



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRO EĞİRME YÖNTEMİ ile POLİKARBOSİLAN KATKILI
POLİAKRİLONİTRİL LİF ÜRETİMİ**

MEHMET MUTLU

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY
AĞUSTOS - 2023



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRO EĞİRME YÖNTEMİ ile POLİKARBOSİLAN KATKILI
POLİAKRİLONİTRİL LİF ÜRETİMİ**

Mehmet MUTLU
ORCID:0000 0001 5554 3182

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman
Prof.Dr. Yusuf NUR
ORCID: 0000-0002-9071-5311

HATAY
AĞUSTOS – 2023

T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRO EĞİRME YÖNTEMİ ile POLİKARBOSİLAN KATKILI
POLİAKRİLONİTRİL LİF ÜRETİMİ**

**Mehmet MUTLU
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Prof. Dr. Yusuf NUR danışmanlığında hazırlanan bu tez 18/08/2023 tarihinde
aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Yusuf NUR
Başkan

Doç. Dr. Ersan TURUNÇ
Üye

Doç. Dr. Süleyman YALÇINKAYA
Üye

Kod No:

Doç. Dr. Cengiz KARACA
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 21YL063

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

18/08/2023

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülediğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

İmzası

Mehmet MUTLU

ÖZET

ELEKTRO EĞİRME YÖNTEMİ ile POLİKARBOSİLAN KATKILI POLİAKRİLONİTRİL LİF ÜRETİMİ

Seramik ve liflerin kullanım alanlarının günümüzde yaygınlaşması, inovasyonlarla geliştirilerek yeni teknolojilere entegre edilmesi, bu malzemelere olan ilgiyi daha da artırmıştır. Poliakrilonitril (PAN), günümüzde birçok alanda kullanılan ve sentetik olarak üretilen bir polimerdir. Tezin amaç ve hedefleri doğrultusunda PAN polimerinden kütlece %10 (w/w)'luk 100 ml PAN-DMF stok çözeltisi hazırlanmıştır. Bu stok çözelti elektro eğirme yöntemiyle lif üretiminde kullanılmıştır. Tez kapsamında kullanılan Polikarbosilan (PKS) polimeri 218M332 no'lu TÜBİTAK 1001 Projesi kapsamında üretilip karakterize edilmiştir. PKS polimerleri elektrokimyasal yöntemle metil triklorosilan ve triklor [4-(klormetil)fenil] monomerleri kullanılarak 8V potansiyel altında sentezlenmiştir. Metil triklorosilan monomerinden PMSi ve triklor [4-(klormetil)fenil] monomerinden PKS polimerleri sentezlenmiştir. Elektro eğirme ile üretilen PAN lifleri üzerine PMSi ve PKS çözeltileri damlatılmış ve tüp fırında hava ortamında 270 °C sıcaklıkta fırınlanarak zincirlerin çapraz bağlanması sağlanmıştır. Çapraz bağlanmış ve seramik ön polimer ile kaplı lifler 1000 °C sıcaklıkta Ar gazı altında fırınlanarak seramik haline getirilmiştir. Elde edilen seramiklerin analizleri, optik ve polarize optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier-dönüşüm infrared spektroskopisi (FT-IR), X-Ray Spektroskopisi ve Raman Spektroskopisi ile yapılmıştır.

2023, 53 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Poliakrilonitril, elektro eğirme, lif, polikarbosilan, seramik

ABSTRACT

PRODUCTION of POLYCARBOSILANE DOPED POLY (ACRYLONITRILE) FIBER by ELECTROSPINNING METHOD

The widespread use of ceramics and fibers today, their development with innovations, and their integration into new technologies has increased the interest in these materials even more. Polyacrylonitrile (PAN) is a synthetically produced polymer used in many fields today. In line with the aims and objectives of the thesis, 100 ml of PAN-DMF stock solution of 10% by mass (w/w) was prepared from PAN polymer. This stock solution was used in the production of fiber by the electrospinning method. Polycarbosilane (PCS) polymer used in the thesis was produced and characterized within the scope of TUBITAK 1001 Project no 218M332. PCS polymers were synthesized by an electrochemical method using methyl trichlorosilane and trichlor [4-(chloromethyl)phenyl] under 8V potential. PMSi polymers were synthesized from methyl trichlorosilane monomer and PCS polymers from trichlor [4-(chloromethyl)phenyl] monomer. PMSi and PCS solutions were dropped on the PAN fibers produced by electrospinning and the chains were cross-linked by heating in the tube furnace at 270 °C in air. Cross-linked and polymer-coated fibers were furnace under Ar gas at 1000 °C and turned into ceramics. The obtained ceramics were analyzed with an optical and polarized optical microscope, scanning electron microscope (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-Ray spectroscopy, and Raman spectroscopy.

2023, 53 pages

Keywords: Polyacrylonitrile, electrospinning, fiber, polycarbosilane, ceramic

TEŞEKKÜR

Mesleki ve akademik hayatımda önemli kararlar almam gerektiğinde sürekli yanımda olan ve varlığı ile benim için önemli bir rol model oluşturan, gerek yüksek lisans tez konumunun belirlenmesinde gerek araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmalarımı ışık tutan ve yardımını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Yusuf NUR'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi (HMKÜ) Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na, HMKÜ FBE Enstitüsü Müdürlüğü çalışanlarına ve 21YL063 no'lu yüksek lisans tez projesi ile desteklerinden dolayı HMKÜ BAP koordinatörlüğü'ne ve ayrıca laboratuvarımızda uygulamaları çalışılan bütün PKS polimerlerinin sentezlenip karakterizasyonlarının yapılmasında büyük katkıları olan TÜBİTAK (218M332 no'lu proje kapsamında)'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince, tüm laboratuvar çalışmalarımdaya yapmış oldukları katkı ve yardımları nedeniyle Özge AÇIKGÖZ ve Selin DELATIOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bana desteğini esirgemeyen, dualarıyla güç veren annem Zehra MUTLU'ya,

Tez çalışmalarım boyunca hep yanımda olan, motivasyon kaynağım eşim Aygül MUTLU, enerji kaynağım minik meleklerim Asel ve Elvin'e, sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Tezimin çalışmalarını yürüttüğüm süreçte 6 Şubat 2023'te meydana gelen depremde yitirdiğimiz başta üniversite hocalarım ve meslektaşlarım olmak üzere tüm vatandaşlarımıza Allah'tan rahmet dilerim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Temel Bilgiler.....	3
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	6
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	15
3.1. Materyal.....	15
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	15
3.1.2. Cihazlar ve Diğer Malzemeler.....	15
3.1.3. Elektro Eğirme (EE) Düzenegi.....	15
3.2. Yöntem.....	17
3.2.1. PKS ve PMSi Polimerlerinin Üretimi.....	17
3.2.2. Elektro Eğirme (EE) Tekniği ile Lif Üretimi.....	17
3.2.3. PAN Liflerinin Tüp Fırında (TF) Isıl İşlenmeleri.....	20
3.2.4. PAN Liflerinin Optik Görüntüleme Analizleri.....	26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	30
4.1. Poliakrilonitril Liflerden Seramik Üretimi.....	30
4.2. PAN Liflerinin ve PAN Liflerinden Üretilen Malzemelerin SEM Analizleri.....	30
4.3. PAN Liflerinden Üretilen Seramiklerin FT-IR Analizi.....	34
4.4. Üretilen Seramiklerin X-Ray Işını Spektroskopi (XRD) Analizi.....	35
4.5. PKS Polimerinden Üretilen Seramik Filmin Raman Analizi.....	44
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	46
5.1. Sonuçlar.....	46
5.2. Öneriler.....	47
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. 13,0 kV potansiyel uygulanarak yapılan lif üretme çalışmalarının EE deney ayrıntıları.....	18
Çizelge 3.2. 15,0 kV potansiyel uygulanarak yapılan lif üretme çalışmalarının EE deney ayrıntıları.....	18
Çizelge 3.3. PAN polimerlerinin çapraz bağlanması için (XPAN) hava ortamında yapılan fırınlama çalışmalarının deney ayrıntıları.....	20
Çizelge 3.4. XPAN polimerlerinin Ar gazı ortamında yapılan (SXPAN) fırınlama çalışmalarının deney ayrıntıları.....	21



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Poliakrilonitril (PAN) polimerinin kimyasal yapısı.....	2
Şekil 3.1. Tez çalışmasında kullanılan EE düzeneği	16
Şekil 3.2. EE işlemi ile elde edilen liflerin dijital fotoğraf görüntüsü	19
Şekil 3.3. PAN liflerinin 270 °C fırınlama öncesi dijital fotoğrafları	22
Şekil 3.4. PAN liflerinin 270 °C fırınlanması sonrası (XPAN) dijital fotoğrafları.....	22
Şekil 3.5. PAN liflerinin 1000 °C Ar gazı atmosferinde fırınlanması sonrası (SXPAN) dijital fotoğrafları	22
Şekil 3.6. PKS polimeri ile kaplanmış PAN liflerinin dijital fotoğrafları.....	23
Şekil 3.7. PKS polimeri ile kaplı PAN liflerinin 270 °C fırınlanması sonrası (XPKS) dijital fotoğrafları	23
Şekil 3.8. PKS polimeri ile kaplı PAN liflerinin 1000 °C sıcaklıkta Ar gazı atmosferinde fırınlanması sonrası (SXPKS) dijital fotoğrafları.....	24
Şekil 3.9. PMSi polimeri ile kaplanmış PAN liflerinin dijital fotoğrafları.....	24
Şekil 3.10. PMSi polimeri ile kaplı PAN liflerinin 270 °C fırınlanması sonrası (XPM) dijital fotoğrafları	25
Şekil 3.11. PMSi polimeri ile kaplanmış PAN liflerinin 1000 °C argon altında fırınlanması sonrası (SXPM) dijital fotoğrafları	25
Şekil 3.12. Çizelge 3.1’de verilen koşullarda oda sıcaklığında EE yöntemi ile üretilen PAN-113 kodlu lif örneklerinin sırasıyla optik (a,b) ve polarize (c,d) optik mikroskop görüntüleri	26
Şekil 3.13. Çizelge 3.1’de verilen koşullarda 0,10 µL h ⁻¹ jet akış hızında ve 13 kV potansiyelde EE ile üretilen ve 270 °C’de hava ortamında fırınlanmış XPAN-111 kodlu lif örneklerinin sırasıyla optik (a,b) ve polarize (c,d) optik mikroskop görüntüleri	27
Şekil 3.14. Çizelge 3.1’de verilen koşullarda 0,15 µL h ⁻¹ jet akış hızında ve 13 kV potansiyelde EE ile üretilen ve 270 °C’de hava ortamında fırınlanmış XPAN-121 kodlu lif örneklerinin sırasıyla optik (a,b) ve polarize (c,d) optik mikroskop görüntüleri	27
Şekil 3.15. Çizelge 3.1’de verilen koşullarda 0,10 µL h ⁻¹ jet akış hızında ve 15 kV potansiyelde EE ile üretilen ve 270 °C’de fırınlanmış XPAN-211 kodlu lif örneklerinin sırasıyla optik (a,b) ve polarize (c,d) optik mikroskop görüntüleri	28
Şekil 3.16. Çizelge 3.1’ de verilen koşullarda 0,15 µL h ⁻¹ jet akış hızında ve 15 kV potansiyelde EE ile üretilen ve 270 oC’de fırınlanmış XPAN-222 kodlu lif örneklerinin sırasıyla optik (a,b) ve polarize (c,d) optik mikroskop görüntüleri	28
Şekil 3.17. PKS polimeri ile kaplanmış ve 1000 °C Ar gazı altında üretilmiş seramik liflerin (SXPKS-121 sırasıyla optik (a,b) ve polarize (c,d) optik mikroskop görüntüleri	29
Şekil 3.18. PMSi polimeri ile kaplanmış ve 1000 °C Ar gazı altında fırınlanıp üretilmiş seramik lif örneklerinin (SXPM-211) sırasıyla optik (a,b) ve polarize (c,d) optik mikroskop görüntüleri.....	29
Şekil 4.1. PAN liflerinin fırınlama öncesi ve sonrası dijital fotoğraf görüntüleri.....	30
Şekil 4.2. %10’luk PAN-DMF çözeltilisinden EE metodu ile üretilen liflerin SEM görüntüleri a) PAN-122 b) PAN-211 c) PAN-123 d) PAN-213.....	31

Şekil 4.3. PKS ve PMSi polimeri ile kaplanmış ve 270 °C ısıtılmış PAN liflerinin SEM görüntüsü a) (XPM-113), b) (XPKS-121)	31
Şekil 4.4. PAN liflerinin değişik sıcaklıklardaki ve PKS ve PMSi polimeri ile kaplanmış ve fırınlanmış örneklerin SEM görüntüsü: a) PAN, b) 270 C’de çapraz bağlanmış PAN (XPAN), c) PKS ile kaplanmış ve çapraz bağlanmış PAN (XPKS), d) PMSi ile kaplanmış ve çapraz bağlanmış XPMSi, e) PKS kaplı (XPKS) ve 1000 °C’de Ar gazı altında (SXPKS) ve f) PMSi kaplı (XPMSi) ve 1000 °C’de Ar gazı altında (SXPMSi) ısıtılmış seramikler	32
Şekil 4.5. %10’luk PAN-DMF çözeltisiyle EE metodu ile üretilen PKS ve PMSi polimeri kaplanmış (X112PSK, X112PMSi) ve kaplanmamış (112, X112) PAN liflerinin 270 °C ısıtılmış sonrası alınan SEM görüntüleri	33
Şekil 4.6. a) Boncuklu yapının görüldüğü lif yapısı (PAN-112) b) Boncuklu yapının görüldüğü lif yapısı (PAN-111) c) Boncuklu yapının görülmediği lif yapısı (PAN-123) d) Boncuklu yapının görülmediği lif yapısı (PAN-122)	34
Şekil 4.7. PSK/PMSi ile kaplanmış PAN liflerinden üretilmiş SXPAN, SXPM-112, SXPM-122, SXPM-211, SXPM-221, SXPM-222 örnek kodlu seramik liflerin FT-IR analizi sonuçları	35
Şekil 4.8. PKS ile kaplanmış ve Ar gazı altında 1000 °C sıcaklıkta tüp fırında ısıtılmış seramiklerin XRD sonuçları (Örnek kodu: SXPKS-122)	36
Şekil 4.9. PKS ile kaplanmış ve Ar gazı altında 1000 °C sıcaklıkta tüp fırında ısıtılmış seramiklerin XRD sonuçları (Örnek kodu: SXPKS-122)	37
Şekil 4.10. PKS ile kaplanmış ve Ar gazı altında 1000 °C sıcaklıkta tüp fırında ısıtılmış seramiklerin XRD sonuçları (Örnek kodu: SXPKS-122)	38
Şekil 4.11. PKS ile kaplanmış ve Ar gazı altında 1000 °C sıcaklıkta tüp fırında ısıtılmış seramiklerin XRD sonuçları (Örnek kodu: SXPKS-122)	39
Şekil 4.12. PMSi ile kaplanmış ve Ar gazı altında 1000 °C sıcaklıkta tüp fırında ısıtılmış seramiklerin XRD sonuçları (Örnek kodu: SXPM-221)	40
Şekil 4.13. PMSi ile kaplanmış ve Ar gazı altında 1000 °C sıcaklıkta tüp fırında ısıtılmış seramiklerin XRD sonuçları (Örnek kodu: SXPM-221)	41
Şekil 4.14. PMSi ile kaplanmış ve Ar gazı altında 1000 °C sıcaklıkta tüp fırında ısıtılmış seramiklerin XRD sonuçları (Örnek kodu: SXPM-221)	42
Şekil 4.15. PMSi ile kaplanmış ve Ar gazı altında 1000 °C sıcaklıkta tüp fırında ısıtılmış seramiklerin XRD sonuçları (Örnek kodu: SXPM-221)	43
Şekil 4.16. Argon altında 1000 °C tüp fırında ısıtılmış seramik haline gelen PAN lifinin Raman analiz sonuçları (Örnek kodu: SXPAN-213)	44

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

°C	: Derece Celsius
µg	: Mikrogram
Mg	: Miligram
G	: Gram
Kg	: Kilogram
Ml	: Mililitre
Min	: Dakika
µm	: Mikrometre
kV	: Kilovolt
V	: Volt
M	: Molarite
Dak	: dakika
Sa	: Saat

KISALTMALAR

PAN	: Poliakrilonitril
PKS	: Polikarbosilan
PMSi	: Poli(metil silin)
SiC	: Silisyum karbür
DMF	: Dimetilformamid
MO	: Moringa olivera
PVP	: ZnO-Poli(vinil pirolidon)
MB	: Metilen Mavisi
Ar	: Argon
EE	: Elektro eğirme
DME	: Dimetioksi etan
CNF	: Karbon nanofiber
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopi

1. GİRİŞ

Kimya bilimi, insanın varoluşundan beri insanların günlük yaşam faaliyetlerinde hayatlarını kolaylaştırıcı çözümler sunan, ticari ilişkilere yön veren, maddi kazançlar sağlayan, kullanılabilir ve uygulanabilir bir bilim olmaya devam etmiştir. Kimya bilimi alanında bilgisini artıran insanoğlu zamanın ihtiyaç ve koşullarına uygun çözümler geliştirmiştir. Günümüzde polimer malzeme mühendisliği ve nanoteknolojideki artan gelişmeler neticesinde yeni nesil malzeme ihtiyacı doğmuş ve bu ihtiyaçlar ışığında insanoğlu yenilikçi çözümlere yönelmiştir. Bu çözümlerden biri de seramik ve lif üretim teknolojisidir.

Karbon liflerinin pek çok alanda avantajlı kılan önemli özellikleri mevcuttur. Bunlar: Yüksek mukavemete sahip olmaları, ısıya karşı boyutsal stabilite davranışı göstermeleri, yüksek erime noktasına sahip olmaları, hafif olmaları, yüksek katılığa ve düşük lif yoğunluğuna sahip olmaları gibi özelliklerdir (Kılıç, 2015).

Elektro eğirme (EE), bir polimer çözeltisine veya bir eriyiğe yüksek voltaj uygulayarak elektrostatik olarak itici bir kuvvet ve iki elektrot arasında bir elektrik alanı kullanarak nanolifler üretme yöntemidir (Kima ve ark., 2011).

EE yöntemi, nano-boyutlu liflerin sentezine kolay bir yol sunduğu için yaygın olarak kabul edilmektedir. Bu basit ve anlaşılır süreç, tek bir sıvı kullanmaktan iki sıvıya (koaksiyel ve yan yana elektro eğirme) ve birden çok sıvıya (çoklu koaksiyel elektro eğirme) doğru gelişmiştir. Bu teknikler, iyi tanımlanmış mikro yapılara, yeni morfolojilere ve/veya yeni işlevlere sahip nanoliflerin yaratılmasına izin verir (Yu ve ark., 2012).

Poliakrilonitril (PAN), günümüzde birçok teknolojiye entegre edilebilen katı bir polimerdir. Polimer malzeme mühendisliği, polimer teknolojisi ve nanoteknoloji alanlarının ihtiyaçları doğrultusunda geliştirilip kullanılmak üzere sürekli çalışmalar yapılmaktadır.

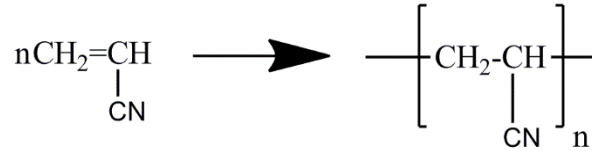
Akrilik liflerinin malzeme maliyetlerinin düşük olması, kolay işlenebilmeleri ve kullanım çeşitliliği nedeniyle başarılı bir yakın geçmişe sahiptir (Tiyek ve Bozdoğan, 2007).

PAN ve akrilik sanayisi ile ilgili ilk çalışmalar ikinci dünya savaşı yıllarında yapılmıştır. O yıllarda bu işin öncüleri Avrupa’da I.G. Farbenindustrie ve DuPont; Türkiye’de ise 2008 yılında AKSA (Akrilik Kimya Sanayi A.Ş.) olmuştur (Kılıç, 2015).

EE yöntemi, 50 ile 500 nm çap aralığında ultra ince polimer lifleri elde etmek için kullanılan bir yöntemdir. Nanoliflerin önemli özelliği çok yüksek yüzey/ağırlık oranına sahip olmaları ve geniş bir yelpazede özel potansiyel uygulamalarda kullanılmalarıdır. Bu özelliklerinden dolayı nanofiberlere ilgi son birkaç yıl içinde büyük ölçüde artmıştır (Arıcı, 2018).

PAN, yüksek sıcaklıklarda lif yapısını koruyabilen, gaz geçirgenliği düşük, N,N-dimetilformamid (DMF), dimetilasetamid (DMAc) ve toluen gibi çözücülerde kolayca çözünebilir akrilik sınıfına ait bir polimerdir (Tiyek ve Bozdoğan, 2007). PAN iyi bir esnekliğe, toksik olmayan kimyasal kararlılığa ve ışık ve hava koşullarına karşı dayanıklılığa sahiptir (Yar ve parlayıcı, 2022).

PAN, güçlü polariteye sahip, hacimli nitril grupları içeren (Şekil 1.1.) yarı kristal veya polikristal bir polimer olup, yüksek performanslı karbon liflerin üretiminde kullanılan ana öncü malzemedir (Liu ve ark., 2014). PAN’ın bilinen diğer isimleri Polivinil siyanür ve Creslan 61’dir(Wikipedia, 2023).



Şekil 1.1. Poliakrilonitril (PAN) polimerinin kimyasal yapısı

Nur ve Toppare (2013)’ ye göre, polikarbonlar, polisilinler ve polikarbosilinler seramik ön polimerleri olarak adlandırılırlar. Seramik ön polimerleri seramik üretiminde önemli bir polimer sınıfıdır.

