9	3.0
15	200.0	24.6	13.0	87.0	63.0
30	225.0	1.1	0.6	99.4	98.0
60	227.0	0.25	0.1	99.1	100.0
90	-	-	0.0	100.0	100.0
120	-	-	0.0	100.0	100.0

Şekil 3.91'de, stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak DSC kristalliğinin azalan eğilimini ve amorflaşmada artan eğilimini göstermektedir. DSC kristalliği %35.2'den %0'a düşerken, amorflaşma sırasıyla %64.8'den %100'e yükselmiştir.



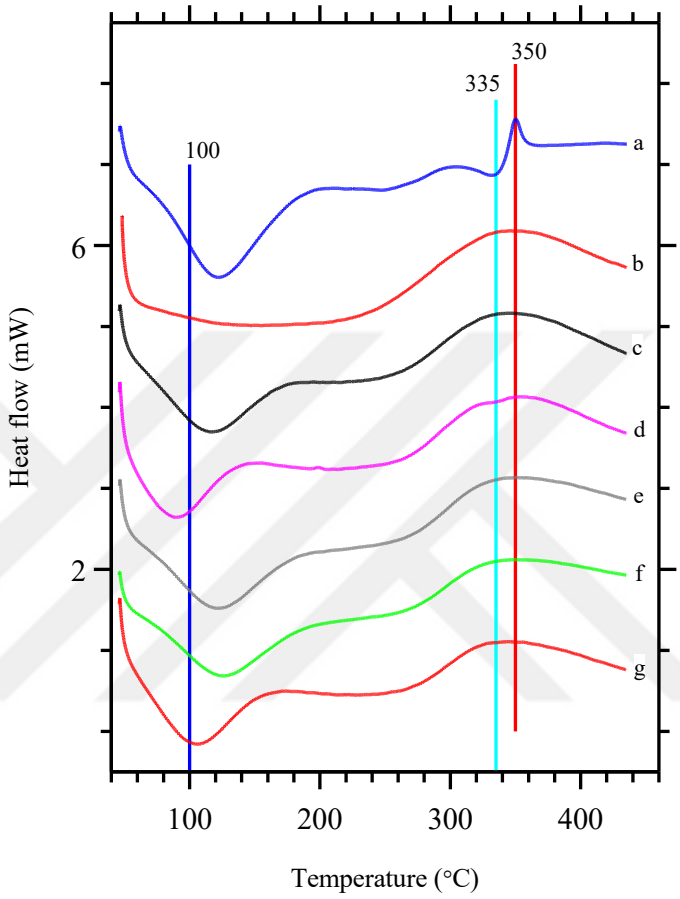
Şekil 3.91. Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak işlenmemiş ve termal olarak stabilize edilmiş Naylon 6 liflerinin: DSC kristalliği (□) ve amorflaşma (O)

3.11.3. Viskoz Rayonun DSC Analizi

İlk olarak su buharı ilk pikte geniş edoterm eğriler göstermektedir. Bu da selüloz zincirlerinin hidrofilik doğasından kaynaklanmaktadır [473]. Selülozun pirolizi de-hidrasyon ve de-polimerizasyon reaksiyonlarında yer almaktadır. İşlenmemiş ham selüloz zincirlerinin de-polimerizasyonu, ekzotermik reaksiyon gösteren aromatizasyon (halkalaşma) işlemine tabi tutulmuştur [474]. De-hidrasyon, su üretmek için bir hidroksil grubunun ve bir hidrojenin iki hidroksil grubu arasında ayrılmasını içeren reaksiyonlardır [475]. Viskoz rayon polimeri %100 selüloz içermesinden dolayı termoplastik polimer özellik göstermez. Bundan dolayı erime sıcaklığı olmadığından 335°C sıcaklıkta bozunma özelliği göstermektedir. Viskoz rayon liflerinin kristallenme ve amorflaşma değerleri XRD-analiz ile yapılmıştır. %3 Amonyum sülfamat + %0.75 Üre (ASM-U) sulu çözeltisi kimyasal emdirme işlemine tabi tutulmuştur. Stabilize viskoz rayon liflerinin DSC termogramlarında iki farklı pik gözükmektedir.

Şekil 3.92(a)'da sunulan işlenmemiş ham viskoz rayonun DSC termogramı incelendiğinde, lif yüzeyindeki su buharı 100^{o}C civarında geniş bir endoterm olarak görünen piktir. Bu nem lifin üzerinde bulunmaktadır ve uzakştırılması zordur. Selüloz zincirlerinin ayrışma (yani de-polimerizasyon) sıcaklığı 335^{o}C'lik bir pik sıcaklığı 280 ile 340^{o}C sıcaklık arasında olup geniş egzoterm eğrileri izlemektedir. Bu pik selülozun

bozunma ve polimer yapının yok olmasını sağlayan reaksiyonları temsil etmektedir. Bu reaksiyonlar levoglukozun (katran) oluşumu ve selülozun bozunma ürünlerini oluşturmaya neden olmaktadır.



Şekil 3.92. Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak ASM-U emdirilmiş ve oksitlenmiş viskoz rayon liflerinin DSC termogramları: (a) Ham viskoz rayon, (b) 5 dk; (c) 10 dk, (d) 15 dk, (e) 20 dk, (f) 25 dk, (g) 30 dk

Şekil 3.92(a)'daki DSC termogramı, glukozan ayrışmasının nedeniyle maksimum 350^{o}C'lik pik sıcaklığı ile 335'ten 360^{o}C'ye uzanan geniş bir ekzoterm bölgesi göstermektedir. ASM-U emdirme ve ardından hava atmosferinde oksidasyonun, oksitlenmiş viskoz suni ipek liflerinin DSC termogramları üzerinde güçlü bir etki gösterdiği ortaya çıkmıştır. Şekil 3.92(b–f), 5 ile 30 dakikalık stabilizasyon süreleri arasında oksitlenen numunelerin DSC termogramları, 335^{o}C'de bulunan selüloz bozunma pikleri kaybolmuştur. Bozunma egzotermi 350^{o}C'den 335^{o}C'ye doğru kaymıştır. Bu egzotermin varlığı bozunma işlemi boyunca gerçekleşen selüloz

zincirlerinin çapraz bağlanma sonucundan dolayı kaynaklanmaktadır. Egzotermik pik kaybolup yayvanlaşınca selüloz molekül yapısı yüksek oranda halkalı (aromatik) ve çapraz bağlı yapıya dönüşmektedir.

Bozunma sıcaklığındaki sola doğru kayma; selüloz halkalarının hidroksil grupları ile amonyum sülfamat grupları arasında meydana gelen reaksiyonlar sonunda selülozdan hidrojen uzaklaşmasına katkı sağlamaktadır. Bu reaksiyon da selülozun kristal yapısının bozulmasına neden olmuş ve moleküller arasındaki hidrojen bağları kopmuştur. Amorflaşmanın başlamasını sağlamıştır.

Viskoz rayon liflerine amonyum sülfamat- üre (ASM-U) kimyasal emdirme işlemi sonucunda selüloz bozunma sıcaklığı kaybolmaktadır. Bunun nedeni, liflerin kristallik derecesindeki azalmasıdır. Selüloz II yapısının tamamen ortadan kalkmasıyla 5 ile 30 dakika arasındaki oksidasyon sürelerinde çapraz bağlı ve aromatize yapıların oluşumunu göstermektedir.

ASM'nin varlığında, dehidrasyon reaksiyonlarının de-polimerizasyon reaksiyonlarına göre tercih edilmesi beklenir. ASM-U varlığında emdirilmenin, ağırlıklı olarak uygun de-hidrasyon reaksiyonlarının meydana gelmesi nedeniyle karbon verimini arttırması beklenmektedir.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Tartışma ve Sonuçlar

Karbon lif üretiminde karbonizasyon aşaması öncesinde uygulanan stabilizasyon aşamasının farklı yöntemler ile hızlandırılması amaçlanmıştır. Hem karbon lifler hakkında genel literatür taraması yapılmış hem de deneysel çalışmalara yer verilmiştir. Bu tez çalışmasında, işlem görmemiş suni ve sentetik liflerden PAN, Naylon 6 ve viskoz rayon iplikleri kullanılmıştır. Kullnılan bu ham maddelerin özelliklerinin belirleyebilmek için analiz ve testler yapılarak sonuçlar alınmıştır. Lif karakterizasyon tekniklerinden XRD, FT-IR, TGA/DTA, DSC analizleri TAUM'da yapılmıştır ve bu tez döneminde değerlendirilmiştir. Kullanılan bu ipliklere farklı kimyasal maddeler uygulanarak kimyasal emdirme işlemi ve sonrasında farklı sürelerde ısıl işlemler uygulanmıştır. Tez dönemi boyunca toplamda 291 deney yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda en uygun kimyasallar belirlenmiştir. Kullanılan iplikler için seçilen kimyasallar: PAN ipliği için amonyum bromür tuzu; Naylon 6 ipliği için demir klorür tuzu; Viskoz rayon ipliği için amonyum sülfamat+üre tercih edilmiştir. Kullandığımız bu kimyasallar reaksiyonlarda katalizör etkisi yaratarak stabilizasyon süresini azalmıştır. Bunun da maliyetleri önemli derecede olumlu etkileyeceği düşünülmektedir.

4.1.1. PAN Esaslı Lifler

PAN lifleri deneysel çalışmada kullanılmıştır. Literatürde yapılmayan amonyum bromür ile ilgili toplamda 18 deney yapılmıştır.

Amounyum bromür ile ilgili yapılan 3 farklı çözeltilerde kimyasal emdirmeli multi-PAN liflerinin etkileri gözlenmiştir:

- % 5 Amonyum bromür + % 1 benzekinon + %5 aseton + %90 saf su çözeltisinde emdirmeli PAN lifleri (pH: 1.55- yüksek asidik),
- % 5 Amonyum bromür + % 1 benzekinon + %94 saf su çözeltisinde emdirmeli (pH: 2.72-orta asidik), amonyum bromür ile P-benzekinonun etkisi ile PAN ipine kaplama yapılmıştır
- %5 Amonyum bromür + %95 saf su çözeltisinde emdirmeli PAN lifleri (pH: 5.82-zayıf asidik)

PAN lifleri düşük asidik seviyesinde diğer kimyasal deneylere göre daha etkili sonuç verdiğinden dolayı %5 Amonyum bromür + %95 saf su çözeltisine deneysel çalışmada önem verilmiştir. Sentetik lif grubunda olan poliakrilonitril (PAN) lifleri karbon lif üretiminde sentetik lif grubuna göre en fazla verim alınan lifler olduğu gözlenmiştir.

%5 Amonyum bromür + %95 saf su çözeltisinde PAN ipliğine kimyasal emdirme işlemi yapıldıktan sonra 200'den 250°C'ye 10°C artan sıcaklıkta ve 2°C/dk ısıtma hızında altı farklı bekleme sürelerinde (5, 15, 30, 45, 60, 75 dk) ısıtma süreleri uygulanmıştır. Stabilizasyon süresine bağlı olarak numunenin renginde koyulaşma gözlenmiştir. 45 dk ve sonrasında numuneler tam siyah rengine dönerek termal kararlılık ve yanmazlık özelliklerini sağlamışlardır.

%5 Amonyum bromür emdirmeli PAN Liflerine yükleme yüzdesi + %3.3 olmaktadır. Kimyasal ve işlem görmemiş ham PAN öncül liflerin iplik numarası 59.7 Tex iken 45 dk beklemeli stabilize PAN lifinin iplik numarası 55.18 Tex olmaktadır. -%10.49 iplikte kayıp meydana gelmiştir. Stabilizasyon süresine bağlı olarak iplik numarasında ve lif çapında azalma görülmüştür. Ham PAN liflerin lif kalınlığı 22 µm'dan 45 dk stabilizasyon sonrası 16.30 µm'na düşmüştür. -%32.08 bir azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni su buharı ile birlikte CO ve CO_2 gibi gazların yapıdan uzaklaşmasıdır. Stabilizasyon süresinin artması ile yoğunluk artmıştır. Ham numunenin yoğunluğu 1.18'dir. Stabilizasyon sonrası 45 dk bekleme süresi sonunda ise numunenin yoğunluğu

1.35 gr/cm^3'dir. 5 ile 75 dk arasında yapılan stabilasyon işleminde yoğunluklar 1.22-140 gr/cm^3 arasında bulunmuştur.

Mukavemet testleri 20 mm çene mesafesinde ve 5 mm/dk çekme hızında stabilize PAN liflere uygulanmıştır. Ham PAN numunenin çekme mukavemeti 253.74±30.06 Mpa iken stabilizasyon süresi 45 dk olduğunda yanmazlık özelliği kazanan numunenin çekme mukavemeti 94.79±16.88 Mpa olmuştur. 60 dk bekleme süresinde ise 84.81±21.42 Mpa'a düşmüştür. Stabilizasyon süresi arttıkça mukavemet değerlerinde düşmeler gözlenmiştir. Çekme mukavemeti haricinde; çekme kuvveti, % kopma ve elastik modülünde de düşmeler gözlenmiştir. Bu nedenle ilk yanmazlık özelliği kazanan PAN numunenin bekleme süresi bizim için ideal mukavemet değerlerini vermiştir.

XRD analizi ile stabilizasyon süresinin artışına bağlı olarak amorflaşmanın arttığı, polimerinistal yapısının azaldığı gözlenmiştir. PAN kristal yapı 250°C'de 45 dk ve sonrasında tamamen yok olmuştur. Kristal yapı yerini % 100 amorf yapıya bırakmaktadır. X-ışını kristallik değerleri %19'dan %5'e kadar bir azalma eğilimi gösterirken amorflaşma oranları ise artan stabilizasyon süresi ile %81'den %95'e artmıştır.

FT-IR analizi ile ham PAN'da tespit edilen karakteristik piklerin uygulanan işlemler sonrasında süreye bağlı olarak azalıp yok olmuştur. Yapılan –IR analizlerindeki önemli pikler ise şöyledir: Metilen (CH_2) bağının 2920 cm^{-1} titreşim bandında bulunduğu görülmüştür. (CH_2) pikindeki düşüş stabilizasyon sonrasında hidrojen kaybından (de-hidrojenasyon işlemi) dolayı olmuştur. 2242 cm^{-1} titreşim bandında bulunan (C≡N) bağında kimyasal emdirme işlemi ile yapıda hızlı şekilde bozunmalar görülmüştür. Çift bağlı olan C=N gruplarına dönüştüğünün göstergesidir. Bu çift bağ ise halkalı yapının oluşumu ile açıklanmaktadır. Su buharı, NH_3 (g) gazlarının çıktığı gözlenmiştir. NH_4Br emdirilmiş PAN lifleri, hızlı dehidrojenasyon reaksiyonları nedeniyle ana zincirde C-C bağlarının C=C bantlarına dönüşümünü hızlandırmıştır ve amonyum bromür emdirme işlemi ile PAN'nın polimer yapısında hızlı şekilde bozunmalar görülmüştür.

Azot ortamında gerçekleşen TGA analizinde ham PAN numuneye göre, işlem görmüş PAN numunelerde ağırlık kaybının daha az olduğu kaydedilmiştir. Ham PAN numunenin 1000ºC sıcaklıkta karbon verimi % 45 iken ağırlık kaybı ise % 35 çıkmıştır.

Stabilizasyon süresinin artmasıyla ağırlık kaybı 50 ile 450ºC arasında kademeli olarak azalmıştır. 1000ºC sıcaklıkta 45 dk süresinde stabilize olmuş PAN numunesinde %30 ağırlık kaybı olmuştur ve Stabilizasyon süresinin artması ile karbon veriminde artma olmuştur. 75 dakikalık stabilizasyon süresinde, termal olarak stabilize edilmiş PAN numunelerinde ağırlık kaybı 1000ºC'de %25 olmuştur. Karbon verimi %71.5 görülmüştür. Kütle veya ağırlık kaybının azalması ile karbon veriminin de arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar, karbonizasyon öncesi yapılan stabilizasyon işleminin ne kadar faydalı olduğunu göstermektedir.

4.1.2. Naylon 6 (PA6) Esaslı Lifler

Naylon 6 lifleri için deneysel çalışmalara yer verilmiştir. Naylon 6 öncül lifleri ile ilgili toplamda 273 deney yapılmıştır:

- % 3 Demir (III) Klorür ($FeCl_3$) + %97 saf su çözeltisinde emdirmeli Naylon 6 lifleri (pH: 1.92-düşük asidik),
- % 4 Demir (III) Klorür ($FeCl_3$) + %97 saf su çözeltisinde emdirmeli Naylon 6 lifleri (pH: 1.73-düşük asidik),
- % 5 Demir (III) Klorür ($FeCl_3$) + %97 saf su çözeltisinde emdirmeli Naylon 6 lifleri (pH: 1.66-düşük asidik),

Yüksek asidik seviyesi naylon 6 ipliğinin mukavemetini çok fazla düşürdüğü için sulu çözeltideki konsantrasyon miktarı % 1 Demir (III) klorür ($FeCl_3$) konsantrasyona düşürülmüştür.

Kimyasal emdirme işlemi yapıldıktan sonra 170'den 245°C'ye 75°C artan sıcaklığa çıkarak 170°C'de 2°C/dk ısıtma hızında daha sonra 245°C'de 0.3°C/dk ısıtma hızında dört farklı bekleme süreleri (30, 60, 90 ve 120 dk) uygulanmıştır. Önce düşük sıcaklıkta ısıtma hız oranı yüksek tutulmuş daha sonra yüksek sıcaklıkta yavaş yavaş sıcaklık verilmiştir. Böylelikle naylonun termal bozunmaya uğraması önlenmiştir. Naylon 6'nın düz polimer zincirleri olduğundan dolayı kolay şekilde stabilize olmamıştır. Metal halojen grubundaki demir (III) klorür ($FeCl_3$) tuzunun sulu çözeltisinin naylon ile etkileşiminde naylonun erime sıcaklığının azaldığı görülmüştür. Naylon 6 öncül liflerin ham iplik numarası 15.83 ± 0.1 Tex iken %1 demir (III) klorür emdirmeli numunelerin iplik numarası 17.64 ± 0.6 Tex bulunmuştur. Liflerin yükleme yüzdesi +%11.43

olmuştur. 30 dk stabilizasyon süresinde 12.6 Tex iplik numarasına düşmüştür. İplik numarası kaybı -%28.57 olmuştur. Numune 30 dk'da siyahımsı renk almıştır. Ama yanmazlık özelliği kazanmamıştır. %1 Demir (III) klorür emdirmeli naylon 6 numuneleri; 60, 90 ve 120. dk stabilizasyon sürelerinde hem termal kararlılık hem de yanmazlık özelliği kazanmışlardır. 60dk bekleme süresinde iplik numarası 11.86 Tex'e düşmüştür ve ham numuneye göre -% 32.77 iplik numarasında kayıp olmuştur. 120 dk en uzun bekleme süresinde ise 10.40 Tex değerine düşerek ham numune değerine göre % 41.04 iplik numarasında kayıp meydana gelmiştir. Kimyasal ve ısıl işlem görmemiş naylon 6 liflerinin ortalama lif çapı 20 ± 0.3 μm'dur. 60 dk bekleme süresinde 17.05 ±0.29 μm'ye düşerek ham numuneye göre -%14.75 lif çapında kayıp meydana gelmiştir. 120 dk süre sonunda 16.81 ± 0.05 μm değerine ulaşarak ham numuneye göre -%15.95 lif çapında kayıplar olmuştur. En fazla kayıplar 120 dk bekleme süresinde olmuştur. Ham naylon 6'nın yoğunluğu 1.14 gr/cm^3'tür. 30 dk bekleme süresinin yoğunluğu 1.30 gr/cm^3 olurken en uzun bekleme süresi 120 dk'da ise 1.35 gr/cm^3 değeri bulunmuştur. Stabilizasyon süresi arttıkça yoğunluk değerinde artma görülmüştür.

Stabilizasyon Naylon 6 numunelerin mukavemet analizinde 20 mm çene mesafesi ve 5 mm/dk gerinim test hızındaki gerilme oranı % 25 olup ön gerilim 0.0.5'tir. Ham naylon 6 ipliği, 216.85 MPa'da en yüksek gerilme mukavemetine sahiptir. 30 dakikalık stabilize numunenin gerilme mukavemeti 82.64 MPa'a düşmüştür. 90 dk bekleme süresinde ise 44.52 MPa'a düşmüştür. 120 dakikalık numunenin gerilme mukavemeti 26.74 Mpa değerine hızlı bir düşüş segilemiştir. Görüldüğü üzere stabilizasyon süresi arttıkça çekme mukavemetinin de azaldığı görülmüştür. Elastik modül değerlerinde de düzenli bir azalış meydana gelmiştir. Bunu da düz alifatik zincirlere sahip polimer grubu olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının yer değiştirmesi ile kristal yapılar oluşmaktadır. α-fazının (002) yansıma düzleminde hidrojen bağlı polimer zincirleri bulunmaktadır. Naylon 6 (PA6)'da stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak α (200), γ (200) ve α (002/200) faz yansımalarına ilişkin pik yüksekliği görülmüştür. PA6 polimerinde α-fazı büyük faz olarak gözlenmiştir. Naylon 6 lifleri stabilize olmadan önce % 1 demir (III) klorür ($FeCl_3$) sulu çözeltisinde kimyasal olarak emdirilmiştir. Emdirme sonrasındaki stabilizasyon işleminde monoklinik birim hücrenin (100), (020), (210) ve (320) yansımaları olarak ortaya çıkmaktadır. Ham naylon 6'da, α-faz oranı %

33.5 ve γ-faz oranı % 17.15 olarak kristal yapı mevcutken amorf faz oranı % 49'dur. 60, 90 ve 120 dk bekleme sürelerinde ise % 100 amorflaşma görülmüştür. Stabilizasyon süresine 30 dk'dan itibaren α-faz oranı % 0'a düşmüştür. γ-faz oranı ise 30 dk'da %0.5'e düşerken 60, 90 ve 120 dk'da ise % 0 değerini almıştır. Stabilizasyon süresinin artması ile beraber kristallik yerini amorflaşma almıştır. Fe^{+3} iyonları stabilizasyon aşamasında termal kararlılık sağlamıştır. Demir klorür, kristal faz ve amorf faza yayılmıştır. Grafit katmanlarının birbirine giderek yaklaşarak grafit katman sayısında ise artış meydana gelmiştir.

FT-IR analizinde önemli bağ yapılarının gösteren titreşim bantlarında ısıl işlem süresinin uzaması ile birlikte pik şiddetlerinde azalmalar gözlenmiştir. Bu titreşim bantları ise 3270 cm^{-1} titreşimini temsil eden –NH bandı, 2922 ve 2856 cm^{-1} titreşimini temsil eden CH_2 bandıdır. Pik şiddetleri en fazla –NH bandında azalma göstererek yayvan şeklini almıştır. Stabilizasyon süresinin artması ile hidrojen bağlı N-H titreşimini gösteren 3270 cm^{-1} IR bandı titreşiminde azalma tespit edilmiştir. Bunun nedeni de hidrojen bağlarının sıcaklığın etkisi ile kırılması ve sistemden uzaklaşmasıdır. Aynı zamanda N-H gruplarının demir iyonlarla kompleksleşmeye tam katılımını da doğrulamaktadır. Isıl işlem süresinin uzaması ile bazı pik şiddetlerinde artarak sivrileşmeler gözlenmiştir. 1705 ve 1630 cm^{-1} titreşimi karbonil (C=O) grubunu temsil etmektedir. Demir iyonlar, karbonil oksijen ile koordinasyon bağları oluşturduğundan dolayı polimer zincirleri arasında hidrojen bağlarının kopmasına neden olur ve N-H bağlarını serbest bırakıp daha yüksek titreşimle hareket ettirdiği düşünülmüştür.

TGA analizi ile 1000°C'ye kadar azot ortamında ısıtılarak yapıda kaynaklanan ağırlık kayıpları tespit edilmiştir. Ham naylon 6 numunesi, ciddi ağırlık kaybının olduğu 350°C'ye kadar termal kararlılığını korumuştur. Kimyasal ve ısıl işlem görmemiş ham naylon 6'nın karbon verimi % 2 ve bünyesinden ağırlık kaybı %98 olmuştur. 30 dk bekleme süresinde karbon verimi % 27 ve %73 ağırlık kaybı olmuştur. 60 dk'da karbon verimi % 44.90 dk ve %56 ağırlık kaybı olmuştur. 90 dk'da karbon verimi % 50 ve ağırlık kaybı % 50 olmuştur. 120 dk bekleme süresindeki karbon verimi % 58 ve ağırlık kaybı %42 olmuştur. Ağırlık kaybı en az olan ve karbon verimi en fazla olan 120 dk stabilizasyon bekleme süresidir.

Naylon 6 (PA6) polimeri termoplastik özellği olduğundan dolayı camsı geçiş (yumuşama) pikinden sonra erime piki gözlenmiştir. İşlem görmemiş ham naylon 6 üzerinde bulunan su buharı 40-110°C bölgesindeki ilk pikte ortamdan uzaklaşmıştır. İkinci pikte ise 222°C civarında bulunan belirgin bir erime endotermi oluşmuştur. %1 $FeCl_3$ emdirilmiş naylon 6 numunesinin erime noktası 222°C 'den 219°C'ye düşürülmüştür. Demir iyonların (Fe^{3+}) dahil edilmesinin, erime sıcaklığının 22°C kadar düşmesine neden olmuştur. DSC ölçümlerine göre stabilizasyon süresinin artması sonucu kimyasal ön işleme tabi tutulmuş numunelerin erime pik sıcaklığı, erime entalpisi vebozunma pik sıcaklığı azalmıştır.

4.1.3. Viskoz Rayon Esaslı Lifler

Suni lif grubunda olan ısıl işlem görmüş viskoz rayon liflerinin mukavemet, iplik numarası ve yoğunluk ölçümüne bakılmıştır. Toplamda 18 tane deney yapılmıştır. *Viskoz rayon için uygulanan kimyasal işlemler aşağıda belirtilmiştir:*

- %3 Amonyum sülfamat + %1 sodyum meta silikat + %0.75 Üre + %95.25 saf su (pH: 9.85)
- %3 Amonyum sülfamat + %1.5 sodyum meta silikat + %0.75 Üre + %94.75 saf su (pH: 10.20)
- %3 Amonyum sülfamat + %0.75 Üre + %96.25 saf su (pH: 6.5)

Sodyum meta silikat, liflere kırılganlık kazandırdığı için mukavemet cihazında değer alınamamıştır. Üre çözeltiyi yumuşatıcı etki sağladığından dolayı liflerde kopma miktarı sodyum meta silikata göre daha azdır. Bu nedenle karakterizasyon analizleri %3 amonyum sülfamat + %0.75 Üre + %96.25 saf su çözeltisinde emdirilmiş viskoz rayon liflerine uygulanmıştır.

%3 Amonyum sülfamat + %0.75 Üre sulu çözeltisinde kimyasal emdirme işlemi sonucunda selüloz halkalarının yapısında bulunan birincil hidrosil (CH_2OH) grubunu yok sayarak stabilizasyon işleminde katran oluşumunu engellediği görülmüştür. Kimyasal emdirme işlemi yapıldıktan sonra 150'den 245°C'ye kadar 25°C artan sıcaklıkta ve 2°C/dk ısıtma hızında altı farklı bekleme süreleri (5, 10, 15, 20, 25, 30 dk) uygulanmıştır. 5 dk ve sonrasında ipliğin rengi tam siyaha dönmüştür ve yanmazlık özelliği kazanmıştır. Daha sonra halkalı moleküler yapıya uygun bir yapı meydana

getirdiği gözlenmiştir. Ek olarak uygulanan kimyasal emdirmenin karbon lif üretimini hızlandıracağı düşünülmektedir.

