

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**KARBON LİF ÜRETİMİ AÇISINDAN POLİAMİD 66
(NAYLON 66) LİFLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ
VE TERMAL STABİLİZASYON AŞAMASININ
YERİNE GETİRİLMESİ**

**Hazırlayan
Kemal Şahin TUNÇEL**

**Danışman
Prof. Dr. İsmail KARACAN**

Yüksek Lisans Tezi

**OCAK 2013
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**KARBON LİF ÜRETİMİ AÇISINDAN POLİAMİD 66
(NAYLON 66) LİFLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ
VE TERMAL STABİLİZASYON AŞAMASININ
YERİNE GETİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Kemal Şahin TUNÇEL**

**Danışman
Prof. Dr. İsmail KARACAN**

**Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından FBY-10-3113 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**OCAK 2013
KAYSERİ**

B L MSEL ET E UYGUNLUK

Bu çalı madaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir ekilde elde edildi ini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranı ların gerektirdi i gibi, bu çalı manın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardı ımı ve referans gösterdi imi belirtirim.

Kemal Şahin TUNÇEL

İmza :



YÖNERGEYE UYGUNLUK

“Karbon Lif Üretimi Açısından Poliamid 66 (Naylon 66) Liflerinin De erlendirilmesi ve Termal Stabilizasyon A amasının Yerine Getirilmesi” adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Kemal Şahin TUNÇEL

Danışman

Prof. Dr. İsmail KARACAN

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Abdülkadir BİLİŞİK

Prof. Dr. İsmail KARACAN danı manlı ında **Kemal ahin TUNÇEL** tarafından hazırlanan “**Karbon Lif Üretimi Açısından Poliamid 66 (Naylon 66) Liflerinin De erlendirilmesi ve Termal Stabilizasyon A amasının Yerine Getirilmesi**” adlı bu çalı ma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisli i Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

04 / 01 / 2013

JÜRİ:

Danışman :Prof. Dr. İsmail KARACAN

Üye :Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Üye :Yrd. Doç. Dr. Mehmet DOĞAN

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 29/01/2013 tarih ve

2013/05-14.sayılı kararı ile onaylanmıştır.

29/01/2013

 Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI
 Enstitü Müdürü

TE EKKÜR

Tez çalı malarım süresince yardımlarını, önerilerini ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen, deneysel çalı malar sırasında olu an sorunlar neticesinde hemen çözümleri sunan sayın hocam Prof.Dr. İsmail Karacan'a, laboratuvar çalı malarım boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Abdullah GÜL, Levent ERZURUMLU, Gülcan ACAR, ve Hekime ME EL 'ye, merkez laboratuvarında gerçekleştirilen ölçümlerde eme i geçen ve dikkatli ölçümleriyle tezimin sonuca ulaşmasında katkı sahibi olan Fatma Kılıç DOKAN'a, tüm eğitimim süresince göstermiş oldukları anlayış ve sabırdan ötürü sevgili eğitimcim Melike TUNÇEL, annem Dilek TUNÇEL, ve babam İsmail TUNÇEL'e eğitim hayatımın başlangıcından sonuna kadar maddi ve manevi destekleriyle hep yanımda olup düşünce ve fikirleriyle hayatıma yön veren sayın edip, yazar Zekeriya Karadoğru'ya sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Kemal İsmail TUNÇEL

Kayseri, Ocak 2013

**KARBON LİF ÜRETİMİ AÇISINDAN POLİAMİD 66 (NAYLON 66)
LİFLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TERMAL STABİLİZASYON
AĞIRLIĞININ YERNEGETİLMESİ**

Kemal Şahin TUNÇEL

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2013

Danışman: Prof. Dr. Şmail KARACAN

ÖZET

Bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar, ham numune özelliklerinin belirlenmesinin yanında termal stabilizasyonun da sağlanması için bakır II klorür (CuCl_2) ve demir III klorür (FeCl_3) ile yapılmış olmak üzere iki farklı set içermektedir. Nylon 66 liflerinin termal stabilizasyonunu sağlamak için üç amaçlı deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçlardan birincisi; hazırlanan çözeltilerin kimyasal işlemler ile lifte aplikasyonunu, ikincisi; kimyasal işlemlerin ardından lif üzerinde oluşan artık kimyasalların uzaklaştırılması için termal yıkamayı ve ardından gerçekleştirilen kurutmayı, sonuncusu ise; oksijen zengin bir ortamda 215°C 'de 15 dakikadan 6 saate kadar olan stabilizasyon sürelerindeki ısıl işlemleri içermektedir. Kimyasal işlemlerden sonra yapılan ısıl işlemler sonucunda elde edilen numunelerin yapısında fiziksel ve kimyasal değişimler olduğu gözlemlenmiştir. Fiziksel dönüşümler renk değişimleriyle beraber iplik numarası ve lif çapındaki azalmalar ile açıkça çıkmaktadır. Fiziksel ve kimyasal yapıdaki değişimler; iplik numarası, lif çapı ve yoğunluk ölçümlerinin yanı sıra, termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), infrared spektroskopisi (FT-IR), X-ışını difraksiyonu (XRD) ve dinamik mekanik analiz (DMA) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Yapılan ölçüm işlemlerinin neticesinde, ısıl işlem süresinin artmasıyla birlikte numunelerin lif çaplarında ve iplik numaralarında azalma görülürken, yoğunluk değerlerinde ise artış gözlemlenmiştir. Termal analiz sonuçlarına göre; demir III klorür ile yapılan işlemler sonucunda 6 saat süreyle 215°C 'de ısıl işlem gören numunenin DSC termogramındaki erime piki tamamen kaybolmuşken aynı şartlarda bakır II klorür ile işlem gören numunede ise çok az miktarda da olsa erime piki gözlemlenmektedir. Termogravimetrik analizleri karşılaştırıldığında ise; bakır II klorür ile işlem gören numunelerin 1000°C 'deki

kömürleme verimleri %22-46 arasında değişirken, demir III klorür ile işlem gören numunelerinki %16-40 arasındadır.

DMA verilerinden elde edilen camsı geçi sıcaklıklarındaki (T_g) değişimi incelendiğinde ise, her iki sette de ortak olarak ısıtılma sürelerinin artmasıyla birlikte camsı geçi sıcaklıklarında belirli bir noktaya kadar artış gözlenmekte ve daha sonra kaybolmaktadır. İnfrared spektroskopi (FT-IR) sonuçlarına göre ise demir klorür ve bakır klorür ile ön işlem görmüş naylon 66 numunesinin ısıtılma sürelerinin artması ile birlikte band şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. 3500-3100 cm^{-1} arasındaki hidrojen bağlı N-H bandları polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının kaybolması ile şiddetini kaybetmektedir. Ayrıca termal stabilizasyon süresinin artması esnasında meydana gelen dehidrojenasyon işlemleri sebebiyle 3000-2800 cm^{-1} arasındaki pik şiddetleri de azalmaktadır. X-ışını difraksiyonu (XRD) sonuçlarına göre ısıtılma sürelerinin artmasına bağlı olarak yapıda meydana gelen değişimlerinde artış gözlenmektedir. Kristal yapının varlığını gösteren pikler zamanla azalarak ortadan kaybolmuştur ve bu durum de-kristalizasyon işlemlerinin bir sonucu olarak kristal yapının azaldığını, amorf yapının ise artmaya başladığını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Karbon lif, naylon 66, termal stabilizasyon, termal analiz, infrared spektroskopi, X-ışını difraksiyonu

**EVALUATION OF POLYAMIDE 66 (NYLON 66) FIBERS FOR THE
PRODUCTION OF CARBON FIBERS AND EXECUTION OF THEIR
THERMAL STABILIZATION STEP**

Kemal ahin TUNÇEL

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Science

M. Sc. Thesis, January 2013

Supervisor: Prof. Dr. smail KARACAN

ABSTRACT

The experimental work carried out in this dissertation contains the results related to the determination of the properties of untreated sample as well as the results of two sets of data related to thermal stabilization of polyamide 66 fibers pretreated with ferric chloride and cupric chloride solutions. Thermal stabilization of polyamide 66 fibers was carried out in three steps. The first step is involved with wet chemical pretreatment. The second step is involved with rinsing followed by drying. The third and the final step is involved with thermal treatment in an air atmosphere at 215°C for stabilization times ranging from 15 min to 6 h. Chemical pretreatment followed by thermal stabilization in an air atmosphere resulted in major physical and chemical transformations. Physical transformations were revealed as a reduction in fiber diameter and linear density values together with major color changes. Physical and chemical transformations were characterized using a combination of the measurement of linear density, fiber diameter, density, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and dynamic mechanical analysis (DMA). The results show that the increase in stabilization time causes decrease in fiber diameter and linear density but increase in density values. Thermal analysis of thermally stabilized polyamide 66 fibers show that ferric chloride pretreated samples reach full stabilization after 6 h of stabilization time at a temperature of 215°C with complete disappearance of DSC melting endotherm while under the same conditions the samples pretreated with cupric chloride showed full stabilization after 6 h of stabilization time at a temperature of 215°C but with slightly incomplete disappearance of DSC melting endotherm.

When the results obtained from the TGA are compared; char yield of the samples pretreated with cupric chloride vary between 22-46% whereas the same values for the samples pretreated with ferric chloride vary between 16-40%. When the DMA data are analyzed; glass transition temperatures of the two data sets (i.e. ferric chloride and cupric chloride), increase with increasing stabilization temperature up to a point and disappear afterwards. Analysis of infrared spectra of polyamide 66 fibers pretreated with ferric chloride and cupric chloride show the decrease of bands of intensities with increasing stabilization time. Hydrogen bonded NH bands in the 3500-3100 cm^{-1} region lose their intensity due to loss of hydrogen bonds between polymer chains. 3000-2800 cm^{-1} region lose their intensities due to dehydrogenation reactions during thermal stabilization with increasing stabilization time. XRD traces of the samples show significant changes with increasing stabilization time. Crystalline structure appears to be lost with increasing stabilization time. Intensities of the crystal peaks decrease with increasing stabilization time. The amount of crystalline phase decrease and the amount of amorphous phase increase with increasing stabilization time as a result of decrystallization reactions.

Keywords: Carbon fiber, polyamide 66 (nylon 66), thermal stabilization, thermal analysis, infrared spectroscopy, X-ray diffraction

İÇİNDEKİLER

KARBON LİF ÜRETİMİ AÇISINDAN POLİAMİD 66 (NAYLON 66) LİFLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TERMAL STABİLİZASYON AŞAMASININ YERİNE GETİRİLMESİ

	<u>Sayfa</u>
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI	iii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT	viii
İÇİNDEKİLER	x
TABLOLAR LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLER LİSTESİ	xvii
KISALMALAR VE SİMGELER	xxiv
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Karbon Lifin Tanımı ve Tarihi Gelişimi	2
1.2. Karbon Lif Üretim Aşamaları	2
1.2.1. Stabilizasyon (Oksidasyon)	2
1.2.2. Karbonizasyon	6
1.2.3. Grafitizasyon.....	7
1.3. Karbon Lif Üretiminde Kullanılan Öncül Lifler ve Üretim Yöntemleri	8
1.3.1. PAN Esaslı Karbon Lifler.....	8
1.3.2. Rayon Esaslı Karbon Lifler.....	11
1.3.3. Zift Esaslı Karbon Lifler	13

1.4. Karbon Lifin Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	17
1.5. Naylon 6.6 Liflerinin Tarihi Gelişimi.....	25
1.6. Naylon 6.6 Polimerizasyonu.....	25
1.7. Naylon 6.6 Lif Üretimi.....	31
1.7.1. Eriyikten Çekim Sırasında Uygulanan Ek İşlemler.....	36
1.7.1.1. Yağlama (Spin-finish).....	36
1.7.1.2. Germe-Çekme (Drawing).....	37
1.7.1.3. Puntalama (Intermingling).....	38
1.7.1.4. Tekstüre.....	40
1.8. Naylon 6.6'nın Özellikleri.....	41
1.8.1. Naylon 6.6 Mekanik Özellikleri.....	42
1.8.2. Naylon 6.6 Tribolojik Özellikleri.....	43
1.8.3. Naylon 6.6 Termal Özellikleri.....	43
1.8.3.1. Naylon 6.6'nın Isı ile Bozunması.....	43
1.8.4. Naylon 6.6 Elektriksel Özellikleri.....	45
1.8.5. Naylon 6.6 Çevre Koşullarına Direnç Özellikleri.....	45
1.8.6. Naylon 6.6 Fiziksel Özellikleri.....	45
1.8.7. Naylon 6.6 Kimyasal Özellikleri.....	46
1.9. Naylon 6.6 Kullanım Alanları.....	46

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal.....	48
2.2. Testlerde Kullanılan Cihazlar.....	48
2.2.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	48
2.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	49
2.2.3. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FT- IR).....	50
2.2.4. X-Işını Difraksiyonu (XRD).....	51
2.2.5. Dinamik Mekanik Analiz (DMA).....	51
2.2.6. Yoğunluk.....	52
2.2.7. Diğer Cihazlar.....	53
2.2.7.1. Çıkrık.....	53

2.2.7.2. Optik Mikroskop	53
2.3. Yöntem	54
2.3.1. DSC Deneyleri	54
2.3.2. TGA Deneyleri.....	59
2.3.3. FT-IR Deneyleri.....	62
2.3.4. XRD Deneyleri.....	66
2.3.5. DMA Deneyleri.....	71
2.3.6. Yoğunluk Deneyleri.....	73

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Ham Numune (PA 66) Çalışmaları.....	75
3.1.1. Ham Naylon 66 İplik Numarasının Belirlenmesi	76
3.1.2. Ham Naylon 66 Lif Çapının Belirlenmesi	77
3.1.3. Ham Naylon 66 Yoğunluğunun Belirlenmesi	79
3.1.4. Ham Naylon 66 DSC Çalışması.....	81
3.1.5. Ham Naylon 66 TGA Çalışması	82
3.1.6. Ham Naylon 66 FT-IR Çalışması.....	83
3.1.7. Ham Naylon 66 XRD Çalışması	85
3.1.8. Ham Naylon 66 DMA Çalışması	86
3.2. Demir Klorür (FeCl ₃) Setine Ait Deneysel Çalışmalar	87
3.2.1. Isıl İşlem Öncesi Çalışmalar	87
3.2.2. Isıl İşlem Sonrası Çalışmalar	91
3.2.3. % 4 Demir Klorür (FeCl ₃) Çoklu Setine Ait Deneysel Çalışmalar	92
3.2.3.1. İplik Numarası Ölçümleri.....	92
3.2.3.2. Lif Çapı Ölçümleri	95
3.2.3.3. Yoğunluk Ölçümleri	96
3.2.3.4. DSC Ölçümleri.....	98
3.2.3.5. TGA Ölçümleri	102
3.2.3.6. FT-IR Ölçümleri.....	104
3.2.3.7. XRD Ölçümleri	106
3.2.3.8. DMA Ölçümleri	107

3.3. Bakır Klorür (CuCl₂) Setine Ait Deneysel Çalışmalar	112
3.3.1. Isıl İşlem Öncesi Çalışmalar	112
3.3.2. Isıl İşlem Sonrası Çalışmalar	116
3.3.3. % 3,3 Bakır Klorür (CuCl ₂) Çoklu Setine Ait Deneysel Çalışmalar	118
3.3.3.1. İplik Numarası Ölçümleri.....	118
3.3.3.2. Lif Çapı Ölçümleri	119
3.3.3.3. Yoğunluk Ölçümleri.....	120
3.3.3.4. DSC Ölçümleri.....	122
3.3.3.5. TGA Ölçümleri	126
3.3.3.6. FT-IR Ölçümleri.....	127
3.3.3.7. XRD Ölçümleri	130
3.3.3.8. DMA Ölçümler	131

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma ve Sonuçlar	148
4.2. Öneriler	157
KAYNAKLAR	158
ÖZGEÇMİŞ.....	165

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Zift'den karbon lif üretimi esnasında yapıdaki element analizi [14]	16
Tablo 1.2.	Zift esaslı karbon lif üretim esnasında meydana gelen ağırlık kaybı [15]	17
Tablo 1.3.	PAN esaslı karbon liflerin özellikleri [18]	18
Tablo 1.4.	Zift esaslı karbon liflerin özellikleri [18]	19
Tablo 1.5.	Çeşitli hammaddelerden üretilen karbon liflerin verimi [16]	20
Tablo 1.6.	Çeşitli hammaddelerden üretilen karbon liflerin özellikleri [18]	21
Tablo 1.7.	Karbon liflerinin karakteristikleri ve uygulama alanları [18]	24
Tablo 1.8.	PA 6 ve PA 66 mekanik özellikleri [35,39]	42
Tablo 1.9.	PA 66 tribolojik özellikleri [35,39]	43
Tablo 1.10.	PA 6 ve PA 66 termal ve elektriksel özellikleri [35,40]	45
Tablo 2.1.	DSC ile ölçülebilir analizler [47]	59
Tablo 3.1.	Ham naylon 66 iplik numara ölçümleri	76
Tablo 3.2.	Ham naylon 66 lif çapı ölçümleri	77
Tablo 3.3.	Ham naylon 66 lif çapı gösterimleri	78
Tablo 3.4.	Ham naylon 66 yoğunluk ölçümleri	80
Tablo 3.5.	Ham naylon 66 (4000-2400 cm^{-1}) IR soğurma bandları [61-65]	83
Tablo 3.6.	Ham naylon 66 (1900-450 cm^{-1}) IR soğurma bandları [61-65]	84
Tablo 3.7.	90°C'de farklı konsantrasyondaki FeCl_3 çözeltilerinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak elde edilen iplik numarası Verileri	88
Tablo 3.8.	90°C'de farklı konsantrasyondaki FeCl_3 çözeltilerinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak elde edilen lif çapı verileri	90
Tablo 3.9.	% 4 FeCl_3 ile işlem görmüş numunelerin 215°C'de farklı stabilizasyon sürelerinin etkisiyle meydana gelen renk değişimleri ile birlikte iplik numarası ve lif çapı verileri	93
Tablo 3.10.	%4 FeCl_3 ile işlem görüp 215°C'de farklı sürelerde ısı işlem gören numunelere ait yoğunluk değerleri	97

Tablo 3.11. %4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtılma işlemi gören numunelere ait DSC verileri	99
Tablo 3.12. 90°C’de % 3,3 CuCl ₂ çözeltisinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak % kütle artışı	114
Tablo 3.13. % 3,3 CuCl ₂ ile işlem görmüş numunelerin 215°C’de farklı stabilizasyon sürelerinin etkisiyle meydana gelen renk değişimleri ile birlikte iplik numarası ve lif çapı verileri	119
Tablo 3.14. % 3,3 CuCl ₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtılma işlemi gören numunelere ait yoğunluk değerleri	121
Tablo 3.15. % 3,3 CuCl ₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtılma işlemi gören numunelere ait DSC verileri	123
Tablo 3.16. 90°C’de % 0,5 FeCl ₃ çözeltisinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak % kütle artışı	134
Tablo 3.17. 90°C’de % 0,75 FeCl ₃ çözeltisinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak % kütle artışı	134
Tablo 3.18. 90°C’de % 1 FeCl ₃ çözeltisinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak % kütle artışı	134
Tablo 3.19. 90°C’de % 2 FeCl ₃ çözeltisinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak % kütle artışı	135
Tablo 3.20. 90°C’de % 3 FeCl ₃ çözeltisinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak % kütle artışı	135
Tablo 3.21. 90°C’de % 4 FeCl ₃ çözeltisinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak % kütle artışı	135
Tablo 3.22. 215 °C ‘de 15 dakika ısıtılma işlemi gören numunelerin lif çapı verileri (%4 FeCl ₃)	136
Tablo 3.23. 215 °C ‘de 30 dakika ısıtılma işlemi gören numunelerin lif çapı verileri (%4 FeCl ₃)	137
Tablo 3.24. 215 °C ‘de 60 dakika ısıtılma işlemi gören numunelerin lif çapı verileri (%4 FeCl ₃)	138
Tablo 3.25. 215 °C ‘de 120 dakika ısıtılma işlemi gören numunelerin lif çapı verileri (%4 FeCl ₃)	139
Tablo 3.26. 215 °C ‘de 240 dakika ısıtılma işlemi gören numunelerin lif çapı verileri (%4 FeCl ₃)	140

Tablo 3.27. 215 °C ‘de 360 dakika ısıtıl işlem gören numunelerin lif çapı verileri (%4 FeCl ₃)	141
Tablo 3.28. 215 °C ‘de 15 dakika ısıtıl işlem gören numunelerin lif çapı verileri (%3,3 CuCl ₂)	142
Tablo 3.29. 215 °C ‘de 30 dakika ısıtıl işlem gören numunelerin lif çapı verileri (%3,3 CuCl ₂)	143
Tablo 3.30. 215 °C ‘de 60 dakika ısıtıl işlem gören numunelerin lif çapı verileri (%3,3 CuCl ₂)	144
Tablo 3.31. 215 °C ‘de 120 dakika ısıtıl işlem gören numunelerin lif çapı verileri (%3,3 CuCl ₂)	145
Tablo 3.32. 215 °C ‘de 240 dakika ısıtıl işlem gören numunelerin lif çapı verileri (%3,3 CuCl ₂)	146
Tablo 3.33. 215 °C ‘de 360 dakika ısıtıl işlem gören numunelerin lif çapı verileri (%3,3 CuCl ₂)	147

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Karbon lif üretim aşamaları	3
Şekil 1.2.	Stabilizasyon esnasındaki renk değişimi [5]	3
Şekil 1.3.	Stabilize olmuş PAN esaslı lifteki yüklenen oksijen miktarı [10]	4
Şekil 1.4.	PAN esaslı karbon lif üretiminde stabilizasyon esnasındaki ısıtma oranının karbon lif mukavemetine etkisi [1,6]	5
Şekil 1.5.	PAN esaslı karbon lif üretiminde stabilizasyon ortamının kimyasal büzölmeye etkisi [1].....	5
Şekil 1.6.	PAN esaslı karbon lif üretiminde karbonizasyon sıcaklığı ile mukavemet arasındaki ilişki [1]	7
Şekil 1.7.	PAN esaslı karbon lif üretiminde karbonizasyon sıcaklığı ile Young modülü arasındaki ilişki [1]	7
Şekil 1.8.	PAN esaslı karbon lif üretim süreci [11]	8
Şekil 1.9.	PAN lifinin oksidasyonu [13]	9
Şekil 1.10.	PAN lifinin karbonizasyonu [13]	10
Şekil 1.11.	PAN liflerine yüzey işleme süreci [2].....	11
Şekil 1.12.	Selülozdan karbon lif yapısının oluşumu [12]	12
Şekil 1.13.	Zift esaslı karbon lif üretim süreci [11]	14
Şekil 1.14.	Zift mezofazın karbonizasyonu [2].....	16
Şekil 1.15.	PAN ve mezofaz esaslı karbon liflerin sıcaklığa bağlı özellikleri [16]	20
Şekil 1.16.	Çeşitli karbon liflerin germe dayanımı-modül ilişkisi [17]	21
Şekil 1.17.	Çeşitli karbon liflerin elektrik direnci-modül ilişkisi [17]	22
Şekil 1.18.	Çeşitli karbon liflerin ısı iletkenliği-modül ilişkisi [17]	22
Şekil 1.19.	Amid bağı	25
Şekil 1.20.	Adipik asit sentezi 1. aşama.....	26
Şekil 1.21.	Adipik asit sentezi 2. aşama.....	27
Şekil 1.22.	Tetrahidrofurandan adipik asit sentezi	27
Şekil 1.23.	Bütadien'den HMDA sentezi.....	27
Şekil 1.24.	Akrilonitril'den HMDA sentezi.....	28
Şekil 1.25.	Adipik asit'den HMDA sentezi	28
Şekil 1.26.	Naylon 6.6 tuzu.....	29
Şekil 1.27.	Metoksimetillenmiş ve Hidrosietillenmiş Naylon 6.6 sentezi.....	30

Şekil 1.28.	Naylon 6.6 sentezi.....	30
Şekil 1.29.	Bazı polimerlerin P.D'si ve M.A'sı [12]	31
Şekil 1.30.	Naylon 6.6 hidrojen bağları	31
Şekil 1.31.	Klasik iki aşamalı eriyikten çekim yöntemi [26]	32
Şekil 1.32.	Tek aşamalı eriyikten çekim yöntemi	33
Şekil 1.33.	Ekstruder [27]	33
Şekil 1.34.	Ayarlı pompa	34
Şekil 1.35.	Düze paketi [28]	35
Şekil 1.36.	Düze çıkışı soğutma havası [29]	35
Şekil 1.37.	Filamentlere yağlayıcı verilmesi [28]	36
Şekil 1.38.	Farklı üretim hızlarına göre filament yönlenmeleri [30,31]	37
Şekil 1.39.	Filament çekim işlemi ve yönlenme [32]	37
Şekil 1.40.	Çekme Oranına Göre İplik İsimleri [32]	38
Şekil 1.41.	Filament üretimi sırasında puntalama işlemi	39
Şekil 1.42.	Puntalama prensibi [34]	39
Şekil 1.43.	Basınçlı hava yokken filamentlerin konumu [34]	40
Şekil 1.44.	Basınçlı hava varken filamentlerin konumu [34]	40
Şekil 1.45.	Tekstüre edilmiş filamet iplik	41
Şekil 1.46.	PA 6.6 ısı etkisiyle meydana gelen bozunma mekanizması [42]	44
Şekil 2.1.	Ham naylon 66 bobini.....	48
Şekil 2.2.	DSC cihazı	49
Şekil 2.3.	TGA cihazı [46].....	49
Şekil 2.4.	FT-IR cihazı [46]	50
Şekil 2.5.	XRD cihazı [46].....	51
Şekil 2.6.	DMA cihazı [46].....	52
Şekil 2.7.	Yoğunluk cihazı	52
Şekil 2.8.	Çıkrık	53
Şekil 2.9.	Optik mikroskop	54
Şekil 2.10.	DSC şematik diyagramı [47]	55
Şekil 2.11.	Isı kapasitesi grafiği [47]	55
Şekil 2.12.	Camsı geçiş sıcaklık grafiği [47]	56
Şekil 2.13.	Kristalleşme grafiği.....	57
Şekil 2.14.	Erime grafiği	58

Şekil 2.15.	DSC ile görülen tüm ısıl geçişler	58
Şekil 2.16.	Termal analiz metodları [45]	60
Şekil 2.17.	TGA şematik diyagramı [52].....	61
Şekil 2.18.	Moleküler titreşim çeşitleri	64
Şekil 2.19.	IR spektroskopisi şematik diyagramı.....	65
Şekil 2.20.	Elektromanyetik spektrum	66
Şekil 2.21.	X-ışını tüpü	68
Şekil 2.22.	X-ışını oluşumu.....	68
Şekil 2.23.	X-ışınlarının ard arda gelen özdeş kristal düzlemlerinden saçılması	69
Şekil 2.24.	X-ışını kırınımı ve kristal yapı tayini.....	70
Şekil 2.25.	Kristal kafes parametreleri [51]	70
Şekil 2.26.	Kristal kafes yapı çeşitleri [51].....	71
Şekil 2.27.	DMA testinde numuneye uygulanan kuvvet ve görülen deformasyon.....	73
Şekil 2.28.	Yoğunluk kolonu içine numune ve referans bilyelerinin atılması	74
Şekil 3.1.	Ham PA 66 stabilizasyon işlem basamakları.....	75
Şekil 3.2.	Ham naylon 66 yoğunluk kalibrasyon grafiği	79
Şekil 3.3.	Ham naylon 66 DSC termogramı	81
Şekil 3.4.	Ham naylon 66 TGA termogramı.....	82
Şekil 3.5.	Ham naylon 66 FT-IR spektrumu (4000-2400 cm^{-1})	83
Şekil 3.6.	Ham naylon 66 FT-IR spektrumu (1900-450 cm^{-1})	84
Şekil 3.7.	Ham naylon 66 X-ray difraktogramı	85
Şekil 3.8.	Naylon 66 triklinik birim hücresi [53]	85
Şekil 3.9.	Ham naylon 66 Tan δ grafiği (a. 0,1 hertz b. 1 hertz c. 10 hertz)	86
Şekil 3.10.	Ham naylon 66 dinamik depolama modül grafiği (a. 10 hertz b. 1 hertz c. 0,1 hertz)	87
Şekil 3.11.	Farklı konsantrasyondaki FeCl_3 çözeltilerinin sıcaklığın etkisiyle pH değerlerinde meydana gelen değişim.....	88
Şekil 3.12.	90°C’de farklı konsantrasyondaki FeCl_3 çözeltilerinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak iplik numarasında meydana gelen değişim	89
Şekil 3.13.	90°C’de farklı konsantrasyondaki FeCl_3 çözeltilerinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak % kütle artışı	90

Şekil 3.14.	90°C’de farklı konsantrasyondaki FeCl ₃ çözeltilerinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak lif çapında meydana gelen değişim.....	91
Şekil 3.15.	% 4 FeCl ₃ ile işlem görmüş numunelerin 215°C’de stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak iplik numarasında meydana gelen değişim	93
Şekil 3.16.	Demir klorür (FeCl ₃) naylon 66 etkileşimi [68,69]	94
Şekil 3.17.	% 4 FeCl ₃ ile işlem görmüş numunelerin 215°C’de stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak lif çapında meydana gelen değişim	95
Şekil 3.18.	%4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait yoğunluk kalibrasyon grafiği-1	96
Şekil 3.19.	%4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait yoğunluk kalibrasyon grafiği-2.....	97
Şekil 3.20.	%4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelerin stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak yoğunluk değerlerindeki değişim.....	98
Şekil 3.21.	%4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait DSC termogramı	99
Şekil 3.22.	% 4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait DSC stabilizasyon indeksi.....	100
Şekil 3.23.	% 4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait erime entalpisi değişimi	101
Şekil 3.24.	%4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait kristal/amorf yapı yüzdeleri	102
Şekil 3.25.	%4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait TGA termogramı.....	103
Şekil 3.26.	%4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelerin kömürleşme verimleri.....	103
Şekil 3.27.	%4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait IR spektrumu (4000-2400 cm ⁻¹)	104
Şekil 3.28.	%4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait IR spektrumu (1900-450 cm ⁻¹)	105
Şekil 3.29.	%4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait X-ray difraktogramı	107

Şekil 3.30.	%4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtılma işlemi gören numunelere ait DMA grafiği (Tan δ -0,1 hertz)	108
Şekil 3.31.	%4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtılma işlemi gören numunelere ait DMA grafiği (Tan δ -1 hertz)	108
Şekil 3.32.	%4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtılma işlemi gören numunelere ait DMA grafiği (Tan δ -10 hertz)	109
Şekil 3.33.	%4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de sırasıyla 15-30 ve 60 dakika ısıtılma işlemi gören numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları	109
Şekil 3.34.	%4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtılma işlemi gören numunelere ait DMA grafiği (Depolama modülü-0,1 hertz)	110
Şekil 3.35.	%4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtılma işlemi gören numunelere ait DMA grafiği (Depolama modülü-1 hertz)	111
Şekil 3.36.	%4 FeCl ₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtılma işlemi gören numunelere ait DMA grafiği (Depolama modülü-10 hertz).....	111
Şekil 3.37.	Farklı konsantrasyondaki CuCl ₂ çözeltilerinin sıcaklığın etkisiyle pH değerlerinde meydana gelen değişim.....	113
Şekil 3.38.	90°C’de farklı konsantrasyondaki CuCl ₂ çözeltilerinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak iplik numarasında meydana gelen değişim	114
Şekil 3.39.	90°C’de % 3,3 CuCl ₂ çözeltisinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak lif çaplarında meydana gelen değişim.....	115
Şekil 3.40.	Bakır klorür (CuCl ₂) naylon 66 etkileşimi [68,69]	116
Şekil 3.41.	% 3,3 CuCl ₂ ile işlem görmüş numunelerin 215°C’de farklı stabilizasyon sürelerinin etkisiyle iplik numarasında meydana gelen değişim.....	118
Şekil 3.42.	% 3,3 CuCl ₂ ile işlem görmüş numunelerin 215°C’de farklı stabilizasyon sürelerinin etkisiyle lif çapında meydana gelen değişim ..	120
Şekil 3.43.	% 3,3 CuCl ₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtılma işlemi gören numunelere ait yoğunluk kalibrasyon grafiği	121
Şekil 3.44.	% 3,3 CuCl ₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtılma işlemi gören numunelerin stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak yoğunluk değerlerindeki değişim.....	122

Şekil 3.45.	% 3,3 CuCl ₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtıl işlem gören numunelere ait DSC termogramı	123
Şekil 3.46.	% 3,3 CuCl ₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtıl işlem gören numunelere ait kristal/amorf yapı yüzdeleri	124
Şekil 3.47.	% 3,3 CuCl ₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtıl işlem gören numunelere ait erime entalpisini değişimi	125
Şekil 3.48.	% 3,3 CuCl ₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtıl işlem gören numunelere ait DSC stabilizasyon indeksi	125
Şekil 3.49.	% 3,3 CuCl ₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtıl işlem gören numunelere ait TGA termogramı	126
Şekil 3.50.	% 3,3 CuCl ₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtıl işlem gören numunelerin kömürleşme verimleri	127
Şekil 3.51.	% 3,3 CuCl ₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtıl işlem gören numunelere ait IR spektrumu (4000-2400 cm ⁻¹)	128
Şekil 3.52.	% 3,3 CuCl ₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtıl işlem gören numunelere ait IR spektrumu (1900-450 cm ⁻¹)	129
Şekil 3.53.	%3,3 CuCl ₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtıl işlem gören numunelere ait X-ray difraktogramı	131
Şekil 3.54.	% 3,3 CuCl ₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtıl işlem gören numunelere ait DMA grafiği (Tan δ -0,1 hertz)	132
Şekil 3.55.	% 3,3 CuCl ₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtıl işlem gören numunelere ait DMA grafiği (Tan δ -1 hertz)	132
Şekil 3.56.	% 3,3 CuCl ₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtıl işlem gören numunelere ait DMA grafiği (Tan δ -10 hertz)	133
Şekil 3.57.	% 3,3 CuCl ₂ ile işlem görüp 215°C’de 15 dakika ısıtıl işlem gören numunenin camsı geçiş sıcaklıkları	133
Şekil 4.1.	Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak iplik numarası ölçümlerinin karşılaştırılması	149
Şekil 4.2.	Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak lif çapı ölçümlerinin karşılaştırılması	149
Şekil 4.3.	Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak yoğunluk ölçümlerinin karşılaştırılması	150

Şekil 4.4.	Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak erime entalpisi ölçümlerinin karşılaştırılması	151
Şekil 4.5.	Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak DSC stabilizasyon indekslerinin karşılaştırılması	151
Şekil 4.6.	Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak 1000°C'deki kömürleşme verimlerinin karşılaştırılması	152
Şekil 4.7.	Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak 500°C'deki kömürleşme verimlerinin karşılaştırılması	153
Şekil 4.8.	% 4 FeCl ₃ setine ait numunelerdeki renk değişimleri.....	155
Şekil 4.9.	% 3,3 CuCl ₂ setine ait numunelerdeki renk değişimleri.....	156

KISALTMALAR VE SİMGELER

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>
PA 66	Poliamid 66
HMDA	Hekzametilendiamin
P.D	Polimerleşme derecesi
M.A	Molekül ağırlığı
PAN	Poliakrilonitril
MP	Mezofaz
TGA	Termogravimetrik analiz
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
FT-IR	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
XRD	X-ışını difraksiyonu
DMA	Dinamik mekanik analiz

GİRİŞ

Karbon lif üretim prosesleri içerisinde termal stabilizasyon aşaması çok büyük önem arz etmektedir. Çünkü bu aşama sonunda elde edilen lif özellikleri direkt olarak nihai karbon lifin performansını belirlemektedir. Stabilizasyon aşaması lifin termal kararlılığının sağlandığı aşama olup, dolayısıyla karbonizasyon aşamasını hızlandırmakta ve üretim maliyetlerini düşürmektedir. Yapılan bu çalışma ile karbon lif üretiminin birinci aşaması olan termal stabilizasyon aşaması yerine getirilmiş ve stabilize olmuş olan numuneler, bir sonraki aşama olan karbonizasyon işlemlerine hazır hale dönüştürülmüştür.

Tekstil sektörü açısından değerlendirecek olursak, karbon lif üretimi için PAN (poliakrilonitril) ve viskoz rayon olmak üzere iki temel hammadde mevcuttur. Bunlar içerisinde PAN lifinden elde edilen karbon liflerinin mekanik özellikleri rayon lifinden elde edilen karbon liflerin mekanik özelliklerinden yüksek olduğu için PAN lifleri karbon lif üretiminde birinci sırayı almaktadır. Rayon liflerinden elde edilen karbon lifleri, düşük elastik modülleri nedeniyle daha çok aktif karbon olarak değerlendirilmektedir.

Karbon lifleri gerek mekanik özellikleri gerekse fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından günümüzde yüksek performanslı lifler arasında yer almakta olup gelecekte çokça ihtiyaç duyulacak bir ürün halindedirler. Dolayısıyla bu hammaddeler gelecekte daha da artacak olan talepleri karşılamakta yetersiz kalacaklardır.

Tüm bu nedenlerden dolayı bu tez kapsamında karbon lif üretiminde yeni bir hammadde arayışı söz konusudur. Bu sebeple yüksek teorik karbon verimi ve yüksek üretim kapasiteleriyle naylon lifleri (PA 66) bu çalışma kapsamında incelenmiştir.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Karbon Lifin Tanımı ve Tarihi Gelişimi

Karbon lifler, yeni nesil yüksek performanslı malzemelerden biri olup yapılarında en az % 90 oranında karbon içeren liflerdir. Karbon lifleri organik maddelerin 1000-1500°C arasındaki ısı işlemler ile kusurlu grafit kristal yapısının lif eksenine boyunca düzenlenmesiyle elde edilir. Karbon lif üretimi için iki yol vardır. Bunlardan birincisi, organik öncü liflerden diğeri ise, gaz ürünlerinden elde edilir. İlk ticari karbon filament üretimi 1879 yılında selülozik öncü liflerden elektrik ampullerinde kullanılmak üzere yapılmıştır [1].

Edison tarafından yapılan bu çalışma karbon liflerinin varlığını gösteren ilk belgedir. İlk lif yapısı 1889 yılında oluşturulmuştur [2,3]. 1990'lı yıllarda petrol fiyatlarının hızla düşmesi ve uygun özellikleri nedeniyle karbon liflerinin kullanımı hızla artmıştır. Kompozit materyallerde karbon liflerinin kullanımı 1960'lı yıllara dayanmaktadır. 1963 yılında yüksek dayanıma sahip karbon liflerinin üretim metotları geliştirilmiş ve 1968 yılından itibaren ticari olarak üretilmeye başlanmıştır [2,4]. Dünyadaki karbon lifi üretiminin yaklaşık yarısı Japonya tarafından karşılanmaktadır. En büyük karbon lifi tüketicisi % 60'lık payla Amerika Birleşik Devletleridir.

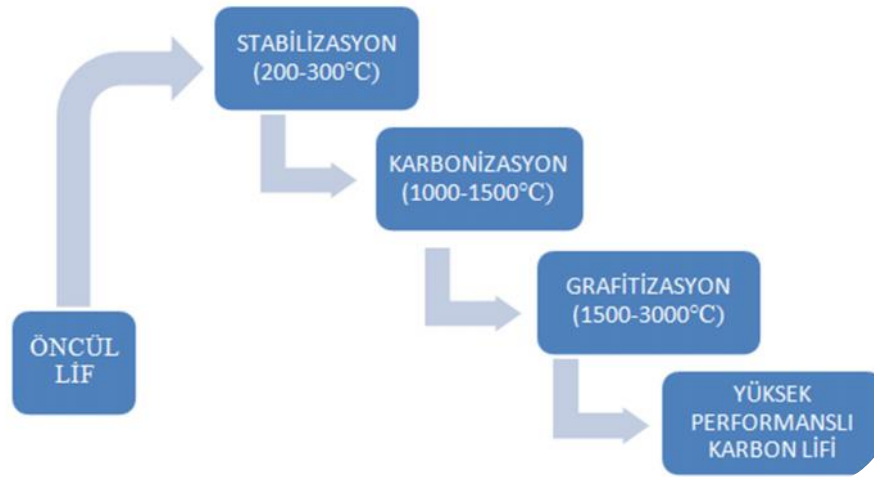
1.2. Karbon Lif Üretim Aşamaları

Karbon lif üretimi genel olarak iki temel, bir opsiyonel aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar Şekil 1.1'de de gösterildiği gibi; stabilizasyon, karbonizasyon ve isteğe bağlı olarak grafitizasyon aşamalarıdır.

1.2.1. Stabilizasyon (Oksidasyon)

Stabilizasyon işlemi genellikle oksijenli bir ortamda öncül liflerin ısı işleme tabii tutulmasıyla gerçekleşir. Karbon lif üretimi açısından bu aşama çok önemli olmakla birlikte buradaki numune özellikleri direkt olarak nihai karbon lifin özelliklerini

belirlemektedir. Dolayısıyla karbon lif üretim sürecinin en sıkıntılı ve zorlu aşaması burasıdır. Yeterli derecede termal kararlılığa ulaşamayan lifler, karbonizasyon aşamasındaki yüksek sıcaklıklara dayanamamaktadır. Bu yüzden stabilizasyon aşaması bir nevi öncül life termal kararlılık kazandırma aşamasıdır.



Şekil 1.1. Karbon lif üretim aşamaları

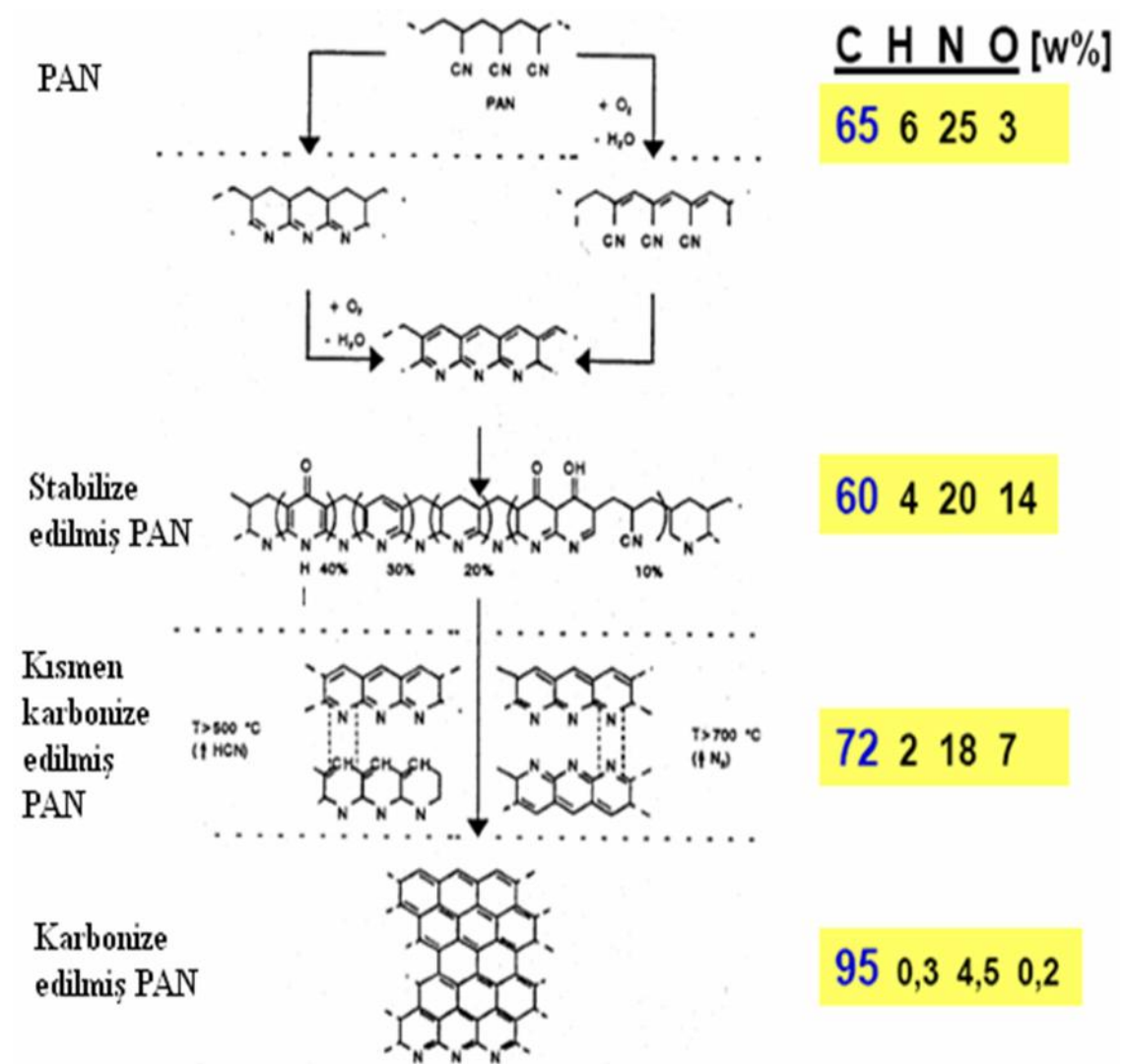
Stabilizasyon esnasında, öncül lifler büzülmei önleyerek moleküler yönlenmenin artmasını sağlamak için gergin bir şekilde ısıtılma işlemine tabii tutulur. Stabilizasyon işlemi 200-300°C aralığında gerçekleşmektedir.



Şekil 1.2. Stabilizasyon esnasındaki renk değişimi [5]

Öncül lifler stabilizasyon işlemi sırasında Şekil 1.2’de gösterildiği gibi sıcaklık ve artan sürelerin etkisiyle renk değişimine uğramaktadır. Renk önce beyazdan – kahverengiye ve sonrasında da koyu kahverenginden – siyaha doğru değişmektedir. Numunede ki renk değişim işlemleri bize lifin termal kararlılığı hakkında bir ön bilgi vermektedir.

Stabilizasyon aşaması çok zaman alan bir işlemdir fakat çeşitli kimyasal ön işlemlerle bu süreyi kısaltmak mümkündür ve böylece enerji ve zamandan tasarruf da söz konusudur. Ayrıca stabilizasyon süresinin uzamasıyla öncül lif daha fazla oksijenle yüklenmektedir ve bu durum lifin parçalanmasına sebep olmaktadır.

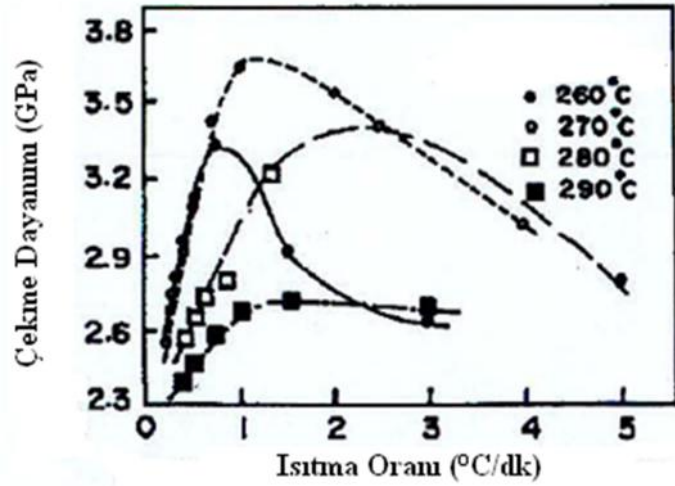


Şekil 1.3. Stabilize olmuş PAN esaslı lifteki yüklenen oksijen miktarı [10]

Gerilme etkisi, ısıtma etkisi ve stabilizasyon ortamı stabilizasyon işlemini etkileyen bazı faktörlerdir.

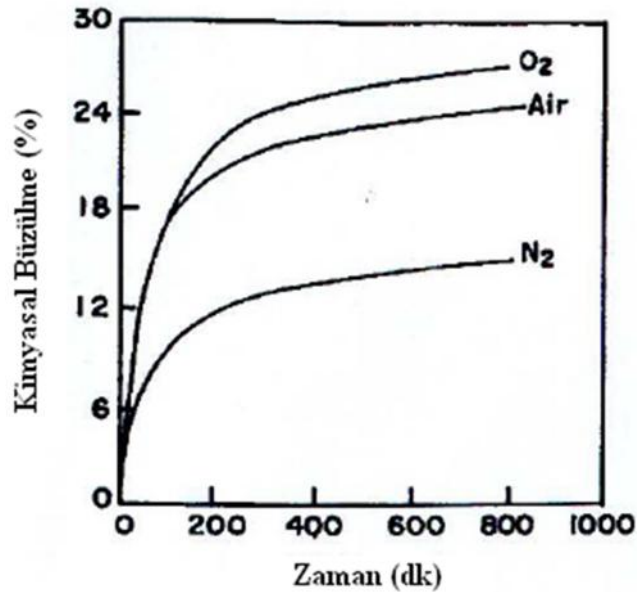
Gerilmenin etkisi : Stabilizasyon sırasında eğer herhangi bir yük uygulanmazsa, lifte büzülmeler meydana gelmektedir. Dolayısıyla bu büzülmeleri önlemek ve moleküler oryantasyonu sağlamak için lifler bir miktar gerilim altında ısıl işleme girerler [1].

Isıtma etkisi : Kütle transferi, ısı transferi ve büzülme stabilizasyon işlemlerinin üç temel unsurudur. Kütle transferi, ortamdaki oksijenin öncül life difüzyonu ve liften dışı doğru uçucu ürünlerin çıkışı şeklinde gerçekleşir [1]. Isı transferi, öncül life bağlı olarak gerçekleşen endotermik ve ekzotermik reaksiyonlardır. Öncül lif yüksek sıcaklıklardaki ısınma ile parçalanabilmektedir. Bu yüzden ısı işlem sıcaklığı iyi tespit edilmelidir. Genellikle küçük ısıtma hızlarıyla ($1-2^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) stabilizasyon gerçekleşmektedir.



Şekil 1.4. PAN esaslı karbon lif üretiminde stabilizasyon esnasındaki ısıtma oranının karbon lif mukavemetine etkisi [1,6]

Şekil 1.4'de de gösterildiği gibi, maksimum mukavemet $1-2^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ 'lık ısıtma hızında elde edilmiştir. Isıtma hızı $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ 'yı geçmemelidir.



Şekil 1.5. PAN esaslı karbon lif üretiminde stabilizasyon ortamının kimyasal büzülme etkisi [1]

Stabilizasyon ortamının etkisi : Öncül lifin stabilizasyon işlemi hava [1], oksijen [1], sülfür dioksit, hidrojen klorür gazı, nitröz oksit, brom-oksijen karışımı ve hidrojen klorür ve oksijen karışımı [1] gibi çeşitli ortamlarda gerçekleştirilebilir. Oksijenli ortamda yapılan stabilizasyon işlemi inört ortamda yapılan stabilizasyon işleminden daha iyi sonuç vermektedir [1,7,8]. Öncül lif aynı zamanda oksijenli ortamda inört ortama nazaran daha fazla kimyasal büzülme göstermektedir.

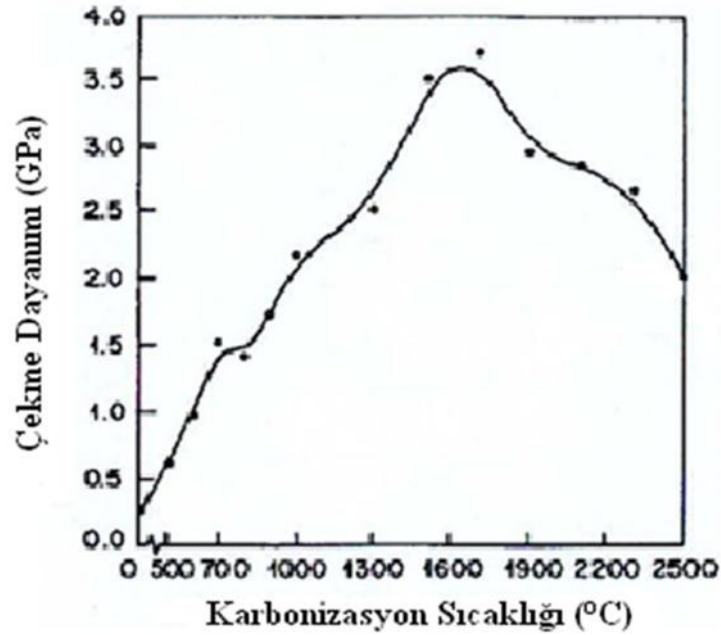
1.2.2. Karbonizasyon

Karbonizasyon işlemi, stabilize olmuş öncül lifin karbon lifine dönüşümü olarak tanımlanır. Bu aşamada stabilize olmuş lif düşük veya çok az bir gerilme ile inört bir atmosferde (azot veya argon) ısıtma işlemi tabii tutulur. Genellikle yaklaşık 1500°C'ye kadar bu ısıtma işlemleri sürdürülür. Tüm bu proses boyunca öncül lif yapısında bulunan karbon dışı elementler yapıdan uzaklaştırılarak grafit benzeri bir yapı elde edilir [1].

Karbonizasyon işleminde ısıtma oranları açısından iki önemli bölge vardır. Bunlardan birincisi, 600°C'ye kadar olan kısımdır ve bu bölümde ısıtma hızı kütle transferini yavaş bir şekilde gerçekleştirmek için 5°C/dk' dan daha az olmalıdır. Hızlı bir ısıtma oranı ve kütle transferi yüzeyde delikler oluşmasına sebebiyet verebilmektedir. Bu por adı verilen gözeneklerin oluşma nedeni ise, sıcaklığın etkisiyle yapıdan uzaklaşan gazlardır [1]. Bu birinci ısıtma bölgesi, çoğu kimyasal reaksiyonu ve uçucu ürünlerin çıkışını içerdiğinden dolayı gerçekten çok önemlidir.

İkinci önemli ısıtma bölgesi ise, 600-1500°C arasındadır. Bu kısımda daha yüksek ısıtma hızları kullanılabilir, çünkü lif yüzeyinin zarar görme ihtimali çoğu gaz difüzyonunun birinci ısıtma bölgesinde tamamlanmış olması nedeniyle daha da azalmıştır.

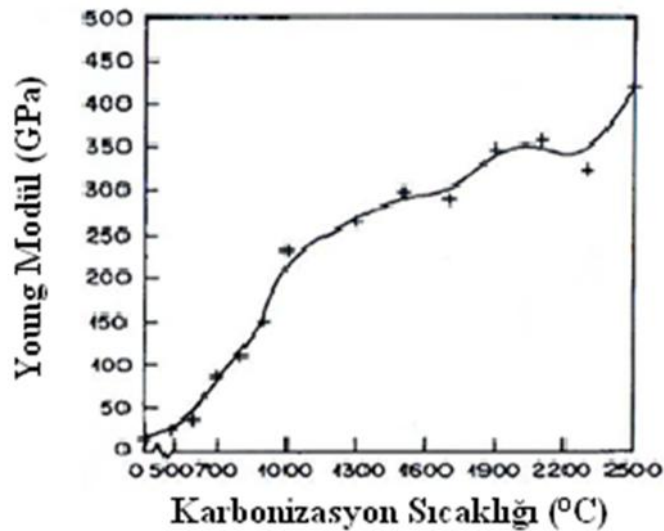
Çok yüksek sıcaklıklarda oksidasyonu önlemek için karbonizasyon işlemi azot veya argon gazı kullanılarak inört bir atmosfer altında gerçekleştirilir. Karbonizasyon sırasında, ısıtma işleminin farklı aşamalarında özellikle 1500°C'ye kadar, liflerin dayanımı ve modül değerleri hızla bir artış gösterirken, 1500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda lif dayanımı giderek azalmaktadır buna rağmen modül değerleri yavaş bir şekilde artış göstermektedir [1].



Şekil 1.6. PAN esaslı karbon lif üretiminde karbonizasyon sıcaklığı ile mukavemet arasındaki ilişki [1]

1.2.3. Grafitizasyon

Gerekli görüldüğü takdirde ısı işlemler 3000°C'ye kadar devam ettirilir. Grafitleşme aşaması son aşamadır ve opsiyoneldir. Bu aşamada genellikle argon gazı kullanılır ve yüksek karbon oranlı (%99) grafit esaslı bir ürün elde edilir. Grafitizasyon sırasında azot gazının kullanılmamasının sebebi azotun 2000°C'nin üzerinde yapıyla reaksiyona girmesinden dolayıdır [1,9]. Grafit yapının artmasından dolayı grafitleşmiş karbon lifi yüksek mekanik özelliklere ulaşır.



Şekil 1.7. PAN esaslı karbon lif üretiminde karbonizasyon sıcaklığı ile Young modülü arasındaki ilişki [1]

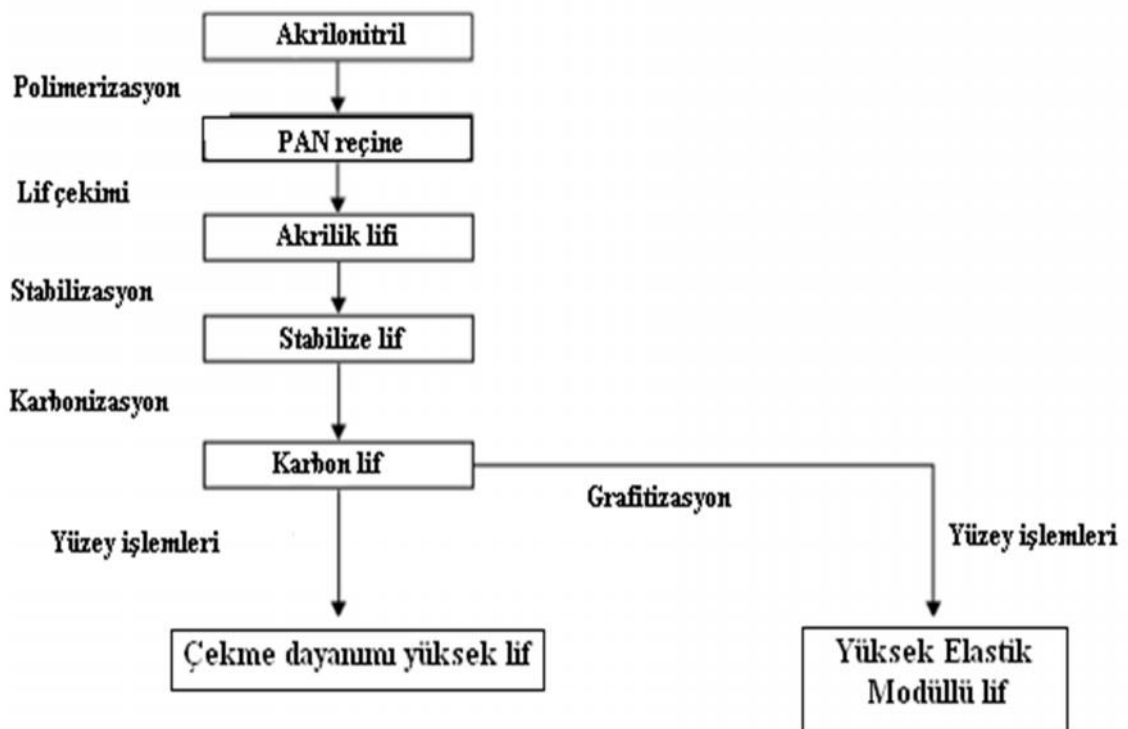
1.3. Karbon Lif Üretiminde Kullanılan Öncül Lifler ve Üretim Yöntemleri

Ticari olarak karbon lif üretiminde kullanılan öncül lifler şunlardır; PAN (Poliakrilonitril), viskoz rayon ve zift esaslı liflerdir.

1.3.1. PAN Esaslı Karbon Lifler

Karbon lifi üretiminde ticari olarak en çok ilgi gören hammadde PAN lifleridir. 1970'li yıllarda PAN lifi esaslı karbon lif üretimi artmıştır. Üretilen karbon liflerinin yaklaşık olarak %90'ı PAN lifi esaslıdır. Genellikle kuru lif çekim yöntemine göre üretilmiş olan PAN lifleri karbon lif üretiminde kullanılsa da, kopma dayanımı 500 N/mm^2 den fazla olan yaş lif çekim yöntemine göre üretilmiş PAN lifleri de kullanılabilir [2].

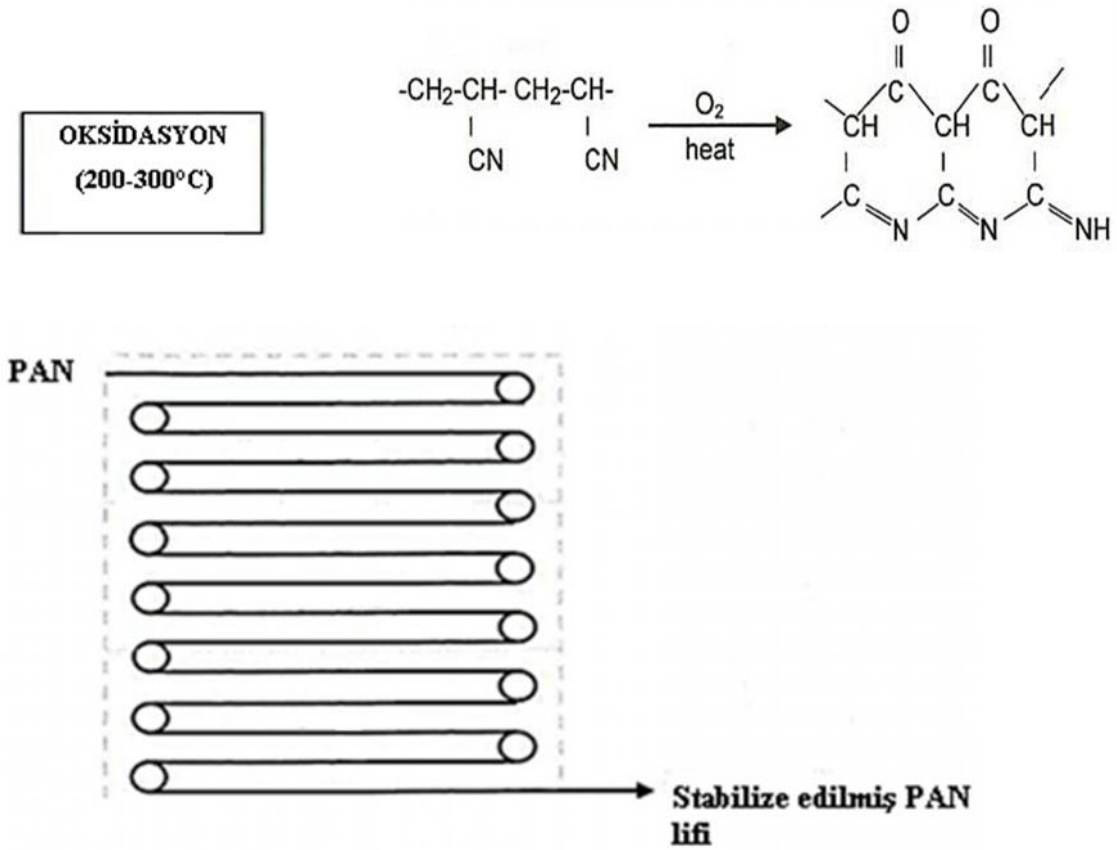
PAN esaslı polimerlerden karbon lifi elde edilirken, $180\text{-}300^\circ\text{C}$ 'de oksidatif dengeye ulaşılmakta, 1000°C sıcaklıkta karbonizasyon (1500°C 'a kadar çıkabilir) ve $1500\text{-}3000^\circ\text{C}$ 'da grafitizasyon işlemi gerçekleştirilmektedir [2].



Şekil 1.8. PAN esaslı karbon lif üretim süreci [11]

Oksidasyon işlemi sırasında lif rengi sarıya, kahveye ve sonunda siyaha dönmektedir. İşlem sırasında su, CO_2 ve HCN gibi gaz çıkışı nedeniyle ağırlık kaybı oluşmakta ve liflerde büzülme meydana gelmektedir. Oksidatif işlem sırasında $240\text{-}300^\circ\text{C}$ arası reaksiyon ekzotermiktir [12].

Karbon lif üretiminin ikinci aşaması olan karbonizasyon adımında, hava ile oksidasyon işlemi uygulanmış PAN liflere, karbonizasyon işlemi inert gaz, CO, H₂ veya azot ortamında 1200-1600°C'da yapılmaktadır. Karbonizasyon işlemi azot ortamında yapıldığı zaman, karbonizasyon ortamında bulunan oksijen nedeniyle hem lif parçalanmaları engellenmekte, hem de yavaş bir şekilde ısınmayı sağlayarak açığa çıkan CH₄, H₂O, NH₃, N₂, HCN, CO₂ ve CO gazların hızlı hareketleri nedeniyle karbonizasyon fırınlarına zarar vermesi engellenmektedir [2].

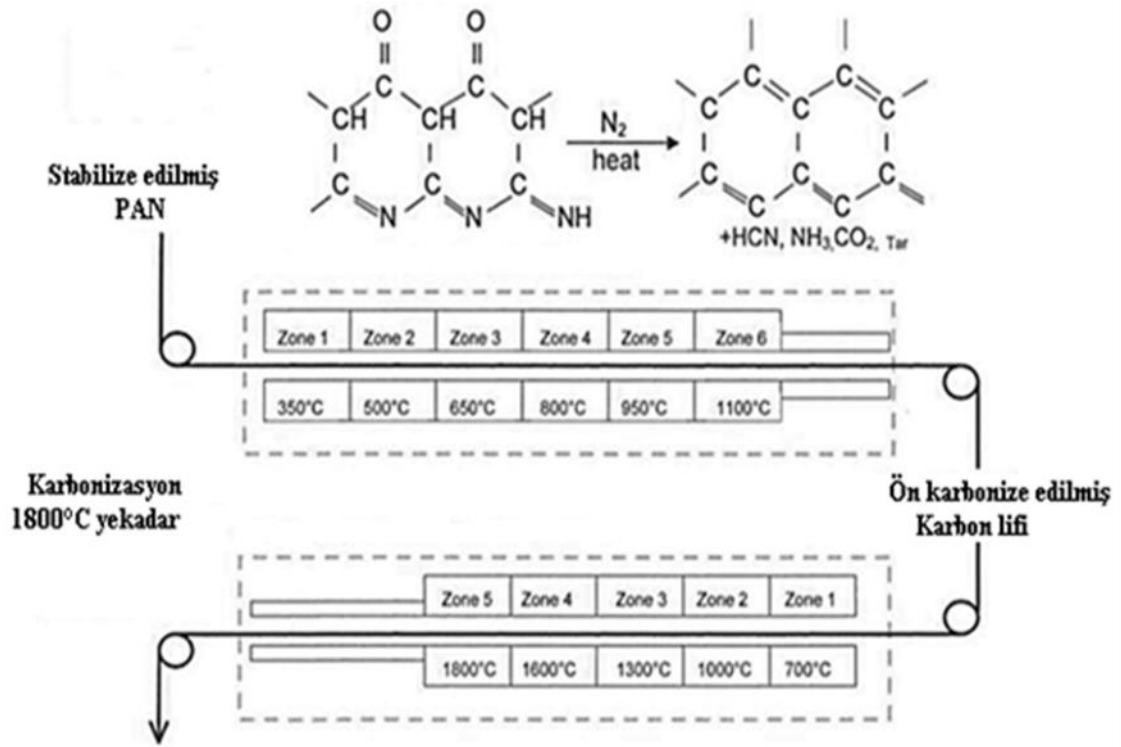


Şekil 1.9. PAN lifinin oksidasyonu [13]

Karbonizasyon iki aşamada gerçekleşmektedir. 1100°C'a kadar ön karbonizasyon ve yaklaşık 1600-1800°C'a kadar karbonizasyon işlemi gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda zincir bölünmesine ve aynı zamanda çapraz bağlanmaya neden olan hidrojen, metan, akrilonitril ve hidrojen siyanür gibi gazlar açığa çıkmaktadır [2].