Yar ve Parlayıcı (2022)’ ya göre, nanolif sentezi için çizim, kalıp sentezi, faz ayrımı, iki bileşenli ekstrüzyon ve EE teknikleri en yaygın yöntemlerdir. EE yöntemi, diğer yöntemlere göre daha geniş bir yüzey alanı ve lif uzunluk/çap oranı sağlar. Ayrıca, liflerin rastgele birleşmesinden dolayı gözeneklilik değerleri yüksektir. Ayrıca EE yöntemi, hızlı, tekrarlanabilir ve seri üretime uygun olması nedeniyle genelde nanolif

üretiminde kullanılmaktadır. EE yöntemi, nanolifler üretmek için nispeten daha az enerji, daha az malzeme ve çok çeşitli polimerler kullanmamıza izin verir. Bu teknik, farklı özelliklere sahip liflerden oluşan nanoağ (nanoweb) malzemeleri üretmek için birçok farklı polimer, polimer karışımları, sol-jeller, seramikler, inorganik malzemeler ve kompozitler kullanır.

Bu tezde EE yöntemi ile PAN lifleleri üretildikten sonra bu lifler üzerinden SiC seramik üretimi amaçlanmıştır. Üretilen PAN liflerine polimerik öncüller damlatıldı ve sonrasında da bu liflerin sıcaklık karşısında boyut kararlılığını sağlayıp korumak için 270 °C sıcaklıkta hava ortamında fırınlama yapılmıştır. Elde edilen malzemeler 1000 °C sıcaklıkta Ar gazı ortamında piroliz edilerek SiC liflerin üretimi yapılması hedeflenmiştir.

1.1. Temel Bilgiler

Seramik ön polimerler özel polimerler sınıfında değerlendirilmekte olup yüksek mühendislik uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Silisyum karbür, elmas ve elmas benzeri karbon bu polimerik öncülerden üretilebilmektedirler. Bu polimerik öncüller yaygın organik çözücülerde çözünebilmektedirler. Bu nedenle bir yüzeye kaplanabilir ve hatta lifleri bile üretilebilir (Nur ve Toppare, 2013).

Nanoteknoloji ve malzeme mühendisliğinde yaygın bir çalışma alanına sahip olan PAN, her geçen gün yeni bir teknolojinin çalışma alanında yer almaya devam etmektedir. Kimyasal özellikleri, lif yapısı, mukavemeti, ısıya ve UV ışınlarına karşı dayanıklılığı, birçok teknolojiye kolay entegrasyonu bu malzemenin kullanım alanlarını artırmıştır (Kılıç, 2015).

Karbon lifleri ile aktif karbon lifleri PAN polimerinden üretilen liflerin karbonlaştırılmasıyla üretilir. Dünya çapında üretilen karbon liflerinin çoğu (%90) PAN polimerinden ve geri kalanı fenolik, suni ipek veya zift lifleri gibi diğer ham maddelerden elde edilir. PAN lifleri suni ipek liflerinden daha pahalı olmasına rağmen, karbon verimleri suni ipek liflerinin neredeyse iki katı olduğu için yaygın olarak bir karbon lifi kaynağı olarak kullanılırlar (Soto ve ark., 2001).

İyi bir kararlılığa ve mekanik özelliklere sahip ve sanayide çokça kullanılan PAN, karbon nanoliflerin (CNF) üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Nataraj, 2012).

Yu ve ark. (2012)'a göre elektro eğirme çözeltilerinin içsel özellikleri (örneğin, yüzey gerilimi, iletkenlik ve viskozite), eğirme çözeltilerindeki polimerin ortalama molekül kütlesi ve derişimi ile kullanılan katkı maddeleri üretilen nanoliflerin kalitesini etkileyen ana faktörlerdir.

Polimerlerden lif üretimi için uygulanan yöntemler genel hatlarıyla kolay yöntemlerdir. Ancak çözeltilerin derişimi, jet akış hızı, mesafe ve uygulanan voltaj parametreleri gibi bağımsız değişkenlerin çok olması nedeni ile lif üretiminin yüksek hassasiyetle çalışılması çok önemlidir (Fallahi ve ark., 2008).

EE düzeneği ile nanoliflerin üretimini biyotaklit temelinde doğadan örneklemek gerekirse örümceklerin salgılarını ağızlarından fırlatıp bir tür lif ağı örmesine benzemektedir. Örümceklerin ağ örmesi ve ördükleri bu ağın yapısı, mukavemeti, elastikiyeti, darbe emiş gücü gibi üstün özellikleri ile doğal fiberlere iyi bir örnek teşkil etmektedir (Arıcı, 2018).

EE süreci kontrolü ve uygulanması kolay bir süreçtir. Özetle, EE süreci şu şekilde verilebilir: Paslanmaz çelik bir iğneye sahip bir şırınga, bir polimer çözeltisi ile doldurulur. Çözelti, iğne ucunda bir damla oluşturan sabit bir akış hızında dışarı verilir. Yüksek voltajlı bir güç kaynağının elektrotu şırınga iğnesine bağlanır. İğnenin karşısına çalışma metoduna uygun belirlenen mesafeye topraklanmış bir kolektör (toplayıcı plaka) yerleştirilir. Uygulanan voltaj arttıkça, sıvı yüzeyinde elektrik yükü indüklenir, bu da iğne ucundaki çözelti damlasını bozar. Kritik bir voltajın üzerinde, damladan tek bir jet fırlatılır ve topraklanmış plakaya doğru hareket eder. Elektrik kuvvetleri jeti toplayıcı plakaya uzatır ve sıvı jetinin hızla katılaşmasına ve toplayıcı üzerinde katı liflerin üretilmesini sağlar (Fallahi ve ark., 2008).

EE yöntemi nanometre ile mikrometre çapındaki lifleri ve çeşitli geometrilerdeki mikroskobik parçacıkları işlemek için kullanılır ve bu 50'den fazla polimer üzerinde çalışılmıştır. EE sırasında, uygulanan bir voltaj yüzey gerilimi ile dengelendiğinde, Taylor konisi başlatılır ve voltajda daha fazla bir artışla yüklü bir çözelti, eriyik veya sol-jel püskürtülür. Belirli bir mesafe boyunca düz bir çizgide hareket ettikten sonra, jet kırbaç kararsızlığına maruz kalır, bu da eğilme ve esneme ile sonuçlanır ve sonunda bir fiber hasır oluşturmak için topraklanmış hedefe ulaşır (Wang ve Kumar, 2006).

EE tekniği ile üretilmiş liflerin morfolojisi, ozelti viskozitesi, uygulanan voltaj, enjektör ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe ve besleme hızı gibi parametreler ayarlanarak iyi bir şekilde kontrol edilebilir (Li ve ark., 2003).

Yapılan bu tez çalışmasında DMF içinde ağırlıkça %10 PAN ozeltisi değişik besleme hızlarında ve 13 ve 15 kV potansiyelde tezin amacına uygun nanolif üretilmiştir. DMF içinde ağırlıkça %10 PAN içeren bir ozelti, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 2 saat boyunca sürekli karıştırılarak hazırlanmıştır (Fallahi ve ark., 2008).

Tez alışmamızda toplayıcı plaka (kollektör) mesafesi 6; 7,5 ve 10 cm olarak çalışılmıştır. Akış hızı 0,10 ile 0,15 $\mu\text{L h}^{-1}$ olarak ayarlanmış ve %10'luk 100 ml PAN-DMF ozeltisinden EE metodu ile lif üretilmiştir. Elde edilen bu lifler üzerlerine TUBİTAK-218M332 no'lu proje kapsamında üretilip karakterize edilmiş polikarbosilan (PKS) damlatılmış ve devamında lifler 270 $^{\circ}\text{C}$ 'de fırınlama işlemine tabi tutularak çapraz bağlanmaları sağlanmıştır. Bu işlemin devamında ise çapraz bağlı lifler 1000 $^{\circ}\text{C}$ argon ortamında fırınlanarak seramikleşmeleri sağlanmıştır. Elde edilen seramiklerin analizi optik ve polarize optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşüm infrared spektroskopisi (FT-IR), X-Ray spektroskopisi ve Raman Spektroskopisi ile yapılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yar ve Parlayıcı (2022), nanolif üretimi için çizim, kalıp sentezi, faz ayrımı, iki bileşenli ekstrüzyon ve EE tekniklerinin en yaygın yöntemler olduklarını bildirmişlerdir.

Yu ve ark. (2010), çalışmalarında, PAN/DMF/H₂O çözeltilisinden EE ile lif üretimini gerçekleştirmişlerdir. PAN/DMF/ H₂O üçlü çözeltilisinin su derişimini muhafaza edildiğinde daha gözenekli liflerin elde edildiğini tespit etmişlerdir. Çözeltilerin yüzey geriliminin ve viskozitesinin, su içeriği ve polimer derişimi ile arttığını, bunun da EE ile elde edilen liflerin çapının artmasına katkıda bulunduğunu ifade etmişlerdir.

Dubal ve ark. (2023), çalışmalarında ısıl işlem proseslerinin nanoliflerin özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Daha yüksek karbon yüzdesine sahip minimum nanofiber çapı, yüzey alanını ve elektriksel iletkenliği arttırdığı ve süperkapasitör uygulaması için elektrot malzemesinin temel gereksinimi olan empedansı azalttığı için süperkapasitör uygulaması için elektrot malzemesi olarak tercih etmişlerdir.

Rysanek ve ark. (2019), iğnesiz EE metodunun, iğneli EE metoduna üstünlükleri üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında çelikten yapılmış iğnesiz tel elektrot kullanmışlardır. Yaptıkları araştırmalar ve elde ettikleri sonuçlar ışığında iğnesiz eğirme teknolojisinin daha az sıklıkta kullanıldığını ancak endüstriyel üretime imkân vermesi, büyük miktarda homojen 2D nanolifli malzemeyi çok hızlı üretmesi gibi avantajlarının olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmalarında %12'lik PAN-DMF çözeltilisi yüksek potansiyel altında iğnesiz tel eğirmeye tabi tutulmuştur.

Ji ve Zhang (2008), çalışmalarında PAN'ın mukavemet ve yüksek ısıya dayanaklılığını artırmak için silika ekleyip EE yöntemi ile lif üretmişlerdir. Çeşitli silika içeriklerine sahip PAN/silika nanoliflerin TEM analizlerini yapmışlardır. Yapılan analizlerde, silika içeriği yüksek olduğunda (örneğin, ağırlıkça %2 ve %5) liflerde düzensizlikler (boncuklu bölümler gibi) ortaya çıkmıştır. Silika içeriğinin lif çap dağılımı üzerinde etkisi olmuştur. Ayrıca elde edilen sonuçlarda saf PAN nano liflerinin ve düşük silika içerikli (yani ağırlıkça %1) kompozit nanoliflerin çap dağılımlarının nispeten dar olduğu, yüksek silika içerikli kompozit nanolifler (ör. 2 ve 5 w%) geniş elyaf çap dağılımına sahip olduğu gözlenmiştir.

Yar ve Parlayıcı (2022), nanoliflerin adsorpsiyon özellikleri üzerine çalışmışlardır. Atık su arıtımı için nano materyallerin adsorpsiyon (soğurma) performansını

iyileştirmenin önemini vurgulamışlardır. Çalışmalarında mükemmel boya kirliliği emilimi sağlayan karbon nano tüpler (CNT) ile bezenmiş elektro eğrilmiş PAN nanolif bazlı kompozit adsorbanları geliştirmişlerdir. Çalışmanın sonucunda nanoliflerin morfolojisi ve stabilitesi, çözeltide boya moleküllerinin adsorpsiyonu yoluyla daha yüksek boya giderme verimliliği sağladıkları için büyük önem taşıdığını belirtmişlerdir.

Wang ve ark. (2020), yaptıkları çalışmada farklı ağırlık oranlarına sahip selüloz asetat-poliakrilonitril (CA-PAN) nanolifli membranlar, çok sıvılı bir EE işlemiyle üretilmiştir. Amaç, CA ve PAN nano liflerinin ağırlık oranlarını değiştirerek liflerin harmanlanmasının CA-PAN kompozit nanoliflerin yüzey mikro yapısı ve özellikleri üzerindeki etkisini araştırmaktır. Yapı özellik ilişkisini incelemek için CA-PAN nanoliflerinin özellikleri, özellikle morfoloji, mekanik özellikler ve yüzey ıslanabilirliği analizleri yapılmıştır. Çalışmalarındaki nihai hedef ise potansiyel ayırma uygulamaları için iyi hidrofobikliğe ve mekanik özelliklere sahip yüksek performanslı nanolifli membranlar geliştirmek olmuştur.

Soto ve ark. (2000), dünya çapında üretilen karbon liflerinin çoğu (%90) PAN'dan ve geri kalanı fenolik, suni ipek veya zift lifleri gibi diğer ham maddelerden elde edilir. PAN lifleri suni ipek liflerinden daha pahalı olmasına rağmen, karbon verimleri suni ipek liflerinin neredeyse iki katı olduğu için yaygın olarak bir karbon lifi kaynağı olarak kullanılırlar. Zift karbon lifleri, zayıf mukavemet özelliklerine veya tekrarlanabilir özellikleri barındırmadığını bildirmişlerdir. PAN liflerinin, yüksek performanslı karbon lifi yapmak için en uygun öncüler olduğu bulunmuştur.

Wang ve ark. (2002), EE ile yüksek spesifik yüzey alanına sahip PAN nanolifler üretmişlerdir. PAN liflerinin sahip oldukları yüksek spesifik yüzey alanı nedeniyle doku mühendisliğinde, yüksek performanslı filtrelerde veya yapı iskele malzemesi olarak kullanılması beklenmektedir. Bu özellikten dolayı, kimyasal olarak emilen gazların elektrik iletkenliğini modüle ederek sensör cihazlarının üretilmesine yol açması beklenebileceğini bildirmişlerdir.

Yu ve ark. (2012), PAN-DMF ve sodyum dodesil benzen-sülfonat (SDS)'tan oluşan SDS çözeltisiyle modifiye edilmiş bir koaksiyel elektro eğirme çalışması yapmışlardır. Çalışmalarında numunelerin viskoziteleri, yüzey gerilimleri ve elektrik iletkenlikleri, SDS konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Çalışmada elde edilen sonuçlarda kılıf sıvılarındaki SDS konsantrasyonunun artmasıyla ortalama lif çapı kademeli

olarak azalmış; SDS, DMF içinde çözüldüğünde, çözeltinin iletkenliği artmış, yüzey gerilimi azalmıştır. Yapılan çalışma tek akışkanlı elektro eğirme çalışmalarından elde edilenlerle karşılaştırıldığında, mevcut değiştirilmiş işlemde elde edilen PAN nanolifler hemen hemen aynı kristalliteye sahip, ancak yüzey düzgünlüğü, nanoliflerin çapları ve boyut dağılımları açısından daha iyi kaliteye sahip olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle değiştirilmiş koaksiyel süreç, karbon nanolifler veya karbon nanotüpler için daha iyi öncüler sağlayabileceği belirtilmiştir.

Chen ve Harrison (2001)'a göre karbon lifleri genellikle yüksek mukavemet, yüksek sertlik ve hafifliğin doğal kombinasyonuna sahip olduğundan, havacılık endüstrisindeki birincil ve ikincil yapısal bileşenlerde kullanım için benzersiz niteliklere sahiptirler. Spesifik olarak, günümüz savaş uçaklarının birincil yapıları, üstün mekanik özelliklere sahip karbon lifleri üretmek için itici güç sağlayan ve son derece yüksek performanslı karbon liflerinin kullanılmasını gerektirmektedir. Çalışmalarında PAN liflerinin çekme mukavemet, elastik modül, kırılmaya karşı gerinim değeri ölçülmüştür.

Jiang ve ark. (2022), "tek kap" EE işlemi ile uzun vadeli, anti bakteriyel PAN nanolif membran (NFM) geliştirmişlerdir. PAN ve DMF çözeltisinde, gümüş-silikon dioksit nano parçacıklarını ($Ag@SiO_2$ NP'ler) silan bağlayıcı madde (APS) kullanılarak yerinde sentezleyip kararlı hale getirmişlerdir. Bu işlemin devamında [2-(metakriloloksi)-etil] trimetilamonyum klorür (MT) monomerleri bir polikuaterner amonyum tuzu (PMT) elde etmek için yerinde çapraz bağlamışlardır. Bunun sonucunda elde edilen döküm çözeltisini doğrudan elektro eğirme yoluyla $Ag@SiO_2/PMT-PAN$ nanolif membranı (NFM) imal etmek için kullanmışlardır. Çalışmalarında $Ag@SiO_2/PMT-PAN$ NFM'nin antibakteriyel aktivitesi, yeniden kullanılabilirlik, biyolojik güvenliği, sistematik ve sinerjik antibakteriyel mekanizması araştırılmıştır. $Ag@SiO_2/PMT-PAN$ NFM, *E. coli* (%99) ve *S. aureus*'a (%99) karşı mükemmel anti bakteriyel aktivite sergilemiştir.

Panapoy ve ark. (2008), EE için %9'lük PAN-DMF çözeltisi hazırlamışlar ve bu çözelti ile 17 kV'lık potansiyel, $2,17 \text{ ml h}^{-1}$ akış hızı ve 15 cm'lik jet mesafesi ile çalışmışlardır. Elde ettikleri lifleri 260 °C'de fırınlayıp çapraz bağlamışlardır. Daha sonra 800, 900 ve 1000 °C'de fırınlayarak lifleri karbonize etmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda, karbon fiber paspasların grafitik alanının ısı işlem sıcaklığıyla arttığını gözlemlemişlerdir.

Yu ve Myung (2018), karbonlu nanoliflerin, polimerik nanoliflerden daha yüksek elektriksel iletkenlik dereceleri sergilediklerini bildirmişlerdir. Karbonize hale gelmiş fırınlanmış liflerin elektriksel iletkenliği üzerine çalışmalar yapmışlardır.

Jalili ve ark. (2006), değişik potansiyellerde ve değişik PAN-DMF konsantrasyonlarında EE çalışması yapmışlardır. Bu çalışmada 10 kV'lık potansiyel altında enjektörden toplayıcı plaka doğru bir jet uzamasının başlamadığını tespit etmişlerdir. Aynı zamanda EE işlemi için en iyi çözelti konsantrasyonunun %10-15 aralığında olması gerektiğini belirtmişlerdir.

Narayan ve ark. (2022), suların arıtımı ve kirliliğinin önüne geçilmesi adına moringa olivera (MO), PAN ve DMF'den oluşan çözelti hazırlamışlardır. Moringa oliveranın sulara karışan kanserojen Kongo kırmızısı boya için adsorpsiyonu üzerine etkisini inceleyen bir çalışma yapmışlardır. MO özütü, DMF'de çözülmüş ve ardından %7'lik PAN-DMF çözeltisine katılmıştır. Elde edilen PAN/MO çözeltisinden EE yöntemi ile lif oluşturulmuştur. Elde edilen MO katkılı lifin Kongo kırmızısını adsorpladığını tespit etmişlerdir. Çalışma sonunda nanolif bazlı adsorbanların yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini ve adsorbanın 15 ila 85 ppm arasında değişen boya konsantrasyonları için %80'den fazlasını tutabildiğini ortaya koymuşlardır.

Cheng ve ark. (2013), çalışmalarında hazırladıkları PAN-DMF çözeltisine çözüldüğünde iyonlarına ayrılan elektrolitler ekleyerek EE işlemi gerçekleştirdiler. Çözeltiye eklenen iyonik elektrolitlerin çözeltinin elektrik iletkenliğini arttırdığını tespit etmişlerdir.

Methaapanon ve ark. (2020), nanolifler üzerindeki fotokatalitik etkiyi deneysel olarak tespit etmişlerdir. Bunun için esnek PAN üzerindeki çinko oksit (ZnO) fotokatalizörleri, sol-jel koaksiyel EE ile tek aşamalı biriktirme yoluyla hazırlayarak bir ZnO-poli(vinil pirolidon) (PVP) karışımı ile kaplanmış PAN polimerinden oluşan bir çekirdek/kılıf yapısı üretmişlerdir. Daha sonra PVP'yi çıkarmak ve ZnO'yu kristalleştirmek için 450 °C sıcaklığında kalsine etmişlerdir. 450 °C'de kalsinasyondan sonra, kılıftaki PVP'nin ayrıştığını, ZnO'nun kristallere dönüştüğünü ve PAN nanolifleri üzerinde kaldığını tespit ettiler. Son durumda kalsine ZnO/PAN nanolifleri esnek yapıda olduğunu ve metilen mavisi (MB) bozunması için fotokatalitik aktivite sergilediğini tespit etmişlerdir.

Fallahi ve ark. (2008), DMF içinde kütlece %10'luk bir PAN çözeltisi, 15 ve 22 kV arasında farklı voltajlarda 150, 200, 250, 300 ve 350 μLh^{-1} besleme oranlarıyla oda sıcaklığında EE çalışması yaparak lif üretmişlerdir. Çalışmalarında uygulanan voltajın jet akış hızına ve jet elektrik akımına etkisini araştırmışlardır. Değişik voltajlarda ve değişik jet akış hızını kullanmışlardır. Çalışma neticesinde kararlı ve dalgalı jet akımı şeklinde iki farklı durum tespit etmişlerdir. Uygulanan voltajın jet elektrik akımı üzerindeki etkisi, sabit bir çözelti akış hızında DMF'de kütlece %10'luk bir PAN çözeltisinin EE işlemi sırasında incelenmiştir. Sonuçlar, uygulanan voltajın artmasıyla jet akımının ve jet akış hızının arttığını göstermiştir.

Liu ve ark. (2014), yaptıkları çalışmada üç farklı çözelti ve 15; 22,5 ve 30 kV'lik voltajlarla sabit mesafe ve akış hızlarında çalışmışlardır. Kaynak-hedef mesafesini değiştirmeden, uygulanan gerilimi artırarak elektro eğrilmiş veya EE ile işlenmiş PAN nanoliflerinin çapının azaldığını bulmuşlardır. Elektrik alan yoğunluğu, yani polimer jet üzerine uygulanan itici kuvveti artırarak, çapı küçültülmüş elektro eğirme liflerinin elde edilmesini sağlamıştır. Boncuklu liflerin oluşumu da etkili bir şekilde önlenmiştir. Benzer şekilde elektrik alan yoğunluğunun artmasıyla EE ile üretilen PAN nanoliflerin kristallliği, kristal yönelimi ve mekanik performansının arttığını göstermişlerdir.

