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

ALİFATİK NAYLON 6 LİFLERİNİN KARBON LİF ÜRETİMİNDE HAMMADDE OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ VE KARAKTERİZE EDİLMESİ

Hazırlayan
Hekime MEŞELİ

Danışman
Prof. Dr. İsmail KARACAN

Yüksek Lisans Tezi

Temmuz 2014
KAYSERİ

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

ALİFATİK NAYLON 6 LİFLERİNİN KARBON LİF ÜRETİMİNDE HAMMADDE OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ VE KARAKTERİZE EDİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Hekime MEŞELİ

Danışman
Prof. Dr. İsmail KARACAN

Temmuz 2014
KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

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

Hekime MEŞELİ

İmza :



YÖNERGEYE UYGUNLUK

"Alifatik naylon 6 liflerinin karbon lif üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesi ve karakterize edilmesi" adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Hekime MEŞELİ

Danışman

Prof. Dr. İsmail KARACAN

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Abdulkadir BİLİŞİK

Prof. Dr. İsmail KARACAN danışmanlığında **Hekime MEŞELİ** tarafından hazırlanan **"Alifatik naylon 6 liflerinin karbon lif üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesi ve karakterize edilmesi"** adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

10 / 07 / 2014

(Tez savunma sınav tarihi yazılacaktır.)

JÜRİ:

Danışman : Prof. Dr. İsmail KARACAN

Üye :Prof. Dr. Mehmet ARI

Üye :Yrd. Doç. Dr. Asım DAVULCU

ONAY:
Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 15/07/2014 tarih ve 2014/32-17 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

15 / 07 / 2014

Prof. Dr. Kazım KEŞLİOĞLU

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bu günlere gelmemde en büyük katkı sahibi sayın hocam Prof. Dr. İsmail KARACAN'a teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmam süresince deneyimlerini benimle paylaşan ve yardımcı olan sevgili arkadaşlarım Kemal Ş. TUNÇEL, Levent ERZURUMLUOĞLU, Büşra ŞAHİN ve Ülkü KÖSE'ye teşekkür ederim. Maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen çok kıymetli ailem; babam Ali MEŞELİ, annem Dudu MEŞELİ, kardeşlerim Onur ve Nebi MEŞELİ'ye teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmamda yardımlarını esirgemeyen Erciyes Üniversitesi Fizik Bölümü'nden Prof. Dr. Mehmet ARI hocama ve onun doktora öğrencisi Mehmet BOZOKLU'ya teşekkür ederim.

Yine tez çalışmamda bana ölçümler sırasında yardımcı olan Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma ve Uygulama Merkezi uzmanları Fatma Kılış DOKAN ve Altınay BOYAZ'a teşekkür ederim.

Hekime MEŞELİ

Kayseri, Temmuz 2014

ALİFATİK NAYLON 6 LİFLERİNİN KARBON LİF ÜRETİMİNDE HAMMADDE OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ VE KARAKTERİZE EDİLMESİ

Hekime Meşeli
Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2014
Danışman: Prof. Dr. İsmail KARACAN

ÖZET

Bu tez çalışmasında karbon elyaf üretim hammaddesi olarak alifatik naylon 6 lifleri kullanılmıştır. Dünyadaki naylon 6 üretimi dikkate alındığında, bu lifler karbon elyaf için alternatif hammadde durumundadır. Karbon lif üretim aşamaları bilindiği gibi, stabilizasyon aşaması ile başlayıp karbonizasyon aşaması ile devam eder. Çalışmalar naylon 6 liflerine kimyasal işlem uygulamakla başlamış, % 3 $CuCl_2$ sulu çözeltisi ile 90 °C'de 1 saat kimyasal işlemin ardından optimum stabilizasyon sıcaklığı olan 180 °C'de 12, 8, 4 ve 0.25 saat gibi sürelerle oksijen ortamında stabilizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Stabilizasyon işleminde amaç numunenin yüksek sıcaklıklara dayanımını sağlamaktır. Hazırlanan numunelerin iplik numarası, lif çapı, yoğunluğu, mukavemeti test edilmiş, DSC, TGA, X-RD ve SEM analizleri yapılmıştır. Stabilizasyon süresinin artmasıyla iplik numarası, lif çapı, mukavemet değerleri azalmış, yoğunluk değerleri artmıştır. TGA analizinde stabilizasyon süresinin artmasıyla karbon verimin arttığı gözlenmiş, X-RD analizinde yapıdaki kristal oranı azalmış, yapıdaki hidrojen köprülerinin yok olması ile amorf bir yapının elde edildiği gözlenmiştir. IR spektrumlarında bazı titreşim ve gerilmelerin şiddetlerinin azaldığı gözlenmiştir. Farklı sürelerde yapılan stabilizasyonla sürenin etkisi incelenmiş ve yapılan analizler sonucu karbonizasyon aşamasına 180 °C'de 12 saatlik stabilizasyon numunesiyle geçilmiştir.

Karbonizasyon aşaması birkaç rampadan oluşmaktadır. Burada amaç nazik yapıdaki naylon 6 lifini yüksek sıcaklıklara dayanabilmesi için hazır hale getirmektir. 250 °C'de farklı sürelerde azot ortamda 1 °C/dk hızla yapılan ısıl işlem sonucu numunenin DSC termogramında yer alan erime piki kaybolmuş ve bozunma piki azalmıştır. Mukavemet ve yoğunluk testlerinin ardından optimum özellikteki 250 °C 4 saat piroliz olmuş numune ile 500 °C sıcaklıkta yapılan ikinci aşamaya geçilmiştir. 250-500 °C arasında

ikinci bir ısıl işlem yapılmasının nedeni yapılan TGA analizi sonucunda bu sıcaklık aralığında kütle kaybının fazla olmasıdır. Ayrıca bu aralıkta molekül içi çapraz bağlanma reaksiyonlarının gerçekleşmesine imkan vermek için düşük ısıtma hızı kullanılmıştır. 250 °C'de 4 saat piroliz edilen numune 500 °C'ye azot ortamda 2 °C/dk hızla ısıtılmıştır. Yapılan DSC analizi sonucunda bozunma pikinin de yok olduğu gözlenmiştir. Bu durumda numuneler 500 °C'den sonraki sıcaklıklarda bozunmadan kalabilecektir.

500 °C'de azot ortamda 0, 15 ve 30 dk gibi farklı bekletme sürelerinde karbonizasyonu yapılan numunelerde sürenin artmasıyla kütle kaybı gerçekleşmiştir. Kütle kaybını azaltmak için 500 °C'de 15 dk karbonizasyonu yapılan numune ile karbonizasyona devam edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığının etkisini incelemek için numuneler 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C'deki sıcaklıklarda 5 °C/dk ısıtma hızı ile azot ortamda karbonize edilmiştir. Karbonizasyon numunelerinin iplik numarası, lif çapı, mukavemeti, yoğunluğu ölçülmüş; FT-IR, X-RD, SEM analizi yapılmış ve elektriksel iletkenlik özellikleri incelenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla iplik numarası, lif çapı azalmış; yoğunluk ve mukavemet değerleri artmıştır. FT-IR spektrumları oksijen ve hidrojen içeren fonksiyonlu gruplara ait piklerin karbonizasyon sıcaklığının artması ile ortadan kaybolduğunu göstermiştir. C=C bağlarının oluştuğu, halkalaşmış yapıların var olduğu düşünülmektedir. X-RD analiz sonucu karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla grafit katmanları arasındaki mesafenin azaldığı, katmanların birbirine yaklaştığı, kristal kalınlığının ve grafit katman sayısının arttığı gözlenmiştir. Yapılan elektriksel iletkenlik analizinde karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla direncin azaldığı ve iletkenliğin arttığı gözlenmiştir.

SEM analizinde (x12000 büyütmeli) yüzeyde bakır iyonlarının kalıntılarına rastlanmış, fakat düzgün bir yapıda olduğu, yüzeyde gözenek olmadığı ve elips şeklini aldığı gözlenmiştir. Yuvarlak kesitli ham naylon 6 yapılan kimyasal, ısıl işlem ve karbonizasyon işlemleri boyunca belli bir gerginliğe maruz kaldığı için elips halini aldığı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Karbon Lif, Naylon 6, Stabilizasyon, Karbonizasyon, Termal Analiz, IR Spektroskopisi, X-ışını difraksiyonu, Elektriksel iletkenlik, Taramalı Elektron Mikroskop

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF CARBON FIBERS FROM ALIPHATIC NYLON 6 PRECURSOR FIBERS

Hekime Meşeli
Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
MSc Thesis, June 2014
Advisor: Prof. Dr. İsmail KARACAN

ABSTRACT

In this study, aliphatic nylon 6 fibers were used as a precursor in the production of carbon fiber. When the annual production of aliphatic nylon 6 fibers is taken into consideration, it is clear that the naylon 6 fiber should be an ideal precursor for the production of carbon fiber. Production of carbon fiber starts with the thermal stabilization and ends with the carbonization step, respectively. The experimental work started with the impregnation of naylon 6 precursor fibers in the presence of 3% cupric chloride ($CuCl_2$) solution at 90 °C for 1 h and afterwards thermal stabilization step was carried out at 180 °C for 12, 8, 4 and 15 min durations in an oxygen containing environment. The aim with the thermal stabilization step is to prepare the samples for the high carbonization temperatures. The samples obtained from the stabilization step was characterized using a combination of linear density, fiber diameter, density, tensile testing, DSC, TGA, XRD and SEM measurements. The results suggest that the values of linear density and fiber diameter decrease with increasing stabilization time whereas the density values showed an increasing trend with increasing temperature. TGA results showed an increasing carbon yield with increasing stabilization temperature. XRD results showed the loss of crystallinity due to the loss of hydrogen bonds between polymer chains. IR spectra showed also the loss of crystallinity with increasing stabilization time. It was decided that the carbonization step should be carried out with the sample stabilized at 180 °C for 12 h.

The carbonization step consists of a few intermediate isotherms. The aim with the intermediate heating isotherms is to prepare the naylon 6 fibers to high carbonization temperatures. The first isothermal heating was carried out at 250 °C at a heating rate of 1°C/min for different soaking times. DSC thermograms showed complete loss of melting and partial loss of decomposition peak after pyrolysing the stabilized sample (180 °C for 12 h) at an additional intermediate heating at 250 °C for 4 h. After performing tensile testing and density measurements at 250 °C for 4 h, the second

isothermal heating at 500 °C was carried out. The reason for performing the second isothermal heating at 500 °C was to prevent the major mass loss occurring between 250 and 500 °C as shown by TGA thermograms. Between this temperature range a slow heating rate was employed in order to give an opportunity for the cross-linking reactions to take place. For this reason, a slow heating rate of 2 °C/min was employed between 250 and 500 °C after pyrolysing the stabilized sample at 250 °C for 4 h. This way, it is expected that the samples should be able to resist high carbonization temperatures between 500 and 1000 °C without melting or decomposition reactions.

The samples carbonized at 500 °C for 0, 15 and 30 min showed mass losses with increasing soaking time. The carbonization was therefore performed at 500 °C for a soaking time of 15 min to prevent further mass loss. To study the effect of carbonization temperature, the samples were carbonized at 600, 700, 800, 900 and 1000 °C with a heating rate of 5 °C/min in a high purity nitrogen atmosphere. Carbonized samples were characterized using linear density, fiber diameter, mechanical testing, density, FT-IR, XRD, SEM and electrical conductivity measurements. The results showed a decrease in linear density and fiber diameter and an increase in density and tensile strength and modulus values with increasing temperature. FT-IR spectra showed the loss of major peaks during the carbonization stage indicating the loss of oxygen and hydrogen containing functional groups. This suggests the formation of double bonded C=C bonds and aromatic structures with increasing carbonization temperature. X-ray diffraction analysis showed the decrease in d-spacing between graphite planes, an increase in crystallite thickness and the number of graphite layers with increasing carbonization temperature. Electrical property measurements showed an increase in electrical conductivity and a decrease in electrical resistivity with increasing carbonization temperature.

SEM observation under high magnification (x12000) showed a spread of copper particles on the surfaces of carbonized samples, but, otherwise, the surface features were found to be smooth without the formation of micropores or other surface defects. The fibers cross sectional shapes were found to be slightly elliptical possibly due to the deformations caused during the stabilization and carbonization stages.

Key words: Carbon fiber, Nylon 6, Thermal Stabilization, Carbonization, Thermal Analysis (DSC, TGA), IR Spectroscopy, X-ray diffraction, Electrical Conductivity, Scanning Electron Microscopy

İÇİNDEKİLER

ALİFATİK NAYLON 6 LİFLERİNİN KARBON LİF ÜRETİMİNDE HAMMADDE OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ VE KARAKTERİZE EDİLMESİ

	Sayfa
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI	iii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iv
TEŞEKKÜR	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	viii
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xvi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xvii
TABLOLAR LİSTESİ	xxiv

GİRİŞ…… **1**

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Karbon Lifinin Tanımı…… 3

1.2. Karbon Lifinin Tarihi Gelişimi…….. 3

1.3. Dünyada ve Türkiye Karbon Lif Üretimi…….. 4

1.4. Karbon Lifinin Morfolojik Yapısı…….. 6

1.5. Karbon Lif Üretimi…….. 8

1.5.1. PAN Liflerinden Karbon Lif Üretimi……. 9

1.5.2. Ziftten Karbon Lif Üretimi……. 12

1.5.2.1. İzotropik Zift…… 13

1.5.2.2. Anizotropik Mesophase Zift…… 13

1.5.3. Rayon Esaslı Karbon Lifi Üretimi……. 17

1.5.3.1. Lignin Esaslı Karbon Lifleri…….. 18

1.5.3.2.	**Rejenere Selüloz Esaslı Karbon Lifi…….....**	**18**
1.5.4.	**Karbon Nanotüpler…….....**	**19**
1.5.5.	**Aktif Karbon…….....**	**20**
1.6.	**Karbon Liflerinin Yüzey İşlemleri…….**	**20**
1.7.	**Karbon Liflerinin Özellikleri……..**	**21**
1.8.	**Karbon Liflerinin Kullanım Alanları……**	**25**
1.8.1.	**Hava ve Uzay Endüstrisi…….**	**26**
1.8.2.	**Rüzgar Enerjisi……**	**26**
1.8.3.	**Spor Malzemeler…….....**	**27**
1.8.4.	**Otomotiv Endüstrisi…….**	**28**
1.8.5.	**Elektronik…….**	**28**
1.8.6.	**Yapı ve İnşaat Endüstrisi……**	**28**
1.8.7.	**Denizcilik…….....**	**29**
1.8.8.	**Sağlık Alanı…….....**	**30**
1.9.	**Naylonun Tanımı…….**	**30**
1.10.	**Naylon 6 Lifinin Tarihi Gelişimi……**	**30**
1.11.	**Dünyada ve Türkiye'de Naylon 6 Lif Üretimi…….**	**31**
1.12.	**Naylon 6 Lifinin Yapısı…….....**	**32**
1.13.	**Naylon 6 Lifinin Üretimi…….**	**34**
1.13.1.	**Kaprolaktamın Sentezi……**	**34**
1.13.2.	**Kaprolaktamdan Naylon 6 Üretimi……**	**38**
1.13.3.	**Lif Çekimi…….**	**43**
1.13.4.	**Spin Finish……**	**45**
1.13.5.	**Tekstüre……**	**46**
1.14.	**Naylon 6 Lifinin Genel Özellikleri……..**	**46**
1.14.1.	**Gerilme Özellikleri……**	**46**
1.14.2.	**Termal özellikleri……..**	**48**
1.14.2.1.	**Erime Sıcaklığı……..**	**48**
1.14.2.2.	**Camsı Geçiş Sıcaklığı……**	**48**
1.14.2.3.	**Geri Dönülmez Büzülme…….....**	**49**
1.14.3.	**Nem Özellikleri…….....**	**50**
1.14.4.	**Optik Özellikleri……**	**52**
1.14.5.	**Tribolojik Özellikler…….**	**52**

1.14.6. Çevre Koşullarına Direnç Özelliği…….. 53
1.14.7. Elektriksel Özellikleri……..... 53
1.14.8. Kimyasal Özellikleri……. 53
1.14.8.1. Asit, Baz, Alkali, Boya ve Solventlerin Etkisi…… 53
1.14.8.2. Bozunma Reaksiyonları…….. 54
1.15. Naylon 6 Kullanım Alanları…… 57
1.16. Naylon 6'nın Termal Stabilizasyonu ile İlgili Yapılan Önceki Çalışmalar……. 59

2. BÖLÜM
MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal…… 64
2.2. Testlerde Kullanılan Cihazlar..... 64
2.2.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)…… 64
2.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)……..... 65
2.2.3. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FT- IR)…… 66
2.2.4. X-Işını Difraksiyonu (XRD)…… 66
2.2.5. Yoğunluk…….. 67
2.2.6. Mukavemet test cihazı..... 68
2.2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)……. 68
2.2.8. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Cihazı…….. 69
2.2.9. Karbon Tüp Fırını…… 69
2.2.10. Diğer Cihazlar…….. 70
2.2.10.1. Optik Mikroskop…….. 70
2.2.10.2. Stabilizasyon (Isıl İşlem) Fırını ……. 71
2.2.10.3. ETÜV…… 72
2.2.10.4. Hassas Terazi……. 72
2.2.10.5. Çıkrık……. 73
2.2.10.6. Karıştırıcılar……. 74
2.2.10.7. pH Ölçüm Aleti…… 74
2.2.10.8. Isıtıcı……. 75

2.3. Yöntem……. 76
2.3.1. DSC Deneyleri…….. 76
2.3.2. TGA Deneyleri…….. 78
2.3.3. FT-IR Deneyleri…… 80
2.3.4. XRD Deneyleri…….. 83
2.3.5. Mukavemet Testleri…….. 87
2.3.6. Yoğunluk Deneyleri…….. 89
2.3.7 Elektriksel İletkenlik Testi…….. 90
2.3.8. SEM Deneyleri ……. 93
2.3.9. Karbonizasyon Deneyleri……. 94
2.3.10 Ham Naylon 6 İplik Üzerine Uygulanan Kimyasal İşlemler…… 95

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Ham Numune (PA 6) Çalışmaları……. 98
3.1.1. Ham Naylon 6 İplik Numarasının Belirlenmesi…….. 99
3.1.2. Ham Naylon 6 Lif Çapının Belirlenmesi…….. 99
3.1.3. Ham Naylon 6 Yoğunluğunun Belirlenmesi…… 101
3.1.4. Ham Naylon 6 DSC Çalışması……... 103
3.1.5. Ham Naylon 6 TGA Çalışması…….. 104
3.1.6. Ham Naylon 6 FT-IR Çalışması…… 105
3.1.7. Ham Naylon 6 XRD Çalışması…….. 108
3.1.8. Ham Naylon 6 Mukavemet Çalışması…….. 110
3.2 Stabilizasyon Çalışmaları……... 112
3.2.1. Renk Değişimi ve Yakma Testi……. 112
3.2.2 İplik Numara Ölçümleri……..... 114
3.2.3 Lif Çapı Ölçümleri……. 114
3.2.4. Yoğunluk Ölçümleri…….. 115
3.2.5. Mukavemet Ölçümleri…….. 118
3.2.6. DSC Analizi…… 122
3.2.7. TGA Analizi…… 127
3.2.8. FT-IR Analizi……. 129

3.2.9. X-RD Analizi…….. 131
3.2.10. SEM Çalışması …….. 134
3.3. Karbonizasyon İşlemleri…… 135
3.3.1. Karbonizasyon İşlemi Öncesi Çalışmalar…… 135
3.3.2. Karbonizasyon Çalışması……. 146
3.3.2.1. İplik Numara Ölçümleri……. 147
3.3.2.2. Lif Çapı Ölçümleri……..... 148
3.3.2.3. Yoğunluk Deneyleri …….. 149
3.3.2.4. Mukavemet Çalışması…… 151
3.3.2.5. FT-IR Çalışması……. 154
3.3.2.6. X-RD Çalışması…….. 156
3.3.2.7. Elektriksel İletkenlik Çalışması…… 159
3.3.2.8. SEM Çalışması…… 161

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma ve Sonuçlar……. 163
4.2. Öneriler…… 165

KAYNAKLAR…….. 167
EKLER…….. 178
ÖZGEÇMİŞ……... 207

KISALTMALAR VE SİMGELER

SEMBOL	ANLAMI
PAN	Poliakrilonitril
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
TGA	Termogravimetrik Analiz
X-RD	X-ışını difraksiyonu
FT-IR	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Å	Angström
µm	Mikrometre
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
PA 6	Poliamid 6

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Karbon lif üreten başlıca firmalar ve üretim hacimleri [12]…….	4
Şekil 1.2.	Karbon lif talep ve kapasiteleri [12]…….	5
Şekil 1.3.	Karbon lif kullanım alanlarının yıllara göre değişimi [12]……...	6
Şekil 1.4.	Hekzagonal grafit yapısı [4]…….	7
Şekil 1.5.	Karbon lifinin yapısı [11] ……	7
Şekil 1.6.	Poliakrilonitrilin mokekül yapısı [7] ……	9
Şekil 1.7.	PAN'ın oksidasyon işlemi [9]…….....	9
Şekil 1.8.	PAN liflerinin oksidasyonu [11]……...	10
Şekil 1.9.	PAN liflerinden karbon lif üretimi [10]……	11
Şekil 1.10.	PAN esaslı lifin kimyasal yapısı: karbonizasyon [11]…….	11
Şekil 1.11.	(a) İzotropik ve (b) Mezofaz esaslı karbon liflerinin SEM resimleri [10]……	14
Şekil 1.12.	Taş kömürü katranı ve ziftten karbon lif üretimi [10]……..	14
Şekil 1.13.	Ziftten karbon lif üretim şeması [10]……	15
Şekil 1.14.	Katran ve zift mezofazın karbonizasyonu [10]……	16
Şekil 1.15.	Rayonun moleküler yapısı [7]……..	18
Şekil 1.16	Karbon nanotüpler; A) tek duvarlı, B) çok duvarlı nanotüp [107]	19
Şekil 1.17.	Karbon liflerinin gerilme özellikleri [8]……...	22
Şekil 1.18.	Karbon liflerinin sıkışma özellikleri [8]……...	23
Şekil 1.19.	Karbon liflerinin elektrik direnci [8]……	24
Şekil 1.20.	Karbon liflerinin termal iletkenliği [8]…….	24
Şekil 1.21.	Hava ve uzay endüstrisinde karbon lifi [123,127,128]…….	26
Şekil 1.22.	Spor ürünlerinde karbon fiber [129, 130, 131]……	27
Şekil 1.23.	Yapı sektöründe karbon fiber [132, 133]…….	29
Şekil 1.24.	Denizcilik sektöründe karbon fiber [134, 135]…….	29
Şekil 1.25.	Naylon6 ve naylon 6,6'nın tekrarlanan birimleri [18]……..	30
Şekil 1.26.	Molekül zincirlerinin yapı içerisindeki konumu [1]…….	32
Şekil 1.27.	Naylon 6'nın A-alfa kristal formu ve B- gama kristal formu [1].....	33
Şekil 1.28.	Kaprolaktamın molekül yapısı [116]……	34
Şekil 1.29.	Fenolden kaprolaktam sentezi [3]…….	35
Şekil 1.30.	Siklohekzandan kaprolaktam sentezi [3]……..	36

Şekil 1.31.	Benzenden kaprolatam sentezi [2]……	37
Şekil 1.32.	Bütadienden kaprolaktam üretimi [2]……..	37
Şekil 1.33.	VK tüpü [4]……..	39
Şekil 1.34.	Kesiksiz naylon 6 polimerizasyon diyagramı [2]…….	41
Şekil 1.35.	Eriyik polimere uygulanan ekstraksiyon yöntemleri [5]……..	42
Şekil 1.36.	Lif çekim ve sarım şeması [2]……..	43
Şekil 1.37.	Farklı lif çekim oranlarında naylon 6 filamentlerin gerilme-şekil değiştirme diyagramı [22]…….	45
Şekil 1.38.	Farklı lif çekim oranlarında naylon 6 filamentlerin modül- şekil değiştirme diyagramı [22]…….	45
Şekil 1.39.	Amid gruplarının suyla etkileşimi [21]……	50
Şekil 1.40.	Liflerin nem alımlarının bir karşılaştırması [31]……..	51
Şekil 1.41.	Asetal, Naylon 6 ve Polikarbonatın TG taraması [30]……..	56
Şekil 1.42.	Naylon kullanım alanları……..	57
Şekil 1.43.	Teknik alanda naylon polimeri…….	58
Şekil 1.44.	Naylon 6’nın semikarbazitle etkileşimi [78]…….	60
Şekil 2.1.	Ham naylon 6 iplik bobini……	64
Şekil 2.2.	DSC cihazı……	65
Şekil 2.3.	TGA cihazı……	65
Şekil 2.4.	FT-IR cihazı……..	66
Şekil.2.5.	X-RD cihazı …….....	67
Şekil 2.6.	Yoğunluk cihazı [15]……	67
Şekil 2.7.	Mukavemet test cihazı; (a) cihaz, (b) gösterge ve (c) çeneler……..	68
Şekil 2. 8.	Taramalı elektron mikroskobu (SEM)……..	69
Şekil 2.9.	Elektriksel iletkenlik ölçüm cihazı……	69
Şekil 2.10.	Karbon tüp fırını……	70
Şekil 2.11.	Optik mikroskop …….	70
Şekil 2.12.	Kalibrasyon lamelinde metrik ölçüm……	71
Şekil 2.13.	Stabilizasyon (ısıl işlem) fırını…….	72
Şekil 2.14.	Etüv……..	72
Şekil 2.15.	Elektronik hassas terazi……	73
Şekil 2.16.	İplik numarası ölçüm çıkrığı…….	73
Şekil 2.17.	Karıştırıcılar; (a) Mekanik karıştırıcı, (b) Manyetik karıştırıcı…….	74

Şekil 2.18.	pHmetre…….	75
Şekil 2.19.	Isıtıcı……..	75
Şekil 2.20.	DSC şematik diyagramı [15]…….	76
Şekil 2.21.	Polimerik maddelerde karşılaşılan değişiklikleri gösteren diferansiyel termogram [34]…….	77
Şekil 2.22.	Termogravik analiz sisteminin şematik diyagramı [34]……..	78
Şekil 2.23.	Tek ışın demetli fourier transform IR spektrofotometreler ; FTIR [34]……	81
Şekil 2.24.	Molekül titreşim tipleri [15]…….	83
Şekil 2.25.	Elektromanyetik spektrum……	84
Şekil 2.26.	X ışın tüpü……	85
Şekil 2.27.	Kristal örgü sistemleri için örgü tiplerinin birim hücreleri, Bravais hücreleri [75]……	85
Şekil 2.28.	X ışınlarının bir kristal tarafından difraksiyonu [38]……	87
Şekil 2.29.	Tipik kuvvet-uzama eğrisi [31]……	88
Şekil 2.30.	Yoğunluk kolonu şematik görünümü [4]…….	90
Şekil 2.31.	İletkenliğin sınıflandırılması [39]…….	91
Şekil 2.32.	İki nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği [39]……	92
Şekil 2.33.	Dört nokta D.C. elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği [39]……	92
Şekil 2.34.	Taramalı elektron mikroskop kolonu [43]……	93
Şekil 2.35.	Karbon tüp fırın bileşenleri……..	94
Şekil 2.36.	Karbonizasyon için hazır stabilizasyon numunesi……	95
Şekil 2.37.	Etanol içerisinde yıkama işlemi……	95
Şekil 2.38.	(a) Çözelti hazırlama sistemi, (b) Merck'ten tedarik edilen $CuCl_2$ ve (c) $CuCl_2$'nin görünüşü……	96
Şekil 2.39.	% 3 $CuCl_2$ kimyasal işlemde çözelti ve numune durumu; (a) kimyasal işlem öncesi çözelti; (b) kimyasal işlem sonrası çözelti; (c) kimyasal işlem öncesi naylon 6; (d) kimyasal işlem sonrası naylon 6……	97
Şekil 3.1.	Naylon 6 üzerine uygulanan işlem basamakları……..	98
Şekil 3.2.	Ham naylon 6 ipliğe ait çap ölçüm resimleri…….....	101
Şekil 3.3.	Ham naylon 6 yoğunluk kalibrasyon grafiği…….....	102
Şekil 3.4.	Ham naylon 6'nın DSC termogramı…….	103

Şekil 3.5.	Ham naylon 6'nın TGA termogramı……	104
Şekil 3.6.	Naylon 6 FTIR spektrumu (4000-2350 cm^{-1})……..	105
Şekil 3.7.	Naylon 6 FTIR spektrumu (2000-400 cm^{-1})…….	106
Şekil 3.8.	FTIR da (3700-3000 cm^{-1}) eğri analizi…….	107
Şekil 3.9.	Ham naylon 6 lifine ait X ışını difraksiyonu difaktogramına ait eğri analizi……	108
Şekil 3.10.	Ham naylon 6 kuvvet-uzama grafiği……	110
Şekil 3.11.	Stabilizasyon numunelerinin renk değişimi…….	113
Şekil 3.12.	Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak iplik numara değişimi……	114
Şekil 3.13.	Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen lif çapı……..	115
Şekil 3.14.	Stabilizasyon numuneleri için hazırlanan birinci yoğunluk kolonu kalibrasyon grafiği……...	115
Şekil 3.15.	Stabilizasyon numuneleri için hazırlanan ikinci yoğunluk kolonu kalibrasyon grafiği……	116
Şekil 3.16.	Ham naylon 6 ve stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı yoğunluk değişimi…….	118
Şekil 3.17.	Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen çekme kuvveti…….	118
Şekil 3.18.	Stabilizasyon numunelerinin stablizasyon süresine bağlı olarak değişen çekme mukavemeti…….	119
Şekil 3.19.	Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen kopma uzaması……..	119
Şekil 3.20.	Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen elastik modülü…….	120
Şekil 3.21.	Ham naylon 6, kimyasal işlem ve stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen kuvvet-uzama grafikleri……...	121

Şekil 3.22. Stabilizasyon numunelerinin DSC termogramları. (a) naylon 6 ham numune; (b) %3 $CuCl_2$ yaş işlem numunesi; (c) 180 °C 15 dk ısıl işlem; (d) 180 °C 4 saat ısıl işlem; (e) 180 °C 8 saat ısıl işlem; (f) 180 °C 12 saat ısıl işlem…….. 122

Şekil 3.23. Stabilizasyon numunelerinin DSC stabilizasyon indeksinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişimi…… 123

Şekil 3.24. Stabilizasyon numunelerinin erime sıcaklığının stabilizasyon süresine bağlı olarak değişimi…….. 124

Şekil 3.25. Stabilizasyon numunelerinin erime entalpisinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişimi……. 125

Şekil 3.26. Naylon 6 polimeri ile % 3 $CuCl_2$ etkileşimi [63]…….. 126

Şekil 3.27. Stabilizasyon numunelerin stabilizasyon süresine bağlı olarak amorf ve kristal yapı oranları……... 127

Şekil 3.28. Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen TGA termogramları (a): ham PA6; (b) 180 ºC 15 dk; (c) 180 ºC 4 saat; (d) 180 ºC 8 saat; (e) 180 ºC 12 saat…….. 128

Şekil 3.29. Stabilizasyon numunelerin 500 ºC ve 1000 ºC'deki karbon verimleri ……. 129

Şekil 3.30. Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen IR spektrumları 4000-2600 cm^{-1} arasındaki IR spektrumları (a) PA6 ham; (b) 180 °C 15 dk; (c) 180 °C 4 saat; (d) 180 °C 8 saat; (e) 180 °C 12 saat…….. 130

Şekil 3.31. Stabilizasyon numunelerinin 2000-850 cm^{-1} arasındaki IR spektrumları (a) PA6 ham; (b) 180 °C 15 dk; (c) 180 °C 4 saat; (d) 180 °C 8 saat; (e) 180 °C 12 saat……... 130

Şekil 3.32. Stabilizasyon numunelerine ait X-ışını difraktogramları (a): ham PA6; (b) 180 ºC 15dak; (c) 180 ºC 4 saat; (d) 180 ºC 8 saat; (e) 180 ºC 12 saat…….. 131

Şekil 3.33. Faz yüksekliklerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişimi (❍: α(200) faz yüksekliği, ❒: γ(200) faz yüksekliği, □: α(002/200) faz yüksekliği)……. 132

Şekil 3.34. DSC/X-RD stabilizasyon dönüşüm indeksi…… 133

Şekil 3.35. Stabilizasyon numunelerinin faz oranlarının stabilizasyon süresine bağlı olarak değişimi (▽: Amorf faz oranı, ❍: γ-faz oranı, ❑: α -faz oranı) …… 134
Şekil 3.36. % 3 $CuCl_2$ kimyasal işlem görmüş ve hava ortamında 180C'de 12 saat ısıl işlem yapılmış naylon 6 numunesinin; (a) x5000, (b) x10000, (c) x12000 büyütme ile alınmış SEM görüntüleri……. 135
Şekil 3.37. 250 °C'de azot ortamda farklı sürelerde yapılan piroliz sonrası numunenin iplik numara değişimi…….. 137
Şekil 3.38. 250 °C'de azot ortamda farklı sürelerde yapılan piroliz sonrası numunenin lif çapı değişimi…… 137
Şekil 3.39. 250 °C'de azot ortamda piroliz süresine bağlı olarak yoğunluk değişimi…… 139
Şekil 3.40. 250 ºC'de farklı sürelerde piroliz olmuş numunelerinin mukavemet verilerinin değişim grafiği…… 140
Şekil 3.41. 250 °C'de azot ortamda farklı sürelerde yapılan piroliz sonrası numunelerin kuvvet-uzama grafikleri……. 141
Şekil 3.42. TGA termogramında kütle kayıplarının fazla olduğu 250-500 °C arasındaki kritik nokta;(a) ham PA 6, (b) 180C-12 saat…….. 142
Şekil 3.43. Azot ortamda 500°C'de bekletme süresine bağlı olarak iplik numara değişimi …… 143
Şekil 3.44. Azot ortamda 500 °C de farklı bekletme sürelerine bağlı yoğunluk değişimi…..... 143
Şekil 3.45. Azot ortamda 500 °C farklı bekletme sürelerinde karbonizasyon yapılmış numunelerin yoğunluk resimleri…… 144
Şekil 3.46. Azot ortamda 500 °C'de farklı sürelerde yapılmış karbonizasyon sonrası kuvvet-uzama grafikleri…… 145
Şekil 3.47. DSC termogramları. (a) naylon 6 ham numune; (b) 180 °C 12 saat ısıl işlem (hava ortamında); (c) 250 °C 4 saat ısıl işlem (azot gazı ortamında); (d) 500 °C 15 dakika saat ısıl işlem (azot gazı ortamında)…… 146
Şekil 3.48. Karbonizasyon numunelerinin sıcaklığa bağlı olarak iplik numara değişimi…… 148

Şekil 3.49. Karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak lif çapının değişimi…… 149

Şekil 3.50. Karbonizasyon numunelerinin yoğunluk ölçüm görüntüleri…… 150

Şekil 3.51. Karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk değişimi……. 150

Şekil 3.52. Karbonizasyon numunelerine mukavemet değişim grafikleri…….. 152

Şekil 3.53. Karbonizasyon numunelerine ait kuvvet-uzama grafikleri…… 153

Şekil 3.54. Stabilizasyon işleminden ve karbonizasyon aşamasından sonra elde edilen bazı numunelerin 4000-2600 cm^{-1} arasındaki IR spektrumları (a) PA6 ham; (b)180 °C 12 saat; (c) 250 °C 4 saat; (d) 500 °C 15 dakika; (e) 600 °C 15 dakika; (f) 800 °C 15 dakika; (g) 1000 °C 15 dakika…… 154

Şekil 3.55. Stabilizasyon işleminden ve karbonizasyon aşamasından sonra elde edilen bazı numunelerin 2000-850 cm^{-1} arasındaki IR spektrumları (a) PA6 ham; (b)180 °C 12 saat; (c) 250 °C 4 saat; (d) 500 °C 15 dakika; (e) 600 °C 15 dakika; (f) 800 °C 15 dakika; (g) 1000 °C 15 dakika…… 155

Şekil 3.56. Karbonizasyon numunelerin ekvatoral X-ışını difraksiyon grafikleri (a) 500 °C 15 dk; (b) 600 °C 15 dk; (c) 700 °C 15 dk; (d) 800 °C 15 dk; (e) 900 °C 15 dk; (f) 1000 °C 15 dk…… 156

Şekil 3.57. Grafen tabakalar [108,109]…….. 157

Şekil 3.58. Karbonizasyon numunelerine ait d-aralığı grafiği…… 158

Şekil 3.59. Karbonizasyon numunelerine ait kristal kalınlık grafiği…….. 159

Şekil 3.60. Karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak numunelerin özdirenç değişimi…… 160

Şekil 3.61. Karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak numunelerin iletkenlik değişimi …….. 160

Şekil 3.62. 1000 °C'lik numunenin yakma testi…… 161

Şekil 3.63. Karbonizasyon numunelerinin x12000 büyütmeli SEM görüntüleri 162

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Karbon lif maliyeti ve bileşenleri [12]……	5
Tablo 1.2.	Üç temel öncül lif için elde edilen karbon verimleri (* 1 kilogram öncül liften elde edilen karbon lif verimi) [7]…….	8
Tablo 1.3.	PAN esaslı karbon liflerinin özellikleri [6]…….	12
Tablo 1.4.	Ziftten karbon lif üretimi esnasında yapıdaki element analizi [15]	17
Tablo 1.5.	Zift esaslı karbon lif üretim esnasında meydana gelen ağırlık kaybı [15]……	17
Tablo 1.6.	Farklı öncülerden yapılmış karbon liflerinin bazı özellikleri [4]….	21
Tablo 1.7.	Kaprolaktam katalizörleri [4]……..	35
Tablo 1.8.	Naylon 6 lifine ait bazı mekanik özellikler [24,25]…….	47
Tablo 1.9.	Naylon liflerinin gerilme özellikleri [2]……..	47
Tablo 1.10.	Sıfır nem altında naylon 6 ve naylon 6,6 nın termal özellikleri [2]	48
Tablo 1.11.	Naylon 6 lifinin bazı termal özellikleri [24]……	49
Tablo 1.12.	Naylon 6 ve naylon 6,6'nın nem alımı [27]…….	50
Tablo 1.13.	Liflerin çift kırılma indis değerleri [78]……	52
Tablo 1.14.	Naylon 6'ya ait elektriksel özellikler [24]……	53
Tablo 2.1.	Mukavemet test parametreleri……..	88
Tablo 2.2.	Bazı yoğunluk kolonu sıvılarının oda sıcaklığındaki yoğunlukları [4]…….	89
Tablo 2.3.	Malzeme-iletkenlik tablosu [38]……	91
Tablo 2.4.	% 3 $CuCl_2$ çözeltisi hazırlama esnasında sıcaklığa bağlı pH değişimi…….	97
Tablo 2.5.	Çözelti 90 ºC'de iken süreye bağlı pH değişimi……	97
Tablo 3.1	Ham naylon 6 ipliğin numara ölçümleri……	99
Tablo 3.2	Ham naylon 6 lif çap ölçümleri…….	100
Tablo 3.3.	Kolon (referans) yüksekliği, numune yüksekliği ve yoğunluk değerleri…….	102
Tablo 3.4.	Ham poliamid 6 lifine ait 4000-800 cm^{-1} bölgesine ait titreşimler [49]……	107
Tablo 3.5.	Naylon 6 liflerine ait pik parametreleri……..	109

Tablo 3.6. Ham naylon 6 ipliğe % 10 çekme oranı ve 20 mm çene mesafesi ile yapılan mukavemet analizi sonuçları…… 111

Tablo 3.7. Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak renk, lif, çapı, iplik numarası, karbon verimi değişimleri ve yakma test sonuçları……. 113

Tablo 3.8. Stabilizasyonu 180 ºC'de 12 saat yapılmış naylon 6 numunesinin kolon yüksekliği ve yoğunluğu……. 116

Tablo 3.9. İkinci kolon referans bilyelerin yükseklikleri, yoğunlukları ve 180 °C'de 0.25 saat, 4 saat ve 8 saatlik stabilizasyon numunelerinin yükseklikleri……. 117

Tablo 3.10. 180 °C de 0.25 saat,4 saat ve 8 saatlik stabilizasyon numunelerinin yoğunlukları…….. 117

Tablo 3.11. Stabilizasyon numuneleri ve ham numunenin yoğunluğu ……... 117

Tablo 3.12. Stabilizasyon numunelere ait DSC verileri…… 123

Tablo 3.13. Stabilizasyon numunelerinin TGA analizi sonucu elde karbon verimi değerleri (%)……. 128

Tablo 3.14. % 3 $CuCl_2$ yaş işlem görmüş ve hava ortamında ısıl işlem yapılmış naylon 6 numunelerin faz yükseklikleri…… 132

Tablo 3.15. Stabilizasyon numunelerinin faz oranları…….. 133

Tablo 3.16. 250 °C'de azot ortamda farklı sürelerde yapılan piroliz sonrası numunenin iplik numara, lif çapı değişimi…… 136

Tablo 3.17. Referans bilyeleri ve 250 °C 4 saat numunenin yükseklik ve yoğunlukları ……..... 138

Tablo 3.18. Referans bilyelerinin yüksekliği,yoğunluğu, 250 °C'de azot ortamda 0 saat, 2 saat ve 4 saat piroliz olmuş numunlerin yükseklikleri ……... 138

Tablo 3.19. 250 °C'de azot ortamda 0 saat, 2 saat ve 4 saat piroliz olmuş numunlerin yoğunlukları…….. 139

Tablo 3.20. 250 °C'de azot ortamda farklı sürelerde yapılan piroliz sonrası numunenin mukavemet testi sonucu elde edilen veriler…….. 139

Tablo 3.21. Azot ortamda 500 °C'de 0 dk, 15 dk ve 30 dk ısıl işlem görmüş numunelerin uzunluk, kütle, iplik numarası ve yoğunluk değerleri…….. 142

Tablo 3.24. Azot ortamda 500 °C farklı bekletme sürelerinde karbonizasyon yapılmış numunelere mukavemet analizinden elde edilen veriler 144
Tablo 3.25. Karbonizasyon numunesinin iplik numara değişimi……. 147
Tablo 3.26. Karbonizasyon numunelerinin lif çapı değerleri……... 148
Tablo 3.27. Karbonizasyon numunelerinin yoğunluk değerleri…….. 149
Tablo 3.28. Karbonizasyon numunelerine ait mukavemet verileri…….. 151
Tablo 3.29. Karbonizasyon numunelerinin X-ışını difraksiyon çalışmalarına ait pik parametreleri……... 157
Tablo 3.30. Karbonizasyon numunelerinin elektriksel iletkenlik sonucu elde edilen verileri…… 159

GİRİŞ

Karbon lifi, uygun hammaddenin çok yüksek sıcaklıklarda oksijenli ve oksijensiz ortamda ısıl işlemler yapılması ile elde edilen ve en az % 90 karbon elementi içeren lifler olarak tanımlanmaktadır [7].

Karbon lifleri Japonya, Tayvan, Amerika, Almanya, Fransa, Macaristan Türkiye gibi birçok ülkede ticari olarak yıllardır üretilmekte ve düşük yoğunluğu, mükemmel mukavemet özellikleri, yüksek termal ve kimyasal dayanım, iyi termal ve elektrik iletkenliği ve mükemmel sünme direnci gibi özellikleri sebebiyle çeşitli uygulamalarda başarı ile kullanılmaktadır [71].

Şimdilerde karbon lifi yeni ve geliştirilmiş alüminyum-lityum, alüminyum-bakır, alüminyum-çinko alaşımları ile titanyum gibi ileri metalik malzemelerle rekabet ediyor [111].

Karbon lifi sağlam kompozitler ilk olarak uzay ve savunma sanayi için geliştirilmesine rağmen, son yıllarda gemi ve denizaltı yapılar, nükleer teknoloji, elektrik-elektronik uygulamalar, madencilik, ilaç, otomotiv sektörü ve spor malzemelerinde geniş uygulama alanına sahiptir [112].

Karbon liflerinden yapılmış kompozitler çelik konstrüksiyonlarda 5 kat daha dayanıklı ve 1/5 ağırlığındadır. Aynı şekilde alüminyum konstrüksiyonlarda 7 kat daha dayanıklı iken, 2 kat daha sert ve 1.5 kat daha hafiftir. Karbon liflerinin yorulma davranışı bilinen tüm metallerden daha iyidir. Uygun reçine ile kaplandığı zaman elde edilen kompozitin korozyona karşı dayanımı iyi olmaktadır. Katran esaslı karbon liflerinin elektriksel iletkenliği bakırdan üç kat daha fazladır [6].

Karbon lifleri; stabilizasyon, karbonizasyon ve grafitizasyon gibi seri bir işlemden geçerek üretilmektedir. Poliakrilonitril (PAN), kömür ve fenolik reçine öncüler, polivinildenklorür veya polivinildenklorür kopolimerleri ve polimidin karbon lif üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [10]. AKSA, 3600 ton/yıl üretim kapasiteli AKSACA markasıyla dünya pazarı için karbon elyaf üretimi yapıyor. Karbon elyaf alanında yatırım yapan AKSA, bu üretimiyle Türkiye'de tek olmasının yanı sıra dünyanın sayılı karbon elyaf üreticileri arasında bulunuyor [113].

AKSA, yeni iş alanı olarak kendisine havacılık, uzay sektörü malzemeleri, endüstriyel ve spor malzemelerinin yapımı ile bina, altyapı güçlendirme alanlarında da yerini almıştır. AKSA, bu kapsamda gerçekleştirdiği karbon elyaf yatırımıyla dünyada 9. sırada yer almaktadır. AKSA'nın 2020 yılı hedefi karbon elyaf sektörü pazar payını % 10' a çıkarmaktır [114].

Enerji sektöründe 2012 yılında karbon fiber tüketimi 15000 ton olurken, 2016 yılında 23440 ton, 2020 yılında 36840 ton olması bekleniyor. 2012 yılı karbon fiber imalatı % 60 verimlilikle gerçekleşirken, 2016 yılında % 68'e yükselmesi ve 2020 yılında ise % 72'ye yükselmesi öngörülüyor. Karbon lif pazarının talep tarafında 2012 küresel talep 47220 ton iken, 2016 yılı itibariyle 74740 ton olacağı ve 2020 yılında 102460 tona ulaşacağı öngörülüyor [115].

Karbon elyaftaki bu gelişmeler dikkate alındığında, hammadde maliyetlerini azaltma ve alternatif hammadde için çalışmalar başlamıştır. Bu talepleri karşılamak ve karbon lif üretiminde alternatif hammadde oluşturmak için naylon 6 polimeri bu tez çalışmasında kullanılmıştır.

Bu kapsamda stabilizasyon ve karbonizasyon çalışması yapılan naylon 6 lifleri geleceğe dair umut vermektedir.

1.BÖLÜM
GENEL BİLGİLER

1.1 Karbon Lifinin Tanımı

Karbon lifi, uygun hammaddenin çok yüksek sıcaklıklarda oksijenli ve oksijensiz ortamda ısıl işlemler yapılması ile elde edilen ve en az % 90 karbon elementi içeren lifler olarak tanımlanmaktadır [7]. Karbon lifleri yüksek mukavemetli (3-7 GPa), yüksek modüllü (200-500 GPa), düşük yoğunluklu (1.75-2.00 g/cm^3) malzemelerdir [73].

1.2 Karbon Lifinin Tarihi Gelişimi

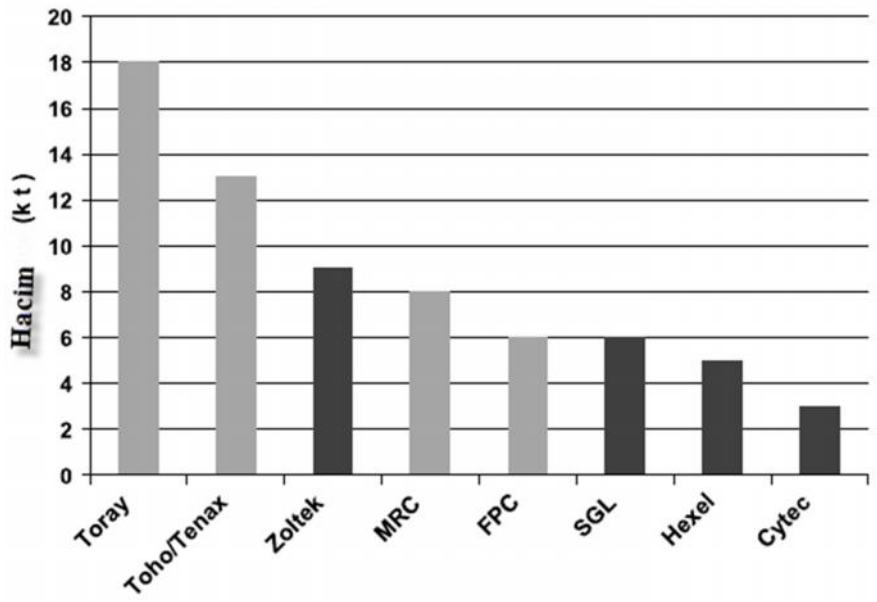
Ticari olarak kullanılan ilk karbon lifi Thomas Edison tarafından selülozik öncül liflerden 1879 yılında elektrik ampulünde filament olarak kullanılmak üzere üretilmiştir. Edison'un bulduğu karbon lifi; pamuk veya bambu gibi selüloz esaslı malzemelerden yapılmıştır. Günümüzde kullanılanlar gibi petrol esaslı değildir. Bambu lifleri kontrol altında tutulan atmosfer şartlarında yüksek sıcaklıklarda fırında ısıl işlem ile karbonizasyon yapılmıştır. Bu, günümüzde de en çok kullanılan ve 'piroliz (ısıl bozunma)' olarak bilinen bir metottur. Sonuç olarak karbonize edilen bambu lifleri yanmaz ve ısıya dayanıklı hale gelmiştir [7].

1950'lerin sonu ile 1960'ların başında yüksek mukavemette karbon lifi üretmek için çok çaba harcanmıştır. Wright Patterson (Air Force Base, Ohio, ABD) viskoz rayonu öncü olarak kullanmıştır. Japonya'nın Osalca şehrinde bulunan Endüstriyel Araştırma Enstitüsünde Shindo poliakrilonitril öncüsünü kullanmıştır [4]. PAN(poliakrilonitril) prosesinin ortaya çıkması ile 1960'ların sonlarında yüksek performanslı karbon liflerin teknik ve ticari anlamda bilinirliliği artmıştır. Suni ipek bazlı liflerle kıyaslandığında, PAN bazlı karbon lifler fiziksel özellikler açısından çok daha yüksek performanslar sunmuştur [20].

Selüloz, karbon lifi için kullanılan ilk öncül lif olmasına rağmen, bugün karbon lifi üretimi için en çok poliakrilonitril kullanılmaktadır. Bunu ise petrol zifti takip etmektedir. 1963 yılında ise yüksek modüllü karbon lifi zifttten üretilmiştir [7]. Genel anlamda en çok kullanılan ziftler petrol, asfalt, kömür tortuları ve PVC'den elde edilmektedir. Zift bazlı karbon lifler sıcak sonucu erime esnasında izotropik kalmalarından dolayı, PAN bazlı liflerden daha düşük kalitedirler. Bununla birlikte PAN işlemi liflere yüksek dayanım özellikleri kazandırmasıyla birlikte oldukça pahalıdır [20]. Karbon lifi ayrıca yüksek sıcaklıklarda ayrıştırıcı gaz olan hidrokarbonlardan da üretilmektedir. Bu esasa dayanarak ilk karbon lifi 1980'de üretilmiştir [7].

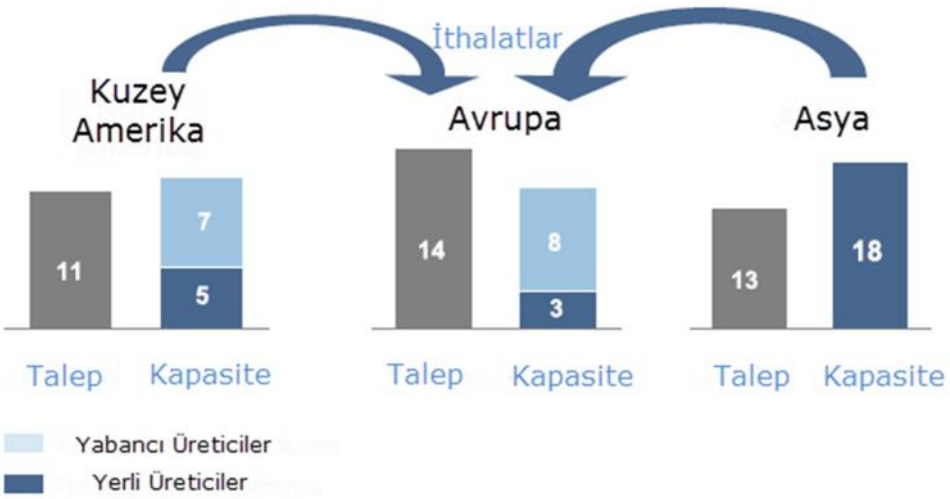
1.3. Dünyada ve Türkiye Karbon Lif Üretimi

PAN esaslı karbon lifleri esas olarak İngiltere'de geliştirilmesine rağmen, ticari olarak ve sonraki gelişimini Amerika ve Japonya'da gerçekleşmiştir. 2008'de PAN esaslı karbon lifinin kapasitesinin 68,000 ton olduğu bildirilmiştir. % 60'ı Asya'daki yerli üreticiler tarafından tercihen Japonya'da üretilmektedir. İkinci olarak Amerika'da Zoltek, Hexel ve Cytec yerli firmaları tarafından üretilmektedir. SGL Grup Avrupa'nın tek üretici firmasıdır. Şekil 1.1'de bazı karbon lif firmalarının üretim hacimleri verilmiştir.



Şekil 1.1. Karbon lif üreten başlıca firmalar ve üretim hacimleri [12]

Japon büyük karbon lif üreticileri Amerika'da olduğu kadar Avrupa'da da şube işletmektedir. Kuzey Amerika Pazar talebi yerli ve yabancı üreticilerce karşılanır. Asya Pazar kapasitesi kendi ihtiyacından daha büyüktür. Şekil 1.2'de görüldüğü gibi Avrupa pazarı daha küçük kapasitelidir ve Avrupa'daki yapancı işletmeler bile Avrupa ihtiyacını karşılayamamaktadır [12]. Avrupa en büyük karbon lif kullanıcısı olmasına rağmen kendi yerli tedarikçisini oluşturamamıştır [12]. En büyük karbon lif tüketicisi % 60'lık payla Amerika'dır [10].



Şekil 1.2. Karbon lif talep ve kapasiteleri [12]

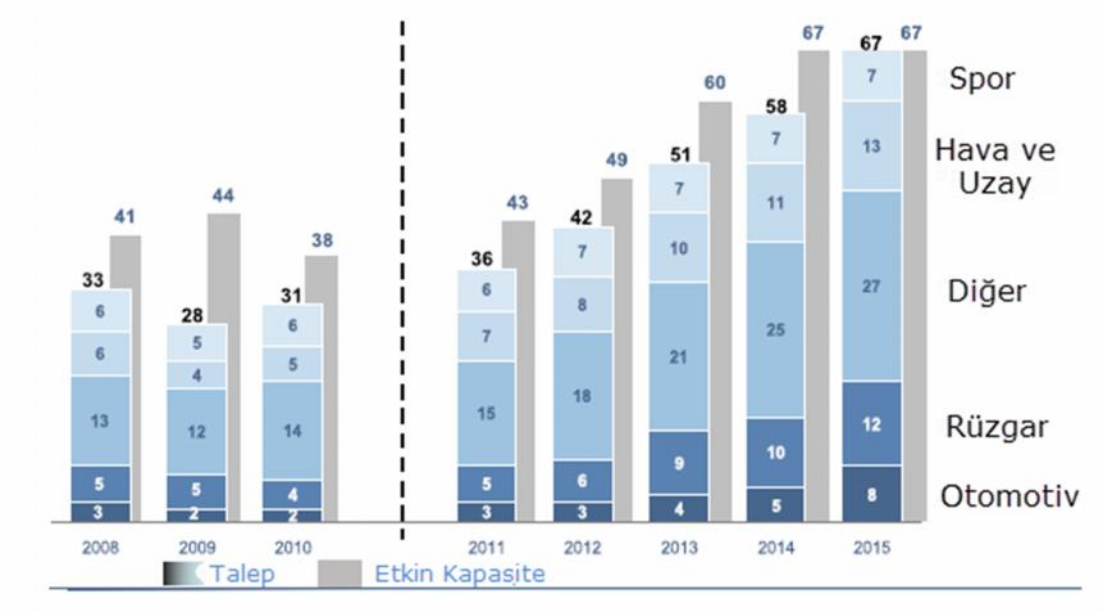
Karbon lif üretiminde en önemli şey uygun PAN öncü materyal bulunmasıdır. Bu özel öncünün üretimi tekstil PAN lif üretimiyle benzeşmektedir. Bu öncünün üretiminde kimyasal karışımına, saflığına, eğrilmesnei ve tekstil üretim parametrelerine dikkat etmek gerekir. Bu bilgi üreticinin kendisine özgüdür ve herkese açık değildir [12].

Tablo 1.1. Karbon lif maliyeti ve bileşenleri [12]

Maliyet bileşenleri	**Maliyete etkileri(%)**
PAN öncüsü	45
Enerji	20
İşçilik	10
Bakım	8
Kimyasal işlemler	8
Diğerleri	9

Karbon lifleri maliyeti yüksek malzemedir ve maliyette düşüş için kütle pazarına girmek ön şarttır. Karbon lifinin yapısal maliyetinin % 50'si öncü maliyetidir.

Bu hammadde maliyeti ham petrol fiyatlandırmasına dayanır ve varili 20-30 $'dır. İkinci sıradaki % 20 ile enerji maliyetidir. Tablo 1.1'de karbon lifi maliyet bileşenleri verilmiştir. Enerji tasarrufunu belli bir limite düşürmek mümkün fakat fiyatlardaki yükseliş göz önüne alınmalıdır [12].



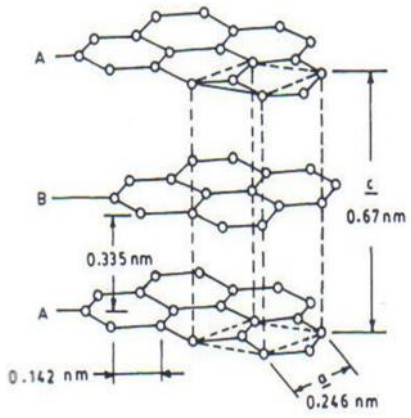
Şekil 1.3. Karbon lif kullanım alanlarının yıllara göre değişimi [12]

Karbon lif pazarı son 20 yılda % 12'lik bir oranla büyümektedir, dolayısıyla 2017'de 1.6 milyar $ olacağı tahmin ediliyor. Yıllık karbon lifi toplam talebi 2011'de 45,800ton iken, 2017'te 93,000 ton olacağı tahmin ediliyor. Şekil 1.3'te karbon lif üretiminin kullanım alanlarına göre dağılımı verilmiştir. Üretim maliyetlerindeki düşüşle birlikte karbon lif kullanımının daha yüksek oranlarda büyüyeceği tahmin ediliyor. Bazı karbon lif üreticileri AKSA, Cytec, Formosa Plastik, Hexcel, Mitsubishi Rayon, SGL, Teijin, Toho Tenax, Toray ve Zoltek şirketleri 8 GPa gerilme mukavemetli karbon lifi ürettiklerini bildirmiştir [16].

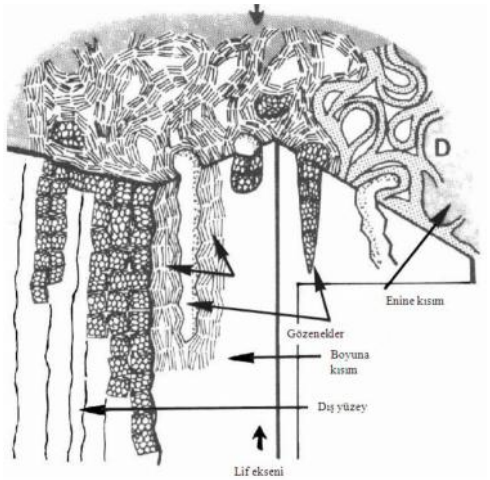
1.4. Karbon Lifinin Morfolojik Yapısı

Elmas ve grafit karbonun kristal formudur. Grafitte, tabakalar arasında van der Waals bağı mevcuttur ve her bir karbon atomu diğer üç karbon atomuna bağlanmıştır. Elmasta ise her bir karbon atomu kovalent olarak komşu 4 karbon atomuna bağlıdır. En önemli

grafit örneği romboedrik altıgen şekilli formdur. Halkalar titreşir ve açıları ısıl işlem koşullarına bağlıdır. Halkalar arasındaki boşluk iğne şekilli deliklerin yükselmesine neden olur. Karbon lifinde tabaka düzlemlerinin 3 boyutlu düzeni Şekil 1.4'te gösterilmektedir [4].



Şekil 1.4. Hekzagonal grafit yapısı [4]



Şekil 1.5. Karbon lifinin yapısı [11]

Lif kesitindeki tabaka düzleminin düzeni önemlidir, çünkü lifin kayma ve enine özelliklerini etkiler. Kesit düzeni, proses koşullarının bir fonksiyonudur; fakat kesit düzeninin ısıl işlem sıcaklığından bağımsız olduğuna inanılır. Yüksek modüllü PAN esaslı karbon lifleri: rastgele oryantasyona sahip lif ekseni boyunca tabakalar halinde sıralanır. Buna karşılık Zift esaslı lifler özünde radyal yönde oryante olmuş tabaka yapılar sunar. Şekil 1.5'te karbon lifinden bir kesit görülmektedir. Tabaka düzlemleri bazı durumlarda halka şeklinde de uzanabilir. Halka veya levha şeklinde taban

tabakaları lif eksenine paralel dizilirken mikroskop ve X-ray çalışmalarında iyi sonuç verir [4].

Karbon lifleri lif yapısı ve kristalit oryantasyonu bakımından iki gruba ayrılmaktadır:

1-İzotrop Karbon Lifleri: Bu tip karbon liflerinde oryantasyon iyi değildir. Cam tipi karbon atomlardan oluşan bu lifler, turbo statik yapıları nedeniyle polikristalin özellik gösterirler. Kristalitlerin büyüklüğü 1.5-3 nm, gözenek hacmi % 30-40 civarında, yoğunluğu 1.4-1.5 g/cm^3 olan liflerdir. Bu liflerin elastik modülleri ve kopma dayanımları düşüktür. Bu liflerden yapılmış kumaşlar, keçeler ve bağlama iplikleri izolasyon malzemesi olarak kullanılır.

2-Anizotrop Karbon Lifleri: Anizotrop karbon liflerinde tabakalar, lif eksenine paralel konumda bulunmaktadır. Kristalitlerin düzgün yönlenmesi ve düşük lif gözenekliliği nedeniyle yüksek modül gösterirler. Anizotrop karbon liflerinde kristalitlerin genişlikleri 6 nm ve uzunlukları 100 nm'den daha fazladır. Yani kristalitler bant şeklindedir. Karbon liflerindeki yapı farklılıkları, mekanik özelliklerinin değişmesine neden olmaktadır. Elastisite modülü, karbon tabakalarının lif içerisindeki dalgalı yapısına bağlıdır. Karbon lifleri, inert ve polar olamayan yüzey özellikleri nedeniyle reçine ve erimiş haldeki metaller tarafından ıslatılamamaktadır. Karbon lifleri asla güçlü bağlar oluşturamamaktadır. Lif yüzeyinde hidrofil gruplar oluşturmak için karbon liflerine yüzey işlemleri uygulanmalıdır. Lif ile reçine arasındaki adhezyon kuvvetinde bağ sayısı bağ kuvvetinden daha etkilidir [6].

1.5. Karbon Lif Üretimi

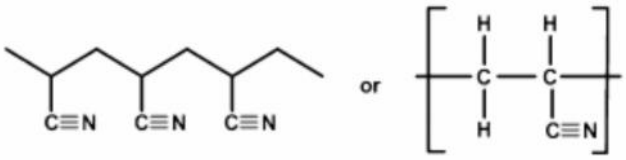
Karbon lif üretiminde birçok farklı öncül lif kullanılmasına rağmen ticari olarak sadece üç tanesinin en uygun olduğu görülmüştür. Bunlar poliakrilonitril, zift ve rayondur [7].

Tablo 1.2. Üç temel öncül lif için elde edilen karbon verimleri (* 1 kilogram öncül liften elde edilen karbon lif verimi) [7]

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

1.5.1. PAN Liflerinden Karbon Lif Üretimi

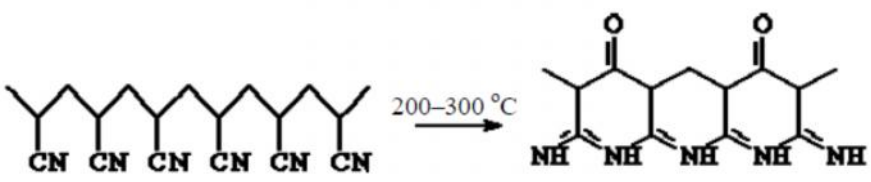
Günümüzde kullanılan karbon liflerinin büyük çoğunluğu, mekanik özelliklerinin de karbon verimi kadar iyi olmasından dolayı akrilik lif formundaki PAN öncül maddesinden yapılmaktadır. PAN polimer zincirlerinde, karbon atomları arasında sıkı bir bağ vardır ve bozunma sıcaklığı yüksektir. Şekil 1.6'da molekül yapısı görülen PAN liflerinin öncül madde olarak kullanılmasının diğer bir sebebi ise temel yapısını değiştirmeksizin hızlı bir şekilde piroliz olmasıdır [7].