Karbonizasyon işlemi boyunca karbon dışı moleküller özellikle, NH₃ ve H₂ uzaklaştırılmaktadır.

Ön karbonizasyon işleminde ise değişik miktarlarda H_2O , CO ve CO_2 açığa çıkmaktadır. Bunların yanında az miktarlarda H_2 ve CH_4 'de serbest kalmaktadır [2].



Şekil 1.10. PAN lifinin karbonizasyonu [13]

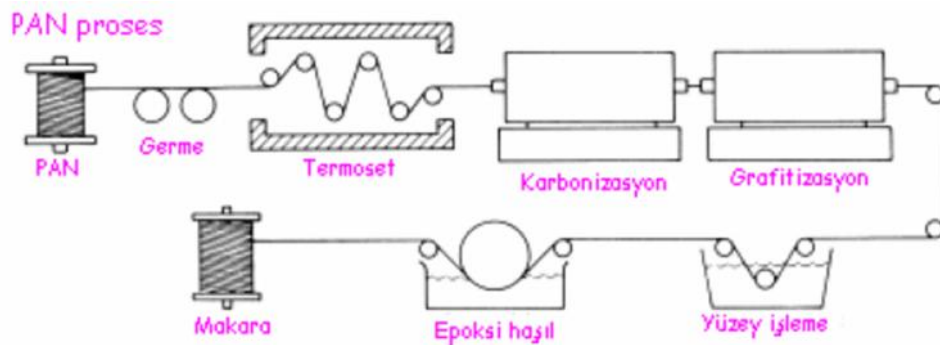
Ön karbonizasyon ve karbonizasyon işlemleri sırasında açığa çıkan uçucu gazların çoğunluğu 1000°C sıcaklık değerlerinin altında meydana gelmektedir.

Üçüncü adımda ise karbon liflerinin özelliklerini iyileştirmek için argon atmosferinde grafitizasyon işlemi uygulanmaktadır. Grafitizasyon işlemi 3000°C'a varan sıcaklıklarda yapılmaktadır. Bu sıcaklıklarda karbon lifi üretimi için kullanılan hammaddenin yapısında karbon harici tüm elementler uzaklaştırılmaktadır. Son karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak karbon liflerindeki karbon miktarı %80-99 arasında değişmektedir. Grafitizasyon işlemi sırasında lif yapısında yeniden kristalizasyon meydana gelmektedir. Liflerin anizotropi derecesi artmaktadır. Kullanılan hammaddenin oryantasyon derecesi ve karbon lif üretimi sırasında çıkılan maksimum sıcaklık üretilen karbon lifin modülünü oldukça fazla etkilemektedir [2].

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

artırmaktır. Yüzey işlemlerinde yüzey pürüzlülüğü artırılrsa da, esas amaç yüzeyde oksijenlenmiş grup konsantrasyonunu artırmaktır [2].

Yüksek sıcaklıklarda hava ve CO₂ gibi gazlarla işlem, lifi sodyum hidroklorür ve nitrik asit çözeltilerine daldırma ve elektrolitik olarak aşınma işlemi bu amaçla uygulanan işlemler arasındadır. Matriks ile lif arasında bağ dayanımları artırılarak kompozitlerde interlaminar kayma dayanımı artırılmaktadır [2].



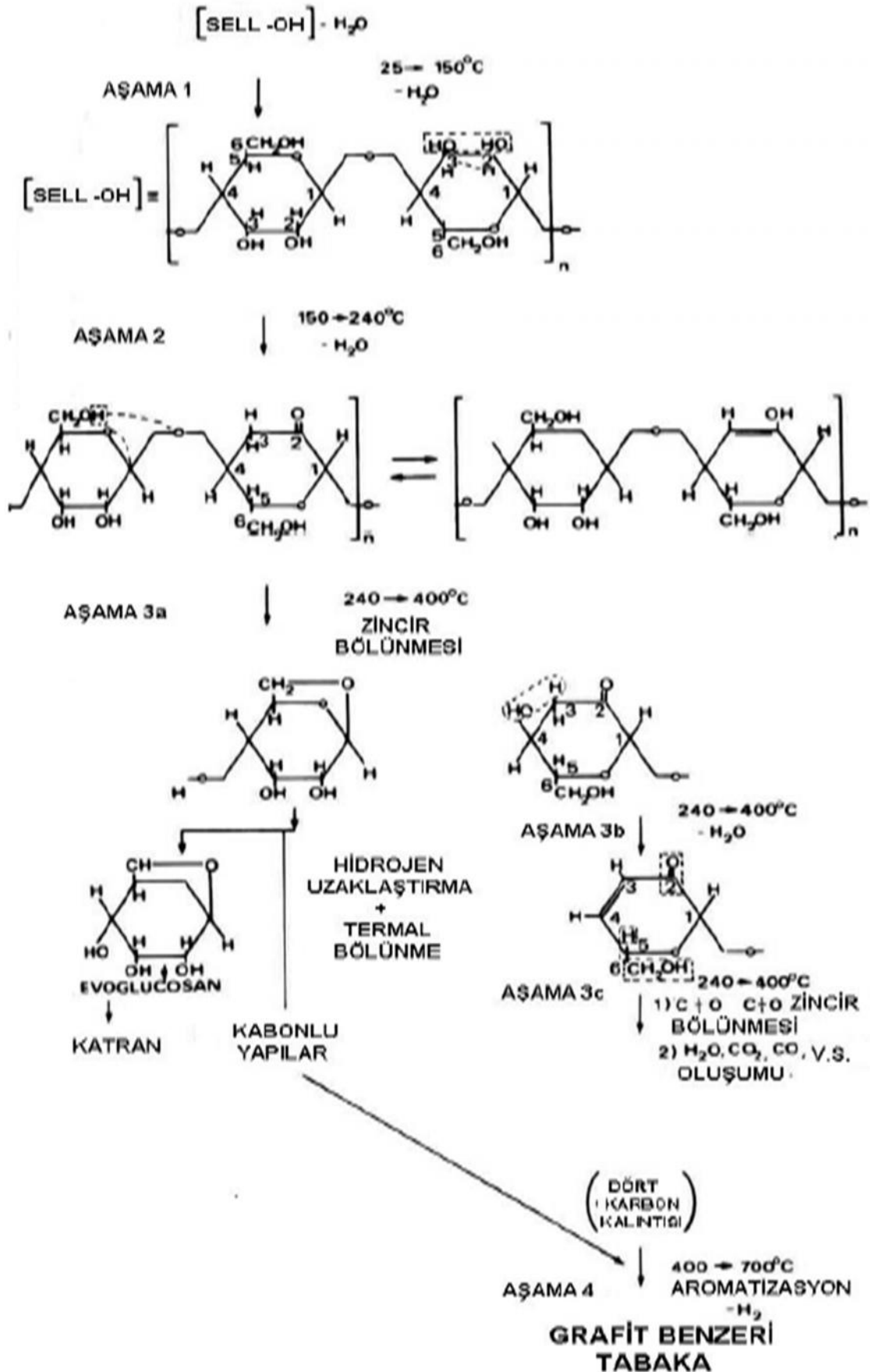
Şekil 1.11. PAN liflerine yüzey işleme süreci [2]

Yüzey işlemeden sonra çok az miktarda haşıl maddesi ile muamele edilerek karbon liflerinin ıslanabilirliği artırılmaktadır. Bu amaçla kullanılan haşıl maddesi düşük molekül ağırlığına sahip epoksi reçinesidir. Bu haşıl maddesi ile lif ıslanabilirliği artırılmakta ancak tutumun iyileşmesi sağlanamamaktadır. Bu nedenle haşılammaya rağmen bu lifler ile dokuma ve kompozit materyal üretmek oldukça zordur [2].

1.3.2. Rayon Esaslı Karbon Lifler

Karbon lif üretimi için diğer önemli madde erimeden bozunma özelliği gösteren selülozdur. Pamuk ve rami gibi doğal selüloz lifleri karbon lif üretimi açısından tercih edilmezler çünkü onlar doğada sürekli filament halinde bulunmazlar ve düşük oryantasyon derecesine sahip olmalarının yanında da lignin gibi safsızlıklar içerirler [1]. Bu yüzden rejenere selüloz liflerinden olan viskoz rayon lifleri karbon lif üretimi için tercih edilmektedir.

Rayon esaslı karbon liflerinin ticari olarak ilk üretimi 1959 yılında askeriye için yapılmıştır. Germe dayanımının iyi olması nedeniyle PAN liflerinden üretilmiş olan karbon lifleri rayon esaslı karbon liflerinin yerini almaktadır. Üretilen karbon liflerinin ancak %1'i selüloz esaslı hammaddelerden yapılmaktadır [2].



Şekil 1.12. Selülozdan karbon lif yapısının oluşumu [12]

Selüloz maddesi direkt olarak karbon lif üretiminde kullanılmamakta öncelikle rejenere selüloz lifi üretilmekte daha sonra karbon lif üretimi yapılabilmektedir. Rayondan karbon lifi elde edilmesi üç basamakta gerçekleşmektedir.

Selüloz liflerine oksidasyon işlemi karbon verimini artırmak için uygulanmaktadır. Temelde bir oksidasyon işlemi olan stabilizasyon işlemi sırasında, 25-150°C'da yaklaşık olarak %12'lik bir ağırlık kaybı neticesinde su fiziksel olarak uzaklaştırılmakta, 150-240°C sıcaklıklarda selüloz yapı taşındaki (hidrojen ve hidroksil gruplarındaki) su molekülü uzaklaşırken, 240-400°C sıcaklıklarda termal bozunma başlamaktadır ve C—O ve C—C bağları koparak aromatisasyon gerçekleşmektedir [2].

400-700°C aralığında karbonik atıkların aromatisasyonu sonucunda grafit benzeri tabakalar oluşurken selülozun yapısında ve oryantasyonunda bozulmalar olmaktadır. 700-2700°C'da yapılan karbonizasyon ve grafitizasyon işlemleri sırasında germe ile boyuna oryantasyon sağlanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda filamentler plastik yapıdadır ve %150 oranında germe işlemine tabi tutulmaktadır [2].

Selülozik liflerin stabilizasyonu esnasında yavaş bir ısıtma ile yüksek verim sağlanabilmektedir fakat bu durum ekonomik değildir. Bu yüzden uygun bir reaktör ortamında bu işlem gerçekleşmektedir. Selüloz hammaddesinden karbon lifi üretiminde verim ancak %10-30 kadardır. Bu düşük verim selülozun %44 oranında karbon içermesinden kaynaklanmaktadır [2].

1.3.3. Zift Esaslı Karbon Lifler

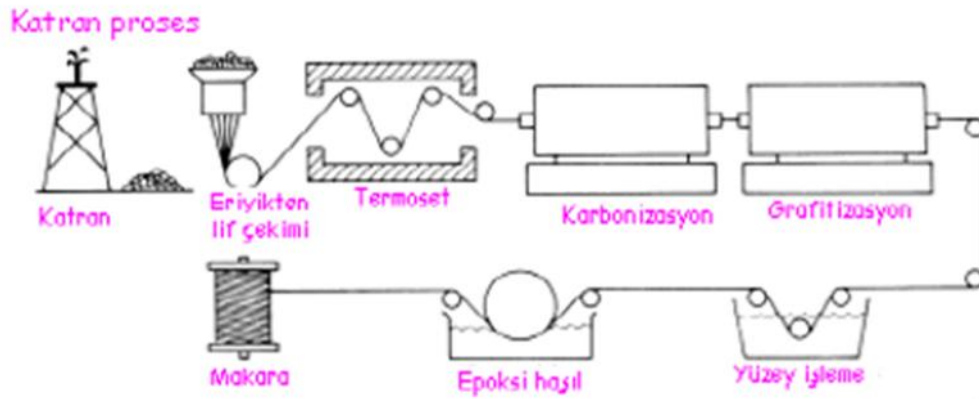
Zift esaslı karbon lifler ile PAN esaslı karbon lifler birbirinin tamamlayıcısı olarak düşünülmektedir. PAN esaslı karbon liflerin mukavemetleri zift esaslı karbon liflere nazaran çok daha iyi olmasına rağmen zift esaslı grafit yapıdaki karbon liflerin de modül değeri teorik olarak 1000 Gpa kadardır. Her bir lifte bu yüzden kullanım yerinden istenen özellikler göz önüne alınarak kullanılmaktadır [1].

Ziftten daha ekonomik olarak yüksek performanslı karbon lif üretilmektedir. Ziftin ekonomik olmasının nedenleri şöyle sıralanmaktadır.

- ✓ Hammadde olarak kullanılan zift, PAN liflerinden %40-50 daha ucuzdur.

- ✓ Ziftten elde edilen karbon liflerinin yapısı grafit yapısına PAN liflerinden elde edilenlerden daha yakındır ve bu nedenledir ki daha az enerji ile grafit haline getirilebilmekte, daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürede karbonize edilebilmektedir.
- ✓ Zift hammaddesi PAN'dan daha az miktarda azot, hidrojen ve diğer elementlerden içerdiği için karbonizasyon sırasında üretilen karbon miktarı daha fazladır. PAN liflerinden %40-45 oranında karbon lifi elde edilirken, zift kullanıldığında bu oran %75 olmaktadır [2].

Ziftten elde edilen ham maddeler izotropik ve anizotropik yapıda olabilmektedir. Genellikle anizotropik yapıda ve molekül ağırlıkları yüksek olan zift, mezofaz (MP) olarak adlandırılır. Karbon lif üretiminde de genellikle mezofaz yapıdaki zift kullanılmaktadır.



Şekil 1.13. Zift esaslı karbon lif üretim süreci [2]

İzotropik yapıdaki zift tortusundan da karbon lifi üretilebilmektedir. Ancak bu hammaddeden üretilen karbon liflerinin grafitizasyon işlemi sırasında germe işlemi zor olmakta ve mezofaz yapıda olan hammaddeden üretilen liflerden daha düşük modüle sahip lif elde edilmektedir. Bu nedenle izotropik yapıda hammaddeden karbon lifi üretimi pek yaygın olmamaktadır. Mezofaz yapısında ise lif çekimi sırasında kolaylıkla oryantasyon sağlanabilmektedir. Mezofaz esaslı karbon lifleri yüksek germe dayanımına ve grafitizasyon işlemi sırasında yüksek kristaliniteye sahip olmaktadır [2].

Öncelikli olarak zift filtrasyon işlemlerine tabii tutularak safsızlıklar uzaklaştırılır ve ardından lif çekimini kolaylaştırmak amacı ile polietilen, polipropilen, polistiren ve

polinorbornen gibi termoplastik veya fenolformol reçineleri, poliester gibi termoset katkı maddeleri ilave edilmektedir. Dolgu malzemesi ilave edilmiş zift karıştırılarak 400°C sıcaklığa kadar ısıtılmakta ve bu sırada düşük molekül ağırlığına sahip olan bileşikler buharlaştırılarak uçuşması sağlanmaktadır [2].

Bu işlem sırasında dolgu malzemeleri ile hammadde arasında köprü bağları oluşmakta ve ağ yapısı meydana gelmektedir. Zift için 440-450°C üzeri sıcaklıklarda mezofaz anizotrop bir yapı meydana geldiği için bu karışımdan lif çekimi oldukça zor olmaktadır bu yüzden bu fazda işlem sıcaklığı oldukça önemlidir.

Lif çekimi sırasında mezofaz molekülleri lif eksenine paralel yerleşir ve elde edilen yapılar termodinamik olarak stabildir. Sabit yapı nedeniyle karbonizasyon işlemi boyunca molekül oryantasyonu kısmen korunmaktadır. Asıl dönüşüm reaksiyonundan önce karbon ham maddesi lif haline getirilmektedir. Ziftten lif çekimi pnömatik lif çekimi ve gaz üfleterek lif çekimi şeklinde iki farklı sistem ile yapılmaktadır [2].

Pnömatik lif çekiminde, hammadde oluşan gazların dışarı çıkmasını sağlayan bir ekstrudere gelmekte ve uygun viskoziteye geldikten sonra düzelerle iletilmektedir. 32 delikli ve delik çapı 0,6 mm olan düzelerden fişkırtılan karbon lifleri huniye benzeyen silindirde hem soğutulmakta hem de bir germe işlemine tabi tutulmaktadır. Elde edilen lif çapı 12-30 µm arasında olmaktadır.

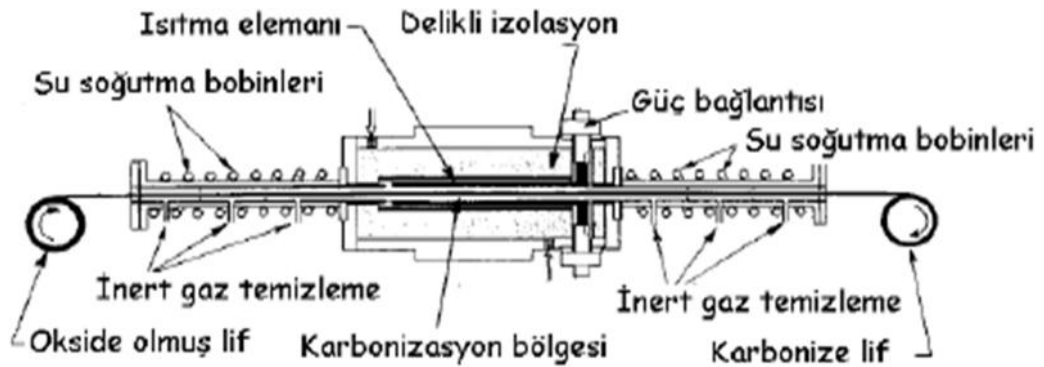
Gaz üfletemeli lif çekim sistemlerinde ise eritme fırınlarında lif çekimine uygun viskoziteye getirilen eriyik 30°'lik bir düz yarığa gelmektedir. Yarığın uç kısmında 200-300 m/s'lik sıcak ince hava lamı ile karşılaşılıp lif elde edilmektedir [2].

Elde edilen liflerin eriyebilir özelliğini gidermek için, 1°C/dk artış hızı ile 250°C'da sülfirik asit anhidriti ile sülfolama işlemi ve 250-300°C'de hava ile 1-2 saatlik bir oksidasyon işlemi yapılmaktadır. Oksidasyon işleminin uzun sürede ve dikkatli bir şekilde yapılması gerekmektedir. Oksidasyon işlemini kısaltmak için sülfolama işlemi yapılmaktadır. Bu işlem sırasında lif ağırlığında artış meydana gelmektedir.

Elde edilen okside olmuş lifler inört gaz ortamında, 1000°C'de karbonizasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Ziftten elde edilen liflerin karbonizasyonu sırasında da CH₄ ve H₂ gibi gazlar açığa çıkmaktadır. Öncelikle 900-1000°C'de birkaç dakikalık bir ön

karbonizasyon işlemi uygulanmaktadır. Hidrojen gazı çıkışı yine 1000°C sıcaklık altında meydana gelmektedir [2].

Karbonizasyon işlemi sırasında ortamda oksijen olmamalı ve işlem azot atmosferinde yapılmalıdır. İşlem sırasında oluşan is ve katran gibi maddeler azot ile ortamdan uzaklaştırılmalıdır ve lifte bir ağırlık kaybı görülmektedir.



Şekil 1.14. Zift mezofazın karbonizasyonu [2]

Karbonizasyon ve grafitizasyon işleminden sonra elde edilen karbon lifleri poliakrilonitril liflerinden elde edilenlere benzer olduğu için yüzey işleme ve haşıl işlemleri uygulanmaktadır. Ancak ziftten elde edilen karbon lifleri yüzey oksidasyonuna daha az reaktif olduğundan yüzey işleme sırasında farklı reaksiyon koşulları kullanılmaktadır.

Zift esaslı liflerden karbon lifi elde ederken çeşitli aşamalarda yapıdaki karbon miktarları değişmektedir. Özellikle de stabilizasyon sırasında lif tarafından oksijen alınmaktadır ve bu durumda stabilize olmuş lifteki oksijen miktarını arttırmaktadır [2].

Tablo 1.1. Zift'den karbon lif üretimi esnasında yapıdaki element analizi [14]

Numune	H/C Atom oranı	Element				w/%
		C	H	N	O	
Zift hamması	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	

Yine aynı şekilde öncül lif yapısında stabilizasyon ve karbonizasyon işlemleriyle birlikte bir miktar ağırlık kaybı olmaktadır ve bu ağırlık kaybına bağlı lif çaplarında da azalma gözükmemektedir.

Tablo 1.2. Zift esaslı karbon lif üretim esnasında meydana gelen ağırlık kaybı [15]

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

1.4. Karbon Lifin Özellikleri ve Kullanım Alanları

Karbon liflerinin yoğunluğu kullanılan hammadde ve işlem sıcaklığına bağlı olarak 1,6-2,2 g/cm³ arasında değişiklik göstermektedir. Karbon lif üretiminde kullanılan hammadde yoğunluğu 1,14-1,19 g/cm³ arasında değişmektedir. Elde edilen lif modülündeki artış grafitizasyon sıcaklığının artışı ile artmaktadır [18].

Karbon liflerinden yapılmış kompozitler 1020 çelik konstrüksiyonlardan 5 kat daha dayanıklı ve 1/5 ağırlığındadır. Aynı şekilde 6061 alüminyum konstrüksiyonlardan 7 kat daha dayanıklı iken, 2 kat daha sert ve 1,5 kat daha hafiftir. Karbon liflerinin yorulma davranışı bilinen tüm metallerden daha iyidir. Uygun reçine ile kaplandığı zaman elde edilen kompozitin korozyona karşı dayanımı iyi olmaktadır. Zift esaslı karbon liflerinin elektriksel iletkenliği bakırdan 3 kat daha fazladır [18].

Karbon lifleri kolaylıkla erimedikleri için yüksek sıcaklıkların olduğu uçak frenlerinde ve roketlerde kullanılmaktadır. Karbon liflerinin özelliklerini dikey ve yatay olarak kristalitlerin mikro yapıdaki yerleşimi etkilemektedir. Kurdela benzeri kristalitler az veya çok eksene paralel şekilde yerleşmiştir. Bu kristalitlerin uzunluğu ve düzlüğü lif modülünü etkilemektedir [18].

Her bir kristalit, çoklu tabakadan oluşmaktadır. Her bir tabaka, grafen tabaka olarak isimlendirilen hegzagonal yapı şeklinde düzenlenmiş karbon atomlarından meydana gelmektedir. Tabaka içindeki güçlü C-C bağları life yüksek dayanım ve sertlik verirken, tabakalar arasındaki zayıf van der Waals bağları kayma direncinin artmasına ısı ve elektrik iletkenliğinin yüksek olmasına neden olmaktadır. Kristalitlerin kalınlığı ve

uzunluğu karbon liflerinin elektriksel, ısıl özelliklerini ve modülünü etkilemektedir. Daha büyük ve daha oryante olmuş grafen düzlemi daha yüksek ısıl ve elektriksel iletkenlik sağlamaktadır. Mikro yapının oryantasyonu plastik deformasyon veya ısıl işlemler ile değiştirilebilmektedir [18].

Yatay düzlemde karbon lif yapısında bulunan grafen tabakalar soğan katmanları gibi görünmektedir. Lifin orta kısmı rasgele yerleşmiş durumdadır. Mikro yapıdaki gözenek ve çatlakların çoğunluğu düzenli yerleşmiş yüzeyden rasgele yerleşmiş kor kısmına geçerken veya kor kısmında meydana gelmiştir. Karbon lif üretimi sırasında meydana gelen çatlaklar yüzeyde gözlenmektedir.

PAN esaslı karbon lifleri zift esaslı karbon lifleri ile karşılaştırıldığında, daha yüksek germe ve sıkıştırma dayanımına, daha fazla kopma uzamasına ve daha düşük modüle sahiptir. PAN esaslı karbon lifleri kullanım sırasında optimum lif özelliklerini sağlamaktadır. Tabaka yerleşimlerinin iyi olması kristalit yığın boylarının kısa olması kayma zararını minimize etmektedir. Bu durumda sıkıştırma ve germe dayanımı iyi olmaktadır [18].

PAN liflerinden elde edilen karbon lifleri standart, orta ve yüksek modüllü olmak üzere üç kategoridedir. Kategoriler arasındaki farklar mekanik germe, ısıl işlem ve PAN liflerinin iplik eğirme sistemlerinden kaynaklanmaktadır. PAN esaslı karbon lifleri havacılıkta ve ticari ürünlerde kullanılmaktadır.

Tablo 1.3. PAN esaslı karbon liflerin özellikleri [18]

Özellik	Birim	Ticari		Uzay Endüstrisi	
		Standart Modül	Standart Modül	Orta Modül	Yüksek Modül
Germe Modülü	GPa	228	220-241	290-297	345-448
Germe Dayanımı	MPa	380	3450-4830	3450-6200	3450-5520
Kopma uzaması	%	1,6	1,5-2,2	1,3-2,0	0,7-1,0
Elektriksel özdirenç	$\mu\Omega \cdot \text{cm}$	1650	1650	1450	900
Isıl iletkenliği	W/m ² *K	20	20	20	50-80
Eksen yönünde elektriksel uzama katsayısı	$10^{-5} \cdot \text{K}$	-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

Tablo 1.4. Zift esaslı karbon liflerin özellikleri [18]

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	$\mu\Omega \cdot \text{cm}$	1300	900	220-130
Isıl iletkenliği	W/m ² *K	----	----	----
Eksen yönünde elektriksel uzama katsayısı	$10^{-6} \cdot \text{K}$	----	----	----
Yoğunluk	g/cm ³	1,9	2,0	2,2
Karbon içeriği	%	+97	+99	+99
Lif çapı		11	11	10

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

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

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

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

Aktive edilmiş karbon lifleri klasik granüllü karbon liflerine göre daha yüksek spesifik yüzey alanına ve daha yüksek absorpsiyon ve desorpsiyon oranına sahiptir. Fenolik reçinelerden üretilmiş aktive edilmiş karbonların spesifik yüzey alanı daha fazla

olmaktadır. 300°C’de ön oksidasyon işlemi yapılmış taş kömürü katranından üretilen aktive edilmiş karbon liflerinin üretim miktarı artırılabilir [18].

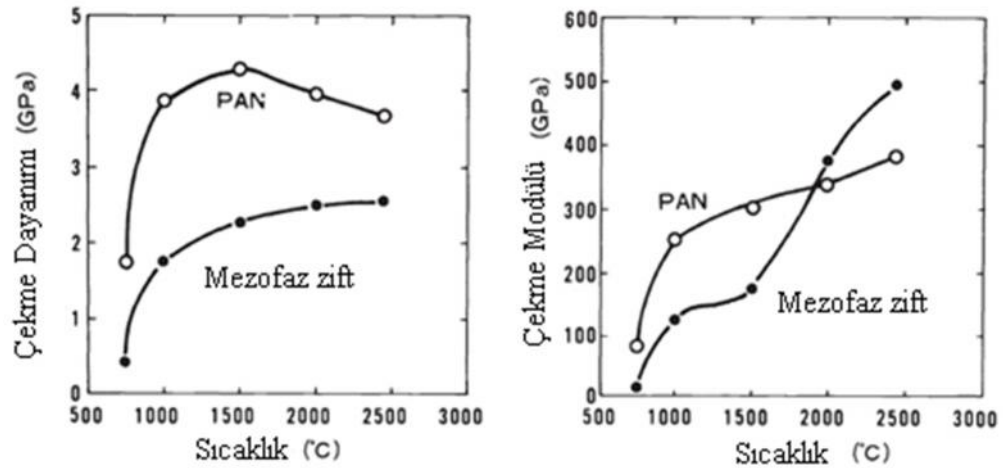
Tablo 1.5. Çeşitli hammaddelerden üretilen karbon liflerin verimi [16]

	Karbon verimi (Wt%)	Çekme modülü (GPa)
Rayon	20~25	100 ¹⁾ 390~520 ²⁾
PAN	55~60	150~500
İzotropik zift	80~85	30~80 ¹⁾ 400~600 ²⁾
Mezofaz zift	80~85	120~830

1) Gerdirmesiz

2) Gerdirmeli

Tablo 1.5’de gösterildiği gibi, gerdirme işlemi karbon liflerin mekanik özellikleri üzerinde çok etkili olmaktadır.

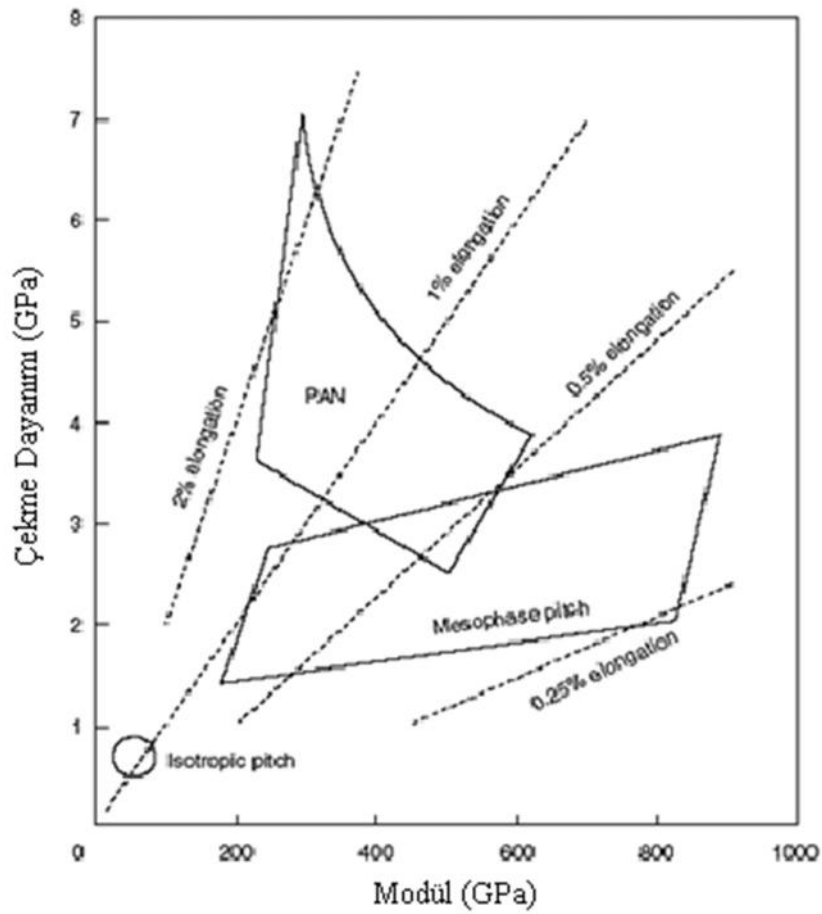


Şekil 1.15. PAN ve mezofaz esaslı karbon liflerin sıcaklığa bağlı özellikleri [16]

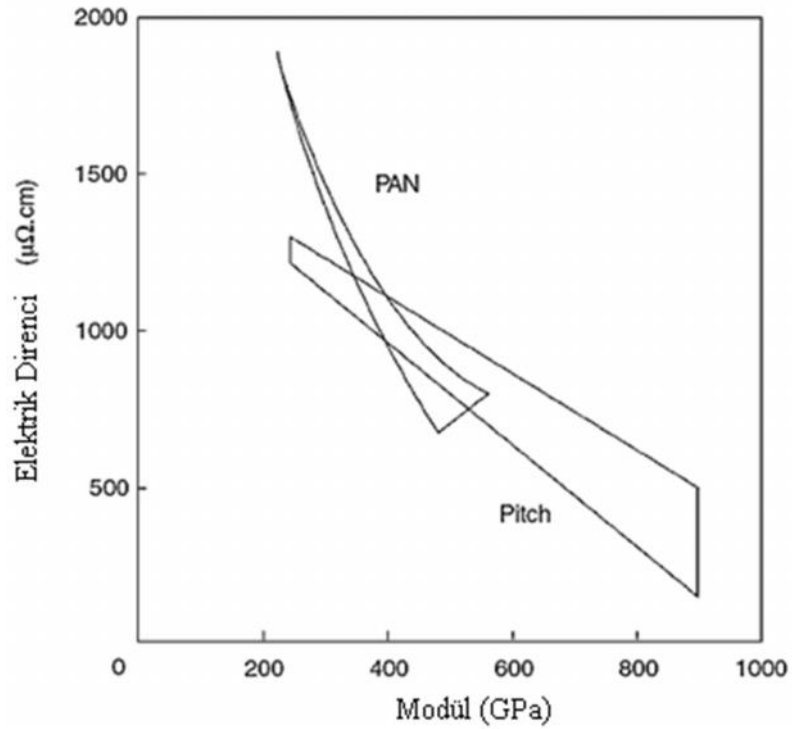
PAN esaslı karbon liflerinin mukavemeti mezofaz esaslı karbon liflerinkinden fazla olmasına rağmen modül değerleri düşüktür. Mukavemet değerleri PAN esaslı karbon lifleri için genellikle 1500°C’den sonra düşüşe geçmektedir.

Tablo 1.6. Çeşitli hammaddelerden üretilen karbon liflerin özellikleri [18]

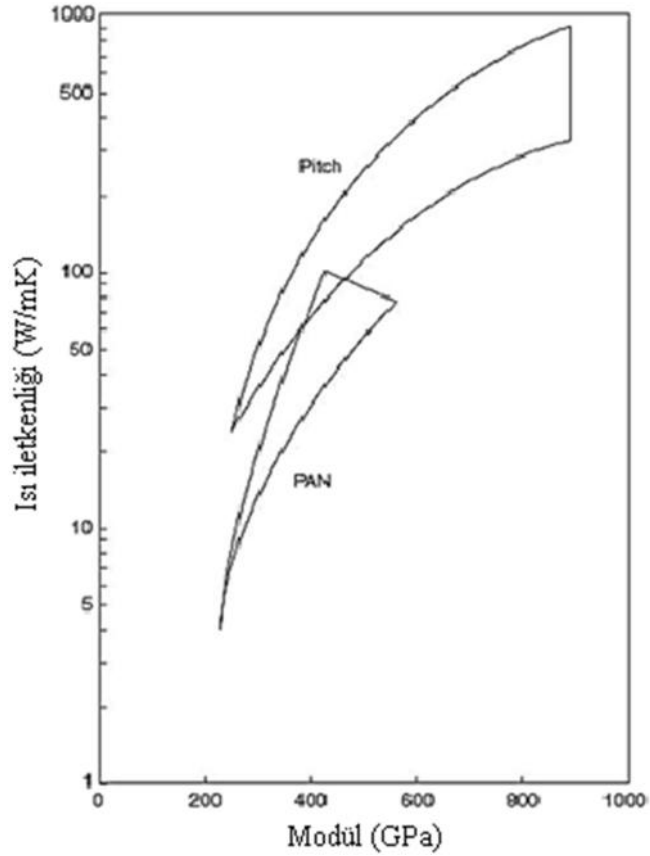
	Tip	Yoğunluk (mg/m ³)	Germe dayanımı (GPa)	Germe modülü (GPa)	Uzama (%)	Elektriksel öz direnç ($\mu\text{Ohm}\cdot\text{m}$)
Rayon	50S	1,67	1,9	390	0,5	10
	75S	1,82	2,5	520	0,5	-
PAN	T800	1,80	5,6	290	1,9	13
	M50	1,91	2,4	490	0,4	7,6
İzotropik katran	T101F	1,65	0,8	33	2,4	150
	T201F	1,57	0,7	33	2,1	50
Mezofaz katran	P25	1,90	1,4	160	0,9	13
	P120	2,18	2,2	830	0,3	2,2
Tek kristal grafit		2,25	-	1000	-	0,4



Şekil 1.16. Çeşitli karbon liflerin germe dayanımı-modül ilişkisi [17]



Şekil 1.17. Çeşitli karbon liflerin elektrik direnci-modül ilişkisi [17]



Şekil 1.18. Çeşitli karbon liflerin ısı iletkenliği-modül ilişkisi [17]

Karbon lifleri, düşük yoğunluğu ve yüksek mukavemet değerleri sayesinde kompozit yapılardan inşaat sektörüne kadar, peyzajdan tıba kadar oldukça değişik alanlarda kullanılmaktadır.

Karbon filament ve kablolar yüksek mekanik dayanımları nedeniyle epoksi, poliester, poliamid ve fenol reçineleri gibi sentetik maddeler ile kompozit yapımında kullanılmaktadır. Reçineler ile bağ yapmaya uygun olmayan karbon liflerinin yüzey özelliklerini geliştirmek için, %1-5 oranında nem içeren azot atmosferinde 1400-1500°C'da 28 sn ısıtma işlemi tabii tutulur. Isıtma işlemi ile lif yüzeyi aktif hale geldiği gibi, lif özelliklerindeki bozulma minimum olmaktadır. Aynı zamanda lifin özgül yüzeyinde de büyük artış olur. Epoksi ve poliimid reçineleri ile elde edilen kompozit materyaller uzay endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır.

Uzay ve uçak sanayinde kullanılan alüminyum gibi hafif metallerin takviyesinde, spor malzemelerinin (tenis, buz hokeyi, kayak gibi) çok hareketli kısımlarında karbon lifleri kullanılmaktadır. Ortopedik malzeme üretiminde sağlamlığı ve yanmazlığı arttırmak amacıyla karbon lifleri kullanılmaktadır.

Yarış arabalarındaki yakıt tanklarında daha hafif olması nedeniyle kullanılmaktadır. X-ray ekipmanlarında, enerji depolama bataryalarında, yer merkezli antenlerde, rüzgar değirmenlerinde pervane ve endüstride kullanılmak üzere silindirik üretilmesinde kullanılmaktadır.

Daha yüksek spesifik yüzey bölgesine ve daha yüksek absorpsiyon ve desorpsiyon oranına sahip oldukları için, aktive edilmiş karbon lifleri su arıtmada, SO_x, NO_x ve toksik gazların tutulmasında ve son zamanlarda ise metan depolamada ve polarize elektrot olarak kullanılmaktadır.

Membranlar da birçok endüstriyel ve medikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Kimyasal işlemlerde, atık su tutma, ilaç sektöründe, yapay insan organları vb. gibi uygulamalarda membranlar kullanılmaktadır.

Karbon lifi ve termoplastik bir reçine ile oluşan kompozit malzemeler dizüstü bilgisayar parçalarında ve elektronik parçalarda kullanılabilir.

Tablo 1.7. Karbon liflerinin karakteristikleri ve uygulama alanları [18]

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 yapılarında, büyük teleskoaplarda
3. İyi mukavemet	İşitsel ekipmanlar, Hi-fi ekipmanları için hoparlör, loudspeakers for Hi-fi equipment, pikap kolu, robot kolu
4. Elektriksel iletkenlik	Otomobil, elektronik ekipmanlar için kaplamalar, EMI ve RF koruyucu kılıf, fırçalar
5. X-ray geçirgenliği ve biyolojik hareketsizlik	Protez gibi tıbbi uygulamalar, araştırma ve x-ray cihazları, implantlar, tendonlar
6. Yorulma direnci, kendi kendini yağlama, yüksek sönüm	Tekstil makineleri
7. Kimyasal hareketsizlik, yüksek korozyon direnci,	Kimyasal endüstri, nükleer alan, valfler, yelkenler, pompa bileşenleri
8. Elektromanyetik özellik	Zincir koparan büyük jeneratörler, radyolojik ekipmanlar

Karbon lifi ile kuvvetlendirilmiş polimer sensör olarak kullanılmaktadır. Normal karbon lifine göre mükemmel mekanik dayanım, sertlik ve elektrik iletkenliğine sahiptir. İnorganik lif ve karbon liflerinin bir organik latex ile bağlanması sonucu elde edilen kompozit materyal otomobil hava yastıklarında hava ile şişirme ünitesinde filtre materyali olarak kullanılmaktadır. Karbon lifi ile kuvvetlendirilmiş polimer reçine esaslı kompozitler vakum pompası ve kompresör pervanesi olarak da kullanılmaktadır.

Karbon lifleri ile kuvvetlendirilmiş polimerden yapılmış kirişler yüksek kopma dayanımına, modüle ve yüksek korozyon dayanımına sahiptir. Karbon lifi ile kuvvetlendirilmiş polibütilentereftalat çeşitli kemik yapılarında kullanılmaktadır. İmplantasyon sırasında kemik kayıplarını azaltmak için kemik içerisine yerleştirilmektedir. Toksik olmaması ve vücuda minimum zararı nedeniyle bu uygulamalarda önemli bir kullanım alanı bulmaktadır.

Karbon lifleri havacılıkta Boeing ve Airbus tipi uçaklarda, uluslararası uzay istasyonlarında, uydularda, uçak motor kaplamalarında ve Boeing delta programları gibi uzatılabilir taşıma araçlarında kullanılmaktadır. Bunun yanında spor alanında ise golf sopalarında, rüzgar sörfü ekipmanlarında, bisiklet bileşenlerinde, kayak ekipmanlarında ve tenis raketlerinde kullanılmaktadır.

1.5. Naylon 6.6 Liflerinin Tarihi Gelişimi

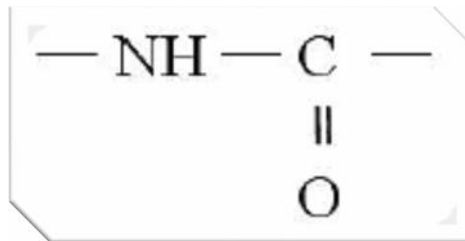
Sentetik liflerle ilgili olarak ilk patent, 1913 yılında Fritz Klatte tarafından polivinilklorür için alınmıştır. Ancak üretim için herhangi bir yöntem ortaya konamamıştır. Daha sonraları 1925 yılında Hermann Staudinger, makromoleküllerin yapısı üzerinde oldukça önemli çalışmalar yapmış ve lifi oluşturan polimerlerin düz zincir yapısında olması gerektiğini ortaya koymuştur [12].

Endüstriyel anlamda polimer kimyası ile ilgili ilk ciddi araştırmalar Wallace H. Carothers (1896-1937) ve grubu tarafından başlatılmıştır. Çalışmaların ilk basamağı küçük moleküllerin birleşerek uzun zincirli polimer moleküllerini oluşturacak tekniklerin araştırılmasıydı. Carothers ve ekibi doymamış monomerlerle başlayan katılma reaksiyonları yerine kondenzasyon reaksiyonlarıyla polimer üretimini hedeflemişlerdir. 28 şubat 1935’de heksametilendiamin ve adipik asitten ‘süper poliamid’ adını verdiği bugünkü ismiyle Poliamid 6.6 (PA 6.6)’yı elde etmiştir [19,20].

1939 yılında Du Pont firması tarafından ‘Nylon’ ticari adı ile piyasaya sürülmüştür. Ne yazık ki çok fazla çalışmanın vermiş olduğu yorgunluk ve depresyon sonucu 1937 yılında Philadelphia’da intihar eden Carothers, bu yeni lifin Nylon adı ile dünyaya tanıtıldığını görememiştir [19,21].

1.6. Naylon 6.6 Polimerizasyonu

Poliamidler, yapısında amid (-CO-NH-) grubunun belli aralıklarla tekrarlandığı polimer türüdür.



Şekil 1.19. Amid bağı

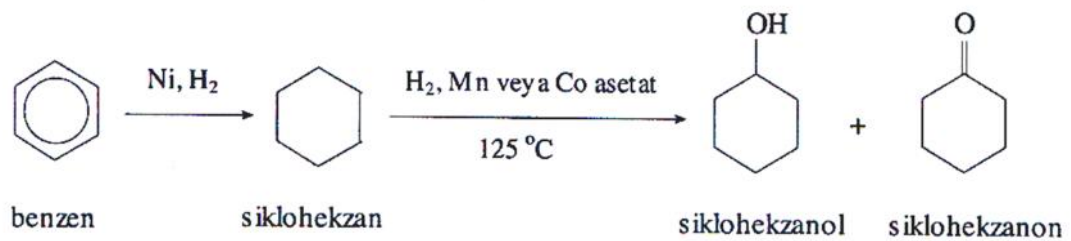
Naylon sözcüğü ise, günümüzde halen tüm poliamid lifleri için genel bir ad olarak kullanılmaktadır. Poliamidler iki farklı yöntemle elde edilmektedir.

- ✓ Lineer yapıda bir diamin ile yine lineer yapıda bir dikarboksilik asidin polikondensasyonundan elde edilirler. Bu poliamidler de amid grupları arasında farklı uzunlukta metilen grupları yer alır.
- ✓ Poliamid monomeri olarak yukarıdaki gibi iki farklı değil, tek bir monomer de kullanılabilir. Bu takdirde kullanılacak başlangıç maddesi ω - amino karboksilik asittir ve bu da lineer yapıda olmalıdır.

Bu iki farklı yöntemle ve değişik başlangıç maddeleri kullanılarak yapılan sentezlerle, çok sayıda poliamid ürünleri elde edilir. Bu ürünleri birbirinden ayırmak için poliamidlerin genel adı olan Naylon sözcüğünden sonra numaralandırma yapılır. Bu numaralandırmada birinci yöntemle elde edilen poliamidler de Naylon kelimesinin sonuna iki rakam (Naylon 6.6) getirilir [22].

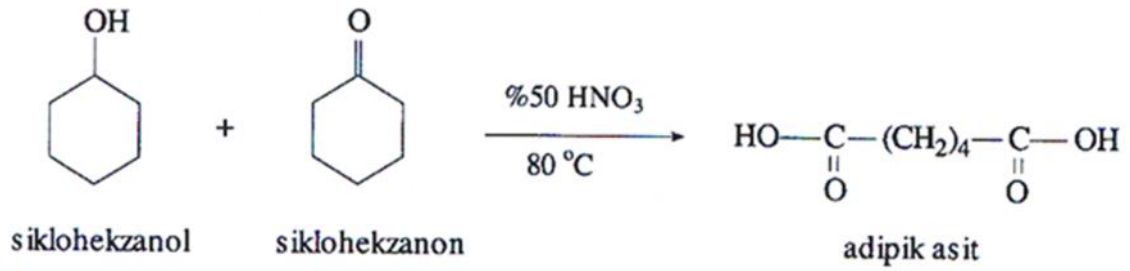
Bunlardan birincisi diamindeki karbon sayısını, ikincisi ise dikarboksilik asitteki karbon sayısını verir. İkinci yöntemle elde edilenler ise, tek monomerden üretildiğinden, Naylon kelimesinden sonra bu monomerde ki karbon sayısını gösteren tek rakam belirtilir (Naylon 6) [22]. Naylon 6.6'nın başlangıç maddeleri heksametilendiamin (HMDA) ve adipik asittir.

Adipik asit sentezi: Adipik asit (hekzanoik asit veya 1,4- bütadikarboksilik asit), naylon 6.6 üretiminin girdilerinden birisidir. Benzenin nikel katalizör varlığında hidrojenlenmesiyle elde edilen sikloheksan, kobalt (II) asetat katalizliğinde %50 sikloheksanol ve %40 sikloheksanon karışımını verir [23].



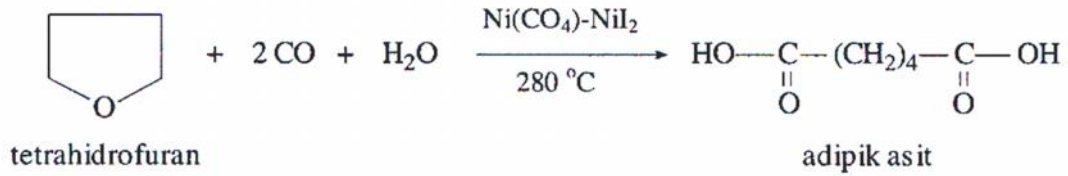
Şekil 1.20. Adipik asit sentezi 1. aşama

Sikloheksanol ve sikloheksanon karışımının sulu %50 nitrik asitle ısıtılmasıyla adipik asit elde edilir.



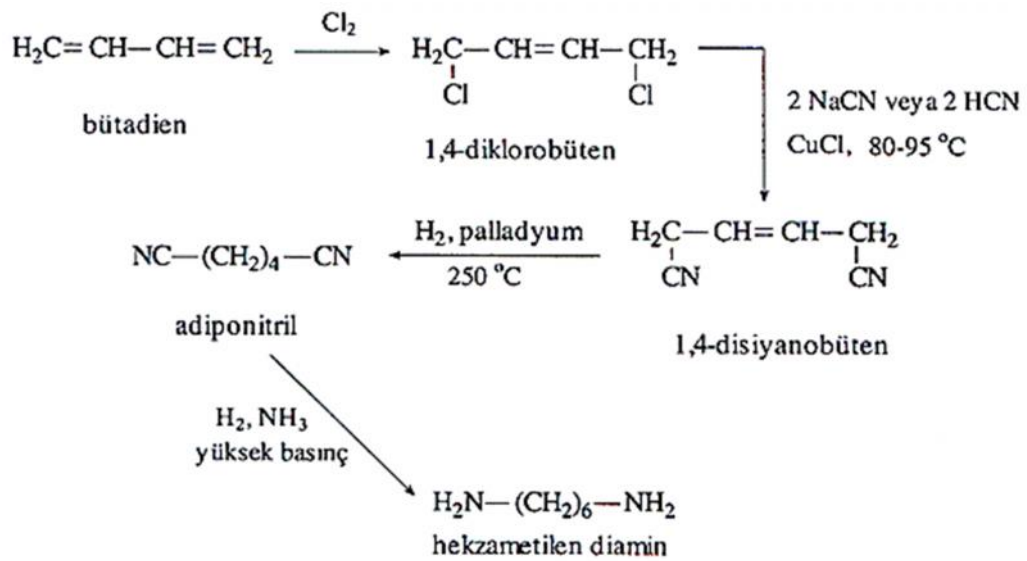
Şekil 1.21. Adipik asit sentezi 2. aşama

Adipik asit sentezi için bir diğer yaklaşım, furfurdan elde edilen tetrahidrofuranı kullanmaktır. Tetrahidrofuran, 280°C sıcaklıkta ve 2000 atm basınçta, nikel karbonil-nikel iyodür katalizliğinde aşağıdaki tepkimeye uygun olarak adipik asite dönüşür [23].

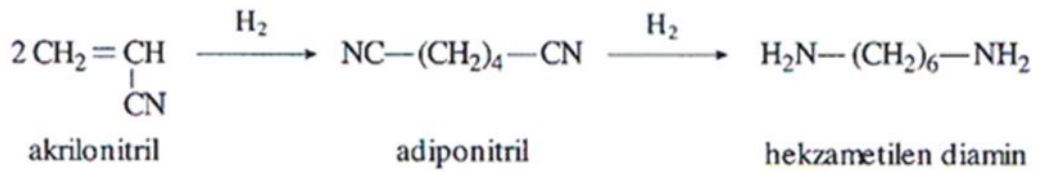


Şekil 1.22. Tetrahidrofuran'dan adipik asit sentezi

HMDA sentezi: Naylon 6-6 sentezinde adipik asitle birlikte kullanılan heksametilen diamin (1,6-di-amino-hekzan), akrilonitrilin hidro-dimerizasyonu ile oluşan adiponitril üzerinden Şekil 1.24'deki gibi üretilir [23]. HMDA sentezinde bütadien de kullanılabilir.



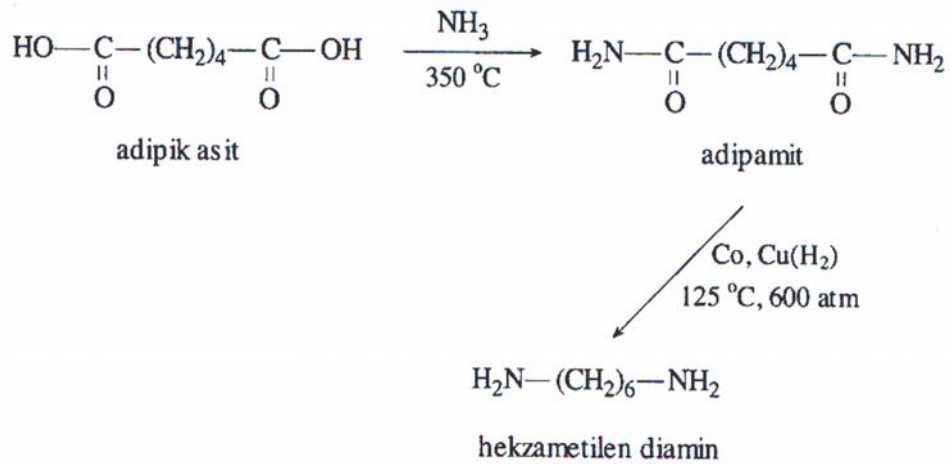
Şekil 1.23. Bütadien'den HMDA sentezi



Şekil 1.24. Akrilonitril'den HMDA sentezi

Hekzametilen diamin sentezlemenin bir diğer yolu adipik asitten çıkılarak elde edilecek olan adipamiti kullanmaktır [23].

Poli(heksametilen adipamit) polimeri, ana zincir üzerinde yan dal veya zincirler arası çapraz bağ içermez. Mol kütlesi 12000–20000 arası olan polimer lif üretimine uygundur. Çözünme ve erime zorluğu nedeniyle yüksek mol kütleli polimerin işlenmesi sorun yaratır. Bu nedenle belli bir mol kütlesi değerine ulaşıldığında polimerizasyon uygun yöntemlerle durdurulur [24].



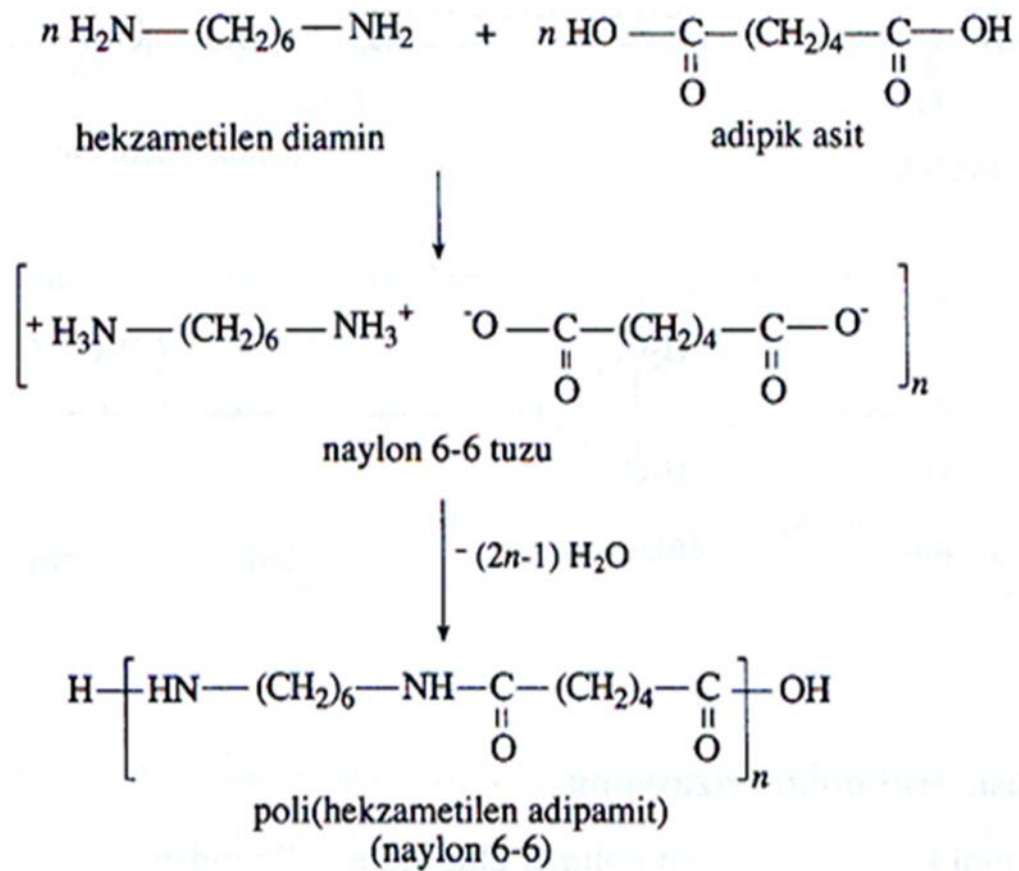
Şekil 1.25. Adipik asit'den HMDA sentezi

Polimerizasyonun başlangıcında heksametilen diamin ve adipik asit eş molar alınır, kuramsal olarak polimerizasyon bütün fonksiyonel gruplar tepkimeye girene kadar ilerler. Diasit veya diamin derişiminin birisinin fazla alınması durumunda, örneğin (diamin)/(diasit) = ½ alındığında, zincir sonları –COOH grupları ile kapanır ve kondensasyon tepkimesi belli bir zincir büyüklüğünde durur [24].

Uygulamada çıkış maddelerinin eş molar alınma zorunluluğundan kurtulmak amacıyla önce karboksilik asit ve diamin tuzu (nylon tuzu) hazırlanır ve sonra nylon tuzu eritilerek polimerleştirilir. HMDA ve adipik asit arasındaki tepkime nylon 6.6 tuzu üzerinden ilerler [23].

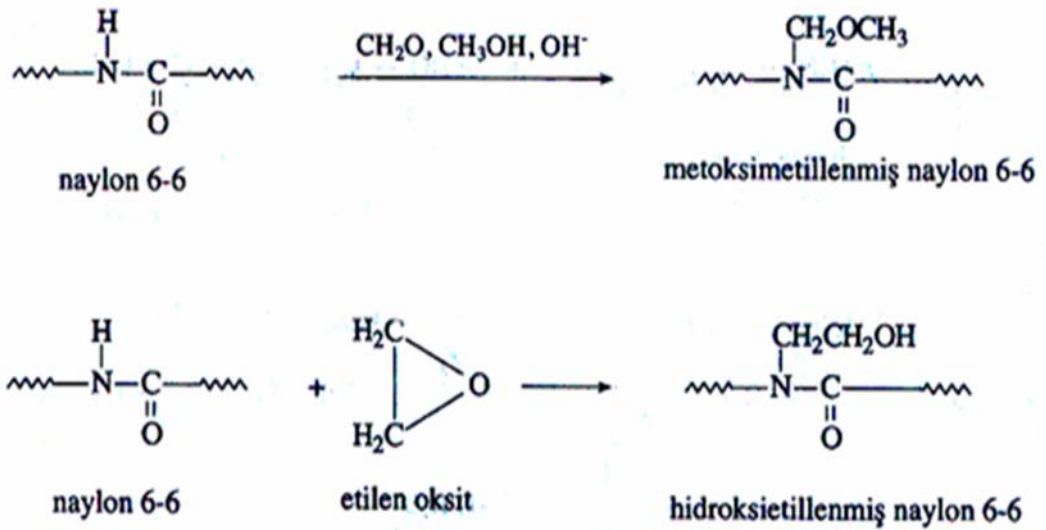
Laboratuvar koşullarında Naylon 6.6 şu şekilde sentezlenebilir. Önce, etanolde eş molar adipik asit ve hegzametilen diamin çözeltileri hazırlanır. Her iki çözelti ısıtılır ve sıcak hegzametilen diamin çözeltisi adipik asit çözeltisi üzerine konur. Karışım soğutulursa erime noktası 190°C dolayında olan beyaz renkli naylon 6.6 tuzu kristalleri ayrılır.

%60-80 tuz içeren bu çözelti otoklavda basınç altında tuzun erime noktası üzerine ısıtılır (200°C gibi). Yan ürün olan su sistemden uzaklaştırılmaz. İkinci aşamada sıcaklık 270-300°C dolayına yükseltilir ve su çekilerek polimerizasyon tamamlanır [24].



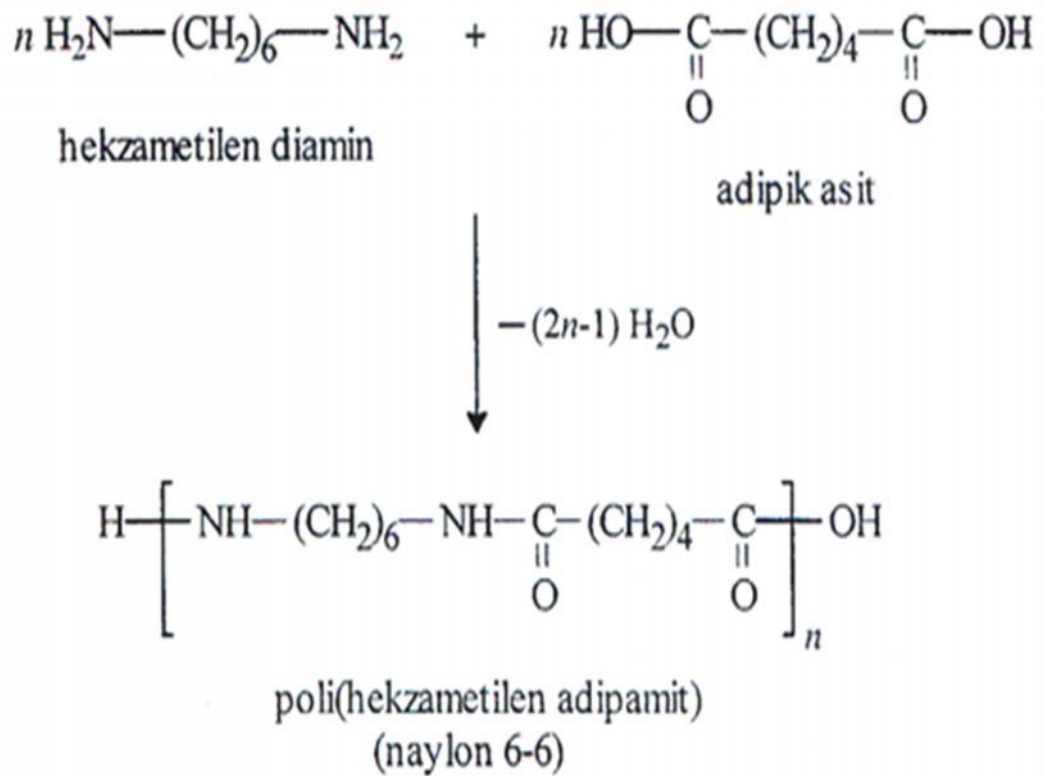
Şekil 1.26. Naylon 6.6 tuzu

Naylon 6.6'nın erime noktası, zincirleri arasındaki yoğun hidrojen bağları nedeniyle yüksektir. Amit grupları arasındaki metilen gruplarının sayısının artırılması polimere esneklik kazandırır ve erime noktasını düşürür. Naylon 6.6'nın erime noktasını düşürmek ve esneklik kazandırmak için uygulanan diğer bir yöntem ise metoksimetillemedir. Etilen oksitle yapılan hidroksietilleme de benzer özellikler kazandırır [24].



Şekil 1.27. Metoksümetillenmiş ve Hidrosietillenmiş Naylon 6.6 sentezi

Kondensasyon polimerizasyonu bir denge tepkimesi olduğu için oluşan suyun polimerizasyon sırasında ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Sürekli naylon 6.6 lif üretiminde, polimerizasyon sonunda erimiş halde bulunan polimer doğrudan lif çekimi için düzelere gönderilir [24].



Şekil 1.28. Naylon 6.6 sentezi

1.7. Naylon 6.6 Lif Üretimi

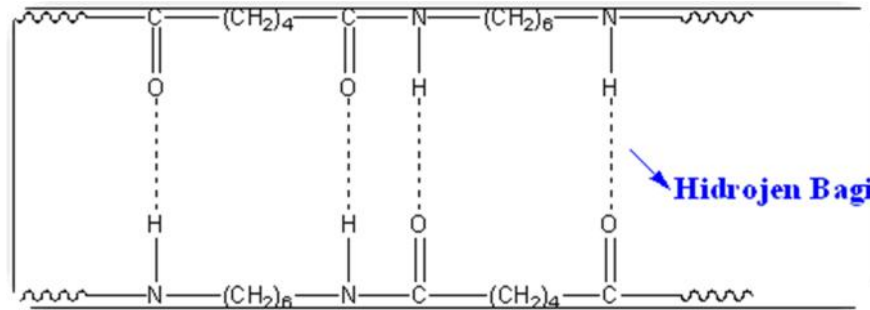
Polimerlerden lif üretilebilmesi için öncelikle, bu polimerlerin bazı özellikleri taşıması gerekmektedir, bunlar;

- ✓ Lifi oluşturan makromoleküllerin belirli bir molekül ağırlığına (başka bir deyişle belirli bir polimerizasyon derecesine) ve mümkün derece düz zincir yapısına sahip olması gerekmektedir [25].

Polimerin Cinsi	Ortalama Polimerizasyon derecesi	Molekül Ağırlığı
Polipropilen	7000-10000	300000- 420000
Poliakrilnitril	1000-2000	53000- 106000
Polivinilklorür(klorlanmış)	800-1000	64000-80000
Polietilentereftalat	110-130	19000-22000
Poliamid 6	100-200	11000-22000
Polimid 6,6	50-100	11000-22000

Şekil 1.29. Bazı polimerlerin P.D'si ve M.A'sı [12]

- ✓ Makromoleküller arasında etkili bazı çekim kuvvetleri bulunmalı ve bunun sonucu olarak da makromoleküller lifler içerisinde tek başlarına bulunmayıp, karşılıklı ilişki içerisinde olmalıdırlar.

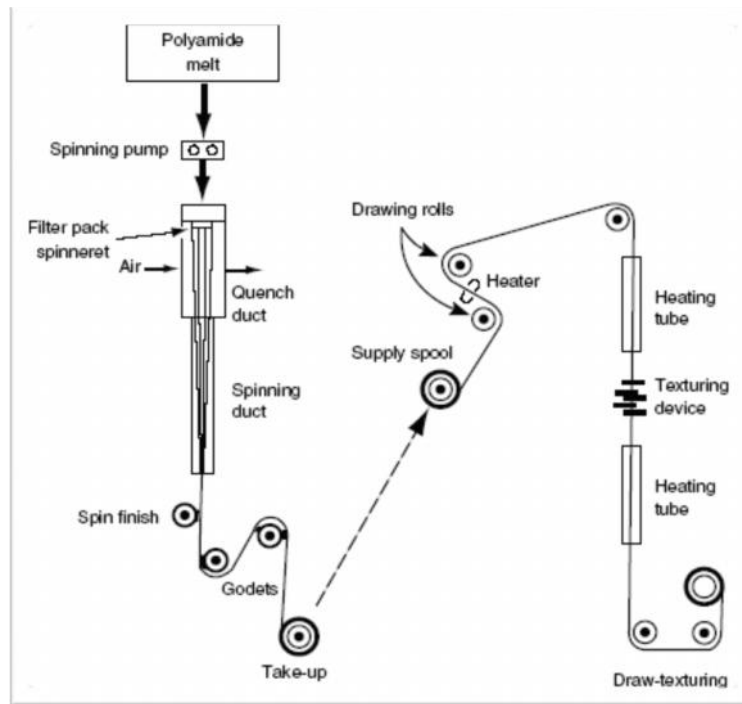


Şekil 1.30. Naylon 6.6 hidrojen bağları

- ✓ Polimer maddeden lif çekilebilmesi için, polimer madde ya ısıtılınca parçalanmadan eriyebilmeli ya da uygun bir çözücü içerisinde çözünebilmelidir [25].

Polimerler eriyik halinde veya çözeltileri düzelerden çekilerek filamentlere dönüştürülür. Polimerlerin eritilerek düzelerle gönderilmesi 'eriyikten lif çekme' olarak adlandırılırken, hazırlanan çözeltiden çekilmesi işlemine ise 'çözeltiden lif çekme' denilmektedir. Naylon 6.6 bozunmadan erime özelliği gösterdiği için üretiminde eriyikten lif çekimi ya da diğer bir adıyla yumuşak çekim yöntemi kullanılır.

Klasik eriyikten çekim yöntemi genellikle birçok işlem adımını kapsamaktadır. Bunlar; polimerin eritilmesi, taşınması, multi-filament formunda düze boyunca çekilmesi, soğuk hava verilmesi, bitim işlemi uygulamaları ve sarım işlemleridir. Lifler bu işlemleri takiben germe-çekme, puntalama ve en son olarak paketlenme işlemlerine tabi tutulur.