Tiyek ve Bozdoğan (2007), PAN lif üretiminde yaş çekim yöntemini kullanmışlardır. Yaş çekim yöntemi kullanıldığından bu yöntem uygun çözücü olarak dimetilasetamit(DMAc) kullanılmıştır. Çalışmalarında koagülasyon banyosunun sıcaklığını değiştirerek üretilen akrilik liflerde oluşan değişiklikler X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği ile incelenmiştir.

Basu ve ark. (2010), çeşitli EE parametrelerinin polimerik sıvının lifle dönüşme oranını ve elde edilen lif çapı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Polimerik sıvı sürekli olarak sabit bir hızda beslendiğinde, püskürtülen sıvıyı nanolifler oluşturmak için nanojetlere "tamamen" dönüştürmek için minimum EE voltajının (MEV) uygulanmasının gerekli olduğu bulunmuştur. MEV'nin önemi, sistem tarafından kullanılan elektrik enerjisinin bir ölçüsü olan MEV'nin karesinin, EE işlemi sırasında lif yüzey alanının oluşum hızı ile doğru orantılı olduğunu ortaya koymuşlardır. Öte yandan, nanoliflere tam dönüşüm elde etmek için gerekli olan MEV'nin, eğirme parametrelerine güçlü bir şekilde bağlı olduğunu tespit etmişlerdir.

Hu ve ark. (2020), SiC sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı ev ve askeri kullanımlarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Yaptıkları araştırmalarda SiC elyaflarının üretim prosesleri çalışmışlardır. Polikarbosilan (PKS), C₈H₁₀ ve N,N-dimetil formamid (DMF) çözücü içinde çözünmüş ve PKS lifleri EE ile üretilmiştir. PKS liflerinden β-SiC seramik lif üretmek üzere bir kürlenme işlemi ve sonrasında N₂ gazı altında 1200 °C'de 2 saatlik kalsinasyon yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada, derişimin, çözücü oranının ve uygulanan potansiyelin EE ile üretilen lifin morfolojisi üzerindeki etkisini araştırmak için süreç parametreleri olarak tanımlanmıştır. Belirlenen parametreler: 1,0 g/ml PKS (DMF'de), 25 kV EE voltajı, 1,0 ml/sa püskürtme hızı ve 15 cm plaka mesajesi. SEM analizleri ile PKS lifinin çapını 1,0 µm ve her β-SiC fiberinin çapını ise 0,8 µm olarak belirlemişlerdir.

Yao ve ark. (2019), ultra ince SiC liflerinin yüksek sıcaklık kararlılığını oksidatif kürlenme altında çalışmışlardır. Kararlılığın büyük miktarda oksijen ile sınırlı olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada, PKS ve divinil dimetilsilanın 320 °C'de tepkimeleri ile vinil modifiye polikarbosilan (Vi-PCS) sentezlenmişlerdir. EE ile yapılan ultra ince Vi-PCS lifleri, normal atmosferde 320 °C'de kürlenmeleri sonrasında bir hidrosililasyon tepkimesi başlatmışlardır. 1200 °C'de sıcaklıkta inert atmosferde fırınlamaya devam edilmiş ve 1,6-2,5 µm çaplarında ve kütlece %4,64 düşük oksijen içeriğine sahip ultra ince SiC lifler üretilmiştir. Lifler, SiC_xO_y fazındaki oksijen oranındaki önemli azalma nedeniyle pürüzsüz yüzey morfolojilerini ve 1700 °C' ye kadar esnekliklerini koruduğunu görmüşlerdir.

Setiawan ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada PKS liflerini EE ile üretmişler ve sonrasında ısıl işlem ve elektron ışını kürlenmesi ile işlemişlerdir. PKS polimerinin EE işlemi için belirlenen parametreler şunlardır; PKS derişimi 1,2 g/ml, çözelti bileşimi %30 N,N-dimetilformamid (DMF)/%70 toluen, uygulanan gerilim 10 kV olarak belirlenmiştir. Üretilen liflerin ortalama çapı ~8 µm olarak belirlenmiştir. Daha sonra PKS lifleri, 200 °C'de çeşitli sürelerde (1; 1,5 ve 2 saat) termal kürlenmiş, çeşitli dozlarda (yaklaşık 23, 139, 231, 324, 509 ve 787 kGy) ışın kürlenmesi uygulanmıştır. Kürlenme işleminden sonra elde edilen PKS liflerinin yapısal değişiklikleri FT-IR ile analiz edilmiştir. Termal işlemle kürlenmiş liflerin oksidasyon kürlenme gösterdiği ve elektron ışını ile kürlenmiş liflerin oksidasyon olmadan kürlenme gösterdiği bildirilmiştir. Elektron ışını ile kürlenmiş liflerin daha kırılkan olduğu bildirilmiştir.

Setiawan ve ark. (2014), çalışmalarında polikarbosilan (PKS) lifleri, toluen ve N,N-dimetilformamid (DMF) karışımında hazırladıkları çözeltilerden yapmışlardır. Toluen ve N,N-dimetilformamid (DMF) içinde çözülmüş 1,2 g/ml derişimindeki PKS polimerleri, ortam sıcaklığında 24 saat hafifçe karıştırıldı. DMF ile toluen karışımı %22, %24, %26, %28 ve %30 oranlarında hazırlanmıştır. Dikey bir EE setinde, çözelti bir cam şırınga ile 6-gauge (0,5 mm iç çap) paslanmaz çelik iğnenin ucuna iletilmektedir. Toplayıcı plaka mesafesi 100 mm ve uygulanan gerilim 10 kV olarak uygulanmıştır. Alüminyum folyo ile sarılmış 100 mm x 100 mm boyutlarında paslanmaz çelik levha kollektör kullanılmıştır. EE ile üretilmiş lifler, 200°C sıcaklıkta (2°C/dk), 1 saat, 1,5 saat ve 2 saat kürlenmiştir. %30 DMF konsantrasyonuna sahip lifler de inert atmosferde 1000 °C'de 3 saat boyunca fırınlanmıştır. FT-IR spektroskopisi ve SEM-EDS ile analizleri yapılmıştır. Çözücünün polaritesini arttırmak için DMF ilavesinin gerektiği bildirilmiştir. Çözücü karışımını buharlaştırmak ve öncekinden daha güçlü lifler elde etmek için 200 °C'de kürlenme yapılmıştır. En küçük PKS lif ortalama çapı 4,81 µm, en büyük çap ise 14,22 µm olarak elde edilmiştir.

Ye ve ark. (2014), SiC/ZrC/C ultra-ince kompozit lifler, polikarbosilan ve polizirkonoksan çözeltilerinden EE yöntemi ile elde edilen liflerin yüksek sıcaklıkta piroliz işlemiyle üretilmiştir. Piroliz işlemi sırasında faz geçişleri araştırılmıştır. Yapılan çalışmada polikarbosilanın amorf SiC ve ekstra karbona dönüştüğü, polizirkonoksan polimerinin ise 1200 °C'de t- ZrO₂'ye dönüştüğünü ortaya çıkıştır. Karbotermal indirgeme işlemi sırasında açığa çıkan karbon dioksit, seramik liflerin mezogözenekli yapı oluşturmaya neden olduğu görülmüştür.

Schulz ve ark. (2010), bu çalışmada amorf silisyum nanotelleri (a-SiNW'ler) üretmişlerdir. Bunun için, toluen içinde PMMA ile karıştırılmış sikloheksasilan (Si₆H₁₂) çözeltilerinden EE ile hazırlamışlardır. Üretilen bu liflerin çaplarının yaklaşık 50-2000 nm arasında değiştiğini bildirmişlerdir. a-SiNW'ler Raman spektroskopisi ile analiz edilmişlerdir.

Shin ve ark. (2008), bir SiC lifli ağı, polikarbosilan (PKS) çözeltilerinin EE işlemi sonrası 1000-1400 °C'de ısıtma işlemi ile hazırlamışlardır. Homojen bir seramik ağı elde etmek için optimizasyon yapmışlardır. %30 DMF / %70 toluen çözücü karışımı ve 20 kV'dan yüksek bir gerilim ile 1,3 g/ml derişiminde PKS çözeltilerinin optimum koşulları sağladığını bildirmişlerdir. 1 ile 3 nm arasında çaplarda liflere sahip tek tip bir SiC ağı

elde edildiğini bildirmişlerdir. Bunu, FE-SEM, FT-IR, XRD ve SEM ile karakterize etmişlerdir.

Uyar ve ark. (2009), β - siklodektrin (β -CD) içeren polistiren (PS) nanolifleri, EE yöntemi ile fonksiyonel lifli nanoağlar geliştirmişlerdir. PS ve β -CD çözelti derişiminin optimizasyonu ile boncuksuz lifler üretmeyi başarmışlardır. β -CD ve PS'nin DMF'de çözeltilerini hazırlamışlardır. PS derişimini %10 ile %25 (m/v) olacak şekilde ve β -CD derişimini %1 ile %50 (m/m) arasında olacak şekilde hazırlamışlardır. β -CD eklenmesi ile elde edilen PS/ β -CD çözeltilisinin daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu ve bunun bir sonucu olarak daha düşük polimer derişimlerinde bile boncuksuz PS liflerinin üretiminin yapılabildiğini bildirmişlerdir. Üretilen bu liflerin morfolojisi TEM ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Çalışmalarında termogravimetrik analiz (TGA) ve doğrudan girişli piroliz kütle spektroskopisi (DP-MS) analiz yöntemlerini de kullanılmıştır. Özellikle DP-MS analizi ile PS liflerinde β -CD'nin varlığını doğrulamışlardır. Fiberlerin X-ışını kırınımı (XRD) spektrumları ile β -CD moleküllerinin, %40 (m/m) β -CD oranda eklenmesine kadar herhangi bir fazla ayrılmış kristal kümeler olmaksızın PS ağı içerisinde dağıldığını göstermişlerdir. Ayrıca, FT-IR spektroskopisi analizleri β -CD moleküllerinin PS fiber matrisi içinde bulunduğunu göstermiştir. Ayrıca, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), TOF-SIMS ve termogravimetrik analiz (TGA) kullanarak PS liflerinde β -CD'nin varlığı ve dolayısı ile etkisini incelemişlerdir.

Uyar ve ark. (2009), EE tekniği ile üç çeşit CD bağlı poli(metil metakrilat) (PMMA) nanoliflerin (CD-IC'ler) üretimi ve bunların mentol adsorpsiyonu üzerine çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışmada, siklodektrin (CD-IC'ler) içeren PMMA komplekslerin EE ile üretimini bildirmişlerdir. Bu CD-IC ile fonksiyonelleştirilmiş PMMA nanoliflerden, yüksek sıcaklık kararlılığına sahip kokular/tatlar içeren fonksiyonel nanolifler elde etmek amacıyla geliştirilmişlerdir. Çalışmada mentol model koku/tat malzemesi olarak kullanılmıştır. Öncelikle PMMA nanofiberleri, üç tip CD: α -CD, β -CD ve γ -CD kullanılarak EE ile lif üretimlerini çalışmışlardır. Daha sonra bu lifler mentol buharına maruz bırakılarak CD-mentol-IC kompleksleri elde edilebildiği çeşitli analizlerle gösterilmiştir. Bunun için doğrudan girişli piroliz kütle spektroskopisi (DP-MS) çalışmaları yapılmış ve mentolün ısıl buharlaşmasının PMMA/CD-mentol-IC kompleksi için çok yüksek ve geniş bir sıcaklık aralığında (100–355°C) meydana

geldiğini göstermişlerdir. Bu, mentolün CD ile kompleksleşebildiğini göstermiştir. Ayrıca, CD halkalarının iç iç çapları α -CD< β -CD< γ -CD sırasına göre arttıkça, mentolün ısı kararlılığının daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğini, sonuç olarak mentol ile CD iç boşluğu arasındaki etkileşim gücünün bu sırayla olabileceğini bildirmişlerdir.

Zhang ve ark. (2009), EE tekniği ile nanogözenekli yapılar barındıran PAN ve karbon nanoliflerinin üretilebileceğini göstermişlerdir. Gözenekli PAN nanoliflerinin üretimi için iki polimer kullanmışlardır, PAN ve poli(vinil pirolidon) (PVP) polimerlerini. PAN ve PVP'den oluşan çözeltilerin EE yöntemi ile iki bileşenli nanolifleri hazırlanıp sonra PVP su ile çözülerek liften ayrılması sağlanmıştır. Çalışmada PAN/PVP oranının PAN nanoliflerinin gözenek boyutuna ve gözenek dağılımına kontrolünü amaçlamışlardır. Daha sonra bu gözenekli PAN nanolifleri fırınlanarak ısı işleme tabi tutulmuş ve böylece nanogözenekli yapılara sahip karbon nanolifleri başarı ile üretilmiştir.

Shawon ve Sung (2004), yaptıkları çalışmada nanometre ölçekte lifler elde etmek EE yöntemi kullanmışlardır. Bunun için tetrahidrofur (THF) ve DMF çözücü karışımlarında çözülmüş polikarbonat çözeltileri kullanılmıştır. Çözücü karışımlarının lif morfolojisi üzerine önemli bir etkisinin olduğunu bildirmişlerdir. Çözücü karışımlarında THF oranı arttıkça (THF: DMF'nin 60:40, 70:30 oranlarında olduğu gibi) liflerin daha mukavemetli ağ oluşturduklarını bildirmişlerdir. Uygulanan gerilimin, çözelti viskozite ve yüzey geriliminin lif morfolojisi ve boncuk oluşumuna etkilerinin olduğunu bildirmişlerdir.

Ma v.d. (2008), gözenekli ultra ince nanoliflerin hazırlanması için EE yöntemini kullanmışlardır. Bunun için kolay bir yöntem önermişlerdir. Çalışmaları sonucunda PAN/NaHCO₃ kompozit nanolifler üretebilmişlerdir. NaHCO₃ içeren lifler hidroklorik asit (kütlece %10) çözeltisi kullanarak seçici bir çözünme ve tepkime yoluyla uzaklaştırmışlardır. PAN liflerinden NaHCO₃ tuzunun uzaklaştırılması ile yüksek oranda gözenekli yüzeyler üretilbildiği gösterilmiştir. Nanoliflerin yapısını FT-IR, XRD ve TGA ile karakterize etmişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar ve malzemeler aşağıda verilmiştir.

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar:

PAN (Biosynth, CAS: 25014-41-9, (Mw:150000 g/mol), DMF (Merck, CAS: 75–12–7), poli(metilsilin) (PMSi), triklor-[4-(klormetil)fenil]silan, metil triklorosilan, dimetoksietan (DME), kloroform, aseton, hekzan, argon gazı (Ar), aseton, distile su.

3.1.2. Cihazlar ve Diğer Malzemeler:

Santrifüj cihazı, tüp fırın (TF), manyetik karıştırıcı, hassas terazi, kurutma makinesi, çelik ve bakır elektrotlar, doğru akım güç kaynağı (DC), yüksek voltaj güç kaynağı, tek bölmeli elektroliz hücresi, 250 ml ve 500 ml cam balon, geri soğutucu, tek şırınga pompası, 5 ml cam şırınga, paslanmaz çelik iğne (21G x 1 ½’’0,80x38mm), deney tüpleri, mezürler, neşter, termometre ve asetat kalemi.

3.1.3. Elektro Eğirme (EE) Düzenegi:

Tez çalışmasında lif üretimi için kullanılan düzenektir (Şekil 3.1). Elektro eğirme (EE) düzenegi, yüksek potansiyel güç kaynağı, toplayıcı plaka (kollektör), jet akım ayarlayıcı pompa, paslanmaz çelik uçlu enjektör, bağlantı kabloları ve yalıtkan levhalardan oluşmaktadır.



Şekil 3.1. Tez çalışmasında kullanılan EE düzeneği

Bu düzende lif üretim süreci şu şekilde olmaktadır:

- 1) Hesaplamalar, ölçümler yapılır. Çözeltiler hazırlanır ve manyetik karıştırıcı ile çözelti iyice karışacak şekilde karışmaya bırakılır.
- 2) EE işlemine geçilir.
- 3) Paslanmaz çelik uçlu şırıngaya polimer çözeltisinin alınır ve şırınga jet akış cihazına bağlanır ve jet akış hızı ($\mu\text{L h}^{-1}$) ayarlanır.
- 4) Yüksek voltajlı güç elektrotu paslanmaz çelik iğneye tutturulur.
- 5) Toplayıcı plaka yüzeyi alüminyum folyo ile kaplanır ve amaca uygun mesafeye yerleştirilir.
- 6) Topraklama kablosu toplayıcı plakaya bağlanır.
- 7) Jet akışı ve güç kaynağı açılır ve lif üretimi başlar.

Çelik şırınga jetinden belli bir akış hızında çıkan damla şeklindeki polimer yüksek gerilim sayesinde uzar, yapıca değişir ve toplayıcı plaka üzerinde lif olarak birikir. Plaka üzerinde biriken lif, hassas bir şekilde el değmeden plakadan alınır ve vakum etüvüne alınır. Vakum etüvünde bir gece bekletildikten sonra lifin optik görüntüleme analizleri yapılır, yapısı incelenir ve tüp fırında fırınlama işlemlerine geçilir.

3.2. Yöntem

3.2.1. PKS ve PMSi Polimerlerinin Üretimi

Çalışmamızda polimerik öncüller elektrokimyasal yöntemle önceki çalışmalarda olduğu gibi metil triklorosilan ve triklor [4-(klormetil)fenil] silan kullanılarak, 8V potansiyel altında sentezlenmiştir. Metil triklorosilan monomerinden poli(metilsilin) (PMSi) ve triklor[4-(klormetil)fenil] monomerinden polikarbosilan (PKS) polimerleri proje amacı ve çalışma planına göre sentezlenmiştir. PKS polimeri TÜBİTAK 218M332 no'lu proje kapsamında sentezlenip karakterize edilmiştir. Bu nedenle bu çalışma, üretilen PKS polimerinin uygulamaları üzerine tasarlanıp yapılmıştır. Tez kapsamında PMSi ve PKS polimerlerinden EE ile lif üretme çalışmaları yapılmıştır.

3.2.2. Elektro Eğirme (EE) Tekniği ile Lif Üretimi

EE işlemi için tezin amacına uygun olarak satın alınan PAN ve dimetilformamid (DMF), standart paslanmaz çelik uçlu şırınga, yüksek voltajlı güç kaynağı, çözeltinin aktarılması için otomatik pompa, toplayıcı plaka ve doğru akım güç (DC) kaynağı, alüminyum folyo, beher, dereceli silindir, ependorf, neşter, metre, asetat kalemi kullanılmıştır. EE işlemi yüksek voltajlarda gerçekleştiğinden gerekli güvenlik önlemleri alınmış ve işlem sırasında güvenlik kurallarına uyulmuştur.

Tez projesinin amaç ve hedefleri doğrultusunda öncelikle satın alınmış PAN polimerinden EE yöntemi ile lif üretimi için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bunun için PAN polimerinin kütlece %10,0 (w/w)' luk 100 ml çözeltisi PAN'ın DMF içerisinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. EE ile lif üretiminde optimizasyon çalışmaları yapılırken bu stok çözelti kullanılmıştır. Çözelti manyetik karıştırıcı ile 2 saat sürekli karıştırılmış, PAN'ın DMF içerisinde tamamen çözünmesi sağlanmıştır.

EE çalışmaları, tezin amacına uygun çalışma planı temel alınarak bağımsız değişkenler akış hızı, potansiyel ve kollektör mesafesi belirlenmiştir ve bu çerçevede çalışmalar yapılmıştır. EE çalışmamızda kollektör mesafesi 6; 7,5 ve 10 cm olarak üç farklı mesafede çalışılmıştır. Akış hızı 0,10 ve 0,15 μLh^{-1} hızlarında iki farklı hızda çalışılmıştır. Lif üretimi 2 ayrı potansiyelde 13,0 ile 15,0 kV' de çalışılmıştır. Akış hızı,

mesafe ve uygulanan gerilimin ayarlanması ile EE çalışmaları için tezin amacına uygun optimum koşullar belirlenmiştir. Bu çalışmalar tez içerisinde çizelgeler halinde verilmiştir (Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2).

Çizelge 3.1. 13,0 kV potansiyel uygulanarak yapılan lif üretme çalışmalarının EE deney ayrıntıları

Örnek Kodu	Uygulanan Potansiyel (kV)	Akış Hızı ($\mu\text{l h}^{-1}$)	Mesafe (cm)
PAN-111	13,0	0,10	6,0
PAN-112	13,0	0,10	7,5
PAN-113	13,0	0,10	10,0
PAN-121	13,0	0,15	6,0
PAN-122	13,0	0,15	7,5
PAN-123	13,0	0,15	10,0

Çizelge 3.2. 15,0 kV potansiyel uygulanarak yapılan lif üretme çalışmalarının EE deney ayrıntıları

Örnek Kodu	Uygulanan Potansiyel (kV)	Akış Hızı ($\mu\text{l h}^{-1}$)	Mesafe (cm)
PAN-211	15,0	0,10	6,0
PAN-212	15,0	0,10	7,5
PAN-213	15,0	0,10	10,0
PAN-221	15,0	0,15	6,0
PAN-222	15,0	0,15	7,5
PAN-223	15,0	0,15	10,0

Laboatuvarda yapılan EE işlemleri çizelge 3.1 ve çizelge 3.2’de verilen değerlere bağlı kalınarak yapılmıştır. laboratuvar çalışma koşullarında yani ~ 25 °C sıcaklığında yürütülmüştür. Tezin amacına uygun lif üretimi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. EE işlemi ile elde edilen liflerin dijital fotoğraf görüntüsü

Elektrospinning, polimerik bir sıvı üzerinde elektrostatik kuvvetlerin yardımıyla lif oluşumu işlemidir. Normalde, çoğunlukla polimer çözeltisi formundaki polimerik sıvının, iğne tipi bir düzeden yavaşça dışarı pompalandığı bir düzenekte gerçekleştirilir. Polimer çözeltisi itildiğinde iğnenin çıkışında birikir. İğne, yüksek voltaj kaynağı kullanılarak iletimle şarj edilir. Toplayıcı adı verilen topraklanmış veya zıt yüklü bir karşı elektrot, iğneden belli bir mesafeye yerleştirilir. Yüklü polimerik sıvı, elektrostatik alan boyunca hareket etme kuvvetine maruz kalır. Damlacık üzerine etki eden elektrostatik kuvvet, bir veya daha fazla Taylor konisini damlacıktan uzaklaştırır ve bu da polimerik sıvıyı damlacıktan boşaltır. Yüklü polimerik akışkanın elektrik alanı yönünde hızlanması akışkanı uzatır ve böler. Dönen jetler toplayıcıya doğru hareket ettikçe katılır ve ince nano liflerden oluşan bir ağ halinde birikir (Basu ve ark., 2011).