Şekil 1.6. Poliakrilonitrilin mokekül yapısı [7]

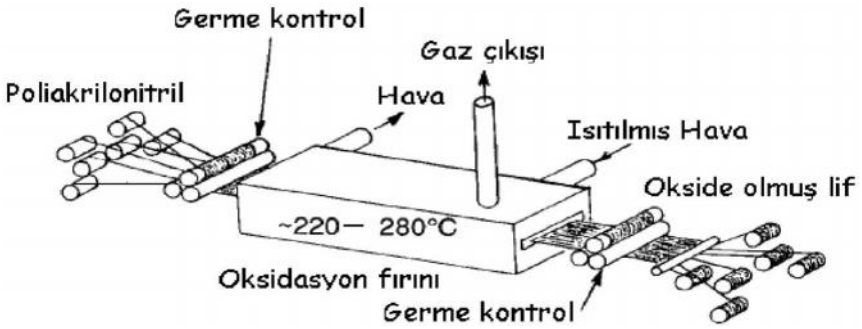
PAN esaslı karbon liflerinin üretimi 3 aşamada gerçekleşir; oksidatif stabilizasyon 200-300 ºC'de, karbonizasyon 1500 ºC'de ve grafitizasyon 1500-2700 ºC arasında gerçekleşir, lif tipine bağlı olarak değişir. Shindo ilk olarak PAN öncüsünü kullanmış fakat yaptığı liflerin mukavemeti ve sertliği yüksek performanslı liften beklendiği gibi olmamıştır. Farnborough'taki grup 200-300 ºC'de, değişen oksidatif stabilizasyon süresince life gerilim uygulayarak bunu başarmış ve oryantasyon bozukluğunu önlemesi sonucunda istenen oryantasyon sağlanmıştır [4].

PAN'ın karbon lifine dönüşümünün ilk aşamasında, oksidasyonda PAN lifleri 200-300 ºC'ye ısıtılır, oryantasyonsuzluğu önlemek için buruşukluk kontrol edilir. Oksidasyon işlemi sırasında PAN lifleri Şekil 1.7'deki gibi şekillenir ve Şekil 1.8'de oksidasyon prosesi görülmektedir. Yüksek derecede polar olan her ikinci karbon atomu üzerinde nitril grubu bulunan PAN, 200-220 ºC'ye ısıtıldığında ticari lifler arasında merdiven polimer olarak şekillenen tek liftir ve polimer termal stabilitesi yükselir çünkü küçük uçucu parçaların kolay şekillenmesini önler [4].



Şekil 1.7. PAN'ın oksidasyon işlemi [9]

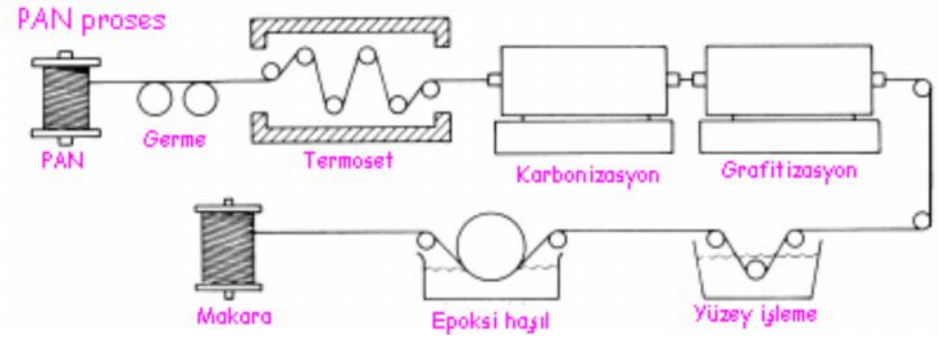
Lifler 220 ºC'ye ısıtıldığında [-CH_2-] gruplarının oksidasyonu ile keton grupları şekillenir. Oksidasyon aşamasında yüksek modüllü karbon lifindeki zincirler arası [-O-] bağlarının oluşumuna izin verir fakat bu mekanizma hakkında şüpheler olduğu bildirilmiştir [4].



Şekil 1.8. PAN liflerinin oksidasyonu [11]

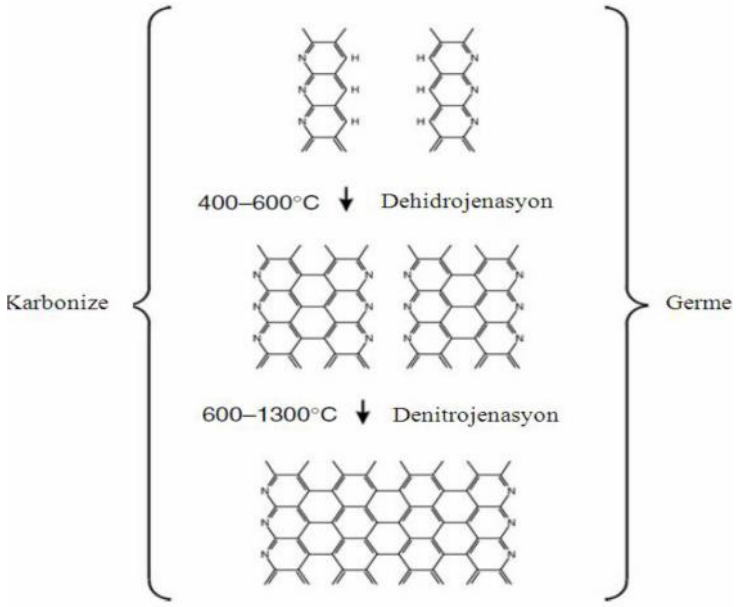
Oksidatif muameleden sonra lif şimdi yüksek sıcaklıklara geçmeye hazır hale gelmiştir. Siyah okside olan lif inert atmosferde daha yüksek sıcaklığa (1000-1500 ºC) yavaşça ısıtıldığında, moleküller arası reaksiyonlar çapraz bağlanma oluşturur [4]. Karbon lif üretiminin ikinci aşaması karbonizasyon işlemi; inert gaz, CO, H_2 veya azot ortamında yapılmaktadır. Karbonizasyon 1100 °C'de ön karbonizasyon ve 1600-1800 °C'de karbonizasyon olmak üzere iki aşamada gerçekleşmektedir. Karbon olmayan elementlerin uzaklaştırılarak liflerin % 100 karbonlaşması sağlanır. 400 °C sıcaklıkta lif yapısında % 60-72 karbon, % 20-24 azot, % 5-10 oksijen ve % 2-4 hidrojen varken, karbonizasyon işlemi sonunda % 98 karbon, % 1-2 azot ve % 0.5 hidrojen bulunmaktadır [11]. Karbonizasyon çekme olmadan gerginlik altında yapılır ve düşük molekül ağırlığındaki birçok gazlı ürün (HCN, NH_3, H_2, CO ve CO_2) ortamdan uzaklaşır ve proses, süre ve sıcaklığa bağlıdır [4].

Karbon liflerinde verim; PAN lifinin orijinal kütlesinin yaklaşık %50'si kadardır. Uçucuların çoğu 1000 ºC'nin üzerinde açığa çıkar. Bu aşamada lifler bol miktarda karbon atomu ve biraz azot atomu içerir. Fakat komşu tabakalardaki karbon atomları henüz tam olarak sıralanmaz ve filamentler düşük germe modülüne sahiptir [4]. PAN liflerinden karbon lif üretim şeması Şekil 1.9'de verilmiştir.



Şekil 1.9. PAN liflerinden karbon lif üretimi [10]

Karbonize filamentler 1500-2700 ºC sıcaklık aralığında muamele edilir, proses 'grafitizasyon' olarak adlandırılır. Bu muamele boyunca sıcaklığın yükselmesiyle yapı daha iyi sıralanır ve grafit forma dönüşür. Grafitize filamentler yüksek germe modülüne ulaşır fakat germe mukavemeti düşük olabilir [4].



Şekil 1.10. PAN esaslı lifin kimyasal yapısı: karbonizasyon [11]

Şekil 1.10'de PAN lifinin karbon lifine dönüşümü sırasında sıcaklığın değişimine göre gerçekleşen halkalaşma reaksiyonları ve yapı değişimi verilmiştir.

Germe mukavemeti 2000 ºC'nin üzerinde sıcak çekimle yükseltilir. Bu aşamada % 30'luk bir çekimle 700 GPa'lik bir modül sağlanabilir. Grafitizasyon boyunca daha yüksek modüle ulaşmak için viskoz rayon liflerinde gerekli uzama yaklaşık % 300'dür ve üretmek daha zordur. Termal genleşmenin boylamla ilgili katsayıları ve oksidasyon

direnci gibi karbon liflerinin diğer özellikleri; sıranın kontrol edilmesi ve örneğin boş konumdaki karbon ve katalizör gibi etkilerin ortadan kaldırılmasıyla iyileştirilir [4].

Tablo 1.3'te PAN liflerinin bazı mekanik, fiziksel ve elektriksel özellikleri verilmiştir. Uzay endüstrisi ve ticari alanda kullanılan PAN esaslı karbon lifleri sınıflandırılmıştır.

Tablo 1.3. PAN esaslı karbon liflerinin özellikleri [6]

		Ticari	Uzay endüstrisi		
Özellik	Birim	Standart Modül	Standart Modül	Orta Modül	Yüksek Modül
Germe modülü	Gpa	228	220-241	290-297	345-448
Germe dayanımı	Mpa	380	3450-4830	3450-6200	3450-5520
Kopma uzaması	%	1,6	1,5-2,2	1,3-2,0	0,7-1,0
Elektriksel özdirenç	μΩ*cm	1650	1650	1450	900
Isı iletkenliği	W/m*K	20	20	20	50-80
Eksen yönünde elektriksel uzama katsayısı	10^{-6}*K	-0,4	-0,4	-0,55	-0,75
Yoğunluk	g/cm^3	1,8	1,8	1,8	1,9
Karbon içeriği	%	95	95	95	+99
Lif çapı	μm	6-8	6-8	5-6	5-8

1.5.2. Zifttten Karbon Lif Üretimi

Zift yaygın olarak bulunan petrol asfaltı, kömür katranı ve PVC'den elde edilen düşük maliyetli bir malzemedir [7]. Petrolün rafine edilmesi veya kömür pişirme ile elde edilir [4].

Taş kömürü katranının destilasyonu sonucu kalan tortunun C/H oranı yaklaşık 1,70 iken, ziftte bu oran 1,17'dir. Taş kömürü katranından ve zifttten elde edilmiş karbon lifleri iyi ısıl iletkenliğe ve çok yüksek Young's modülüne sahip olduğu için kritik askeri ve uzay uygulamalarında kullanılmaktadır. Katran ve zifttten daha ekonomik olarak yüksek performanslı karbon lifi üretilmektedir. Katran ve ziftin ekonomik olmasının nedenleri şöyle sıralanmaktadır:

✓ Hammadde olarak kullanılan katran ve zift, poliakrilonitril liflerinden % 40-50 daha ucuzdur.

✓ Katran ve ziftten elde edilen karbon liflerinin yapısı grafit yapısına PAN liflerinden elde edilenlerden daha yakındır ve bu nedenledir ki daha az enerji ile grafit haline getirilebilmektedir.

✓ Daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürede karbonize edilmektedir.

Katran ve 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, katran ve zift kullanıldığında bu oran % 75 olmaktadır [10]. İki çeşit zift hammaddesi vardır; izotropik ve izotropik olamayan [11].

1.5.2.1. İzotropik Zift

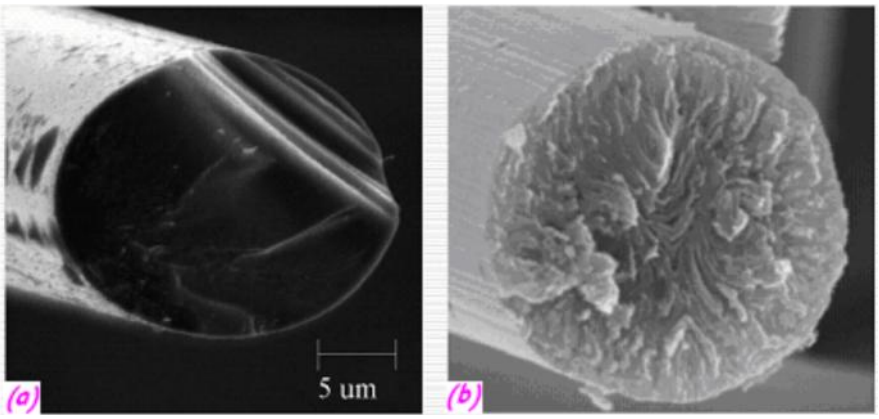
İzotropik yapıdaki katran ve zift tortusundan karbon lifi üretilebilmektedir. Ancak bu hammaddeden üretilen karbon liflerinin grafitizasyon işlemi sırasında germe işlemi zor olmakta ve mezofaz yapıda olan hammaddeden üretilen liflerden daha düşük modüle sahip lif elde edilmektedir. Bu nedenle izotropik yapıda hammaddeden karbon lifi üretimi pek yaygın olmamaktadır [10].

1.5.2.2. Anizotropik Mesophase Zift

Genellikle anizotropik yapıda ve molekül ağırlıkları yüksek olan katran, ‘‘mezofaz’’ olarak adlandırılır. Taş kömürü katranından elde edilen mezofaz oldukça aromatik yapıdadır. Ziftten elde edilen mezofaz ise alifatik zincir yapısı içermesi nedeniyle daha açık bir yapıya sahiptir [10].

Mezofaz zift çok delikli düzede eriyikten çekilir, uzama yönünde dizilmesine neden olur ve ‘yeşil iplik’ üretilir. Sonra iplik soğultur ve oksijen içerikli bir atmosferde yumuşatma noktasının aşağısında (250-400 ºC) bir ısıl işleme tabi tutulur, sonra iplik 2000 ºC civarında bir sıcaklıkta karbonize edilir. Bu prosesin rayon ve PAN üzerindeki avantajı; yüksek modül ve yüksek mukavemete ulaşmada gerekli molekül oryantasyonu sağlar ve proses süresince gerilime gerek duyulmaz. 2500-3000 ºC aralığındaki sıcaklıkta grafitizasyon, özellikleri iyileştirir. Ziftin doğasındaki sıvı kristal sebebiyle

eğirme prosesinde moleküler oryantasyon sağlanır ve gerilimin kullanılmadığı düşünülür [4].

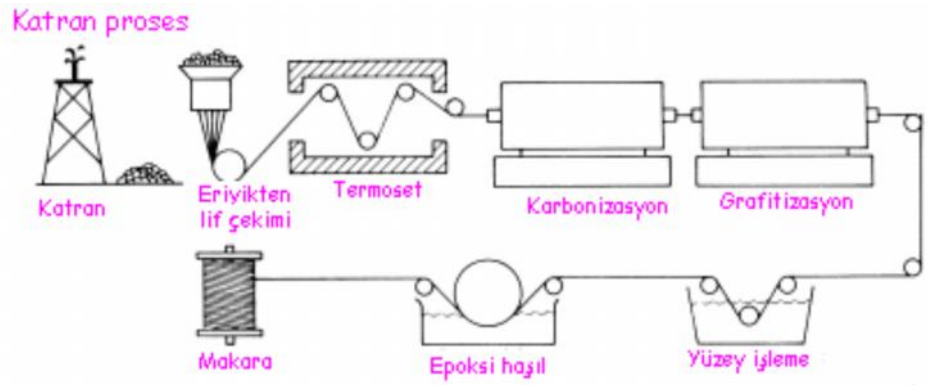


Şekil 1.11. (a) İzotropik ve (b) Mezofaz esaslı karbon liflerinin SEM resimleri [10]

Mezofaz yapısı itibariyle lif çekimi sırasında kolaylıkla oryante olabilmektedir. Şekil 1.11'de izotropik ve mezofaz esaslı karbon liflerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Mezofaz esaslı karbon lifleri yüksek germe dayanımına ve grafitizasyon işlemi sırasında yüksek kristalliğe sahip olmaktadır [10].

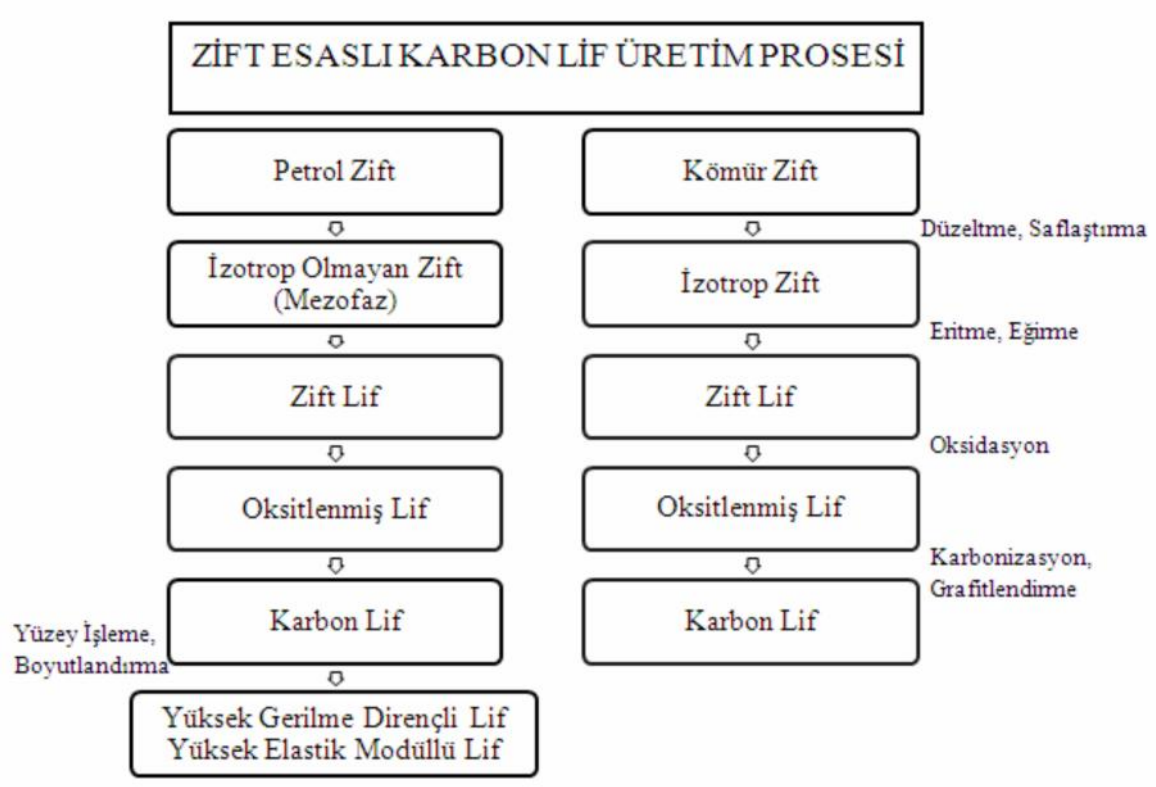
Ziftten karbon lif üretimi birbirini takip eden 4 adımdan oluşmaktadır;

1. Ziftin hazırlanması, molekül ağırlığı, viskozite ve kristal oryantasyonu ayarlanmaktadır.
2. Lif çekimi, bu adımda zift filamentler halinde çekim yapılmaktadır.
3. Stabilizasyon, bu adımda 250-400 °C arasında yapılmaktadır.
4. Karbonizasyon, 1000-1500 °C arasında işlem yapılmaktadır [7].



Şekil 1.12. Taş kömürü katranı ve ziftten karbon lif üretimi [10]

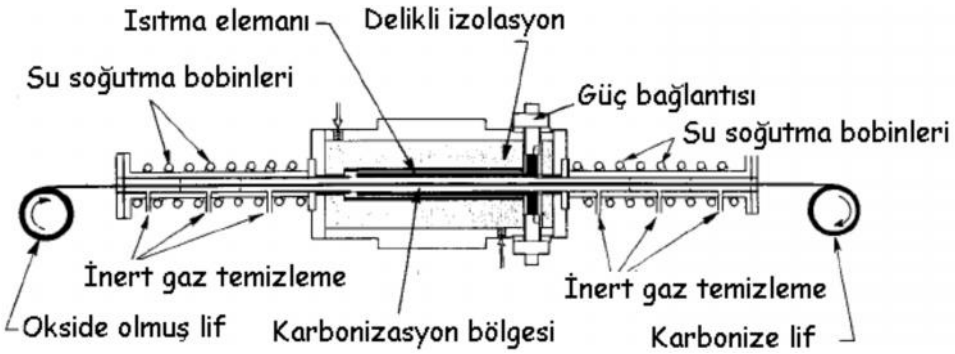
Öncelikli olarak zift filtrasyon işlemlerine tabii tutularak safsızlıklar uzaklaştırılır ve ardından lif çekimini kolaylaştırmak amacı ile polietilen, polipropilen, polistiren ve polinorbornen gibi termoplastik veya fenol formol reçineleri, poliester gibi termoset katkı maddeleri ilave edilmektedir. Şekil 1.12'de zift esaslı karbon lif üretim şeması verilmiş, Şekil 1.13'te kömür ve petrol ziftinden üretilen karbon lifi üretim prosesi verilmiştir. Dolgu malzemesi ilave edilmiş zift karıştırılarak 400 °C sıcaklığa kadar ısıtılmakta ve bu sırada düşük molekül ağırlığına sahip olan bileşikler buharlaştırılarak uçması sağlanmaktadır [15].



Şekil 1.13. Ziftten karbon lif üretim şeması [10]

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. Ziftten karbon lifi üretim elemanları Şekil 1.14'te verilmiştir.

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 hammaddesi lif haline getirilmektedir. Ziftten lif çekimi pnömatik lif çekimi ve gaz üfleyerek lif çekimi şeklinde iki farklı sistem ile yapılmaktadır [15].



Şekil 1.14. Katran ve zift mezofazın karbonizasyonu [10]

Pnömatik lif çekiminde hammadde oluşan gazların dışarı çıkmasını sağlayan bir ekstrudere gelmekte ve uygun viskoziteye geldikten sonra düzelere iletilmektedir. 32 delikli ve delik çapı 0,6 mm olan düzelerden fışkırtılan karbon lifleri huniye benzeyen silindirde hem soğutulmakta hem de bir germe işlemine tabi tutulmaktadır. Elde edilen lif çapı 12-30 µm arasında olmaktadır. Gaz üflemeli lif çekim sistemlerinde ise eritme fırınlarında lif çekimine uygun viskoziteye getirilen eriyik 30 °C'lik bir düz yarığa gelmektedir. Yarığın uç kısmında 200-300 m/s'lik sıcak ince hava lamı ile karşılaşıp lif elde edilmektedir [15].

Elde edilen liflerin eriyebilir özelliğini gidermek için, 1 °C/dk artış hızı ile 250 °C'de sülfürik 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 inert gaz ortamında 1000 °C'de karbonizasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Ziftten elde edilen liflerin karbonizasyonu sırasında da CH_4 ve H_2 gibi gazlar açığa çıkmaktadır. Öncelikle 900-1000 °C'de birkaç dakikalık bir ön karbonizasyon işlemi uygulanmaktadır. Hidrojen gazı çıkışı ve yine 1000 °C sıcaklık altında meydana gelmektedir [15].

Tablo 1.4'te verilmiş element analizi yapılmış ziftte karbon oranın arttığı, diğer elementlerin azaldığı görülmektedir. Karbonizasyon işlemi sırasında oksijen olmamalı ve işlem azot atmosferinde yapılmalıdır. İşlem sırasında oluşan is ve katran gibi maddeler azot ortamdan uzaklaştırılmalıdır [15].

Tablo 1.4. Ziftten karbon lif üretimi esnasında yapıdaki element analizi [15]

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

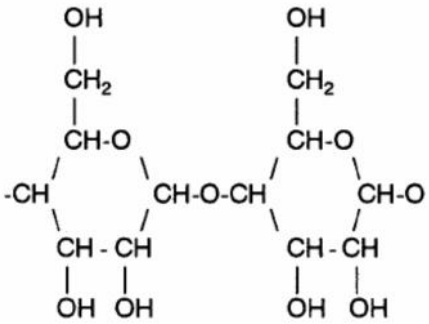
Karbonizasyon ve grafitizasyon işleminden sonra elde edilen karbon lifleri poliakrilonitril liflerinden elde edilenlere benzer olduğu için yüzey işleme ve haşıl işlemleri uygulanmaktadır. Ancak katran ve ziftten elde edilen karbon lifleri yüzey oksidasyonuna daha az reaktif olduğundan yüzey işleme sırasında farklı reaksiyon koşulları kullanılmaktadır. Yine aynı şekilde öncül lif yapısında stabilizasyon ve karbonizasyon işlemleriyle birlikte bir miktar ağırlık kaybı olmaktadır ve Tablo 1.5'te verilmiş bu ağırlık kaybına bağlı lif çaplarında da azalma görülmektedir [10].

Tablo 1.5. Zift esaslı karbon lif üretim esnasında meydana gelen ağırlık kaybı [15]

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

1.5.3. Rayon Esaslı Karbon Lifi Üretimi

Moleküler yapısı Şekil 1.15'teki gibi olan rayon esaslı karbon lif ticari olarak ilk defa Union Carbide tarafından 1960'larda (Thornel) üretilmiştir. Fakat günümüzde düşük karbon veriminden dolayı önemini kaybetmiştir. Bu liflerin başlangıç modülleri 520 GPa, çekme mukavemetleri ise 2.65 GPa civarındadır. Poliakrilonitril ve zift esaslı karbon lifleri ile karşılaştırıldığında rayon esaslı karbon lif düşük mekanik özellik göstermektedir [7].



Şekil 1.15. Rayonun moleküler yapısı [7]

1.5.3.1. Lignin Esaslı Karbon Lifleri

Lignin organik bir polimer madde olup doğal olarak bazı bitkilerin hücre yapılarında, odun küspesi ve kağıt yapımında kullanılan odun hamuru artıklarında, şeker kamışı küspesinde, saman içerisinde bol miktarda bulunmaktadır. Farklı lignin hammaddeleri farklı çözgenler ile eksrakte edilerek saflaştırılır ve ekstrakte edilen lignin maddesine bir halojen asidi (en çok kullanılanı HI) ile demetoksilasyon yapılmaktadır [10]. Ligninin polimerizasyonunu 180-210 °C'de ½-12 saat arasında ilk ısıl işleme veya β ve X-ışını gibi ışınları ile yapılmaktadır. İşlem azot atmosferinde gerçekleştirilerek viskozite istenilen seviyeye çıktıktan sonra lif çekimi yapılmakta veya film elde edilmektedir. Bu şekilde elde edilen lifler azot atmosferinde 5 °C/dakikalık ısıtma hızı ile 1500-1800 °C'de 10 dakika ile 2 saat arasında karbonizasyon işlemine tabi tutulmaktadır. İşlem sırasında lifler gerdirilerek mukavemet kazanması sağlanmaktadır. Gerdirme kuvveti ile mukavemet arasında ters bir ilişki bulunmaktadır [10].

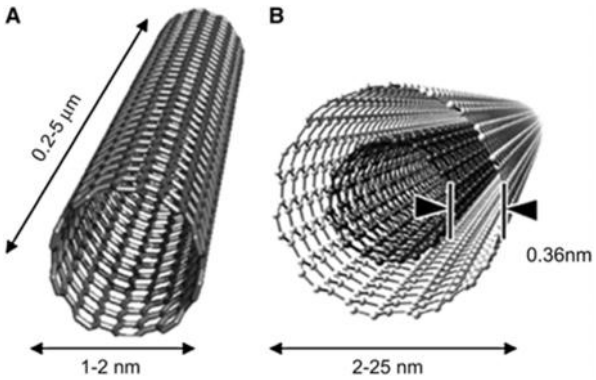
1.5.3.2. Rejenere Selüloz Esaslı Karbon Lifi

Selüloz maddesi direk olarak karbon lif üretiminde kullanılmakta öncelikler rejenere selüloz lif üretilmekte daha sonra karbon lif üretimi yapılabilmektedir. Rayondan karbon lifi elde edilmesi 3 kompleks basamakta gerçekleşmektedir [10]. Selüloz liflerine oksidasyon işlemi karbon verimini artırmak için uygulanmaktadır. Temelde bir oksidayon işlemi olan stabilizasyon işlemi sırasında, 25-150 °C'de su fiziksel olarak uzaklaştırılmakta, 150-240 °C sıcaklıklarda selüloz yapı taşındaki su molekülü uzaklaşırken 240-400 °C sıcaklıklarda C-O ve C-C bağları koparak aromatizasyon gerçekleşmektedir. 400-700 °C aralığında karbonik atıkların aromatizasyonu sonucunda grafit benzeri tabakalar oluşurken selülozun yapısında ve oryantasyonunda bozulmalar

olmaktadır. 700-2700 °C'de yapılan karbonizasyon ve grafitizasyon işlemleri sırasında germe ile boyuna oryantasyon sağlanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda filamentler plastik yapıdadır ve % 150 oranında germe işlemine tabi tutulmaktadır. Selüloz hammaddesinden karbon lifi üretiminde verim ancak % 10-30 kadardır. Bu düşük verim selülozun % 44 oranında karbon içermesinden kaynaklanmaktadır [10].

1.5.4. Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler saf karbondan oluşan, içleri boş tüpler olup iki ucu birer yarım fulleren molekülü ile kapalıdır. Temel olarak iki çeşit nanotüp bulunmaktadır: tek duvarlı nanotüpler ve çok duvarlı nanotüpler. Tek duvarlı nanotüpler tek bir grafit tabakasının aynı eksen etrafında yuvarlanarak oluşturduğu tüplerdir. Bir çok grafit tabakasının aynı eksen etrafında yuvarlanarak oluşturduğu tüplerdir; bunları aynı zamanda iç içe girmiş bir çok tek duvarlı nanotüp olarak da düşünebiliriz. Karbon nanotüpler sahip oldukları olağandışı mekanik, fiziksel elektriksel ve termal özellikleri ile başta nanoteknoloji uygulamaları olmak üzere birçok alanda faydalı olarak gösterilmektedir. Nanotüpler genel olarak üç farklı yöntemle üretilmektedir: lazerle buharlaştırma, ark boşalımı ve kimyasal buhar çökeltme. İlk iki yöntemde grafit buharlaştırılıp tekrar yoğunlaştırılarak nanotüpler oluşturulur. Kimyasal buhar çökeltme yönteminde ise asetilen ve metan gibi karbon içerikli gazlardaki karbon katalitik substratlar üzerine çökeltilerek karbon nanotüpler elde edilir. Katalitik yöntemlerle elde edilen karbon nanotüpler diğer yöntemlerle elde edilenlere göre daha düzgün yapıdadır. Ayrıca katalitik yöntemlerde katalizörde yapılan bazı modifikasyonlarla nanotüplerin yapılarını (tek duvarlı ve çok duvarlı) ve çaplarını değiştirmek mümkün olabilmektedir [106].



Şekil.1.16 Karbon nanotüpler; A) tek duvarlı, B) çok duvarlı nanotüp [107]

1.5.5. Aktif Karbon

Aktif karbon yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon süreci ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş soğurgan malzeme olarak tanımlanabilmektedir. Bu yapıyı ifade eden herhangi bir kimyasal formül bulunmamaktadır. Aktif karbonun genişletilmiş yüzey alanı mikro gözenekli yapısı yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi soğurgan olarak kullanılmasını sağlar [17].

Aktif karbon endüstride çok yaygın olarak kullanılan absorbentlerden birisidir. Onun kullanımı renk giderimi, hava kirliliğini arıtma, çözelti geri kazanım, metal madeni uygulamaları ve atık arıtım gibi pek çok alanda düşünülebilir. Birçok su otoritesi aktif karbonu kimyasal arıtım prosesinin bir parçası olarak kullanır. Toz aktif karbon ve granül aktif karbon tat, koku ve rengi düzenlemek için kullanılır. Aktif karbon ; turba, linyit, kömür, mangal kömürü ve fındık, ceviz gibi maddelerin kabuklarından çeşitli işlemler sonucu hazırlanır [17].

Aktif karbonun ana bileşeni karbondur ve % 85-95 arasında bulunur. Ek olarak aktif karbonlar hidrojen azot sülfür ve oksijen gibi diğer elementleri içerir. Bu heteroatomlar kaynak hammaddeden türer veya aktivasyon prosesi ve diğer hazırlama işlemleri boyunca karbonla birlikte oluşur. Tipik bir aktif karbonun elemental bileşiminde % 88 C, % 0.5 N, % 1 S, % 6-7 O bulunur. Aktif karbonun oksijen içeriği kaynak madde ve hazırlanışa göre % 1-20 arasında değişebilir. En yaygın olarak kullanılan aktif karbonlar 800-1500 m^2/g yüzey alana, 0.2-0.6 cm^3/g gözenek hacmine sahiptir [17].

1.6. Karbon Liflerinin Yüzey İşlemleri

Karbon liflerinin çok azı tek başına kullanılır. Temel kullanımı kompozitlerde takviye elemanıdır. Eğer karbon liflerinin yüzeyi hiç işlenmemişse, bu liflerden düşük kayma mukavemetine sahip kompozitler üretilir. Yüzey işlemleri ikiye ayrılır:

1- *Oksidatif:* bunlar gazlı oksidasyon (havada, oksijende yada katalizörde) ve sıvı faz oksidasyon (nitrik asit, hidrojen peroksit kimyasalında, sodyum hidroksit veya nitrik asit kullanılan elektrokimyasallarda). Gazlı oksidasyonla % 10-55 iyileştirme, sıvı faz oksidasyonla % 100-200 iyileştirme elde edilir.

2-*Oksidatif olamayan:* polimer aşılama, pirolitik karbon uzaklaştırma işlemlerini içerir. Pirolitik karbon uzaklaştırma yöntemiyle % 200-300, pirolitik karbon kaplama ile % 60-100, polimer aşılama ile % 80-100 iyileştirme elde edilir [4].

1.7. Karbon Liflerinin Özellikleri

Karbon liflerinin yoğunluğu kullanılan hammadde ve işlem sıcaklığına bağlı olarak 1,6-2,2 g/cm^3 arasında değişiklik göstermektedir. Karbon lif üretiminde kullanılan hammadde yoğunluğu 1,14-1,19 g/cm^3 arasında değişmektedir. Farklı öncülerden yapılmış karbon liflerine ait bazı özellikler Tablo 1.6'da verilmiştir. Elde edilen lif modülündeki artış grafitizasyon işlemi ile sağlanır.

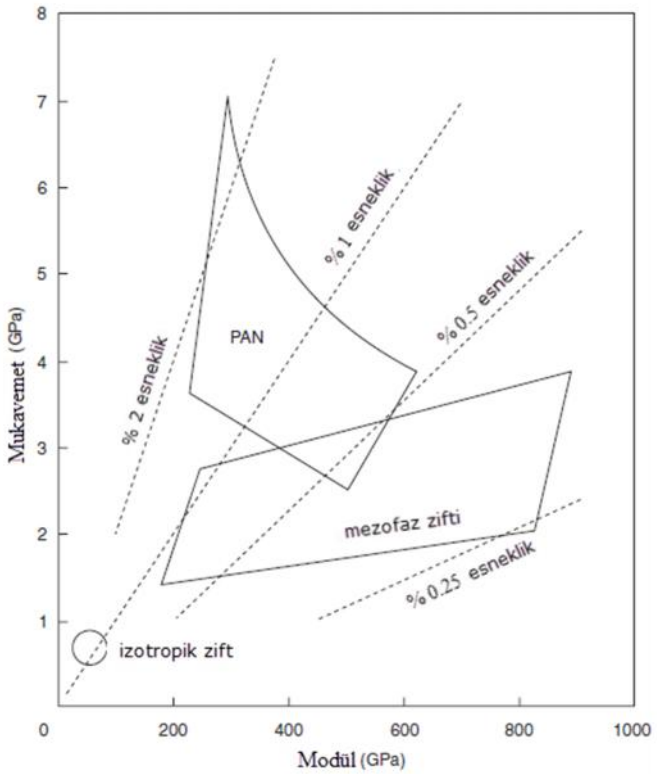
Karbon liflerden yapılmış kompozitler çelik konstrüksiyonlarda 5 kat daha dayanıklı ve 1/5 ağırlığındadır. Aynı şekilde alüminyum konstrüksiyonlarda 7 kat daha dayanıklı iken 2 kat daha sert ve 1,5 kat daha hafiftir. Karbon liflerinin yorulma davranışı bilinen tüm metallerden daha iyidir. Uygun reçine ile kaplandığı zaman elde edilen kompozitin korozyona karşı dayanımı iyi olmaktadır. Katran esaslı karbon liflerinin elektriksel iletkenliği bakırdan 3 kat daha fazladır. Karbon lifleri kolaylıkla erimedikleri için yüksek sıcaklıkların oluştuğu uçak frenleri ve roketlerde kullanılmaktadır. Karbon liflerinin özelliklerini dikey ve yatay olarak kristalitlerin mikro yapıdaki yerleşimi etkilemektedir. Kurdela benzeri kristalitler lif eksenine paralel şekilde yerleşmiştir. Bu kristalitlerin uzunluğu ve düzlüğü lif modülünü etkilemektedir [6].

Tablo 1.6. Farklı öncülerden yapılmış karbon liflerinin bazı özellikleri [4]

Özellik	Rayon	Mezofaz pitch	PAN
Yoğunluk (g/cm^3)	1.66	1.9-2.2	1.81
Gerilme Modülü (GPa)	393-524	195-900	222-533
Gerilme Mukavemeti (GPa)	2.2-2.65	2.1	1.8-7.1
Kopma uzaması (%)	1.67-1.82	0.4-0.5	0.5-2.4
Elektrik özdirenci (10^{-4} Ωcm)	10	1.8	10

Her bir kristalit, çoklu tabakadan oluşmaktadır. Her bir tabaka, grafen tabaka olarak isimlendirilen hekzagonal yapı şeklinde düzenlenmiş karbon atomlarından meydana gelmektedir. Tabaka içindeki güçlü C-C bağları life yüksek dayanım ve sertlik verirken, tabakalar arasındaki zayıf van der Waals bağları kayma direncinin artmasına sebep

olurken, ısı ve elektrik iletkenliğinin yüksek olmasına neden olmaktadır. Kristalitlerin kalınlığı ve uzunluğu karbon liflerinin elektriksel, ısıl özelliklerini ve modülünü etkilemektedir. Daha büyük ve daha iyi oryante olmuş grafen düzlemi; daha yüksek termal ve elektriksel iletkenlik sağlamaktadır. Mikro yapının oryantasyonu plastik deformasyon veya ısıl işlemler ile değiştirilebilmektedir [6].

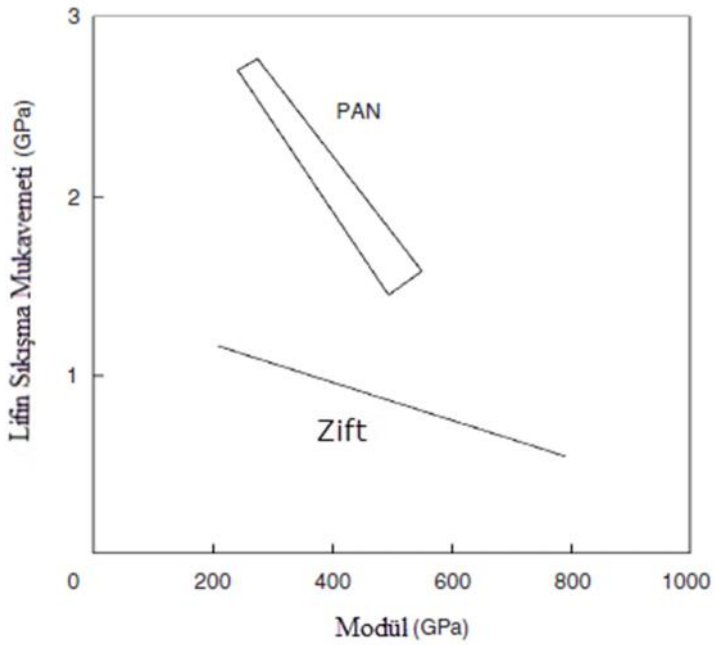


Şekil 1.17. Karbon liflerinin gerilme özellikleri [8]

Yatay düzlemde karbon lif yapısında bulunan grafen tabakalar soğan katmanları gibi görünmektedir. Lifin orta kısmı rastgele yerleşmiş durumdadır. Mikro yapıdaki gözenek ve çatlakların çoğunluğu düzenli yerleşmiş yüzeyden rastgele yerleşmiş kor kısmına geçerken veya kor kısmında meydana gelmiştir. Karbon lif üretimi sırasında meydana gelen çatlaklar yüzeyde gözlenmektedir. Katrandan üretilmiş karbon lifleri daha büyük grafen tabakaya sahiptirler. Aksiyel yapıdan farklı olarak, radyal yapı hammaddeye ve işlem koşullarına bağlıdır. Kompozit içinde binlerce karbon lifi bağlandığından mukavemet ortalama bir değer olmasına rağmen çatlak büyüklüğü ve yoğunluğu karbon liflerinin dayanımını düşürmektedir. PAN esaslı karbon lifleri katran esaslı karbon lifleri ile karşılaştırıldığında, daha yüksek germe ve sıkıştırma dayanımına, daha fazla kopma uzamasına ve daha düşük modüle sahiptir. PAN esaslı karbon lifleri kullanım

sırasında optimum lif özelliklerini sağlamaktadır. Tabaka yerleşimlerinin iyi olması, kristalit boylarının kısa olması kayma olasılığını azaltır. Bu durumda sıkışma ve germe dayanımı iyi olmaktadır [6].

Şekil 1.17'de farklı öncülerden yapılmış karbon lifilerinin gerilme dayanımları görülmektedir. Esnekliği düşük olan zift esaslı karbon lifinde modül daha yüksektir. PAN esaslı karbon lifinin esnekliği yüksek fakat modül değeri daha düşüktür. Şekil 1.18'de karbon liflerinin sıkışma özelliğine baktığımızda sıkışma mukavemeti zift esaslı karbon lifinde daha düşüktür.

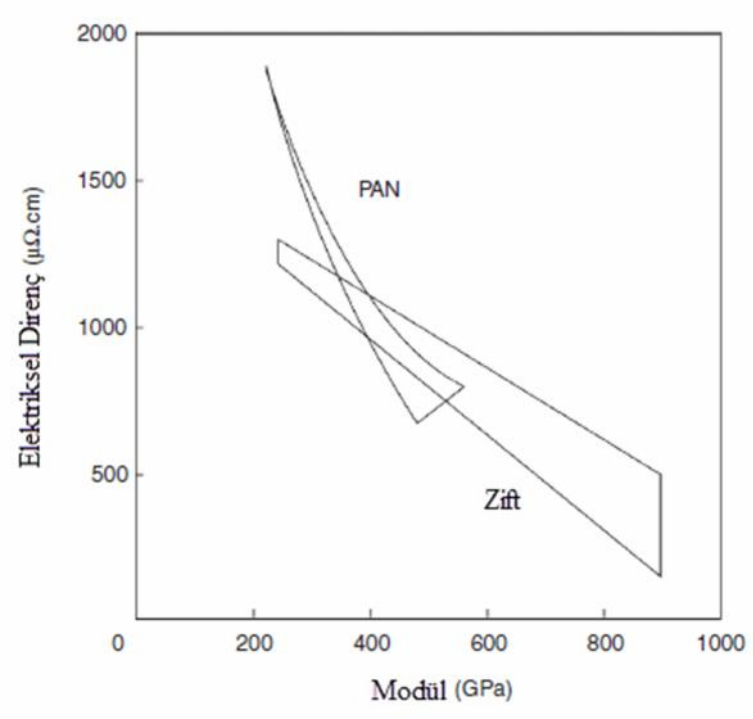


Şekil 1.18. Karbon liflerinin sıkışma özellikleri [8]

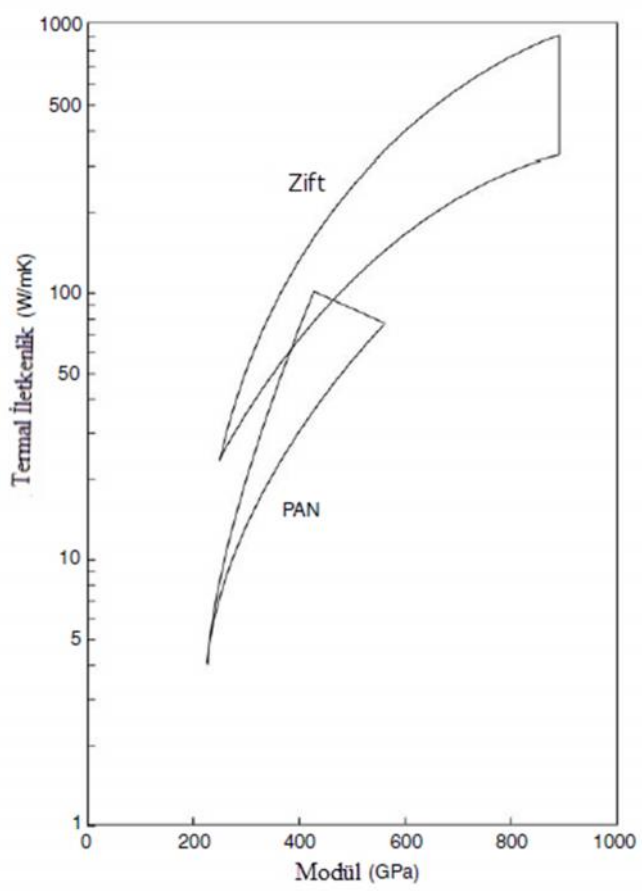
Daha büyük kristalitlere ve daha iyi oryantasyon derecesine sahip olmaları nedeniyle katran esaslı karbon lifleri çok yüksek modüle, iyi derecede elektriksel ve termal iletkenliğe sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı uydu yapımında kullanılmaktadır [6].

Şekil 1.19'da PAN ve zift esaslı karbon liflerinin elektriksel direnç değişimi verilmiştir. Elektriksel direnç PAN esaslı karbon lifinde daha yüksektir.

Şekil 1.20'de zift ve PAN esaslı karbon liflerinin termal iletkenliği karşılaştırılmıştır. Zift esaslı karbon lifinde termal iletkenlik daha yüksektir.



Şekil 1.19. Karbon liflerinin elektrik direnci [8]



Şekil 1.20. Karbon liflerinin termal iletkenliği [8]

Karbon liflerinin en önemli özelliklerinden birisi de çok iyi yorulma direncine sahip olmasıdır ki, bu özellik aramid ve cam liflerinden karbon lifini ayırmaktadır. 2200 °C altındaki sıcaklıklarda karbon liflerinde büzülme davranışı gözlenmemektedir [6].

Karbon fiber kimyasal olarak inert bir malzeme olduğu için birlikte kullanıldıkları malzemeler ile reaksiyona girmez. Yüksek termal ve elektriksel iletkenliğe sahiptir. Karbon fiberin ısıya karşı boyutsal stabilitesi, mikro yapısındaki var olan molekül içi bağlardan dolayı yüksektir [14].

Karbon elyafların en önemli özellikleri düşük yoğunluğunun yanındaki yüksek mukavemet ve tokluk değerlerine sahip olmasıdır. Karbon elyaflar nemden etkilenmezler ve sürünme mukavemetleri çok yüksektir. Aşınma ve yorulma mukavemetleri oldukça iyidir. Bu nedenle askeri ve sivil uçak yapılarında yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Karbon elyaflar çeşitli plastik matrislerle ve en yaygın olarak epoksi reçinelerle kullanılırlar. Ayrıca karbon elyaflar alüminyum, magnezyum gibi metal matrislerde de kullanılır [13].

1.8. Karbon Liflerinin Kullanım Alanları

Karbon lifleri;

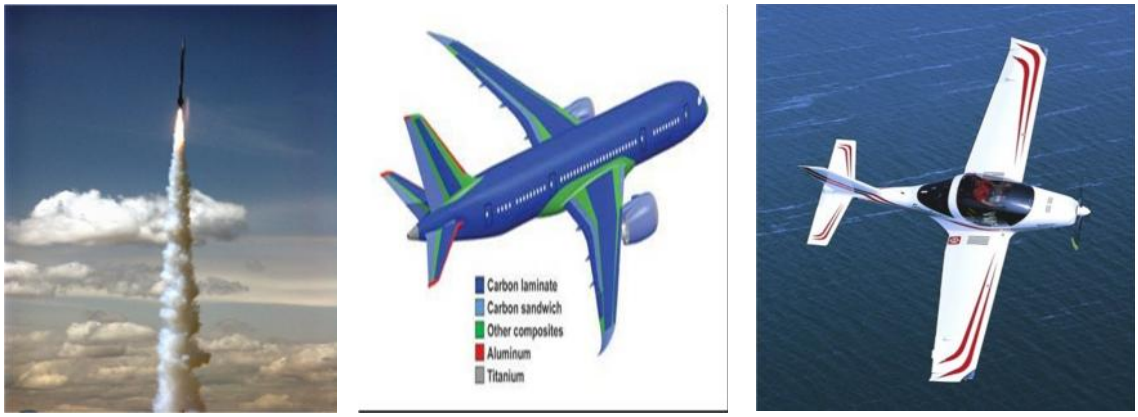
- ✓ yüksek mukavemet/ağırlık ve modül/ağırlık oranları,
- ✓ ısıya karşı boyutsal stabilitesi,
- ✓ yüksek yorulma mukavemeti,
- ✓ yüksek modül,
- ✓ yüksek erime noktası,
- ✓ yüksek katılıkları,
- ✓ düşük elyaf yoğunluğu,
- ✓ hafiflik ve rijitlik

gibi özellikleri ile diğer materyallere göre pek çok uygulama alanında avantajlı olmaktadır [11].

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

1.8.1. Hava ve Uzay Endüstrisi

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



Şekil 1.21. Hava ve uzay endüstrisinde karbon lifi [123,127,128]

Uzay roket motorlarında, uydularda ve füzelerde de karbon lifi kullanılmaktadır. AV-8B uçaklarında; kanatlar, yatay dengeleyiciler, ön gövde ve kontrol yüzeyleri, F-29 uçağının kanat yüzeyleri, A380 yolcu uçağının kanat panelleri ve flaplar, Boeing 757 ve 767'lerde kontrol yüzeyleri karbon-epoksi kullanılarak yapılmaktadır. Karbon elyaf takviyeli polimer kompozit yapıya sahip F-16, F-22 vb. avcı Uçakları alüminyum alaşımlarına oranla % 25-40 oranında daha hafiftirler. Bu hafiflik uçaklara hız, daha uzun menzil ve daha fazla mermi taşıma imkanı vermektedir. Airbus A320 uçaklarında, spoylerlerde, eleronlarda, kuyruk takımlarında, silindirik motor kılıflarında, karbon takviyeli kompozitler kullanılmaktadır [11].

1.8.2. Rüzgar Enerjisi

Rüzgar gücü, dünyada kullanımı en çok artan yenilenebilir enerji kaynaklarından biri haline gelmiştir. Rüzgar türbinleri, rüzgardaki kinetik enerjiyi önce mekanik enerjiye daha sonra da elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Bir rüzgar türbini genel olarak kule, jeneratör, hız dönüştürücüler (dişli kutusu), elektrik-elektronik elemanlar ve pervane kısımlarından oluşur. Spesifik dayanım ve sertlik rüzgar türbinlerinde çok önemlidir. Bu yüzden karbon lifi kullanımı avantajlı olmaktadır. Karbon lifinin hafif ağırlığı ve ileri aerodinamik profili, kule ve motorda yükü azaltmada yardımcı olur.

Pervane kanatlarının büyüklüğü arttıkça rotorun süpüreceği çevre artacağından 45-50 m'den büyük kanatlarda ağırlık önemli bir kriter olmaktadır. Dolaysıyla karbon lifi kullanımı avantajlı olmaktadır [11].

1.8.3. Spor Malzemeler

Özellikle ağırlığın azalması, dolayısıyla hareket kabiliyetinin ve dayanıklılığın artmasını sağlayan karbon elyaf takviyeli kompozitler spor malzemelerinde oldukça sık kullanılmaktadırlar. Örneğin, 210 gram ağırlığındaki karbon raketler, titandan yapılmış raketlere kıyasla dört kat daha sert ve çok daha hafiftir. Bu raketler darbe emici özelliğe sahip kinetik raketler olarak tanımlanmaktadır [85].



Şekil 1.22. Spor ürünlerinde karbon fiber [129, 130, 131]

Bisikletlerde titreşimleri sönümleme amacıyla pedalda ve gövdede; hafif, ince, düzgün ve rijit bir yapı kazanması amacıyla beyzbol ve golf sopalarında kullanılmaktadır. Bu sektördeki yıllık büyüme yaklaşık % 6'dır [11].

Aşağıda bazı karbon elyafların kullanıldığı uygulamalar ile ilgili birkaç örnek verilmiştir:

- ✓balıkçı oltaları,
- ✓ yatlar ve yelkenliler,
- ✓ bilardo sopa ve masaları,
- ✓ kayık sporunda kullanılan kızaklar [9].
- ✓ sörf tahtaları,
- ✓ atıcılıkta kullanılan oklar,
- ✓ tenis masaları ve raketleri,

1.8.4. Otomotiv Endüstrisi

Karbon lifi takviyeli polimerler ağırlık azaltmada cam lifi takviyeli polimerlere göre çok avantajlıdır. Karbon lif ve kompozitlerin yarış arabalarında kullanım amacı da ağırlığı düşürüp yakıt masrafını azaltmak ve maksimum dayanım sağlamaktır. Karbon kullanımı, aracın ağırlık merkezini alçaltıp yol tutuş performansını daha da artırmaktadır. Ticari araçlar için de karbon lifi takviyeli polimerler daha iyi enerji absorbsiyonu, gelişmiş titreşim sönümleme ve çalışma performansından dolayı tercih edilmektedirler. Bazı araba firmaları karbon lifi takviyeli polimer bileşenleri çoktan beri kullanmaktadır. İnorganik lif ve karbon liflerinin bir organik latex ile bağlanması sonucu elde edilen kompozit materyaller otomobil hava yastıklarında hava ile şişirme ünitesinde filtre materyali olarak kullanılmaktadır. Yakıt hücrelerinde de karbon lifi kullanılmaktadır. Karbon lifi zorunlu elektriksel özellikleri ve tanımlanan kütle özellikleriyle yarı geçirgen bir membran olarak kolayca yapılandırılabildiği için polimer elektrolit yakıt hücrelerinde elektrot olarak da tercih edilen bir materyal olmaktadır. Yakıt filtrelerinde de ısıya ve basınca dayanımı yüksek olduğu için tercih edilmektedir. Karbon elyaf takviyeli seramiktan yapılmış fren diskleri aynı yapıdaki çelik diske göre 4 kat daha uzun ömürlü ve % 50 daha hafiftir. Karbon lifinin fiyatı otomotiv sektörü için kritik bir yön olmaktadır [11].

1.8.5. Elektronik

Dijital kamera ve laptop iskeleti olarak kullanılan karbon lifi; termoplastik bir reçine ile oluşturduğu kompozit malzemelerle notebook parçalarında ve elektronik parçalarda da kullanılmaktadır. Karbon lifi ile takviyelendirilmiş polimerler sensör olarak kullanılmaktadır [11].

1.8.6. Yapı ve İnşaat Endüstrisi

İnşaat alanında yapısal güçlendirme amacıyla uygulanmaktadırlar. Burada sargı, eğilme, darbe dayanımı, sehim amaçlı kontrol gibi nedenlerle karbon lifleri yada kompozitleri tercih edilmektedir. Karbon yünü ve keçeleri ısı izolasyon maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Karbon lifleri köprü iskelelerinde, kirişlerde, sütunlarda ve döşemelerde antisismik takviye elemanı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca mil, ızgara ve inşaat demirlerinde de takviye elemanı olarak da kullanılmaktadır [11].



Şekil 1.23. Yapı sektöründe karbon fiber [132, 133]

1.8.7. Denizcilik

Gemi yapım malzemesi olarak çelik yerine karbon kompozit malzemelerin kullanımı, gemilerin radara yakalanma ihtimalini azaltmaktadır. Geminin toplam ağırlığı düştüğünden dolayı yakıt harcaması azalmakta ve daha rahat hareket imkanı bulabilmektedir. Ayrıca gemi çelikle yapılan gemilere oranla % 50 daha hafif olduğundan daha fazla malzeme taşıyabilmektedir. Çok yönlü kumaş formundaki karbon lifleri başlıca takviye elemanı olarak yalnızca gövde kenarı ve diplerde değil aynı zamanda üst kademelerde de kullanılmaktadır. Yelkenli gemilerde karbon gemilerde karbon lifinin sertlik ve dayanımı zincir plakalarda, dümen, rulman, direk ve salda yüksek yoğunluklu yüklemelerle başa çıkabilmek için kullanılmaktadır [11].



Şekil 1.24. Denizcilik sektöründe karbon fiber [134, 135]

Deniz botları ve ticari sallarda sandviç yapıdaki karbon lifi takviyeli plastiklerin kullanımı oldukça başarılı olmuştur. Deniz botları alüminyuma karşılık % 30 daha

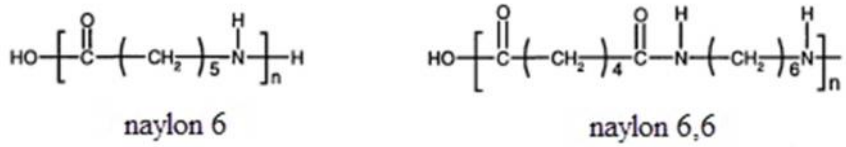
hafiflemiş ve % 20 yakıt tasarrufu sağlamıştır. Modern yarış yelkenlerinde karbon lifleri düşük ağırlıkta yüksek mukavemet istenilen yerlerde kullanılabilmektedir. Uçurtma yelkenlerinde kontrol bölmesinde karbon kompozit elyaf malzemesinden yapılmış bir şasi, kaplama, elektronik komponentler, dişli kutusu ve motor bulunmaktadır [11].

1.8.8. Sağlık Alanı

Karbon lifinin bilinen bütün malzemeler içinde en iyi biyo-uyumluluğa sahip olduğu ve kemik, yumuşak doku ve kanla uyumlu olduğu bilinmektedir. Karbon lifi ile kuvvetlendirilmiş polibütilentereftalat implantasyon sırasında kemik kayıplarını azaltmak için çeşitli kemik yapılarında kemik içerisine yerleştirilerek kullanılmaktadır [11].

1.9. Naylonun Tanımı

Naylon 6 ve Naylon 6,6 poliamid olarak bilinen polimer grubunun iki önemli üyesidir. Poliamidin yapısal birimine –NH-CO- amid grubu katılır. Bir poliamid naylon olarak dizayn edilmiş alifatik monomerlerden üretilir. Fakat Amerikan Federal Ticari Topluluğu naylonu; amid bağlarının % 85’ inden daha azının iki aromatik halkaya bağlı olduğu uzun zincirli poliamidden üretilen lif olduğunu açıklarken; aramidi amid bağlarının en az % 85’inin iki aromatik gruba bağlanmasıyla oluşan bir poliamid olarak tanımlamıştır [4].



Şekil 1.25. Naylon 6 ve naylon 6,6’nın tekrarlanan birimleri [18]

1.10. Naylon 6 Lifinin Tarihi Gelişimi

1928 şubatında Wallace H. Carothers, Harward Üniversitesinde organik kimyada eğitmen pozisyonunda Dupont’a katılmış ve polimerlerin yapısını açıklamak için bir araştırma programı kurmuştur. 1930’da Carothers ve Berchet ε-aminokaproik asidin termal polimerizasyonu üzerinde çalışmıştır. Düşük molekül ağırlığı nedeniyle polimerlerden lif elde edilememiştir [2]. Üstelik araştırmacılar ne katalizör varlığında ne de yokluğunda poliamid oluşum şartları altında laktamın polimerize edilemeyeceğini

vurgulamıştır. Daha sonra Schlack tarafından kaprolaktamın polimerizasyonundan oluşan liflerin keşfine başlanmıştır. [2].

İlk poliamid lifi 24 Mayıs 1934'e kadar hazırlanamamıştır. Carothers'in takımından bir üye D.D.Coffman, etil 9-aminonanotın polimerizasyonuyla sentezlenen naylon 9'un eriyikten çekimini yapmıştır. Naylon 6, hem 6-aminokaproik asitten hem de etil-16-aminokaprottan sentezlenmiştir. Şubat 1938'de Paul Schlack, Carothers'in aksine kaprolaktamdan polimerizasyon yapılabileceğini, eriyikten çekim ve güçlü lifler üretileceğini keşfetmiştir [2]. Paul Schlack Almanya'da Naylon 6'yı keşfetmiş ve 1939'da üretmiştir. Her iki lif önemli bir yere sahip olmuştur [4].

1.11. Dünyada ve Türkiye'de Naylon 6 Lif Üretimi

II. Dünya Savaşı'ndan önce büyük miktarlarda naylon üretilmiştir. 1928'de Amerika Wilmington'da DuPont'ta Wallace Carothers'in çalışmasıyla naylonun gelişimi başlamıştır. 1935'te ilk naylon 6,6 polimeri hazırlanmış ve pilot üretimi 1938'de başlamıştır. Bir sonraki yıl naylon liflerinin üretimi, ilk stoklaması 1939 Ocak ayında olmuştur. İlk üretimi İngiltere'de DuPont lisanslı İngiliz naylon üreticisi tarafından 1941'de Courtaulds ve ICI firmasının katılımıyla gerçekleşmiştir. Almanya'da paralel bir gelişme olmuş, bazı adi monofilamentler üretilmiştir. Savaştan sonra 1950'ye kadar Almanya'da büyük ölçekli üretim olmamıştır [2].

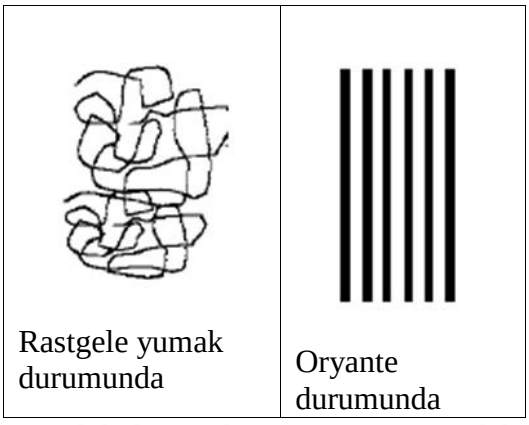
1950'de dünyadaki toplam sentetik lif üretimi sadece 69000 ton ve hemen hemen hepsinin naylon olduğu bildirilmiştir. Sonraki 20 yılda polyester, akrilik, polipropilen lif üretimi başlamış ve hacim 4,8x106 tona yükselmiştir. Bu dönemde naylon en önemli sentetik lif olarak kalmıştır. 1970'de toplam lif üretiminin % 40'nı oluşturan naylon 2x106 tona düşmüştür. 1975'te polyester en önemli sentetik lif haline gelmiş, naylon özellikli ürün olmaktan çıkmış, alınan ve satılan bir ürün olmuştur [2]. 1999 yılında dünyada üretilen sentetik lif üretiminin % 60'ını karşılayan polyester 28x106 ton ile üretimde en çok kullanılan sentetik lif olmuştur. Dünyadaki naylon üretimi yavaş bir yükselme göstermiş ve yıllık üretimi 4x106 tonu aşmıştır [2].

1.12. Naylon 6 Lifinin Yapısı

Polimer özellikleri onun fiziksel yapısına diğer bir deyişle moleküllerin dizilişine bağlıdır. Polimer zincirindeki kovalent bağın dönme yeteneği sınırsız sayıda moleküler yapı elde etmede esneklik sağlar. Şişme durumunda bu zincir molekülleri sınırlı alanda birbirleri ile uyumlu hareket eder [1]. Molekül zincirleri iki duruma meyillidir:

- Rastgele yumak durumu/amorf durum: eğer molekül önemsiz bir esnekliğe sahipse, biçimsel/yapısal düzensizlik durumuna geçmeyi tercih eder. Bu düzensiz durum polimere büyük miktardaki stresi taşıma yeteneği verir. Polimer zinciri yüksek miktarda enerji harcamadan paralel duruma geçmeyi tercih eder.

- Düzenli durum /kristalin durum: kristalin durum polimerin düzenli halidir. Moleküllerin stereokimyasal koşullara dayanıklı sarmal yapı yada uzun zigzag yapı oluşturduğu varsayılır. Düzenli yapıdaki molekül zinciri, kendini 3 boyutlu düzenli kafes yapıya sokar. Molekülün bu şekilde paketlenmesi zincirler arası çekim kuvvetini maksimum yapar, böylece maksimum etkileşimle polimer zincirleri düzenlenir [1].



Şekil 1.26. Molekül zincirlerinin yapı içerisindeki konumu [1]

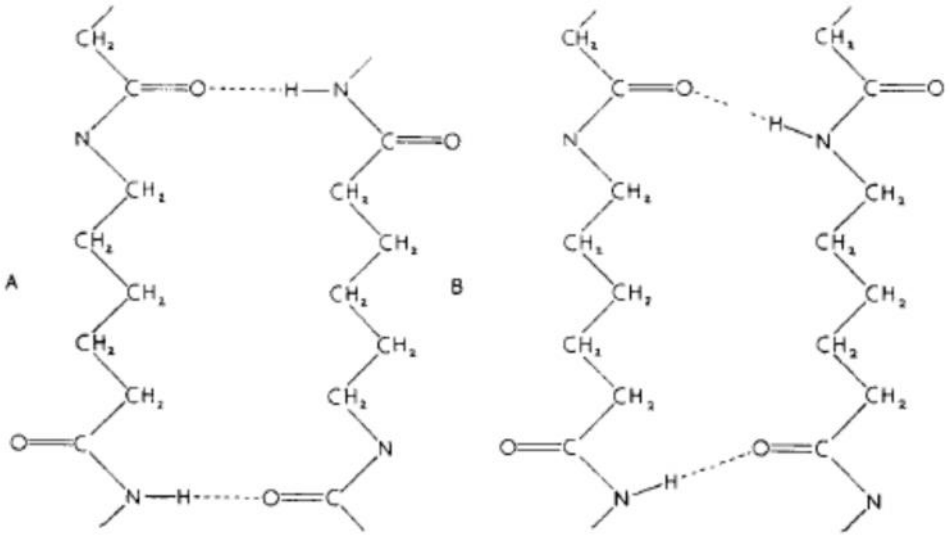
Kristalize polimerin erime davranışı polimerin kimyasal yapısıyla ilgilidir ve 3 faktöre bağlıdır:

✓ *Zincir geometrisi ve düzeni:* Zincirin şekillenme yeteneği ve istenilen 3 boyutlu bir düzenin oluşumu yönlenme sistemini etkiler. Zincirlerin bu düzenliliği kristallenmeyi sağlayan düzene geçişi kolaylaştır [1].