Viskoz rayon liflerine yükleme yüzdesi + %10.74 olmaktadır. Kimyasal ve işlem görmemiş ham öncül liflerin iplik numarası 30.44 Tex iken 5 dk beklemeli stabilize numunenin iplik numarası 19.87 Tex olmaktadır. -%41.06 iplikte kayıp meydana gelmiştir. En uzun süre bekleme süresi 30 dk uygulandığında ise 16.75 Tex'e kadar düşerek -%50.31 iplikte kayıp meydana gelmiştir. Stabilizasyon süresine bağlı olarak aynı zamanda lif çapında azalma görülmüştür. Ham viskoz rayon liflerin lif kalınlığı 22.53 µm'dan 30 dk stabilizasyon sonrası 16.28 µm'na düşmüştür. -%27.74 bir azalma meydana gelmiştir. İplik numarası ve lif kalınlık değerlerinde azalma sonucunda stabilizasyon işleminde yapısal değişimler meydana gelerek selüloz yapısında madde kaybı gerçekleşmiştir. Madde kayıpları su buharı, CO ve CO_2 ile tanımlanmaktadır. Stabilizasyon süresinin artması ile yoğunluk değerleri de artmıştır. Ham numunenin yoğunluğu 1.5'tur. Stabilizasyon sonrası 30 dk bekleme süresi sonunda ise numunenin yoğunluğu 1.73 gr/cm^3'dir. 5 ile 75 dk arasında yapılan stabilizasyon işleminde yoğunluklar 1.6-173 gr/cm^3 arasında bulunmuştur.

Mukavemet testleri 20 mm çene mesafesinde ve 5 mm/dk çekme hızında stabilize viskoz rayon liflere uygulanmıştır. Ham viskoz rayon numunenin çekme mukavemeti 278.19±362.40 MPa iken stabilizasyon süresi 5 dk olduğunda yanmazlık özelliği kazanan numunenin çekme mukavemeti 235.57±22.45 MPa olmuştur. 20 dk bekleme süresinde ise 101.9±14.69 Mpa'a düşmüştür. 20 dk bekleme süresinden 25 dk bekleme süresine çıkıldığında ise 111.89 Mpa değeri elde edilmiştir ve 20 dk bekleme süresine göre yaklaşık %9.8'lik çekme mukavemetinde artış olmuştur. 30 dk beklemede çekme mukavemeti 110.77±13.90 MPa'dır ve ham ipliğe göre çekme mukavemeti değerinde % 60.15'lik keskin bir düşüş olmuştur. Elastik modülü 5 ile 20 dk arasında düşmektedir. 25 dk bekleme süresinden sonra elastik modülünün çıktığı gözlenmiştir. Polimer zincirlerinde önemli ölçüde enerji kaybından dolayı çekme mukavemetinin azalmasının ana sebebi olmuştur. Moleküller arası çapraz bağlama reaksiyonlarının diğer bekleme sürelerine göre daha optimizeli şekilde olduğu düşünülmektedir.

İşlenmemiş viskoz suni rayon lifi, esasen rejenere selülozdur veya bazen tipik bir selüloz II kristal yapısından oluşan selüloz hidrat olarak adlandırılır. Selüloz II yapısının $(1\bar{1}0)$, (110), ve (020) yansımaları olarak üç kristalin yansıma piklerinin indeks çözümlemesi gösterilmiştir. Isıl işlem sıcaklığının 150°C'den 245°C'ye kadar artması ile selüloz II kristal yapısını kaybetmekte ve 220-245°C arasında tamamen amorf yapıya dönüşmektedir. Isıl işlem sıcaklığının artması ile $(1\bar{1}0)$, (110), ve (020) piklerin yansıma alanlarının genişlediği görülmüştür. Kristal ebatların küçüldüğü yorumu yapılmaktadır. Selüloz II fazı 5 dakikalık beklemeden sonra %52.6'dan %0'a düşerken, amorf fazı da %47.4'ten %100'e yükselmiştir. XRD analizi ile stabilizasyon süresinin artışına bağlı olarak amorflaşmanın arttığı, polimerinistal yapısının azaldığı gözlenmiştir. Stabilizasyon adımında polimerin zincir yapıları bozularak çapraz bağlanmalar gerçekleşmiştir.

4000-3000 cm^{-1} arasındaki bölgede ham numunenin -IR spektrumu; 3580, 3520, 3445, 3350, 3175 ve 3115 cm^{-1} hidrojen bağlı hidroksil (-OH) grupları 6 pik olarak tanımlanmıştır. Hidrojen bağlı -OH grupları artan sıcaklıkla azalmıştır. Molekül içi hidrojen bağlı -OH gruplarına atanan 3520, 3445 ve 3350 cm^{-1}'de ki IR bantlarını içeren bölgede şiddetin bir kısmını kaybetmiştir. Bu da selüloz ve amonyum sülfamat arasındaki moleküller arası hidrojen bağı ile ilgili selüloz halkalarının -OH gruplarında gerçekleştiğini açıkça göstermektedir. 1264 cm^{-1} 'de bulunann IR bandı, de-hidrojenasyon indeksinin değerlendirilmesi için kullanılır. 2900 cm^{-1} civarında konumlandırılan -CH (metil) grubu kullanılmıştır. Stabilizasyon süresi arttıkça metil bandında azalmalar görülmüştür. 1265 cm^{-1} 'de bulunann IR bandı, de-hidrojenasyon indeksinin değerlendirilmesi için kullanılır. 2900 cm^{-1} civarında konumlandırılan -CH (metil) bandı kullanılmıştır. A_{2900}/A_{1265}'ün oranı, stabilizasyon sırasında de-hidrojenasyon (hidrojenin uzaklaşması) indeksi olarak kabul edilmiştir. Artan stabilizasyon süresi ile oksidasyon reaksiyonları ile birlikte de-hidrojenasyon reaksiyonları gerçekleşmiştir. Stabilizasyon süresinin artması sonucunda de-hidrojenasyon indeks değerlerinde azalma olmuştur. 1600 cm^{-1}'de C=C çift bağlarının tireşimidir. Stabilizasyon süresi arttıkça bu pikin de şiddetinin arttığı gözlenmiştir. 5 dakikalık oksidasyon zamanında güçlü bir tepe olarak gerilmeye karbonil (C=O) atanan 1705 cm^{-1}'de konumlanmış yeni bir titreşimin varlığını ve oluşumunu sergiler; bu, 10 ve 30 dakikalık oksidasyon süreleri arasında kademeli olarak pik şiddeti güçlenmiştir.

Selüloz halkalarının birincil hidroksil gruplarının, oksidasyon işlemi sırasında amonyum sülfamatın katalize edici etkisinin bir sonucu olarak karbonil (C=O) gruplarına dönüştürüldüğü görülmektedir. -IR sonuçları amonyum sülfamat-üre sulu çözelti işleminin dehideatasyon reaksiyonlarında katalist (hızlandırıcı) görevini üstlendiği yapılan incelemeler sonucunda gözlenmiştir. FT-IR analizi ile ham viskoz rayonda tespit edilen karakteristik piklerin uygulanan işlemler sonrasında süreye bağlı olarak azalıp yok olmuştur.

Nemin buharlaşması 100°C civarında olmaktadır. 220°C'ye kadar yaklaşık %5'lik bir ağırlık kaybı olmaktadır. TGA termogramı ayrıca, amonyum sülfamat, selüloz halkalarının hidroksil grupları arasındaki sülfonasyon reaksiyonunun neden olduğu selülozun ayrışmasına karşılık gelen 220 ve 285°C arasında keskin bir ağırlık kaybı göstermektedir. 250-400°C arasındaki hızlı ağırlık kaybı önemli miktarda termal bozunma reaksiyonunun meydana geldiğini, 353°C'de maksimum ağırlık kaybına ulaştığını göstermiştir. %3 amonyum sülfamat - %0.75 üre sulu çözeltisinden elde edilen sonuçlarda, stabilizasyon işlemi sırasında sülfamik asit (NH_3SO_3) ve viskoz rayon liflerinin hidroksil (-OH) grupları arasında güçlü etkileşimler olduğunu göstermiştir ve büyük miktarda karbonize yapının oluşumuna yol açan molekül içi ve moleküller arası çapraz bağların oluşumuyla sonuçlanmıştır. Kütle veya ağırlık kaybının azalması ile karbon veriminin de arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar, karbonizasyon öncesi yapılan stabilizasyon işleminin ne kadar faydalı olduğunu göstermektedir.

Isının etkisi ile erime, kristallenme ve camsı geçiş sıcaklıklarının bulunmasında DSC analizi polimerler için önemli olmaktadır. Su buharı ilk pikte geniş edoterm eğriler göstermektedir. Bu da selüloz zincirlerinin hidrofilik doğasından kaynaklanmaktadır. Oksitlenen numunelerin DSC termogramları, 335^{o}C'de bulunan selüloz bozunma pikleri kaybolmuştur. Bozunma egzotermi 350^{o}C'den 335^{o}C'ye doğru kaymıştır. Bu egzotermin varlığı bozunma işlemi boyunca gerçekleşen selüloz zincirlerinin çapraz bağlanma sonucundan dolayı kaynaklanmaktadır. Egzotermik pik kaybolup yayvanlaşınca selüloz molekül yapısı yüksek oranda halkalı (aromatik) ve çapraz bağlı yapıya dönüşmektedir. Elde edilen sonuçlar, numunenin yanmaya karşı direnç kazandığını göstermektedir.

4.2. Öneriler

Kimyasal açıdan çapraz bağlanmaların oluşumunu sağladık. Deneysel çalışma sonucunda stabilizasyon adımını daha verimli hale getirmek için öncül liflere kimyasal emdirilme işlemi gerçekleştirilmiştir. Polimer zincirde bulunan kristalin bölgenin amorf yapıya dönüşerek merdiven benzeri çapraz bağ yapıları stabilizasyon işleminde ortaya çıkmaktadır. Verilen öneriler ile daha iyi sonuçlar elde edilmesi amaçlanmıştır:

1. Halojen tuzun sulu çözeltisinde emdirilen PAN için hızlandırıcı etkisi gözlenirken naylon 6 için fazla bir etkisi gözlenmemiştir. Bu nedenle termal stabilizasyon işlemini hızlandırmak için PAN'da kullandığımız amonyum bromür amanyom halojen tuzu grubuna girmektedir. Bunun yerine farklı halojen (F_2, Cl_2, Br_2, I_2) grupları veya farklı amonyum tuzlarını da kullanarak çıkan sonuçları karşılaştırabilir ve amonyum bromürün analiz sonucu ile karşılaştırma yapılabilir. Naylon 6 için de metal halojen tuzu olan demir (III) klorür kullanılmıştır. Naylon 6 liflerinde, halojen ve amonyum tuzlarının stabilizasyonu hızlandırıcı etkisi görülmemiştir. Bunun için metal halojen ($ZnCl_2$, $CuCl_2$, $CrCl_3$, $MnCl_2$, LiCl, $CaCl_2$ ve $MgCl_2$) tuzları Naylon 6 lifleri üzerinde denenebilir ve demir (III) klorür ($FeCl_3$) ile metal iyonların karboksil oksijen ile bağlantısının analiz sonuçları karşılaştırılabilir. Viskoz rayon liflerine uygulanan amonyum sülfamat tuzlarının analiz sonuçları ile metal halojen, halojen ve amonyum tuzları ile üçlü bir karşılaştırma yapılabilir.

2. Deneysel çalışmalarda kullandığımız kimyasal sulu çözeltilerin konsantrasyon miktarlarının etkileri de kıyaslanabilir. Özellikle %1 ve %15 konsantrasyon etkisine bakılabilinir. Fazla konsantrasyon etkisi, lifin molekül yapısına zarar verebilir.

3. PAN, naylon 6 ve viskoz rayon liflerine aynı kimyasal tuz grubu seçilerek bu liflerin kimyasal emdirilmesi olmayan lifler de referans alınarak etkilerinin analizi geniş ölçüde araştırılabilir. Hem stabilizasyon adımındaki etkileri hem de karbonizasyon sonrasındaki etkilerine bakılması önerilebilir.

4. Deneysel çalışmada kimyasal tuzları en iyi çözen su kullanılmıştır. Alkol türevi çözücüler veya nötre yakın bazik çözücülerde kullanılarak etkileri karşılaştırılabilir.

5. Öncül liflerinin daha küçük lif çapına sahip olması önerilmektedir çünkü lifin kalınlığı azaldığında lifin kabuk kısmı incelerek molekülün çekirdek kısmının daha hızlı şekilde stabilize olması sağlanacaktır.

6. Suni ve sentetik liflerden farklı lif çeşitleri üzerinde çalışılarak etkiler kıyaslanabilir.

7. Çalışmada kullanılan deneysel numuneler üzerine etkiyen sıcaklık ve ıstma hız oranlarının parametreleri değiştirilerek mukavemetleri üzerindeki etkileri araştırılabilir.

8. Diğer parametreleri sabit tutarak stabilizasyon sıcaklığını imkan verdiği ölçülerde daha yüksek sıcaklıklara çıkarıp daha iyi sonuç verip vermediği araştırılabilir.

9. Stabilizasyon ısıtma hız oranı 1°C/dk ve altında seçilmemelidir. 2°C/dk ve yukarısında seçilerek denenmelidir. Bunun sonucu olarak polimerin moleküler yapısına fazla oksijenin bağlanması önlenebilir. Fazla oksijen bağlanması; %30 mukavemet düşme sınırını geçmesine neden olmaktadır.

10. Antioksidan kimyasallar tespit edilip lifler üzerine denenmelidir. Bu da mukavemete olumlu etkiler sağlamaktadır.

11. Öncül liflerin, fırın içindeki gerdirme miktarlarını ayarlayıcı mekanizmalar tasarlanıp kullanılmaya başlanılırsa o zaman polimerdeki molekül yönlenmesini arttıracağından dolayı yüksek elastik modüllü liflerin üretilmesine olanak sağlayacaktır.

12. Liflere stabilizasyon sıcaklığı uygulanmadan önce lif üzerine kimyasalın sabitlenmesi için etüv (kurutma) fırınında kimyasal emdirme sonrası 45 dk 140°C'de bekletilmiştir. Bu bekletme süresi 5 ile 10 dk arasında yapılması gerektiği düşünülmektedir. Bu öneri ile lifler daha az hasar görmüş olacaktır.

13. Watt-metre ölçüm aracı kullanılarak stabilizasyon fırının enerji tüketim maliyetlerine bakılabilir.

14. Özellikle mühendislik alanı için önem arz eden karbon elyaf esaslı polimer kompozitlerde kullanılan karbon lifleri parçacık şeklinde reçineye katarak darbe testleri ile diğer kompozit malzemesi olarak kullanılan aramid ve kevlar elyafları ile karşılaştırılabiliriz.

15. Üretilen stabilize liflerin hidrofobiklik ve hidrofiliklik özelliklerine de bakılması önerilmektedir. Kompozitte kullanılan reçine malzemesinin emilmesine porozite ve hidrofilik özelliği katkı sağladığı düşünülmektedir.

16. Stabilizasyonu başarılı şekilde gerçekleşen numunelerin karbonizasyon işlemininde yapılması ve değerlendirilmesi sonucunda çalışmanın daha iyi boyutlara taşınmasını sağlayacaktır.

17. Tez çalışmasında lif karakterizasyon teknikleri olarak XRD, FT-IR, TGA ve DSC analizleri kullanılmıştır. Raman spektroskopisi, atomik force mikroskop (AFM), porozite deneyinin yapılması ile daha ayrıntılı inceleme sağlanabilir.

18. Tez çalışmasında kullanılan lifler tekstil amaçlı kullanılddığı için karbon lif üretim tesislerinde üretilen liflerin kalitesine ulaşmak zordur. Burada sadece kimyasal tepkimeler ile ilgili bilgiler verilir ve üretim tesislerinde denenerek gerçek karbon lif üretimindeki etkisi deneysel çalışma laboratuvarındaki etkisi ile farklılıkları kıyaslanarak rapor edilebilir. Bu raporla; nerede, ne eksikliğin ortaya çıktığı görülerek DOWAKSA karbon lif üretim sanayisi ve karbon lif üzerine çalışma yapan üniversitelerin işbirliği ile karbon lifler üzerindeki olumsuz etkilerin giderilmesi önerilmektedir. Bu da ülke ekonomimize katkı sağlayarak ülkemizin ileri bir konuma getirilmesini sağlayacaktır.

KAYNAKÇA

1. Plastik (Web sayfası), (Erişim tarihi: Eylül 2021).
   https://tr.wikipedia.org/wiki/Plastik

2. Polimerler (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ekim 2021).
   https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/74890/mod_resource/content/2/Unite_2.pdf

3. Polimer Mühendisliği, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ekim 2021).
   https://www.yalova.edu.tr/Files/Import/ucgen3/userfiles/file/POL%C4%B0MER%20M%C3%9CHEND%C4%B0SL%C4%B0%C4%9E%C4%B0%20Tan%C4%B1t%C4%B1m%C4%B1(1).pdf

4. Yüksek Performanslı Lifler. (Web sayfası), (Erişim tarihi: Haziran 2021).
   https://www.derstekstil.name.tr/component/k2/item/722-yuksek-performansli-lifler.html

5. Ay, İ. Plastik Malzemeler (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2020).
   http://w3.balikesir.edu.tr/~ay/lectures/pm/plastikte.mek2.pdf

6. Plastik Nedir? , Plastics – the Facts 2019. (Erişim tarihi: Mayıs 2021).
   https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf

7. Baysal, B., 1994. Polimer Kimyası. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Yayınevi, Ankara, 444 s.

8. H. Yaşar, 2001. Plastikler Dünyası. MMO Yayınevi, Ankara, 231 s.

9. Holden, G., 1987. Thermoplastic Elastomers, 465–481 pp. *In:* Rubber Technology 3. Edition (Eds. M. Morton), Springer, Boston, MA, USA.

10. Öztürk, E. 2014. 4-Desiloksibifenil-4'-Karboksilik Asit Sıvı Kristalinin Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi ve Polimerde Dağıtılmış Sıvı Kristal Kompozitinin Hazırlanması. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 87 s.

11. Sıvı Kristal Fazları, (Web sayfası). (Erişim tarihi: Mart 2020). **https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chemistry_(Averill_and_Eldredge)/11%3A_Liquids/11.8%3A_Liquid_Crystals**

12. Sıvı kristallerin tanımı, Wikipedia, (Web sayfası). (Erişim tarihi: Mart 2020). **https://tr.wikipedia.org/wiki/S%C4%B1v%C4%B1_kristal**

13. Kahveci, Ç., 2011. Termotropik Sıvı Kristal Sistemlerin Dizaynı Sentezi ve Mesofaz Geçişlerinin İncelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 200 s.

14. Davidson, AJ., Mottram, NJ., 2002. Flexoelectric Switching In A Bistable Nematic Device. **Physical Review Journals, 65** (051710): 1-10.

15. Kayabaşı, F., 2019. Yan Grubunda Steroid İçeren Sıvı Kristal Polimerlerin Sentezi ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 55 s.

16. Maghe, M., et al., 2016. Using Ionic Liquids to Reduce Energy Consumption for Carbon Fibre Production, **Journal of Materials Chemistry A, 4**(42): 16619–16626.

17. MEGEP Plastik Teknolojisi, 2006. Polimerlerin Fiziksel Özellikleri-2, Milli Eğitim Bakanlığı Yayını, Ankara, 71 s.

18. Dünya Plastik Sektör Raporu 2016 (PAGEV), (Erişim tarihi: Mayıs 2020). **https://www.pagev.org/upload/files/Hammadde%20Yeni%20Tebli%C4%9F%20Bilg.%203/D%C3%BCnya%20Plastik%20Sekt%C3%B6r%20Raporu%202016.pdf**

19. Koszewska, M., 2018. Circular Economy-Challenges For The Textile And Clothing Industry, **AUTEX Research Journal,** 1**8** (4): 337-347.

20. Saçak, M., 2007. Lif ve Elyaf Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara, 142 s.

21. Lifin Tanımı, Wikipedia, (Web sayfası). (Erişim tarihi: Şubat 2020). **https://tr.wikipedia.org/wiki/Lif**

22. Güler, N., 2008. Rejenere Selüloz Liflerinin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Bursa, 145 s.

23. Elyaf Hakkında Bilgiler, (Web sayfası). (Erişim tarihi: Şubat 2020). **https://tekstilbilgi.net/etiket/elyaf-nedir**

24. MEGEP, Milli Eğitim Bakanlığı, 2014. Yapay Lifler, Tekstil Teknolojisi ders notu, Ankara, 2014, 65 s. (Web sayfası). (Erişim tarihi: Nisan 2020). **https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/22838/mod_resource/content/1/Yapay%20Lifler.pdf**

25. İpliğin Tanımı, (Web sayfası). (Erişim tarihi: Şubat 2020). **https://tr.wikipedia.org/wiki/%C4%B0plik#cite_ref-1**

26. İplik eğirme, (Web sayfası). (Erişim tarihi: Şubat 2020). **https://tekstilbilgi.net/etiket/iplik-egirme-nedir**

27. Cavallaro, P.V., 2011. Soft Body Armor: An Overview of Materials, Manufacturing, Testing, and Ballistic Impact Dynamics, **Naval Undersea Warfare Center Division Newport, Rhode Island,** 35 pp.

28. Tekstil Teknolojisi, 2014. Yapay Lifler, Ders Notu, (Web sayfası). (Erişim tarihi: Mayıs 2020). **https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/22838/mod_resource/content/1/Yapay%20Lifler.pdf**

29. Çelikkanat, A.B., 2002. Teknik Tekstiller. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisasns Tezi, İstanbul, 162 s.

30. Yakartepe, M., Yakartepe, Z., 1995. Tekstil Teknolojisi Elyaftan Kumaşa, 3. cilt. T.K.A.M Yayınevi-İstanbul, 803-819 s.

31. Üçgül, İ., Özdemir Küçükçapraz, D., Elibüyük, U., 2015. Selüloz Esaslı Tekstil Maddelerinin Biyo-bozunurluğu ve Toprağa Gömme Testi, **Teknik Bilimler Dergisi, 5**(2): 60-67.

32. Soy, T., 2012. Aktif-Karbonizasyon Öncesi Selüloz Esaslı Tekstil Malzemelerinin Termal Kararlılığının Sağlanması ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 207 s.

33. Polyester Lifinin Boyanması, (Web sayfası). (Erişim tarihi: Nisan 2020). **https://tugbadot.files.wordpress.com/2017/04/1-hafta-ders-ic3a7eric49fi.pdf**

34. Aramid Elyafın Özellikleri, (Web sayfası). (Erişim tarihi: Nisan 2020). **https://tr.wikipedia.org/wiki/Aramid**

35. Akbulut, U., Karbon fiberin çelikten daha hafif olması ders notu, (Web sayfası). (Erişim tarihi: Nisan 2020). **http://www.uralakbulut.com.tr/wp-content/uploads/2016/03/KARBON-F%C4%B0BER-%C3%87EL%C4%B0KTEN-5-KAT-HAF%C4%B0F-10-KAT-G%C3%9C%C3%87L%C3%9C-28-MART-2016.pdf**

36. Kalaycı, E., Avinç, O.O., Yavaş, A., 2016. Yüksek Performanslı Polietilen (Hppe) Lifleri, **Marmara Fen Bilimleri Dergisi, 1**(1): 13-34 s.

37. Fung W., Hardcastle M., 2001. Textiles in Automotive Engineering, Woodhead Publishing, Cambridge, 363 pp.

38. Hearle J.W., 2001. High-Performance Fibres, CRC Press, Cambridge, 327 pp.

39. Seely, L., Zimmerman, M., McLaughlin, J. 2004. The Use of Zylon Fibers in ULDB Tendons, **Advances in Space Research, 33**(10): 1736-1740 pp.

40. MEGEP, Filament İplik Üretimi, 2011, (Erişim tarihi: Nisan 2020). **https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/23049/mod_resource/content/1/Filament%20%C4%B0plik%20%C3%9Cretimi.pdf**

41. Düze Tanımı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2020). **https://tekstilsayfasi.blogspot.com/2020/11/duze-nedir-tekstilde-nozzle-ne-demek.html**

42. Eriyikten Lif Çekimi, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2020). **https://tekstilmuhendisi.wordpress.com/tag/eriyikten-lif-cekimi/**

43. Mcintyre, J. E., 2005. Synthetic Fibres: Naylon, Polyester, Acyrylic, Polyolefin, The Textile Institute, England, **CRC press.,** 300 pp.

44. Demir, A., 2006. Sentetik Filament İplik Üretim ve Tekstüre Teknolojileri, Şan Ofset Yayınevi, İstanbul, 455 s.
45. Lif Çekme Yöntemleri, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **https://acikders.ankara.edu.tr/**

46. Bozdoğan, F., Tiyek, İ., 2006. Koagülasyon Banyo Sıcaklığının Akrilik Liflerinin Mikroskobik Görünümüne Etkisinin İncelenmesi, **Tekstil ve Konfeksiyon, 4**(1): 251-257.

47. Cavallaro, P.V., 2011. Soft Body Armor: An Overview of Materials, Manufacturing, Testing, and Ballistic Impact Dynamics, Naval Undersea Warfare Center Division Newport Technic Report, 34 pp. (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **https://pdfs.semanticscholar.org/c566/1a022f7843b0675f4c7247d422697b260062.pdf**

48. Akrilik Lifin Özellikleri, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **https://tekstilbilgi.net/akrilik-nedir-ozellikleri.html**

49. Orlonun Tanımı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **https://tr.wikipedia.org/wiki/Orlon**

50. Peng, S., Shao, H., Hu. X., 2003. Lyocell Fibers as The Precursor of Carbon Fibers, **Journal of Applied Polymer Science, 90**(6):1941-1947.

51. Kumar, S., 1991. Advances in High Performance Fibres, **Indian Journal of Fibre & Textile Research, 16** (1): 52-64.

52. 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.

53. MEGEP, 2007, Tekstil Lifleri, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **https://www.sorhocam.com/uploads/docs/tekstil-lif-bitkileri-74270.pdf**

54. Polimer Üretiminde Kullanılan Girdiler (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **https://acikders.ankara.edu.tr/**

55. Petrol Üretim Hammaddeler (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **https://archive.org/details/petroleumprocess031392mbp/page/n317/mode/2up**

56. Ham Petrolün Damıtılması, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **https://uret.com.tr/ham-petrolun-damitilmasi/**

57. Poliakrinitrilin modellenmesi, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Haziran 2021). **https://www.istockphoto.com/tr/vekt%C3%B6r/akrilonitril-ve-poliakrilonitril-polimer-molek%C3%BCl-yap%C4%B1sal-kimyasal-form%C3%BCl%C3%BC-ve-modeli-gm836012078-135928053**

58. Frushor, B.G. and Knorr, R.S., 1985, Acrylic Fibres, 171–370, Handbook of Fiber Science and Technology: Volume IV: Fiber Chemistry, Lewin, M. and Pearce, E.M. (Eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 1090 pp.

59. Marilyn, L., Minus, Satish, K., 2005. The Processing, Properties, and Structure of Carbon Fibers, Journal of the Minerals. **Metals and Materials Society, 57**(2): 52-58.

60. 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.

61. Tiyek, İ. 2006. Akrilik Lif Üretiminde Koagülasyon Banyosu Parametrelerinin Lif Fiziksel Özelliklerine Etkisi Üzerine Bir Araştırma, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 232 s.

62. Lavin, J.G., 2001. Carbon Fibres, 156-190 pp. *In:* High-Performance Fibres (Eds. J.W.S., Hearle). CRC Press, Boca Raton.