EE sürecinde tüm malzemeler (enjektör, enjektör ucu, düzeneğin yapısı vs.) kontrol değişkeni olarak sabit tutulmuştur. EE sonucu elde edilen lifler vakum etüvünde 25 °C sıcaklıkta kurumak üzere 24 saat bekletilmiştir. Vakum etüvünde 24 saat bekletilen liflerin 270 °C sıcaklıkta hava ortamında çapraz bağlanması sağlanmıştır. Daha sonra seramik üretimi için 1000 °C Ar gazı altında fırınlamaya tabi tutulmuştur. Bunun için, tezin amacına uygun üretilen PKS ve PMSi polimerleri PAN lifleri üzerine damlatılarak

PAN lifleri 270 °C 'de hava ortamında ve 1000 °C 'de Ar gazı altında fırınlamaya tabi tutulmuştur.

Üretilen PKS ve PMSi polimerleri uygun koşullarda saklanmıştır. EE ile üretilen lifler üzerine kontrollü damlatma sağlayabilmek için dijital ayarlanabilir mikropipet kullanılmıştır. Her işlem sonunda liflerin tartımları alınmış, liflerin toplayıcı plaka üzerinde toplanma şekli incelenmiş, liflerde gözlenen fizyolojik ve morfolojik değişimler dijital fotoğraf olarak kayıt altına alınmıştır.

3.2.3. PAN Liflerinin Tüp Fırında (TF) Isıl İşlenmeleri

EE ile yapılan çalışmalarda elde edilen lifler hassas bir biçimde toplayıcı plaka üzerinden el değmeden alınmıştır. Toplayıcı plaka üzerinden ayrılan bu lifler 24 saat boyunca vakum etüvünde bekletilmiştir. Bir gün bekletildikten sonra optik ve polarize optik mikroskop ile analizleri yapılmıştır. Ardından liflerin ısıl işlenmesine geçilmiştir. Öncelikle liflerin 270 °C sıcaklıkta hava ortamında 60 dakika fırınlanarak çapraz bağlanmaları sağlanmıştır (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. PAN polimerlerinin çapraz bağlanması için (XPAN) hava ortamında yapılan fırınlama çalışmalarının deney ayrıntıları

Örnek Kodu	Tüp Fırın Sıcaklığı(°C)	Fırınlama Süresi (dak.)	Verim (%)
XPAN-211	270	60	92
XPAN-212	270	60	77
XPAN-213	270	60	84
XPAN-221	270	60	87
XPAN-222	270	60	92
XPAN-223	270	60	90

Çapraz bağlı bu malzemeler XPAN olarak kodlanmıştır. Daha sonra XPAN örneklerinden bazıları seçilerek Ar gazı altında seramik ve karbon lif üretimi için TF'de 1000 °C'de Ar gazı altında fırınlamaya tabi tutulmuştur. 1000 °C'de Ar gazı altında

fırlanan bu seramik lifler SXPAN olarak kodlanmıştır. Bu çalışmanın ayrıntıları izelge 3.4'te verilmiştir. Her fırlamanın sonunda elde edilen seramikler çalışma planındaki adlarıyla ependorflara kodlanarak alınmış ve diğer analiz işlemleri için hazır hale getirilmiştir.

Çizelge 3.4. XPAN polimerlerinin Ar gazı ortamında yapılan (SXPAN) fırlama çalışmalarının deney ayrıntıları

rnek Kodu	Tüp Fırın Sıcaklığı(°C)	Fırlama Süresi (dak.)	Verim (%)
SXPAN-211	1000	60	90
SXPAN-212	1000	60	75
SXPAN-213	1000	60	82
SXPAN-221	1000	60	85
SXPAN-222	1000	60	89
SXPAN-223	1000	60	88

Optimum retim koşulları belirlenmiş PAN liflerinden seramik etimi yapılmıştır. Hazırlanan lifler bir gece vakum etüvünde bekletilip çözücü uçurulduktan sonra tartımları alınarak alümina küvetlerde TF içerisine yerleştirilmiştir.

Fırın yapılacak işleme bağlı olarak programlama yapılmış ve tüp fırın programı çalıştırılarak fırlama işlemi başlatılmıştır. Her fırlama işleminin öncesinde ve sonrasında hassas tartımlar yapılarak verim hesapları yapılmıştır.

PAN liflerinin fırlama öncesi görünümü şekil 3.3'te, 270 °C hava ortamında fırlama sonrası liflerin (XPAN) görünümü şekil 3.4'te, 1000 °C'de Ar gazı altında fırlama sonrası seramiklerin (SXPAN) son durumu ise şekil 3.5'te verilmiştir.

Argon gazı ortamında yapılan fırlamalarda argon gazı tp fırına kontrollü şekilde verilmiştir. Fırın sıcaklığı 30 °C altına inmeden fırın içerisindeki seramiklerin çıkarılmamasına zen gösterilmiştir.



Şekil 3.3. PAN liflerinin 270 °C fırınlama öncesi dijital fotoğrafları



Şekil 3.4. PAN liflerinin 270 °C fırınlanması sonrası (XPAN) dijital fotoğrafları



Şekil 3.5. PAN liflerinin 1000 °C Ar gazı atmosferinde fırınlanması sonrası (SXPAN) dijital fotoğrafları

PAN lifleri üzerine PKS polimeri damlatılmış ve üzeri bu öncüllerle kaplanmıştır. PKS kaplı PAN liflerinin 270 °C’de hava ortamında fırınlandıktan sonraki kodu XPKS, 1000 °C Ar gazı altında fırınlama sonrası kodu SXPKS olarak kodlanmıştır. PKS polimeri ile kaplı PAN liflerinin 270 °C fırınlama öncesi görünümü Şekil 3.6’da, 270 °C fırınlama sonrası PKS kaplı liflerin (XPKS) durumu Şekil 3.7’de, 1000 °C’de Ar gazı altında fırınlama sonrası seramiklerin (SXPKS) son durumu ise Şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.6. PKS polimeri ile kaplanmış PAN liflerinin dijital fotoğrafları



Şekil 3.7. PKS polimeri ile kaplı PAN liflerinin 270 °C fırınlanması sonrası (XPKS) dijital fotoğrafları



Şekil 3.8. PKS polimeri ile kaplı PAN liflerinin 1000 °C sıcaklıkta Ar gazı atmosferinde fırınlanması sonrası (SXPKS) dijital fotoğrafları

PAN lifleri üzerine PMSi polimeri damlatılmış ve üzeri kaplanmıştır. PMSi kaplı PAN liflerinin 270 °C'de hava ortamında fırınlandıktan sonraki kodu XPM, 1000 °C Ar gazı altında fırınlama sonrası kodu SXPM olarak kodlanmıştır. PMSi polimeri ile kaplanmış PAN liflerinin 270 °C'de fırınlama öncesi görünümü Şekil 3.9'da, 270 °C fırınlama sonrası görünümü Şekil 3.10'da, 1000 °C'de Ar gazı altında fırınlama sonrası durumu ise Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.9. PMSi polimeri ile kaplanmış PAN liflerinin dijital fotoğrafları



Şekil 3.10. PMSi polimeri ile kaplı PAN liflerinin 270 °C fırınlanması sonrası (XPM) dijital fotoğrafları

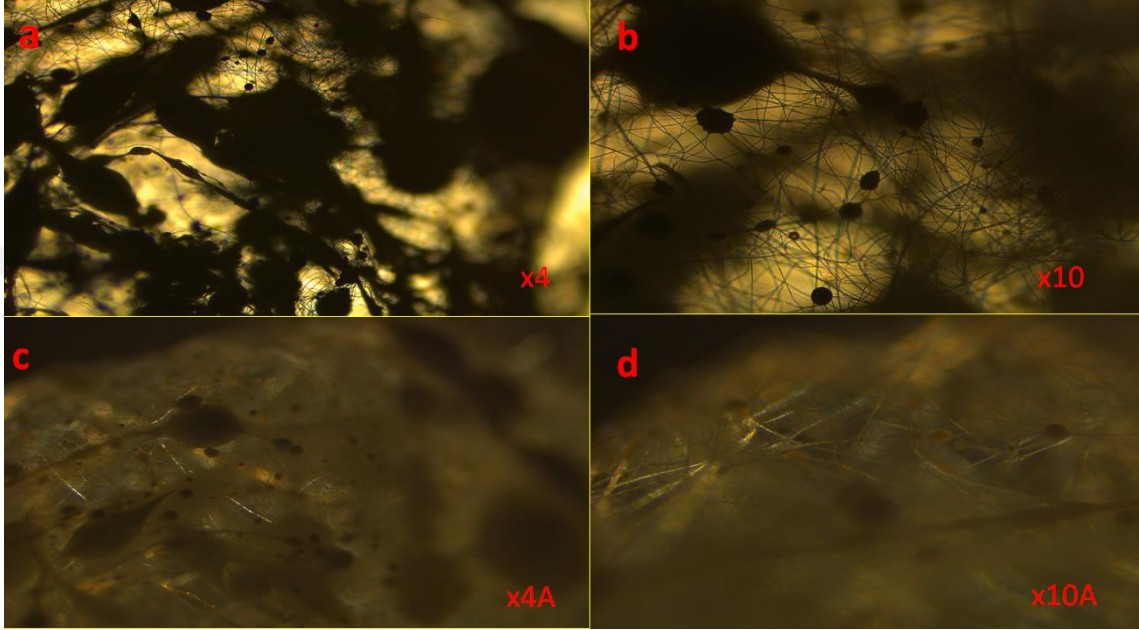


Şekil 3.11. PMSi polimeri ile kaplanmış PAN liflerinin 1000 °C argon altında fırınlanması sonrası (SXPM) dijital fotoğrafları

PKS polimeri ile kaplanmış PAN liflerindeki fırınlama sonrası fiziksel değişimleri kayıt altına alınmıştır.

3.2.4. PAN Liflerinin Optik Görüntüleme Analizleri

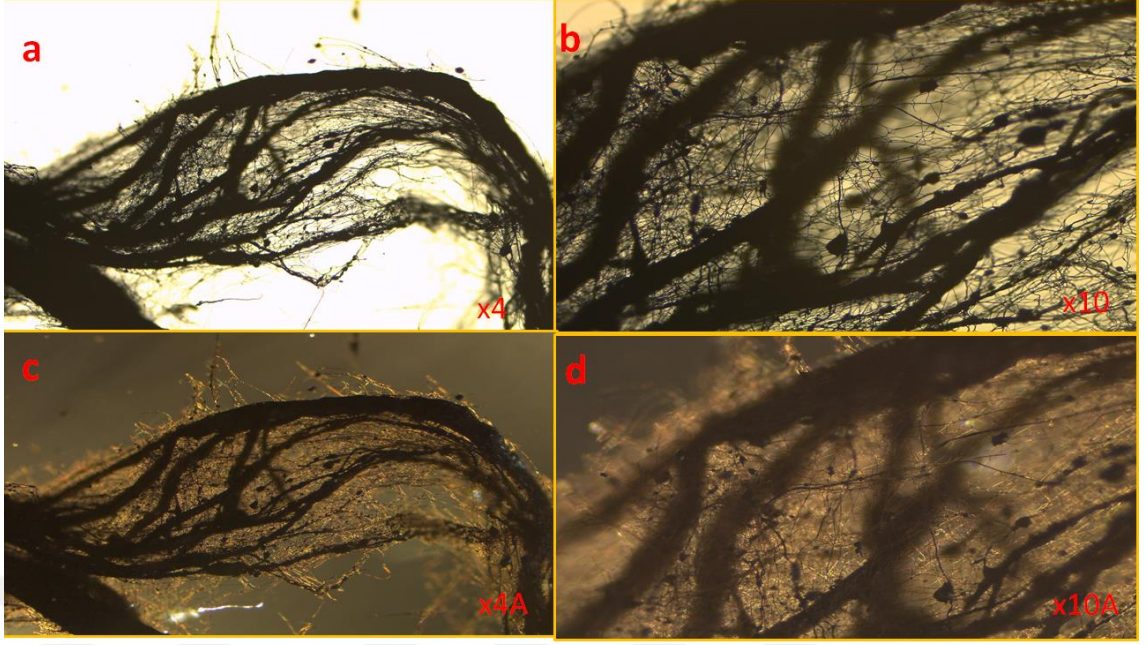
PAN ile yapılan EE çalışmaları planlandığı şekli ile yapılmıştır. Daha önce paylaşılan Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de çalışma ayrıntıları verilen örneklerden başarı ile lif üretimi yapıldığı mikroskoplar ile görülmüştür(Şekil 3.12.).



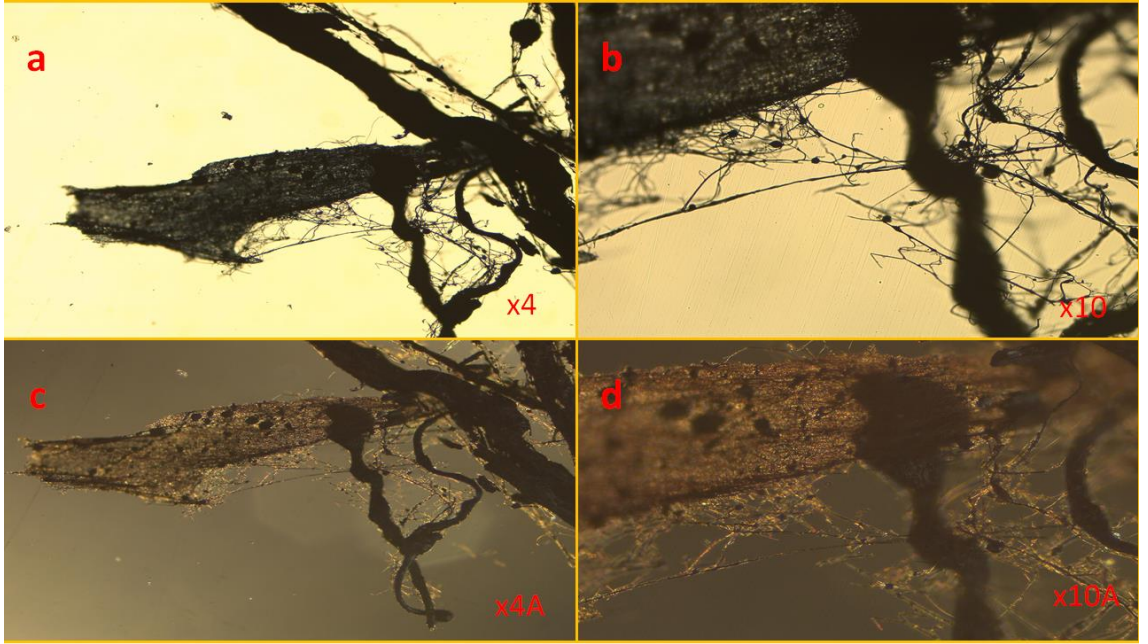
Şekil 3.12. Çizelge 3.1’de verilen koşullarda oda sıcaklığında EE yöntemi ile üretilen PAN-113 kodlu lif örneklerinin sırasıyla optik (a,b) ve polarize (c,d) optik mikroskop görüntüleri

Büyütme oranları x4 ve x10 olarak kodlanmış örnekler optik mikroskop ile kaydedilmiş görüntülerdir. Polarize optik mikroskopla yapılan analizlerde ise örnek objektif büyütme kodları x4A ve x10A olarak belirlenmiştir. EE yöntemi ile üretilen malzemelerin optik ve polarize optik mikroskop görüntüleme çalışmalarında lifli yapısı ortaya konmuştur. Optik ve polarize optik mikroskoplarla incelenen liflerdeki morfolojik zenginlik dikkat çekmektedir.

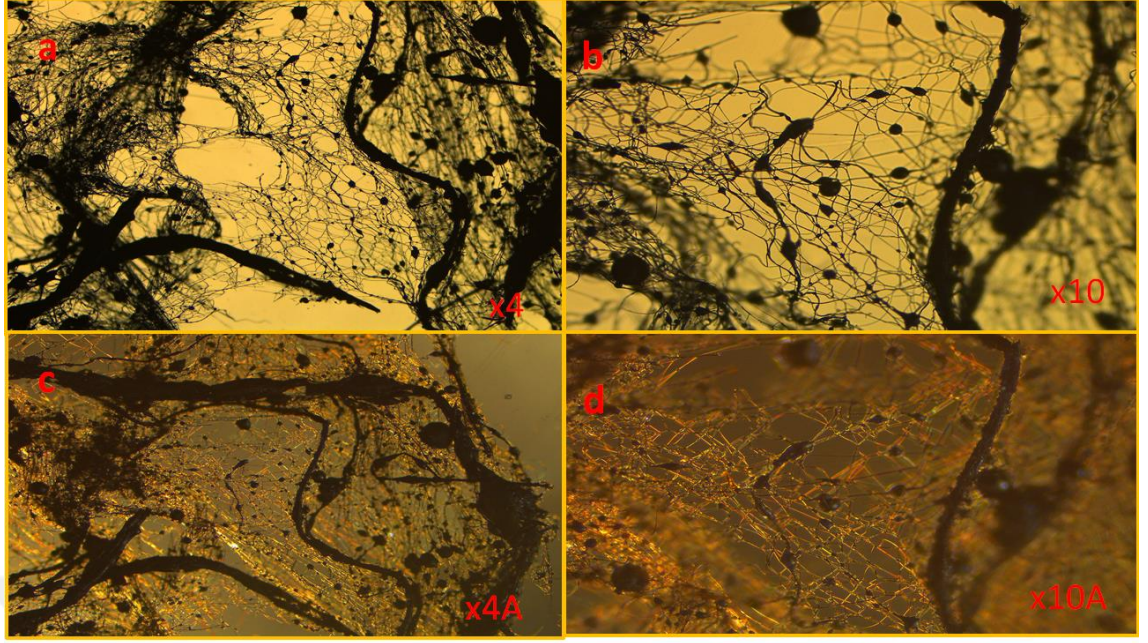
Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de çalışma ayrıntıları esasında değişik akış hızları ve farklı gerilimlerde üretilen liflerin optik ve polarize optik mikroskop analizleri ile PKS ve PMSi damlatılarak üretilen seramik liflerin optik ve polarize optik mikroskop analizleri aşağıda verilmiştir (Şekil 3.13-Şekil 3.18.).