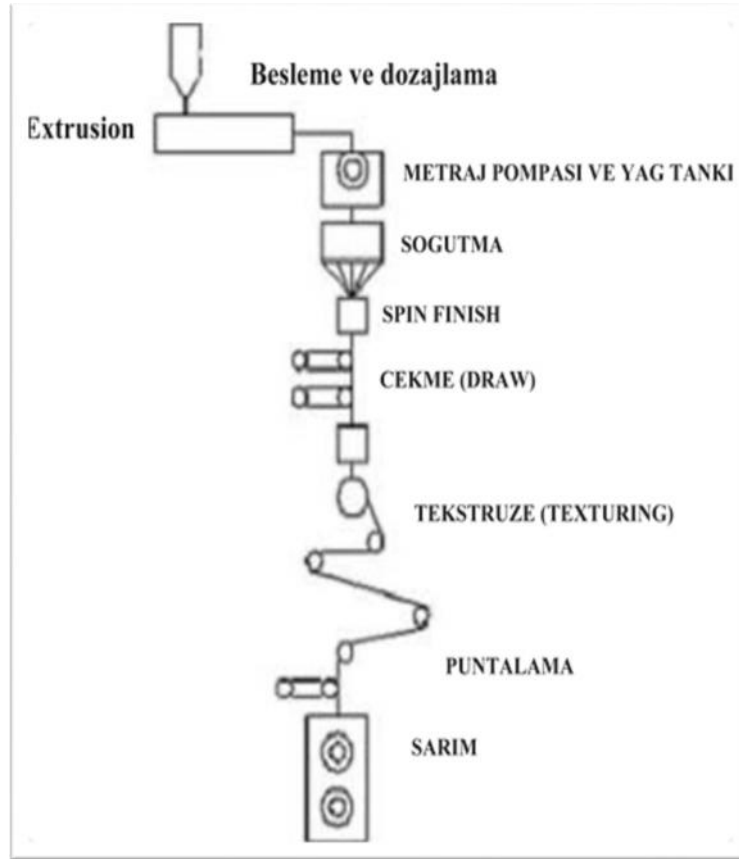


Şekil 1.31. Klasik iki aşamalı eriyikten çekim yöntemi [26]

Günümüzde pek çok sebepten dolayı germe-çekme ve puntalama gibi tekstüre işlemlerini de içeren tek aşamalı eriyikten çekim yöntemleri de geliştirilmiştir.

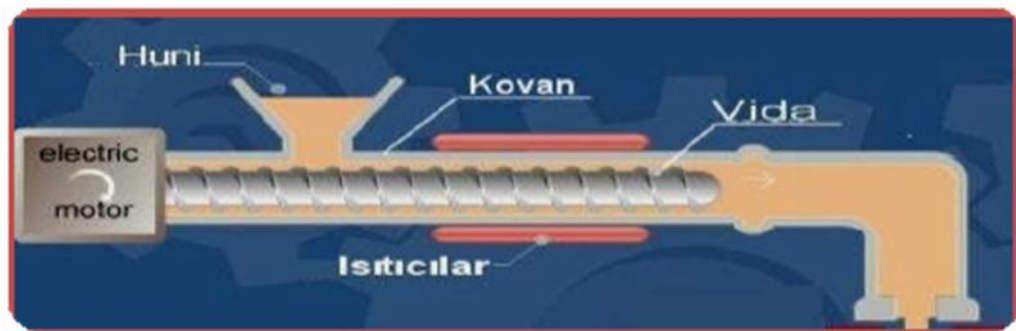
Eriyik halindeki polimerin düzeden çekim sıcaklığı polimer erime sıcaklığının 30°C kadar üzerindedir. Naylon 6.6 için bu sıcaklık $280\text{-}290^{\circ}\text{C}$ kadarken, Naylon 6 için $260\text{-}280^{\circ}\text{C}$ 'dir. Başarılı bir çekim işleminin yapılabilmesi için önemli olan diğer bir hususta polimer cipslerinin sabit bir nem ortamında (% 0.12) iyice kurutulmasıdır. Aksi takdirde, zayıf bir çekim işlemi gerçekleşir ve bu durum polimerin kalitesini düşürmekte olup bozunmasıyla sonuçlanabilmektedir [26].

Cips halindeki polimer önce sistemin deposuna gönderilir. Buradan da huni biçimindeki meyilli bir sistemle, kendi ağırlıkları veya itici bir görev yapan ekstruder adı verilen vidalı taşıyıcılar ile kızgın bir tabla üstüne sevk edilir.



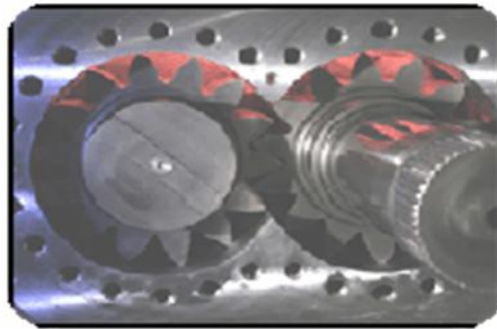
Şekil 1.32. Tek aşamalı eriyikten çekim yöntemi

Extruder de eritme işlemi birkaç kademede yapılır. Polimer önce eritilir, daha sonra gerekli ise fanlar aracılığı ile bir miktar soğutularak, sıcaklık ve viskozitesi ayarlanır ve en son basamakta polimer düzelerden geçebilecek viskoziteye ulaştırılır. Düzelere belirli viskozitedeki eriyiğin girebilmesi ve bu viskozitenin stabil olması extruderde sağlanır.



Şekil 1.33. Ekstruder [27]

Daha sonra burada eritilen polimer, filtrelerden geçirilerek süzülür ve yüksek basınç uygulanarak sabit bir hızla düzeler basılır. Eritilme işlemi genellikle elektrik veya kızgın bir gaz yardımı ile ızgara veya delikli levha biçimindeki ısıtıcılar vasıtası ile yapılır. Eriyen polimerler erime havuzuna akarlar. Sıvı hale geçen polimerin oksidasyon sureti ile bozulması azot (N_2) atmosferinden yararlanılarak önlenir. Erime havuzundaki polimer, akışın düzgün olması için ayarlı pompa yardımı ile düzeye basılır. Bu pompalar dişli olup $300^\circ C$ ve daha yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır.

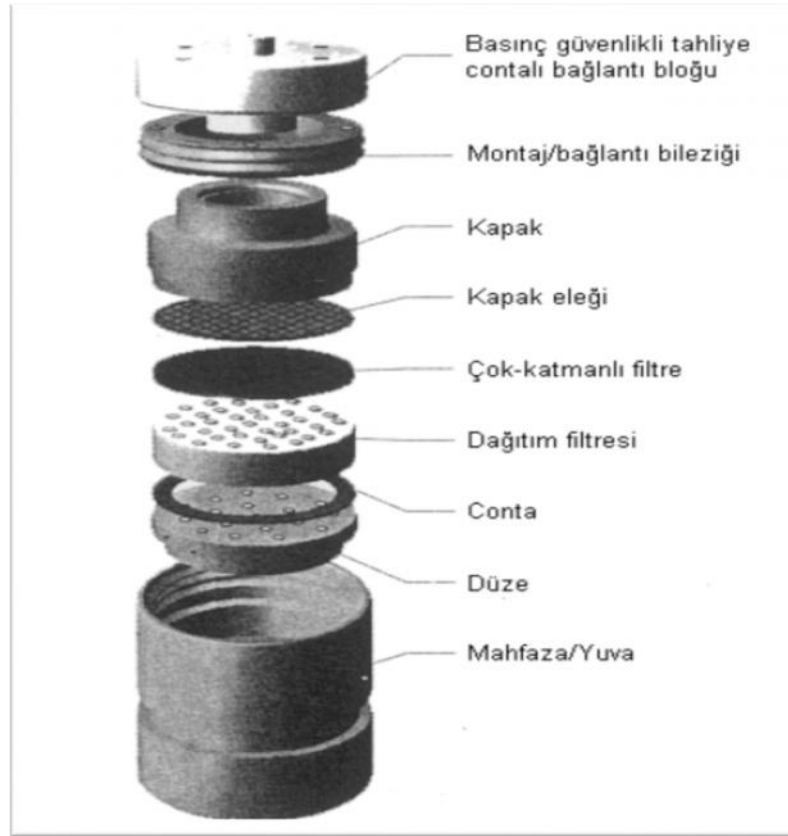


Şekil 1.34. Ayarlı pompa

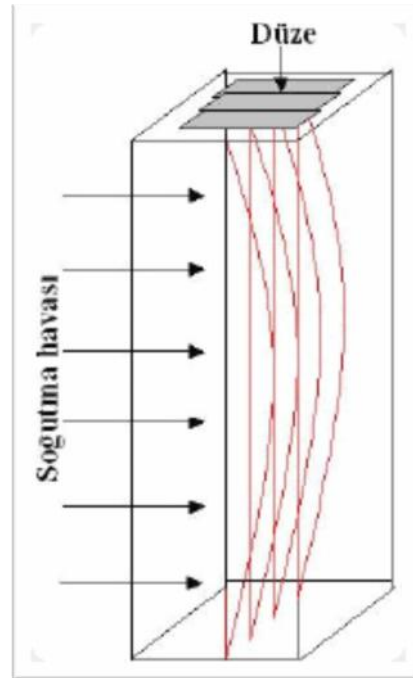
Ayar pompası ile düze arasına ayrıca bir filtre paketi yerleştirilir. Bu sayede sıvı, yabancı maddelerden temizlenmiş ve düzelerin tıkanması önlenmiş olur. Genellikle bu sıvılarda erimemiş polimer parçacıkları, bozuk katı polimerler veya polimere katılmış bazı agregat maddeler bulunabilir. Polimer filtreler yardımı ile temizlendikten sonra belli bir basınçla düzeler basılarak filament telleri halinde düze deliklerinden dışarı doğru fışkırtılmış olurlar.

Filament kesit görüntüsü, çapı ve sayısı kullanılan düzeye bağlıdır. Genelde düzelerin çapı 5-8 cm arasındadır, 50-200 kadar küçük delik içerirler ve kalınlıkları 0.5 cm arasındadır. Düze deliklerinin çapı istenilen filament denyesine göre seçilir (100-250 μm gibi). Filamentlerin denyesi, erimiş polimerin düzeler pompalama hızı ve filamentlerin sarım hızından etkilenir. Düzelerin yapıldığı malzeme çekim yöntemine bağlı olarak değişir.

Düzelerden çıkan filamentler hemen soğuk bir havayla ($18-20^\circ C$) karşılaşarak katılaşırlar. Bu arada ortamın relatif nemi %55-65 arasında olmalıdır. Aynı zamanda sıcaklığın ve nemin yönlenme ve kristallenme üzerindeki etkileri yüzünden bu parametreler sürekli kontrol edilmelidir [26].



Şekil 1.35. Düze paketi [28]



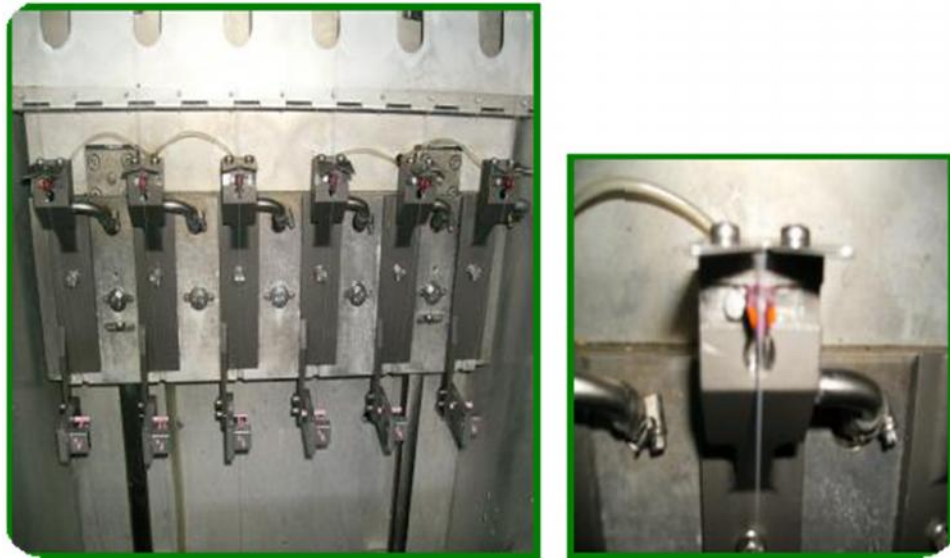
Şekil 1.36. Düze çıkışı soğutma havası [29]

1.7.1. Eriyikten Çekim Sırasında Uygulanan Ek İşlemler

Filamentler düzeden çıktıktan sonra soğuk havanın etkisiyle katılaşmalarının akabinde çeşitli ek işlemlere maruz kalırlar. Bu işlemler sırasıyla; Yağlama, germe-çekme, puntalama, ve tekstüre işlemleridir.

1.7.1.1. Yağlama (Spin-finish)

Filamentlerin iplik oluşturmak üzere buluştukları noktanın hemen sonrasında, filament topluluğu yani iplik; yağlayıcı, anti-statik özellik kazandırıcı, mikrop öldürücü ve korozyon önleyici maddelerin özel bir karışımı olan spin-finish yağını ipliğe uygulayan spin-finish uygulama birimi ile temasa gelir. Spin-finish yağı filamentlerin birbirlerine tutunmalarını (kohezyonu) artırır ve ipliğin sabit bir kılavuz üzerinden kayarken oluşturduğu sürtünmeyi azaltır [28].



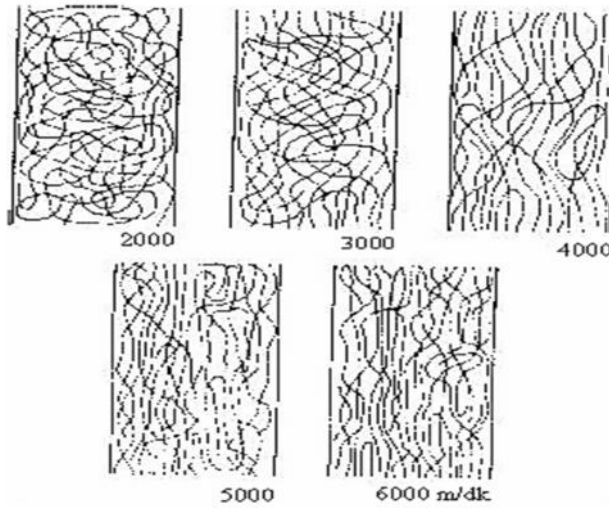
Şekil 1.37. Filamentlere yağlayıcı verilmesi [28]

Filamentler aldıkları yağlayıcı madde sayesinde, multifilamenti oluşturan her bir monofilamet birbirine tutunabilmekte ve multi-filament halini alan ürün, nihai yapısını kazanacağı üretim bölümüne kılavuzlar sayesinde yönlendirilmektedir [28].

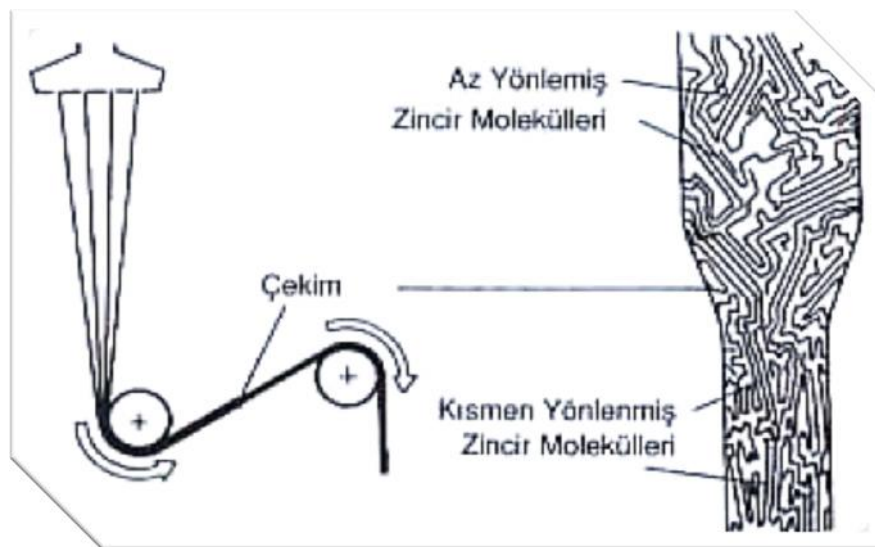
Lifin yağlanması ile birlikte, lif üzerinde oluşan statik elektrik alınır, daha yüksek çekim hızlarında çalışılmasına olanak sağlanır, iplik kopuş sayıları azalır, lifin daha sonraki aşamalarda işleme verimliliği artar. En önemlisi lif üzerinde bakteri üremesi engellenerek uzun ömürlü lif üretimi mümkün kılınır.

1.7.1.2. Germe-Çekme (Drawing)

İstenilen numarada ve sağlamlıkta lif üretebilmek ve polimerde daha iyi moleküler oryantasyon (yönlenme) elde etmek için filamentlerin gerdirilmesi gerekmektedir. Germe-çekme işlemleri polimerin türüne ve kullanılacağı yere bağlı olarak soğuk veya sıcak koşullar altında yapılır. Camısı geçiş sıcaklığı yüksek olan polimerlerde, filamentlere ısı uygulanarak germe-çekme yapılır. Aynı zamanda çekim gücü ve hızının şiddeti ile orantılı olarak filamentlerin boyları uzarken çapları da küçülür. Dolayısıyla ipliğin numarası çekim hızlarından etkilenmektedir. Üretim veya filament çekim hızı arttıkça lifin içyapısı da değişmeye başlar. Lifin amorf bölgeleri azalırken, kristalin bölgeleri de artar.



Şekil 1.38. Farklı üretim hızlarına göre filament yönlenmeleri [30,31]



Şekil 1.39. Filament çekim işlemi ve yönlenme [32]

Çekim işleminden sonra filamentin çapı azalır ve moleküller filament eksenine doğrultusunda yönelirler. Zincir molekülleri arasındaki hidrojen bağları gibi yanal bağların ve Van der Wals kuvvetleri gibi elektron değişimi esasına bağlı olarak oluşan bağların artması sayesinde filamentin mukavemeti artar. Çekim oranına bağlı olarak filament ipliklerin isimlendirilmesi şöyledir [33].

LOY Low Oriented Yarn (Az yönelenmiş iplik)	Sarım Hızı < 1800 m/d
MOY Medium Oriented Yarn (Orta derecede yön. iplik)	Sarım Hızı 1800-2800 m/d
POY Pre(partially) Oriented Yarn (Ön (kısmen) yön. İplik)	Sarım Hızı 2800-4200 m/d
HOY Highly Oriented Yarn (Yüksek yönelenmiş iplik)	Sarım Hızı 4000-6000 m/d
FOY Fully Oriented Yarn (Tamamen yönelenmiş iplik)	Sarım Hızı > 6000 m/d

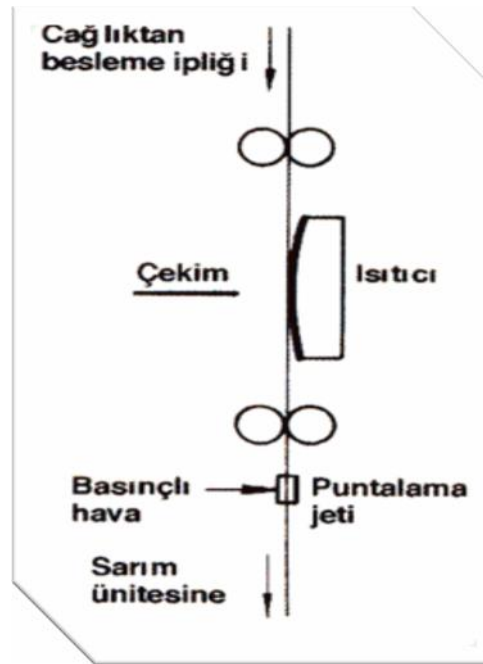
Şekil 1.40. Çekme Oranına Göre İplik İsimleri [32]

Germe-çekme işleminin lif üzerine etkileri kısaca şöyledir;

- ✓ Polimer zincirleri lif eksenine paralel şekilde sıralanmışlardır.
- ✓ Polimer zincirleri birbiri üzerinden kayar ve yalınlaşırlar. Yoğun çapraz bağ içeren polimerlerin yönelmesi söz konusu değildir.
- ✓ Kristalite artar.
- ✓ Polimer zincirlerinin yaklaşması sonucu zincirler arası etkileşim artar.
- ✓ Kopma dayanımı artar, Kopma noktasında uzama azalır.
- ✓ Lifin parlaklığı artar. Naylon lifleri germe-çekme işleminden sonra mat görünümünden parlak bir görünüme kavuşurlar [24].

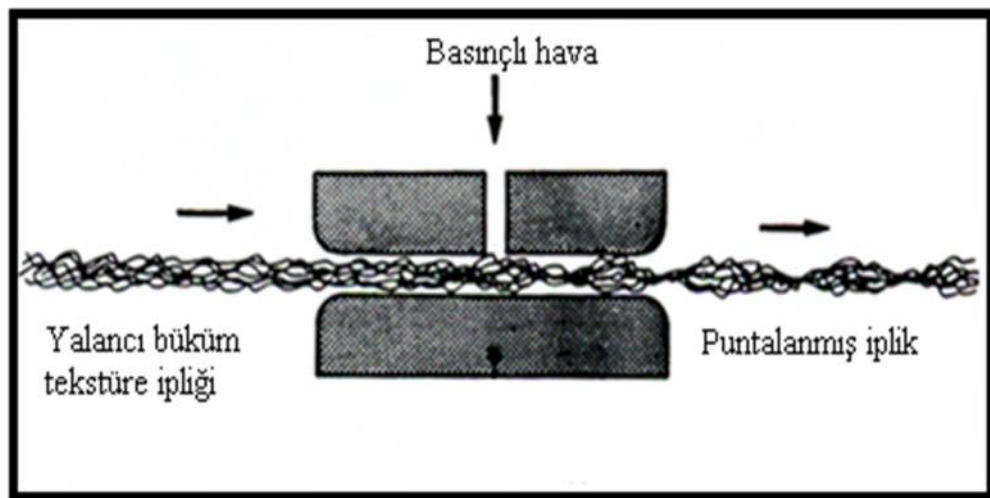
1.7.1.3. Puntalama (Intermingling)

Düz veya tekstüre filamentlerden oluşan bir filament topluluğunun, aniden, ipliğe dik doğrultuda çarpan türbülanslı ve soğuk hava jetinin etkisi altında, filamentler açılarak birbirinden olabildiğince ayrılırlar. Bu dağılan filamentler, hava akımının kısmen azaldığı bölgelerde birbirine sarılır, karışır ve neticede karmaşık bir toplu yapı oluşur. İplik eksenine yönünde hareketli hava jeti ise, buna dik doğrultuda ve sabittir. Jet, daha önce karışmış haldeki kısım önüne geldiğinde bu kısmı açmayı başaramadığından, açılan ve karışan bölümler birbirini takip eder [33].



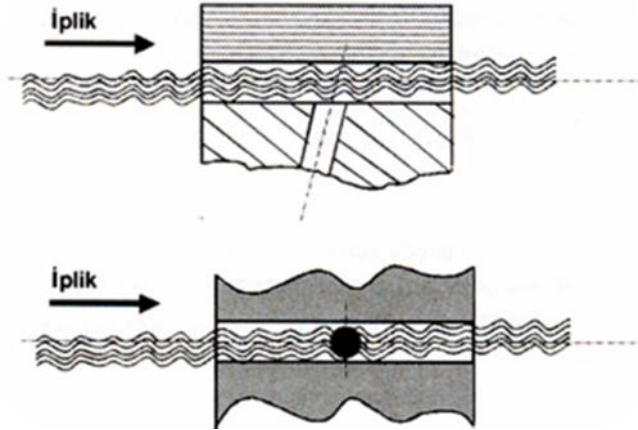
Şekil 1.41. Filament üretimi sırasında puntalama işlemi

Bu şekilde iplikteki filamentler bir araya getirilmiş olur. Temel filament yapısında fiziksel ya da kimyasal hiçbir değişiklik yoktur, yalnızca pozisyonu değişmiştir. Bu nedenle iplik parametrelerinde fark edilir bir değişme gözlenmez, bükümsüz iplik daha düzdür, esnek olan bir iplikte hala esneyebilir. İplik boyunca, soğuk hava akımıyla karıştırılmış aralıklı bölgeler gözlenir ve bu işleme “puntalama prosesi” adı verilir. Puntalama genelde filament ipliklere kullanılan bir işlemdir. İşlem düz ve aynı zamanda tekstüre iplikler için uygulanabilir [33].



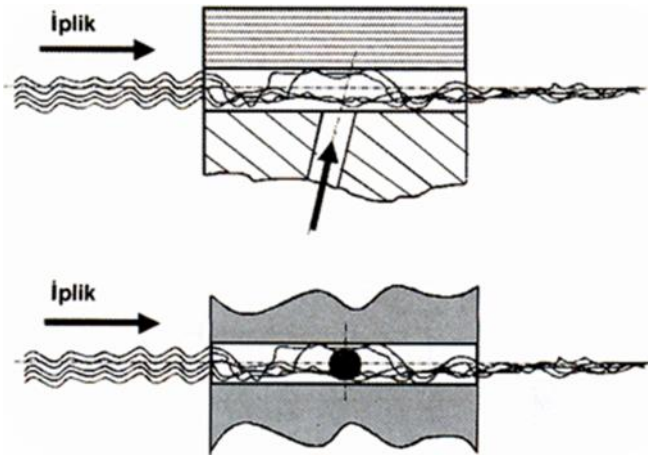
Şekil 1.42. Puntalama prensibi [34]

Puntalama prensibi: Basınçlı hava akmaz iken filamentlerin pozisyonunda değişme olmaz.



Şekil 1.43. Basınçlı hava yokken filamentlerin konumu [34]

Puntalama prensibi: Basınçlı hava akar iken filamentler rastgele titreşim yaparak karışırlar.

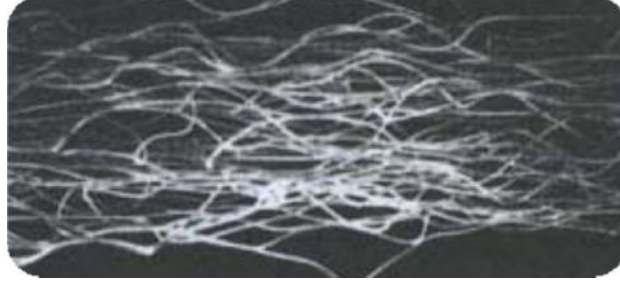


Şekil 1.44. Basınçlı hava varken filamentlerin konumu [34]

1.7.1.4. Tekstüre

Filament ipliklerin tekstil ürününe dönüştürülmesi esasında en önemli işlemlerden birisi tekstüredir. Tekstüre işlemleri ile, filament ipliklerin termoplastik özelliklerinden yararlanarak, düz iplikler, kıvrırcıklı bir iplik haline dönüştürülür. Bu sayede tekstüre iplik, düz iplik ile mukayese edildiğinde, elyaftan eğirilmiş ipliklerin sahip olduğu yumuşak tuşeye benzer daha yumuşak bir tuşeye, daha yüksek bir ısı tutma kabiliyetine ve daha yüksek esnekliğe sahip olur.

Bu iyileştirilmiş nitelikleri sayesinde, tekstüre iplikler dış ve iç giysilerde, erkek ve çok ince bayan çoraplarında ve halı hav ipliklerinde kullanım imkanı bulur [32,33].



Şekil 1.45. Tekstüre edilmiş filamet iplik

1.8. Naylon 6.6'nın Özellikleri

Poliamidler mühendislik plastiklerinin en önemli gruplarından birini oluşturmaktadır. Poliamidler yüksek mol kütleli, doğrusal yapılı bir polimer sınıfı içerisinde olmaktadır. Katı, opak bazen de saydam görünümlü olduğu görülmektedir. Saydam türleri ışığı %85-90 oranında geçirmektedir. Termoplastik bir ürün olan poliamid sertlik, yüksek dayanım, iyi elektriksel ve kimyasal özelliklere sahip; hafif ve birçok türleri olan bir sınıfı tanımlamaktadır. Petrol yağları, alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, keton ve eterlere karşı dirençli malzemeler olduğu bilinmektedir [35,36].

Fenol, krezol ve formik asit oda sıcaklığında polimerleri çözmektedir. Alkalilere dayanan polimerler, kuvvetli asitler ve oksitleyici maddelerden etkilenmektedir. Poliamidin su buharı, hava, oksijen geçirgenliği de iyi olmaktadır. Bakteri ve mantar barındırmamaktadır.

Ticari olarak bulunabilen tüm poliamid esaslı plastikler içinde PA 66 en dayanıklısı ve en yüksek ergime noktasına sahip olduğu bilinmektedir. 265°C'de eriyen PA 66'nın sürekli kullanım sıcaklığı 120°C olduğu bilinmektedir. Yarı kristal bir yapıya sahip olması nedeni ile PA 66'dan yapılan parçaların bazı bölümleri kristal bir yapı arz ederken diğer bölümlerinde amorf bir yapı gözlenmektedir. İmalat şartları değiştirilerek kristal miktarı artırılıp azaltılabilmekte, böylece mekanik özellikleri değiştirilebilmektedir [35,36].

PA 66 yarı kristal bir yapıya sahip malzemelerdir. Camlaşma noktası: 90-95°C, ergime noktası: 255-265°C, özgül ağırlığı: 1,13-1,15g/cm³, kopma mukavemeti: 66-86 MPa, kopma anındaki uzama yüzdesi: %30-300, normal şartlarda nem oranı %4'dür [35,37].

Asitlere karşı dayanımları sınırlı, bazlara karşı dayanıklı malzemelerdir. Yükseltgen ve indirgen maddelerden pek zarar görmemektedirler. Apolar çözücüler içerisinde çözünmemekle beraber, fenol ve türevleri, benzil alkol, o-diklorbenzen, anilin gibi çözücüler içerisinde tamamen çözünmektedir. Güve ve diğer zararlı böceklere, bakteri ve mantar gibi mikroorganizmalara karşı dayanıklı malzemelerdir. Güneş ışınlarına karşı dayanımları düşük malzemelerdir [35,38].

1.8.1. Naylon 6.6 Mekanik Özellikleri

Yüksek mukavemet, sertlik, rijitlik, sürünme, ısıl deformasyona karşı direnç, tekrarlı gerilme ve ani darbelere karşı mükemmel direnç gösteren malzemelerdir. Ayrıca, çok yüksek eğilme, çekme dayanımına, düşük sürtünme katsayısına sahip olup yük altında çalışmaya en uygun malzemedir. Darbeye karşı daha mukavemetli yapabilmek için, içerisine ağırlık olarak %1 ile % 20 oranında elastomer ilave edilmektedir. Minerallerle özellikle de cam elyafla takviye edilerek mukavemet, sertlik, yorulma ve sürünme direnci gibi özellikleri artmaktadır. PA66 Poliamidler içinde en yüksek sertlik, tokluk, aşınma direnci ve ısıl şekil değiştirme sıcaklığı değerlerine sahip malzemelerdir. PA66 çeşitli fiberler karıştırılarak daha yüksek mekanik özellikte kompozit malzemelerin eldesinde de otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır [35,38].

Tablo 1.8. PA 6 ve PA 66 mekanik özellikleri [35,39]

	Poliamid 6	Polamid 66
	PA 6	PA 66
Sembol	PA 6	PA 66
Yoğunluk (g / cm ³)	1.12-1.14	1.13-1.15
Kopma Mukavemeti (MPa)	40-80	66-86
Kopma Uzaması (%)	30-300	30-300
Eğilme Mukavemeti (MPa)	76-100	80-105
Basma Mukavemeti (MPa)	65-110	70-100
Darbe Mukavemeti (çentikli) (j / cm)	0.32-0.54	0.43-1.14
Elastik Modül (çekmede) (MPa)	700-2600	1000-2800
Elastik Modül (eğilmede) (MPa)	1000-3100	2000-3400
Elastik Modül (basmada) (MPa)	1750-2000	-
Sertlik		
Rockwell R	115-120	108-120
Rockwell M	80-85	83-89
Shore D	85-90	-
Sürtünme Katsayısı	0.15-0.42	0.15-0.42
Havadan Aldığı Nem (%)	2.5-3.0	2.4-3.0
Sudaki Doğunluk (%)	8.5-10	8.0-8.5

1.8.2. Naylon 6.6 Tribolojik Özellikleri

Genellikle dişlilerde, kam milinde, zincir dişlilerinde ve diğer buna benzer parçalarda aşınmaya karşı dirençli olması istenilen yerlerde kullanılmaktadır. PA 66, düz, tok ve sert yüzeye sahip malzemelerdir. Aynı zamanda ısıya, yorulmaya ve yağlayıcılara karşı da dirençli malzemelerdir. PA 66'ya MoS₂ ve grafit ilave edilmesiyle iyi kayma ve aşınma özelliği elde edilmekte ve oldukça yaygın olarak endüstride kullanılmaktadır.

Tablo 1.9. PA 66 tribolojik özellikleri [35,39]

Özellik	Yağlanmış	MoS ₂	PTFE	% 30 cam elyafı
Özgül ağırlık (gr/cm ³)	1.15	1.18	1.23	1.47
Sertlik (Rockwell)	M60	M 85	M 65	R 120
Statik Sürtünme	0.05	0.17	0.20	0.12
Dinamik Sürtünme	0.06	0.09	0.06	0.14

1.8.3. Naylon 6.6 Termal Özellikleri

PA 66 yüksek ergime sıcaklığına sahip ($T_m=255-265^{\circ}\text{C}$) ve yarı kristal bir malzemedir. Isıya maruz kalan PA 66 parçaların performansını, parça geometrisi, ısı kaynağının çeşidi ve malzemeye uygulama durumu ve mekanik yük etkilemektedir. Takviye edilmemiş PA 66 elektrik kollektör ve roletlerinde aşırı yük ve elektrik arkından oluşan kısa süreli sıcaklıklara dayanmaktadır. Cam elyaf ile modifiye edildiğinde belirli sıcaklıklarda sertliği artmakta, fakat termal genleşme katsayısı düşmektedir [38,40].

150°C'de 6 saat içinde sararır. Tutuşma sıcaklığı 532°C'dir. Ütüleme sıcaklığı 150°C'dir. Termo-plastik olduğundan kolayca tekstüre edilir. Naylon 6.6 ve diğer termoplastik liflere sıcakta kolayca biçim verilebilir. Bu işleme ısı ile fiksaj işlemi denir [22].

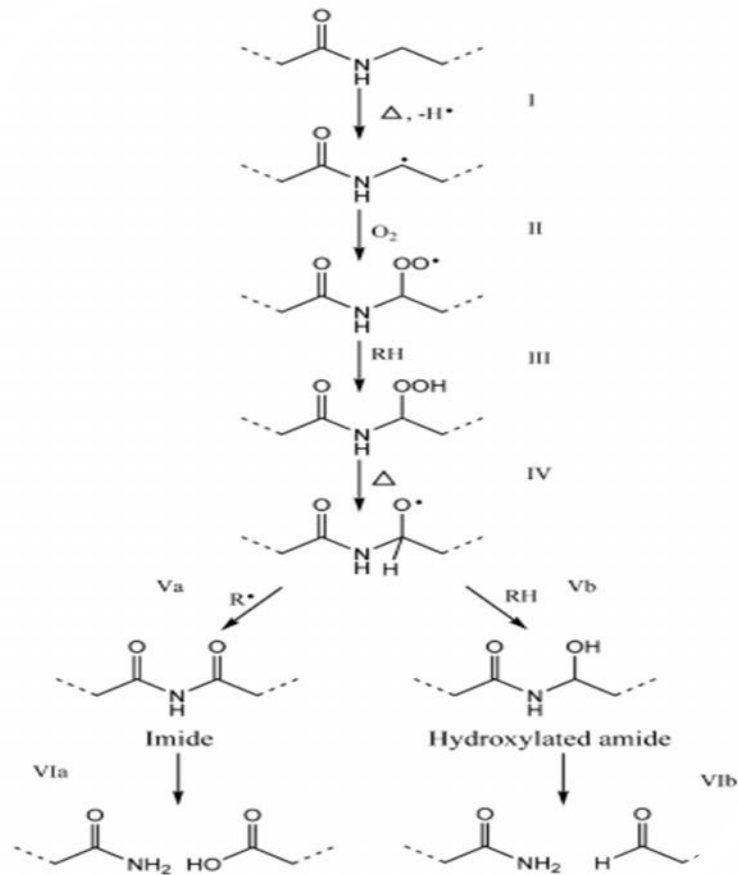
1.8.3.1. Naylon 6.6'nın Isı ile Bozunması

Poliamid mamuller ısı, ışık, ozon gibi atmosferik gazlar, kuvvetli asitler (nitrik asit, sülfirik asit vb.), yükseltgen maddeler (peroksitler vb), mikroorganizmalar ve bazı metallere karşı hassastırlar. Mamulün performans özelliklerini etkileyen ve degradasyona (bozunmaya) neden olan bu faktörler sonucunda;

- ✓ Mamulün kimyasal yapısında, yüzeyinde ve moleküler ağırlığında değişiklikler,
- ✓ Liflerde kırılabilirlik artışı,
- ✓ Mekanik özelliklerinde kayıplar ve
- ✓ Serbest radikallerin oluşumu gözlenmektedir [41].

Şekil 1.46'da PA 6.6'ya ait bozunma mekanizması yer almaktadır. Şimdi bozunma aşamalarını sırasıyla inceleyecek olursak;

- I. Karbon atomunda radikal oluşumu,
- II. Hidroperoksit oluşumu,
- III. Hidroperoksit oluşumu,
- IV. Hidroperoksitin alkil radikaline ısı ile dekompozisyonu,
- Va. İmid oluşumu,
- Vb. Hidroksillenmiş amid oluşumu,
- Vla. Amid ve karboksilik asit oluşumu,
- Vlb. Amid ve aldehit oluşumu.



Şekil 1.46. PA 6.6 ısı etkisiyle meydana gelen bozunma mekanizması [42]

1.8.4. Naylon 6.6 Elektriksel Özellikleri

PA 66, elektrik endüstrisinde, özellikle de izolasyon ve güç iletiminde, etkili dielektrik özellikleri, iyi hacim ve yüzey direnci, çatlak direnci gibi iyi özelliklerinden dolayı oldukça geniş bir alanda kullanılmaktadır.

Tablo 1.10. PA 6 ve PA 66 termal ve elektriksel özellikleri [35,40]

Plastik Türü		Poliamid 6	Poliamid 66
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER	Sembolü	PA 6	PA 66
	Spesifik Direnç (ohm. cm)	10^{11} – 10^{15}	10^{12} – 10^{13}
	Yüzey Direnci (ohm)	10^{10} – 10^{13}	10^{10} – 10^{13}
	Dielektrik sabiti (10^6 Hz)	3.6–7	3.4–5
	Dielektrik Kayıp Faktörü (10^6 Hz)	0.025–0.3	0.03–0.2
	Dielektrik Direnci (KV/mm)	16–150	20–150
TERMAL ÖZELLİKLER	Kristal erime veya amorf yumuşama noktası (°C)	210–220	255–265
	Yük altında deformasyon sıcaklığı (°C)	70–95	75–105
	Maksimum çalışma sıcaklığı (°C) Uzun-kısa süre	90–150	95–180
	Spesifik ısı (cal/gr °C)	0.40–0.41	0.40–0.41
	Isıl genleşme katsayısı ($\times 10^6$ cm/cm °C)	70–120	70–100
	Isıl iletkenlik katsayısı ($\times 10^4$ cal/sn.cm.°C)	5.5–5.8	4.8–5.8
	Yanıcılık	V2	V2
	Yanma Hızı	Kendi Kendine Söner	Kendi Kendine Söner

1.8.5. Naylon 6.6 Çevre Koşullarına Direnç Özellikleri

Yağlayıcılara, yakıtlara, hidrolik sıvılara, soğutucu akışkanlara, boyalara, temizleyici kimyasallara ve deterjanlara, alifatik ve aromatik çözücülere ve yüksek sıcaklıklarda çoğu diğer çözücülere de mükemmel direnç göstermektedirler. Aynı zamanda, sulu çözeltilere ve tuzlara da direnç gösterme özelliğine de sahip malzemelerdir. Sıcak su ve hatta buhara mükemmel derecede direnç göstermektedir. Bu özelliğinden dolayı otomobillerin radyatör kapaklarında kullanılmaktadır [35,40].

1.8.6. Naylon 6.6 Fiziksel Özellikleri

Naylon 6.6, %100 bağıl nemde en fazla % 4-4.5 nem çeker. Kristalin bölgelerin oranı %65-85 gibi yüksek bir değer olduğundan su molekülü ile ilişki kurabilecek fonksiyonel grupların sayısı azdır. Kristalin bölge oranının fazlalığının yanında amorf bölgelerdeki karbonil ve imino grupları arasında da H-bağları oluşabilir.

Bu yapı naylon 6.6'yı dayanıklı kılar. Materyal ısladığında amorf bölgelerdeki H-bağlarının büyük bir kısmı su molekülleri tarafından hidroliz edildiğinden dayanıklılığı azalır.

Uzama ve esneklik özellikleri iyidir. Kopmadan %25-30 kadar uzama gösterebilir. %4 kadar uzatılmışsa geriye dönme oranı %100'dür. Bunun sebebi, kuvvetli H-bağlarının oluşturduğu düzgün şebeke sisteminden dolayıdır. Zincirler arasındaki H-bağları çok kısa mesafeler içindedir ve optimum dayanıklılık gösterir; polimerleri kaymaya karşı korur. Gerilme kuvveti kaldırıldığında, polimer sistemi eski orijinal durumuna kolayca döner. Yani, naylon tekstil materyalleri, buruşma ve kırışma sonucu kolayca orijinal biçimini yeniden alır. Ancak, bununda bir sınırı vardır. Tekrarlanan gerilimler, H-bağlarında kopmaya ve polimer kaymalarına sebep olur. Ardarda buruşturulmuş naylon tekstil materyalinde bükülmeler meydana gelir. Polimerin zig-zag yapısı da esneklik değerini artırır [22].

1.8.7. Naylon 6.6 Kimyasal Özellikleri

Naylon 6.6 seyreltik asitlerden etkilenmez, fakat anorganik asitlerle hidroliz olarak kolayca bozunur. Önce H-bağları daha ileri hidrolizde ise peptit bağları kopar. %5'lik HCl ve %5'lik H₂SO₄ ile sıcakta kolayca parçalanır. 27°C'de derişik formik asitte çözünür. Naylon 6.6 kaynar NaOH çözeltisinden fazla etkilenmez. Buna karşılık hipoklorit gibi ağartıcılardan etkilenir. Bu tür maddelerle ağartma yapılamaz.

Naylon 6.6 filament halinde kullanıldığında ipeğe benzer. Özel spinneret başlıkları kullanılmak koşuluyla kesiti üçgene benzeyen ve trilon ticari adıyla bilinen cinsi, ipekli kumaş yapımında kullanılır [22].

1.9. Naylon 6.6 Kullanım Alanları

Naylon 6.6 lifleri giyim, iç mekânda kullanılan döşemelik kumaşlar ve endüstriyel Tekstiller gibi bir çok alanda kullanılır.

- ✓ Elbise, mayo, spor giysileri, kadın, erkek ve çocuk çorabı, iç giyim, ceket ve gömlek, Yatak örtüsü, halı ve perdelik kumaşlar.
- ✓ Takviyesiz ve toklaştırılmamış PA 66, otomobil anten donanımlarında ve bazı tekerlek kapakları yapımında kullanılır.

- ✓ Takviyesiz ve toklaştırılmış PA 66, emniyet kemerlerinde, elektrik kumanda düğmelerinde, sigorta kutularında, kablo bağlayıcı tokalarında kullanılır.
- ✓ Cam takviyeli PA 66, otomobil iç aksamı ve diğer aksamlarında, vites kollarında, kapı ve pencere donanımlarında, fren-debriyaj ve gaz pedallarında kullanılır.
- ✓ Mineral takviyeli ve mineral cam takviyeli kompozitler, soğutucu fanlarda ve gövdelerinde ve otomobil far reflektörlerinde kullanılır.
- ✓ Cam elyaf takviyeli PA 66 (GR PA 66), otomobil radyatör tankı üst kapak ve termostatlarda, yüksek sıcaklık ve basınçlarda, soğutucu sıvılara dayanıklı olduğu için kullanılır.
- ✓ PA 66 / PPO alaşımları, otomobil tamponlarında, tok hale getirilmiş ve cam elyaf takviyeli PA 66 sınıfları güneş ışınlarına dayanıklıdır ve bagajlarda, kapı kollarında ve ön cam silecek kollarında kullanılır.
- ✓ Takviyesiz ve alev geciktiricili PA 66 sınıfları, güç kontaktörleri ve bağlantılarında oldukça yaygın kullanılır.
- ✓ Takviyesiz, MoS₂ ve PTFE modifiyeli PA 66 ve bazı cam elyaf takviyeli sınıfları, dişlilerde, silindirlere, makaralarda, kasnaklarda ve aşınmaya dayanıklı parça yapımında kullanılır.
- ✓ Takviyesiz sınıfları, cıvata, somun, vida, demiryolu izolatör yastıklarında kullanılır [43].

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan naylon 66 filamentleri ALTIN İPLİK ve ÇORAP SANAYİ A.Ş'den tedarik edilmiştir.



Şekil 2.1. Ham naylon 66 bobini

2.2. Testlerde Kullanılan Cihazlar

2.2.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Tez çalışmasında kullanılan naylon 66 filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin termal özelliklerinin analiz edilmesi için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarında bulunan Seiko DSC 6200 Exstar modeli DSC cihazı kullanılmıştır.

Yapılan ölçümlerde numuneler yaklaşık olarak 5 mg olacak şekilde tartıldıktan sonra alüminyum kaplara konularak preslenmiştir. Çalışılan sıcaklık aralığı 50-350°C arasında olup ısıtma hızı 10°C/dk'dır. Testler azot gazı ortamında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.2. DSC cihazı

2.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Tez çalışmasında kullanılan naylon 66 filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısı işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin sıcaklığın etkisiyle kütlelerinde meydana gelen değişimleri incelemek için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuvarında bulunan Perkin Elmer marka diamond model TGA cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2.3. TGA cihazı [46]

Ölçümlerde kullanılan tipik numune ağırlığı 4-6 mg arasındadır. Isıtma hızı 10°C/dk olup 1100°C sıcaklığa kadar çıkılan testler azot gazı ortamında gerçekleştirilmiştir.

2.2.3. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FT- IR)

Tez çalışmasında kullanılan naylon 66 filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin yapısal özelliklerini incelemek için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuvarında bulunan Perkin Elmer spektrum 400 FT-IR spektrometre cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2.4. FT-IR cihazı [46]

Testler, 50 tarama ile 4000-400 cm^{-1} dalga sayıları arasında gerçekleştirilmiştir. Çözünürlük 2 cm^{-1} olarak belirlenmiş olup, ATR elmas penceresi kullanılmıştır.

ATR-IR, numunelerin yüzeyinden yaklaşık birkaç mikronluk hassasiyete sahip olan bir yüzey karakterizasyon tekniğidir. Bu sistemde elmas pencere kullanılmasının nedeni ise şöyle açıklanabilir; 1000 cm^{-1} de germanyum pencere numune yüzeyinden 0,65 μm derinliğe inebilirken, elmas pencere yine 1000 cm^{-1} de numune yüzeyinden 1,66 μm derinliğe kadar inebilmektedir. Bu durum ölçümlerde daha hassas bir sonuç alınmasını sağlamaktadır [67].

2.2.4. X-Işını Difraksiyonu (XRD)

Tez çalışmasında kullanılan naylon 66 filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin kristal yapılarında meydana gelen değişimlerin incelenmesi için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuvarında bulunan Bruker marka AXS D8 Advance modele sahip XRD cihazı kullanılmıştır.-



Şekil 2.5. XRD cihazı [46]

2.2.5. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Tez çalışmasında kullanılan naylon 66 filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin camsı geçiş sıcaklıklarında meydana gelen değişimleri incelemek için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuvarında bulunan Perkin Elmer marka 8000 model DMA cihazı kullanılmıştır.

Testler, 0.1, 1 ve 10 hertz olmak üzere üç farklı frekans ile 240°C sıcaklığa kadar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.6. DMA cihazı [46]

2.2.6. Yoğunluk

Tez çalışmasında kullanılan naylon 66 filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıtma işlemlerinin sonrasında elde edilen numunelerin yoğunluklarında meydana gelen değişimi incelemek için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarında bulunan Davenport marka çift kolonlu yoğunluk cihazı kullanılmıştır.



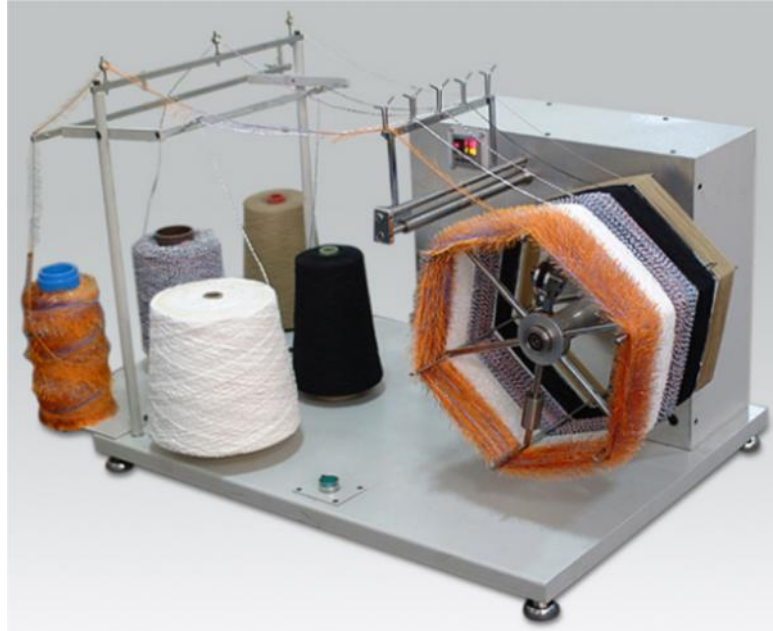
Şekil 2.7. Yoğunluk cihazı

2.2.7. Diğer Cihazlar

2.2.7.1. Çıkrık

Tez çalışmasında kullanılan naylon 66 filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin iplik numaralarında ki değişimi incelemek için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarında bulunan çıkrık kullanılmıştır.

Yapılan ölçümler 100 yarda uzunluk (91,44 m) üzerinden gerçekleştirilmiş olup, tex cinsinden ifade edilmiştir.



Şekil 2.8. Çıkrık

2.2.7.2. Optik Mikroskop

Tez çalışmasında kullanılan naylon 66 filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin lif çaplarındaki değişimi incelemek için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarında bulunan Olympus marka CX31 model optik mikroskop kullanılmıştır.

Lif çaplarının ölçümünde beş farklı lif örneği ele alınmakta olup her birinin 20 farklı bölgesinden ölçüm yapıp ortalaması belirlenmiştir.



Şekil 2.9. Optik mikroskop

2.3. Yöntem

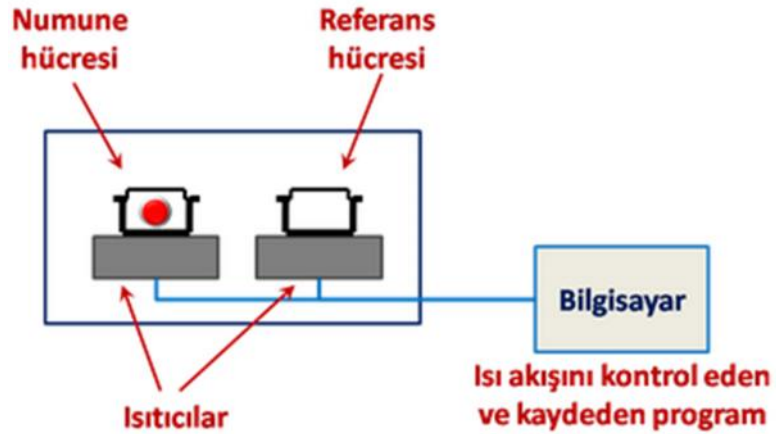
Tez çalışmasında kullanılan naylon 66 filamentlere çeşitli kimyasal ön işlemler ve bu işlemleri takiben ısıl işlemler uygulanmıştır. Bu işlemler neticesinde numunelerin yapısında meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimleri incelemek için çeşitli test yöntemleri kullanılmıştır.

2.3.1. DSC Deneyleri

DSC tekniğiyle diferansiyel termal analiz tekniği arasındaki fark, diferansiyel tarama kalorimetrisi tekniğinde enerji farkının ölçülmesi, diferansiyel termal analiz tekniğinde ise, sıcaklık farkının ölçülmesidir.

Diferansiyel tarama kalorimetrisinde grafikler, numune ve referans arasındaki ısı farkının sıcaklığa karşı çizilmesiyle elde edilir.

Kısacası DSC tekniği, polimerleri ısıttığımız zaman ne gibi fiziksel değişimlere uğrayacağını gösteren bir yöntemdir. DSC biri referans diğeri ise numunenin bulunduğu iki ısıtıcıdan, bu sistemi ısı kaybı olmadan tutan bir hücreden ve ısı akışını kontrol eden bilgisayardan oluşur. DSC yönteminde test edilen numunenin ve referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarı, sıcaklığın zamana bağlı fonksiyonu olarak ölçülür.

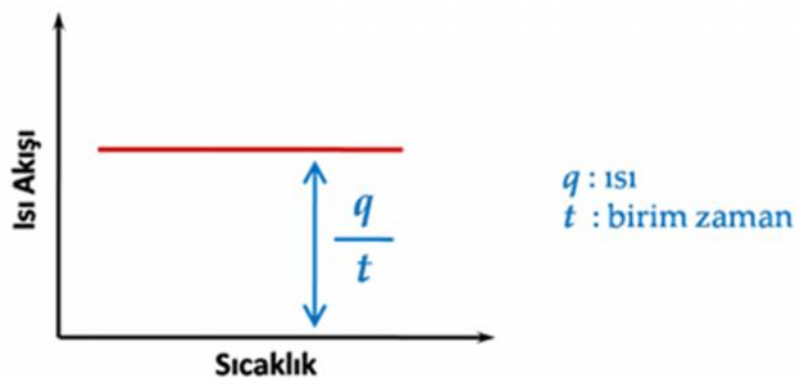


Şekil 2.10. DSC şematik diyagramı [47]

Numune ve referans test boyunca aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılarak ve aynı hızda ısıtılarak, numunenin ve referansın üzerindeki ısı akışının hızı ölçülür ve karşılaştırılır.

DSC, numune ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. Numune ile referans sıcaklığı aynı tutulmaya çalışılır. Eğer numune ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için örneğe verilen enerji miktarı değiştirilir. Bu yolla numunedeki faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanır [47].

Faz geçişlerinin tespiti: DSC testine tabi tutulan numune faz değiştirme gibi fiziksel bir dönüşüme gidiyorsa referansla aynı sıcaklıkta tutabilmek için numuneden daha az veya daha fazla ısı akışı olacaktır. Daha az veya daha çok ısı akışı işlemin endotermik (ısı alan) veya ekzotermik (ısı veren) olmasına göre değişir.



Şekil 2.11. Isı kapasitesi grafiği [47]

Isı kapasitesi tespiti: ısı kapasitesi ya da diğer ismiyle ısı sığası, bir maddenin sıcaklığını 1°C değiştirmek için gerekli olan ısı miktarıdır. Bir polimeri DSC ile teste tabii tuttuğumuz zaman, polimer ısıtılır ve referans ile aradaki ısı akışı farkına bakılarak Şekil 2.11’de gösterildiği gibi bir grafik elde edilir.

Herhangi bir zamanda numuneye olan ısı akışı, $q/t=$ ısı akışıdır. Numunenin birim zamandaki sıcaklık değişimi ise, $\Delta T/t=$ ısıtma hızıdır. Isı akışını, ısıtma hızına böldüğümüz zaman, $q/\Delta T$ değerini, yani ısı sığasını (C_p) elde ederiz.

Camsı geçiş sıcaklığı tespiti: Polimer numuneyi ısıttığımız zaman belli bir sıcaklıkta ısı akışı grafiği kaymaya uğrar. Eğer ölçüm sırasında ısı akışı endotermik etki aşağı doğru çiziyorsa kayma aşağı doğru, eğer endotermik etki yukarı olacak şekilde çiziyorsa Şekil 2.12’de olduğu gibi bu kayma yukarı doğru olacaktır [47].



Şekil 2.12. Camsı geçiş sıcaklık grafiği [47]

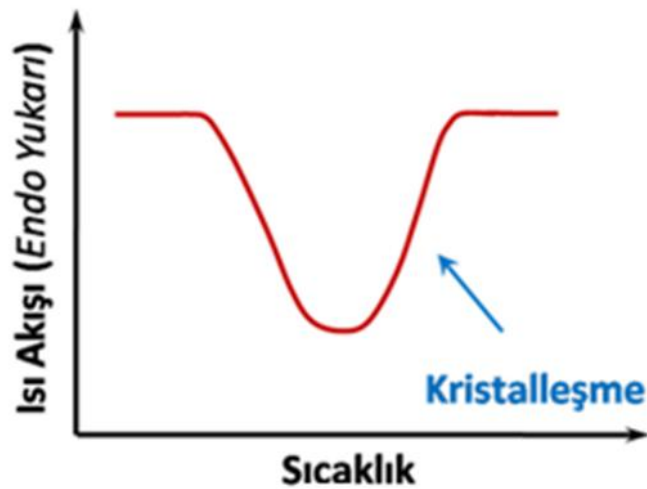
Isı akışı eğrisinin yukarı doğru kayması numunenin artık daha fazla ısı alması anlamına gelmektedir. Yani polimerin ısı sığasında bir artış olmaktadır. Polimerler camsı geçiş sıcaklığının üzerinde, kauçuğumsu yapıda, daha yüksek ısı sığasına sahiptir. Isı sığasındaki bu değişimi DSC ile ölçebildiğimiz için polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını da bu sayede tespit edebiliriz.

Burada önemle belirtilmesi gereken nokta, ısı sığasındaki bu değişimin bir anda olmadığı, belli bir sıcaklık aralığında gözlemlendiğidir. Bu sebeple DSC analizi kullanarak kesin bir T_g sıcaklığı hesaplamak güçtür. Genellikle değişimin gözlemlendiği noktanın orta noktası T_g olarak kullanılır [47].

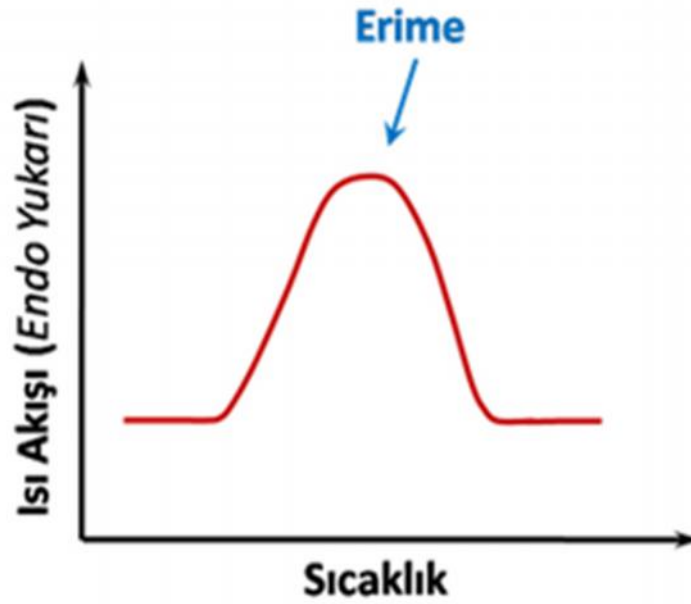
Camsı geçiş sıcaklığının üzerine ısıtılan polimerlerde, eğer polimer kristal yapıya sahipse kristalleşme ve erime arka arkaya gözlemlenebilir. Camsı geçiş sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında polimer moleküllerinin hareketliliği artar ve farklı konformasyonlara ulaşmak isterler.

Moleküllerin bu hareketliliği sayesinde polimer zincirleri belirli bir düzen kurmaya ve kristal yapı oluşturmaya başlar. T_g 'den hemen sonra gözlemlenen kristalleşme her durumda gerçekleşmez. Eğer numune yavaşça soğutulmuş ve belirli bir sıcaklıkta tutularak kristallerin büyümesi sağlanmışsa, polimer molekülleri oluşturabilecekleri en fazla kristal yapıyı oluşturur. Ancak numune ilk hazırlandığında moleküllerin azami kristalleşme imkanı engellenmişse ve kristalleşme için gerekli enerji moleküller tarafından hapsedilmişse, o zaman ısıtılma sırasında camsı geçiş sıcaklığından hemen sonra moleküller hareketlenir kristalleşme görülür.

Kristalleşme esnasında polimer molekülleri etrafa ısı verirler ve bu sebeple DSC eğrisinde bir ekzotermik çukur görülür. Kristalleşen polimerler daha yüksek sıcaklığa ısıtılırsa ayrı bir ısı geçiş noktasına ulaşılır. Polimer kristallerinin erime sıcaklığına gelindiğinde kristal yapıdaki polimer zincirleri erimeye, düzenli yapılarını kaybetmeye ve moleküller serbestçe hareket etmeye başlarlar. Kristalleşme sırasında açığa çıkan enerjinin ölçülmesi gibi, erime sırasında ise polimer kristallerinin erimesi için gerekli ısı enerjisi de DSC tarafından ölçülür [47].

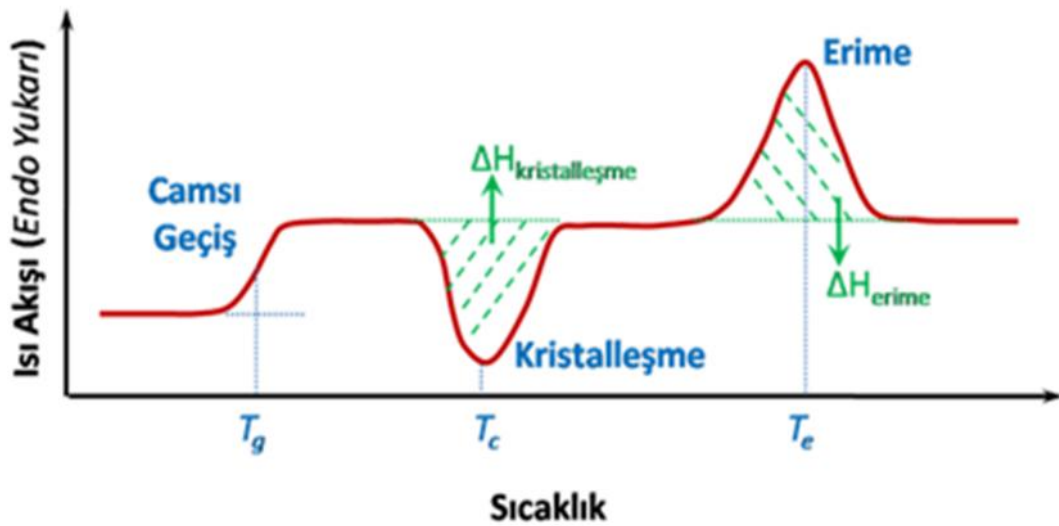


Şekil 2.13. Kristalleşme grafiği [47]



Şekil 2.14. Erime grafiği [47]

Bahsedilen tüm ısıl geçişleri bir araya topladığımız zaman, polimer numunenin tipik ısınma eğrisi DSC testinde Şekil 2.15’de ki gibi olur.



Şekil 2.15. DSC ile görülen tüm ısıl geçişler [47]

Basit bir şekilde özetlemek gerekirse, DSC testi analizleri aşağıda listelenen özelliklerin ölçümü için kullanılır.

Tablo 2.1. DSC ile ölçülebilir analizler [47]

Isıl faz değişiklikleri	Erime, kristalleşme, süblimleşme gibi hal değişimleri tespit edilebilir.
Camsı geçiş sıcaklığı (T_g)	Polimerlerin amorf halde bulunan zincirlerinin camsı halden kauçuğumsu hale geçtiği sıcaklık DSC ile ölçülebilir*.
Faz değişim entalpisi	Numune faz değiştirirken ölçülen ısı akışı miktarıdır. Genellikle Joule/gram birimiyle gösterilir. Erime entalpisi ΔH_e olarak gösterilir.
Kristal erime noktası	Polimer zincirlerinin erimeye başladığı sıcaklık ve erimenin maksimum olduğu sıcaklık değeri ölçülür.
Kristal yapı oranı	Polimer zincirlerinin eridiği sıcaklık aralığında gözlemlenen ısı alışverişi ölçülerek (ΔH_e ya da ΔH_k), test edilen polimerin kristal yapı oranı hesaplanır ve yüzde birimiyle verilir.
Kristalleşme noktası	Polimer zincirlerinin kristal yapı oluşturmaya başladığı ve bu faz değişiminin maksimum olduğu sıcaklık değerleri ölçülür.
Polimerizasyon dönüşümü	Özellikle termoset reçinelerin sabit bir sıcaklıkta (<i>izoterm</i>) tutularak tepkimeye sokulması sırasında zaman bağlı olarak polimerizasyon dönüşümü hesaplanabilir.
Oksidatif denge çalışmaları	Hava geçirmez (hermetik) hücrede yapılan bu çalışmalarda, test edilecek numune belli bir sıcaklığa kadar inert ortamda tutulur (genellikle nitrojen gazı altında) ve istenilen sıcaklığa gelince ortama oksijen verilir. Oksidasyonun başlamasıyla birlikte referans hattı (<i>baseline</i>) saptamaya uğrar. Bu analiz ile oksidatif denge çalışmaları yapılır.
Isıl geçiş olayları ve kat hal yapıları	Katı halde bulunan numunenin farklı hallerinin ve morfolojilerin tayini için DSC kullanılır. Örnek olarak, metal tuzlarının farklı sıcaklıklarda aldığı konformasyonların tespiti için DSC kullanılabilir.
Polimer karışımlarının faz durumu ve faz ayrışması	DSC tekniğinin polimer bilimindeki diğer bir önemli kullanım alanı ise iki ya da daha fazla polimerden oluşan polimer karışımlarının faz durumunu tespit etmektir. DSC eğrisindeki T_g değerinin bulunduğu sıcaklığa bakarak polimer karışımının yapısı hakkında bilgi edinilir. Sıcaklığa bağlı tarama kullanılarak hangi sıcaklıkta faz ayrışmasının olduğunu görmek mümkündür.

2.3.2. TGA DeneYleri

Kontrollü sıcaklık programı altında, bir maddenin veya bu maddeden türeyen ürünlerin özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri incelemeye kullanılan metotlar topluluğuna, termal analiz metotları denir [44].

TGA metotlarında, programlı olarak arttırılan bir sıcaklık işlemiyle maddenin kütlesinde meydana gelen değişiklik sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir.

Numune genel olarak sabit sıcaklık değerinde ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur. TGA kontrollü örneklerle doğrusal olmayan sıcaklık programları da kullanılabilir. Sıcaklık programı seçimi numune hakkında istenen bilgiye dayalıdır.