63. Wade, B. And Knorr, R., 1995, Polymerization, 37–68, Acrylic Fiber Technology and Applications, Mason, J.C. (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 388p.

64. Tunçel K.Ş., Demirel T., Karacan I., Poliakrilonitril Esaslı Karbon Lif Özelliklerini Etkileyen Faktörler ve Alternatif Stabilizasyon Çalışmaları, Mühendislik Alanında Araştırma ve Değerlendirmeler, Eylül 2021, Bölüm 4, Gece Kitaplığı Yayın evi, 67-96s.

65. Capone, G.J., 1995, Acrylic Fiber Technology and Applications, 388 pp. *In:* Marcel Dekker Inc., (Eds. Mason, J.C.), New York.

66. Başer, İ., (2002). Elyaf Bilgisi, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınevi, İstanbul, 178 s.

67. Usha, A.S., et al. 2016. Manufacturing of Acrylic Fibres with Desirable Properties to Make Carbon Fibres – Review, **International Journal of Advanced Science and Engineering, 3**(2): 340-343.

68. Akrilik Elyaf, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Haziran 2021). **https://stringfixer.com/tr/Dralon**

69. Çolak, S.S., 2020. Kesikli Akrilik Lif ve Karışımlı İpliklerin Üretim Parametrelerinin İplik ve Kumaş Özelliklerine Etkisi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Bursa, 176 s.

70. Akrilik Lif Üretim Pazarı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Haziran 2021). **http://www.igtpan.com/Ingles/mercado.asp**

71. Tunçel, K. Ş., 2019. Characterization of Poly (Hexamethylene Adipamide) Fibers by Various Methods, **Turkish Journal of Applied Sciences and Technology, 2**(1): 1-10.

72. Özdemir, E., 2001. Polipropilen (PP) ve Naylon 66 (PA66) Plastiklerine Katılan Cam Elyafın Mekanik Özelliklere Etkisinin Deneysel İncelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 99 s.

73. Polyamid & Naylon 6.6 Sentezi, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Haziran 2021). **https://docplayer.biz.tr/29905768-Polyamid-nylon-6-6-sentezi-bektas-dogan-gokhan-gursoy.html**

74. Amit Bağlarının Tanımı ve Özellikleri, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Haziran 2021). **https://tr.wikipedia.org/wiki/Amit**

75. Mangut, M., Karahan, N., 2005. Tekstil Lifleri, Ekin Kitapevi, 1. Cilt, 309 s.

76. Khanna, Y. P., Kuhn, W. P., 1995. Reliable Measurements of the Nylon 6 Glass Transition Made Possible by the New Dynamic DSC, **Macromolecules, 28**(8), 2644-2646 pp.

77. Mohan, A., 2009. Modification of Naylon 6 Structure via Nucleation, Ph.D. Thesis, North Carolina State University, Polymer & Fiber Science, 149 pp.

78. Amorf ve Kristal Polimer Arasındaki Fark, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Aralık 2020). **https://tr.weblogographic.com/difference-between-amorphous-and-crystalline-polymers-848#menu-6**

79. Karabacak, K., 2018. Düşük Sıcaklıkta Yüksek Darbe Dayanımına Sahip Cam ve Karbon Elyaf Takviyeli İletken Poliamid 6 ve Poliamid 66 Karışımlarının Hazırlanması, Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstütüsü, Yüksek Lisans Tezi, Yalova, 95 s

80. Deopura, B. L., Alagirusamy, R., Joshi, M., Gupta, B., 2008. Polyesters and Polyamides, The Textile Institute, USA, CRC press, Wood head Publishing, Cambridge, England, 592 pp.

81. Polymer, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Aralık 2020). **https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyamide%20type.html**

82. Tunçel, K., 2013. Karbon Lif Üretimi Açısından Poliamid 66 (Naylon 66) Liflerinin Değerlendirilmesi ve Termal Stabilizasyon Aşamasının Yerine Getirilmesi, Yüksek lisans tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstütüsü, 165 s.

83. Gruszka, I., Lewandowski, S., Benko, E., Perzyna, M., 2005. Structure and Mechanical Properties of Polyamid Fibres, **Fibres and Textiles in Eastern Europe, 13**(5): 133-136 pp.

84. Özalp, Y., Özdemir, N., 1997. Biomaterials and Biocompatibility, **Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, 25**(2): 57-72 pp.

85. Polyamides, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Aralık 2021). **https://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyamides.html**

86. Rajeshbijwe, J., Tewari, U., 2002. Abrasive Wear Performance of Various Polyamides, **Wear, 252**(9-10): 769-776.

87. Grigg M.N., 2006. Thermo-Oxidative Degradation Of Polyamide 6, At the School of Physical and Chemical Sciences Queensland University of Technology, Bachelor of Applied Science with Honours (B. App. Sci. Hons.), P.h.D Thesis, 180 pp.

88. Valera, T.S., Demarquette, N.R., 2008. Polymer Toughening Using Residue of Recycled Windshields: PVB Film as Impact Modifier, **European Polymer Journal, 44** (3): 755-768.

89. Nylon 6, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **https://en.wikipedia.org/wiki/Nylon_6**

90. Polyamide Fiber, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **http://textilefashionstudy.com/polyamide-fiber-physical-and-chemical-properties-of-nylon-6/**

91. Lanska, B., Matisova-Rychla, L., Rychla, J., 2005. Stabilization of Polyamides IV. Thermo-oxidation of Hexano-6-lactam in The Presence of Alkali Metal Salts, **Polymer Degradation and Stability, 87**(2): 361-373.

92. Srinath, G., Gnanamoorthy, R., 2007. Sliding Wear Performance of Polyamide6–Clay Nanocomposites in Water. **Composites Science and Technology, 67**(3-4): 399-405.

93. Singleton, C. A., Baillie, P.W.R., et al. 2003. On The Mechanical Properties, Deformation and Fracture of a Natural Fibre/Recycled Polymer Composite, **Composites Part B: Engineering, 34**(6): 519-526 pp.

94. Elyafın Tanımı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **https://tekstilbilgi.net/etiket/elyaf-neden-yapilir**

95. Nylon 6 Meterial Information, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2020). **http://www.goodfellow.com/E/Polyamide-Nylon-6.html**

96. Polimerlerin Termal Özellikleri, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Aralık 2020). **https://docplayer.biz.tr/14472692-Polimerlerin-termal-ozellikleri.html**

97. Urhan, B., 2006. Tekstil Elyafının Termal ve Oksidatif Stabilitesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Afyon 119s.

98. Vasiljević, J., et al. 2020. Characterization of Polyamide 6/Multilayer Graphene Nanoplatelet Composite Textile Filaments Obtained Via In Situ Polymerization and Melt Spinning, **Polymers, 12**(8): 1-19.

99. Demirel, A., 2007. Karbon Elyaf Takviyeli Epoksi Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 135 s.

100. Matthies, P., Seydl, W. F., 1986. History and Development of Nylon 6, 39-40 pp. High Performance Polymers: Their Origin and Development, Proceedings of the Symposium on the History of High Performance Polymers at the American Chemical Society Meeting held in New York, April 15–18.

101. Mohan, A., 2009. Modification of Naylon 6 Structure via Nucleation, Ph.D. Thesis, North Carolina State University, Polymer & Fiber Science, 149 pp.

102. Fourné, F., 1999. Synthetic Fibers, Machines and Equipment, Manufacture, Properties. Handbook for Plant Engineering, Machine Design and Operation, Hanser Publishers, Munich, 930 pp.

103. McIntyre, J. E., 2005. Synthetic Fibres: Nylon, Polyester, Acyrylic, Polyolefin. The Textile Institute, England, CRC press., 300 pp.

104. Saçak, M., 1994. Lif Kimyası, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları Ankara No: 18, 144 s.

105. Meşeli, H., 2014. Türkiye'de Üretilen Poliakrilonitril (PAN) Esaslı Akrilik Liflerin Karbonizasyon Öncesi Oksidasyon Aşamasının Hızlandırılması ve Karakterizasyonu. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 235 s.

106. Seventekin, N., 2003. Kimyasal Lifler, Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını, İzmir, 130 s.

107. MEGEP Komisyonu Tekstil Teknolojisi, 2014. Yapay Lifler, Millî Eğitim Bakanlığı Yayınları, Ankara, 65 s.

108. Eriyikten Çekme Yöntemi, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Aralık 2020). **https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/47035/mod_resource/content/0/6-Hafta-L%C4%B0F%20%C3%87EKME%20Y%C3%96NTEMLER%C4%B0.pdf**

109. Nylon - Manufacturing Process, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Aralık 2020). **http://www.brainkart.com/article/Nylon---Manufacturing-Process-and-Properties_1769/**

110. Nylon 6 Industrial Chain Structure, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Aralık 2020). **https://www.hdinresearch.com/news/56**

111. Nexanteca, 2009. Nylon 6 and Nylon 6.6 Process Tecnology, Production Costs, Regional Supply/Demand Forecasts and Economic Comparison of Alternative Production Routes are Presented Report The Chem Systems Process Evaluation/Researcg Planning Program, 1-9 pp.

112. Kuram, E., Tasci, E., Altan, A. I. Medar, M. M., et al., 2013. Investigating the Effects of Recycling Number and Injection Parameters on the Mechanical Properties of Glass-Fibre Reinforced Nylon 6 Using Taguchi Method, **Materials & Design, 49**(1): 139-150.

113. Unal., H., 2004. Morphology and Mechanical Properties of Composites Based on Polyamide 6 and Mineral additives, **Materials & Design, 25**(1): 483-487.

114. Koyunbakan, M., Yetgin, H.S., et al., 2017. The Effect of Sliding Speed and Applied Pressure Values on the Wear Behaviour of Carbon Fiber Filled Polyamide 6 (PA6) Polymers, **Academic Platform Journal of Engineering and Science, 5**(3): 49-57.

115. Sewidan, M. A., 2020. Nylon-6 (polyamide 6), Historical Background, Properties and Limitations, Master's Thesis, Mansoura University, 1-4 pp.

116. IHS Markit, 2018. Nylon Fibers, Chemical Economics Handbook, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Aralık 2020)**.** **https://ihsmarkit.com/products/nylon-fibers-chemical-economics-handbook.html**

117. Gündüz, G., 2014. Bakır Amonyum/Pamuk Karışımlı Örme Kumaşların Nem Yönetim Performansının İncelenmesi. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Denizli, 127 s.

118. Rödel, T., et al., 2013. Man-Made Cellulose Fibres – a Comparison Based on Morphology and Mechanical Properties, **Lenzinger Berichte, 91**(1): 07 – 12.

119. Viskoz Rayon SEM, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Aralık 2020). **https://www.sciencephoto.com/media/585123/view/viscose-fibres-sem-**

120. Gül, A., 2014. Selüloz Esaslı Karbon Lif Üretiminde Isıl Kararlılık ve Karbonizasyon Aşamalarının Yerine Getirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 254 s.

121. Rejenere Lif Çeşitleri, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Aralık 2020). **http://tekstilkutuphane.blogspot.com/2011/03/suni-rejenere-lif-cesitleri-ve.html**

122. Selülozun Tanımı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Aralık 2020). **https://www.turkcebilgi.com/sel%C3%BCloz**

123. Rachana S. Harane, et al. 2014. A Facile Energy and Water-Conserving Process for Cotton Dyeing, **International Journal of Energy and Environmental Engineering, 5**(96): 95-96.

124. Selüloz ile Sellobiyoz aynı şey midir?, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Aralık 2020). **https://www.hurriyet.com.tr/egitim/seluloz-ile-sellobiyoz-ayni-sey-midir-40493076**

125. Glikoz (dekstroz, D-glikoz) molekülü, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Aralık 2020). **https://www.istockphoto.com/tr/vekt%C3%B6r/glikoz-molek%C3%BCl-%D1%81yclic-ve-%C3%A7evrimsiz-formlar-yap%C4%B1sal-kimyasal-form%C3%BCl%C3%BC-ve-molek%C3%BCl-gm1092296518-293063900**

126. Tarakçıoglu, I., 1979, Tekstil Terbiyesi ve Makineleri, Ege Üniversitesi Yayınevi, Cilt 1, İzmir, 420 – 480 s.

127. Pearce, E.M., 1998. Handbook of Fiber Chemistry, (Eds: Lewin M.), Marcel Dekker, New York, 776 pp.

128. Boluk, Y., 2005. Acid-base Interaction and Swelling of Cellulose Fibers in Organic Liquids, **Cellulose, 12**(8): 577-593.

129. Aktaş, H., Polimer Morfolojisi, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Aralık 2020). **https://brightworksengineering.com/upload/4/teknik-bulten-ocak-2017.pdf**

130. Viskoz Rayon Lif Üretimi, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Aralık 2020). **https://www.derstekstil.name.tr/component/k2/item/24-viskon-elyafi.html**

131. Selüloziklerin Ön Terbiyesi, Merserizasyon İşlemi, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Aralık 2020). **https://tekstilsayfasi.blogspot.com/2013/01/merserizasyon-selulozikleri n-on.html**

132. Boyama Öncesi Kumaşların Ön Terbiyesi, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Aralık 2020). **http://www.teksarge.com/2019/08/15/boya-oncesi-orme-kumaslarin-on-terbiye/**

133. Suni (Rejenere) Lif Çeşitleri ve Özellikleri, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021). **http://tekstilkutuphane.blogspot.com/2011/03/suni-rejenere-lif-cesitleri-ve.html**

134. Yarı Yapay Lifler, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021). **https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/47038/mod_resource/content/0/9-Hafta-YARI-YAPAY%20L%C4%B0FLER-1.pdf**

135. Viskoz Rayon, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021). **https://tekstiltekstil.com/viskoz-rayonu-nedir/**

136. Viskon Kumaş, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021). **https://tekstilbilgi.net/viskon-kumas-ozellikleri-ve-uretimi.html**

137. Shen, L., Kumar Patel, M., 2010. Life Cycle Assessment of Man-made Cellulose Fibres, **Lenzinger Berichte, 88**(1): 1-59.

138. Kaya, A.İ., Temmuz - Ağustos - Eylül 2016. Kompozit Malzemeler ve Özellikleri, **Putech & Composites Poli üretan ve kompozit Sanayi Dergisi**, **29**(1): 38-45 pp.

139. Thakur, V. K., Thakur, M. K., Gupta, R. K., Prasanth, R., & Kessler, M. R. 2013. Green Composites: An Introduction. Green Composites From Natural Resources, CRC Press, USA.

140. Yastımoğlu, F., Özkan, A., 2017. Tekrarlanan Yükler Altında Kompozit Malzemelerin Yapılarının İncelenmesini Amaçlayan Deney Aygıtı Tasarımı, **Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 5**(1): 56-66.

141. Gay, D. (2014). Composite materials: design and applications. **https://www.google.com/books?hl=tr&lr=&id=uePMAwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=daniel+gay&ots=EweFAISck5&sig=Of0jty9WagdAdi6NwLuHy1U_IZY**

142. Ashby, Michael (1999). Materials Selection in Mechanical Design (3rd edition). Burlington, Massachusetts:Butterworth-Heinemann, 602 pp, (Erişim tarihi: Mart 2021).
https://ferrosos.files.wordpress.com/2010/10/material-selection-in-mechanical-design.pdf

143. Malzeme Seçimi, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021).
https://en.wikipedia.org/wiki/Material_selection

144. Kocabaş, İ., 2012. Kompozit Malzemelerin Fren Balatalarında Kullanılabilirliğinin ve Frenleme Performansının Araştırılması. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 158 s.

145. Polimer Kompozitler, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021).
https://polser.com/tr/ctp/elyaf-takviyeli-polyester-kompozitler

146. Lif Takviyeli Polimer Kompozit Malzeme, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Haziran 2021). **https://insapedia.com/frp-malzeme-lif-takviyeli-polimer-kompozit-malzeme/**

147. Kompozit Malzemelerin Yapısı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Haziran 2021). **http://accluster.com/kompozit-malzemelerin-yapisi/**

148. Vasiliev, V. V., Morozov, E. 2001. Mechanics and Analysis of Composite Materials. Elsevier Publication, 1st Edition, 424 pp.

149. Frank, E., Hermanutz, F., Buchmeiser, M., R., 2012. Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing and Properties**, Macromolecular Materials and Engineering, 297**(1), 493–501.

150. Bulut, Y., Erdoğan Ü.H., 2011, Selüloz Esaslı Doğal Liflerin Kompozit Üretiminde Takviye Materyali Olarak Kullanımı, **Tekstil ve Mühendis Dergisi, 18**(82): 26 – 35 pp.

151. Kosedağ, E., Ekici, R., 2019. Partikül Takviyeli Metal Matrisli Kompozitlerin Darbe Davranışları Üzerine Bir Derleme, **Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 8**(1): 384-393.

152. Kompozit Malzemelerin Özellikleri, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021). **https://www.bilgiustam.com/kompozit-malzemelerin-ozellikleri-ve-siniflandirilmasi/**

153. Semercioöz, S.M., 2021. Bor Fiber Takviyeli Polimer Matrisli Kompozitlerin Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 115 s.

154. Metal Matrisli Kompozit Malzemelerin Üretim Yöntemleri, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021).
https://uslularhadde.com/metal-matrisli-kompozit-malzemeler

155. Shorowordi, K., Laoui, T., et al., 2003, Microstructure and Interface Characteristics of B_4C, SiC and Al_2O_3 Reinforced Al Matrix Composites: a Comparative Study, **Journal of Materials Processing Technology, 142** (3): 738-743.

156. Seramikler Ders Notu, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021).
http://web.hitit.edu.tr/dosyalar/materyaller/eminerdin@hititedutr131220172B9N1W2Z.pdf

157. Kalemtaş, A., 2015. Seramik Matrisli Kompozit Malzemeler, **Putech & Composites, Nisan-Mayıs-Haziran sayısı,** 20-26 s.

158. Mazumdar, S. K. 2002. Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering, 392 pp. *In*: Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering, CRC Press

159. Bayraktar, Ö., 2016. Öngerilimli Karbon Elyaf Takviyeli Kompozit Üretimi için Sistem Tasarımı, İmalatı ve Kompozit Malzeme Üretimi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 107 s.

160. Yıldızhan, H., 2008. Polimer Matrisli Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta, 83 s.

161. Şahin, Y., 2000, Kompozit Malzemelere Giriş, Gazi Kitapevi, Ankara, 327 s.

162. Ulcay Y., Akyol, M., Gemci, R., 2002. Polimer Esaslı Lif Takviyeli Kompozit Malzemelerin Arabirim Mukavemeti Üzerine Farklı Kür Metotlarının Etkisinin **İncelenmesi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, 7**(1): 93.

163. Yıldırım, H., 2009. Değişik Kompozit Malzemelerin Mekanik Davranışlarının İncelenmesi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 81 s.

164. Karbon Lif Hakkıında Genel Bilgiler, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **https://kimyaca.com/karbon-lif-hakkinda-genel-bilgiler/**

165. Hull, D., Clyne, T. W. 1981. An Introduction to Composite Materials, Cambridge University Press. Macmillan, New York. 350 pp.

166. Karbonun Özellikleri, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **https://tr.wikipedia.org/wiki/Karbon**

167. Savage, G., 1993. Carbon-Carbon Composites, Springer Science & Business Media, 385 pp. (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2020). **https://books.google.com.tr/books?hl=tr&lr=&id=i_b7CAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP9&dq=Carbon+&ots=xQgtXWvlbL&sig=rpJPxxzteMU9bYsHmolfovdYukc&redir_esc=y#v=onepage&q=Carbon&f=false**

168. Karbonun Tanımı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **https://blogs.scientificamerican.com/observations/why-carbon/**

169. Dünya Yaşamının Temel Elementi Karbondur, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021). **http://www.yaklasansaat.com/dunyamiz/dunya/karbon.asp**

170. Erzurumluoğlu, L., 2015. Poli(hekzametilen adipamit) (poliamid 66) Esaslı Karbon Lifi Üretimi Sırasında Antioksidan Kullanımının Termal Stabilizasyon ve Karbonizasyon Aşamalarına Etkilerinin Araştırılması, Yapısal ve Mekanik Özelliklerin Karakterize Edilmesi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 346 s.

171. Aytutuldu, N., 2009. Titanyum Yüzeyler Üzerindeki Elmas Benzeri Karbon Kaplamanın Mikrobiyolojik ve Biyokimyasal Açıdan Ekinliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstütüsü, Adana, 95 s.

172. Gupta, V.B., Kothari, V.K., 1997. Manufactured Fibre Technology., Indian Institute of Technology, Delhi, India, 661 pp.

173. Grafit Tanımı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **https://tr.wikipedia.org/wiki/Grafit**

174. Çuhadaroğlu, A.D., Kara, E., 2018. Grafit: Bir Genel Değerlendirme, **SDU Teknik Bilimler Dergisi, 8** (1): 15-33.

175. Sheshin, E.P., 2003. Properties of Carbon Materials, Especially Fibers, for Field Emitter Applications, **Applied Surface Science, 215**(1-4): 191–200.

176. Karbon Allotropları, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **https://www.frmtr.com/kimya/6700881-karbon-allotroplari.html**

177. Falcao, E.H.L., Wudl, F., 2007. Carbon Allotropes: Beyond Graphite and Diamond Review, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology 82**(1): 524–531.

178. Karbon elementi faz değişim diyagramı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **https://members.tm.net/lapointe/Z_Pinch.html**

179. Karbon Faz-Denge Diyagramı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **https://opentextbc.ca/chemistry2eopenstax/chapter/phase-diagrams/**

180. Karbon Faz Diyagramı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbon-phase-diagramp.svg**

181. Sentetik Elmas Üretimi, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chem1_(Lower)/07%3A_Solids_and_Liquids/7.05%3A_Changes_of_State**

182. Aktif Karbon Tanımı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **https://okimya.com.tr/ozel-kimyasallar/aktif-karbon/**

183. Tadda, M.A., Ahsan, A., et al., 2016. A Review On Activated Carbon: Process, Application And Prospects, **Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research, 2**(1): 7-13.

184. Utku, T., 2021. Biyokütle Karışımlarının Farklı Sıcaklık ve Isıtma Hızlarında Karbonizasyonu ile Karbonize Ürünlerden KOH Kullanılarak Aktif Karbon Eldesi ve Karakterizasyonu, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Malatya, 160 s.

185. Aktif Karbonun Tanımı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **https://www.solechem.com/u/aktif-karbon/**

186. Narcisse, A., Augustin, Y.Y., et al., 2015. Investigation of Dye Adsorption Onto Activated Carbon From The Shells of Macore Fruit, **Journal of Environmental Management, 156**(1): 10-14.

187. Küçükgül, Y.E., 2004. Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, **DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6**(3): 41-56 s.

188. Saygılı, H., 2017. Yeni bir Hammaddeden Üretilmiş Karbonlu Malzemenin Yapısal, Morfolojik ve Gözenek Özellikleri Üzerine Çalışmalar, **Dicle Üniversitesi Mühendislik Dergisi, 8**(1): 245-252.

189. Aktif Karbon Nedir? , (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **https://alizemhs.com/2015/04/24/aktif-karbon-nedir/**

190. Ersoy Yaşa H., 2001. Kompozit Malzeme, Literatür yayıncılık, İstanbul, 277 s.

191. Minus, M.L., Kumar, S., 2005. The Processing, Properties and Structure of Carbon Fibers, **Journal of Minerals, 57**(2): 52-58.

192. Donnet, J.B., Wang, T.K., Peng, J.C.M., 1998. Carbon Fibers. Marcel Dekker, New York, 584 pp.

193. Haoa, J., Liu, Y., Lu, C., 2018. Effect of Acrylonitrile Sequence Distribution on The Thermal Stabilization Reactions and Carbon Yields of Poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate), **Polymer Degradation and Stability, 147**(1): 89–96.

194. Huang, X., 2009. Fabrication and Properties of Carbon Fibers, **Materials, 2**(4): 2369-2403.

195. Farsani, R.E., 2012. International Conference on Chemical, Civil and Environment engineering (ICCEE'2012), 310-312 pp.

196. Karbon Elyaf nedir?, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **https://malzemebilimi.net/karbon-elyaf-nedir.html**

197. Havacılık ve Uzay Endüstrisi için CFRP Hafif Bileşenleri, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **https://www.sglcarbon.com/en/markets-solutions/applications/cfrp-lightweight-components-for-the-aerospace-industry/#**

198. Fleming, R., et al., 2015. Thermal Stabilization Study of Polyacrylonitrile Fiber Obtained by Extrusion, **Polímeros, 25**(6): 523-530.

199. Yaman, N., Öktem, T., Seventekin, N., 2006. Karbon Liflerinin Üretimi, **Tekstil ve Konfeksiyon, 3**(1): 164-173.

200. Fennessey, S.F., 2006. Continuous Carbon Nanofibers Prepared From Electrospun Polyacrylonitrile Precursor Fibers , Ph.D. Thesis, University of Massachusett Amherst 120 pp.

201. Roger Bacon. R., Moses, C. T., 1986. Carbon Fibers from Light Bulbs to Outer Space, **High Performance Polymers: Their Origin and Development,** Elsevier Science Publishing Co., Inc. USA, 341-353.

202. Karbon Lif Tanımı ve Pazarı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **http://www.oocities.org/vpkelly.geo/**

203. Warren, C.D. 2011. Low Cost Carbon Fiber Overview, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f11/lm002_warren_2011_o.pdf**

204. Özsin, G., Pütün, A., E., 2018. Zift Esaslı Karbon Fiber Üretimi (Tarama), **Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 33**(4): 1433 – 1444 s.

205. Leading countries based on carbon fiber production capacity in 2018 (in 1,000 metric tons), (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **https://www.statista.com/statistics/380549/leading-countries-by-carbon-fiber-production-capacity/**

206. Zhang, J., et al., 2020. Current Status of Carbon Fibre and Carbon Fibre Composites Recycling, **Composites Part B: Engineering, 193**(1): 1-15.

207. Chung, D.L., 2016. Carbon Fiber Composites. 2nd Edition, Imprint:Butterworth-Heinemann, Boston, MA, USA, 706 pp.

208. Morley, J.G., 1987. High-Performance Fiber Composites. Academic Press, Orlando, FL, USA, 46-78 pp.

209. Chahal, R., Adnan, A., 2018. Molecular Dynamics For The Prediction Of The Interface Dielectric & Mechanical Properties Of Carbon Fiber Epoxy Composites, Conferance Paper, this publication at: (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021).
https://www.researchgate.net/publication/327752477

210. Somiya S., 2013. Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties, Elsevier Academic press, Waltham, A.B.D.

211. Hull D., Clyne T.W., 2012. An Introduction to Composite Materials, 2nd edition Cambridge University Press., Macmillan, New York, A.B.D.

212. Uraki, Y., Kubo, S., Nigo, N., Sano, Y., Sasaya, T., 1995. Preparation of Carbon Fibers from Organosolv Lignin Obtained by Aqueous Acetic Acid Pulping, **Holzforschung, 49** (4): 343-350.

213. Bengtsson, A. 2019. Carbon Fibres From Lignin Cellulose Precursors, School of Engineering Sciences in Chemistry, Thesis, Biotechnology and Health Department of Fibre and Polymer Technology, 50 pp.

214. A. Takaku, T. Hashimoto,T. Miyoshi, 1985. Tensile Properties of Carbon Fibers from Acrylic Fibers Stabilized Under Isothermal Conditions, **Journal of Applied Polymer Science, 30**(4): 1565-1571.

215. Dunham, M.G., 1990. Stabilization of Polyacrylonitrile Carbon Fiber Precursors, Ph.D. Thesis, Clemson University, 312 pp.