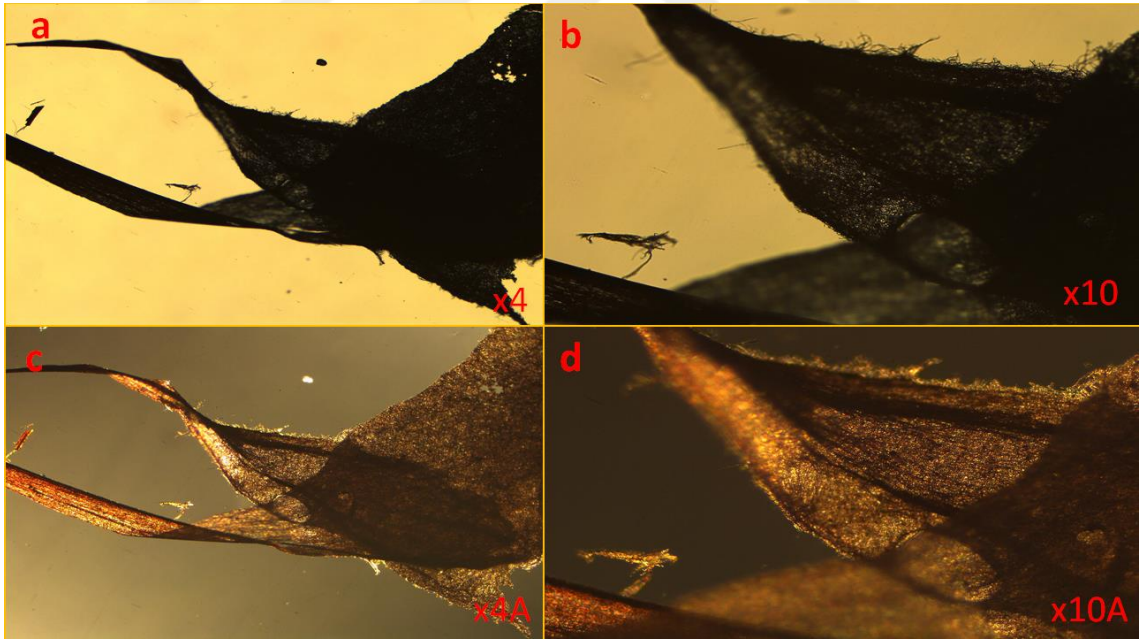
Şekil 3.13. Çizelge 3.1’de verilen koşullarda $0,10 \mu\text{L h}^{-1}$ jet akış hızında ve 13 kV potansiyelde EE ile üretilen ve $270 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de hava ortamında fırınlanmış XPAN-111 kodlu lif örneklerinin sırasıyla optik (a,b) ve polarize (c,d) optik mikroskop görüntüleri



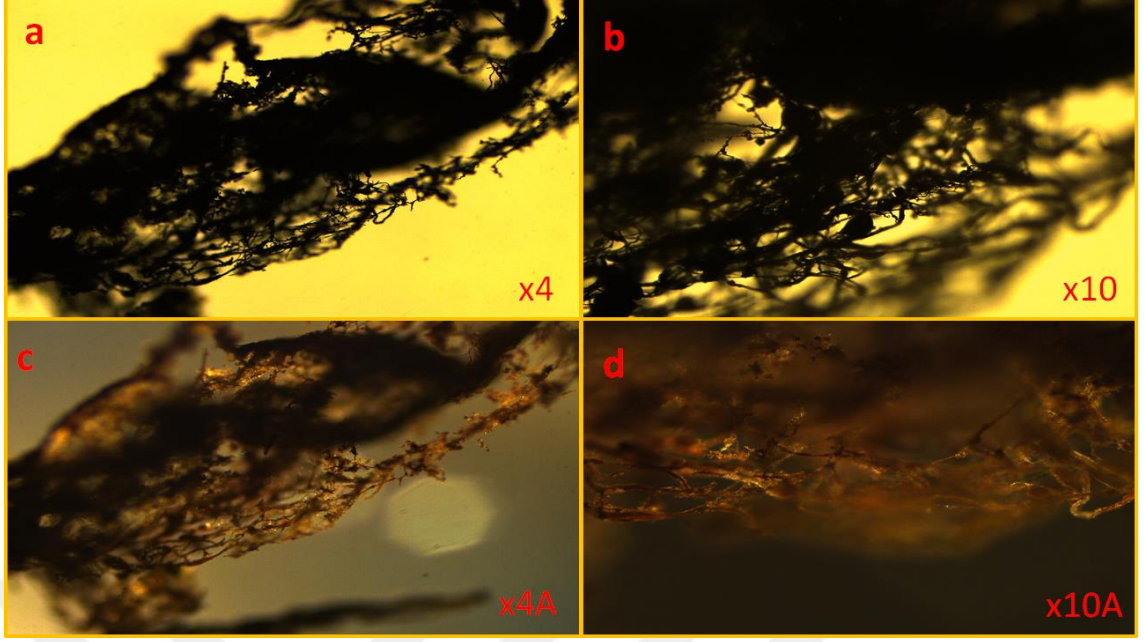
Şekil 3.14. Çizelge 3.1’de verilen koşullarda $0,15 \mu\text{L h}^{-1}$ jet akış hızında ve 13 kV potansiyelde EE ile üretilen ve $270 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de hava ortamında fırınlanmış XPAN-121 kodlu lif örneklerinin sırasıyla optik (a,b) ve polarize (c,d) optik mikroskop görüntüleri



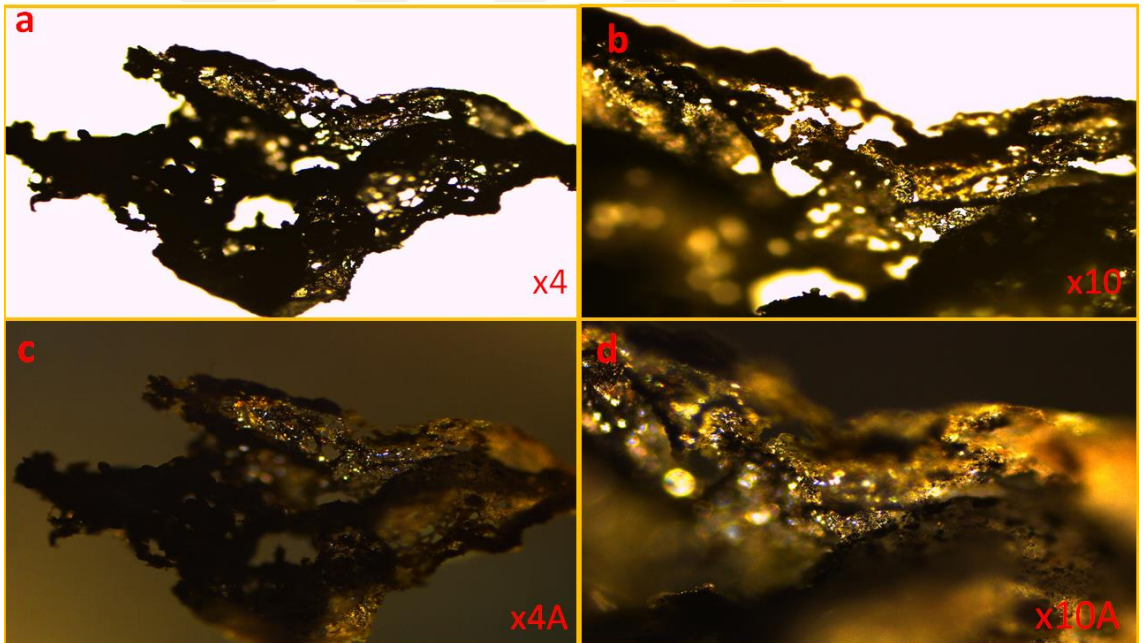
Şekil 3.15. Çizelge 3.1’de verilen koşullarda 0,10 $\mu\text{L h}^{-1}$ jet akış hızında ve 15 kV potansiyelde EE ile üretilen ve 270 $^{\circ}\text{C}$ ’de fırınlanmış XPAN-211 kodlu lif örneklerinin sırasıyla optik (a,b) ve polarize (c,d) optik mikroskop görüntüleri



Şekil 3.16. Çizelge 3.1’de verilen koşullarda 0,15 $\mu\text{L h}^{-1}$ jet akış hızında ve 15 kV potansiyelde EE ile üretilen ve 270 $^{\circ}\text{C}$ ’de fırınlanmış XPAN-222 kodlu lif örneklerinin sırasıyla optik (a,b) ve polarize (c,d) optik mikroskop görüntüleri



Şekil 3.17. PKS polimeri ile kaplanmış ve 1000 °C Ar gazı altında üretilmiş seramik liflerin (SXPKS-121 sırasıyla optik (a,b) ve polarize (c,d) optik mikroskop görüntüleri

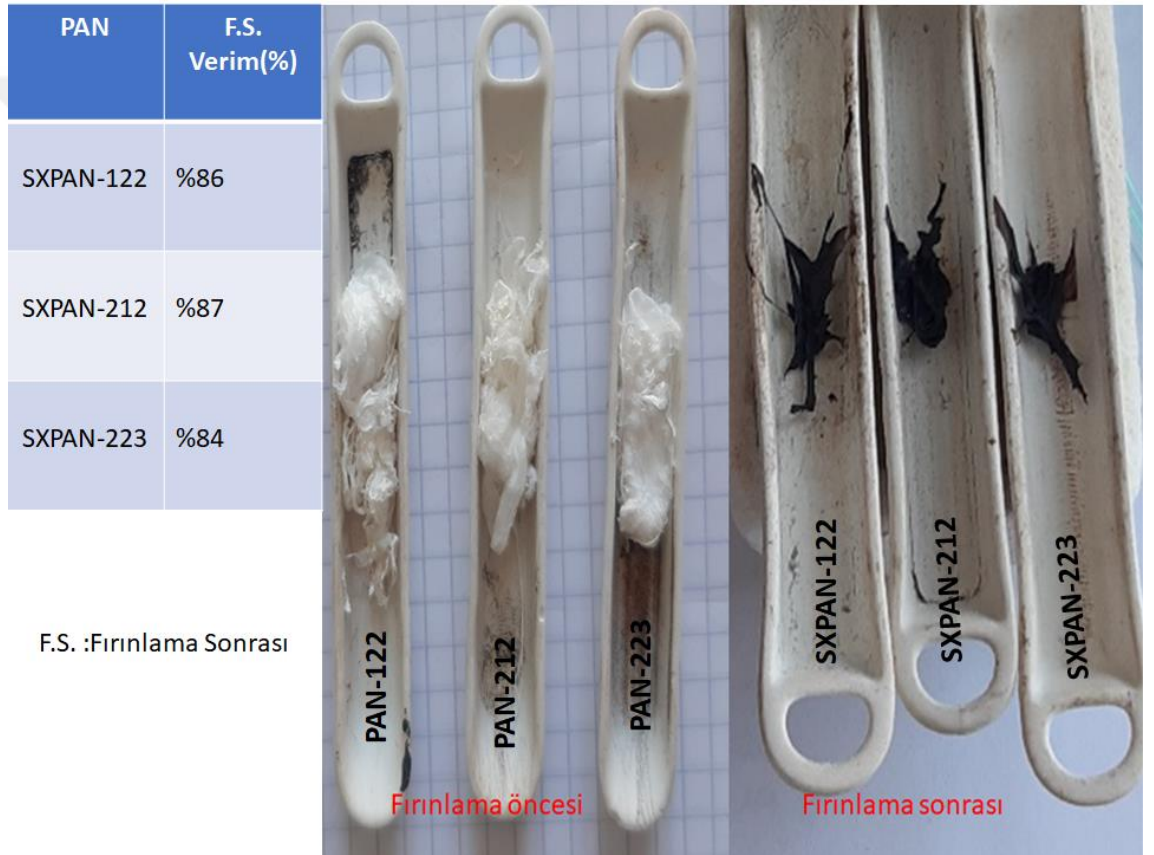


Şekil 3.18. PMSi polimeri ile kaplanmış ve 1000 °C Ar gazı altında fırınlanıp üretilmiş seramik lif örneklerinin (SXPM-211) sırasıyla optik (a,b) ve polarize (c,d) optik mikroskop görüntüleri

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Poliakrilonitril Liflerden Seramik Üretimi

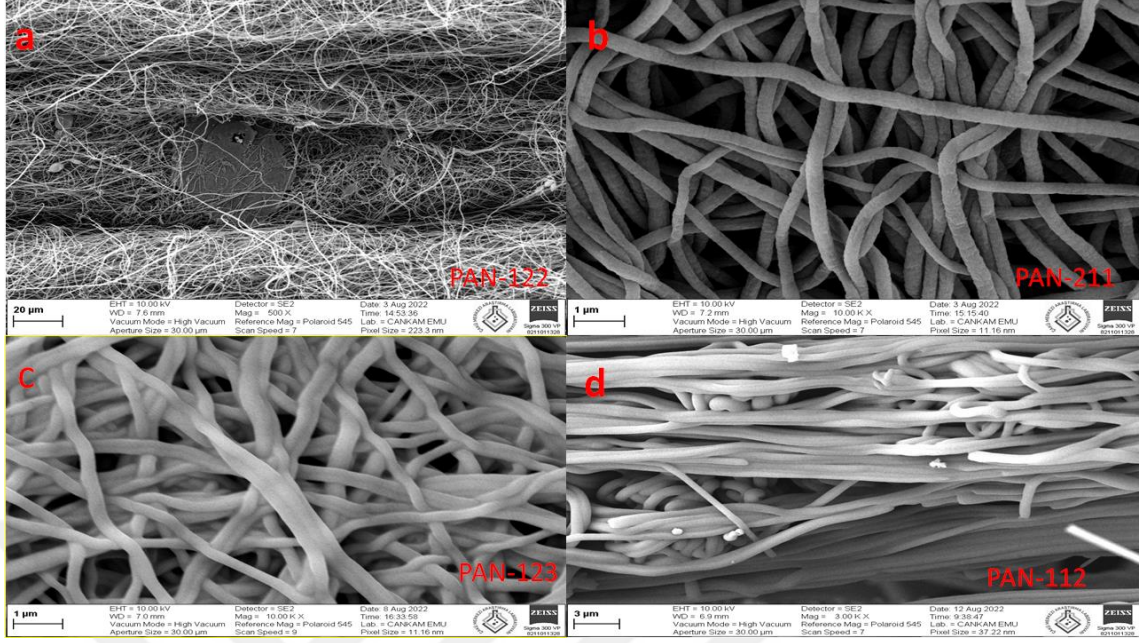
270 °C hava ortamı ve 1000 °C Ar gazı altında tüp fırında yapılan fırınlama sonunda elde edilen seramiklerin tartımında kütlede azalış olduğu da tespit edilmiştir (Şekil 4.1.). Bu da polimer zincirlerinde TGA analizlerinden de anlaşıldığı üzere sıcaklığa bağlı bir degradasyonun olduğunu göstermektedir.



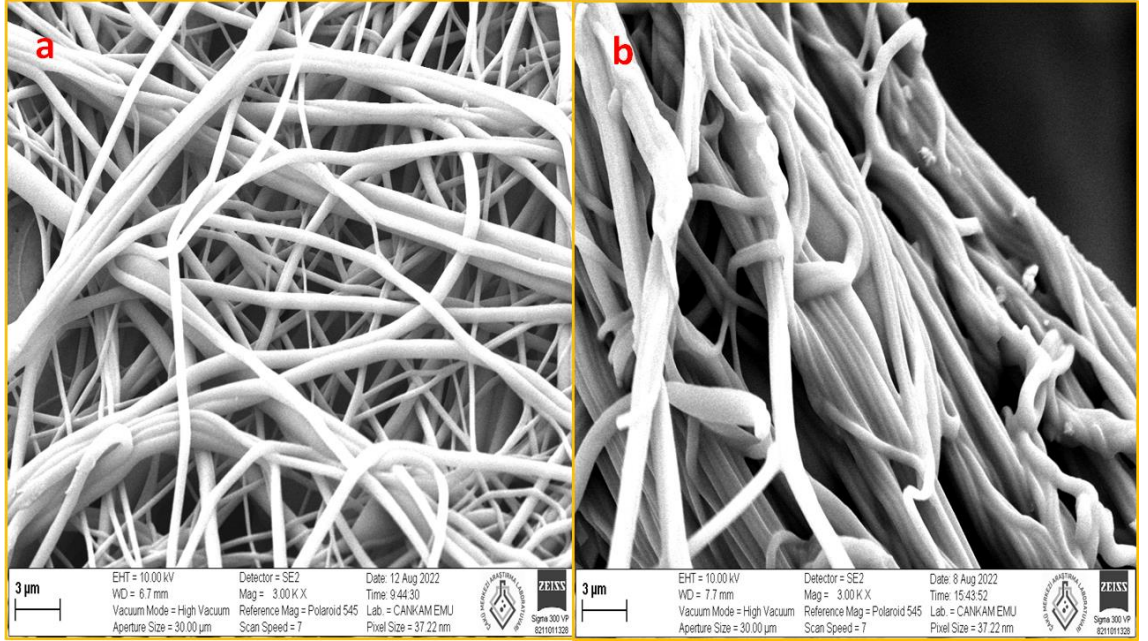
Şekil 4.1. PAN liflerinin fırınlama öncesi ve sonrası dijital fotoğraf görüntüleri

4.2. PAN Liflerinin ve PAN Liflerinden Üretilen Malzemelerin SEM Analizleri

Tezin amacına uygun olarak EE ile üretilen PAN liflerinin SEM görüntüleri Şekil 4.2'de; PMSi ve PKS polimerleri ile kaplanmış PAN liflerinin 270 °C ısı işlemleri sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir.

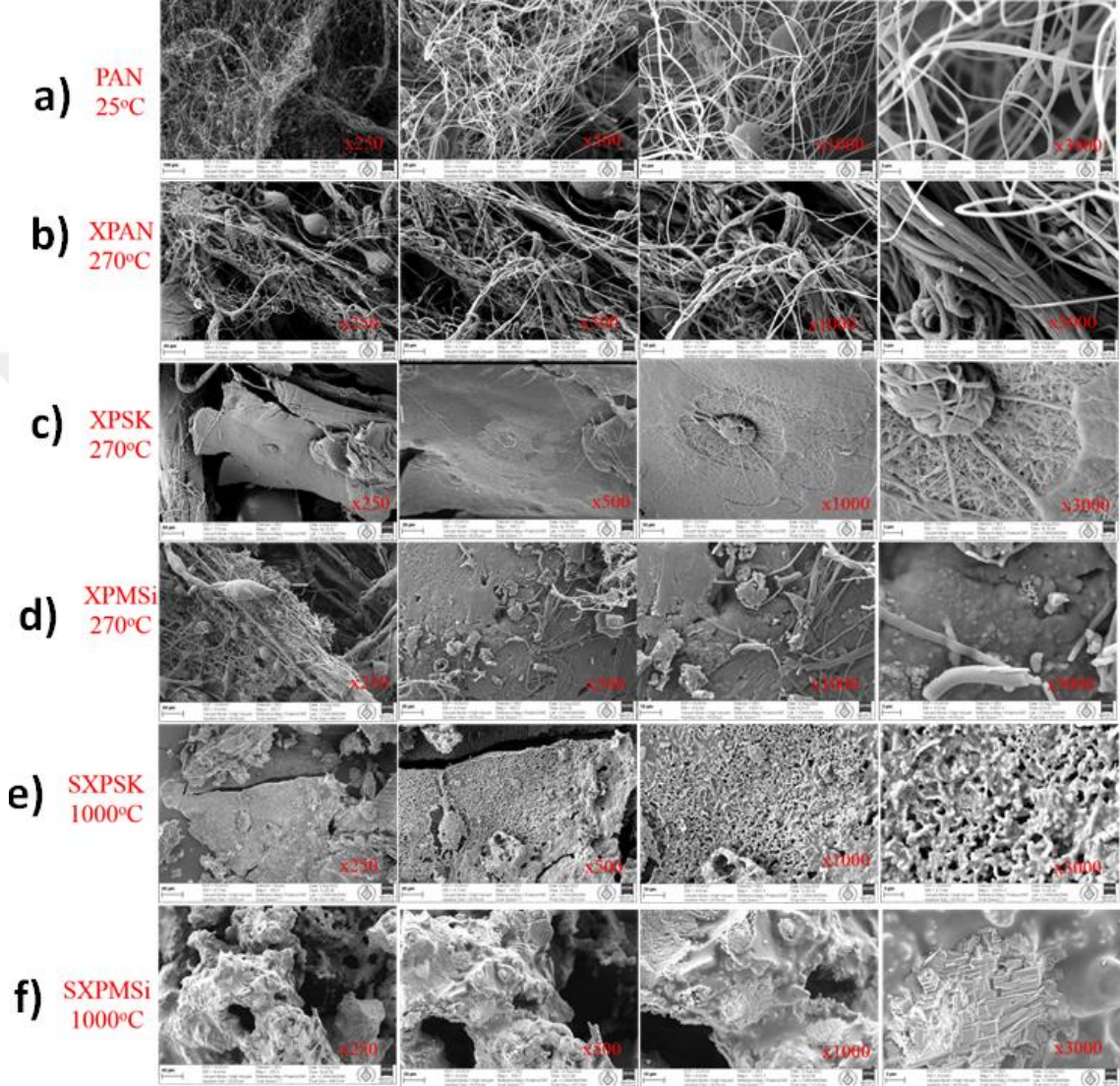


Şekil 4.2. %10'luk PAN-DMF çözeltisinden EE metodu ile üretilen liflerin SEM görüntüleri a) PAN-122 b) PAN-211 c) PAN-123 d) PAN-213



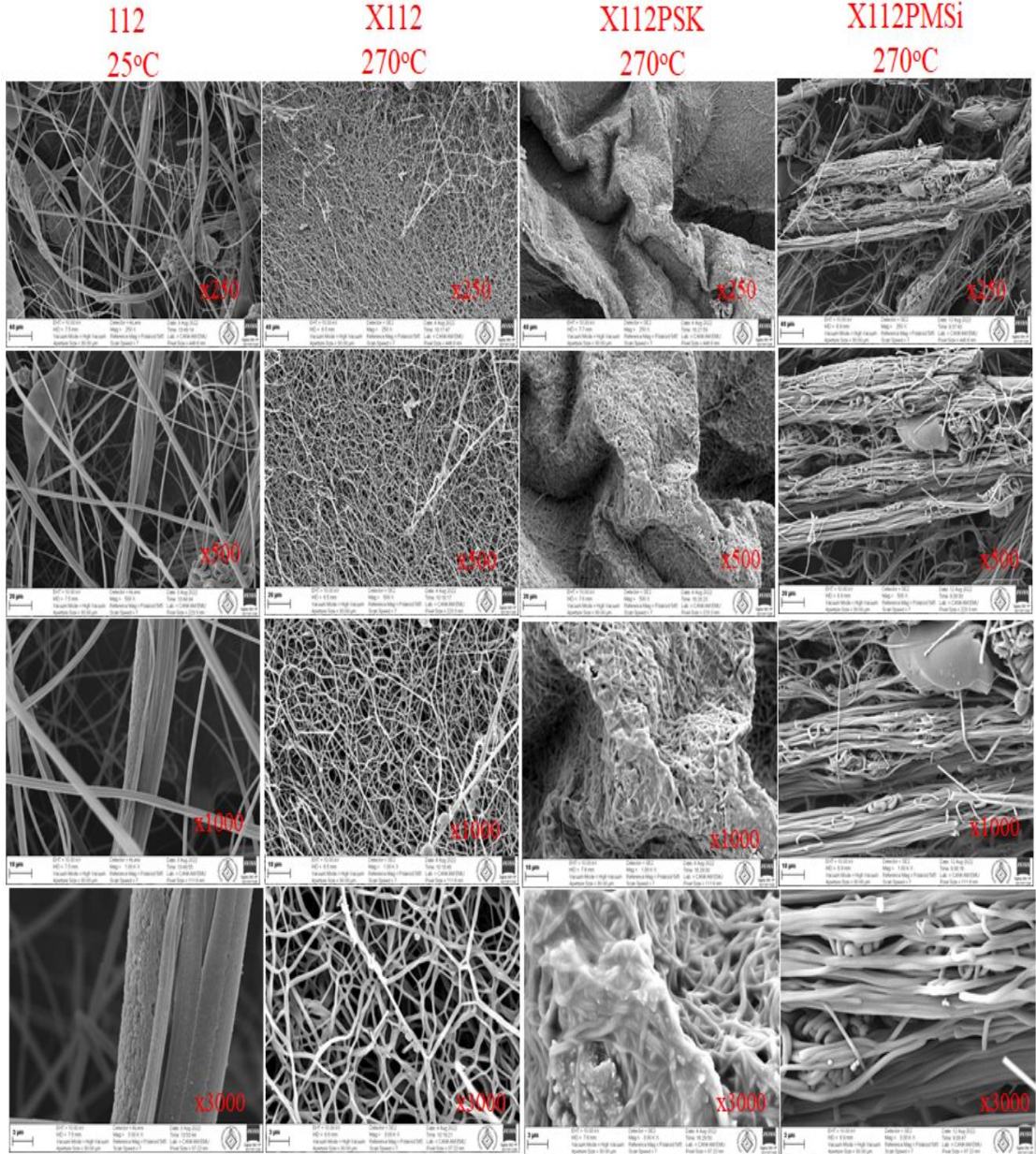
Şekil 4.3. PKS ve PMSi polimeri ile kaplanmış ve 270 °C ısıtılmış PAN liflerinin SEM görüntüsü a) (XPM-113), b) (XPKS-121)

270 °C sıcaklıkta hava ortamında liflerin çapraz bağlanmaları sonucunda lif yapısını korunduğu görülmektedir. Çapraz bağlanmış bu lifler 1000 °C’de Ar gazı altında bir tüp fırında ısıl işleme tabi tutulmuş ve SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.4).