Şekil 2.16. Termal analiz metodları [45]

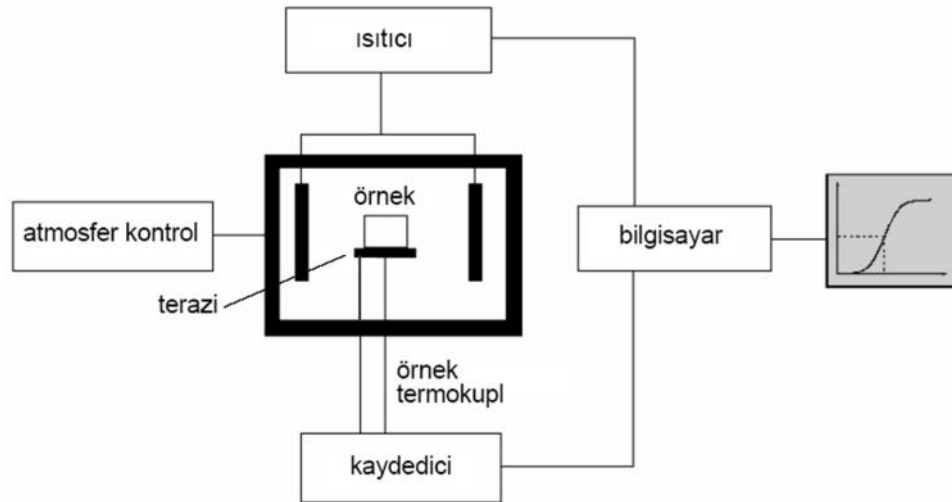
Termogravimetrik analiz cihazı beş kısımdan meydana gelir. Bunlar: Hassas terazi, fırın, bilgisayarlı mikro işlemci, inört gazlı bir temizleme sistemi ve analiz sırasında gaz kesme ve değiştirme sistemidir.

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

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

TGA'yı etkileyen bazı faktörler vardır. Bunlar; ısıtma hızı, fırın sıcaklığı, reaksiyon ısısı, numune kabı ve numunenin yerleştirilme şeklidir.

Bu nedenle TGA'dan tekrarlanabilir sonuçlar alınması güçtür. İyi sonuçlar almak, çok emek ve tecrübeyi gerektirir.



Şekil 2.17. TGA şematik diyagramı [52]

Isıtma hızı: Isıtmalar esnasında genelde, numune kabının içiyle dışı arasında bir sıcaklık farkı olur. Bu fark kabaca numunenin ısıtma hızına bağlıdır. Bunun sonucu maddenin kütlelerinde meydana gelmeye başlayan değişiklik T_i° sıcaklığında değil de T_i sıcaklığında meydana geliyormuş gibi ölçülür. T_i sıcaklığı genelde T_i° sıcaklığından daha yüksektir. Çünkü numunenin sıcaklığı olarak ölçülen sıcaklık, numune kabının dışından ölçülen sıcaklıktır. Sıcaklık algılayıcı cihaz (termal sıcaklık çifti) numunenin içine daldırılmaz. Isıtma hızının büyümesiyle bu iki sıcaklık arasında ki farkta büyür. Bundan başka kütle kaybının sona erdiği sıcaklığa, T_f denecek olursa, bu sıcaklıkta aynı şekilde ısıtma hızına bağlı olarak değişir. Ayrıca kütle kaybının başladığı T_i sıcaklığıyla sona erdiği T_f sıcaklığı arasındaki fark da $(T_f - T_i)$ ısıtma hızının artmasıyla artar. Bu da önemli hatalara neden olur [44].

Fırın sıcaklığı: Termogramı etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Parçalanma ürünlerinin fırın atmosferinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanmasına neden olur. Bundan dolayı fırın atmosferi devamlı olarak, inert bir gazla temizlenir. Bunun sonucu parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter. Ayrıca bir organik madde oksijen atmosferinde ısıtılırsa oksitlenme (yanma), oksijensiz atmosferde ısıtılırsa, piroliz olayı meydana gelir [44].

Reaksiyon ısı: Üzerinde çalışılan maddenin yapısından gelen bir özellik olduğundan değiştirilemez. Ancak etkisi değiştirilebilir. Bir endotermik işlem, bir ekzotermik işlemden daha yavaş cereyan eder [44].

Numune kabı: Numune kabı TGA’da çok önemlidir. Bunun nedenleri ise şöyledir; beklenmedik bir reaksiyonu katalizleyerek olması gereken bir reaksiyonu karıştırır veya yok edebilir ya da meydana gelen gazlardan bazılarını adsorplayabilir [44].

Numunenin yerleştirilme şekli: Numunenin miktarı, parça büyüklüğü ve numune kabına yerleştirilmesi genel olarak farklı ısınmalara neden olur. Büyük parçaların dış kısımları hızlı ısınırken iç kısımları yavaş ısınır. Bunun sonucu, numunenin dış kısımları bozunurken iç kısımları sağlam kalır. Böylece termal parçalanma aralığı büyür ve olayın inanırlığı azalır. Küçük parçacıklar bu olayın meydana gelmesini azaltırken, parçacıkların sıkıştırılması artırır [44].

2.3.3. FT-IR Deneyleri

Moleküllerin IR ışığını (0,78 – 1000 μm dalga boylu veya 12800 – 10 cm^{-1} dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişmelerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir.

İnfrared Bölgesi üçe ayrılır: Yakın (0.78 μm -2.5 μm), Orta (2.5 μm —25 μm), Uzak infrared (25 μm —1000 μm). Genellikle 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin (koordinasyon bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir.

Dalga sayısı ($1/\lambda$), hem enerji hem de frekansla doğru orantılı olduğundan, infrared spektroskopide genellikle doğrusal bir dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. Dalga sayısı dalga boyunun tersidir. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak ölçeklenmeye uygun olmadığından dalga sayısının kullanılması tercih edilmektedir [48].

İnfrared ışınları UV ve X-ışınları ile ilgili incelenen elektronik geçişlerin hepsini oluşturacak kadar enerjili değildir. Bu nedenle, infrared ışınının absorpsiyonu çeşitli titreşim ve dönme hareketleri arasındaki enerji farklarının küçük olması yüzünden daha çok moleküler yapılarla sınırlıdır.

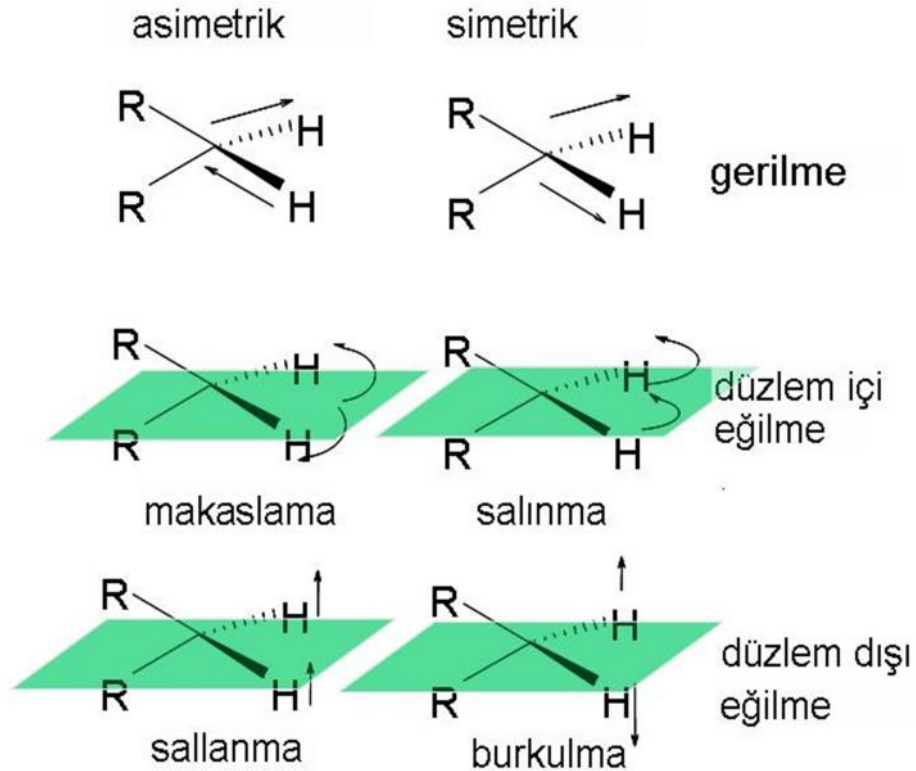
İnfrared ışınını absorplayabilmesi için bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur. Örneğin, hidrojen klorür gibi bir molekülün etrafındaki yük dağılımı, klorun hidrojenden daha çok elektron yoğunluğuna sahip olması nedeniyle, simetrik değildir. Bu nedenle hidrojen klorürün belli bir dipol momentine sahiptir ve bu moleküle polar molekül denir. Dipol moment, yük merkezleri arasındaki uzaklık ve yük farkının büyüklüğündeki farka bağlıdır [48].

Hidrojen klorür molekülü titreşirken, dipol momentinde bir değişme olur ve ışının elektrik alanı ile etkileşebilecek bir alan meydana gelir. Işının frekansı molekülün doğal titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin genliğinde bir değişme meydana getiren net bir enerji alışverişi gerçekleşir; bu da ışının absorpsiyonu demektir.

Benzer şekilde, asimetric moleküllerin ağırlık merkezi etrafında dönmesi, ışınla etkileşebilen periyodik bir dipol değişimi meydana getirir. Polar bağlar genellikle IR aktiftir. O_2 ve Cl_2 gibi homonükleer türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişme olmaz; bu nedenle böyle bileşikler infrared bölgede absorpsiyon yapmazlar. Bu tip birkaç bileşik hariç, diğer bütün moleküler türler infrared ışınını absorplarlar [48].

Bir moleküldeki atomların birbirine göre yerleşim durumları tam olarak sabit olmayıp, moleküldeki bağlar etrafında çok sayıda titreşim ve dönme sonucu devamlı değişir. Basit iki veya üç atomlu bir molekül için, böyle titreşimlerin sayısını, özelliğini ve bu titreşimlerle absorplanan enerji arasındaki ilişkiyi açıklamak kolaydır. Böyle bir analiz, çok sayıda atomdan meydana gelen moleküller için imkansız değilse bile, zor olur. Büyük moleküllerde sadece çok sayıda titreşim merkezi bulunmaz, ayrıca bazı titreşim merkezleri arasında etkileşim de söz konusudur ve bu etkileşimlerin de göz önüne alınması gerekir.

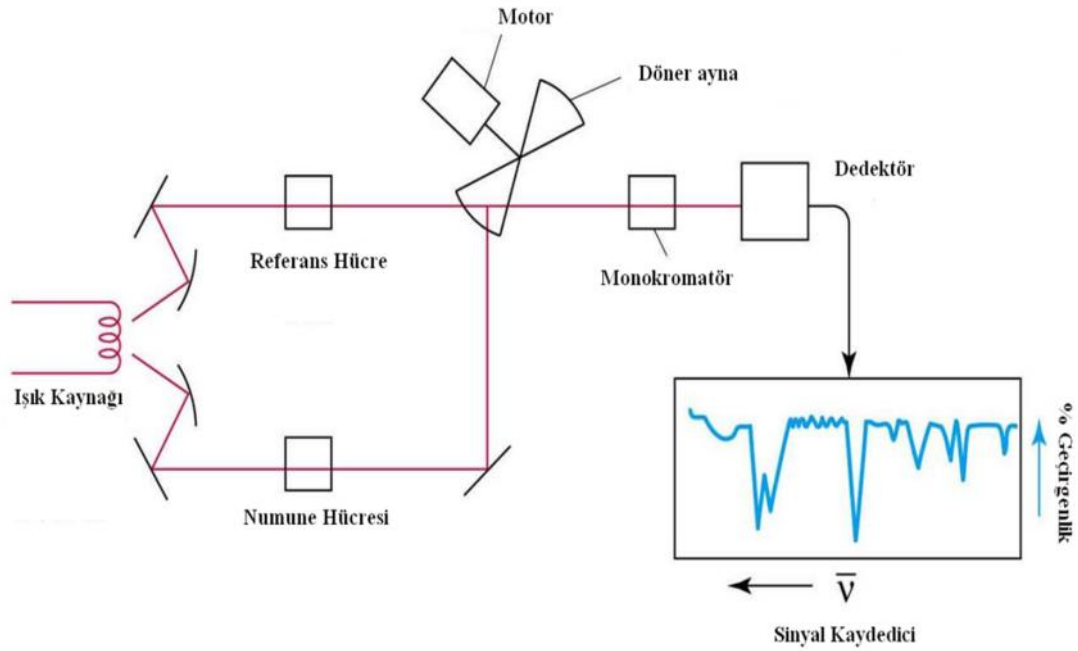
Titreşimler gerilme ve eğilme denilen iki grupta toplanabilir. Gerilme titreşiminde iki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi söz konusudur. Eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının değişmesi ile karakterize edilir ve dört tiptir. Makaslama, sallanma, salınma ve burkulma. Titreşim tipleri Şekil 2.18'de şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.18. Moleküler titreşim çeşitleri

Şekilde 2.18'de gösterilen titreşim tiplerinin hepsi ikiden fazla atom içeren bir molekülde mümkündür. Ayrıca, titreşimler tek bir merkez atomundaki bağlarla ilgili ise, titreşimlerin etkileşimi veya örtüşmesi meydana gelebilir. Etkileşme sonucu, mevcut titreşimlerin özelliklerinde bir değişme olur [48].

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



Şekil 2.19. IR spektroskopisi şematik diyagramı

Böyle bir spektrometrede her dalga boyunda referans ve numune ışın demetlerinin şiddetleri arasındaki fark ölçülür. Numune bir frekansta absorpsiyon yaptığında, numune ve referans ışın şiddetleri arasında bir fark meydana gelir ki, bu fark detektör tarafından algılanıp referans ışın şiddetinin, numunenin ışın şiddetine göre ayarlanmasını sağlar. Böylece denge dışı ortaya çıkan ışın şiddetleri arasındaki fark sıfıra indirilmiş olunur. Bu esnada ekranda absorpsiyon pikleri gözükmemektedir. Eğer numune herhangi bir soğurma yani absorpsiyon yapmaz ise, ışın şiddetleri arasında fark olmayacağından dolayı absorpsiyon pikleri gözlenmez [48].

IR'de bazı pik çeşitleri vardır bunlar; temel pik, overtone(katlı ton) piki, kombinasyon piki, fark piki ve fermi rezonans piki.

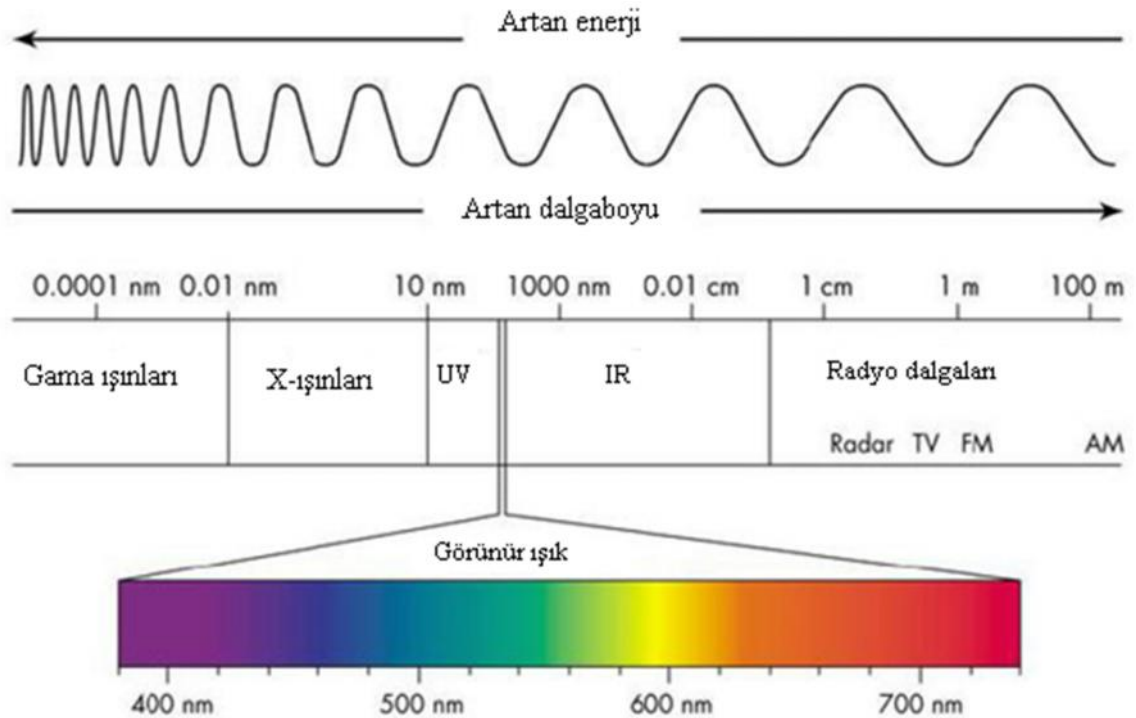
Belirli ν frekanslı ışınla V_0-V_1 geçişi sonucunda spektrumda gözlenen pike temel pik denilir. Bunun yaklaşık iki katı (2ν) frekanslı ışınla V_0-V_2 geçişiyle daha zayıf olarak görülen pike de katlı ton piki denir. İki veya daha fazla pikin frekansının toplanmasıyla oluşan ve IR spektrumlarında piklerin kalabalıklaşmasına veya bazen de karışmasına neden olan piklere ise kombinasyon pikleri denilir. İki veya daha fazla pikin frekansının çıkarılmasıyla oluşan piklere de fark piki denilir. Bir temel pikin, bir diğer pikin katlı tonu, kombinasyonu veya farkıyla eşleşmesi ile oluşan pike ise fermi rezonans piki denilmektedir.

2.3.4. XRD DeneYleri

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

X-ışınları hem dalga hem tanecik özelliği gösterirler. Dolayısıyla çift karakterlidirler. Fotoelektrik soğurulma, Compton saçılması (inkoherent saçılma), gaz iyonizasyonu ve sintilasyon tanecik özellikleri; hız, polarizasyon ve Rayleigh saçılması (koherent saçılma) dalga özellikleridir. Tanecik karakteri gösteren elektromagnetik radyasyona foton denir [49].

Elektromanyetik spektrumda gama ışınları ile mor ötesi ışınlar arasında yer alırlar.



Şekil 2.20. Elektromanyetik spektrum

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

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

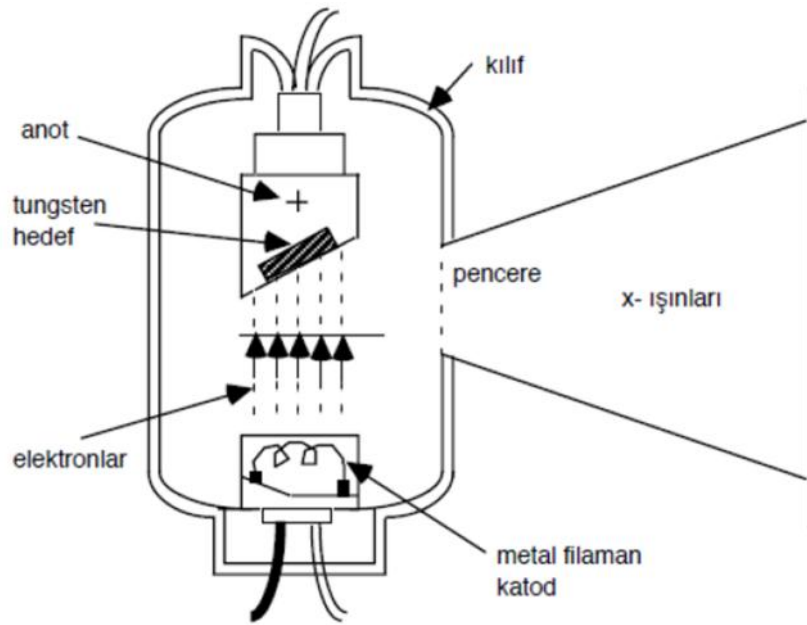
Bir atoma dışarıdan gelen veya gönderilen yüksek enerjili elektronlar o atomun ilk halkalarından elektronlar koparılır. Atomdan kopan bu elektronun yerine daha yüksek seviyelerden (üst halkalardan) elektronlar atlayarak kopan elektronun yerindeki boşluğu doldururlar. Bu sırada ortaya çıkan enerji fazlalığı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

Çekirdek içerisinde bulunan protonlardan bir tanesi hareketi esnasında atomun ilk halkalarındaki elektronu yakalar ve nütürleşir. Yakalanan bu elektronun halkasındaki boşalan yere diğer bir halkadan bir elektron atlamasıyla X-ışını meydana gelebilir [49].

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

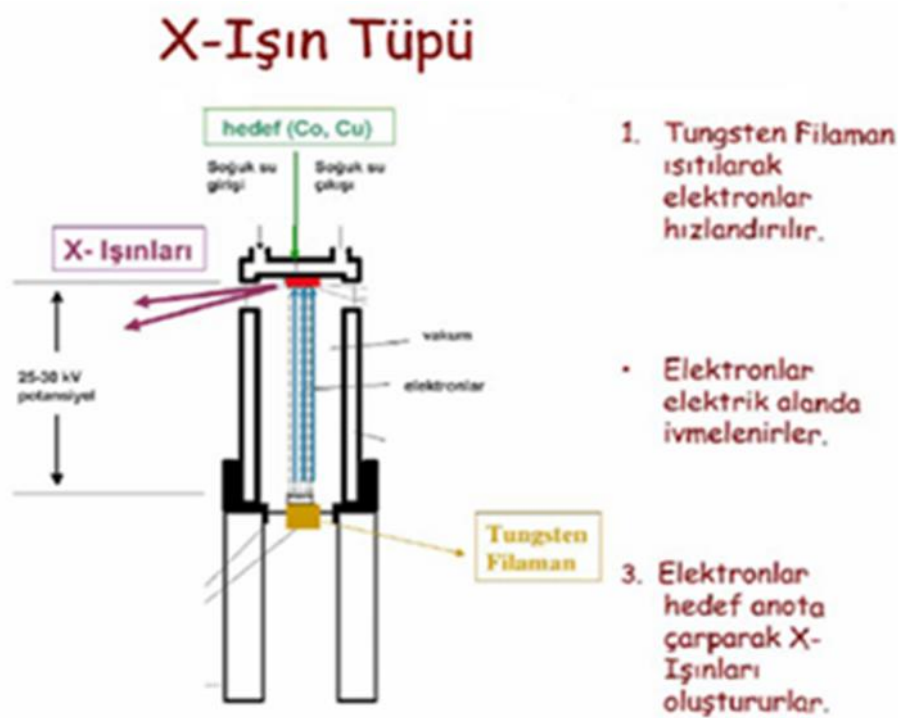
X-ışını tüpü yüksek voltajlı bir katot ışını tüpüdür. Tüp yüksek vakumda havası boşaltılmış cam bir kılıftan oluşmuştur. Bir ucunda anot (pozitif elektrot), diğer ucunda katot (negatif elektrot) bulunur ve bunların her ikisi de lehimle sıkıca mühürlenmiştir. Katot, ısıtıldığında elektron salan tungsten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

Anot ve katot arasına yüksek voltaj uygulandığında katot flamanda elektron yayınlanır. Bu elektronlar yüksek gerilim altında anoda doğru hızlandırılır ve hedefe çarpmadan önce yüksek hızlara ulaşır. Yüksek hızlı elektronlar metal hedefe çarptıklarında enerjilerini aktararak bir foton yayınlanır. Oluşan X-ışını demeti cam zarfın içindeki ince cam pencereden geçer. Bazı tüplerde tek dalga boylu X-ışını elde etmek için filtre kullanılır [49].



Şekil 2.21. X-ışını tüpü

Hareketli bir elektronun kinetik enerjisi vardır. Yüksek hıza sahip bir elektron tungstene çarpınca bir tungsten atomu ile çarpışır. Elektron durdurulana kadar birçok atomla çarpışmak zorunda kalabilir. Elektronun durdurulması sırasında kaybedilen kinetik enerjinin yüzde biri veya daha az kısmı X-ışını ışımaya, geri kalan kısmı ise ısı enerjisine dönüşür [49].



Şekil 2.22. X-ışını oluşumu

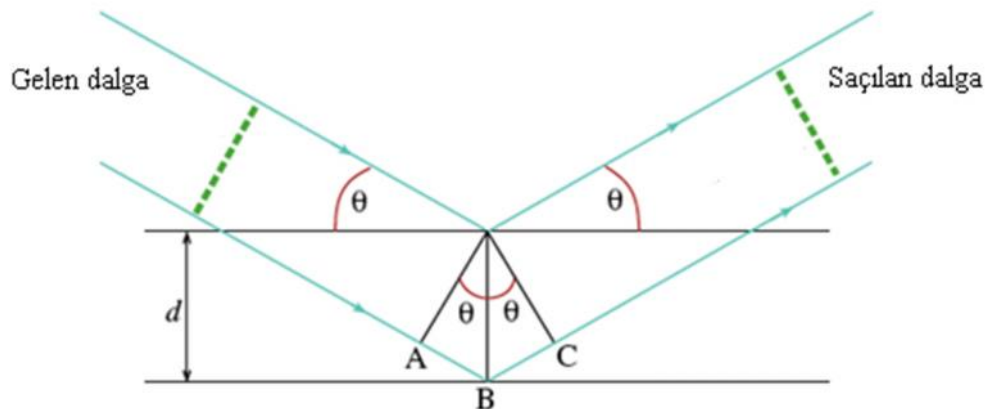
Röntgen tarafından 1895 yılında keşfedilen ve spektrumları Moseley tarafından açıklanan X-ışınlarının kristal yüzeylerinden saçılması ilk kez Alman fizikçi Max Theodor Felix von Laue tarafından 1912 yılında incelenmiştir. Laue'nin yanında çalışma arkadaşları Friedrich ve Knipping deneylerinde dalga boyu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

Bragg's Denklemi: Şekil 2.23'de görüldüğü gibi bir kristal üzerine gönderilen monokromatik X-ışınları kendi dalga boylarına ve kristalin düzlemleri arasındaki d_{hkl} uzaklığına bağlı olarak belli θ açılarında saçılmaktadır. Birinci ve ikinci düzlemlerdeki örgü noktalarına çarparak saçılan X-ışınları arasındaki yol farkı X-ışınlarının λ dalga boyunun tam katları olduğunda girişim yapabilmektedir.

Böylece;

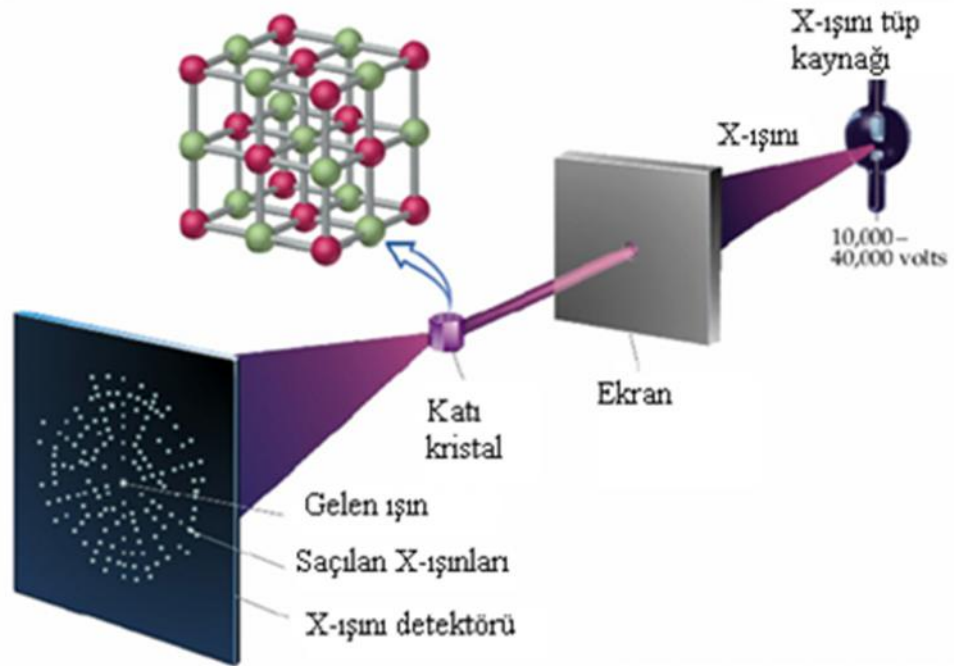
$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad 2.1$$

Yukarıdaki gibi bragg denklemi elde edilir. $n= 1,2,3,\dots$ şeklinde tam katlarına saçılmanın mertebesi denir. Saçılan ışınların girişimi dedektör de bir pik haline dönüştürülmektedir. Kristal yapısına bağlı olarak farklı saçılma açılarında farklı şiddette pikler ortaya çıkmaktadır. Bu pikleri gösteren grafiğe XRD deseni denir. Bu desenlerin ihtiva ettiği yansımalar sayısal değerlere dönüştürülerek maddenin kristal yapı analizinde değerlendirilir [30,50].



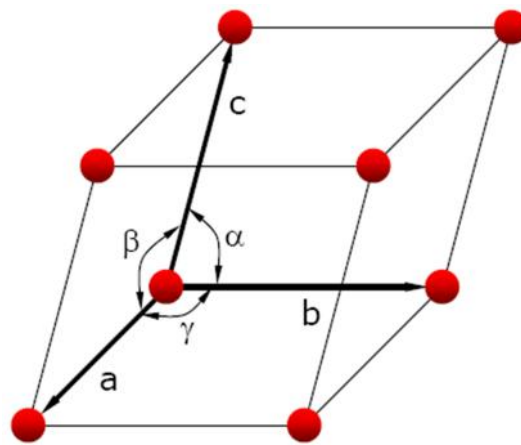
Şekil 2.23. X-ışınlarının ard arda gelen özdeş kristal düzlemlerinden saçılması

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



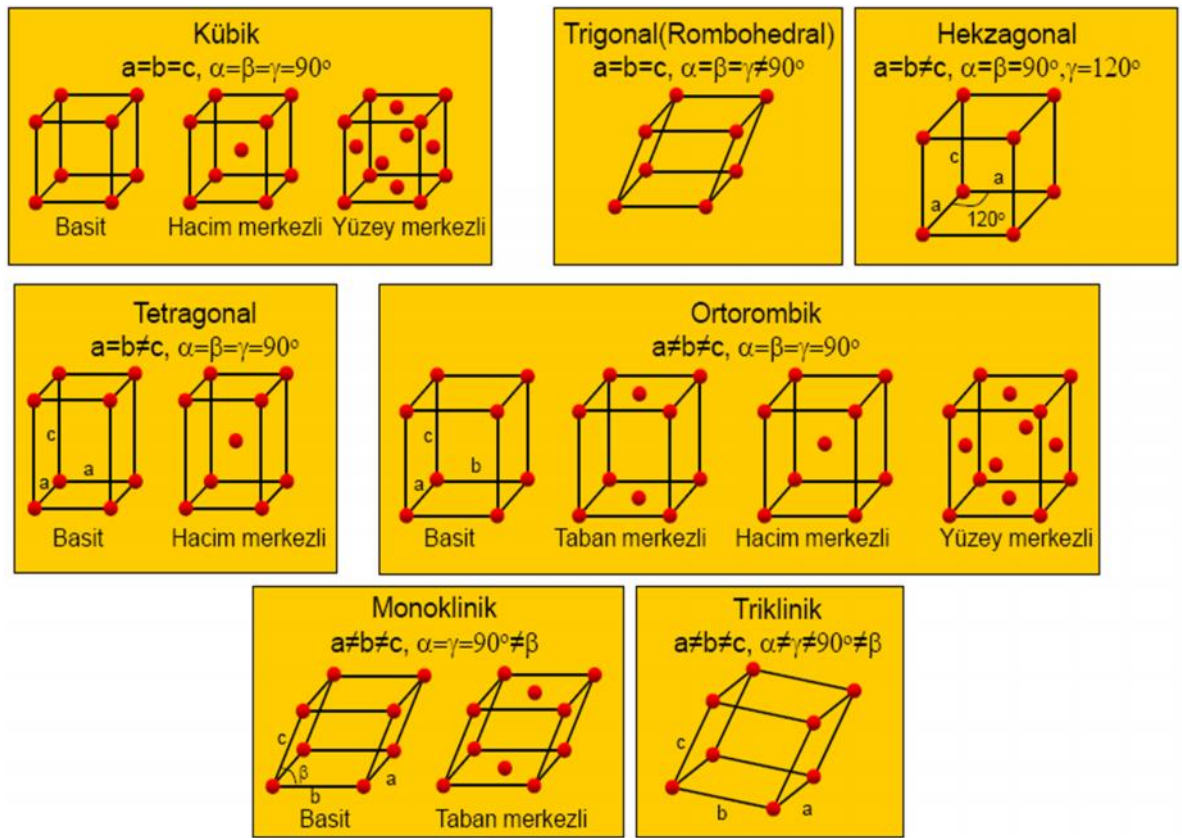
Şekil 2.24. X-ışını kırınımı ve kristal yapı tayini

Kafes yapıları: Bir kristali tanımlamak için 6 parametre gereklidir.



Şekil 2.25. Kristal kafes parametreleri [51]

Şekil 2.26'de de gösterildiği gibi toplamda 14 özgün kafes yapısı vardır.



Şekil 2.26. Kristal kafes yapı çeşitleri [51]

2.3.5. DMA Deneyleri

DMA, numune üzerinde küçük bir gerilim döngüsünün uygulandığı bir tekniktir. Bu teknik ile numunenin gerilime, sıcaklığa ve frekansa karşı gösterdiği tepki ölçülür. DMA tekniği ayrıca Dinamik Mekanik Termal Analiz (DMTA) yöntemi olarak da isimlendirilir.

Bir malzeme üzerine yük uygulandığında, deformasyon gerçekleşir. Eğer yük uygulanan malzeme ideal elastik bir malzeme ise, uygulanan yük kaldırıldığında deformasyon kaybolur. Buna elastik deformasyon denir. Elastik deformasyon, malzemeye uygulanan yük ile doğru orantılıdır ve yük uygulandığında gecikmeksizin deformasyon görülür ve yük kaldırıldığında da tamamen kaybolur. Bazı malzemelerde ise, örneğin polimerlerde, deformasyon doğrusal değildir ve uygulanan yüke göre gecikmeli gerçekleşir. Elastik davranışın karşıtı yapışkan (viskoz) davranıştır [47].

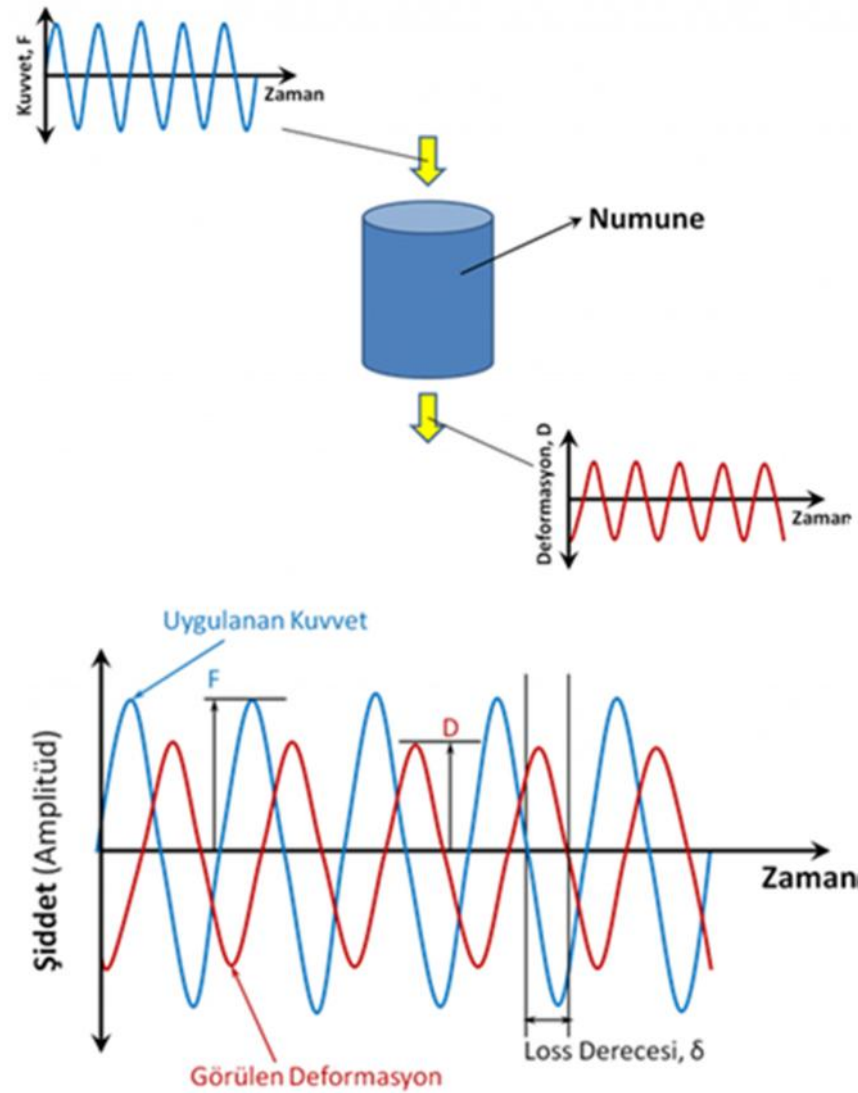
Yapışkanlık katılara özgü değil, sıvıların bir davranış biçimidir. İdeal yapışkan bir malzemede deformasyon hızı yük ile doğru orantılıdır. İdeal yapışkan bir malzemede bu orantı sabit, ancak gerinim zamana bağlıdır. Viskoz malzemede görülen deformasyon geri dönmez ve malzeme üzerinde kalır. Polimerler, hem elastik hem de viskoz davranış gösteren özel malzemelerdir ve viskoelastik malzeme olarak adlandırılırlar. Metal ve seramiklerin sahip olmadığı ancak polimerlerin sahip olduğu birçok özgün özellik, viskoelastik davranıştan kaynaklanmaktadır.

Viskoelastik davranışı ölçmek için kullanılan yöntemlerden biri olan DMA tekniği, belirlenmiş bir geometriye sahip numuneye sinusoidal deformasyon uygulanarak çalışır. Numune gerilim kontrollü teste ya da gerinim (deformasyon) kontrollü teste tabi tutulur. Örneğin, bilinen bir gerilim altında, numune belirli bir ölçüde deformasyon gösterir. DMA yönteminde bu sinusoidal bir şekilde uygulanır ve numunenin ne kadar deformasyon göstereceği malzemenin sertliğine (direngenlik, rijitlik) bağlıdır [47].

Daha genel bir tanımla, DMA sertliği ve sönümü ölçer ve bu ölçümleri modül ve tan delta olarak verir. Ölçümler sinusoidal kuvvet uygulanarak alındığı için, modül iki bileşenden oluşur, sinusoid kuvvetin eş fazlı bileşeni depolama modülünü (storage modulus), dışarı fazlı bileşeni ise loss modülünü (loss modulus) verir.

Tan δ , kayıp bileşenin depolanan bileşene oranıdır. Tan δ sıcaklığa göre çizilir ve camı geçiş pik olarak gözlenir. Malzeme mekanik stres altında deforme edilirken uygulanmış kuvvete göre yer değiştirmedeki faz kaymasını ölçerek malzemenin damping (enerji kaybı) özelliklerini tayin etmek mümkündür.

T_g 'yi gösteren en hassas yöntemlerden biri DMA'dır. DMA analizinde ölçülen depolama modülünde görülen hızlı azalış (sıcaklık – log modül grafiği), ve aynı zamanda tan delta eğrisinde görülen tepe noktası T_g 'yi gösterir. DSC yöntemine göre, DMA daha hassas ve doğru T_g sonuçları verir [47].



Şekil 2.27. DMA testinde numuneye uygulanan kuvvet ve görülen deformasyon

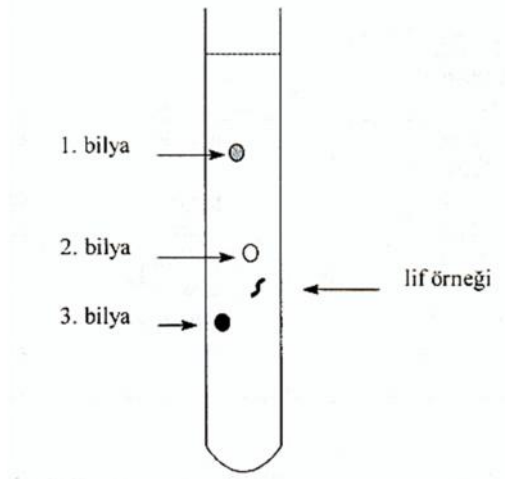
2.3.6. Yoğunluk Deneyleri

Yoğunluk kolonu yöntemi, liflerin yoğunluklarını belirlemede kullanılabilecek yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisidir.

Yoğunluk kolonu yaklaşık 5 cm çapında ve 100 cm uzunluğunda bir cam boru içerisinde, eşit hacimde, örneğin, tetrakloretilen (yoğunluğu $1,58-1,60 \text{ g/cm}^3$) ve izopropil alkol (yoğunluğu $0,77-0,78 \text{ g/cm}^3$) doldurularak hazırlanır. Hazırlanan kolon bir gün kadar sabit sıcaklık banyosunda bekletildiğinde, izopropil alkol ve tetrakloretilen her biri difüzyon sonucu, kolon boyunca $0,77 \text{ g/cm}^3$ ve $1,58 \text{ g/cm}^3$ sınırları arasında değişen sıvı düzeyleri oluşur.

Bu aşamada kolona yoğunlukları bilinen farklı yoğunluklara sahip kalibrasyon bilyeleri atılır. Kalibrasyon bilyelerin yoğunluğu $0,77-1,58 \text{ g/cm}^3$ yoğunluk sınırına uygun aralıklarda olmalıdır.

Bilyeler kolon içerisinde kendi yoğunluklarına karşılık gelen seviyelerde dururlar. Daha sonra yoğunluğu ölçülecek lif örneğinden küçük bir parça alınarak önce içerisindeki havanın alınması için santrifüj işlemine tabii tutulur sonrasında ise kolona atılır. Lif örneği de kolon içerisinde kendi yoğunluğuna eşit olan sıvı seviyesinde durmaktadır.



Şekil 2.28. Yoğunluk kolonu içine numune ve referans bilyelerinin atılması

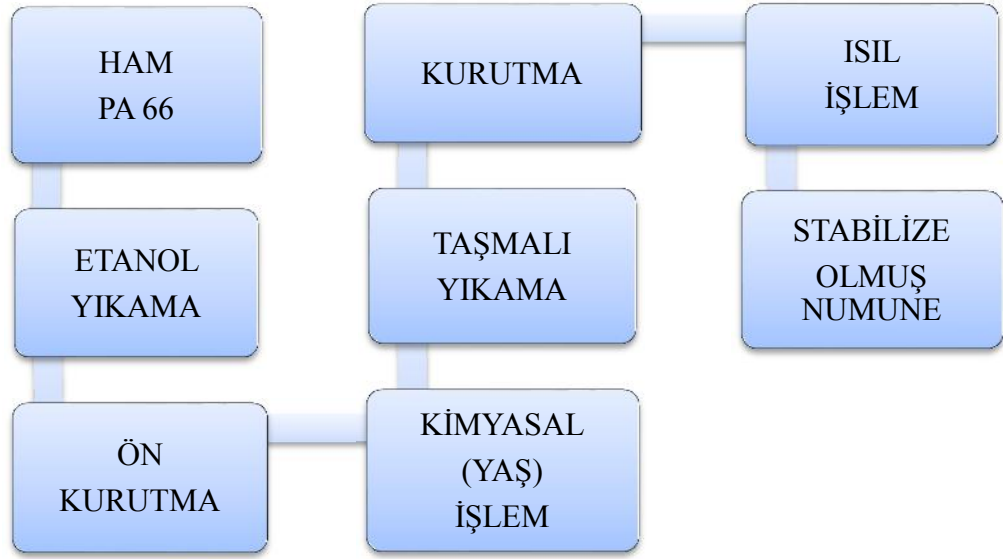
Sonrasında belirli bir süre beklendikten sonra, referans bilyelerinin ve lif örneklerinin kolon içerisindeki yükseklikleri tespit edilir ve böylece yoğunlukları bilinen referans bilye yükseklikleri yardımıyla yoğunluk-yükseklik (kalibrasyon) grafiği elde edilir. Bu grafik bize aynı zamanda bir bağıntı vermektedir ki biz bu bağıntı yardımıyla yoğunlukları bilinmeyen numunelerin yoğunluğunu tespit ederiz.

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Ham Numune (PA 66) Çalışmaları

Ham Poliamid (naylon) 66'nın termal açıdan stabilize edilebilmesi için yapılan işlem basamakları Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Ham PA 66 stabilizasyon işlem basamakları

Ham numune öncelikli olarak %5'lik etanol çözeltisi içerisinde 50°C'de yarım saat işlem görmüştür. Bu işlemin yapılmasının nedeni, naylon 66 ipliklerinin üretimi esnasında maruz olmuş oldukları spin-finish yağlarının uzaklaştırılması içindir. Etanol ile yıkama işleminin ardından bir ön kurutma yapılarak yağ işlem öncesinde numunelerin kuru halde olması sağlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bir kimyasal çözelti ile naylon 66 iplikleri belirlenen şartlarda muamele edilmiştir. Bu işlem kimyasal ön işlem ya da yağ işlem olarak adlandırılmaktadır.

Genellikle yaş işlemler naylon 66 liflerinin camsı geçiş sıcaklıklarının üzerinde gerçekleştirilmektedir. Bu durum kimyasalın lif tarafından daha fazla emilimini sağlamaktadır.

Yaş işlem sonrasında numuneler, üzerindeki fazla suyu atması için bir gece boyunca bekletilmişlerdir ve ardından taşmalı yıkama işlemi yapılarak iplik yüzeyinde kalan fikse olmamış kimyasalların uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Taşmalı yıkama işleminden sonra numuneler tekrar bir gün bekletildikten sonra 80°C'de 3 saat süre ile kurutulmuşlardır. Bu kurutma işlemi sonunda numuneler ısı işlem çerçevelerine gergin bir halde sarılarak stabilizasyonu gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem sıcaklıkları ve süreleri kullanılan kimyasalın özelliklerine göre değişim gösterebilmektedir. Fakat uygulanan ısı işlem sıcaklığı genellikle ham naylon 66 liflerinin erime sıcaklığının altında gerçekleştirilmiştir.

Ham naylon 66 numuneleri görmüş olduğu tüm bu işlemlerden sonra çeşitli test işlemlerine maruz bırakılmıştır ve yapılan kimyasal işlemin etkisi incelenmiştir. Tabii ki bu etkinin gözlenebilmesi için öncelikli olarak ham numunemizin belirlenen bu testlere tabii tutulması gerekmekte olup çeşitli özelliklerinin saptanması gerekmektedir.

3.1.1. Ham Naylon 66 İplik Numarasının Belirlenmesi

Naylon 66 numunelerinin iplik numarası ölçümleri, 100 yarda uzunluk üzerinden 5 ayrı numune için ortalama değer olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.1. Ham naylon 66 iplik numara ölçümleri

ÖLÇÜM NO	UZUNLUK (yarda)	AĞIRLIK (gram)	TEX
1	100	1,5187	16,61
2	100	1,5129	16,55
3	100	1,5141	16,56
4	100	1,5139	16,56
5	100	1,5056	16,47
X	100	1,5130	16,55

Yapılan bu 5 ayrı ölçümün ortalamasında ham numunemize ait iplik numarası Tex cinsinden 16,55 olarak tespit edilmiştir.

3.1.2. Ham Naylon 66 Lif Çapının Belirlenmesi

Ham naylon 66 lif çapı ölçümleri optik mikroskop kullanılarak elde edilmiştir. 5 ayrı gelişi güzel seçilmiş numunenin lif ekseni boyunca 20 ayrı noktadan çap ölçümleri yapılmış olup bu 20 farklı değer in ortalaması bir numuneye ait lif çapı olarak belirlenmiştir.

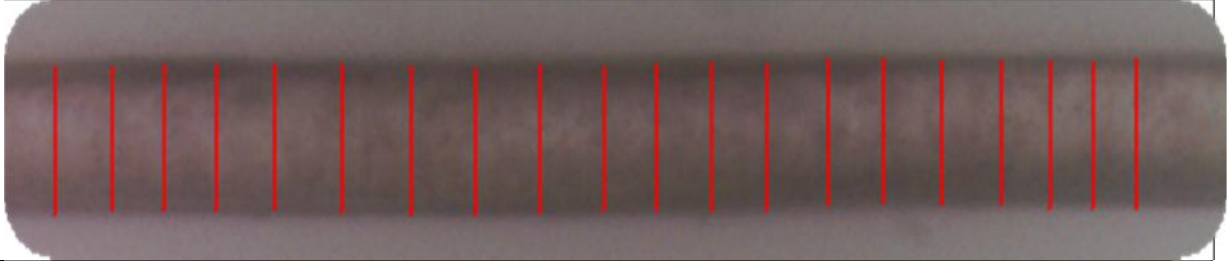
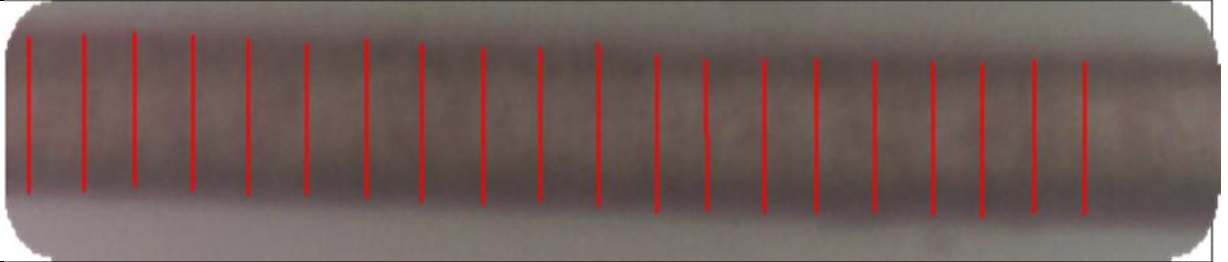

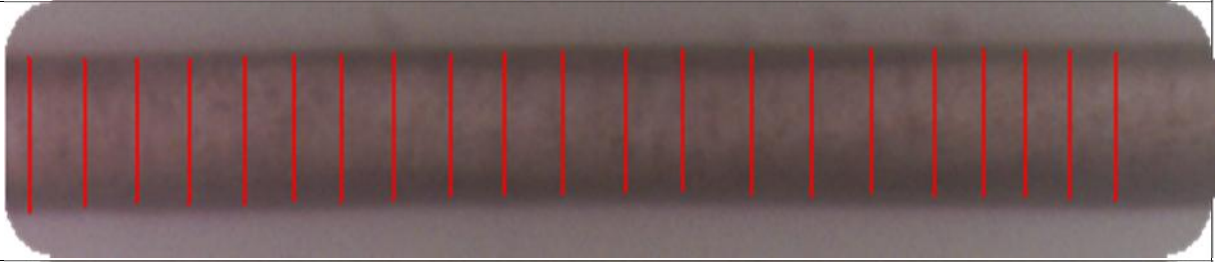
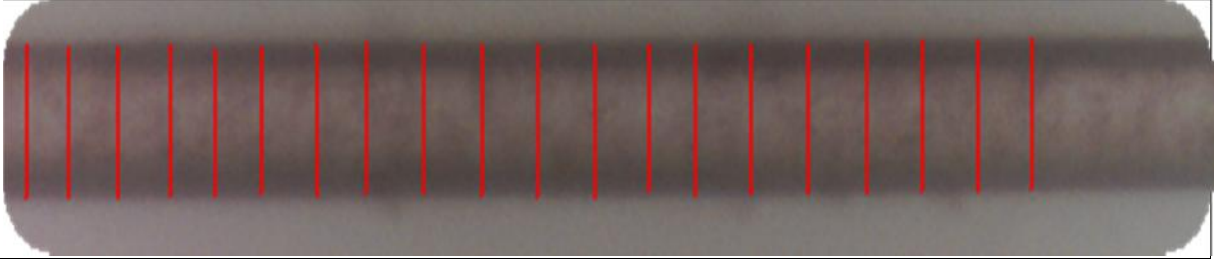
Tablo 3.2. Ham naylon 66 lif çapı ölçümleri

ÖLÇÜM NO	1. NUMUNE	2. NUMUNE	3. NUMUNE	4. NUMUNE	5. NUMUNE	
1	10,90	10,30	10,45	10,90	10,90	
2	10,60	10,30	10,45	10,60	11,20	
3	10,75	10,15	10,30	10,75	10,90	
4	10,75	10,30	10,00	10,90	10,90	
5	10,60	10,30	10,15	10,75	11,05	
6	10,90	10,00	10,15	10,90	11,05	
7	10,90	10,45	10,45	10,90	10,90	
8	10,75	10,45	10,30	10,45	10,60	
9	10,90	10,30	10,45	10,45	10,75	
10	10,60	10,15	10,75	10,60	10,60	
11	10,75	10,75	10,30	10,60	10,75	
12	10,90	10,45	10,45	10,45	10,90	
13	10,75	10,00	10,60	10,60	10,75	
14	10,75	10,15	10,60	10,90	10,90	
15	10,60	10,15	10,30	10,60	10,90	
16	10,60	10,00	10,75	10,90	10,60	
17	10,60	10,15	10,60	10,90	10,90	
18	10,90	10,15	10,60	10,75	10,75	
19	10,75	10,15	10,60	10,90	10,90	
20	11,04	10,15	10,60	10,90	10,60	
X	10,76	10,24	10,44	10,74	10,84	
S	0,14	0,18	0,20	0,17	0,16	
Std. S. Ort.						0,17
Genel Ort.						10,60 µm

Tablo 3.2’de de gösterildiği gibi yapılan bu ölçümler neticesinde ham naylon 66 ipliklerine ait lif çapı ortalama olarak 10,60 mikrometre olarak bulunmuştur. Ayrıca bu beş ölçüme ait standart sapma değerlerinin ortalaması ise yaklaşık olarak 0,17 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.3’de ise bu 5 ayrı numuneye ait 20 farklı noktadan yapılan lif çapı ölçümlerinin 400 kat büyütme ile çekilen resimleri yer almaktadır.

Tablo 3.3. Ham naylon 66 lif çapı gösterimleri

1. N U M U N E	
2. N U M U N E	
3. N U M U N E	
4. N U M U N E	
5. N U M U N E	

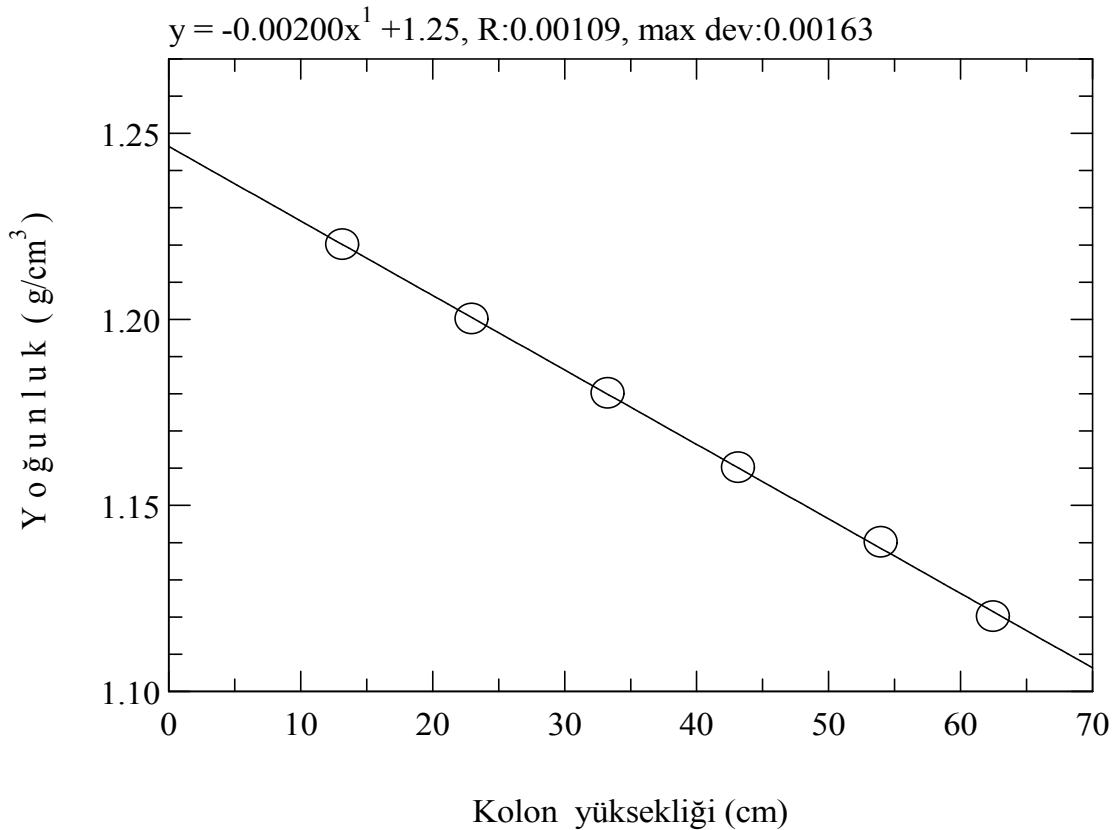
3.1.3. Ham Naylon 66 Yoğunluğunun Belirlenmesi

Naylon 66 ipliklerinin yoğunluğunu hesaplama işleminde yoğunluk kolonu kullanılmıştır. Kolon izopropil alkol ve tetra klor etilen çözeltileriyle hazırlanmıştır.

- ✓ İzopropil alkol'un yoğunluğu : **0,77 g/cm³**
- ✓ Tetrakloretilen'in yoğunluğu : **1,59 g/cm³**

Hazırlanan kolonun yoğunluk aralığı : **1,05 – 1,25 g/cm³** dür.

Yoğunluk ölçümleri için öncelikle kolon, hazırlanan çözelti ile homojen bir şekilde doldurulmuş ve bir gün kadar bekletilmiştir. Ardından yoğunluğunu bildiğimiz referans bilyeleri kolona yavaşça bırakılmış ve her bir referans bilyesi kendi yoğunluğunun olduğu noktada durmuş olup yükseklikleri tespit edilmiştir. Son işlem olarak da numunelerimiz kolona bırakılmış ve yükseklikleri ölçülmüştür. Ardından Şekil 3.2'deki grafik oluşturulup bu noktalardan geçen en iyi doğru denklemi bulunmuştur. Bu denklem yardımıyla yüksekliğini ölçtüğümüz her bir numunemizin yoğunluğunu bulmuş oluruz. Sonuç olarak beş ayrı numunenin ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.2. Ham naylon 66 yoğunluk kalibrasyon grafiği

Tablo 3.4’de yoğunluk kolonuna bırakılan referans bilyelerinin yükseklikleri ve bu yüksekliklere karşılık gelen bilinen yoğunlukları ile ham numunelere ait kolon yükseklikleri ve yoğunlukları belirtilmiştir.

Böylece sonuç olarak, ham naylon 66 ipliklerine ait lif yoğunluğu ortalama 1,1585 g/cm³ olarak belirlenmiştir [53,54].

Tablo 3.4. Ham naylon 66 yoğunluk ölçümleri

NUMARA	REFERANS YÜKSEKLİĞİ (cm)	REFERANS YOĞUNLUĞU (g/cm ³)	NUMUNE YÜKSEKLİĞİ (cm)	NUMUNE YOĞUNLUĞU (g/cm ³)
1	62,5	1,12	43,9	1,1587
2	54	1,14	44	1,1585
3	43,2	1,16	44,2	1,1581
4	33,3	1,18	43,9	1,1587
5	23	1,2	44,1	1,1583
6	13,2	1,22		

ORT: 1,1585 g/cm³

Bulunan bu yoğunluk değeri baz alınarak ham naylon 66 lifinin yoğunluk açısından kristallik derecesi belirlenebilmektedir.

Bu hesaplamalar için denklem 3.1 kullanılmıştır.

$$\rho = \frac{\rho_c (\rho - \rho_a)}{\rho (\rho_c - \rho_a)} \times 100 \quad (3.1)$$

ρ , numune yoğunluğu **1,1585 g/cm³**

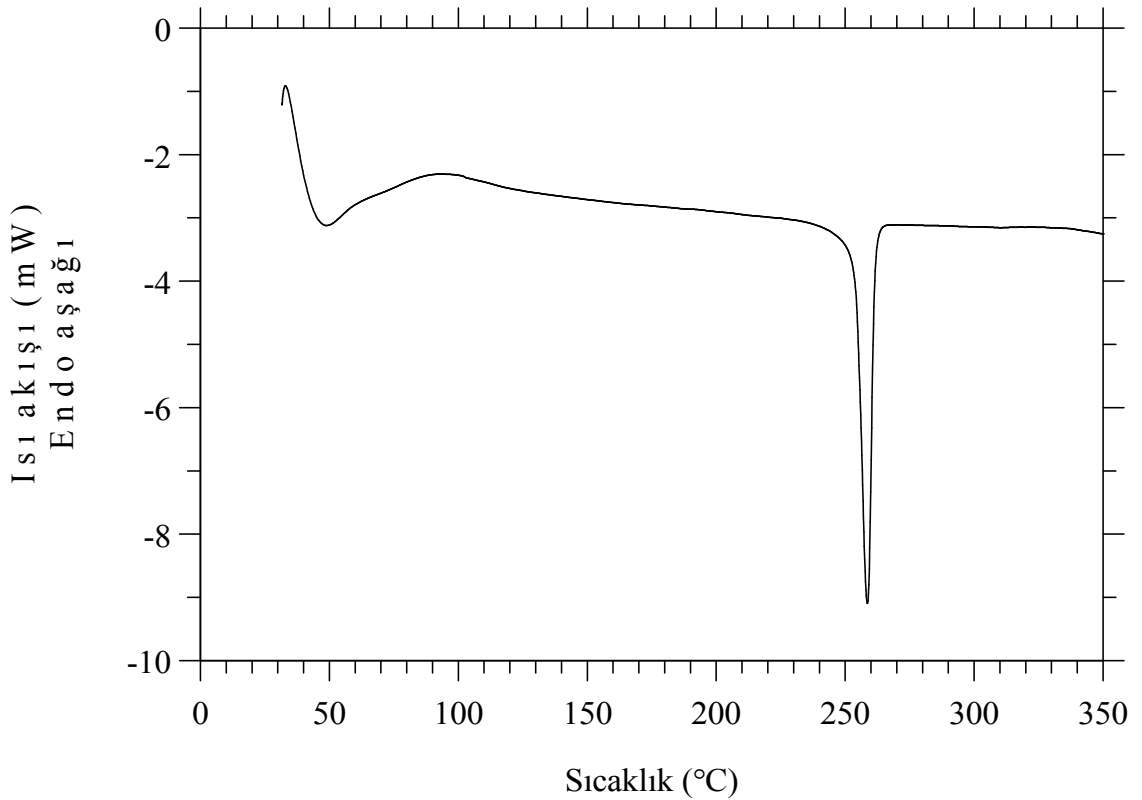
ρ_a , Polimerin %100 amorf yoğunluğu **1,09 g/cm³** [55-58].

ρ_c , Polimerin %100 kristalin yoğunluğu **1,24 g/cm³** [55-58].

χ_p : % **48,83** bulunmuştur.

3.1.4. Ham Naylon 66 DSC Çalışması

Şekil 3.3'deki grafik incelendiğinde, iki ayrı pik gözükmemektedir. Bunlardan birincisi, naylon 66 lifinin üzerindeki nem olmakla beraber 100°C civarında su buharı olarak ortamdan uzaklaşmaktadır. İkinci pik ise, erime piki olup 258°C'de gözükmemektedir.



Şekil 3.3. Ham naylon 66 DSC termogramı

Şekil 3.3'deki DSC termogramına ait elde edilen bilgiler şunlardır;

Erime olayının başladığı sıcaklık : **254,15°C**

Erime olayının bittiği sıcaklık : **261,38°C**

Erime Pik sıcaklığı : **258,68°C**

Erime Entalpisi (ΔH) : **75,37 J/g**

Analizi yapılan bu DSC verileri baz alınarak ham naylon 66 lifinin DSC açısından kristallik derecesi belirlenebilmektedir.

Bu hesaplamalar için denklem 3.2 kullanılmıştır.

$$H = \frac{\Delta H}{\Delta H_{\max}} \times 100 \quad (3.2)$$

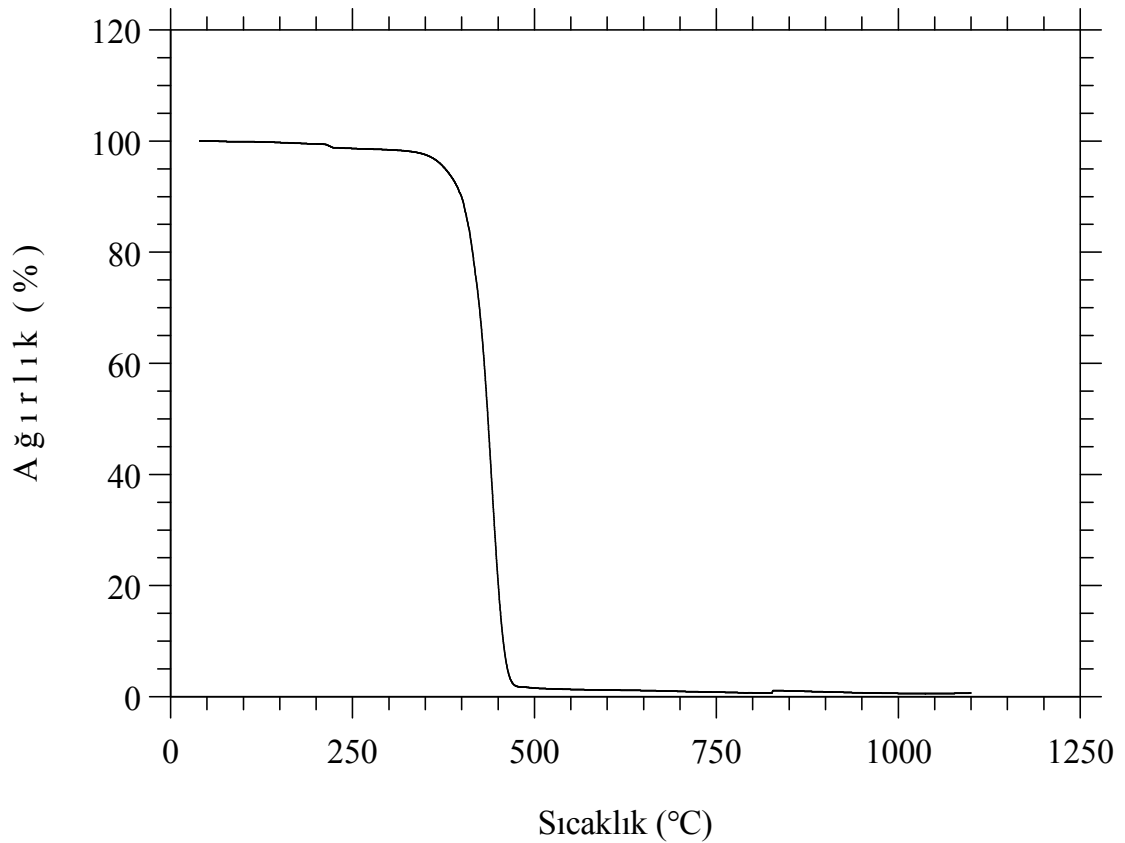
ΔH , grafikten okunan değer **75,37 J/g**

ΔH_{\max} , Polimerin %100 kristalin de eri **190 J/g** [59,60]

χ_H : % **39,7** olarak bulunmu tur.