✓ *Zincir sertliği:* ana zincir katılığı uzayan zincirlerin geometrisini etkiler. Bu uzayan zincirlerin yanal sıralanması paketlenme yoğunluğunu artırdığı için onları organize olmaya zorlar [1].

✓ *Moleküller arası kuvvetler:* hidrojen bağları moleküller arasındayken, zincirler genellikle sert bir sarmal şekil benimser. Şekil ve sertlik molekül içi hidrojen bağlarıyla sağlanır. Molekül sarmalı ya da molekül tabakalarının seçimi ana zincir yapısına, yan grupların boyutuna ve geometrik şekle bağlıdır, yapının küçülmesi entropide bir düşüşe neden olur [1].

Kristallik ve onun karekterizasyonu: Naylonlar genellikle triklinik ve monoklinik birim hücre paketlenmesi eğilimindedir. Naylon 6 üç polimorfik kristalin formdan oluşur (Şekil 1.27). α faz oda sıcaklığında gözlenir ve eriyik durumdan yavaşça soğutulduğunda elde edilir. α fazın kristal yapısı monokilinktir ve hidrojen bağlı tabakalar komşu zincirlerin zıt yönlerde bağlanmasıyla oluşur. Naylon 6' nın X-rayında oda sıcaklığında α fazda 2 pik gözlenir. 2θ=20 ve 23.7º, indeksleri (200) ve (002/202) yansımalarıdır. α formun yoğunluğu yaklaşık 1.235 g/cm^3'tür [1].

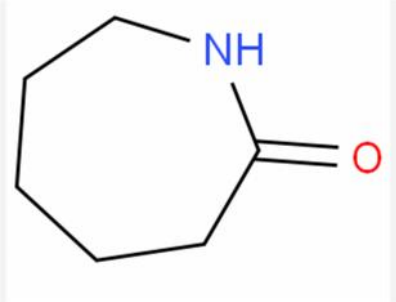


Şekil 1.27. Naylon 6'nın A-alfa kristal formu ve B- gama kristal formu [1]

γ faz, eriyik halden hızlı soğutmayla yada α fazın iyot-potasyum iyodür sulu çözeltisini takiben iyotun sodyum tiyosülfatla yerdeğişimiyle elde edilir. γ faz piki 2θ=10.7 º ve 21.4 º ve indeksleri (020) ve (001) dir [1].

1.13. Naylon 6 Lifinin Üretimi

Naylon 6 endüstriyel olarak ε-kaprolaktamdan hazırlanır. Oda sıcaklığında ε-kaprolaktam renksiz kristal bir tuzdur. Onun beyaz görüntüsü; yüksek kırılma indeksli kaprolaktam parçaları ile alçak kırılma indeksli hava arasında birçok kesişme noktasındaki ışığın yansımaları ve kırılmalarıyla oluşur. ε-kaprolaktam oda sıcaklığında suda ya da benzen, kloroform, etanol, metanol gibi organik çözücüde çözünür. Şekil 1.28'de molekül yapısı görülen kaprolaktamın erime noktası 71±1 °C ve kaynama noktası normal atmosferik basınçta 270 °C dir. ε-kaprolaktamın moleküler ağırlığı 113.6 g/mol'dür [1].



Şekil 1.28. Kaprolaktamın molekül yapısı [116]

1.13.1. Kaprolaktamın Sentezi

Kaprolaktam birçok yöntemle hazırlanabilmektedir. İtalyan firma SNIA Viscosa tarafından geliştirilen ve patentlenen hammadde tolüendir. Sıvı tolüen (hippürik asit) bir kobalt tuzu katalizörü kullanılarak hava oksidasyonuyla benzoik aside okside olur. Tolüendeki toplam dönüşüm her oksidasyon döngüsü için % 30'dur ve reaksiyona girmemiş tolüenin toplam verimini % 90'nın üzerine çıkarmak için geri dönüştürülmesi gerekir. Daha sonra siklohekzan karboksilik asit, konsantre sülfürik asit içinde nitrosil sülfat ile muamele edilir. Bu yöntem sınırlı ekonomik başarıya sahiptir [1].

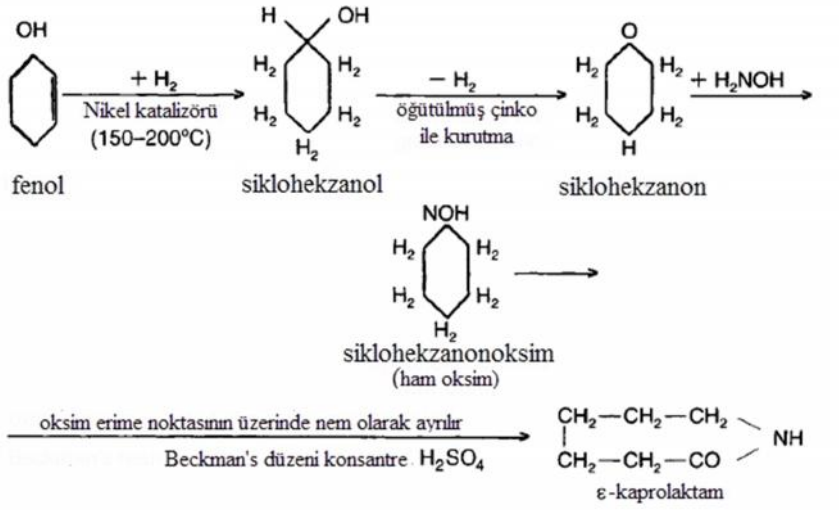
Kaprolaktam kuru ortamda sentezlenmez. Kaprolaktamı aminoasite çeviren bir katalizöre ihtiyaç vardır. Katalizöreler bir asit, bir baz veya sadece su olabilir. Ortam koşulları ve katalizör çeşitleri Tablo 1.7'de verilmiştir [4].

Tablo 1.7. Kaprolaktam katalizörleri [4]

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

Baz esaslı sistem yüksek üretim oran ve yüksek molekül ağırlığı konusunda avantajlıdır. Fakat reaksiyonun kontrolü zordur ve çok yönlülüğü yüksek bir teknoloji gereklidir. Endüstride katalizlemede genellikle su kullanılır [4].

Kaprolaktam bir çok metotla üretilir; fenol, benzen, toluen ya da siklohekzan hammadde olarak kullanılabilir [4]. Daha popüler olan yöntem fenol ile başlamak ve sonra fenolü siklohekzana dönüştürmektir. Siklohekzan, hidroksilaminle reaksiyona girerek siklohekzan oksimi oluşturur ve sülfürik asit varlığında oksim ε-kaprolaktam düzenine geçer [1].



Şekil 1.29. Fenolden kaprolaktam sentezi [3]

Fenol verimi siklohekzanol ve siklohekzanon fazının % 95'i kadardır, fakat siklohekzanonoksim miktarının laktamdan düşük olduğu düşünülür. Her 1 kg kaprolaktamdan 2.8-3 kg amonyum sülfat üretilir. Siklohekzanon ve siklohekzanol yan ürün bakımından birbirinden ayrılır. Siklohekzan petrol ya da benzenin bir hidratından elde edilir [3].

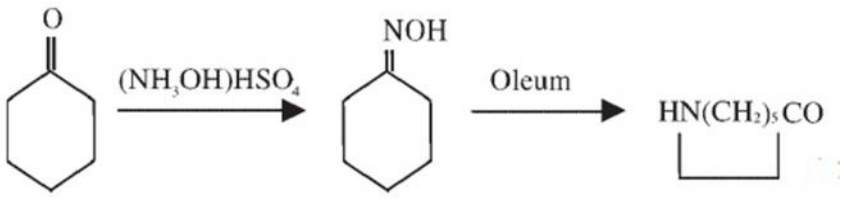


Şekil 1.30. Siklohekzandan kaprolaktam sentezi [3]

Benzen, hidrojenle birleşerek siklohekzana sonra katalitik hava oksidasyonuna maruz kalarak siklohekzanon/siklohekzanol karışımına (keton alkole) dönüşür. Şekil 1.30'da gösterildiği gibi siklohekzanon, kaprolaktam üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılır ve bakır katalizörüyle siklohekzanolden hidrojen uzaklaştırılarak verim yükseltilir. Alternatif olarak paladyum katalizörü eşliğinde hidrojenle birleşen fenol siklohekzanona dönüşür. Siklohekzanon hidroksilaminli ek bir karbonil reaksiyonu ile oksime dönüştürülür.

Beckman düzeni içinde oleum (yüksek konsantre sülfürik asit) kaprolaktamı oluşturur (Şekil 1.31). Son zamanlarda yapılan çalışmalar hidroksilamin kullanımı üzerine yoğunlaşır. Amonyum sülfat miktarının fazla olması yan ürün fiyatının düşük olması bazı prosesleri ekonomik olarak avantajsız kılar. Allied Signal (şimdi Honeywell) prosesinde; hidroksilamin sülfat, amonyum karbonat çözeltisinde azot oksidin emilimiyle hazırlanır, sonra sülfür dioksit ile oluşturulmuş amonyum nitrit, hikroksilamine indirgenir. Bu hidroksilamin sülfata hidroliz olur, hidroksilamin sülfat,

oksim oluşturmak için siklohekzanonla reaksiyona girer. Dolayısıyla bu yol kaprolaktama çıkar:

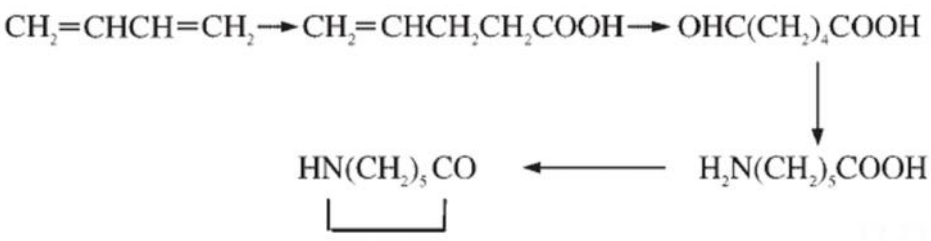


Şekil 1.31. Benzenden kaprolatam sentezi [2]

DSM, hidroksilamin fosfat oksim prosesini geliştirmiştir. Nitrik ve fosforik asit karışımı paladyum katalizörü eşliğinde hidrojenle indirgenerek hidroksilamin fosfata dönüşür, sonra tolüende çözünmeyen siklohekzanonla reaksiyona girer. Oksim, tolüen yüzeyinde şekillenir, nitrik ve fosforik asit içerikli sulu faz altyapısında geri dönüştürülür.

Beckman düzeni hala gereklidir fakat amonyum sülfat oluşumu en aza iner [2]. Hammadde olarak butadien (C_4H_6), karbon monoksit, amonyak ve hidrojen kullanan DSM grup ve Shell, Altam prosesini geliştirmiştir. Bunlar rahatlıkla ulaşılabilen ve ucuz malzemelerdir. Onların kaprolaktama dönüşümü 4 aşamada gerçekleşir:

İlk olarak paladyum katalizörü kullanılarak karbon monoksitli butadienin karbonilasyonu sonucu pentonoik asit oluşur. Bu, hidroformillemeden geçerek formilvalerik asit oluşturur ve sonra rutenyum katalizörü kullanılarak indirgeyici aminleme sonucu aminokaproik asit ve dolayısıyla kaprolaktam oluşur. Şekil 1.32'de gösterilen bu prosesin çevre dostu, yan ürünsüz, kayda değer enerji ve maliyet tasarruflu üretim sunduğu iddia edilmektedir [2].



Şekil 1.32. Bütadienden kaprolaktam üretimi [2]

1.13.2. Kaprolaktamdan Naylon 6 Üretimi

Polimerizasyon sulu ve susuz olarak iki şekilde gerçekleşir:
Hidrolitik (Sulu polimerizasyon): İlk reaksiyon su varlığında kaprolaktamının zincirinin açılarak hidroliz olması ve serbest asitlere dönüşmesiyle başlar. Daha sonra polikondenzasyonu ile tamamlanır [3]. Susuz polimerizasyon iki çeşittir:

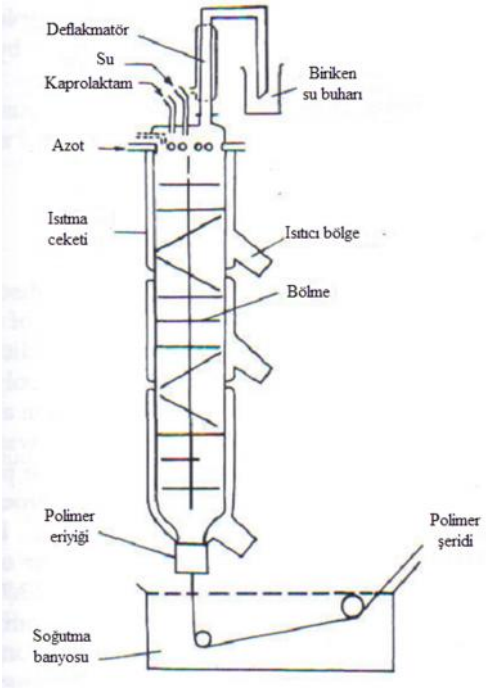
Anyonik polimerizasyon: alkali katalizör varlığında susuz ortamda gerçekleşir. Katyonik polimerizasyon: lewis asit türevleri, protik asit, amonyak yada aminlerin asit tuzları gibi katyonik katalizör varlığında gerçekleşir [1].

Lif üretimi için uygun ortalama moleküler sayısı 18000-20000'dir. Teknik amaç için üretilen naylonlarda molekül sayısı 24000-26000'dir [21].

Polimerizasyon derecesi: Polimerde moleküler ağırlığın kontrolü çok önemlidir. Yüksek moleküler ağırlık, yüksek viskozitedeki erimiş polimerden lif çekimiyle elde edilir. Polimer çekim boyunca yavaş hareket eder; moleküler bozunma, çapraz bağlanma ve katılaşma eğilimi gösterir. Katılaşan polimer parçaları kırılabilir ve düze deliklerini tıkayarak polimerin çıkışını engeller. Eğer polimerin moleküler ağırlığı düşük ise çıkan liflerin dayanımını düşük olur. Aynı etki kopma uzamada ve lif kopmasında da görülür. Başlangıçta kondenzason polimerizasyonunda son grupların sayısı monomer sayısının iki katıdır. Polimerizasyon ilerledikçe son grupların konsantrasyonu azalır, belli bir seviyeye iner [2].

1-Kesikli proses: Bu proses geleneksel polimerizasyon kazanında gerçekleşir. Aynı makinede farklı tiplerin üretimine imkan veren avantajlar sağlar ve özel tiplerin üretimini sağlar. Fakat üretim süresi fazla ve diğer proseslerden daha pahalıdır. Kalitede de işlemden işleme değişir. Naylon 6'daki artık kaprolaktam miktarı eriyikten çekim yapılmadan önce minimum (% 1'den az) hale getirilir. Benzer şekilde eriyikten çekim süresince problemleri önlemek için polimerdeki artık su çok düşük olmalıdır. (% 0.01-0.04)

2-Kesiksiz proses: Naylon 6'nın üretim diyagramı şekilde verilmiştir, VK tüp (VK: devamlılık anlamına gelen Almanca Vereinfacht Kontinuierlich'tir) sürekli bir prosestir ve dünyada çok yaygındır [4].



Şekil 1.33. VK tüpü [4]

VK tüp 9-10 metre yükseklikte ve çapı gerekli üretim kapasitesine bağlıdır. Tüp birbirinden bağımsız birkaç bölümün birleştirilmesiyle yapılmıştır. Her bölüm kendi ısıtma ve kontrol sistemine sahiptir. Aşağı doğru zigzag bir şekilde sıralanan eğik bölmeler yer alır. Eğim açısı ve bölmelerin dizaynı reaksiyon sırasının belirlenmesinde çok önemlidir. Balon kapaklar, bölme tablalarında uçucuların çıkışına yardım eder. En yüksek nokta besleme noktası olarak görev yapar. Birden fazla giriş ve çıkış borusu; besleme ve buhar çıkışı sağlar. Tüpün en altında naylon 6'yı lif formunda VK tüpten erimiş olarak sürekli boşaltan yüksek kapasiteli bir ekstrüder yer alır, sonra ekstrüderden çıkan lifler camsı geçiş sıcaklığının (yaklaşık 50 ºC) üzerine soğutulur.

En üstte azot için besleme borusu da vardır. Azot sistemde tüm alana yayılır ve termooksidasyonu önlemede rol oynar. Besleme kısmında su ile karışmış kaprolaktam yer alır. Kaprolaktam aşağıya reaktöre doğru akar. Bu esnada karışıma bazı maddeler de eklenebilir:

- çekim ve kullanım boyunca statik elektriklenmeyi azaltmak için antistatik bir ajan,
- kullanım esnasında UV ışınıyla Naylon 6'nın bozunmasını önlemek için bir ışık stabilizöri,
- sıcaklığın yükselmesi esnasında termal bozunmadan korumak için bir ısı stabilirizörü,
- kütlesel renklendirilmiş polimer üreten pigment

Proses basamağı 6 saat içinde tamamlanır. Kalan süre (toplam 12-24 saat) polimerizasyon derecesini yükselten reaktördeki materyal tarafından harcanır. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra yüksek derecede viskoz eriyik ekstrüderden geçer ve lif haline gelince soğutulur, cips haline getirilir [4].

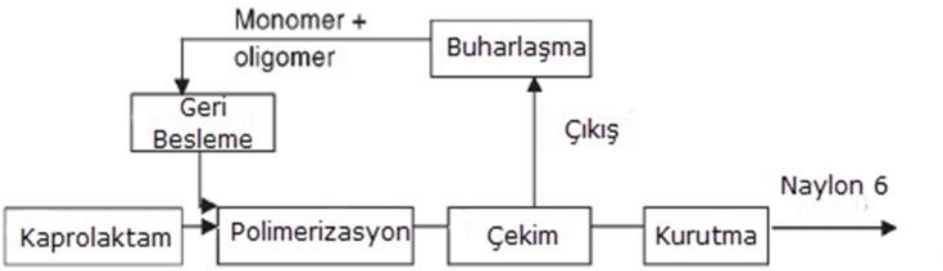
Yıkama: Naylon 6 polimer cipsleri % 90 PCL (polikaprolaktam), % 8-9 kaprolaktam ve % 3 oligomer içerir. Kaprolaktamın uzaklaşması için 95 ºC'de suda yıkanır. Eriyikten çekim sırasında post-polimerizasyonu önlemede bu gereklidir. Bir sonraki proses değişiklikleri bu aşamada önemlidir: (1) su/polimerizasyon oranı, (2) su sıcaklığı, (3) cipsin özgül yüzey alanı, (4) proses etkinliği

Polimerde artık monomer miktarı aşağıdaki gibi düşme gösterir:

İlk yıkamadan sonra	: % 5
İkinci yıkamadan sonra	: % 2-5
3. yıkamadan sonra	: % 1-1.5
Son yıkamadan sonra	: % 0.5

Yıkama suyu kaprolaktam açısından zengindir ve monomer geri dönüşüm işlemi için gönderilir [4].

Kurutma: Nemli naylon 6 cipsleri ya vakum altında (10^{-1} Tork) ya da bir azot atmosferinde 100-120 ºC'de çalışan 1-5 dev/dk ile dönen kurutucu silindirlere gönderilir. Kurutma 20-50 saat alır, verimli cipslerin artık nem içeriği % 0.02-0.04'tür. Cipsler (3x3 mm) azot altında depolanır [4].



Şekil 1.34. Kesiksiz naylon 6 polimerizasyon diyagramı [2]

Şekil 1.34'te naylon 6 lifine ait kesiksiz üretim diyagramı yer almaktadır. VK-borusunda yapılan polikondenzasyon sonucu elde edilen poliamid 6 eriyiğinin daha sonra göreceği işlemler iki yönteme göre yapılabilmektedir (Şekil 1.35):

a) *Sulu ekstraksiyon yöntemi:* bu klasik yöntemde bir pompa yardımıyla VK-borusunun çıkışındaki delikli ekstruder kafasından geçen poliamid eriyiği su banyosu içindeki teller halinde katılaşır ve jipsleri oluşturacak şekilde kesilmektedir. Bu şekilde elde edilen poliamid jipsleri % 10 kadar monomer ve oligomer içermektedir. Bu oligomerler lif çekimi sırasında problem yarattıklarından, daha önce uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Bu amaçla jipsler 80-100 °C'deki demineralize edilmiş suyla ters akım prensibine göre yıkanmaktadır. Yıkamadan sonra santrifujlanan ve vakumda 85 °C'nin altındaki sıcaklıklarda kurutulan jipslerdeki monomer miktarı % 1 civarına düşer [5].

b) *Vakum ekstraksiyon yöntemi:* daha sonraları geliştirilen bu yöntemde polimerdeki monomer ve oligomerin büyük bir kısmı, VK-borusundan çıkan eriyiği özel vakum buharlaştırıcısından geçirerek (genellikle 250 °C'de 0.1 mm Hg basıncında) uzaklaştırılmaktadır. Bu şekilde polimer eriğindeki monomer ve oligomer miktarı % 3'e düşürülmektedir. Bu eriyikten sulu bir monomer ekstraksiyonuna gerek kalmadan, direkt olarak lif çekimi yapılabilmektedir. Polimer eldesi ve lif çekiminin kesiksiz olarak ve doğrudan birbiriyle kombine edildiği bu yöntemdeki üretim basamakları, klasik sulu ekstraksiyonunun uygulandığı yöntemlere nazaran oldukça azdır [5].

Sulu Ekstraksiyon Yöntemi	**Vakum Ekstraksiyon Yöntemi**
Kaprolaktam	Kaprolaktam
↓	↓
Eritme	Eritme
↓	↓
Polikondenzasyon	Polikondenzasyon
↓	↓
Jips eldesi	↓
↓	↓
Sulu ektraksiyon	Vakum ektraksiyon
↓	↓
Kurutma	↓
↓	↓
Eritme	↓
↓	↓
Lif çekimi	Lif çekimi
↓	↓
PA-6 lifi	PA-6 lifi

Şekil 1.35. Eriyik polimere uygulanan ekstraksiyon yöntemleri [5]

3-Entegre Kesiksiz Proses: Geleneksel VK tüp metodunun değiştirilmiş formudur. Değişiklikle birlikte vakum uygulayarak eriyikteki monomer ve oligomerlerin uzaklaştırılması amaçlanır; böylece eriyik direkt olarak eriyikten çekime yollanır. Bu, hassas yıkamayı, kurutmayı ve tekrar eritmeyi ortadan kaldırır. Ayrıca cipsler bu metotla da üretilebilir. Bu proseste tamamlanmamış polimerizasyon durumundaki eriyik VK tüpten geniş bir yüzey üzerine bir film halinde püskürtülür. Sıcaklık transferi iyileşir ve bu sayede artık monomer uzaklaşması sağlanır. Sonra eriyik ya cips halinde kesilmesi için ekstrüdere yollanır ya da direkt olarak eriyikten çekme birimine gönderilir [4].

Entegre kesiksiz prosesin etkinliği vakum miktarına, bulunma süresine, cihaz ve proses tasarımına özellikle de kondenzasyon ve dairesel oligomerlerin transferine bağlıdır. Aşağıdaki avantajları da eklersek:

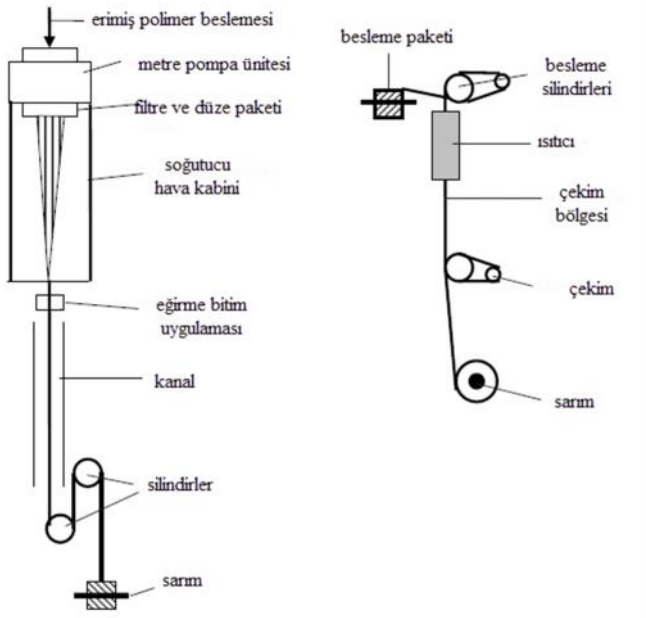
- polimer eriyiği direkt olarak eriyikten çekime veya cips haline dönüşmeye gönderilir.
- kurutma ve uzaklaştırma adımlarına ihtiyaç duyulmaz.
- vakumla çekilen monomer direkt olarak monomer besleme bölümünde geri dönüştürülür.

Fakat metodun kusurları da vardır:

- denge polimerinde su-çözülebilir bileşenlerin uzaklaştırılmasında daha az etkin
- daha yüksek miktarlarda oligomer muhafaza eder.
- su-çözülebilir materyaller geleneksel proseste % 1 iken bu sistemde % 2.8-3.8'dir [4].

1.13.3. Lif Çekimi

Bütün alifatik naylonlar eriyikten çekimle üretilir ki; bu lif üretiminde en ekonomik prosestir [2]. Eriyikten çekim için polimerin eriyik şartlarında stabil olması ve hiçbir solvent içermemesi gerekir. İpliğin sarım hızı normalde 1000 m/dk olmalıdır. Bunun anlamı düşük lineer yoğunluktaki kesiksiz lif için üretim oranı her düzeye uygun olmalıdır. Hemen hemen bütün naylonlar bu tiptedir. Eriyikten çekimde polimer cipsleri bir ısıtıcıda ya da ekstrüderde ısıtılır. Alternatif olarak polimer direk olarak kesiksiz polimerizasyondan da beslenebilir. Nihai ürünün lineer yoğunluğunu kontrol eden bir pompa ile polimer beslenir. Pompa 280-300 °C sıcaklıkta birim zamanda sabit hacimde eriyik naylon polimeri sağlamalıdır ve basınç 50-70 MPa olmalıdır. Naylon 6'nın erime noktası 220 °C civarında olduğundan eriyikten çekim sıcaklığı 260-270 °C olarak hedeflenir [22].

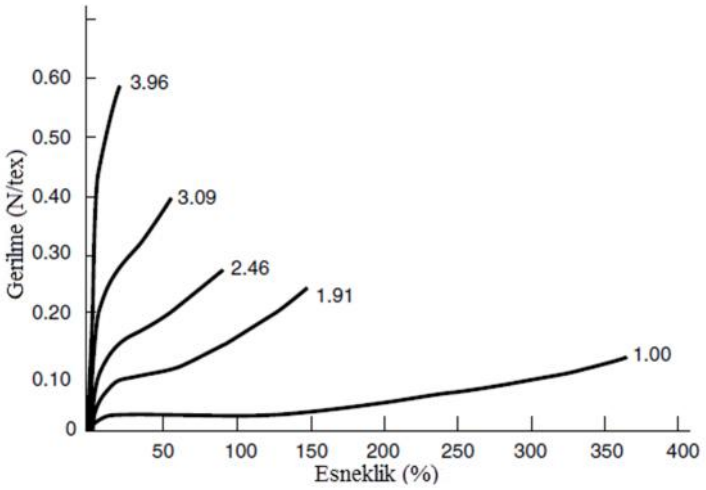


Şekil 1.36. Lif çekim ve sarım şeması [2]

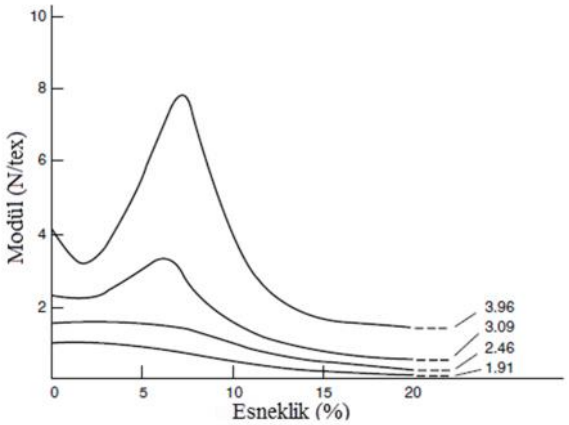
Eriyik polimer sinterlenmiş metal bölmeler serisi boyunca ince kumla desteklenmiş metal bir örgü yatağından geçirilerek filtre edilir. Şekil 1.36'da lif çekim ve sarım prosesinin şematik gösterimi verilmiştir. Filtreler düze deliklerini tıkayan her türlü jel ve partikülleri eriyik polimerden uzaklaştırır. Filtre malzemesi polimeri yüksek kaymaya maruz bırakarak moleküler oryantasyonu azaltarak reolojik davranışını etkiler. Düze delikleri tıkandığında ya da aşırı basınç olduğunda filtre ve düzeden oluşan çekim başlığı değişebilir [2].

Filament sayısına bağlı olarak değişen çapı 100-400 µm olan deliklere sahip düzelerden eriyik polimer geçer. Düze 5 mm veya daha kalın paslanmaz çelik plakadır. Normalde düze delikleri dairesel kesitli lif üretmek için daireseldir. Deliklerin sayısı filament sayısına bağlı olarak değişir. İnce filamentlerr için delikler gruplandırılır ve birkaç iplik birlikte sarılır. Naylon için delik sayısı birkaç bini bulur. Filtreden ve kılcallardan geçen polimerde kayma olduğu için oryantasyon azalır. Düze deliklerinden polimer havayla karşılaşır, erimiş polimerin akışıyla birlikte oryante filamentler düze delikleri boyunca gevşer ve fışkırma gözlenir [2].

Düzeden çıkan lifler hava veya su yardımıyla soğutulur. % 50-65 nem ve 18-20 °C'de soğutma yapılabilir. Kristallik ve oryantasyon üzerinde etkili olduğundan soğutma işleminde hem sıcaklık hem nem kontrol altında olmalıdır [22]. Çekilen lifler 1800 m/dk hızın altındaki hızla sarılırsa düşük kristallik oluşur, artık çekim faktörüne ve sınırlı raf ömrüne sahip olur. Bu tür iplikler düşük oryante iplikler (LOY) olarak adlandırılır. Orta oryante iplikler (MOY) 1800-2500 m/dk hızla üretildiğinde daha kristalin olur fakat hala düşük raf ömrüne sahiptir. Kısmen oryante iplikler (POY) 3000-4000 m/dk hızla üretilir. Bunlar da artık çekime sahip ve düşük bir kristallik gösterir. Yüksek oryante iplikler (HOY) 4000-6000 m/dk hızla çekilir, tam çekim uygulanmaz ve % 50-60 esnekliğe sahiptir. 6000 m/dk ve üzeri hızla çekilen iplik tamamiyle oryante olur (FOY) ve esnekliği % 20-30 civarındadır [2]. Polimerin moleküler ağırlığının yükselmesiyle, hız aralığı düşme eğilimi gösterir [22]. Şekil 1.37'de verilen gerilme-esneklik grafiğinde lif çekim oranı arttıkça gerilme artmaktadır.



Şekil 1.37. Farklı lif çekim oranlarında naylon 6 filamentlerin gerilme-şekil değiştirme diyagramı [22]



Şekil 1.38. Farklı lif çekim oranlarında naylon 6 filamentlerin modül- şekil değiştirme diyagramı [22]

Şekil 1.38'de verilen modül-şekil değiştirme grafiğinde lif çekim oranı arttıkça modül de artmaktadır. Kristallik oranı molekül ağırlığının artmasıyla artar. Gerilme özellikleri Molekül ağırlığı ve sarım hızının fonksiyonudur. Moleküler ağırlık ya da çekim hızının artmasıyla birlikte başlangıç modülü ve gerilme mukavemetinde yükselme, kopma uzamasında azalma gerçekleşir [21].

1.13.4. Spin Finish

Spin finish yağı, bitim yağı, koruma yağı, avivaj yağı olarak tanımlanan yağ esas itibariyle suni ve sentetik liflerinin üretimlerinden hemen sonra lifi kaplayan, life anti-statik özellikler kazandıran yağdır. Spin finish yağı, filamentlerin birbirlerine

tutunmalarını kohezyon artırır ve ipliğin sabit iplik kılavuzları üzerinden kayarken oluşan sürtünmeyi azaltır. İplik kohezyonu, ipliğin işlenmesi ve kullanımı esnasında filamentlerin ayrılıp gitmesini engelleyerek bir bütün olarak davranmasında önem arz eder. Spin finish yağı, genellikle ipliğin üretimi sırasında iplik bobine sarılmadan hemen önce verilir. Spin finish yağından beklenenler:

- İpliğin rengini etkilememeli,
- Statik elektriklenme oluşumunu engellemeli,
- Filamentlerin çekim silindirleri yüzeyinde toplu kalmalarını sağlamalı,
- Sürekli aynı sürtünme özelliği sergileyerek çekimin tüm iplik boyunca aynı kalmasını temin etmeli [32].

1.13.5. Tekstüre

Tekstüre işlemi düz lifleri kıvrımlı hale dönüştürmedir. Amaç nem transferi, yumuşaklık, dolgunluk, termal izolasyon özelliğine sahip doğal liflere benzetmektir. İplik ısıtılır ve filametler hava veya su jetinden geçerek yada büküm yoluyla krimp vermek için deforme edilir, bu aynı zamanda lifin enine kesit şeklini de deforme eder. Daha sonra lifler krimpi etkin kılmak için soğutulur. Life krimp vermenin çok sayıda proses tipi vardır. Eğer iplik 22 tex in altında ise ters büküm tekstüresi kullanılır [2]. Daha çok ince ipliklerin tekstüresinde kullanılır. Ters büküm tekstüresinde iplik erime noktasına yakın bir sıcaklığa ısıtılır, bu naylon 6 için 185 °C, naylon 6,6 için 220 °C'dir. Eğirme iği veya cihazında 20-40 tur/cm hızla büküm verilir, sonra soğutulur [22]. İplik 3.3 tex ve aşağısında ise çorap için, 4-22 tex ise giyim için kullanılır. 40-400 tex arasında ise halı, döşemelik gibi kumaşlarda kullanılır [2].

1.14. Naylon 6 Lifinin Genel Özellikleri

1.14.1. Gerilme Özellikleri

Gerilme özellikleri naylon ve diğer tüm lifler için en önemli özelliklerden birisidir. Gerilme özellikleri polimerin kütlesine, lif çekim hızına, çekim oranına ve lifin termal geçmişine bağlıdır. Gerilme özellikleri lifin kuvvet ve deformasyon karşısındaki direncini ifade eder. Uygulama alanına uygun lifin belirlenmesinde hayatidir. Tekstilin yapısal özellikleri sadece life bağlı olduğu düşünülmemelidir, aynı zamanda lifin iplik ve kumaştaki konumu da önemlidir. Buradan su anlaşılıyor ki; iplik ve kumaşın

özelliklerini değerlendirmede lif özellikleri faydalıdır ancak tek başına yeterli değildir. Bazı özellikler diğer liflerin varlığında ya da lifin yapısındaki değişiklikle modifiye edilebilir. Lif özellikleri sınırlıdır ve bir iplik komponent bir iplikten daha iyi olamaz [73].

Tablo 1.8. Naylon 6 lifine ait bazı mekanik özellikler [24,25]

Özellik	Değer
Aşınma direnci (mg/1000 devir) (ASTM D1044)	5
Sürtünme katsayısı	0.2-0.3
Poisson oranı	0.39
Çekme modülü (GPa)	2.6-3.0
Çekme dayanımı (MPa)	78
Eğilme dayanımı (MPa)	**91**
Elastik modül (GPa)	**2.95**

Tablo 1.8'de naylon 6'nın bazı mekanik özellikleri verilmiştir. Naylonun mekanik özellikleri birçok özelliği bünyesinde barındırır ve tümü lif özelliğinin belirlenmesinde kullanılır. En önemli mekanik özelliği; kırılma gerilimi ve dayanımıdır. Genellikle tekstillere kırılma noktasına kadar bir gerilme uygulanmaz. Lifin düşük gerilmeye, tekrarlı gerilmeye ve süregelen gerilmeye tepkisi daha önemlidir. Belirli bir uygulama için lif seçiminde uygulama için gerekli özellikleri lifin en iyi şekilde karşılaması gerekir. Bir naylon lifine yük uygulandığında esneyecektir. Esnekliğin boyutu lif yada ipliğin lineer yoğunluğuna bağlıdır. Kalın bir lif esnekliğe karşı 5 kat daha dirençlidir [2]

Tablo 1.9. Naylon liflerinin gerilme özellikleri [2]

	Naylon 6,6	**Naylon 6**	**Polyester**
Sağlamlık (N tex^{-1})			
Normal	0.4-0.6	0.4-0.6	0.4-0.6
Yüksek sağlamlık	0.6-0.9	0.6-0.9	0.8-1.0
Kopma uzaması (%)			
Normal	20-30	20-40	10-20
Yüksek sağlamlık	15-20	15-20	5-10
Başlangıç modülü (N tex^{-1})			
Normal	2.0-3.5	1.5-3.5	8-10
Yüksek sağlamlık	4.0-5.0	4.0-5.0	10-13
Kırılma işi (mN tex^{-1})			
Normal	60-70	70-80	50-60
Yüksek sağlamlık	50-60	60-70	20-30

1.14.2. Termal özellikleri

1.14.2.1. Erime Sıcaklığı

Naylon polimerinin termal davranışı üretim koşullarının belirlenmesinde, kumaşa dönüşümünde ve kullanımında önemlidir. Suyun etkisi de ısıdan ayrı tutulamaz. Su lifin amorf bölgesindeki moleküllerin hareketliliğini artırarak plastikleştirici olarak rol oynar. Proses ve su kullanımı çekim sonrası kristalleşmeyi, gerilme mukavemetini, lif modülünü ve renklendirme davranışını etkiler. Molekül zincirlerindeki amid bağlarının varlığı termal özellikleri etkiler. Amid bağ sayısının artması erime noktasını artırır [2].

Tablo 1.10. Sıfır nem altında naylon 6 ve naylon 6,6 nın termal özellikleri [2]

Özellik	**Sıcaklık (ºC)**	
	Naylon 6	**Naylon 6,6**
Erime noktası	215-220	255-260
Sıfır mukavemet	220	240
Maksimum setting sıcaklığı	190	225
Yumuşama noktası	170	235
Plastikleşmeye başlama	160	210
Maksimum ütüleme sıcaklığı	150	180
Optimum setting sıcaklığı	128	130
Camsı geçiş sıcaklığı	40-50	40-50

Naylon 6'nın iki kristal formunun mevcut olduğu bilinmektedir; erime noktası 215ºC (γ form), ve 225 ºC (α form) şeklinde olup çift erime noktalı olarak adlandırılır [18]. 80 ºC'nin altında γ kristal form oluşurken, yüksek sıcaklıklarda α forma geçer. Naylon 6'nın kristalliği % 35-50 iken naylon 6,6 da bu oran % 50'dir. α formlu naylon 6 için füzyon ısısı 64 cal/g'dır [21]. Tablo 1.10'da naylon 6 ve naylon 6,6'ya ait bazı termal özellikler verilmiştir.

1.14.2.2. Camsı Geçiş Sıcaklığı

Amorf fazın en önemli yapısal parametrelerinden biri camsı geçiş sıcaklığıdır (T_g), çünkü naylonun hem üretimi hem de özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [22]. Camsı geçiş sıcaklığı lifin proses şartlarını etkileyen erime sıcaklığından daha da önemlidir. T_g lifin amorf bölgesindeki zincir parçalarının hareketlilik derecesinin üzerinde bir sıcaklıktır ve polimerin kimyasal yapısının bir fonksiyonudur.

Lifin su içeriği, camsı geçiş sıcaklığını etkiler. Lif nem içeriği sıfır ise Naylon 6 ve naylon 6,6 için camsı geçiş sıcaklığı 40-55 °C arasında değişir. T_g belirlemede amid bağlarının rolü 2 şekilde ortaya çıkar:

1- tekrarlı birimlerde amid gruplarının sayısı arttıkça naylon polimerinin T_g'si düşer.
2- lifteki su içeriği arttıkça T_g yine düşer.

Bu, zincirler arasındaki hidrojen bağlarının su ile yer değiştirmesiyle açıklanabilir. T_g' nin altındaki sıcaklıkta, hidrojen bağları amorf bölgede üç boyutlu ağ şeklinde yer alır. T_g'nin üzerindeki sıcaklıkta, dinamik denge durumunda sürekli kırılıp şekillenen hidrojen bağlı molekül ağı mevcuttur. Amid hidrojen bağlarının kırılması sebebiyle geçiş, çok geniştir çünkü lifin amorf bölgesinde polimerler rastgele dizilir ve bağlar birbirinden bağımsız kırılabilir. Bunun sonucu olarak hidrojen bağlarının tümü optimum uzunluk ve dayanımda olmadığından, bağları kırmak için gerekli termal enerji miktarları da değişkendir. Bazı uygulamalar için T_g'nin altında bir sıcaklık gerekir. Polimerin lif olarak çekilmesi, tekstüre edilmesi boyanması için T_g'nin üzerinde sıcaklık gerekir. T_g değeri kuru lif için 40-50 °C'dir ve su varlığında azalma gösterir [2].

1.14.2.3. Geri Dönülmez Büzülme

Naylon 100 °C de kurutulduğunda % 5 civarında büzülür, kaynayan su için bu oran % 10'dur. Naylona su nüfuz ettiğinde molekül hareketlenmesini artıran bir etki yapar. Lif çekimi esnasında bazı polimerler oryante olur fakat kristal yapı elde edilmez. Isıtıldığında bu daha az oryante olur. Kristalin bölgeler ısıtıldığında tavlanır ve kısalır.

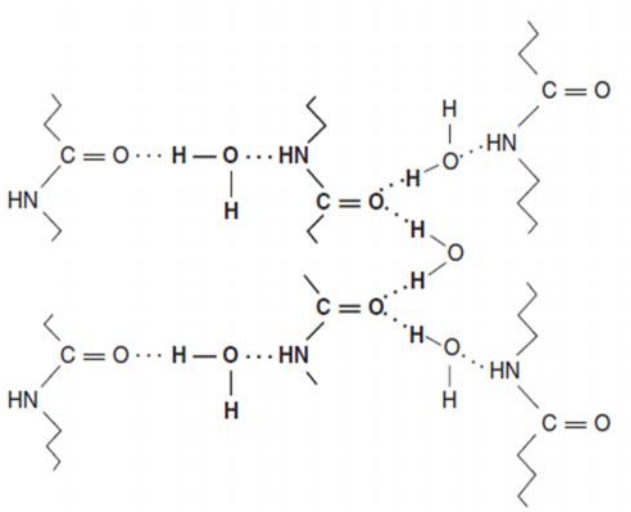
Tablo 1.11. Naylon 6 lifinin bazı termal özellikleri [24]

Özellik	**Değer**
Termal genleşme katsayısı ($x10^{-6}$ K^{-1})	95
Isı sapma sıcaklığı 0.45MPa (ºC)	200
Isı sapma sıcaklığı 1.8 MPa (ºC)	80
En düşük çalışma sıcaklığı (ºC)	-40
En yüksek çalışma sıcaklığı (ºC)	80-160
Özısısı (J K^{-1} kg^{-1})	1700
Termal iletkenliği (23 ºC) (W m^{-1} K^{-1})	0.24-0.28

Polimer moleküllerinin bazıları kristallenmede daha iyi yol kateder, diğer moleküllerin kristallenmede birbirlerine göre hareketleri daha iyidir. Ayrıca bazı küçük kristaller erir, rastgele yumak halinde büzülmesine izin verir. Yeniden kristallenmiş başka yerdeki lif kısalmış form da stabilize olur. Büzülmeyi önlemek için ısıtma işlemi belli bir gerilme altında yapılabilir [2].

1.14.3. Nem Özellikleri

Naylon hidrofobik bir liftir. Su, hidrojene bağlı amid gruplarına ve amorf bölgelere nüfuz eder. Su naylon için iyi bir plastikleştiricidir, modül, mukavemet ve T_g'yi düşürerek, kopma uzamayı yükselterek, molekül zincirlerinin hareketliliğini artırır [2].



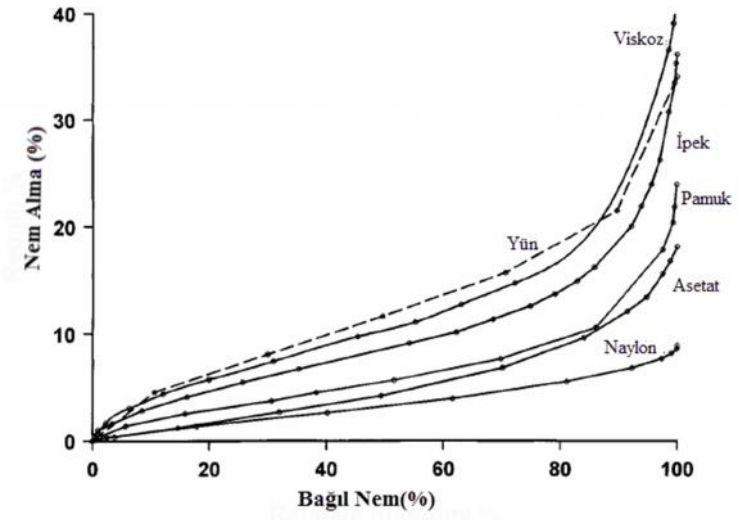
Şekil 1.39. Amid gruplarının suyla etkileşimi [21]

Su molekülleri, Şekil 1.39'da gösterildiği gibi iki karbonil ile amid bağları arasındaki hidrojen bağlarıyla yer değiştirerek bağlanır ve genellikle gevşek bağlı moleküller olarak sınıflandırılır [21].

Tablo 1.12. Naylon 6 ve naylon 6,6 nın nem alımı [27]

21 °C de Nem alımı (%)	Naylon 6		Naylon 6,6	
	Normal sağlamlık	Yüksek sağlamlık	Normal sağlamlık	Yüksek sağlamlık
%65	2.8-5.0	2.8-5.0	4.0-4.5	4.0-4.5
%95	3.5-8.5	3.5-8.5	6.1-8.0	6.1-8.0

Tablo 1.12'de naylon liflerine ait nem özellikleri verilmiştir. Çekim sırasında lif suya doymuştur, enine şişmesi % 2 iken, boyuna şişmesi % 2.5-7 civarındadır. Bütün hidrofilik lifler için enine şişme boyuna şişmeden daha fazladır [2]. Sıfır nemde % 4-4,5 iken % 100 bağıl nemde bu oran % 9 a ulaşır [26].



Şekil 1.40. Liflerin nem alımlarının bir karşılaştırması [31]

Şekil 1.40'ta bazı liflerin nem özellikleri gösterilmektedir. Naylon lifleri diğer liflere göre daha az nem alma özelliğine sahiptir.

Yerisheva ve diğerleri; çeşitli nem içerikli naylon 6'nın termofiziksel özellikleri üzerinde bir çalışma yapmıştır. Naylonda su moleküllerinin 3 farklı durumda olduğunu gözlemlemişlerdir:

1- güçlü bağlı; bu durumda su molekülleri hidrojeni amid gruplarıyla etkileşime girer.
2-zayıf bağlı; su molekülleri amid grupları arasında hidrojen bağlarını kırar ve amid grubun karbonil grubu ile diğer N-H grubu arasında yeni hidrojen bağı oluşturur.
3- serbest halde.

Isıtma sonucu ilk serbest su naylon 6'yı terkeder, daha sonra zayıf bağlı su ve en son güçlü bağlı su terkeder [81].

1.14.4. Optik Özellikleri

Işık naylon lifinin üzerine düştüğünde yüzeyden yansır, lif boyunca transfer edilir, dağılır veya absorbe edilir. Bu durum lifin enine kesit şekline, kristalliğine, çekim sırasında eklenen maddelere bağlı olarak değişir. Yuvarlak kesitli, ekleme yapılmamış naylon yüksek parlaklığa sahiptir. Kırılma indeksi lif yapısı hakkında bilgi verir. Cam gibi şeffaf malzemeler bütün yönden aynıdır ve izotropik olarak adlandırılır. Lifler, lif ekseni boyunca molekül oryantasyonu sebebiyle anizotropiktir. Kırılma indisleri arasındaki fark çift kırılım olarak adlandırılır ve lifin moleküler oryantasyon derecesini gözlemlemede kullanılır. Tablo 1.13'te bazı liflerin çift krılma indis değerleri verilmiştir.

Tablo 1.13. Liflerin çift kırılma indis değerleri [78]

Lif türü	**Lif eksene dik yöndeki kırma indisi: ε**	**Lif eksene paralel yöndeki kırma indisi: ω**	**Çift kırılma indisi: ε- ω**
Pamuk	1.580	1.553	0.047
İpek	1.591	1.538	0.053
Cam	1.547	1.547	0.00
Yün	1.556	1.547	0.009
Dacron	1.710	1.535	0.175
Naylon 6,6	1.582	1.519	0.063
Naylon 6	1.568	1.515	0.053
Polietilen	1.556	1.512	0.044

Çift kırılım değeri, polimer oryantasyonu ile artar; lif yüksek çekim oranı ile üretildiğinde, yüksek dayanım, başlangıç modülü ve çift kırılıma sahiptir [2].

1.14.5. Tribolojik Özellikler

PA 6 polimerik malzemeler yatak, dişli, aşınma plakaları, birleştirme parçaları, silindirler, yatak segmanları gibi parçaların yapımına uygun olup, çelik, bronz, pirinç, paslanmaz çelik yerine gereken durumlarda tercih edilir. Düşük ve normal kayma hızlarında toz, kum ve benzeri bulunan aşındırıcı ortamlarda PA 6'nın çalışma ömrü bronz, döküm, demir ve çelikten 2-10 kat daha fazladır. Yine PA 6'ya politetrafloroetilen(teflon) ve grafit ilave edilmesiyle iyi kayma özellikleri sağlanır ve iyi aşınma özelliklerine sahip PA 6 çeşidi elde edilir [19].

1.14.6. Çevre Koşullarına Direnç Özelliği

PA 6 diğer poliamid çeşitleri gibi yağlara, motor yakıtlarına, hidrolik sıvılara, temizleyici kimyasallara ve deterjanlara, soğutucu akışkanlara, alifatik ve aromatik hidrokarbonlara dayanıklıdır. Çeşitli çözücülere, yağlayıcı ve deterjanlara PA 6,6'dan daha dirençlidir. Alkol, ester ve ketonlara dirençlidir. Klorlanmış hidrokarbonlara madeni yağlara, hidrolik yağlara, deniz suyuna , tuzlara ve bazlara dayanımı iyidir. Formik asit sülfürik asit gibi asitlere ve oksidasyonlu maddelerin çözeltilerine direnç gösteremez ve polimer tamamen çözünür [19].

1.14.7. Elektriksel Özellikleri

Naylon düşük elektriksel iletkenliğe sahip ve yalıtkan gibi davranır. Naylon 6'nın kuru iken elektrik direnci $6x10^{14}$ Ω.cm'dir. Tablo 1.14'te naylon 6'ya ait bazı elektriksel özellikler verilmiştir. Doğası gereği naylonun yüzeyinde pozitif ve negatif yükler birikmiştir. Bu yükler dağılmaz, lif prosesinde ve uygulama alanında sorunlara yol açar. Bu sebeple lif çekimi için antistatik ajanlar eklenir. Statik elektriklenmeyi önlemek için özellikle halı ve bayan giysilerine iletken lifler ilave edilir [27].

Tablo 1.14. Naylon 6'ya ait elektriksel özellikler [24]

Özellik	Değer
Dielektrik sabiti (MHz)	3.6
Dielektrik dayanımı (kV mm^{-1})	25
Dağılma faktörü (kHz)	0.2
Yüzey direnci (Ohm/sq)	$5x10^{10}$
Ses direnci (Ohm.cm)	$5x10^{12}$

1.14.8. Kimyasal Özellikleri

Naylonun kimyasal özelliği temel olarak amid gruplarının tipik reaksiyonlarına bağlıdır. Lifler asit, solvent, alkali vb. şeylere maruz kaldığında hızlı reaksiyon verir [2].

1.14.8.1. Asit, Baz, Alkali, Boya ve Solventlerin Etkisi

Naylon genellikle inorganik solventlerde çözünmez, formik ait, fenolik solvent, florlu alkollerde çözünür [27]. Naylonlar asitlere karşı hassastır ve 85 °C sıcaklıkta %1 sülfürik asit ile hızlı bozunma olur. Asidin hidroliz oranı, naylon 6'da naylon 6,6'dan

daha hızlıdır. Naylon 6'da rastgele açık yapı daha çok olduğundan sulu asit, boya ve alkalinin daha hızlı nüfuz etmesine izin verir [2, 23].

Sülfürik ve hidroklorik gibi seyreltilmiş mineral asitler naylonu zayıflatır, yüksek sıcaklık ve konsantrasyonda onları hidroliz eder. Potasyum permanganat çözeltisi gibi oksitleyici ajanlar ile nitrik asit gibi mineral asitler naylonu bozar [27]. Düşük çözünürlüğü nedeniyle dimetil foramid ticari olarak kullanılmamaktadır. Formik asit korozyona neden olur. Magnezyum ve kalsiyum klorür varlığında metil alkol oldukça etkilidir [4]. Benzil alkol, su, fenol ve iyot ajanları emildiğinde kristalin yapıyı plastikleştirir [28].

Farklı sınıfta boyalar hem naylon 6'yı hem naylon 6,6'yı boyayabilmektedir. En önemlileri asit, metal kompleks ve dispers boyalardır. Asit boyalar temel olarak sodyum tuzları, mono- ve disülfonik asitlerdir. Metal kompleks boyalar bir yada iki kromofor sistemli yada genellikle krom metal atomu içeren komplekslerle işbirliği içindedir [22].

1.14.8.2. Bozunma Reaksiyonları

Bozunma kullanım şartlarında polimerde oluşan reaksiyonları tanımlamada kullanılan bir terimdir. Bozunma yavaş ve uzun sürede gerçekleşir [2]. Naylonlarda güneş ışığı, ısı, oksijen, safsızlık ve eklemeler bozunmaya neden olur. Bozunmalar zincir makaslaması ve zincir çapraz bağlanmayla sonuçlanır [2].

Fotobozunma: Güneş ışığına maruz kaldığında naylon özelliklerinde bozunmalar olur. Fotobozunma ışığın yoğunluğuna spektral dağılımına bağlıdır. 300 nm'den kısa dalga boyuna sahip ışık daha yüksek enerjiye sahiptir ve bozunmayı hızlandırır. Azot ortamda, 300-400 nm dalga boyunda ışık naylonu az etkiler fakat oksijen ve nem varlığında özelliklerin hızlı bir bozunma meydana gelir. 340 nm 'nin altında dalga boyundaki ışık polimer zincirindeki amid bağlarında makaslamaya neden olur. Bozunma sonucu oluşan gruplar aminler, aldehitler ve karboksilik asitlerdir. Aldehit grup 500 nm'deki ışığı obserbe eden bir kromofordur. Katalik etki ile lifin ışığa olan hassaslığını yükseltir. Zincir bölünmesi yada çapraz bağlanma gibi kimyasal reaksiyonlar oluşur [2].

Biyobozunma: Biyo-bozunabilir polimerin tanımı; yaşayan organizma ve enzimlerin aktivitesinin sonucu bozunan polimerdir. Polimerin bozunması adım adım ilerler. Biyo-bozunma oranı molekül yapısı ve yüzey alanına bağlı olarak değişir. Molekül zincirleri arasında yer alan hidrojen bağlarının güçlü kohezyon etkisi sebebiyle polyesterle karşılaştırıldığında naylonun biyo-bozunma oranı daha azdır. *Pseudomonas, Achromobacter and Corynebacterium* bakteri türleri ve *Bjerkundera adusta* mantar türü dahil olmak üzere çok sayıda mikroorganizma tarafından metabolize edilir [29].

Alifatik polyesterle karşılaştırıldığında naylon polimeri düşük biyobozunmaya sahiptir, çünkü moleküller arasındaki hidrojen bağları güçlüdür. Flavobacterium ve Pseudomonas gibi bazı mikroorganizmaların naylon 6 oligomerlerini bozduğu ancak naylon 6 polimerini bozmadığı bildirilmiştir [42].

Chonde ve arkadaşlarının *Trametes versicolor* adlı mantarla yaptıkları çalışmada naylon tabakalarda kütle kaybının yaşandığını ve kalınlığın azaldığını gözlemlemişlerdir. Naylon tabakasının renginin kahverengimsi olduğu ve yüzeyinde pürüzler oluştuğu gözlenmiştir ki; bu, mantara maruz kalan naylon 6 üzerinde enzimatik bir etkinin olduğunu gösterir [29].

Termal bozunma: Naylon 6 yüksek sıcaklıklarda karbondioksit, amonyak ve su oluşumuyla bozunmaya maruz kalır [2]. Karboksilik gruplarının dekarboksilasyonu, amin son gruplarının deaminasyonu ile karbondioksit ve amonyak oluşur. Aşağıdaki eşitlikte sırayla gösterilmektedir [2]:

$$_CH_2\text{-}COOH + HOOC\text{-}CH_2_ \rightarrow _CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2_ + CO_2 + H_2O$$

$$_CH_2\text{-}NH_2 + H_2N\text{-}CH_2_ \rightarrow _CH_2\text{-}NH\text{-}CH_2_ + NH_3$$

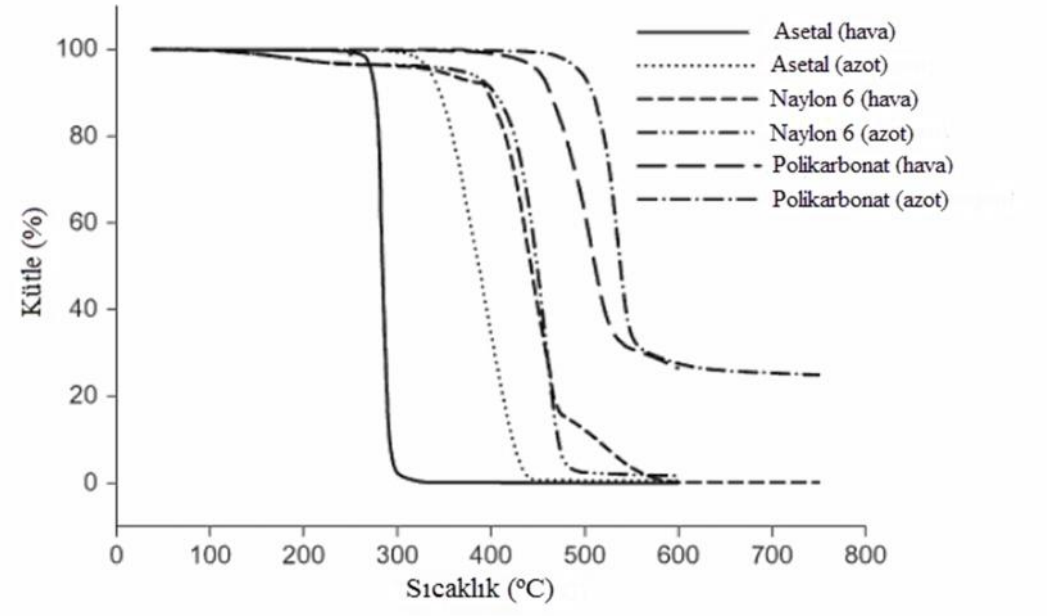
Naylonun termal bozunması kimyasal yapı, maruz kalma süresi, nem ve oksijen seviyesinin bir fonksiyonu olarak kimyasal reaksiyonlar içerir. Erime noktasının 50-60 °C üzerindeki sıcaklığa maruz kaldığında çapraz bağlanma oluşur ve jel formuna döner, bu durumda naylon kaprolaktama dönme eğilimi gösterir. Naylon 120 °C de sararır,

170 °C de yumuşar, 215-220 °C de erir [27]. Naylon 6, 100 °C deki bir sıcaklığa maruz kaldığında hem dayanımında hem kopma uzamasında azalma gözlenir [2].

Naylon 6 inert ortamda 400 °C ye termal stabilite gösterir sonra 400-475 °C arasında ani bir kütle kaybı ile bozunma meydana gelir. Oksijen varlığında ayrışmayı birçok adım takip eder. Naylon nem almaya eğilimlidir. Isıtmanın ilk safhalarında gevşek bağlı nem kademeli olarak buharlaşır ve böylece kütle kaybı meydana gelir.

Naylon 6'nın termal bozunması iki prosesten oluşur:
1) moleküllerarası geri tepkime prosesi
2) C-N bağı makaslamasına yol açan hidrojen transfer reaksiyonu [30]

Şekil 1.41'de asetal, naylon 6 ve polikarbonatın TG taraması gösterilmektedir. Naylon 6'nın hava ve azot ortamda bozunma miktarı görülmekte ve yaklaşık 500 °C'de maksimum kütle kaybı yaşanmıştır.



Şekil 1.41. Asetal, Naylon 6 ve Polikarbonatın TG taraması [30]

Oksidatif bozunma: Naylon oksijene karşı hassastır ve çevre şartlarının bozulmasıyla sürekli olarak okside olur. Örneğin gevreme ve sararma açıkça gözlenir. Genelde naylonlar oksidasyon başlangıcında yüksek bir oranda oksijen alımı sergiler, bu oran sonra zamanla düşer. Naylondaki karboksilik grup ve amino son grupları polimeri

oksidasyona karşı hassas hale getirir. Amino son grupların karbonil gruplarla reaksiyonuyla azometin gruplar oluşur, sonraki reaksiyonlarda konjuge çift bağlar oluşur, bu durumda sararma gözlenir [18]

Oksijenin naylon 6'da ilk atağı; karbonamid grubun yapısına bağlı komşu metilen grupların tepkimesiyle başlar. Komşu metilen gruptaki bu tepkime ile su, karbon monoksit ve karbon dioksit oluşur; peroksit radikallerin bozunmasıyla formaldehit, asetaldehit ve metanol oluşur. Naylon 6'nın termo oksidatif ayrışmasıyla karboksilik asitler, aminler, nitril ve siklopentanonlar da oluşur. Temel olarak aynı ürünler kaprolaktamın oksidasyonunda da görülür. Bazı araştırmacılar komşu metilen grupları etkileyen oksijenin, alkil amin N-C ya da komşu C-C bağı makaslamasına neden olduğunu iddia eder [22]. Naylon 6'nın LOI değeri, % 20-22 arasında değişir [4].

1.15. Naylon 6 Kullanım Alanları

Naylon 6 lifleri başta tekstil sektörü olmak üzere pek çok alandaki uygulamalarıyla karşımıza çıkar.

Ev tekstili, örme kumaşlar da kullanılan naylon 6 iplikleri; halat, dikiş ipliği, ağ ve kord olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca özellikle gitar, çello, keman ve viyola gibi müzik aletlerinde naylon 6 'dan yapılan teller kullanılır [117].



Şekil 1.42. Naylon kullanım alanları

Monofilament halinde kullanılan naylon, filtre, misine, fırça gibi malzemelerde de kullanılır [118]. Oyuncak arabalar ve silah iskeletlerinde, kaykay tekerleklerinde kullanılır. Giysilerde kolay boyanabilmesi, parlaklık ve transparan özellikleri sebebiyle organze, şifon gibi kumaşlarda ve dokusuz yüzey kumaşlarında kullanılır [119].

Otomotiv endüstrisinin % 20'sini naylon bileşenli malzemeler oluşturur. Araçlarda;

- soğutma sistemlerinde, radyatör tanklarında,
- oto-elektrik sistemlerde; düğme, motor, sensör, konnektör, ateşleme gibi
- yakıt sisteminde; giriş manifoldunda

Yeni uygulamalarda cam takfiyeli naylon 6 lifleri araç pedal sisteminde kullanılmaktadır. Elektrik ve yapı endüstrisinde elektrik düğmeleri, elektrik tesisatlarında poliamid bileşenli malzemeler kullanılır [120].

Perde, şemsiye, paraşüt, çadır gibi tekstil malzemelerinde; monofilament olarak sentetik hayvan tüyü ve yapay saç yapımında kullanılır. Döküm malzelerinden dişli, subap, mobilya tekerleği, kapı kolunda kullanılır [121].

Titanyumdioksit nanopartikülleri emdirilmiş poliamid 6'dan yapılan çocuk giysileri ultra-viyole ışınlara karşı etkili bir koruma sağlar. Mühendislik alanı ve araçlarda da kullanılan polamidler, oksijen, koku ve yağı engelleme özellikleri sebebiyle yiyecekler için film olarak da kullanıma elverişlidir. Ayrıca dağcıların halatlarında kullanılır [122].



Şekil 1.43. Teknik alanda naylon polimeri

Dişli çark, yatak, kam gibi malzeme yapmında kullanılır [123]. Kolay renklendirilmesi, aşınma direnci ve tutum özelliklerinin yanında teknolojik gelişmeler sayesinde antistatik halı üretiminin başlaması naylonu bu sektörde tutar [27].

Tıpta geniş bir kullanım alanına sahip değildir, bazı uygulamalarda yapay saç sakal ve kan basıncı ölçüm cihazı hortumları sayılabilir. Otomotivde radyatör uçları çıkışlarında, elektrik bağlantı ve kemerde kullanılır [124]. Tıp ve ilaç sektöründe sterilizasyon kabı olarak kullanılır. Giysilerde fermuar yapımında kullanılır [125].

1.16. Naylon 6'nın Termal Stabilizasyonu ile İlgili Yapılan Önceki Çalışmalar

Naylon 6 lif ve polimeri ile ilgili termal stabilite ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Başta metal iyonları olmak üzere çeşitli antioksidanlar ve kinonlar termal stabilite sağlamada önemli bir yere sahiptir.

Richardson ve Ward; lif çekimi öncesinde naylon 6 polimerine lityum klorür ekleyerek elastik modülünde iyileştirme yapmıştır [82].

Naylon 6 lifleri 2,5-diklorobenzenesülfonil klorür ile sülfolama yapılmış ve prosedürle 1000 °C ye erimeden çıkabilmiştir [83].

Elektron ışınlarıyla indüklenerek çapraz bağlanmış naylon 6'nın trialil siyanür ile termal stabilitesi sağlanmıştır [84].