216. Karacan, I., Erdogan, G., 2012. A Study on Structural Characterization of Thermal Stabilization Stage of Polyacrylonitrile Fibers Prior to Carbonization, **Fibers and Polymers, 13**(3): 329-338.

217. Bashir, Z., 1991. A Critical Review of The Stabilisation of Polyacrylonitrile, **Carbon, 29**(8): 1081-1090.

218. Ucuz Karbon Lif Üretimi, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **https://www.designnews.com/materials-assembly/composites-startup-first-license-ornls-fast-cheap-carbon-fiber**

219. Karbon Lif Üretimi, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **http://www.carbon-fiber.com/cfminoz.pdf**

220. Ismar, E., Sarac, A.S., 2020. Nonfammable Pre-carbonized Polyacrylonitrile Nano fiber Webs, **SN Applied Sciences 2**(4): 1-10.

221. 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.

222. Özsin, G., 2017. Farklı Organik Atıklardan Zift Esaslı Karbon Fiber Üretimi ve Karakterizasyonu. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, 306 s.

223. Genç, G., 2008. Elyaf Sarma Yöntemiyle Üretilen Karbon Elyaf Kompozitlerde Ön Gerilme Parametrelerinin Elyaf ve Kompozit Mukavemetine Etkisi. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktoran Tezi, İstanbul, 104 s.

224. Ko, Y.G., Choi, U.S., Kim, J.S., 2002. Novel Synthesis and Characterization of Activated Carbon Fiber and Dye Adsorption Modeling. **Carbon, 40** (14): 2661-2672.

225. Dawson, E.A., et al, 2002. A Study of Evolved Gas Control and its Effect on Carbon Yield During the Activation of Carbon Fibres by Controlled Rate Methods, **Carbon, 40**(15): 2897–2903.

226. Choi, D., Kil, H.S., Lee, S., 2019. Fabrication of Low-cost Carbon Fibers Using Economical Precursors and Advanced Processing Technologies, **Carbon, 142**(1): 610–649.

227. Figueiredo J.L., Bernardo C., Baker R.T.K., Hüttinger K.J., 2013. Carbon Fibers, Filaments and Composites, Springer Science & Business Media, Hollanda. NATO ASI Series, 582 pp.

228. Kumar S., Srivastava M., 2015. Mesophase Formation Behavior in Petroleum Residues, **Carbon Letters, 16(**3): 171-182.

229. Burchell, T.D., 1999. Carbon Meterials for Advanced Technologies, Pergamon, Elsevier Science, Oxford, 540.

230. Kılıç, A., 2015. Hızlandırılmış Oksidasyon Aşamasının Poliakrilonitril (PAN) Esaslı Karbon Lif Üretimi Sırasında Değerlendirilmesi ve Etkilerinin Araştırılması, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 354 s.

231. Bhatt, P., Goel, A. 2017. Carbon Fibres: Production, Properties and Potential Use, **Material Science Research India, 14**(1): 52-57.

232. Karbon Fiber Üretimi, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **https://zoltek.com/carbon-fiber/how-is-carbon-fiber-made/**

233. Dumanlı, A.G., Windle, A.H., 2012. Carbon Fibres From Cellulosic Precursors; A Review, **Journal Meterial Science, 47**(10): 4236-4250 pp.

234. Fennessey, S.F., 2006. Continuous Carbon Nanofibers Prepared From Electrospun Polyacrylonitrile Precursor Fibers , Ph.D. Thesis, University of Massachusett Amherst.

235. Newcomb, B.A, 2016. Processing, Structure and Properties of Carbon Fibers (Review), **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 9**(1): 262-282.

236. Figueiredo, J.L., Bernardo, C.A., 1989, Carbon Fibers Filaments and Composites, NATO ASI Series, 577 pp., (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **http://dl.polycomposite.ir/Book/link/Carbon%20Fibers%20Filaments%20and%20Composites.pdf**

237. L.T. Drzal, M.J. Rich, et al., 1983. Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices: II. The Effect of Fiber Finish, **The Journal of Adhesion, 16**(2): 133-152

238. Artem, L., 2010. Applying Carbon Fiber in Building Structures, Technology, Degree Programme in Civil and Construction Engineering, Faculty of Technology, Lappeenranta, Bachelor´s Thesis 63 pp.

239. 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.

240. 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.

241. Xue,Y., Liu, J., Liang, J., 2013. Kinetic Study of the Dehydrogenation Reaction in Polyacrylonitrile-Based Carbon Fiber Precursors During Thermal Stabilization, **Journal of Applied Polymer Science, 127**(1): 237-245.

242. Carbon fibers (CF), (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **http://www.technica.net/NF/NF2/efibreinorganiche.htm**

243. Beltz LA, Gustafson RR., 1996. Cyclization Kinetics of Polyacrylonitrile, **Carbon, 34** (5): 561-566.

244. 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, 191 s.

245. Khayyam, H., Jazar, R.N., 2020. PAN Precursor Fabrication, Applications and Thermal Stabilization Process in Carbon Fiber Production: Experimental and Mathematical Modelling, **Progress in Materials Science, 107** (1): 1-39.

246. Zhang, X., et al., 2020. Carbonization of Single Polyacrylonitrile Chains in Coordination Nanospaces, **Chemical Science, 11**(1): 10844–10849.

247. Yusof, N., Ismail, A.F., 2012. Post Spinning and Pyrolysis Processes of Polyacrylonitrile (PAN)-Based Carbon Fiber and Activated Carbon Fiber: A Review, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 93**(1): 1–13.

248. Arbab, S., Zeinolebadi, A., A Procedure for Precise Determination of Thermal Stabilization Reactions In Carbon Fiber Precursors, **Polymer Degradation and Stability, 98** (1), 2537-2545.

249. Wu, M., Wang, Q., et al., 2012. Optimization of Stabilization Conditions For Electrospun Polyacrylonitrile Nano fibers, **Polymer Degradation and Stability, 97**(8): 1511-1519.

250. Huang, J., Ouyang, Q., et al., 2019. Thermal Behavior and Thermal Stabilization of Guanidine Hydrochloride-Modified Acrylic Fiber For Preparation of Low-Cost Carbon Fiber, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 136**(1): 2195–2203.

251. Nunna, S., Naebe, M., et al., 2017. Evolution of Radial Heterogeneity In Polyacrylonitrile Fibres During Thermal Stabilization: An Overview, **Polymer Degradation and Stability, 136**(1): 20-30.

252. Khayyam, H., Naebe, M., Zabihi, O., Zamani, R., Atkiss, S., Fox, B., 2015. Dynamic Prediction Models and Optimization of Polyacrylonitrile (PAN) Stabilization Processes for Production of Carbon fiber, **IEEE Transactions on Industrial Informatics, 11**(4): 887–896.

253. PAN lifinin moleküler yapı değişimi, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **https://www.torayca.com/en/aboutus/abo_001.html**

254. Fakhrhoseini, S.M., Khayyam, H., Naebe, M., 2018. Chemically Enhanced Wet-Spinning Process to Accelerate Thermal Stabilization of Polyacrylonitrile, **Fibers, 303**(8): 1-8.

255. Sheshin, E.P., Properties of Carbon Materials, Especially Fibers, for Field Emitter Applications, **Applied Surface Science, 215**(1-4): 191-200.

256. Bortner M. J., 2003. Melt Processing of Metastable Acrylic Copolymer Carbon Precursors, Ph.D. Thesis, Dissertation Submitted to the Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University.

257. Edie, D.D., 1998. The Effect of Processing on the Structure and Properties of Carbon Fibers, **Carbon, 36**(4): 345-362.

258. Elibüyük, U., 2014. Tekstil Atıklarının Piroliz ile Değerlendirilmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta, 102 s.

259. Prauchner, M.J., Pasa, V.M.D., Otani, S., Otani, C., 2005. Biopitch-based General Purpose Carbon Fibers: Processing and Properties, **Carbon, 43**(3): 591-597.

260. Zift Esaslı Karbon Lifler, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **https://en.wikipedia.org/wiki/Pitch-based_carbon_fiber**

261. Wazir, A.H., Kakakhel, L., 2009. Preparation and Characterization of Pitch-based Carbon Fibers, **New Carbon Materials, 24**(1): 83-88.

262. Liu, Y., Kumar, S., 2012. Recent Progress in Fabrication, Structure and Properties of Carbon Fibers. **Polymer Reviews, 52**(3-4): 234-258.

263. Biyokimya I. N- ve O- glikozidik bağ, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021).
https://docplayer.biz.tr/111413045-Biyokimya-i-final-ek-not-n-ve-o-glikozidik-bag.html

264. Glikoz (Dekstroz ve üzüm şekeri) ve Selülozun Tanımı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021).
https://gavsispanel.gelisim.edu.tr/Document/baltinsoy/20200331193121462_e34e6f69-f494-49f4-9006-a8d7c48bb9ba.pdf

265. M.M. Tang, R. Bacon, 1964. Carbonization of Cellulose Fibers—I. Low Temperature Pyrolysis, **Carbon 2**(211): 211-214.

266. Strong, S.L., 1974. Small-scale Heat-treatment of Rayon Precursors for Stress-Graphitization, **Journal of Materials Science, 9**(1); 993–1003.

267. Park, S.J., 2015. Carbon Fibers, Springer Series in Materials Science, 330 pp.
https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-94-017-9478-7.pdf

268. Carbon Fiber, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021).
https://afzir.com/tr/carbon-fiber/

269. Tunakova, V., Gregr, J., 2010. Electrical Conductivity Measurement of Fibers and Yarns, 7th International Conference – TEXSCI, September 6-8, Liberec, Czech Republic, 1-8 pp.

270. Karbon Liflerin Sınıflandırılması, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **https://www.derstekstil.name.tr/karbon-lifleri.html**

271. Vatangül E., 2008. Kompozit Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi ve ANSYS 10 Programı ile Isıl Gerilme Analizi, Bitirme Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, İzmir, 1-88 s.

272. Yaman, N., Öktem, T., Seventekin, N., 2007. Karbon Liflerinin Özellikleri ve Kullanım Olanakları, **Tekstil ve Konfeksiyon, 17**(2): 90-85.

273. Matsumoto, T., 1985. Mesophase Pitch and Its Carbon Fibers, **Pure and Applied Chemistry, 57(**11): 1553-1562.

274. Walsh P.J., 2001, Carbon Fibers, ASM Handbook, 21(1), 35-40 pp.

275. Artem, L., 2010. Applying Carbon Fiber in Building Structures, Technology, Degree Programme in Civil and Construction Engineering, Faculty of Technology, Lappeenranta, Bachelor´s Thesis 63 pp.

276. Donnet, J.B., Wang, T.K., Peng, J.C.M., 1998. Carbon Fibers. Marcel Dekker, New York, 584 pp.

277. Watt, W., Perov, B.V., 1961. In Strong Fibers (Handbook of Composites, Vol 1), Elsevier Science Publishers, Amsterdam 327-387 pp.

278. Chand, S., 2000. Carbon Fibers for Composites, **Journal of Materials Science, 35**(6): 1303-1313.

279. Lui, Y., Kumar, S., 2012. Recent Progress in Fabrication, Structure, and Properties of Carbon Fibers, **Polimer Reviews Taylor & Francis Group, 52**(1): 234-258.

280. 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.

281. Matsumoto, T., 1985. Mesophase Pitch and Its Carbon Fibers, **Pure&Appl. Chem., 57**(11): 1553-1563.

282. Kompozit Malzeme Nedir ?, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Şubat 2020). **https://www.kuark.org/2013/05/kompozit-malzeme-nedir/**

283. Wikipedia, Kompozit Malzemeler, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **https://tr.wikipedia.org/wiki/Kompozit_malzemeler**

284. Karbon Lifler, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **http://www.tekniktekstiller.com/articles/karbon-lifleri/**

285. Karbon lif katkılı kompozit plaka, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **https://www.banggood.com/100x250x0_5-5mm-Black-Matte-Twill-Carbon-Fiber-Plate-Sheet-Board-Weave-Carbon-Fiber-Pannel-Various-Thickness**

286. Machado, C.M.M., 2012. Empirical Models for Quantification of Machining Damage in Composite Materials, Master Thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

287. Ticari Uçak Gövdelerinde Kompozit Kullanımı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2021). **https://www.compositesworld.com/articles/sampe-europe-highlights-composites-face-challenges-in-next-commercial-airframes**

288. Karbon Lif Özelliği, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ağustos 2021). **https://netcomposites.com/guide/reinforcements/carbon-fibre/**

289. Hexcel ready to fly on the A350 XWB
https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0034361713700894

290. CFRP Esaslı Kompozitler, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ağustos 2021).
http://www.mitsubishicarbide.com/en/magazine/article/vol0-1/tec_vol05

291. A Review of Using Conductive Composite Materials in Solving Lightening Strike and Ice Accumulation Problems in Aviation, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ağustos 2021).
https://www.scielo.br/j/jatm/a/5sKH3bjTrX3cNBgrsGGS8TJ/?format=pdf&lang=en

292. Bir uçağın ağırlığının çoğunu hangi malzemeler oluşturur, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ağustos 2021).
https://aviation.stackexchange.com/questions/12958/what-materials-make-up-most-of-the-weight-of-an-aircraft

293. Kompozit Malzemeler, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ağustos 2021).
http://www.aviation-history.com/theory/composite.htm

294. Kompozit Malzemeler, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ağustos 2021).
https://kompozit.org.tr/wp-content/uploads/2020/11/COMPOSITES-SAYI27.pdf

295. Karacan, İ., 2020. Organik ve Anorganik Yüksek Performanslı Lifler (NBT 508), Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Ders Notu, Kayseri, 150 s.

296. Machado, C.M.M., 2012. Empirical Models for Quantification of Machining Damage in Composite Materials, Master Thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

297. SAMPE Europe highlights: Composites face challenges in next commercial airframes
https://www.compositesworld.com/articles/sampe-europe-highlights-composites-face-challenges-in-next-commercial-airframes

298. Kompozit Malzemelerin Savaş Uçaklarında Kullanımı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ağustos 2021).
https://malzemebilimi.net/kompozit-malzemelerin-savas-ucaklarinda-kullanimi.html

299. Karbon Liflerin Kullanım Alanları, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ağustos 2021).
https://www.thoughtco.com/uses-of-carbon-fiber-820394

300. Karbon Lifleri Uzay Mekiğinde Kullanımı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ağustos 2021).
https://malzemebilimi.net/uzay-mekigi-yapimimda-kullanilan-ana-malzemeler.html

301. Hava Uzay Yapılarında Kompozit Malzeme Kullanımı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ağustos 2021).
https://medium.com/@omerulas2339/hava-uzay-yap%C4%B1lar%C4%B1nda-kompozit-malzeme-kullan%C4%B1m%C4%B1-fade5cbd7b64

302. Kompozit Malzemelerin Kullanım Alanları Bartın Üniversitesi Ders Notu, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ağustos 2021).
https://cdn.bartin.edu.tr/metalurji/d7ee7cd9-f063-4669-8e1c-393503ed6ffb/kompozitmalzemelersunu8kompozitlerinkullanimalanlarionline.pdf

303. M. R., Acar V., v.d., 14-17 Haziran 2015. Grafen Nanopartikül ve Karbon Nanotüp Katkılı Elyaf Polimer Kompozitlerin Serbest Titreşim ve Burkulma Analizi, Uluslararası Katılımlı 17. Makina Teorisi Sempozyumu, İzmir.

304. Committee on High Performance Synthetic Fibers for Composites, Commission on Engineering and Technical Systems, National Research Council, 1992. High-Performance Synthetic Fibers for Composites; National Academy Press: Washington, DC, USA, 23, 56–64, 86 pp.

305. 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.

306. Karbon Lif Gövdeli Araba Tasarımı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ağustos 2021).
http://www.automotiveaddicts.com/8822/japanese-tuner-hints-at-carbonfiber-wide-body-nissan-gt-r-r35

307. Karbon Lif esaslı Kompozit Araba tasarımı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ağustos 2021).
http://www.topspeed.com/cars/lamborghini/2013-lamborghini-sestoelemento-ar109176.html

308. Araba Jantının Tasarımı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ağustos 2021).
http://autochunk.com/754/2012/06/25/cr9-worlds-first-one-piece-carbonfiber-wheel/

309. Otomobillerde Karbon Fiber Kullanımı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ağustos 2021).
https://www.bmw.com.tr/tr/topics/fascination-bmw/bmw-joy-blog/otomobillerde-karbon-fiber-neden-ve-nasil-kullanilir.html

310. Eğlence Alanında Kompozit Malzeme Kullanımı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ağustos 2021).
https://polisetcomposite.com/tr/industries-sectors/sports-leisure-recreation/

311. Yang, T., Ye, L., Shu,Y., 2008. Thermal Stabilization of Biphenol Monoacrylate on Polyamide 6, **Journal of Applied Polymer Science, 110**(2): 856-863

312. Karbon Liflerin Kullanım Alanları, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ağustos 2021). **https://www.thoughtco.com/uses-of-carbon-fiber-820394**

313. Ma, P.C., Zhang, Y., 2014. Perspectives of Carbon Nanotubes/Polymer Nanocomposites for Wind Blade Materials, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **30**(1): 651-660.

314. Yağlıkçı, M., Çeliktaş, M.S., 2018. Kompozit Rüzgâr Türbin Kanatlarının Yorulma Ömrüne ve Dayanımına Bağlı Olarak Malzeme Seçimi ve Gelecek Projeksiyonu, **Mühendis ve Makina, 59**(690): 27-44.

315. Elibüyük, U., Üçgül, İ., 2014. Rüzgâr Türbinleri, Çeşitleri Ve Rüzgâr Enerjisi Depolama Yöntemleri, **Yekarum e-dergi, 2**(3): 1-14.

316. Rüzgar Türibini, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Eylül 2021). **https://www.enerjiportali.com/ruzgar-turbini-nedir-ruzgar-turbini-cesitleri-nelerdir/**

317. Karbon Nano Kompozit Bakır Folyo Termal Grafit Levha, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Eylül 2021). **http://turkish.thermalconductivematerials.com/quality-9952484-carbon-nano-composite-copper-foil-thermal-graphite-sheet-1700-w-mk-85-shore-a**

318. TIR300CU Bakır Kompozit Karbon Nano Kaplama termal grafit levha, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Eylül 2021). **http://turkish.thermalconductivematerials.com/sale-9866283-tir300cu-copper-composite-carbon-nano-coating-thermal-graphite-sheet.html**

319. CFRP Yat Görünümü, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ekim 2021). **https://www.compositesworld.com/articles/first-all-electric-production-yacht-features-carbon-fiber-construction**

320. CFRP İmplant Vidası, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ekim 2021). **https://emerginnova.com/product/zeramex-xt-vicarbo-screw-rb-wb-straight-angular/**

321. Fleege, C., et al., 2020. Carbon Fiber-Reinforced Pedicle Screws Reduce Artifacts in Magnetic Resonance Imaging of Patients with Lumbar Spondylodesis, **Scientific Reports, 10**(1): 1-6.

322. CFRP'den imal edilen protez, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ekim 2021). **https://tr.pinterest.com/pin/821625525752740608/**

323. Hak, D.J., Mauffrey, C., Seligson, D, Lindeque, B., 2014. Use of Carbon-Fiber-Reinforced Composite Implants in Orthopedic Surgery, **Orthopedics, 37**(12): 825-830.

324. Bulut, M., 2104. Türkiyede Kompozit Malzeme Üretimi ve Kompozit Malzeme Sektörünün Genel Değerlendirilmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 95 s.

325. Newcomb, B.A, 2016. Processing, Structure and Properties of Carbon Fibers (Review), **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 9**(1): 262-282.

326. Sha, Y., Liu, W., Li, Y., Cao, W. 2019. Formation Mechanism of Skin-Core Chemical Structure within Stabilized Polyacrylonitrile Monofilaments, **Nanoscale Research Letters, 14**(93): 1-7.

327. Hou, Y., Sun, T., Wang, H., Wu, D., 2008. Effect of heating rate on the chemical reaction during stabilization of polyacrylonitrile fibers, **Textile Research Journal, 78**(9): 806–811.

328. Lisbão Simal, A., Regina Martin, A., 1997. Structure of Heat-Treated Nylon 6 and 6.6 Fibers. I.The Shrinkage Mechanism, **Journal of Applied Polymer Science, 68**(3): 441-452.

329. Sun, T., Hou, Y., Wang, H., 2009. Effect of Atmospheres on Stabilization of Polyacrylonitrile Fibers, **Journal of Macromolecular Science®, Part A: Pure and Applied Chemistry, 46**(1): 807–815.

330. Didchenko, R. et al., May 4, 1976. Rapid Stabilization of Polyacrylonitrile Fibers Prior to Carbonization, U.S. Patent No. 3,954,947.

331. H. Peebles, Jr., A. S. Abhiraman and G. S. Bhat, May 5, 1992. Method for Stabilization of PAN-Based Carbon Fibers, U. S. Statutory Invention Registration - H1052.

332. Bhat, G.S., Cook, F.L., Abhiraman, A.S., 1990. New Aspects In The Stabilization of Acrylic Fibers for Carbon Fibers, **Carbon, 28**(2l3): 377-385.

333. Peebles, H., Bhat, G.S., Cook, F.L., Abhiraman, A.S., 1993. Rapid Stabilization of Acrylic Fibers Using Ammonia: Effect on Structure and Morphology, **Journal of Applied Polymer Science, 49**(12): 2207-2219.

334. Dang, W., Liu, J., Wang, X., Yan, K., Zhang, A., Yang, J., Chen, L., Liang, J., 2020. Structural Transformation of Polyacrylonitrile (PAN) Fibers During Rapid Thermal Pretreatment in Nitrogen Atmosphere, **Polymers, 12**(1): 63-70.

335. Soulis, S., Konstantopoulos, G., Koumoulos, E., Charitidis, C., 2020. Impact of Alternative Stabilization Strategies for The Production of PAN-based Carbon Fibers with High Performance, **Fibers, 8**(6): 33-38.

336. Wang, J., Hu, L., Yang, C., Zhao, W., Lu, Y., 2016. Effects of Oxygen Content in the Atmosphere on Thermal Oxidative Stabilization of Polyacrylonitrile Fibers, **RSC Advances, 6**(77): 73404–73411.

337. Hou, Y., Sun, T., Wang, H., Wu, D., 2008. Influence of Ozone on Chemical Reactions During the Stabilization of Polyacrylonitrile as A Carbon Fiber Precursor, **Journal of Applied Polymer Science, 108**(6): 3990-3996.

338. Forsstrom, D., 1999. Novel Techniques for Characterisation of the Oxidative Stability of Poliamides, Department of Polymer Technology Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden., Akademisk Avhandling, 57 pp.

339. Gonçalves, S. E. Polusen, R. Ve Ogilby, P. R. 2007. Mechanism of The Temperature-Dependent Degradation of Polyamide 66 Films Exposed To Water, **Polymer Degradation and Stability, 92**(11): 1977-1985.

340. Grigg, N., M., 2006. Thermo-Oxidative Degradation of Polyamide 6, P.h.D Thesis, Queensland University of Technology, Physical and Chemical Sciences, 200 pp.

341. Alberto Rios, C., et al., 2015. Thermal Stabilization Study of Polyacrylonitrile Fiber Obtained by Extrusion, **Polímeros: Ciência e Tecnologia, 25**(6): 523-530.

342. Yu, M., Wang, C., Bai, Y., Wang, Y., Xu, Y., 2006. Influence of Precursor Properties on The Thermal Stabilization of Polyacrylonitrile Fibers, **Polymer Bulletin, 57**(5): 757-763.

343. Bajaj, P., Roopanwal, A. K., 1997. Thermal Stabilization of Acrylic Precursors for The Production of Carbon Fibers: on Overwiev, J. M. S.- Rev. Macromol. **Chem. Phys., 37(**1): 97-147.

344. Tsai, J-S., Lin, C.H., 1991. The Effect of Molecular Weight on The Cross Section and Properties of Polyacrylonitrile Precursor and Resulting Carbon Fiber, **Journal of Applied Polymer Science, 42**(11): 3045–3050.

345. Hanife, Ü., 1989. Tekstil Liflerinde Oryantasyon Parametrelerinin Tayini Yöntemleri, **Tekstil ve Mühendis, 3**(1): 1-15.

346. Preston, J., Lewin, M. 1989. High Technology Fibers, Handbook of İnternational Fiber Science and Technology, Part B, CRC Press.

347. Tekstil Üretimi, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ekim 2021). **https://webdosya.csb.gov.tr/db/sanayihavarehberi/icerikler//25_tekst-l-uret-m--20200103075115.pdf**

348. Kaur, J., Millington, K., Smith, S., 2016. Producing High-quality Precursor Polymer and Fibers to Achieve Theoretical Strength in Carbon Fibers: A Review, **Journal of Applied Polymer Science, 133**(38): 1-14.

350. Frushor, B.G., Knorr, R.S., 1998. Acrylic Fibres, Handbook of Fiber Science and Technology: Volume II: Fiber Chemistry, Lewin, M. and Pearce, E.M. (Eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 1090 pp.

351. Yan-Xiang, W., Cheng-Guo, W., 2007. Effect of Adding Sulphur to the Dope on Properties of Modified Polyacrylonitrile Fibers, **Journal of Applied Polymer Science, 105**(6): 3773-3779.

352. Swelling of Textile Fibers, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ekim 2021). **https://textilelearner.blogspot.com/2016/06/swelling-of-textile-fibers.html**

353. Karacan, I., Benli, H., 2011. The Effect of Sulfonation Treatment on the Structure and Properties of Isotactic Polypropylene Fibers prior to the Carbonization Stage, **Journal of Applied Polymer Science, 123**(6): 3375–3389.

354. Li, C., Zhu, H., Salim, N.V., Fox, B.L., Hameed, N., 2016. Preparation of Microporous Carbon Materials via in-depth Sulfonation and Stabilization of Polyethylene, **Polymer Degradation and Stability, 134**(1): 272–283.

355. Akçakoca, E. P., Atav, R., 2006. Dyeing Mechanisms of Polyacrylonitrile Fibers With Basic(Cationic) Dyes, **The Jaurnal of Textiles and Engineer, 13**(61): 1-7.

356. Akkoca, E.P., Atav, R., 2006. PAC Liflerinin Bazik (Katyonik) Boyarmaddelerle Boyanma Mekanızmaları, **Tekstil ve Mühendis, 13(**61): 41-47.

357. Figueiredo, J.L., Bernardo, C.A., 1989 Carbon Fibers Filaments and Composites, NATO ASI Series, 577 pp. (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mayıs 2020). **http://dl.polycomposite.ir/Book/link/Carbon%20Fibers%20Filaments%20and%20Composites.pdf**

358. Karacan, İ., Erdoğan, G. 2012. An Investigation on Structure Characterization of Thermally Stabilized Polyacrylonitrile Precursor Fibers Pretreated With Guanidine Carbonate Prior to Carbonization, **Polymer Engineering and Science, 52**(5): 937-952.

359. Jie, L., Wangxi, Z., 2005. Structural Changes During the Thermal Stabilization of Modified and Original Polyacrylonitrile Precursors, **Journal of Applied Polymer Science, 97(**5): 2047-2053.

360. Ko, T. H., Lin, C. H., 1988. Characterization of PAN Precursor Modified With Potassium Permanganate, **Journal of Materials Science Letters, 7(**1): 628-630.

361. Zhang, W. X., Wang, Y. Z., 2002. Manufacture of Carbon Fibers from Polyacrylonitrile Precursors Treated With $CoSO_4$, **Journal of Applied Polymer Science, 85**(1): 153-158.