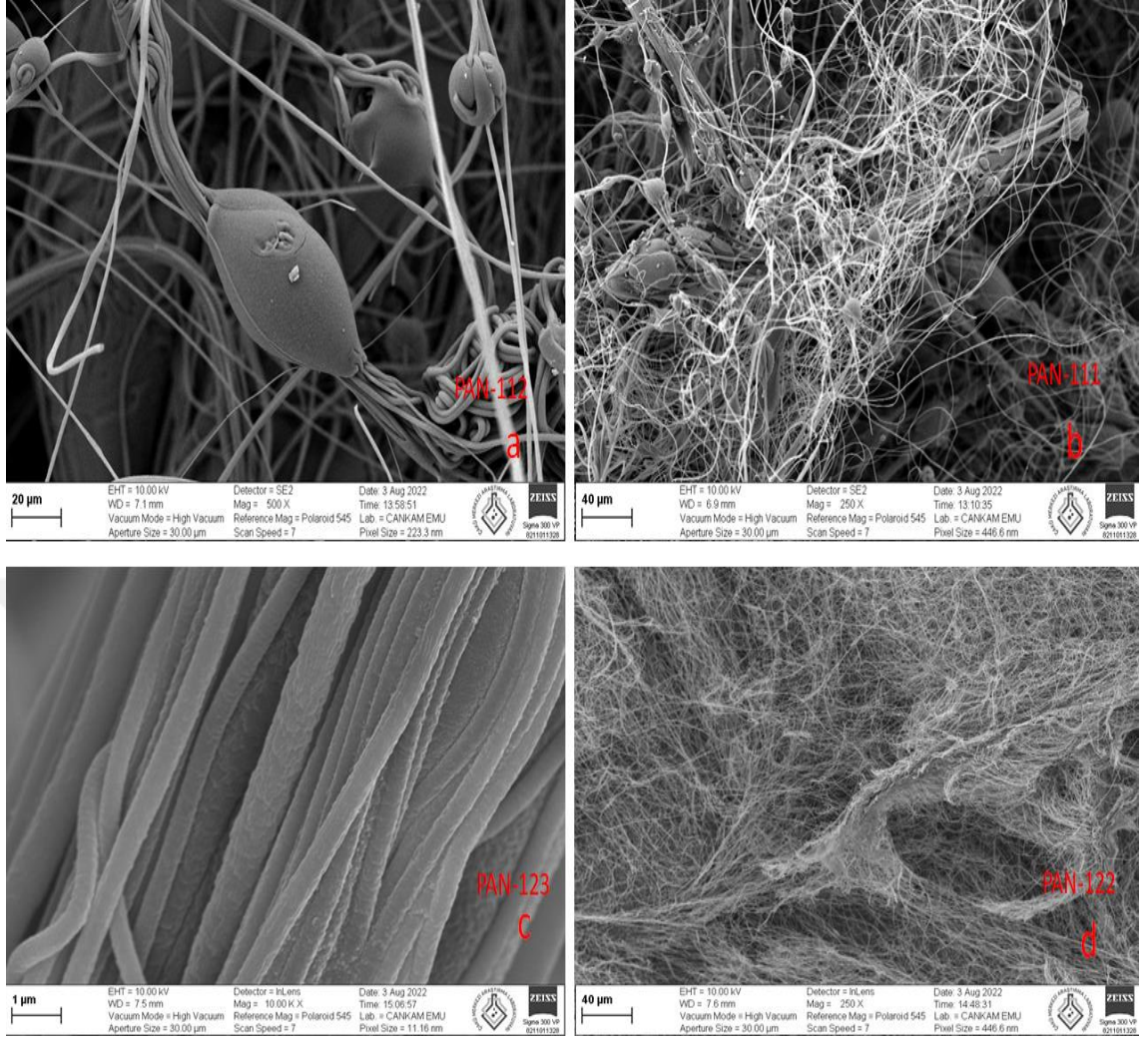
Şekil 4.4. PAN liflerinin değişik sıcaklıklardaki ve PKS ve PMSi polimeri ile kaplanmış ve fırınlanmış örneklerin SEM görüntüsü: a) PAN, b) 270 C’de çapraz bağlanmış PAN (XPAN), c) PKS ile kaplanmış ve çapraz bağlanmış PAN (XPKS), d) PMSi ile kaplanmış ve çapraz bağlanmış XPMSi, e) PKS kaplı (XPKS) ve 1000 °C’de Ar gazı altında (SXPKS) ve f) PMSi kaplı (XPMSi) ve 1000 °C’de Ar gazı altında (SXPMSi) ısıl işlem görmüş seramikler

PAN liflerinin oda sıcaklığında ve 270 °C ısıl işlemleri sonrasında, lif yapısını koruduğu, Şekil 4.5’de SEM analizinde görülmektedir.



Şekil 4.5. %10'luk PAN-DMF çözeltisiyle EE metodu ile üretilen PKS ve PMSi polimeri kaplanmış (X112PSK, X112PMSi) ve kaplanmamış (112, X112) PAN liflerinin 270 °C ısıtış işlemleri sonrası alınan SEM görüntüleri

EE ile üretilen bazı liflerde boncuklu yapının olduğu, bazılarında ise görülmediği gözlemlenmiştir (Şekil 4.6).

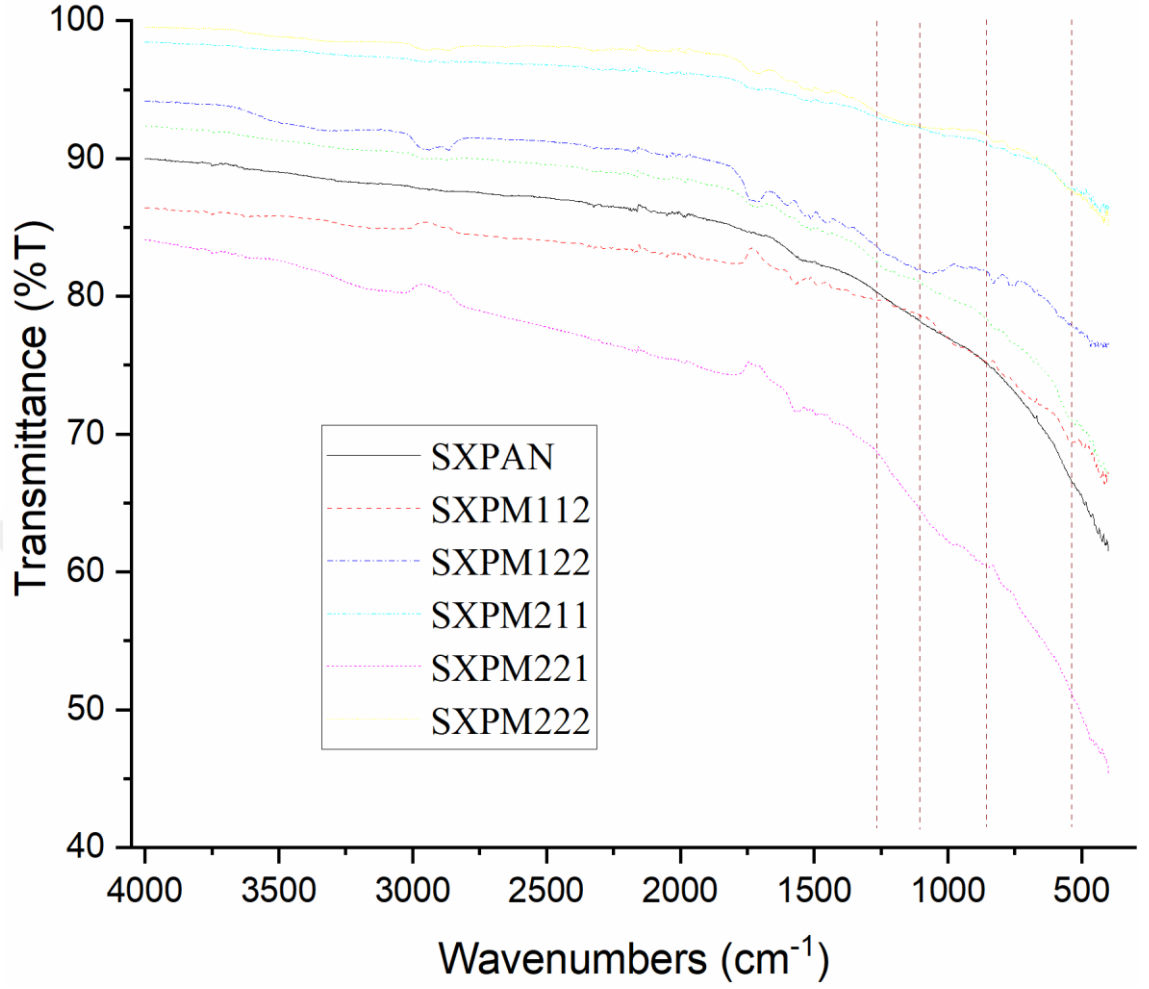


Şekil 4.6. a) Boncuklu yapının görüldüğü lif yapısı (PAN-112) b) Boncuklu yapının görüldüğü lif yapısı (PAN-111) c) Boncuklu yapının görülmediği lif yapısı (PAN-123) d) Boncuklu yapının görülmediği lif yapısı (PAN-122)

Bu seramiklerin SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere literatürden farklı morfolojilerde liflerin elde edildiğini göstermiştir.

4.3. PAN Liflerinden Üretilen Seramiklerin FT-IR Analizi

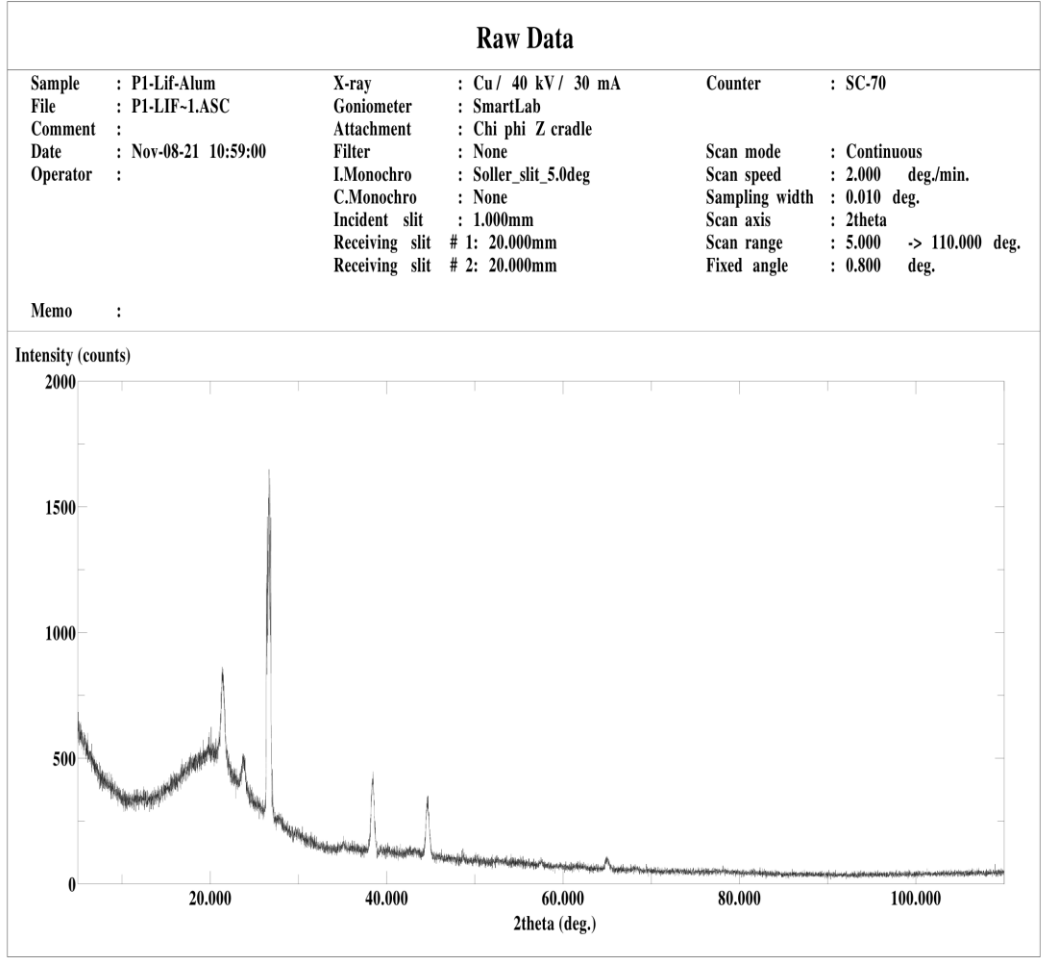
Yapılan FT-IR analizine göre çalışılan liflere ait piklerden içe ve dışa doğru zincir bükülmelerinin olduğu anlaşılmaktadır. Aynı zamanda OH ve N-H gerilme titreşimleri mevcuttur ve hidrojen bağları piklerin genişlemesine neden olmaktadır (Şekil 4.7). 4000-2500 cm^{-3} gerilme bölgesinde absorpsiyon pikleri az da olsa görülmüştür. Tüm seramikler aynı FT-IR davranışı sergilemiştir.



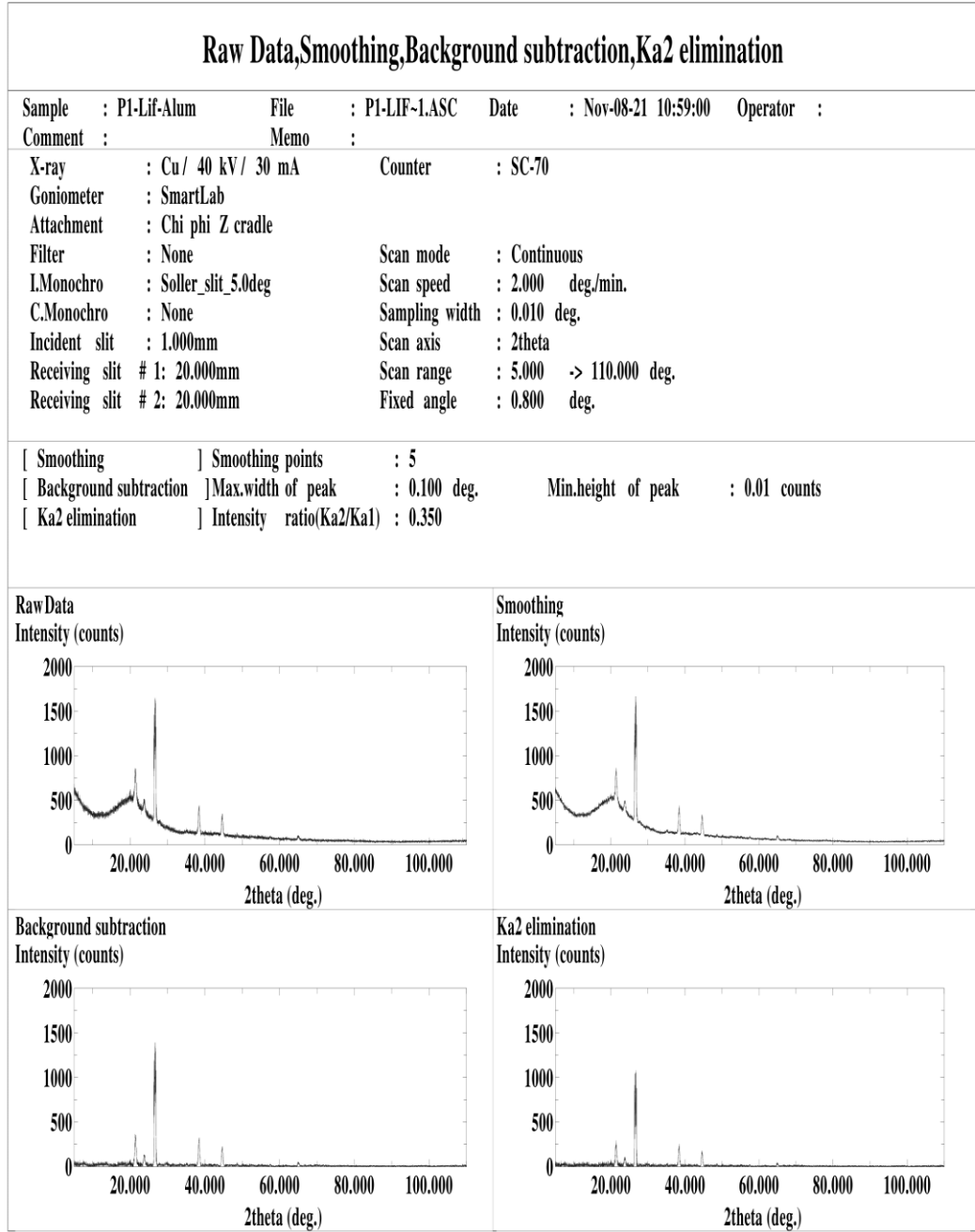
Şekil 4.7. PSK/PMSi ile kaplanmış PAN liflerinden üretilmiş SXPAN, SXPM-112, SXPM-122, SXPM-211, SXPM-221, SXPM-222 örnek kodlu seramik liflerin FT-IR analizi sonuçları

4.4. Üretilen Seramiklerin X-Ray Işını Spektroskopisi (XRD) Analizi

Polimer öncüllerle kaplanmış PAN liflerinden üretilen seramiklerin FT-IR yapı analizlerinin yanında X-Ray spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde bu malzemelerinden SiC seramik malzemelerin üretilbildiğini göstermiştir. Ancak analiz sonuçları üretilen seramiklerin tek kristal olmayıp polikristal yapısında olduğunu göstermektedir. Ayrıca XRD analizleri de bu seramikleri SiC olduğunu göstermiştir (Şekil 4.8.- Şekil 4.15.).

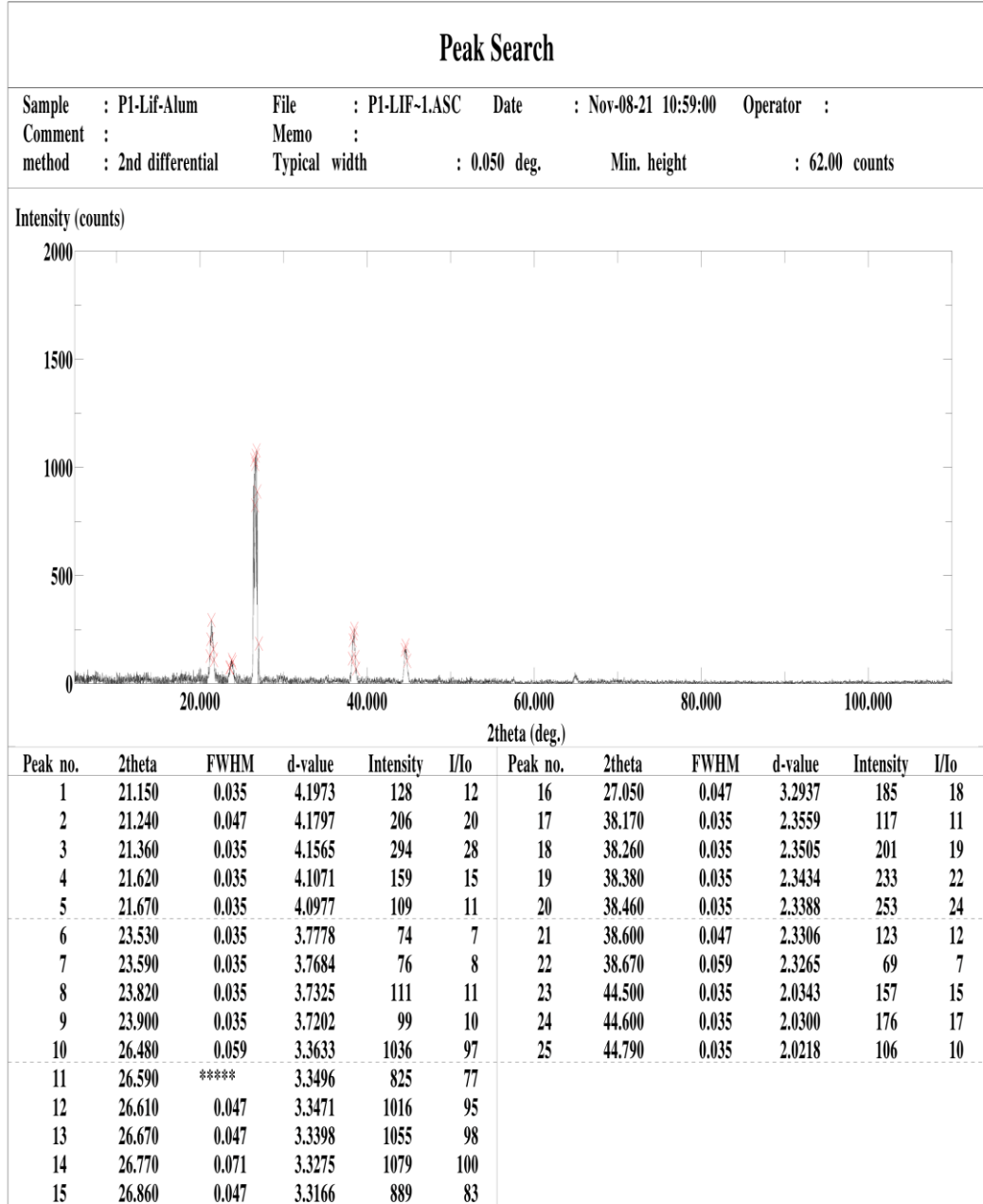


Şekil 4.8. PKS ile kaplanmış ve Ar gazı altında 1000 °C sıcaklıkta tüp fırında ısıl işlem gören seramiklerin XRD sonuçları (Örnek kodu: SXPKS-122)