Fenolik antioksidan sistemle kombine edilmiş bifenol monoakrilat kullanılarak naylon 6'nın termal stabilitesi sağlanmıştır [85].

Dunn ve Sansom; çeşitli inorganik tuzlarla birleşen amid grupları ve poliamid 6'nın stres özelliklerini incelemiş, inorganik tuzları iki gruba ayırmıştır. Birinci grup metal halojenlerde ($ZnCl_2$, $CuCl_2$, $FeCl_3$, $CrCl_3$ ve $MnCl_2$) metal iyonları, amid grubunun karboksil oksijeni ile kompleks oluştururken, ikinci grup metal halojenler (LiCl, $CaCl_2$ ve $MgCl_2$), halojen atomları N-H grubundaki hidrojenle yer değiştirerek kompleks oluşturur [86].

Bazı alkali ve geçiş metalleri tuzlarının poliamidin amid gruplarıyla kompleks oluşturduğu, bu kompleksin sadece termal stabiliteyi iyileştirmediği aynı zamanda erime noktası, camsı geçiş sıcaklığı, kristalite gibi özelliklerini de değiştirdiği bildirilmiştir [87,88]. Bhat ve Kelkar; çeşitli konsantrasyonlarda uygulanan bakır klorürün naylon 6 filmlerinin elektriksel iletkenliği üzerindeki etkisini araştırmıştır. Konsantrasyon artışına bağlı olarak elektriksel iletkenliğin arttığı gözlenmiştir [89].

Chao ve Chang; susuz demir klorürün naylon 6 ile etkileşimi üzerinde çalışmıştır. Düşük miktarda demir klorür naylon 6'nın erime viskositesini yükseltmiştir. Fakat

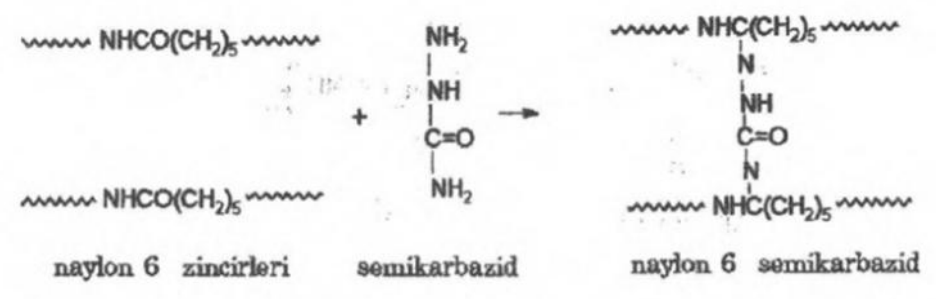
konsantrasyonun artmasıyla birlikte viskositede azalma, düşük sıcaklıklarda kütle kaybı yaşanmıştır. Erime endotermi ve yapıdaki kristalite içeriğinin azaldığı gözlenmiştir [90].

Platova ve diğerleri; poliamid liflerini 10 çeşit metal tuzunun sulu çözeltileriyle muamele etmiş ve kimyasal bağlanma özelliklerini incelemiştir. Bakır katyonlarının diğer metal tuzların katyonlarına göre daha iyi kimyasal bağ yaptığını gözlemlemişlerdir [91].

Semenova ve diğerleri; poliamid liflerinde çapraz bağlama sağlamak için borik asit katalizörü kullanarak azot ortamda 175 °C'de 30-90 dk arasında değişen sürelerde ısıtma işlemi yapmışlardır [92].

Sheffield ve diğerleri; yüne sulu bakır sülfat çözeltisi uygulamış ve muamele süresinin, pH'ın, sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Banyo sıcaklığı arttıkça bakır iyon emilimi artmış, pH değeri yükseldikçe ve muamele süresi arttıkça bakır emiliminin de arttığı gözlenmiştir [93].

Başka bir çalışmada semikarbazitin farklı konsantrasyonlarıyla farklı sürelerde 80 ve 100 °C'de muamele edilen naylon 6 lifi, daha sonra 130 °C'de azot ortamda 6 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur ve etkisi incelemiştir. Kopma uzamasında 1.5 kat artış olmuştur. Elastik özellikleri değişen naylon 6 termal stabilitesi ve ısı direnci artmıştır. Termal ve mekanik özelliklerindeki değişim poliamidin semikarbazitle kimyasal bağ yaptığını gösterir. Muamele sıcaklığının artması yapıyı gevşeterek elastik modülü düşürmüştür [94].



Şekil 1.44. Naylon 6'nın semikarbazitle etkileşimi [78]

Semikarbazitin naylon 6 zincirlerini Şekil 1.44'teki çapraz bağlarla birbine bağlanmasını sağlar. Bu yöntemde naylon 6 lifleri 20 saat ile 100 °C'de semikarbazitin % 10'luk çözeltisinde tutulur, sonra lifler azot ortamda 130 °C'de kurutulur. Bu yöntemle elde edilen liflerin yoğunluğunun, kopma uzamasının ve ısıl kararlılığının daha iyi olduğu bildirilmiştir [78]. Poliamid polimerine eklenen vanadyum ve bakır katyonlarının çapraz bağlanmayı etkilemediği gibi yanmazlık özellik kazandırdığı bildirilmiştir [95].

Glutaraldehit ile fonksiyonel grup sayısı artan poliamidin metal iyonlarıyla daha iyi kompleks oluşturduğu, adsorpsiyon kapasitesinin normal poliamide göre 19 kat daha yükseldiği bildirildi [96].

Naylondan yapılmış bir kumaşa yanmaz özellik kazandırmak için amonyum bromür, çinko klorür ve fosforik asidin bir kombinasyonu su ile birlikte kullanılmıştır. Benzer şekilde kalsiyum bromür, çinko klorür ve amonyum bromür su ile birlikte kombine olarak kumaşa uygulanmıştır [103].

Poliamidlere termal stabilite sağlamak için fosforik asit, bakır asetat ve potasyum iyodürün bir kombinasyonu kullanılmıştır [102].

Yapılan bir çalışmada 2- mersaptobenzotiazolun tek başına kullanılması zararlı bir etkiye sahipken, N,N'-di-beta-naftil-p-fenilendiamin ile kombine edildiğinde poliamidlere termal bozunmaya karşı stabilite sağladığı bildirilmiştir [105].

Akrilik lifleriyle yapılan bir çalışmada lif tarafından absorbe edilen bakır iyonlarının içeriği arttıkça elektriksel iletkenlik iyileşirken, lif mukavemeti gibi fiziksel özellikler azalmıştır [104].

Poliamidlerde bakır I tuzu içeren bakır asetat, bakır stearat gibi bakır halojen olarak bakır iyodür, bakır bromür stabilizatör olarak kullanılmıştır. Bakır I halojen, alkali metal halojen veya fosfor bileşeni stok sıcaklığını 140°C'ye kadar çıkarmıştır. Bakır I halojen ve alkali metal halojen kombine edildiğinde alifatik poliamidleri stabilize eder, fakat yüksek sıcaklıklarda işlem yapmak gerektiği bildirilmiştir [101].

Yüksek moleküler ağırlıklı sentetik poliamidleri bozunmaya karşı stabilize etmek için yapılan bir çalışmada 2- mersaptobenzimidazol stabilizatörü kullanılmıştır. Poliamid ağırlığının % 0.1-2'si kadar 2- mersaptobenzimidazol, fosfor bileşeni içeren fosfor asitler, onların esterleri, tuzları özellikle katyonik radikal içeren % 0.1-1 oranında; halojen bileşenli özellikle hidrojen halojen asitler, alkali metal halojenler ve klorür, bromür, iyodür içeren amonyum halojenler % 0.05-2 oranında kombine edilerek eriyik haldeki polimer muamele edilmiştir [100].

Başka bir çalışmada naylon kumaş kinon grubuna mensup %1 benzokinon sulu çözeltisinde oda sıcaklığında 15 saat bekletilmiştir. Burada kinon olarak antrakinon da kullanılabilir. Benzokinon halkalı bir bileşik olup aseton, diaseton ve suda çözünebilmektedir. Suda çözebilmek için suyun sıcaklığının yüksek olması gerekir. Bu çalışmada amaç ısıya maruz kalan naylonun bozunmadan kalabilmesidir. Benzokinonla muamele edilmiş kumaş termal direnç kazanmıştır [99].

Yine benzokinonla yapılan başka bir çalışmada polikaproamid benzokinonla etkileşerek poliaminokinon yapısına dönüşmüştür. Alifatik aminler ile benzokinon arası etkileşim sonucu amin grupları yerine kinon geçmiştir. Bu yer değiştirme reaksiyonu kimyasal bağ yaptığının kanıtıdır. Benzokinonun termal ve termooksidatif bozunmaya karşı polimeri stabil hale getirdiği, antistatik ve yapışma özelliklerini iyileştirdiği bildirilmiştir [97].

Chernukhina ve Gabrielyan; alifatik poliamidlerde polimer sentezi aşamasında bazı termal stabilizatörleri kullanarak bunların etkilerini analiz etmişlerdir. Difenilamin ile divinilbenzen yerine geçen izopren, stiren gibi etkili stabilizatörler naylonla reaksiyon vererek 150 °C'de 16 gün stabil kamasını sağlamıştır. Yine iyot varlığında hazırlanan aseton ve difenilamin katalitik termal kondenzasyonu çok etkili bir termal stabilizatör olup, 177 °C'de 24 saatlik termooksidasyon sonrasında bile mukavemetinin % 96,7'sini korumuştur. Fenol antioksidanlar sadece 150 °C'nin altındaki sıcaklıklarda etkindir. Bakır içerikli metal bileşenler ve mangan tuzlu kompleksler de poliamidlere termal stabilite sağlar. Bakır kompleksli trietilen glikol ve etilendiamin etkili bir termal stabilizatördür. Yine mersaptobenzimidazol yada farklı aminlerin bakır tuzlarıyla

kompleksi termal stabilite sağlar. Yüksek mukavemetleri nedeniyle kord bezi, halat, olta yapımında kullanılır [98].

Termal stabiliteyi sağlamada stabilin-1 stabilizatörü kullanılır. % 0.5-1 konsantrasyonda bile termal stabilite % 90-92 civarındadır. Stabilin-9 olarak bilinen tek değerlikli bakır iyonlarının triizaindolebenzo kompleksi sayesinde kord bezi mukavemetini % 80-99 oranında korur. En etkili termal stabilite % 0.02 konsantrasyondaki stabilin-9 ile mukavemetin % 85 korunmuştur. Stabilin-9 ve potasyum iyodür kombine kord ipliklerin termal bozunma direnci yükselir. % 0.5 konsantrasyonda CuI çözeltisiyle muamele edilen naylon 6, 180 °C'de 20 saat termal işlem sonunda mukavemetinin % 83'ünü korumuştur [98].

2.BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1.Materyal

Bu tez çalışmasında kullanılan naylon 6 ipliği Sifaş A.Ş.'den alınmıştır. Bobine sarılmış naylon 6 ipliğinde 68 filament bulunmaktadır.



Şekil 2.1. Ham naylon 6 iplik bobini

2.2. Testlerde Kullanılan Cihazlar

2.2.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Tez çalışmasında kullanılan naylon 6 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 modelli DSC cihazı kullanılmıştır. Yapılan ölçümlerde numuneler yaklaşık olarak 5 mg tartıldıktan sonra alüminyum kaplara konularak preslenmiştir. Çalışılan sıcaklık aralığı 50-525 °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 6 filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl 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

2.2.3. Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FT- IR)

Tez çalışmasında kullanılan naylon 6 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

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 6 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. X-RD cihazı

2.2.5. Yoğunluk

Tez çalışmasında kullanılan naylon 6 filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin yoğunluklarında meydana gelen değişimi incelemek için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarında bulunan Davenport marka çift kolonlu yoğunluk cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2.6. Yoğunluk cihazı [15]

2.2.6. Mukavemet Test Cihazı

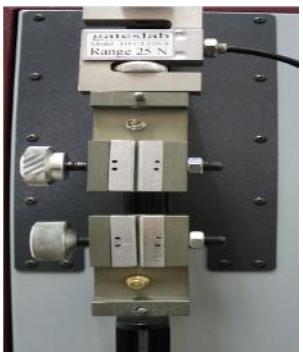
Tez çalışmasında kullanılan naylon 6 filamentler üzerinde yapılan işlemler sonrasında elde edilen numunelerin mekanik özelliklerinin ölçümleri için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuarında bulunan Prowhite marka mukavemet test cihazı kullanılmıştır. Testi yapılacak numuneler için uygun çene mesafesi (mm) ve çekme hızının (mm/dk) ayarlanması gerekir. Ham, kimyasal işlem görmüş, stabilizasyon ve karbonizasyon numuneleri için ayrı ayrı parametreler girilerek ipliklerin koparılması gerçekleşmiştir. İplik halinde yapılan ölçümler sonucunda çekme mukavemeti (N/tex, GPa), kopma uzama (%) ve başlangıç modülü (N/tex, GPa) değerleri elde edilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.7. Mukavemet test cihazı; (a) cihaz, (b) gösterge ve (c) çeneler

2.2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Tez çalışmasında kullanılan ham naylon 6 ipliğe uygulanan işlemler sonrasında stabilizasyon ve karbonizasyon numunelerinin yüzey özelliklerinin belirlenmesi için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Leo marka SEM cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

2.2.8. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Cihazı

Tez çalışmasında kullanılan naylon 6 iplik üzerinde yapılan çalışmalar sonucu elde edilen numunelerin elektriksel iletkenlik davranışını incelemek üzere Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü laboratuvarında bulunan Nabertherm marka L 5/11 model cihaz kullanılmıştır.

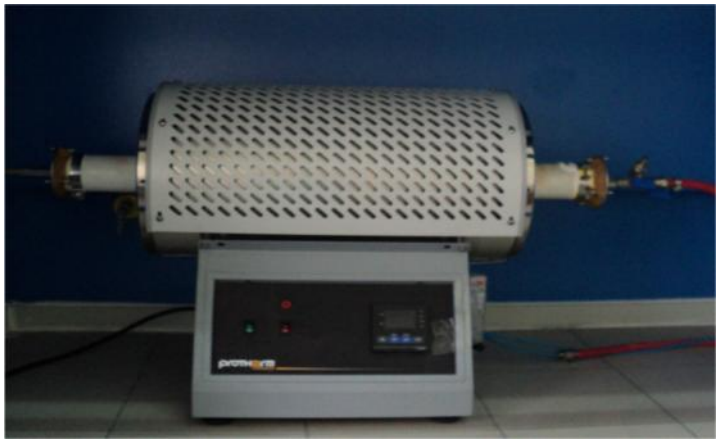


Şekil 2.9. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Cihaz

2.2.9. Karbon Tüp Fırını

Tez çalışmasında kullanılan naylon 6 iplik üzerinde yapılan çalışmalar sonucu elde edilen stabilizasyon numunelerinin karbonizasyonunu gerçekleştirmek için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında bulunan PTF 12-16/PC 442 MP5 seri numaralı Protherm Furnace marka karbon tüp fırın kullanılmıştır. 1150 °C

sıcaklığa kadar çıkan cihaz, dijital sıcaklık göstergeli olup, seramik boru, gaz giriş ve çıkışını sağlayan vanalardan oluşur.



Şekil 2.10. Karbon tüp fırını

2.2.10. Diğer Cihazlar

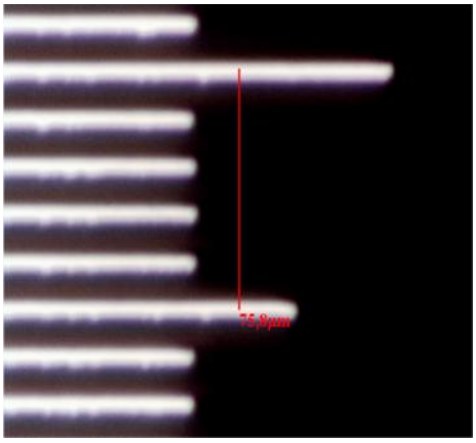
2.2.10.1. Optik Mikroskop

Tez çalışmasında kullanılan naylon 6 iplik üzerinde yapılan çalışmalar sonucu elde edilen numunelerinin lif kalınlığını belirlemek için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında bulunan Olympus marka CX31 model optik mikroskop kullanılmıştır. Lif kalınlığı 5 adet lif numunesi üzerinde her birinden 20 ölçüm alınmak şartıyla belirlenir.



Şekil 2.11. Optik mikroskop

Ölçümler yapılmadan önce optik mikroskobun kalibrasyonu yapılır. Üzerinde metrik göstergeler bulunan özel lamel kullanılarak hem yatay, hem dikey kalınlık ölçüleri kalibre edilir. Tez çalışmasında lif kalınlığını ölçmek için dikey ölçümü kullandığımızdan dikey olarak kalibrasyonu Şekil 2.12'deki gibi yapılmıştır.



Şekil 2.12. Kalibrasyon lamelinde metrik ölçüm

Referans olarak aldığımız kalibrasyon özel lamelinin uzunluğu bellidir ve 50 µm'dir. Mikroskopta ölçülen değer 75,8 µm'dir. Belli bir katsayı sonucu bu iki değer aynı düzeye gelir. Kalibrasyon hesabı: 50/75,8=0,659

Mikroskopta belirlenen bu katsayı, kalınlığı belirlenen liflerin kalınlık değeriyle çarpılarak gerçek kalınlık değeri belirlenmiş olur.

2.2.10.2. Stabilizasyon (Isıl İşlem) Fırını

Tez çalışmasında kullanılan naylon 6 iplik üzerinde yapılan kimyasal işlem sonucunda stabilizasyon numunelerini hazırlamak amacıyla Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği bölümü laboratuvarlarındaki Termal marka fırın kullanılmıştır. Fırın yapısı itibariyle 1-6 °C arasında değişen rampada ısıtma hızına sahip olup, 300 °C kadar çıkan bir sıcaklık kapasitesine sahiptir. Yapılan tez çalışmasında 180 °C işlem sıcaklığı ve 1 °C/dk ısıtma hızı kullanılmıştır.



Şekil 2.13. Stabilizasyon(ısıl işlem) Fırını

2.2.10.3. ETÜV

Tez çalışmasında kullanılan naylon 6 iplik üzerinde yapılan kimyasal işlem ve stabilizasyon sonrasında hazırlanan numunelerin üzerindeki fazla nemi uzaklaştırmak ve kurutmak amacıyla Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında bulunan Microtest marka etüv kullanılmıştır.

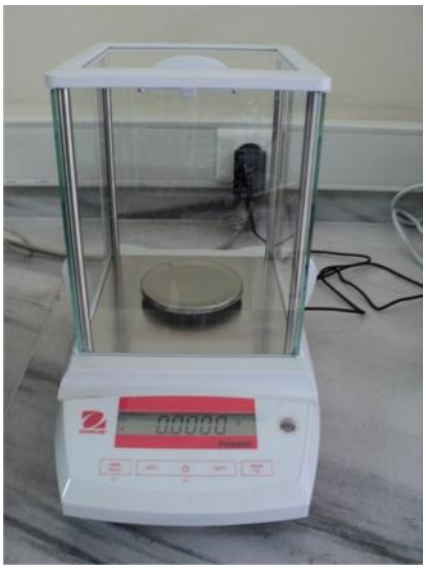


Şekil 2.14. Etüv

2.2.10.4. Hassas Terazi

Tez çalışmasında kullanılan naylon 6 iplik üzerinde yapılan kimyasal işlem, stabilizasyon ve karbonizasyon işlemi sonrasında hazırlanan numunelerin ağırlıklarının belirlenmesi, bazı çözelti yoğunluklarının hesaplanması ve DSC numunelerinin

hazırlanması amacıyla Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında bulunan Ohrus Pioneer marka elektronik terazi kullanılmıştır.



Şekil 2.15. Elektronik hassas terazi

2.2.10.5. Çıkrık

Tez çalışmasında kullanılan naylon 6 iplik üzerinde yapılan çalışmalar sonucu elde edilen numunelerin iplik numara tayini için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında bulunan Officine Brustio marka çıkrık kullanılmıştır. Çıkrığın uzunluk birimi yardadır.



Şekil 2.16. İplik numarası ölçüm çıkrığı

2.2.10.6. Karıştırıcılar

Tez çalışmasında kullanılan naylon 6 iplik üzerinde yapılan kimyasal işlemler için gerekli kimyasal çözeltiler, yoğunluk çözeltileri gibi deney malzemelerinin hazırlanması amacıyla Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında bulunan Şekil 2.17'de gösterilen (a) mekanik karıştırıcı ve (b) manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Mekanik karıştırıcı WiseStir HS-100D marka 1000 devirde karıştırma sağlarken, Heidolph marka manyetik karıştırıcı 1400 devirde karıştırma ve ısıtma sistemine sahiptir.



(a) (b)

Şekil 2.17. Karıştırıcılar; (a) Mekanik karıştırıcı, (b) Manyetik karıştırıcı

2.2.10.7. pH Ölçüm Aleti

Tez çalışmasında kullanılan naylon 6 iplik üzerinde yapılan kimyasal işlemler için kullanılan çözeltilerin hazırlanması ve uygulanması sırasında pH ve sıcaklık takibini gerçekleşmek ve değişimleri saptamak için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında bulunan WTW marka pHmetre kullanılmıştır.



Şekil 2.18. pHmetre

2.2.10.8. Isıtıcı

Tez çalışmasında kullanılan naylon 6 iplik üzerinde yapılan kimyasal işlemler için çözeltilerin hazırlanması ve uygulanması sırasında işlem sıcaklığı ayarlamak ve kimyasal işlemleri gerçekleştirmek için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında bulunan HB4 Basic Ika-Werke marka ısıtıcı kullanılmıştır. İçerisinde gliserin bulunan cihaz değişen sıcaklık rampaları ile çözeltiyi ısıtma imkanı verir.

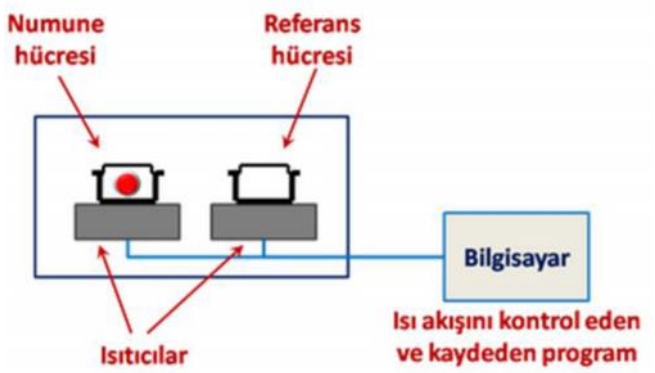


Şekil 2.19. Isıtıcı

2.3. Yöntem

2.3.1. DSC Deneyleri

Diferansiyel taramalı kalorimetrisi tekniği ile diferansiyel termal analiz tekniği arasındaki temel fark, Diferansiyel taramalı kalorimetrisi tekniği enerji farkının ölçülmesi, diferansiyel termal analiz tekniği sıcaklık farkının ölçülmesidir. Sıcaklık programlaması her iki metotta da aynıdır. Zamanımızda diferansiyel taramalı kalorimetrisi termal metotlar arasında en çok kullanılandır.



Şekil 2.20. DSC şematik diyagramı [15]

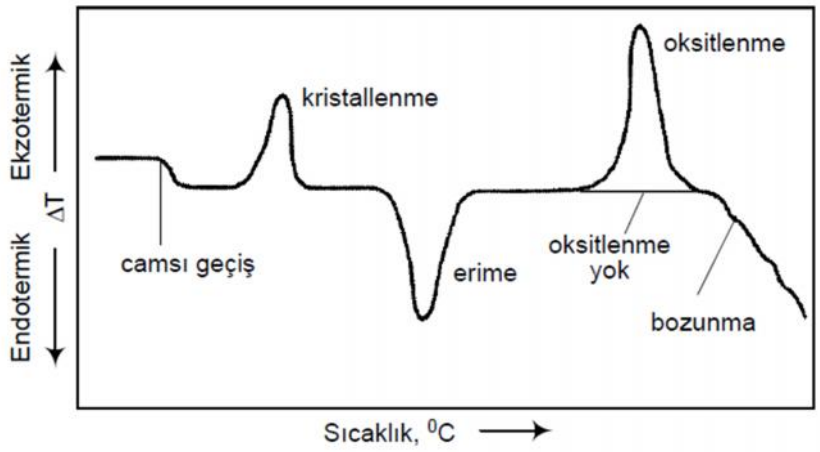
DSC'de grafikler numune ve referans arasında ısı farkının sıcaklığa karşı çizilmesiyle elde edilir. grafiklerde görülen piklerin altında kalan alanlar reaksiyon esnasında numune tarafından verilen veya alınan ısıyla piklerin yüksekleri de reaksiyonun cereyan etme hızıyla orantılıdır.

DSC metodu temelde numunenin endotermik reaksiyonlar vermesi varsayımı üzerinde kurulmuştur. Çünkü endotermik reaksiyonlarda numunenin düşen sıcaklığını ısı vererek tekrar yükseltmek numunenin lineer olarak ısıtılmasına mani olmaz. Ancak, numunede ekzotermik reaksiyon meydan geldiği zaman durum farklı olur. Çünkü bu durumda referansın ısıtılması gerekir (ikisinin sıcaklığını dengelemek için). Bu da lineer olarak ısıtılması prensibini bozar. Ekzotermik bir reaksiyon olduğu zaman cihaz da bulunan ortalama sıcaklık devresi otomatik olarak ısıtma hızını düşürür. Bunun sonucu hem numunenin hem de referansın sıcaklığı eşit olarak düşer. Sıcaklık düşme hızı, numune kısmında ekzotermik reaksiyon verdiği ısıyla karşılanırken, referansı kısmında

diferansiyel ısıtıcı ortalama sıcaklık devresinde aldığı ısıyla eşitliğe ulaşır ve böylece lineer ısıtma sağlanmış olur.

Bu metotta analiz edilecek numune miktarı 1-100 mg arasında değişir. Numune ısıtıcının ve sıcaklık ölçerin çok yakınında olması, ancak onlara temas etmemesi için bir folyo veya metalik bir kap içine konulur. Numune ve referans bölmelerinin birbirinden çok iyi izole edilmiş olmaları gerekir (ısı alışverişi olmaması için). Isıtma dakikada 0.5-80 °C olabilir.

Cihazlar saniyede 1mW/dan daha küçük olan ısı adsorplanmasını veya verilmesini duyacak kadar hassastır. Elektrik sinyalleri TG veya DTA'da olduğu gibi şiddetlendirilip kaydedilir. Kapalı numune kaplarının kullanılması atmosferden gelecek hataları bertaraf edebilir. Sıcaklıklar genel olarak platin direnç termometresiyle ölçülür [40]. Şekil 2.21'de DSC termogramında karşılaşılan piklere karşılık gelen reaksiyonlar verilmiştir. DSC verilerinden hareketle Denklem 2.1 ile aromatikleşme indeksi hesaplanır.

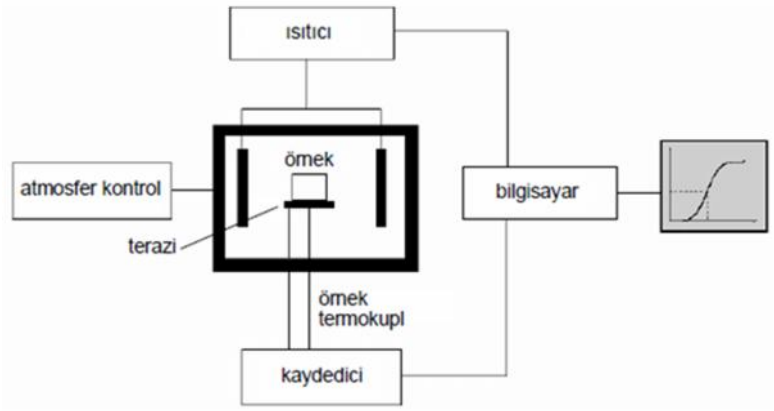


Şekil 2.21. Polimerik maddelerde karşılaşılan değişiklikleri gösteren diferansiyel termogram [34]

$$\text{Aromatikleşme indeksi} = \frac{\Delta H\ ham - \Delta H\ numune}{\Delta H ham} x100 \qquad (2.1)$$

2.3.2. TGA Deneyleri

Termogravimetrik analiz metotlarında programlı olarak artırılan (bazen de eksiltilen) bir sıcaklık işlemiyle maddenin kütlesinde meydana gelen kayıp (değişiklik) sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Zamanın fonksiyonu olarak maddenin kütlesinde meydana gelen azalmayı (bazen artmayı) gösteren grafiğe *termogram* veya *termal bozunma eğrisi* denir.



Şekil 2.22. Termogravik analiz sisteminin şematik diyagramı [34]

Termografik analiz cihazı başlıca 5 kısımdan meydana gelir (Şekil 2.22). Bunlar; hassas terazi, fırın, mikrobilgisayar/mikro işlemci, inert gazlı temizleme sistemi, analiz esnasında gaz kesme veya değiştirme sistemidir.

Hassas terazi: bunlar genel olarak 1 mg'dan 100 grama kadar kütleleri kanditatif olarak tartma özelliğine sahiptir. En çok kullanılanı 5-50 mg arasında tartım yapabilmektedir. Böyle terazilerin numune kapları iyi tasarlanmış bir fırın içine yerleştirilir. Terazinin diğer kısımları bu fırından izole edilir. Çalışma esnasında numune ısınır ama terazi hiçbir zaman ısınmaz.

Fırın: termogravimetride kullanılan fırınların sıcaklıkları 25-1600 °C arasında değişir. Bunlarda sıcaklık yükselmesi, çeşitli hızlara ayarlanabilir. Ayarlamalar dakikada birkaç derecelik sıcaklık yükselmesinden 150 dereceye kadar değişebilir. Fırın, kendisiyle terazi arasında ısı geçişi olmayacak şekilde imal edilir. fırına konan numuneyi oksijenden korumak amacıyla genel olarak saf azot gazı veya argon gazı kullanılır. Böylece hem numune oksitlenmekten korunur, hem de fırının içi yabancı gazlardan

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

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

Fırın sıcaklığı: termogramı etkileyen en önemli faktördür. Parçalanma ürünlerinin fırın atmosferinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanmasına neden olur (kısmi basınç). Bundan dolayı fırın atmosferi devamlı olarak, inert gazla temizlenir. Bunun sonucu parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter. Ayrıca bir organik madde fırın oksijen atmosferinde ısıtılırsa oksitlenme (yanma), oksijensiz atmosferde ısıtılırsa, piroliz olayı meydana gelir (piroliz havasız yerde ısıtmadır).

Reaksiyon ısısı: reaksiyon ısısı, üzerinde çalışılan maddenin yapısından gelen bir özelliği olduğundan, değiştirilemez. Ancak etkisi değiştirilebilir. Bir endotermik işlem, bir ekzotermik işlemden daha yavaş cereyan eder. Ekzotermik işlemde numune ölçülen sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklıkta olabilir. Buda T_f değerini çok büyütür. T_f'ni çok büyümesi de bazı reaksiyonları karıştırabilir. T_f'nin büyümesi sadece endotermik reaksiyonlarda görülür. Bu nedenle endotermik reaksiyonlarda numunen ısıtılma hızı düşük tutulur. Bu sayede absorplanan ısı etrafa dağılma fırsatı bulur. Böylece (T_f-T_i) farkı düşürülür dolayısıyla kullanılabilir bir düzlüğün bulunabilme ihtimali artar. (T_f-T_i) farkı azaldıkça düzlüğün bulunma ihtimali artar.

Numune kabı: termogravimetrik analizinde çok önemlidir. Önemi şunlardan dolayıdır:

a) beklenmedik bir reaksiyonun katalizleyerek olması gereken bir reaksiyonu karıştırır veya yok eder.
b) meydana gelen gazlardan bazılarını adsorplayabilir.

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 gerçekçiliği azalır. Küçük parçacıklar bu olayın meydan gelmesini azaltırken parçacıkların sıkıştırılmasını artırır. Öte yandan numunenin parçacık büyüklükleri farklı ve yerleştirilmeleri de sıkıca yapılmışsa tekrarlanabilir termogramlar veya sonuçlar alınmaz [40].

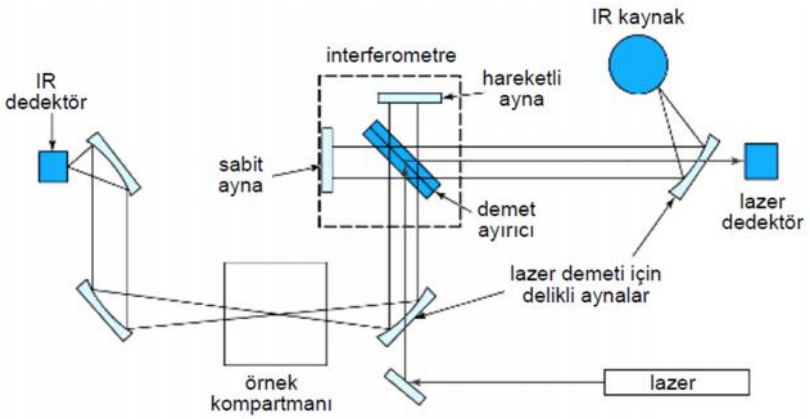
2.3.3. FT-IR Deneyleri

İnfrared spektrofotometreleri numuneden geçen ışın frekanslarını analiz ederek bir spektrum haline getiren cihazlardır. Frekans ve dalga boyu analizi, cihazda bulunan bir monokromator vasıtasıyla yapılır. Cihaza ait bazı parçalar:

Numune kabı: infrared cihazında kullanılan numune kapları UV ve görünür alan cihazından çok farklıdır.

Işın demeti kesicileri: infrared cihazlarına kaynaktan gelen ışın demetlerini modüle etmek için bir ışın demeti yolu kesicisi kullanılır. Bu alet saniyede 5-10 devir yapan bir yarım aynadır. Böyle bir alet, dedektör sisteminin kaçak ışınları esas ışınlardan ayırmasına yardım eder.

Işın demeti şiddetini ayarlayıcılar: infrared cihazlarında referans maddesinden geçen ışın demetinin şiddetine eşit yapılır. Bunun için dişleri testereye benzeyen bir tarak kullanılır. Referans ve numuneden geçen ışın demetleri şiddetlerinin farkına göre özel bir motorla hareket ettirilir. Ayrıca bu motor yazıcısını döndüren ikinci bir motorla uyumlu çalışır [40].



Şekil 2.23. Tek ışın demetli fourier transform IR spektrofotometreler ;FTIR [34]

Monokramatorlar: IR monokramatorlarında mercekler bulunmaz. Onun yerine çok sayıda ayna bulunur. Bunlar parlak yüzeyli toplayıcı aynalardır. İnfrared spektroskopisinde hem prizmalar hem de optik ağlar kullanılır. Prizma maddelerinin çoğunluğu nem çekici ve nemden zarar gördüğünden cihazlar çok iyi korunmalıdır. Optik ağları üzeri parlak alüminyum levhasıyla kaplı cam veya plastikten yapılır. Böyle optik ağlara yansıtıcı ağlar da denir.

Numune hazırlama: hazırlanan numuneler katı, sıvı, çözelti ve gaz halinde olabilir [40].

Elekromanyetik spektrumda 0,8-1000 µm'ye kadar olan bölge infrared bölge olarak adlandırılır ve yakın (0,8-2,5 µm), orta (2,5-50 µm) ve uzak (50-1000 µm) IR alt bölgelerine ayrılır. Molekül titreşimleri normalde orta IR bölgede (4000-200 cm^{-1}) gözlenir ve bu pratikte normal IR olarak adlandırılır [35].

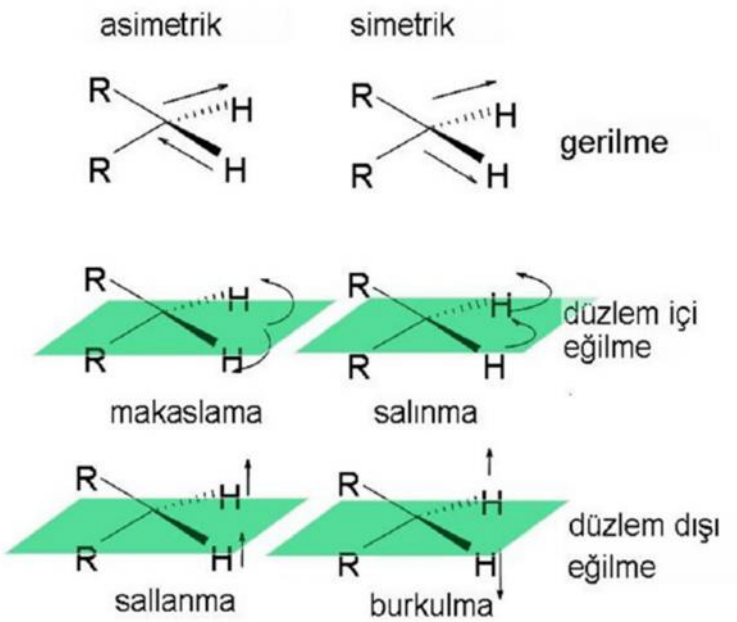
Fonksiyonel gruplar IR spektrumlarında sürekli aynı bölgede sinyal oluşturdukları için IR spektroskopisi, bir molekülde hangi fonksiyonel grupların bulunduğu veya bir fonsiyonel grubun bulunup bulunmadığı hakkında bilgiler verir. Infrared bölgenin 4000 ile 1300 cm^{-1} arasında kalan kısmında karşılaşılan bantlar moleküllerde bulunan çeşitli fonksiyonel gruplara ait belirgin bantlardır. Bu bantlar sadece o molekülün varlığıyla ortaya çıkarlar ve molekülün yapısından çok az etkilenir. Bu nedenle bu bölgeye belirgin fonksiyonel grup bölgesi denir.

İnfrared bölgesinin 1300 ile 650 cm^{-1} arasındaki frekans aralığında gözlenen bantlar fonksiyonel grup bölgesindeki bantların aksine, molekülün yapısından çok etkilenir. Bu bölgedeki bantların tümü incelenen moleküle özgüdür ve bu nedenle bu bölgeye molekülün parmak izi bölgesi adı verilir [36].

Dalga sayısı ($1/\lambda$), hem enerji hem 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 olup olmadığından dalga sayısının kullanılması tercih edilmektedir.
Infrared 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 değişmeye neden olur.

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 atomlardan 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 [33].

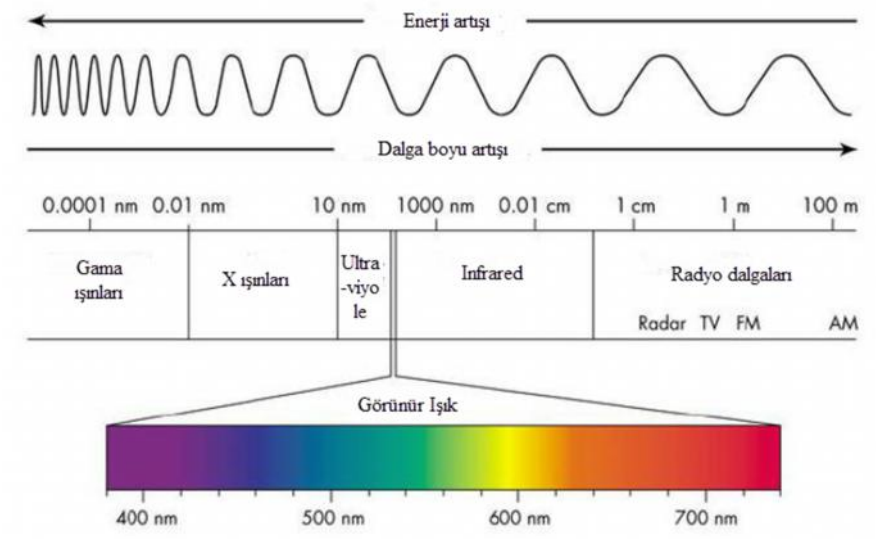
Titreşimler gerilme ve eğilme denilen iki grupta toplanabilir. Gerilme titreşiminde iki atom arasındaki bağ ekseni boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi söz konusudur. Eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının değişmesi ile karakterize edilir ve dört tiptir. Makaslama, sallanma, salınma ve burkulma. Titreşim tipleri aşağıdaki gibidir [33].



Şekil 2.24. Molekül titreşim tipleri [15]

2.3.4. XRD Deneyleri

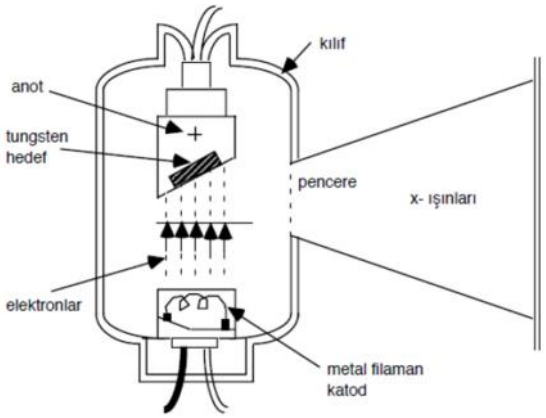
X- ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 0.1-100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. Dalga boyları küçük, girginlik dereceleri fazla olan X ışınına ‘‘sert X-ışını’’, dalga boyları büyük, girginlik dereceleri az olan X-ışınına ‘‘yumuşak X-ışını’’ denir. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 100 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 (incohorent saçılma), gaz iyonizasyonu ve sintilasyon tanecik özellikleri; hız, polarizasyon ve Rayleigh saçılması (coherent saçılma) dalga özellikleridir. Tanecik karakteri gösteren elektromagnetik radyasyona foton denir [41].



Şekil 2.25. Elektromanyetik spektrum

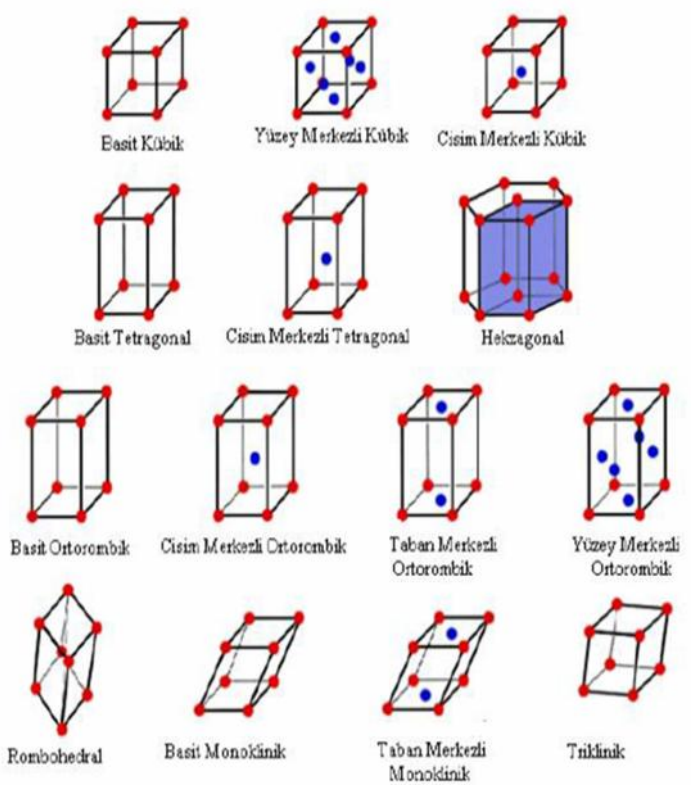
X ışınları Şekil 2.25'te görüldüğü üzere elektromanyetik spektrumda gama ışınları ile morötesi ışınlar arasında yer alırlar [41].

X-ışın tüpü yüksek voltajlı bir katot ışını tüpüdür. Şekil 2.26'da görüldüğü gibi 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 arasında yüksek voltaj uygulandığında katot flamanda elektron yayınlanır. Bu elektronlar yüksek gerilim altında anoda doğru hızlanır 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.



Şekil 2.26. X ışın 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 az kısmı X-ışını ışımasına, geri kalan kısmı ise ısı enerjisine dönüşür [41].



Şekil 2.27. Kristal örgü sistemleri için örgü tiplerinin birim hücreleri, Bravais hücreleri [75]

Kafes yapıları: Atomların kristal düzlemindeki diziliş biçimi kafes yapıyı oluşturur. X-ışın difraksiyonu ile kristal yapıları, kafes parametresi ve atom çapı bulunabilir. Bu parametreler, malzemenin özelliği olduğu ve her bir malzemede farklı değer aldığı için ilgi element veya bileşikleri saptamada kullanılmaktadır [77]. Şekil 2.27'de örgü tiplerine ait birim hücreler verilmiştir.

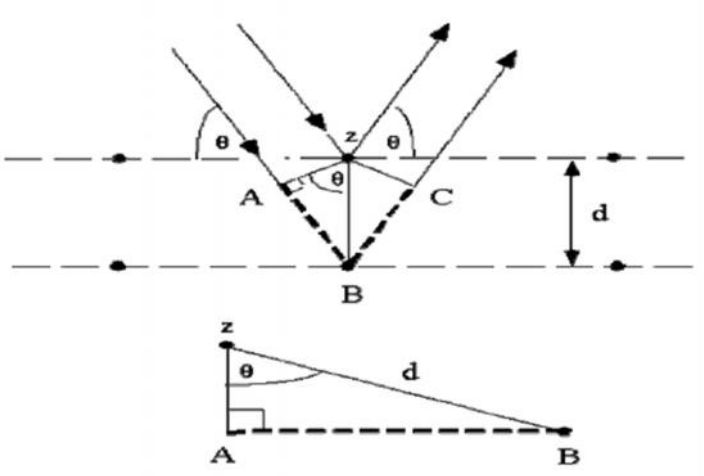
X-ışınları, doğal ve yapay X-ışınları olmak üzere iki şekilde meydana gelir:
Doğal X-ışınları; Atom çekirdeği tarafından K enerji kabuğundan elektron yakalaması, alfa bozunumu, iç dönüşüm ve beta bozunumu olaylarıyla meydana gelir. Bir atomun dışardan gelen veya gönderilen yüksek enerjili elektronlar o atomun ilk halkalarından elektronlar koparırlar. Atomdan kopan bu elektron yerine daha yüksek seviyelerden (üst halkalardan) elektronlar atlayarak kopan elektronun yerindeki boşluğu doldururlar. Bu sırada ortaya çıkan enerji fazlalığı X-ışını şeklinde dışarı salınır. Çekirdek içerisinde bulunan protonlardan bir tanesi hareketi esnasında atomun ilk halkalarındaki elektronu yakalar ve nötrleşir. Yakalanan bu elektronun halkasındaki boşalan yere diğer bir halkadan bir elektron atlamasıyla X-ışını meydana gelebilir.

Yapay X-ışınları; maddenin elektron, proton parçacıkları veya iyonlar gibi hızlandırılmış parçacıklarla etkileşmesinden meydana gelir. Maddenin fotonlarla etkileşmesinden hem karakteristik hem de sürekli X-ışınları elde edilir [41].

Bragg denklemi: Bir kristalin yapısı, yapı taşları ile etkileşen X-ışınları difraksiyonu desenleri incelenerek tayin edilir. difraksiyon açıları ve şiddetleri ölçülerek , kristal yapı ile ilgili bilgi elde edilir. Paralel, monokromatik ve dalga boyu λ olan X-ışınlarının bu kristal yapı üzerine, kristal düzlemiyle θ açısı yaparak geldiğinde, X ışını demeti düzlemlerden farklı doğrultularda saçılma yaparlar ve belli şartların (bragg koşulu) sağlandığı durum haricinde birbirlerinin etkilerini azaltırlar (genlik azaltması).
Bragg denklemi denklem 2.2 olarak aşağıda verilmiştir [76]:

$$\mathbf{n.\lambda = 2.\ d_{hkl}.\sin\theta} \qquad (2.2)$$

Difraksiyonun olabilmesi için farklı düzlemlerden saçılan ışınların girişim yapması, ışın demetlerinin birbirini kuvvetlendirmesi yani ışın demetleri arasında faz farkının olmaması gerekir. Bu durum Şekil 2.28'de gösterilmektedir [38].



Şekil 2.28. X ışınlarının bir kristal tarafından difraksiyonu [38]

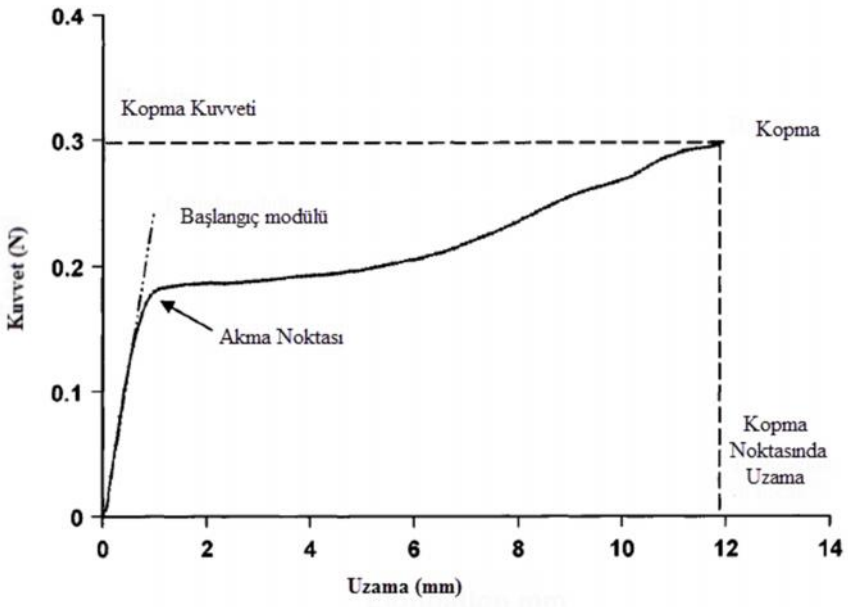
2.3.5. Mukavemet Testleri

İpliğin koptuğu andaki kuvvet **kopma kuvveti** olarak tanımlanır. İpliğin koptuğu ana kadar oluşan uzama miktarının ipliğin ilk boyuna oranına ise **kopma uzaması** adı verilir ve % olarak ifade edilir.

Elastik bölge adı verilen bu bölgede kuvvetle uzama arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu bölgede kuvvet ortadan kaldırıldığında malzeme orijinal uzunluğuna veya en yakın değere geri döner. Bu bölgede kuvvetin uzamaya oranına **elastikiyet young modülü** adı verilir.

Malzeme dayanabildiği maksimum kuvvet değerinden sonra elastik bölgeden çıkar. Bu durumda eğer kopuş gerçekleşmezse malzeme akma davranışı gösterir ve malzeme elastik davranışını kaybeder. Artık kuvvette yapılan küçük artışlarla uzamada büyük artışlar elde edilebilir ve uzama miktarının büyük kısmı kalıcıdır. Bu bölgeye **plastik bölge** denir.

Bir kuvvet uzama eğrisinde altta kalan alan, malzemeyi koparmak için harcanan enerjiyi, diğer bir deyişle **kopma işini** verir [79].



Şekil 2.29. Tipik kuvvet-uzama eğrisi [31]

Şekil 2.29'da kuvvet-uzama grafiğinde akma noktasına kadar elastik bölge, akma noktasından sonra plastik bölgeye geçilmiştir. İpliğe uygulanan çekme oranı aşağıdaki denklem 2.3 ile bulunur [65]:

$$\%\ \text{Çekme Oranı} = \frac{\text{Çekme hız (mm/dk)}}{\text{Çene Mesafesi (mm)}} \times 100 \qquad (2.3)$$

Tez çalışmamızda ham naylon 6, stabilizasyon ve karbonizasyon numunelerinin mukavemet testleri sırasında Tablo 2.1'deki parametreler kullanılmıştır.

Tablo 2.1. Mukavemet test parametreleri

Numune cinsi	**Çene mesafesi (mm)**	**Çekme hızı (mm/dk)**	**Çekme Oranı (%)**
Ham naylon 6	20	2	10
Stabilizasyon	20	2	10
Karbonizasyon	10	1	10

2.3.6. Yoğunluk Deneyleri

Yoğunluk kolonu yöntemi; liflerinin yoğunluğunun belirlenmesinde kullanılan yaygın yöntemlerdendir. Cam malzemeden yapılmış 5 cm çapında ve 100 cm boyunda bir yoğunluk kolonu hazırlanan eşit hacimdeki yoğunluk sıvıları ile doldurulur. Sabit sıcaklıkta hazırlanan yoğunluk sıvıları izopropil alkol (yoğunluğu 0.78 g/cm^3) ve perkloretilen (yoğunluğu 1.63 g/cm^3) sıvıların bir kombinasyonudur. Ayrıca yoğunluk sıvılarının homojen olarak karıştırılabilmesi tercih sebeplerindendir. Karışım sıvılarının hacimlerinin belirlenmesinde Denklem 2.4 kullanılır [65]:

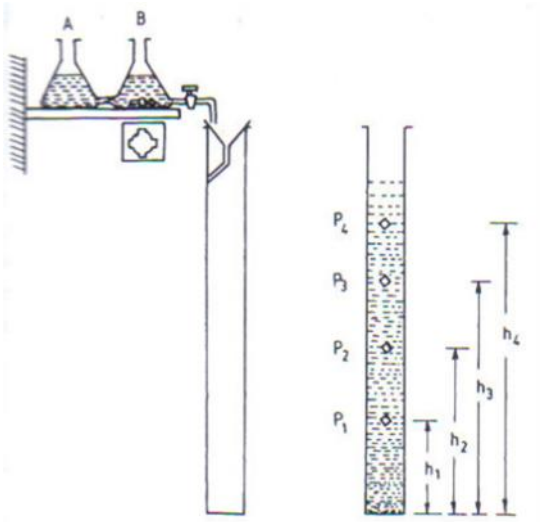
$$\rho_{kar.} = \frac{V_1\rho_1 + V_2\rho_2}{V_1+V_2} \qquad (2.4)$$

Yukarıda saydığımız sıvıların dışında Tablo 2.2 de gösterilen sıvılar da kullanılabilmektedir.

Tablo 2.2. Bazı yoğunluk kolonu sıvılarının oda sıcaklığındaki yoğunlukları [4]

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

Belirlenen aralıkta yoğunluk elde edilmesi şartıyla yoğunluğu yüksek olan sıvı Şekil 2.30 daki A ile gösterilen behere, yoğunluğu düşük olan sıvı B ile gösterilen behere konulur. B beherinde bulunan manyetik karıştırıcı vanaların açılmasıyla birlikte sıvı akışını sağlarken yoğunlukların kendi içinde karışımını sağlar. Yaklaşık 5-6 saat içinde sıvılar kolon içinde farklı yoğunluk değerlerine sahip düzenli bir yapı oluşturur.

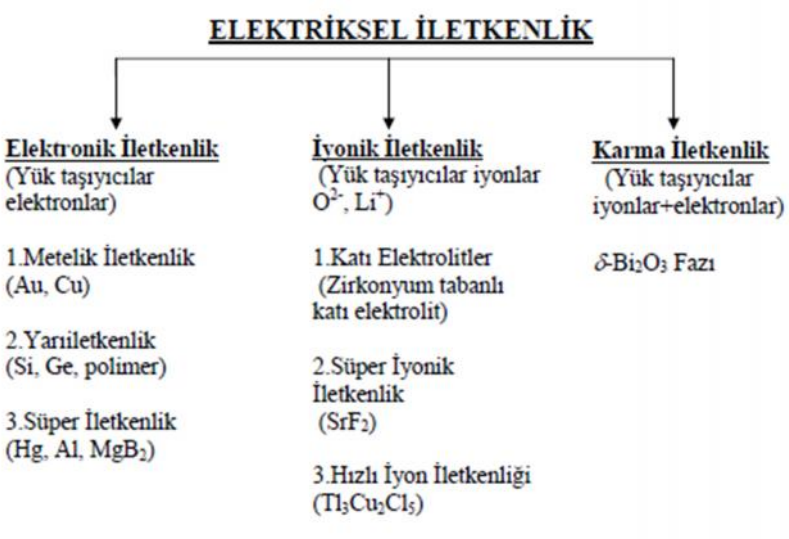


Şekil 2.30. Yoğunluk kolonu şematik görünümü [4]

Bu aşamadan sonra yoğunlukları bilinen özel yoğunluk bilyeler yoğunluğu yüksek olandan başlanarak kolona bırakılır, bilyeler kendi yoğunluklarının yer aldığı seviyede durur. Yoğunluğu belirlenecek olan lif santrifüj işlemiyle içindeki havanın alınmasının ardından kolona bırakılır. Lifler de bilyeler gibi yoğunluklarının bulunduğu seviyeye tutunur. Sonrasında referans bilyeler ve liflerin bulunduğu yükseklikler tespit edilerek, kalibrasyon grafiği oluşturulur. Yoğunluk-yükseklik kalibrasyon grafiğinden elde edilen bağıntıdan hareketle liflerin yoğunlukları hesaplanır. Karbonizasyon numunelerinin yoğunluklarının tespitinde etilen-dibromür (ρ=2.134 g/cm^3) sıvısı kullanılmıştır.

2.3.7. Elektriksel İletkenlik Testi

Elektriksel yüklerin herhangi bir etki ile bir yönde veya her iki yönde de hareketi elektriksel iletkenlik olarak tanımlanır. Elektriksel iletkenlik hareketli taneciklere göre sınıflandırılır. Bu sınıflandırmada hareketli tanecikler elektronlar ise elektronik iletkenlik, iyonlar ise iyonik iletkenlik, her iki tanecik türününse hareketli olduğu iletkenlik türü karma iletkenlik olarak tanımlanmıştır. Bu durumda iletkenlik üçe ayrılır ve Şekil 2.31'deki gibi gruplandırılır [39].



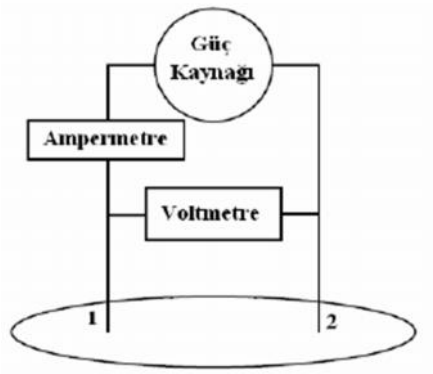
Şekil 2.31. İletkenliğin sınıflandırılması [39]

Tablo 2.3. Malzeme-iletkenlik tablosu [38]

Malzeme		**İletkenlik $(\Omega cm)^{-1}$**
İyonik iletkenler	İyonik kristaller Katı elektrolitler Sıvı elektrolitler	$< 10^{-16}$-10^{-2} 10^{-1}-10^{3} 10^{-1}-10^{3}
Elektronik iletkenler	Metaller Yarı iletkenler	10^{3}-10^{7} 10^{-3}-10^{4}
	Yalıtkanlar	$<10^{-10}$

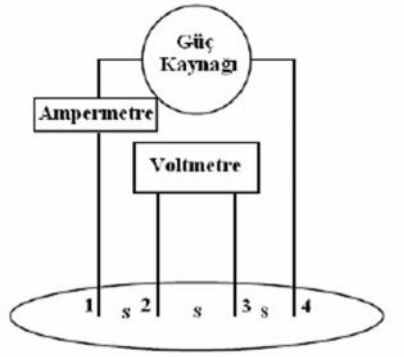
Bazı kristal ve metallerin elektriksel iletkenlik değerleri Tablo 2.3'te verilmiştir.

Özdirencin belirlenmesi: İletkenlik ve özdirenç (dirençlilik) bir malzemenin karakteristik özelliğidir. Bir numunenin elektriksel iletkenliğinin belirlenmesi için ölçülen voltaj ve akım şiddeti ile hesaplanan özdirenç değeri ile numunenin geometrik yapısı arasında bir ilişki vardır. Bu nedenle özdirencin hesaplanmasında kullanılan Ohm Kanunu; R=V/I eşitliğine geometrik yapıya bağlı olan bir düzeltme faktörü (resistivity correction factor) değeri ilave edilerek özdirenç hesaplanır. Bu düzeltme katsayısı numunenin kalınlığına ve kalınlık geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne, numune kenar sınırlarının yapısına, kontakların numune üzerinde bulunduğu konuma ve kontakların düzenine bağlı olarak değişir [39].



Şekil 2.32. İki nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği [39]

Şekil 2.32'de iki metal iletken kontak tel ile yapılan bu ölçüm yöntemi iki nokta elektriksel iletkenlik ölçümü olarak adlandırılır. Burada direncin belirlenmesi için V ve I değerinin doğrudan belirlenmesi yeterlidir [39].



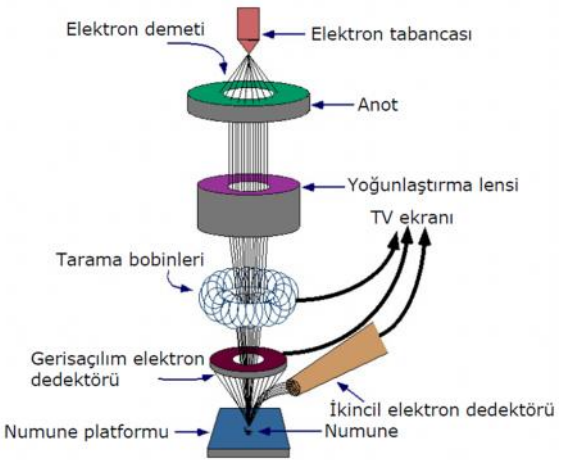
Şekil 2.33. Dört nokta D.C. elektriksel iletkenlik ölçüm tekniği [39]

Şekil 2.33'te dört nokta D.C. elektriksel iletkenlik ölçme tekniği, özellikle kontak direnci numune direncine oranla yüksek olan iyi iletkenlerin ve yarı iletkenlerin özdirencinin belirlenmesinde ortaya çıkar. Dört nokta D.C. elektriksel iletkenlik ölçme tekniğinde kullanılan kontakların dirençleri ölçümde hesaba girmez ve hesaplanan değer sadece numunenin özdirencidir. Bu amaçla kurulan düzenekte kontaklardan ikisi numune üzerinden akan akımı ölçmek için, ikisi ise herhangi iki nokta arasındaki potansiyel farkı ölçmek için kullanılır. Şekil 2.33 de görüldüğü gibi 1.ve 4. problardan akım, 2. ve 3. problardan is potansiyel fark ayrı ayrı ölçüldüğü için iki nokta elektriksel iletkenlik ölçüm tekniğindeki gibi kontak dirençleri ölçüme doğrudan dahil olmaz. Yine bu sistemde de kontak direnci söz konusudur ancak ölçümün sonucunu çok az etkileyeceğinden ihmal edilebilir [39]

Tez çalışmamızda karbonizasyon numunelerinin elektriksel iletkenlik özelliklerini incelemek için cam lamel üzerine yaklaşık 20 mm uzunluğunda yerleştirilen numuneler 4 problu dört nokta D.C. eletriksel iletkenlik yöntemiyle 10 mm'lik bir uzunlukta ölçümler yapılmış olup 5 ile 200 V arasında değişen voltajlar uygulanmış, özdirenç değerleri elde edilmiştir.

2.3.8. SEM Deneyleri

Taramalı elektron mikroskopta, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Taramalı elektron mikroskop kolonunun şematik gösterimi Şekil 2.34'te verilmiştir. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi (1) taramalı elektron mikroskopinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ile (2) elektron mikroprob analizinde kullanılan X-ışını emisyonudur [39].



Şekil 2.34. Taramalı elektron mikroskop kolonu [43]

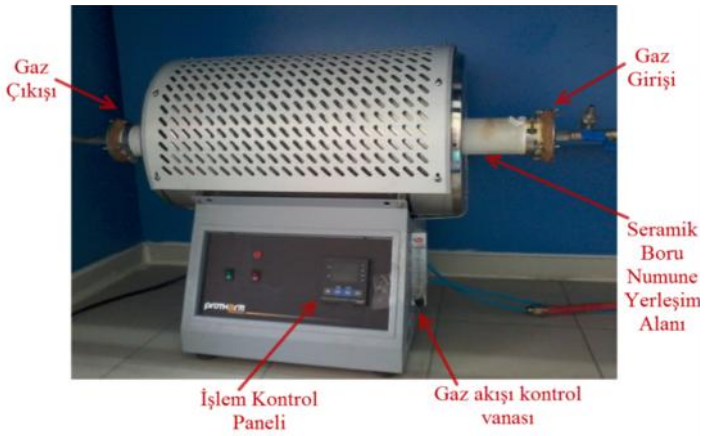
Çalışılması en kolay olan numuneler elektriği iletenlerdir. Çünkü engellenmemiş veya yavaşlatılmamış bir şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşan gerçek olamayan yapay verileri en aza indirir. Ayrıca elektrikçe iyi iletken numuneler genellikle ısıyı iyi ilettiklerinden termal bozunma olasılığı en azdır. İletken olamayan numunelerin SEM görüntülerini elde etmek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Fakat

en çok uygulanan tekniklerde numune yüzeyi tozlaşma veya vakum buharlaşma uygulanarak ince bir metalik film tabakasıyla kaplanır. Kaplama işleminde dikkat edilecek nokta, aşırı kalın kaplamanın yüzey ayrıntılarını örtmesidir. Bu nedenle optimum bir kalınlığın seçilmesi gerekir [39].

Yaptığımız tez çalışmasında Sem analizi tabi tutulan numuneler, üzerinde daire şeklinde 8 adet özel SEM kalıbı bulunan ve karbon bant olarak bilinen yüzeye ikişer adet yapıştırılmış ve yansımaları engellemek için üzerine kaplama yapılmıştır. Analizlerde x5000, x10000, ve x12000 büyütme oranları kullanılmıştır.

2.3.9. Karbonizasyon Deneyleri

Tez çalışmamızda stabilizasyon numunelerinin karbonizasyon işlemi için kullanılan tüp fırını oluşturan bileşenler Şekil 2.35'te gösterilmektedir.



Şekil 2.35. Karbon tüp fırın bileşenleri

Karbonizasyonu yapılacak numune özel numune tutucusuna gerginlik sağlanarak sarılıp seramik boru içine yerleştirilir. Gaz giriş ve çıkış vana kapaklarının seramik boruya sıkıca kapatılmış olmasına dikkat edilir, zira işlem sırasında tüp fırın içerisine oksijen atomunun girmemesi gerekir. Isıtma işlemine geçmeden önce seramik boruda hava boşaltılarak tamamıyla azot gazı ile dolması sağlanır. Bunun için azot gazı gaz giriş vanasından 200 ml/dk akış hızı ile 1.5 saat verilerek gerçekleştirilir. Karbonizasyon için hazırlanmış numune Şekil 2.36'da gösterilmiştir.