362. Riggs, J. P., Heights, B., N.J., Apr. 18, 1972, Process For The Stabilization of Acrylic Fibers, US. Patent No. 3,656,883.

363. Maghe, M., Creighton, C., Henderson, L.C., Huson, M.G., Nunna, S., Atkiss, S., Byrne, N., Fox, B.L., 2016. Using Ionic Liquids to Reduce Energy Consumption for Carbon Fibre Production, **Journal of Materials Chemistry A, 4**(42): 16619–16626.

364. Wikipedia, Amonyum Bromür, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2020). **https://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_bromide**

365. Sikkanthar, S., Karthikeyan, S., Selvasekarapandian, S., et al., 2015. Electrical Conductivity Characterization of Polyacrylonitrile-Ammonium Bromide Polymer Electrolyte System, **Journal of Solid State Electrochemistry, 19**(4): 987–999.

366. United States Patent, 1986. Cyclization of Acrylic Fiber, Patent Number 4,603,04.

367. Su, C-I., Peng, C-C., Huang, P-H., Wang, C-H., 2003. Influence of Pretreatment on Physical Properties of Oxidized Rayon Fabrics, **Textile Research Journal, 73**(5): 427-432.

368. Plaisantin, H., Pailler, R., Guette, M., Pillot, J.P., Daude, G., Olry, P., 2006. Ex-Cellulose Carbon Fibres with Improved Mechanical Properties, **Journal of Materials Science, 41**(7): 1959-1964.

369. Organosilikon (C-Si) Bileşikleri, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2020). **https://tr.wikipedia.org/wiki/Organosilikon**

370. Liu, K., Li, Y., Tao, L., Xiao, R., 2018. Preparation and Characterization of Polyamide 6 Fibre Based on a Phosphorus-Containing Flame Retardant, **The Royal Society of Chemistry - RSC Advances, 87**(5): 9261–9271.

371. Semenova, A.S., Vasileva-Sokolova, E.A., Kudryavtsev, G.I., Mikhailov, N. V., 1971. The Method of Crosslinking As a Factor in The Mechanical Properties of Polycaproamide Fibres, **Fibre Chemistry, 3(**1): 102-105.

372. Amonyum sülfamat Bileşiği, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2020). **https://www.norkem.com.tr/products/amonyum-sulfamat**

373. Schindler, W.D., Hauser, P.J., 2004. Flame-Retardant Finishes, Chemical Finishing of Textiles, Woodhead Publishing Series in Textiles, 98-116.

374. Karaivanova, S., Badev, A., 1986. Modification of Polyacrylonitrile fibers with hydrazine and hydroxilamine in aqueous medium, **Macromolecular Materials and Engineering, 140**(1): 1-32.

375. Andrichenko Y.D., Druzhinina T. V., 1999. Fabrication of Metal-Containing Carbon Fibre Based on Modified Polycarproamide Fibre, **Chem. Chem. Technol., 31**(1): 1-7.

376. Dunn,P., Sansom, G.F., 1969. The Stress Cracking of Polyamides by Metal Salts, Part II. Mechanism of Cracking, **Journal of Applied Polymer Science, 13**(8): 1657-1672.

377. Lanska, B., Matisova Rychla, L., Rychla, J., 2005. Stabilization of Polyamides IV. Thermo-Oxidation of Hexano-6-Lactam In the Presence of Alkali Metal Salts, **Polymer Degradation and Stability, 87**(2): 361-373.

378. Tomibe, S., et al., 21 Dec.1982. Method of Making Electrically Conducting Fiber, US.Patent No. 4,364,739.

379. Robin, J. P. Et al., 17 Dec. 1968. Production of Polyacrylonitrile-Based Articles, US. Patent No. 3,416,874.

380. Dong W., Gijsman P., 2010. Influence of Temperature on the Thermo-oxidative Degradation of Polyamide 6 Films, **Polymer Degradation and Stability, 95**(6): 1054-1062.

381. Li, X., Gong S., et al. 2020. Study on The Degradation Behavior and Mechanism of Poly(lactic acid) Modification by Ferric Chloride, **Polymer, 188(**3): 1-3.

382. Karacan, I., Tunçel, K.Ş., 2013. Thermal Stabilization of Poly (Hexamethylene Adipamide) Fibers In The Presence of Ferric Chloride Prior to Carbonization, **Polymer Degration and Stability, 98**(9): 1869-1881.

383. Platova, T.E., Dubankova, N.P., Pavlov, N.N., 2001. Quantitative Characteristics of Binding of Metal Ions by Polyamide Fibres, **Fibre Chemistry, 33**(6): 19-21.

384. Elektron Mikroskobu, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2020). **http://nukbilimler.ankara.edu.tr/elektron-mikroskobu/**

385. XRD Cihazı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021). **https://docplayer.biz.tr/319486-X-isinlari-kirinim-cihazi-xrd-ve-kirinim-yasasi-sinem-ozmen-haktan-timocin.html**

386. TAUM, XRD Cihazı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021). **http://taum.erciyes.edu.tr/xrdn.html**

387. FT-IR, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021). **http://www.w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental.pdf**

388. FT-IR Cihazı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021). **https://arum.ogu.edu.tr/Sayfa/Index/75/fourier-donusumlu-kizilotesi-spektrometresi-ftir**

389. Gündüz, T., 2002. İnstrümental Analiz. Gazi Kitabevi, Ankara, 1357 s.

390. FT-IR Tanımı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021).
https://kitam.omu.edu.tr/2020/04/30/ftir-spektrometre-cihazi/

391. Kızılötesi Işın, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021).
https://rasyonalist.org/yazi/kizilotesi-infrared/

392. Fourier Dönüşümlü Kızıl-ötesi Spektrometre, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021).
https://www.polipro.com.tr/laboratuvar/fourier-donusumlu-kizil-otesi-spektrometre-ftir-atr-cihazi/?lang=tr/&lang=tr

393. Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR), (Erişim tarihi: Mart 2021).
https://potkam.arel.edu.tr/cihazlar/fouirer-transform-infrared-spektrofotometre-ftir

394. Perkin Elmer 400 FT-IR/FT-IR Spectrometer, (Erişim tarihi: Mart 2021).
http://taum.erciyes.edu.tr/ftirn.html

395. TGA Analizi, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021).
http://merlab.metu.edu.tr/tr/termogravimetrik-analiz-cihazi

396. Termo Gravimetrik Analiz (TGA), (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021).
https://tolgakaranfil.webnode.com.tr/products/uv-spektrofotometre/

397. Termogravimetrik Analiz (TGA) Tekniği, (Erişim tarihi: Mart 2021).
http://www.rotalab.com/tr/urunler/termal-analiz-sistemleri/termogravimetrik-analiz-cihazi-tga.html

398. TAUM, TGA Cihazı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021).
http://taum.erciyes.edu.tr/tgan.html

399. TAUM, DSC Cihazı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021). **http://taum.erciyes.edu.tr/dscn.html**

400. DSC Cihazı, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021). **https://merlab.metu.edu.tr/tr/diferansiyel-taramali-kalorimetre-dsc**

401. Egzotermik, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021). **https://www.milliyet.com.tr/egitim/ekzotermik-nedir-ekzotermik-tepkime-ornekleri-nelerdir-6522232**

402. Egzotermik Tepkimeler, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Mart 2021). **https://www.kimyaegitimi.org/sites/default/files/kimya_egitimi_ogrenci_deneyleri/ekzotermik_tepkime.pdf**

403. Ekzotermik Reaksiyon, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **https://tr.wikipedia.org/wiki/Ekzotermik_reaksiyon**

404. Polimerlerin Isı Karşısındaki Davranışı, (Erişim tarihi: Nisan 2021). **http://eyupyaylaci.com/polimerlerin-isil-ozellikleri/**

405. TGA Analiz Yöntemi, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Nisan 2021). **http://www.hunitek.hacettepe.edu.tr/termogravimetrik-analiz-cihazi-tga-dsc**

406. Karacan, I., Erdogan, G., 2012. The Role of Thermal Stabilization on the Structure and Mechanical Properties of Polyacrylonitrile Precursor Fibers, **Fibers and Polymers, 13**(7): 855-863.

407. 304 (1.4301) Paslanmaz Çelik, (Web sayfası), (Erişim tarihi: Ekim 2021). **https://bircelik.com/tr/kategori/304-1-4301-**

408. Dalton, S., Heatley, F., Budd, P.M., 1999. Thermal Stabilization of Polyacrylonitrile Fibres, **Polymer, 40**(20): 5531–5543.

409. Siegmann, A., Baraam, Z.,1980. Nylon-6 Containing Metal Halides I: Melting and Crystallization, **İnternational Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 8(**4): 243-253.

410. Mamleev, V., Bourbigot, J., Yvon, J., 2007. Kinetic Analysis of The Thermal Decomposition of Cellulose: The Main Step of Mass Loss, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 80**(1): 151-165.

411. Bengtsson, A., et al., 2019. Carbon Fibers from Lignin-Cellulose Precursors: Effect of Stabilization Conditions, ACS Sustainable Chemistry. **Enginerring, 7**(9): 8440–8448.

412. Akato, K.,2012. Pretreatment and Pyrolysis of Rayon-based Precursor for Carbon Fibers. Masters Thesis, University of Tennessee, Knoxville, 125 pp.

413. Konkin, A.A., 1985. Production of Cellulose Based Carbon Fibrous Materials, In: Handbook of Composites, (Eds.W. Watt), Elsevier Science: Moscou, 275 pp.

414. Di Dario, M.M., 1956. Stabilized-flameproofed Fabric and Method, US 2,771,379.

415. Majumdar, A., Gupta, D., Gupta, S., 2019. Functional Textiles and Clothing, Springer, Singapore 463 pp.

416. Lewin, M., Brozek, J., Martens, M.M., 2002. The System Ppolyamide/sulfamate/dipentaerythritol: Flame Retardancy and Chemical Reactions, **Polymers for Advanced Technologies, 13**(10-12): 1091-1102.

417. Thomas, J.C. 1950. Process for The Preparation of Cellulose Sulfate, USA Patent No: 2,511,229

418. Subbulakshmi, M. S., Kasturiya, N., et al., 2000. Production of Flame-Retardant Nylon 6 and 6.6, **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 40**(1): 85-104.

419. Kumar Kundu, C., Li, Z., Song, L., Hu, Y., 2020. An Overview of Fire Retardant Treatments for Synthetic Textiles: From Traditional Approaches to Recent Applications, **European Polymer Journal, 137** (1), 1-62.

420. Tekstil dershanesi, İplik Numarası Ölçümü, (Erişim Tarihi: Şubat 2020). **http://www.tekstildershanesi.com.tr/bilgi-deposu/iplik-numarasi-tayini-deneyi.html**

421. 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, 267s.

422. Savilla, B.P., 1999. Physical Testing of Textiles, The Textile Instutite, England, CRC press., 314 pp.

423. Sedghi, A., Farsani, R.E., Shokuhfar, A., 2008. The Effect of Commercial Polyacrylonitrile Fibers Characterizations on the Produced Carbon Fibers Properties, **Journal of Materials Processing Technology, 198**(1): 60–67.

424. Tüfekci, M., Güneş Durak, S., et al., 2020. Manufacturing, Characterisation and Mechanical Analysis of Polyacrylonitrile Membranes, **Polymers, 12**(10): 2378-2388.

425. Kristal Yapı-Doğrultu ve Düzlemlere ait Miller İndisleri Metal ve Seramik Yapılar, Polimer Yapıları, X Işını Difraksiyonu, Web Taraması, Erişim Tarihi: (Şubat 2020)
https://docplayer.biz.tr/20118463-Malzeme-bilimi-mal201-kristal-yapi-dogrultu-ve-duzlemlere-ait-miller-indisleri-metal-ve-seramik-yapilar-polimer-yapilari-x-isini-difraksiyonu.html

426. Morton W.E., Hearle J.W.S. 2008. Physical Properties of Textile Institute CRC Press, Woodhead Publishing Limited, England 12 pp.

427. Vlack, L.H.V., (Çev: Safaoglu, R.A.), 1998. Malzeme Bilimine Giris, Birsen Yayınevi, İstanbul, 450 s.

428. Kristallerde Doğrultular ve Düzlemler: Miller İndisleri, (Erişim Tarihi: Şubat 2020).
https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/19122/mod_resource/content/0/4-DO%C4%9ERULTU%20VE%20D%C3%9CZLEMLER.pdf

429. Polimer Yapıları, X Işını Difraksiyonu, (Web Sayfası), (Erişim Tarihi: Şubat 2020).
https://docplayer.biz.tr/20118463-Malzeme-bilimi-mal201-kristal-yapi-dogrultu-ve-duzlemlere-ait-miller-indisleri-metal-ve-seramik-yapilar-polimer-yapilari-x-isini-difraksiyonu.html

430. Katılarda Kristal Yapılar, (Web Sayfası), (Erişim Tarihi: Temmuz 2021).
https://cdn.bartin.edu.tr/metalurji/d7ee7cd9-f063-4669-8e1c-393503ed6ffb/malzemeisunu3katilardakristalyapilar.pdf

431. Atomik ve İyonik Düzenler, (Web Sayfası), (Erişim Tarihi: Şubat 2020).
https://web.itu.edu.tr/ozgulkeles/dersler/MalzemeBilimi_03_2010.pdf

432. XRD- Temel Bilgiler, (Web Sayfası), (Erişim Tarihi: Temmuz 2021). **https://atomikateknik.com/uploads/belgeler/xrd-rietveld-egitim-sunumu-9840.pdf**

433. Hindeleh, A.M., Johnson, D.J., 1978. Crystallinity and Crystallite Size Measurement in Polyamide and Polyester Fibres, **Polymer, 19**(1): 27–32.

434. Yu, M-J., Bai, Y-J., Wang, C-G., et al., 2007. A New Method for The Evaluation of Stabilization Index of Polyacrylonitrile Fibers, **Materials Letters, 61**(11-12): 2292–2294.

435. Wu, G. Et al., 2005. Influence of Tension on the Oxidative Stabilization Process of Polyacrylonitrile Fibers, **Journal of Applied Polymer Science, 96** (1): 1029–1034.

436. Stokes A.R, 1948. A Numerical Fourier-Analysis Method for The Correction of Widths and Shapes of Lines on X-ray Powder Photographs, **Proceedings of the Physical Society, 61**(4): 382-391.

437. Karacan, İ., Erdoğan, G., 2012, Ferric Chloride Assisted Thermal Stabilizaton of Polyacrylonitrile Precursor Fibers Prior to Carbonization, **Journal of Inorganic and Organometallic Polymer and Metarials, 22**(5): 1016-1027.

438. Ångström, (Web Sayfası), (Erişim Tarihi: Temmuz 2021). **https://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%85ngstr%C3%B6m#:~:text=Anders%20Jonas%20%C3%85ngstr%C3%B6m%20taraf%C4%B1ndan%20tan%C4%B1mland%C4%B1%C4%9F%C4%B1ndan,1%20nanometre%20veya%20100%20pikometredir.**

439. Tsai, J. S., Hsu, H. N., 1992. Determination of the Aromatization ndex for Oxidized Polyacrylonitrile Fibre by the Differential Scanning Calorimetry Method, **Journal of Material Science Letters, 11**(1): 403-1405.

440 F. Auriemma, V. Petraconne, L. Parravicini and P. Corradini. 1997. Mesomorphic Form (β) of Nylon 6, **Macromolecules, 30**(24): 7554-7559.

441. Penel-Pierron L, Depecker C, Seguela R, Lefebvre J M. 2001. Structural and Mechanical Behavior of Nylon 6 Films Part I. Identification and Stability of the Crystalline Phases. **J Poly Sci Part B-Poly Phys, 39**(5): 484-495.

442. N. Vasanthan, Textile Res. J. 2004. Effect of Heat Setting Temperatures on Tensile Mechanical Properties of Polyamide Fibers, **Textile Research Journal, 74**(6): 545-550.

443. I. Abu-Isa, 1971. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, **J. Polym. Sci. A-1., 9**(1): 199-216.

444. H. Hin Chuah and R.S. Porter, 1986. A New Drawing Technique for Nylon-6 by Reversible Plasticization with Iodine, **Polymer, 27**(2): 241-246.

445. J.N. Bull, R.G.A.R. Maclagan, C. M. Fitchett, W.Craighead Tennant, 2010. A new Isomorph of Ferrous Chloride Tetrahydrate: A 57Fe Mössbauer and X-ray crystallography study, **J. Phys. Chem. Sol. 71**(12): 1746–1753.

446. Hindeleh, A.M., Johnson, D.J., 1975. Lattice Resolution in an Electron-beam Sensitive Polymer, **Nature, 253**(1): 189-190.

447. Hindeleh, A.M., 1980. X-Ray Characterization of Viscose Rayon and the Significance of Crystallinity on Tensile Properties, **Textile Research Journal, 50**(10): 1-17.

448. Langan, P., Nishiyama, Y., Chanzy, H., 2001. X-ray Structure of Mercerized Cellulose II at 1 Å Resolution, **Bio-macromolecules, 2(**2): 410-416.

449. Ko, T.H., Ting, H.Y, Lin, C.H., 1988. Thermal Stabilization of Polyacrylonitrile Fibers, **Journal of Applied Polymer Science, 35**(3): 631-640.

450. Wang, Y.L, et al., 1998. Preparation and Characterization of Antibacterial Viscose-Based Activated Carbon Fiber Supporting Silver, **Carbon, 36**(11): 1567-1571.

451. Zhu, Y., Wilding, M.A., Mukhopadhyay, S.K., 1996. Estimation, Using Infrared Spectroscopy of The Cyclization of Poly(acrylonitrile) During the Stabilization Stage of Carbon Fibre Production, **Journal of Materials Science, 31**(1): 3831–3837.

452. Fochler HS, Mooney JR, Ball LE, et al. 1985. Infrared and NMR Spectroscopic Studies of The Thermal Degradation of Polyacrylonitrile, **Spectrochim. Acta A Mol. Spectrosc., 41**(1-2): 271–278.

453. Peebles Jr LH, Brandrup J. 1966. A Chemical Means of Distinguishing Between Conjugated and Conjugated bonds. **Die Makromol Chemie Macromol. Chem. Phys., 98**(1):189–203.

454. Xue TJ, McKinney MA, Wilkie CA. 1997. The Thermal Degradation of Polyacrylonitrile, **Polym. Degrad. Stab., 58**(1-2): 193-202.

455. Loginova, EV, Mikheev IV, Volkov DS, Proskurnin MA., 2016. Quantification of Copolymer Composition (methyl acrylate and itaconic acid) in Polyacrylonitrile Carbon-Fiber Precursors by FTIR-spectroscopy. **Anal. Methods., 8**(2): 371–380.

456. Lee K-H, Kim K-W, Pesapane A, Kim H-Y, Rabolt J.F, 2008. Polarized FT-IR Study of Macroscopically Oriented Electrospun Nylon-6 Nanofibers, **Macromolecules, 41**(4): 1494-1498.

457. Karacan, I., Soy, T., 2013. Enhancement of Oxidative Stabilization of Vicose Rayon Fibers Impregnated with Ammonium Sulfate Prior to Carbonization and Activation Steps, **Journal of Applied Polymer Science, 128**(2): 1239-1249.

458. Anthony, J.M., Huntly, G.H., 1999. The Absence of Free Hydroxyl Groups in Cellulose, **Cellulose, 6**(1): 89-91.

459. T. Kondo, 1997. The Assignment of IR Absorption Bands Due to Free Hydroxyl Groups in Cellulose, **Cellulose 4**(1): 281-292.

460. Oh, S.Y., Yoo, D.I., Shin, Y., Kim, H.C., Kim, H.Y., Chung, Y.S., Park, W.H., Youk, J.H., 2005. Crystalline Structure Analysis of Cellulose Treated with Sodium Hydroxide and Carbon Dioxide by Means of X-ray Diffraction and FT-IR Spectroscopy, **Carbohydrate Research, 34**0(1): 2376–2391.

461. Lecoeur, E. I. Vroman, S. Bourbigot, T.M. Lam, R. Delobel, 2001. Flame Retardant Formulations for Cotton, **Polymer Degradation and Stability 74(**3): 487-492.

462. Gaan, S., Sun, G., 2009. Effect of Nitrogen Additives on Thermal Decomposition of Cotton, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 84**(1): 108-115.

463. Harry, I.D., et al., 2007. Surface Properties of Electrochemically Oxidised Viscose Rayon Based Carbon Fibres, **Carbon, 45**(4): 766-774.

464. Carillo, F., Colom, X., Valldeperas, J., Evans, D., Huson, M., Church, J., 2003. Structural Characterization and Properties of Lyocell Fibers After Fibrillation and Enzymatic Defibrillation Finishing Treatments, **Textile Research Journal, 73**(1): 1024-1030.

465. Carillo, F., Colom, X., Sumol, J.J., Saurina, J., 2004. Structural FTIR Analysis and Thermal Characterisation of Lyocell and Viscose-Type Fibres, **European Polymer Journal, 40**(9): 2229-2234.

466. Karacan I., Baysal G., 2012. Investigation of the Effect of Cupric Chloride on Thermal Stabilization of Polyamide 6 as Carbon Fiber Precursor, **Fibers and Polymers, 13**(7): 864-873.

467. Simal A.L., Martin A.R., 1998. Structure of Heat-Treated Nylon 6 and 6.6 Fibers. I. The Shrinkage Mechanism, **J. Appl. Polym. Sci., 68**(3): 441-452.

468. Kim, S.R., Poostforush, M., Kim, J.H., Lee, S.G., 2012. Thermal Diffusivity of In-situ Exfoliated Graphite Intercalated Compound/Polyamide and Graphite/Polyamide Composite, **Express Polymer Letters, 6**(6): 476-484.

469. Sengupta, R., Bandyopadhyay, A., Sabharwal, S., Chaki, T.K., Bhowmick, A. K., 2005. Polyamide-6.6/in Situ Silica Hybrid Nano-composites by Sol–gel Technique: Synthesis, Characterization and Properties. **Polymer, 46**(10): 3343-3354.

470. Siegmann A, Baraam Z. 1980. Nylon-6 Containing Metal Halides: Melting and Crystallization, **Int J Polym Mater., 8**(4): 243-253.

471. N.S. Murphy, S.M. Aharoni and B. Szollosi, 1985. Stability of The γ Form and The Development of The α form in Nylon 6, **J Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 23**(12): 2549-2565.

472. B. L. Deopura, 2008. (Eds. B. L. Deopura, R. Alagirusami, M. Joshi, and B. Gupta) , in Polyesters and Polyamides, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 41-60 pp.

473. Arseneau, D. F. 1971. Competitive Reactions in the Thermal Decomposition of Cellulose, **Canadian Journal of Chemistry, 49**(4): 632-638.

474. Gurudatt, K., Tripathi, V. S., 1998. Studies on Changes in Morphology During Carbonization and Activation of Pretreated Viscose Rayon Fabrics, **Carbon, 36**(9): 1371-1377.

475. Ramiah, M. V. 1970. Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin, **J. Appl. Polym. Sci., 14**(5): 1323-1337.

EKLER

EK-1 (PAN)

Tablo 1. PAN öncül liflerin %5 Amonyum bromür sulu çözeltisi ile kimyasal işlemden sonra 250°C'de 5 dk beklemede stabilize numunelerin 40X'te lif kalınlığı (µm)

ÖLÇÜM NO	1.NUMUNE	2.NUMUNE	3.NUMUNE	4.NUMUNE	5.NUMUNE
1	17.18	18.16	17.57	16.6	17.09
2	17.18	18.45	17.67	16.5	17.28
3	17.77	18.06	17.18	16.21	16.89
4	17.38	17.77	17.48	18.74	17.48
5	17.48	17.96	17.38	18.74	16.99
6	17.57	17.67	17.28	18.54	17.09
7	17.57	17.57	17.48	17.86	17.48
8	17.57	17.67	17.57	17.67	16.89
9	17.57	17.57	17.18	17.38	16.8
10	17.86	17.86	16.99	18.06	16.99
11	16.89	18.35	17.28	17.38	16.89
12	16.6	18.16	17.09	18.06	16.89
13	16.6	18.64	16.99	17.09	17.48
14	16.41	17.77	17.18	16.8	17.28
15	16.8	17.77	16.8	16.21	17.38
16	16.89	17.09	16.8	15.83	16.89
17	16.5	17.96	16.7	16.21	17.18
18	16.02	18.25	17.18	16.31	16.8
19	16.7	17.77	17.18	16.02	16.99
20	16.8	18.45	17.18	16.02	17.09

Tablo 2. PAN öncül liflerin %5 Amonyum bromür sulu çözeltisi ile kimyasal işlemden sonra 250°C'de 15 dk beklemede stabilize numunelerin 40X'te lif kalınlığı (µm)

ÖLÇÜM NO	1.NUMUNE	2.NUMUNE	3.NUMUNE	4.NUMUNE	5.NUMUNE
1	13.59	13.88	18.93	19.13	18.25
2	13.4	14.08	18.54	19.22	18.45
3	14.08	13.79	18.64	19.32	18.35
4	13.88	14.27	18.35	19.13	18.45
5	13.69	14.17	17.77	19.03	17.96
6	14.17	13.79	17.96	19.22	17.67
7	14.66	13.11	18.54	19.42	17.86
8	14.17	14.08	17.67	19.13	18.45
9	14.27	14.27	17.86	18.93	17.67
10	14.76	13.69	17.67	19.32	17.77
11	14.47	14.08	17.38	19.51	16.99
12	15.24	14.95	17.86	19.32	19.22
13	15.24	13.88	17.86	19.13	19.03
14	15.34	14.37	18.64	19.22	18.74
15	14.95	13.88	18.54	19.51	18.35
16	14.76	14.66	19.13	19.13	19.42
17	13.79	14.85	19.13	19.13	19.42
18	14.08	14.47	18.74	18.45	19.51
19	14.27	14.37	19.03	18.35	19.42
20	14.08	14.95	19.42	18.35	18.45

Tablo 3. PAN öncül liflerin %5 Amonyum bromür sulu çözeltisi ile kimyasal işlemden sonra 250°C'de 30 dk beklemede stabilize numunelerin 40X'te lif kalınlığı (µm)

ÖLÇÜM NO	1.NUMUNE	2.NUMUNE	3.NUMUNE	4.NUMUNE	5.NUMUNE
1	16.12	16.31	16.12	18.06	16.99
2	16.41	15.83	15.63	17.38	17.57
3	16.21	16.21	16.41	17.18	14.66
4	15.73	15.34	16.12	17.09	17.28
5	15.63	15.44	16.21	17.09	17.48
6	15.73	15.73	16.02	16.8	17.77
7	16.02	16.02	16.5	17.28	18.06
8	15.92	15.83	16.7	16.6	17.48
9	15.63	15.73	16.02	16.6	17.57
10	15.53	15.73	16.5	16.5	17.48
11	15.63	16.21	16.21	18.06	17.18
12	15.63	16.12	15.83	17.77	16.6
13	15.63	16.5	14.76	17.96	16.89
14	15.83	15.92	15.63	17.57	17.09
15	15.63	15.53	15.83	18.25	17.18
16	16.12	15.53	14.95	17.57	16.5
17	16.12	15.15	15.05	17.67	16.5
18	15.53	15.05	15.05	17.28	16.12
19	15.53	15.05	15.83	17.67	15.05
20	15.92	14.85	15.92	17.48	14.17

Tablo 4. PAN öncül liflerin %5 Amonyum bromür sulu çözeltisi ile kimyasal işlemden sonra 250°C'de 45 dk beklemede stabilize numunelerin 40X'te lif kalınlığı (µm)