3.1.5. Ham Naylon 66 TGA Çalışması

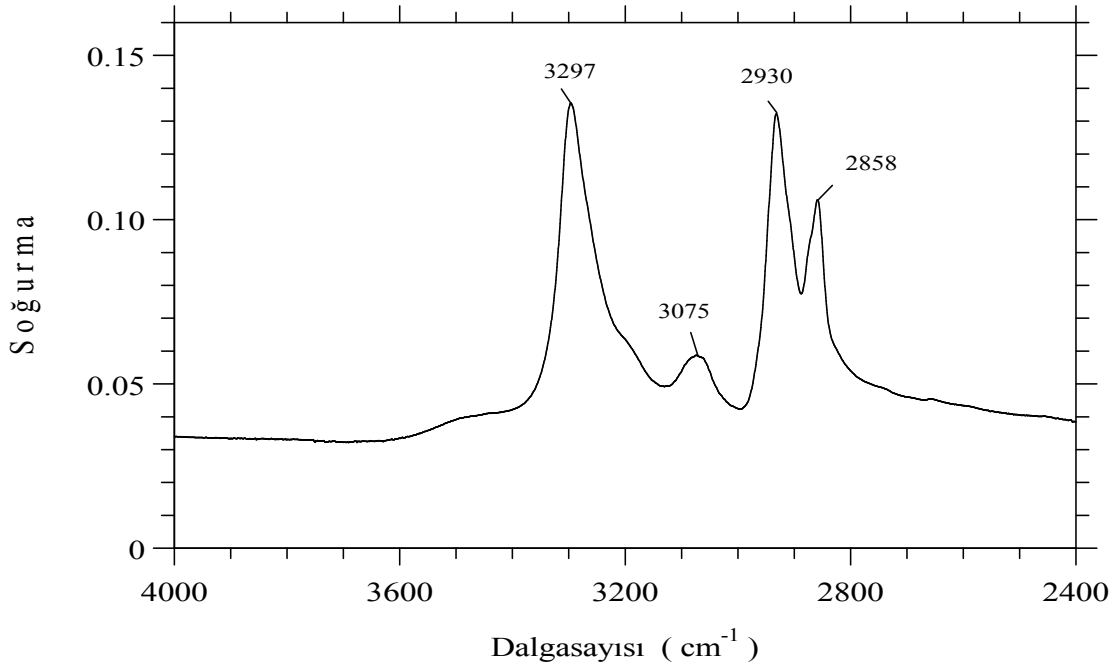
Şekil 3.4'de ki termogram incelendiğinde 350°C'ye kadar ki olan kısımda kütle kaybı % 2-3 arasında iken özellikle 350°C'den sonra kütle kaybı sıcaklık artışının etkisiyle hızla artmaktadır. 350-460°C arasında kütle kaybı maksimum olup % 95 civarındadır. Ham filamentlerde ısıl işlem sırasında çok büyük bir ağırlık kaybı görülmektedir. Sonuç olarak 1100°C'de kütle kaybı % 99,35 olup, geriye % 0,65'lik kısım kalmaktadır. Bu durumda naylon filamentlerin ısıya duyarlı bölgelerde kullanımını kısıtlamaktadır.



Şekil 3.4. Ham naylon 66 TGA termogramı

3.1.6. Ham Naylon 66 FT-IR Çalışması

4000-450 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki bölgeye ait olan FT-IR spektrumları 4000-2400 cm^{-1} ve 1900-450 cm^{-1} bölgelerini içerecek şekilde iki ayrı kısma ayrılmıştır. Böylelikle spektrumlar daha detaylı bir halde gözlenebilmektedir.



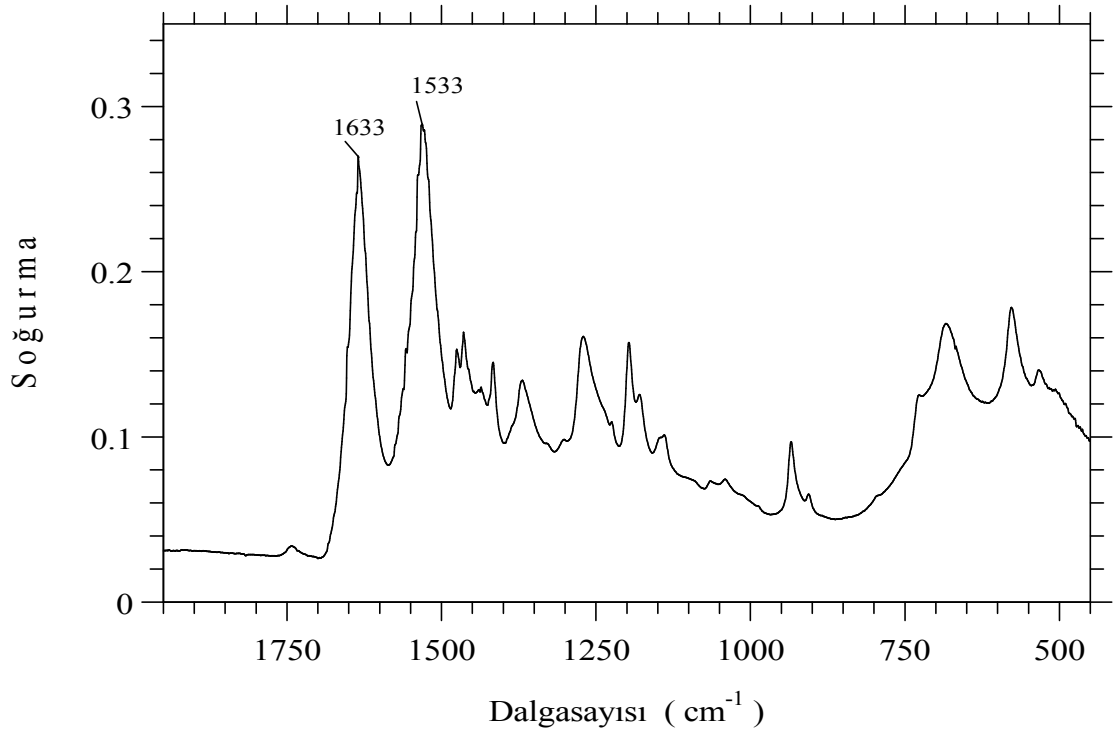
Şekil 3.5. Ham naylon 66 FT-IR spektrumu (4000-2400 cm^{-1})

Şekil 3.5’de ham naylon 66’nın 4000-2400 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki bölgesine ait olan FT-IR spektrumu verilmiş olup Şekil 3.6’da ise, 1900-450 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki bölgesinin FT-IR spektrumu verilmiştir. 2400-1900 cm^{-1} arasındaki bölge spektrumlarından çıkarılmıştır. Bunun nedeni ise, naylon 66 polimerinin bu aralıkta spektrum vermemesinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 3.5’de ki spektrumu inceleyecek olursak;

Tablo 3.5. Ham naylon 66 (4000-2400 cm^{-1}) IR soğurma bandları [61-65]

Frekans, cm^{-1}		Band tanımlama
3297		Hidrojen bağlı N-H gerilmesi
3075		Amit II katlı tonu
2930		CH_2 asimetrik gerilmesi
2858		CH_2 simetrik gerilmesi



Şekil 3.6. Ham naylon 66 FT-IR spektrumu (1900-450 cm^{-1})

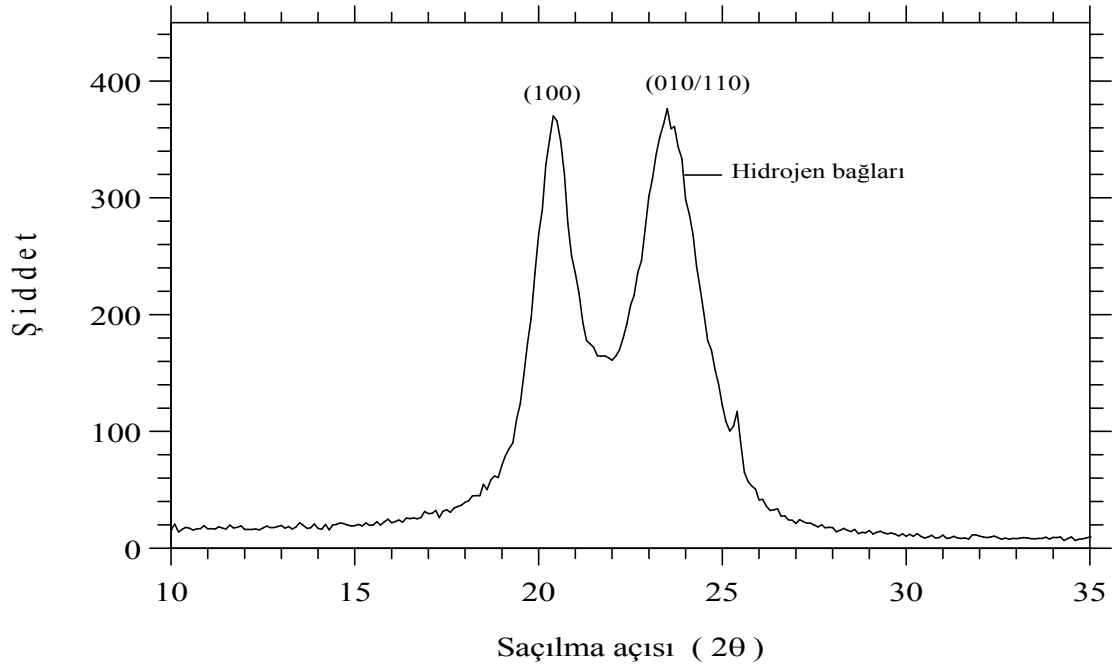
Şekil 3.6'da ki spektrumu inceleyecek olursak ;

Tablo 3.6. Ham naylon 66 (1900-450 cm^{-1}) IR soğurma bandları [61-65]

Frekans, cm^{-1}		Band tanımlama
1741		Karbonil (C=O) gerilmesi
1633		Amit I (C=O gerilmesi)
1533		Amit II bandı
1475		CH ₂ makaslama (N-H komşusu)
1464		CH ₂ makaslama
1420		CH ₂ makaslama (C=O komşusu)
1370		Amit III bandı
1270		Hidrokarbonla birleşmiş amit III bandı
1197		CH ₂ burulması
1140		C=O burulması
935		C-C=O gerilmesi
731		Amit IV (N-H sallanma)
684		Amit V
578		Amit VI
534		O=C-N eğilmesi

3.1.7. Ham Naylon 66 XRD Çalışması

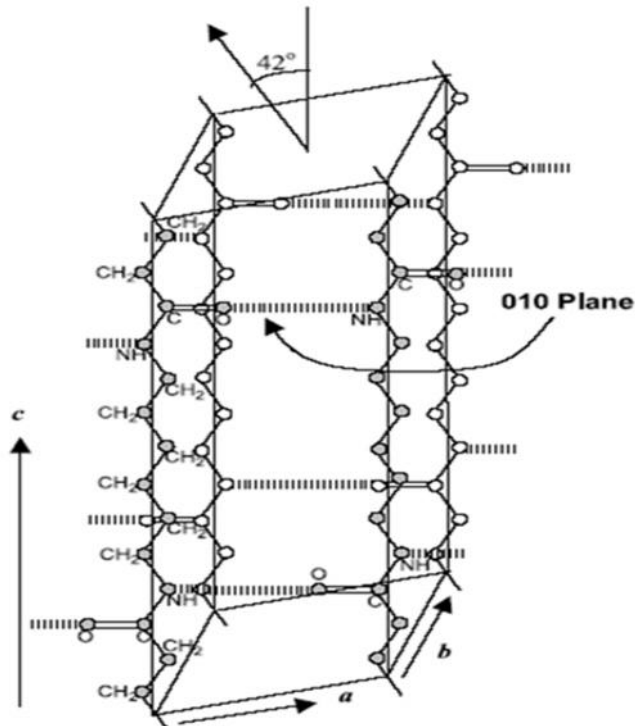
Şekil 3.7’de naylon 66’ya ait indekslenmiş [66,80] X-ışını difraktogramı verilmiştir.



Şekil 3.7. Ham naylon 66 X-ray difraktogramı

Naylon 66 kristal yapısı triklinik olup birim hücre parametreleri şöyledir;

a : 4,9 Å ; b : 5,4 Å ; c : 17,2 Å açılar ise; α : 48,5° ; β : 77° ; γ : 63,5° dir [53,85].

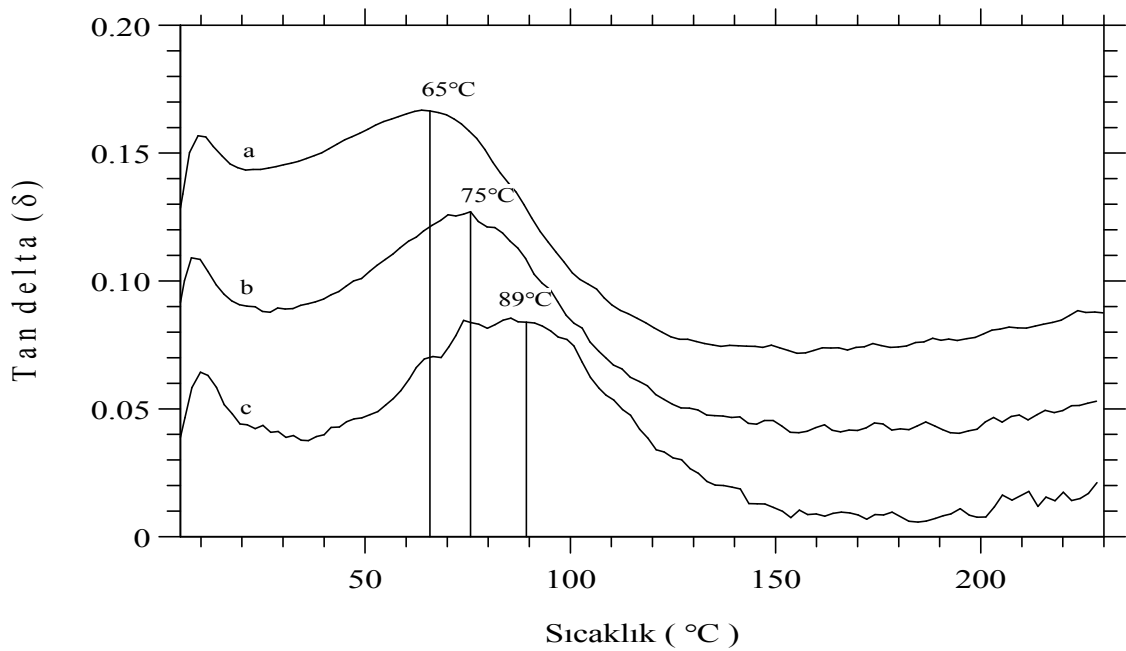


Şekil 3.8. Naylon 66 triklinik birim hücresi [53]

3.1.8. Ham Naylon 66 DMA Çalışması

Naylon 66 lifinin dinamik mekanik analizi (DMA) ile iki tür bilgi elde edilmiştir. Bunlardan birincisi, DSC ile elde etmekte zorlandığımız polimer camsı geçiş sıcaklığı olan T_g 'dir. İkincisi ise, polimerin dinamik depolama modülüdür.

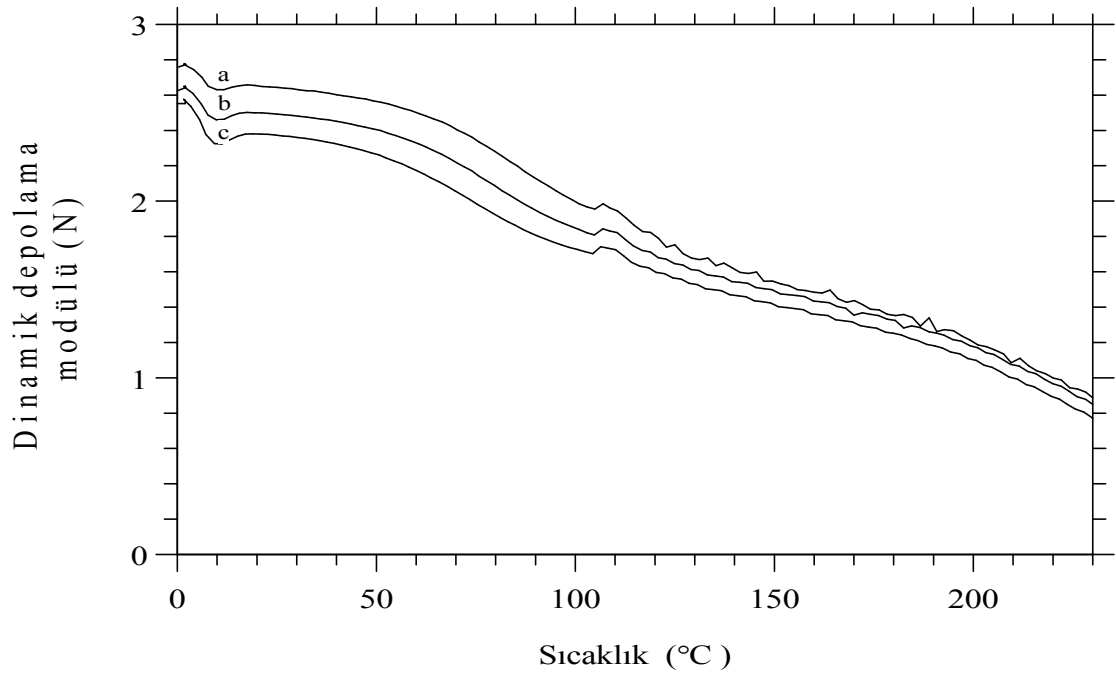
Naylon 66 polimerinin DMA testleri esnasında 0.1,1 ve 10 hertz olmak üzere üç farklı frekans kullanılmıştır. Böylece elde edilen sonuçlar ile frekansın etkisi de incelenmiştir.



Şekil 3.9. Ham naylon 66 Tan δ grafiği (a; 0.1 hertz b; 1 hertz c; 10 hertz)

Şekil 3.9'da ki grafikten de anlaşıldığı gibi frekansın artmasıyla birlikte camsı geçiş sıcaklığı da artmaktadır ve ayrıca 10 hertz ile titreşim daha fazla olmaktadır. 0.1 hertz frekans ile camsı geçiş sıcaklığı 65°C, 1 hertz frekans ile camsı geçiş sıcaklığı 75°C iken 10 hertz frekans ile camsı geçiş sıcaklığı 89°C olarak tespit edilmiştir. Bu durum frekansın etkisini açıkça ortaya koymaktadır.

Şekil 3.10'da naylon 66'nın dinamik depolama modülü verilmiştir. Yine aynı camsı geçiş sıcaklığında olduğu gibi 0.1,1 ve 10 hertz olmak üzere üç farklı frekans kullanılmıştır. Başlangıçta 10 hertz frekans ile gerçekleştirilen işlem 1 ve 0.1 hertz frekans ile gerçekleştirilen işlemlere nazaran biraz büyük bir modül değerine sahip olsa da sıcaklığın artmasıyla beraber paralel bir azalma eğilimi göstermiştir. Sonuç olarak sıcaklığın artması polimerin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir ve sıcaklık arttıkça dinamik depolama modülü düşmektedir.



Şekil 3.10. Ham naylon 66 dinamik depolama modül grafiği
(a; 10 hertz b; 1 hertz c; 0.1 hertz)

3.2. Demir Klorür ($FeCl_3$) Setine Ait Deneysel Çalışmalar

Bu kısımdaki çalışmalar ile ham naylon 66 verilerini elde ettikten sonra demir klorür setine ait sonuçlar incelenmiştir ve sonucunda ham numune özelliklerindeki değişimler belirtilmiştir.

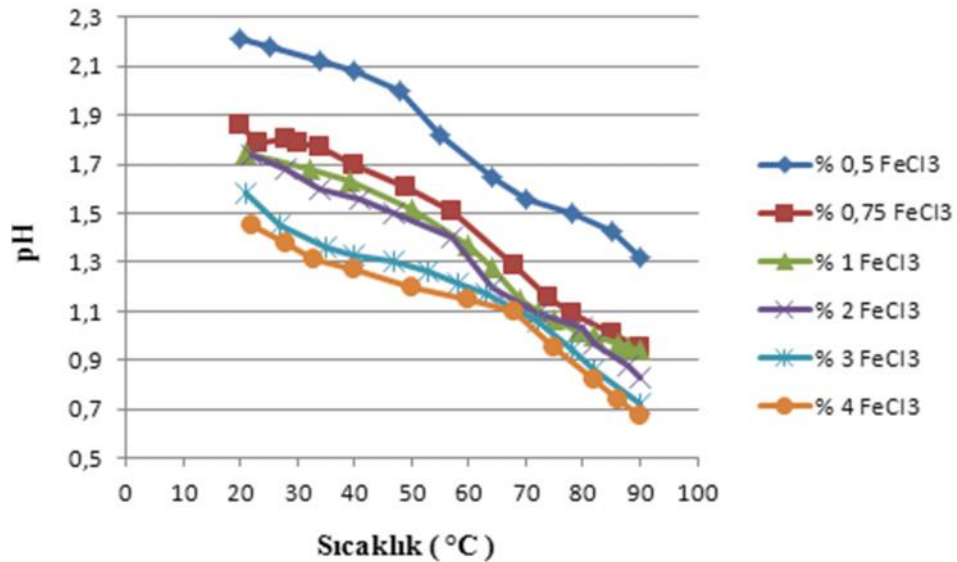
Öncelikle naylon 66'yı 90°C sıcaklıkta belirli sürelerde ve farklı konsantrasyonlardaki demir klorür çözeltileriyle işleme tabii tuttuk. Böylece en uygun işlem parametreleri belirlenmiştir.

Dolayısıyla Şekil 3.1'de ki işlem basamakları göz önüne alındığında, ısıl işlem öncesinde 90°C sıcaklıkta belirli sürelerde ve farklı konsantrasyonlarda yaş işlemler yapılmıştır ve sonuçları paylaşılmıştır.

3.2.1. Isıl İşlem Öncesi Çalışmalar

Isıl işlemler öncesinde 90°C sıcaklıkta yapılan yaş işlemler için hazırlanan farklı konsantrasyondaki çözeltilerin pH'larına bakıldığında, konsantrasyonun artmasıyla çözelti pH'nın düştüğü gözükmemektedir. Dolayısıyla yapılan yaş işlemler asidik bir ortamda gerçekleştirilmiş olup pH'ı 0,7'nin altına inmiştir.

Ayrıca çözelti sıcaklığının artmasıyla da pH'in düştüğü gözle görülmektedir. Başlangıçta oda sıcaklığında ki çözelti pH'ları sıcaklığın 90°C'ye ulaşmasıyla hızla düşüş göstermişlerdir.



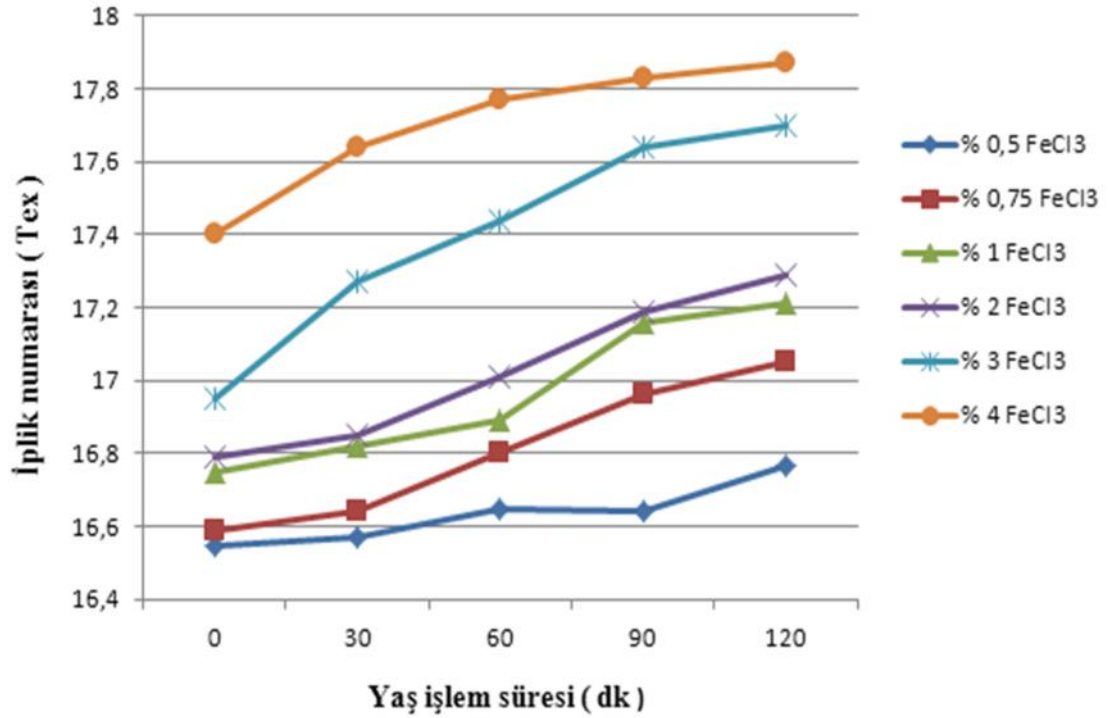
Şekil 3.11. Farklı konsantrasyondaki FeCl₃ çözeltilerinin sıcaklığın etkisiyle pH değerlerinde meydana gelen değişim

Tablo 3.7 ve Şekil 3.12'de demir klorür çözeltisiyle işlem gören ipliklerin kurutma işleminden sonraki iplik numara ölçümleri verilmiştir. Bu ölçümler incelendiğinde, çözelti konsantrasyonundaki artış iplik numarasındaki artış ile paralel olarak ilerlemektedir. Başlangıçta ham naylon 66 ipliğinin numarası 16,55 tex iken % 4'lük çözelti konsantrasyonu ile işlem gören iplik baz alındığında bu değer maksimum 17,87 tex'e kadar çıkmıştır.

Tablo 3.7. 90°C'de farklı konsantrasyondaki FeCl₃ çözeltilerinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak elde edilen iplik numarası verileri

SÜRE (dk)	İPLİK NUMARASI (Tex)					
	% 0,5 FeCl ₃	% 0,75 FeCl ₃	% 1 FeCl ₃	% 2 FeCl ₃	% 3 FeCl ₃	% 4 FeCl ₃
0	16,55	16,59	16,75	16,79	16,95	17,40
30	16,57	16,64	16,82	16,85	17,27	17,64
60	16,64	16,80	16,89	17,01	17,44	17,77
90	16,65	16,96	17,16	17,19	17,64	17,83
120	16,77	17,05	17,21	17,29	17,70	17,87

Ayrıca 90°C’de her bir konsantrasyondaki çözeltilerle yaş işlem gören iplikler farklı sürelerde (0-30-60-90-120 dk) bu işleme tabii tutulmuştur ve sonuç olarak yaş işlem süresinin artmasıyla numunelerin iplik numaraları da artmıştır.

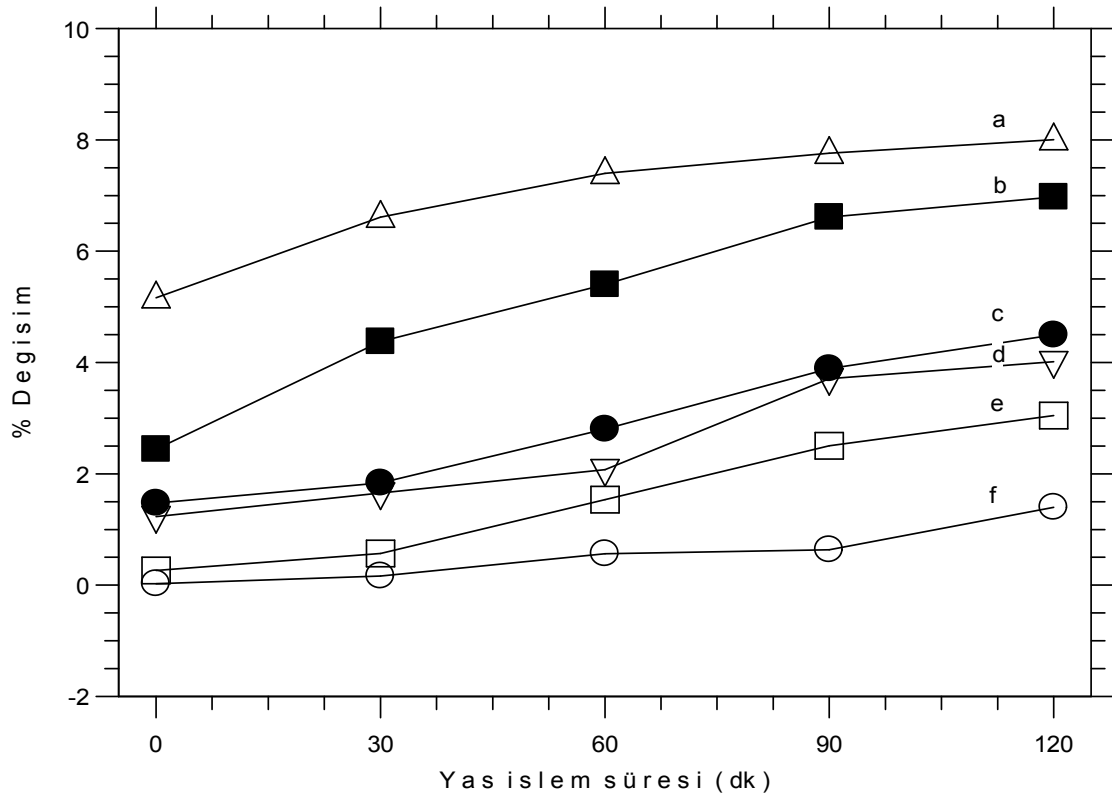


Şekil 3.12. 90°C’de farklı konsantrasyondaki FeCl₃ çözeltilerinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak iplik numarasında meydana gelen değişim

Çözelti konsantrasyonu ve yaş işlem sürelerindeki artış ile ipliğin ne kadar (%) demir klorür çözeltisiyle yüklendiğini incelenmiş olup bu çalışmaya ait her bir veri 3. bölüm sonunda verilmiştir.

Şekil 3.13’e göre maksimum kütle artışı % 4’lük demir klorür çözeltisiyle işlem gören ipliklerde olup 90°C’de 2 saatlik (120dk) yaş işlem neticesinde yaklaşık olarak % 8’lik bir kütle artışı söz konusudur. Genel itibariyle çözelti konsantrasyonundaki ve yaş işlem sürelerindeki artışlar ile çözelti emilimi daha fazla olmaktadır ve dolayısıyla kütle artışları gerçekleşmektedir.

Tablo 3.8 ve Şekil 3.14’de demir klorür çözeltisiyle işlem gören ipliklerin kurutma işleminden sonraki lif çapı ölçümleri verilmiştir. Bu ölçümler incelendiğinde, çözelti konsantrasyonundaki artış lif çapındaki artış ile paralel olarak ilerlemektedir.



Şekil 3.13. 90°C’de farklı konsantrasyondaki FeCl₃ çözeltilerinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak % kütle artışı a. %4 FeCl₃; b. %3 FeCl₃; c. %2 FeCl₃; d. %1 FeCl₃; e. %0,75 FeCl₃; f. %0,5 FeCl₃

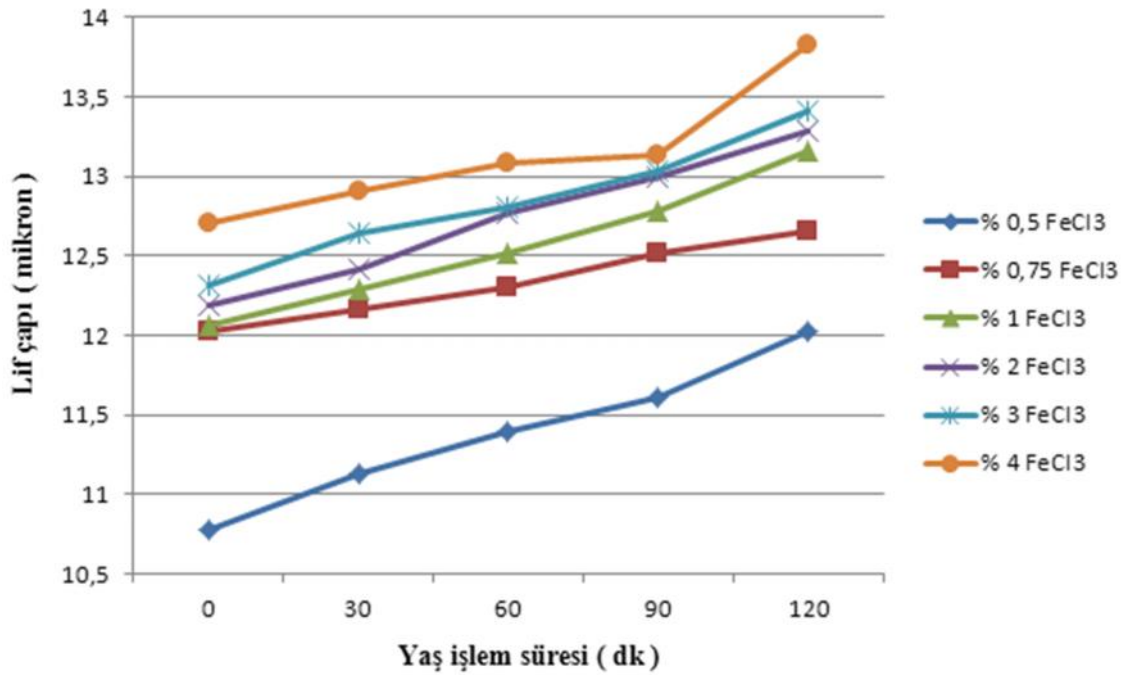
Başlangıçta ham naylon 66 ipliğinin lif çapı 10,6 µm iken % 4’lük çözelti konsantrasyonu ile işlem gören iplik baz alındığında bu değer maksimum 13,83 µm’ye kadar çıkmıştır.

Tablo 3.8. 90°C’de farklı konsantrasyondaki FeCl₃ çözeltilerinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak elde edilen lif çapı verileri

SÜRE (dk)	% 0.5 FeCl ₃	% 0.75 FeCl ₃	% 1 FeCl ₃	% 2 FeCl ₃	% 3 FeCl ₃	% 4 FeCl ₃
	LİF ÇAPI (µ)					
0	10,78	12,02	12,06	12,18	12,31	12,71
30	11,12	12,16	12,28	12,41	12,64	12,90
60	11,40	12,30	12,51	12,77	12,80	13,09
90	11,61	12,52	12,79	12,99	13,04	13,13
120	12,02	12,66	13,16	13,29	13,41	13,83

İplik numarasındaki artış, zaten lif çapında da benzer artışın gözleneceğinin bir göstergesiydi. Yine aynı şekilde yaş işlem sürelerindeki artış da lif çapının artmasında etken olmuştur.

Şekil 3.14 incelendiğinde % 0,5'lik çözelti konsantrasyonunda işlem gören ipliklerdeki lif çapı değerleri en düşük eğilimi gösterirken özellikle % 0,75'lik konsantrasyondan sonra lif çapı değerlerinde bir artış söz konusudur.



Şekil 3.14. 90°C’de farklı konsantrasyondaki FeCl₃ çözeltilerinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak lif çapında meydana gelen değişim

3.2.2. Isıl İşlem Sonrası Çalışmalar

Şekil 3.1’de ki işlem sırası göz önüne alındığında 90°C’de yapılan yaş işlemlerin ardından fikse olmamış kimyasalların lif yüzeyinden uzaklaştırılması sonucu elde edilen numuneler 80°C’de 3 saat süreyle kurutulmuş ve böylece ısıl işlemlere hazır hale getirilmişlerdir.

Yapılacak olan ısıl işlemler için uygulanacak olan optimum sıcaklık noktasının belirlenmesinde naylon 66 polimerinin DSC tarafından belirlenen erime noktası önem arz etmektedir. Çünkü yapılan ısıl işlemler polimerin erime sıcaklığının altında gerçekleşmektedir.

Demir klorür naylon 66 etkileşimi sonucunda ise hidrojen bağlarının zayıflaması neticesinde polimer kristal yapısı zamanla kaybolmakta ve X-ışınları çalışmaları ışığında kristal yapının tamamen amorfleştiğini söyleyebiliriz. Bu durum kristal yapının azalmasından dolayı polimer erime sıcaklığının da düşmesine yol açmaktadır [70].

Bu nedenle uygulanan ısı işlem sıcaklığı polimerin azalan erime sıcaklığından daha da düşük olmalıdır. Tüm bu durumlar göz önüne alındığında demir klorür setine ait ısı işlem sıcaklığı 215°C olarak belirlenmiştir ve bu sıcaklıkta belirli sürelerde ısı işlemler gerçekleştirilmiş olup elde edilen numuneler bazı testlere tabii tutulmuştur.

Ağırlıkça % 4'lük demir klorür çözeltisinin naylon 66'nın termal stabilizasyonuna etkisini incelemek için şu testler yapılmıştır;

- ✓ İplik numarası, lif çapı ve yoğunluk ölçümlerinin yanısıra,
- ✓ Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)
- ✓ Termogravimetrik analiz (TGA)
- ✓ İnfrared spektroskopisi (FT-IR)
- ✓ X-ışını difraksiyonu (XRD)
- ✓ Dinamik mekanik analiz (DMA)

3.2.3. % 4 Demir Klorür (FeCl₃) Çoklu Setine Ait Deneysel Çalışmalar

Demir klorür ile yapılan kimyasal ön işlemler sonrasında 215°C'de farklı stabilizasyon süreleri kullanılarak (15-30-60-120-240-360 dk) naylon 66'nın termal kararlılığı gerçekleştirilmiştir.

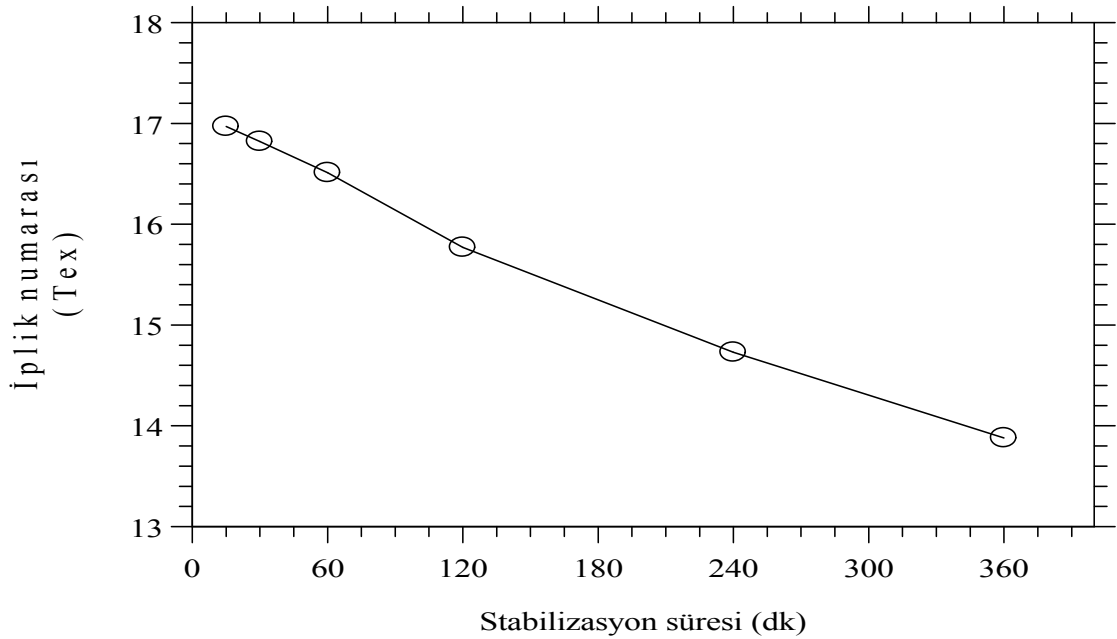
Bu işlemlerde % 4 demir klorür kullanılmış olup kimyasal işlemler 90°C'de 2 saat süre ile yapılmıştır. Daha sonra 80°C'de 3 saat kurutulmuştur ve 215°C'de farklı sürelerde ısı işlemlere tabii tutulmuştur. Elde edilen numunelerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler yukarıda belirtilen testler sayesinde analiz edilmiştir.

3.2.3.1. İplik Numarası Ölçümleri

%4 Demir klorür ile yaş işlem gören numunelerin 215°C'de farklı stabilizasyon sürelerinin etkisiyle iplik numaralarında meydana gelen değişim tex cinsinden Şekil 3.15'de verilmiştir.

Grafikte de gözüktüğü gibi stabilizasyon süresinin artmasıyla iplik numarasında azalma gözlenmektedir [73]. Bu azalmaya, sıcaklığın etkisiyle yapıdan uzaklaşan gazlar (CO, CO_2) ve su buharının (H_2O) sebep olduğu düşünülmektedir.

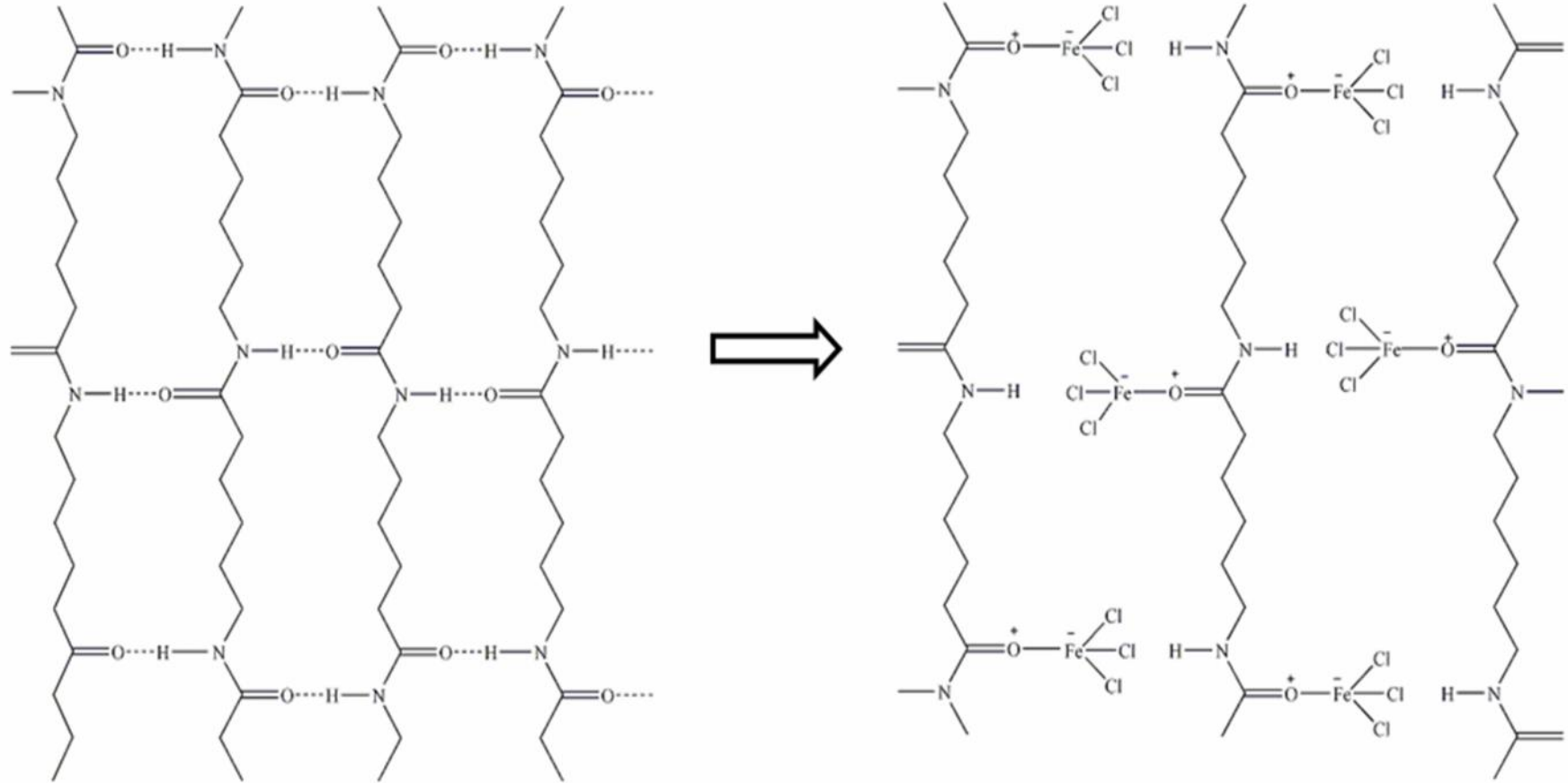
Ham iplik numarası 16,55 tex iken 6 saatlik (360 dk) stabilizasyon süresiyle 13,88 tex'e düşmüştür. Yaklaşık olarak % 16'lık bir azalma söz konusudur.



Şekil 3.15. % 4 $FeCl_3$ ile işlem görmüş numunelerin $215^\circ C$ 'de stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak iplik numarasında meydana gelen değişim

Tablo 3.9. % 4 $FeCl_3$ ile işlem görmüş numunelerin $215^\circ C$ 'de farklı stabilizasyon sürelerinin etkisiyle meydana gelen renk değişimleri ile birlikte iplik numarası ve lif çapı verileri

Stabilizasyon Süresi (dk)	Renk	Yakma Testi	Lif Çapı (μm)	Lif Çapı Değişimi (%)	İplik Numarası (Tex)	İplik Numarası Değişimi (%)
Ham	Beyaz	Başarısız	10,60	-	16,55	-
15	Açık kahverengi	Başarısız	12,07	+13,80	16,97	+2,57
30	Koyu kahverengi	Başarısız	11,98	+12,98	16,82	+1,65
60	Koyu kahverengi	Başarısız	11,71	+10,43	16,51	-0,23
120	Siyah	Başarısız	11,31	+6,64	15,77	-4,67
240	Siyah	Başarılı	10,62	+0,16	14,73	-10,95
360	Siyah	Başarılı	10,12	-4,55	13,89	-16,08



Şekil 3.16. Demir klorür (FeCl₃) naylon 66 etkileşimi [68,69]

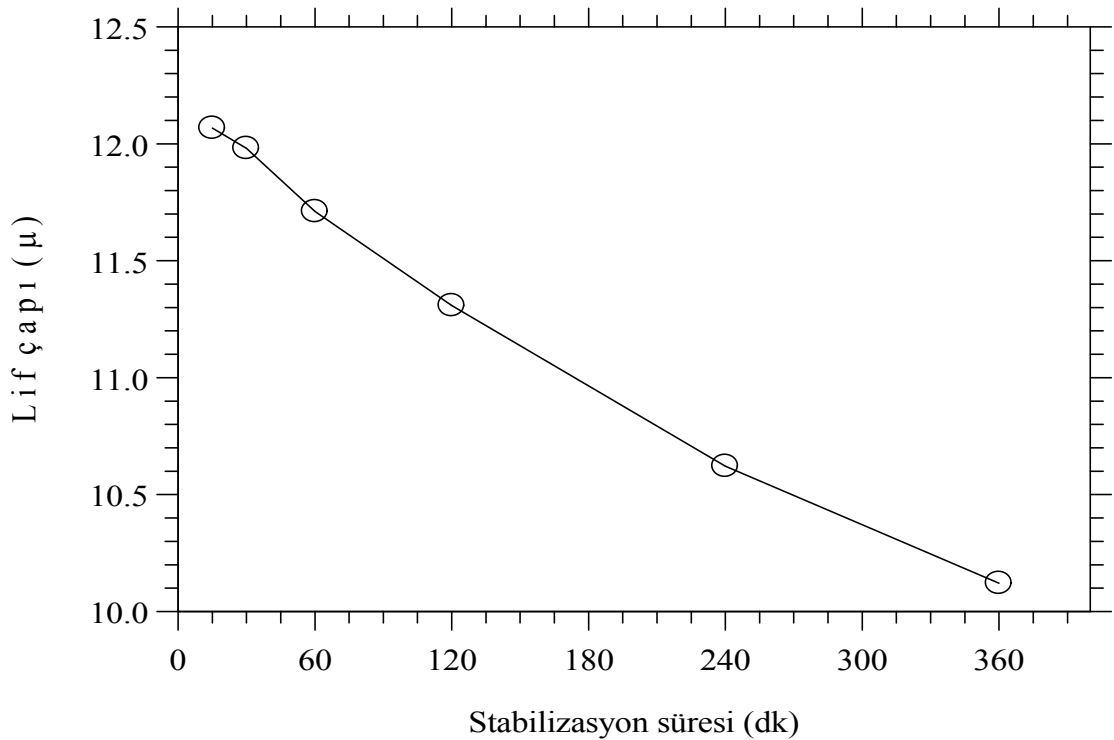
Ayrıca Tablo 3.9 incelendiğinde, numunelerin stabilizasyon sürelerinin artması ile renk değişimlerine maruz kaldığı ve giderek koyu renk aldığı gözlenmiştir. Özellikle 215°C’de 120 dakikalık numuneler kısmen siyah renkte olurken 360 dakikalık numuneler tamamen siyah renktedirler ve ayrıca 240 ve 360 dakikalık numunelere ısı kararlık kazandırılmış olup yanmaz hale getirilmiştir [76].

3.2.3.2. Lif Çapı Ölçümleri

% 4 demir klorür ile kimyasal ön işlem ve daha sonra farklı sürelerde yapılan ısı işlemlerden sonra elde edilen lif çapı verileri ayrı bir şekilde 3. bölüm sonunda verilmiştir.

215°C’lik ısı işlemler sonrasında numunelerin lif çapları stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte iplik numarası ölçümlerinde açıklanan sebeplerden dolayı azalmaktadır.

215°C’de farklı ısı işlem sürelerinde stabilizasyon işlemine tabii tutulan numunelerin lif çaplarında ki değişim Şekil 3.17’de verilmiştir.



Şekil 3.17. % 4 FeCl₃ ile işlem görmüş numunelerin 215°C’de stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak lif çapında meydana gelen değişim

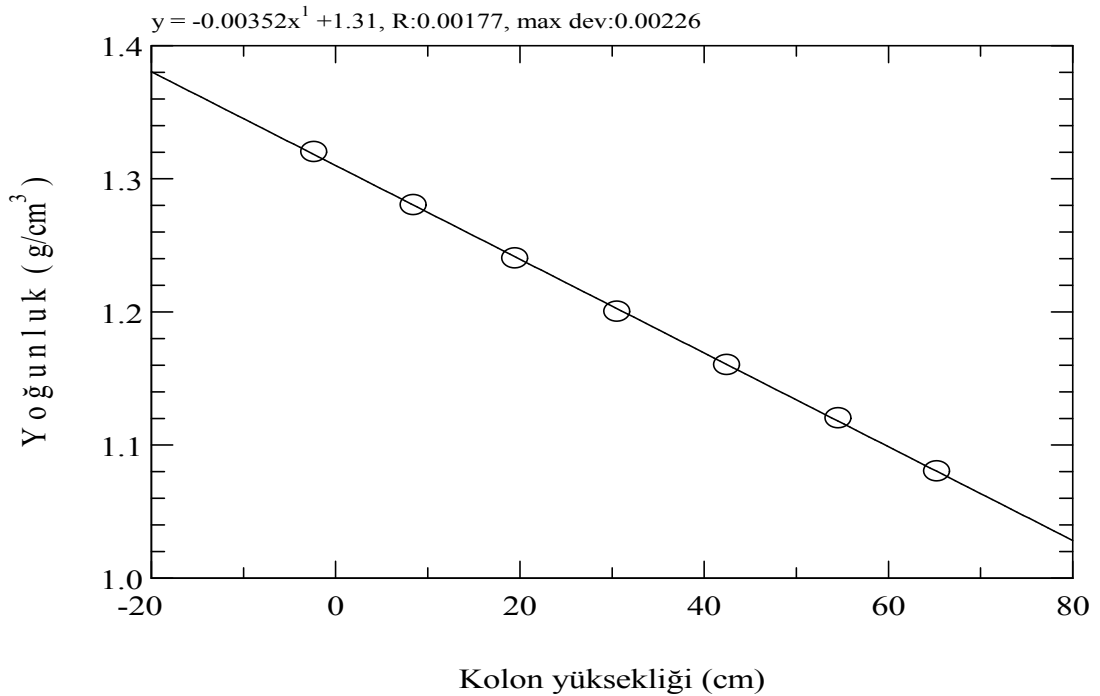
Başlangıçta 10,6 μm olan lif çapı yaş işlemler sonucunda emilim nedeniyle şişerek 13,83 μm kadar ulaşmıştır daha sonrada yapılan ısı işlemlerle beraber en son 360 dakikalık ısı işlem sonunda 10,12 μm kadar düşmüştür.

3.2.3.3. Yoğunluk Ölçümleri

% 4'lük demir klorür çözeltisiyle işlem görmüş olan numunelerin yoğunluğunu hesaplama işleminde yoğunluk kolonu kullanılmıştır. Kolon izopropil alkol ve tetra klor etilen çözeltileriyle hazırlanmıştır.

- ✓ İzopropil alkol'un yoğunluğu : **0,77 g/cm³**
- ✓ Tetrakloretilen'in yoğunluğu : **1,59 g/cm³**

215°C'de farklı sürelerde ısı işlem gören numunelerin başlangıçta yoğunluğunun tam olarak bilinmemesi nedeniyle tahmini olarak yoğunluğu 1 ile 1,4 g/cm³ arasında değişen bir kolon hazırlanmıştır ve Şekil 3.18'deki kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.

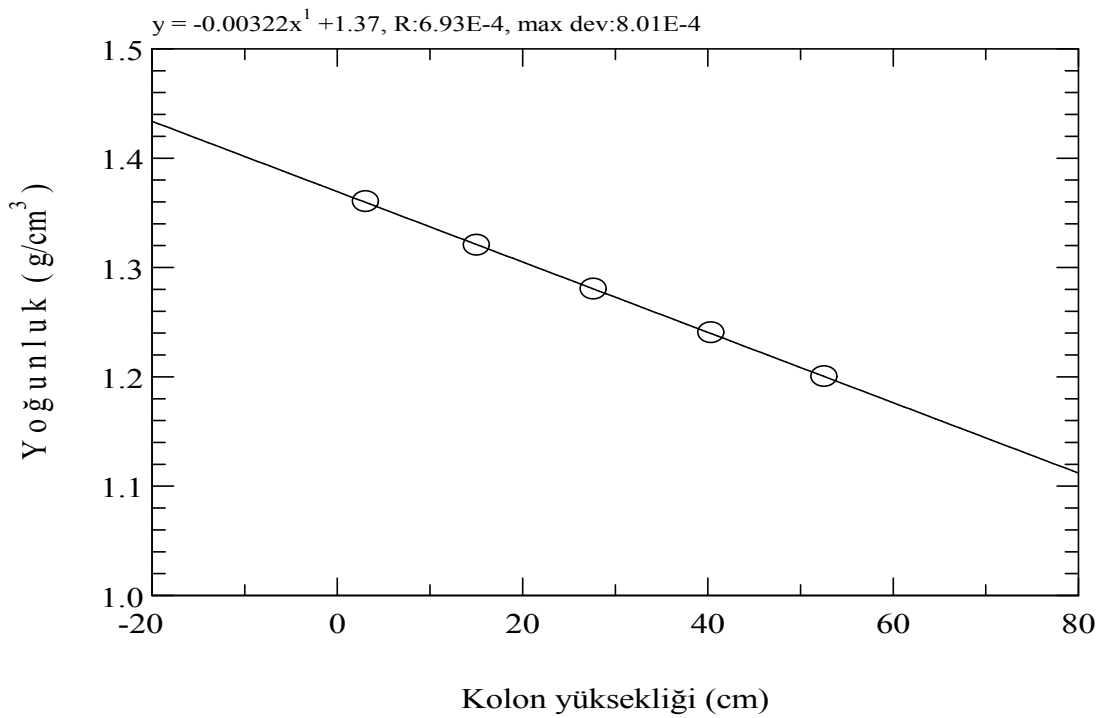


Şekil 3.18. %4 FeCl₃ ile işlem görüp 215°C'de farklı sürelerde ısı işlem gören numunelere ait yoğunluk kalibrasyon grafiği-1

Elde edilen bu grafik ile 215°C'de ısı işlem gören numunelerden 15,30,60 ve 120 dakikalık numunelerin yoğunluk değerleri tespit edilmiş olup 240 ve 360 dakikalık numuneler için ikinci bir kolon doldurulmuştur ve bu kolonun yoğunluk aralığı 1 ile 1,5

g/cm^3 arasında değişmektedir ve bu kolona ait kalibrasyon grafiği ise Şekil 3.19'de verilmiştir.

Demir klorür ile işlem görmüş olan numunelerin yoğunluklarının hesaplanmasında her bir stabilizasyon süresine ait olan numuneler için üç adet yoğunluk değeri tespit edilmiş olup bunların ortalaması yoğunluk değerleri olarak verilmiştir. Elde edilen tüm yoğunluk değerleri ve ortalamaları Tablo 3.10'de verilmiştir. Bütün numunelerin stabilizasyon sıcaklığı 215°C 'dir.

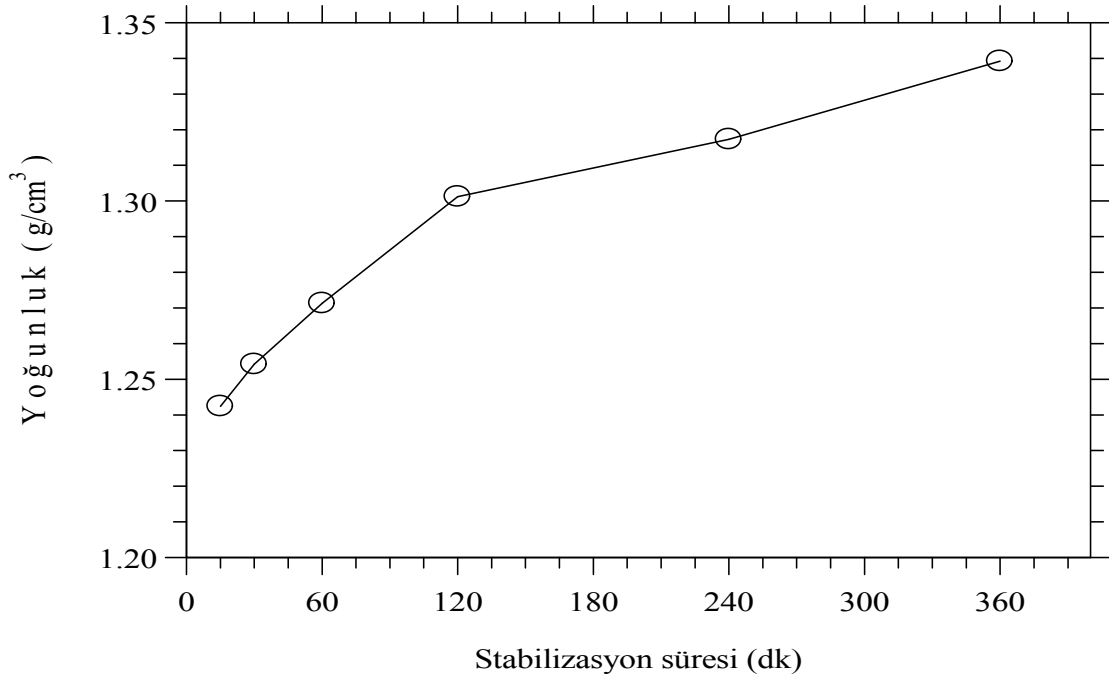


Şekil 3.19. %4 FeCl_3 ile işlem görüp 215°C 'de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait yoğunluk kalibrasyon grafiği-2

Tablo 3.10. %4 FeCl_3 ile işlem görüp 215°C 'de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait yoğunluk değerleri

	15 dk	30 dk	60 dk	120 dk	240 dk	360 dk
1	1,2344	1,2607	1,2746	1,2954	1,3175	1,3372
2	1,2434	1,2445	1,2697	1,3102	1,3155	1,3410
3	1,2494	1,2574	1,2696	1,2980	1,3191	1,3394
X	1,2424 g/cm³	1,2542 g/cm³	1,2713 g/cm³	1,3012 g/cm³	1,3173 g/cm³	1,3392 g/cm³

Şekil 3.20’de 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelerin ortalama yoğunluk değerleri grafiğe dökülmüştür. Şekilden de anlaşıldığı üzere stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte yoğunluk değerleri de artmaktadır [73].



Şekil 3.20. %4 FeCl₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelerin stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak yoğunluk değerlerindeki değişim

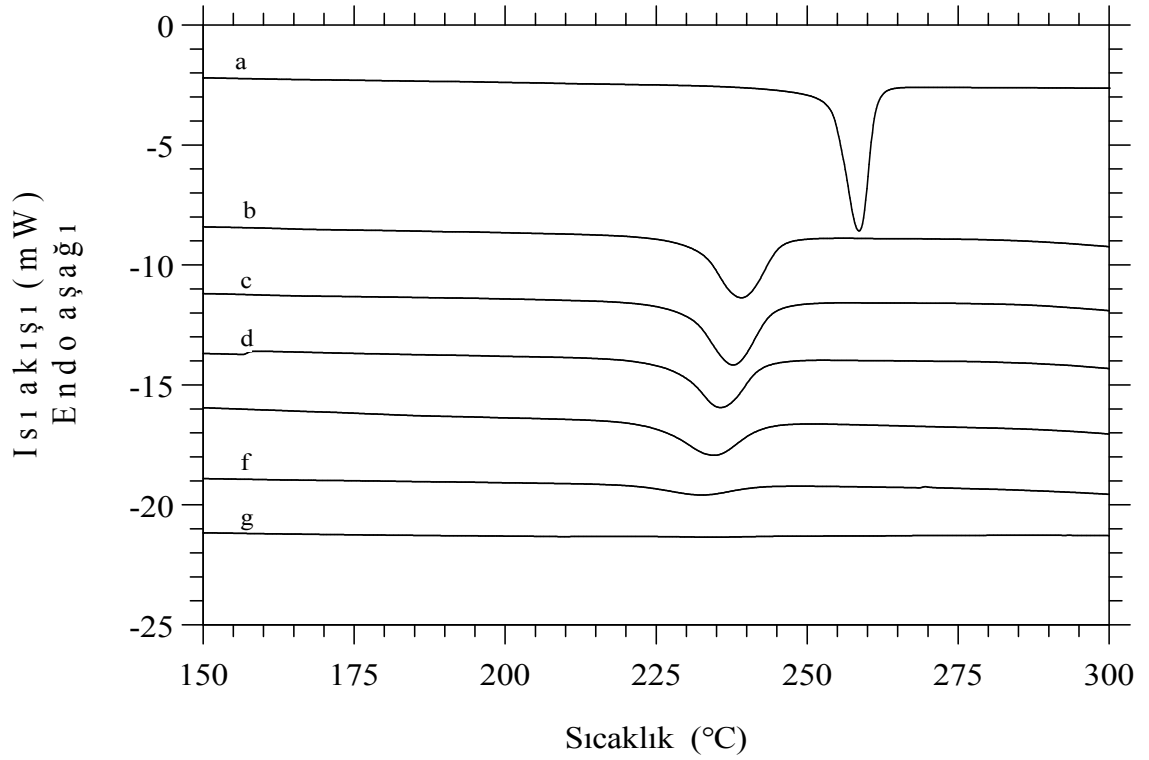
Ham naylon 66 polimerinin yoğunluğu 1,1585 g/cm³ iken, stabilize olmuş naylon 66 polimerinin yoğunluk değerleri stabilizasyon sürelerinin etkisiyle 1,2424 ile 1,3392 g/cm³ arasında değişmektedir.

3.2.3.4. DSC Ölçümleri

DSC tekniği sayesinde demir klorür yaş işleminin ham numune üzerindeki termal açıdan etkisi incelenmiştir ve termal davranışları hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

DSC termogramından da anlaşıldığı gibi, stabilizasyon sürelerinin artmasıyla erime piki yavaş yavaş azalmakta ve en son 360 dakikalık ısıl işlem gören numuneye ait termogramda tamamen ortadan kalkmaktadır.

Ayrıca Tablo 3.11’de de gösterildiği gibi, ham naylon 66 erime sıcaklığı 258°C iken yine artan stabilizasyon süreleriyle birlikte her bir numuneye ait erime sıcaklığı sola doğru (azalan sıcaklığa) kaymaktadır.



Şekil 3.21. %4 FeCl₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait DSC termogramı a. Ham numune; b. 215°C-15dk; c. 215°C-30dk; d. 215°C-60dk; e. 215°C-120dk; f. 215°C-240dk; g. 215°C-360 dk

Tablo 3.11. %4 FeCl₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait DSC verileri

Stabilizasyon süresi (dk)	Erime sıcaklığı (°C)	Erime sıcaklık azalması (°C)	Erime entalpisi ΔH (J/g)	DSC kristalitesi (%)	DSC stabilizasyon indeks (%)
0	258,7	0,0	75,4	39,7	0,0
15	239,1	19,6	60,3	31,7	20,0
30	237,7	21,0	59,2	31,2	21,5
60	235,7	23,0	53,3	28,1	29,3
120	234,6	24,1	34,2	18	54,6
240	232,4	26,3	11,6	6,1	84,6
360	-	-	0,0	0,0	100,0

Bu kayma değerin maksimum olduğu numune 215°C’de 240 dakika ısıl işlem gören numunedir ve yaklaşık olarak erime sıcaklığı 26°C kadar düşmüştür.

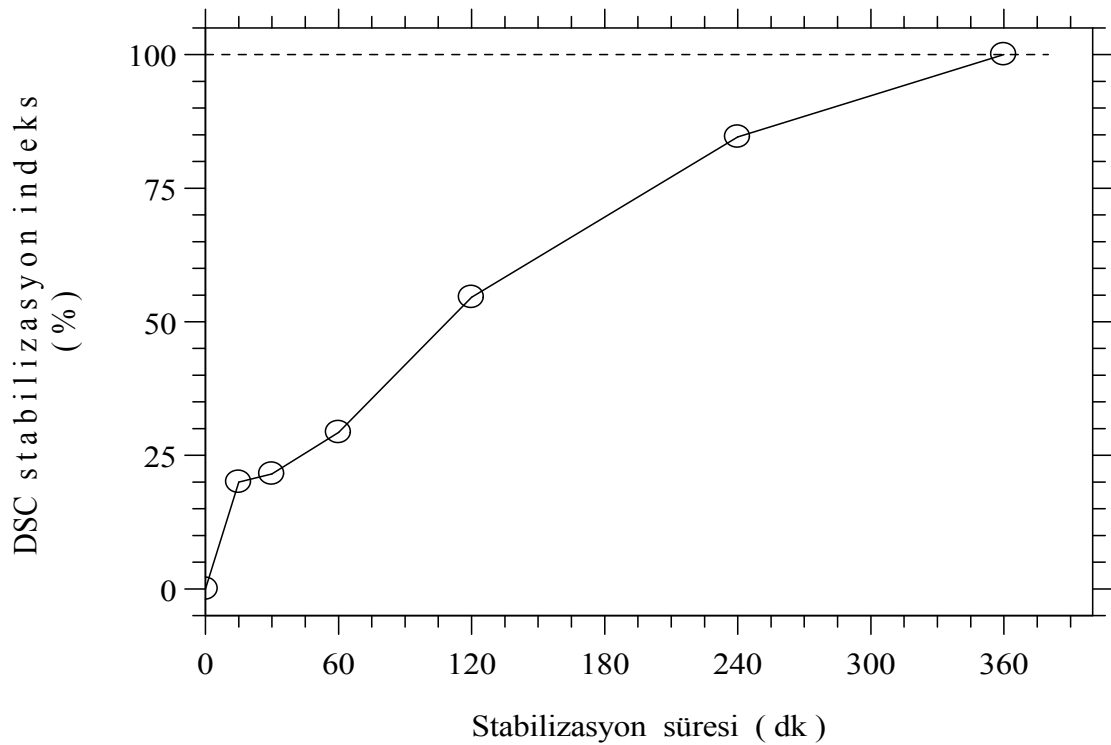
DSC açısından kristallik değerlerinin hesaplanmasında denklem 3.2 kullanılmış olup naylon 66 polimerinin % 100 kristalin değeri 190 J/g olarak alınmıştır [59,60].