Şekil 2.36. Karbonizasyon için hazır stabilizasyon numunesi

İşlem kontrol panelinde birden çok rampa ile çalışan bir dijital sistem vardır. Isıtma hızı, rampa sayısı, bekletme süresi, soğutma hızı gibi ayarların yapılmasına imkan veren panelden işlem parametreleri girilir ve ısıtma işlemi başlatılmış olur. Azot gaz akışı numune soğuyana kadar devam eder. Tüm karbonizasyon işlemlerinde soğutma hızı 2 °C/dk olarak alınmıştır.

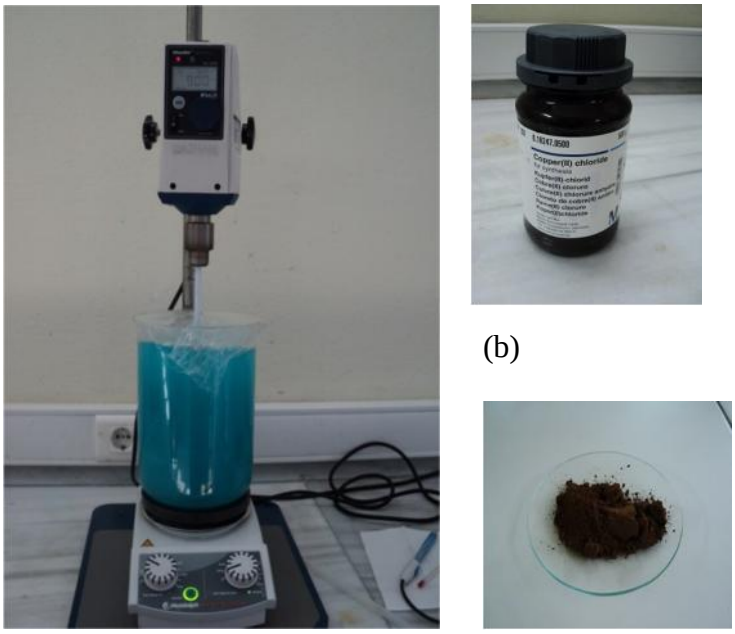
2.3.10. Ham Naylon 6 İplik Üzerine Uygulanan Kimyasal İşlemler

Yapılan deneysel çalışmamızda birinci aşamada ham naylon 6 iplikteki safsızlıkları uzaklaştırmak için % 10 etanol çözeltisinde yıkama yapılmıştır. Etanol çözeltisi 2200 g üzerinden, 800 rpm devirde mekanik karıştırıcı ile 1 saat karıştırılarak hazırlanmıştır (2200*0,10=220 g etanol, 2200-220=1980 g saf su, ρ_{etanol}=0.789 g/cm^3, 220/0.789=278.8). Oda sıcaklığında (25 ºC±1) etanol yıkaması; Şekil 2.37'de görüldüğü üzere 30 dk etanol, 30 dk saf su durulaması ve tekrarı şeklinde gerçekleşmiştir. Bir gün aranın ardından kurutma işlemi fırınında 50 ºC'de 24 saat gerçekleşmiştir.



Şekil 2.37. Etanol içerisinde yıkama işlemi

İkinci aşamada numuneler % 3 $CuCl_2$ çözeltisi ile muamele edilmiştir. Merck (in Germany)'ten tedarik edilmiş % 98 saflıkta susuz $CuCl_2$ kimyasalı kullanılmıştır. Bu aşamada % 3 $CuCl_2$ çözeltisi 2400 g üzerinden hazırlanmıştır (2400*0.03=72 g $CuCl_2$ ve 2400-72=2336 g su). Hazırlanan çözelti mekanik karıştırıcı vasıtasıyla 900 rpm devirde 30 ºC'de 22 saat, ardından 60 ºC'ye 1 ºC/dk hızla ısıtılmak şartıyla bu sıcaklıkta 6 saat olmak üzere toplam 28 saat karıştırılmıştır.



(a) (b) (c)

Şekil 2.38. (a) Çözelti hazırlama sistemi, (b) Merck'ten tedarik edilen $CuCl_2$ ve (c) $CuCl_2$'nin görünüşü.

Şekil 2.38'de kurulan sistemle karışan $CuCl_2$ çözeltisinin oda sıcaklığında ölçülen yoğunluğu 1.024 g/cm^3 olarak belirlenmiştir. Karışım esnasında 30 ºC ve 60 ºC'de gözlenen pH değerleri Tablo 2.4'te verilmiştir. Alınan veriler birer saat arayla ölçülerek kaydedilmiştir. 30 ºC sıcaklıkta pH değeri 3.64-3.56 arasında değişirken, 60 ºC sıcaklıkta sürenin artmasıyla birlikte pH zamanla düşme eğilimi göstermiş ve 3.16'ya kadar düşmüştür. 60 ºC sıcaklıkta karışımın ardından özel numune tutuculara sarılmış numuneler çözeltiye bırakılmış ve 90 ºC'ye 1ºC/dk hızla ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta numuneler çözeltide 1 saat bekletilmiş ve kimyasal işlem tamamlanmıştır. 90 ºC'de ölçülen pH değerleri Tablo 2.5'teki gibidir. Ölçümler yarım saat arayla kaydedilmiştir. Çözelti ve numunelerin işlem öncesi ve sonrası görüntüleri Şekil 2.39'da verilmiştir.

Tablo 2.4. % 3 $CuCl_2$ çözeltisi hazırlama esnasında sıcaklığa bağlı pH değişimi

30 ºC sıcaklıkta		60 ºC sıcaklıkta	
Sıcaklık (ºC)	pH	Sıcaklık (ºC)	pH
30	3.64	52	3.35
30	3.66	60	3.22
31	3.60	54	3.26
30	3.61	62	3.17
31	3.59	57	3.22
30	3.56	56	3.16

Tablo 2.5. Çözelti 90 ºC'de iken süreye bağlı pH değişimi

Süre (dk)	pH
0	2.62
30	2.42
60	2.38



(a) (b) (c) (d)

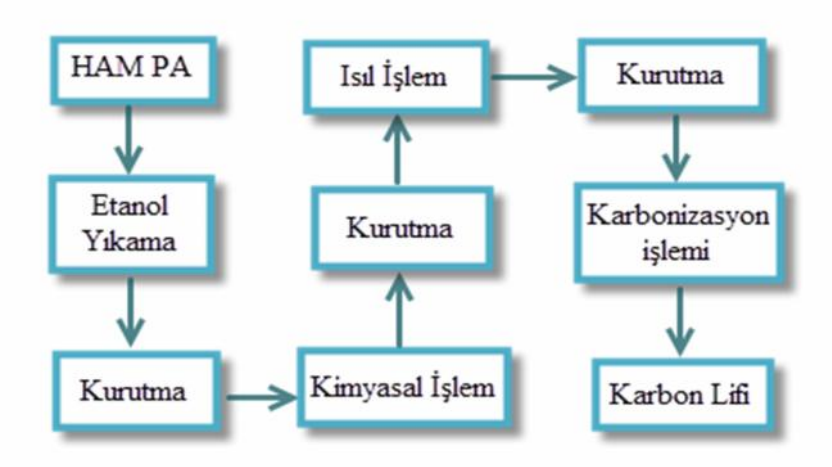
Şekil 2.39. % 3 $CuCl_2$ kimyasal işlemde çözelti ve numune durumu; (a) kimyasal işlem öncesi çözelti; (b) kimyasal işlem sonrası çözelti; (c) kimyasal işlem öncesi naylon 6; (d) kimyasal işlem sonrası naylon 6

Kimyasal işlemin ardından numuneler, nemin olumsuz etkisini uzaklaştırmak için 50 °C'de 24 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Başlangıçta 8.55 tex iplik numarasına sahip ham numunenin, kimyasal işlem sonrasında iplik numarasının % 7.7 artışla 9.21 tex (0.8758 g ve 104 yarda=95.09 m) olduğu gözlenmiştir. Yine çapı da 10.91 μm'den 11.01 μm'ye yükselmiştir.

3. BÖLÜM
BULGULAR

3.1. Ham Numune (PA 6) Çalışmaları

Ham poliamid (naylon) 6'nın üzerinde yapılan kimyasal, ısıl ve karbonizasyon işlemleri basamak halinde Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Naylon 6 üzerine uygulanan işlem basamakları

Üretimi esnasında maruz kaldığı spin-finish yağlardan ve diğer safsızlıklardan arındırmak için oda sıcaklığında ham naylon 6 ipliğinin etanol yıkaması yapılmıştır. Üzerindeki fazla nemi uzaklaştırmak için naylon 6 ipliği kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kimyasal işlem esnasında üzerindeki nem sebebiyle naylon 6 liflerinin Cu+2 emiliminin azalacağı düşünülmektedir. Yapılan kimyasal işlemin ardından numuneler 180 °C'de farklı sürelerde oksijenli ortamda stabilize edilmiştir. Karbonizasyon işlemi sırasında meydana gelecek su buharını azaltmak için karbonizasyon işlemine girmeden önce numuneler kurutulmuştur. Karbonizasyon işlemi, yapılan ön hazırlıkların ardından 500-1000 °C arasında değişen farklı sıcaklıklarda azot ortamda gerçekleştirilmiştir. Yapılan tüm bu işlemler parametrelerle birlikte 3. bölüm bulgular kısmında detaylı olarak anlatılacaktır.

3.1.1. Ham Naylon 6 İplik Numarasının Belirlenmesi

Naylon 6 numunelerinin iplik numarası ölçümleri, 100 yarda uzunluk üzerinden 5 ayrı numune için ortalama değer olarak Tablo 3.1'deki gibi hesaplanmıştır.

Tablo 3.1. Ham naylon 6 ipliğin numara ölçümleri

ÖLÇÜM SAYISI	UZUNLUK (METRE)	AĞIRLIK (GRAM)	İPLİK NUMARASI (TEX)
1	91,44	0.7825	8.557
2	91,44	0.7825	8.557
3	91,44	0.7825	8.557
4	91,44	0.7826	8.558
5	91,44	0.7826	8.558
ORTALAMA			**8.55**
STD SAPMA			**0.001**

Ölçüm sonucunda ham naylon 6'ya ait iplik numarası 8.55±0.001 tex olarak bulunmuştur.

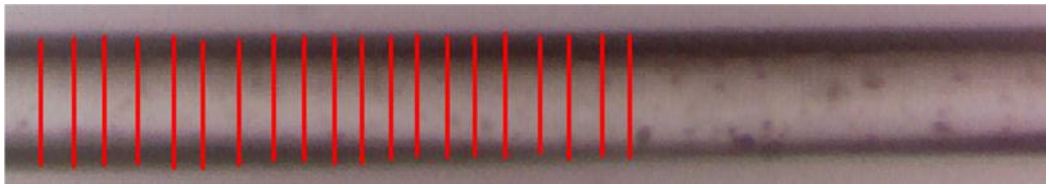
3.1.2. Ham Naylon 6 Lif Çapının Belirlenmesi

Ham naylon 6 lif çapı ölçümleri optik mikroskop kullanılarak elde edilmiştir. 5 ayrı gelişi güzel seçilmiş numunenin lif ekseni boyunca 20 ayrı noktasından çap ölçümleri yapılmış olup bu 20 farklı değerin ortalaması bir numuneye ait lif çapı olarak belirlenmiş ve Tablo 3.2'de değerler verilmiştir. Ölçüm sonucunda ortalama lif çapı 10.91 µm, ortalama standart sapması 0,31 bulunmuştur.

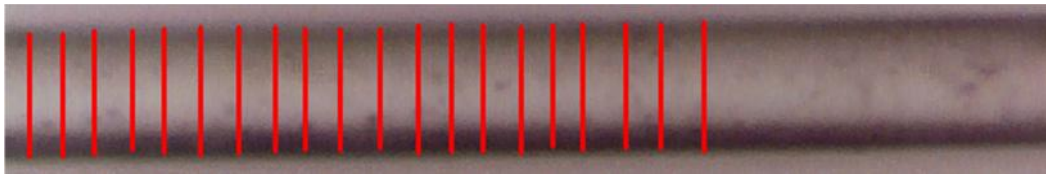
Tablo 3.2. Ham naylon 6 lif çap ölçümleri

Ölçüm No:	1.Numune	2.Numune	3.Numune	4.Numune	5.Numune
1	11.31	10.18	11.59	11.17	11.17
2	11.59	10.18	12.30	11.31	11.02
3	11.59	10.32	11.59	11.02	10.88
4	11.31	9.89	11.73	10.88	11.17
5	11.87	10.32	11.44	11.31	10.74
6	11.44	10.60	11.73	11.31	11.17
7	11.31	10.46	11.59	11.31	10.74
8	11.31	10.32	11.02	11.17	10.60
9	11.17	10.03	11.31	11.31	11.02
10	11.44	10.03	11.31	10.88	10.60
11	11.31	9.89	11.31	11.02	11.17
12	11.02	10.60	11.44	10.88	10.74
13	10.88	10.60	10.74	10.46	10.74
14	10.88	10.46	11.44	10.60	10.88
15	10.74	10.46	11.31	10.88	10.32
16	11.17	10.03	11.31	10.60	10.60
17	10.46	10.46	10.88	10.46	10.60
18	11.17	10.32	10.88	10.32	10.60
19	10.88	10.32	11.17	10.74	10.18
20	11.02	10.74	11.31	10.74	10.03
X	11.19	10.31	11.37	10.92	10.75
S	0.33	0.25	0.35	0.32	0.33
Std. S.Ort.					**0.31**
Genel Ort:					**10.91**

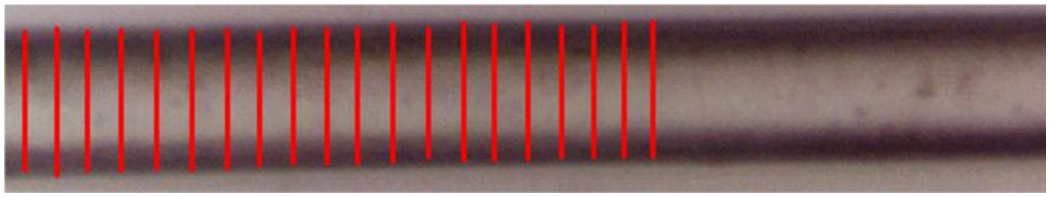
Şekil 3.2'de 5 ayrı numuneye ait 20 farklı noktadan yapılan ölçümleri 400 kat büyütme ile resimleri alınmıştır.



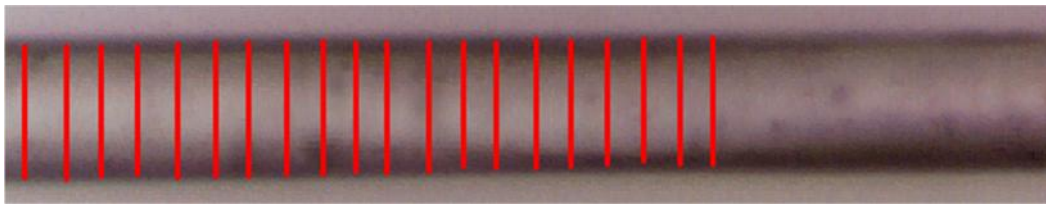
1.numune



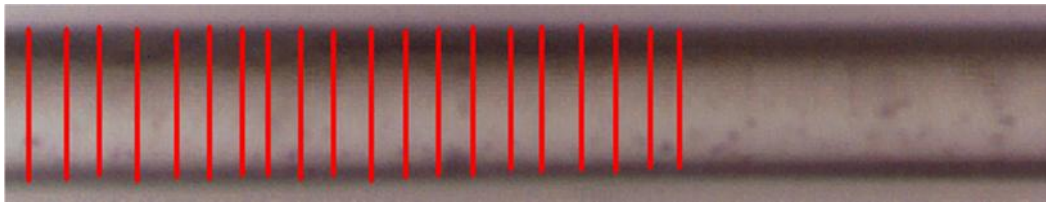
2. Numune



3. Numune



4. Numune



5. Numune

Şekil 3.2. Ham naylon 6 ipliğe ait lif çapı ölçüm resimleri

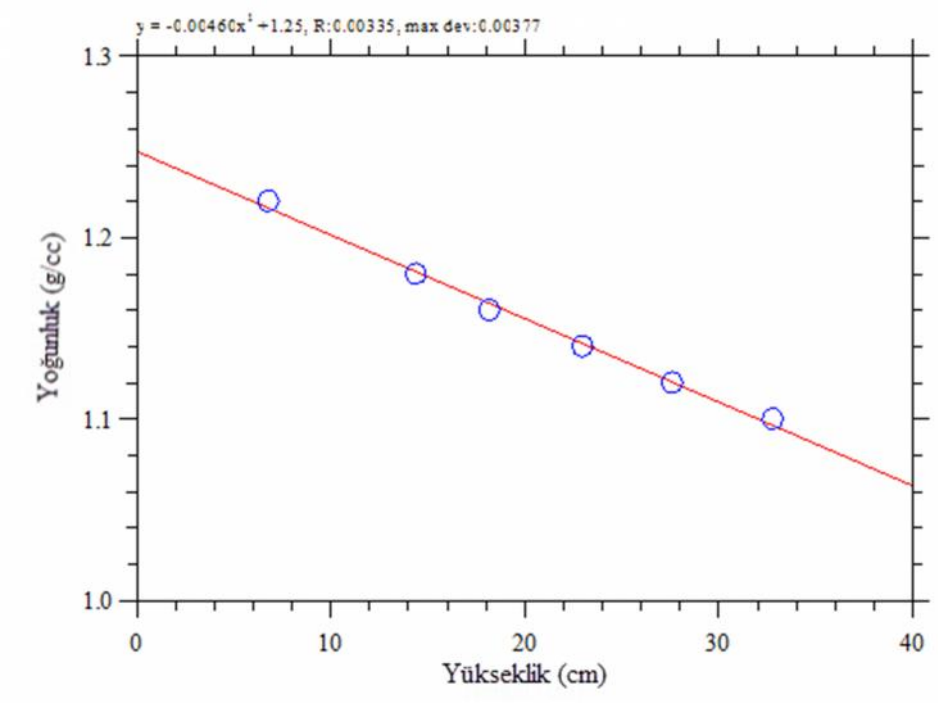
3.1.3. Ham Naylon 6 Yoğunluğunun Belirlenmesi

Naylon 6 ipliklerinin yoğunluğunu belirleme işleminde yoğunluk kolonu kullanılmıştır. Kolon izopropil alkol ve perklor etilen çözeltileriyle hazırlanmıştır.

- ✓ İzopropil alkol'un yoğunluğu : **0,81g/cm^3**
- ✓ Perkloretilen'in yoğunluğu : **1,61 g/cm^3**

Hazırlanan kolon yoğunluk aralığı: **0,87-1,31 g/cm^3**

Hazırlanan kolona atılan farklı yoğunluk değerlerine sahip bilyeler bilyeler Şekil 3.3'teki grafikteki gibi sıralanmıştır.



Şekil 3.3. Ham naylon 6 yoğunluk kalibrasyon grafiği

Hazırlanan ham numune örnekleri kolona bırakıldığında bulunduğu yükseklikler kullanılarak kalibrasyon grafiğinden elde edilen denklem sayesinde yoğunluk değerleri belirlenmiş ve veriler Tablo 3.3'te verilmiştir. Bu verilerden hareketle ham numunenin ortalama yoğunluğu 1.1396 ±0.0005 g/cm^3 hesaplanmıştır.

Tablo 3.3. Kolon (referans) yüksekliği, numune yüksekliği ve yoğunluk değerleri

Numara	**Referans Yüksekliği (cm)**	**Referans Yoğunluğu (g/cm^3)**	**Numune Yüksekliği (cm)**	**Numune Yoğunluğu (g/cm^3)**
1	32.8	1,10	23.8	1.1396
2	27.6	1,12	23.8	1.1396
3	23.0	1,14	24.0	1.1387
4	18.2	1,16	24.0	1.1387
5	14.4	1,18	24.2	1.1405
6	6.8	1.22	24.2	1.1405
Ortalama				**1,1396 ï 0.0005 g/cm^3**

Yoğunluk verilerinden hareketle naylon 6 polimerinin kristalite değeri denklem 3.1 ile hesaplanabilmektedir.

$$\chi_c = \frac{\rho_{m-}\rho_a}{f_\alpha(\rho_{\alpha-}\rho_\gamma)+(\rho_{\gamma-}\rho_a)} \qquad (3.1)$$

χ_c = Numunenin ölçülen % kristalinitesi (toplam $\alpha + \gamma$ faz değeri)

ρ_α = Polimerin 100% kristal yoğunluğu = 1.23 g/cm^3 (α-faz)

ρ_γ = Polimerin 100% kristal yoğunluğu = 1.17 g/cm^3 (γ-faz)

ρ_a = Polimerin 100% amorf yoğunluğu = 1.10 g/cm^3

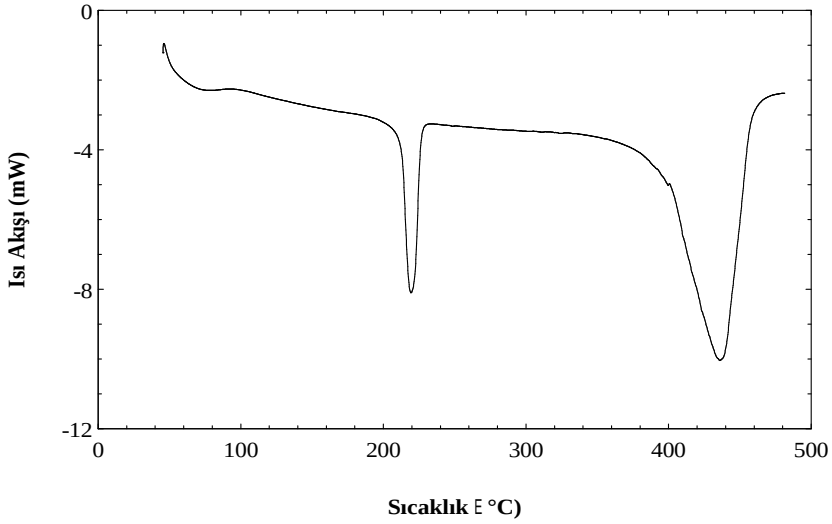
ρ_m = Numunenin ölçülen yoğunluğu

f_α=α-faz oranı (0.288, XRD sonucu ham PA6 için elde edilen değer) [48].

Toplam yoğunluk esaslı kristalinite değeri ham PA6 numunesi için % 45.37 olarak bulunmuştur.

3.1.4. Ham Naylon 6 DSC Çalışması

Şekil 3.4'teki DSC termogramı incelendiğinde iki pik görülmektedir. İlk pik naylon 6'ya ait erime piki olup 219.30 °C'dir. İkinci pik bozunma piki olup 436.12 °C'dir.



Şekil 3.4. Ham naylon 6'nın DSC termogramı

Erime olayının başladığı sıcaklık: 212.55 °C

Erime olayının bittiği sıcaklık: 226.14 °C

Erime pik sıcaklığı: 219.30 °C

Erime entalpisi (ΔH): 74.06 J/g

DSC verilerinden hareketle kristalite değeri denklem 3.2 ile hesaplanabilmektedir [61].

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o} \text{ x } 100 \qquad (3.2)$$

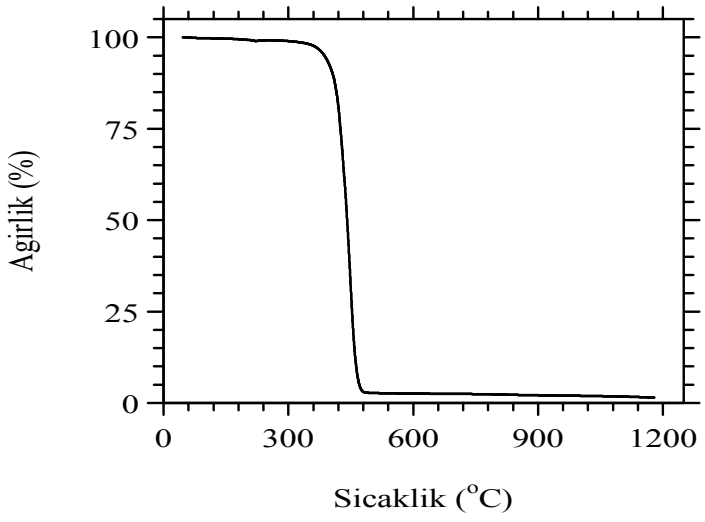
ΔH_m: Grafikten okunan değer: 74.06 J/g

$\Delta H_m{}^o$: Poliamid 6 polimerinin %100 kristalin değeri 190 J/g [50]

Yapılan hesaplama sonucu naylon 6 polimerinin DSC esaslı kristalite değeri % 38 bulunmuştur.

3.1.5. Ham Naylon 6 TGA Çalışması

Şekil 3.5'te gösterilen TGA termogramı incelendiğinde 350 ºC'ye kadar olan kısımda kütle kaybı % 2 civarında iken özellikle 350 ºC'den sonra kütle kaybı termal degradasyon etkisiyle hızla artar. 400-500 ºC sıcaklıklar arasında kütle kaybı maksimum olup % 97.5 civarındadır. Ham liflerde ısıl işlem sırasında çok büyük bir ağırlık kaybı görülür. Sonuç olarak 1000 ºC sıcaklıkta kütle kaybı % 98.5 olup geriye % 1.95 kalıntı kısmı kalır. Bu durumda naylon 6 liflerinin karbon verimi % 2 civarındadır.



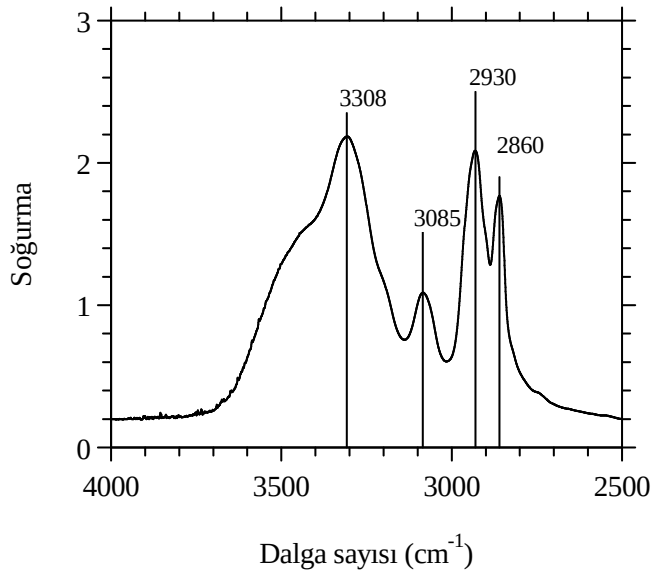
Şekil 3.5. Ham naylon 6'nın TGA termogramı

3.1.6. Ham Naylon 6 FT-IR Çalışması

4000-450 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki bölge 4000-2400 cm^{-1} (Şekil 3.6) ve 2000-450 cm^{-1} (Şekil 3.7) bölgeleri olmak üzere iki kısma ayrılarak analiz edilmiştir.

Spektrumda 4000-2350 cm^{-1} dalga sayısına ait bölgede genel olarak metilen (CH_2) grubu ile NH- grubuna ait titreşimleri barındırmaktadır. 3310 cm^{-1} dalga sayısında yer alan IR piki hidrojen bağlı N-H gerilmesine aittir. Öbür taraftan 3086 cm^{-1} piki amit II titreşimin katlı tonu yer alır. Eğri analizinde 3463, 3298, 3190 ve 3098 cm^{-1} dalga sayısına ait pikler gözlenir. 3463 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin 'serbest' N-H grubuna ait olduğu söylenebilir.

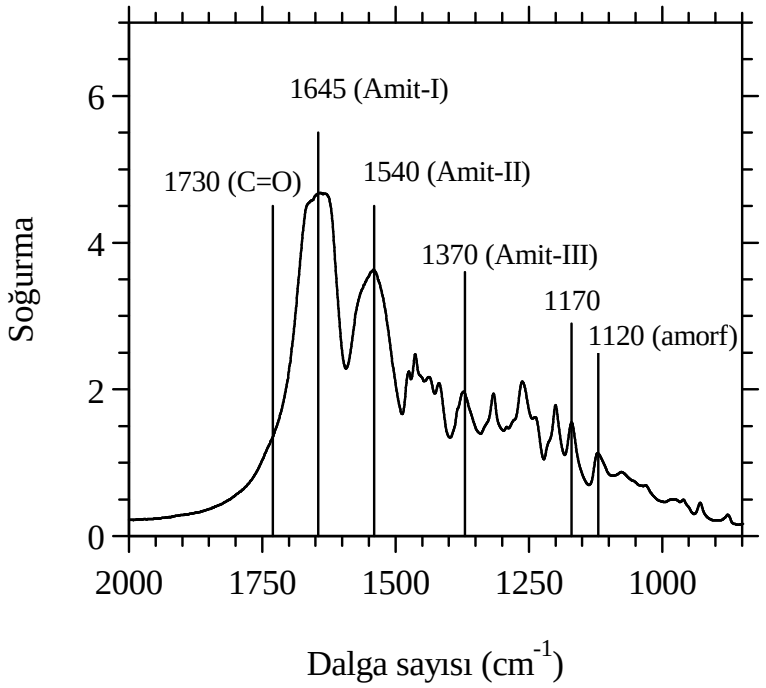
Serbest NH gruplarının amorf, hidrojen bağlı NH gruplarının ise kristalin bölgelerde yer aldığı tahmin edilmektedir. İstisnai durumlar hariç hidrojen bağlı NH grupların amorf bölgelerde olma ihtimali de her zaman vardır. Fakat serbest NH grupları kristalin bölgede yer almazlar. 3190 cm^{-1} dalga sayısındaki pik N-H gerilme ve Amid (I+II) gruplarına aittir. 3000-2800 cm^{-1} dalga sayısındaki pik metilen gruplarına aittir. 2933 cm^{-1} dalga sayısındaki titreşimler metilen gruplarına aittir. 2860 cm^{-1} dalga sayısındaki pik metilen grubunun simetrik gerilmesine aittir.



Şekil 3.6. Naylon 6 FTIR spektrumu (4000-2350 cm^{-1})

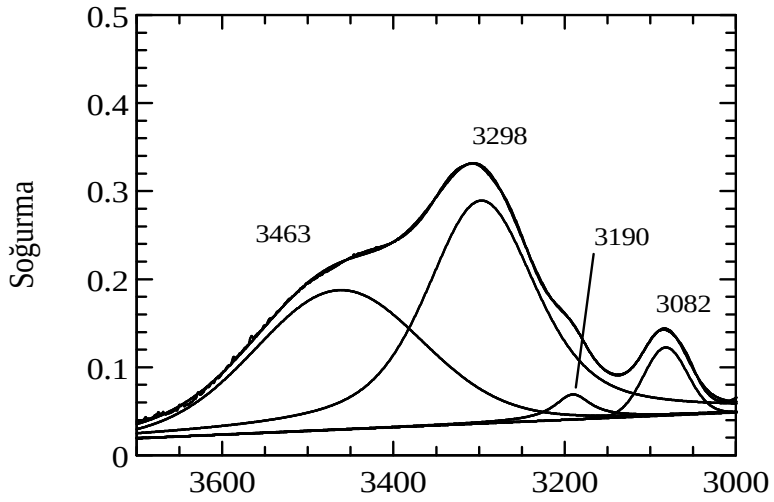
Tablo 3.4'te naylon 6 liflerine ait titreşimler frekanslarıyla birlikte verilmiştir.

Şekil 3.7'de 2000-400 cm^{-1} IR bölgeye ait titreşimler görülmektedir. Parmak izi dediğimiz bu bölgede 1650 cm^{-1} dalga sayısında amid I (C=O, karbonil gerilme) titreşimi gözlenirken, 1540 cm^{-1} dalga sayısında amid II titreşimi, 1376 ve 1264 cm^{-1} dalga sayılarında sırayla amid III ve metilen sallanma titreşimleri görülmüştür. 1236 ve 1203 cm^{-1} dalga sayılarında ise CH_2 sallanma/burulma ve amid III+ metilen sallanma titreşimleri yer alır.



Şekil 3.7. Naylon 6 FTIR spektrumu (2000-400 cm^{-1})

Naylon 6 liflerinin polimorfik yapısı olduğundan α ve γ faza ait titreşimler ile beraber amorf faza ait titreşimler bu bölgede görülür (Şekil 3.8). Özellikle 929 cm^{-1} dalga sayısında yer alan titreşim NHCO düzlem gerilmesi olup sadece α- faz kristalin yapıdadır. γ-faza ait titreşim ise CONH düzlem gerilmesi olarak 974 cm^{-1} dalga sayısında yer alır. Amorf faza ait titreşimler 1170 cm^{-1} (CONH iskelet hareketi) ve 1121 cm^{-1} (CC gerilme) dalga sayılarında yer alır.



Şekil 3.8. FTIR da (3700-3000 cm^{-1}) eğri analizi

Tablo 3.4. Ham poliamid 6 lifine ait 4000-800 cm^{-1} bölgesine ait titreşimler [49]

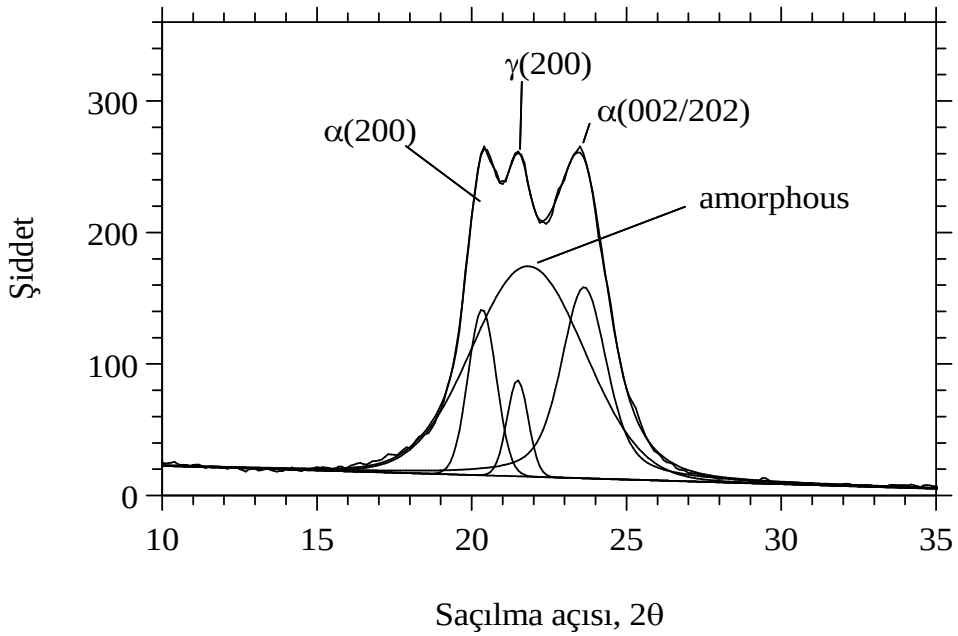
Frekans (cm^{-1})	**Frekans Tanımlama**
3463	Serbest halde hidrojen bağlı olmayan N-H gerilmesi
3298	Hidrojen bağlı N-H gerilmesi
3190	N-H gerilme+amid (I +II)
3082	Amid II katlı tonu
2933	CH_2 asimetrik gerilmesi
2860	CH_2 simetrik gerilmesi
1650	Amid I (C=O) karbonil gerilme
1540	Amid II gerilme
1376	Amid III + CH_2 sallanma (wagging)
1264	Amid III + CH_2 sallanma (wagging)
1236	CH_2 sallanma/ burulma (wagging/twisting)
1203	Amid III + CH_2 sallanma (wagging)
1170	CONH (amid) iskelet hareketi- amorf
1121	CC gerilmesi- amorf
1078	CC gerilmesi
924	CONH düzlem gerilmesi (γ faz için)
929	CONH düzlem gerilmesi (α faz için)
833	CH_2 rocking

3.1.7. Ham Naylon 6 XRD Çalışması

Naylon 6 polimeri yapısı itibariyle polimorfik kristal özellik göstermekte, α ve γ olmak üzere iki kristal faz içermektedir [52]. Her iki kristal faz monoklinik birim hücre yapısına sahiptir. Sadece polimer zincirleri arasındaki hidrojen köprülerinin dizilişi farklılık gösterir [51].

Yüksek hızlarda yapılan lif çekimi naylon 6 liflerinde daha çok γ-faz kristal yapının oluşmasına neden olmaktadır [53-55].

α- ve γ- fazlarının naylon 6 liflerine farklı fiziksel ve mekanik özellikler kazandırdığı bilinmektedir. Özellikle α-faz yapısına sahip naylon 6 lifinin elastik modülünün γ-fazına göre daha yüksek olduğu bilinmektedir [56]. Hidrojen bağ kuvveti α-fazında daha yüksektir. α-fazın yoğunluk değerinin (1.23 g/cm^3), γ fazından (1.17g/cm^3) daha yüksek olduğu bildirilmiştir [57].



Şekil 3.9. Ham naylon 6 lifine ait X ışını difraksiyonu difaktogramına ait eğri analizi

Şekil 3.9'da ekvator bölgesine ait grafikte 3 adet şiddetli pikler görülmektedir. Bu pikler sırayla α-faz (200), γ-faz (200) ve α-faz (002/202) yansımalarına denk gelir. N-H

ve C=O grupları arasında görülen hidrojen köprülerinin α-faza ait kristal yapıda (002) düzlemi içerisinde ve γ-faza ait kristal yapıda (200) düzlemi içerisinde yer aldığı bilinir. X-ışını difraksiyon verileri kullanılarak XRD-kristallik değerlerini hesaplamak mümkündür. Denklem 3.3 kullanılarak XRD-kristallik değeri 5 ile 35º 2θ açıları arasında hesaplanmıştır [62]. XRD-kristallik değeri deneysel grafiğin altındaki eğri alanının zemin üzerindeki toplam alana bölünmesiyle elde edilir.

$$\chi_c = \frac{\int_0^{\infty} I_{cr}(2\theta)d(2\theta)}{\int_0^{\infty} I_{tot}(2\theta)d(2\theta)} \qquad (3.3)$$

Denklemle yapılan hesap sonucu XRD analizinden elde edilen kristalinite değeri ise % 32.7 olarak bulunmuştur.

α-faz oranın hesaplanmasında (200) ve (002/202) yansıma alanları kullanılmış olup, γ-faz oran hesabında (200) yansıma alanı kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; α-fazın % 28.8, γ-faz oranı % 3.9 olduğu ve α-fazdan düşük olduğu, amorf yapı oranınn % 67.3 olduğu anlaşılmıştır.

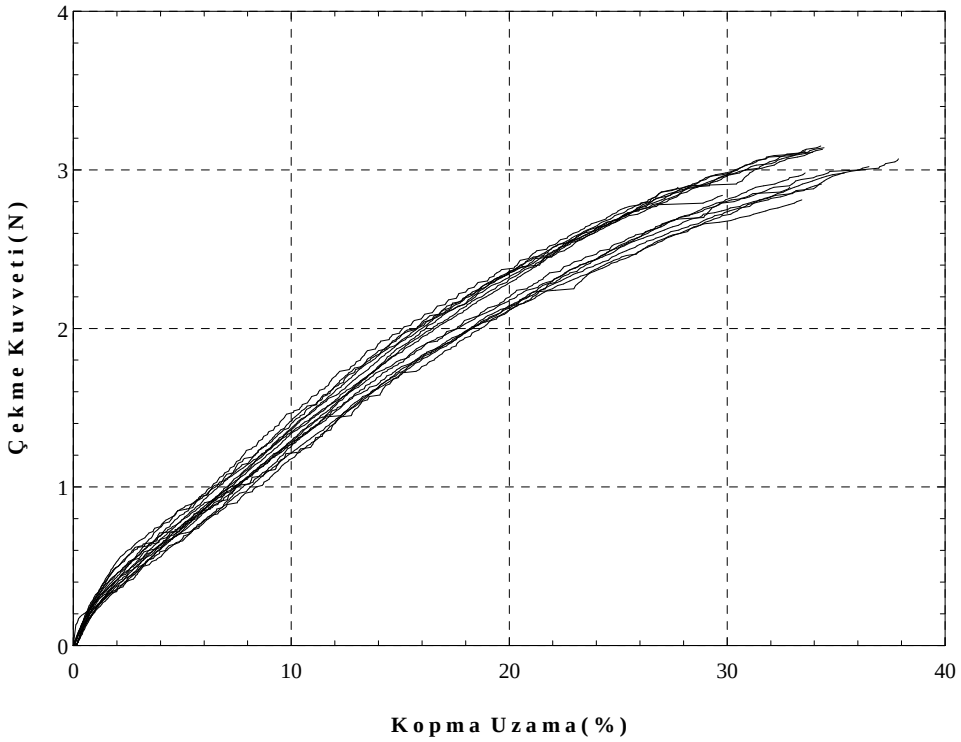
Tablo 3.5'te gösterildiği gibi fazlara ait deneysel d-aralıkları sırayla 0.437, 0.412 ve 0.378 nm'dir. Teorik d-aralıkları ise 0.437, 0.413 ve 0.377 nm olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.5. Naylon 6 liflerine ait pik parametreleri

Miller indisi (hkl)	**f**	**A (Yükseklik)**	**W (Genişlik)**	**2θ-açısı**	**d-deneysel aralık (Å)**	**d-teorik aralık (Å)**
α (200)	0.20	207.836	1.4359	20.326	4.37	4.37
γ (200)	0.33	163.00	1.390	21.526	4.12	4.13
α (002/202)	0.70	229.39	2.56	23.512	3.78	3.77

3.1.8. Ham Naylon 6 Mukavemet Çalışması

Naylon 6 numuneleri üzerinde yapılan mukavemet testiyle numunenin mekanik özellikleri incelenmiş ve çekme kuvveti-kopma uzama grafiği Şekil 3.10'da verilmiştir. Test sırasında en az 15 koparma yapılmış olup, çene mesafesi 20 mm ve çekme hızı 2 mm/dk'dır. Test sonuçlarına göre % 10 çekme oranı uygulanan ham numunenin ortalama çekme kuvveti 3N, kopma uzaması % 33.49, elastik modülü 3.34 GPa'dır. Her bir koparmada elde edilen veriler Tablo 3.6'da yer almaktadır.



Şekil 3.10. Ham naylon 6 kuvvet-uzama grafiği

Tablo 3.6. Ham naylon 6 ipliğe % 10 çekme oranı ve 20 mm çene mesafesi ile yapılan mukavemet test sonuçları.

GERİLME ORANI **:** % 10
ÇENE MESAFESİ **:** 20 mm
TEST HIZI **:** 2 mm/dk
ÖN GERİLME **:** 0.05 N
İPLİK NUMARASI **:** 8,55 Tex
YOĞUNLUK **:** 1.1396 g/cm^3

Test no	Çekme kuvveti (N)	Çekme mukavemeti (N/Tex)	Çekme mukavemeti (GPa)	Kopma uzaması (%)	Başlangıç Modulü (N)	Başlangıç Modulü (N/Tex)	Başlangıç Modulü (GPa)
1	3,13	0,37	0,42	34,38	20,90	2,44	2,79
2	2,91	0,34	0,39	34,34	25,20	2,95	3,36
3	2,98	0,35	0,40	35,39	28,40	3,32	3,79
4	2,89	0,34	0,39	32,87	27,20	3,18	3,63
5	2,89	0,34	0,39	27,74	28,80	3,37	3,84
6	2,84	0,33	0,38	29,79	21,80	2,55	2,91
7	3,14	0,37	0,42	34,45	19,00	2,22	2,53
8	3,15	0,37	0,42	34,29	21,30	2,49	2,84
9	3,11	0,36	0,41	33,93	22,20	2,60	2,96
10	3,02	0,35	0,40	36,51	24,60	2,88	3,28
11	2,98	0,35	0,40	30,19	25,60	2,99	3,41
12	3,07	0,36	0,41	37,86	33,30	3,89	4,44
13	2,81	0,33	0,37	33,43	26,70	3,12	3,56
14	3,12	0,36	0,42	33,61	29,10	3,40	3,88
15	2,98	0,35	0,40	33,58	21,90	2,56	2,92
X	**3,00**	**0,35**	**0.40**	**33,49**	**25,07**	**2,93**	**3.34**
SD	**0.12**	**0.01**	**0.02**	**2,58**	**3.91**	**0.46**	**0.52**

3.2. Stabilizasyon Çalışmaları

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

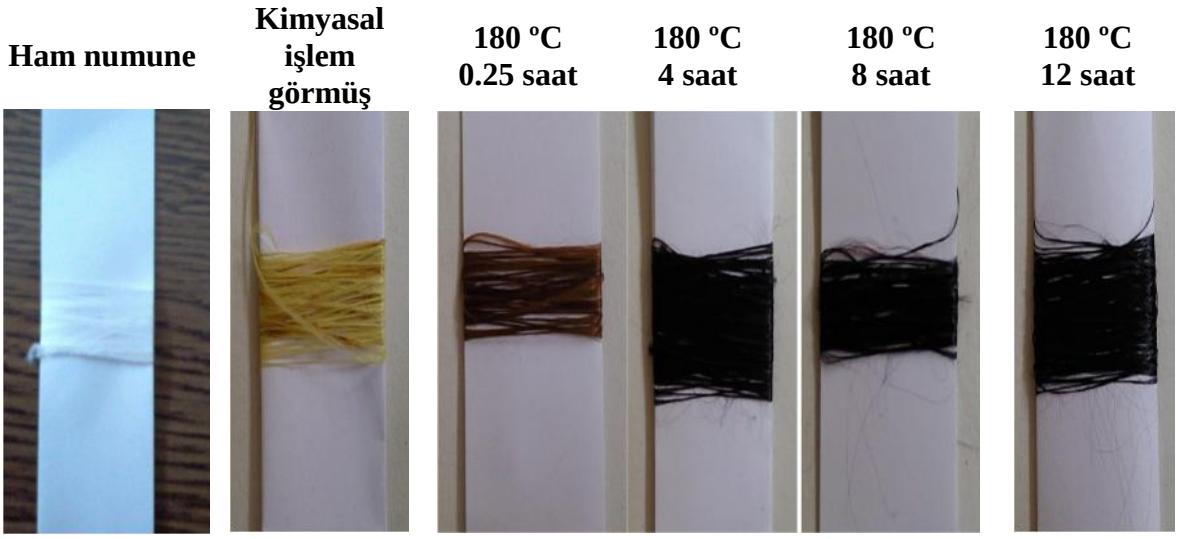
- ✓ 12 saat
- ✓ 8 saat
- ✓ 4 saat
- ✓ 0.25 saat (15 dk) ısıl işleme tabi tutulmuştur.

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

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

3.2.1. Renk Değişimi ve Yakma Testi

% 3 $CuCl_2$ kimyasal işlem görmüş ve ardından 180 °C'de farklı sürelerde stabilizasyonu yapılmış naylon 6 numunelerinin renk değişimleri Şekil 3.15'te verilmiş, stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen iplik numara, lif çapı, karbon verimi değişimleri ile yakma testi sonuçları Tablo 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.11. Stabilizasyon numunelerinin renk değişimi

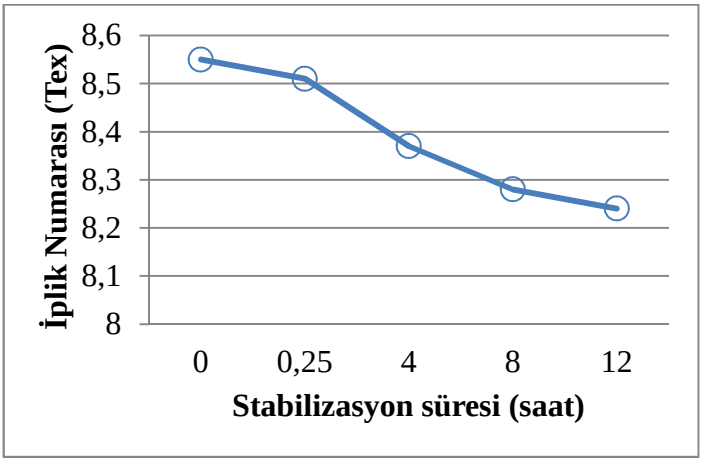
Şekil 3.11'de görüldüğü gibi rengin stabilizasyon süresine bağlı olarak koyulaştığı görülmektedir. 4 ve 8 saatin renkleri birbirine yakınken 12 saatin sonunda siyah bir renk ortaya çıkar.

Tablo 3.7. Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak renk, lif, çapı, iplik numarası, karbon verimi değişimleri ve yakma test sonuçları

Stabilizasyon Süresi (saat)	Renk	Yakma testi	Lif Çapı (µm)	Lif Çapı Değişimi (%)	İplik Numarası (Tex)	İplik Numara Değişimi (%)	Karbon Verimi (%)
Ham	Beyaz	Başarısız	10.91±0.31	-	8.55	-	-
Kimyasal işlem görmüş	Sarı	Başarısız	11.56±0.26	+5.9	9.21	+7.7	-
0.25 (15 dk)	Açık kahverengi	Başarısız	11.01±0.20	+0.9	8.51	-0.4	99
4	Koyu kahverengi	Başarısız	10.77±0.19	-1.2	8.37	-2.1	97.8
8	Siyaha yakın	Başarısız	10.69±0.30	-2	8.28	-3.1	96.8
12	Siyah	Başarılı	10.59±0.27	-2.9	8.24	-3.6	96.3

3.2.2. İplik Numara Ölçümleri

Yapılan % 3 $CuCl_2$ kimyasal işlem sonrasında 180 °C'de farklı sürelerde stabilize edilmiş numunelerin iplik numarasındaki değişimi Tablo 3.7'de verilmiştir.



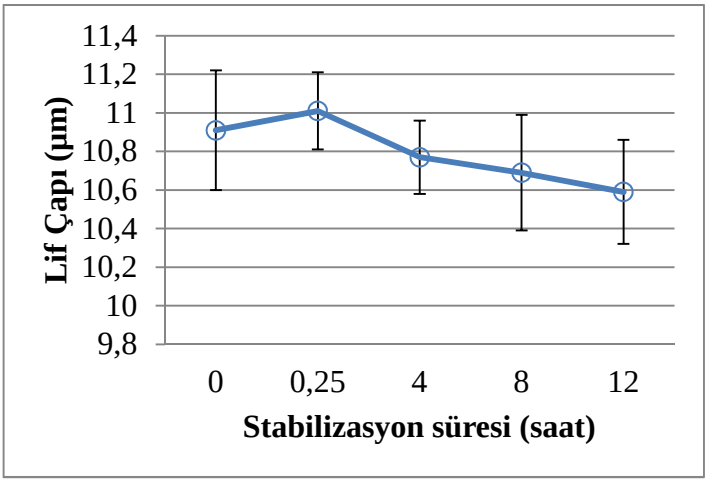
Şekil 3.12. Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak iplik numara değişimi

Şekil 3.12'de görüldüğü gibi stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte ham numuneye göre iplik numarasında azalma olmuştur. Ham numunenin iplik numarası 180 °C'de yapılan 12 saatlik stabilizasyondan sonra 8.55 tex'den 8.24 tex'e kadar düşmüştür. Bu azalmanın sebebi yapıdan su buharı, CO, CO_2 gibi uçucuların uzaklaşmış olmasıdır.

3.2.3. Lif Çapı Ölçümleri

Farklı sürelerde stabilize olmuş numunelerin lif çapı incelenmiş ve çap değişimleri Tablo 3.7'de verilmiştir. Yapılan ölçümler sonunda ham numuneye göre stabilize olan numunelerin çaplarında azalma gözlenmiştir (Şekil 3.13). 12 saatin sonunda lif çapı 10.59 µm'ye düşmüş, ham numuneye göre çapta % 3 azalma gerçekleşmiştir.

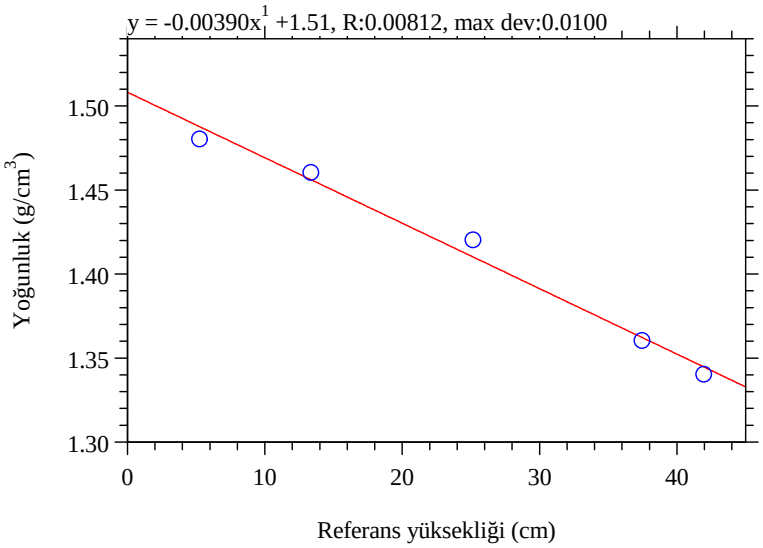
Her bir stabilizasyon numunesinin lif çapına ait veriler tablo halinde tez sonundaki ekler kısmında verilmiştir.



Şekil 3.13. Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen lif çapı

3.2.4. Yoğunluk Ölçümleri

% 3 $CuCl_2$ yaş işlem görmüş ve hava ortamında 180 ºC'de ısıl işlem yapılmış naylon 6 stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak yoğunluk değişimini belirlemek için yoğunluk kolonu kullanılmıştır. Kolon için perkloretilen ve izopropil alkol sıvıları kullanılmıştır. Numunelerin yoğunluğu tam olarak tahmin edilemediğinden 2 kolon halinde hazırlanarak numunelerin yoğunluğu tespit edilmiştir. Birinci yoğunluk kolonu için 1.20 g/cm^3 ile 1.63 g/cm^3 arasında bir çözelti hazırlanmış olup yoğunluk kalibrasyon grafiği Şekil 3.14'te verilmiştir.



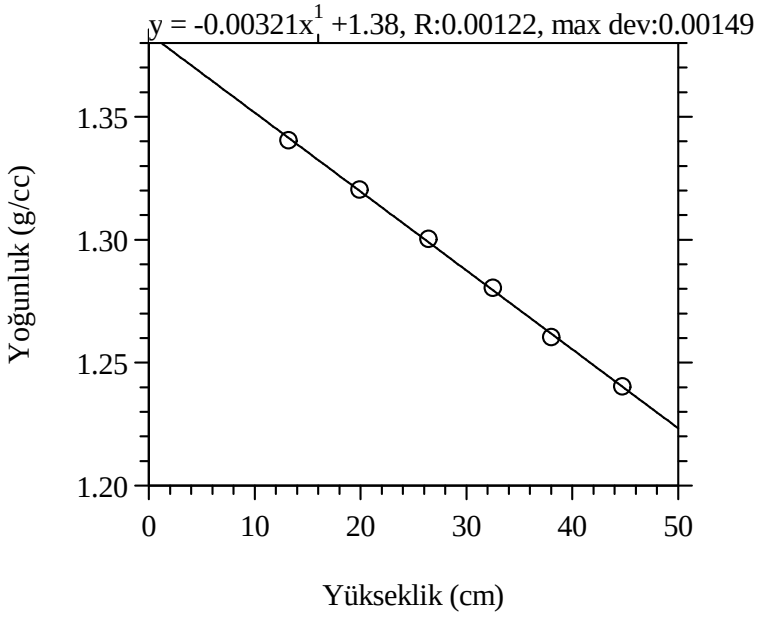
Şekil 3.14. Stabilizasyon numuneleri için hazırlanan birinci yoğunluk kolonu kalibrasyon grafiği

kolona bırakılmış numunelerin ve bilyelerin bulunduğu yükseklikler ile kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğru denklemi kullanılarak belirlenen yoğunluk değerleri Tablo 3.8'de verilmiştir. Hazırlanan birinci kolonda 180 ºC'de 12 saat ısıl işlem görmüş numunenin yoğunluğu 1,3546±0.0129 g/cm^3'tür.

Tablo 3.8. Stabilizasyonu 180 ºC'de 12 saat yapılmış naylon 6 numunesinin kolon yüksekliği ve yoğunluğu

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

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



Şekil 3. 15. Stabilizasyon numuneleri için hazırlanan ikinci yoğunluk kolonu kalibrasyon grafiği

Hazırlanan ikinci kolon için yine perkloretilen ve izopropil alkol sıvıları kullanılmıştır. Kolon için kullanılan yoğunluk aralığı 1.060 g/cm^3 ile 1.516 g/cm^3'tür. Kolona bırakılan bilyeler yoğunlukları, yükseklikleri ve stabilizasyon numunelerin yükseklikleri Tablo 3.9'da verilmiştir. Hazırlanan kolonun kalibrasyon grafiği Şekil 3.15'te görülmektedir. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen denklem sayesinde numunelerin yoğunlukları belirlenmiş ve Tablo 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.9. İkinci Kolon referans bilyelerin yükseklikleri, yoğunlukları ve 180 °C de 0.25 saat, 4 saat ve 8 saatlik stabilizasyon numunelerinin yükseklikleri

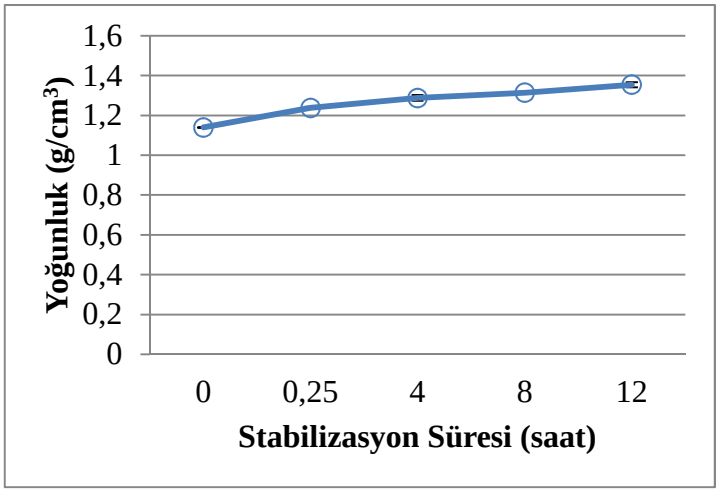
Numara	**Referans Yüksekliği (cm)**	**Referans Yoğunluğu (g/cm^3)**	**180 °C 0.25 saat Numune Yüksekliği (cm)**	**180 °C 4 saat Numune Yüksekliği (cm)**	**180 °C 8 saat Numune Yüksekliği (cm)**
1	44.8	1.24	42,9	24,4	18.8
2	38.1	1.26	43,1	27,5	20.0
3	32.6	1.28	45,1	27,9	20.8
4	26.5	1.30	45,6	35	22.0
5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

Tablo 3.10. 180 °C de 0.25 saat, 4 saat ve 8 saatlik stabilizasyon numunelerinin yoğunlukları

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

Tablo 3.11. Stabilizasyon numuneleri ve ham numunenin yoğunluğu

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

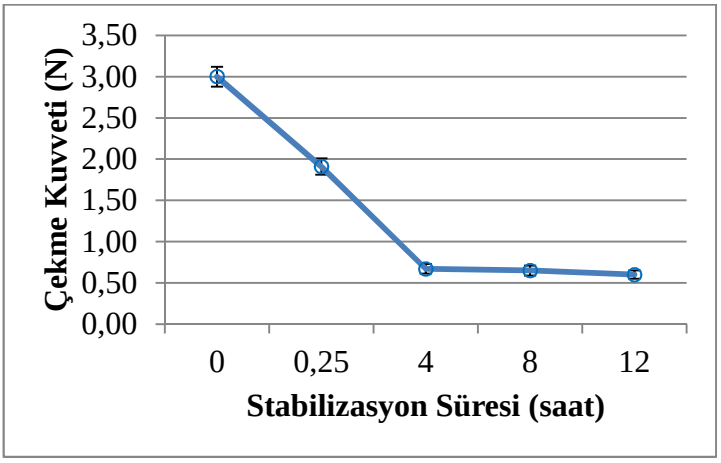


Şekil 3. 16. Ham naylon 6 ve stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı yoğunluk değişimi

Ham numune ve tüm stabilizasyon numunelerine ait yoğunluk değerleri Tablo 3.11'de verilmiştir. Stabilizasyon süresinin artmasıyla yoğunluk da artmaktadır (Şekil 3.16). Hidrojen köprülerinin yapıdan uzaklaşmasıyla yapıda karbon oranının artışına bağlı olarak yoğunluğun arttığı düşünülmektedir.

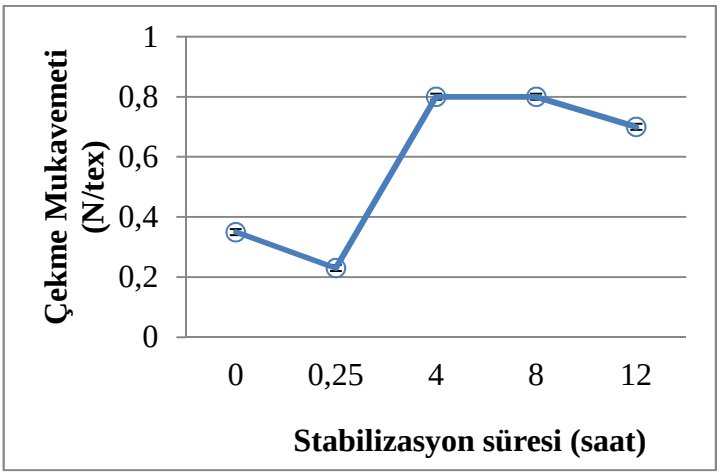
3.2.5. Mukavemet Ölçümleri

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



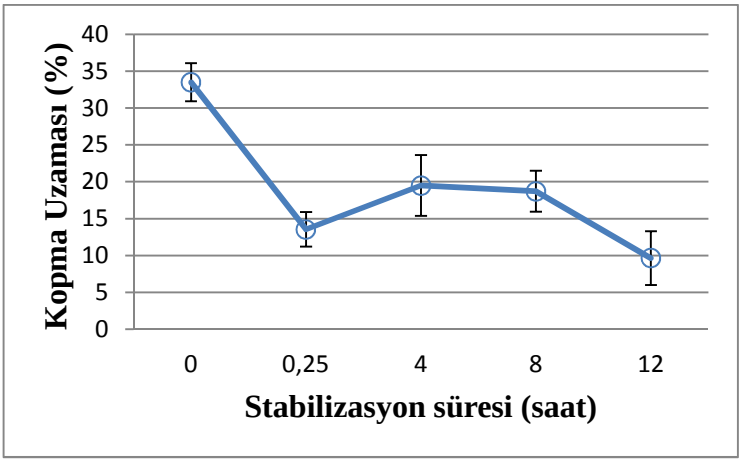
Şekil 3.17. Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen çekme kuvveti

Şekil 3.17'de görüldüğü üzere stabilizasyon süresinin artması çekme kuvvetini azaltmaktadır. Bunun nedeni azalan hidrojen köprülerinin yapıyı amorflaştırmasıdır. Cu^{+2} iyonlarının yapıya nüfuz etmesi termal kararlılık sağlarken mukavemette azalmaya neden olur. Karbonizasyon öncesinde numunenin optimum mukavemet optimum termal kararlılıkta olması gereklidir.



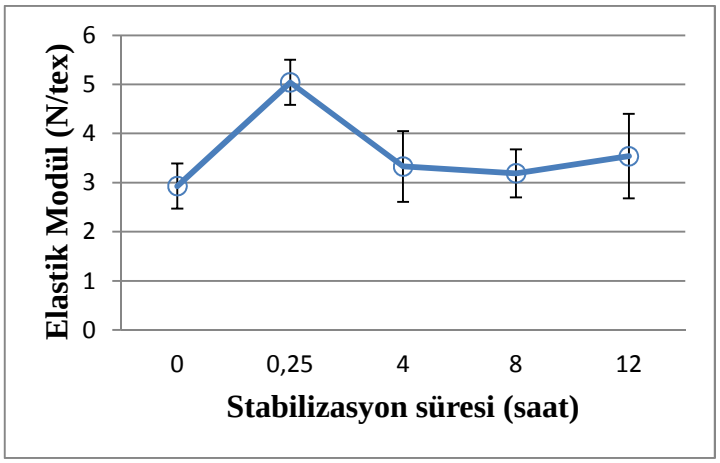
Şekil 3.18. Stabilizasyon numunelerinin stablizasyon süresine bağlı olarak değişen çekme mukavemeti

Şekil 3.18'de çekme mukavemeti değişimi görülmektedir. 4 ve 8 saatlik numunelerin çekme kuvveti birbirine yakınken 12 saatlik numunede küçük azalma mevcut ancak termal kararlılığı en iyidir.