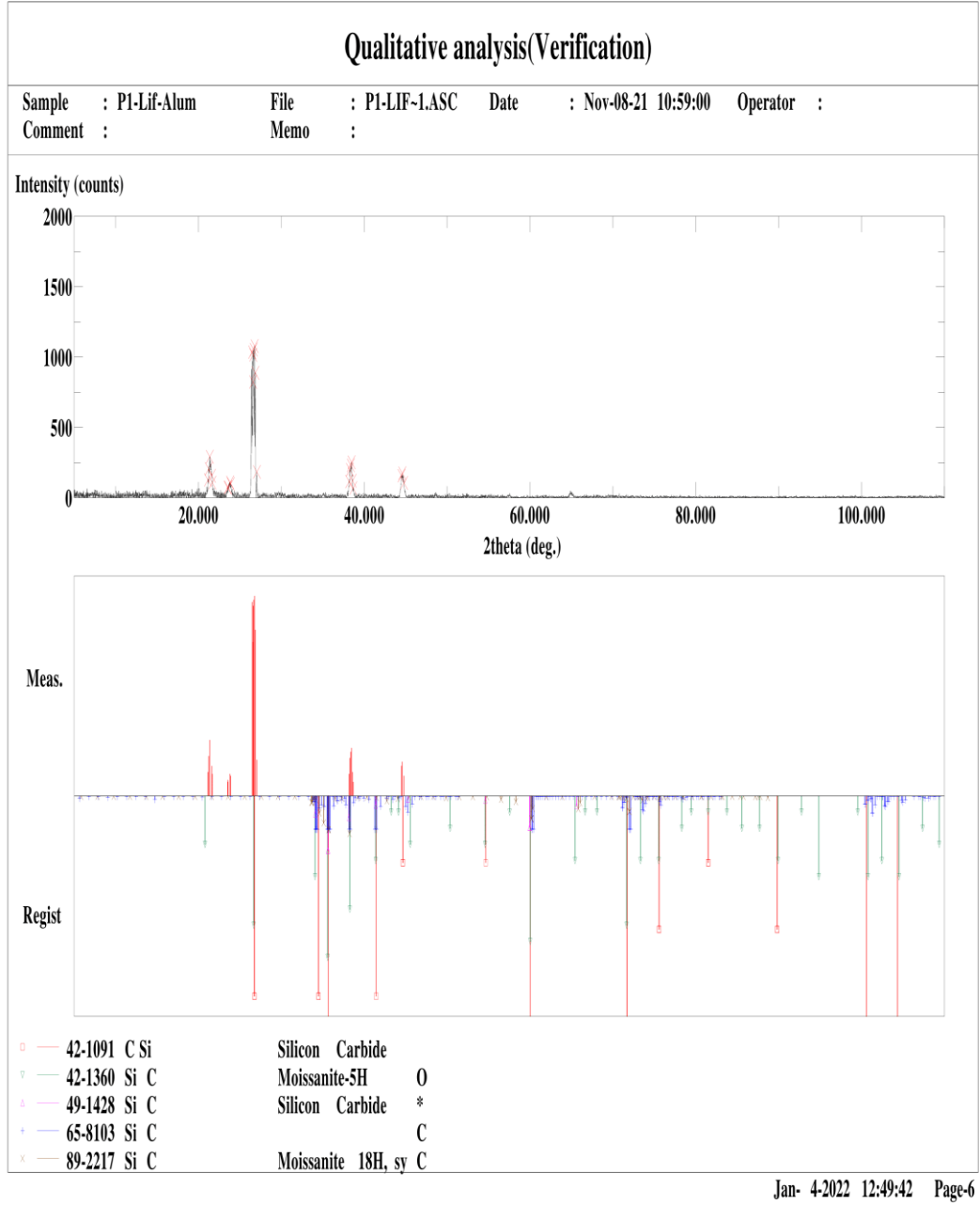
Jan- 4-2022 12:49:40 Page-2

Şekil 4.9. PKS ile kaplanmış ve Ar gazı altında 1000 °C sıcaklıkta tüp fırında ısıl işlem gören seramiklerin XRD sonuçları (Örnek kodu: SXPKS-122)

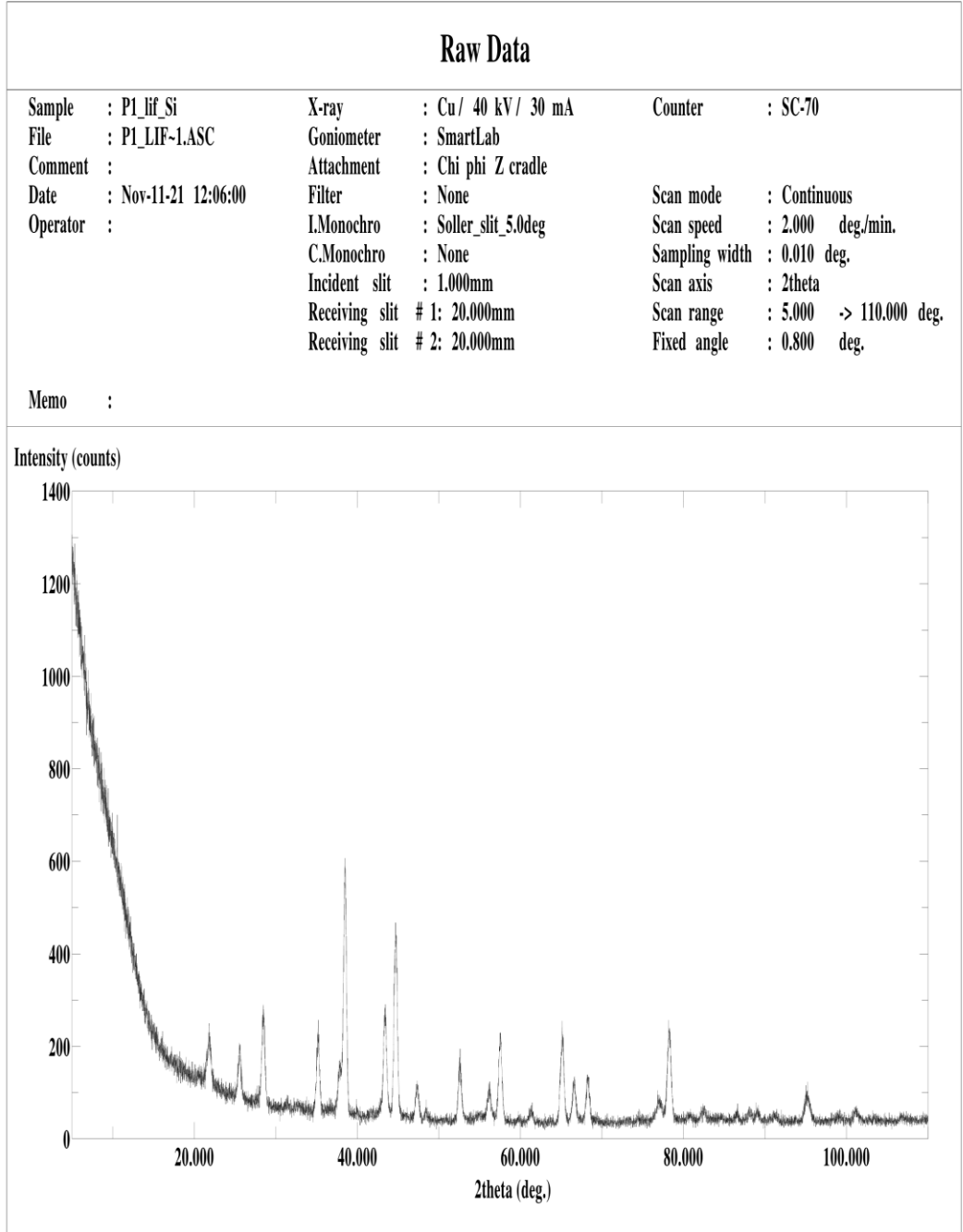


Jan- 4-2022 12:49:41 Page-3

Şekil 4.10. PKS ile kaplanmış ve Ar gazı altında 1000 °C sıcaklıkta tüp fırında ısıl işlem gören seramiklerin XRD sonuçları (Örnek kodu: SXPKS-122)

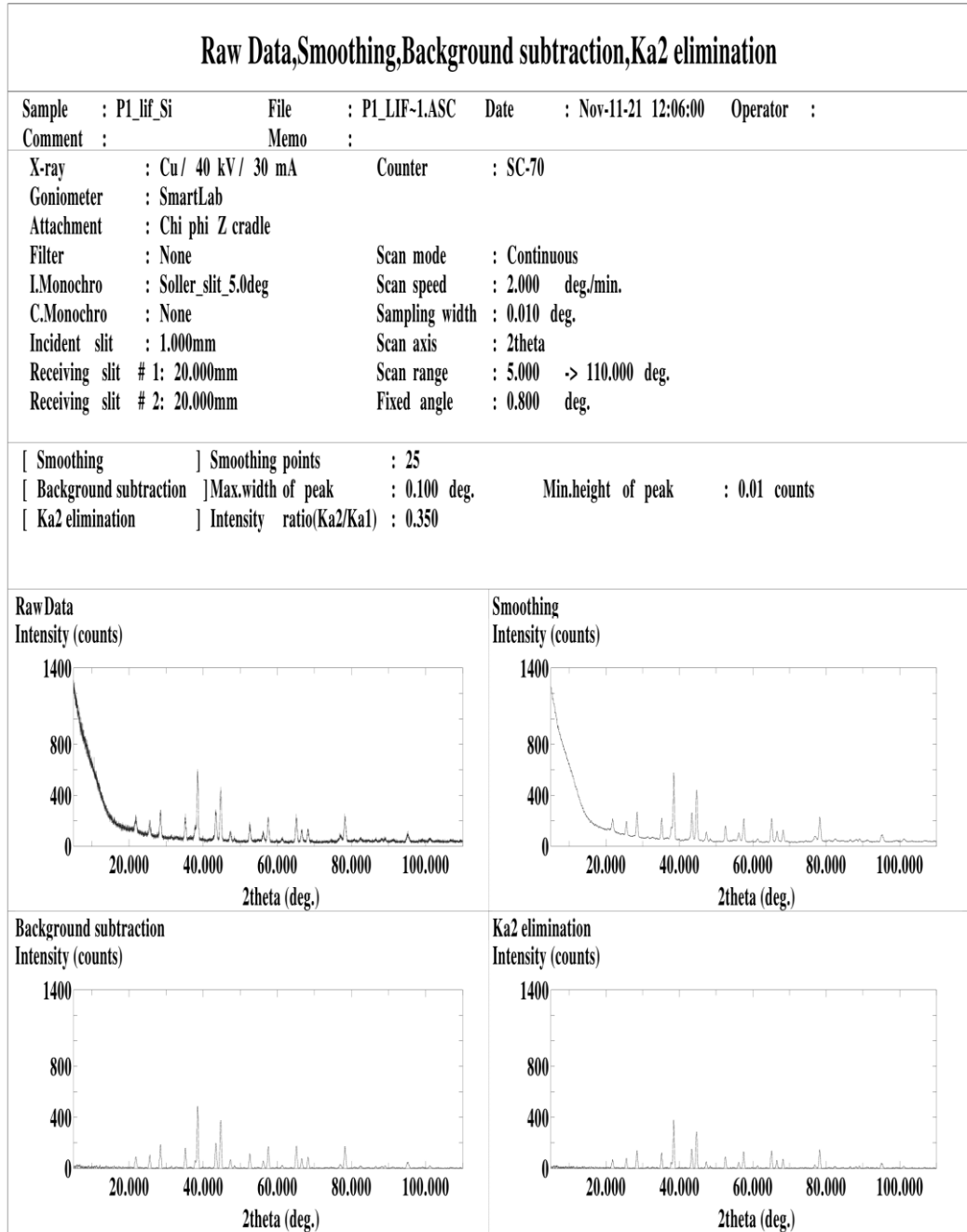


Şekil 4.11. PKS ile kaplanmış ve Ar gazı altında 1000 °C sıcaklıkta tüp fırında ısıl işlem gören seramiklerin XRD sonuçları (Örnek kodu: SXPKS-122)



Jan- 4-2022 12:44:10 Page-1

Şekil 4.12. PMSi ile kaplanmış ve Ar gazı altında 1000 °C sıcaklıkta tüp fırında ısıl işlem gören seramiklerin XRD sonuçları (Örnek kodu: SXPM-221)

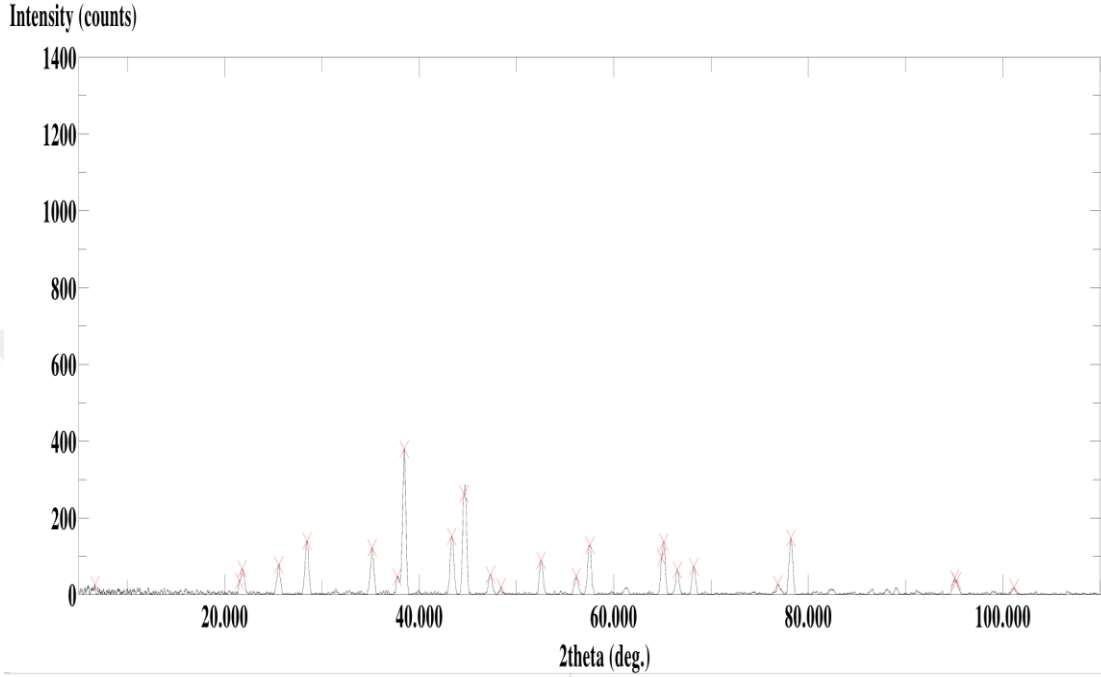


Jan- 4-2022 12:44:10 Page-2

Şekil 4.13. PMSi ile kaplanmış ve Ar gazı altında 1000 °C sıcaklıkta tüp fırında ısıl işlem gören seramiklerin XRD sonuçları (Örnek kodu: SXPM-221)

Peak Search

Sample : P1_lif_Si File : P1_LIF-1.ASC Date : Nov-11-21 12:06:00 Operator :
 Comment : Memo :
 method : 2nd differential Typical width : 0.240 deg. Min. height : 18.43 counts



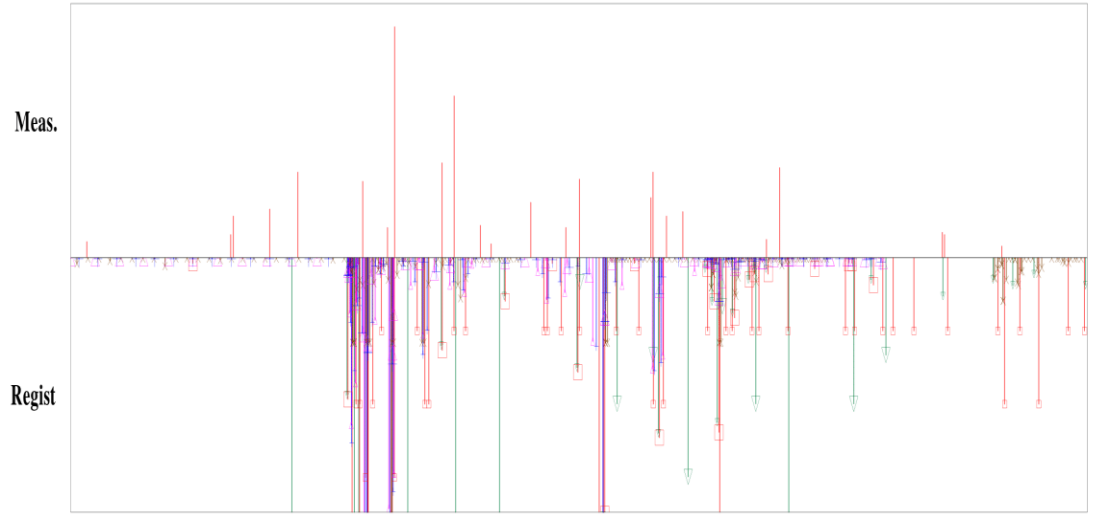
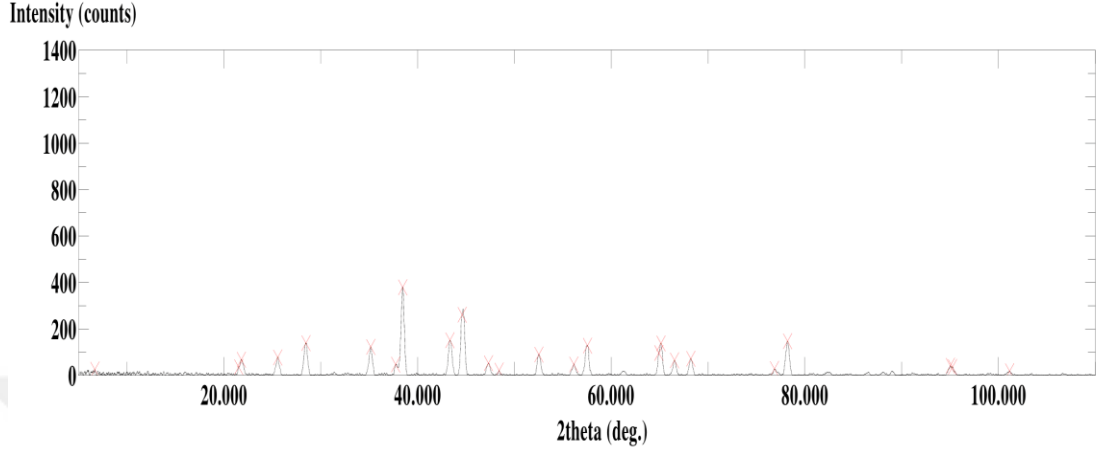
Peak no.	2theta	FWHM	d-value	Intensity	I/Io	Peak no.	2theta	FWHM	d-value	Intensity	I/Io
1	6.670	0.165	13.2413	26	7	16	64.930	0.176	1.4350	96	26
2	21.520	0.153	4.1259	36	10	17	65.150	0.329	1.4307	138	37
3	21.810	0.447	4.0717	67	18	18	66.540	0.341	1.4041	65	18
4	25.570	0.235	3.4809	77	21	19	68.230	0.341	1.3734	73	20
5	28.480	0.376	3.1315	140	37	20	76.860	0.306	1.2393	28	8
6	35.160	0.306	2.5503	122	33	21	78.220	0.400	1.2211	148	39
7	37.740	0.341	2.3817	47	13	22	95.030	0.165	1.0445	42	11
8	38.470	0.376	2.3382	380	100	23	95.250	0.176	1.0427	36	10
9	43.350	0.435	2.0856	152	41	24	101.150	0.188	0.9972	19	5
10	44.610	0.494	2.0296	262	70						
11	47.330	0.518	1.9191	52	14						
12	48.430	0.165	1.8780	21	6						
13	52.530	0.447	1.7407	90	24						
14	56.150	0.318	1.6367	48	13						
15	57.560	0.435	1.6000	129	34						

Jan- 4-2022 12:44:10 Page-3

Şekil 4.14. PMSi ile kaplanmış ve Ar gazı altında 1000 °C sıcaklıkta tüp fırında ısıl işlem gören seramiklerin XRD sonuçları (Örnek kodu: SXPM-221)

Qualitative analysis(Verification)

Sample : P1_lif_Si File : P1_LIF-1.ASC Date : Nov-11-21 12:06:00 Operator :
 Comment : Memo :