Ayrıca DSC stabilizasyon (dönüşüm) indeksinin hesaplanmasında denklem 3.3 kullanılmıştır [71-74].

$$DSC_{\text{indeks}} = \frac{\Delta H_0 - \Delta H}{\Delta H_0} \times 100 \quad (3.3)$$

H ,ham numuneye ait erime entalpisi iken,

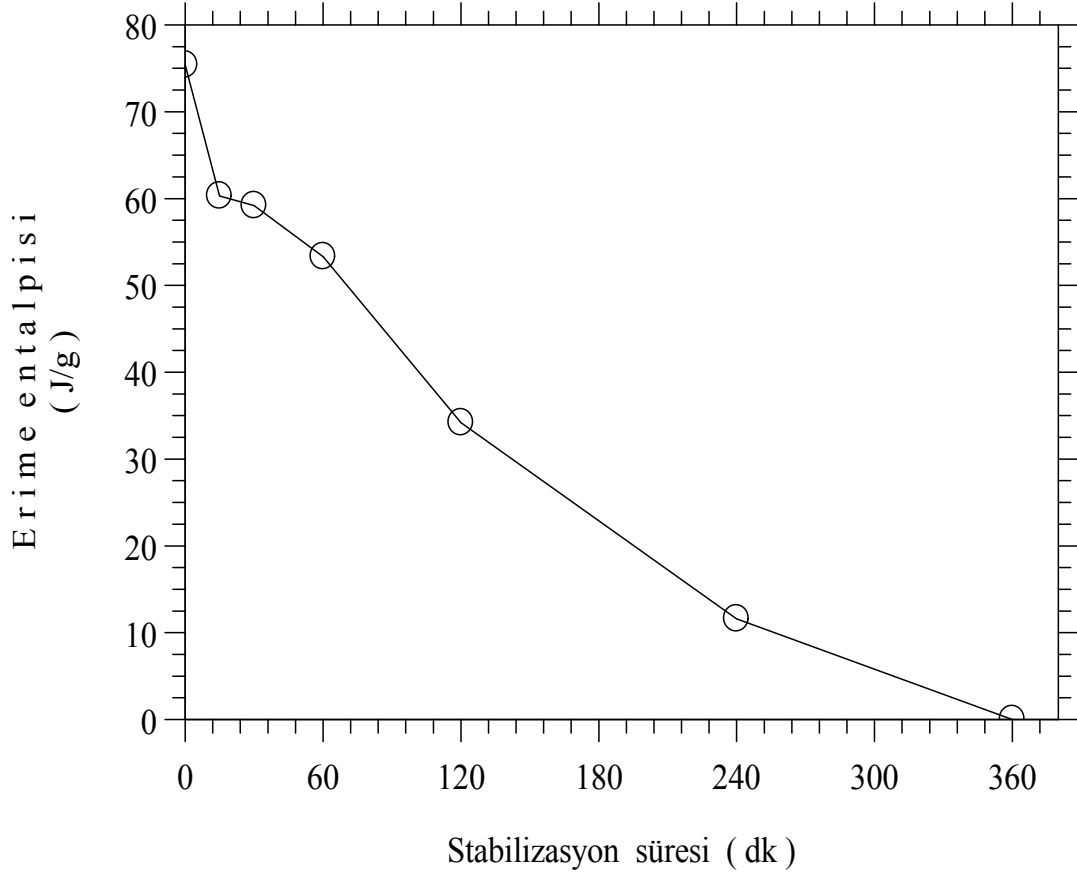
H₀ , demir klorür ile ön i lem görmü numunelerin erime entalpidir.



Şekil 3.22. % 4 FeCl₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait DSC stabilizasyon indeksi

DSC stabilizasyon indeksi ve kristalite değerleri incelendiğinde ise, stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte polimer yapısının kristalliğinin azaldığı gözlenmiştir.

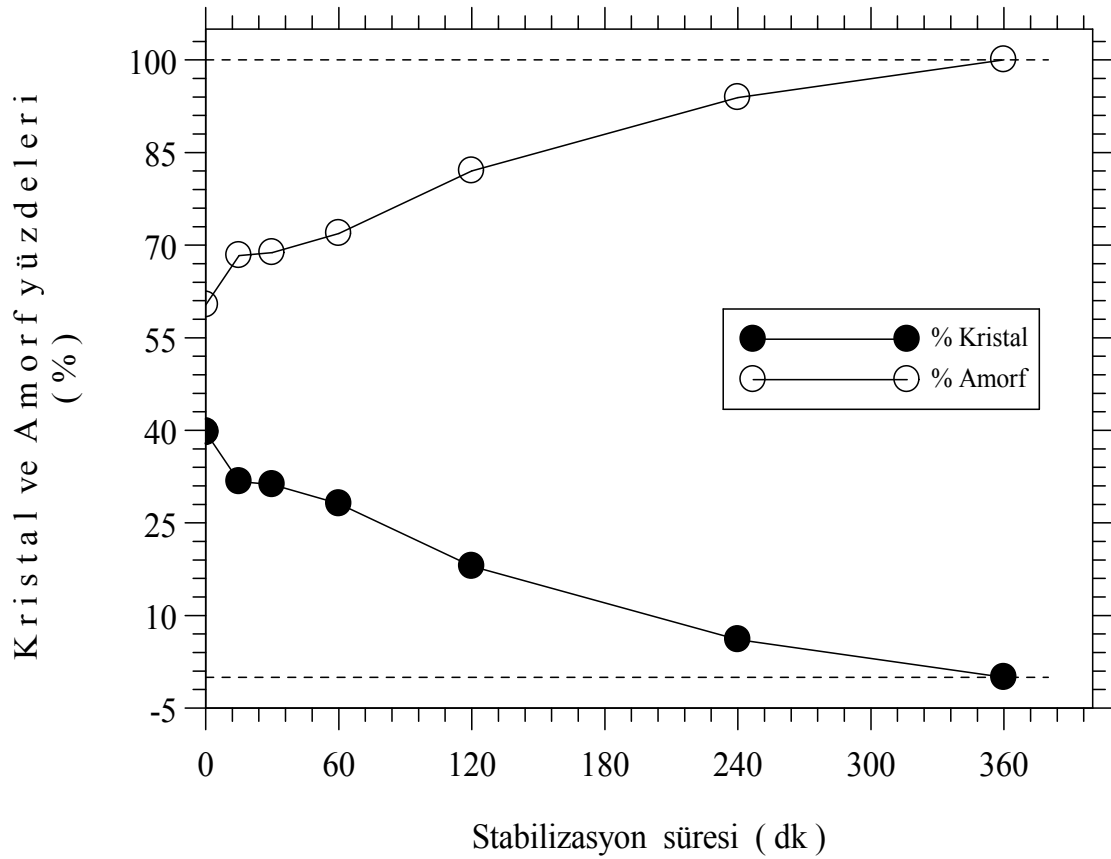
Bu durumda moleküler yapıda kısmi değişimler nedeniyle DSC stabilizasyon indeksi de artmıştır [75].



Şekil 3.23. % 4 FeCl₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait erime entalpisi değişimi

Demir klorür ile ön işlem görmüş numunelerin erime entalpilerindeki azalmalar numunelerin amorfleştiğinin bir işareti olarak algılanır ve bu durum yine yapılmış olan XRD çalışmalarıyla da ispatlanmıştır.

Stabilizasyon süresinin artmasıyla meydana gelen erime sıcaklıklarında ki azalma demir iyonlarının naylon 66 polimerinin amid grubuyla yapmış olduğu birleşmeden kaynaklanmaktadır. Çünkü Şekil 3.16’da ki modelleme göz önüne alındığın da polimer yapısındaki hidrojen bağlarının koptuğu ve yerine demir iyonlarıyla bir bağ kurulduğu görülecektir. İşte bu durum kristal yapıyı bozmakta ve amorfleşme oranlarını arttırmaktadır.



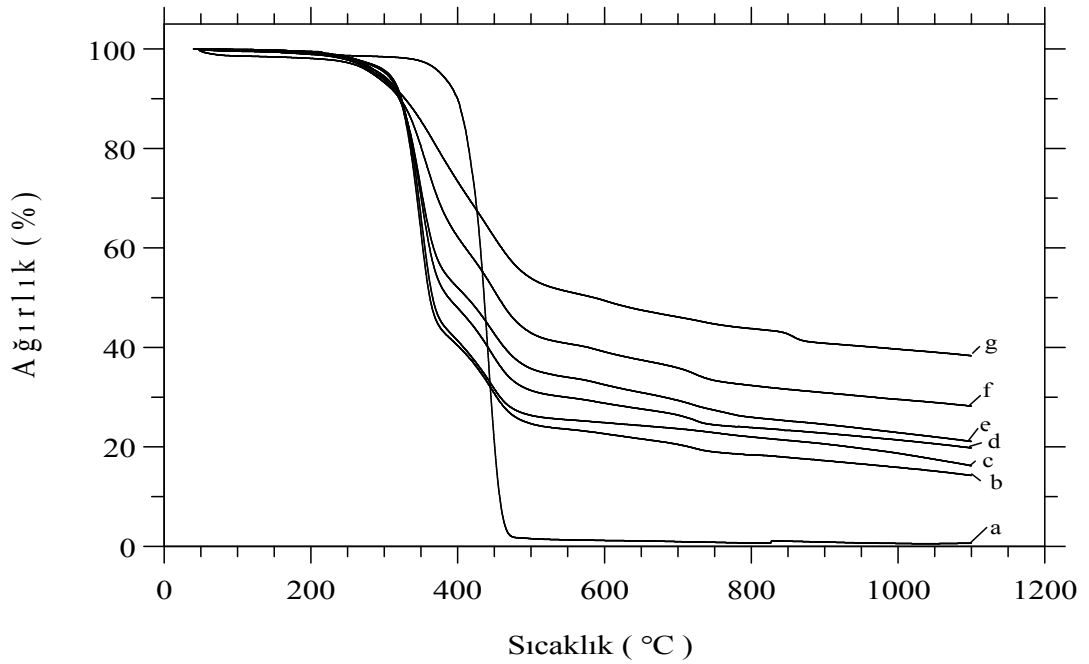
Şekil 3.24. %4 FeCl₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait kristal/amorf yapı yüzdeleri

3.2.3.5. TGA Ölçümleri

TGA tekniği sayesinde demir klorür yaş işleminin ham numune üzerindeki termal açıdan etkisi incelenmiştir ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak numunelerde meydana gelen kütle kayıpları tespit edilmiştir. Ayrıca bu veriler ışığında kömürleşme verimleri hesaplanmıştır.

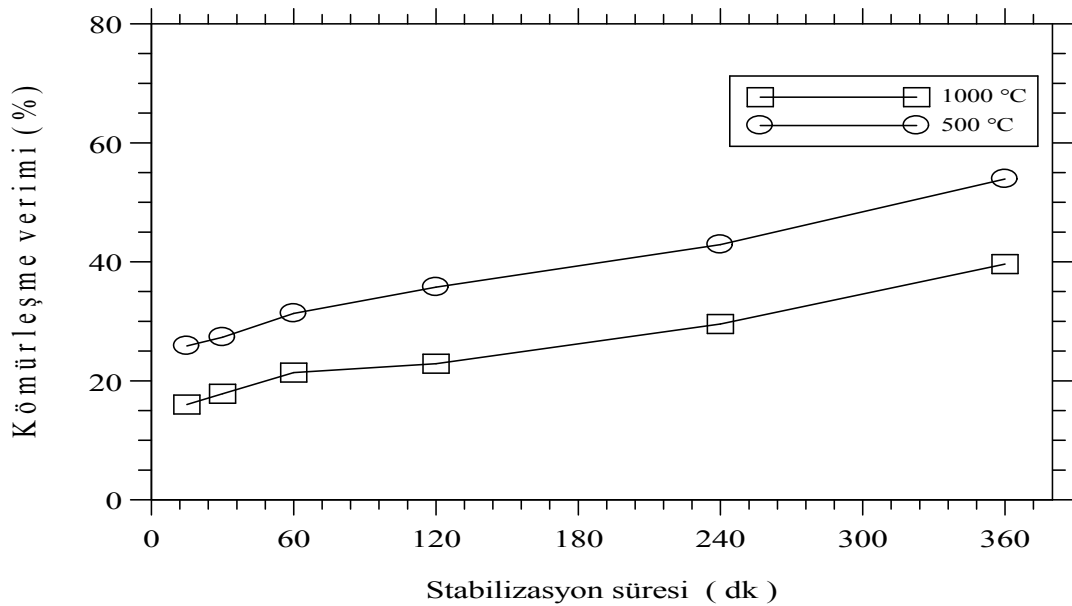
Şekil 3.25’de ki TGA termogramında da gösterildiği gibi stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte kütle kayıpları da azalmaktadır [72]. Ham numuneye ait eğriye bakıldığında 50-350°C arasında çok fazla bir kütle kaybı söz konusu değildir. Fakat yaklaşık olarak 350°C’den sonra hızlı bir kütle kaybı başlamış olup özellikle 1100°C’de kütle kaybı % 99,35 olup, geriye % 0,65’lik kısım kalmaktadır.

TGA termogramı, stabilizasyon süresinin artmasıyla kütle kayıplarının azaldığını belirtmekte olup bunun yanında naylon 66 polimer zincirleri arasındaki çapraz bağların artması nedeniyle kömürleşme veriminin de arttığını göstermektedir [77].



Şekil 3.25. %4 FeCl₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait TGA termogramı a. Ham numune; b. 215°C-15dk; c. 215°C-30dk; d. 215°C-60dk; e. 215°C-120dk; f. 215°C-240dk; g. 215°C-360 dk

Şekil 3.26 incelendiğinde 500 ve 1000°C’lerde olmak üzere iki farklı sıcaklıkta kömürleşme verimleri verilmiştir. 500°C’deki kömürleşme verimleri 1000°C’dekinden daha fazladır. 500°C’deki kömürleşme verimleri yaklaşık olarak % 25 ile % 54 arasında iken bu değerler 1000°C için yaklaşık olarak % 16 ile % 40 arasında değişim göstermektedir.

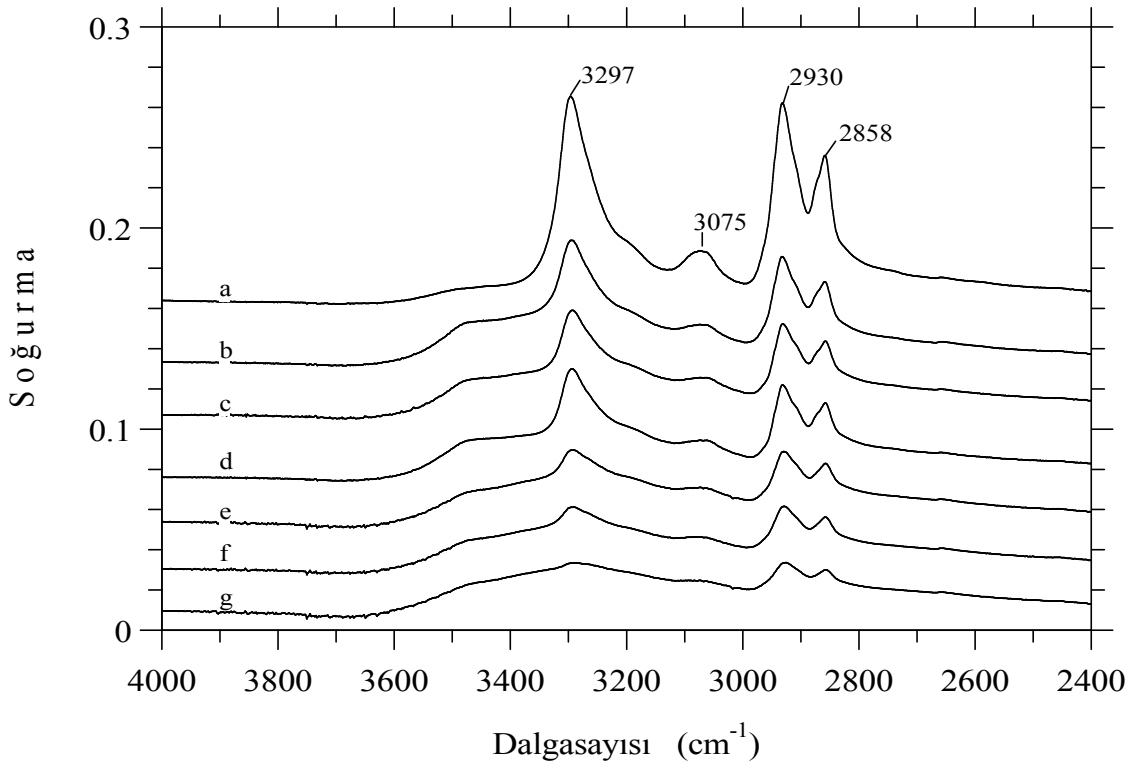


Şekil 3.26. %4 FeCl₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelerin kömürleşme verimleri

3.2.3.6. FT-IR Ölçümleri

Şekil 3.27’de % 4 FeCl₃ ile yaş işlem görüp 215°C’de ısıtılma tabii tutulan numunelerin 4000 ile 2400 cm⁻¹ dalga sayıları arasındaki Infrared spektrumları verilmiştir.

IR spektrumlarının sayesinde stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak soğurma şiddetleri ve spektroskopik değişimler incelenmiştir. 3297 cm⁻¹ dalga sayılı soğurma piki tipik bir hidrojen bağı N-H gerilmesidir. Bilindiği üzere naylon 66 polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağları amid gruplarıyla bağlantılı şekildedir. 3297 cm⁻¹ dalga sayısından sonra spektrumda bir soğurma piki olmaması ise yapıda serbest halde olan N-H gerilmelerin neredeyse olmadığını göstermektedir. Bu durum polimer yapısının tamamına yakınının hidrojen bağlarıyla bağı olduğunu göstermektedir.

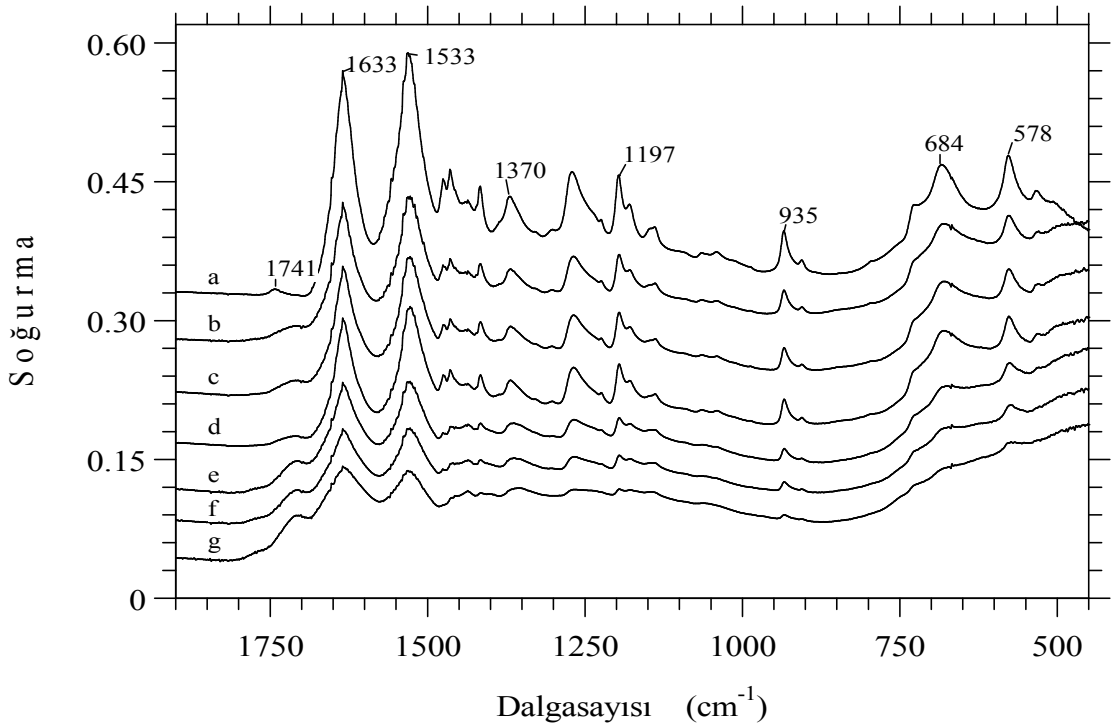


Şekil 3.27. %4 FeCl₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtılma gören numunelere ait IR spektrumu (4000-2400 cm⁻¹) a. Ham numune; b. 215°C-15dk; c. 215°C-30dk; d. 215°C-60dk; e. 215°C-120dk; f. 215°C-240dk; g. 215°C-360 dk

Şekil 3.16’da bulunan modelleme demir iyonlarıyla naylon 66 polimer zincirleri arasındaki koordinasyon bağı göstermektedir. Burada demir iyonları amid grubunun karbonil (C=O) oksijen atomuyla bağ kurmuştur [78].

Dolayısıyla hidrojen bağları yavaş yavaş azalmaktadır ve bu durum IR spektrumlarına özellikle 3600-3400 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki bölgede geniş serbest halde bulunan N-H gerilme bandı olarak yansımaktadır.

Şekil 3.28'de % 4 FeCl_3 ile yaş işlem görüp 215°C'de ısıtılma tabii tutulan numunelerin 1900 ile 450 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki Infrared spektrumları verilmiştir.



Şekil 3.28. %4 FeCl_3 ile işlem görüp 215°C'de farklı sürelerde ısıtılma gören numunelere ait IR spektrumu (1900-450 cm^{-1}) a. Ham numune; b. 215°C-15dk; c. 215°C-30dk; d. 215°C-60dk; e. 215°C-120dk; f. 215°C-240dk; g. 215°C-360 dk

Şekil 3.27'de ki soğurma piklerinin şiddetleri stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte yavaş yavaş azalmaktadır [79] fakat tamamen ortadan kalkmamakla birlikte geniş yayvan bir hal almaktadır. Özellikle 2930 ve 2858 cm^{-1} dalga sayısındaki metilen (CH_2) gruplarına ait olan soğurma pikleri stabilizasyon süresinin artmasıyla azalmaktadır ve tamamen ortadan kalkmamıştır. Bu durum ise tüm hidrojen atomlarının polimer yapısından uzaklaşmadığını göstermektedir. Bunun yanında pik şiddetlerinde ki azalma da stabilizasyon işlemiyle beraber de-hidrojenasyon prosesinin gerçekleştiğini göstermektedir [81].

Muhtemelen yapıdan uzaklaşan hidrojen atomları su buharı (H₂O) olarak yapıdan uzaklaşmaktadır bu durum zaten iplik numarasındaki ve lif çaplarındaki azalmayı da desteklemektedir.

Şekil 3.28’de 1900 ile 450 cm⁻¹ dalga sayıları arasındaki bölgeyi içeren IR spektrumunda pek çok soğurma piki gözükmemektedir. Stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte oksidasyon işlemi de arttığı için özellikle 1715 cm⁻¹ frekanslı bölgede sürenin artmasıyla daha belirgin bir hal alan C=O gerilmesi meydana gelmiştir.

1633 cm⁻¹ frekanslı soğurma piki amid I olarak adlandırılır ve karbonil (C=O) gerilmesine aittir. 1533 cm⁻¹ frekanslı soğurma piki ise amid II bandı olarak adlandırılır ve literatürde N-H düzlem içi eğilmesi, C-N ve C-C gerilmeleri olarak geçer [61-65]. Yine aynı şekilde bu soğurma pikleri de stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte azalma eğilimi içerisindedir fakat tamamen ortadan kalkmamıştır.

1500 cm⁻¹ frekanslı bölgeden sonraki soğurma pikleri naylon 66 parmak izi bölgesine aittir ve yine bu bölgede de stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte pik şiddetlerindeki azalma gözle görülür derecededir.

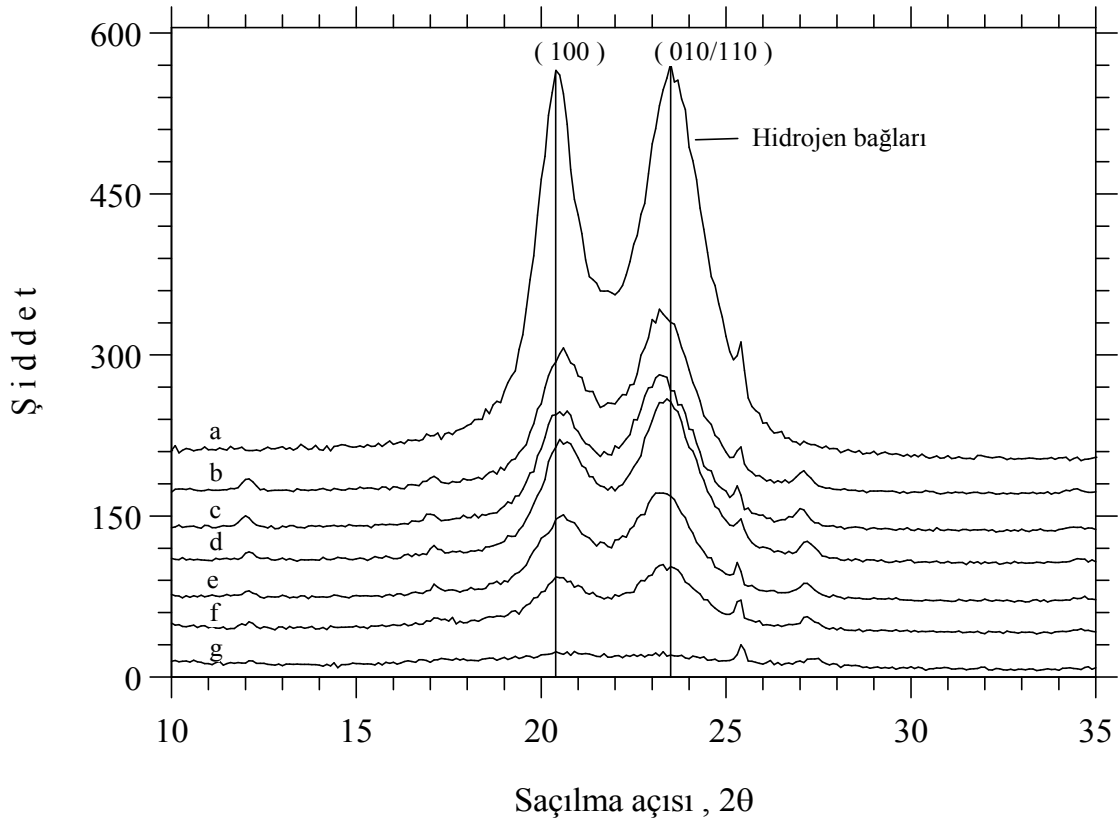
3.2.3.7. XRD Ölçümleri

Yapılan XRD ölçümleri sayesinde ham naylon 66 kristal yapısındaki değişimler ve aynı zamanda kimyasal işlemlerde kullanılan demir klorürün termal stabilizasyona olan etkisi incelenmiştir.

Şekil 3.29’da ki difraktogram, naylon 66 kristal yapısının stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte azaldığını göstermektedir. Özellikle 215°C’de 15 dakikalık ısı işlemi ile beraber pik yüksekliklerinde çok büyük oranda azalma gözlenmiştir ve 215°C’de 360 dakikalık ısı işlemi ile kristal yapı tamamen yok olmuştur. Yani kristal yapının ortadan kalkmasıyla elde edilen numuneler amorflaşma eğilimindedirler [82].

XRD testleri, naylon 66 polimer zincirleri arasında yoğun halde bulunan hidrojen bağlarının kopmasıyla kristal yapının ortadan kalktığını göstermiştir.

FeCl₃ ile kimyasal ön işlem görmüş numunelerin de böylece termal kararlılık açısından yararlı olduğunu ispatlamış olmanın yanı sıra naylon 66 polimerinin kimyasal ve fiziksel yapısında meydana getirdiği değişimlerde incelenmiş olmuştur.

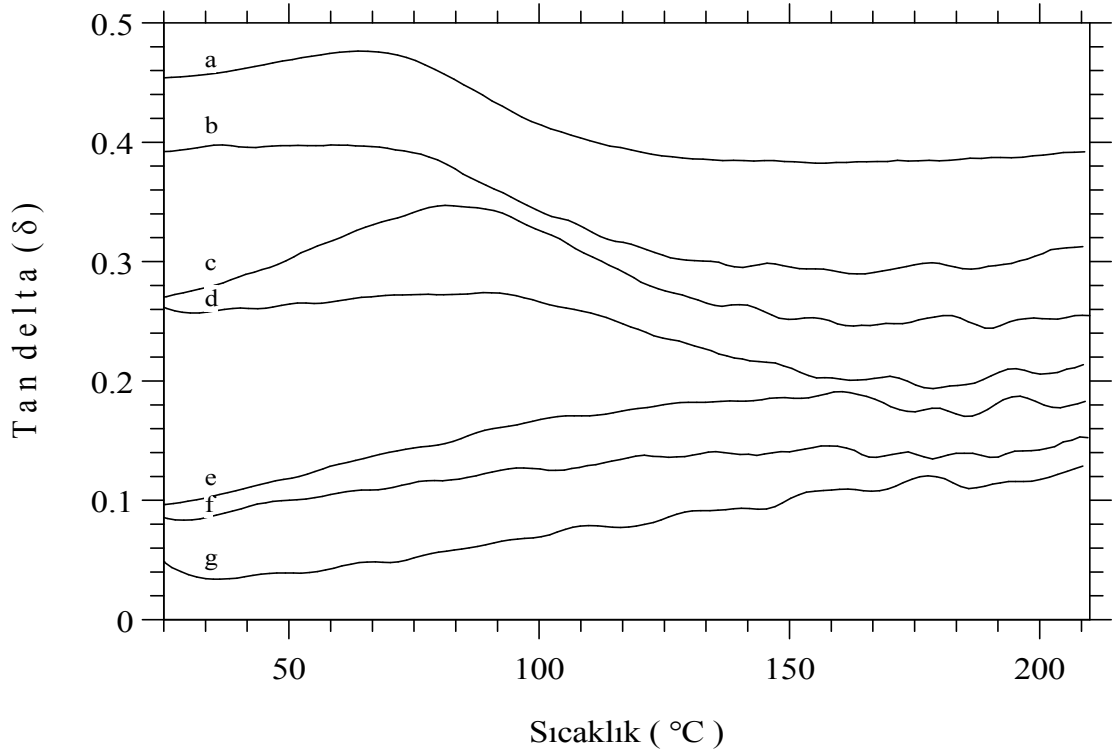


Şekil 3.29. %4 FeCl₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait X-ray difraktogramı a. Ham numune; b. 215°C-15dk; c. 215°C-30dk; d. 215°C-60dk; e. 215°C-120dk; f. 215°C-240dk; g. 215°C-360 dk

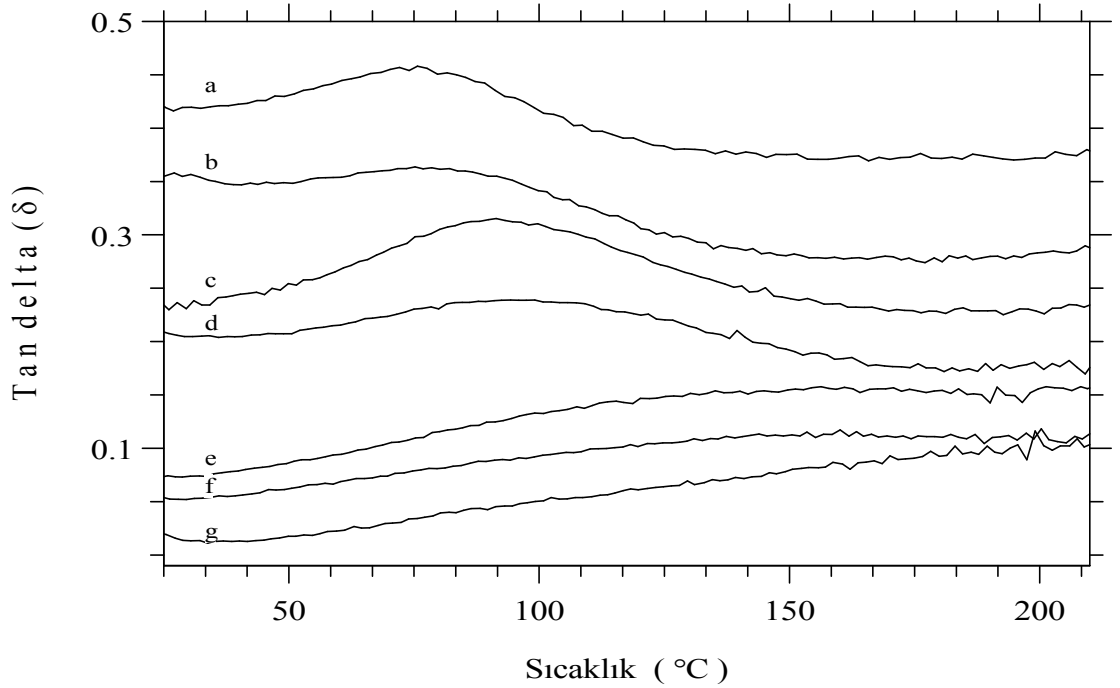
3.2.3.8. DMA Ölçümleri

0.1,1 ve 10 hertz’lük frekansların kullanılması sonucu elde edilen tan delta (δ) eğrileri sırasıyla şekil 3.30, 3.31 ve 3.32’deki grafiklerde verilmiştir. Öncelikli olarak grafikler incelendiğinde ilk göze çarpan frekansın artmasıyla birlikte titreşimin de arttığının gözlemlenmesidir. Bunun yanında da frekansın 0.1 hertz’den 10 hertz’e çıkmasıyla camsı geçiş sıcaklığı da artmıştır.

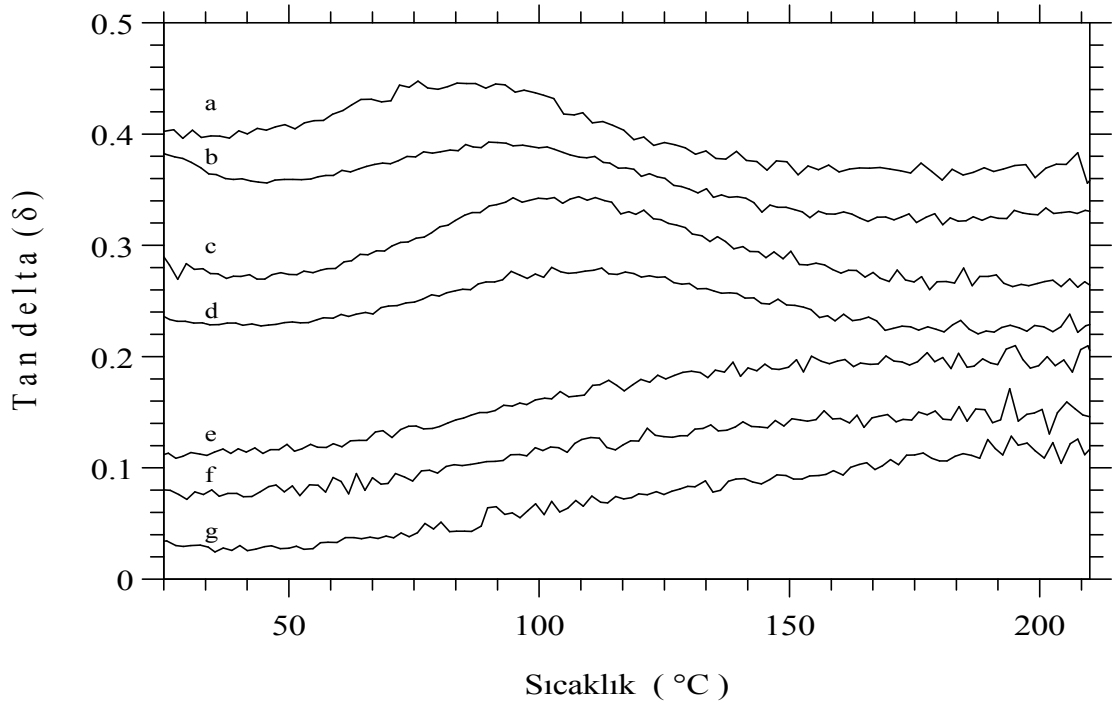
Şekil 3.33’de de gösterildiği gibi, 215°C’de 15,30 ve 60 dakika ısıl işlem gören numunelerde camsı geçiş noktaları gözlenirken 120,240 ve 360 dakikalık ısıl işlem gören numunelerde T_g yok olmuştur. Özellikle test aşamasında kullanılan frekansın artmasıyla camsı geçiş sıcaklıklarındaki artış gözle görülür niteliktedir. Bunun yanında stabilizasyon süresinin artmasıyla da aynı şekilde camsı geçiş sıcaklığı artış göstermektedir.



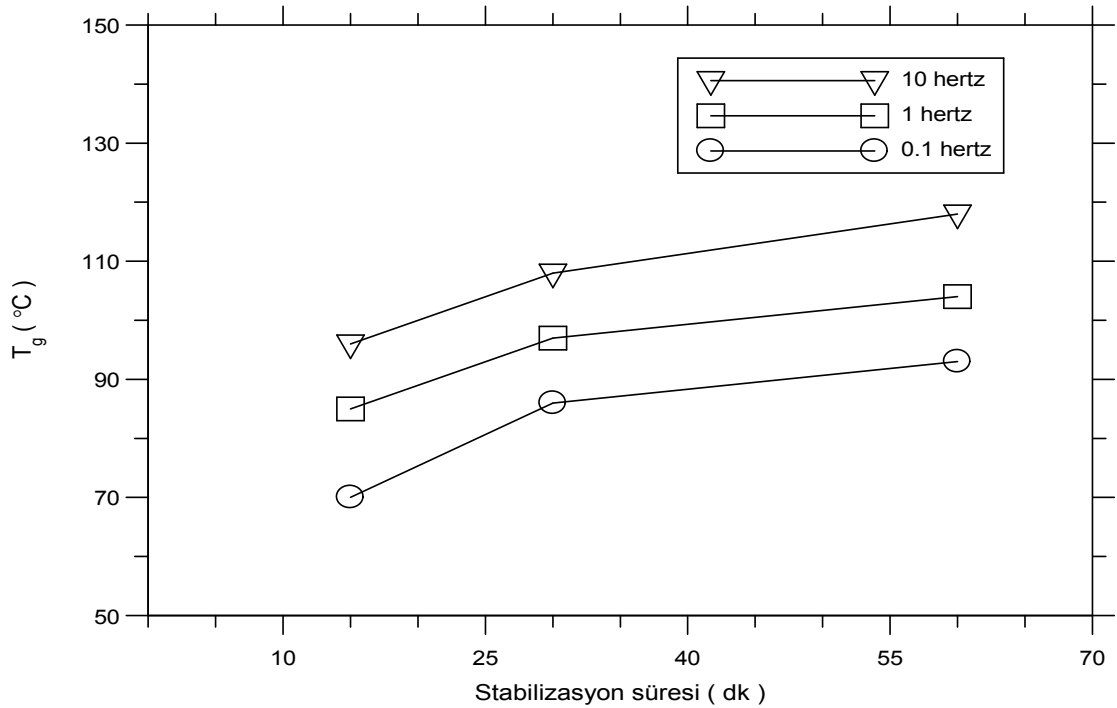
Şekil 3.30. %4 FeCl₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait DMA grafiği (Tan δ - 0.1 hertz) a. Ham numune; b. 215°C-15dk; c. 215°C-30dk; d. 215°C-60dk; e. 215°C-120dk; f. 215°C-240dk; g. 215°C-360 dk



Şekil 3.31. %4 FeCl₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait DMA grafiği (Tan δ - 1 hertz) a. Ham numune; b. 215°C-15dk; c. 215°C-30dk; d. 215°C-60dk; e. 215°C-120dk; f. 215°C-240dk; g. 215°C-360 dk



Şekil 3.32. %4 FeCl_3 ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait DMA grafiği (Tan δ - 10 hertz) a. Ham numune; b. 215°C-15dk; c. 215°C-30dk; d. 215°C-60dk; e. 215°C-120dk; f. 215°C-240dk; g. 215°C-360 dk



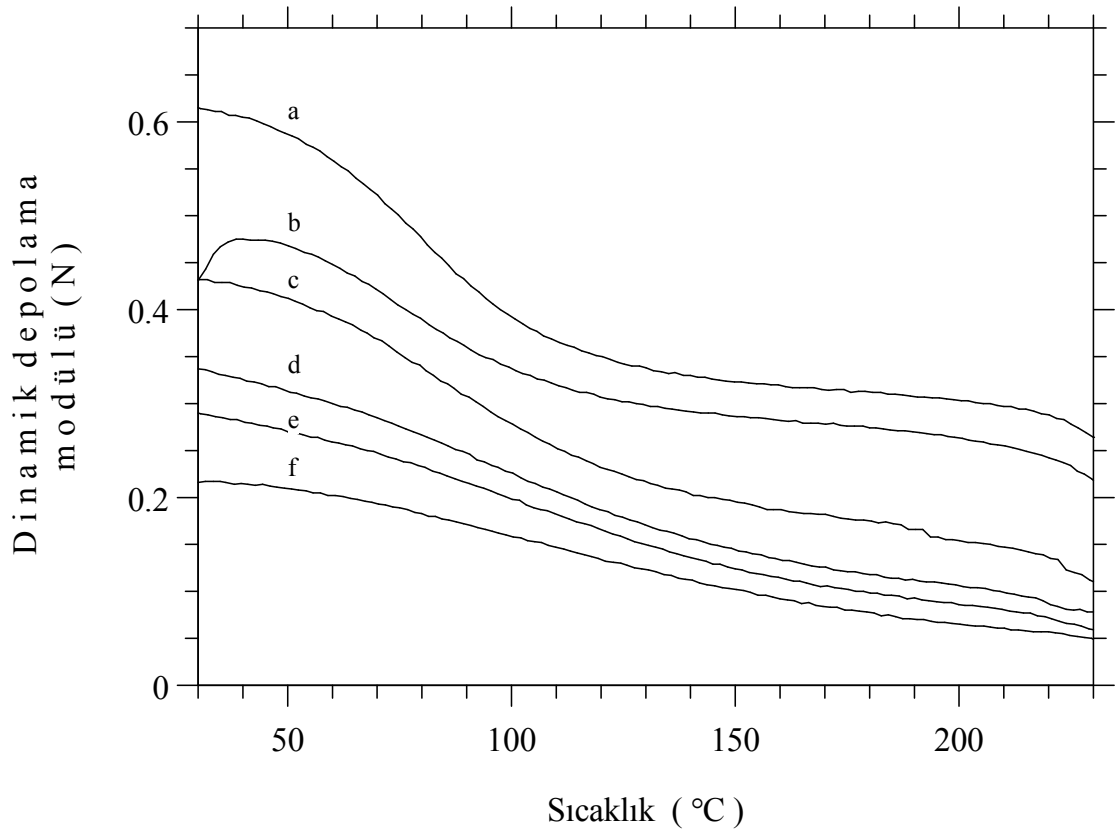
Şekil 3.33. %4 FeCl_3 ile işlem görüp 215°C’de sırasıyla 15-30 ve 60 dakika ısıl işlem gören numunelerin camı geçiş sıcaklıkları

15 dakikalık ısıtma işlemi görmüş numunelere ait T_g değerleri; 0.1 hertz'lük frekans ile 70°C iken frekansın 10 hertz'e çıkmasıyla 96°C 'ye ulaşmıştır.

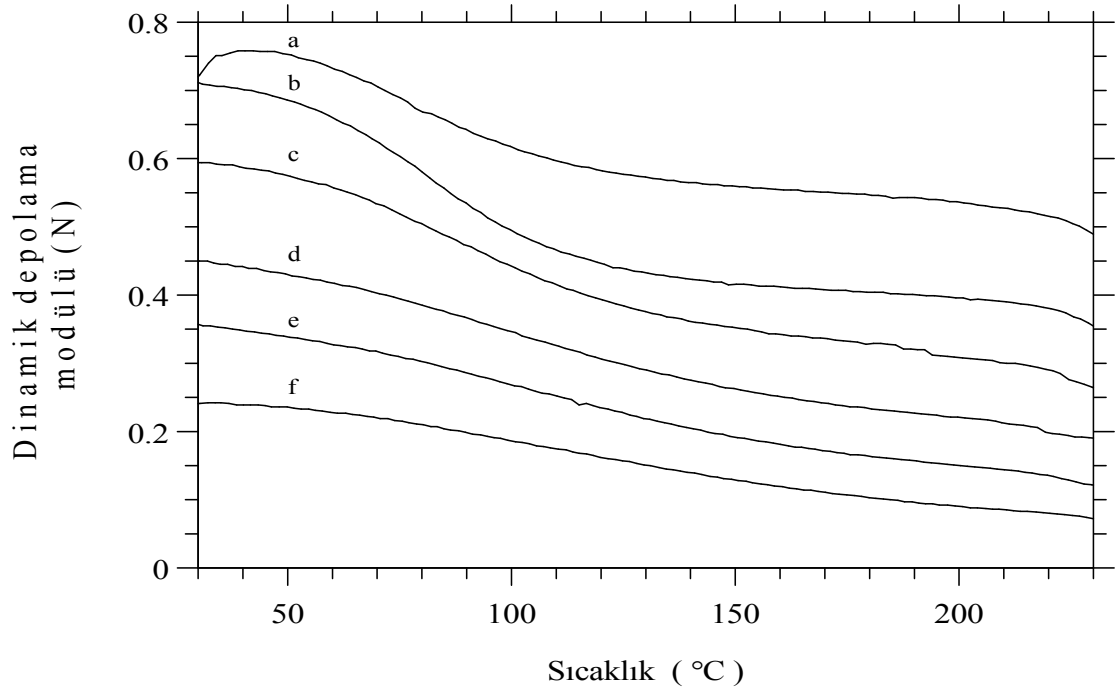
30 dakikalık ısıtma işlemi görmüş numunelere ait T_g değerleri; 0.1 hertz'lük frekans ile 86°C iken frekansın 10 hertz'e çıkmasıyla 108°C 'ye ulaşmıştır.

60 dakikalık ısıtma işlemi görmüş numunelere ait T_g değerleri; 0.1 hertz'lük frekans ile 93°C iken frekansın 10 hertz'e çıkmasıyla 118°C 'ye ulaşmıştır.

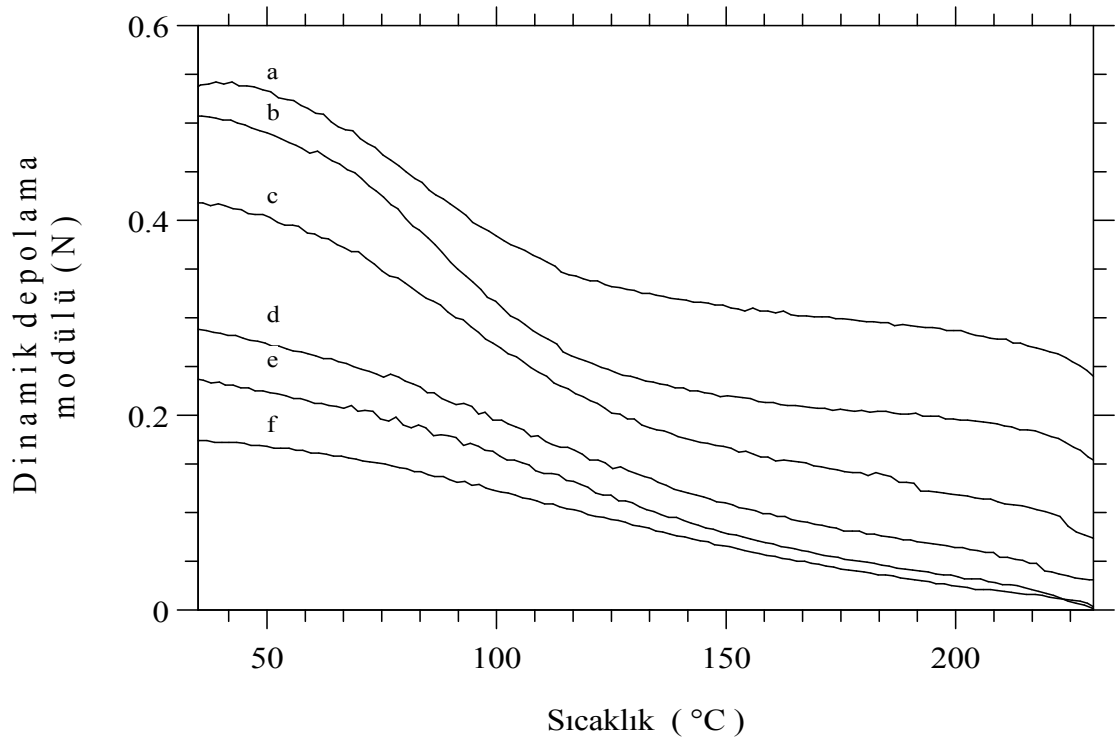
215°C 'de sırasıyla 2,4 ve 6 saat ısıtma işlemi gören numunelerde T_g gözlenmemesinin nedeni ise, naylon 66 polimerine emdirilen demir klorür molekülünün polimerde çapraz bağlanmalar oluşturmasıdır. Çapraz bağlar oluşmasıyla birlikte polimer zincir hareketliliği kısıtlanmakta ve bunun neticesinde T_g yok olmaktadır.



Şekil 3.34. %4 FeCl_3 ile işlem görüp 215°C 'de farklı sürelerde ısıtma işlemi gören numunelere ait DMA grafiği (Depolama modülü-0.1 hertz) a. 215°C -15dk; b. 215°C -30dk; c. 215°C -60dk; d. 215°C -120dk; e. 215°C -240dk; f. 215°C -360 dk



Şekil 3.35. %4 FeCl₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait DMA grafiği (Depolama modülü-1 hertz) a. 215°C- 15dk; b. 215°C-30dk; c. 215°C-60dk; d. 215°C-120dk; e. 215°C-240dk; f. 215°C-360 dk



Şekil 3.36. %4 FeCl₃ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait DMA grafiği (Depolama modülü-10 hertz) a. 215°C- 15dk; b. 215°C-30dk; c. 215°C-60dk; d. 215°C-120dk; e. 215°C-240dk; f. 215°C-360 dk

Yukarıda, % 4'lük demir klorür çözeltisiyle işlem görmüş numunelerin dinamik depolama modülleri kullanılan frekans değerlerine göre ayrı ayrı verilmiştir. Öncelikli olarak stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte polimer modül değerleri düşmektedir ve ayrıca sıcaklık artışıyla da azalma eğilimi içerisinde. Sonuç olarak mukavemet değerlerinde bir azalma söz konusudur.

Sırasıyla 120,240 ve 360 dakikalık ısı işlem gören numunelerde camsı geçiş gözlenmemesinden dolayı dinamik depolama modül-sıcaklık grafiğinde sırasıyla 15,30 ve 60 dakikalık ısı işlem gören numunelere nazaran farklı bir görünüm içerisinde bulunmaktadır. Yine bu duruma demir atomlarından kaynaklanan polimer çapraz bağlanmalarının neden olduğu düşünülmektedir. Çünkü çapraz bağlanma sonucunda yapı sıcaklık karşısında daha kararlı bir özellik göstermektedir.

3.3. Bakır Klorür (CuCl₂) Setine Ait Deneysel Çalışmalar

Demir klorürün stabilizasyona olan etkisinin incelenmesinden sonra bu kısımda da bakır klorürün termal stabilizasyona etkisi incelenecektir. Uygulanan tüm işlem parametreleri demir klorür setiyle aynı olarak ele alınacaktır ve böylece her iki setin birbiri ile kıyaslaması daha kolay bir şekilde gerçekleştirilecektir.

Öncelikli olarak yine ham naylon 66'yı 90°C sıcaklıkta belirli sürelerde ve farklı konsantrasyonlardaki bakır klorür çözeltileriyle işleme tabii tuttuk ve böylece konsantrasyon farkı ile yaş işlem sürelerinin etkisini de incelemiş olduk.

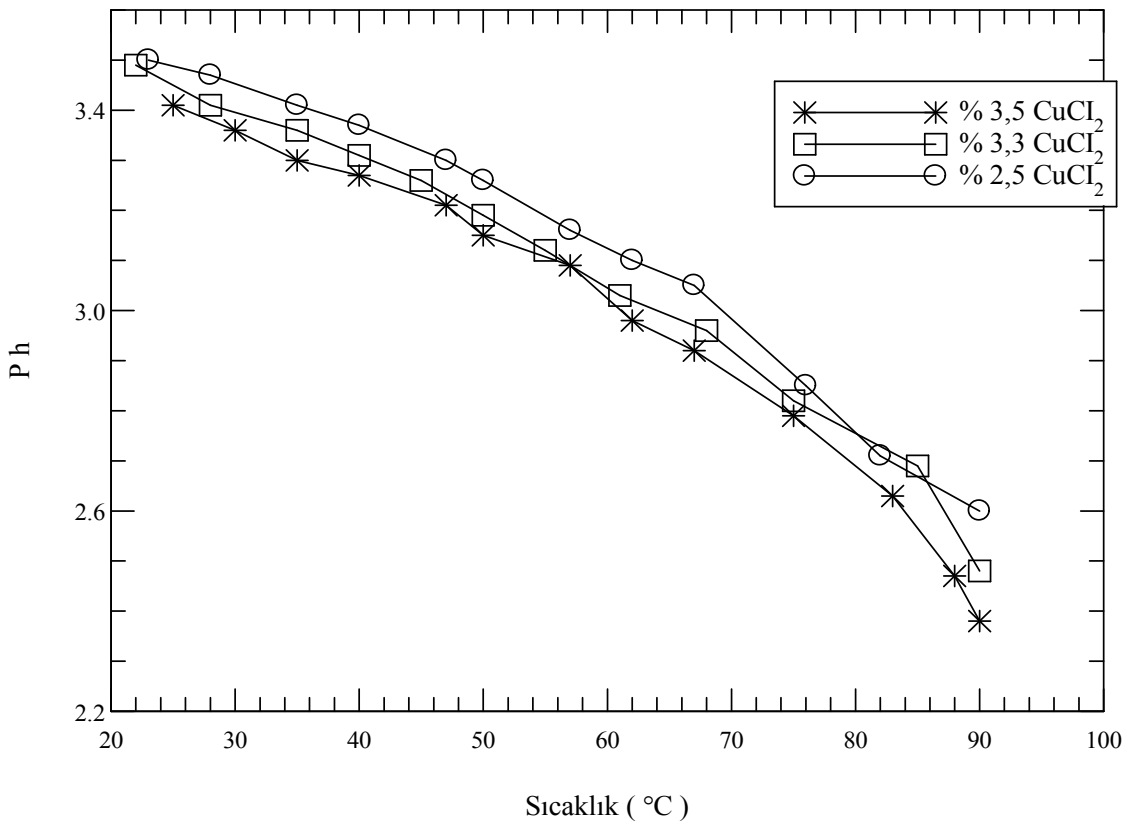
Sonuç olarak, Şekil 3.1'de ki işlem basamakları göz önüne alındığında ısı işlem öncesinde 90°C sıcaklıkta belirli sürelerde ve farklı konsantrasyonlarda yaş işlemler yapılmış olup sonuçları paylaşılmıştır.

3.3.1. Isıl İşlem Öncesi Çalışmalar

Isıl işlem öncesini kapsayan bu çalışmalarda üç farklı konsantrasyon üzerinde durulmuştur. Bunlar %2,5-3,3 ve 3,5'lük konsantrasyona sahip bakır klorür çözeltileridir.

% 3,3'lük bakır klorür çözeltisi % 4'lük demir klorür çözeltisi ile eş molar olarak hazırlanmıştır ve ısı işlem sonrası çalışmalar bu konsantrasyona ait set üzerinden yürütülecek olup, böylece % 4 demir klorür seti ile kolayca karşılaştırılabilecektir.

Isıl işlemler öncesinde 90°C sıcaklıkta yapılan yaş işlemler için hazırlanan farklı konsantrasyondaki çözeltilerin pH'larına bakıldığında, konsantrasyonun artmasıyla çözelti pH'nın düştüğü gözükmektedir. Ayrıca çözelti sıcaklığının artmasıyla da pH'in düştüğü gözle görülmektedir. Başlangıçta oda sıcaklığında ki çözelti pH'ları sıcaklığın 90°C'ye ulaşmasıyla hızla düşüş göstermişlerdir. Özellikle %3,5'luk CuCl_2 çözeltisinin 90°C'deki pH değeri 2,38'e kadar düşmüştür.

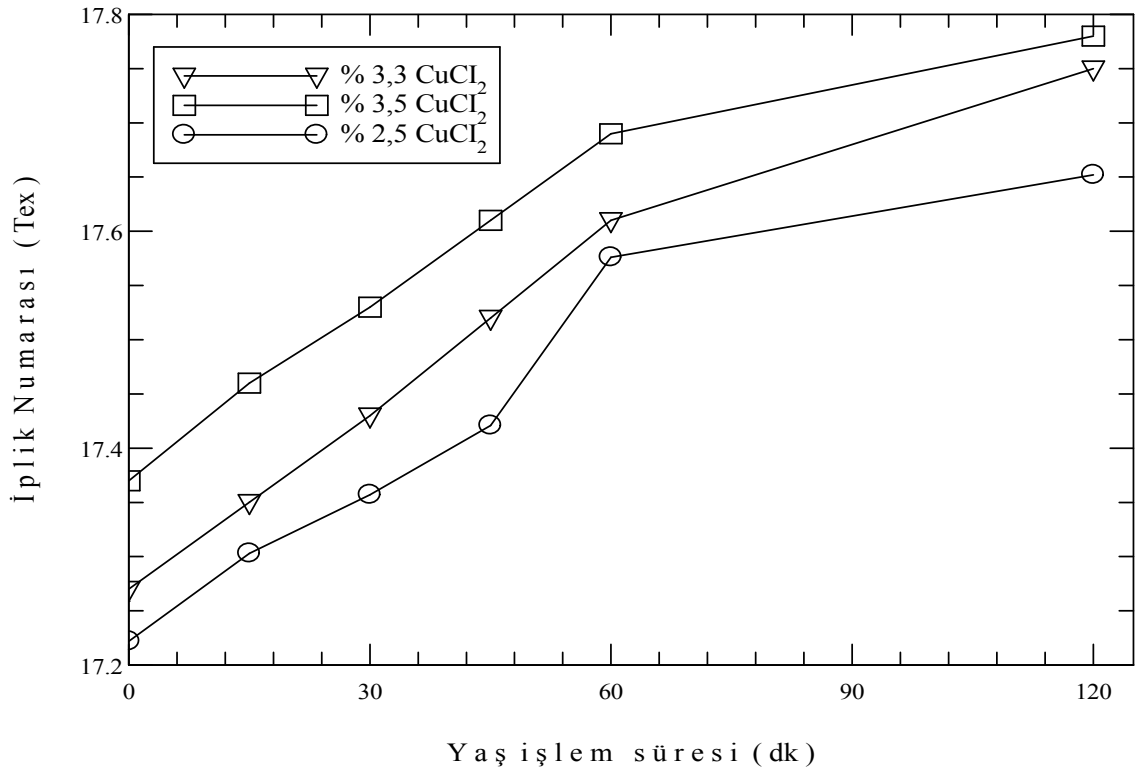


Şekil 3.37. Farklı konsantrasyondaki CuCl_2 çözeltilerinin sıcaklığın etkisiyle pH değerlerinde meydana gelen değişim

Şekil 3.38'de bakır klorür çözeltisiyle işlem gören ipliklerin kurutma işleminden sonraki iplik numara ölçümleri grafiğe dökülmüştür. Çözelti konsantrasyonundaki artış iplik numarasındaki artış ile paralel olarak ilerlemektedir.

Başlangıçta ham naylon 66 ipliğinin numarası 16,55 tex iken % 3,5'luk çözelti konsantrasyonu ile işlem gören iplik baz alındığında bu değer maksimum 17,78 tex'e kadar çıkmıştır.

Ayrıca 90°C’de her bir konsantrasyondaki çözeltilerle yaş işlem gören iplikler farklı sürelerde (0-15-30-45-60-120 dk) bu işleme tabii tutulmuştur ve sonuç olarak yaş işlem süresinin artmasıyla numunelerin iplik numaraları da artmıştır. Bu durum sürenin artmasıyla birlikte iplik tarafından emilimin arttığını göstermektedir.



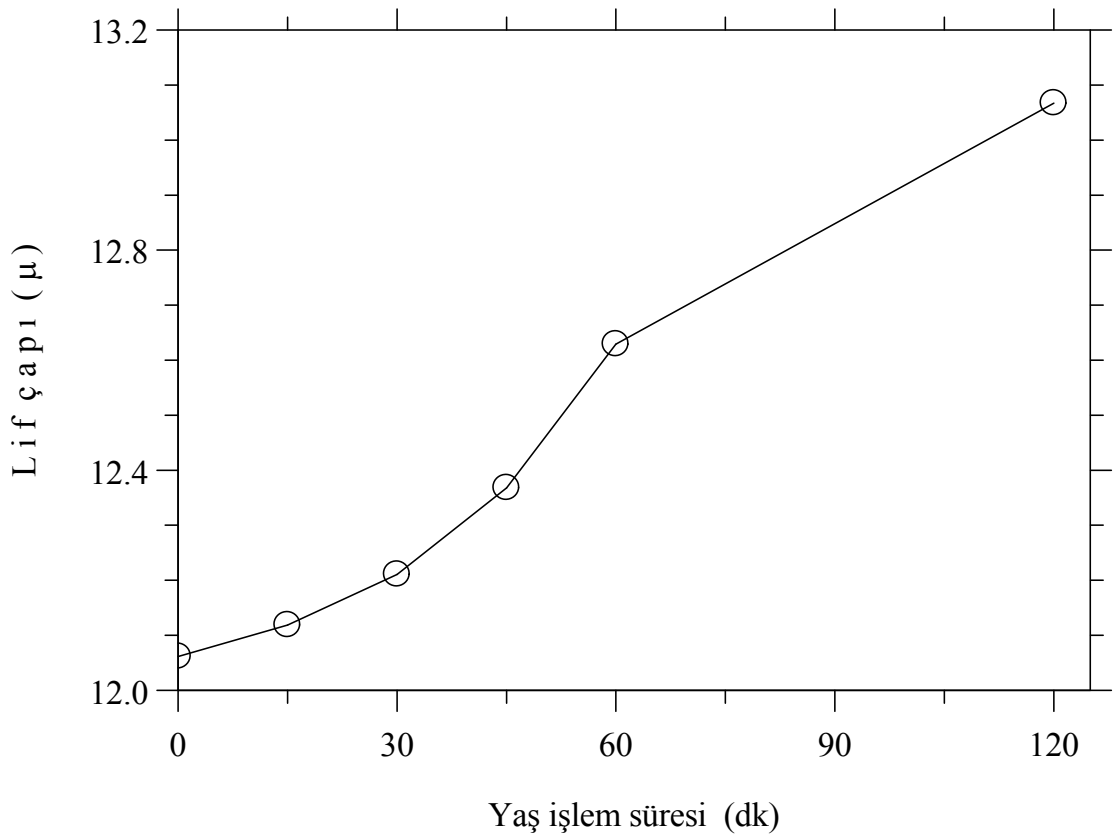
Şekil 3.38. 90°C’de farklı konsantrasyondaki CuCl₂ çözeltilerinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak iplik numarasında meydana gelen değişim

Tablo 3.12. 90°C’de % 3,3 CuCl₂ çözeltilerinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak % kütle artışı

SÜRE (dk)	UZUNLUK (yarda)	AĞIRLIK (gram)	TEX	DEĞİŞİM	% DEĞİŞİM	% Cu ⁺²	% Cl ⁻
0	50	0,7895	17,27	0,72	4,37	2,07	2,30
15	50	0,7932	17,35	0,80	4,86	2,30	2,56
30	50	0,7968	17,43	0,88	5,34	2,53	2,81
45	50	0,8010	17,52	0,97	5,88	2,78	3,10
60	50	0,8051	17,61	1,06	6,43	3,04	3,39
120	49	0,7952	17,75	1,20	7,28	3,44	3,84
HAM			16,55				

Tablo 3.12, % 4'lük demir klorür çözeltisiyle eş molar olarak hazırlanmış olan % 3,3'lük konsantrasyondaki bakır klorürün neden olduğu iplikteki % kütle artışını göstermektedir. Sonuç olarak bu konsantrasyonda 90°C'de iki saat süreyle yaş işlem gören ipliklerdeki kütle artışı % 7,28'dir ve bu artışın % 3,44'ü bakır iyonlarına ait iken geri kalan % 3,84'lük kısmı da klor iyonlarına aittir.

Şekil 3.39'da % 3,3'lük konsantrasyondaki bakır klorür çözeltisiyle işlem gören ipliklerin kurutma işleminden sonraki lif çapı ölçümleri verilmiştir. Bu ölçümler incelendiğinde yaş işlem süresinin artmasıyla birlikte lif çapında da bir artış gözlenmektedir.



Şekil 3.39. 90°C'de % 3,3 CuCl_2 çözeltisinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak lif çaplarında meydana gelen değişim

Başlangıçta ham naylon 66 ipliğinin lif çapı 10,6 μm iken % 3,3'lük çözelti konsantrasyonu ile işlem gören iplik baz alındığında bu değer maksimum 13.07 μm 'na kadar çıkmıştır.

3.3.2. Isıl İşlem Sonrası Çalışmalar

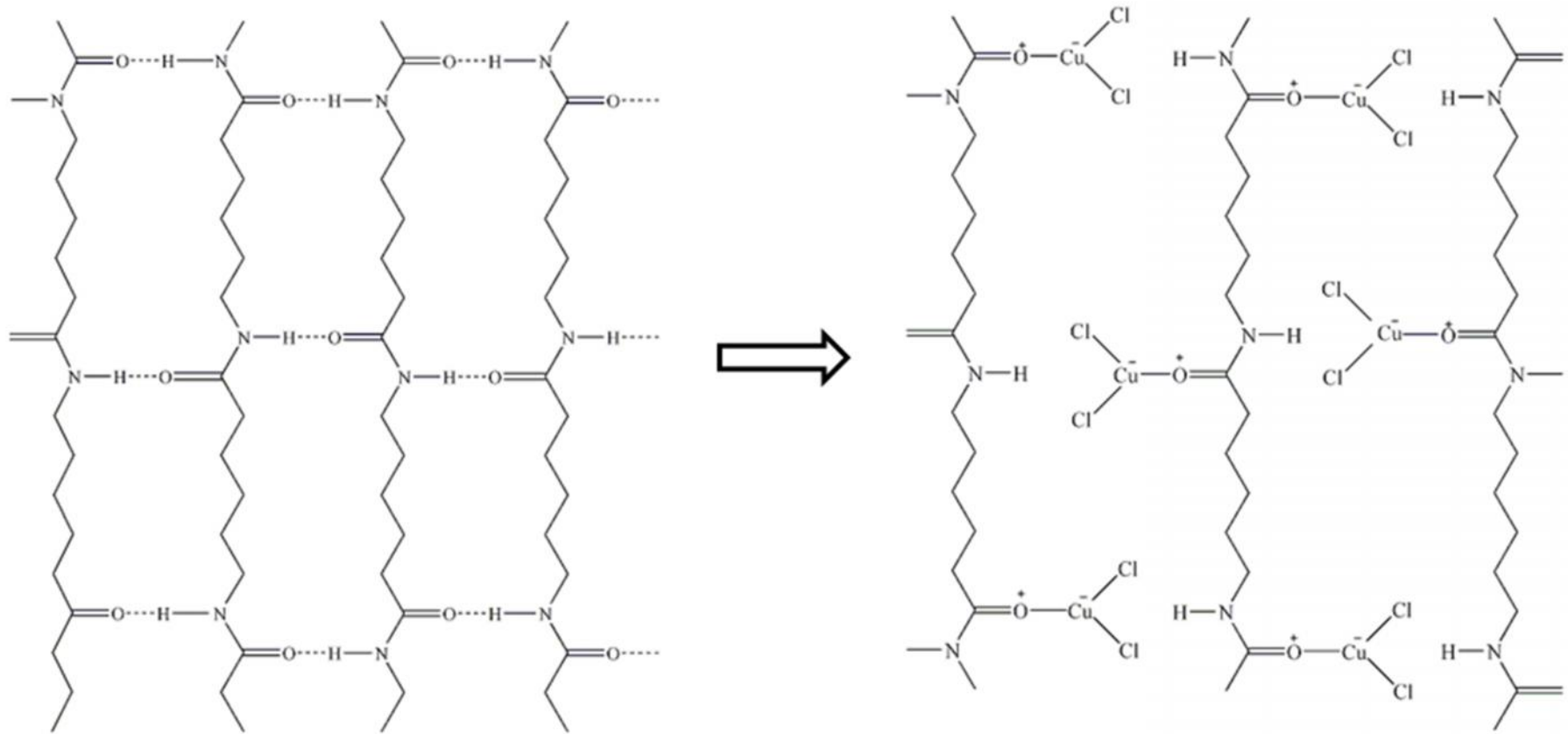
Şekil 3.1’de ki stabilizasyon işlem sırası göz önüne alındığında 90°C’de yapılan yaş işlemlerin ardından fikse olmamış kimyasalların lif yüzeyinden uzaklaştırılması sonucu elde edilen numuneler 80°C’de 3 saat süreyle kurutulmuş ve böylece ısıl işlemlere hazır hale getirilmişlerdir.