Şekil 3.19. Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen kopma uzaması

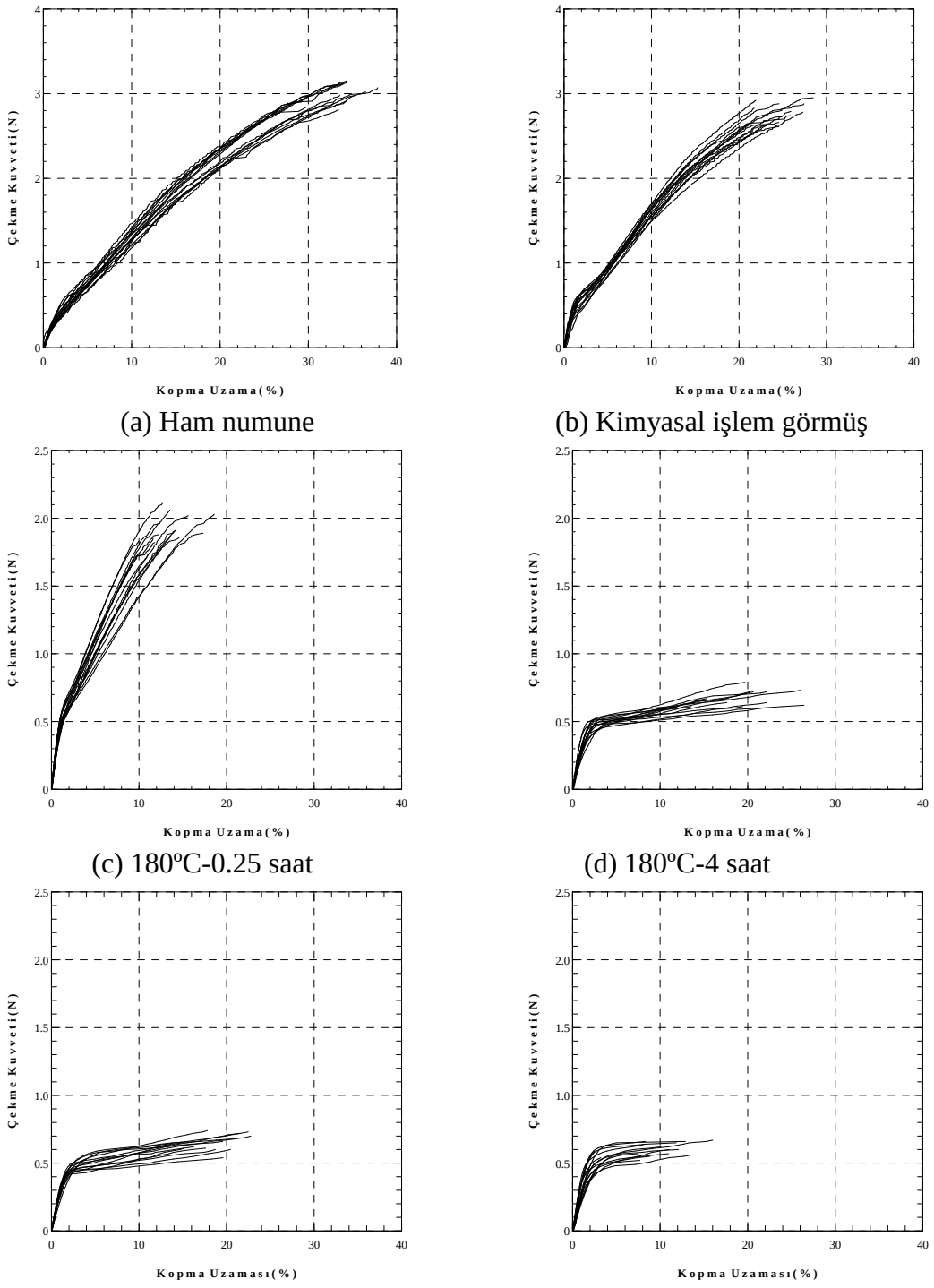
Şekil 3.19'da kopma uzama grafiği görülmektedir. Stabilizasyon süresinin artmasıyla tüm numunelerde kopma uzama azalmıştır. 4 ve 8 saatlik numunelerin kopma uzması birbirine yakınken, 12 saatlik numunede kopma uzama % 10 civarında olup, diğerlerine göre en az kopma uzamaya sahiptir. Bunun nedeni termal stabilite sonucu gerçekleşen reaksiyonlardır.



Şekil 3.20. Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen elastik modülü

Şekil 3.20'de gösterilen elastik modül grafiğinde kopma uzamanın tersi bir durum söz konusudur. Elastik modülde ham numune dışında tüm numunelerde artış mevcutken, 15 dakikalık numunede maximum olmuştur. 12 saatlik numune 8 ve 4 saatlik numuneye göre daha yüksek elastik modüle sahiptir.

Naylon 6 ipliğe uygulanan kimyasal işlemden itibaren iplikte mukavemet kaybı söz konusudur. Stabilizasyon süresine bağlı olarak mukavemette meydana gelen azalma Şekil 3.21'deki kuvvet-uzama grafiğinde görülmektedir. Çekme kuvveti azalırken kopma uzama da azalmaktadır. Her bir stabilizasyon numunesine ait mukavemet verileri tablo halinde tezin sonunda ekler bölümünde verilmiştir.



(a) Ham numune (b) Kimyasal işlem görmüş

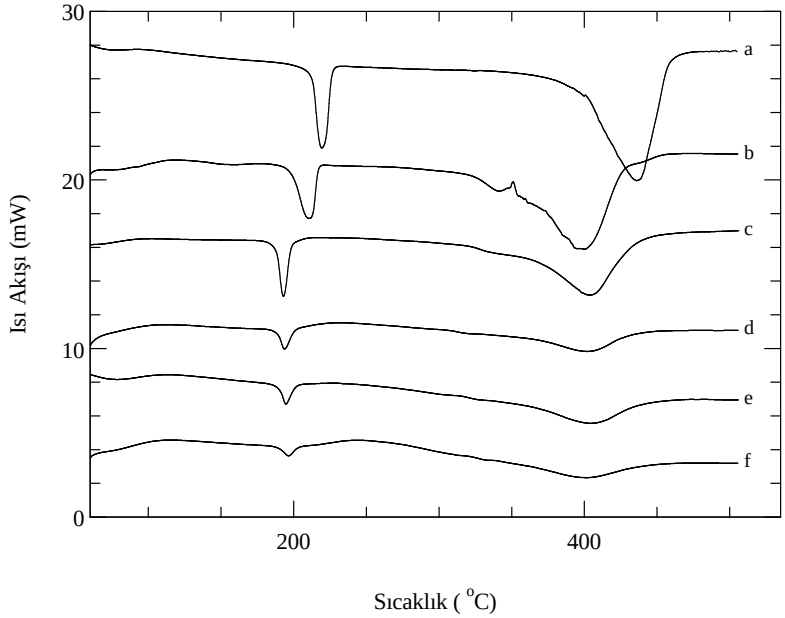
(c) 180ºC-0.25 saat (d) 180ºC-4 saat

(e) 180ºC-8 saat (f) 180ºC-12 saat

Şekil 3.21. Ham naylon 6, kimyasal işlem ve stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen kuvvet-uzama grafikleri

3.2.6. DSC Analizi

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



Şekil 3.22. Stabilizasyon numunelerinin DSC termogramları. (a) naylon 6 ham numune; (b) % 3 $CuCl_2$ yaş işlem numunesi; (c) 180 °C 15 dk ısıl işlem; (d) 180 °C 4 saat ısıl işlem; (e) 180 °C 8 saat ısıl işlem; (f) 180 °C 12 saat ısıl işlem

Şekil 3.22'deki termograma göre ısıl işlem süresinin artmasıyla birlikte naylon 6 ham numunenin erime noktasında ve erime entalpisinde azalma gerçekleşmiştir. Test sırasında 500 ºC ye çıkılarak bozunma pikleri de gözlenebilmiştir. Bozunma pikleri stabilizasyon süresine bağlı olarak yayvanlaşmakta ve bozunma entalpisi de azalmaktadır. Yine bozunma sıcaklığının ısıl işlem süresine bağlı olarak azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, 12 saatlik stabilizasyon sonunda termal kararlılığın sağlandığının ve numunenin ısıl bozunmaya karşı direncinin arttığının göstergesidir.

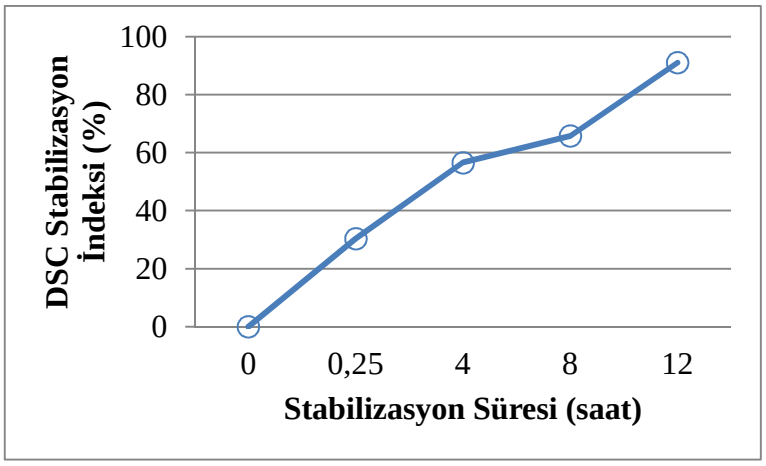
Tablo 3.12'deki DSC verilerinden hareketle stabilizasyon indeksi Denklem 3.4 kullanılarak hesaplanmıştır [58,59].

$$\text{DSC stabilizasyon indeksi (\%)} = \frac{\Delta H_o - \Delta H}{\Delta H_o} x100 \qquad (3.4)$$

ΔH_0: Ham naylon 6 numunesinin erime entalpisi

ΔH: Stabilizasyon numunesinin erime entalpisi

DSC stabilizasyon indeksinin stabilizasyon süresinin artmasıyla arttığı gözlenmiştir (Şekil 3.23).

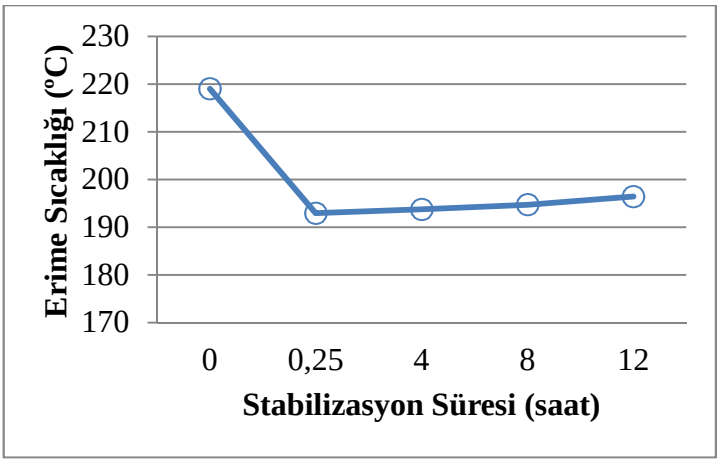


Şekil 3.23. Stabilizasyon numunelerinin DSC stabilizasyon indeksinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişimi

Tablo 3.12. Stabilizasyon numunelere ait DSC verileri

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

Metal tuzları ile poliamidlerin amid gupları arasındaki etkileşimin yapı ve özelliklerini iyileştirmede yeni olanaklar sağladığı, metal iyonlarıyla koordinasyon içinde olduğu bildirilmiştir [69].



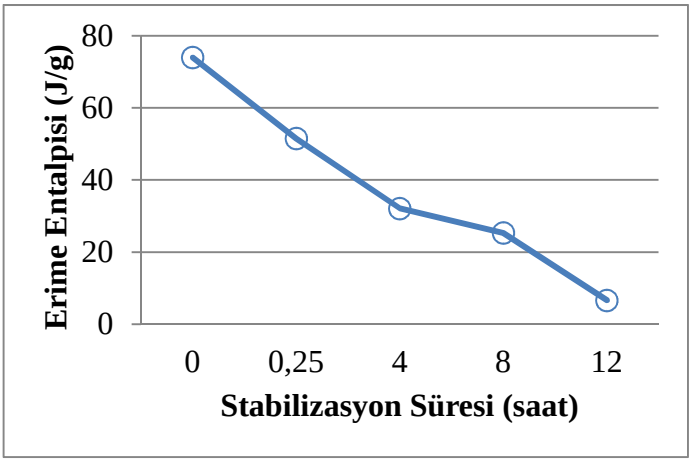
Şekil 3.24. Stabilizasyon numunelerinin erime sıcaklığının stabilizasyon süresine bağlı olarak değişimi

Erime noktasındaki düşüş ve kristallik oranındaki azalma, bakır iyonları ile amid grupları arasındaki güçlü bağlanmadan kaynaklanır (Şekil 3.24). Bakır iyonlarının amid gruplarıyla oluşturduğu bu kompleks amorf bölgeye nüfuzu kolaylaştırır. Stabilizasyonun ileri seviyesinde bu kompleks istenilen bölgede ilerlememizi sağlar.

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

Literatürde metal halojenlerin ($CuCl_2$, $CuBr_2$, $FeCl_3$) naylon 6 polimeri ile etkileşmeleri sonunda erime sıcaklığının azaldığı ve kristalizasyon davranışının olumsuz yönde etkilendiği rapor edilmiştir [60].

Bazı geçiş metalleri ile alkali metal tuzlarıyla kompleks oluşturan alifatik naylon 6'da erime noktası, kristallik, camsı geçiş sıcaklığı, elektriksel iletkenlik gibi özelliklerin değiştiği bildirildi [70].

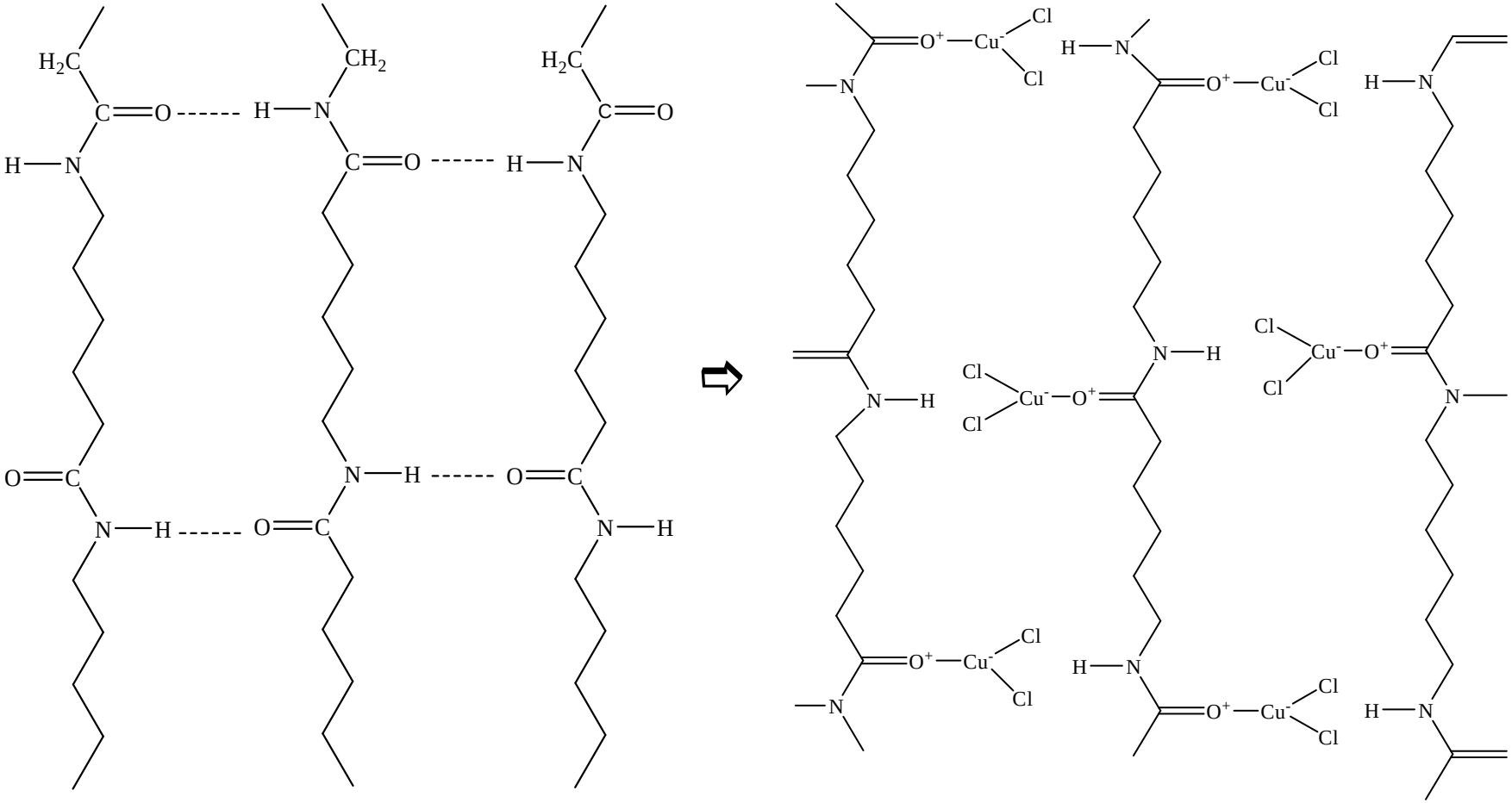


Şekil 3.25. Stabilizasyon numunelerinin erime entalpisinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişimi

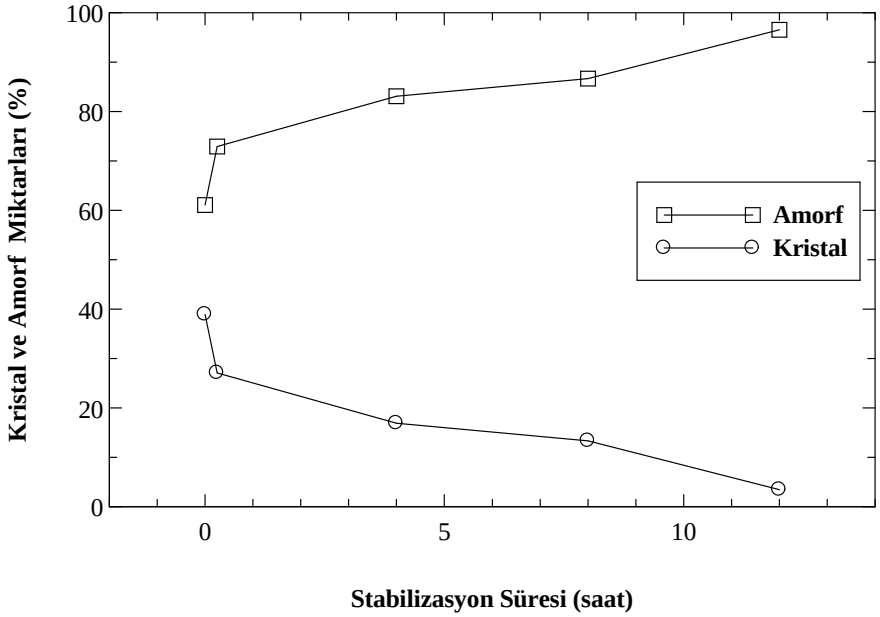
Şekil 3.25'te erime entalpisi stabilizasyon süresine bağlı olarak azalmaktadır. Bu durum 12 saat sonunda numunenin erimeye karşı direncinin artığını gösterir.

Bilindiği gibi naylon 6 lif yapısı itibariyle polimorfik bir kristal özelliğe sahip olup, daha stabil α fazı ile daha az stabil γ fazdan oluşan karışık bir faz içerir [51].

γ faz 170 °C ye kadar stabil olup sonrasında daha stabil olan α fazına dönüşür [21].
180 °C de yapılan işlem sayesinde γ faz gözlenmez. Şekil 3.26'da yapılan modelleme naylon 6'nın kristal yapısının bozulduğu ve amorflaşmanın gerçekleştiğini gösterir.



Şekil 3.26. Naylon 6 polimeri ile % 3 $CuCl_2$ etkileşimi [63]



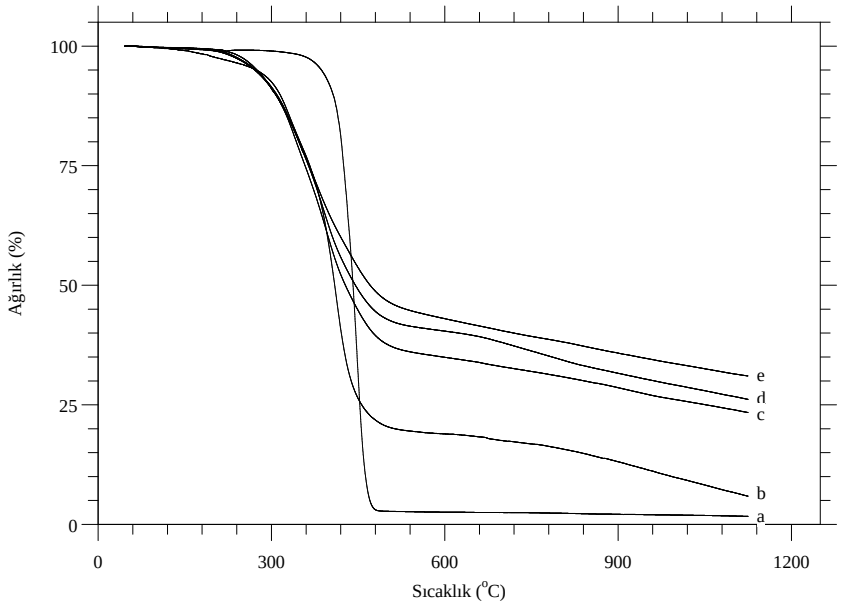
Şekil 3.27. Stabilizasyon numunelerin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen amorf ve kristal yapı oranları

Tablo 3.12'de gösterilen DSC verileri 12 saatlik ısıl işlem sonunda naylon 6'nın erime noktasının 219 °C'den 196.4 °C'ye düştüğünü gösterir. DSC verilerinden kristallik oranı da denklem 3.2 ile hesaplanabilmektedir. Naylon 6 için % 100 kristalin değeri 190 J/g'dır [50].

Şekil 3.27'de kristallik değeri stabilizasyon süresine bağlı olarak azalmıştır. Stabilizasyon süresine bağlı olarak amorflaşma artmıştır.

3.2.7. TGA Analizi

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

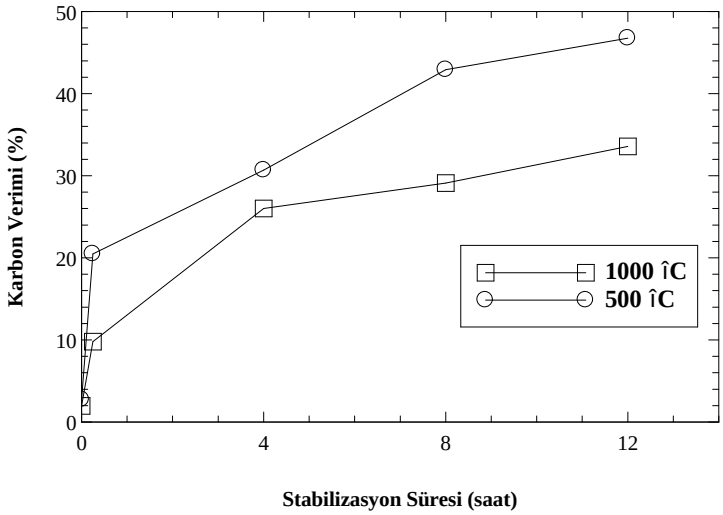


Şekil 3.28. Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen TGA termogramları (a): ham PA6; (b) 180 ºC 15 dk; (c) 180 ºC 4 saat; (d) 180 ºC 8 saat; (e) 180 ºC 12 saat

Şekil 3.28 (a)'da ham naylon 6'nın 50 ºC ile 300 ºC arasındaki sıcaklıkta stabil olduğu ve kütle kaybının yaşanmadığı görülmüştür. Bu noktadan itibaren yaklaşık 480 °C ye kadar hızlı bir parçalanma oranı gözlenir. 1000 °C ye ulaştığında toplam kütle kaybı % 98 olurken karbon verimi % 2'dir. Termogramda 110 ºC de numuneler tarafından absorbe edilen nem kaybolurken, 300 ºC ile 480 ºC arasındaki bölgede hızlı kütle kaybı gözlenir. Bunun nedeni naylon 6'nın bozunma reaksiyonlarında bakırın katalitik etkisidir. Ham naylon 6'nın kütle kaybı daha dar bir alanda gerçekleşirken, termal olarak stabil olmuş numunelerin daha geniş bir sıcaklık aralığında kütle kaybına uğradığı gözlenir. Tablo 3.13'te stabilizasyon numunelerinin 500 °C ve 1000 °C deki karbon verimlerine ait değerler verilmiştir.

Tablo 3.13. Stabilizasyon numunelerinin TGA analizi sonucu elde karbon verimi değerleri (%)

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



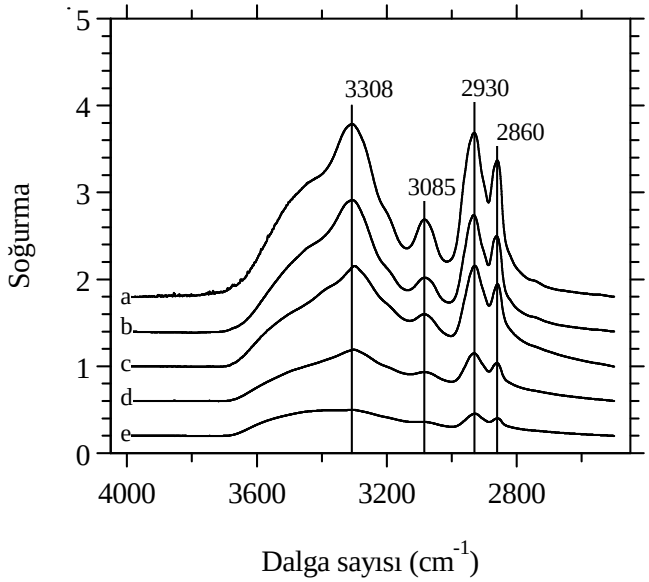
Şekil 3.29. Stabilizasyon numunelerin 500 ºC ve 1000 ºC'deki karbon verimleri

Şekil 3.29'da ham ve stabilize olmuş numunelerin 500 °C ve 1000 °C deki karbon verimleri karşılaştırıldığında 180 °C de 12 saat ışıl işleme tabi tutulmuş numunenin en iyi karbon verimine sahip olduğu gözlenir. 500 °C de karbon verimi % 46.76 iken, 1000 °C'de karbon verimi yaklaşık % 33.6 ile ham numuneye göre en yüksek değerdedir.
Bu sonuçlar gösteriyor ki; bakır klorür muamelesi etkili bir stabilizasyon sağlayarak kütle kayıplarını azaltır ve karbon verimini yükseltir. Bunun nedeni bakır iyonları sayesinde oluşan moleküller arası çapraz bağlanma reaksiyonlarıdır.

3.2.8. FT-IR Analizi

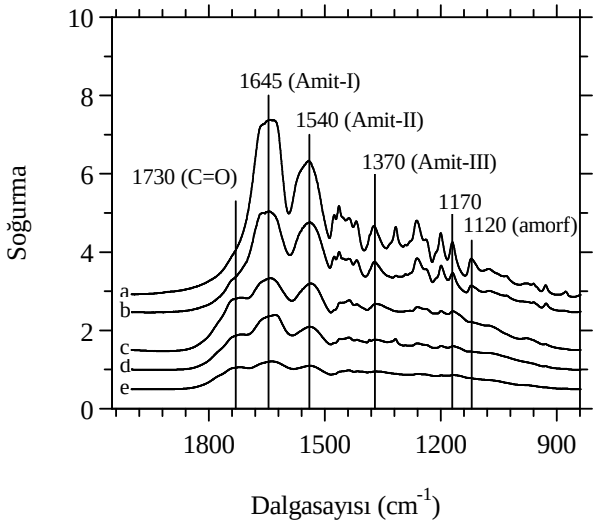
FTIR analizi ham numune ve kimyasal işlemden sonra ısıl işlem görmüş numunelerin spektroskopik değişimleri, soğurma şiddetleri incelenmiştir.

3308 cm^{-1} piki hidrojen bağlı N-H gerilmesidir, Şekil 3.30'da 12 saatin sonunda tamamıyla kaybolduğu gözlenir. Naylon 6 polimeri hidrojen bağlı amid gruplarına sahip olduğundan hidrojen bağlarının varlığının bir kanıtıdır. 3085 cm^{-1} piki amid katlı tona aittir, oda tamamen kaybolmuştur. 2930 cm^{-1} piki asitmetrik CH_2 gerilmesine karşılık gelir, bu pikin de şiddetinin azaldığı gözlenir. 2860 cm^{-1} piki simetrik CH_2 gerilmesine aittir, yine stabilizasyon süresine bağlı olarak şiddetinde azalma gözlenmiştir.



Şekil 3.30. Stabilizasyon numunelerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişen IR spektrumları 4000-2600 cm^{-1} arasındaki IR spektrumları (a) PA 6 ham; (b) 180 °C 15 dk; (c) 180 °C 4 saat; (d) 180 °C 8 saat; (e) 180 °C 12 saat.

Şekil 3.31'deki parmak izi bölgesine baktığımızda 1730 cm^{-1} dalga boyunda sürenin artmasıyla birlikte bir pik ortaya çıkmıştır, bunun nedeni oksidasyon işlemi ile yapıya oksijenin katılmış olmasıdır. 1645 cm^{-1} piki amit I, karbonil gerilmesi (C=O) olarak adlandırılır. Bu gerilmenin şiddeti süreye bağlı olarak azalmıştır.

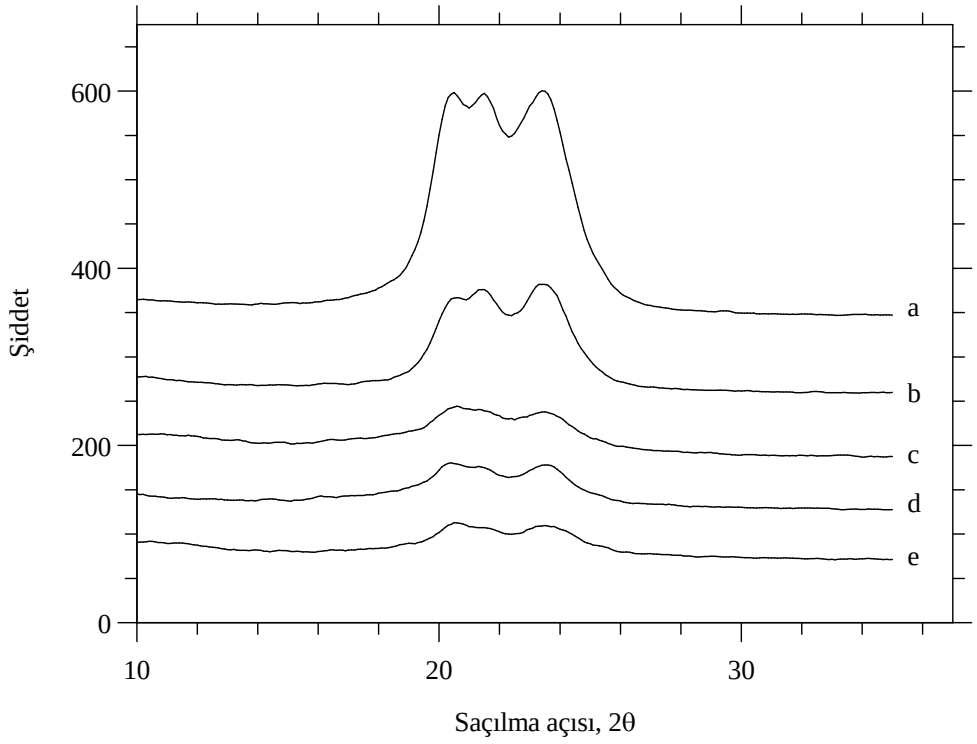


Şekil 3.31. Stabilizasyon numunelerinin 2000-850 cm^{-1} arasındaki IR spektrumları (a) PA 6 ham; (b) 180 °C 15 dk; (c) 180 °C 4 saat; (d) 180 °C 8 saat; (e) 180 °C 12 saat.

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

3.2.9. X-RD Analizi

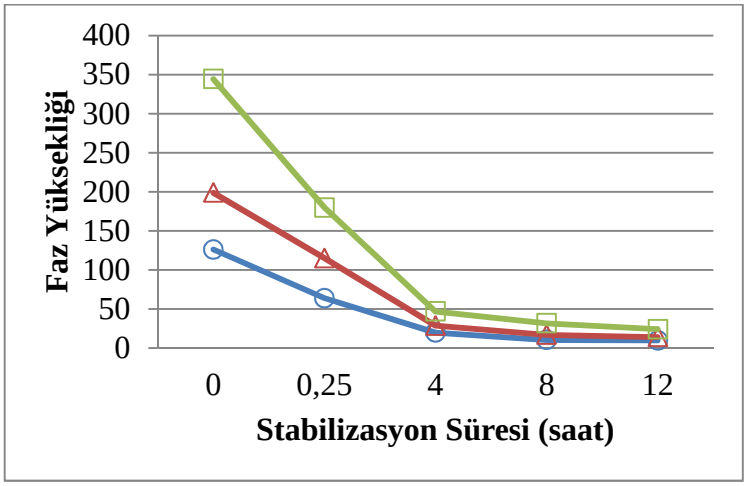
XRD tekniği ile ham ve kimyasal işlem sonrası ısıl işleme tabi tutulan numunelerin kristal yapılarındaki değişim incelenmiştir. Şekil 3.32'de stabilizasyon süresinin bir fonksiyonu olarak α (200), γ (200) ve α (002/200) faz yansımalarına ilişkin pik yüksekliği görülmektedir.



Şekil 3.32. Stabilizasyon numunelerine ait X-ışını difraktogramları (a): ham PA6; (b) 180 ºC 15dak; (c) 180 ºC 4 saat; (d) 180 ºC 8 saat; (e) 180 ºC 12 saat

Şekil 3.33'ten anlaşıldığı gibi stabilizasyon süresi arttıkça α(200), γ(200) ve α(002/200) faz yükseklikleri azalmaktadır. Bu azalma yine numunenin amorflaşma eğiliminde olduğunu gösterir. 12 saatin sonunda önemli derecede azalma gerçekleşmiş olup,

kristallik yerini amorflaşmaya bırakmıştır. Polimer zincirlerindeki amid gruplarıyla uyumlu bir kompleks oluşturan Cu^{+2} iyonları termal kararlılık sağlamıştır.



Şekil 3.33. Faz yüksekliklerinin stabilizasyon süresine bağlı olarak değişimi (△: α(200) faz yüksekliği, ❍: γ(200) faz yüksekliği, ☐: α(002/200) faz yüksekliği)

Tablo 3.14. % 3 $CuCl_2$ yaş işlem görmüş ve hava ortamında ısıl işlem yapılmış naylon 6 numunelerin faz yükseklikleri

Numune	**α(200) Yüksekliği**	**γ(200) Yüksekliği**	**α(002/202) Yüksekliği**	**ġ(α(200)+ γ(200)+ α(002/202)**	**XRD Stabilizasyon indisi (%)**
PA6 ham	126.1	72.9	145.3	344.3	-
180 ºC 15 dk	63.8	51.3	64.7	179.8	47.78
180 ºC 4 saat	19.8	8.8	18.3	46.9	86.38
180 ºC 8 saat	10.5	6.5	14.7	31.7	90.79
180 ºC 12 saat	9.7	4.5	10	24.2	92.97

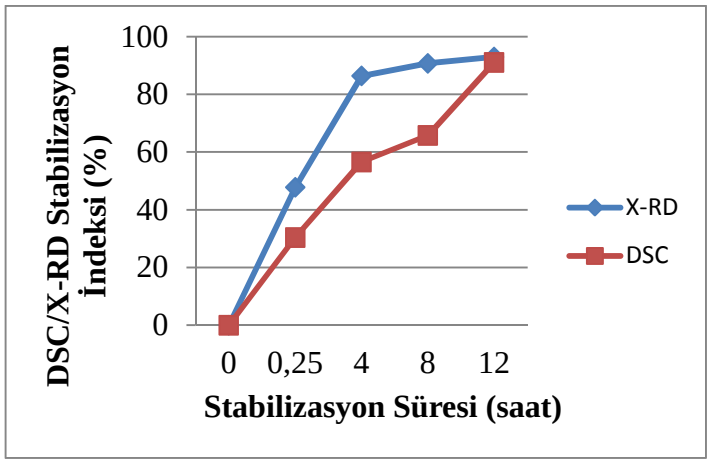
Tablo 3.14'deki X-RD verilerinden hareketle X-RD dönüşüm indeksi Denklem 3.4 ile hesaplanabilmektedir.(64)

$$\text{X-RD stabilizasyon indeksi}\,(\%) = \frac{\Sigma I_o - \Sigma I}{\Sigma I_o} x100 \qquad (3.4)$$

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

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

Bu denklemden hesaplanan değerlere göre X-RD dönüşüm indeksi stabilizasyon süresine bağlı olarak artış göstermektedir (Şekil 3.34). 12 saatlik stabilizasyon sonucu X-RD indeksi % 92.3' e ulaşmıştır.

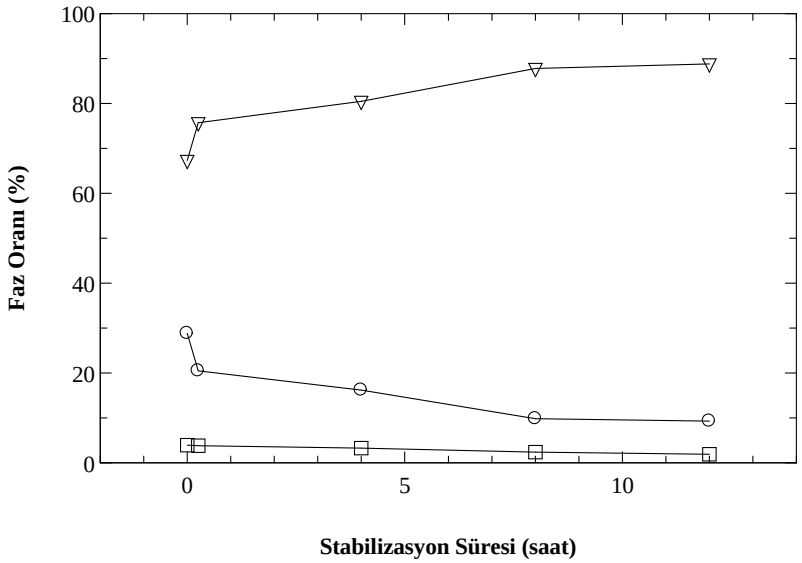


Şekil 3.34. DSC/X-RD stabilizasyon dönüşüm indeksi

Tablo 3.15. Stabilizasyon numunelerinin faz oranları

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

Stabilizasyon süresine bağlı olarak yapıdaki α-faz, γ-faz ve amorf faz oranları % olarak Tablo 3.15'te verilmiştir. Stabilizasyon süresi arttıkça α-faz ve γ-faz oranı azalırken, amorf faz oranı artmaktadır. Şekil 3.35'te gösterilen grafikte yine amorf yapının varlığı görülmektedir.

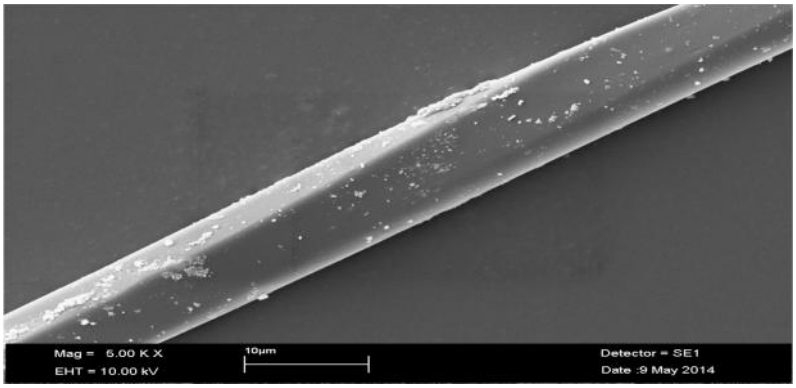


Şekil 3.35. Stabilizasyon numunelerinin faz oranlarının stabilizasyon süresine bağlı olarak değişimi (▽: Amorf faz oranı, ❑: γ-faz oranı, ❍: α-faz oranı)

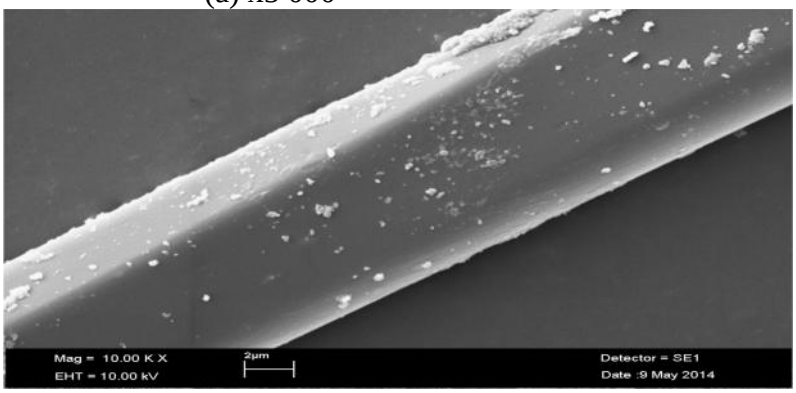
3.2.10. SEM Çalışması

%3 $CuCl_2$ kimyasal işlem görmüş ve hava ortamında 180 °C'de 12 saat ısıl işlem yapılmış naylon 6 numunesinin SEM çalışması yapılmış ve Şekil 3.36'da bu çalışmaya ait görüntüler verilmiştir.

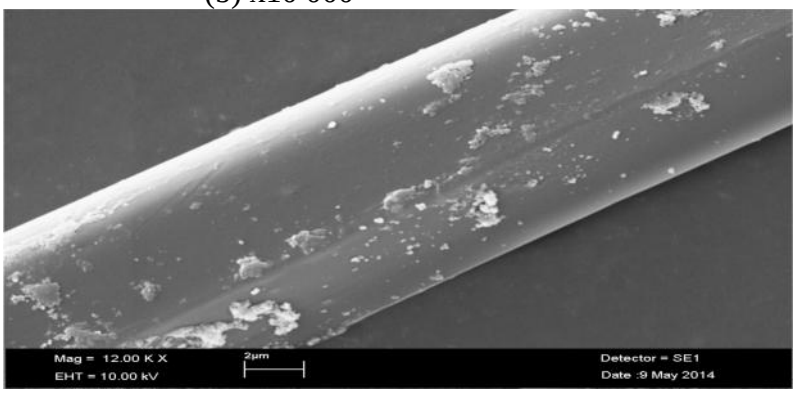
Numuneler 5000, 10000 ve 12000 büyütme yapılarak inceleme yapılmıştır. Numune yüzeyinde Cu^{+2} kimyasal kalıntıların varlığı görülmektedir. Polimere nüfuz eden Cu^{+2} iyonlarının bir kısmı da yüzeyde kalmıştır. Kimyasal işlemin ardından durulama yapılmadığından böyle bir görüntünün oluştuğu ve durulama işleminin lif yüzeyinde kalan Cu^{+2} iyonlarını uzaklaştırabileceği düşünülmektedir. Şekil 3.36'da lif kesitinin elips benzeri bir yapıda olduğu görülmektedir. Kimyasal işlem ve ısıl işlem sırasında uygulanan gerginlik nedeniyle elips şeklini aldığı düşünülmektedir.



(a) x5 000



(b) x10 000



(c) x12 000

Şekil 3.36. % 3 $CuCl_2$ kimyasal işlem görmüş ve hava ortamında 180 °C'de 12 saat ısıl işlem yapılmış naylon 6 numunesinin; (a) x5000, (b) x10000, (c) x12000 büyütme ile alınmış SEM görüntüleri.

3.3. Karbonizasyon İşlemleri

3.3.1. Karbonizasyon İşlemi Öncesi Çalışmalar

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

Numunenin bu haliyle karbonizasyonun yapılması için öncelikle 110 °C de 20 saat kurutulmuştur. Su buharının karbonizasyon aşamasında sorun yaratmaması için bu kurutma işlemi yapılmıştır [68].

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

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

- ✓ 0 dk,
- ✓ 2 saat,
- ✓ 4 saat,

Değişen sürelerde azot ortamda 1ºC/dk hızla piroliz edilmiştir. Numunelerin iplik numarası, lif çapı, mukavemet, yoğunluk testleri ve 250 °C'de 4 saatlik numunenin DSC testi yapılmıştır. 250 °C'de azot ortamda farklı sürelerde piroliz edilmiş numunelere ait iplik numara ve lif çapı değerleri Tablo 3.16'da verilmiştir.

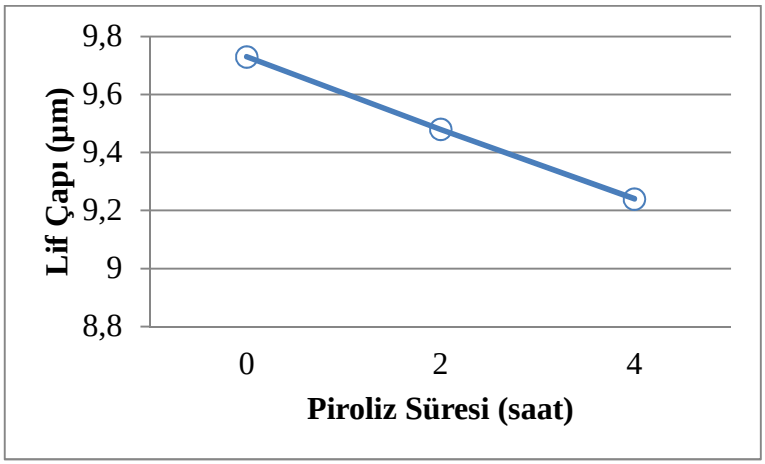
Tablo 3.16. 250 °C'de azot ortamda farklı sürelerde yapılan piroliz sonrası numunenin iplik numara, lif çapı değişimi

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



Şekil 3.37. 250 °C'de azot ortamda farklı sürelerde yapılan piroliz sonrası numunenin iplik numara değişimi

Şekil 3.37 ve 3.38'de 180 ºC'de 12 saatlik stabilizasyon sonrası 250 ºC'de azot ortamda piroliz işlemine tabi tutulan numunenin, piroliz süresinin artmasına bağlı olarak iplik numara değişimi ve lif çap değişimi görülmektedir. Sürenin artmasıyla iplik numarası ve lif çapı azalmıştır. Her bir piroliz numunesinin lif çapı ölçümleri bölüm sonunda verilmiştir.



Şekil 3.38. 250 °C'de azot ortamda farklı sürelerde yapılan piroliz sonrası numunenin lif çapı değişimi

250 °C'de azot ortamda farklı sürelerde yapılan piroliz sonrası numunelerin yoğunluklularının belirlenmesinde Şekil 3.14'teki birinci yoğunluk kalibrasyon grafiği kullanılmış ve Tablo 3.17'de numunelerin ve bilyelerin yükseklik ve yoğunlukları verilmiştir.

Tablo 3.17. Referans bilyeleri ve 250 °C 4 saatlik numunenin yükseklik ve yoğunlukları

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

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

250 °C'de 2 saat ve 0 saat işlem görmüş numunenin yoğunluğunu belirlemek için Şekil 3.15'teki yoğunluk kalibrasyon grafiği kullanılmış ve Tablo 3.18'de bilye ve numune yüksekliklerine ait veriler verilmiştir.

Tablo 3.18. Referans bilyelerinin yüksekliği,yoğunluğu, 250 °C'de azot ortamda 0 saat, 2 saat ve 4 saat piroliz olmuş numunlerin yükseklikleri

Numara	Referans Yüksekliği (cm)	Referans Yoğun-luğu (g/cm^3)	250°C 0 saat Numune Yüksekliği (cm)	250°C 2 saat Numune Yüksekliği (cm)
1	44.8	1.24	11	31.4
2	38.1	1.26	17.8	33
3	32.6	1.28	25	33
4	26.5	1.30	29.7	35.2
5	20.0	1.32	36	42.2
6	13.3	1.34		

Yükseklikleri belirlenmiş numunelerin yoğunluk değerleri Tablo 3.19'da gösterildiği gibi 250 °C'de 0 saatlik numunenin yoğunluğu 1.3033± 0.0315 g/cm^3 iken, 250 °C'de 2 saatlik numunenin yoğunluğu 1.2678± 0.0137 g/cm^3 olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.19. 250 °C'de azot ortamda 0 saat, 2 saat ve 4 saat piroliz olmuş numunelerin yoğunlukları

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

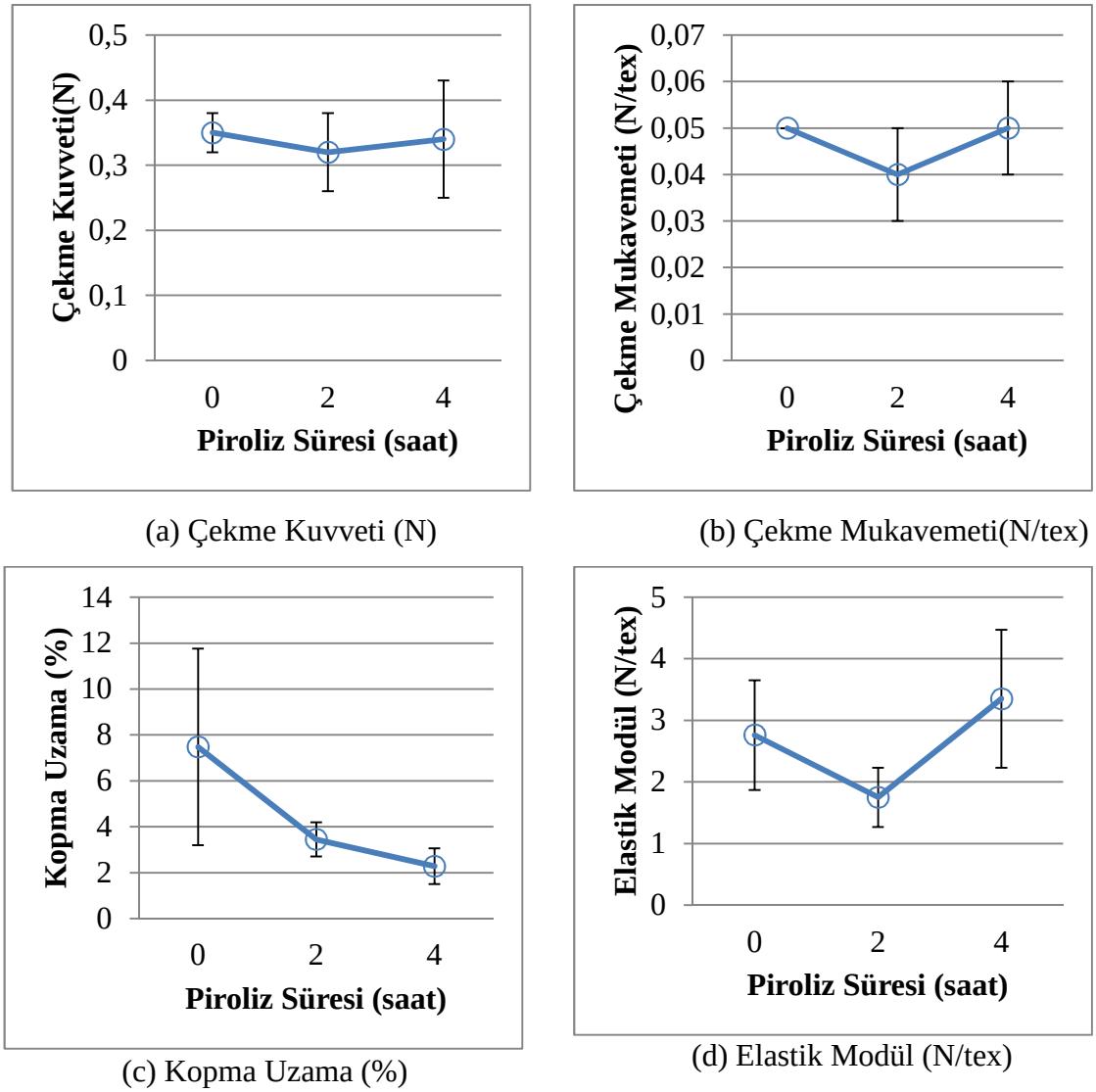


Şekil 3.39. 250 °C'de azot ortamda piroliz süresine bağlı olarak yoğunluk değişimi

Şekil 3.39'da görüldüğü gibi en yüksek yoğunluk 250 °C'de 4 saat piroliz olmuş numunede gözlenmiştir. Yoğunluğun yüksek olması kararlı bir yapının varlığını gösterir. 250 °C'de azot ortamda farklı sürelerde yapılan piroliz sonrası numunelerin mekanik özelliklerini belirlemek için mukavemet testleri yapılmış ve Tablo 3.20'deki veriler elde edilmiştir.

Tablo 3.20. 250 °C'de azot ortamda farklı sürelerde yapılan piroliz sonrası numunenin mukavemet testi sonucu elde edilen veriler

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



(a) Çekme Kuvveti (N)

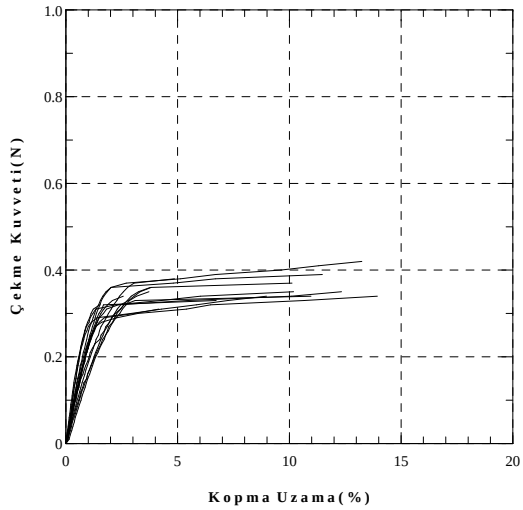
(b) Çekme Mukavemeti(N/tex)

(c) Kopma Uzama (%)

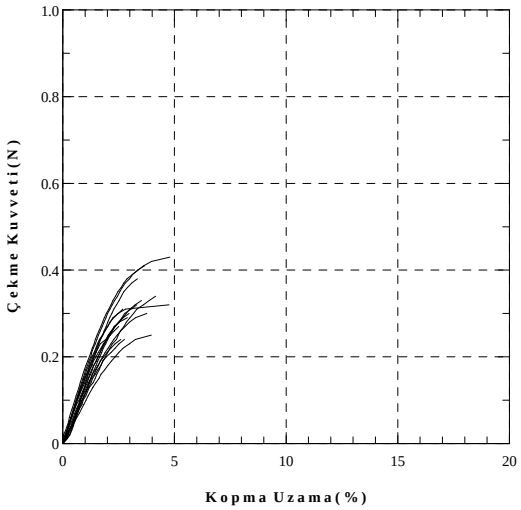
(d) Elastik Modül (N/tex)

Şekil 3.40. 250 ºC'de farklı sürelerde piroliz olmuş numunelerinin mukavemet verilerinin değişim grafiği

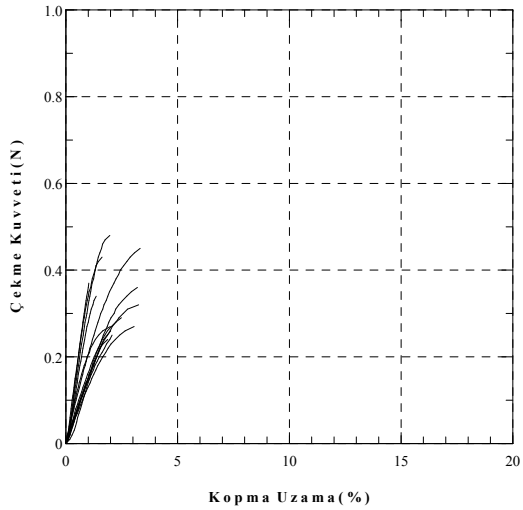
Şekil 3.40'da yer alan grafiklerde 250 ºC 4 saat işlem gören numune çekme kuvveti ve mukavemeti diğer numunelerle yaklaşık değerdedir. Fakat kopma uzaması diğer numunelerden düşük ve elastik modülü diğer numunelerden yüksektir. Bunun nedeni olarak bu sıcaklıkta işlem gören numunede piroliz süresinin artmasıyla molekül içi bağ (intramoleküler bağ) oluşumu ve reaksiyonların varlığı düşünülmektedir. Şekil 3.41'de kuvvet-uzama grafikleri verilen azot ortamda 250 °C farklı sürelerde piroliz olmuş numunelerinin kopma uzamasında önemli değişimler mevcuttur.



(a) 250C-0 dk



(b) 250C-2H

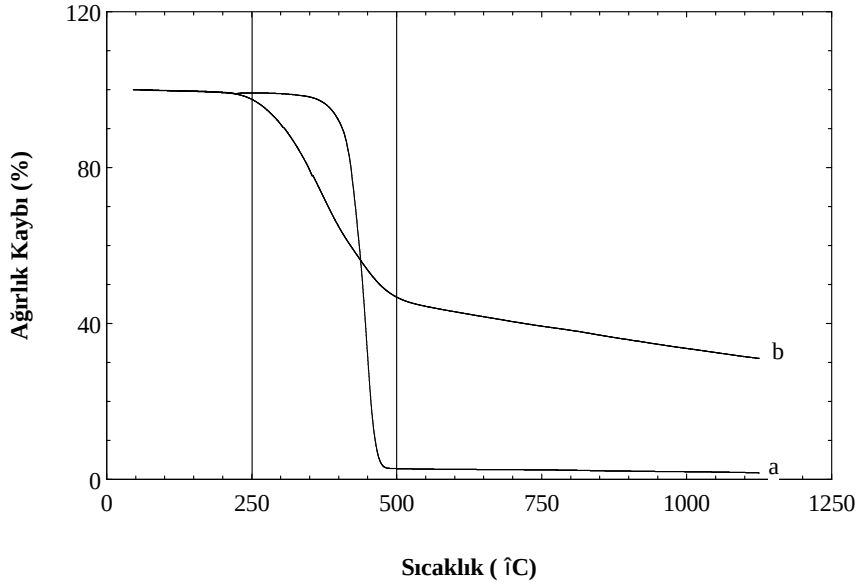


(c) 250C-4H

Şekil 3.41. 250 °C'de azot ortamda farklı sürelerde yapılan piroliz sonrası numunelerin kuvvet-uzama grafikleri

Bu sonuçlardan yola çıkarak piroliz numuneleri arasından 250 °C'de 4 saat olan numune seçilmiştir. Nedeni elastik modülünün yüksek, kopma uzamasının düşük olması, yoğunluğunun yüksek olmasıdır.

İkinci aşama: Seçilen piroliz numunesi ile 500 °C sıcaklığa çıkılmıştır. 500 °C'de azot ortamda 2 ºC/dk hızla farklı sürelerde yapılan ısıl işlemin çapraz bağlanma, moleküller arası bağlanma (intermoleküler) reaksiyonları için çok önemli olduğu düşünülmektedir. 250 °C ile 500 °C arasında ısıl işlem görecek olan numuneye hassas davranmak gereklidir. Buna TGA verilerinden karar verilmiştir.



Şekil 3.42. TGA termogramında kütle kayıplarının fazla olduğu 250-500 °C arasındaki kritik nokta;(a) ham PA 6, (b) 180 °C-12 saat

Şekil 3.42'deki TGA termogramında 250 °C ile 500 °C arasında maximum kütle kaybı yaşandığı için burada numuneye hassas davranılmıştır. Isıtma hızı çok yüksek tutulmamıştır. 500 °C'de

✓0 dk

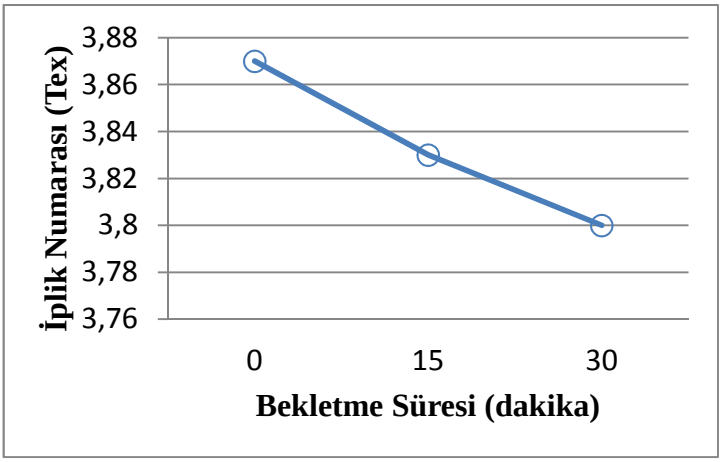
✓15 dk

✓30 dk

sürelerinde azot ortamda ısıl işlem yapılmıştır. Burada amaç bekletme süresinin etkisini incelemektir. Numunelerin iplik numarası, mukavemeti, yoğunluğu testleri ile 500 °C'de 15 dakikalık numunenin DSC testi yapılmıştır. Azot ortamda 500 °C'de 0 dk, 15 dk ve 30 dk ısıl işlem görmüş numunelerin iplik numara ve yoğunluk değerlerine ait veriler Tablo 3.21'de verilmiştir.

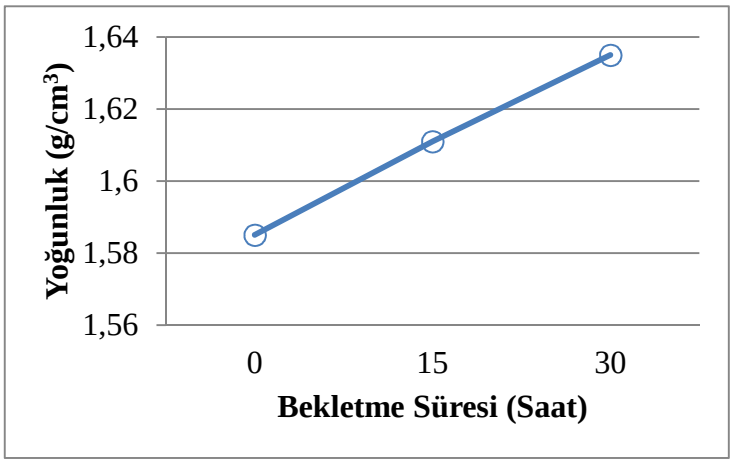
Tablo 3.21. Azot ortamda 500 °C'de 0 dk, 15 dk ve 30 dk ısıl işlem görmüş numunelerin uzunluk,kütle,iplik numarası ve yoğunluk değerleri

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



Şekil 3.43. Azot ortamda 500°C'de bekletme süresine bağlı olarak iplik numara değişimi

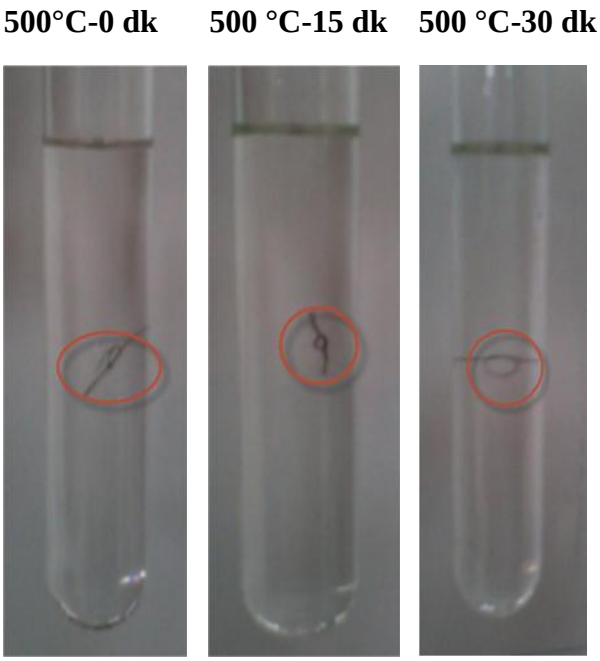
Azot ortamda 500 °C'de farklı sürelerde bekletilen numunelerin iplik numarası sürenin artmasıyla azalma göstermiştir (Şekil 3.43). Bekletme süresinin kütle kaybını artırdığı düşünülmektedir. Fakat bu azalma 250-500 °C arasında gerçekleşen kütle kaybına oranla daha azdır. Çünkü karbon olmayan elementlerin oranı da 500 °C'ye ulaştığında azalmıştır.



Şekil. 3.44. Azot ortamda 500 °C de farklı bekletme sürelerine bağlı yoğunluk değişimi

Şekil 3.45'te yoğunluk ölçüm resimleri bulunan 500 °C de 0 dk, 15 dk ve 30 dk bekletme süresiyle karbonizasyonu yapılan numunelerin Şekil 3.44'teki grafikte yoğunluk değişimi görülmektedir. Sürenin artmasıyla yoğunluk artmıştır. Yapıdaki karbon oranın artması bunun nedeni olarak düşünülmektedir. Azot ortamda 500 °C

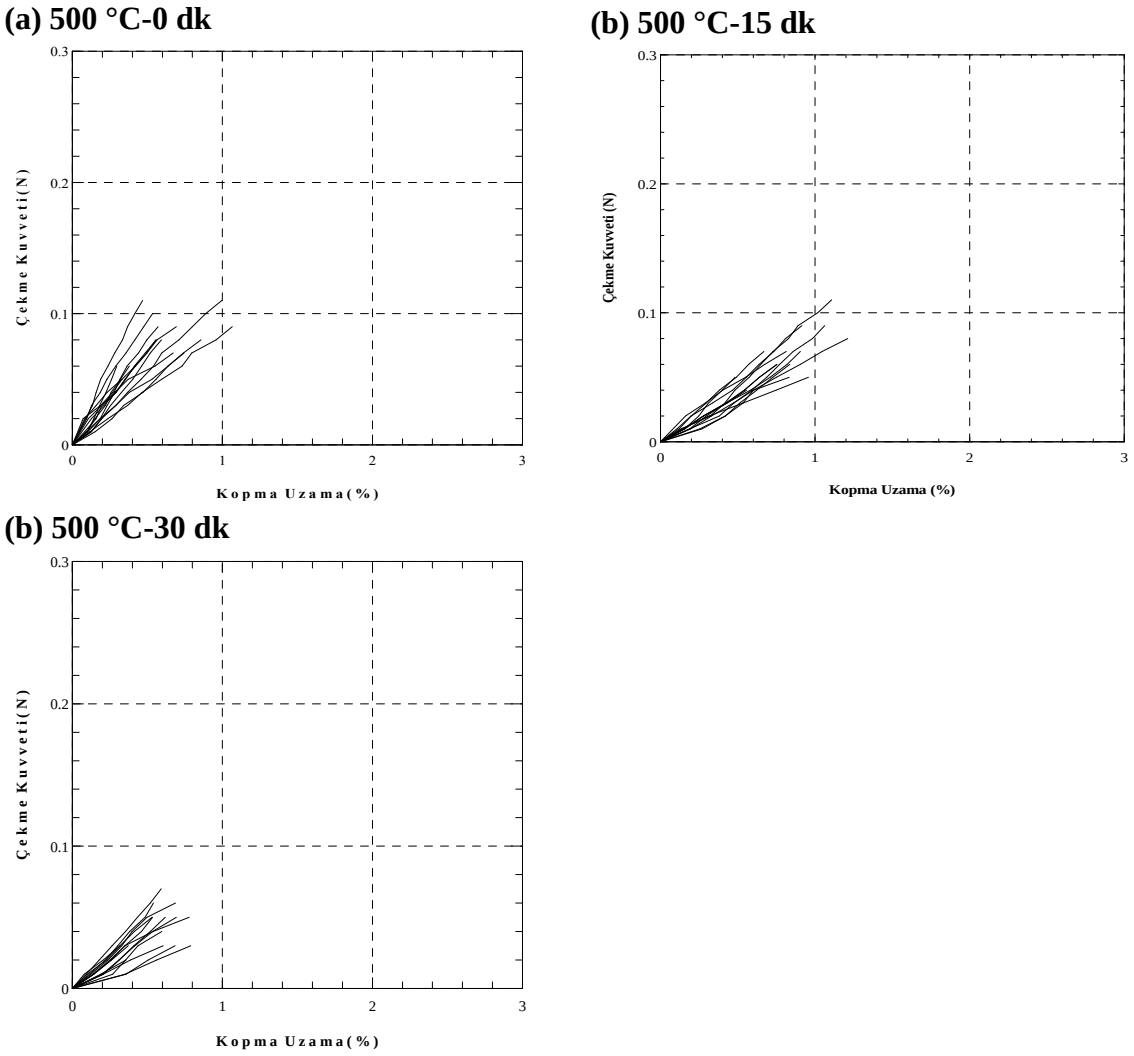
farklı bekletme sürelerinde karbonizasyon yapılmış numunelerin mekanik özelliklerini incelemek için mukavemet testleri yapılmış ve Tablo 3.24'te veriler elde edilmiştir.