ÖLÇÜM NO	1.NUMUNE	2.NUMUNE	3.NUMUNE	4.NUMUNE	5.NUMUNE
1	17.96	17.67	15.24	15.53	17.67
2	17.77	16.89	15.53	15.15	17.18
3	17.48	17.77	15.53	15.15	17.57
4	17.57	17.38	15.53	14.95	17.48
5	17.57	17.86	15.83	15.63	17.86
6	17.09	17.28	15.92	15.15	17.57
7	16.99	17.48	15.34	14.76	17.67
8	16.41	16.89	15.15	14.56	17.96
9	16.99	16.99	15.63	14.66	17.67
10	16.8	16.21	14.95	14.76	17.86
11	16.99	16.02	15.24	14.85	18.16
12	16.99	15.63	14.95	14.56	18.25
13	16.12	15.34	16.21	14.47	17.77
14	16.6	15.34	15.53	14.08	18.16
15	16.8	15.44	15.05	15.34	17.67
16	16.89	15.53	14.76	15.63	17.86
17	16.31	15.63	15.05	15.44	17.77
18	17.57	15.63	15.05	15.05	17.18
19	17.67	14.95	15.44	14.76	16.99
20	17.86	15.63	15.34	14.76	17.67

Tablo 5. PAN öncül liflerin %5 Amonyum bromür sulu çözeltisi ile kimyasal işlemden sonra 250°C'de 60 dk beklemede stabilize numunelerin 40X'te lif kalınlığı (µm)

ÖLÇÜM NO	1.NUMUNE	2.NUMUNE	3.NUMUNE	4.NUMUNE	5.NUMUNE
1	18.06	17.77	13.88	15.15	16.7
2	17.48	17.48	14.27	14.76	16.7
3	16.89	17.48	13.98	15.15	16.21
4	17.77	18.16	15.15	14.66	15.92
5	17.67	18.06	14.85	14.95	16.12
6	17.67	17.77	15.53	14.95	15.63
7	17.67	17.77	15.63	14.37	15.92
8	17.38	18.25	14.76	14.37	15.92
9	17.38	18.54	14.95	14.76	16.41
10	16.99	18.06	15.15	14.66	15.73
11	17.18	18.25	15.24	14.27	15.63
12	17.09	18.16	14.56	14.27	16.31
13	17.28	18.06	14.76	14.56	16.02
14	17.18	18.06	14.95	14.37	16.7
15	16.99	18.16	14.85	13.88	16.02
16	17.38	18.25	14.76	13.88	16.21
17	17.18	18.16	14.76	14.27	15.83
18	18.16	17.67	14.95	13.98	15.92
19	17.48	18.64	15.44	14.27	16.5
20	17.67	17.48	14.76	13.88	16.31

Tablo 6. PAN öncül liflerin %5 Amonyum bromür sulu çözeltisi ile kimyasal işlemden sonra 250°C'de 75 dk beklemede stabilize numunelerin 40X'te lif kalınlığı (µm)

ÖLÇÜM NO	1.NUMUNE	2.NUMUNE	3.NUMUNE	4.NUMUNE	5.NUMUNE
1	15.24	15.24	13.98	13.4	13.69
2	15.15	15.73	13.59	13.3	13.4
3	15.05	15.05	13.5	13.01	13.5
4	15.05	15.63	13.59	12.91	13.2
5	14.95	15.24	14.66	13.01	13.3
6	14.85	15.63	14.27	13.79	13.5
7	15.15	15.53	13.98	13.01	13.69
8	14.95	15.92	13.59	12.82	13.5
9	14.85	16.5	13.59	12.91	14.08
10	14.47	16.02	13.11	12.72	13.79
11	14.27	15.73	13.01	12.62	13.3
12	13.79	15.05	13.3	12.91	13.5
13	13.59	15.92	13.79	12.82	12.91
14	14.66	14.76	13.4	12.91	12.82
15	15.44	14.76	13.59	12.52	13.01
16	14.08	14.95	13.4	12.52	13.11
17	14.95	15.05	13.3	12.52	12.43
18	14.56	14.47	13.4	12.72	12.23
19	14.76	14.37	13.4	12.91	12.62
20	14.17	15.44	13.4	13.5	11.75

Tablo 7. Ham PAN'na ait mukavemet (%5 NH_4Br ve %25 gerilme)

Test no	**Maksimum çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Maksimum kopma uzaması (%)**	**Elastik modül (N)**	**Elastik modül (GPa)**
1	14.72	291.045	8.21	800	15.817
2	13	257.037	9.315	828	16.371
3	14.41	284.916	18.772	547	10.815
4	11.67	230.74	17.236	509	10.064
5	13.29	262.77	7.842	787	15.560
6	13.59	268.703	10.604	732	14.473
7	15.39	304.292	14.959	726	14.354
8	12.31	243.394	8.805	826	16.331
9	14.53	287.288	15.341	494	9.767
10	13.48	266.528	8.481	737	14.572
11	12.24	242.010	8.712	787	15.560
12	11.78	232.915	6.776	763	15.086
13	9.53	188.428	14.996	560	11.072
14	12.95	256.048	10.83	870	17.202
15	13.42	265.341	11.447	665	13.148
16	13.77	272.262	7.311	827	16.351
17	10.41	205.827	9.05	533	10.538
18	10.38	205.234	12.575	713	14.097
19	12.69	250.908	8.742	823	16.272
20	13.1	259.01	7.45	817	16.15
Ortalama	12.83	253.74	10.87	717.2	14.18

Tablo 8. 250°C 5 dk stabilize PAN'na ait mukavemet (%5 NH_4Br ve %25 gerilme)

Test no	**Maksimum çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Maksimum kopma uzaması (%)**	**Elastik modül (N)**	**Elastik modül (GPa)**
1	6.48	133.33	7.65	499	10.26
2	6.06	124.69	5.552	492	10.123
3	7.28	149.79	6.433	682	14.03
4	7.19	147.94	6.279	598	12.30
5	6.15	126.54	6.184	592	12.18
6	6.82	140.33	6.779	598	12.30
7	8.79	180.87	7.882	729	15.00
8	9.92	204.12	8.122	732	15.06
9	7.74	159.26	4.808	723	14.87
10	7.53	154.94	7.037	633	13.02
11	8.33	171.40	6.279	721	14.84
12	9.83	202.270	7.717	710	14.60
13	6.63	136.42	6.04	598	12.30
14	7.1	146.09	7.999	566	11.64
15	7.67	157.82	7.466	664	13.66
16	7.86	161.73	6.615	694	14.28
17	8.98	184.77	6.76	659	13.56
18	6.62	136.21	4.782	606	12.46
19	8.57	176.34	7.76	709	14.58
20	8.61	177.16	7.999	678	13.95
Ortalama	7.71	158.61	6.81	644.15	13.25

Tablo 9. 250°C 15 dk stabilize PAN'na ait mukavemet (%5 NH_4Br ve %25 gerilme)

Test no	Maksimum çekme kuvveti (N)	Çekme mukavemeti (MPa)	Maksimum kopma uzaması (%)	Elastik modül (N)	Elastik modül (GPa)
1	4.7	102.29	3.005	558	12.14
2	4.92	107.08	3.804	561	12.21
3	5.73	124.71	3.261	601	13.08
4	4.14	90.109	3.976	498	10.83
5	4.3	93.59	2.975	452	9.83
6	6.07	132.11	3.752	609	13.25
7	6.28	136.68	4.688	602	13.10
8	7.76	168.90	5.687	696	15.14
9	4.28	93.156	2.043	540	11.753
10	5.27	114.70	3.781	611	13.24
11	6.76	147.13	5.007	622	13.53
12	5.65	122.97	4.606	548	11.92
13	6.4	139.30	4.538	623	13.55
14	7.46	162.37	5.955	648	14.10
15	5.36	116.66	3.85	639	13.90
16	4.07	88.58	3.086	507	11.03
17	6.51	141.69	5.823	680	14.80
18	7.62	165.85	5.73	675	14.69
19	5.89	128.19	5.035	576	12.53
20	6.79	147.78	5.115	594	12.92
Ortalama	5.80	126.20	4.29	592.00	12.89

Tablo 10. 250°C 30 dk stabilize PAN'na ait mukavemet (%5 NH_4Br ve %25 gerilme)

Test no	**Maksimum çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Maksimum kopma uzaması (%)**	**Elastik modülü (N)**	**Elastik modül (GPa)**
1	4.5	98.90	1.774	565	12.41
2	5.54	121.75	4.177	571	12.54
3	4.4	96.70	2.069	530	11.64
4	6.1	134.06	3.245	606	13.31
5	5.34	117.36	2.695	582	12.79
6	3.73	81.97	1.403	564	12.39
7	4.91	107.91	3.256	561	12.33
8	4.9	107.69	2.589	555	12.19
9	4.09	89.89	4.283	378	8.31
10	4.32	94.94	1.642	588	12.92
11	6.18	135.82	4.017	603	13.25
12	5.6	123.07	2.74	631	13.86
13	3.94	86.59	1.497	561	12.32
14	4.83	106.15	3.094	563	12.37
15	5.15	113.18	2.736	573	12.59
16	4.31	94.72	2.668	494	10.85
17	5.82	127.91	3.699	577	12.68
18	4.98	109.45	3.406	569	12.51
19	4.48	98.46	2.191	592	13.01
20	4.98	109.45	4.54	566	12.43
Ortalama	4.91	107.80	2.89	561.45	12.34

Tablo 11. 250°C 45 dk stabilize PAN'na ait mukavemet (%5 NH_4Br ve %25 gerilme)

Test no	**Maksimum çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Maksimum kopma uzaması (%)**	**Elastik modül (N)**	**Elastik modül (GPa)**
1	3.47	84.89	1.75	440.00	10.76
2	3.49	85.38	1.48	480.00	11.74
3	2.58	63.120	1.03	402.00	9.83
4	3.62	88.56	1.35	552.00	13.50
5	3.64	89.05	1.88	490.00	11.98
6	4.34	106.179	2.38	407.00	9.95
7	3.64	89.05	1.51	478.00	11.69
8	4.46	109.11	3.08	466.00	11.40
9	5.40	132.11	2.69	561.00	13.72
10	4.06	99.32	1.97	489.00	11.96
11	4.56	111.56	1.63	538.00	13.16
12	4.09	100.06	1.92	480.00	11.74
13	3.22	78.77	1.37	472.00	11.54
14	3.67	89.787	1.36	514.00	12.57
15	3.19	78.04	1.69	432.00	10.56
16	3.18	77.79	1.18	468.00	11.44
17	3.53	86.36	1.76	421.00	10.29
18	3.68	90.03	1.52	467.00	11.42
19	4.93	120.61	2.35	549.00	13.43
20	4.74	115.96	2.62	525.00	12.84
Ortalama	3.87	94.79	1.83	481.55	11.78

Tablo 12. 250°C 60 dk stabilize PAN'na ait mukavemet (%5 NH_4Br ve %25 gerilme)

Test no	**Maksimum çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Maksimum kopma uzaması (%)**	**Elastik modül (N)**	**Elastik modül (GPa)**
1	2.13	52.60	1.186	530.00	13.08
2	2.23	55.07	0.776	439.00	10.84
3	2.27	56.05	1.892	248.00	6.124
4	3.22	79.52	1.145	514.00	12.69
5	3.65	90.13	1.091	529.00	13.06
6	2.34	57.78	0.908	405.00	10.00
7	3.95	97.54	1.4	510.00	12.59
8	3.93	97.054	1.679	506.00	12.49
9	3.30	81.49	1.041	490.00	12.10
10	4.19	103.47	1.204	552.00	13.63
11	4.41	108.90	1.59	521.00	12.86
12	3.42	84.45	1.04	492.00	12.15
13	3.83	94.58	1.243	515.00	12.71
14	3.59	88.65	1.188	504.00	12.44
15	3.62	89.39	1.267	503.00	12.42
16	4.70	116.07	2.081	537.00	13.26
17	3.50	86.43	1.589	399.00	9.85
18	4.15	102.48	2.482	474.00	11.71
19	1.73	42.72	0.628	367.00	9.06
20	4.53	111.87	1.574	527.00	13.01
Ortalama	3.43	84.81	1.35	478.10	11.81

Tablo 12. 250°C 75 dk stabilize PAN'na ait mukavemet (%5 NH_4Br ve %25 gerilme)

Test no	**Maksimum çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Maksimum kopma uzaması (%)**	**Elastik modül (N)**	**Elastik modül (GPa)**
1	3.31	90.73	1.414	492	13.48
2	3.71	101.70	1.587	488	13.37
3	2.34	64.14	0.879	381	10.44
4	3.57	97.86	1.214	510	13.98
5	2.73	74.83	1.121	435	11.92
6	4.74	129.93	1.534	580	15.89
7	3.84	105.26	1.362	495	13.56
8	4.34	118.97	1.616	566	15.51
9	3.04	83.33	0.853	482	13.21
10	3.62	99.23	1.346	485	13.29
11	3.92	107.46	1.203	523	14.33
12	3.73	102.25	1.494	463	12.69
13	3.32	91.01	1.055	554	15.18
14	3.97	108.83	1.652	443	12.14
15	2.74	75.11	0.894	459	12.58
16	3.32	91.01	1.309	487	13.35
17	1.98	54.27	1.264	324	8.88
18	3.51	96.22	1.134	516	14.14
19	2.33	63.87	1.398	330	9.04
20	2.43	66.61	1.702	315	8.63
Ortalama	3.32	91.14	1.30	466.40	12.79

EK-2 (Naylon 6-PA6)

Tablo 13. Naylon 6 öncül liflerin %1 $FeCl_3$ sulu çözeltisi ile kimyasal işlemden sonra 245°C'de 30 dk beklemede stabilize numunelerin 40X'te lif çapı (µm)

ÖLÇÜM NO	1.NUMUNE	2.NUMUNE	3.NUMUNE	4.NUMUNE	5.NUMUNE
1	19.61	18.93	19.13	19.61	16.31
2	19.61	19.22	19.13	19.42	16.12
3	19.81	18.93	18.74	19.13	16.21
4	19.03	19.32	18.93	19.32	16.21
5	19.42	19.42	18.74	19.61	16.12
6	19.61	19.13	18.64	18.64	16.80
7	19.03	18.93	18.64	19.22	16.50
8	19.42	19.32	18.45	19.13	16.21
9	18.74	18.74	18.45	18.25	16.12
10	19.13	18.54	18.93	18.64	16.02
11	19.42	19.22	18.54	19.13	16.41
12	19.13	18.45	17.77	18.54	15.63
13	18.74	18.16	17.67	18.54	15.63
14	19.22	18.06	18.83	18.35	15.63
15	18.74	19.13	18.25	19.03	15.92
16	19.13	19.13	18.06	18.64	16.12
17	18.74	17.96	18.83	18.64	15.44
18	18.74	19.03	18.93	18.64	15.24
19	18.74	18.25	18.25	18.64	14.85
20	19.42	18.35	18.16	18.93	15.15

Tablo 14. Naylon 6 öncül liflerin %1 $FeCl_3$ sulu çözeltisi ile kimyasal işlemden sonra 245°C'de 60 dk beklemede stabilize numunelerin 40X'te lif çapı (µm)

ÖLÇÜM NO	1.NUMUNE	2.NUMUNE	3.NUMUNE	4.NUMUNE	5.NUMUNE
1	15.92	15.34	14.08	15.15	13.50
2	15.63	15.05	13.79	15.05	13.40
3	15.63	15.63	13.79	15.53	13.40
4	15.83	15.34	13.69	15.44	13.11
5	14.95	14.76	14.17	14.95	13.40
6	15.63	14.66	13.59	15.34	13.98
7	14.76	15.44	13.50	14.37	13.98
8	14.66	14.17	14.17	15.05	13.20
9	15.34	14.66	13.79	14.08	12.91
10	14.76	14.66	12.91	14.17	13.79
11	15.83	14.56	13.79	14.17	14.27
12	14.95	15.44	13.88	13.88	14.27
13	14.56	15.15	13.69	13.88	13.50
14	14.95	14.76	13.30	13.50	14.17
15	14.85	14.85	12.62	15.24	14.17
16	15.53	14.76	14.37	15.15	14.17
17	14.56	15.24	14.17	15.53	14.56
18	15.15	15.24	13.79	14.95	13.20
19	15.34	14.85	13.59	14.37	13.50
20	15.92	14.37	13.79	14.47	13.69

Tablo 14. Naylon 6 öncül liflerin %1 $FeCl_3$ sulu çözeltisi ile kimyasal işlemden sonra 245°C'de 90 dk beklemede stabilize numunelerin 40X'te lif çapı (µm)

ÖLÇÜM NO	1.NUMUNE	2.NUMUNE	3.NUMUNE	4.NUMUNE	5.NUMUNE
1	16.50	15.63	12.72	14.08	12.91
2	15.53	15.44	12.91	13.69	12.82
3	15.44	15.63	13.50	13.79	12.33
4	15.83	14.95	12.91	13.69	12.43
5	15.53	15.34	12.33	13.40	12.43
6	15.63	15.63	12.91	13.40	12.04
7	15.24	15.63	12.72	13.50	12.04
8	15.34	15.34	12.82	13.30	12.33
9	14.95	15.83	12.91	13.01	12.43
10	16.02	16.31	12.52	12.91	12.04
11	15.73	16.12	12.91	12.91	12.14
12	15.92	16.31	12.52	13.11	12.23
13	15.63	15.92	13.01	12.91	12.23
14	15.92	16.21	13.01	12.91	12.23
15	15.34	16.12	12.52	12.82	12.04
16	15.63	15.53	12.52	13.30	12.43
17	16.41	14.85	12.23	13.30	13.11
18	16.41	15.44	11.94	12.72	11.75
19	16.31	15.44	12.23	13.59	12.91
20	15.44	15.83	11.65	13.20	12.04

Tablo 15. Naylon 6 öncül liflerin %1 $FeCl_3$ sulu çözeltisi ile kimyasal işlemden sonra 245°C'de 120 dk beklemede stabilize numunelerin 40X'te lif çapı (µm)

ÖLÇÜM NO	1.NUMUNE	2.NUMUNE	3.NUMUNE	4.NUMUNE	5.NUMUNE
1	14.08	15.63	14.76	16.02	13.40
2	13.69	15.34	14.37	15.92	13.20
3	13.50	15.24	14.17	16.02	13.20
4	13.11	15.15	14.08	16.41	12.62
5	13.11	15.34	14.08	16.31	12.91
6	13.50	16.21	14.47	15.44	13.20
7	13.69	16.12	13.88	15.92	12.52
8	13.40	15.83	13.79	15.83	12.91
9	12.91	14.95	13.98	15.63	13.01
10	12.91	15.73	14.17	16.12	13.40
11	13.20	15.73	14.27	15.53	13.59
12	13.11	16.50	14.08	15.53	12.91
13	13.40	15.83	14.08	15.44	13.40
14	13.50	15.34	14.27	15.63	13.30
15	13.40	15.83	13.69	15.63	12.82
16	13.59	16.02	14.17	15.73	12.82
17	13.79	15.05	14.17	15.15	12.91
18	13.59	15.44	14.27	15.15	12.72
19	12.62	15.73	14.27	16.12	13.11
20	13.59	15.15	14.66	16.60	12.62

Tablo 16. Ham Naylon 6'ya ait mukavemet (%1 $FeCl_3$ ve %25 gerilme)

Test no	Maksimum çekme kuvveti (N)	Çekme mukavemeti (MPa)	Maksimum kopma uzaması (%)	Elastik modül (N)	Elastik modül (GPa)
1	1.63	117.36	9.53	194	13.96
2	4.17	300.26	34.679	236	16.99
3	4.42	318.26	26.43	253	18.21
4	1.9	136.81	11.2	203	14.61
5	3.25	234.01	25.20	201	14.47
6	2.11	151.93	12.95	204	14.68
7	4.47	321.86	41.365	208	14.97
8	3.79	272.90	22.057	483	34.77
9	1.45	104.40	6.64	622	44.78
10	1.08	77.766	6.12	194	13.96
11	4.59	330.507	38.49	226	16.27
12	2.02	145.45	14.05	137	9.86
13	5.13	369.39	53.935	227	16.34
14	4.38	315.38	30.66	505	36.36
15	3.37	242.66	24.90	213	15.33
16	3.69	265.70	25.78	293	21.09
17	4.18	300.98	29.50	314	22.60
18	2.1	151.212	11.347	219	15.76
19	1.33	95.768	8.224	197	14.18
20	1.17	84.247	7.943	214	15.41
Ortalama	3.01	216.84	22.05	267.15	19.24

Tablo 17. 245°C-30 dk stabilize Naylon 6'ya ait mukavemet (%1 $FeCl_3$ - %25 gerilme)

Test no	**Maksimum çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Maksimum kopma uzaması (%)**	**Elastik modül (N)**	**Elastik modül (GPa)**
1	0.8	82.53	0.941	116	11.96
2	0.79	81.51	1.138	98.4	10.15
3	0.79	81.51	1.206	102	10.52
4	0.72	74.28	0.859	108	11.14
5	0.83	85.63	1.005	120	12.38
6	0.8	82.53	0.798	128	13.20
7	0.99	102.14	1.099	132	13.61
8	0.78	80.47	0.897	117	12.07
9	0.78	80.47	0.687	132	13.61
10	0.73	75.31	0.62	152	15.68
Ortalama	0.80	82.64	0.93	120.54	12.43

Tablo 18. 245°C-60 dk stabilize Naylon 6'ya ait mukavemet (%1 $FeCl_3$ - %25 gerilme)

Test no	**Maksimum çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Maksimum kopma uzaması (%)**	**Elastik modül (N)**	**Elastik modül (GPa)**
1	0.52	57.87	0.536	111	12.35
2	0.66	73.45	0.639	118	13.13
3	0.63	70.12	0.613	121	13.46
4	0.56	62.32	0.546	116	12.91
5	0.41	45.63	0.79	69	7.67
6	0.66	73.45	0.666	109	12.13
7	0.62	69.01	1.142	59.4	6.61
8	0.66	73.45	0.682	115	12.79
9	0.68	75.68	0.929	132	14.69
10	0.51	56.76	0.774	122	13.57
Ortalama	0.59	65.77	0.73	107.24	11.93

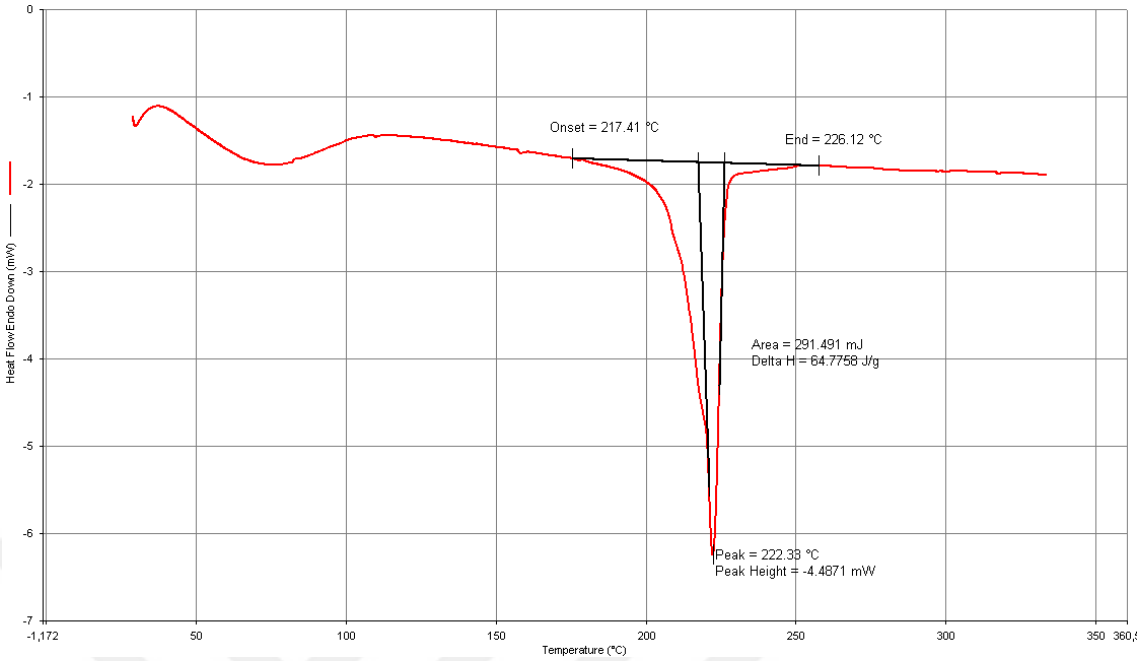
Tablo 19. 245°C-90 dk stabilize Naylon 6'ya ait mukavemet (%1 $FeCl_3$ - %25 gerilme)

Test no	**Maksimum çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Maksimum kopma uzaması (%)**	**Elastik modül (N)**	**Elastik modül (GPa)**
1	0.4	45.54	2.01	58.4	6.65
2	0.34	38.71	1.112	58.8	6.69
3	0.39	44.40	0.345	120	13.66
4	0.29	33.02	0.242	127	14.46
5	0.37	42.13	0.322	124	14.12
6	0.45	51.24	0.506	109	12.41
7	0.39	44.41	0.6	97.3	11.07
8	0.45	51.24	0.56	105	11.95
9	0.42	47.82	1.134	58.2	6.62
10	0.41	46.68	0.558	145	16.51
Ortalama	0.39	44.52	0.74	100.27	11.41

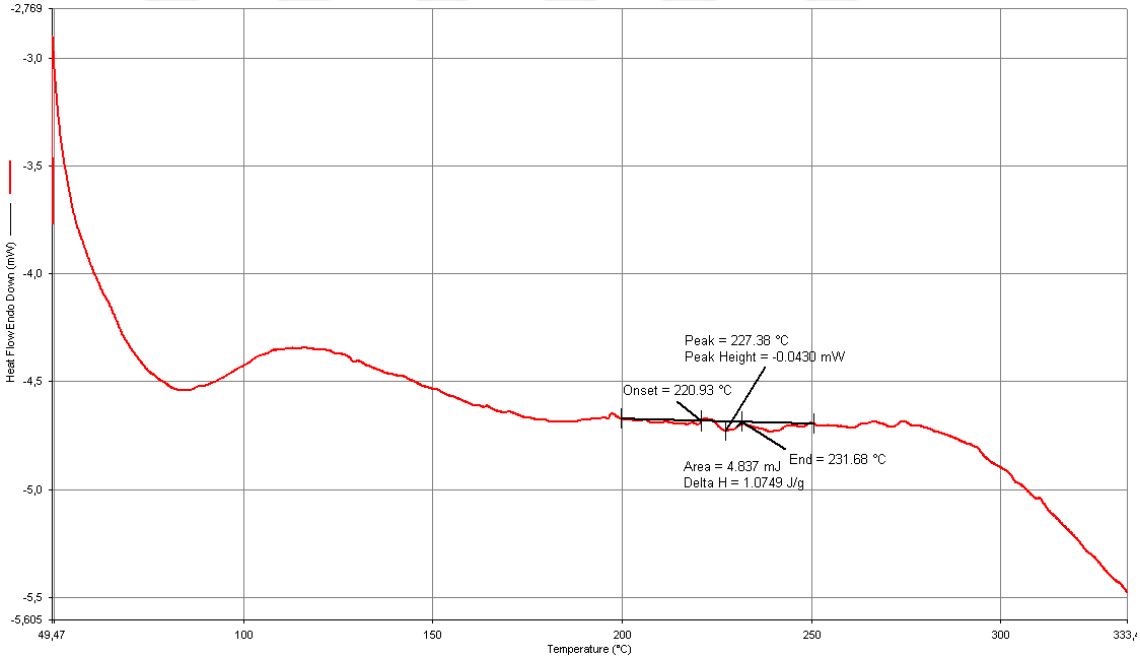
Tablo 20. 245°C-120 dk stabilize Naylon 6'ya ait mukavemet (%1 $FeCl_3$ - %25 gerilme)

Test no	**Maksimum çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Maksimum kopma uzaması (%)**	**Elastik modül (N)**	**Elastik modül (GPa)**
1	0.13	16.87	0.411	40.5	5.25
2	0.28	36.34	0.753	58	7.52
3	0.22	28.55	1.274	41	5.32
4	0.21	27.25	0.212	106	13.75
5	0.16	20.76	0.224	77.3	10.03
6	0.2	25.96	0.35	66.4	8.61
7	0.26	33.75	1.322	23.1	2.99
8	0.25	32.45	0.319	87.4	11.34
9	0.2	25.96	0.39	65.5	8.50
10	0.15	19.47	0.628	44.4	5.76
Ortalama	0.21	26.74	0.59	60.96	7.91

Stabilize Naylon 6 ipliğinde mukavemet değerleri tam okunamadığı için en iyi 10 değerin ortalaması alınmıştır.