Yapılacak olan ısıl işlemler için uygulanacak olan optimum sıcaklık noktasının belirlenmesinde naylon 66 polimerinin DSC tarafından belirlenen erime noktası önem arz etmektedir. Çünkü yapılan ısıl işlemler polimerin erime sıcaklığının altında gerçekleşmektedir.

Bu nedenle uygulanan ısıl işlem sıcaklığı polimerin azalan erime sıcaklığından daha da düşük olmalıdır. Tüm bu durumlar göz önüne alındığında daha önce yapılmış olan demir klorür setine ait ısıl işlem sıcaklığı 215°C olarak belirlenmişti ve bu sıcaklıkta belirli sürelerde ısıl işlemler gerçekleştirilmiş olup elde edilen numuneler bazı testlere tabii tutulmuştu ve şimdide aynı proses aşaması ve aynı proses parametreleri kullanılarak bakır klorür setine ait çalışmalar yapılmıştır. Bu işlem için daha öncede belirttiğimiz gibi % 4’lük demir klorür ile eş molar olarak % 3,3’lük bakır klorür çözeltisi hazırlanmıştır.

Ağırlıkça hazırlanan % 3,3’lük bakır klorür çözeltisinin naylon 66’nın termal stabilizasyonuna etkisini incelemek için ise yine aynı testler uygulanmıştır.

- ✓ İplik numarası lif çapı ve yoğunluk ölçümlerinin yanısıra,
- ✓ Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)
- ✓ Termogravimetrik analiz (TGA)
- ✓ İnfrared spektroskopisi (FT-IR)
- ✓ X-ışını difraksiyonu (XRD)
- ✓ Dinamik mekanik analiz (DMA)



Şekil 3.40. Bakır klorür (CuCl_2) naylon 66 etkileşimi [68,69]

3.3.3. % 3,3 Bakır Klorür (CuCl_2) Çoklu Setine Ait Deneysel Çalışmalar

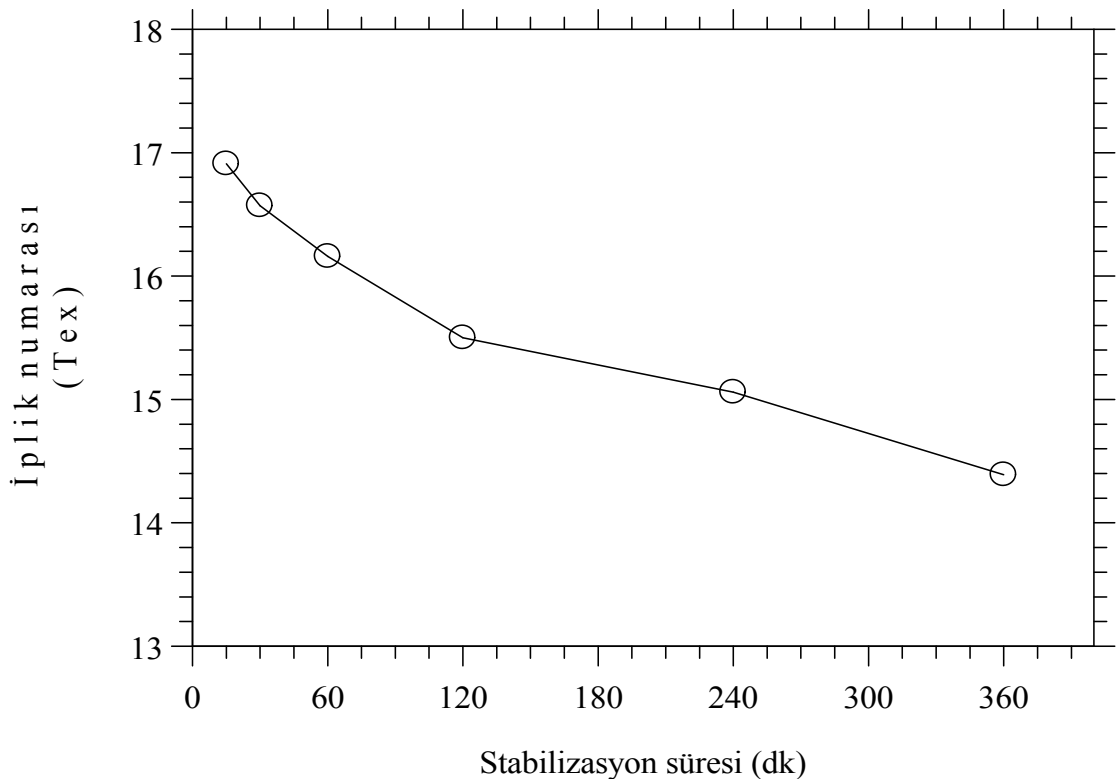
Bakır klorür ile yapılan kimyasal ön işlemler sonrasında 215°C 'de farklı stabilizasyon süreleri kullanılarak (15-30-60-120-240-360dk) naylon 66'nın termal kararlılığı gerçekleştirilmiştir.

Bu işlemlerde % 3,3 bakır klorür kullanılmış olup kimyasal işlemler 90°C 'de 2 saat süre ile yapılmıştır. Daha sonra 80°C 'de 3 saat kurutulmuştur ve 215°C 'de farklı sürelerde ısıl işlemlere tabii tutulmuştur. Elde edilen numunelerde meydana gelen fiziksel ve yapısal değişimler yukarıda belirtilen testler sayesinde analiz edilmiştir.

3.3.3.1. İplik Numarası Ölçümleri

%3,3 bakır klorür ile yaş işlem gören numunelerin 215°C 'de farklı stabilizasyon sürelerinin etkisiyle iplik numaralarında meydana gelen değişim tex cinsinden Şekil 3.41'de verilmiştir.

Grafikte de gözüktüğü gibi stabilizasyon süresinin artmasıyla iplik numarasında azalma gözlenmektedir. Bu azalmaya sıcaklığın etkisiyle yapıdan uzaklaşan gazlar (CO , CO_2) ve su buharının (H_2O) sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.41. % 3,3 CuCl_2 ile işlem görmüş numunelerin 215°C 'de farklı stabilizasyon sürelerinin etkisiyle iplik numarasında meydana gelen değişim

Ham iplik numarası 16,55 tex iken 6 saatlik (360 dk) stabilizasyon süresiyle 14,39 tex'e düşmüştür. Yaklaşık olarak % 13'lük bir azalma söz konusudur.

Numunelerin stabilizasyon sürelerinin artması ile renk değişimlerine maruz kaldığı ve giderek koyu renk aldığı gözlenmiştir. Özellikle 215°C'de 120 dakikalık numuneler kısmen siyah renkte olurken 360 dakikalık numuneler tamamen siyah renktedirler ve ayrıca 240 ve 360 dakikalık numunelere termal kararlık kazandırılmış olup yanmaz hale getirilmişlerdir.

Tablo 3.13. % 3,3 CuCl₂ ile işlem görmüş numunelerin 215°C'de farklı stabilizasyon sürelerinin etkisiyle meydana gelen renk değişimleri ile birlikte iplik numarası ve lif çapı verileri

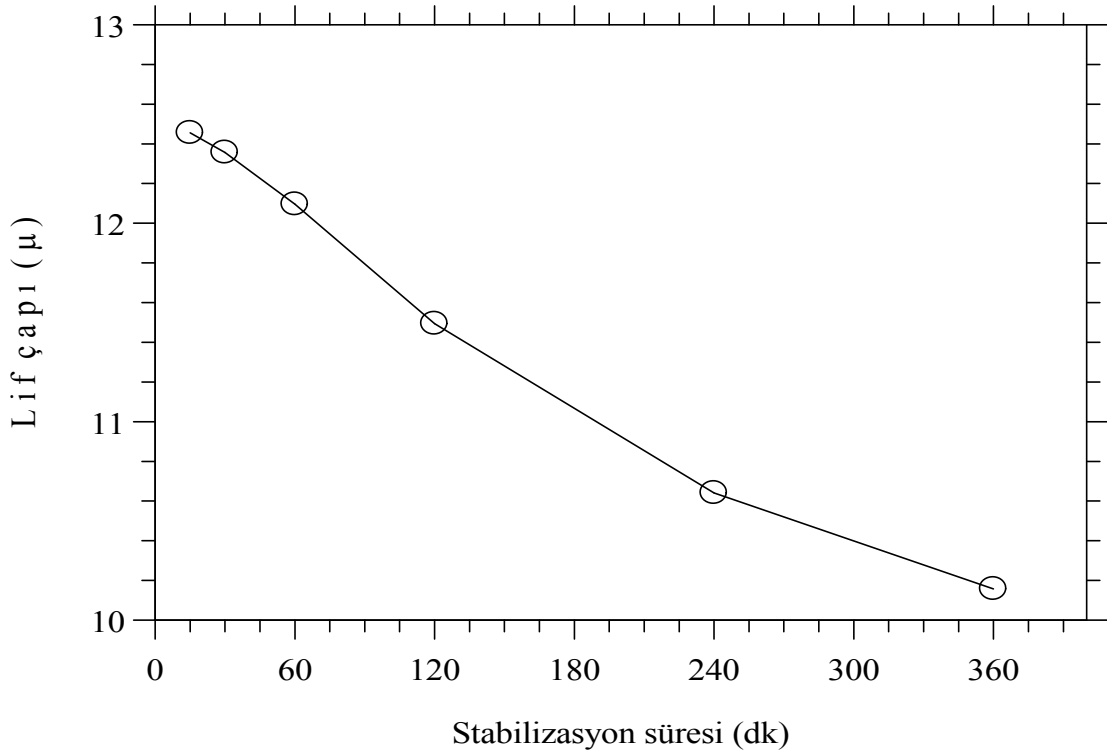
Stabilizasyon Süresi (dk)	Renk	Yakma Testi	Lif Çapı (µm)	Lif Çapı Değişimi (%)	İplik Numarası (Tex)	İplik Numarası Değişimi (%)
Ham	Beyaz	Başarısız	10,60	-	16,55	-
15	Koyu kahverengi	Başarısız	12,46	+17,46	16,91	+2,20
30	Koyu kahverengi	Başarısız	12,36	+16,53	16,57	+0,15
60	Koyu kahve-Siyah	Başarısız	12,09	+14,06	16,16	-2,33
120	Siyah	Başarısız	11,49	+8,39	15,50	-6,32
240	Siyah	Başarılı	10,64	+0,35	15,06	-8,98
360	Siyah	Başarılı	10,16	-4,22	14,39	-13,03

3.3.3.2. Lif Çapı Ölçümleri

215°C'lik ısıtma işlemler sonrasında numunelerin lif çapları stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte iplik numarası ölçümlerinde açıklanan sebeplerden dolayı azalmaktadır [83].

215°C'de farklı ısıtma sürelerinde stabilizasyon işlemine tabii tutulan numunelerin lif çaplarında ki değişim Şekil 3.42'de verilmiştir.

Başlangıçta 10,6 µm olan lif çapı yaş işlemler sonucunda emilim nedeniyle şişerek 13,07 µm kadar ulaşmıştır daha sonrada yapılan ısıtma işlemlerle beraber en son 360 dakikalık ısıtma işlem sonunda 10,16 µm kadar düşmüştür.



Şekil 3.42. % 3,3 CuCl_2 ile işlem görmüş numunelerin 215°C 'de farklı stabilizasyon sürelerinin etkisiyle lif çapında meydana gelen değişim

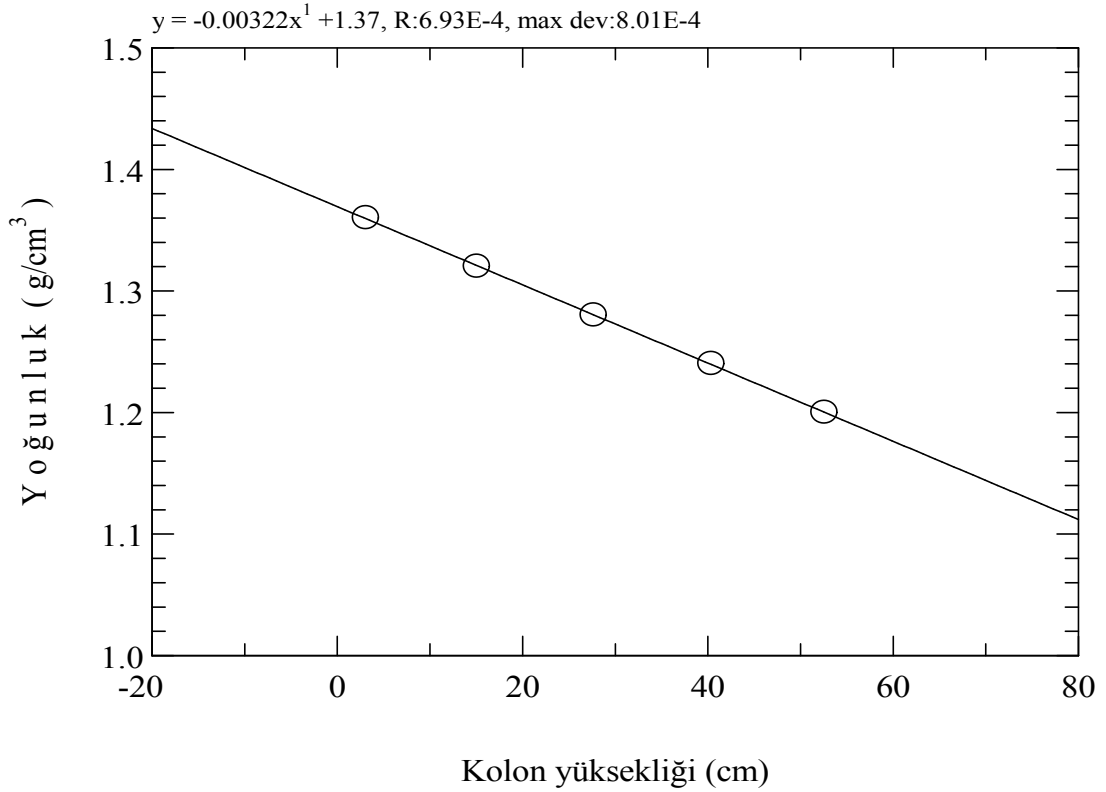
3.3.3.3. Yoğunluk Ölçümleri

% 3,3'lük bakır klorür çözeltisiyle işlem görmüş olan numunelerin yoğunluğunu hesaplama işleminde yoğunluk kolonu kullanılmıştır. Kolon izopropil alkol ve tetra klor etilen çözeltileriyle hazırlanmıştır.

215°C 'de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelerin başlangıçta yoğunluğunun tam olarak bilinmemesi nedeniyle tahmini olarak yoğunluğu 1 ile $1,5 \text{ g/cm}^3$ arasında değişen bir kolon hazırlanmıştır ve Şekil 3.43'deki kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Elde edilen bu grafik ile 215°C 'de ısıl işlem gören numunelerin her biri için yoğunluk değerleri tespit edilmiştir.

Bakır klorür ile işlem görmüş olan numunelerin yoğunluklarının hesaplanmasında her bir stabilizasyon süresine ait olan numuneler için üç adet yoğunluk değeri tespit edilmiş olup bunların ortalaması yoğunluk değerleri olarak verilmiştir.

Elde edilen tüm yoğunluk değerleri ve ortalamaları Tablo 3.14'de verilmiştir. Bütün numunelerin stabilizasyon sıcaklığı 215°C 'dir.



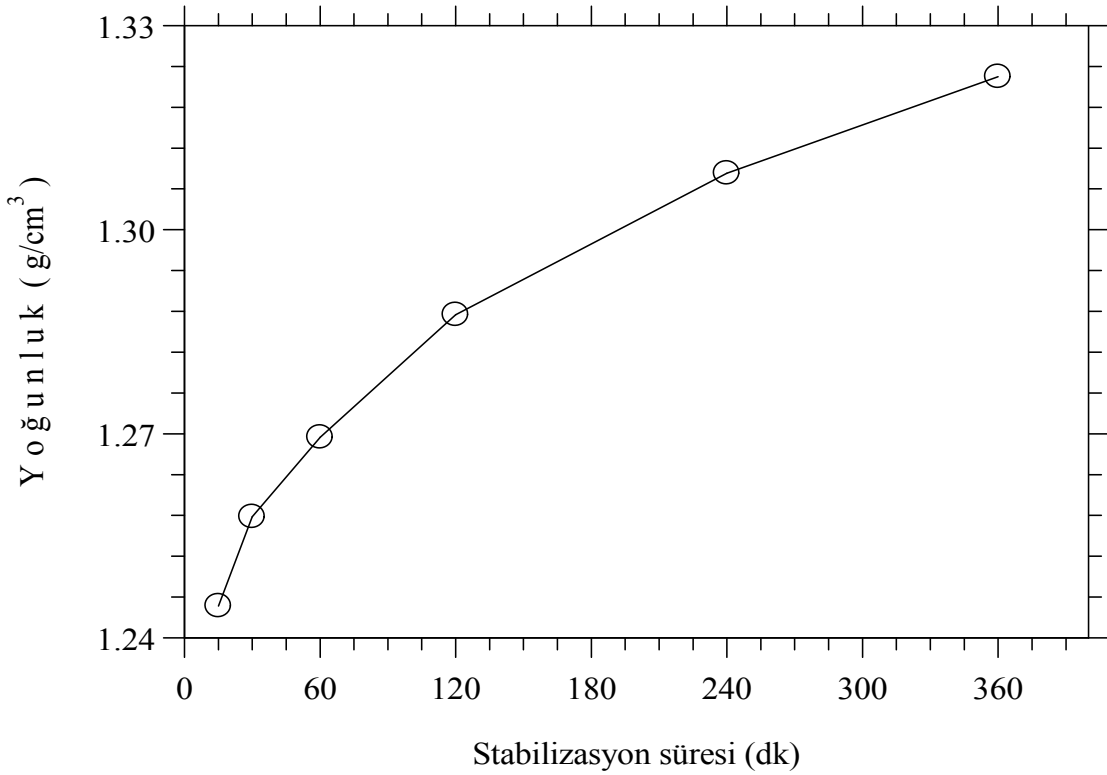
Şekil 3.43. % 3,3 CuCl₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait yoğunluk kalibrasyon grafiği

Tablo 3.14. % 3,3 CuCl₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait yoğunluk değerleri

	15 dk	30 dk	60 dk	120 dk	240 dk	360 dk
1	1,245	1,2589	1,2708	1,2856	1,3052	1,3252
2	1,2424	1,2537	1,2698	1,2872	1,3081	1,3233
3	1,2469	1,2608	1,2679	1,2898	1,3117	1,3191
X	1,2447 g/cm ³	1,2578 g/cm ³	1,2695 g/cm ³	1,2875 g/cm ³	1,3083 g/cm ³	1,3225 g/cm ³

Şekil 3.44’de 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelerin ortalama yoğunluk değerleri grafiğe dökülmüştür. Şekilden de anlaşıldığı üzere stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte yoğunluk değerleri de artmaktadır [83].

Ham naylon 66 polimerinin yoğunluğu 1,1585 g/cm³ iken stabilize olmuş naylon 66 polimerinin yoğunluk değerleri stabilizasyon sürelerinin etkisiyle 1,2447 ile 1,3225 g/cm³ arasında değişmektedir.



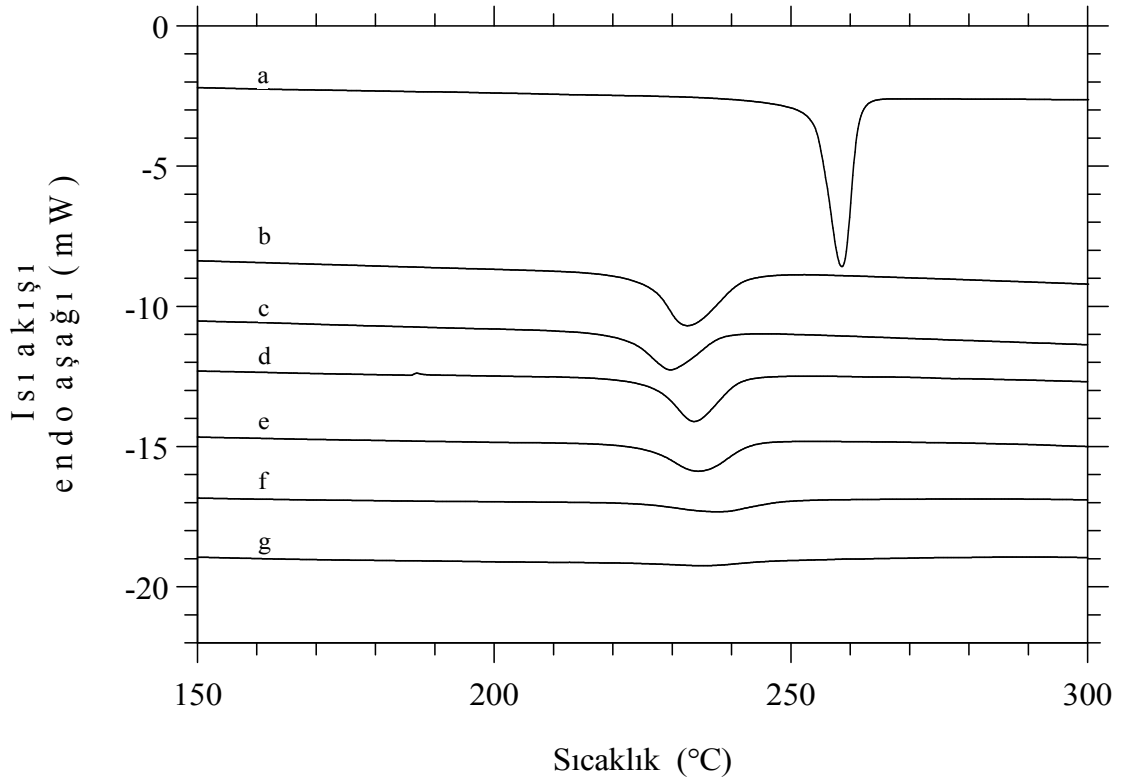
Şekil 3.44. % 3,3 CuCl_2 ile işlem görüp 215°C 'de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelerin stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak yoğunluk değerlerindeki değişim

3.3.3.4. DSC Ölçümleri

DSC tekniği sayesinde bakır klorür yaşı işleminin ham numune üzerindeki termal açıdan etkisi incelenmiştir ve termal davranışları hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

Ayrıca Tablo 3.15'de de gösterildiği gibi ham naylon 66 erime sıcaklığı 258°C iken yine artan stabilizasyon süreleriyle birlikte her bir numuneye ait erime sıcaklığı sola doğru (azalan sıcaklığa) kaymaktadır. Erime sıcaklığındaki azalma en çok 29°C 'dir.

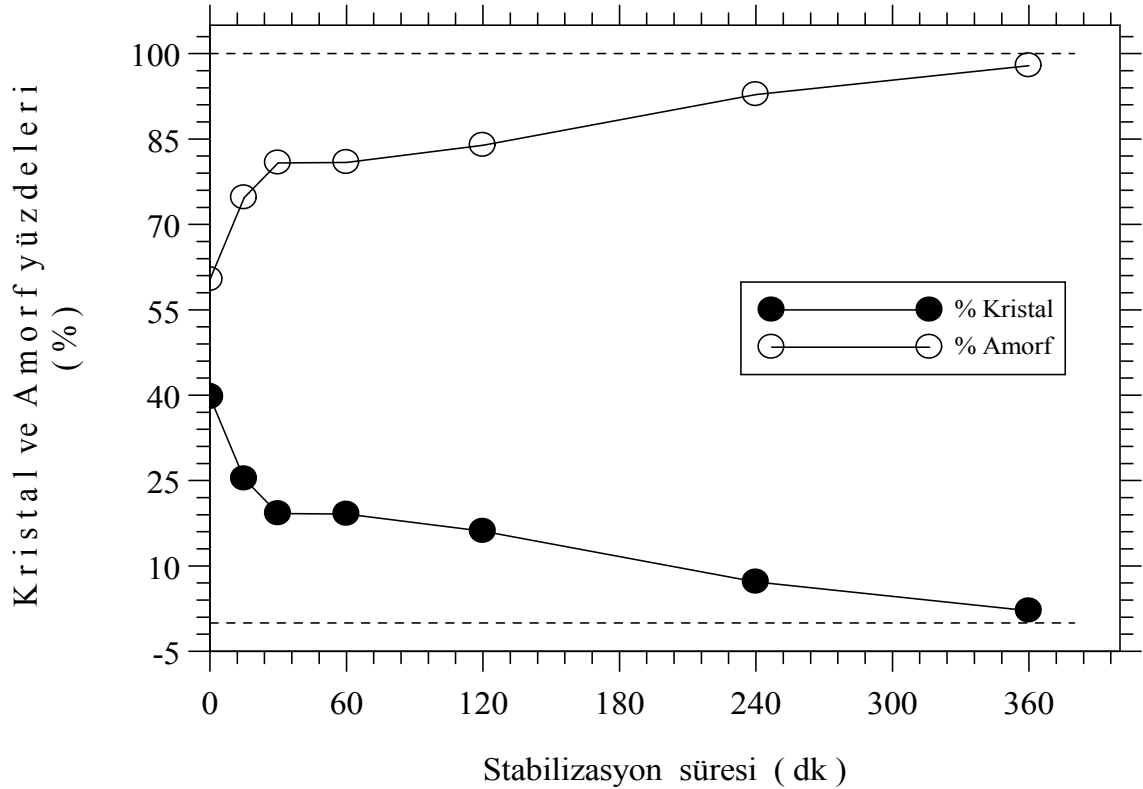
DSC termogramından da anlaşıldığı gibi stabilizasyon sürelerinin artmasıyla erime piki yavaş yavaş azalmakta ve endoterm pikler giderek yayvanlaşmaktadır [84] aynı zamanda 360 dakikalık ısıl işlem gören numuneye ait termogramda çok büyük oranda ortadan kalkmaktadır. Dolayısıyla naylon 66'nın termal stabilizasyonu sağlanmıştır diyebiliriz. DSC açısından kristallik değerlerinin hesaplanmasında denklem 3.2 kullanılmış olup naylon 66 polimerinin % 100 kristalin değeri 190 J/g olarak alınmıştır [59,60]. Ayrıca DSC stabilizasyon (dönüşüm) indeksinin hesaplanmasında ise denklem 3.3 kullanılmıştır [71-74].



Şekil 3.45. % 3,3 CuCl₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait DSC termogramı a. Ham numune; b. 215°C-15dk; c. 215°C-30dk; d. 215°C-60dk; e. 215°C-120dk; f. 215°C-240dk; g. 215°C-360 dk

Tablo 3.15. % 3,3 CuCl₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait DSC verileri

Stabilizasyon süresi (dk)	Erime sıcaklığı (°C)	Erime sıcaklık azalması (°C)	Erime entalpisi ΔH (J/g)	DSC kristalitesi (%)	DSC stabilizasyon indeksi (%)
0	258,7	0,0	75,4	39,7	0,0
15	232,6	26,1	48,0	25,3	36,3
30	229,7	29	36,4	19,2	51,7
60	233,7	25	36,3	19,1	51,8
120	234,5	24,2	30,6	16,1	59,4
240	238,1	20,6	13,6	7,2	81,9
360	235,5	23,2	3,9	2,1	94,8

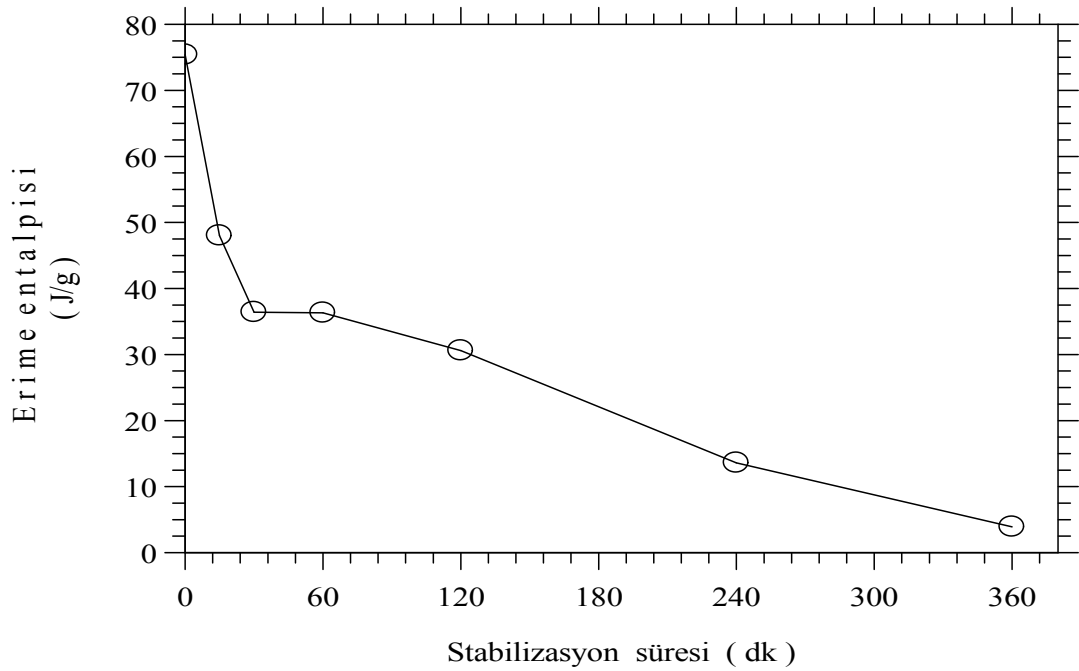


Şekil 3.46. % 3,3 CuCl_2 ile işlem görüp 215°C 'de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait kristal/amorf yapı yüzdeleri

DSC stabilizasyon indeksi ve kristalite değerleri incelendiğinde ise stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte polimer yapısının kristalliğinin azaldığını görmekteyiz bu durumda DSC stabilizasyon indeksi ise artmaktadır. Çünkü moleküler yapıda kısmi değişimler başlamıştır.

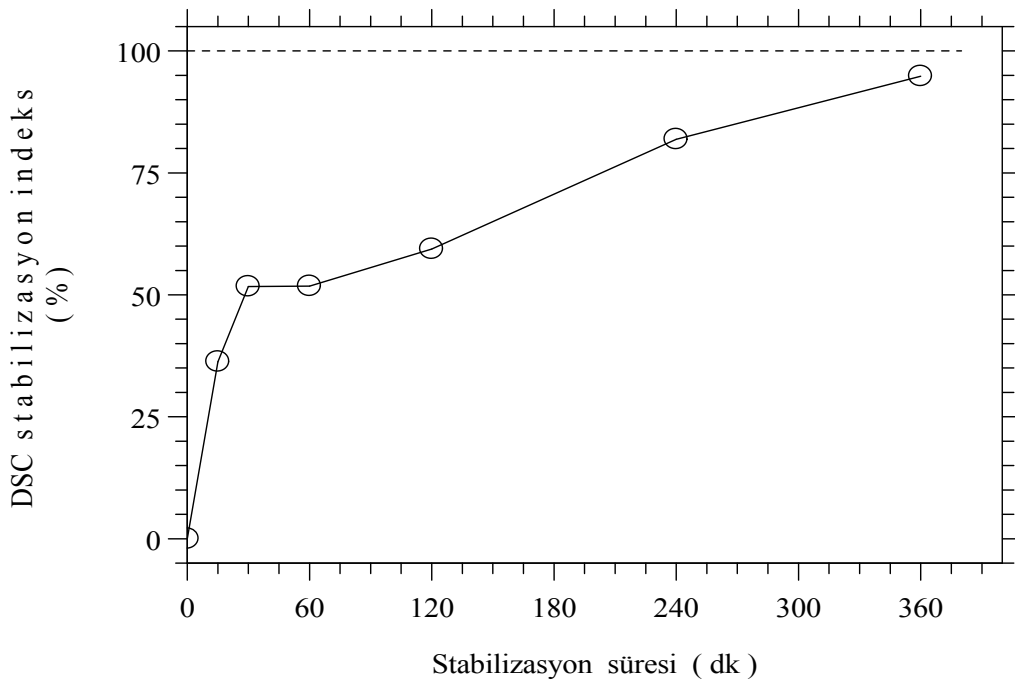
Stabilizasyon sürelerinin artmasıyla meydana gelen erime sıcaklıklarının da düşmesi bakır iyonlarının naylon 66 polimerinin amid grubuyla yapmış olduğu birleşmeden kaynaklanmaktadır. Çünkü Şekil 3.40'da ki modelleme göz önüne alındığında da polimer yapısındaki hidrojen bağlarının koptuğunu ve yerine bakır iyonlarıyla bir bağ kurulduğunu görülecektir. İşte bu durum kristal yapıyı bozmakta ve amorflaşma oranlarını arttırmaktadır.

Diğer yandan % 4 demir klorür seti ile 215°C 'de 360 dakikalık ısıl işlem sonucu erime entalpisi sıfırlanırken % 3,3 bakır klorür seti ile aynı şartlarda karşılaştırıldığında erime entalpisinin 3,9 J/g olduğu gözlenir.



Şekil 3.47. % 3,3 CuCl_2 ile işlem görüp 215°C 'de farklı sürelerde ısıtılma işlemi gören numunelere ait erime entalpisi değişimi

Yine aynı şekilde DSC verileriyle demir klorür setinde %100 stabilizasyon dönüşümü gerçekleştirilirken bakır klorür seti ile aynı şartlarda yaklaşık %95'lik bir stabilizasyon dönüşümü söz konusudur.

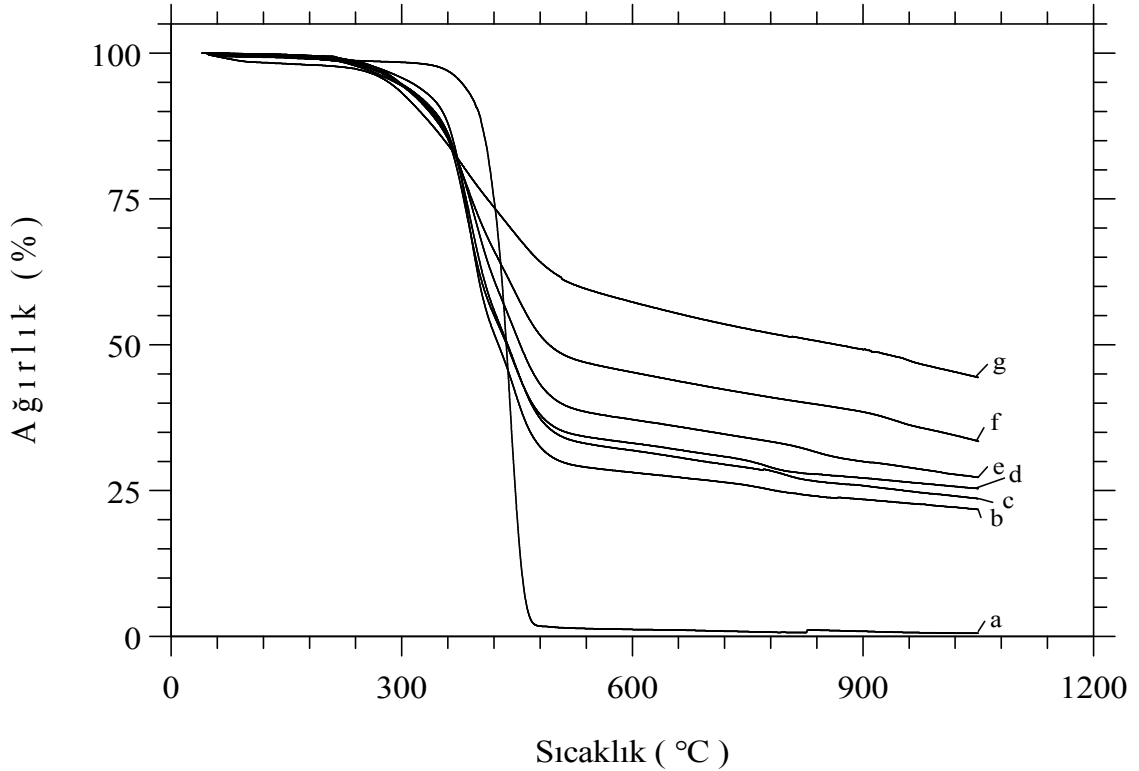


Şekil 3.48. % 3,3 CuCl_2 ile işlem görüp 215°C 'de farklı sürelerde ısıtılma işlemi gören numunelere ait DSC stabilizasyon indeksi

3.3.3.5. TGA Ölçümleri

TGA tekniği sayesinde bakır klorür yaşı işleminin ham numune üzerindeki termal açıdan etkisi incelenmiştir ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak numunelerde meydana gelen kütle kayıpları tespit edilmiştir. Ayrıca bu veriler ışığında kömürleşme verimleri de hesaplanmıştır.

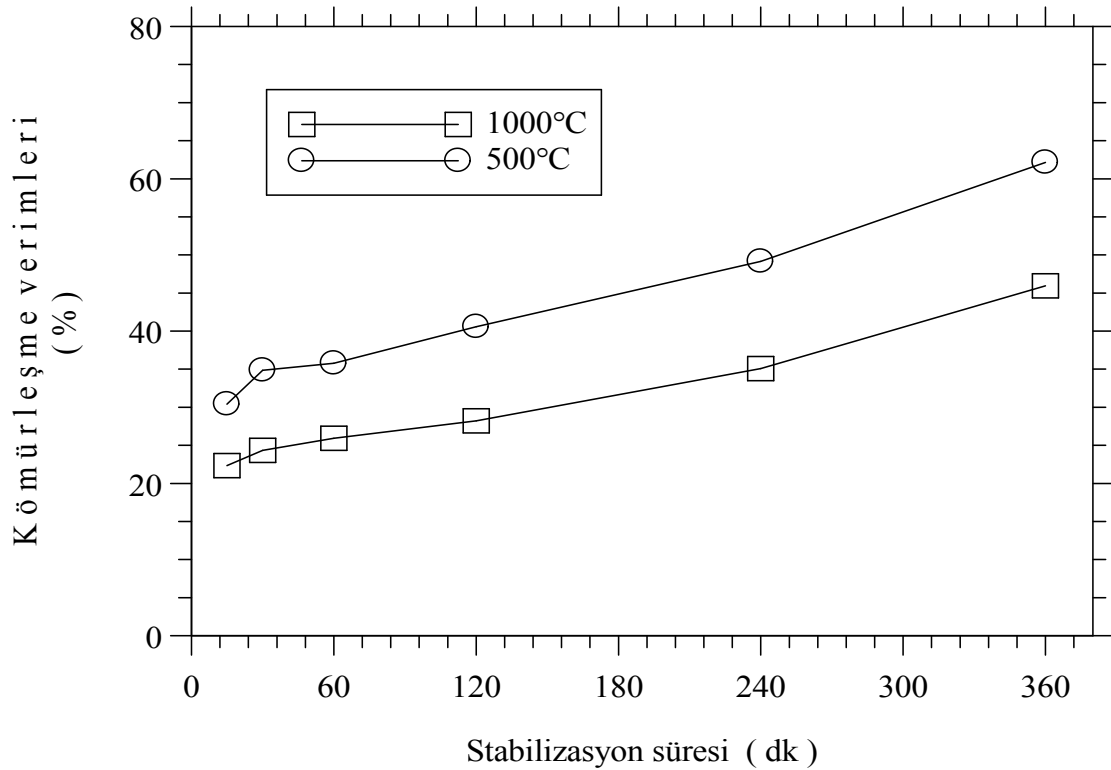
Şekil 3.49'da ki TGA termogramında da gösterildiği gibi stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte kütle kayıpları da azalmaktadır. Ham numuneye ait eğriye bakıldığında 50-350°C arasında çok fazla bir kütle kaybı söz konusu değildir. Fakat yaklaşık olarak 350°C'den sonra hızlı bir kütle kaybı başlamış olup özellikle 1100°C'de kütle kaybı % 99,35 olup geriye % 0,65'lik kısım kalmaktadır.



Şekil 3.49. %3,3 CuCl₂ ile işlem görüp 215°C'de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait TGA termogramı a. Ham numune; b. 215°C-15dk; c. 215°C-30dk; d. 215°C-60dk; e. 215°C-120dk; f. 215°C-240dk; g. 215°C-360 dk

TGA termogramı, stabilizasyon süresinin artmasıyla kütle kayıplarının azaldığını belirtmekte olup bunun yanında naylon 66 polimer zincirleri arasındaki çapraz bağların artması nedeniyle kömürleşme veriminin de arttığını göstermektedir.

Şekil 3.50 incelendiğinde 500 ve 1000°C’lerde olmak üzere iki farklı sıcaklıkta kömürleşme verimleri verilmiştir. 500°C’deki kömürleşme verimleri 1000°C’dekinden daha fazladır. 500°C’deki kömürleşme verimleri yaklaşık olarak % 30 ile % 62 arasında iken bu değerler 1000°C için yaklaşık olarak % 22 ile % 46 arasında değişim göstermektedir.



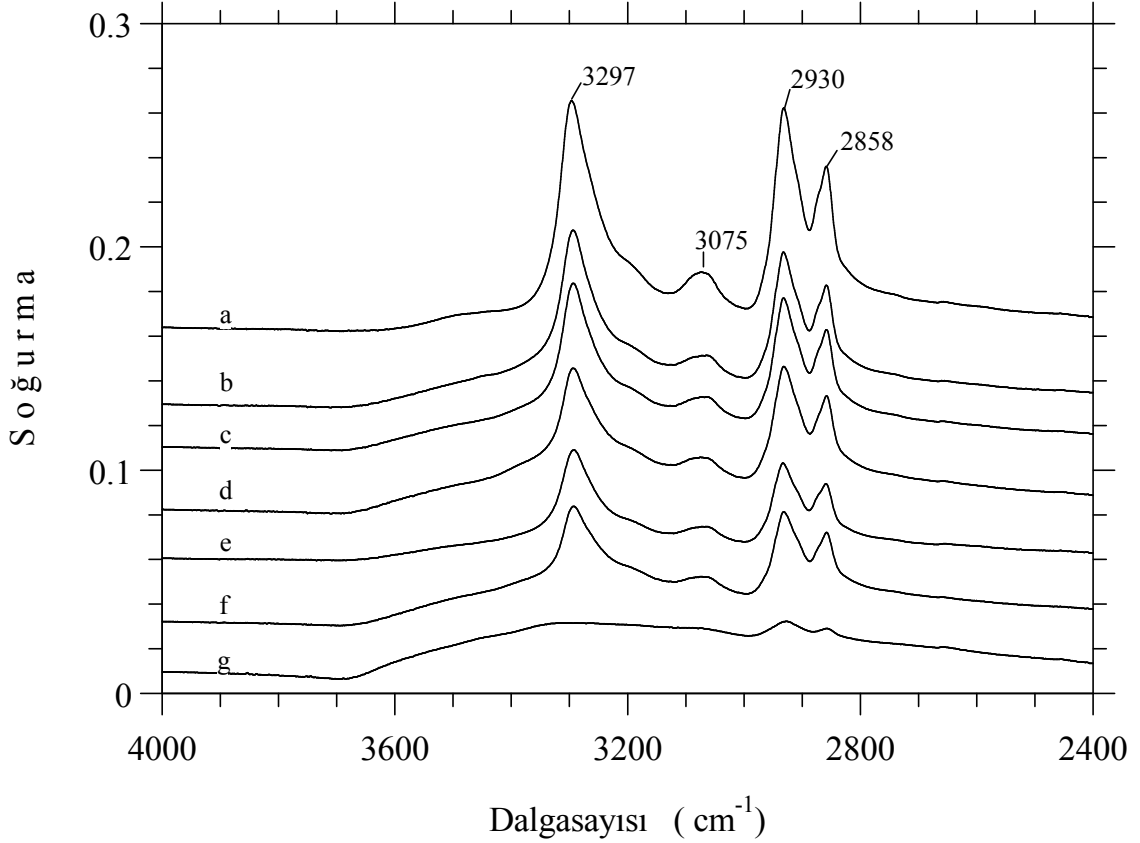
Şekil 3.50. %3,3 CuCl₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelerin kömürleşme verimleri

3.3.3.6. FT-IR Ölçümleri

Şekil 3.51’de % 3,3 CuCl₂ ile yaş işlem görüp 215°C’de ısıl işleme tabii tutulan numunelerin 4000 ile 2400 cm⁻¹ dalga sayıları arasındaki Infrared spektrumları verilmiştir.

IR spektrumlarının sayesinde stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak soğurma şiddetleri ve spektroskopik değişimler incelenmiştir. 3297 cm⁻¹ dalga sayılı soğurma piki tipik bir hidrojen bağlı N-H gerilmesidir. Bilindiği üzere naylon 66 polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağları amid gruplarıyla bağlantılı şekildedir. 3297 cm⁻¹ dalga sayısından sonra spektrumda bir soğurma piki olmaması ise yapıda serbest halde olan N-H gerilmelerin neredeyse olmadığını göstermektedir.

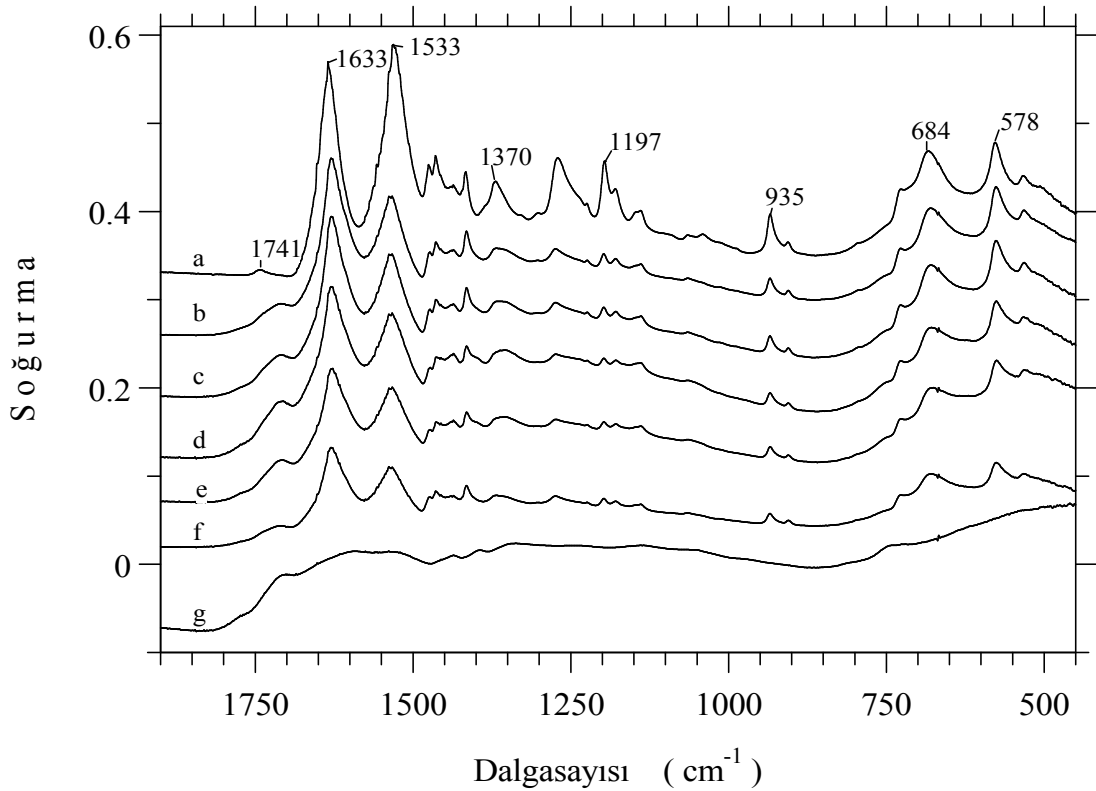
Bu durum polimer yapısının tamamına yakınının hidrojen bağlarıyla bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.51. % 3,3 CuCl₂ ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıtılma gören numunelere ait IR spektrumu (4000-2400 cm⁻¹) a. Ham numune; b. 215°C-15dk; c. 215°C-30dk; d. 215°C-60dk; e. 215°C-120dk; f. 215°C-240dk; g. 215°C-360 dk

Şekil 3.52’de % 3,3 CuCl₂ ile yaş işlem görüp 215°C’de ısıtılma tabii tutulan numunelerin 1900 ile 450 cm⁻¹ dalga sayıları arasındaki Infrared spektrumları verilmiştir.

Şekil 3.40’da bulunan modelleme bakır iyonlarıyla naylon 66 polimer zincirleri arasındaki koordinasyon bağı göstermektedir. Burada bakır iyonları amid grubunun karbonil (C=O) oksijen atomuyla bağ kurmuştur. Dolayısıyla hidrojen bağları yavaş yavaş azalmaktadır ve bu durum IR spektrumlarına özellikle 3600-3400 cm⁻¹ dalga sayıları arasındaki bölgede geniş serbest halde bulunan N-H gerilme bandı olarak yansımaktadır.



Şekil 3.52. % 3,3 CuCl_2 ile işlem görüp 215°C 'de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait IR spektrumu ($1900\text{-}450\text{ cm}^{-1}$) a. Ham numune; b. 215°C -15dk; c. 215°C -30dk; d. 215°C -60dk; e. 215°C -120dk; f. 215°C -240dk; g. 215°C -360 dk

Şekil 3.51'de ki soğurma piklerinin şiddetleri stabilizasyon işlemiyle birlikte azalma eğilimi içerisindedir ve özellikle 360 dakika ısıl işlem gören numunenin pik şiddetleri belirli bölgelerde tamamen ortadan kalkmıştır. 2930 ve 2858 cm^{-1} dalga sayısındaki metilen (CH_2) gruplarına ait olan soğurma pikleri stabilizasyon süresinin artmasıyla azalmaktadır ve tamamen ortadan kalkmamış olmakla birlikte en az pik şiddeti altı saatlik ısıl işlem sonucunda elde edilmiştir.

Bu durum ise tüm hidrojen atomlarının polimer yapısından uzaklaşmadığını fakat özellikle altı saatlik numunede çok az sayıda kaldığını göstermektedir. Bunun yanında pik şiddetlerinde ki azalma da, stabilizasyon işlemiyle beraber de-hidrojenasyon prosesinin gerçekleştiğini göstermektedir.

Muhtemelen yapıdan uzaklaşan hidrojen atomları su buharı (H_2O) olarak yapıdan uzaklaşmaktadır bu durum zaten iplik numarasındaki ve lif çaplarındaki azalmayı da destekler niteliktedir.

Şekil 3.52’de 1900 ile 450 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki bölgeyi içeren IR spektrumunda pek çok soğurma piki gözükmemektedir. Stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte oksidasyon işlemi de arttığı için özellikle 1715 cm^{-1} frekanslı bölgede sürenin artmasıyla daha belirgin bir hal alan C=O gerilmesi meydana gelmiştir.

1633 cm^{-1} frekanslı soğurma piki amid I olarak adlandırılır ve karbonil (C=O) gerilmesine aittir. 1533 cm^{-1} frekanslı soğurma piki ise amid II bandı olarak adlandırılır ve literatürde N-H düzlem içi eğilmesi, C-N ve C-C gerilmeleri olarak geçer [61-65]. Yine aynı şekilde bu soğurma pikleri de stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte azalma eğilimi içerisinde olup altı saatlik stabilizasyon işlemi ile tamamen ortadan kalkmıştır.

1500 cm^{-1} frekanslı bölgeden sonraki soğurma pikleri naylon 66 parmak izi bölgesine aittir ve yine bu bölgede de stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte pik şiddetlerindeki azalma gözle görülür derecededir.

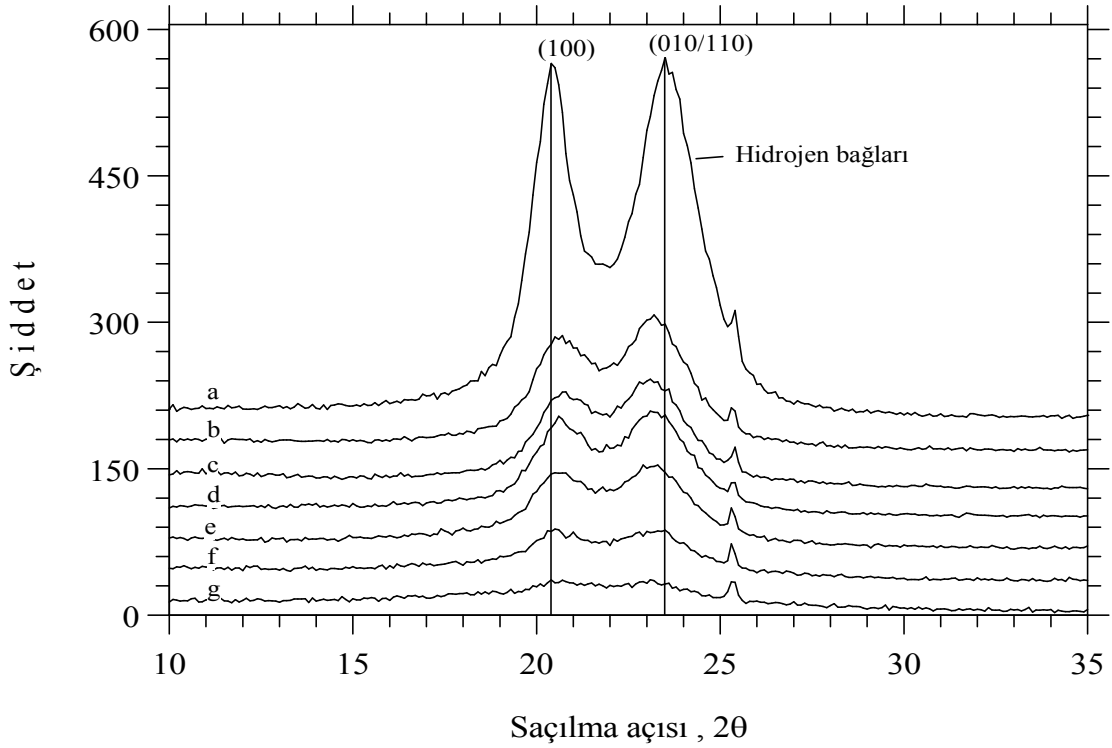
3.3.3.7. XRD Ölçümleri

Yapılan XRD ölçümleri sayesinde ham naylon 66 kristal yapısındaki değişimler ve aynı zamanda kimyasal işlemlerde kullanılan bakır klorürün termal stabilizasyona olan etkisi incelenmiştir.

Şekil 3.53’de ki difraktogram da gösteriyor ki, naylon 66 kristal yapısı stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte azalmaktadır. Özellikle 215°C’de 15 dakikalık ısı işlemi ile beraber pik yüksekliklerinde çok büyük oranda azalma gözlenmiştir ve 215°C’de 360 dakikalık ısı işlemi ile kristal yapı tamamen olmasa da neredeyse yok olmuştur. Yani kristal yapının ortadan kalkmasıyla elde edilen numuneler amorflaşma eğilimindedirler.

XRD testleri, naylon 66 polimer zincirleri arasında yoğun halde bulunan hidrojen bağlarının kopmasıyla kristal yapının ortadan kalktığını göstermiştir.

Bakır klorür ile kimyasal ön işlem görmüş numunelerin de böylece termal kararlılık açısından yararlı olduğunu ispatlamış olmanın yanı sıra naylon 66 polimerinin kimyasal ve fiziksel yapısında meydana getirdiği değişimlerde incelenmiş olmuştur.



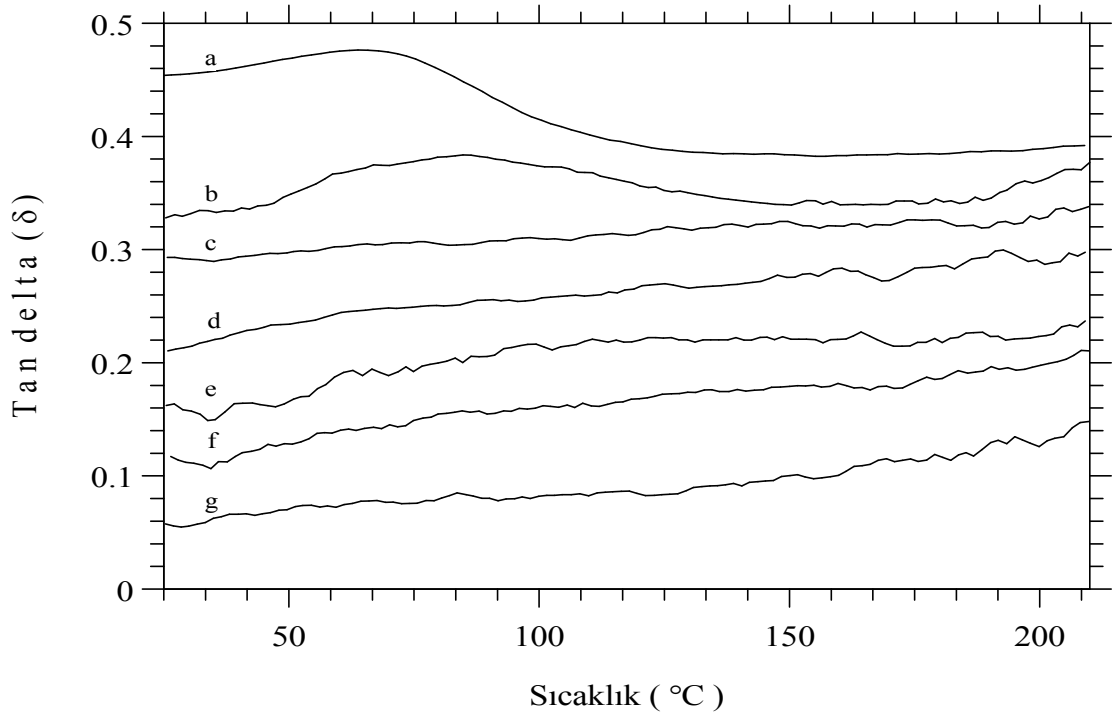
Şekil 3.53. %3,3 CuCl_2 ile işlem görüp 215°C 'de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait X-ray difraktogramı a. Ham numune; b. 215°C -15dk; c. 215°C -30dk; d. 215°C -60dk; e. 215°C -120dk; f. 215°C -240dk; g. 215°C -360 dk

3.3.3.8. DMA Ölçümleri

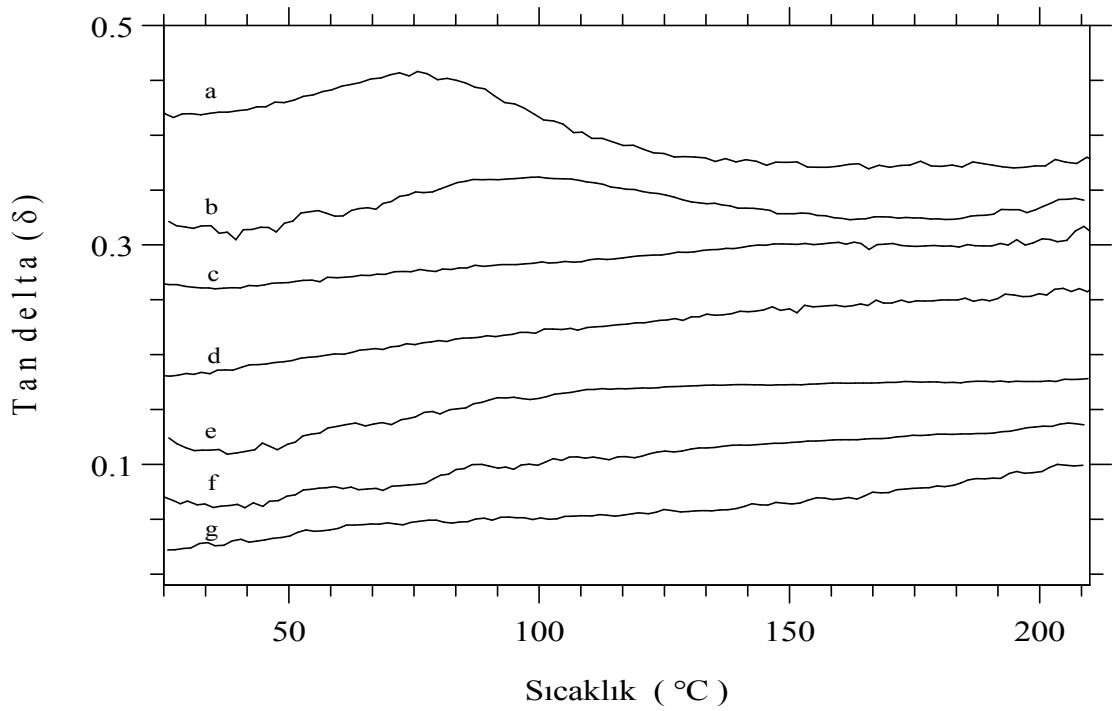
Yapılan testler için 0.1, 1 ve 10 hertz olmak üzere üç farklı frekans belirlenmiştir.

0.1, 1 ve 10 hertz'lük frekansların kullanılması sonucu elde edilen tan delta (δ) eğrileri sırasıyla Şekil 3.54, 3.55 ve 3.56'daki grafiklerde verilmiştir. Öncelikli olarak grafikler incelendiğinde ilk göze çarpan frekansın artmasıyla birlikte titreşimin de arttığının gözlemlenmesidir. Bunun yanında da frekansın 0.1 hertz'den 10 hertz'e çıkmasıyla camsı geçiş sıcaklığı da artmıştır.

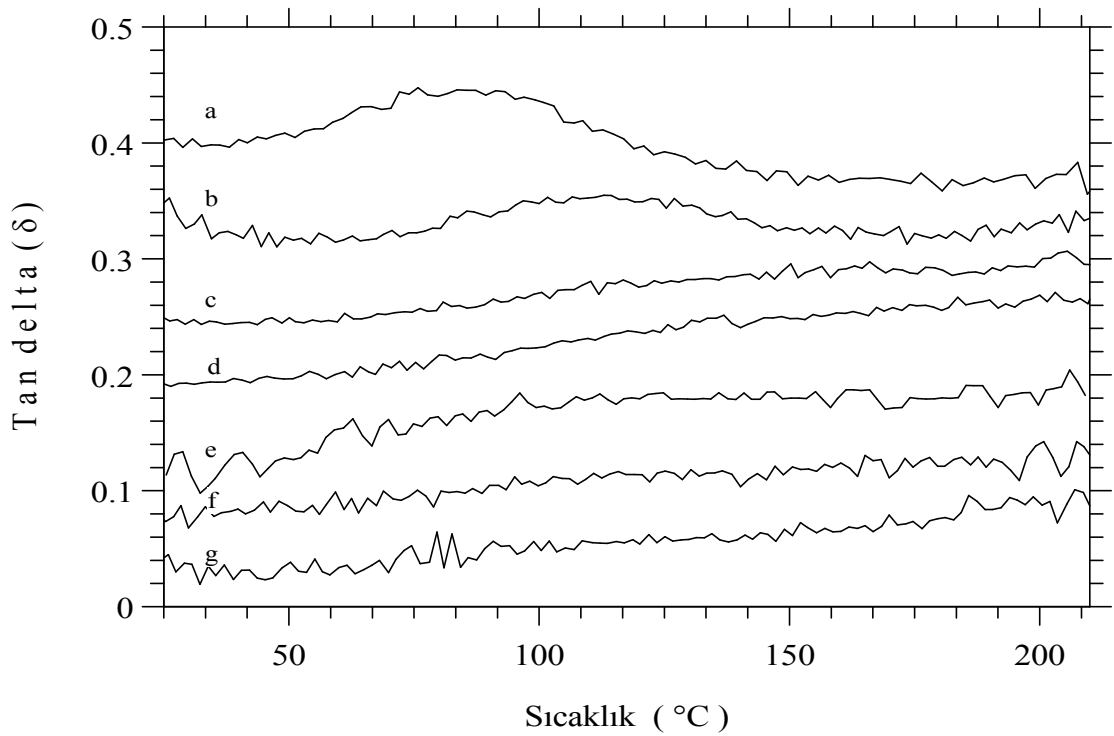
Her bir frekans için elde edilen grafikler incelendiğinde, 215°C 'de 15 dakika ısıl işlem gören numunede camsı geçiş noktası gözlenirken diğer ısıl işlem gören numunelerde T_g yok olmuştur. Özellikle test aşamasında kullanılan frekansın artmasıyla camsı geçiş sıcaklıklarındaki artış gözle görülür niteliktedir. Bunun yanında stabilizasyon süresinin artmasıyla da aynı şekilde camsı geçiş sıcaklığı 15 dakikalık ısıl işlem gören numuneye kadar artış göstermektedir [86] sonra ise camsı geçiş gözlenmemektedir.



Şekil 3.54. % 3,3 CuCl_2 ile işlem görüp 215°C 'de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait DMA grafiği (Tan δ - 0.1 hertz) a. Ham numune; b. 215°C -15dk; c. 215°C -30dk; d. 215°C -60dk; e. 215°C -120dk; f. 215°C -240dk; g. 215°C -360 dk

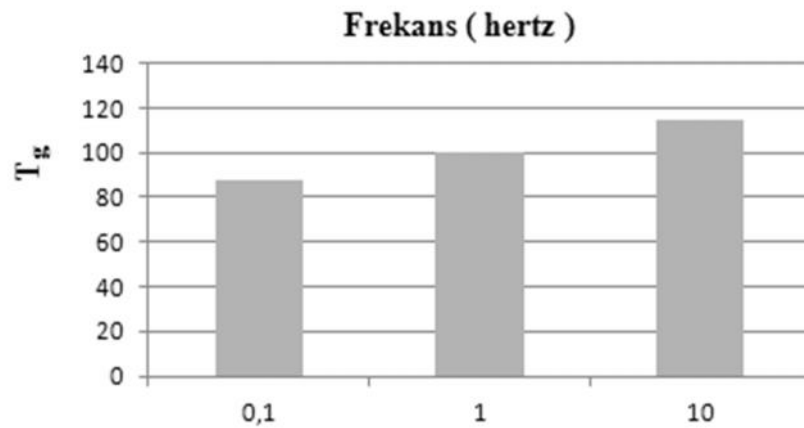


Şekil 3.55. % 3,3 CuCl_2 ile işlem görüp 215°C 'de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait DMA grafiği (Tan δ - 1 hertz) a. Ham numune; b. 215°C -15dk; c. 215°C -30dk; d. 215°C -60dk; e. 215°C -120dk; f. 215°C -240dk; g. 215°C -360 dk



Şekil 3.56. % 3,3 CuCl_2 ile işlem görüp 215°C’de farklı sürelerde ısıl işlem gören numunelere ait DMA grafiği (Tan δ - 10 hertz) a. Ham numune; b. 215°C-15dk; c. 215°C-30dk; d. 215°C-60dk; e. 215°C-120dk; f. 215°C-240dk; g. 215°C-360 dk

215°C’de 15 dakikalık ısıl işlem gören numune dışındaki diğer numunelerde T_g gözlenmemesinin nedeni ise, naylon 66 polimerine emdirilen bakır klorür molekülünün polimerde çapraz bağlanmalar oluşturmasıdır. Çapraz bağlar oluşmasıyla birlikte polimer zincir hareketleri kısıtlanmakta ve neticesinde T_g gözlenmemektedir.