Şekil 3.45. Azot ortamda 500 °C farklı bekletme sürelerinde karbonizasyon yapılmış numunelerin yoğunluk resimleri

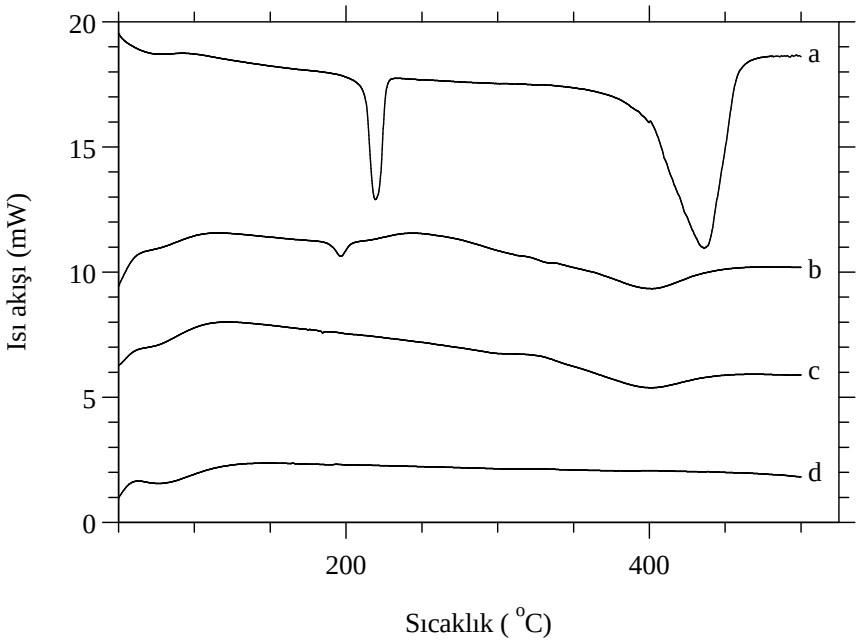
Tablo 3.22. Azot ortamda 500 °C farklı bekletme sürelerinde karbonizasyon yapılmış numunelere mukavemet analizinden elde edilen veriler

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



Şekil 3.46. Azot ortamda 500 °C'de farklı sürelerde yapılmış karbonizasyon sonrası kuvvet-uzama grafikleri

Şekil 3.46'da görülen grafiklerde sürenin artması ile mukavemet ve kopma uzama azalmaktadır.



Şekil 3.47. DSC termogramları. (a) naylon 6 ham numune; (b) 180 °C 12 saat ısıl işlem (hava ortamında); (c) 250 °C 4 saat ısıl işlem (azot gazı ortamında); (d) 500 °C 15 dakika ısıl işlem (azot gazı ortamında).

Şekil 3.47'de DSC termogramında 180 °C de 12 saat stabilizasyonla birlikte erime pikinin küçüldüğü, bozunma pikinin azaldığı ve yayvanlaştığını söylemiştik. 250 °C'de azot ortamda yapılan piroliz sonrası erime piki tamamen kaybolmuş, yine bozunma piki azalarak daha da yayvan hale gelmiştir. 500 °C deki ısıl işlem sonunda ise bozunma piki tamamen ortadan kaybolmuştur. Bu durum numuneyi daha yüksek sıcaklıklarda muamele etme imkanı verir. Bu sıcaklıktan sonra numune daha yüksek sıcaklıklarda bozunmadan kalabilmektedir. 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C'de yapılan karbonizasyon işlemleri de bunu kanıtlamaktadır. Azot ortamda 500 °C'de farklı sürelerde yapılmış karbonizasyon numunelerine ait bazı özellikler incelenmiştir. Bu aşamadan sonra karbonizasyon sıcaklık değişimine bağlı değişimler incelenecektir.

3.3.2. Karbonizasyon Çalışması

Ön işlemlerin ardından karbonizasyon aşamasına geçilmiştir. Karbonizasyon aşamasında 500 ºC de 15 dk azot ortamda karbonlaştırılmış numune sırayla 600, 700, 800, 900 ve 1000 ºC'ye çıkarılıp 15'er dk bekletme süresinde ısıl işlem görmüştür. 500 ºC'den sonra üçüncü rampa olarak öngörülen sıcaklığın artırılması sırasında 5 ºC/dk hızı ve 200 mL/dk gaz akışı parametreleriyle karbonizasyon işlemi gerçekleşmiştir. Sıcaklık

oranının belirlenmesinde TGA verileri etkili olmuştur. 500 ºC'den sonra kütle kayıp oranının az olması, sıcaklık artışının en az 5 ºC/dk hızla gerçekleşebileceğini gösterir.

PAN lifleri üzerinde yapılan bir çalışmada karbonizasyon ısıtma hızının germe mukavemeti ve young modülü gibi mekanik özellikleri etkilediği bildirildi [60]. Karbonizasyonda çok yüksek ısıtma hızının karbon lifinde hasarlara yol açtığı, çok düşük ısıtma hızının aşırı oranda azot kaybına neden olduğu bildirilmiştir [67]. Karbonizasyon numunelerin tabi tutulduğu testler:

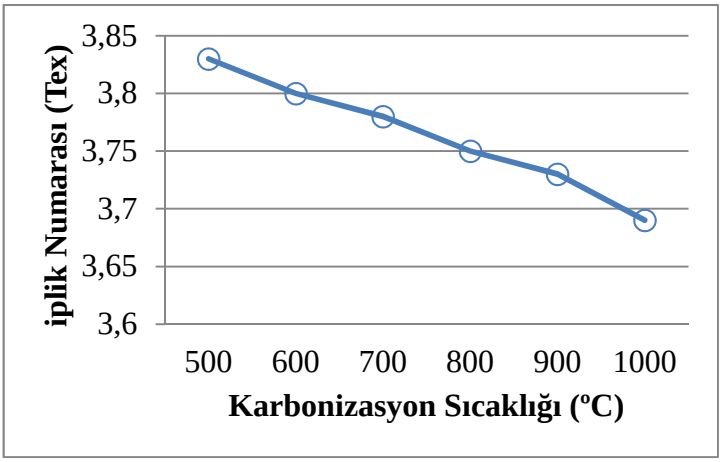
- ✓İplik numara ölçümü
- ✓Lif çapı ölçümü
- ✓Yoğunluk
- ✓Mukavemet
- ✓FT-IR
- ✓X-RD
- ✓Elektriksel İletkenlik
- ✓SEM Analizi

3.3.2.1. İplik Numara Ölçümleri

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

Tablo 3.23. Karbonizasyon numunesinin iplik numara değişimi

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



Şekil 3.48. Karbonizasyon numunelerinin sıcaklığa bağlı olarak iplik numara değişimi

Şekil 3.48'de görüldüğü gibi iplik numarası sıcaklığın artmasıyla azalma göstermiştir. Bunun nedeni yapıda halen mevcut olan bazı uçucu gazların uzaklaşmasına bağlı olarak kütle kaybının yaşanmasıdır. Gerçekleşen bazı reaksiyonlarla özellikle hidrojen ve oksijen içerikli bileşiklerin (CO, CO_2, H_2, H_2O) yapıdan ayrılmasıdır. 1000 ºC'deki numunenin iplik numarası 3,69 tex'e kadar düşmüştür. Karbon verimi ise 500 °C'de % 44.7 iken 1000 °C'de verim % 43.1'e düşmüştür. Bu durum yine 500 ile 1000 °C arasında kütle kaybının daha az olduğunu göstermektedir.

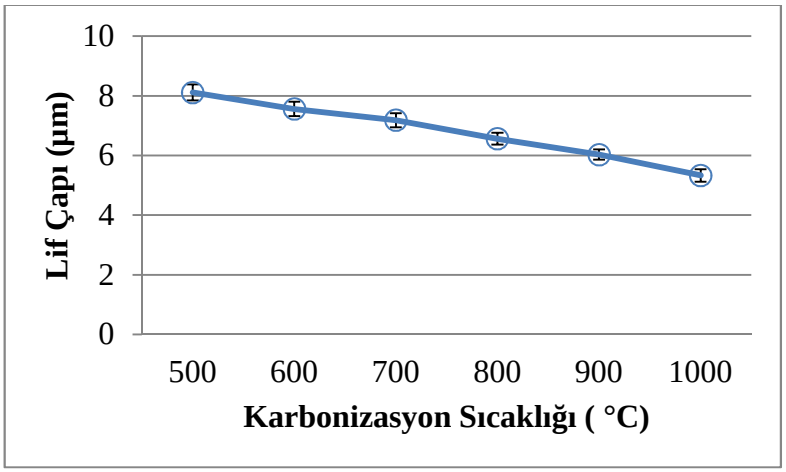
3.3.2.2. Lif Çapı Ölçümleri

Farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu yapılan stabilize naylon 6 numunelerinin lif çapları ölçülmüş ve Tablo 3.24'teki değerler elde edilmiştir. Her bir numuneye ait lif çapı ölçümleri ayrıntılı olarak tez sonunda ekler kısmında verilmiştir.

Tablo 3.24. Karbonizasyon numunelerinin lif çapı değerleri

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

Şekil 3.49'da görüldüğü gibi karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla lif kalınlığı azalmaktadır. Bunun nedeni yapıdan su buharı ve bazı uçucu gazların ayrılması sonucu yaşanan kütle kaybıdır. Ham numunenin lif kalınlığı 10,91µm iken, 1000 °C'deki numunenin lif kalınlığı 5,33 µm'ye kadar düşmüştür. Lif kalınlığında yaklaşık % 51 kayıp mevcuttur. Her bir numuneye ait lif çapı verileri tez sonunda ekler kısmında verilmiştir.



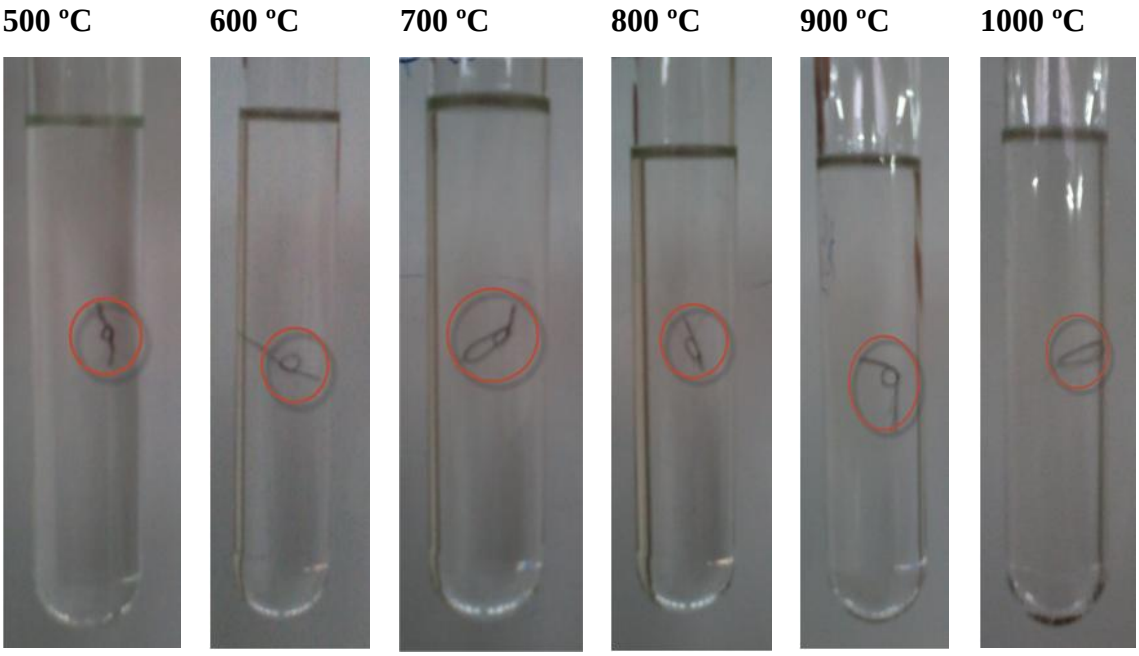
Şekil 3.49. Karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak lif çapının değişimi

3.3.2.3. Yoğunluk Deneyleri

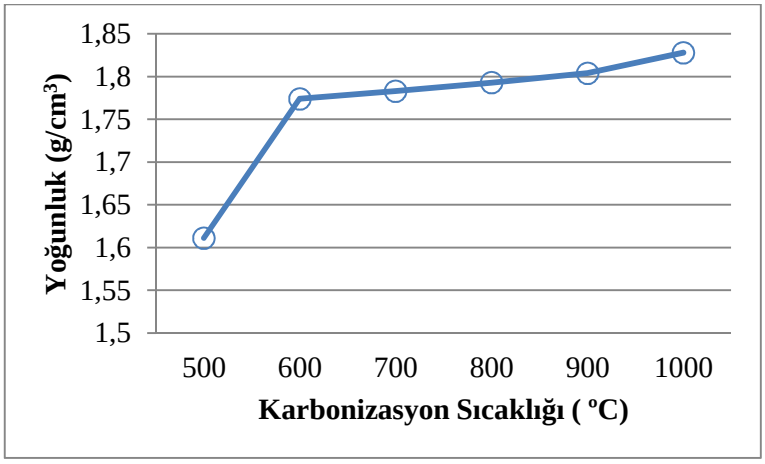
Karbonizasyon numunelerinin yoğunlukları belirlenirken yoğunluk tüplerinden faydalanılmıştır. Bunun nedeni karbonizasyon numunelerinin renklerinin birbirine benzemesi ve büküm vermenin zor olmasıdır. 10 cm yükseklikte ve çapı 14 mm olan tüplerde hazırlanan yoğunluk çözeltileri kullanılmıştır. Yoğunluk sıvısı olarak perklor ve etilen-dibromür kullanılmıştır Yüksek yoğunlukta hazırlanan çözeltilerin yoğunluğunun azaltılması şartıyla her bir numunenin yoğunluğu belirlenmiştir. Ölçüm sırasında numunelerin tüpün orta kısmında asılı kalmasına dikkat edilmiştir. Çünkü numunenin yoğunluğu sıvının yoğunluğuna eşitse ortada bir yerde asılı kalacaktır. Yoğunluğu saptanan numunelerin fotoğrafları Şekil 3.50'de ve belirlenen yoğunluk değerleri Tablo 3.25'te verilmiştir.

Tablo 3.25. Karbonizasyon numunelerinin yoğunluk değerleri

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



Şekil 3.50. Karbonizasyon numunelerinin yoğunluk ölçüm görüntüleri



Şekil 3.51. Karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk değişimi

En yüksek yoğunluk 1000 °C de 15 dk karbonizasyon yapılmış numuneye aittir. Yoğunluğu 1.828 g/cm3'dir. Şekil 3.51'de yoğunluk değerleri karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla artma göstermiştir. Yoğunluğun karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak artmasının nedeni; yapıda karbonlaşmanın artmasıdır.

Karbon liflerinin yoğunluğunun 1.75-2.00 g/cm^3 arasında değiştiği bildirilmiştir [73, 74, 80].

3.3.2.4. Mukavemet Çalışması

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

Tablo 3.26. Karbonizasyon numunelerine ait mukavemet verileri

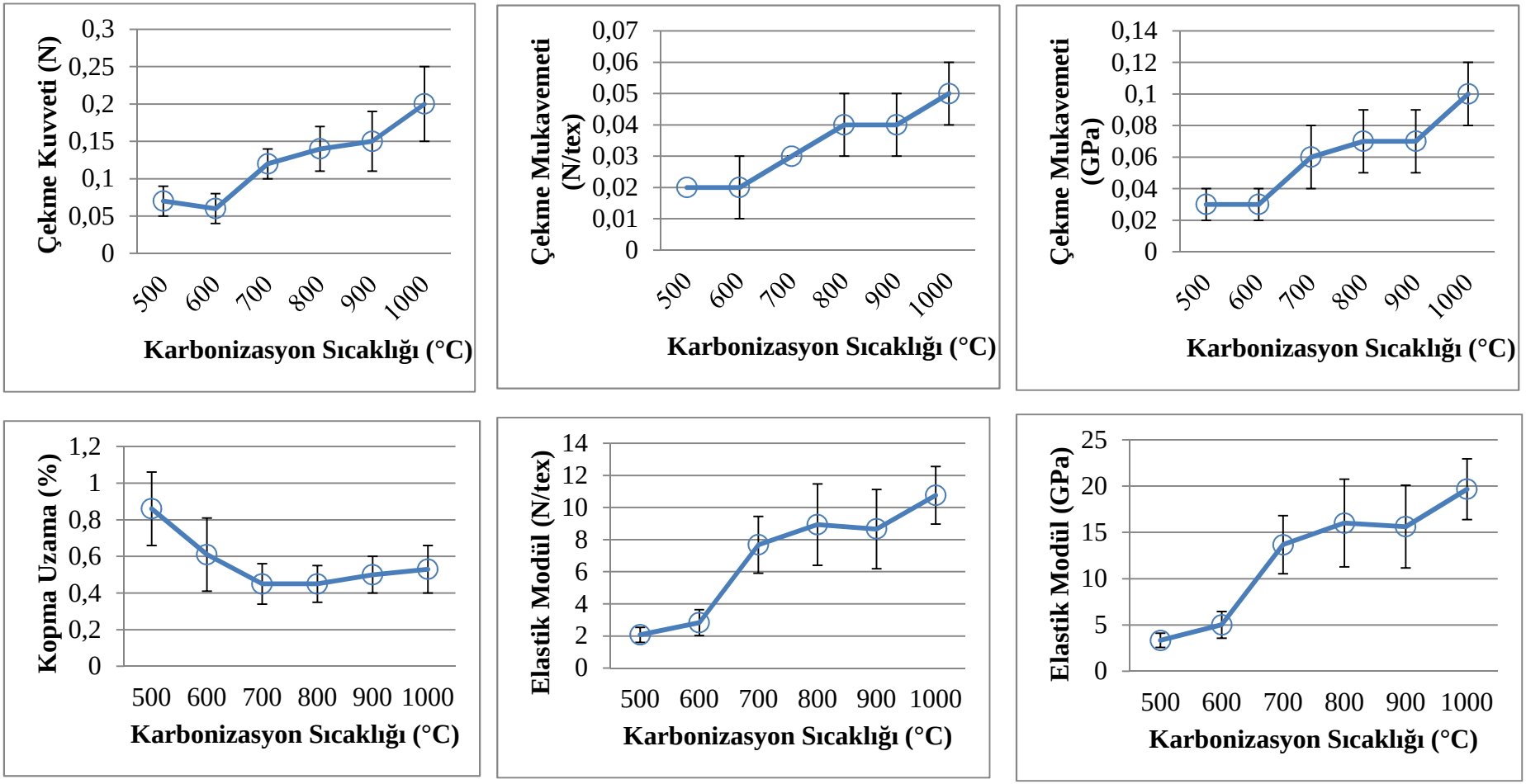
Karbonizasyon sıcaklığı (ºC)	Çekme Kuvveti (N)	Çekme Mukavemeti (N/Tex)	Çekme Mukavemeti (GPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastik Modülü (N/Tex)	Elastik modülü (GPa)
500	0.07±0.02	0.02±0.01	0.03±0.01	0.86±0.20	2.07±0.47	3.34±0.76
600	0.06±0.02	0.02±0.00	0.03±0.01	0.61±0.20	2.83±0.81	5.02±1.44
700	0.12±0.02	0.03±0.01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

Her bir numuneye ait mukavemet verileri tezin sonunda ekler bölümde verilmiştir.

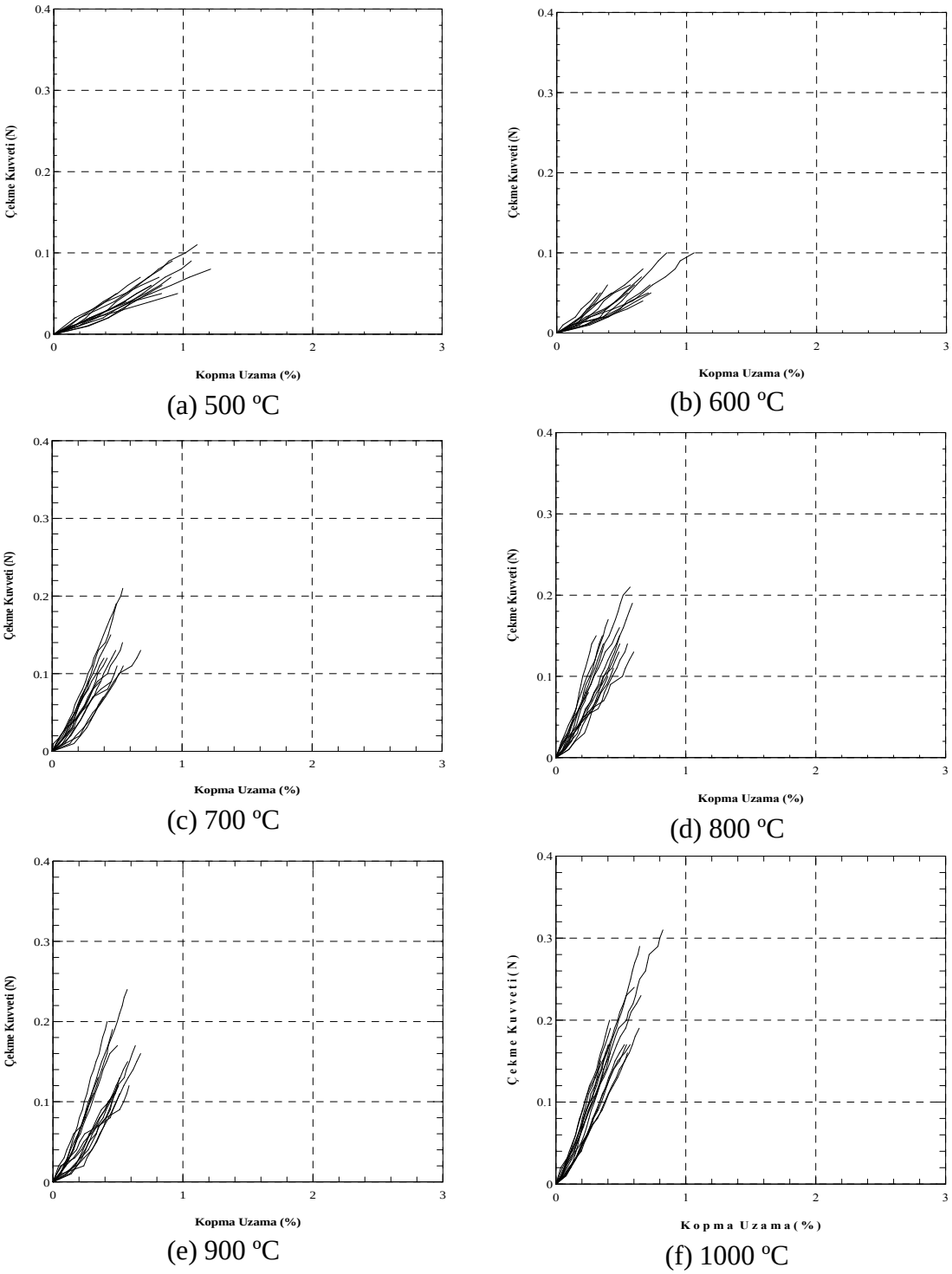
Şekil. 3.52'deki karbonizasyon numunelerinin sıcaklık değişimine bağlı mukavemet değişim grafiklerinde çekme kuvvetinin, çekme mukavemetinin karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla artış gösterdiği, kopma uzamanın ise azaldığı görülmektedir.

Elastik modül değerleri yine artış göstermekte ve sıcaklık 1000 °C'ye ulaştığında ise maksimum olmaktadır. Elastik modüldeki artış yapının halkalı bir yapıya dönüştüğünü ve sıcaklığın artmasıyla elastik modül değerlerinin artacağı düşünülmektedir.

3.53'teki kuvvet-uzama grafiklerinde sıcaklık artışına bağlı olarak kopma uzamanın azaldığı ve mukavemetin arttığı belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 3.52. Karbonizasyon numunelerine mukavemet değişim grafikleri



(a) 500 ºC (b) 600 ºC

(c) 700 ºC (d) 800 ºC

(e) 900 ºC (f) 1000 ºC

Şekil 3.53. Karbonizasyon numunelerine ait kuvvet-uzama grafikleri

Literatürde karbonizasyon sıcaklığının artması, yüzeyler arası boşlukların azalması, mikro yapıdaki oryantasyonun artması elastik modül, elektriksel ve termal iletkenliği

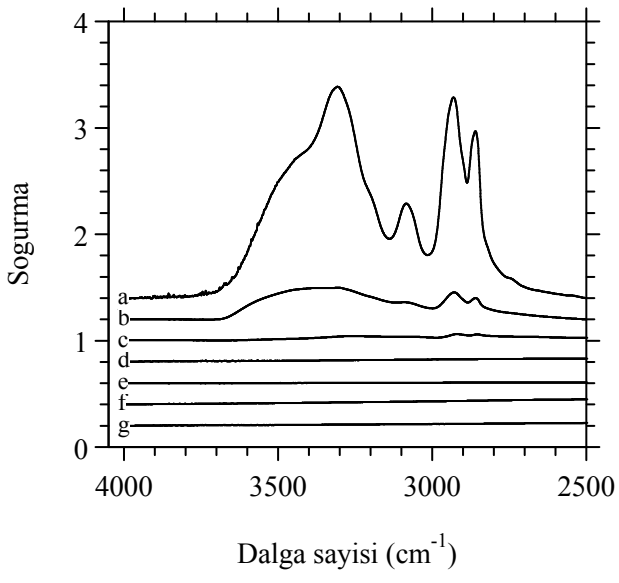
artırır. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında yüksek modüllü lifler elde edildiği bildirilmiştir [72].

Muamele edildikleri sıcaklıklara göre karbon lifleri 3 sınıfa ayrılır; tip I: 2000 °C'de karbonizasyonu yapılan, tip II: 1500 °C'de karbonizasyonu yapılan, tip III: 1000 °C'de karbonizasyonu yapılan lifler [71].

PAN esaslı karbon liflerinde karbonizasyon sıcaklığının yükselmesiyle 1500 °C civarında mukavemet maksimum olur. Sıcaklık daha artarsa modül yükselir fakat gerilme mukavemeti azalır [71].

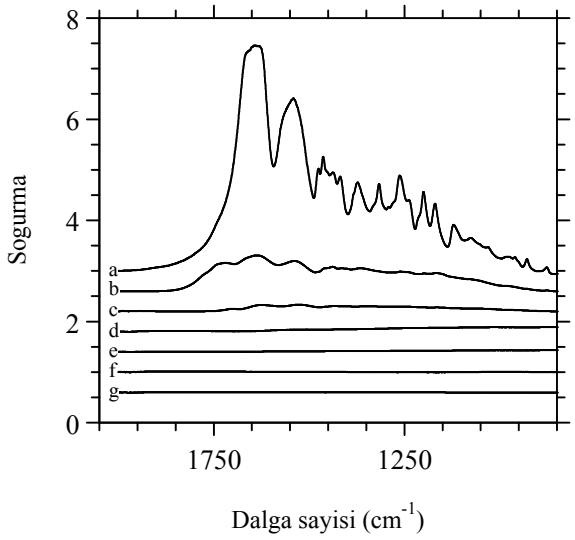
3.3.2.5. FT-IR Çalışması

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



Şekil 3.54. Stabilizasyon işleminden ve karbonizasyon aşamasından sonra elde edilen bazı numunelerin 4000-2600 cm^{-1} arasındaki IR spektrumları (a) PA6 ham; (b)180 °C 12 saat; (c) 250 °C 4 saat; (d) 500 °C 15 dakika; (e) 600 °C 15 dakika; (f) 800 °C 15 dakika; (g) 1000 °C 15 dakika.

IR spektroskopisi termal stabilizasyon ve karbonizasyon işlemleri sırasında meydana gelen kimyasal ve yapısal dönüşümleri kapsamlı olarak incelemek için kullanılmıştır. Şekil 3.54'te yer alan 4000-2600 cm^{-1} arasındaki IR spektrumları incelendiğinde ham numunedeki N-H gerilmesi, amid katlı tonu ve CH_2 simetrik ve asitmerik gerilmelerin şiddeti stabilizasyonla birlikte azalmıştır. Amit (NHCO) grupları arasındaki zincirler arası hidrojen bağları komşu polimer zincirler arasında meydana gelir. 3500 ve 3100 cm^{-1} arasındaki IR bölgesi hidrojen bağlı N-H gerilme titreşimlerine aittir. Amit grubunun karbonil (C=O) oksijen atomuyla bakır iyonlarının kompleksleşmesinden dolayı serbest N-H bantları ortaya çıkar ve bunun neticesi olarak hidrojen bağları etkisini kaybeder. Hidrojen bağlarının yokluğunda ise hidrojen bağlı N-H titreşimlerinin şiddeti ise stabilizasyon sonucu azalma göstermiştir. Aynı zamanda stabilizasyon işlemleri sırasında hidrojen atomlarının polimer zincirlerinden uzaklaşması sonucu C=C bağları oluşmaktadır. Bu durumda simetrik ve asimetrik metilen gruplarının şiddetlerinde azalma görülmüştür. 250 °C 4 saat pirolizle birlikte hidrojen ve oksijen içeren fonksiyonel gruplarının çoğunun polimer yapısından uzaklaşması sonucu olarak N-H ve metilen (CH_2) pik ve gerilmelerin tamamen kaybolduğu görülmektedir. Karbonizasyon işlemiyle birlikte C=C bağlarının oluştuğu, molekül içi halkalaşma reaksiyonlarının gerçekleştiği düşünülmektedir.

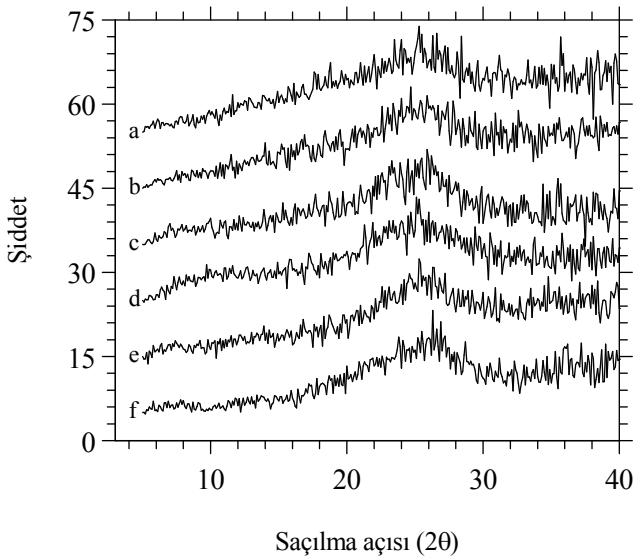


Şekil 3.55. Stabilizasyon işleminden ve karbonizasyon aşamasından sonra elde edilen bazı numunelerin 2000-850 cm^{-1} arasındaki IR spektrumları (a) PA6 ham; (b)180 °C 12 saat; (c) 250 °C 4 saat; (d) 500 °C 15 dakika; (e) 600 °C 15 dakika; (f) 800 °C 15 dakika; (g) 1000 °C 15 dakika.

Parmak izi bölgesinin görüldüğü Şekil 3.55 incelendiğinde stabilizasyon sırasında oluşan 1730 cm^{-1} pik C=O bağına karşılık geldiği ve pirolizle birlikte kaybolduğu görülmektedir. Bunun bakır iyonlarının oksijenle bağ yapmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 250°C 4 saatlik pirolizle birlikte diğer pik ve gerilmelerin yok olduğu görülmektedir. Molekül içi bağlanmanın etkisinde olduğu düşülmektedir.

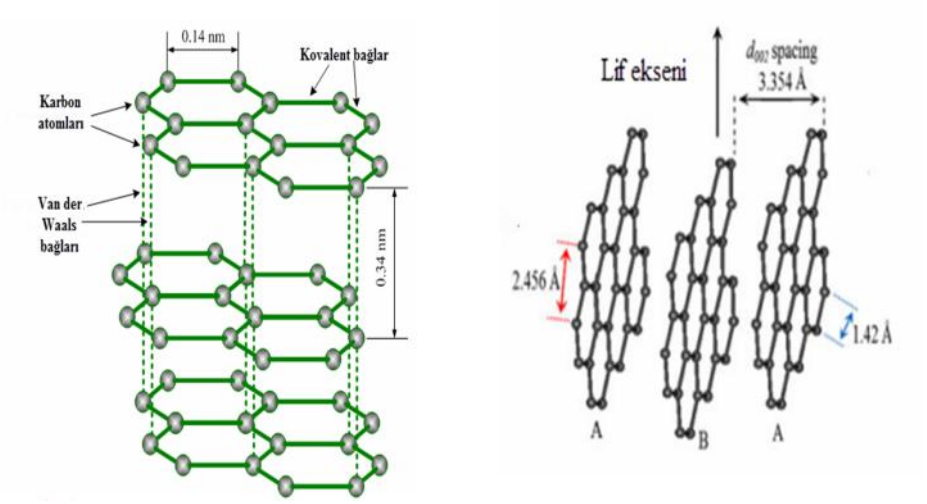
3.3.2.6. X-RD Çalışması

Stabilizasyon işlemi sonrasında 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C de 15'er dk sürelerde karbonizasyonu yapılmış naylon 6 numunelerinin X-RD analizleri yapılmış ve elde edilen difraktogramlar Şekil 3.56'da ve elde edilen veriler Tablo 3.27'de verilmiştir.



Şekil 3.56. Karbonizasyon numunelerin ekvatoral X-ışını difraksiyon grafikleri (a) 500 °C 15 dk; (b) 600 °C 15 dk; (c) 700 °C 15 dk; (d) 800 °C 15 dk; (e) 900 °C 15 dk; (f) 1000 °C 15 dk;

Karbonizasyon sıcaklığının artışına bağlı olarak piklerin sivrileştiği gözlenmiştir (Şekil 3.56). Bu sivrileşmenin nedeni yapıda oluşmuş aromatik yapının sıkı bir şekilde paketlenmesi düşünülmektedir. Elde edilen karbonizasyon numunelerinde meydana gelen bu sivrileşme aromatik esaslı karbon yapıların oluşması sırasında sıcaklığın artması ile grafit tabakaların birbirine daha fazla yaklaşması sonucu çok katmanlı grafen yapıların oluşmasına bağlanmaktadır. Şekil 3.57'de grafen tabakalar yer almaktadır.



Şekil 3.57. Grafen tabakalar [108,109]

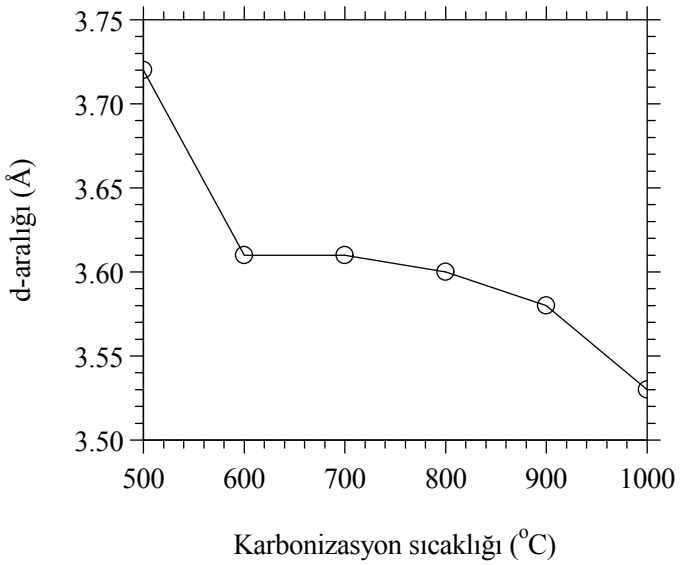
Tablo 3.27. Karbonizasyon numunelerinin X-ışını difraksiyon çalışmalarına ait pik parametreleri

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

Yapılan X-ışını difraktogram çalışmalarında yansımaların analizlerinden Bragg denklemi (denklem 2.2) kullanılarak grafit katmanları arası d-aralığı hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra piklere ait yarı-yükseklik genişliği ve denklem 3.5 kullanılarak kristalite yüksekliği hesaplamaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.27'de verilmiştir.

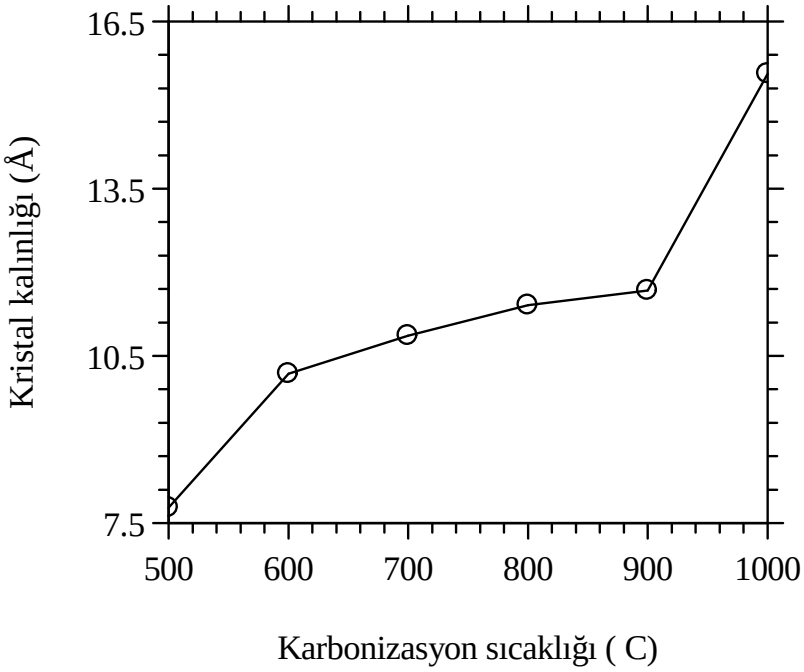
$$L_C = \frac{K.\lambda}{B_{002}.Cos\theta} \qquad (3.5)$$

Burada K Scherrer sabiti olup (K=1), θ Bragg açısı ve B_{002} (002) yansımasının yarı yükseklik genişliğidir [110]. λ ise X-ışını dalga boyu olup bizim çalışmamızda 1,54056 Å alınmıştır.



Şekil 3.58. Karbonizasyon numunelerine ait d-aralığı grafiği

Elde edilen verilere göre karbonizasyon sıcaklığının artması ile beraber 2θ açısının kademeli olarak azaldığı ve grafen katmanları arasındaki d-aralığının ise azaldığı görülmüştür. Bu sonuçlar grafit tabakaların birbirlerine daha da yaklaştığını göstermektedir. Bragg 2.2 denklemine göre hesaplanan d-aralığının sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 3.58'de gösterilmiştir.



Şekil 3.59. Karbonizasyon numunelerine ait kristal kalınlık grafiği

Tablo 3.27'de gösterilmiş L_c değerleri Denklem 3.5'e göre hesaplanmıştır. L_c değeri bize kristalite yüksekliği hakkında bilgi verir. Şekil 3.59'da L_c değerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi verilmiştir. Kristal kalınlığı karbonizasyon sıcaklığının artışına bağlı olarak artmış ve 1000 °C'de 15.56 Å olmuştur. Sıcaklığın artmasıyla bu değerin daha yükseleceği tahmin edilmektedir.

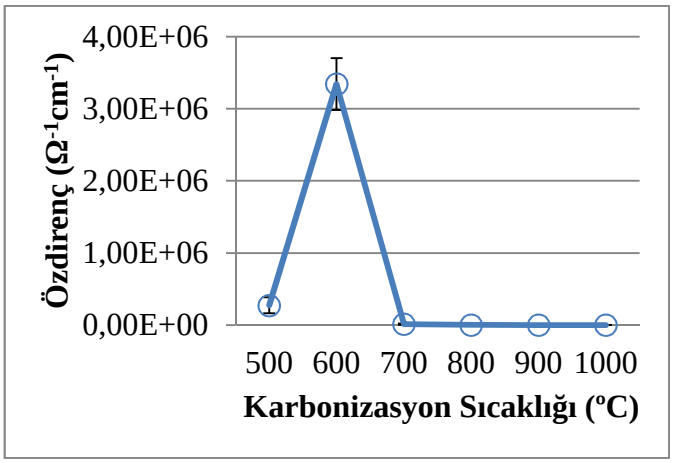
3.3.2.7. Elektriksel İletkenlik Çalışması

Karbonizasyon numunelerinin elektriksel iletkenlik özellikleri incelenmiş ve Tablo 3.28'de özdirenç, iletkenlik, logaritmik iletkenlik gibi özelliklerine ait veriler yer almaktadır.

Tablo 3.28. Karbonizasyon numunelerinin elektriksel iletkenlik sonucu elde edilen verileri

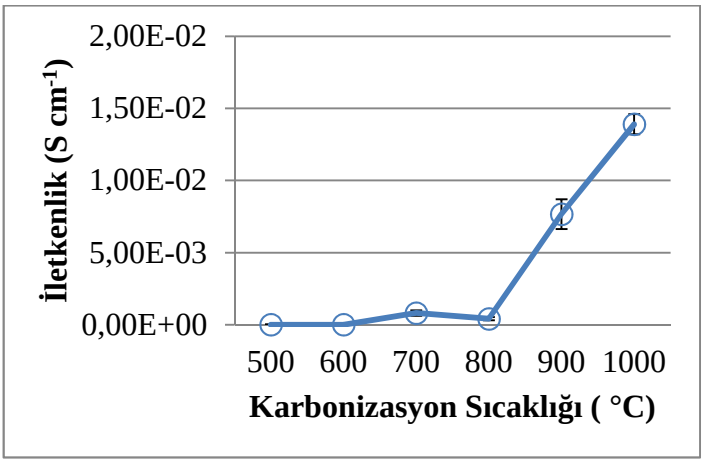
Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**Özdirenç (Ω^{-1} cm^{-1})**	**İletkenlik (S cm^{-1})**	**Logaritmik iletkenlik**
500	$2.727\pm1.114 \times 10^{5}$	$4.428\pm2.14\times10^{-6}$	-5.39±0.19
600	$3.343\pm0.365\times10^{6}$	$3.022\pm0.314\times10^{-7}$	-6.52±0.04
700	$1.234\pm0.823\times10^{4}$	$8.11\pm1.911\times10^{-4}$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

Grafen tabakalardan oluşan karbon lif ekseni boyunca elektriksel iletkenlik π-elektronlarının hareketi olarak değerlendirilir [45]. Karbon liflerinin özdirenci karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla azalır [44]. Tüm karbon lifi çeşitlerinin özdirenci metallerden yüksektir [47]. Şekil 3.60'da görüldüğü gibi özdirenci karbonizasyon sıcaklığa bağlı olarak azalmaktadır.



Şekil 3.60. Karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak numunelerin özdirenç değişimi

Şekil 3.61'de iletkenliğin karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla elektriksel iletkenlik artmıştır. Bunun nedeni karbon içeriğinin artması ve tabakaların birbirine yaklaşmasıdır.



Şekil 3.61. Karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak numunelerin iletkenlik değişimi

Karbonizasyon sıcaklığının artması ile elektriksel iletkenlik kademeli olarak artar. 600-1000 °C arasındaki karbonizasyon reaksiyonları boyunca karbon olmayan elementlerin uzaklaşması nedeniyle yapıda karbon oranı yükselir ve elektriksel iletkenlik yükselir. 600 °C 'de elektriksel iletkenliğin $1.65x10^{-7}$ S/cm iken, 1000 °C'de $3.32x10^{-2}$ S/cm olduğu bildirildi [44].

Saf grafitin elektriksel iletkenliği $2.5x10^{4}$ S/cm olduğu bildirildi. Karbonizasyon liflerinin elektriksel iletkenliğini artırmak için gerilim altında sıcaklığı 1000 °C'nin üzerine mümkün olduğu kadar 2500 °C ya da 3000 °C'ye çıkarmak gerekir [46]. 1000 °C'lik numuneye ait yakma testi Şekil 3.62'de verilmiştir.

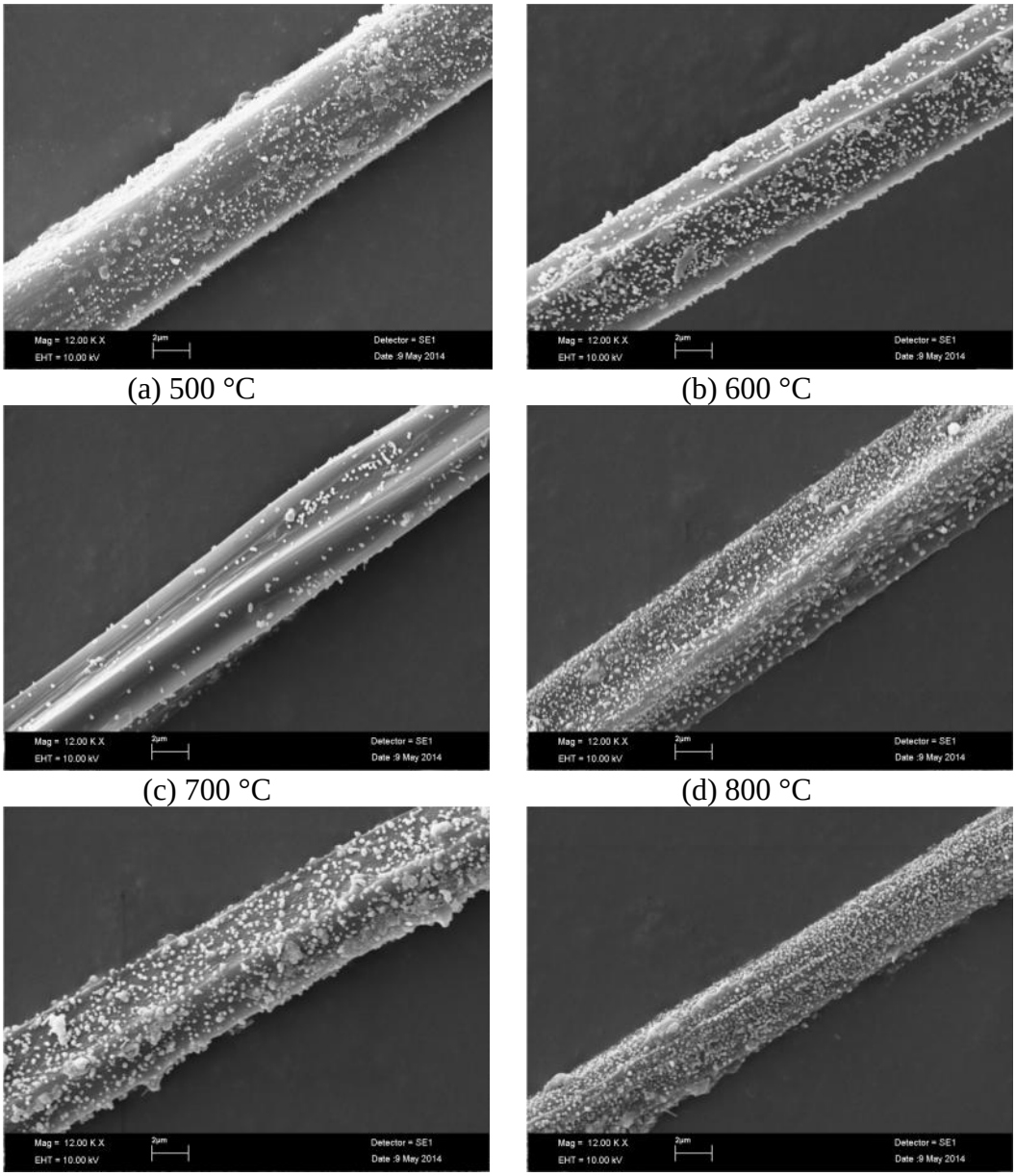


Şekil 3.62. 1000 °C'lik numune yakma testi

3.3.2.8. SEM Çalışması

Karbonizasyon sonrası numunelerin yüzey özellikleri incelemek için X12000 büyütme ile SEM analizi yapılmış ve elde edilen görüntüler Şekil 3.63'te verilmiştir.

SEM analizi yapılan 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C'lik numunelerde; lif yüzeyindeki kalıntıların varlığı ve zamanla arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni karbonizasyon sırasında tüp içinde biriken gaz artıklarının sebep olduğu kalıntılar ve daha önce kimyasal işlemden kalan Cu^{+2} kalıntılarıdır. Bakır elementinin buharlaşma sıcaklığı 1084,62 °C olarak bildirilmiştir [37]. Bakır elementinin yüzeyden uzaklaşması için karbonizasyon sıcaklığının 1000 °C'nin üzerinde olması gerekir. Lif, uygulanan gerginlik nedeniyle elips şeklini almıştır. Bu durum Şekil 3.63'te belirgin olarak görülmektedir.



(a) 500 °C (b) 600 °C

(c) 700 °C (d) 800 °C

(e) 900 °C (f) 1000 °C

Şekil 3.63. Karbonizasyon numunelerinin x12000 büyütmeli SEM görüntüler

4. BÖLÜM
TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma ve Sonuçlar

Bu tez çalışmasında naylon 6 lifi, karbon lifi hammaddesi olarak değerlendirilmiş ve bu amaçla stabilizasyon ve karbonizasyon aşamalarının yerine getirilmiş, nihai ürünlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Naylon 6 lifine öncelikle % 3 $CuCl_2$ sulu çözeltisinde 90 °C'de 1 saat kimyasal işlem uygulanmış ve ağırlıkça % 7.7 oranında Cu^{+2} iyonlarını emdirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal işlemin amacı naylon 6 liflerinin stabilizasyon süresini kısaltmak, metal kompleks oluşturarak yapıya farklı özellikler katmak ve daha yüksek sıcaklıklara dayanımı artırmaktır. Kimyasal, ısıl ve karbonizasyon işlemleri sırasında moleküler yönlenmeyi artırmak için numuneye belli bir gerginlik uygulanmıştır.

Kimyasal işlem sonrasında stabilizasyon işlemi için numuneler 180 °C'de 12, 8, 4 ve 0.25 saat gibi farklı sürelerde ısıl işlemlere tabi tutulmuştur. Renk değişimi, iplik numara ve lif çapı değişimleri incelenmiş, yoğunluk ve mukavemet testleri yapılmış, DSC, TGA, FT-IR, X-RD ve SEM analizleri yapılmıştır. Stabilizasyon sonrasında stabilizasyon süresinin artışına bağlı olarak renkte koyulaşma, iplik numarası ve lif çapında azalma gözlenmiştir. Ham numunenin iplik numarası 8.55 tex iken 12 saatlik stabilizasyon süresi sonunda 8.24 tex'e düşerken; lif çapı 10.91 μm'den 10.59 μm'ye düşmüştür. Bunun nedeni su buharıyla birlikte CO ve CO_2 gibi gazların yapıdan uzaklaşmasıdır. Stabilizasyon süresinin artmasıyla yoğunluk artmıştır. Ham numunenin yoğunluğu 1.1396 g/cm^3 iken, stabilizasyon numunelerinin yoğunlukları 1.2383-1.3546 g/cm^3 arasında seyretmiştir. Mukavemet testinde ham numunenin çekme kuvveti 3 N iken, stabilizasyon süresinin artmasıyla azalan çekme kuvveti 12 saatlik stabilizasyon süresi sonunda 0,6 N' a düşmüştür.

Kopma uzama ham numunede % 33.5 iken, stabilizasyon süresinin artmasıyla azalan kopma uzama 12 saatlik stabilizasyon süresinin sonunda % 9.65 olmuştur. DSC çalışmasında stabilizasyon süresine bağlı olarak hem erime entalpisi hem de bozunma piki azalmış, erime pik sıcaklığı ham numunede 219.30 °C iken 12 saatlik stabilizasyon sonunda 196.4 °C'ye düşmüştür. Erime noktasındaki düşüş ve kristallik oranındaki azalma, bakır iyonları ile amid grupları arasındaki güçlü bağlanmadan kaynaklanır. TGA analiziyle yapıda kaynaklanan kütle kayıpları incelenmiş, 12 saatlik süre sonunda 1000 °C'deki karbon verimi % 33.59 olmuştur. X-RD analiziyle stabilizasyon süresinin artışına bağlı olarak amorflaşmanın arttığı, kristalliğin azaldığı gözlenmiştir. Amorf faz oranı % 67.3'ten % 88.8'e yükselmiştir. FT-IR çalışmasında bazı gerilmelerin ve titreşimlerin stabilizasyon süresinin artmasıyla birlikte şiddetlerinin azaldığı gözlenmiştir. SEM analizinde x5000, x10000 ve x12000 büyütme ile yüzey özelliklerini incelenen 180 °C 12 saatlik numunenin yüzeyinde Cu^{+2} kalıntılarına rastlanmış olup lif kesitinin de elips bir hal aldığı gözlenmiştir. Elips kesitin numuneye uygulanan gerginlikten kaynaklandığı düşünülmektedir.

Karbonizasyon işlemine geçmeden önce iki aşamalı ön çalışma yapılmıştır. Birinci aşamada numune azot ortamda 250 °C'de piroliz, ikinci aşamada yine azot ortamda 250 °C-500 °C arasında ısıl işlem yapılmıştır. Kütle kaybının maksimum olduğu bu sıcaklık aralığında hassas ısıtma işlemi uygulanmış ve çapraz bağlanma reaksiyonlarına imkan verilmiştir. Öncelikle azot ortamda 1 °C/dk ısıtma hızıyla 250°C'de 4, 2 ve 0 saat gibi farklı bekletme sürelerinde piroliz işlemi yapılmıştır. Burada amaç numunenin erime pikini yok ederek, bozunma pikini azaltmak ve numuneyi bir sonraki ısıl işleme hazırlamaktır. Optimum bekletme süresinin belirlenmesinde elastik modül, yoğunluk etkili olmuştur. 250 °C'de 4 saat bekletme süresindeki piroliz numunesi 500 °C'ye 2 °C/dk hızla azot ortamda ısıl işleme tabi tutulmuştur. 500 °C de 30, 15 ve 0 dk gibi farklı bekletme sürelerinde karbonize edilen numunede kütle kaybının artmaması için bekletme süreleri kısa tutulmuştur. DSC çalışmasında 250 °C 4 saat pirolizle azalan bozunma pikinin, 500 °C'de 15 dakika karbonizasyonu yapılan numunede tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durumda numune daha yüksek sıcaklıklarda bozunmadan kalabilecektir.

Karbonizasyon için hazırlanan numuneler 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C gibi farklı sıcaklıklarda 5 °C/dk ısıtma hızıyla azot ortamda 15'er dakika karbonize edilmiştir. Karbonizasyon numunlerinde sıcaklık artışına bağlı olarak iplik numarası 500 °C'de 3.83 tex olurken, 1000 °C'de 3.69 tex olmuştur, lif çapında da benzer bir azalma söz konusudur. Yaşanan kütle kaybının daha az olduğu gözülmektedir. Yoğunluk değerleri ham numunede 1.1396 g/cm^3 iken karbonizasyon numunelerinde 1.585-1.828 g/cm^3 arasında seyretmiştir. Sıcaklığın artışıyla birlikte kopma uzama düşerken, elastik modül yükselerek 1000 °C'de 19,67 GPa olmuştur. Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla elastik modülün yükseleceği tahmin edilmektedir. FT-IR çalışmasında stabilizasyondaki bazı piklerin piroliz ve karbonizasyonla birlikte tamamen kaybolduğu görülmüştür. X-RD çalışmasında piklerin sivrileştiği gözlenmiştir. Aromatik yapının sıkı bir şekilde paketlendiği düşünülmektedir. Grafen tabakaları arasındaki uzaklığın azaldığı ve grafen tabakalarının birbirine yaklaştığı görülmüştür. Kristal kalınlığının sıcaklık artışına bağlı olarak arttığı görülmüştür. Elektriksel iletkenlik ölçümü yapılan numunelerde sıcaklık artışına bağlı olarak direncin azaldığı, iletkenliğin ise arttığı gözlenmiştir. SEM analizinde yüzeyde gözeneğe rastlanmamış fakat Cu^{+2} kalıntıları ve karbonizasyon sırasında oluşan bazı is gibi kalıntıların yüzeyde var olduğu görülmüştür. Cu^{+2} kalıntılarının uzaklaşması için 1000 °C'nin de üzerine çıkılması gerekmektedir. Yine SEM görüntülerinden numunelerin enine kesitlerinin elips şeklinde olduğu daha belirgindir.

4.2. Öneriler

Tez çalışması sonucunda elde edilen nihai ürünün özelliklerini iyileştirme yolunda bazı öneriler yerinde olacaktır.

Naylon 6 liflerine uygulanan % 3 $CuCl_2$ kimyasal işlemi sonrasında numunenin durulanması SEM görüntülerinde rastlanan kalıntıları azaltacaktır. % 3 $CuCl_2$ çözeltisinin konsantrasyonun azaltılması da yine mukavemet kaybını azaltacaktır. 180 °C'de yapılan stabilizasyon işlemi 185 °C gibi bir sıcaklıkta yapılması süreyi kısaltacağından zamandan tasarruf sağlar. Yine stabilizasyon ısıtma hızının 1 °C/dk yerine 2 °C/ dk hızla yapılması yapının fazla oksijeni alarak mukavemetinin olumsuz etkilemesinin önüne geçilebilir.

Benzokinon gibi antioksidanların stabilizasyon sonrası ikinci bir kimyasal işlem olarak uygulanmasının mukavemete olumlu etkisinin olacağı düşünülmektedir.

Karbon liflerinin mekanik özelliklerinin iyi olması için daha ince lifler tercih edilmektedir. Dolayısıyla hammadde lif çapının azaltılması mekanik özellikleri olumlu yönde etkileyecektir.

Molekül ağırlığı yüksek olan naylon 6 liflerinin üretimiyle mukavemeti yüksek hammadde sayesinde gerilme modülü yüksek karbon lifleri elde edilecektir. Yine molekül yönlenmesi iyi olan lifler elastik modülü artıracaktır.

Karbonizasyon sıcaklığının artması mekanik özellikleri iyileştireceği düşünülmektedir. Bu durumun elektriksel iletkenliğe de katkısı olacaktır.

Karbonizasyon işlemi sırasında uygulanan gerilmenin daha iyi olması, PAN lif üretiminde olduğu gibi kendinden gerdirmeli sistemlerin kullanılması yönlenmeyi artıracağından daha yüksek modüllü lif üretimine olanak verecektir.

KAYNAKLAR

1. Mohan, A., 2009. Modification of Naylon 6 Structure via Nucleation, Ph. D. Thesis, North Carolina State University, Polymer & Fiber Science, 149s.
2. McIntyre, J. E., 2005. Synthetic Fibres: naylon, polyester, acyrylic, polyolefin. The Textile Institute, England, CRC press., 300s.
3. Fourné, F., 1999. Synthetic Fibers, Machines and Equipment, Manufacture, Properties. Handbook for Plant Engineering, Machine Design and Operation, Hanser Publishers, Munich, 930s.
4. Gupta, V.B., 1997. Kothari, V.K., Manufactured Fibre Technology. Indian Institute of Technology, Delhi, India, 661s.
5. Seventekin, N., 2003. Kimyasal Lifler. Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını,130s.
6. Yaman, N., Öktem, T., Seventekin, N., 2007. Karbon Liflerinin Özellikleri ve Kullanım Olanakları, **Tekstil ve Konfeksiyon, 17**(2): 90-95.
7. Erdoğan, G., 2009. Türkiye'de Üretilen Poliakrilonitril (PAN) Esaslı Akrilik Liflerin Karbonizasyon Öncesi Oksidasyon Aşamasının Hızlandırılması ve Karakterizasyonu. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 286s.
8. Lavin, J.G., 2001. Carbon Fibers, In: High Performance Fibres (Eds.J.W.S. Hearle). CRC press., Boca Raton, 156-190s
9. Genç, G., 2008. Elyaf Sarma Yöntemiyle Üretilen Karbon Elyaf Kompozitlerde Ön Gerilme Parametrelerinin Elyaf ve Kompozit Mukavemetine Etkisi. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 88s.
10. Yaman, N., Öktem, T., Seventekin, N., 2006. Karbon Liflerinin Üretimi, **Tekstil ve Konfeksiyon, 16**(3): 164-173.
11. Turhan, E., 2011. 1x1 Ribs Örgü Yapısındaki Karbon Elyafından Elde Edilen Kompozit Yapıların Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. Uşak Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Uşak,79s.
12. Frohs, W., Jaeger, H., 2011. Carbon Fiber & Composite Material. Landscape Germany, TANSO, 249: 174-178.

13. Demirel, A., 2007. Karbon Elyaf Takviyeli Epoksi Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara,135s.
14. Akgün, H., 2008. Poliüretan-Karbon Fiber Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 75s.
15. Tunçel, K.Ş., 2013. Karbon Lif Üretimi Açısından Poliamid 66 (Naylon 66) Liflerinin Değerlendirilmesi ve Termal Stabilizasyon Aşamasının Yerine Getirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 165s.
16. Lui, Y., Kumar, S., 2012. Recent Progress in Fabrication, Structure, and Properties of Carbon Fibers. Polimer Reviews, Taylor & Francis Group, 52: 234-258.
17. Soy, T., Aktif-Karbonizasyon Öncesi Selüloz Esaslı Tekstil Malzemelerinin Termal Kararlılığının Sağlanması ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 208s.
18. Forsström, D., 1999. Novel Techniques for Characterisation of the Oxidative Stability of Poliamides. Department of Polymer Technology Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden., Akademisk Avhandling, 57s.
19. Kaştan, A., 2005. Grafit Katkılı Naylon 6 (Poliamid 6)'nın Aşınma Davranışlarının Deneysel İncelenmesi. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 87s.
20. Kızılılgın, B., 2009. Çelik ve Karbon Lifli Harçların Sülfat Etkilerine İncelenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir,196s.
21. Deopura, B.L., Alagirusamy, R., Joshi, M., Gupta, B., 2008. Polyesters and Polyamides. The Textile Institute, USA, CRC press, 592s.
22. Lewin, M., 2007. Handbook of Fiber Chemistry, Third Education. USA, CRC press. 1044s
23. Yılmazer, D., Kanık., 2009. Poliamid liflerinde meydana gelen kimyasal hasarın tespitinde kullanılan test yöntemlerinin incelenmesi. **Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 14**(2): 199-207

24. **http://www.goodfellow.com/E/Polyamide-Nylon-6.html** (Erişim Tarihi: Şubat.2014)
25. **http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=thermoplastic_polyamide_nylon_6** (Erişim Tarihi: Şubat 2014)
26. **http://kimyabilim.com/naylon-6-fiziksel-ve-kimyasal-ozellikleri.html/** (Erişim Tarihi: Ocak 2014)
27. Mark, H.F., Kroschwitz, J.I., 2003. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley&Sons press. 3005 s.
28. Rubin, J., Andrews, R.D., 2004. Effect of solvent treatments on the mechanical properties of nylon 6. **Polymer Engineering and Science 8**(4): 302-309.
29. Chonde Sonal, G., Chonde Sachin G., Bhosale, P.R., Nakade D.B., Raut P.D., 2012. Studies on degradation of synthetic polymer nylon 6 by fungus Trametes versicolor NCIM 1086, **International Journal of Environmental Sciences. 2**(3): 2435-2442.
30. Kutz,M., 2012. Handbook of Environmental Degradation of Metarials, Elsevier Inc. England, 936s.
31. Savilla, B.P., 1999. Physical Testing of Textiles, The Textile Instutite, England, CRC press .314s.
32. Demir,A., 2006. Sentetik Filament İplik üretim ve Tekstüre Teknolojileri, Şan Ofset, İstanbul, 455s.
33. **http://www.w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental.pdf** (Erişim Tarihi: Mart 2014)
34. **http://www.bayar.edu.tr/besergil/enstrumental_analiz.htm** (Erişim Tarihi: Ocak 2014)
35. Aydın. L., 2010. Bazı Diketo Bileşiklerin Hidrazin ve Türevlerinin Kurumsal ve Titreşim Spektroskopik incelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 92s.
36. Apal. M., 2005. Bazı Sülfonil Hidrazin Türevi Metal Komplekslerinin Titreşim Spektroskopik İncelenmesi ve Spektrum Yapı İlişkisinin İrdelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 105s.
37. **http://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

38. Durmuş, S., 2008. Gadelenyum Trioksit Katkılanmış Bizmut Trioksit Polimorflarının Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Elektriksel Özelliklerinin İincelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri,102s.

39. Bozoklu, M.,2007. Holmiyum Trioksit Katkılanmış Bizmut Trioksit Polimorflarının Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 104s.