Şekil 1. Ham Naylon 6'ya ait DSC analizi



Şekil 2. Stabilize 245°C-30 dk %1 $FeCl_3$ emdirmeli Naylon 6'ya ait DSC analizi

60, 90, 120 dk bekleme sürelerinde ΔH (J/gr) değeri hesaplanmadığı için bu değerlerin DSC analiz sonuçları alınmamıştır.

EK-3 (VİSKOZ RAYON)

Tablo 21. Viskoz rayon liflerin % 3 amonyum sülfamat + % 0.75 üre sulu çözeltisi ile kimyasal işlemden sonra 245°C'de 5 dk stabilize numunelerin 40X'te lif kalınlığı (µm)

ÖLÇÜM NO	1.NUMUNE	2.NUMUNE	3.NUMUNE	4.NUMUNE	5.NUMUNE
1	17.86	19.71	19.71	16.80	17.28
2	18.35	19.71	19.90	17.57	17.67
3	18.64	19.22	20.19	16.31	17.09
4	18.93	19.42	19.42	16.80	16.31
5	19.32	19.13	19.22	16.41	26.50
6	19.03	19.22	20.39	16.60	16.50
7	19.13	19.90	20.19	16.50	16.89
8	19.32	19.71	20.39	16.99	16.70
9	19.32	19.51	19.61	16.21	16.41
10	19.42	18.83	20.00	16.31	16.60
11	18.45	18.74	20.29	16.50	16.12
12	18.25	19.71	20.49	16.31	16.02
13	18.35	18.74	20.78	17.09	16.80
14	17.96	18.54	20.58	16.50	16.60
15	18.06	18.25	20.29	16.31	16.70
16	18.45	18.45	20.10	16.50	16.70
17	19.51	17.77	19.90	16.89	16.12
18	19.32	17.67	20.58	16.60	16.02
19	19.22	17.86	20.10	16.02	16.50
20	17.28	20.29	20.00	16.12	16.21

Tablo 22. Viskoz rayon liflerin % 3 amonyum sülfamat + % 0.75 üre sulu çözeltisi ile kimyasal işlemden sonra 245°C'de 10 dk stabilize numunelerin 40X'te lif kalınlığı (µm)

ÖLÇÜM NO	1.NUMUNE	2.NUMUNE	3.NUMUNE	4.NUMUNE	5.NUMUNE
1	16.70	19.61	17.38	18.54	19.90
2	16.80	18.93	16.80	18.06	19.71
3	16.50	19.22	16.89	17.67	19.71
4	16.31	18.64	16.89	17.48	20.00
5	16.02	18.35	16.70	16.89	19.71
6	16.60	19.61	16.41	16.80	20.19
7	16.60	20.10	16.41	16.31	19.51
8	16.31	20.00	16.02	16.21	19.71
9	16.31	18.93	15.83	15.34	20.39
10	16.80	20.19	16.12	17.86	20.58
11	16.99	18.64	15.63	15.73	20.49
12	16.99	19.22	15.53	15.73	20.19
13	16.99	19.90	15.63	15.83	19.81
14	16.99	20.00	16.12	15.73	20.19
15	17.86	19.51	16.12	17.86	20.00
16	16.02	18.93	16.21	18.54	19.51
17	15.63	17.67	16.41	18.45	20.19
18	16.12	18.54	16.12	17.77	19.42
19	16.02	18.54	15.92	18.64	19.22
20	17.67	19.22	15.63	15.63	20.19

Tablo 23. Viskoz rayon liflerin % 3 amonyum sülfamat + % 0.75 üre sulu çözeltisi ile kimyasal işlemden sonra 245°C'de 15 dk stabilize numunelerin 40X'te lif kalınlığı (µm)

ÖLÇÜM NO	1.NUMUNE	2.NUMUNE	3.NUMUNE	4.NUMUNE	5.NUMUNE
1	17.48	17.57	16.99	18.25	16.5
2	17.96	18.45	16.89	18.64	16.21
3	17.57	18.25	16.8	19.71	16.02
4	17.86	17.67	16.5	19.71	15.53
5	17.77	17.28	16.5	18.74	16.5
6	17.38	16.99	16.5	18.35	15.73
7	17.57	17.67	16.02	19.9	16.5
8	17.67	17.77	16.6	19.51	15.73
9	17.38	18.16	16.12	18.74	15.92
10	17.48	18.83	16.5	19.81	16.41
11	17.77	18.54	16.12	20.87	16.12
12	17.57	17.38	15.73	20	15.92
13	17.28	17.86	15.83	19.71	15.15
14	17.57	17.57	16.12	19.81	15.53
15	17.67	17.57	15.83	19.81	15.73
16	17.57	17.67	15.83	20.1	15.63
17	17.67	17.28	15.83	19.71	15.44
18	17.77	17.67	15.73	19.81	14.85
19	17.18	17.77	16.21	20.49	15.44
20	17.77	18.54	15.44	20.29	14.85

Tablo 24. Viskoz rayon liflerin % 3 amonyum sülfamat + % 0.75 üre sulu çözeltisi ile kimyasal işlemden sonra 245°C'de 20 dk stabilize numunelerin 40X'te lif kalınlığı (µm)

ÖLÇÜM NO	1.NUMUNE	2.NUMUNE	3.NUMUNE	4.NUMUNE	5.NUMUNE
1	17.96	14.17	18.35	19.71	16.41
2	17.57	15.15	18.54	19.61	16.21
3	18.16	16.50	18.16	20.00	15.63
4	18.06	17.57	18.54	19.42	15.44
5	18.06	16.80	17.86	19.32	15.53
6	17.77	16.50	18.16	19.32	15.34
7	17.96	16.02	17.96	19.42	15.05
8	17.77	15.83	17.28	19.32	15.73
9	17.96	16.21	16.70	19.42	15.53
10	17.67	16.60	16.99	19.42	15.34
11	17.67	15.53	16.70	19.32	15.63
12	18.06	15.63	16.60	19.71	15.44
13	17.67	15.05	17.48	19.61	15.83
14	18.16	15.92	18.25	19.42	16.41
15	18.45	14.27	18.25	19.61	15.83
16	17.86	16.41	16.80	19.22	16.21
17	17.38	15.44	16.70	18.83	15.73
18	18.25	14.95	16.89	18.64	15.73
19	17.77	14.66	16.41	18.35	15.63
20	17.48	15.05	17.09	18.25	15.92

Tablo 25. Viskoz rayon liflerin % 3 amonyum sülfamat + % 0.75 üre sulu çözeltisi ile kimyasal işlemden sonra 245°C'de 25 dk stabilize numunelerin 40X'te lif kalınlığı (µm)

ÖLÇÜM NO	1.NUMUNE	2.NUMUNE	3.NUMUNE	4.NUMUNE	5.NUMUNE
1	15.15	18.25	15.83	17.48	16.70
2	14.56	17.77	16.31	16.89	16.41
3	15.05	17.38	16.41	17.09	16.12
4	14.37	18.06	15.63	16.89	16.70
5	14.27	17.67	16.02	16.89	16.50
6	14.66	17.48	15.73	16.89	16.41
7	14.56	17.28	15.73	16.80	16.80
8	14.56	18.16	15.44	16.70	16.60
9	14.27	17.57	15.63	17.18	16.89
10	14.27	18.16	16.12	17.28	16.80
11	13.98	17.67	16.31	16.99	16.89
12	14.47	17.96	15.63	16.99	16.02
13	14.66	17.86	15.63	16.80	17.09
14	14.56	17.77	15.63	16.70	17.48
15	14.66	17.28	15.53	16.70	17.09
16	14.66	17.96	15.24	17.38	16.89
17	14.37	18.25	16.60	16.50	17.09
18	14.66	18.54	15.92	17.28	17.28
19	14.76	18.06	15.83	16.99	17.48
20	14.76	17.77	16.02	17.57	17.28

Tablo 26. Viskoz rayon liflerin % 3 amonyum sülfamat + % 0.75 üre sulu çözeltisi ile kimyasal işlemden sonra 245°C'de 30 dk stabilize numunelerin 40X'te lif kalınlığı (µm)

ÖLÇÜM NO	1.NUMUNE	2.NUMUNE	3.NUMUNE	4.NUMUNE	5.NUMUNE
1	15.63	20.29	16.02	16.02	14.74
2	15.05	18.64	15.73	16.02	15.96
3	14.66	17.96	15.73	16.21	18.35
4	14.37	16.99	16.02	15.83	17.86
5	14.47	16.8	16.02	16.02	17.96
6	13.69	17.38	16.31	14.66	18.16
7	14.47	17.48	16.6	14.95	18.16
8	15.15	17.67	16.99	14.76	16.64
9	13.79	18.45	15.73	15.15	17.86
10	15.15	17.86	16.02	15.92	17.54
11	14.85	18.25	15.53	16.31	18.35
12	14.66	18.74	16.02	16.02	17.67
13	15.05	17.28	14.95	16.6	18.16
14	13.4	17.28	15.63	15.92	17.06
15	13.11	17.18	15.63	16.12	17.96
16	13.3	17.67	15.73	16.41	16.93
17	14.17	16.7	15.92	16.12	16.06
18	14.56	18.25	15.24	16.02	17.77
19	14.66	18.35	15.44	15.63	18.45
20	14.76	17.38	15.63	15.34	17.86

Tablo 27. %25 Gerilmede ham viskoz rayonun mukavemeti (%5 amonyum sülfamat+%0.75 üre)

Test no	**Maksimum çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Maksimum kopma uzaması (%)**	**Elastik modül (N)**	**Elastik modül (GPa)**
1	4.23	208.44	5.37	127	6.26
2	5.77	284.33	12.97	156	7.69
3	3.15	155.22	11.01	113	5.57
4	3.72	183.31	10.97	120	5.91
5	5.42	267.08	8.56	140	6.90
6	6.62	326.22	12.58	175	8.62
7	5.7	280.88	13.45	153	7.54
8	4.99	245.89	12.12	138	6.80
9	3.69	181.83	4.74	116	5.72
10	6.71	330.65	12.01	185	9.12
11	5.52	272.01	8.86	148	7.29
12	5.57	274.47	10.92	150	7.39
13	6.69	329.66	10.39	176	8.67
14	6.53	321.78	12.73	167	8.23
15	6.86	338.04	11.24	210	10.35
16	4.27	210.41	6.13	135	6.65
17	7.06	347.90	11.39	219	10.79
18	7.25	357.26	14.27	242	11.93
19	7.1	349.87	14.33	230	11.33
20	6.06	298.62	13.78	157	7.74
Ortalama	5.65	278.19	10.89	162.85	8.02

Tablo 28. (%5 amonyum sülfamat+%0.75 üre- %25 gerilme) ve 245°C-5 dk stabilize viskoz rayona ait mukavemet

Test no	**Maksimum çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Maksimum kopma uzaması (%)**	**Elastik modül (N)**	**Elastik modül (GPa)**
1	2.29	184.39	1.47	204	16.42
2	3.21	258.48	2.09	168	13.52
3	3.45	277.80	1.75	134.5	10.83
4	3.1	249.62	2.12	262	21.09
5	3.15	253.64	2.35	218	17.55
6	3.02	243.18	2.23	231	18.60
7	3.11	250.42	1.90	260	20.93
8	3.26	262.50	1.81	217	17.47
9	3.19	256.86	1.64	183	14.73
10	3.03	243.98	1.77	213	17.15
11	2.97	239.15	1.82	220	17.71
12	2.88	231.90	1.71	207	16.66
13	2.87	231.10	1.79	233	18.76
14	2.85	229.49	1.59	215	17.31
15	2.81	226.27	1.80	230	18.52
16	2.79	224.66	2.12	278	22.38
17	2.68	215.80	1.83	208	16.74
18	2.67	214.99	1.75	265	21.33
19	2.64	212.58	2.02	259	20.85
20	2.54	204.52	1.46	202	16.26
Ortalama	2.93	235.57	2.03	220.38	17.75

Tablo 29. (%5 amonyum sülfamat+%0.75 üre- %25 gerilme) ve 245°C-10 dk stabilize viskoz rayona ait mukavemet

Test no	**Maksimum çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Maksimum kopma uzaması (%)**	**Elastik modül (N)**	**Elastik modül (GPa)**
1	1.2	101.74	1.9	134	11.36
2	1.45	122.94	3.54	74.1	6.28
3	1.5	127.18	3.36	75.3	6.38
4	1.44	122.09	3.41	64.1	5.43
5	1.57	133.11	3.18	84.3	7.14
6	1.24	105.13	1.46	129	10.93
7	1.64	139.05	1.76	139	11.78
8	1.49	126.33	2.18	127	10.76
9	1.65	139.90	3.37	79.7	6.75
10	1.26	106.83	4.36	53.8	4.56
11	1.29	109.37	1.56	131	11.10
12	1.34	113.61	2.14	106	8.98
13	1.29	109.37	1.52	129	10.93
14	1.42	120.40	3.49	77.8	6.59
15	1.44	122.09	1.56	132	11.19
16	1.39	117.85	2.54	76	6.44
17	1.59	134.81	4.8	52.6	4.45
18	1.19	100.89	1.68	117	9.92
19	1.36	115.31	2.0	126	10.68
20	1.34	113.61	1.74	113	9.58
Ortalama	1.40	119.09	2.58	101.04	8.57

Tablo 30. (%5 amonyum sülfamat+%0.75 üre- %25 gerilme) ve 245°C-15 dk stabilize viskoz rayona ait mukavemet

Test no	**Maksimum çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Maksimum kopma uzaması (%)**	**Elastik modül (N)**	**Elastik modül (GPa)**
1	1.02	96.81	1.73	92.4	8.77
2	1.24	117.69	2.59	93.5	8.87
3	1.09	103.45	1.79	103	9.77
4	1.1	104.40	1.89	65	6.16
5	1	94.91	2.89	67.8	6.43
6	1.36	129.08	2.44	101	9.58
7	1.19	112.94	1.96	75.7	7.18
8	1.07	101.55	3.03	89	8.44
9	1.08	102.50	2.08	74.8	7.09
10	1.41	133.83	1.97	128	12.14
11	1.33	126.23	1.85	121	11.48
12	1.3	123.38	2.08	120	11.38
13	1.27	120.54	4.5	48.2	4.57
14	1.34	127.18	3.63	59.6	5.65
15	1.14	108.20	3.17	50.4	4.78
16	1.27	120.54	3.75	70.1	6.65
17	1.29	122.44	1.55	131	12.43
18	1.23	116.74	2.56	99.4	9.43
19	1.11	105.35	1.25	55.3	5.24
20	1.39	131.93	3.26	74.3	7.05
Ortalama	1.21	114.99	2.5	85.98	8.16

Tablo 31. (%5 amonyum sülfamat+%0.75 üre- %25 gerilme) ve 245°C-20 dk stabilize viskoz rayona ait mukavemet

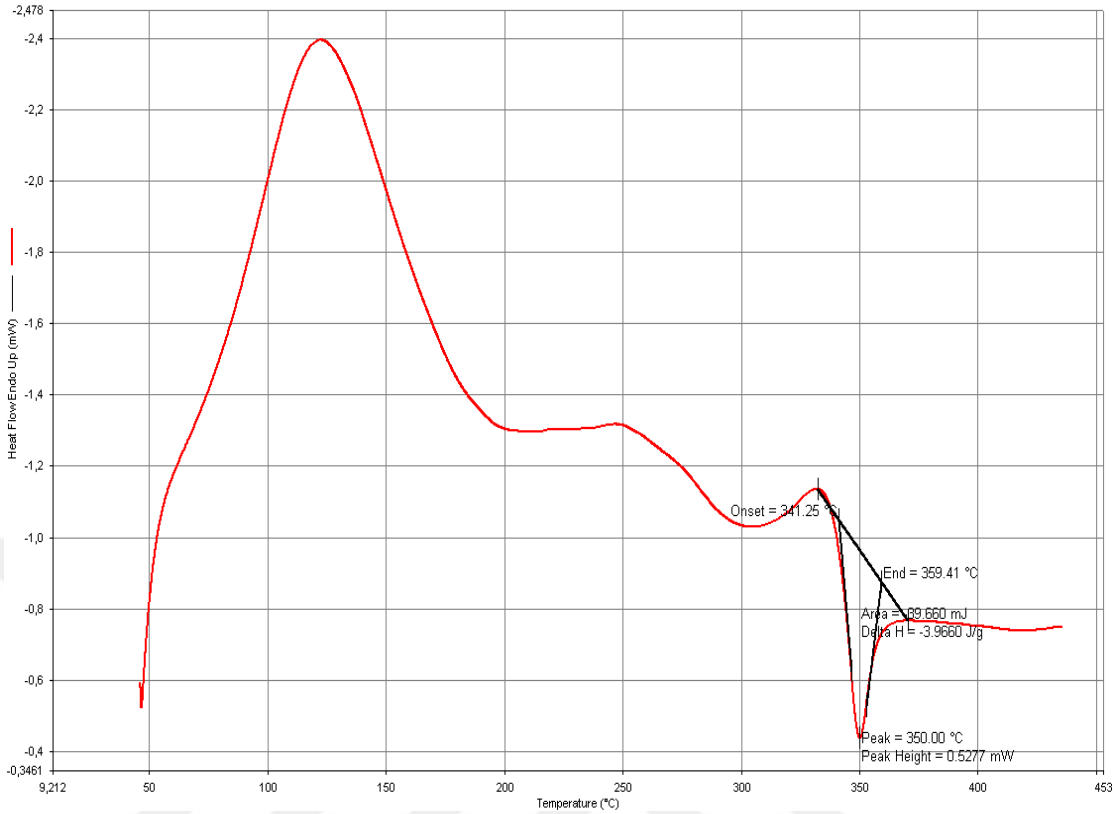
Test no	**Maksimum çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Maksimum kopma uzaması (%)**	**Elastik modül (N)**	**Elastik modül (GPa)**
1	0.98	86.12	3.56	90.9	7.98
2	1.4	123.03	2.55	125	10.98
3	1.22	107.21	5.28	43.7	3.84
4	1.01	88.76	1.63	94.2	8.27
5	0.88	77.33	2.07	105	9.22
6	1.08	94.91	1.43	107	9.40
7	0.99	87.00	1.18	122	10.72
8	1.53	134.46	2.35	105	9.22
9	1.26	110.73	1.83	115	10.10
10	1.08	94.91	2.65	61.3	5.38
11	1.22	107.21	1.91	98.3	8.63
12	1.17	102.82	2.52	153	13.44
13	1.2	105.46	1.75	70.8	6.22
14	1.09	95.79	3.53	71.2	6.25
15	1.07	94.03	2.03	113	9.93
16	1.01	88.76	2.60	74.1	6.51
17	1.35	118.64	2.0	121	10.63
18	1.22	107.21	3.31	71.3	6.26
19	1.39	122.15	2.07	108	9.49
20	1.04	91.39	3.80	46.9	4.12
Ortalama	1.16	101.90	2.5	94.84	8.33

Tablo 31. (%5 amonyum sülfamat+%0.75 üre- %25 gerilme) ve 245°C-25 dk stabilize viskoz rayona ait mukavemet

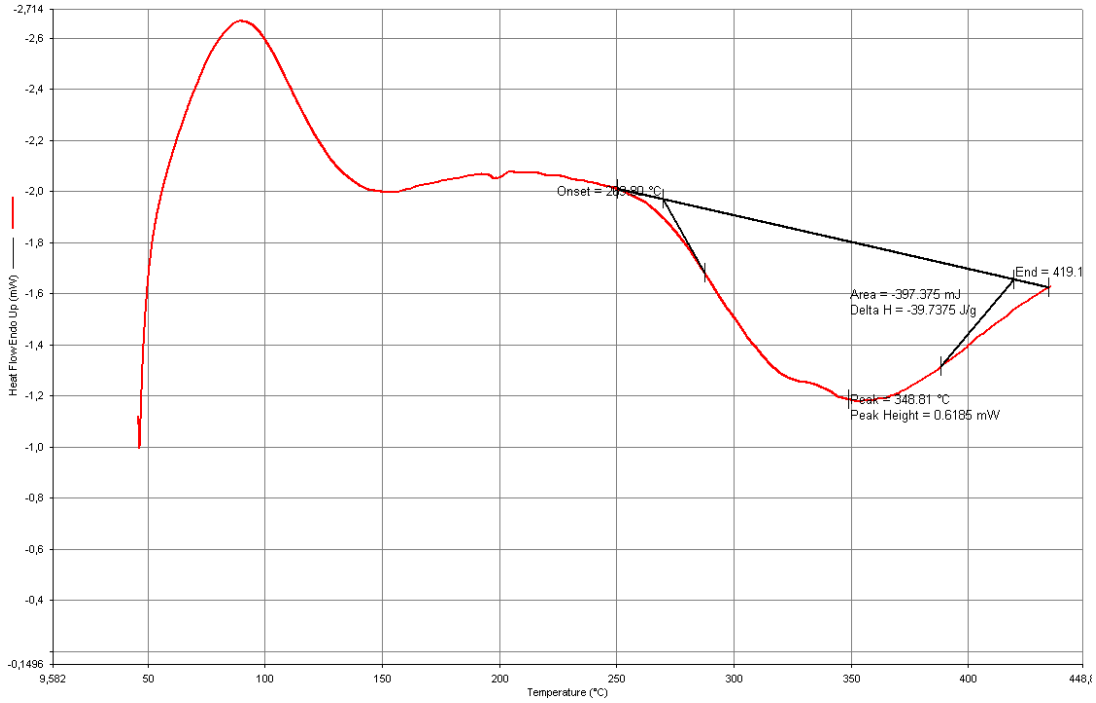
Test no	**Maksimum çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Maksimum kopma uzaması (%)**	**Elastik modül (N)**	**Elastik modül (GPa)**
1	1.32	128.15	2.23	120	11.65
2	1.31	127.18	1.91	128	12.42
3	1.07	103.88	2.11	135	13.10
4	1.08	104.85	1.35	114	11.06
5	1.05	101.94	1.32	140	13.59
6	1.33	129.12	1.97	107	10.38
7	1.26	122.33	1.49	116	11.26
8	1.1	106.79	1.70	105	10.19
9	1.21	117.47	1.91	117	11.35
10	0.95	92.23	2	74.2	7.20
11	0.99	96.11	1.66	109	10.58
12	1.12	108.73	1.54	120	11.65
13	0.98	95.14	1.39	115	11.16
14	1.01	98.05	1.75	81.3	7.89
15	1.91	185.43	1.74	103	10
16	0.93	90.29	1.64	112	10.87
17	0.96	93.20	1.1	118	11.45
18	1.28	124.27	2.17	123	11.94
19	1.13	109.70	2.5	74.5	7.23
20	1.06	102.91	1.42	115	11.16
Ortalama	1.15	111.89	1.75	111.35	10.81

Tablo 31. (%5 amonyum sülfamat+%0.75 üre- %25 gerilme)
245°C-30 dk stabilize viskoz rayona ait mukavemet

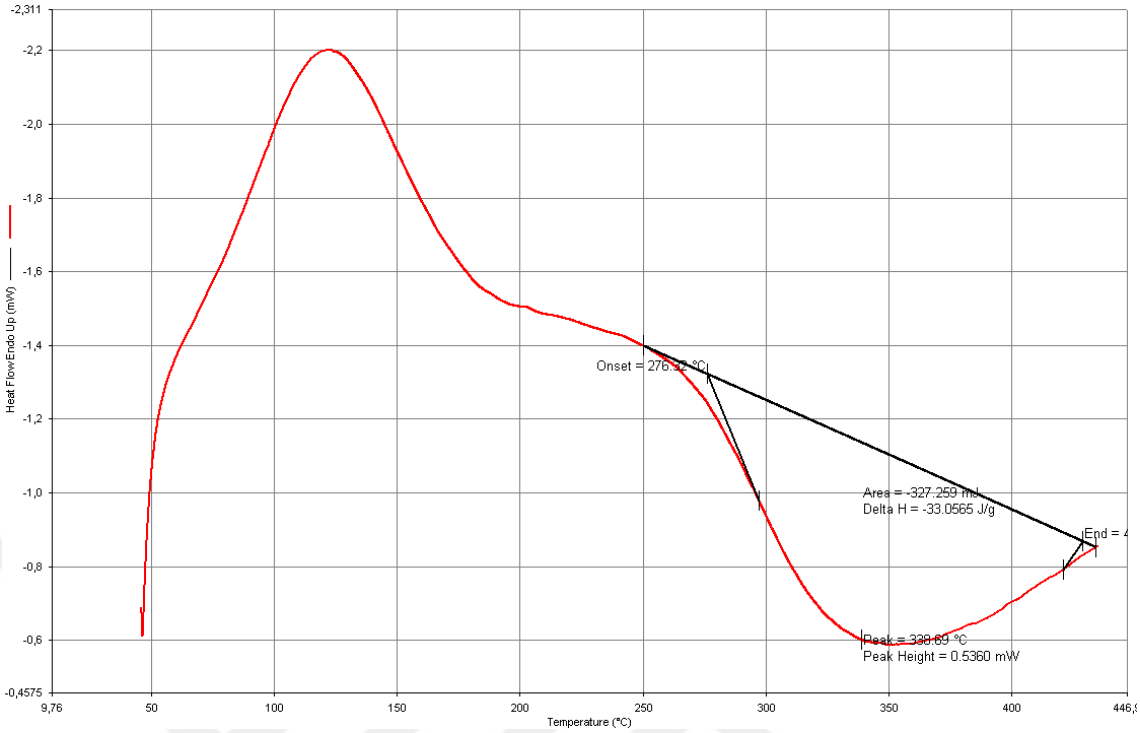
Test no	**Maksimum çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (MPa)**	**Maksimum kopma uzaması (%)**	**Elastik modül (N)**	**Elastik modül (GPa)**
1	0.95	98.11	1.25	114	11.77
2	1.09	112.57	1.86	109	11.25
3	1	103.28	1.72	97.6	10.08
4	0.82	84.69	3.16	50.4	5.20
5	1.04	107.41	2.17	100	10.32
6	0.92	95.02	1.58	92.7	9.57
7	0.95	98.11	1.09	95	9.81
8	1.14	117.74	2.95	74.5	7.69
9	1.08	111.54	1.38	118	12.18
10	0.97	100.18	1.87	97.8	10.10
11	1.11	114.64	1.95	99.9	10.31
12	0.95	98.11	2.23	112	11.56
13	1.13	116.71	1.5	107	11.05
14	1.16	119.80	2.03	110	11.36
15	1.35	139.43	2.48	105	10.84
16	1.21	124.97	3.8	46.9	4.84
17	1.09	112.57	1.69	108	11.15
18	1.35	139.43	2.41	112	11.56
19	1.02	105.34	1.32	114	11.77
20	1.12	115.67	2.17	105	10.84
Ortalama	1.07	110.77	2.03	98.44	10.17