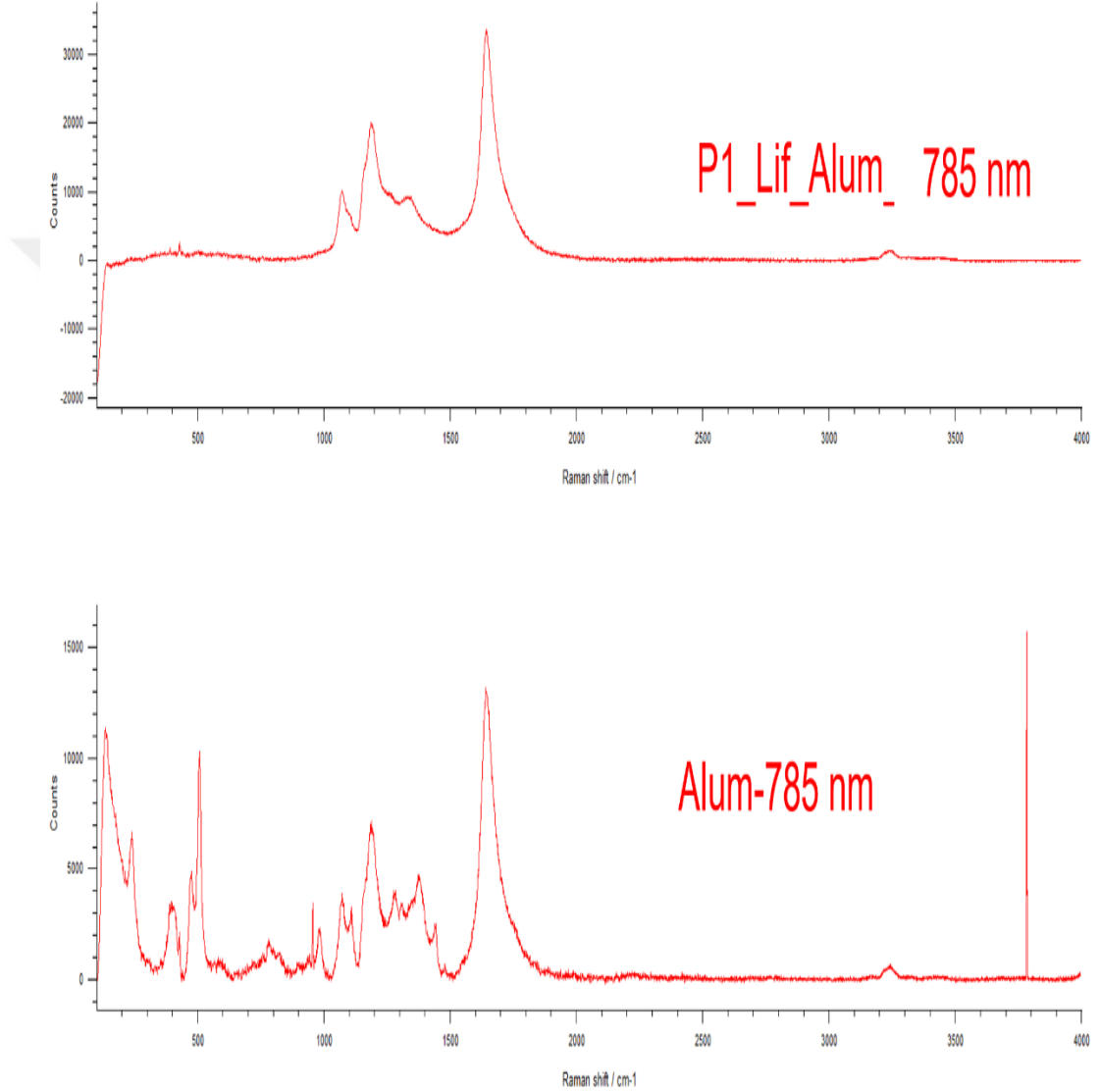
□	04-0756 Si C	Moissanite-51R, sy	□	73-1664 \$GAlII-Si C	Moissanite 4H C
▽	29-1127 Si C	Moissanite-4H, syn C	▽	77-1084 \$GG-Si5 C3	C
△	49-1431 Si C	Silicon Carbide *	△	89-2215 Si C	Moissanite 14H, sy C
+	51-0639 Si C	Moissanite-51R, sy *	+	89-2217 Si C	Moissanite 18H, sy C
x	65-8103 Si C	C			

Jan- 4-2022 12:44:11 Page-6

Şekil 4.15. PMSi ile kaplanmış ve Ar gazı altında 1000 °C sıcaklıkta tüp fırında ısıl işlem gören seramiklerin XRD sonuçları (Örnek kodu: SXPM-221)

4.5. PKS Polimerinden Üretilen Seramik Filmin Raman Analizi

PKS polimeri çözeltiden damlatarak yüzeye kaplama metodu ile alumina plakalara kaplanıp 1000 °C sıcaklıkta Ar gazı altında SiC'ye dönüştürülmüştür. Alumina yüzeye kaplanmış SiC filmin Raman spektrumu Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Argon altında 1000 °C tüp fırında ısıl işlem sonrası seramik haline gelen PAN lifinin Raman analiz sonuçları (Örnek kodu: SXPAN-213)

Spektrum seramik filmin polikristal yapıya sahip bir SiC film olduğunu desteklemektedir. Raman spektrumunda 1000 ile 2000 cm⁻¹ arasında çok sayıda birbirine girişim yapmış geniş pikler görülmektedir. SiC seramikleri Raman spektrumlarında genel

olarak 1334, 1345, 1326, 1602, 1598 ve 1605 cm^{-1} kaymalarında pikler verirler. 1334, 1345 ve 1326 cm^{-1} civarında gelen geniş bantlar D band, hemen bu piklerden birine bağılı olarak gelen diğere geniş ve şiddetli bantlar da 1602, 1598, ve 1605 cm^{-1} G band olarak adlandırılırlar (Nur ve Toppare, 2013; Rice, 1983; Trassla ve ark., 2000; Rieke ve Chen, 1994; Visscher ve ark., 1993; Visscher ve Bianconi, 1994; Young, 1982; Bradley, 1962; Corro ve ark., 2011). Karbon atomundan oluşmuş seramiklerin (grafit ve elmas benzeri karbon gibi) verdiği Raman spektrumu ile SiC'nin Raman spektrumu benzer olduğu için bunlar hemen hemen aynı sonucu verirler. Ancak, yüzeyden gelen Raman piklerinin de spektrumunda seramik pikleri ile girişim yaptığı anlaşılmaktadır.



5. SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Tezin amacına uygun Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’teki çalışma metodu çerçevesinde lif üretimi EE yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Çalışma dört aşamadan oluşmuştur: İlk aşamada çizelgelerdeki çalışma esaslarına bağlı kalınarak değişik akış hızlarında, değişik potansiyellerde ve değişik mesafelerde çalışılarak PAN-DMF çözeltisinden lif üretimi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise üretilen PAN lifleri 270 °C hava ortamı ve 1000 °C Ar gazı ortamında fırınlanmıştır. Üçüncü aşamada ise EE ile üretilen PAN liflerinin üzerine PSK ve PMSi polimeri damlatılarak 270 °C hava ortamı ve 1000 °C Ar gazı ortamında fırınlanması sağlanmıştır. Dördüncü ve son aşamada ise EE işlemi sonrası üretilen liflerin morfolojik yapıları incelenmiş, fırınlanma sonrası analizleri yapılmıştır. Verim hesapları yapıldı. Morfolojik analizleri dijital fotoğraf görüntüleme, optik ve polarize optik mikroskop ve SEM ile yapıldı. FT-IR, XRay ve Raman spektroskopisi ile yapı analizleri yapılmıştır. Bu aşamalarda elde edilen sonuçlar şunlardır:

- a) Yapılan deneysel çalışmalarda EE ile elde edilen beyaz lifler, 270 °C ve 1000 °C’de fırınlama sonucunda renkleri koyulaşmış, sıcaklığın artışıyla siyah tonlarında seramiklere dönüşmüştür. Polimer liflerdeki esneklik kaybolup sert ve kırılğan seramik yapı ortaya çıkmıştır.
- b) 13,0 ve 15,0 kV potansiyelde çalışıldığında potansiyeller birbirine yakın olduğundan liflerde morfolojik açıdan anlamlı bir fark oluşmamıştır.
- c) 6; 7,5 ve 10 cm toplayıcı plaka mesafesi ile çalışıldığında 6 cm mesafede enjektör ile toplayıcı plaka arasında lif köprüsü oluşmuş, EE işlemini aksatmıştır.
- d) 0,10 $\mu\text{L h}^{-1}$ akış hızı ile çalışıldığında enjektörün ucunda tıkanmalar ve damlamalar ve bunun sonucunda EE işleminde aksamalar meydana gelmiştir. Analizlerde EE işlemiyle üretilen liflerde yoğun boncuklu yapı saptanmıştır.
- e) 0,15 $\mu\text{L h}^{-1}$ akış hızı ile çalışıldığında enjektörden damlamanın nispeten azaldığı ve tıkanmanın çok az görüldüğü saptanmıştır. Analizlerde EE ile

üretilen liflerde boncuklu yapıda önemli oranda azalma olduğu saptanmıştır.

- f) PKS ve PMSi ile kaplanan PAN liflerinin 270 °C hava ortamı ve 1000 °C Ar gazı ortamında fırınlanması sonucu oluşan lifli yeni yapının morfolojisinin, polimerik öncüllerle kaplı olmayanlara göre çok farklı olduğu yapılan analizler sonucunda anlaşılmıştır.
- g) PKS ve PMSi ile kaplanan PAN liflerinin 270 °C hava ortamı ve 1000 °C Ar gazı ortamında fırınlanmasıyla yaklaşık %9 ile %15 oranında kütle kaybına uğradığı yapılan tartımlar sonucunda hesaplanmıştır. Burdan şu sonuca varılabilir: PKS ve PMSi gibi polimerler öncüller PAN liflerinin üzerini bir katman kaplayarak daha yüksek sıcaklıklarda ısı direncini arttırarak yapıda ısı bozunmayı yavaşlatmakta ve bunun sonucunda liflerin kütle kaybını azaltmaktadır.
- h) Optik ve polarize optik mikroskop ve SEM analizlerinde lif yapısının olduğu gösterilmiştir.
- i) Raman spektroskopi analizleri PKS polimerinden SiC film üretiminin mümkün olduğunu göstermiştir.
- j) XRD analiz sonuçları PKS polimerinden SiC seramik malzemenin üretilebildiğini ispatlamaktadır. Ayrıca sonuçlar üretilen SiC'nin polikristal yapıda olduğunu göstermektedir.

5.2. Öneriler

PAN-DMF çözeltisinden EE yöntemi ile yapılacak lif üretme çalışmalarında elde edilecek PAN liflerinin toplayıcı plaka üzerinde homojen toplanması ve liflerde boncuklu yapıların oluşumunun önlenmesi için çözelti akış hızının 0,10 $\mu\text{L h}^{-1}$ hızından daha yüksek tutulması gerekmektedir.

Üretilen PAN lifleri hava ortamında 270 °C sıcaklıkta fırınlamalıdır. Bu işlemle zincirler çapraz bağlanarak lifli yapının ısı kararlılığı arttırılmaktadır. Ayrıca bu işlem ısı bozunmayı geciktirmekte ve lif boyut kararlılığının korunmasını sağlamaktadır. Yapılan bu uygulama lifler üzerinde üretilecek SiC seramik kaplamasının kalitesini ve verimini olumlu yönde etkilemektedir.

Üretilen bu seramik kaplı liflerin birçok alanda uygulamalarının çalışılması gerekmektedir. Pil, membran ve daha birçok alanda projeler üretilip bu malzemeler için uygulama alanları yaratılabilir.



KAYNAKLAR

- Almuhamed, S., Bonne, M., Khenoussi, N., Brendle, J., Schacher, L., Lebeau, B. and Adolphe, D. C., 2016. Electrospinning composite nanofibers of polyacrylonitrile/synthetic Na-montmorillonite. **Journal of industrial and engineering chemistry**, 35(1): 146-152.
- Anonim, 2023. Polyacrylonitrile. <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyacrylonitrile>. Erişim tarihi: 05.07.2023
- Arıcı, A., 2018. Elektrosin metodu ile hazırlanan polimer/MMCNT nanofiberlerin özelliklerine MWCNT çapının ve uzunluğunun etkisinin araştırılması. **Necmettin Erbakan Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi, Konya, 66 sayfa.
- Basu, S., Agrawal, A. K., and Jassal, M., 2011. Concept of minimum electrospinning voltage in electrospinning of polyacrylonitrile N, N-dimethylformamide system. **Journal of Applied Polymer Science**, 122(2): 856-866.
- Chen, J. C. and Harrison, I. R., 2002. Modification of polyacrylonitrile (PAN) carbon fiber precursor via post-spinning plasticization and stretching in dimethyl formamide (DMF). **Carbon**, 40(1): 25-45.
- Cheng, W., Yu, Q., Qiu, Z. and Yan, Y., 2013. Effects of different ionic liquids on the electrospinning of a polyacrylonitrile polymer solution. **Journal of Applied Polymer Science**, 130(4): 2359-2368.
- Deller, K., and Rieger, B., 2015. Synthesis of hydrocarbon-soluble, methyl-substituted highly branched polysilanes via the Wurtz-type reductive coupling of trifunctional trisilanes and their pyrolysis to silicon carbide. **RSC Advances**, 5(106): 87445-87455.
- Dubal, S., Chavan, S., Jadhav, P., Kadam, S. and Dhotre, S., 2023. Effects of stabilization on structures and properties of Electrospun Polyacrylonitrile based carbon nanofibers as a binder free electrode for supercapacitor application. *Materials Today: Proceedings*, 72(1): 2841-2845.
- Fallahi, D., Rafizadeh, M., Mohammadi, N., & Vahidi, B., 2008. Effect of applied voltage on jet electric current and flow rate in electrospinning of polyacrylonitrile solutions. **Polymer international**, 57(12): 1363-1368.
- Jalili, R., Morshed, M., and Ravandi, S. A. H., 2006. Fundamental parameters affecting electrospinning of PAN nanofibers as uniaxially aligned fibers. **Journal of applied polymer science**, 101(6): 4350-4357.
- Ji, L. and Zhang, X., 2008. Ultrafine polyacrylonitrile/silica composite fibers via electrospinning. **Material Letters**, 62 (14):2161-2164.
- Jiang, C., Ling, Z., Xu, Y., Bao, J., Feng, L., Cheng, H., Zhao, C., 2022. Long-term, synergistic and high-efficient antibacterial polyacrylonitrile nanofibrous membrane prepared by “one-pot” electrospinning process. **Journal of Colloid and Interface Science**, 609(1):718-733.
- Hu, S.-H., Dai, H., Ai, Y.-Z., 2020. “Application of Electrospinning to SiC Fiber Synthesis”, Research Square, **Attribution 4.0 International** (CC BY 4.0)
- Kılıç, A., 2015. Hızlandırılmış oksidasyon aşamasının poliakrilonitril (PAN) esaslı karbon lif üretimi sırasında değerlendirilmesi ve etkilerinin araştırılması. **Erciyes Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi, Kayseri, 320 sayfa.

- Kim, B. H., Yang, K. S., Woo, H. G. and Oshida, K., 2011. Supercapacitor performance of porous carbon nanofiber composites prepared by electrospinning polymethylhydrosiloxane (PMHS)/polyacrylonitrile (PAN) blend solutions. **Synthetic Metals**, 161(13-14):1211-1216.
- Kim, J. G., Kim, H. C., Kim, N. D., & Khil, M. S., 2020. N-doped hierarchical porous hollow carbon nanofibers based on PAN/PVP@ SAN structure for high performance supercapacitor. *Composites Part B: Engineering*, 186,107825.
- Li, D., Wang, Y. And Xia, Y., 2003. Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays. **Nano letters**, 3(8): 1167-1171.
- Li, Q., Xu, Y., Wei, H., & Wang, X., 2016. An electrospun polycarbonate nanofibrous membrane for high efficiency particulate matter filtration. **RSC advances**, 6(69): 65275-65281.
- Liu, S., Fu, J., Ge, M., Tan, L. and Du, W., 2014. Electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers using strain-hardening spinning solutions. **Fibers and Polymers**, 15(3): 2441-2445.
- Liu, Y., Dong, X., Bao, K., Deng, Z., Hossen, M. A., Dai, J., Lee, K., 2021. Effective removal of cationic dyes in water by polyacrylonitrile/silica aerogel/modified antibacterial starch particles/zinc oxide beaded fibers prepared by electrospinning. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9(6): 106-801.
- Methaapanon, R., Chutchakul, K. and Pavarajarn, V., 2020. Photocatalytic zinc oxide on flexible polyacrylonitrile nanofibers via sol-gel coaxial electrospinning. **Ceramics International**, 46(6): 8287-8292.
- Mittal, J., Mathur, R. B. and Bahl, O. P., 1997. Post spinning modification of PAN fibres a review. **Carbon**, 35(12): 1713-1721.
- Narayan, M., Sadasivam, R., Packirisamy, G. and Pichiah, S., 2022. Electrospun polyacrylonitrile-Moringa Olifera based nanofibrous bio-sorbent for remediation of Congo red dye. **Journal of Environmental Management**, 317(1): 115-294.
- Nataraj, S. K., Yang, K. S. and Aminabhavi, T. M., 2012. Polyacrylonitrile-based nanofibers—A state-of-the-art review. **Progress in Polymer Science**, 37(3): 487-513.
- Nur, Y., Pitcher, M. W., Seyyidoğlu, S. and Toppare, L., 2008. Facile synthesis of poly (hydridocarbyne): a precursor to diamond and diamond-like ceramics. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, 45(5): 358-363.
- Nur, Y. and Toppare, L., 2013. Synthesis of Poly (silyne-co-hydridocarbyne) for Silicon Carbide Production. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, 50(9): 923-930.
- Onay, H., 2021. Allil triklorsilan ve diklormetil vinilsilan monomerinden üretilen polikarbosilin polimerlerinin elektro eğirme yöntemi ile fiberlerinin üretilmesi. **Mustafa Kemal Üniveristesi. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi, Hatay, 89 sayfa.
- Panapoy, M., Dankeaw, A. and Ksapabutr, B., 2008. Electrical conductivity of PAN-based carbon nanofibers prepared by electrospinning method. **Thammasat Int,J.Sc.Tech**, 16(76): 11-17.
- Raghavan, P., Manuel, J., Zhao, X., Kim, D. S., Ahn, J. H. and Nah, C., 2011. Preparation and electrochemical characterization of gel polymer electrolyte based on electrospun polyacrylonitrile nonwoven membranes for lithium batteries. **Journal of Power Sources**, 196(16): 6742-6749.
- 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.

- Ryšánek, P., Benada, O., Tokarský, J., Syrový, M., Čapková, P. and Pavlík, J., 2019. Specific structure, morphology, and properties of polyacrylonitrile (PAN) membranes prepared by needleless electrospinning; Forming hollow fibers. **Material Science and Engineering**, 6(105):110-151.
- Sabantina, L., Klöcker, M., Wortmann, M., Mirasol, J. R., Cordero, T., Moritzer, E., Ehrmann, A., 2020. Stabilization of polyacrylonitrile nanofiber mats obtained by needleless electrospinning using dimethyl sulfoxide as solvent. **Journal of Industrial Textiles**, 50(2): 224-239.
- Sánchez-Soto, P. J., Aviles, M. A., Del Río, J. C., Ginés, J. M., Pascual, J. and Pérez-Rodríguez, J. L., 2001. Thermal study of the effect of several solvents on polymerization of acrylonitrile and their subsequent pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 58, 155-172.
- Schulz, D. L., Hoey, J., Smith J., Elangovan A., Wu X., Akhatov I, Payne S., Moore J., Boudjouk P., Pederson L., 2010. "Si₆H₁₂/Polymer Inks for Electrospinning a-Si Nanowire Lithium Ion Battery Anodes", **Electrochem. Solid-State Lett.**, 13 A143.
- Setiawan, J., Fatimah, S., Poertadji, S., Sudjadi, U. Sigit., 2014. "Characterization of Electrospinning Polycarbosilane Fiber with The Concentration of N, N-dimethylformamide 22%, 24%, 26%, 28% and 30%", **Appl. Mech. Mater.**, 621 (2014): 44-49.
- Tiyek, İ. ve Bozdoğan, F., 2008. Poliakrilonitril lif üretiminde koagülasyon banyo sıcaklığının lif iç yapısına etkisinin geniş açı x-ışınları difraksiyonu ile incelenmesi. **Tekstil ve Konfeksiyon**, 18(2): 114 - 120.
- Yao, B., Lu B., Huang, Q., Huang Z.-R., Yuan Q., 2020. "The Preparation of SiC Ultrafine Fibers Containing Low Amount of Oxygen by The Electrospinning and Pyrolysis of Vinyl-Modified Polycarbosilane", **Ceramics International** 46(7): 9894-9900.
- Yar, A., ve Parlayıcı, Ş., 2022. Carbon nanotubes/polyacrylonitrile composite nanofiber mats for highly efficient dye adsorption. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 651:129703.
- Ye, Li & Ge, Kaikai & Qiu, Wenfeng & Han, Weijian & Zhao, Tong., 2015. "Fabrication and characterization of SiC/ZrC/C ultra-thin composite fibers", **Materials Letters**. 141. 210-213.
- Yu, D. G., Williams, G. R., Gao, L. D., Bligh, S. A., Yang, J. H. and Wang, X., 2012. Coaxial electrospinning with sodium dodecylbenzene sulfonate solution for high quality polyacrylonitrile nanofibers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 396: 161-168.
- Yu, H., Guo, J., Zhu, S., Li, Y., Zhang, Q. and Zhu, M., 2012. Preparation of continuous alumina nanofibers via electrospinning of PAN/DMF solution. **Material Letters**, 74:247-249.
- Yu, S. and Myung, N. V., 2018. Minimizing the diameter of electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofibers by design of experiments for electrochemical application. **Electroanalysis**, 30(10): 2330-2338.
- Yu, X., Xiang, H., Long, Y., Zhao, N., Zhang, X. and Xu, J., 2010. Preparation of porous polyacrylonitrile fibers by electrospinning a ternary system of PAN/DMF/H₂O. **Materials Letters**, 64(22): 2407-2409.
- Wang, D., Yue, Y., Wang, Q., Cheng, W. and Han, G., 2020. Preparation of cellulose acetate-polyacrylonitrile composite nanofibers by multi-fluid mixing

- electrospinning method: Morphology, wettability, and mechanical properties. **Applied Surface Science**, 510, 145462.
- Wang, H., Wang, P., Zhang, Y. and Hu, D., 2021. Preparation and characterization of triangular hollow porous polyacrylonitrile fiber made by coaxial wet spinning. **Journal of Applied Polymer Science**, 138(33): 50816.
- Wang, Q., Du, Y., Feng, Q., Huang, F., Lu, K., Liu, J. and Wei, Q., 2013. Nanostructures and surface nanomechanical properties of polyacrylonitrile/graphene oxide composite nanofibers by electrospinning. **Journal of Applied Polymer Science**, 128(2): 1152-1157.
- Wang, T. And Kumar, S., 2006. Electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, 102(2), 1023-1029
- Wang, Y., Serrano, S., and Santiago-Aviles, J. J., 2002. Conductivity measurement of electrospun PAN-based carbon nanofiber. **Journal of Materials Science Letters**, 2(21):1055-1057.