Şekil 3.57. % 3,3 CuCl_2 ile işlem görüp 215°C’de 15 dakika ısıl işlem gören numunenin camsı geçiş sıcaklıkları

3. bölüm ile ilgili tablolar;

Tablo 3.16. 90°C’de % 0,5 FeCl₃ çözeltisinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak % kütle artışı

SÜRE (dk)	UZUNLUK (yarda)	AĞIRLIK (gram)	TEX	DEĞİŞİM	% DEĞİŞİM
0	50	0,7567	16,55	+0,004	0,024
30	68	1,0305	16,57	+0,027	0,163
60	65	0,989	16,64	+0,093	0,562
90	61	0,9288	16,65	+0,105	0,634
120	58	0,8898	16,78	+0,231	1,396
HAM			16,55		

Tablo 3.17. 90°C’de % 0,75 FeCl₃ çözeltisinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak % kütle artışı

SÜRE (dk)	UZUNLUK (yarda)	AĞIRLIK (gram)	TEX	DEĞİŞİM	% DEĞİŞİM
0	50	0,7585	16,59	+0,044	0,266
30	61	0,928	16,64	+0,094	0,568
60	54	0,8293	16,80	+0,254	1,535
90	42	0,6516	16,96	+0,414	2,502
120	63	0,9821	17,05	+0,504	3,046
HAM			16,55		

Tablo 3.18. 90°C’de % 1 FeCl₃ çözeltisinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak % kütle artışı

SÜRE (dk)	UZUNLUK (yarda)	AĞIRLIK (gram)	TEX	DEĞİŞİM	% DEĞİŞİM
0	38	0,5823	16,75	+0,204	1,233
30	38	0,5845	16,82	+0,274	1,656
60	48	0,7413	16,89	+0,344	2,079
90	41	0,6435	17,16	+0,614	3,711
120	41	0,6453	17,21	+0,664	4,013
HAM			16,55		

Tablo 3.19. 90°C’de % 2 FeCl₃ çözeltilisinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak % kütle artışı

SÜRE (dk)	UZUNLUK (yarda)	AĞIRLIK (gram)	TEX	DEĞİŞİM	% DEĞİŞİM
0	50	0,7677	16,79	+0,244	1,474
30	50	0,7703	16,85	+0,304	1,837
60	50	0,7777	17,01	+0,464	2,804
90	50	0,7858	17,19	+0,644	3,892
120	50	0,7905	17,29	+0,744	4,496
HAM			16,55		

Tablo 3.20. 90°C’de % 3 FeCl₃ çözeltilisinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak % kütle artışı

SÜRE (dk)	UZUNLUK (yarda)	AĞIRLIK (gram)	TEX	DEĞİŞİM	% DEĞİŞİM
0	50	0,7751	16,95	+0,404	2,442
30	50	0,7896	17,27	+0,724	4,376
60	50	0,7977	17,44	+0,894	5,403
90	50	0,8063	17,64	+1,094	6,612
120	50	0,8094	17,70	+1,154	6,974
HAM			16,55		

Tablo 3.21. 90°C’de % 4 FeCl₃ çözeltilisinde işlem gören ipliklerin yaş işlem süresine bağlı olarak % kütle artışı

SÜRE (dk)	UZUNLUK (yarda)	AĞIRLIK (gram)	TEX	DEĞİŞİM	% DEĞİŞİM
0	50	0,7956	17,40	+0,854	5,161
30	50	0,8065	17,64	+1,094	6,611
60	50	0,8125	17,77	+1,224	7,397
90	50	0,8153	17,83	+1,284	7,76
120	50	0,817	17,87	+1,324	8,002
HAM			16,55		

Tablo 3.22. 215 °C 'de 15 dakika ısıtıl işlem gören numunelerin lif çapı verileri (%4 FeCl₃)

ÖLÇÜM NO	1. NUMUNE	2. NUMUNE	3. NUMUNE	4. NUMUNE	5. NUMUNE	
1	12,09	12,24	12,09	11,49	12,99	
2	11,49	12,09	11,79	11,49	12,84	
3	11,34	12,09	12,09	11,94	12,69	
4	11,34	12,09	12,09	11,49	12,84	
5	11,94	12,24	12,24	11,94	12,84	
6	11,64	12,39	11,94	11,79	12,84	
7	11,79	12,54	11,94	11,34	12,84	
8	11,49	12,09	12,09	11,49	12,99	
9	11,49	12,39	12,24	11,64	13,13	
10	11,64	12,24	12,39	11,34	12,69	
11	11,64	12,09	12,09	11,49	13,14	
12	11,79	12,09	12,09	11,34	12,54	
13	12,24	12,39	12,09	11,34	12,84	
14	12,24	12,54	12,24	11,34	12,69	
15	11,79	12,69	12,24	11,19	12,54	
16	11,79	12,54	12,09	11,34	12,54	
17	11,94	11,94	11,79	11,49	12,69	
18	11,94	12,09	11,79	11,34	12,39	
19	11,79	11,94	11,94	11,49	12,39	
20	12,09	11,94	12,09	11,94	12,54	
X	11,78	12,23	12,07	11,51	12,75	
S	0,27	0,23	0,16	0,22	0,22	
Std. S. Ort.						0,22
Genel Ort.						12,06 µm

Tablo 3.23. 215 °C 'de 30 dakika ısıtıl işlem gören numunelerin lif çapı verileri (%4 FeCl₃)

ÖLÇÜM NO	1. NUMUNE	2. NUMUNE	3. NUMUNE	4. NUMUNE	5. NUMUNE
1	11,49	12,84	11,79	11,49	11,94
2	11,34	12,54	11,79	11,19	12,24
3	11,49	12,54	12,09	11,34	12,39
4	11,34	12,69	11,79	11,49	12,24
5	11,34	12,84	11,79	11,34	12,39
6	11,94	12,99	11,94	11,49	12,24
7	11,49	12,69	12,09	11,34	12,24
8	11,34	12,99	11,94	11,34	12,39
9	11,34	12,99	11,49	11,49	12,09
10	11,49	12,84	11,94	11,94	12,09
11	11,34	13,14	11,94	11,79	11,94
12	11,20	12,69	11,79	11,79	11,94
13	11,34	13,13	11,94	11,94	11,94
14	11,64	12,39	11,79	11,79	11,94
15	11,64	12,09	11,94	11,94	11,94
16	11,49	12,39	11,79	12,24	11,79
17	11,64	12,54	12,39	11,79	12,09
18	11,49	12,39	12,54	11,94	12,24
19	11,64	12,09	11,79	12,39	12,24
20	11,49	12,24	12,09	12,24	12,24
X	11,47	12,65	11,93	11,71	12,12
S	0,16	0,32	0,23	0,34	0,18
Std. S. Ort.					0,25
Genel Ort.					11,98 µm

Tablo 3.24. 215 °C 'de 60 dakika ısıl işlem gören numunelerin lif çapı verileri (%4 FeCl₃)

ÖLÇÜM NO	1. NUMUNE	2. NUMUNE	3. NUMUNE	4. NUMUNE	5. NUMUNE	
1	11,94	11,49	12,09	12,24	12,24	
2	11,64	11,64	11,79	11,79	11,94	
3	11,49	11,64	11,79	11,79	12,09	
4	11,34	11,49	12,24	11,49	11,94	
5	11,49	11,34	12,09	11,94	12,54	
6	11,34	11,64	12,09	11,79	12,09	
7	11,49	11,20	12,84	11,34	11,79	
8	11,64	10,90	12,54	11,79	11,94	
9	11,49	10,90	12,99	11,34	12,10	
10	11,34	11,34	12,84	11,34	11,79	
11	11,79	10,90	12,54	11,19	11,64	
12	11,34	10,30	12,69	11,20	11,94	
13	11,64	10,60	12,69	11,49	11,94	
14	11,64	10,60	12,39	11,49	11,94	
15	11,64	10,15	12,84	11,49	12,09	
16	11,79	10,45	12,54	11,34	12,39	
17	11,34	10,15	12,69	11,34	12,24	
18	11,49	10,15	12,39	11,49	12,54	
19	11,20	10,60	12,39	11,64	12,69	
20	11,49	10,45	12,69	11,64	12,39	
X	11,52	10,89	12,45	11,55	12,11	
S	0,18	0,53	0,34	0,26	0,28	
Std. S. Ort.						0,32
Genel Ort.						11,71 µm

Tablo 3.25. 215 °C 'de 120 dakika ısıl işlem gören numunelerin lif çapı verileri (%4 FeCl₃)

ÖLÇÜM NO	1. NUMUNE	2. NUMUNE	3. NUMUNE	4. NUMUNE	5. NUMUNE
1	10,30	11,49	11,49	10,6	10,90
2	10,30	11,34	11,94	10,3	10,90
3	11,05	11,79	11,65	10,75	10,60
4	11,04	11,79	11,79	10,90	10,60
5	11,34	12,09	11,79	10,60	10,45
6	11,20	11,94	12,09	10,75	10,75
7	11,34	11,64	11,49	10,90	10,60
8	11,04	11,94	11,79	10,60	10,30
9	11,20	11,94	11,49	10,90	10,90
10	11,05	12,24	11,49	10,60	10,75
11	11,20	12,24	11,49	10,60	10,45
12	11,19	11,64	11,94	10,30	10,90
13	11,20	11,94	11,79	11,04	11,05
14	11,79	11,94	11,64	11,04	11,05
15	11,79	11,79	11,64	11,04	10,90
16	11,94	11,94	11,79	11,49	10,90
17	12,09	11,65	11,34	11,34	10,90
18	11,94	12,24	11,34	11,50	11,05
19	12,09	11,94	11,64	11,35	11,19
20	11,49	11,64	11,79	10,90	11,04
X	11,32	11,85	11,67	10,87	10,80
S	0,50	0,24	0,20	0,35	0,23
Std. S. Ort.					0,31
Genel Ort.					11,30 µm

Tablo 3.26. 215 °C 'de 240 dakika ısıl işlem gören numunelerin lif çapı verileri (%4 FeCl₃)

ÖLÇÜM NO	1. NUMUNE	2. NUMUNE	3. NUMUNE	4. NUMUNE	5. NUMUNE
1	10,45	9,85	11,64	11,04	10,45
2	11,05	9,70	11,49	11,05	10,30
3	10,75	9,25	11,49	11,34	10,75
4	10,75	9,11	11,64	11,19	10,30
5	10,75	9,25	11,94	11,20	10,15
6	11,05	9,40	11,79	11,05	10,15
7	10,90	9,40	11,64	11,34	10,60
8	10,75	9,40	11,34	11,05	10,45
9	10,90	9,40	11,05	11,64	10,60
10	10,75	9,25	10,75	11,49	10,45
11	10,90	9,40	11,20	11,64	10,45
12	10,30	9,55	11,34	11,34	10,15
13	10,75	9,40	11,04	11,49	10,15
14	10,75	9,55	11,49	11,04	9,85
15	10,75	9,40	11,34	11,20	10,00
16	10,30	9,85	11,20	11,64	10,15
17	10,75	9,70	10,90	11,79	9,70
18	10,30	9,85	10,60	11,49	9,70
19	10,45	10,30	10,60	11,79	10,00
20	9,85	10,30	11,19	11,79	10,00
X	10,66	9,56	11,28	11,38	10,21
S	0,29	0,32	0,37	0,27	0,29
Std. S. Ort.					0,31
Genel Ort.					10,62 µm

Tablo 3.27. 215 °C 'de 360 dakika ısıl işlem gören numunelerin lif çapı verileri (%4 FeCl₃)

ÖLÇÜM NO	1. NUMUNE	2. NUMUNE	3. NUMUNE	4. NUMUNE	5. NUMUNE
1	10,15	9,70	10,60	10,45	9,25
2	9,71	9,85	10,90	10,60	9,25
3	10,00	9,85	10,90	10,75	9,25
4	10,30	9,70	10,75	10,15	9,40
5	10,00	9,70	10,90	10,30	9,55
6	10,00	9,85	10,75	10,45	9,55
7	10,15	9,85	10,75	10,15	9,26
8	10,15	9,85	10,60	10,45	9,25
9	10,30	10,00	10,75	10,45	9,55
10	10,15	9,70	11,05	10,45	9,40
11	10,30	9,85	11,19	10,30	9,55
12	10,30	9,85	10,90	10,60	9,55
13	10,15	9,70	10,90	10,30	9,25
14	10,00	9,55	10,75	10,30	9,25
15	10,00	9,70	10,90	10,45	9,40
16	10,15	9,70	11,05	10,30	9,70
17	10,00	9,55	11,04	10,45	9,70
18	10,30	9,40	10,90	10,30	9,85
19	10,45	9,40	10,60	10,30	10,00
20	10,15	9,55	10,75	10,45	10,30
X	10,13	9,71	10,84	10,39	9,51
S	0,16	0,16	0,16	0,14	0,28
Std. S. Ort.					0,18
Genel Ort.					10,12 µm

Tablo 3.28. 215 °C 'de 15 dakika ısıtıl işlem gören numunelerin lif çapı verileri
(%3,3 CuCl₂)

ÖLÇÜM NO	1. NUMUNE	2. NUMUNE	3. NUMUNE	4. NUMUNE	5. NUMUNE	
1	12,15	12,65	12,36	12,44	12,36	
2	12,09	12,84	12,25	12,44	12,36	
3	12,09	12,69	12,45	12,36	12,05	
4	12,09	12,84	12,45	12,36	12,24	
5	12,24	12,98	12,24	12,36	12,24	
6	12,46	12,86	12,36	12,45	12,24	
7	12,15	12,84	12,36	12,36	12,15	
8	12,15	12,99	12,44	12,36	12,45	
9	12,44	12,86	12,48	12,34	12,45	
10	12,24	12,86	12,56	12,34	12,56	
11	12,09	12,99	12,56	12,25	12,75	
12	12,09	12,54	12,15	12,21	12,88	
13	12,39	12,84	12,25	12,21	12,88	
14	12,54	12,69	12,24	12,15	12,85	
15	12,45	12,54	12,24	12,36	12,84	
16	12,54	12,86	12,44	12,36	12,99	
17	11,94	12,86	12,44	12,45	12,78	
18	12,09	12,99	12,35	12,36	12,55	
19	11,94	12,99	12,25	12,36	12,54	
20	12,04	12,99	12,25	12,45	12,44	
X	12,21	12,83	12,35	12,34	12,53	
S	0,19	0,14	0,11	0,08	0,27	
Std. S. Ort.						0,16
Genel Ort.						12,45 µm

Tablo 3.29. 215 °C 'de 30 dakika ısıtıl işlem gören numunelerin lif çapı verileri
(%3,3 CuCl₂)

ÖLÇÜM NO	1. NUMUNE	2. NUMUNE	3. NUMUNE	4. NUMUNE	5. NUMUNE
1	12,15	12,44	12,05	12,44	12,58
2	12,25	12,36	12,04	12,45	12,45
3	12,05	12,48	12,09	12,55	12,39
4	12,15	12,55	12,46	12,56	12,24
5	12,24	12,48	12,15	12,46	12,39
6	12,21	12,65	12,25	12,36	12,24
7	12,36	12,69	12,09	12,15	12,24
8	12,36	12,85	12,15	12,05	12,39
9	12,45	12,75	12,15	12,04	12,44
10	12,54	12,55	12,15	12,36	12,45
11	12,48	12,48	12,15	12,05	12,56
12	12,65	12,69	12,15	12,45	12,36
13	12,54	12,48	12,25	12,05	12,45
14	12,44	12,39	12,36	12,04	12,36
15	12,56	12,09	12,36	12,15	12,45
16	12,45	12,39	12,35	12,24	12,15
17	12,65	12,54	12,39	12,25	12,36
18	12,45	12,39	12,54	12,15	12,24
19	12,24	12,25	12,36	12,39	12,44
20	12,24	12,65	12,44	12,24	12,55
X	12,37	12,50	12,24	12,27	12,38
S	0,17	0,17	0,14	0,18	0,11
Std. S. Ort.					0,16
Genel Ort.					12,35 µm

Tablo 3.30. 215 °C 'de 60 dakika ısıl işlem gören numunelerin lif çapı verileri
(%3,3 CuCl₂)

ÖLÇÜM NO	1. NUMUNE	2. NUMUNE	3. NUMUNE	4. NUMUNE	5. NUMUNE	
1	11,36	11,45	12,15	12,02	12,36	
2	11,55	11,44	12,04	12,05	12,36	
3	11,56	11,75	12,05	12,05	12,24	
4	11,75	11,75	12,24	12,15	12,36	
5	11,75	11,56	12,09	12,24	12,24	
6	11,85	11,56	12,09	12,21	12,25	
7	11,76	11,65	12,15	12,21	12,55	
8	11,88	11,65	12,45	12,36	12,56	
9	11,46	11,75	12,45	12,45	12,45	
10	11,46	11,74	12,56	12,54	12,56	
11	11,69	11,52	12,75	12,48	11,98	
12	11,65	11,52	12,88	12,65	12,49	
13	11,69	11,55	12,88	12,54	12,49	
14	11,74	11,63	12,85	12,44	12,55	
15	11,74	11,65	12,84	12,56	12,09	
16	11,79	11,74	12,84	12,45	12,44	
17	11,82	11,55	12,78	12,65	12,15	
18	11,82	11,44	12,55	12,45	12,24	
19	11,82	11,42	12,54	12,36	12,36	
20	11,78	11,42	12,54	12,36	12,24	
X	11,69	11,58	12,48	12,36	12,34	
S	0,14	0,11	0,31	0,19	0,16	
Std. S. Ort.						0,18
Genel Ort.						12,09 µm

Tablo 3.31. 215 °C 'de 120 dakika ısıtıl işlem gören numunelerin lif çapı verileri (%3,3 CuCl₂)

ÖLÇÜM NO	1. NUMUNE	2. NUMUNE	3. NUMUNE	4. NUMUNE	5. NUMUNE
1	11,56	11,46	11,44	11,02	11,15
2	11,45	11,46	11,45	11,05	11,15
3	11,45	11,44	11,45	11,12	11,22
4	11,46	11,49	11,36	11,36	11,25
5	11,36	11,35	11,65	11,24	11,24
6	11,36	11,49	11,55	11,25	11,36
7	11,54	11,48	11,44	11,12	11,45
8	11,65	11,35	11,55	11,45	11,56
9	11,35	11,55	11,65	11,56	11,52
10	11,35	11,86	11,65	11,55	11,56
11	11,45	11,78	11,56	11,78	11,68
12	11,23	11,75	11,84	11,55	11,04
13	11,36	11,99	11,84	11,86	11,12
14	11,55	11,96	11,85	11,85	11,05
15	11,55	11,94	11,77	11,78	11,15
16	11,49	11,98	11,56	11,56	11,14
17	11,64	11,88	11,45	11,55	11,25
18	11,49	11,94	11,44	11,65	11,36
19	11,64	11,75	11,48	11,44	11,36
20	11,36	11,75	11,56	11,45	11,18
X	11,46	11,68	11,57	11,45	11,28
S	0,11	0,22	0,15	0,26	0,18
Std. S. Ort.					0,18
Genel Ort.					11,49 µm

Tablo 3.32. 215 °C 'de 240 dakika ısıl işlem gören numunelerin lif çapı verileri (%3,3 CuCl₂)

ÖLÇÜM NO	1. NUMUNE	2. NUMUNE	3. NUMUNE	4. NUMUNE	5. NUMUNE
1	10,55	10,02	10,66	10,45	10,56
2	10,45	10,05	10,56	10,79	10,56
3	10,66	10,15	10,45	10,55	10,88
4	10,88	10,15	10,45	10,88	10,86
5	10,55	10,15	10,56	10,86	10,66
6	10,75	10,25	10,68	10,66	10,65
7	10,88	10,36	10,66	10,55	10,48
8	10,75	9,99	10,75	10,86	10,95
9	10,75	9,98	10,75	10,99	10,95
10	10,55	9,99	10,56	10,78	11,05
11	10,45	10,02	10,56	10,75	11,22
12	10,45	9,98	10,88	11,04	11,05
13	10,88	10,05	10,66	11,04	11,05
14	10,88	10,06	10,56	11,05	10,99
15	10,75	10,15	10,69	10,95	10,99
16	10,75	9,99	10,79	10,85	10,85
17	10,99	9,92	10,78	10,99	10,85
18	10,92	10,02	10,88	10,78	10,88
19	10,99	10,02	10,99	11,04	10,76
20	10,99	10,15	10,99	11,04	10,86
X	10,74	10,07	10,69	10,84	10,85
S	0,18	0,10	0,15	0,18	0,19
Std. S. Ort.					0,16
Genel Ort.					10,64 µm

Tablo 3.33. 215 °C 'de 360 dakika ısıl işlem gören numunelerin lif çapı verileri (%3,3 CuCl₂)

ÖLÇÜM NO	1. NUMUNE	2. NUMUNE	3. NUMUNE	4. NUMUNE	5. NUMUNE	
1	10,24	9,86	10,35	10,45	10,15	
2	10,05	9,88	10,78	10,45	10,12	
3	9,85	9,76	10,65	10,65	9,88	
4	10,32	9,99	10,55	10,56	9,75	
5	9,82	9,99	10,55	10,56	9,66	
6	10,05	9,76	10,78	10,32	9,55	
7	10,12	9,75	10,66	10,32	9,45	
8	10,15	9,86	10,62	10,36	9,55	
9	10,24	9,85	10,75	10,55	9,55	
10	10,24	9,82	10,84	10,55	9,48	
11	10,12	9,88	10,89	10,55	9,55	
12	10,18	9,88	10,88	10,65	9,55	
13	10,15	9,88	10,88	10,32	9,36	
14	9,86	9,65	10,75	10,15	9,36	
15	9,78	9,78	10,88	10,36	9,36	
16	10,15	9,85	10,75	10,37	9,88	
17	10,02	9,55	10,78	10,46	9,88	
18	10,30	9,45	10,75	10,45	9,75	
19	10,24	9,55	10,86	10,88	9,98	
20	10,18	9,78	10,88	10,36	9,88	
X	10,10	9,78	10,74	10,46	9,68	
S	0,16	0,14	0,14	0,15	0,24	
Std. S. Ort.						0,17
Genel Ort.						10,15 µm

4. BÖLÜM

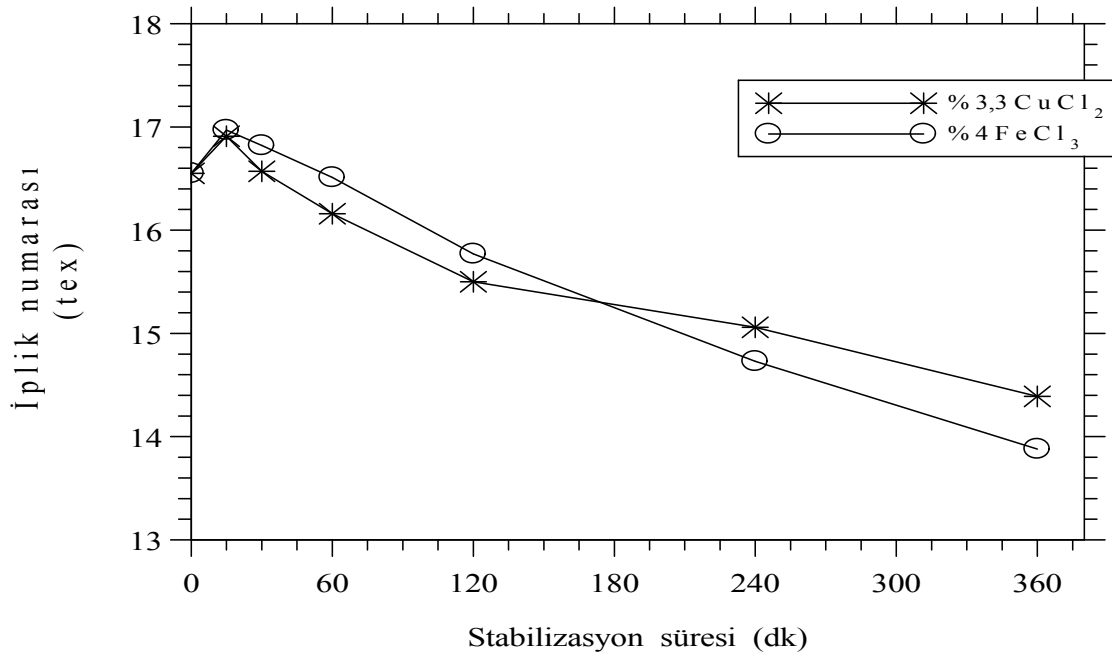
TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma ve Sonuçlar

Karbon lif üretiminde stabilizasyon ve karbonizasyon olmak üzere iki temel aşama, grafitizasyon olmak üzere ise bir de opsiyonel aşama mevcuttur. Stabilizasyon işlemleri genellikle numune özelliklerine de bağlı olmak koşuluyla 200-300°C arasında gerçekleştirilirken, karbonizasyon işlemleri nihai karbon lifinden istenen özelliklere bağlı olarak en az 1000°C'nin üzerinde gerçekleştirilmektedir. Elde edilen karbon lifin ultra modül değerlerine sahip olmasının istenmesi halinde ise 3000°C'ye kadar olan grafitizasyon işlemleri gerçekleştirilebilir.

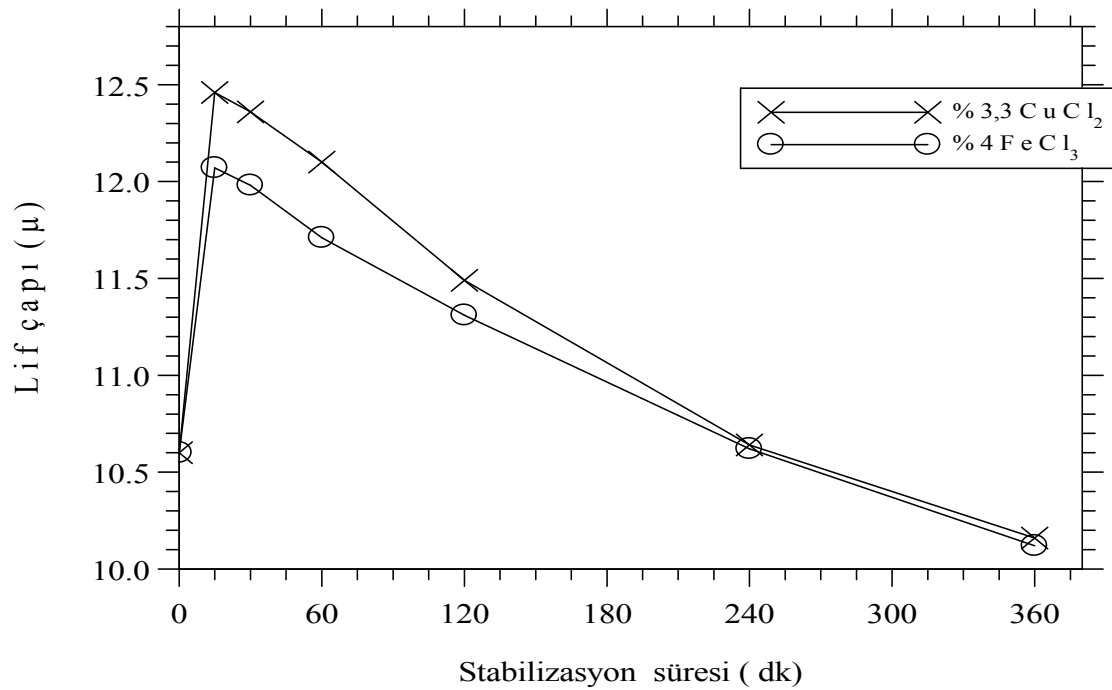
Karbon lif üretim prosesleri içerisinde stabilizasyon aşaması gerçekten çok büyük bir yer tutmaktadır. Çünkü bu aşama sonunda elde edilen lif özellikleri direkt olarak nihai karbon lifin performansını belirlemektedir. Stabilizasyon aşaması lifin termal kararlılığının sağlandığı aşama olup, dolayısıyla karbonizasyon aşamasını hızlandırmakta ve üretim maliyetlerini düşürmektedir. Yapılan bu çalışma ile karbon lif üretiminin birinci aşaması olan termal stabilizasyon aşaması yerine getirilmiş ve stabilize olmuş olan numuneler, bir sonraki aşama olan karbonizasyon işlemlerine hazır hale dönüştürülmüştür.

Naylon 66 liflerinin stabilizasyonu gerçekleştirmek için eş molar olarak hazırlanan bakır II klorür (CuCl_2) ve demir III klorür (FeCl_3) çözeltileri kullanılmıştır. Her iki set içinde 90°C'de 2 saat süreyle yaş işlemler yapılmış olup, 215°C'de artan sürelerde (15-30-60-120-240-360 dakika) ısı işlemler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel verilerin somutlaştırılması ve değerlendirilmesi için iplik numarası, lif çapı, yoğunluk, termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), infrared spektroskopisi (FT-IR), X-ışını difraksiyonu (XRD) ve dinamik mekanik analiz (DMA) yöntemleri kullanılmıştır.



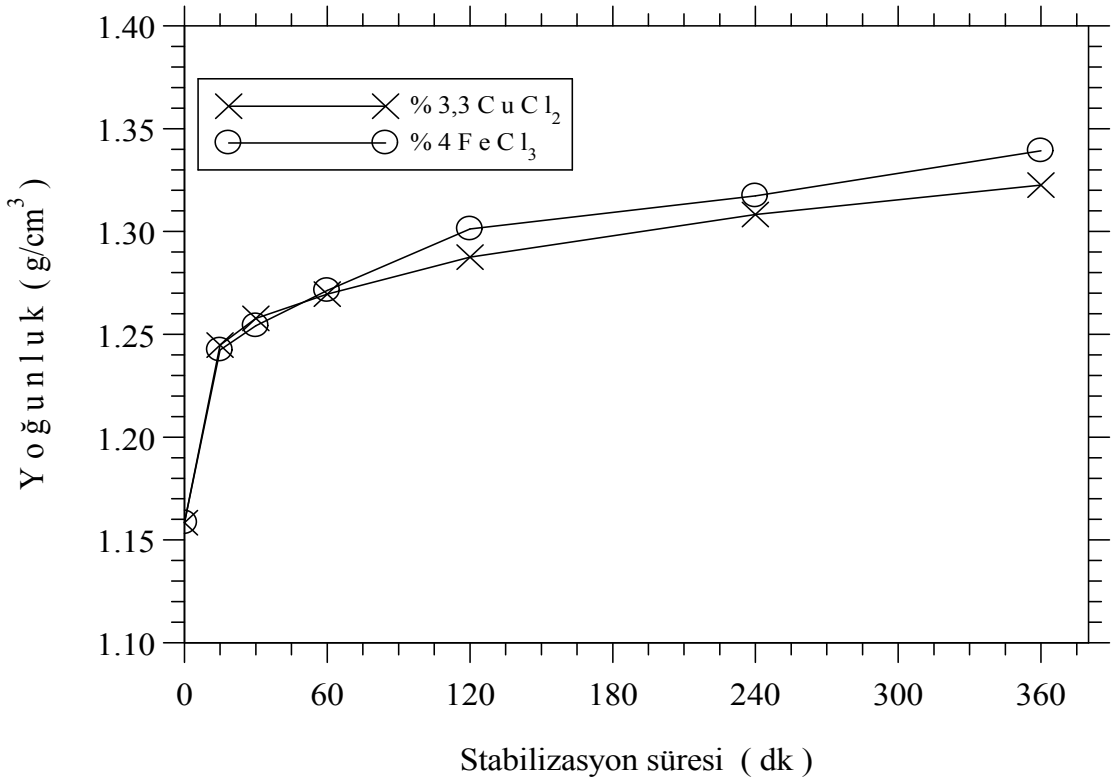
Şekil 4.1. Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak iplik numarası ölçümlerinin karşılaştırılması

Hem bakır II klorür hem de demir III klorür setleri için 215°C’de yapılan ısıl işlemler sonucunda stabilizasyon sürelerinin artmasıyla birlikte elde edilen numunelerin iplik numaraları ve lif çapları azalırken, yoğunluk değerleri artmaktadır.



Şekil 4.2. Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak lif çapı ölçümlerinin karşılaştırılması

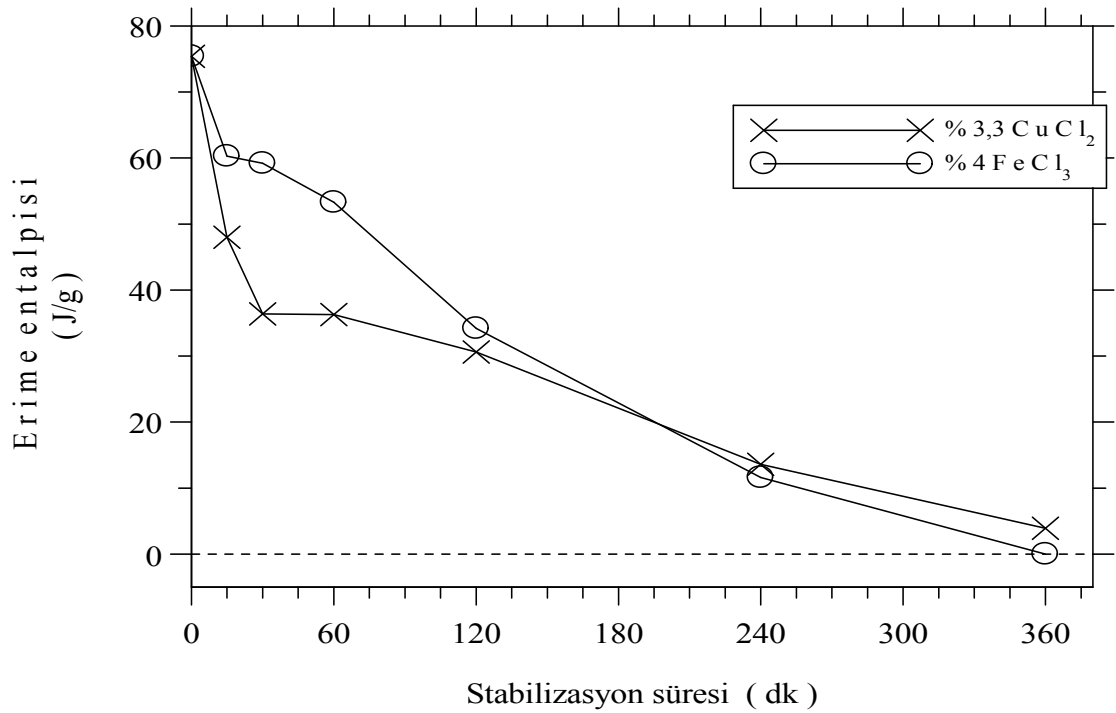
Bilindiği üzere sıcaklığın artmasıyla birlikte yapıdan bir takım gazlar uzaklaşmaktadır, bu durum iplik numarasındaki ve lif çaplarındaki azalmaların bir sebebi olabilmektedir ve yine aynı şekilde yoğunlukta ki artışın sebebi ise sıcaklıkların artmasıyla ve metal tuzlarının yardımıyla meydana gelen çapraz bağlanmalar olarak açıklanabilmektedir.



Şekil 4.3. Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak yoğunluk ölçümlerinin karşılaştırılması

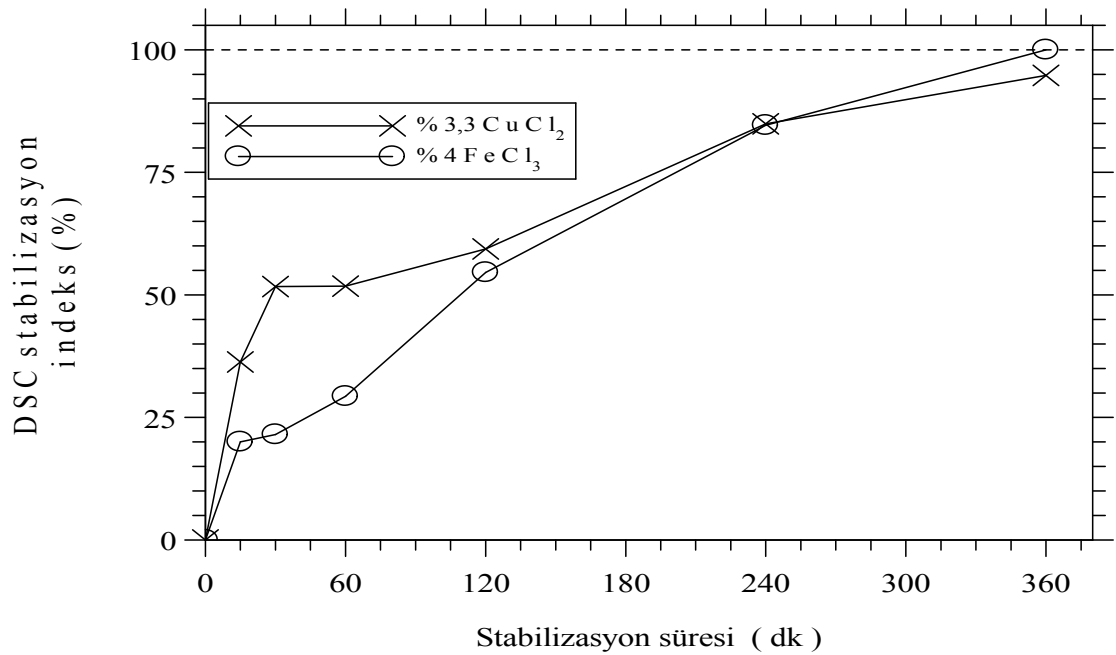
Demir III klorür setiyle iplik numarasında % 16'lık bir azalma gözlenirken, bakır II klorür setiyle elde edilen numunelerde maksimum % 13'lük bir azalma söz konusudur. Yoğunluk değerleri ise bakır II klorür seti için ısıtma sürelerinin artmasıyla birlikte 1,24-1,32 g/cm³ arasında değişirken, demir III klorür setinde bu değerler 1,24-1,34 g/cm³ arasındadır.

DSC verilerini göz önüne alırsak, her iki sette de stabilizasyon sürelerinin artmasıyla elde edilen numunelerde erime sıcaklığı, azalan sıcaklıklara doğru kaymaktadır ve demir III klorür setiyle erime piki sıfırlanırken, bakır II klorür setinde tam bir sıfırlama sağlanamamıştır. Erime sıcaklıklarında meydana gelen azalma ise naylon 66 polimerinin kristal yapısındaki bozulmalardan kaynaklanmaktadır.



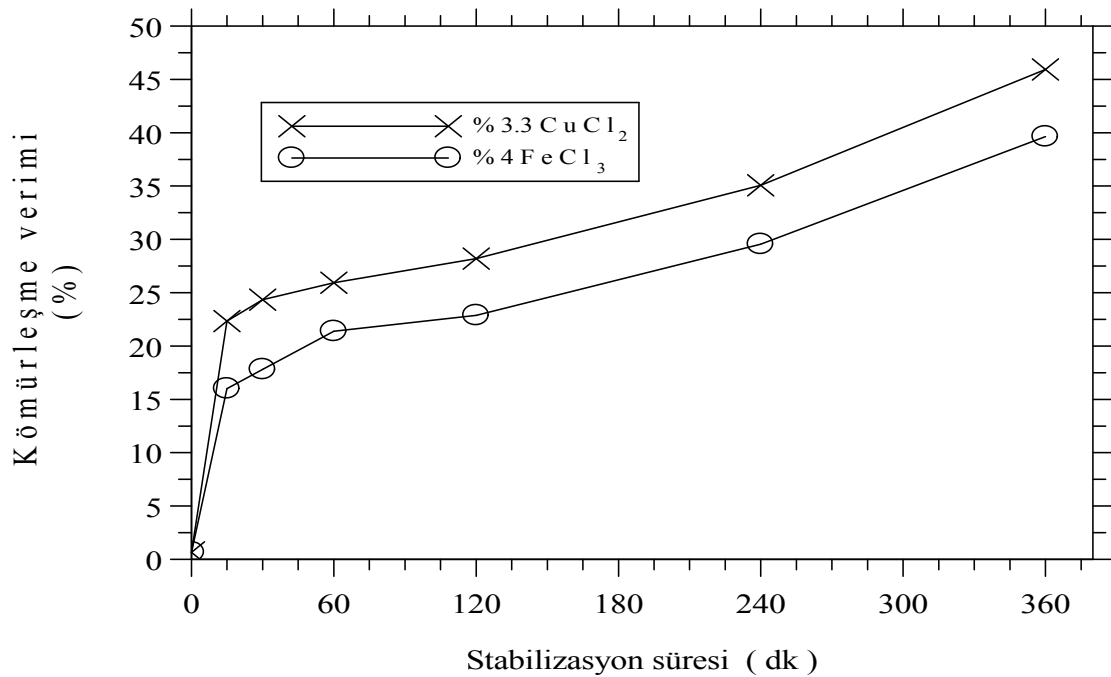
Şekil 4.4. Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak erime entalpisi ölçümlerinin karşılaştırılması

Stabilizasyon süresinin artmasıyla erime entalpileri azalırken DSC'den elde edilen stabilizasyon indeksi de artmaktadır. Demir III klorür setiyle %100 stabilizasyon dönüşüm indeksi sağlanmıştır.



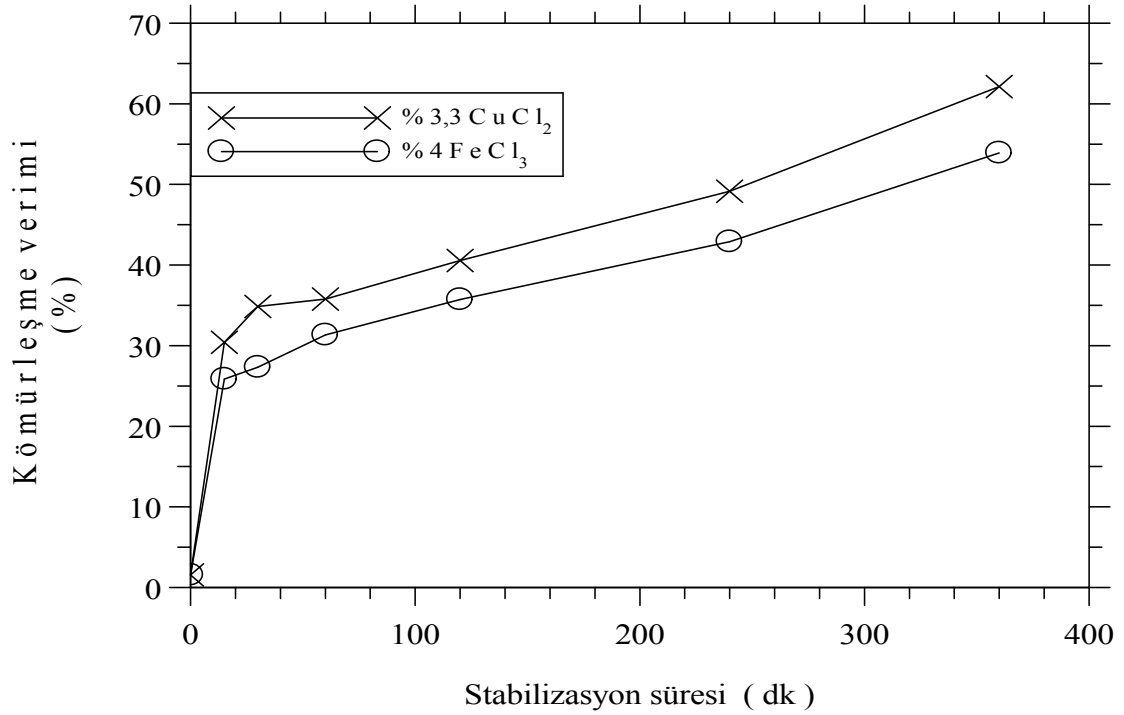
Şekil 4.5. Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak DSC stabilizasyon indekslerinin karşılaştırılması

TGA ölçümlerinde ise, her iki sette de elde edilen numuneler için kömürleşme verimleri artan stabilizasyon sürelerinin etkisiyle birlikte artış göstermektedir. Numunelerin kömürleşme verimleri hem 500°C hem de 1000°C olmak üzere iki farklı noktada hesaplanmıştır. Ham naylon 66 lifinin 1000°C'de ki kömürleşme verimi yaklaşık olarak % 0,65 iken bu değer kimyasal yaş işlemlerin etkisiyle arttırılmıştır. Stabilizasyon sürelerine bağlı olarak demir III klorür setindeki numunelerin 1000°C'de ki kömürleşme verimleri %16-40 arasında değişim gösterirken, bakır II klorür setiyle elde edilen numunelerde bu değer %22-46 arasındadır.



Şekil 4.6. Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak 1000°C'deki kömürleşme verimlerinin karşılaştırılması

İnfrared analizleri ise, her iki set için de artan stabilizasyon sürelerinin naylon 66 polimerine ait olan karakteristik pik şiddetlerini azalttığını göstermektedir. Bu durum yapısal değişimlerin bir göstergesidir. Isıl işlem sıcaklığının artmasıyla birlikte polimer zincirindeki hidrojen bağlı N-H gerilmeleri yavaş yavaş azalmaktadır ve en son 6 saatlik ısıl işlem ile beraber neredeyse kalmamıştır. Bu durum yapıdaki tüm hidrojen bağlarının koptuğunu ve metal tuzlarıyla birleştiğini göstermektedir. Yine aynı şekilde polimer zincir yapısında bulunan CH₂ gruplarının varlığını gösteren soğurma pikleri de stabilizasyon sürelerindeki artış ile giderek azalmaktadır. Bu durum da yapıdan hidrojenlerin uzaklaştığını göstermekte olup dehidrojenasyon işlemine bir işarettir.



Şekil 4.7. Stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak 500°C'deki kömürleşme verimlerinin karşılaştırılması

Benzer şekilde naylon 66 karakteristik piklerinden olan amid I ve amid II pikleri de sürenin etkisiyle azalma eğilimi içerisindedir. Oksijence zengin ortamda gerçekleştirilmiş olan stabilizasyon işleminde ısıl işlem sürelerinin artmasıyla birlikte yapıya oksijen bağlanmaları da gerçekleşmiş olup C=O gerilmeleri olarak IR'de gözlenmektedir.

XRD analizlerinde de yine benzer durumlar gözlenmekte olup stabilizasyon sürelerinin artmasıyla birlikte pik şiddetleri azalmaktadır. Bu durum polimer kristal yapısının bozulduğu göstermektedir ve amorflaşmanın başladığına işaret eder. Her iki kimyasal set içinde 4. bölümde verilen modellemeler metal tuzlarının polimer zincir yapısıyla nasıl bağlandığını açıklamaktadır. Başlangıçta hidrojen bağlarıyla birbirine bağlı olan polimer zincir yapısı metal tuzlarının varlığıyla yavaş yavaş kopmakta ve bu durum polimerin kristal yapısının bozulmasına neden olmaktadır.

DMA ölçüleriyle numunelerin camı geçiş sıcaklıkları ve dinamik depolama modülleri hakkında fikir sahibi olunmuştur. Özellikle T_g olarak ifade edilen camı geçiş sıcaklıkları DSC ile de elde edilebilmektedir fakat termogramda gözlenen numune üzerindeki nemden kaynaklanan geniş pik, bu değeri elde etmemizi engellemiştir. Dolayısıyla DMA yöntemi kullanılmıştır.

DMA sonuçları 0.1,1 ve 10 hertz olmak üzere üç farklı frekans etkisiyle incelenmiştir. Artan frekans grafiklerde titreşimin arttığını göstermektedir ve ayrıca frekansın artması camsı geçiş sıcaklıklarını da arttırmaktadır. Hem demir III klorür hem de bakır II klorür setiyle elde edilen numuneler için stabilizasyon süresinin artması camsı geçiş sıcaklığının da artmasına neden olmaktadır. Bu durum çapraz bağların oluşmaya başlamasıyla artış gösterirken tamamen çapraz bağlı bir yapı oluştuğunda ise artık gözlenmemektedir. Çünkü çapraz bağların olduğu bir yapıda moleküler hareketlilik kısıtlanmıştır. İki set arasında ki fark ise, demir III klorür setiyle işlem gören numunelerden 15,30 ve 60 dakika ısı işlem gören numunelerde T_g gözlenirken, bakır II klorür setiyle işlem gören numunelerden sadece 15 dakikalık olanda T_g 'nin mevcut olmasıdır.

Yine aynı şekilde her iki setten de elde edilen numunelerdeki dinamik depolama modülleri öncelikli olarak stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte düşmektedir ve ayrıca sıcaklık artışıyla da azalma eğilimi içerisinde ve mukavemet değerlerinde de bir azalma söz konusudur.

Tüm bu fiziksel ve kimyasal yapıdaki değişimler aynı zamanda numunelerin renklerinde de değişim meydana getirmiştir ve stabilizasyon sürelerinin artmasıyla birlikte numune rengi siyahlaşmaktadır.

Sonuç itibariyle termoplastik özellik gösteren naylon 66 lifi yapısal dönüşümler ile termoset polimerlerin karakteristik özelliklerine sahip hale getirilmiştir ve dolayısıyla ısı kararlılık başarı ile sağlanmıştır. Bu durum termal stabilizasyon aşamasından sonraki aşama olan karbonizasyon aşaması için numunelerimizin hazır hale geldiğinin bir göstergesidir.



Ham Naylon 66



90°C-120DK



215°C-15DK



215°C-30DK



215°C-60DK



215°C-120DK



215°C-240DK

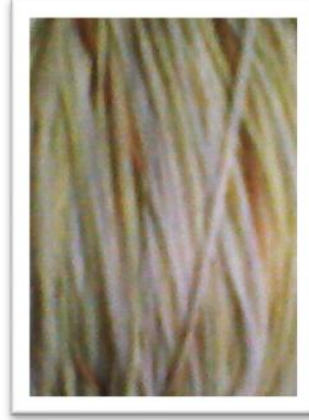


215°C-360DK

Şekil 4.8. % 4 FeCl₃ setine ait numunelerdeki renk değişimleri



Ham Naylon 66



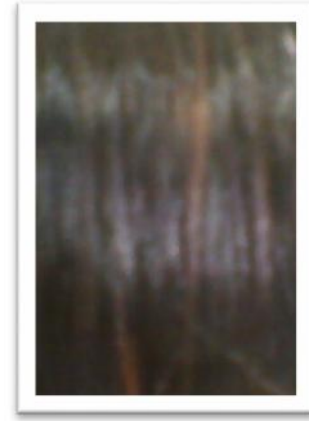
90°C-120DK



215°C-15DK



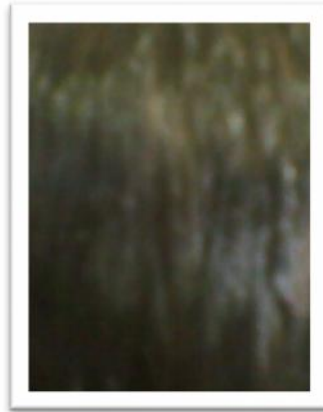
215°C-30DK



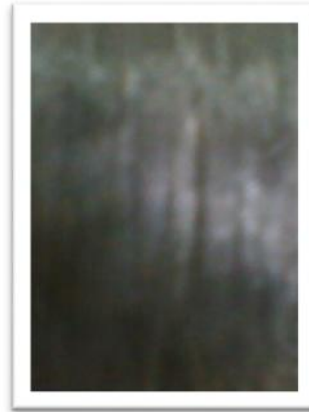
215°C-60DK



215°C-120DK



215°C-240DK



215°C-360DK

Şekil 4.9. % 3,3 CuCl₂ setine ait numunelerdeki renk değişimleri

4.2. Öneriler

Polimer zincir yapısında çapraz bağlanmaların oluşturulabilmesi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı şekilde yapılabilir. Bu durum fiziksel açıdan gama radyasyon yöntemleriyle gerçekleştirilebilirken, kimyasal açıdan ise metal tuzları, organik bileşikler (formaldehit, glutaraldehit, semikarbazit vs.) ve polikarboksilik asitler (bütan tetra karboksilik asit, sitrik asit vs.) gibi bileşiklerle sağlanabilmektedir. Biz bu çalışmamızda kimyasal açıdan çapraz bağlar oluşmasını sağladık. Diğer yöntem ve bileşiklerin de kullanılması yapılacak olan çalışmalar için alternatif bir sonuç verecektir.

Bunun yanısıra, analiz yöntemlerine ek olarak Raman spektroskopisi, atomik force mikroskop, taramalı elektron mikroskobu ve mukavemet testlerinin de yapılması çalışmalara fayda sağlayacaktır.

Ayrıca stabilizasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilen bu numunelerin karbonizasyonunun da yapılması ve değerlendirilmesi çalışmanın daha iyi boyutlara taşınmasını sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

1. Donnet, J.B., Wang, T.K., Peng, J.C.M., 1998. Carbon Fibers. Marcel Dekker, New York, 584 pp.
2. Yaman, N., Öktem, T., Seventekin, N., 2006. Karbon liflerinin üretimi. **Tekstil ve Konfeksiyon**, **16**(3): 164-173.
3. Hoque, A., Alam, M.K., Tibbets, G.G., 2001. Synthesis of catalyst particles in a vapor grown carbon fiber reactor, **Chemical Engineering Science**, **56**(14): 4233-4243.
4. Lüleci C., 2000. Karbon lifleri, Yüksek Lisans Ders Ödevi, zmir.
5. <http://www.zoltek.com/carbonfiber/how-is-it-made/> (Erişim tarihi:ubat 2012)
6. Fitzer, E., Frohs, W., Heine M., 1986. Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres. **Carbon**, **24**(4): 387-395.
7. Bahl, O.P., Mathur, R.B., Kundra, K.D., 1980. Treatment of PAN fibres with SO₂ and development of carbon fibres therefrom. **Fiber Science and Technology**, **13**(2): 155-162.
8. Raskovic, V., Marinkovic, S., 1978. Processes in sulfur dioxide treatment of PAN fibers. **Carbon**, **16**(5): 351-357.
9. Bahl, O.P., Manocha, L.M., 1976. Methods of determining optimum preoxidation time of PAN fibres. **Fiber Science and Technology**, **9**(1): 77-80.
10. http://www.carbonandgraphite.org/pdf/fibres_and_fabric.pdf (Erişim tarihi:ubat 2012)
11. <http://www.carbonfiber.gr.jp/english/> (Erişim tarihi:ubat 2012)
12. Seventekin, N., 2003. Kimyasal Lifler. Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını, zmir, 130s.
13. <http://www.carbon-fiber.com/cfminoz.pdf> (Erişim tarihi: Haziran 2012)
14. Wazir, A.H., Kakakhel, L., 2009. Preparation and characterization of pitch-based carbon fibers. **New Carbon Materials**, **24**(1): 83-88.

15. 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.
16. Matsumoto, T., 1985. Mesophase pitch and its carbon fibers. **Pure & Appl. Chem.**, **57**(11): 1553-1563.
17. Lavin, J.G., 2001. Carbon fibres, pp. 156-190. In: High Performance Fibres (Eds: J.W.S. Hearle). CRC press, Boca Raton.
18. Yaman, N., Öktem, T., Seventekin, N., 2007. Karbon liflerinin özellikleri ve kullanım olanakları. **Tekstil ve Konfeksiyon**, **17**(2): 90-95.
19. Günsel, A., 1992. POY Tekni i le Üretilen Naylon 66 Filamentlerinde Kondüsyonlamanın Etkisi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Edirne, 71s.
20. Moncrieff, R.W., 1975. Man-made fibres. Newness-Butterwords London, Chapter 29, 333-336.
21. Cook, J.G., 1968. Handbook of textile fibres, 2. Man-made fibres, Merrow Publishing, 212-220.
22. Ba er, ., 1992. Elyaf Bilgisi. Marmara Üniversitesi Yayını, No:524, stanbul, 179s.
23. Saçak, M., 2002. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara, 525s.
24. Saçak, M., 2002. Lif ve Elyaf Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara, 195s.
25. Karahan, N., Mangut, M., 2006. Tekstil Lifleri. Ekin Kitabevi, Bursa, 308s.
26. Yang, H.H., 2007. Polyamide fibers, pp. 31-139. In: Handbook Of Fiber Chemistry (Eds: M., Lewin). CRC Press, Boca Raton.
27. http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/modul_pdf/542TGD441.pdf (Eri im tarihi: ubat 2012)
28. Özkan, S., 2008. Filament Kesit e klinin, Sayısının ve Lineer Yo unlu unun POY ve Tekstüre plik Özelliklerine Etkisi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 275s.
29. Bekircan, S.H., 2006. Yüksek Dayanımlı Naylon 66 pliklerinin Isıl ve Mekanik Özelliklerinin En iyile tirilmesi. Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 116s.

30. Benli, H., 2008. Türkiye’de Üretilen Polipropilen Liflerinin Üretim Parametreleri-Mekanik Özellikleri-Molekül Yapısı Arasındaki İlişkilerin Araştırılması ve Bu İlişkilerin iyileştirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 267s.
31. Mukhopadhyay, S.K., 1989. The Structure and Properties of Typical Melt-Spun Fibres. The Textile Institute, Textile Progress, 116pp.
32. Demir, A., Torun, A.R., 2003. Tekstil Üretim Yöntemleri. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 336s.
33. Ay, Ö., 2005. Seamless Örgü Makinelerinde Çelik-İmke Uzunluğunun Kuma Gramajı Üzerine Etkileri. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 128s.
34. Demir, A., 2006. Sentetik Filament Çelik Üretim ve Tekstüre Teknolojileri, Sanafset, İstanbul, 455s.
35. Gür, A.O., 2011. Poliamid 66/Sepiyolit Kompozitlerin Üretimi ve Özelliklerinin Karakterize Edilmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 90s.
36. 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.
37. Senthilvelan, S., Gnanamoorthy, R., 2006. Damping characteristics of unreinforced glass and carbon fiber reinforced nylon 66 spur gears. **Polymer Testing**, **25**(1): 56-62.
38. Rajeshbijiwe, J., Tewari, U., 2002. Abrasive wear performance of various polyamides. **Wear**, **252**(9-10): 769-776.
39. Srinath, G., Gnanamoorthy, R., 2007. Sliding wear performance of polyamide 66-clay nanocomposites in water. **Composites Science and Technology**, **67**(3-4): 399-405.
40. Li-Xin, Z., Li-Yun, Z., Shu-Guo, Z., 2006. Tribological performance of nano Al₂O₃ reinforced polyamide 66 composites. **Materials Letters**, **60**(21-22): 2590-2593.

41. Yılmaz, D., Kanık, M., 2009. Poliamid liflerinde meydana gelen kimyasal hasarın tespitinde kullanılan test yöntemlerinin incelenmesi. **Uluda Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi**, **14**(2): 199-207.
42. Gonçalves, E.S., Poulsen, L., 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.
43. <http://web.sakarya.edu.tr/~hyetgin/PA%206-PA%2066%20sunum.ppt> (Erişim tarihi: Haziran 2012)
44. Gündüz, T., 2002. Instrumental Analiz. Gazi Kitabevi., Ankara, 1357s.
45. <http://www.authorstream.com/Presentation/saban43-203852-thermal-analiz-ntemleri-dta-dsc-tga-education-ppt-powerpoint/> (Erişim tarihi: Mayıs 2012)
46. <http://taum.erciyes.edu.tr/index.html> (Erişim tarihi: Ocak 2012)
47. <http://www.polimernedir.com> (Erişim tarihi: Ocak 2012)
48. <http://www.w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/IR%20Spektroskopisi.ppt> (Erişim tarihi: Mayıs 2012)
49. Arslan, T., 2010. X-I nları ve Kullanım Alanları. Gazi Üniversitesi, Orta Ö retim Fen ve Matematik Alanları E itimi Bölümü, Fizik E itim Anabilim Dalı, Ders Ödevi, Ankara, 24s.
50. Sarıkaya, Y., 2000. Fizikokimya. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Gazi kitabevi, ANKARA, 1099s.
51. [http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/GUZ/KRISTALLOGRAFI/KRISTAL%20SISTEMLER\[2\].pdf](http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/GUZ/KRISTALLOGRAFI/KRISTAL%20SISTEMLER[2].pdf)
52. http://www.bayar.edu.tr/besergil/23_BOLUM_6.pdf (Erişim tarihi: Mayıs 2012)
53. Bunn, C. W., Garner, E. V., 1947. The crystal structures of two polyamides ('Nylons'). **Proceedings of The Royal Society A**, **189**(1016): 39-68.
54. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nylon> (Erişim tarihi: Mayıs 2012)
55. Vasanthan, N., Salem, D. R., 2001. Structure characterization of heat set and drawn polyamide 66 fibers by FTIR spectroscopy. **Materials Research Innovations**, **4**(2-3): 155-160.

56. Nichols, J.B., 1954. X-Ray and infrared studies on the extent of crystallization of polymers. **Journal of Applied Physics**, **25**(7): 840-847.
57. http://en.wikipedia.org/wiki/Crystallization_of_polymers (Eri im tarihi: Mayıs 2012)
58. Vasanthan, N., Salem, D. R., 2000. Infrared Spectroscopic Characterization of Oriented Polyamide 66: Band Assignment and Crystallinity Measurement. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, **38**(4): 516-524.
59. 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.
60. Sengupta, R., Bandyopadhyay, A., Sabharwal, S., Chaki, T.K., Bhowmick, A. K., 2005. Polyamide-6,6/in situ silica hybrid nanocomposites by sol–gel technique: synthesis, characterization and properties. **Polymer**, **46**(10): 3343-3354.
61. Mahdi, H.A., 2011. An FTIR Study of Characterization of Neat and UV Stabilized Nylon 6,6 Polymer Films. **IBN-Al Haitham J. For Pure & Appl. Sci.**, **24**(1): 86-90.
62. Vasanthan, N., 2005. Determination of molecular orientation of uniaxially stretched polyamide fibers by polarized infrared spectroscopy: Comparison of X-ray diffraction and birefringence methods. **Society for Applied Spectroscopy**, **59**(7): 897-903.
63. Lingawati, A., Mohammad, A.W., Ghazali, Z., 2009. Effect of electron beam irradiation on morphology and sieving characteristics of nylon-66 membranes. **European Polymer Journal**, **45**(10): 2797–2804.
64. Charles, J., Ramkumar, G.R., Azhagiri, S., Gunasekaran, S., 2009. FTIR and thermal studies on nylon-66 and 30% glass fibre reinforced nylon-66. **E-Journal of Chemistry**, **6**(1): 23-33.
65. Du, Y., George, S.M., 2007. Molecular layer deposition of nylon 66 films examined using in situ FTIR spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, **111**(24): 8509-8517.
66. <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ada426285> (Eri im tarihi: Mayıs 2012)

67. Karacan, I., Benli, H., 2012. The role of dry and wet isothermal annealing treatment on the structure and the mechanical properties of isotactic polypropylene fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, **124**(4): 3037-3050.
68. Wei, W., Qiu, L., Wang, X.L., Chen, H.P., Lai, Y.C., Tsai, F.C., Zhu, P., Yeh, J.T., 2011. Drawing and tensile properties of polyamide 6/calcium chloride composite fibers. **Journal of Polymer Research**, **18**(6): 1841-1850.
69. Vasanthan, N., Kotek, R., Jung, D.W., Shin, D., Tonelli, A.E., Salem, D.R., 2004. Lewis acid–base complexation of polyamide 66 to control hydrogen bonding, extensibility and crystallinity. **Polymer** **45**(12): 4077-4085.
70. Siegmann, A., Baraam, Z., 1980. Nylon-6 containing metal halides I: melting and crystallization. **International Journal of Polymeric Materials**, **8**(4): 243-253.
71. Karacan, ., Erdo an, G., 2012. The influence of thermal stabilization stage on the molecular structure of polyacrylonitrile fibers prior to the carbonization stage. **Fibers and Polymers**, **13**(3): 295-302.
72. Karacan, ., Erdo an, G., 2012. A study on structural characterization of thermal stabilization stage of polyacrylonitrile fibers prior to carbonization. **Fibers and Polymers**, **13**(3): 329-338.
73. Karacan, ., Erdo an, 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.
74. Karacan, ., Erdo an, G., 2012. The effect of ethylenediamine pretreatment on the molecular structure of thermally stabilized polyacrylonitrile fibers before carbonization. **Polymer Engineering and Science**, **52**(3): 467-480.
75. Karacan, ., Erdo an, G., 2012. Ferric chloride assisted thermal stabilization of polyacrylonitrile precursor fibers prior to carbonization. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, **22**(5): 1016-1027.
76. Karacan, ., Erdo an, G., 2012. The role of thermal stabilization on the structure and mechanical properties of polyacrylonitrile precursor fibers. **Fibers and Polymers**, **13**(7): 855-863.

77. Karacan, ., 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.
78. 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.
79. Karacan, I., Benli, H., 2012. Use of sulfonation procedure for the development of thermally stabilized isotactic polypropylene fibers prior to carbonization. **Journal of Applied Polymer Science**, **123**(1): 234-245.
80. Marcellan, A., Bunsell, A.R., Piques, R., 2003. Micro-mechanisms, mechanical behaviour and probabilistic fracture analysis of PA 66 fibres. **Journal of Materials Science**, **38**(10): 2117-2123.
81. Erdo an, G., 2009. Türkiye’de Üretilen Poliakrilonitril (PAN) Esaslı Akrilik Liflerin Karbonizasyon Öncesi Oksidasyon A amasının Hızlandırılması ve Karakterizasyonu. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 286s.
82. Soy, T., 2012. Aktif-Karbonizasyon Öncesi Selüloz Esaslı Tekstil Malzemelerinin Termal Kararlılı ının Sa lanması ve Yapısal Özelliklerinin Ara tırılması. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 208s.
83. Karacan, I., Benli, H., 2012. 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.
84. Cerruti, P., Carfagna, C., 2010. Thermal-oxidative degradation of polyamide 6,6 containing metal salts. **Polymer Degradation and Stability**, **95**(12): 2405-2412.
85. Jain, A., Vijayan, K., 2002. Effect of thermal ageing on Nylon 6,6 fibres. **Journal of Materials Science**, **37**(13): 2623-2633.
86. Siegmann, A., Baraam, Z., 1980. Effect of metal halides on the glass transition temperature of nylon-6. **Makromol. Chemie., Rapid Communications**, **1**(2): 113-117.

ÖZGEÇM

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Kemal Şahin TUNÇEL

Uyruğu: Türkiye (T.C.)

Doğum Tarihi ve Yeri: 08.07.1986, Balıkesir

Medeni Durumu: Evli

Tel: +90 0507 270 14 28

E-mail: kemalsahintuncel@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Bahçeli Evler İlköğretim Okulu.....	1992 - 1996	ZONGULDAK
Profilo İlköğretim Okulu.....	1997 - 2000	ANLIURFA
Torbalı Yab. Dil. A. Lise.....	2000 - 2004	ZMİR
Erciyes Üniv. Tekstil Bölümü Ön Lisans.....	2005 - 2007	KAYSER
Erciyes Üniv. Tekstil Mühendisliği Lisans.....	2007 - 2010	KAYSER
Erciyes Üniv. Tekstil Mühendisliği Y.Lisans...	2011 - 2013	KAYSER