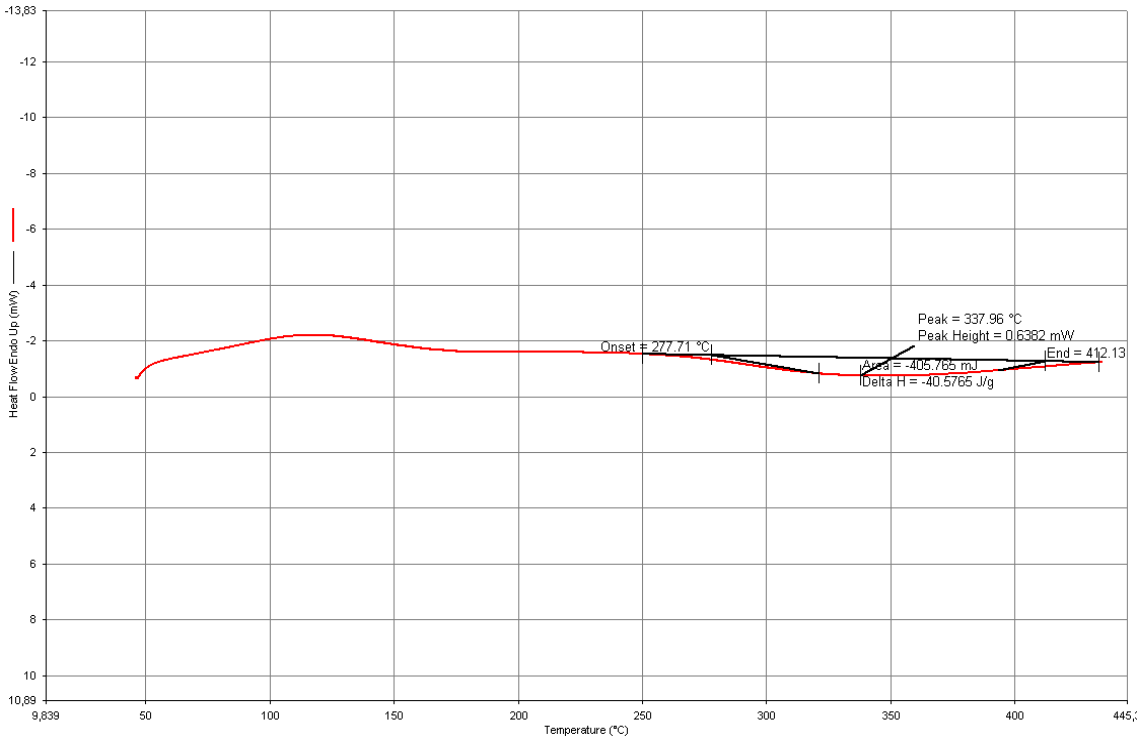
Şekil 3. Ham viskoz rayona ait DSC analizi



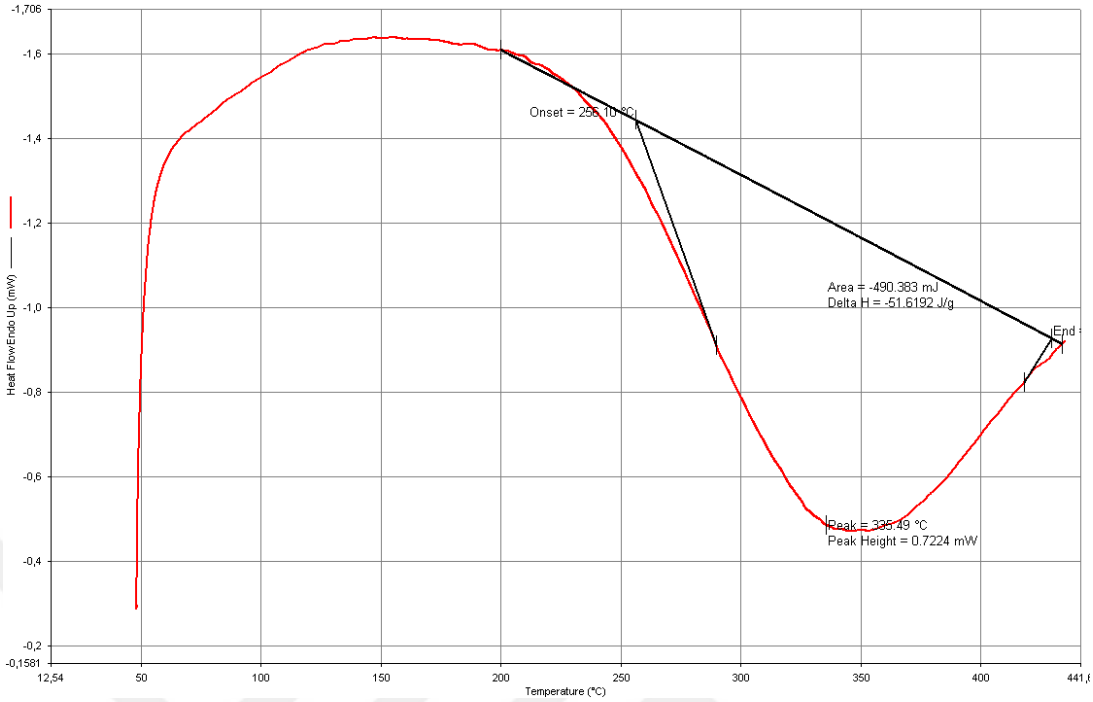
Şekil 4. Stabilize 245°C-5 dk %3 amonyum sülfamat + %0.75 üre emdirmeli viskoz rayona ait DSC analizi



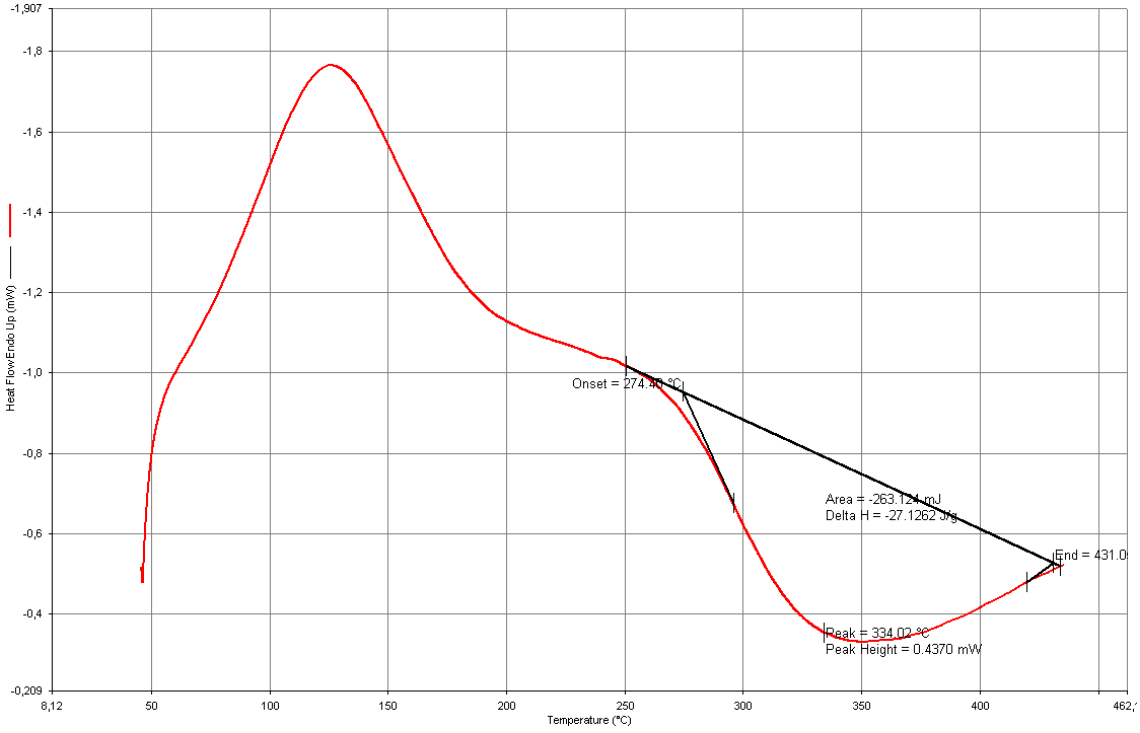
Şekil 5. Stabilize 245°C-10 dk %3 amonyum sülfamat + %0.75 üre emdirmeli viskoz rayona ait DSC analizi



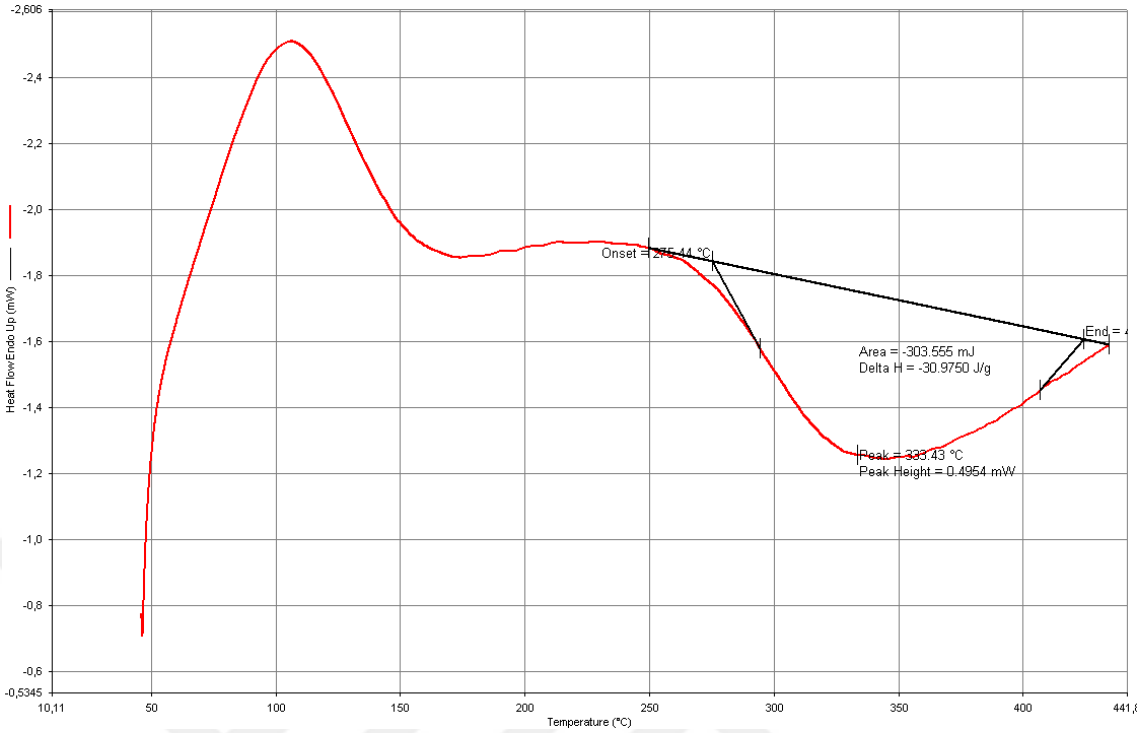
Şekil 6. Stabilize 245°C-15 dk %3 amonyum sülfamat + %0.75 üre emdirmeli viskoz rayona ait DSC analizi



Şekil 7. Stabilize 245°C-20 dk beklemeli %3 amonyum sülfamat + %0.75 üre emdirmeli viskoz rayona ait DSC analizi



Şekil 8. Stabilize 245°C-25 dk %3 amonyum sülfamat + %0.75 üre emdirmeli viskoz rayona ait DSC analizi



Şekil 9. Stabilize 245°C-30 dk %3 amonyum sülfamat + %0.75 üre emdirmeli viskoz rayona ait DSC analizi

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı ve ORCID: Tuba DEMİREL,
Uyruğu: Türkiye (T.C)
Doğum Tarihi ve Yeri:
Medeni Durumu:

Öğrenci e-mail:

Yazışma Adresi:

Araştırma Alanları:

Lisanstan doktora eğitim süresi boyunca araştırma alanlarım Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Polimer Mühendisliği, Tekstil Mühendisliği ve Makine Mühendisliği bölümünün Konstrüksiyon ve İmalat anabilim dallarına dayanmaktadır. Ağırlık olarak araştırma yaptığım konular: ***Metalik malzemeler, Polimer malzemeler, Mikro ve nano boyutta karbon lif üretimi, Sıvı kristal malzemeler, Organik kimya, Karbon elementi, Teknik tekstil malzemeleri, Kompozit malzemeler (Özellikle karbon elyaf takviyeli polimer esaslı kompozitler ve C-C kompozitlerin araştırılması), Malzeme karakterizasyonu ve Termal analiz yöntemleri, Malzeme tasarımı ve davranışları, Optimizasyon ve teknikleri, Geleneksel ve geleneksel Olmayan imalat yöntemleri, Triboloji, Korozyon ve Kaplama yöntemleri (Özellikle DLC kaplamaların PVD ve CVD teknikleri üzerine ayrıntılı bir şekilde literatür araştırması yapılmıştır.)***

EĞİTİMİ

Derece/ Mezuniyet	Kurum	Mezuniyet Yılı
Doktora / 3.78	Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kayseri/Türkiye	2018-2021
Yüksek Lisans / 3.75	Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Teknoloji Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü Konstrüksiyon ve İmalat Anabilim Dalı, Elazığ/Türkiye	2015-2017
Lisans / 2.80	Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Elazığ/Türkiye	2010-2015
Lisans/ Erasmus	Bialystok Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, Bialystok/Polonya (Politechnika Białostocka)	2012-2013 Güz yarılı 1 dönem yurt dışı eğitimi
Lise	Elazığ Merkez Anadolu Lisesi, Elazığ/Türkiye	2006-2010

KAZANILAN BURS

Erciyes Üniversitesinin YÖK 100/2000 öncelikli alanlar programında Mikro-Nano malzemeler konusunda doktora bursu kazanılmıştır.

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2018-2021	Öncelikli alan YÖK 100/2000 bursiyeri-Danışman asistanı (2018-2020 Makine Mühendisliği-Danışman asistanı) (2020-2021 Tekstil Mühendisliği-Danışman asistanı)	4 Yıl

Erciyes Üniversitesinde YÖK 100/2000 öncelikli alanlar bursum sürecinde sürekli üniversitede bulundum. Hem deneysel çalışma ve yayın faliyetlerimi yürüttüm hem de danışman hocama okul işlerinde yardımcı olmaya çalıştım. Aynı zamanda bu 4 yıllık eğitim sürem boyunca akademisyenlik tecrübesini de değerli hocalarımdan öğrenmeye çalıştım.

YABANCI DİL PUANI

1. İngilizce / Yök dil Fen Bilimleri- 63.75 (B_1 düzeyi)

2. Almanca/ Anadolu lisesinde ders olarak görülmüştür – Başlangıç (A_1 düzeyi)

YAPTIĞI TEZ

1. Tuba DEMİREL, 2017. "Manyetik Aşındırıcılarla Düzlem Yüzeylerin İşlenebilirliğinin Araştırılması", Fırat Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 85 s.

2. Tuba DEMİREL, 2022. "Suni ve Sentetik Liflerin Termal Olarak Stabilize Edilmesi", Erciyes Üniversitesi, Doktora Tezi, Kayseri, 437 s.

PROJE DENEYİMİ

10001 TUBİTAK 119M486 nolu proje – (2019 yılı başvurusu)

Erciyes Üniversitesi Makine Müh. Bölümünde öğretim üyesi sayın Doç Dr. Şengül DANIŞMAN'ın yürütücülüğünde hazırlanan *"**Pvd-Dengesiz Magnetron Sıçratma Tekniği Ile Katkı Bileşim Oranlarını Optimize Ederek Diş Hekimliğinde Kullanılan Ti6Al4V Alaşımından İmplant Dayanak Vidaları Üzerine Si, Mo, Nb Katkılı Dlc Kaplamaların Biriktirilmesi, Elde Edilen Filmlerin Mikroyapı, Mekanik ve Tribolojik Özelliklerinin İncelenmesi**"* konulu 119M486 nolu TÜBİTAK değerlendirme sonuç raporunda konu ile ilgili eksikliklerin fazla olduğu belirtilerek tekrardan gözden geçirilmesi gerektiği raporlanmıştır. Bu nedenle doktoranın deneysel sürecinde maliyeti yüksek olan kaplama konulu tez çalışmasından vazgeçilmiştir. Tekstil Müh. Bölümünde

öğretim üyesi sayın Prof. Dr. İsmail KARACAN danışman hocam ile geleceğin konularından birisi olan karbon liflerin üretimi ile ilgili tezin deneysel çalışmalarına devam edilmiştir. Post doktora sürecinde karbon lif üretimi deneysel çalışmalara ek olarak üretilen karbon lifleri polimer kompozitlerde denenerek kompozit üzerindeki etkileri araştırılacaktır.

YAYINLAR

ULUSLARARASI HAKEMLİ KONGRE / SEMPOZYUM BİLDİRİ KİTAPLARINDA YER ALAN YAYINLAR

1. T. DEMİREL and U. ÇAYDAŞ, "Investigation of Flat Surfaces with Magnetic Abrasive Assisted Finishing Process," presented at the 8th International Advanced Technologies Symposium (IATS), 2017, Elazığ, Turkey, 18. Chapter/3899-3909 pp. **(Tam Metin)** ***Link:***

http://iats17.firat.edu.tr/images/Proceedings2/Chapter-18v7.2.pdf

2. S. TABAK and T. DEMİREL, "Research About the Effects of the Nitriding Methods on the Hot Working Tool Steel" presented at the International Conference On Innovative Engineering Applications (CIEA), 2018, Sivas, Turkey, 4. Chapter/754-762 pp. **(Tam metin)** ***Link:***

http://iciea.cumhuriyet.edu.tr/images/Proceeding/CH4.pdf

3. Şengül DANIŞMAN, Tuba DEMİREL, "Biomedical Applications of Zirconium Oxide Thin Films Obtained by PVD Coating Technique" presented at the The International Conference on Materials Science, Mechanical and Automation Engineerings and Technology (IMSMATEC-2018), İzmir-Çeşme, Turkey, 10 April 2018, 98-101 pp. **(Tam metin)** ***Link:***

http://imsmatec.org/uploads/112/imsmatec-2018-proceedings.pdf

4. Şengül DANIŞMAN, Tuba DEMİREL, "Properties of Titanium Oxide Thin Films Obtained by PVD Coating Technique" presented at the International Conference on Materials Science, Mechanical and Automation Engineerings and Technology (IMSMATEC-2018), İzmir-Çeşme, Turkey, 10 April 2018, 598 pp. **(Özet metin)** ***Link:***

http://imsmatec.org/uploads/112/imsmatec-2018-proceedings.pdf

5. Şengül DANIŞMAN, Tuba DEMİREL "Tribological Properties of DLC Coatings" presented at the 3nd International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC'18), September 17-19, 2018, Nevşehir, Turkey, 61-66 pp. **(Tam metin)** ***Link:*** **http://imstec.org/yazim_formatlari/IMSTEC%202018%20PROCEEDINGS%20BOOK%20(1).pdf**

6. Şengül DANIŞMAN, Tuba DEMİREL, "PVD Tekniği ile Üretilen DLC Kaplamalarının Mekanik Özelliklerinin Araştırılması" presented at the 3nd International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC'18), September 17-19, 2018, Nevşehir, Turkey, 719.pp. **(Özet metin)** ***Link:*** **http://imstec.org/yazim_formatlari/IMSTEC%202018%20PROCEEDINGS%20BOOK%20(1).pdf**

7. Şengül DANIŞMAN, Tuba DEMİREL," Investigation of the Corrosion Behaviours of DLC Coatings Produced by PVD Technique" presented at the XVth International Corrosion Symposium (KORSEM'18) 26–28 September 2018, Hatay Turkey, Mustafa Kemal University, 9 pp. **(Özet metin)** ***Link:***

http://www.korozyondernegi.org.tr/upload/mce/bildiriler/korsem/korsem_15_2018hatay_abstracts.pdf

8. Tuba DEMİREL, İsmail KARACAN, "Beneficial Effect of Ammonium Bromide on Thermal Stabilization of Polyacrylonitrile Multifilament" presented at the 5th International Erciyes Scientific Research Congress 1-2 September 2021, Kayseri Turkey, 283-296 pp. **(Tam metin)** ***Link:*** **https://www.erciyeskongresi.org/_files/ugd/614b1f_5a08a937a00f480fbd334c1d1bb1a400.pdf**

9. Tuba DEMİREL, Md. Mahbubor Rahman, İsmail KARACAN, "Thermal Stabilization of 1% $FeCl_3$-Impregnated Polyamide 6 Fibers: Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric (TGA) Analysis" presented at the International Adıyaman Applied Sciences Conference 13-14 July 2021, Adıyaman Turkey, 277-289 pp. **(Tam metin)** ***Link:***

https://www.izdas.org/_files/ugd/614b1f_3aea1a62be0e47588edf2e83f5f995e5.pdf

10. Md. Mahbubor Rahman, Tuba DEMİREL, İsmail KARACAN, "Carbonization Behavior of Thermally Stabilized Poly(hexamethylene adipamide) (polyamide 66) Precursor Fibers in the Presence of Cupric Halide Impregnation", presented at the 1th Istanbul International Modern Scientific Research Congress 4-5 June 2021, İstanbul, Turkey, 956-967 pp. **(Tam metin)** ***Link:***

https://www.istanbulkongresi.org/_files/ugd/614b1f_80758401e332460d96dcec721b61d6fa.pdf

11. Md. Mahbubor Rahman, Tuba DEMİREL, İsmail KARACAN, "Structural Characterization of Ammonium Persulfate Integrated and Thermally Stabilized Poly (acrylonitrile) Multifilament for Carbon Fiber Production" presented at the 5th International Congress on Innovative Scientific Approaches 19 May 2021 Samsun Turkey 238-253 pp. **(Tam metin)** ***Link:***

https://www.19mayis.org/_files/ugd/614b1f_09167a0cd92d4084b49aeb9cd59a93d0.pdf

12. Kemal Şahin Tunçel, Md. Mahbubor Rahman, Tuba Demirel, Ismail Karacan, "The Effect of Heat Treatment Strategies on Thermal Stabilization of Polyacrylonitrile Fibers in Carbon Fiber Production" presented at the Latin American Conference on Natural and Applied Sciences, Universidad Juarez Autonoma de Tabasco Villahermosa, Mexico, 5-6 November 2021, 583-594 pp. **(Tam metin)** ***Link:***

https://8eaa8e41-20bc-4582-8433-9286bea9c0e0.filesusr.com/ugd/614b1f_cb4dd739944a455388a0c7545dc250aa.pdf

SCI İNDEKSLERİNE GİREN DERGİLERDE YAYINLANAN MAKALE

1. Md. Mahbubor Rahman, Tuba DEMİREL, Kemal Şahin Tunçel, İsmail KARACAN (2021). "The Effect of the Ammonium Persulfate and a Multi-Step Annealing Approach During Thermal Stabilization of Polyacrylonitrile Multifilament Prior to Carbonization", *Journal of Materials Science,* 56(26), 14844–14865 pp. **DOI: 10.1007/s10853-021-06209-1**

2. Levent Erzurumluoğlu, Md. Mahbubor Rahman, Tuba Demirel, Ismail Karacan (2021), "Fabrication of Carbon Fibers from the Cupric Ion Impregnated and Thermally Stabilized Poly(hexamethyleneadipamide) Precursor" *Journal of Industrial Textiles,* 0(0) 1-31 pp. **DOI: 10.1177/15280837211056984**

SCI İNDEKSLERİNE GİREN DERGİLERDE YAYINLANMASI KABUL EDİLEN MAKALE

Tuba DEMİREL, Md. Mahbubor Rahman, Kemal Şahin Tunçel, İsmail KARACAN (2021), "A Study on Structural Characterization of Thermally Stabilized PAN Precursor Fibers Impregnated with Ammonium Bromide before Carbonization Stage", *Fibers and Polymers,* Vol() 1-30 pp.

SCI İNDEKSLERİNE GİREN DERGİLERDE GÖNDERİLEN AMA SONUÇ BEKLENİLEN MAKALELER

- Kemal Şahin Tunçel, Mahbubor Rahman, Tuba DEMİREL, İsmail KARACAN (2021), "The Impact of Guanidine Carbonate Incorporation on the Molecular Structure of PAN Precursor Fiber Stabilized by a Multi-step Heat Treatment Strategy" *Journal of Polymer Science,* Vol() 1-35 pp.

- 2 Makaleyi düzenlemeler tamamlandıktan sonra SCI index kapsamındaki dergilere göndereceğiz.

DİĞER DERGİLERDE YAYINLANAN MAKALELER

1. Md. Mahbubor Rahman, Tuba Demirel, Ismail Karacan (2021), "Thermal Oxidation of Polyacrylonitrile Fibers in Carbon Fiber Manufacturing", *Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences,* 8(17), 160-170 pp. **DOI: 10.38065/euroasiaorg.674**

Link: **https://www.euroasiajournal.org/Makaleler/901574943_674_160-170.pdf**

2. Md. Mahbubor Rahman, Tuba Demirel, Ismail Karacan (2021), "Characterizatıon of Carbon Fibers Derived from Thermally Stabilized Poly(hexamethylene adipamide) Precursor Fibers", *Icontech International Journal of Surveys, Engineering, Technology,* 5(3), 48-55 pp. **DOI: 10.46291/ICONTECHvol5iss3pp48-55**

Link: **https://icontechjournal.com/index.php/iij/article/view/164/53**

3. Tuba Demirel, Md. Mahbubor Rahman, Ismail Karacan (2021), "Structural Characterization of Thermally Stabilized Poly(acrylonitrile) Fibers by Means of X-ray Diffraction, FT-IR Spectroscopy, and TGA Analysis" *Icontech International Journal of Surveys, Engineering, Technology,* 5(2), 1-9 pp. **DOI: 10.46291/ICONTECHvol5iss2pp1-9**

Link: **https://icontechjournal.com/index.php/iij/article/view/159/40**

4. Tuba Demirel, Md. Mahbubor Rahman, Ismail Karacan (2021), "A Comparative Study of Structure and Properties of the Thermally Stabilized PA6 Fibers Pretreated wıth Aqueous and Ethanol Solution of 1% Ferric Chloride ($FeCl_3$) Before Carbonization" *EJONS International Journal on Mathematic, Engineering and Natural Sciences,* 5(19), 520-537 pp. **Doi: http://dx.doi.org/10.38063/ejons.450**

Link: **https://www.ejons.co.uk/Makaleler/772872053_520-537.pdf**

KİTAP & KİTAP BÖLÜMLERİ

1. Tunçel K.Ş., Demirel T., Karacan I., "Poliakrilonitril Esaslı Karbon Lif Özelliklerini Etkileyen Faktörler ve Alternatif Stabilizasyon Çalışmaları" Mühendislik Alanında Araştırma ve Değerlendirmeler, *Eylül 2021, Bölüm 4, Gece Kitaplığı Yayın evi,* ss: 67-96.

Link: ***https://www.gecekitapligi.com/Webkontrol/uploads/Fck/mhdsk_2.pdf***

2. Tez yayınlandıktan sonra iki türkçe derleme makalesi ve 1 tane türkçe deneysel araştırma makalesi yazılması planlanmıştır.

3. İleri ki zamanlarda ise araştırmalarımızı arttırarak karbon liflerin mikro ve nano boyutta üretimi konusunda kitap çıkarılması planlanmıştır.