40. Gündüz, T., 2002. İnstrümental Analiz. Gazi Kitabevi, Ankara, 1357s.

41. Arslan, T., 2010. X-ışınları ve Kullanım Alanları. Gazi Üniversitesi, Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü, Fizik Eğitim Anabilim Dalı, Ders Ödevi, Ankara, 24s.

42. Tokiwa, Y.,Calabia, B. P., Ugwu,C.U., Aiba,S., 2009. Biodegradability of Plastics. **International Journal of Molecular Science, 10**: 3722-3742

43. **http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KARAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/TARAMALI%20ELEKTRON%20MIKROSKOBU[6].pdf** (Erişim Tarihi: Mart 2014)

44. Mennella V, Monaco G, Colangeli L, Bussoletti, 1995. Raman spectra of carbon-based materials excited at 1064 nm, **Carbon 33**: 115-121

45. Ko, T-H., Huang, L-C.,1998.Influence of cobaltous chloride modification on physical properties and microstructure of modified PAN fiber during carbonization, **Journal of Applied Polymer Science, 70**(12): 2409-2415

46. Johnson,W., Watt ,W., 1967. Structure of High Modulus Carbon Fibres, **Nature 215**: 384-386

47. Deborah D.L. Chung, 1994. Carbon Fiber Composites, Butterworth-Heinemann press. 215s.

48. Vasanthan, N.,2005. Determination of molecular orientation of uniaxially stretched polyamide fibers by polarized infrared spectroscopy: comparison of X-ray diffraction and birefringence methods, **Applied Spectroscopy, 59**(7):897-903

49. Lee K-H, Kim K-W, Pesapane A, Kim H-Y, Rabolt J.F, 2008. Polarized FT-IR study of macroscopically oriented electrospun nylon-6 nanofibers, **Macromolecules, 41**(4): 1494-1498

50. Liu, X., Wu, Q., Berglund, L.A., and Qi, Z., 2002. Investigation on Unusual Crystallization Behavior in Polyamide 6/Montmorillonite Nanocomposites, **Macromolecular Material and Engineering, 287**(8): 515-522

51. Murthy, N.S., Aharoni, S.M., Szollosi, A.B., 1985. Stability of the γ form and the development of the α form in nylon 6. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 23**(12) : 2549-2565

52. Karacan, İ., 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

53. Kwak, S.-Y., Kim, J.H., Kim, S.Y., Jeong, G., Kwon, I.H.,2000. Microstructural investigation of high-speed melt-spun nylon 6 fibers produced with variable spinning speeds, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 38**(10),1285-1293

54. Heuvel, H.M., Huisman, R., 1981. Effects of winding speed, drawing and heating on the cristalline structure of nylon 6 yarns, **Journal of Applied Polymer Science, 26**(2): 713-732.

55. Murase, S., Kashima, K., Kudo, K., Hirami, M., 1997. Structure and Properties of High-Speed Spun Fibers of Nylon 6, **Macromecular Chemistry and Physics, 198**(2): 561-572

56. Liu, Y., Cui, F., Gao, Y., Hedin, N.E., Zhu, L., Fong, H., 2007. Crystalline morphology and polymorphic phase transitions in electrospun Nylon 6 nanofibers, **Macromolecules, 40**(17): 6283-6290

57. Vasanthan N., 2004. Effect of heat setting temperatures on tensile mechanical properties of polyamide fibers, **Textile Research Journal, 74**(6): 545-550

58. Karacan, İ., Erdoğan, G., 2012. The İnfluence of thermal stabilizasyon stage on the molecular structure of polyacrylonitrile fibers prior to the carbonization stage. **Fibers and Polymers, 13**(3) : 295-302

59. Karacan, İ., Erdoğan, 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

60. Siegmann, A., Baraam, Z.,1980. Nylon-6 containing metal halides I: melting and crystallization, **İnternational Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 8**(4): 243-253

61. Simal, A.L., Martin, A.R., 1998. Structure of heat-treated nylon 6 and nylon 6,6 fibers: I.The shrinkage mechanism, **Journal of Applied Polymer Science, 68**(3): 441-452

62. Hindeleh, A.M., Johnson, D.J., 1978. Crystallinity and crystallite size measurement in polyamide and polyester fibres, **Polymer, 19**(1): 27-32

63. **http://old.iupac.org/didac/Didac%20Eng/Didac04/Content/POL14.htm** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

64. Karacan, İ., Şahin, K.Ş., 2013. An assessment of impact of cupric ion complexation on thermal stabilization polyamide 66 as carbon fiber precursor, **Recent Research Developments in Applied Polymer Science, 5**: 1-35

65. Benli H., 2008. Türkiye'de Üretilen Polipropilen Liflerinin Üretim Parametreleri-Mekanik Özellikleri- Molekül Yapısı Arasındaki İlişkilerin Araştırılması ve Bu İlişkilerin İyileştirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 267s.

66. Fitzer, E., Frohs, W., Heine, M., 1986. Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fiber, **Carbon, 24**(4): 387-395

67. Yusof, Y., İsmail, A.F., 2012. Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 93**: 1-13

68. Castro-Muniz, A., Martinez-Alonso,A., Tascon, J.M.D., 2008. Microsporosity and mesoporosity of PPTA-derived carbons. Effect of PPTA thermal pretreatment, **Microporous and Mesoporous Materials,114**(1-3): 185-192

69. Wu,Y., Xu,Y., Wang, D., Zao,Y.,Xu, D., Wu,J.,2004. FT-IR spectroscopic investigation on the interaction between naylon 66 and lithium salts, **Journal of Applied Polymer Science, 91**(5): 2869-2875

70. Kelkar, D.S., Bhat, N.V., 1991. Investigation of structural and mechanical properties of copper-chloride-doped nylon 6 films.I. Structure, **Journal of Applied Polymer Science, 43**(1), 191-195

71. Huang, X., 2009. Fabrication and properties of carbon fibers, **Materials, 2**: 2369-2403.

72. Lafdi, K., Wright, M.A., 1998. Handbook of composites-carbon fibers, Chapman and Hall press. pp169-201

73. Minus, M., Kumar, S., 2005, The Processing, properties and Structure of Carbon Fibers, **Journal of The Minerals, Metals and Materials Society, 57**(2): 52-58

74. **http://www.plasticdesign.com/downloads/Materials%20Specific%20Gravity.pdf** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

75. Bulun, G., 2010. 3d-Geçiş Metali Ni Katkılı $Zn_{1-x}Ni_xO$ ve 4f-Lantanit Gd Katkılı $Zn_{1-x}Gd_xO$ Bileşiklerinin Yapısal ve Manyetik Özellikleri. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana, 177s

76. **http://dasher.wustl.edu/bio5325/reading/vanholde-xray-98.pdf** (Erişim Tarihi: Mayıs 2010)

77. **http://www2.bayar.edu.tr/muhendislik/makine/nursen.saklakoglu/malzemebilimi 20112012websitesi/bolum3.ppt** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

78. Saçak, M.,1994. Lif Kimyası, AÜFF Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara, 144s

79. **http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Sentetik%20Yar%C4%B1%20Mamul%20Kontrolleri%202.pdf** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

80. Bingöl,Y.C., 2008. Karbon-Fiber Takviyeli Polimer Matriksli Kompozit Bisiklet Kadrosu Üretimi. Yıldız Teknik Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul,117s

81. Yarisheva, M., Kabal'nova, L.Y., Pedy, A.A., Volynskii, A.L, 1992. Thermal effects accompanying nylon-6 dehydration, **Journal Thermal of Analysis, 38**(5): 1293-1297

82. Richardson, A., Ward, I.M., 1981. Production and properties of fibers spun from nylon 6/lithium chloride mixtures, **Journal of Polimer Science: Polymer Physics edition, 19**(10): 1549-1565

83. El-Garf, S.A., El-Kemry, S.M., 1997. Modifying nylon 6 by treating with dichlorobenzenesulfonyl chloride, **Textile Research Journal, 67**(1): 13-17

84. Dadbin S., Frounchi M., Goudarzi D., 2005. Electron beam induced crosslinking of nylon 6 with and without the presence of TAC, **Polymer Degradation and Stability, 89**(3): 436-441

85. Yang, T., Ye, L., Shu,Y., 2008. Thermal Stabilization of Biphenol Monoacrylate on Polyamide 6, **Journal of Applied Polymer Science, 110**(2): 856-863

86. 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

87. Lanska, B., Matisova-Rychla, L., Rychla, J., 2005. Stabilization of polyamides IV. thermo-oxidation of hexano-6-lactam in the presence of alkali metal salts, **Polymer Degradation and Stability, 87**(2): 361-373

88. Lanska, B., Matisova-Rychla, L., Rychla, J.,2005,. Stabilization of polyamides IV. thermo-oxidation of hexano-6-lactam in the presence of copper salts, **Polymer Degradation and Stability, 89**(3): 534-544

89. Bhat, N.V., Kelkar, D.S.,1990. Investigation of electrical conductivity of nylon-6 films doped with copper chloride, **Journal of Physics Applied Physics 23**(7): 899-902

90. Chao,L-C., Chang, E-P.,1981. Interaction of anhydrous ferric chloride with nylon 6, **Journal of Applied Polymer Science, 26**(2): 603-610

91. Platova, T.E., Dubankova, N.P., Pavlov, N.N., 2001. Quantitative characteristics of binding of metal ions by polyamide fibres, **Fibre Chemistry, 33**(6): 19-21

92. Semenova, A.S., Vasileva-Sokolova, E.A., Kudryavtsev, G.I., Mikhailov, N. V., 1971. The method of crosslinking as a factor in the mechanical properties of polycaproamide fibres, **Fibre Chemistry, 3(**1): 102-105

93. Sheffield, A., Doyle, M.J., 2005. Uptake of copper (II) by wool, **Textile Research Journal, 75**(3): 203-207

94. Kut'ina, L.V., Zhigotskii, A.G., Solov'eva, L.S., Bychkovskii, N.I., Pakhomova, L.N., Kudryavtsev, G.L., 1969. Properties of capron (nylon 6) fibre modified with semicarbazide, **Fibre Chemistry, 1**(1): 75-77

95. Andrichenko, Y.D., Druzhinina, T.V., 1999. Fabrication of metal-containing carbon fiber based on modified polycaproamide fibre, **Fibre Chemistry, 31**(1): 1-7

96. Godjevargova, T., Mihova, S., 2003. Adsorption of copper on specially modified polyamide sorbent, **Journal of Applied Polymer Science, 90**(1): 80-85

97. Krul, P., Matusevich, P.A., Skorobogataya, L.I., Tatarinov, B.A., 1982. Thermal polymerization of p-benzoquinone in the presence of polycaproamide, **Polymer Science, 24**(3): 641-646

98. Chernukhina, A.I., Gabrielyan, G.A., 1993. Thermal stabilization of alifhatic polyamides and fibres based on them.A review, **Fibre Chemistry, 25**(6): 486-473

99. Michaels, E. B., Machlis, S., Heat-Resistant Nylon Cloth Produced by Reaction with Quinones, US. Patent no. 2,597,163, May 20,1952.

100. Stamatoff, G.S., Stabilization of Polyamides, US. Patent No.2,630,421, Mar.3,1953.

101. Reichman, M.G., Stabilized Polyamides Fiber, US.Patent No.5,447,980, Sep.5,1995.

102. Stamatoff, G.S., Heat Stabilization of Polyamides, US.Patent No. 2,705,227, Mar.29,1955.

103. Gandini G. Et all., Fireproofing Materials, US. Patent No. 4,102,794, Jul.25, 1978.

104. Tomibe S. Et.all., Method of Making Electrically Conducting Fiber, US.Patent No.4,364,739, Dec.21,1982.

105. Tazewell, J.H., Polyamides Stabilized with Mixtures of Mercaptobenzothiazole and a Substituted Phenylenediamine, US. Patent No.3,459,702, Aug.5,1969

106. **http://ukmk11.ogu.edu.tr/arsiv/ukmk6/sunu/YMN044.pdf** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

107. **http://jnm.snmjournals.org/content/48/7/1039/F1.expansion.html** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

108. **http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=graphite** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

109. Dumanlı, A.G.i, Windle, A.H., 2012. Carbon fibres from cellulosic precursors; A Review, **Journal Material Science, 47**(10): 4236-4250.

110. Karacan, İ., Benli, H., 2011. An X-ray diffraction study for isotactic polypropylene fibers produced with take-up speeds of 2500-4000 m/min, **Tekstil ve Konfeksiyon, 21**(3): 201-209.

111. Mangalgiri, P.D., 1999. Composite Materials for Aerospace Applications, **Bulletin of Materials Science, 22**(3): 657-664

112. Gupta, A.K., Paliwal, D.K., Bajaj, P., 1991. Acrylic precursors for carbon-fibers, **Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C31, (1)**: 1-89

113. **http://www.dunya.com/karbon-elyaf-turkiyeye-esik-atlatacak-112457h.htm** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

114. **http://www.dow.com/turkey/company/media/2011/20111229a.htm#.U4r1l_l_tqV** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

115. **http://www.fiberkarbon.com/karbon-fiber-sektorunun-gelecegi/** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

116. **http://www.chemfrog.com/chemical_info/3612/** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

117. **http://www.libolon.com/nylon-6-2.html** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

118. **http://www.nexisfibers.com/spip.php?rubrique36** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

119. **http://www.ehow.com/about_4708919_use-of-nylon.htlm** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

120. Page, I.B., 2000. Polyamides as Engineering Thermoplastic Materials, Rapra press, 11(1): 145s.

121. Lokensgard,E., 2009. Industrial Plastics, Theory and Application, Cengage Learning Inc. Canada, 554s

122. **http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyamides.html** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

123. **http://w3.balikesir.edu.tr/~ay/lectures/pm/plastikte.mek2.pdf** (Erişim Tarihi: Nisan 2014)

124. **http://www.bayar.edu.tr/besergil/7_muhendislik_plastikleri.pdf** (Erişim Tarihi: Nisan 2014)

125. Chanda, M., Roy, S.K., 2008. Industrial Polymers, Specialty Polymers and Their Applications, CRC press. 432s.

126. **http://franklin-innovation.com/category/systems-engineering/develop-feasible-poc/** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

127. **http://home.iwichita.com/rh1/hold/av/avhist/abs/a380flys.htm** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

128. **http://www.lunar.org/docs/LUNARclips/v11/v11n3/carbon.shtml** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

129. **http://www.carbonfibergear.com/audi-designs-carbon-fiber-e-bike/** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

130. **http://www.raceindustry.com/part-showcase/impact-racing/6196-hybrid-carbon-fiber-super-sport-helmet.html** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

131. **http://www.sciencemuseum.org.uk/images/I015/10276503.aspx** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

132. **http://www.specifile.co.za/specifier/cement-a-concrete/897-carbon-fibre-wrap-strengthens-concrete-columns** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

133. **http://concreterestorationandwaterproofing.com/Concrete_Waterproofing_Concrete_Restorations_Services/Fiberwrap.html** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

134. **http://www.boatdesign.net/forums/press-releases/boat-building-design-using-autoclaved-carbon-fibre-38163.html** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

135. **http://www.jeccomposites.com/news/composites-news/palmer-johnson-uses-carbon-fiber-composites-build-its-new-yacht** (Erişim Tarihi: Mayıs 2014)

EKLER

EK-1

Kimyasal işlem ve stabilizasyon numunelerinin lif çapı verileri:

Tablo 1. Kimyasal işlem lif çap ölçümleri

Ölçüm No	1.Numune	2.Numune	3.Numune	4.Numune	5.Numune
1	10,88	12,30	11,87	10,60	12,01
2	10,60	12,58	11,87	11,02	11,87
3	10,46	12,43	11,87	11,02	11,87
4	10,74	12,58	11,87	11,02	12,16
5	10,46	12,30	11,87	10,74	12,01
6	10,18	12,72	11,73	10,74	12,30
7	10,46	12,43	11,87	11,02	12,30
8	10,60	12,58	11,17	10,46	12,16
9	10,32	12,86	11,17	10,74	12,30
10	10,74	12,30	11,44	10,60	12,01
11	10,60	12,30	11,02	10,88	12,16
12	10,74	12,30	11,17	10,74	12,16
13	10,74	12,43	11,31	11,02	12,30
14	10,74	12,43	11,31	11,17	12,16
15	10,74	12,58	11,17	11,17	12,16
16	10,88	12,30	11,44	10,88	12,72
17	10,88	12,01	11,17	11,31	12,01
18	11,02	12,86	11,17	11,17	12,30
19	11,17	12,43	11,44	11,44	12,16
20	11,44	12,43	11,17	11,44	12,58
X	10,72	12,46	11,46	10,96	12,18
S	0,29	0,21	0,32	0,28	0,21
Std. S.Ort.					**0,26**
Genel Ort:					**11,56**

Tablo 2. 180 °C'de 0.25 saatlik numunenin lif çap ölçümleri

Ölçüm No	1. Numune	2. Numune	3. Numune	4. Numune	5. Numune
1	11,97	10,86	11,00	10,58	10,02
2	12,11	11,00	11,13	11,00	10,58
3	11,97	10,86	10,86	10,86	10,30
4	11,97	10,86	11,13	10,86	10,16
5	11,97	10,44	11,00	11,00	10,16
6	11,55	10,58	11,00	11,27	10,44
7	11,97	10,16	11,13	11,13	10,30
8	11,55	10,44	11,13	11,00	10,44
9	11,55	10,44	11,41	10,72	10,30
10	11,69	10,86	11,27	11,13	10,58
11	11,55	10,72	11,41	10,86	10,44
12	11,55	10,72	11,27	10,86	10,72
13	11,55	10,58	11,27	11,13	10,58
14	11,55	10,72	11,27	11,13	10,72
15	11,55	10,72	11,41	11,13	10,58
16	11,83	11,00	11,00	11,55	10,30
17	11,83	10,58	11,13	11,27	10,44
18	11,55	10,72	11,00	11,13	10,44
19	11,69	10,44	11,27	11,13	10,58
20	11,83	10,58	11,00	11,41	10,86
X	11,74	10,66	10,45	11,16	11,06
S	0,20	0,21	0,21	0,16	0,23
Std. S.Ort.					**0,20**
Genel Ort:					**11,01**

Tablo 3. 180 °C'de 4 saatlik numunenin lif çap ölçümleri

Ölçüm no:	1.numune	2.numune	3.numune	4.numune	5.numune
1	10,74	10,74	10,60	10,32	11,02
2	10,74	10,46	10,43	10,32	11,31
3	10,60	10,46	10,32	10,46	11,17
4	10,88	10,74	10,60	10,32	11,02
5	10,88	10,74	10,46	10,43	10,88
6	10,88	10,88	10,46	10,32	11,02
7	11,02	10,60	10,74	10,46	10,88
8	10,74	10,88	10,74	10,32	10,88
9	11,02	10,88	10,74	10,32	10,74
10	11,02	10,88	10,74	10,32	10,88
11	11,02	11,17	10,46	10,46	11,02
12	11,17	11,02	10,46	10,46	10,88
13	11,02	11,02	10,46	10,32	11,02
14	11,17	11,02	11,02	10,18	11,02
15	10,74	11,17	10,46	10,32	10,88
16	11,02	11,17	10,46	10,18	11,31
17	11,02	11,02	10,60	10,32	11,17
18	11,02	11,44	10,60	10,60	11,31
19	11,44	11,02	10,60	10,18	11,44
20	11,31	10,88	10,74	10,18	11,44
X	10,97	10,91	10,58	10,34	11,07
S	0,21	0,24	0,16	0,11	0,21
Std. S.Ort.					**0,19**
Genel Ort:					**10,77**

Tablo 4. 180 °C'de 8 saatlik numunenin lif çap ölçümleri

Ölçüm No	1. Numune	2. Numune	3. Numune	4.Numune	5. Numune
1	10,88	10,74	10,88	11,44	11,31
2	10,88	11,02	11,17	11,59	10,88
3	10,74	10,46	10,60	11,59	11,17
4	10,74	10,74	10,32	11,87	10,88
5	10,46	10,60	10,74	11,31	11,02
6	10,32	10,32	10,46	12,16	10,88
7	10,18	10,46	10,46	11,44	11,17
8	10,46	10,88	10,46	11,59	10,88
9	10,03	10,46	10,46	11,17	10,88
10	10,74	10,32	10,03	11,44	10,88
11	10,60	10,46	9,89	11,31	10,74
12	10,60	10,03	10,03	11,31	10,46
13	10,18	10,88	10,18	11,44	10,88
14	10,46	10,60	10,18	11,17	10,46
15	10,18	10,74	10,32	11,44	10,60
16	10,18	10,74	9,89	11,44	10,60
17	9,89	10,32	10,18	11,17	10,46
18	9,89	10,60	10,18	11,02	10,88
19	9,61	10,18	10,03	11,02	10,60
20	10,46	10,60	10,46	10,74	10,18
X	10,37	10,56	10,35	11,38	10,79
SD	0,35	0,25	0,33	0,31	0,28
Std. S.Ort.					**0,30**
Genel Ort:					**10,69**

Tablo 5. 180 °C'de 12 saatlik numunenin lif çap ölçümleri

Ölçüm No	1. Numune	2. Numune	3. Numune	4. Numune	5.Numune
1	11,02	10,74	10,88	11,02	10,88
2	10,74	10,18	10,60	11,17	11,17
3	10,60	10,46	10,46	11,31	10,88
4	11,02	10,46	10,18	10,60	10,88
5	11,17	10,32	10,18	10,88	11,17
6	10,74	10,46	10,18	10,74	11,31
7	10,74	10,32	10,03	10,32	11,59
8	10,88	10,18	10,18	10,60	10,74
9	10,74	10,18	9,89	10,60	11,31
10	10,60	10,03	10,32	10,46	10,60
11	10,74	10,32	10,03	10,60	11,02
12	10,88	10,32	10,46	10,32	10,88
13	10,74	10,18	10,18	10,46	11,02
14	10,60	10,46	9,89	10,03	11,02
15	10,03	10,46	10,18	10,60	11,17
16	10,18	10,46	10,03	10,60	11,17
17	10,32	10,46	10,03	10,32	11,31
18	10,46	11,02	9,75	10,18	11,17
19	10,60	10,60	9,89	10,74	11,31
20	10,46	10,46	10,32	10,60	11,44
X	10,66	10,40	10,18	10,61	11,10
S	0,28	0,22	0,27	0,32	0,24
Std. S.Ort.					**0,27**
Genel Ort:					**10,59**

Mukavemet Tabloları

Tablo 6. 180 °C'de 0.25 saat ısıl işlem sonrası ipliğe % 10 çekme oranı ve 20 mm çene mesafesi ile yapılan mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI **:** % 10

ÇENE MESAFESİ **:** 20 mm

TEST HIZI **:** 2 mm/dk

ÖN GERİLME **:** 0.05

İPLİK NUMARASI **:** 8,51 Tex

YOĞUNLUK **:** 1,2382 g/cm^3

Test no	**Çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme mukavemeti (GPa)**	**Kopma uzaması (%)**	**Başlangıç Modulü (N)**	**Başlangıç Modulü (N/Tex)**	**Başlangıç Modulü (GPa)**
1	2,11	0,25	0,31	12,68	48,80	5,73	7,10
2	2,03	0,24	0,30	18,60	40,60	4,77	5,91
3	1,88	0,22	0,27	12,31	47,10	5,53	6,85
4	1,82	0,21	0,26	11,78	48,60	5,71	7,07
5	1,89	0,22	0,27	17,32	38,70	4,55	5,63
6	1,83	0,22	0,27	9,95	41,40	4,86	6,02
7	1,86	0,22	0,27	14,61	40,30	4,74	5,86
8	1,91	0,22	0,28	14,11	40,80	4,79	5,94
9	1,87	0,22	0,27	13,56	40,30	4,74	5,86
10	2,06	0,24	0,30	13,52	48,20	5,66	7,01
11	1,91	0,22	0,28	14,25	41,20	4,84	5,99
12	1,73	0,20	0,25	11,07	41,00	4,82	5,97
13	2,02	0,24	0,29	15,63	41,80	4,91	6,08
14	1,85	0,22	0,27	11,62	47,30	5,56	6,88
15	1,96	0,23	0,29	12,14	37,20	4,37	5,41
X	**1,91**	**0,23**	**0,28**	**13,54**	**42,89**	**5,04**	**6,24**
SD	**0,10**	**0,01**	**0,01**	**2,33**	**3,93**	**0,46**	**0,57**

Tablo 7. 180 °C'de 4 saat ısıl işlem sonrası ipliğe % 10 çekme oranı ve 20 mm çene mesafesi ile yapılan mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI **:** % 10

ÇENE MESAFESİ **:** 20 mm

TEST HIZI **:** 2 mm/dk

ÖN GERİLME **:** 0.05

İPLİK NUMARASI **:** 8,39 Tex

YOĞUNLUK **:** 1.2879 g/cm^3

Test no	**Çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme mukavemeti (GPa)**	**Kopma uzaması (%)**	**Başlangıç Modulü (N)**	**Başlangıç Modulü (N/Tex)**	**Başlangıç Modulü (GPa)**
1	0,64	0,08	0,10	17,62	41,10	4,90	6,31
2	0,72	0,09	0,11	20,64	23,40	2,79	3,59
3	0,79	0,09	0,12	19,69	30,10	3,59	4,62
4	0,73	0,09	0,11	25,99	23,50	2,80	3,61
5	0,61	0,07	0,09	11,36	40,00	4,77	6,14
6	0,61	0,07	0,09	13,54	30,60	3,65	4,70
7	0,72	0,09	0,11	20,22	23,90	2,85	3,67
8	0,69	0,08	0,11	18,01	28,90	3,44	4,44
9	0,67	0,08	0,10	15,34	30,20	3,60	4,64
10	0,62	0,07	0,10	26,44	19,90	2,37	3,05
11	0,72	0,09	0,11	22,17	22,90	2,73	3,52
12	0,60	0,07	0,09	21,79	24,60	2,93	3,78
13	0,64	0,08	0,10	22,16	26,40	3,15	4,05
14	0,67	0,08	0,10	17,82	29,60	3,53	4,54
15	0,61	0,07	0,09	19,45	24,40	2,91	3,75
X	**0,67**	**0,08**	**0,10**	**19,48**	**27,97**	**3,33**	**4,29**
SD	**0,06**	**0,01**	**0,01**	**4,13**	**6,05**	**0,72**	**0,93**

Tablo 8. 180 °C'de 8 saat ısıl işlem sonrası ipliğe % 10 çekme oranı ve 10 mm çene mesafesi ile yapılan mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI **:** % 10

ÇENE MESAFESİ **:** 20 mm

TEST HIZI **:** 2 mm/dk

ÖN GERİLME **:** 0.05

İPLİK NUMARASI **:** 8,28 Tex

YOĞUNLUK **:** 1,3145 g/cm^3

Test no	**Çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme mukavemeti (GPa)**	**Kopma uzaması (%)**	**Başlangıç Modulü (N)**	**Başlangıç Modulü (N/Tex)**	**Başlangıç Modulü (GPa)**
1	0,54	0,07	0,09	19,61	21,30	2,57	3,38
2	0,66	0,08	0,10	19,56	26,90	3,25	4,27
3	0,73	0,09	0,12	22,48	20,10	2,43	3,19
4	0,65	0,08	0,10	14,95	27,90	3,37	4,43
5	0,62	0,07	0,10	16,24	23,50	2,84	3,73
6	0,60	0,07	0,10	18,72	25,80	3,12	4,10
7	0,74	0,09	0,12	17,82	26,20	3,16	4,16
8	0,68	0,08	0,11	20,97	27,60	3,33	4,38
9	0,70	0,08	0,11	22,76	28,90	3,49	4,59
10	0,61	0,07	0,10	17,62	22,20	2,68	3,52
11	0,64	0,08	0,10	13,67	28,50	3,44	4,52
12	0,72	0,09	0,11	21,55	24,90	3,01	3,95
13	0,61	0,07	0,10	15,10	37,00	4,47	5,87
14	0,60	0,07	0,10	20,45	25,70	3,10	4,08
15	0,62	0,07	0,10	19,17	29,90	3,61	4,75
X	**0,65**	**0,08**	**0,10**	**18,71**	**26,43**	**3,19**	**4,20**
SD	**0,06**	**0,01**	**0,01**	**2,79**	**4,09**	**0,49**	**0,65**

Tablo 9. 180 °C'de 12 saat ısıl işlem sonrası ipliğe % 10 çekme oranı ve 20 mm çene mesafesi ile yapılan mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI **:** % 10

ÇENE MESAFESİ **:** 20 mm

TEST HIZI **:** 2 mm/dk

ÖN GERİLME **:** 0.05

İPLİK NUMARASI **:** 8,24 Tex

YOĞUNLUK **:** 1,3546 g/cm^3

Test no	**Çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme mukavemeti (GPa)**	**Kopma uzaması (%)**	**Başlangıç Modulü (N)**	**Başlangıç Modulü (N/Tex)**	**Başlangıç Modulü (GPa)**
1	0,59	0,07	0,10	2,55	32,90	3,99	5,41
2	0,56	0,07	0,09	13,52	22,10	2,68	3,63
3	0,65	0,08	0,11	11,85	31,60	3,83	5,19
4	0,66	0,08	0,11	8,33	34,30	4,16	5,64
5	0,60	0,07	0,10	11,03	34,90	4,24	5,74
6	0,66	0,08	0,11	12,89	27,90	3,39	4,59
7	0,57	0,07	0,09	10,97	22,90	2,78	3,76
8	0,62	0,08	0,10	10,11	22,60	2,74	3,72
9	0,55	0,07	0,09	8,83	22,60	2,74	3,72
10	0,52	0,06	0,09	7,69	27,20	3,30	4,47
11	0,57	0,07	0,09	7,43	19,70	2,39	3,24
12	0,64	0,08	0,11	8,26	42,60	5,17	7,00
13	0,67	0,08	0,11	16,01	27,60	3,35	4,54
14	0,60	0,07	0,10	12,09	26,70	3,24	4,39
15	0,54	0,07	0,09	3,22	42,10	5,11	6,92
X	**0,60**	**0,07**	**0,10**	**9,65**	**29,18**	**3,54**	**4,80**
SD	**0,05**	**0,01**	**0,01**	**3,64**	**7,10**	**0,86**	**1,17**

EK-2

250 °C piroliz numunelerinin lif çapı ölçümleri

Tablo 10. 250°C'de 0 saatlik numunenin lif çap ölçümleri

Ölçüm No	1. Numune	2. Numune	3. Numune	4. Numune	5. Numune
1	9,88	9,46	10,02	9,33	10,16
2	9,88	9,61	10,16	9,18	9,74
3	10,02	9,74	10,02	9,33	9,74
4	10,02	9,74	10,02	9,18	9,88
5	9,74	9,61	10,02	9,61	9,74
6	10,02	9,74	10,16	9,61	9,46
7	10,30	9,88	10,02	8,91	9,74
8	9,88	9,74	10,16	9,18	9,33
9	9,61	9,61	10,30	9,05	9,33
10	10,16	9,74	10,02	9,33	9,61
11	10,30	9,61	10,16	9,33	9,74
12	10,30	9,61	10,16	9,05	9,46
13	10,02	9,88	10,02	8,91	9,88
14	9,88	9,74	10,16	8,91	9,61
15	10,02	9,74	10,30	8,77	10,02
16	10,02	9,74	10,58	9,33	9,74
17	9,74	9,74	9,88	9,46	9,88
18	9,61	9,74	9,88	9,61	9,74
19	9,88	9,61	9,88	9,33	9,46
20	9,88	9,88	9,74	9,33	9,33
X	9,96	9,71	10,08	9,24	9,68
S	0,20	0,11	0,18	0,25	0,23
Std. S.Ort.					**0,19**
Genel Ort:					**9,73**

Tablo 11. 250°C'de 2 saatlik numunenin lif çap ölçümleri

Ölçüm No	1. Numune	2. Numune	3. Numune	4. Numune	5. Numune
1	9,33	9,46	9,61	9,74	10,02
2	9,46	9,61	9,74	9,33	10,02
3	9,46	9,46	9,46	9,18	9,88
4	9,18	9,33	9,46	9,74	10,02
5	9,18	9,74	9,33	9,61	9,74
6	9,46	9,46	9,05	9,74	9,46
7	9,18	9,33	9,88	9,33	9,74
8	9,18	9,46	9,33	9,33	9,88
9	9,18	9,33	9,33	9,33	9,46
10	9,18	9,05	9,33	9,88	9,33
11	9,33	9,33	9,46	9,88	9,61
12	9,18	9,05	9,61	9,74	9,61
13	9,33	9,61	9,61	9,74	9,74
14	9,18	9,33	9,33	9,61	9,33
15	9,05	9,33	9,33	9,88	9,18
16	9,46	9,46	9,88	9,88	9,88
17	8,91	8,91	9,61	9,88	9,74
18	9,18	9,05	9,33	9,33	9,88
19	8,91	9,05	10,02	10,02	9,33
20	9,05	9,46	9,33	9,61	9,74
X	9,22	9,34	9,50	9,64	9,68
S	0,17	0,22	0,24	9,64	0,26
Std. S.Ort.					**2,11**
Genel Ort:					**9,48**

Tablo 12. 250°C'de 4 saatlik numunenin lif çap ölçümleri

Ölçüm No	1. Numune	2. Numune	3. Numune	4. Numune	5. Numune
1	8,49	10,02	9,46	8,91	9,61
2	8,91	10,16	9,61	8,91	9,33
3	8,63	10,02	9,33	8,77	9,46
4	8,21	10,30	9,74	8,91	9,18
5	8,49	9,61	9,74	9,18	9,18
6	8,49	9,46	9,33	8,91	9,46
7	8,49	9,33	9,74	8,91	9,33
8	8,21	9,46	9,61	8,77	9,33
9	8,21	9,74	9,61	9,18	9,61
10	8,49	9,88	9,61	8,91	9,46
11	8,21	9,46	9,61	9,05	9,61
12	8,63	10,02	9,05	9,46	9,88
13	8,35	9,33	9,74	9,46	9,61
14	8,35	9,18	9,74	9,18	9,61
15	8,49	9,61	9,18	9,18	9,74
16	8,07	9,74	9,05	9,05	9,61
17	8,63	9,88	8,91	9,46	9,74
18	8,77	9,88	9,33	9,33	9,61
19	8,35	9,33	8,91	9,33	9,88
20	8,35	9,46	8,77	9,18	9,61
X	8,44	9,69	9,40	9,10	9,54
S	0,21	0,32	0,33	0,23	0,20
Std. S.Ort.					**0,26**
Genel Ort:					**9,24**

Mukavemet tabloları

Tablo 13. Azot ortamda **250 °C'de 0** dakika 1 °C/dk hızla piroliz olmuş ipliğe % 10 çekme oranı ve 10 mm çene mesafesi ile yapılan mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI **:** % 10

ÇENE MESAFESİ **:** 10 mm

TEST HIZI **:** 1 mm/dk

ÖN GERİLME **:** 0.05

İPLİK NUMARASI **:** 7,47 Tex

YOĞUNLUK **:** 1.3033 g/cm^3

Test no	Çekme kuvveti (N)	Çekme mukavemeti (N/Tex)	Çekme mukavemeti (GPa)	Kopma uzaması (%)	Başlangıç Modulü (N)	Başlangıç Modulü (N/Tex)	Başlangıç Modulü (GPa)
1	0,35	0,05	0,06	3,72	13,7	1,83	2,39
2	0,35	0,05	0,06	10,19	29,3	3,92	5,11
3	0,34	0,05	0,06	10,97	13	1,74	2,27
4	0,35	0,05	0,06	12,33	19,1	2,56	3,33
5	0,34	0,05	0,06	13,94	24,6	3,29	4,29
6	0,39	0,05	0,07	11,48	22,5	3,01	3,93
7	0,42	0,06	0,07	13,24	21	2,81	3,66
8	0,33	0,04	0,06	6,73	13,9	1,86	2,43
9	0,36	0,05	0,06	3,78	13,9	1,86	2,43
10	0,34	0,05	0,06	2,57	23,4	3,13	4,08
11	0,35	0,05	0,06	3,72	15	2,01	2,62
12	0,34	0,05	0,06	8,98	29,3	3,92	5,11
13	0,38	0,05	0,07	4,86	15,4	2,06	2,69
14	0,31	0,04	0,05	4,16	21,4	2,86	3,73
15	0,32	0,04	0,06	1,52	34	4,55	5,93
X	**0,35**	**0,05**	**0,06**	**7,48**	**20,63**	**2,76**	**3,60**
SD	**0,03**	**0,0**	**0,00**	**4,28**	**6,63**	**0,89**	**1,16**

Tablo 13. Azot ortamda **250 °C'de 2 saat** 1 °C/dk hızla piroliz olmuş ipliğe % 10 çekme oranı ve 10 mm çene mesafesi ile yapılan mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI **:** % 10/dk

ÇENE MESAFESİ **:** 10 mm

TEST HIZI **:** 1 mm/dk

ÖN GERİLME **:** 0.05

İPLİK NUMARASI **:** 7,33 Tex

YOĞUNLUK **:** 1.2678 g/cm^3

Test no	**Çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme mukavemeti (GPa)**	**Kopma uzaması (%)**	**Başlangıç Modulü (N)**	**Başlangıç Modulü (N/Tex)**	**Başlangıç Modulü (GPa)**
1	0,29	0,04	0,05	2,90	14,50	1,98	2,51
2	0,24	0,03	0,04	2,76	10,90	1,49	1,89
3	0,32	0,04	0,06	3,32	12,70	1,73	2,20
4	0,41	0,06	0,07	3,67	16,40	2,24	2,84
5	0,33	0,05	0,06	3,53	13,00	1,77	2,25
6	0,24	0,03	0,04	2,60	12,20	1,66	2,11
7	0,38	0,05	0,07	3,34	15,60	2,13	2,70
8	0,30	0,04	0,05	2,97	12,70	1,73	2,20
9	0,25	0,03	0,04	3,97	9,43	1,29	1,63
10	0,43	0,06	0,07	4,80	15,20	2,07	2,63
11	0,31	0,04	0,05	2,69	12,50	1,71	2,16
12	0,34	0,05	0,06	4,16	10,10	1,38	1,75
13	0,27	0,04	0,05	2,51	11,40	1,56	1,97
14	0,32	0,04	0,06	4,76	14,30	1,95	2,47
15	0,30	0,04	0,05	3,76	11,40	1,56	1,97
X	**0,32**	**0,04**	**0,05**	**3,45**	**12,82**	**1,75**	**2,22**
SD	**0,06**	**0,01**	**0,01**	**0,74**	**2,04**	**0,48**	**0,35**

Tablo 14. Azot ortamda **250 °C'de 4 saat** 1 °C/dk hızla piroliz olmuş ipliğe % 10 çekme oranı ve 10 mm çene mesafesi ile yapılan mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI **:** % 10/dk

ÇENE MESAFESİ **:** 10 mm

TEST HIZI **:** 1 mm/dk

ÖN GERİLME **:** 0.05

İPLİK NUMARASI **:** 7,25 Tex

YOĞUNLUK **:** 1.3456 g/cm^3

Test no	**Çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme mukavemeti (GPa)**	**Kopma uzaması (%)**	**Başlangıç Modulü (N)**	**Başlangıç Modulü (N/Tex)**	**Başlangıç Modulü (GPa)**
1	0,34	0,05	0,06	1,36	28,20	3,89	5,23
2	0,52	0,07	0,10	3,35	40,60	5,60	7,54
3	0,24	0,03	0,04	1,88	14,20	1,96	2,64
4	0,25	0,03	0,05	2,07	11,90	1,64	2,21
5	0,36	0,05	0,07	3,20	12,40	1,71	2,30
6	0,27	0,04	0,05	1,99	24,60	3,39	4,57
7	0,48	0,07	0,09	1,96	13,90	1,92	2,58
8	0,27	0,04	0,05	3,06	33,70	4,65	6,25
9	0,26	0,04	0,05	2,01	15,00	2,07	2,78
10	0,31	0,04	0,06	1,63	38,70	5,34	7,18
11	0,45	0,06	0,08	3,33	21,00	2,90	3,90
12	0,43	0,06	0,08	1,62	37,30	5,14	6,92
13	0,29	0,04	0,05	2,49	16,50	2,28	3,06
14	0,32	0,04	0,06	3,26	16,60	2,29	3,08
15	0,37	0,05	0,07	1,03	39,20	5,41	7,28
X	**0,34**	**0,05**	**0,06**	**2,28**	**24,25**	**3,35**	**4,50**
SD	**0,09**	**0,01**	**0,02**	**0,78**	**10,99**	**1,12**	**2,04**

EK-3

Karbonizasyon numuneleri lif çapı ölçüm sonuçları

Tablo 15. 500 °C'de 15 dakikalık numunenin lif çap ölçümleri

Ölçüm No	1. Numune	2. Numune	3. Numune	4. Numune	5. Numune
1	8,35	7,79	7,79	7,49	8,77
2	8,21	8,21	8,21	7,79	8,35
3	7,94	8,07	7,79	8,21	9,05
4	7,79	7,94	8,07	8,07	8,91
5	8,07	7,94	8,07	8,49	8,91
6	8,21	7,94	8,07	8,21	8,91
7	7,94	7,79	8,49	7,94	8,77
8	7,94	8,49	8,35	8,35	8,63
9	8,07	8,21	8,07	8,07	8,91
10	7,94	7,79	7,94	8,49	8,77
11	8,07	8,07	8,35	7,94	8,77
12	7,79	7,94	8,21	8,07	8,91
13	7,66	7,94	8,21	8,07	8,49
14	7,94	7,79	8,35	8,07	8,91
15	7,94	7,79	8,07	8,35	8,63
16	8,35	7,23	8,07	7,79	7,94
17	7,66	7,66	7,94	7,42	8,21
18	7,66	7,51	7,79	8,07	7,94
19	7,66	7,79	7,79	8,07	8,07
20	7,94	7,94	7,66	7,94	8,07
X	7,96	7,89	8,07	8,05	8,59
S	0,22	0,26	0,23	0,28	0,37
Std. S.Ort.					**0,27**
Genel Ort:					**8,11**

Tablo 16. 600 °C'de 15 dakikalık numunenin lif çap ölçümleri

Ölçüm No	1. Numune	2. Numune	3. Numune	4. Numune	5. Numune
1	7,66	7,38	7,38	7,51	7,23
2	7,79	7,66	7,51	7,38	7,51
3	7,94	7,66	7,66	7,23	7,23
4	7,94	7,66	7,38	6,96	7,38
5	7,79	7,79	7,51	7,51	7,51
6	7,94	7,51	7,51	7,51	7,51
7	7,79	7,23	7,38	7,51	7,51
8	7,51	7,51	7,23	7,66	7,51
9	7,79	7,66	7,51	7,66	7,66
10	7,51	7,38	7,10	7,51	7,51
11	7,66	7,66	7,51	7,66	7,79
12	7,51	7,66	7,51	7,51	7,79
13	7,51	7,79	7,23	7,23	7,79
14	7,10	7,66	7,66	7,66	7,94
15	7,23	7,38	7,51	7,66	7,79
16	6,82	7,38	7,79	7,79	7,66
17	7,10	7,51	7,51	7,66	7,94
18	7,10	7,51	7,66	7,79	7,94
19	6,82	7,66	7,94	7,94	7,79
20	7,38	7,66	8,07	7,79	7,66
X	7,49	7,57	7,53	7,56	7,63
S	0,36	0,15	0,23	0,23	0,21
Std. S.Ort.					**0,24**
Genel Ort:					**7,56**

Tablo 17. 700 °C'de 15 dakikalık numunenin lif çap ölçümleri

Ölçüm No	1. Numune	2. Numune	3. Numune	4. Numune	5. Numune
1	7,51	7,23	7,38	7,38	7,51
2	7,23	7,51	7,10	6,96	7,38
3	7,38	7,79	6,82	6,96	7,23
4	7,51	7,66	6,82	6,96	7,10
5	7,38	7,23	6,96	7,23	6,96
6	7,51	7,51	6,96	6,82	7,23
7	7,23	7,66	7,38	7,23	7,10
8	6,54	7,51	6,82	6,82	6,82
9	7,51	6,96	7,10	7,10	7,10
10	7,23	7,10	7,10	7,10	7,10
11	7,23	6,96	7,51	6,96	7,38
12	7,51	7,23	6,96	7,10	7,10
13	7,51	7,51	7,38	7,10	6,96
14	7,23	7,66	7,38	6,54	7,10
15	7,23	7,66	6,96	6,68	7,23
16	6,82	7,38	7,10	7,23	7,10
17	7,51	7,23	7,23	6,82	7,38
18	7,66	7,38	7,23	6,68	7,10
19	7,66	7,10	6,82	6,68	7,10
20	7,38	7,38	6,68	6,54	6,82
X	7,34	7,38	7,08	6,94	7,14
S	0,27	0,25	0,24	0,24	0,18
Std. S.Ort.					**0,24**
Genel Ort:					**7,18**

Tablo 18. 800 °C'de 15 dakikalık numunenin lif çap ölçümleri

Ölçüm No	1. Numune	2. Numune	3. Numune	4. Numune	5. Numune
1	6,27	6,82	6,96	6,54	5,99
2	6,40	7,23	7,23	6,27	5,99
3	6,12	6,96	6,96	6,12	6,12
4	6,40	6,68	7,10	6,40	5,84
5	6,68	6,96	6,68	6,27	6,27
6	6,40	6,82	7,10	6,12	6,12
7	6,40	7,10	6,82	6,27	6,27
8	6,12	6,96	6,68	6,54	6,12
9	6,27	7,10	6,82	5,99	6,40
10	6,27	7,10	6,96	6,12	6,54
11	6,12	6,96	6,82	6,12	6,82
12	6,12	6,96	6,96	6,27	6,82
13	6,27	6,68	6,96	6,40	6,68
14	5,99	6,82	6,68	6,27	6,68
15	6,27	6,54	6,96	6,40	6,96
16	6,12	6,68	6,96	6,27	6,54
17	6,40	6,82	6,96	6,40	6,82
18	6,27	6,82	6,54	6,54	6,54
19	6,12	6,96	6,82	6,54	6,54
20	6,27	7,10	6,96	6,54	6,54
X	6,26	6,90	6,90	6,32	6,43
S	0,16	0,18	0,17	0,17	0,32
Std. S.Ort.					**0,20**
Genel Ort:					**6,56**

Tablo 19. 900 °C'de 15 dakikalık numunenin lif çap ölçümleri

Ölçüm No	1. Numune	2. Numune	3. Numune	4. Numune	5. Numune
1	6,27	6,40	5,99	5,99	5,99
2	6,27	6,40	5,99	6,27	6,40
3	6,40	6,27	5,71	6,12	6,12
4	6,12	6,12	5,99	6,27	6,12
5	6,40	5,99	5,71	5,71	6,12
6	6,40	6,27	5,84	5,57	6,12
7	5,99	6,12	5,57	5,84	5,99
8	6,27	6,27	5,71	5,29	6,12
9	6,12	6,27	5,99	5,71	6,12
10	5,84	6,27	5,71	5,57	6,12
11	6,12	6,12	5,99	5,99	6,27
12	6,12	6,40	5,84	5,57	6,12
13	6,12	5,99	5,84	5,71	6,12
14	5,84	5,99	5,84	5,84	6,40
15	6,12	5,99	5,84	5,84	6,12
16	5,99	6,27	5,84	5,99	6,27
17	5,99	5,99	5,57	5,99	6,12
18	6,27	5,99	5,71	6,12	6,27
19	5,84	5,99	5,71	6,12	6,27
20	6,12	6,27	5,71	6,27	6,12
X	6,13	6,17	5,80	5,89	6,17
S	0,18	0,16	0,14	0,27	0,11
Std. S.Ort.					**0,17**
Genel Ort:					**6,03**

Tablo 20. 1000 °C'de 15 dakikalık numunenin lif çap ölçümleri

Ölçüm No	1. Numune	2. Numune	3. Numune	4. Numune	5. Numune
1	5,71	5,01	4,87	5,29	5,43
2	5,57	4,45	4,45	5,15	5,71
3	5,57	4,73	4,60	5,29	5,57
4	5,57	4,60	4,45	5,29	5,99
5	5,57	5,29	4,45	5,57	5,43
6	5,57	5,01	4,73	5,15	5,57
7	5,84	5,01	4,60	5,43	5,71
8	5,71	5,29	4,73	5,57	5,57
9	5,57	5,15	5,01	5,29	5,57
10	5,84	4,73	4,73	5,84	5,99
11	5,99	5,29	4,73	5,99	5,43
12	5,84	5,57	4,87	5,71	5,71
13	5,99	5,29	4,73	5,57	5,84
14	5,57	5,15	4,87	5,57	5,57
15	5,84	5,29	5,01	5,71	5,43
16	5,71	5,15	4,87	5,71	5,57
17	5,57	5,15	4,73	5,84	5,71
18	5,57	5,01	5,01	5,57	5,29
19	5,71	5,15	5,29	5,57	5,57
20	5,71	5,15	5,01	5,57	5,29
X	5,70	5,07	4,79	5,53	5,60
S	0,14	0,27	0,22	0,23	0,19
Std. S.Ort.					**0,21**
Genel Ort:					**5,33**

Karbonizasyon mukavemet tabloları:

Tablo 21. Azot ortamda, 250 °C'de 4 saat pirolizden sonra **500 °C'de 0** dakika 2 °C/dk hızla karbonizasyonu yapılmış ipliğe % 10 çekme oranı ve 10 mm çene mesafesi ile yapılan mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI **:** % 10

ÇENE MESAFESİ **:** 10 mm

TEST HIZI **:** 1 mm/dk

ÖN GERİLME **:** 0.05

İPLİK NUMARASI **:** 3.87 Tex

YOĞUNLUK **:** 1,585 g/cm^3

Test no	**Çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme mukavemeti (GPa)**	**Kopma uzaması (%)**	**Başlangıç Modulü (N)**	**Başlangıç Modulü (N/Tex)**	**Başlangıç Modulü (GPa)**
1	0,07	0,02	0,03	1,14	14,10	3,64	5,77
2	0,07	0,02	0,03	0,67	10,70	2,76	4,38
3	0,09	0,02	0,04	1,07	8,45	2,18	3,46
4	0,08	0,02	0,03	0,86	13,80	3,57	5,65
5	0,05	0,01	0,02	0,33	9,70	2,51	3,97
6	0,08	0,02	0,03	0,56	14,10	3,64	5,77
7	0,11	0,03	0,05	0,47	24,00	6,20	9,83
8	0,06	0,02	0,02	0,38	16,40	4,24	6,72
9	0,09	0,02	0,04	0,57	16,40	4,24	6,72
10	0,06	0,02	0,02	0,30	20,90	5,40	8,56
11	0,08	0,02	0,03	0,56	13,90	3,59	5,69
12	0,11	0,03	0,05	1,00	11,30	2,92	4,63
13	0,09	0,02	0,04	0,69	12,50	3,23	5,12
14	0,07	0,02	0,03	0,74	9,41	2,43	3,85
15	0,10	0,03	0,04	0,53	18,50	4,78	7,58
X	**0,08**	**0,02**	**0,03**	**0,66**	**14,28**	**3,69**	**5,85**
SD	**0,02**	**0,0**	**0,01**	**0,26**	**4,38**	**1,13**	**1,80**

Tablo 22. Azot ortamda 250 °C'de 4 saat pirolizden sonra **500 °C'de 30** dakika 2 °C/dk hızla karbonizasyonu yapılmış ipliğe % 10 çekme oranı ve 10 mm çene mesafesi ile yapılan mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI **:** % 10

ÇENE MESAFESİ **:** 10 mm

TEST HIZI **:** 1 mm/dk

ÖN GERİLME **:** 0.05

İPLİK NUMARASI **:** 3.80 Tex

YOĞUNLUK **:** 1,635 g/cm^3

Test no	**Çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme mukavemeti (GPa)**	**Kopma uzaması (%)**	**Başlangıç Modulü (N)**	**Başlangıç Modulü (N/Tex)**	**Başlangıç Modulü (GPa)**
1	0,03	0,01	0,01	0,79	3,82	1,01	1,64
2	0,03	0,01	0,01	0,37	8,06	2,12	3,47
3	0,03	0,01	0,01	0,32	9,17	2,41	3,95
4	0,05	0,01	0,02	0,69	7,57	1,99	3,26
5	0,06	0,02	0,03	0,54	11,00	2,89	4,73
6	0,05	0,01	0,02	0,62	8,30	2,18	3,57
7	0,03	0,01	0,01	0,69	4,34	1,14	1,87
8	0,03	0,01	0,01	0,61	5,00	1,32	2,15
9	0,04	0,01	0,02	0,60	6,96	1,83	2,99
10	0,05	0,01	0,02	0,53	9,27	2,44	3,99
11	0,07	0,02	0,03	0,59	11,80	3,11	5,08
12	0,05	0,01	0,02	0,53	9,34	2,46	4,02
13	0,06	0,02	0,03	0,69	9,24	2,43	3,98
14	0,05	0,01	0,02	0,78	6,55	1,72	2,82
15	0,02	0,01	0,01	0,57	5,60	1,47	2,41
X	**0,04**	**0,01**	**0,02**	**0,59**	**7,73**	**2,04**	**3,33**
SD	**0,01**	**0,00**	**0,01**	**0,13**	**2,36**	**0,62**	**1,01**

Tablo 23. Azot ortamda 250 °C'de 4 saat pirolizden sonra **500 °C'de 15** dakika 2 °C/dk hızla karbonizasyonu yapılmış ipliğe % 10 çekme oranı ve 10 mm çene mesafesi ile yapılan mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI **:** % 10
ÇENE MESAFESİ **:** 10 mm
TEST HIZI **:** 1 mm/dk
ÖN GERİLME **:** 0.05
İPLİK NUMARASI **:** 3,87 Tex
YOĞUNLUK **:** 1,611 g/cm^3

Test no	**Çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme mukavemeti (GPa)**	**Kopma uzaması (%)**	**Başlangıç Modulü (N)**	**Başlangıç Modulü (N/Tex)**	**Başlangıç Modulü (GPa)**
1	0,07	0,02	0,03	0,81	8,34	2,18	3,51
2	0,04	0,01	0,02	0,56	7,20	1,88	3,03
3	0,09	0,02	0,04	0,92	9,75	2,55	4,10
4	0,08	0,02	0,03	1,21	6,65	1,74	2,80
5	0,07	0,02	0,03	0,91	7,67	2,00	3,23
6	0,05	0,01	0,02	0,96	5,44	1,42	2,29
7	0,11	0,03	0,05	1,11	10,50	2,74	4,42
8	0,06	0,02	0,03	0,75	7,96	2,08	3,35
9	0,06	0,02	0,03	1,00	6,51	1,70	2,74
10	0,06	0,02	0,03	0,84	7,44	1,94	3,13
11	0,05	0,01	0,02	0,48	10,70	2,79	4,50
12	0,05	0,01	0,02	0,83	6,28	1,64	2,64
13	0,04	0,01	0,02	0,73	5,27	1,38	2,22
14	0,07	0,02	0,03	0,67	10,60	2,77	4,46
15	0,09	0,02	0,04	1,06	8,75	2,28	3,68
X	**0,07**	**0,02**	**0,03**	**0,86**	**7,94**	**2,07**	**3,34**
SD	**0,02**	**0,01**	**0,01**	**0,20**	**1,81**	**0,47**	**0,76**

Tablo 24. Azot ortamda 250 °C'de 4 saat pirolizden sonra 500 °C'de 15 dakika 2 °C/dk hızla işlem sonrası 5 °C/dk hızla **600 °C'de 15 dakika** karbonizasyonu yapılmış ipliğe % 10 çekme oranı ve 10 mm çene mesafesi ile yapılan mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI **:** % 10
ÇENE MESAFESİ **:** 10 mm
TEST HIZI **:** 1 mm/dk
ÖN GERİLME **:** 0.05
İPLİK NUMARASI **:** 3,80 Tex
YOĞUNLUK **:** 1,774 g/cm^3

Test no	**Çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme mukavemeti (GPa)**	**Kopma uzaması (%)**	**Başlangıç Modulü (N)**	**Başlangıç Modulü (N/Tex)**	**Başlangıç Modulü (GPa)**
1	0,05	0,01	0,02	0,71	7,29	1,92	3,40
2	0,05	0,01	0,02	0,55	9,34	2,46	4,36
3	0,05	0,01	0,02	0,34	14,70	3,87	6,86
4	0,05	0,01	0,02	0,42	12,10	3,18	5,65
5	0,06	0,02	0,03	0,57	11,40	3,00	5,32
6	0,10	0,03	0,05	1,06	9,47	2,49	4,42
7	0,08	0,02	0,04	0,66	12,10	3,18	5,65
8	0,07	0,02	0,03	0,65	10,75	2,83	5,02
9	0,06	0,02	0,03	0,60	9,75	2,57	4,55
10	0,05	0,01	0,02	0,73	7,02	1,85	3,28
11	0,06	0,02	0,03	0,72	8,46	2,23	3,95
12	0,05	0,01	0,02	0,31	15,60	4,11	7,28
13	0,04	0,01	0,02	0,66	5,60	1,47	2,61
14	0,10	0,03	0,05	0,85	11,90	3,13	5,56
15	0,06	0,02	0,03	0,39	15,80	4,16	7,38
X	**0,06**	**0,02**	**0,03**	**0,61**	**10,75**	**2,83**	**5,02**
SD	**0,02**	**0,00**	**0,01**	**0,20**	**3,07**	**0,81**	**1,44**

Tablo 25. Azot ortamda 250 °C'de 4 saat pirolizden sonra 500 °C'de 15 dakika 2 °C/dk hızla işlem sonrası 5 °C/dk hızla **700 °C'de 15 dakika** karbonizasyonu yapılmış ipliğe % 10 çekme oranı ve 10 mm çene mesafesi ile yapılan mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI **:** % 10
ÇENE MESAFESİ **:** 10 mm
TEST HIZI **:** 1 mm/dk
ÖN GERİLME **:** 0.05
İPLİK NUMARASI **:** 3,78 Tex
YOĞUNLUK **:** 1,783 g/cm^3

Test no	Çekme kuvveti (N)	Çekme mukavemeti (N/Tex)	Çekme mukavemeti (GPa)	Kopma uzaması (%)	Başlangıç Modulü (N)	Başlangıç Modulü (N/Tex)	Başlangıç Modulü (GPa)
1	0,12	0,03	0,06	0,42	29,80	7,88	14,06
2	0,12	0,03	0,06	0,40	31,50	8,33	14,86
3	0,21	0,06	0,10	0,54	40,80	10,79	19,25
4	0,14	0,04	0,07	0,54	26,50	7,01	12,50
5	0,13	0,03	0,06	0,49	28,40	7,51	13,40
6	0,11	0,03	0,05	0,50	22,00	5,82	10,38
7	0,09	0,02	0,04	0,37	25,10	6,64	11,84
8	0,13	0,03	0,06	0,68	20,40	5,40	9,62
9	0,11	0,03	0,05	0,55	21,50	5,69	10,14
10	0,08	0,02	0,04	0,25	32,70	8,65	15,42
11	0,19	0,05	0,09	0,49	39,00	10,32	18,40
12	0,09	0,02	0,04	0,46	32,80	8,68	15,47
13	0,07	0,02	0,03	0,39	18,20	4,81	8,58
14	0,09	0,02	0,04	0,28	32,30	8,54	15,24
15	0,15	0,04	0,07	0,45	33,70	8,92	15,90
X	**0,12**	**0,03**	**0,06**	**0,45**	**28,98**	**7,67**	**13,67**
SD	**0,04**	**0,01**	**0,02**	**0,11**	**6,68**	**1,77**	**3,15**

Tablo 26. Azot ortamda 250 °C'de 4 saat pirolizden sonra 500 °C'de 15 dakika 2 °C/dk hızla işlem sonrası 5 °C/dk hızla **800 °C'de 15 dakika** karbonizasyonu yapılmış ipliğe % 10 çekme oranı ve 10 mm çene mesafesi ile yapılan mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI **:** % 10
ÇENE MESAFESİ **:** 10 mm
TEST HIZI **:** 1 mm/dk
ÖN GERİLME **:** 0.05
İPLİK NUMARASI **:** 3,75 Tex
YOĞUNLUK **:** 1,793 g/cm^3

Test no	**Çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme mukavemeti (GPa)**	**Kopma uzaması (%)**	**Başlangıç Modulü (N)**	**Başlangıç Modulü (N/Tex)**	**Başlangıç Modulü (GPa)**
1	0,13	0,03	0,06	0,60	19,90	5,31	9,51
2	0,14	0,04	0,07	0,49	28,60	7,63	13,67
3	0,11	0,03	0,05	0,44	24,50	6,53	11,71
4	0,14	0,04	0,07	0,37	40,80	10,88	19,51
5	0,17	0,05	0,08	0,40	42,70	11,39	20,42
6	0,08	0,02	0,04	0,25	32,90	8,77	15,73
7	0,15	0,04	0,07	0,31	54,80	14,61	26,20
8	0,15	0,04	0,07	0,36	41,40	11,04	19,79
9	0,10	0,03	0,05	0,40	26,70	7,12	12,77
10	0,21	0,06	0,10	0,57	40,60	10,83	19,41
11	0,14	0,04	0,07	0,55	20,90	5,57	9,99
12	0,16	0,04	0,08	0,49	33,10	8,83	15,83
13	0,19	0,05	0,09	0,59	36,20	9,65	17,31
14	0,15	0,04	0,07	0,49	32,70	8,72	15,63
15	0,13	0,03	0,06	0,49	26,60	7,09	12,72
X	**0,14**	**0,04**	**0,07**	**0,45**	**33,49**	**8,93**	**16,01**
SD	**0,03**	**0,01**	**0,02**	**0,10**	**9,47**	**2,53**	**4,73**

Tablo 27. Azot ortamda 250 °C'de 4 saat pirolizden sonra 500 °C'de 15 dakika 2 °C/dk hızla işlem sonrası 5 °C/dk hızla **900 °C'de 15 dakika** karbonizasyonu yapılmış ipliğe % 10 çekme oranı ve 10 mm çene mesafesi ile yapılan mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI **:** % 10
ÇENE MESAFESİ **:** 10 mm
TEST HIZI **:** 1 mm/dk
ÖN GERİLME **:** 0.05
İPLİK NUMARASI **:** 3,73 Tex
YOĞUNLUK **:** 1,804 g/cm^3

Test no	**Çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme mukavemeti (GPa)**	**Kopma uzaması (%)**	**Başlangıç Modulü (N)**	**Başlangıç Modulü (N/Tex)**	**Başlangıç Modulü (GPa)**
1	0,16	0,04	0,08	0,68	26,20	7,02	12,67
2	0,19	0,05	0,09	0,46	40,80	10,94	19,73
3	0,12	0,03	0,06	0,59	21,10	5,66	10,20
4	0,20	0,05	0,10	0,42	51,60	13,83	24,96
5	0,11	0,03	0,05	0,51	21,90	5,87	10,59
6	0,15	0,04	0,07	0,58	28,00	7,51	13,54
7	0,11	0,03	0,05	0,31	36,90	9,89	17,85
8	0,13	0,03	0,06	0,51	24,40	6,54	11,80
9	0,13	0,03	0,06	0,35	40,50	10,86	19,59
10	0,17	0,05	0,08	0,50	38,00	10,19	18,38
11	0,17	0,05	0,08	0,63	28,90	7,75	13,98
12	0,11	0,03	0,05	0,47	23,00	6,17	11,12
13	0,12	0,03	0,06	0,50	33,90	9,09	16,40
14	0,24	0,06	0,12	0,57	43,60	11,69	21,09
15	0,12	0,03	0,06	0,51	25,60	6,86	12,38
X	**0,15**	**0,04**	**0,07**	**0,50**	**32,29**	**8,66**	**15,62**
SD	**0,04**	**0,01**	**0,02**	**0,10**	**9,22**	**2,47**	**4,46**

Tablo 28. Azot ortamda 250 °C'de 4 saat pirolizden sonra 500 °C'de 15 dakika 2 °C/dk hızla işlem sonrası 5 °C/dk hızla **1000 °C'de 15 dakika** karbonizasyonu yapılmış ipliğe % 10 çekme oranı ve 10 mm çene mesafesi ile yapılan mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI **:** % 10
ÇENE MESAFESİ **:** 10 mm
TEST HIZI **:** 1 mm/dk
ÖN GERİLME **:** 0.05
İPLİK NUMARASI **:** 3,69 Tex
YOĞUNLUK **:** 1,828 g/cm^3

Test no	**Çekme kuvveti (N)**	**Çekme mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme mukavemeti (GPa)**	**Kopma uzaması (%)**	**Başlangıç Modulü (N)**	**Başlangıç Modulü (N/Tex)**	**Başlangıç Modulü (GPa)**
1	0,15	0,04	0,07	0,34	45,80	12,41	22,69
2	0,16	0,04	0,08	0,55	29,90	8,10	14,81
3	0,24	0,07	0,12	0,60	43,60	11,82	21,60
4	0,16	0,04	0,08	0,42	39,60	10,73	19,62
5	0,17	0,05	0,08	0,57	33,30	9,02	16,50
6	0,17	0,05	0,08	0,41	43,00	11,65	21,30
7	0,20	0,05	0,10	0,41	49,80	13,50	24,67
8	0,29	0,08	0,14	0,64	48,00	13,01	23,78
9	0,19	0,05	0,09	0,42	47,80	12,95	23,68
10	0,17	0,05	0,08	0,53	35,50	9,62	17,59
11	0,17	0,05	0,08	0,54	33,60	9,11	16,65
12	0,19	0,05	0,09	0,64	30,40	8,24	15,06
13	0,31	0,08	0,15	0,82	36,00	9,76	17,83
14	0,23	0,06	0,11	0,66	36,00	9,76	17,83
15	0,17	0,05	0,08	0,40	43,20	11,71	21,40
X	**0,20**	**0,05**	**0,10**	**0,53**	**39,70**	**10,76**	**19,67**
SD	**0,05**	**0,01**	**0,02**	**0,13**	**6,64**	**1,80**	**3,29**

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Hekime MEŞELİ
Uyruğu : Türkiye (TC)
Doğum Tarihi ve Yeri: 19.12.1987-Pınarbaşı/KAYSERİ
Medeni Durumu: Bekar
Telefon: 05348163028
E-mail: hekimece@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

2011-2014	Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı	Yüksek Lisans
2006-2010	Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği	Lisans
2002-2006	Melikgazi Mustafa Eminoğlu YDA Lisesi/KAYSERİ	Lise